

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」

1,2-二氯苯污染土壤之現地永續處理技術之研究

期末報告

主 辦 單 位 ：  行政院環境保護署

受 託 單 位 ： 國立高雄大學土木與環境工程系

計 畫 主 持 人 ： 袁菁

中 華 民 國 100 年 12 月

摘要

二氯苯在工業界廣泛被使用，如工業原料、農藥及中間原料與有機溶劑，因其低溶解性、高毒性及不易降解之特性，因此很難以傳統之抽取處理法進行地下環境污染之處理，一般常用之液相處理技術包括吸附法、生物處理、觸媒還原及薄膜分離法等，至於土像處理技術較不普及。

本計畫目的即在於改變電極種類、操作流質種類及操作流質濃度等電動力參數進行實驗，並藉此討論不同參數對於土相中 1,2-二氯苯處理效率之影響，本實驗使用 Ti、RuO₂/Ti(RT)及 MnO₂/Ti(MT)三種電極，操作流質則選用界面活性劑 (SDS)、Na₂SO₄、NaOH 及 NaCl，探討電極種類、操作流質種類及操作流質濃度之影響。電滲透流係數(K_e)界於 8.7×10^{-4} ~ 16.1×10^{-4} cm²/V-s，其中以 RT-NaCl 系統為滲透系最佳。Ti 電極其處理效率為 34.4%，降解率可達 8.6%~19.8%，而使用 RT 電極於不同操作流質之處理效率為 23.3%~75.4%，其中降解率為 11.0%~29.3%，利用 MT 做為電極處理土壤時，其效率依流質不同約在 21.4~65.2%，降解率則為 9.9%~27.4%。使用 RT 電極之流質濃度改變實驗中，隨 SDS 濃度提升，整體之處理效率亦由 58.9% 提升至 75.4%，而降解率亦隨 SDS 濃度提升而由 16.2% 提升至 23.4%，使用 NaCl 做為流質時，土壤之導電性大幅增加，同時增加電化學反應及電動力行為的強度，提升降解率(25.3% 至 29.3%)，隨其濃度提升處理效率亦有所增加(62.9~66.1%)。

雙金屬氧化電極特性藉由循環伏安法、SEM 及 TEM 分析之結果亦進行彙整討論。

Abstract

Dichlorobenzenes (DCB) are widely used in industrial and domestic uses, such as intermediates in the synthesis of other chemicals, solvents, and hygiene products. It results in ubiquitous in all major environmental compartments. By their nature, they are highly toxic and poorly biodegradable in environment. It is difficult to remove dichlorobenzenes from subsurface environments using traditional pump-and treat technologies. Most technologies have been focused on removal of 1,2 dichlorobenzene (1,2 DCB) in aqueous phase, such as adsorption and biotransformation, catalytic reduction, and membrane separation. However, less attention was focused on 1,2 DCB remediation in soil.

This project was aimed to investigate remediation efficiency of 1,2 DCB in soil matrix by electrokinetic process. The experimental parameters included electrode type (Ti, RuO₂/Ti, and MnO₂/Ti), processed fluid (SDS, Na₂SO₄, NaOH, and NaCl), and concentration.

Results showed that the permeability in investigated system was in range of $8.7 \times 10^{-4} \sim 16.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. The highest permeability was found in RT/NaCl system. The treatment / degradation efficiency for Ti, RT (RuO₂/Ti), and MT(MnO₂/Ti) were 34.4%/8.6~19.8%, 23.3~75.4%/11.0~29.3%, and 21.4~65.2%/9.9~27.4%, respectively. In RT-SDS system, the treatment / degradation efficiency increased from 58.9%/16.2% to 75.4%/23.4% as concentration of SDS increased. In RT-NaCl system, higher electrochemical reactivity and electrokinetic performance were found, which resulted from high conductivity of NaCl. The treatment / degradation efficiency increased from 62.9%/25.3% to 66.1%/29.3% as concentration of NaCl increased.

The electrochemical properties of electrode characterized by cyclic voltammetry and the surface characteristics of electrode investigated by Scanning electron microscopy and Transmission electron microscopy were all investigated in the study.

第一章 前言

摘要

含氯有機溶劑在工業界常被使用，如工業原料、農藥及中間原料與有機溶劑，因其廣泛使用導致對環境具持續性之影響，而在不當之使用下往往造成含氯有機物因若貯存、使用及處理不當，可能洩露至土壤中，進而污染深層之地下水層，而污染物便隨地下水流佈，致污染範圍擴大，而針對土相中氯苯類污染之處理技術，目前主要為生物處理，但其反應時間十分冗長，故本研究計畫將研製新穎雙金屬氧化物電極應用於電化學地質氧化程序中，進行 1,2 二氯苯之土相整治，建立最適操作參數，以利後續推廣此新穎技術落實於實場應用。

1.1 研究緣起

含氯有機溶劑在工業界常被應用，如工業原料、農藥及中間原料與有機溶劑，因其廣泛使用導致對環境具持續性之影響，而在不當之使用下往往造成含氯有機物因若貯存、使用及處理不當，可能洩露至土壤中，進而污染深層之地下水層，而污染物便隨地下水流佈，致污染範圍擴大。

水相中氯苯類污染之處理技術，分為理化及生物等方法，例如吸附法(許菁珊，2005)、薄膜分離技術(鄭人豪，2003)、電化學方法(Probstein and Hicks, 1993、黃順興，1999)、生物降解等(Bouwer, 1989)。而針對土相中氯苯類污染之處理技術，多以生物處理為主(U.S. EPA, 1999)，其優點主要為操作成本低，但反應時間卻十分冗長。傳統電動力技術應用惰性電極(inert electrode)，致該技術重點在於移除污染物(transport)，以侷限污染土處理體積，而非將污染物破壞降解，其處理概念示意圖如圖1-1a所示，因此尚需面臨出流液及殘餘污染土壤處理之問題，致往往造成整治後期之困擾，若能進行電動力移除之同時，同時進行污染物之降解(electrochemical transformation)，如圖1-1b所示，將更突顯電動力技術之環境永續特性與實場應用可行性。因此自98學年度起本人即致力於雙金屬氧化電極之研發與製備，以改良傳統惰性電極之缺點，使達成污染物移除後即進行降解反應之目的，目前獲得國科會98年度及99年度計劃之補助，已進行雙金屬氧化電極之研發與製備之相關研究，初步成果良好，已可應用於污染土壤處理以及吸附材料再生。

故將以國內地下水及土壤法規管制(參見表1-1)之1,2二氯苯(1,2DCB)為研究對象，研製新穎雙金屬氧化物電極應用於電化學地質氧化程序術中，進行1,2二氯苯之土相整治，建立最適操作參數，以利後續推廣此新穎技術落實於實場應用。

1,2DCB基本特性彙整於表1-2所示。

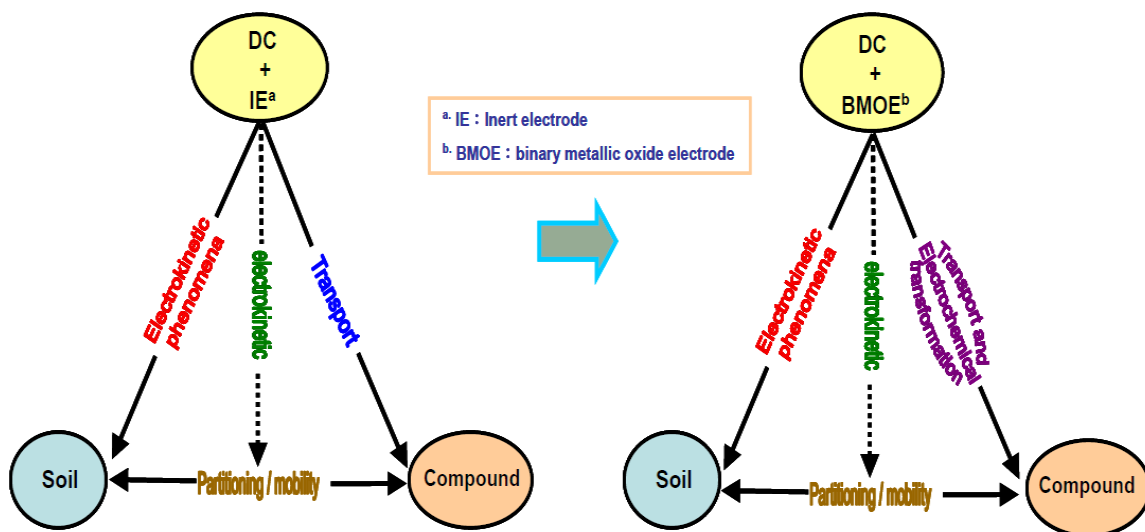


圖1-1 直流電(DC)對於土壤—物質交互作用之影響：

(a)傳統電動力程序(EK)；

(b)電化學地質氧化程序(Electrochemical Geooxidation Process, ECGO)

表1-1 氯苯類化合物之國內法規限值(中華民國環保署網站)

環保法規		氯苯	1,2二氯苯	1,3二氯苯	1,4二氯苯	六氯苯
地下水污染 管制標準 (90.11.21公佈)	第一類	0.1 mg/L	-	-	0.75 mg/L	-
	第二類	0.1 mg/L	-	-	0.075mg/L	-
土壤污染監測基準		-	-	-	-	-
土壤污染管制標準 (97.5.1公佈)		-	100 mg/kg	100 mg/kg	-	500 mg/kg

a:第一類地下水為飲用水水源水質保護區內之地下水；b:第二類地下水為第一類以外之地下水

表1-2 1,2二氯苯基本性質(Zhao et al, 2001)

污染物	含氯 數目	分子量 (g/l)	液態密度 (g/ml,4℃)	溶解度 (mg/l,25℃)	沸點 ℃	蒸氣壓 (mmHg,20℃)	logK _{oc}	logK _{ow}
1,2二氯苯	2	147	1.35	137	180	1	2.27	3.38

1.2 研究目的

1. 解決含氯有機溶劑污染土壤問題

含氯有機溶劑為常見之土壤污染物，然目前並無可行之現地整治技術，致無法對於含氯有機溶劑污染土壤進行有效之處理，因此擬藉由本計劃之研究，解決含氯有機溶劑污染土壤問題。

2. 研發新穎雙金屬氧化電極應用於電化學地質氧化技術，提昇污染物礦化效率及實場整治可行性

傳統電動力技術重點在於移除污染物(transport)，以侷限污染土處理體積，而非破壞降解污染物，因此尚需面臨出流液及殘餘污染土壤處理之問題，若能進行電動力移除之同時亦進行污染物之降解，將可有效徹底解決含氯有機溶劑之污染，將避免衍生之後續污染物處理問題，可節省處理經費及縮短整治時程，將使推廣應用可行性大幅提升。

1.3 研究內容

1. 建立雙金屬氧化電極之製備條件及效能有效性之評估。
2. 探討電極種類在不同電化學參數(操作流質、電極等參數)對1,2-二氯苯處理效率之影響，以建立最適電化學地質氧化最適操作條件。
3. 探討1,2-二氯苯於雙金屬氧化電極－電動力系統中之處理機制。

第二章 文獻回顧

摘要

藉文獻回顧了解目標污染物 1,2-二氯苯之物化特性及環境流佈情形，以及各種處理方式優缺點之比較，期找出一高效率且低成本之處理方式處，並探討電動力技術其基本設置及影響參數，並設一實場處理專節，以利未來於實場應用時之參考依據。

2.1 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 之環境流佈特性

2.1.1 1,2-二氯苯特性與流佈

1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) (如圖 2-1)並不是在自然界會出現的化學物質，其物理與化學特性見表 2-1，當氯和苯在適當的溫度及氯化作用所需催化劑存在之下，二氯苯之異構物都會逐漸地形成。過去在表面水體、地下水體與生物組織中皆曾被檢測出二氯苯。同時 1,2-二氯苯亦被美國環保署公告為優先整治對象。

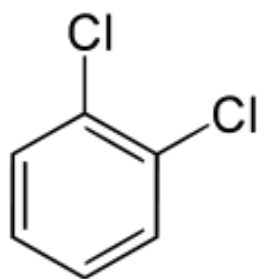


圖 2-1 1,2 二氯苯之化學結構

表 2-1 1,2-二氯苯物化特性(中華民國環保署)

特性	
化學式	C ₆ H ₄ Cl ₂
分子量	147 g/mol
熔點	-17.03℃
沸點	180.1℃
蒸汽壓：	1 mmHg @20℃
密度	1.305 g/cm ³
溶解度：	不溶於水
辛醇/水分配係數(log K _{ow})	3.38~3.65

2.1.2 1,2 二氯苯對環境及生物之影響

研究指出，暴露於1,4-二氯苯的環境中，會對人造成不良的健康影響，如：刺激人的眼睛與上呼吸道；環境濃度50 ppm時，眼睛與鼻子會感到疼痛，當濃度達160 ppm時，疼痛會變的非常劇烈。此外，慢性暴露可能會造成肝臟毒害。若高濃度暴露，會發生虛弱、頭昏眼花、頭痛、體重減輕、嘔吐、鼻炎、面部肌肉痙攣等症狀。誤服時，會使胃出現灼痛感，並有噁心、嘔吐及腹瀉等徵候，血紅素可能會轉變成變性血紅素，因而導致缺氧，皮膚發紫(Bomhard et al.,1988)。

動物慢性曝露方面毒害研究顯示，1,4-二氯苯會刺激動物的眼睛與上呼吸道，對肝臟與腎臟有毒性效應，且會有致癌性(Giavini et al., 1986)。吸入暴露1,4- 二氯苯的研究文獻中，將老鼠和天竺鼠以158~341ppm 的濃度，暴露5~7 個月，會出現肝臟濁腫，粒狀變性，輕微硬化，局部壞死，和脂肪變性，老鼠肝臟重量增加(Allis et al., 1992)；老鼠、天竺鼠和兔子以每週5 天，每天7 小時，暴露於798 ppm 的環境濃度，會發生腫瘤、虛弱、體重減輕、眼睛受傷的症狀，死亡動物解剖時，發

現其肝臟出現混濁腫脹及中央小葉壞死，腎臟也有損傷(Hollingsworth et al., 1956)。

2.2 氯苯類溶劑之處理技術

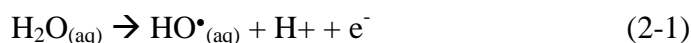
台灣普遍工廠林立之環境使得含氯有機污染物不斷的產生，目前有許多技術可對含氯有機物污染廠址進行處理，如活性碳吸附(Takaoka., 2007)、生物處理(Vogt.,2000)以及電動力技術等(Kuramitz et al., 2004)彙整如表2-2，活性碳吸附無法運用在土相中，而電動力技術以及生物處理則應用於土相之五氯苯污染，其中生物處理所需時間較長且無法負荷過多的污染物，相較之下，電動力技術為一經濟有效且快速之處理技術，為目前研究發展之處理技術。

Yuan et al. (2006)之研究發現，當使用0.025M Na₂CO₃/NaHCO₃與1% 環糊精(β -cyclodextrin)做為操作流質，電位坡降1 V/cm且處理時間為11天時，六氯苯之電動力程序之處理效率可達32.2%。

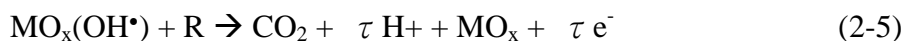
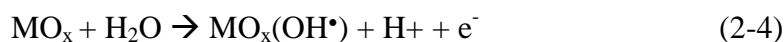
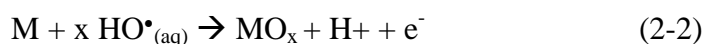
2.3 電化學地質氧化技術

電化學法之特色係可藉由電位或電流的改變，迫使一些無法在常態中進行之反應發生。電化學法是一種伴隨著電子轉移之化學反應，而電子之轉移必須在不同相之界面(胡，2002)。其中一相是靠離子之移動以達通電之目的，就是電解質；另外一相則是由電極所構成，而一般電極分為三種類型，金屬電極(白金)、惰性電極(石墨及不鏽鋼)及複合電極(如二氧化鉛鍍在鉑上、二氧化錳鍍在石墨棒上或是鈦複合在鈦基體上...等)。

在電化學反應中，水分子將於陽極電解產生氫氧自由基(HO•)



此氫氧自由基會與金屬氧化物電極產生式2-2~2-5之反應，而使得有機污染物產生降解而致完全礦化(Awad and Galwa, 2005)。



式中M：電極金屬，R：有機污染物， τ ：常數。

近年電化學氧化技術已成功應用於酚和含氯有機物質之處理，使用其技術主要優點在操作上較為容易，且其應用性較廣泛，有別於傳統處理方式添加化學藥劑，因此沒有化學藥劑之產生、分散及儲存之困擾。

電動力法係藉由在污染土體中插入電極，並通以直流電，使之產生電動力行為，如電解反應、電滲透流、電子遷移及電泳。

表 2-2 常見氯苯類處理技術之比較

Literature	Pollutant	Medium	Technology	Operation parameters	Summary results
Takaoka et al., 2007	Pentachlorobenzene	Air	Activated carbon	Nitric acid concentration: 70%, Temperature: 70°C, Time: 24h	Completely decomposed
Vogt et al., 2004	Chlorobenzene	Water	Bioremediation	Treatment time: 709 days, Large-scale constructed wetland planted with, Phragmites australis	Completely degraded
Braeckevelt et al., 2008	Monochlorobenzene(MCB) 1,4-dichlorobenzene(1,4-DCB)	Water	Bioremediation	MCB initial concentration: 20 mg/L, 1,4-DCB initial concentration: 0.25 mg/L, Treatment time: 2 months, Current density: 256 V/m	Removal efficiency: MCB: 48% 1,4-DCB: 38%
黃, 1999	Chlorobenzene	Water	EPN (Electro-aggregation method)	pH=3, Flow rate: 10 mL/sec, Retention time: 35 sec, Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ buffer Concentration: 0.025 mol/L	Approximated Completely removal
Yuan et al., 2007	1,2,3,4-tetrachlorobenzene, 1,2,4,5-tetrachlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene	Soil	Electrokinetic movement	Duration time: 11 day, Potential gradient: 1 V/cm, As the anodic purging solution in the absence of β -CD, Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ buffer Concentration: 0.025 mol/L	Treatment efficiency: TCB > TeCB > i-TeCB
Yuan et al., 2006	Mexachlorobenzene	Soil	Electrokinetic movement	1% β -CD, Soil moisture: 45%, Duration time: 11 day, Potential gradient: 1 V/cm	Treatment efficiency: 32.2%

(1) 電解反應

於兩極槽通以直流電時，會產生電解反應，處於氧化環境之陽極水溶液受電解持續產生氫離子而呈酸性，陰極則因處於還原環境產生氫氧根離子而呈鹼性，並由於陰陽槽體距離遠近而影響兩極槽液 pH 之差距，同時影響中間管柱內土體之 pH 分布。

(2) 電滲透流

當土壤施加電場時，由於電解反應之發生，陽極氫離子濃度增加，並產生遷移往陰極移動，產生電滲透流，而土壤中含有之離子形態、pH、離子強度及土壤表面電荷街可能對電滲透流造成影響。

(3) 電子遷移

當電動力施行時，土壤中可移動之離子會受外加電場之電性而產生之移動，陰離子往陽極而陽離子則往陰極移動，此稱為電子遷移，會受離子有效當土壤施加電場時，由於電解反應之發生，陽極氫離子濃度增加，並產生遷移往陰極移動，產生電滲透流，而土壤中含有之離子形態、pH、離子強度及土壤表面電荷街可能對電滲透流造成影響。

(4) 電子遷移

當電動力施行時，土壤中可移動之離子會受外加電場之電性而產生之移動，陰離子往陽極而陽離子則往陰極移動，此稱為電子遷移，會受離子有效移動、電壓、離子價數、法拉第常數及絕對溫度影響。

(5) 電泳

當帶電膠體粒子受到外加電場的影響，帶電固體表面將產生相對於電解液之運動，帶正電的膠體粒子存在於電解質溶液中，受到外加電場的作用而向帶負電的極板移動，此種膠體粒子的運動稱之為電泳運動，但土壤孔隙較小，土壤中顆粒較不易移動，故於土壤系統中電泳現象並不明顯。

2.4 電化學地質氧化技術影響因子

2.4.1 電極材料

電極為欲施加電場於水/土壤之介質，材料不僅於金屬，就連石墨棒、電子傳導性金屬氧化物等均可稱之。一般可區分為三類電極：第一類電極包括金屬電極(鈦棒、鐵網) (Abdelwahab, 2009)及氣體電極；第二類電極如難溶鹽電極，由金屬覆蓋一層該金屬的某種難溶性鹽類或氧化物；第三類電極，如氧化還原電極為惰性電極，其中石墨棒(藉由自由電子移動而導電)亦屬此類(蔡在唐, 2002)。已有研究已開始利用半導體材質(如：二氧化鈦)為光催化劑來進行快速氧化/還原反應(Dhananjeyan et al., 1997)，其原理為利用電子-電洞對之形成，分別讓電子提供者或接受者，進行氧化或還原反應，若施加電壓於觸媒可減緩電子電洞對的再結合。

