

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

柴油污染土壤之快速整治-石灰水合反應結合現地過

硫酸鹽化學氧化處理技術評估

期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 國立中興大學／環境工程學系

計 畫 主 持 人： 梁振儒教授

計 畫 執 行 期 間： 100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中 華 民 國 101年10 月 印製

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

柴油污染土壤之快速整治-石灰水合反應結合現地過

硫酸鹽化學氧化處理技術評估

期末報告

主辦單位：行政院環境保護署

計畫執行單位：國立中興大學／環境工程學系

計畫主持人：梁振儒教授

計畫執行期間：100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中華民國 101年10 月 印製

中文摘要

油品洩漏導致之土壤及地下水污染，對環境及人體健康造成潛在之危害，因此，尋求對於油品污染之土壤及地下水整治復育技術為一值得探究之主題。現地化學氧化法(ISCO)為一項快速整治污染土壤及地下水之處理技術，過硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, SPS)氧化劑經由適當之活化程序(熱、金屬、鹼或過氧化氫活化)可有效生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)或氫氧根自由基(HO^{\cdot})強氧化劑之反應環境，藉此提升氧化破壞污染物之能力。本計畫嘗試利用石灰(CaO)之水合反應以提供熱能及鹼性條件，活化過硫酸鹽之氧化程序，對於處理高碳數油品污染(例如：柴油)之可行性進行評估。

結果顯示 CaO 的添加所造成之熱($\sim 80^\circ\text{C}$)及鹼性條件($\text{pH} > 12$)，無法有效活化過硫酸鹽處理柴油污染，約達 43% 之柴油移除率，若僅以 NaOH 活化($\text{pH} 13$)及熱活化(50°C)反應 7 天，分別造成約 15% 及 20% 之柴油降解，得知 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序尚未能造成完全之柴油降解成效。進一步由其他活化過硫酸鹽氧化程序處理柴油污染土壤之試驗結果顯示， $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 系統為較佳之反應程序，且提高二價鐵及過氧化氫濃度可有效提高柴油之降解成效，反應一天即可達約 60% 移除率，然而較高濃度之過硫酸鹽並無法提升鐵活化處理柴油之效率，但於 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 之反應系統，較多之過硫酸鹽參與反應則造成柴油降解明顯提升。此外， $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 系統中，若調整提高螯合劑濃度控制 Fe^{2+} 活化過硫酸鹽之反應條件下，於反應 1 天後，可有效增加柴油污染物之降解達 90% 以上，大幅降低柴油之污染濃度，反應後續添加 CaO 與土壤進行拌混，可調整土壤 pH ，避免氧化過後之所產生之酸性 pH ，依據 CaO 水合生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所造成之土壤重量增加，可使柴油濃度稀釋降至法規標準值以下。此外，高濃度螯合劑螯合鐵活化之組別除可達到較高之柴油移除效率外，相較於 H_2O_2 活化處理成本亦較低，估算結果顯示，其螯合鐵活化程序每噸污染土所需之藥劑費用介於 \$1,200-\$1,400 間，處理後之土壤若添加 5% 之 CaO 予以混拌，每噸土處理費用則需額外增加約 \$100。

英文摘要

The oil-contaminated soil and groundwater poses significant environmental impact and hazard to human health. Therefore, it has been the subject of considerable interest for developing efficient remediation technologies. In-situ chemical oxidation (ISCO) is receiving great interests of environmental engineers because it is capable of rapidly oxidizing organic contaminants. Among available oxidants, sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, SPS) can be activated by several ways including heat, metals, alkaline and hydrogen peroxide to produce free radicals such as sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical (HO^{\cdot}). The generation of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and HO^{\cdot} could improve the efficiency of destruction of organic contaminants. The goal of this proposal was to investigate lime (CaO) hydration reaction by providing heat energy and alkaline condition to induce persulfate activation for the treatment of diesel-contaminated soils.

The results showed that addition of CaO coupled with SPS cannot trigger the effective diesel destruction (e.g., 43%) through the generated heat ($\sim 80^\circ\text{C}$) and alkaline pH (> 12). Compared with the results from the experiments of SPS/NaOH and heat (50°C)/SPS after 7 d reactions, $\sim 15\%$ and $\sim 20\%$ of diesel removals were achieved, respectively. Therefore, it can be seen that the CaO/SPS process may not be an effective way for treating diesel contaminated soils. Among all possible persulfate activation processes, SPS/ H_2O_2 and SPS/ Fe^{2+} appeared as the preferable options for treating diesel. Moreover, evaluated concentrations of ferrous ion and hydrogen peroxide could significantly enhance diesel degradation efficiency. Around 60% of diesel removal would be achieved with 1 day of reaction. With different persulfate concentrations, no obvious improvement of diesel removal was found with higher concentrations of SPS in the SPS/ Fe^{2+} system. On the contrary, it indicated that more persulfate involved in the SPS/ H_2O_2 system and lead to the increase in diesel degradation. Additionally, when significantly increasing complexing agent concentration in regulating Fe^{2+} , removal of diesel can be greatly improved to around 90% within one day reaction in the SPS/ Fe^{2+} system. Afterwards, mixture of CaO and treated soils resulted in an increase in soil pH to avoid the concern of increased

soil acidity by oxidation. The hydration product Ca(OH)_2 may increase the overall weight of soils and dilute the diesel concentration to reduce the concentration to meet the regulation. With respect to cost of treatment, the procedure employing elevated complexing agent in the SPS/Fe^{2+} system exhibited a lower cost (e.g., comparing to the $\text{SPS/H}_2\text{O}_2$ system) at \$1,200-1,400 per ton of soils. When CaO is added at 5% by weight to treated soils, additional \$100 per ton of soils would be costed.

報告大綱

本報告為行政院環保署土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫之期中報告，報告內容分為四個章節論述，第一章為計畫緣起與目的，針對油品土壤污染現況及現地化學氧化技術作介紹，說明計畫緣起及研究目的；第二章為文獻回顧，針對柴油污染土壤之整治技術、不同活化過硫酸鹽程序作介紹，此外包括現地化學氧化法於現地之潛在應用篩選及詳細調查流程；第三章為研究方法與過程，針對實驗項目、實驗流程及分析方法作介紹；第四章為主要發現與結論，實驗結果依據所規劃之實驗目的分節呈現，進一步說明及討論；第五章為參考文獻。

計畫成果摘要

第一章計畫緣起與目的

油品污染土壤及地下水之問題日益嚴重，存在於地表下之油品對環境具有潛在危害之風險，其若滲漏至地下水體，造成水質污染，對環境及人體健康將造成極大威脅，因此，尋求對於油品污染之土壤及地下水之整治復育技術為一值得探究之主題。現地化學氧化法為一項快速整治污染土壤及地下水之處理技術，過硫酸鈉(Sodium persulfate, SPS)因水溶解度高，相較於其他氧化劑(過錳酸鹽、臭氧及過氧化氫)，於地表下具高穩定性及較大之影響半徑，且經由適當之活化程序(熱、金屬、鹼及過氧化氫活化)可有效生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 或 $\text{SO}_4\cdot^-/\text{HO}\cdot$ 並存之反應環境，藉此提升氧化破壞污染物之能力。

石灰混合土壤之固化/穩定化技術常應用於金屬及有機物污染土壤之整治，主要目的為隔絕及固定污染物，避免污染物持續移動及擴散，藉由增加pH同時降低金屬的溶解。由於石灰成本低且容易取得，應用於土壤拌混之操作簡單，因此利用石灰的水合反應提供過硫酸鹽熱活化所需之能量，則不需額外提供能量，且鹼性環境條件利於鹼活化過硫酸鹽程序之進行，因此本計畫擬研究探討未飽和層柴油污染之土壤，於高pH之環境下，利用現地鹼活化過硫酸鹽化學氧化法方式處理土壤中之柴油污染物。此方法之研發將可能提供未來對於高碳數之油品污染(例如柴油或焦油等)提供一快速有效之整治技術。

第二章研究方法與過程

實驗使用人工製備之柴油污染土壤進行，配置濃度分別為約 6000 及 12000 mg/kg，採用批次反應進行泥水相試驗評估柴油污染之降解。依據本計劃之三項實驗目的，規劃實驗項目及程序如以下分段敘述：

目標一之規劃項目中，採用不同之 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例，使用 1、2 及 3 g CaO 分別搭配 10、15、20、25 及 30 mL H_2O 進行反應，於反應 1 小時內記錄其反應系統之溫度變化及最終之 pH 值，以選用較佳 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例以利於鹼活化過硫酸鹽之反應條件，而後添加土壤及過硫酸鹽於 CaO 水合反應系統中，依相同程序記錄其溫度變化及 pH 值，此外，藉由量測過硫酸鹽濃度，評估 CaO 水合反應系統對過硫酸鹽濃度之影響

目標二則藉由 CaO 之水合反應結合 SPS，評估處理柴油污染之可行性，採用 SPS/ CaO 及 SPS/ NaOH 反應系統進行試驗，藉由 SPS/ NaOH 之反應組別，評估僅鹼活化過硫酸鹽程序對柴油降解之影響。而後於針對不同活化 SPS 之反應程序篩選最佳之活化程序，包括鐵活化及過氧化氫活化，鐵活化程序選用溶解之檸檬酸 (Citric acid, CA) 螯合二價鐵 (CA/Fe^{2+}) 及不同鐵礦 (零價鐵 (Fe^0)、黃鐵礦 (FeS_2) 及磁鐵礦 (Fe_3O_4)) 進行試驗。依據篩選試驗之結果，選用 CA/Fe^{2+} 及 Fe^0 之鐵活化及過氧化氫活化程序，採用不同水合溶液種類及濃度進行試驗，實驗調整不同活化劑 (CA/Fe^{2+} 、 Fe^0 及 H_2O_2) 及氧化劑之濃度，另外，採用過碳酸鈉 (Sodium percarbonate, SPC) 作為過氧化氫之提供來源，與液態之過氧化氫進行比較。

目標三依前述結果選用最適之活化程序，藉由土壤拌混 CaO 粉末並結合活化 SPS 程序，以評估處理柴油污染之可行性。最後亦考量利用石灰對處理後之土壤調整其 pH 值，針對各項處理程序之費用整理予以比較。

第三章主要發現與結論

3-1 $\text{CaO/H}_2\text{O}$ 添加比例對泥水反應系統之影響

CaO 水合反應過程中皆觀察到系統溫度於短時間 (約 3 分鐘) 可達到最大的系統反應溫度，而後溫度緩慢下降至室溫，整體溫度變化於 1 小時後結束反應，其 pH 值皆維持於 12 以上之鹼性環境，由不同之 $\text{CaO/H}_2\text{O}$ 添加比例結果可知， CaO 添加的量愈多將使得系統產生的熱能愈多，及產生較高的反應溫度，於添加 3 g CaO 時反應達最高溫度趨於 90°C ，但高溫維持時間即為短暫；然而，添加水量愈多時造成最高反應溫度的下降。而當土壤存在下，其溫度變化之趨勢相似，但觀察其最高反應溫度則有些許下降，此外，土壤拌混過硫酸鈉固體粉末之實驗組別，其初始反應因過硫酸鹽溶解吸熱，導致反應系統之最高溫度明顯降低 (約 65°C)。由於反應過程中砂土及過硫酸鈉的存在造成溫度下降，以及持續高溫狀態的時間很短，因而可能不足以活化過硫酸鹽或活化的程度不顯著，而造成無法觀測到過硫酸鹽濃度明顯之下降情形發生。

3-2 CaO 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

3-2-1 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤

實驗比較僅鹼活化之條件下 (SPS/ NaOH) 與 CaO 水合反應結合過硫酸鹽

(SPS/CaO)降解柴油之影響，結果顯示單獨使用過硫酸鹽於反應 7 天僅造成 10% 之柴油移除率，然而，CaO 的添加所造成之溫度上升並不會使得柴油經揮發而移除，此外，相較於單獨過硫酸鹽氧化，經由 NaOH 的添加造成相似之柴油降解情形(約 20%)，而相較於 CaO，CaO/SPS 可提升約 20%之柴油移除率，可知經由鹼活化過硫酸鹽降解可略提升氧化效率，但 CaO 的添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染，然而，CaO 添加於實場處理之應用時，即考慮到 CaO 的添加會造成土壤重量增加，使得整體柴油污染濃度下降。CaO 的添加並未顯著提升氧化能力，可能由於污染物之溶解度及其於土壤之脫附情形進而影響反應系統之處理結果，使之於泥水相反應系統中，污染物之氧化降解程度受到限制，於本研究中，所探討之目標污染物柴油為高碳數之碳氫化物所組成，因本身結構複雜較難降解及疏水性造成土壤吸附，使得 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序並未能造成完全之柴油降解成效。

為提高柴油污染之降解，將原先的實驗設計進行調整為：先使用較適之活化過硫酸鹽程序進行處理，有效降低柴油之污染濃度後，於反應後將 CaO 與土壤進行拌混，此時 CaO 添加之目的，並非提供鹼及熱活化之反應條件，而是調整土壤 pH，避免反應後之造成土壤過度酸化及可能予以稀釋污染濃度，以利於土壤整治後之土壤再利用。此外，經由石灰之添加為一簡單及經濟之土壤改質方式，此種類型之土壤可應用於建築、道路鋪路及堤防建設，經由石灰反應改質土壤，降低土壤塑性及提高土壤穩定性。

3-2-2 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗

由結果顯示不同活化程序氧化處理柴油污染成效由高至低排列為 SPS/Fe⁰、SPS/H₂O₂、SPS/Fe²⁺、SPS/NaOH、SPS/FeS₂ 及 SPS/Fe₃O₄，最佳之柴油降解效率約為 55%，相較於 CA/Fe²⁺使用之 0.018 M Fe²⁺，採用較高之 Fe⁰濃度(0.2 M)，因此 SPS/Fe⁰有較佳之柴油處理成效，此外，由使用不同鐵礦之結果比較得知，FeS₂ 及 Fe₃O₄ 因本身釋出二價鐵之速度及可利用性進而影響氧化處理之成效，可能需要較長之反應時間及相對添加高劑量之鐵礦。就過硫酸鹽消耗結果而言，如符合 SPS/H₂O₂ 之反應莫耳比 1/1，SPS/H₂O₂ (0.5 M/3.30 M)系統幾乎完全消耗過硫酸鹽，然而，針對 SPS/Fe⁰、SPS/FeS₂ 及 SPS/Fe₃O₄ 不同鐵礦之反應系統，由過硫酸鹽之消耗多寡進一步證實，SPS/Fe⁰系統可有效活化過硫酸鹽造成較高之柴油降解。因

此，依據柴油污染降解之結果，後續實驗選用 SPS/Fe^0 、 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 之反應程序，經由採用較多之土壤樣本並放大整體反應系統(添加 300 g soil)，進一步評估此三種活化程序對柴油污染土壤氧化處理之成效。

實驗採用不同過氧化氫形態條件下(SPS/SPC 及 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$)，反應 1 天後皆降解柴油污染約 50%，反應 7 天後並無進一步之降解情形，得知反應相當快速且隨之停止(因氧化劑幾乎消耗完畢)，而高濃度之 Fe^{2+} (0.18 M)明顯有較佳之柴油降解，於反應 7 天可達約 60%之移除率，但 SPS/Fe^0 之反應組別於提高 Fe^0 並無提高柴油降解，反而不利於柴油降解的情形發生，與前段陳述之結果不同，由於此階段為較大規模之反應系統，於 0.5 M $\text{SPS}/2.0$ M Fe^0 之反應組別反應一天後觀察發現其 Fe^0 與土壤拌混分布不均，僅造成局部反應而影響柴油降解成效。就過硫酸鹽消耗結果而言，相較於 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ ，因 SPC 的添加造成之鹼性反應系統，過氧化氫易於解離分解為 HO_2^- ，使得 SPS/SPC 之反應組別中，過氧化氫並未直接與過硫酸鹽反應，因而造成較多過硫酸鹽濃度殘留。

3-2-3 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

實驗於鐵活化系統中分別固定 CA 或 Fe^{2+} 的濃度進行比較，採用 0.5 M SPS 且當固定 CA 為 0.09 M，改變不同 Fe^{2+} 濃度範圍(0.018-0.45 M)，相當於 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 5/1、5/10 及 5/25，結果顯示當改變 CA/Fe^{2+} 莫耳比從 5/1 增加至 5/10 時，反應 7 天後，明顯得知柴油移除率由 40% 提升至 60%，然而，當使用 5/25 之 CA/Fe^{2+} 於反應 1 天即可達到 60% 之柴油移除率，但於反應 7 天後仍無法進一步降解柴油；當固定 Fe^{2+} 為 0.18 M，改變不同 CA 濃度範圍(0.018-0.09 M)，相當於 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 1/10、2.5/10 及 5/10，結果顯示低 CA/Fe^{2+} 莫耳比(1/10 及 2.5/10)之實驗組別中，因 CA 的濃度過低不足以有效的螯合二價鐵，使得整體的氧化效率無法有效提升，而較多之 CA 添加相對也增加過硫酸鹽之消耗。採用前節結果得知之較佳 CA/Fe^{2+} 之莫耳比(5/10 及 5/25)進行反應，比較不同過硫酸鹽添加濃度下(0.2、0.5 及 1.0 M)，對氧化降解柴油污染之影響，整體而言，柴油之移除率介於 40%-65%，其主要原因由於柴油於土壤之吸附僅造成固定程度之柴油降解，此外使用 0.5 M $\text{SPS}/0.09$ M $\text{CA}/0.45$ M Fe^{2+} 實驗操作條件下之最大之柴油移除率為 65%，因受限於土壤存在下，柴油吸附造成污染物之質量傳輸問題，若欲於土壤中將柴油降至法規管制標準(< 1000 mg/kg)或完全移除柴油污染則有其限制，但經由此氧化程序

亦可快速大幅降低柴油之污染濃度。

實驗固定過硫酸鹽濃度為 0.5 M，搭配不同之過氧化氫濃度進行反應，以固體過碳酸鈉作為過氧化氫之來源，依據化學式($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)計算產生之理論過氧化氫濃度。增加過氧化氫的濃度顯然有助於增加活化過硫酸鹽系統之氧化降解柴油之能力，但當柴油濃度降至某一程度時(結果顯示約 50%)，儘管過氧化氫濃度再度提高並非有助於整體之反應系統。由結果得知於過硫酸鹽完全消耗之反應條件下，隨著過硫酸鹽初始濃度之增加利於柴油之氧化降解情形，表示較多之過硫酸鹽實際參與氧化反應而提昇整體之氧化能力，然而，SPS/SCP 之反應組別中，不同於 SPS/ H_2O_2 之反應結果，0.5 M SPS/0.33 M H_2O_2 有最佳之柴油降解結果(約 50%)，而高濃度(1.0 M)過硫酸鹽添加相對造成較高濃度之過硫酸鹽殘留，可能些微造成自由基之攫取進而影響系統之氧化能力。

為提高柴油降解成效，實驗調整提高螯合劑檸檬酸之濃度，因能增加土壤中金屬礦物萃取於溶液中，進一步造成土壤有機質及污染物之脫附，以提高柴油污染之降解率於反應 1 天後達 90% 以上。而後續於處理後之土壤中添加適量之石灰，以調整 pH 及藉由土壤濃度稀釋之結果，可將污染濃度降至法規標準值以下(1000 mg/kg)。

3-3 結論

CaO 的添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染，相較於單獨過硫酸鹽氧化，經由 NaOH 的添加造成約 15% 之柴油降解情形，SPS/CaO 反應組別達到約 43% 之柴油移除率，然而，而經由熱活化(50°C)過硫酸鹽程序於持續加熱反應 7 天後，僅造成約 20% 之柴油移除率，可知其 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序並未能造成理想之柴油降解成效。由活化過硫酸鹽處理柴油污染土壤之篩選試驗中，選出兩種較適之活化程序(鐵及過氧化氫氧)，結果得知無論鐵或過氧化氫之活化程序，亦可快速大幅降低柴油之污染濃度(60-65% 之移除率)。此外，於調整提高檸檬酸濃度為 0.9 M 及添加亞鐵濃度為 0.45 M 反應條件下，於反應 1 天後可有效增加柴油污染物之降解達 90% 以上。因此，藉由使用較適之活化過硫酸鹽程序進行處理，大幅降低柴油之污染濃度後，於反應後將 CaO 與土壤進行拌混，此時 CaO 添加以調整土壤 pH 避免過度酸化，又因土壤污染濃度稀釋使得降至法規標準值(1000 mg/kg)以下。

第一章 計畫緣起與目的

章節摘要：本章節針對本計畫之研究緣起及目的進行說明，其中包含總石油碳氫化合物(TPH)之土壤及地下水污染現況，目標污染物柴油之物化特性及其土壤及地下水法規標準，介紹土壤及地下水整治技術之現地化學氧化法，針對過硫酸鹽不同活化程序進行說明，並闡述以石灰水合反應結合活化過硫酸鹽程序作為油品污染土壤整治應用之概念。

1-1 計畫緣起

近年來國內發生一連串土壤及地下水污染案例，使得土壤與地下水污染已成為大眾關注的環保問題，其中又以油品污染之事件最為頻繁發生，由於加油站及大型儲油槽的管線設備大多設置於地下，可能因儲槽破裂、管線腐蝕、地層下陷變動及操作管理不當等原因，導致汽、柴油及其他石化產品洩漏而污染土壤及地下水，因而加油站及地下儲槽可能成為地下潛在之污染來源。為掌握全國加油站及大型儲槽可能具有污染潛勢之場址概況資料，環保署已進行加油站滲漏污染地下環境之調查。依據土壤及地下水污染整治基金管理委員會累積至 100 年底統計資料顯示，台灣地區加油站公告列管的場址共計 84 處，其 84 個污染場址中，土壤主要污染物以總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbons (TPHs))為主，所占的比例為 73.1%；其中污染物種類又以苯所占之比例 34.6%為最高(行政院環保署, 2012)，因此可知加油站土壤污染大多以汽、柴油污染較為嚴重。

柴油主要廣泛用於運輸之燃料，經由原油於不同溫度下蒸餾而得，沸點範圍介於 170°C~350°C，由不同的碳氫化合物混合組成，主要碳數範圍介於 C10-C28，依混合組成之化合物種類，柴油主要成分包括 40% 正烷類、40% 異烷及環烷類及 20% 芳香族碳氫化合物(Lee et al., 1992)。由於柴油屬於較低水溶解度及低揮發性之混合有機物質，且較疏水性易吸附於土壤中，因其組成以高碳數之碳氫化合物為主而不易被生物降解，造成柴油污染土壤整治上之困難。長期吸入柴油蒸氣或持續接觸柴油之污染水體及土壤，可能導致腎臟方面之疾病、及降低血液凝固能力及引起接觸皮膚搔癢及疼痛(ATSDR, 1999a)，此外，國際癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)將燃料油及船用柴油列為可能致癌物(ATSDR, 1999b)。台灣環保署針對第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)及第

二類(第一類以外之地下水)之地下水體規定，柴油總石油碳氫化合物須分別小於 1.0 及 10 mg/L (行政院環保署, 2011b)，而於土壤污染之規範將柴油列為總石油碳氫化合物，規定土壤濃度須小於 1000 mg/kg (行政院環保署, 2011c)。

