


行政院環境保護署

「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

應用於土壤與地下水有機污染整治之複合技術之可行性測試

期末報告

EPA-99-GA103-03-A236-16

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

受 託 單 位：中華醫事科技大學

計 畫 執 行 人 員：郭益銘、劉保文、周宜成

合 作 廠 商：榮耀工程股份有限公司

計 畫 執 行 期 間：99/12/29 ~ 100/12/28

中 華 民 國 100 年 12 月

摘 要

台灣土壤及地下水中之石油系有機化合物污染頻傳，每年僅環保署編列之整治費用即可達2億元之額度，再加上台灣地區之土壤/地下水整治大多需分階段或合併應用2-6種整治技術，故其設備之初設費與操作人員之訓練費用也相對的增高。為此，本計畫擬整合雙相抽引法與高級氧化程序，開發出一套高效、可行、具有市場競爭力之複合整治技術，以解決目前土壤及地下水油品污染之問題。

本研究選擇一污染場址，進行現地水文地質試驗及場址特性調查，並依其特性建立一土壤層環境相同之實驗管柱進行實驗室中之污染物去除率試驗。本研究針對污染場址在高濃度時，以雙相抽除法（Dual-phase Extraction）為污染物抽除方法。抽出之液體經過簡易油水分離去除浮油後，以臭氧進階氧化技術處理水中所含之可溶性有機污染物質，並將放流水接管至污染團地下水上游之接近地表之土壤層中沖洗，以殘留有臭氧的將土壤孔隙中的有機污染物分解。在低濃度的環境下，殘留臭氧的放流水在土壤層反應後會形成氧氣，提升土壤層中的含氧量，增進土壤中有機污染物好氧分解菌生長。

在目前實驗室研發階段中，已採集選擇污染場址中較高污染之土壤，並以實驗室管柱模擬設備裝滿受污染土壤，將受污染之地下水經過高級氧化系統處理後，再將含有高濃度之臭氧與氧氣之處理水補注回土壤層中，以模擬現地之污染整治情況。目前之實驗已完成採集土壤之各項分析，其分析結果指出最主要之污染物為土壤中總石油碳氫化合物，此污染物同時也是臺灣地區加油站超過法規標準最主要之污染物。研究結果指出，該複合方法能在34天內，分別去除土壤中與地下水中93%與71.4%以上之柴油總石油碳氫化合物，且符合土壤1,000 mg/kg與地下水10 mg/L之污染管制濃度。而有浮油存在之高濃度污染情形下，管柱實驗亦具有相當不錯之處理效果。

Abstract

There are quite a few petroleum organic contaminated superfund sites in Taiwan, about two billion dollars expenditure on the remediation while only taking into account the expenditure from the Soil and Groundwater Pollution Remediation Fund annually. Moreover, the whole remediation process of contaminated sites usually needs 2-6 technologies in Taiwan. Thus, the construction costs of equipments and training costs of operators are high. A combined method of dual-phase extraction and advanced oxidation process (AOP) is employed in removing the petroleum organic compounds with the distinguishing features of rapid, effective, and economic.

A contaminated site was selected as target to perform the hydrogeological survey. The laboratory scale experimental column was developed to test the removal efficiency based on the information of hydrogeological survey. In this investigation, the dual-phase extraction, AOP, and ozonic water flushing were performed in series to complete the experiment. Dual-phase extraction is the major method for pollutant extraction in the investigation. Separate the extraction liquid into oil and water layers, and recovery the oily organic pollutant. The extraction water was then treated with ozone and flushed through groundwater level to improve the pollutant solubility. The ozonic water was flushing through surface soil layer to remove the pollutant in the pore when the float oil layer inexistence. In addition, the ozonic water can release oxygen in the soil pore to prove a good environment for the aerobic microorganisms to decompose the pollutant.

The petroleum-contaminated soil was sampled from a selected contaminated site, and stuff in a designed glass experimental column to simulate the pollutant behavior while pumped the AOP treated groundwater back into the contaminated soil. The total petroleum hydrocarbons (TPH) and benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) of contaminated had been analyzed at the end of April 2011. The analyses data indicated that the TPH is the major pollutant in the selected contaminated site. The experimental data set indicated that TPH_d concentrations of contaminated soil had been below the pollution control standards of soil (1,000 mg/kg) and groundwater (10 mg/L) in a 34-day treatment. The results of the floating oil column tests also show the combined method is an effective even at a very high pollutant contamination.

1. 研究緣起與目的

1.1. 研究緣起

為鼓勵國內土壤及地下水污染整治相關機構及學術研究單位進行土壤及地下水之政策研究、調查評估及整治復育等工作，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展與推動，行政院環境保護署特訂定土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫申請作業要點。汽油為世界上運輸與工業所不可或缺的能源，而以儲槽存放為原油產品之主要存放方式，此亦為土壤及地下水重要污染源之一【US EPA, 1986】。

行政院環境保護署自2001年起積極地調查加油站及地下儲槽潛在污染源，調查結果顯示台灣地區之地下儲油槽具有相當高之土壤及地下水污染潛勢。而環保署每年亦編列上億元經費用於土壤及地下水整治。因此，可預見有油品洩漏情形之加油站均需依其需求採用適合之土壤及地下水整治技術進行整治與復育。而相關之整治技術，除了引進外國之成熟技術應用於台灣地區之污染場址外，為培植本土化工業技術，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展，遂與榮耀工程股份有限公司合作提出本計畫，主要目標係針對以往之技術進行整併，以求改進本土技術，提升其應用性。本研究之執行期程自民國99年12月29日至100年12月28日，總經費為98萬元整。

1.2. 研究目的

本計畫之主要目的係針對土壤及地下水之油品污染研發出一套高效、可行、具有市場競爭力，且能應用於現場整治之新型複合系統，以提供加油站地下儲油槽之洩漏等有機物污染問題一個快速有效，而相對經濟的方法，以解決現在及未來可能產生之龐大有機物污染及土壤、地下水整治問題。

本研究預計之主要實驗室技術研發研究議題如下：

- (1) 於污染場址取得現地之土壤為測試處理物，以現地之狀況建立實驗室尺度之污染模擬箱，並以此複合技術測試，並獲得BTEX及TPH處理效果之數據，作為未來現地整治之依據。
- (2) 觀察污染團在整治過程中之質量傳輸情形，以做為未來模廠之污染控制措施之依據。
- (3) 以實驗設計方法逐步找出效率最佳化之各設備操作參數，作為未來模廠之

操作參考依據。

- (4) 以實驗設計之結果，初步估算出整治之初設費成本及整治操作成本與污染物之去除效率。

2. 文獻回顧

2.1. 加油站之污染物與其土壤與地下水管制標準

目前政府對土壤與地下水污染之設有管制標準，「土壤污染管制標準」管制之項目可分為重金屬、有機化合物、農藥及其他有機化合物等四大類【行政院環境保護署，2008】；「地下水污染管制標準」則管制單環芳香族碳氫化合物、多環芳香族碳氫化合物、氯化碳氫化合物、農藥、重金屬、一般項目及其他污染物等七大類【行政院環境保護署，2009】。

如表1所示，截至2010年3月為止，行政院環境保護署公告683個污染控制場址，其中46個為加油站，除1個為地下水重金屬污染外，其餘45個污染場址均為有機污染物為主。加油站污染場址多半包含數種污染物同時超過標準，而其項目主要為合稱為BTEX之苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene) 與二甲苯(xylene)。超過標準之數量與其佔46個污染廠址之比例如表1所示，【行政院環境保護署土基會，2008; 2009】。

表1 油品有機物污染相關之土壤與地下水之管制項目及標準

管制項目	土壤		地下水		
	管制標準 (mg/kg)	超標站數 (%)	管制標準(mg/L)		超標站數 (%)
			第一類	第二類	
總石油碳氫化合物	1,000	32(69.6%)	--	--	--
柴油總碳氫化合物	--	--	1.0	10	--
苯	5	11(23.9%)	0.0050	0.050	29(63.0%)
甲苯	500	5(10.9%)	1.0	10	4(8.70%)
乙苯	250	3(6.52%)	0.70	7.0	--
二甲苯	500	10(21.7%)	10	100	--
萘	--	--	0.040	0.40	4(8.70%)
總酚	--	--	0.014	0.14	3(6.52%)

*第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水；

*第二類：第一類以外區域之地下水。

【行政院環境保護署，2008；行政院環境保護署，2009】

2.2. 台灣加油站儲油槽污染概況

行政院環境保護署於89年公布實施「土壤及地下水污染整治法」後，便自90年度起對全國加油站之土壤及地下水污染進行調查。截至98年為止共調查1,600家加油站，調查結果發現具有污染潛勢者計有202家，佔總數之12.6%，超過土壤或地下水超過管制標準的有66家，佔了全部調查加油站家數之4.13%。經濟部統計目前領有經營執照之加油站總數量為2,600餘家，地理分佈以桃園縣(約290家)、臺北縣(約240家)、台南縣(約230家)為最多【行政院環境保護署, 2009】，若以前述調查比例推估，具有污染潛勢者約有300餘家，而其中土壤或地下水超過管制標準的則可能有100餘家，詳如表2所示。

表2 加油站儲槽污染概況與推估

	計畫調查家數	取得執照家數
總數	1,600	2,600
具污染潛勢(%)	202 (12.6%)	~300
超過標準(%)	66 (4.13%)	~100

2.3. 儲油槽洩漏之土壤及地下水污染整治現行技術及其選擇

目前國內外使用於油品類污染場址整治工程上較為成熟之技術，包括：土壤氣體抽除法(soil vapor extraction)、生物通氣法(bioventing)、生物堆法(biopiles)、土耕法(land farming)、低溫加熱脫附法(low-temperature thermal desorption)、空氣注入法(airsparging)、生物曝氣法(biosparging)、監控式自然衰減法(monitored natural attenuation)、現地地下水生物整治法(In-situ groundwater bioremediation)、雙相抽除法、(dual-phase extraction)、抽出處理法(pump and treat)、井內氣提法(in-well air stripping)、現地化學氧化法(in-situ chemical oxidation)、界面活性劑沖排法(surfactant flushing)、開挖處理法(excavation)、加強好氧生物整治法(enhanced aerobic bioremediation)、滲透性反應阻牆法(permeable reactive barrier)、電動法(electro kinetic remediation)、植物復育法(phytoremediation)等19種，其各別之適用範圍如表3所示【行政院環境保護署，2006】。

由應用領域觀之，可知雙相抽除法適用於土壤及地下水，此外並可應用於生物與物理性之領域，且可有效去除氣相、浮油相及溶解相之油品類儲槽系統土水污染物；而現地化學氧化法，亦同可應用於土壤及地下水，且可彌補雙相抽除法之不足。而USEPA油品類污染整治技術快速選取流程中顯示，雙相抽除法與化學氧化法均可應用於高、低濃度之受污染地下水與土壤，故整合雙相抽除法與現地

化學氧化法之優點，將能發展出一套能涵蓋土水，適用於各領域與污染物特徵之高效率現地處理系統。

表3 現今之主要土壤及地下水污染整治技術之適用範圍

序號	整治技術名稱	適用環境介質		適用應用領域			適用污染物特徵			施工方式 (註 1)	
		土壤	地下水	生物性	物理性	化學性	氣相	浮油相	溶解相	現地處理	離地處理
1	土壤氣體抽除法	√			√		√			√	
2	生物通氣法	√		√	√		√			√	
3	生物堆法	√		√			√		√		√
4	土耕法	√		√			√		√		√
5	低溫加熱脫附法	√			√		√				√
6	空氣注入法	√	√		√		√		√	√	
7	生物曝氣法	√	√	√	√		√		√	√	
8	監控(測)式自然衰減法	√	√	√	√				√	(註 2)	
9	現地地下水生物整治法		√	√					√	√	
10	雙相抽除法	√	√	√	√		√	√	√	√	
11	抽出處理法		√		√			√	√		√
12	井內氣提法		√		√				√		√
13	現地化學氧化法	√	√			√			√	√	
14	界面活性劑沖排法	√	√			√			√	√	
15	開挖處理法	√	√		√			√	√		√
16	加強好氧生物整治法	√	√	√					√	√	
17	滲透性反應阻牆法		√	√	√	√			√	√	
18	電動力法	√	√		√	√			√	√	
19	植物復育法	√	√	√	√	√			√	√	√

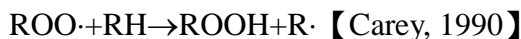
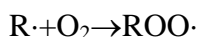
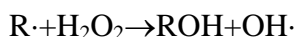
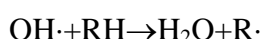
註 1：離地(Ex-situ)處理係指污染物質須從土壤或地下水中，移出至設置於地面之處理設備，或是場址外的其他地方處理；而現地(In-situ)處理則不將污染物從土壤或地下水層中移出至地面，而直接將處理藥劑或設備至於地下污染區進行整治。

註2：監控(測)式自然衰減法無工程施工型態，但其是否是一種合適的整治方式，必須由環保主管機關認可。

2.4. 水污染高級氧化程序整治技術

現今土水整治現行技術除部分為生物整治法外，多半可配合化學氧化方法，將現場之污染物質進一步加強其分解效率。若單就環保觀點言之，最佳處理方法係是將有機物分解並氧化成最簡單分子如CO₂、H₂O或無機離子等形態，而結合UV光、O₃、H₂O₂或Ultrasound (超音波)等單元之技術便廣泛地應用作為傳統生物處理之替代方案，通常命名為高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOP)整治技術，為一對有機污染物具有良好效果之方法【Walling, 1975; Glaze and Kang, 1989; Masten and Davies, 1994; Beltran et al., 1995; Hong et al., 1996; Drijvers et al., 1999; Neppolian et al., 2002; Destailates, 2000; Mahamuni and Adewuyi, 2009】。