2.4.2 操作流質

電化學地質氧化技術對於高溶解性無機離子物種之移除尤具成效，即使是低滲透性土壤仍具效果；對於不溶解性或非離子性之有機物種，則可利用其電化學反應機制或其他改善技術達到整治成效。目前電動力系統常使用之操作流質包括界面活性劑、EDTA及檸檬酸等，對於疏水性有機污染物其因具有低溶解度之特性，容易與土壤之親和，添加界面活性劑(Surfactant)或共溶劑(Cosolvent)，有助於電化學地質氧化技術處理過程中以提昇疏水性有機污染物之水溶解度，以利電化學地質氧化技術之進行；EDTA對重金屬與螯合劑的結合具有很大的影響，容易形成穩定之錯合物，其先經由擴散作用進入土壤表面，並與土壤表面上的金屬吸附，再由螯合劑與金屬進行取代與螯合作用後，再由土壤表面脫附出來，最後再自土壤表面擴散至水溶液中，以達成整個萃取反應的程序；而檸檬酸可使重金屬呈游離狀態，使之容易在土壤中移動(Yuan and Weng, 2001)。另有研究中利用電動力-Fenton法，添加0.0196 M硫酸亞鐵溶液作為催化劑處理受三氯乙烯污染土樣，移除率可達63.6% (劉奇岳，1999)。

2.4.3 土壤組成

土壤在施加電場下會產生吸附、沉澱、溶解、氧化及還原等反應，因此，土壤的組成亦會影響到電動力的效果。電動力法復育技術常受到土壤性質的差異，而有不同處理成效，其中包括土壤質地、pH 值、風化程度、礦物型態等因素影響；另有研究發現，若土壤碳酸鹽含量較低時有助於土壤表面脫附並隨電滲透流移出土體(Reddy et al., 1997)。Polcaro et al, (2007)研究中指出黏質土壤滲透性不佳，電滲透流相對較低，致較壤質砂土耗損較高之電力，當使用高嶺土以及黏土進行二氯酚之去除試驗，結果顯示出在相同條件下，高嶺土可達到90 %之去除效果，黏質土壤卻僅有35 %，因此不同土壤會影響污染物之移動性。

2.4.4 電極種類之影響

電化學法之優勢及特色為電極不同種類之應用，一般電極分為三種，金屬電極、惰性電極以及複合電極(Yang, 2000)，電極不同種類的使用通常是最重要的考慮因素，其中最常被使用之電極為金屬電極以及複合電極，這是因為擁有較多之自由電子，此技術已成功應用在環境荷爾蒙及其他類似之結構物(Kim et al .,

2005), 以及含氯有機物質之處理, 目前研究使用Ti and Pt及碳纖維電極(Tanaka., 2002)處理污染物, 但碳纖維僅擁有吸附能力使污染物聚集在電極表面, 而Ti and Pt屬於惰性電極活性較低導致無法提供大量氫氧自由基, 所以無法將污染物完全礦化(Kuramitz., 2004), 因此使用較高活性之金屬複合在惰性電極上, 以增進電極表面之自由電子數, 增進其降解能力。

Tong et al. (2007)將 PTFE(polytetrafluoroethylene)-doped β -PbO₂ 鍍於鈦板及陶瓷之基材, 製備 Ti/PTFE- β -PbO₂ 以及 ceramic/PTFE- β -PbO₂ 電極降解液相中之四氯酚, 利用 H₂SO₄ 之電解液, 四氯酚初始濃度為 100 mg/L, 進行四氯酚之降解, 經過 4hr 後, 其對四氯酚之降解效果皆可達 100%。

Kim et al.(2005)利用 Co²⁺-PbO₂ 當陽極, 不鏽鋼棒為陰極, 採用 Na₂SO₄(0.1M) 為電解質, 進行壬基苯酚(Nonylphenol)、采酮(Triton X-100)以及酚(Phenol)之電化學降解, 去除效果在電流密度大於 25 mA/cm² 達到 100%, 這代表增加電流密度的同時也提升了降解效率。

Ukisu et al.(2006)在試驗中使用 Pd/C 對間苯甲醚(chloroanisole)以及鄰苯甲醚, 電解液為氫氧化鈉以及異丙醇和甲醇之混合液, 藉由不同的比例去探討電解液對脫氯試驗所造成的影響, 結果顯示氫氧化鈉與 1%的甲醇之混合電解液與間苯甲醚之降解效率為純異丙醇之 12 倍, 而在電解液中增加甲醇含量亦有助提升鄰苯甲醚之降解。

Wu et al.(2009)研究中硼晶體電極以及維度穩定陽極(dimensionally stable anode)降解染料廢水, 對於含氯之染料廢水降解處理, 維度穩定陽極以及硼晶體電極都可以達到高於 95%的 COD 去除效果, 且降解速率遠比不含氯之染料廢水為快, 該研究指出尺寸穩定性陽極比硼晶體電極更適合在處理傳統含氯污染物, 而硼晶體電極優點則是可以用在不含氯之污染廢水, 達成較完全的礦化, 避免二次污染。

Tran et al.(2009)研究使用 RuO₂-T 當作陽極, 不鏽鋼棒為陰極, 進行電解多環芳香烴化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)之試驗, 處理 90 min 後其 PAH 降解率可達 80–82%, 其中石化碳氫化合物(C10–C50)去除效果達 84%, 而 COD 之去除率也有 62%, 此結果証實在不同操作條件下, 雙金屬氧化電極之電化學特性亦有所不同。

2.5 電動力技術實場案例探討

現有之土壤污染處理技術應用於實場處理時常會有以下問題：(1)土壤中生物相可能遭受破壞而無法維持；(2)大多須將土壤挖出進行離地處置；(3)藥劑及土壤之後續處理問題，而電動力技術之特點便為可應用於現地處置、對生物危害性低，無後續藥劑處理之問題，早期主要應用於處理重金屬污染土壤，近年以改變電極種類及流質特性等方式，應用於處理有機污染物，例如石油污染物、酚類等，而國內目前僅於實驗室及模場階段實驗，尚未進入實場處理，因此藉國外之相關研究探討未來進入模場甚至應用於模場之注意事項級考量參數，使得未來之研究更為完備，以達更佳之處理效能。

2.5.1 電動力法移除硝酸鹽之實場研究 (Lee et al., 2011)

地表水和地下水的硝酸鹽污染是在世界各地的許多農業領域的問題，由於硝酸鹽非常易於溶於水，它可以累積在地下水，最終進入飲水供應。含氮有機物釋放到環境中可能會導致嚴重問題，在溫室土壤中的土壤養分包括於短時間內累積在表土上的硝酸鹽、肥料因為無法被降雨從土壤中去除殘留，且土壤鹽因為水分蒸發而被轉移，使的土壤中過高濃度鹽類抑制了植物的生長。

電動力技術被用來控制或修復各種有機或無機污染物的土壤，可以在原地場址中進行就地整治，在低滲透區的污染物中放置電極並通過應用電流在電場作用下的污染物運輸現象主要是電遷移和電滲透。電動力過程中，電解反應在電極上產生質子和氫氧根離子在陽極和陰極，而土壤 pH 的變化可能會影響 Zeta 電位表面，這與電滲透率是密切相關的。

而大多研究已進行實驗室規模，規模化研究是不可避免的實際應用，在這項研究中進行現址電動力測試試點規模以移除溫室土壤硝酸鹽，並結合電动力和生物修復的可行性進行了研究。

2.5.1.1 材料及方法

在此電極使用鐵管電極，直徑 5 cm 且用 PVC 將鐵管電極包覆(圖 2-2)，在套管上會留有小縫隙以利操作流質流過，在電極安裝前就必須先將 PVC 套管套上，以防止土壤滲入。在電極套管上需設有水位浮球開關控制器，為了保持流質蓋過電極。在圖 2-3 和圖 2-4 顯示出電極在電动力實場測試的安排。在圖 4 中一對電極被水平安裝在溝槽中，在圖 2-4 中，有兩個陽極被安置在兩邊的邊緣，一支陰極電極則被安置在兩支陽極電極的中間，且陰極電極所埋深度要比陽極深 10 cm。這種電極安排和設計是為了增加電位梯度和引導產生更多的電滲透流。(兩個試驗模組的電極尺寸並不同在 Test I 電極尺寸為(30 cm × 200 cm D×L)，Test II 的電極尺寸

為(10 cm × 120 cm D×L))。

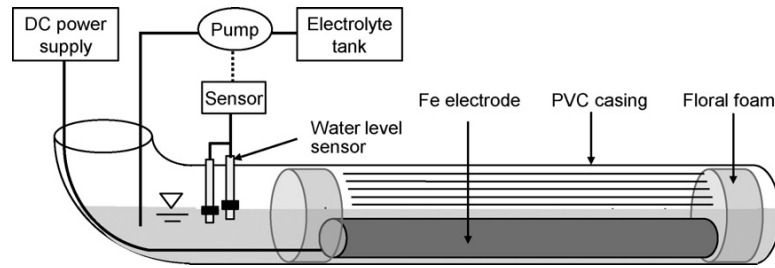


圖 2-2 電極模組示意圖 (Lee et al., 2011)

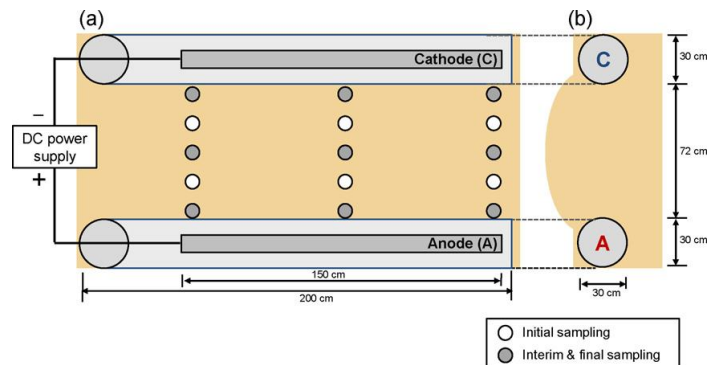


圖 2-3 實場 I 之電極設置：(a)平面圖及(b)側面圖 (Lee et al., 2011)

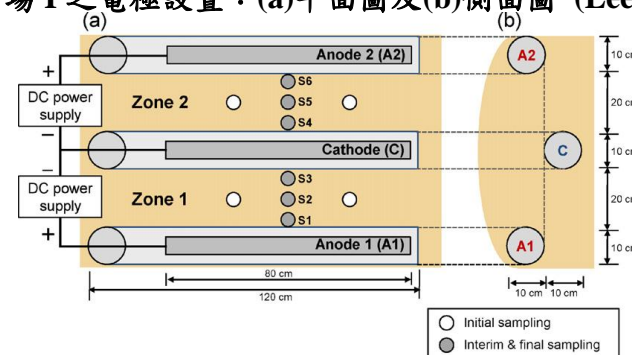


圖 2-4 實場 II 之電極設置：(a)平面圖及(b)側面圖 (Lee et al., 2011)

2.5.1.2 研究成果

在 Test I 中所施加在電極上的電流從 1A-5A，且由於土壤電阻的增加所施加的電壓也會逐漸增加，在 50 天後達到電壓的臨界值(130V)。在圖 2-5 中顯示出在電解液中的 pH 值和導電度在初始階段為 1A 的時候變化都不大，但當電流上升到 3A 甚至到 5A 的時候，陽極液的 pH 值會急遽的下降並在 pH=1-2 穩定，一直至試驗結束，而陰極 pH 值也會逐漸上升，這可能是因為電流增加造成氫基和羧基分別在陽極和陰極中產生的關係。電解液導電度在電動力整治期間有增加的趨勢，由於高電流的應用可以更快速的被觀察的關係，這可能是因為高電流增強了電遷移速度使離子在土壤中朝向電極移動，以及許多的 H^+ 和 OH^- 經電解法產生的關係。

硝酸鹽初始濃度為 27,985mg/kg，硝酸鹽是均勻分布在除了底層的試驗區中。在 21 天的試驗起動之前，硝酸鹽還原菌的增加，9 個土壤樣品被收集至電動力整治的中期結果。在頂層硝酸鹽會有較好的去除率 79%，而在中層和底層則有 51-52% 的去除率。一般情況下電遷移要比電滲透速度高得多，與以往的研究結果是一致的。在電動力期間，每天灑水一次，可增強去除頂層的硝酸鹽，使三層的平均去除率在 21 天達到 61%，最後的硝酸鹽含量測定在 54 天後三層的去除率達到 90% 以上。

在 Test II，提供一個 1A 的穩定電流在陰極和兩個陽極之間。在試驗期間電壓逐漸增加，因為土壤電阻在運行期間也會增加的關係，電壓在 Anode 2 和陰極(Zone 2)要比 Anode 1 和陰極(Zone 1)高，並達到電壓臨界值(250V)切斷電壓，Zone 1 在 43 天後達到，Zone 2 在 32 天後達到，這意味著在 Zone 2 的電阻率明顯高於 Zone 1，這可能是土壤的非均質性造成。

在 Test II 的硝酸鹽初始濃度為 15,489mg/kg，經過 26 天(生物強化測試前的第一次中期分析)，42 天(第二次臨時分析)和 64 天(最終結果)的試驗，土壤樣品的收集在電極之間的六個點，以研究電極容量距離的離子運輸行為，硝酸鹽在兩個區域的遷移趨勢是不同的，在 Anode 2 經 26 天後大多數硝酸鹽被去除(97%)，但在 Anode 1 在靠近陽極區累積了(44%)，從而整體去除率則為(70%)。

2.5.1.3 彙整分析

儘管電動力系統 II 有利於耗盡陰極液中的濃縮鹽類，但這卻是不適用於現場整治，因為陰極電極必須埋設在一個山脊的中心。電動力系統 I 並未耗盡所有硝酸，硝酸鹽去除是藉由電遷移且在測試期間的能量消耗測試系統 I 要遠低於測試系統 II。在適當考慮領域的應用與能源開支下，一對電極(測試系統 I)系統對溫室土壤的整治較為有效。

電動力的過程適用於溫室土壤的整治，但能有所改進的地方，例如：

1. 提高電場中的生物降解性。

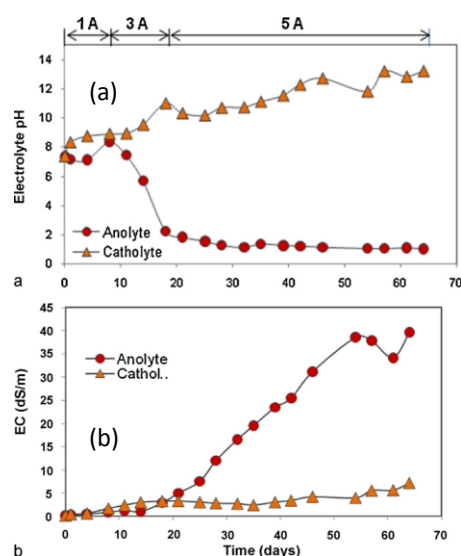


圖 2-5 電動力實驗 II 之(a)電解質 pH 變化及(b)電源變化 (Lee et al., 2011)

2. 在 Test II，主要去除機制會受土壤均質性的影響，因此土壤的特性是現場整治的一大重點。
3. 電動力運行期間所消耗的電力是隨時間作指數型上升，所以需要制定一個適當的操作策略，從而減少在長期電動力整治操作下的能源開支。

2.5.2 多重電極模組系統整治石化污染場址(Wan et al., 2011)

環糊精是一種可以溶解多種有機化合物進入它們的親脂性空洞中，然後經電動力進行整治，且環糊精是對於電動力整治石油污染化合物最好的一種增溶劑，最重要的是環糊精不具生物毒性、不會產生二次污染且對於固體顆粒表面的吸附力較低。本研究，從實場所收集的土壤樣品中去除總 TPH，在電動力整治過程中使用多個電極裝製且電壓梯度維 200V/m，在經過 10 天的整治後，TPH 的含量有明顯的減少，在能源耗損上，從研究土壤中去除 1g 的 TPH 經過估計會消耗 0.37kWh，對於目前實地採樣電動力整治研究，此項研究是一較具經濟效益的技術。

2.5.2.1 材料及方法

本研究的石油污染土壤樣品是來自中國大慶，是一個經油井洩漏污染至少十年以上的場址土壤樣品。電動力整治模組是利用一圓柱型穿孔的聚甲基丙烯酸甲脂槽(直徑 6.0 cm 長 14.0 cm)，中央電極為石墨電極(直徑 6.0 cm 長 0.5 cm 陰極)且在其周圍圍繞著六個石墨電極(直徑 6.0 cm 長 0.5 cm 陽極)，在整個實驗中每個陽極等距圍繞著陰極

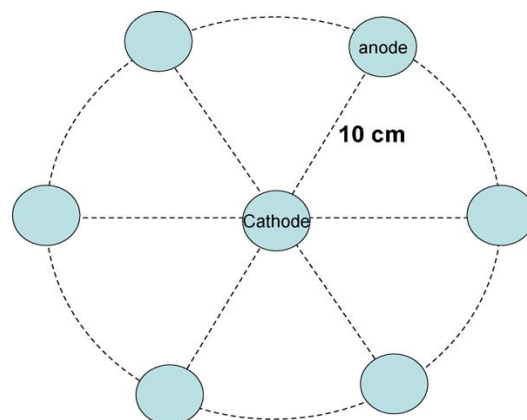


圖 2-6 電動力整治模組使用多個電極示意圖
(Wan et al., 2011)

，且與陰極距離皆為 10 cm。在模組中置入 300 g 的和 60 mL 環糊精萃取液混合的土壤，陰極和陽極槽皆填滿去離子水(每一個 42 mL)和環糊精萃取液，並且用電錶監測電流，而在陰極槽收集電滲透流產生的污水。

在 2、4、6 和 8 天的整治期後加入總共 2.5 mL 的環糊精(這個動作是為了供應環糊精而不使環糊精在電動力處理過程中成為一個限制因子)，並在電位坡降為 200 V/m 的條件下進行電動力整治。10 天後從中央電極開始分成 0-2、2-4、4-7、6-8、8-10，將土壤切成五份。將模組中土壤以一式三份的方式採樣後進行分析以測定土壤 pH 值、TPH 含量和細菌群落結構分析，之後將土壤進行 24 小時風乾後

將可有效去除土壤樣品的水分。

2.5.2.2 研究結果

在電位坡降為 200V/m 的條件下,TPH 在陰極乾土中濃度從 78.6 mg/g 降至 48.4 mg/g,大約占了 38.3%的總 TPH 去除率,而在陽極 TPH 的去除率幾乎可以忽略不計 (<3%)。

在圖 2-7 中顯示了 TPH 的含量在電動力整治前後的改變。在原土壤中含有許多長鏈的碳氫化合物,像是含有大量峰值(C = 30)的,而在電動力整治過程中,長鏈的碳氫化合物在陽極和陰極也都會有減少的情況,甚至在 C = 16 的污染物中去除率可達 100%。當有長鏈的碳氫化合物尺寸比環糊精尺寸 (0.368 nm)要大時,在電動力整治過程中則較不易被去除,導致隨著污染物的鏈長增加,去除率反之降低。

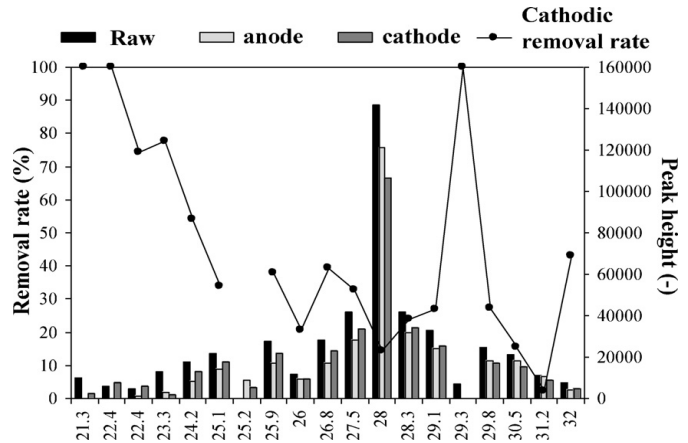


圖 2-7 電動力整治前後的土壤樣品成分

22.4 min:C₁₆; 124.3 min:C₁₉; 25.1 min:C₂₁; 26 min:C₂₂;26.8 min: C₂₄; 24.5 min:C₂₈; 28 min:C₃₀; 28.3 min:C₃₂; 29.1 min:C₃₆; 29.8 min:C₃₈; 30.5 min:C₃₉; 31.2 min:C₄₀。(Wan et al., 2011)

本研究在原場址土壤樣品的 pH 為 8.2,隨著電動力整治的運行下,陽極的 pH 值會逐漸下降而因及則會逐漸上升,原因是因為在陽極產生了氫離子,在陰極產生了氫氧根離子,另外在電動力整治過程中也會因為電滲透流通過土壤基質而改變了土壤 pH 值。此外此項研究中還有一個使電動力整治成功重要的原因,即是在整治土壤中維持高生物和高酵素活性,於處理土壤中保留高生物產量能力,可進一步使降解後殘留的原油污染受到生物的清除。在圖 2-8 中 DGGE(變性梯度凝膠電泳)頻率圖譜分析中鑑定原土壤樣品利用生物資訊學(Blast)來測定頻率的阻隔和排序關係,結果如下:(GenBank accession numbers FJ440449 to FJ440511): *Bacillus* sp. (DQ129874.2), *Bacillus cellulosilyticus* (AB043852.1), *Sporosarcina* sp. (EU196334.1), *Mycobacterium* sp. (CP000518.1), *Beta proteo- bacterium* (AF336351.1), 身分不明的桿菌(AJ232811.1), *Streptomyces* sp. (EU741156.1), *Pontibacter* sp. (GQ927312.1), *Azorhizobium* sp. (FJ190409.1), *Taxeobacter* sp.

