




## 行政院環境保護署

110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

# 開發氫氧自由基流體化床處理 油污染土壤 期末報告定稿

主辦單位：  行政院環境保護署  
專案執行單位： 國立中山大學／環境工程研究所  
專案主持人： 黃柏榮 助理教授  
專案執行期間： 110 年03月19日起至  
111 年02月28日止

中華民國 111 年 03 月 印製



# 行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

## 審查意見回復對照表

計畫年度	110 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：黃柏榮 NO：E5	
計畫名稱	開發氫氣自由基流體化床處理油污染土壤		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 計畫的執行狀況、研究流程及方法已於報告中具體說明。 2. 本計畫的後續執行工作項目及內容已在 P. 68 中說明。 3. 本報告中已說明預定的工作項目與已完成的項目，且計畫執行進度與原預定進度相符，執行進度並無落後。 4. 本報告書中所呈現的研究內容（& 成果）與原計畫目的相符。 (1) 整體而言，本計畫的研究成果符合原計畫書的預期。 (2) 建議說明：如何評估流體化。 (3) 報告中說明：土壤中 TPH 的轉化較水中 TPH 的轉化更為困難，關鍵因子為何？建議說明（是傳輸接觸？或是其他物質的競爭？或是...？）。 5. 依據本計畫的研究成果所提出的討論與建議合理，研究成果的實務可行性則尚待評估。 6. 本報告書已說明本計畫的學術產出（成果佳），也因為有研究人員參與，已達人才培育的目標。 7. 本計畫的研究成果已提出專利申請（部分已核可），但未說明技術轉移的成果。 8. 本計畫的執行對國內土水產業與研發		1. 評估流體化:在本計劃中，目前實驗的方式以泥漿式與泥餅式進行，泥漿式較符合流體化床的方式，而泥餅式則交接近於固定床，而以實驗結果來看，泥漿式降解效率較高，推測是較能攔截電極產生的氫氧自由基，因此在未來設計上如同 p.69 所述，可增加電極數，並以氣泡床的方式，將產出的電極完全攔截在流體中與 TPH 進行反應，可用於離地處理並減少化學藥劑的使用。 2. 土壤轉化較水中轉化困難的因子，推測主要因為土壤的多孔特性，限制氫氧自由基擴散至土壤內部進行降解，而水相在實驗中是以界面活性劑乳化與水混和，因此在與反應物產生的氫氧自由基接觸上較土壤容易。	



有其效益。	
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 該計畫執行主要分成兩大部分，一為探討芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極產生氫氧自由基，二為以設計的流體化床系統進行以市售電極與水氣中的氫離子與空氣中的氧氣，產生過氧化氫與氫氧自由基對土壤 TPH 進行降解。</li> <li>2. 前者以學理研究為主，有獲得不錯之研究成果，但後者模擬實場，比較對應本計畫名稱與土基會科研計畫之精神。</li> <li>3. 計畫報告中兩部分成果分別獨立說明，第一部分研究連結氫氧自由基產生與 TPH 去除之關聯性，但第二部分僅探討幾種操作參數下 TPH 移除，而且大部分是揮發。建議連結兩部分之成果，深入探討流體化床系統之移除機制與效率。</li> </ol>	<p>1. 在第一部份瓶杯實驗中去除 TPH 結果可知，氫氧自由基降解 TPH 時，所需為長時但非大量的氫氧自由基產生，因此符合第二部份使用電極作為產生氫氧自由基的方式，而因此配合電極設計流體化床設備，而在泥漿式則可見，雖在 EPR 測定時氫氧自由基的產出量是遠少且慢於化學法，但在單電極的狀況下，12 小時換算降解率也有 19%，與同樣較緩慢的類芬頓的 49.8% 相比，若能增加電極數，在提高降解率的部份會是有一定效益的，使用電極可減少或甚至無需使用化學法，減少需處理化學反應後所剩產物的步驟。</p>
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫已完成預訂的試驗項目。不過，開發的處理系統對於試驗污染物的去除效率仍有待提升，未來可依「結論與建議」中所提出的改善方法持續進行，包括電極數量的提升及流體化床的設置，以獲得最佳處理效果，進而應用於污染場址的整治。</li> </ol>	<p>謝謝委員的建議，本研究團隊會延續結論與建議的部分加以精進，期望未來得以應用於場址的的整治。</p>
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 中英文摘要過於簡略，建議在摘要部分應明確說明研究目的、內容、結果的簡述，及後續可推廣的應用策略。</li> <li>2. 本研究已芬頓法搭配電急於不同操作</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 中英文摘要已修改於定稿中，再麻煩委員審核，謝謝</li> <li>2. 由一次處理的樣品量若要進行多次分析，所需的萃取量會不足，因此在本傳案中並無採取連續實驗，若在後續</li> </ol>



<p>方式，結果顯示流體化床芬頓與電擊組合最佳，建議盡如連續模行試驗，以應證批次杯屏實驗效率。</p> <p>3. 請提供 p18 所承諾經濟效益評估。</p> <p>4. 請說明申請專利發明的進度。</p>	<p>根據建議調整，可增加一次的處理量，並進行分析。</p> <p>3. 成本計算部分已修改在定稿 p.67,68，再麻煩委員審核，謝謝。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 以芬頓、類芬頓處理水中燃料等可於短時間達到良好的去除率效率，此部分是否包含氣體揮發？</p> <p>2. 建議表 5-2 可加入整理之去除效率。</p> <p>3. TPH 在污染土壤之 aged 是否會影響處理效率？本研究之實驗結果約莫 2 小時處理(效率)變停滯，團隊是否有[-OH]的濃度時序變化資料？有的話請補上。</p> <p>4. 可否提供與其他方法之效率比較？</p> <p>5. 實際應用於污染場址整治仍需更進一步的參數研究與經濟效益評估。</p>	<p>1. 配置水樣時是以界面活性劑乳化的方式配置，在存放 4~5 小時仍顯乳化狀態，且濃度變化並不大，在添加反應試劑後才產生氣體，推測為反應產生的氫氧自由基氧化碳鏈較長的 TPH，達到降解的效果，因此隨時間造成的氣體揮發的可能較小。</p> <p>2. 已添加在修改檔案中。</p> <p>3. 由於 <i>p</i>-CBA 溶解度並不高，100 ppm 以是極限，在芬頓與類芬頓法降解時，所有的比例在 5 分鐘內皆以降解完畢，因此計算兩小時後的氫氧自由基濃度較為困難，可以等比例減少反應物的量進行觀察計算。</p> <p>4. 成本計算比較部分已修改在初稿 p.67,68，再麻煩委員審核，謝謝。</p>





專案基本資料表

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型	
研究主題	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他				
申請機構系所	國立中山大學				
機構地址	高雄市鼓山區蓮海路70號中山大學環工所				
專案主持人	黃柏榮		職等／職稱	助理教授	
協同主持人	羅文建		職等／職稱	董事長	
專案名稱	中文	開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤			
	英文	Develop Hydroxyl-Radical-Based Fluidized Bed Reactor for Oil-Contaminated Soil Remediation.			
	關鍵字	Hydroxyl radical, Fluidized bed reactor, total petroleum hydrocarbon, oil remediation			
執行期程	自民國 110 年 03 月 19 日起 至民國 111 年 02 月 28 日止				
專案主持人	姓名：黃柏榮	Email：pjhuang@mail.nsysu.edu.tw	專線：07-5252000#4410	手機：0919923995	
專兼任人員	姓名：葉志峰	Email：bibijeff96@gmail.com	專線：07-5252000#4415	手機：0968211425	
	姓名：陳庭儀	Email：tianna031@gmail.com	專線：07-5252000#4415	手機：0928031556	
經費分析總表	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明
	1.	人事費用	165,000		(1~5項相加之50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	48,000		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	237,000		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	4,545		(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	45,455		(1~5項相加之10%為限)
	7.	自籌款	0		(自行籌備款項)
	申請補助金額(1~6項)		500,000		總金額：500,000
	計畫總金額(1~7項)		500,000		總金額：500,000

專案主持人(簽名及蓋章)：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_



## 中文摘要

本研究欲透過氫氧自由基奈米水技術以流體方式藉由流體化床型式達到充分反應氧化附著於土壤中之油品。在本期末報告的部分主要針對芬頓法及類芬頓法模擬及評估氫氧自由基數量對於柴油及燃料油之去除效率，透過 EPR 及 HPLC 分析結果可以觀察到氫氧自由基會隨著反應物濃度增加而增加，而當氫氧自由基濃度過高時，反而會造成自行淬滅；對於柴油去除率效率而言，數量超過 $10^{12}$ 個氫氧自由基於三小時左右可以達到82.69%降解效率，而對於燃料油而言，需要提升氫氧自由基濃度及處理時間才能有效提升降解效率，最高可達86.83%。本研究觀察到持續供給氫氧自由基可利於長碳鏈油品的降解，流體化床系統則證實電極反應需添加亞鐵離子作為其餘過氧化氫的催化物，可提升去除率，而電極與芬頓法輔助操作，去除貢獻率可達65.9%。在未來可使用流體化床的方式，增加電極以及將土壤散在水中以氣泡床進行離地處理，來達到土壤整治的目的。

## Abstract

The main idea is to use air containing hydroxyl radical as fluid and oil-contaminated soil as filler. This interim report is to estimate the removal efficiency of diesel and fuel oil using different concentration of hydroxyl radicals. Based on the result from EPR and HPLC, the concentration of hydroxyl radical would increase as following the concentration of reactants. However, the excess hydroxyl radical would react with itself resulting in reducing oxidation activity. Over  $10^{12}$  amount of hydroxyl radical would achieve 82.69% of removal rate for diesel in 3 hours. While the decomposition of fuel oil required higher hydroxyl radical amount and longer time and the maximum conversion rate reached 86.83%. We observed that the continuous supply of hydroxyl radicals can be beneficial to the degradation of long carbon chain oils. The fluidized bed system confirmed that the electrode needs to add ferrous ions as the catalyst for the remaining hydrogen peroxide, which can improve the removal rate. The Fenton method is used to assist the operation, and the removal contribution rate can reach 65.9%. In the future, the method of fluidized bed can be used to increase the electrode and disperse the soil in water for off-the-ground treatment with a bubble bed to achieve the purpose of soil remediation.



## 目次

<b>(一) 前言 .....</b>	<b>1</b>
<b>(二) 研究目的.....</b>	<b>1</b>
<b>(三) 文獻探討.....</b>	<b>2</b>
3.1 總石油碳氫化合物種類.....	2
3.2 總石油碳氫化合物污染及危害.....	3
3.3 總石油碳氫化合物污染土壤處理技術.....	4
3.4 高級氧化處理技術.....	7
3.5 影響芬頓反應之影響因子.....	8
3.6 類芬頓反應 (Fenton-like Reaction) .....	12
3.7 電芬頓反應 (Electro-Fenton Process).....	15
<b>(四) 研究方法與過程 .....</b>	<b>16</b>
4.1 研究方法.....	19
<b>(五) 結果與討論.....</b>	<b>30</b>
5-1 芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極定性分析 .....	30
5-2 芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極定量分析 .....	35
5-3 氫氧自由基降解水中柴油及燃料油 .....	47
5-4 土壤基本性質 .....	59
5-5 氫氧自由基降解土壤中柴油及燃料油-瓶杯實驗.....	60
5-6 氫氧自由基降解土壤中柴油及燃料油-流體化床實驗.....	65
<b>(六) 參考文獻.....</b>	<b>71</b>