AOP之氧化劑為O₃、H₂O₂及觸媒，並在液相或氣相中產生以產生高活性自由基(free radicals)，作為有機物分解與氧化之起始介質，可在常溫常壓下操作，故從操作維護成本與安全性考量均為可行技術，亦因其穩定性，目前已應用於對製程要求極為嚴謹之高科技製程水回收技術。高級氧化機構主要係產生OH·並氧化大分子有機物成醇、醛、酸等至反應中間產物(intermedistes)，更進一步至CO₂、H₂O、無機離子類等反應最終產物(end product)，而OH·降解有機物之機制為：



OH·的氧化能力遠高於H₂O₂及O₃，其氧化速率為10⁸-10¹⁰ L/mole-s，反應時間極短。此外，以超音波輔助之高級氧化程序，主要是利用超音波將H₂O解離成OH·來達到相同之目的，其反應之機制如下所示【Mahamuni and Adewuyi, 2009】：



目前AOP系統被應用於處理酚類之一階反應速率常數如表4所示，反可看出在高級氧化程序中加入超音波或光觸媒等可提升整體之反應速率，相較於單獨O₃，其處理效率可提升15-25倍，然其處理成本則提升至6,000-7,000倍以上，故其現場實用性並不佳。此外，O₃之反應速率亦非最慢，故整體考量而言，以O₃或併用他法為一處理效率較佳，且其處理成本較低之選項。

學者以O₃針對含BETX與總有機碳氫化合物之工業廢水進行處理【Gunukula and Tittlebaum, 2001】，其結果顯示50-70 mg/L之TPH濃度原水在加入O₃量後，均能在2小時內快速分解至約10 mg/L的濃度，可見應用臭氧之高級氧化程序能快速且有效的分解石油類污染之水體中有機污染物。

表4 高級氧化程序技術降解酚類之反應速率常數

高級氧化程序技術	反應速率常數(k), min ⁻¹	費用(NTD/ton)	相較於臭氧費用 比例
Sonophotocatalysis	0.712	62,483	6,110
Photocatalysis	0.433	73,656	7,210
超音波/UV/O ₃	0.1793	765	75
UV + O ₃	0.0869	329	32
UV/H ₂ O ₂	0.0524	2,623	257
超音波+ O ₃	0.0326	3,270	320
<u>O₃ (2 mg/L)</u>	<u>0.0279</u>	<u>10.2</u>	<u>1</u>
超音波/H ₂ O ₂ /CuO	0.0149	3,653	358
Fenton	0.0106	122	12
超音波+ UV	0.005	26,638	2,610

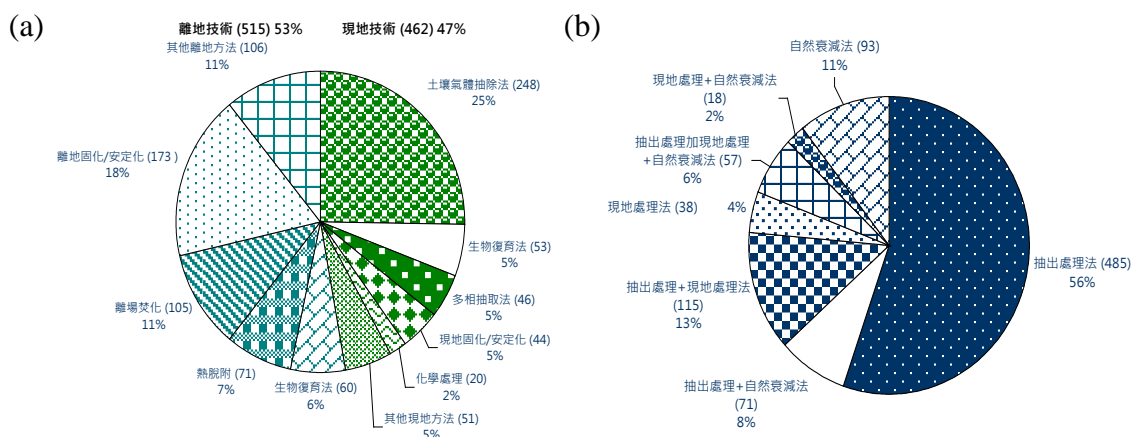
【Mahamuni, 2009】

2.5. 國內外污染整治技術應用情況

2.5.1. 美國土壤/地下水污染場址採用控制技術

美國1982至2005年之977個超級基金土壤污染場址所採用之各整治技術比例，如圖1(a)所顯示【US. EPA, 2007】。其中採用離場處理與現地處理之土壤污染場址分別佔53%與47%，就處理方法而言，最廣為採用為現地土壤氣體抽除法(26%)、離地固化／穩定化法(18%)與離場焚化(11%)等。

美國1982至2005年之956個超級基金地下水污染場址所採用之各整治技術比例，如圖1(b)所顯示【US. EPA, 2007】。就離現地法來分，抽出處理與現地處理法之地下水污染場址分別有728個(76.2%)與228個(23.8%)；其中最廣為採用之處理方法為採用單一抽出處理法(56%)、抽出處理與現地處理法併用(13%)及單一自然衰減法(11%)等。

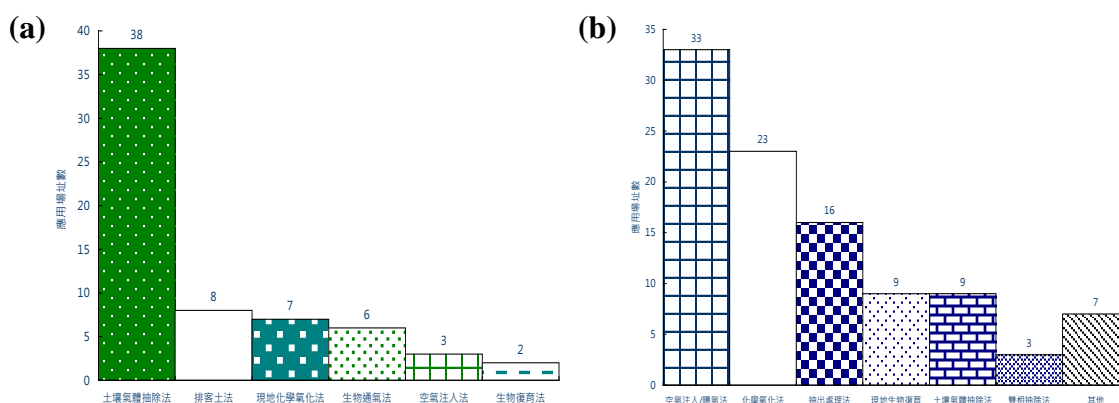


【US. EPA, 2007】

圖1 美國 1982-1995 年超級基金污染場址採用控制技術比例(a)土壤(b)地下水

2.5.2. 台灣土壤/地下水污染場址採用控制技術

台灣 2007 至 2008 年之 56 個加油站土壤/地下水污染場址整治所採用之各整治技術比例，如圖 2 所示【行政院環境保護署，2008；行政院環境保護署，2009】。與美國相比，台灣地區之土壤/地下水整治大多需分階段應用 2-6 種整治技術，才能達到良好復育效果。目前之 40 個土壤污染場址中，有 38 個場址採用現地土壤氣體抽除法，為最被廣為採用之方法；而排土客土法(8 個場址)、現地化學氧化法(7 個場址)、與生物通氣法(6 個場址)為較常應用之方法。而在 43 個地下水污染場址整治方面，則以空氣注入/曝氣法(33 個場址)、化學氧化法(23 個場址)、抽出處理(16 個場址)、現地生物復育(9 個場址)、土壤氣體抽除法(9 個場址)等為主要之處理方法。



【行政院環境保護署，2008；行政院環境保護署，2009】

圖2 台灣 2007-2008 年污染場址採用控制技術比例(a)土壤；(b)地下水

2.6. 研究技術之適用現地條件與污染物

本技術是整合雙相抽除法(Dual-Phase Extraction)，作為抽取土壤與地下水中之受污染油水與土壤氣體之方式，因此現地之適用條件應符合雙相抽除法之基本要求。依環保署(2006)「油品類儲槽系統土壤及地下水污染整治技術選取、系統設計要點與注意事項參考手冊」之資料，整合系統之適用條件有：

一、原滲透度 (Intrinsic permeability)

與雙相抽除法相同，原滲透度主要是用來判定地下水在含水層中的移動能力，是研判整合技術適用性之重要指標。選用單泵雙相抽除者適合原滲透度 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2$ 的地質條件；而選用雙泵雙相抽除者，在應用上較單泵更有彈性。

二、土壤結構及分層狀況

土壤層中若不是單一種地質，而是有不同的地質分層的組成情形，必須評估其分層情形是否有礙於地下水的整治；例如，地下水抽水井附近可能會在透水性低的地方遇到阻礙而流向旁邊，產生所謂側流/層流 (lateral flow) 的現象。這些因素都會影響整合系統進行地下補注後，對地下土層中污染之去除效率。

三、污染物揮發性

可由化合物蒸氣壓、沸點以及亨利常數等進行揮發性的研判，一般以蒸氣壓大小為簡易研判之基準，大於 0.5mmHg 者，容易於抽氣井中被抽氣泵抽除；但若是化合物之蒸氣壓小於 0.5 mmHg 者，則必須藉由補注地下水之殘餘臭氧進行氧化分解。

四、污染物吸附特性

吸附容量 (sorptive capacity) 決定污染物會不會被吸附於土壤顆粒間隙中，一般由土/水分配係數 K_d 值表示，若是吸附容量越大，則表示污染物越容易存於土壤層內，不易被雙相抽除法系統的泵所抽除。本系統中因補注水中含有殘留之臭氧，故在應用上較單純之雙相抽除法具有彈性。

3. 執行方法

3.1. 研究之總流程簡介

為達到完整模擬現地之**污染物**去除效果，本研究選擇一污染場址，並進行現地水文地質試驗及場址特性調查，並依其特性建立一土壤層環境相同之實驗管柱進行實驗室中之污染物去除率試驗。本研究主要模擬雙相抽除法（Dual-phase Extraction）抽出受污染地下水，以臭氧進階氧化技術處理水中所含之有機污染物質，並將殘留有臭氧的放流水送回至實驗管柱，以模擬地下水補注後因為殘留臭氧的放流水在土壤層反應後會形成氧氣，提升土壤層中的含氧量，對土壤及地下水中污染物去除率之影響變化。

3.2. 現地土壤採樣

本研究中選擇一油品洩漏場址，並採集油品污染之土壤，作為實驗室模擬試驗之用。此外並收集該地之地下水文狀況，作為實驗室模擬時之參考操作條件。該土壤採樣時參考環檢所之土壤採樣方法【NIEA S102.61B】。

3.3. 實驗室模擬設備

為模擬污染場址之現況，本計畫製作一如圖3所示之玻璃管柱，以現場所採集現地土壤去除大粒徑之石頭等非土壤雜質後進行管柱填充。玻璃管柱高度50公分，直徑13公分，並於管柱側設置虹吸管觀測地下水液面，可藉由水壓平衡的方法，調控地下水之水位高度。另在側邊設置6個採樣口，作為採取土壤樣品之用。管柱中央設篩管，作為抽取地下水之用；底部填充3mm之玻璃球，作為透水材料，避免產生土壤在地下水抽取時流失之情況。

篩管內設有一玻璃管，經鐵弗龍管連接一抽水泵浦，用以抽取地下水樣品至玻璃蓄水瓶，以分析地下水經高級氧化程序前之水質條件。將地下水通過高級氧化程序系統處理後之出流水注入另一玻璃蓄水瓶中，同樣分析經高級氧化程序後之水質條件後，再將處理過含臭氧之出流水補注回管柱，以現地沖洗的方式，將土壤間隙中之污染物溶出，並觀察污染團之變化情形，以減低污染團擴散之可能性。