(AM265541.1), *Dyadobacter* sp. (EU446185.1), *Pontibacter akesuensis* (DQ672723.1), *Williamsia* sp. (DQ068382.1)。

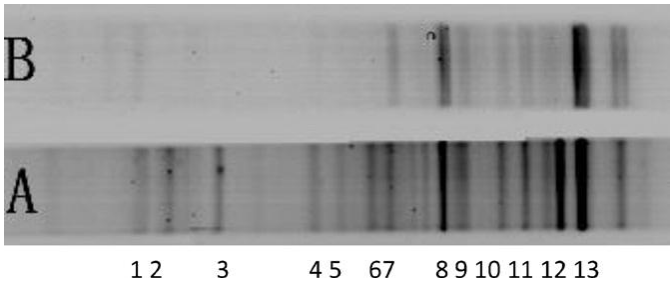


圖 2-8 土壤細菌群落的 DGGE 技術概況。A 為初始樣本，B 為陰極樣本在 200 V/m；顯示出被切斷排序的波段。(Wan et al., 2011)

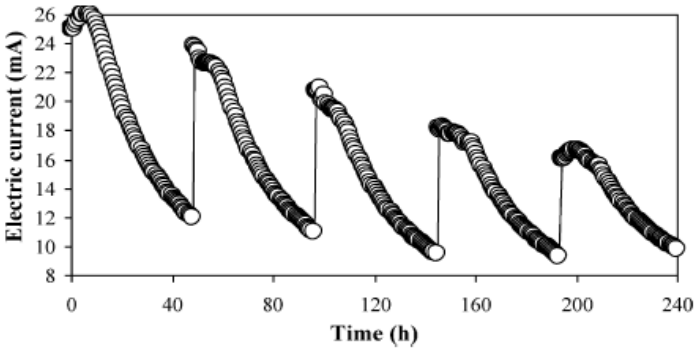


圖 2-9 電流應用於電動力整治與多個電極期間的時間關係圖 (Wan et al., 2011)

在電動力整治之後，6 個波段在陽極樣品中消失，相對應被洗出的菌株有：*B. cellulosilyticus*, *Sporosarcina* sp., *Mycobacterium* sp., *B. proteo bacterium*, unidentified eubacterium and *P. akesuensis*。這個發現與細菌的電遷移結果具有一定的關

連性。因此，高 pH 值下會增加細菌細胞的死亡率，從而增加電動力模組中的細胞遷移。在電能消耗方面，電動力整治期間水解液中的水發生反應造成水分流失和 pH 剖面的建立(表 2-3)，增加了土壤的電阻電流，因此在測試時間降低了電流(圖 2-9 進行間歇性補充環糊精，此方法可以部分的恢復電流。利用數值分析試驗數據，去除總石油碳氫化合物 1 g 所消耗的能源估計為 0.37 kWh/g TPH，表示處理 1

表 2-3 TPH 去除和整治土壤樣品 pH (Wan et al., 2011)

Sample	TPH (mg/g soil)	Removal rate (%)	pH
0-2 (cathode)	48.4	38.3	9.6
2-4	59.9	23.6	9.0
4-7	64.2	18.9	7.6
6-8	77.6	1.1	7.1
8-10 (anode)	76.4	2.6	6.5

kg 的乾燥由污染土壤約 29.1 kWh。

2.5.2.3 彙整分析

電動力遷移用來移除由環糊精包覆的總石油碳氫化合物，利用一個單一陰極和六個陽極所組成的試驗模組實驗，從時原場址採集的土壤樣品被用來和環糊精萃取液混合後，應用於電壓梯度為 200V/m 的電流上，TPH 在陰極濃度從 78.6 mg/g 降至 48.4 mg/g，相對應的土壤 pH 值從原土的 8.2 降至 6.4，而被沖洗出來的微生物菌種大多數為 *B. cellulosilyticus*, *Sporosarcina* sp., *Mycobacterium* sp., *B. proteobacterium*, unidentified eubacterium and *P. akesuensis*；多重電極模組型式消耗 29.1 kWh 能量，或可提供實場整治電極設置方法，有助提升整治面積及污染物移除均化。

2.5.3 污染場址現址處理方法之技術瓶頸(Reddy, 2010)

這些受到污染地區都將對公眾健康和環境造成嚴重危害，而美國環保署 (USEPA) 估計，有超過 217,000 的場只需要在大約 187 億美元以上的成本消耗下進行緊急處理。土壤和地下水原址污染問題已經是一個環境危害的重大問題，在這些場址中所遇到的污染物包括重金屬(如：鉛、鉻、鎳、鋇和鈾)，揮發性有機化合物(如苯、甲苯、三氯乙烯)，和半揮發性有機化合物(如多環芳烴(PAHs)和多氯聯苯(PCBs))。這些有機化合物和重金屬污染物被發現在原址中是共存的。受污染的場址經由危害性評估場址特徵、人類和生態風險的量化，和補救措施目標的選定，實行具有高效率 and 具有成本效益的方式來實行補救措施。

現在已有一些修復技術被開發出，可分為異地處理和原地處理技術。異地修復技術涉及去除污染土壤和地表地下水；相反的在原地修復技術涉及處理受污染的土壤和原場址地下水(不抽出)；一般情況下原地修復技術是為首選整治方式，原因係原位技術造成現場影響較小，且較具經濟效益。常見的原位土壤修復技術，包括土壤氣相抽取、土壤沖洗、固化法和穩定法、生物修復、植生復育等等，這些物理化學修復技術的基礎都是在將污染物從地下水和土壤中消除，或固定之現址整治技術的有效性有中，佔有很大程度的原因是取決於污染物的化學特性和地表下土壤的均質性。(包括顆粒的非均質性，例如：細粒土壤、活性礦物質的土壤或富含有機質的土壤。)在這樣異質性的條件下，電動力修復技術具有較大的潛力，以做為一個具安全和經濟效益的補救措施。

2.5.3.1 技術研究

美國環保署已證明污染場址實施的各種整製技術不佳的原因，大致上可能為：(1)黏質土壤較難整治，因其低滲透性且含較複雜成分關係(礦物和有機質含量)；(2)異質性條件下的關係造成許多整治技術的困難；(3)土壤中的疏水性有機污染物難以整治，如多環芳烴和多氯聯苯；(4)受重金屬污染的場址只有極少數的整治技術能處理；(5)只有極少數整治技術能處理含有混合污染物的土壤(如重金屬或與放射性元素結合的有機化合物)。

利用電動力修復受污染土壤的原位處理系統包括挖井或水渠後將電極安裝至其中，然後以非常低的應用直流電勢於其中，在某些情況電極下可能會有氣體或液體產生，此時需有抽水及空調系統。圖 2-10 為原位電動力整治系統原理圖。

電動力整治技術和傳統方法相比較之後有以下優點：(1)電動力有較為簡單的設備要求；(2)較安全且不耗費人力，亦不會造成附近居民接觸到污染物的危險；(3)可應用於廣泛的土壤介質中，如污泥(特別是低滲透性的黏土)；(4)可應用於廣泛污染物中，如金屬、有機物、放射性元素；(5)較具靈活性，可以用做原位修復或異地修復系統，且可與其他修復技術共用，如生物修復；(6)較具成本效益，所需耗費電能亦較低。

主要污染物的傳輸機制是：(1)孔隙流體電滲透運動，一般是從陽極朝向陰極；(2)離子和離子的電遷移運輸，朝向相反電荷的電極孔隙流體；(3)電泳運輸，帶電膠體朝向相反電荷的電極孔系流體；(4)以擴散方式的化學運輸，利用濃度梯度關係。電滲透為非極性有機化合物的主要運輸過程，而電遷移是主導離子化學物種的運輸過程，電滲透和電遷移這兩個處理過程為土壤系統整體污染物主要遷移機制，其他的電泳和擴散這兩個作用是可以忽略不記的。由於電流的關係使陰陽極的電解液 pH 值的改變，在陽極產生 OH^- 離子和氫氣，陰極產生 H^+ 離子和氧氣，氣體可排放至大氣中，而 H^+ 離子移向陰極和 OH^- 離子移向陽極，根據 H^+ 和 OH^- 離子遷移程度造成 pH 值在整個土壤的變化。一般來說陽極附近為較低 pH 值存在，反之陰極為較高 pH 值環境，土壤 pH 值的變化將影響地球化學過程即吸附、脫附、沉澱、溶解和氧化還原等。陽極附近土壤 pH 值的降低會導致脫附金屬(帶復電荷的陽離子和增溶)如鉛、鎳、鎘，並提高他們對陰極的電遷移，然而因及附近 pH 值偏高或導致這些金屬的吸附或沉澱，進而阻礙了電遷移。如果 pH 值小於零電荷點(PZC)，土壤表面會帶正電反之則帶負電；表面電荷的變化會影響電雙層，進而影響電滲透流，因此表面電荷的變化也會影響有機物和金屬污染物的遷移和去除。

綜合以上觀點可得知，電動力整治技術是可行的，污染物必須從土壤中脫附或溶解， H^+ 的運輸導致脫附或陽離子金屬的溶解，而 OH^- 的運輸造成陰離子金屬的吸附；電滲透流也會導致離子和非極性有機污染物對電極的運輸，然後利用陰極捕獲或常見的廢水處理技術處理。

2.5.3.2 重金屬去除

在實驗室已進行了應用在不同黏質土中，包括高嶺土和冰績土，如鉻、鎳、

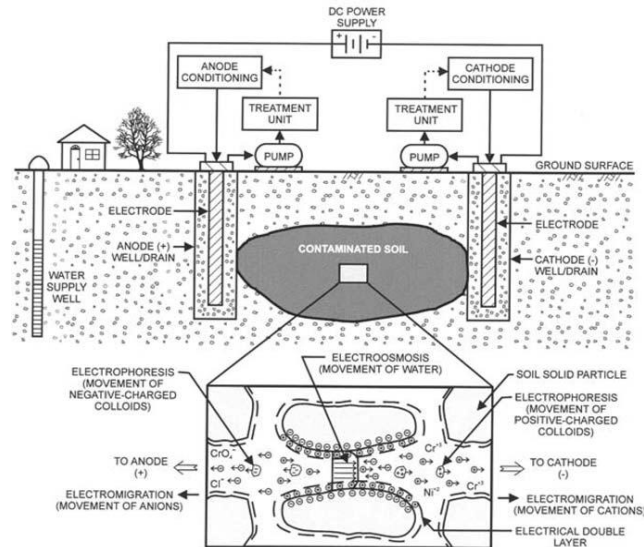


圖 2-10 現地電動力整治系統圖 (Reddy, 2010)

鎘、汞等重金屬污染。在下圖中顯示結果。圖 2-11(a)中，陽離子金屬對陰極遷移，是藉由陰極附近的高 pH 值造成，但遷移速度很緩慢；圖 2-11(b)中，金屬陽離子移向陽極，是藉由陽極附近的低 pH 值造成，遷移速度也很緩慢；在重金屬去除整治中電遷移是主要的運輸過程。

土壤中的不同成分可能導致各種污染物的遷移行為，例如：冰績土壤擁有酸的緩衝能力，因為其土壤含量中有碳酸鹽，所以即使在電位應用程序下土壤仍然保持為鹼性，所以冰績土壤的 pH 值高，阻礙了陽離子金屬的遷移且提高陰離子金屬遷移(圖 2-11(c)、(d))，且多種污染物的存在也會阻礙污染物的遷移和去除。為了提高去除效率可以利用包括：增加處理時間、增加電為坡降、在電極使用陰陽離子交換膜、循環電解質、加入電極調節劑(如醋酸和檸檬酸)和螯合劑(如 EDTA)等。這些增強策略可以去除鉻、鎳、鎘達 98%。

Reddy(2003)研究在電動力整治期間陰極加入碘的來優化從土壤移除汞。實驗過程中利用了高嶺土和冰績土兩種類型的黏質土壤，最初汞的含量為 500 mg/kg，並以 1.0 或 1.5 VDC/cm 的兩個不同電位梯度下進行影響評估，以及使用 0.1M KI 溶液時的結果。最後評估採用 1.5 VDC/cm 的電位梯度和 0.5M KI 濃度有較高的去除效果，在高嶺土上進行的測試結果表明，當使用濃度為 0.1M KI 和 1.0 VDC/cm 的電壓坡降下，有 97%的汞能被移除，使整治後土壤汞的殘留濃度剩下 16 mg/kg。

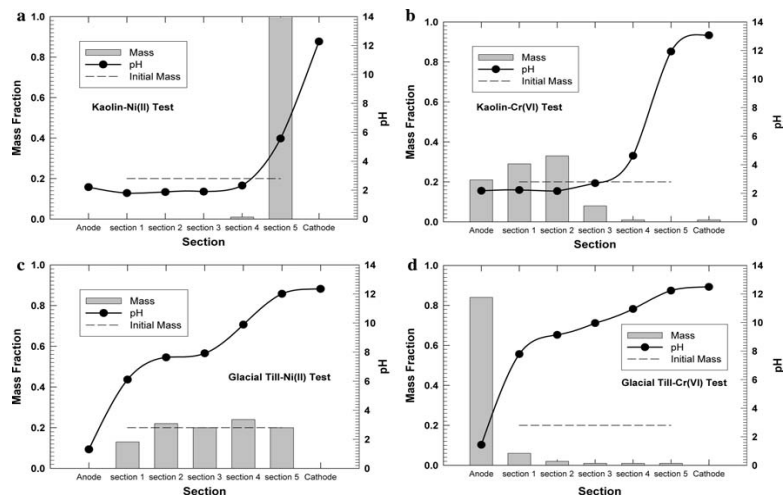


圖 2-11 電動力整治結果(a)Ni(II)/高嶺土；
(b)Cr(VI)/高嶺土；(c)Ni(II)/冰績土(d)Cr(VI)/冰績土 (Reddy, 2010)

2.5.3.3 彙整分析

雖然已有許多技術已發展至可以整治污染場址，但其中有許多技術是無法應用於較低滲透性土壤、異質性土壤或混合污染物土壤的場址中，而電動力整治技術被應用在低滲透性或異質性有機物、重金屬等等這些污染物的整治中具有較大的潛力，然而電動力整治亦可和傳統系統結合，以提高輔佐的效率和降低整體成本。電動力修復的效果有很大的程度是取決於場址現場的各種條件，如土壤成分、原址電解質、污染物年齡和污染物的混合物，且已經進行了幾項研究發展基本的地質化學特徵和加強電動力修復技術。但許多的研究僅限於實驗室規模，現在需要的事更多的實地研究，以確定在該領域應用的成本和成效性。

2.5.4 電動力萃取技術 Cr 及 Cd 之研究(Larson et al., 2004)

電滲透和離子遷移技術萃取土壤中的重金屬，早在十年前已被受到重視，並致力於發展方法和提升其過程和性能。在美國陸軍工程技術研究開發中心(ERDC)的環境實驗室(EL)進行了萃取鉛的研究，此研究中的泥土是從陸軍靶場挖出的泥土。此研究整治1.5噸的黏土砂質樣品土壤，鉛污染含量為3,500 mg/kg，電極距離90~180 cm，最後分析結果顯示污染含量已降至400 mg/kg。在其他研究指出如：桑迪亞國家實驗是在非飽和土壤中去除了鉻(VI)。Lagemen(1993)在報告中指出歐洲的成功範例，在現地和異地電動力萃取的金屬和有機物，此過程中減少三氯乙烯(TCE)在土壤中的濃度從100~500 ppm降至平均為1 ppm。這項研究的目的是在評估實驗室和野外條件下的土壤重金屬(鉻和鎘)的去除率，提供一個在現場和實驗室之間差異進行深入評估。

2.5.4.1 現場測試條件

表2-4 現場測試條件(Larson et al., 2004)

Athode-cathode spacing	4.57 m (15ft)
Same electrode spacing	1.5 m (5ft)
Electrode length	3 m (10ft shortened to 4 ft after 118 days)
Soil	9.14 m × 4.57 m × 3 m = 125 m ³ (30 ft × 15 ft × 10 ft)
Initial conditions	
Initial Cr (mg/kg)	180-1000
Initial Cd (mg/kg)	5-20
Initial pH	4-9
Electric energy (constant voltage, varying current)	
Day 1	60 V
Day 20	45 V
Day 118	45 V(electrode lengths were shortened to 1.2 m)

2.5.4.2 研究成果

圖 2-12 為未添加增益劑之土壤總鉻分佈圖，以此與圖 2-13 試驗結果做比較顯示第 3 節和第 4 節土壤較靠近陰極的部分因為加入了檸檬酸而增強了去除效率，而在靠近陽極的兩個部分因為尚未加入增益劑有超過 50%的總鉻含量被去除，而在增益劑添加的測試中，鉻除會在陰極中累積，並在測試其中有大量的鉻在陽極槽液中發現。在試模 B 第三節部分有一高濃度鉻含量，這被認為是在這次的測試結果中，自從沒有再增加電壓後造成基線濃度成線不均勻的現象。這些有可能是因為此地含有較高濃度的有機物使鉻和負電荷形成的複合物有會朝向陽極移動。

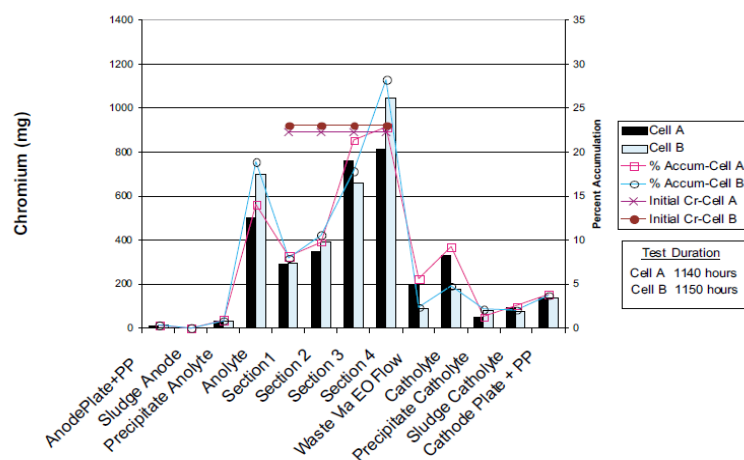


圖 2-12 土壤中總鉻分佈(未添加增益劑) (Larson et al., 2004)

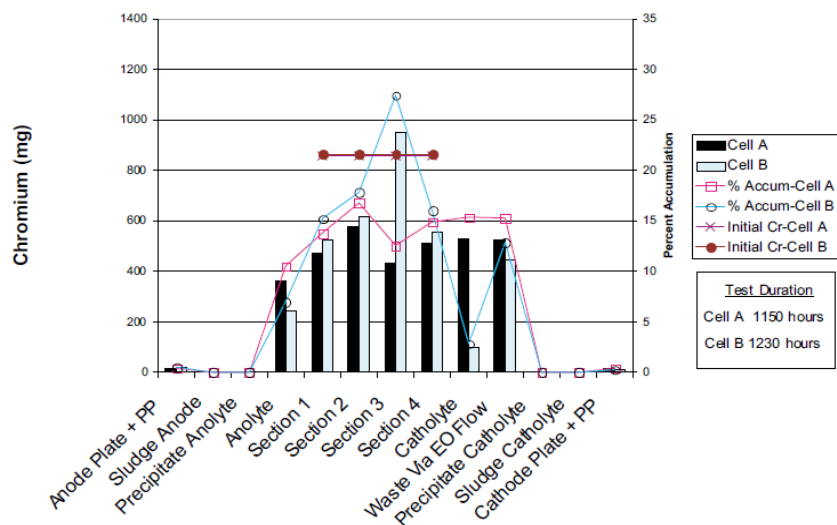


圖 2-13 土壤中總鉻分佈(添加增益劑) (Larson et al., 2004)

圖 2-14 為未添加增益劑之土壤總鎘分佈圖，以此與圖 2-15 試驗結果做比較。添加增益劑對 Cd 移除之結果，發現加入增益劑之後 Cd 是朝向陰極流動，但去除效果並非如鉻顯著。雖然結果顯示現在一些地方去除率仍有超過 50%，但仍顯示出對於鎘的萃取是具有一定的阻力，而這被認為孔隙流體中的離子濃度為一種要因素，例如，緩衝能力和原物種濃度(鈣、鈉等)因素，在處理過程中產生作用引起。

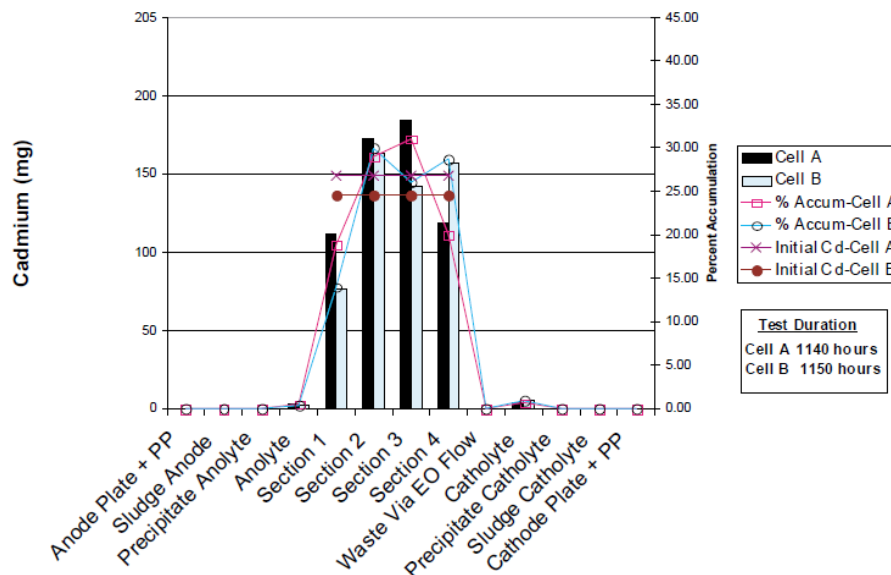


圖 2-14 土壤中總鎘分佈：未添加增益劑 (Larson et al., 2004)

