



行政院環境保護署

109 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

併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

期末報告

主辦單位



行政院環境保護署

專案執行單位

中原大學／環境工程學系

專案主持人

游勝傑 教授

專案執行期間

109 年 01 月 1 日起至

109 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 1 0 9 年 1 1 月 印 製



專案基本資料表

日期：



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



中文摘要

本計畫結合可見光催化單元及活性碳吸附單元製備商業化 SVE 尾氣處理模組，其中光催化劑以及活性碳均為再生料，並於實場進行四個月的長效測試。實驗室測試結果顯示該模組於光催化模組使用 4 片光催化玻璃纖維布於可見光源下，及吸附模組使用 5 層載體並均置入 30g 活性碳時，其於測試前 1 小時內便可維持高於 95% 之去除效率。另由實廠實驗結果得知，該模組在 15~30 度的區間皆可保有 50% 以上之去除率。處理效率隨著溫度上升而提高，在 25~30 度時可以達到 65.07% 的去除效率。若環境濕度越高該模組的去除效率則會越低。在濕度 60~70% 時去除率為 62.83%，當濕度達到 100% 時去除率僅剩下 47.1%。經推估該模組之經濟效益，其污染物去除成本約為 1.2 元/g 污染物。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



Abstract

In this project, a commercial SVE exhaust gas treatment module is developed by integrating the photocatalytic unit and activated carbon adsorption unit, in which the photocatalyst and activated carbon are recycled materials, and the long-term test is carried out in the field for four months. The laboratory test results show that the removal efficiency of this module can be maintained above 95% within one hour when the photocatalytic module uses four pieces of photocatalytic fiberglass cloth under the visible light source, and the adsorption module uses five layers of carriers with 30g of activated carbon. In addition, according to the results of the field test, the removal efficiency can be kept above 50% in 15~30°C. The treatment efficiency increases with the temperature, and the efficiency can reach 65.07% at 25~30°C. But the efficiency would decrease with high ambient humidity. When the humidity is 60~70%, the efficiency is calculated as 62.83%, and when the humidity reaches 100%, the removal rate is only 47.1%. After estimating the economic benefits of the module, the pollutant removal cost is about 1.2 NT /g pollutant.



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



目錄

中文摘要	I
ABSTRACT	III
目錄	V
表目錄	IX
圖目錄	XI
一、 前言	1
二、 研究目的	3
三、 文獻探討	4
3.1、 我國土壤地下水受油氣污染現況	4
3.1.1、 加油站類型事業單位可能洩漏源及洩漏原因分析	5
3.1.2、 我國現有部份油氣污染控制場址	7
3.1.3、 我國現有分部加油站整治污染場址	8
3.2、 土壤地下水污染整治技術	9
3.2.1、 土壤氣體抽除法	10
3.2.2、 生物通氣法	11
3.2.3、 低溫加熱脫附法	13
3.2.4、 空氣注入法	15
3.2.5、 現地化學氧化法	17
3.2.6、 雙相抽除法	20
3.3、 土壤氣體抽除法(SVE)介紹	23
3.3.1、 污染物移除機制	24
3.3.2、 土壤氣體抽除法(SVE)設備元件說明	25
3.3.3、 SVE 尾氣處理方法	27
3.3.4、 本場址 SVE 尾氣處理說明	28
3.4、 光催化原理簡介	29



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

3.4.1、	光催化之發展	31
3.4.2、	半導體種類	31
3.4.3、	奈米材料理論	32
3.4.4、	二氧化鈦晶型結構	33
3.4.5、	改質二氧化鈦成為可見光催化劑	35
四、	研究方法與過程	38
4.1、	光催化模組之開發	38
4.1.1、	光觸媒製備	38
4.1.2、	光催化載體模組製備	39
4.2、	自製活性碳模組	41
4.2.1、	自製生物活性碳	41
4.2.2、	活性碳吸附模組	43
4.3、	組裝「光催化+吸附」的商業模組	44
4.4、	本研究模廠擬測試之場址說明	45
4.4.1、	本場址公告資料	45
4.4.2、	污染物組成及背景資料	46
4.5、	工作進度甘特圖	51
五、	結果與討論	53
5.1	光觸媒單元	53
5.1.1	光觸媒製備	53
5.1.2	鍺摻雜二氧化鈦物化性分析	54
5.1.2.1	XRD 分析結果	54
5.1.2.2	DRS 分析結果	55
5.1.2.3	FTIR 分析結果	58
5.2	活性碳單元	59
5.2.1	西瓜活性碳製備	59
5.2.2	不同量西瓜活性碳吸附測試	61



目錄

5.3	模場長效型測試.....	62
5.4	實際污染場址測試.....	63
5.4.1	實際場址污染物去除分析.....	66
5.4.2	不同溫度之分析.....	68
5.4.3	不同濕度之分析.....	72
5.4.4	實際污染場址綜合分析.....	75
5.5	成本分析.....	77
5.6	結論與建議.....	79
5.6.1	結論.....	79
5.6.2	建議.....	79
六、	參考文獻.....	81



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



表目錄

表 3.1、台灣地區土壤污染案例統計表	4
表 3.2、油品洩漏可能原因	6
表 3.3、台灣地區油氣污染控制場址中污染物種類	7
表 3.4、台灣油氣污染整治場址及污染物種類	8
表 3.5、美國環保署對土壤氣體抽除法尾氣處理建議	28
表 4.1、擬測試控制場址公告資料	45
表 4.2、不同蒸餾溫度之石油分餾產物	47
表 4.3、總石油碳氫化合物彙整表	47
表 4.4、高級柴油之物、化特性及毒性資料彙整表	48
表 4.5、工作內容與達成狀態對稱說明表	52
表 5.1、不同摻雜量二氧化鈦禁帶寬度標示表	57
表 5.2、單層載體置入不同量西瓜活性碳對甲苯降解最大去除量	61
表 5.3、商業模組成本計算	78



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



圖目錄

圖 3.1、空氣注入法適用性評估	16
圖 3.2、土壤抽氣搭配空氣注入法示意圖	24
圖 3.3、常見 SVE 系統示意圖	26
圖 3.4、移動式推車 SVE 設備主要組成圖	27
圖 3.5、為光催化原理圖	30
圖 3.6、在 pH=7 的中性溶液中，可發生於二氧化鈦表面之氧化還原反應.....	30
圖 3.7、半導體之能階間距分佈圖	32
圖 3.8、TiO ₆ 八面體.....	34
圖 3.9、TiO ₆ 八面體連接方式	34
圖 3.10、銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)的晶體結構圖	34
圖 3.11、光生電子和空穴的產生、分離和複合	36
圖 3.12、二氧化鈦氧空位示意圖	36
圖 4.1、鑰參雜二氧化鈦製備流程	38
圖 4.2、光催化商業化模組設計圖（圖左）及實物圖（圖右）	39
圖 4.3、光催化實場模組設計	40
圖 4.4、西瓜水熱炭、生物炭與活性碳的製作流程	42
圖 4.5、新吸附模組外觀	43
圖 4.6、新吸附模組實品圖	44
圖 4.7、土壤廢氣之光催化實場商業模組設計圖	44
圖 4.8、擬測試場址配置圖	45
圖 4.9、柴油類污染物氣象層析儀參考圖譜	50
圖 5.1、光觸媒製備溶液(前驅液)、圖 5.2、光觸媒製備溶液(混和液)	53
圖 5.3、玻璃纖維布浸泡於溶膠內使鑰參雜二氧化鈦均勻塗佈	54
圖 5.4、鑰參雜二氧化鈦 XRD 圖譜	55



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

圖 5.5、不同摻雜量二氧化鈦紫外-可見光漫反射吸收分析圖譜	56
圖 5.6、不同摻雜量二氧化鈦禁帶寬度圖	57
圖 5.7、測試光觸媒前後對比之 FTIR 分析光譜圖	58
圖 5.8、以去離子水沖洗後切成 2-3 cm ² 的西瓜皮	59
圖 5.9、西瓜水熱炭	60
圖 5.10、西瓜生物炭	60
圖 5.11、西瓜活性碳	60
圖 5.12、不同西瓜活性碳量於單層載體測試	62
圖 5.13、商業模組長效型測試	63
圖 5.14、實際污染場址整治設備	64
圖 5.15、實際污染場址整治設備近圖	64
圖 5.16、商業模組實際污染場址測試	65
圖 5.17、商業模組實際污染場址測試(雨天)	65
圖 5.18、SVE 尾氣法之濃度變化圖	67
圖 5.19、SVE 尾氣法之濃度在不同單元去除率	67
圖 5.20、SVE 尾氣法之濃度在不同單元變化圖	68
圖 5.21、不同溫度在光催化單元中的去除率	69
圖 5.22、不同溫度在光催化單元中的去除率趨勢圖	70
圖 5.23、不同溫度在吸附單元中的去除率	70
圖 5.24、不同溫度在吸附單元中的去除率趨勢圖	71
圖 5.25、不同溫度下商業模組的去除率	71
圖 5.26、不同濕度在光催化單元中的效率	73
圖 5.27、不同濕度在光催化單元中的效率趨勢圖	73
圖 5.28、不同濕度與不同活性碳在吸附單元中的效率	74
圖 5.29、不同濕度與不同活性碳在吸附單元中的效率趨勢圖	74
圖 5.30、不同濕度在商業模組中的效率	75
圖 5.31、商業模組去除效率對溫度、濕度影響關係圖	76



一、前言

有機污染一直地下水最主要的污染來源，目前常見的污染可以分成兩大類，第一類為石化類碳氫化合物，其污染來源大部分為加油站地下油槽或是大型儲槽洩漏，由於地震造成管線鬆脫或是由於腐蝕造成管線與儲槽洩漏，皆容易導致土壤與地下水污染，第二類則是含氯有機溶劑污染，在過去許多工場以含氯有機溶劑作為脫脂劑，但因缺乏環保觀念隨意傾倒或操作不慎導致洩漏而不自知，致使其污染土壤與地下水。

石化產業的有機污染物有部分可以被生物分解，一般分解狀況與分子結構有關，低碳數以及直鏈型的有機物容易被生物分解，高碳數或單環、多環化合物則較不容易被生物分解。當土壤與地下水受到這類化合物污染時，常見的處理方法包括：空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法、化學氧化法、加強生物處理法、抽出處理法。

其中化學氧化法雖然可以有效處理地下水中有機污染物，但對於土壤中的污染物則因為無法確認是否與污染物接觸，致使處理效果較差，且加入強化劑進入地下水中對周遭生態或環境可能產生破壞，如土壤中的物質可能受到氧化產生其他物質，又或是土壤中的微生物可因強氧化劑加入而死亡。

加強生物處理法對於土壤中污染物的處理效果較差，雖然屬於較環保的處理方式，但因生物處理較難控制，往往需耗費相當長的時間，除非整治時程不受到限制，因此大部分公司不願意採用此種處理方法。地下水抽出處理法，在過去較常被使用，但由於抽水水量無法有效控制，經常會有抽不到水的狀況，假設無法找到形成「非水相液體(NAPL, Nonaqueous Liquid Phase)」之位置，處理效果將會無法控制，在另一方面，大量抽出地下水其相關之處理費用會增加，這也是主要的缺點之一，目前使用抽出處理法，除了處理有機物外，另一個重要的目的在控制地下水流動，避免污染物移出管制範圍外。

基於上述理由，將空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法處理受有機物污染場址，視為重要的處理程序之一，但此處理方法有一個缺點為只能針對揮發性較高的有機物進行處理，對於揮發低的有機物相對處理效率較差，如果遇到形成 LNAPL(Light Nonaqueous Liquid Phase)之污染狀況，可預期獲得一定的處理結果，若污染物屬於含氯有機溶劑，則處理更加困難，大部分含氯有機溶液比重皆比水重，容易以 DNAPL (Dense Nonaqueous Liquid Phase)的形式存在於地下水中，不但不容易以上述方法處理，氯含量較高的有機溶劑如三氯乙烷、四氯乙烯等也不容易以微生物進行分解，在此情況下使用化學氧化的機會將增加。

化學氧化程序中的氧化劑包括過錳酸鹽、Fenton 試劑、臭氧及過硫酸鹽，在過去較常使用過錳酸鹽做為氧化劑，但由於容易形成二氧化錳沉澱導致管線阻塞，Fenton 試劑需要酸性環境較能夠發揮效用，臭氧則須現場製造，因此近年來使用過硫酸鹽的



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

機率逐漸增加，但如前所述，使用氧化劑容易破壞現地生態且對於土壤中的有機物處理效率較差。

對於受含氯有機溶劑污染場址，空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法仍為重要的選擇處理方法之一，為防止此氣體抽除法之土壤氣體污染氣體直接排放進入大氣環境，抽出之氣體經由管線至尾氣處理設備進行處理，經活性碳吸附處理後排放，以確保排放符合氣體標準，惟該等尾氣處理方式需要添加昂貴之活性碳，且活性碳回收脫附或直接廢棄均需再進行處理，相當耗能，對於土壤抽除法之尾氣端處理仍是一大挑戰。

因此，本計畫擬發展利用可見光催化設備直接連於現場將 SVE 法尾氣端進行光催化降解，不需讓尾氣端的氣體經由活性碳吸附後排放，使用本光催化裝置即可達到效果，由於本計畫擬採用低耗能的光催化設備，需使用可見光進行光催化，因此需採用可吸收可見光之光催化劑，將與一般 P25 等市面販售的光催化劑進行比較，也因此較一般光催化劑節省能源，可降低尾氣處理之成本。

光催化技術係利用光之能量來使觸媒價軌域能帶和傳導能帶間發生電子轉移，進而產生電子-電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)，在水中時，將會使觸媒附近之水分子或游離出的氫氧根離子(OH^-)產生氫氧自由基(OH radicals , $\cdot\text{OH}$)，這些氧化力極強的氫氧自由基可以有效的礦化或是分解水中的化學物質。目前土壤污染尾氣之可見光催化劑國內外相關開發仍少，極具發展價。



二、 研究目的

在土壤與地下水污染整治程序中 AS 與 SVE 均為重要的整治程序，本研究目的，係開發光商業化模組處理技術能直接應用於土壤地下水污染場址，受 SVE 法處理後的尾氣端的處理。

由於發展新的吸附劑主要考慮原因乃使用活性碳來吸附逸散出的有機污染物，雖然可以獲得高吸附容量，但活性碳製作成本高，往往使污染復育的操作成本增加，且有機物只能吸附於活性碳表面，過去曾利用吸附劑奈米鈦管，並利用有機物質改質表面，使表面性質由親水性變為疏水性，奈米鈦管合成過程簡單，且具有高比表面積，在過去使用 AS 與 SVE 的過程中遭遇的另一問題為水蒸氣對有機物吸附所造成的干擾。

因此尾氣端的處理上是整套土壤氣體去除法的關鍵，透由使用低耗能之可見光觸媒進行光催化的降解，其低耗能以及高經濟價值是為具有突破現有技術的可能性。

考慮目前使用空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法時，抽出的氣體大部分以活性碳進行吸附，在操作過程中常因活性碳成本高，往往需要花費昂貴的操作費用，若能降低成本，則可使此計畫所獲得之成果更有實用性，因而在此在本研究一併考慮發展成本較低廉的光催化設備。綜合上述內容，本研究計畫可以歸納出以下主題，其內容如下：

1. 建立商業光催化降解 BTEX 氣體之模組 1 套。
2. 通過 BTEX 分析測試設備，完成污染場址污染情況之調查分析報告。
3. 建構的實用性光催化商業模組進行污染場址實場測試，對主要的有機污染物 BTEX 進行為期 4 個月以上的降解分析。
4. 討論影響商業模組降解效率之環境影響因素。
5. 吸附模組中的活性碳將會使用自廢棄物回收材料製作之自製生物活性碳(例如:西瓜皮等)進行實驗，探討其成本與吸附效率。
6. 完成實際污染場址進行 SVE 法尾氣測試，並進行有機污染物降解測試和報告。
7. 根據現地長效測試結果，進行各參數優化，並將之設計為可拆卸更替之商業化模組。
8. 撰寫系統運行情況和建議報告，針對影響實場整治之環境因素，進行長效可行的整治測試評估和效能分析。
9. 與傳統 SVE 之活性碳吸附效果相比，評估利用該商業模組的降解效率之差異，以及可以節省活性碳的量以及能耗。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

三、 文獻探討

大型石化貯槽及加油站如因管線老舊或地層下陷等原因，將會導致地下水受到油氣污染，目前油氣地下水污染土壤多以氣體抽除法進行整治，該法為防止土壤氣體污染氣體直接排放進入大氣環境，抽出之氣體經由管線至尾氣處理設備，經活性碳吸附處理後排放，以確保排放符合氣體標準，惟該等尾氣處理方式需要添加昂貴之活性碳，且活性碳回收脫附或直接廢棄均需再進行處理，相當耗能。因此，本計畫擬發展利用可見光催化劑直接於現場將 SVE 法尾氣進行催化降解，不需再利用活性碳吸附，由於使用可見光催化劑，因此較一般光催化劑節省能源，可降低尾氣處理之成本。目前土壤地下水污染尾氣之可見光催化劑國內外相關開發仍少，極具發展價值。

3.1、 我國土壤地下水受油氣污染現況

設立歷史悠久之大型石化儲槽，可能因儲槽、管線老舊腐蝕失修、地層下陷變動及操作管理不當等原因，致儲槽、管線破裂毀損，儲槽中儲存物質滲漏污染土壤或地下水，地下儲槽有可能成為地下水污染潛在來源。行政院環保署於民國 90 年至 92 年陸續辦理大型儲槽地下水潛在污染源調查計畫，初步建立台灣地區大型儲槽區之概況資料及完成污染潛勢調查工作，期能及早發現問題防止地下水體遭受油品或污染物之污染。由其調查之結果可看出污染物主要有三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯、酚類、五氯酚、汞、柴油等如表 3.1 所示：

表 3.1、台灣地區土壤污染案例統計表

污染場址及來源	污染物	污染型式	污染對象	污染範圍	污染影響
桃園縣八德市 RCA 廠	三氯乙烯 四氯乙烯	操作不當滲漏	工業用地	六千立方米土方	污染地下水
台灣氯乙烯公司頭份廠	二氯乙烯 氯乙烯	操作不當滲漏	工業用地	廠區與鄰近地區	
桃園楊梅東北亞公司	酚類		工業用地	廠區與鄰近地區	污染地下水
中國石油化學開發公司安順廠	五氯酚 汞	操作不當滲漏	工業用地	0.3 公頃	污染地下水
中油苓雅寮儲運所	柴油	操作不當滲漏	工業用地	廠區與鄰近地區	

資料來源：(台灣地區土壤污染現況與整治政策分析)



另國內站齡超過十年以上之加油站，可能因儲槽、管線老舊腐蝕失修、地層下陷變動及操作管理不當等原因，致儲槽、管線破裂毀損，儲槽中儲存物質滲漏污染土壤或地下水故加油站有可能成為地下水污染潛在來源，行政院環保署為掌握加油站地下儲油槽系統運作情形，預防土壤及地下水污染，確保土地及地下水資源永續利用，並落實土水法及相關法規之規定，於民國九十年至九十二年陸續辦理加油站地下水潛在污染源調查計畫，初步建立台灣地區加油站之概況資料及完成污染潛勢調查工作，期能及早發現問題及防止地下水體遭受油品或污染物之污染。經過調查，受油品污染之加油站地下水中常見苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、二甲苯(Xylenes)等四種揮發性有機碳氫化合物。其中甲苯(Toluene)，乙苯(Ethyltoluene)，二甲苯(Xylene)對人體中樞神經系統危害甚鉅。BTEX 常見於石油及天然氣生產所，加油站，地上儲油槽(Above-ground storage tanks)，和地下儲油槽(Underground Storage Tanks)等與汽油和石油工業產品相關的環境。

3.1.1、加油站類型事業單位可能洩漏源及洩漏原因分析

1. 卸油口及卸油管線

卸油口及卸油管線附近常因卸油溢滿或卸油處理不當造成污染，卸油管線如發生銹蝕，卸油過程中亦將造成油品洩漏。

2. 油槽

國內加油站每座大都配置 4 至 5 個地下油槽，深度大都位於地下 5 公尺內；除有卸油管線連接卸油口外，亦有輸油管線連接加油機，油槽設有人孔，供站方以油尺進行人工量油、緊急情況時抽油或日常維護用。測漏管大都設於儲槽區，以監測油槽旁土壤氣體。

3. 輸油管線

輸油管線大都位於地下 1 公尺內，連接油槽與加油機，一旦管線接合處發生鬆脫現象，將造成油品洩漏。以往調查資料顯示管線區污染潛勢較高，如欲確實掌握加油站污染潛勢，對輸油管線經過區域之調查工作將不可忽視。

4. 泵島(或稱為加油島)

泵島為加油機設置區域，地下亦有輸油管線經過，其連接加油機之接點為最易發生洩漏之區域。

另各加油站可能洩漏分析如表 3.2 所示，可分為操作管理或設備裝置不當卸油過程中發生洩漏及溢滿情形地下油槽及管線腐蝕洩漏其他原因等，其說明詳見表 2。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

表 3.2、油品洩漏可能原因

主要原因	說明
操作管理或設備裝置不當	<ol style="list-style-type: none"> 1. 加油過程之疏忽導致油品洩漏地面，進而污染土壤。 2. 加油機未裝設盛油盤，導致維修人員於更換加油槍濾心、閥門、墊片等零件時，殘留油品直接滴落加油機下方土壤。 3. 站方人員進行油槽人孔或陰井清洗作業時，將含有油漬或油花之積水直接倒入排水溝內。
卸油過程中發生洩漏及溢滿情形	<ol style="list-style-type: none"> 1. 油罐車於卸油過程中或結束後，部分殘留油品洩漏於地面，並經由相關傳輸途徑(如未緊閉之測漏管)污染土壤。 2. 加油站常因油量計算錯誤而使得卸油過量，或卸油過程中因站方與卸油人員之協調錯誤或疏忽造成卸油溢滿。
地下油槽及管線腐蝕洩漏	<ol style="list-style-type: none"> 1. 因施工不當使得鋼筋與油槽或油管相連接，造成油槽或管線外包覆物質破損而加速腐蝕。 2. 電鍍或管線包覆施工不良，使管線外露與土壤接觸而腐蝕。 3. 雖然目前大部分油槽採用犧牲鎂陽極等陰極防蝕措施，惟若因施工不當使得鋼筋與油管或接地網相連接，將造成鎂陽極消耗迅速。 4. 若上述陰極防蝕系統未設置檢測點，將無法得知鎂陽極消耗速率及是否有效，造成防護措施之盲點。
其他原因	<ol style="list-style-type: none"> 1. 長期承受車輛重壓及震盪，導致油管接頭脫落與油品洩漏。 2. 因地震等天然災害造成油槽晃動傾斜及管線斷裂脫落，造成洩漏。 3. 油槽組出油口端沉油泵頭內部銜接處之 O 型環破損老化，造成泵體內油品溢漏至人孔底部，再由空隙滲漏至土壤中。由於此處之油品滲漏量甚少，不易由總量管制察覺，惟長時間滲漏之結果亦會造成嚴重污染。

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



3.1.2、我國現有部份油氣污染控制場址

環保署土壤及地下水污染整治基金管理會每年會進行全台灣污染控制與整治場址調查，目前我國現有油氣污染控制場址地如表 3.3 所示，由表中可看出各加油站土壤或地下水污染為苯、二甲苯、乙苯、總石油碳氫化合物/苯、甲苯、萘、甲基第三丁基醚、TPH-D 總石油碳氫化合物-柴油類有機物(C9-C28)。

表 3.3、台灣地區油氣污染控制場址中污染物種類

場址名稱	土壤/地下水污染物
台灣中油股份有限公司忠孝東路加油站	苯;總石油碳氫化合物/苯;甲基第三丁基醚;TPH-D 總石油碳氫化合物-柴油類有機物(C9-C28)
台灣優力豐富站	苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯;甲苯;萘
土城加油站	苯;總石油碳氫化合物/苯;甲基第三丁基醚;總石油碳氫化合物
育昇加油站	苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯;萘;甲基第三丁基醚;總石油碳氫化合物
北嶺加油站	乙苯;總石油碳氫化合物;苯;甲苯;二甲苯/苯;萘;甲基第三丁基醚;總石油碳氫化合物
台亞岡山交流道加油站	苯;總石油碳氫化合物/二氯甲烷;甲基第三丁基醚;總石油碳氫化合物;苯
上源加油站股份有限公司上源加油站	苯;甲苯;二甲苯;總石油碳氫化合物
台灣中油股份有限公司五股加油站	苯;甲苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物
士香加油站股份有限公司.	苯;甲苯;二甲苯;二甲苯/苯;甲苯
台亞湖口北上加油站	苯;總石油碳氫化合物/苯;甲基第三丁基醚;總石油碳氫化合物
台亞湖口南下加油站	苯;總石油碳氫化合物/萘;TPH-D 總石油碳氫化合物-柴油類有機物(C9-C28)
寶群加油站有限公司	苯;甲苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

台亞台鳳加油站	總石油碳氫化合物;苯/苯;甲基第三丁基醚
台灣中油股份有限公司油品行銷事業部東部營業處(北埔油庫)	二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)

3.1.3、我國現有分部加油站整治污染場址

控制場址經初步評估後，有危害國民健康及生活環境之虞時，所在地主管機關應報請中央主管機關審核後公告為土壤、地下水污染整治場址（以下簡稱整治場址），並於中央主管機關公告後七日內將整治場址列冊，送各該直轄市、縣（市）政府、鄉（鎮、市、區）公所及地政事務所提供閱覽，目前我國現有油氣污染整治場址如表 3.4 所示，其中常見之污染物有苯、甲苯、二甲苯、乙苯、總石油碳氫化合物/苯、甲苯、三氯乙烯。

表 3.4、台灣油氣污染整治場址及污染物種類

場址名稱	土壤/地下水污染物
統一精工小北加油站	苯;甲苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯;甲苯;三氯乙烯
嘉仁加油站股份有限公司所屬嘉仁加油站	苯;甲苯;二甲苯;乙苯;總石油碳氫化合物/苯;總酚;萘
永信加油站股份有限公司永信加油站	總石油碳氫化合物;苯/苯
南昇加油站	苯;二甲苯;總石油碳氫化合物/苯;總酚
統一精工左營加油站	苯;總石油碳氫化合物/苯
大旗楠加油站股份有限公司大旗楠加油站	苯;總石油碳氫化合物/苯;甲苯
竹東鎮明星段 593 之 1 及 594 之 1 地號(二重埔加油站)	苯;甲苯;二甲苯;總石油碳氫化合物/苯;甲苯;總酚;萘;TPH-D 總石油碳氫化合物-柴油類有機物(C9-C28)
屏東縣佳冬鄉昌北段 1188 地號	苯;總石油碳氫化合物/苯;甲苯;萘

(資料來源：土壤及地下水污染整治基金管理會)



3.2、土壤地下水污染整治技術

污染場址整治技術可依受污染土壤或地下水之取出與否、整治機制、處理程度差異及待整治之污染物濃度分類，受污染土壤或地下水之取出與否可分為現地方法及離地方法。依整治技術所使用之機制歸屬可分為物理化學方法、生物方法、熱處理方法等[1]。

依其對污染物之處理程度差異又可以分成不移動化或阻絕技術、破壞性技術、分離濃縮技術、毒性/移動性降低技術等。依待整治之污染物濃度及強度則又可分為污染源整治技術、污染團中心區整治技術、以及污染團邊緣區整治技術等。其中在污染源區域整治方式，主要是應用物理、化學或熱方法加強回收或現地破壞之方法，包括油液回收、介面活性劑或共溶劑熱加強回收、蒸氣注入回收、熱加強回收及化學氧化法[2]。

而在污染團中心區的整治方法，則包括空氣注入與土壤氣體抽取法、生物復育法、化學氧化法及化學還原法等。污染團邊緣區的整治方法則包括有監測式自然衰減法、生物整治法、化學氧化法、化學還原法及透水性反應牆等。在進行油品類儲槽系統整治技術選取之前，須瞭解並無一種整治技術能適用於所有場址，並保證其整治成效。一個成功的整治場址，往往具有許多客觀的條件來達成，且大部分可以在整治之前作進一步釐清，以節省整治所需之時間及金錢。以下簡介我國環保署編撰手冊摘述美國環保署編製之超級基金場址整治措施選擇原則之提示檔內容[3]。

油氣整治技術分類如下所列：

- (1) 土壤整治技術：土壤氣體抽除法、土耕法。
- (2) 離地處理法：抽出處理法、開挖處理法。
- (3) 現地生物法整治技術：生物通氣法、生物堆法、自然衰減法、生物曝氣法、現地地下水生物整治法、生物漱洗法。
- (4) 現地物理法整治技術：低溫加熱脫附法、空氣注入法、雙相抽除法、井內氣提法。
- (5) 現地化學法整治技術：化學氧化法、介面活性劑及共溶劑淋洗法、電動力法。
- (6) 其他：滲透性反應阻牆法、植物復育法。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

3.2.1、土壤氣體抽除法

(1)原理:

土壤氣體抽除法（Soil Vapor Extraction, SVE）係針對不飽和層或通氣層（Vadose Zone）土壤中高揮發性污染物進行整治之方法。本技術利用真空抽氣，使存在於土壤中之污染物產生揮發作用，污染物由固相或液相轉移為氣相，並因抽氣井使污染區土壤產生負壓，使污染物隨土壤氣體往抽氣井方向移動，而被抽出，被抽除土壤氣體可進行回收或經處理後排放。本技術於操作時，常在地表上覆蓋一層不透水布，以避免產生短流現象，並增加抽氣井影響半徑及處理效率。

(2)適用時機及環境介質

土壤氣體抽除法可成功地運用在處理位於中透氣性及高透氣性土壤中含有揮發性污染物成分，並被大量運用在含氯溶劑污染的場址中。其限制說明如下：

1. 不適用於低揮發性或低亨利常數之污染物，亦不適合處理水分含量高或黏土質之土壤，更不適用於低透氣性的土壤環境中。雖可以運用工程技術克服上述不利的條件，但會顯著增加整治之經費。
2. 土壤對揮發性有機物之吸附力，會降低土壤氣體抽除系統對揮發性有機物之萃取率，亦即將揮發性有機物轉化為氣體之效率，土壤對污染物吸附力的影響，在整治階段後期最為明顯，土壤氣體抽除法將需要更長的操作時間，以處理最後殘留於土壤的揮發性有機物。
3. 土壤的異質性亦將影響土壤氣體抽除系統的成效，氣體易在大粒徑土壤中流動，但不易在粒徑小的黏土中流動，且在一般情形下，揮發性有機物亦累積在黏土表面，因此，相對地流過高污染土壤的氣流量將極為有限。

