



環境部環境管理署

113 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水 三氯乙烯污染物之研究

期末報告（定稿）

主辦單位： 環境部環境管理署
專案執行單位：國立中山大學／環境工程研究所
專案主持人：彭彥彬 教授
專案執行期間：113 年 11 月 1 日起至
114 年 11 月 30 日止

中華民國 114 年 12 月 印製





環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■構想書 □申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 □成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	113 年度	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	□調查 ■整治 □其他	主持人：彭彥彬	NO：R23
計畫名稱	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 對於專案有完整構想規畫，且團隊已有完備之高鐵酸鉀研究經驗，並預先進行 PF 製備之研究，整體提案具說服力。 2. 可加強說明該整治技術之新穎性及優勢。 3. 於三、申請技術類型中未填寫技術細項，請補充。 4. 研究方法步驟七中提到實驗裝置如圖一所示，但構想書中並未附圖，且建議加強說明管柱填充之條件。 5. 待突破之研究重點第 6 點「已提供未來現地模場試驗之參考」，「已」為錯別字，請修正。		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員指教。本研究之新穎性為開發新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠，並搭配現地化學氧化技術評估緩釋藥錠對於三氯乙烯污染物之去除效能。本技術優勢為高鐵酸鉀對於烯烴類化合物具有較高之氧化作用，並同時具有消毒之特性，此外，高鐵酸鉀經還原後產生氫氧化鐵可以作為混凝劑使用，有效去除水中之重金屬離子，因此高鐵酸鉀展現出一藥多用之特性且對環境衝擊性較低。 3. 謝謝委員指教。本技術細項為開發新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠，並結合現地化學氧化技術之應用，以提升整治效果。 4. 謝謝委員指教與建議。實驗裝置圖已加入至計畫書內容，如七、研究方法步驟八所示。本研究使用兩支玻璃管柱，管柱一內填滿石英砂以模擬現地土壤情況，並作為背景濃度。管柱二內無任何填充物，將新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠投入管柱二以評估三氯乙烯污染物之去除效率。 5. 謝謝委員指教，本團隊已修正。	
委員二 1. 本計畫合成材料具有創新性，對於整治方法具新穎性。		謝謝委員肯定。	
委員三 1. P1-3，有關二、本期申請補助經費，建議應補充相關經費細項，以利瞭解本計畫經費運用之合理性。另聲明書未簽名，宜補上。 2. P1-4，建議宜補組合型整治技術應用與方法開發之技術細項。 3. 建議研究方法以圖方式呈現，以利檢視。 4. 針對高鐵酸鉀合成技術，建議可多補充在國		1. 謝謝委員指教與建議。 2. 謝謝委員指教與建議。本技術細項為開發新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠，並結合現地化學氧化技術之應用，以提升整治效果。 3. 謝謝委員建議，本團隊已在計畫書之研究方法中，針對步驟二、四、七以及八插入實驗照片以利檢視。 4. 謝謝委員指教與建議，針對高鐵酸鉀之合成	



內外的應用與研究現況。	技術已補充於計畫書內容，如六、計畫目的中之研究背景所述。
委員四 1. 建議應針對前期計畫技術後續推進以及與本研究計畫所提技術之相關性與差異進行說明。	謝謝委員指教與建議。前期計畫為研究型調查計畫，主要目的為調查油品污染土壤之空氣污染物逸散特徵及碳排係數，此計畫已有豐碩之研究成果，未來會將此技術推進於數個受油污之土壤整治場址進行調查。此外，前期計畫技術與本研究計畫所提技術並無相關性，本研究計畫為研究型整治計畫，主要目的為開發新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠並搭配現地化學氧化技術處理三氯乙烯。
委員五 1. 本案擬開發新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠(SRPFT)，並搭配現地化學氧化技術，以模擬地下水污染整治。研究團隊先期研究已成功透過濕式氧化法合成高純度及高產率之高鐵酸鉀，有利於後續研究之進行。 2. 後續宜針對待突破之研究重點提出因應解決方法或資源協助。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員指教，本團隊後續會針對待突破之研究重點提出因應解決方法或資源協助。
委員六 1. 建議規劃日後申請模廠計畫。 2. 建議試驗條件納入實際場址之水文地質與污染物特性。	1. 謝謝委員建議。 2. 謝謝委員指教與建議，本團隊會針對實驗場址之水文地質與污染物特性進行評估並納入試驗條件。
委員七 1. 符合徵求主題。	謝謝委員肯定。
委員八 1. 本計畫以自行製備高鐵酸鉀緩釋型藥錠，評估對氯化有機污染物的處理成效。 2. 建議說明是否與高錳酸鉀有類似的阻塞情形。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員指教與建議。本研究使用高鐵酸鉀經還原後會產生氫氧化鐵沉澱物，因此可能會與高錳酸鉀有類似的阻塞情形。



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	113 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：彭彥彬 NO：R23	
計畫名稱	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 地下水基質對藥錠釋放的影響，請評估藥錠表面結垢或氧化物生成可能性。		謝謝委員指教。由於高鐵酸鉀為強氧化劑，因此在釋放過程中，部分高鐵酸鉀會與包覆壁材進行反應，使藥錠表面產生鐵氧化物，進而降低藥錠釋放效率。此外，釋放於地下水中之高鐵酸鉀可以氧化三氯乙烯，同時也會產生鐵氧化物，待未來管柱實驗驗證是否會有堵塞之情形。	
委員二 1. 本研究使用高鐵酸鉀經還原後會產生氫氧化鐵沉澱物，因此可能會會有阻塞情形，建議討論 2. 本計畫擬開發一種綠色整治技術，建議討論本技術為何可被歸屬於"綠色" 3. 建議說明本計畫與國科會"以綠色光電化學合成六價鐵降解水中三氯乙烯"的關係		1. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會進行管柱實驗以驗證是否會有堵塞之情形。 2. 謝謝委員指教與建議。羥丙基甲基纖維素(HPMC)為可生物降解之聚合物，已被美國食品藥物管理局以及歐洲藥品管理局歸類為公認安全。此外，高鐵酸鉀為一綠色氧化劑，其在應用過程中不產生有毒副產物且最終產物為氫氧化鐵。鐵是地殼元素中豐富度第四高的元素以及第二高的金屬，在自然環境中，鐵氧化態大多以+2 或+3 價形式存在。因此兩者對於環境具有較低之衝擊性以及高度之安全性，屬於一種綠色整治方法。 3. 謝謝委員指教與建議。國科會計畫主要研究目的為利用光觸媒材料搭配光電化學系統合成六價鐵以及降解水中三氯乙烯。而本計畫之主要目的為開發一種綠色緩釋藥錠，並搭配現地化學氧化技術降解地下水中三氯乙烯。	
委員三 無			
委員四 1. 可能如高錳酸鉀，產生氫氧化鐵沉澱，阻礙穿透性		謝謝委員指教。本團隊後續會進行管柱實驗以驗證是否會有堵塞之情形。	



委員五 1. 本研究以現地化學氧化技術(ISCO)之投藥整治概念，將新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠(SRPFT)投入受污染區域，建議未來可進行成本效益分析。 2. 有關本研究將高鐵酸鉀與污染物反應後產生之三價鐵亦可作為混凝劑使用，可以有效去除地下水中之重金屬，建議宜說明是否造成空隙阻塞、去除效率之影響。 3. 建議宜新增一章節，先行評估本計畫「預計可能遭遇之困難及解決途徑」。 4. 注意緩釋藥在複雜比質條件之宿命錠，以及三氯乙烯在分解過程中衍生之二次含氯物質種類及其流布亦可關注	1. 謝謝員指教與建議。本團隊後續會進行成本效益分析。 2. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會進行管柱實驗以驗證是否會有堵塞之情形。 3. 謝謝委員指教與建議。本計畫「預計可能遭遇之困難及解決途徑」已新增至計畫書內容，如六、計畫目的之本團隊初步研究成果所述。 4. 謝謝委員指教。本團隊後續會探討高鐵酸鉀降解三氯乙烯過程中所產生之含氯物種。
委員六 1. 建議比較高鐵酸鉀包覆實驗成本與其他類似整治藥劑的市場價格，以評估實際應用之經濟效益。 2. 新型藥錠是否有建議使用之土層狀況、地質水文條件、保存方式及有效期限。	1. 謝謝員指教與建議。本團隊後續會進行成本效益分析。 2. 謝謝委員指教。根據先前研究結果顯示，固態高鐵酸鉀粉末須在低溫、乾燥且充滿氮氣的容器中保存；而溶解態高鐵酸鉀須在強鹼溶液中保存，以降低分解反應發生。因此藥錠之保存方式會參照上述在低溫、乾燥且充滿氮氣的容器中保存。而藥錠之有效期限仍須評估。由於高鐵酸鉀反應後會生成氫氧化鐵，可能會造成堵塞之情形，因此會建議使用在通透性佳、滲透度大且地下水容易流動之地質水文條件。
委員七 1. 本計畫利用新型氧化劑，與傳統不同。 2. 鐵氧化後，是否會造成阻塞？建議討論	1. 謝謝委員指教。傳統氧化劑如高錳酸鹽、過硫酸鹽等可能會造成場址 pH 值降低、有毒副產物產生、重金屬溶出等問題；而本計畫所選用之高鐵酸鉀為一綠色氧化劑，其在應用過程中不會造成場址 pH 值降低且不會產生有毒副產物，此外，反應後產生之氫氧化鐵亦可作為混凝劑使用，以避免造成重金屬溶出。因此對於環境具有較低之衝擊性以及高度之安全性。 2. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會進行管柱實驗以驗證是否會有堵塞之情形。
委員八 1. 此方法是否可能衍生地下水層阻塞問題？	謝謝委員指教。本團隊後續會進行管柱實驗以驗證是否會有堵塞之情形。
委員九 1. 設備費:吹器捕捉裝置文字有誤，應為吹氣捕捉裝置，並請補充說明單價及使用次數或時間等完整資訊。 2. 請依補助上限調整各項經費，並修正於申請計畫書修正稿。	1. 謝謝委員指教。本團隊已修正。 2. 謝謝委員指教。本團隊已於申請計畫書修正稿中修正。



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐成果報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	113 年度		計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型	
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他			主持人：彭彥彬 NO：R23	
計畫名稱	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究				
審查意見			執行單位回覆		
委員一			謝謝委員指教。本團隊後續會評估高鐵酸鉀緩釋型藥錠於使用後之影響。		
1. 高鐵酸鉀之新型藥錠在 ISCO 處理時的副作用宜多加考慮。					
委員二			1. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會進行高鐵酸鉀對 TCE 之整治效率、成本效益評估以及副產物評估，同時與傳統氧化劑進行成本效益比較。		
1. 本計畫整體具備良好架構與可行性，實驗設計與初步成果也具有說服力。然研究技術創新性與綠色性需更具體比較說明，報告提及高鐵酸鉀具有「一藥多用」及「環境友善」的優勢，建議增列與傳統氧化劑（如高錳酸鹽、過硫酸鹽）在整治效率、成本、副產物生成量等面向的量化比較，以突顯技術創新與綠色性的具體價值。			2. 謝謝委員指教與建議。未來若進行模場整治，本團隊會嘗試利用模擬分析搭配測試結果，以提高未來模場規劃的前瞻性與風險控管意識。		
2. 雖提及將進行管柱試驗評估鐵氧化物沉澱可能造成阻塞問題，但建議增加預先模擬分析（例如使用流體動力學模擬軟體）與早期小規模測試結果，以提高規劃的前瞻性與風險控管意識。			3. 謝謝委員指教與建議。本團隊會根據後續實驗結果進行模場設計之初步規劃。		
3. 目前報告主要仍停留在實驗室階段，為提高模場應用的可能性，建議加入模場布設設計與時程初步構想，以符合「研究型整治」定位。			4. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會補充說明經費使用狀況。		
4. 建議補充經費使用狀況說明。			5. 謝謝委員指教與建議。本團隊後續會於期末報告補充建議。		
5. 本計畫已有初步結論，建議補充建議。			6. 謝謝委員指教與建議。由於本計畫之期中進度為探討 PF 合成最佳參數、材料鑑定、製備高鐵酸鉀緩釋型藥錠及其最佳設計參數，尚未探討藥錠對 TCE 之去除效用，因此本團隊後續有相關實驗成果後，會加速成果績效展現。		
6. 本計畫申請預估成果國內研討會論文、國外期刊論文及國際研討會論文發表各為 1 篇，期中未有相關成果展現，建議後續加速成果績效展現。					



委員三 1. 建議團隊在後續的去除效率及副產物研究中，需持續驗證其環境友善性，例如評估對地下水微生環境的潛在影響等。	謝謝委員指教與建議，本團隊後續會嘗試探討 TCE 去除後以及藥錠使用後之可能副產物，以驗證藥錠對環境之友善性。
委員四 1. 目前研發之 PF/HPMC 之 PF 釋放量在 2 小時候就明顯下降，請思考污染場址整治往往長達多年之情境。	謝謝委員指教。本團隊所製備之 PF 產量約為 3-5 g。此外，藥錠尺寸最大直徑為 3 cm，因此藥錠製備參數之設計會受到設備以及藥劑合成之限制。若要實現長期整治，未來可以嘗試放大藥錠尺寸、增加藥劑使用量、投入多顆藥錠等方法。
委員五 1. 整體進度符合預期 建議應針對未來實際應用實現地環境與水質參數可能會影響緩釋藥錠處理效能之因子進行實驗測試。	謝謝委員指教與建議。本團隊未來會嘗試進行人工合成地下水 TCE 之管柱去除實驗，以探討水中離子、溶氧、導電度、pH 值、濁度、COD 等參數對於 TCE 去除效率之影響以及 SRPFT 之穩定性，同時釐清實場應用會面臨到之問題以及提供解決辦法。



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	113 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：彭彥彬	NO：R23
計畫名稱	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一		謝謝委員的寶貴建議。目前本研究先評估藥錠對於 TCE 的氧化能力以及其緩釋性能的表現，未來研究會朝向實務面進行實驗設計，以考驗現實需求。	
1. 將高鐵酸鉀針對 TCE 的整治，進行一個緩釋行氧化藥劑的設計，即以濕式氧化法製備 PF，並利用羥丙基甲基纖維素作為黏合劑包覆 PF，透過手動式油壓機製備高鐵酸鉀緩釋型藥錠(SRPFT)，並透過緩釋實驗探討 SRPFT 之最佳設計參數。最後以釋高鐵酸鹽化學氧化技術(FRCO)搭配批次以及管柱實驗去除水中 TCE，並進行成本效益評估。目前研究成果需要未來的 scale-up，才能考驗現實需求。			
委員二		謝謝委員的寶貴建議。目前本研究先評估藥錠對於 TCE 的氧化能力以及其緩釋性能的表現，未來研究會朝向實務面進行實驗設計，並同步進行實場測試。	
1. 建議應針對未來實際應用於實場時進行實驗設計。			
委員三		1. 謝謝委員的寶貴建議。本研究以濕式氧化法製備 PF，在製備過程中，氫氧化鉀的成本為最高，其次為次氯酸鈉。目前有兩種方式可以降低 PF 的製備成本，其一是使用強鹼廢液取代氫氧化鉀，以及使用含鐵廢液取代硝酸鐵九水合物，不僅可以大幅降低 PF 的製備成本，還能達成循環利用與廢液資源化；其二是改用電化學法製備 PF，此方法可以節省氧化劑添加的成本，並同時使用強鹼廢液取代氫氧化鉀，以大幅降低 PF 的製備成本。 2. 謝謝委員的寶貴建議。未來研究會將委員的寶貴建議納入參考。	
1. 雖然目前研究製備高鐵酸鉀 (PF) 的成本已較市售 PF 便宜，但建議未來可嘗試不同 PF 的製備方法以進一步降低 PF 的總體製備成本。 2. 本次研究在管柱實驗中僅使用了單顆 SRPFT，建議未來可以嘗試投入多顆 SRPFT 於管柱中，以更貼近現地化學氧化法 (ISCO) 的實際投藥概念。			
委員四		1. 非常謝謝委員的肯定。 2. 謝謝委員的寶貴建議。未來研究會依照委員的寶貴建議測試不同地層條件之阻塞敏感度。 3. 謝謝委員的寶貴建議。在 FRCO 技術中，PF 為一種多功能綠色藥劑，可去除多種污染物且反應後僅產生三價鐵以及羥基，不會造成金屬離子溶出、土壤酸化以及毒性副產物產	
1. 本計畫成功開發高鐵酸鉀緩釋藥錠，搭配 ISCO 展現良好整治效能，屬兼具創新與實務應用潛力之研究成果，值得肯定。 2. 有關高鐵酸鉀還原後生成氫氧化鐵沉澱，可能造成孔隙阻塞，建議後續增加不同地層條件下之阻塞敏感度試驗。 3. 建議宜說明與高錳酸鹽、過硫酸鹽等常用氧			



化劑之費效比較，以利後續推廣與技術選擇。	生等問題，對環境非常友善且不會造成二次污染，因此 FRCO 技術為一種具有發展前景之綠色技術；然而，目前 PF 的製備成本相較於過硫酸鹽、高錳酸鹽、過氧化氫等傳統氧化劑的成本高，因此後續會研究如何降低 PF 的製備成本，以凸顯 PF 的實場應用優勢，以利後續推廣與技術選擇。
委員五 1. 審查意見中關切沉澱造成阻塞。但實驗設計管柱一(Column 1)內填滿石英砂以模擬均質多孔介質系統，並減少含水層沉積物可能造成之影響，管柱二(Column 2)內無任何填充物，此設計無法確認實場阻塞問題。 2. 管柱實驗流量 1 mL/min 與 5 mL/min 遠大於實場流量。 3. 批次氧化實驗顯示多在 30 min-1 hr 停止，原因?解決方式?	1. 謝謝委員的寶貴建議。未來研究會依照委員建議調整管柱實驗設計，以利確認未來實場應用時可能遇到阻塞的問題。 2. 謝謝委員的寶貴建議。未來研究會參考委員的寶貴建議，嘗試降低流量以模擬實場地下水流的狀況。 3. TCE 批次氧化實驗結果顯示，PF 反應後會產生大量的 OH 使水溶液中的 pH 值急遽上升(圖 5.10(d))。此外，k_{TCE} 的反應速率常數會隨著初始 pH 值的增加而降低，此結果歸因於強鹼下 PF 的氧化還原電位較低，因此 PF 易累積於水溶液中而不易氧化 TCE(圖 5.10(c))。基於上述的研究結果，當反應時間達 30 分鐘之後，由於 pH 值上升至 11-12，導致 PF 不易氧化 TCE。為解決此問題，本研究亦探討反應時間 20 分鐘後將水溶液酸化對於 TCE 的去除效率，研究結果顯示，當反應時間 20 分鐘後加酸，TCE 的去除效率提升約 17%。此結果歸因於低 pH 值下 PF 發生質子化以表現出更強的氧化性能，因此將水溶液酸化有助於 PF 氧化 TCE。



專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立中山大學環境工程研究所					
機構地址		高雄市鼓山區蓮海路 70 號					
專案主持人		彭 彥 彬		職等／職稱		教 授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究					
	英文	Evaluation of novel sustained-release potassium ferrate tablet for trichloroethylene removal in groundwater					
	關鍵字	高鐵酸鉀、三氯乙烯、羥丙基甲基纖維素					
執行期程		自 民 國 113 年 11 月 1 日 起 至 民 國 114 年 11 月 30 日 止					
專案主持人		姓名：彭彥彬		Email：yppeng@mail.nsysu.edu.tw		專線：07-5252000#4422 手機：0937955401	
專兼任人員		姓名：		Email：		專線： 手機：	
經費 分 析 總 表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專 案 預 估 經 費			第一年 金額	第二年 金額	編列說明	
	1.	人事費用		318,785		(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	設備使用含維護費		61,600		(與計畫實驗相關)	
	3.	耗材與主要費用		274,115		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		0		(含差旅與租賃費用)	
	5.	行政管理費		115,500		(1~5 項相加之 15%為限)	
	6.	自籌款				(自行籌備款項)	
	申請補助金額(1~5 項)			770,000		總金額：770,000	
	計畫總金額(1~6 項)			770,000		總金額：770,000	

專案主持人（簽名或蓋章）：_____

日期：_____



113 年度專案成果績效自評表

填表日期：114 年 12 月 16 日

一、 專案基本資料

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
執行機構	國立中山大學環境工程研究所	專案主持人	彭彥彬 教授
專案名稱	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 成果		

二、 成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1		0		準備投稿
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		0		準備投稿
		(2)國際研討會論文發表	1		0		準備投稿
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
7.技術獎項(項數)							
B 人 才 培 育	8.研發人員 (人數)	(1)碩士	2		2		
		(2)博士	1		1		
	9.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
10.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系 (件數)						
	C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
7.促成投資		件數						
		投資金額 (仟元)						
8.促成取得 業界科專		件數						
		業界投資金額 (仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(三) 政策面

目標達成程度			申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
項目							
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)
1. 投稿 SCI 期刊 1 篇； 2. 國內研討會論文發表 1 篇； 3. 國際研討會論文發表 1 篇； 4. 培育 2 名碩士生及 1 名博士生。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)
政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)
1. 有效提升地下水中污染物之去除效率。 2. 開發一種綠色整治技術並預估其整治費用，以提供未來整治場址之參考。



四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
專案主持人 彭彥彬	國立中山大學/環境工程研究所	教授	計畫之規劃設計、進度之控制、追蹤、督導、數據分析判讀、諮詢與討論、報告整理撰寫。	50%
兼任助理 陳嘉泓	國立中山大學/環境工程研究所	博士班研究生	進行相關實驗操作及分析	80%
兼任助理 林修仔	國立中山大學/環境工程研究所	碩士班研究生	實驗數據彙整	40%
兼任助理 陶柏劭	國立中山大學/環境工程研究所	碩士班研究生	協助相關實驗執行及分析	50%

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	



中英文摘要

由於三氯乙烯(TCE)對於環境及人體皆具有很大之危害性且難以處理，必須開發環境友善且可以有效處理 TCE 之土壤以及地下水整治技術。本研究以濕式氧化法製備 PF，並利用羥丙基甲基纖維素(HPMC)作為黏合劑包覆 PF，透過手動式油壓機製備高鐵酸鉀緩釋型藥錠(SRPFT)，並透過緩釋實驗探討 SRPFT 之最佳設計參數。最後以釋高鐵酸鹽化學氧化技術(FRCO)搭配批次以及管柱實驗去除水中 TCE，並進行成本效益評估。研究結果顯示，濕式氧化法製備 PF 之最佳溫度為 30°C。此外，鑑定 PF 以及 HPMC 的物化特性。緩釋實驗結果顯示，製備 SRPFT 之可行參數包括 PF/HPMC 質量比為 1.0 (wt/wt)、壓錠力為 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 、PF 劑量為 1 g 以及單顆 SRPFT。TCE 批次去除實驗結果顯示，SRPFT 於初始 pH 4.1、5.8 以及 9.2 之 TCE 水溶液下，TCE 之去除效率分別為 100%、65%以及 43%。此外，SRPFT 去除 TCE 過程中，增加溶液之酸度有助於提升 17% 之 TCE 去除效率。TCE 管柱去除實驗結果顯示，於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下，TCE 最大去除效率分別為 63.8%以及 25.2%，且 TCE 去除總量分別為 9.6 μg 以及 18.1 μg 。SRPFT 於 TCE 水溶液中，透過侵蝕、水合、膨脹以及擴散作用釋放 PF 以氧化 TCE。本研究製備 PF 以及 SRPFT 之成本分別約為新台幣 400 元/g 以及新台幣 417 元/顆，雖然目前 PF 之成本相較於傳統氧化劑之成本高，但 PF 為一種多功能綠色藥劑，可去除多種污染物且反應後僅產生三價鐵以及羥基，不會造成金屬離子溶出、土壤酸化以及毒性副產物產生等問題，對環境非常友善且不會造成二次污染。因此本研究開發綠色之 FRCO 技術，提供受含氯有機物污染之土壤以及地下水整治作參考。

關鍵字：三氯乙烯、高鐵酸鉀、羥丙基甲基纖維素、高鐵酸鉀緩釋型藥錠、釋高鐵酸鹽化學氧化技術

Trichloroethylene (TCE) is harmful to the ecosystem and difficult to remove. Therefore, it is necessary to develop an eco-friendly and efficient technology for TCE removal. In this study, potassium ferrate (PF), prepared by wet oxidation method, was encapsulated by hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) as a binder to fabricate a sustained-release potassium ferrate tablet (SRPFT) by



manual hydraulic pellet press. The feasible parameters of SRPFT were investigated by release experiments. TCE was removed by the ferrate-releasing chemical oxidation (FRCO) technology in the batch and column experiments. The results showed that the optimal temperature of PF preparation was 30°C. Moreover, the physical and chemical properties of PF and HPMC were characterized. The results of SRPFT release experiments showed that the feasible parameters of SRPFT fabrication, consisting of a PF/HPMC mass ratio of 1.0 (wt/wt), a manufacturing pressure of 1.39×10^8 N/m², a PF dosage of 1 g, and a single CRPFT tablet. In the TCE batch removal experiments by SRPFT, the removal efficiency of TCE at initial pH 4.1, 5.8, and 9.2 were 100%, 65%, and 43%, respectively. In addition, the TCE removal efficiency increased 17% after increasing the acidity of solution. In the TCE column removal experiments by SRPFT, the maximum removal efficiency of TCE were 63.8% and 25.2% under flow rate of 1 and 5 mL/min, respectively. Furthermore, the total amount of TCE removal were 9.6 and 18.1 µg under flow rate of 1 and 5 mL/min, respectively. TCE was removed by PF released from SRPFT through hydration, swelling, diffusion, and erosion. Moreover, the cost of PF and SRPFT were NT\$400/g and NT\$417/tablet, respectively. Despite the cost of PF is higher than that of traditional oxidants, PF, a multifunctional and green agent, can remove a variety of pollutants. It only produces trivalent iron and hydroxyl groups after PF reaction, which will not cause the metal ion dissolution, soil acidification, and formation of toxic by-products. Therefore, this study provides an eco-friendly technology of FRCO for the remediation of organochlorine-contaminated soil and groundwater.

Keywords: Trichloroethylene; potassium ferrate; hydroxypropyl methylcellulose; sustained-release potassium ferrate tablet; ferrate-releasing chemical oxidation



目次

第一章、前言.....	1
第二章、研究目的.....	3
第三章、文獻探討.....	5
3.1 三氯乙烯污染與整治	5
3.2 高鐵酸鉀之特性	9
3.3 高鐵酸鉀之合成技術	10
3.3.1 乾式氧化法	11
3.3.2 溼式氧化法	11
3.3.3 電化學法	12
3.4 高鐵酸鉀之應用	13
3.4.1 氧化作用	15
3.4.2 氧化兼混凝作用	19
3.4.3 消毒作用	21
3.5 綠色緩釋型整治藥劑	22
第四章、研究方法與過程.....	31
4.1 高鐵酸鉀之合成	31
4.2 高鐵酸鉀之產率及純度分析	34
4.3 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之製備	34
4.4 高鐵酸鉀及羥丙基甲基纖維素之表面鑑定	36
4.4.1 多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡	36
4.4.2 能量散佈光譜儀	36
4.4.3 X 光粉末繞射儀	37
4.4.4 傅立葉轉換紅外線光譜儀	37
4.4.5 紫外-可見光光譜儀	38
4.5 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之緩釋實驗	38
4.5.1 高鐵酸鉀檢量線配置	39
4.6 三氯乙烯去除實驗	40
4.6.1 三氯乙烯檢量線配置	40



4.6.2 三氯乙烯樣品配置	41
4.6.3 批次實驗	42
4.6.4 管柱實驗	43
4.6.5 三氯乙烯分析方法	45
4.7 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)	46
第五章 、結果與討論	49
5.1...高鐵酸鉀產率及純度分析結果	49
5.2 高鐵酸鉀及羥丙基甲基纖維素之表面鑑定結果	51
5.2.1 多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀分析 結果	51
5.2.2 X 光粉末繞射儀分析結果	53
5.2.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析結果	53
5.2.4 紫外-可見光光譜儀分析結果	54
5.3 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之緩釋實驗結果	55
5.4 釋高鐵酸鹽化學氧化技術去除水中三氯乙烯結果	58
5.4.1 批次實驗	58
5.4.2 管柱實驗	62
5.4.3 三氯乙烯去除反應機制以及可能轉化途徑	64
5.4.4 成本效益及可行性評估	66
5.4.5 模場設計初步構想	67
第六章 、結論與建議	69
6.1 結論	69
6.2 建議	71
第七章 、參考文獻	72



圖次

圖 3.1 輕質非水相液體(LNAPL)以及重質非水相液體(DNAPL)示意圖 (Abbas, 2017).....	6
圖 3.2 六價鐵之結構(Talaiekhosani et al., 2016).....	9
圖 3.3 六價鐵於不同 pH 溶液中之存在形式(Wang et al., 2020b).....	10
圖 3.4 六價鐵之合成方法(Sharma et al., 2016).....	11
圖 3.5 以電化學法製備六價鐵(Alsheyab et al., 2009).....	12
圖 3.6 以犧牲性鐵陽極電化學製備六價鐵過程中表面產生之氧化層(Shao et al., 2005).....	13
圖 3.7 用於廢水處理之消毒劑以及氧化劑之比較(Talaiekhosani et al., 2016).....	14
圖 3.8 六價鐵於 25°C 氧化水中污染物涉及(a)單電子轉移以及(b)雙電子轉移以及其反應速率常數之對數之間之相關性(Wang et al., 2020b).....	16
圖 3.9 六價鐵氧化胺類以及苯胺類化合物之反應機制(Wang et al., 2020b).....	17
圖 3.10 六價鐵氧化酚類化合物之反應機制(Wang et al., 2020b).....	18
圖 3.11 殼聚糖包覆 K_2FeO_4 氧化甲基橙之機制示意圖(Chen et al., 2019a).....	25
圖 3.12 HPMC 及其衍生物之化學結構(Maskova et al., 2020).....	26
圖 3.13 藥物於 HPMC 基質系統之釋放機制示意圖(Ghori and Conway, 2015; Maskova et al., 2020).....	27
圖 4.1 PF 檢量線	40
圖 4.2 TCE 檢量線	41
圖 4.3 FRCO 技術於批次實驗中去除水中 TCE 之實驗裝置圖	42
圖 4.4 FRCO 技術於管柱實驗中去除水中 TCE 之實驗裝置圖	44
圖 5.1 PF 之粗產物以及細產物之產率以及純度分析圖	50



圖 5.2 濕式氧化法於不同溫度合成 PF 之產率以及純度分析圖	50
圖 5.3 PF 於不同溫度下保存之純度變化	50
圖 5.4 (a)PF、(b)HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比(c) 1.0 (wt/wt)、(d) 0.3 (wt/wt)以及(e) 0.2 (wt/wt) SRPFT 之 HR-FESEM 圖像(偵測器為 SE2；探測電流：50 pA)	52
圖 5.5 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 XRD 分析圖(X 光源：Cu K α ($\lambda = 0.154056$ nm)；電流：10 mA；電壓：30 kV；掃描速度：9°/min；掃描範圍：5-80°)	53
圖 5.6 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 FTIR 分析圖 ...	54
圖 5.7 PF 之 UV-vis 分析圖(光源：氙燈以及鹵素燈；波長範圍：400-800 nm；掃描速度：400 nm/min；光譜頻寬：2 nm；感應速率：0.96 s；光源鏡切換之波長：340 nm)	55
圖 5.8 (a)不同 PF/HPMC 質量比(壓錠力： 1.39×10^4 N/cm ² ；PF 劑量：1 g)、(b)不同壓錠力(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g)、(c)不同 PF 劑量(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： 1.39×10^4 N/cm ²)以及(d)不同藥錠數(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： 1.39×10^4 N/cm ² ；PF 劑量：3 g)之 SRPFT 於 6 M 之 KOH 中對於 PF 濃度釋放變化.....	57
圖 5.9 SRPFT 於不同溶液中對於 PF 濃度釋放變化(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： 1.39×10^4 N/cm ² ；PF 劑量：1 g)	58
圖 5.10 SRPFT 於不同初始 pH 值下對於(a)TCE 去除效率、(b)TCE 兩階段反應動力學、(c)PF 釋放濃度以及(d)pH 變化之影響(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；體積：600 mL).....	60
圖 5.11 SRPFT 於反應 20 分鐘後加入 1 M 之 HCl 對於(a)TCE 去除效率、(b)PF 釋放濃度以及(c)pH 變化之影響(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；體積：600 mL；1 M 之 HCl 水溶液量：10 mL).....	62
圖 5.12 SRPFT 於管柱實驗流量(a)1 mL/min 以及(b)5 mL/min 對於 TCE 去除效率以及 PF 釋放濃度之變化(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；管柱體積：600 mL)	63



圖 5.13 SRPFT 於不同流量管柱實驗中對於(a)TCE 去除效率、(b)TCE 二級反應動力學、(c)TCE 去除總量、(d)PF 釋放濃度、(e)PF 零級反應動力學(釋放)以及(f)PF 二級反應動力學(消耗)之變化(PF/HPMC 質量比:1.0 (wt/wt); PF 劑量: 1 g; TCE 初始濃度: 1 mg/L; 管柱體積: 600 mL).....	64
圖 5.14 FRCO 技術去除水中 TCE 之反應機制示意圖	65
圖 5.15 FRCO 技術於實場整治之初步設計構想	68



表次

表 3.1 國際癌症研究機構針對氯化乙烯對於人體致癌影響(IARC, 2023a)	6
表 3.2 臺灣行政院環境部針對土壤以及地下水對於氯化乙烯之管制標準 (行政院環境部, 2011, 2013).....	7
表 3.3 臺灣行政院勞動部針對勞工作業場所對於氯化乙烯之容許暴露濃度 (行政院勞動部, 2018).....	7
表 3.4 不同氧化劑於酸性或鹼性下之氧化還原電位(Wang et al., 2020b)..	14
表 3.5 高鐵酸鹽緩釋型藥劑對於水中污染物之去除效率	23
表 4.1 SRPFT 之設計參數.....	39
表 4.2 吹氣捕捉裝置之參數.....	46
表 4.3 氣相層析儀-火焰離子化偵測器(GC-FID)之參數	46
表 5.1 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 EDS 點分析結果	52
表 5.2 不同 PF/HPMC 質量比、壓錠力、PF 劑量以及藥錠數量對於 PF 釋 放以及消耗反應速率常數之影響.....	58
表 5.3 不同參數去除 TCE 之反應速率常數	61
表 5.4 TCE 批次去除實驗中不同 pH 值對於 PF 釋放以及消耗反應速率常數 之影響.....	61
表 5.5 製備 SRPFT 之藥劑成本評估	67
表 5.6 製備 SRPFT 之電力成本評估	67





第一章、前言

隨著工業快速發展，所有工廠經常於工業製程中大量使用毒性化學品。其中，含氯有機化合物(Organochlorine compounds, OCs)廣泛用於金屬脫脂、乾洗、表面黏著以及電子元件清洗等作業。然而，工廠為了降低毒化物之處理成本且不清楚毒化物對環境之危害性，肆意將毒化物排放至環境中，進而造成環境污染。其中，三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)為揮發性含氯有機化合物，其外觀為無色且透明，並具有毒性、易揮發、不燃燒及芳香氣味等特性。TCE 之密度(1.46 g/cm^3)比水之密度大，故被稱作重質非水相液體(Dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)。此外，由於 TCE 具有難溶於水(1.28 g/L)、低黏滯性以及高移動性等特性，因此當 TCE 不慎洩漏時，會因重力向下傳輸至土壤以及地下水，TCE 在飽和地下含水層移動過程中若受到細顆粒土壤阻擋，會導致 TCE 無法貫穿進而停滯並累積形成池狀 TCE，對於土壤以及地下水造成巨大之危害。此外，TCE 具有毒性以及致癌性，目前國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)已將 TCE 列為 Group 1 確定使人類致癌之物質，當人體暴露於較低濃度之 TCE 時，可能會引發嘔吐、暈眩以及嗜睡等症狀；若暴露於高濃度之 TCE 時，會造成昏迷、器官受損、致癌以及死亡。

由於 TCE 對於環境以及人體造成巨大之危害，因此臺灣行政院環境部以及勞動部分別於土壤及地下水以及勞動作業場所針對含氯有機化合物訂定管制標準。其中，TCE 於土壤管制標準、地下水管制標準第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)以及地下水管制標準第二類(第一類以外之地下水)分別為 60 mg/kg 、 0.0050 mg/L 以及 0.050 mg/L 。此外，TCE 於勞工作業場所容許暴露標準中，八小時日時量平均容許濃度(Permissible exposure limit-time weighted average, PEL-TWA)、短時間時量平均容許濃度(Permissible exposure limit-short term exposure limit, PEL-STEL)以及立即危害濃度(Immediately dangerous to life and health, IDLH)分別為 50 ppm (269 mg/m^3)、 75 ppm (336.25 mg/m^3)以及 1000 ppm 。

自民國 89 年 2 月公告施行「土壤及地下水污染整治法」以來，行政院環境部陸續進行土壤及地下水污染調查工作，當土壤及地下水中之 TCE 濃度超出管制標準時，必須進行污染整治工作並將 TCE 去除至符合土壤及地下水管制標準。在土壤以及地下水整治技術中，TCE 可以透過土壤清洗法、土壤氣體抽除法、空氣注入法、現地熱處理法、現地化學氧化法、生物厭氧處理以及生物堆法等技術去除。其中，生物整治技術可以於現地進行且