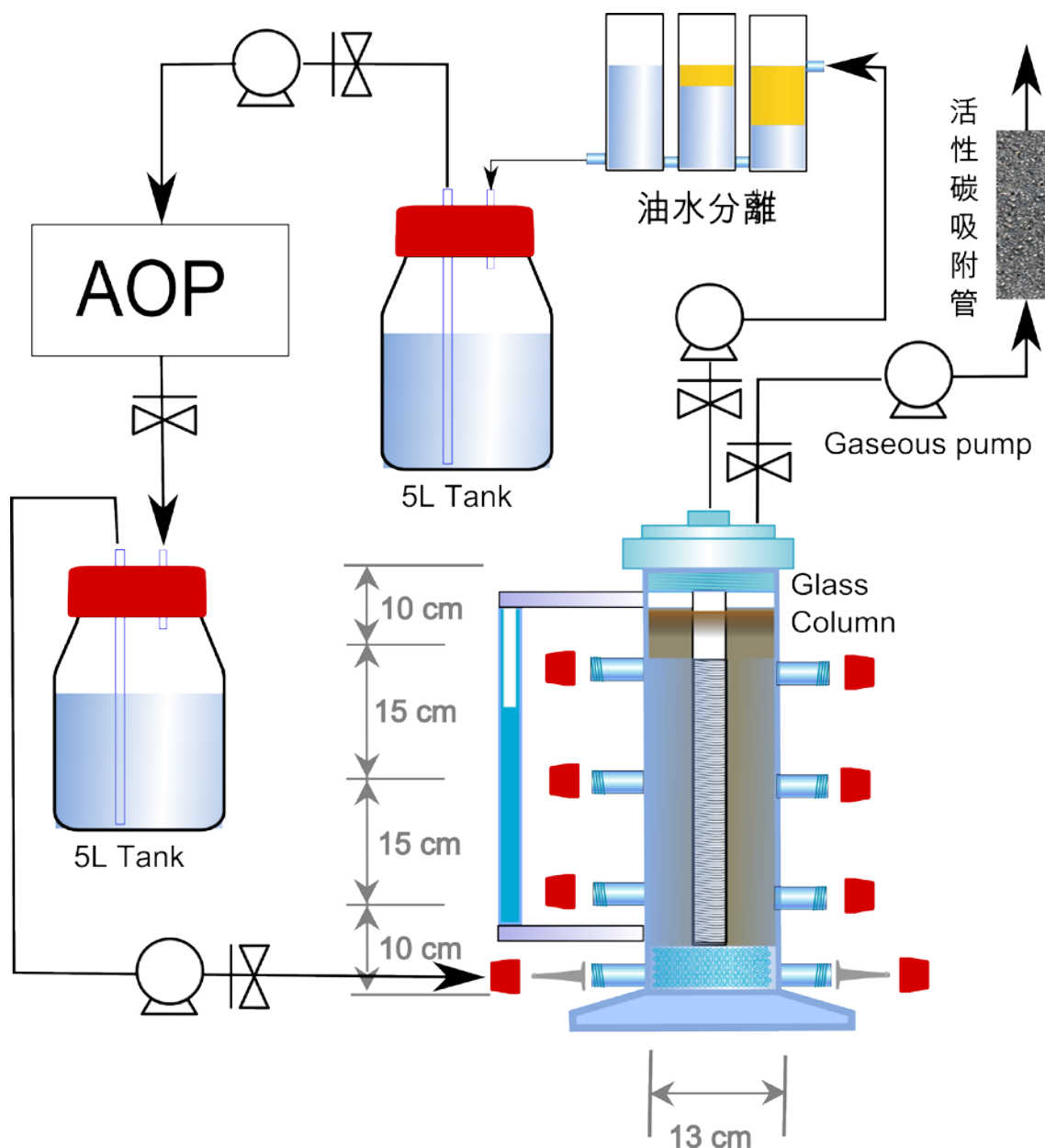


圖3 管柱實驗之各部設計示意圖

3.4. 污染物分析方法

土壤中之管制項目為總石油碳氫化合物、苯、甲苯、乙苯及二甲苯；而地下水之管制項目則有柴油總碳氫化合物、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘及總酚等。除此之外，為了解現地污染整治去除之效果與狀況，各階段實驗中仍需視情況進行土壤中微生物總菌落數分析、地下水含氧量(DO)、地下水中總有機碳含量濃度、以及抽出氣體中污染物種類與濃度等量測與分析工作等。而各項之分析項目如下：

3.4.1. 微生物總菌落數及柴油降解菌落數分析

以環檢所之 NIEA E203.55B 方法分析，係用以檢測能在胰化蛋白胰葡萄糖培養基(tryptone glucose extract agar, TGE)或在培養皿計數培養基(plate count agar, PCA)中生長並形成菌落之水中好氧及兼性厭氧異營菌。為了追蹤油降解菌的活性，本計劃將以美國環境工程科學教授協會(Association of Environmental Engineering and Science Professors)【Powers et al. 2001】及文獻中的方法以化學合成培養基【Gallego et al., 2001】追蹤油降解異營菌生菌數目。此落數分析之用意為了解土壤及地下水層中之污染物是否對微生物生態造成影響，而決定是否需以自然復育法使其微生物生態能回復。

3.4.2. 地下水含氧量(DO)與臭氧含量

為了解注入含 O_3 及 O_2 之地下水後，對地下水中 DO 之影響，研究須設置 DO 計於地下水抽出儲槽前，以即時量測抽出水中 DO 之變化。本研究中之 DO 量測方法係參考環檢所之電極法方法【NIEA W455.50C】，其原理係利用選擇性薄膜讓水中 DO 通過，隔離其他干擾物質，於電極陰極端還原分子態氧，在穩定狀態下產生之電流強度正比於 DO 濃度，故由電流值可換算為水中溶解氧之濃度。

水中臭氧之含量則是以 HACH 公司所開發之靛青法(indigo method)量測，該方法將靛青等定量試劑置於一安瓿瓶(Ampuls)中，將樣品置入安瓿瓶後，樣品之 pH 值維持為 2.5，此時臭氧會立即與靛青反應，將靛青漂白，即可由分光光度計量測被漂白之靛青量，并換算為水中之臭氧含量，該方法之有效量測範圍為 0 - 1.50 mg- O_3 /L【HACH】。

3.4.3. 土壤/地下水中有機污染物濃度

為了解處理時間與土壤/地下水有機污染物去除率的關係。本研究中之分析項目包含有苯、乙苯、甲苯、二甲苯、總石油碳氫化合物(TPH)、總柴油碳氫化合物(TPHd)、萘、總酚、總有機碳、化學需氧量、及揮發性有機物含量等。其分析方法如下：

3.4.3.1. 總石油碳氫化合物(TPH)

土壤中之總石油碳氫化合物係參考環檢所方法【NIEA S703.61B】，以氣相層析儀／火焰離子化偵測器法來量測土壤中之 TPH 含量。而地下水中之 TPH 則係參考環檢所 NIEA W787.50B 方法，以吹氣捕捉／氣相層析儀／火焰離子化偵測器法(GC/FID)來量測。

3.4.3.2. 總柴油碳氫化合物(TPHd)

水中總柴油碳氫化合物含量檢測係參考環檢所 NIEA W802.51B 方法，以氣相層析儀／火焰離子化偵測器(GC/FID)法來量測之。

3.4.3.3. 苯、萘

分析水中苯與萘濃度之檢測方法係以環檢所公告之【NIEA W785.54B 與 NIEA W801.51B】吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法，將水樣以針筒或自動進樣設備注入吹氣捕捉裝置的吹氣管中，通以惰性氣體以捕捉管收集 VOCs，再以瞬間加熱脫附將 VOCs 導入氣相層析儀/質譜儀進行分析。

3.4.3.4. 總有機碳

水中總有機碳係以環檢所 NIEA W530.51C 之燃燒/紅外線測定法分析，該方法主要以燃燒法總有機碳分析儀分析之。

3.4.3.5. 化學需氧量

研究中係以環檢所公告之方法分析【NIEA W515.54A】，將水樣加入過量重鉻酸鉀/硫酸溶液，以硫酸亞鐵銨溶液滴定剩餘之重鉻酸鉀，由重鉻酸鉀消耗量可求得水樣中化學需氧量。

4. 本年度主要工作內容及重要發現與成果

複合技術研發執执行程序之主要步驟流程如圖 4 所示。本研究之實驗室實驗中，以實驗室設備模擬現地之污染物處理情況，找出對油品污染物去除效能最佳之反應流程及其反應條件，並找出未來實廠應用所需之各項反應參數以及適合之操作參數範圍，推導出實際應用之最佳化參數模式。

4.1. 本年度主要工作內容

本年度主要工作內容及預定進度如圖5所示。計畫中完成之工作項目為「高級氧化程序實驗設備與各項分析方法之建立」、「污染場址中土壤及地下水採樣」、「以實驗箱模擬土壤及地下水污染場址」、「氣體處理設備之設置與測試」、「雙相抽除法設置與研究」、「雙相抽除法與高級氧化程序處理設備之整合」、「高級氧化程序處理設備處理BTEX效率研究」、「系統操作條件最佳化」與「成本效益分析」等項目。茲分別說明如下：

4.1.1. 高級氧化程序實驗設備與各項分析方法之建立

如圖3所示，除管柱實驗之玻璃管柱與各玻璃蓄水瓶外，其中高級氧化程序實驗設備，採用ESCO公司所生產之臭氧機，其型號為ECT-5/O，採用純氧作為臭氧之進氣(feed gas)，其臭氧最大產率為 5.0 g/h，濃度為70 g/Nm³，所耗功率為0.15 kW (如圖6)。其原理為氧氣經由2個高電壓之同軸金屬管所形成之電極，產生電量(corona)放電而產生臭氧。臭氧機上配備有流量控制閥以及臭氧產率控制閥，可依實驗需求調整臭氧的產生比率與流量。

實驗所需之各項分析方法均已建立並測試，主要之分析項目為表1所示之各管制項目。其中土壤包含有總石油碳氫化合物、苯、甲苯、乙苯、二甲苯；而地下水則含有柴油總石油碳氫化合物、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘、以及總酚等。其他項目則有水中之溶氧與水中臭氧含量等。其中非氣相層析質譜儀分析之樣品，均在本實驗室中分析，而需以氣相層析質譜儀分析之項目，則委由國立海洋科技大學以及正修科技大學已建立相關分析之單位進行分析。其分析之品保品管項目如表5所列。

表5 土壤污染物分析之品保品管項目

參考方法	檢測項目	方法偵測極限(mg/kg)	重複	查核	添加
NIEA M711.01C	苯	0.0017	(73.2~124.8)	(0~13.7)	(65.5~132.1)
	甲苯	0.0019	(61.4~132.8)	(0~17.9)	(51.1~142.3)
	乙苯	0.0015	(77.2~133.0)	(0~14.1)	(79.7~127.1)
	間二甲苯	0.0015	(69.4~139.6)	(0~13.4)	(77.7~126.3)
	對二甲苯	0.0015	(69.4~139.6)	(0~13.4)	(77.7~126.3)
	鄰二甲苯	0.0016	(75.5~127.1)	(0~12.7)	(75.6~127.2)
NIEA S703.61B	柴油總碳氫化合物, TPHd	6.37	0~30	70~117.1	70~127.1
NIEA S703.61B	汽油總碳氫化合物, TPHg	19.78	0~23.1	74.7~130	70~130

