


行政院環境保護署

106 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

結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽 和層柴油污染物試驗

期末報告(定稿)

主 辦 單 位 :  行政院環境保護署
專案執行單位 : 朝陽科技大學／環境工程與管理系
專案主持人 : 劉敏信副教授
專案執行期間 : 106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 106 年 12 月印製

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

審查意見回覆對照

☒修正計畫書 ☐期末報告

表

計畫年度	106 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：劉敏信 NO：10	
計畫名稱	結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽和層柴油污染物		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
<p>1. 本專案預估之成果績效評估宜更具體。</p> <p>(1) 本計畫已執行一年，相關參數已建立，本年度宜探討實務操作。</p> <p>(2) O₃/H₂O₂系統為一典型的高級氧化系統，氫氧自由基的機制與產生為一已知的現象，建議本計畫以實務操作的觀點評估相關的操作參數。</p> <p>(3) 建議本計畫由文獻中先評估 O₃/H₂O₂系統的最佳組合(國內外均已有頗多的試驗或模廠數據)。</p> <p>(4) ROI ?</p>		<p>1. 感謝委員建議。</p> <p>(1) 本年度模場試驗將會以實務操作條件之求取為前提，不僅對於最佳參數的探討，同時將研擬如何應用在實務的操作。</p> <p>(2) 本試驗會將另外建立獨立的系統探討氫氧自由基產生的機制與效應，並依照該系統的參數，驗證試驗模場中的污染物降解狀況，進而得知模場試驗中氫氧自由基的反應機制與污染物降解成效之關係。</p> <p>(3) 本試驗目前已經收集國外實場操作參數，將作為本試驗操作參數的參考；利用國外實場操作參數尋找本試驗的最佳組合，以利日後提供國內廠商實場應用。</p> <p>(4) 本試驗將依照模場大小規劃不同採樣點，依照離曝氣井篩之不同間距作為選擇採樣依據，利用降解效率推斷有效影響半徑，以利未來實場應用時可減少注入井的設置及縮短注氣時間，達成節省成本之目的。</p>	

<p>2. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體。</p> <p>(1) 建議多評估本系統在實務應用上的設計與操作參數。</p> <p>(2) 文獻蒐集完整。</p>	<p>2. 感謝委員建議，本試驗會針對未來實場應用性加以探討，尤其是高濃度或難化學氧化的污染物。</p> <p>(1) 本研究成果參數將應用於石化工業、工廠與加油站等整治場址。應用的條件，如臭氧及過氧化氫最佳操作條件，臭氧注氣流率、最佳注氣時間、過氧化氫最佳濃度及臭氧尾氣安全性的探討，以提供作為實場污染整治的參考。</p> <p>(2) 感謝委員的建議，本計畫將持續收集研讀國內外近年期之文獻。</p>
<p>3. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。</p>	<p>3. 本計畫將探討過臭氧注氣法之最佳參數，評估處理其他類似性質污染之可行性，因氣相的臭氧結合液相的過氧化氫的化學氧化法則可以互相強化，產生大量氫氧自由基而增加其氧化能力。可降解高濃度或較難氧化降解的污染物，例如機油、1-4 Dioxane 等污染物。</p>
<p>4. 專案經費編列較高(如人事費與耗材費編列)。</p>	<p>4. 感謝委員的意見，依照委員的建議，在人事費與耗材費編列上調整減少。</p>

<p>5. 本專案預估之成果績效評估宜更具體。</p> <p>(1) 本計畫已執行一年，相關參數已建立，本年度宜探討實務操作。</p> <p>(2) O_3/H_2O_2系統為一典型的高級氧化系統，氫氧自由基的機制與產生為一已知的現象，建議本計畫以實務操作的觀點評估相關的操作參數。</p> <p>(3) 建議本計畫由文獻中先評估O_3/H_2O_2系統的最佳組合(國內外均已有頗多的試驗或模廠數據)。</p> <p>(4) ROI ?</p>	<p>5. 感謝委員建議。</p> <p>(1) 本年度模場試驗將會以實務操作條件之求取為前提，不僅對於最佳參數的探討，同時將研擬如何應用在實務的操作。</p> <p>(2) 本試驗會將另外建立獨立的系統探討氫氧自由基產生的機制與效應，並依照該系統的參數，驗證試驗模場中的污染物降解狀況，進而得知模場試驗中氫氧自由基的反應機制與污染物降解成效之關係。</p> <p>(3) 本試驗目前已經收集國外實場操作參數，將作為本試驗操作參數的參考；利用國外實場操作參數尋找本試驗的最佳組合，以利日後提供國內廠商實場應用。</p> <p>(4) 本試驗將依照模場大小規劃不同採樣點，依照離曝氣井篩之不同間距作為選擇採樣依據，利用降解效率推斷有效影響半徑，以利未來實場應用時可減少注入井的設置及縮短注氣時間，達成節省成本之目的。</p>
<p>6. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體。</p> <p>(1) 建議多評估本系統在實務應用上的設計與操作參數。</p>	<p>6. 感謝委員建議，本試驗會針對未來實場應用性加以探討，尤其是高濃度或難化學氧化的污染物。</p> <p>(1) 本研究成果參數將應用於石化工業、工廠與加油站等整治場址。應用的條件，如臭氧及過氧化氫最佳操作條件，臭氧注氣流率、最佳注氣時間、過氧化氫最佳濃度及臭氧尾氣安全性的探討，以提供作為實場污染整治的參考。</p>

<p>(2) 文獻蒐集完整。</p> <p>7. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。</p> <p>8. 專案經費編列較高(如人事費與耗材費編列)。</p>	<p>(2) 感謝委員的建議，本計畫將持續收集研讀國內外近年期之文獻。</p> <p>7. 本計畫將探討過臭氧注氣法之最佳參數，評估處理其他類似性質污染之可行性，因氣相的臭氧結合液相的過氧化氫的化學氧化法則可以互相強化，產生大量氫氧自由基而增加其氧化能力。可降解高濃度或較難氧化降解的污染物，例如機油、1-4 Dioxane 等污染物。</p> <p>8. 感謝委員的意見，依照委員的建議，在人事費與耗材費編列上調整減少。</p>
委員 2	計畫單位回覆
<p>1. 本計畫為第三年申請類似題目，過去成果以發明獎、研討會論文為主，雖偏向應用，但是目前仍未看出有產業應用或積極參與。</p> <p>2. 本研究應用Peroxone技術(臭氧加過氧化氫)，在校區內小型模場中，探討現地處理柴油之可行性，在應用面值得；惟該技術在國外已有實場、相關分析技術也常見，比較看不出本計畫之創新及優勢。</p> <p>3. 建議應針對現有實廠技術困境，討論本計畫之創新處；另因本計畫是偏應用型，建議加強與產業間之合作。</p>	<p>1. 感謝委員的意見。本計畫為臭氧高級化學氧化法的第二年計畫，過去計畫為生物通氣方面的研究，目前專利已剛取得，將與產業進行技術轉移與應用。</p> <p>2. 感謝委員的鼓勵及意見，目前Peroxone 技術被廣泛運在於國外飽和層地下水污染場址中，對於未飽和層最佳操作參數較為欠缺。本計畫將利用模場試驗同時針對飽和層及未飽和層污染物的降解進行最佳參數之探討。</p> <p>3. 感謝委員的建議。本計畫技術的研發上產生最佳參數條件，未來會與產業結合，希望可協助國內污染場址整治產業上的應用與發展。</p>

委員 3	
1. 計畫書內容相當豐富。	1. 感謝委員肯定，本研究將依照期程規劃進行後續相關試驗，完成預期成果。
2. 文獻蒐集完備。	2. 感謝委員的肯定。本研究將持續蒐集近期文獻加以研讀參考。
委員 4	
<p>1. 本計劃建立過臭氧反應系統進行油品污染整治，應可增進傳統過氧化氫注入法處理能力，但建議優先評估傳統過氧化氫注入法於實場應用時，業界所困擾三項問題，是否可藉由此精進方式改善：</p> <p>(1) 受水文、地質條件影響，難以大範圍控制地下環境 pH 值。</p> <p>(2) 進行污染整治所添加氧化劑，亦同時氧化土壤有機質，增加藥劑成本。</p> <p>(3) 增加過氧化氫之垂直及水平有效傳輸距離，以茲減少注入井設置。</p>	<p>1. 感謝委員建議。</p> <p>(1) 對於過氧化氫注入方面，確實受水文及地質影響難以達到預期成效，本試驗結合臭氧與過氧化氫進行試驗，因氣相的臭氧結合液相的過氧化氫可以互相強化，進而產生大量氫氧自由基擴大整治範圍，提高其氧化能力。對於地下環境 pH 值的控制，本試驗將利用緩衝溶液進行調整，探討效率的變化。</p> <p>(2) 於 105 年度計畫中臭氧對有機質氧化試驗結果顯示，土壤有機質對臭氧的耗損及影響並不大。但本年度計畫加入過氧化氫勢必會有顯著影響，因此本試驗會將有機質部分再進行探討。</p> <p>(3) 感謝委員的意見。本試驗在垂直及水平有效傳輸距離方面，希望藉由臭氧及過氧化氫結合能更有效使傳輸距離擴大，減少注入井設置，達到節省成本之目的。</p>
2. 建議針對上述業界實際應用上可能困難點，優先進行研究、克服，將使本研	2. 感謝委員建議。本試驗將依據委員的建議，著重於實地應用有效性方

究更臻實地應用有效性。

面的研究，克服困難後將能於未來
提供國內業界進行實場整治應用。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

期中報告審查意見

☐修正計畫書 ☐期末報告

回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：劉敏信 NO：10	
計畫名稱	結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽和層柴油污染物		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 執行現況、流程及方法已具體說明。		1. 感謝委員肯定。本研究將持續進行試驗，以達成更好的研究成果。	
2. 計畫後續執行工作項目已於 P. 58 中說明。		2. 感謝委員肯定。本研究將持續進行後續執行工作項目。	
3. 本計畫的執行進度並無落後。		3. 感謝委員肯定。本計畫將依照期程規劃持續進行試驗。	
4. 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。		4. 感謝委員肯定。本計畫將依期程規劃，持續進行試驗，以達成原計畫標的。	
5. 研究內容與計畫目的相符。		5. 感謝委員肯定。本研究將依照預期研究內容與計畫目的，完成本年度模場試驗。	
6. 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。		6. 感謝委員建議。本計畫執行成果的討論與建議，將會於期末報告上完整說明。	
7. 整體研究成果符合預期。		7. 感謝委員肯定。本研究將持續執行預期研究項目，以符合預期成果。	

8. 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。	8. 感謝委員肯定。本計畫將會再參與國內外研討會及實驗室人員培育，以進行學術產出及活動、人才培育等目標。
9. 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。	9. 感謝委員建議。本計畫將於期末報告中，說明研究成果之專利、技術轉移等相關問題。
10. 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。	10. 感謝委員建議。本計畫將於期末報告中提出對社會經濟發展期望之效益。
11. 本計畫屬於ISCO的整治工法，相對較不經濟，期末時建議有經濟評估。	11. 感謝委員建議。本計畫將在期末報告中，說明此整治工法所花費成本。
12. 機制建議說明，是以氫氧自由基為主或是臭氧直接氧化為主？宜分別試驗探討。	12. 感謝委員建議。在反應機制方面，氫氧自由基及臭氧的直接反應是同時進行的，其主要差別為：氫氧自由基較適合在 $\text{pH} > 7$ 時，其反應不具選擇性，氧化能力較強，而臭氧的直接氧化反應則較適合在 $\text{pH} \leq 7$ 時，其反應具選擇性，氧化能力較弱。
13. 有效的傳輸距離與質地的關係建議說明。	13. 感謝委員建議。本研究所使用之土壤質地為壤質砂土，此種質地有較好的通氣性；黏質土壤相對來說通氣性較差。
委員 2	計畫單位回覆

<p>1. 實際進度符合預期進度。</p> <p>2. 實驗室模場不同於場址，如何將控制條件，於現地實施宜考量。</p> <p>3. 本試驗之最佳操作參數及限制因素於期末報告建議列出。</p> <p>4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。</p>	<p>1. 感謝委員肯定。本研究將持續進行後續執行工作項目。</p> <p>2. 感謝委員建議。目前只能依僅有資源實驗出最佳參數條件，本研究也期望日後能與實場合作，研究出符合現地實施之參數條件。</p> <p>3. 感謝委員建議。本試驗之最佳操作參數及限制因素將於末報告列出。</p> <p>4. 感謝委員建議。期末報告會將論文期刊文件附冊。</p>
委員 3	
<p>1. 比對書面資料 P.45 圖 5-3（加入 1% 過氧化氫）及 P.51 圖 5-9（加入 2% 過氧化氫），顯然可以發現同樣過臭氧注氣條件下，多了 1% 過氧化氫，降解效率明顯提升。</p> <p>2. 目前實驗設定條件有效傳輸距離 5cm、15cm、30cm，實務應用上不太可能以如此高密度設置注氣井，建請考慮是否可能延長傳輸距離，或模擬推估方式。</p> <p>3. 過臭氧反應系統進行油品污染整治，實務上應為污染場址快速有效整治技術，惟後續建議增加成本分析比對。</p>	<p>1. 感謝委員肯定。本研究將依照期程規劃進行後續相關試驗，完成預期成果。</p> <p>2. 感謝委員的建議。應用於實場上機器規格與條件，應當是比實驗規格更高，其傳輸距離更遠。依照目前機器規格、研究參數條件去推估其有效傳輸距離。</p> <p>3. 感謝委員建議。本研究將於期末報告中，分析並說明過臭氧反應系統成本花費與比對。</p>
委員 4	
<p>1. 本研究已完成小型沙箱設置及柴油添加、沙箱土壤特性分析、臭氧與過氧化氫灌注實驗兩組、及臭氧反應時</p>	<p>1. 感謝委員肯定。本研究模場高度約為 100 公分、直徑 60 公分，比起其他研究來說算是大型模場。已補充於</p>

<p>驗，實驗內容豐富。</p> <p>2. 研究中所使用之過氧化氫溶液濃度為 7%，加入總量為 1% 或 2% 污染土壤之重量，建議說明清楚。或是 7%？</p> <p>3. 圖 5-13 中採樣時間非常短，很難得，建議說明如何在短時間內進行採樣，其代表性如何？</p> <p>4. 圖 5-14 中，p-CBA 濃度並不穩定，建議應確定是分析之問題或是採樣之問題。另外，建議說明該臭氧系統之 pH 值，以確定是否會有大量自由基。</p> <p>5. 本研究重要貢獻應是在於確定本方法是否適用於實場中，此類高級氧化法最大問題是傳輸距離。因此建議分析包括有效傳輸距離、使用劑量、以及評估方法(例如如何將模廠數據應用到現場之模擬)等，以使計畫成果具應用性。</p>	<p>P.37，圖 4-3。</p> <p>2. 感謝委員建議。本研究所使用之過氧化氫濃度為 7%，而添加量則為土壤重量之 1% 及 2%。</p> <p>3. 感謝委員建議。本研究所使用之曝氣瓶，易與臭氧管線拆裝，因此能夠在短時間內進行試驗及採樣，利用此優點再加上多次的重複試驗，其代表性是足夠的。</p> <p>4. 感謝委員建議。圖 5-14 為地下水添加柴油污染物之臭氧試驗，本試驗進行了三重複之試驗，在重複試驗裡 p-CBA 都無明顯的降解效果，而在分析及採樣上並無問題，因此推估氫氧自由基優先與柴油污染物產生反應，造成 p-CBA 濃度不穩定的現象產生。該臭氧系統之 pH 值會與過臭氧系統 pH 值做比較，並於期末報告上詳細說明。</p> <p>5. 感謝委員建議。本研究將於期末分析並說明其有效傳輸距離、使用劑量、以及評估方法，以使計畫成果具應用性。</p>
---	---

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 **期末報告審查意見**
☐修正計畫書 ☒期末報告 **回覆對照表**

計畫年度	106 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他		主持人：劉敏信 NO：10
計畫名稱	結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽和層柴油污染物		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明	1. 感謝委員肯定，後續研究計畫將持續保持品質。		
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 61 說明	2. 感謝委員肯定，後續計畫將以臭氧氧化結合微生物整治，期望能更有效針對高濃度或難降解污染物或成份進行降解。		
3. 計畫執行進度與預定進度符合	3. 感謝委員肯定，後續計畫案將持續保持。		
4. 執行進度並未落後	4. 感謝委員肯定，本計畫依照預定進度執行並完成研究。		
5. 結案標準與原計畫相符	5. 感謝委員肯定，本計畫依照規定之結案標準執行此研究方案。		
6. 研究內容與原計畫目的相符	6. 感謝委員肯定，本研究依照設定之研究內容，執行此研究計畫。		
7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理且可行，整體研究成果符合預期	7. 感謝委員肯定，本研究根據實驗分析結果進行探討並提出合理的建議進行改善。		
8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期	8. 感謝委員肯定，本研究計畫乃採取兼任碩士生執行，達到人才培育之目的。		
9. 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明	9. 感謝委員建議。關於成果研發專利與技術轉移部分，目前正在研擬申請與轉移階段。		
10. 本計畫的研究成果具應用潛力，對污			

<p>染整治的技術與應用發展具有效益</p> <p>11. 5.10 節討論經濟效益，頗有意義</p> <p>12. 同時添加過氧化氫的機制建議討論 (類似高級氧化？或其他機制?)</p> <p>13. 添加的過氧化氫如何與臭氧配合？(過氧化氫相對於臭氧較不易傳輸)</p>	<p>10. 感謝委員肯定。本計畫研究成果對於較難處理之污染場址是具有良好效益。</p> <p>11. 感謝委員肯定。本研究計畫處理成本雖高，但對於較難處理之污染場址反而具有較佳的經濟效益。</p> <p>12. 感謝委員建議。本研究所使用的技術是屬於高級氧化系統，產生氫氧自由基，具有較強氧化能力。</p> <p>13. 感謝委員建議。首先我們先將過氧化氫添加到未飽和層，再通入臭氧進行結合反應，降解高濃度柴油污染物。</p>
<p>委員 2</p> <p>1. 計畫執行工作項目及內容說明完整。</p> <p>2. 計畫進度達成原訂目標。</p> <p>3. 計畫成果發表國內外期刊請於備註欄寫發表處，名稱等。</p> <p>4. 自評表請改更日期及期末階段，並填達成率。</p>	<p>計畫單位回覆</p> <p>1. 感謝委員肯定，後續計畫將持續保持。</p> <p>2. 感謝委員肯定。本計畫依照預定進度執行並完成研究。</p> <p>3. 感謝委員建議。已經發文備註欄填寫期刊發表處、名稱等相關資料。</p> <p>4. 感謝委員建議，期末報告定稿本會更改進度達成率。</p>
<p>委員 3</p> <p>1. 本研究探討過臭氧氧化對於砂箱中柴油去除之成效，報告中完成 5 組實驗，並進行批次式實驗量測自由基生成、SOD 實驗、及臭氧使用風險分析等，實驗內容豐富。</p> <p>2. 臭氧氧化 TOC 增加，是否可能因為氧化後小分子增加、溶解度增加所造成？</p>	<p>1. 感謝委員肯定。本研究依照預期進度及目標執行此研究計畫，進行多種實驗項目而得到的結果。</p> <p>2. 感謝委員提問，。本研究分析探討後，推測臭氧曝氣會使柴油大部分成份的碳氫化合物斷鏈成為低分子量產物，導致 TOC 會隨著曝氣時間的增加而上升。</p>

<p>3. 建議討論本研究測試結果與國外研究之差異。</p> <p>4. 本研究最重要貢獻，應是在確認本技術在實場的適用性，後續建議應討論例如劑量、傳輸距離、以及水質影響等參數，以使計畫成果具應用性。</p>	<p>3. 感謝委員建議，本研究將在期末修正稿中增加國外研究結果之探討比較。</p> <p>4. 感謝委員建議。本研究結果之劑量是以過氧化氫濃度 7%、添加量為土壤重量的 1%-2% 具有較佳的柴油降解成效，傳輸距離依機器規模不同及地質特性而有所差異，本系統研究結果半徑 30 cm 內皆在影響範圍內，而影響臭氧反應及機制之水質參數包括溫度、pH 值、無機鹽類、污染物的性質及濃度等因素。</p>
委員 4	
<p>1. 請填報自評表結案達成率，並建議移至首頁後。</p> <p>2. 同意結案。</p>	<p>1. 遵照辦理，自評表結案達成率將移至首頁後。</p> <p>2. 感謝委員審查。</p>

專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗		
研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他						
申請機構系所		朝陽科技大學環境工程與管理系						
機構地址		台中市霧峰區吉峰東路 168 號						
計畫主持人		劉敏信		職等／職稱		副教授		
協同主持人				職等／職稱				
專案 名稱	中文	結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽和層柴油污染物試驗						
	英文	Combination of ozone and hydrogen peroxide to degrade diesel contaminant in saturated and vadose zones						
	關鍵字	化學氧化法、過臭氧反應、氫氧自由基、金屬腐蝕、臭氧尾氣						
執行期程		<input checked="" type="checkbox"/> 1 年期 <input type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期 自民國 106 年 01 月 09 日起 至民國 106 年 11 月 30 日止						
計畫主持人		姓名：劉敏信		Email：jliu@cyut.edu.tw		專線：04-23323000#4529 手機：0910-599767		
專任助理		姓名：		Email：		專線： 手機：		
經費 分 析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
		1.	人事費用		289,000		(1~5 項相加之 50% 為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		0		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		656,000		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用		55,000		(1~6 項相加之 5% 為限)	
		6.	行政管理費		100,000		(1~5 項相加之 10% 為限)	
				專案計畫申請總金額		1,100,000		

專案主持人(簽名及蓋章)：

日期：106 年 12 月 15 日

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 12 月 15 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	朝陽科技大學 環境工程與管理系	計畫主持人	劉敏信
專案名稱	結合臭氧與過氧化氫處理飽和層及未飽和層柴油污染物		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	0	
		(2)研討會論文	1	0	1	1	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	1	
		(2)研討會論文	1	0	1	1	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	0	
		(2)研究報告	1	0	1	1	
	4.專著(本數)		0	0	0	0	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	0	
		(2)成果發表會	0	0	0	0	
		(3)論壇	0	0	0	0	
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0	0	
		(2)技術平台	0	0	0	0	
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3	3	3	3	
		(2)博士	0	1	1	1	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0	0	
		(2)跨國團隊	0	0	0	0	
		(3)跨機構團隊	0	0	0	0	
		(4)形成研究中心	0	0	0	0	
		(5)形成實驗室	0	0	0	0	

項目 \ 目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0	0	0	0	
			新型/設計	0	0	0	0	
			合計	0	0	0	0	
		申請中	發明	0	0	0	0	
			新型/設計	0	0	0	0	
			合計	0	0	0	0	
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數	0	0	0	0		
		授權金(仟元)	0	0	0	0		
		衍生利益金(仟元)	0	0	0	0		
	3.技術移轉 (專利)	件數	0	0	0	0		
		授權金(仟元)	0	0	0	0		
		衍生利益金(仟元)	0	0	0	0		
	4.技術移轉 (應用技術)	件數	0	0	0	0		
		授權金(仟元)	0	0	0	0		
		衍生利益金(仟元)	0	0	0	0		
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)	1	1	1	1		
(2)品種/系(件數)		0	0	0	0			
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數	0	0	0	0		
		金額(仟元)	0	0	0	0		
	7.促成投資	件數	0	0	0	0		
		投資金額(仟元)	0	0	0	0		
	8.促成取得 業界科專	件數	0	0	0	0		
		業界投資金額(仟元)	0	0	0	0		

項目 \ 目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					

(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度		申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	
		(2)法規	0	0	0	
		(3)規範	0	0	0	
		(4)標準	0	0	0	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)				

研究中文摘要

本研究模擬飽和層及未飽和層同時受柴油污染的試驗，採用飽和層的臭氧注氣(ozone sparging)方式，同時結合過氧化氫注入未飽和層中，以探討兩者接觸時的化學氧化能力。並探討柴油污染物化學當量所需的臭氧劑量、過氧化氫濃度、pH 值，探討氫氧自由基的形成情形。本研究最終探討臭氧劑量結合過氧化氫濃度的最佳搭配，能夠用最低的注氣量與最短的時間，達到最佳的柴油污染物去除效果。

本研究第一批試驗所使用土壤柴油初始濃度為 24,200 mg/kg，地下水柴油初始濃度 300 mg/L，臭氧流率為 2,888 mg/min，僅使用臭氧而無過氧化氫添加，批次注氣 1 個小時後地下水柴油即已完全降解，累積批次注氣 12 個小時後土壤柴油降解效率為 37%，累積批次注氣 24 個小時後土壤柴油降解效率為 58%；第二批試驗所使用土壤柴油初始濃度為 32,131 mg/kg，使用過氧化氫濃度為 7%，添加量為 7% H₂O₂ : soil = 1 : 100 (w/w)，臭氧流率為 2,888 mg/min，累積批次注氣 12 個小時後土壤柴油降解效率為 63%，累積批次注氣 24 個小時後柴油降解效率為 78%；第三批試驗所使用土壤柴油初始濃度為 17,115 mg/kg，使用過氧化氫濃度為 7%，添加量為 7% H₂O₂ : soil = 2 : 100 (w/w)，累積批次注氣 12 個小時後土壤柴油降解效率為 64%；第四批試驗所使用土壤柴油初始濃度為 14,286 mg/kg，使用過氧化氫濃度為 10%，添加量為 10% H₂O₂ : soil = 2 : 100 (w/w)，累積批次注氣 12 個小時後土壤柴油降解效率為 37%，高過氧化氫濃度效果反而較不顯著；第五批試驗所使用土壤柴油初始濃度為 24,223 mg/kg，過氧化氫濃度為 4%，添加量為 4% H₂O₂ : soil = 2 : 100 (w/w)，累積批次注氣 12 個小時後土壤柴油降解效率僅為 15%，低過氧化氫濃度顯示氧化能力不足。

本研究利用建立的過臭氧反應設備，變動操作參數如過氧化氫濃度與比例，研究成果發現，過臭氧反應系統能更有效率的處理場址中飽和層及未飽和層的高濃度柴油污染物，使用過氧化氫 7%，與土壤的比例 2% 的操作條件下，即可得到最佳且經濟的效果，此成果應該可提供國內廠商利用過臭氧氧化法進行實場的應用。

關鍵字：化學氧化法、過臭氧反應、氫氧自由基、金屬腐蝕、臭氧尾氣

研究英文摘要

Simulations of saturated and vadose zones were simultaneously contaminated by diesel oil in this study. Using ozone sparging and injecting hydrogen peroxide into the vadose zones to explore the chemical oxidation ability. This study also investigated the chemical equivalent amount of ozone required for diesel oil, hydrogen peroxide concentration, and pH value for exploring the formation of hydroxyl free radicals. The optimal quantity of ozone sparging combined with hydrogen peroxide, with the lowest ozone sparging and the shortest time, to achieve the best diesel removal efficiency was investigated.