(3)優點:

1. 在國外相關整治成效已被證明，使用者容易取得設備，設置安裝容易。
2. 對場址運作之干擾最小。
3. 整治期程短：在理想情況下，一般整治期程約 6 個月至 2 年。
4. 整治價格具競爭性。
5. 易與其他技術結合運用，如空氣注入法、生物整治法、生物漱洗法等。
6. 可運用於建築物下方或其他不能進行開挖的地方。



(4)缺點:

1. 污染物濃度降低 90% 以上不易達成。
2. 當應用於低滲透性土壤或分層土壤之場址時，其處理效果之可靠性低。
3. 經抽除後之土壤氣體，為符合空氣排放標準，其廢氣處理費用可能需支付較昂貴的處理費用。
4. 僅適用不飽和層土壤污染之整治；飽和層土壤及地下含水層部分需要採用其他整治方法。

(5)對於環境的影響:

土壤氣體抽除法對環境造成之影響，主要在於其抽出之氣體是否有效的被處理，如無設置適當之尾氣處理設備，可能會造成空氣污染。此外，系統運作中亦有可能抽出含污染物之地下水，亦須妥善加以處理。依環保署「空氣污染防制法」第 23 條規定，「公私場所應有效收集各種空氣污染物，並維持其空氣污染防制設施或監測設施之正常運作」，若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程，則尚須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施之空氣污染物排放標準。以污染物苯、甲苯與二甲苯而言，其除須符合排放標準外，於周界亦須分別低於 0.5 ppm、2 ppm 與 2 ppm。土壤氣體抽除法在 3.3 節另做詳細介紹。

3.2.2、生物通氣法

(1)原理:

生物通氣法(Bioventing)是一種常用的現地(in-situ)的處理技術，主要係針對吸附於不飽和層土壤間隙的有機物污染物，進行抽取移除的機制。其處理程式類似土壤氣體抽除法，亦即其主體設備仍為土壤氣體抽除設備，藉以抽除土壤層中的揮發性有機污染物，但其中比較特別的是多加了一個整治程式單元，於土壤層中添加了營養鹽(Nutrient)的成份，其目的係為增加土壤的生物分解作用，以加速土壤層中污染物質降解速率，使得部分分子量較大、揮發性較低，或是吸附於土壤顆粒微細間隙、吸附引力較強、不易抽離的污染物，可以藉由生物降解作用，將污染物水解或分解成小分子中間產物，而得以再繼續藉由抽氣引力，離開土壤微細間隙，或是較容易抽離土壤層。

土壤層中原本即可能存在有一些現地微生物，部分微生物本身可能可以利用有機污染物做為生長基質，而產生代謝污染物的作用，進而分解污染物質，達到總污染量下降的目的。但生物分解作用有其必要、合適的環境限制條件，例如溫度、濕度、氧氣、污染物與生物接觸途徑等，若沒有適當的環境，微生物可能無法直接利用，或是大量利用有機污染物做為分解基質，其中一項重要的影響因數就是營養鹽。因為微生



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

物生長所必須之碳源，可以由有機污染物提供，但是其他生長代謝所需的物質，例如氮、磷、微量元素等，就必須從外面提供足夠的量，否則土壤層環境中並不會存在足量的這些物質。

生物通氣法現地馴養微生物的目標種類，主要為好氧性微生物，也就是生物分解的代謝過程中，微生物必須利用氧氣做為電子接受者，而以污染物做為電子提供者，完成完整的降解程式。自然土壤層中的原始氧濃度可能不足以達到促進生物大量分解污染物的需求，因此，土壤層中的氧濃度也成為一項相當重要的因數，而生物通氣法的土壤層通氣作用，正好提供了一個良好的通氣環境。

生物通氣法適用於油品類污染，例如汽油、柴油、航空燃油等，但在處理柴油、航空燃油等污染時更具成效，因為汽油污染往往使用 SVE 即可得達到良好的成效（揮發性相較高），但柴油、航空燃油等污染，SVE 所能達成的成效就有限，利用生物通氣法的生物降解輔助作用，可加強其功效。

(2)適用時機及環境介質

關於污染物濃度，建議總石油碳氫化合物（TPH）濃度不大於 25,000 ppm，而重金屬也必須小於 2,500 ppm。若超出建議濃度範圍是否可以執行，必須另外進行生物毒性試驗，或是必須延長預估整治時間期程。

(3)優點

1. 簡單可得之工具器材，容易設置。
2. 操作的空間較小。
3. 較短的處理時間，在已調整為最適的操作狀況之下，平均約 6 個月至 2 年間可以完成整治工作。
4. 每噸土壤處理費用約 45~140 美元，較其他地面處理程式便宜。
5. 可以和簡單地和其他類型的整治技術結合，例如整治地下水的空氣注入法（air sparging）、抽出處理法（groundwater extraction）等。
6. 可能不需要昂貴的尾氣處理費用。

(4)缺點

1. 濃度太高的成份，可能對於微生物造成毒性。
2. 在低透水性、黏土質高的土壤層，可能不適用，或是地質條件未調查明確的情況下可能效能有減低的現象。
3. 土壤若有分層，恐造成效能降低。



4. 無法達到太低的污染物濃度處理目標。

(5)對於環境的影響

地下水的曝氣作用可能造成地層擾動，因此務必遵照設計操作參數操作。除此之外，整治過程中有可能產生好氧微生物，協助進行污染物分解，因此須注意地下水下游地區是否有過量之生菌數。至於加裝 SVE 抽除氣體的排放，須符合國內相關空氣污染防治法令。依環保署「空氣污染防治法」第 23 條規定，「公私場所應有效收集各種空氣污染物，並維持其空氣污染防治設施或監測設施之正常運作」，若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程，則須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施之空氣污染物排放標準。以污染物苯、甲苯與二甲苯而言，其除須符合排放標準外，於周界亦須分別低於 0.5 ppm、2 ppm 與 2 ppm。

3.2.3、低溫加熱脫附法

(1)原理

低溫加熱脫附法(Low-Temperature Thermal Desorption)常以英文縮寫 LTDD 簡稱。低溫加熱脫附法被歸類為離地(ex-situ)型態的處理技術，針對受到油品類污染之土壤，利用「物理性」處理方式，移除受污染之土壤，主要係將受污染土壤挖除之後，送入加熱脫附機，使得污染物和土壤分離。低溫加熱脫附法之加熱脫附機內主要污染物去除機制可能由下列三項單元組成：一、熱揮發(thermal volatilization)二、熱脫附(thermal stripping)三、熱烤(soil roasting)，被移除之污染物因屬於有機氣體成分，因此需要利用後續「二次處理」(secondary treatment)設施進行處理，例如：一、焚化：設置焚化器(incinerator)，將污染物焚化成二氧化碳及水。二、觸媒氧化：設置觸媒氧化器(catalytic oxidation chamber)，同樣將污染物分解成無機性之二氧化碳及水。三、冷凝：設置凝結器(condenser)等，將含污染物高溫氣體凝集之後收集，蒐集之液體再進行後續處理。四、吸附：設置活性碳吸附設備(carbon adsorption unit)吸附氣體中之污染物，將其移除。若用焚化法、觸媒氧化法可將有機物直接分解成無機性碳源後排放，但冷凝法及活性碳吸附法則必須再進行廢水、廢棄物等型態之處理。焚化產生之熱能，可以利用熱交換器回收，但焚化產生之粒狀污染物，必須加以蒐集處理，例如設置集塵袋等。

部分污染土壤必須進行初篩工作，以避免大型土壤顆粒或石塊進入低溫加熱脫附器之中，通常篩選器設定土壤粒徑應至少小於 2 英吋(約 5 公分)較佳。低溫加熱脫附法處理完成之乾淨土壤，因已經熱交換，因此土壤溫度已降至一般環境溫度，惟其必須依政府規定或整治計畫書規劃，回填原址，或是送交其他合格處理單位辦理後續處置。若要回填至原址，則必須注意是否再視需要添加水分、營養份等，以增加土壤肥力，提昇再利用之價值。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

低溫加熱脫附處理器可分為「移動型設備」及「非移動型設備」。移動型設備可以搬至污染場址內，現場直接處理挖除的土壤；而非移動型設備則因設置於場外，污染土壤可能會有運送行為產生，必須注意運送過程中，避免土壤二次污染產生，以及進行必要的運送管制作業。低溫加熱脫附法對於處理油品類污染土壤相當有用，但對於地下含水層污染而言，本項方法並不適用。至於加熱溫度一般經常控制於 150~540°C，最高不超過 650°C 左右下操作。較低溫度下可以脫附油品類物質中汽油等成分，而不產生燃燒作用；柴油、煤油等則必須達到 370°C 以上；至於不具揮發性的潤滑油、加熱用油等，則需要更高的加熱溫度才能脫附。

(2)適用時機及環境介質：

低溫加熱脫附法僅適用於處理受污染之土壤，對於地下水含水層污染並不適用。

(3)優點

1. 現場（on-site）或離場（off-site）的技術及設備上取得容易，已經商業化。
2. 非常快速的處理時間，商業化系統每小時處理量可達 25 噸土壤。
3. 處理大量土壤時（大於 765 立方公尺），具有競爭優勢，每噸土壤處理費用約 30~70 美元，但不包括離場（off-site）處理方式的土壤運輸費用。可以快速處理主污染區（hot spot）的高濃度油品污染。
4. 可以簡單的和其他技術再進行結合處理，例如空氣注入法等。
5. 經處理土壤可以回填原場址，或是做為原污染場址以外地方之其他填土用途（惟必須經環保機關同意）。
6. 可持續降低 TPH 至 10 ppm 以下，以及 BTEX 至 100 ppb 以下，或甚至更低。

(4)缺點

1. 必須挖除土壤，但一般限制在地表以下深度 7.6 公尺以內。
2. 現地處理必須有足夠的設備設置空間（大約大於 2,000 平方公尺），離場（off-site）處理方式的土壤運輸費用較高。
3. 欲處理地下水面以下之含水層土壤者，必須以抽水等方式先降低地下水位元元。

(5)對於環境的影響

VOCs 氣體逸散濃度必須符合國內相關空氣污染防制法令。依環保署「空氣污染防制法」第 23 條規定，「公私場所應有效收集各種空氣污染物，並維持其空氣污染防制設施或監測設施之正常運作」，若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程，則尚須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施



之空氣污染物排放標準。以污染物苯、甲苯與二甲苯而言，其除須符合排放標準外，於周界亦須分別低於 0.5 ppm、2ppm 與 2ppm，且排放之氣體若有臭味（或厭惡性異味），亦須符合相關標準規定，否則恐有違法之虞。此外，以焚化方式處理尾氣者，另會產生粒狀污染物，粒狀污染物經集塵袋等處理之後，其排放濃度亦必須符合我國「固定污染源空氣污染物排放標準」規定，依據煙囪高度、管徑大小等，計算粒狀污染物之排放許可濃度。若遭污染土壤中含有 PCBs 或是其他含氯化合物，即有可能在處理過程中產生戴奧辛，須考量採取戴奧辛去除之措施。

3.2.4、空氣注入法

(1)原理

空氣注入法(Air Sparging)被視為最常用的現地(in-situ)的處理技術，主要針對吸附於土壤或溶解於地下水中的揮發性或半揮發性有機物質進行處理，將未受污染的乾淨空氣注入地下水污染區(通入含水層)中，藉由水中曝氣作用，使得有機物質從溶解的液相中吹出移除，當其到達不飽和層之土壤層中，可藉由土壤氣體抽除設備如 SVE(Soil Vapor Extraction)等抽除。其經評估對於遭受油品污染的地下水，有相當良好的效果。

(2)適用時機及環境介質

有關使用空氣注入法的適用性，可採用圖 3.1 所示的初步篩選、細部評估、系統設計、操作及監控計畫等四個流程來評估。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

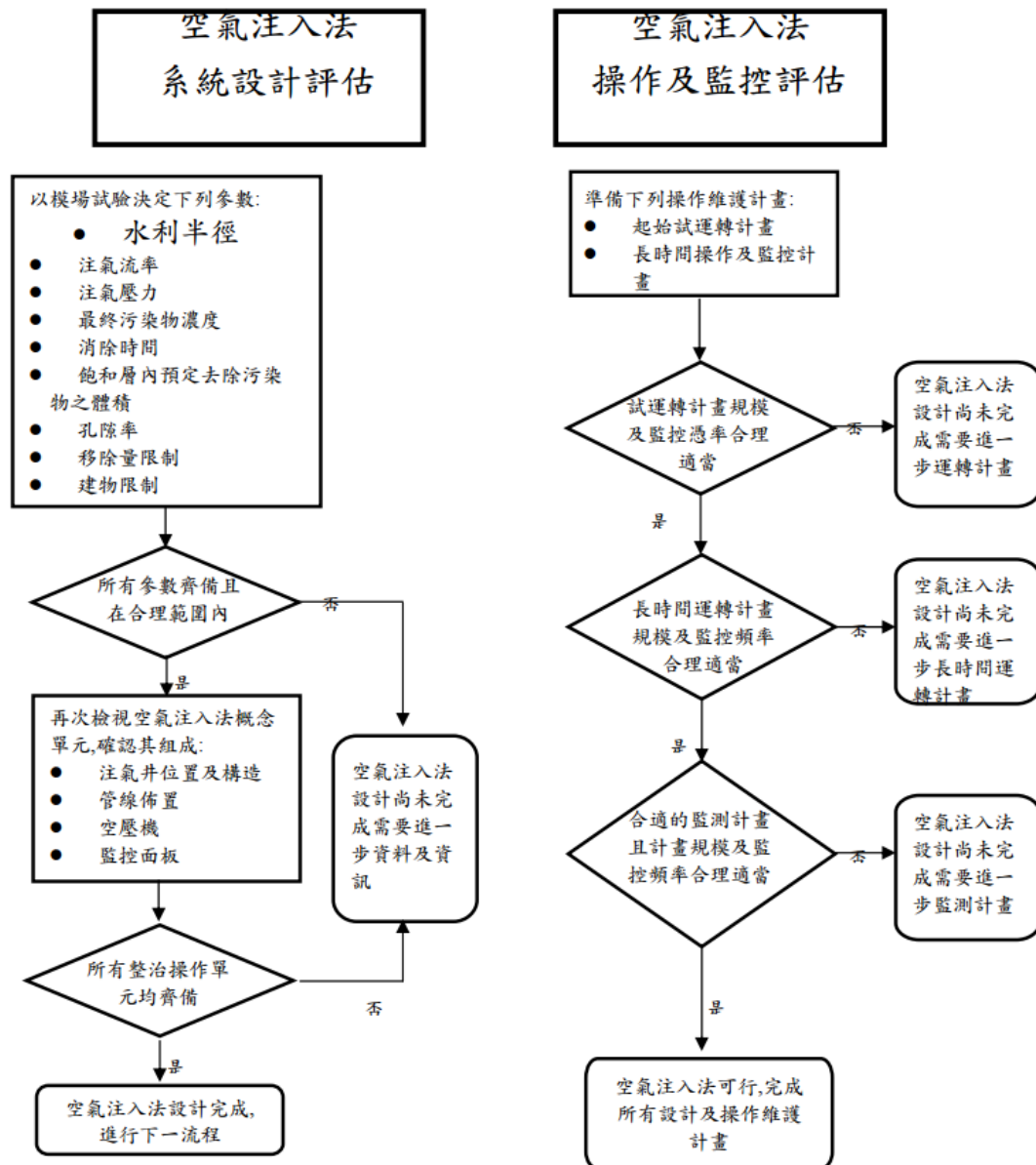


圖 3.1、空氣注入法適用性評估

(3)優點

1. 簡單可得之工具器材，容易設置。
2. 操作空間較小。
3. 較短的處理時間，在特定條件操作下，整治期程小於 1 至 3 年。
4. 每噸土壤處理費用約 20~50 美元，較其他地面處理程式便宜。
5. 不須移除、處理、儲存、處置遭受污染的地下水。
6. 可以 SVE 加強處理效能。

(4)缺點



1. 若有自由相浮油存在，不能同時處理，必須先移除浮油。
2. 不能處理遭特殊地質侷限之污染團。
3. 土壤若有分層，恐造成效能降低。
4. 一些化學性、物理性、生物性的交互作用尚不清楚。
5. 缺乏實場及實驗室數據支持設計考量因數，場址差異性影響參數，不能通用。
6. 會造成組成物的移動須細部設計模場試驗，確認氣體揮發之控制。

(5)對於環境的影響

地下水的曝氣作用可能造成地層擾動，因此務必遵照設計操作參數操作。除此之外，整治過程中有可能產生好氧微生物，協助污染物分解，但必須注意地下水下游地區是否有過量之生菌數[4]。至於加裝 SVE 抽除氣體的排放，須符合國內相關空氣污染防制法令。依環保署「空氣污染防制法」第 23 條規定，「公私場所應有效收集各種空氣污染物，並維持其空氣污染防制設施或監測設施之正常運作」，若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程，則尚須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施之空氣污染物排放標準。以污染物苯、甲苯與二甲苯而言，其除須符合排放標準外，於周界亦須分別低於 0.5 ppm、2 ppm 與 2 ppm。美國環保署針對 SVE 尾氣之 VOC 濃度高低進行分類，並建議適用之空氣污染防制設備，可供國內業者選擇尾氣處理設備之參考：

1. VOC 濃度大於 2,000ppmv：建議使用熱氧化法。
2. VOC 濃度介於 100 至 2,000ppmv：建議使用觸媒氧化法。
3. VOC 濃度介於 35 至 100ppmv：建議使用顆粒活性碳（GAC）吸附。
4. VOC 濃度低於 35 ppmv：可直接排放。

故正確作法應視尾氣排放污染物濃度之高低，選擇設置適當之空氣污染防制設備，以處理 SVE 系統排放之污染物，並定期更換活性碳等耗材以維持處理功能正常，避免造成二次污染。

3.2.5、現地化學氧化法

(1)原理

現地化學氧化法，顧名思義係利用各種化學氧化劑，注入土壤或地下水污染層中，氧化油品污染所造成環境中存在之各項化合物，使其成為二氧化碳及水。本手冊將介紹各種現地常用之化學氧化劑，這些氧化劑曾被廣泛應用於廢水處理程式，現逐漸被利用於土壤及地下水污染之現地處理。現地化學氧化法之特點為處理時間較快，相對



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

於生物整治法而言，需要的反應時間較短。然而，因為地質條件限制，以及各種氧化劑的特性，都會限制氧化的時間以及效果，可以根據需求來加以選擇。例如，有的氧化劑雖然反應較慢，但可以緩慢持續與污染物接觸反應，提供較長的接觸時間，在氧化劑的選擇上須加以評估。現地化學氧化法最主要的考量因數是土壤與氧化劑的反應性，如果土壤中含有大量的其他有機質，那麼有可能會消耗大量的化學藥劑，造成成本的浪費。又例如 Fenton 氧化劑(過氧化氫)可能不適用於含有大量碳酸鹽的地下水，因為過氧化氫的氫氧自由基，在尚未與地下水中油品反應之前，即與碳酸鹽離子進行反應耗盡，造成浪費耗損與效率降低。相反地，含有大量碳酸鹽的地下水，則有助於高錳酸鹽類氧化物對於油品的氧化作用。

(2)適用時機及環境介質

現地化學氧化法適用於土壤、地下水污染併同處理，快速且有效率。但可能因化學藥劑較貴，考量經濟因素下，往往優先應用於小污染區域場址，或是為了縮小污染區範圍之目的而使用。在使用現地化學氧化法前，必須先進行自由相 (free product) 之回收，在確定場址內沒有浮油層之後，才會使用現地化學氧化法，其理由有兩點：1.避免發生浮油與氧化劑產生劇烈的氧化作用而發生危險。2.避免浪費太多化學藥劑，造成成本浪費。基於安全的理由，現地化學氧化法常常搭配其他整治技術，例如土壤氣體抽除法(SVE)一併施行，以幫助緩和和安全問題，控制可能因各種化學氧化劑添加所產生的氧化作用，所引起含有揮發性有機物(VOCs)、氧氣和其它反應副產物的尾氣[5]。

在多重整治方法併同處理的整治趨勢下，現地化學氧化法在應用時機上，往往扮演一個先趨的角色，亦即在整治初期，先以現地化學氧化法控制污染擴大趨勢，爭取整治時間，後續再以生物整治方式，將剩餘之污染量移除，因為氧化劑於地下水殘餘的結果，會持續形成高溶氧狀態，提供微生物分解代謝過程中所需之電子接受者。現場的化學處理必須考慮化學物質的宿命(fate)，也就是該物質於土壤中的傳輸、擴散及反應等。於應用化學處理時，必須特別注意所加的化學藥劑可能含有害性化學物質，而且所添加的量也可能很大，這些都是現場處理前必須考慮的環境影響因素。就 Fenton 氧化法而言，因為過氧化氫於處理過程中用量較大，但是在自然環境中會被分解為氧氣及水[15]，其所添加的 Fe^{2+} 催化劑是自然界含量頗高的化學物質，因此相較於高錳酸鉀及臭氧而言，其對環境的衝擊較小。所以如用過氧化氫加鐵催化的 Fenton-like 法處理受有機污染之土壤及地下水之改善方式，亦成為後續現地化學氧化法發展的核心。

(3)優點

1. 污染物可以在現地被破壞移除。
2. 處理效率較為快速。



3. 處理過程中沒有廢棄物、廢水等產生，場址中加藥氧化過程產生的氣體也不多。
4. 可以氧化 MTBE 等油品類較難分解污染物。
5. 減少操作及監測成本。
6. 殘餘的碳氫化合物可以持續由氧化劑產生的溶氧等，加強後續的生物分解作用。
7. 對於場址運作干擾最小。

(4) 缺點

1. 初設成本及總成本可能較高。
2. 滲透性較差的地方，化學氧化劑可能無法到達以及氧化污染物。
3. 過氧化氫可能在現場產生危害性氣體，可能需要輔以其他設備抽除，避免危險。
4. 在處理數週至數月後，溶解性的水中污染物濃度可能回升。
5. 污染團結構及範圍可能在施作數週之後改變。
6. 化學藥劑之使用，有健康風險以及場址作業安全之考量。
7. 僅用現地化學氧化法將場址整治至非常低的濃度是不經濟的甚至技術上很難達成的。
8. 化學藥劑有可能浪費在與土壤層中其他物質作用而消耗。
9. 有可能造成沉澱性固體，阻塞土壤層中的顆粒間隙。

(5)對於環境的影響

一、過氧化氫

1. 可能有逸散氣體進入附近建物，造成民眾健康風險，因此，可能要加裝氣體抽除裝置如 SVE
2. 增加污染團結構改變的風險。
3. 氧化劑不可能在短時間內穿透低滲透性的土壤層氧化污染，可能產生不被預期產生的有害副產物。
4. 需要現地儲槽。
5. 有可能造成沉澱性固體，而阻塞了土壤層中的顆粒間隙。

二、高錳酸鹽

1. 氧化劑不可能在短時間內穿透低滲透性土壤層氧化污染。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

2. 可能產生不被預期產生的有害副產物。
3. 需要現地儲槽。
4. 有可能造成沉澱性固體，而阻塞了土壤層中的顆粒間隙。

三、臭氧

1. 可能有逸散氣體進入附近建物，造成民眾健康風險，因此，可能要加裝氣體抽除裝置如 SVE 等。
2. 增加污染團結構改變的風險。
3. 氧化劑不可能在短時間內穿透低滲透性的土壤層氧化污染。
4. 需要現地氣體產生機。
5. 可能產生不被預期產生的有害副產物。
6. 需要現地儲槽。

3.2.6、雙相抽除法

(1)原理

雙相抽除法亦稱為多相抽除法(multi-phase extraction)、真空抽除法(vacuum-enhanced extraction)以及生物漱洗法(bioslurping)，屬於現地處理方式之一。主要於污染區土壤上方，挖設一個回收整治井，井中設置泵，由泵抽離、移除土壤及地下水中以不同型態存在的污染物質[17]，其中包括液態之地下水自由相(free product)、溶解相，以及不飽和土壤層中以氣相存在之揮發性有機物等物質，屬於油、水、氣可同時抽除處理之整治技術[18]。

抽除之各種型態之污染物，經處理之後排放或廢棄、回收。雙相抽除法在不飽和土壤層中，由於土壤氣體遭不斷的抽除，造成不飽和層趨向真空的狀態，而也因回收井附近之抽氣作用，使得污染區以外之遠方乾淨土壤氣體引入，造成通氣氣流之現象，持續補助整治區之土壤層供氣供氧，產生類似生物通氣法之作用，如此可以加強不飽和層土壤層之生物降解作用。雙相抽除法特別適用於油品類污染之場址，尤其是在自由相之浮油尚未移除之前，並不適合直接利用生物或化學方法進行整治的場址。因此，在污染場址採取多重處理方法併用原則下，針對有浮油層的場址，雙相抽除法往往優先於其他整治程式，被選擇來處理地下環境中之污染物。在系統的設計上，大致可分為單泵與雙泵兩種。單泵與雙泵的差異在於前者採用單一泵同時從回收井中回收浮油與地下水，後者則是一組泵抽取浮油，另外有一組泵抽取地下水同時提供必要的水位洩降。單泵系統適用於具有低到中等程度透水性的地質，其設置成本低也較容易，其抽取量一般藉於 5gpm 到 20gpm 之間，抽取方式則是藉液位元元偵知器做間歇性的抽



取。由於任何的泵型式，在抽取過程中均會造成乳化現象，致使溶解相之濃度升高，所以地表上都必須設置油水分離與水處理設備。至於雙泵系統，其主要目的是最佳化洩降錐的程度以達到最高的浮油回收效能，同時讓油水混合的狀況減至最低，因此這種系統採用一組泵只抽取地下水以製造所需之洩降錐，第二組泵則只抽取浮油。抽取地下水的抽取量需經過適當的調整以控制洩降之深度，抽除浮油的部分則採用油類偵知器作為啟動與關閉泵的機制。藉由平衡地下水與浮油之抽取量，即可以將乳化現象減至最低，甚至可以達到不需要油水分離設備的程度。

(2)適用時機及環境介質

雙相回收抽除系統適用於土壤、地下水污染併同處理，甚至包括浮油之回收，具有氣、液、油共同處理之適用優勢。

1. 雙相回收抽除系統的適用條件包括：
2. 低到中等的透水性地質(<10⁻³ cm/s)或較薄的浮油厚度(<15cm)。
3. 地下水位介於 1.5 到 6 公尺。
4. 傳統的抽出法或回收溝技術不適用。
5. 浮油位於鋪面或不透氣表面之下。

當雙相回收系統之浮油回收體積不夠多的時候，就該考慮停止操作，所以訂定停止運作之標準也是系統建置時必須審慎考慮的條件。停止運作的標準可能包括總浮油回收率(例如：每個月少於 2 加侖或者浮油回收體積對地下水抽出速率的比例小於 0.1%)與回收/監測井中浮油厚度 (例如：小於 3 公分)。浮油厚度應按季或按月進行監測，以確保回收/監測井中的浮油厚度在規定時間內(如 2 年)沒有超過閾值(如 3 公分)，此閾值也可同時作為重新啟動回收設備的參考

(3)單泵雙相抽除法優缺點

優點：

1. 在低滲透性之地質特性場址中，整治較有效。
2. 操作空間較小。
3. 較短之處理時間（一般在最適條件下操作約為至 6 個月至 2 年）。
4. 增加污染地下水之抽除速率。
5. 可以應用於有浮油的場址，並且可以結合其他整治技術併行，例如空氣注入法、生物整治法等。
6. 在有建物或其他地上物之地方，也能輕易施工建置。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

缺點：

1. 在高滲透性地質特性場址中，要達到整治目標所需之經費較高。
2. 在地下水水位變動較大之區域難以處理。
3. 處理抽除之土壤氣體或是分離油、水兩相之經費可能較高。
4. 在地面上，必須設置能夠處理大量地下水的設備。
5. 須有特殊的機器設備以及有經驗的操作及試驗技術。
6. 操作期間需要複雜的操作、控制以及監測計畫。

(4)雙泵雙相抽除法優缺點

優點：

1. 廣泛適用於各種條件之地質狀況，機具設備較容易獲得。
2. 處理設施運作之空間需求較小。較短之處理時間（一般在最適條件下操作約為 6 個月至 2 年）。
3. 對於地下水位變化較大的區域有較大的彈性運用空間。
4. 可以應用於有浮油的場址，並且可以結合其他整治技術併行，例如空氣注入法、生物整治法等。在有建物或其他地上物之地方，也能輕易施工建置。

缺點：

1. 對於地下環境之資訊不完整之場址有使用上的限制，可能較無效。
2. 氣體處理需要較多的經費。
3. 分離油、水兩相，經費可能較高。
4. 操作期間需要複雜的操作、控制以及監測計畫。

(5)對於環境的影響

抽取地下水可能造成地下水擾動，以及局部性的水位變化。地下水抽出井位置除了需要符合污染整治效率需求之外，也必須仔細評估是否會影響到地下水污染管制區外的地下水文流向、流速及水質，必要時應規劃足夠的水文緩衝區。一般建議進行小規模抽水試驗，並求得影響半徑，藉此再推估大規模整治工程之可能影響範圍，再選擇合適之設備。抽水量必遵照規劃設計操作參數操作。抽出的地下水進行油水分離的處理，油的部分可回收或送交處理業者進行有害廢棄物處理。地下水後續處理可能進行排放，若場址位於工廠之內，一般建議納入工廠之污水處理設施處理，但必須符合污水處理設備之處理量；若污染場址附近並無既存運轉之污水處理設備，處理後之放



流水須符合「放流水標準」。至於抽除之土壤氣體經處理後排放的尾氣，必須符合國內相關空氣污染防制法令。依環保署「空氣污染防制法」第 23 條規定，「公私場所應有效收集各種空氣污染物，並維持其空氣污染防制設施或監測設施之正常運作」，若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程，則尚須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施之空氣污染物排放標準。以污染物苯、甲苯及二甲苯而言，其除須符合排放標準外，於周界亦須分別低於 0.5 ppm、2 ppm 及 2 ppm，且排放之氣體若有臭味（或厭惡性異味），亦須符合相關標準規定，否則恐有違法之虞。