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

具有高經濟性、對場址擾動小、可完全分解污染物而非做相轉移以及無需負清運受污染介質之責任等特性，因此大眾接受度較高；然而，對於高濃度、高毒性、土壤條件不佳或整治時程具急迫性之場址而言，物化學整治技術可作為生物整治技術之替代方法。物化整治技術之優點包含可以處理廣泛污染物、縮短整治時程以及無須擔心毒性抑制之問題等；然而，於化學整治技術過程中可能會造成金屬離子溶出以及副產物產生等問題，進而對環境造成二次污染，因此開發較低環境衝擊性且可以有效整治受 TCE 污染之場址之綠色整治技術為重要之議題。

高鐵酸鉀(Potassium ferrate, PF)在酸性以及鹼性條件下之氧化還原電位分別為+2.20 V 以及+0.72 V (vs. NHE)，相較於傳統氧化劑具有較強的氧化能力，當六價鐵分解過程中，二價鐵、三價鐵、過氧化氫以及氧氣共存可能會發生 Fenton 或是類 Fenton 反應，以生成其他活性氧物種如氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)，有助於提升水中污染物之去除效率，因此六價鐵對於水中之有機污染物以及無機污染物具有良好之去除效果。此外，六價鐵亦對微生物、藻類以及病毒具有良好的滅菌作用，相較於傳統之加氯消毒，其反應過程中不會產生二次污染以及消毒副產物。當六價鐵還原成三價鐵時，會以氧化物或是氫氧化物之形式存在，其具有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以及 $\gamma\text{-FeOOH}$ 之核殼結構，有助於有機污染物之絮凝以及吸附。因此六價鐵是一種集氧化、殺菌以及混凝為一體之新型綠色氧化劑。以 PF 去除地下水中之 TCE 屬於現地化學氧化法之一種工法，將氧化劑放物污染區域中，氧化污染物轉化為較無害之化合物，最終礦化成二氧化碳。然而，六價鐵的反應性強，極易與水中之污染物於短時間反應，對高污染團中心有較佳的去處成效，但如場址需要長期整治，則需添加大量藥劑量，造成成本增加。目前許多研究已成功將化學整治藥劑製作成緩釋型材料，藉由包覆壁材的物理化學性質使藥劑可在地下水中緩慢釋放，達到長時間去除有機污染物之功效。近年來，石油提煉之非生物降解聚合物對環境生態產生了許多衝擊，有鑑於此，生物降解聚合物之研發以及應用成為研究之熱點。可生物降解之羥丙基甲基纖維素(Hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)為常見之親水性纖維素衍生物之一，其被美國食品藥物管理局(Food and Drug Administration, FDA)以及歐洲藥品管理局(European Medicine Agency, EMA)歸類為公認安全(Generally recognized as safe, GRAS)。此外，HPMC 於水溶液中透過膨脹並形成膠凝層以控制基質系統表面藥物之釋放速率，因此 HPMC 廣泛用於藥物釋放控制。



第二章、研究目的

由於 TCE 對於環境及人體皆具有很大危害性，必須開發一種較低環境衝擊性且可以有效處理 TCE 之土壤以及地下水綠色整治技術。PF 是一種集氧化、消毒以及混凝為一體之新型綠色氧化劑，使用過程中僅產生三價鐵以及羥基，不會造成金屬離子溶出且不會產生任何突變性或致癌性之化學物質，對於環境非常友善且非常適合應用於土壤及地下水污染整治。因此本研究首次以可生物分解之 HPMC 作為黏合劑包覆 PF，透過手動式油壓錠機製備出一種新型環保之高鐵酸鉀緩釋型藥錠(SRPFT)。此外，透過儀器鑑定 PF 以及 HPMC 之物化特性，接著透過緩釋實驗探討 SRPFT 之最佳設計參數。最後利用釋高鐵酸鹽化學氧化技術(Ferrate-releasing chemical oxidation, FRCO)技術搭配批次以及管柱實驗去除水中 TCE 並評估 SRPFT 之效用以及成本效益，同時探討 SRPFT 去除水中 TCE 之反應機制以及可能之轉化途徑，為土壤及地下水污染提供一項綠色整治方案。本研究之目的如下所述：

1. 利用濕式氧化法合成 PF，並透過產率以及純度之分析以探討 PF 之最佳合成參數以及最佳保存條件。
2. 利用 HPMC 作為黏合劑包覆 PF，以手動式油壓機製備 SRPFT。
3. 透過多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡(High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope, HR-FESEM)、能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、X 光粉末繞射儀(X-ray Powder Diffraction, XRD)、紫外-可見光譜儀(Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-vis)以及傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR)等儀器進行 PF 以及 HPMC 之表面物化特性分析。
4. 利用緩釋實驗以及連續反應動力學探討不同 PF/HPMC 質量比、不同壓錠力、不同 PF 劑量以及不同藥錠數量對於 PF 釋放之影響，以探討 SRPFT 之最佳設計參數。
5. 利用 FRCO 技術搭配批次實驗探討不同初始 pH 值對於 TCE 去除效率、PF 釋放量以及 pH 值變化之影響，透過連續以及平行反應動力學計算 PF 釋放以及消耗之反應速率常數，同時利用二階段反應動力學計算去除 TCE 之反應速率常數。此外，SRPFT 於批次實驗中反應 20 分鐘後，探討加酸對於 TCE 去除效率、PF 濃度變化以及 pH 值變化之



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

影響。

6. 利用 FRCO 技術搭配管柱實驗探討不同流量對於 TCE 之去除效率、TCE 去除總量、PF 之釋放量之影響，並透過二級反應動力學計算去除 TCE 之反應速率常數，同時利用零級反應動力學以及二級反應動力學分別計算 PF 釋放速率以及 PF 消耗反應速率常數。
7. 探討 SRPFT 去除水中 TCE 之反應機制及可能之轉化途徑。
8. 評估 FRCO 技術之成本效益以及實場應用之可行性；及
9. 彙整研究成果提供實場整治之參考。



第三章、文獻探討

3.1 三氯乙烯污染與整治

三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)具有無色、透明、黏性低、易揮發、芳香味等特性，其廣泛用於金屬脫脂、電子元件之清洗、冷媒製造、乾洗、萃取溶劑、印刷、黏著劑、修正液、工業塗料等作業。由於 TCE 之密度(1.46 g/cm^3)比水大，故被稱作重質非水相液體(Dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，如圖 3.1 所示。此外，TCE 具有難溶於水(1.28 g/L)、低黏滯性以及高移動性等特性，因此當 TCE 不慎洩漏時，會因重力向下傳輸至土壤以及地下水，進而長期影響土壤以及地下水水質。當 TCE 連續滲漏於地下飽和含水層時，在移動過程中若受到細顆粒土壤阻擋會導致其無法貫穿，進而停滯並累積形成池狀 TCE。此外，TCE 對於人體腎臟、肝臟、膽管以及淋巴等器官具有毒性以及致癌性，因此，TCE 被國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)列為 Group 1 確定會使人類致癌之物質(IARC, 2023b)，如表 3.1 所示。在國外法規標準中，美國環境保護署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)在飲用水標準訂定 TCE 之最大污染水平濃度(Maximum contaminant level, MCL)為 0.005 mg/L (5 ppb)(USEPA, 2018)。此外，美國職業安全及健康管理局(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)規定工作場所中，TCE 之 8 小時日時量之平均容許暴露限值(Permissible exposure limit-time weighted average, PEL-TWA)為 100 ppm 。此外，在每 15 分鐘工作期間內，TCE 之容許暴露限值之上限(Permissible exposure limit-ceiling, PEL-C)為 200 ppm 。在每 2 小時工作期間，在 5 分鐘暴露時間內之 TCE 最大濃度為 300 ppm 。TCE 之立即對人體健康產生危害(Immediately dangerous to life and health, IDLH)濃度為 1000 ppm (OSHA, 2021)。美國國家職業安全衛生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)針對 TCE 麻醉用途之建議暴露限值(Recommended exposure limit, REL)為 2 ppm ，並以 1 小時暴露時間為上限。而在所有暴露中，在 10 小時暴露時間內之 TCE 平均濃度之建議暴露限值為 25 ppm (NIOSH, 2018)。此外，國內亦在土壤以及地下水中針對 OCs 訂定管制標準。此外，國內亦在土壤以及地下水中針對 OCs 訂定管制標準。其中，TCE 之土壤管制標準為 60 mg/kg (行政院環境部, 2011)。TCE 在地下水管制標準中第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)以及第二類(第一類以外之地下水)分別為 0.0050 mg/L 以及 0.050 mg/L (行政院環境部, 2013)，如表 3.2 所示。根據我國勞動部在勞工作業場



所容許暴露標準中，訂定 TCE 之 PEL-TWA 為 50 ppm(269 mg/m³)(行政院勞動部, 2018)，如表 3.3 所示。

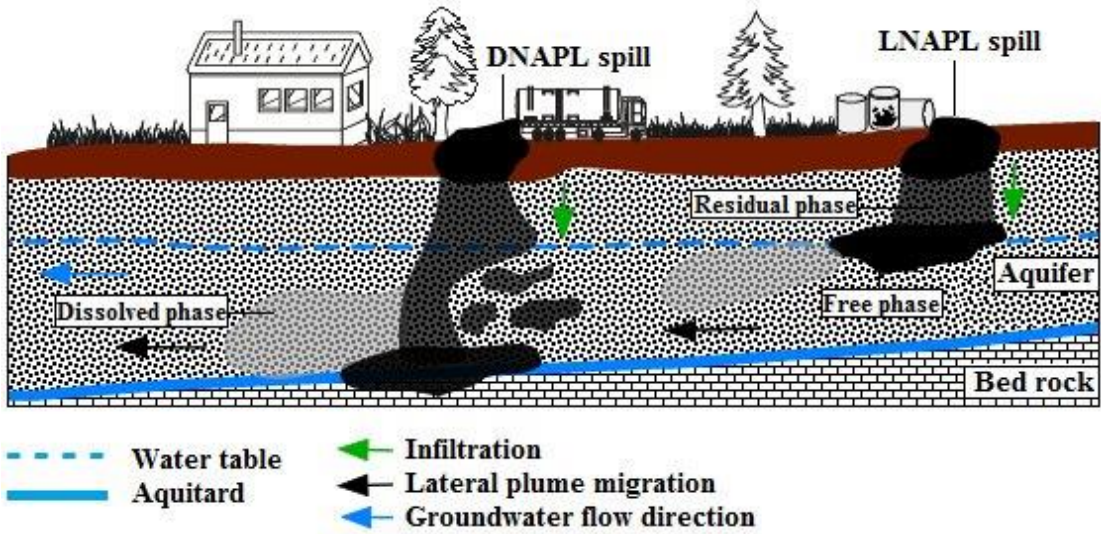


圖 3.1 輕質非水相液體(LNAPL)以及重質非水相液體(DNAPL)示意圖 (Abbas, 2017)

表 3.1 國際癌症研究機構針對氯化乙烯對於人體致癌影響(IARC, 2023a)

化合物	等級
四氯乙烯	Group 2A
三氯乙烯	Group 1
1,1-二氯乙烯	Group 2B
順式 1,2-二氯乙烯	-
反式 1,2-二氯乙烯	-
氯乙烯	Group 1

- *Group 1：確定對人類致癌，共 127 種。
- *Group 2A：很可能對人類致癌，共 95 種。
- *Group 2B：有可能對人類致癌，共 323 種。
- *Group 3：尚未確定是否對人類致癌，共 500 種。



表 3.2 臺灣行政院環境部針對土壤以及地下水對於氯化乙烯之管制標準
(行政院環境部, 2011, 2013)

污 染 物	土壤管制標準 (mg/kg)	地下水管制標準(mg/L)	
		類別 1	類別 2
四氯乙烯	10	0.0050	0.050
三氯乙烯	60	0.0050	0.050
1,1-二氯乙烯	-	0.0070	0.070
順式 1,2-二氯乙烯	7	0.0700	0.700
反式 1,2-二氯乙烯	50	0.10	1.0
氯乙烯	10	0.0020	0.020

*類別 1：飲用水水源水質保護區內之地下水。

*類別 2：第一類以外之地下水。

表 3.3 臺灣行政院勞動部針對勞工作業場所對於氯化乙烯之容許暴露濃
度(行政院勞動部, 2018)

污 染 物	八小時日時量之平均容許濃度
四氯乙烯	50 ppm (339 mg/m ³)
三氯乙烯	50 ppm (269 mg/m ³)
1,1-二氯乙烯	-
1,2-二氯乙烯	200 ppm (793 mg/m ³)
氯乙烯	3 ppm (13 mg/m ³)

自民國 89 年 2 月公告施行「土壤及地下水污染整治法」以來，行政院環境部陸續進行土壤及地下水污染調查工作，當土壤及地下水中之 TCE 濃度超出管制標準時，必須進行污染整治工作並將 TCE 去除至符合土壤及地下水管制標準。在土壤以及地下水整治技術中，TCE 可以透過物理、化學及生物整治技術去除。其整治策略包含抽水處理(Pump-and-treat)(Oostrom et al., 1999)、氣提法結合活性碳吸附法(Miyake and Suzuki, 1993; Miyake et al., 2003)、界面活性劑/共溶劑沖洗法(Alazaiza et al., 2020; Deng et al., 2020; Lyu et al., 2020; Wang et al., 2023b; Wang et al., 2023c)、熱處理法(Beyke and



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

Fleming, 2005; Baker et al., 2016)、過硫酸鹽/過錳酸鹽氧化法(Peng et al., 2020; Škarohlíd et al., 2020; Zhang et al., 2020; Chen et al., 2021; Idrees et al., 2021; Liu et al., 2021b; Shan et al., 2021; Chang et al., 2022; Liang and Weng, 2022; Wang et al., 2022; Xu et al., 2022; Zhang et al., 2022b; Liu et al., 2023)、奈米技術處理法(Ren et al., 2017; Tian et al., 2018; Pak et al., 2020; Hou et al., 2024)以及好氧/厭氧生物處理法(Baskaran and Rajamanickam, 2019; Lo et al., 2020; Cheng et al., 2023b; Ma et al., 2023; Yu et al., 2023)。在物理整治技術中，氣提法結合碳吸附法為常見去除 TCE 之整治技術。此技術是將大量空氣通入水中使 TCE 揮發至空氣中，並搭配活性碳吸附氣相 TCE，但此技術僅將 TCE 從液相轉變為氣相，並未真正去除 TCE，此外，若水中含有其他污染物則會與 TCE 產生競爭吸附，導致吸附效率下降(Miyake and Suzuki, 1993; Miyake et al., 2003)。化學處理技術則是利用氧化劑破壞 TCE 之結構，將 TCE 氧化成水、二氧化碳以及其他副產物，常見之化學處理技術包含過硫酸鹽法(Dong et al., 2019b; Škarohlíd et al., 2020; Idrees et al., 2021; Liu et al., 2021b; Shan et al., 2021; Liang and Weng, 2022; Xu et al., 2022; Liu et al., 2023)、過錳酸鹽法(Peng et al., 2020; Zhang et al., 2020; Chen et al., 2021; Zhang et al., 2022b)及臭氧法(Khan et al., 2019; Kokkoli et al., 2021; Chen and Chang, 2022; Lin et al., 2022; Xiang et al., 2023)等；然而，利用化學整治技術去除目標污染物之過程中可能會產生副產物，進而對環境造成二次污染。生物厭氧處理為常見去除 TCE 之生物整治技術(Lo et al., 2020; Najmanová et al., 2022; Xing et al., 2023)，此技術是在厭氧條件下，將 TCE 作為電子接受者進行還原脫氯，脫去之氯原子會被氫原子取代，最終生成乙烯、乙烷以及鹽酸等副產物，其他副產物包括 1,1-二氯乙烯、順式 1,2-二氯乙烯、反式 1,2-二氯乙烯及氯乙烯等。生物整治技術可以在現地進行且較具有經濟性、對場址的擾動較小、可完全分解污染物及無需負清運受污染介質之責任等優勢，因此大眾接受度較高；然而，對於高濃度、高毒性、土壤條件不佳或整治時程具急迫性之場址而言，物化處理技術可作為生物處理技術的替代方案。物化處理技術可以廣泛有效處理污染物且縮短整治時程，亦無考慮毒性抑制之問題。

現地化學氧化法(In-situ chemical oxidation, ISCO)具有高效率且對環境干擾小，廣泛應用於土壤及地下水整治中(Chang et al., 2022; Wang et al., 2025)。ISCO 通常涉及注入過氧化氫、過硫酸鹽、高錳酸鹽、臭氧等化學氧化劑於受污染之地下水，透過化學氧化將污染物轉化成危害較小之物質(Wei et al., 2022)。近年來 ISCO 以及滲透性反應屏障(Permeable reactive



barriers, PRBs) 之組合於現地整治受污染地下水中受到極大之關注 (Rayaroth et al., 2020; Cho et al., 2022)。PRBs 被認為是最突出之計數之一，由於其高度永續性以及低成本，通常用於受污染地下水之現地修復 (Song et al., 2021; Zhang et al., 2022c; Sakr et al., 2023)。當污染物之地下水羽流穿過 PRBs 時，氧化劑會促進污染物之降解 (Budania and Dangayach, 2023; Singh et al., 2023)。

3.2 高鐵酸鉀之特性

鐵是地殼元素中豐富度第四高的元素以及第二高的金屬，在自然環境中，鐵氧化態大多以+2 或+3 價形式存在，而鐵氧化態在高價數中以+6 價較為穩定。在 1702 年，Stahl 學者利用硝酸鉀與鐵屑混合過程中觀察到紅紫色之混合物。接著在 1834 年，Eckenberg 及 Becquerel 在加熱混合氫氧化鉀與鐵礦石過程中亦觀察到相同顏色。在 1840 年，Fremy 提出假設認為這種顏色是 FeO_4^{2-} 所引起的，最終證實該混合物為六價鐵。六價鐵是由四個氧原子與中心鐵原子產生共價鍵形成之正四面體結構，如圖 3.2 所示。

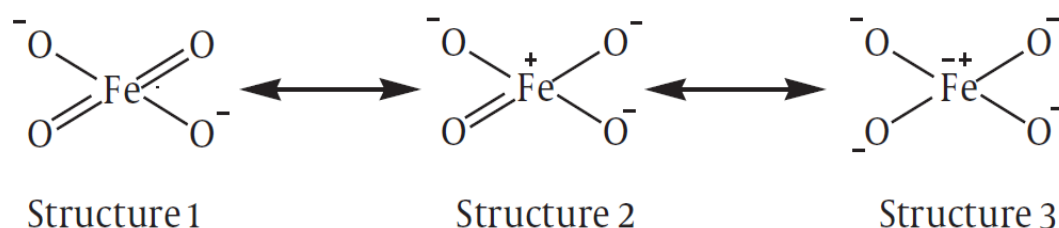


圖 3.2 六價鐵之結構 (Talaiekhosani et al., 2016)

常見之六價鐵包含高鐵酸鉀 (K_2FeO_4)、高鐵酸鈉 (Na_2FeO_4)、高鐵酸銦 (SrFeO_4)、高鐵酸銀 (Ag_2FeO_4) 以及高鐵酸鋇 (BaFeO_4) 等。其中，高鐵酸鉀為一種紫黑色化合物，相較於其他六價鐵較易於製備，且在乾燥之空氣中可以長期保存。高鐵酸鉀於飽和氫氧化鉀 (KOH) 溶液中具有高穩定性以及低溶解度 (Sharma et al., 2016)，有助於用來製備其他鹼土金屬之六價鐵 (Sharma, 2002)。六價鐵極易溶於水且不溶於有機溶劑，其在水溶液中呈現紫黑色且容易受到初始濃度、pH、溫度、水中離子等因素影響，因此六價鐵在水溶液中較不穩定，其容易與水反應產生氧氣並還原成三價鐵 (Ferric)。六價鐵於水溶液中之分解會隨著六價鐵初始濃度提高而上升，此外，若水中含有氯化鉀、硝酸鉀、氯化鈉或氫氧化鐵等化合物時，皆會加速六價鐵之分解 (Talaiekhosani et al., 2016)。由於六價鐵在酸性條件下具有較高之氧化還原電位 (+2.20 V vs. NHE)，因此對於污染物具有較高的氧化能力



(Sharma et al., 2016)。六價鐵對溫度非常敏感，若溫度上升 10°C 時，會導致六價鐵之分解速率增加三倍(Cataldo-Hernández et al., 2018)。六價鐵具有四種離子型態，分別為 H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4 、 HFeO_4^- 以及 FeO_4^{2-} ，在不同 pH 溶液中會以不同形式存在，如圖 3.3 以及反應式(1)-(3)所示。由 pK_a 值得知 FeO_4^{2-} 在鹼性條件下較穩定，酸性條件下則是以 HFeO_4^- 以及 H_2FeO_4 較為穩定，在中性與微鹼之溶液中以 HFeO_4^- 為主要型態(Talaiekhosani et al., 2016)。

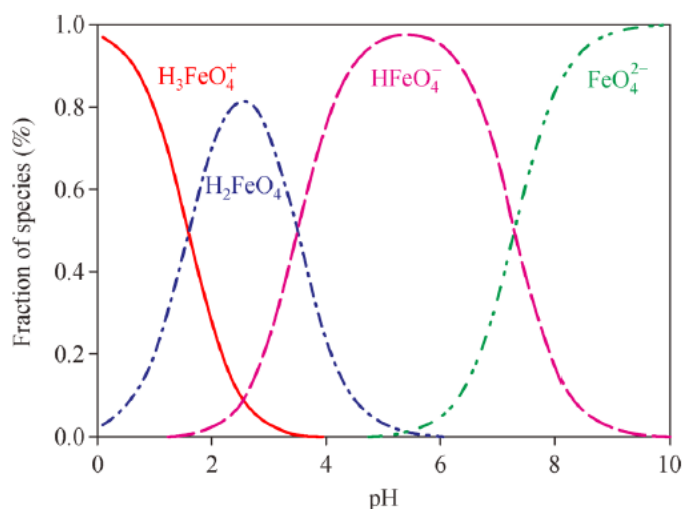
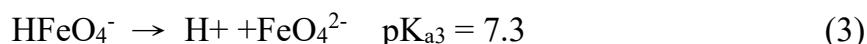


圖 3.3 六價鐵於不同 pH 溶液中之存在形式(Wang et al., 2020b)



六價鐵在水溶液中會快速自然衰變，生成四價鐵以及五價鐵，其反應活性比六價鐵高 2 至 6 個數量級，因此六價鐵之氧化性能會受到其自然衰變之影響。許多研究認為 pH 值是影響六價鐵自然衰變之主要因子，因此探討在不同 pH 值下，六價鐵之自然衰變動力學以及機制。Carr (2008) 研究顯示，六價鐵在 pH 9.4 至 9.7 之自然衰變率最低(Carr, 2008)，且當 pH 值高於或低於該範圍時，會導致六價鐵之穩定性降低(Sharma, 2011)。

3.3 高鐵酸鉀之合成技術

六價鐵之合成包含三種方法，分別為乾式氧化法(Dedushenko et al., 2009)、濕式氧化法(Thompson et al., 1951)以及電化學法(Mácová et al., 2009)，如圖 3.4 所示。

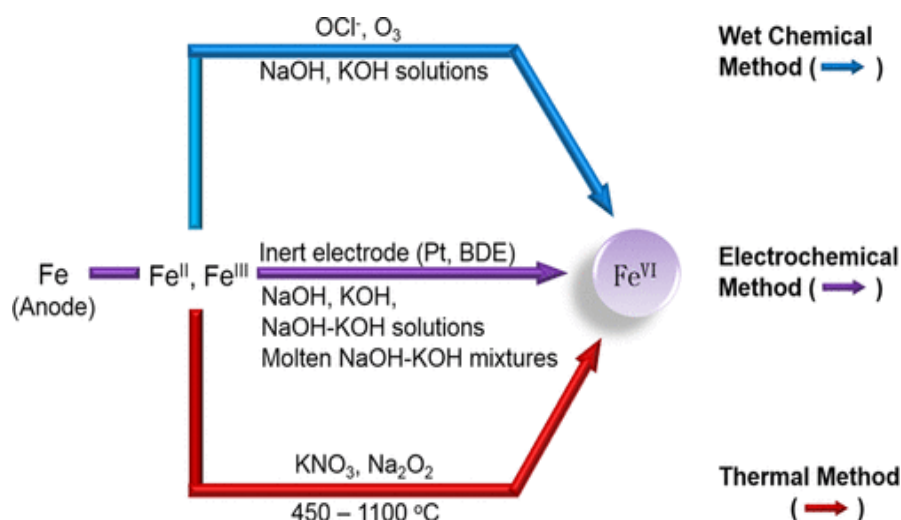
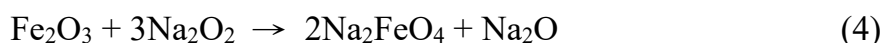


圖 3.4 六價鐵之合成方法(Sharma et al., 2016)

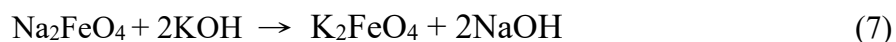
3.3.1 乾式氧化法

乾式氧化法為製作六價鐵最古老之方法，其必須在純氧、高溫、高壓且密閉條件下與多種物質混和；然而，在合成過程中可能會導致爆炸，因此非常危險且困難。近期，乾式氧化法製備六價鐵已受到改良，將氧化鉀(K_2O)以及過氧化鈉(Na_2O_2)在 350 至 370°C 下氧化三氧化二鐵(Fe_2O_3)形成高鐵酸鉀(K_2FeO_4)及高鐵酸鈉(Na_2FeO_4)。此外，在鍍鋅容器中使用過氧化鈉與三氧化二鐵在 800°C 下混合熔化並立即冷卻以合成 Na_2FeO_4 ，如反應式(4)所示。在另一種方法中，透過鉀以及銫之超氧化物與氧化鐵粉末在 200°C 下混合反應 10 小時分別生成 K_2FeO_4 以及高鐵酸銫(Cs_2FeO_4)(Rush et al., 1996)。



3.3.2 溼式氧化法

濕式氧化法是以次氯酸根(ClO^-)作為氧化劑，在高鹼度下將三價鐵氧化成六價鐵。由於六價鐵在水溶液較不穩定，因此必須將六價鐵水溶液經過淋洗、純化以及過濾等步驟，分離出六價鐵固態粉末以提高六價鐵之穩定性。Thompson 研究團隊於 1951 年首次利用濕式氧化法製備高鐵酸鉀之研究，該研究利用氯化鐵($FeCl_3$)與次氯酸鈉($NaClO$)在氫氧化鈉($NaOH$)下混合形成高鐵酸鈉(Thompson et al., 1951)，由於高鐵酸鈉之溶解度較高且不穩定，不利於將高鐵酸鈉分離出來，因此在高鐵酸鈉水溶液中添加 KOH 以轉換成高鐵酸鉀(Sharma et al., 2015)，並將高鐵酸鉀分離出來，如反應式(5)-(7)所示。



3.3.3 電化學法

電化學法是在強鹼條件下，以犧牲性鐵陽極材料進行陽極氧化反應合成六價鐵，如反應式(8) 以及圖 3.5 所示。此外，以 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (Zhang et al., 2004) 以及摻硼金剛石 (Boron-doped diamond, BDD) (Cataldo-Hernández et al., 2018; Diaz et al., 2019) 等高氧過電位 (High oxygen overpotential, HOP) 之材料，在三價鐵溶液與陽極材料界面之間產生電子轉移使三價鐵氧化成六價鐵，如反應式(9)所示。

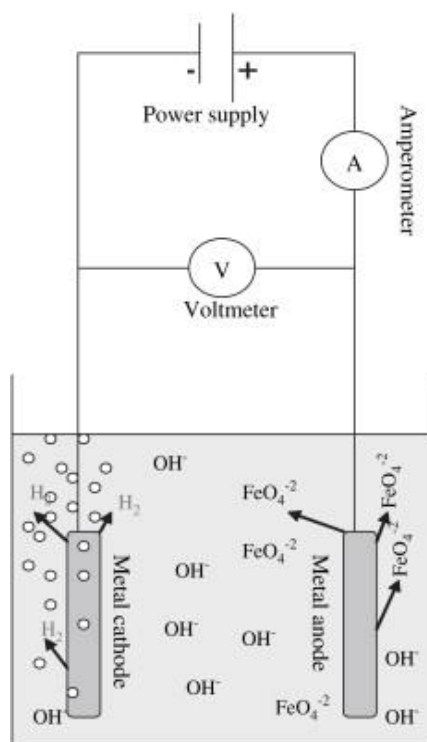
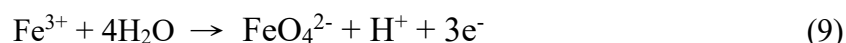
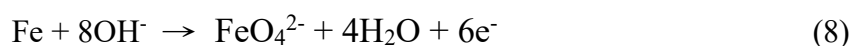


圖 3.5 以電化學法製備六價鐵(Alsheyab et al., 2009)

電化學合成六價鐵過程中，電流效率可以視為六價鐵合成之衡量標準，六價鐵產率隨著電流效率提高而上升。先前研究顯示，電解液之種類及濃度、陽極材料及結構、電流密度以及溫度是影響電流效率之主要因素(He et al., 2006; Alsheyab et al., 2009; Mácová et al., 2009; Alsheyab et al., 2010; Yang et al., 2012b; Sun et al., 2016; Wang et al., 2020a; Diaz et al., 2021)。對於以犧



犧牲鐵陽極作為材料而言，其於氧化過程中陽極表面會產生三價鐵氧化層並覆蓋於陽極表面上，導致電子轉移過程中受到影響，使陽極溶解傾向發生於氧化層較薄之活性為點，如圖 3.6 所示，因此氧化層會影響電子傳輸效率進而影響電流效率以及六價鐵之產率(Alsheyab et al., 2009)

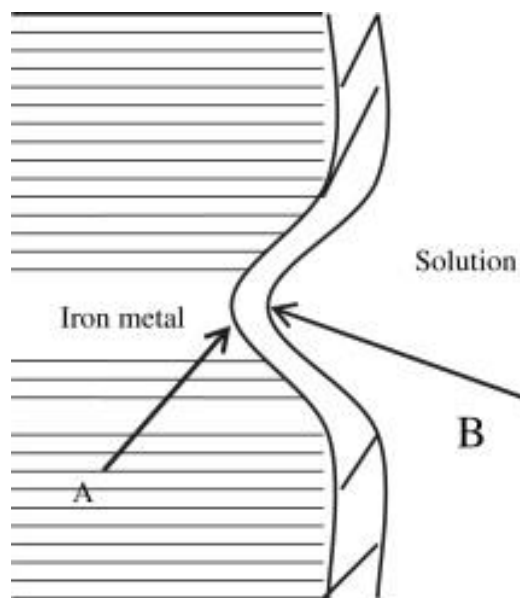


圖 3.6 以犧牲性鐵陽極電化學製備六價鐵過程中表面產生之氧化層(Shao et al., 2005)

3.4 高鐵酸鉀之應用

六價鐵在酸性以及鹼性條件下之氧化還原電位分別為 $+2.20\text{ V}$ 以及 $+0.72\text{ V}$ (vs. NHE)(He et al., 2022)，相較於傳統氧化劑具有較強的氧化能力，如圖 3.7 及表 3.4 所示，當六價鐵分解過程中，二價鐵、三價鐵、過氧化氫以及氧氣共存可能會發生 Fenton 或是類 Fenton 反應，以生成其他活性氧物種如氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)，有助於提升水中污染物之去除效率，因此六價鐵對於水中之有機污染物以及無機污染物具有良好之去除效果。此外，六價鐵亦對微生物、藻類以及病毒具有良好的滅菌作用(Fan et al., 2018; Islam et al., 2018; Butor Skulcova et al., 2021)，相較於傳統之加氯消毒，其反應過程中不會產生二次污染以及消毒副產物(von Gunten, 2018; Wang et al., 2018)。當六價鐵還原成三價鐵時，會以氧化物或是氫氧化物之形式存在，其具有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以及 $\gamma\text{-FeOOH}$ 之核殼結構，有助於有機污染物之絮凝以及吸附(Filip et al., 2011; Kolarik et al., 2018; Yang et al., 2018a; Yang et al., 2018b)。因此六價鐵是一種集氧化、殺菌以及混凝為一體之新型綠色氧化劑(Talaiekhosani et al., 2016)。



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

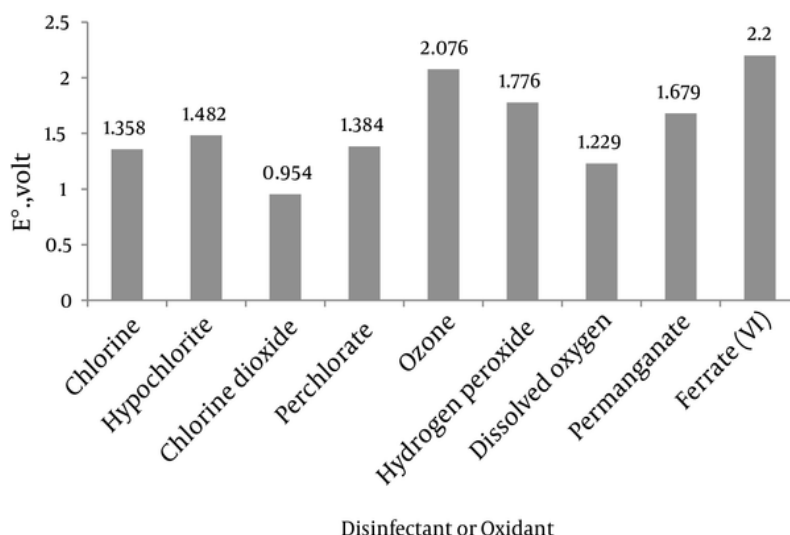


圖 3.7 用於廢水處理之消毒劑以及氧化劑之比較(Talaiekhosani et al., 2016)

表 3.4 不同氧化劑於酸性或鹼性下之氧化還原電位(Wang et al., 2020b)

氧化劑	反應式	E ⁰ (V vs. NHE)	文獻
高鐵酸鹽	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20	(Sharma et al., 2016)
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.72	
高錳酸鹽	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	(Sharma et al., 2016)
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.59	
臭氧	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.08	(Gheraout and Naceur, 2011)
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	
次氯酸鹽	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.48	(Jiang, 2007)
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.84	
過氧化氫	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78	(Sharma et al., 2016)
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	0.88	
氫氧自由基	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80	(Gheraout and Naceur, 2011)
	$\cdot\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	1.89	
溶解氧	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	(Sharma et al., 2016)
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40	
二氧化氯	$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0.95	(Gheraout and Naceur, 2011)



3.4.1 氧化作用

氧化還原反應涉及氧化劑與還原劑之間之電子轉移，一般來說，六價鐵氧化污染物之過程可以分為單電子以及雙電子轉移步驟(Sharma, 2011; Sharma et al., 2011)，六價鐵獲得電子後會產生五價鐵以及四價鐵，其反應活性大小為四價鐵>五價鐵>六價鐵。根據密度泛函理論(Density functional theory, DFT)計算四價鐵、五價鐵以及六價鐵與氰化物之反應速率決定步驟(Rate-determining step, RDS)勢壘分別為 6.8 kcal/mol、10.8 kcal/mol 以及 18.6 kcal/mol，數值愈小表示反應活性愈高(Terryn III et al., 2017)，因此四價鐵以及五價鐵對水中有機物具有良好之去除作用。Sharma 研究團隊於 2010 年研究發現碘化物、氰化物以及超氧化物之反應速率常數之對數(log k)與單電子轉移電位之間具有線性相關，如公式(10)所示。此外，氮氧化物、硫氧化物、硒以及砷之 log k 與雙電子轉移電位之間具有線性相關如公式(11)所示(Sharma, 2010)。此方法亦適用於六價鐵氧化水中微量有機物之機制，如圖 3.8 所示(Sharma, 2010; Sharma et al., 2011)。然而，有些反應涉及多個電子轉移且某些化合物之電子轉移無法透過文獻取得，因此必須結合反應化學計量以及產物分析或其他方法來闡述電子轉移機制(Zimmermann et al., 2012; Chen et al., 2018; Huang et al., 2018)。其中，光譜技術可以分析四價鐵、五價鐵以及其他活性氧化物種(Reactive oxidant species, ROS)之生成以闡述電子轉移機制，X 射線吸收精細結構光譜(X-ray absorption fine structure, XAFS)以及穆斯堡爾光譜(Mössbauer spectroscopy)可以原位(In situ)檢測四價鐵以及五價鐵以闡述六價鐵在氧化機制中之應用(Novak et al., 2018; Liang et al., 2020)。

$$\text{單電子轉移：} \log k = 6.39 - 1.83E^0_{(1)} \quad (10)$$

$$\text{雙電子轉移：} \log k = 4.44 - 3.09E^0_{(2)} \quad (11)$$



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

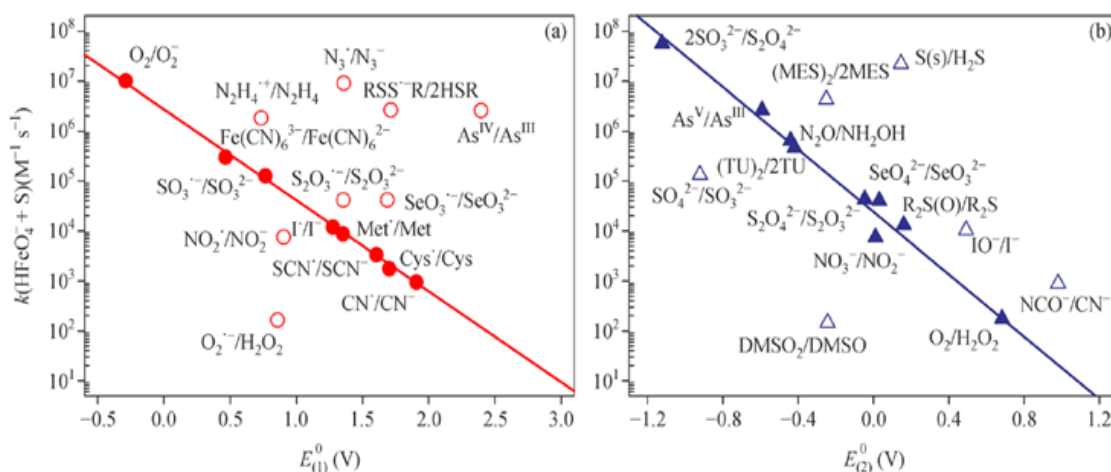


圖 3.8 六價鐵於 25°C 氧化水中污染物涉及(a)單電子轉移以及(b)雙電子轉移以及其反應速率常數之對數之間之相關性(Wang et al., 2020b)

