

行政院環境保護署

103 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

緩釋型類芬頓綠色工程材料之研發與應用

期末報告

主 辦 單 位 ：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位 ： 財團法人成大研究發展基金會／環境研究中
心

計 畫 主 持 人 ： 盧幸成 助理研究員

計 畫 執 行 期 間 ： 102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表____篇； ☐未發表之文稿____篇； ☒撰寫中 1 篇； ☐無

專利：☐已獲得____件； ☐申請中____件； ☒無

技轉：☐已技轉； ☐洽談中； ☒無

其他：（100 字為限）研究團隊將計畫執行程果於中華民國環境工程學會 2014 土壤與地下水研討會中口頭發表，「以鐵系複合材應用於類芬頓反應處理苯及 MTBE」，獲得最佳論文獎。

3. 請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限）

類芬頓反應應用於土壤地下水污染整治研究中，若要將類芬頓技術以反應牆概念實際使用於土壤地下水污染整治，則需進一步探討反應材料透水性等工程特性，以及反應材製成透水材料後對有機物破壞去除能力之影響。研究團隊擬透過自行合成類芬頓反應材（複合型鐵氧化物），結合透水性混凝土製備工法，開發緩釋型類芬頓綠色工程材料，並以 BETX（苯為代表）、MTBE 為污染物標的，期能利用外加 H_2O_2 氧化劑與透水性反應材產生異相催化反應，發展土壤地下水中有機物之氧化分解綠色整治技術。

研究結果發現，對氯苯甲酸(pCBA)適合作為量測本系統氫氧自由基釋出能力之化學探針，並且適用於高鹼度環境。透過系統中氫氧自由基量測有助於找出影響系統氫以自由基釋出能力之關鍵影響因子，研究團隊以自行合成之 A 複合型鐵氧化物建構 Fenton-like 反應系統，製成之透水性混凝土反應材，透水係數為 0.085 cm/s，符合透水材之規範。

本計畫以粒狀管柱試驗模擬將反應材以砂腸袋方式應用於土壤地下水整治，管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 94 %及 53%。以塊狀管柱試驗模擬預鑄反應性混凝土塊材，管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，亦屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 46 %及 70%，具有應用潛力。

中文摘要

近年來，台灣工業持續的發展，污染控制不當下，日積月累衍生出的土壤及地下水污染問題，已成為國內外關注的重要議題。加油站及石化工業之大型儲油槽的管線設備皆設置於地下，由於儲槽管線老舊腐蝕失修及操作管理不當等因素，洩漏機會隨使用年限增加而增加，再者油品中之 BTEX、MTBE 經地下水的流動及傳導，逐漸擴大其污染範圍至下游處，嚴重影響環境土壤及地下水水質並威脅鄰近居民生活安全。

Fenton-like 氧化法為 Fenton 法所衍生之土壤與地下水現地化學氧化復育技術，透過鐵氧化物催化 H_2O_2 產生氫氧自由基以破壞土壤或地下水中有機污染物，藉以降低污染物毒性甚至達到礦化成 H_2O 及 CO_2 之效果。Fenton-like 法因具低成本、易取得且無毒性等優點，因此具有相當大的發展潛力。本計畫擬透過自行開發之複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，結合透水性混凝土製備工法，開發緩釋型類芬頓綠色工程材料，並以 BTEX、MTBE 為污染目標的，期能利用外加 H_2O_2 氧化劑與透水性反應材產生異相催化反應，發展土壤地下水中有機物之氧化分解綠色整治技術，提供未來現地以緩釋型類芬頓綠色工程材料，應用於 BTEX、MTBE 破壞去除。

研究結果發現，自行合成之 A 型複合型鐵氧化物，磁鐵礦晶相較 B 型複合材顯著，系統氫氧自由基的釋放能力可以由 pCBA 的擬一階反應動力模式進行探討，其中純物質鐵氧化物反應速率常數(k_{obs})值普遍大於自行合成之複合型鐵氧化物，A 型鐵系複合材 Fenton-like 反應性明顯優於 B 型鐵系複合材。後續將 A 型鐵系複合材運用於管柱試驗，模擬以透水性反應牆去除土壤地下水中有機污染物。由粒狀充填管柱與塊狀充填試驗皆可發現，隨著模擬地下水污染物於管柱行進距離越長，污染物降解濃度越高，經過 5 個採樣批次 (sampling run) 效果仍然不變。粒狀充填管柱試驗中，BTEX 最高去除率為 94%，MTBE 最高去除率為 53%。塊狀充填管柱試驗中，BTEX 最高去除率為 46%，MTBE 最高去除率為 70%。由於管柱長度僅 30 cm，從污染物降解趨勢推論，延長管柱長度應可提高污染物去除率，開發之反應材具有作為 Fenton-like 透水性反應牆之潛力。

Abstract

The continuously development of industries over the decades in Taiwan has brought about many soil and underground water pollutions. Without proper pollution control and management, it has become an important issue worldwide. The pipeline of the huge oil tank in gas stations and petrochemical factories are installed underground. The problems of the pipeline such as erosion caused by aging and poor maintenance will cause oil leakage and the chance will increased with the year of usage. Moreover, the BTEX or MTBE in the oil is spread to and contaminate the downstream by the flow of the underground water. It greatly affects the soil and underground water as well as being a threat to the living safety of the residents nearby.

Fenton-like reaction is a soil and underground chemical oxidation remediation technology derived from Fenton reaction. This remediation technology is achieved by using iron oxides to catalyze H_2O_2 and produce free hydroxyl radicals to destroy the organic pollutants in the soil or underground water, in order to lower the pollutant toxicity and mineralize them to H_2O and CO_2 . Fenton-like reaction has many great advantages including low-cost, accessible and non-toxic, which give it a great potential to be developed. This project is to develop Fenton-like green material in sustained releasing form by developing a multi-iron oxides Fenton-like reaction material in combination with permeable concrete paving blocks, and BTEX and MTBE are used as target pollutant, hoping to apply the H_2O_2 oxidative and permeable reaction material to produce heterogeneous reaction.

The preliminary result showed that the crystal intensity of magnetite in synthesis Type A iron-oxide composite material is higher than Type B. The releasing efficiency of system OH free radicals can be discussed with pCBA pseudo-first-order model. It can tell from the result that pure element iron oxides reaction coefficient (k_{obs}) is greater than Type A iron-oxide composite material. The reaction efficiency of Type A iron-oxide composite material is significantly greater than Type B iron-oxide composite material.

Further study applies Type A iron-oxide composite material to column test,

to simulate permeable reactive barriers to remove ground water organic pollutant. It is showed from grinding filling column and block filling column tests that, the longer the column length, the higher the pollutant degradation concentration. The effect remains unchanged even with 5 sampling runs. In the test with grinding filling column, the highest removal rate of BETX is 94%, and the highest removal rate of MTBE is 53%. In the test with block filling column, the highest removal rate of BETX is 46%, and the highest removal rate of MTBE is 70%. The column length is 30 cm only, inferring from the tendency of pollutant degradation, lengthen the length of the column should increase the removal rate of the pollutant; and develop the reactive material which has the potential to be used as Fenton-like permeable reactive barriers.

第一章 前言

近年來，台灣工業持續的發展，污染控制不當下，日積月累衍生出的土壤及地下水污染問題，已成為國內外關注的重要議題。加油站及石化工業之大型儲油槽的管線設備皆設置於地下，由於儲槽管線老舊腐蝕失修及操作管理不當等因素，洩漏機會隨使用年限增加而增加，再者油品中之 BTEX(苯 Benzene、甲苯 Toluene、乙苯 Ethylbenzene、二甲苯 Xylenes；簡稱 BTEX) 及 MTBE(甲基第三丁基醚 methyl tertiary-butyl ether, MTBE)等化學物質，經地下水的流動及傳導，逐漸擴大其污染範圍至下游處，嚴重影響環境土壤及地下水水質並威脅鄰近居民生活安全。

在眾多處理方法中，高級氧化處理程序(Advanced Oxidation Process, AOP)具有反應快速、不受污染物濃度限制之優點，成為近來產業界常用之廢水處理方法。其處理程序主要是利用具有高氧化能力之氫氧自由基($\cdot\text{OH}$, Hydroxyl Radical)來氧化有機物，以達成去除效果的處理方式，而氫氧自由基可由電化學反應或催化氧化劑如臭氧與過氧化氫來產生。針對過氧化氫而言，利用亞鐵離子亦可進行 Fenton 反應催化產生氫氧自由基，而此 Fenton 法亦經證實其對多種污染物質有良好的處理效果。若將過氧化氫與其它催化劑配合，如：過氧化氫/針鐵礦、過氧化氫/ Fe^{3+} 、過氧化氫/ Fe^{3+} 結合其他過度金屬元素等，也會有氫氧自由基的產生，這種反應稱為 Fenton-like 法。近年來，這種反應系統被應用於土壤復育及有機廢水的處理，都有不錯的去除效果。再者，Fenton-like 法因具低成本、易取得且無毒性等優點，因此具有相當大的發展潛力。

綠色整治 (green remediation) 是國際上近年來逐漸形成在污染整治上的管理觀念，最早由美國環保署提出，其主要精神為考量場址整治所產生的各種環境效益，並納入各項可用選項，使整治產生的淨環境效益達到最大化。綠色整治於依場址特徵、污染調查結果決定整治技術後，後續規劃及執行細部工作時，能進一步導入節能、減碳考量，並致力於降低整治過程中之廢氣、廢水及廢棄物之產生，以避免為了整治一處污染場址，反而將污染物擴散及引起其他環境介質的新污染，形成對整體環境利益的損害 (何建人，2012)。對於我國綠色整治之推動，符合綠色整治之技術或方法包括：(1)使用被動式整治技術如生物復育、植生復育、人工濕地、被動式反應牆及監測性自然衰減法；(2)使用破壞性最小之現地技術，如加強現地生物復育、土壤氣體抽除處理等；(3)使用對土壤及棲地之擾動最小之技術，如現地植物整治

復育技術等；及(4)使用廢棄物產生量最小之技術，如避免開挖及抽水之現地技術。

透水性反應牆是一種現地、被動式土壤地下水污染技術，一般安裝在地下蓄水層中，垂直於地下水流方向。當污染的地下水流在自身水力梯度作用下通過反應牆時，污染物與牆體中反應性材料產生物理化學反應而被去除，從而達到污染整治的目的。由於污染組分是在天然水力梯度作用下，流經反應牆經過反應性材料的降解吸附等作用而被去除，所以該技術不需額外能量提供和地面處理系統，設置完畢幾乎不需要其他運行和維護費用，充分符合綠色整治技術的精神。與傳統的泵處理方式相比，該技術至少能節省 30% 以上的操作費用。在歐美等地該技術已進行了大量的工程研究及試驗研究，並已開始商業應用。

現階段以類芬頓反應應用於土壤地下水污染整治研究，多著重於反應材料篩選、適合反應劑量比、對不同有機物破壞效能評估與機制探討等。若要將類芬頓技術以反應牆概念實際使用於土壤地下水污染整治，則需進一步探討反應材料透水性等工程特性，以及反應材製成透水材料後對有機物破壞去除能力之影響。再者，現行透水性反應牆應用，主要反應性材料以零價鐵或奈米零價鐵為主。優點是可以迅速去除污染物達整治功效，但存在使用壽命、污泥產生遮蔽反應材等問題需進一步考量。

計畫團隊旨在開發複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，以緩釋的概念，期能延長反應材的壽命。擬透過自行合成類芬頓反應材，結合透水性混凝土製備工法，開發緩釋型類芬頓綠色工程材料，並以 BETX、MTBE 為污染物標的，期能利用外加 H_2O_2 氧化劑與透水性反應材產生異相催化反應，發展土壤地下水中有機物之氧化分解綠色整治技術。

第二章 研究目的

本計畫結合國立成功大學永續環境實驗所、環境工程學系等專業人員組成研發團隊，擬自行開發之複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，結合透水性混凝土製備工法，開發緩釋型類芬頓綠色工程材料。由於透水性反應牆是一種現地、被動式土壤地下水污染整治技術，符合國際上綠色整治的管理觀念，本計畫「綠色工程材料」中綠色，係指開發反應材是以應用於被動式整治技術（被動性反應牆）為標的，符合綠色精神。計畫將以 BETX、MTBE 為污染物標的，期能利用外加 H_2O_2 氧化劑與透水性反應材產生異相催化反應，發展土壤地下水中有機物之氧化分解綠色整治技術。研究團隊對於複合型鐵氧化物合成與土壤地下水技術研發具有豐富經驗，其中永續環境實驗所於國內發表多項鐵氧化物相關專利，包括計畫主持人發表之鐵氧磁體燒製技術：重金屬污泥鐵氧磁體安定化方法（中華民國專利證號 I 309230 號）、永續環境實驗所所長張祖恩教授發表之土壤地下水污染整治技術專利：地下有機污染之處理井（中華民國專利證號 I381997 號）、地下水有機物之整治方法及設備（中華民國專利證號 I335950 號）、鐵系透水性催化牆材料之製備方法（中華民國專利證號 I371312 號）。成大環境工程學系研究團隊則對於微觀金屬物化特性分析，氫氧自由基檢測具有豐富經驗。計畫執行目的項目包括：

1 複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材之反應性驗證

研究團隊將氧化鐵與其他過渡金屬氧化物調配，於高溫下合成鐵氧化物與鐵氧磁體共存之穩定相化合物，並以此複合型鐵氧化物作為本計畫之 Fenton-like 反應材。並於製作成反應性透水材料前，藉由探討 Fenton-like 反應系統中 H_2O_2 濃度、pH 值對氫氧自由基生成之影響，歸納作為反應性透水材料配比設計之參據。

2 建立適合之氫氧自由基分析方式

氫氧自由基的劇烈反應性，在天然或工程環境中的濃度非常低（ $<10^{-9}$ M），因此直接偵測它的濃度是一項挑戰。目前有一些化學方法已經被開發，原理系利用一個化學物質(chemical probe)和氫氧自由基反應，然後量測這個化物的降解或產物產生速率來反推系統中穩定態(steady state)氫氧自由基濃度。不同反應條件下 chemical probe 選擇關係到量測之準確性。研究團隊將根據研究系統的特性，研發適用之 chemical probe，強化氫氧自由基分析可

靠度。

3 反應材與透水混凝土最適摻配比例與製作技術建立

研究團隊擬以自行開發之複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，取代透水性混凝土材料中粗、細骨材級配，探討不同取代量、級配下對塊材透水性、強度等工程特性之影響，並與現行透水性混凝土磚 CNS 產品規範進行比較。

4 緩釋型類芬頓綠色工程材料之 Fenton-like 反應性驗證

將研究團隊開發之複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，透過透水性混凝土製備工法，製成緩釋型類芬頓綠色工程材料。藉由水泥漿體包裹 Fenton-like 反應材料，降低材料反應性，延長透水反應材使用壽命。計畫將透過監測系統中添加不同配比反應材對 H_2O_2 濃度、pH 值於不同反應時間下氫氧自由基產生率與 BTEX、MTBE 破壞去除之影響，並進行穩健性測試。提供未來現地以緩釋型類芬頓綠色工程材料，應用於不同濃度 BTEX、MTBE 破壞去除時，合適之施作綱要與操作建議。

5 緩釋型類芬頓綠色工程材料之環境友善性驗證

研究團隊開發之緩釋型類芬頓綠色工程材料於 Fenton-like 反應系統穩健性測試期間，除了探討有機污染物降解情況外，同步監測系統中金屬離子種類與濃度變化，確保開發之緩釋型類芬頓綠色工程材料，於使用中沒有造成環境二次污染之疑慮。

第三章 文獻探討

3.1 BTEX 與 MTBE 之特性與處理方法

3.1.1 來源與特性

BTEX(即苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、二甲苯(xylenes)等之合)為苯、甲苯、乙苯及二甲苯的總稱，芳香族化合物是民生工業中相當重要之原料及溶劑，甚至在優良無鉛汽油中，其混合物含有含量成分，且比例一致。BTEX 性質分析如表 3-1 所示，在受油品相關污染場址中，苯類化合物是最常被偵測到之物質，加上苯類化合物具有致癌性及致突變性，因而被我國及美國環保署列為主要污染物之一，根據美國環保署在 129 種優先列管污染物中，BTEX 被列管為揮發性有機污染物 (VOCs)，其主要有低沸點、低分子量、高揮發性、不易溶於水等特性。在國內為工業界常用之有機溶劑。

MTBE(即甲基第三丁基醚(methyl tert-butyl ether) 特性如表 3-1 所示，自 1979 年美國開始添加於汽油中藉此提高辛烷值，由於 1990 年的空氣清淨法修正案 (Clean Air Act Amendments, CAA) 中要求降低汽機車所排放的一氧化碳及臭氧的產生 (CAA, 1990)，而 MTBE 具有生產成本低、製程及運輸貯存簡易等特性，加上其能與汽油其他成份均勻混合，因此成為使用最廣泛的含氧汽油添加劑 (Davidson and Creek, 2000)。然而暴露於 MTBE 後可能有頭痛、噁心、暈眩，以及精神錯亂的現象產生。老鼠研究中提出喝入 MTBE 可能會導致肝臟與腎臟的損害，以及影響神經系統，美國環境保護署 (U.S. EPA) 已公布關於保護孩童的甲基第三丁基醚防護，並規定 1 至 10 天內甲基第三丁基醚在飲用水中的暴露量不得超過 4 mg/L，長期暴露量不得超過 3 mg/L。(國家環境毒物研究中心，2014)

汽油化學組成分中芳香族化合物為其組成中成分較高的化合物，其化合物總含量 15 - 18% 為甲基第三丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)、30 - 40% 為 BTEX，兩者為土壤與地下水中最常被發現之污染物，故可視為油品污染之指標污染物(Jousset et al, 2010)。這些組成在水中皆具有程度不一的溶解度，極易揮發且可溶解於水，屬於比水輕、非混合相之流體(Light

Nonaqueous Phase Liquid, LNAPL)，加上兩者之亨利係數及蒸氣壓高，故 BTEX 及 MTBE 在地下水污染物中移動速度快，所以當加油站及大型貯槽油品洩漏於土壤中時，地表水及地下水層易受到對流和溶解而改變水質，造成環境相當大的危害(陳琦瑜，1989)。

表 3-1 BTEX、MTBE 特性

	苯 (Benzene)	甲苯 (Toluene)	乙苯 (Ethylbenzene)	二甲苯 (Xylene)	甲基第三 丁基醚 (methyl tert-butyl ether)
分子式	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₅ H ₁₂ O
分子量(g/mole)	78.12	92.15	106.18	106.18	88.15
熔點(°C)	5.53	-95	-95	25.2	-109
沸點(°C)	80	111	135.2	144.4	55.2
密度(g/mL)	0.8765	0.8669	0.8670	0.8685	0.7405
溶解度(mg/L)	1780	500	150	150	51000
沉積物-水分配 係數(K _{oc})	97	242	622	570	11
辛醇-水分配係 數(K _{ow})	135	540	1410	1320	9
蒸氣壓(mmHg)	76	22	7	5	250
亨利係數 (Pa·m ³ /mol)	562	673	864	493	59.48

(摘自 Zytner et al., 1994；徐武軍，1998，Hazardous Substances Data Bank，2005)

據經濟部能源會最新統計，台灣加油站數量達 2498 座(2014 年 5 月)，以每座加油站平均約有四座儲油設備，估計相關儲油設備將近 10,000 座。而加油站之儲油設備均設置於地底下，若採用非抗腐蝕材料或於長年操作下，地下儲油槽或管線難免會有老化與破裂現象，因而可能造成油品洩漏至土壤與地下水中，且輕微油品洩漏不易察覺，而當被發現洩漏時往往已造成嚴重污染。行政院環保署已於民國 90 年將 BTEX 列為地下水管制之項目，於民國 98 年再次修正更嚴格之 BTEX 法規濃度。此外，近年環保署同時調查各加油站土壤及地下水中皆有檢出 MTBE，故將 MTBE 列為其他污染物質，並考量行政資源之有效性，在民國 102 年將 MTBE 列為地下水污染管制項目。目前國內 BTEX 及 MTBE 在土壤及地下水中之管制標準如表 3-2 所示，當土壤與地下水的污染物濃度達到土壤污染的管制值時，該場址予以公告為控制場址，而當控制場址經初步評估後，如有危害國民健康和生活環境之虞者，經在地主管機關報請中央主管機關審核後公告為整治場址。截至

目前統計，國內因 BTEX 污染而公告為污染控制場址有 61 座、公告為整治場址有 26 座、公告為解除控制場址有 26 座，顯見如何有效控制上述污染物洩漏造成土壤地下水污染，為現今重要的環保發展議題。

表 3-2 BTEX 及 MTBE 土壤及地下水污染之管制標準

管制標準 物質	不飽和土壤 (mg/kg)	第一類地下水 (mg/L)	第二類地下水 (mg/L)
苯	5	0.005	0.050
甲苯	500	1	10
乙苯	250	0.7	7
二甲苯	500	10	100
MTBE	-	0.1	10

(資料來源：行政院環保署環保法規，2014)

3.1.2 整治技術

土壤地下水中 BTEX 及 MTBE 整治技術包括抽出處理法(Pump and Treat)、空氣注入法/土壤抽氣法(Air Stripping /Soil Vapor Extraction, AS/SVE)、現地氧化法(In-Situ Chemical Oxidation, such as oxidantion, ISCO)如 Fenton & 類 Fenton 反應、生物復育法(Bioremediation)，常見如如生物通氣法(Bioventing)、生物抽除法(Bioslurping)及釋氧物質(Oxygen Release Compounds)等方法、透水性反應牆 (Permeable Reactive Barriers, PRBs)及自然衰減法(Natural Attenuation, N/A)，分述如下：

1. 土壤蒸氣萃取法(Soil Vapor Extraction, SVE)

此法係搭配空氣注入法(Air Stripping, AS)於受污染場址之方式，使污染物在蒸氣及壓力作用下進行復育工作和地下水抽氣井結合一起使用來復育地下水位以下的土壤，一般分為氣提(Air sparging)及生物氣提(Bioventing)兩種。而由土壤中將氣體移除後，可再將氣體導入一污染防治設備來作處

理，所以一般需配合其他處理技術一起使用如臭氧或二氧化鈦之催化氧化反應(謝爵安，2000)。此法為美國環保署公告之最佳可行技術方案(Best Available Control Technology, BACT)，其雖有效移除土壤及地下水不飽和層有機污染物，卻會因污染物吸脫附性質、污染物從土壤低滲透層至氣相擴散速率影響及污染物低揮發性等因子限制，而影響處理效率。針對上述之限制因子，Isherwood(1992)提出，藉由加熱土體環境溫度可提昇污染物之揮發性及脫附能力，每當溫度增加 10°C ，有機物種蒸氣壓約可增加四倍且密度會降低，污染物吸附於土壤顆粒上之能力也會降低(K_d 降低)，而液相及氣相中之分子擴散能力會隨之增加，如此即可加速污染物的移除。

Brian et al.(2000)提出，空氣注入/土壤蒸氣萃取法在 44 天可去除 608 kg 石油碳氫化合物，分解速率為 14.3 kg/day；而 BTEX 經過 23 天反應後，可去除 78 kg，分解速率為 17.6 kg/day。但在 Qianxinl et al.(2002)利用加熱復育受柴油污染之鹽質含量高的濕地場址中發現，地表水深及加熱時間是重要影響因子，加熱過程中油品污染物會從土壤深層漂浮至地表水，復育整治後，地表水中油品污染物去除率可高達 95%，惟此法需要外加動力，且物理分離後之污染物需進一步處理，另外不當使用將導致污染物之相轉移衍生後續污染防治問題。

2. 抽出處理法(Pump & Treat, P & T)

係利用抽水井控制地下水之水流狀況，藉由水力條件將污染團侷限在一定範圍內，同時將抽取出來之地下水，在地面上經由適當的物化處理至符合水質標準後排放。然而，此方法必須利用抽水連續不斷輸入能量進行抽水，大幅增加操作成本及維護成本，且抽取污染地下水處理完後也有廢水排放的問題存在。另一方面，由於污染物與含水層物質之不平衡吸附/脫附行為以及地質不均勻性的影響，皆會影響期處理效能。

3. 透水性反應牆法(Permeable Reactive Barriers, PRBs)

係在地下水污染團必經之處理設一通透性反應牆，在地下水通過的同時，將污染物加以聚積或分解，反應牆之材質可利用零價金屬、螯合劑、吸附劑或微生物等。其中，零價鐵是極有潛力之一種材質，可使含氯有機物質再脫氯(鐵本身被氧化)，但對於多碳之難分解有機物並無分解能力，此外，其他的零價金屬(例如：Zn、Al、Cu)等亦可作為反應材質，處理含氯有機溶劑之污染。Choi 等人(2007)，利用 Pd/Fe 當介質填充管柱，以連續式的 PRBs

處理 2,4,6-trichlorophenol 可於 30 小時內將其完全脫氯。利用反應性透水材料應用於土壤地下水污染整治，符合節能、減碳之綠色整治精神，因此研究團隊選定開發反應性透水材料為研究主軸，相關細部說明如章節 3.4 所示。

4. 現地化學氧化法(in-situ chemical oxidation, ISCO)

此法於 1980 年代即開始應用，其原理係將氧化劑送到地下，以轉換目標污染物(contaminants of concern, COC)，並降低其質量、移動性及/或毒性的方法 (Siegrist et al., 2001)。處理有機物之氧化劑包括有過錳酸鹽、臭氧及 Fenton 試劑。現地化學氧化法的適用範圍非常廣，不論是污染源區或污染團區，均有其潛在應用性，但必須注意注入之劑量，以免對於現地微生物生態造成影響 (Ferguson et al., 2004)。常見處理有機物之氧化劑包括有過錳酸鹽、臭氧及 Fenton 試劑，對於三種氧化劑所適用之染物種類分別如表 3-3 所示。

表 3-3 三種氧化劑適用污染物種類 (ITRC, 2002)

氧化劑	適用污染物							
	石化類碳氫化合物	苯	酚類	MTBE	PAHs	含氯乙炔	四氯化碳	含氯乙烷
過氧化氫	++	++	++	+	++	++	×/+	+ / ++
臭氧	++	++	++	+	++	++	×/+	+
過錳酸鉀	+	×	+	+	+	++	×	×

++優，+佳，×差，過氧化氫效果以 Fenton 試劑為例。

過錳酸鉀廣泛被應用在廢水處理上，以氧化水中之有機物，其可容許之 pH 環境範圍甚廣，但以 7-8 為最佳。過錳酸鉀氧化法可氧化降解存在於飽和含水層中之液相溶液裡 (Yan et al., 1999) 或不飽和含水層中之固相土壤裡之 TCE 與 PCE (Schnarr et al., 1998)。此外過錳酸鹽具有顏色，因此對於監測上也具有優勢 (Brown et al., 2003)，其氧化力並不受 pH 值之影響。過錳酸鉀與有機物氧化後會生成二氧化錳沉澱，因二氧化錳本身在天然土壤中即已存在，因此對環境上危害小。過錳酸鉀對有機物的氧化力與過氧化氫相近，甚至略佳，且較穩定，惟二氧化錳沉澱可能會使土壤透水性降低。

臭氧氧化力很強，只要一接觸有機物即會產生氧化作用，但因其反應性強、腐蝕性大，必須於場址上製造，藉由類似土壤通氣法 (soil venting) 的方式以水平井或垂直井送入地下，但因其反應性強，在地下含水層時影響圈

半徑過小。

Fenton 試劑係指過氧化氫配合二價鐵離子同時使用，其中 H_2O_2 會分解成氫氧自由基 (hydroxyl radicals)，進而破壞有機物中的 C—H 鍵。Fenton 法對於許多溶劑，如含鹵素烴類、酯類、芳香族及農藥均有相當效果。Fenton 法之優點在於鐵與過氧化氫均便宜且毒性低，氧化反應迅速。然而 Fenton 法需控制 pH 在 2~4 較有利於氫氧自由基的形成，而且亞鐵離子的濃度一般需要大於 10 mg/L，反應結束後會產生大量的含鐵污泥需要處理。

Fenton-like 氧化法為 Fenton 法所衍生出的土壤與地下水現地化學氧化復育技術，與均相 Fenton 相比，改良了反應 pH 值要求低，產生沉澱鐵污泥等問題，但與均相 Fenton 相比，多相反應劑的活性仍需要進一步檢討。研究團隊擬透過自行開發之 Fenton-like 試劑，作為綠色反應性透水材料之反應物，關於 Fenton-like 氧化技術發展現況將於章節 3.2 進行說明。

5. 生物復育法(Bioremediation)

系利用土壤微生物來分解有機污染物的過程，土壤微生物包含細菌、真菌、酵母菌及放線菌等，分解過程可在有氧及缺氧的狀態下進行。目前已有許多實驗證明此種復育方法對於鹵化的脂肪族化合物及極性的非鹵化有機化合物相當具有成效，平均去除效率在 99% 以上。須特別注意的是由於所須的復育時間較長，且污染物的濃度不可過高。童翔新等(1999)指出，以翻耕之曝氣方式，可使土壤中微生物呈明顯之生長效果，以降低土壤中 TPH(特別是柴油部分)濃度，其最高降解率可達 90%。而酵素添加有助於刺激土壤中微生物之再生長，當微生物族群菌落數增多時，其降解碳氫化合物之效率亦相對提昇。