現地化學氧化法(In-situ Chemical Oxidation, ISCO)為一項可快速整治遭油品污染土壤及地下水之技術，常用之 ISCO 氧化劑有高錳酸鹽(MnO_4^-)、過氧化氫(H_2O_2)(例如: Fenton 反應($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$))、臭氧(O_3)及過硫酸鹽($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)，其中過硫酸鈉(Sodium Persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, SPS) 因水溶性高(730 g/L)且穩定，為近年逐漸應用在現地化學氧化法上新興之 ISCO 化學氧化劑，而過硫酸鹽之降解副產物為硫酸根離子(SO_4^{2-})，台灣及美國之飲用水水源管制標準訂為 250 mg SO_4^{2-} /L，美國方面屬二級管制標準並非為強制規範項目，而台灣對非飲用水源之地下水則未對 SO_4^{2-} 設限。過硫酸鹽離子之標準氧化還原電位為 2.01 V (Latimer, 1952)，且可經由活化(activation)產生高氧化還原電位之硫酸根自由基(sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.4\sim 2.6$ V)(Eberson, 1987; Huie et al., 1991)，因此而增加過硫酸鹽之氧化能力，加速氧化有機污染物之反應速率，並且於適當條件下過硫酸鹽亦可活化生成 HO^{\cdot} 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{HO}^{\cdot}$ 並存之反應環境，藉此提升氧化破壞污染物之能力。

過硫酸鹽可經熱、金屬、鹼及過氧化氫活化方式進行，熱活化過硫酸鹽需提供必要之熱能，而金屬活化多以 Fe^{2+} 作為活化過硫酸鹽之活化劑，但需要厭氧環境及酸性條件，為增加鐵活化過硫酸鹽之應用性，改良之活化方式包含利用螯合劑，螯合 Fe^{2+} 避免 Fe^{3+} 沉澱物之生成，或以鐵礦作為 Fe^{2+} 之來源，即可於中性條件環境下操作。此外，鹼活化過硫酸鹽程序，以改變反應條件之 pH 為鹼性(pH > 10)，使反應系統中產生不同自由基物種($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 HO^{\cdot})予以降解污染物，近年鹼活化過硫酸鹽程序於實驗室試驗、模廠試驗及現地應用之研究也逐漸受到重視(Block et al., 2004; Gary Cronk, 2008; Brian et al., 2010; Chin and Kakarla, 2010)。而過氧化氫活化則是利用雙氧化劑反應加速有機污染物之降解，達到去除有機污染物之目的，目前探討有關過氧化氫活化過硫酸鹽反應應用於學術上之研究並不多，然而於污染場址實際應用上則較為廣泛(Gary Cronk, 2008)。Block 等學者(2004)指出於現地整治上，過氧化氫活化過硫酸鹽可分為兩種步驟進行：(1)分別注入；(2)預混合或共注入。分別注入是指先注入一氧化劑，而後再注入另一氧化劑於受污染土壤或水

體中；而預混合及共注入則是指預先混合兩者氧化劑或是同時注入於受污染土壤及水體中。

近年來國內外針對活化過硫酸鹽應用於柴油污染土壤之相關研究，多以金屬活化過硫酸鹽氧化程序處理為主，例如：溶解性二價鐵(Yen et al., 2011)或金屬氧化物(Do et al., 2010)作為活化過硫酸鹽之活化劑。其他活化程序(例如：鹼活化及過氧化氫活化)之應用研究則相對較少，因此，利用活化過硫酸鹽之強氧化能力用以處理柴油污染為一值得探究之主題。

此外，石灰混合土壤之固化/穩定化技術多應用於金屬及有機物污染土壤之整治，主要目的為隔絕及固定污染物，避免污染物持續移動及擴散，藉由增加 pH 同時降低金屬的溶解(Gray et al., 2006)。藉由石灰拌混土壤並結合過硫酸鹽氧化反應曾應用於實場污染土壤之整治進行評估，一實場應用案例乃針對含氯及非含氯碳氫化合物污染之美國超級基金場址進行整治試驗，其應用上先使用機械式攪拌混合石灰、過硫酸鈉與污染土壤(如圖 1(a)及(b)所示)，接著噴灑水溶液，並以大型機具幫助泥水充分混合(如圖 1(c)所示)(Joseph Wiley and Block, 2010)。由於石灰成本低且容易取得，應用於土壤拌混之操作簡單，因此利用石灰的水合反應提供過硫酸鹽熱活化所需之能量，則不需額外提供能量，且鹼性環境條件利於鹼活化過硫酸鹽程序之進行，因此預先將所需試劑與污染土壤進行拌混後，使用水溶液進行噴灑，此整治概念可提供過硫酸鹽氧化應用上另一項選擇。然而，與此技術相關之研究仍相當缺乏，並且其實際作用機制及對其他污染物整治可行性仍需進一步探討，除此之外，為促使有效反應發生，採用不同配方(例如以 H_2O_2 或 Fe^{2+} 溶液取代水，不同 CaO/SPS 比例)或不同處理步驟程序(單次或多次添加試劑)等以提升處理效能，亦為值得探討之主題。

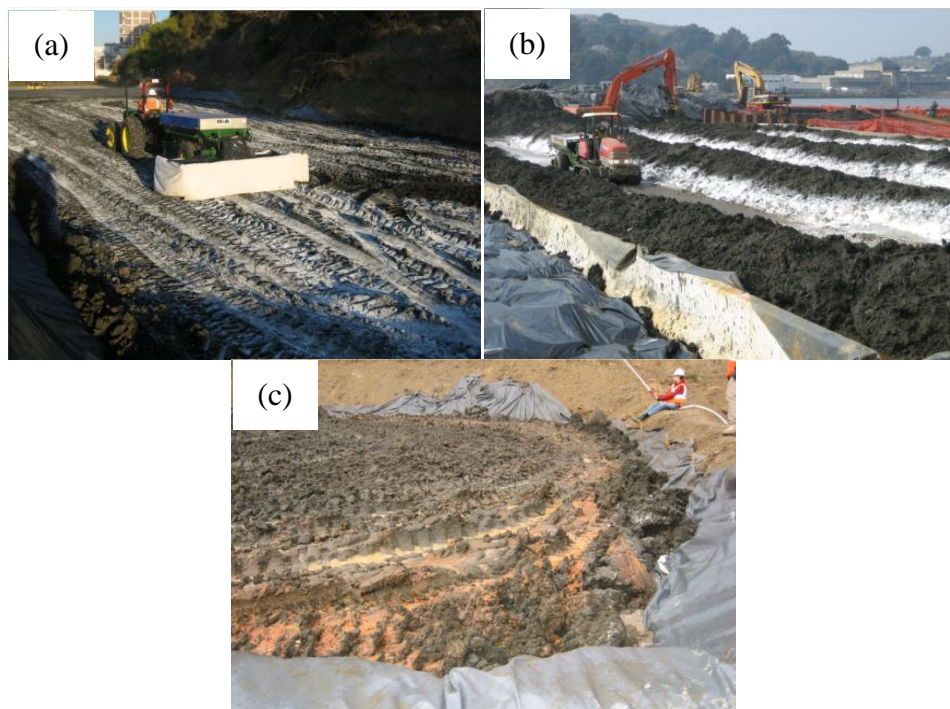


圖 1. 石灰結合過硫酸鹽氧化整治技術應用之範例
資料來源:(Cartwright and Aboulafia, 2008)

1-2 研究目的

目標一、 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例對泥水反應系統之影響

目標二、 CaO 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

目標三、模擬土壤拌混 CaO 現地處理柴油污染未飽和層土壤之可行性評估

此計畫由行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會提供土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫之經費補助，其計畫執行期程為一年，自民國 100 年 11 月 26 日至 101 年 11 月 25 日止，執行計畫經費為新台幣 80 萬元整。

第二章 文獻回顧

章節摘要：本章節針對本計畫之文獻回顧進行說明，第一節為柴油污染土壤整治技術之介紹，第二節為活化過硫酸鹽氧化程序之自由基生成，活化反應條件之限制及要點說明，並針對不同過硫酸鹽活化程序氧化降解不同種類污染物之應用及其適用性進行說明，第三節為現地化學氧化法於實場之整治應用考量要點，及其應用時之初步篩選及詳細調查步驟。

2-1 柴油污染土壤之整治技術

國內之油品類土壤污染場址之整治技術主要區分為物理、化學及生物整治技術，其中物理整治技術包括土壤氣體抽除法、低溫加熱熱脫附法及開挖處理法；化學整治技術包括化學氧化法及界面活性劑沖排法；生物整治技術包括生物通氣法、生物堆法及土耕法(行政院環保署，2006)。然而，柴油屬較低揮發性高沸點之油品，故土壤氣體抽除法及低溫加熱熱脫附法則不適用於柴油污染土壤，因此，常使用開挖處理柴油污染土壤，將高濃度之污染土壤挖除後填入乾淨之客土。

化學氧化法及界面活性劑沖排非常使用於抽污染之土壤及地下水復育，化學氧化法為藉由將氧化劑注入於地表下，充分與污染物接觸並進行反應，經由氧化降解污染物為較低毒性之化合物或達完全礦化，為一種較快速之整治技術；而界面活性劑沖排法為將界面活性劑注入地表下，藉由與污染物充分接觸，使得污染物溶解於界面活性劑中，由另一端進行抽水處理，將溶有大量污染物之界面活性劑抽出，後續進一步經由廢水處理而移除污染物，若未進行妥善的注意及規劃，即進行界面活性劑沖排的話，可能產生遭淋洗溶出的污染物朝向非預期的方向流竄之情形發生。然而，生物處理為一較長時間但較經濟之整治技術，藉由曝氣增加溶氧及添加營養鹽或適當微生物，促進現地微生物之生長並藉由微生物有效分解污染物。

污染整治技術的選擇需視污染物種類、污染場址地質狀況及水文特性而決定，選出因地適宜之整治技術，方始將土壤、地下水之污染物殘留濃度降低至管制標準之下，以達到整治之目標。

2-2 活化過硫酸鹽氧化程序之介紹

近年來過硫酸鹽為常應用於 ISCO 之氧化劑，過硫酸鹽本身具有氧化污染物的能力，但此直接氧化污染物之方式則較為緩慢，研究指出過硫酸鹽可經多種活化程序生成高氧化性之自由基物種(例如： $\text{SO}_4\cdot^-$ 或 $\text{HO}\cdot$)，以提高氧化破壞污染物之能力，其活化程序包括熱、過渡金屬活化(例如：鐵)、過氧化氫及鹼活化系統，而不同活化方式參與之主要自由基生成過程、活化反應條件之限制及要點於表 1 進行說明。

過硫酸鹽氧化劑可應用於處理多種類型之有機污染物，例如：含氯烷類及烯類化合物、總石油碳氫化合物(包括苯、甲苯、乙苯及二甲苯及長鏈烷類)、多環芳香族碳氫化合物、含氯之芳香族化合物(包括氯苯及氯酚)及含氮芳香族化合物(HMX、RDX 及 TNT)，然而，搭配不同活化過硫酸鹽程序對於氧化降解污染物之成效則有所差異，不同過硫酸鹽活化方式針對其不同種類污染物氧化降解之應用情形於表 2 進行說明，因此，使用過硫酸鹽作為反應之氧化劑時，選用適當之活化程序及反應條件為其之必要性，達到有效降解污染物之目的及藥劑之使用也更具經濟效益。

表 1. 不同活化過硫酸鹽程序及重點說明

活化程序	重點說明
<p>熱活化 (Heat activation)</p> <p>$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Heat} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\cdot-}$ (House, 1962)</p> <p>$k = 1.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} (25^\circ\text{C}) \text{ or } 5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (70^\circ\text{C})$</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 熱活化為較劇烈之氧化條件。 ➤ 一般而言，反應溫度的提高伴隨著氧化劑之快速分解，而污染物之降解速率也隨之增加(Liang et al., 2003)，但相對的其他不利於污染物降解之反應的發生影響也更為顯著(例如：氫離子存在所造成之自由基攫取) (Liang et al., 2006) ➤ 反應溫度的提高可能增加污染物之溶解性及加速於土壤之脫附情形，此外，也會造成污染物揮發溢散之情形。
<p>過渡金屬活化 (Transition metal Activation)</p> <p>$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$ (Travina et al., 1999)</p> <p>$k = 2.0 \times 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$</p> <p>$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$ (Buxton et al., 1997)</p> <p>$k = 4.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 多種可用於活化過硫酸鹽之過渡金屬(例如：銀、銅及鐵)中，以鐵為最普遍使用之活化劑。 ➤ 當使用溶解鐵作為活化劑，則須確保反應環境為酸性條件(pH~3)，防止鐵沉澱造成活化過硫酸鹽之效率不佳。此外，過多之二價鐵會造成自由基之攫取導致氧化能力降低，因此亞鐵之可利用性則影響活化過硫酸鹽程序之硫酸根自由基生成及其氧化能力。 ➤ 適當螯合劑(例如：檸檬酸)之使用可有效螯合二價鐵，達到緩慢釋放二價鐵及於中性環境下操作等優點。 ➤ 螯合劑與鐵之莫耳比為應用於活化過硫酸鹽氧化降解污染物之重要考量參數。 ➤ 氧化劑與螯合劑之交互反應為選用螯合劑之考量因素，若氧化劑會與螯合劑進

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	<p>行反應，則會影響螯合二價鐵及氧化污染物之能力(Rastogi et al., 2009)。</p> <p>➤ 除使用溶解性二價鐵外，以鐵礦作為活化過硫酸鹽之二亞鐵來源也為一種有效之活化方式，例如：零價鐵(Fe^0)、磁鐵礦(Fe_3O_4)、針鐵礦(FeOOH)及黃鐵礦(FeS_2)等。</p>
<p>鹼活化 (Alkaline activation)</p> $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$ <p>(Furman et al., 2010)</p> $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}\cdot k = 6.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	<p>➤ 高濃度鹼液(例如：KOH 及 NaOH)之添加以調整於鹼性條件下反應，($\text{pH} > 10$)，而鹼劑之添加比例愈高則會加速過硫酸鹽之消耗(Furman et al., 2010)，但針對污染物之降解使否提升則需進一步探討。</p> <p>➤ 多種之自由基物種($\text{SO}_4^{\cdot-}$、$\text{HO}\cdot$及 $\text{O}_2^{\cdot-}$)可能參與反應，可有效處理有機污染物。</p> <p>➤ 鹼活化過硫酸鹽之反應系統中，可能因伴隨有機化合物之鹼水解反應，使得特定之有機化合物(例如：含氯烷類)有較佳之降解成效(Jeffers et al., 1989)。</p>
<p>過氧化氫活化 (Hydrogen peroxide activation)</p> $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{HSO}_4^-$ <p>(Tsao and Wilmarth, 1960)</p> $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+$	<p>➤ 相關研究針尚未釐清過氧化氫活化之反應機制，但可知藉由兩種氧化劑之提供以加強系統之氧化能力，推測參與之反應機制為反應過程中造成溫度升高，作為熱活化過硫酸鹽之熱能(Cronk and Cartwright, 2006)，此外，反應環境中存在之鐵礦參與 Fenton-like 反應生成氫氧根自由基(Kwan and Voelker, 2003)，或者為活化硫酸鹽之鐵來源。</p> <p>➤ 過氧化氫與過硫酸鹽添加比例之最佳化。</p> <p>➤ 由於過氧化氫會快速分解，則可考慮於應用上採用多次注入的方式進行。</p>

表 2. 活化過硫酸鹽程序處理不同有機化合物種之比較

有機化合物物種	活化程序說明	備註
<p>含氯脂肪族(含氯烷及烯類)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 含氯烷類：TeCA、TCA、CF、DCM 及 CT • 含氯烯類：PCE、TCE、DCE 及 VC 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 40°C 以上之熱活化程序可顯著提升含氯脂肪族化合物之降解成效(相較於 20°C)。 ➤ 鐵活化程序已廣泛應用於處理含氯烯類之污染物,若使用溶解鐵時期反應之 pH 會影響二價鐵之可利用性,故螯合鐵之使用較能持續與污染物作用。 ➤ 相較於鐵活化程序,鹼活化程序對於含氯烷類有較佳之氧化降解能力。 ➤ 過氧化氫活化因兩種氧化劑參與反應,屬較劇烈之氧化方式,能有效氧化降解含氯脂肪族化合物。 	<p>含氯脂肪族化合物之結構影響其氧化降解之成效,一般而言,含氯烷類較烯類不易被氧化降解,而含氯數較高之化合物也較不易被氧化降解。此外,因四氯甲烷(CT)結構中碳為高氧化態,此類化合物則不易經由氧化程序降解,而有效經由還原反應予以破壞。</p>
<p>總石油碳氫化合物</p> <ul style="list-style-type: none"> • 汽油類：苯、甲苯、乙苯及二甲苯(BTEX) • 柴油類：長鏈之烷類 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 四種活化程序皆能氧化降解 BTEX,其中相較於鹼活化及過氧化氫活化,使用適當之螯合鐵活化程序氧化處理 BTEX,能有較佳之降解效率及較少之氧化劑消耗。 ➤ 對於高碳數之油品(例如：柴油),目前以鐵活化程序氧化處理為主,則其他之活化方式之使用則較少(相關資料研究較少) 	<p>油品含有多種混合之碳氫化合物,相較於單一化合物較不易被降解,然而,高碳數之碳氫化合物其結構複雜且具低水溶解性,因此相較於汽油類化合物較不易被氧化降解。</p>

多環芳香族碳氫化合物 (PAH)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 熱活化及鐵活化程序可有效氧化降解多環芳香族碳氫化合物。 ➤ 目前以鐵活化程序氧化處理為主，則其他之活化方式之使用則較少(相關資料研究較少) 	多環芳香族碳氫化合物之結構影響其氧化降解之成效，一般而言，苯環數較少之化合物較易被氧化降解，因具較高之水溶解性。
含氯芳香族 (包括氯苯及氯酚)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 針對氯苯類之化合物，熱活化及鐵活化程序適用；鹼活化及過氧化氫活化程序之相關資料研究則較少。 ➤ 針對氯酚類之化合物，以五氯酚(PCB)為目標污染物之研究較多，鐵活化及鹼活化皆能有效降解 PCB(Yukselen-Aksoy et al., 2010)。過氧化氫活化程序之相關資料研究則較少。 	含氯芳香族化合物之結構影響其氧化降解之成效，一般而言，含氯數較高之化合物較不易被氧化降解。
含氮芳香族 • HMX、RDX 及 TNT	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 此種類之化合物多以爆炸性物質為主要之目標污染物，較少使用活化過硫酸鹽程序進行氧化降解。 	多以零價鐵還原或鹼水解等方式進行反應(Wanaratna et al., 2006; Zhang et al., 2009; Hwang et al., 2005)。

2-3 ISCO 之現地應用

現地化學氧化法於實場之整治應用，不論使用何種氧化劑則需考量其三項要點，(1)氧化劑有降解污染物之能力、(2)氧化劑能有效與污染物接觸及(3)足量的氧化劑與污染物達長時間之接觸並有效地將污染物予以降解，故氧化劑及活化方式之選用不僅考慮到降解污染物之適用性，也須考慮到實場應用上是否可行，調查污染物種類及污染情形、污染區域之土壤特性及地質、地表上之建築物及地表下之管線配置及經費成本等。藉此評估當污染物存在於低滲透性之土壤區域時，氧化劑使否能有效傳輸至污染區域並能與污染物有效發生反應，污染物存在之形態也會影響與氧化劑之間之作用，一般而言，氧化劑僅能有效降解溶解之污染物，但若污染區域有純質存在時，須採用其他整治技術先將純質予以移除，或藉由增加污染物之溶解及於土壤中脫附至水相中，則可提升其氧化降解污染物之成效。此外，評估氧化劑之添加量需考慮其土壤氧化劑需求量(Soil oxidant demand, SOD)，因土壤之可氧化性物質(例如：土壤有機質及還原性之金屬礦物)會消耗過硫酸鹽，再者，若土壤地質富含碳酸根或氯離子，此些離子之存在會攫取自由基而抑制氧化反應之發生，因此，造成之氧化能力下降需納入考慮，所以足量之氧化劑添加於現地化學氧化之應用為必要的。圖 1 及 2 為化學氧化法潛在應用之初步篩選及詳細調查之流程圖。