六價鐵與水中大多數無機物或微量有機物之反應遵循二級反應動力學(Sharma et al., 1998; Yngard et al., 2008)，其二階反應速率常數介於 0.1 至 $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Lee et al., 2009; Sharma, 2013)。此外，六價鐵亦可以有效氧化酚類、苯胺類、胺類以及烯烴類等，其氧化機制包括奪氫、單電子轉移(六價鐵 $\rightarrow$ 五價鐵)以及雙電子轉移(六價鐵 $\rightarrow$ 四價鐵或五價鐵 $\rightarrow$ 三價鐵)(Sharma, 2013; Chen et al., 2019b)；然而，六價鐵對於羧酸類以及烷烴類反應較緩慢(Wang et al., 2020b)。六價鐵亦對水中胺類以及苯胺類之抗生素具有氧化效果，如圖 3.9 所示。Le 研究團隊於 2009 年研究顯示，六價鐵在 pH 7.0 下氧化苯胺、磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole)以及環丙沙星(Ciprofloxacin)之二階反應速率常數分別為 6.6×10^3 、 1.8×10^3 以及 $4.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Lee et al., 2009)。此外，氨苄西林(Ampicillin)具有氨基結構，因此其氧化速率常數遠高於盤尼西林 G(Penicillin G)以及氯唑西林(Cloxacillin)(Karlesa et al., 2014)。六價鐵在 pH 6.0 至 8.0 範圍對苯胺或胺類之氧化反應性順序為苯胺基 $>$ 甘胺酸(一級胺(伯胺)) $>$ 二甲胺(二級胺(仲胺)) $>$ 三甲胺(三級胺(叔胺))(Lee and Von Gunten, 2010; Yang et al., 2012a)。六價鐵分解脂肪胺過程涉及胺之 N—H 鍵斷裂強度會影響二級反應速率常數(Sharma, 2013)。Sharma 研究團隊於 2006 年研究結果顯示，六價鐵在中性以及鹼性條件下會攻擊噁唑以及苯胺；而在酸性條件下會攻擊 S—N 鍵(Sharma et al., 2006a; Sharma et al., 2006b)。

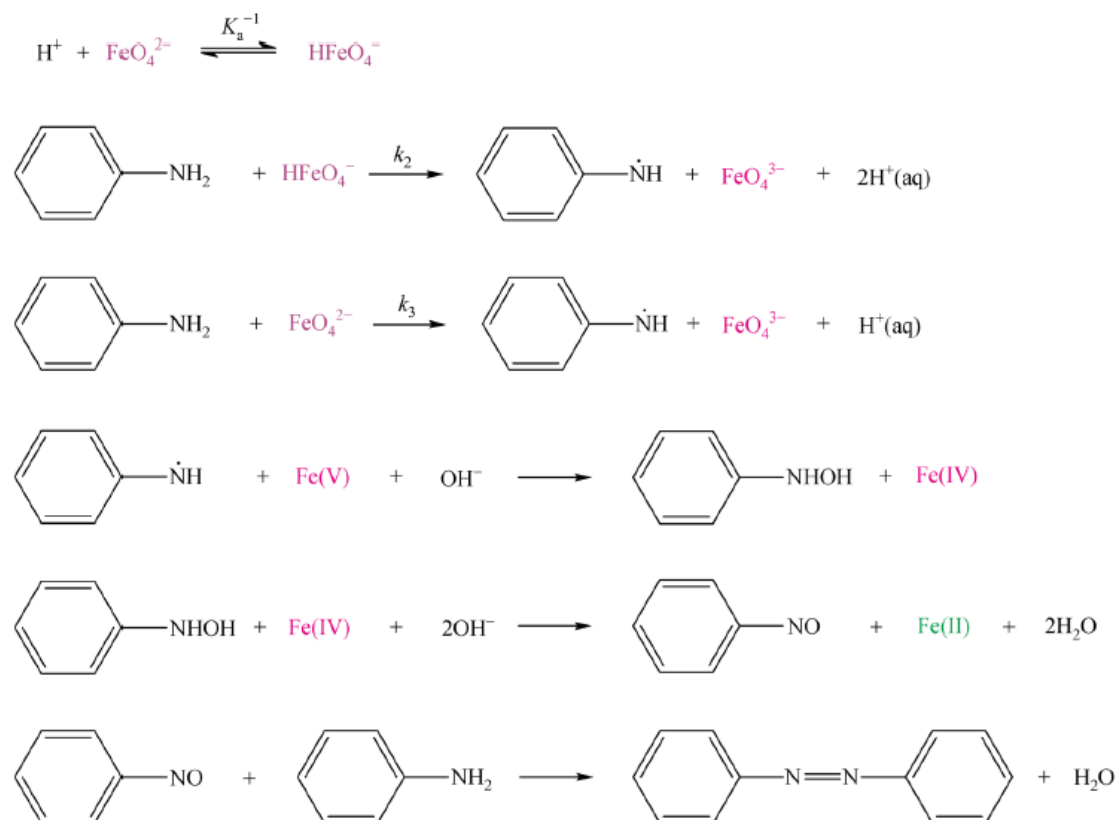


圖 3.9 六價鐵氧化胺類以及苯胺類化合物之反應機制(Wang et al., 2020b)

六價鐵亦容易氧化含有烯烴類之有機污染物，Hu 研究團隊於 2009 年研究顯示，六價鐵在 pH 7.0 下會攻擊卡馬西平(Carbamazepine)之雜環烯基以導致其開環，其二階反應速率常數為 $70 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Hu et al., 2009)。此外，在高 pH 值條件下，當六價鐵與四環素(Tetracycline)之比例為 1:10 時，六價鐵會氧化烯鍵且四環素在 60 秒內之降解效率為 98.6%；然而，在六價鐵氧化四環素過程中，總有機碳(Total organic compound, TOC)之變化很小 (Yang and Doong, 2008; Ma et al., 2012)，其氧化副產物之毒性有可能會對生物體造成威脅且可能會隨反應機制不同而有變化。因此，六價鐵在實場應用中除了需要考慮目標污染物之降解效果，亦得考慮其副產物之生物毒性以評估六價鐵之效益。六價鐵亦可以有效分解水中之內分泌干擾物 (Endocrine disrupting chemicals, EDCs) 包含類固醇雌激素 (Steroid estrogens) 以及烷基酚等酚類化合物。其中，苯酚、 17α -乙炔雌激素 (17α -ethynylestradiol)、 17β -雌二醇 (17β -estradiol)、雙酚 A (Bisphenol-A)、三氯生 (Triclosan) 以及 4-甲基苯酚 (4-methylphenol) 在 pH 7.0 下與六價鐵反應遵循二階反應動力學，其反應速率常數分別為 7.7×10^1 、 7.3×10^2 、 7.6×10^2 、 6.4×10^2 、 1.1×10^3 以及 $6.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Lee et al., 2005; Lee et al., 2008)。此外，六價鐵對於受解離以及未受解離之苯酚之反應速率常數為 2.1×10^4



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

以及 $1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Lee et al., 2005)。Huang 研究團隊於 2001 年研究結果顯示，六價鐵與酚類污染物之間之反應是透過六價鐵從酚類污染物中奪取電子以形成苯氧基自由基以及五價鐵，而苯氧基自由基隨後與六價鐵發生雙電子轉移或透過 O—C 鍵以及 C—O—C 鍵相互耦合以形成二聚體、三聚體以及四聚體等毒性較小之物質 (Huang et al., 2001; Chen et al., 2019b)，如圖 3.10 所示。

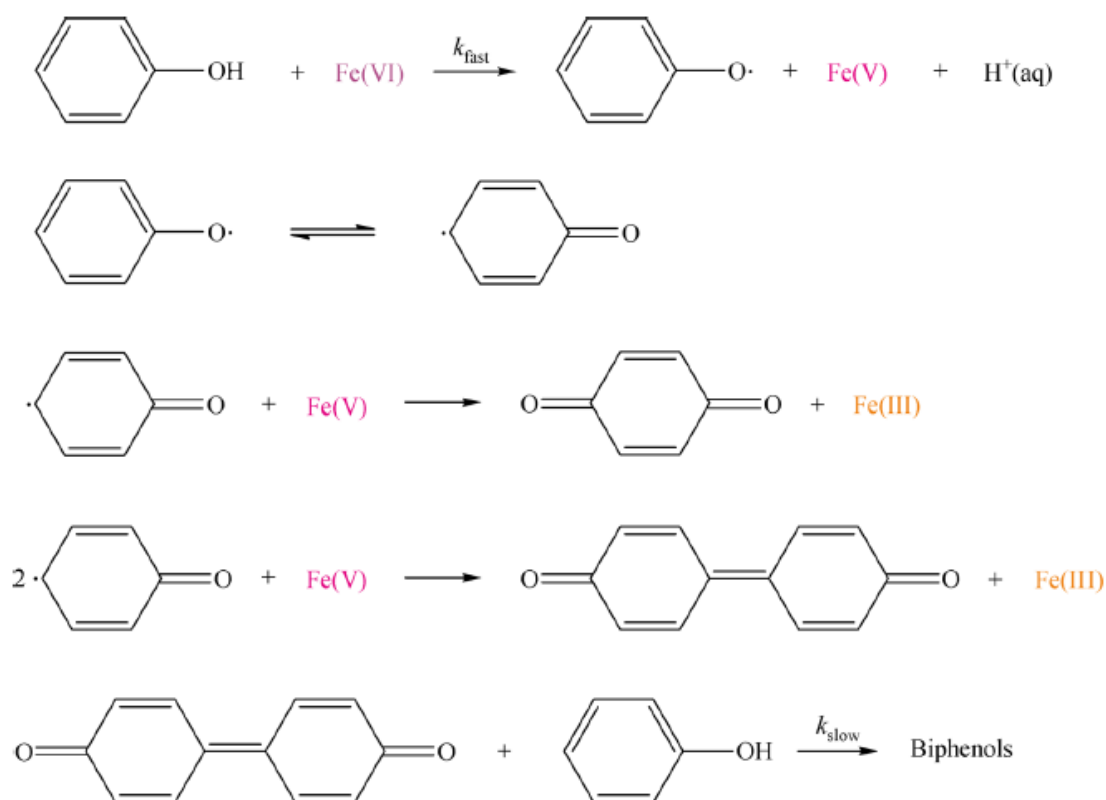


圖 3.10 六價鐵氧化酚類化合物之反應機制(Wang et al., 2020b)

對於鹵化物而言，六價鐵可以氧化四溴雙酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) (Yang et al., 2014; Han et al., 2018)、3-溴苯酚 (3-bromophenol, 3-BrP) (Sun et al., 2019) 以及溴化或碘化有機物 (Dong et al., 2018)。Shin 研究團隊於 2018 年研究結果顯示，六價鐵氧化碘化物產生高反應性之次碘酸 (HOI)，其過程涉及雙電子轉移，隨後次碘酸又可以透過六價鐵迅速氧化成碘酸鹽 (IO_3^-) (Shin et al., 2018)，如圖 3.11 所示。六價鐵與次碘酸在 pH 7.2 下反應之二階反應速率常數約為 $1.03 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，其高於六價鐵與碘化物在 pH 7.0 下反應之二階反應速率常數 ($2.00 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Kralchevska et al., 2016b; Wang et al., 2018; Wang et al., 2019)；然而，溴離子與碘離子共存以及 pH 值皆會影響鹵化副產物之產生，Wang 研究團隊於 2019 年研究結果顯示，在六價鐵氧化碘化物過程中，碘化副產物之產量隨 pH 值增加而增



加，這是因為六價鐵在高 pH 值下氧化能力較低，因此與次碘酸(HOI)之反應活性隨著 pH 值增加而降低，導致碘化副產物無法被六價鐵完全分解(Wang et al., 2019)；相反，在 pH 值低於 7.5 情況下，有利於次溴酸(HOBr)以及溴酸鹽(BrO_3^-)形成(Jiang et al., 2016)。儘管六價鐵氧化含鹵廢水以降低含鹵副產物之應用亦具有良好之前景，但使用六價鐵在極端 pH 值下處理高濃度鹵化物應特別小心。

姚品全老師團隊曾以濕式氧化法製備高鐵酸鉀，並應用於處理有機廢液。研究結果顯示高鐵酸鉀對於苯具有近 100% 之去除效率，對於甲苯以及氯仿之去除效率低於 15%，而對於 EDTA 幾乎不具有降解反應(姚品全, 2010)。萬孟瑋老師團隊曾以飲用水處理廠之污泥透過濕式氧化法製備高鐵酸鉀，並應用於氧化苯並噻吩(BT)以及二苯並噻吩(DBT)。研究結果顯示 BT 以及 DBT 之最高氧化效率分別為 96.03% 以及 43.91%(萬孟瑋, 2012)。陳孝行老師團隊以濕式氧化法製備高鐵酸鉀，並應用於腐植酸去除，結果顯示在系統 pH 為 3 和 11 時，腐植酸去除效率為 13.6 和 12.6%(陳孝行, 2003)。董瑞安教授團隊曾以高鐵酸鉀結合 TiO_2/UV 輻射方法處理水中有機污染物-四環素(TC)，鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)，和泰勒菌素(TYL)。研究結果顯示 TiO_2/UV 輻射的添加可增強 DMP 的降解，因其可生成氫氧自由基與 DMP 的烷基鏈反應，產生 monomethyl phthalate 和 mono-hydroxyl-phthalate。高鐵酸鉀可迅速且有效的分解 TYL，並在 1 分鐘內完全反應。盧明俊老師團隊曾以高鐵酸鉀去除苯環類化合物，實驗結果顯示當 pH=9 和 10 時，高鐵酸鉀對於苯胺、間-苯二胺和 Reactive Black-5 之 ADMI 的去除率最佳，而 Reactive Orange-16 之 ADMI 的去除率則會隨 pH 值升高而增加(何冠賢, 2006)。

3.4.2 氧化兼混凝作用

對於有機磷污染物、有機砷污染物以及重金屬等而言，較難直接透過氧化方式去除，但氧化副產物則易於透過混凝或吸附去除。其中，當六價鐵還原成三價鐵時，對於水中重金屬離子具有很強之去除能力。以氫氧化鐵作為混凝劑，在水中產生吸附、混凝以及沉澱之作用以去除水中之重金屬離子(Munyengabe et al., 2021; Wang et al., 2021; Wu et al., 2022)。因此透過六價鐵之氧化兼混凝作用之特性可以降低環境風險(Sharma et al., 2016; Wang et al., 2021)。Liu 研究團隊於 2019 年研究結果顯示，陶斯松(Chlorpyrifos)為一有機磷化合物，在六價鐵與陶斯松之比例為 100:1 時，六價鐵在 pH 7.0 之水中 5 分鐘內完全氧化陶斯松(Liu et al., 2019)。六價鐵



將陶斯松轉化為無機磷酸鹽，在鐵/磷比例較低情況下，無機磷酸鹽容易吸附於 $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ 或 g-FeOOH 奈米顆粒之核殼結構中(Kralchevska et al., 2016a)。此外，六價鐵將有機砷化合物轉化為無機砷酸鹽，隨後透過三價鐵奈米顆粒將無機砷酸鹽聚集並去除。洛克沙砷(Roxarsone)以及對氨基苯砷酸(p-Arsanilic acid)是全世界廣泛使用之有機砷化合物，屬於電子供給者，因此容易被六價鐵氧化(Xie and Cheng, 2019)。Yang 研究團隊於 2018 年研究結果顯示，當六價鐵與洛克沙砷比例為 20:1 時，在 pH 7.0 下去除洛克沙砷之二階反應速率常數為 $305 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 且砷在 10 分鐘內之去除效率達 95% (Yang et al., 2018a)。此外，與臭氧、次氯酸鹽以及高錳酸鉀之 TOC 去除效率相比，六價鐵以及三價鐵對於對氨基苯砷酸之 TOC 去除效率高出 1.6 至 38 倍(Yang et al., 2018b)。在六價鐵去除有機砷化合物之機制中，芳香環中之 $\text{AsO}(\text{OH})_2$ 基團會裂解(Czaplicka et al., 2014; Yang et al., 2018a; Yang et al., 2018b)，釋放之無機砷(As(III))可以被六價鐵氧化為五價砷(As(V))，這會增加有基砷化合物與固體表面之親和力並降低砷在水中之遷移率(Jain et al., 2009)。 As(III) 與次氯酸鹽、臭氧、過氧化氫以及六價鐵之二階反應速率常數分別約為 4.3×10^3 、 5.5×10^5 、 7.2×10^7 以及 $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Sharma, 2007)。其中， As(V) 可以有效吸附在三價鐵表面上，亦可嵌入 $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ 尖晶石之四面體結構中(Prucek et al., 2015)，化學吸附以及內球複合物(inner-sphere complexes)之形成可以避免金屬離子再度回到環境中(Liu et al., 2017)。

對於一價鈦(Ti(I))(Liu et al., 2017)、三價銻(Sb(III))(Lan et al., 2016)以及二價錳(Mn(II))(Goodwill et al., 2016)等一些低價態重金屬而言，因其溶解度較高且毒性較大，難以從水中分離，比高價態重金屬對環境造成更大之風險，因此必須把低價態重金屬氧化成高價態重金屬，透過混凝或共沉澱之方式分離。由於六價鐵可以作為氧化劑以及混凝劑使用，其對不同重金屬之混凝機制取決於重金屬離子之半徑以及電子結構(Prucek et al., 2015)。此外，有些重金屬容易與水中其他成分結合，形成難以去除之錯合物。Sharma 研究團隊於 1998 年研究顯示，未錯合之氰化物(CN^-)可以與六價鐵進行連續單電子轉移形成氫氧化鐵、二氧化碳以及亞硝酸根，並且遵循一階反應動力學。此外，氰化物與六價鐵在 pH 8.0 下之二階反應速率常數約為 $605 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Sharma et al., 1998)。與臭氧、次氯酸鹽以及過氧化氫相比，六價鐵去除氰化物之效率較低(Gurol and Bremen, 1985; Kepa et al., 2008; Moussavi et al., 2018)；但結合六價鐵之氧化性能與三價鐵之混凝性能對與氰化物錯合之重金屬具有良好的去除效果。Seung-Mok and Diwakar (2009)



研究結果顯示，利用 2 mM 之六價鐵處理含氰化物錯合銅之工業廢水時，在數分鐘內即可氧化 91.23% 之氰化物，其遵循一階反應速率 (Seung-Mok and Diwakar, 2009)；然而，六價鐵之性能取決於重金屬之類型，這會影響六價鐵破壞重金屬錯合物之速率以及反應機制，Yngard 等人 (2007, 2008) 研究結果顯示，六價鐵對於四氰辛酸根 ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) 或是四氰鎘酸根 ($\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$) 之反應速率與四氰銅酸根 ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$) 不同 (Yngard et al., 2007; Yngard et al., 2008)。綜上所述，六價鐵在處理氰化物與重金屬之錯合物方面是有利的 (Sharma et al., 1998)。此外，六價鐵在去除其他有機物與重金屬之錯合物方面也具有發展潛力。

3.4.3 消毒作用

六價鐵亦具有殺菌效果，其強氧化性能夠破壞細菌之細胞膜、細胞壁以及細胞結構中的酶，抑制細胞內蛋白質及核酸的合成並阻礙菌體的生長和繁殖 (Ni et al., 2020; Suyamud et al., 2021; Zhang et al., 2021b; Li et al., 2023)。此外，六價鐵亦對水中藻類及其毒素具有顯著之去除作用，當六價鐵與藻類接觸時，會破壞藻類細胞，影響藻類之生長以及繁殖。同時，六價鐵還原成三價鐵可以使藻類聚集成團，透過重力沉降以達到去除效果 (Dong et al., 2019a; He et al., 2021; Cheng et al., 2023a; Han et al., 2023; Yang et al., 2023a)。先前研究結果顯示，六價鐵可以消滅多種微生物，包含藍綠菌 (Cyanobacteria) (Sharma, 2007; Fan et al., 2018)、噬菌體 MS2 (Bacteriophage MS2) (Hu et al., 2012)、F2 病毒 (Schink and Waite, 1980)、諾羅病毒 (Norovirus) (Manoli et al., 2019)、蠟樣芽孢桿菌 (*Bacillus cereus*) (Sharma, 2007)、大腸桿菌 (*Escherichia coli*) (Sharma, 2007) 以及金黃色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) (Sharma, 2007) 等。Hu 研究團隊於 2012 年以及 Manoli 研究團隊於 2019 年研究結果顯示，六價鐵在 pH 7.0 時，需要 3.5 mg·min/L 之六價鐵劑量才能去除 2 個對數之大腸桿菌；而當六價鐵劑量為 2.0 mg·min/L 時，噬菌體 MS2 之去除率可達 2 個對數 (Hu et al., 2012; Manoli et al., 2019)。六價鐵對於 pH 值之影響小於其他消毒劑且不會產生任何消毒副產物，說明六價鐵作為消毒劑之優勢。Ma 以及 Liu 學者於 2002 年研究結果顯示，六價鐵作為消毒劑可以誘導藍綠菌分泌助凝劑，並降低藍綠菌細胞之間之靜電排斥力，進而導致細胞團聚 (Ma and Liu, 2002; Kubiňáková et al., 2017)。此外，六價鐵可以使藍綠菌失活且不影響細胞完整性以及毒素釋放，而失活之藍綠菌可以被三價鐵吸附以降低水之濁度以及減少混凝劑之添加量 (Deng et al., 2017; Fan et al., 2018)，若添加過量之六



價鐵可能會導致成本增加以及微生物細胞毒素之釋放，儘管六價鐵亦可去除細胞毒素，但細胞毒素釋放會增加環境風險(Fan et al., 2018)。微糖藻毒素(Microcystins, MCs)是由藍綠菌釋放之肝毒性單環七肽(Hepatotoxic monocyclic heptapeptides)(De Figueiredo et al., 2004)。Jiang 研究團隊於 2014 年研究結果顯示，六價鐵可以快速去除 MCs 且其氧化後之副產物毒性較低，其中，MC-LR 是所有 MCs 中最豐富之物質，其在 pH 7.5 至 10.0 範圍內與六價鐵反應之二階反應速率常數介於 $8.1 \pm 0.08 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 與 $1.3 \pm 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Jiang et al., 2014)，其降解機制是透過芳香環之羥基化、烯斷鍵以及環狀 MC-LR 斷鍵等反應以降低 MC-LR 之毒性(Jiang et al., 2014; Mura et al., 2017; Islam et al., 2018)。於 2019 年起，全世界皆受到 COVID-19 之影響，許多研究學者對於嚴重急性呼吸道症候群冠狀病毒 2 型(SARS-CoV-2)進行許多相關研究。在醫院廢水成份中，主要以藥品、抗生素、細菌以及病毒等污染物為主，因此 SARS-Cov-2 可能出現於廢水處理程序中，Škulcová 研究團隊於 2021 年研究指出，六價鐵可以完全去除 SARS-Cov-2、DNA 病毒以及 RNA 病毒(Butor Skulcova et al., 2021)。

六價鐵相較於其他氧化劑具有更強的氧化性能，其在消毒、除藻、混凝方面亦有很好的效能，且六價鐵本身及其在應用過程中並不產生有毒副產物，具有高度之安全性。因此，六價鐵在環境污染處理領域中具有廣闊之應用前景，是替代傳統氧化劑以及消毒劑之理想選擇。

3.5 綠色緩釋型整治藥劑

以六價鐵去除地下水中之 TCE 屬於現地化學氧化法之一種工法，將氧化劑放物污染區域中，氧化污染物轉化為較無害之化合物，最終礦化成二氧化碳。然而，六價鐵的反應性強，極易與水中之污染物於短時間反應，對高污染團中心有較佳的去除成效，但如場址需要長期整治，則需添加大量藥劑量，造成成本增加。目前許多研究已成功將化學整治藥劑製作成緩釋型材料，藉由包覆壁材的物理化學性質使藥劑可在地下水中緩慢釋放，達到長時間去除有機污染物之功效，如表 3.5 所示。



表 3.5 高鐵酸鹽緩釋型藥劑對於水中污染物之去除效率

氧化劑	包覆策略	壁材	氧化劑濃度	污染物	去除效率	文獻
K_2FeO_4	熔融+冷卻	石蠟	120 mg	三氯乙烯(6.1 mg/L)	90% (60 min)	(Yuan et al., 2008)
K_2FeO_4	相分離	乙基纖維素+石蠟	1.2 g/L	2-仲丁基-4,6-二硝基丁基苯酚(40 mg/L)	93% (80 min)	(Wang et al., 2009)
K_2FeO_4	混合+過濾	矽藻土	0.3 mg/L	甲基橙(20 mg/L)	64.9% (20 min)	(Xu et al., 2014)
K_2FeO_4	3D 列印	聚乙烯醇	80 mg/L	多種藥物(400-3200 ng/L)	>80% (60 min)	(Czölderová et al., 2018)
K_2FeO_4	相分離	乙基纖維素	5 g/L	COD(3630 mg/L)	55.1% (70 min)	(Li et al., 2019)
K_2FeO_4	混合+冷凍	殼聚糖	200 mg/L	甲基橙(5 mg/L)	40% (20 min)	(Chen et al., 2019a)
$BaFeO_4$	熔融+冷卻	石蠟	20 mM/L(vs. Fe)	異惡草酮(40 mg/L)	93% (90 min)	(Nikolić Bujanović et al., 2020)
K_2FeO_4	熱熔融縮合	β -環糊精	5 mg/L	卡馬西平(100 μ g/L)	85.2% (60min)	(Zhang et al., 2022a)
K_2FeO_4	溶劑揮發法	乙基纖維素	0.05 g/L	左氧氟沙星(5 mg/L)	92.9% (30 min)	(Chen et al., 2025)

Yuan 研究團隊於 2008 年利用石蠟包覆 K_2FeO_4 ，並探討石蠟以及 K_2FeO_4 於不同比例(10:1、5:1 以及 3:1)下，高鐵酸鉀之穩定性以及釋放效率。研究結果顯示， K_2FeO_4 於有石蠟以及無石蠟包覆下，其經過 40 天後分別約有 90%以及 20%。此外， K_2FeO_4 之釋放效率隨著石蠟比例愈低而增加， K_2FeO_4 於 108 小時內可釋放 15-50%， K_2FeO_4 於石蠟包覆中快速溶解並透過石蠟表面產生之縫隙以及孔洞擴散至水溶液中(Yuan et al., 2008)。

Wang 研究團隊於 2009 年利用乙基纖維素以及石蠟混合作為壁材，將 K_2FeO_4 包覆於壁材內形成微膠囊，並探討 K_2FeO_4 以及壁材於不同質量比例下(1:1、1:2 以及 1:3)對 K_2FeO_4 之穩定性以及釋放效率。研究結果顯示，



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

高鐵酸鉀於無壁材包覆之條件下， K_2FeO_4 於 30 天後之分解效率約為 84%；然而，當 K_2FeO_4 以及壁材質量比為 1:1、1:2 以及 1:3 之微膠囊於空氣中放置 30 天， K_2FeO_4 之分解效率分別為 12.0%、11.2% 以及 9.2%。此外，高鐵酸鉀以及壁材質量比為 1:1、1:2 以及 1:3 之微膠囊在 8 M 之 KOH 溶液中， K_2FeO_4 於 40 分鐘後之釋放效率分別達 96%、84.2% 以及 72.6%，說明利用較多之壁材會使 K_2FeO_4 釋放更緩慢(Wang et al., 2009)。

Xu 研究團隊於 2014 年利用矽藻土包覆 K_2FeO_4 ，研究結果顯示， K_2FeO_4 在無矽藻土包覆下加入水溶液中時，其於 2 分鐘內達到最大濃度，接著 K_2FeO_4 濃度開始迅速降低；然而，當包覆之 K_2FeO_4 投入水中時， K_2FeO_4 透過矽藻土中之孔洞緩慢溶解並釋放至水溶液中， K_2FeO_4 緩慢釋放之特性可以降低 K_2FeO_4 之分解率(Xu et al., 2014)。

Czölderová 研究團隊於 2018 年利用聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA) 以 3D 列印包覆 K_2FeO_4 製成膠囊，並探討 K_2FeO_4 之穩定性。研究結果顯示， K_2FeO_4 於 PVA 膠囊中儲存 30 天後，其含量仍有 61%，說明 K_2FeO_4 對 PVA 反應性較低且 PVA 膠囊可以避免 K_2FeO_4 受環境因素(水分以及氧氣等)影響(Czölderová et al., 2018)。

Li 研究團隊於 2019 年利用乙基纖維素包覆 K_2FeO_4 ，並探討 K_2FeO_4 之穩定性。研究結果顯示，乙基纖維素包覆 K_2FeO_4 於環境溫度下 30 天後， K_2FeO_4 之分解率僅約 10.6%(Li et al., 2019)。

Chen 研究團隊於 2019 年使用殼聚醣包覆 K_2FeO_4 ，由於 K_2FeO_4 會攻擊殼聚醣中之羥基以及氨基，因此利用油酸、椰子油以及礦物油作為殼聚醣以及 K_2FeO_4 之中間層以避免 K_2FeO_4 氧化殼聚醣，最後探討 K_2FeO_4 於包覆後之穩定性。研究結果顯示，使用含油酸之殼聚醣包覆 K_2FeO_4 ，其於 25°C 之環境空氣中可以穩定超過 20 天，此外，其於水溶液中 2 小時後仍保有約 75% 之 K_2FeO_4 。若使用含椰子油之殼聚醣包覆 K_2FeO_4 ，其於水溶液中 2 小時後僅剩約 40%。使用含礦物油之殼聚醣包覆 K_2FeO_4 於水溶液中會加速釋放高鐵酸鉀。使用含油酸之殼聚醣包覆 K_2FeO_4 於 pH 2.2、5.0 以及 7.2 下分別釋放約 80%、60% 以及 50% 之 K_2FeO_4 。當殼聚醣包覆 K_2FeO_4 與水溶液中之污染物接觸時，污染物會吸附於殼聚醣表面上且殼聚醣逐漸開始膨脹，接著 K_2FeO_4 透過濃度梯度擴散出中間層並遷移至殼聚醣膨脹之表面以氧化水中污染物，最終 K_2FeO_4 耗盡並與污染物反應變慢，達到平衡狀態(Chen et al., 2019a)，如圖 3.11 所示。

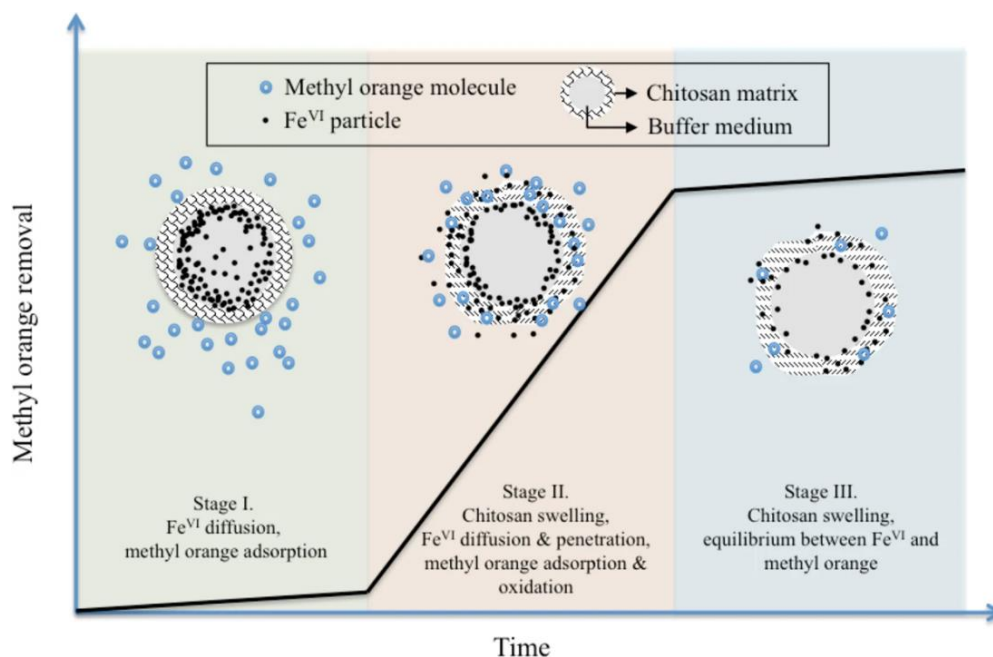


圖 3.11 殼聚糖包覆 K_2FeO_4 氧化甲基橙之機制示意圖(Chen et al., 2019a)

Zhang 研究團隊於 2022 年利用 β -環糊精包覆 K_2FeO_4 ，並探討 K_2FeO_4 以及 β -環糊精於不同質量比例下(1:1、1:3、1:5、1:8 以及 1:10)對 K_2FeO_4 之穩定性以及釋放效率。研究結果顯示， K_2FeO_4 未包覆下於 40 天後之分解效率為 81.67%；然而，當 K_2FeO_4 以及 β -環糊精之質量比為 1:1、1:3、1:5、1:8 以及 1:10 時， K_2FeO_4 於 40 天後之分解效率分別為 26.56%、16.38%、16.12%、9.47% 以及 8.2%，說明 K_2FeO_4 於 β -環糊精包覆下可以避免與空氣中之還原性物質以及水分進行反應以提高 K_2FeO_4 之穩定性。此外，當 K_2FeO_4 以及 β -環糊精之質量比從 1:1 提升至 1:10 時， K_2FeO_4 於 6.0 M KOH 之釋放濃度從 53.6% 下降至 18.15%，說明 β -環糊精之用量愈多， K_2FeO_4 之釋放效率會愈緩慢(Zhang et al., 2022a)。

Chen 研究團隊於 2005 年利用乙基纖維素包覆 K_2FeO_4 ，並探討 K_2FeO_4 以及乙基纖維素於不同質量比例下(1:1、1:2、1:3、1:5 以及 1:7)對 K_2FeO_4 之釋放效率。研究結果顯示，當 K_2FeO_4 以及乙基纖維素之質量比為(1:1、1:2、1:3、1:5 以及 1:7 時， K_2FeO_4 之釋放效率分別為 68.42%、61.06%、57.54%、51.69% 以及 40.82%，說明利用較多之壁材會使 K_2FeO_4 釋放更緩慢(Chen et al., 2025)。

近年來，石油提煉之非生物降解聚合物對環境生態產生了許多衝擊，有鑑於此，生物降解聚合物之研發以及應用成為研究之熱點。生物降解之聚合物包括羥丙基甲基纖維素(Hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)、纖維素乙酸酯、甲基纖維素、木質素、澱粉以及聚乙烯醇等，以及具有較低之機械性、耐水性以及熱性能之聚合物。HPMC 為常見之親水性纖維素衍



新型綠色高纖酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

生物之一，其外觀為白色粉末或纖維狀物質，具有無毒無味且易溶解於冷水之特性。此外，HPMC 可以溶解於大部分之有機溶劑中，但不溶於無水乙醇、乙醚以及丙酮。HPMC 之分子結構具有醚連接之甲基以及羥丙基之多糖纖維素鏈，主要透過氫氧化鈉與天然纖維素反應而成。此外，使用甲基以及羥丙基對天然纖維素之羥基進行烷基化使 HPMC 具有水溶性 (Maskova et al., 2020)，如圖 3.12 所示。

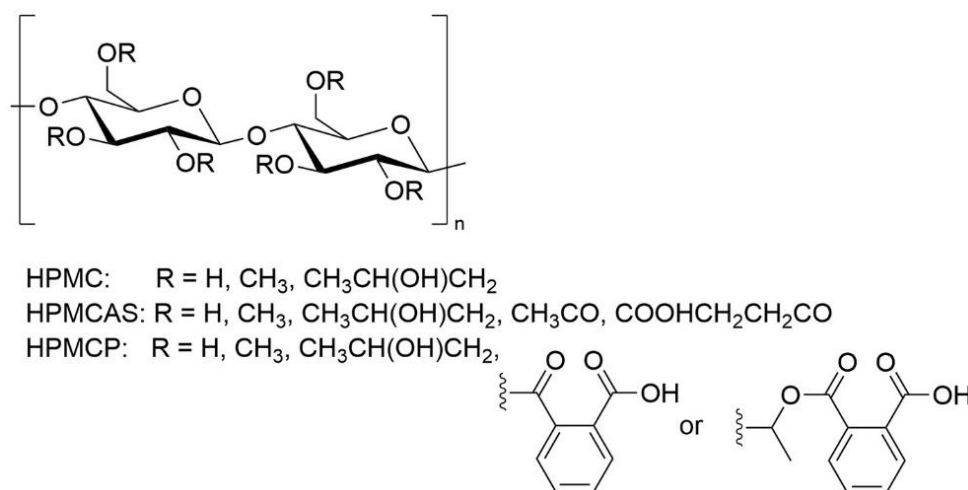


圖 3.12 HPMC 及其衍生物之化學結構(Maskova et al., 2020)