由上述技術評估可看出，無論使用何種處理方法，多會用到 SVE 系統，也多需要選擇設置適當之空氣污染防制設備來處理 SVE 系統排放之污染物，惟該等尾氣處理方式需要添加昂貴之活性碳，且活性碳回收脫附或直接廢棄均需再進行處理，相當耗能。因此，本計畫擬發展利用可見光催化劑直接於現場將 SVE 法尾氣進行催化降解，由於使用可見光催化劑，因此較一般光催化劑節省能源，可降低尾氣處理之成本。目前土壤地下水污染尾氣之可見光催化劑國內外相關開發仍少，極具發展價值。

3.3、土壤氣體抽除法(SVE)介紹

本研究已於 3.2 節略述土壤氣體抽除法(Soil vapor extraction, 以下簡稱 SVE)，本節將針對本擬測試場址之土壤氣體抽除法進行介紹。

土壤氣體抽除整治技術，係以去除不飽和層土壤中的揮發性有機物(Volatic organic compounds, VOCs)為目標。該整治技術適用於受高揮發性化學物質污染土壤之整治，此整治技術已於國內廣泛應用。

由於 SVE 主要原理為利用真空抽氣，使存在於土壤中之污染物產生揮發作用，污染物由固相或液相轉移為氣相，並使污染物隨土壤氣體往抽氣井方向移動而被抽出，有許多別稱，像是土壤通氣、土壤真空抽除、真空抽除、地表下通氣等。此外，為了提昇土壤氣體抽除成效與強化污染傳輸速率(transport rate)，SVE 往往搭配會其他輔助整治技術，常見之搭配整治技術(如現地加熱法、蒸氣注入等)，土壤抽氣搭配空氣注入法示意圖詳圖 3.2。

SVE 的處理速率，往往隨著地層透氣性(air permeability)、污染物濃度、尾氣處理系統(offgas treatment system)特性等因素的作用，而在不同場址有顯著不同[13]。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

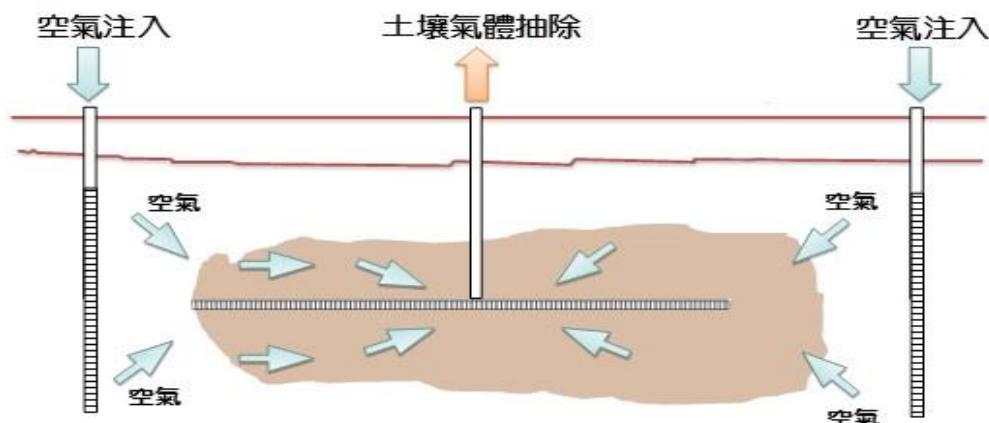


圖 3.2、土壤抽氣搭配空氣注入法示意圖

3.3.1、污染物移除機制

SVE 係利用垂直/水準井或溝渠，於抽取空氣時所引發的壓力梯度變化(pressure gradient)，進而提昇土壤中 NAPL 及溶解於孔隙水中之污染物揮發作用，及土壤表面污染物的脫附速率(desorption rate)。以 SVE 去除 VOCs 的機制，包含水準對流(advection)、揮發(volatilization)、脫附(desorption)、生物降解(biodegradation)與擴散作用(diffusion)等 [14]，以下將針對主要影響 SVE 處理成效的作用，包含水準對流及擴散作用進行說明：

(1)水準對流

使用 SVE 從土壤抽走空氣後，揮發性有機物揮發成為氣相的污染物，將伴隨著大量空氣移動至滲透性較高的區域，這種過程稱為水準對流。通常而言，低滲透性區域的水準對流作用相對較低。

理論上，當污染物可完全揮發，並存在於相互連接的土壤孔隙中時，可達到最高的去除率。因此，當污染物的去除受水準對流率限制時，就污染移除原理而言，應可直接增加空氣流量(airflow rate)提昇去除率。然而，往往受其他污染物特性或污染物存在型態的限制。如增加空氣流量，亦無法移除揮發率有限的 NAPL 或水相污染物；或無法提昇土壤顆粒表面的污染物脫附作用等。

(2)擴散作用

利用經氣體抽除後孔隙間污染物氣體濃度降低，與尚未有完成抽氣部份之污染濃度，所產生的濃度梯度變化，誘使高濃度污染物區域將隨著空氣擴散往低濃度的方向移動，稱之為擴散作用。然而，擴散作用通常遠比水準對流慢，尤其在滲透性較低的區域，污染去除率會受較大的限制。

曾有研究顯示土壤溼度對 VOCs 於土壤管柱(soil column)中擴散的影響，研究證實當污染物在濕沙中的移動時間比乾沙高出 2~3 倍。這樣的延遲作用，歸因於孔隙水(pore



water)的分配效應(effect of partitioning)。例如，在汽油或燃油的污染場址，其 LNAPL 污染物會殘留在地下水位與毛細作用帶附近，亦即污染物累積於飽和層的地下水位變動區間內的濕度變化。由於土壤孔隙體積為定值，當 LNAPL 佔據該區間的孔隙後，將與氣體抽除作用競爭流動位置，導致未飽和帶的擴散作用延遲。因此，濕度往往成為該類型場址的傳輸機制限制。

3.3.2、土壤氣體抽除法(SVE)設備元件說明

典型的 SVE 系統如圖 3.3 所示，由一或多個抽取井(extraction well)、氣液分離器(air/water separator)，及鼓風機(blower)或真空泵(vacuum pump)所組成，也可能包含一或多個空氣入口或注入井、地表上的不透水鋪面，及空氣或水流處理系統。使用 SVE 時需要依據污染物特性(例如揮發性)，及土壤性質(例如透氣性與地層結構)進行系統設計。本技術指引將該整治技術常見使用設備彙整如下：

1. 井場系統：抽氣井、井頭設施
2. 管線系統：抽吸管線、流量計、球閥、壓力錶
3. 抽氣主系統：鼓風機、氣/液分離器、空氣過濾芯
4. 二次污染防治設備：尾氣處理系統、廢液處理系統
5. 操作監測設備：PID/FID、主動式空氣採樣箱、採氣袋
6. 其他：不透水鋪面(impermeable cap)



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

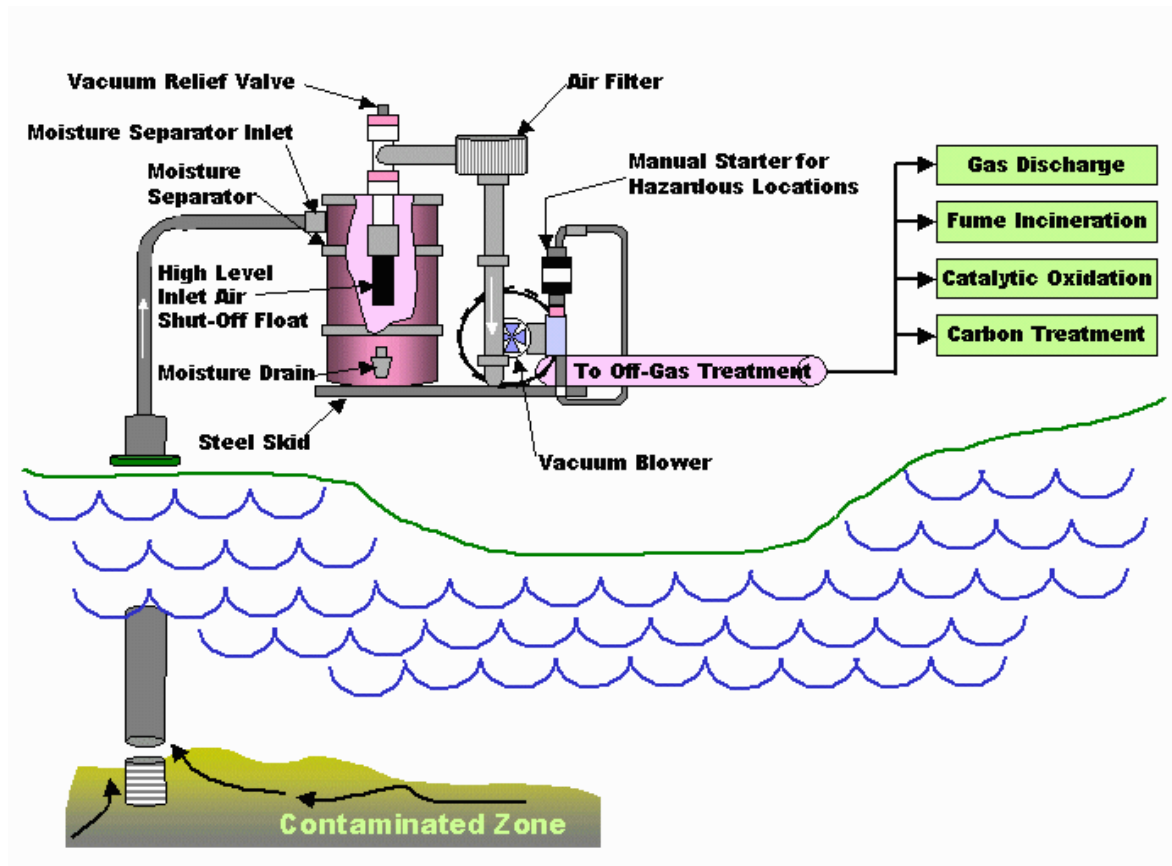


圖 3.3、常見 SVE 系統示意圖

一般現地整治常將 SVE 整治設備以移動式推車型式進行組裝，方便運輸以及現地進行位置轉換，移動式土壤氣體抽除設備主要組成如圖 3.4 所示，主要設備如下說明：相關設備規格初步說明如下：

1. 鼓風機
2. 微粒過濾器(inlet air filter)
3. 出口消音器(discharge silencer)
4. 氣液冷凝分離槽(moisture separator)
5. 液位開關(level switch)
6. 其他裝置：氣體流量計、移動式推車、控制箱、稀釋閥控制閥、液位開關

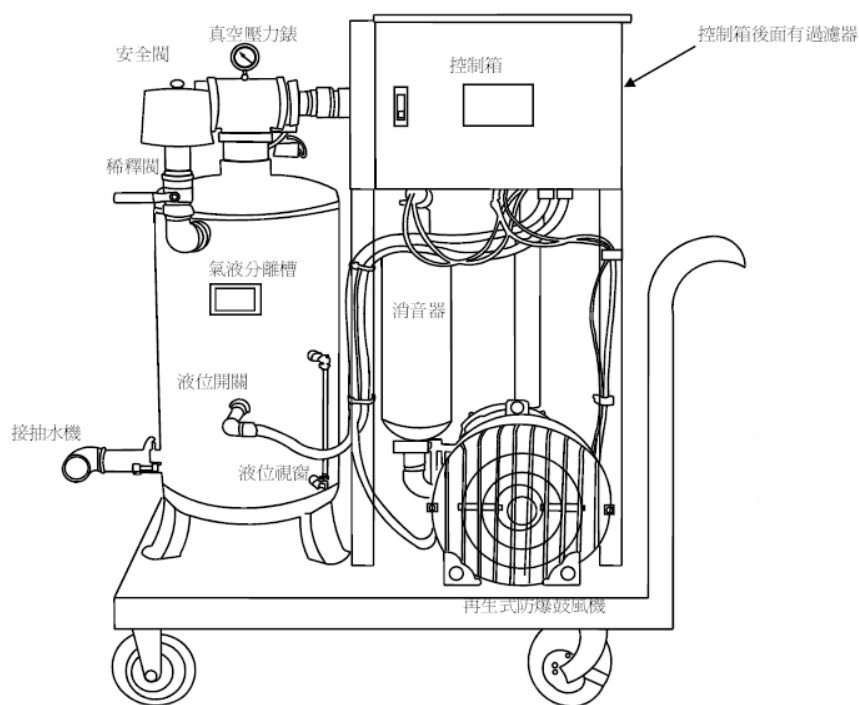


圖 3.4、移動式推車 SVE 設備主要組成圖

3.3.3、SVE 尾氣處理方法

根據美國環保署對土壤氣體抽除法尾氣處理建議(如表 3.5 所示),尾氣端處理可透過熱氣化法、觸媒氧化法、顆粒活性炭(GAC)吸附等方式進行處理,但由於我國環保署「空氣污染防制法」中第 23 條規定,「公私場所應有效收集各種空氣污染物,並維持其空氣污染防制設施或監測設施之正常運作」,若污染整治場址為公告管制之事業或有屬於公告列管之製程,則尚須符合「固定污染源空氣污染物排放標準」或特定業別、區域或設施之空氣污染物排放標準。以常見土壤揮發性污染物苯、甲苯與二甲苯為例,除須符合法定之排放標準外,對周界濃度亦須分別低於 0.5 ppm、2 ppm 與 2 ppm,因此我國對於低於 35ppmv 之 VOC 仍需進行處理,本節將討論各土壤氣體抽除法尾氣端處理技術並對其進行分析。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

表 3.5、美國環保署對土壤氣體抽除法尾氣處理建議

VOC 濃度範圍	建議作法
大於 2,000 ppmv	使用熱氧化法處理
100 至 2,000 ppmv	使用觸媒氧化法處理
35 至 100 ppmv	使用顆粒活性炭(GAC)吸附
低於 35 ppmv	可直接排放

3.3.4、本場址 SVE 尾氣處理說明

抽除氣體進入氣液分離桶後，將土壤氣體中的液體蒐集並排出，可能造成鄰近水體的污染，而抽出氣體的排放亦可能造成場址鄰近大氣的污染。因此，為了避免二次污染的產生，應加裝二次污染防治設備，包含尾氣處理設備及廢液處理設備。依照長期地下水水位監測結果顯示，本場址地下水水位約 9m，本計畫最深抽氣井設置深度為 6m，因此截至目前操作結果，均無土壤氣體中的液體抽出之情況，故二次污染防治工作著重於尾氣處理設備。

土壤氣體抽除法操作期間，為防止土壤氣體污染氣體直接排放進入大氣環境，抽出之氣體經由管線至尾氣處理設備，經活性炭吸附處理後排放，並定期每月以 PID/FID 進行監測，以確保排放符合氣體標準。藉由密集之尾氣監測頻率，掌握最佳活性炭之更換時機，避免造成空氣之二次污染。尾氣排放標準則是延續前控制計畫所提之 35ppmV，若尾氣 PID/FID 監測結果高於 35ppmV 將立即更換活性炭。而本計畫擬發展利用可見光催化劑直接於現場將 SVE 法尾氣進行催化降解，不需再利用活性炭吸附，且由於使用可見光催化劑，因此較一般光催化劑節省能源，可降低尾氣處理之成本。



3.4、光催化原理簡介

光催化是一種在光的照射下，自身不起變化，卻可以促進化學反應的物質，就象植物的光合作用中的葉綠素。光觸媒的材料多種多樣，但是最為著名和研究最為徹底的是納米二氧化鈦。光觸媒在太陽光的照射下能產生羥基自由基、超氧自由基等活性物種，因而具備抗菌、除臭、油污分解、防黴防藻、空氣淨化的作用[6]。

光觸媒【Photocatalyst】是光【Photo=Light】+觸媒(催化劑)【catalyst】的合成詞。光觸媒是一種在光的照射下，自身不起變化，卻可以促進化學反應的物質，光觸媒是利用自然界存在的光能轉換成為化學反應所需的能量，來產生催化作用，使周圍之氧氣及水分子激發成極具氧化力的 OH^\cdot 及 O_2^\cdot 自由負離子。幾乎可分解所有對人體和環境有害的有機物質及部分無機物質，不僅能加速反應，亦能運用自然界的定律，不造成資源浪費與附加污染形成。

半導體光催化劑大多是 n 型半導體材料（當前以為 TiO_2 使用最廣泛）都具有區別於金屬或絕緣物質的特別的能帶結構，即在價帶(Valence Band, VB)和導帶(Conduction Band, CB)之間存在一個禁帶(Forbidden Band, Band Gap)。由於半導體的光吸收閾值與帶隙具有式 $K=1240/E_g(\text{eV})$ 的關係，因此常用的寬頻隙半導體的吸收波長閾值大都在紫外區域。當光子能量高於半導體吸收閾值的光照射半導體時，半導體的價帶電子發生帶間躍遷，即從價帶躍遷到導帶，從而產生光生電子(e^-)和電洞(h^+)。此時吸附在納米顆粒表面的溶解氧俘獲電子形成超氧負離子，而電洞將吸附在催化劑表面的氫氧根離子和水氧化成氫氧自由基。而超氧負離子和氫氧自由基具有很強的氧化性，能將絕大多數的有機物氧化至最終產物 CO_2 和 H_2O ，甚至對一些無機物也能徹底分解[7]。圖 3.5 為光催化原理圖。

可作為環保光觸媒之半導體材料其能階間距需位於太陽光能量範圍內，如此材料內的價電子在光的照射下，可被激發至導電帶，藉此同時產生還原與氧化能力。如前述，二氧化鈦是已知很好的一個光觸媒[19]，由圖 3.6 可知，二氧化鈦在 $\text{PH}=7$ 中性溶液中，吸收光線(380nm, 3.2eV)所產生之電洞其氧化電位相對於標準氫電極(SHE)為+2.53V，如果說該電洞與水起反應，可產生氫氧根自由基($\cdot\text{OH}$)，電洞所餘之氧化還原電位則僅略小於+2.53V，此時之電洞與氫氧根自由基之氧化能力均強於臭氧(+2.07)。臭氧由於其氧化能力，已廣泛被應用於環保與除菌方面，二氧化鈦經光激化後，可顯現更強的氧化能力，此為二氧化鈦可作為環保光觸媒使用的主要原因之一。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

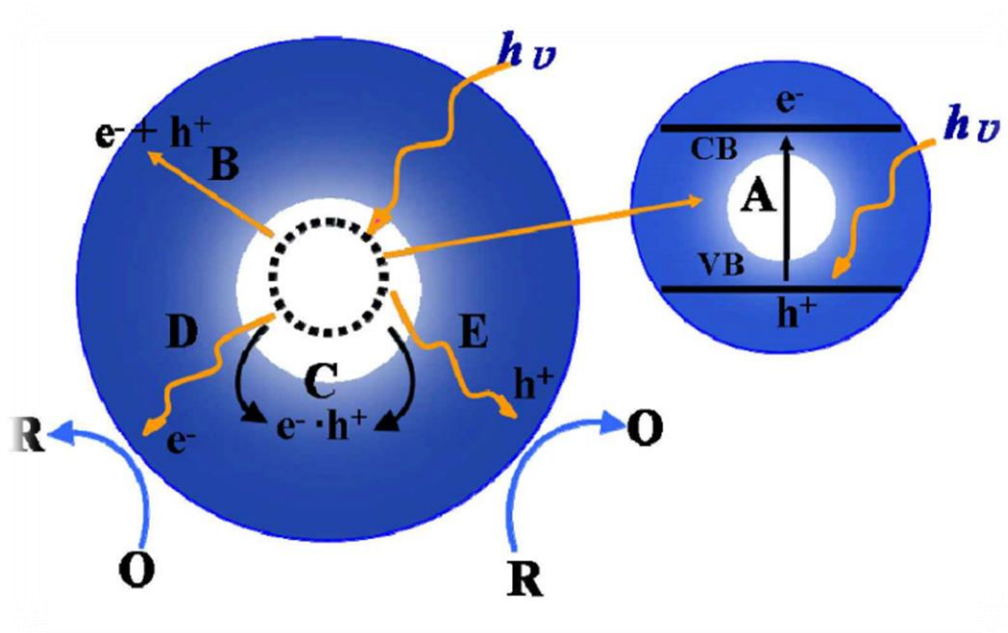
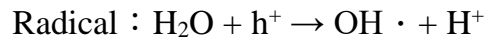
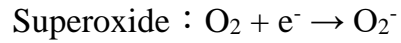
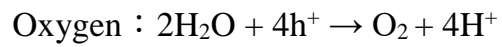


圖 3.5、為光催化原理圖

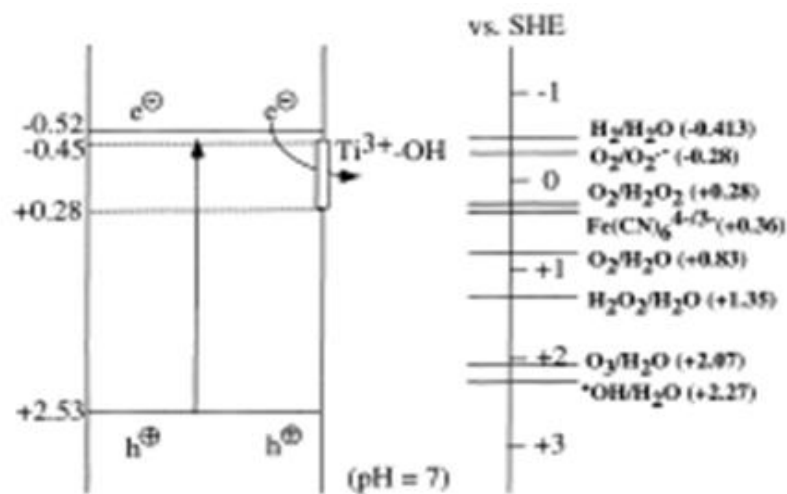


圖 3.6、在 pH=7 的中性溶液中，可發生於二氧化鈦表面之氧化還原反應



3.4.1、光催化之發展

光觸媒於 1967 年被當時還是東京大學研究生的藤島昭教授發現。在一次試驗中對放入水中的氧化鈦單結晶進行了光線照射，結果發現水被分解成了氧和氫。這一效果作為「本多-藤島效果」(Honda-Fujishima Effect) 而聞名於世，該名稱組合了藤島教授和當時他的指導教師----東京工業大學校長本多健一的名字[20]。

由於是藉助光的力量促進氧化分解反應，因此後來將這一現象中的氧化鈦稱作光觸媒。這種現象相當於將光能轉變為化學能，以當時正值石油危機的背景，世人對尋找新能源的期待甚為殷切，因此這一技術作為從水中提取氫的劃時代方法受到了矚目，但由於很難在短時間內提取大量的氫氣，所以利用於新能源的開發終究無法實現，因此在轟動一時後迅速降溫[21]。

1992 年第一次二氧化鈦光觸媒國際研討會在加拿大舉行，日本的研究機構發表許多關於光觸媒的新觀念，並提出 應用於氮氧化物淨化的研究成果。因此二氧化鈦相關的專利數目亦最多，其它觸媒關連技術則涵蓋觸媒調配的製程、觸媒構造、觸媒擔體、觸媒固定法、觸媒性能測試等[22]。以此為契機，光觸媒應用於抗菌、防污、空氣淨化等領域的相關研究急劇增加，從 1971 年至 2000 年 6 月總共有 10,717 件光觸媒的相關專利提出申請。二氧化鈦 TiO_2 光觸媒的廣泛應用，將為人們帶來清潔的環境、健康的身體。

物體之長度為 10^{-6} 米稱為微米(Micrometer; μm)， 10^{-9} 米稱為奈米(Nanometer; nm)。各種應用材料也將由微米逐漸進入奈米時代。奈米材料由晶粒 1~100nm 大小的粒子所組成。粒徑極為微細，具有極大的比表面積，且隨著粒徑的減少，表面原子百分比提高[23]。在表面上由於大量原子配位的不完全而引起高表面能的現象。表面能量佔全能量的比例大幅提高，使奈米材料具吸附、光吸收、熔點變化等特性。利用奈米超微粒子技術與特性[24]，研發出材料本身在反應時完全不參與作用，卻可促進並提高反應能量，以催化目標反應的觸媒技術已運用於環境清潔作用上，促使有害或有毒物質加速反應成為穩定而無害物質，達到環保效果[25]。

奈米二氧化鈦光觸媒是一種在光的照射下，自身不起變化，卻可以促進化學反應的物質，就象植物的光合作用中的葉綠素。 TiO_2 光觸媒在太陽光或室內紫外光的照射下能產生抗菌、除臭、油污分解、防黴防藻、空氣淨化的作用[26]。

3.4.2、半導體種類

目前廣泛研究的半導體光觸媒大多數都屬於寬禁帶的 n 型半導體化合物，如硫化鎘(CdS)、二氧化錫(SnO_2)、二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、硫化鋅(ZnS)、硫化鉛(PbS)、三氧化鉬(MoO_3)、鈦酸鋇(SrTiO_3)、五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化鎢(WO_3)、二矽化鉬(MoSi_2)



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

等。這些半導體中 TiO_2 、 CdS 、 ZnO 的催化活性最高，但 CdS 、 ZnO 在光照時不穩定，因為光陽極易腐蝕而產生 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ，這些離子對生物有毒性，並對環境有害[27]。下圖 3.7 為常見半導體之能階間距分佈圖。

二氧化鈦為一具能帶間隙(band gap)~3.2 eV 的半導體物質，填滿電子的價帶是 O 的 2p 軌域組成而未填電子的傳導帶則為 Ti 的 3d、4s 和 4p 軌域所組成。其中傳導帶比較低能量的部分的主要貢獻者為 Ti 3d 軌域。二氧化鈦光催化材料是當前最有應用潛力的一種光觸媒[28]。它的優點是：光照後不發生光腐蝕、耐酸鹼性好、化學性質穩定、對生物無毒性、來源豐富(世界消費量為 350 萬噸)、能隙較大，產生光生電子和電位的電位高，有很強的氧化性和還原性；另外，二氧化鈦為白色粉末，根據需要，可製成白色或無色塊體和薄膜[29]。以二氧化鈦作為耐久的光觸媒已經被應用在處理各種環境問題上[30]。

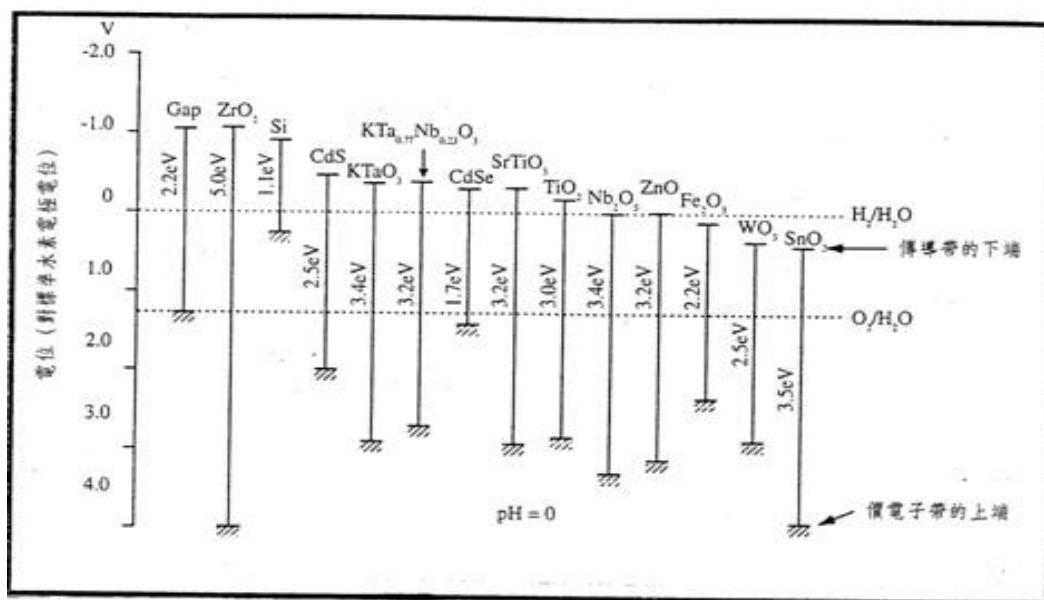


圖 3.7、半導體之能階間距分佈圖

3.4.3、奈米材料理論

奈米材料是指組成材料的基本單位，在三維空間中至少有一維在一百奈米以下，而一奈米的長度相當於十億分之一公尺。製造奈米材料的方法通常分為兩種，一種是由上而下 (top down)，是把一個巨觀的材料經外力作用，例如研磨方式，把它的尺寸由上而下減至奈米尺度範圍內；另外一種方式則是由下而上 (bottom up)，是以一種從小到大的方式產生奈米材料，例如化學反應生成等方法，把分子或原子狀態的物質，利用成核、結晶的途徑合成具有奈米尺度的材料[7]。

奈米碳管為例，奈米碳管是一種由碳原子所組成，且直徑僅有數個奈米大小的碳纖維，而不同直徑的奈米碳管會具有金屬和半導體兩種不同的性質，其軸向的硬度甚



至高於鑽石，但徑向卻呈現完全不同的可撓性，可見奈米碳管是一種極為特殊的材料。另外，奈米碳管的抗張強度是鋼的一百倍，並可做為顯微探針等用途。此外，奈米材料因具有較高的表面能量，故使得奈米粒子的熔點與燒結溫度都比常規材料低，例如奈米鉛粒子的熔點是絕對溫度 288 K，比常規鉛粒子的 600 K 低了許多。除此之外，奈米材料常常具有與巨觀材料不同的光學性質，例如巨觀的金屬材料通常具有不同顏色的金屬光澤，但是奈米尺寸下的金屬材料幾乎都呈現黑色，這表示奈米金屬微粒對可見光的反射率相當低，導致其外表呈現黑色[31]。

奈米表面效應是奈米材料相當重要的一個特性，當粒子達到奈米尺度時，其表面原子占有所有原子的比例變高，導致粒子表面能量升高，因此奈米粒子具有較巨觀材料大的表面活性[32]。又因為表面原子的總數增加，使得奈米材料的比表面積大幅增加。這種表面能升高與比表面積增加的現象，稱為奈米表面效應。在實際產業應用方面，以化學機械研磨所使用的氧化鈰粉體為例，當氧化鈰粉體達到奈米等級之後，可以使被研磨的表面更加平坦化；在積層陶瓷電容方面，當其燒結體的粒徑在奈米等級時，介電常數可大大地提升；而在鋰離子二次電池方面，使用奈米等級的粉體當陰極材料時，電池所表現出來的電容量也會有明顯的提升[8]。