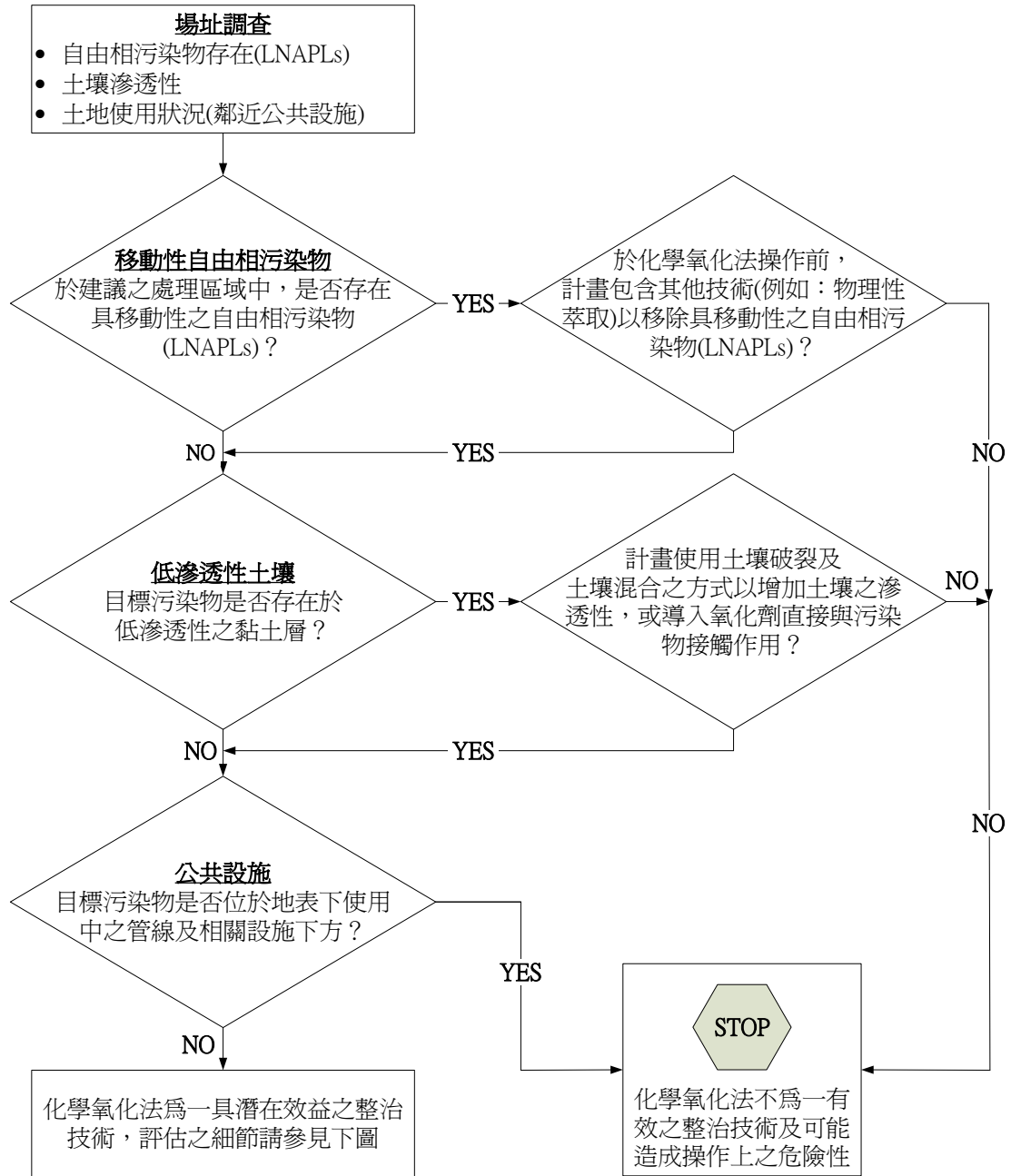


圖 2. 化學氧化法潛在應用之初步篩選流程圖

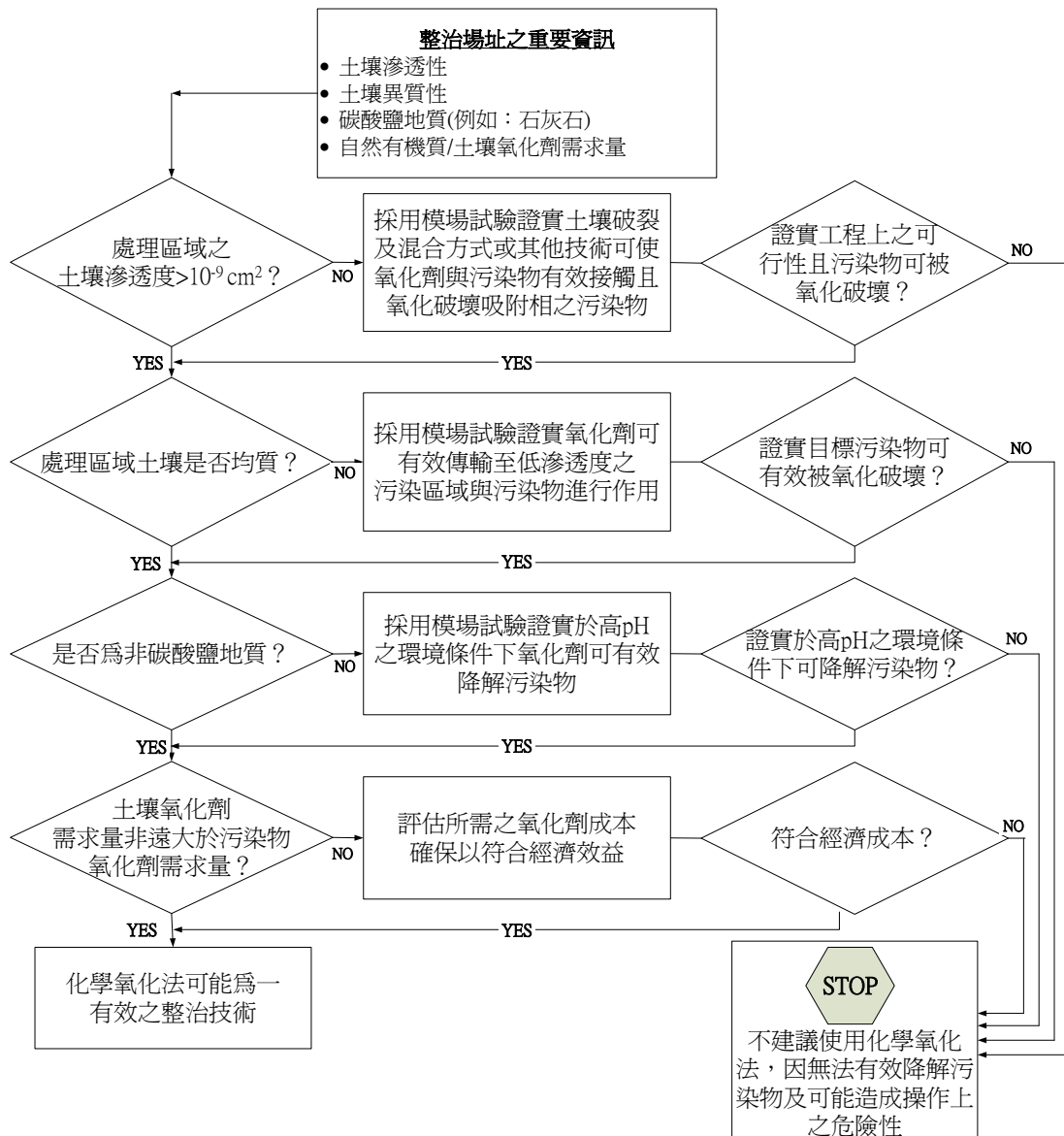


圖 3. 化學氧化法潛在應用之詳細調查流程圖

第三章 研究方法與過程

章節摘要：本章節針對計畫相關研究方法及過程進行介紹，柴油污染土壤之製備、實驗流程、目標、步驟及條件、量測參數及分析方法分段說明。

3-1 藥品

柴油購自中國石油股份有限公司；過硫酸鈉(Sodium peroxydisulfate (SPS), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99.0%)購自上海愛比西化工有限公司；過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2 , 35%)、氧化鈣(Calcium oxide, CaO , 96.0%)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH , 99%)、碳酸氫鈉(Sodium bicarbonate, NaHCO_3 , 99.7%)、硫代硫酸鈉(Sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)購自 Riedel-deHaën；硫酸鈾(Cerium sulfate, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 97%)、鄰菲羅啉水合物(1, 10-phenanthroline monohydrate)購自 Alfa Aesar；醋酸(Acetic acid, CH_3COOH , 80%)購自 J.T.Baker；硫酸亞鐵(Ferrous sulfate 7-Hydrate, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、碘化鉀(KI , 99.5%)購自聯工化學；檸檬酸(Citric acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.5%)購自 Merck；過碳酸鈉(Sodium percarbonate (SPC), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, avail. H_2O_2 20-30%)購自 Sigma-Aldrich；硫酸(Sulfuric acid, H_2SO_4 , 95~97%)購自 Fluka；正己烷(Hexane, C_6H_{12} , 99.9%)購自 TEDIA；二氯甲烷(Dichloromethane, CH_2Cl_2 , 99.9%)購自 ECHO；零價鐵(Zero valent iron, Fe^0 , 99%)購自 Acros，粒徑為 212 μm ；磁鐵礦(Magnetite, Fe_3O_4 , 97%)購自 Alfa Aesar，粒徑為 45 μm ；黃鐵礦(Pyrite, FeS_2)，購自台南地區某礦業公司，前處理乃將礦石先予以敲碎並過篩，選用粒徑介於篩網 70-200 mesh(70-212 μm)，進行酸洗去除表面氧化物及雜質後，清洗並乾燥存放。泥水相實驗使用之未受污染土壤，取自南台灣某處農地，採樣深度約為地表下二公尺處，土壤先經風乾過篩後以塑膠桶密封保存，實驗使用之土壤粒徑為 0.590-0.074 mm(介於 30-200 mesh)，其土壤之物化特性如表 1 所示。另外，於柴油降解試驗中，使用人工配製之新鮮污染土壤，其製備方式為先將柴油溶於正己烷(柴油儲備液)，並將柴油儲備液加入未受污染土壤中，使其浸潤並待充分混合後，再將正己烷予以揮發，將配製好之污染土壤放至 4°C 下保存，配製之濃度分別為約 6000 及 12000 mg/kg。

表 3. 土壤之物化特性(Liang and Lee, 2008)

Parameters	Value
Sand (%)	97.6
clay/silt (%)	2.4
pH	5.61
Total chromate oxidizable matter (%)	0.53
Total organic carbon (%)	0.063
Cation exchange capacity (meq per 100 g)	7.50
Iron (Fe) (mg/kg)	32190 \pm 106
Manganese (Mn) (mg/kg)	187 \pm 5
Copper (Cu) (mg/kg)	11 \pm 6

3-2 實驗流程

本研究為參照圖 2 之實驗流程進行試驗，於目標一之規劃項目中，首先以採用不同之 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例，觀察其於反應系統之溫度變化及 pH 值，於目標二藉由 CaO 之水合反應結合 SPS，評估處理柴油污染之可行性，而後於目標三針對不同活化 SPS 之反應程序篩選最佳之活化程序，於此活化程序中採用不同水合溶液種類及濃度進行試驗，後續則進行土壤拌混 CaO 粉末並結合活化 SPS 程序以評估處理柴油污染之可行性。



圖 4. 石灰水合反應活化過硫酸鹽處理柴油污染實驗流程

3-2-1 目標一： $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例對泥水反應系統之影響

針對不同 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 比例之水合反應對系統溫度及 pH 所產生之影響進行試驗，實驗採用 40 mL 透明瓶進行試驗，於固定 CaO 劑量下，調整 H_2O 含量多寡，於不同的反應時間量測溫度之變化，並於反應 1 小時後量測溶液之 pH，實驗 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例之探討，乃欲尋求適當劑量以達到提高溫度及 $\text{pH}(>11)$ 之熱及鹼活化反應

條件。選定較適當之 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例後，實驗加入過硫酸鹽氧化劑並於土壤存在下，隨著反應時間量測溫度變化，並於反應 1 小時後量測溶液之 pH 及過硫酸鹽濃度，以評估 CaO 之水合反應活化 SPS 對泥水反應系統 pH、溫度及過硫酸鹽濃度變化之影響，反應過程皆與外界空氣直接接觸。目標一之實驗規畫如表 2 所示。

表 4. $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加於泥水反應系統之實驗規劃

CaO (g)	H_2O (mL)	SPS (M)	Soil (g)	Analysis
1	10, 15, 20, 25 and 30	-	-	Temp. and pH
2				
3				
3	20	-	10	Temp. and pH
3	20	0.1	10	Temp., pH and SPS

3-2-2 目標二： CaO 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

3-2-2-1 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化對泥水反應系統之影響

依據目標一中之實驗結果選定之 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例為基礎條件下，先將所需之過硫酸鹽及 CaO 劑量與 10 g 柴油污染土壤進行充分拌混後，添加 20 mL RO 水進行反應，探討 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化降解柴油污染之情形。此外，實驗亦以氫氧化鈉溶液取代 RO 水之添加於土壤中(未拌混 CaO)，探討於高 pH 環境下對過硫酸鹽氧化降解柴油污染之影響，此部分之實驗規劃如表 3 所示。

3-2-2-2 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

此試驗先將所需之過硫酸鹽與 10 g 柴油污染土壤進行充分拌混後，添加 3.5 mL 反應溶液進行反應(溶液僅覆蓋土壤)，實驗以不同水合溶液種類取代水的添加，以二價鐵溶液及過氧化氫溶液作為水合溶液，採用不同濃度之二價鐵及過氧化氫溶液，隨著反應時間量測反應系統之 pH、溫度、過硫酸鹽及柴油濃度，評估水合溶液種類對泥水反應系統之影響，此外，以不同鐵礦(零價鐵、黃鐵礦及磁鐵礦)作為二價鐵之來源，評估活化過硫酸鹽處理柴油污染之成效，此部分之實驗規劃如表 4 所示。

綜觀不同活化過硫酸鹽氧化降解柴油污染之結果，選用適當之水合反應溶液

後，進一步針對不同濃度配比進行調整，此階段之實驗採用 300 g 柴油污染土壤樣本進行試驗，與上述步驟相同，需先將過硫酸鹽與土壤進行拌混，添加 100 mL 反應溶液進行反應(溶液僅覆蓋土壤)，評估不同水合溶液種類及濃度對過硫酸鹽氧化降解柴油污染之影響，其中，於過氧化氫活化過硫酸鹽程序之反應組別，此階段之試驗分別以液態之過氧化氫及固態之過氧化氫作為過氧化氫之提供來源，則固態之過氧化氫以添加過碳酸鈉(SPC)進行反應，此部分之實驗規劃如表 5 所示。亦將結果應用於後續之實驗項目，以 CaO 拌混經處理後之柴油污染土壤，藉此調整土壤之 pH，避免土壤為酸性之環境。

表 5. CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之實驗規劃

	SPS (M)	CaO ⁽²⁾ (w/w, %)	NaOH (M)	Soil/solution (g/mL)	Time (d)	Analysis
Water	-	-	-			
Heat ⁽¹⁾	-	-	-			
SPS	0.1	-	-			Diesel, pH and SPS
CaO	-	30	-	10/20	7	
NaOH	-	-	0.05			
SPS/CaO	0.1	30	-			
SPS/NaOH	0.1	-	0.05			

Note: [Diesel]₀ = 6032.91 ± 130.69 mg/kg. ⁽¹⁾Heat = 50°C; ⁽²⁾3 g CaO/10 g soil

表 6. 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗

	SPS	NaOH	H ₂ O ₂	Fe ²⁺ (M)	FeS ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ⁰	Soil/solution (g/mL)	Time (d)	Analysis
Water	-	-	-	-	-	-	-			
SPS		-	-	-	-	-	-			
SPS/NaOH		1.0	-	-	-	-	-			
SPS/H ₂ O ₂		-	3.3 ⁽¹⁾	-	-	-	-	10/3.5	2	Diesel, SPS, H ₂ O ₂ and pH ⁽⁶⁾
SPS/CA/Fe ²⁺	0.5	-	-	0.018 ⁽²⁾	-	-	-			
SPS/FeS ₂		-	-	-	0.2 ⁽³⁾	-	-			
SPS/Fe ₃ O ₄		-	-	-	-	0.2 ⁽⁴⁾	-			
SPS/Fe ⁰		-	-	-	-	-	0.2 ⁽⁵⁾			

Note: [Diesel]₀ = 9546 ± 713 mg/kg ⁽¹⁾10% H₂O₂; ⁽²⁾CA/Fe²⁺ molar ratio = 5/1; ⁽³⁾8.4 g FeS₂/kg soil; ⁽⁴⁾16.24 g Fe₃O₄/kg soil; ⁽⁵⁾3.92 g FeS₂/kg soil; ⁽⁶⁾pH was measured in soil/water volume ratio of 1/1.

表 7. 不同水合溶液種類及濃度於處理柴油污染土壤之實驗規劃(1/2)

	SPS (M)	CaO (w/w, %)	Fe ⁰ (M)	CA/Fe ²⁺ (M/M)	H ₂ O ₂ (M)	SPC (g)	Soil/Solution (g/mL)	Time (d)	Analysis
Water only	-	-	-	-	-	-			Diesel, pH ⁽⁶⁾
SPS only	0.5	-	-	-	-	-			
SPS/CaO	0.5	10 ⁽¹⁾	-	-	-	-			
SPS/Fe ⁰	0.5	-	0.2 ⁽²⁾	-	-	-			
		-	2.0 ⁽³⁾	-	-	-			
SPS/CA/Fe ²⁺	0.2	-	-	0.09/0.18 (5/10)	-	-			
		-	-	0.09/0.45 (5/25)	-	-			
		-	-	0.09/0.018 (5/1) ⁽⁴⁾	-	-			
		-	-	0.09/0.18 (5/10)	-	-			
	0.5	-	-	0.09/0.45 (5/25)	-	-			
		-	-	0.045/0.18 (2.5/10)	-	-			
		-	-	0.018/0.18 (1/10)	-	-			
		-	-	0.09/0.18 (5/10)	-	-			
	1.0	-	-	0.09/0.45 (5/25)	-	-			
		-	-	0.09/0.45 (5/25)	-	-			

表 8. 不同水合溶液種類及濃度於處理柴油污染土壤之實驗規劃(2/2)

	SPS (M)	CaO (w/w, %)	Fe ⁰ (M)	CA/Fe ²⁺ (M/M)	H ₂ O ₂ (M)	SPC ⁽⁵⁾ (g)	Soil/Solution (g/mL)	Time (d)	Analysis
SPS/H ₂ O ₂	0.2	-	-	-	3.3	-	300 g/100 mL	1 and 7	Diesel, SPS, H ₂ O ₂ and pH ⁽⁶⁾
	0.5	-	-	-	3.3	-			
	0.5	-	-	-	11.55	-			
	1.0	-	-	-	3.3	-			
SPS/SPC	0.2	-	-	-	-	17.27 (1.65 M H ₂ O ₂)			
	0.2	-	-	-	-	34.54 (3.3 M H ₂ O ₂)			
	0.5	-	-	-	-	17.27 (1.65 M H ₂ O ₂)			
	0.5	-	-	-	-	34.54 (3.3 M H ₂ O ₂)			
	1.0	-	-	-	-	34.54 (3.3 M H ₂ O ₂)			
SPS/SPC/CA/Fe ²⁺	0.5	-	-	0.09/0.18 (5/10)	-	34.54 (3.3 M H ₂ O ₂)			

Note: [Diesel]₀ = 12315.5± 709.2 mg/kg. ⁽¹⁾30 g CaO/300 g soil; ⁽²⁾1.12 g Fe⁰/300 g soil; ⁽³⁾11.2 g Fe⁰/300 g soil; ⁽⁴⁾0.09 M CA/0.018 M Fe²⁺(CA/Fe molar ratio = 5/1) ⁽⁵⁾ Na₂CO₃·1.5H₂O₂ (SPC) = 17.27 or 34.54 g/100 mL(equivalent to [H₂O₂] = 1.65 or 3.3 M); ⁽⁶⁾pH was measured in soil/water volume ratio of 1/1.

3-2-2-3 界面活性劑添加試驗

實驗嘗試添加界面活性劑於活化過硫酸鹽氧化反應系統中，藉由促使柴油溶解於水中以提高柴油之降解成效，因高濃度界面活性劑之添加，可能造成系統中自由基優先與界面活性劑作用，而當界面活性劑濃度大於臨界微胞濃度時，溶液中之疏水性化合物(例如：柴油)會大幅度增加水中溶解度，既有效提升溶解度又不會添加過多之界面活性劑，因此，選用之界面活性劑濃度為 8 mM SDS，略大於 SDS 的臨界微胞濃度($\text{CMC} = 2100 \text{ mg/L} = 7.2 \text{ mM}$) (Zhu et. al., 2005)。

將 9 mM SDS 添加至 SPS/CA/ Fe^{2+} 及 SPS/ H_2O_2 之反應系統中，比較有無添加界面活性劑對氧化降解柴油污染土壤之影響，系統之氧化劑、螯合劑及催化劑之使用濃度為 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe^{2+} (莫耳比為 5/25) 及 1.0 M SPS/3.30 M H_2O_2 。

3-2-2-4 接續性三次氧化試驗

實驗使用 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe^{2+} (莫耳比為 5/25) 及 1.0 M SPS/3.30 M H_2O_2 之氧化反應系統，於反應一天後，取 10 g 污染土壤萃取並分析柴油濃度，且分析過硫酸鹽濃度及量測 pH，而後將反應瓶放置烘箱中，以溫度 50°C 將溶液烘乾，待反應溶液移除後，再次添加相同之反應溶液(SPS/CA/ Fe^{2+} 及 SPS/ H_2O_2)，也於反應一天後，重複上述之步驟，再添加反應溶液進行第三次之氧化試驗，評估連續性之三次氧化試驗對柴油污染土壤之影響。

3-2-2-5 高濃度螯合劑添加試驗

使用調整高濃度螯合劑進行試驗，提高檸檬酸(CA)濃度至 0.9 M，CA/ Fe^{2+} 之濃度分別為 0.9 M/0.018 M (莫耳比為 50/1)、0.9 M/0.045 M (莫耳比為 50/2.5) 及 0.9 M/0.45 M (莫耳比為 50/25)，而過硫酸鹽濃度為 0.5 M，比較高 CA/ Fe^{2+} 莫耳比之添加對於氧化降解柴油污染土壤之影響，於反應 1 天及 7 天後，分析柴油及過硫酸鹽濃度及量測 pH。

3-2-3 目標三：模擬土壤拌混 CaO 現地處理柴油污染未飽和層土壤之可行性評估

依據章節 4-2-2-2 之實驗結果，選用較佳之活化過硫酸鹽程序進行試驗，於反應 1 天後量測柴油濃度及土壤 pH，pH 量測方式以取 10 g 濕土以土水比 1/1 下進行，為決定 CaO 添加之最適添加量，實驗採用經氧化反應後之土壤，以添加一系列不同比例(w/w, %)之 CaO 後並量測土壤之 pH 值，選用可調整至中性 pH(6-9)

之 CaO 添加比例後，與 100 g 氧化處理後之柴油污染土壤進行充分拌混，待反應約 1 小時後進行柴油濃度分析及 pH 量測，評估 CaO 添加對其柴油污染濃度及土壤 pH 變化之影響。

3-3 分析方法

柴油污染土壤濃度之量測，先以二氯甲烷之添加進行超音波萃取(Goi, 2006)，萃取後則以氣相層析儀/火焰離子偵測器(GC/FID)(Agilent 6890N)進行分析，DB-1HT (管長 30 m 及內徑 0.32 mm)作為分析管柱；烘箱溫度為 50°C，以 10°C/min 升溫至 300°C；注入口及偵測器溫度皆為 350°C；載流氣體氮氣流量為 3 mL/min。

反應系統之過硫酸鹽及過氧化氫濃度分別以碘滴定及硫酸銻滴定進行量測，於 SPS/H₂O₂ 及 SPS/SPC 反應組別中，以碘滴定量測之總氧化劑濃度(SPS+H₂O₂)扣除硫酸銻滴定量測之過氧化氫濃度，以求得過硫酸鹽之濃度。

過硫酸鹽之分析方法

過硫酸鹽之分析利用碘滴定法(Lingane, 1958)以硫代硫酸鈉反滴定求得過硫酸鹽之濃度，其反應式如式(1)及(2)。



分析時，先以三角錐瓶裝入約 50 mL RO 水，再加入一小湯匙碳酸氫鈉及 4 g 碘化鉀，之後再加入約 0.2 mL 體積之樣本溶液，並靜置 15 分鐘待反應完全，再加入數滴澱粉指示劑及 1 mL 醋酸，以 0.01 N 硫代硫酸鈉滴定直至溶液呈無色，每樣品皆進行兩重複分析。其計算式如下：

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{g/L}) = (\text{A}/2) \times \text{N} \times \text{MW}/\text{Sample Volume}$$

A：所使用滴定液之體積(mL)

MW：過硫酸鹽之分子量(238 g/mole)

N：硫代硫酸鈉之當量濃度

Sample Volume：樣本溶液體積(mL)

過氧化氫之分析方法

過氧化氫之分析利用硫酸銻滴定法以硫酸銻滴定求得過氧化氫之濃度(Vogel,

1978)。其反應式如式(3)(Furman and Wallace, 1930)



分析時，先以三角錐瓶裝入 30 mL 之 0.887 M 稀釋硫酸及 50 mL RO 水，將三角錐瓶放至於裝有冰水的 1 L 燒杯中，以冰浴方式，將溫度控制於 10°C 以下，再加入 1 mL 之樣本溶液，而後再加入三滴菲囉林(ferroin)指示劑(加入後顏色呈紅棕色)，以 0.1 N 硫酸銻滴定直至溶液呈淡藍色，每樣品皆進行兩重複分析。其計算式如下：

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L}) = (\text{A}/2) \times \text{N} \times \text{MW}/\text{Sample Volume}$$

A：所使用滴定液之體積(mL)

MW：過硫酸鹽之分子量(34 g/mole)

N：硫酸銻之當量濃度(N)

Sample Volume：樣本溶液體積(mL)

SPS/H₂O₂ 及 SPS/SPC 反應組別之氧化劑分析方法

總氧化劑(H₂O₂ 及 S₂O₈²⁻)之分析依過硫酸鹽之分析方法檢測，反應式如式(2)及(4)。



其計算式如下：

$$\text{總氧化劑(M)} = (\text{A}/2) \times \text{N} / \text{Sample Volume}$$

A：所使用滴定液之體積(mL)

N：硫代硫酸鈉之當量濃度

Sample Volume：樣本溶液體積(mL)

溫度以電子溫度計(Environmental Express, Traceable®)量測，pH 則以 pH 測定儀(Thermo Orion 720A+)量測。

第四章 主要發現與結論

章節摘要：本章節依計畫預定完成工作項目進行說明，包括 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 之添加比例、 CaO 之水合反應結合 SPS 於泥水反應系統處理柴油污染之可行性評估及活化 SPS 於泥水反應系統處理柴油污染之篩選試驗(不同水合溶液種類及濃度)，各目標項目之實驗結果與相關討論分節敘述之。

4-1 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例對泥水反應系統之影響

4-1-1 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加比例對溫度變化及 pH 之影響

實驗首先以不同 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 之添加比例進行試驗，探討其水合反應過程之溫度變化，可預期於反應過程會有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成並放出熱能造成反應系統溫度的提升(如式(5)所示)(Anthony et al., 2002)：