HPMC 之玻璃轉化溫度(Glass transition temperature, T_g)範圍介於 170-180°C。此外，其降解溫度範圍介於 200-250°C，熔點分別介於 190-200°C 以及 225-230°C 範圍內變化。HPMC 具有良好之黏膜黏附特性，其機制是 HPMC 分子與黏蛋白鏈之相互滲透以及氫鍵之形成有關(Rathbone et al., 2015)，HPMC 具有大量之氫鍵，於黏液層中可以與黏蛋白進行相互作用，且 HPMC 之聚合物之膨脹速率會影響黏附強度以及與黏蛋白相互作用之持續時間(Maskova et al., 2020)。HPMC 聚合結構於水合過程中與溫度有關，並顯著影響凝膠之形成以及結構，HPMC 水溶液於高溫下會發生溶膠-凝膠轉變，這是 HPMC 於高溫脫水過程中之甲基之間之疏水作用引起(Haque et al., 1993)；而 HPMC 於低溫下會完全水合(Mitchell et al., 1990)。膠體溶液凝固成凝膠之溫度(膠凝點)取決於 HPMC 分子中之甲基以及溶液之離子強度，通常膠凝點範圍為 50-90°C(Maskova et al., 2020)。HPMC 常用於製藥工業以及作為控制藥物釋放之基質，HPMC 於 pH 3-11 之範圍內相當穩定且無法被酵素裂解。此外，HPMC 已被美國食品藥物管理局(Food and Drug Administration, FDA)以及歐洲藥品管理局(European Medicine Agency, EMA)歸類為公認安全(Generally recognized as safe, GRAS)(Li et al., 2005b; Timmins et al., 2014)。HPMC 之類型會因化學結構、分子量、黏度以及粒



徑而異，其於水溶液中透過膨脹並形成膠凝層以控制基質系統表面藥物之釋放速率，因此 HPMC 廣泛用於藥物釋放控制。HPMC 具有多種黏度等級，其範圍為 3-100000 cP(mPa.s)。其中，適合用於控制藥物釋放之黏度介於 50-10000 cP 之間(Tiwari and Rajabi-Siahboomi, 2009; Timmins et al., 2014)。

HPMC 基質系統之藥物釋放機制包含擴散、水合以及膨脹，隨後形成凝膠層以減緩藥物之釋放量(Ford et al., 1985; Rajabi-Siahboomi et al., 1996; Talukdar et al., 1996; Li et al., 2005b; Siepmann and Peppas, 2012; Hillery and Park, 2016)。此外，藥物之釋放量取決於藥物擴散速率、凝膠層之破壞速率以及基質系統侵蝕率(Colombo et al., 1996; Tahara et al., 1996; Li et al., 2005b)。HPMC 基質系統可以分為內部核心、中間區域以及外部區域(Siepmann and Siepmann, 2008; Tu et al., 2010)。此外，在釋放藥物過程中又可分為膨脹層、擴散層以及侵蝕層(Borandeh et al., 2021)。當 HPMC 基質系統與水溶液接觸時，外部區域以及中間區域之 HPMC 分子發生水合反應使 HPMC 膨脹，此時，藥物從內部核心透過擴散作用向外部擴散，最終外部區域之 HPMC 分子完全水合並在表面發生侵蝕作用使藥物完全溶解出來(Maskova et al., 2020)，如圖 3.13 所示。

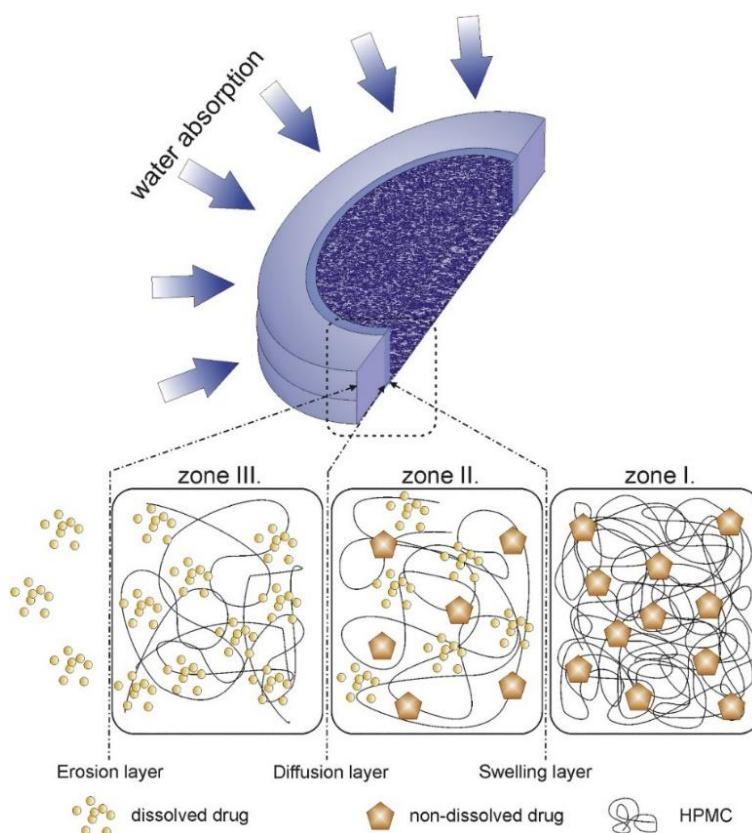


圖 3.13 藥物於 HPMC 基質系統之釋放機制示意圖(Ghori and Conway, 2015; Maskova et al., 2020)



HPMC 基質系統於釋放藥物過程中受到許多因素影響，包含 HPMC 特性(分子量、莫耳數以及粒徑等)、製程技術(壓縮以及造粒等)(Reynolds et al., 2002)、壓錠速度(Picker, 2003)、壓錠力(Hiremath and Saha, 2008)、藥物特性(溶解度、pH 值以及結構等)(Tajarobi et al., 2011)以及溶液特性(pH 值以及離子強度等)(Krese et al., 2016)。其中，藥物溶解度是選擇合適類型之 HPMC 之重要參數，若是水溶性較差之藥物(溶解度 <10 mg/L)可以使用低黏度之 HPMC(例如 Methocel[®] Premium K100LV 以及 E50LV)；反之，高黏度 HPMC(例如 Methocel[®] Premium K4M、K15M、K100M、E4M 以及 E10M)適合與極易溶解之藥物混合(Phadtare et al., 2014)。由於 HPMC 之水合速度以及隨後表面形成凝膠層之速度是控制藥物釋放之重要因素，因此選擇小粒徑之 HPMC 有利於釋放藥物(Tiwari and Rajabi-Siahboomi, 2009)。

藥物控制釋放中，HPMC 可以與其他賦形劑(Excipients)結合，賦形劑包含不溶性、離子以及非離子性質之聚合物，以及低分子量之弱酸以及弱鹼。賦形劑會影響基質水合速率並具有調節環境 pH 值之功能，進而影響藥物之穩定性、溶解度以及藥物之釋放速率(Tiwari et al., 2003; Ochoa et al., 2005)。當高溶解度之藥物快速釋放時，HPMC 基質中伴隨著不良之突釋效應(Burst effect)，因此添加不溶性聚合物於 HPMC 基質中可以延緩水合反應，進而減緩藥物擴散以降低突釋效應。先前研究結果顯示，添加 7.5% w/w 之親脂性物質於 HPMC 基質中可以延長二甲雙胍之溶解時間(Lohray and Tiwari, 2008)。若使用非離子型聚合物如聚環氧乙烷可以與 HPMC 混合形成更堅固之凝膠層，進而減緩外層之擴散以及侵蝕以減緩藥物釋放速率(Ebube and Jones, 2004; Vueba et al., 2006)。此外，HPMC 與陰離子聚合物如可溶性聚丙烯酸酯聚合物(Poly(meth)acrylate polymers)(Mašková et al., 2015)、羧甲基纖維素鈉(NaCMC)(Erdemir et al., 2018; Dharmalingam and Anandalakshmi, 2019; Koneru et al., 2020)、聚丙烯酸(Poly acrylic acid)(Reddy et al., 2013; Amritha et al., 2014; Mašek et al., 2017)以及聚乙烯乙醯基鄰苯二甲酸酯(Polyvinyl acetyl phthalate, PVAP)(Wen and Park, 2011)等，以及多醣物質如海藻酸鈉(Sodium alginate)(Modasiya and Patel, 2012; Thulluru et al., 2015; Abbas et al., 2017; Kruk et al., 2023)、卡拉膠(Carrageenan gum)(Srinivasa Rao and Ratnam, 2018)、瓜爾膠(Guar gum)(Mughal et al., 2011; Carvalho et al., 2023)、黃原膠(Xanthan gum)(Varshosaz et al., 2006; Gohel et al., 2009)以及甘露聚糖(Bartheldyová et al., 2019)等混合時，可以透過 pH、溶解度以及水合速率調節凝膠層之形成、稠度以及侵蝕速率以控制藥物之釋放。若使用陽離子聚合物如聚丙烯酸酯聚合物(Eudragit[®] E)摻入



HPMC(Methocel[®] KM4)基質中，可以控制雙丙戊酸鈉之釋放。此外，當陽離子聚合物與陰離子藥物接觸時，可能會發生靜電交互作用(Rao et al., 2003)。若使用有機酸鹼作為賦形劑可以調節 HPMC 基質中之 pH 值以提高藥物之溶解度以及化學穩定性，酸化賦形劑包含己二酸、抗壞血酸以及檸檬酸等，而鹼化賦形劑包含碳酸鈉、碳酸氫鈉、磷酸氫二鈉以及磷酸氫二鉀等(Streubel et al., 2000; Amaral et al., 2001; Solinis et al., 2002; Siepe et al., 2006; Tatavarti and Hoag, 2006; Riis et al., 2007; Dvořáčková et al., 2013; Mašková et al., 2017)。

陳谷汎老師團隊結合過硫酸鹽及 HPMC 處理受 TCE 污染之地下水，利用纖維素膨溶之特性，研發出可長時間緩釋過硫酸鹽藥錠。整合型整治藥錠之最佳配比為過硫酸鹽：纖維素：硫酸亞鐵：檸檬酸=1：1：0.01：0.01 (wt:wt:wt:wt) 其釋放率平均每日為 2,430 mg/L。置入單顆 30 g 過硫酸鹽在濃度 67 mg/L 的 TCE 水溶液情況下，過硫酸鹽整治藥錠釋放天數可達 10 天，對 TCE 去除率可保持約 45%(毛英智, 2017)。梁振儒老師團隊評估不同凝膠包含海藻酸鈉、黃原膠/鋁酸鈉、鋁矽酸及黃原膠/明膠作為過硫酸鹽包覆質之研究，結果顯示黃原膠/明膠與過硫酸鈉有良好之相容性，過硫酸鈉釋出趨勢符合一階反應方程式 ($R^2 > 0.9$)，過硫酸鹽釋出速率常數介於 $0.021 - 0.031 \text{ d}^{-1}$ 。以此模式推估，於土壤或石英砂介質中過硫酸鈉釋放 $> 90\%$ 時，約需 80 至 100 天，達到緩釋氧化藥劑之功效(吳瑞媛, 2018)。此外，該團隊亦成功利用乾式熱熔包覆法將石蠟與過硫酸鈉粉末均勻混合，製備成緩釋過硫酸鈉蠟燭，批次與砂箱釋放試驗結果顯示，於釋放後之過硫酸鈉因密度較水為大，於水體中之分佈向下沉降，呈現水平分層之現象，額外注入氣泡擾動則可打破過硫酸鈉濃度分層之現象(陳正于, 2013)。高志明老師團隊以高分子材料-聚己內酯(poly(ϵ -caprolactone), PCL)、高錳酸鉀和澱粉的比例為 2：1：0.5 的高錳酸鉀累積釋出量可達 63.8%(w/w)且可持續釋出之天數達 76 天，且可維持足夠濃度之高錳酸根以氧化去除 TCE(王思凱, 2010)。該團隊亦成功以水泥及砂做為包覆材，進行緩釋型氧化劑的研發，其結果顯示利用過硫酸鹽作為氧化物，利用水泥包覆過硫酸鉀在過硫酸鉀/水泥/砂/水比例 1/1.4/0.24/0.7 之條件下過硫酸鉀之平均釋放速率為 7.26 mg/persulfate/d/g，約有 86-92%之 MTBE 及 95-99%之苯可在過硫酸鉀釋放初期被去除，在後期由於過硫酸鉀釋放速率降低之影響，MTBE 及苯之去除率分別降低至 40-56%及 85-93%(郭育嘉, 2009)。在六價鐵包覆研究中，鄧宗禹老師團隊使用的幾丁聚醣溶液包覆被油酸充分混合的六價鐵，所製備的膠囊化的六價鐵在酸性條件下釋放效果較佳，酸性條件下降解甲



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

基橙的效果較佳，推測原因在酸性條件下幾丁聚醣分子結構展開，進而將核心材料六價鐵釋放出，達到降解的效果(陳柏諺, 2017)。



第四章、研究方法與過程

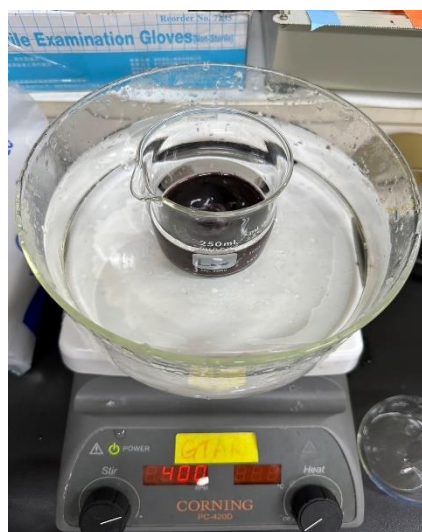
4.1 高鐵酸鉀之合成

本研究以濕式氧化法合成高鐵酸鉀(Potassium ferrate, PF)，其合成步驟如下所述。

1. 在冰浴條件下，先將 15 g 之氫氧化鈉加入 30 mL 之次氯酸鈉水溶液，緊接著加入 70 mL 之次氯酸鈉水溶液將溫度控制低於 30°C，待溫度低於 20°C後再加入 15 g 之氫氧化鈉，最後待溫度低於 20°C再加入 30 g 之氫氧化鈉並攪拌至溶解。



2. 上述溶液以 5000 rpm 離心 15 分鐘，接著在不同溫度(20、30、40 以及 50°C)下，將上澄液與 20.25 g 之硝酸鐵九水合物混和攪拌 40 分鐘以形成高鐵酸鈉溶液。



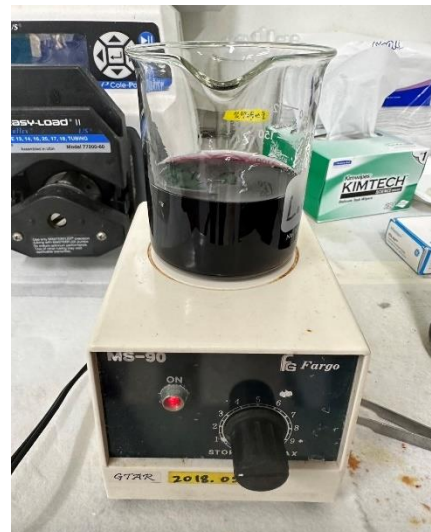


新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

3. 將上述溶液以 5000 rpm 離心 15 分鐘，接著將上澄液加入至 375 mL 之飽和氫氧化鉀水溶液並混和攪拌 30 分鐘，將高鐵酸鉀轉換成 PF。



4. 將上述溶液透過玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾以獲得 PF 粗產物以及過濾液，接著將 PF 粗產物與 100 mL 之 3 M 氫氧化鉀水溶液混和攪拌 1 分鐘，再以玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾。



5. 將上述過濾液加入至 375 mL 之飽和氫氧化鉀水溶液並混和攪拌 30 分鐘以純化 PF，接著透過玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾以獲得 PF 細產物。



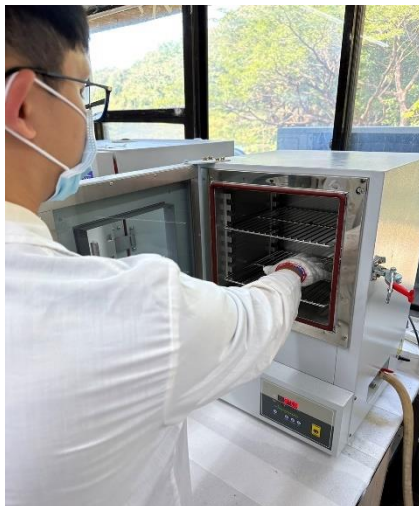
研究方法與過程



6. 在抽氣過濾下，將 PF 細產物依序以各 50 mL 之正己烷、乙醇以及乙醚進行淋洗，以分別去除水分、鹽類以及有機溶劑。



7. 將 PF 放置於 70°C 之真空烘箱 30 分鐘，接著將 PF 進行秤重以計算產率，最後將 PF 裝入夾鏈袋並放置於乾燥箱保存。



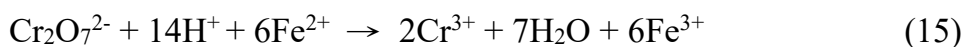
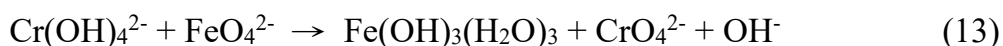


4.2 高鐵酸鉀之產率及純度分析

本研究透過公式(12)計算 PF 之產率。其中，實際產量為改良式之濕式氧化法製備 PF 之產量，而理論產量為硝酸鐵九水合物之消耗量(20.25 g)除以硝酸鐵九水合物之分子量(403.99 g/mole)並乘上 PF 之分子量(198.04 g/mole)，因此理論產量大約為 9.927 g。

$$\text{產率}(\%) = \frac{\text{實際產量}}{\frac{\text{硝酸鐵九水合物消耗量}}{\text{硝酸鐵九水合物分子量}} \times \text{高鐵酸鉀分子量}} \times 100\% \quad (12)$$

此外，本研究以鉻滴定法分析 PF 之純度，其原理是將 PF 與 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 反應生成 CrO_4^{2-} ，1 莫耳之 FeO_4^{2-} 可以氧化 1 莫耳之 Cr^{3+} 生成 1 莫耳之 Cr^{6+} ，如反應式(13)所示。接著緩慢加入硫酸以及磷酸使 CrO_4^{2-} 轉換成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，如反應式(14)所示。最後以二苯胺四磺酸鈉作為指示劑並以硫酸亞鐵銨滴定至滴定終點，此時，3 莫耳之 Fe^{2+} 與 1 莫耳之 Cr^{6+} 反應，將 1 莫耳之 Cr^{6+} 還原成 1 莫耳之 Cr^{3+} ，如反應式(15)所示。因此實驗步驟如下所述，將 0.1 g 之 PF 加入含有 3 mL 之 0.375 M 之氯化鉻六水合物以及 20 mL 之飽和氫氧化鈉混合溶液中。接著將上述溶液於冰浴條件下依序緩慢加入 100 mL 之去離子水、27.5 mL 之硫酸以及 12.5 mL 之磷酸。最後加入 2 mL 之 18.4mM 二苯胺四磺酸鈉並以 0.1 M 之硫酸亞鐵銨滴定至滴定終點，並透過公式(16)計算 PF 之純度。



$$\text{純度}(\%) = \frac{\text{高鐵酸鉀消耗莫耳數} \times \text{高鐵酸鉀分子量}}{\text{高鐵酸鉀使用量}} \times 100\% \quad (16)$$

4.3 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之製備

本研究利用壓錠法製備高鐵酸鉀緩釋型藥錠(Sustained-release potassium ferrate tablet, SRPFT)，其製備步驟如下列所述。

1. 根據不同 PF/HPMC 質量比(1.0 (wt/wt)、0.3 (wt/wt)以及 0.2 (wt/wt))，將 1 g 之 PF 與不同克數(1 g、3 g 以及 5 g)之 HPMC 裝入離心管，並



研究方法與過程

以手動方式混和均勻。此外，將不同劑量(1 g、2 g 以及 3 g)之 PF 於相同 PF/HPMC 質量比下(1.0 (wt/wt))分別與 1 g、2 g 以及 3 g 之 HPMC 裝入離心管，並以手動方式混合均勻。



2. 將上述混合粉末倒入直徑 3 公分之壓錠載座，並利用手動式油壓錠機於不同壓錠力($1.11 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ 、 $1.39 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ 以及 $1.67 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$)下進行壓錠 3 分鐘，以製備出 SRPFT，最後將 SRPFT 裝入夾鏈袋並置於乾燥箱保存。





3. 最後將 SRPFT 裝入夾鏈袋並置於乾燥箱保存。



4.4 高鐵酸鉀及羥丙基甲基纖維素之表面鑑定

本研究利用多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡(High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope, HR-FESEM)、能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、X 光粉末繞射儀(X-ray Powder Diffraction, XRD)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)以及紫外-可見光光譜儀(Ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-vis)鑑定 PF 以及 HPMC 之表面特性。HR-FESEM、EDS、XRD、FTIR 以及 UV-vis 鑑定如下所述。

4.4.1 多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡

本研究利用多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡(High-Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope, HR-FESEM)分析 PF 以及 HPMC 之表面型態。其原理是利用電子槍於真空條件下透過場發射效應產生電子，電子透過匯聚透鏡匯聚成電子束，接著電子束以物鏡匯聚至材料表面並與材料之原子進行交互作用，其過程中會產生次級電子、背散無線電子、歐傑電子以及 X 射線等信號，透過次級電子探測器收集次級電子之數量以顯示材料表面型態之圖像，且其解析度可達到奈米等級。本研究之 HR-FESEM 分析條件如下所述，偵測器為 SE2，加速電壓為 3.00 kV，探測電流為 50 pA，工作距離為 12.0 mm，放大倍率範圍為 50.00 K。

4.4.2 能量散佈光譜儀

本研究利用上述 HR-FESEM 搭配之能量散佈光譜儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)分析 PF 以及 HPMC 之表面之元素含



量。其原理是利用電子槍於真空條件下透過場發射效應產生電子，電子透過匯聚透鏡匯聚成電子束，接著電子束以物鏡匯聚至材料表面並激發材料之基態原子之內層電子，當內層電子離開後會留下電洞，外層電子或高能階電子則會填充低能階電洞並產生能量差，多餘之能量則以 X 射線形式釋放，透過能量散射 X 射線譜儀收集並量測 X 射線之能量以及強度，由於不同原子序數具有不同之能量差，因此根據原子序數反映出該特定元素，以測定材料表面之元素組成。

4.4.3 X 光粉末繞射儀

本研究利用 X 光粉末繞射儀(X-ray Powder Diffraction, XRD)分析 PF 以及 HPMC 之晶相結構，其原理是利用電子束轟擊銅靶產生短波長之 X 光($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$)，根據布拉格繞射(Bragg diffraction)原理，當 X 光照射至材料時，其會受到材料中每個原子之散射以產生散射波，透過散射波之互相干涉以形成繞射，繞射波疊加使射線之強度會相長或相消以獲得晶體結構。布拉格方程式如公式(17)所示。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (17)$$

其中， n 為整數， λ 為入射波之波長， d 為原子晶格內之平面間距， θ 為入射波與散射平面之夾角。本研究之 XRD 分析條件如下所述，使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) 射線作為能量，其電流以及電壓分別為 10 mA 以及 30 kV ，以 $9^\circ/\text{min}$ 之掃描速度下進行步進掃描(Step scan)，其掃描範圍為 $5-80^\circ$ ，最後以 The International Centre for Diffraction Data (ICDD) 資料庫進行鑑定。

4.4.4 傅立葉轉換紅外線光譜儀

本研究利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)分析官能基的振動能量差異以鑑別 PF 以及 HPMC 之結構，藉由波數(Wavenumber)以及穿透度(Transmission)繪製出吸收光圖譜。其原理是利用分光式紅外線光譜儀搭配邁克爾遜干涉儀，並結合傅立葉轉換技術以提升分析速度、靈敏度、解析度以及準確度等。當紅外光穿透樣品後，部分波長之紅外光會被吸收，未被吸收之紅外光則會穿過樣品至偵測器，由於紅外光之能量較紫外光以及可見光能量弱，因此紅外光之吸收僅侷限於分子內不同振動能階間之躍遷，當分子吸收特定頻率之紅外光時，使化學鍵由振動基態躍遷至激發態。分子內原子之相對位置並不固定，會藉不同型態之振動而改變位置，振動形式主要分為伸縮(Stretching)以及彎曲(Bending)，伸縮振動為兩個原子間之距離沿鍵軸不斷改變，又可分為對



稱伸縮以及不對稱伸縮；而彎曲振動為分子內兩鍵結間夾角之改變，又可分為剪刀式擺動、左右擺動、前後擺動以及扭擺。本研究之 FTIR 分析條件如下所述，將樣品以及溴化鉀以 1：12 比例進行混和，於手動式油壓機提供 7 噸壓力下壓錠 1 分鐘，最後以 FTIR 進行分析。

4.4.5 紫外-可見光光譜儀

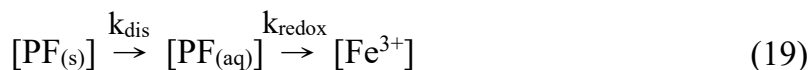
本研究利用紫外-可見光光譜儀(Ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-vis)分析 PF 之吸收波長，藉由波長(λ)以及吸收強度(Absorption)繪製出吸收光圖譜。其原理是於光波長 200-800 nm 分析範圍內，偵測化合物分子之外層軌道電子躍遷之能量。當光之能量達到電子躍遷所需之能量時，電子會從化合物之基態躍遷至激發態，此波長之光能同時被化合物分子吸收並形成吸收光譜。分析過程中，光之吸收量與待測物濃度間之關係以比爾-朗伯定律(Beer-Lambert law)表示，如公式(18)所示，

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (18)$$

其中，A 為吸收度， I_0 為入射光強度，I 為透射光強度， ϵ 為吸收係數或莫耳吸收係數，b 為光路徑長度，c 為待測物藝品之莫耳濃度。本研究之 UV-vis 分析條件如下所述，以 6 M 之 KOH 水溶液作為空白，將 15 mg 之 PF 溶於 6 M 之 KOH 水溶液，以分析 PF 之吸收波長。光源為氘燈(Deuterium lamp, D2 lamp)以及鹵素燈(Halogen lamp, WI lamp)，波長範圍為 400-800 nm，掃描速度為 400 nm/min，光譜頻寬為 5 nm，感應速率為 0.96 s，光源鏡切換之波長為 340 nm。

4.5 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之緩釋實驗

本研究透過緩釋實驗以及連續反應動力學探討不同 PF/HPMC 質量比(1.0 (wt/wt)、0.3 (wt/wt)以及 0.2 (wt/wt))、不同壓錠力($1.11 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 、 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 以及 $1.67 \times 10^8 \text{ N/m}^2$)、不同 PF 劑量(1 g、2 g 以及 3 g)以及不同藥錠數(1 顆、2 顆以及 3 顆)之 SRPFT，對於 PF 之濃度釋放以及反應速率常數影響以設計 SRPFT 之最佳參數，SRPFT 之設計參數如表 4.1 所示，連續反應動力學如公式(19)以及公式(20)所示。本研究將 SRPFT 投入 300 mL 之 6 M 氫氧化鉀水溶液中，並於每隔一段時間進行取樣，樣品透過 0.2 μm 注射型過濾器進行過濾，並利用 UV-vis 於 505 nm 吸收波長下進行分析，最後透過檢量線計算 PF 之濃度。



$$[\text{PF}_{(aq)}] = [\text{PF}_{(s)}]_0 \frac{k_{\text{dis}}}{k_{\text{redox}} - k_{\text{dis}}} (e^{-k_{\text{dis}}t} - e^{-k_{\text{redox}}t}) \quad (20)$$

其中， $[\text{PF}_{(aq)}]$ 為溶解相 PF 濃度， $[\text{PF}_{(s)}]_0$ 為固體 PF 之初始濃度， k_{dis} 以及 k_{redox} 分別為 PF 溶解以及消耗之反應速率常數， t 為反應時間。

表 4.1 SRPFT 之設計參數

	PF/HPMC 質 量比(wt/wt)	壓錠力(N/m ²)	PF 劑量(g)	HPMC 劑量(g)	藥錠數量
不同 PF/HPMC 質 量比	1.0			1.0	
	0.3	1.39×10^8	1.0	3.0	1
	0.2			5.0	
不同壓錠力		1.11×10^8			
	1.0	1.39×10^8	1.0	1.0	1
		1.67×10^8			
不同 PF 劑量			1.0	1.0	
	1.0	1.39×10^8	2.0	2.0	1
			3.0	3.0	
不同藥錠數量			3.0	3.0	1
	1.0	1.39×10^8	1.5	1.5	2
			1.0	1.0	3

4.5.1 高鐵酸鉀檢量線配置

本研究 PF 檢量線配置如下所述，其結果如圖 4.1 所示。將 5.94 mg 之 PF 溶於 30 mL 之 6 M 氫氧化鉀溶液，其濃度為 1000 μM 。

1. 將 8 mL、5 mL、3 mL、1 mL 以及 1 mL 之 1 mM PF 溶液以 2 mL、5 mL、7 mL、9 mL 以及 19 mL 之 6 M 氫氧化鉀溶液分別稀釋成 800 μM 、



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

500 μM 、300 μM 、100 μM 以及 50 μM 之 PF 溶液。

- 將 6 mL、2 mL、1 mL 以及 0.2 mL 之 0.05 mM PF 溶液以 4 mL、8 mL、9 mL 以及 9.8 mL 之 6 M 氫氧化鉀溶液分別稀釋成 30 μM 、10 μM 、5 μM 以及 1 μM 之 PF 溶液。

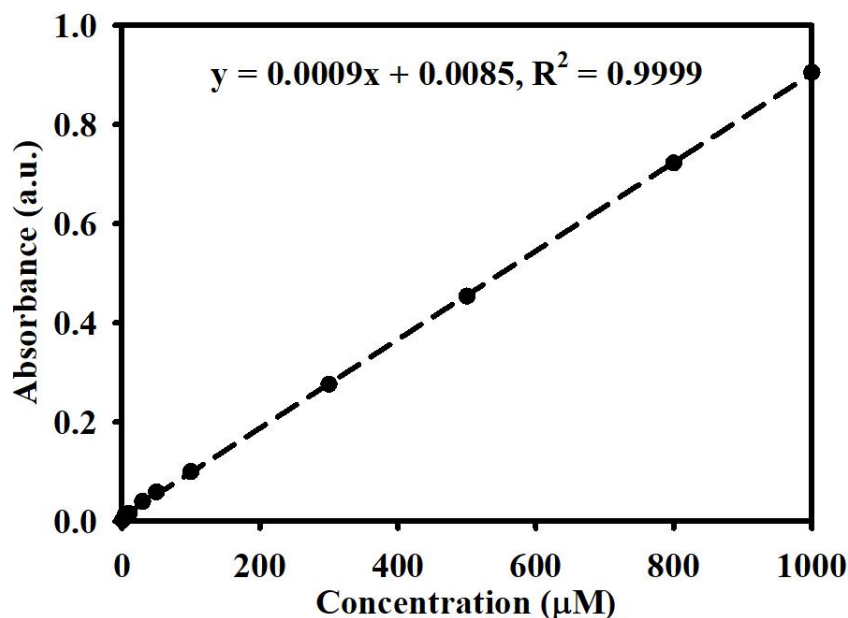


圖 4.1 PF 檢量線

4.6 三氯乙烯去除實驗

本研究以釋高鐵酸鉀化學氧化技術 (Ferrate-releasing Chemical Oxidation, FRCO) 搭配批次以及管柱實驗去除水中三氯乙烯。TCE 檢量線以及樣品之配置、FRCO 去除水中 TCE 之實驗方法以及 TCE 之分析方法如下所述。

4.6.1 三氯乙烯檢量線配置

由於 TCE 具有高揮發性，故配藥時必須讓頂空趨近於零，其檢量線配置過程如下所述，其結果如圖 4.2 所示。

- 首先取 18.9 μL 之 99.6% TCE 溶液以及 27.6 mL 之去離子水加入 25 mL 之定量瓶，並以磁石攪拌 24 小時，配置成 1000 mg/L 之 TCE 水溶液。
- 取 5.65 mL 之 1000 mg/L TCE 水溶液以及 50.85 mL 之去離子水加入 50 mL 之定量瓶，並以磁石攪拌 1 小時，配置成 100 mg/L 之 TCE 水溶液。
- 取 10.75 mL 之 100 mg/L 之 TCE 水溶液以及 96.75 mL 之去離子水加



入 100 mL 之定量瓶，並以磁石攪拌 1 小時，配置成 10 mg/L 之 TCE 水溶液。

4. 取 10.75 mL 之 10 mg/L TCE 水溶液以及 96.75 mL 之去離子水加入 100 mL 之定量瓶，並以磁石攪拌 1 小時，配置成 1 mg/L 之 TCE 水溶液。
5. 取 19.2 mL、14.4 mL、9.6 mL 以及 4.8 mL 之 1 mg/L 之 TCE 水溶液以及 4.8 mL、9.6 mL、14.4 mL 以及 19.2 mL 之去離子水分別加入 24 mL 之棕色瓶搭配鐵氟龍墊片密封，並以震盪器搖晃 1 小時，配置成 0.8 mg/L、0.6 mg/L、0.4 mg/L 以及 0.2 mg/L 之 TCE 檢量線濃度。

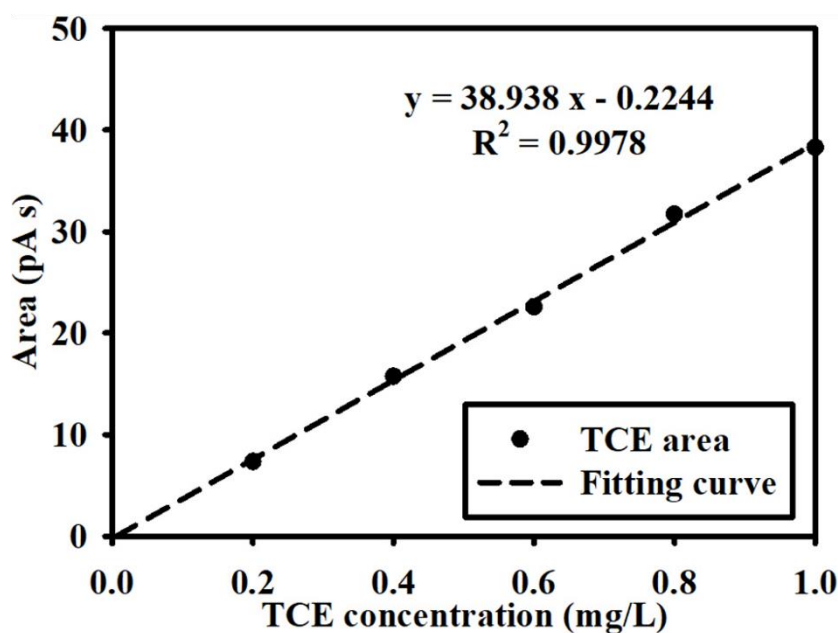


圖 4.2 TCE 檢量線

4.6.2 三氯乙烯樣品配置

本研究以 FRCO 技術分別搭配批次實驗以及管柱實驗，評估 SRPFT 去除初始濃度為 1 mg/L 之 TCE 水溶液之效率。TCE 水溶液配置製備如下所述。

1. 首先取 18.9 μ L 之 99.6% TCE 溶液以及 27.6 mL 之去離子水加入 25 mL 之定量瓶，並以磁石攪拌 24 小時，配置成 1000 mg/L 之 TCE 水溶液。
2. 接著取 20 mL 之 1000 mg/L TCE 水溶液以及 12 L 之去離子水以蠕動幫浦注入 20 L 之鋁箔採氣袋。
3. 最後將上述鋁箔採氣袋以震盪器搖晃 24 小時，配置成 1 mg/L 之 TCE 水溶液。



4.6.3 批次實驗

本研究先以批次實驗評估 SRPFT 對於 TCE 之去除效率，如圖 4.3 所示，首先從鋁箔採氣袋取 600 mL 之 1 mg/L 之 TCE 水溶液，並利用 1 M 之 HCl 水溶液以及 0.5 M 之 KOH 水溶液分別調整初始 pH 值至 4.1 以及 9.2。實驗過程中，將 SRPFT 投入 TCE 水溶液並監測 pH 變化，每隔一段時間進行取樣，樣品先以 0.2 μm 注射型過濾器進行過濾，再透過 UV-vis 於 505 nm 下分析 PF 濃度。接著將 2 mL 之上述分析完樣品與 50 μL 之 0.1 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合以終止反應，最後取 0.5 mL 樣品注入儀器分析，以探討 SRPFT 於不同初始 pH 值下對 TCE 之去除效率。此外，600 mL 之 1 mg/L 之 TCE 水溶液在不調整初始 pH 值下，先將 SRPFT 投入 TCE 水溶液並於反應時間 20 分鐘後加入 10 mL 之 1 M 之 HCl 水溶液，並監測 pH 變化。實驗於每隔一段時間進行取樣，樣品先以 0.2 μm 注射型過濾器進行過濾，再透過 UV-vis 於 505 nm 下分析 PF 濃度，接著將 2 mL 之上述分析完樣品與 50 μL 之 0.1 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合以終止反應，最後取 0.5 mL 樣品注入儀器分析，以探討 SRPFT 於反應過程中調整 pH 值對 TCE 去除效率之影響。