6. 自然衰減法(Natural Attenuation, N/A)

此法以自然、非積極的生物降解有機污染物方式，透過厭氧或好氣的作用將複雜的有機污染物分解成簡單及較無毒的化合物，此法為較經濟的方法，但須對當地的地下水水質及地下污染物的分布有深入的了解及有充分的監測才能實施。郭雅玲(2006)利用監測式自然衰減(monitored natural attenuation, MNA)整治受石油碳氫化合物污染之地下水之研究，藉由監測并發現污染團呈穩定或衰減狀態且以 1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-TMB)做追蹤劑，計算 BTEX 一階生物衰減率，其衰減效率由高至低分別為

Ethyl-benzene、Xylene、Toluene、Benzene 及 o-Xylene，其值為 1.5×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} 、 7.0×10^{-4} 、 6.7×10^{-4} 及 1.2×10^{-4} 。

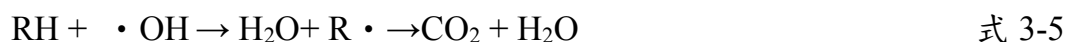
3.2 類芬頓 (Fenton-like) 氧化技術

3.2.1 芬頓 (Fenton) 氧化原理與應用

氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)是環境中極為重要之強氧化物劑(氧化電位為 2.8 V，分子氧之氧化電位為 1.23 V)，屬於非選擇性且氧化力極強的物質，與一般常見的氧化劑比較，其氧化力僅次於氟(F)且高於臭氧(O_3)及次氯酸(HOCl)，如表 2-4 所示。由於 $\cdot\text{OH}$ 可以和許多環境累積性有機污染物反應，對部分污染物可達到很高之礦化率(mineralization)，兼具污染物移除及去毒性之功效。因此，氫氧自由基已被廣泛使用於水及廢水處理系統甚至土壤地下水污染整治 (Neyens and Baeyens, 2003)。另外在天然表面水體中，氫氧自由基也扮演著移除有機污染物的重要角色。研究顯示，在太陽光照的天然水體中會產生氫氧自由基，並和許多新興污染物如全氟化物(一種具生物累積性之鐵氟龍單體污染物)、藥品殘留物、及產生或移除消毒副產物等 (Plumlee, et al., 2009)。由於氫氧自由基的高度反應性，可破壞細胞之結構如細胞壁、細胞膜及 DNA，有些研究也提出應用其於消毒系統中來移除致病菌及病毒 (Cho, et al., 2004)。由於氫氧自由基具有很高的環境應用潛能，許多方法已經被發現可以用來產生氫氧自由基，其中最經典的途徑就是 Fenton reaction(Walling, 1975)。

芬頓反應是 H.J.Fenton 於 1894 年發現，其描述當 H_2O_2 及亞鐵離子(Fe^{2+})共同存在時，其分解酒石酸 (tartaric acid) 的能力高於兩者分別單獨存在。Haber and Weiss 於 1934 年提出芬頓反應之所以可有效處理難分解有機物，是因為在反應的過程中會產生高活性、高氧化力及不具選擇性的氫氧自由基 (hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)，進而對有機物進行氧化破壞的緣故 (Pignatello et al., 2006)。芬頓反應機制如式 2-1～式 2-6 所示，即 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下分解產生氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)與過氧自由基($\text{OH}_2\cdot$)，氫氧自由基具強氧化力將有機物 (RH) 氧化(Bossmann, et al., 1998)。





應用芬頓法去除有機污染物的優點在於鐵與過氧化氫均便宜且毒性低，而且過氧化氫接觸環境後之半生期短，故較易控制，對環境的威脅性較小、氧化反應十分迅速，可縮短反應時間、反應期間不需要額外能量的提供。常見的應用範圍包括：掩埋場滲出水處理、受污染土壤及地下水復育、染整廢水及頑強性有機化合物，例如氯酚類化合物、苯胺、硝基苯、多氯聯苯、農藥等處理，且皆有十分優良的成效（Kavitha and Palanivelu, 2004; Burbano et al., 2005）。然而芬頓法亦存在以下需克服的缺點，如：

1. 操作過程中反應劑的均質傳輸與否，會明顯影響氧化破壞之成效。
2. 將反應控制在 pH=2~4 間，雖有利於氫氧自由基的形成，但若注入酸性液體或緩衝溶液控制 pH 值，可能需思考工程花費及對現地生態系統的影響。
3. 此反應會產生大量的氫氧化鐵污泥，需進一步做固液分離及後續的污泥處置。

為解決此問題，以過氧化氫為氧化劑，鐵氧化物取代亞鐵離子作為反應觸媒的類芬頓氧化法於 1990 年應運而生，使氫氧自由基破壞有機污染物應用面相更加廣泛。

3.2.2 類芬頓（Fenton-like）氧化原理與應用

Fenton-like 氧化法為 Fenton 法所衍生出的土壤與地下水現地化學氧化復育技術，是在 1990 年由 Watts et al. 利用矽砂所含之鐵氧礦物，在酸性（pH=2~3）條件下，催化 H_2O_2 處理五氯酚時所提出，其原理是利用現地不飽和層或是地下水層之土壤中所存在之天然鐵氧礦物（類似針鐵礦， $\alpha\text{-FeOOH}$ ）催化 H_2O_2 進行 Fenton-like 反應，產生氫氧自由基以氧化土壤或地下水中有機污染物，藉以降低污染物毒性甚至達到礦化成 H_2O 及 CO_2 之效果。

Fenton-like 反應中所產生之 $\cdot\text{OH}$ 為一非選擇性之氧化物質，一方面促使有機污染物降解，另一方面會與過氧化氫反應或與另一個 $\cdot\text{OH}$ 相互反應而衰減；而有效的氫氧自由基之濃度受到過氧化氫添加濃度與鐵氧礦物種類及含量之影響 (Lin et al., 1998)。

Fenton-like 的反應機制通常可分為：(1)均相反應 (homogeneous Reaction)：發生於低 pH 值時 ($\text{pH}=2\sim3$)，土壤中之天然鐵氧礦物會溶出亞鐵離子，此溶出之 Fe^{2+} 再催化過氧化氫產生氫氧自由基以氧化污染物。(2)異相反應 (heterogeneous reaction)：發生在溶液呈中性時，由天然鐵氧礦物表面直接催化過氧化氫，產生 $\cdot\text{OH}$ 以氧化污染物 (Huang et al., 1995)，反應機制如下 (Kakarla and Watts, 1997)：



上述式中 S 為鐵氧化物表面之活化位置； S^+ 為鐵氧化物表面被活化之位置。由上述反應即可知在反應進行的過程中鐵氧化物之表面活化位置會重覆經歷氧化及再生之過程，經 H_2O_2 分解所產生之 $\cdot\text{OH}$ 也同樣有形成、消耗與再生之現象，這一連串的相互作用即構成了具連鎖反應行為之鐵氧化物/ H_2O_2 系統。而國內外已有許多文獻證實此系統可有效處理受有機物污染之地下水與土壤，整理如表 3-4 所示：

歸納表 3-4 研究結果發現，影響類芬頓反應氧化破壞有機物之重要因子，主要為系統中 pH 值、 H_2O_2 添加量、污染物種類、鐵氧礦物種類與含量，分別陳述如後。

表 3-4 類芬頓法處理有機物污染之相關研究

作者	年份	目標污染物	pH	H ₂ O ₂ 濃度	鐵氧化物種類	研究成果
Lücking et al.	1998	4-chlorophenol	1~5	5.3 g/L	Iron powder	可去除 4-Cp 最高達 60%，而反應所需時間則為 pH= 5 > pH= 3 > pH= 1。
Chou and Huang	1999	Benzoic acid	3~10	200~1600 mg/L	γ -FeOOH	FeOOH 酸性條件下會還原溶解出 Fe ²⁺ 所以 pH= 3.6 效果較佳，可達到 100 % 的降解率。
Chen and Watts	2000	Benzene、toluene and xylenes	3、7	0.5~3%	goethite	針鐵礦在 pH= 3 反應時間 40 小時內可達 98% 之去除率。
Chiou et al.	2006	polyethylene glycol	2~5	9.9x10 ⁻⁵ - 3.9x10 ⁻⁴ mole/min-L	basic oxygen furnace slag	在 pH= 2.5，C _{H2O2} /dt= 2.49×10 ⁻⁴ mol/min-L，C _{BOF} = 25 g/L 時有最佳降解效果。系統加上 UV 光後可有效提升聚乙二醇的降解效果。
Matta et al.	2008	2,4,6-Trinitrotoluene	7	3%	iron-bearing minerals	比較 7 種鐵化合物在中性環境下應用於類芬頓反應，黃鐵礦、磁鐵礦以及綠鈣礦三者效果較佳，推測原因為此三種礦物的比表面積較大且二價鐵的含量較高。
Lee et al.	2009	dibenzo-p-dioxins	3	1.2~6 g/L	Steel dust	市售鐵粉之效果比煉鋼爐渣好，但煉鋼爐渣為煉鋼業之副產物，可降低工程成本。最佳操作條件 pH= 3，[H ₂ O ₂]= 3 g/L，[Steel dust]= 10 g/L，在反應時間 240 分鐘時可達到約 70% 之去除率。
Tsai and Kao	2009	petroleum-hydrocarbon	-	1~30%	basic oxygen furnace slag	最佳操作條件為 [H ₂ O ₂]= 15%，[BOFs]= 100 g/kg，可在反應時間 40 小時內達 70% 以上之去除率。

1. pH 值

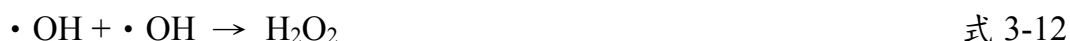
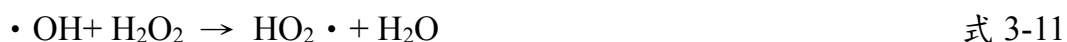
Fenton-like 反應中，低 pH 值之環境較利於亞鐵離子存在，當溶液中亞鐵離子量多時，液相催化過氧化氫之效率相對提高，氫氧自由基之生成速率也將加快。而且氫氧自由基之生成量多時，能氧化污染物的量也會相對的提高，因此處理效率也會加大。Watts et al. (2000) 在 pH=3 及 7 的情形下

處理受 BTX 污染之土壤時，發現在 pH=7 時能達到 95% 去除率，但在 pH=3 時去除率更提高至 98%。但同一位學者 (Watts et al., 1999) 在 pH=4、5、6 及 7 的情形下，處理受 Nitrobenzene 污染土壤時，發現 Nitrobenzene 之去除率大小為 pH=7>6>5>4。由此可見鐵氧化物存在之型態與最適反應之 pH 值有很大的影響。Fenton-like 之操作環境並不只侷限在酸性 (pH=2~3) 環境下，在自然 pH 情形下，Fenton-like 氧化法依然可氧化許多有機污染物。

2. 系統中 H₂O₂ 添加量

一般而言，系統中 H₂O₂ 的添加量或是濃度增加可以提高系統的去除效率；如 Kong and Watts (1998) 以磁鐵礦作為反應劑，分別添加 0、1、7、15、35% 的 H₂O₂ 進行類芬頓反應，去除受總石油碳氫化合物 (total petroleum-hydrocarbons, TPH) 污染之土壤。研究結果顯示當磁鐵礦的用量固定，H₂O₂ 的濃度越高，TPH 的去除率會相對提升。Tsai et al. (2010) 以轉爐石 (basic oxygen furnace slag, BOFs) 作為反應劑進行類芬頓反應，去除受三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE) 污染之地下水。研究結果指出，當 pH=4，轉爐石添加量為 10 g/L 時，三氯乙烯的去除率會隨著系統 H₂O₂ 濃度的提高而增加，呈現一線性趨勢 (R²=0.969) 的成長。

然而並非一味提高 H₂O₂ 濃度即可提高系統去除效率，當 H₂O₂ 添加過量時，反應速率有降低之情況，其原因可能是因為過量 H₂O₂ 會導致自身掃除效應 (self-scavenging effect) 以及 H₂O₂ 再生成反應 (regeneration of H₂O₂)，使系統中的氫氧自由基減少，反應式如下 (Jiang et al., 2010)：



因此，並非 H₂O₂ 添加量高就有較好的去除效果，須針對不同的污染物、鐵氧化物等條件加以調整，才可得到較佳的處理效果。

3. 污染物種類

各類有機物獨特之物理、化學特性，皆可能會影響類芬頓反應的處理效果及降解速率。如 Watts et al. (2000) 利用相同劑量之芬頓試劑於相同操作條件，比較芳香族 (Benzene, toluene, and mixed xylenes, BTX) 與脂肪族化

合物 (nonane, decane and dodecane, NDD) 之氧化效率, 結果當 BTX 去除率約 95% 時, 脂肪族 nonane、decane 以及 dodecane 之去除率僅為 37%、7% 和 1%。因此, 若欲去除之污染物結構不同, 可能需修改類芬頓氧化法的反應時間或 H_2O_2 添加量等操作條件, 才可達最佳之處理效果。

4. 土壤中的有機質

土壤中的有機質會影響有機污染物在土壤中之分解、傳輸及揮發等作用, 其可能會與污染物競爭氧化作用或是與有機污染物形成鍵結 (Ravikuma and Gourol, 1994)。換言之, 土壤中的有機質會耗掉一部分由類芬頓氧化法所產生之氫氧自由基而降低氧化效率。Watts et al. (1990) 於不同有機質含量的土壤中 (0.05% 及 0.58%) 加入相同濃度之五氯酚, 土壤有機質含量較高的實驗組之 PCP 去除率較差。

5. 鐵氧化物種類及含量

進一步從文獻探討之鐵氧化物素材與最佳反應條件評析後可發現, 各研究之類芬頓最佳反應參數不盡相同, 推測係來自於不同反應路徑之綜合表現所致。當類芬頓反應發生於低 pH 時以可釋出二價鐵離子之鐵氧化物主導反應, 若系統可於中性 pH 以上發生反應, 則屬於異相反應, 根據鐵氧化物反應材的形態, 研究團隊將異相類芬頓反應材細分為單純鐵氧化物 Fenton-like 反應材、負載型 Fenton-like 反應材與複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材。

a. 單純鐵氧化物 Fenton-like 反應材

鐵氧化物, 如赤鐵礦 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 針鐵礦 ($\alpha\text{-FeOOH}$), 水合鐵礦 ($\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$) 和磁鐵礦 (Fe_3O_4) 等是早期 Fenton-like 研究之反應劑。使用上述反應劑處理有機廢水無需嚴格控制系統 pH 值, 也不會產生大量的含鐵污泥, 但反應活性低於傳統 Fenton reaction, 一般可透過導入可見光/紫外光來提昇反應活性 (Bandara et al., 2001)。

b. 負載型 Fenton-like 反應材

除了選用單純鐵氧化物反應材外, 另外一種常用的方法是將反應性能較強的鐵離子負載到不同的載體上, 在保持其反應活性同時獲得固、液分離能力, 避免二次污染。合適的 Fenton-like 反應劑載體不但可以增加反應的接觸面積, 增強反應劑的疏水性和化學穩定性, 並且可以增延長反應劑的使用壽

命。常用的載體包括無機材料和有機材料兩種，其中無機材料如金屬氧化物、矽膠、沸石分子篩等。Fajerwerg et al. (1997)，採用 ZSM-5 沸石作為反應劑的載體，探討負載鐵離子後多相 Fenton 降解苯酚的過程，結果發現該系統適用的 pH 值範圍可涵蓋 2 - 7。一般常見有機載體如 Nafion 膜、聚乙烯膜、樹脂等，其中 Nafion 膜（氟烯磺酸聚合物）為具有良好透光性的高分子材料，離子選擇性佳，可作為鐵離子載體。Sabhi and Kiwi (2001)將鐵離子負載於 Nafion 膜上，加入 H_2O_2 進行可見光催化類芬頓反應，降解 2,4-Dichlorophenol，發現反應約 1 小時後，TOC 降解效率約為 85%，反應 pH 範圍為 2.8 - 11，改善了一般均相 Fenton 反應的 pH 控制條件。

然而由於鐵離子與載體間主要以共價鍵、離子交換或物理化學吸附等方式結合，因此負載型 Fenton-like 反應材製備之穩健性有待進一步驗證。再者部分載體如 Nafion 膜成本較高，且與單純鐵氧化物 Fenton-like 反應材類似，大都需要外加光源才能產生較高的反應效果，仍有努力空間。

c. 複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材

近來研究發現，非鐵金屬元素和含鐵化合物進行組合後能明顯提高傳統多相 Fenton-like 試劑對有機污染物的降解效率，例如多種金屬透過多種金屬形成穩定相化合物或固溶體作為反應劑，為 Fenton-like 氧化技術提供了一條新的途徑，研究團隊以複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材為稱之。Costa et al. (2003, 2006)將 Co、Mn、Ni 離子與 Fe_3O_4 結合，製備三種複合型反應材 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{Ni}_x\text{O}_4$ ，探討作為異相 Fenton-like 反應劑的反應性，發現結合 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的 Fe_3O_4 反應材，Fenton-like 反應性明顯提高，因為 Co^{3+} 和 Mn^{3+} 參與了 Haber Weiss 機制中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循環中 Fe^{2+} 的氧化反應，如下所示。



Baldrain et al.(2006)製備四種磁性混合物， $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 作為 Fenton-like 反應材，發現四種物質皆可使 H_2O_2 產生氫氧自由基來降解染料，其中以 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 之氫氧自由基產生率最高，上述四種材料亦稱為尖晶石結構鐵氧磁體。

從上述研究發現，複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材之反應性優於傳統

Fenton-like 反應劑，是 AOPs 領域一個值得關注的研究。本研究團隊自行合成之 Fenton-like 反應材即屬於複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材，透過氧化鐵與其他過渡金屬氧化物調配，於高溫下合成鐵氧化物與鐵氧磁體共存之穩定相化合物，研究團隊將以材料作為執行本計劃之反應材。

3.3 氫氧自由基量測方法

以類芬頓系統破壞去除土壤地下水中有機污染物概念，是透過 Fenton-like 反應材催化 H_2O_2 產生氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$) 來降解污染物。因此精確量測系統中氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$) 產生量，是緩釋型類芬頓綠色工程材料開的第一步，有助於相關材料配方調整與系統架構。 $\text{OH}\cdot$ 具有反應活性大、存在時間短、濃度低等特性，量測不易。近年來有些化學方法已經被開發出來，這些方法的原理概念上是利用一個化學探針 (chemical probe) 和氫氧自由基反應，然後量測特定化合物的降解或特定產物產生速率來反推系統中穩定態 (steady state) 氫氧自由基濃度。通常作為化學探針的化學物質需要特定條件，如專一性、可偵測性、產物穩定、不易揮發或被吸附。這些條件在不同的系統中的適用性不一。目前常見的測量氫氧自由基的方法包括電子自旋共振法 (Electron spin resonance, ESR)、化學發光法 (Chemiluminescence, CL)、光度法 (Spectrophotometry)、高液相色譜法 (High performance liquid chromatography, HPLC)。

3.3.1 電子自旋共振法

電子自旋共振法 (Electron spin resonance, ESR) 檢測自由基的原理是用某一反磁性化合物——自旋捕集劑 (spin trap) 與不穩定的自由基反應產生一種相對穩定、可被 EPR 檢測的自由基，一般稱之為自旋加合物，利用自旋加合物的 EPR 常數來研究自由基的電子結構。常用的自旋捕集劑為氮氧化物，主要為亞硝基類和硝酮類。其中亞硝基類化合物的氮與預捕捉的自由基與結合，所形成的自旋加合物的 EPR 譜可以反映被捕集自由基的結構，有利於鑒別所捕集之自由基，常用的捕集劑是 2-甲基-2-亞硝丁烷 (MNP)。硝酮類自旋捕集劑主要有苯基叔丁基氮氧化物 (PBN) (Takeshita et al, 2004)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) (Rhodes et al, 2004)、2-乙酯基-2-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (EMPO)、3,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物

(TMPO) (Stolze et al, 2004)、 α -(1-氧基-4-吡啶基-N-叔丁基氮氧化合物)(4-POBN)，自由基與捕集劑的碳原子上形成加合物。各種捕集劑的特性如表 3-5 所示。

Rhodes et al (2004) 研究以 PBN 作為甲基自由基捕集劑，檢測一系列維生素 E 抗氧化劑與自旋捕捉劑競爭甲基自由基反應，可快速測定不同物質的活性大小及與自由基的結合常數。Takeshita et al (2004) 用 DMSO 來捕捉大鼠體內經 X 射線照射產生的氫氧自由基，使其生成甲基自由基，以 PBN 捕捉甲基自由基，通過 EPR 間接檢測氫氧自由基的含量。Qian et al (2005) 研究發現 DMSO 氧化所產生之自由基並非只有甲基自由基，還有 $\cdot\text{OCH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ ，不過只有甲基自由基可以使用 ESR 檢測。

電子自旋共振法 (ESR) 是目前測定超氧自由基和氫氧自由基相對比較有效的方法之一，但大型的 ESR 儀器，設備昂貴並且往往需要在低溫條件下才能進行直接測定，而中小型的 ESR 儀解析度低、靈敏度也不高，可被測定的物件有限，難以普及。一般的研究過程中還是以化學反應法為主，結合各種不同的儀器分析，對自由基進行定量或者半定量測定。

表 3-5 不同自由基捕集劑的特性

捕捉劑	優點	缺點
PBN	能與 C 或 O 為中心的基團形成相對穩定的自旋加合物，壽命較長。	加合物的 EPR 譜的結構對自由基性不敏感，波譜不穩定，捕集較慢。
DMPO	波譜對自由基敏感，捕捉快。	易發生變化，加合物壽命較短。
TMPO	波譜對自由基敏感，捕捉快。	比 DMPO 少一個 BH，自旋加合物提供的資訊少。
4-POBN	水溶性捕捉劑，唯一適用於檢測 pH 6~7 間的 $\text{OH}\cdot$ 捕集劑。	

3.3.2 化學發光法

化學發光 (Chemiluminescence, CL) 測定法已在醫學、環境以及工業分析等許多領域裡得到廣泛的應用 (林金明, 2003)。其原理是從一個化學反應 (一般是氧化反應) 中獲得能量, 使反應物或產物分子的電子被激發, 形成電子激發態, 當返回基態時, 以發射光子的形式釋放能量, 這一過程稱為化學發光。

Zhao et al (2003) 以 lumillol 為發光試劑, 檢測茶葉中的茶色素清除超氧自由基 $O_2^{\cdot-}$ 與氫氧自由基 OH^{\cdot} 的能力, 並將其清除能力與茶多酚進行比較。研究顯示, 茶色素清除超氧自由基 $O_2^{\cdot-}$ 與氫氧自由基 OH^{\cdot} 的能力及動力學過程與茶多酚相似。lumillol 化學發光法可以應用於各種不同介質中 $O_2^{\cdot-}$ 和 OH^{\cdot} 的測定, 但無法個別量測、選擇性差。另一種較常用發光試劑是 lucigenin, 其檢測原理與 lumillol 相似。Taubert et al (2003) 以 lucigenin 為發光試劑, 使用超氧化鉀 (KO_2) 作為非酶超氧自由基產生源, 研究植物酚與超氧化物的反應動力學, 藉此計算多種酚的反應速率常數。

3.3.3 光度法

1. 分光光度法

分光光度法的基本原理是以捕集劑捕捉自由基後, 造成捕集劑發生顏色變化, 量測吸光度的變化值而間接測得自由基的含量。常用的自由基捕集劑有水楊酸 (2-Hydroxy-benzoic acid)、鄰二氮菲 (1, 10-phenanthroline)、細胞色素 C (Cytochrome c, Cyt c)、去氧核糖 (Deoxyribose) 等。Smirnoff et al (1989) 研究指出, 利用 OH^{\cdot} 氧化水楊酸得到 2, 3-羥基苯甲酸, 以 510 nm 處的吸光度值表示 OH^{\cdot} 的產量, 吸光度值與 OH^{\cdot} 的量成正比。Halliwell (1987) 以 Fe^{3+} -EDTA-抗壞血酸-過氧化氫體系產生 OH^{\cdot} , 去氧核糖作為 OH^{\cdot} 的攻擊目標, 在酸性、加熱的條件下可與硫代巴比妥酸反應生成紅色化合物。可根據在 532 nm 處測定的吸光度值來間接測得 OH^{\cdot} 的含量。

2. 螢光光度法

以螢光光度法來檢測自由基的含量時, 使用的捕集劑在捕捉自由基後會

發生螢光強度的變化。常見的捕捉劑中，造成螢光強度減弱的捕捉劑有 Ce^{3+} 、羅丹明 6G、水楊基螢光酮，而造成螢光增強的有苯甲酸、Hantzsch 反應等。

Fang et al (2004) 研究 Fenton 反應產生的 $\text{OH}\cdot$ 與 Ce^{3+} 作用後 Ce^{3+} 被氧化生成無螢光的 Ce^{4+} ，通過測定 Ce^{3+} 的螢光強度的下降可間接測定所產生的氫氧自由基，並結合流動注射技術可作為線上篩選抗氧化劑以及線上測定氫氧自由基的方法。梁愛惠 (2006) 等人研究在 HCl-NaAc 緩沖溶液中，以過量的 KI 捕捉 Fenton 反應產生的氫氧自由基，透過生成的 I_3^- 與羅丹明 6G 形成締合微粒，量測螢光強度變化。氫氧自由基濃度（以 H_2O_2 濃度計）在 $0.064\sim 0.680\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，範圍內與羅丹明 6G 的吸光度降低值成正比。建立了一種測定抗氧化劑對氫氧自由基清除率的方法。谷學新 (2002) 等人藉由 Fenton 反應產生的氫氧自由基氧化二甲亞砜 (DMSO)，生成的甲醛與乙醯丙酮氨發生 Hantzsch 反應，產物 3, 5-二乙醯-1, 4-二氫吡啶產生特徵螢光，其最大激發波長和最大發射波長分別為 419.4 nm 和 505.5 nm 。通過測定螢光強度的變化可以間接定量氫氧自由基的產生量。

分光光度法儀器簡單，操作簡便快速，因此應用廣泛，可以作為篩選氫氧自由基清除劑的簡單方法，但此法靈敏度較低，檢出限高，適用於較高濃度羥基自由基的測定，而對於低劑量的測定可信度較低。

3.3.4 高效液相色譜法

高效液相色譜 (High performance liquid chromatography, HPLC) 已廣泛應用於間接測定自由基。由於 HPLC 的高分離效率，再搭配其他偵測方式如紫外光檢測 (UV)、電化學偵測 (ED)、質譜儀 (MS) 等，可偵測各種複雜系統中微量自由基。與光度法相比，具有更高靈敏度、更低偵測極限。高效能液相層析法與 ESR 法相比，儀器較為普遍，一般實驗室都能實現。近年許多研究報告係利用各種自由基捕捉劑捕集氫氧自由基後，再以高效能液相層析法定量測定 $\text{OH}\cdot$ 的產率。

目前研究較常見的捕捉劑為水楊酸。Blackburn et al (1998) 利用水楊酸作為氫氧自由基捕捉劑，當水楊酸捕捉氫氧自由基後，自身被氧化成 2,3-二羥基基苯甲酸和 2,5-二羥基基苯甲酸，透過分離檢測兩種產物，可間接檢測氫氧自由基之含量。Elovitz et al (1999) 等提出利用對氯苯甲酸

(para-chlorobenzoic acid, pCBA) 來測量氫氧自由基，對氯苯甲酸與 $\text{OH}\cdot$ 反應速率快，而與臭氧分子的反應速率很低，此反應可以忽略。因此，臭氧氧化過程中只要利用 HPLC-UV 測量對氯苯甲酸濃度的變化，就可以通過數學運算計算出 $\text{OH}\cdot$ 的濃度。陳偉一 (2002) 在自然的 pH 下，利用硝基苯 (Nitrobenzene, NB) 作為化學探針 (Chemical probe)，以高效液相色譜儀分析硝基苯之殘餘濃度，探討天然及人工合成之鐵氧礦物催化過氧化氫生成氫氧自由基之產生速率及產量。Tai et al (2004) 研究利用二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 捕捉氫氧自由基生成甲醛，再利用 2,4-二硝基苯肼 (2,4-Dinitrophenylhydrazine, DNPH) 捕捉甲醛，以高效液相色譜儀分析 2,4-二硝基苯肼衍生物 (DNPH-HCHO) 間接測定氫氧自由基。王淑娟 (2006) 以甲醇 (Methanol) 作為為二氧化鈦光觸媒系統中氫氧自由基捕捉劑，利用甲醇捕捉氫氧自由基後生成甲醛，再以高效液相色譜儀分析甲醛生成量，間接測定氫氧自由基之產量。

HPLC 法測定 $\text{OH}\cdot$ 在分離檢測前也需先用捕捉劑捕集自由基，適合的補集劑其反應產物應具有一定的穩定性，有助於 HPLC 分離和檢測。由於設備較 ESR 便宜，且操作簡單，再現性佳，為本計畫擇定氫氧自由基量測工具。另外使用之補集劑應具備專一性較高，適合複雜環境樣本之特性，初步擬選用對氯苯甲酸 (para-chlorobenzoic acid, pCBA) 來測量氫氧自由基。pCBA 對氯苯甲酸與氫氧自由基反應快 ($k_{\text{OH}\cdot\text{pCBA}}=5\times 10^9\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$)，而與其他氧化劑的反應速率很低。因此，預期在類芬頓反應過程中測量對氯苯甲酸濃度的變化，透過數學運算可計算出 $\text{OH}\cdot$ 的濃度。實驗將針對各種鐵氧化物與鐵系資材進行氫氧自由基釋放能力評估。