由實驗結果得知(如圖 3 所示)，當 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 反應進行時，反應於短時間(約 3 分鐘)可達到最大的系統反應溫度，而後溫度緩慢下降至室溫，整體溫度變化於 1 小時後結束反應。當比較不同 CaO 添加量所造成之溫度變化可知，於添加 3 g CaO 時反應達最高溫度趨於 90°C ，但高溫維持時間即為短暫，另外由式(5)可知理論之 1 mol CaO 會與 1 mol H_2O 反應，因此，1、2 及 3 g CaO 的添加相當於與 0.321、0.643 及 0.964 g H_2O 進行反應，本實驗中 CaO 添加為一限量試劑，所以 CaO 添加的量愈多將使得系統產生的熱能愈多，及產生較高的反應溫度；對於 H_2O 變化所造成的影響而言，添加水量愈多時造成最高反應溫度的下降，此外，由 pH 變化數據得知反應 1 小時後，系統中之 pH 值皆可達到 12 以上之鹼性環境。為達到適當熱活化過硫酸鹽之溫度及 pH 值可達到 12 以上之鹼性環境，提供 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{HO}^{\cdot}$ 之反應環境，期望藉此提升氧化污染物之成效，因此，選擇 CaO 之添加劑量為 3 g (較高的反應溫度)，並選用 20 mL 水量做為後續進一步探討之實驗條件。

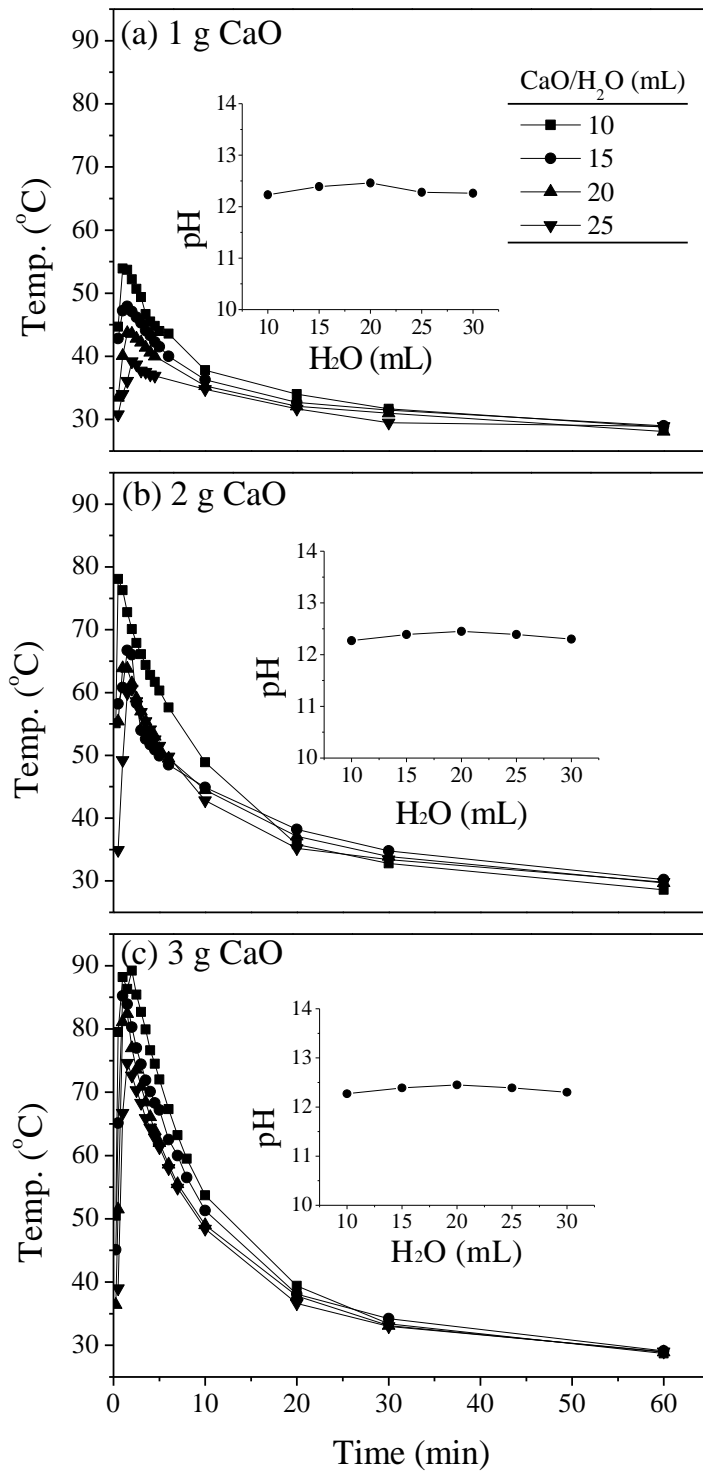


圖 5. 不同 CaO/H₂O 添加比例下，溫度隨時間之變化趨勢。內插圖為反應系統中之 pH。
室溫為 24.5°C

4-1-2CaO 之水合反應活化 SPS 對泥水反應系統溫度變化、pH 及過硫酸鹽濃度之影響

實驗以 3 g CaO 與 10 g 土壤充分混合後再添加 20 mL H₂O 進行試驗，探討有無添加過硫酸鹽的條件下，評估過硫酸鹽於土壤存在下對溫度及 pH 之影響，由實驗結果得知(如圖 6 所示)，相較於只有 CaO/H₂O 反應系統時，因土壤存在下，其最高反應溫度皆下降，然而溫度變化的趨勢則相似，此外，土壤拌混過硫酸鈉固體粉末之實驗組別，其初始反應因過硫酸鹽溶解吸熱導致反應系統之最高溫度明顯降低(約 65°C)。於過硫酸鹽濃度之分析結果，過硫酸鹽濃度相較於初始濃度並無顯著的降低，反應前後過硫酸鹽濃度皆維持 0.1 M，推測可能因為反應過程中砂土的存在造成溫度的提升幅度下降，以及持續高溫狀態的時間很短，因而可能不足以活化過硫酸鹽或活化的程度不顯著，而造成無法觀測到過硫酸鹽濃度明顯之下降情形發生。

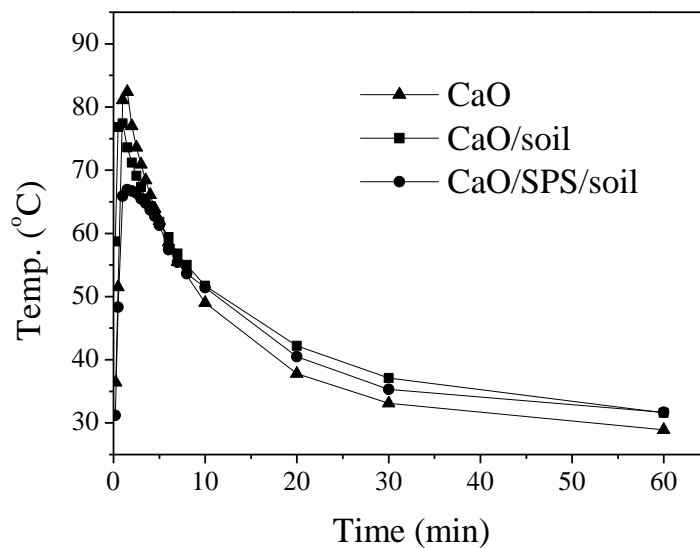


圖 6. CaO 之水合反應活化 SPS 對泥水反應系統溫度之變化趨勢。

實驗條件：3 g CaO/20 mL；10 g soil；[SPS]₀ = 0.1 M 及室溫為 27.2°C。CaO/SPS 及 CaO/SPS/soil 組別之 pH_{final} = 12.5 及 12.6；[SPS]_{final} = 0.1 M

4-2 CaO 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

4-2-1 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤

實驗分別使用 CaO 及 NaOH 結合過硫酸鹽氧化處理柴油，比較鹼活化之條件下 (SPS/NaOH) 與 CaO 水合反應結合過硫酸鹽 (SPS/CaO) 降解柴油之影響，如圖 7 所示，單獨使用過硫酸鹽於反應 7 天僅造成 10% 之柴油移除率，然而，CaO 的添加所造成之溫度上升並不會使得柴油經揮發而移除，此外，相較於單獨過硫酸鹽氧化，經由 NaOH 的添加造成約 15% 之柴油降解情形，而相較於 CaO 的添加，SPS/CaO 反應組別可提升約 13% 之柴油移除率，可知經由鹼活化過硫酸鹽降解可略提升氧化效率，但 CaO 的添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染。然而，而經由熱活化 (50°C) 過硫酸鹽程序於持續加熱反應 7 天後，僅造成約 20% 之柴油移除率。此外，CaO 添加於實場處理之應用時，即考慮到 CaO 的添加會造成土壤重量增加，相當於 1 g CaO 的添加生成 1.32 g Ca(OH)₂ (依據式 (5) 所示)，使得整體柴油污染濃度下降，實驗以添加 3 g CaO/10 g soil，理論計算則生成 3.96 g Ca(OH)₂/10 g soil，整體土壤由 10 g 增加至 13.96 g，相當於柴油污染濃度稀釋 1.40 倍 (濃度則降為初始的 71.4%)，由單獨 CaO 添加之組別結果證實柴油污染濃度殘留率約為 70%，而 SPS/CaO 則約 57%，此些結果皆可能由於 CaO 所造成之稀釋效應。

由相關鹼活化過硫酸鹽系統 (KOH/SPS 或 NaOH/SPS) 應用於處理含氯之烷類及烯類，於實驗室試驗之結果指出相較於鐵活化系統，使用 0.1 M SPS 於鹼活化系統反應 14 天後可有效處理烷類物質 (三氯乙烷 (TCA)、二氯乙烷 (DCA) 及二氯甲烷 (DCM))，使得初始濃度約為 17~25 mg/L 之含氯烷類物質降至偵測極限以下 (Block et al., 2004)，此外，於泥水相之反應系統中以鹼活化程序降解四氯化碳 (CT)，使用 0.1 M SPS 於反應 48 天可達 CT 之完全降解 (初始 CT 濃度為 250 mg/L)，相較於鐵活化程序之 CT 移除率約 75% (Root et al., 2005)。然而，NaOH/SPS 之鹼活化反應系統應用於實場現地處理碳氫化合物之土壤及地下水污染，例如：苯、甲苯、乙苯及二甲苯 (BETX)、甲基第三丁基醚 (MTBE)、總石油碳氫化合物 (TPH) 及多環芳香族碳氫化合物 (PAH) (Gary Cronk, 2008; Marley et al., 2008; Chiang et al., 2009)，皆可大幅降低污染濃度，但可能未低於管制標準，其所需之過硫酸鹽濃度較高 (1.0 M SPS) 或需長時間持續進行操作。此外，CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序之實驗室相關

研究用以處理泥水相之多氯聯苯(PCB)及PAH，使用20% SPS (約0.84 M)及添加3% (w/w)之CaO/Soil，其PCB及PAH之初始濃度為4121及6117 mg/kg，結果顯示於反應22天後造成分別約61及68%之移除率，反應系統皆維持pH為11以上且觀察到其系統之溫度變化可維持50°C以上長達10天反應時間，不同於4-1-1之實驗結果僅短時間之溫度升高情形發生，因此於此持續高溫之反應環境下需考慮熱活化過硫酸鹽程序可能參與反應，進而造成PCB及PAH之降解(Cassidy, 2010)。Scott Waisner等學者(2008)比較於40°C之反應條件下，其SPS與SPS/CaO之反應系統以處理三硝基甲苯(TNT)、二硝基甲苯(DNT)及PCB等化合物，結果指出於反應3天後兩種程序之處理效率相似，CaO的添加並未顯著提升氧化能力，由於污染物之溶解度及其於土壤之脫附情形進而影響反應系統之處理結果，使之於泥水相反應系統中，污染物之氧化降解程度受到限制。於本研究中，所探討之目標污染物柴油為高碳數之碳氫化合物所組成，因本身結構複雜較難降解及疏水性造成土壤吸附，使得CaO水合反應結合過硫酸鹽氧化程序並未能造成完全之柴油降解成效。

為提高柴油污染之降解，將原先的實驗設計進行調整為：先使用較適之活化過硫酸鹽程序進行處理，有效降低柴油之污染濃度後，於反應後將CaO與土壤進行拌混，此時CaO添加之目的，並非提供鹼及熱活化之反應條件，而是調整土壤pH，避免反應後之造成土壤過度酸化及可能予以稀釋污染濃度，以利於土壤整治後之土壤再利用。此外，經由石灰之添加為一簡單及經濟之土壤改質方式，此種類型之土壤可應用於建築、鋪路及堤防建設，經由石灰反應改質土壤，可降低土壤塑性及提高土壤穩定性(NLA, 2004; Graymont, 2012; Lerat, 2012)。

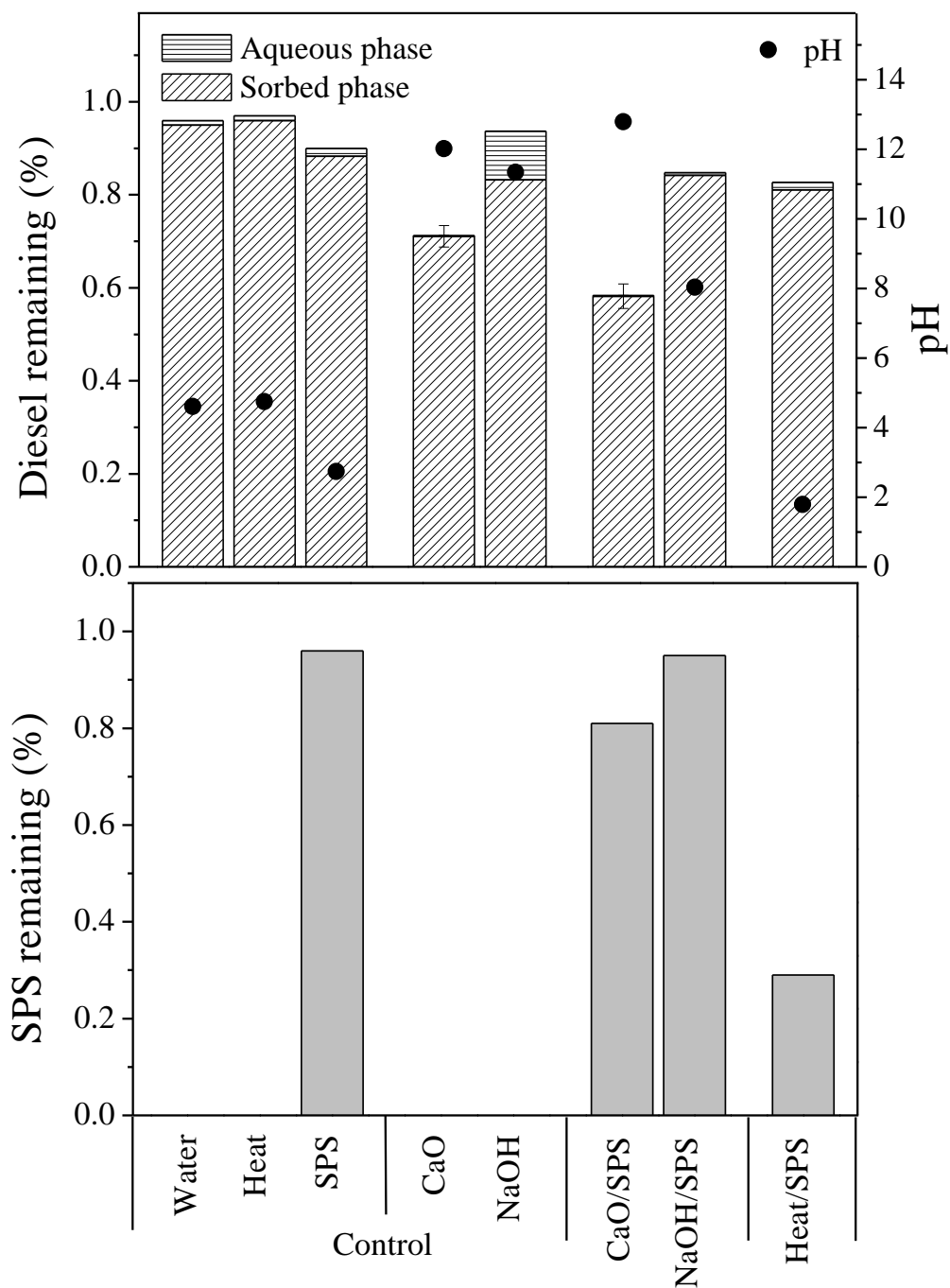


圖 7. CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤，於反應 7 天後，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

實驗條件： $[\text{Diesel}]_0 = 6032.91 \pm 130.69 \text{ mg/kg}$ ；10 g soil/20 mL solution；3g CaO/10 g soil； $[\text{SPS}] = 0.1 \text{ M}$ 及 $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$ 。

4-2-2 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗

不同於先前之反應系統，為符合實場之應用情形，後續之試驗減少反應溶液體積，僅添加滿足土壤孔隙體積之液體量(3.5 mL solution/10 g soil)，覆蓋預處理柴油污染土壤，比較鹼、鐵及過氧化氫三種活化程序處理柴油污染於短時間反應 2 天之成效，因柴油內含多種化合物，皆屬於高碳高分子量之化合物，因而採用較高濃度之氧化劑處理柴油污染土壤，後續實驗過硫酸鹽之濃度選用 0.5 M，鐵活化採用溶解鐵(檸檬酸螯合二價鐵)及不同鐵礦(FeS_2 、 Fe_3O_4 及 Fe^0)進行試驗。

由圖 8 結果所示，於本試驗的反應條件下，不同活化程序氧化處理柴油污染成效由高至低排列為 SPS/Fe^0 、 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 、 SPS/NaOH 、 SPS/FeS_2 及 $\text{SPS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，最佳之柴油降解效率約為 55%，結果可知 Fe^0 可有效被氧化而生成 Fe^{2+} 進行過硫酸鹽活化，在完全氧化的條件下，3.92 g $\text{Fe}^0/\text{kg soil}$ 的添加且於反應溶液 3.5 mL 下(0.2 M Fe^0)，最高可提供 0.2 M 之 Fe^{2+} 濃度，相較於 CA/Fe^{2+} 使用之 0.018 M Fe^{2+} ，於 0.5 M SPS 反應條件下， SPS/Fe^0 提供之較高濃度 Fe^{2+} 造成較佳之柴油移除率，所以後續實驗將針對不同 CA/Fe^{2+} 莫耳比進行最佳劑量之探討。此外，由使用不同鐵礦之結果比較得知， FeS_2 及 Fe_3O_4 因本身釋出二價鐵之速度及可利用性進而影響氧化處理之成效，可能需要較長之反應時間及相對添加高劑量之鐵礦。Waldemer 等學者(2006)之研究中指出過氧化氫與過硫酸鹽之總反應式如式(6)所示，可知其 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 之反應莫耳比為 1/1，過氧化氫與過硫酸鹽反應中，是否生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 或 HO^{\cdot} 仍未有相關文獻證實兩種氧化劑之接觸可生成自由基，因此推測過氧化氫經解離之反應中可產生熱能(如式(7)所示)(Rocha et al., 2009)，藉此可使得 H_2O_2 以熱活化方式活化過硫酸鹽降解有機污染物。



就過硫酸鹽消耗結果而言，如符合 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 之反應莫耳比 1/1， $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0.5 M/3.30 M)系統幾乎完全消耗過硫酸鹽，然而，針對 SPS/Fe^0 、 SPS/FeS_2 及 $\text{SPS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 不同鐵礦之反應系統，由過硫酸鹽之消耗多寡進一步證實， SPS/Fe^0 系統可有效活化過硫酸鹽造成較高之柴油降解。因此，依據柴油污染降解之結果，後續實驗選用 SPS/Fe^0 、 $\text{SPS}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 之反應程序，經由採用較多之土壤樣本並放大

整體反應系統(添加 300 g soil)，進一步評估此三種活化程序對柴油污染土壤氧化處理之成效。

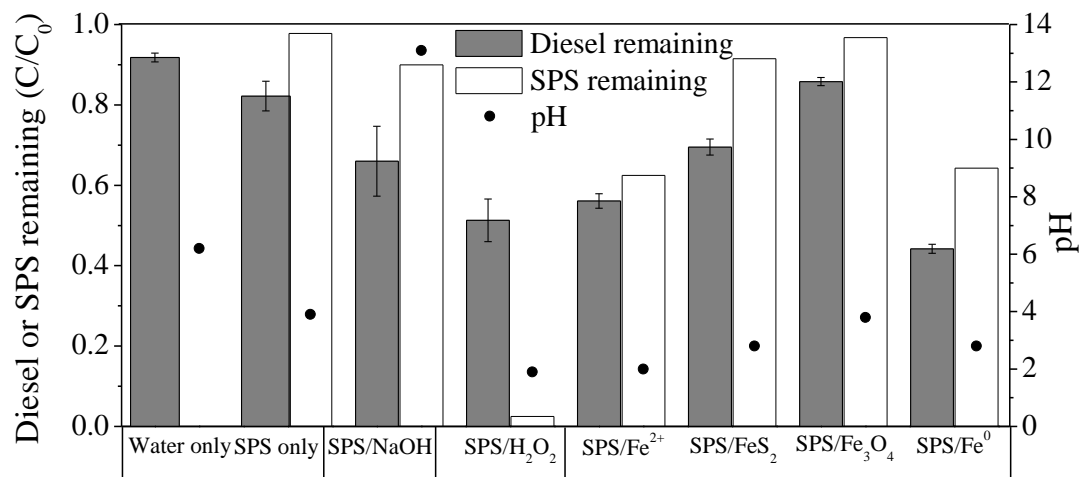
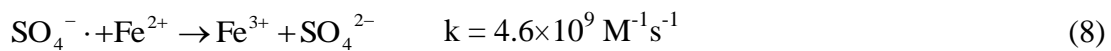


圖 8. 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗。

實驗條件： $[\text{Diesel}]_0 = 9546 \pm 713 \text{ mg/kg}$ ；10 g soil/3.5 mL solution； $[\text{SPS}] = 0.5 \text{ M}$ 及 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.3 \text{ M}$ 。反應時間為 2 天。鐵礦添加劑量分別為 8.4 g $\text{FeS}_2/\text{kg soil}$ 、16.24 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kg soil}$ 及 3.92 g $\text{Fe}^0/\text{kg soil}$ (所有鐵礦濃度皆相當於 0.2 M)。於 $\text{SPS}/\text{Fe}^{2+}$ 反應系統，使用之 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 5/1 ($[\text{CA}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ M}/0.018 \text{ M}$)。

此部分實驗提高 Fe^{2+} 濃度(0.018 至 0.18 M)及 Fe^0 劑量(0.2 至 2.0 M)進行試驗。此外，高濃度之過氧化氫溶液於實場應用上會造成高度放熱(式(7))，因安全性考量，固態之過氧化氫可作為一替代之氧化劑選擇，於現地化學氧化法整治技術，過碳酸鈉(Sodium percarbonate, SPC)可作為過氧化氫氧化劑之來源(Birnstingl et al., 2006; Ruffing et al., 2009; Lemaire et al., 2011)，過碳酸鈉為碳酸鈉與過氧化氫結合之結晶化合物，外觀為白色顆粒狀，本研究使用之過碳酸鈉分子式為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ ，相當於 1 莫耳之 SPC 生成 1.5 莫耳之 H_2O_2 ，實驗進行乃以 SPC 與土壤進行充分混合後加水予以反應，圖 9 分別為反應前 CaO 或 SPC 分別與土壤拌混之照片。