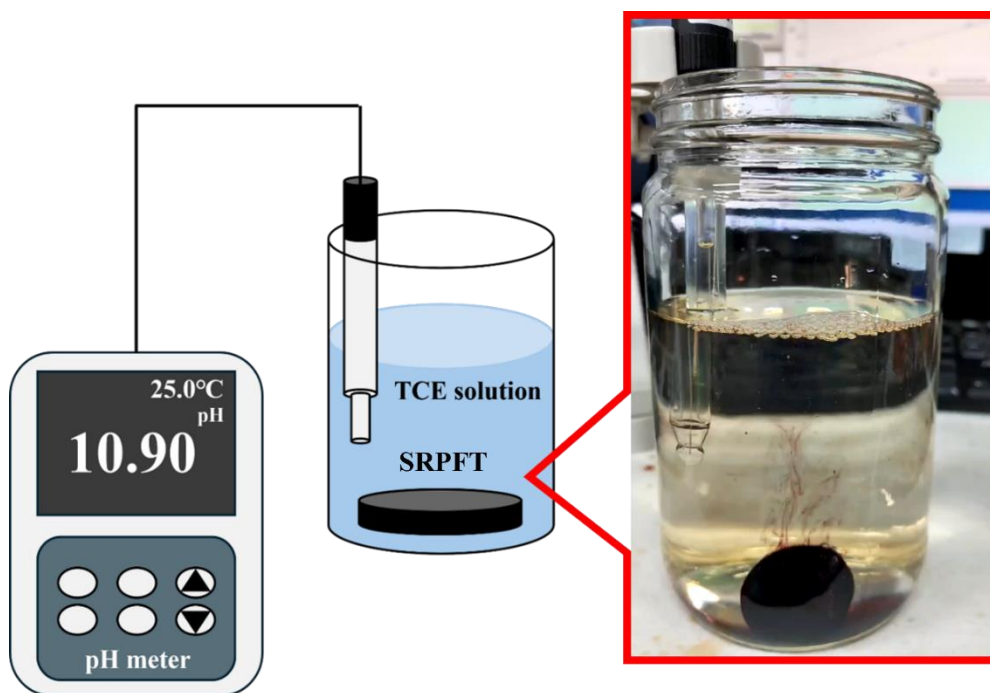
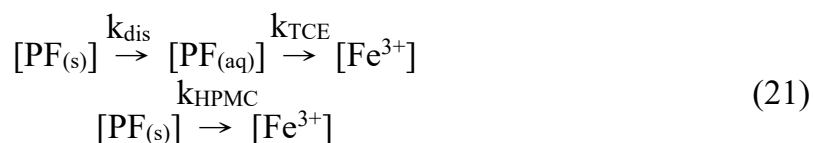


圖 4.3 FRCO 技術於批次實驗中去除水中 TCE 之實驗裝置圖

本研究利用連續以及平行反應動力學計算 PF 釋放及消耗之反應速率常數，如反應式(21)以及公式(22)所示。此外，本研究利用兩階段反應動力學計算 TCE 去除之反應速率常數，如公式(23)所示。



$$[\text{PF}_{(aq)}] = [\text{PF}_{(s)}]_0 \frac{k_{\text{dis}}}{k_{\text{TCE}} - (k_{\text{dis}} + k_{\text{HPMC}})} (e^{-k_{\text{dis}}t} - e^{-k_{\text{redox}}t}) \quad (22)$$

其中， $[\text{PF}_{(aq)}]$ 為溶解相 PF 濃度， $[\text{PF}_{(s)}]_0$ 為固體 PF 之初始濃度， k_{dis} 、 k_{TCE} 以及 k_{HPMC} 分別為 PF 溶解、PF 被 TCE 消耗以及 PF 被 HPMC 消耗之反應速率常數， t 為反應時間。

$$\frac{t}{1 - \frac{[\text{TCE}]_t}{[\text{TCE}]_0}} = at + b \quad (23)$$

其中， t 為反應時間， $[\text{TCE}]_t$ 為 TCE 於不同時間內之濃度， $[\text{TCE}]_0$ 為 TCE 之初始濃度， $1/a$ 為 PF 之最大氧化容量(Maximum oxidation capacity, MOC)， $1/b$ 為反應速率常數。

4.6.4 管柱實驗

本研究亦以管柱實驗模擬實場地下水 TCE 之去除情形，其實驗裝置如圖 4.4 所示。首先將鋁箔採氣袋中之 1 mg/L 之 TCE 水溶液以蠕動幫浦設定 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量流入管柱內，接著本研究使用兩支體積約 600 mL 之玻璃管柱，管柱一(Column 1)內填滿石英砂以模擬均質多孔介質系統，並減少含水層沉積物可能造成之影響，其孔隙率約為 32%。管柱二(Column 2)內無任何填充物並將 SRPFT 投入。實驗於每隔一段時間同時對兩支管柱進行取樣，樣品先以 0.2 μm 注射型過濾器進行過濾，再透過 UV-vis 於 505 nm 下分析 PF 濃度。接著將 2 mL 之上述分析完樣品與 50 μL 之 0.1 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合以終止反應，最後取 0.5 mL 樣品注入儀器分析，以探討 SRPFT 於不同流量下對 TCE 之去除效率。



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

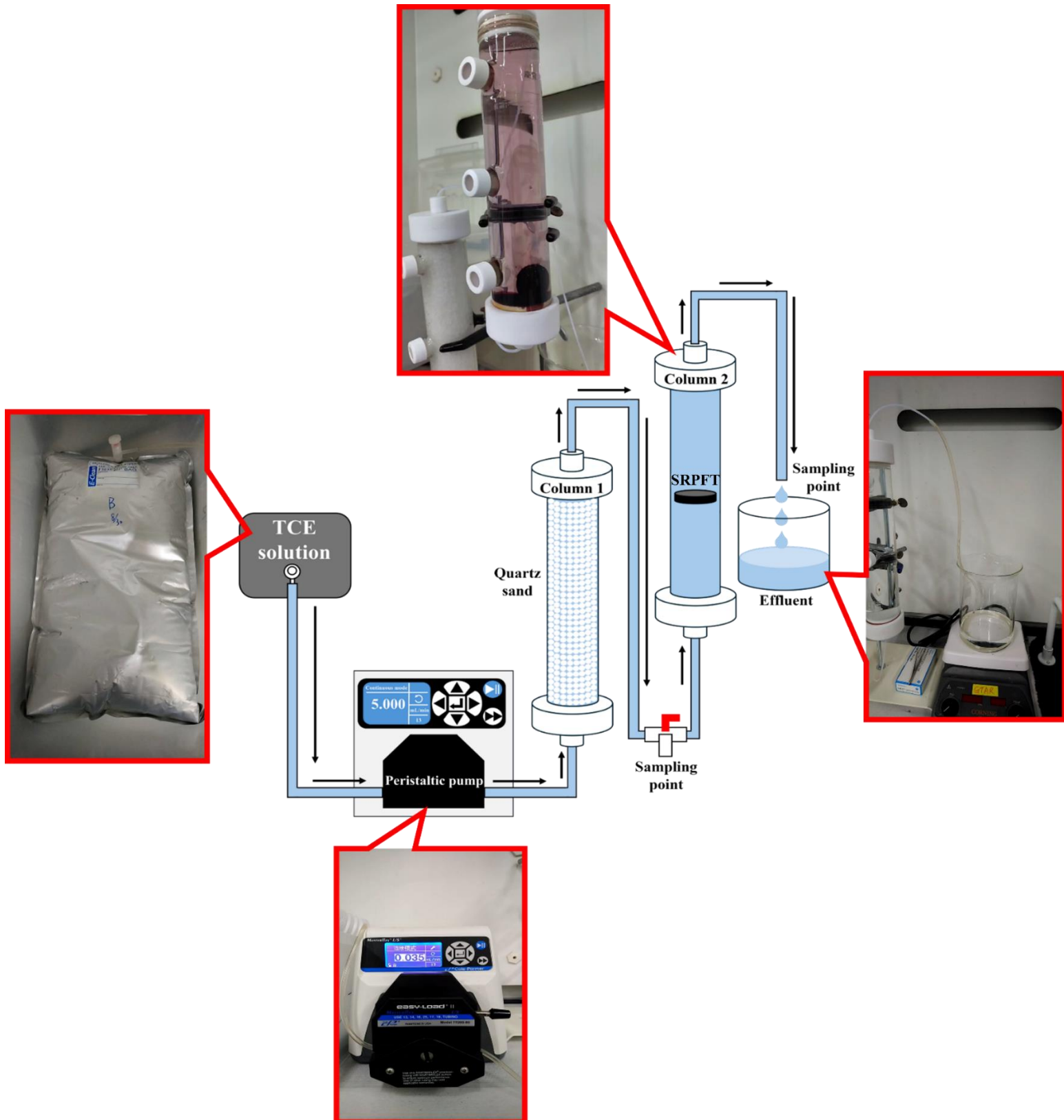


圖 4.4 FRCO 技術於管柱實驗中去除水中 TCE 之實驗裝置圖

本研究利用零級反應動力學計算 PF 於前 40 分鐘反應時間之釋放速率，如反應式(24)所示。此外，透過二級反應計算 PF 於反應時間 40 分鐘



後之消耗速率，如公式(25)所示。本研究以二階反應動力學計算 TCE 去除之反應速率常數，如公式(26)所示。

$$[\text{PF}]_t = [\text{PF}]_0 + kt \quad (24)$$

其中， $[\text{PF}]_t$ 為 PF 於不同時間之濃度， $[\text{PF}]_0$ 為 PF 之初始濃度， k 為 PF 之釋放反應速率常數， t 為反應時間。

$$\frac{1}{[\text{PF}]_t} = \frac{1}{[\text{PF}]_0} + kt \quad (25)$$

其中， $[\text{PF}]_t$ 為 PF 於不同時間之濃度， $[\text{PF}]_0$ 為 PF 之初始濃度， k 為 PF 之消耗反應速率常數， t 為反應時間。

$$\ln \frac{[\text{TCE}]_t}{[\text{PF}]_t} = ([\text{TCE}]_0 - [\text{PF}]_0)kt + \ln \frac{[\text{TCE}]_0}{[\text{PF}]_0} \quad (26)$$

其中， t 為反應時間， $[\text{TCE}]_t$ 以及 $[\text{PF}]_t$ 分別為 TCE 以及 PF 於不同時間內之濃度， $[\text{TCE}]_0$ 以及 $[\text{PF}]_0$ 分別為 TCE 以及 PF 之初始濃度。

4.6.5 三氯乙烯分析方法

TCE 分析是利用吹氣捕捉裝置(Purge & trap)搭配氣相層析儀-火焰離子化偵測器(GC-FID)進行分析，其參數分別如表 4.2 以及表 4.3 所示。GC-FID 管柱為 DB-624 毛細管柱(Agilent J&W)，其長度、內徑以及厚度分別為 32 m、0.32 mm 以及 1.8 μm 。將 0.5 mL 之 TCE 樣品注入吹氣捕捉裝置並利用氮氣進行吹氣，使 TCE 從液相轉為氣相再將其吹入吸附管中，樣品於吹氣 11 分鐘後將吸附管加熱以去除水分，利用氮氣將吸附管中之 TCE 脫附並自動進樣至 GC-FID 進行分析。GC-FID 烘箱初始溫度為 35°C 並停留 4 分鐘，再以 5°C/min 升溫至 50°C 並停留 1 分鐘，再以 5°C/min 升溫至 95°C 並停留 2 分鐘，再以 25°C/min 升溫至 150°C 並停留 1 分鐘，最後以 40°C/min 升溫至 220°C 並停留 1 分鐘。TCE 之停留時間為 8.5 分鐘。



新型綠色高纖酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

表 4.2 吹氣捕捉裝置之參數

程序	溫度(°C)	時間(分鐘)
吹氣	40	11
烘烤	210	20
脫附	190	4

表 4.3 氣相層析儀-火焰離子化偵測器(GC-FID)之參數

項目	數值
氮氣(載流氣體)	3.7 mL/min
零級空氣	200 mL/min
氫氣	30 mL/min
分流比	50:1
分流量	185 mL/min
進樣口溫度	220°C
偵測器溫度	250°C

4.7 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
相關文獻、資料收集與彙整													
探討濕式氧化法合成 PF 之最佳實驗參數													
以鉻滴定法分析 PF													



研究方法與過程

之純度												
以 HPMC 包覆 PF 製備 SRPFT												
探討 PF 以及 HPMC 之形貌、結構以及物化特性												
以緩釋實驗探討 SRPFT 之最佳包覆參數					※							
以 SRPFT 在批次實驗下去除水中 TCE												
以 SRPFT 在管柱實驗下去除水中 TCE												
探討 SRPFT 去除 TCE 之反應機制以及途徑												
未來現地模場整治試驗操作之可行性評估												
報告撰寫											※	
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	30%	50%	60%	70%	80%	90%	100%			
預定查核點	期中	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠最佳製備參數										
	成果	新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠去除三氯乙烯之反應機制及效能評估										



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

說明：

- 1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。
- 2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。
- 3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。
- 4、 以 12 個月作規劃，其中期中報告書初稿提送要件需達計畫執行進度 50%以上，成果報告書初稿需於計畫結束前 1 個月提送。

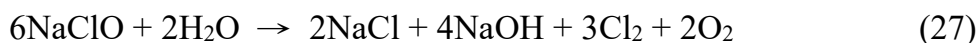


第五章、結果與討論

5.1 高鐵酸鉀產率及純度分析結果

本研究以產率及純度為基礎，研究 PF 純化前後之影響、PF 最佳製備參數及 PF 保存條件。圖 5.1 為 PF 之粗產物(純化前)及細產物(純化後)產率及純度分析圖，其研究結果顯示，PF 粗產物之產率以及純度分別為 71.66% 以及 3.28%，說明以飽和氫氧化鉀將高鐵酸鈉轉換成 PF 後，會產生許多雜質如硝酸鈉、硝酸鉀以及氫氧化鐵等化合物導致 PF 純度較低；然而，透過 3 M 之氫氧化鉀淋洗以及飽和氫氧化鉀純化後，PF 細產物之產率以及純度分別為 14.69% 以及 86.05%，說明 PF 粗產物在純化後可以有效提升 PF 之純度，且高純度之 PF 有利於表現出 PF 之氧化、消毒以及混凝等特性。

本研究亦探討 PF 之最佳製備參數。圖 5.2 為 PF 於 20°C、30°C、40°C 及 50°C 合成溫度下之產率以及純度分析圖，其研究結果顯示，當製備溫度為 20°C、30°C、40°C 及 50°C 時，PF 產率分別為 14.69%、57.63%、31.11% 及 21.18%，PF 純度分別為 86.05%、90.56%、65.02% 及 59.48%。一般來說，反應速率顯著受溫度影響，隨著溫度升高，分子碰撞之頻率增加，導致反應速率增加。因此，將製備溫度從 20°C 提升至 30°C 有利於提升 PF 生成之反應速率，進而獲得更高之產率及純度；然而，在製備過程中 PF 生成及分解是同時發生，當製備溫度超過 30°C 時，PF 產率及純度急遽下降，此現象歸因於次氯酸鈉氧化劑於高溫下自分解為氯化鈉、氧氣以及氯氣，如反應式(27)所示，進而降低三價鐵之氧化效率。此外，PF 於較高溫度下容易自分解成三價鐵，其進一步加速 PF 之自分解效率，導致 PF 之產率及純度降低(Jiang et al., 2015; Zhao et al., 2018; Zhang et al., 2021a)。因此，PF 之最佳製備溫度為 30°C。



本研究亦探討 PF 於不同溫度下保存對於純度之影響。圖 5.3 為 PF 分別於 4°C 以及 105°C 保存下之純度分析圖，其研究結果顯示，當 PF 分別於 4°C 以及 105°C 保存 1 小時後，其純度分別為 90.56% 以及 91.72%，並無明顯差異；然而，當 PF 分別於 4°C 以及 105°C 保存 20 天後，其純度分別下降至 81.55% 以及 57.15%，說明 PF 於高溫保存下會導致其穩定性下降，加速 PF 之自分解效率，因此 PF 適合於低溫保存以減緩自分解速率。此外，PF 容易與水反應而還原成三價鐵，因此 PF 必須於乾燥環境下進行保存。



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

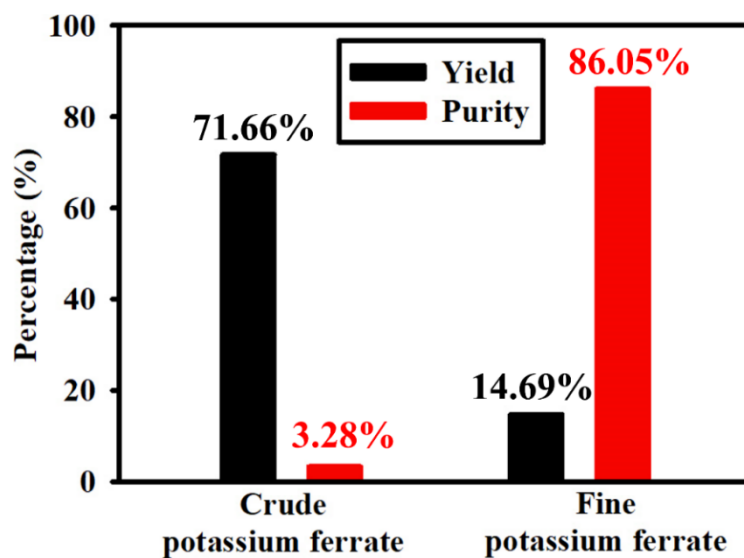


圖 5.1 PF 之粗產物以及細產物之產率以及純度分析圖

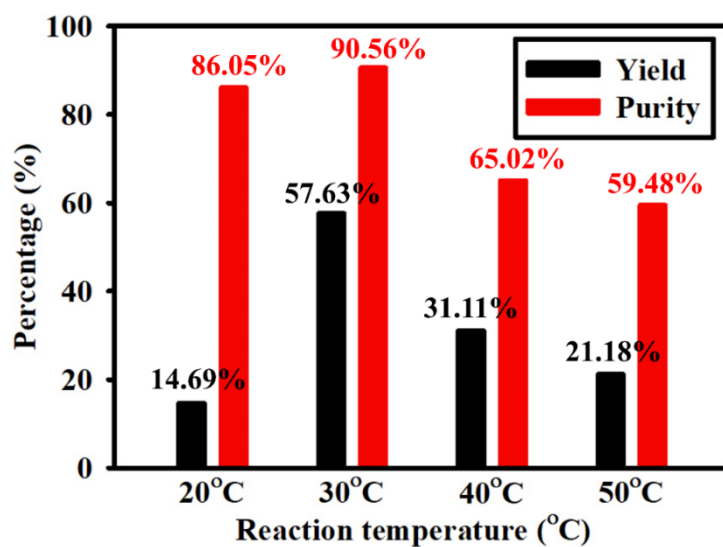


圖 5.2 濕式氧化法於不同溫度合成 PF 之產率以及純度分析圖

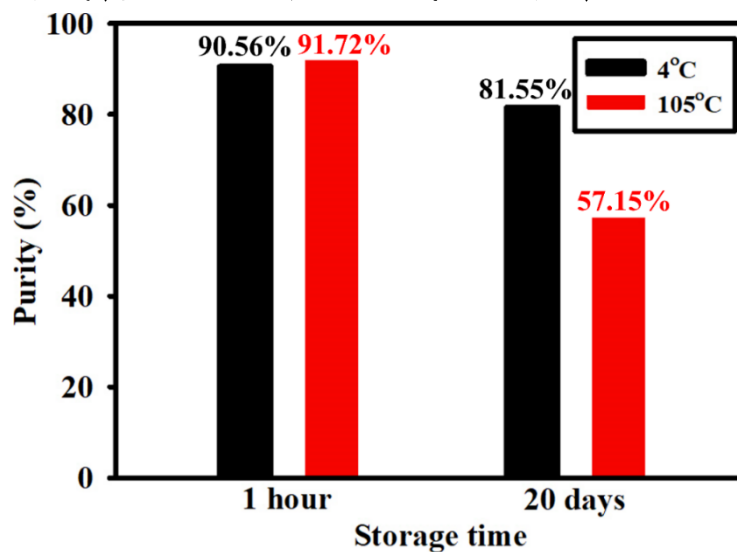


圖 5.3 PF 於不同溫度下保存之純度變化



5.2 高鐵酸鉀及羥丙基甲基纖維素之表面鑑定結果

5.2.1 多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀分析結果

本研究以多功能高解析場發射掃描式電子顯微鏡(HR-FESEM)以及能量散佈光譜儀(EDS)分析材料表面之結構以及元素分佈，圖 5.4 以及表 5.1 分別為 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 HR-FESEM 以及 EDS 點分析結果。圖 5.4(a)為 PF 之表面形貌，其研究結果顯示，PF 之表面形貌為光滑之棒狀多面體結晶，其長度範圍以及寬度範圍分別為 5-50 μm 以及 1-10 μm ，此結果與先前文獻結果相似(Wang et al., 2010a; Wang et al., 2010b; Zhang et al., 2011)。此外，圖 5.4(b)為 HPMC 之表面形貌，其研究結果顯示，HPMC 表面形貌為光滑之長條紋狀以及纖維狀顆粒，其長度範圍以及寬度範圍分別為 20-500 μm 以及 20-50 μm ，纖維狀顆粒聚集以形成較大之細長型顆粒，此結果與先前結果一致(Shi and Huang, 2016; Allenspach et al., 2020)。此外，表面光滑之粉體顆粒具有優異之粉末流動性，這可能會影響氧化劑之釋放行為(Wan et al., 2021)。圖 5.4(c)-(e)為不同 PF/HPMC 質量比下，PF 以及 HPMC 混合之表面形貌，其研究結果顯示，PF 以及 HPMC 混合後，PF 附著於 HPMC 之表面上且被 HPMC 覆蓋。此外，隨著 PF/HPMC 質量比降低，HPMC 覆蓋 PF 之現象愈明顯。

表 5.1 為 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 EDS 點分析結果，其研究結果顯示，純 PF 之 C、K、Fe 以及 O 原子百分比含量分別為 3.46%、29.58%、18.87%以及 48.10%。PF 中碳之存在主要歸因於儀器分析前吸附空氣中之含碳物質。此外，HPMC 之 C 以及 O 原子百分比含量分別為 86.29%以及 13.17%，且未觀察到 K 以及 Fe 原子，高 C 原子百分比含量反映 HPMC 富含烷烴之分子結構。值得注意的是，PF 以及 HPMC 混合後，隨著 PF/HPMC 質量比降低，C 原子百分比含量從 41.67%增加至 65.72%，且 K 以及 Fe 原子百分比含量分別從 13.15%降低至 0.38%以及 8.70%降低至 1.03%，說明 HPMC 覆蓋 PF 之現象愈明顯。



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

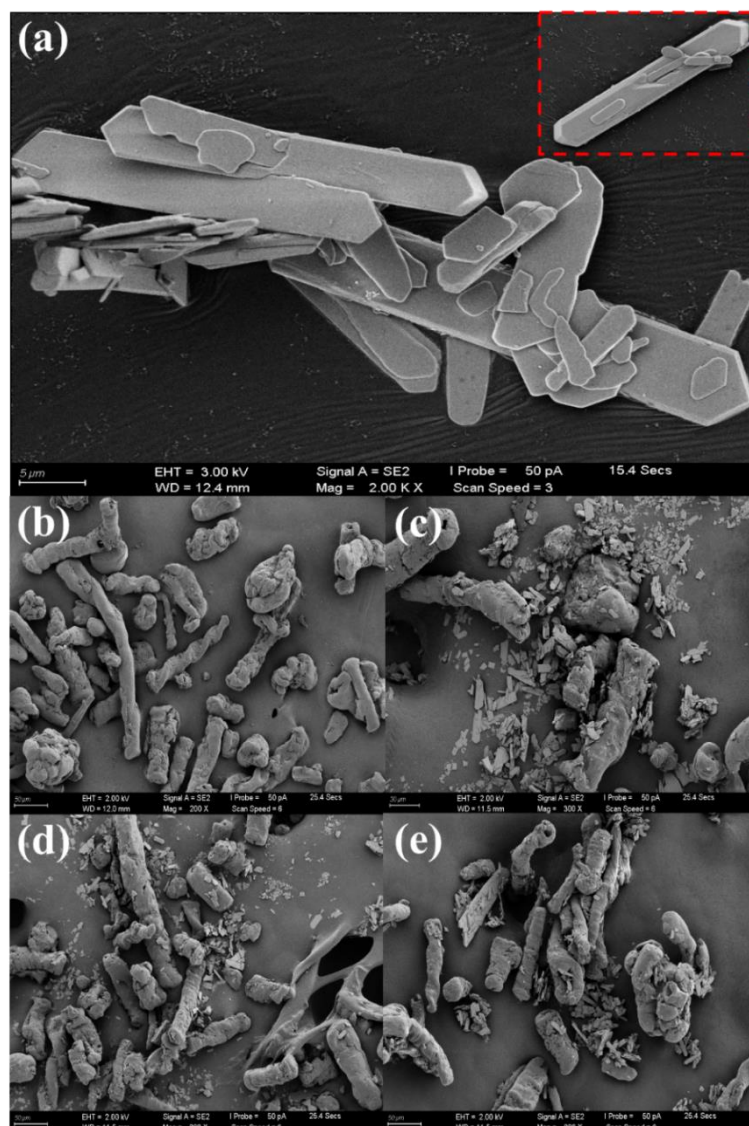


圖 5.4 (a)PF、(b)HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比(c) 1.0 (wt/wt)、(d) 0.3 (wt/wt)以及(e) 0.2 (wt/wt) SRPFT 之 HR-FESEM 圖像(偵測器為 SE2；探測電流：50 pA)

表 5.1 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 EDS 點分析結果

	C (at.%)	O (at.%)	K (at.%)	Fe (at.%)	Total (at.%)
PF	3.46	48.10	29.58	18.87	100.00
HPMC	86.29	13.71	0.00	0.00	100.00
1.0 (wt/wt)	41.67	37.30	13.15	8.70	100.00
0.3 (wt/wt)	51.58	33.23	11.05	4.14	100.00
0.2 (wt/wt)	65.72	32.88	0.38	1.03	100.00

at.%：原子百分比



5.2.2 X 光粉末繞射儀分析結果

本研究以 X 光粉末繞射儀(XRD)分析材料之晶相結構。圖 5.5 為 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 XRD 繞射分析圖，其研究結果顯示，根據 ICDD 01-070-1523 資料庫，純 PF 之 2θ 於 17.29° 、 20.80° 、 23.24° 、 29.02° 、 30.22° 、 34.88° 以及 36.20° 對應之晶面分別為(002)、(111)、(200)、(211)、(013)、(203)以及(301)，此結果證實 PF 屬於正交晶系(Orthorhombic system)中之雙錐晶體(bipyramidal crystal structure)，其 D2h (Pnma)空間群之晶格常數為 $a = 7.694 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.858 \text{ \AA}$ 以及 $c = 10.335 \text{ \AA}$ ，此結果與先前文獻結果一致(Auette et al., 1973; Li et al., 2005a; Wang et al., 2010b)。此外，HPMC 之 2θ 於 8.16° 以及 20.04° 對應到之晶面分別為(101)以及(002)，此結果與先前文獻結果一致(Dharmalingam and Anandalakshmi, 2019; Nascimento da Silva et al., 2019; Zhang et al., 2021c)。值得注意的是，PF 以及 HPMC 混合後，HPMC 之特徵峰訊號會隨著 PF/HPMC 質量比降低而增強且不影響 PF 之特徵峰。

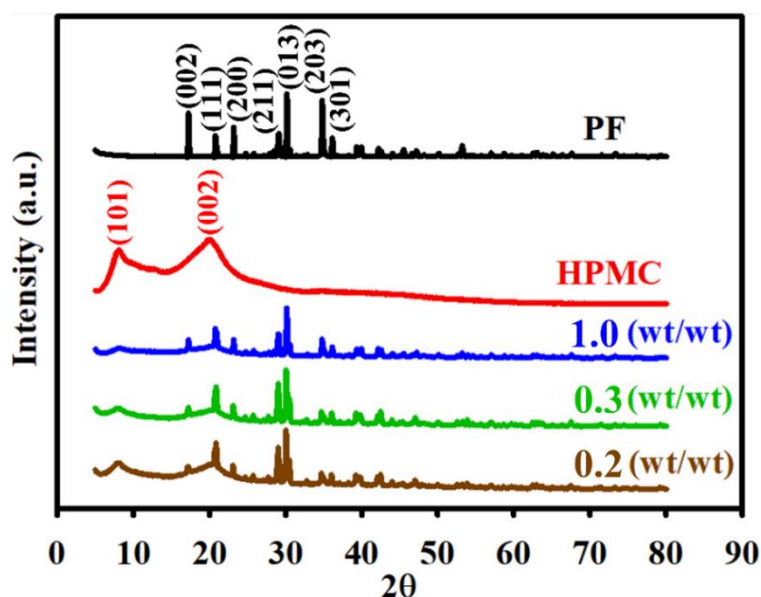


圖 5.5 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 XRD 分析圖(X 光源：Cu K α ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$)；電流：10 mA；電壓：30 kV；掃描速度： $9^\circ/\text{min}$ ；掃描範圍： $5\text{--}80^\circ$)

5.2.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析結果

本研究以傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析官能基的振動能量差異，圖 5.6 為 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 FTIR 分析圖，其研究結果顯示，PF 之主要特徵峰為 807 cm^{-1} ，此特徵峰代表 Fe—O 鍵之對稱伸縮振動(Symmetric stretching vibration)(Licht et al., 2001; Wang et al.,



2010a; Zhang et al., 2011; Wu et al., 2020; Liu et al., 2021a)。PF 合成過程中，使用硝酸鐵九水合物作為鐵源，因此在 1383 cm^{-1} 處可能為硝酸根或其他雜質之特徵峰(Xu et al., 2007)。此外，PF 於 1630 cm^{-1} 以及 3415 cm^{-1} 處分別為吸附水以及羥基(—OH)之伸縮振動(Xu et al., 2007; Wu et al., 2020)。HPMC 於 942 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} 、 1381 cm^{-1} 、 1462 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 2932 cm^{-1} 以及 3472 cm^{-1} 處依序分別為 C—H 鍵擺動模式(Wagging mode)、C—O—C 反對稱伸縮振動(Asymmetric stretching vibration)、—OH 彎曲振動(Bending vibration)、—CH₂ 剪切振動(Scissoring vibration)、—CH₃ 反對稱彎曲振動(Asymmetric bending vibration)、C—H 鍵伸縮振動(Stretching vibration)以及—OH 伸縮振動(Stretching vibration)(SandhyaRani et al., 2018; Tomar et al., 2022)。值得注意的是，PF 以及 HPMC 混合後，隨著 PF/HPMC 質量比增加，C—O—C 反對稱伸縮振動、—CH₃ 反對稱彎曲振動、C—H 鍵伸縮振動以及—OH 伸縮振動會愈明顯，且不影響 PF 之主要特徵峰。

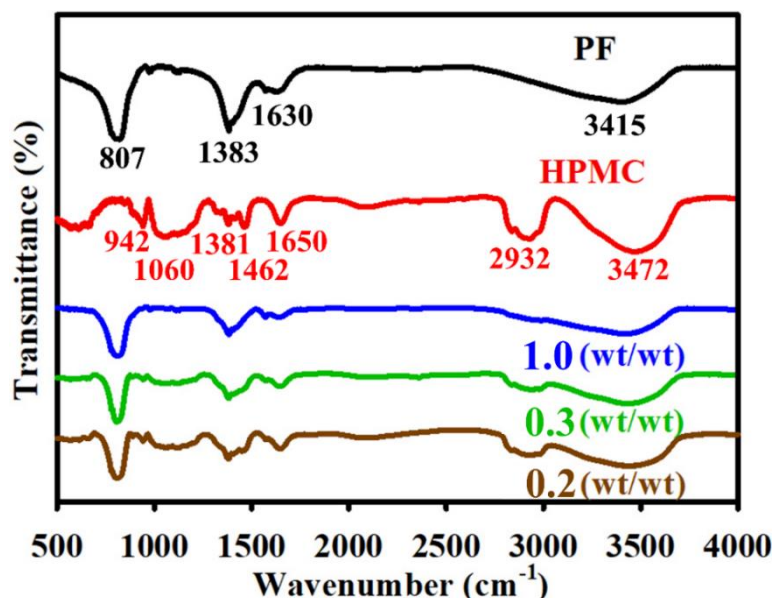


圖 5.6 PF、HPMC 以及不同 PF/HPMC 質量比 SRPFT 之 FTIR 分析圖

5.2.4 紫外-可見光光譜儀分析結果

本研究以紫外-可見光光譜儀(UV-vis)分析 PF 之吸收波長。圖 5.7 為 PF 之 UV-vis 分析圖，其研究結果顯示，PF 之主要吸收波長約為 505 nm，且 570 nm 之吸收波長為 PF 之肩峰。此結果與先前研究結果相符(Licht et al., 2001; Jiang and Lloyd, 2002; Liu et al., 2021a)。因此後續實驗以 505 nm 進行 PF 濃度分析。

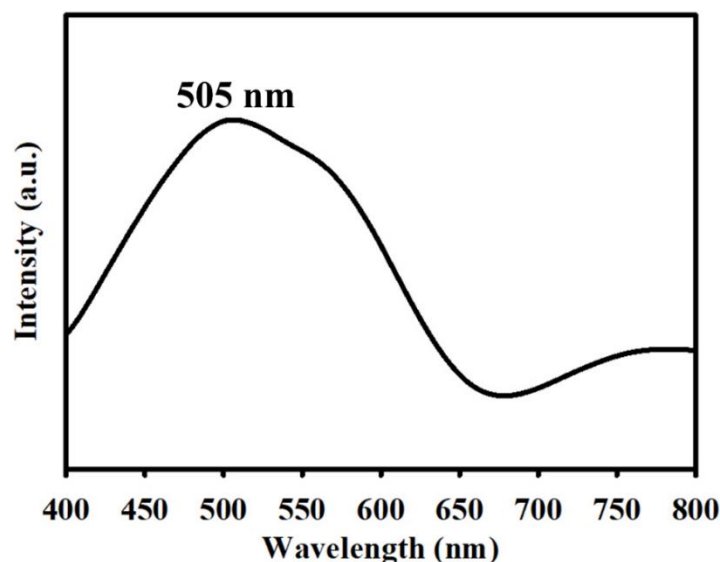


圖 5.7 PF 之 UV-vis 分析圖(光源：氙燈以及鹵素燈；波長範圍：400-800 nm；掃描速度：400 nm/min；光譜頻寬：2 nm；感應速率：0.96 s；光源鏡切換之波長：340 nm)

5.3 高鐵酸鉀緩釋型藥錠之緩釋實驗結果

本研究探討不同 PF/HPMC 質量比(1.0 (wt/wt)、0.3 (wt/wt)以及 0.2 (wt/wt))、不同壓錠力($1.11 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 、 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 以及 $1.67 \times 10^8 \text{ N/m}^2$)、不同 PF 劑量(1 g、2 g 以及 3 g)以及不同藥錠數(1 顆、2 顆以及 3 顆)之 SRPFT，於 6 M 之 KOH 中對於 PF 之濃度釋放影響，其結果如圖 5.8 以表 5.2 所示。

圖 5.8(a)為不同 PF/HPMC 質量比之 SRPFT 對於 PF 之濃度釋放影響，其研究結果顯示，當 PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)、0.3 (wt/wt)以及 0.2 (wt/wt)時，PF 之最大釋放濃度分別為 2,168 mg/L、1,659 mg/L 以及 711 mg/L。此外，當 PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)、0.3 (wt/wt)以及 0.2 (wt/wt)時，PF 之 k_{dis} 反應速率常數分別為 0.0218 min^{-1} 、 0.0135 min^{-1} 以及 0.0035 min^{-1} ，對應 PF 之 k_{redox} 反應速率常數分別為 0.0042 min^{-1} 、 0.0075 min^{-1} 以及 0.0102 min^{-1} 。通常，釋放速率受 HPMC 之濃度以及黏度影響，HPMC 之濃度以及黏度增加有利於藥物釋放延長(Sung et al., 1996; Li et al., 2005b; Chang et al., 2022)，因此，較小之 k_{dis} 反應速率常數歸因於較高之 HPMC 含量，說明 HPMC 於控制 PF 釋放具有顯著作用；然而，由於 PF 容易與 HPMC 之羥基反應，因此隨著 PF/HPMC 質量比降低，會加速 PF 與 HPMC 之間之反應，導致 PF 之 k_{redox} 反應速率常數增加(Chen et al., 2019a)。