3.5 透水工程材料應用與製備

3.5.1 透水性反應牆 (Permeable Reactive Barrier)

透水性反應阻牆是目前所謂被動式整治中相當受到矚目的工法之一，主要是在污染團的下游設立一個滲透性或半滲透性障壁，使上游污染團能流經此障壁，在此障壁之間進行反應，使污染物分解、吸附或沉澱，當地下水流出此阻牆時，其中的污染物即已被適當的處理完成，設計概念如圖 3-1 所示。

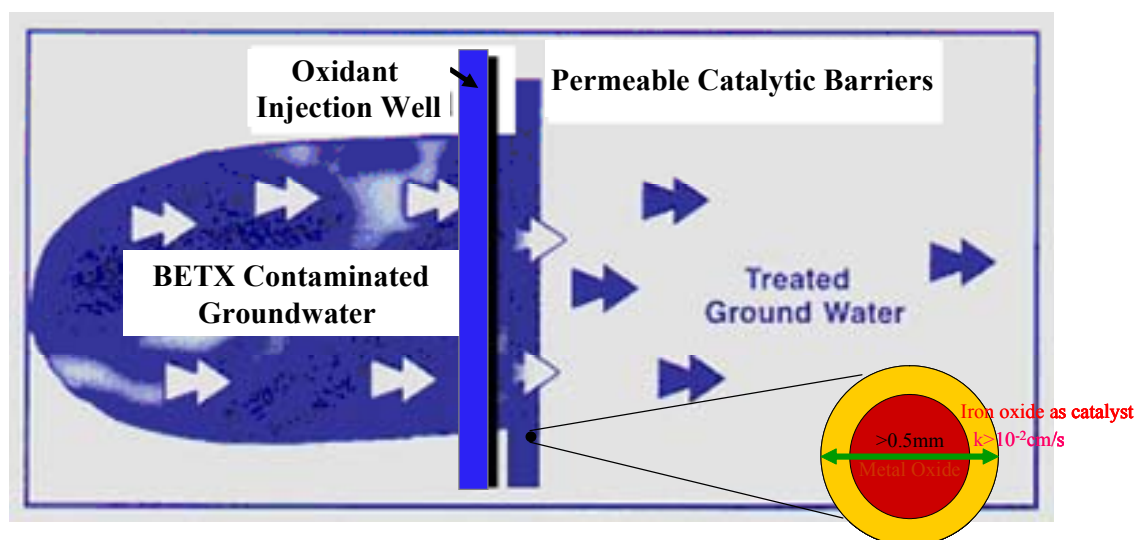


圖 3-1 透水性催化牆設計概圖

透水性反應阻牆反應區的反應原理大致可分為降解、吸附與沉澱三種，針對不同標的污染物與機制可採用多元的介質。依反應機制類別可分金屬還原與脫氯、金屬污染物還原、吸附與離子交換、控制 pH、現地還原操控與增強生物復育。反應性材料的選擇是透水性反應牆土水整治效果良好與否的關鍵，一般而言反應性材料應該具有以下特性（USEPA, 1998）：

1. 對污染物吸附或降解能力強。
2. 良好的透水性。
3. 在地下水環境中保持穩定。
4. 抗腐蝕性、反應性保持時間長。
5. 易於施工安裝、環境相容性好。
6. 反應介質不能導致有害副產物進入地下水中。

表 3-6 為透水性反應牆應用實例，零價鐵因能有效吸附和降解多種重金屬和有機污染物等，而且取材容易，為目前最廣為使用的透水性反應阻牆填充材質（Morrison et al., 2002; Schafer et al., 2003）。

表 3-6 透水性反應牆應用實例

地點	反應牆類型	處理污染物	反應性材料	費用 /US	深度 /m
安大略省	連續式反應牆	Ni, Fe	活性炭	-	4.3
北卡羅萊納	連續式反應牆	Cr6+, TCE	零價鐵	500,000	5.5
多佛	現地導引式反應牆	PCE, TCE, DCE	零價鐵	-	6.1
加州	現地導引式反應牆	TCE, cDCE	零價鐵	600,000	9.0
堪薩斯	現地導引式反應牆	TCE, 1,1,1-TCA	零價鐵	350,000	1.5
科羅拉多	現地導引式反應牆	TCE	零價鐵	-	

雖然以零價鐵為反應材能有效去除重金屬離子與含氯有機物，但是在地下水環境中，高反應性零價鐵可與水發生式 3-15 反應，導致地下水 pH 升高，形成之氫氧化物沈澱有可能包覆未反應之零價鐵，而導致反應牆的透水性和反應性降低，因此藉由緩慢釋出高活性反應物（緩釋型反應材），延長反應牆使用年限或再活化反應材是設計透水性反應牆時需要考量的重點。



3.5.2 透水性混凝土材料

透水性混凝土又可稱為無細骨材混凝土，一般定義為由均勻級配之粗骨材、微量或無細骨材、且無足量之水泥漿材料，無法完全充滿粗骨材空隙之混凝土。其以配比設計與製程控制其特性以達合適強度、高透水性、無析離等工程需求，主要作為無需壓密之回填材料或水工結構物，抗壓強度約在 200 psi (1.5 Mpa) 至 2000 psi (14 MPa) 之間。其水泥漿的最佳用量理論上已能黏結粒料接觸點，或以能夠完全包裹粒料的表面，但不填充粒料間的孔隙為原則，形成粒料顆粒與水泥膠結成多孔堆積結構，如圖 3-2 所示（臺灣營建研究院，2003）。與一般混凝土相比透水性混凝土具有下列特點：

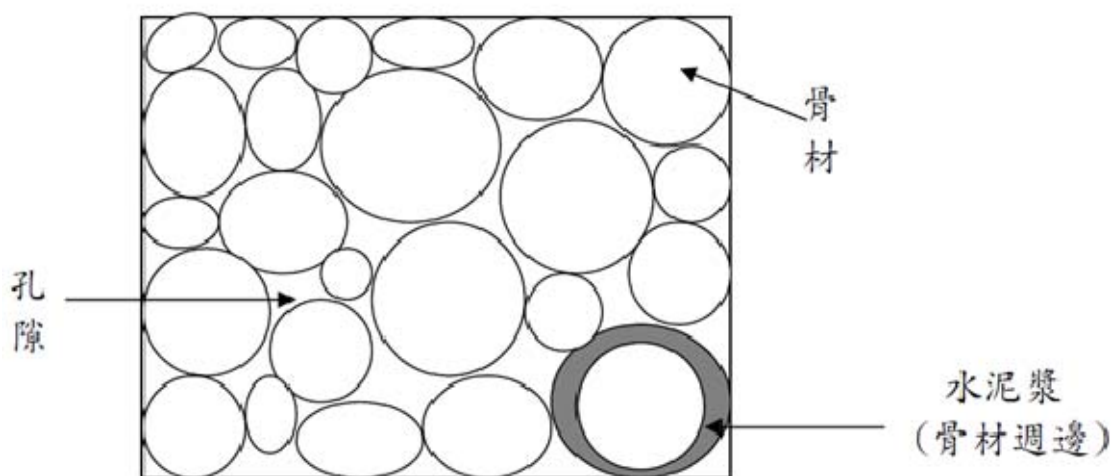


圖 3-2 透水性水泥混凝土水泥漿理論最佳化狀態

1. 透水性混凝土比重約在 $1,400\text{kg/m}^3 \sim 1,900\text{ kg/m}^3$ 之間。
2. 熱傳導係數少，水的毛細現象不顯著。
3. 水泥的使用量少。
4. 成型時側壓壓力較小，可使用各種輕型模板。
5. 表面存在蜂窩狀孔洞，表面抹平施工方便。

影響混凝土透水性之重要因素包括水灰比、粒料、摻料、工作度與施工品質，混凝土水灰比較高時易因孔隙多而產生浮水與析離現象，影響其透水性。而一般無細粒料混凝土鋪面建議水灰比約介於 0.35~ 0.55 之間，另外透水性混凝土鋪面之水灰比建議介於 0.25~0.35 之間，惟較低之水灰比容易造成工作度不良以致產生蜂窩與析離等增加透水效果。對於其水泥漿體填充孔隙體積的量，從總孔隙體積的 30~70%皆可，是依據要求強度而定。

透水性混凝土使用的材料是由一般的水泥、粗骨材和水拌合孔隙骨材水泥漿(骨材週邊)而成，有時也會加入少量的砂。粗骨材可以是碎石、卵石，也可以是人工輕骨材或再生骨材、工業的爐渣廢料以及其它強度較高的建築廢棄物等。其強度的發揮性，藉著粗骨材表面的一般水泥漿體，使之骨材表面接觸互相固結，形成多孔隙的結構體， 因此具有相當大的透水性，一般

透水係數需大於 $1.0 \times 10^{-2} \text{cm/sec}$ 。無細粒料混凝土鋪面使用之水泥、骨材等之要求如下表 3-7 所示。透水混凝土之配比，除力學強度之外，一般透水係數為性能的指標。故配比設計時，先將使用骨材之乾搗單位重求出，從而求取骨材中存在的孔隙。而後，依據需要強度，填充少於總孔隙體積但不同體積含量的水泥漿體，即可完成配比的設計。所以在透水性鋪面的設計中，各層面所使用的材料都必須具有透水性的性質，但由於有些道路鋪面不適合過量的載重，因此鋪面設計要因應不同的道路或場所之載重量，作為良性的鋪設。

表 3-7 無細粒料透水性混凝土鋪面之配合設計

水泥：粒料 (重量比)	水灰比	配比(kg/m ³)		
		水泥	用水量	碎石
1:10	0.364	157	57	1570
1:10	0.582	152	88	1520
1:12	0.408	133	54	1597
1:15	0.41	107	44	1598
1:8	0.35	201	70	1608
1:10	0.36	158	57.5	1580

研究團隊自行開發之複合型鐵氧化物為高溫融熔/燒結產物，具有一定結構強度，應可部分取代透水混凝土粒料級配，製成具 Fenton-like 反應特性之綠色工程材料。再者由於水泥漿體不完全包覆，塊材反應性應可以受到控制，若導入透水性反應牆整治概念，則緩釋反應有助於延長反應材料之使用年限，減少施工維護頻率，值得進一步探討。根據計畫執行團隊製備透水性混凝土鋪面經驗，4-8 mesh 粒徑具有良好透水性且易於製作透水性材，因此研究初期擇定 4-8 mesh 鐵氧化物進行 Fenton-like 反應性測試。

第四章 研究方法與過程

4.1 實驗架構流程

本研究首先利用瓶杯實驗，藉由改變系統中 H_2O_2 濃度、反應材劑量等操作參數，探討研究團隊自行合成之複合型鐵氧化物及純物質鐵氧化物於反應系統中氫氧自由基釋放能力，並與自行配製之苯、MTEX 溶液之氧化處理能力進行比較，建立鐵氧化物之反應特性資料庫。接著以篩選出之複合型鐵氧化物作為製備透水性混凝土之骨材，檢討不同替代比例與級配對於工程特性與 Fenton-like 反應特性之影響，透過連續式反應槽試驗，於不同塊材區間監測透水反應材料之氫氧自由基釋放能力、污染物降解行為、金屬離子釋出情況。建立未來現地以緩釋型類芬頓綠色工程材料，應用於不同濃度有機污染物破壞去除時，合適之施作綱要與操作建議，實驗流程圖如圖 4-1 所示。茲將實驗過程中使用之設備、材料與方法說明如後。

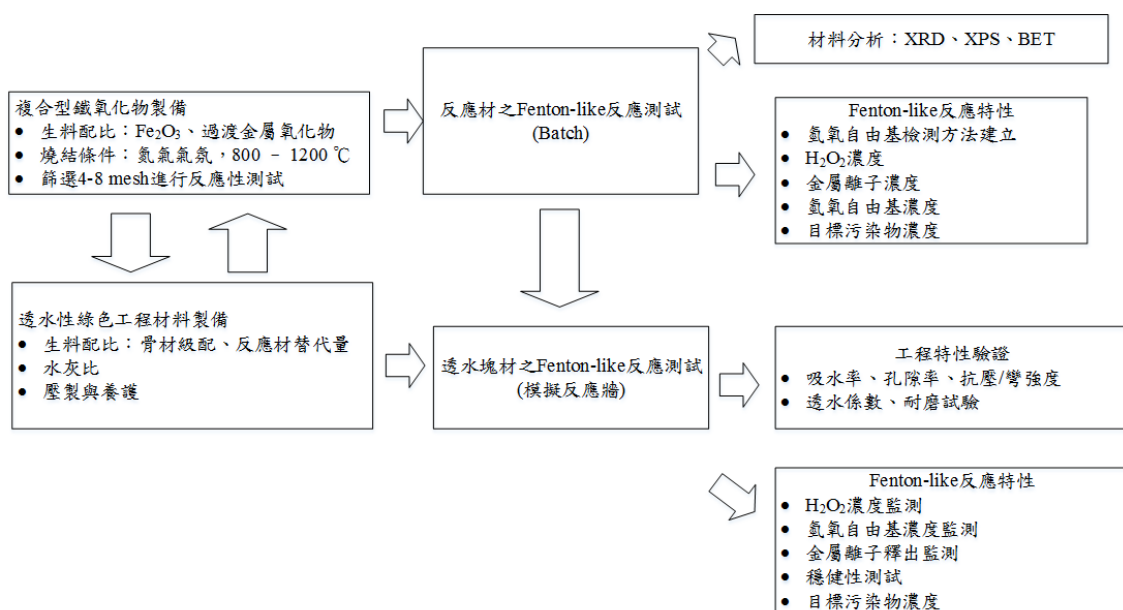


圖 4-1 實驗流程

4.2 複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應性驗證

4.2.1 複合型鐵氧化物製備

將氧化鐵與其他過渡金屬氧化物調配，並適量添加如高嶺土等矽鋁酸鹽礦物增加熟料結構強度，於高溫下合成鐵氧化物與鐵氧磁體共存之穩定相化合物。燒製程序結束後顎碎過篩，初步篩選 4-8mesh 粒徑反應材進行 Fenton-like 反應性測定。此外同時以純物質鐵氧化物 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 進行 Fenton-like 反應性測定，比較合成之鐵氧化物與純物質鐵氧化物在 Fenton-like 反應性差異。

4.2.2 材料分析

1. BET 比表面積之測定

- a. 比表面積測定儀 (BET)：BECKMAN，COULTER SA3100。
- b. 利用氮氣為吸附質，測定透水性催化材料於不同氮氣分壓時飽和吸附體積，操作條件為脫附溫度 220°C，脫附時間 150 分鐘，再利用計算器由 BET 方程式求出比表面積。

2. X 光繞射儀之晶相分析

- a. X 光繞射儀 (XRD)：BRUKER AXS，D8-Advance。
- b. 將樣品置於瑪瑙研鉢內，將其研磨至粉末狀，過 200 mesh 篩網後，將樣品壓平置於 X 光繞射儀中進行分析，操作條件為電壓 40KeV，電流 40 mA，掃描角度由 20°至 80°止，所得之晶相繞射圖譜經與粉末繞射標準聯合委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 所收集之資料庫比對鑑定，即可確定樣品組成之結晶型態。

3. X 光光電子能譜儀

- a. X-射線光電子能譜儀 (XPS)：Kratos Axis Ultra Dld。

- b. 將樣品置於瑪瑙研鉢內，將其研磨至粉末狀，過 200 mesh 篩網後，壓片進行 XPS 分析。藉由量測 X 光光電子能譜來分析材料表面各種元素的化學狀態。以光電子的動能/束縛能 binding energy, ($E_b = h\nu$ 光能量 - E_k 動能 - w 功函數) 為橫坐標，相對強度 (脈衝/s) 為縱坐標可繪出光電子能譜圖，透過資料庫比對得到合成材料之鐵氧化物價數分佈。

4.2.3 氫氧自由基分析系統建立

1. 氫氧自由基量測

本研究擬使用專一性較高，適合複雜環境樣本之極致效能液相層析分析系統 (Ultra Performance Liquid Chromatography, UPLC) 搭配光電二極管矩陣偵測器 (photodiode array detector, PDA) 分析濾液中對氯苯甲酸 (pCBA) 含量反推系統中穩定態 (steady state) 氫氧自由基濃度。將水樣先過濾移除顆粒物後，放置於自動採樣瓶中以 UPLC 進行分析，分析條件如下：

管柱	C-18, 2.1mm x 50 mm x 1.7 mm
移動相	25 % 乙腈、75 % pH=3 10mM 磷酸鹽緩衝溶液
偵測器	紫外光多頻偵測器，使用波長 235 nm
流速	0.25 mL/min
注射體積	3 μ L

2. 系統釋出氫氧自由基能力評估

a. H_2O_2 氧化 pCBA 實驗

H_2O_2 具有氧化能力，可能直接氧化破壞 pCBA，因此本實驗首先探討沒有反應物存在狀況下， H_2O_2 對 pCBA 之直接分解能力。將 H_2O_2 濃度控制在 11.76 mM 來氧化 2.53、15.96 μ M pCBA，於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析 pCBA 殘餘濃度。

b. 反應材吸附 pCBA 實驗

為瞭解鐵系資材在催化氧化反應過程中對 pCBA 的吸附量，釐清吸

附效應對評估氫氧自由基釋放之影響程度。吸附實驗採批次方式進行，反應材添加量為 10g，分別置入於 50 mL 濃度 2.53、15.96 μ M pCBA 中，於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析 pCBA 殘餘濃度。

c. 反應材劑量影響

反應材添加量分別為 1、5、10g，分別置於 50 mL 濃度 400 mg/L H_2O_2 、15.96 μ M pCBA 中，於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析 pCBA 殘餘濃度。

d. H_2O_2 濃度影響

反應材添加量 5g，分別置於 50 mL 濃度 400、800、1200 mg/L H_2O_2 、15.96 μ M pCBA 中，於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析 pCBA 殘餘濃度。

4.2.4 複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應性分析

1. 模擬 BTEX、MTBE 污染地下水配製

根據國內現有污染場址調查資料，苯與 MTBE 最高污染濃度約為 10 mg/L 與 0.7 mg/L，本實驗以苯：10 mg/L、MTBE：10 mg/L 作為試驗濃度。

2. H_2O_2 氧化苯、MTBE 之實驗

本研究以 H_2O_2 為氧化劑，為了解溶液中僅含 H_2O_2 而無反應材存在時，對於有機物的分解效率。配製含 400 mg/L H_2O_2 、10 mg/L 苯及 400 mg/L H_2O_2 、MTBE 溶液，於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析溶液中目標污染物濃度。

3. 反應材之吸附實驗

反應材添加量為 5g，分別置入於 50 mL 濃度 10 mg/L 苯與 MTBE 中，於設定時間採樣，分析目標污染物濃度。

4. 反應材 Fenton-like 反應之瓶杯實驗

根據系統釋出氫氧自由基能力評估試驗結果，置入預混不同濃度 H_2O_2 、10 mg/L 苯及不同濃度 H_2O_2 、MTBE 溶液中。溫度控制 25°C，於

指定時間內於設定時間採樣、過濾、以叔丁醇中止反應，分析溶液中目標污染物濃度。

5. 亞鐵離子(Fe^{2+})之量測

擬使用 1,10-phenanthroline 方法。1,10-phenanthroline 與亞鐵離子形成很強的配合物(complex)，且不受三價鐵干擾，這個配合物有獨特的橙紅顏色，可以用可見光吸收光譜法來定量。

6. 鐵離子(Fe^{3+})之量測

可以間接由總鐵濃度與亞鐵濃度之差別來推算。總溶解態鐵可以用 ICP-OES 或原子吸收光譜儀(atomic absorbance spectroscopy)測定。

7. 苯、MTBE 含量分析

將分析水樣以針筒或自動進樣設備注入吹氣捕捉系統：(Purge & Trap system, PTS)的吹氣管中，於室溫下通以惰性氣體，將其中揮發性有機物導入捕捉管收集。待捕捉完成後，以瞬間加熱脫附並使用氦氣逆向通過捕捉管之方式，將有機物質導入氣相層析儀 (Gas chromatography, GC) 中。利用氣相層析管柱分離各個成分後，再以質譜儀 (Mass spectrometry) 作為偵測器，進行濾液中苯、MTBE 之檢測。

4.3 緩釋型類芬頓綠色工程材料之工程特性驗證

4.3.1 緩釋型類芬頓綠色工程材料製備

1. 材料

- a. 反應材
- b. 水泥：台灣水泥公司生產卜特蘭第一型水泥，適合一般普通性質用途，並符合中國國家標準 CNS 61 卜特蘭水泥規範。
- c. 拌合用水：試劑水。
- d. 天然粒料。

2. 高壓混凝土製磚設備

將調級配、水灰比之漿料，以高壓混凝土製磚設備進行加工，製備緩釋型類芬頓綠色工程材料，製磚機加工面積最大為 1250×1000mm、產品高度為 50~400mm。

4.3.2 工程特性驗證

製備完成之塊材，參照 CNS 14995 透水性混凝土磚規範，進行外觀、形狀尺度、抗壓強度、抗彎強度及透水係數測試，並與規範值進行比較。

4.4 緩釋型類芬頓綠色工程材料之 Fenton-like 反應性鑑定

4.4.1 連續型反應系統

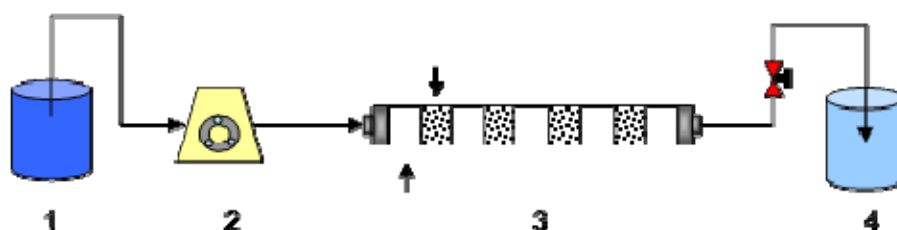


圖 4-2 連續型反應系統

連續型 Fenton-like 反應系統如圖 4-2 所示，首先先將配置好的苯溶液置於 1 中，再將過氧化氫溶液加入其中混合均勻後，透過蠕動幫浦 2 的加壓並控制流速，將水溶液帶入填充有反應材料的反應管柱 3 中，經過反應後可得處理後的水溶液 4，期間於不同階段管柱開孔進行採樣。

管柱系統代號說明：

1. 反應槽：玻璃製燒杯，2000 ml。
2. 蠕動幫浦：具有可調速度功能，EYELA，MP1000。
3. 壓克力管柱：方形管柱，坎入反應塊材，並於不同階段開孔取樣。
4. 取樣槽：玻璃製燒杯，2000 ml。

4.4.2 Fenton-like 反應性鑑定

1. 不同流量之影響

透水性反應牆設計除了需考量反應材活性與使用壽命之外，牆體滲透性亦是設計考量重點之一。通常牆體滲透性需大於含水層 2 倍，理想狀態是 10 倍以上。計畫團隊參照透水性混凝土透水性質，後續管柱實驗流量設計，初步將以達到粗砂、細砂透水係數臨界值 0.01 cm/sec 進行流量設定。固定過氧化氫濃度，將配置好的溶液導進坎入反應材之填充管柱中進行反應，藉由蠕動幫浦變換不同流量 (Q , cm^3/s)，溫度控制 25°C ，於指定時間內於各採樣孔與元件 4 取樣。每次進行兩組試驗，分別為未加污染物之氫氧自由基釋出觀測、污染物存在時。取樣後加入叔丁醇終止反應，進行目標污染物降解成效分析。

2. 不同過氧化氫濃度之影響

實驗中分別加入不同濃度之 H_2O_2 ，攪拌均勻後利用蠕動幫浦將溶液導進坎入反應材之填充管柱中進行反應，溫度控制 25°C ，於指定時間內於各採樣孔與元件 4 取樣。每次進行兩組試驗，分別為未加污染物之氫氧自由基釋出觀測、污染物存在時。取樣後加入叔丁醇終止反應，進行目標污染物。

4.5 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
相關文獻蒐集													
複合型鐵氧化物製備				※									合成 A、B 複合型鐵氧化物
氫氧自由基分析系統建立													以化學探針 pCBA 評估系統氫氧自由基釋放
複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應性鑑定													試藥級鐵氧化物、A、B 複合型鐵氧化物反應性鑑定
緩釋型類芬頓綠色工程材料配比設計													
緩釋型類芬頓綠色工程材料製備													
緩釋型類芬頓綠色工程材料工程特性驗證													
緩釋型類芬頓綠色工程材料 Fenton-like 反應性鑑定													
期中報告					※								
期末報告												※	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	65 %	70 %	75 %	80 %	90 %	100 %	
預定查核點	氫氧自由基分析系統建立												
	期中	期中報告											
	期末	期末報告											

第五章 結果與討論

5.1 複合型鐵氧化物基本特性

複合型鐵氧化物製備方式係將氧化鐵與其他過渡金屬氧化物如氧化鋅、氧化銅等進行調配，並適量添加如氧化矽、氧化鈣、氧化鋁等成分增加熟料結構強度，於高溫下控制燒結氣氛，合成鐵氧化物與鐵氧磁體共存之穩定相化合物。燒製程序結束之燒結塊經顎碎過篩，取 4-8 mesh(2.38-4.76 mm) 粒徑反應材進行特性分析與 Fenton-like 反應性測試，研究初步調整不同生料配比合成 A、B 兩型複合材，其中設計之 A 型複合材鐵含量與硬度均較 B 型複合材高，其基本特性如下。

5.1.1 物化特性

1. 元素組成分析

將製備完成之 A、B 兩型複合材粉碎後，經微波消化配合感應耦合電漿光學放射光譜儀 (inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, ICP-OES) 測定其元素含量，元素分析結果如表 5-1 所示，可發現生料中添加之 Mn、Cu、Zn 等過渡金屬元素仍然存在於熟料中，Fe、Al、Ca、Si、Mg 等主成分符合原始設計。

表 5-1 複合型鐵氧化物全量元素分析

Chemical composition	Unit	Type A	Type B
Al	%	3.70	5.50
Ca	%	14.85	15.06
Si	%	4.38	10.76
Fe	%	23.46	16.09
Mg	%	4.78	0.83
Mn	%	3.35	0.09
Cu	%	0.07	0.02
Zn	%	0.03	1.09

2. 著磁性

透過著磁分析可間接瞭解材料中磁鐵礦含量多寡，有助於評估後續複合型鐵氧化物應用於類芬頓反應之反特性。表 5-2、表 5-3 為初始 A、B 型複合材破碎篩分後各粒徑之著磁率分析，由表可知 A 型複合材整體著磁率達 75 wt.%。B 型複合材整體著磁率較低，佔 45 wt.%。此外，A 型複合材著磁率相當平均，普遍大於 70 wt.%。B 型複合材相對燒結不夠完全，著磁率大致上隨著粒徑減小而增加，以試驗採用粒徑 4-8 mesh 而言，著磁率僅達 24 wt.%，結合元素組成分析結果，B 型複合材含鐵量低、著磁率低皆有可能會影響後續 Fenton-like 反應性。

表 5-2 A 型複合材各粒徑之著磁率

Mesh No.	Particle size (mm)	Weight (%)	
		Magnetic	Non-magnetic
Original	-	74.57	25.43
4-8	4.76~2.38	75.47	24.53
8-16	2.38~1.19	75.61	24.39
16-30	1.19~0.59	68.50	31.50
30-50	0.59~0.297	72.65	27.35
50-100	0.297~0.15	80.97	19.03
100-200	0.15~0.074	75.72	24.28

表 5-3 B 型複合材各粒徑之著磁率

Mesh No.	Particle size (mm)	Weight (%)	
		Magnetic	Non-magnetic
Original	-	45.44	54.56
4-8	4.76~2.38	24.45	75.55
8-16	2.38~1.19	37.03	62.97
16-30	1.19~0.59	64.58	35.42
30-50	0.59~0.297	79.56	20.44
50-100	0.297~0.15	78.50	21.50
100-200	0.15~0.074	66.11	33.89

5.1.2 材料微結構特性

1. XRD 晶相分析

將樣本粉碎壓片後，透過 X 光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD) 觀察合成複合型鐵氧化物之晶相組成。結果如圖 5-1 所示，比對標準圖譜後可發現 A 型複合材主要晶相為矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (wustite, FeO)；而 B 型複合材主要晶相除矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (Magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (Wustite, FeO) 之外，另外含有針鐵礦 (Goethite, FeOOH) 及四方硫鐵礦 (Mackinawite, $\text{FeS}_{0.9}$)。A 型複合材磁鐵礦晶相較顯著，亦可佐證說明其著磁率比例高於 B 型複合材。