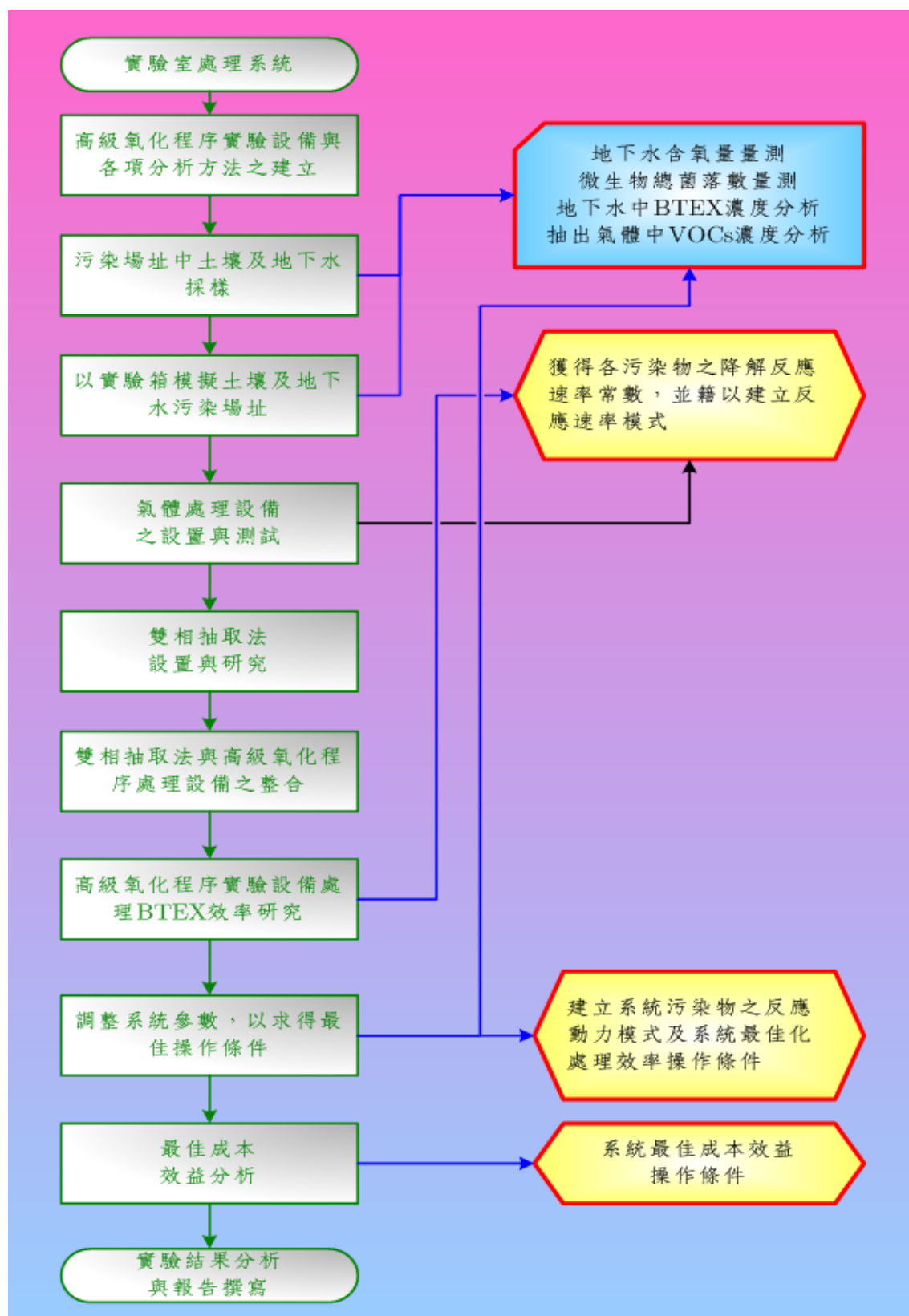


圖4 高效能氧化程序處理系統研發執执行程序流程圖

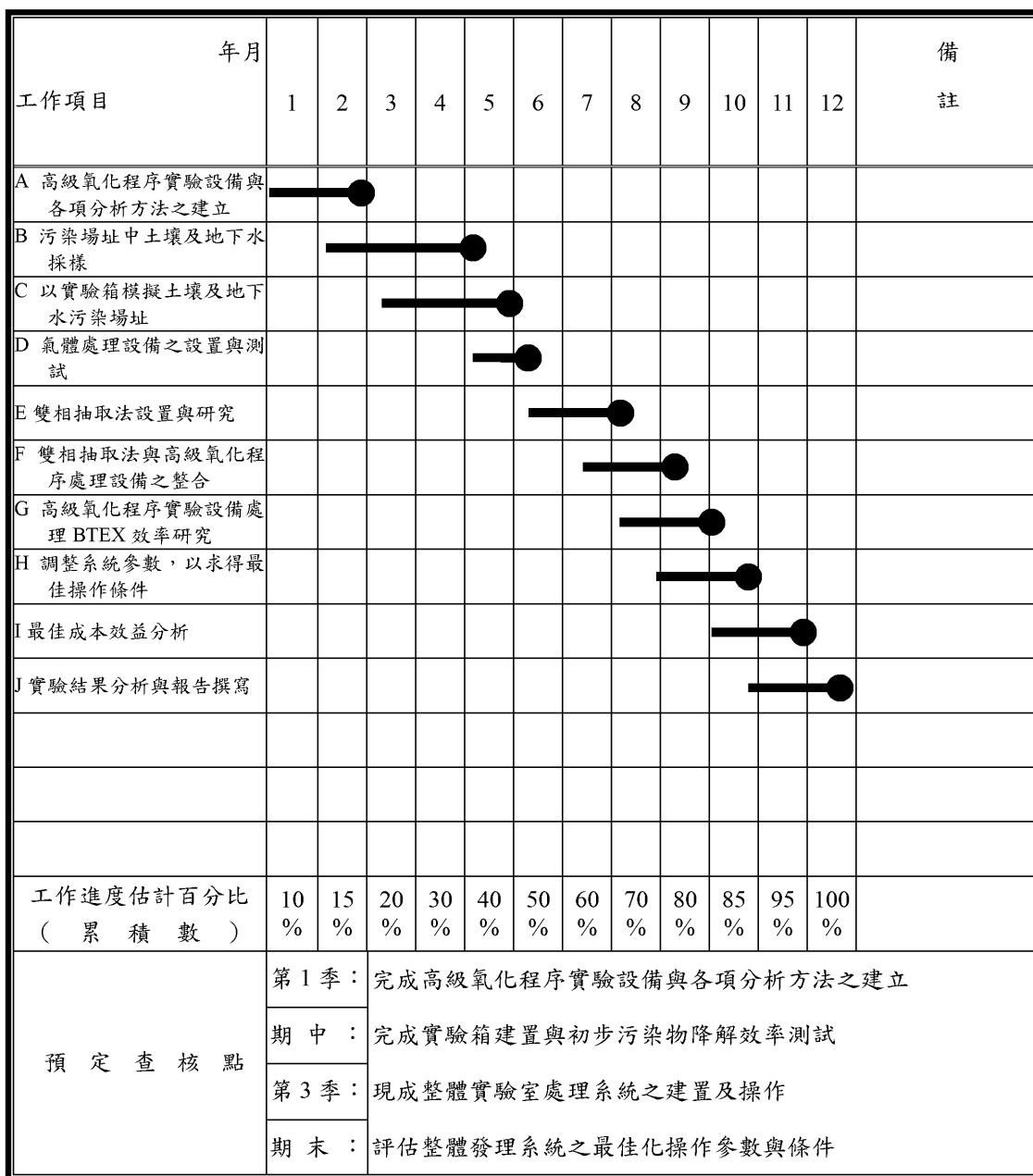


圖5 預期研究進度及完成之工作項目



圖6 ESCO 公司所生產之 ECT-5/O 型臭氧機

4.1.2. 污染場址土壤及地下水採樣

4.1.2.1. 現地污染概況

本研究選擇一具有油品洩漏情形之地點進行土壤採樣，並將採集之土壤作為管柱實驗之土壤來源。如圖7所示，該地點主要是柴油管破裂所產生之漏油現象，現地垂直開挖深度為3公尺，發現主要之油品污染土壤為距離地表50公分以內之土壤層，且集中在輸油管之附近，因此所採集之土壤樣品均以距離地表50公分以內之受污染之土壤層為主。

4.1.2.2. 土壤質地與污染物濃度

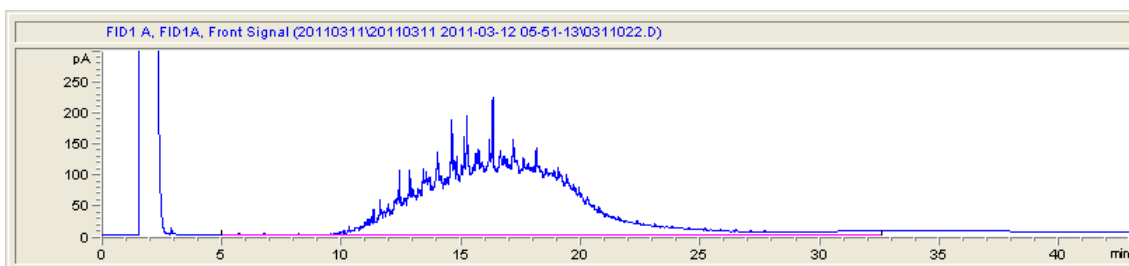
現地所採集之土壤主要以粉土為主要質地，將採集之土壤樣品進行 TPH 分析，其圖譜如圖 8 所示。樣品的總石油碳氫化合物(TPH)含量大約為 2,300 mg/kg。其分析由圖譜顯示，該土壤中之主要油品為柴油，且其含量超過總石油碳氫化合物之土壤標準值 1,000 mg/kg。實驗中之所採用土壤質地，以 USDA 之分類標準來看為壤土(Loam)，其容積比重為 1.38 g/mL，孔隙率為 43.8%。土壤中有機質成份之含量



平均為 $3.86 \pm 1.03\%$ 。



圖7 污染土壤現地採樣照片



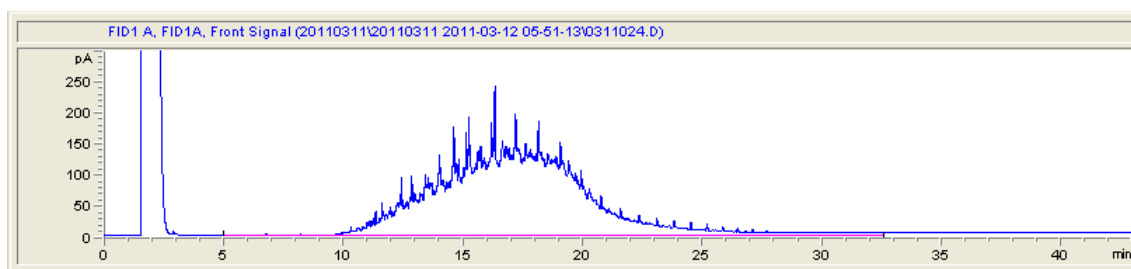


圖8 現地採樣之土壤中總石油碳氫化合物(TPH)含量及其 GC-FID 分析圖譜

4.1.3. 土壤及地下水污染試驗管柱

現地模擬實驗沙箱的部分，因為玻璃具有容易觀察且不溶於油品之特性，故以玻璃管柱作為實驗沙箱材質。土壤試驗管柱中扣除井篩的部分，共含有5公升的土壤及地下水體積，其土壤之特性如表6所示。土壤之密度平均為 1.60 g/cm^3 ，土壤孔隙率平均為0.40，含水率為3.31%，而土壤中之有機物含量平均為3.13%。

表6 實驗管柱土壤基本特性

參數項目	參數範圍	參數平均值	相對標準偏差 RSD(%)
土壤孔隙率	0.35-0.43	0.40	9.38
土壤含水率(W/W)	0.17-0.18	0.17	4.72
土壤含水率(V/V)	0.25-0.30	0.28	8.62
土壤孔隙體積, cm^3	91.0-112	105	11.5
水飽和度	0.59-0.84	0.71	17.6
空氣飽和度	0.16-0.41	0.29	43.6



圖9 實驗管柱 (左) 管柱土壤填充 (右)管柱土壤及地下水填充

4.1.3.1. 雙相抽除法之設置與高級氧化程序設備處理

雙相抽除法(DPE)適用低到中等的透水性地質(<10⁻³ cm/s)或較薄的浮油厚度(<15cm)。本計畫中所使用之壤土透水性中等(約為0.00108-0.00162 cm/s)，符合DPE工法之基本要求。

實驗管柱中央設置一井篩管，模擬單泵雙相抽除法，將抽水機連接至井篩管中之玻璃取水管抽除浮油與地下水，操作時以補注地下水方式控制其地下水液面高度。抽取後之地下水，連接至油水分離槽分離浮油，浮油抽取至油桶中儲存待後續處理。分離後之地下水，移至地下水暫存槽中置放，經高級氧化處理設備處理後打回管柱中，使地下水中剩餘之臭氧與氧氣能持續氧化有機污染物。另外因為實驗中需定期取樣分析，故選擇以批次式之操作來評估污染物之去除率。

4.1.3.2. 氣體處理設備之設置與測試

實驗管柱上方設置有一抽氣管，主要於雙相抽除法操作時一併抽取土壤氣體並進行處理。研究中以粉狀活性碳吸附設備作為土壤氣體之處理設備，吸附管柱中另外加入玻璃珠，以使氣體通過活性碳管柱時較為均勻。本試驗中採用之粉狀活性碳灰份1,000 mg/g，pH值8-11，粒徑分析>200 mesh 90%，含水率<5%。

土壤氣體中之揮發性有機污染物含量如表7所示，其中主要成份為丙酮(Acetone, (CH₃)₂CO)，總揮發性有機物濃度在第21天為7.38 ppb_v，在第48天為7.68 ppb_v。實驗中設置之10.0 g活性碳吸附管，以批次式操作，操作時之抽氣量為1.5 L/min，操作時間為2小時/次，在操作期間以PID即時量測，並無發現有穿透之現象。以固定油氣進行活性碳吸附貫穿實驗，如圖10所示。若以10%油氣濃度作為排出氣體濃度之安全吸附量來估算，則可求出單位活性碳吸附油氣之量為30.1 mg/g。以柴油中主要之正庚烷代表柴油揮發性有機物，則10.0 g活性碳吸附管至少可操作50個小時以上。

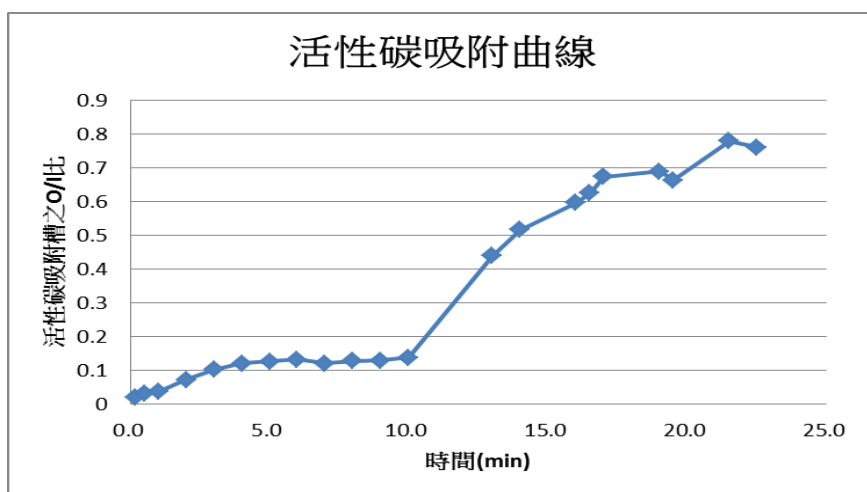


圖10 活性碳吸附油氣實驗

表7 實驗管柱之土壤氣體揮發性有機污染物

Chemical	Concentration (ppb _v)		RDL(ppb _v)
	21 Days	48 Days	
Dichlorodifluoromethane	ND	ND	1.09
Chloromethane	ND	ND	1.36
1,2-Dichlorotetrafluoroethane	ND	ND	1.27
Chloroethene	ND	ND	1.11
1,3-Butadiene	ND	ND	1.36
Chloroethane	ND	ND	2.51
Acetone (2-Propanone)	7.38	7.68	2.33
1,1-Dichloroethene	ND	ND	1.14
Dichloromethane(Methylene Chloride)	ND	ND	1.02
112-Trichloro-122-Trifluoroethane	ND	ND	1.08
Trans-1,2-Dichloroethene	ND	ND	0.87
1,1-Dichloroethane	ND	ND	1.1
2-Methoxy-2-Methyl-Propane(MTBE)	ND	ND	1.04
Vinyl Acetate	ND	ND	0.96
2-Butanone(MEK)	ND	ND	2.1
cis-1,2-Dichloroethene	ND	ND	1
Chloroform	ND	ND	1.03
Ethyl Acetate(EAC)	ND	ND	1.12
Tetrahydrofuran(THF)	ND	ND	1.88
1,2-Dichloroethane	ND	ND	0.7
1,1,1-Trichloroethane	ND	ND	0.46
Carbon Tetrachloride	ND	ND	1.05
1,2-Dichloropropane	ND	ND	1.41
1,4-Dioxane	ND	ND	1.69
cis-1,3-Dichloropropene	ND	ND	1.57
4-Methyl-2-Pentanone(MIBK)	ND	ND	1.25
Trans-1,3-Dichloropropene	ND	ND	1.07
2-Hexanone	ND	ND	1.55
Tetrachloroethene	ND	ND	1.18
Chlorobenzene	ND	ND	1.18
Total	7.38	7.68	