In the first stage, the initial diesel concentration in soil was 24,200 mg/kg, the initial diesel concentration in groundwater was 300 mg/L, and the ozone flow rate was 2,888 mg/min. Ozone was used only without hydrogen peroxide addition in this stage. After one hour ozone sparging into the groundwater, diesel had been completely degraded, and then cumulative batch ozone sparging for 12 hours, the diesel in soil was degraded by 37%, cumulative batch ozone sparging for 24 hours, the diesel in soil was degraded by 58%. In the second stage, the initial diesel concentration in soil was 32,131 mg/kg, the concentration of hydrogen peroxide is 7%, and the addition was 7% H_2O_2 : soil = 1: 100 (w/w), the ozone flow rate is 2,888 mg/min, The degradation efficiency of diesel in soil was 63% after 12 hours of ozone sparging, and 78% after 24 hours of cumulative batch ozone sparging. In the third stage, the initial diesel concentration in soil was 17,115 mg/kg, the concentration of hydrogen peroxide is 7%, and the addition was 7% H_2O_2 : soil = 2: 100 (w/w), the cumulative efficiency of diesel in soil was 64% after 12 hours of cumulative batch sparging. In the fourth stage, the initial diesel concentration in soil was 14,286 mg/kg, the concentration of hydrogen peroxide was 10%, and the addition was 10% H_2O_2 : soil = 2: 100 (w/w), the degradation efficiency of diesel in soil was 37% after 12 hours of cumulative batch sparging, and the effect of higher hydrogen peroxide concentration was less significant degradation. In the fifth batch, The concentration of H_2O_2 : soil = 2: 100 (w/w), the biodegradation efficiency of diesel in soil was only 15% after 12 hours of cumulative batch sparging, and the concentration of hydrogen peroxide was 4%, the result showed insufficient oxidation capacity was possessed in low hydrogen peroxide concentration.

Peroxone system and equipment were established in this study, by changing operating parameters such as hydrogen peroxide concentration and proportion, the result indicated that the peroxone reaction system could more efficiently degrade high concentration of diesel in the saturated and unsaturated zones. The use of hydrogen peroxide 7%, with the weight ratio of 2% as the operating conditions approached the optimal and economical results, the operating conditions should be able to provide domestic manufacturers to use the peroxone oxidation method for field applications.

Keywords: Chemical oxidation, Peroxone reaction, Hydroxyl radical, Metal corrosion, Ozone off-gas

總目錄

一、前言.....	1
二、研究目的.....	2
三、文獻探討.....	3
3.1 總石油碳氫化合物	3
3.2 TPHs 對土壤與水體之影響.....	3
3.3 臭氧 (OZONE) 之基本性質介紹	4
3.4 過氧化氫 (H ₂ O ₂) 之基本性質介紹	6
3.5 臭氧氧化機制	7
3.6 影響臭氧氧化效率之水質因子與操作因子	8
3.7 臭氧在污染整治上之應用	9
3.8 臭氧在水中之自身分解	10
3.9 臭氧與有機物的反應機制	14
3.10 氫氧自由基/臭氧在氧化過程中的 ·OH 轉換率	15
3.11 臭氧與有機物間的質量傳送.....	16
3.12 過氧化氫/臭氧發生反應的化學式	17
3.13 過氧化氫/臭氧反應程序不同 PH 值影響	18
3.14 過氧化氫/臭氧反應程序過氧化氫劑量影響	19
3.15 過氧化氫/臭氧程序產生大量氫氧自由基	20
3.16 PH 值對 O ₃ /H ₂ O ₂ 的影響	21
3.17 過臭氧在污染整治上之應用	22
3.18 BUBBLE COLUMN 中的質量傳輸理論.....	23
3.19 鐵及錳之金屬氧化	24
3.20 國內外相關執行文獻	25
四、研究方法及步驟.....	35
4.1 過臭氧反應系統建立.....	35
4.2 過氧化氫注入系統建立	37
4.3 土壤與地下水試驗模場建立	37
4.4 柴油分析方法	38
4.5 GC/FID 分析條件.....	39
4.6 氣相臭氧濃度分析	39
4.7 液相臭氧濃度分析	40
4.8 MANN-KENDALL 趨勢檢定法分析	40
4.9 自由基化學探針(P-CBA)分析	41
4.10 臭氧尾氣風險評估	41
4.11 腐蝕性評估.....	42
4.12 經濟效益評估	42
五、結果與討論.....	44
5.1 模場背景調查	44
5.2 間歇式過臭氧注氣反應槽試驗	45
5.2.1 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣時間地下水 ORP 之探討.....	45
5.2.2 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣時間地下水 pH 值之探討.....	46
5.2.3 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果.....	47

5.2.4 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油之試驗結果.....	48
5.2.5 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣之柴油個別石油碳氫化合物降解探討.....	49
5.4 臭氧注氣對未污染地下水中 P-CBA 反應之試驗結果	53
5.5 臭氧注氣對柴油污染地下水中 P-CBA 反應之試驗結果.....	54
5.6 臭氧注氣受柴油污染地下水中 TOC 濃度反應之試驗結果	55
5.7 土壤氧化劑需求量(SOD)試驗	56
5.8 風險評估試驗	57
5.9 腐蝕性評估試驗	58
5.10 經濟效益評估試驗	59
六、結論與建議	60
6.1 結論	60
6.2 建議	61
參考文獻	1

圖目錄

圖 3-1	不同氣態臭氧濃度對臭氧於水中溶解度之影響.....	11
圖 3-2	臭氧在不同 pH 值下於 NH_4OH 溶液中之溶解度.....	12
圖 3-3	臭氧在不同 pH 值下於 HCl 與 HF 溶液中之溶解度.....	13
圖 3-4	臭氧分解機制.....	13
圖 3-5	臭氧與水中有機物之作用機制.....	15
圖 3-6	pH 值對酚降解效率影響	21
圖 3-7	不同臭氧劑量下 O_3 對 MTBE 之氧化能力	25
圖 3-8	不同 MTBE 濃度下 O_3 氧化 MTBE 之氧化能力	26
圖 3-9	不同臭氧流量下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	26
圖 3-10	不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	27
圖 3-11	不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	27
圖 3-12	不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	28
圖 3-13	臭氧氧化 <i>p</i> -CBA 之反應 (a) 臭氧濃度變化；(b) <i>p</i> -CBA 濃度變化其中系統 pH = 5.3， <i>p</i> -CBA = 2 mg/L.....	29
圖 3-14	臭氧氧化 <i>p</i> -CBA 之反應 (a) 臭氧濃度變化；(b) <i>p</i> -CBA 濃度變化其中系統 pH = 6.7， <i>p</i> -CBA = 2 mg/L.....	30
圖 3-15	在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖	31
圖 3-16	在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖	31
圖 3-17	在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖	32
圖 3-18	在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖	33
圖 3-19	國外案例-美國印第安那州加油站污染現場圖	34
圖 4-1	本試驗計畫研究架構圖	35
圖 4-2	本計畫過臭氧(Peroxone)注氣試驗示意圖	37
圖 4-3	土壤與地下水試驗模場示意圖	38
圖 5-1	間歇式臭氧及過臭氧注氣時間對地下水 ORP 值之影響	45
圖 5-2	間歇式臭氧及過臭氧注氣時間對地下水 pH 值之影響	46
圖 5-3	間歇式臭氧注氣與間歇式過臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果.....	47

圖 5-4	間歇式臭氧注氣與間歇式過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油之試驗結果	48
圖 5-5	間歇式臭氧注氣與間歇式過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油之相對濃度試驗結果	49
圖 5-6	間歇式過臭氧注氣土壤柴油之各碳氫化合物相對濃度變化趨勢	52
圖 5-7	臭氧注氣對地下水中之 p-CBA 反應試驗結果	53
圖 5-8	臭氧注氣對受柴油污染地下水之 p-CBA 反應試驗結果	54
圖 5-9	臭氧注氣對受柴油污染地下水之 TOC 濃度反應試驗結果	55
圖 5-10	不同臭氧注氣時間對於未飽和層中土壤有機質之變化影響	56
圖 5-11	不同空氣流量下所產生的臭氧尾氣濃度	57

表目錄

表 3-1	臭氧之物理化學性質.....	4
表 3-2	臭氧在空氣中的性質及毒性.....	5
表 3-3	常使用的氧化劑氧化還原電位.....	6
表 3-4	過氧化氫之物理化學性質.....	7
表 3-5	臭氧反應之機制.....	7
表 3-6	影響臭氧氧化之無機離子.....	8
表 3-7	國內外文獻臭氧在污染整治上應用之差異.....	10
表 3-8	臭氧溶解度與溫度的關係.....	11
表 3-9	過氧化氫加入臭氧發生反應的化學式.....	17
表 3-10	pH 值對過氧化氫/臭氧反應程序影響文獻回顧.....	19
表 3-11	劑量對過氧化氫/臭氧反應程序影響文獻回顧.....	20
表 3-12	適合氧化之 pH 值.....	22
表 5-1	模場土壤及地下水基本特性與試驗濃度.....	44
表 5-2	有機質表百分比分類表.....	56
表 5-3	不同臭氧濃度對於人體健康之影響.....	57
表 5-4	不同過臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化.....	59

一、前言

總石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbons, TPHs) 涵蓋範圍為含碳數 C6 到 C40 等之石油碳氫化合物，舉凡日常生活上所使用的汽油、柴油、燃料油、潤滑油、機油等皆是屬於總石油碳氫化合物 (Pinho *et al.*, 2011; 環保署, 2003)。依 2016 年 12 月統計資料顯示，在台灣營業中加油站事業單位合計有超過 10,000 餘座的地下儲油槽，倘該等地下儲槽系統發生油品滲漏導致土壤及地下水污染時，將對周遭環境及國民健康產生危害。而總石油碳氫化合物為加油站常見的污染物，其加油站的油品洩漏為主要污染來源，洩漏來源可能包括：卸油口及卸油管線：卸油口因卸油不慎溢出或管線鏽蝕破損造成油品洩漏。

目前對於油品污染的場址因為持續營運的要求及空間的限制，需採取現地 (In-situ) 整治方式，其中對於飽和含水層大都選擇抽出處理 (Pump & Treat) 或曝氣 (Air sparging) 的物理方式，以及化學氧化法 (Chemical oxidation) 或生物復育法 (Bioremediation)。而針對未飽和通氣層的污染整治工法則可使用液體氧化劑 (如過氧化氫或過硫酸鹽溶液等)，但在添加注入藥劑時常會因優勢流或短流現象，造成接觸氧化反應的非均勻性，無法有效的完全去除油品污染物。而若使用臭氧氣體氧化，則受限於其氧化能力，對於高濃度或難氧化的污染物則無法有效降解。因此若能將氣相的臭氧結合液相的過氧化氫的化學氧化法則可以互相強化，產生大量氫氧自由基而增加其氧化能力 (Shi *et al.*, 2005)。文獻指出臭氧分子在水中易受氫氧根離子的催化而形成氧化力極強的氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) (Alder and Hill, 1950)，其氧化還原電位比臭氧分子高，為 2.80 volt (Prenle and Mauk, 1978)，僅次於 F_2 。而自由基與有機物之反應主要有三種機制，包括有氫氧基加成 (Hydroxy addition)、氫離子抽出反應 (Hydrogen abstraction) 和電子轉移 (Electron transfer) 等三種 (Huang *et al.*, 1993)。一般而言，自由基與有機物的反應較不具選擇性 (Zhou *et al.*, 2017)，除能氧化含不飽和鍵之化合物以外，還能與具飽和鍵的脂肪族化合物作用。然而自由基連鎖反應易與水中自由基捕捉劑 (Radical scavengers) 產生反應，如碳酸根、碳酸氫根等，其與氫氧自由基之反應速率極大，所以會對自由基連鎖反應造成抑制作用。

所以，本研究使用臭氧結合過氧化氫的化學氧化法，此方法之應用稱為過臭氧 (Peroxone) 反應法，將利用飽和層的臭氧注氣 (Ozone sparging) 方式，同時結合過氧化氫注入未飽和層中以加成兩者接觸時的化學氧化能力。相關文獻指出，以過臭氧反應法形成大量的氫氧自由基可縮短反應時間，藉以提升污染物降解速率，且所需的臭氧量亦可減少。然而過臭氧反應法中臭氧劑量與結合雙

氧水濃度的最佳搭配仍需探討研究，才能用最低的注氣量獲得最短的反應時間，並達到最佳的柴油污染物去除的最佳操作條件，並同時處理污染場址的飽和層及未飽和層的柴油污染物，提供過臭氧氧化法實場整治之參考。

二、研究目的

在國外過臭氧(Peroxone)被廣泛運用來整治較難降解的污染物，例如 1,4-dioxane、潤滑油、機油等污染物，文獻指出過臭氧反應法可以提升污染物降解速率，因臭氧結合過氧化氫的化學氧化法，會產生大量氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)對於污染物難降解的場址來說，仍是整治方法中較能有效執行的技術。

本年度(106 年度)計畫為 105 年研究計畫「臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染物試驗」的成果延伸，主要目標是在未飽和層中增加過氧化氫與飽和層臭氧結合建立過臭氧系統，過臭氧系統將在模場中生成大量氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，其試驗以化學當量所需的臭氧劑量、雙氧水濃度、pH 值，探討氫氧自由基的形成情形，找出最適當的比例與添加量，提高過臭氧反應法應用於降解高濃度柴油污染模場之效率。

三、文獻探討

3.1 總石油碳氫化合物

總石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbons, TPHs)，其涵蓋範圍為含碳數 C_6 到 C_{40} 等之石油碳氫化合物，舉凡日常生活上所使用的汽油、柴油、燃料油、潤滑油、機油等皆是屬於總石油碳氫化合物 (環保署，2003)。總石油碳氫化合物主要分為兩種：汽油類石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbon as Gasoline, TPH-g) 和柴油類石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbon as Diesel, TPH-d)；汽油類石油碳氫化合物泛指含碳數為 C_6 到 C_9 之低碳數石油碳氫化合物；柴油類石油碳氫化合物泛指含碳數為 C_{10} 到 C_{40} 之高碳數石油碳氫化合物，兩者總和稱為總石油碳氫化合物 (環保署，2007)。

總石油碳氫化合物為加油站常見的污染物，其加油站的油品洩漏為主要污染來源，洩漏來源可能包括：

- (1) 卸油口及卸油管線：卸油口因卸油不慎溢出或管線鏽蝕破損造成油品洩漏。
- (2) 油槽：油槽大多位於地下 3 至 5 公尺處，油槽下有混凝土護槽，上方設有陰井供站方人員做日常維護。油槽防鏽蝕設備未確實運作可能造成油槽鏽蝕破損造成洩漏，若混凝土護槽有龜裂便會造成土壤與地下水污染。
- (3) 輸油管線：輸油管線連接油槽與加油機，大多埋設於地下一公尺處，輸油管線連接頭可能鬆脫造成油品外洩，或因地震造成油管擠壓破損。
- (4) 泵島 (加油島)：泵島最容易發生洩漏的位置為輸油管與泵島連接點，與加油時人為疏失而造成洩漏。

3.2 TPHs 對土壤與水體之影響

土壤遭受油品污染後具有吸持的特殊機制，進而累積於土壤環境中，土壤團粒構造可能會受到破壞，致使土壤物理及化學性質發生改變，對微生物的活性也會產生不利的影響。若受輕質油品 (汽油、燃料油) 污染土壤時，因碳數較低易形成揮發性有機氣體 (VOCs) 之影響，此氣體不僅在土壤孔隙中傳播，甚至浮出地表經光分解後形成有毒性之水溶性苯或二甲苯等；若受重質油品 (柴油、原油) 污染土壤時，會因重力而滲入土壤，而被吸附於土壤顆粒表面，且隨吸附時間越長，油品污染物之重量大於土壤吸附能力時，油品則會脫附而流入地下水中，造成地下水污染 (史，2001)。因油脂為疏水性，會附著於土壤孔隙中，阻隔水分及養分之傳輸，使土壤變成還原狀態，進而影響土壤好氧

微生物的呼吸作用。土壤一旦變成還原狀態後，所產生的硫化物，不但會毒害植物，並造成土壤中有機碳、全氮、可交換性鐵、錳、鉀等增加外，硝酸態氮及可交換性鈣則有減少之趨勢，而 C/N 值及微生物群數則比正常土壤為高 (Pamukcu, 1997)。

油品污染對水體的影響主要包括地表水及地下水兩部分。在地表水方面，當油品洩漏進入地表水後，會產生擴散、蒸發、溶解、氧化、乳化及降解等過程，油的密度比水小，會在水體表面形成一層浮油，降低水體中氧氣的傳輸及光線的穿透能力，阻礙藻類及水生植物之光合作用與魚貝類等水中生物生長。而地下水影響方面，地下飽和含水層中油品的主要來源為存在土壤孔隙中之油品，經由重力及毛細管作用，沿地下水流向經由垂直或水平傳輸到達至地下水面(King, 1978)。

3.3 臭氧 (Ozone) 之基本性質介紹

臭氧具強烈氧化特性，是一般消毒劑中氧化能力最強者，且臭氧會刺激眼鼻之黏膜，通常 0.01~0.02 mg/L 即可嗅到類似魚腥之特殊臭味。Manley 與 Niegowski (1967)指出在室溫中之乾淨容器內，臭氧的半衰期大約是 20 至 100 小時；溫度為 120°C 時，半衰期降為 11 至 112 分鐘；溫度再升高至 250°C 時，半衰期僅有 0.04~0.4 秒而已。臭氧的密度約為氧氣的 1.5 倍。在 20°C 狀態下，臭氧在水中的溶解度則是氧氣的 11.5 倍，但水溶液中的臭氧卻極不穩定。在 20°C 之純水中其半衰期約為 3 小時，且易受到 pH、溫度及催化劑等之影響，使半衰期更短(陳，2001)。臭氧的物理化學性質則如表 3-1 所示。有關臭氧毒性與常使用的氧化劑之氧化還原電位(Redox potential)之比較列於表 3-2 與表 3-3 中。

表3-1 臭氧之物理化學性質(McCarty, 1974)

性質	特性
形成	光化學反應，高壓放電
比重	1.658 (空氣比重=1 時)
水中溶解度	1.09 g/L (0°C)、0.57 g/L (20°C)

熔點	-251℃
沸點	-112℃
吸收波長	253.7 nm
氧化電位	-2.07 Volt
顏色	低濃度(無色)、高濃度(藍色)
氣味	腥味、辛辣味

表3-2 臭氧在空氣中的性質及毒性

臭氧(ppm)	臭氧對人體的影響
0.01~0.02	無色，略帶青草味
0.1	會有刺鼻的感覺
0.2~0.6	3~6 小時的長時間接觸，會感覺到眼睛乾澀、視覺不佳
0.5	味道辛辣、呈淡藍色，明顯感覺咽喉及上呼吸道會有明顯的刺激感
1~2	接觸時間長達兩小時以上時，會感到頭痛、胸部疼痛、上呼吸道感覺乾燥，可能會造成慢性中毒
5~10	長時間暴露會導致水腫
15~30	小動物若長期暴露 2 小時以上，會導致死亡
50	人體若長期暴露 1 小時以上會有生命危險

表3-3 常使用的氧化劑氧化還原電位 (Prenle and Mauk, 1978)

氧化還原反應式	氧化還原電位
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3.06 V
$2O_3 \cdot + 2H_2O_2 \rightarrow 4O_2 + 2 \cdot OH + 2H_2O$	2.8 V
$O \cdot$	2.42 V
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49 V
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36 V
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40 V

3.4 過氧化氫 (H_2O_2) 之基本性質介紹

過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)常溫下為無色澄清狀液體，常做為漂白劑、氧化劑及少量的醫藥用消毒水。過氧化氫分解可產生水及氧氣，並且放出熱能，而其在酸性與中性介質中較穩定，在鹼性介質中則易解離成 $HO_2 \cdot$ 。

一般來說，無機物與過氧化氫的反應較有機物快速，因為質傳效率的限制，水中微量的有機物難以被過氧化氫氧化，若僅用過氧化氫氧化高濃度難降解的污染物，效果則不理想(曾，2012)。

過氧化氫在水溶液會解離為水和氫氣，其解離常數為(pKa)為 11.6，所以趨向鹼性，解離情形愈大。此外過氧化氫分解速率隨溫度上升，每增加 $10^\circ C$ ，反應速率增加約 2.3 倍(游，2010)。

表3-4 過氧化氫之物理化學性質

性質		特性
分子量		34.015
熔點 (°C)		-0.43
沸點 (°C, 760 torr)		150.2
密度 (g/mL)	在-20°C之固體	1.7
	在 25°C之液體	1.4425

3.5 臭氧氧化機制

臭氧為一個強氧化劑，溶於水中後會維持臭氧分子型態。臭氧與有機化合物的反應機制主要可分為兩種（1）臭氧直接和有機物反應（2）臭氧在水中形成自由基後而產生之連鎖反應。

表3-5 臭氧反應之機制

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O ₃)	氫氧自由基(·OH、HO ₂)氧化
氧化力	強 2.07V	較強 2.33V
反應速率	慢	快
反應 pH 值	酸性(pH<7)、中性(pH=7)	鹼性(pH>7)
作用機制	電偶極加成反應、親電子反應、親核反應	親電子反應、脫氫反應、電子轉移作用
反應選擇性	1.未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2.含 OH、NH ₂ 、OCH ₃ 等官能基之化合物 3.非極性與微極性分子	無
氧化產物	醛類、酮類、羧酸、極性分子	醛類、酮類、羧酸、醇類
生成一次氧化產物	容易	不容易

3.6 影響臭氧氧化效率之水質因子與操作因子

許多水質參數會影響到臭氧的反應效率及機制。廢水中最主要的影響因子有溫度、pH、無機鹽類、污染物的性質及濃度等因素。在溫度效應方面，當溫度上升時，會使得臭氧溶解度下降，但質傳與反應速率卻會增加且氫氧自由基生成也較多，因此理論上來說增加溫度可提高臭氧的處理效果。此外，pH 對臭氧的自解亦有顯著的影響，綜合來說，仍以酸性環境較能抑制臭氧自解反應或是維持臭氧分子的氧化作用。至於無機鹽類的影響，由表3-6 可知碳酸根、碳酸氫根離子、氯離子及硫酸根離會捕捉氫氧自由基，使水中臭氧容易維持分子形態，並使氧化能力變弱。

另一方面，水中的氮氮則會被臭氧氧化形成硝酸根，降低生物硝化作用，而其他具低氧化數的溴離子、氯離子與亞鐵離子則會與臭氧發生氧化作用，額外消耗臭氧劑量。綜合上述可知，使用臭氧處理含有大量無機鹽類與極鹼性的廢水時，由於其會消耗掉部分的臭氧，進而降低難分解物質的降解效率，導致經濟性與效益會變得較差。

表3-6 影響臭氧氧化之無機離子

無機離子	影響	反應式
OH ⁻	自解作用	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2^- (\text{pH} = 7)$ $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2 (\text{pH} > 10)$ $\text{HCO}_3^- + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	氫氧自由基捕捉劑	$\text{HCO}_3^- + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{HCO}_3 + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{Cl}^- + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
NH ₃ Br ⁻ CN ⁻ Fe ²⁺	氧化作用	$\text{NH}_3 + 4\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{O}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Br}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO}^- + \text{O}_2$ $\text{CN}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{CNO}^- + \text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_3^-$

3.7 臭氧在污染整治上之應用

於1997年Masten及Davies曾應用臭氧氣體整治土壤中PAHs，首先提到對於菲（Phenanthrene）的去除，其將臭氧氣體以每小時250mg之臭氧通入含菲之土壤，經過實驗150分鐘後，檢測土壤中菲的含量，其去除率高達到95%；接下來對於芘（Pyrene）的去除，其將臭氧氣體以每小時600 mg之臭氧通入土壤，經過實驗240分鐘後，檢測土壤中芘的含量，其去除率也高達到91%（Masten and Davies, 1997）。

於2007年Sung及Huang曾應用臭氧水溶液在pH 3之狀態下處理土壤中2-氯酚（2-Chlorophenol）之研究，從該研究可以清楚地瞭解到使用高濃度之液相臭氧即6.3 mg/L時，其2-氯酚在120分鐘就已經無濃度檢出，接下來把液相臭氧之濃度提高至12.3 mg/L時，其對於2-氯酚在70分鐘就已經無濃度檢出（Sung and Huang, 2007）。

另有一研究指出，於2008年Martha等人應用乙酸來提高液相臭氧之濃度，並將含臭氧之乙酸水溶液注入土壤管柱中淋洗三氯乙烯(TCE)之研究，研究發現將臭氧氣體注入於10%乙酸溶液中，其液相臭氧濃度可以提高到19.2 mg/L，並將含臭氧之10%乙酸水溶液注入至土壤管柱中，其結果於600分鐘時就可以有超過60%的去除率。該篇研究更進一步將乙酸之濃度提高至99%，其液相臭氧濃度甚至可以提高到154.8 mg/L，並將含臭氧之99%乙酸水溶液注入至土壤管柱中，其對於TCE之去除在140分鐘時就幾乎達到百分之百的去除效果（Martha *et al.*, 2008）。根據本篇文獻可以間接證明將臭氧氣體注入酸性水溶液中可以明顯提高臭氧在水中之溶解度。

由此可見，將臭氧應用於土壤地下水污染整治是一項非常普遍的技術，但目前國內應用於整治場址並不普遍，因此105年度計畫研究中建立臭氧注氣模場，模擬土壤及地下水受柴油污染之環境，藉由臭氧同時整治受到污染之土壤及地下水，其環境狀況及應用差異性與其他研究之比較如表3-7所示。

表3-7 國內外文獻臭氧在污染整治上應用之差異

	污 染 物	起始濃度	處理區域	臭氧濃度	注入時間	處理效率
Masten and Davies, 1997	菲 Phenanthrene	100 mg/kg	未飽和層土壤	250 mg/hr	150分鐘	95%
Masten and Davies, 1997	芘 Pyrene	100 mg/kg	未飽和層土壤	600 mg/hr	240分鐘	91%
Sung and Huang, 2007	2-氯酚 2-Chlorophenol	unknown	飽和層地下水	6.3 mg/L	120分鐘	100%
Sung and Huang, 2007	2-氯酚 2-Chlorophenol	unknown	飽和層地下水	12.3 mg/L	70分鐘	100%
Marco <i>et al.</i> , 2014	三氯乙烯	80 ug/L	飽和層地下水	9.7 mg/L	15分鐘	97%
Ziabari <i>et al.</i> , 2016	TPH	1g / L	飽和層地下水	20 mg/L	35分鐘	73%
Liu, 2016 (本團隊)	柴油	45 mg/L / 9,415 mg/kg	飽和層地下水/未飽和層土壤	335 mg/min	60分鐘	91% / 42%