## 圖次

圖3-1 界面活性劑與臨界微包濃度 (a) 十二烷基磺酸鈉結構 (b) SDS 濃度及微包生成關係圖 .....	4
圖3-2 油污染土壤以界面活性劑淋洗示意圖 .....	5
圖3-3 生物型界面活性劑 Rhamnolipid 之結構 .....	6
圖3-4 芬頓反應中過氧化氫濃度隨時間變化 .....	9
圖3-5 鐵離子在不同 pH 值下之型態 .....	10
圖3-6 二氧化鈦為例之光催化氧化法之反應示意圖 .....	13
圖3-7 雙電子 ORR 與四電子 ORR 反應式示意 .....	15
圖4-1 本專題研究之研究流程 .....	17
圖4-2 DMPO-OH 之 EPR 光譜訊號圖 .....	19
圖4-3 DMPO-SO <sub>4</sub> 與 DMPO-OH 之 EPR 光譜訊號圖 .....	20
圖4-4 電極曝氣裝置 .....	21
圖4-5 國立中山大學貴儀中心之電子自旋共振儀 .....	21
圖4-6 <i>p</i> -CBA 檢量線 .....	22
圖4-7 TPH(柴油)檢量線 .....	24
圖4-8 TPH(燃料油)檢量線 .....	24
圖4-9 土壤質地三角形圖 .....	26
圖4-10 流體化床實驗架設(反應器可更換) (a)實驗架設示意圖 (b)實驗架設實體 .....	27
圖4-11 泥漿式流體化床 (a) 反應器示意圖；(b)反應器實體 .....	28
圖4-12 泥餅式流體化床 (a) 反應器示意圖；(b)反應器實體 .....	29
圖5-1 芬頓反應之 EPR 光譜圖 (a) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup> = 1 : 0.01 ; (b) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup> = 1 : 0.02 ; (c) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup> = 1 : 0.2 .....	31
圖5-2 類芬頓反應與 DMPO 可能的反應產物 .....	32
圖5-3 類芬頓反應-過硫酸銨之 EPR 光譜圖 (a) 5 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; (b) 50 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; (c) 500 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	33
圖5-4 石墨稀電極 EPR 光譜圖 .....	34
圖5-5 芬頓反應：過氧化氫濃度效應 (亞鐵離子濃度：0.1 mM) 線性 fitting 結果 (a) 0.5 mM ; (b) 5 mM ; (c) 50 mM ; (d) 500 mM .....	37
圖5-6 芬頓反應：過氧化氫濃度效應 (亞鐵離子濃度：0.1 mM) (a) <i>p</i> -CBA 濃度隨時間變化；(b) 氫氧自由基濃度與過氧化氫濃度關係 .....	38
圖5-7 芬頓反應：亞鐵離子濃度效應 (過氧化氫濃度：500 mM) 線性 fitting 結果 (a) 0 mM ; (b) 0.1 mM ; (c) 0.5 mM ; (d) 1 mM ; (e) 10 mM ; (f) 100 mM ..	39
圖5-8 芬頓反應：亞鐵離子濃度效應 (過氧化氫濃度：500 mM) (a) <i>p</i> -CBA 濃度	



隨時間變化；(b) 氫氧自由基濃度與過氧化氫濃度關係.....	40
圖5-9 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 5；(c) pH 7.....	41
圖5-10 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 5；(c) pH 7 (反應時間：5秒).....	42
圖5-11 過硫酸銨類芬頓反應：濃度效應 (a) 5 mM；(b) 25 mM；(c) 50 mM；(d) 250 mM；(e) 500 mM；(f) 2500 mM.....	43
圖5-12 過硫酸銨類芬頓反應於不同濃度下與產生氫氧自由基濃度之關係.....	44
圖5-13 類芬頓反應-過硫酸銨 pH 效應(過硫酸銨：50 mM) (a) pH 3；(b) pH 7；(c) pH 10 .....	45
圖5-14 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 7；(c) pH 10.....	46
圖5-15 市售電極對 p-CBA 降解濃度的變化 .....	46
圖5-16 GC-FID 針對不同油品分析結果(a) 標準品 C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> ；(b)柴油；(c)燃料油 .....	47
圖5-17 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：0.1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min	49
圖5-18 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：0.5 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min	50
圖5-19 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min.....	51
圖5-20 過硫酸銨類芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min .....	52
圖5-21 柴油降解效率(a) 芬頓反應；(b)過硫酸銨類芬頓反應 .....	53
圖5-22 芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 180 min.....	55
圖5-23 芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：10 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min .....	56
圖5-24 過硫酸銨類芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過硫酸銨：500 mM) (a) 0 min；(b) 60 min；(c) 120 min；(d) 180 min；(e) 240 min.....	57
圖5-25 燃料油降解效率(a) 芬頓反應；(b)過硫酸銨類芬頓反應 .....	58
圖5-26 測試土壤質地分析。本研究色是土壤主要以砂粒、粉粒及黏粒所構成 .....	59





圖5- 27 芬頓法去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 500 mM $\text{Fe}^{2+}$ : 10 mM) (a) 0 hr ; (b) 0.5 hr ; (c) 1 hr ; (d) 2 hr ; (e) 3 hr ; (f) 12 hr.....	61
圖5- 28 芬頓法去除土壤中的燃料油之 GC-FID 分析結果 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 500 mM $\text{Fe}^{2+}$ : 10 mM) (a) 0 hr ; (b) 0.5 hr ; (c) 1 hr ; (d) 2 hr ; (e) 3 hr ; (f) 12 hr.....	61
圖5- 29 芬頓反應降解 TPH (a)柴油 (b)燃料油 .....	62
圖5- 30 過硫酸鹽類芬頓去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果 (APS : 500 mM )(a) 0 hr ; (b) 1 hr ; (c) 2 hr ; (d) 3 hr ; (e) 4 hr ; (f) 12 hr .....	63
圖5- 31 過硫酸鹽類芬頓去除土壤中的燃料油之 GC-FID 分析結果(APS : 500 mM )(a) 0 hr ; (b) 1 hr ; (c) 2 hr ; (d) 3 hr ; (e) 4 hr ; (f) 12 hr .....	63
圖5- 32 過硫酸鹽類芬頓反應降解 TPH (a)柴油 (b)燃料油 .....	64
圖5- 33 泥漿式流體化床去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果(a) 0 hr ; (b) 2 hr ; (c) 4 hr ; (d) 8 hr ; (e) 12 hr .....	66
圖5- 34 泥漿式流體化床降解 TPH.....	66
圖5- 35 比較產生不同自由基方式降解 TPH 貢獻度 .....	67



## 表次

表3-1 石油產物蒸餾溫度及碳數分布 .....	2
表3-2 為不同界面活性劑之臨界微包濃度 .....	6
表3-3 為不同氧化劑的氧化能力 .....	7
表3-4 為氫氧自由基對於不同有機物之反應速率常數 .....	11
表5- 1 測試土壤性質分析 .....	59
表5- 2 泥餅式流體化床降解柴油條件測試 .....	67
表5- 3 處理技術成本比較 .....	68





## (一) 前言

石油燃料工業於儲藏、運輸及煉製的過程中所引起的油品污染對於環境造成相當大的衝擊，其中油品污染對於土壤對於人體的為害尤其嚴重，當土壤遭受污染後，會經由雨水與地表水的冲刷及滲入，進而導致地下水受到嚴重污染，而這些受污染的水被農作物的吸收，除了影響到農作物的生長，也同時威脅到人畜的健康。其中油品污染以總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbons, TPH)為主要污染成分之一。開挖處理法(excavation)目前已被廣泛地應用於受污染土壤之處理方式，確認收污染場址後直接以開挖設備將受污染土壤直接由現地開挖，並將其運送至適當之掩埋場或其他離地處理設施進行後續處理，處理後的土壤通過檢測達安全標準後，即可再填回原處；對於油污染土壤可透過土壤淋洗[1]、生物處理(biopile)[2]及土耕法(land farming)[3]的方式處理，淋洗工法通常以界面活性劑進行土壤淋洗，將污染轉移至水相，需另處理廢水。在生物處理的過程當中，污染物有機會溢散至空氣當中，且耗費時程較長。因此，尋求經濟並能快速處理的方式處理受污染的土壤為當務之急。

## (二) 研究目的

本專案計畫目的主要欲透過氫氧自由基對於油品污染的土壤進行離地處理，氫氧自由基具有強氧化力，能夠將油品中所含有之碳氫化合物及有機物直接氧化為二氧化碳及水達到淨化的效果。一般氫氧自由基主要可透過氧化氫分解進行，若在反應中添加亞鐵離子後會加速反應進行，進而縮短反應時間及反應效率，本專案計畫透過與高利公司合作，共同開發利用氫氧自由基奈米水技術結合流體化床之技術，預期達到不需要添加任何化學藥劑，透過環境中的水氣產生具氫氧自由基之流體將管柱中受油品污染的土壤產生流體化現象以達到快速去除之目的。在進入流體化床測試的實驗前，需要了解到油品降解與氫氧自由基之間的關聯性，因此，本專案計畫期末報告主要探討不同氫氧自由基的數量對於油品降解效率之影響，主要研究項目如下：

1. 芬頓反應(Fenton reaction)、類芬頓反應(Fenton-like reaction)-熱活化過硫酸銨及電芬頓(Electro-Fenton Process)產生自由基，由於兩種自由基的生成方式及速率不同，因此，在本研究中以這兩種方式模擬在時間不同的情況下對於油品降解之效率；
2. 建立氫氧自由基定性分析：以 DMPO 為捕捉劑，根據在 EPR 中所分析之圖譜判定所生成之自由基種類；
3. 建立氫氧自由基定量分析：由於氫氧自由基的半衰期短，因此利用氫氧自由基捕捉劑 *p*-CBA，透過 HPLC 分析 *p*-CBA 濃度隨時間的變化，以動力學形式計算氫氧自由基數目；



4. **油品降解**：以柴油及燃料油為主要測試對象，由於柴油成分以短碳鏈、燃料油成分以長碳鏈為主，透過不同產生氫氧自由基的方式，對於此兩種油品進行降解，預期找出氫氧自由基生成量、生成持續時間對於油品降解效率的影響。

### (三) 文獻探討

#### 3.1 總石油碳氫化合物種類

總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)是由多種碳氫化合物所組成之混和物，其中同時包含有機及無機成分，有機成分根據碳氫化合物之結構來區分，又可分為鏈狀烴(paraffins)、環狀烴(Naphthalenes)及芳香烴(aromatics)三大類，鏈狀烴又稱為石蠟烴，為直鏈型飽和碳氫化合物，其通式為  $C_nH_{2n+2}$ ， $n$  為 5~40 左右，汽油(gasoline)主要成分為戊烷( $C_5H_{12}$ )至辛烷( $C_8H_{18}$ )，而柴油(diesel fuel)及煤油(kerosene)為壬烷( $C_9H_{20}$ )至十六烷( $C_{16}H_{34}$ )，燃料油較汽油及柴油碳數較高，約為 25 個碳左右，因此在原油中可透過分餾的方式得到；環狀烴之通式為  $C_nH_{2n}$ ，雖然與鏈狀烴特性相近，但由於結構中具有環類結構，因此反應於高沸點特性，而芳香烴為不飽和碳氫化合物包含苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、二甲苯(xylene)、萘(naphthalene)、甲基第三丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)及三甲基苯(trimethylbenzene)等，結構中皆以苯環(benzene ring)為最基本化學結構所產生之衍生物，也由於結構中內含不飽和鍵，造成芳香烴具有特殊的平面結構及特性，具有高揮發性、低沸點及不易溶水特性，基於總碳氫化合物中具備不同碳數及結構因此可以透過分餾的方式獲得，目前為止分離出 175 種烴化物，之中有 108 種飽和碳氫化合物及 57 種芳香族化合物。表 3-1 為不同石油產物之特性及碳數分布。而無機成分則還有少量金屬物質與其他未知無機化合物。

表3-1 石油產物蒸餾溫度及碳數分布

產物名稱	蒸餾溫度	碳數分布
汽油(gasoline)	30~200	$C_5 \sim C_{10/12}$
萘(naphthalene)	100~200	$C_8 \sim C_{12}$
煤油、噴射機油(kerosene and jet fuel)	150~250	$C_2 \sim C_{15}$
柴油、燃料油(diesel and fuel oils)	160~400	$C_{13} \sim C_{27}$
重燃料油(heavy fuel oils)	315~540	$C_{19} \sim C_{45}$
潤滑油(lubricating oils)	425~540	$C_{20} \sim C_{45}$





## 3.2 總石油碳氫化合物污染及危害

由於工業發展需要，在各行各業中需要高度仰賴石油製品的使用，因此無論在空氣、水質、廢棄物及土壤皆具有高度的影響。燃料油、柴油、汽油及其他油品(petroleum hydrocarbon)對土壤造成污染的情形日漸普遍，且問題嚴重。油品污染主要來自於地下油槽(underground storage tanks, USTs)漏油、油管因為長年受到地表水及雨水侵蝕所造成之洩漏、加油站油槽區回填、殘油品回收未確實及地面油品意外洩漏等因素。根據統計，美國有35%具有三百萬以上的儲油槽有漏油現象，當滲漏之油品留置土壤後，會迅速滲漏至地下水中，基於其不溶於水特性，容易形成範圍極大之污染團，增加整治上的困難。