如圖 10(a)結果呈現，就柴油降解結果而言，不同過氧化氫形態條件下 (SPS/SPC 及 SPS/ H_2O_2)，反應 1 天後皆降解約 50%，反應 7 天後並無進一步之降解情形，得知反應相當快速且隨之停止(因氧化劑幾乎消耗完畢)，而高濃度之 Fe^{2+} (0.18 M)明顯有較佳之柴油降解，於反應 7 天可達約 60%之移除率，但 SPS/ Fe^0 之反應組別於提高 Fe^0 並無提高柴油降解，反而不利於柴油降解的情形發生，與圖 8 之反應結果不同，由於此階段為較大規模之反應系統，於 0.5 M SPS/2.0 M Fe^0 之反應組別反應一天後觀察發現其 Fe^0 與土壤拌混分布不均(圖 11 所示)，僅造成局部反應而影響柴油降解成效，此外，過量之二價鐵濃度釋出也會造成自由基的攫取反而降低氧化降解效率(式(8))(Buxton et al., 1997)，故固體物(例如：鐵礦)的添加於實場之應用，需考慮與土壤之混合是否均勻之問題，恐造成僅部分接觸而無法達到有效之完全反應。



就過硫酸鹽消耗結果而言，相較於 SPS/ H_2O_2 ，因 SPC 的添加造成之鹼性反應系統，於高 pH 下(~pH = 11)，過氧化氫易於解離分解為 HO_2^- (式(9))(Stefan et al., 1996)，使得 SPS/SPC 之反應組別中，過氧化氫並未直接與過硫酸鹽反應，因而造成較多過硫酸鹽濃度殘留(如圖 10(b)所示)，而高濃度 Fe^{2+} 及 Fe^0 添加也造成過硫酸鹽明顯消耗，過多之 Fe^0 添加造成 OH^- 之生成(式(10)及(11))(Furukawa et al., 2002)，使得 pH 值相對提高，2.0 M Fe^0 之組別 pH 值明顯提升至 5(如圖 10(b)所示)。





由實驗過程中觀察反應情形如圖 12 至圖 14 所示，其中圖 12 顯示 SPS/SPC 之反應系統於反應開始時有明顯氣泡生成，明顯造成土壤抬升現象，氣泡之來源可能由於產生之過氧化氫自解生成 O_2 或氧化污染物完全礦化生成之 CO_2 ；於 SPS/ H_2O_2 之反應系統(圖 13)也觀察到相似之反應情形，經由拍打反應瓶趕走氣泡造成土壤塌陷，但持續性的反應產氣造成土壤再次抬升，直到過氧化氫完全消耗完畢。

此外，由圖 14 可觀察到反應 1 天後所有組別之反應情形，控制組(單獨添加水) (圖 14(a))及過硫酸鹽(圖 14(b))添加之組別可觀察到溶液覆蓋過土壤；而於 SPS/ Fe^0 及 SPS/ Fe^{2+} 之鐵活化反應系統中，相較於低濃度 Fe^0 (0.2 M) (圖 14(c))及 Fe^{2+} (0.018 M) (圖 14(e))之反應組別，於高濃度 Fe^0 (2.0 M) (圖 14(d))及 Fe^{2+} (0.18 M) (圖 14(f))的添加，可能因氧化反應較為劇烈，污染物完全礦化生成之 CO_2 ，因而明顯觀察到土壤的抬升情形；相較於 SPS/ H_2O_2 (圖 14(g)及(h))，SPS/SPC (圖 14(i))之反應組別較為快速，於反應初期(前 1 小時內)反應結束後氣體不再生成，使得於反應 1 天後無觀察到土壤再度抬升之情形；而 CaO 添加造成水分減少及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之生成，觀察到土壤內含白色固體物及明顯溶液減少(圖 14 (j))。因此，依據柴油污染降解之結果，後續之實驗針對 CA/Fe^{2+} 及 H_2O_2 活化程序之劑量進行評估。

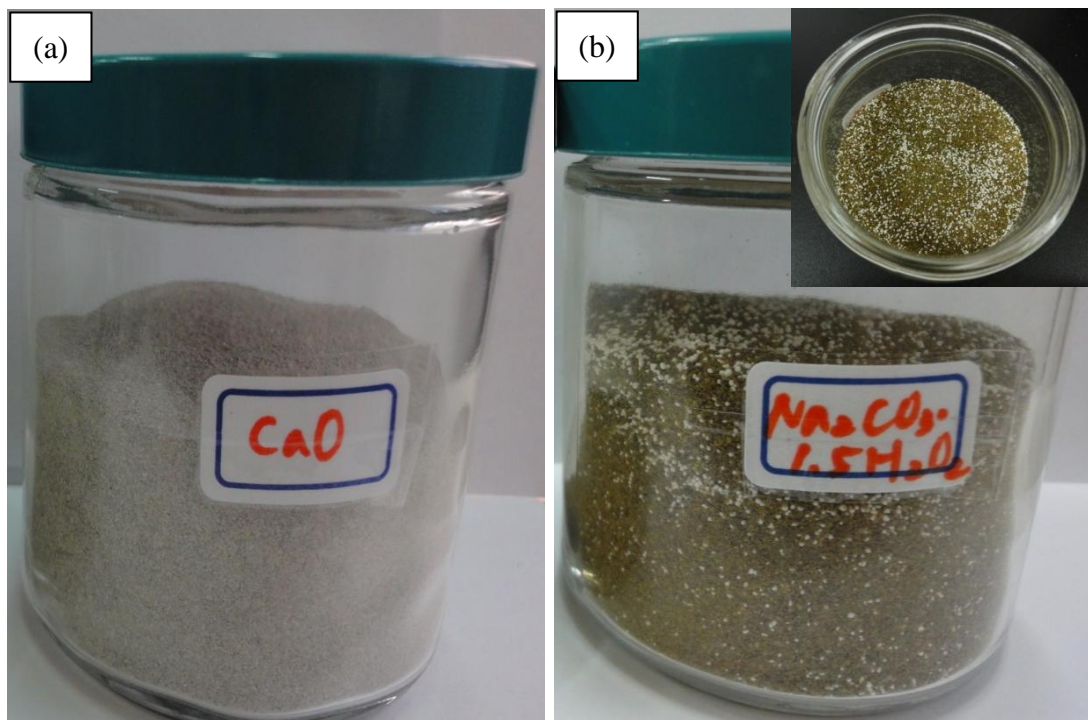


圖 9. 土壤拌混(a) CaO 及(b) SPC 之照片

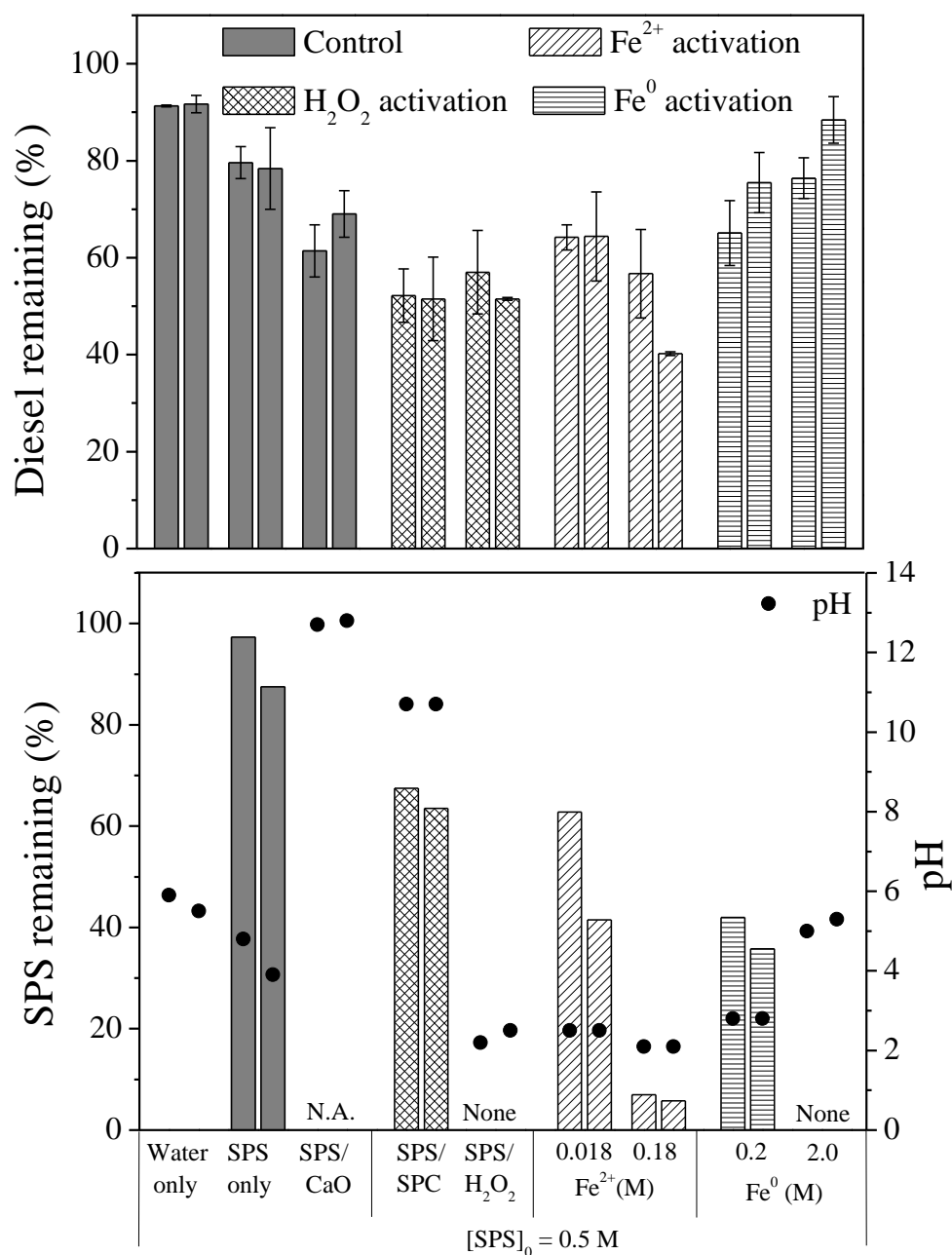


圖 10. 活化過硫酸鹽處理柴油污染土壤，其(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。

實驗條件為 $[\text{Diesel}]_0 = 12315 \pm 709.2 \text{ mg/kg}$ ；300 g soil/100 mL solution；10% w/w of CaO/soil 及 $[\text{SPS}] = 0.5 \text{ M}$ 。於 SPS/SPC 反應系統，添加 34.54 g SPC/100 mL(相當於 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.3 \text{ M}$)。使用之 CA/ Fe^{2+} 莫耳比為 5/1 ($[\text{CA}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ M}/0.018 \text{ M}$)及 5/10($[\text{CA}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ M}/0.18 \text{ M}$)。 $\text{Fe}^0 = 1.12 \text{ g}/100 \text{ mL}$ (0.2 M)及 11.2 g/100 mL (0.02 M)。



圖 11. 0.5 M SPS/2.0 M Fe^0 之反應系統。於反應一天後觀察發現其 Fe^0 沉澱於反應瓶底部。

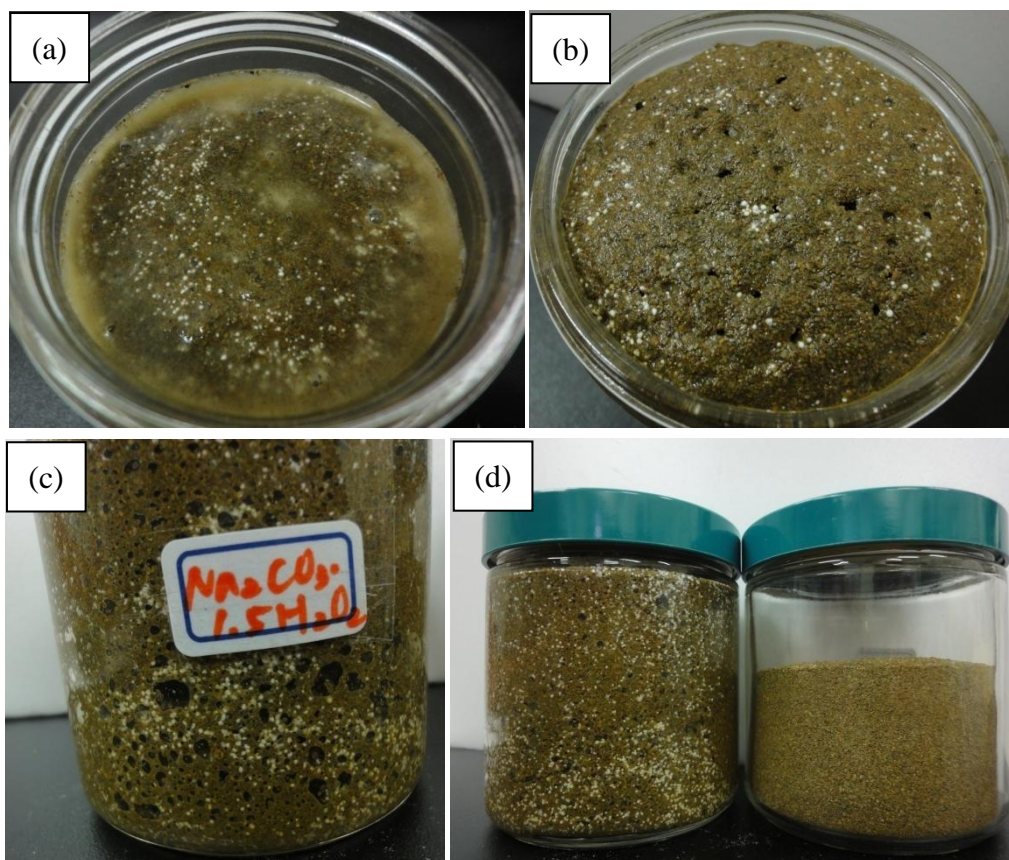


圖 12. SPS/SPC 之反應系統。(a)剛添加水溶液及(b)反應數分鐘後之反應情形，由圖(c)中觀察到氣體生成，明顯造成土壤抬升現象(如圖(d)(右邊反應瓶為僅盛裝 300 g 土壤))。

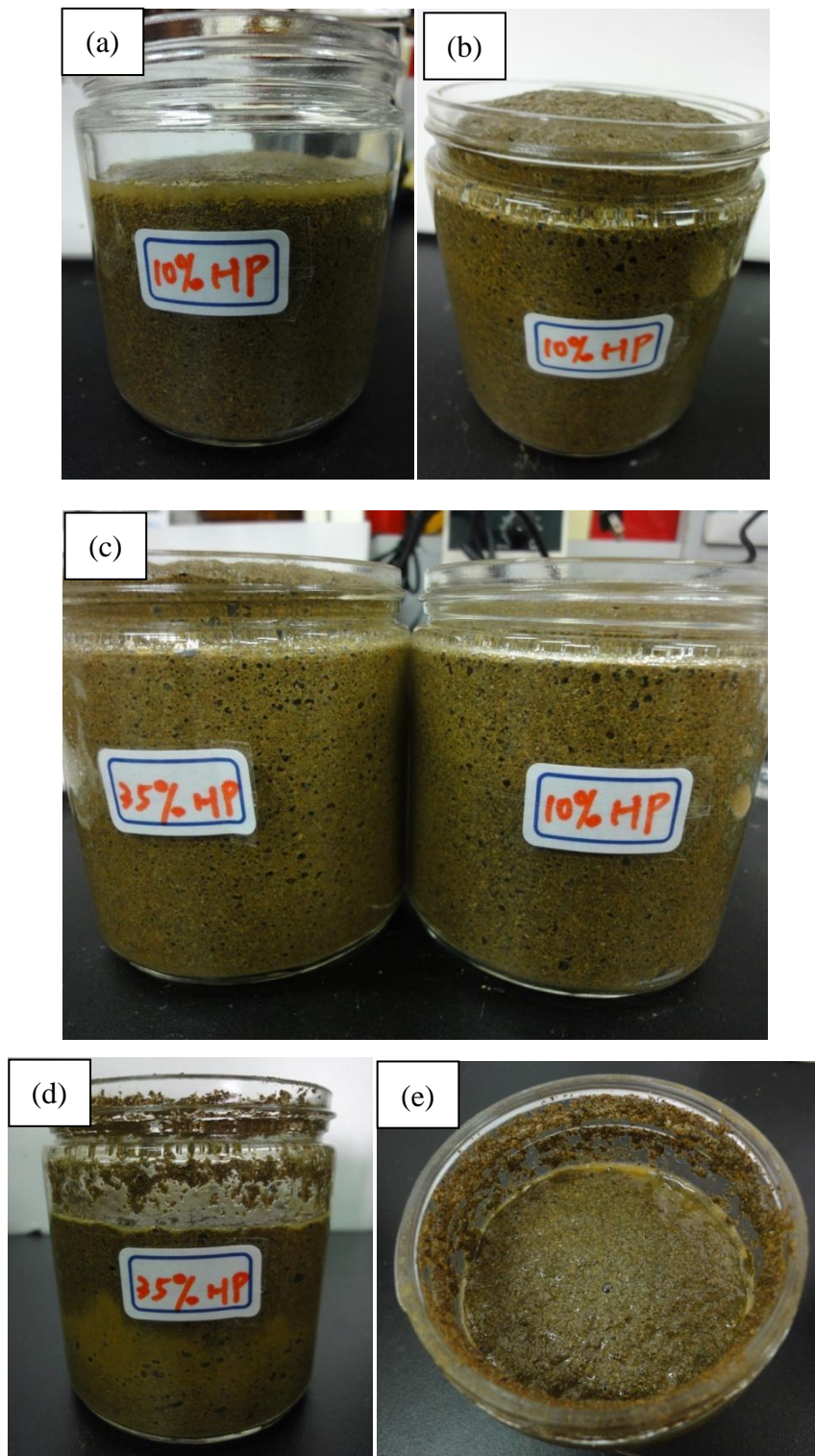
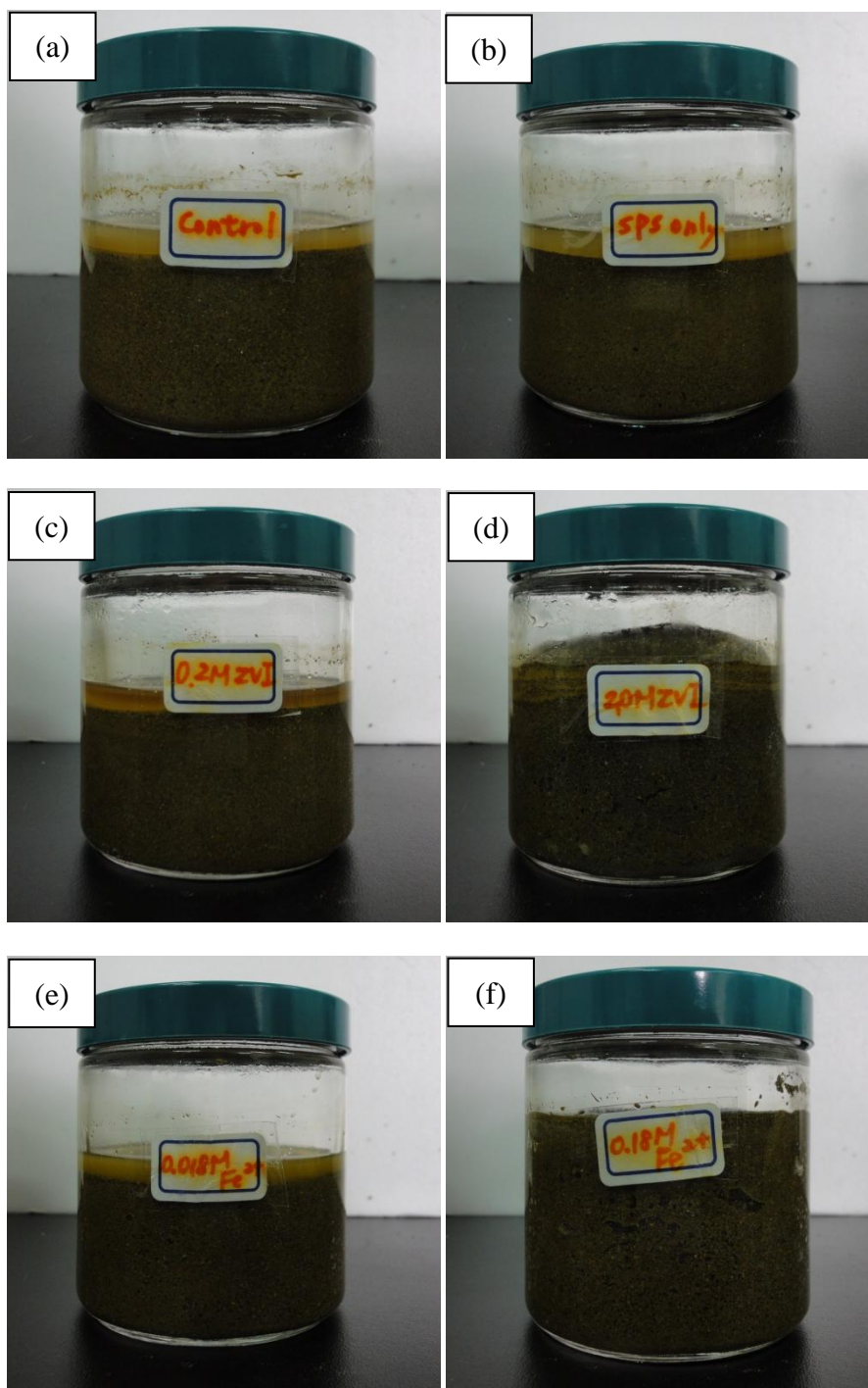


圖 13. SPS/H₂O₂ 之反應系統。由圖(a)至(b)觀察其 3.30 M (10%) H₂O₂ 的添加於反應數分鐘後造成氣體生成使得土壤抬升，而圖(c)顯示 3.30 M (10%)及 11.55 M (35%) H₂O₂ 的添加皆有相似的效果，經由輕拍趕走氣泡則土壤會塌陷如圖(d)及(e)所示。



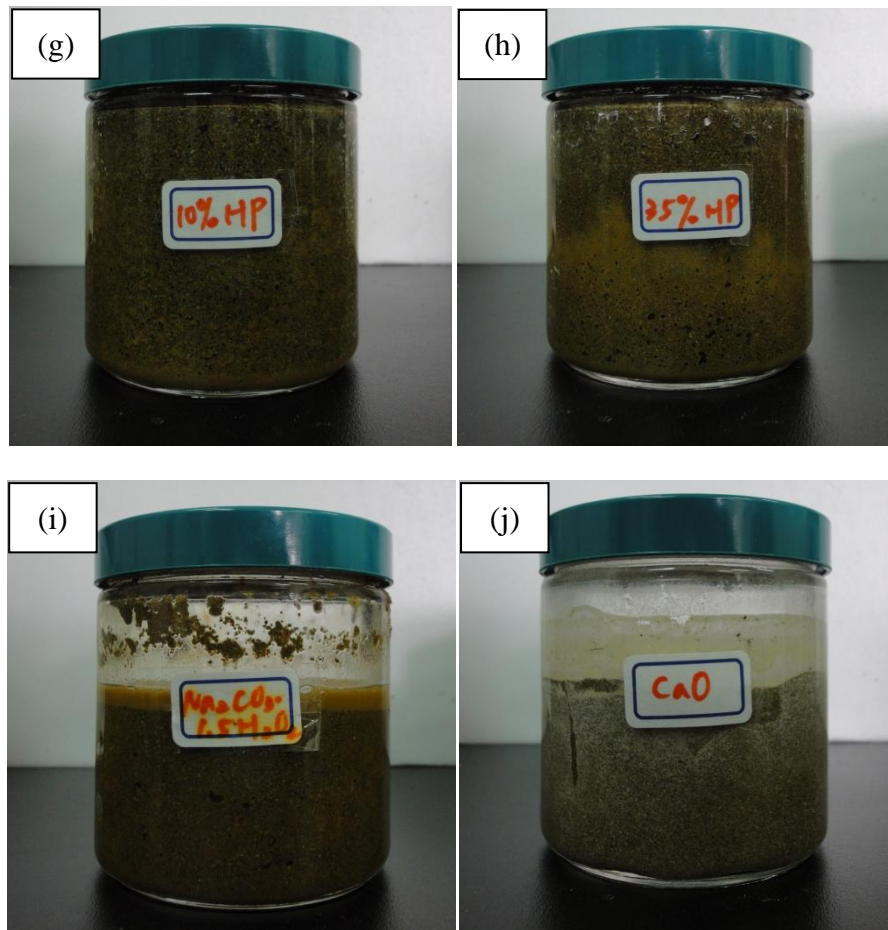


圖 14. (a) Control (H_2O only); (b) SPS only; (c) 0.2 M ZVI/SPS; (d) 2.0 M ZVI/SPS; (e) 0.018 M Fe^{2+} /SPS; (f) 0.18 M Fe^{2+} /SPS; (g) 3.30 M (10%) H_2O_2 /SPS; (h) 11.55 M (35%) H_2O_2 /SPS; (i) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ /SPS; (j) 10% CaO /SPS 系統於反應 1 天後之反應情形， $[\text{SPS}] = 0.5 \text{ M}$ 。