3.8 臭氧在水中之自身分解

臭氧在水中的溶解度和其他氣體一樣遵守亨利定律(Henry's Law)，影響臭氧在水中的溶解度的主要因素包括：通入氣態臭氧的濃度、酸鹼度及溶液溫度。

(1) 氣態臭氧的濃度：

陳氏(2002)引述 Park 等人研究結果，在常溫常壓下以不同臭氧濃度所測得相對水的溶解度。當臭氧濃度為 4% 時，臭氧在水中飽和溶解度約為 15ppm，而臭氧濃度為 0.35% 時，臭氧在水中溶解度約為 0.7ppm。其結果如下圖 3-1 所示：

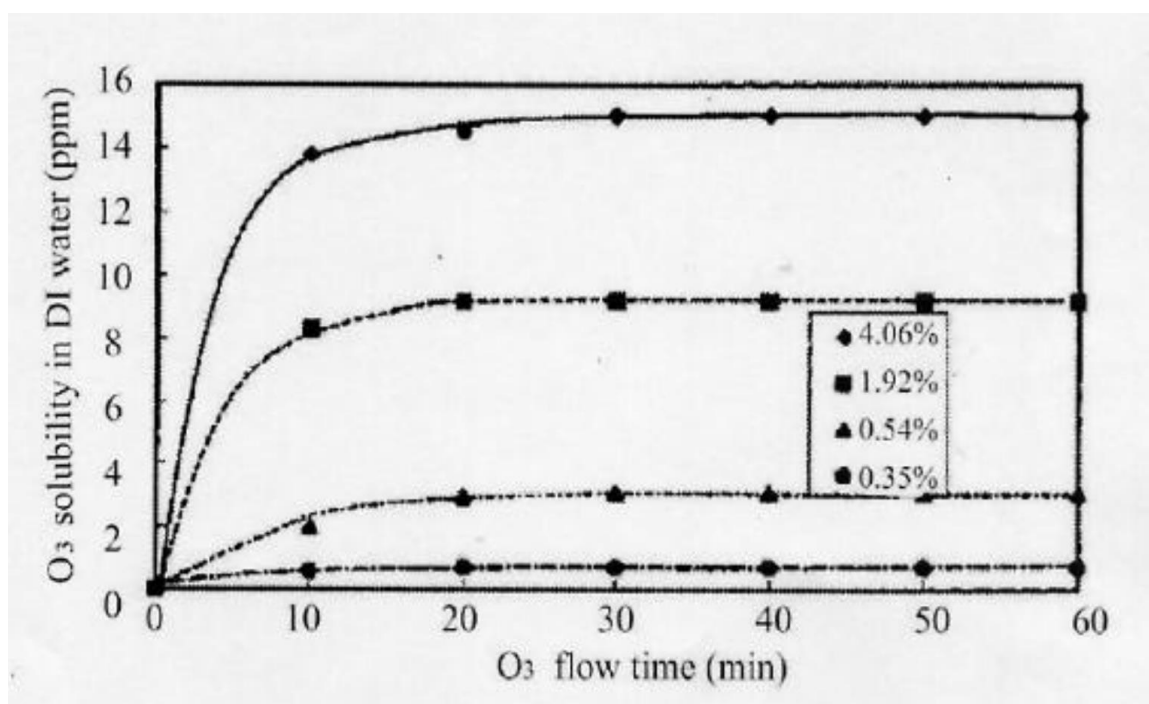


圖3-1 不同氣態臭氧濃度對臭氧於水中溶解度之影響(陳氏，2002)

臭氧之水中溶解度隨溫度的上升而減少。由表 3-8 所示，當溫度升至 60 °C 時溶解度趨近於 0 (Feng and Johnson, 1994)。

表3-8 臭氧溶解度與溫度的關係(Feng and Johnson, 1994)

溫度 (°C)	O ₃ (mg/1000g)
0	39.4
5	34.3
10	29.9
15	25.9
25	13.9
30	7.7
40	4.2
50	0.6
60	0.0

由於臭氧在水中不穩定，因此在水中很容易自行分解成較穩定的狀態，如在 $\text{pH}=10.4$ 的水中，其半生期 $t_{1/2}=0.5$ 分鐘，因此臭氧自解反應極快速。雖然在鹼性溶液中其穩定性低，但當鹼性濃度升高穩定性反而會提高，如1 N NaOH下臭氧半衰期為兩分鐘，但20 N NaOH狀態下，臭氧半衰期增加為83分鐘(Merck Index,1989)。由圖3-2臭氧在不同pH值下於 NH_4OH 溶液中溶解度之影響，可發現在溶液的pH值較高時，臭氧的自解速率越高，因此臭氧的溶解度就越低。圖3-3為臭氧在兩種酸性溶液中的溶解狀態，在0.5%HF溶液中 ($\text{pH}=1.40$) 比在0.01%HCl溶液中 ($\text{pH}=2.55$) 的溶解度高，其主要原因亦為溶液的酸鹼度不同，使得臭氧的自行分解速率不同。

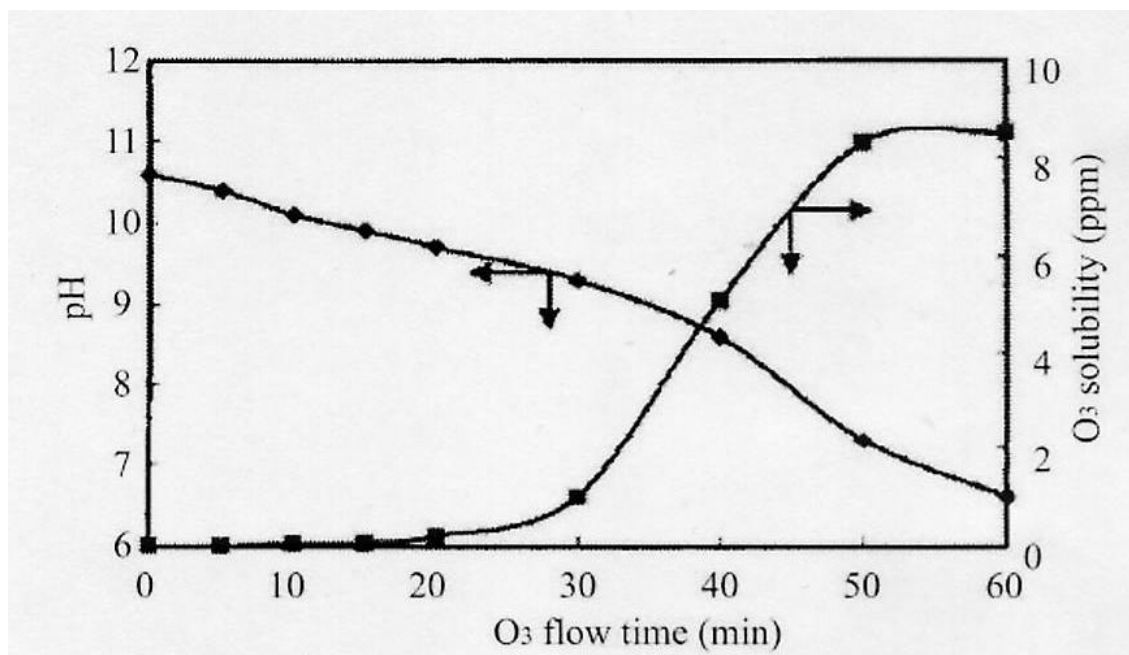


圖3-2 臭氧在不同 pH 值下於 NH_4OH 溶液中之溶解度

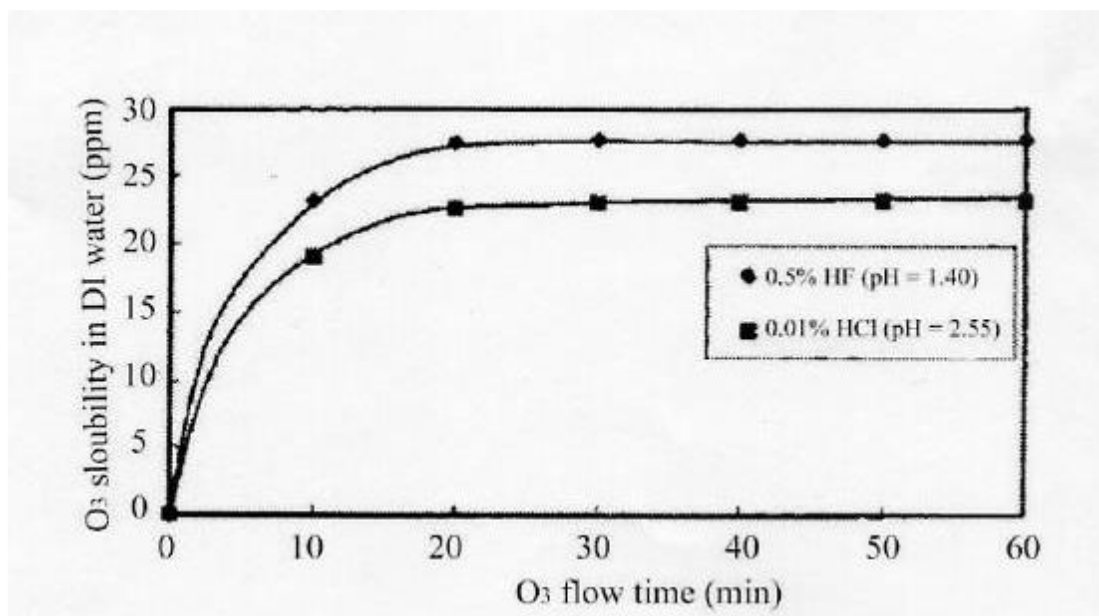


圖3-3 臭氧在不同 pH 值下於 HCl 與 HF 溶液中之溶解度

由文獻(Sotelo and Beltran, 1989)指出，在低pH值、低離子強度、高臭氧分壓及低溫下會有較高的臭氧溶解度。主要促使臭氧分解的因素是水中的 OH^- ，臭氧溶於水後形成一系列的連鎖反應(Chain reaction)，如圖3-4所示。其他如溫度、 H_2O_2 、UV、 Fe^{2+} 或一些有機物皆可當作臭氧分解的起始劑(Initiators)，另外有些有機或無機物可當促進劑(Promoters)，可促進臭氧的分解(Hoigine and Bader, 1996)。

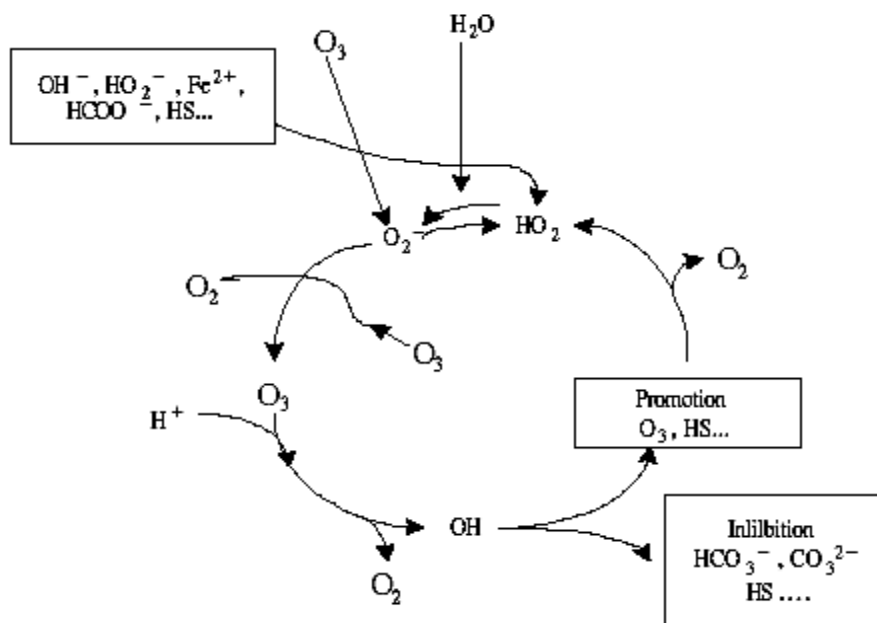
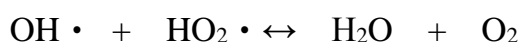
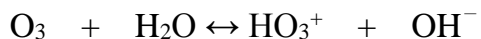


圖3-4 臭氧分解機制(Shou *et al.*, 1987)

關於臭氧的分解反應，Alder和Hill (1950)認為是因水中 OH^- 的催化，使得臭氧在水中進行分解(Feng and Johnson, 1994)。其機制如下：



由上述化學式中產生的 $\text{OH} \cdot$ 、 $\text{HO}_2 \cdot$ 等自由基皆含未配對的電子，因此活性非常大，氧化力強，除了可催化臭氧分解，也會相互作用而迅速消失。在pH值的影響方面，當pH值越高，分解速率便越快，亦即因 OH^- 濃度的上升而加速其分解。不過當 OH^- 量增加到一定的量，依勒沙特列原理，反而會有抑制 O_3 分解的效果。如於濃度1 N NaOH中 $t_{1/2}=2\text{min}$ ，而於20 N的NaOH中 $t_{1/2}=87\text{hours}$ 。

3.9 臭氧與有機物的反應機制

臭氧與有機化合物的反應機制主要可分為（1）臭氧直接和有機物反應；（2）臭氧在水中形成自由基後而產生之鏈鎖反應，分別如下所述（Langlais *et al.*, 1991；黃，2001）。

（1）直接臭氧化反應（Direct ozonation）

所謂直接臭氧化反應即為臭氧分子直接與有機物反應，又可細分為：

- A. 電偶極環加成機制（Cyclo addition）：又稱Creegee mechanism，臭氧本身因為電偶極結構，其分子會與有機物內之未飽合鍵發生1-3 電偶極的環加成反應形成臭氧化物，此臭氧化物在水溶液中會分解成羰基（Carbonyl）（醛或酮）化合物及兩性離子（Zwitterion），而再一步反應會生成氫基-過氧基化合物，之後又分解成羰基及過氧化氫。
- B. 親電性反應機制（Electrophilic reaction）：此反應機制中，臭氧會先攻擊分子中高電子密度之位置，如具有推電子基（Electron donor groups）之芳香族化合物中鄰位（ortho-）與對位（para-）之碳分子。而推電子基則包含有OH、 NH_2 或相似之官能基。
- C. 親核性反應機制（Nucleophilic reaction）：若有機物中含有拉電子基之取代基（Electron-withdrawing groups），則臭氧會局部攻擊分子中缺乏電子之位置。而拉電子基主要為 $-\text{COOH}$ 與 $-\text{NO}_2$ 。此三種機制說明了臭氧分子的直接反應具有高度選擇性，針對芳香族、不飽和脂肪

族、及某些特定的官能基（如雙鍵）等有極高的反應性，對於其他的有機物相對而言反應效果較弱。(2) 自由基鏈鎖反應 (Free radical chain reaction)。

(2) 自由基鏈鎖反應 (Free radical chain reaction)

臭氧分子在水中易受氫氧根離子的催化而形成氧化力極強的氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$)，其氧化還原電位比臭氧分子高，為 2.80 volt，故氧化力十分強大，僅次於 F_2 。而自由基與有機物之反應主要有三種機制，包括氫氧基加成 (Hydroxy addition)、氫離子抽出反應 (Hydrogen abstraction) 和電子轉移 (Electron transfer) 等三種 (Huang *et al.*, 1993)。一般而言，自由基與有機物的反應較不具選擇性，除了能氧化含不飽和鍵之化合物以外，還能與具飽和鍵的脂肪族化合物作用。然而自由基鏈鎖反應易與水中自由基捕捉劑 (Radical scavengers) 產生反應，如碳酸根、碳酸氫根等，其與氫氧自由基之反應速率極大，所以會對自由基鏈鎖反應造成抑制作用。有關臭氧與水中有機物之作用機制如圖 3-5 所示。

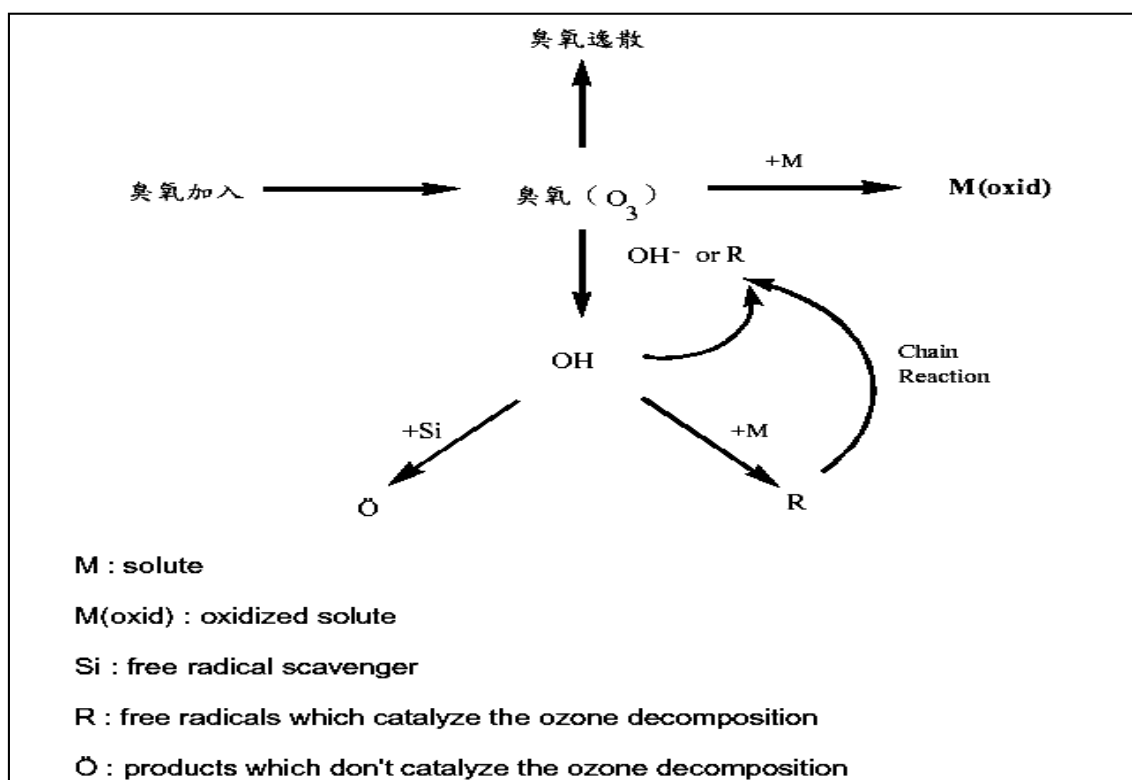


圖 3-5 臭氧與水中有機物之作用機制 (Hoigné *et al.*, 1976)

3.10 氫氧自由基/臭氧在氧化過程中的 $\cdot\text{OH}$ 轉換率

在臭氧氧化系統中，氫氧自由基的轉換率 (R_{ct} 值) 可藉由量測化學探針 (Probe compound) 及臭氧降解濃度來瞭解。 R_{ct} 值在大多數的水質試驗中，包含 pH-buffered 的模式系統以及自然水體，皆為常數，其計算方式為 $\cdot\text{OH}$ 與臭氧

濃度在反應時間內的比值 (即 $R_{ct} = [\cdot OH]/[O_3]$)。對於水系統而言，微量污染物的降解是藉由臭氧及其產生之氫氧自由基來氧化污染物，而臭氧和 $\cdot OH$ 反應途徑可以由臭氧的反應動力及氫氧由基轉換率 R_{ct} 來預測 (Elovitz, 1999)。作為探針化合物需有區別臭氧與 $\cdot OH$ 反應之能力，其中對氯苯甲酸 (4-Chlorobenzoil acid, *p*-CBA) 與臭氧有低的反應活性、但與 $\cdot OH$ 有較快速的反應速率 (Yao and Haag, 1991)，因此適用於作為探針化合物，其反應機制如下：

$$-\frac{d[pCBA]}{dt} = k_{OH \cdot / pCBA} [pCBA] [OH \cdot] \quad (1)$$

其中 $k_{OH \cdot / pCBA}$ 為反應速率常數 $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Neta and Dorfman, 1968)， R_{ct} 值為 $\cdot OH$ 與臭氧濃度在反應時間內的比值，在連續操作系統內 R_{ct} 可如下式所示：

$$R_{ct} = \frac{\int [OH \cdot]}{\int [O_3] dt} \quad (2)$$

$\int [O_3] dt$ 為臭氧接觸時間，用方程式(1)移項積分代入方程式(2)可得下(3)式：

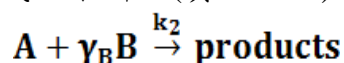
$$\ln \left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0} \right) = -k_{OH \cdot / pCBA} R_{ct} \int [O_3] dt \quad (3)$$

最後 $\cdot OH$ 濃度能夠成為一方程式並計算出轉換ozone產生 $\cdot OH$ 的效率，以 R_{ct} 值表示，藉由測量臭氧的反應時間內的消耗量與 *p*-CBA 的氧化降解量所推算出來。由實驗結果顯示，臭氧反應同樣是借助於 $\cdot OH$ 之強氧化力以及高反應速率來達到氧化處理之目的，氫氧自由基 R_{ct} 轉換速率為符合 $[\cdot OH]/[O_3]$ 比例，同時可藉由氫氧自由基轉換率 R_{ct} 推得 $\cdot OH$ 。但由於臭氧氧化劑之半衰期較短，所產生之自由基沒有選擇性，造成氧化劑的有效傳輸距離減少 (Elovitz, 1999)。

3.11 臭氧與有機物間的質量傳送

臭氧的反應除了包含臭氧自解之外，還包含了與有機物的化學反應，因此一般純物理性的氣液質傳模式並不能完全適用。而且臭氧的氧化反應為非均相之化學反應，會受到反應及質傳兩種機制之影響，由於其反應性很高，所以一般臭氧的反應過程常為質傳控制。又在質傳的過程中常伴隨著化學反應，所以質傳的速率會比在純物理性質傳時的速率為快。臭氧與有機物的反應是屬於雙成分不可逆二階反應，若把溶解的臭氧表示 A 與液相中的有機物 B 反應，其

反應式如下所示(黃，2001)：



$$r_A = k_2 C_{ALb} C_{BLb} \quad (4)$$

$$r_B = \gamma_B r_A = \gamma_B k_2 C_{ALb} C_{BLb} \quad (5)$$

其中 r_A ：液相臭氧A的反應速率式

C_{ALb} ：液相臭氧A的濃度

C_{BLb} ：液相中的有機物B 的濃度

k_2 ：液相臭氧的反應速率常數

r_B ：液相中的有機物B 的反應速率式

γ_B ：液相中的有機物B 與液相臭氧A之反應之分子數比

假設臭氧在氣相中沒有質量傳送阻力，而且薄膜理論可以成立，此時質量傳送的阻力只發生於液膜之中，可推得下列質量平衡式：

$$\frac{D_{AL} d^2 C_{ALF}}{dx^2} - k_2 C_{ALF} C_{BLF} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{D_{BL} d^2 C_{ALF}}{dx^2} - \gamma_B k_2 C_{ALF} C_{BLF} = 0 \quad (7)$$

此兩條聯立微分方程式無法求得其解析，需利用數值方法來求解。

3.12 過氧化氫/臭氧發生反應的化學式

H_2O_2/O_3 序可說明 H_2O_2 演觸媒角色使臭氧形成氫氧自由基($\cdot OH$)。一般理想之 H_2O_2/O_3 加比率為莫耳比 0.5~1，以使 H_2O_2 為水中臭氧之提升者(promoters)與掠奪者(scavengers)之角色，另由於 H_2O_2 身即是誘使者(Initiators)與掠奪者，故決定 H_2O_2/O_3 添加比率是相當重要的(蔡等，2008)。

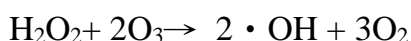


表3-9 過氧化氫加入臭氧發生反應的化學式(Glaze *et al.*, 1989)

Reactions	Rate Constant	Reference
Initiation		
1. $H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$	pK=11.8	Behar <i>et al.</i> , 1970
2. $HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3 \cdot^- + HO_2 \cdot$	$2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$	Staehelin and Hogné, 1982
3. $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$70 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$	Staehelin and Hogné, 1982
4. $OH^- + O_3 \rightarrow O_2 \cdot^- + HO_2 \cdot$	pK=4.8	Staehelin and Hogné, 1982
5. $HO_2 \cdot \rightleftharpoons H^+ + O_2 \cdot^-$		

propagation 6. $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\cdot-} + \text{O}_2$ 7. $\text{O}_3^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^{\cdot}$ 8. $\text{HO}_3^{\cdot} \rightarrow \text{OH}^{\cdot} + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $5.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$	Behar <i>et al.</i> , 1984 Behar <i>et al.</i> , 1984 Behar <i>et al.</i> , 1984
Radical scavenging reaction 9. $\text{O}_3 + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{O}_2$ 10. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 11. $\text{HO}_2^{\cdot} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$ 12. $\text{OH}^{\cdot} + \text{M} \rightarrow \text{product}$ 13. $\text{OH}^{\cdot} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{\cdot-}$ 14. $\text{OH}^{\cdot} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$ 15. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_3^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{HCO}_3^-$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ $8.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$	Behar <i>et al.</i> , 1984 Christensen <i>et al.</i> , 1982 Christensen <i>et al.</i> , 1982 Weeks and Rabani, 1966 Weeks and Rabani, 1966 Behar <i>et al.</i> , 1970

3.13 過氧化氫/臭氧反應程序不同 pH 值影響

高 pH 時，過氧化氫快速生成 HO_2^{\cdot} 並與臭氧進行反應，可大量生成氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 以氧化有機物，而部分臭氧也經由氫氧根離子的鹼催化而生成氫氧自由基，但在礦化的過程中會因為空氣中的二氧化碳融入水中形成碳酸根離子，或是有機礦化的產物 (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) 將氫氧自由基捕捉而降低水中氫氧自由基的含量，嚴重到有機物氧化之進行，而且隨著 pH 值增加，抑制氧化的程度越明顯。

中性 pH 值 (pH=7) 附近時，過氧化氫/臭氧程序所產生的氫氧自由基不易被自由基捕捉劑所競爭，而且過氧化氫所產生的 HO_2^{\cdot} 也可充分被液相臭氧所利用。因此，在中性 pH 值時對有機物有最佳的氧化效果，小幅度的升高 pH 值也會促進有機物分解礦物的進行。

表3-10 pH 值對過氧化氫/臭氧反應程序影響文獻回顧(周，2007)