對於人體相關危害，油品中的某些複合物會影響到中樞神經系統，高劑量存在於空氣中會導致頭痛暈眩等症狀，另一些化合物會導致周邊神經病變之神經疾病，其症狀包括腿及腳的麻痺，其他總石油碳氫化合物之化合物會對血液、免疫系統、肺、皮膚及眼睛造成影響。而其中的「苯」，也被國際癌症研究中心列入對人體具有致癌風險之物質。可見 TPH 對於人體造成的影響是多方面的。對於水域的部分，當原油剛洩漏於海洋，會在海域表面覆蓋油層，生物容易沾上導致死亡，例如鳥類的羽毛黏附上石油無法飛行、失溫而死亡，而以肺呼吸的生物例如鯨豚、海象等，也會因呼吸孔被油塊堵塞而窒息，而殘留的油污在海面上，會因為海流、風吹、雨水沖刷等原因，擴大污染地區。對於空氣的影響主要來自於大量具有揮發性碳氫化合物逸散至空氣中，而這些揮發性有機物容易與空氣中其他污染物如  $\text{NO}_x$  或  $\text{SO}_x$  於太陽光的催化下進行光化學反應，進而產生懸浮微粒造成二次污染，人類易於呼吸的過程中將這些有毒物質涉入體內，造成肺部疾病，另外，也會抑制植物生長，容易產生黃化及根部發展不全之狀況。

對於土壤的部分，油污會對於土壤的性質與構造造成改變，其物理、化學性質會產生激烈變化，當油污沉積在土壤表面時，容易造成泥土表面與外界造成阻隔，使得水無法在土壤內部無法達到循環或者空氣無法進行交換，因此造成植物無法從土壤中獲得足夠養分，進而影響到其生長狀態。另外，對於好氧的微生物而言，由於土壤表面的油污阻隔了空氣的擴散，故土壤內部造成缺氧，微生物的代謝功能也因此降低造成微生物死亡[4]；除了造成於空氣及水在土壤中的交換外，受油污染的土壤會形成還原狀態，造成硫化物和可交換性鐵、錳的堆積，硫化物對於作物具有毒害。受到油品污染的土壤 C/N 值較未受污染土壤高，而磷、硝酸態氮、可交換性鈣則會減少，使土壤微生物出現缺氮的情況，因而限制植物生長。[5]



### 3.3 總石油碳氫化合物污染土壤處理技術

油污染土壤處理技術根據建置方式進行分類可以分為離地處理(Ex-situ Remediation)及現地處理(In-situ Remediation)。依照整治技術所使用方法之機制可分為物理化學方法、生物法、熱處理方法等。開挖處理法(excavation)目前已被廣泛地應用於受污染土壤之處理方式，確認收污染場址後直接以開挖設備將受污染土壤直接由現地開挖，並將其運送至適當之掩埋場或其他離地處理設施進行後續處理，處理後的土壤通過檢測達安全標準後，即可再填回原處；對於油污染土壤可透過土壤淋洗(soil washing)[1]、生物處理(biopile)[2]及土耕法(land farming)[3]的方式處理，淋洗工法通常以界面活性劑進行土壤淋洗，界面活性劑具有親油性(hydrophobicity)及親水性(hydrophilicity)兩親性(amphiphilic)結構，以十二烷基磺酸鈉(Sodium dodecyl sulfonate, SDS)為例(圖3-1a)，界面活性劑的親油端會貼附於存在於土壤上之油，而當界面活性劑濃度達到臨界微包濃度(critical micelle concentration, CMC)(圖3-1b)時，存在於土壤中的油會被界面活性劑包覆形成微滴(micelle)，而在包覆的過程中，界面活性劑之親水端會暴露於外側，因此可透過水洗的方式將油污從土壤中帶除以達到整治效果，圖3-2為利用界面活性劑處理受油污染之土壤過程。

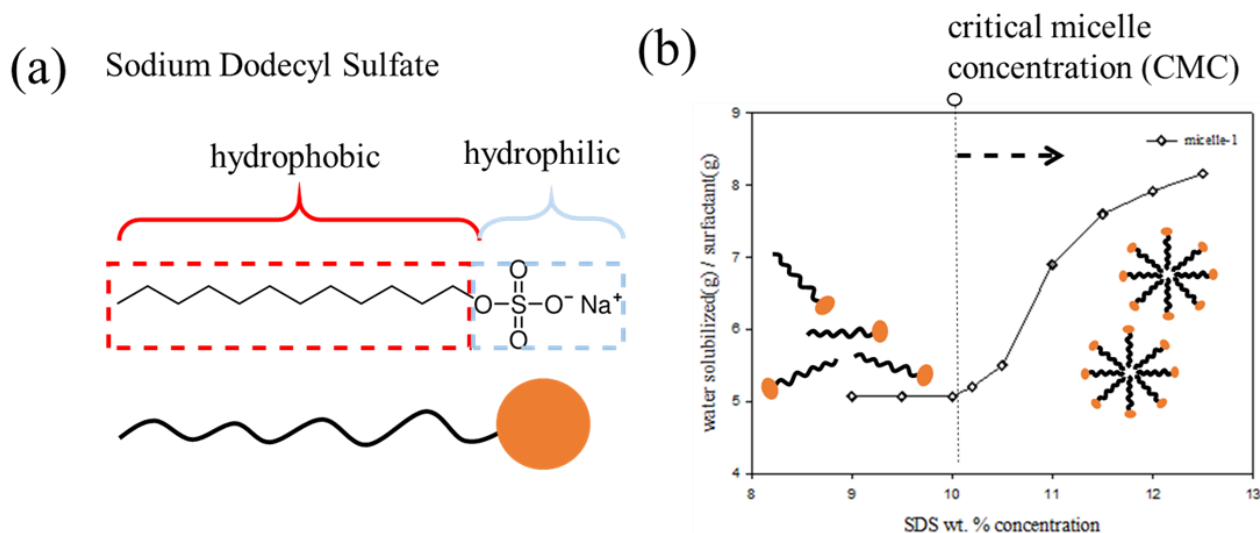


圖3-1 界面活性劑與臨界微包濃度 (a) 十二烷基磺酸鈉結構 (b) SDS 濃度及微包生成關係圖

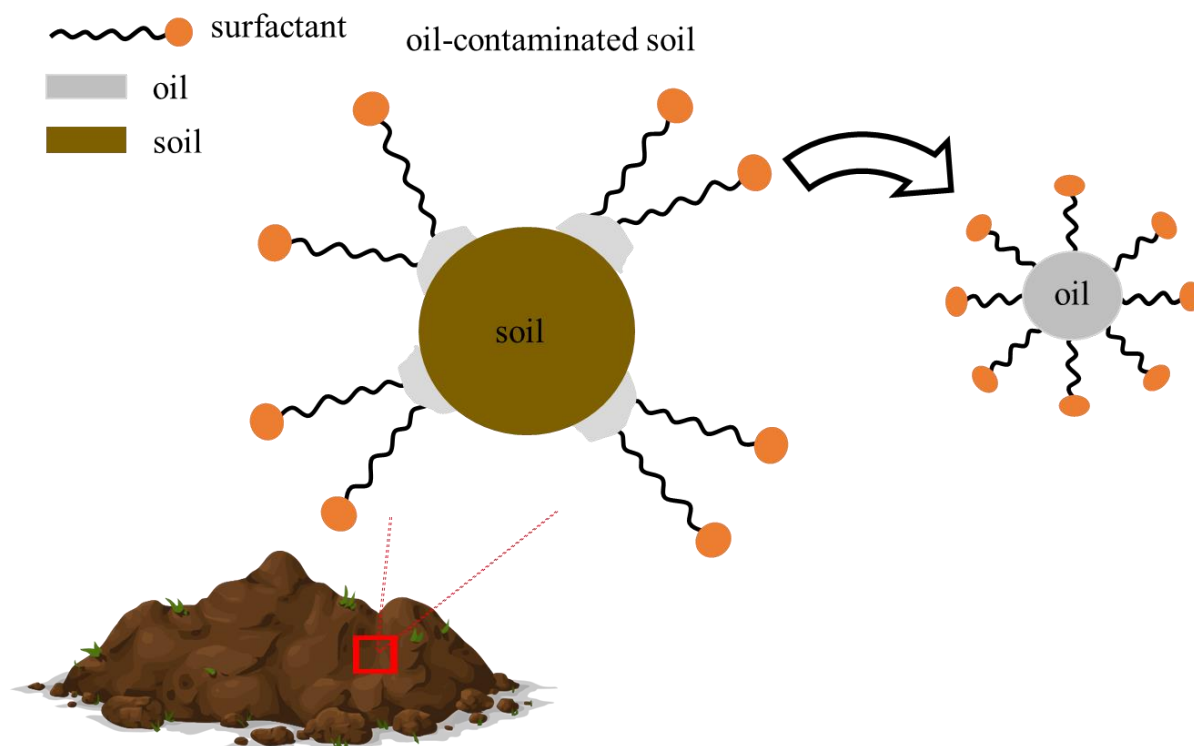


圖3-2 油污染土壤以界面活性劑淋洗式意圖

目前市面上用於土壤淋洗之界面活性劑可分為離子型(ionic)及非離子型(non-ionic)。非離子型界面活性劑主要以聚乙二醇(polyoxyethylene)為主要結構[6]，由於在化學結構沒有帶有具有可離子化結構，因此，非離子型界面活性劑不易受到環境酸鹼性及鹽度的影響，也因為不易受到環境影響，故非離子型界面活性劑在水溶液中容易產生聚集的現象[7]，換句話說，非離子型界面活性劑在低濃度下容易以微包的形態存在，目前在研究中常使用之非離子型界面活性劑，主要為 Tween 80、Span 20及 Triton X-100；Li 及 Wang 等人利用不同非離子型界面活性劑處理含有 TPH 的土壤，研究結果發現 Tween 80對於有烷類(alkane)及烯類(alkene)結構之 TPH 具有高去除效率[8, 9]。

而離子型界面活性劑可根據電荷分為陽離子型(cation)及陰離子型(anion)界面活性劑，與非離子型界面活性劑不同的部分在於親水端的部分帶有正負電荷，離子型界面活性劑容易在水中於分子間產生離子鍵及氫鍵，故相較於非離子型界面活性劑，其臨界微包濃度較高，表3-2為不同界面活性劑之臨界微包濃度[10]。SDS 為目前最常使用之離子型界面活性劑，Gitipour 等人的研究結果發現，在20分鐘的處理下，SDS 對於直鏈型 TPH 及芳香環 TPH 皆具有去除效率，平均去除效率分別為71.77%及75.24%[11]；Urum 等人的研究結果顯示在油水情況下，SDS 可以去除近90%的 TPH[12]，雖然離子型界面活性劑具有高去除效率，但是在使用量上較非離子型多，而且容易受到土壤中金屬離子的影響而產生沉澱現象，進而使得 TPH 去除效率也會有所抑制[13]。



表3-2 為不同界面活性劑之臨界微包濃度[10]

界面活性劑	類型	分子量	CMC (mg/L)
SDS	陰離子型	288.4	400
Span 20	非離子型	214	8.56
Tween 20	非離子型	1,226	60.74
Tween 80	非離子型	1,308	65.4

透過界面活性劑淋洗後，油污從土壤轉至水相中，需要對於其廢水進行處理以避免造成二次污染，淋洗後所產生之廢水可透過生物法進行分解，因此也發展出生物可分解型界面活性劑，生物型界面活性劑主要來自於植物或微生物之萃出物[14]，結構中多帶有聚醣(polysaccharides)或以胺基酸為主體為親水性結構，而疏水端通常為長鏈型脂肪酸及疏水性胺基酸所構成[15]，由於這些結構都來自於生物體內，因此生物型界面活性劑可以透過生物體內酵素進行分解以達到避免二次污染之目的，常見之生物型界面活性劑為 Rhamnolipid，如圖3-3所示[16]