4-2-3 水合溶液種類對泥水反應系統之影響

4-2-3-1 鐵活化系統-不同 CA/Fe^{2+} 莫耳比之影響

檸檬酸螯合劑的添加為維持反應系統中有效之亞鐵濃度，以活化過硫酸鹽與污染物作用，而往往過多或不足之螯合劑及二價鐵之添加，會進而影響整體氧化反應系統處之理成效，故尋求實驗最適之 CA/Fe^{2+} 之添加量為一重要之考量。因此，實驗於鐵活化系統中分別固定 CA 或 Fe^{2+} 的濃度進行比較，結果如圖 15 所示，實驗採用 0.5 M SPS 且當固定 CA 為 0.09 M，改變不同 Fe^{2+} 濃度範圍(0.018-0.45 M)，相當於 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 5/1、5/10 及 5/25，結果顯示當改變 CA/Fe^{2+} 莫耳比從 5/1 增加至 5/10 時，反應 7 天後，明顯得知柴油移除率由 40% 提升至 60%，由過硫酸鹽殘留濃度也可明顯觀察出過硫酸鹽之消耗，然而，當使用 5/25 之 CA/Fe^{2+} 於反應 1 天即可達到 60% 之柴油移除率，但於反應 7 天後仍無法進一步降解柴油。以上述結果得知 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 5/10 時，明顯提升柴油污染之氧化降解。

依據上述結果，進一步實驗乃固定 Fe^{2+} 為 0.18 M，改變不同 CA 濃度範圍(0.018-0.09 M)，相當於 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 1/10、2.5/10 及 5/10，結果顯示低 CA/Fe^{2+} 莫耳比(1/10 及 2.5/10)之實驗組別中，因 CA 的濃度過低不足以有效的螯合二價鐵，使得整體的氧化效率無法有效提升，而較多之 CA 添加相對也增加過硫酸鹽之消耗，結果與 Liang 等學者(2004)之研究結果相似，此研究評估 CA/Fe^{2+} 活化過硫酸鹽氧化降解 TCE 之影響，其實驗採用五種不同 CA/Fe^{2+} 莫耳比(1/10-20/10)，結果亦觀察較高之 CA/Fe^{2+} 莫耳比反而不利於 TCE 之降解，其中以 5/10 之 CA/Fe^{2+} 莫耳比有最佳之 TCE 處理成效。此外，可預期之高濃度 Fe^{2+} 添加造成自由基攫取(如式(8)所示)而影響整體氧化移除污染物之能力，但 Fe^{2+} 的添加是否過量也取決於實驗使用之氧化劑劑量，兩者產生之活化程序主導整體之氧化系統，而污染物的不同也影響氧化系統所需之 Fe^{2+} 及氧化劑之添加量。

由結果得知當 CA/Fe^{2+} 莫耳比為 5/25 時，可能由於 Fe^{2+} 濃度過多而造成僅低濃度之過硫酸鹽殘留於反應系統中，進而影響柴油之降解情形，故後續實驗嘗試以提高過硫酸鹽濃度進行反應。

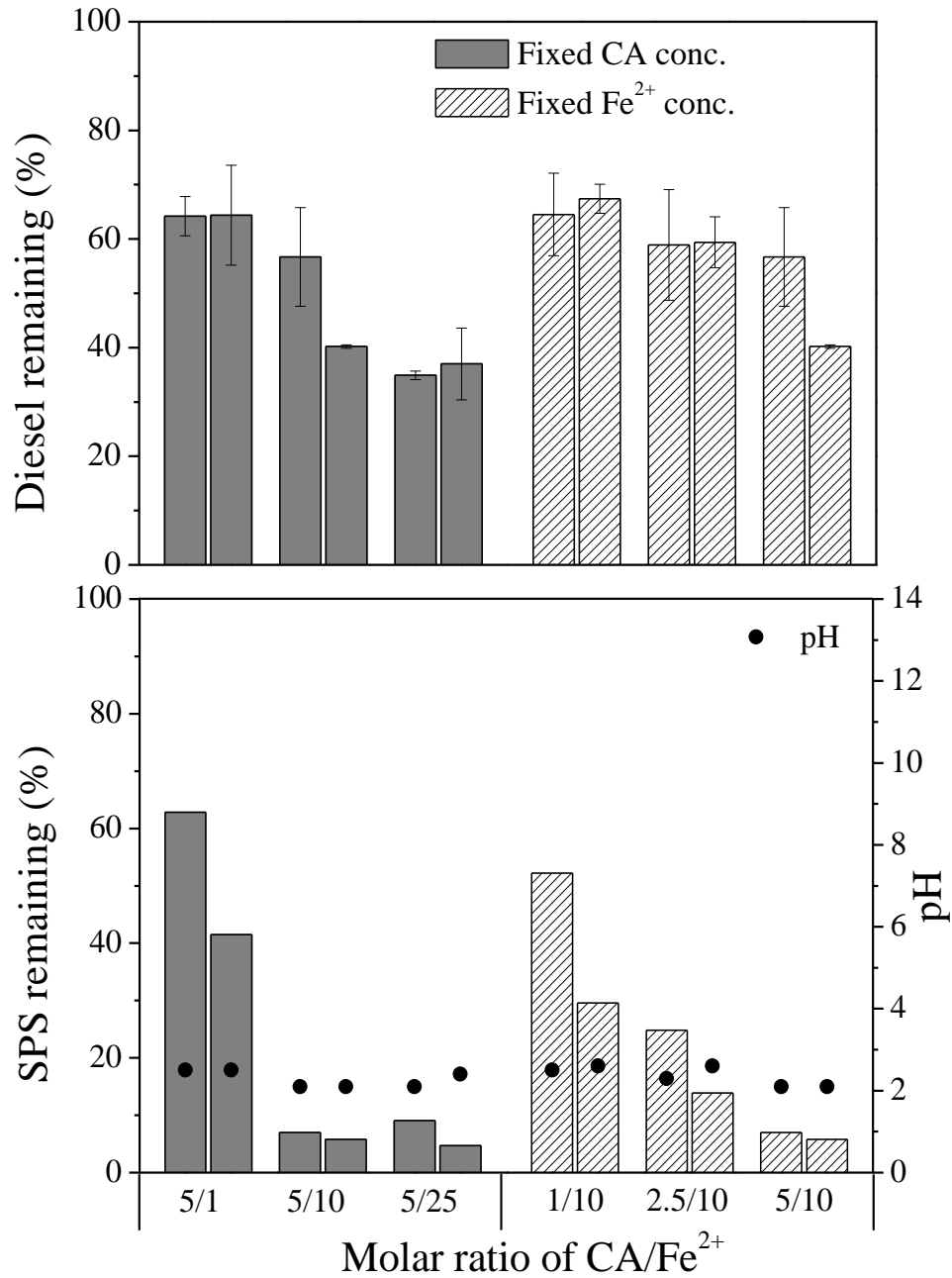
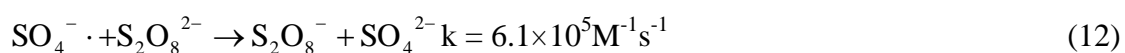


圖 15. 不同 CA/Fe²⁺濃度對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。
實驗條件為[Diesel]₀ = 12315.5 ± 709.2 mg/kg; 300 g soil/100 mL solution 及 0.5 M SPS。
例如：CA/Fe²⁺ = 5/1 ([CA]/[Fe²⁺] = 0.09 M/0.018 M)。

4-2-3-2 鐵活化系統-不同 SPS 濃度之影響

此部分實驗採用前節結果得知之較佳 CA/Fe^{2+} 之莫耳比(5/10 及 5/25)進行反應，比較不同過硫酸鹽添加濃度下(0.2、0.5 及 1.0 M)，對氧化降解柴油污染之影響，結果呈現於如圖 16，整體而言，柴油之移除率介於 40%-65%，其中以 0.5 M SPS 之結果較佳，可知若提高過硫酸鹽濃度(由 0.2 至 0.5 M)，可進一步提高柴油污染之移除率，但若再提高過硫酸鹽濃度至 1.0 M 並無法增加柴油之處理效率，可能原因為過量之過硫酸鹽添加攫取自由基(如式(12)所示) (Mcelroy and Waygood, 1990)，可能因此降低氧化降解污染物之能力。



但推論其主要原因由於柴油於土壤之吸附僅造成固定程度之柴油降解，此外使用 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe^{2+} 實驗操作條件下之最大之柴油移除率為 65%，因受限於土壤存在下，柴油吸附造成污染物之質量傳輸問題，即使吸附相之污染物轉換至水相中以利化學氧化之進行，若欲於土壤中將柴油降至法規管制標準(<1000 mg/kg)或完全移除柴油污染則有其限制，但經由此氧化程序亦可快速大幅降低柴油之污染濃度。

後續實驗嘗試採用多次添加藥劑的方式，再次提供氧化反應之藥劑(催化劑及氧化劑)，期望能進一步降解柴油之污染濃度，此外，於鐵活化過硫酸鹽之氧化系統造成之酸性 pH，恐造成重金屬釋出及降低為生物之活性，因此，可於氧化反應後藉由適量之 CaO 添加以調整土壤之 pH，此時 CaO 的添加所造成之土壤拌混稀釋也可造成柴油濃度之降低。

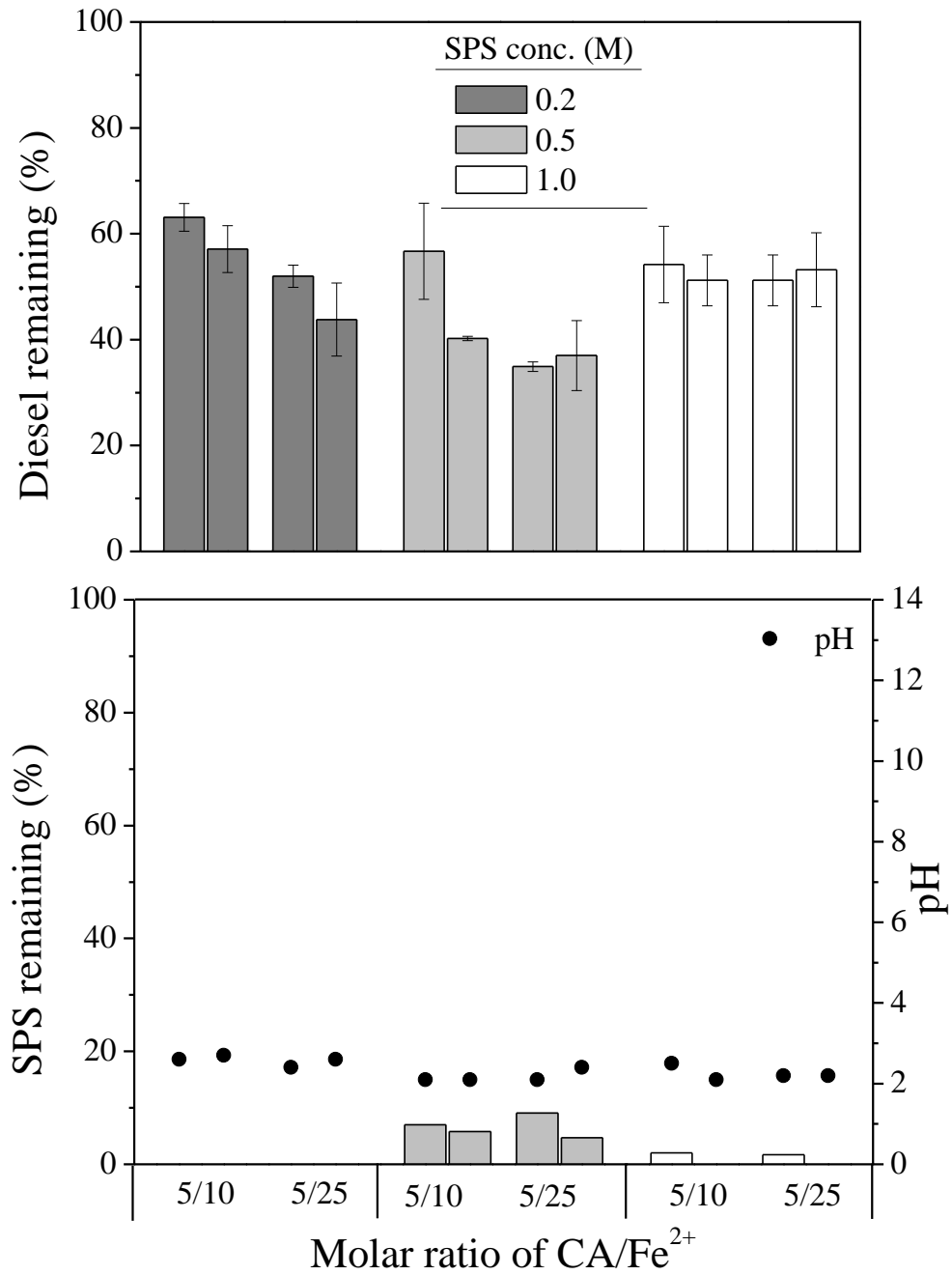


圖 16. 不同 SPS 濃度對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。實驗條件為 $[\text{Diesel}]_0 = 12315.5 \pm 709.2 \text{ mg/kg}$ 及 $300 \text{ g soil/100 mL solution}$ 。例如： $\text{CA/Fe}^{2+} = 5/10$ ($[\text{CA}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ M}/0.18 \text{ M}$)。

4-2-3-3 雙氧化系統-不同過氧化氫形態及濃度之影響

此部分試驗以不同形態之過氧化氫(液態及固態)及改變其不同過氧化氫濃度，評估其活化過硫酸鹽(雙氧化系統)之柴油污染處理成效，結果如圖 17 所示，實驗固定過硫酸鹽濃度為 0.5 M，搭配不同之過氧化氫濃度進行反應，以固體過碳酸鈉作為過氧化氫之來源，依據化學式($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)計算產生之理論過氧化氫濃度。當分別使用 3.30 M 及 11.55 M H_2O_2 時(相當於 10% 及 30% H_2O_2)，其增加過氧化氫濃度並未造成進一步柴油降解，整體而言之柴油移除率為 50%，然而，以添加不同 SPC 劑量時，當過氧化氫濃度由 1.65 M 提升至 3.30 M 時(相當於 5% 及 10% H_2O_2)，明顯可觀察到柴油降解程度明顯提升，由 30% 增加至 50% 之柴油移除率，綜觀而言，增加過氧化氫的濃度顯然有助於增加活化過硫酸鹽系統之氧化降解柴油之能力，但當柴油濃度降至某一程度時(結果顯示約 50%)，儘管過氧化氫濃度再度提高並非有助於整體之反應系統，相較於理論 SPS/ H_2O_2 之反應莫耳比 1/1，在固定濃度之過硫酸鹽完全被反應之情形下，相對過量之過氧化氫濃度並不影響氧化降解柴油污染之能力，反而增加藥劑添加之成本及提高高濃度過氧化氫於使用操作上之危險性。

此外，實驗嘗試結合鐵活化及過氧化氫活化之反應系統，將固體 SPC 及 SPS 先與土壤進行充分拌混後，添加 CA/Fe^{2+} 溶液進行試驗，當添加反應溶液時，立即觀察到溶液顏色瞬間變深紅色(二價鐵立即反應生成三價鐵)且不斷產生氣泡(由圖 18 所示)，可知反應極為快速且劇烈，Fenton 反應($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)、鐵活化及過氧化氫活化過硫酸鹽反應同時發生，但此劇烈之氧化反應並未有效作用於柴油污染之氧化降解(約 40% 之移除率)。由圖 17(b)所得之過硫酸鹽殘餘結果與先前之活化過硫酸鹽篩選試驗結果相似(圖 10(b))，若符合理論之 SPS/ H_2O_2 /反應莫耳比 1/1，則於 3.30 M 及 11.55 M H_2O_2 之反應條件下($\text{SPS} = 0.5 \text{ M}$)，可預期並無測得過硫酸鹽濃度殘留於反應系統中，而 SPS/SPC 之鹼性反應系統，過氧化氫因解離而無法有效與過硫酸鹽反應，造成過硫酸鹽之明顯濃度殘留。

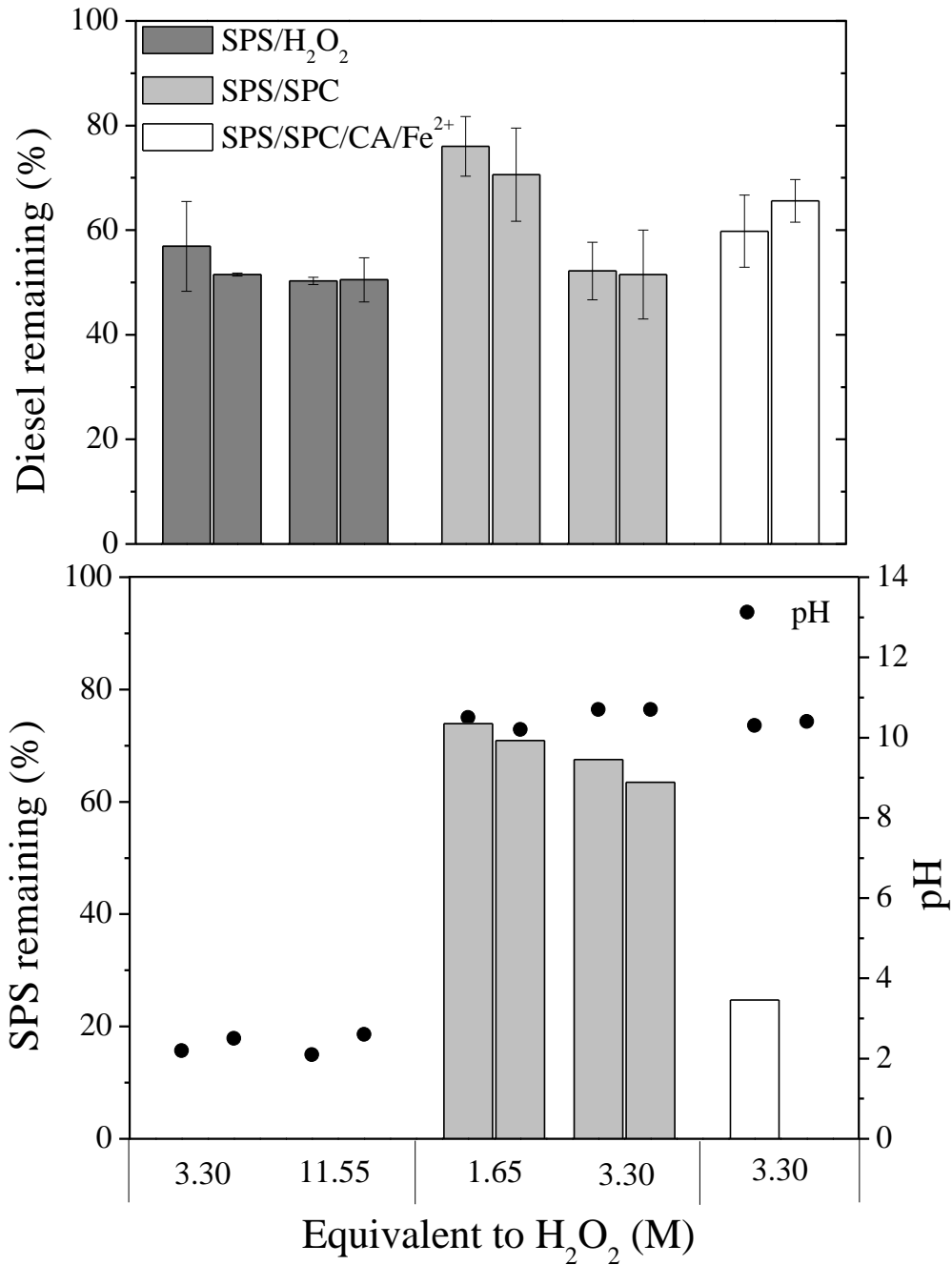


圖 17. 不同過氧化氫形態及濃度對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。

實驗條件為 $[\text{Diesel}]_0 = 12315.5 \pm 709.2 \text{ mg/kg}$ 及 $300 \text{ g soil/100 mL}$ 。於 SPC/SPS 反應系統，添加 $17.27 \text{ g SPC/100 mL}$ 及 $34.54 \text{ g SPC/100 mL}$ (相當於 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.65$ 及 3.3 M)。

於 SPS/SPC/CA/Fe²⁺反應系統，使用之 CA/Fe²⁺莫耳比為 5/10 ($[\text{CA}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.09 \text{ M/0.18 M}$)。

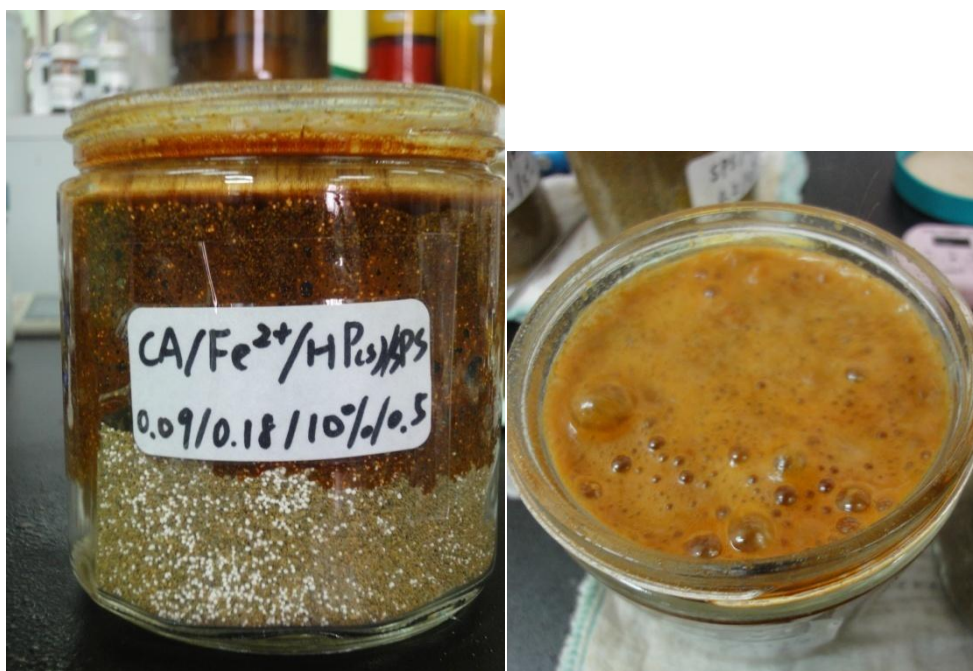


圖 18. SPS/SPC/CA/Fe²⁺系統之反應情形(添加反應溶液後之短時間(1 分鐘)內)