年份	作者	pH值	物種	實驗結果	原因
1985	Brunet	3~9	Ethanol	在低pH值時，過氧化氫和臭氧反應較慢；而pH>5時，臭氧被過氧化氫加速分解。	pH值上升，過氧化氫解離速率增加， $PK_a=11.6$
1989	Giaze & Kang	5~10	TCE, PCE, EDB, EBCP	PCE之消失速率隨著pH值降低而升高，但在pH=6.6~7.6時，PCE消失速率常數為定值。	HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 會在高pH值時有捕捉 $\cdot OH$ 之作用
1990	Brunet	5~10	Oxalic acid	在中酸性的溶液中加入過氧化氫會加速反應，提高pH值到一臨界值後，過氧化氫的存在會抑制Oxalic acid之氧化	過氧化氫當作 $\cdot OH$ 捕捉劑
1992	Masten	2~10.5	DCPE, CPA	隨著 pH值增高，CPA之去除率會增加	CPA之消失為自由基反應
1994	Kuo	6~10	Phenol	反應速率隨PH值增高而加快	pH值增高催化過氧化氫分解並生成 HO_2^-
1994	Kawaai <i>et al.</i>	6~8	Sodium Acetate	在較高 pH值下，過氧化氫消失及TOC礦化速率都較快	過氧化氫優先和臭氧反應，直到過氧化氫消耗完畢
1994	Meijers <i>et al.</i>	7.3~8.3	MCPAAtrazine, 2-4-DP	改變 pH值並不影響過氧化氫/臭氧程序氧化大部分的農藥	1g臭氧可氧化1.4gDOC

3.14 過氧化氫/臭氧反應程序過氧化氫劑量影響

過氧化氫分解產生之 HO_2^- 會快速與水中的臭氧進行反應並生成氫氧自由基($\cdot OH$)，使得液相中的臭氧濃度迅速消失，Kawaai 於 1994 年也提到過氧化氫之加入量越多，液相臭氧越慢得到平衡濃度。另外，Hoigne 等人(1985)提出過氧化氫和臭氧之整體反應中，每一莫耳過氧化氫分子與二莫耳臭氧分子完全反應，產生二莫耳的氫氧自由基，其理論添加劑量比為 $H_2O_2/O_3=0.5$ ，而許多學者經由實驗發現以過氧化氫/臭氧程序處理有機物時，氧化有機物的最佳劑量比大約在 0.5~1.0 之間。

表3-11 劑量對過氧化氫/臭氧反應程序影響文獻回顧

年份	作者	pH值	物種	實驗結果	原因
1987	Glaze <i>et al.</i>	7~11	TCE	$H_2O_2/O_3=10(M/M)$ 時，TCE之消失有最大反應速率常數	過氧化氫同時扮演 $\bullet OH$ 的促進劑及捕捉劑之角色，過氧化氫濃度影響反應之進行
1989	Glaze & Kang	5~10	TCE，PCE，EDB，EBCP	以半批次反應在 $H_2O_2/O_3=0.8(g/g)$ 之下有最佳處理效果	$pH>7.0$ ， $H_2O_2:O_3>0.5(M/M)$ ，反應為質傳控制
1990	賴以賢	7.0	DBCP	$H_2O_2/O_3=0.5(g/g)$ 時，DBCP之氧化速率常數最大，而自由基捕捉劑 $NaHCO_3$ 會大幅抑制反應進行	-
1991	Bellamy	5~7	TCE，PCE，DCE	當 $H_2O_2/O_3<0.5(M/M)$ ，則過剩的過氧化氫會捕捉 $\bullet OH$	-
1992	Macten	2~10.5	DCPE，CPA	添加過氧化氫有助於CPA去除，但會抑制DCPE之去除速率	DCPE之消失主要為臭氧直接氧化反應，而CPA之消失為自由基反應
2012	陳勝偉	4.0	TOC	溶液初始pH較低時(pH 4)，BM-GACs/ O_3/H_2O_2 程序會有較高的TOC去除率，此外 O_3/H_2O_2 莫耳比則以11/1為最佳。	-
2017	Nozomi & Mizoguchi	7.5	TOC	$H_2O_2/O_3=0.5(\mu mol \cdot s^{-1}/\mu mol \cdot s^{-1})$ ， H_2O_2 供應速率和 O_3 吸收速率之最佳比例	-

3.15 過氧化氫/臭氧程序產生大量氫氧自由基

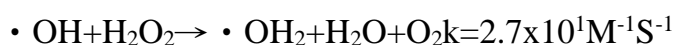
Pormad 等人以 O_3 及 O_3/H_2O_2 程序降解有機氯化物，結果指出在高 pH 值下 O_3/H_2O_2 程序降解的效率高於單純臭氧系統，主要是因為加入過氧化氫可以增加臭氧的分解進而產生大量氫氧自由基。

Ma 等人以 O_3/H_2O_2 程序降解酚，結果發現加入過氧化氫後可以增加酚的降解速率，但是由一開始的降解速率可以發現未加入過氧化氫的時候反而比較快，這是因為 HO_2^- 、 O_3 、 OH^- 及 phenol 之間會互相競爭自由基因次在降解的一開始會降低降解速率。此研究也指出在酸性環境下加入過氧化氫的效果可以忽略，因為 H_2O_2 的 $PK_a=11.6$ ，在酸性環境下過氧化氫不只與酚的反應很慢並且與臭氧的反應很慢，而此時 HO_2^- 的量也產生很少。

3.16 pH 值對 O₃/H₂O₂ 的影響

Suh and Moheseni 以 O₃/H₂O₂ 程序氧化 1,4-dioxane，結果指出增加 pH 值至 9~11，這是因為 H₂O₂(pKa=11.6)屬弱酸性，並增加 pH 值會產生較多 HO₂⁻，可是因為 HO₂⁻與 ·OH，反應的速率比 1,4-dioxane 與 ·OH 的反應速率較大，因此 1,4-dioxane 的去除效果並不會比較好。

Kus 等人以 O₃/H₂O₂ 程序降解酚，過氧化氫濃度從 2~70mM，結果發現當過氧化氫濃度從 2 增加到 10mM 時，phenol 的去除率提升並且達到最大值 94.5%，若再提升 30mM，結果會發現去除效率些微下降。若再提升濃度至 70mM，去除效率明顯的下降。



Wu 等人以 O₃/H₂O₂ 程序降解 C.I.Reactive2 染料，實驗的 pH 值分別為 2、4、7、10，降解一個小時後解果發現 pH10 的反應速率常數 k 最大，降解比 4 和 7 佳。結果證明高 pH 值有利於臭氧產生氫氧自由基，增加對染料降解效率。

Kusic 等人以 O₃/H₂O₂ 程序降解酚，實驗的 pH 值範圍從 3~12 結果發現 pH 7~11 降解的效率慢慢上升，反而 pH 值升至 12 時，效率下降，由此結果可得知 pH 值並非越高越好，或許此結果與反應物本身也有關係，反應物在不同的反應過程中產生的中間產物也不同，因此也會影響降解效率。由此研究有討論 TOC 去除效率在 pH 值 11 時也有最佳也有最佳效率。如圖 3-6 所示。

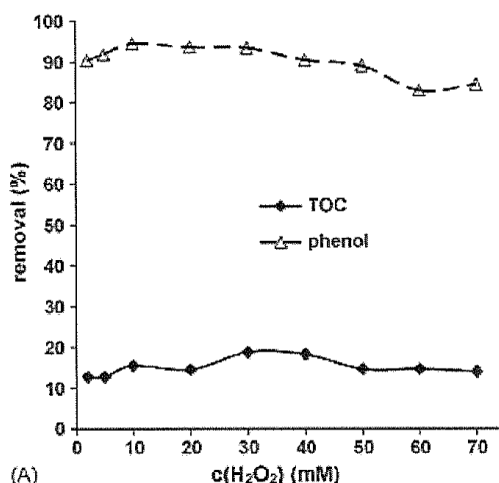


圖3-6 pH 值對酚降解效率影響

Suh and Mohseni 指出過氧化氫對於產生氫氧自由基的起始反映是必要的，可以當作一個催化劑，但過氧化氫添加的量若為高濃度時過氧化氫就會扮演一

個抑制劑的角色，然後過氧化氫適合的最佳濃度會與反應物的不同而有所不同，也與臭氧進入反應系統的速率有關。

表3-12 適合臭氧氧化之 pH 值(周，2007)

合適pH值	pH3、pH9 (酸性有利於直接臭氧氧化反應、鹼性有利於間接臭氧氧化反應)
最佳過氧化氫濃度	隨pH值改變最佳過氧化氫濃度不同

合適pH值，pH3、pH9(酸性有利於直接臭氧氧化反應、鹼性有利於間接臭氧氧化反應)(周，2007)

3.17 過臭氧在污染整治上之應用

文獻探討以 O_3/H_2O_2 程序結合旋轉填充床處理甲醇及異丙醇水溶液，並探討去除效率和不同操作參數(pH 值、過氧化氫濃度、轉速、氣體流量、液體流量、甲醇及異丙醇初濃度)之關係(陳，2013)。實驗結果顯示，以在 O_3/H_2O_2 程序降解甲醇及異丙醇，參數條件：甲醇初濃度為 100ppm，異丙醇初濃度為 100ppm，pH 為 11，過氧化氫濃度為 0.2g/L，氣體流量為 5L/min，液體流量為 0.5L/min，臭氧濃度為 2000ppm，轉速為 1800rpm，可得最佳去除效果，其最佳去除效果分別為甲醇去除率為 70%，異丙醇去除率為 84.8%。

楊(2012)曾探討以臭氧結合紫外光/過氧化氫程序降解水中環境荷爾蒙類物質烷基苯酚之研究，實驗結果顯示，反應 15 分鐘內即可將 90% 以上之烷基苯酚去除，相較紫外光及臭氧等組合程序反應時間更短，但水中總有機碳去除率卻僅達 60%，原因為 $O_3/UV/H_2O_2$ 程序僅破壞了烷基苯酚本身的結構，但卻造成其他中間產物的生成，使得水中總有機碳無法有效地去除，若需提高礦化效率則需增加氧化時間。研究結果顯示，以 $O_3/UV/H_2O_2$ 程序降解起始濃度 5 mg/L 之烷基苯酚，其最適操作條件為： $[O_3]=0.06\text{mg/min}$ 、 $[H_2O_2]_0=0.45\sim0.48\text{mM}$ ($[H_2O_2]_0/[AP]_0 \text{ ratio}=20$)、光強度(I)= $1.9\times10^{-6} \text{ Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。此操作條件下，反應 15 分鐘後，OP 可達 91.94% 去除率；NP 可達 90.41% 去除率。

Zhou 等人(2017)探討以 $Mn^{2+}/H_2O_2/O_3$ 來去除乙酸，在初始 pH 為 1.0 時，研究了 H_2O_2 濃度 (50mg/L 至 1,000mg/L) 對乙酸的去除率的影響。當 H_2O_2 從 50 mg/L，100 mg/L，200 mg/L，300 mg/L，400 mg/L 改變為 1,000mg/L，反應 30 分鐘乙酸的去除率分別為 22.5%，42.2%，56.8%，66.1%，68.6% 和 36.6%。隨著 H_2O_2 濃度的增加，初始反應速率逐漸降低，但其有效反應時間延長。這個結果意味著 H_2O_2 的濃度對於除去乙酸來說不需要太高，因為過量的 H_2O_2 可能消耗溶液中的一些活性物質，進而導致乙酸的低去除率。實驗條件：初始

pH1.0；HAc 濃度 100mg/L； Mn^{2+} 濃度 1.0 mg/L；臭氧氧化速率 0.80L/min；臭氧輸入率 37.9 mg/min。

許(2016)曾應用活性碳/銀催化劑結合過氧化氫去除水中四甲基氫氧化銨，將應用催化劑(活性碳/銀)結合過氧化氫做為控制因素，調查最佳去除顯影劑的條件。並利用 X 光粉末繞射儀、高解析掃描式電子顯微鏡和能量散佈分析儀催化劑(活性碳/銀)的特徵，此外介達電位分析催化劑(活性碳/銀)在不同 pH 下的電荷，得到活性碳/銀零電荷點為 pH10.8。研究過程所控制的條件參數有 pH (3, 5, 7, 9, 11, 12)、催化劑的劑量(0.5, 1, 1.5, 2 g/L) 和過氧化氫的劑量(4.4, 8.8, 17.6, 26.4 mM)，結果顯示在 pH 11 下使用 1.5 g/L 催化劑添加 8.8 mM 過氧化氫降解顯影劑的溶解性有機碳去除率達到最佳(72%)。

Tang 等人(2015)以 O_3/H_2O_2 -BAF 方法用於中國傳統製藥廢水處理生物處理廢水。在最佳條件下(即 O_3/H_2O_2 氧化 20 分鐘， O_3 劑量 (50mg/L)，27.5% H_2O_2 (85mg/L)，pH (7-9) 氣液比 (3)，BAF 水力保留 3 小時，溫度 (17-26°C)，COD 和顏色的去除效率分別為 84.6-85.4% 和 80.5-83.3%。

3.18 Bubble Column 中的質量傳輸理論

Cho 及 Wakao (1988)探討揮發性有機物之揮發情形，其內容主要是描述將氮氣通入一具備恆溫裝置之反應管柱，氮氣以曝氣方式(經由散氣盤，形成氣泡)進入反應管柱，即為 Bubble Column，並與管柱中溶液反應。該研究管柱中的溶液來自五種有機溶質— benzene、carbon tetrachloride、chloroform、1,2-dichloroethane、1,1,2-trichloroethane 以及氧氣(O_2)，進而求得其液體及氣體在 Bubble Column 中之體積質量傳輸係數。該模式假設如下：若液體在批次 Bubble Column 中為完全混合，揮發性的有機溶質由液體傳送到氣泡並以柱塞流(Plug flow mode)在管柱中上昇，取質量平衡後可得：

$$\mu_G \frac{dC_G}{dx} - K_L a \left(C_L - \frac{C_G}{H} \right) = 0 \quad (8)$$

其中 μ_G ：界面氣體流速

C_G ：有機物之氣相濃度

C_L ：有機物之液相濃度

$K_L a$ ：總體積質傳係數

H ：有機物之無因次化亨利定律常數

x ：管柱軸向長度變數

其邊界條件為 $C_G=0$ at $x=0$ 至於液相中則為連續流完全混合反應(CFSTR)，取質量平衡後可得：

$$V_L \frac{dC_L}{dt} = -K_L aV \left(C_L - \frac{(C_G)_{av}}{H} \right) \quad (9)$$

初始條件為 $C_L=C_{L0}$ at $t=0$ ，其中 $(C_G)_{av}$ 為溶質在管柱中的平均氣相濃度，可由下式求得：

$$(C_G)_{av} = \frac{1}{x} \int_0^x C_G dx \quad (10)$$

定義亨利定律常數為：

$$H = \left(\frac{C_G}{C_L} \right)_{\text{equilibrium}} \quad (11)$$

上述方程式可解為：

$$-\ln \frac{C_L}{C_{L0}} = \frac{F_G H t}{V(1 - \epsilon_G)} \left[1 - \exp \left(-\frac{K_L aV}{H F_G} \right) \right] \quad (12)$$

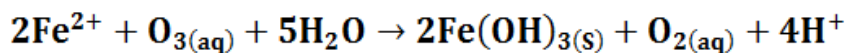
當 $K_L aV/(H F_G) > 5$ 時，上式(12)可改為：

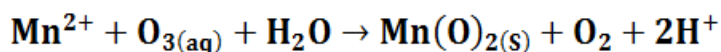
$$-\ln \frac{C_L}{C_{L0}} = \frac{F_G H t}{V(1 - \epsilon_G)} \quad (13)$$

上式與 Mackay *et al.* (1979)以不同有機溶質測定Henry's Law的方程式是相同的。

3.19 鐵及錳之金屬氧化

臭氧具強氧化力，可以將溶解於水中的還原性鐵(Fe^{2+})、錳(Mn^{2+})氧化成 Fe^{3+} 及 Mn^{4+} 的氫氧化物，因此可以增加混凝沉澱的效果，學者Langlais等人指出氧化鐵、錳所需的臭氧劑量分別為Fe (0.43 mg 臭氧/mg)及Mn (0.88 mg 臭氧/mg)，但若水中含有機物或其他會消耗臭氧之物質，則需將臭氧劑量提高，才能有效的將鐵、錳氧化。但若添加過量臭氧劑量，於臭氧氧化錳的過程中則會導致高錳酸鹽的形成，使的水中出現淡紅色的現象。此外，臭氧氧化鐵及錳的過程，pH 亦為相當重要的控制參數，與水中鐵反應需將pH值控制6-9間，但與錳反應則需調整pH值為8，才能達到最佳的效率(Langlais *et al.*, 1991)。下列為反應方程式：





3.20 國內外相關執行文獻

添加不同臭氧劑量對 MTBE 之影響

文獻指出在pH 值為8，MTBE 初始濃度為480 µg/L 時，比較低臭氧劑量(1 mg/min)及高臭氧劑量(2.5 mg/min)對MTBE 去除效果之影響。如圖3-7所示，當臭氧劑量越高時，氧化MTBE 的效果越佳(楊，2003)，此文獻可供本研究臭氧劑量的參考。

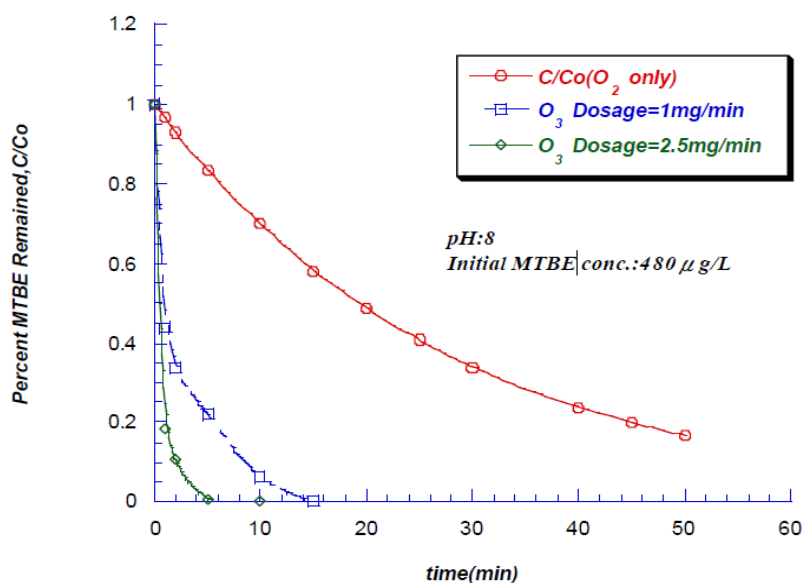


圖3-7 不同臭氧劑量下 O₃ 對 MTBE 之氧化能力(楊，2003)

MTBE 濃度對臭氧氧化MTBE效率之影響

在臭氧劑量為2.65 mg/min、且不改變pH之下(pH為5.75)，比較MTBE濃度分別為360 µg/L及97 µg/L對MTBE去除率的影響，結果如圖3-8所示，當MTBE濃度越高時，臭氧對MTBE 的去除率也就越佳(楊，2003)，此文獻可供本研究臭氧處理不同濃度污染物的參考。

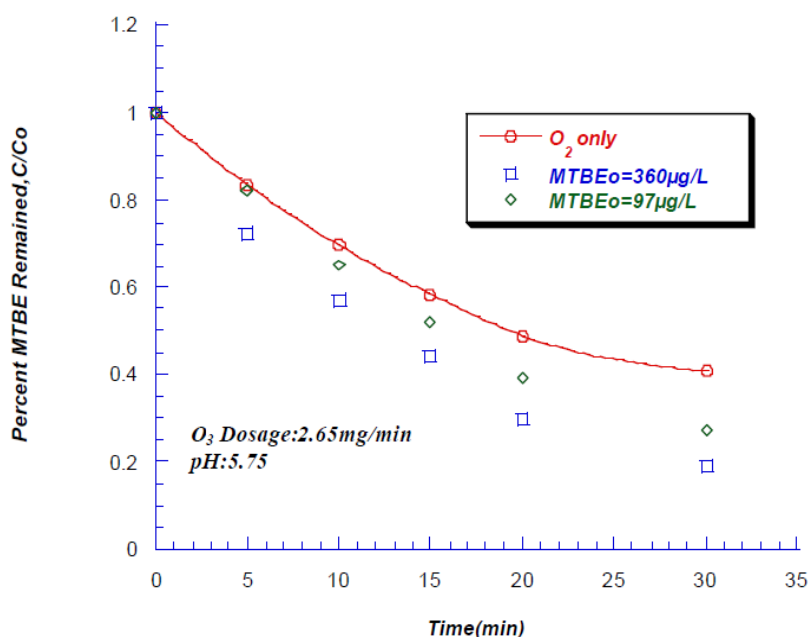


圖3-8 不同 MTBE 濃度下 O₃ 氧化 MTBE 之氧化能力(楊，2003)

以不同臭氧濃度處理土壤管柱中甲苯

臭氧的濃度28.5 ppm，以觀察臭氧濃度對於處理土壤中之甲苯有何影響。圖3-8為28.5 ppm時之甲苯出口濃度分布圖。圖3-8也顯示出流量較大，在偵測出最高濃度之後在相同的時間點下，流量快的會有比較好的效果。較大的流量也能偵測出比較高的最大吸光值。由圖3-9至圖3-12 中，結果顯示以比較高的臭氧濃度來處理土壤中的甲苯時，兩者速率相差不多，但低臭氧濃度的效率會較好一些(余，2008)，此文獻證實以臭氧處理通氣層污染物的可行性。

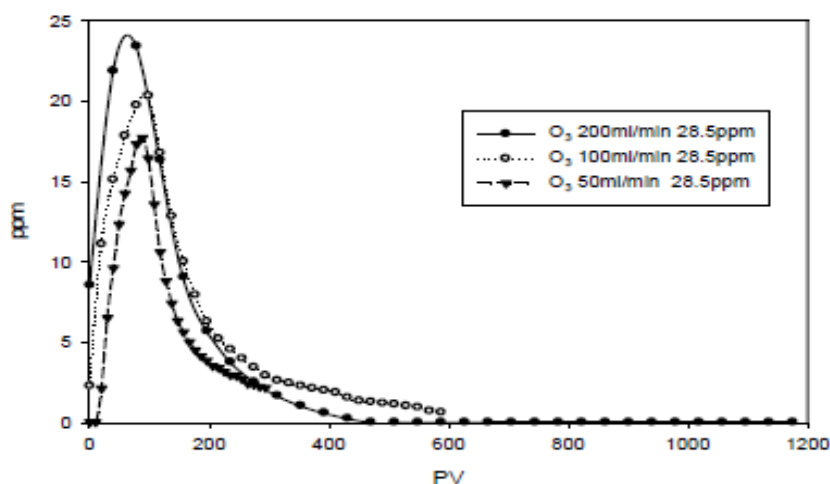


圖3-9 不同臭氧流量下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

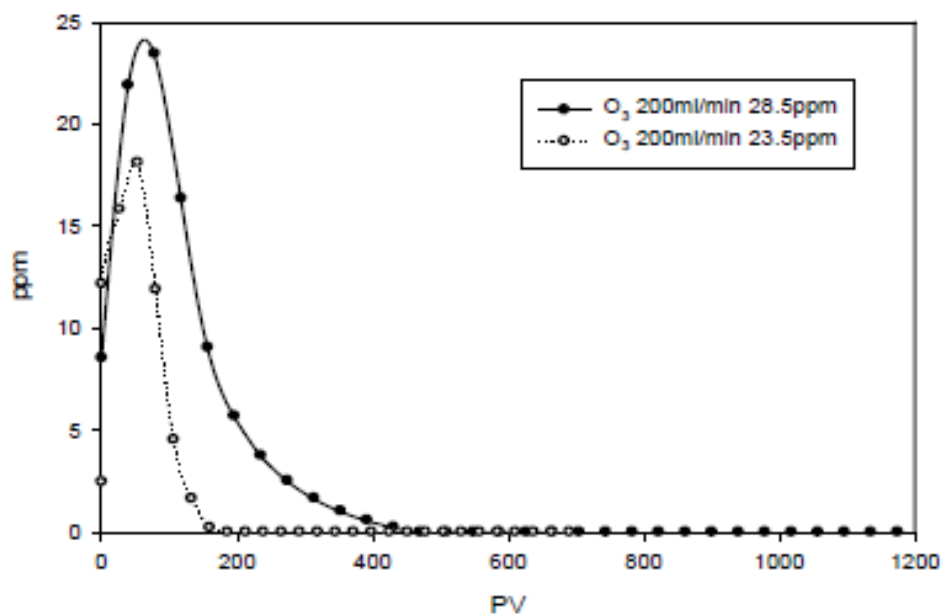


圖3-10 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475-1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量200 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

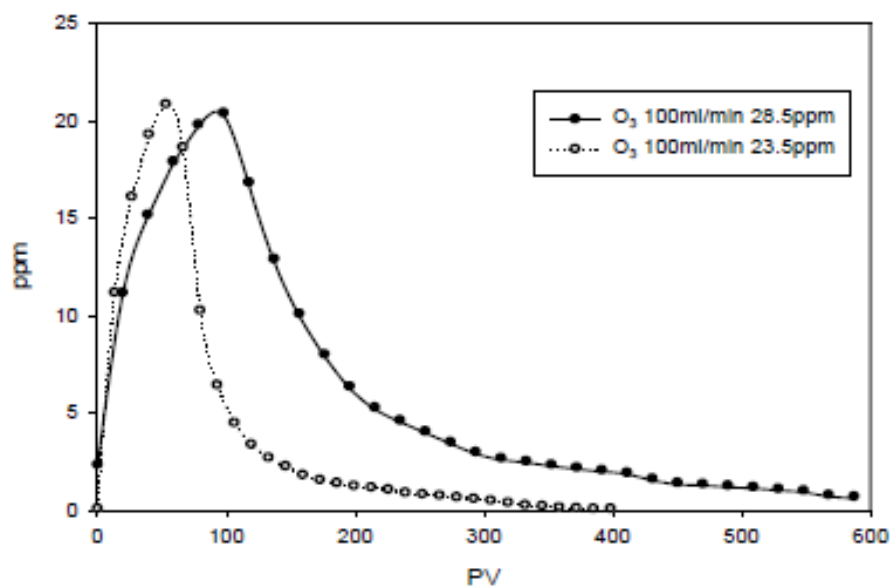


圖3-11 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475-1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量100 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