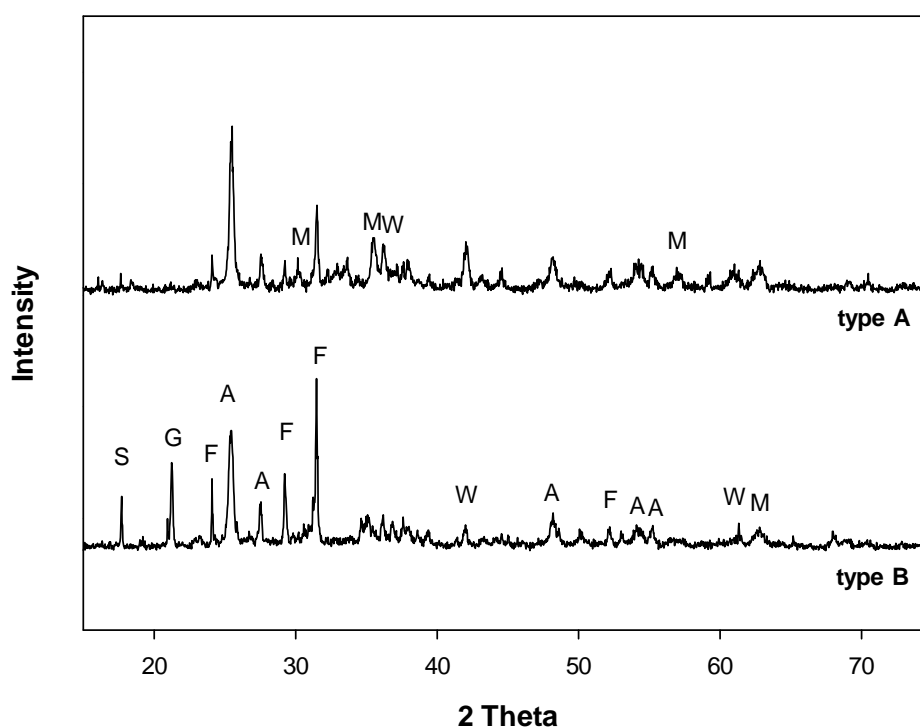


圖 5-1 複合型鐵氧化物 XRD 圖譜

F : FeSiO_4

G : FeOOH

M : Fe_3O_4

S : $\text{FeS}_{0.9}$

W : FeO

A : TiO_2 (Internal Standard)

2. XPS 表面分析

為了瞭解複合型鐵氧化物中鐵的化學型態，本研究利用 X-射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 進行表面分析，搭配 XPS peak4.1 軟體進行 fitting。根據 Mills P. (1983) 等人及 Ansell R.O. (1978) 等人的研究指出， Fe^{2+} 的 Fe 3p 電子束縛能為 54.8 eV 而 Fe^{3+} 的 Fe 3p 電子束縛能為 56.0 eV。研究首先以試藥級 Fe_3O_4 進行 XPS peak4.1 軟體分析，驗證分析技術可行性，接著將自行合成之 A、B 複合材進行 XPS 分析與數據判讀。結果如圖 5-2~圖 5-4 所示，試藥級 Fe_3O_4 與複合材中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 比例分佈整理如表 5-2 所示。試藥級 Fe_3O_4 經 XPS peak4.1 fitting 後磁鐵礦中 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 之比例為 1:2，符合理論值，證明數據解析方式真確性，透過此分析工具發現兩種複合型鐵氧化物中鐵的化學型態含二價與三價，兩者皆以 Fe^{3+} 為主，其中 A 型複合材 Fe^{3+} 比例顯著高於 B 型複合材。

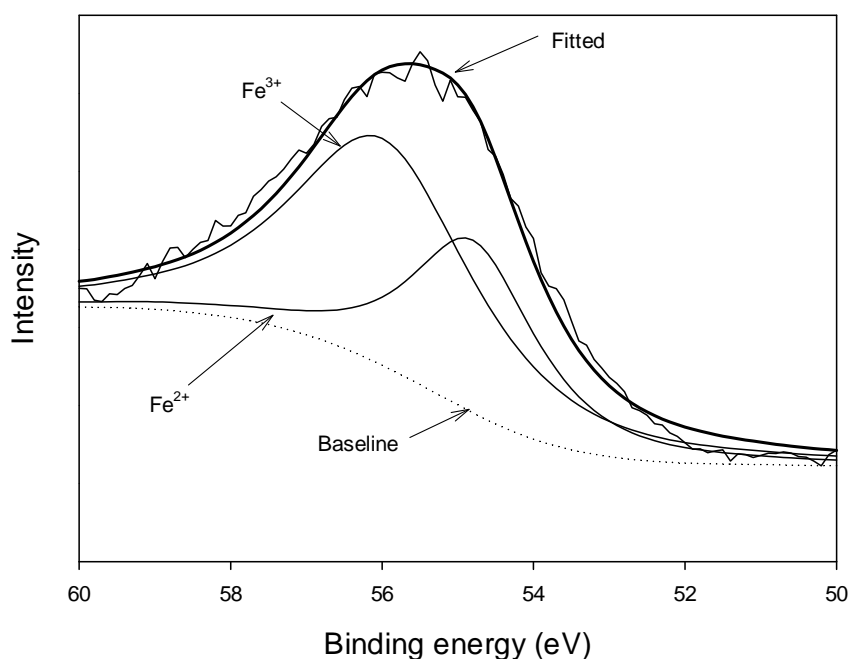


圖 5-2 磁鐵礦 (Fe_3O_4) Fe 3p 之 XPS 能譜圖

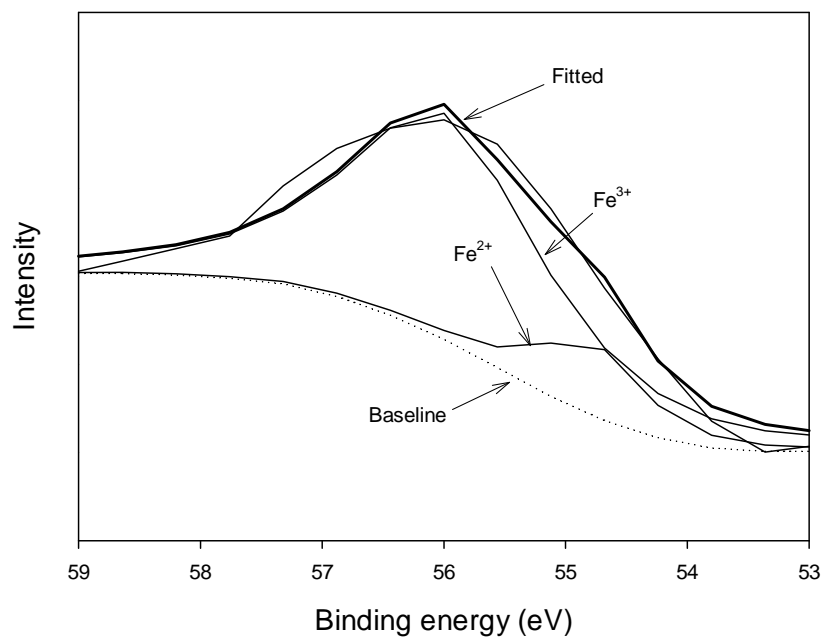


圖 5-3 A 型複合材 Fe 3p 之 XPS 能譜圖

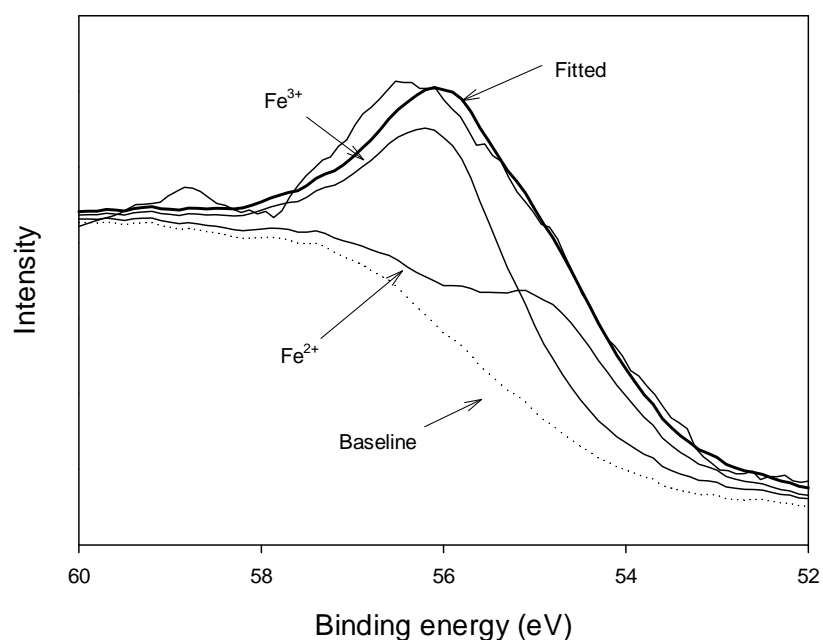


圖 5-4 B 型複合材 Fe 3p 之 XPS 能譜圖

表 5-4 磁鐵礦與複合型鐵氧化物表面 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 之比例

	Fe_3O_4 (%)	A (%)	B (%)
Fe^{2+}	34.67	11.93	32.31
Fe^{3+}	65.33	88.07	67.69
Total	100.00	100.00	100.00

5.2 Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

由於氫氧自由基具劇烈反應性，以致於和許多水中成分幾乎都會反應，所以在天然或工程環境中的濃度非常低 ($<10^{-9} \text{ M}$)，直接偵測其濃度是一項挑戰。目前有一些化學方法已經被開發出來，這些方法的原理概念上是利用一個化學物質(chemical probe)和氫氧自由基反應，然後量測這個化物的降解或產物產生速率來反推系統中穩定態(steady state)氫氧自由基濃度。這個化學物質需要有一些條件，如專一性、可偵測性、產物穩定、不易揮發或被吸附。這些條件在不同的系統中的適用性不一。例如，UV 254 nm/ H_2O_2 系統中，常見的 acetophenone chemical probe 就不適用，因為它除了會和氫氧自由基反應外，自己也會被 UV 254 nm 光解，造成量測上的重大誤差。此外，它在土壤地下水系統中之適用性也有待驗證，因為它可能會吸附於地質材料上，增加檢測的不確定性。

本研究擬使用專一性較高，適合複雜環境樣本之高效能液相層析儀(HPLC)與 UV 偵測方法來測定水樣中之 chemical probe 濃度。同時配合吸附等空白實驗來修正氫氧自由基量測。計畫執行過程先以純物質鐵氧化物 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 進行 Fenton-like 系統氫氧自由基測定，再比較合成之複合型鐵氧化物與純物質鐵氧化物在 Fenton-like 反應性差異。

5.2.1 純物質鐵氧化物 Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

本節探討不同鐵氧化物 (FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3) 誘導 Fenton-like 反應產生氫氧自由基之能力，首先針對在沒有反應劑之情形下進行過氧化氫氧化 pCBA 實驗，接著探討鐵氧化物對本研究使用之化學探針對氯苯甲酸 (pCBA) 之吸附行為，再探討 Fenton-like 反應過程中鐵氧化物之劑量及過

氧化氫濃度等不同實驗因子對氫氧自由基產生之影響。

1. 過氧化氫氧化 pCBA 效應

為了解單純過氧化氫對 pCBA 之氧化效果，本研究首先在沒有催化劑之情形下進行過氧化氫氧化 pCBA 實驗，結果如圖 5-5 所示。可發現，在沒有鐵氧化物情形下，過氧化氫對 pCBA 之氧化能力極差，經 4 小時反應後僅 7% 的 pCBA 被氧化破壞。

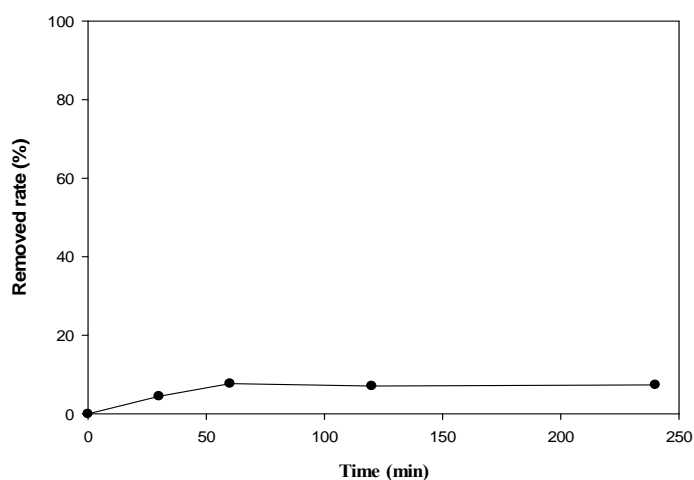


圖 5-5 過氧化氫氧化 pCBA 之實驗結果
(H_2O_2 : 400 mg/L , pCBA : 2.5 mg/L)

2. 鐵氧化物吸附實驗

為了釐清不同鐵氧化物在 Fenton-like 反應過程中對化學探針 pCBA 的吸附效應，10g 之鐵氧化物加入於濃度為 2.5 mg/L 的 pCBA 溶液中，進行恆溫吸附實驗。圖 5-6 為 10g 鐵氧化物之 pCBA 吸附曲線。發現經過 1 小時後，吸附即達穩定，FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 之吸附率相當接近，大約為 23%。由吸附實驗結果可知，由於 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 之吸附率接近，後續實驗可排除不同鐵氧化物之間因吸附效應所帶來的反應性差異。

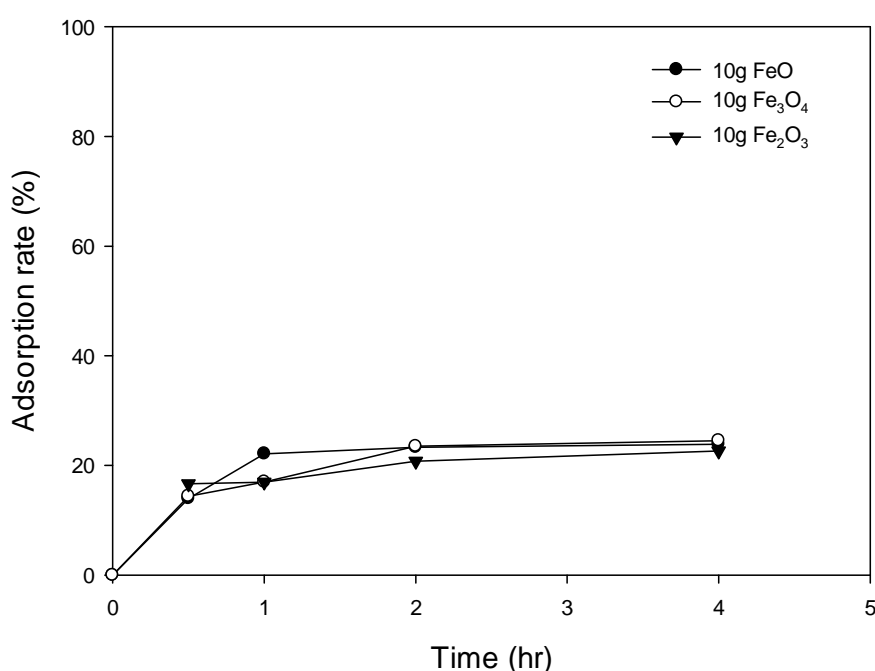


圖 5-6 不同鐵氧化物對 pCBA 之吸附曲線

3. 鐵氧化物劑量之影響

在釐清了過氧化氫及鐵氧化物吸附的各別影響後，本實驗以鐵氧化物用來做為 Fenton-like 系統之催化劑，為了瞭解鐵氧化物劑量對 Fenton-like 反應中氫氧自由基釋放之影響，本實驗首先進行不同鐵氧化物劑量下催化 H₂O₂ 降解 pCBA 之實驗。

在溫度為 25°C、自然的 pH 值、H₂O₂ 濃度為 400 mg/L，反應時間為 4 小時的條件下，不同鐵氧化物劑量對 pCBA 之降解曲線如圖 5-7~5-9 所示。由圖 5-7 可知，FeO 的反應相當好，經過 4 小時可以降解 80% 以上的 pCBA，

顯示 FeO 可以快速與 H_2O_2 反應產生大量的氫氧自由基。而圖 5-8、圖 5-9 分別為 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 之 pCBA 之降解曲線，可以明顯看出， Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 降解 pCBA 之能力皆小於 FeO。Wang (2011) 等研究亦指出，當合成的 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 的比例越高時降解苯酚的效率越高，顯示 Fe^{2+} 的含量越高，氫氧自由基釋放量越高。

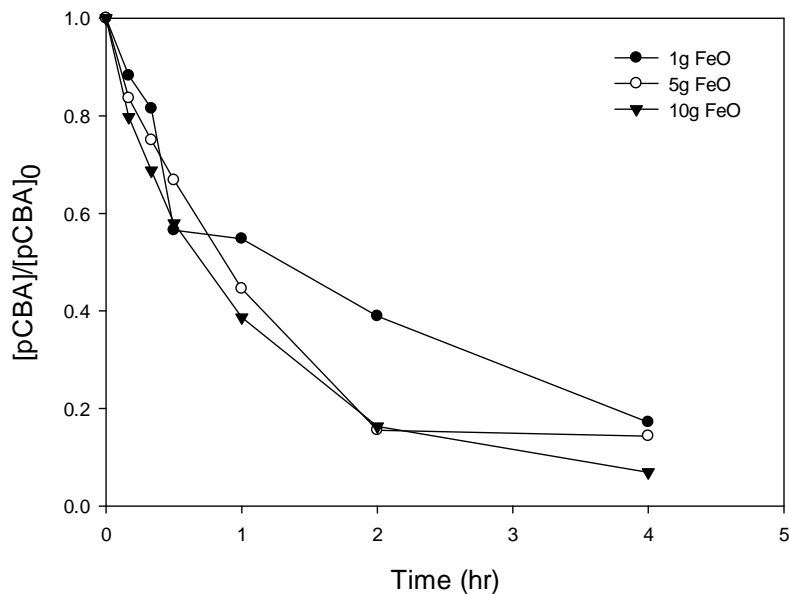


圖 5-7 不同 FeO 劑量下 pCBA 之降解曲線
(H_2O_2 : 400 mg/L、pCBA : 2.5 mg/L)

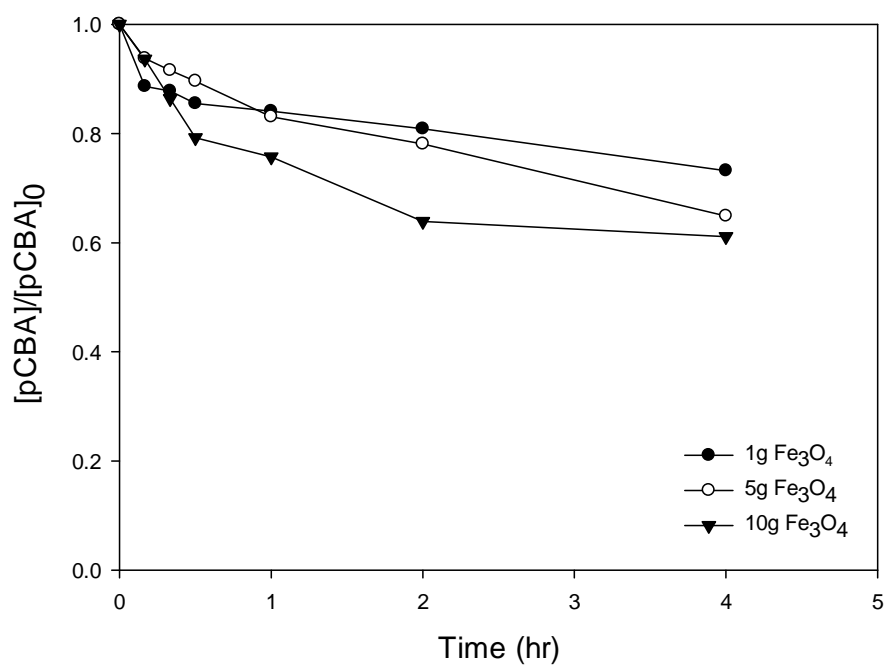


圖 5-8 不同 Fe₃O₄ 劑量下 pCBA 之降解曲線
(H₂O₂ : 400 mg/L、pCBA : 2.5 mg/L)

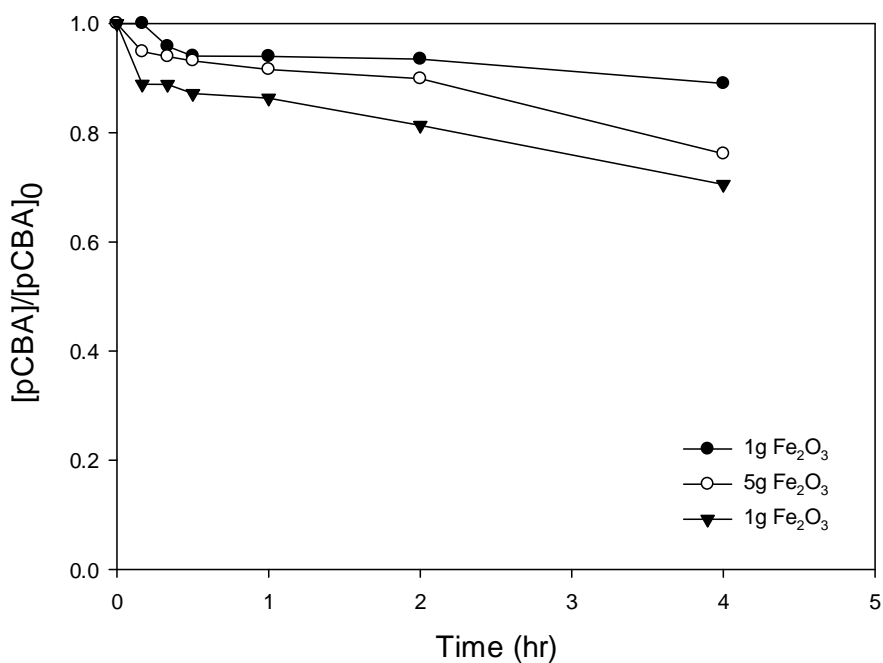


圖 5-9 不同 Fe₂O₃ 劑量下 pCBA 之降解曲線
(H₂O₂ : 400 mg/L、pCBA : 2.5 mg/L)

在使用固相催化劑進行 Fenton-like 反應時，可假設固相催化劑上的活性面積為一定值，則在反應過程中過氧化氫被催化形成氫氧自由基的速率亦為一定值，因此，以固相催化劑催化過氧化氫氧化可以視為擬一階反應動力模式，如下式所示：

$$-\frac{d[pCBA]}{dt} = k_{obs}[pCBA] \quad (\text{式 5-1})$$

將本實驗中數據以上述擬一階反應動力來模擬，可得到其迴歸直線，如圖 5-10～圖 5-12 所示，擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如表 5-5～表 5-7 所示。由圖 5-10 及表 5-5 可知，隨著 FeO 的劑量增加，擬一階反應速率常數 k_{obs} 亦增加，表示氫氧自由基的釋放能力隨著 FeO 的劑量而提升。由圖 5-11 及表 5-6 可知， Fe_3O_4 的劑量由 1g/50 ml 增加到 5g/50 ml 時，擬一階反應速率常數 k_{obs} 是增加的，但是在提高到 10g/50 ml 時， k_{obs} 反而減少。由圖 5-12 及表 5-7 亦可發現 Fe_2O_3 與 Fe_3O_4 有相同的趨勢。根據 Tsai and Kuo (2009) 的研究指出，當添加鐵氧化物至系統中時，其表面具有之活性位置亦會與 H_2O_2 以及氫氧自由基反應，因此若過量添加，會使系統中的 H_2O_2 及氫氧自由基大幅消耗，進而降低系統去除率。因此，5g/50 ml 之鐵氧化物劑量對本系統而言，有較佳的氫氧自由基釋出能力。故後續皆以 5g/50 ml 進行實驗。

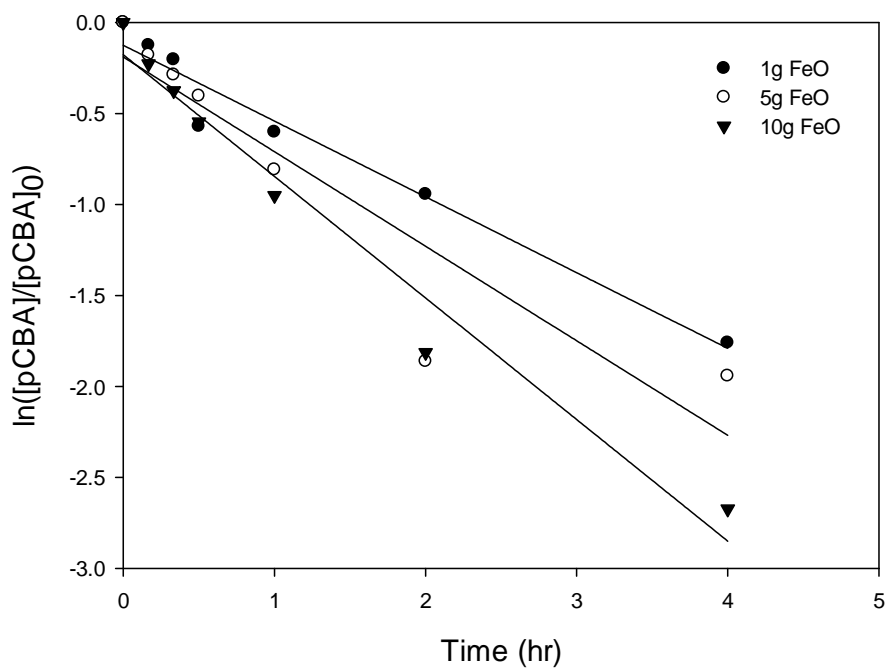


圖 5-10 不同 FeO 劑量下氫氧自由基釋放能力
($\text{H}_2\text{O}_2=400 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pCBA}=2.5 \text{ mg/L}$)

表 5-5 不同 FeO 劑量下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

FeO 劑量(g)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
1	0.4165	0.9617
5	0.5198	0.8529
10	0.6683	0.9699

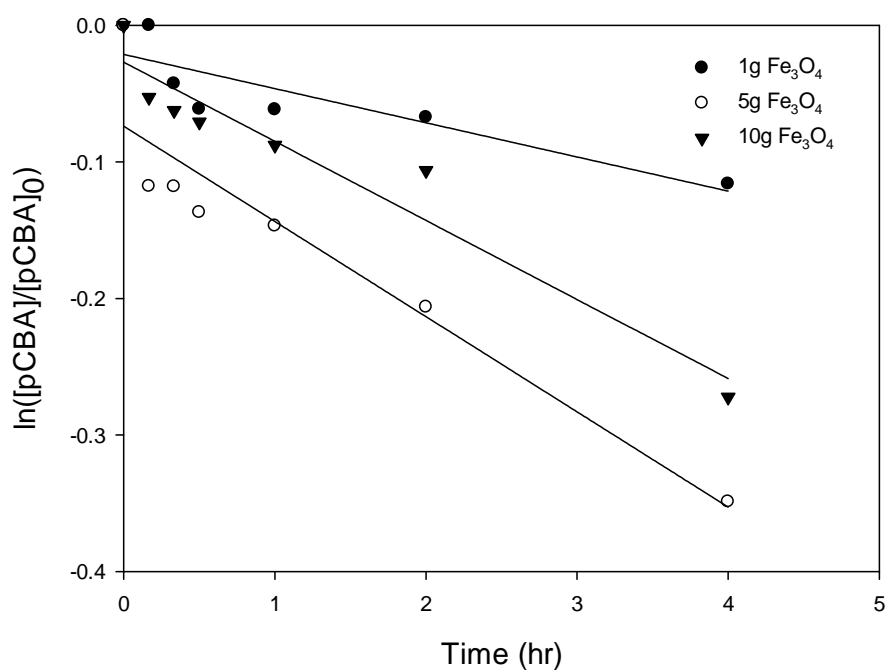


圖 5-11 不同 Fe_3O_4 劑量下氫氧自由基釋放能力
($\text{H}_2\text{O}_2=400 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pCBA}=2.5 \text{ mg/L}$)

表 5-6 不同 Fe_3O_4 劑量下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

Fe_3O_4 劑量(g)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
1	0.0992	0.9669
5	0.1158	0.8014
10	0.0592	0.794

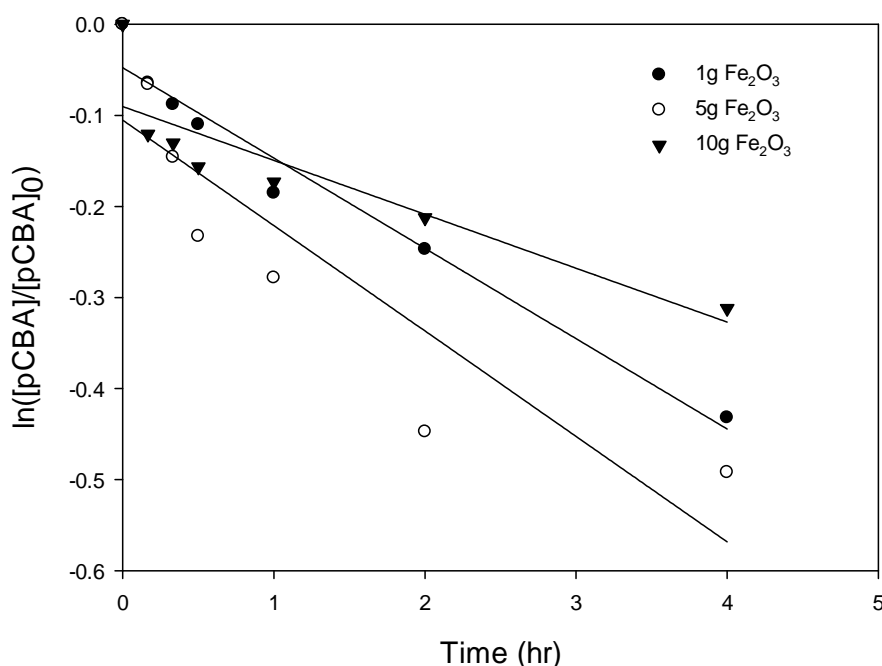


圖 5-12 不同 Fe₂O₃ 劑量下氫氧自由基釋放能力
(H₂O₂=400 mg/L、pCBA=2.5 mg/L)