4-2-3-4 雙氧化系統-不同 SPS 濃度之影響

SPS/H₂O₂ 之理論反應莫耳比為 1/1，因而本階段試驗為調整不同過硫酸鹽濃度，比較其不同 SPS/H₂O₂ 反應濃度氧化降解柴油之影響，結果如圖 19 所示，主要依據過氧化氫來源不同(H₂O₂ 及 SPC)分成兩部分進行探討，SPS/H₂O₂ 之反應組別中，當固定 H₂O₂ 為 3.3 M 時，分別使用 0.2、0.5 及 1.0 M SPS 進行反應，造成約 30、50 及 60%之柴油移除率，由結果得知於過硫酸鹽完全消耗之反應條件下，隨著過硫酸鹽初始濃度之增加利於柴油之氧化降解情形，表示較多之過硫酸鹽實際參與氧化反應而提昇整體之氧化能力，然而，SPS/SCP 之反應組別中，不同於 SPS/H₂O₂ 之反應結果，0.5 M SPS/3.3 M H₂O₂ 有最佳之柴油降解結果(約 50%)，而高濃度(1.0 M)過硫酸鹽添加相對造成較高濃度之過硫酸鹽殘留，可能些微造成自由基之攫取進而影響系統之氧化能力。於現地污染場址應用上，FMC(2010)利用過氧化氫活化過硫酸鹽氧化降解有機污染物，建議所使用過氧化氫及過硫酸鹽之莫耳比為 5：1 至 10：1，且指出若過氧化氫濃度越高，污染物降解速率越快，但過硫酸鹽消耗也越快(半衰期短)。

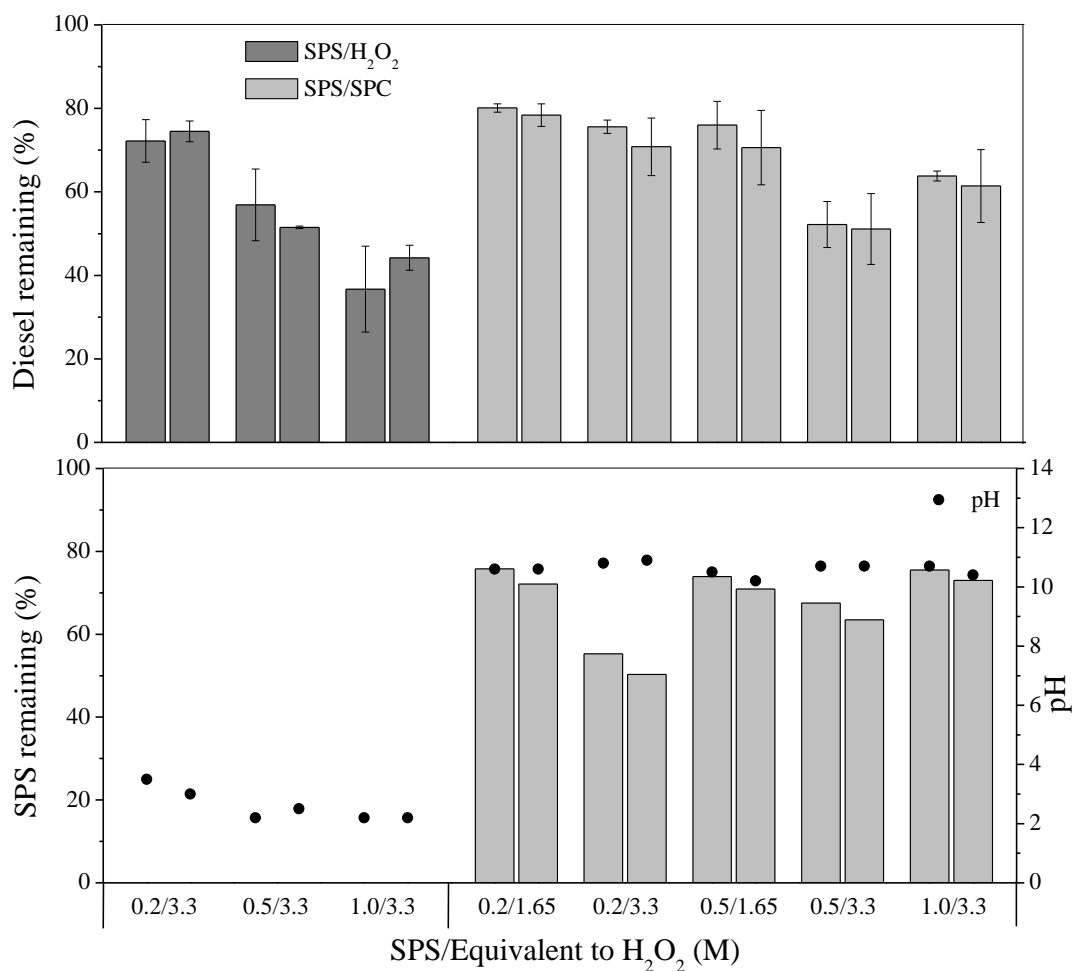


圖 19. 不同 SPS 濃度對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。實驗條件為 $[Diesel]_0 = 12315.2 \pm 709.2 \text{ mg/kg}$ 及 $300 \text{ g soil/100 mL}$ 。於 SPC/SPS 反應系統，添加 $17.27 \text{ g SPC/100 mL}$ 及 $34.54 \text{ g SPC/100 mL}$ (相當於 $[H_2O_2] = 1.65$ 及 3.3 M)。

4-2-4 界面活性劑添加試驗

界面活性劑的添加多應用於土壤之淋洗程序，藉由有效增加有機化合物之水中溶解度，使吸附於土壤顆粒之污染物溶解或移動至界面活性劑溶液中，達到移除土壤中污染物之目地，此界面活性劑處理後之廢水再進一步做後續處理(Lee et al., 2005; Khalladi et al., 2009)。然而，本試驗主要為利用界面活性劑之添加，增加柴油之水中溶解度，以提升氧化反應系統之處理成效，實驗選用十二烷基硫酸鈉(SDS)為添加之界面活性劑，配置之 SDS 濃度為 8 mM，約略大於 SDS 之臨界微胞濃度(CMC = 2100 mg/L = 7.2 mM) (Zhu et. al., 2005)，分別添加於 SPS/H₂O₂ 及 SPS/CA/Fe²⁺之兩種不同氧化反應系統中，評估對柴油降解的影響，實驗結果如圖 20 所示。

結果得知 SDS 的添加無顯著影響 SPS/H₂O₂ 及 SPS/CA/Fe²⁺之兩種不同氧化反應系統，於有無添加 SDS 之結果比較，整體之柴油降解率皆約為 60-70%，於此氧化反應條件下，SDS 的添加無法有效提升柴油污染土壤之氧化效率。然而，Li 學者(2004)研究發現低濃度之 SDS 添加(3.5 mM)，可提高過錳酸鹽氧化降解三氯乙烯之處理成效，於添加 SDS 之反應條件下，其假一階降解速率常數由 0.08-0.19 min⁻¹ 提高至 0.42-0.46 min⁻¹，此外，Tween 80 之非離子型界面活性劑的添加，可有效提升活化過硫酸鹽氧化處理四氯乙烯之能力，且當提高界面活性劑濃度時，同時也使更多污染物溶解於溶液中，進而提升污染物之處理成效(Tsai et al., 2009)。

因本試驗之反應系統為有土壤存在下，不同於單純僅污染水溶液之處理情形，土壤之存在可能造成界面活性劑之吸附情形且較不易與污染物達有效之接觸，進而無法有效將污染物溶解至溶液，使得無法達到提升氧化能力之目的。

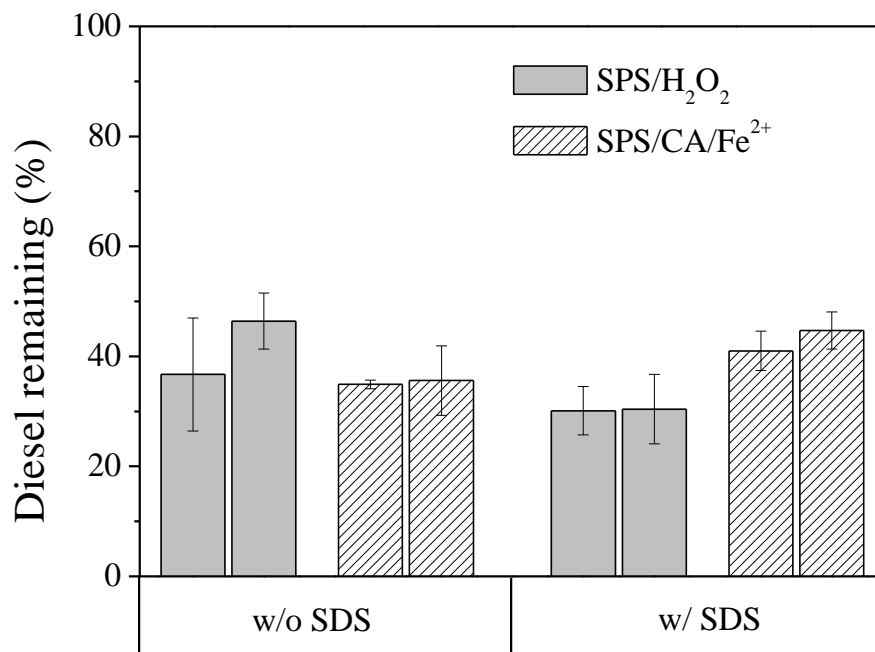


圖 20. 添加界面活性劑(SDS)對柴油污染土壤降解之影響。

圖中各組顯示之兩筆數據分別為反應 1 天(左)及 7 天(右)之結果。實驗條件為 $[\text{Diesel}]_0 = 11656.9 \pm 744 \text{ mg/kg}$; 300 g soil/100 mL solution ; 1.0 M SPS/3.30 M H₂O₂ 及 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe²⁺(莫耳比為 5/25)，兩組反應系統分別添加 8 mM SDS。

4-2-5 接續性三次氧化試驗

實驗以接續性三次相同之氧化試驗進行，於每反應一天將污染土讓烘乾後，再次添加過硫酸鹽及反應性溶液(分別為 CA/Fe^{2+} 及 H_2O_2)，共添加三次，反應時間共為三天。由結果得知(如圖 21 所示)第一次之氧化反應皆可達到約 60% 之柴油降解，但第二及第三次之氧化反應卻未能提升柴油之降解成效，可能因容易參與反應之污染物於第一次氧化反應已完成氧化移除，污染物吸附於較內層，即使持續提供氧化性環境，仍無法有效與污染物接觸而進一步進行反應，造成柴油降解之成效無法提升，因此，若能提供一有效使污染物脫附之方法，應可能有效降解柴油污染物。

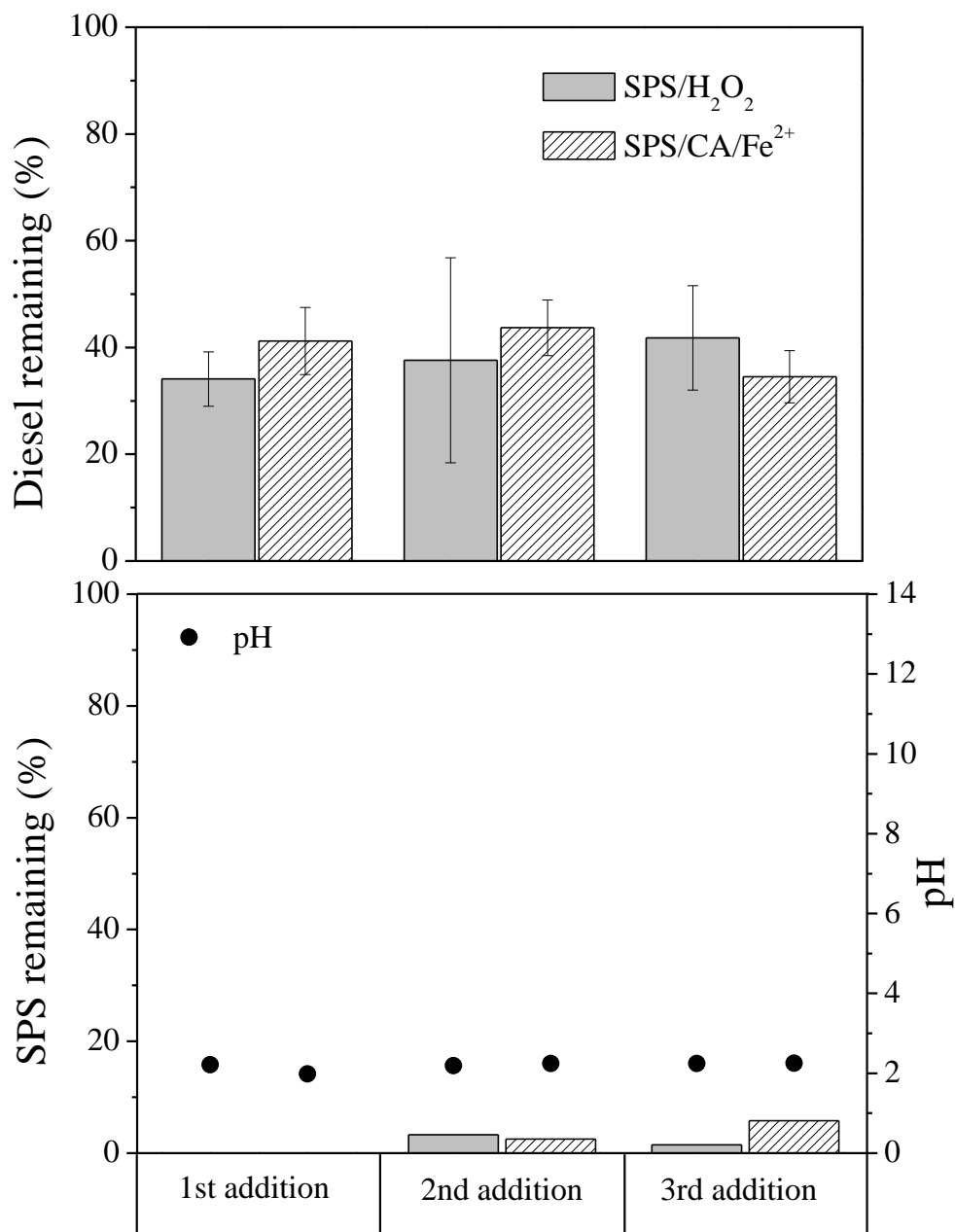


圖 21. 多次添加藥劑對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

各組皆於反應間隔為 1 天後再次添加氧化劑及催化劑，總反應時間 3 天，實驗條件為 $[\text{Diesel}]_0 = 12221.6 \pm 243 \text{ mg/kg}$; 300 g soil/100 mL solution; 1.0 M SPS/3.30 M H₂O₂ 及 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe²⁺(莫耳比為 5/25)。

4-2-6 調整提高螯合劑濃度

本試驗以提高螯合劑檸檬酸的濃度從 0.09 M 至 0.9 M，調整 CA/Fe²⁺莫耳比為 50/1 (0.9 MCA/0.018 M Fe²⁺)、50/2.5 (0.9 MCA/0.045 M Fe²⁺)及 50/25 (0.9 MCA/0.45 M Fe²⁺)進行氧化試驗，評估對柴油降解之影響。實驗結果得知高濃度之檸檬酸添加能有效提高柴油之降解情形，皆可達 80%以上之柴油移除率，使用 CA/Fe²⁺莫耳比為 50/25 (0.9 MCA/0.45 M Fe²⁺)甚至達 90%之柴油移除率。此外，由過硫酸鹽殘留率可知，添加高濃度之亞鐵溶液造成較多之過硫酸鹽消耗，當 CA/Fe²⁺莫耳比為 50/1 時，於反應 1 天及 7 天後，過硫酸鹽之殘留率分別約為 20% 及 5%，相較於 4-2-3-1 節之結果，CA/Fe²⁺莫耳比為 5/1 時，相對之過硫酸鹽殘留率較高，分別為 60%及 40% (反應 1 天及 7 天後)，故高濃度之檸檬酸添加時，可能因土壤有機質及金屬礦物之溶解及錯合，造成與過硫酸鹽產生反應，因而導致較多過硫酸鹽消耗之情形發生。

Fenton-like 反應系統中則利用土壤天然之鐵礦作為二價鐵之來源，Vicente 等學者(2011)添加乙二胺四乙酸(EDTA)及檸檬酸鈉螯合劑於 Fenton-like 反應系統中，因污染物於土壤之脫附情形及金屬錯合物之產生，以維持溶液中之二價鐵之濃度，造成螯合劑之添加可提升鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)之降解成效。此外，Yang 等學者(2001)探討螯合劑之添加比較土壤中金屬萃取、土壤有機質及多環芳香烴碳氫化合物(PAH)之脫附情形，關於金屬萃取之結果部分，相較於控制組(添加氯化鈣)，0.1 M 檸檬酸鈉之添加造成溶液中鐵含量增加，換算成土壤之鐵濃度後，由 1.1±0.7 mg/kg 提高至 480±10 mg/kg；關於土壤有機質脫附之結果部分，檸檬酸鈉的添加可促進土壤有機質之脫附，其中以調整 pH 為 6，添加濃度為 0.1 M 時，反應時間為 3 天，有最高之溶解天然有機碳(DNOC)濃度(約達 1500 mg/L)，然而，相較於控制組，檸檬酸鈉的添加造成 PAH 之脫附率明顯提高。螯合劑之添加使得土壤中金屬移除之情形，進一步造成土壤有機質及 PAH 脫附之影響：(1)經由金屬離子鍵結於礦物表面之有機膠體及大分子，伴隨金屬離子一同釋出於水溶液中、(2)金屬離子之移除造成交聯之土壤有機質間有較多之空隙，增加 PAH 擴散於水溶液中之機會。因此，本試驗中添加之檸檬酸濃度為 0.9 M，可能產生之金屬錯合、土壤有機質及柴油之脫附情形，造成僅添加較低之亞鐵濃度(0.018 M)，於高濃度螯合劑之條件下，能有效提高柴油污染土壤之降解成效達 80%。

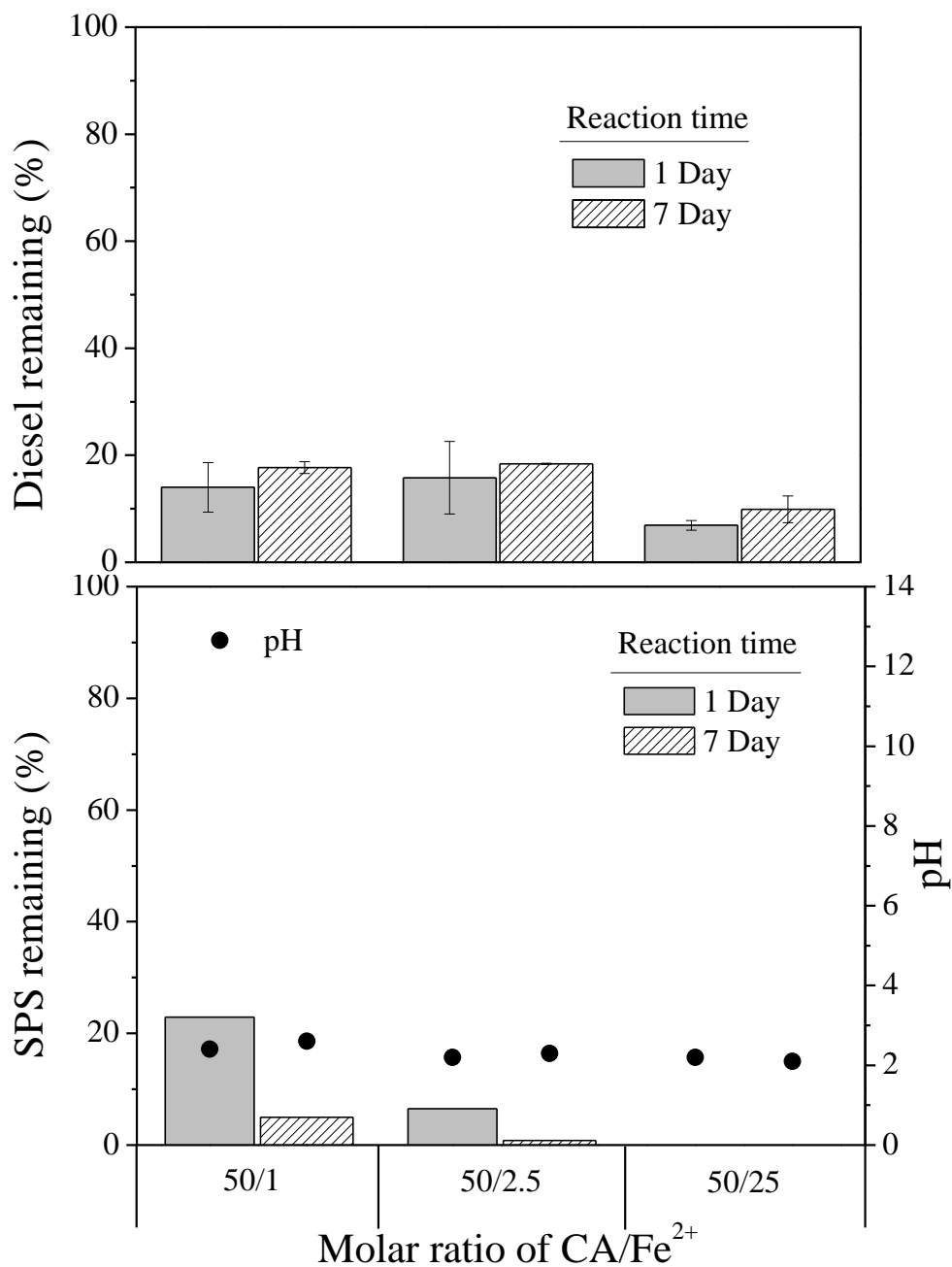


圖 22. 提高螯合劑濃度對柴油污染土壤降解之影響，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。

實驗條件為[Diesel]₀ = 12233.7 ± 714 mg/kg ; 300 g soil/100 mL solution。例如：CA/Fe²⁺ = 50/1 ([CA]/[Fe²⁺] = 0.9 M/0.018 M)。

4-3 土壤拌混 CaO 現地處理試驗

土壤樣本取自反應 1 天之 Fe^{2+} 及 H_2O_2 活化反應系統，藉由添加不同重量百分比之 CaO 土壤進行充分拌混，待反應 1 小時其反應溫度回到室溫後，量測其土壤之 pH 值，隨著 CaO 添加的重量百分比增加，所提供之 OH^- 中和溶液中之 H^+ ，使之土壤 pH 值隨之增高，由圖 23 可知經鐵活化及過氧化氫活化之氧化反應後，土壤 pH 降至 2 左右，此時於較酸之 pH 條件時($\text{pH} < 4$)，需要添加較多量之 CaO，才使得 pH 緩慢提升，而調整至愈接近土壤中性之 pH (6~8)時，增加添加少量之 CaO 觀察到其明顯之 pH 變化，依據實驗結果，分別選用 4% 及 4.6% 之 CaO 添加量進行試驗，評估添加 CaO 所造成之土壤 pH 值及柴油污染濃度之改變。