3.4.4、二氧化鈦晶型結構

二氧化鈦有 3 種晶型結構，分別為銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)。這些結構的共同點是，其組成結構的基本單位是 TiO_6 八面體(如圖 3.8)。這些結構的區別在於，是由 TiO_6 八面體通過共用頂點還是共邊組成骨架(如圖 3.9)。銳鈦礦和板鈦礦是二氧化鈦的低溫相，而金紅石是相對穩定的高溫相，在 500-600℃，銳鈦礦和板鈦礦會轉變為不可逆的金紅石相。不同晶相還具有尺寸相關的穩定性，例如金紅石在 35 nm 以上是最穩定的晶相；銳鈦礦在 11 nm 以下是最穩定的晶相；而板鈦礦在 11-35 nm 範圍內是最穩定的晶相。

氧化鈦晶胞(grain cell)的結構取決於 TiO_6 八面體是如何連接的[33]。銳鈦礦結構是由 TiO_6 八面體共邊組成，而金紅石和板鈦礦結構則是由 TiO_6 八面體共頂點且共邊組成。板鈦礦實際上可以看做是一種四面體結構，而金紅石和板鈦礦則是晶格稍微有畸變的八面體結構，其中又以銳鈦礦和金紅石最為常見。圖 3.10 為銳鈦礦和金紅石的晶體結構圖。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

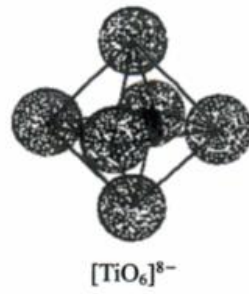


圖 3.8、 TiO_6 八面體

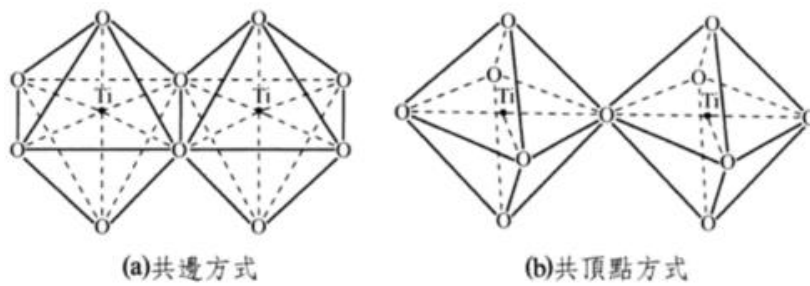


圖 3.9、 TiO_6 八面體連接方式

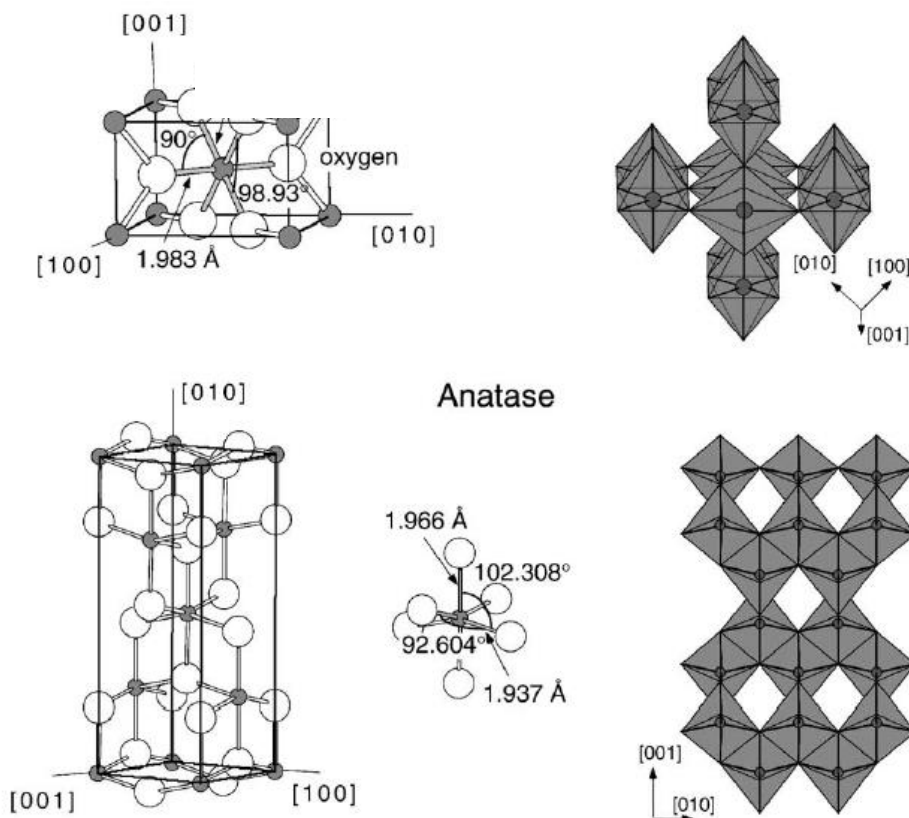


圖 3.10、銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)的晶體結構圖



3.4.5、改質二氧化鈦成為可見光催化劑

由於二氧化鈦的能隙較大(3.2eV)，所以必須利用紫外光(波長小於 387 nm)激發才具有光催化效應，幾乎無法吸收可見光，紫外光佔陽光約 5%，而可見光佔陽光的 48%，這限制了二氧化鈦的應用[33]。半導體光催化的機制是：在一定波長的光激發後，價帶上的電子被激發，越過能隙進入導帶，同時在價帶上產生相對應的空穴。這些光生電子空穴對有一定能量可以自由遷移，但是光生電子和空穴都不穩定，極易複合，當沒有俘獲劑存在的時候，光生電子和空穴便簡單的複合並釋放熱能[9]。因此抑制光生載流子的複合，提高介面電子轉移速率常數是改善光催化性能的有效方法。利用離子摻雜來提高二氧化鈦的光催化性能，其主要原因有以下三點：

(1)引入中間能級，降低二氧化鈦的能隙

一方面由於摻雜金屬元素的 d 軌域和二氧化鈦晶格中 Ti 離子的 d 軌域的導帶重疊，使二氧化鈦導帶寬化下移，使能隙變窄，而使改質的二氧化鈦能吸收可見光，吸收光譜紅移，從而使光催化劑對可見光的響應。另一方面陰離子的摻雜產生的摻雜能級與二氧化鈦的價帶發生重疊，相當於使二氧化鈦的價帶變寬上移，而使其能隙變窄。或者，一些金屬元素摻雜後，和二氧化鈦形成氧化物固溶體，這些金屬能隙比二氧化鈦要窄，從而吸收可見光。

(2)成為電子和空穴的淺勢捕獲阱，抑制光生電子和空穴的複合

在二氧化鈦中引入一些摻雜物能在二氧化鈦能隙中引入供體(donor)和受體(acceptor)等雜質能級，對二氧化鈦本征激發產生的光生載流子起到了俘獲阱的作用[10]。適量的淺勢俘獲阱可以促進受激載流子在二氧化鈦粒子內部的擴散過程，延長受激載流子的壽命，大大減少電子空穴對的表面複合，增強光催化劑的光催化活性(如圖 3.11)。

如摻雜金屬離子，因為金屬離子是電子的有效接收體，可以捕獲導帶中的電子，而金屬離子對電子的爭奪，使得光生電子和空穴的分離，減少了二氧化鈦表面光生電子與光生空穴的複合，從而使二氧化鈦表面在光輻射作用下產生更多的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)提高催化活性[11]。但如果摻雜量過大，過多的俘獲阱易造成受激載流子在遷移的過程中失活[34]。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

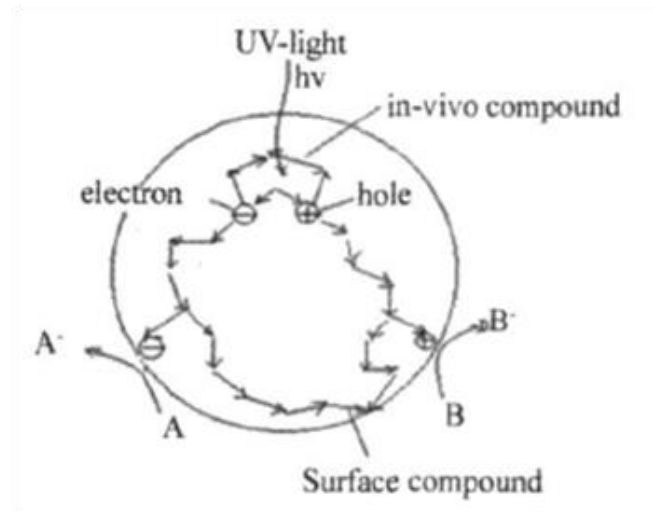


圖 3.11、光生電子和空穴的產生、分離和複合

(3)造成晶格缺陷，增加氧空位

金屬離子進入二氧化鈦晶格內，取代了原來鈦原子的位置，或非金屬原子摻雜取代氧原子的位置，從而產生了局部晶格畸變或形成了新的氧空位，這些作用均會對晶型轉變產生一定的作用。例如 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 摻雜到二氧化鈦中取代晶格位置上的 Ti^{4+} ，這樣二氧化鈦晶格中將缺少一個電子，為了平衡電價，必然在近鄰位形成氧空位，同時 Ti^{4+} 被還原為 Ti^{3+} 。若 F 摻入二氧化鈦後進入晶格並取代氧，則產生氧空缺。氧空位和 Ti^{3+} 還原中心可以充當反應活性位置，固體表面氧空位數量的增加將使表面光化學過程紅移至可見光區。圖 3.12 為二氧化鈦氧空位示意圖[35]。

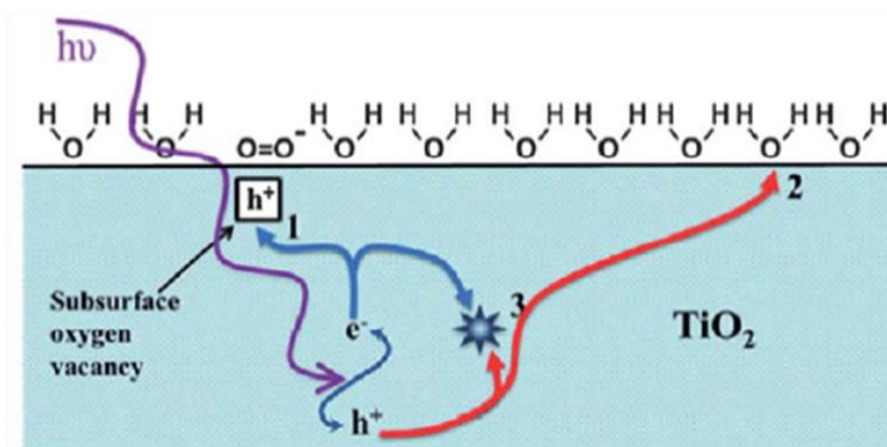


圖 3.12、二氧化鈦氧空位示意圖



改質二氧化鈦一般可分成金屬摻雜、非金屬摻雜、雙元素共摻雜(co-doped)以及三元素共摻雜(tri-doped)，其中三元素共摻雜改質二氧化鈦的報導很少，且對其機制的報導更少，以下為不同摻雜類型的介紹：

(1)金屬摻雜

金屬摻雜二氧化鈦被認為是第二代光催化劑，具有提高光催化活性，甚至部分金屬摻雜產生了顯著的可見光活性。由於金屬離子的差異，一些條件下金屬離子並沒有摻雜進入晶格，而是以單質或氧化物形式分散在二氧化鈦奈米粒子晶格表面形成複合結構。而金屬摻雜二氧化鈦的光催化活性影響因素非常複雜，與摻雜元素的 d 電子構型、摻雜物濃度、在晶格中形成的電子能級、摻雜物質的分佈、電子受體濃度以及光強等因素均有關。二氧化鈦常見的金屬摻雜元素有 Fe、Cr、Cu、Au、W、Co 等[13]。

稀土元素又稱鑼系元素，亦屬於金屬元素的一種，而稀土元素在中國擁有豐富的礦產資源，成礦條件優越，儲量位居世界之首。稀土離子具有 4f 電子，易產生多電子組態，其氧化物也具有多晶型、吸附選擇性強、電子導電性和熱穩定性好等特點[34]，由於其特殊的電子層結構和較大的離子半徑，在二氧化鈦中摻雜後會引起晶格膨脹，而適度的晶格膨脹有利於光生載流子的分離，許多研究針對稀土元素對二氧化鈦進行改質，並且有顯著提高二氧化鈦的光催化活性，常見利用於改質二氧化鈦的稀土元素有 La、Ce、Er、Pr、Gd、Nd、Sm、Eu[12][36]。

(2)非金屬摻雜

非金屬摻雜二氧化鈦被認為是使二氧化鈦產生可見光響應的最有效方法之一，因此被稱為第三代催化劑。非金屬摻雜二氧化鈦的研究始於 2001 年 Asahi 在 Science 發表的氮摻雜的報導，隨後摻雜元素幾乎涉及所有非氫和非惰性元素的非金屬元素。非金屬摻雜可以取代二氧化鈦中的 O^{2-} ，並且能減小能隙的寬度，提升二氧化鈦在可見光吸收的範圍，增強光催化活性。二氧化鈦常見的非金屬摻雜元素有 N、S、C、F、B、P 等[13]。

(3)雙元素共摻雜

利用雙元素來摻雜改質二氧化鈦是很常用的一種方法，利用共摻雜離子間以不同機制協同作用(Synergistic effect)來提高二氧化鈦的光催化活性，它可以取各摻雜離子的優勢來互補，不僅提高了紫外光下的光催化效率，也使二氧化鈦吸收光譜擴展到紫外光區，提高了其在可見光下的光催化能力。常見的雙元素共摻雜有金屬與金屬(metal-metal)共摻雜、非金屬與非金屬(non metal-non metal)共摻雜、金屬與非金屬(metal-non metal)共摻雜[14]。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

四、研究方法與過程

4.1、光催化模組之開發

4.1.1、光觸媒製備

本團隊使用溶膠-凝膠法進行攔參雜二氧化鈦之合成，其優點為該方法是低溫反應，因此可參雜大量無機物或有機物，且易將光催化劑塗佈於大面積載體上，其製程如**錯誤！找不到參照來源。**1 所示，首先將 50ml 乙醇及 10ml 鈦酸四丁酯以 400rpm 充分攪拌 10 分鐘，此為反應前驅液，其溶液呈淡黃色，接著將 5M 之 4.5ml 硝酸溶液緩慢加入 4.5ml 去離子水中並溶入 1.864g 之硝酸銅(1%wt)，此溶液為反應催化劑，再將反應催化劑緩慢且滴加入反應前驅液中並以 800rpm 攪拌 10 分鐘，接著封上石臘膜並將轉速調降至 400rpm 攪拌 2 小時，此時溶液會逐漸出現半透明之凝膠，在攪拌完成後將膠體倒入至密閉容器中，將其至於 60°C 烘箱中使其陳化 12 小時，此時溶液轉變為白色溶膠液體，將膠體取出並放置於室溫下，其將還原為溶膠，接著將溶膠倒入器皿中並將玻璃纖維布浸泡於溶膠內使攔參雜二氧化鈦均勻塗佈，待其乾燥後置入 400°C 高溫鍛燒爐鍛燒 2 小時便可得光催化玻璃纖維布。

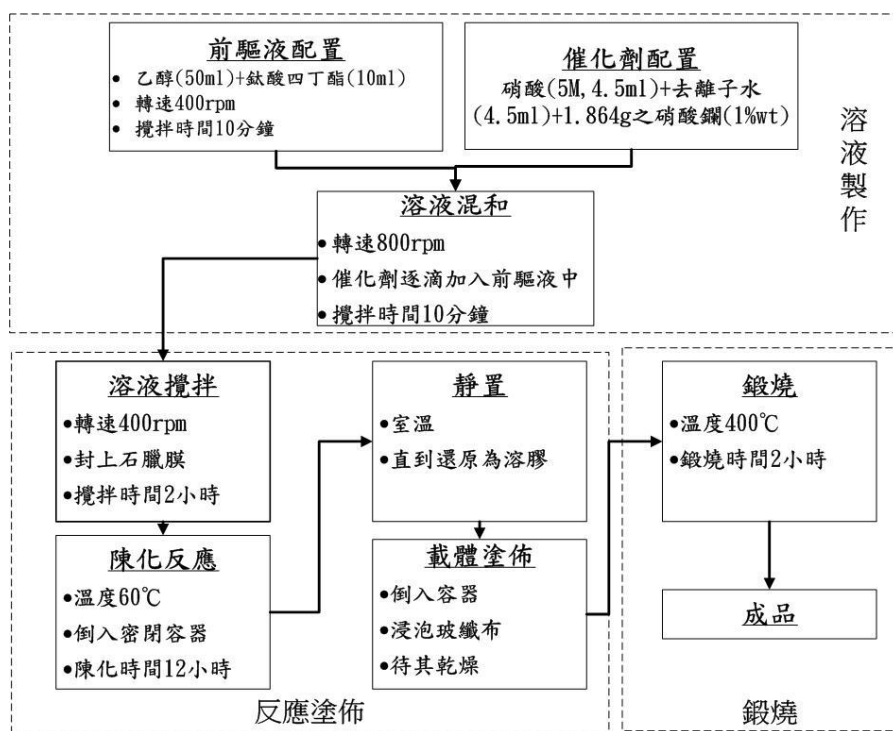


圖 4.1、攔參雜二氧化鈦製備流程



4.1.2、光催化載體模組製備

將光催化劑均勻塗布在高度 267 mm、直徑 37 mm 中空玻璃管內側，在中空處置入燈管作為光源，將 SVE 法處理後之尾氣通入該模組中進行光催化反應，圖 4.2 與 4.3 為光催化實場模組設計。再以一定的優化比例負載於多孔載體上（三氧化二鋁、活性炭、分子篩等）製備以高比表面積的催化複合材料。之後，將光觸媒均勻分佈在直徑 19cm 之圓柱狀反應器槽中，將污染物氣體透過質量流量計調整所需要氣體流速及污染物濃度通入反應槽中，首先在避光條件下通入氣體，當污染物濃度以及光觸媒吸附達平衡則打開光源，光源為(UV-vis)紫外到可見光範圍，在腔體內的停留時間為 2min，最後將反應後之氣體通入固定式光離子偵測器 (PIDScan) 測定該濃度，評估光催化去除待測污染物效率。最後，完成光源、催化載體的填充和設備各部件的組裝，針對實場 SVE 尾氣降解端的設備進行製作，設計兼具經濟、低耗能以及低污染的光催化模組。

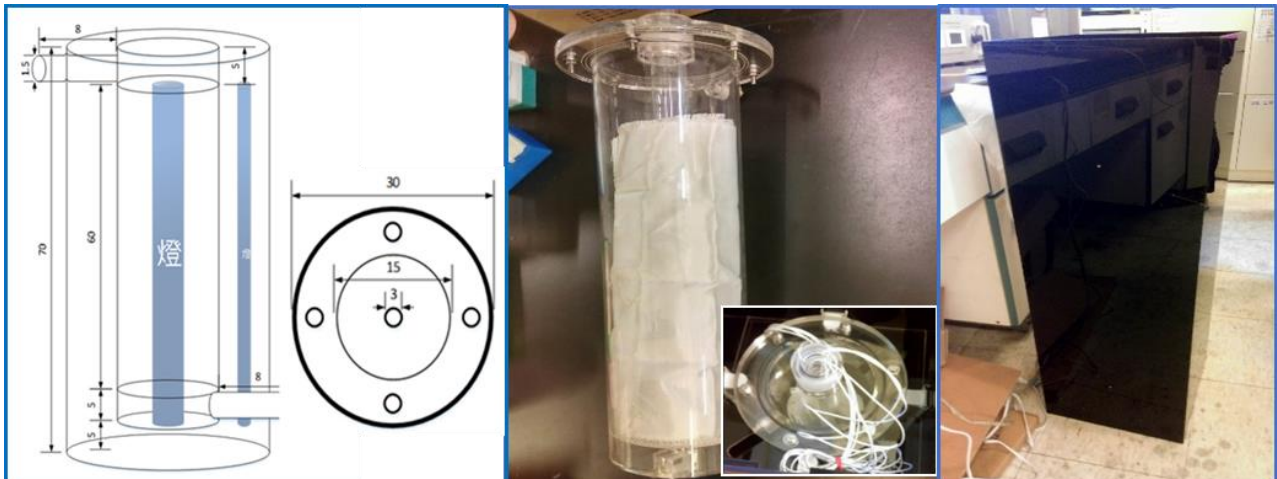


圖 4.2、光催化商業化模組設計圖（圖左）及實物圖（圖右）



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

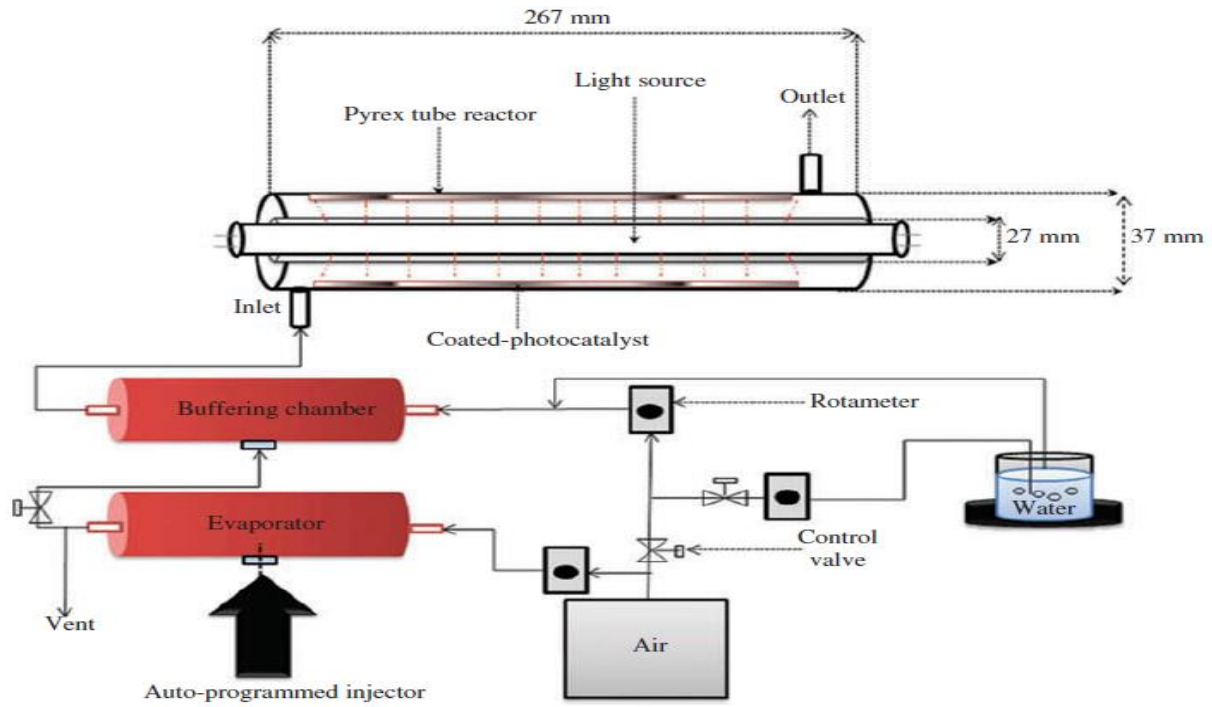


圖 4.3、光催化實驗模組設計



4.2、 自製活性碳模組

4.2.1、 自製生物活性碳

在自製西瓜活性碳的製備方面，首先，先收集西瓜皮並且至少經過三次的自來水清洗，以確保表面上附著的污垢和多餘的雜質沖洗乾淨，最後再利用去離子水沖洗。第二步會將西瓜皮切成 $2-3\text{ cm}^2$ 的小塊以增加西瓜皮受熱的表面積，避免西瓜皮進到烘箱中會有受熱不均之情況發生，且能更快速的乾燥。接著將所有處理過的西瓜皮置於 80°C 的烘箱中烘烤至少 48 小時，並偶爾搖晃以確保完全去除西瓜皮內部的殘留水。本實驗經過 50 小時的烘乾，並且將乾燥的西瓜皮研磨後，再使用 0.25mm 孔徑的篩網過篩。接著進行熱解，由於西瓜中的水份和剩餘的濕度會影響生物炭的表面孔隙和表面官能團的形成，因此此過程非常重要。將西瓜水熱炭放置到有蓋子的瓷坩堝中，在 $600-1,000^\circ\text{C}$ 的溫度下進行缺氧環境下條件熱解 4 小時。隨後將樣品自然冷卻至室溫，並用去離子水洗滌 3 次以去除灰分和雜質。最後將樣品在 60°C 下烘乾放過夜，並保存在容器中即可獲得西瓜生物炭。將西瓜水熱炭與碳酸鉀(K_2CO_3)以 1:1 重量比混合後在 800°C 缺氧且高溫環境下進行鍛燒 4 小時便可得西瓜活性碳。詳細的西瓜水熱炭、生物炭與活性碳的製作流程如圖 4.4。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

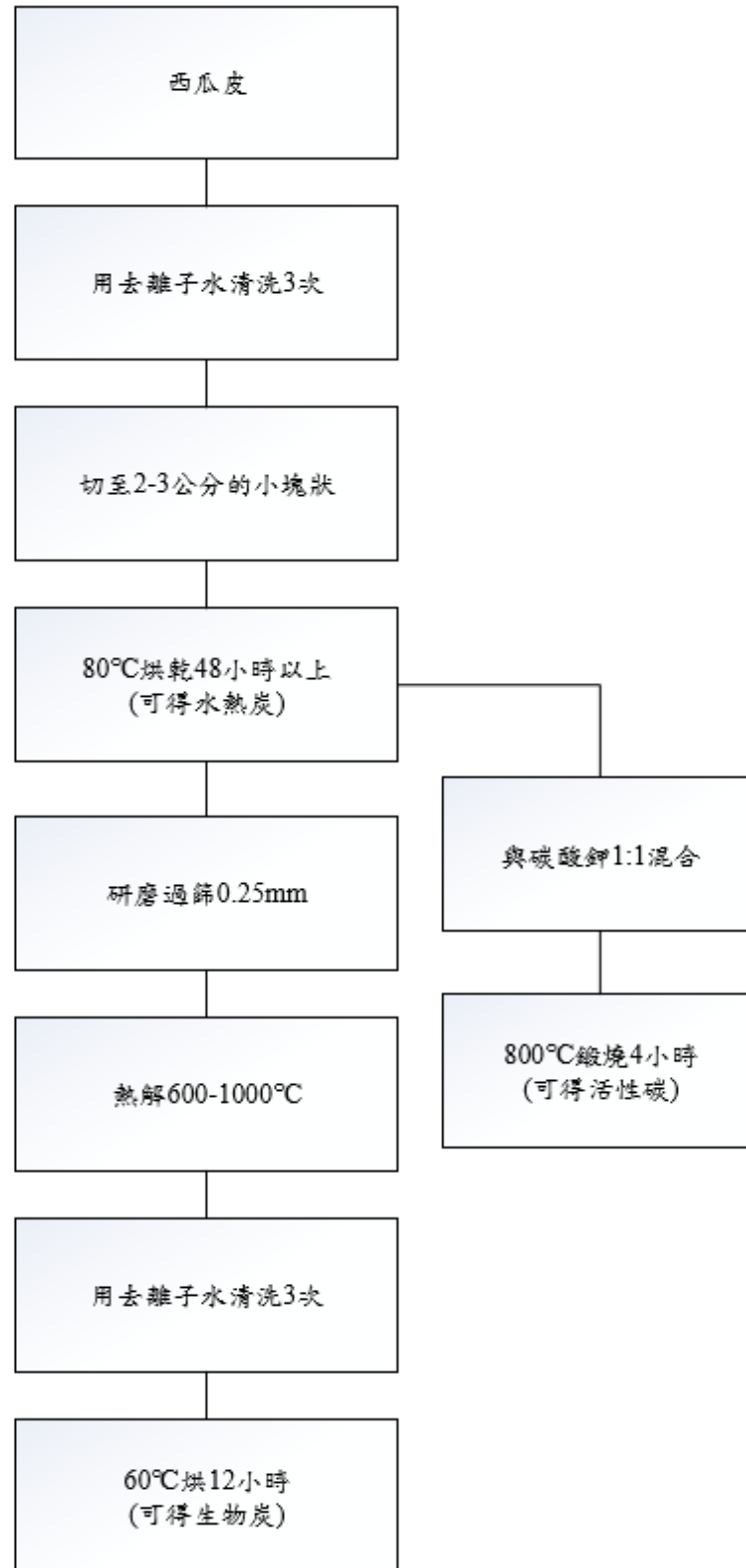


圖 4.4、西瓜水熱炭、生物炭與活性碳的製作流程



4.2.2、 活性炭吸附模組

本團隊設計吸附模組整體規格為長 22cm、寬 21cm、高 23.5cm 之壓克力模組，並於最底端設置長 2cm、寬 2cm、高 10cm 之腳架，模組上方為直徑 1/4 英吋之進氣孔，下方為直徑 1/4 英吋之出氣孔，如圖 4.5、圖 4.6，在模組上方及下方均設有漸擴流道以利污染氣體能迅速擴散，且最上方設有整流板，整流板內部規格為 14*12 個半徑 0.2cm 之孔洞，而為避免模組於使用期間內部污染物之逸散，各內部組件均設有 8 個 M3 螺絲之孔洞，並於內部面黏貼一圈樹脂，為具整流板吸附模組內部載體規格，載體整體規格為長 20cm、寬 16.5cm、高 3cm 之壓克力模組，並於底端設置整流板，整流板內部規格為 14*12 個半徑 0.2cm 之孔洞，該模組設計概念為以各層所設計之整流版強制使污染氣體均勻分散至模組內部各處，而為使設備可連續操作，各載體均可單獨分開更換，也就是說當最上方載體中之活性炭達吸附飽和時，僅需要將第一層載體中之活性炭單獨更換，其於載體中之活性炭可持續對污染物進行處理，借此達到連續操作這一目的。