表 5-7 不同 Fe₂O₃ 劑量下擬一階反應速率常數及其 R² 值

Fe ₂ O ₃ 劑量(g)	k _{obs} (h ⁻¹)	R ²
1	0.0250	0.7691
5	0.0698	0.8842
10	0.0579	0.9323

4. H₂O₂ 濃度之影響

在異相 Fenton-like 系統中，H₂O₂ 扮演氧化劑提供者的角色，其藉由鐵氧化物催化後可產生更強氧化力的氫氧自由基來進行反應，而僅有 H₂O₂ 的情況下，過氧化氫對 pCBA 之氧化能力不佳。為了探討過氧化氫濃度對鐵氧化物於 Fenton-like 反應中氫氧自由基釋放之影響，本研究固定鐵氧化物之劑量，改變過氧化氫濃度進行催化氧化 pCBA 之實驗。

圖 5-13～圖 5-15 探討 H₂O₂ 濃度對 Fenton-like 反應降解 pCBA，由圖可知，在自然的 pH 值下，鐵氧化物的添加量為 5 g/50 ml，反應時間為 4 小時的條件下，系統 pCBA 的降解率隨著 H₂O₂ 添加濃度的增加而提高。再將圖

中各曲線以擬一階反應來模擬，所得到的擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，結果如圖 5-16~圖 4-18 及表 5-8、表 5-9、表 5-10 所示，三種鐵氧化物釋放氫氧自由基能力，皆隨著 H_2O_2 添加濃度的增加而提高。

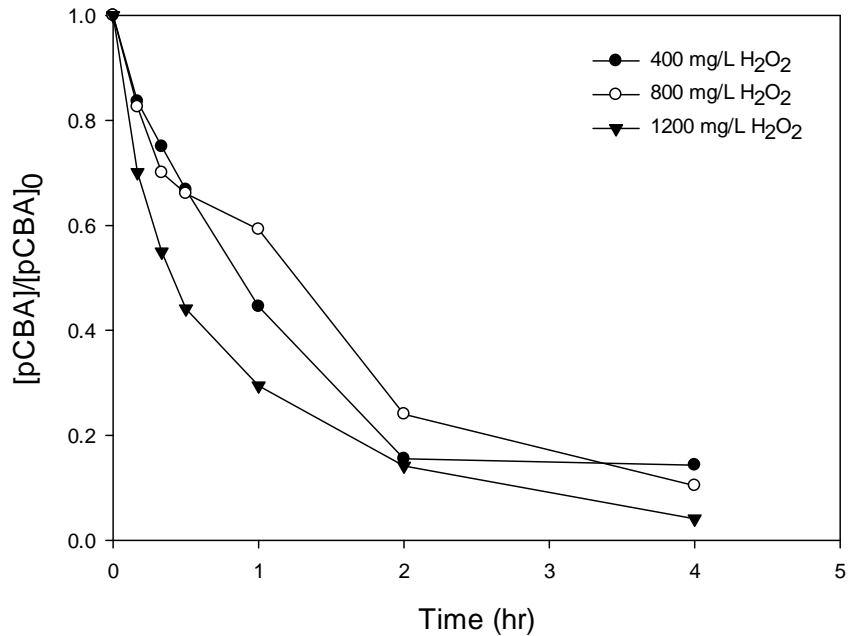


圖 5-13 FeO 於不同 H_2O_2 濃度下 pCBA 之降解曲線
(FeO : 5 g/50 ml、pCBA : 2.5 mg/L)

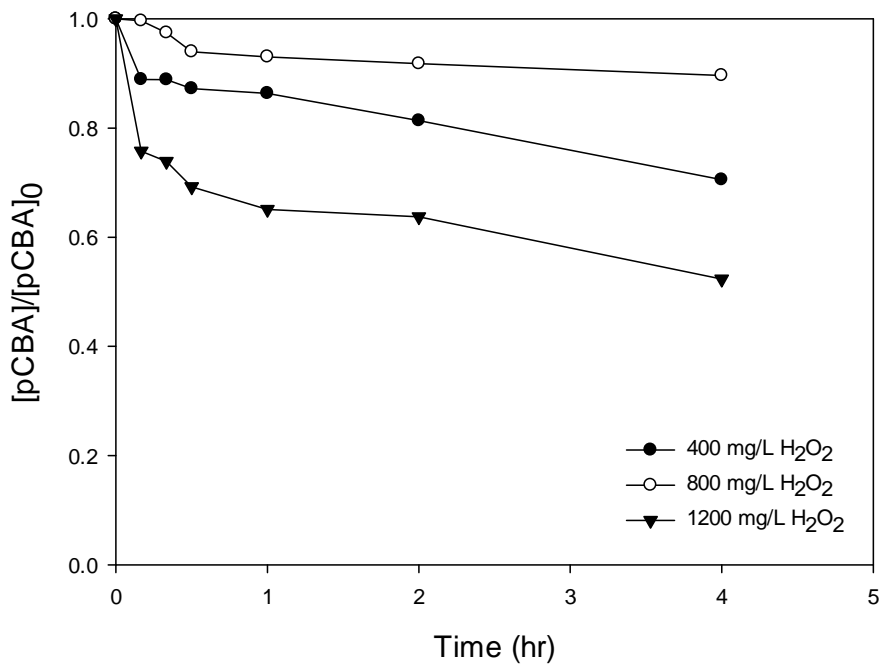


圖 5-14 Fe_3O_4 於不同 H_2O_2 濃度下 pCBA 之降解曲線
(Fe_3O_4 : 5 g/50 ml、pCBA : 2.5 mg/L)

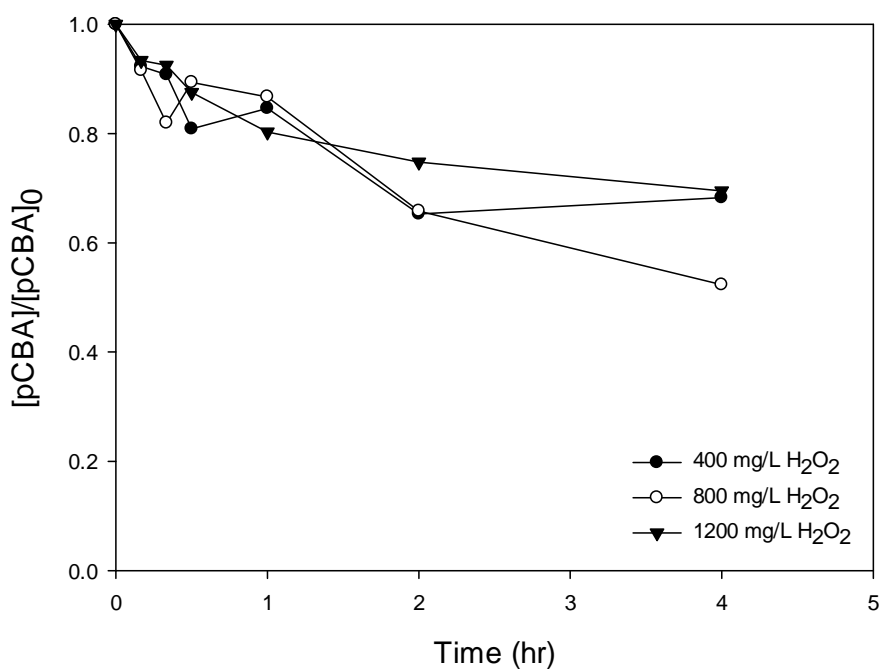


圖 5-15 Fe₂O₃ 於不同 H₂O₂ 濃度下 pCBA 之降解曲線
(Fe₂O₃ : 5 g/50 ml、pCBA : 2.5 mg/L)

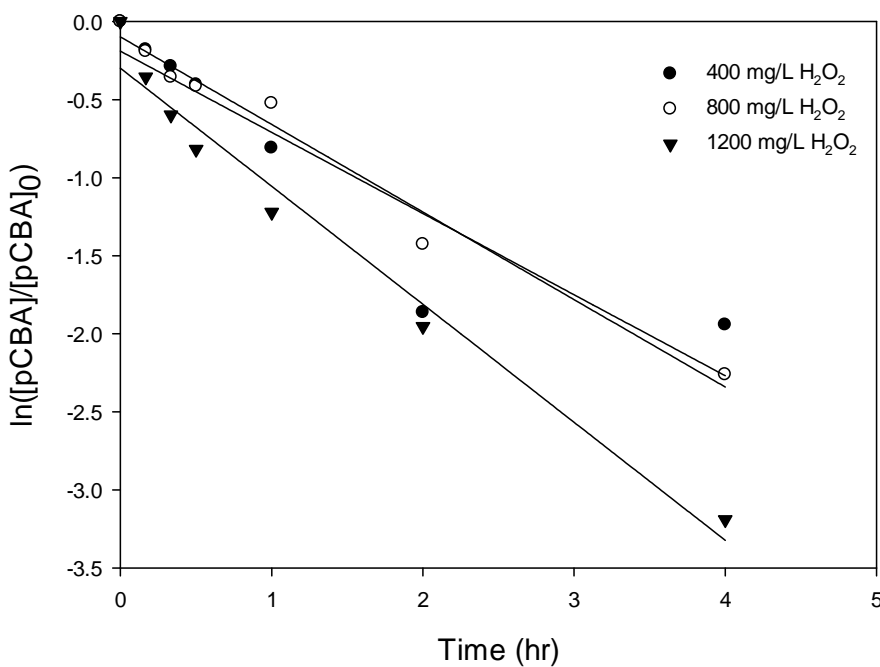
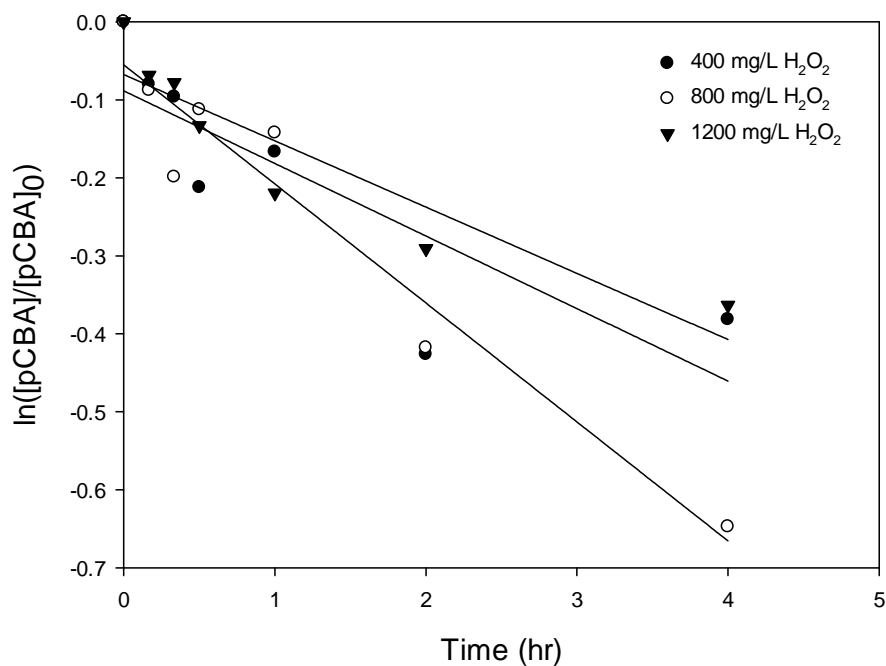


圖 5-16 不同 H₂O₂ 濃度下 FeO 之氫氧自由基釋放能力
(FeO=5 g/100 ml、pCBA=2.5 mg/L)

表 5-8 FeO 於不同 H₂O₂ 濃度下擬一階反應速率常數及其 R² 值

H ₂ O ₂ 濃度(mg/L)	k _{obs} (h ⁻¹)	R ²
400	0.5198	0.8529
800	0.5607	0.9789
1000	0.7560	0.9746

圖 5-17 不同 H₂O₂ 濃度下 Fe₃O₄ 之氫氧自由基釋放能力
(Fe₃O₄=5 g/100 ml、pCBA=2.5 mg/L)表 5-9 Fe₃O₄ 於不同 H₂O₂ 濃度下擬一階反應速率常數及其 R² 值

H ₂ O ₂ 濃度(mg/L)	k _{obs} (h ⁻¹)	R ²
400	0.1158	0.8014
800	0.1561	0.9776
1000	0.0849	0.8560

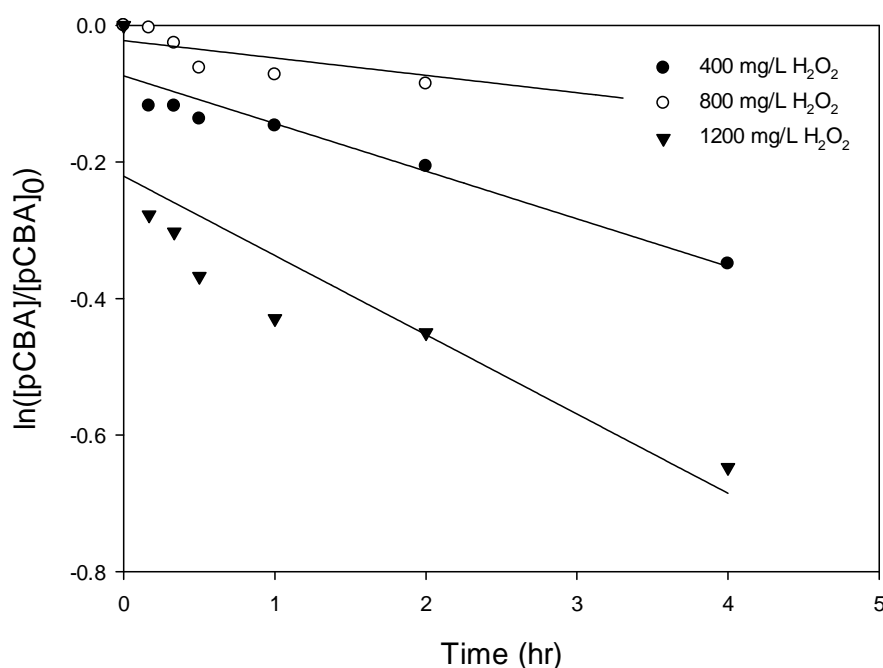


圖 5-18 不同 H_2O_2 濃度下 Fe_2O_3 之氫氧自由基釋放能力
($\text{Fe}_2\text{O}_3=5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 、 $\text{pCBA}=2.5 \text{ mg/L}$)

表 5-10 Fe_2O_3 於不同 H_2O_2 濃度下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

H_2O_2 濃度(mg/L)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
400	0.0698	0.8842
800	0.0254	0.7424
1000	0.1161	0.7028

5.2.2 A 型複合材 Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

本節探討複合型鐵氧化物誘導 Fenton-like 反應產生氫氧自由基，亦針對該反應材對 pCBA 之吸附行為予以釐清，再探討 Fenton-like 反應過程中反應材之劑量及過氧化氫濃度等不同影響因子對氫氧自由基產生之影響。

1. 吸附實驗

為了釐清 A 型複合材在 Fenton-like 反應過程中對化學探針 pCBA 的吸附效應，於不同劑量下，進行恆溫吸附實驗。圖 5-19 為 A 型複合材在 $1 \text{ g}/100$

mL pCBA 之吸附平衡時間關係。發現經過 4 小時後，A 型複合材對 pCBA 之吸附量不大，只佔了 6%。在吸附劑量的影響方面，將 A 型複合材從 1 g/100ml 增至 5 g/100 ml 來吸附 pCBA，其結果如圖 5-20 所示。圖中可見改變 A 型複合材的劑量，只會稍微增加對 pCBA 的吸附量。由以上結果知，A 型複合材對 pCBA 的吸附效果不明顯。

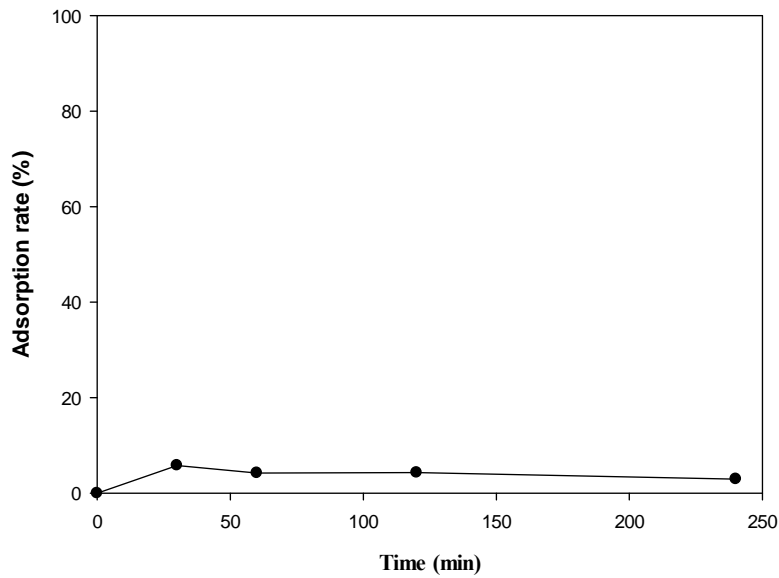


圖 5-19 A 型複合材恆溫吸附 pCBA
(A 型複合材劑量為 1g/100mL，pCBA=2.53 μ M)

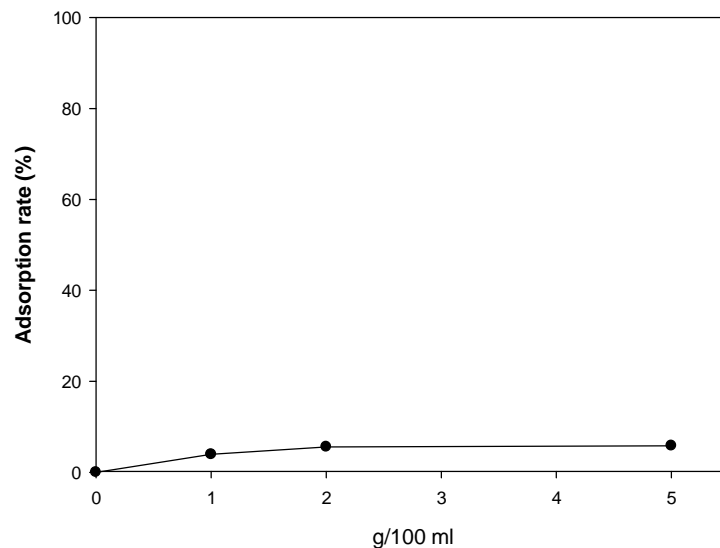


圖 5-20 不同 A 型複合材劑量對 pCBA 之吸附量
(反應時間：24hr，pCBA=2.53 μ M)

2. A 型複合材劑量對系統氫氧自由基釋出之影響

為了瞭解 A 型複合材劑量對 Fenton-like 反應中氫氧自由基釋放之影響，本實驗首先進行不同 A 型複合材劑量催化氧化 pCBA 之實驗。在不同 A 型複合材劑量下，pCBA 殘留濃度比隨時間變化如圖 5-21 所示。圖中顯示 A 型複合材可以緩慢的催化 H_2O_2 氧化 pCBA，且隨著 A 型複合材劑量的增加，pCBA 被氧化的速率愈快。將本實驗中數據以擬一階反應動力來模擬，可得到其迴歸直線，如圖 5-22 所示，擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如表 5-11 所示，隨著 A 型複合材的劑量增加，pCBA 催化氧化反應之擬一階反應速率常數亦隨之增加，可知 A 型複合材劑量增加確實可以加快氫氧自由基的生成速率。

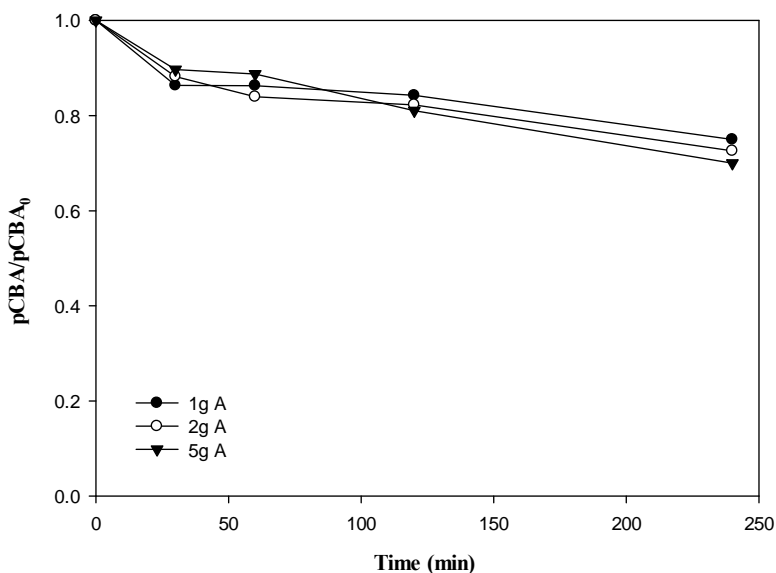


圖 5-21 不同 A 型複合材劑量對 pCBA 之降解曲線
(H_2O_2 : 400 mg/L, pCBA : 2.53 μM)

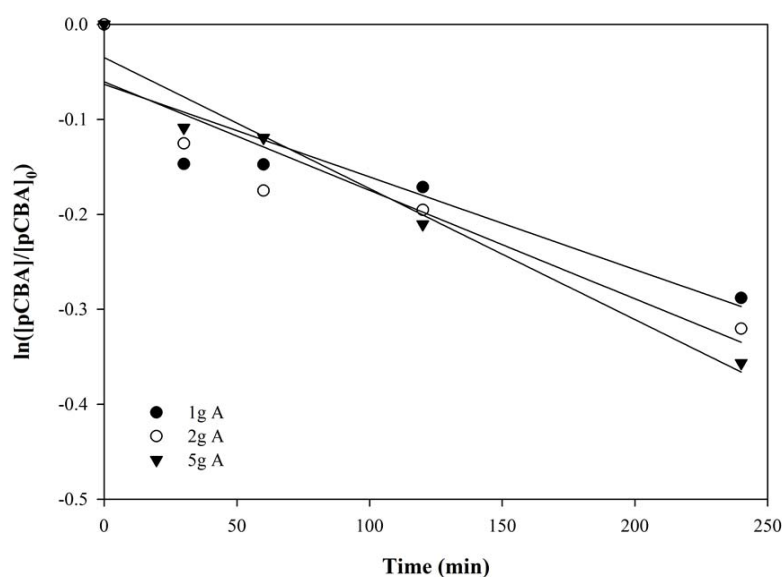


圖 5-22 不同 A 型複合材劑量下氫氧自由基釋放能力
(H_2O_2 : 400 mg/L, pCBA : 2.53 μM)

表 5-11 不同 A 型複合材劑量下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

A 型複合材劑量 (g/100mL)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
1	0.054	0.8151
2	0.066	0.8720
5	0.084	0.9654

3. H_2O_2 濃度之影響

在異相 Fenton-like 系統中， H_2O_2 扮演氧化劑提供者的角色，其藉由鐵氧化物催化後可產生更強氧化力的氫氧自由基來進行反應，而僅有 H_2O_2 的情況下，過氧化氫對 pCBA 之氧化能力極差。為了探討過氧化氫濃度對 A 型複合材於 Fenton-like 反應中氫氧自由基釋放之影響，本研究乃固定 A 型複合材之劑量，改變過氧化氫濃度進行催化氧化 pCBA 之實驗。

圖 5-23 為不同 H_2O_2 濃度時，由 5g/100ml 的 A 型複合材在不同過氧化氫濃度下催化氧化 pCBA 時其殘留濃度比隨時間變化情形。將圖中各曲線以擬一階反應來模擬，所得到的擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如圖 5-24 及表 5-12 所示，可知隨著 H_2O_2 濃度之增加，pCBA 催化氧化反應之

擬一階反應速率並沒有明顯的增加，顯示出氫氧自由基的釋放與 H_2O_2 濃度並沒有正相關。

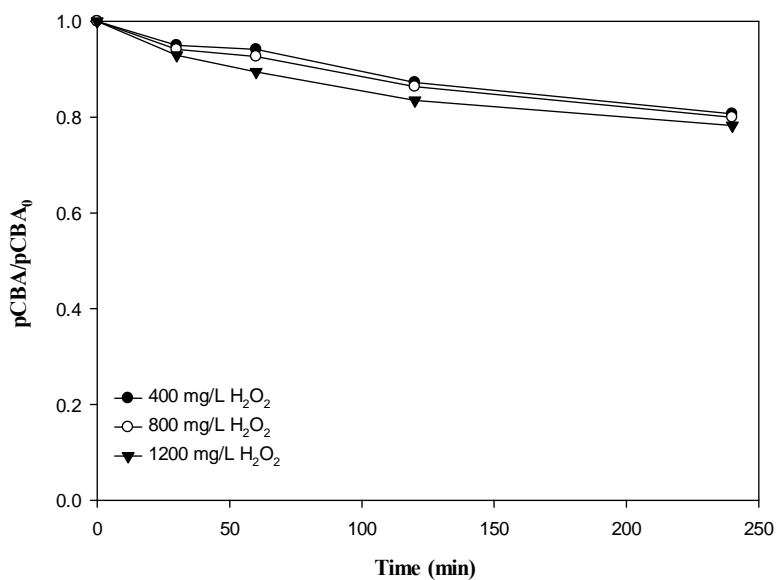


圖 5-23 不同過氧化氫濃度下 pCBA 之降解曲線
(A 型複合材：5g/100ml，pCBA：2.53 μM)

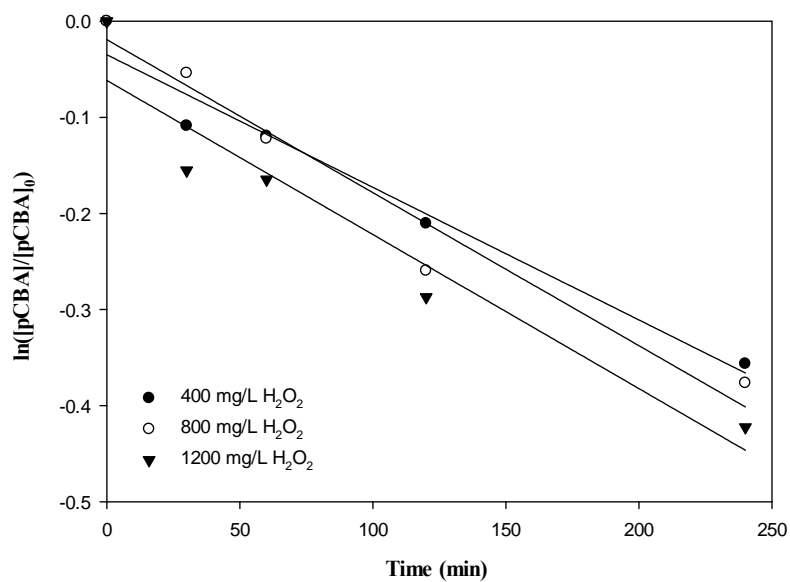


圖 5-24 不同過氧化氫濃度下氫氧自由基釋放能力
(A 型複合材：5g/100ml，pCBA：2.53 μM)

表 5-12 不同 H_2O_2 濃度下 A 型複合材擬一階反應速率常數及其 R^2 值

H_2O_2 濃度(mg/L)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
400	0.084	0.9654
800	0.096	0.9617
1000	0.096	0.9244

5.2.2 B 型複合材 Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

1. 吸附實驗

圖 5-25 為 B 型複合材在 1g/100 mL pCBA 之吸附平衡時間關係。發現 B 型複合材對 pCBA 之吸附量不大，只佔了 7%。在吸附劑量的影響方面，同樣將 B 型複合材從 1 g/100ml 增至 5 g/100 ml 來吸附 pCBA，其結果如圖 5-26 所示。與 A 型複合材相似，B 型複合材對 pCBA 的吸附效果不明顯。