由圖 24 結果可知，SPS/ H_2O_2 及 SPS/ Fe^{2+} 反應系統於反應 1 天後之柴油移除率分別約為 50% 及 53%，隨之添加 4% 及 4.6% 之 CaO，造成柴油濃度降至約 33% 及 37% (移除率為 67% 及 63%)，相較於 CaO 添加使得土壤體積增加之理論移除率為 53% 及 56%，可能因 CaO 拌混未達均勻，造成實際之 CaO 添加拌混土壤有較高之柴油移除率，所以 CaO 拌混土壤於實場之應用時，CaO 使否與土壤充分拌混均勻為需考量之問題，此外，由 pH 量測的結果得知其適當之 CaO 可避免土壤之 pH 值為酸性。

表 9 表示 CaO 的添加造成柴油濃度稀釋之理論百分比，添加 1% CaO/soil w/w 可生成 1.3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /soil w/w，因整體土壤固體量會增加，造成污染濃度之稀釋，以添加 5% CaO/soil w/w 為例，理論上會造成污染濃度稀釋成原始濃度之 93.8%。

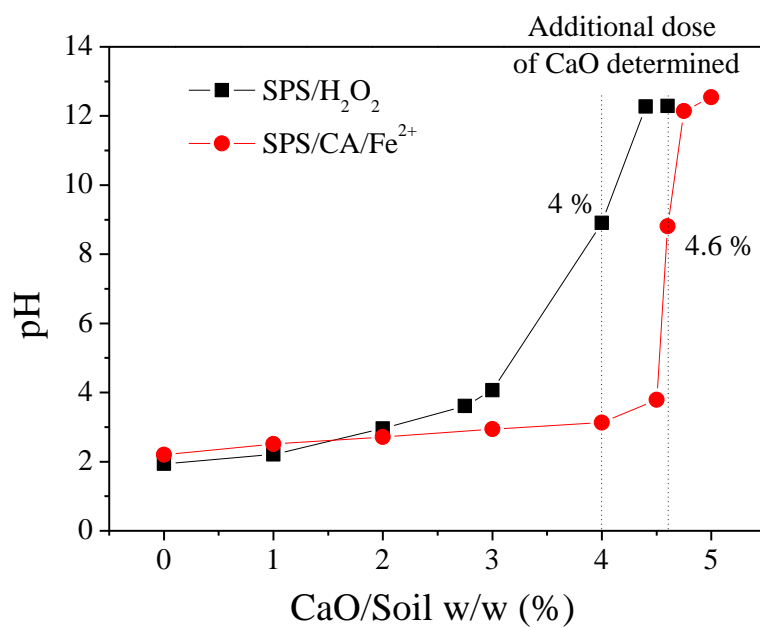


圖 23. 土壤 pH 隨 CaO 添加劑量之變化。

土壤樣本取自反應 1 天後之 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe²⁺ 及 1.0 M SPS/3.3 M H₂O₂ 反應系統，其初始分別為 pH = 1.92 及 2.20。取 10 g 溼土添加適量之 CaO 以量測並記錄 pH 值。

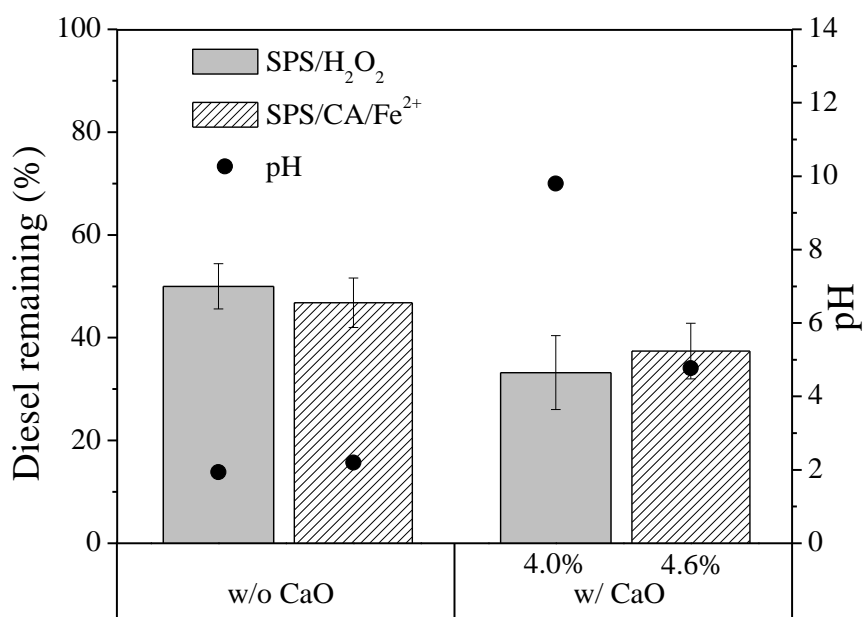


圖 24. CaO 的添加對於柴油污染土壤濃度之影響。

土壤樣本取自反應 1 天後之 0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 M Fe²⁺ 及 1.0 M SPS/3.3 M H₂O₂ 反應系統，其 CaO 添加之比例分別為 4.6% 及 4.0% w/w (由圖 23 之結果得知)。取 10 g 溼土添加適量之 CaO 以量測並記錄 pH 值。

表 9. CaO 的添加造成柴油濃度稀釋之理論百分比。

Addition of CaO/soil w/w(%)	Generation of Ca(OH) ₂ /soil w/w(%)	濃度稀釋之 理論百分比 (%)
1	1.3	98.7
2	2.6	97.4
5	6.6	93.8
10	13.2	88.3
20	26.4	79.1
30	39.6	71.6

4-4 成本計算

表 10 為本試驗使用之藥劑成本列表，資料來源為阿里巴巴網站，三種氧化劑分別為過硫酸鈉、過氧化氫及過碳酸鈉，螯合劑為檸檬酸，使用七水合硫酸亞鐵為提供二價鐵之來源，表中以新台幣/藥品重量(TWD/kg)表示。

表 11 及 12 就不同活化方式(CA/Fe^{2+} 及 H_2O_2)，移除每公斤柴油之花費項目予以估算及歸納整理， CA/Fe^{2+} 活化程序費用為 110-150 元， H_2O_2 活化則為 250-400 元；處理每噸之污染土壤， CA/Fe^{2+} 活化為 1,000-1,400 元， H_2O_2 活化則為 1,500-2,500 元，統計結果發現於 H_2O_2 活化程序中，相較於 CA/Fe^{2+} 活化，其移除每公斤柴油及處理每噸污染土壤所需之花費明顯較高，而且柴油之降解效率也較低，故 CA/Fe^{2+} 活化就處理效能及成本上為較佳之活化方式。此外，依據比較其 CA/Fe^{2+} 活化程序((1)及(2))，無論 CA 為高濃度或低濃度，移除每公斤柴油(110-150 元)及處理每噸污染土壤(1,000-1,400 元)所需之花費為相近的，但高濃度之 CA 添加造成柴油之移除率達 80-90%，明顯高於低濃度之 CA 添加(柴油移除率為 60-65%)，所以 CA/Fe^{2+} 活化程序中以高濃度之 CA 添加為較佳之反應條件。

而後續若選用較佳之反應條件(組別(2))添加 5% w/w CaO 進行拌混，藥劑費用額外增加約 100 元，以調整 pH 及進一步稀釋污染濃度，依據理論值做計算(參考表 9)，柴油之移除率可提高至 85-96%，若初始濃度為 12,000 mg/kg 可降至 480-1,800 mg/kg，即可能有效降至法規標準值以下(1,000 mg/kg)。因此，SPS/ CA/Fe^{2+} 為較有效且經濟之氧化處理程序，以 0.5 M SPS/0.9 M CA/0.45 Fe^{2+} 氧化程序移除每公斤柴油所需之成本較低，且可達到較高之柴油移除率，以符合達到低於土壤污染之管制標準之最終目的。

表 10. 本試驗使用之藥劑成本列表

Reagents	M.W. (g/mole)	重量 (kg)	純度 (min.)	人民幣 (CNY)	新台幣/ 藥品重量 (TWD/kg)
過硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	238	1000	99%	5200	24.73
過氧化氫 (H_2O_2)	34	1000 (密度 = 1.2 g/mL)	50% (濃度)	1480	7.04
七水合硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	278	1000	98%	350	1.66
過碳酸鈉 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)	157	1000	99%	2900	13.79
檸檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	192	1000	99%	1000	4.76
氧化鈣 (CaO)	56	1000	95	400	1.90

1 CNY = 4.755 TWD

表 11. 不同氧化反應系統之成本比較

組別	反應條件	Diesel removal (%)	Initial diesel conc. (mg/kg)	Reagents Species	Addition of reagents (g)	TWD/kg diesel removal	NTD/ton soil	5% w/w CaO mixed (NTD/ton soil)
CA/Fe ²⁺ 活化 (低濃度 CA)	0.5 M SPS/0.09 M CA/0.18 Fe ²⁺	59.8	12852.6	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	135	1036	1131
				C ₆ H ₈ O ₇	1.73			
				FeSO ₄ •7H ₂ O	5.00			
	0.5 M SPS/0.09 M CA/0.45 Fe ²⁺	64.4	11679.1	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	143	1078	1173
				C ₆ H ₈ O ₇	1.73			
				FeSO ₄ •7H ₂ O	12.51			
CA/Fe ²⁺ 活化 (高濃度 CA)	0.5 M SPS/0.9 M CA/0.018 Fe ²⁺	82.3	12738.9	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	120	1257	1353
				C ₆ H ₈ O ₇	17.28			
				FeSO ₄ •7H ₂ O	0.50			
	0.5 M SPS/0.9 M CA/0.45 Fe ²⁺	90.1	12738.9	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	115	1324	1419
				C ₆ H ₈ O ₇	17.28			
				FeSO ₄ •7H ₂ O	12.51			
H ₂ O ₂ 活化 (H ₂ O ₂)	0.5 M SPS/10% H ₂ O ₂	48.5	12852.6	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	248	1544	1639
				H ₂ O ₂	24.00			
	1.0 M SPS/10% H ₂ O ₂	53.6	11724.7	Na ₂ S ₂ O ₈	23.80	402	2525	2620
				H ₂ O ₂	24.00			
H ₂ O ₂ 活化 (SPC)	0.5 M SPS/10% SPC	48.5	12853.6	Na ₂ S ₂ O ₈	11.90	412	2568	2664
				Na ₂ CO ₃ •1.5H ₂ O ₂	34.54			

表 12. 比較不同氧化反應系統之成本，依據不同反應組別進行分類

反應組別		Diesel removal	TWD/kg diesel removal	TWD/ton soil
(1)	CA/Fe ²⁺ 活化(低濃度 CA)：	60-65%	130-150	1,000-1,100
(2)	CA/Fe ²⁺ 活化(高濃度 CA)：	80-90%	110-120	1,200-1,400
(3)	H ₂ O ₂ 活化(H ₂ O ₂)：	45-55%	250-400	1,500-2,500
(4)	H ₂ O ₂ 活化(SPC)：	50%	400	2,500
添加 5% w/w CaO				
(3)	CA/Fe ²⁺ 活化(高濃度 CA)：	85-96%	-	1,300-1,500

4-5 結論

CaO 水合反應過程中觀察到系統溫度上升及 pH 值皆維持於 12 以上之鹼性環境，因而可作為 SPS/CaO 反應組別中，熱及鹼活化之反應條件。實驗結果顯示 CaO 的添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染，相較於單獨過硫酸鹽氧化，經由 NaOH 的添加造成約 15% 之柴油降解情形，SPS/CaO 反應組別達到約 43% 之柴油移除率(部分約 30% 之移除則由於 CaO 的添加所造成稀釋而濃度降低)，可能由於探討之目標污染物柴油因本身結構複雜及疏水性造成土壤吸附，使之於泥水相反應系統中，污染物之氧化降解程度受到限制，使得 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序並未能造成完全之柴油降解成效。

由活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗結果顯示，選用 SPS/Fe⁰、SPS/H₂O₂ 及 SPS/Fe²⁺ 之三種反應程序，針對不同活化劑(Fe⁰、H₂O₂ 及 CA/Fe²⁺)及 SPS 濃度進行探討。於高濃度 Fe⁰ 之反應組別於反應一天後，觀察發現其 Fe⁰ 與土壤拌混分布不均，僅造成局部反應而影響柴油降解成效。實驗固定過硫酸鹽濃度為 0.5 M，進一步改變 CA 或 Fe²⁺ 的濃度，結果顯示當改變 CA/Fe²⁺ 莫耳比從 5/1 增加至 5/10 時，反應 7 天後，明顯得知增加亞鐵濃度可提升柴油之移除率，由 40% 提升至 60%；低 CA/Fe²⁺ 莫耳比(1/10 及 2.5/10)之實驗組別中，因 CA 的濃度過低不足以有效的螯合二價鐵，使得整體的氧化效率無法有效提升。然而，搭配不同之過氧化氫濃度進行反應，增加過氧化氫的濃度顯然有助於增加活化過硫酸鹽系統之氧化降解柴油之能力，但當柴油濃度降至某一程度時(結果顯示約 50%)，儘管過氧化氫濃度再度提高並非有助於整體之反應系統，但於過硫酸鹽完全消耗之反應條件下，隨著過硫酸鹽初始濃度之增加，表示較多之過硫酸鹽實際參與氧化反應而提昇整體之氧化能力，1.0 M SPS/3.30 M H₂O₂ 之反應組別造成最高之柴油移除率(約 60%)。

此外，於調整提高檸檬酸濃度從 0.09 M 至 0.9 M 之反應條件下，於反應 1 天候，可有效增加柴油污染物之降解達 90% 以上，大幅降低柴油之污染濃度後，若於反應後添加 5% w/w CaO 與土壤進行拌混，此時 CaO 添加以調整土壤 pH 避免過度酸化，以理論值計算其造成之濃度稀釋，可使得柴油污染物之降解提高至 96% 以上，此時初始濃度為 12,000 mg/kg 之污染土壤則可降至法規標準值(1000 mg/kg) 以下。此外，高濃度螯合劑螯合鐵活化之組別除可達到較高之柴油移除效率外，

相較於 H_2O_2 活化處理成本亦較低，估算結果顯示，其螯合鐵活化程序每噸污染土所需之藥劑費用介於\$1,200-\$1,400 間，處理後之土壤若添加 5%之 CaO 予以混拌，每噸土處理費用則需額外增加約\$100。

第五章 參考文獻

- 行政院環保署，2006。油品類儲槽系統土壤及地下水污染整治技術選取、系統設計要點與注意事項參考手冊。
- 行政院環保署，2012。100 年度土壤及地下水污染整治年報。土壤及地下水污染整治基金管理委員會，行政院環保署。
- 行政院環保署，2011b。地下水污染管制標準。土壤及地下水污染整治基金管理會，行政院環保署。
- 行政院環保署，2011c。土壤污染管制標準。土壤及地下水污染整治基金管理會，行政院環保署。
- Anthony, E.J., Jia, L., Cyr, L., Smith, B., Burwell, S., 2002. The enhancement of hydration of fluidized bed combustion ash by sonication. *Environmental Science & Technology* 36, 4447-4453.
- ATSDR, 1999a. ToxFAQs™ for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).
- ATSDR, 1999b. Toxicological Profile for Fuel Oils. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).
- Birnstingl, J., Kelley, B., Koenigsberg, S., 2006. Field results with an alkaline in situ chemical oxidation process. *Contam. Reclam.* 14, 539.
- Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.*
- Brian, E.W., David, G., Ben, L., Gunarti, C., Steve, G., Jason, C., Brett, C., 2010. Shallow Application of Alkaline-Activated Persulfate for Treating LNAPL in Heterogeneous Fill Aquifer. *Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA.
- Buxton, G.V., Malone, T.N., Arthur Salmon, G., 1997. Reaction of SO_4^- with Fe^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93, 2893-2897.
- Cartwright, R.T., Aboulafia, I.M., 2008. Ex-Situ ChemOX Remediation of Petroleum Contaminated Soils. *The Annual International conference on soils, sediments, water and energy*
- Cassidy, D.P., 2010. Degradation vs. Entrapment of PAHs and PCBs During Slurry Treatment with Hydrated Lime and Lime-Activated Persulfate. Report prepared for FMC Inc.
- Chiang, D., Verdon, M., Pittenger, S., Smith, G., 2009. Chemical Oxidation of Broad-Spectrum PAH Contamination Using Activated Persulfate. *Remediation*

- Technology Summit, Atlanta, Georgia, March 3-5.
- Chin, Y., Kakarla, P., 2010. Bench-Scale Comparison of Catalyst, Peroxide and Alkali Activation of Sodium Persulfate. Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA.
- Cronk, G., Cartwright, R., 2006. Optimization of a Chemical Oxidation Treatment Train Process for Groundwater Remediation. Proceedings, Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, May 22–25, Paper B-56.
- Do, S.-H., Kwon, Y.-J., Kong, S.-H., 2010. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *Journal of Hazardous Materials* 182, 933-936.
- Eberson, L., 1987. *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- FMC, 2010. The Safe Use of Klozur® Persulfate Activators. FMC Corporation. Available from :
<<http://www.envsolutions.fmc.com/ResourceCenter/PeroxygenTalkArchive.aspx?itemId=1063>>.
- Furman, N.H., Wallace, J.H., 1930. Applications of ceric sulfate in volumetric analysis. VII. The oxidation of hydroquinone by ceric sulfate. *Journal of the American Chemical Society* 52, 1443-1447.
- Furman, O.S., Teel, A. L., Watts, R.J., 2010. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science & Technology* 44, 6423-6428.
- Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J., Wilkin, R.T., 2002. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 36, 5469-5475.
- Gary Cronk, P.E., 2008. Case Study Comparison of Multiple Activation Methods for Sodium persulfate ISCO treatment. Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA.
- Goi, A., Trapido, M., Kulik, N., Palmroth, M.R.T., Tuhkanen, T., 2006. Ozonation and fenton treatment for remediation of diesel fuel contaminated soil. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 28, 37-46.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Graymont, 2012. Soil Stabilization. Lime Treated Soils Save Time & Money. Graymont, Quality lime & stone products that improve your world. Available from :

- <http://www.graymont.com/pdf/Soil_Stabilization_Brochure_En_05_06.pdf>.
- House, D. A., 1962. Kinetics and mechanism of oxidations byperoxydisulfate. Chemical Reviews 62, 185-203.
- Huie, R.E., Clifton, C.L., Neta, P., 1991. Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 38, 477-481.
- Hwang, S., Ruff, T. J., Bouwer, E. J., Larson, S. L., Davis, J. L., 2005. Applicability of alkaline hydrolysis for remediation of TNT-contaminated water. Water Research 39, 4503-4511.
- Jeffers PM, Ward LM, Woytowitch LM, Wolfe NL. 1989. Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes and propanes. Environmental Science & Technology 23, 965-969.
- Joseph Wiley, P.G., Block, P., 2010. Chemical Oxidation Using Sodium Persulfate at a Superfund Site in Texas. . Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA.
- Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F., Moulai-Mostefa, N., 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. Journal of Hazardous Materials 164, 1179-1184.
- Kwan, W. P0, Voelker, B. M., 2003. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environmental Science & Technology 37, 1150-1158.
- Latimer, W.M., 1952. *Oxidation Potentials*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ.
- Lee, L.S., Hagwall, M., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1992. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. Environmental Science & Technology 26, 2104-2110.
- Lee, M., Kang, H., Do, W., 2005. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. Water Research 39, 139-146.
- Lemaire, J., Croze, V., Maier, J., Simonnot, M.-O., 2011. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? Chemosphere 84, 1181-1187.
- Lerat, M., 2012. Soil Treatment Using Lime. FEDIEX lime section. Available from : <http://www.kalkflash.be/Leaflet_Stabilization.pdf>.
- Li, Z., 2004. Surfactant-enhanced oxidation of trichloroethylene by permanganate-proof of concept. Chemosphere 54, 419-423.
- Liang C, Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous

- systems and soil slurries. soil and sediment contamination 12, 207–228.
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. Chemosphere 55, 1225-1233.
- Liang, C., Wang, Z.S., Mohanty, N., 2006. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C. Science of The Total Environment 370, 271-277.
- Liang, C., Lee, I.L., 2008. In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination-A proof of concept study. Journal of Contaminant Hydrology 100, 91-100.
- Lingane, J.J., 1958. Volumetric analysis. Volume III. Titration methods: oxidation-reduction reactions. Journal of the American Chemical Society 80, 2599-2600.
- Marley, M.C., Coleman, A.J., Parikh, J.M., Smith, B.A., 2008. In-Situ Chemical Oxidation using Activated Persulfate for MGP Sites. Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA.
- Mcelroy, W.J., Waygood, S.J., 1990. Kinetics of the reactions of the SO_4^- radical with SO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O and Fe^{2+} . Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 86, 2557-2564.
- NLA, 2004. *Lime Stabilization & Lime Modification*. Lime-treated soil construction manual. National Lime Association (NLA).
- Rastogi, A., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D., 2009. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. Water Research 43(3), 684-694.
- Rocha, M., Mansur, A., Mansur, H., 2009. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide. Materials 2, 562-576.
- Root, D.K., Ellen M. Lay, Philip A. Block, Cutler, W.G., 2005. Investigation Chlorinated Methanes Treatability Using Activated Sodium Persulfate. Proceedings of the First International Conference on Environmental Science and Technology.
- Ruffing, S., Kline, R., Poling, B., 2009. When cleanup is rocket science: remediation technology spares sensitive underground infrastructure and cleanup dollars at the Kennedy space center. Pollution Engineering 41, 20-22.
- Scott Waisner, P.E., Victor F. Medina, P.E., Morrow, A.B., Nestler, C.C., 2008. Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant soil. Journal of Environmental Engineering 134, 743-749.

- Stefan, M.I., Hoy, A.R., Bolton, J.R., 1996. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 30, 2382-2390.
- Travina, O.A., Kozlov, Y.N., Purmal, A.P., Rod'ko, I.Y., 1999. Synergism of the action of the sulfite oxidation initiators, iron and peroxydisulfate ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 73, 1215-1219.
- Tsai, T.T., Kao, C.M., Hong, A., 2009. Treatment of tetrachloroethylene-contaminated groundwater by surfactant-enhanced persulfate/BOF slag oxidation-A laboratory feasibility study. *Journal of Hazardous Materials* 171, 571-576.
- Tsao, M.-S., Wilmarth, W.K., 1960.II(a). Oxidation-reduction reactions involving inorganic substrates. *Aqueous chemistry of inorganic free radicals. Part 3.-The kinetics and mechanism of the reaction of peroxydisulphate ion and hydrogen peroxide. Discussions of the Faraday Society* 29, 137-145.
- Vicente, F., Rosas, J.M., Santos, A., Romero, A., 2011. Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal* 172, 689-697.
- Vogel, A.I., 1978. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*. 4th ed., ed. Bassett, J., Longmans Group Ltd., London, 365-366.
- Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Nurmi, J.T., 2006. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environmental Science & Technology* 41, 1010-1015.
- Wanaratna, P., Christodoulatos, C., Sidhoum, M., 2006. Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI). *Journal of Hazardous Materials* 136, 68-74.
- Yang, Y., Ratte, D., Smets, B.F., Pignatello, J.J., Grasso, D., 2001. Mobilization of soil organic organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. *Chemosphere* 43, 1013-102.
- Yen, C.-H., Chen, K.-F., Kao, C.-M., Liang, S.-H., Chen, T.-Y., 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of Hazardous Materials* 186, 2097-2102.
- Yukselen-Aksoy, Y., Khodadoust, A. P. Reddy, K. R., 2010. Destruction of PCB 44 in Spiked Subsurface Soils Using Activated Persulfate Oxidation. *WATER, AIR, & SOIL POLLUTION* 209, 419-427.
- Zhang, X., Lin, Y.-M., Chen, Z.-L., 2009. 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous*

Materials 165, 923-927.

Zhu, K., Hart, W., Yang, J., 2005. Remediation of petroleum-contaminated loess soil by surfactant-enhanced flushing technique. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 40, 1877-1893.