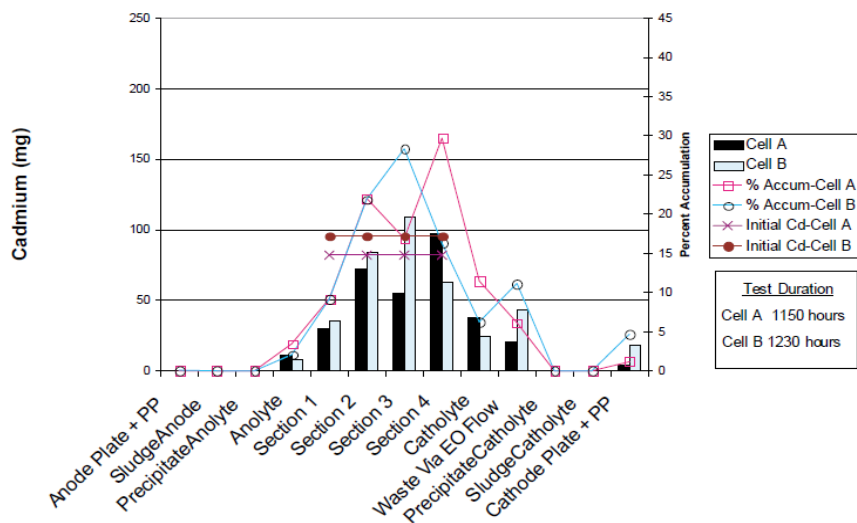


圖 2-15 土壤中總鎘分佈：添加增益劑 (Larson et al., 2004)

2.5.4.3 彙整分析

基於這些發現而認為成功的處理過程不能僅是以批次的測試結果為基礎，大量的實驗室試模和加入增益劑的驗證是必要的，而且現實世界生活中被污染的土壤是由於土壤基質發生反應的複雜性，從而評估以電動力整治去除重金屬污染。

本研究顯示總鎘及鉻之去除率達 98% 及 35%，能量消耗 350 kWh/m^3 與其他研究相比 (3500 kWh/m^3 1200hrs)，能量消耗率低，很明顯的在陰極加入檸檬酸是可以控制能量消耗的因素之一。然而此次研究之從鉻和鎘的去除結果可得知提供之耗能尚不足以完成整治，但這可以透過增強電流 (10 A/m^2) 或延長整治時間去改進。

第三章 研究方法

摘要

本章節係目前研究之進度流程，於前期報告中建立電極製備方法及評估其可行性，並模擬處理環境以計算電極之壽命，後應用於電化學地質氧化模組實驗，獲得含氯有機污染物於實驗土體之流佈情況，以及電流、土體pH之變化情形，了解電化學地質氧化技術於處理土壤產生之效率及操作流質差異性。

3.1 研究架構

本研究將於電極置備中針對電極種類(RuO_2/Ti 、 MnO_2/Ti)及不同操作流質(citric acid、 Na_2SO_4 、 NaOH 、 NaCl)去探討電極氧化能力之差異；另在電化學地質氧化試驗中，亦將討論不同操作流質、電極種類等參數影響，以瞭解其去除機制，進而討論電化學地質氧化技術去除含氯有機物污染土樣之可行性。研究架構如圖3-1所示。

本研究將以含氯有機物作為目標物質，藉由上述實驗充分探討電動力技術結合雙金屬氧化電極之材質，應用於含氯有機物處理之可行性，從電動力參數計算及量測，分析其主要去除機制，提供遭受環境荷爾蒙及含氯有機物污染土樣一項有效之處理技術。

3.2 1,2-二氯苯液相萃取技術

在實驗過程中，必須收集其兩極之操作流質液，利用液相萃取法將水樣中 1,2-二氯苯萃取至二氯甲烷中，以利 GC 分析之。詳細步驟如下所述：

1. 取 2 ml 1,2-二氯苯水樣於試管中。
2. 加入 2 ml 之二氯甲烷於試管中。
3. 使用旋轉震盪機以 30 rpm 萃取 30 分鐘。
4. 取出試管下層液，即可進行 GC 分析，再加入 2 ml 之二氯甲烷於原試管中。
5. 重複步驟 3~4 一次，即可進行 GC 分析。

3.3 1,2-二氯苯溶劑固相萃取程序

待實驗結束後，將土壤切片分析，利用固相萃取將土壤中之 1,2-二氯苯，移至二氯甲烷中分析，由此得知 1,2-二氯苯在土壤中的分佈情況，詳細步驟如下所述：

1. 取 5g 含 1,2-二氯苯土樣於試管中。

- 2.加入 15 ml 之二氯甲烷於試管中。
- 3.將該試管置於旋轉震盪機，以 30 rpm 萃取 30 分鐘。
- 4.將該試管置入離心機，以 3000 rpm 旋轉 5 分鐘。
- 5.取出試管上層液，再置入於 2 ml 瓶，以利 GC 分析
- 6.重複步驟 3~5 一次，即可進行 GC 分析。

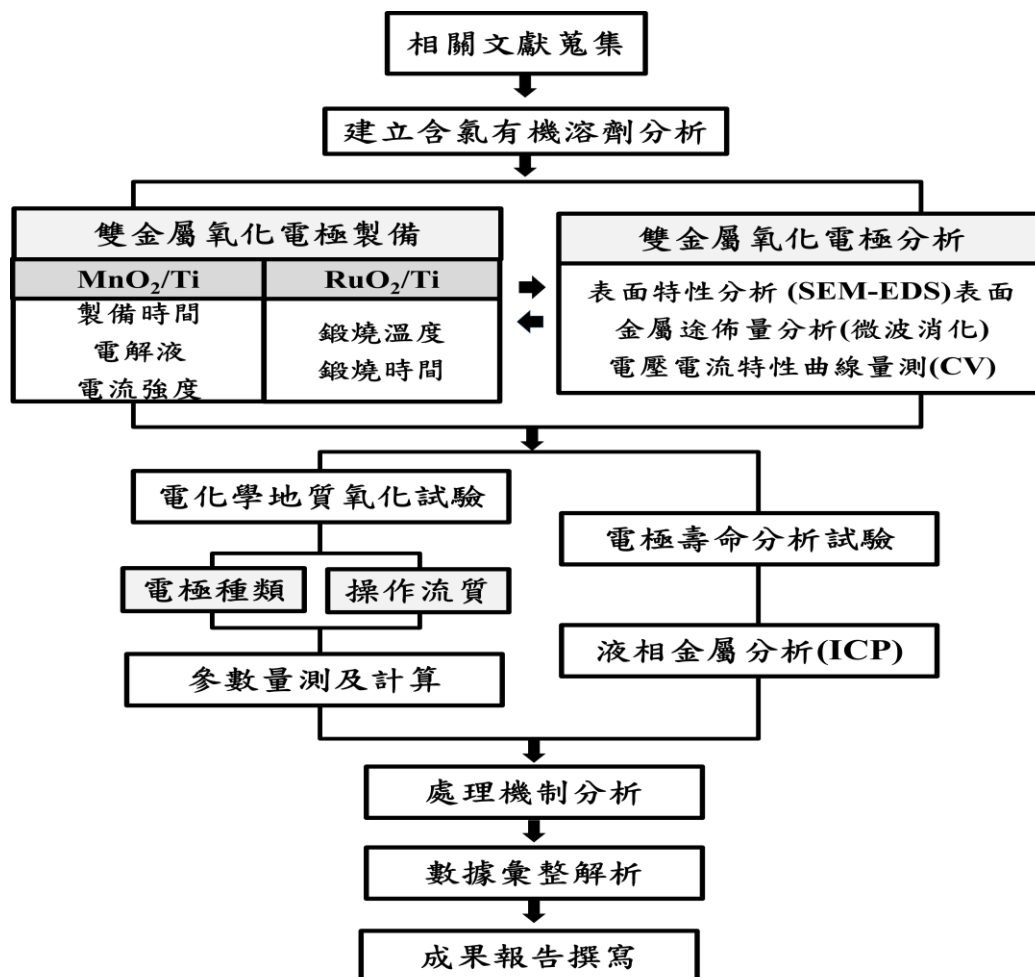


圖3-1 研究架構圖

3.4 GC-氯苯類溶劑分析方法

係以氣密式注射針筒抽取分析樣品 5 μ L，直接注入 GC 進行分析。其分析條件如下：

1. 層析管住:DB-624(30 m \times 0.53 mm (內徑)，膜厚為 1.5 μ m)
2. 注射器溫度:150 $^{\circ}$ C
3. 偵測器溫度:200 $^{\circ}$ C
4. 升溫模式:40 $^{\circ}$ C 保持 1 分鐘，以每分鐘 20 $^{\circ}$ C 升溫至 150 $^{\circ}$ C，並保持 1 分鐘。

5. 載流氣體:氮氣, 8 mL / min
6. 輔助氣體:氮氣, 30 mL / min
7. 氮氣流速:30 mL / min
8. 空氣流速:300 mL / min

3.5 電極製備

3.5.1 MnO₂/Ti 電極

參考Das et al. (2006)之製備方式製作, 其程序如下:

1. 鈦棒用肥皂水去除表面油污。
2. 將清洗好的鈦棒放入HCl加熱攪拌一小時, 進行蝕刻(etching)。
3. 室溫乾燥。
4. 配置適量含有MnSO₄ 及KMnO₄ 之混合溶液(以浸泡欲製備電極3/4高度溶液量為原則, 約500 mL)。
5. 將蝕刻好之鈦棒放入步驟4製備之溶液中, 並通以電流30 min。

3.5.2 RuO₂ /Ti 電極

參考Yang et al. (2000)之製備方式製作, 其程序如下:

1. 鈦棒用肥皂水去除表面油污。
2. 將清洗好的鈦棒放入6M HCl加熱攪拌 (80-90°C), 進行蝕刻(etching)。
3. 室溫乾燥。
4. 將RuCl₃溶於10%的異丙醇/HCl中。
5. 將蝕刻Ti棒放入步驟四之溶液。
6. 取出後放入烘箱10分鐘。
7. 放入高溫爐(500°C)10分鐘。
8. 重複5~7步驟10次, 最後一次在高溫爐一小時即完成。

3.6 電化學地質氧化模組實驗

3.6.1 1,2 二氯苯污染土配置及填裝

污染土配製係將0.75mL 1,2二氯苯溶於100 ml二氯甲烷中, 再摻入300 g乾燥土壤中, 混合攪拌至半乾燥狀態, 待二氯甲烷完全揮發, 即完成污染土樣之配製步驟。於配製完成的污染土中取出土樣五份各5 g, 分別溶於15 ml二氯甲烷中,

置於旋轉式震盪機上以 30 rpm 旋轉 30 分鐘，以氣相層析儀分析之，其誤差小於 3% 而以其平均濃度即為配製濃度。污染土試模填充方式分兩次填裝，首先將污染土填至電動力試模約半滿後，利用 1 kg 的秤錘壓密 10 分鐘，待壓密完成後，取出壓密工具，將土體表面稍刮鬆，並填充第二次之污染土至滿後壓密 10 分鐘即完成。

3.6.2 電化學地質氧化實驗模組

本試驗於長度 22 cm 及內徑 4.2 cm 之玻璃材質試模進行，該試模由陽極槽(5cm 長)、土體(12cm 長)及陰極槽(5cm 長)等三部分所組成。電極槽與土體之間放置耐酸鹼尼龍濾布及玻璃纖維濾紙，氧化電極與不銹鋼棒，分別安置於陽極槽及陰極槽內。詳細設備如圖 3-3 所示。

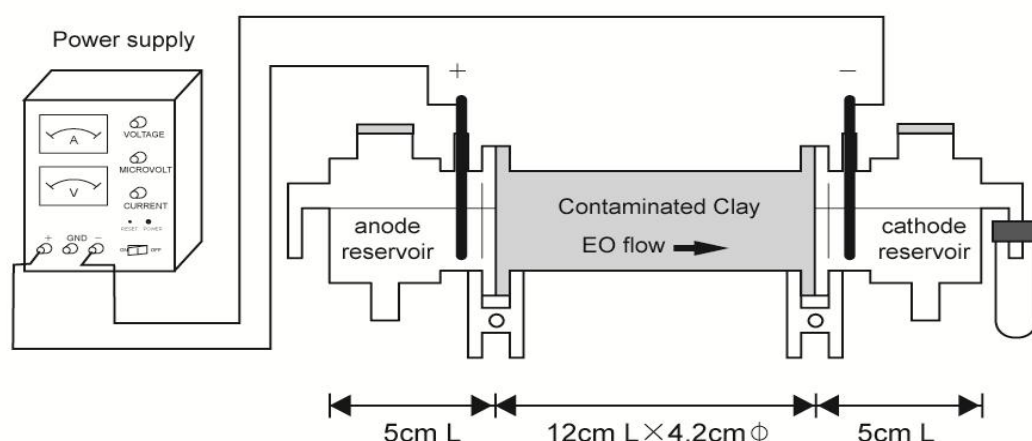


圖 3-2 電化學地質氧化試驗系統示意圖

試驗共進行 23 組試驗，試驗條件如表 3-1 所示，定期於電極槽液採取水樣，檢測溶液中 1,2-二氯苯之濃度，記錄電流、出流量及電極槽

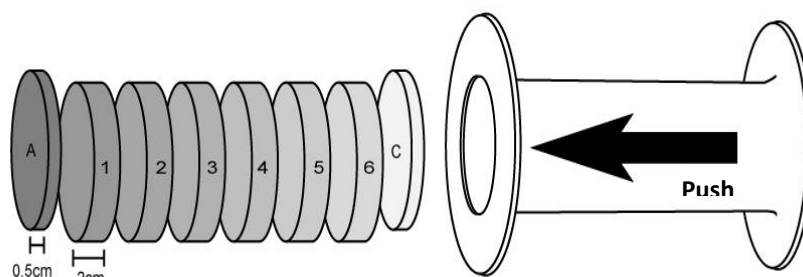


圖 3-3 土壤切片示意圖

液之 pH 值等電動力參數。待完成試驗後如圖 3-4 所示，將試模內污染土壤推出切割成 1-6 段及陰(C)、陽(A)兩極，每段土樣皆測取土壤含水率及 pH 值，而 1-6 段再經萃取後檢測 1,2-二氯苯之殘餘濃度以探討其之去除效率及反應機制。

3.6.3 雙金屬氧化電極塗佈量化實驗

本實驗係利用微波消化方式，將切段之電極溶為液態，而後進行 ICP 之表面金屬塗佈量定量分析。

實驗操作步驟如下：

1. 切割適量雙金屬氧化電極(約500 mg)置入消化試管。
2. 加入氫氟酸5ml以及硝酸5ml後置放over night。
3. 置於微波爐中升溫至280 °C。
4. 加入硼酸15ml，再次置於微波爐中升溫至280 °C
5. 將試管內溶液過濾後進行 ICP 量測。

表 3-1 電化學地質氧化試驗規劃

Test No	Pullutant(mg/kg)	Anode	Processing fluid	Potential Gradient(V/cm)	Potential Time(day)		
1	2800	Ti	DI water	2	5		
2		MT					
3		RT					
4		Ti	2CMC SDS				
5		MT					
6		RT					
7		Ti	0.1M Na ₂ SO ₄				
8		MT					
9		RT					
10		Ti	0.1MNaOH				
11		MT					
12		RT					
13		Ti	0.1MNaCl				
14		MT					
15		RT					
16		Depend on results of Test 1~15				1CMC SDS	
17						3CMC SDS	
18						0.2M Na ₂ SO ₄	
19						0.3M Na ₂ SO ₄	
20						0.2MNaOH	
21						0.3MNaOH	
22						0.2MNaCl	
23						0.3MNaCl	

3.6.4 雙金屬氧化電極壽命分析實驗

本實驗係測定雙金屬氧化電極其使用壽命，進以了解製備電及方法是否完

善，由於電化學氧化反應進行時，會改變陽極槽之槽體 pH，因此藉取記錄之。

以本液相實驗模擬陽極槽pH為3之情形，以瞭解電極在長時間之使用其面是否有剝落解離之情形，以分析電極之使用壽命之期限，本實驗之液相1,2-二氯苯之濃度參考電化學地質氧化試驗之移除能力，選取30 mg/L、電位坡降為2 V/cm處理時間為25天每5天進行一次ICP分析。

實驗操作步驟如下：

- 1.製備30mg/L之1,2-二氯苯，置放雙金屬氧化電極於其中。
- 2.通予電位坡降2 V/cm，五天進行一次採樣。
- 3.使用ICP分析塗佈金屬濃度，紀錄數據並繪圖分析之。

第四章 結果與討論

摘要

本研究目前之主要進度電極製備、電極有效性評估及 Ru/Ti(RT)電極之電化學地質氧化實驗，使用不同操作流質(SDS、Na₂SO₄、NaOH 及 NaCl)之實驗結果，其包含 pH 值之變化、電流密度變化、土體殘留濃度變化及處理之效率，並藉此比較不同流質之優劣，以利未來使用之流質選擇，使用 Ti 電極之處理效率約為 20.5%~34%，其中最佳者為使用 NaOH 之組別，其主要係藉由降解機制(19.3%)去除污染物，其餘流質降解效率約占 8.6%~15.6%，主要藉由電動力移去除除污染物，使用 RT 電極之處理效率最佳為使用 SDS 之 71.2%，其降解效率為 25.3%，主要係藉由電動力移去除除污染物，其他流質之電動力移除效率約為 12.3%~45.2%，系主要之去除機制，MT 電極主要藉由電動力機制移除污染物，效率為 11.5%~43.3%，整體處理效率為 21.3%~51.9%，改變流質濃度之試驗中最佳處理效率者為使用 2CMC SDS，除其所主要之移除效率(45.2%)外，亦有 26%係靠氧化降解去除。

4.1 土壤基本物化性質及採樣

由於土壤在施加電場下會產生吸附、沉澱、溶解、氧化及還原等反應，因此，土壤的組成亦會影響到實驗的效果。電動力法復育技術常受到土壤性質的差異，而有不同處理成效，其中包括土壤質地、pH 值、風化程度、礦物型態等因素影響。本案執行時受限於乾淨土壤取得不易，故此次測試土壤質地為 Loamy Sand，但據本團隊歷年研究經驗，電動力技術應用於 Clay 具可行性的，且處理成效較其他技術為佳。本計畫使用之土壤基本性質分析如表 4-2 所示。

表 4-1 土壤基本性質

Characteristics	Values
Texture	Loamy Sand
Organic content (%)	0.17
Soil pH	7.2
pH _{zpc}	3.44
BET specific surface area (m ² /g)	4.91
CEC(meq/100 g)	1.03
Density (g/cm ³)	2.8
Moisture content(%)	0.87
Hydraulic conductivity(cm/s)	7.5 x 10 ⁻⁷

4.2 雙金屬氧化物電極電壓電流特性曲線分析

電壓電流特性曲線可以有效鑑定雙金屬氧化電極對污染物之氧化還原電位，可藉由峰電位及峰電流之相對變化情形來評估電化學特性，進而調整電化學地質氧化技術之操作流質及電位坡降，探討污染物在不同條件下與雙金屬氧化電極之關係，本研究是藉由循環伏安法量測電極之電壓電流特性，探討雙金屬氧化電極及污染物之相關性，以利後續實驗之進行。

未經處理的 Ti 棒，除在 DI Water 中之峰電流不明顯外，其餘操作流質，所產生之峰電流位置，依序為 0.41V、-0.4V、-0.63V、-0.27V，推論可能為操作流質產生之峰電流，其對二氯苯產生之效率仍不明顯。

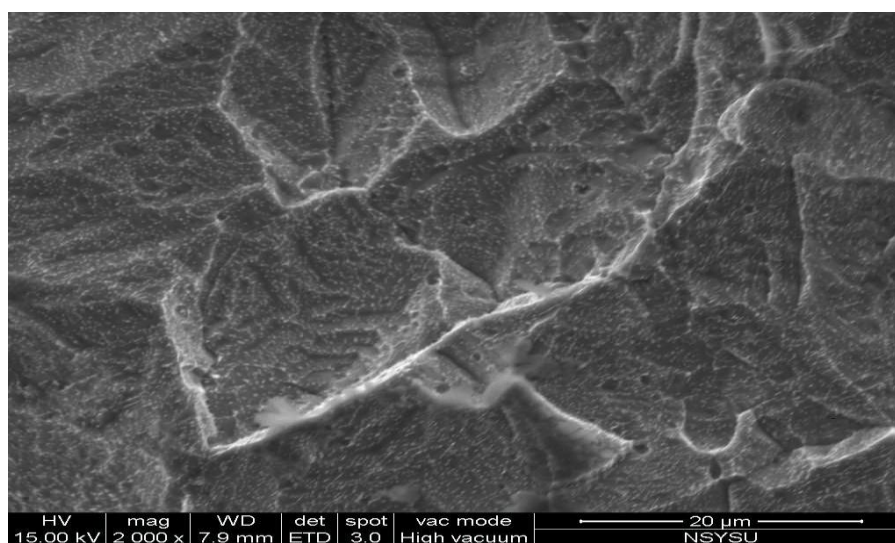
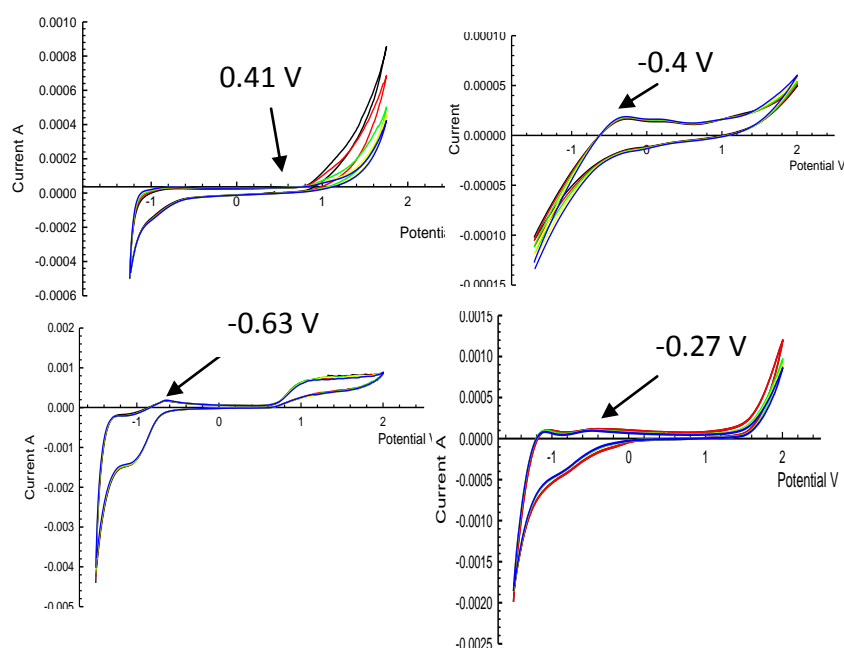