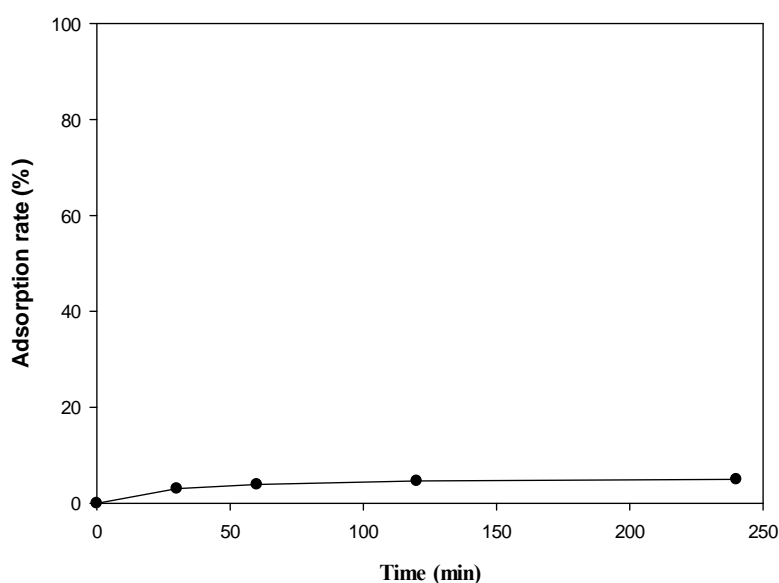


圖 5-25 B 型複合材恆溫吸附 pCBA
(B 型複合材劑量為 1g/100mL，pCBA=2.53 μ M)

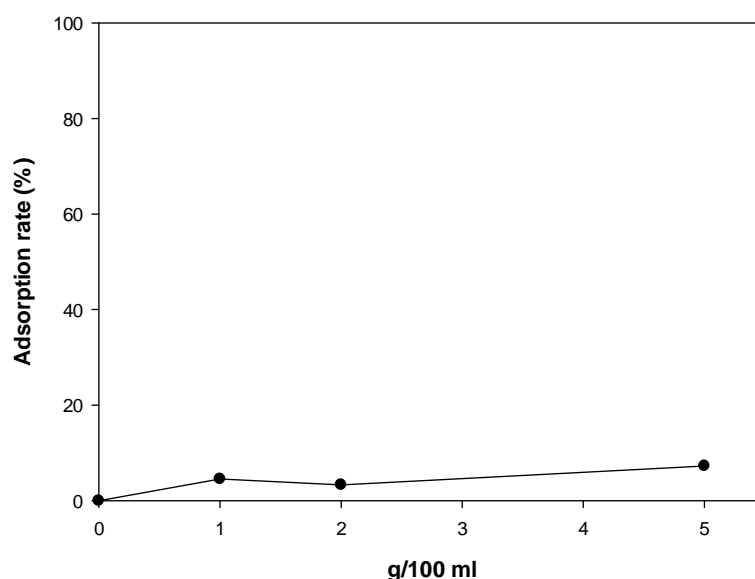


圖 5-26 不同 B 型複合材劑量對 pCBA 之吸附量
(反應時間：24hr，pCBA=2.53 μ M)

2. B 型複合材劑量對系統氫氧自由基釋出之影響

圖 5-27 為不同 B 型複合材劑量下 pCBA 之降解曲線，顯示 B 型複合材可以緩慢的催化 H_2O_2 氧化 pCBA，且隨著 B 型複合材劑量的增加，pCBA 被氧化的速率愈快。將本實驗中數據以擬一階反應動力來模擬，可得到其迴歸直線，如圖 5-27 所示，擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如表 5-13 所示，隨著 B 型複合材的劑量增加，pCBA 催化氧化反應之擬一階反應速率常數亦隨之增加。

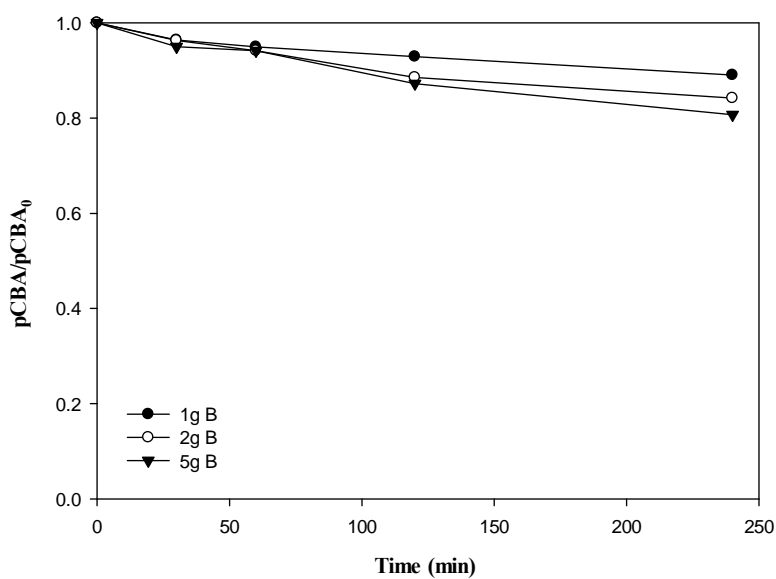


圖 5-27 不同 B 型複合材劑量對 pCBA 之降解曲線
(H_2O_2 : 400 mg/L , pCBA : 2.53 μM)

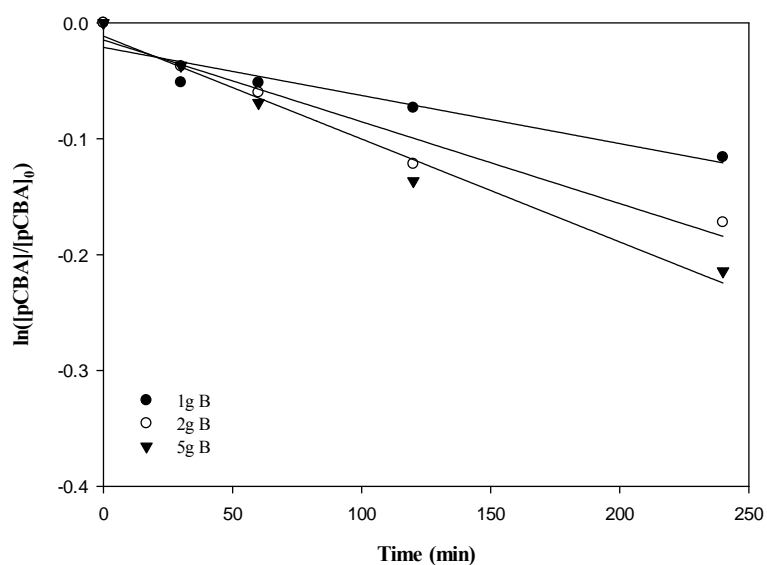


圖 5-28 不同 B 型複合材劑量下氫氧自由基釋放能力
(H_2O_2 : 400 mg/L , pCBA : 2.53 μM)

表 5-13 不同 B 型複合材劑量下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

B 型複合材劑量 (g/100mL)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
1	0.024	0.8829
2	0.042	0.9537
5	0.054	0.9794

3. H_2O_2 濃度之影響

圖 5-29 為不同 H_2O_2 濃度時，由 5g/100ml 的 B 型複合材在不同過氧化氫濃度下催化氧化 pCBA 時其殘留濃度比隨時間變化情形。將圖中各曲線以擬一階反應來模擬，所得到的擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如圖 5-30 及表 5-14 所示，可知隨著 H_2O_2 濃度之增加，pCBA 催化氧化反應之擬一階反應速率並沒有明顯的增加，顯示出氫氧自由基的釋放與 H_2O_2 濃度並沒有正相關。

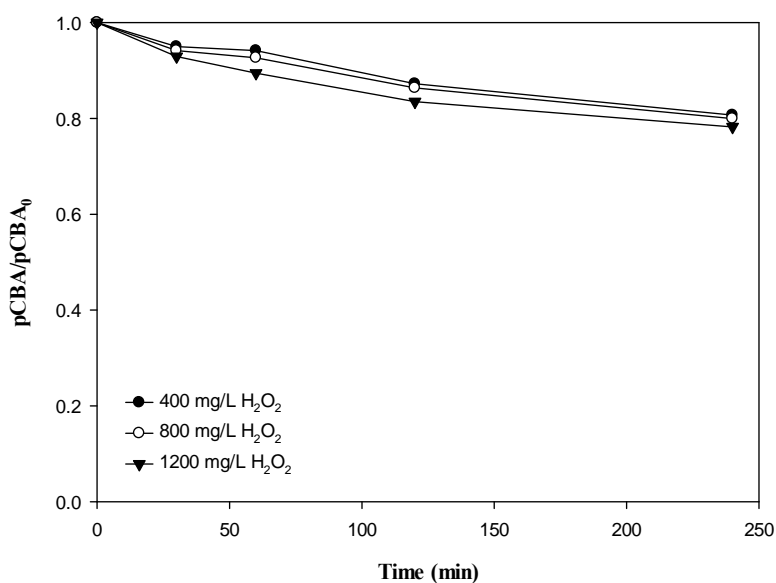


圖 5-29 不同過氧化氫濃度下 pCBA 之降解曲線
(B 型複合材：5g/100ml，pCBA：2.53 μM)

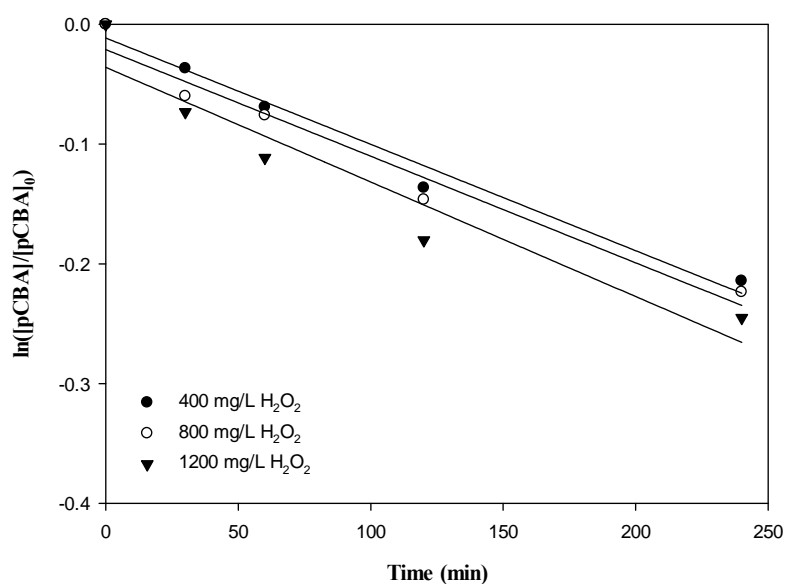


圖 5-30 不同過氧化氫濃度下氫氧自由基釋放能力
(B 型複合材：5g/100ml，pCBA：2.53 μ M)

表 5-14 不同 H₂O₂ 濃度下 B 型複合材擬一階反應速率常數及其 R² 值

H ₂ O ₂ 濃度(mg/L)	k _{obs} (h ⁻¹)	R ²
400	0.054	0.9654
800	0.054	0.9617
1000	0.060	0.9244

5.2.3 小結

本研究探討了多種鐵氧化物及鐵系資材的氫氧自由基的釋放能力，在不同的劑量影響方面，由試藥級鐵氧化物系統中可知，FeO 的劑量由 1 g/50 ml 提高到 10 g/50 ml 時，k_{obs} 值隨著劑量增加而上升。Fe₃O₄ 與 Fe₂O₃ 則顯示出在 1 g/50 ml 提高到 5 g/50 ml 時 k_{obs} 值會上升，若在提高至 10 g/50 ml 下 k_{obs} 值反而會下降。以自行合成複合型鐵氧化物則發現，不論是 A 或 B 型複合材，劑量由 1 g/100 ml 增加至 5 g/100 ml 時，k_{obs} 值皆隨著劑量增加而上升，顯示出鐵系資材之氫氧自由基的釋放能力，隨著劑量而提升。

在不同的過氧化氫濃度影響方面，試藥級鐵氧化物系統中，FeO 於 H₂O₂ 濃度由 400 提高至 1200 mg/L 時，k_{obs} 值隨著過氧化氫濃度增加而上升。而 Fe₃O₄ 在 800 mg/L H₂O₂ 條件下有較佳的 k_{obs} 值，當 H₂O₂ 濃度提高到 1200 mg/L 時，k_{obs} 值反而下降。Fe₂O₃ 則是在 H₂O₂ 濃度由 400 mg/L 提高至 800

mg/L 條件下 k_{obs} 值下降，當 H_2O_2 濃度提高到 1200 mg/L 時， k_{obs} 值反而上升。以自行合成複合型鐵氧化物系統則發現，不論 A 或 B 型複合材，過氧化氫濃度由 400 mg/L 增加到 800 mg/L 或 1200 mg/L 時， k_{obs} 值幾乎維持在一定值，顯示出鐵系資材之氫氧自由基的釋放能力，並不會隨著 H_2O_2 濃度的提升而有所提升。結合劑量試驗結果推論，自行合成之反應材劑量是影響整個系統反應性重要因素。

表 5-15 不同反應材之比表面積

	鐵系反應材				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	A 型複合材	B 型複合材
比表面積 (m ² /g)	0.4962	2.8355	1.9147	0.0564	0.2146

5.2.4 期中後續執行工作說明

進一步比較試藥級鐵氧化物與自行合成之複合型鐵氧化物比表面積發現，由於自行合成之反應材為高溫燒結產物，其比表面積皆小於試藥級鐵氧化物。FeO 雖然在試藥級鐵氧化物中比表面積最小，但其反應偏向勻相反應，受比表面積影響較小，反應速率最快。整體而言純物質鐵氧化物 k_{obs} 值普遍大於自行合成之複合型鐵氧化物，然而根據全量元素分析結果發現，A 複合材的含鐵量為 24%，而 B 複合材的含鐵量為 15%。由於純物質鐵氧化物含鐵量（70 wt.%以上）皆遠大於複合型鐵氧化物，若進一步考慮單位含鐵量下氫氧自由基的釋放能力，自行合成之複合型鐵氧化物具有作為 Fenton-like 反應材之潛力。後續工作說明如下：

1. A 型複合材雖然比表面積遠小於 B 型複合材，但反應性高於 B 型複合材，因此後續結合透水性混凝土工序製備之反應材，將以 A 型複合材取代骨材進行反應性透水材製作。
2. 模擬污染物濃度係參考現行污染管制場址濃度值，兩者濃度皆設定濃度值為 10 mg/L。
3. 從初步結論得知，自行合成之複合型鐵氧化物具 Fenton-like 反應特性，劑量越高系統之 k_{obs} 亦越高，亦即劑量是影響系統反應性重要因素。後續將完成連續型反應系統建置，擬以粒狀管柱試驗模擬將反應材以砂腸

袋方式應用於土壤地下水整治，以塊狀管柱試驗模擬預鑄反應性混凝土塊材。

4. 根據試驗條件，對未來實場應用初步提出規劃與建議。

5.3 Fenton-like 反應性混凝土製備

根據 Fenton-like 反應材反應特性分析結果，計畫團隊擇定自行合成之 A 型複合材作為透水性反應材骨材，結合透水性混凝土工序製備 Fenton-like 反應材。以經破碎過篩 4-8 mesh A 型複合材為主，添加 5~10%波特蘭一型水泥作為膠結料，製備透水性反應材。由於外加 5%水泥無法成型，圖 5-31 為外加 10%水泥試做透水性混凝土反應材之成品，經初步測試，兩者皆具有良好透水性，以試管於試體上方注水，均能快速穿透。



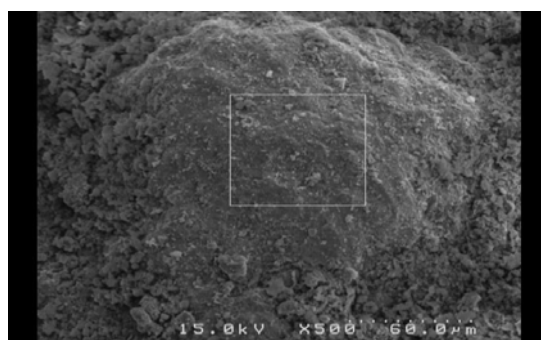
圖 5-31 透水性混凝土反應材 (a) 4-8 mesh A 型複合材；(b) 25%4-8 mesh、40%8-16 mesh、35%小於 16 mesh A 型複合材

5.3.1 反應性混凝土物化特性

為初步瞭解 A 型複合材經水泥包覆後是否仍具有反應性，將上述透水性塊材敲碎後以 SEM/EDS 分析其表面元素分布，結果如圖 5-32 所示。經拌合水泥後製成塊材，表面鐵含量明顯小於原始 A 型複合材，其中以 A 試體表面鐵含量最低，其相對量約為 3%；透過級配調整 B 試體次之，其相較於 A 試體因為含有較小粒徑顆粒，表面鐵相對含量較高，約為 10%，初步證明此製備工序並沒有完全覆蓋反應材表面，可運用於後續塊材反應性測試。

此外，為瞭解製備之塊材是否具有一定強度，研究將上述試體以萬能抗壓試驗機進行抗壓強度測試，其中 A 試體抗壓強度為 67.28 kg/cm²，B 試體

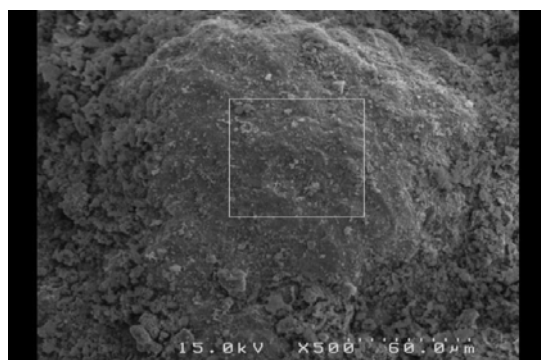
抗壓強度為 93.72 kg/cm^2 。



PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=35.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Mg-K	0.0160	2.010	5.40	3.21	+/- 0.22
Zn-K	0.0234	1.157	1.69	2.71	+/- 1.06
Al-K	0.0268	1.658	6.73	4.45	+/- 0.24
Si-K	0.1036	1.392	20.96	14.42	+/- 0.28
Fe-K	0.3585	1.105	28.97	39.63	+/- 1.26
Ca-K	0.3530	1.008	36.24	35.58	+/- 0.35
Total			100.00	100.00	

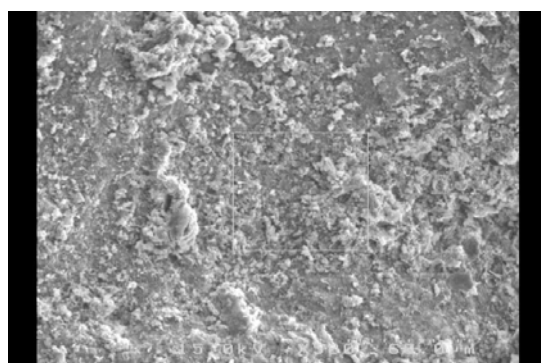
(a)未包覆水泥之 A 型複合材



PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=35.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Mg-K	0.0089	1.597	2.13	1.42	+/- 0.23
Zn-K	0.0000	1.199	0.00	0.00	+/- 0.00
Al-K	0.0303	1.376	5.64	4.17	+/- 0.18
Si-K	0.1584	1.223	25.16	19.37	+/- 0.38
Fe-K	0.0394	1.180	3.04	4.65	+/- 0.71
Ca-K	0.6770	1.040	64.04	70.38	+/- 0.97
Total			100.00	100.00	

(b) A 試體



PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=35.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Mg-K	0.0113	1.736	3.04	1.95	+/- 0.21
Zn-K	0.0109	1.186	0.75	1.30	+/- 1.34
Al-K	0.0274	1.470	5.65	4.02	+/- 0.16
Si-K	0.1397	1.277	24.06	17.85	+/- 0.33
Fe-K	0.1370	1.155	10.72	15.82	+/- 0.83
Ca-K	0.5737	1.029	55.78	59.06	+/- 0.82
Total			100.00	100.00	

(c) B 試體

圖 5-32 反應性混凝土物 SEM/EDS 分析(a)未包覆水泥之 A 型複合材；
(b)A 試體；(c)B 試體

一般而言，透水性反應材透水係數需大於 1.0×10^{-2} cm/sec，本研究以定水頭試驗法進行試體 A、B 之透水係數測定。測量設備示意圖如圖 5-33 所示，將裝有試體之模具裝上透水圓筒，由透水圓筒頂面注入試驗用水，直到圓筒頂面水溢流，調整注入流速，使水位保持在溢流口，於水位保持固定時，即可置入量筒承接流水，同時按下碼表，在設定的時間按下碼表並同時移出量筒，記錄量筒所承接的水量，並以游標尺量測水頭高度。再透過達西公式推導透水係數 K_T ：

$$K_T = \frac{L}{h} \cdot \frac{Q}{A(t_1 - t_2)} \quad \text{式 5-2}$$

其中 K_T =透水係數，cm/s、 L =試體厚度，cm、 h =水頭高度，cm、 Q =收集之液體體積， cm^3 、 A =試體截面積， cm^2 、 t_1 =試驗開始時間，s、 t_2 =試驗結束時間，s。

經透水試驗測試結果，A 試體透水係數為 0.095 ± 0.004 cm/s，B 試體透水係數為 0.085 ± 0.003 cm/s，兩試體皆符合透水材之規範 K_T 值需大於 0.01 cm/s。

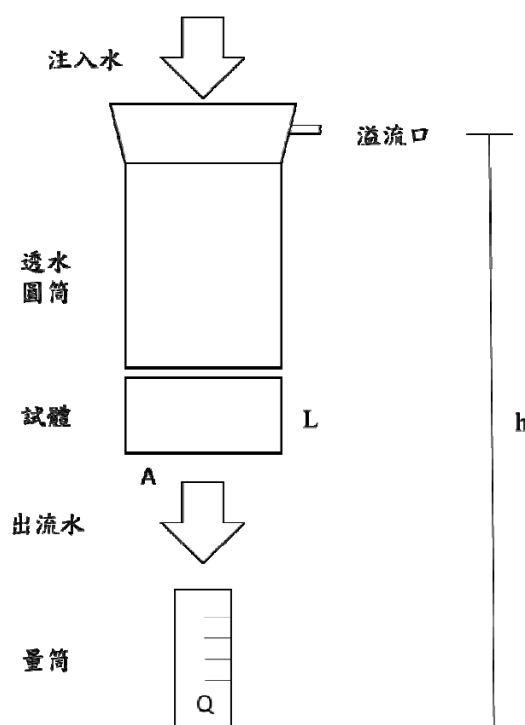


圖 5-33 透水試驗裝置示意圖

綜合上述物化特性分析，以 25%4-8 mesh、40%8-16 mesh、35%小於 16 mesh A 型複合材為骨材，外添加 10%水泥製成之透水性反應材(試體 B)，表面有較高含鐵量且透水係數亦符合 K_T 值需大於 0.01 cm/s 之透水性要求，後續以管柱模擬透水性反應牆試驗中，將以此配比製成之塊材進行相關 Fenton-like 反應性試驗。

5.4 Fenton-like 透水性反應牆模擬試驗

本節透過架設管柱模擬透水性反應牆，以合成之 A 型複合材進行相關 Fenton-like 反應性分析及相關污染物降解試驗。管柱反應材分為粒狀與塊狀兩類，粒狀管柱試驗系模擬將自行合成之 A 型複合材以砂腸袋方式應用於土壤地下水整治，本研究以 4-8 mesh A 型複合材填充於管柱中進行試驗。另一類為模擬以預鑄反應性塊材應用於土壤地下水整治，研究團隊自行開發組合式管柱，將 A 型複合材根據反應性混凝土試驗得到配比預鑄反應性塊材於管柱中，再串接進行相關試驗，相關結果說明如下。

5.4.1 高固液體比系統氫氧自由基量測

由於管柱試驗中反應材與液相比比例遠高於研究初期批次試驗(反應材：反應溶液=1：10)，計畫團隊擬於進行管柱試驗前，以批次試驗提高固液比為 2：1，確定 Fenton-like 系統氫氧自由基量測方法穩健性，並探討不同 pH 環境下對於化學探針量測氫氧自由基之影響。

圖 5-34 為高固液比下，反應材對不同濃度 pCBA 吸附能力結果，實驗中取 50 g A 型複合材，加入不同濃度 50 mL pCBA 震盪 24 小時後分析 pCBA 濃度。從圖中可發現當 pCBA 濃度提高為 5、10 mg/L 時，有較低吸附率。相較於研究初期低固液比之批次試驗，使用 pCBA 濃度為 2.5 mg/L，高固液比時需提高化學探針 pCBA 濃度以利系統中 pCBA 測定與氫氧自由基釋出能力評估。本研究後續管柱系統氫氧自由基釋出能力評估，將設定 pCBA 濃度為 5 mg/L。

由於本系統有別於一般 Fenton-like 系統，屬於高鹼度環境下反應系統，為瞭解在高固液比造成高 pH 值環境時，化學探針 pCBA 穩定性，研究於進行管柱試驗前，先配製 pCBA 濃度為 5.0 mg/L，以 NaOH 及 HNO_3 調整溶液

pH 值，觀察在不同 pH 值環境下 pCBA 穩定性。分析結果如圖 5-35 所示，pCBA 於不同 pH 值環境下靜置 12 小時後濃度變化差異不大，與本系統接近之高 pH 值環境下甚至有最佳回收率，證實系統高 pH 值對 pCBA 穩定性不會造成影響。

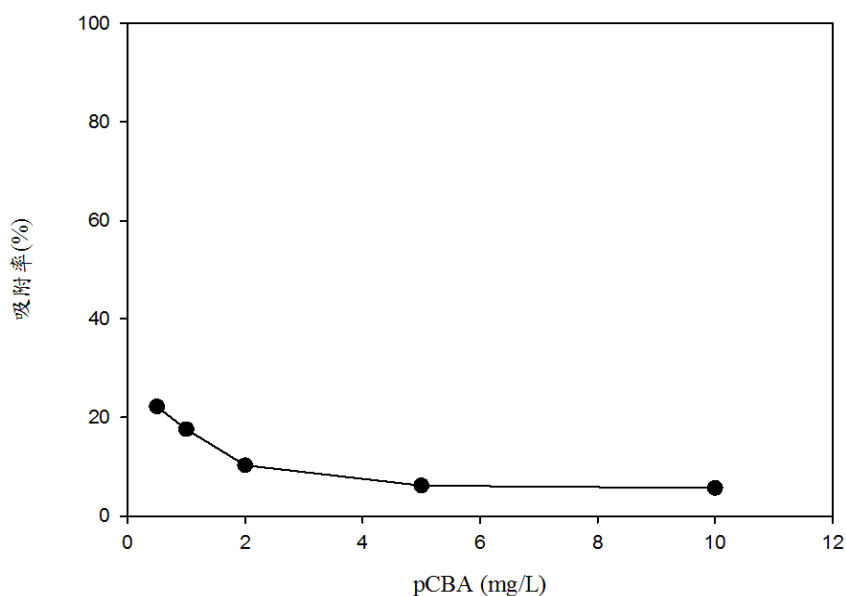


圖 5-34 不同濃度 pCBA 於高固液比之吸附結果
(固液比=2)

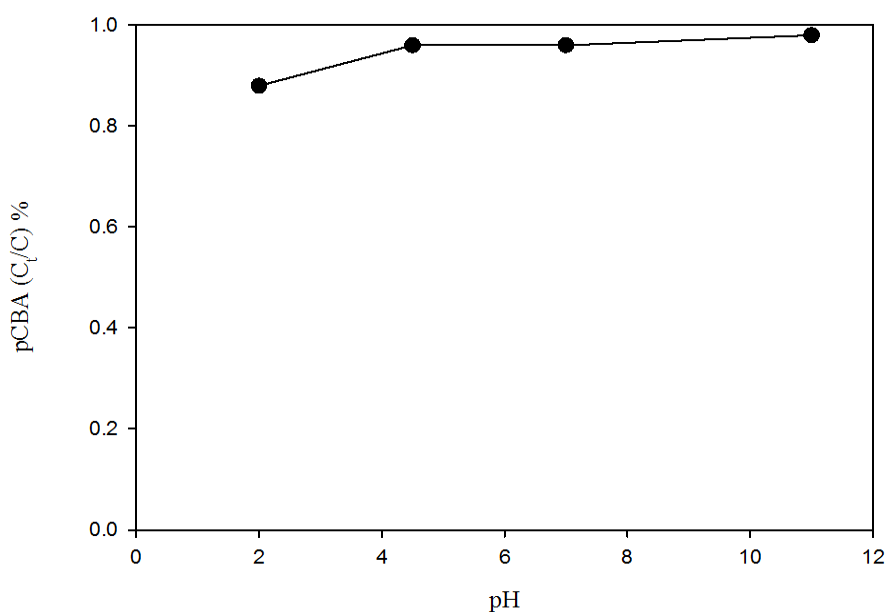


圖 5-35 不同 pH 值對 pCBA 穩定性影響
(pCBA = 2 mg/L)

計畫執行團隊透過上述試驗，證實高 pH 值 pCBA 穩定性，並擇定 pCBA 濃度 5mg/L 作為後續管柱試驗化學探針 pCBA 採用濃度。另外根據計畫初期試驗結果，在低固液比時，以 A 型複合材作為反應材之 Fenton-like 反應系統，其氫氧自由基釋出能力速率限制步驟是反應材的數量，而非系統中 H_2O_2 濃度。為設定後續管柱試驗中，在高固液比情況下系統中 H_2O_2 適合濃度，研究擬透過高固液比批次試驗協助歸納未來管柱試驗中適合之 H_2O_2 濃度。圖 5-36 為 A 型複合材與反應溶液在固液 2、pCBA 濃度 5 mg/L、反應時間 24 小時情況下，pCBA 濃度變化情形。可發現當 H_2O_2 濃度為 100 mg/L，pCBA 分解效率為 16.72%，當 H_2O_2 濃度達 400 mg/L 及 800 mg/L 時，pCBA 分解效率明顯較高，分別達 22.4%、23.14%，亦即氫氧自由基釋出量較多，因此後續管柱試驗， H_2O_2 加藥量皆控制為 400mg/L。