圖 5.8(b)為不同壓錠力之 SRPFT 對於 PF 濃度釋放之影響，其研究結



新型綠色高纖酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

果顯示，當壓錠力為 $1.11 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 、 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 以及 $1.67 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 時，PF 之最大釋放濃度分別約為 2,271 mg/L、2,168 mg/L 以及 2,502 mg/L。此外，當壓錠力為 $1.11 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 、 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 以及 $1.67 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 時，PF 之 k_{dis} 反應速率常數分別為 0.0242 min^{-1} 、 0.0218 min^{-1} 以及 0.0290 min^{-1} ，對應 PF 之 k_{redox} 反應速率常數分別為 0.0040 min^{-1} 、 0.0042 min^{-1} 以及 0.0038 min^{-1} 。當壓錠力為 $1.67 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 時，SRPFT 表現出最高之 k_{dis} 反應速率常數以及 PF 濃度，這可能是由於藥錠從壓錠載座脫落過程中，藥錠之表面結構破壞所造成(Chang et al., 2022)。整體而言，研究結果顯示壓錠力對 PF 之溶解以及消耗不具有顯著影響。

圖 5.8(c)為不同 PF 劑量之 SRPFT 對於 PF 之濃度釋放影響，其研究結果顯示，PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)下，當 PF 劑量為 1 g、2 g 以及 3 g 時，PF 之最大釋放濃度分別為 2,168 mg/L、4,363 mg/L 以及 5,631 mg/L，當 PF 劑量為 1 g、2 g 以及 3 g 時，PF 之 k_{dis} 反應速率常數分別為 0.0218、0.0175 以及 0.0115 min^{-1} ，對應 PF 之 k_{redox} 反應速率常數分別為 0.0042 min^{-1} 、 0.0044 min^{-1} 以及 0.0045 min^{-1} 。隨著 PF 劑量增加，PF 最大濃度增加以及 PF 之 k_{dis} 反應速率常數降低，這是由於 PF 以及 HPMC 之劑量增加所導致。當 PF 劑量為 3 g 時，SRPFT 之緩釋性能最佳，且在相同 PF/HPMC 質量比下，PF 之 k_{redox} 反應速率常數不受 PF 劑量變化影響。

圖 5.8(d)為總 PF 劑量(3 g)相同情況下，不同藥錠數量對於 PF 之濃度釋放影響，其研究結果顯示，PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)下，使用 1 顆、2 顆以及 3 顆 SRPFT 之 PF 最大釋放濃度分別約為 5,631 mg/L、6,451 mg/L 以及 6,750 mg/L，PF 之 k_{dis} 反應速率常數分別為 0.0115 min^{-1} 、 0.0260 min^{-1} 以及 0.0525 min^{-1} ，對應 PF 之 k_{redox} 反應速率常數分別為 0.0045 min^{-1} 、 0.0050 min^{-1} 以及 0.00105 min^{-1} 。由於每片藥片中之 HPMC 用量較低，因此使用 3 顆小藥錠具有最高之 PF 釋放濃度以及 PF 之 k_{dis} 反應速率常數；然而，由於溶液中 PF 以及 HPMC 濃度較高，可能會加速 PF 與 HPMC 之間之反應導致 PF 濃度於 60 分鐘後急遽下降。相較之下，單顆大藥錠之 PF 之 k_{dis} 反應速率常數以及 k_{redox} 反應速率常數皆最低，表示 SRPFT 之緩釋性能最佳，PF 消耗量最低，此結果與先前研究結果一致(Chang et al., 2022)。此外，PF 於 240 分鐘仍具有最高之濃度，因此適合應用於長時間污染整治。

基於上述研究結果，不同 PF/HPMC 質量比中，由於質量比降低會加速 PF 與 HPMC 之間之反應，導致 PF 大量消耗，因此採用 PF/HPMC 質量



結果與討論

比為 1.0 (wt/wt) 之製備參數。不同壓錠力中，由於壓錠力不會顯著影響 SRPFT 釋放 PF，因此採用壓錠力為 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 之製備參數。不同 PF 劑量中，當 PF 劑量增加時，可以提升 SRPFT 之緩釋型能且 PF 消耗不會增加；然而，本研究之 PF 產量有限，因此採用 PF 劑量為 1 g 之製備參數。不同藥錠數量中，由於單顆大藥錠具有最佳之緩

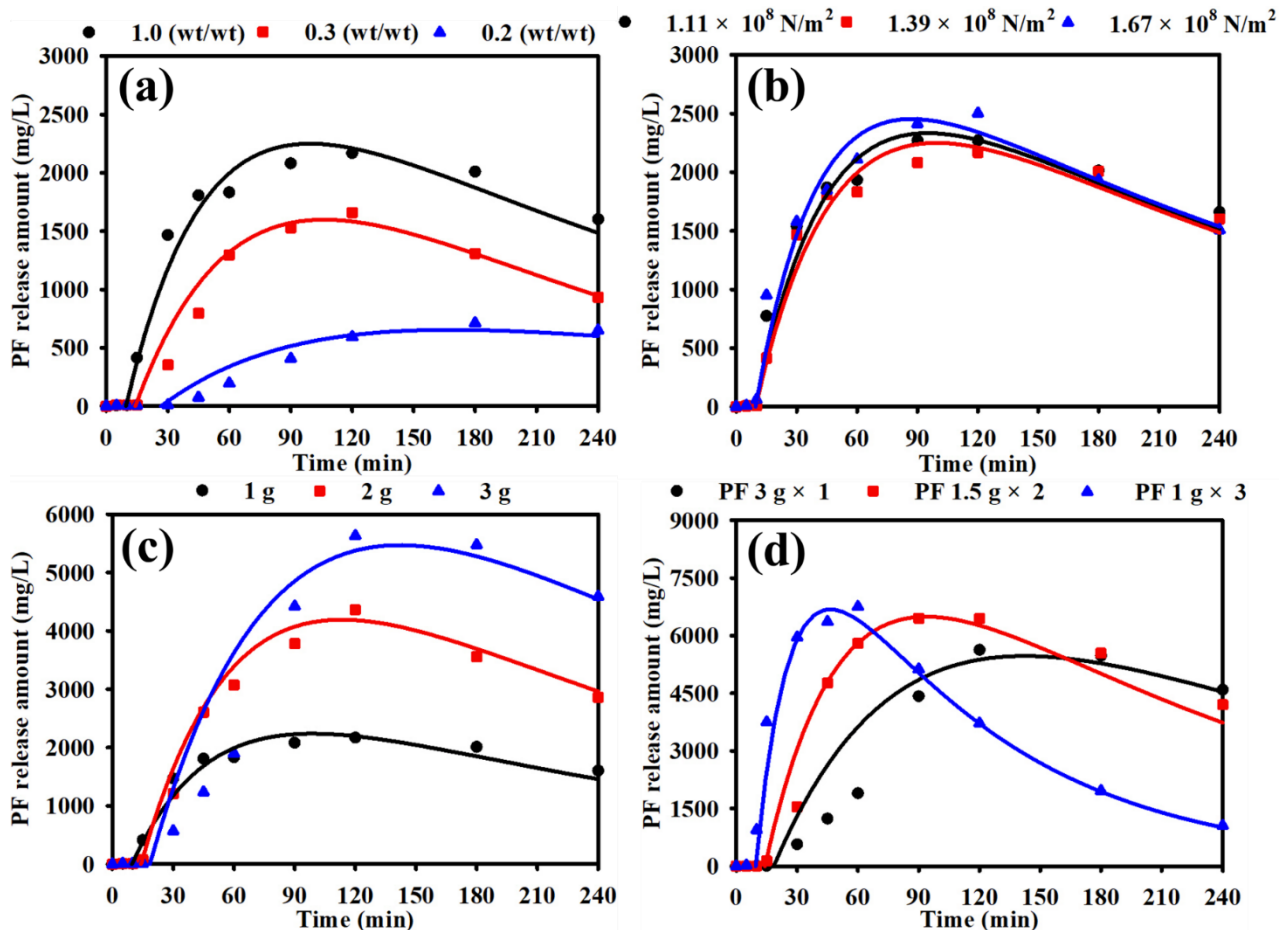


圖 5.8 (a)不同 PF/HPMC 質量比(壓錠力： $1.39 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ ；PF 劑量：1 g)、(b)不同壓錠力(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g)、(c)不同 PF 劑量(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： $1.39 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$)以及(d)不同藥錠數(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： $1.39 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ ；PF 劑量：3 g)之 SRPFT 於 6 M 之 KOH 中對於 PF 濃度釋放變化



表 5.2 不同 PF/HPMC 質量比、壓錠力、PF 劑量以及藥錠數量對於 PF 釋放以及消耗反應速率常數之影響

反應速率常數 (min^{-1})	PF/HPMC 質量比 (wt/wt)			壓錠力($\times 10^8 \text{ N/m}^2$)			PF 劑量(g)			藥錠數量		
	1.0	0.3	0.2	1.11	1.39	1.67	1	2	3	1	2	3
k_{dis}	0.0218	0.0135	0.0035	0.0242	0.0218	0.0290	0.0218	0.0175	0.0115	0.0115	0.0260	0.0525
k_{redox}	0.0042	0.0075	0.0102	0.0040	0.0042	0.0038	0.0042	0.0044	0.0045	0.0045	0.0050	0.0105
R^2	0.9289	0.8509	0.9165	0.9238	0.9289	0.9148	0.9289	0.9375	0.8674	0.8674	0.7220	0.7650
R	0.9638	0.9224	0.9573	0.9611	0.9638	0.9565	0.9638	0.9682	0.9313	0.9313	0.8497	0.8746

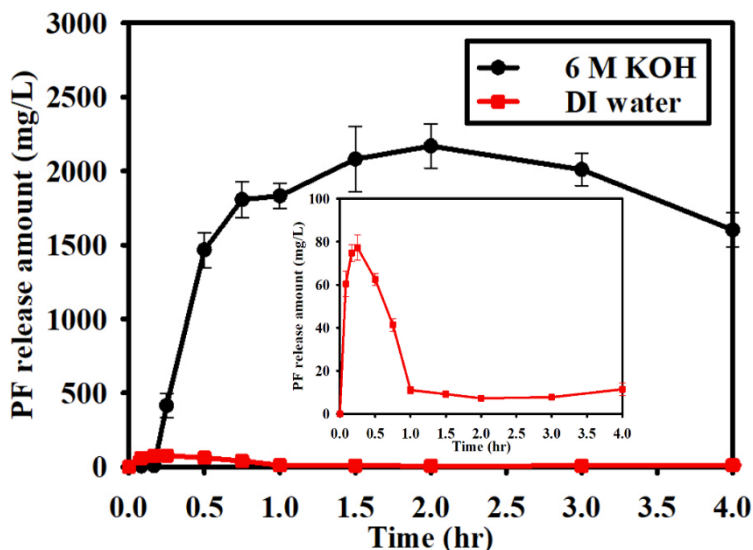


圖 5.9 SRPFT 於不同溶液中對於 PF 濃度釋放變化(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；壓錠力： $1.39 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ ；PF 劑量：1 g)

5.4 釋高鐵酸鹽化學氧化技術去除水中三氯乙烯結果

5.4.1 批次實驗

本研究以 FRCO 技術搭配批次實驗探討於不同初始 pH 值下，PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)且含有 1 g 之 PF 劑量之 SRPFT 對於 1 mg/L 之 TCE 之去除效率，並同時量測 PF 之釋放量以及 pH 值之變化，其研究結果如圖 5.10 所示。

圖 5.10(a)研究結果顯示，SRPFT 於初始 pH 4.1、pH 5.8 以及 pH 9.2 之 TCE 水溶液下，TCE 之去除效率分別為 100%、65%以及 43%，由於 PF 於



酸性條件下具有較高之氧化電位，因此 TCE 之去除效率會隨著 pH 值降低而增加，此結果與先前研究結果相符(Yuan et al., 2008)。此外，PF 於低 pH 值下會發生質子化，形成質子化之 PF 物質，表現出更強之氧化性能(Dong et al., 2024)。由於 PF 氧化 TCE 之反應非常快，導致 TCE 於 5 分鐘後之去除效率趨近穩定。

圖 5.10(b)以及表 5.3 研究結果顯示，PF 於初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 之最大氧化容量分別為 0.65 以及 0.44，此外，TCE 去除之反應速率常數於初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 分別為 0.253 min^{-1} 以及 0.109 min^{-1} ；然而，由於 TCE 於初始 pH 4.1 快速被 PF 完全氧化，因此無法計算 PF 之 MOC 以及 TCE 之反應速率常數。根據先前研究結果顯示，PF 氧化 TCE 之去除效率於 1 分鐘後趨於穩定(Nam et al., 2016)，說明 TCE 去除效率之變化可能發生於 1 分鐘內。此外，當 pH 值從 8 降低至 2 時，六價鐵之自分解效率增加 4 個數量級(Lee et al., 2014)，六價鐵之自分解會伴隨著中間產物四價鐵以及五價鐵之生成，此二中間產物之反應速率比六價鐵之反應速率高 2 至 6 個數量級(He et al., 2022)，高活性之四價鐵以及五價鐵可以促進污染物之去除隨後轉化成三價鐵(Zhao et al., 2018)，此外，三價鐵可以加速六價鐵之自分解效率以產生四價鐵以及五價鐵以增加污染物之去除效率(Jiang et al., 2015; Zhao et al., 2018; Zhang et al., 2021a)，因此六價鐵除了在酸性條件下具有較高之氧化還原電位，還可以快速消耗以形成高活性物質之四價鐵以及五價鐵，進而提高污染物之去除效率。

圖 5.10(c)以及表 5.4 研究結果顯示，SRPFT 於初始 pH 4.1、初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 之 TCE 水溶液下，PF 之最大釋放濃度分別為 26.5 mg/L、43.2 mg/L 以及 56.9 mg/L。此外，PF 之 k_{dis} 反應速率常數於初始 pH 4.1、初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 之 TCE 水溶液分別為 0.0016 min^{-1} 、 0.0028 min^{-1} 以及 0.0048 min^{-1} 。由於 HPMC 於高 pH 值下會增加 HPMC 分子之間之相互作用，使 HPMC 結構伸展並有利於凝膠層產生，促進 PF 從凝膠層之釋放(Punitha et al., 2020)。此外，PF 之 k_{TCE} 反應速率常數於初始 pH 4.1、初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 之 TCE 水溶液分別為 0.065 min^{-1} 、 0.050 min^{-1} 以及 0.028 min^{-1} ，說明 PF 於酸性條件下會快速消耗以氧化 TCE；然而，由於鹼性條件下 PF 之氧化電位較低且 HPMC 具有高強度之結構，因此 PF 容易累積於水溶液中且無法氧化 TCE(Punitha et al., 2020; Chang et al., 2022; Wang et al., 2023a; Chen et al., 2025)。此外，PF 之 k_{HPMC} 反應速率常數於初始 pH 4.1、初始 pH 5.8 以及初始 pH 9.2 之 TCE 水溶液分別為



0.017 min^{-1} 、 0.030 min^{-1} 以及 0.078 min^{-1} 。雖然 HPMC 於高 pH 值下有利於產生凝膠層並釋放 PF；然而，由於 PF 容易與 HPMC 之羥基反應，因此 PF 可能於凝膠層釋放過程中被消耗，導致較高之 PF 之 k_{HPMC} 反應速率常數(Chen et al., 2019a)。由於 PF 之 k_{dis} 反應速率常數遠小於 PF 之 k_{TCE} 以及 k_{HPMC} 反應速率常數，因此 PF 之 k_{dis} 反應速率常數屬於速率決定步驟(Rate-determining step, RDS)。當 PF 達到最大濃度後，其分解速率會隨著水溶液中 PF 濃度愈高而愈快(Talaiekhosani et al., 2016)。

圖 5.10(d)研究結果顯示，PF 與水反應產生 OH^- ，當 PF 於酸性條件下， OH^- 會與水中之 H^+ 發生中和反應以促使反應式(28)以及(29)之正向反應發生，因此 PF 會快速消耗且 pH 值會急遽上升；然而，由於鹼性水溶液中具有較高濃度 OH^- ，因此會抑制正向反應發生，使 PF 容易累積於水溶液中。

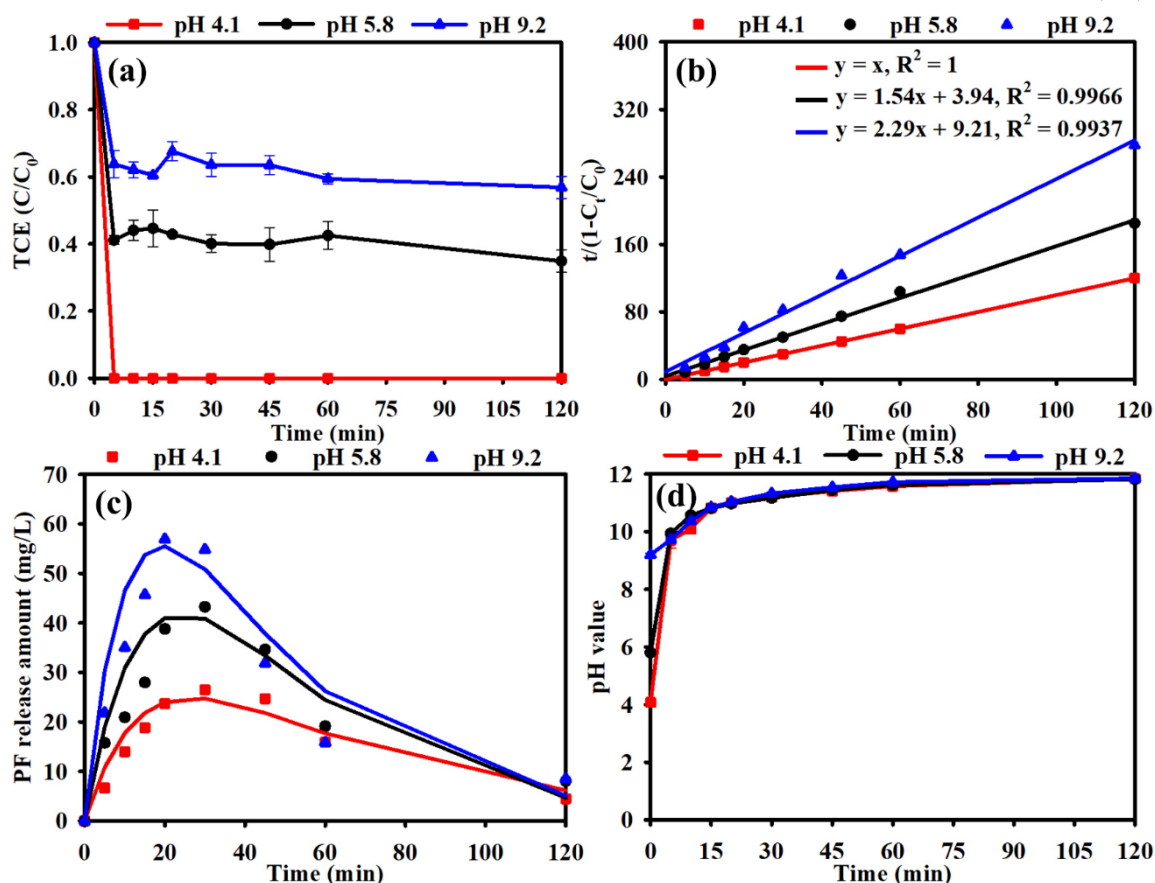
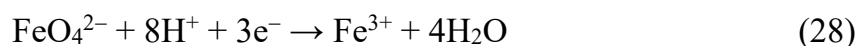


圖 5.10 SRPFT 於不同初始 pH 值下對於(a)TCE 去除效率、(b)TCE 兩階段反應動力學、(c)PF 釋放濃度以及(d)pH 變化之影響(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；體積：600 mL)



表 5.3 不同參數去除 TCE 之反應速率常數

TCE 去除方法	參數	反應速率常數(k_{obs})	R^2
批次實驗	pH 4.1	-	-
	pH 5.8	0.253 min^{-1}	0.9966
	pH 9.2	0.109 min^{-1}	0.9937
管柱實驗	1 mL/min	$0.035 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.9842
	5 mL/min	$0.017 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.9631

表 5.4 TCE 批次去除實驗中不同 pH 值對於 PF 釋放以及消耗反應速率常數之影響

反應速率常數 (min^{-1})	pH 4.1	pH 5.8	pH 9.2
k_{dis}	0.0016	0.0028	0.0048
k_{TCE}	0.065	0.050	0.028
k_{HPMC}	0.017	0.030	0.078
R^2	0.9395	0.8940	0.9111
R	0.9693	0.9455	0.9545

本研究亦以批次實驗探討於反應 20 分鐘後加入 10 mL 之 1 M 之 HCl 水溶液，PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt) 且含有 1 g 之 PF 劑量之 SRPFT 對於 1 mg/L 之 TCE 之去除效率，並同時量測 PF 之釋放量以及 pH 值之變化，其研究結果如圖 5.11 所示。圖 5.11(a) 研究結果顯示，SRPFT 於反應 20 分鐘內，TCE 之去除效率約為 60%，當加入 10 mL 之 1 M 之 HCl 水溶液後，TCE 之去除效率可以提升約 17%。由於 PF 於低 pH 值下會發生質子化以形成質子化之 PF 物質，表現出更強之氧化性能(Dong et al., 2024)，因此加酸有助於 PF 氧化 TCE。

圖 5.11(b) 研究結果顯示，當加入 10 mL 之 1 M 之 HCl 水溶液後，水



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

溶液中之 PF 濃度從 42.4 mg/L 急遽下降至 3.1 mg/L，說明加酸可以消耗水溶液中之 PF 並有助於 PF 氧化 TCE。圖 5.11(c)研究結果顯示，當加入 10 mL 之 1 M 之 HCl 水溶液後，pH 值從 10.9 急遽下降至 2.8，使 PF 之氧化能力增強並促使 TCE 之氧化。由於 PF 於酸性條件下，OH⁻會與水中之 H⁺發生中和反應以促使公式(28)以及(29)之正向反應發生，因此 PF 會快速消耗且 pH 值會快速上升。

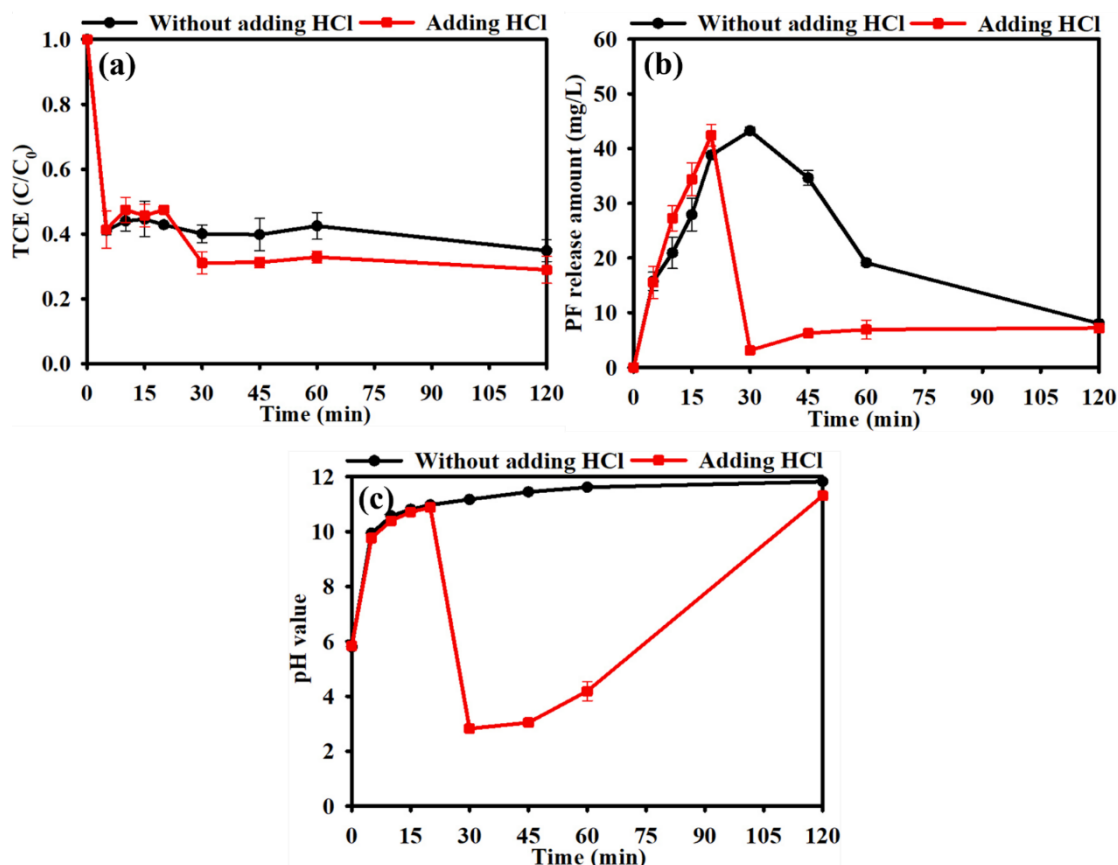


圖 5.11 SRPFT 於反應 20 分鐘後加入 1 M 之 HCl 對於(a)TCE 去除效率、(b)PF 釋放濃度以及(c)pH 變化之影響(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；體積：600 mL；1 M 之 HCl 水溶液量：10 mL)

5.4.2 管柱實驗

本研究以 FRCO 技術搭配管柱實驗探討不同流量下，PF/HPMC 質量比 1.0 (wt/wt)且含有 1 g 之 PF 劑量之 SRPFT 對於 1 mg/L 之 TCE 之去除效率以及去除總量，並同時量測 PF 之釋放量之變化，其研究結果如圖 5.12 以及圖 5.13 所示。圖 5.12 研究結果顯示，TCE 濃度於管柱一中較為穩定且未有明顯下降之趨勢。當 SRPFT 投入管柱二時，TCE 之最大去除效率以及 PF 最大釋放量於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下，皆發生於第 40



結果與討論

分鐘反應時間，說明 PF 最大釋放量之時間不受流量影響；然而，於反應時間 40 分鐘後，PF 之濃度會快速下降且 TCE 之濃度會漸漸回升，說明 SRPFT 可以於 40 分鐘內發揮效用。

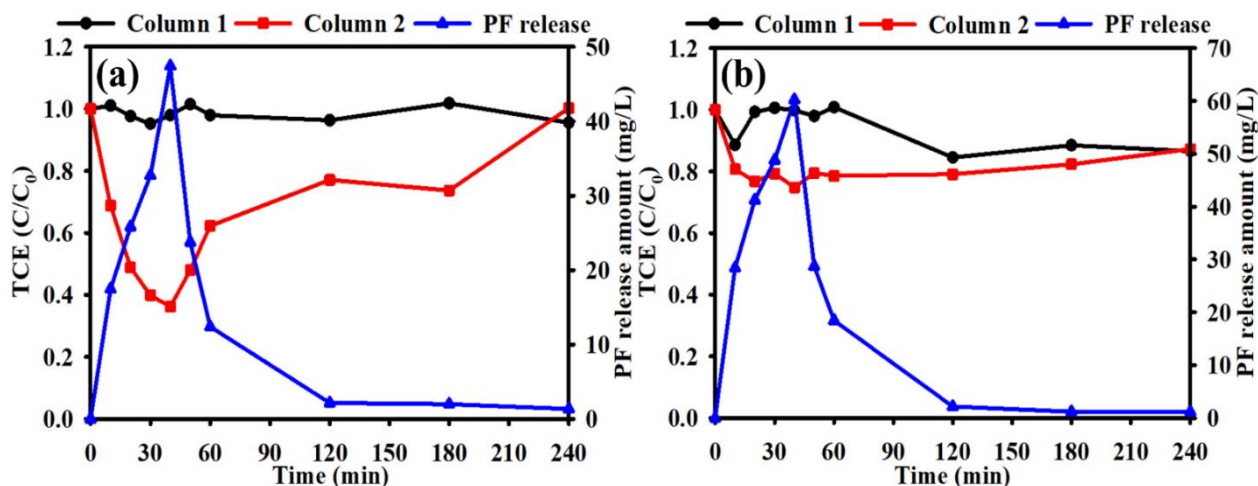


圖 5.12 SRPFT 於管柱實驗流量(a)1 mL/min 以及(b)5 mL/min 對於 TCE 去除效率以及 PF 釋放濃度之變化(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；管柱體積：600 mL)

圖 5.13(a)研究結果顯示，TCE 最大去除效率於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 63.8%以及 25.2%，由於高流量下，流入管柱二之 TCE 水溶液體積較多且停留時間較短，導致 PF 去除 TCE 之效率較差。圖 5.13(b)以及表 4-12 研究結果顯示，TCE 之去除反應速率常數於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 $0.035 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 以及 $0.017 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。圖 5.13(c)研究結果顯示，TCE 最大去除量於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 $9.6 \mu\text{g}$ 以及 $18.1 \mu\text{g}$ ，由於高流量下，流入管柱二之 TCE 水溶液體積較多，因此 SRPFT 對於 TCE 之去除量較多。圖 5.13(d)研究結果顯示，PF 之最大釋放量於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 47.4 mg/L 以及 60.2 mg/L 。圖 5.13(e)研究結果顯示，PF 之釋放反應速率常數於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 1.10 mg/L/min 以及 1.41 mg/L/min ，說明於高流量下有助於 PF 從 HPMC 內部基質之釋放出來，藥錠周圍高濃度之 PF 可以透過水流沖離，有助於減少 PF 以及 HPMC 之間之反應(Chang et al., 2022)，且有助於增加 PF 以及 TCE 之間之反應以提高 TCE 之去除總量。圖 5.13(f)研究結果顯示，PF 之消耗反應速率常數於 1 mL/min 以及 5 mL/min 之流量下分別為 $0.0036 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 以及 $0.0048 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ，說明於高流量下會加速 PF 的消耗。



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

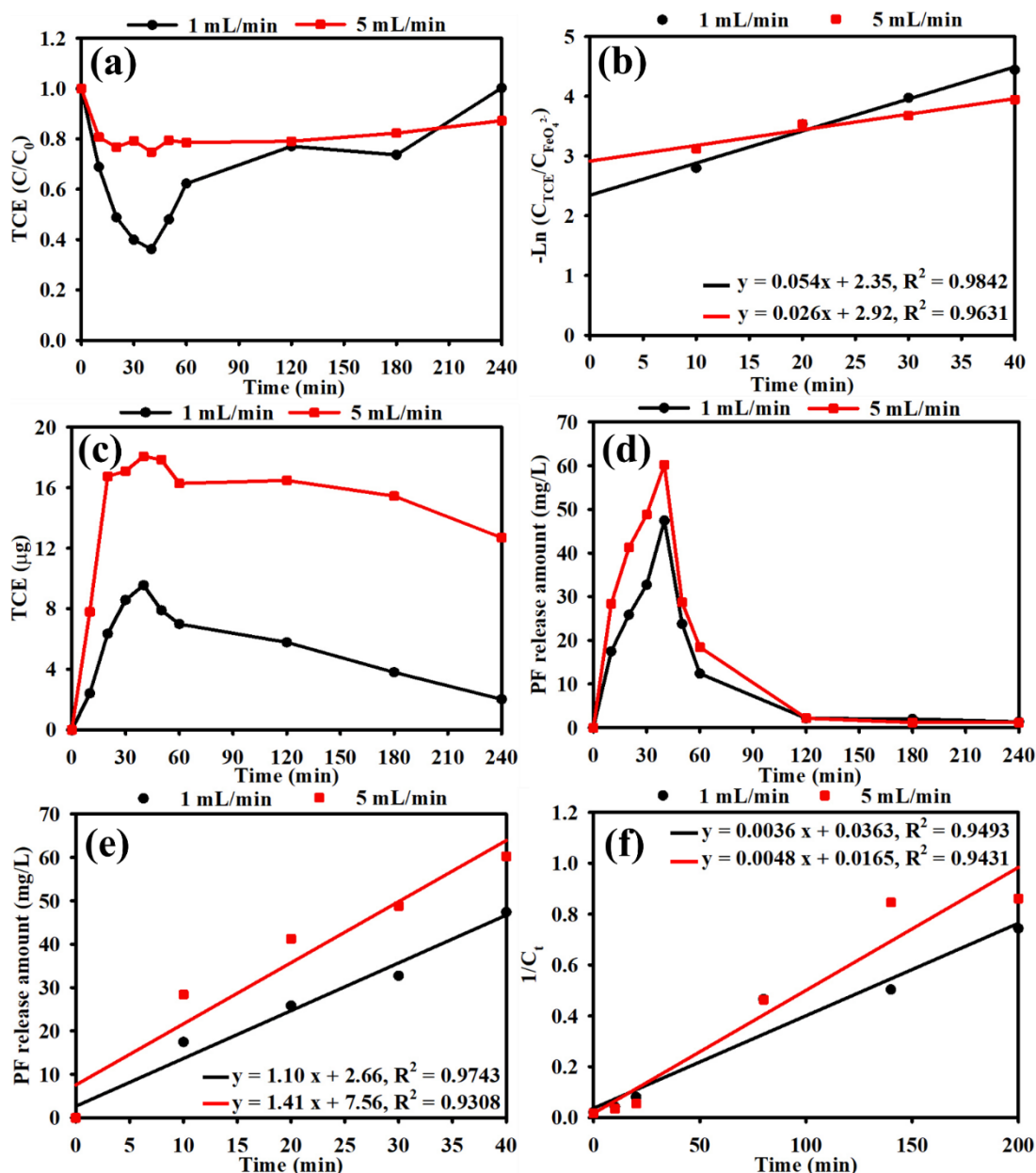


圖 5.13 SRPFT 於不同流量管柱實驗中對於(a)TCE 去除效率、(b)TCE 二級反應動力學、(c)TCE 去除總量、(d)PF 釋放濃度、(e)PF 零級反應動力學(釋放)以及(f) PF 二級反應動力學(消耗)之變化(PF/HPMC 質量比：1.0 (wt/wt)；PF 劑量：1 g；TCE 初始濃度：1 mg/L；管柱體積：600 mL)

5.4.3 三氯乙烯去除反應機制以及可能轉化途徑

本研究利用 FRCO 技術去除水中 TCE，其反應機制如圖 5.14 所示。當 SRPFT 投入水中時，表面之 HPMC 會進行水合反應並受到侵蝕。當水滲透至 HPMC 基質內部時，會產生熵變化、親水以及疏水作用、靜電作用、離子相互作用以及滲透應力等作用力，導致 HPMC 內部基質之體積膨脹並從玻璃態轉變為凝膠態，此時，HPMC 基質之體積膨脹會使 HPMC 鏈之間



產生間隙，進而增加水之滲透速率以及藥物擴散速率，因此非溶解性之 PF 則會透過膨脹作用所產生之凝膠層釋放出來(Maskova et al., 2020; Borandeh et al., 2021)。此時，部分 PF 溶解至水中，最後溶解相 PF 會透過擴散作用釋放至溶液中以去除水中 TCE。

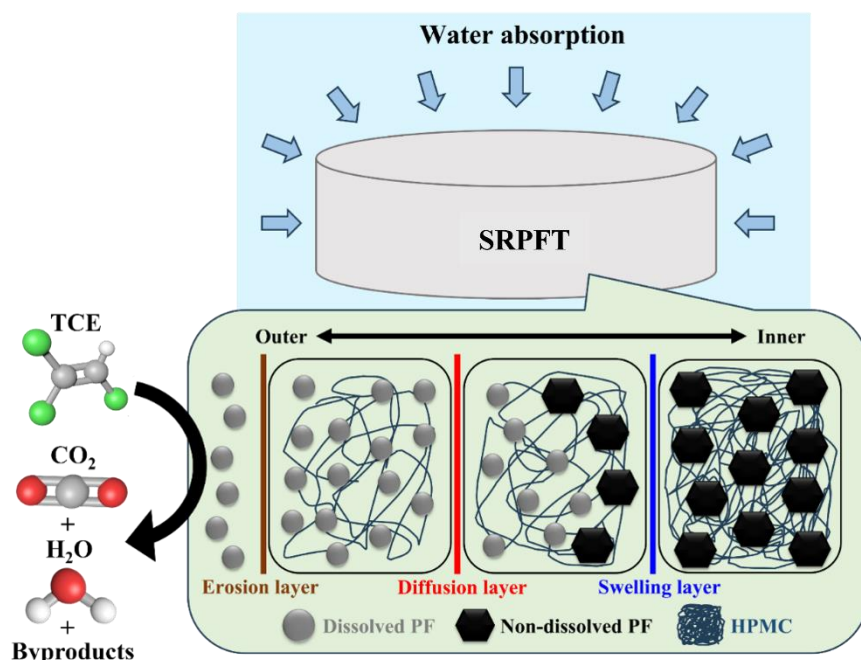
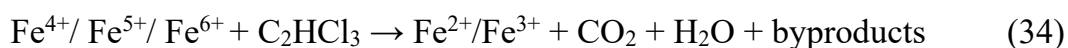
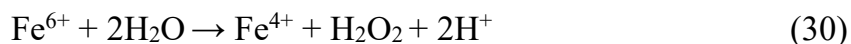