圖 4.5、新吸附模組外觀



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

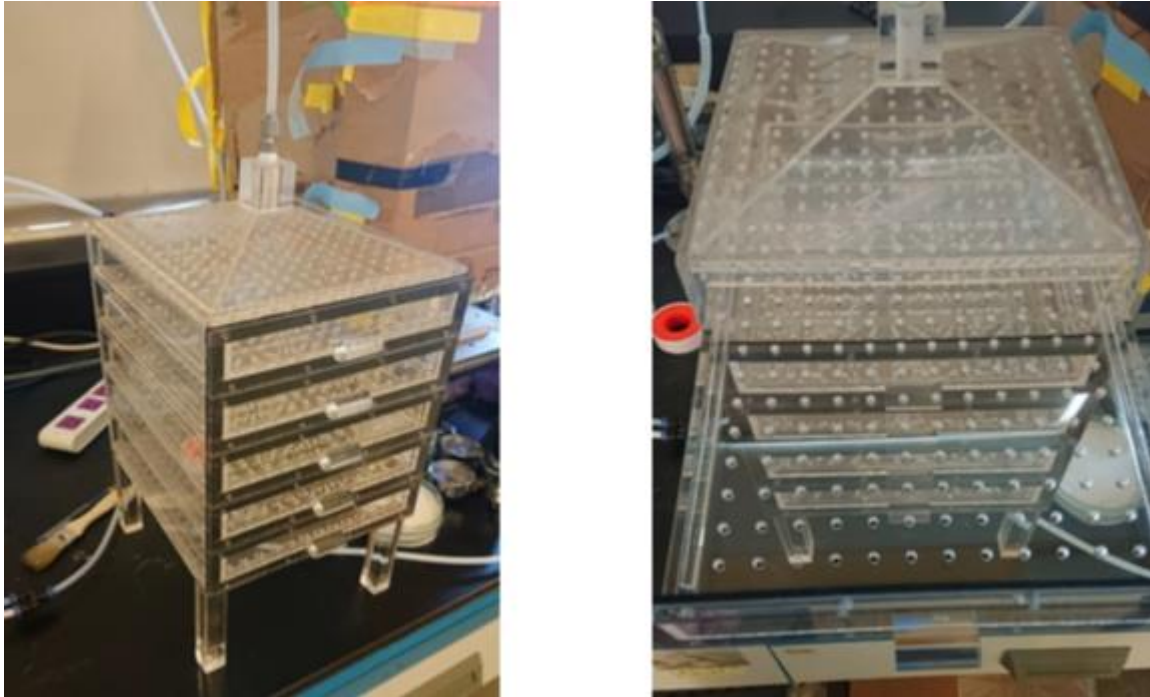


圖 4.6、新吸附模組實品圖

4.3、組裝「光催化+吸附」的商業模組

為在商業上具有應用性和價值意義，本研究進行「光催化+吸附」相輔相成的組裝模式，在安裝上本研究使用「隨插即用」的模式，如圖 4.7 所示。一方面，光催化劑可以有效率的降解有機污染成分；另一方面，在光催化活性不足情況下，活性炭吸附可以起到暫時的吸附的作用，這樣更加有利於本研究再生催化劑的動作或者更換新的催化劑。

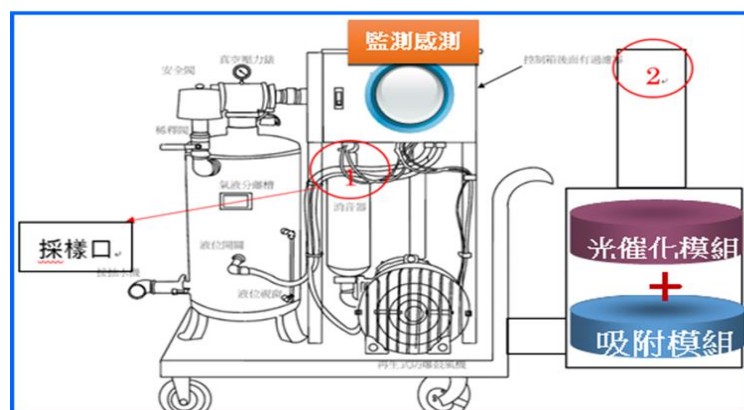


圖 4.7、土壤廢氣之光催化實場商業模組設計圖



4.4、 本研究模廠擬測試之場址說明

本研究與新野科技股份有限公司合作，將執行期間上半年度所發展之低能耗可見光催化套裝模組應用於新野科技股份有限公司，協助整治加油站污染場址尾氣處理。

本場址原為自用加油儲站，因自用加油儲油設施老舊造成儲存之柴油洩漏，導致本場址土壤污染之情況。經原控制計畫初期將自有加油儲油設施移除後，本場址已無污染源存在，但需將先前洩漏之土壤油品污染處理至低於管制標準，方能辦理解除列管之作業。本站目前僅作為車輛維修站屋以及提供洗車之用，廠區配置、原有之地下油槽平面及剖面配置如圖 4.8 所示。本場址加油機與地下油槽位於廠區東北區域，並已於控制計畫初期已開挖移除。洗車機旁，西側為停車場與站屋。

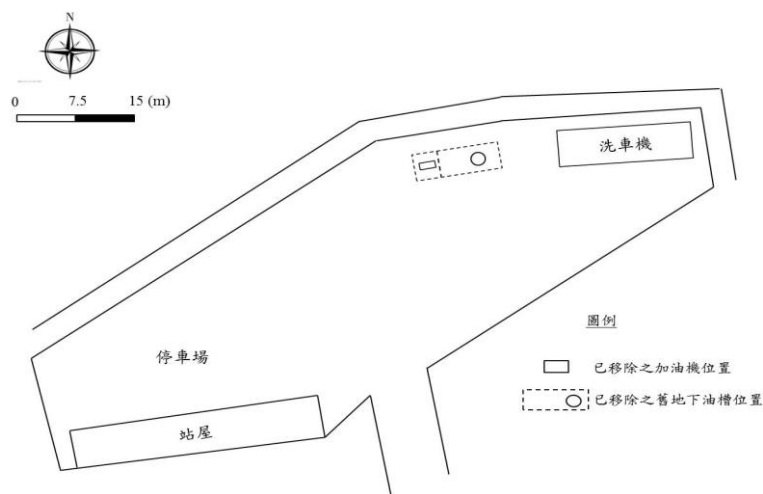


圖 4.8、擬測試場址配置圖

4.4.1、 本場址公告資料

本場址公告資料如表 4.1 所示。

表 4.1、擬測試控制場址公告資料

發文日期	中華民國 ○ 年 ○ 月 ○ 日
發文字號	○ 環水字第 09X0X6X1X7 號
主旨	公告本場址 ○○ 市 ○○ 區 2 筆土地為土壤污染控 場址及劃定土壤污染管制區。
依據	土壤及地下水污染整治法第 12 條第 2 項暨第 16 條、第 17 條、 第 19 條第 1 項。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

場址名稱	自用加儲油設施站
地下水管制區	無
場址面積	1,583.23 平方公尺
公告污染物	本場址土壤中總石油碳氫化合物最高濃度 6,231 mg/kg 超過土壤污染管制標準。

4.4.2、 污染物組成及背景資料

本場址污染物為土壤中總石油碳氫化合物(TPH)，TPH 並非單一化合物物種，TPH 是油品中總石油碳氫化合物的總計，它涵蓋了原油中所含有 C₆-C₄₀ 的數百種化合物，原油於不同蒸餾溫度下產生不同碳氫化合物，所組成混和物之碳數範圍分類有低碳類的粗汽油(煉油氣、石油醚及輕油)、中碳數煤油、高碳數煤油、柴油、潤滑油凡士林以及重油。石油分餾之產物蒸餾溫度與碳數範圍有關，即蒸餾溫度與碳數成正比趨勢，大致分類詳表 4.2。石化產物包含短鏈、長鏈之烷類與芳香族化合物，大部分的石油產物為脂肪族(aliphatic)的碳氫化合物以及芳香族(aromatic)的碳氫化合物。依照分子結構主要可分為：(1)石蠟烴(paraffins)；(2)烯屬烴(olefins)；(3)環烷烴(naphthenes)；(4)芳香烴(aromatics)等，此四類主要代表化合物整理詳表 4.3。

TPH 之毒性取決於其中所含各種成分之毒性與所佔之比例多寡。一般人日常有相當多的途徑攝入 TPH，包括空氣中懸浮較輕的 TPH、加油站加油泵島周遭的空氣、人行道或馬路上車輛機件洩漏的油品、家中或工作場所中使用的化合物、殺蟲劑中使用的溶劑等。TPH 可以透過呼吸、飲水、進食、皮膚接觸進入人體[16]。有些 TPH 成分進入人體後很快會被分解為無害的化合物，有些卻不易被分解而逐漸地擴散到身體各部位。大多數 TPH 化合物會因為呼吸或排尿離開人體。在常溫常壓下，柴油是具有輕微石油味道之淡黃色液體，不溶於水，柴油之物理、化學特性及毒性資料詳見表 4.4。本場址土壤調查結果顯示主要污染物為柴油類總石油碳氫化合物(TPH-d)，利用氣相層析儀分析之標準圖譜詳圖 4.9。



表 4.2、不同蒸餾溫度之石油分餾產物

石油分餾產物	沸點(°C)	碳數(烴類混和物)
煉油氣	20°C以下	C ₁ ~C ₄
石油醚	20~60°C	C ₅ ~C ₆
輕油	40~200°C	C ₅ ~C ₁₂
煤油	165~275°C	C ₁₂ ~C ₁₆
柴油	205~400°C	C ₁₂ ~C ₁₈
潤滑油	360°C以上	C ₁₆ ~C ₂₀
重油	360°C以上	C ₂₀ ~C ₄₀
瀝青	482°C以上	C ₃₀ 以上

表 4.3、總石油碳氫化合物彙整表

依分子結構分類	代表性化合物
石蠟烴	甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷
烯屬烴	乙烯、丙烯、丁烯
環烷烴	環戊烷、環己烷
芳香烴	苯、甲苯、二甲苯



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

表 4.4、高級柴油之物、化特性及毒性資料彙整表

1.物質確認	中文名稱	超級柴油	英文名稱	Super Diesel
	CAS NO.			
2.物化特性	外觀	淡黃色液體	氣味	輕微石油味道
	沸點(°C)	163~357	比重 (g/m ³ at 60°F)	0.8
	閃點(°C)	55	多環芳香烴含量(%)	11
	含硫量(ppm)	10	灰份(%)	0.01
	水份及沉澱物 (%,V/V)	0 05	動力黏度(40°C,mm ² /S)	2~4.5
	蒸氣壓(25°C)	2 mmHg @ 20 °C	閃點	1.3%~6.0%
	易燃性(25°C)	—	爆炸極限	—
	安定性	常溫常壓下 穩定		
3.環境生物 蓄積性	溶解度(20°C)(於水)		不溶於水	
	土壤吸附係數(log K _{oc})		—	
	生物濃度		—	
4.毒性資料	急毒性及可能產生	皮膚	會引起痛苦、紅色與刺激	



研究方法與過程

及可能產生之健康危害	之健康危害	吸入	蒸氣或油霧會引起呼吸道刺激。人類曝露會導致立即咳嗽、呼吸困難、發紺且一小時的無知覺。持續聞柴油 37 天，則帶有痰的大量咳嗽。 濃度 另外也會引起中樞神經系統興奮隨後受抑制，其症狀可能為：運動失調、迷惑、頭痛、頭昏眼花、厭食、反胃、嘔吐、虛弱、精神錯亂、昏迷
		眼睛	液體或蒸氣會引起輕微刺激
		食入	會引起反胃、嘔吐、腹部絞痛、腹瀉且可能中樞神經系統抑制的症狀。在食入期間甚至小量的吸入或嘔吐會導致嚴重肺部刺激，而帶有咳嗽、反胃、呼吸困難、肺部浮腫、肺炎與死亡
	慢毒性或長期毒性及可能產生之健康危害	皮膚	重複或長期與液體接觸會引起皮膚脫脂且乾燥，導致嚴重的刺激與皮膚炎
		吸入	長期或重複的曝露會引起 激。有人曝露於卡車排放的柴油蒸氣中的到腎臟毒性效應
		眼睛	重複或長期曝露會引起刺激
		食入	—
5. 物質危害 身體健康途 徑	吸入、皮膚、食入及眼睛		

註：1：「-」代表無資料。

2：資料來源：台灣中油物質安全資料表、車用柴油規範。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

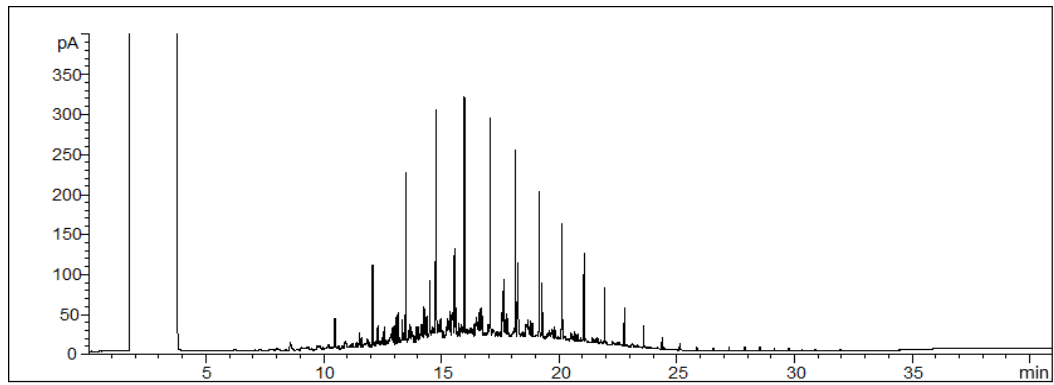


圖 4.9、柴油類污染物氣象層析儀參考圖譜



4.5、工作進度甘特圖

本團隊於第1到第6月通過中央地方環保局的許可協助，確立污染場址整治具體事宜；於第2至第7月調查分析場址污染情況；於第3到第8月根據廠區配置、原有之地下油槽平面及剖面配置圖，確立現地整治具體位置；於第4到第5月與污染場址進行設備進廠事宜接洽；於第3到第9月進行自製生物活性碳實驗，探討符合成本以及吸附效率之活性碳；於第7到第10月與新野公司合作，進行污染場址實場測試為期4個月的降解分析；於第8到第11月根據實際污染場址的監測結果，評估不同溫度，濕度條件下對有機物去除率之影響；於第9到第11月撰寫報告並進行長效可行的整治評估和效能分析；於最後的兩個月份評估商業模組降解效率之差異，以及可以節省的活性碳的量以及能耗。

本計畫預估執行進度為黑色部分，實際執行工作進度為斜線方塊，如下表所示。

月份 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
1.通過中央地方環保局的許可協助，確立污染場址整治具體事宜													
2.調查分析場址污染情況													
3.根據廠區配置、原有之地下油槽平面及剖面配置圖，確立現地整治具體位置													
4.與污染場址進行設備進廠事宜接洽													
5.進行自製生物活性碳實驗，探討符合成本以及吸附效率之活性碳													
6.與新野公司合作，進行污染場址實場測試為期4個月以上降解分析													
7.根據監測結果，評估不同溫度，濕度條件下對有機物去除率之影響													
8.撰寫報告並進行長效可行的整治評估和效能分析													
9.評估商業模組降解效率之差異，以													



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

及可以節省的活性碳的量以及能耗													
10.期中報告						※							
11.期末報告											※		
工作進度估計百分比（累積數）	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	100%		

表 4.5、工作內容與達成狀態對稱說明表

工作項目	達成狀態
1.通過中央地方環保局的許可協助，確立污染場址整治具體事宜	於 4.4 節中說明
2.調查分析場址污染情況	於 4.4 節中說明
3.根據廠區配置、原有之地下油槽平面及剖面配置圖，確立現地整治具體位置	於 4.4 節中說明
4.與污染場址進行設備進廠事宜接洽	於 4.4 節中說明
5.進行自製生物活性碳實驗，探討符合成本以及吸附效率之活性碳	於 5.2 節中說明
6.與新野公司合作，進行污染場址實場測試為期 4 個月以上降解分析	於 5.4 節中說明
7.根據監測結果，評估不同溫度，濕度條件下對有機物去除率之影響	於 5.4 節中說明
8.撰寫報告並進行長效可行的整治評估和效能分析	於 5.4 節中說明
9.評估商業模組降解效率之差異，以及可以節省的活性碳的量以及能耗	於 5.5 節中說明



五、 結果與討論

5.1 光觸媒單元

5.1.1 光觸媒製備

本研究使用溶膠-凝膠法進行攪參雜二氧化鈦之合成，其優點為該方法是低溫反應，因此可參雜大量無機物或有機物，且易將光催化劑塗佈於大面積載體上，首先將 50ml 乙醇及 10ml 鈦酸四丁酯以 400rpm 充分攪拌 10 分鐘，此為反應前驅液，其溶液呈淡黃色如圖 5.1，接著將 5M 之 4.5ml 硝酸溶液緩慢加入 4.5ml 去離子水中並溶入 1.864g 之硝酸銅(1%wt)，此溶液為反應催化劑，再將反應催化劑緩慢且滴加入反應前驅液中並以 800rpm 攪拌 10 分鐘，接著封上石臘膜並將轉速調降至 400rpm 攪拌 2 小時，此時溶液會逐漸出現半透明之凝膠，攪拌完成後將膠體倒入至密閉容器中，將其至於 60℃ 烘箱中使其陳化 12 小時，此時溶液轉變為白色溶膠液體如圖 5.2，將膠體取出並放置於室溫下，其將還原為溶膠，接著將溶膠倒入器皿中並將玻璃纖維布浸泡於溶膠內使攪參雜二氧化鈦均勻塗佈如圖 5.3，待其乾燥後置入 400℃ 高溫鍛燒爐鍛燒 2 小時便可得光催化玻璃纖維布。

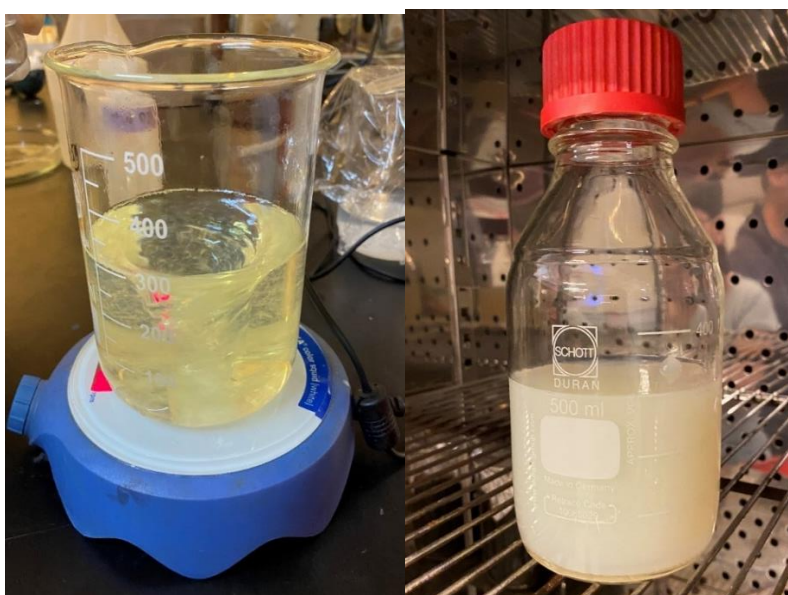


圖 5.1、光觸媒製備溶液(前驅液)、圖 5.2、光觸媒製備溶液(混和液)



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

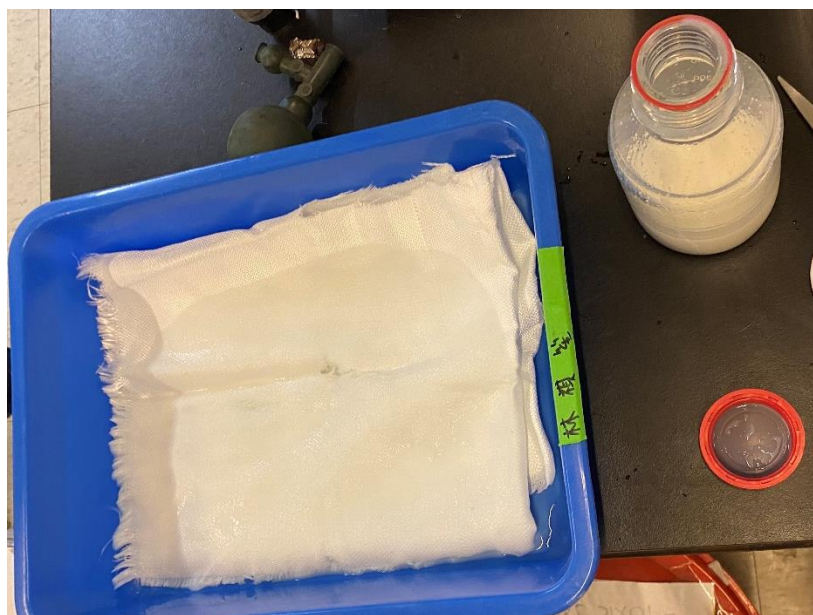


圖 5.3、玻璃纖維布浸泡於溶膠內使釩參雜二氧化鈦均勻塗佈

5.1.2 釩參雜二氧化鈦物化性分析

本節利用不同物化性分析手段針對二氧化鈦、釩參雜二氧化鈦進行分析，並觀察其光催化劑的材料特性評估其材料基礎的特性。分析儀器項目包括掃描式電子顯微鏡 (SEM)、X 射線衍射儀 (XRD)、光激螢光光譜儀 (PL)、紫外-可見光漫反射光譜儀 (DRS)、傅立葉紅外光譜儀 (FT-IR)。分析釩參雜二氧化鈦的晶型組成、表面特徵以及材料受光激發態的組成。

5.1.2.1 XRD 分析結果

製備釩參雜二氧化鈦的過程，參雜不同重量百分比之釩元素的光催化劑將會透過特定原子束繞射所產生之數據，繪成 XRD 晶型圖譜。本研究要整合不同參雜量釩元素之光催化劑的晶型，來比對並印證有合成出有改質的光催化劑，而經過 XRD 圖譜可以得知本研究所合成之材料成功合成，並透過圖譜發掘釩參雜之晶相的改變。

圖 5.4 為釩參雜二氧化鈦之 XRD 分析圖譜，二氧化鈦有銳鈦礦、金紅石與板鈦礦三種晶型，且經由特定原子束繞射後將產生這三類之特徵峰，銳鈦礦參考 JCPDS Card no. 21-1272，可得知在 2θ 角度 (27.0、35.6、40.8、54.0、53.9、56.1 與 61.0，對應到 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002) 與 (310) 的晶面，而金紅石參考 JCPDS Card no. 65-0191 並且可以看到經過參雜過後的二氧化鈦其晶型有許多變化，更是在 1% 的釩參雜二氧化鈦可以顯示出其晶型波峰都根據未參雜二氧化鈦走，從中可推測銳鈦礦的晶型仍然完整，直到 3% 以上的參雜量就顯示出銳鈦礦的晶型已經被破壞了。也對照 XRD 分析軟體之 Search-Match 來分析二氧化鈦的銳鈦礦之晶型，用 XRD



圖庫之 pdf No. 84-1286 來比對，看出未摻雜二氧化鈦晶型較完整，在圖庫中各項銳鈦礦晶型的波峰皆有回饋到本研究之銳鈦礦晶型的波峰。

可推斷在實驗手法以及鍛燒過程都有有效製作出可使用之二氧化鈦的能力，並且在 1% 的釩摻雜二氧化鈦仍可重現銳鈦礦的晶型波峰。

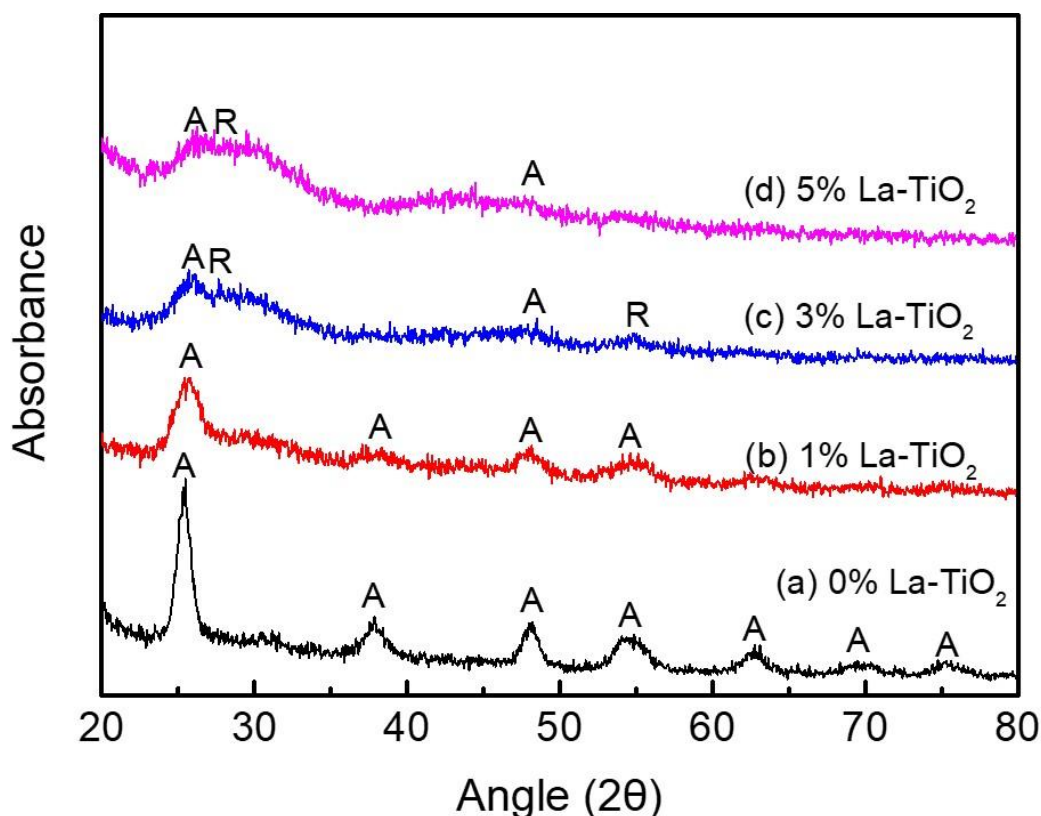


圖 5.4、釩摻雜二氧化鈦 XRD 圖譜

5.1.2.2 DRS 分析結果

透過不同摻雜量的二氧化鈦進行紫外-可見光漫反射吸收光譜分析，以紫外光-可見光區間電磁波連續光譜作為光源照射於樣品，來研判物質分子對於光譜吸收之相對強度的方法，且由觀察圖譜來分析樣品的光吸收範圍，並對材料進行定性分析。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

從 UV-Vis DRS 譜圖得到半導體能隙寬度的兩種方式其一為截距法；另一個論文中較常出現的為 Tauc plot 法參考自 Tauc plot 法，主要基於 Tauc, Davis 和 Mott 等人提出的公式，俗稱 Tauc plot。其公式的單位說明如下： α 為吸光值、 h 為普朗克常數、 ν 為頻率、 A 為常數、 E_g 為半導體禁帶寬度。指數 n 與半導體類型直接相關：直接帶隙半導體： $n=1/2$ ；間接帶隙半導體： $n=2$ 。經過 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 對於 $h\nu$ 做圖可得禁帶寬度的測量圖，進而可以推測禁帶寬度的變化。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

並且透過文獻可得釩摻雜光催化劑為間接帶隙半導體，因此公式為 $(\alpha h\nu)^{1/2}=A(h\nu-E_g)$ ，並透過紫外-可見光漫反射吸收光譜的數據為基準，再計算轉化為禁帶寬度的數據，且將兩者繪製為圖，來觀察其光吸收能力的變化。

圖 5.5 為不同摻雜量二氧化鈦紫外-可見光漫反射吸收分析圖譜，因著釩摻雜在二氧化鈦會造成樣品吸收範圍有哪些改變。由圖可發現在 0 wt%La-TiO₂ 的分析圖譜在 400nm 擁有明顯的吸收帶，這樣巨大的吸收可能來自二氧化鈦價帶電子被激發到導帶所需的能量，可以推測未摻雜二氧化鈦在紫外光的區間有良好的吸收特性。並未摻雜二氧化鈦與摻雜釩元素之二氧化鈦相比，各項釩摻雜二氧化鈦之樣品的有效吸收範圍為 350nm~450nm，以此為代表摻雜釩元素之二氧化鈦在可見光波段的光吸收能力以上皆有顯著的改善，也因著各項摻雜光催化劑再 350~800nm 都有連續且強的光吸收能力，可得釩摻雜光催化劑可延展光吸收能力的範圍且可再可見光與近紅外光具有一定的光催化活性。

圖 5.6 為不同摻雜量二氧化鈦禁帶寬度圖，透過表 5.1 可了解在經過計算過後，其未摻雜二氧化鈦與其他釩摻雜之二氧化鈦的禁帶寬度，透過斜率來輔助觀察其禁帶寬度的改變，未摻雜二氧化鈦的禁帶寬度為 3.06eV；略低於文獻中的 3.2eV、1 wt% La-TiO₂ 的禁帶寬度為 2.57V、3 wt% La-TiO₂ 的禁帶寬度為 2.3V、5 wt% La-TiO₂ 的禁帶寬度為 1.85V，根據禁帶寬度的改變，eV 數越小代表紅移程度越高，因此可得有摻雜之光催化劑，都會使其光吸收能力改變且造成紅移效果，其摻雜會使得樣品的奈米粒子尺寸變小，讓光催化反應由原本的吸收紫外光的區間引向吸收可見光的區間。