圖 4-1 Ti 電極之電壓電流特性曲線及表面特性
(a)Citric acid; (b)Na₂SO₄; (c)NaOH; (d)NaCl ; (e)SEM

觀察圖 4-2(a)~(d)，MT 電極於各操作流質所產生峰電流之電壓位置分別為 0.81V、-0.6V、0.5V、0.4V。且由 SEM-EDS 圖可看出 Mn 金屬確實有被鍍到 Ti 棒上。如圖 4-3(a)~(d)所示，MT 電極在各操作流質中，其峰電流之電位依次為 0.65V、1.2V、0.2V、1.2V，得知 MT 電極需在較高的電壓情形下才能對 1,2-二氯苯進行氧化還原反應。亦由 SEM-EDS 圖可看出 Ru 金屬確實有被沉積至 Ti 棒上。NaOH 為流質時峰電位較低，顯示 MT 電極效能較易於鹼性環境產生，使用 NaCl 為流質時，其導電性增加，且 Cl⁻可能與電極反應產生 OCl⁻氧化物質，進而增進其處理效能之產生。不同操作流質中之 RT 電極峰電位特性，當使用鹼性流質 NaOH 時，其產生之峰電位為四種流質中最低(0.2 V)，推測原因為鹼性環境下降解效能較易產生，於使

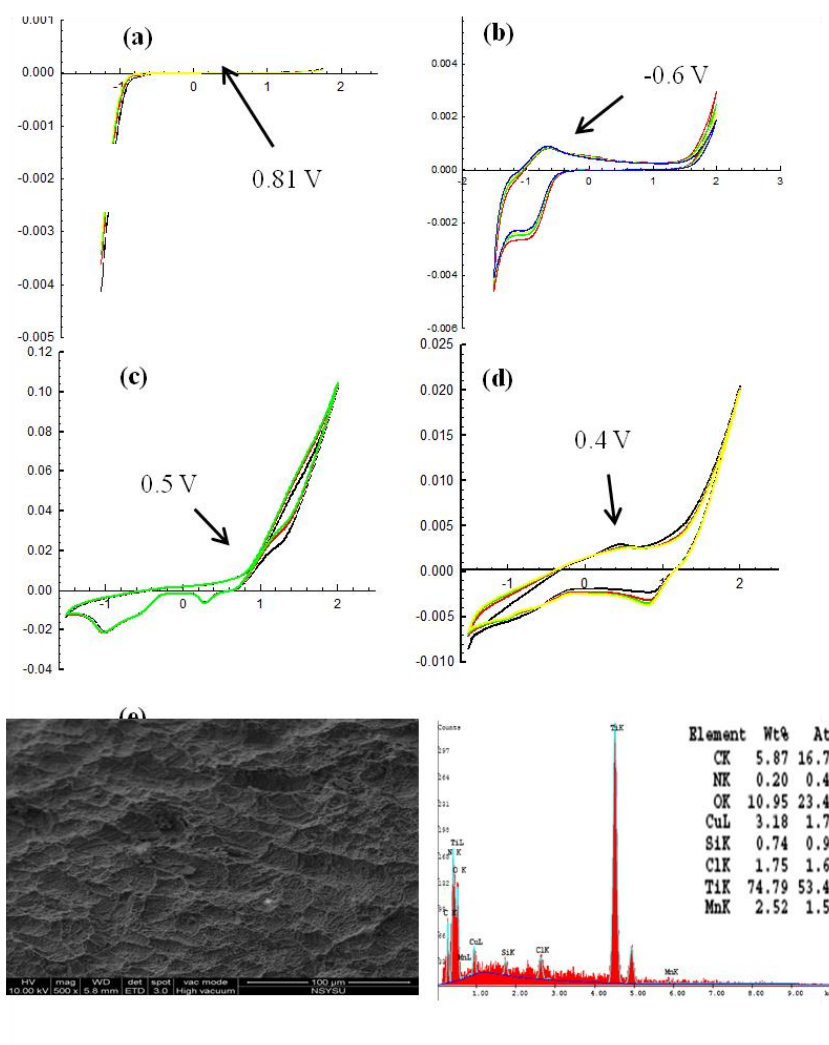


圖 4-2 MT 電極之電壓電流特性曲線及表面特性
(a)Citric acid; (b)Na₂SO₄; (c)NaOH; (d)NaCl ; (e)SEM-EDS

用 Citric acid 時峰電位為 0.65 V，係為四種流質中第二低者，與 MT 電極展現之情況不同，應為不同製備方式之電極，其外層塗佈金屬於酸性環境下，剝離量不同所致，另於使用 Na_2SO_4 及 NaCl 作為流質時，峰電流無明顯之變化，主要原因為不同電極展現之特性亦會不同所致。

由分析結果可見得，當使用 NaOH 作為操作流質時，MT 及 RT 電極產生之峰電位分別為 0.5 V 及 0.2 V，RT 電極相較其他流質所產生之峰電位低，其原因應為當處鹼性環境時，兩種電極效能較易產生，同樣地於使用 Na_2SO_4 之鹼性操作流質實驗中，產生之峰電位亦較低，而以 Citric acid 為流質時，MT 電極之峰電位變化不大，應為電鍍法所製備之電極，其外層塗佈金屬於酸性環境下容易溶解，導致

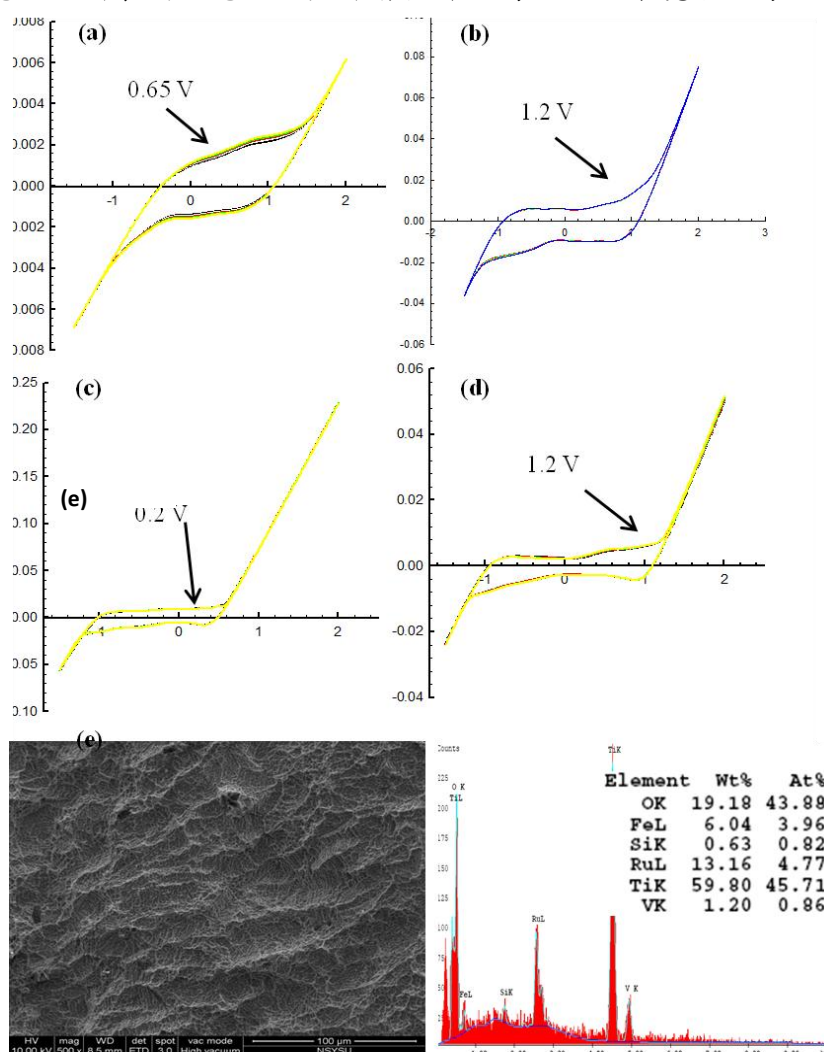


圖 4-3 RT 電極之電壓電流特性曲線及表面特性
(a)Citric acid; (b) Na_2SO_4 ; (c) NaOH ; (d) NaCl ; (e)SEM-EDS

效能產生受抑制，RT 電極之峰電位則有明顯降低，顯示沉積法製備之電極於酸性環境受影響較低，NaCl 為操作流質時，MT 之峰電位有所下降，但 RT 之電位仍較高，此應為電極特性不同所致。

4.3 雙金屬氧化物電極塗佈金屬量化分析

雙金屬氧化電極之塗佈方式如前述，分別利用電鍍及沉積法製備 MT 和 RT 電極，其金屬塗佈量係將電極棒切割後，經微波消化溶解，再以 ICP 分析，分別之塗佈量如表 4-3~3 所示，各段錳之塗佈量依序為 6.90、6.64、7.26、8.03、8.45、9.31mg，而其塗佈穩定性可由塗佈量比例及標準偏差見得，塗佈量之比例為 $1.56 \pm 0.14\%$ ，顯示 MT 電極製備之穩定性已達成效，各段 RT 電極之鈦塗佈量為 5.76、6.32、7.10、7.72、8.79、8.01mg，塗佈量之比例則為 $1.47 \pm 0.17\%$ ，顯示 RT 電極之製備技術相當穩定，未來將以同樣之方式製備後續實驗使用之電極，並定時查核其金屬塗佈量。

表 4-3 MT 電極之 Mn 金屬塗佈量				表 4-4 RT 電極之 Ru 金屬塗佈量			
Section	Mn (mg)	MT (mg)	Mn/MT (wt %)	Section	Ru (mg)	RT (mg)	Ru/RT (wt %)
1	6.90	445	1.55	1	5.76	440	1.31
2	6.64	485	1.37	2	6.32	490	1.29
3	7.26	497	1.46	3	7.10	493	1.44
4	8.03	508	1.58	4	7.72	511	1.51
5	8.45	515	1.64	5	8.79	514	1.71
6	9.31	523	1.78	6	8.01	517	1.55
Total	46.58	2973	1.56 ± 0.14	Total	43.70	2965	1.47 ± 0.17

4.4 雙金屬氧化電極壽命分析

為節省成本及瞭解金屬電極之效能持久性，因此對於兩種雙金屬氧化物電極作壽命分析之實驗，實驗方法為將電極置於不同操作流質溶液中，並通以電流，於不同時間進行採樣分析，其總日程為 25 天，本實驗主要目的為了解電極之再利用可能性，實驗結果如表 9~10，隨時間之變化繪如圖 4-4 所示，MT 電極總解離量約為 24%~28%，RT 電極為 18%~21%，解離量之差異應為至被方式不同所產生，電鍍法製備之 MT 電極較高，而沉積法經過高溫煅燒，其外部塗佈金屬較不易剝落所致，由實驗之趨勢可看出，當使用酸鹼性流質時其解離量部分較於使用 DI Water 之實驗高，推估其原因應為酸鹼性溶液會使雙金屬氧化物電極外層之金屬剝落，因此使得溶液中金屬量增加，而使用 NaCl 作為操作流質時，剝離量約 18~25.4%，其金屬剝離量於實驗初期更大於使用酸鹼流質之實驗，其原因應為實驗過程中會

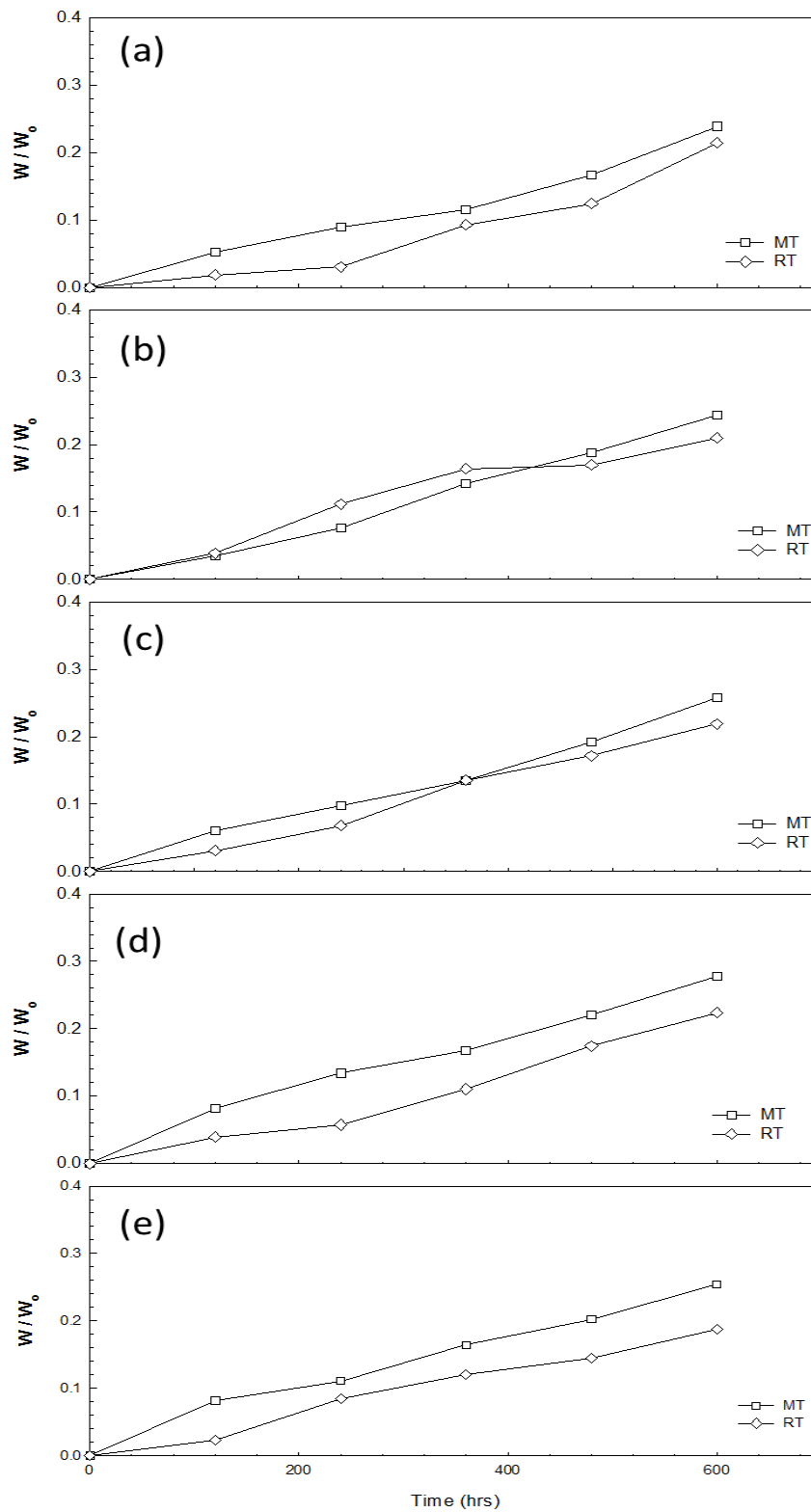


圖 4-4 雙金屬氧化物電極金屬溶出量
(a)DI Water; (b)Citric acid; (c) Na_2SO_4 ; (d)NaOH; and (e)NaCl

與 Cl^- 反應產生 OCl^- ，使得塗佈金屬被氧化進而溶解剝離所致。此部分之驗證待後續研究進行實驗偵測 OCl^- 之存在。

4.5 操作流質種類對 1,2 二氯苯處理效能之影響

本實驗係探討雙金屬氧化電極種類、不同操作流質種類，對於二氯苯污染土壤處理效率之影響，選定 DI Water、SDS (0.1M)、 Na_2SO_4 (0.1M)、NaOH (0.1M) 及 NaCl (0.1M) 作為操作流質之種類，共進行 23 組實驗，實驗結果彙整如表 4-5 所示。

後續討論實驗參數中對於二氯苯之降解率、移除率、殘留率以及處理效率定義如式 1~4 所示，電力耗損如式 5~6 所示。

$$S = \frac{W_{\text{Soil}}}{W_0} \times 100\% \quad (4-2)$$

$$T = 100 - S \quad (\%) \quad (4-3)$$

$$R = \frac{W_0 - W_{\text{Soil}}}{W_0} \times 100\% \quad (4-4)$$

$$\eta = \frac{W_0 - W_{\text{Soil}} - W_{\text{reservoir}}}{W_0} \times 100\% \quad (4-5)$$

式中

η ：二氯苯之降解率(%) (degradation efficiency)

R：二氯苯之移除率(%) (removal efficiency)

S：二氯苯之殘留率(%) (residual efficiency)

T：二氯苯之處理效率(%) (treatment efficiency)

W_0 ：原始二氯苯含量(mg)

W_{Soil} ：二氯苯殘留於土壤中之含量(mg)

$W_{\text{reservoir}}$ ：二氯苯於兩極槽中所收集之含量(mg)

$$P = V \cdot I \cdot t \quad (4-6)$$

$$P_c = P \cdot A \cdot L \cdot 1000 \quad (4-7)$$

式中

V：總電壓(V); I：瞬時電流(mA); t：經歷時間(hr)；

P：功率(wh); A：管柱截面積(cm^2); L：管柱長度(cm)；

P_c ：電力耗損 (Kwh/m^3)

表4-4 電化學地質氧化技術試驗結果彙整表

Test No	Anode	Processing fluid	Potential Gradient (V/cm)	Processing Time (day)	Q _e (cm ³ /s)	K _e (cm ² /V-s)	Power Consumption (kwh/m ³)	Treatment Efficiency (%)
1	Ti	DI water	2	5	2.41 x10 ⁻⁴	8.69 x10 ⁻⁶	24182.8	20
2	MT				2.32 x10 ⁻⁴	9.23 x10 ⁻⁶	21753.5	21.4
3	RT				3.15 x10 ⁻⁴	11.36 x10 ⁻⁶	22415.9	23.3
4	Ti	2 CMC SDS			3.36 x10 ⁻⁴	12.11 x10 ⁻⁶	33537.2	26.3
5	MT				3.48 x10 ⁻⁴	12.47 x10 ⁻⁶	39332.8	65.2
6	RT				3.70 x10 ⁻⁴	13.37 x10 ⁻⁶	44797.1	71.2
7	Ti	0.1M Na ₂ SO ₄			3.08 x10 ⁻⁴	11.11 x10 ⁻⁶	120533	24
8	MT				3.17 x10 ⁻⁴	11.55 x10 ⁻⁶	120953	35.3
9	RT				3.24 x10 ⁻⁴	11.70 x10 ⁻⁶	122834	47.4
10	Ti	0.1M NaOH			2.64 x10 ⁻⁴	9.52 x10 ⁻⁶	58516.9	34.4
11	MT				2.66 x10 ⁻⁴	9.85 x10 ⁻⁶	55352.5	40.8
12	RT				2.78 x10 ⁻⁴	10.02 x10 ⁻⁶	54948.4	57
13	Ti	0.1M NaCl			3.80 x10 ⁻⁴	13.70 x10 ⁻⁶	178357.1	32.0
14	MT				4.13 x10 ⁻⁴	14.12 x10 ⁻⁶	155322.3	59.7
15	RT				4.17 x10 ⁻⁴	15.04 x10 ⁻⁶	144401.2	62.9
16	RT	1CMC SDS			3.23 x10 ⁻⁴	11.74 x10 ⁻⁶	42147.8	58.9
17		3CMC SDS			3.85 x10 ⁻⁴	14.40 x10 ⁻⁶	48721.3	75.4
18		0.2M Na ₂ SO ₄			3.02 x10 ⁻⁴	9.43 x10 ⁻⁶	119483.5	44.2
19		0.3M Na ₂ SO ₄			3.48 x10 ⁻⁴	12.30 x10 ⁻⁶	134231.4	48.1
20		0.2M NaOH			2.73 x10 ⁻⁴	8.99 x10 ⁻⁶	53532.2	58.4
21		0.3M NaOH			3.19 x10 ⁻⁴	10.74 x10 ⁻⁶	58372.1	59.3
22		0.2M NaCl			3.99 x10 ⁻⁴	13.95 x10 ⁻⁶	142853.4	64
23		0.3M Na Cl			4.34 x10 ⁻⁴	16.11 x10 ⁻⁶	157234.3	66.1