圖 5.14 FRCO 技術去除水中 TCE 之反應機制示意圖

本研究亦探討 PF 氧化 TCE 之可能反應途徑，首先 PF 可以透過雙電子轉移過程氧化水，產生四價鐵以及過氧化氫(H₂O₂)，如反應式(30)所示。此外，PF 亦可以透過雙電子轉移過程氧化 H₂O₂，產生四價鐵以及氧氣(O₂)，如反應式(31)所述。產生之四價鐵可以透過雙電子轉移過程進一步氧化 H₂O₂，產生二價鐵以及 O₂，如反應式(32)所示。隨後，二價鐵可以透過單電子轉移過程還原 PF，形成五價鐵以及三價鐵，如反應式(33)所示。因此除了 PF 直接氧化 TCE 外，四價鐵以及五價鐵皆能氧化溶液中之 TCE，最終形成更穩定之鐵物種以及 TCE 降解產物，如反應式(34)所示(Wang et al., 2023a; Dong et al., 2024)。





根據先前研究結果顯示，Nam 研究團隊於 2016 年利用 GC/MS 研究 PF 氧化 TCE 之反應途徑，研究結果顯示，PF 氧化 TCE 具有三種反應途徑，主要透過奪取 TCE 中之電子、氫原子加成以及 PF 提供之氧氣以氧化 TCE。首先 TCE 可以透過質子加成反應形成 1,1,2-三氯乙烷，接著透過氧氣進行連續脫氯反應以形成 1,2-二氯乙烷以及氯乙烷。此外，TCE 同時透過氧氣進行連續脫氯反應以形成二氯乙烯、氯乙烯以及乙烯，最後進一步生成乙烷，乙烷會轉化成乙酸、乙醇酸、乙醛酸，乙酸會與水中氯離子反應形成三氯乙酸，而乙醇酸以及乙醛酸會進一步轉化成二氧化碳(Nam et al., 2016)。此外，Yang 研究團隊於 2023 年利用 GC/MS 研究 PF 氧化 TCE 之反應途徑，研究結果顯示，TCE 透過 β -氫消除反應形成乙二炔，接著乙二炔再透過氧化以及脫氯反應形成乙二醇，乙二醇進一步轉化成乙二醛以及乙醇酸，最後再轉化成二氧化碳(Yang et al., 2023b)；然而，在本研究中並未檢測到任何副產物，可能原因為 TCE 初始濃度較低、缺乏質譜分析、低於儀器偵測極限以及毛細管柱之特性不同。

5.4.4 成本效益評估

本研究以濕式氧化法製備 PF，其主要以及次要成本分別為藥劑以及電力，如表 5.5 以及表 5.6 所示。根據臺灣電力公司提供之 2024 電價費率，由於本研究使用之電度數(1.98 度)低於 120 度，電價費率以每度新台幣 1.68 元計算，因此製備 PF 之藥劑以及電力成本分別約為新台幣 2246 元以及 4 元，每克 PF(純度約 90%)之總成本約為新台幣 400 元。市售(Sigma-Aldrich)每克 PF 之成本約為 99 美金(純度>90%)以及 350 美金(純度>97%)(Wei et al., 2015)，因此本研究製備 PF 成本較市售便宜。此外，本研究使用 1 g 之 HPMC 包覆 1 g 之 PF，並以手動式油壓機製備 SRPFT，無使用其他電力設備，因此每顆 SRPFT 之成本約為新台幣 417 元。雖然目前 PF 之成本相較於過硫酸鹽、高錳酸鹽、過氧化氫等傳統氧化劑之成本高，但在 FRCO 技術中，PF 為一種多功能綠色藥劑，可去除多種污染物且反應後僅產生三價鐵以及羥基，不會造成金屬離子溶出、土壤酸化以及毒性副產物產生等問題，對環境非常友善且不會造成二次污染，因此 FRCO 技術為一種具有發展前景之綠色技術。



表 5.5 製備 SRPFT 之藥劑成本評估

藥劑	使用量	成本(新台幣)
次氯酸鈉	100 mL	280.0 元
氫氧化鈉	60 g	43.2 元
硝酸鐵九水合物	20.25 g	113.0 元
氫氧化鉀	516.83 g	1550.5 元
正己烷	50 mL	60 元
乙醇	50 mL	5.3 元
乙醚	50 mL	193.5 元
羥丙基甲基纖維素	1 g	17 元

表 5.6 製備 SRPFT 之電力成本評估

設備	功率(W)	使用時間(h)	能量(度)	成本(新台幣)
離心機	440	1	0.44	0.7
真空烘箱	800	1	0.80	1.3
抽氣幫浦	462	1.5	0.69	1.2
磁石攪拌器	30	1.5	0.05	0.1

5.4.5 模場設計初步構想

FRCO 技術具有許多優勢，包括一藥多用、高氧化能力、短期整治以及環境友善等特性。儘管 FRCO 技術在環境綠色修復方面具有很好的發展潛能，但仍需克服其高成本、反應快以及污染物選擇性等挑戰，若這些挑戰在未來得到充分解決，此技術將具有巨大的實場應用潛力。

實場應用之可行性評估中，由於 PF 為一種氧化性能極強且可發揮多功能之藥劑，因此本團隊建議將 SRPFT 投放於高污染之熱區，可先有效去除高濃度之污染物，以降低下游污染區之處理成本。因此在實場應用中，



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

可以採用現地化學氧化法(ISCO)結合滲透性反應牆(PRB)去除地下水 TCE，如圖 5.15 所示。基於 ISCO 以及 PRB 的概念，在模場設計中設置三口井(一口背景井、一口整治井、一口監測井)，背景井主要用於量測 TCE 之背景濃度。此外，將數顆 SRPFT 投入整治井作為 PRB 以去除 TCE，同時透過監測井量測 TCE 之濃度變化以及 PF 之釋放濃度變化以判斷藥錠之功效以及場址之整治時程。

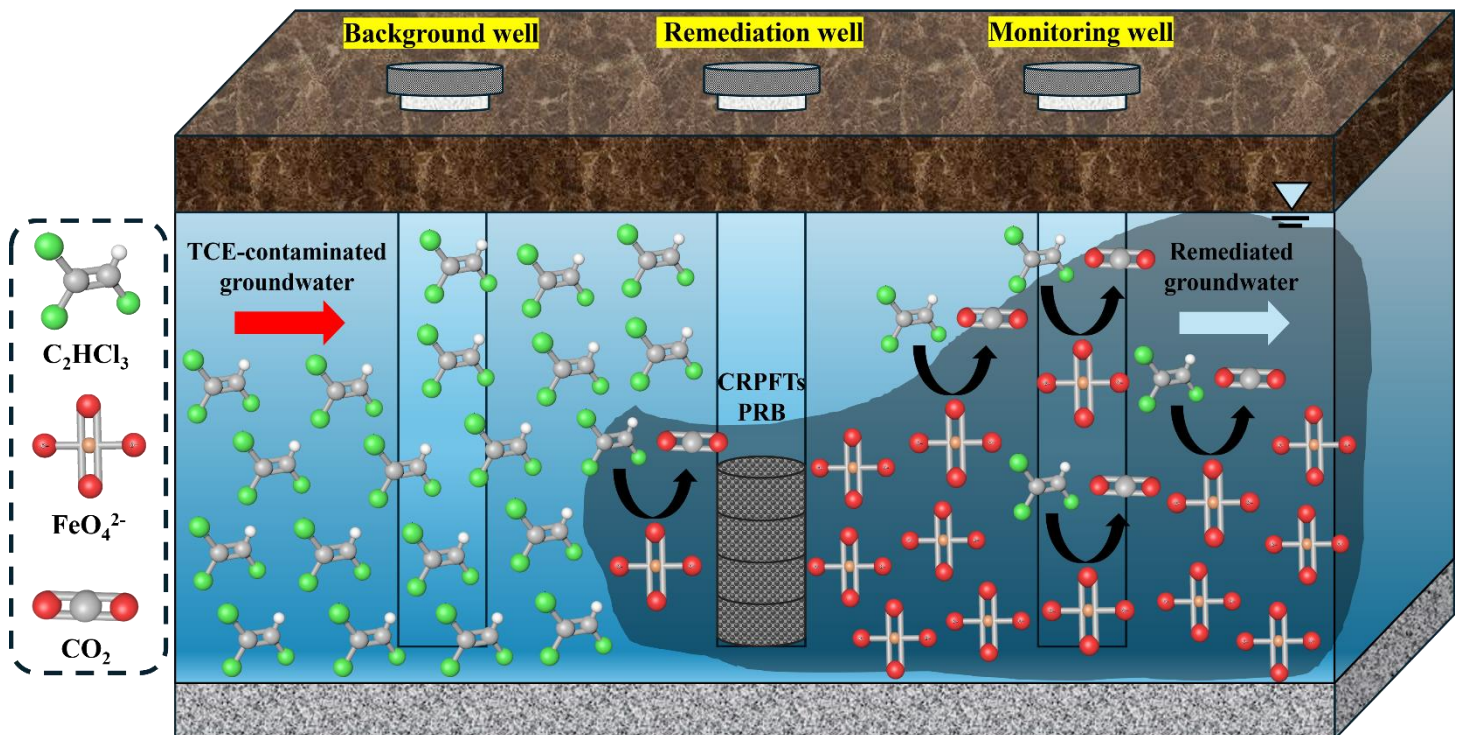


圖 5.15 FRCO 技術於實場整治之初步設計構想



第六章、結論與建議

6.1 結論

1. PF 產率以及純度分析結果顯示，PF 之最佳合成溫度為 30°C 且於低溫保存下可以減緩其自行分解效率。
2. HR-FESEM 結果顯示，PF 具有良好結晶性、光滑且棒狀多面體之形貌。此外，HPMC 之形貌為長條紋狀以及纖維狀顆粒。隨著 PF/HPMC 質量比降低，C 原子百分比含量增加；然而，K 以及 Fe 原子百分比含量降低。
3. XRD 結果顯示，PF 屬於正交晶系中之斜方雙錐晶體。此外，HPMC 之特徵峰訊號會隨著 PF/HPMC 質量比降低而增強且不影響 PF 之特徵峰。
4. FTIR 結果顯示，PF 具有 Fe—O 鍵之對稱伸縮振動、硝酸根或其他雜質之特徵峰、吸附水之伸縮振動以及—OH 之伸縮振動。此外，HPMC 具有 C—H 鍵擺動模式、C—O—C 反對稱伸縮振動、—OH 彎曲振動、—CH₂ 剪切振動、—CH₃ 反對稱彎曲振動、C—H 鍵伸縮振動以及—OH 伸縮振動。隨著 PF/HPMC 質量比降低，C—O—C 不對稱伸縮振動、—CH₃ 不對稱彎曲振動、C—H 鍵伸縮振動以及—OH 伸縮振動會愈明顯，且不影響 PF 之主要特徵峰。
5. UV-vis 結果顯示，PF 之主要吸收波長約為 505 nm 且 570 nm 之吸收波長為 PF 之肩峰。
6. 緩釋實驗結果顯示，不同 PF/HPMC 質量比中，由於質量比降低會加速 PF 與 HPMC 之間之反應，導致 PF 大量消耗，因此採用 PF/HPMC 質量比為 1.0 (wt/wt) 之製備參數。不同壓錠力中，由於壓錠力不會顯著影響 SRPFT 釋放 PF，因此採用壓錠力為 $1.39 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 之製備參數。不同 PF 劑量中，當 PF 劑量增加時，可以提升 SRPFT 之緩釋性能且 PF 消耗不會增加；然而，本研究之 PF 產量有限，因此採用 PF 劑量為 1 g 之製備參數。不同藥錠數量中，由於單顆大藥錠具有最佳之緩釋性能且 PF 消耗量最低。此外，PF 於長時間可以維持較高之濃度，因此採用單顆 SRPFT 進行後續 TCE 之批次以及管柱去除實驗。
7. TCE 批次去除實驗結果顯示，SRPFT 於初始 pH 4.1、5.8 以及 9.2 之 TCE 水溶液下，TCE 之去除效率分別為 100%、65% 以及 43%。由於



- PF 於低 pH 值下會發生質子化，形成質子化之 PF 物質，表現出更強之氧化性能。此外，六價鐵除了在酸性條件下具有較高之氧化還原電位，還可以快速消耗以形成高活性物質之四價鐵以及五價鐵，進而提高污染物之去除效率。
8. TCE 批次去除實驗結果顯示，由於 HPMC 於高 pH 值下會增加 HPMC 分子之間之相互作用，使 HPMC 結構伸展並有利於凝膠層產生，促進 PF 從凝膠層之釋放。此外，PF 於酸性條件下會快速消耗以氧化 TCE；然而，由於鹼性條件下 PF 之氧化電位較低且 HPMC 具有高強度之結構，因此 PF 容易累積於水溶液中且無法氧化 TCE。雖然 HPMC 於高 pH 值下有利於產生凝膠層並釋放 PF；然而，由於 PF 容易與 HPMC 之羥基反應，因此 PF 可能於凝膠層釋放過程中被消耗。
 9. TCE 批次去除實驗結果顯示，PF 與水反應產生 OH^- ，當 PF 於酸性條件下， OH^- 會與水中之 H^+ 發生中和反應以促使正向反應發生，因此 PF 會快速消耗且 pH 值會急遽上升；然而，由於鹼性水溶液中具有較高濃度之 OH^- ，因此會抑制正向反應發生，使 PF 容易累積於水溶液中。
 10. TCE 批次去除實驗結果顯示，加酸可以消耗水溶液中之 PF 並有助於 PF 氧化 TCE。由於 PF 於酸性條件下， OH^- 會與水中之 H^+ 發生中和反應以促使正向反應發生，因此 PF 會快速消耗且 pH 值會快速上升。
 11. TCE 管柱去除實驗結果顯示，SRPFT 於管柱二中 40 分鐘內可以發會效用。由於高流量下，流入管柱二之 TCE 水溶液體積較多且停留時間較短，導致去除效率較差，但有較高之去除總量。此外，在高流量下有助於 PF 從 HPMC 內部基質之釋放出來，藥錠周圍高濃度之 PF 可以透過水流沖離，有助於減少 PF 以及 HPMC 之間之反應，且有助於增加 PF 以及 TCE 之間之反應以提高 TCE 之去除量。
 12. FRCO 技術去除水中 TCE 之反應機制結果顯示，SRPFT 於 TCE 水溶液中，可以透過侵蝕、水合、膨脹以及擴散作用釋放 PF 以氧化 TCE。
 13. FRCO 技術去除水中 TCE 之反應途徑結果顯示，TCE 可以透過四價鐵、五價鐵以及六價鐵有效去除，最終形成更穩定之鐵物種以及 TCE 降解產物。此外，PF 氧化 TCE 之主要反應途徑包含 β -氫消除反應、奪取 TCE 中之電子、氫原子加成以及 PF 提供之氧氣，可能副產物包含 1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、氯乙烷、二氯乙烯、氯乙烯、乙烯、乙烷、乙酸、乙醇酸、乙醛酸、三氯乙酸、乙二炔、乙二醇，最後礦



化成最終產物 CO_2 。

14. 本研究製備 PF 之總成本約為每克新台幣 400 元，較市售 PF 便宜。此外，每顆 SRPFT 之成本約為新台幣 417 元。PF 為一種多功能綠色藥劑，可去除多種污染物且反應後僅會產生三價鐵以及羥基，不會造成金屬離子溶出、土壤酸化以及毒性副產物產生等問題，對環境非常友善且不會造成二次污染。因此 FRCO 技術為一種具有發展前景之綠色技術。實場應用之可行性評估中，由於 PF 為一種氧化性能極強且可發揮多功能之藥劑，因此本團隊建議將 SRPFT 投放於高污染之熱區，可先有效去除高濃度之污染物，以降低下游污染區之處理成本。

6.2 建議

1. 本研究利用濕式氧化法製備 PF，未來可以嘗試不同之 PF 製備方法以降低 PF 之製備成本。
2. 本研究利用 HPMC 作為壁材包覆 PF，未來可以嘗試使用不同壁材包覆 PF 以探討 PF 之穩定性。
3. 由於 PF 會與 HPMC 進行反應，因此未來於 SRPFT 製備過程中可以添加賦形劑，以減緩 PF 與 HPMC 之反應，並提高 PF 釋放之穩定性。
4. 本研究使用單顆 SRPFT 於管柱實驗中去除水中 TCE，未來可以嘗試投入多顆 SRPFT 於管柱中以探討 TCE 之去除效率。
5. 管柱實驗中，除了流量之外，未來可以進一步探討其他因素對於 TCE 去除效率、PF 釋放以及 TCE 去除總量之影響。
6. 本研究利用 FRCO-SRPFT 技術去除水中 TCE，未來可以嘗試利用 GC/MS 進行樣品分析，以推估 PF 降解 TCE 可能產生之副產物。
7. 目前本研究利用 FRCO 技術去除水中 TCE 僅限於實驗室規模，因此未來可以先嘗試進行人工合成地下水 TCE 之管柱去除實驗，以探討水中離子、溶氧、導電度、pH 值、濁度、COD 等參數對於 TCE 去除效率之影響以及 SRPFT 之穩定性，同時釐清實場應用會面臨到之問題以及提供解決辦法。



第七章、參考文獻

- Abbas, G., Hanif, M., Khan, M.A., 2017. pH responsive alginate polymeric rafts for controlled drug release by using box behnken response surface design. *Designed Monomers and Polymers* 20, 1-9.
- Abbas, M., 2017. Development of a geophysical and geochemical methodology for, the characterization of hydrocarbon contamination of soil and groundwater. Normandie Université.
- Alazaiza, M.Y.D., Copt, N.K., Abunada, Z., 2020. Experimental investigation of cosolvent flushing of DNAPL in double-porosity soil using light transmission visualization. *Journal of Hydrology* 584.
- Allenspach, C., Timmins, P., Sharif, S., Minko, T., 2020. Characterization of a novel hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) direct compression grade excipient for pharmaceutical tablets. *Int J Pharm* 583, 119343.
- Alsheyab, M., Jiang, J.-Q., Stanford, C., 2010. Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions. *Desalination* 254, 175-178.
- Alsheyab, M., Jiang, J.Q., Stanford, C., 2009. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment--a review. *J Environ Manage* 90, 1350-1356.
- Amaral, M.H., Lobo, J.S., Ferreira, D., 2001. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and hydrogenated castor oil on naproxen release from sustained-release tablets. *AAPS PharmSciTech* 2, 14-21.
- Amritha, V., Kaur, S., Pandey, K.H., 2014. Formulation and in-vitro evaluation of floating tablets of hydroxypropyl methylcellulose K4M and Carbopol-934P using metronidazole as a model drug. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 5, 2244.
- Auette, R., Quail, J., Black, W., Robertson, B., 1973. Crystal structures of M_2FeO_4 ($M = K, Rb, Cs$). *Journal of Solid State Chemistry* 8, 43-49.
- Baker, R.S., Nielsen, S.G., Heron, G., Ploug, N., 2016. How effective is thermal remediation of DNAPL source zones in reducing groundwater concentrations?



Groundwater Monitoring & Remediation 36, 38-53.

Bartheldyová, E., Knotigová, P.T., Zachová, K., Mašek, J., Kulich, P., Effenberg, R., Zyka, D., Hubatka, F., Kotouček, J., Čelechovská, H., 2019. N-Oxy lipid-based click chemistry for orthogonal coupling of mannan onto nanoliposomes prepared by microfluidic mixing: Synthesis of lipids, characterisation of mannan-coated nanoliposomes and in vitro stimulation of dendritic cells. Carbohydrate polymers 207, 521-532.

Baskaran, D., Rajamanickam, R., 2019. Aerobic biodegradation of trichloroethylene by consortium microorganism from turkey litter compost. Journal of Environmental Chemical Engineering 7.

Beyke, G., Fleming, D., 2005. In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques 15, 5-22.

Borandeh, S., van Bochove, B., Teotia, A., Seppala, J., 2021. Polymeric drug delivery systems by additive manufacturing. Adv Drug Deliv Rev 173, 349-373.

Budania, R., Dangayach, S., 2023. A comprehensive review on permeable reactive barrier for the remediation of groundwater contamination. J Environ Manage 332, 117343.

Butor Skulcova, A., Tamasova, K., Vojs Stanova, A., Birosova, L., Krahulcova, M., Gal, M., Konecna, B., Janikova, M., Celec, P., Grabicova, K., Grabic, R., Filip, J., Belisova, N., Ryba, J., Kerekes, K., Spalkova, V., Hives, J., Mackulak, T., 2021. Effervescent ferrate(VI)-based tablets as an effective means for removal SARS-CoV-2 RNA, pharmaceuticals and resistant bacteria from wastewater. J Water Process Eng 43, 102223.

Carr, J.D., 2008. Kinetics and product identification of oxidation by ferrate (VI) of water and aqueous nitrogen containing solutes. ACS Publications.

Carvalho, A.F.F., Caldeira, V.F., Oliveira, A.P., Gonsalves, J., Araujo, E., 2023. Design and development of orally disintegrating films: A platform based on hydroxypropyl methylcellulose and guar gum. Carbohydr Polym 299, 120155.

Cataldo-Hernández, M., Stewart, M., Bonakdarpour, A., Mohseni, M.,



- Wilkinson, D.P., 2018. Degradation of ferrate species produced electrochemically for use in drinking water treatment applications. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 96, 1045-1052.
- Chang, Y.C., Chen, K.F., Chen, T.Y., Chen, H.H., Chen, W.Y., Mao, Y.C., 2022. Development of novel persulfate tablets for passive trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater remediation. *Chemosphere* 295, 133906.
- Chen, B.Y., Kuo, H.W., Sharma, V.K., Den, W., 2019a. Chitosan Encapsulation of Ferrate(VI) for Controlled Release to Water: Mechanistic Insights and Degradation of Organic Contaminant. *Sci Rep* 9, 18268.
- Chen, H., Lu, J., Wu, L., Wang, T., Liu, Z., Wang, C., Yan, K., 2021. Developing a new controlled-release KMnO_4 for groundwater DNAPL remediation. *Environmental Technology & Innovation* 24.
- Chen, J., Qi, Y., Pan, X., Wu, N., Zuo, J., Li, C., Qu, R., Wang, Z., Chen, Z., 2019b. Mechanistic insights into the reactivity of Ferrate (VI) with phenolic compounds and the formation of coupling products. *Water research* 158, 338-349.
- Chen, J., Xu, X., Zeng, X., Feng, M., Qu, R., Wang, Z., Nesnas, N., Sharma, V.K., 2018. Ferrate (VI) oxidation of polychlorinated diphenyl sulfides: Kinetics, degradation, and oxidized products. *Water research* 143, 1-9.
- Chen, X., Li, Y., Hu, J., Liang, Y., Yuan, B., Yu, F., Liu, Y., Zheng, X., Yu, W., 2025. Ethylcellulose encapsulated material for potassium ferrate slow-release to degrade levofloxacin: Degradation performance, mechanisms, and toxicity assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13.
- Chen, Y.C., Chang, J.E., 2022. Removal of chlorine-contaminated groundwater by two-stage ozonation and biostimulation methods. *J Environ Manage* 317, 115417.
- Cheng, X., Lian, J., Liu, B., Zhu, X., Jin, Y., Zhang, L., Tan, F., Wu, D., Liang, H., 2023a. Integrated ferrate and calcium sulfite to treat algae-laden water for controlling ultrafiltration membrane fouling: High-efficiency oxidation and simultaneous cell integrity maintaining. *Chemical Engineering Journal* 461.



- Cheng, Y.H., Chang, S.C., Lai, Y.L., Hu, C.C., 2023b. Microbiome reengineering by four environmental factors for the rapid biodegradation of trichloroethylene. *J Environ Manage* 326, 116658.
- Cho, Y.C., Hsu, C.C., Lin, Y.P., 2022. Integration of in-situ chemical oxidation and permeable reactive barrier for the removal of chlorophenols by copper oxide activated peroxydisulfate. *J Hazard Mater* 432, 128726.
- Colombo, P., Bettini, R., Santi, P., De Ascentiis, A., Peppas, N., 1996. Analysis of the swelling and release mechanisms from drug delivery systems with emphasis on drug solubility and water transport. *Journal of controlled release* 39, 231-237.
- Czölderová, M., Behúl, M., Filip, J., Zajíček, P., Grabic, R., Vojs-Staňová, A., Gál, M., Kerekeš, K., Híveš, J., Ryba, J., Rybanská, M., Brandeburová, P., Mackulák, T., 2018. 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: Effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 349, 269-275.
- Czaplicka, M., Bratek, Ł., Jaworek, K., Bonarski, J., Pawlak, S., 2014. Photo-oxidation of p-arsanilic acid in acidic solutions: kinetics and the identification of by-products and reaction pathways. *Chemical Engineering Journal* 243, 364-371.
- De Figueiredo, D.R., Azeiteiro, U.M., Esteves, S.M., Gonçalves, F.J., Pereira, M.J., 2004. Microcystin-producing blooms—a serious global public health issue. *Ecotoxicology and environmental safety* 59, 151-163.
- Dedushenko, S.K., Perfiliev, Y.D., Saprykin, A.A., 2009. Mössbauer study of iron in high oxidation states in the K–Fe–O system. *ICAME 2007: Proceedings of the 29th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2007) held in Kanpur, India, 14-19 October 2007*. Springer, pp. 877-882.
- Deng, Y., Shi, X., Zhang, Z., Sun, Y., Wu, J., Qian, J., 2020. Application of spectral induced polarization for characterizing surfactant-enhanced DNAPL remediation in laboratory column experiments. *J Contam Hydrol* 230, 103603.
- Deng, Y., Wu, M., Zhang, H., Zheng, L., Acosta, Y., Hsu, T.-T.D., 2017. Addressing harmful algal blooms (HABs) impacts with ferrate (VI):



Simultaneous removal of algal cells and toxins for drinking water treatment. *Chemosphere* 186, 757-761.

Dharmalingam, K., Anandalakshmi, R., 2019. Fabrication, characterization and drug loading efficiency of citric acid crosslinked NaCMC-HPMC hydrogel films for wound healing drug delivery applications. *Int J Biol Macromol* 134, 815-829.

Diaz, M., Cataldo, M., Ledezma, P., Keller, J., Doederer, K., 2019. Unravelling the mechanisms controlling the electro-generation of ferrate using four iron salts in boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 854.

Diaz, M., Doederer, K., Keller, J., Cataldo, M., Donose, B.C., Ali, Y., Ledezma, P., 2021. Towards in situ electro-generation of ferrate for drinking water treatment: A comparison of three low-cost sacrificial iron electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 880.

Dong, F., Fu, C., Feng, M., Wang, D., Song, S., Li, C., Lichtfouse, E., Li, J., Lin, Q., Sharma, V.K., 2024. Simultaneous generation of free radicals, Fe(IV) and Fe(V) by ferrate activation: A review. *Chemical Engineering Journal* 481.

Dong, F., Liu, J., Li, C., Lin, Q., Zhang, T., Zhang, K., Sharma, V.K., 2019a. Ferrate(VI) pre-treatment and subsequent chlorination of blue-green algae: Quantification of disinfection byproducts. *Environ Int* 133, 105195.

Dong, H., Hou, K., Qiao, W., Cheng, Y., Zhang, L., Wang, B., Li, L., Wang, Y., Ning, Q., Zeng, G., 2019b. Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate. *Chemical Engineering Journal* 359, 1046-1055.

Dong, H., Qiang, Z., Liu, S., Li, J., Yu, J., Qu, J., 2018. Oxidation of iopamidol with ferrate (Fe (VI)): Kinetics and formation of toxic iodinated disinfection by-products. *Water research* 130, 200-207.

Dvořáčková, K., Doležel, P., Mašková, E., Muselík, J., Kejdušová, M., Vetchý, D., 2013. The effect of acid pH modifiers on the release characteristics of weakly basic drug from hydrophilic-lipophilic matrices. *Aaps Pharmscitech* 14, 1341-1348.

Ebube, N.K., Jones, A.B., 2004. Sustained release of acetaminophen from a



heterogeneous mixture of two hydrophilic non-ionic cellulose ether polymers. *International journal of pharmaceutics* 272, 19-27.

Erdemir, D., Rosenbaum, T., Chang, S.-Y., Wong, B., Kientzler, D., Wang, S., Desai, D., Kiang, S., 2018. Novel Co-processing Methodology To Enable Direct Compression of a Poorly Compressible, Highly Water-Soluble Active Pharmaceutical Ingredient for Controlled Release. *Organic Process Research & Development* 22, 1383-1392.

Fan, J., Lin, B.-H., Chang, C.-W., Zhang, Y., Lin, T.-F., 2018. Evaluation of potassium ferrate as an alternative disinfectant on cyanobacteria inactivation and associated toxin fate in various waters. *Water research* 129, 199-207.

Filip, J., Yngard, R.A., Siskova, K., Marusak, Z., Ettler, V., Sajdl, P., Sharma, V.K., Zboril, R., 2011. Mechanisms and efficiency of the simultaneous removal of metals and cyanides by using ferrate (VI): crucial roles of nanocrystalline iron (III) oxyhydroxides and metal carbonates. *Chemistry—A European Journal* 17, 10097-10105.

Ford, J.L., Rubinstein, M.H., Hogan, J.E., 1985. Formulation of sustained release promethazine hydrochloride tablets using hydroxypropyl-methylcellulose matrices. *International journal of pharmaceutics* 24, 327-338.

Gheraout, D., Naceur, M., 2011. Ferrate (VI): In situ generation and water treatment—A review. *Desalination and Water Treatment* 30, 319-332.

Ghori, M.U., Conway, B.R., 2015. Hydrophilic matrices for oral control drug delivery. *American Journal of Pharmacological Sciences* 3, 103-109.

Gohel, M.C., Parikh, R.K., Nagori, S.A., Jena, D.G., 2009. Fabrication of modified release tablet formulation of metoprolol succinate using hydroxypropyl methylcellulose and xanthan gum. *Aaps pharmscitech* 10, 62-68.

Goodwill, J.E., Mai, X., Jiang, Y., Reckhow, D.A., Tobiason, J.E., 2016. Oxidation of manganese (II) with ferrate: Stoichiometry, kinetics, products and impact of organic carbon. *Chemosphere* 159, 457-464.

Gurol, M.D., Bremen, W.M., 1985. Kinetics and mechanism of ozonation of free cyanide species in water. *Environmental science & technology* 19, 804-809.



Han, Q., Dong, W., Wang, H., Liu, T., Tian, Y., Song, X., 2018. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate (VI) oxidation: performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control. *Chemosphere* 198, 92-102.

Han, Y., Wang, J., Xu, D., Song, J., Wang, H., Zhu, X., Luo, X., Yang, L., Li, G., Liang, H., 2023. Synergistic effect of potassium ferrate and ferrous iron for improving ultrafiltration performance in algae-laden water treatment. *Water Res* 243, 120362.

Haque, A., Richardson, R.K., Morris, E.R., Gidley, M.J., Caswell, D.C., 1993. Thermogelation of methylcellulose. Part II: effect of hydroxypropyl substituents. *Carbohydrate Polymers* 22, 175-186.

He, H.Y., Qiu, W., Liu, Y.L., Yu, H.R., Wang, L., Ma, J., 2021. Effect of ferrate pre-oxidation on algae-laden water ultrafiltration: Attenuating membrane fouling and decreasing formation potential of disinfection byproducts. *Water Res* 190, 116690.

He, T., Zhou, B., Chen, H., Yuan, R., 2022. Degradation of organic chemicals in aqueous system through ferrate-based processes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10.

He, W., Wang, J., Yang, C., Zhang, J., 2006. The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters. *Electrochimica Acta* 51, 1967-1973.

Hillery, A., Park, K., 2016. Drug delivery: fundamentals and applications. CRC Press.

Hiremath, P.S., Saha, R.N., 2008. Controlled release hydrophilic matrix tablet formulations of isoniazid: design and in vitro studies. *Aaps Pharmscitech* 9, 1171-1178.

Hou, D., Cui, X., Liu, M., Qie, H., Tang, Y., Leng, W., Luo, N., Luo, H., Lin, A., Yang, W., Wei, W., Zheng, T., 2024. Degradation of trichloroethylene by biochar supported nano zero-valent iron (BC-nZVI): The role of specific surface area and electrochemical properties. *Sci Total Environ* 908, 168341.

Hu, L., Martin, H.M., Arce-Bulted, O., Sugihara, M.N., Keating, K.A.,



- Strathmann, T.J., 2009. Oxidation of carbamazepine by Mn (VII) and Fe (VI): reaction kinetics and mechanism. *Environmental Science & Technology* 43, 509-515.
- Hu, L., Page, M.A., Sigstam, T., Kohn, T., Mariñas, B.J., Strathmann, T.J., 2012. Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate (VI). *Environmental science & technology* 46, 12079-12087.
- Huang, H., Sommerfeld, D., Dunn, B.C., Eyring, E.M., Lloyd, C.R., 2001. Ferrate (VI) oxidation of aqueous phenol: kinetics and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 3536-3541.
- Huang, Z.-S., Wang, L., Liu, Y.-L., Jiang, J., Xue, M., Xu, C.-B., Zhen, Y.-F., Wang, Y.-C., Ma, J., 2018. Impact of phosphate on ferrate oxidation of organic compounds: An underestimated oxidant. *Environmental science & technology* 52, 13897-13907.
- IARC, 2023a. Agents Classified by the IARC Monographs.
- IARC, 2023b. List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans.
- Idrees, A., Shan, A., Ali, M., Abbas, Z., Shahzad, T., Hussain, S., Mahmood, F., Farooq, U., Danish, M., Lyu, S., 2021. Highly efficient degradation of trichloroethylene in groundwater based on persulfate activation by polyvinylpyrrolidone functionalized Fe/Cu bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9.
- Islam, A., Jeon, D., Ra, J., Shin, J., Kim, T.-Y., Lee, Y., 2018. Transformation of microcystin-LR and olefinic compounds by ferrate (VI): Oxidative cleavage of olefinic double bonds as the primary reaction pathway. *Water Research* 141, 268-278.
- Jain, A., Sharma, V.K., Mbuya, O.S., 2009. Removal of arsenite by Fe (VI), Fe (VI)/Fe (III), and Fe (VI)/Al (III) salts: Effect of pH and anions. *Journal of hazardous materials* 169, 339-344.
- Jiang, J.-Q., Lloyd, B., 2002. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water*



research 36, 1397-1408.

Jiang, J., 2007. Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* 146, 617-623.

Jiang, W., Chen, L., Batchu, S.R., Gardinali, P.R., Jasa, L., Marsalek, B., Zboril, R., Dionysiou, D.D., O'Shea, K.E., Sharma, V.K., 2014. Oxidation of microcystin-LR by ferrate (VI): kinetics, degradation pathways, and toxicity assessments. *Environmental science & technology* 48, 12164-12172.

Jiang, Y., Goodwill, J.E., Tobiason, J.E., Reckhow, D.A., 2015. Effect of different solutes, natural organic matter, and particulate Fe (III) on ferrate (VI) decomposition in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology* 49, 2841-2848.

Jiang, Y., Goodwill, J.E., Tobiason, J.E., Reckhow, D.A., 2016. Bromide oxidation by ferrate (VI): The formation of active bromine and bromate. *Water Research* 96, 188-197.

Karlesa, A., De Vera, G.A.D., Dodd, M.C., Park, J., Espino, M.P.B., Lee, Y., 2014. Ferrate (VI) oxidation of β -lactam antibiotics: reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products. *Environmental science & technology* 48, 10380-10389.

Kepa, U., Stanczyk-Mazanek, E., Stepniak, L., 2008. The use of the advanced oxidation process in the ozone+ hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination* 223, 187-193.

Khan, N.A., Johnson, M.D., Kubicki, J.D., Holguin, F.O., Dungan, B., Carroll, K.C., 2019. Cyclodextrin-enhanced 1,4-dioxane treatment kinetics with TCE and 1,1,1-TCA using aqueous ozone. *Chemosphere* 219, 335-344.

Kokkoli, A., Agerholm, N., Andersen, H.R., Kaarsholm, K.M.S., 2021. Synergy between ozonation and GAC filtration for chlorinated ethenes-contaminated groundwater treatment. *Journal of Water Process Engineering* 44.

Kolarik, J., Prucek, R., Tucek, J., Filip, J., Sharma, V.K., Zboril, R., 2018. Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions. *Water Res* 141, 357-365.



- Koneru, A., Dharmalingam, K., Anandalakshmi, R., 2020. Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethylcellulose-grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications. *Int J Biol Macromol* 148, 833-842.
- Kralchevska, R.P., Prucek, R., Kolařík, J., Tuček, J., Machala, L., Filip, J., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2016a. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate (VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water research* 103, 83-91.
- Kralchevska, R.P., Sharma, V.K., Machala, L., Zboril, R., 2016b. Ferrates (FeVI, FeV, and FeIV) oxidation of iodide: Formation of triiodide. *Chemosphere* 144, 1156-1161.
- Krese, A., Kovačič, N.N., Kapele, T., Mrhar, A., Bogataj, M., 2016. Influence of ionic strength and HPMC viscosity grade on drug release and swelling behavior of HPMC matrix tablets. *Journal of Applied Polymer Science* 133.
- Kruk, K., Szekalska, M., Basa, A., Winnicka, K., 2023. The Impact of Hypromellose on Pharmaceutical Properties of Alginate Microparticles as Novel Drug Carriers for Posaconazole. *Int J Mol Sci* 24.
- Kubiňáková, E., Híveš, J., Gál, M., Fašková, A., 2017. Effect of ferrate on green algae removal. *Environmental science and pollution research* 24, 21894-21901.
- Lan, B., Wang, Y., Wang, X., Zhou, X., Kang, Y., Li, L., 2016. Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate. *Chemical Engineering Journal* 292, 389-397.
- Lee, Y., Escher, B.I., Von Gunten, U., 2008. Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens. *Environmental Science & Technology* 42, 6333-6339.
- Lee, Y., Kissner, R., von Gunten, U., 2014. Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): kinetics and mechanisms. *Environmental science & technology* 48, 5154-5162.
- Lee, Y., Von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of



selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water research* 44, 555-566.