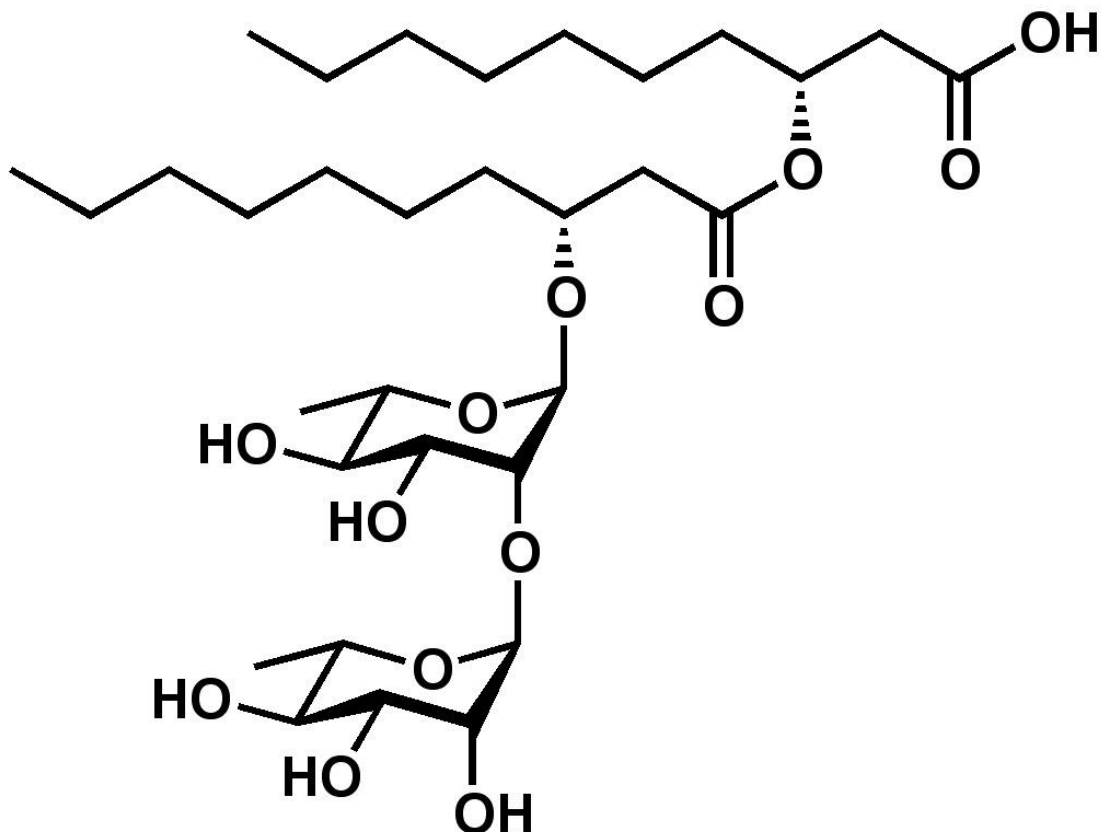


圖3-3 生物型界面活性劑 Rhamnolipid 之結構





Olasanmi等人利用Rhamnolipid去除油污染土壤，實驗結果發現在處理30分鐘後，平均去除效率可達到50%左右，其中又以C<sub>16</sub>-C<sub>34</sub>的去除效率最高，可達到63.5%[17]；Lai等人也利用Rhamnolipid去除TPH且與Tween 80、Triton-X 100進行比較，Rhamnolipid也具有最高之去除效率[18]；其他的生物型界面活性劑為saponin、surfactin也皆對於TPH去有好的去除效率。生物型界面活性劑在使用上易受到土質影響[19]，Nasiri等人發現生物型界面活性劑較適合用於砂質土壤(sand aquifer)，但對於裂隙含水層的油污染(rock fractured aquifer)，由於其孔隙度較砂質土壤低，生物型界面活性劑不易擴散至土壤層內部，對於油污的去除效率也就會明顯受到抑制[20]。除了透過生物界面活性劑包覆油脂爾後被微生物降解之外，最常使用高級氧化程序作為後續處理，透過產生高氧化自由基將所有碳氫化合物進一步轉化成二氧化碳及水，避免對環境造成二次污染。

### 3.4 高級氧化處理技術

高級氧化處理方法繁多，依技術分類有反應相及氫氧自由基形成方法作分類。若依照芬頓反應分類可以分為勻相(Homogenous)或異相(Heterogeneous)兩大類，勻相有芬頓(Fenton)、光芬頓(Photo-Fenton)、電芬頓(Electro-Fenton)、光電芬頓(Photoelectro-Fenton)及超音波芬頓(Sono-Fenton)等；異相則有類芬頓反應(Fenton-Like)，其中最常見的以芬頓法為主

Fenton於1894年發現，在雙氧水溶液中添加亞鐵離子可以有效促進雙氧水分解，進而產生具有高氧化能力之氫氧自由基(hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ )破壞有機物中C-H鍵以達到氧化環境中多種有機物，氫氧自由基為不具有選擇性且氧化性極高之物質，與一般的氧化劑相比，其氧化力皆高於氯氧化劑、過錳化物及臭氧，表3-3為不同氧化劑的氧化能力。

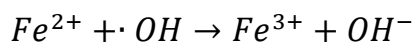
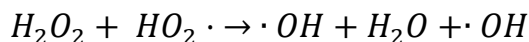
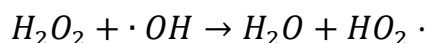
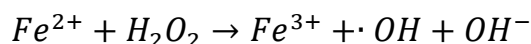
表3-3 為不同氧化劑的氧化能力

氧化劑類別	氧化電位 (mV)
氫氧自由基	2.80
硫酸根自由基	2.5~2.6
臭氧	2.07
過硫酸根	2.01
過錳酸根	1.70
氯	1.36
超氧離子	-2.4

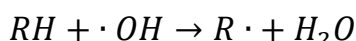




芬頓化學氧化法是將亞鐵 ( $Fe^{2+}$ ) 當催化劑加入雙氧水 ( $H_2O_2$ ) 中產生高級氧化反應生成氫氧自由基氧化污染有機物質，反應方式如下[21]：

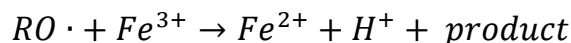
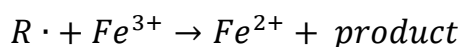


而當水樣中含有有機物時，氫氧自由基會先進行下列反應：



產生之烷基自由基會持續進行下列反應：

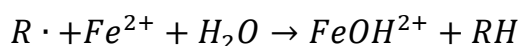
(1) 與鐵離子行氧化反應降解成小分子產物



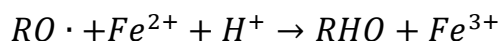
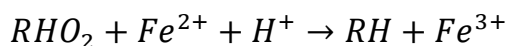
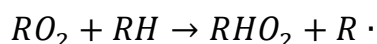
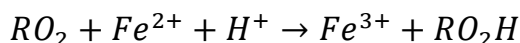
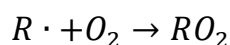
(2) 與氫氧自由基反應生成醇類產物



(3) 與亞鐵離子行還原反應



(4) 與氧氣反應產生過氧化物



### 3.5 影響芬頓反應之影響因子

根據芬頓反應方程式，影響芬頓氧化能力之重要因子包括亞鐵離子( $Fe^{2+}$ )濃度、過氧化氫之濃度、污染物種類、pH 值等因素，

#### (1) 亞鐵離子濃度效應

在芬頓反應中，亞鐵離子濃度越高所產生之氫氧自由基也會越多，但在高濃度下之亞鐵離子雖會產生高濃度氫氧自由基，當氫氧自由基過多時也會與亞鐵離子進行反應，因此，透過氫氧自由基分解 TPH 時，在亞鐵離子濃度過高的情況下會產生競爭反應，使得降解效率下降。Lin 等人在研究中發現，透過芬頓法處理界面活性劑廢水時，在固定過氧化氫濃度下，增加亞鐵離子濃度對於水中有機質的去除效率油明顯提升，也代表氫氧自由基隨著亞鐵離子濃度增加而增加，但當亞鐵離子濃度遠大於過氧化氫濃度時，其分解效率會趨於平緩，也就代表，氫氧自由基的產生量也會隨著亞鐵離子濃度達到穩定值或者會有抑制效果，亦即氫



氧自由基不會隨著亞鐵離子濃度增加而持續上升[22]。

亞鐵離子來源也會造成芬頓反應的進行，在反應過程中通常含有不同種類之陰離子，如  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{ClO}_4^-$  等，這些陰離子容易與亞鐵及鐵離子形成穩定錯合物，進而影響到氫氧自由基生成。Lu 等人以苯胺為主要去除對象探討不同陰離子存在對於芬頓反應去除效率之影響，結果顯示  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  存在會與溶液中的亞鐵及鐵離子產生穩定錯合物，使得芬頓反應受到抑制，造成苯胺降解效率下降，而對於氯離子而言，當氯離子與亞鐵離子的濃度比值小於200時，對於芬頓反應也具有顯著之抑制效果，故在此研究中歸納出陰離子抑制芬頓反應之順序為  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$ ，因此對於亞鐵離子的來源也需要避免前述陰離子[23]。

## (2) 過氧化氫之濃度

過氧化氫為芬頓反應產生氫氧自由基的主要來源，因此，當過氧化氫濃度增加時，反應速率應該會隨其濃度增加而增加，但過氧化氫濃度越高時，與亞鐵離子濃度效應雷同，當濃度過高時確實會產生較多氫氧自由基，但過多氫氧自由基容易與過氧化氫產生作用，進而再轉換成過氧化氫造成反應速率下降，Lindsey 等人在純水系統中觀察芬頓反應中過氧化氫的變化，可以了解到過氧化氫在分解的過程中，圖3-4顯示過氧化氫在短時間內瞬間產生大量氫氧自由基，當反應時間達到一分鐘後，芬頓反應遵循一階反應穩定產生氫氧自由基，反應後之鐵離子也會與過氧化氫持續生成氫氧自由基，但也會隨反應時間的增加而有趨緩之趨勢[24]。

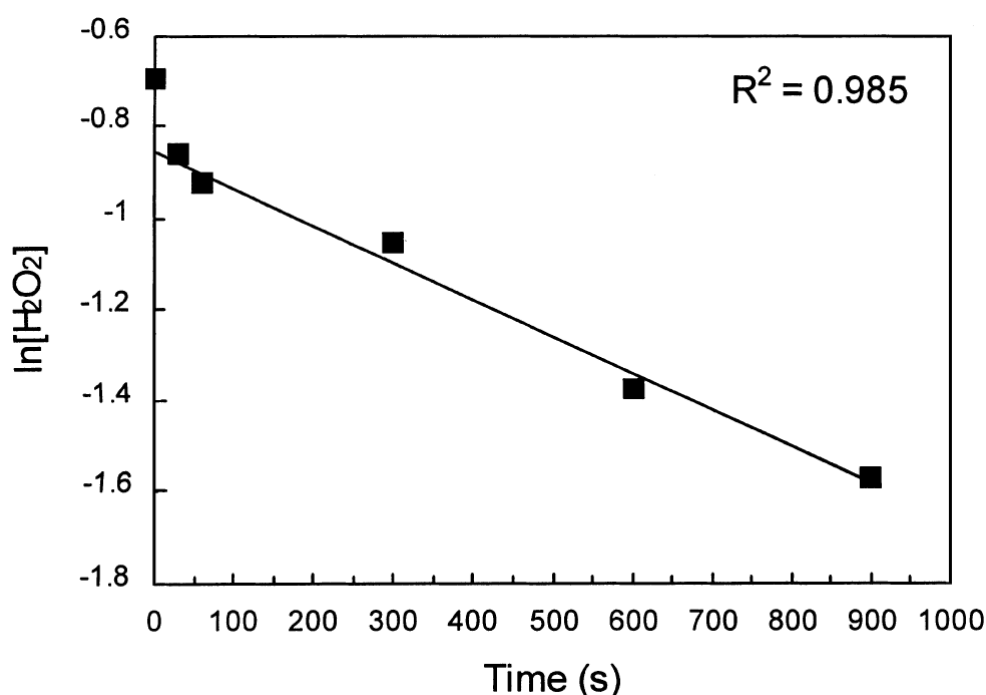


圖3-4 芬頓反應中過氧化氫濃度隨時間變化[24]



### (3) pH 值

芬頓反應容易受到環境 pH 值的影響，圖3-5為鐵離子在不同 pH 值下之型態[25]，在高 pH 的情況下，過氧化氫較為不穩定，容易造成過氧化氫分解成水及氧氣，造成產生氫氧自由基之能力下降，使得氧化能力降低。另外，對於亞鐵離子而言，在鹼性條件下容易產生氫氧化物，產生黑色沉澱，有鑑於此在鹼性條件下，在芬頓反應尚未進行的情況下造成兩個反應物濃度下降，因此導致整體氧化能力下降；而在酸性條件下有利於亞鐵離子穩定存在，因此有利於芬頓反應進行達到持續氧化之效果，當 pH 大於4時，部分亞鐵離子開始生成氫氧化鐵，使得環境中鐵離子濃度下降，進而造成氧化反應進行開始受到抑制，因此後續反應可以操作環境 pH 於2~4之間。