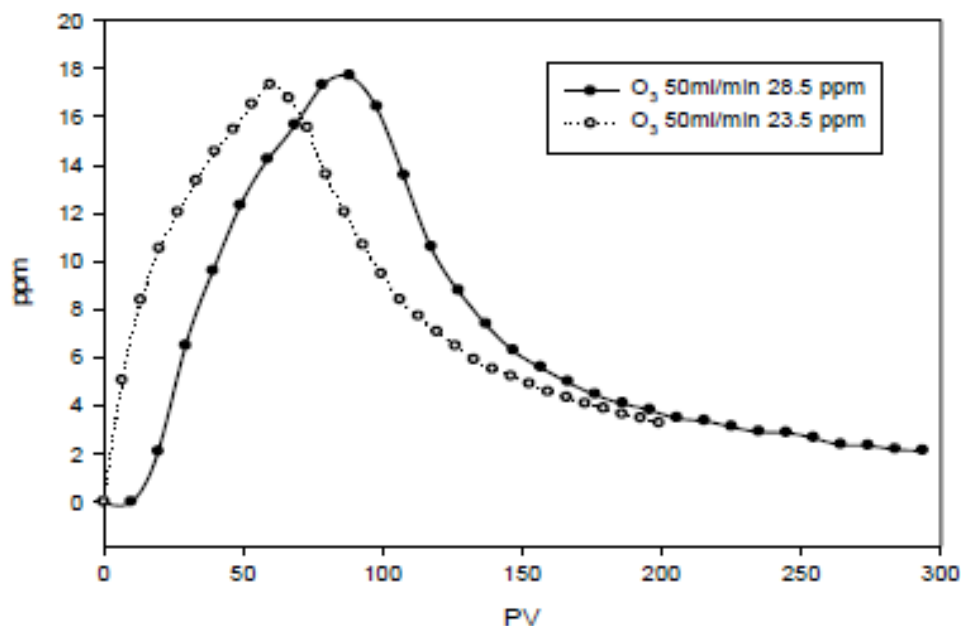


圖3-12 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475-1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量50 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

不同pH 系統對臭氧氧化 -CBA 影響

Yao and Haag (1991) 的研究結果顯示

-CBA 對氫氧自由基($\cdot\text{OH}$) 具有較高的反應速率，而臭氧對

-CBA 具有極低的反應活性，因此

-CBA 當作臭氧是否產生 $\cdot\text{OH}$ 的化學探針(Probe compound)。文獻指出初始濃度為2.0 mg/L 之

-CBA 以臭氧進行氧化，在不同時間其臭氧和

-CBA 的濃度變化，系統pH值5.3及6.7的狀況下分別如圖3-13(a)和(b)以及圖3-14(a)和(b)所示。臭氧氧化

-CBA 的氧化率會隨pH 值上升及臭氧濃度的提高而變快，當pH值越高，臭氧分解速率則越快。是臭氧在高pH值的水溶液系統中，會因較高濃度的 $\cdot\text{OH}$ ，導致臭氧分解速率越快 (陳，2005)，此文獻可以瞭解pH值對臭氧氧化效率的影響。

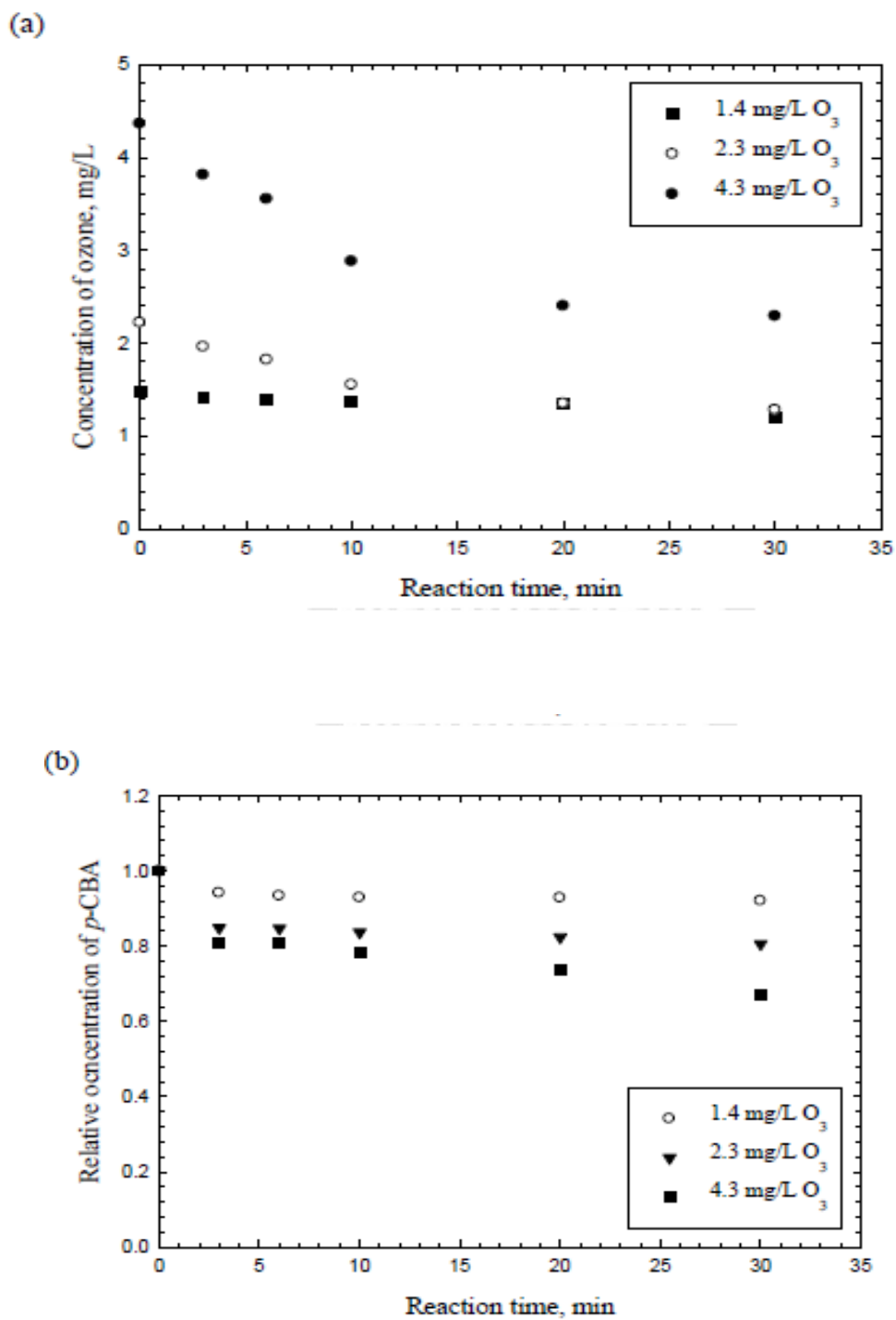


圖3-13 臭氧氧化 *p*-CBA 之反應 (a)臭氧濃度變化；(b) *p*-CBA 濃度變化其中系統 pH = 5.3，*p*-CBA = 2 mg/L(林，2010)

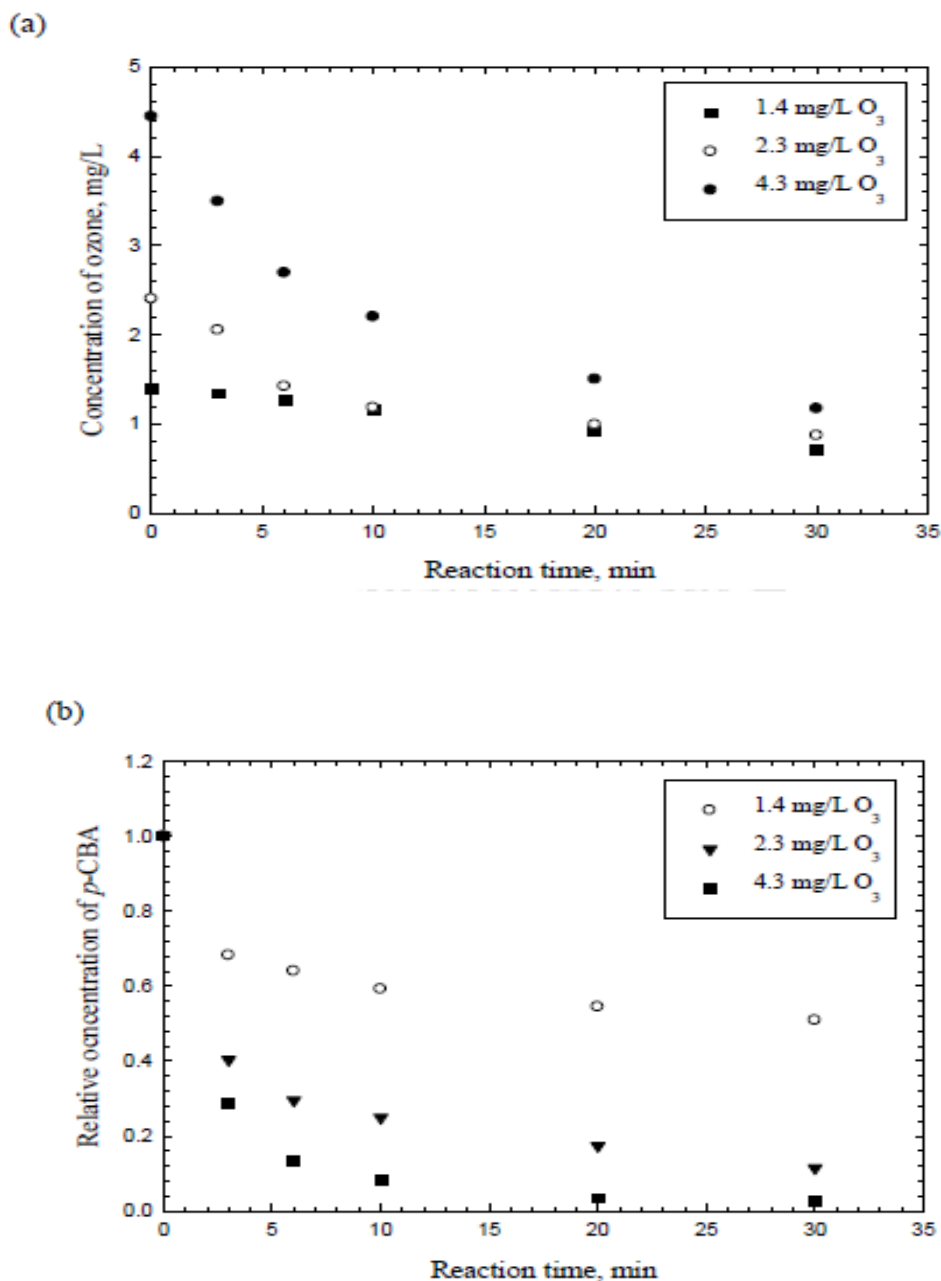


圖3-14 臭氧氧化 *p*-CBA 之反應 (a)臭氧濃度變化；(b) *p*-CBA 濃度變化其中系統 pH = 6.7，*p*-CBA = 2 mg/L(林，2010)

溶解相TCE 水溶液之去除實驗

根據圖3-15 中可以瞭解到當使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化時，其在 pH 6.6情況下之效果有限。另外在相同pH值狀態下，分別使用臭氧之微米氣泡、空氣之微米氣泡及氮氣之微米氣泡來進行去除實驗時，在第140分鐘時之去除效果分別為92 %、80 %及76 %，皆高於使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法的52 %，而當使用臭氧之微米氣泡時，其去除效果約為92 %更優於其它氣體之微米氣泡 (楊，2012)。

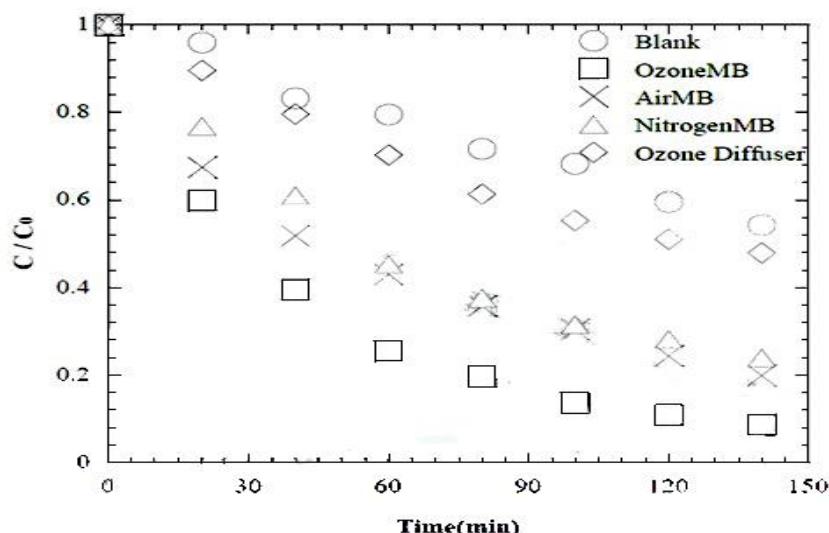


圖3-15 在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)
(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為1513.4 ppm；Ozone Diffuser，氣相臭氧濃度為1304.6 ppm；臭氧、空氣及氮氣之氣體流量為14 mL/min)

文獻指出當在 pH 3.0 狀態下使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法時，於第 140 分鐘時之去除效果約為 78 %；而使用氮氣之散氣盤實驗時，則在第 140 分鐘時之去除效果約為 59 %；使用氮氣之微米氣泡實驗時，在第 140 分鐘時之去除效果更高達 96 %；最後使用臭氧之微米氣泡實驗時，其在第 100 分鐘時其對 TCE 之去除效果更高達 100 %，遠比其它實驗時間縮短 40 分鐘，如圖 3-16 所示(楊，2012)。

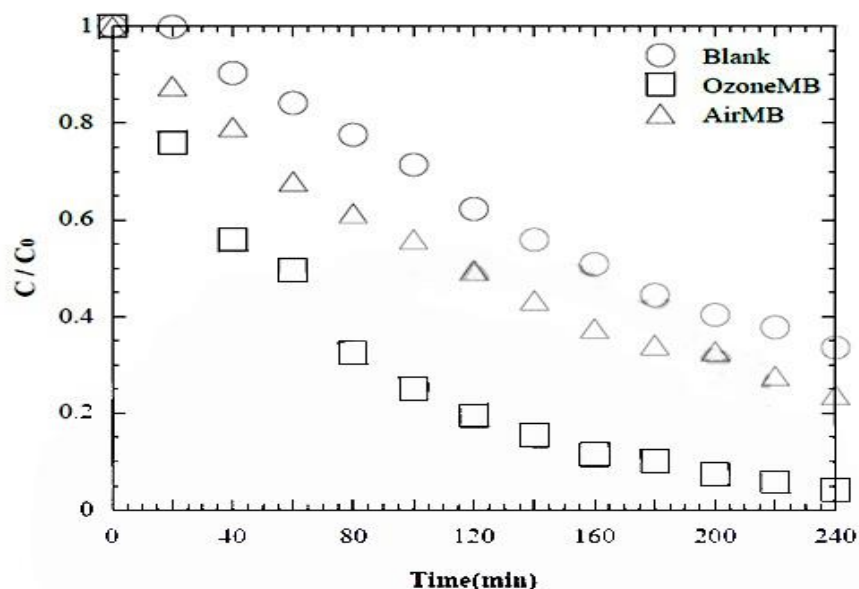


圖3-16 在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)
(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為671.8ppm；Ozone Diffuser，氣相臭氧濃度為642.3 ppm；臭氧、空氣及氮氣之氣體流量為14 mL/min)

不管在pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，只要是使用微米氣泡法來進行去除水中TCE 之實驗，其去除效果皆比傳統散氣盤法好而且更快。最後比較不同pH 值之實驗結果後，更發現當在pH 3.0狀態下使用臭氧氣體來去除水中TCE 之效果皆比pH 6.6 來的更佳 (楊，2012)。

含NAPL 相TCE 水溶液之去除實驗

由圖3-17 得知，當使用自然揮發法時，在第240 分鐘時之去除效果為67 %。而使用臭氧之微米氣泡及空氣之微米氣泡時，在第240 分鐘時之去除效果則分別為96 %及76 % (楊，2012)。

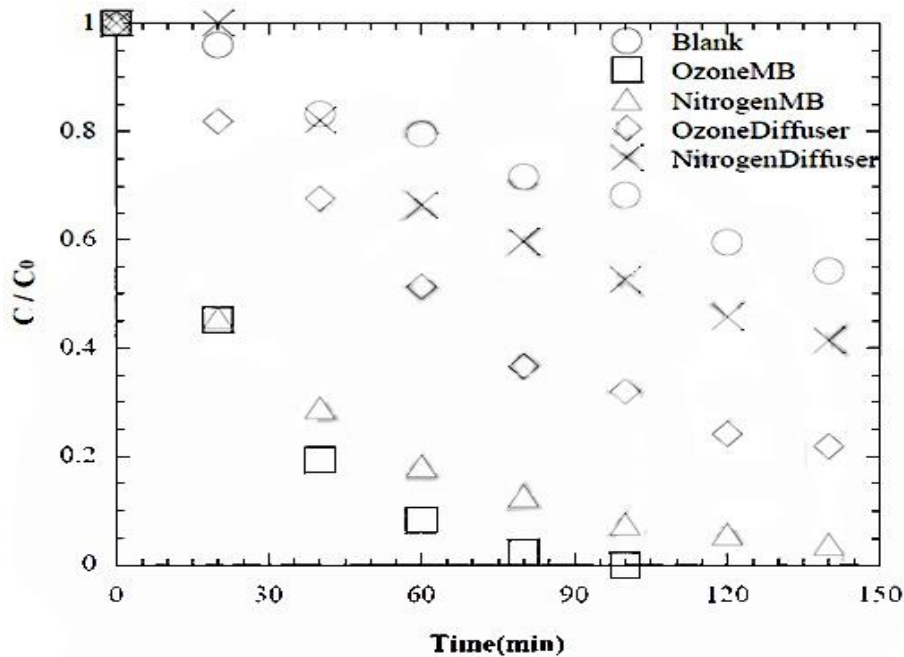


圖3-17 在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)

(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為1314.1ppm；臭氧及空氣之氣體流量為14 mL/min)

由圖3-18 中發現當實驗為進行氮氣之散氣盤實驗與臭氧之散氣盤實驗時，使用臭氧之微米氣泡時，在第140分鐘時之去除效果已經達到100 %，其去除時間比其它實驗提早了100分鐘。因此根據使用微米氣泡法與傳統散氣盤法來去除溶解相TCE 及NAPL TCE 兩者實驗後，瞭解到使用微米氣泡來去除揮發性有機物如TCE 有著相當好的效果，其去除率都大於70 %，甚至於高達100 % (楊，2012)。

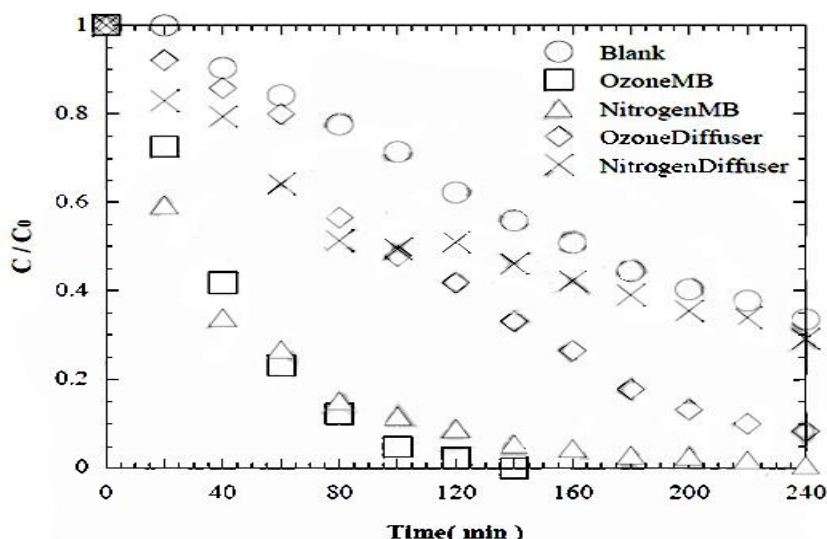


圖3-18 在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)

(Blank, 採自然揮發法; OzoneMB, 氣相臭氧濃度為 671.8ppm; Ozone Diffuser, 氣相臭氧濃度為 642.3ppm; 臭氧及氮氣之氣體流量為 14 mL/min)

使用含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡不管在 pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，其去除效果都是使用微米氣泡法最好。當在 pH 3.0 狀態下使用臭氧之微米氣泡來去除含 NAPL 相 TCE 水溶液之效果皆比 pH 6.6 來的更好，例如使用臭氧之微米氣泡法在 pH 3.0 狀態下，其在第 140 分鐘時之去除效果為 100%；反觀之在 pH 6.6 狀態下，需在第 240 分鐘時之去除效果才能達到 96%。而且在 pH 3.0 狀態下之實驗時間比在 pH 6.6 狀態下之實驗時間更整整提早了 100 分鐘，更加證明了使用臭氧之微米氣泡法之可行性 (楊，2012)，此文獻可以瞭解臭氣氣泡顆粒大小對污染物之去除效率影響程度。

國外整治案例(過氧化氫+過硫酸鈉)：

美國印地安州一處加油站，整治之前被收購為工業用地，但其後發現先前之加油站有污染情形，污染來源主要為地下儲油槽。該場址之特徵描述如下：

1. 關切污染物：土壤及地下水主要關切物質為 BTEX 及 MTBE。
2. 水文地質：場址內土壤孔隙度較低，地下水流速約為 0.03 ft/day，地下水位深度約為 8 至 15 英尺。
3. 污染體積：場址中約有 7 英尺的地下水污染深度，其上方未飽和層存在著因毛細現象擴散之污染未飽和之液體及氣體層，污染分布面積約為 2,550 平方英尺，預估總處理體積應達 660 立方碼。
4. 場址中存在浮油層。

5. 在整治工程進行之前，主要洩漏之地下除油槽已被移除。

本場址之現場如下圖 3-19 所示。整治設計重點摘述如下：過氧化氫水平井注入現場

1. 本場址採用現地氧化法，注入之氧化劑為過氧化氫，但除了過氧化氫之外，為增加過氧化氫之氧化作用，另採用添加過硫酸鈉（Sodium persulfate），預期污染物在短時間內會先與過氧化氫反應，之後再與過硫酸鈉進行反應。
2. 採用水平井施工法，將各項化學藥劑注入地下水層中。
3. 整治目標為印第安那州環境管理局之風險計算系統場址解除工業標準（Risk-Integrated System Closure Industrial Standards）。



圖3-19 國外案例-美國印第安那州加油站污染現場圖

在場址整治前 2 週，部分區域即明顯達到整治效果，後續整治作業由印第安那州環境管理局持續監督成功的現地化學氧化技術離不開從注入井加入氧化劑的適當輸送技術。

四、研究方法及步驟

本試驗計畫之研究架構如圖 4-1 所示，研究初期分為兩部份：實驗室規模的土壤與地下水的環境建立與臭氧注氣系統建立，注氣系統建立完成後會將過氧化氫注入建立反應模場。土壤與地下水的環境部份會先進行質地分析、pH 值、ORP、導電度，已瞭解基本背景狀況。由於 105 年計畫結果得知最佳臭氧流量與注氣時間，而將最佳臭氧流量與注氣時間進行後續工作，加入 H_2O_2 建立過臭氧(Peroxone)系統，由文獻得知若 H_2O_2 加入過多會使 H_2O_2 變成抑制劑，故 H_2O_2 添加量極為重要，本試驗將探討過臭氧反應法最佳操作參數。

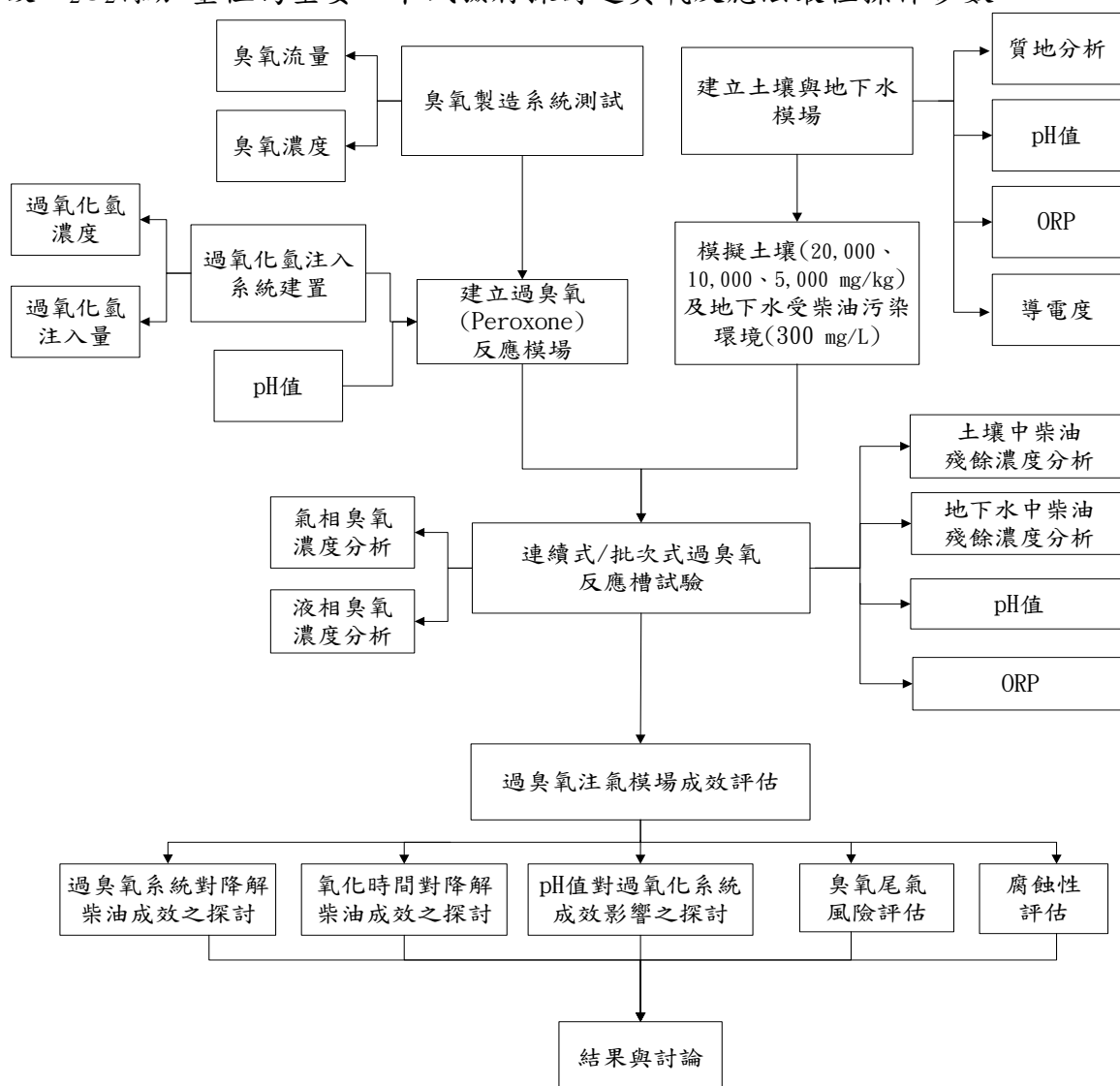


圖4-1 本試驗計畫研究架構圖

4.1 過臭氧反應系統建立

於 105 年度計畫中，臭氧反應系統與土壤及地下水實驗模場已經設置完成，試驗所使用的臭氧是首先利用氧氣製造機由空氣產生氧氣，再經過臭氧製

造機(EMEC, OXL-50)採用石英管放電方式，將含有氧分子的氣體通入石英放電管中，通入電壓使氧氣形成臭氧，該系統設計製造規模乃考量未來污染場址實場可以直接應用。本研究之過臭氧系統除了原有之臭氧系統，另一方面採用泵浦灌注方式將過氧化氫注入試驗模場進行測試，本試驗之設備配置如圖4-2所示，各單元簡述如下：