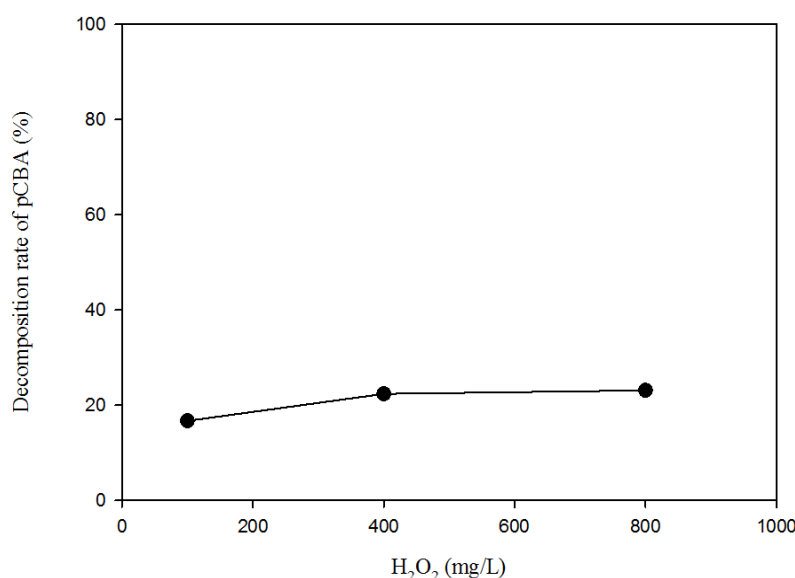


圖 5-36 H_2O_2 濃度對 pCBA 降解之影響
(固液比= 2，pCBA= 5 mg/L)

5.4.2 粒狀反應材管柱試驗

計畫執行團對擬以管柱試驗模擬以合成之 Fenton-like 反應材應用於去除土壤地下水中有機污染物，第一種管柱試驗為直接將 A 型複合材控制粒徑 4-8 mesh 填充於管柱中，其概念為模擬將反應材以類似砂腸袋方式應用於土壤地下水污染整治。管柱設備如圖 5-37 所示，其中管柱長度為 30 cm、直徑 5 cm，為了避免短流，配合蠕動幫浦採用上流式進行試驗。此外，為了瞭解在不同管柱長度下，系統中污染物濃度變化，管柱每隔 5 cm 設置一個採樣孔，於特定時間間隔進行採樣。圖 5-37 為填充不具反應性玻璃球作為相關試驗對照組，圖 5-38 為填充 4-8 mesh A 型複合材。

根據相關資料顯示，以台灣西部沿海的一些中細砂含水層為例來計算地下水流動的速度：若含水層土壤的透水係數 $k = 0.001 \text{ cm/s}$ ，含水層中的水力梯度 $i = 0.01$ (每 100 m 水位下降 1 m)，則地下水水流速度 $v = (0.001 \text{ cm/s}) \times (1 \text{ m} / 100 \text{ m}) = 10^{-5} \text{ cm/sec} \approx 10 \text{ cm/day}$ 。亦即地下水每天約流動 10 cm；實際上的水力梯度可能更小，因此流速更慢。本實驗使用之蠕動幫浦，可提供穩定的流量最低為 0.02 mL/s ，填充 A 型複合材管柱之管柱孔隙體積為 288 mL，管柱長度 30 cm，經換算在管柱中流速約為 0.002 cm/s ，雖然高於一般實際地下水流速，但考量管柱設備與試驗時程，計畫團隊仍以 0.02 mL/s 作為後續管柱試驗進流量。

本研究管柱試驗流速為 0.002 cm/s ，每間隔 5 cm 設置一個採樣孔，採樣頻率則根據管柱流速與採樣孔間隔進行試算，由於每隔約 41 分鐘管柱水流移動 5 cm，即移動一個採樣孔距離，因此管柱試驗採樣頻率為 41 分鐘採一次樣本。採樣方式為透過微量針筒從採樣孔吸取適量溶液進行分析。試驗開始 41 分鐘後於標示 5 cm 採樣孔採第一個樣本，隔 41 分鐘後於標示 5 cm 和 10 cm 採樣孔分別採一個樣本樣，再隔 41 分鐘後於 5 cm、10 cm、15 cm 採樣孔分別採一個樣本樣，再經過 41 分鐘後於 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm 各別採一個樣本，再隔 41 分鐘後於 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm 各別採一個樣本，再經過 41 分鐘後於 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm、30 cm 各別採一個樣本，後續每隔 41 分鐘接於上述 6 個採樣孔進行採樣。每個採樣孔第一次採樣樣本本（5 cm~30 cm 共 6 個採樣孔，為一組）以第一採樣批次（sampling run）稱之，每個採樣孔第二次採樣樣本以第二採樣

批次稱之，相同採樣批次（sampling run）代表意義為：假設同一股地下水流經特定厚度反應材（5 cm~30 cm）之相關濃度梯度變化。

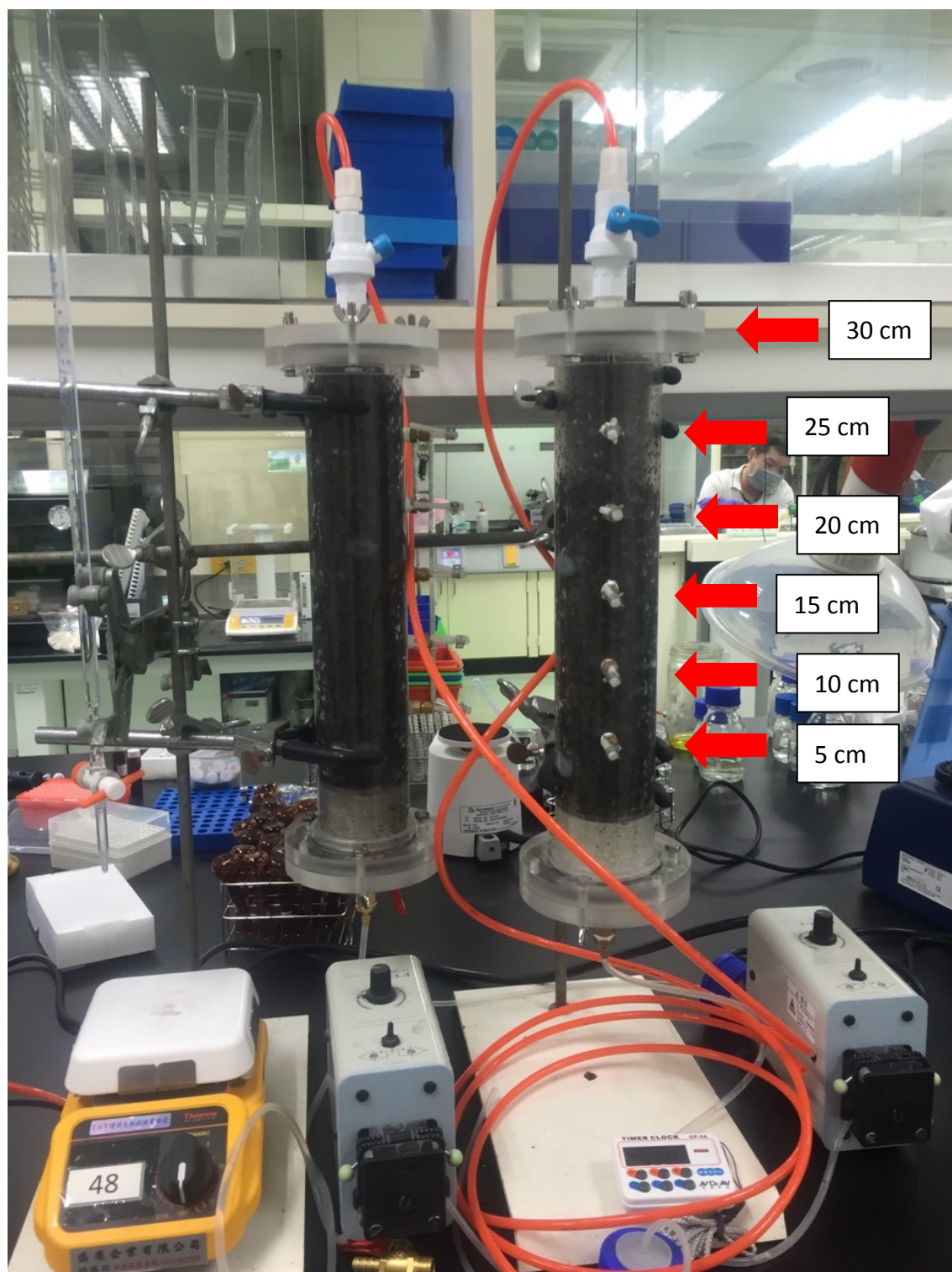


圖 5-37 粒狀管柱試驗設備

1. 粒狀反應材氫氧自由基釋出能力管柱試驗

研究首先以 4-8 meshA 型複合材填充試驗管柱，填充完畢後設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時（約 6 個管柱孔隙體積）後，以切換閥將進流溶液由試劑水改成濃度 5 mg/L pCBA，於切換 41 分鐘後開始進行採樣。圖 5-38 為不同採樣批次 pCBA 吸附試驗濃度變化，不同採樣批次可假設為依時間序列，不同股溶液流經各個採樣孔濃度變化。從圖中可發現各別採樣口（代表溶液流過管柱距離，5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm、30 cm）濃度變化趨勢顯示，越接近進流溶液之採樣口，pCBA 吸附最先達到飽和，5 cm 長度管柱約 5 個採樣批次後達吸附飽和。另外，當達到第 11 個採樣批次，各個採樣口 pCBA 濃度皆接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。因此後續系統氫氧自由基釋出能力評估，待上述 11 個批次時間後，透過切換閥將進流由單純濃度 5 mg/L pCBA 溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與 pCBA 濃度 5 mg/L 之進流溶液。

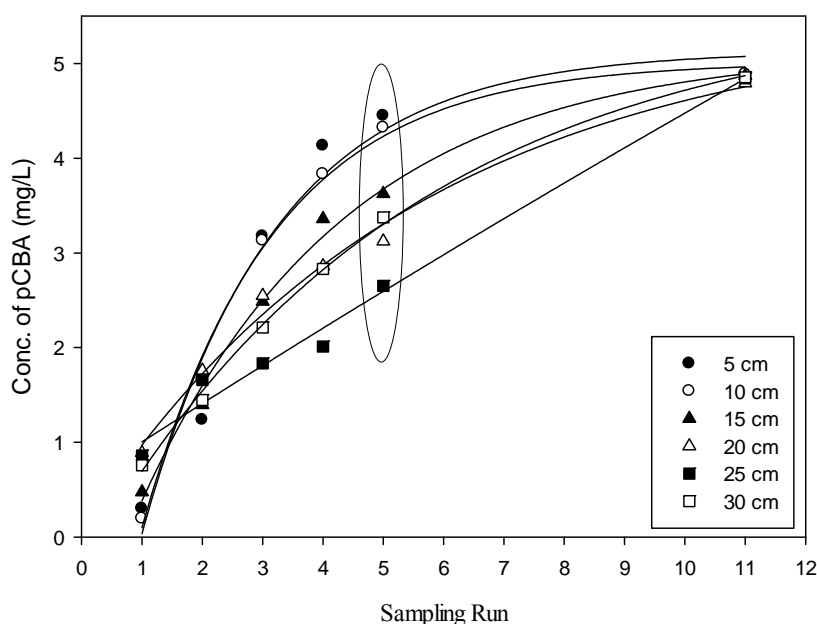


圖 5-38 不同採樣批次 pCBA 吸附試驗（粒狀管柱）

圖 5-39 為不同管柱距離系統中 pCBA 濃度變化，可發現隨著每股溶液流經管柱距離越長，pCBA 濃度緩慢下降，推論管柱中氫氧自由基持續產生，與化學探針 pCBA 持續反應導致其濃度下降。此外初始採樣批次可能受到上一階段反應材吸附 pCBA 影響，pCBA 殘留濃度較高，但隨著採樣批次增加，管柱中氫氧自由基產生有略微增加之趨勢。

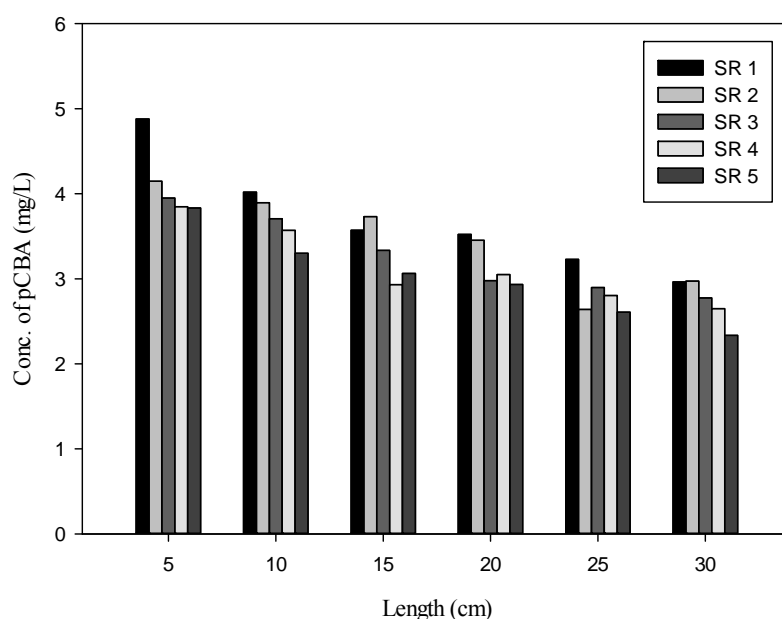


圖 5-39 不同管柱距離 pCBA 濃度變化（粒狀管柱）

2. 粒狀反應材污染物降解管柱試驗

重新以 4-8 mesh A 型複合材填充試驗管柱，填充完畢後設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時（約 6 個管柱孔隙體積）後，透過切換閥將進流溶液由試劑水改成苯濃度 10 mg/L 之進流溶液，於切換 41 分鐘後開始進行採樣。圖 5-40 為不同採樣批次苯吸附濃度變化，從初期採樣批次濃度較低可推論 A 型複合材會吸附苯，隨著採樣批次增加，管柱系統漸漸達吸附飽和。當達到第 7 個批次採樣時間後，各個採樣口苯濃度才接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。因此後續系統苯降解試驗，待上述 7 個採樣批次後，以切換閥將進流由單純濃度 10 mg/L 苯溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與苯濃度 5 mg/L 之進流溶液。

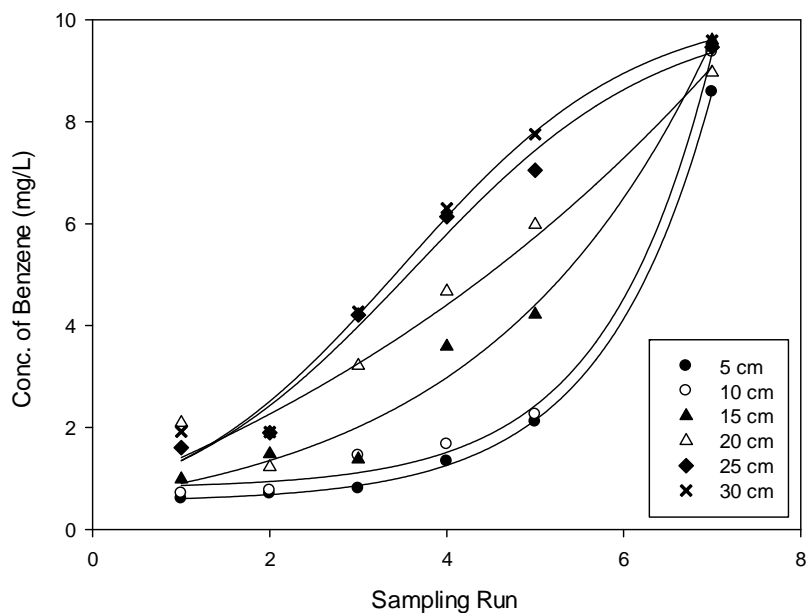


圖 5-40 不同採樣批次苯濃度變化（粒狀管柱）

圖 5-41 為不同管柱距離，粒狀管柱系統苯降解率，從圖中可發現粒狀管柱系統對苯有很好的降解效率，隨著溶液通過管柱距離越長，苯降解效率越高。然而初期採樣批次降解效率低於 40%，推論因為降解試驗進行前，先使管柱吸附苯達飽和，導致系統苯負荷高於設定之進流液濃度，以致於低估初期採樣批次之降解效率。整體而言，隨著採樣批次增加，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，最高去除效率達 94 %。

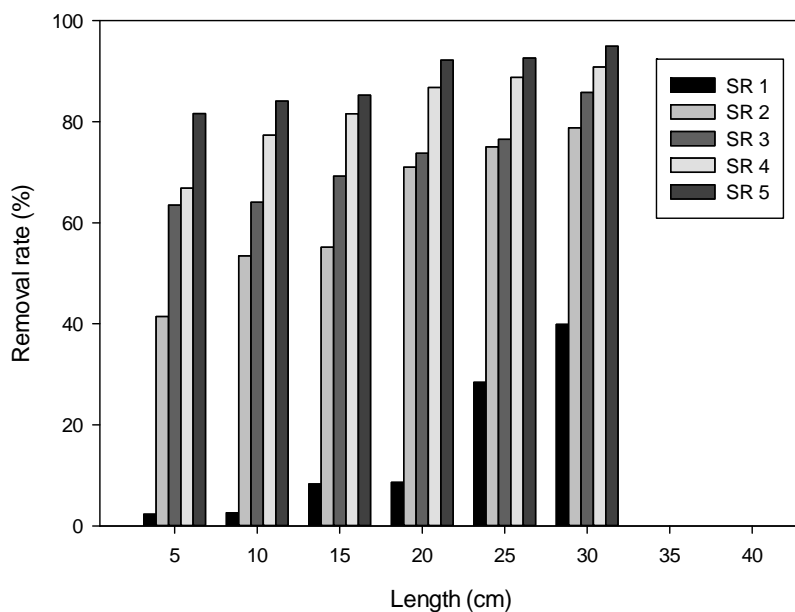


圖 5-41 不同管柱距離，系統苯降解率（粒狀管柱）

接著再次重新以 4-8 mesh A 型複合材填充試驗管柱，填充完畢後設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時（約 6 個管柱孔隙體積）後，以切換閥將進流溶液由試劑水改成 MTBE 濃度 10 mg/L 之進流溶液，於切換 41 分鐘後開始進行採樣。圖 5-42 為不同採樣批次 BTBE 吸附試驗濃度變化。從圖中可發現需達到第 7 個採樣批次，各個採樣口 MTBE 濃度方才接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。因此後續系統 MTBE 降解試驗，待上述 7 個採樣批次後，以切換閥將進流由單純濃度 10 mg/L MTBE 溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與 MTBE 濃度 10 mg/L 之進流溶液。

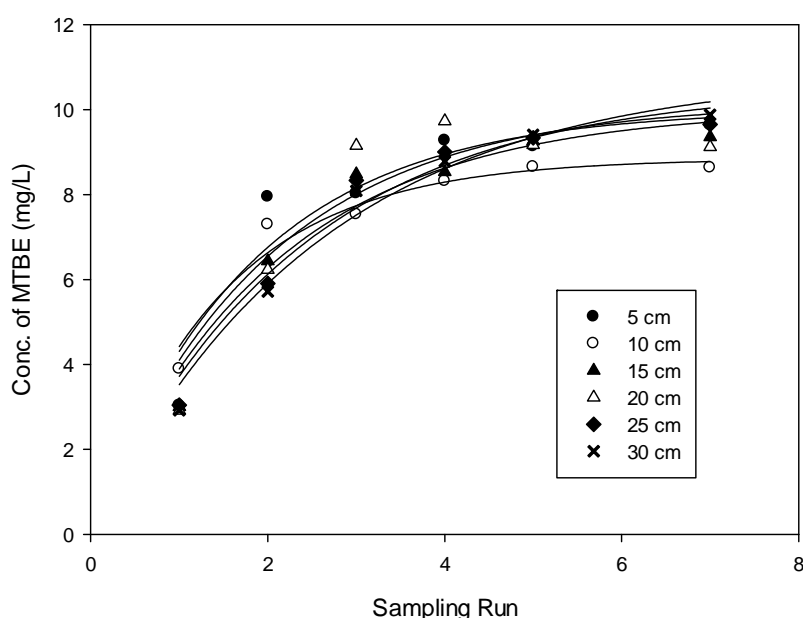


圖 5-42 不同採樣批次 MTBE 濃度變化（粒狀管柱）

圖 5-43 為不同採樣批次系統中 MTBE 降解率，可發現隨著溶液通過管柱距離越長，MTBE 降解效率越高，初期採樣批次推論因為反應材已吸附 MTBE 達飽和，導致系統 MTBE 負荷較高，以致於低估降解效率。隨著採樣批次增加，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解 MTBE，最高去除效率達 53%。

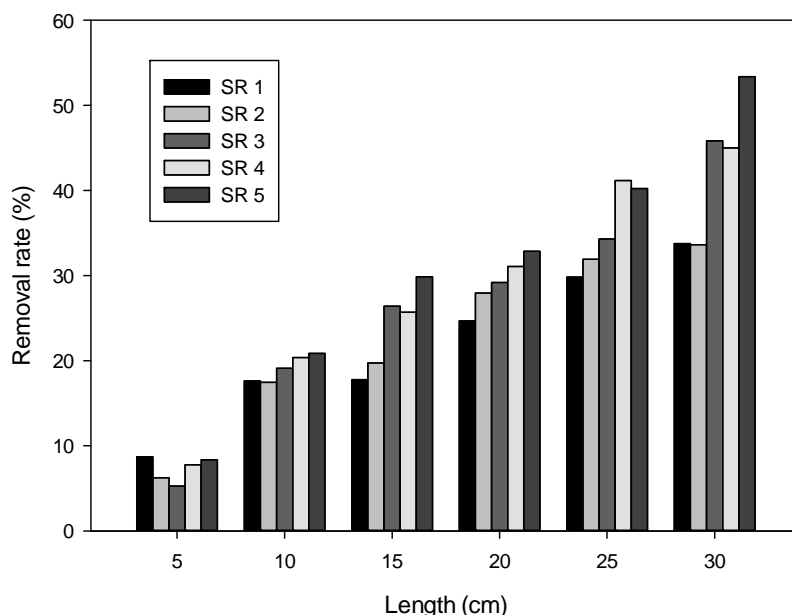


圖 5-43 不同管柱距離，系統 MTBE 降解率（粒狀管柱）

5.4.3 塊狀反應材管柱試驗

有別於以粒狀反應材直接充填管柱，模擬砂腸袋形式透水性反應牆。塊狀反應材管柱試驗為模擬以預鑄反應性塊材應用於土壤地下水整治，設備如圖 5-44 所示。整體管柱設備由數個長度 5 cm 直徑 4.5 cm 的小管柱串聯而成，小管柱分別填充玻璃球與塊狀反應材，其中塊狀反應材製備方式為根據 5.3 節歸納之反應性混凝土配方，將適當級配之 A 型複合材添加水泥與水拌合後，直接以小管柱為模具進行預鑄，養護一天得之。整體管柱組合方式為進流端以充填玻璃球管柱連接，接著組合預鑄之反應塊材管柱，再組合充填玻璃球管柱，接著再組合預鑄之反應塊材管柱，以次類推。其中每段充填玻璃球管柱為濃度監測用，皆設置採樣孔，每段預鑄之反應塊材為系統 Fenton-like 反應區。試驗設定之進流流量與採樣間隔計算方式皆與 5.4.2 節相同。

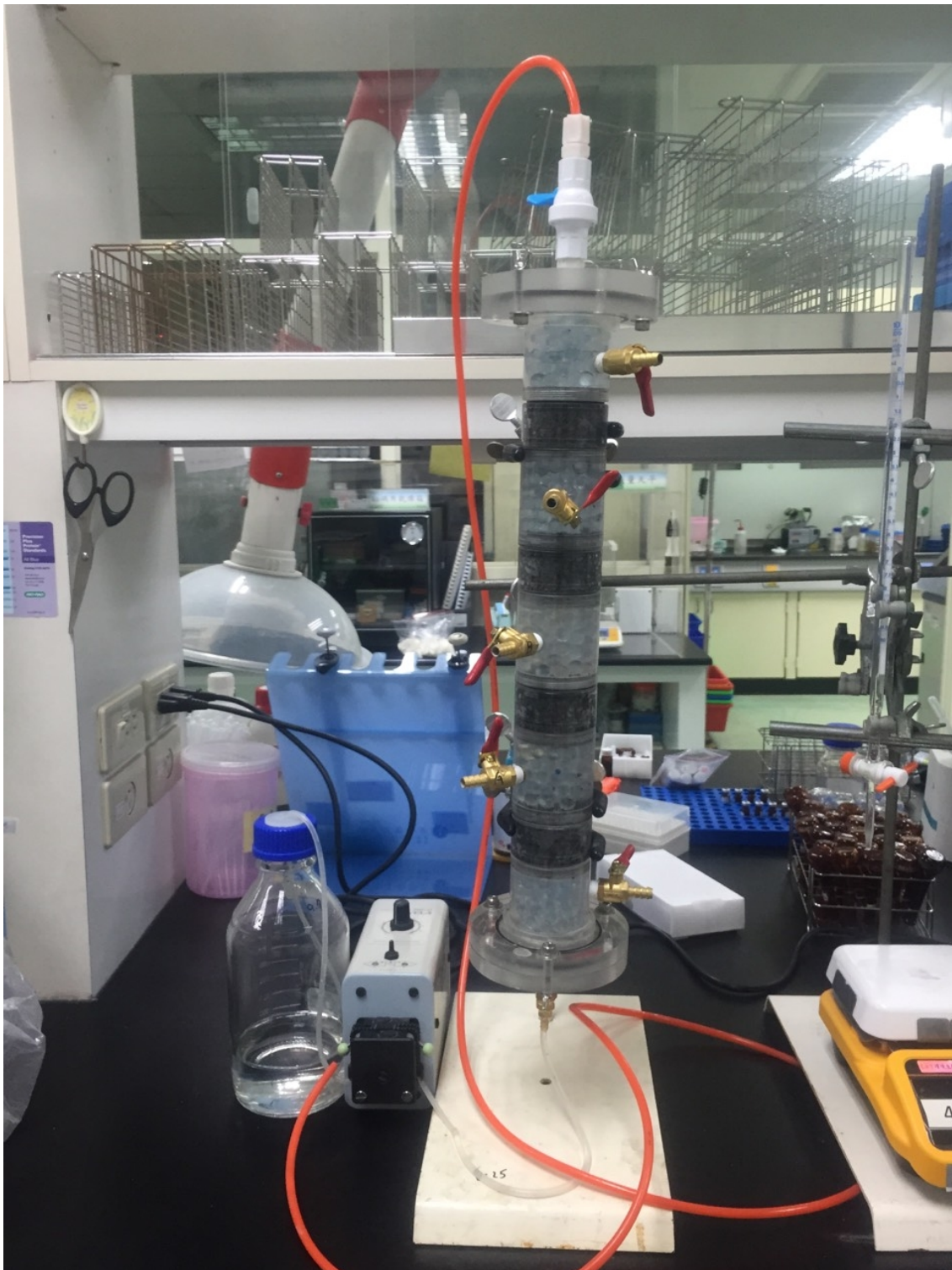


圖 5-44 塊狀管柱試驗設備

1. 塊狀反應材氫氧自由基釋出能力管柱試驗

管柱設備組合完成後，首先設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時後，以切換閥將進流溶液由試劑水改成濃度 5 mg/L pCBA，於切換 60 分鐘後開始進行採樣。圖 5-45 為不同採樣批次 pCBA 吸附試驗濃度變化，從圖中同樣可發現各別採樣口濃度變化趨勢顯示，越接近進流溶液之採樣口，pCBA 吸附最先達到飽和，當達第 11 個採樣批次時，各個採樣口濃度皆接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。因此待上述 11 個採樣批次後，以切換閥將進流由單純濃度 5 mg/L pCBA 溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與 pCBA 濃度 5 mg/L 之進流溶液，觀察系統氫氧自由基之釋放能力。