4.5.1 操作流質土壤電流密度之影響

實驗電流密度隨之時間變化如圖 4-5 所示，圖 4-5(a)為 Ti 電極於不同操作流質之電流密度變化，T/NaCl(Ti、NaCl)之電流於 12 小時達到最高 207.94 mA/cm²，其顯著之電流值係因 NaCl 為一電解質，當用做操作流質時將使電解反應更劇烈，產生大量氫離子及氫氧根離子，增加土柱之導電性，而 T/NaOH(Ti、NaOH)之電流峰值則較其他組實驗晚出現，約於 24 小時時產生，而後緩慢下降，於添加

流質後又產生短暫上升，再趨平穩，T/Na₂SO₄(Ti、Na₂SO₄)之情形則更為顯著，於第一次峰值產生後，在 48 小時(121.3 mA/cm²)及 72 小時(154.51 mA/cm²) 同樣也有因添加流質所產生之峰值，72 小時之峰值甚至較於 12 小時(64.98 mA/cm²)高，其原因應為離子之濃度增加，導電性增加所致，T/SDS(Ti、SDS)之變化情形較為平緩，但與使用 DI water 之 T/DI water 相較，則略有不同，應為 SDS 將土壤中物質增溶，間接導致導電性略增。

圖 4-5(b)為使用 RT 電極與不同操作流質之實驗，RT/NaCl(RT、NaCl)同樣為最顯著之組別，其峰值約為 288.81 mA/cm²，較 T/NaCl 之 207.94 mA/cm² 高出許多，顯示 RT 電極所產生之電化學反應應更為激烈，因此產生高導電性，RT/NaOH 及 RT/Na₂SO₄ 亦有流值添加後之峰值增加情形產生，RT/SDS 則與 T/SDS 略有差異，峰值產生後約經 24 小時才趨於平緩，應為 RT 電極於 SDS 流質所產生之特性不同所致。

圖 4-5(c)係 MT 電極於不同流質之電流密度監測結果，與 RT 電極相同，使用 NaCl 組別為趨勢明顯之組別，最高峰值為 12 小時之 288.81 mA/cm² 而後開始下降，但於 MT 電極之實驗組別並未出現如 RT 電極時補充流質所造成的次高峰，原因應係 MT 電極所造成之電滲透流較慢，無法快速將補充之流質導入土壤內，增加其導電性，亦可能影響後續處理之效率。

4.5.2 操作流質對土壤 pH 之影響

實驗結果繪如圖 4-6，圖 4-6(a)為 Ti 電極於不同操作流質情形下之 pH 分布情形，其中 T/NaCl 之 pH 變化情形最為顯著，主因為使用 NaCl 作為操作流質時，其電導度大幅增加，使得電解劇烈，氫離子產生量增加，亦增大電滲透流，T/NaOH 之實驗中，pH 變化較為趨緩，因 NaOH 為一鹼性流質，可控制土體之 pH 處於較偏鹼性之情形，亦可增加導電性加速電滲流流速，T/SDS 及 T/Na₂SO₄ 則沒有像前兩種流質有明顯之變化性。

使用 MT 電極於不同流質實驗結果繪如圖 4-6(c)，其 pH 分布大致為靠近陽極槽偏酸性陰極則微鹼性，其原因係電動力進行中會對兩級槽液進行電解，於陽極產生氫離子，陰極產生氫氧根離子，進而影響靠近槽液土壤之酸鹼度，而於使用 NaOH 之組別時其 pH 分布均偏向鹼性，主要係因為 NaOH 為鹼性物質，應用於操

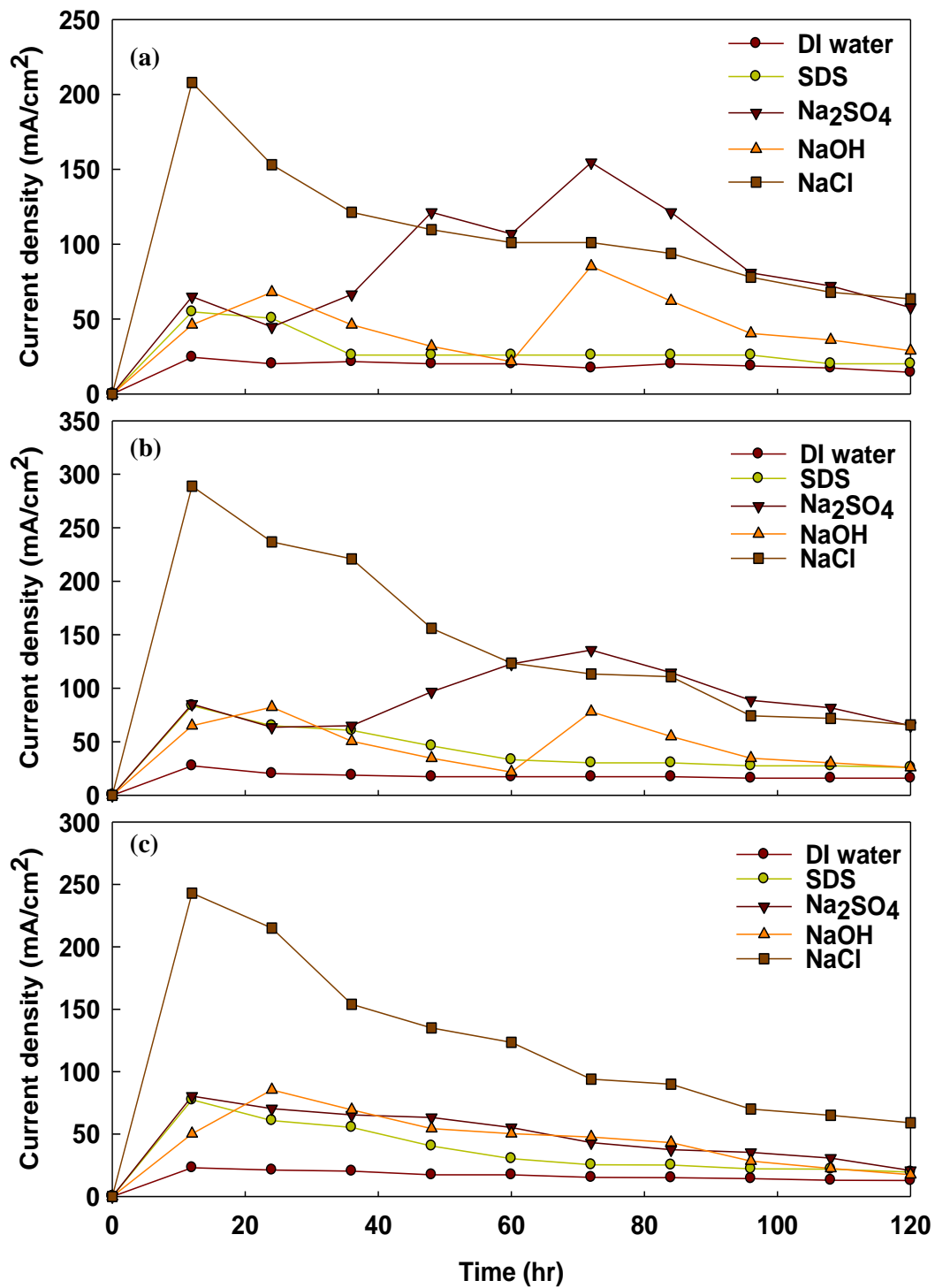


圖 4-5 操作流質種類對電流密度之影響
(a)Ti ; (b)RT ; (c)MT

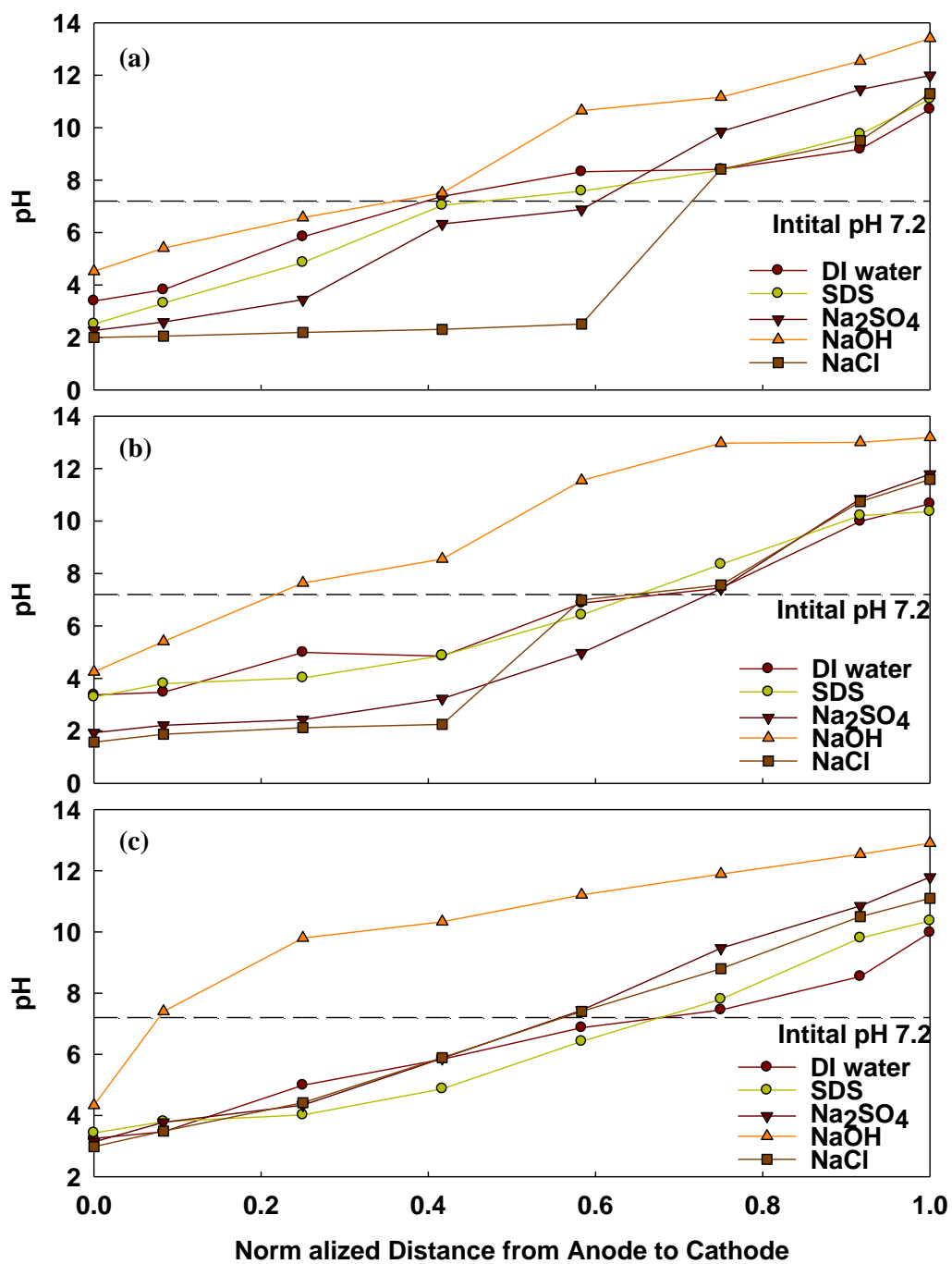


圖 4-6 操作流質對土壤 pH 之影響

(a) Ti ; (b)RT ; (c)MT

作流質時可中和土壤達到控制 pH 之目的，而於其他組別之實驗較無明顯之 pH 變化產生，由陽極至陰極 pH 穩定提升。

4.5.3 處理效率及處理機制解析

電化學地質氧化實驗處理機制彙整如表 4-6，土體殘留濃度繪如圖 4-7(原始數據參見附錄 B)，圖 4-7(a)係使用 Ti 電極及不同操作流質處理之結果，使用 Ti 電極組別之處理效率分別為 34.4%(NaOH) > 32.0%(NaCl) > 26.3%(SDS) > 24.0%(Na₂SO₄) > 20.0%(DI water)，由圖中可發現，T/NaOH 有累積超過配製濃度情形產生，推測其原因是使用 NaOH 作為操作流質時所產生之電滲透流大，將靠近陽極之二氯苯帶往陰極，亦產生離子遷移效應，使得兩者在較靠中間之部分發

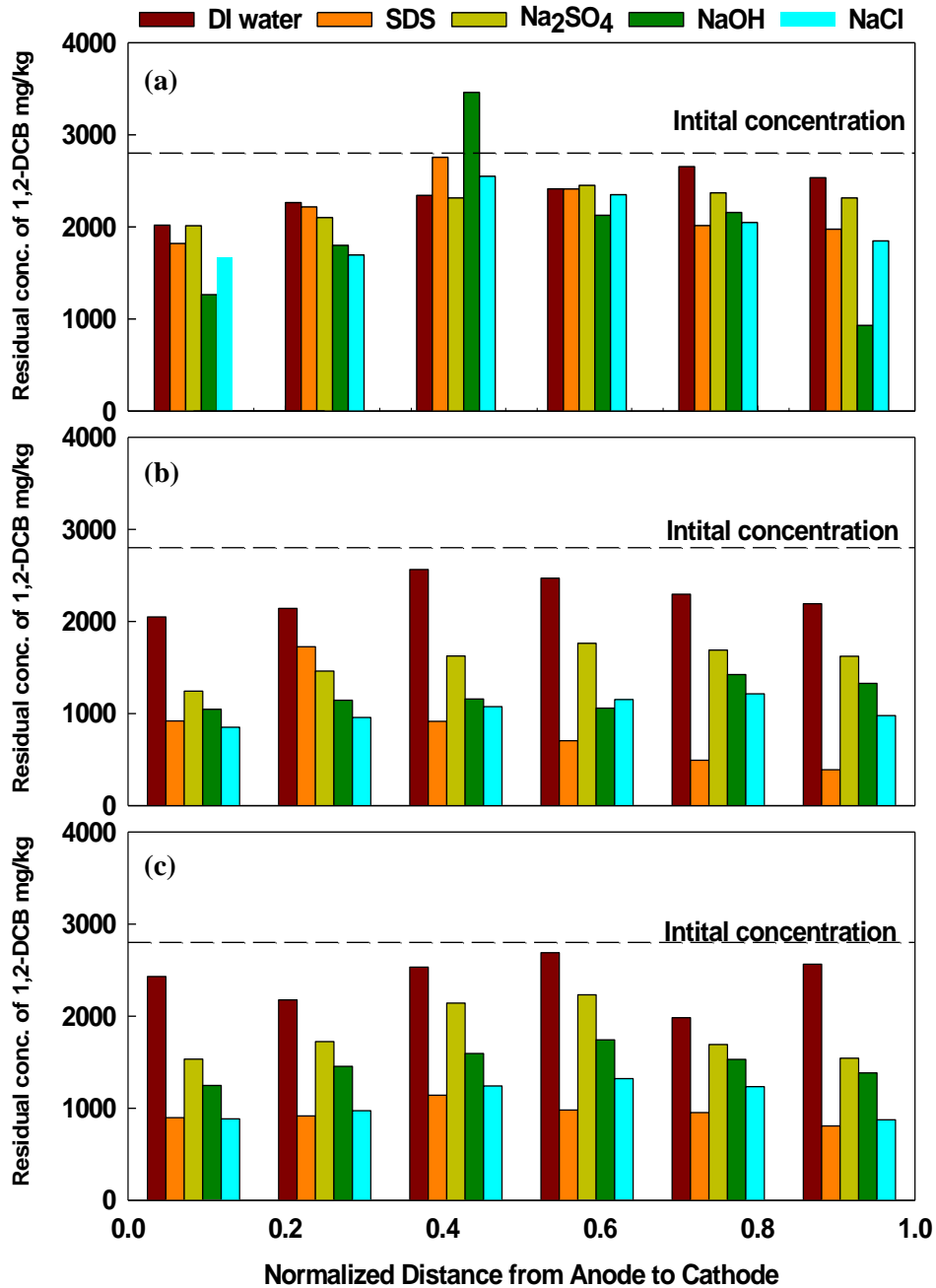


圖 4-7 操作流質對土壤殘留濃度之影響

(a)Ti；(b)RT；(c)MT

表 4-5 電化學地質氧化實驗處理機制彙整表

Test NO.	Anode electrode	Processing fluid	Fraction of 1,2-DCB						(7) Removal (%)	(8) Total degradation (%)	(9) Treatment (%)
			(1) 1,2-DCB (mg)	(2) Soil (mg)	Liquid phase						
					Anode		Cathode ^f				
					(3) Collected (mg)	(4) Degradated (mg)	(5) Subtotal (mg)	(6) Collected (mg)			
1	Ti	DI water	637	509.6 (80.0%) ^a	6.6 (1.0%) ^b	54.8 (8.6%) ^c	61.4 (9.6%) ^d	66.0 (10.4%) ^e	11.4	8.6	20.0
2	MT		620	487.3 (78.6%) ^a	4.7 (0.8%) ^b	61.4 (9.9%) ^c	66.1 (10.7%) ^d	66.3 (10.7%) ^e	11.5	9.9	21.4
3	RT		605	464.0 (76.7%) ^a	7.3 (1.2%) ^b	66.6 (11.0%) ^c	73.8 (12.2%) ^d	67.0 (11.1%) ^e	12.3	11.0	23.3
4	Ti	2CMC SDS	611	450.3 (73.7%) ^a	0.6 (0.1%) ^b	63.5 (10.4%) ^c	64.2 (10.5%) ^d	96.5 (15.8%) ^e	15.9	10.4	26.3
5	MT		619	215.4 (34.8%) ^a	7.3 (1.2%) ^b	135.6 (21.9%) ^c	143.0 (23.1%) ^d	260.8 (42.1%) ^e	43.3	21.9	65.2
6	RT		619	178.3 (28.8%) ^a	3.5 (0.6%) ^b	160.9 (26.0%) ^c	164.7 (26.6%) ^d	276.3 (44.6%) ^e	45.2	26.0	71.2
7	Ti	0.1M Na2SO4	630	478.8 (76.0%) ^a	6.7 (1.1%) ^b	70.7 (11.1%) ^c	77.4 (12.3%) ^d	74.6 (11.8%) ^e	12.9	11.1	24.0
8	MT		620	401.1 (64.7%) ^a	3.3 (0.5%) ^b	81.8 (13.2%) ^c	84.9 (13.7%) ^d	133.9 (21.6%) ^e	22.1	13.2	35.3
9	RT		625	328.75 (52.6%) ^a	7.2 (1.2%) ^b	123.8 (19.8%) ^c	131.3 (21.0%) ^d	165.3 (26.4%) ^e	27.6	19.8	47.4
10	Ti	0.1MNaOH	627	411.3 (65.6%) ^a	5.8 (0.9%) ^b	94.7 (15.1%) ^c	100.32 (16%) ^d	115.4 (18.4%) ^e	19.3	15.1	34.4
11	MT		622	368.2(59.2%) ^a	3.5 (0.6%) ^b	105.7 (17.0%) ^c	109.5 (17.6%) ^d	144.3 (23.2%) ^e	23.8	17.0	40.8
12	RT		629	270.5 (43.0%) ^a	8.2 (1.3%) ^b	88.1 (14.0%) ^c	96.2 (15.3%) ^d	262.3 (41.7%) ^e	43.0	14.0	57.0
13	Ti	0.1MNaCl	633	430.0 (68.0%) ^a	6.1 (1.0%) ^b	98.7 (15.6%) ^c	105.1 (16.6%) ^d	97.8 (15.4%) ^e	16.4	15.6	32.0
14	MT		624	268.3 (40.3%) ^a	7.0 (1.1%) ^b	171.0 (27.4%) ^c	177.84 (28.5%) ^d	194.7 (31.2%) ^e	32.3	27.4	59.7
15	RT		623	231.1 (37.1%) ^a	3.2 (0.5%) ^b	157.6 (25.3%) ^c	160.7 (25.8%) ^d	231.1 (37.1%) ^e	37.6	25.3	62.9
16	RT	1CMC SDS	629	258.5 (41.1%) ^a	6.1 (1.0%) ^b	101.9 (16.2%) ^c	108.2 (17.2%) ^d	262.4 (41.7%) ^e	42.7	16.2	58.9
17		3CMC SDS	611	150.3 (24.6%) ^a	6.3 (1.0%) ^b	143.0 (23.4%) ^c	149.1 (24.4%) ^d	311.6 (51.0%) ^e	52.0	23.4	75.4
18		0.2M Na2SO4	618	344.8 (55.8%) ^a	4.2 (0.7%) ^b	100.7 (16.3%) ^c	105.1 (17.0%) ^d	168.3 (27.2%) ^e	27.9	16.3	44.2
19		0.3M Na2SO4	623	323.3 (51.9%) ^a	6.9 (1.1%) ^b	108.4 (17.4%) ^c	115.3 (18.5%) ^d	184.4 (29.6%) ^e	30.7	17.4	48.1
20		0.2MNaOH	631	262.5 (41.6%) ^a	3.2 (0.5%) ^b	105.4 (16.7%) ^c	108.5 (17.2%) ^d	259.9 (41.2%) ^e	41.7	16.7	58.4
21		0.3MNaOH	621	252.7 (40.7%) ^a	8.0 (1.3%) ^b	111.8(18.0%) ^c	119.8 (19.3%) ^d	248.4 (40.0%) ^e	41.3	18.0	59.3
22		0.2MNaCl	614	221.0 (36.0%) ^a	6.4 (1.0%) ^b	168.9 (27.5%) ^c	175.0 (28.5%) ^d	218.0 (35.5%) ^e	36.5	27.5	64.0
23		0.3MNaCl	619	209.8 (33.9%) ^a	4.3 (0.7%) ^b	181.4 (29.3%) ^c	185.7 (30.0%) ^d	223.5 (36.1%) ^e	36.8	29.3	66.1

1,2-DCB: 2800 mg/kg; ^a:(2) ÷ (1) x 100 % ; ^b:(3) ÷ (1) x 100 % ; ^c:(4) ÷ (1) x 100 % ; ^d:[(3) + (4)] ÷ (1) x 100 % ; ^e:(6) ÷ (1) x 100 % ; ^f:No degradation of BPA was occurred in cathode reservoir.