4.1.3.3. 實驗管柱中現地土壤污染物

實驗管柱填充土壤之各項污染物初始含量如表 8 所示。其中甲苯、二甲苯、乙苯、以及萘之檢測結果均未檢出存在；而苯在土壤中之含量為 0.02 mg/kg，與管制值 5 mg/kg 相比，為管制值之 1/250 含量，並未達到污染標準。總石油碳氫化合物在土壤中之含量為 1,800 mg/kg，超過土壤污染之管制值標準 1,000 mg/kg。研究中更進一步將總石油碳氫化合物分為汽油總石油碳氫化合物與柴油總石油碳氫化合物含量，發現土壤中汽油總石油碳氫化合物之含量為 39.7 mg/kg，而柴油總石油碳氫化合物含量為 1,760 mg/kg。由此可知，該污染土壤之主要污染物為以 C₁₀-C₄₀ 之高碳數總石油碳氫化合物為主。因此實驗將以柴油總石油碳氫化合物作為研究之主要分析指標。

表8 實驗管柱現地土壤中污染物初始含量

污染物項目	單位	檢測值	NIEA 檢測方法	管制值
總石油碳氫化合物	mg/kg	1,800	S703.61B	1,000
柴油總石油碳氫化合物	mg/kg	1,760	S703.61B	--
苯	mg/kg	0.02	M711.01C	5
甲苯	mg/kg	<0.0019	M711.01C	500
二甲苯	mg/kg	ND	M711.01C	500
乙苯	mg/kg	<0.0015	M711.01C	250
萘	mg/kg	<0.01	M711.01C	--

本研究中以14天為一週期進行雙相抽除法之抽水程序，30天後開始於抽水程序時同步進行土壤之採樣，以分析其中之柴油總石油碳氫化合物(TPH_d)含量。實驗管柱中現地污染土壤之TPH_d含量變化如圖11所示。現地污染土壤之初始濃度為 1,800 mg/kg，經過34天之處理程序後，柴油總石油碳氫化合物之濃度已降至方法偵測極限以下(N.D., <57 mg/kg)。經過48與62天之柴油總石油碳氫化合物之分析結果也均小於偵測極限以下，其GC-FID分析圖譜如圖12所示；與圖8相比，主要之柴油污染物peak均已相當微量。

由於該土質為玢壤土，質傳效果較不佳，為避免實驗結果僅為採集到回注水有經過區域之土樣，而造成結果之誤判，本團隊特地於第76天時，取試驗管柱之上、中、下層進行混樣分析，以了解管柱中整體土壤之去除效果，其分析結果指出，試驗管柱中土壤之柴油總石油碳氫化合物平均濃度為122 mg/kg。整體而言，土壤中93%以上之柴油總石油碳氫化合物污染已被去除，且含量均能符合1,000 mg/kg之污染管制濃度。

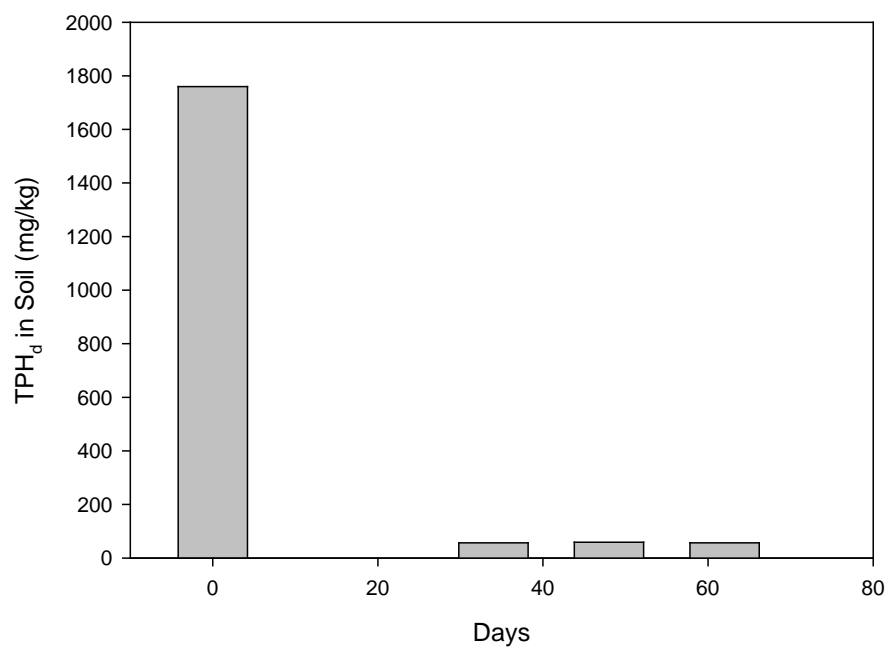


圖11 實驗管柱中現地土壤之TPH_d之含量

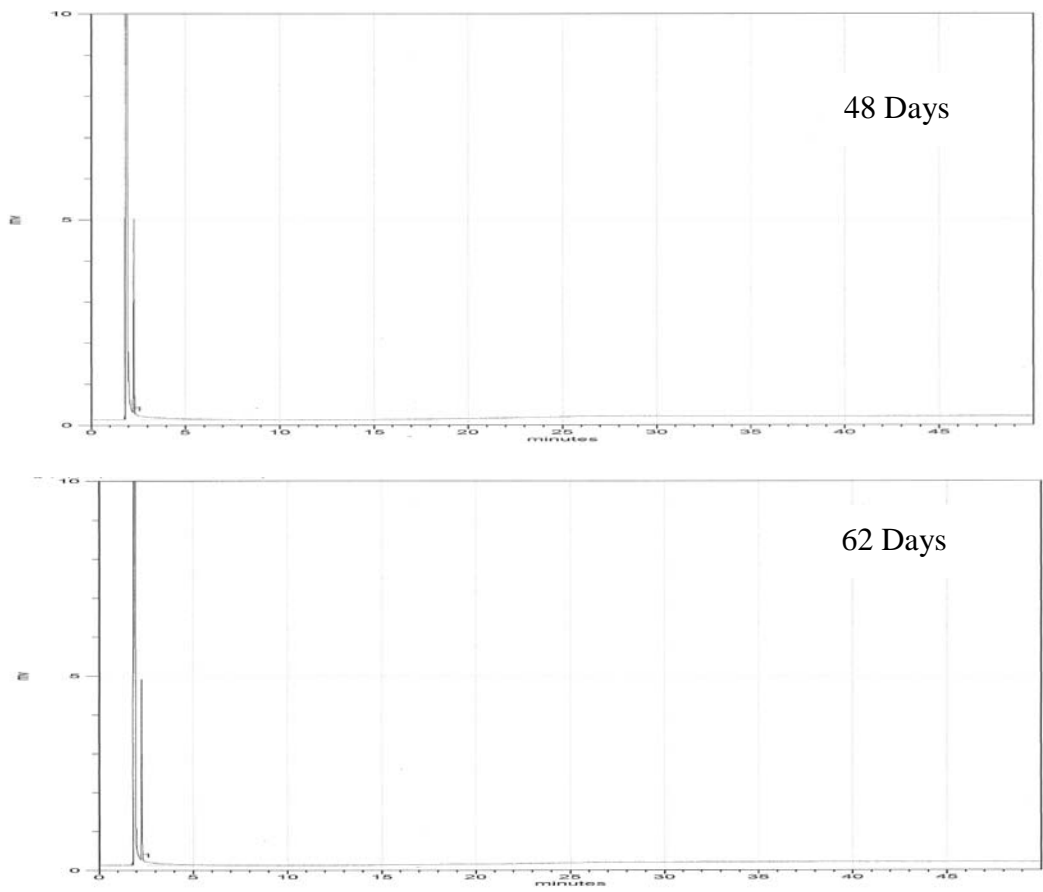


圖12 實驗管柱中現地土壤之TPH_d之含量及其GC-FID分析圖譜

4.1.3.4. 現地土壤實驗管柱中地下水污染物

如前所述，本研究中以14天為一週期進行雙相抽除法之抽水程序，抽出水中之柴油總石油碳氫化合物含量如圖13所示。由圖中可見，在第一次與第二次之抽水程序中，水中之柴油總石油碳氫化合物均呈現上升的趨勢，一直到20天以後濃度才逐漸下降。與實驗管柱中土壤柴油總石油碳氫化合物濃度比對，可以發現柴油總石油碳氫化合物之主要去除因素之一，可能是土壤中的有機物被水中殘留臭氧直接氧化分解；其他少量的可溶性有機物也有隨著地下水抽除的現象。結果顯示，以臭氧直接氧化地下水中之柴油總石油碳氫化合物，處理後之地下水濃度可達方法偵測極限以下。

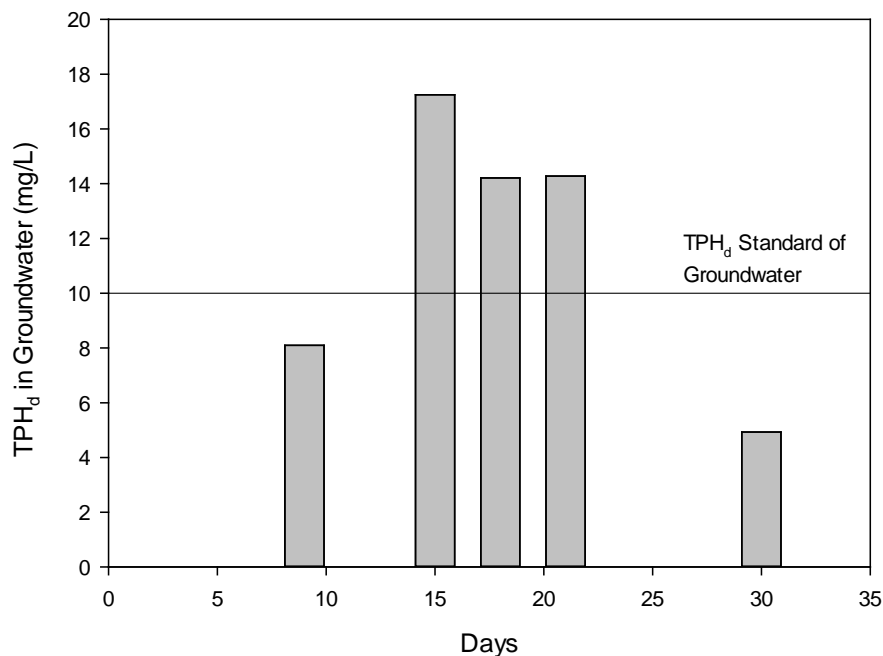


圖13 現地土壤實驗管柱抽出水之TPH_d含量

除柴油總石油碳氫化合物外，地下水中之化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)與總有機碳含量(Total Organic Carbon, TOC)也同時進行分析，以作為水中有機污染物之指標。COD結果如圖14所示，其濃度由396 mg/L，逐漸下降至8 mg/L；以臭氧直接氧化地下水中之COD效率如圖15所示，其效率介於17.2%-88.8%之間，平均為58.9%。TOC結果如圖16所示，其濃度由108 mg/L，逐漸下降至28 mg/L；以臭氧直接氧化地下水中之TOC效率如圖17所示，其效率介於66.3%-88.7%之間，平均為77.1%。

COD與TOC具有相似之趨勢，其濃度在初期進行地下水抽取時即達到最高，接著隨處理時程而逐步降低。Kong等人(2003)之研究指出，在飽和柴油之水溶液

中，若只打入空氣，並不會減低水溶液中TOC之含量，而水中TOC之降解速度與水中之臭氧含量有關，故可知TOC與COD之下降，應是受到水中殘留臭氧之直接氧化分解所致。