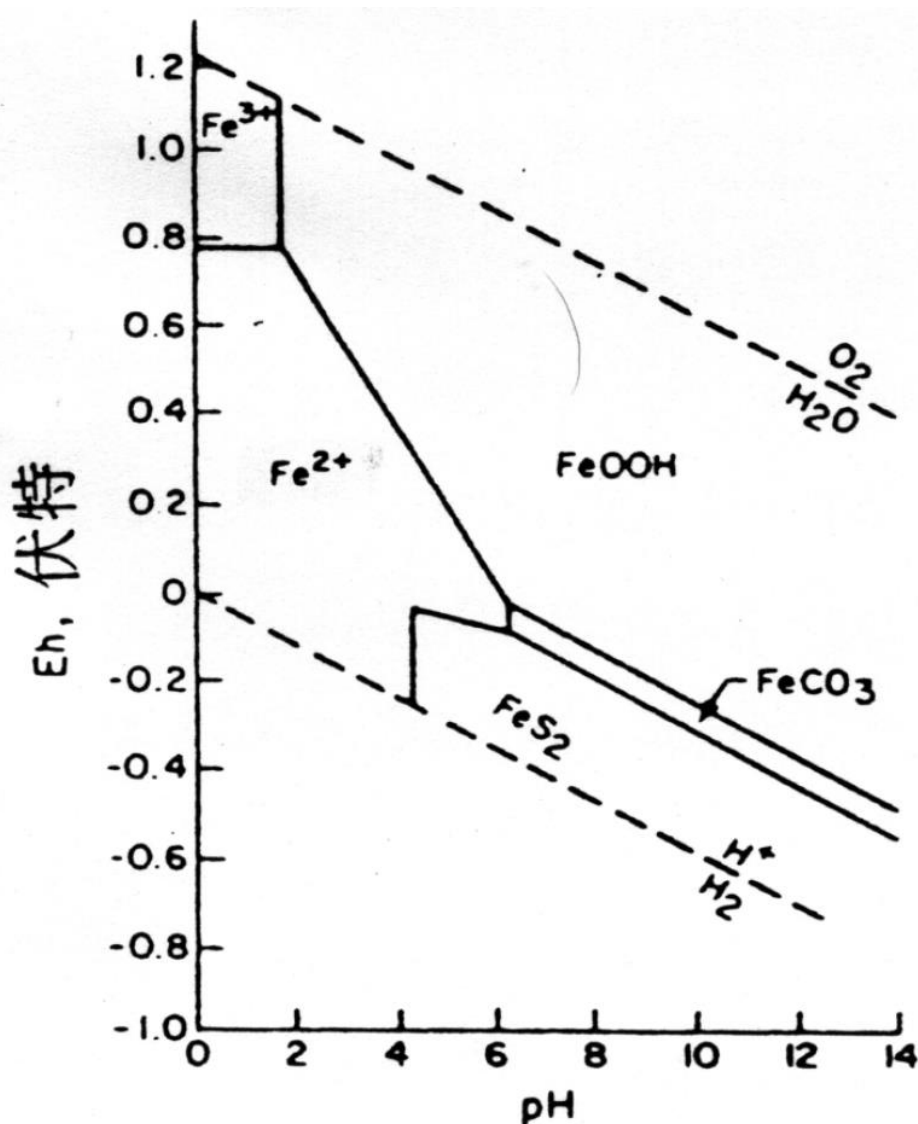


圖3-5 鐵離子在不同 pH 值下之型態[25]



#### (4) 污染物種類

氫氧自由基為不具有選擇性之高氧化性物質，針對不同結構的有機物會進行不同氧化反應，表3-4 為氫氧自由基對於不同有機化合物之反應速率，其反應速率常數大多介於 $10^7 \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。氫氧自由基易與芳香環類進行反應，而對於脂肪族化合物反應性就較為緩慢，由於氫氧自由基所進行的反應為氧化反應，因此對於醇類的反應性較醛高。對於一級醇而言，氧化成醛之後會再進一步轉化成酸，因此相較於酮而言，氫氧自由基也較易與醛進行反應。Watt 等人也針對芬頓反應對於不同碳氫化合物之反應性進行討論，結果顯示在相同芬頓反應條件下，芳香族的反應性較脂肪族強，去除率可以達到95%，而對於脂肪族之轉化率為37%[26]。有鑑於此，在本研究所欲進行之柴油及燃料油需要較久的時間才能提高去除效率。

表3-4 為氫氧自由基對於不同有機物之反應速率常數

有機化合物	反應速率常數( $k_M, 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ )
苯	7.8
酚	7.3
乙烯氯	7.1
甲苯	6.8
1-丁醇	4.6
氯苯	4.5
三氯乙烯	4.0
吡啶	3.8
硝基苯	3.2
四氯乙烯	2.3
2-氯乙烯	0.9
乙醛	0.5
甲酸	0.2
丙酮	0.09
乙酸	0.002

芬頓法的優點有下列幾項：

1. 氫氧自由基的特性是有非常強的氧化特性，對於多種污染物具有良好的去除力。
2. 在特定反應環境下(酸性或鹼性)反應速度快。



3. 去除污染物的能力可到達到完全去除或接近完全去除。
4. 準備設備不需要太複雜，可操作性強。

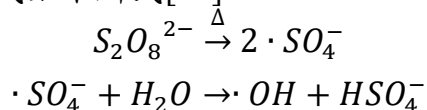
芬頓(Fenton)反應產生氫氧自由基的方式目前已有應用於土壤處理中[27]，雖然處理方式簡便且迅速，但受限於操作環境必須調整環境微酸性並且需要持續添加鐵於土壤催化反應，同時也有可能因為鐵的添加而造成二次污染。流體化床已廣泛應用於石化、能源、環境工程、生化及製藥等產業，其中以環境工程上的應用於固體廢棄物回收，透過物質本身比重的不同，比重較高的物質容易於流體化床下層，比重較低的物質容易受到流體的影響而被帶至流體化床上層以達到分離的效果；而對於污染土壤的整治，已有文獻應用於受金屬/油品污染的土壤經過流體化床的方式，透過高溫去除吸附於土壤上的污染物，文獻中也比較固定床及流體化床的去除效率，由於流體化床中的流體化現象造成接觸之比表面積增加，因而導致對於污染物的去除效率也會有明顯增加，去除效率可達到99.4%[28]；Lacson 等人也利用流體化床結合芬頓法處理廢水中殺蟲劑 Imidacloprid，以二氧化矽為載體在表面沉積鐵金屬，為主要芬頓法亞鐵離子的來源，與雙氧水結合後可產生具有高氧化特性之氫氧自由基降解 Imidacloprid，也到達近九成的去除效率[29]。

除了芬頓法之外，目前被公認比較突出的高級氧化技術還有光催氧化法、過氧化氫加紫外光法、過氧化氫與光化學氧化法等，而這些方法也可被稱為類芬頓法(Fenton-like reaction)。

### 3.6 類芬頓反應 (Fenton-like Reaction)

利用其他化學物質之特性產生類似芬頓法中的高級氧化反應，是芬頓法的改革技術具有一定的發展潛力。廣義的來說除芬頓法使用鐵離子當催化劑外，利用任何物質通過雙氧水產生氫氧自由基以處理有機污染物質的技術皆可稱為類芬頓 (Fenton like)。

氫氧自由基也可透過過硫酸鹽類透過熱或光分解產生的過硫酸自由基後再與水生成氫氧自由基，反應式如下所式[30]：

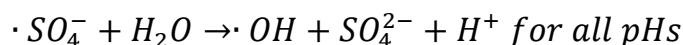
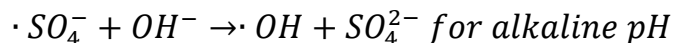


過硫酸自由基較氫氧自由基具有高電子轉移能力，因此容易與水進行反應，而產生氫氧自由基，Achugasim 等人利用過硫酸銨為氧化劑，針對油污染之土壤進行處理，在酸性條件下可以達到97%的去除效率，而在中性及鹼性條件下的去除效率較差，主要原因可能在於過硫酸鹽在酸性環境下為過硫酸自由基為主，當反應環境調整為鍾姓及鹼性環境時會接續轉換以氫氧自由基為主要反應對象[31,





32]，反應是如下所示，進而反應在處理效果上，不過從結果上來看，無論是過硫酸自由基或氫氧自由基，兩者都對於油品降解有顯著效果。



光化學氧化是用紫外光線打斷化學鍵結使有機污染物質能在短時間被破壞去除，光化學氧化的方式可分為間接光解和直接光解兩種。間接光解是利用紫外光線誘導氧化劑如雙氧水，產生氫氧自由基去除有機污染物質。直接光解是將有機污染物質直接吸收光能達到激發狀態，使有機污染物進行分解性化學反應。光化學氧化法的優點為具有較高活性氫氧自由基，可與有機污染物很快起反應，分解後的污染物容易被微生物消化處理，其次是處理程序較容易控制。缺點為操作成本比較高，相當耗能及需要特殊安全設備措施。

光催化氧化法被廣泛應用於氣相和水相中一些生物難分解的污染物中，它是一種高級氧化技術以輻射能源激發半導體催化劑，產生空穴(hole)和電子(electron)對，是具有很強的氧化還原作用。圖3-6為以二氧化鈦為例之光催化氧化法之反應示意圖[33]

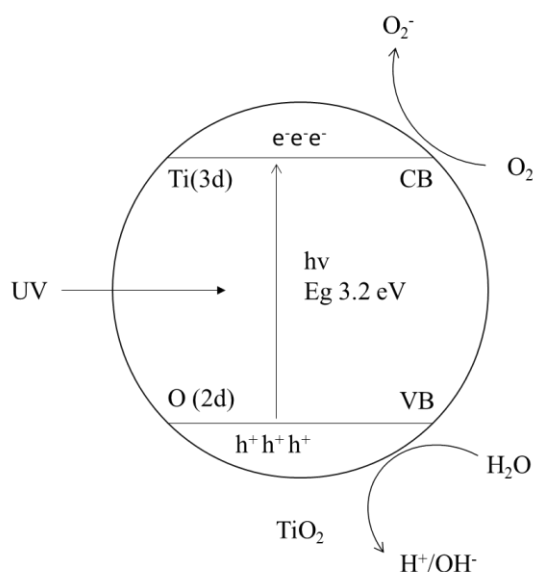


圖3-6 二氧化鈦為例之光催化氧化法之反應示意圖[33]

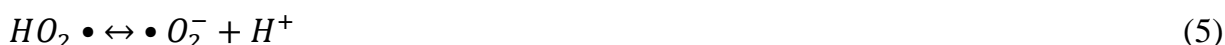
光催氧化技術具有下列優點：

1. 輻射能源於自然環境中為取之不竭的能源，因此大大降低投資成本。
2. 光激發空穴產生的是強氧化氫氧自由基，可於短時間內分解難以處理的有機污染物，具普遍實用性的高效率處理方式。
3. 半導體光催化劑具有高穩定耐腐蝕且無毒性的特點，在反應過程中不易對環境產生二次污染。

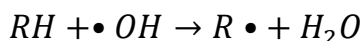
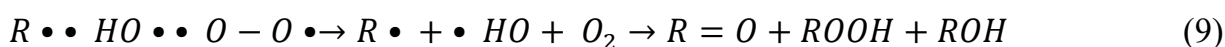
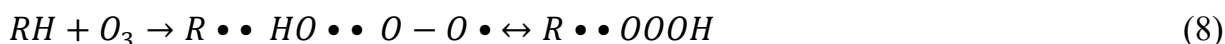


4. 對於 pH 值、溫度沒有特別的要求和專一性。

臭氧處理主要透過物理方式所生成的氫氧自由基(hydroxyl radical)，透過其強氧化特性將有機污染物分解，臭氧生成自由基生成反應式(1)至(7) 如下所示：[34]，



臭氧生成後先裂解成氧氣及具高能量的氧原子(equation 1)，此氧原子與大氣中的水分結合後產生了氫氧自由基( $HO\cdot$ )，氫氧自由基又接續與臭氧產生連鎖反應生成超氧自由基( $HO_2\cdot$ )，其中又以氫氧自由基的氧化電位，因此可以有效地去除環境中之污染物，而對於吸附於土壤上的 TPH 也可透過高級氧化程序進行分解，其降解反應如下所示[35]：



(10)

TPH 與氫氧自由基反應後會先脫去 TPH 上的氫，並且生成烷基自由基，而烷基自由基又會與氧氣反應形成過氧化烷基自由基，透過一連串的反应後原本具有長碳鏈的 TPH 透過氫氧自由基的催化降解成短鏈的碳氫化合物，最終以二氧化碳及水釋放於大氣中。

Du 等人利用非熱電漿處理受菲(Phenanthrene)污染的土壤，透過非熱電漿所產生出的臭氧轉化為氫氧自由基氧化於土壤中的菲，95%的菲在流速每分鐘20L的情況下於25分鐘內去除，而且對於分解情況來說，從原先具有不易分解的芳香環類的分子結構，不僅可以透過氫氧自由基破壞環型結構，更將原本具備高碳數之污染物分解成低碳數之分子甚至二氧化碳逸散於空氣中[36]。

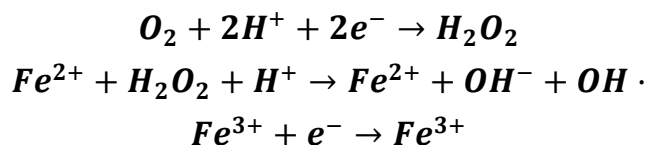
而其他物理技術可透過超聲波[37]或超臨界水[38]的添加進行土壤的整治，同時破壞油酯吸附於土壤中所形成非水相溶液(non-aqueous phase liquids, NAPLs)及破壞具長鏈碳氫化合物(long-chain hydrocarbons)，超聲波或超臨界水技術優點包括不需化學藥品添加、不需 pH 調整、處理速度快，但由於整理設備的耗能過高導致操作成本，進而影響到實際場址使用潛力。