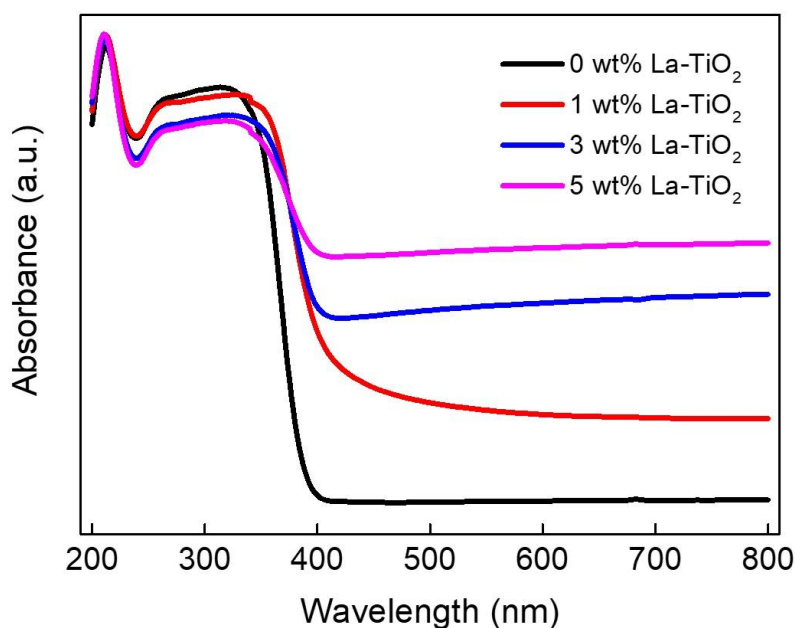


圖 5.5、不同摻雜量二氧化鈦紫外-可見光漫反射吸收分析圖譜

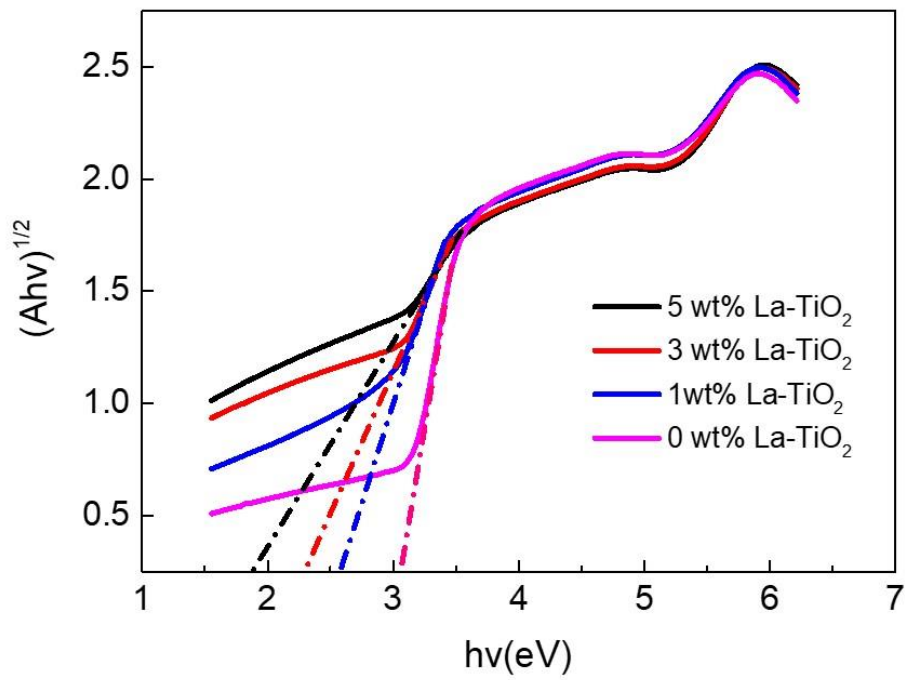


圖 5.6、不同摻雜量二氧化鈦禁帶寬度圖

表 5.1、不同摻雜量二氧化鈦禁帶寬度標示表

光催化劑	禁帶寬度(E_g)
0 wt% La-TiO ₂	3.06eV
1 wt% La-TiO ₂	2.57eV
3 wt% La-TiO ₂	2.3eV
5 wt% La-TiO ₂	1.85eV



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

5.1.2.3 FTIR 分析結果

利用傅立葉變換紅外光譜所讀取的吸收強度來分析樣品中所蘊含的官能基團以及樣品受附著後化合物之官能基團。圖 5.7 為測試光觸媒前後對比之 FTIR 分析光譜圖，觀察使用光觸媒後，偵測光觸媒使用後之官能基團在 1206cm^{-1} 、 1214cm^{-1} 、 1230cm^{-1} 、 1354cm^{-1} 、 1365cm^{-1} 、 1426cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 、 1738cm^{-1} 、 2940cm^{-1} 、 2974cm^{-1} 、 3012cm^{-1} 、 3069cm^{-1} 有明顯之特徵峰。而在 3069cm^{-1} 處含有苯的特徵峰，在 $2940\sim 3012\text{cm}^{-1}$ 有分子的特徵峰歸類於 O-H 的伸縮震動， 1738cm^{-1} 有特徵峰歸因於 O-H 的震動(樣品有吸收水或是結晶水)，且透過文獻可得知甲苯因為光催化可分解為苯甲酸、苯甲醛、苯甲醇...等三類，而在 1206cm^{-1} 處含有苯甲醇的特徵峰，在 $1354\sim 1365\text{cm}^{-1}$ 處含有苯甲醇的特徵峰，在 $1426\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 處含有苯甲酸、苯甲醛的特徵峰。

因此透過各項特徵峰可得知甲苯確實有經過分解的途徑，在光催化實驗的前後，並且可能會造成光觸媒表面因著中間產物的障蔽導致光催化效果的降低，更是經由觀察 FTIR 光譜圖，可應證光催化劑經過長時間的去除甲苯會降低其光催化之效果的可能性，因此在本研究之項目裡光催化劑經長時間作用後需要改善載體吸附作用並使光催化劑恢復活性。

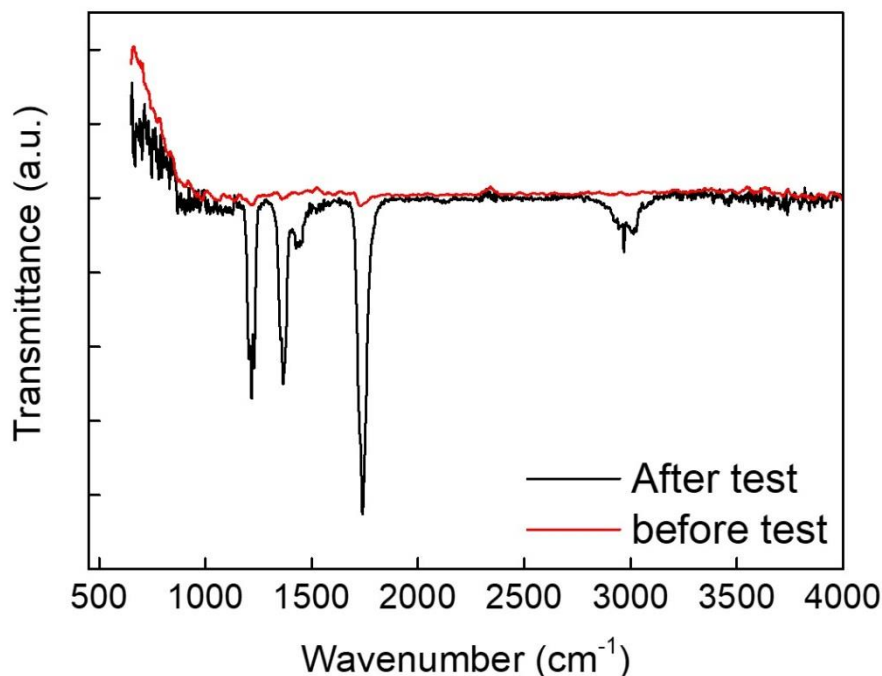


圖 5.7、測試光觸媒前後對比之 FTIR 分析光譜圖



5.2 活性碳單元

5.2.1 西瓜活性碳製備

圖 5.8 所示為切成小片之廢棄西瓜皮，再將所有處理過的樣品置於 80°C 的烘箱中 50 小時並且將乾燥的西瓜皮研磨後，再使用 0.25mm 孔徑的篩網過篩。完成西瓜水熱炭的製備，完成品如圖 5.9 所示。

完成西瓜水熱炭的製備後接著進行熱解，由於西瓜中的水份和剩餘的濕度會影響生物炭的表面孔隙和表面官能團的形成，因此此過程非常重要。將西瓜水熱炭放置到有蓋子的瓷坩堝中，在 $600\text{--}1,000^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行缺氧環境下條件熱解 4 小時。將樣品自然冷卻至室溫，並用去離子水洗滌 3 次以去除灰分和雜質。最後將樣品在 60°C 下烘乾放過夜，並保存在容器中即可獲得西瓜生物炭如圖 5.10。

將西瓜水熱炭與碳酸鉀(K_2CO_3)以 1:1 重量比混合後在 800 度缺氧且高溫環境下進行鍛燒 4 小時便可得西瓜活性碳如圖 5.11。



圖 5.8、以去離子水沖洗後切成 $2\text{--}3\text{ cm}^2$ 的西瓜皮



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



圖 5.9、西瓜水熱炭



圖 5.10、西瓜生物炭



圖 5.11、西瓜活性碳



5.2.2 不同量西瓜活性碳吸附測試

本團隊使用 5.2.1 節的西瓜活性碳的製作方法，製備出西瓜活性碳，並且使用 30 g、15 g、5 g 之西瓜活性碳置入於 1 層載體進行測試，其中污染物濃度設定為 15 ppm、環境濕度設定為<4 RH%、污染物流量設定為 3 L/min、實驗長度設定為 100 分鐘。

實驗結果如圖 5.12、表 5.3 所示，由實驗結果可得知，在此三種不同克數中吸附效果最佳為使用 30 g 之活性碳於單層載體中，其對甲苯去除效果可達 92.5%，其次為使用 15 g 活性碳於單層載體中，其對甲苯去除效率為 87.8%，對甲苯去除效率最低為使用 5 g 活性碳於單層載體中，其對甲苯去除效率為 76.6%。

本團隊與先前做過的實驗比較，將實驗的背景值設定一致：在 1 層載體、污染物濃度為 15 ppm、環境濕度為<4 RH%、污染物流量為 3 L/min，使用商業活性碳 30 g 可以去除甲苯 13.89ppm，而使用自製的西瓜活性碳 30 g 則可吸附甲苯 13.83ppm，商業活性碳吸附甲苯的效果比自製西瓜活性碳好一些，但差異性不大。

表 5.4、單層載體置入不同量西瓜活性碳對甲苯降解最大去除量

單層載體置入活性碳量(g)	最大去除甲苯濃度(ppm)
30	13.83
15	13.17
5	11.49



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

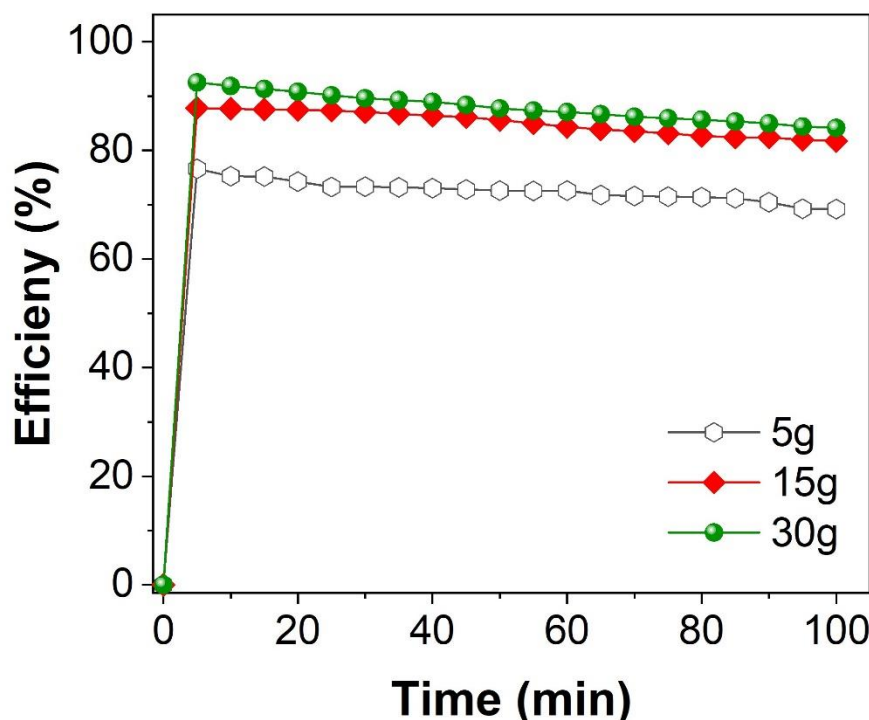


圖 5.12、不同西瓜活性碳量於單層載體測試

5.3 模場長效型測試

為符合我國相關法令之規定，我國現 SVE 整治設備需於現場人員操作下進行整治，因此若本團隊所開發之商業模組可持續且穩定對污染物進行處理，則未來可能可使 SVE 整治設備於無現場人員的情況下進行 24 小時連續運轉，因此本團隊透過於實驗室進行長效測試進行實驗，以瞭解本商業模組可否實際應用於 SVE 整治設備中。

本實驗使用 4 片光催化玻璃纖維布於光催化模組，並使用 5 支東亞 FL20D18 T8 可見光燈管做為其光源，吸附模組則是使用於單層載體置入 30g 活性碳，使用載體數量為 5 層，污染物進氣濃度則設定為 15ppm，環境濕度則設定<4RH%，污染物進氣流量為 3L/min，與前述實驗不同處在於本次實驗測試時長為 3 日，其原因為本團隊希望模擬自週五下班後置週一上班前無現場人員操作之時間，若實驗結果顯示本商業模組具備可長時間穩定處理污染物之條件，則未來將商業模組應用於 SVE 整治設備機率可大幅提高。

圖 5.13 為商業模組長效測試結果，由實驗結果顯示本團隊所建置之商業模組於實驗開始後第 22 分鐘開始便可去除約 90%之污染物，而於第 58 分鐘時模組內部污染物濃度僅殘餘不到 5%，於第 59 分鐘時，模組內部甲苯濃度便已低於 PID 檢測設備之檢測極限且持續維持至實驗結束。



透過本次實驗可得知，本團隊所建置之商業模組可長時間並穩定去除污染物，同時也驗證該模組應用於實際場址之可行性。

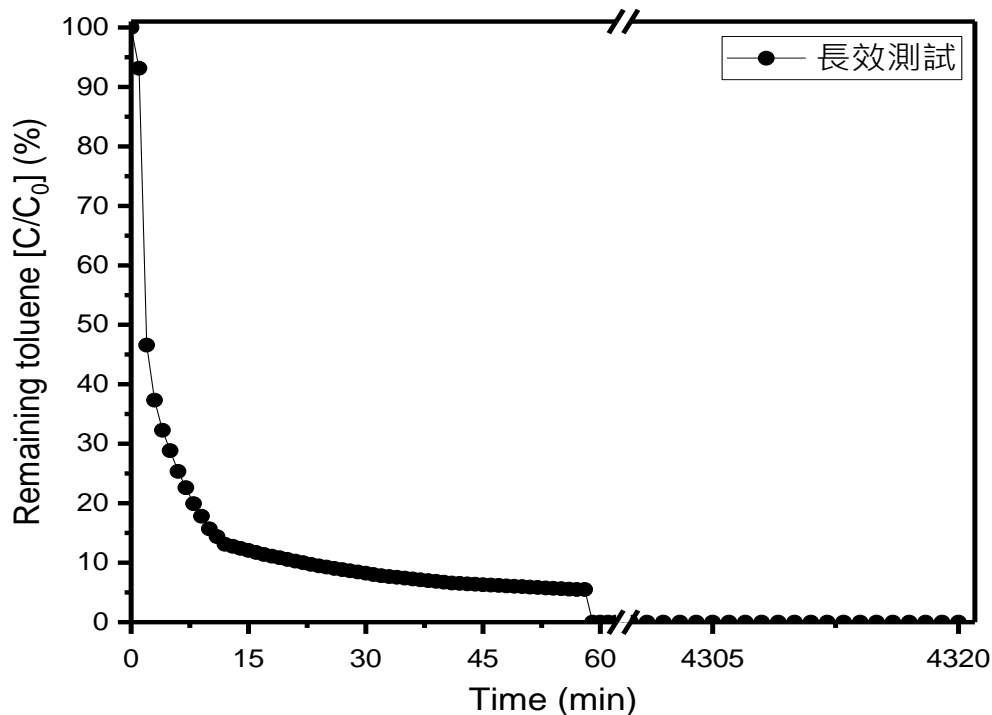


圖 5.13、商業模組長效型測試

5.4 實際污染場址測試

本團隊已與新野科技股份有限公司合作進行實際場址測試四個月，圖 5.14 及圖 5.15 為新野科技股份有限公司於桃園某加油站污染場址所設立之 SVE 整治設備。圖 5.16、圖 5.17 為本團隊所建置之商業模組於污染場址實際運用圖，實驗期間透過 PID 檢測設備進行污染物濃度變化之量測，並計算商業模組對污染物之去除效率。最終，於實驗結束後，本團隊針對所研發之商業化模組進行成本之估算。

此次實驗使用 5 支東亞 FL20D18 T8 可見光燈管做光催化模組光源，並於內部置入已塗佈完成之光催化玻璃纖維布 4 片。吸附模組之 5 層載體中每層置入 30g 的活性碳，因實際污染場址並不如實驗室可以精確的控制濕度，故本次實驗使用交通部中央氣象局所公告的當天環境濕度，並無特別設定環境濕度；污染物濃度則是於實驗開始前先進行測定。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



圖 5.14、實際污染場址整治設備



圖 5.15、實際污染場址整治設備近圖



結果與討論



圖 5.16、商業模組實際污染場址測試

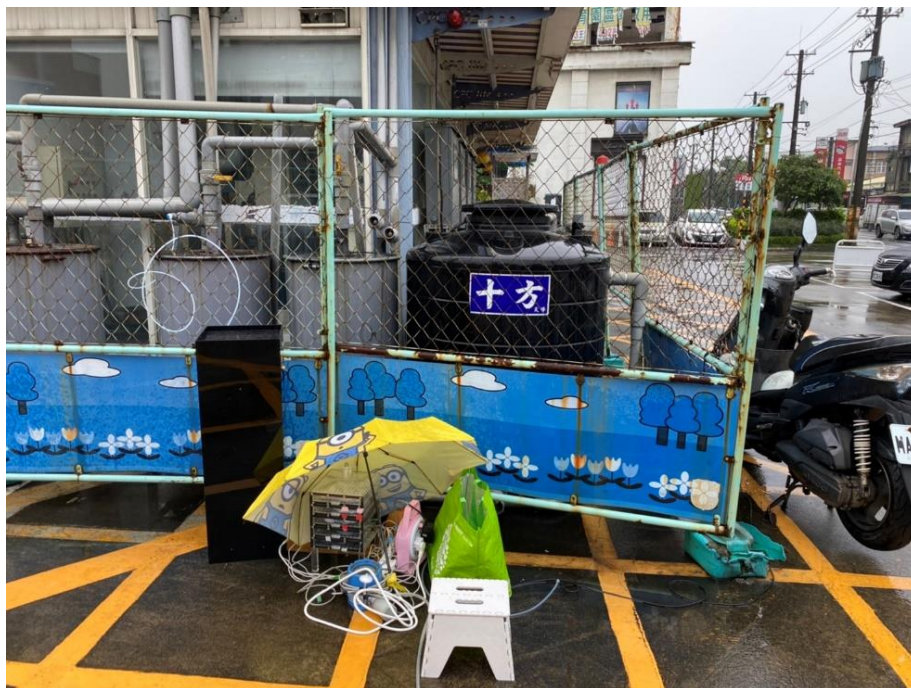


圖 5.17、商業模組實際污染場址測試(雨天)



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

5.4.1 實際場址污染物去除分析

本團隊進行為期 4 個月，每個星期進行約 2 次的實場測試。於本次實驗場址中，將污染場址 SVE 尾氣管線直接連接至商業模組進行測試，並利用 PID 進行即時分析。測試可分為兩個階段：於測試初期(次數 1-18)使用之吸附模組內填充本團隊自製的西瓜活性碳，於測試後期(次數 19-39)改為使用商業活性碳進行比對。本團隊進行之實測次數與未經處理過的污染物濃度測值如圖 5.18 所示。

由圖中可以明顯看出該場址於實驗初期測得之油氣污染與後期測值差異甚大。實場測試之測值由最高之 365ppm 持續下降、第二次實測為 213ppm、第三次實測 185ppm、第四次 176ppm、第五次 125ppm、第六次為 88ppm，亦即該場址前三週自 SVE 出來之尾氣(即污染場址本身設備)已可將污染去除 75.8%，至第十次後實場測出濃度僅剩約 5ppm 左右，顯示油氣污染的程度已經減低很多。至第 30 次實測中從 SVE 尾氣法後檢測出的污染物濃度已經低於本實驗所使用之檢測儀器 PID 之偵測極限 0.08ppm。因此在使用自製西瓜活性碳時污染物的濃度高於使用商業活性碳時的濃度，可能會造成兩者實驗有不同的變因，進而影響實驗數據。

於實場測試初期使用自製西瓜活性碳進行測試，由於場址的污染物濃度遠高於實驗室測試時之 15ppm，且實場中受到外界因素影響較大，因此自製西瓜活性碳去除污染物的表現不如實驗室中的穩定。但是在實場測試中本團隊所使用之商業模組依舊保有去除 50% 以上污染物的效率。其去除效率如圖 5.19 所示，由於第十次測得之油氣污染濃度較低，通過商業模組已可將污染物完全去除。圖 5.20 為不同時間測得 SVE 尾氣管線之原廢氣與經處理過後之污染物濃度變化。在實際測試的第 20 次後開始濃度在測值 0~4ppm 之間，相較於實測自製西瓜活性碳，使用商業模性碳測試時，污染物的濃度非常的低。從圖中可以看出，當低濃度的污染物通過本團隊建置之商業模組中的光催化單元即可完全的降解污染物，PID 偵測光催化單元後測得之濃度皆為 0ppm，因此後端接續之活性碳無法確認其處理效率。

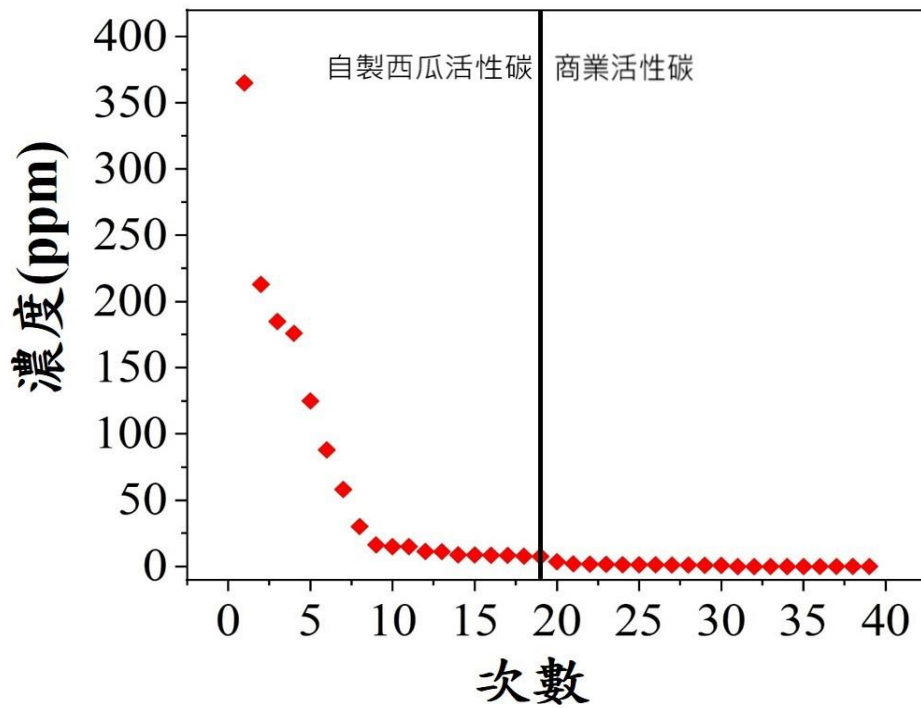


圖 5.18、SVE 尾氣法之濃度變化圖

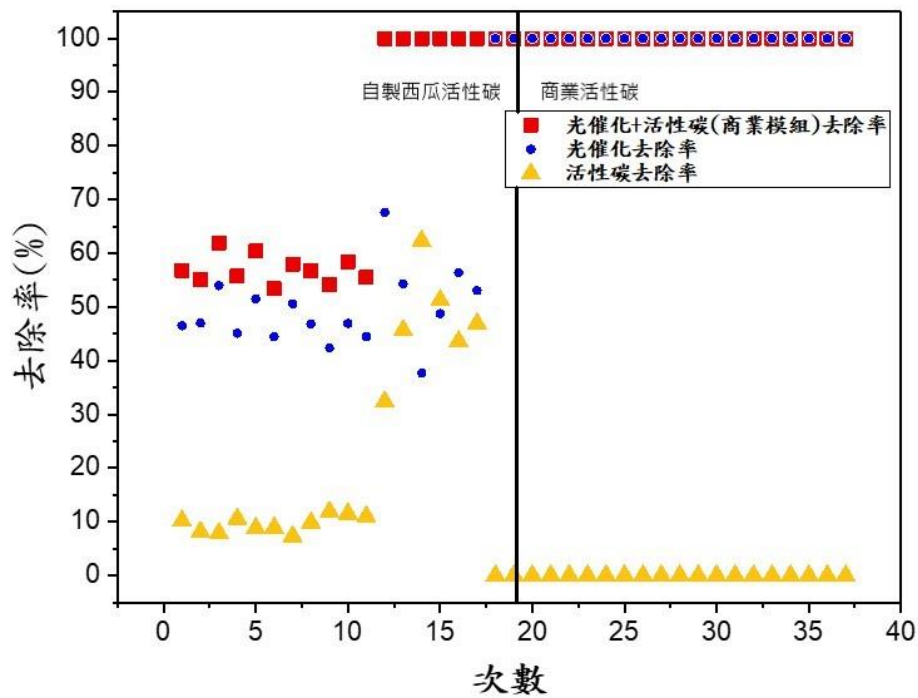


圖 5.19、SVE 尾氣法之濃度在不同單元去除率



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

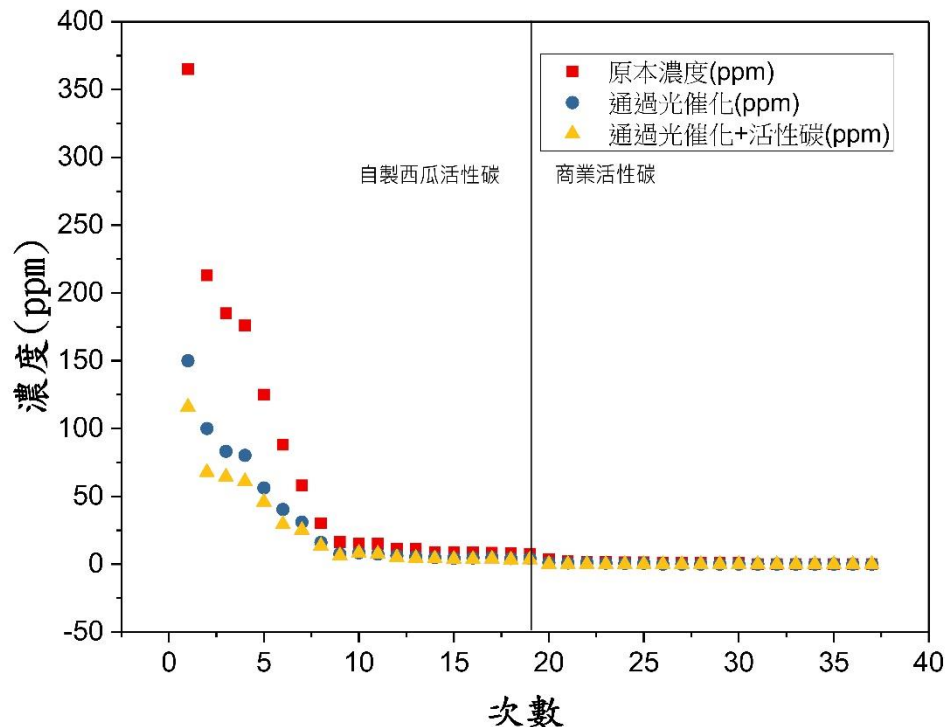


圖 5.20、SVE 尾氣法之濃度在不同單元變化圖

5.4.2 不同溫度之分析

此章節中本團隊將使用之商業模組拆分為光催化單元與吸附單元，分析溫度對個別單元去除效率之影響。而後再進行溫度與商業模組的去除污染物能力比對。

圖 5.21 為溫度與光催化單元去除效率之關係，圖中去除效率達 100% 的四個點是因為進氣之污染物濃度過低，污染物在經過光催化系統後的濃度低於本實驗所使用之儀器偵測極限(0.08ppm)。將去除效率達到 100% 的四個較沒有參考性的點移除後，再加上去除率的趨勢線，可以從圖 5.22 看出，溫度為 17°C 時，光催化系統的去除率約為 44%，溫度為 27°C 時，去除率約為 52%，相差 10°C 約提升 8% 的去除效率。顯示出光催化單元對污染物的去除效率會隨著溫度提升時，有明顯的上升趨勢。

圖 5.23 為不同溫度在吸附單元中的去除率。自製之西瓜活性碳測試從 17-23°C；商業活性碳測試之溫度則由 23-27°C。在圖 5.23 中商業活性碳去除效率 0% 的原因為：原本濃度太低，污染物通過光催化單元即被降解，因此在吸附模組中沒有作用。從圖 5.24 中可以看出在吸附模組中自製西瓜活性碳的吸附效率隨著溫度升高而略微降低；相較之下商用活性碳對污染物的吸附效率則是隨溫度升高有略微提升的跡象。不過兩者受溫度變化的影響皆不顯著，本團隊推測可能是污染場址濃度變化大，進而影響其表現的效果。

合併圖 5.21 與圖 5.23，不去考慮污染物濃度過低導致去除效率 100% 與 0% 的情



結果與討論

況，繪製商業模組與溫度變化的關係如圖 5.25 所示。當氣溫在 15-20°C 之間時，可去除約 54.36% 的污染物；氣溫在 20-25°C 之間時，約可以去除 55.72% 的污染物；氣溫在 25-30°C 之間時，去除效果為最佳的，有 65.07% 的污染物被去除。從圖中可以看出在三個溫度區間商業模組皆有 50% 以上的去除污染物的效果，溫度升高 10 度時，商業模組對污染物的去除效率亦可提升約 10%。

綜合以上，本團隊可以得知，本團隊所建構之商業模組在 15~30°C 的區間皆可保有 50% 以上之去除率，且溫度上升也會有效的提高處理效率，在 25~30°C 時可以達到 65.07% 的去除效率。