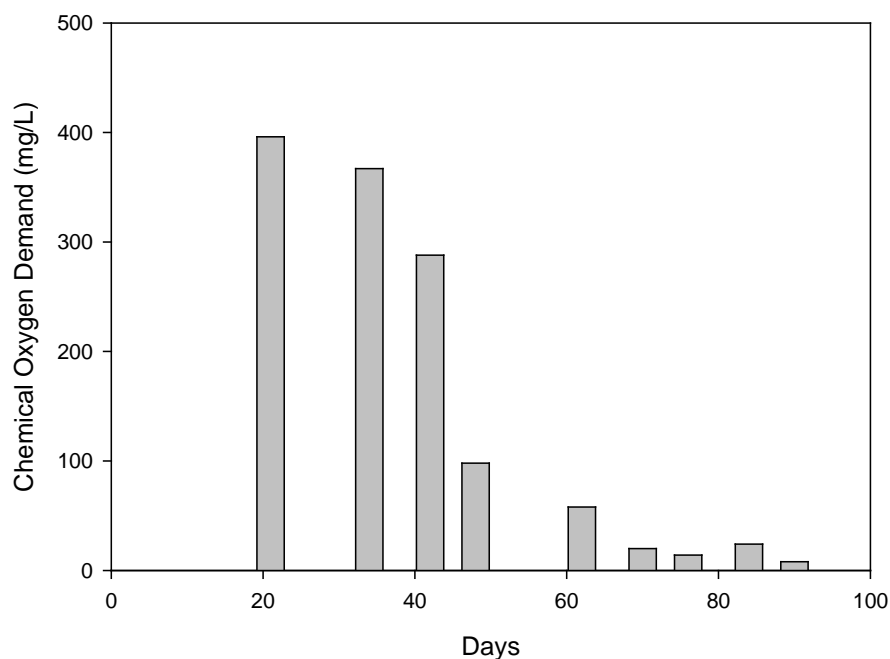


圖14 現地土壤實驗管柱抽出水之 COD 含量

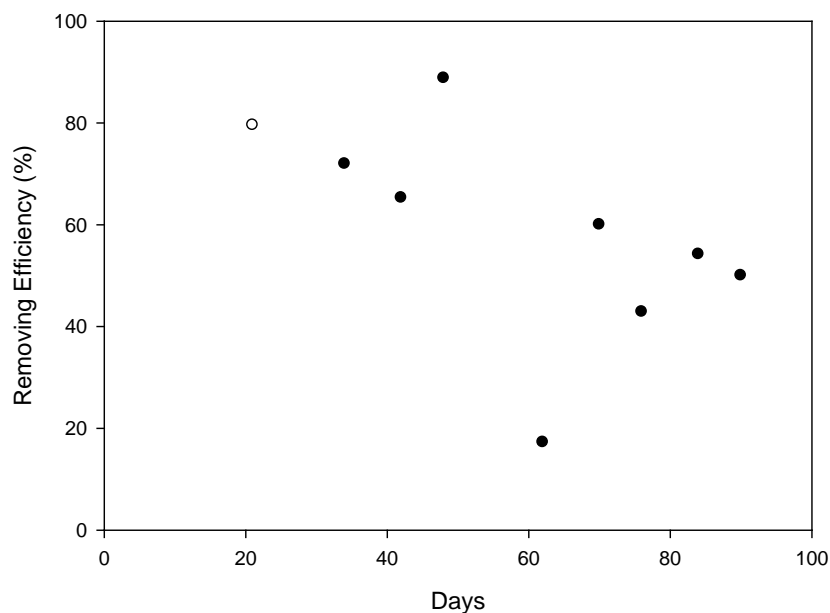


圖15 現地土壤實驗管柱抽出水之 COD 去除效率

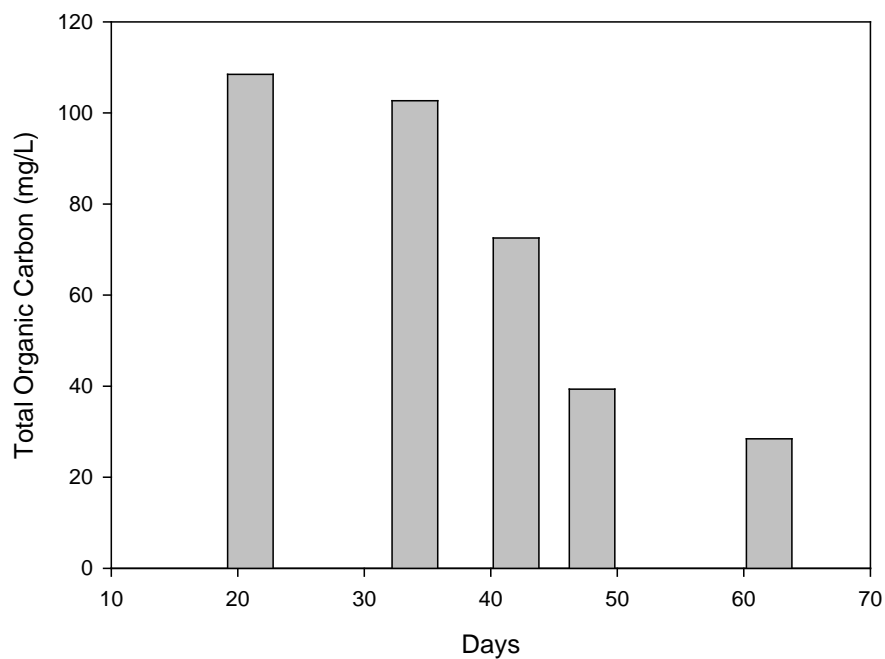


圖16 現地土壤實驗管柱抽出水之 TOC 含量

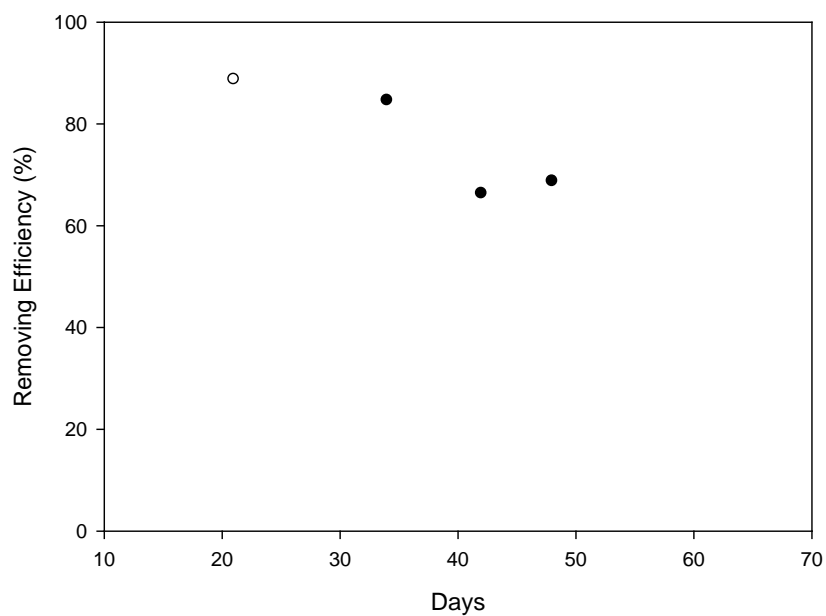


圖17 現地土壤實驗管柱抽出水之 TOC 去除效率

TPH的削減應經臭氧反應轉化成中間產物後，達到最終礦化。若是只有中間產物之轉化，則有機碳之含量並不會有大幅之消滅，因為臭氧氧化反應以有機物之加氧為主，主要是將有機物轉化成醇、醛、酮、酸等有機物，以增加對水溶解度，其碳數並不會有所差異。而研究中之TOC削減率為66%~89%之間，表示其最終產物已達到礦化。

4.1.3.5. 現地土壤實驗管柱地下水臭氧含量與含氧量

如圖18所示，自實驗管柱中抽出地下水之臭氧含量介於0-0.23 mg/L之間，平均0.061 mg/L；經過高級氧化處理設備後，臭氧含量升高至0.1-1.7 mg/L之間，平均0.54 mg/L。兩者之濃度在95%信賴區間下，具有統計上之差異($p=0.036$)。就其趨勢來看，可能初期因水中有機污染物濃度較高，反應後消耗部分臭氧，故臭氧含量在初期較低；後來因水中之有機物濃度降低，故在48天後逐漸趨於穩定，此一結果與COD及TOC之趨勢一致。

抽出地下水中之溶氧介於2.49-7.69 mg/L之間，平均4.04 mg/L；經過高級氧化處理設備後，溶氧含量升高至20.0 mg/L以上。地下水中之含氧量並沒有顯示出明顯之趨勢存在，80天以後因為對土壤混樣，造成其溶氧含量升高，如圖19所示。另外實驗中使用之DO meter上限值為20.0 mg/L，經過高級氧化處理設備後之溶氧均顯示為超過量測上限，表示處理後的地下水之溶氧為過飽和狀態。

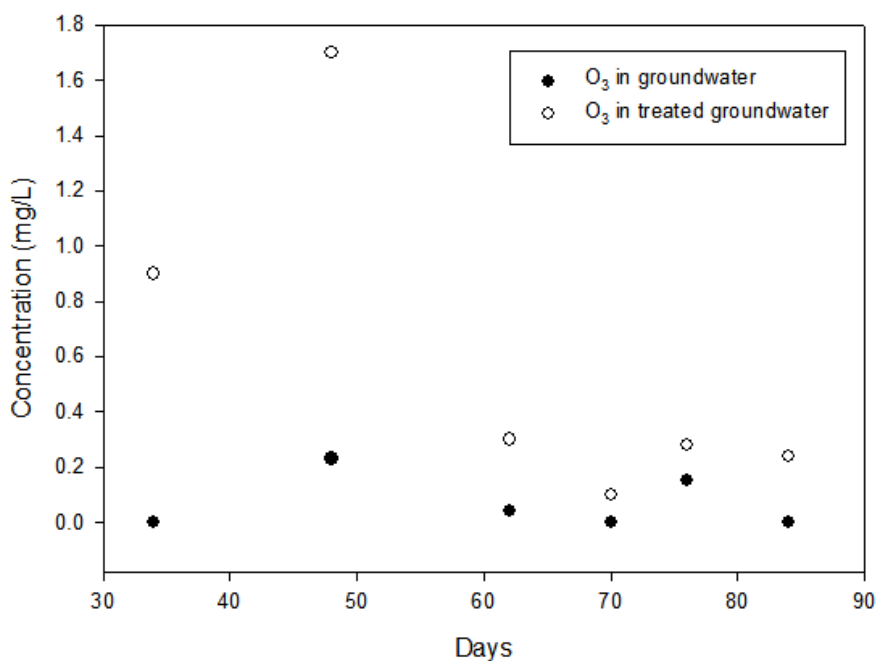


圖18 現地土壤實驗管柱抽出水之O₃含量

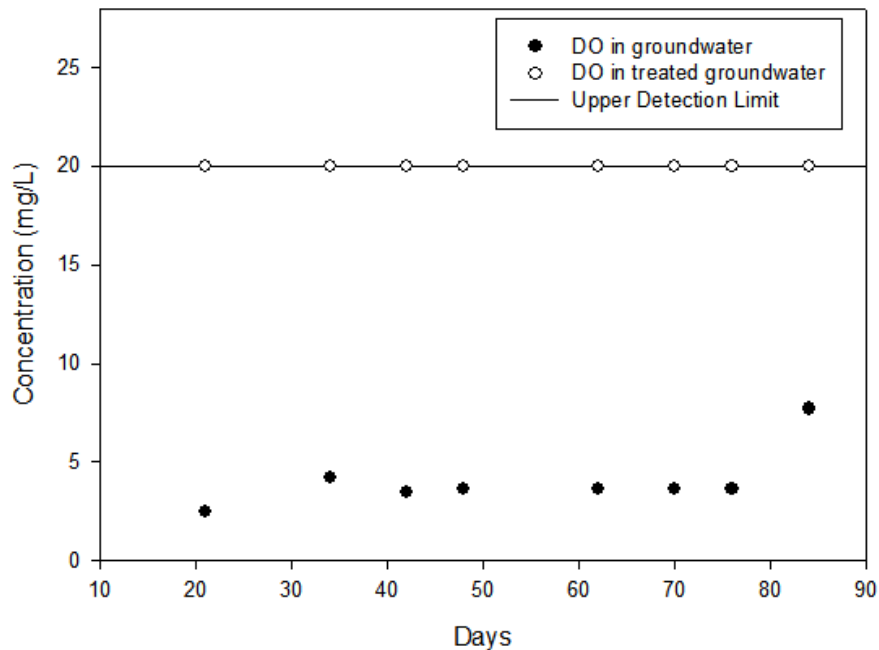


圖19 現地土壤實驗管柱抽出水之 DO 含量

4.1.3.6. 土壤中微生物總菌落數及柴油降解菌落數分析

為避免土壤中生物分解作用的效應影響本技術對土壤中有機物分解之評估，本研究在填充管柱前進行烘乾，並以化學合成培養基針對油降解異營菌生菌數目培養，結果發現土壤中並沒有任何微生物存在。經複合技術處理土壤管柱48天後，發現已有少量異營菌存在(< 20 CFU)，但仍然未發現已經被證實具有降解柴油之異營菌存在。

此一結果指出，本研究處理後之土壤中，仍能有足夠的含氧量，能供給異營菌之生長，在實際應用時，具有與生物復育法併用之可能性存在。以另一角度來看，此一結果也證實土壤中TPH_d成分的降低，並不包含油降解異營菌的生物分解作用。

4.1.3.7. 系統操作條件最佳化

選定COD作為系統操作條件最佳化之指標，以AOP設備處理固定濃度地下水，並進行三重覆試驗，以檢視其臭氧曝氣對處理效率的穩定度。如圖20之品管圖所示，系統在處理地下水之時間小於20分鐘時，可能由於曝氣的混合效果尚未完全，其相對標準偏差較大，小於品管下限標準；而在20分鐘以上之相對標準偏差，均較為穩定，能符合品管之穩定度要求，故實驗中以20-30分鐘作為每批次地

下水之處理時間。

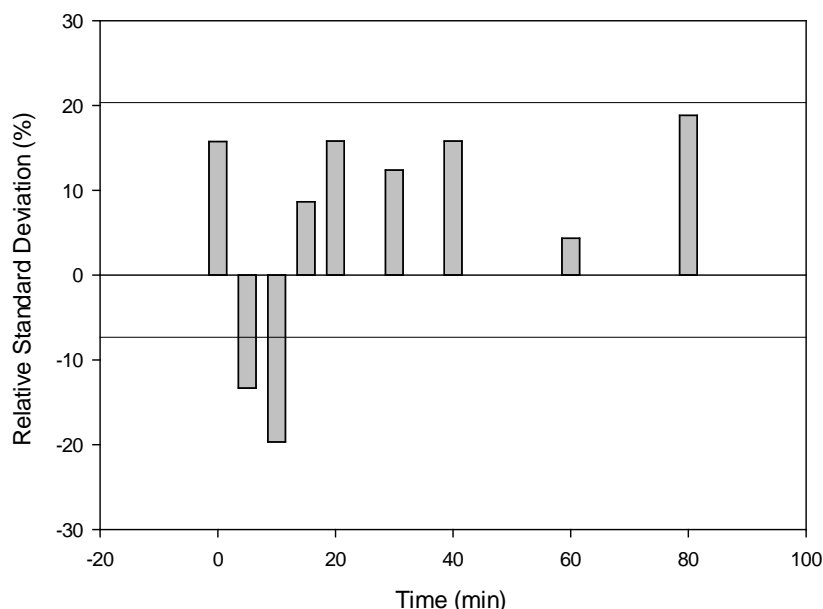


圖20 AOP 設備處理固定濃度地下水之重覆試驗品管圖

4.1.3.8.油水分離槽效能測試

本研究設計之油水分離槽油品之分離及移除效率如表9所示。實驗中分別以30 mL柴油與汽油與1.0 L純水進行測試，收集經過油水分離槽處理之流出水樣量測其中所含油品量。結果顯示，此一油水分離槽對柴油與汽油之處理效率均能達到99.6%以上；而流出水中之油品含量，均在100 mg/L以下。