1. 氧氣製造機：使用富氧膜兩側氣體壓力差作為推動力，利用混合氣體對於富氧膜的滲透速度不同，進而達到氣體分離以提升氧氣純度的目的。
2. 臭氧產生機(OXL-50)：外型尺寸1700 (H) x 700 (W) x 500 (D) mm，使氧氣通過石英放電之真空管，通入高壓變壓器來產生臭氧。
3. 空壓機：利用空壓機使臭氧壓力增加，進行探討各壓力之試驗。
4. 純氧流量計：利用流量計來測試氧氣流量。
5. 流量調節計：利用調節計來調整不同臭氧濃度與流率。
6. 臭氧注氣反應槽：反應槽高度 100 cm，直徑 60 cm，體積約為100公升，材質為高密度聚乙烯(HDPE)。
7. 碘化鉀吸收瓶：用以定量臭氧產生之臭氧產量及反應槽出流氣體中之臭氧濃度。
8. 三向閥：控制氣流方向。
9. 管線：氣流管線之材質為高密度聚乙烯(HDPE)，水流管線則為聚乙烯。
10. 溶液之配製：
 - (1)碘化鉀吸收液(2%)：取20 g 碘化鉀(KI)加二段水至1 L。
 - (2) 2N 硫酸(H_2SO_4)：取56 mL 濃硫酸，加二段水至1 L。
 - (3) 0.1N 硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)：取24.8 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 加二段水至1 L。

以上配製之溶液用以定量臭氧機之臭氧產量及反應槽出流氣體中之臭氧尾氣濃度。

本研究將利用臭氧製造系統測試建立各參數，臭氧劑量則考量土壤氧化劑需求量(Soil oxidant demand, SOD)加入計算當中。

4.2 過氧化氫注入系統建立

本試驗採用泵浦灌注方式將過氧化氫注入，本試驗分別配製過氧化氫濃度 4%、7%、10% 進行測試，本模場注入方法是模擬現地泵浦灌注方式(約 1 kg/cm^2 壓力)將化學氧化劑注入，考慮到未來現場整治之應用性。

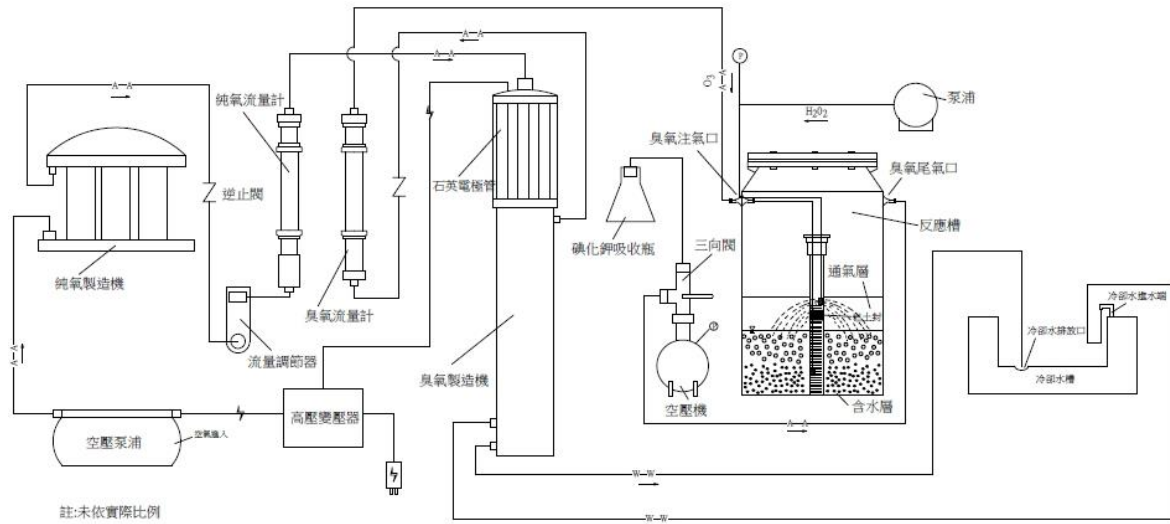


圖4-2 本計畫過臭氧(Peroxone)注氣試驗示意圖

4.3 土壤與地下水試驗模場建立

土壤與地下水試驗模場是為了模擬加油站柴油類儲油槽因長年埋設於地底中，管線或其本身受到腐蝕與破損等原因造成柴油洩漏，導致周圍土壤受到污染之情形，而本模場採用 105 年研究計畫之成果並改良其壓密性，並增設過氧化氫輸送管線，示意圖如圖 4-3 所示。為此本計畫將設置土壤與地下水受柴油污染環境的試驗模場，同時注入臭氧和過氧化氫，為使臭氧與過氧化氫能充分結合，兩者輸送位置以皂土層隔絕以增加臭氧與過氧化氫反應前的擴散半徑。至於土壤中柴油污染濃度之變化，在試驗模場製作時，土壤及柴油逐層添加再以機械攪拌，並在中心置入通氣管篩，免去未來需重新開挖土壤才能置入注氣管，地下水部分在完成污染土壤層後添加水使土壤飽和。通氣管篩周圍鋪設 2-3mm 石英砂，避免土壤阻塞篩縫且仍能保有良好通氣性，最後以無污染土壤覆蓋污染土層並加蓋密封，即完成試驗模場之製作，模場地點設置於朝陽科技大學實驗室中。

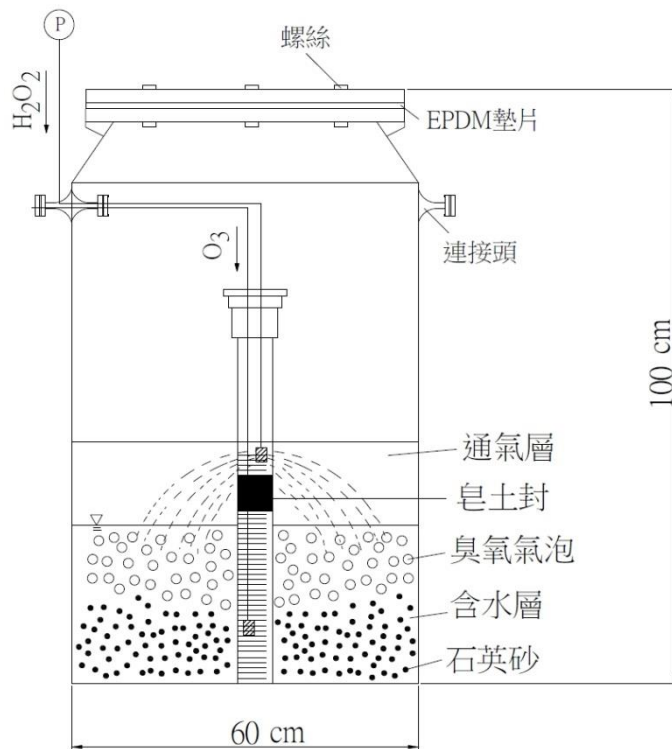


圖4-3 土壤與地下水試驗模場示意圖

在本計畫期程中，模場以過臭氧系統(Peroxone)進行連續/批次式的試驗，主要分為臭氧注氣時間與臭氧流量和過氧化氫濃度與注入量五大試驗。並於每批次中以監測土壤與地下水柴油濃度以及臭氧尾氣為目的，探討臭氧流量、注氣時間、過氧化氫濃度、注入量、pH 值等條件之改變對降解柴油成效、臭氧尾氣、腐蝕性之影響。

4.4 柴油分析方法

本研究對於水相中柴油之烷烴類($C_{14}\sim C_{22}$)，分析方法為氣相層析/火焰離子化偵測器檢測法(環保署檢所編號 NIEA W802.50B)，乃使用氣相層析質譜儀(GC/FID)，分析過程先以重量法精秤定量求出檢量線，再以二氯甲烷進行萃取，利用高純度之二氯甲烷配合分液漏斗進行柴油的萃取，萃取時間為10分鐘後更換新品二氯甲烷，重覆上述步驗三次，再將收集好之萃取液以無水硫酸鈉過濾，以進行脫水之過程，接著由再由真空濃縮機進行樣品的濃縮，並取 $1\mu\text{L}$ 送入氣相層析質譜儀(GC/FID)分析。土壤部分將使用環檢所公告的土壤中總石油碳氫化合物檢測方法(NIEA S706.61B)與超音波萃取法(NIEA 167.00C)進行檢測。超音波萃取將使用丙酮/正己烷(1:1, v/v)進行萃取並利用GC/FID進行濃度分析，觀察柴油污染物各成份之降解情形。

4.5 GC/FID 分析條件

層析管柱：VELOCITY 1 30 m x 0.32 mm ID x 1.0 μ m

載流氣體 (N₂) 流速：30 mL/min

注射埠溫度：330^oC

偵測器溫度：330^oC

起始溫度：50^oC，持續 5 分鐘

升溫速度：50^oC 以每分鐘 10^oC 升溫至 330^oC

最終溫度：330^oC，持續 7 分鐘

氫氣流速：30 mL/min

空氣流速：300 mL/min

注射方式：split (2:1)

4.6 氣相臭氧濃度分析

本實驗中氣相臭氧濃度測定乃依照美國水及廢水標準檢驗方法第 22 版之Ozone Demand / Requirement ; Semi-Batch Method。利用碘化鉀易被臭氧氧化而產生碘分子之特性，並以硫代硫酸鈉(Sodium thiosulfate, Na₂S₂O₃ · 5H₂O, Merck)滴定，藉此計算氣相中臭氧濃度。配置2 %之碘化鉀(Potassium iodide, KI, Merck) 800mL 裝入氣體吸收瓶中，臭氧產生機需預熱10分鐘後，將臭氧通入裝有碘化鉀溶液之氣體吸收瓶，通入固定時間臭氧，使得氣相中之臭氧充分被吸收，此時吸收瓶內碘化鉀之顏色，隨著臭氧量之增加，由最初的無色轉變為橘紅色至紅褐色。再利用經標定之0.5N之硫代硫酸鈉滴定至無色。利用臭氧產率之計算公式求出單位時間之臭氧產率(mg-臭氧/min)(公式8) 及臭氧機產生之臭氧濃度(mg-臭氧/L-Air)(公式9)。

$$\text{臭氧產率} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \frac{\text{硫代硫酸鈉濃度(N)} \times \text{硫代硫酸鈉滴定體積(mL)}}{\text{通入氣體之時間(min)}} \times 24 \quad (14)$$

$$\text{臭氧濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{臭氧產率} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)}{\text{氣體流量} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)} \quad (15)$$

4.7 液相臭氧濃度分析

液相中溶解性臭氧分析方法將採用採美國水及廢水標準檢驗方法第22版之 Indigo Colorimetric Method 之方法分析。首先配製 Indigo 儲備液 (Stock solution)，則是先將 770 mg 之 Potassium Indigo trisulfonate ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$, Merck) 及 1 mL 的濃磷酸加入純水定量至 1L。接著將配製好的 Indigo 儲備液取 100 mL，裝入 1L 定量瓶中，加入 7 mL 的濃磷酸及 10 g 磷酸二氫鈉 (NaH_2PO_4) 最後以純水定量至 1L，即為淺藍色之 indigo 試劑。臭氧濃度分析步驟，先取 10 mL 之 Indigo 試劑於 100 mL 之定量瓶中，加入未經臭氧氧化之水樣並定量至 100 mL，並利用分光光度計波長為 600 nm 之吸光度值測定做為空白試驗 (blank)，並以相同步驟量取 10 mL 之 Indigo 試劑並取出臭氧氧化後之水樣。分析水樣中臭氧濃度勿大於 0.3 mg/L 時，若大於 0.3 mg/L 必須先將水樣稀釋至適當倍數，再加入以裝有 Indigo 試劑之定量瓶再予以量測。則可利用 (16) 公式換算液相中之臭氧濃度：

$$\frac{mgO_3}{L} = \frac{\Delta A \times 100}{f \times b \times V} \quad (16)$$

ΔA ：空白值與水樣之吸收差值； f ：0.42

b ：石英管 (cell) 的透光長度 (Pathlength) 以公分計

V ：水樣體積

4.8 Mann-Kendall 趨勢檢定法分析

Mann-Kendall 趨勢檢定法分析法，係假設有一時間序列 t_1, t_2, \dots, t_n ，其對應之資料序列為 x_1, x_2, \dots, x_n ，Mann-Kendall 檢定統計值 S 為：(Mann, 1945 ; Kendall, 1975)

$$S = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_i - x_j), \quad \text{sgn}(x_i - x_j) = \begin{cases} +1 & x_i - x_j > 0 \\ 0 & x_i - x_j = 0 \\ -1 & x_i - x_j < 0 \end{cases} \quad (17)$$

當 $n \geq 10$ 時，Mann-Kendall 檢定統計值 S 為近似常態分佈且平均值為 0，其變異數為：

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n-5)}{18} \quad (18)$$

可藉由下式 Z 值來判斷時序列資料是否具有顯著性趨勢，其定義為：

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} , & S > 0 \\ 0 , & S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} , & S < 0 \end{cases} \quad (19)$$

利用 Mann-Kendall 趨勢檢定法分析柴油濃度降解趨勢，當 $|Z| > Z_{\alpha/2}$ 時，時序資料具有顯著的趨勢，正的S值表示有顯著上升的趨勢，而負的S值則有顯著下降的趨勢。 α 稱為顯著水準，不同的顯著水準對應到不同之 $Z_{\alpha/2}$ 表示在統計上對於顯著趨勢的認定門檻不同。本文基於此法可利用連續資料間的大小關係來檢定趨勢是否明顯，其優點是其可以處理序列中極值及資料缺漏的問題，並使用此法所選定之顯著水準 5%，即 $Z_{\alpha/2} = 1.96$ ，因此時序資料之 $Z > 1.96$ ，為具有顯著性趨勢，反之 $Z < -1.96$ 則表示其不存在有統計意義上顯著的上升或下降之趨勢。

4.9 自由基化學探針(*p*-CBA)分析

本研究採用高壓液相層析儀(High pressure liquid chromatograph, HPLC, LC-20 ATV, Shimadzu, Japan)分析*p*-CBA濃度，其分析管柱選用4.6 mm×250 mm，內徑 5 μm (TSK-GEL ODS-100S, TOSOH, Japan)，偵測器為UV-VIS (SPD-20A, Shimadzu, Japan)，控制系統為Shimadzu公司出產之CBM-20A型，介面軟體為Class-VP。並配有著一個高壓移動相幫浦。分析管柱溫度維持在25°C，吸收偵測UV波長為234 nm，流速為0.8 mL/min，分析時間為10 min。實驗移動相流洗液比例為30% 10mM H_3PO_4 和70% 甲醇，同時以0.22 μm 濾膜過濾流洗液及樣品。空氣中先曝一定的臭氧於1 L去離子水的反應瓶中，同時配置濃度10 mg/L的*p*-CBA、40 $\mu\text{g/L}$ *tert*-Butanol (8×10^{-5} M)。由於*p*-CBA對 $\cdot\text{OH}$ 具有高反應速率，而對ozone 擁有極低的反應活性，所以實驗選用*p*-CBA 做為反應劑。*tert*-Butanol為自由基的捕捉者(Scavengers)，可抑制*p*-CBA 與其它radicals 產生反應。*p*-CBA 分析方法係根據Rivera-Utrilla and Sanchez-Polo (2002)，然後採用HPLC分析，依不同取樣時間將待測水樣10 mL 取出後過濾，每次取10 μL 的樣品注入體積，注入HPLC，藉由UV偵測器量測。

4.10 臭氧尾氣風險評估

據文獻指出臭氧濃度超過 0.5 ppm 時對人體開始造成影響，在臭氧注氣過程中定期監測逸散出來的尾氣濃度包含臭氧及二氧化碳，並評估各參數之風險。

4.11 腐蝕性評估

據國外文獻指出利用臭氧氧化地下水中有機污染物時，當造成管材的鏽蝕，故本研究因此於模場中設立金屬設施，在每一參數完成試驗後自設施取出，觀察其鏽蝕狀況與重量的增減，藉以評估未來管材可應用之種類與可能腐蝕狀況。

4.12 經濟效益評估

臭氧比起液態的氧化劑的確成本較高，但氣態的臭氧相較於其他液態的氧化劑質傳方面較佳，具有同時處理通氣層與飽和層污染物的效果，本研究尋求適當的流量與注氣時間，不但可以降低成本也可以提高整治成效。

4.12 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
土壤與地下水模場設置	<div><div></div><div></div></div>											
設立過臭氧系統試驗操作環境	<div><div></div><div></div></div>											
連續式過臭氧系統試驗（操作條件）		<div><div></div><div></div></div>										
批次式過臭氧系統試驗（降解成效）							<div><div></div><div></div></div>					
臭氧注氣時間及流量對降解柴油成效之探討			<div><div></div><div></div></div>									
過氧化氫濃量及注入量對降解柴油成效之探討			<div><div></div><div></div></div>									
風險評估								<div><div></div><div></div></div>				
腐蝕性評估								<div><div></div><div></div></div>				
成果報告撰寫											<div><div></div><div></div></div>	
預定查核點	期中	完成連續式過臭氧系統試驗；進行臭氧流量與注氣時間和過氧化氫濃度與注入量對降解柴油之初步探討										
	期末	進行過臭氧試驗之腐蝕性評估及風險評估；進行臭氧流量與注氣時間和過氧化氫濃度與注入量對降解柴油之影響探討；撰寫成果報告書										
說明：												
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。												
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。												
3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。												

五、結果與討論

5.1 模場背景調查

本研究試驗土壤及地下水取自台灣中部某柴油污染場址，其土壤及地下水基本特性資料與柴油污染濃度如表 5-1 所示。土壤質地分析結果顯示，砂粒 75%、粉粒 15%、黏粒 10%，屬於壤質砂土，相較於粉質及黏質土壤，砂質土具有較佳的通氣效果。在模場建置完成後採集土壤樣品進行柴油濃度分析，結果顯示土壤中柴油平均濃度約 1,600 mg/kg，而地下水柴油污染濃度約 45 mg/L。為探討更高柴油污染濃度的過臭氧降解成效，利用人工添加柴油至土壤及地下水中，批次試驗人工添加後分析土壤柴油初始濃度結果分別為 24,200 mg/kg、32,131 mg/kg、17,115 mg/kg、14,000 mg/kg 與 24,233mg/kg，而地下水柴油污染濃度則均為 300 mg/L。

表5-1 模場土壤及地下水基本特性與試驗濃度

土壤來源	台中某柴油污染場址		
質地分析 (壤質砂土)	砂粒 (%)	粉粒 (%)	黏粒 (%)
	75	15	10
土壤密度	1.4~1.5 g/cm ³		
油品污染物	柴油		
土壤污染濃度	24,200 mg/kg、32,131 mg/kg、17,115mg/kg、14,000 mg/kg、 24,233 mg/kg		
地下水污染濃度	300 mg/L		

5.2 間歇式過臭氧注氣反應槽試驗

5.2.1 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣時間地下水 ORP 之探討

本研究為含臭氧的空氣流量設定為 10 L/min、臭氧濃度為 288 mg/L，因此臭氧流率為 2,888 mg/min，以間歇式臭氧注氣與不同濃度及添加量之間歇式過臭氧注氣時間對地下水 ORP 值之探討，注氣於模場 100 公升反應槽中，每批次以 1 小時為批次注氣時間，置放 23 小時後再採樣，共進行 12 批次過臭氧降解地下水中柴油試驗，探討經過間歇式曝氣臭氧及過臭氧後，污染地下水中 ORP 值的變化。經臭氧注氣 1 小時後氧化還原電位皆上升，可發現臭氧及過臭氧處理可快速使地下水的氧化還原電位提高，其中亦可發現過臭氧注氣方式氧化還原電位較臭氧注氣方式佳，氧化還原電位越高表示氧化性越強，能使有機污染物降解效率越快。如圖 5-1 所示在間歇注氣 12 小時後 ORP 值有大幅提昇，此外也可發現以批次式注入過臭氧 1 小時後水體的水質呈現酸化，同時 ORP 也逐漸升高，表示臭氧已使地下水產生酸化，並可提高氧化能力，將有助於有效的降解地下水中污染物 (Martha *et al.*, 2008)。

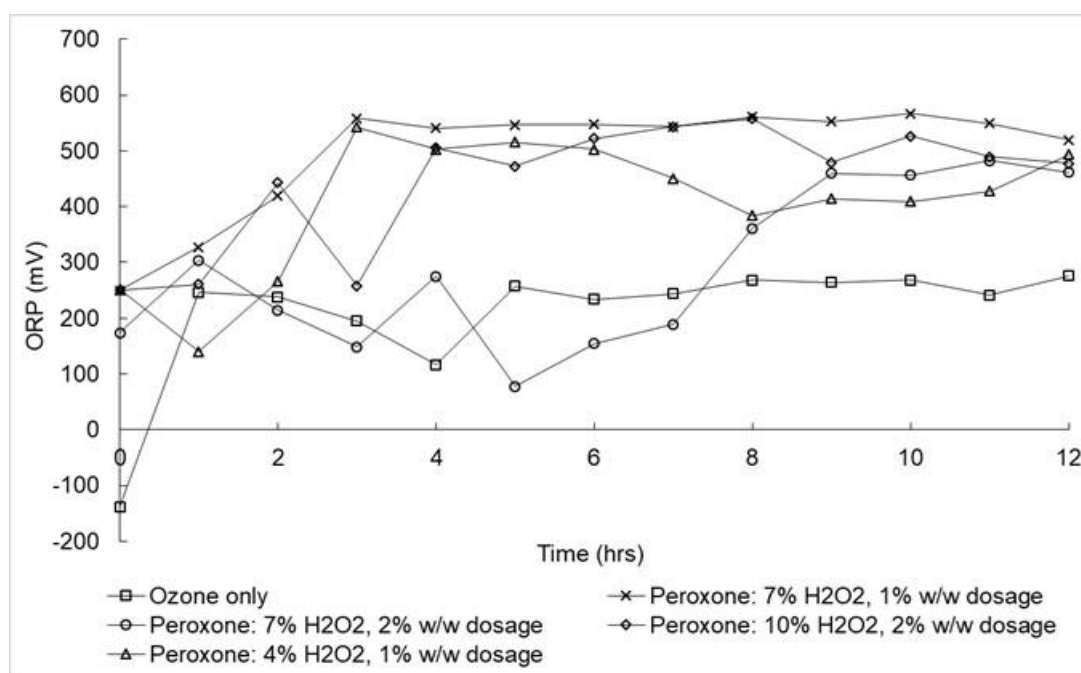


圖5-1 間歇式臭氧及過臭氧注氣時間對地下水 ORP 值之影響

5.2.2 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣時間地下水 pH 值之探討

本研究將含臭氧的空氣流量設定為 10 L/min、臭氧流率為 2,888 mg/min，探討間歇式臭氧與不同過氧化氫濃度及添加量之間歇式過臭氧注氣方式互相比較。結果顯示當臭氧注入實驗室所配置的柴油污染地下水後，由臭氧及過臭氧注氣降解飽和層中柴油污染物的試驗結果得知，在注入臭氧 1 小時後地下水的水質酸化，臭氧及過臭氧曝氣時間與液相 pH 值關係如圖 5-2 所示。根據文獻 Huang 等人(1993)指出臭氧氧化有機物時，有機物會與所產生的氫氧自由基反應，而氫氧自由基會使水質鹼化，反之臭氧水解時會產生氫離子使水質酸化。而由圖 4 中可發現添加臭氧後在第 1 個小時內地下水中的 pH 值皆有變酸趨勢，說明本研究所配置的地下水中天然有機質含量不明顯。而圖中亦顯示在第 1~5 小時 pH 值有些微幅度震盪變化，推測應是地下水樣中有機物與氫氧自由基反應而造成水質鹼化，而當有機質氧化反應結束後，臭氧持續水解產生氫離子則可使水質再次酸化。

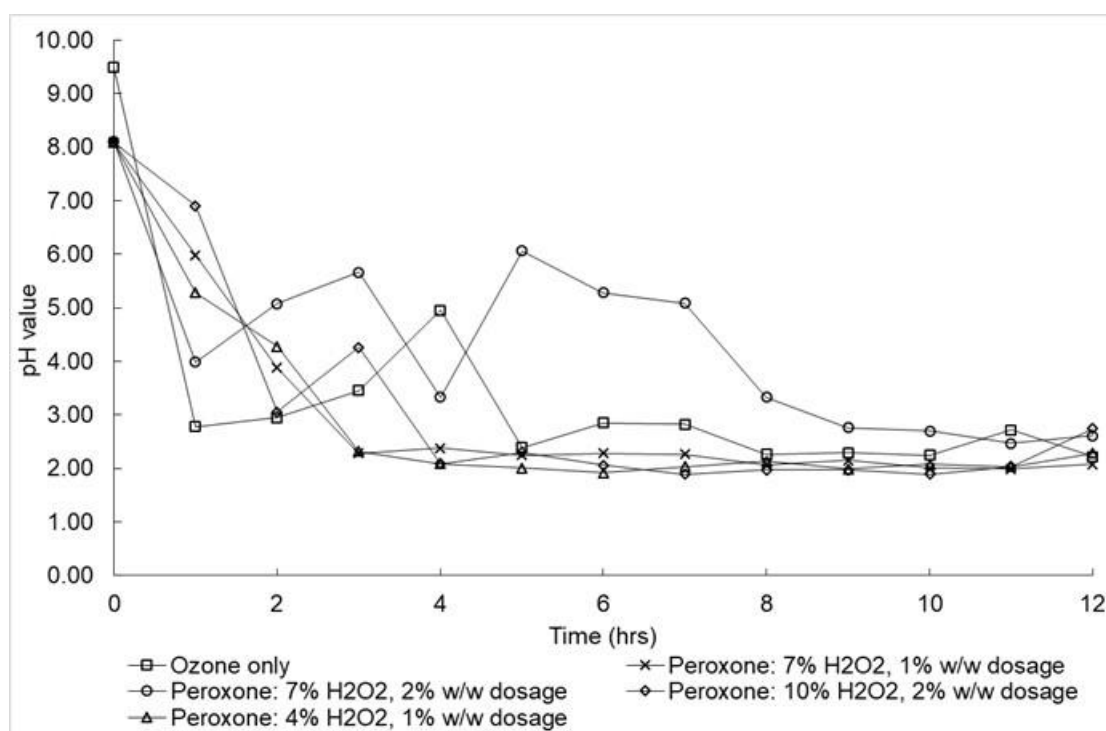


圖5-2 間歇式臭氧及過臭氧注氣時間對地下水 pH 值之影響

5.2.3 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果

以含臭氧的空氣流量設定為 10 L/min、臭氧流率為 2,888 mg/min 之條件，以間歇式臭氧注氣與不同過氧化氫濃度及添加量間歇式過臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油做比較，選擇每次臭氧注氣 1 小時，置放 23 小時為 1 批次進行試驗，地下水中柴油濃度降解的試驗結果如圖 5-3 所示。在注入臭氧 1 小時後地下水的柴油濃度即大幅下降，爾後 12 批次累積臭氧注氣時間達 12 小時，在注氣臭氧 12 小時後地下水的柴油濃度均可降解至低於儀器偵測極限值(0.01 mg/L)以下。