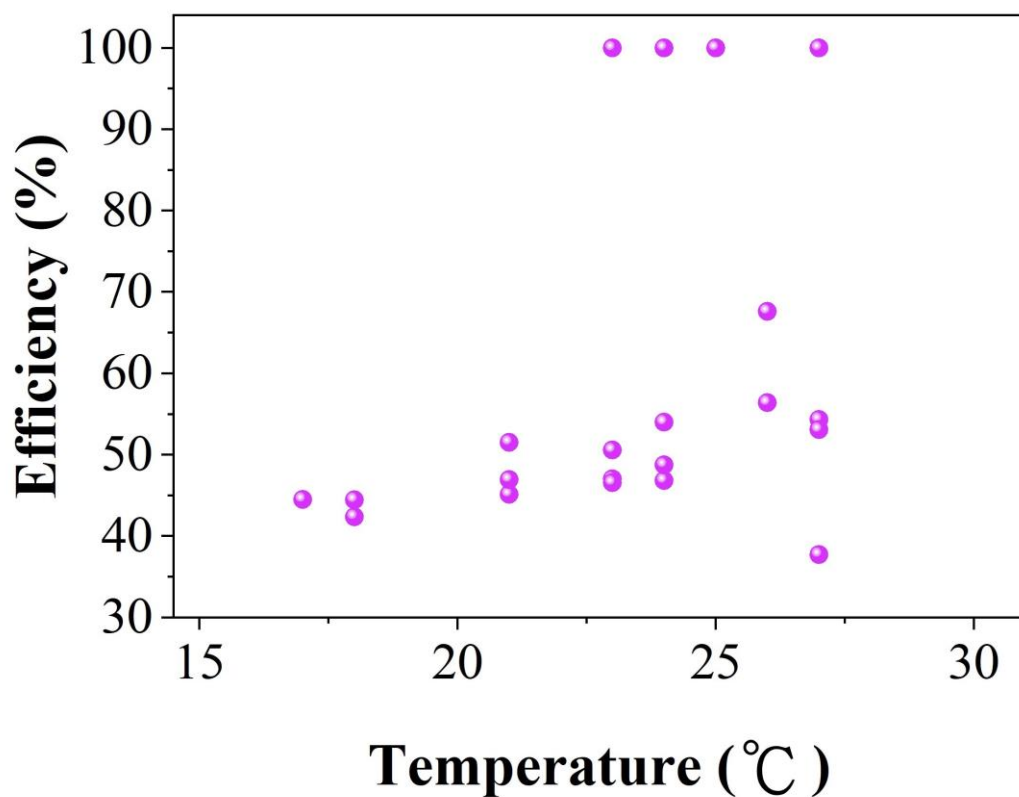


圖 5.21、不同溫度在光催化單元中的去除率



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

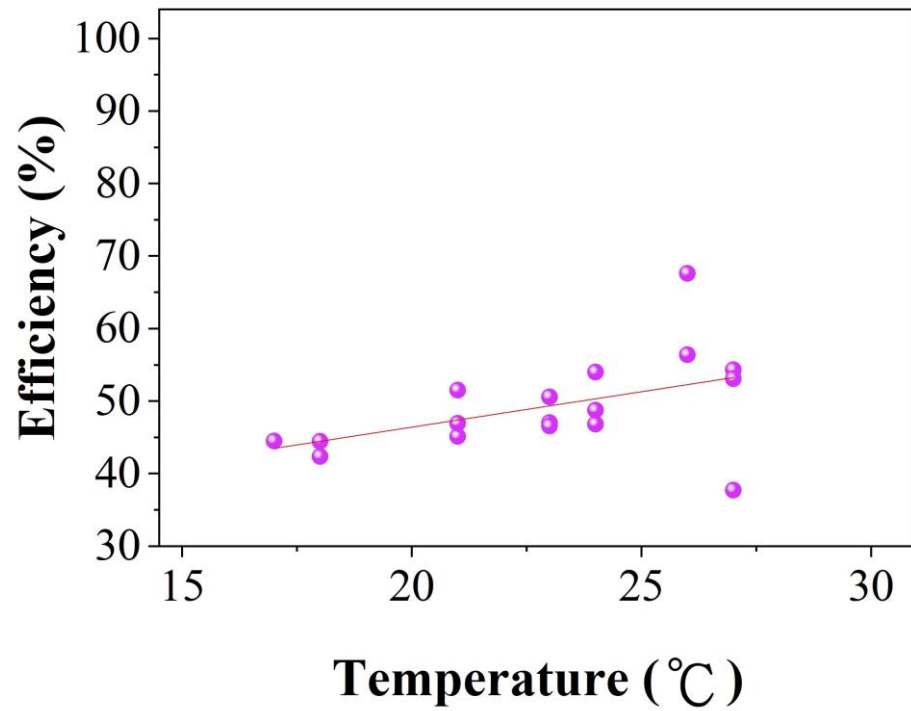


圖 5.22、不同溫度在光催化單元中的去除率趨勢圖

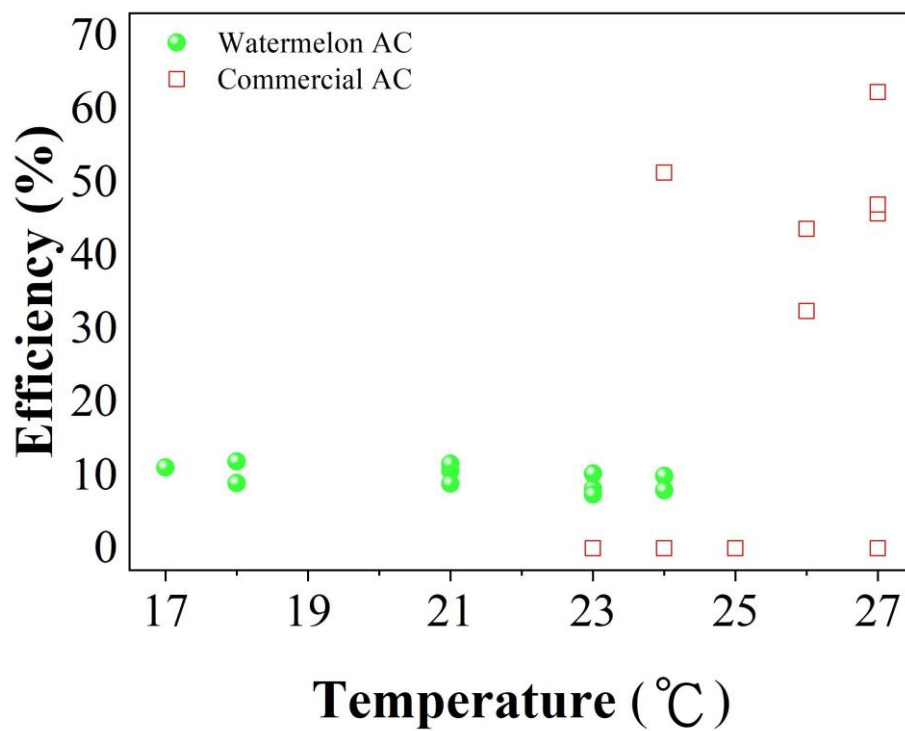


圖 5.23、不同溫度在吸附單元中的去除率

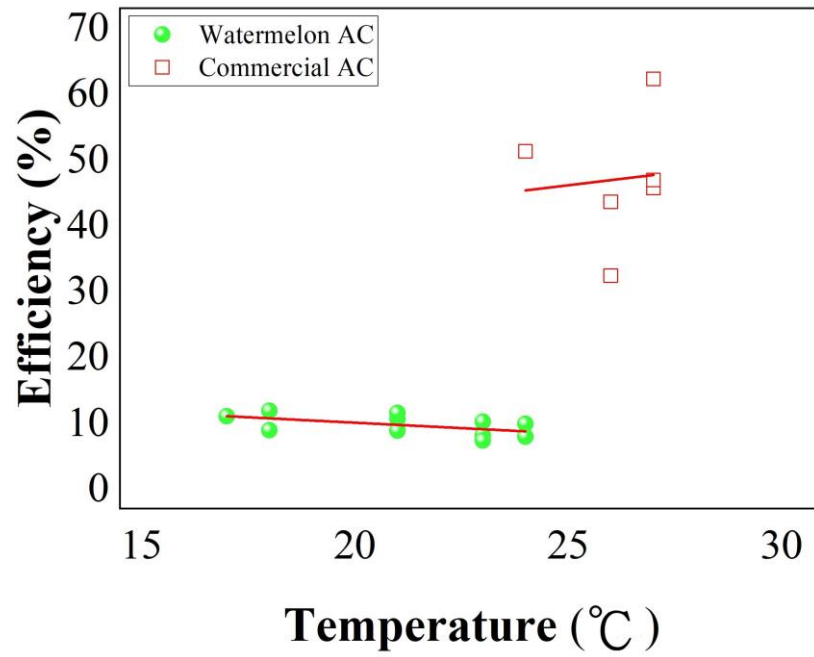


圖 5.24、不同溫度在吸附單元中的去除率趨勢圖

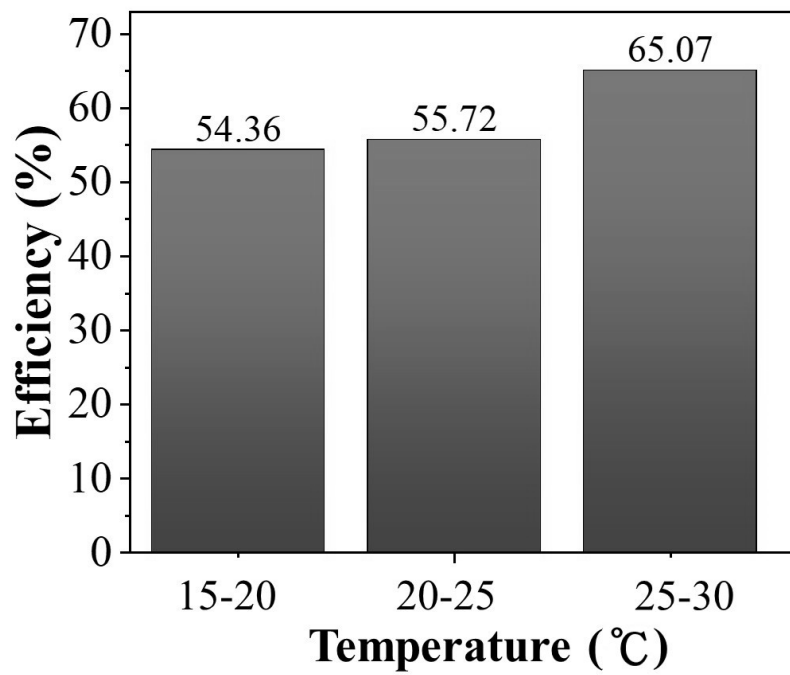


圖 5.25、不同溫度下商業模組的去除率



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

5.4.3 不同濕度之分析

由於桃園市位於副熱帶季風氣候區內，季風是影響氣候變化的主要因子之一，依柯本的氣候分類，桃園市屬於各月多雨的溫帶常濕型氣候(Cfa 型)，因此在實場測試期間濕度都高於 50%。

圖 5.26 為不同溼度下光催化單元的處理效率，從圖中可以看出在相對濕度升高時，光催化單元的去除率會相對較低，但是當濕度介於 65-70% 時，光催化單元之去除率與濕度表現得較為凌亂；在此圖中有 100% 的光催化單元去除效率，原因可能為初始污染物濃度過低，因此污染物通光光催化單元後就被完全降解。去除不具代表性的測值並加上趨勢線後如圖 5.27 所示，可以明顯的看出，隨著溼度從 60% 提升至 90%，光催化單元對污染物的去除效率約從 51% 降低為 44%，顯示溼度越高，光催化單元的處理效率越差。

在吸附單元中，本團隊進行自製西瓜活性碳與商業活性碳的比較，於圖 5.28、圖 5.29 中可獲得以下結果：對自製西瓜活性碳而言，濕度 85% 時去除率達到 11.86%；在濕度 68% 時去除率僅有 7.35%，此實驗顯示出相對濕度高時能去除的污染物比相對濕度低時多。但是對商業活性碳而言，結果卻是有些出入，雖然去除率最好的濕度是 61%，但是同樣在濕度 61% 時，也表現了商業活性碳的最低去除率，因此本團隊推估商業活性碳在污染物濃度較低時，相對溼度並不會大幅的影響去除污染物的能力。

綜合圖 5.26、5.27、5.28、5.29，移除較有不確定性的值後，可以顯示出環境濕度對於商業模組的處理效率如圖 5.30 所示，當濕度越高時商業模組對污染物的去除能力越低。在環境濕度為 100%(雨天)時，污染物濃度為 15ppm，商業模組去除污染物的能力低於 50%，僅有 47.1%。但是當環境濕度下降至 80-90% 時，去除效率可提升至 54.36%。環境濕度介於 70-80% 時，去除效率約為 56.73%，當環境濕度小於 65% 的情況中污染物濃度為 16.3ppm，處理效率則可到達 60% 以上。濕度 100% 與 60% 之處理效率相差 15.73%。

綜合以上，本團隊可以得知，本團隊所建構之商業模組於實場測試中，若環境濕度越高商業模組的去除效率則會越低。在濕度 60~70% 時去除率為 62.83%，當濕度達到 100%(雨天)時，商業模組的去除率僅剩下 47.1%。

由於此污染場址在計畫後期時，油氣污染的程度已經減低很多，從 SVE 尾氣管線檢測出的污染物濃度皆低於 5ppm，甚至多次量測出的濃度低於 PID 檢測儀器的極限值 0.08ppm，與實測自製西瓜活性碳時的濃度有些差異，在此情況下，本團隊不容易正確的判斷商業活性碳置入於商業模組中的效果。

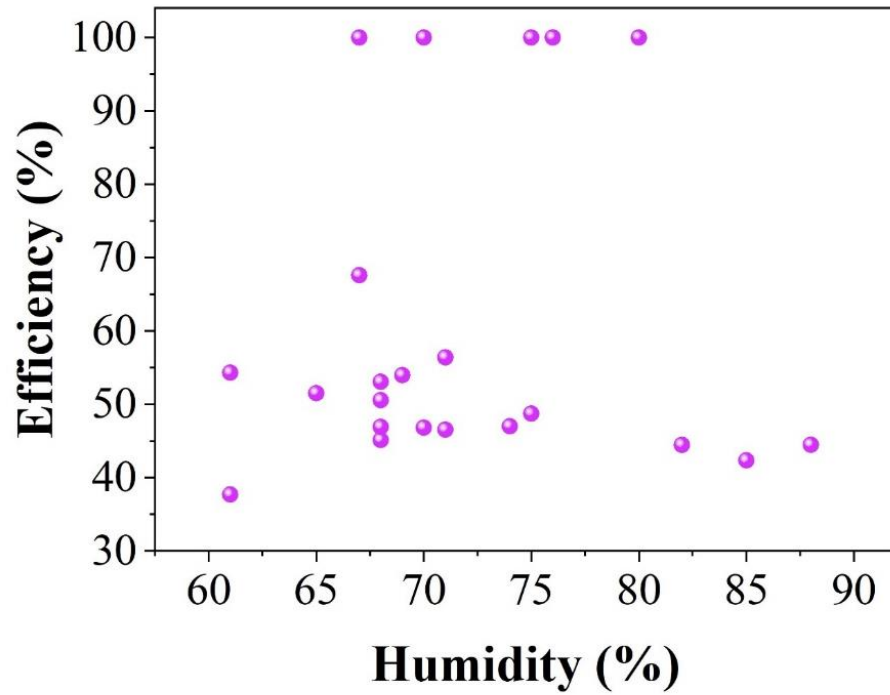


圖 5.26、不同濕度在光催化單元中的效率

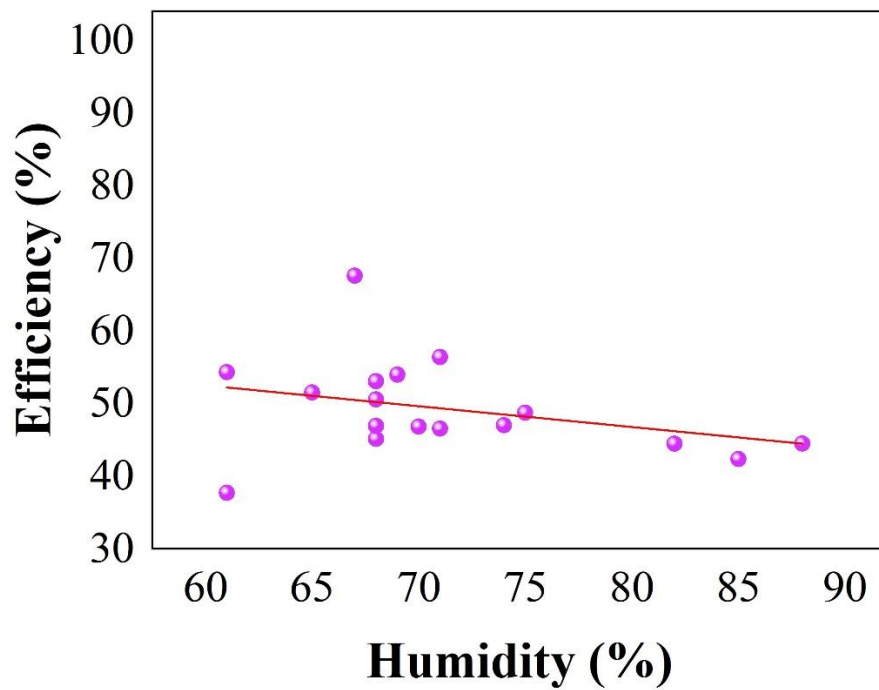


圖 5.27、不同濕度在光催化單元中的效率趨勢圖



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

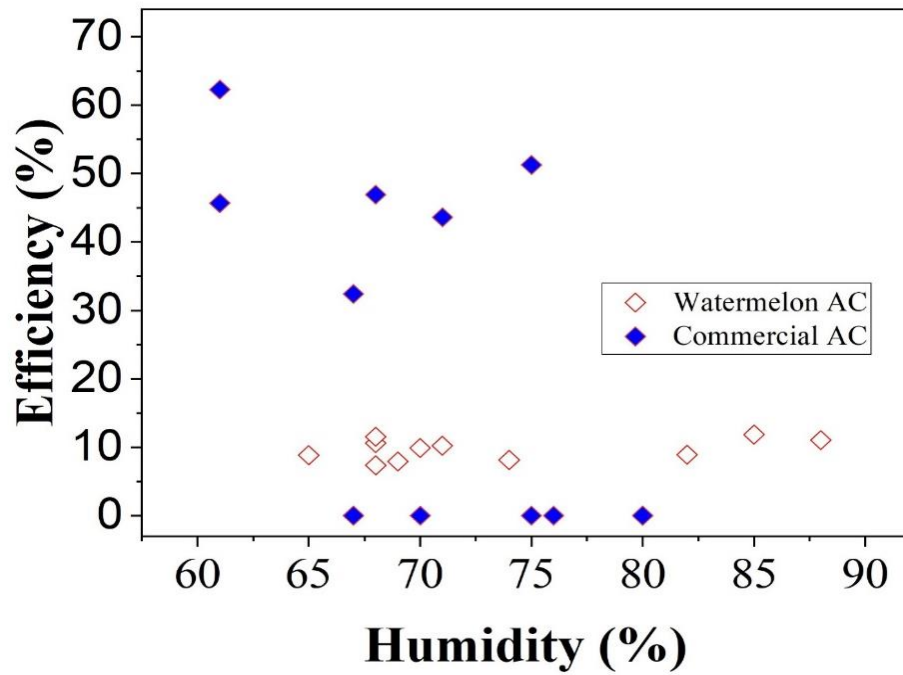


圖 5.28、不同濕度與不同活性碳在吸附單元中的效率

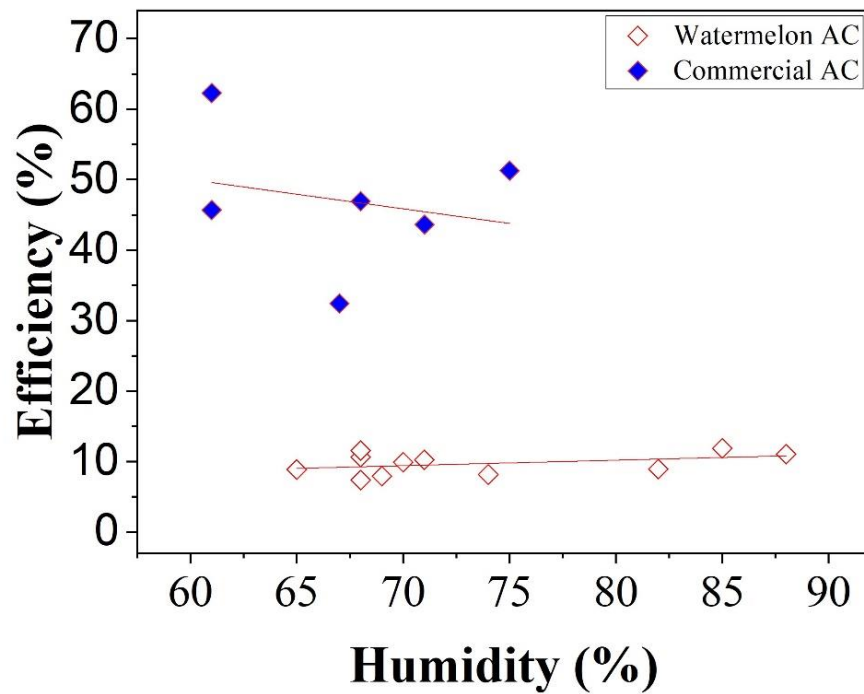


圖 5.29、不同濕度與不同活性碳在吸附單元中的效率趨勢圖

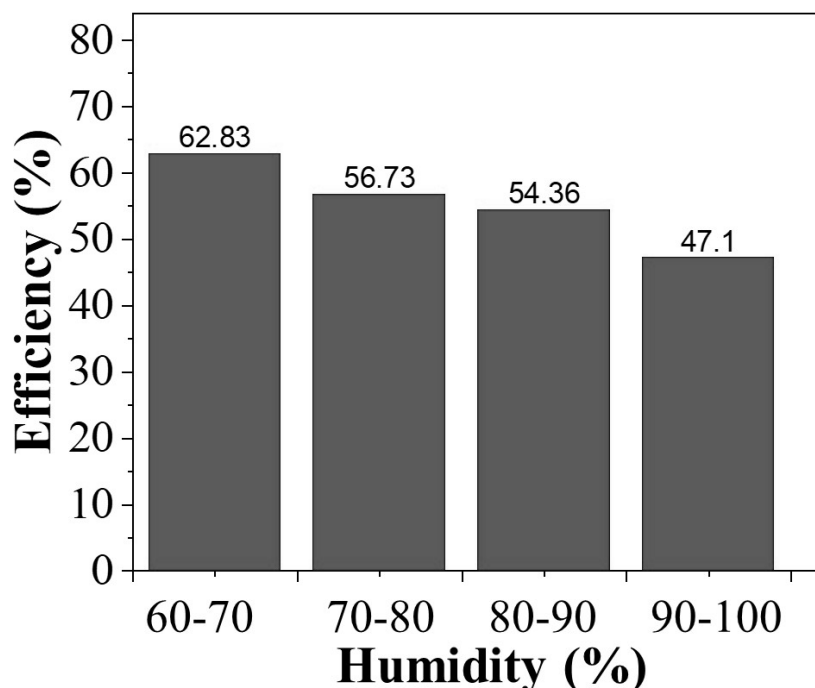


圖 5.30、不同濕度在商業模組中的效率

5.4.4 實際污染場址綜合分析

本團隊使用 5 支東亞 FL20D18 T8 可見光燈管做光催化系統的光源，並於內部置入已塗佈完成之光催化玻璃纖維布 4 片，而吸附系統則在 5 層載體中每層置入 30g 的自製西瓜活性碳或商業活性碳，組成本團隊所建立之商業模組，進行為期 4 個月，每個星期約 2 次的實場測試。並於實驗場址中，針對該污染場址之 SVE 尾氣管線進行取樣測試。

綜合 5.4.1 節、5.4.2 節、5.4.3 節，繪製出各項參數變化對於商業模組去除效率之關係如圖 5.31 所示。本團隊發現，該場址於實驗初期測得之油氣污染與後期測值差異相當大，且在第 30 次實測中從 SVE 尾氣法後檢測出的污染物濃度低於本實驗所使用之檢測儀器 PID 之偵測極限 0.08ppm；在不同溫度下，雖然西瓜活性碳與商業活性碳對污染物的去除能力並不會隨著溫度變化而有顯著的差異，但是以整體商業模組而言高溫的去除污染物能力比低溫的能力好；就濕度方面而言，有些去除率受變化大的初始濃度影響，對於污染物的去除表現得較為凌亂。在下雨天時，100%的濕度對於污染物的去除能力影響尤為顯著，將較不具代表性的測值去除後，可以發現環境濕度越高，商業模組對污染物的去除能力會相對降低。

儘管污染物的濃度變化相當大，但圖中顯示出商業模組在非雨天的情況下仍然有 50% 以上的去除效率；在溫度稍高、濕度較低的狀況中，可達到 60% 以上的去除能力。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

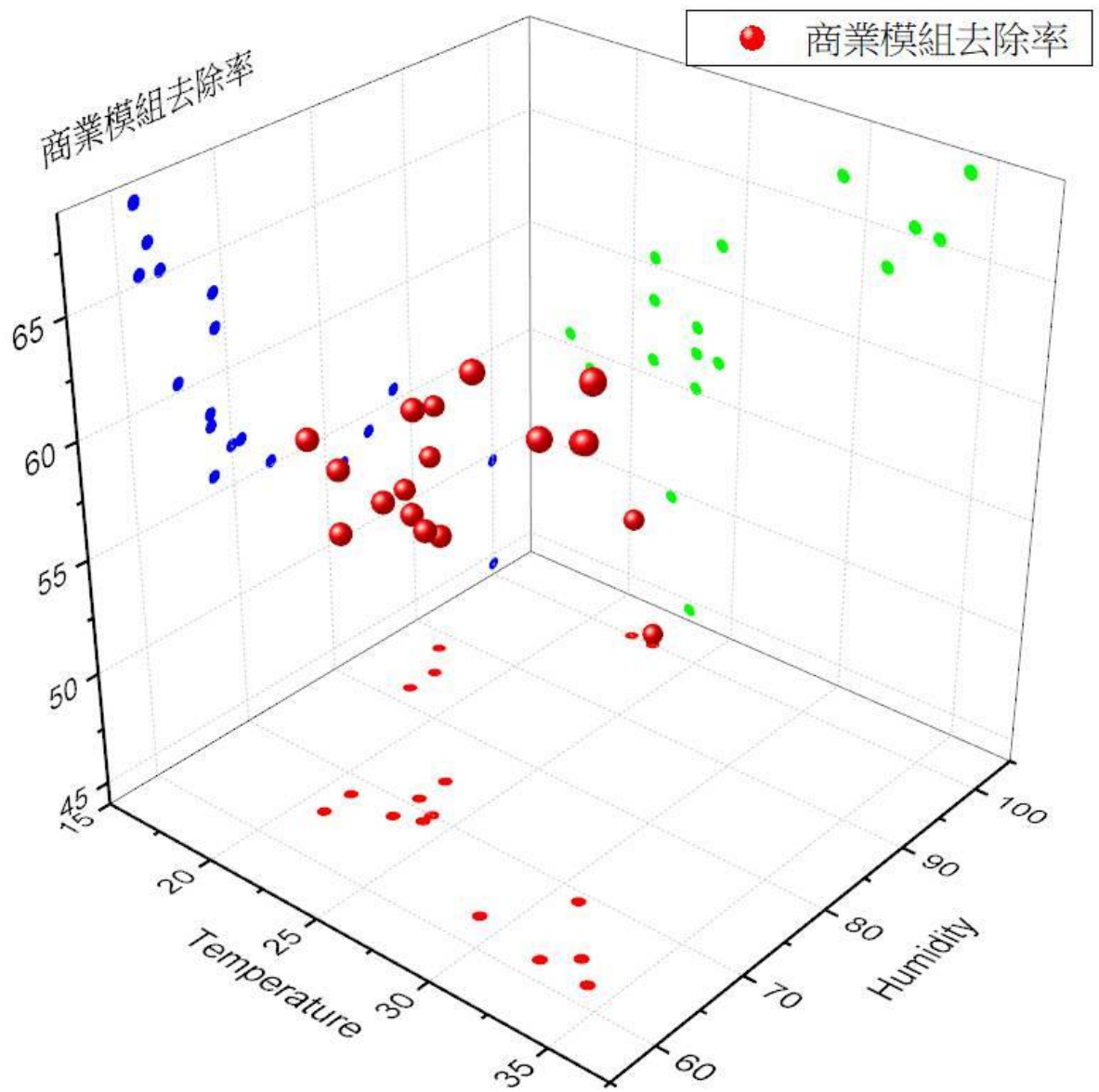


圖 5.31、商業模組去除效率對溫度、濕度影響關係圖



5.5 成本分析

本節將探討商業模組於實驗室連續三日測試之使用成本，其包括使用藥品、耗材及電費等費用，本團隊將透過長效型測試之實驗參數進行成本計算，該實驗參數包含污染物濃度 15ppm、4 片光催化玻璃纖維布及於 5 層載體分別置入 30g 西瓜活性碳。

表 5.3 為商業模組使用成本，透過計算，本團隊所製備之光觸媒溶膠成本約為 2.46 元/ml，而光催化玻璃纖維布製備成本則為 520.8 元/片，因此商業模組使用 3 日所需成本為 2330.2 元。

商業模組對污染物去除成本將以下列公式進行計算

$$\begin{aligned} & \text{污染物濃度} \times \text{污染物流量} \times \text{時間} \div \text{成本} \\ &= 15 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times 3 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \times 1440 \left(\frac{\text{min}}{\text{日}} \right) \times 3 (\text{日}) \div 2330.2 (\text{元}) \\ &= 194400 (\text{mg}) \div 2330.2 (\text{元}) \cong 83.43 (\text{mg}/\text{元}) \end{aligned}$$

今年，本團隊所建置之商業模組對污染物去除成本約為 83.43mg/元，如假設本設備可持續操作 30 日，每日之污染物濃度與流量均相同，則本設備之去除成本為 834.3mg/元(或 1.2 元/g 污染物)，在製作西瓜活性碳時，雖然西瓜皮是廢物再利用，屬於 0 元，但是製作西瓜活性碳需將其烘乾 48 小時與鍛燒 4 小時，導致電費增加。雖然此次商業模組之成本高於活性碳吸附塔使用成本，但是本團隊所建置之商業模組因前端設置之光催化模組可以水洗進行清洗重複利用，故本研究所建置之商業模組仍具有商業化的價值。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