Lee, Y., Yoon, J., Von Gunten, U., 2005. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe (VI)). *Environmental science & technology* 39, 8978-8984.

Lee, Y., Zimmermann, S.G., Kieu, A.T., Von Gunten, U., 2009. Ferrate (Fe (VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science & Technology* 43, 3831-3838.

Li, C., Li, X.Z., Graham, N., 2005a. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere* 61, 537-543.

Li, C.L., Martini, L.G., Ford, J.L., Roberts, M., 2005b. The use of hypromellose in oral drug delivery. *J Pharm Pharmacol* 57, 533-546.

Li, M., Liang, B., Shang, J., Li, J., Zhang, H., 2019. Treatment of Polysilicon Production Wastewater by Ferrate(VI) Microcapsule Oxidation and Biological Aerated Biofilter. *Water, Air, & Soil Pollution* 230.

Li, R., Wu, X., Han, Z., Xu, L., Gan, L., Zhang, Y., Lu, F., Lin, H., Yang, X., Yan, M., Chu, W., Gong, H., 2023. Removal of antibiotic-resistant bacteria and genes by Solar-activated Ferrate/ Peroxymonosulfate: Efficiency in aquaculture wastewater and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 474.

Liang, C., Weng, C.Y., 2022. Evaluation of alkaline activated sodium persulfate sustained release rod for the removal of dissolved trichloroethylene. *J Hazard Mater* 439, 129657.

Liang, S., Zhu, L., Hua, J., Duan, W., Yang, P.-T., Wang, S.-L., Wei, C., Liu, C., Feng, C., 2020. $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ reaction produces FeIVO_2^+ : an enhanced advanced oxidation process. *Environmental Science & Technology* 54, 6406-6414.

Licht, S., Naschitz, V., Halperin, L., Halperin, N., Lin, L., Chen, J., Ghosh, S., Liu, B., 2001. Analysis of ferrate (VI) compounds and super-iron Fe (VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization. *Journal of Power Sources* 101, 167-176.



- Lin, F., Zhang, Z., Xiang, L., Zhang, L., Cheng, Z., Wang, Z., Yan, B., Chen, G., 2022. Efficient degradation of multiple Cl-VOCs by catalytic ozonation over MnO catalysts with different supports. *Chemical Engineering Journal* 435.
- Liu, H., Chen, J., Wu, N., Xu, X., Qi, Y., Jiang, L., Wang, X., Wang, Z., 2019. Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate (VI): Kinetics and reaction mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety* 170, 259-266.
- Liu, J., Zhao, L., Geng, H., Wang, B., Tong, X., Li, Y., Chen, D., Sun, P., Yang, Y., 2023. Fe-MOF-derived carbon compounds as catalysts for trichloroethylene degradation via persulfate oxidation: Role of precursor template and pyrolysis temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11.
- Liu, K., Yi, Y., Zhang, N., 2021a. Anodic oxidation produces active chlorine to treat oilfield wastewater and prepare ferrate(VI). *Journal of Water Process Engineering* 41.
- Liu, Y., Wang, L., Wang, X., Huang, Z., Xu, C., Yang, T., Zhao, X., Qi, J., Ma, J., 2017. Highly efficient removal of trace thallium from contaminated source waters with ferrate: Role of in situ formed ferric nanoparticle. *Water research* 124, 149-157.
- Liu, Y., Zhang, Y., Zhou, A., Li, M., 2021b. Insights into carbon isotope fractionation on trichloroethene degradation in base activated persulfate process: The role of multiple reactive oxygen species. *Sci Total Environ* 800, 149371.
- Lo, K.H., Lu, C.W., Lin, W.H., Chien, C.C., Chen, S.C., Kao, C.M., 2020. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethene with immobilized *Clostridium butyricum* in silica gel. *Chemosphere* 238, 124596.
- Lohray, B.B., Tiwari, S.B., 2008. Controlled Release Delivery System For Metformin. Google Patents.
- Lyu, Y., Lyu, S., Tang, P., Jiang, W., Sun, Y., Li, M., Sui, Q., 2020. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with Fe(II)-citric acid complex in the presence of surfactant Tween-80. *Chemosphere* 257, 127223.
- Ma, J., Liu, W., 2002. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI)



preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Research* 36, 871-878.

Ma, J., Xie, M., Zhao, N., Wang, Y., Lin, Q., Zhu, Y., Chao, Y., Ni, Z., Qiu, R., 2023. Enhanced trichloroethylene biodegradation: The mechanism and influencing factors of combining microorganism and carbon-iron materials. *Sci Total Environ* 878, 162720.

Ma, Y., Gao, N., Li, C., 2012. Degradation and pathway of tetracycline hydrochloride in aqueous solution by potassium ferrate. *Environmental Engineering Science* 29, 357-362.

Manoli, K., Maffettone, R., Sharma, V.K., Santoro, D., Ray, A.K., Passalacqua, K.D., Carnahan, K.E., Wobus, C.E., Sarathy, S., 2019. Inactivation of murine norovirus and fecal coliforms by ferrate (VI) in secondary effluent wastewater. *Environmental Science & Technology* 54, 1878-1888.

Mašek, J., Lubasova, D., Lukáč, R., Turanek-Knotigova, P., Kulich, P., Plockova, J., Mašková, E., Prochazka, L., Koudelka, Š., Sasithorn, N., 2017. Multi-layered nanofibrous mucoadhesive films for buccal and sublingual administration of drug-delivery and vaccination nanoparticles-important step towards effective mucosal vaccines. *Journal of Controlled Release* 249, 183-195.

Maskova, E., Kubova, K., Raimi-Abraham, B.T., Vllasaliu, D., Vohlidalova, E., Turanek, J., Masek, J., 2020. Hypromellose - A traditional pharmaceutical excipient with modern applications in oral and oromucosal drug delivery. *J Control Release* 324, 695-727.

Mašková, E., Kubová, K., Vetchý, D., 2015. Využití (meth) akrylátových kopolymerů v technologii matricových tablet s řízeným uvolňováním léčiva. *Chemické listy* 109, 14-20.

Mašková, E., Kubová, K., Vysloužil, J., Pavloková, S., Vetchý, D., 2017. Influence of pH modulation on dynamic behavior of gel layer and release of weakly basic drug from HPMC/Wax matrices, controlled by acidic modifiers evaluated by multivariate data analysis. *AAPS PharmSciTech* 18, 1242-1253.

Mitchell, K., Ford, J.L., Armstrong, D.J., Elliott, P.N., Rostron, C., Hogan, J.E., 1990. The influence of additives on the cloud point, disintegration and dissolution of hydroxypropylmethylcellulose gels and matrix tablets.



- International Journal of Pharmaceutics 66, 233-242.
- Miyake, Y., Sakoda, A., Yamanashi, H., Kaneda, H., Suzuki, M., 2003. Activated carbon adsorption of trichloroethylene (TCE) vapor stripped from TCE-contaminated water. *Water Research* 37, 1852-1858.
- Miyake, Y., Suzuki, M., 1993. Removal of trichloroethylene from air stripping off-gas by adsorption on activated carbon fibre. *Gas separation & purification* 7, 229-234.
- Máková, Z., Bouzek, K., Híveš, J., Sharma, V.K., Terryn, R.J., Baum, J.C., 2009. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI). *Electrochimica Acta* 54, 2673-2683.
- Modasiya, M., Patel, V., 2012. Design of colon specific drug delivery using sodium alginate and HPMC. *J Pharm Res* 5, 2253-2258.
- Moussavi, G., Pourakbar, M., Aghayani, E., Mahdavianpour, M., 2018. Investigating the aerated VUV/PS process simultaneously generating hydroxyl and sulfate radicals for the oxidation of cyanide in aqueous solution and industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal* 350, 673-680.
- Mughal, M.A., Iqbal, Z., Neau, S.H., 2011. Guar gum, xanthan gum, and HPMC can define release mechanisms and sustain release of propranolol hydrochloride. *Aaps Pharmscitech* 12, 77-87.
- Munyengabe, A., Zvinowanda, C., Zvimba, J.N., Ramontja, J., 2021. Innovative oxidation and kinetic studies of ferrous ion by sodium ferrate (VI) and simultaneous removal of metals from a synthetic acid mine drainage. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 124.
- Mura, S., Malfatti, L., Greppi, G., Innocenzi, P., 2017. Ferrates for water remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 16, 15-35.
- Najmanová, P., Steinová, J., Czinnerová, M., Němeček, J., Špánek, R., Knytl, V., Halecký, M., 2022. Thermally Enhanced Biodegradation of TCE in Groundwater. *Water* 14.
- Nam, J.-H., Kim, I.-K., Kwon, J., Kim, Y.D., 2016. Applications of electrochemical ferrate(VI) for degradation of trichloroethylene in the aqueous



phase. *Desalination and Water Treatment* 57, 5138-5145.

Nascimento da Silva, M., de Matos Fonseca, J., Feldhaus, H.K., Soares, L.S., Valencia, G.A., Maduro de Campos, C.E., Di Luccio, M., Monteiro, A.R., 2019. Physical and morphological properties of hydroxypropyl methylcellulose films with curcumin polymorphs. *Food Hydrocolloids* 97.

Ni, B.J., Yan, X., Dai, X., Liu, Z., Wei, W., Wu, S.L., Xu, Q., Sun, J., 2020. Ferrate effectively removes antibiotic resistance genes from wastewater through combined effect of microbial DNA damage and coagulation. *Water Res* 185, 116273.

Nikolić Bujanović, L., Čekerevac, M., Simičić, M., Tomić, M., 2020. Encapsulation of micro-sized barium ferrate(VI) and its effectiveness in removing clomazone pesticide from water. *Journal of Materials Science* 55, 7295-7303.

NIOSH, 2018. Appendix C - Supplementary Exposure Limits.

Novak, P., Kolar, M., Machala, L., Siskova, K.M., Karlicky, F., Petr, M., Zboril, R., 2018. Transformations of ferrates (iv, v, vi) in liquids: Mössbauer spectroscopy of frozen solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 30247-30256.

Ochoa, L., Igartua, M., Hernández, R.M., Gascón, A.R., Pedraz, J.L., 2005. Preparation of sustained release hydrophilic matrices by melt granulation in a high-shear mixer. *Journal of pharmacy & pharmaceutical sciences: a publication of the Canadian Society for Pharmaceutical Sciences, Societe canadienne des sciences pharmaceutiques* 8, 132-140.

Oostrom, M., Hofstee, C., Walker, R., Dane, J., 1999. Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium: 1. Spill behavior and initial dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology* 37, 159-178.

OSHA, 2021. TRICHLOROETHYLENE.

Pak, T., Luz, L.F.L., Jr., Tosco, T., Costa, G.S.R., Rosa, P.R.R., Archilha, N.L., 2020. Pore-scale investigation of the use of reactive nanoparticles for in situ



remediation of contaminated groundwater source. *Proc Natl Acad Sci U S A* 117, 13366-13373.

Peng, L., Li, L., Chen, Z.-l., Deng, D., 2020. Compatibility of chelators with permanganate for chelator-enhanced permanganate-based ISCO remediation of chlorinated ethenes DNAPLs. *Chemical Engineering Journal* 394.

Phadtare, D., Phadtare, G., Nilesh, B., Asawat, M., 2014. Hypromellose-a choice of polymer in extended release tablet formulation. *World J. Pharm. Pharm. Sci* 3, 551-565.

Picker, K.M., 2003. The 3-D model: Does time plasticity represent the influence of tableting speed? *AAPS PharmSciTech* 4, 523-530.

Prucek, R., Tucek, J., Kolařík, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R.S., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2015. Ferrate (VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environmental science & technology* 49, 2319-2327.

Punitha, S., Uvarani, R., Panneerselvam, A., 2020. Effect of pH in aqueous (Hydroxy Propyl Methyl Cellulose) polymer solution. *Results in Materials* 7.

Rajabi-Siahboomi, A.R., Bowtell, R.W., Mansfield, P., Davies, M.C., Melia, C.D., 1996. Structure and behavior in hydrophilic matrix sustained release dosage forms: 4. Studies of water mobility and diffusion coefficients in the gel layer of HPMC tablets using NMR imaging. *Pharmaceutical research* 13, 376-380.

Rao, V.M., Engh, K., Qiu, Y., 2003. Design of pH-independent controlled release matrix tablets for acidic drugs. *International journal of pharmaceutics* 252, 81-86.

Rathbone, M.J., Senel, S., Pather, I., 2015. Oral mucosal drug delivery and therapy. Springer.

Rayaroth, M.P., Oh, D., Lee, C.S., Kang, Y.G., Chang, Y.S., 2020. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater using a sulfidized nanoscale zerovalent iron-persulfate system: Insights from a box-type study. *Chemosphere* 257, 127117.



Reddy, J.R.K., Muzib, Y.I., Chowdary, K., 2013. Development and in-vivo characterization of novel trans buccal formulations of Amiloride hydrochloride. *Journal of pharmacy research* 6, 647-652.

Ren, J., Tijing, L.D., Shon, H.K., 2017. "Robbing behavior" and re-immobilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) onto electrospun polymeric nanofiber mats for trichloroethylene (TCE) remediation. *Separation and Purification Technology* 189, 375-381.

Reynolds, T.D., Mitchell, S.A., Balwinski, K.M., 2002. Investigation of the effect of tablet surface area/volume on drug release from hydroxypropylmethylcellulose controlled-release matrix tablets. *Drug development and industrial pharmacy* 28, 457-466.

Riis, T., Bauer-Brandl, A., Wagner, T., Kranz, H., 2007. pH-independent drug release of an extremely poorly soluble weakly acidic drug from multiparticulate extended release formulations. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics* 65, 78-84.

Rush, J.D., Zhao, Z., Bielski, B.H., 1996. Reaction of ferrate (VI)/ferrate (V) with hydrogen peroxide and superoxide anion-a stopped-flow and premix pulse radiolysis study. *Free radical research* 24, 187-198.

Sakr, M., El Agamawi, H., Klammler, H., Mohamed, M.M., 2023. A review on the use of permeable reactive barriers as an effective technique for groundwater remediation. *Groundwater for Sustainable Development* 21.

SandhyaRani, N., Manjunatha, M.S., Sannappa, J., Demappa, T., 2018. Studies of Hydrogen Bond between HPMC Doped CdCl₂ Polymer using FTIR Technique. *Materials Today: Proceedings* 5, 22543-22546.

Schink, T., Waite, T.D., 1980. Inactivation of f2 virus with ferrate (VI). *Water Research* 14, 1705-1717.

Seung-Mok, L., Diwakar, T., 2009. Application of ferrate (VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides: A green treatment. *Journal of Environmental Sciences* 21, 1347-1352.

Shan, A., Idrees, A., Zaman, W.Q., Abbas, Z., Ali, M., Rehman, M.S.U., Hussain,



- S., Danish, M., Gu, X., Lyu, S., 2021. Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: Trichloroethylene degradation and insight mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9.
- Shao, H., Wang, J., He, W., Zhang, J., Cao, C., 2005. EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution. *Electrochemistry communications* 7, 1429-1433.
- Sharma, V., 2007. Disinfection performance of Fe (VI) in water and wastewater: a review. *Water science and Technology* 55, 225-232.
- Sharma, V.K., 2002. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* 6, 143-156.
- Sharma, V.K., 2010. Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate (VI) technology: A review. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 45, 645-667.
- Sharma, V.K., 2011. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)–kinetics and mechanisms: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 1051-1073.
- Sharma, V.K., 2013. Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews* 257, 495-510.
- Sharma, V.K., Brillas, E., Sirés, I., Bouzek, K., 2011. Use of boron-doped diamond electrode in electrochemical generation and applications of ferrate. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, 213-236.
- Sharma, V.K., Chen, L., Zboril, R., 2015. Review on High Valent FeVI (Ferrate): A Sustainable Green Oxidant in Organic Chemistry and Transformation of Pharmaceuticals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 18-34.
- Sharma, V.K., Chen, L., Zboril, R., 2016. Review on high valent FeVI (ferrate): a sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 18-34.
- Sharma, V.K., Mishra, S.K., Nesnas, N., 2006a. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate (VI)[FeVIO₄²⁻]. *Environmental Science & Technology*



40, 7222-7227.

Sharma, V.K., Mishra, S.K., Ray, A.K., 2006b. Kinetic assessment of the potassium ferrate (VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole. *Chemosphere* 62, 128-134.

Sharma, V.K., Rivera, W., Smith, J.O., O'Brien, B., 1998. Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide. *Environmental science & technology* 32, 2608-2613.

Shi, S.-C., Huang, T.-F., 2016. Raman study of HPMC biopolymer transfer layer formation under tribology test. *Optical and Quantum Electronics* 48.

Shin, J., von Gunten, U., Reckhow, D.A., Allard, S., Lee, Y., 2018. Reactions of ferrate (VI) with iodide and hypiodous acid: kinetics, pathways, and implications for the fate of iodine during water treatment. *Environmental science & technology* 52, 7458-7467.

Siepe, S., Lueckel, B., Kramer, A., Ries, A., Gurny, R., 2006. Strategies for the design of hydrophilic matrix tablets with controlled microenvironmental pH. *International journal of pharmaceutics* 316, 14-20.

Siepmann, J., Peppas, N.A., 2012. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced drug delivery reviews* 64, 163-174.

Siepmann, J., Siepmann, F., 2008. Mathematical modeling of drug delivery. *International journal of pharmaceutics* 364, 328-343.

Singh, R., Chakma, S., Birke, V., 2023. Performance of field-scale permeable reactive barriers: An overview on potentials and possible implications for in-situ groundwater remediation applications. *Sci Total Environ* 858, 158838.

Škarohlíd, R., McGachy, L., Martinec, M., Rošková, Z., 2020. Removal of PCE/TCE from groundwater by peroxydisulfate activated with citric acid chelated ferrous iron at 13 °C. *Environmental Technology & Innovation* 19.

Solinis, M., De la Cruz, Y., Hernandez, R., Gascon, A., Calvo, B., Pedraz, J., 2002. Release of ketoprofen enantiomers from HPMC K100M matrices—diffusion studies. *International journal of pharmaceutics* 239, 61-68.



- Song, J., Huang, G., Han, D., Hou, Q., Gan, L., Zhang, M., 2021. A review of reactive media within permeable reactive barriers for the removal of heavy metal(loid)s in groundwater: Current status and future prospects. *Journal of Cleaner Production* 319.
- Srinivasa Rao, B., Ratnam, B., 2018. Formulation and Optimization of Sustained Release Tablets of Rosuvastatin Using HPMC K4M, HPMC K100M and Carrageenan. *International Journal of ChemTech Research* 11, 376-386.
- Streubel, A., Siepmann, J., Dashevsky, A., Bodmeier, R., 2000. pH-independent release of a weakly basic drug from water-insoluble and-soluble matrix tablets. *Journal of controlled release* 67, 101-110.
- Sun, S., Jiang, J., Qiu, L., Pang, S., Li, J., Liu, C., Wang, L., Xue, M., Ma, J., 2019. Activation of ferrate by carbon nanotube for enhanced degradation of bromophenols: Kinetics, products, and involvement of Fe (V)/Fe (IV). *Water research* 156, 1-8.
- Sun, X., Zhang, Q., Liang, H., Ying, L., Xiangxu, M., Sharma, V.K., 2016. Ferrate(VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol. *J Hazard Mater* 319, 130-136.
- Sung, K., Nixon, P.R., Skoug, J.W., Ju, T.R., Gao, P., Topp, E., Patel, M., 1996. Effect of formulation variables on drug and polymer release from HPMC-based matrix tablets. *International journal of pharmaceutics* 142, 53-60.
- Suyamud, B., Lohwacharin, J., Yang, Y., Sharma, V.K., 2021. Antibiotic resistant bacteria and genes in shrimp aquaculture water: Identification and removal by ferrate(VI). *J Hazard Mater* 420, 126572.
- Tahara, K., Yamamoto, K., Nishihata, T., 1996. Application of model-independent and model analysis for the investigation of effect of drug solubility on its release rate from hydroxypropyl methylcellulose sustained release tablets. *International journal of pharmaceutics* 133, 17-27.
- Tajarobi, F., Larsson, A., Matic, H., Abrahmsén-Alami, S., 2011. The influence of crystallization inhibition of HPMC and HPMCAS on model substance dissolution and release in swellable matrix tablets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 78, 125-133.



Talaiekhosani, A., Bagheri, M., Talaei, M.R., Jaafarzadeh, N., 2016. An Overview on Production and Applications of Ferrate(VI). *Jundishapur Journal of Health Sciences* 8.

Talukdar, M.M., Michoel, A., Rombaut, P., Kinget, R., 1996. Comparative study on xanthan gum and hydroxypropylmethyl cellulose as matrices for controlled-release drug delivery I. Compaction and in vitro drug release behaviour. *International journal of pharmaceutics* 129, 233-241.

Tatavarti, A.S., Hoag, S.W., 2006. Microenvironmental pH modulation based release enhancement of a weakly basic drug from hydrophilic matrices. *Journal of pharmaceutical sciences* 95, 1459-1468.

Terryn III, R.J., Huerta-Aguilar, C.A., Baum, J.C., Sharma, V.K., 2017. FeVI, FeV, and FeIV oxidation of cyanide: Elucidating the mechanism using density functional theory calculations. *Chemical Engineering Journal* 330, 1272-1278.

Thompson, G., Ockerman, L.T., Schreyer, J., 1951. Preparation and purification of potassium ferrate. VI. *Journal of the American Chemical Society* 73, 1379-1381.

Thulluru, A., Varma, M.M., Setty, C.M., Chintamaneni, P.K., Samayamanthula, S., 2015. Effect of Sodium alginate in Combination With HPMC K 100 M in Extending the Release of Metoprolol Succinate from its Gastro-Retentive Floating Tablets. *Indian J. Pharm. Educ. Res* 49, 293-303.

Tian, H., Liang, Y., Zhu, T., Zeng, X., Sun, Y., 2018. Surfactant-enhanced PEG-4000-NZVI for remediating trichloroethylene-contaminated soil. *Chemosphere* 195, 585-593.

Timmins, P., Pygall, S.R., Melia, C.D., 2014. Hydrophilic matrix tablets for oral controlled release.

Tiwari, S.B., Murthy, T.K., Raveendra Pai, M., Mehta, P.R., Chowdary, P.B., 2003. Controlled release formulation of tramadol hydrochloride using hydrophilic and hydrophobic matrix system. *aaps Pharmscitech* 4, 31.

Tiwari, S.B., Rajabi-Siahboomi, A.R., 2009. Applications of complementary polymers in HPMC hydrophilic extended release matrices. *Drug Deliv Technol*



9, 20-27.

Tomar, P., Kumar, R., Lakhani, R., Srivastava, A., Chhibber, V.K., 2022. Improvement in hygroscopic property of macro-defect free cement modified with hypromellose/potassium methyl silicate copolymer and pulverized fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147, 12417-12430.

Tu, J., Shen, Y., Mahalingam, R., Jasti, B., Li, X., 2010. Polymers in oral modified release systems. *Oral controlled release formulation design and drug delivery: Theory to practice*, 71-87.

USEPA, 2018. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables.

Varshosaz, J., Tavakoli, N., Kheirolah, F., 2006. Use of hydrophilic natural gums in formulation of sustained-release matrix tablets of tramadol hydrochloride. *Aaps Pharmscitech* 7, E168-E174.

von Gunten, U., 2018. Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? *Environ Sci Technol* 52, 5062-5075.

Vueba, M., Batista de Carvalho, L., Veiga, F., Sousa, J., Pina, M., 2006. Influence of cellulose ether mixtures on ibuprofen release: MC25, HPC and HPMC K100M. *Pharmaceutical development and technology* 11, 213-228.

Wan, S., Dai, C., Bai, Y., Xie, W., Guan, T., Sun, H., Wang, B., 2021. Application of Multivariate Methods to Evaluate Differential Material Attributes of HPMC from Different Sources. *ACS Omega* 6, 28598-28610.

Wang, H.-L., Liu, S.-Q., Zhang, X.-Y., 2009. Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate (VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment. *Journal of hazardous materials* 169, 448-453.

Wang, K.M., Shu, J., Wang, S.J., Hong, T.Y., Xu, X.P., Wang, H.Y., 2020a. Efficient electrochemical generation of ferrate(VI) by iron coil anode imposed with square alternating current and treatment of antibiotics. *J Hazard Mater* 384, 121458.

Wang, N., Li, W., Du, T., Li, M., Zhao, Q., Li, M., Wang, H., Song, L., 2023a. Degradation of iohexol by potassium ferrate in synthetic water and wastewater



effluent: Influencing factors, kinetics, and potential intermediates. *Environmental Technology & Innovation* 29.

Wang, N., Zhang, Z., Zhang, Y., Xu, X., Guan, Q., 2025. Fe-Mn oxide activating persulfate for the in-situ chemical remediation of organic contaminated groundwater. *Separation and Purification Technology* 355.

Wang, S., Shao, B., Qiao, J., Guan, X., 2020b. Application of Fe(VI) in abating contaminants in water: State of art and knowledge gaps. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 15.

Wang, S., Yang, Z., Liu, D., Wang, S., 2010a. Ultrasonic-assisted convenient chemical synthesis of battery grade potassium ferrate(VI). *Electrochimica Acta* 55, 1985-1989.

Wang, S., Yang, Z., Liu, D., Yi, S., Chi, W., 2010b. Evaluation of potassium ferrate(VI) cathode material coated with 2,3-Naphthalocyanine for alkaline super iron battery. *Electrochemistry Communications* 12, 367-370.

Wang, X.-S., Liu, Y.-L., Xu, S.-Y., Zhang, J., Li, J., Song, H., Zhang, Z.-X., Wang, L., Ma, J., 2019. Ferrate oxidation of phenolic compounds in iodine-containing water: Control of iodinated aromatic products. *Environmental science & technology* 54, 1827-1836.

Wang, X., Liu, Y., Huang, Z., Wang, L., Wang, Y., Li, Y., Li, J., Qi, J., Ma, J., 2018. Rapid oxidation of iodide and hypoiodous acid with ferrate and no formation of iodoform and monoiodoacetic acid in the ferrate/I(-)/HA system. *Water Res* 144, 592-602.

Wang, Y.P., Liu, Y.L., Tian, S.Q., Yang, J.J., Wang, L., Ma, J., 2021. Straw biochar enhanced removal of heavy metal by ferrate. *J Hazard Mater* 416, 126128.

Wang, Z., Yang, Z., Chen, Y.F., 2023b. Pore-scale investigation of surfactant-enhanced DNAPL mobilization and solubilization. *Chemosphere* 341, 140071.

Wang, Z., Yang, Z., Fagerlund, F., Zhong, H., Hu, R., Niemi, A., Illangasekare, T., Chen, Y.F., 2022. Pore-Scale Mechanisms of Solid Phase Emergence During DNAPL Remediation by Chemical Oxidation. *Environ Sci Technol* 56, 11343-



11353.

Wang, Z., Yang, Z., Hu, R., Chen, Y.-F., 2023c. Mass transfer during surfactant-enhanced DNAPL remediation: Pore-scale experiments and new correlation. *Journal of Hydrology* 621.

Wei, K.H., Ma, J., Xi, B.D., Yu, M.D., Cui, J., Chen, B.L., Li, Y., Gu, Q.B., He, X.S., 2022. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater. *J Hazard Mater* 432, 128738.

Wei, Y.-L., Wang, Y.-S., Liu, C.-H., 2015. Preparation of Potassium Ferrate from Spent Steel Pickling Liquid. *Metals* 5, 1770-1787.

Wen, H., Park, K., 2011. Oral controlled release formulation design and drug delivery: theory to practice. John Wiley & Sons.

Wu, C., Wang, M., Yu, Z., Gao, H., 2022. Beneficial utilization of derivatives from petroleum-contaminated soil by ferrate-assisted pyrolytic remediation to adsorb heavy metal in wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 49.

Wu, D., Gao, X., Yang, S., Wu, W.D., 2020. Sequential removal of phenol and As(V) from contaminated water by ferrate (Fe(VI)) under neutral pH conditions. *Desalination and Water Treatment* 196, 271-277.

Xiang, L., Zhang, L., Shao, J., Lin, F., Wang, Z., Yan, B., Chen, G., 2023. Tentative exploration on water-promoted catalytic ozonation of Cl-VOCs and feasibility of application in complex flue gas over monolithic cobalt catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 441.

Xie, X., Cheng, H., 2019. A simple treatment method for phenylarsenic compounds: Oxidation by ferrate (VI) and simultaneous removal of the arsenate released with in situ formed Fe (III) oxide-hydroxide. *Environment international* 127, 730-741.

Xing, Z., Chen, S., Xu, F., Su, X., Gou, F., Shi, Y., Chen, H., Xiang, J., Li, J., Zhao, T., 2023. Quantitative analysis of TCE biodegradation pathway in landfill cover utilizing continuous monitoring, droplet digital PCR and multi-omics sequencing technology. *J Environ Manage* 344, 118509.

Xu, X., Wei, W., Tao, P., Zhang, Y., 2014. Preparation and application of



sustained-release potassium ferrate (VI). Journal of chemistry 2014.

Xu, Z., Cai, L., Liang, X., Lyu, S., 2022. Insight into trichloroethene removal in alkaline condition with the presence of surfactant based on persulfate system. Journal of Environmental Chemical Engineering 10.

Xu, Z., Wang, J., Shao, H., Tang, Z., Zhang, J., 2007. Preliminary investigation on the physicochemical properties of calcium ferrate(VI). Electrochemistry Communications 9, 371-377.

Yang, B., Ying, G.-G., Chen, Z.-F., Zhao, J.-L., Peng, F.-Q., Chen, X.-W., 2014. Ferrate (VI) oxidation of tetrabromobisphenol A in comparison with bisphenol A. water research 62, 211-219.

Yang, B., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Liu, S., Zhou, L.-J., Chen, F., 2012a. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate (VI) treatment of secondary wastewater effluents. Water Research 46, 2194-2204.

Yang, E.-l., Shi, J.-j., Liang, H.-c., 2012b. On-line electrochemical production of ferrate (VI) for odor control. Electrochimica Acta 63, 369-374.

Yang, S.-f., Doong, R.-a., 2008. Preparation of potassium ferrate for the degradation of tetracycline. ACS Publications.

Yang, S., Wu, M., Hou, L., Yu, S., Tang, Y., 2023a. Evaluation of ferrate (VI) for enhanced coagulation of algae-rich water: Mechanisms of Microcystis aeruginosa cell dehydration. Separation and Purification Technology 308.

Yang, T., Liu, Y., Wang, L., Jiang, J., Huang, Z., Pang, S.-Y., Cheng, H., Gao, D., Ma, J., 2018a. Highly effective oxidation of roxarsone by ferrate and simultaneous arsenic removal with in situ formed ferric nanoparticles. Water research 147, 321-330.

Yang, T., Wang, L., Liu, Y., Jiang, J., Huang, Z., Pang, S.-Y., Cheng, H., Gao, D., Ma, J., 2018b. Removal of organoarsenic with ferrate and ferrate resultant nanoparticles: oxidation and adsorption. Environmental science & technology 52, 13325-13335.

Yang, Y., Ma, X., Zhang, S., Luo, X., Geng, H., Liu, J., Tong, X., Zhang, Y., Sun,



- P., Zhao, L., 2023b. Synergistic action of ferrate and biochar in the removal of trichloroethylene from water: Little biochar addition, large ferrate activity improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11.
- Yngard, R., Damrongsiri, S., Osathaphan, K., Sharma, V.K., 2007. Ferrate (VI) oxidation of zinc–cyanide complex. *Chemosphere* 69, 729-735.
- Yngard, R.A., Sharma, V.K., Filip, J., Zboril, R., 2008. Ferrate (VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides. *Environmental science & technology* 42, 3005-3010.
- Yu, F., Bobashev, G., Bienkowski, P.R., Sayler, G.S., 2023. Artificial neural network modeling on trichloroethylene biodegradation in a packed-bed biofilm reactor and its comparison with response surface modeling approach. *Biochemical Engineering Journal* 191.
- Yuan, B., Ye, M., Lan, H., 2008. Preparation and properties of encapsulated potassium ferrate for oxidative remediation of trichloroethylene contaminated groundwater. ACS Publications.
- Zhang, C.-z., Liu, Z., Wu, F., Lin, L.-j., Qi, F., 2004. Electrochemical generation of ferrate on SnO₂–Sb₂O₃/Ti electrodes in strong concentration basic condition. *Electrochemistry Communications* 6, 1104-1109.
- Zhang, J., Quan, X., Li, F., Zhen, C., Yin, L., Zuo, W., Tian, Y., 2022a. A new β -cyclodextrin-encapsulated potassium ferrate composite (KFO@ β -CD) for efficient removal of PPCPs from reclaimed water: Performance and degradation pathway. *Journal of Water Process Engineering* 49.
- Zhang, M., Dong, J., Cai, P., 2020. Mechanisms of mass transfer enhancement by phase-transfer catalysis for permanganate oxidizing dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) TCE. *Chemosphere* 240, 124867.
- Zhang, M., Dong, J., Sun, M., Sun, C., Han, Y., Mo, Y., Zhang, W., 2022b. MnO₂ generation mechanisms in the presence of phase transfer catalyst enhanced trichloroethene oxidation by permanganate. *Process Safety and Environmental Protection* 164, 651-659.
- Zhang, X., Feng, M., Luo, C., Nesnas, N., Huang, C.H., Sharma, V.K., 2021a.



新型綠色高鐵酸鉀緩釋藥錠處理地下水三氯乙烯污染物之研究

Effect of Metal Ions on Oxidation of Micropollutants by Ferrate(VI): Enhancing Role of Fe(IV) Species. *Environ Sci Technol* 55, 623-633.

Zhang, Y., Cao, B., Yin, H., Meng, L., Jin, W., Wang, F., Xu, J., Al-Tabbaa, A., 2022c. Application of zeolites in permeable reactive barriers (PRBs) for in-situ groundwater remediation: A critical review. *Chemosphere* 308, 136290.

Zhang, Y., Zhang, G., Du, T., 2011. Development of potassium ferrate(VI) cathode material stabilized with yttria doped zirconia coating for alkaline super-iron battery. *Electrochimica Acta* 56, 1159-1163.

Zhang, Y., Zhang, M., Ye, C., Feng, M., Wan, K., Lin, W., Sharma, V.K., Yu, X., 2021b. Mechanistic insight of simultaneous removal of tetracycline and its related antibiotic resistance bacteria and genes by ferrate(VI). *Sci Total Environ* 786, 147492.

Zhang, Z., Shi, Y., Zheng, H., Zhou, Z., Wu, Z., Shen, D., Wang, Y., Zhang, Y., Wang, Z., Fu, B., 2021c. A Hydroxypropyl Methylcellulose Film Loaded with AFNP Nanoparticles for Inhibiting Formation of Enamel White Spot Lesions. *Int J Nanomedicine* 16, 7623-7637.

Zhao, J., Liu, Y., Wang, Q., Fu, Y., Lu, X., Bai, X., 2018. The self-catalysis of ferrate (VI) by its reactive byproducts or reductive substances for the degradation of diclofenac: Kinetics, mechanism and transformation products. *Separation and Purification Technology* 192, 412-418.

Zimmermann, S.G., Schmukat, A., Schulz, M., Benner, J., Gunten, U.v., Ternes, T.A., 2012. Kinetic and mechanistic investigations of the oxidation of tramadol by ferrate and ozone. *Environmental science & technology* 46, 876-884.

毛英智, 2017. 以新穎緩釋型過硫酸鹽藥錠整治受三氯乙烯污染之地下水. 暨南大學土木工程學系學位論文, 1-119.

王思凱, 2010. 以高錳酸鉀緩釋技術化學整治受三氯乙烯污染之地下水. 環境工程研究所. 國立中山大學.

行政院勞動部, 2018. 空氣中有害物容許濃度.

行政院環境部, 2011. 土壤污染管制標準.



參考文獻

- 行政院環境部, 2013. 地下水污染管制標準.
- 何冠賢, 2006. 以高鐵酸鉀去除苯環類化合物. 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文.
- 吳瑞媛, 2018. 緩釋過硫酸鹽凝膠製備及應用於降解三氯乙烯之評估. 中興大學環境工程學系所學位論文, 1-72.
- 姚品全, 2010. 六價鐵於高濃度頑抗有機廢液處理技術之研究. 環境工程學系. 大葉大學.
- 郭育嘉, 2009. 以釋氧物質處理受石油碳氫化合物污染之地下水. 環境工程研究所. 國立中山大學.
- 陳正于, 2013. 緩釋過硫酸鈉蠟燭之製備及其釋放行為探討. 中興大學環境工程學系所學位論文, 1-94.
- 陳孝行, 林., 2003. 以高鐵酸鉀(六價鐵)應用於腐植酸去除之研究. 國立台北科技大學環境規劃與管理研究所 碩士論文.
- 陳柏諺, 2017. 膠囊化六價鐵製備及控制釋放研究. 環境科學與工程學系. 東海大學.
- 萬孟瑋, 2012. 廢輪胎熱裂解油以六價鐵氧化脫硫資源化再利用之研究. 環境工程與科學系. 嘉南藥理大學.