本計畫中另外以30,000 mg/L之柴油管柱，測試系統對浮油之去除效率。研究之結果發現，經過經過油水分離槽處理之流出水樣量測其中所含油品量均小於檢量線最低濃度之5 mg/L。可知該油水分離槽的確有良好之油水分離效率，能減低臭氧的消耗量並減少操作成本。

表9 油水分離槽對柴油與汽油之分離效率

	柴油	汽油
流出水中油品量(mg/L)	65.3	85.1
油水分離效率(%)	99.7	99.6

4.1.3.9.浮油油品污染管柱

除了油水分離槽效能測試外，本研究中也另外進行30,000 mg/kg之柴油與汽油

管柱，研究在大量柴油與汽油存在的情形下，本系統對油品相關有機物之去除效果。

4.1.3.9.1. 柴油浮油污染管柱

本階段實驗中，於管柱中充填30,000 mg/kg之柴油土壤，並加入模擬地下水，靜置24天使其達到有機物平衡後，以7天為一週期進行雙相抽除法之抽水程序，並開始於抽水程序時同步進行管柱上層與下層土壤之採樣，以分析其中之柴油總石油碳氫化合物(TPH_d)含量。實驗管柱中現地污染土壤之TPH_d含量變化如圖21所示。上層與下層土壤之初始濃度約為220,000 mg/kg與137,000 mg/kg，經過1次之處理程序後，柴油總石油碳氫化合物之濃度已分別降至67,400 mg/kg與15,200 mg/kg。

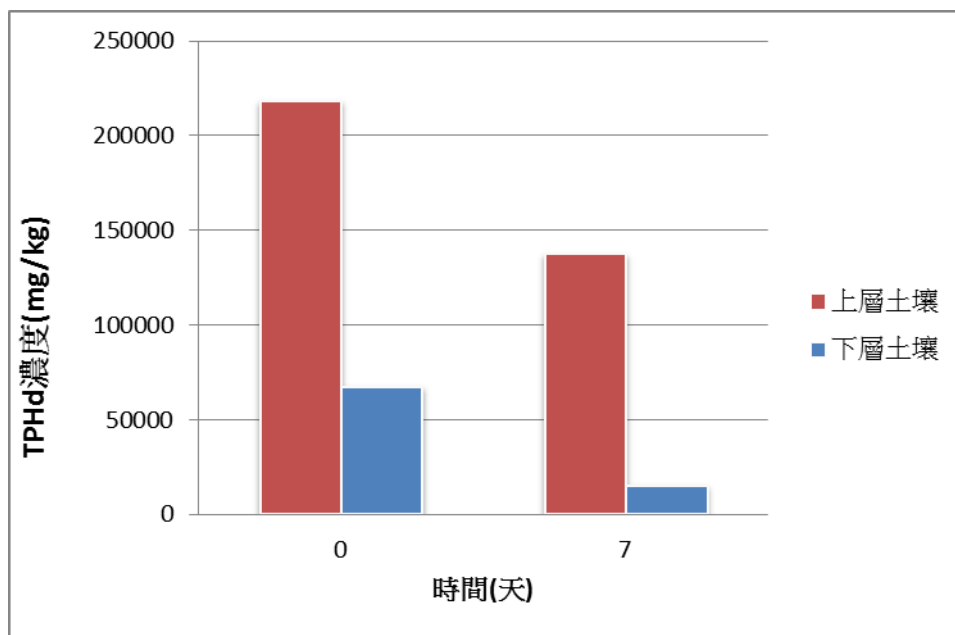


圖21 柴油浮油污染實驗管柱中土壤之TPH_d之含量

抽出水中之柴油總石油碳氫化合物含量如圖22所示。由圖中可見，在抽水程序中，水中之柴油總石油碳氫化合物有下降的趨勢。與實驗管柱中土壤柴油總石油碳氫化合物濃度有類似的趨勢。

除柴油總石油碳氫化合物外，地下水中之化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)與總有機碳含量(Total Organic Carbon, TOC)也同時進行分析，以作為水中有機污染物之指標。COD結果如圖23所示，其濃度由648 mg/L，逐漸下降至ND；以AOP氧化地下水中之COD效率均大於60%。TOC結果如圖24所示，其濃度由1958 mg/L，逐漸下降至1588 mg/L；以臭氧直接氧化地下水中之TOC效率介於30.8%-84.3%之間。

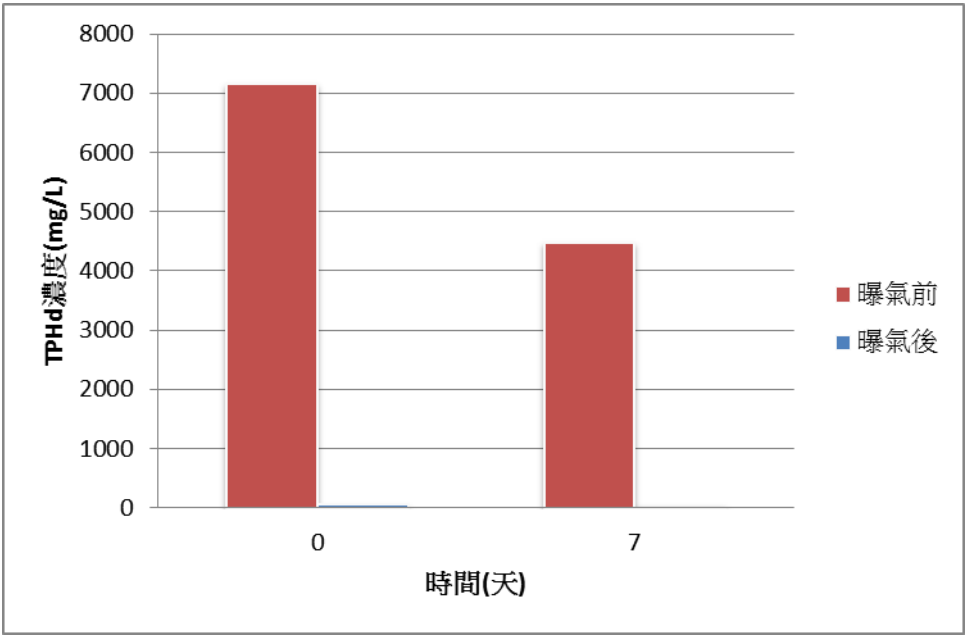


圖22 柴油浮油污染實驗管柱抽出水之TPH_d含量

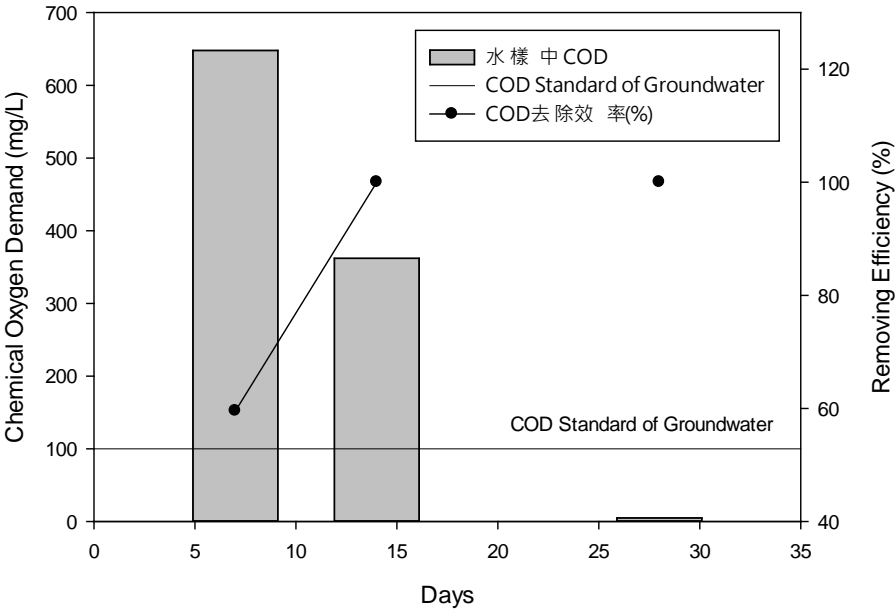


圖23 柴油浮油污染實驗管柱抽出水之COD含量及其移除效率

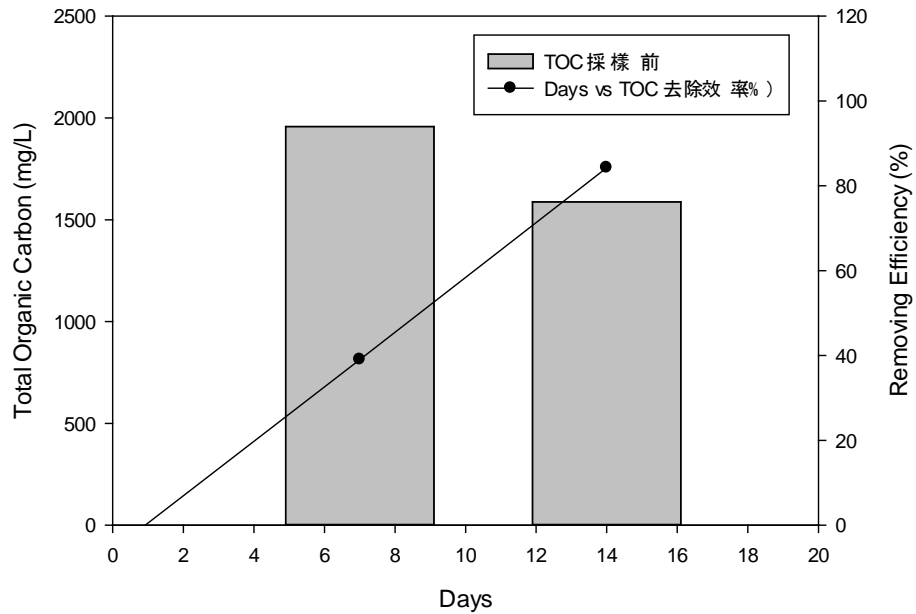


圖24 柴油浮油污染實驗管柱抽出水之 TOC 含量

4.1.3.9.2. 汽油浮油污染管柱

汽油浮油污染實驗管柱抽出氣體之BTEX含量如圖25所示，其中主要成份為苯 (Benzene, C_6H_6)，苯濃度在第21天前均為5,000 ppm_v，一直到在第35天後才降低至264 ppm_v。

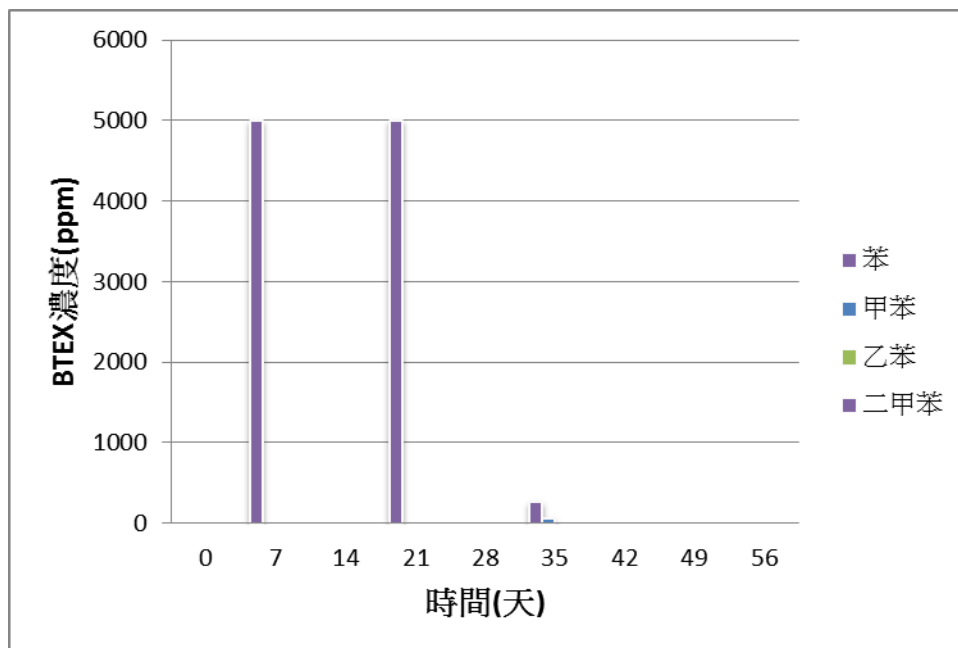


圖25 汽油浮油污染實驗管柱抽出氣體之 BTEX 含量

除汽油氣體之BTEX外，地下水中之化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)分析結果如圖26所示，其濃度由1958 mg/L，逐漸下降至68 mg/L；以AOP氧化地下水中之COD效率介於39%-100%，平均為81.8%。