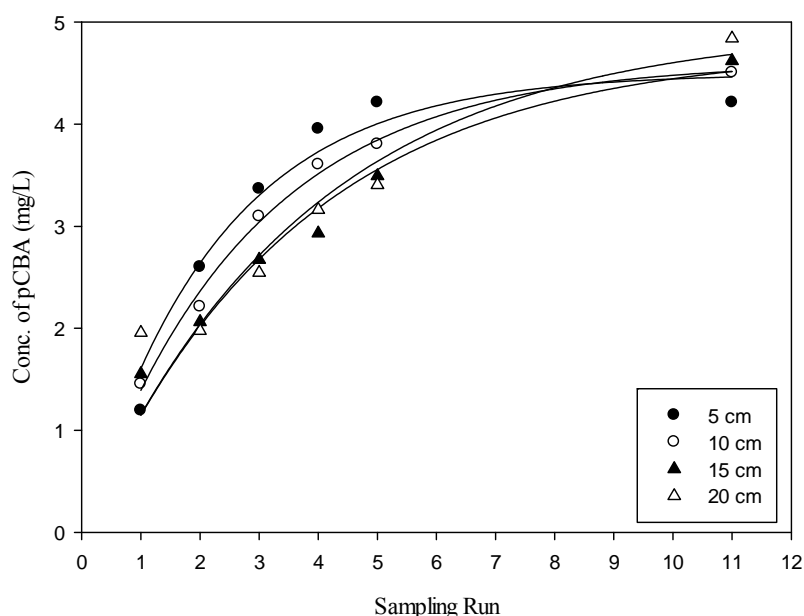


圖 5-45 不同採樣批次 pCBA 吸附試驗（塊狀管柱）

圖 5-46 為不同管柱距離系統中 pCBA 濃度變化，可發現經水泥包覆之 A 型複合材仍具有誘發 Fenton-like 反應特性。與粒狀管柱系統相似，隨著每股溶液流經管柱距離越長，pCBA 濃度亦緩慢下降，且濃度下降幅度與粒狀管柱系統相近，每個採樣孔濃度相近，推論系統中氫氧自由基穩定而且緩慢釋出。

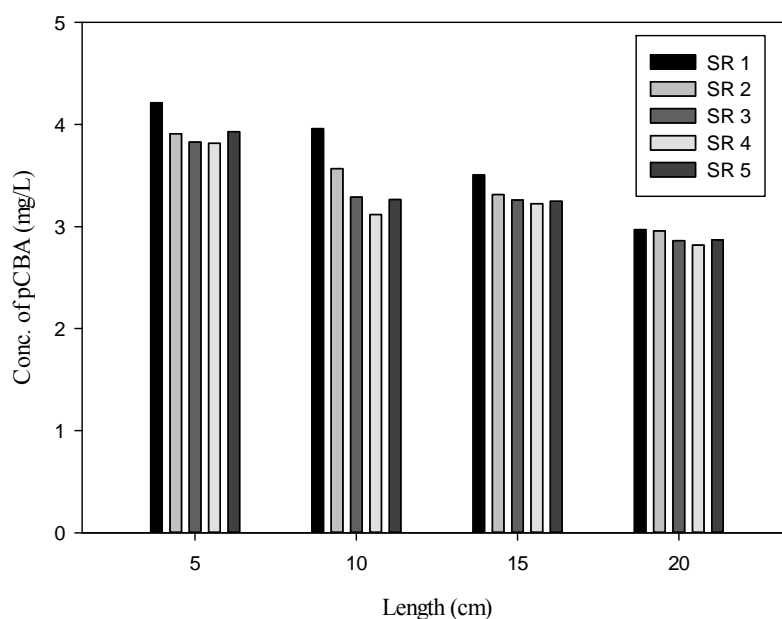


圖 5-46 不同管柱距離 pCBA 濃度變化（塊狀管柱）

2. 塊狀反應材污染物降解管柱試驗

重新更換乾淨之充填玻璃球管柱與未使用過之預鑄反應材管柱，仿照圖 5-44 組合後，設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時後，以切換閥將進流溶液由試劑水改成苯濃度 10 mg/L 之進流溶液，接著於每個採樣批次取樣分析，直到各個採樣口濃度接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。後續進行系統苯降解試驗，以切換閥將進流由單純濃度 10 mg/L 苯溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與苯濃度 10 mg/L 之進流溶液。圖 5-47 為不同管柱距離系統中苯降解率，可發現以包覆水泥之 A 型複合透水性塊材，仍具有誘發 Fenton-like 反應能力，初期採樣批次類似粒狀管柱試驗結果。苯降解效率因為塊材吸附污染物造成系統負荷較高，導致低估苯降解率，隨著採樣批次增加，降解效率漸漸提升，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，最高去除效率達 45%。相較於粒狀管柱系統，塊材管柱由於表面反應材較少，對苯降解效率相對較低。

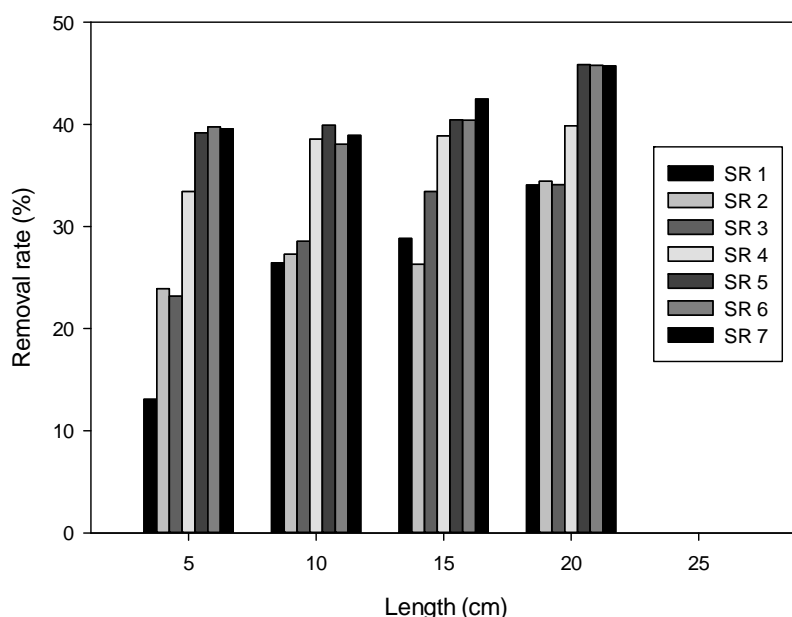


圖 5-47 不同管柱距離，系統苯降解率（塊狀管柱）

接著再次重新更換乾淨之充填玻璃球管柱與未使用過之預鑄反應材管柱，設定 0.02 mL/s 進流量通入試劑水，經過 24 小時後，以切換閥將進流溶液由試劑水改成 MTBE 濃度 10 mg/L 之進流溶液。接著於每個採樣批次取樣分析，直到各個採樣口濃度接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。後續進行系統 MTBE 降解試驗。以切換閥將進流由單純濃度 10 mg/L MTBE 溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與 MTBE 濃度 10 mg/L 之進流溶液。圖 5-48 為不同管柱距離系統中 MTBE 降解率，可發現隨著採樣批次增加，系統對 MTBE 降解效率漸漸提升，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，於第 7 個採樣批次 MTBE 降解率達最高 70%。

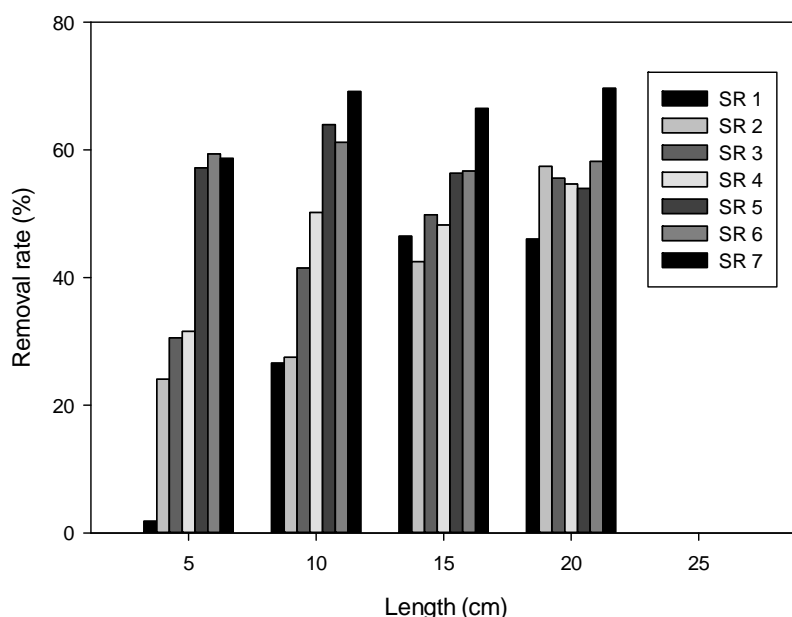


圖 5-48 不同管柱距離，系統 MTBE 降解率（塊狀管柱）

5.4.4 小結

計畫團隊以粒狀管柱試驗模擬將反應材以砂腸袋方式應用於土壤地下水整治，發現管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率可達 94 %及 53%。以塊狀管柱試驗模擬預鑄反應性混凝土塊材，發現管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，亦屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率可達 46 %及 70%。進一步檢討兩種管柱系統可發現，粒狀管柱系統中，單位反應材鐵含量（EDS 分析：29%）遠高於塊狀管柱系統(EDS 分析：3%)，而粒狀管柱系統 Fenton-like 反應性亦優於塊狀管柱系統。推測在粒狀管柱系統，由於鐵化合物暴露量高， H_2O_2 適合操作濃度應大於塊狀管柱系統，亦即適度提高系統中 H_2O_2 濃度，應可提升苯與 MTBE 降解效率。塊狀管柱系統雖然經 SEM/EDS 表面分析，表面鐵含量僅有 3%，但實驗證實仍具催化 Fenton-like 反應特性，但由於塊狀試驗管柱中實際預鑄透水性反應材區段僅 20 公分，對於苯降解效率遠低於粒狀管柱，增加反應材管柱長度，應可有效提高污染物去除效率。

就未來實務應用而言，從圖 5-41 為粒狀管柱系統苯降解效率可發現，在相同採樣口中，初始採樣批次，系統對於苯降解效率遠小於後期採樣批

次。由於反應材對於污染物存在吸附現象，因此系統反應初期污染物負荷較實驗設計污染物濃度高，導致通入同樣 H_2O_2 濃度設定下初期採樣批次污染物降解效果較差。在未來實務應用建議上，面對含苯之有機污染物，系統初期可特別提高 H_2O_2 濃度來確保初期之苯降解效率。MTBE 同樣有類似現象（圖 5-43），而且隨著通過管柱路徑越長，降解效率越好情形越明顯，但降解效率明顯低於苯。由於 MTBE 相較於苯，屬難分解有機物，實務上提高整體系統 H_2O_2 濃度並增加管柱長度（砂腸袋厚度）應有助於提高降解效率。

計畫團隊製作之透水性混凝土反應材，透水係數為 0.085 cm/s ，符合透水材之規範。由於塊材具有一定強度，相較於粒狀反應材應用，以預鑄形式建構之反應牆具有作為土壤地下水污染預防圍阻體之潛力。從執行結果發現，塊狀管柱對苯降解能力小於粒狀管柱，未來在實務應用上，提高污染物與反應材接觸時間，例如增加強體厚度、改善透水性混凝土製備方式，增加反應材暴露面積，應可提高處理效率。

第六章 結論與建議

本研究探討自行合成之複合型鐵氧化物及純物質鐵氧化物於反應系統中氫氧自由基釋放能力，建立鐵氧化物之反應特性資料庫。接著以篩選出之 A 型複合型鐵氧化物作為製備透水性混凝土之骨材，檢討其工程特性與 Fenton-like 反應特性，透過粒狀與塊材管柱試驗，監測系統之氫氧自由基釋放能力、污染物降解行為，期建立適用於現地污染整治之緩釋型類芬頓綠色工程材料。茲將本計畫結論及建議分述如后。

6.1 結論

1. 自行合成之 A 型複合材主要晶相為矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (wustite, FeO)。
2. 自行合成之 B 型複合材主要晶相為矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (Magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (Wustite, FeO)，另外含有針鐵礦 (Goethite, FeOOH) 及四方硫鐵礦 (Mackinawite, $\text{FeS}_{0.9}$)。
3. 根據 XRD 分析，自行合成之 A 型複合材磁鐵礦晶相較 B 型複合材顯著，XPS、著磁性分析亦顯示 A 型複合材 Fe^{3+} 比例顯著高於 B 型複合材且著磁性較高。
4. 純過氧化氫條件下，pCBA 被氧化的效果經 4 小時候僅 7%，表示 pCBA 不易受到過氧化氫的破壞，適合作為本研究量測氫氧自由基反應速率之化學探針。
5. 不同鐵氧化物吸附 pCBA 效應試驗發現，試藥級鐵氧化物對 pCBA 的吸附效果相當接近，大約 23%。而自行合成之 A、B 鐵系複合材對 pCBA 皆沒有明顯吸附效果，即使經過 24 小時的吸附 A 複合材與 B 複合材別僅能吸附 6% 與 7% pCBA。
6. 氫氧自由基的釋放能力可以由 pCBA 的擬一階反應動力模式進行探討，可得到 pCBA 的迴歸直線，藉由擬一階反應速率常數 k_{obs} 進行比較， k_{obs} 值越大表示氫氧自由基的釋放能力越強。
7. 歸納研究結果，可發現不同鐵氧化物，其 Fenton-like 反應系統較佳氫氧自由基反應條件分別是， FeO ：10 g/50 ml、 H_2O_2 濃度 1200 mg/L； Fe_3O_4 ：

5g/50 ml、 H_2O_2 濃度 800 mg/L； Fe_2O_3 ：5g/50 ml、 H_2O_2 濃度 1200 mg/L。
A、B 型鐵系複合材：5 g/100 ml、 H_2O_2 濃度 400 mg/L。

8. A 型鐵系複合材 Fenton-like 反應性明顯優於 B 型鐵系複合材。
9. 純物質鐵氧化物 k_{obs} 值普遍大於自行合成之複合型鐵氧化物，然而 A、B 複合材的含鐵量皆遠小於純物質鐵氧化物。若進一步考慮單位含鐵量下氫氧自由基的釋放能力，自行合成之複合型鐵氧化物具有作為 Fenton-like 反應材之潛力。
10. 劑量對 Fenton-like 系統氫氧自由基釋放能力試驗亦可發現，複合型鐵氧化物於系統中劑量越高 k_{obs} 亦越高，應有利於應用在透水性反應牆材。
11. A 型鐵系複合材製成之透水性混凝土反應材，透水係數為 0.085 cm/s，符合透水材之規範。
12. 以粒狀管柱試驗模擬將 A 型複合材以砂腸袋方式應用於土壤地下水整治，在 H_2O_2 濃度 400 mg/L，苯或 MTBE 濃度為 10 mg/L 情況下，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 94 % 及 53 %。
13. 以塊狀管柱試驗模擬預鑄反應性混凝土塊材（A 型複合材）應用於土壤地下水整治，在 H_2O_2 濃度 400 mg/L，苯或 MTBE 濃度為 10 mg/L 情況下，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 46 % 及 70 %。

6.2 建議

1. 未來實務應用而言，面對含苯之有機污染物，系統初期可特別提高目前系統 H_2O_2 濃度來確保初期之苯降解效率。
2. MTBE 相較於苯，屬難分解有機物，實務上提高整體目前系統 H_2O_2 濃度並增加管柱長度（砂腸袋厚度）應有助於提高降解效率。
3. 塊狀管柱對苯降解能力小於粒狀管柱，未來在實務應用上，提高污染物與反應材接觸時間，例如增加強體厚度、改善透水性混凝土製備方式，增加反應材暴露面積，應可提高處理效率。

4. 計畫團隊製作之透水性混凝土反應材具有一定強度，相較於粒狀反應材應用，以預鑄形式建構之反應牆具有作為土壤地下水污染預防圍阻體之潛力，值得進一步研究相關應用。
5. 塊狀管柱對於 MTBE 去除效果可達 70%，由於計畫使用添加混凝土來預鑄塊材，部分替代骨材使用小於粒狀反應材之級配，是否因細顆粒存在吸附，或是混凝土存在於系統中造成的影響，於本計畫未能有充分期程進行檢討，有待團隊未來進一步釐清。
6. 計畫實驗設計並未評估土壤介質存在時對於系統之影響，土壤中有機質或含鐵成分對於 Fenton-like 系統整體效益應於模場試驗時進一步評估。

第七章 參考文獻

- Baldriana P., Merhautová V., Gabriela J., Neruda F., Stopkab P., Hrubý M. and Beneš M. J., Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides., *Free Radica Biol MedApplied Catalysis B: Environmental*, 66, 258–264, 2006.
- Bandara J., Mielczarski J. A. and Kiwi J., Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation., *Langmuir*, 15, 7680-7687, 1999.
- Barry Halliwell, John, M.C. Gutteridge and Okezie I. Aruoma., The deoxyribose method: A simple “test-tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals., *Analytical Biochemistry*, 165(1), 215-219, 1987.
- Blackburn, A.C., Doe, W.F. and Buffinton, G.D., Salicylate hydroxylation as an indicator of hydroxyl radical generation in dextran sulfate-induced colitis., *Free Radica Biol Med*, 25(3), 305-313, 1998.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E. and Setal, G.B., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediate in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction., *J. Phys. Chem. A*, 102, 5542-5550, 1998.
- Brian, C.K. and Aelion C.M., Petroleum mass removal from low permeability sediment using air aparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation., *Journal of Contaminant Hydrology*, 367-383, 2000.
- Brown, R. A., Robinson, D., Skladany, G. and Loeper, J., Response to Naturally Occurring Organic Material : Permanganate versus Persulfate., *Proceedings of ConSoil, 2003-8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgium*, 1686-1691, 2003.
- Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T. and Richardson, T. L., Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent., *Water Research*, 39(1), 107-118, 2005.

- Chao Tai, Jin-Feng Peng, Jing-Fu Liu, Gui-Bin Jiang and Hong Zou., Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography., *Analytica Chimica Acta*, 527, 73–80, 2004.
- Chen, P. H. and Watts, R. J., Determination of Rates of Hydroxyl Radical Generation in mineral-Catalyzed Fenton-like Oxidation. *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, 10(3), 201-208, 2000.
- Chiou, C. S., Chen, Y. H., Chang, C. Y., Shie, J. L., Liu, C. C. and Chang, C. T., Photochemical Oxidation of Polyethylene Glycol in Aqueous Solution by UV/H₂O₂ with Steel Waste. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 37(4), 321-328, 2006.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W. and Yoon, J., Linear correlation between inactivation of E.coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res*, 38, 1069–1077, 2004.
- Choi, J. H., Kim, Y.H. and Choi, S. J., Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers., *Chemosphere*, 67, 1551-1557, 2007.
- Chou, S. and Huang, C., Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 38(12), 2719-2731, 1999.
- Costa, R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A. and Fabris J.D., Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃–xMxO₄(Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions., *Journal of Hazardous Materials*, 129, 171–178, 2006.
- Costa, R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Ardisson J.D., Rios R.V.A., Silva C.N. and Lago R.M., Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃–xMxO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂., *Catalysis Communications*, 4(10), 525–529,

2003.

Davidson, J. M. and Creek, D. M., Using the gasoline additive MTBE in forensic environmental investigations., *Environmental Forensics*, 1, 31-36, 2000.

Degradation, *Langmuir* , 15 (22), 7680 – 7687, 1999.

Fajerwerg, K., Foussard J.N., Perrard A. and Debellefontaine H., Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5, *Water Science and Technology*, 35(4), 103–110, 1997.

Fang Guang-rong, Liu Li-ming, Li Ling, Liu Li-hong and Song Gong-wu., Determination of Hydroxyl Radicals by Flow Injection Fluorometry., *Journal of Analytical Science*, 20(1), 63-66, 2004.

Ferguson, S. H., Woinarski, A. Z., Snape, I., Morris, C. E. and Revill, A. T., A Field of in Situ Chemical Oxidation to Remediate Long-term Diesel Contaminated Antarctic Soil., *Cold Regions Science and Technology*, 40, 47-60, 2004.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB), *ChemKnowledge (Database Disk)*, 64, 2005.

Hou, W. C. and Jafvert, C. T., Photochemistry of Aqueous C60 Clusters: Evidence of 1O2 Formation and its Role in Mediating C60 Phototransformation., *Env. Sci Technol* , 43, 5257–5262, 2009.

Huang, C. P., Dong, C. D. and Tang, Z. M., Advanced Chemical Oxidation: It's Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment., *Chemical Engineering Progress*, 62-66, 1995.

Huling, S. G., Jones, P. K., Ela, W. P. and Arnold, R. G., Fenton-driven chemical regeneration of M TBE-spent GAC, *Water Research*, 39(10), 2145-2153, 2005.

International Technology and Regulatory Cooperation (ITRC), *Technical and*

- Regulatory Guidance for In-Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater.*, 2nd. Ed., 2005, <http://www.itrcweb.org/>.
- Isherwood, W.F., Enhancing Aquifer Cleanup with Reinjection., Paper Presented at *National Ground Water Association Meeting*, Houston. Texas, 4-6, 1992.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J. and Jiang, J., A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment., *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 813-817, 2010.
- Jousset. A., Lara E., Nikolausz M., Harms H. and Chatzinotas A., Application of the denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) technique as an efficient diagnostic tool for ciliate communities in soil., *Science of the Total Environment*, 408, 1221-1225, 2010.
- Kakarla, K. C. and Watts, R. J., Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soil., *Journal of Environmental Engineering*, 123(1), 11-17, 1997.
- Kavitha, V., and Palanivelu, K., The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243, 2004.
- Kelly, K. L., Marleym, M. C. and Sperry, K. L., In-situ Chemical Oxidation on MTBE., *Proceedings of 2002 Joint CSCE/EWRI of ASCE International Conference on Environmental Engineering, Niagara Falls, Ontario, Canada.*, 2002.
- Kong, S. H., Watts, R. J. and Choi, J. H., Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide., *Chemosphere*, 37(8), 1473-1482, 1998.
- Lee, J. M., Kim, J. H., Chang, Y. Y., and Chang, Y. S., Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 222-230, 2009.

- Lin, S. S. and Gurol, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen peroxide, and Implications., *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1417-1423, 1998.
- Lücking, F., Köser, H., Jank, M., and Ritter, A., Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, 32(9), 2607-2614, 1998.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T. and Chiron, S., Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH., *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 453-458, 2008.
- Michael S. Elovitz and Urs von Gunten., Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept., *Ozone : Science & Engineering*, 21, 239-260, 1999.
- Morrison, S. J., Metzler, D. R. and Dwyer, B. P., Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling., *Journal of Contaminant Hydrology*, 56, 99-116, 2002.
- Neyens, E. and Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique., *J. Hazard. Mater.*, 98, 33-50, 2003.
- Nicholas Smirnoff and Quinton J. Cumbs., Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes., *Phytochemistry*, 28(4), 1057-1060, 1989.
- Pignatello, J. J., Dark and Photoassisted Fe^{+3} Catalyzed of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen., *Environmental Science and Technology*, 26(5), 944-951, 1992.
- Plumlee, M. H., McNeill, K. and Reinhard, M., Indirect Photolysis of Perfluorochemicals: Hydroxyl Radical-Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Acetate (N-EtFOSAA) and Other Perfluoroalkanesulfonamides., *Environmental Science and Technology*, 43, 3662-3668, 2009.

- Qian S. Y., Kadiiska M.B., Guo Q. and Mason R.P., A novel protocol to identify and quantify all spin trapped free radicals from in vitro/in vivo interaction of HO · and DMSO: LC/ESR, LC/MS, and dual spin trapping combinations., *Free Radica Biol Med*, 38(1), 125-135, 2005.
- Quan, H. N., Teel, A. L. and Watts, R. J., Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils., *Journal of Hazardous Materials*, 102(2-3), 277-289, 2003.
- Ravikuma, J. X. and Gurol, M. D., Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand. *Environmental Science & Technology*, 28(3), 394-400, 1994.
- Rhodes C.J., Tran T.T. and Morris H., A determination of antioxidant efficiencies using ESR and computational methods., *Spectrochim Acta Part A*, 60(6), 1401-1410, 2004.
- Sabhi S. and Kiwi J., Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts., *Water Res.*, 35 (8), 1994-2002, 2001 Jun.
- Schäfer, D., Köber, R. and Dahmke, A., Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation., *Journal of Contaminant Hydrology*, 65, 183-202, 2003.
- Schnarr, M., Truax, C., Farquhar, G., Hood, E., Gonullu, T. and Stickney, B., Laboratory and Controlled Field Experiments Using Potassium Permanganate to Remediate Trichloroethylene and Perchloroethylene DNAPLs in Porous Media., *J. Contam. Hydrol*, 29, 205-224, 1998.
- Siegrist, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L. and Lowe, K. S., Principle and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate., *Journal of Hazardous Materials*, 90, 323-324, 2001.
- Stolze K., Udilova N., Rosenau T., Hofinger A. and Nohl H., Spin adduct formation from lipophilic EMPO-derived spin traps with various

- oxygen-and carbon-centered radicals., *Biochem Pharmacol*, 69(2), 297-305, 2004.
- Takeshita K., Fujii K., Anzai K. and Ozawa T., In vivo monitoring of hydroxyl radical generation caused by x-ray irradiation of rats using the spin trapping/EPR technique., *Free Radica Biol Med*, 36(9), 1134-1143, 2004.
- Taubert D., Breitenbach T., Lazar A., Censarek P., Harlfinger S., Berkels R., Klaus W. and Roesen R., Reaction rate constants of superoxide scavenging by plant antioxidants., *Free Radica Biol Med*, 35(12), 1599-1607, 2003.
- Tsai, T. T. and Kao, C. M., Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag., *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 466-472, 2009.
- Tsai, T. T., Kao, C. M. and Wang, J. Y., Remediation of TCE-contaminated groundwater using acid/BOF slag enhanced chemical oxidation., *Chemosphere*, 83(5), 687-692, 2011.
- USEPA, *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation.*, EPA/600/R-98/125, 1998.
- Walling, C., Fenton's reagent revisited., *Accounts Chem. Res.*, 8, 125-131, 1975.
- Watts, R. J., Haller, D. R., Jones, A. P. and Teel, A. L., A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reaction., *Journal of Hazardous Materials*, 76, 73-89, 2000.
- Watts, R. J., Michael, K. F., Kong, S. H. and Amy, L. T., Hydrogen Peroxide Decomposition in Model Subsurface Systems., *Journal of Hazardous Materials*, 69, 229-243, 1999.
- Watts, R. J., Udell, M. D. and Rauch, P. A., Treatment of Pentachlorophenol Contaminated Soil Using Fenton's Reagent., *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 7, 335-345, 1990.
- Yan, Y. E. and Schwartz, F. W., Oxidative Degradation and Kinetics of Chlorinated Ethylenes by Potassium Permanganate., *J. Contam. Hydrol*, 37,

343-365, 1999.

Zhao Yapinga, Yu Wenlia, Wang Dapua, Liang Xiaofengb and Hu Tianxib., Chemiluminescence determination of free radical scavenging abilities of 'tea pigments' and comparison with 'tea polyphenols'., *Food Chemistry*, 80(1), 115-118, 2003.

Zytner, R.G., Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media., *Journal of Hazardous Materials*, 38, 113-124, 1994.

王淑娟，液相光催化反應之氫氧自由基生成量測-以甲醇為自由基捕捉劑，**碩士論文**，國立高雄第一科技大學，高雄，2006 年。

何健人，我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向，**工業污染防治**，第一百二一期，第 89-111 頁，2012 年。

谷學新、邵超、鄒洪、郭啟華，一個新的測定 Fenton 反應產生的·OH 及清除的螢光方法，**分析科學學報**，第十八卷，第六期，2002 年。

林宏德、林瑞玲、吳曉蓉，透水性鋪面材料之特性調查研究，**專題論文**，中華大學交通與物流管理學系，新竹，2002 年。

林志棟、雷揚中，不同透水性鋪面成效評估比較分析，**透水性材料特性及鋪面成效評估研討會專輯**，第 2-1~2-9 頁，2004 年。

林金明，活性氧的化學發光測定法，**環境科學學報**，第二十三卷，第二期，2003 年。

施淑芳老師、林依蓁，甲基第三丁基醚，國家環境毒物研究中心，2014 年。
取自 http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq_detail.php?id=67.

徐武軍、陳陵援、郭東瀛、邱作基，**石油化學工業能源、環保與工安篇**，滄海書局，第 20-39 頁，1998 年。

梁愛惠、蔣治良、周蘇梅、周玉嬋、梁月園、陳麗玉，羅丹明 6G 締合微粒光度法檢測羥自由基及其在離體篩選抗氧化劑中的應用，**光譜學與光譜分析**，第二十六卷，第十一期，2006 年。

郭雅鈴，應用監測式自然衰減法整治受石油碳氫化合物污染之地下水，**碩士**

論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄，2006 年。

陳偉一，Fenton-like 反應中氫氧自由基之生成，**碩士論文**，國立屏東科技大學環境工程與科學系，屏東，2001 年。

陳琦瑜，魏國銘，樊汝麗，以油料化學組成預測汽油辛烷值，**石油季刊**，第二十五卷，第四期，第 11-31 頁，1989 年。

童翔新、林仕明、王家祥、歐育憲、葉奕宏、陳欽昭，石化污染土壤之生物復育影響因子研究，**第十四屆廢棄物處理技術研討會論文集**，1999 年。

臺灣營建研究院，多元性營建資源再利用於透水性組合設計之研究，**期末報告**，行政院公共工程委員會，2003 年。

潘昌林、丘惠生，**可滲透式人行鋪面材料(無細骨材混凝土) 及施工方法研究**，內政部建築研究所，臺北，2000 年。

鄭光炎、鄭向高，透水鋪面工法簡介，**透水鋪面工法講習會**，臺灣營建研究院，2003 年。