### 3.7 電芬頓反應 (Electro-Fenton Process)

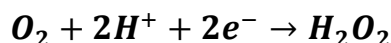
基於高級氧化程序(AOP)衍生的電化學高級氧化工藝(EAOP)，其中又分為陽極氧化(AO)、電芬頓(Electro-Fenton)、過氧凝結(PC)、Fered-Fenton、電化學過氧化(electrochemical peroxidation)、聲電芬頓(sonoelectro-Fenton)等方式。[39]

電芬頓(Electro-Fenton)為基於芬頓反應 EAOP 技術之一，其過程機制包含在酸性介質中，通過在陰極的雙電子氧還原，與水中的氫離子產生過氧化氫，使亞鐵離子與產生的過氧化氫進行反應產生氫氧自由基並產生鐵離子，在通過陰極直接還原鐵離子再生為亞鐵離子，以達到循環使用的效果。反應方式如下:[40]

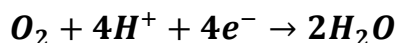


在上述敘述可知，在電芬頓中，陰極電極為主要的工作電極，產生氧還原反應(ORR)。ORR 反應分為兩種，雙電子 ORR 與四電子 ORR，反應式與所需過電位如下：

雙電子 ORR ( $E^0 = -0.67V/SHE$ )



四電子 ORR ( $E^0 = -1.23V/SHE$ )



產生過氧化氫的雙電子 ORR 只需破壞氧的  $\pi$  鍵，保留  $\sigma$  鍵(O-O)，產生水的四電子 ORR 則需要將氧分子的 O=O 雙鍵斷裂。

而石墨稀作為陰極材料被認為是在產生過氧化氫上更有前途的方法。碳陰極中存在的氧官能基，作為活性位點吸附氧分子，隨後通過雙電子還原反應(雙電子 ORR)轉為過氧化氫。而石墨稀的製備方式多為以 Hummer 法製備 GO 進行還原，在還原的過程中，引入電荷的主要氧官能團減少，只有穩定的氧官能團(O-O、C-O、C=O)存在，由此作為缺陷充當催化活性位點，選擇性的增強雙電子 ORR 反應，抑制四電子 ORR 的產生，以達提高過氧化氫的生成率。[41]

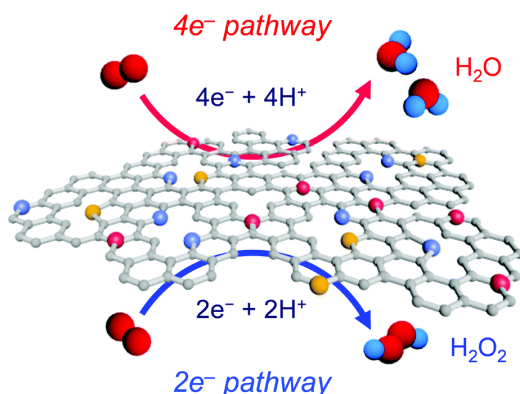


圖3-7 雙電子 ORR 與四電子 ORR 反應式示意 [42]



## (四) 研究方法與過程

本專題研究期末報告之研究部分主要針對不同氫氧自由基之生成方式降解總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)，第一種方式為芬頓法(Fenton method)降解 TPH，以硫酸亞鐵主要觸媒在不同 pH 的情況下(Fenton-like Method)降解 TPH，第二種方法為熱活化過硫酸銨主要產生氫氧自由基之來源，根據文中先所提及其反應機制，過硫酸銨於溫度催化下會自行產生過硫酸根自由基，進而分解環境中水分子產生氫氧自由基以達到降解 TPH 之目的，第三種為市售石墨稀電極，根據文獻，氧氣與氫離子在石墨稀陰極上反應，可產生過氧化氫，在藉由石墨稀的活性位點供給電子，將過氧化氫催化成氫氧自由基。因此，本研究期末報告之第一部分為確立三種高級氧化程序：芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售碳電極所產生自由基類別進行定性分析，主要透過電子自旋共振光譜(electron paramagnetic resonance, EPR)決定不同自由基類型；根據文獻也可歸納出氫氧自由基的濃度對於 TPH 降解也扮演關鍵性要素，因此為本期末報告之研究目的之一，第二部分為透過氫氧自由基的捕捉確認不同方法產生氫氧自由基之濃度，透過動力學的方式計算出透過芬頓、過硫酸銨類芬頓法、市售電極產生氫氧自由基，以 *p*-CBA 作為主要捕捉劑，推算出在不同環境及操作條件下所產生之氫氧自由基濃度，以達到定量分析；第三部分為探討氫氧自由基降解 TPH 之效率分析，本研究中所使用之油品為柴油及燃料油兩種油品，根據先前所探討不同方法及操作條件下之定性及定量分析之結果與降解效率進行綜合探討，並觀察在廢水及土壤中，均質降解與異質降解對於效率的影響，以及設計流體化床系統，配合市售電極的穩定產出氫氧自由基特性，進行模場實驗測試，找出最適合此處理裝置的操作方法，以達離地降解的目標。圖4-1為本專題研究之研究流程。

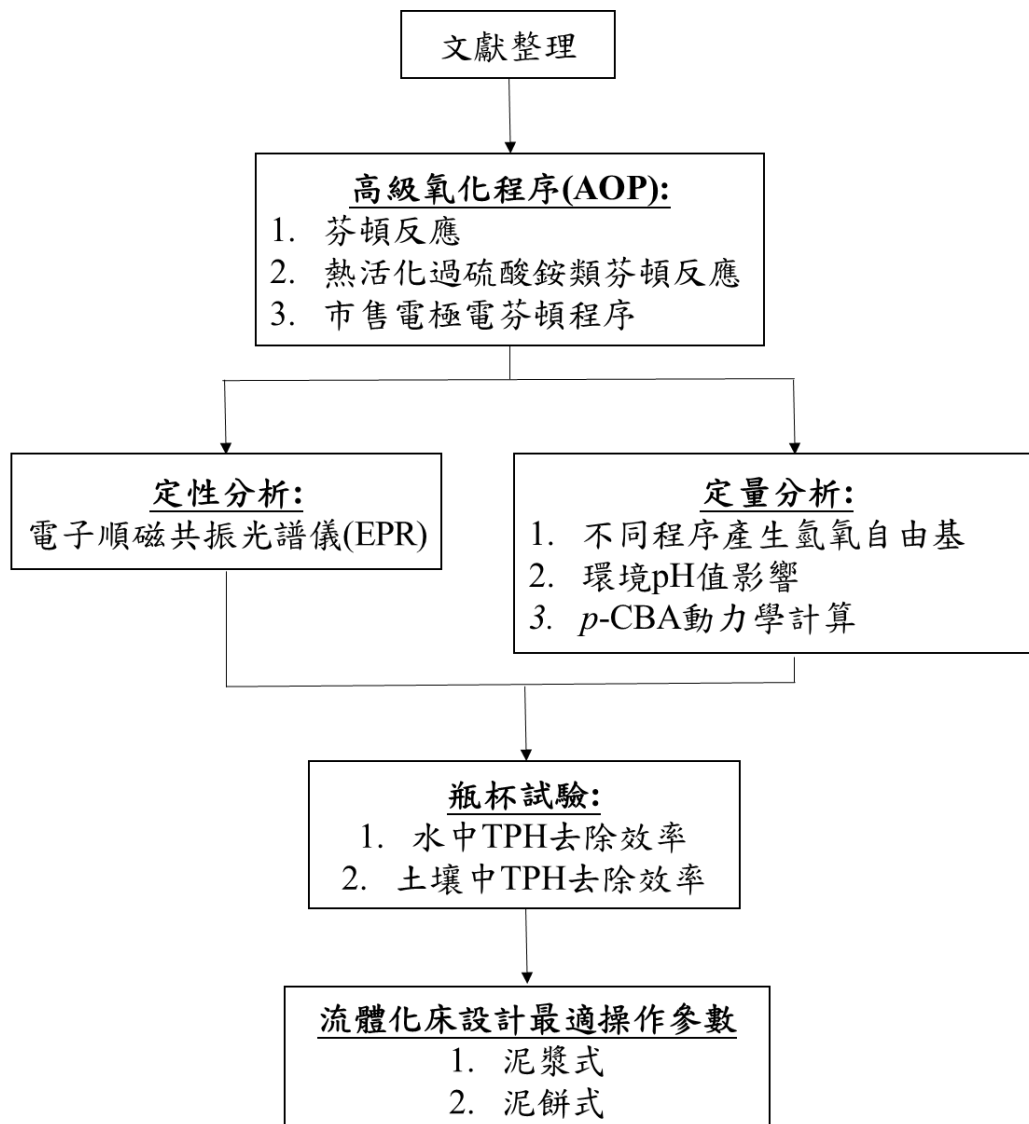


圖4-1 本專題研究之研究流程





## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

## 本專題研究甘特圖

2021年月	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	備註
工作項目													
批次測試：高級氧化程序降解 TPH 效率/降解產物分析													
批次測試：環境變數(環境 pH、氫氧自由基濃度)													
批次測試：土壤類型測試 (顆粒、含水量)													
連續式測試：土壤流體化最適化條件 (流速、填充量)													
經濟效益評估													
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	55%	65%	75%	80%	90%	100%	
預定查核點	期中		1. 氫氧自由基對於 TPH 的降解效率分析 2. 確立氫氧自由基與 TPH 降解最適化條件										
	期末		1. 確立油污染土壤於批次實驗之降解效率分析 2. 確立油污染土壤於流體化床之降解效率及最適化參數 3. 完成經濟效益評估及與目前整治技術進行比較										



## 4.1 研究方法

### (1) 芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極自由基類定性分析

芬頓反應及過硫酸銨類芬頓反應會直接或間接產生半生期短之氫氧自由基於適當反應條件下產生，因此欲決定氫氧自由基所產生之濃度，需藉由自由基捕捉劑捕捉後產生安定之化合物以達到分析之目的，並且透過 EPR 光譜測定產生自由基之類別，5,5-dimethyl-pyrroline N-oxide (DMPO) 為最常應用於檢測氫氧自由基之自由基捕捉劑，其反應如圖4-2所示，DMPO 捕捉  $\cdot\text{OH}$  形成 DMPO-OH 後於 EPR 光譜中會顯現四條主要光譜線其強度比為 1:2:2:1，其超精細分裂常數(hyperfine splitting constants)  $A_N=A_H=14.9\text{ G}$ 。

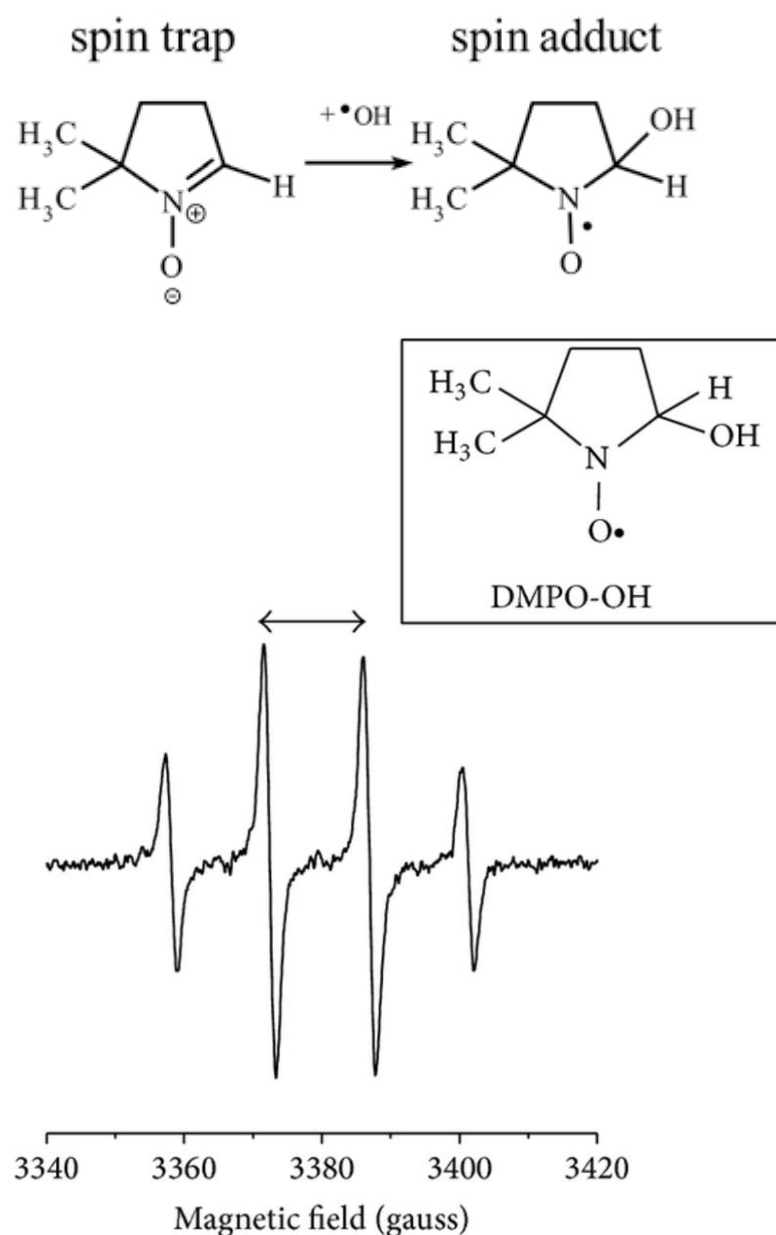
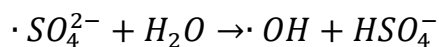