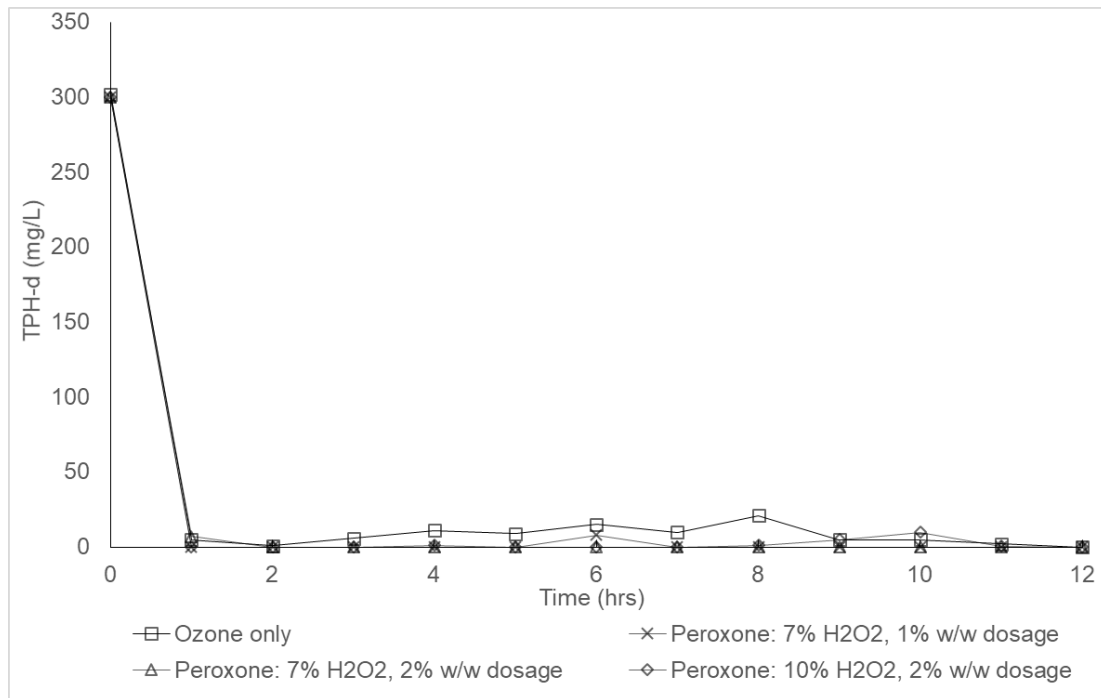


圖5-3 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果

5.2.4 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油之試驗結果

本研究以含臭氧的空氣流量設定為 10 L/min、臭氧流率為 2,888 mg/min 之條件，針對未飽和層的土壤柴油污染物之降解，第一試驗僅以臭氧注氣方式之土壤柴油污染初始濃度約為 24,200 mg/kg；第二試驗使用過氧化氫濃度為 7%，添加量為 7% H_2O_2 : soil = 1 : 100 (w/w)，其土壤柴油初始濃度為 32,131 mg/kg；第三試驗使用過氧化氫濃度為 7%，添加量為 7% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)，其土壤柴油初始濃度約為 17,115 mg/kg；第四試驗使用過氧化氫濃度為 10%，添加量為 10% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)，其土壤柴油初始濃度約為 14,286 mg/kg；第五試驗使用過氧化氫濃度為 4%，添加量為 4% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)，其土壤柴油初始濃度約為 24,223 mg/kg。第一試驗與第二試驗進行 24 批次，其餘則僅進行 12 批次。如圖 5-4 所示，間歇式注入臭氧為每 1 小時作為一批次進行試驗，圓筒狀臭氧反應槽中離中心注氣井篩的土壤採樣距離分別為 5 cm、15 cm、30cm。由圖 5-4、圖 5-5 可知注氣 12 小時後，除了臭氧及過臭氧(過氧化氫濃度 10%、添加量為 2%與過氧化氫濃度 4%、添加量為 2%)效果較不明顯外，其餘降解方式已有明顯的柴油降解成效，各別降解率分別為 78%與 64%。比較臭氧及過臭氧(過氧化氫濃度 7%、添加量 2%)累積注氣時間 24 小時，其降解率分別為 58%與 78%，由此可知本研究中過臭氧較臭氧對於土壤未飽和層中的柴油污染物有更好的降解成效。

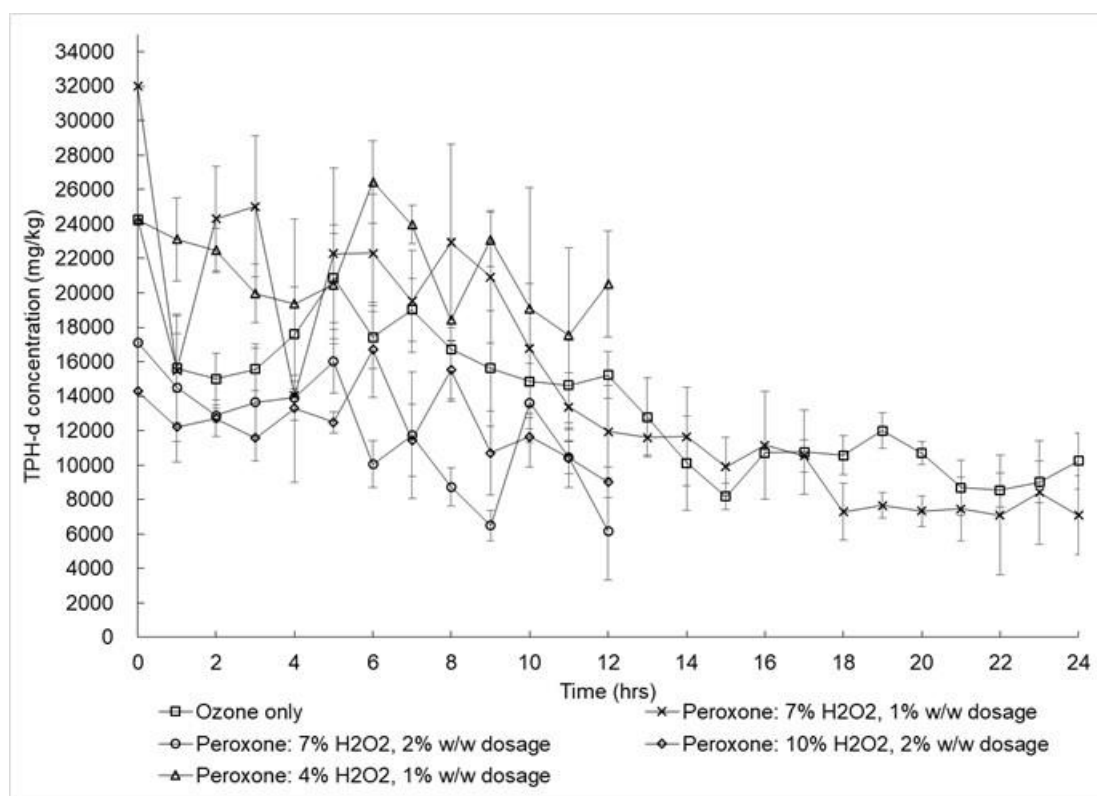


圖5-4 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油濃度之變化

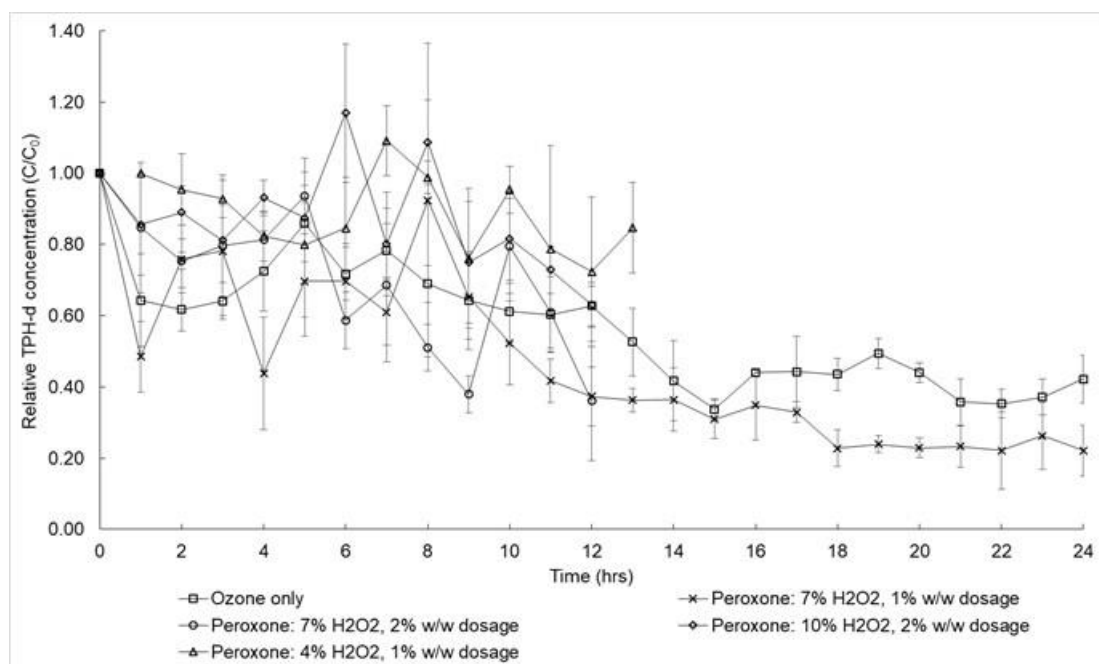


圖5-5 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣降解未飽和層土壤中柴油之相對濃度

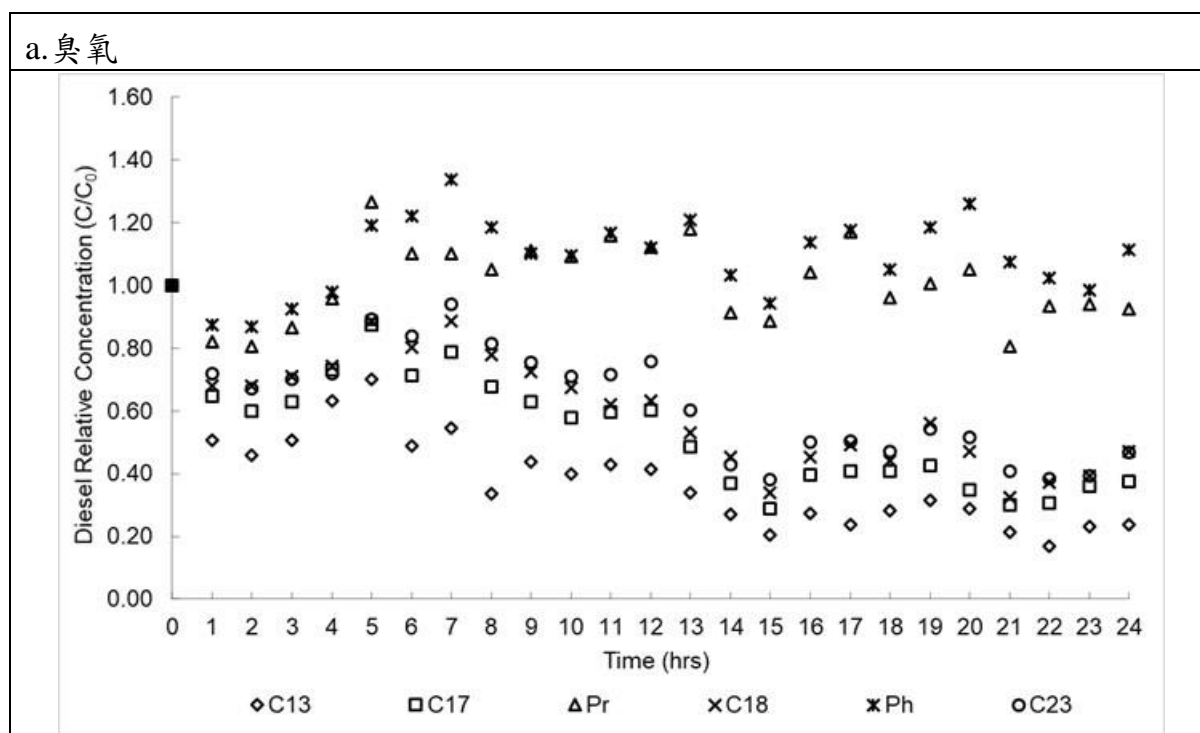
5.2.5 間歇式臭氧注氣與過臭氧注氣之柴油個別石油碳氫化合物降解探討

間歇式臭氧注氣(Ozone sparging)的高柴油污染濃度試驗中，本研究自柴油主要成分包括直鏈碳氫化合物(C10~C25)及支鏈碳氫化合物如 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)，分別取 C13、C17、Pr、C18、Ph、C23 進行個別石油碳氫化合物降解成效之探討，實驗結果如圖 5-6 所示。圖 5-6a 在間歇式臭氧注氣試驗中，臭氧注氣降解個別石油碳氫化合物的成分中，各成分的氣相層析圖譜相對面積比(A/A_0)反應各成分降解效率之相對濃度比(C/C_0)，其結果如圖 5-6a 所示。圖中顯示各石油碳氫化合物降解成效隨著臭氧曝氣累積時間越長，各石油碳氫化合物也逐漸被臭氧氧化，且越低碳數的降解效率相較於越高碳數碳氫化合物高。在注入臭氧第 1 個小時各石油碳氫化合物皆具有良好的氧化效果，且在注入臭氧第 15 個小時即有極佳降解效果，除 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)外，各石油碳氫化合物相對濃度比可達 0.20-0.38 之間，在注氣第 24 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.24-0.47，其中以 C13 降解速度較快，其最終相對濃度比平均為 0.6。結論可推斷臭氧氧化土壤高柴油污染物時，效率的癥結點往往是高碳數即支鏈難分解的碳氫化合物。

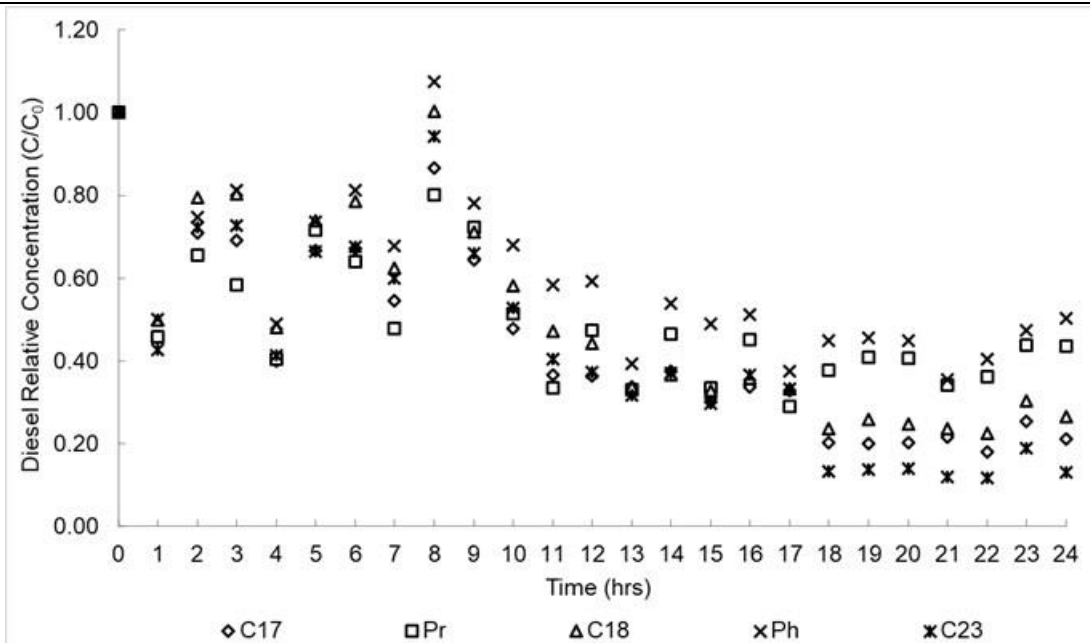
而在間歇式過臭氧(Peroxone)注氣試驗中，個別石油碳氫化合物降解成效進行探討，在過臭氧注氣降解個別石油碳氫化合物的成分中，其結果如圖 5-6 中 b、c、d、e 所示，進行 4 種不同過氧化氫濃度與過氧化氫劑量的試驗。由

圖 5-6b 所示土壤樣品各石油碳氫化合物成分降解趨勢，過臭氧累積注入第 1 個小時後各碳數成分有良好的氧化效果，注入過臭氧累積第 12 個小時各石油碳氫化合物成分相對濃度比平均為 0.42。累積曝氣第 24 個小時後，各石油碳氫化合物成分相對濃度比皆有下降趨勢，其平均約為 0.29。

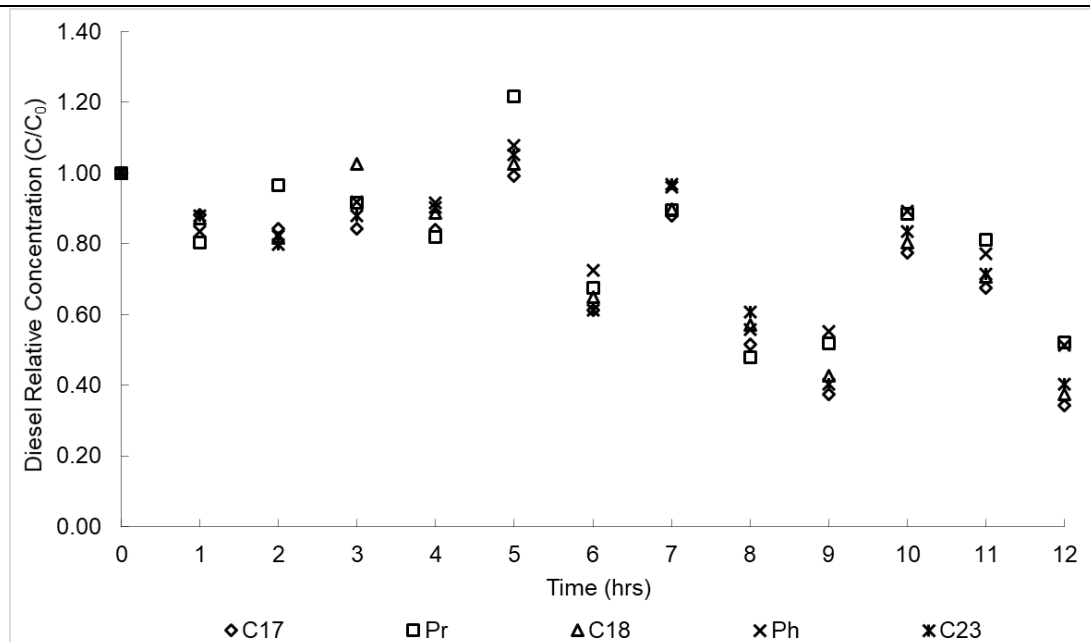
圖 5-6c 中顯示各石油碳氫化合物降解成效隨著過臭氧曝氣累積時間越長各碳數也逐漸被過臭氧氧化，且在注入過臭氧累積第 9 個小時可達到最低點，在注氣累積第 9 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.43，在注氣累積第 12 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.31-0.52。圖 5-6d 中則可發現各石油碳氫化合物降解成效並無太明顯變化，而在注氣累積第 12 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比平均約為 0.75，根據 Jung and Mohseni (2004) 研究指出造成原因可能為過氧化氫濃度過高，導致其氧化效果並不顯著。由圖 5-6e 中可發現各石油碳氫化合物降解成效也並無太明顯變化，而在注氣累積第 12 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比平均約為 0.85，可能原因為使用過氧化氫濃度 4% 太低，造成氧化能力不足，造成柴油降解情形不佳。



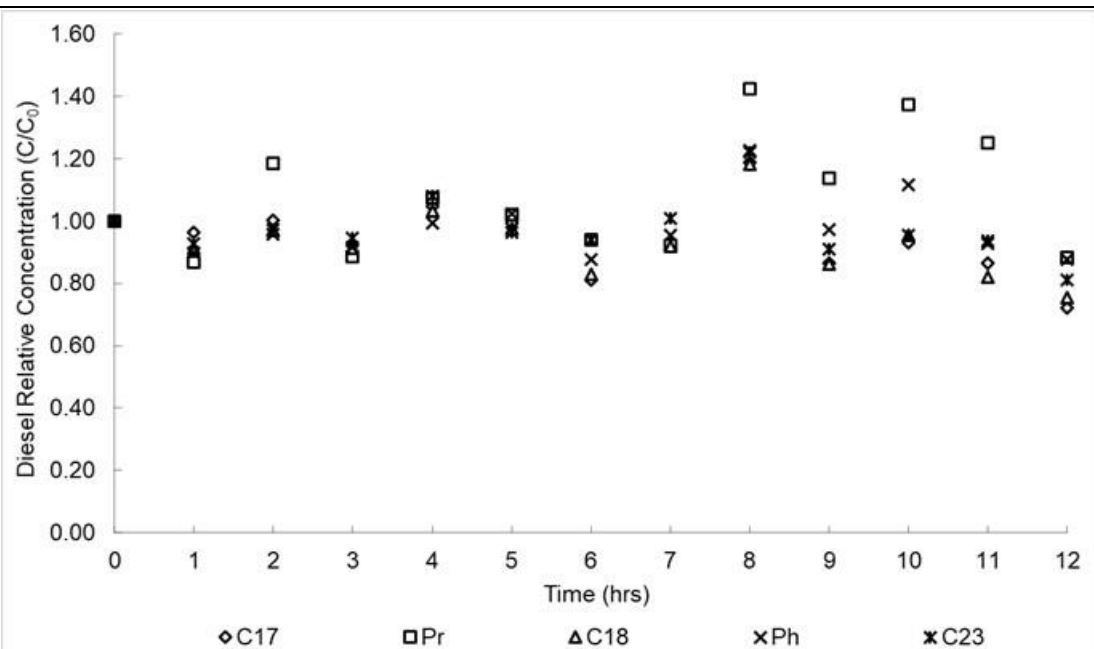
b. 7%過氧化氫濃度、1%過氧化氫劑量



c. 7%過氧化氫濃度、2%過氧化氫劑量



d. 10%過氧化氫濃度、2%過氧化氫劑量



e. 4%過氧化氫濃度、2%過氧化氫劑量

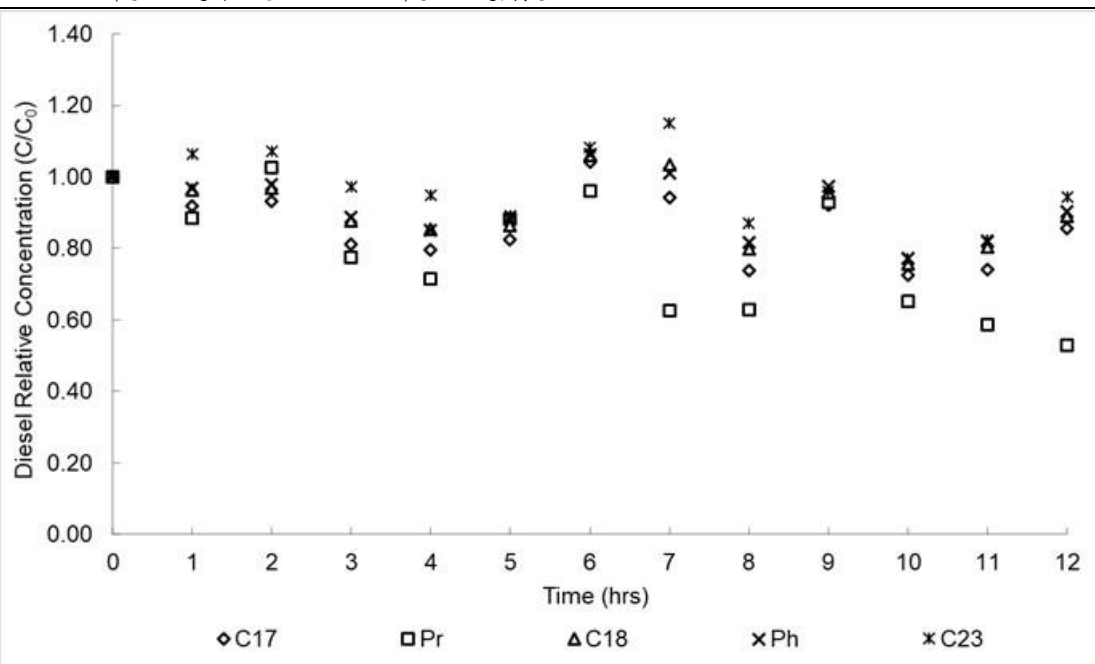


圖5-6 間歇式過臭氧注氣土壤柴油之各碳氫化合物相對濃度變化趨勢

5.4 臭氧注氣對未污染地下水中 *p*-CBA 反應之試驗結果

本研究以含臭氧的空氣流量設定為 5 L/min、臭氧濃度為 1.94 mg/L、臭氧產率為 9.702 mg/min 之條件，注氣於 100 mL 曝氣瓶的地下水中。因氫氧自由基不易檢測，所以利用 *p*-CBA 易與 $\cdot\text{OH}$ 反應，且不易與臭氧產生反應的特性，來當作捕捉 $\cdot\text{OH}$ 的探針。以 0、1、2、5、10、13、15、18、20、30、40、50、60、70 秒進行 $\cdot\text{OH}$ 捕捉試驗。*p*-CBA 初始濃度為 10 mg/L，由圖 5-13 可知 *p*-CBA 之濃度隨著臭氧曝氣時間的增加而下降，在第 70 秒時 *p*-CBA 已被完全消耗。透過圖 5-13 的數據套入公式，可得知本試驗的臭氧與氫氧自由基轉換率(R_{ct})約為 8.81×10^{-11} 。