表 5.2、商業模組成本計算

模組 備品	項目	用量	單價	總價(元)	合計總 價(元)
光 觸 媒	鈦酸四丁酯	50ml	6.48 元/ml	324	740.1
	99.5% 乙醇	250ml	0.4 元/ml	100	
	硝酸(5M)	22.5ml	0.4 元/ml	9	
	硝酸釧六水合物	9.932g	24.63 元/g	244.6	
	電費	25 度	2.5 元/度	62.5	
光催 化玻 璃纖 維布	光觸媒	80.62ml	2.46 元/ml	198.3	520.8
	玻璃纖維布	1 片	315 元/片	315	
	電費	3 度	2.5 元/度	7.5	
商業 模組	光催化玻纖布	4 片	520.8 元/片	2083.2	2330.2
	西瓜活性炭 (碳酸鉀)	150g	0.18 元/克	27	
	電費	88 度	2.5 元/度	220	



5.6 結論與建議

本團隊建構利用低耗能可見光進行 SVE 尾氣降解之光催化模組，並利用吸附模組進行殘存尾氣之吸附，利用此商業化模組進行模擬實場之研究，改善 SVE 尾氣排放之單環芳香烴等類所引發的空氣污染；本團隊先以含浸法將二氧化鈦前驅物均勻塗布在玻纖布上，用以增進光催化劑與空氣污染物之反應面積，接著透過吸附模組進行殘存尾氣之吸附，最後探討實驗室與污染實際場址中商業活性碳與自製活性碳之差異。

5.6.1 結論

1. 吸附單元使用之活性碳在經過測試後發現每層放置 30g 的量效益最高，其原因為活性碳太少，則吸附能力有限無法完全吸附污染物，故適當的活性碳使用既可有效整治及處理污染物。
2. 長效型測試結果顯示本團隊所開發之商業模組於光催化模組使用 4 片光催化玻璃纖維布於可見光源下及吸附模組使用 5 層載體並均置入 30g 活性碳時，其於測試前 1 小時內便可維持高於 95% 之去除效率。
3. 從實驗結果得知，商業模組在 15~30 度的區間皆可保有 50% 以上之去除率。處理效率隨著溫度上升而提高，在 25~30 度時可以達到 65.07% 的去除效率。
4. 於實場測試中發現，若環境濕度越高商業模組的去除效率則會越低。在濕度 60~70% 時去除率為 62.83%，當濕度達到 100% (雨天) 時，商業模組的去除率僅剩下 47.1%。
5. 在實際場址測試中，因為初始濃度變化太大，測試初期最高可達 365ppm，於測試後期卻出現 0ppm 之狀況。因此本團隊不容易比較自製西瓜活性碳與商業活性碳在不同溫度、不同濕度的吸附能力。
6. 本團隊所建置之商業模組對污染物去除成本約為 83.43mg/元，如假設本設備可持續操作 30 日，每日之污染物濃度與流量均相同，則本設備之去除成本為 834.3mg/元 (或 1.2 元/g 污染物)。

5.6.2 建議

1. 本團隊所測試之商業模組去除率最優為相對濕度較低的狀況，因此可以得知水份會影響商業模組對污染物的吸附能力，故建議未來可在吸附模組前增加除濕裝置，如氯化鈣、玻璃纖維、矽膠、海棉、薄膜等，以降低 SVE 尾氣之濕度以便提高去除效率。
2. 本次使用了自製西瓜活性碳，雖然材料容易取得又免成本，但是其製程消耗



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

電費高，對少量使用者不符合成本，建議使用前先考慮經濟效益。

3. 本團隊所建構之商業模組，在實際污染場址中，吸附單元使用自製西瓜活性炭並無表現的非常突出，未來建議使用商業活性炭。



六、參考文獻

- [1] 張尊國，台灣地區土壤污染現況與整治政策分析，財團法人國家政策研究基金會 (2002)。
- [2] 土壤及地下水污染整治基金管理會，油品類儲槽系統土壤及地下水污染整治技術選取、系統設計要點與注意事項參考手冊，行政院環境保護署 (2007)。
- [3] <http://sgw.epa.gov.tw/public/>
- [4] <https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=58556>
- [5] <https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=58556>
- [6] 梁書豪、簡華逸、郭育嘉、楊宗翰、高志明，土壤及地下水整治技術發展簡介，台灣產業服務基金會。
- [7] 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網，行政院環境保護署。
- [8] 楊政憲，環保新尖兵—二氧化鈦光觸媒之簡介，國立臺灣大學環境工程學研究所 (2013)。
- [9] 高濂，鄭珊，張清紅，奈米光觸媒(2004)。
- [10] 王國至，應用二氧化鈦/聚苯胺複合物去除甲醛之研究，中原大學環境工程學系碩士論文(2014)。
- [11] 林榮良，TiO₂ 光催化原理和應用例子，Journal of the Chinese Chemical Society, 60, 457-461 (2002)。
- [12] 范崇政，肖建平，丁延偉，納米 TiO₂ 的製備與光催化反應研究進展，科學通報，46, 265-273 (2001)。
- [13] 徐松梅，高朋召，石宗利雙元素摻雜改性二氧化鈦的研究進展，Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 27, 777-781 (2008)。
- [14] 劉亭亭，季鳴童，稀土摻雜改性納米 TiO₂ 光催化性能，Chemical Engineer (2011)。
- [15] 張晉瑋，趙煥平，丙烯酸改質生薑合成碳材料吸附重金屬之研究，桃園市大學校院產業環保技術服務團，第 45 期環保簡訊
- [16] Jiang, J.J., Lee, C.L., Brimblecombe, P., Vydrova, L., and Fang, M.D. (2016) *Source contributions and mass loadings for chemicals of emerging concerns: Chemometric application of pharmaco-signature in different water systems*. Environmental Pollution, 208, 79-86.
- [17] Jiang, J.J., Lee, C.L., Fang, M.D., Tu, B.W., and Liang, Y.J. (2015) *Impacts of emerging contaminants on surrounding aquatic environment from a youth festival*. Environmental Science & Technology, 49, 792-799.
- [18] Jiang, J.J., Lee, C.L., Fang, M.D., Boyd, K.G., and Gibb, S.W. (2015) *Source apportionment and risk assessment of emerging contaminants: An approach of pharmaco-signature in water systems*. PLoS One, 10 (4), e0122813.
- [19] Jiang, J.J., Lee, C.L., and Fang, M.D. (2014) *Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk*. Marine Pollution Bulletin, 85, 391-399.
- [20] Fang, M.D., Lee, C.L., Jiang, J.J., Ko, F.C., and Baker, J.E. (2012) *Diffusive exchange of PAHs across the air-water interface of the Kaohsiung Harbor lagoon, Taiwan*. Journal of Environmental Management, 110, 179-187.
- [21] Jiang, J.J., Lee, C.L., Fang, M.D., Ko, F.C., and Baker, J.E. (2011) *Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sediments of southwest Taiwan: Regional characteristics and potential sources*. Marine Pollution Bulletin, 62, 815-823.
- [22] Andrew Mills, S.L.H. (1997) *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1-35.
- [23] Jr., J.T.Y.(2009) *Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry*.



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

- Surface Science, 603, 1605–1612
- [24] Vainshtein B K, F.W.M., Indenbom V L. (1994) *Structure of Crystals*. Berlin:Mac-millan India Ltd.
- [25] Buchanan Relva C, P., Taeun. (1997) *Materials Crystal Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [26] Akira Fujishima, X.Z., Donald A.Tryk. (2008) *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Repor, 63, 515-582.
- [27] Diebold, U. (2003) *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 48, 53-229.
- [28] Diana V. Wellia, Q.C.X., Mahasin Alam Sk, Kok Hwa Lim, Tuti Mariana Lim, Timothy Thatt Yang Tan. (2011) *Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO₂ films prepared by peroxo sol-gel method*. Applied Catalysis A: General, 401, 98-105.
- [29] Ye Cong, J.Z., Feng Chen, Masakazu Anpo, Dannong He, Preparation. (2007) *Photocatalytic Activity, and Mechanism of Nano-TiO₂ Co-Doped with Nitrogen and Iron (III)*. Journal of Physical Chemistry C, 111, 10618-10623.
- [30] Xiaoyong Wu, S.Y., Qiang Dong, Chongshen Guo, Huihui Li, Takeshi Kimura, Tsugio Sato. (2013) *Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method*. Applied Catalysis B: Environmental, 142-143, 450–457.
- [31] Swati Sood, A.U., Surinder Kumar Mehta, A.S.K. Sinha, Sushil Kumar Kansal. (2015) *Efficient photocatalytic degradation of brilliant green using Sr-doped TiO₂ nanoparticles*. Ceramics International, 41, 533-540.
- [32] Xuefeng Wang, H.J., Yanduo Liu, Mengdie Gao. (2015) *Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sm, N, and P tridoped anatase-TiO₂ nanosheets from TiCl₄ hydrolysis*. Materials Letters, 147, 72-74.
- [33] Margarita Sanchez-Dominguez, G.M.-M., Maria J. Rodriguez-Vargas, Claudia C. Ibarra-Malo, Arturo A. Rodriguez-Rodriguez, Andrea V. Vela-Gonzalez, S.A. Perez-Garcia, Ricardo Gomez. (2015) *Synthesis of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by the novel oil-in-water (O/W) microemulsion method and their use for the photocatalytic degradation of phenol*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 3037–3047.
- [34] Ye Cong, J.Z., Feng Chen, and Masakazu Anpo. (2007) *Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity*. The Journal of Physical Chemistry C, 111, 6976-6982.
- [35] Yanfang Shen, T.X., Hao Du, Huazi Jin, Jianku Shang, Ke Yang. (2009) *Phosphorous, nitrogen, and molybdenum ternary co-doped TiO₂: preparation and photocatalytic activities under visible light*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 50, 98-102.
- [36] Xiaoyang Pan, M.-Q.Y., Xianzhi Fu, Nan Zhang and Yi-Jun Xu. (2013) *Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications*. The Royal Society of Chemistry, 5, 3601–3614.
- [37] Wonyong Choi, A.T., and Michael R. Hoffmann. (1994) *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. The Journal of Physical Chemistry, 98, 13669-13679.
- [38] R. Asahi, T.M., T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. (2001) *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*. Science, 293, 269-271.
- [39] Yuchao Chai, L.L., Ke Zhang, Bin Zhao, Dannong He. (2014) *Efficient visible-light photocatalysts from Gd-La codoped TiO₂ nanotubes*. Ceramics International, 40, 2691–2696.



附錄一

附錄一 109 年度專案成果績效自評表



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

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

一、專案基本資料

填表日期：109 年 11 月 3 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"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	中原大學環境工程學系	專案主持人	
專案名稱	併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究		
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	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	0		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	0	1		
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



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

目前 SVE 尾氣多由活性碳吸附，但其存在吸附飽和後的脫附問題，且活性碳製作成本高，往往使污染復育的操作成本增加，且受到溫度或壓降的影響，會發生逸散現象，因此如何搭配活性碳進行尾氣的整合處理是整套土壤氣體去除法的關鍵。另外，加油站整治場址的污染物多為 BTEX 類有機化合物，該類物質物理化學特性較複雜，且在場址中之移動行為受場址個別環境的影響較大，整治與調查技術皆需因地制宜，且須系統的釐清整治之環境影響因素，進行長效可行的整治技術和效能分析。

本計劃以土壤氣體抽除法（SVE）為基礎，建構的實用性光催化商業模組將會進行污染場址實場測試，透過使用低耗能之可見光觸媒進行光催化降解，其低耗能以及高經濟價值是為具有突破現有技術的可能性。考慮目前使用空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法時，抽出的氣體大部分以活性碳進行吸附，在操作過程中常因活性碳成本高，往往需要花費昂貴的操作費用，若能降低成本，使用廢棄物製造成活性碳，則可使此計畫所獲得之成果更有實用性。另外，本計劃案之尾氣處理利用的光催化方法，相較於臭氧、過氧化氫處理法、電化學處理法，成本更低且具有長遠意義上的實用性和可發展性。





併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究



附錄二

附錄二 申請計畫書審查意見回覆對照表



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

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

☒申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：游勝傑 教授	
計畫名稱	併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究		

委員審查意見	計畫單位回覆
委員一 1. 主持人與計畫執行團隊 (1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。 (2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。 (3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。 2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性 (1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。	1. 主持人與計畫執行團隊 (1)(2)(3)謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果可實行於解決油污染場址污染整治之用。 2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性 (1) 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果可實行於解決油污染場址污染整治之用。 (2) 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果可實行於解決油污染場址污染整治之用。 (3) 謝謝委員意見，未來實場之實際應用性將於執行計畫期間評估並於計畫成果中說明。另本團隊擬將發展成果技轉國內廠商。
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。	(2) 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果可實行於解決油污染場址污染整治之用。
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(已執行土污基金會類似計畫，實際應用的成效或是已擬技術轉移，建議應具體說明)。	(3) 謝謝委員意見，未來實場之實際應用性將於執行計畫期間評估並於計畫成果中說明。另本團隊擬將發展成果技轉國內廠商。
(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。	(4) 謝謝委員肯定，團隊透過參考文獻協助本計畫之進行，並於計畫期間持續掌握本研究計畫之執行成果。



附錄二

(5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。	(5) 謝謝委員肯定，團隊將努力掌握執行期程並持續掌握本研究計畫之執行成果。
(6) 本專案計畫非屬延續性計畫。	(6) 謝謝委員意見，未來將依照本計畫執行成果，評估是否可轉作實場專案研究。
委員二	
1. 本計畫書內容已依據前期審查意見補強、說明並增列相關參考資料，較原提案書更具完整性。	1. 謝謝委員肯定，團隊將努力掌握執行期程並持續掌握本研究計畫之執行成果。
2. 本研究計畫已規劃於計畫第三季(7~10月)將實驗室研究成果、設備移至污染場址進行現地測試，應可進一步獲得實場應用及未來商業化所需之設計與操作參數，有助於推展研發成果之實際應用。	2. 謝謝委員意見，團隊將努力掌握執行期程並持續掌握本研究計畫之執行成果。並將彙整實場應用情形與進一步考慮商業化設計與操作參數。
3. 本計畫若能如期如質完成，其成果將有助於解決油污染場址(油庫、加油站及輸油管線洩漏)污染整治所面臨的 VOCs 逸散問題，並提升整治成效。	3. 謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果可實行於解決油污染場址污染整治之用。
委員三	
1. 本計畫為延續性計畫之第三年。	1. 謝謝委員意見，本團隊將於此次計畫加入本系列研究之總結。
2. 研究方法三部份，說明太簡單，無法確認各單元之關鍵參數及相對重要性。	2-4. 謝謝委員意見，本年度主要進行長期測試，測試參數將依現場結果微調。
3. 現場調查方法不具體(方法、地點、頻率...皆未說明)。	
4. 長效現場測試操控變數說明不具體，變數多，達成目標變數大。	
委員四	
1. 與之前計畫雷同性高。	1. 謝謝委員意見，本年度主要為長期測試，以做為來年申請模廠計畫之依據。
2. 計畫目標應朝落實商業化及實場應用為主。	2. 謝謝委員意見，團隊已規劃於計畫第三季(7~10月)將實驗室研究成果、設備移至污染場址進行現地測試，並將於本年度彙整實場應用情形與進一步進行商業化設計。
3. 是否在汽車尾氣處理或空污控制已有可茲應用之商品或方法技術。	3. 謝謝委員意見，本團隊將評估於汽車尾氣處理或空污控制之可行性。



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

<p>委員五 已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。</p>	<p>謝謝委員肯定，團隊將戮力完成本計畫研究，以期研究成果未來可實行於污染地下水整治之用。</p>
<p>委員六 p.74(一)人事費-兼任助理月支酬金有誤，依徵求書規定大專院生月支酬金以 6,000 元為限。</p>	<p>謝謝委員意見，因兼任助理皆為碩士班研究生，如 P.41 之七、主要研究人力所示，故編列金額以碩士生月支酬金編列。</p>





附錄三 期中報告書審查意見回覆對照表



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

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 ☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：游勝傑	NO：A1
計畫名稱	併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 績效自評說明宜有量化成果指標說明。 2. 研究重點應掌握「降解」之效果展現。		謝謝委員的意見，本團隊將於期末報告中呈現量化成果指標以及強調對於 SVE 尾氣之降解效果。	
委員二 1. 實驗數據來看，樣本數不多，需再增加避免一次性誤差。 2. 實場測試 7 月才開始，仍未見成果。 3. 計畫書未就經費支用情形描述。		謝謝委員的意見，本團隊前半年著重於製備生物質活性炭，下半年將加強實廠 SVE 尾氣之降解測試。	
委員三 1. P.38 宜有光催化模組經濟效益分析。 2. P.41 光催化系統處理甲苯易劣化(產生苯甲酸，造成觸媒劣化)，宜有改善措施。 3. P.43 宜列明活性碳貫穿曲線分析與各種操作因子影響，尤其溼度、濃度與流速(停留時間)與污染物間競爭吸附。 4. P.56 宜列明實場操作條件(含光催化系統與吸附系統)，並列明設備規格。		謝謝委員的意見，本光催化/活性炭吸附裝置僅於實驗室測試時以甲苯作為污染氣體測試之，於實廠則將放置於 SVE 尾氣之後，本團隊將於期末報告詳列溫度、濕度之影響以及經濟效益分析。	
委員四 1. 3.5.1 章節(P.30)第一段本文說明圖例號碼有誤，應為圖 3.13。 2. P.39 圖 3.16~3.17 為暗箱吸附圖為文字誤植，應修正為圖 3.14~3.15。 3. P.39~P.40 本文各段中文字亦均有誤		謝謝委員的意見，委員意見 1-4 將於期末報告修正，問題 5 將於期末報告補充單位活性炭可吸附之污染物總量，問題 6 將於期末報告中補充個測試之意義。另本團隊可將任意農業廢棄物製備活性炭，本次用西瓜皮之原因係由於正值夏日，廢棄西瓜	



<p>植，如 P.39 本文第三段文字之圖 3.18 是否應為圖 3.16，其他各段文字圖 3.19 應修正為圖 3.17、圖 3.20 應修正為圖 3.18、圖 3.21 應修正為圖 3.19。</p> <p>4. P.40~P.42 降解趨勢圖之縱軸中文說明「甲苯降解效率」應為誤植，否則隨反應時間增加，處理效率反而降低？C/C_0 是否應修正為甲苯殘留率 (Remaining toluene)，請確認之。</p> <p>5. 3.5.3 吸附模組測試活性碳量，以及 3.5.7 以進氣流量測試，兩者有互相影響性，建議可將實驗資料進行分析比對。</p> <p>6. 針對光催化劑進行 5.2.1 XRD 分析、5.2.2 DRS 分析、5.2.3 FTIR，建議補充說明各項分析結果，對於本研究計畫土水整治技術 SVE 尾氣降解之意義。</p> <p>7. P.71 以西瓜皮烘烤製備生物活性碳，請考量二氧化碳排放，以及實場應用之經濟可行性。</p>	<p>皮較易於夜市取得。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 本案探討利用可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究</p> <p>2. 本技術可運用於建築物下方或其他不能進行開挖的地方。未來可以考慮針對此類型廠址，利用此方法進行整治。</p> <p>3. 本技術另一個可能的缺點是對於高濃度的廢氣的降解。建議進一步試驗較高濃度的降解技術的改進與探討。</p> <p>4. 本案暗箱實驗以甲苯為對象，建議強化說明其代表性。</p> <p>5. 建議補充說明自製西瓜皮活性碳之實驗的具體作法。</p>	<p>謝謝委員的意見，本團隊所開發光催化/活性炭吸附設備之應用範圍為 SVE 尾氣，因此才將濃度設置於 SVE 尾氣之常見濃度，另實驗室測試部分以甲苯為對象之原因係因甲苯為本研究係針對加油站 SVE 尾氣進行降解，而甲苯又為其主要成分之一，本團隊將於期末報告加強論述採用甲苯之原因，以及自製西瓜皮活性炭之實驗步驟。</p>



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

委員六

1. 本研究案已進入最後實場應用模組化驗證階段，建議期末報告可增加此模組設置成本費用、設備清洗或更新維護頻率及費用，並提出與使用傳統活性碳設備比較之效益分析，以提升此技術之推廣應用。
2. 文中多處污染廠址建議修正為污染場址。
3. 考量可用於製作生物炭或活性碳之農林廢棄物眾多，且不同熱解溫度亦可能影響生物炭之吸附能力，建議應加強說明選用西瓜皮作為生物炭製備原料之適宜性及必要性，以及生物炭製備條件規劃之學理依據。

謝謝委員的建議，本團隊將於期末報告補充相關論述。

專案主持人：_____ (簽名及蓋章)



附錄四 期末報告書審查意見回覆對照表



併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究

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 ☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：游勝傑 NO：A1	
計畫名稱	併同可見光光催化及吸附模組進行 SVE 尾氣降解之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 計畫九項工作內容(研究目的)達成狀態應請對稱說明。 2. 西瓜活性炭之特徵，有效性，宜請提到更多資料，以供評核可利用性。 3. 實場測試各項參數對去除率影響之解析，宜請再系統性整合評析，以供優化參考。		1. 謝謝委員的意見，已於期末報告中附上，說明於報告中第 52 頁，請參閱。 2. 謝謝委員的意見，若後續有相關實驗，將參照委員意見進行實驗。 3. 謝謝委員的意見，本團隊運用商業模組於實際污染場址之去除率整合評析如下：在不同溫度中，高溫的去除污染物能力比低溫的能力好；在不同濕度下，環境濕度越高，商業模組對污染物的去除能力會相對降低。	
委員二 1. 本計畫之相關指標，研討會論文及期刊論文各 1 篇，均未達成。請其補送後，才同意通過。 2. 甘特圖為預估時程，請補充實際執行之時程是否相符。 3. 西瓜皮活性炭去除污染物，實證結果為不可行，爾後請提出計畫構想書特別審慎，否則浪費公帑。 4. 實驗樣品數太少，誤差範圍太大時，會影響結果。 5. 未附經費動支情形及執行率。		1. 謝謝委員的意見，績效成果本年度補助單位核定為於 110 年 6 月 4 日投稿，屆時本團隊將備文周知。 2. 謝謝委員的意見，已於期末報告中修正，請參閱。 3. 謝謝委員的意見，本團隊未來提出計畫構想書時，謹遵辦理。 4. 謝謝委員的意見，後續若有相關實驗，將參照委員意見嘗試執行。 5. 謝謝委員的意見，經費動支情形已向補助單位提送經費表並辦理結案相關事宜。	
委員三 1. 原期中審查意見 2(劣化測試)，意見 3(操作因子影響)與意見 4(實場操作條		1. 謝謝委員的意見，光催化系統使用 5 支東亞 FL20D18 T8 可見光燈管做模	



<p>件)：尚未看到相關訊息，宜再補充資料。</p> <p>2. P.28、P.62：因光催化時間需較長，設計時需考量反應時間(至少十五分鐘)，宜列明相關設計規範。</p> <p>3. P.43：應考慮自製生物碳與活性碳形態(粉末或粒狀)，及相對應壓力損失，以利後續利用與推廣。</p> <p>4. P.57：因甲苯光催化將分解為苯甲酸與苯甲醛及苯甲醇，此三類化合物易對 TiO_2 產生毒化，與進一步劣化作用，宜瞭解光催化系統使用壽命。</p> <p>5. P.61：貫穿曲線測試不佳，不應馬上貫穿，宜重新設計實驗，如調整活性碳使用量與通入流量。</p> <p>6. P.65、P.66：宜分析光催化系統與活性碳吸附系統分別對於 VOCs 處理貢獻，並分析活性碳可以使用時間(貫穿時間)，以利瞭解活性碳置放量。</p> <p>7. P.67、P.68：活性碳處理 VOCs 反應時間應較光催化系統為快，處理效率不應為零，另活性碳處理 VOCs 處理效率不應隨溫度增加而增加，應再探討原因。</p> <p>8. P.71、P.73：雨天易導致濕度過高活性碳較易飽和，濕度對活性碳影響應再評析。</p> <p>9. P.75：圖示不清，宜重新繪製。</p>	<p>組光源，並且置入以塗佈完成之玻璃纖維布 4 片；吸附系統之 5 層載體每層置入 30g 的活性碳；溫度及濕度依交通部中央氣象局所公告；VOCs 濃度則為 SVE 尾氣法之後。</p> <p>2. 謝謝委員的意見，本團隊所使用之光催化模組設計如下。光觸媒置入在直徑 19cm 之圓柱狀反應器槽(如圖 4.2)，容量為 6785.84mL，本模組使之管線皆採用 1/2" 之鐵氟龍管(PTFE)，在實驗室測試時使用 Swagelok 式氣體接頭經由質子流量器設定甲苯氣體濃度以及流量(3L/min)，設定其停留時間為 2.23 mins，在經由浮子流量計調整所需要模擬環境的濕度(濕度 0~80%)氣體流速以及污染物濃度至 15ppmV，使用鐵氟龍管連於反應槽中，並且開啟 5 支可見光(東亞 FL20D18)，反應時間為 120 分鐘。</p> <p>3. 謝謝委員的意見，本研究使用之自製西瓜活性碳為粒狀活性碳，後續若有相關實驗，將參照委員意見嘗試執行。</p> <p>4. 謝謝委員的意見，後續若有相關實驗，將參照委員意見嘗試執行。</p> <p>5. 謝謝委員的意見，後續若有相關實驗，將參照委員意見嘗試執行。</p> <p>6. 謝謝委員的意見，若將污染濃度較低的情況撇除，並且不將溫溼度列入影響，光催化系統去除率約在 42-63%；吸附系統去除率約在 8-11%。</p> <p>7. 謝謝委員的意見，本團隊於實場操作之商業模組是以串聯方式進行污染物處理效率測試，由於 VOCs 通過光催化模組後，濃度就已低於 PID 偵測儀之偵測極限，故後端接續的活性碳模組之處理效率為 0。</p> <p>8. 活性碳處理效率與溫度之關係並不顯</p>
---	---



	<p>著，如圖 5.24 所示。</p> <p>9. 謝謝委員的意見，已於期末報告中修正，請參閱。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 成果績效自評表中，國內、國外投稿篇數未達成目標，請說明辦理情形。</p> <p>2. P.35 工作進度甘特圖請補充文字說明。</p> <p>3. P.65 請增列實際場址污染物去除分析說明、方法及流程圖；本段為實際應用重要成果，惟內文並無法方法說明，造成審閱上困難，例如圖 5.18 為何第 1~18 次用自製西瓜活性炭，但第 19 次以後用商業活性炭？次數是指每次連接 SVE 尾氣管線次數？，但是又未敘述氣體流量、點位、每次起始濃度？</p> <p>4. 圖 5.19 內文說明西瓜活性炭去除污染物不穩定，是否有原因說明，該圖 5.19 商業活性炭去除率卻為穩定的 0%？是否有誤？</p> <p>5. 圖 3.20 中三條濃度變化曲線，顯示次數在 10 次以後，原本濃度、光催化、光催化+活性炭，濃度均降為趨近零，是否顯示本技術無特別效益？請說明。</p> <p>6. 5.5 成本分析建議綜合比較同類處理技術之國內外費用，以評估進行商業化價值。</p>	<p>1. 謝謝委員的意見，績效成果本年度補助單位核定為於 110 年 6 月 4 日投稿，屆時本團隊將備文周知。</p> <p>2. 謝謝委員的意見，已於期末報告中修正，請參閱。</p> <p>3. 謝謝委員的意見，圖 5.18 中指的次數是指第幾次連接 SVE 尾氣管，並於圖 5.20 中有顯示出起始濃度，於圖 5.16 中顯示點位。</p> <p>4. 謝謝委員的意見，本團隊推斷西瓜活性炭去除污染物不穩定原因可能為：場址的污染物濃度遠高於實驗室測試之濃度，且受到溫度與濕度的影響。另本團隊於實場操作之商業模組是以串聯方式進行污染物處理效率測試，由於 VOCs 通過光催化模組後，濃度就已低於 PID 偵測儀之偵測極限，故後端接續的活性炭模組之處理效率為 0。</p> <p>5. 謝謝委員的意見，此污染場址在計畫中後期時，油氣污染的程度已經減低很多，若是應用於其他污染場址，將會有不同的收穫。</p> <p>6. 謝謝委員的意見，本計畫為光催化與吸附系統合併為一商業模組，並無同類型之處理技術。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 土壤對揮發性有機物之吸附力，會降低土壤氣體抽除系統對揮發性有機物之萃取率，建議評估本計畫所適用之土壤範圍。(例如：土壤滲透性因素等)</p> <p>2. 對 SVE 而言，污染物蒸汽壓需大於 0.5 mm-Hg 方能發揮功能。建議補充</p>	<p>1. 謝謝委員的意見，本團隊所使用之商業模組為接續在 SVE 尾氣法後，因此對於土壤並無要求。</p> <p>2. 謝謝委員的意見，本團隊所使用之商業模組為接續在 SVE 尾氣法之後。</p> <p>3. 謝謝委員的意見，本團隊所使用之商業</p>



<p>評估本計畫所適用之污染物範圍。(例如：污染物的蒸氣壓)</p> <p>3. 建議實驗進一步評估本技術在未來模場試驗中可適用之抽氣區域範圍。</p> <p>4. 流量與濃度對於本技術的處理效率有影響。建議補充說明本計畫在處理過程的相關參數之操作範圍。</p> <p>5. 建議補充說明本案所使用自廢棄物回收材料(廢西瓜皮)製作之自製生物活性碳的考量依據。</p> <p>6. 建議補充西瓜皮自製生物活性碳的基本特性分析數據。</p> <p>7. 建議補充評估光催化劑與玻璃纖維布之間的附著程度及光催化劑含量。</p> <p>8. 建議補充說明每單位面積之光催化玻璃纖維布的處理效率。</p>	<p>模組為接續在 SVE 尾氣法之後。</p> <p>4. 謝謝委員的意見，在實驗室操作中，流速設定為 3L/min，濃度為 15ppm；於實場中流速設定為 L/min，濃度則為當時的實際濃度，並無固定值。</p> <p>5. 謝謝委員的意見，本團隊所選用之費西瓜皮自製為生物活性碳並無刻意因素。</p> <p>6. 謝謝委員的意見，由於西瓜活性碳的效果不佳，因而未進行特性分析，後續計畫將納入委員意見嘗試執行相關實驗。</p> <p>7. 謝謝委員的意見，玻纖布塗佈上光催化劑後，其鍛燒與震盪後的失重率為 2%，整體而言玻纖布塗佈的黏著強度佳。</p> <p>8. 謝謝委員的意見，本團隊使用之玻璃纖維布為 30cm*30cm，於實驗室實測中四片玻纖布降解甲苯氣體效率為 54.32%，每平方公分光催化玻璃纖維布降解甲苯效率約為 0.009ppm/cm²。</p>
---	---