圖4-2 DMPO-OH 之 EPR 光譜訊號圖



對於過硫酸銨類芬頓法而言，其氫氧自由基為間接性產生，因此，當在溫度催化下所產生之硫酸根自由基會與水進行反應進而產生氫氧自由基，其反應式如下所示：



因此，透過 DMPO 捕捉氫氧自由基的同時，也有可能捕捉到硫酸根自由基形成 DMPO-SO<sub>4</sub>，而在 EPR 光譜上會出現六條光譜線，如圖4-3所示，其超精細分裂常數(hyperfine splitting constants)  $A_N = 15.54$  G， $A_H = 23.06$  G，因此本研究中可以透過 EPR 所產生之光譜訊號及光譜強度判斷在不同反應的情況下所產生之氫氧自由基類別及濃度預估。

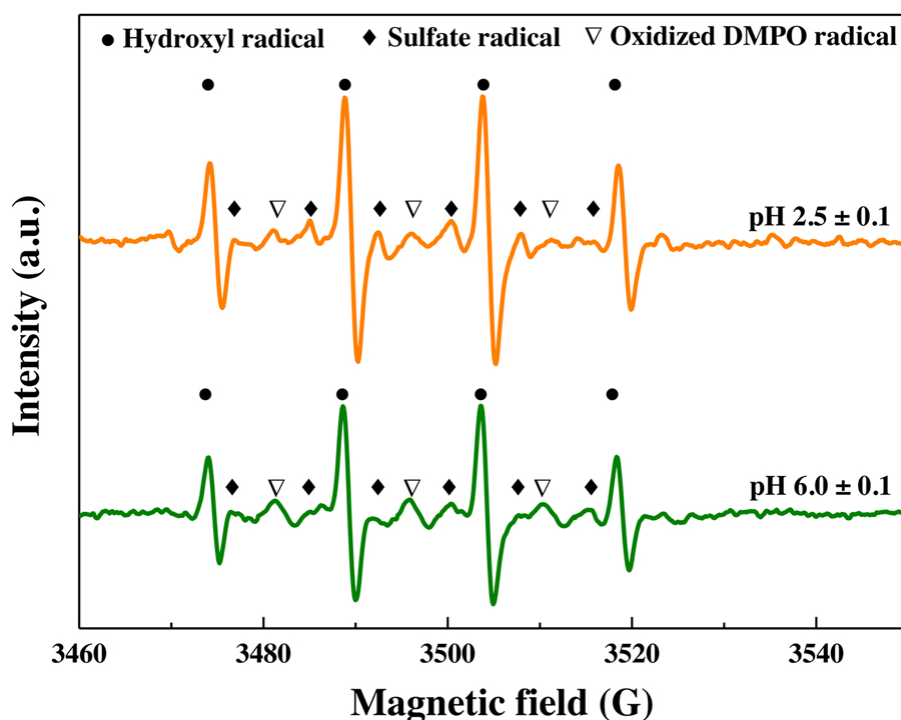


圖4-3 DMPO-SO<sub>4</sub>與 DMPO-OH 之 EPR 光譜訊號圖[43]

本實驗所使用的 DMPO 含量為100 mM 10 mL，配置過程需在暗處，避免光解，配置好之後裝入棕褐色瓶子，並冷藏於4°C 的冰箱保存。每個檢測樣品用量為 1.5 mL，芬頓法反應1 min 後進樣，熱活化過硫酸銨反應10 min 後進樣；市售電極測試方式以 DMPO 含量為20 mM 10 mL，以圖4-4裝置對 DMPO 溶液進行曝氣，每兩小時進行採樣；電子自旋共振儀的中心磁場為3485 G，掃描寬度200 G，微波頻率9.777 GHz，微波功率5.066 Mw，調節頻率100 kHz。圖4-5為國立中山大學貴儀中心之電子自旋共振儀。



圖4-4 電極曝氣裝置



圖4-5 國立中山大學貴儀中心之電子自旋共振儀



## (2) 氫氧自由基之濃度

本研究以對氯苯甲酸(*p*-chlorobenzoic acid, *p*-CBA) 做為化學探針，將其溶解於芬頓溶液及過硫酸銨類芬頓溶液中捕捉氫氧自由基，再以 HPLC 分析 *p*-CBA 濃度，藉由偵測 *p*-CBA 隨時間之濃度變化進而計算出不同反應條件下所產生出氫氧自由基總量，以利後續進行流體化床測試之參考依據。*p*-CBA 濃度計算是利用高效液相層析(High performance liquid chromatography, HPLC)進行分析，分析管柱選用 Diamonsil 3  $\mu\text{m}$  C18(2)，管柱尺寸為 $150 \times 2.1$  mm，移動向為 HPLC 級甲醇和0.1%磷酸，比例為 6 : 4，流速為 $0.15 \text{ mL min}^{-1}$ ，PDA 吸收偵測波長為 237 nm，進樣量為 $20 \mu\text{L}$ 。樣品進樣前皆以  $0.22 \mu\text{m}$  針筒過濾器過濾。

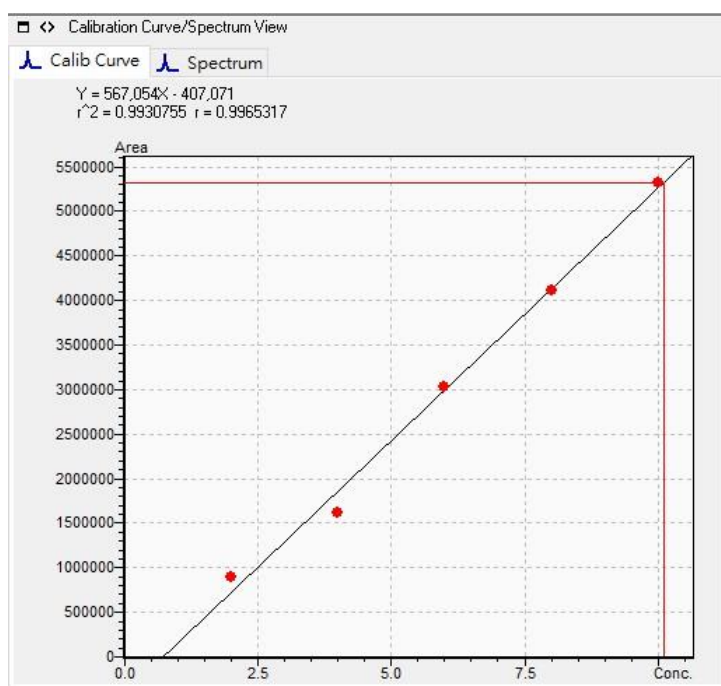


圖4-6 *p*-CBA 檢量線

## (3) 氫氧自由基降解 TPH 之效率分析

氫氧自由基流體探討 TPH 在不同操作條件下的降解效率，TPH 污土以柴油( $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{15}$ )及燃料油( $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{25}$ )所配製而成，以6000 ppm 作為起始濃度，以批次實驗評估氫氧自由基對不同碳數的油污染土壤之處理效益，分析不同碳數透過氫氧自由基氧化後所產生出的產物進行分析，TPH 污染水樣以濃度500 ppm 之油類為起始濃度，其成分為柴油( $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{15}$ )與燃料油( $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{25}$ )，混合界面活性劑，散佈於100 mL 水中，待後續實驗進行。

- (1) 芬頓反應：芬頓反應是透過亞鐵離子與雙氧水反應後生成氫氧自由基，因此在第一階段的部分會以不同濃度的鐵離子濃度(0.1, 0.5, 1.0, 10, and 100 mM)及雙氧水濃度(0.5~500 mM)進行調控。





- (2) 過硫酸鹽熱催化：過硫酸鹽經70°C熱催化後產生之  $\text{SO}_4\cdot$  和  $\text{OH}\cdot$  皆具有強的氧化能力，基於芬頓反應，將雙氧水換成過硫酸鹽，熱催化方式控制其自由基產生效率，濃度分別為5, 25, 50, 250, 500, 及2500 mM。
- (3) 反應條件：芬頓反應與市售電極於室溫下進行，而類芬頓反應於70°C 下進行反應。
- (4) 降解水樣中 TPH 在密閉空間中，進行經兩種方式處理後含 TPH 水樣，採取液相以 GC 進行分析其透過自由基處理後之 TPH 於兩項間之物質進行效率評估。本研究之 TPH 分析方式是採用 NIEA W901.50B 進行，簡述如下。以二氯甲烷萃取濃縮後之樣品利用 GC-FID 進行分析反應後 TPH 濃度，管柱為 HP-5 Agilent Technologies (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，以氮氣為載流氣體，其流速控制為 3 mL/min，操作溫度為350 °C，氣體分流設定為 2：1，標準品使用 C<sub>8</sub>到 C<sub>40</sub>之烷烴為主要分析對象，根據 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>範圍內的 peak 積分面積總和，計算氣相氫氧自由基對於 TPH 分解效率，也對於不同 TPH 碳數之降解效率進行分析。
- (5) 在本研究中以兩種方式處理土壤中的 TPH，以密閉式的瓶杯實驗與開放式的流體化床實驗。瓶杯實驗以芬頓法、過硫酸銨類芬頓法進行，流體化床以市售電極與芬頓法進行。分析方式是採用 NIEA S703.62B，以20 mL 的二氯甲烷萃取5 g 土壤樣品，利用無水硫酸鈉進行去水，以0.22μm 的 PTFE 針筒濾頭過濾，進行萃取液前處理，以 GC-FID 進行分析，分析條件與(4)相同，根據 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>範圍內的 peak 積分面積總和，並帶入土壤的含水率、校正因子等參數，計算土壤中的 TPH 降解效率，並透過 GC 圖譜確認降解碳數的分布位置。

土壤 TPH 濃度計算公式：

$$\text{土壤TPH濃度} = \frac{\text{積分面積} \times \text{定量體積(mL)} \times \text{進樣量}(\mu\text{L})}{\text{平均校正因子} \times \text{樣品乾基重(g)}}$$