(4) = [(1)-(2)-(3)-(6)] ; (5) = (3)+(4) ; (7) = [(3)+(6)] ÷ (1) x 100 % ;(8) = (4) ;(9) = [(1) - (2)] ÷ (1) x 100 %

但對整體之處理效率係有所增加之，T/SDS 亦有累積情形產生，SDS 對二氯苯增溶後移動性增加，但由於 SDS 無法增加大量電導度，因此累積情形較不明顯，T/NaCl 處理效率較佳主要原因是使用 NaCl 作為操作流質時，其導電性大幅增加，有較大的電滲透流可使污染物較容易移動所致。

圖 4-7(b)為使用 RT 電極及不同流質之實驗結果，當使用 RT 電極後，處理之效率均較 Ti 電極大幅增加，其處理效率分別為 71.2%(SDS) > 62.9% (NaCl) > 57.0%(NaOH) > 47.4%(Na₂SO₄) > 23.3% (DI water)，使用 SDS 及 RT 電極之組別之處理效果為最佳，其主要原因係 SDS 對二氯苯之增溶，且當使用 RT 電極時，電化學

反應較為劇烈，使得電滲透流增加，提升處理之效率，RT/NaCl 除前述所提到之高電導度產生的電滲透流外，由於使用了 Ru/Ti 之雙金屬氧化電極，在陽極會產生氫氧自由基，同時提升了降解之效能，因此處理效率有大幅之躍昇，相較下其他組別之處理效率亦有所增加，但並未如此兩組實驗增加之明顯，主要原因應是不同電極與不同流質之對應性關係，加成效益大小之差異所致。

MT 電極於不同流質土壤殘留濃度繪如圖 4-7(c)，於使用 MT 電極之組別其土壤污染物濃度分布大致為靠近陰陽極濃度較低，土柱中段則較為偏高，其主要原因係電動力行為發生時，產生電滲透流將污染物由陽極往陰極沖提，亦有離子遷移行為發生使污染物往陽極移動，因此於陰陽極端之污染物濃度相對較低，MT 電極之組別亦未產生較明顯之堵塞累積情形，雖處理效率與 Ti 電極相較有些微提昇，但其整體之處理效益仍較 RT 電極低，主要應係不同電極之特性所致，MT 可能較不適宜處理含氯類有機物。

圖 4-8 係不同電極於不同流質下處理機制圖，Ti 電極之處理機制如圖 4-8(a)所示，使用 Ti 做為電極時，其主要之去除機制係藉由電動力移除，效率約為 11.4~16.4%，而降解效率則為 8.6~19.3%，處理效率最佳者為使用做為流質 NaOH 之 32.0%，其次為 NaCl (34.4%)，由實驗結果可發現 Ti 電極於處理含氯有機物時效果低下，無法有效去除。

圖 4-8(b)為 RT 電極於不同操作流質之處理機制圖，與使用 Ti 電極之結果相比，使用 RT 電極之處理效率有所提升，且在降解率的部分有大幅度增加，顯示 RT 電極對於處理污染物之降解效能較 Ti 增加許多，提升 10~15% 不等之效率，顯示雙金屬氧化電極能夠有效將污染物降解及移除，減少土體中之污染情形。

MT 電極於不同流質處理二氯苯之效率(如圖 4-8(c))分布約在 21.4~65.2% 間，

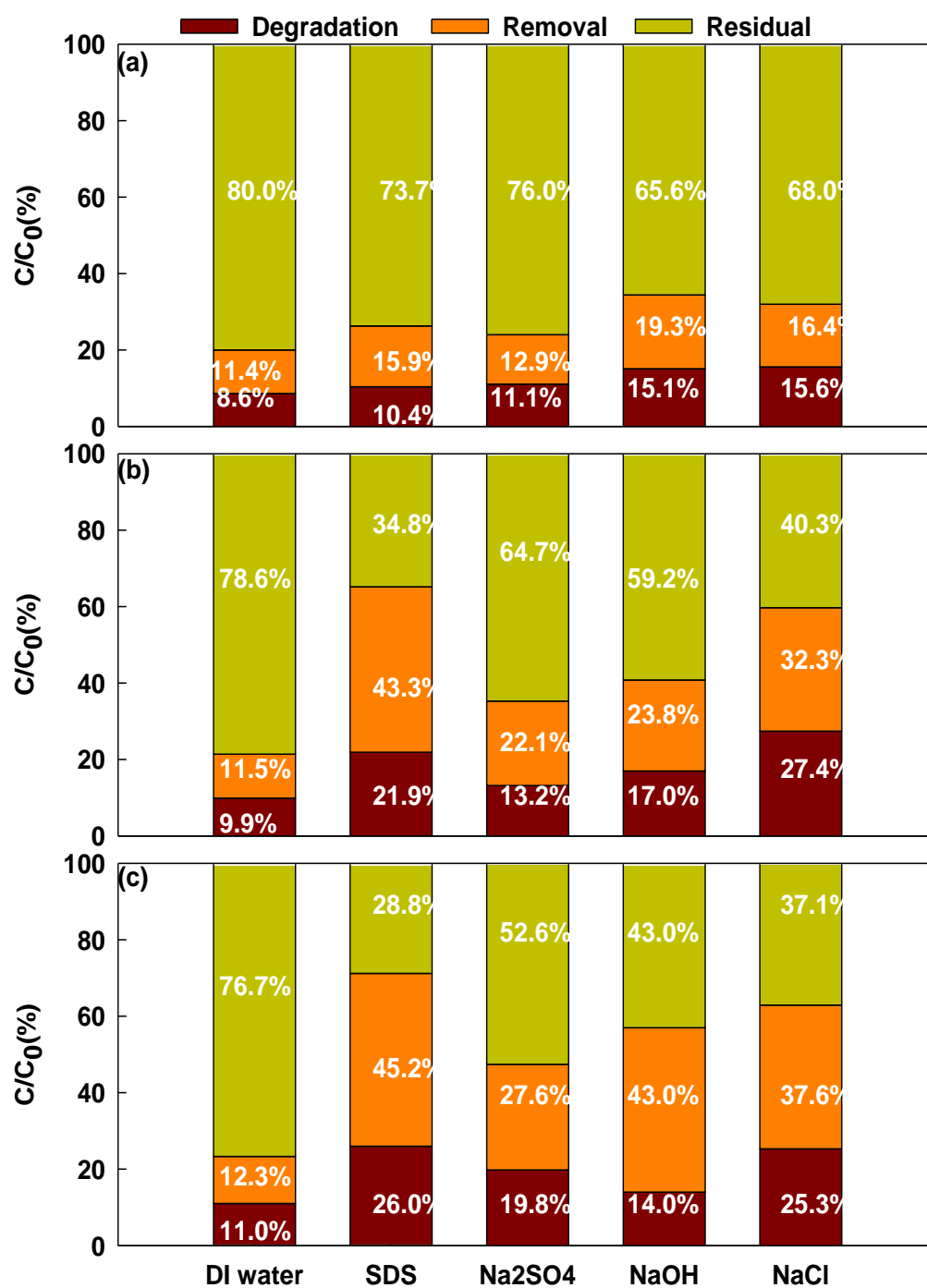


圖 4-8 操作流質種類對處理機制之影響

(a)Ti ; (b)MT ; (c)RT

其中效率最高者為使用 SDS 做為流質之組別(65.2%)，主要係界面活性劑 SDS 增加

二氯苯之溶解度，使之移動性增加，較易移出土壤，其次係使用 NaCl(59.7%)，當使用 NaCl 作為操作流質時，土壤之導電性將大幅增加，亦增進其電化學及電動力行為，增加電解強度、電滲透流流速等，而有效增進了二氯苯之處理效率，但其處理效率與 RT(SDS 71.2%、NaCl 62.9%)相較仍較差，因此後續流質濃度實驗選擇使用 RT 電極進行。

4.6 改變操作流質濃度對 1,2-二氯苯處理效能之影響

4.6.1 電動力行為

改變流質濃度之實驗結果彙整如 4-5，土壤電流密度隨時間之變化繪如圖 4-9，圖 4-9(a)係改變界面活性劑 SDS 之 CMC 濃度之實驗，希望藉由增加濃度可有效增加二氯苯溶解度，於電流密度分布圖中可見得，當 SDS 濃度提升時，其造成之電流亦有所提升之，應是土壤中離子溶出量亦有所提升，因此增進了電流量，也可由此推論其造成之電滲透流亦較大，可移除較多之二氯苯。

利用不同濃度 Na_2SO_4 為流質之實驗繪如圖 4-9(b)，電流之趨勢隨濃度提升同時增加，主要係 Na_2SO_4 溶於水時解離，增加土壤之導電性，濃度愈高其解離之離子數亦越多，因此其電流密度獲得提升。

圖 4-9(c)係改變 NaOH 濃度之實驗結果，於此組試驗藉由改變 NaOH 濃度，望增進二氯苯之溶解度，由圖中可見隨 NaOH 濃度提升，電流密度有有效之提昇，並且有第二個電流峰值出現，主要原因應係使用 NaOH 為流質時，槽液出流較多，而於補充槽液時，會同時補充土中之離子，使之維持一定之導電度，而無明顯之下降趨勢，甚至再上昇。

NaCl 係一強電解質，而於實驗中藉由改變其濃度，望增進於處理二氯苯之電化學效應及處理效能，由電流密度監測結果可發現，當使用 NaCl 做為流質時，電流密度最高值約為 300 mA/cm^2 ，而隨濃度提升可增加到約 330 mA/cm^2 ，在高電流之情形下，電極之降解效能有所提升，電滲透流流速同時加快，使得整體處理效率增加。

流質濃度改變對土體之 pH 影響剖面圖繪如圖 4-10，流質濃度改變大致對土壤 pH 分布情況無明顯改變，除使用 NaOH 為流質之試驗組別，隨 Ph 提升使得整體土壤之 pH 更偏鹼性，使用 NaCl 強電解質之組別，在靠近陰陽極槽體之土壤分別發生了更酸及更鹼的情況，主要是由於導電性增加使得電解效益大幅提升，而影響 pH 之氫離子及氫氧根離子大量產生所致。

圖 4-10(a)係不同 SDS 濃度之壤 pH 剖面圖，於此組別試驗中，pH 之分布較為

相近陽極約為 3，陰極則為 10.5，而中段土壤之 pH 則是由陽極往陰極上升，與一般電動力處理後之土壤 pH 分布相似。

改變 Na_2SO_4 濃度之土壤 pH 剖面圖繪如圖 4-10(b)，於此組實驗中，陰陽極 pH 值之差距更高，陽極約為 2，而陰極為 12，造成如此高差距的原因係當使用 Na_2SO_4 做為流質時，土壤中的導電性能獲得提升，產生之氫離子及氫氧根離子量增多，

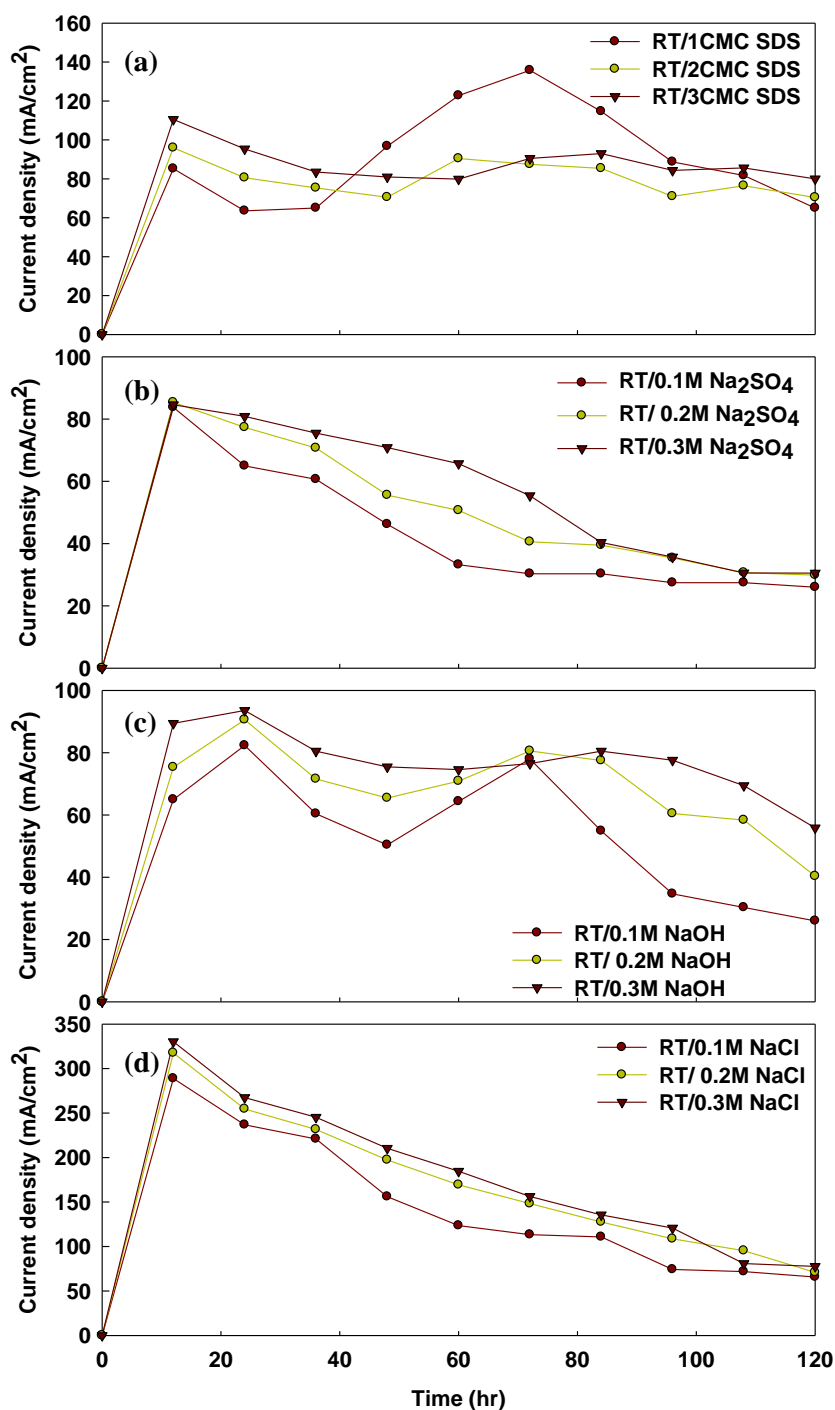


圖 4-9 操作流質濃度對於電流密度的影響

(a)SDS；(b) Na_2SO_4 ；(c)NaOH；(d)NaCl

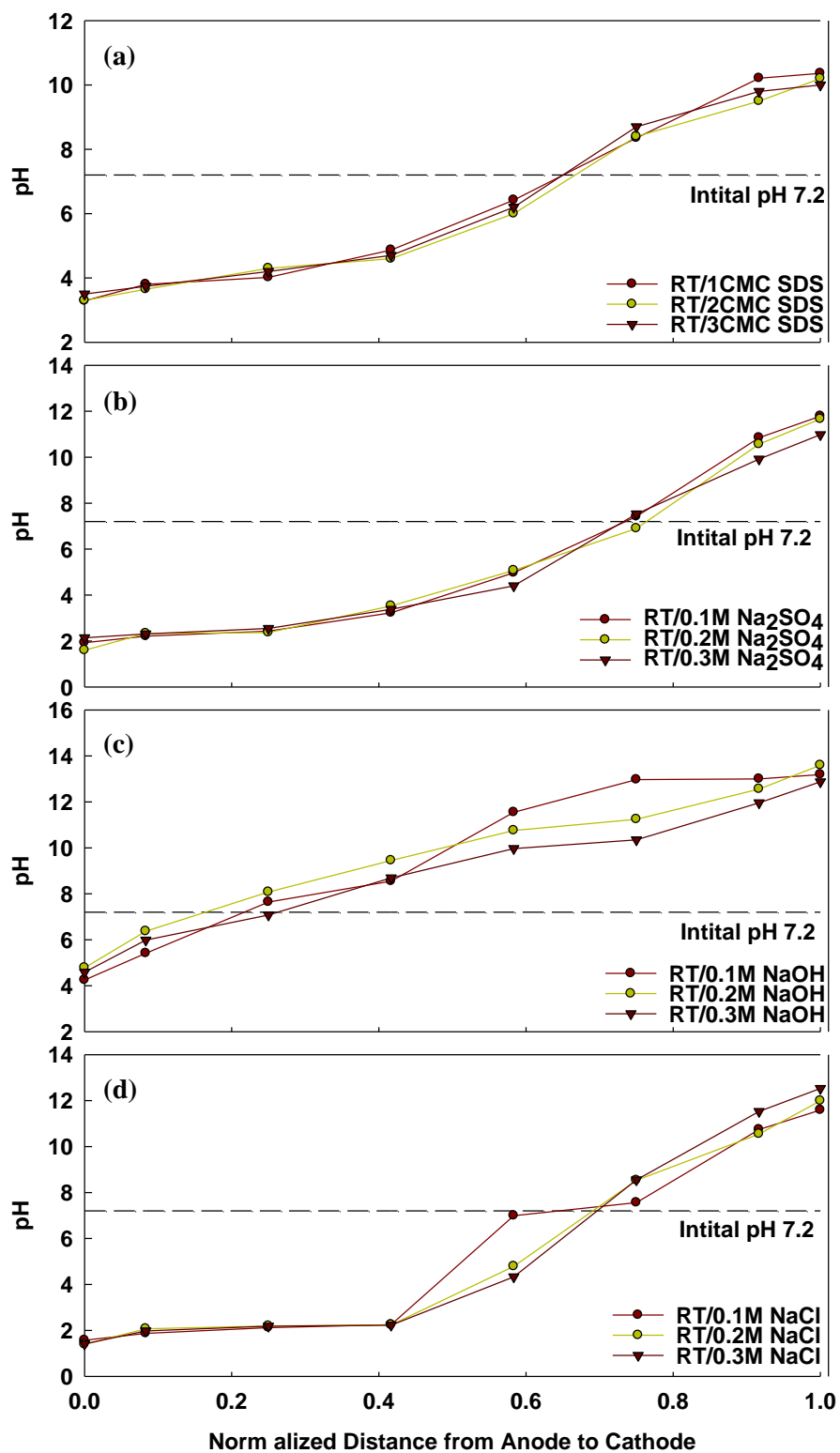


圖 4-10 操作流質濃度對於土壤 pH 分佈之影響
(a)SDS ; (b) Na_2SO_4 ; (c)NaOH ; (d)NaCl

NaOH 改變濃度做為操作流質之土壤 pH 剖面如圖 4-10(c)，此組試驗之 Ph 分布與其他組別較為不同，土壤中之 pH 除較靠近陽極端為偏酸性外，其餘部分之土壤均為鹼性，係因為 NaOH 為一鹼性物質所致，而在此種 pH 分布下可能會造成金屬離子沉澱，減緩電滲透流，但於本研究中主要之目標係二氯苯，因此造成之影響較低。

使用 NaCl 做為操作流質時，可有效提升土壤中的導電性，進而增進電解反應及電流，當提升濃度時其造成之效應亦正比增加，土壤剖面之 pH 分佈繪如圖 4-10(d)，於此組實驗中，陽極及陰極之 pH 分布更加廣，陽極約為 1.5，而陰極則將近 12，主要是強烈電解反應所產生之氫離子及氫氧根離子所致，在此種情況下之電化學反應亦有所提升，其處理效率亦由降解率為主。

4.6.2 處理效率與處理機制解析

其處理機制圖繪如圖 4-11，圖 4-11(a)係不同濃度之 SDS 處理機制圖，隨 SDS 濃度提升，整體之處理效率亦由 58.9% 提升至 75.4%，但由 2CMC 至 3CMC 僅提升 4.2% 之處理效率，其效率並未有明顯提升，主要應係因為 SDS 溶液與二氯苯之接觸時間有限，於相同之電位坡降下之電滲透流流速相近，而無法有效增加其接觸時間，因此效率提升未如 1CMC 至 2CMC 時多，而降解率亦隨 SDS 濃度提升而由 16.2% 提升至 23.4%，但於移除仍為主要之去除機制。

Na_2SO_4 之處理機制繪如圖 4-11(b)，隨 Na_2SO_4 濃度提高，處理之效率並無有效之提昇(44.2~48.1%)，但其移除率有所提升(由 27.9% 至 30.7%)，應是導電性增加後電動力機制增強，但整體之處理效率仍較低下，推測可能與電極壽命減低有關，使用硫酸鈉做為流質時可能對電極表面金屬造成腐蝕剝落，而減少產生電化學反應的時間，因而無法產生較高之處理效率。

NaOH 做為流質之處理機制繪如圖 4-11(c)，使用 NaOH 為流質時，可將土壤控制偏鹼性，而其處理效率大致為 57~59.3%，於鹼性情況下二氯苯之溶解度有些微增加，但土壤中金屬於鹼性環境時可能產生金屬氫氧化物沉澱，進而減低電滲透流強度及導電度，使得整體處理效率下降，其整體之處理效率並無明顯變化，但其降解效率由 0.1~0.3M 之濃度提升，提升約 4% 之降解效率，顯示使用 NaOH 可些微增進電化學降解二氯苯之反應。