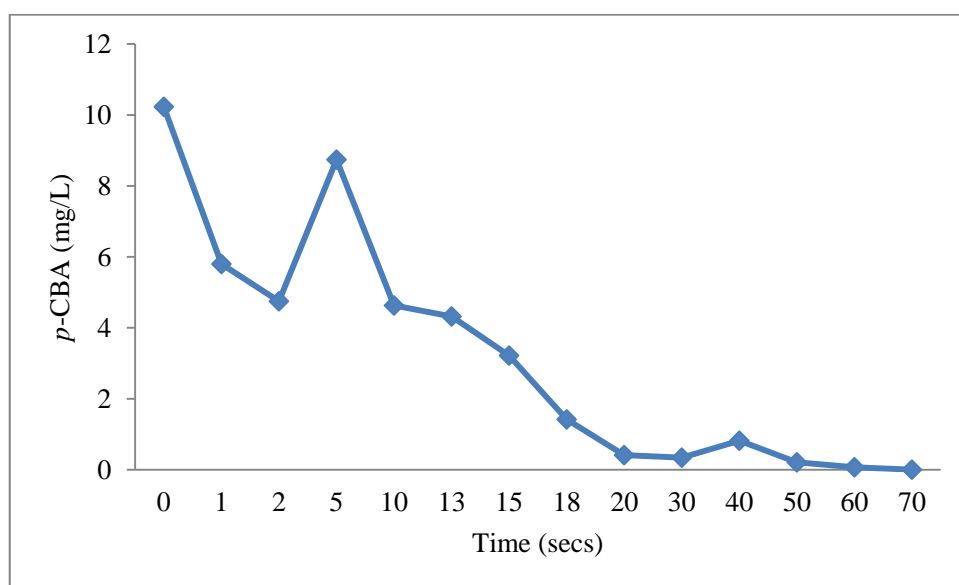


圖5-7 臭氧注氣對地下水中之 *p*-CBA 反應試驗結果

5.5 臭氧注氣對柴油污染地下水中 *p*-CBA 反應之試驗結果

本研究同時以含臭氧的空氣流量設定為 5 L/min、臭氧產率為 9.702 mg/min 之條件，注氣於 100 mL 曝氣瓶的受柴油污染地下水中。*p*-CBA 初始濃度為 10 mg/L、柴油濃度為 300 mg/L，以 0、10、20、30、40、50、60、70 秒進行柴油污染地下水曝氣試驗，如圖 5-14 所示，加入柴油污染的地下水後，*p*-CBA 並無明顯降解趨勢，因此可推估 $\cdot\text{OH}$ 會優先與柴油污染物產生反應，降解水中之柴油污染物。

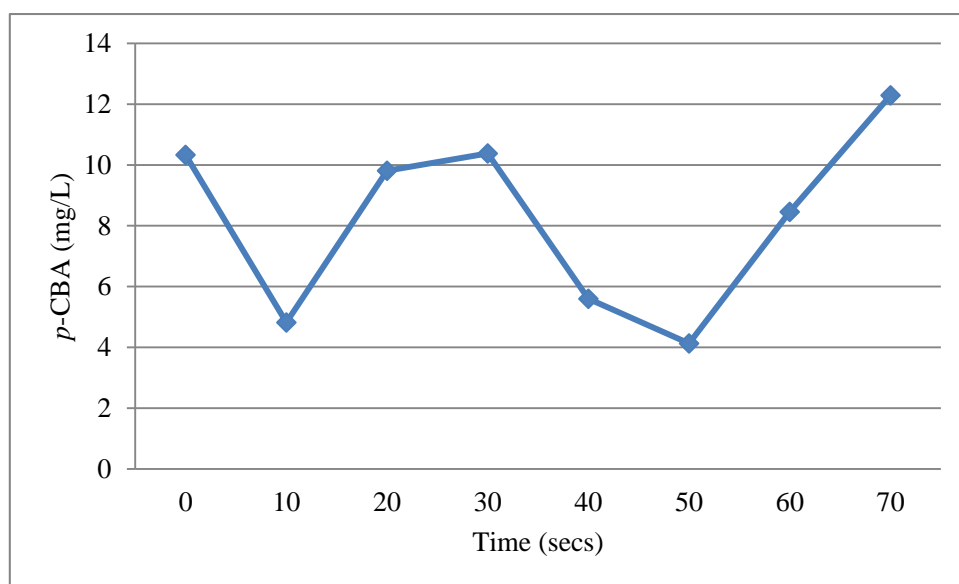


圖5-8 臭氧注氣對柴油污染地下水中 *p*-CBA 反應之試驗結果

5.6 臭氧注氣受柴油污染地下水中 TOC 濃度反應之試驗結果

本研究以含臭氧的空氣流量設定為 5 L/min、臭氧濃度為 1.94 mg/L、臭氧產率為 9.702 mg/min 之條件，注氣於受柴油污染 300 mg/L 之地下水，樣品體積置於 100 mL 的曝氣瓶中。由 TOC 濃度的變化，推測臭氧曝氣會使柴油大部分成份的碳氫斷鏈成為低分子量產物，導致 TOC 會隨著曝氣時間的增加而上升。

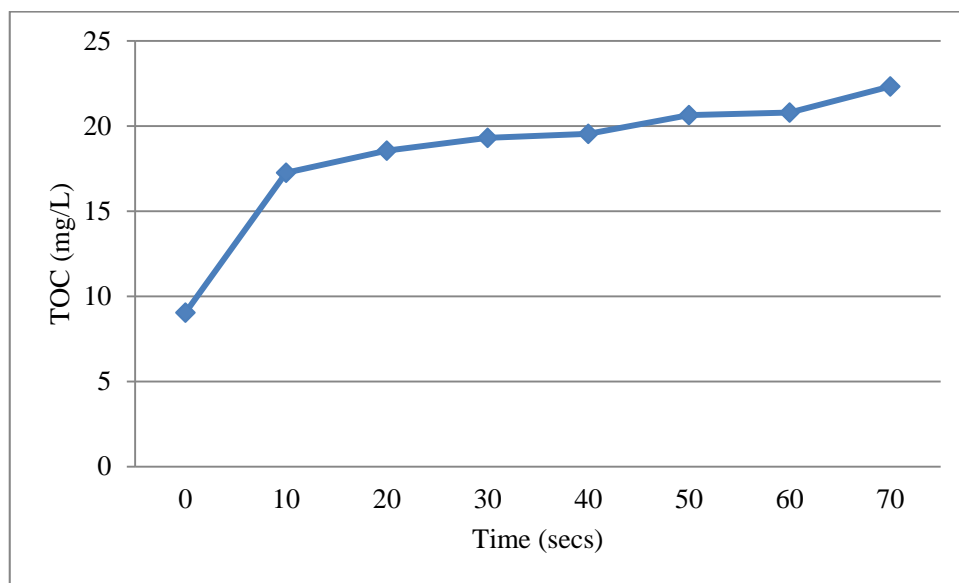


圖5-9 臭氧注氣受柴油污染地下水中 TOC 濃度反應之試驗結果

5.7 土壤氧化劑需求量(SOD)試驗

實驗設計以不同反應時間為影響因子，針對氧化劑在不同反應時間條件下探討土壤有機質的變化。土壤有機質的測定方法乃利用重鉻酸鉀氧化法量測土壤總有機碳含量，再乘以轉換係數 1.723 計算得有機質含量。實驗設計以小型曝氣瓶添加 100 g 的砂質壤土(Sand loam)為反應介質，曝臭氧時間分別為 0 min、10 min、20 min、30 min、60 min、120 min，每批次注入臭氧後密閉 24 小時後再進行土壤採樣分析，採樣樣品分為表土層和裏土層進行探討。

由圖 5-10 可得知，隨著注入臭氧注氣時間越長，土壤中有機質含量有下降趨勢。根據文獻(林，2006)中所述，土壤有機質含量低時，其競爭反應明顯影響不大；具高有機質之土壤會阻礙臭氧保持原高氧化力之傳輸，造成只有局部土壤能與臭氧進行反應。隨著注入臭氧時間增加，有機質而減少可推論土壤氧化劑需求量(Soil oxidant demand, SOD)在此極低與低腐植質的土壤樣品(表 5-2)中可以忽略，應該不需納入臭氧需求量的考量。

表5-2 有機質表百分比分類表

有機質(%)	類別
0-1	極低腐植質(Very low humic)
1-2	低腐植質(Low humic)
2-4	中腐植質(Medium humic)
4-8	高腐植質(High humic)
8-20	極高腐植質(Very high humic)

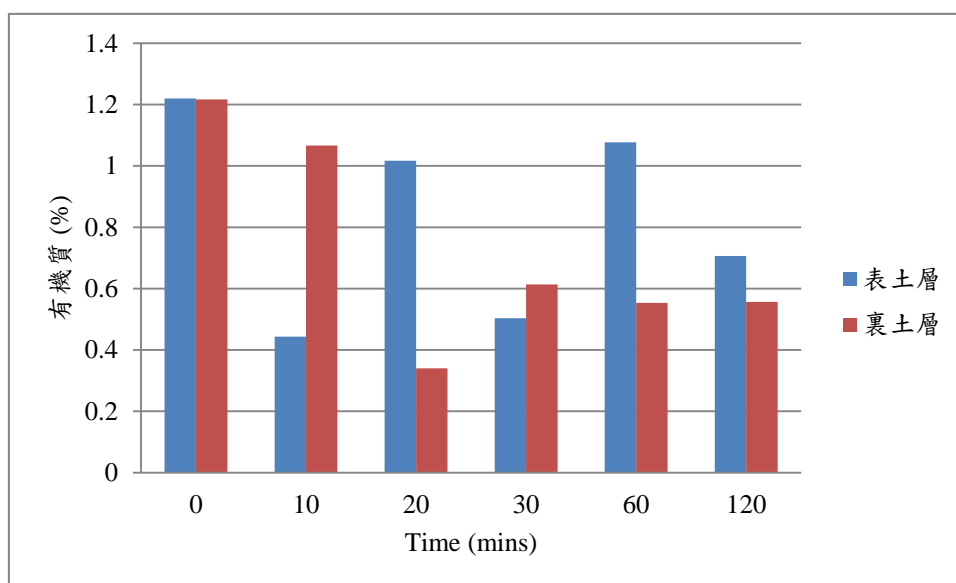


圖5-10 不同臭氧注氣時間對於未飽和層中土壤有機質之變化影響

5.8 風險評估試驗

由表 5-3 得知臭氧濃度超過 0.3 ppm 時對人體開始造成影響，在實場污染場址改善整至時以臭氧注氣法進行，過程中定期監測逸散出來的尾氣濃度包含臭氧及二氧化碳，並評估各參數之風險。

表5-3 不同臭氧濃度對於人體健康之影響

臭氧濃度(ppm)	對人體健康之影響
0.06	無影響
0.12	普通
0.3	刺激眼睛、對人體不良
0.5	減低肺功能、對人體極不良
1.0	咳嗽、疲勞、呼吸阻力增加、對人體有害
10.0	肺水腫、急性細支氣管炎、脈搏微弱、對人體極有害

而依據空氣品質標準所規範，臭氧每小時平均值 0.12 ppm、8 小時平均值 0.06 ppm。由圖 5-17 得知本臭氧注氣系統中測試的五種不同空氣流量所產生之本系統臭氧尾氣濃度皆符合空氣品質標準，且皆低於 0.06 ppm 並不會造成人體健康影響及空氣污染。

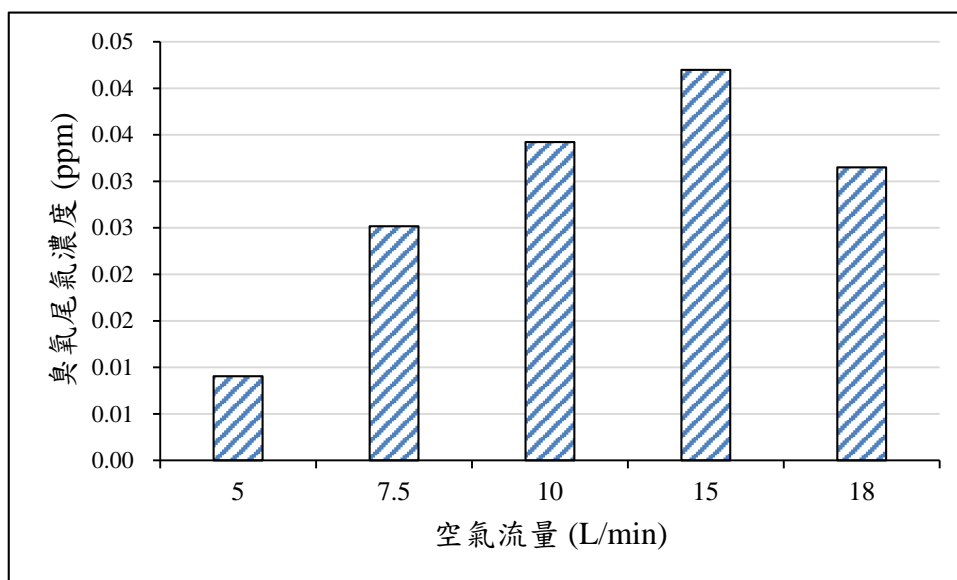


圖5-11 不同空氣流量下所產生的系統臭氧尾氣濃度

5.9 腐蝕性評估試驗

根據國外文獻指出，利用臭氧氧化地下水中有機污染物時，容易造成金屬管材的鏽蝕，故本研究在模場反應槽中裝設金屬測試片，規格為 Hull Cell 鐵片貼膜- 100 mm (L) x 65 mm (W) x 0.8 mm (T)，在每一試驗完成後將設施中的金屬測試片取出，觀察其鏽蝕情形，並評估未來金屬管材可使用之種類。

本研究第三試驗使用過氧化氫濃度 7%，添加重量比 2% 的過臭氧試驗中金屬測試片放置的位置分為三處，分別為飽和層、毛細管層、通氣層，其中飽和層為監測水中 pH 值變化對金屬測試片所造成的鏽蝕情形，通氣層與毛細管層為監測臭氧注入通氣井篩後所擴散的臭氧對金屬管材的鏽蝕情形。

由表 5-4 不同過臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化，可得知臭氧注氣反應槽試驗中鏽蝕狀況。其中通氣層金屬測試片重量增加最大，顯示金屬測試片的鐵已經氧化成為氧化鐵，鏽蝕情形較為顯著，原因為過氧化氫添加位置接近通氣層，而導致鐵片與過氧化氫先行反應，而使鐵片鏽蝕情形較為顯著。而毛細管層為最接近通氣井篩所開篩的位置，導致接觸臭氧的時間較長造成鐵片鏽蝕情形顯著。飽和層中因注入臭氧後水體的水質酸化因而導致試驗鐵片剝落，造成重量數值呈現負值。此數據可供未來若運用於實場整治，評估未來地底下管線或統槽等管材之鏽蝕性。

表5-4 不同過臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化

位置 時間	模場*飽和層	毛細管層	通氣層
1 hr	-0.05%	0.26%	0.04%
2 hr	-0.11%	0.83%	0.07%
3 hr	-0.15%	1.61%	3.73%
4 hr	-0.23%	2.35%	3.82%
5 hr	-0.19%	3.84%	7.78%
6 hr	-0.11%	0.13%	-0.78%
7 hr	-0.12%	8.51%	12.20%
8 hr	-0.34%	10.96%	22.89%
9 hr	-0.23%	7.50%	12.69%
10 hr	-0.14%	7.94%	13.75%
11 hr	-2.26%	4.67%	12.40%
12 hr	0.28%	7.93%	22.11%

*使用過氧化氫濃度為 7%，添加重量比為 1%。

5.10 經濟效益評估試驗

臭氧比起液態的氧化劑的確成本較高，但氣態的臭氧相較於其他液態的氧化劑質傳方面較佳，具有同時處理通氣層與飽和層污染物的功效，本研究中討論適當的流量與注氣時間，不但可以降低成本，也可以提高整治成效。

本研究試驗臭氧機器輸出電流為 5.6 A，進行換算可得知臭氧設備耗電量每運作 1 小時為新台幣 3.8 元，而使用作為冷卻所需要的水換算為新台幣 7 元，而臭氧注氣系統經濟效益評估每運作一批次 150 公斤柴油污染土壤 1 小時所需費用約為新台幣 10.5 元、每批次所使用過氧化氫所需費用約為新台幣 54 元，過臭氧的確是成本較高的整治技術，但因臭氧為氣體氧化劑能克服液體氧化劑在土壤中不均勻性之問題，同時搭配過氧化氫能有效提高氧化能力。

六、結論與建議

6.1 結論

1. 本研究間歇式臭氧注氣與間歇式過臭氧注氣方式處理含柴油污染濃度 300 mg/L 地下水時，注入過臭氧 1 小時(173.28 g)後地下水中柴油濃度皆已低於偵測極限值(0.01mg/L)，顯示對於地下水中柴油污染物降解成效極佳。
2. 本研究以間歇式過臭氧注氣系統其添加量為 7% H_2O_2 : soil = 1 : 100 (w/w) 與間歇式臭氧注氣系統互相做比較，結果顯示以間歇式過臭氧注氣系統降解未飽和層柴油污染物成效較佳，且對於較難降解的支鏈碳氫化合物 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)有較好的氧化效果。
3. 本研究間歇式過臭氧注氣系統分別對添加量為 7% H_2O_2 : soil = 1 : 100 (w/w) 及 7% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)累積曝氣第 12 小時降解成效比較並利用 Mann-Kendall 趨勢檢定法做分析發現，過氧化氫添加量為 2%有較明顯的降解趨勢，而添加量為 1%較無明顯的降解趨勢。添加量為 1%累積曝氣 24 小時後，有較明顯的降解趨勢。
4. 本研究間歇式過臭氧注氣系統對添加量為 10% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)及 4% H_2O_2 : soil = 2 : 100 (w/w)分析其累積曝氣第 12 小時降解成效並利用 Mann-Kendall 趨勢檢定法做分析發現，兩者皆無明顯的柴油降解趨勢，原因可能為過氧化氫濃度過高或過低，導致其降解成效不佳。
5. 本研究臭氧對水中 *p*-CBA 反應之試驗結果，系統臭氧產生氫氧自由基的轉換率(R_{ct} 值)為 8.81×10^{-11} 。
6. 本研究臭氧注氣對受柴油污染之地下水與 *p*-CBA 反應試驗結果，加入柴油污染的地下水後，*p*-CBA 並無明顯降解趨勢，因此可推估 $\cdot\text{OH}$ 會優先與柴油污染物產生反應，降解水中之柴油污染物成為低分子量產物，而導致地下水中 TOC 濃度會隨著曝氣時間的增加而上升。
7. 本研究發現藉由模場試驗所得知之臭氧劑量結合過氧化氫濃度的最佳搭配比例，將可達到最低的注氣量與最短的反應時間，並達到最佳的柴油污染物去除效果。

6.2 建議

本研究使用過臭氧氧化處理技術處理飽和層及未飽和層柴油污染土壤，由實驗分析結果顯示，使用過臭氧工法能在短時間內讓柴油污染地下水有顯著的降解效果；而柴油污染土壤部分，過臭氧相較於臭氧確實有更好的降解成效，但還是本年度仍無法將高濃度降解至法規的污染管標準(1,000 mg/kg)以下，建議爾後可將臭氧結合微生物進行整治，應用整治列車(Treatment train)的概念，利用化學氧化與生物整治方式進行搭配，處理難以降解之污染物成分，結合兩種方式之優點，期望能更有效針對高濃度或難降解污染物進行改善。

參考文獻

- Alcantara-Garduño, Martha E., Tetsuji Okuda, Tsung-Yueh Tsai, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, "Experimental and mathematical evaluation of trichloroethylene removal from saturated soil using acetic acid with saturated ozone," *Separation and Purification Technology*, 60, pp. 299-307, 2008.
- Alder, M. G. and G. R. Hill, "The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, pp. 1884-1886, 1950.
- AWWA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.
- Elovitz, M.S., Von Gunten, U., "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. the RCT concept. Ozone: Science & Engineering," *The Journal of the International Ozone Association*, 21, pp. 239-260, 1999.
- Feng, J. and Johnson, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: evolution of ozone," *Electrochem. Soc.*, 141, 2708, 1994.
- Hoigné, J. and H. Bader, "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions," *Water Research*, 10, pp. 377-386, 1976.
- Hoigne, J. and Bader, H., "Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water," *Water Res.*, 17, 1996.
- Huang, T.C. and D.H. Chen, "Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation," *J. Chin. I. Ch.E. (Taiwan)*, Vol. 24, No.4, p.207, 1993.
- Jung, H.S. and Mohseni, M., "A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide," *Water Research*, Volume 38, Issue 10, pp. 2596-2604, 2004.
- Kendall, M.G., "Rank correlation methods," Charles Griffin, London, 1975.
- Langlias, B., Reckhow, D.A. and Brink, D.R., *Ozone in Water Treatment Application and Engineering*, Lewis publishers, Inc., Michigan, U.S.A., 1991.
- Mann, H.B., "Non-parametric test against trend," *Econometrica*, 13:245-259, 1945.
- Masten, Susan J., Simon H.R. Davies, "Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils," *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 28, Issue 4, pp. 327-335, 1997.
- McCarty, J. J. and Smith, C. H., "A Review of Ozone and its Application of Domestic Wastewater Treatment," *Jour. AWWA*, 66, 12, pp. 718-726, 1974.
- Menghau Sung, and Chin Pao Huang, "Kinetics of the degradation of 2-chlorophenol by ozonation at pH 3," *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp. 140-147, 2007.

Merck Index, 1989, Ozone, p. 1105, Merck & Co. Inc., N. J., U. S. A.

Neta, P., Dorfman, L.M., "Pulse radiolysis studies. XIII, Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions," *Australian Journal of Chemistry*, 81, pp. 222-230, 1968.

Nozomi, T. and M. Hideaki, "Study of optimal parameters of the H_2O_2/O_3 method for the decomposition of acetic acid," *Chemical Engineering Journal*, Volume 313, pp. 309-316, 2017.

Pinho, C., *et al.*, "Evaluation of the actual standard procedures for analysis of total extractable hydrocarbons in environmental water matrices," *Desalination*, Volume 273, Issue 2-3, pp. 308-315, 2011.

Prengle, H. W. and Mauk C.E., "New technology ozone/UV chemical oxidation wastewater process for metal complex, organic species and disinfection," *AIChE Sym.*, 74, 228, 1978.

Shi H.X., *et al.*, "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by O_3 and O_3/H_2O_2 ," *J Agro-Environ Sci*, 24, pp. 690-693, 2005.

Sotelo, J. L. and Beltran, F. J., "Henry's law constant for the ozone-water system," *Water Res.*, 23, 1989.

Seyedeh-Somayeh Haghighat Ziabari, Seyed-Mostafa Khezri and Roshanak Rezaei Kalantary, "Ozonation optimization and modeling for treating diesel-contaminated water," *Marine Pollution Bulletin*, Volume 104, Issues 1-2, pp. 240-245, 2016.

Tammaro, M., *et al.*, "Comparative evaluation of ozonation and stripping methods to treat contaminated groundwater by trichloroethylene. Assessment of effects on the other matrix components," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 2, Issue 2, pp. 943-951, 2014.

Tang, G., *et al.*, "New advanced treatment of biologically treated effluents from traditional Chinese medicine wastewater using the coupling process of O_3/H_2O_2 -BAF," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 56, pp. 167-173, 2015.

Ward, W.J., "1,4-dioxane remediation using a constructed," Dissertation, The University of Arizona, pp. 53-54, 2008.

Yao, C.C.D. and W.R. Haag, "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants," *Water Research*, 761-773, 1991.

Zhou, Q., Q. Wang and S. Tong, " $Mn^{2+}/H_2O_2/O_3$, a high efficient advanced oxidation process in acidic solution," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 5, Issue 1, pp. 924-930, 2017.

林承賢, "利用臭氧進行多環芳香烴化合物污染土壤之整治", 輔英科技大學環

境工程與科學系研究所碩士論文，2006。

陳心誼，“以臭氧水製程改善薄閘極氧化層特性之研究”，國立交通大學電子工程研究所碩士論文，2002。

薩支高，“探討以臭氧處理油品污染之氧化力分佈”，國立屏東科技大學環境工程與科學系，2006。

黃世峰，“以臭氧/紫外光去除印刷電路板電鍍液中亞甲基二奈磺酸鈉之研究”，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，2001。

楊士賢，“水中MTBE 氧化特性之研究”，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，2003。

余哲民，“以臭氧處理未飽和層砂中甲苯之研究”，嘉南藥理科技大學環境工程與科學研究所碩士論文，2008。

陳佳郁，“臭氧與氯對水中微生物殺菌效果之評估”，國立台灣大學環境衛生研究所碩士論文，2005。

林育寬，“活性碳吸附MTBE 及臭氧氧化再生之研究”，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，2010。

薩之高，“以臭氧氧化復育受油品污染之土壤”，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士班，2005。

曾迪華，“臭氧結合紫外光/過氧化氫程序降解水中環境荷爾蒙類物質烷基苯酚之研究”，國立中央大學，2012。

游世暉，“利用磁性觸媒結合臭氧過氧化氫程序處理水溶液中染料RB5之研究”，國立宜蘭大學環境工程學系碩士班，2010。

劉美筠，“以UV/ H₂O₂程序和O₃/ H₂O₂程序降解聚乙烯醇溶液研究”，長庚大學化工與材料工程學系碩士論文，2011。

周豪緯，“在超重力旋轉填充床中分別以臭氧、過氧化氫氧化去除氮氧化物之研究”，國立臺灣科技大學化學工程系，2007。

蔡耀輝，孫觀豐，林志忠，慧群環境科技(股)公司，“應用高級氧化程序礦化液相中二甲基亞砷之研究”，台灣環境資源永續發展研討會，2008。

曾俊貴，“新型反應器以臭氧/過氧化氫程序處理染料水溶液之研究”，國立臺灣科技大學化學工程系碩士學位論文，1999。

江岱歡，“以臭氧/過氧化氫程序回收薄膜電晶體液晶顯示器產業中低濃度有機廢水之研究:最佳操作參數之設定”，國立交通大學工學院碩士在職專班永續環境科技組碩士論文，2007。

柯志樺，“以臭氧洗滌法去除餐飲排氣異味之研究”，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2016。

陳筱鳳，“以O₃/H₂O₂程序結合旋轉填充床降解廢水中甲醇及異丙醇之研究”，長

庚大學化工與材料工程學系碩士論文，2013。

楊幸僖，“臭氧結合紫外光/過氧化氫程序降解水中環境荷爾蒙類物質烷基苯酚之研究”，國立中央大學環境工程研究所碩士論文，2012。

陳勝偉，“利用雙金屬覆膜活性碳/臭氧/過氧化氫程序(BM-GACs/O₃/H₂O₂)處理垃圾滲出水之研究”，弘光科技大學環境工程研究所碩士論文，2012。

許文志，“應用活性碳/銀催化劑結合過氧化氫去除水中四甲基氫氧化銨之研究”，東海大學環境科學與工程學系碩士論文，2016。