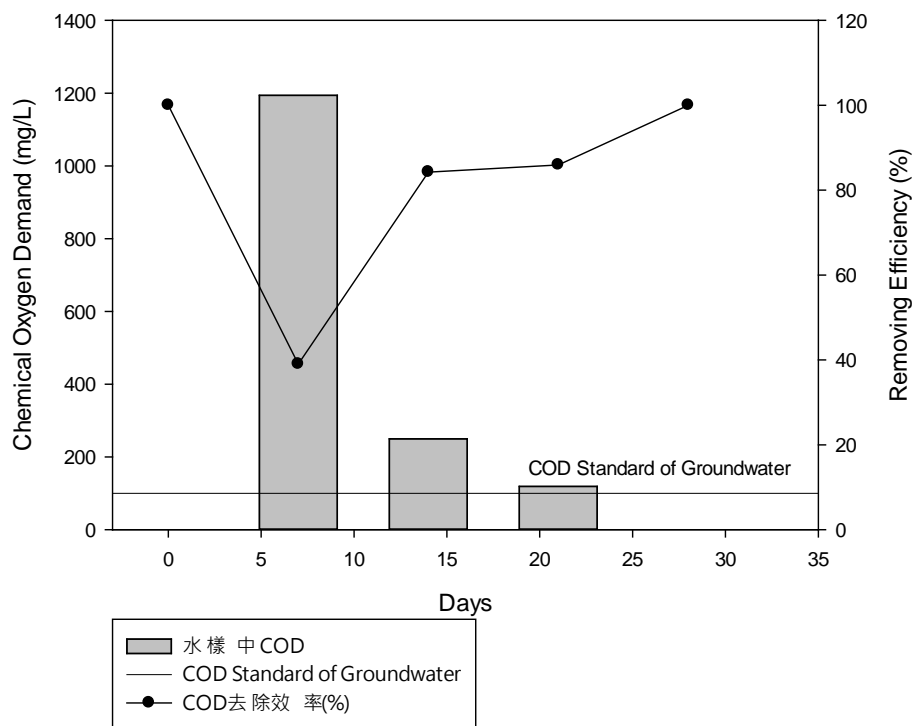


圖26 汽油浮油污染實驗管柱抽出水之 COD 含量及其移除效率

水中之BTEX，其與臭氧反應之分解效率如表10所示，其分解效率以甲苯之效果最佳(平均81.8%)，對苯的效果最差(平均2.42%)。該結果與現今文獻中之所提出之反應速率大致上一致。

表10 汽油浮油污染實驗管柱抽出水BTEX去除率

	去除率(%)	平均去除率(%)
Benzene	0.81~5.06	2.42
Toluene	13.6~97.7	81.8
Ethylbenzene	11.0~70.7	47.5
p-xylene	15.3~94.3	62.9
o-xylene	11.4~95.7	69.9
Chlorobenzene	7.91~56.4	24.3

4.1.3.10. 臭氧氧化油品污染物

本研究單獨以臭氧氧化柴油進行分解試驗，其結果如圖27所示。實驗中以臭氧分別對7支柴油樣品進行曝氣0-60分鐘，並分別量測其TPH_d含量。其結果可得一線性迴歸，由迴歸直線之斜率可得臭氧對柴油之分解速率為3.6 mg/min。以臭氧機之5 g/h之臭氧產率進行換算可得知，每克之臭氧可分解約43.2毫克之柴油。

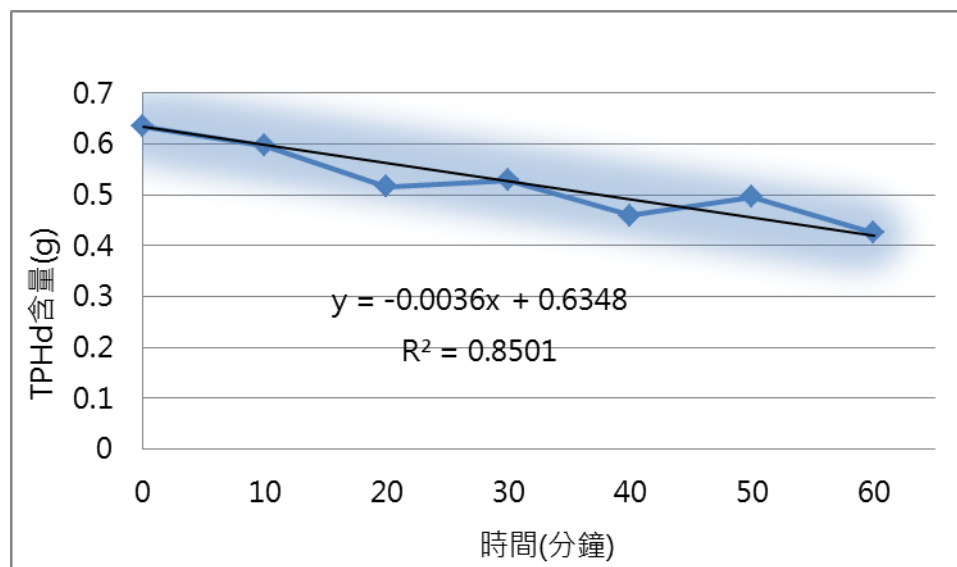


圖27 臭氧分解柴油試驗

4.1.3.11. 經濟效益評估

本研究主要針對系統中所採用之主要設備進行操作成本分析，包含有臭氧機、抽水機、冷凍機、以及氧氣等，其分析之結果如表10所示。列表中不包含設備費用及折舊，主要之操作成本包含電費(臭氧機、抽水機、冷凍機)與氧氣之購置費。實驗中每次操作之時間約為20-30分鐘，其成本約在44.7-67.1元之間。換算成每個月的操作大約為240分鐘，其操作成本約為537元。其主要操作成本分布如圖28所示，其大宗為氧氣之來源，佔了全部操作成本之93%，其次為臭氧機降溫所需之冷凍機，約為5%。各項操作成本在實廠應用時，可能依現地需求與配置而有所差異。

以實驗設計法針對曝氣時間、水樣體積、以及臭氧機功率調控，其結果發現在水樣體積2公升、臭氧機功率90%時之曝氣效率較為理想。以實驗管柱中所填充之3.1公斤土壤而言，進行30次處理後可達到法規標準之要求，以每次操作30分鐘計算，每公噸之總操作費用約為2000美元。若以柱塞流式反應器進行臭氧曝氣，則可降低氧氣需求量，若能降低氧氣需求量至原先十分之一時，則處理成本可降為原本之六分之一，每公噸之總操作費用可降至約為350美元，可達到與其他整治方法中價格較高之開挖法費用，每公噸300~510美元費用相等。本實驗中之氧氣是

以氣體工廠所生產之高純氧氣，在現地做用時可另外設置氣氧產生機，在大量應用時可再降低其操作成本。

表11 實驗操作成本分析

操作時間 (分鐘)	臭氧機電費	抽水機電費	冷凍機電費	氧氣成本	小計
30	0.282	0.752	3.57	62.5	67.1
60	0.564	1.50	7.14	125	134
240	2.26	6.02	28.6	500	537

單位：新台幣

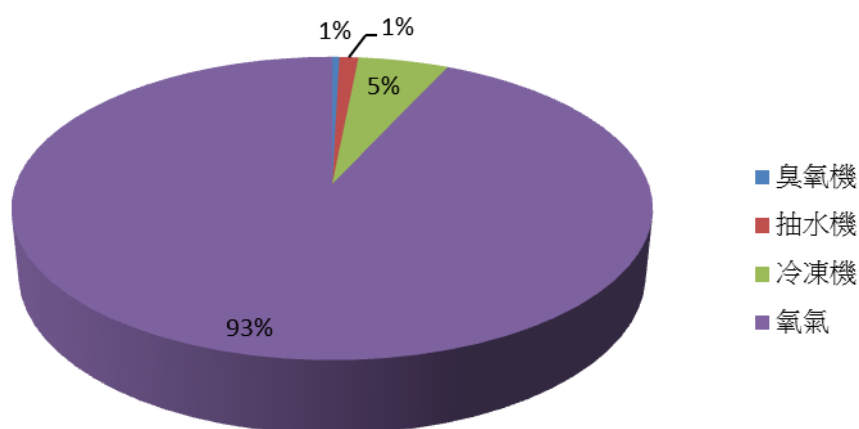


圖28 實驗主要操作成本分布

5. 結論

本計畫中之研究均表示計畫中所應用之一複合，對於地下有機污染物具有相當良好之去除效果。對於應用於實廠上具有相當良好之潛力，未來可繼續與其他如有機物好氧分解菌等技術併用，應可再提升其去除之效果並降低之操作之成本。

6. 主要建議意見及未來或後續執行建議

因為時間較為短暫，對於長期的效應，或者併用其他整治方法之效果無法進行完整之評估，建議後續能以多年期之期程，進行較為詳細之測試與評估。

7. 參考文獻

1. Beltran, F.J.; Ovejero, G.; Garcia-Araya, J.F.; Rivas, J. "Oxidation of polynuclear Aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation" *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1607-1615, 1995.
2. Carey, J.H. "An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. In: A Symposium on advanced oxidation process for contaminated water and air" Proceedings, 4-5 June, Toronto, Canada, 1990.
3. Drijvers, D.; Van Langenhove, H.; Beckers M. "Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H₂O₂/CuO process" *Water Res.* **33**, 1187-1194, 1999.
4. Destailats, H.; Colussi, A.J.; Joseph, J.M.; Hoffmann, M.R. "Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange" *J. Phys. Chem. A.* **104**, 8930-8935, 2000.
5. Gallego, J. L. R.; Loredó J.; Llamas J. F.; Vázquez F.; Sánchez J. "Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation" *Biodegradation* **12**, 325-335, 2001.
6. Glaze, W.H.; Kang, J.W. "Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor" *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 1573-1587, 1989.
7. Gunukula, R.V.B.; Tittlebaum M.E. "Industrial wastewater treatment by an advanced oxidation process" *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **36**, 307-320, 2001.
8. HACH "Ozone (0 to 0.25 mg/L O₃, 0 to 0.75 mg/L O₃ or 0 to 1.50 mg/L O₃) -Indigo Method (Using AccuVac Amplus)", Method 8311.
9. Hong, A.; Zappi, M. E.; Kuo, C. H.; Hill, D. "Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation process" *J. Environ. Eng.* **122**, 58-62, 1996.
10. Kong, S.-H.; Kwon, C.-I.; Kim, M.-H. "Ozone kinetics and diesel decomposition by

- ozonation in groundwater” *Korean J. Chem. Eng.* **20**, 293-299, 2003.
11. Mahamuni, N.N.; Adewuyi, Y.G. “Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation” *Ultrason. Sonochem.* PMID: 19879793, 2009.
 12. Masten, S.J.; Davies, S.H. “The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters” *Environ. Sci. Technol.* **28**, 180A-185A, 1994.
 13. Neppolian, B.; Jung, H.; Choi, H.; Lee, J.H.; Kang, J.W. “Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled Fenton process and persulphate ion” *Water Res.* **36**, 4699-4708, 2002.
 14. United State Environmental Protection Agency “Underground Motor Fuel Storage Tanks: A National Survey” EPA-560/5-86-013, 1986.
 15. United State Environmental Protection Agency “Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Twelfth Edition)” EPA-542-R-07-012, September, 2007.
 16. Walling, C. “Fenton's reagent revisited” *Acc. Chem. Res.* **8**, 125±131, 1975.
 17. 行政院環境保護署，水中柴油總碳氫化合物含量檢測方法—氣相層析／火焰離子化偵測器檢測法， NIEA W530.51C，2001。
 18. 行政院環境保護署，水中汽油總碳氫化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析火焰離子化偵測器檢測法， NIEA W787.50B，2001。
 19. 行政院環境保護署，水中汽油總碳氫化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析火焰離子化偵測器檢測法， NIEA W787.50B，2001。
 20. 行政院環境保護署，水中半揮發性有機化合物檢測方法—氣相層析質譜儀法， NIEA W801.51B，2002。
 21. 行政院環境保護署，土壤採樣方法，NIEA S102.61B，2005。
 22. 行政院環境保護署 “油品類儲槽系統土壤及地下水污染整治技術選取、系統設計要點與注意事項參考手冊”，2006。
 23. 行政院環境保護署，水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法 NIEA W785.54B，2006。
 24. 行政院環境保護署，水中化學需氧量檢測方法—重鉻酸鉀迴流法，NIEA W515.54A，2007。

25. 行政院環境保護署，土壤中總石油碳氫化合物檢測方法－氣相層析儀／火焰離子化偵測器法，NIEA S703.61B，2007。
26. 行政院環境保護署，水中總菌落數檢測方法－塗抹法，NIEA E203.55B，2008。
27. 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理委員會“96 年度土壤及地下水污染整治年報”，2008。
28. 行政院環境保護署“土壤污染管制標準”，環署土字第 0970031435 號令修正，2008。
29. 行政院環境保護署“地下水污染管制標準”，環署土字第 0980003647 號令修正，2009。
30. 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理委員會“97 年度土壤及地下水污染整治年報”，2009。
31. 行政院環境保護署“加油站土壤及地下水污染調查計畫(第四期)(甲)期末報告定稿”，EPA-96-Ga12-02-A216，2009。
32. 行政院環境保護署，水中溶氧檢測方法－電極法，NIEA W455.50C，2009。
33. 行政院環境保護署，水中柴油總碳氫化合物檢測方法－氣相層析/火焰離子偵測法，NIEA W802.51B，2010。