NaCl 為操作流質之實驗機制圖如圖 4-11(d)所示，故 NaCl 之使用為，土壤之導電性大幅增加，同時增加電化學反應及電動力行為的強度，提升 RT 電極降解率(25.3% 至 29.3%)，但電滲透流也因此加大，流速過快造成二氯苯尚未溶解電滲透

流已通過之情形發生，造成移除率沒有同時提升，因此在使用 NaCl 的處理效率仍較 SDS 差，但隨其濃度提升處理效率係有所增加(62.9~66.1%)，其中移除為主要之去除機制(36.5%~37.6%)。

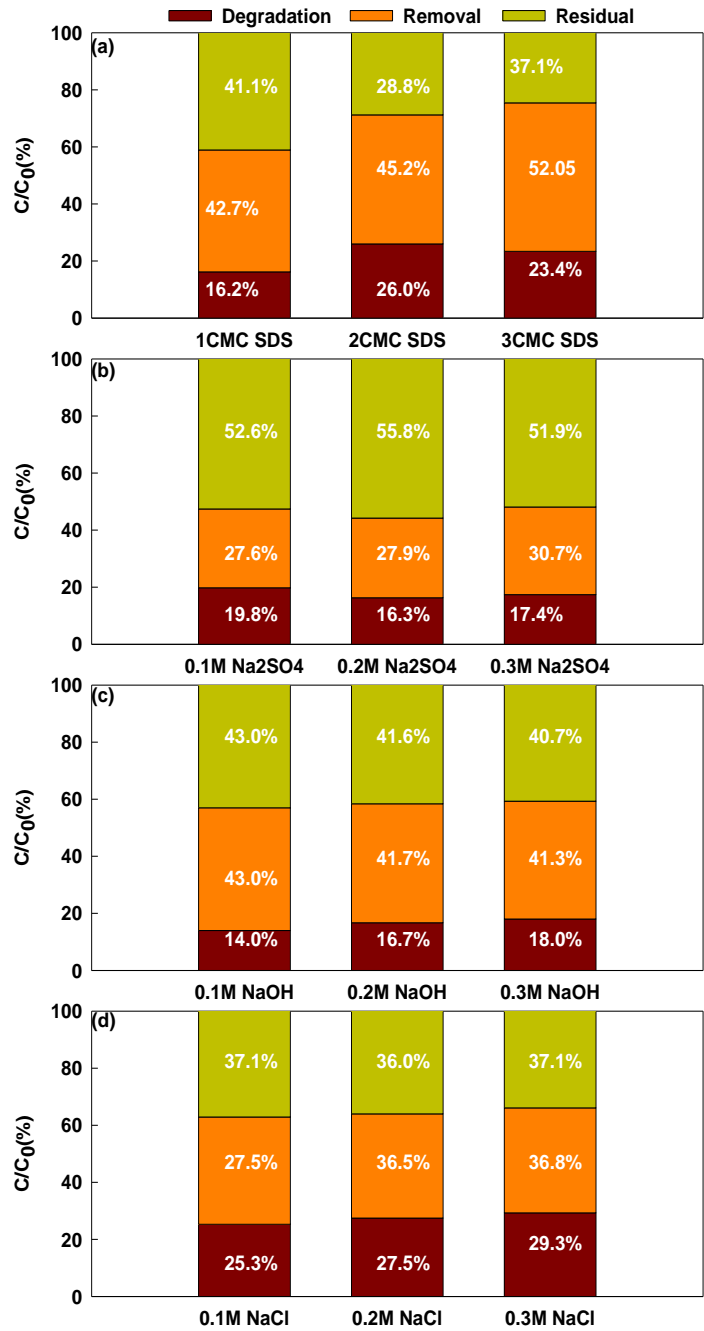


圖 4-11 操作流質濃度對於處理機制之影響
(a)SDS；(b) Na₂SO₄；(c)NaOH；(d)NaCl

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究之工作項目均已完成，主要之成果整理如以下

1. MT 電極於四種操作流質所產生之峰電位，由大至小為 Citric acid (0.81 V) > NaOH (0.5 V) > NaCl (0.4 V) > Na₂SO₄ (-0.6 V)，當 MT 電極於鹼性流質時，其產生之峰電位較低，顯示 MT 電極效能較易於鹼性環境產生，當使用 NaCl 為流質時，其導電性增加，且 Cl⁻ 可能與電極反應產生 OCl⁻ 氧化劑，進而增進其處理效能之產生。不同操作流質中之 RT 電極峰電位特性，當使用鹼性流質 NaOH 時，其產生之峰電位為四種流質中最低 (0.2 V)，推測原因為鹼性環境下降解效能較易產生，於使用 Citric acid 時峰電位為 0.65 V，係為四種流質中第二低者，與 MT 電極展現之情況不同，應為不同製備方式之電極，其外層塗佈金屬於酸性環境下，剝離量不同所致，另於使用 Na₂SO₄ 及 NaCl 作為流質時，峰電流無明顯之變化，主要原因為不同電極展現之特性亦會不同所致。
2. 當使用 NaOH 作為操作流質時，MT 及 RT 電極產生之峰電位分別為 0.5 V 及 0.2 V，相較其他流質所產生之峰電位低，應為當處鹼性環境時，兩種電極效能較易產生，使用 Na₂SO₄ 之鹼性操作流質實驗中，產生之峰電位亦較低，以 Citric acid 為流質時，MT 電極峰電位變化不大，應為電鍍法所製備之電極，其外層塗佈金屬於酸性環境下容易溶解，導致效能產生受抑制，RT 電極之峰電位則有明顯降低，顯示沉積法製備之電極於酸性環境受影響較低，NaCl 為操作流質時，MT 之峰電位有所下降，但 RT 之電位仍較高，此應為電極特性不同所致。
3. 雙金屬氧化物電極之製備條件及技術已被確立，其製備穩定性可藉由塗佈百分比及其標準偏差見得，MT 電極塗佈量之比例為 $1.56 \pm 0.14\%$ ，RT 電極則為 1.47 ± 0.17 ，且根據電極各段金屬塗佈量之分析結果呈現，可說明具有塗佈的穩定性，未來將利用此製備方法製備實驗用之雙金屬氧化電極。
4. 於成本面及實際使用方面之考量，電極之壽命評估為一主要研究項目，由實驗結果可見得雙金屬氧化物電極使用於酸鹼性操作流質時，其金屬剝離量較高 (22~25%)，使用 DI Water 作為操作流質時其剝離量為 18~24%，然而使用 NaCl 作為操作流質時，剝離量為實驗中最高 26% 及 22%，其原因為實驗過程中會與 Cl⁻ 反應產生 OCl⁻，使得塗佈金屬被氧化進而溶解剝離所致，因此電極之壽命會受到實驗操作流質，以及其產生之特性影響。
5. Ti 電極於不同操作流質之實驗結果，其處理效率為 20.0~34.4%，其降解率為

- 8.6%~19.3%，較其他電極為低，由於 Ti 電極為普通之金屬電極，無法產生具有降解效能之自由基對污染物進行降解，因此處理效率較差。
6. 使用 RT 電極於不同操作流質之結果為 23.3%~71.2%，其中降解率 11.0%~32.3% 為，依流質不同與 Ti 約提升 5~15%，其處理之機制比例亦有所改變，被降解之污染物有所增加，並非完全藉由電動力移除，意指後續對於污染物處理之經費耗用將有所減低。
 7. 以雙金屬氧化電極(RT)於處理含有 1,2-二氯苯污染之土壤時，處理機制除電動力行為外，降解率有所提升(11%~26%)，單純使用 Ti 電極之處理效率僅有 8.6%~19.3%，另外移除能力亦有所提升，主因應為 RT 電極之電化學反應較 Ti 更為之激烈，其效率由 Ti 電極之 11.4%~16.4% 提升至 RT 電極之 12.3%~45.2%，因此雙金屬氧化電極使用於處理 1,2-二氯苯時，係具有與傳統單金屬電極不同之特性及處理效率增進。
 8. 利用 MT 做為電極處理土壤時，其效率依流質不同約在 21.4~65.2%，其中以使用 SDS 之 65.2% 為最高之效率，與同樣使用 SDS 做為流質之 Ti 電極之處理效率相差近兩倍，但其整體之效益仍較 RT 電極略差，顯示 MT 電極處理氯苯類污染物之效果有限。
 9. 於改變流質濃度之試驗中，以 RT 做為實驗用電極，其最佳之處理效率係使用 3CMC SDS 之 75.4%，其次為 0.3M 之 NaCl(66.1%)，提高流質濃度對於處理氯苯類污染物效率均有所提升，但提昇之幅度仍依不同流值而有所不同，以 SDS 為例，濃度由 1CMC 至 2CMC 時提昇之處理效率約為 10%，主要係由於增溶所增加之處理效率，而使用 NaCl 為電解液時其降解效率大幅提升至 29.3%，與 Ti 電極於 0.1M NaCl 之結果比較提昇將近 2 倍之降解效率，顯示利用電解質為流質時，可有效增加電極電化學反應之發生。
 10. 本實驗最佳之操作參數係使用 RT 做為陽極電極、2CMC SDS 做為操作流質，電壓坡降 2 V/cm、操作時間五天，可得最佳處理效率 71.2%，其中降解率為 26.0%
 11. 由實驗結果發現，使用鹽類為操作流質時，所耗費之電能均較於其他類流質高，使用 Na_2SO_4 及 NaCl 為操作流質較使用 SDS 及 NaOH 約高出兩倍，主因係使用鹽類時電導度大幅增加，土體之導電性增加，使得耗用電流變大，耗能較多，但高電流所產生之電滲透流可增加污染物移除之效率，由實驗結果可見，當使用 NaCl 作為流質時，雖耗用電能高，但處理效率亦大幅提升。

5.2 建議

1. 研發其他雙金屬氧化電極種類，以提升 1,2-二氯苯之處理效率。
2. 探討其他電動力參數如電壓坡降提昇、處理時間改變等之影響，以建立最佳之 1,2-二氯苯處理參數。
3. 1,2-二氯苯之電化學降解途徑應進行更深入探討
4. 本雙金屬氧化電極-電動力系統應進行實場測試，以建立實場操作條件，俾具應用性。

參考文獻

- 江姿幸 (2005) 滲透性反應牆對於砷污染土壤進行電動力復育影響之研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 許菁珊，(2005)沸石對於光電產業揮發性有機化合物之吸/脫附研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 黃順興(1999)電聚浮除法處理氯苯之探討，淡江大學水資源及環境工程學系碩士論文。
- 劉奇岳 (1999) 電動力-Fenton法現地處理受三氯乙烯及4-氯酚污染土樣之最佳操作條件探討，國立中山大學環境工程學系碩士論文。
- 鄭人豪(2003)利用奈米級TiO₂ 薄膜光催化處理氯苯水溶液之研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 薩支高、蔡在唐(2003) 利用觸媒提昇電動力法處理受BTEX污染土壤效率之研究，臺灣農業化學與食品科學，43，304-412。
- Awad, H. S., Galwa, N.A. (2005) Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, 61, 1327–1335.
- Abdelwahaba, O., Amin, N.K., El-Ashtoukhy, E-S.Z. (2009) Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 163, 711-716.
- Allis JW, Simmons JE, House DE, Robinson BL, Berman E. (1992) The differential hepatotoxicity and cytochromeP450 responses of Fischer-344 rats to the three isomers of dichlorobenzene, *J Biochem Toxicol*, 7, 257-264.
- Battisti, A. De, Ferro, S. (2005) Electrokinetic remediation methods of remediation of soils and ground waters. *Erem*, 137, 3345-3348.
- Bomhard E, Luckhaus G, Voigt WH, Loeser E. (1988) Induction of light hydrocarbon nephropathy by p-dichlorobenzene. *Arch Toxicol.*, 61,433-439.
- Bouwer, E. J. (1989) Biotransformation of Aromatics in Strip-PitPond, *Journal of Environmental Engineering*, 115, 741-755.
- Braeckvelt, M., Mirschel, G., Wiessner, A., Rueckert, M., Reiche, N., Vogt, C., Schultz, A., Paschke, H., Kusch, P. and Kaestner, M. (2008) Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland, *Ecological Engineering*, 33, 45-53.
- Das, D., Sen, P.K. and Das, K. (2006) Electrodeposited MnO₂ as electrocatalyst for carbohydrate oxidation, *Journal of applied electrochemistry*, 36, 685-690.
- Dhananjeyan, M.R., Annapoorani, R., Renganathan, R. (1997) A comparative study on the TiO₂ mediated photo-oxidation of uracil, thymine and 6-methyluracil, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109, 147-153.
- Giavini E, Broccia ML, Prati M, Vismara C. (1986) Teratologic evaluation of

- p-dichlorobenzene in the rat. *Bull Environ Contam Toxicol*, 37, 164-268.
- Gent, D.B., Bricka, R.M., Alshawabkeh, N., Larson, S.L., Fabian, G., Granade, S. (2004) Bench- and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 110, 53-62.
- Hollingsworth, R.L., Rowe, V.K., Oyen, F., Spencer HC. (1956) Toxicity of paradichlorobenzene: determinations on experimental animals and human subjects. *AMA Arch Ind Health*, 14, 138-147.
- Kim, J., Korshin, G.V. and Velichenko, A.B. (2005) Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol, *Water Research*, 39, 2527-2534.
- Kuramitz, H., Matsushita, M. and Tanaka, S. (2004) Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization, *Water research*, 38, 2331-2338.
- Lageman, R. (1993) Electro reclamation; application in the Netherlands, *Sci Technol*. 27(13), 2638-2647.
- Lee, Y.J., Choi, J.H., Lee, H.G., Ha, T.H., Bae, J.H. (2011) Pilot-scale study on in situ electrokinetic removal of nitrate from greenhouse soil, *Separation and Purification Technology*, 79, 254-363.
- Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Pompei, R. and Laconi, S. (2007) Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes, *Electrochimica Acta*, 52, 2595-2602.
- Probstein, R. F. and R. E. Hicks (1993) Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields, *Science*, 60(23), 498-503.
- Reddy, K.R. (2010) Technical challenges to in-situ remediation of polluted sites. *Geotech Geol Eng*, 20, 211-221.
- Reddy, K.R., Chaparro, C., Saichek, R.E (2003a) Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, A38(2), 307-308.
- Reddy, K.R., Chaparro, C., Saichek, R.E (2003b) Iodo-enhanced electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils, *J Environ Eng*, 129, 1137-1148.
- Reddy, K.R., Parupudi, U.S. (1997) Removal of chromium, nickel and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation, *Journal of soil contamination*, 6(4), 391-407.
- Takaoka, M., Yokokawa, H. and Takeda, N. (2007) The effect of treatment of activated carbon by H_2O_2 or HNO_3 on the decomposition of pentachlorobenzene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 179-186.
- Tanaka, S., Nakata, Y., Kimura, Yustiwati, T., Kawasaki, M., Kuramits, H., (2002) Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO_2 /Ti anodes, *J. Appl. Electrochem*. 32, 197-201.
- Tong, S.P., Ma, C.A. and Feng, H. (2008) A novel PbO_2 electrode preparation and its

- application in organic degradation, *Electrochimica Acta*, 53, 3002-3006.
- Tran, L.H., Drogui, P., Mercier, G. and Blais, J.F. (2010) Comparison between Fenton oxidation process and electrochemical oxidation for PAH removal from an amphoteric surfactant solution, *Journal of applied electrochemistry*, 40, 1493-1510.
- Ukisu, Y., Miyadera, T. (2006) Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with Pd/C catalyst in alkaline 2-propanol: activity enhancement by the addition of methanol, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 89, 341-347.
- U.S. EPA, Superfund Innovative Technology Evaluation Program, Technology Profiles 10th Ed. EPA/540/R-99/500a, Vol. 1, pp. 194~195; 202~203; 224~225, 1999.
- Vogt, C., Alfreider, A., Lorbeer, H., Hoffmann, D., Wuensche, L. and Babel, W. (2004) Bioremediation of chlorobenzene-contaminated ground water in an in situ reactor mediated by hydrogen peroxide, *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, 121-141.
- Wan, C., Du, M., Lee, D.J., Yang, X., Ma, W., Zheng, L. (2011) Electrokinetic remediation of β -cyclodextrin dissolved petroleum hydrocarbon-contaminated soil using multiple electrodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- Wu, M., Zhao, G.W., Li, M.F., Liu, K. and Li, D.M. (2009) Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 26-31.
- Yang, C. H. (2000) Characteristics of RuO₂/Ti Binary Oxide Electrode and its application in hypochlorite production. *J.Chin. Inst. Chem. Engrs.* 30, 345-354.
- Yuan, S.H., Wan, J.Z. and Lu, X.H. (2007) Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of β -cyclodextrin, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 968-976.
- Yuan, S., Tian, M., Lu, X. (2006) Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and β -cyclodextrin, *Journal of hazardous materials*, Vol. 137, 1218-1225.
- Yuan, C. and C. H. Weng, (2001) Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Industrial Sludge with Various Processing Fluids, *Proceeding of IAQW Critical Technologies to the World in 21st Century: Pollution Control and Reclamation in Process Industries Conference*, Sep 18-20, Beijing, P.R.C., 754-861.
- Zhao, X K, G P Yang, P Wu, N H Li (2001) Study on Adsorption of Chlorobenzene on Marine Sediment, *J of Colloid and Interface Science*, 243, 273-279.

附錄 A

雙金屬氧化電極壽命評估

— 金屬溶出量

MT 電極金屬溶出量

Electrode	Electrolyte Solution	Time (hr)	Dissolution (W) (mg)	Loss rate (W/W ₀)
MT	DI water	0	0	0%
		120	2.4	5.2%
		240	4.1	3.7%
		360	5.4	2.6%
		480	7.8	5.2%
		600	11.1	7.2%
	Citric acid (0.1M)	0	0	0%
		120	1.6	3.5%
		240	3.6	4.2%
		360	6.6	6.6%
		480	8.7	4.5%
		600	11.3	5.6%
	Na ₂ SO ₄ (0.1M)	0	0	0%
		120	2.8	6.1%
		240	4.6	3.7%
		360	6.3	3.7%
		480	9.0	5.8%
		600	12.0	6.5%
	NaOH (0.1M)	0	0	0%
		120	3.8	8.2%
		240	6.2	5.3%
		360	7.8	3.3%
		480	10.3	5.4%
		600	12.9	5.7%
	NaCl (0.1M)	0	0	0%
		120	3.8	8.2%
		240	5.2	2.9%
		360	7.6	5.3%
		480	9.4	3.8%
		600	11.8	5.2%

Ps. The coating weight of MnO₂ (W₀) is 46.58 mg

RT 電極金屬溶出量

Electrode	Electrolyte Solution	Time (hr)	Dissolution (W) (mg)	Loss rate (W/W ₀)
RT	DI water	0	0	0%
		120	0.8	1.7%
		240	1.3	1.1%
		360	4.1	5.9%
		480	5.4	2.9%
		600	9.4	8.4%
	Citirc acid (0.1M)	0	0	0%
		120	1.7	3.7%
		240	4.9	6.9%
		360	7.2	4.9%
		480	7.4	0.6%
		600	9.2	3.8%
	Na ₂ SO ₄ (0.1M)	0	0	0%
		120	1.4	2.9%
		240	3	3.5%
		360	5.9	6.3%
		480	7.5	3.4%
		600	9.6	4.5%
	NaOH (0.1M)	0	0	0%
		120	1.7	3.7%
		240	2.5	1.7%
		360	4.8	5.0%
		480	7.6	6.0%
		600	9.8	4.7%
	NaCl (0.1M)	0	0	0%
		120	1.0	2.2%
		240	3.7	5.8%
		360	5.3	3.3%
		480	6.3	2.3%
		600	8.2	3.9%

Ps. The coating weight of RuO₂ (W₀) is 43.70 mg

附錄 B

1,2-二氯苯之土壤殘留濃度及槽液 收集量

1,2-二氯苯之土壤殘留濃度及槽液收集量

Test No	Anode Reservoir (mg)	1,2-DCB Residual (mg/kg)						Cathode Reservoir (mg)
		Distance from Anode (cm)						
		0-2	2-4	4-7	6-8	8-10	10-12	
1	6.6	2018	2264	2342	2414	2654	2534	66.0
2	4.7	2431	2177	2532	2689	1984	2564	66.3
3	7.3	2049	2142	2565	2469	2296	2192	67.0
4	0.6	1820	2217	2756	2412	2014	1975	96.5
5	7.3	898	917	1142	980	953	807	260.8
6	3.5	920	1725	916	704	493	309	276.3
7	6.7	2012	2101	2314	2451	2369	2314	74.6
8	3.3	1533	1724	2142	2231	1692	1543	133.9
9	7.2	1244	1461	1624	1862	1689	1621	165.3
10	5.8	1264	1799	3459	2125	2156	930	115.4
11	3.5	1248	1455	1594	1742	1531	1384	144.3
12	8.2	1046	1145	1135	1059	1423	1328	262.3
13	6.1	1674	1695	2250	2349	2047	1847	97.8
14	7.0	885	973	1241	1321	1234	874	164.1
15	3.2	851	957	1075	11551	1214	978	231.1
16	6.1	948	1021	1346	1294	1031	987	262.4
17	6.3	583	648	729	711	737	597	311.6
18	4.2	1147	1239	1739	1895	1743	1321	168.3
19	6.9	1285	1548	1624	1498	1443	1301	184.4
20	3.2	1391	1453	1654	1698	1530	1477	259.9
21	8.0	1194	1245	1431	1455	1385	1345	248.4
22	6.4	784	894	1023	913	854	794	218.0
23	4.3	898	1095	1201	1353	1048	854	223.5