本階段以不同碳數的去除效率與氫氧自由基濃度這兩個面向進行分析。



開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

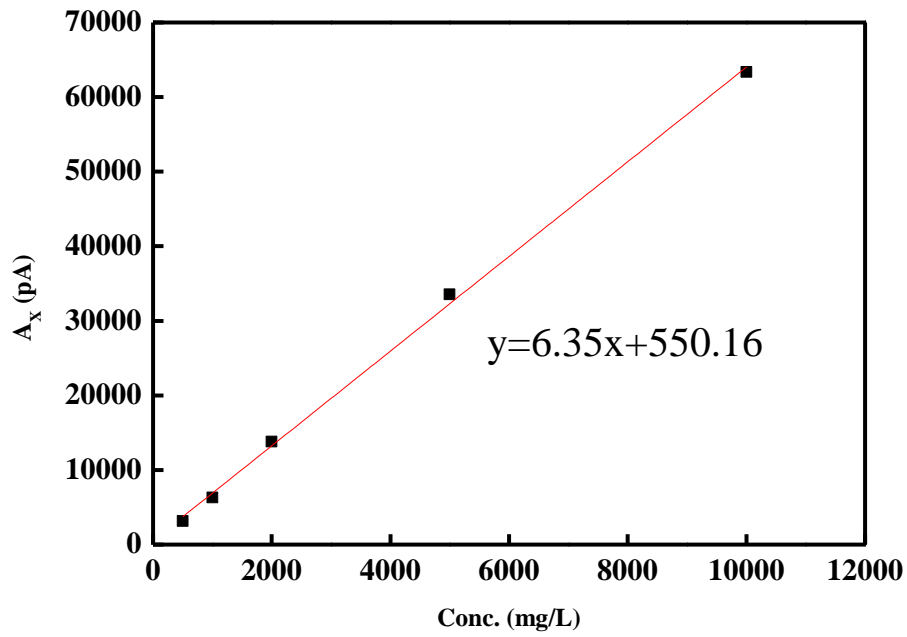


圖4-7 TPH(柴油)檢量線

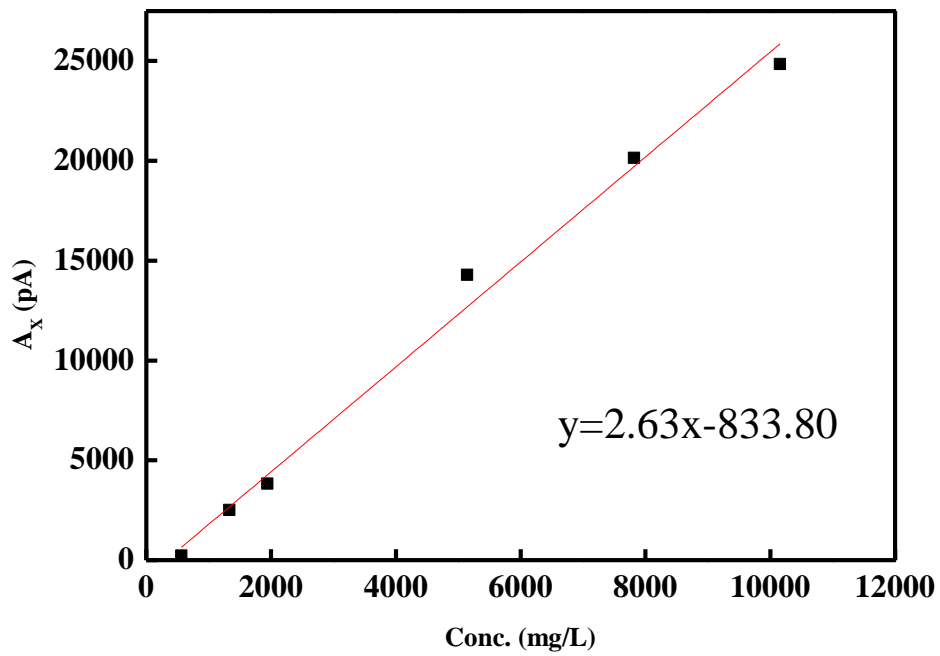


圖4-8 TPH(燃料油)檢量線



#### (4) 土壤基本性質

測定土壤基本性質方法，根據 NIEA 及土壤分析手冊的測定方法進行分析。

- (1) pH 值：根據 NIEA R208.04C 方法，秤取土壤 20 g，添加 20 mL DI water，以搖瓶機混和五分鐘，靜置十五分鐘，以離心的方式分離出水相層，以 pH 計測定水相層的 pH 值。
- (2) 含水率：根據 NIEA S208.62C 方法，
  - a、容器以 105°C 烘乾精秤至  $\pm 0.01$  g，得數據  $m_0$ 。
  - b、秤 10~15 g 土壤，加上容器秤重精秤至  $\pm 0.01$  g，得數據  $m_1$ 。
  - c、將樣品連同容器以 105°C 烘乾至恆重。
  - d、將樣品與容器移至乾燥器冷卻至少 45 分鐘。
  - e、秤容器與樣品重，精秤至  $\pm 0.01$  g，得數據  $m_2$ 。
 含水率計算方式如下：

$$W_{H_2O}(\%(m/m)) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

- (3) 有機質：根據土壤分析實驗手冊土壤有機質測定，
  - a、秤取 10g 經 105°C 烘乾土壤。
  - b、添加 5% 硫酸，確認無產生氣泡，以避免碳酸鹽類的干擾。
  - c、再次 105°C 烘乾後，精秤至  $\pm 0.01$  g，經 550°C 燃燒後秤重。
 計算方式如下：

$$\text{有機碳}(\%) = \frac{(\text{燃燒前乾土重} - \text{燃燒後殘物重}) \times (12/44) \times 100}{\text{燃燒前乾土重}}$$

$$\text{有機質}(\%) = \text{有機碳}(\%) \times 1.724$$

- (4) 粒徑分布(土壤質地)：根據土壤分析手冊土壤質地測定，
  - a、以 30% 過氧化氫加熱至無氣泡產生為止，以去除有機質。
  - b、添加 1M 稀鹽酸，去除影響土粒分散的碳酸鈣與鐵、鋁氧化物，並以 DI water 洗淨。
  - c、秤取 50 g 前處理過土壤，105°C 烘乾，添加 100~150 mL DI water 充分攪拌、煮沸，消除土壤中空氣與粒子之內聚性，使土粒在水中分散。
  - d、將土壤以 #325 篩過篩水洗，蒐集洗下的泥水，位於篩上的則為砂粒 105°C 烘乾秤重。
  - e、洗下的泥水以 1000 mL 量筒以 DI water 定量至 1000 mL，靜置五小時，吸取距液面七公分處 50 mL 土液 105°C 烘乾秤重，此為黏粒的重量。



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

土壤質地百分比計算：

$$\text{砂粒}(\%) = \frac{\text{烘乾砂粒重}}{\text{乾土總重}}$$

$$\text{黏粒}(\%) = \frac{50 \text{ mL 中烘乾黏粒重}}{\text{乾土總重}} \times \frac{1000}{50} \times 100$$

$$\text{粉粒}(\%) = 100\% - \text{砂粒}(\%) - \text{黏粒}(\%)$$

判斷土壤質地方式，以美國農業部定義的土壤質地三角形圖進行判斷。

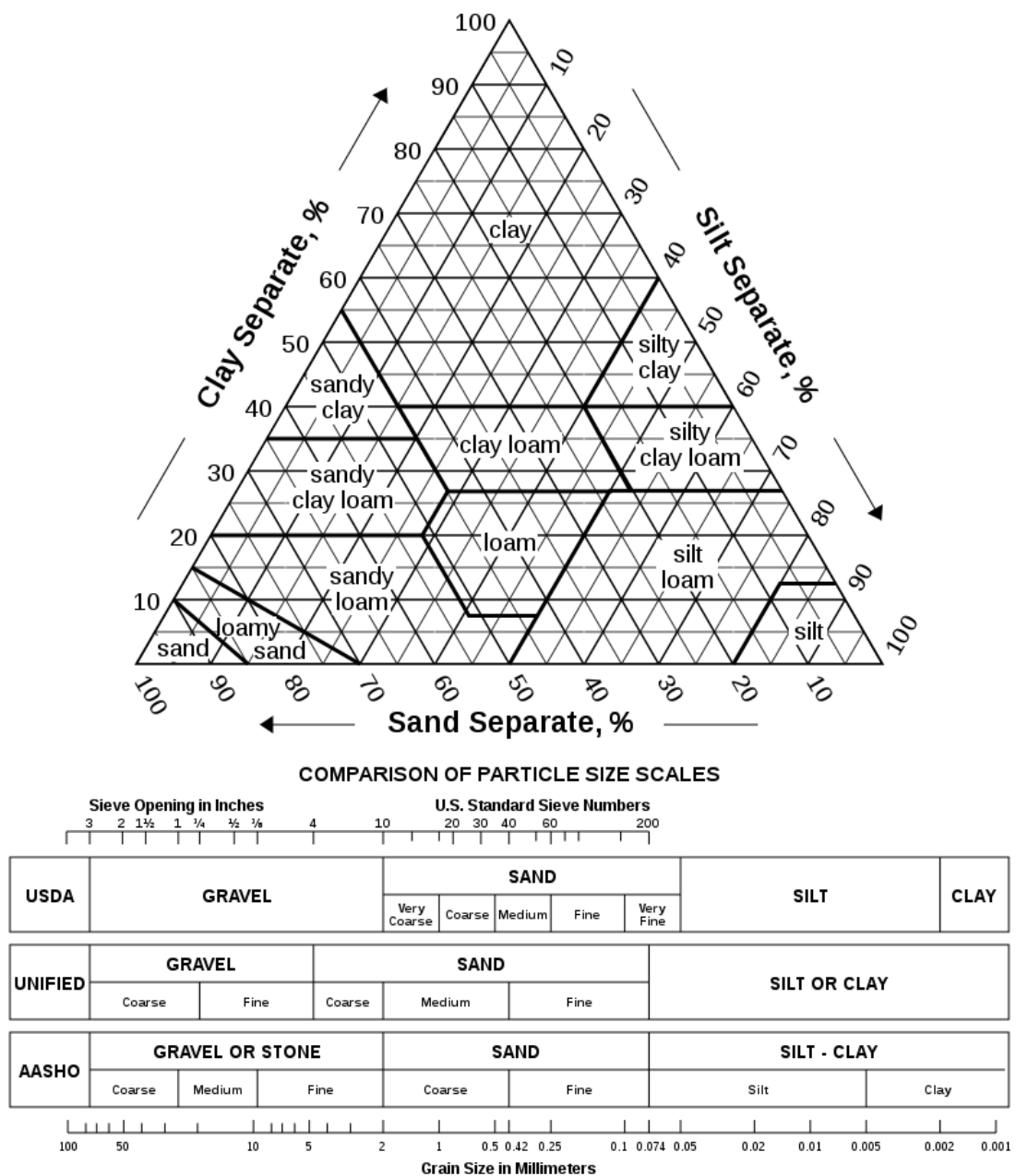


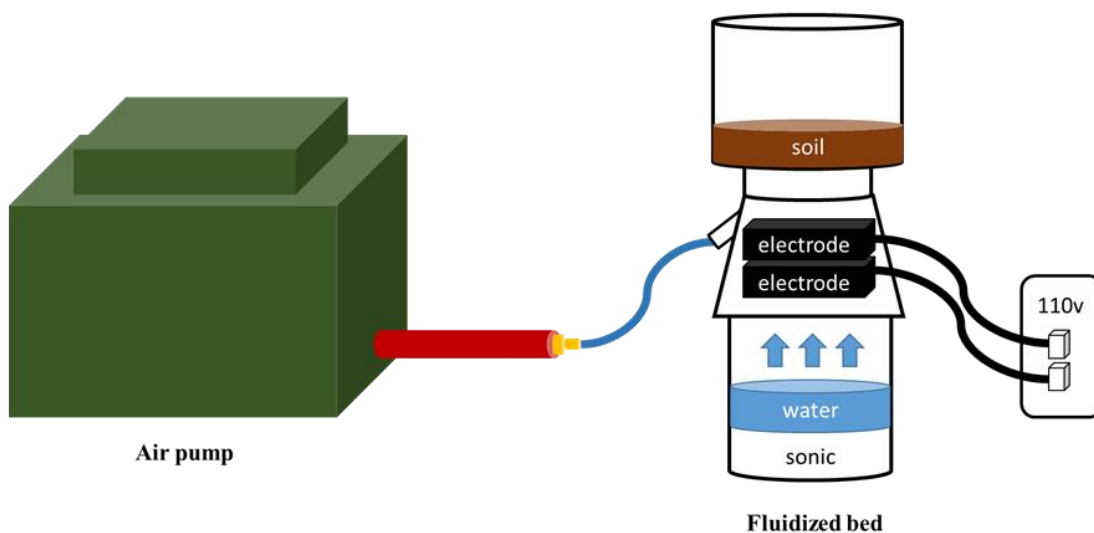
圖4-9 土壤質地三角形圖



#### (4)流體化床系統產生自由基降解土壤 TPH

以設計的流體化床系統進行模擬實場方法，以市售電極與水氣中的氫離子與空氣中的氧氣，產生過氧化氫與氫氧自由基對土壤 TPH 進行降解。以碳棒電極與電極布作為工作電極，以增濕器給予環境濕度，並以溼度計測量土壤反應槽內的相對濕度，以空氣吹拂的方式將自由基帶入反應槽中降解污染土壤，污染土壤配置以柴油配置，起始濃度為6000 ppm，實驗架設方式如圖4-10，空氣幫浦輸出風量為30 L/min，實驗反應器可更換。反應後樣品自然風乾，萃取分析方式依照 NIEA S703.62B，取5 g 樣品土，以20 mL 二氯甲烷萃取，以 GC-FID 分析，每個樣品進行三重複萃取與分析。

(a)



(b)



圖4-10 流體化床實驗架設(反應器可更換)(a)實驗架設示意圖 (b)實驗架設實體





## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

本研究設計了兩種反應器，第一種泥漿式流體化床，將30 g 污染土混合10 mL DI water，形成泥漿，將土壤至於上方反應槽，以單電極至於中央，下方以超音波增濕器對系統進行加濕，使相對濕度維持在100%RH，並設置進風口，以空氣幫浦帶動電極與水氣產生的氫氧自由基進入反應槽，並對污染土壤進行降解。反應器形式如圖4-11。

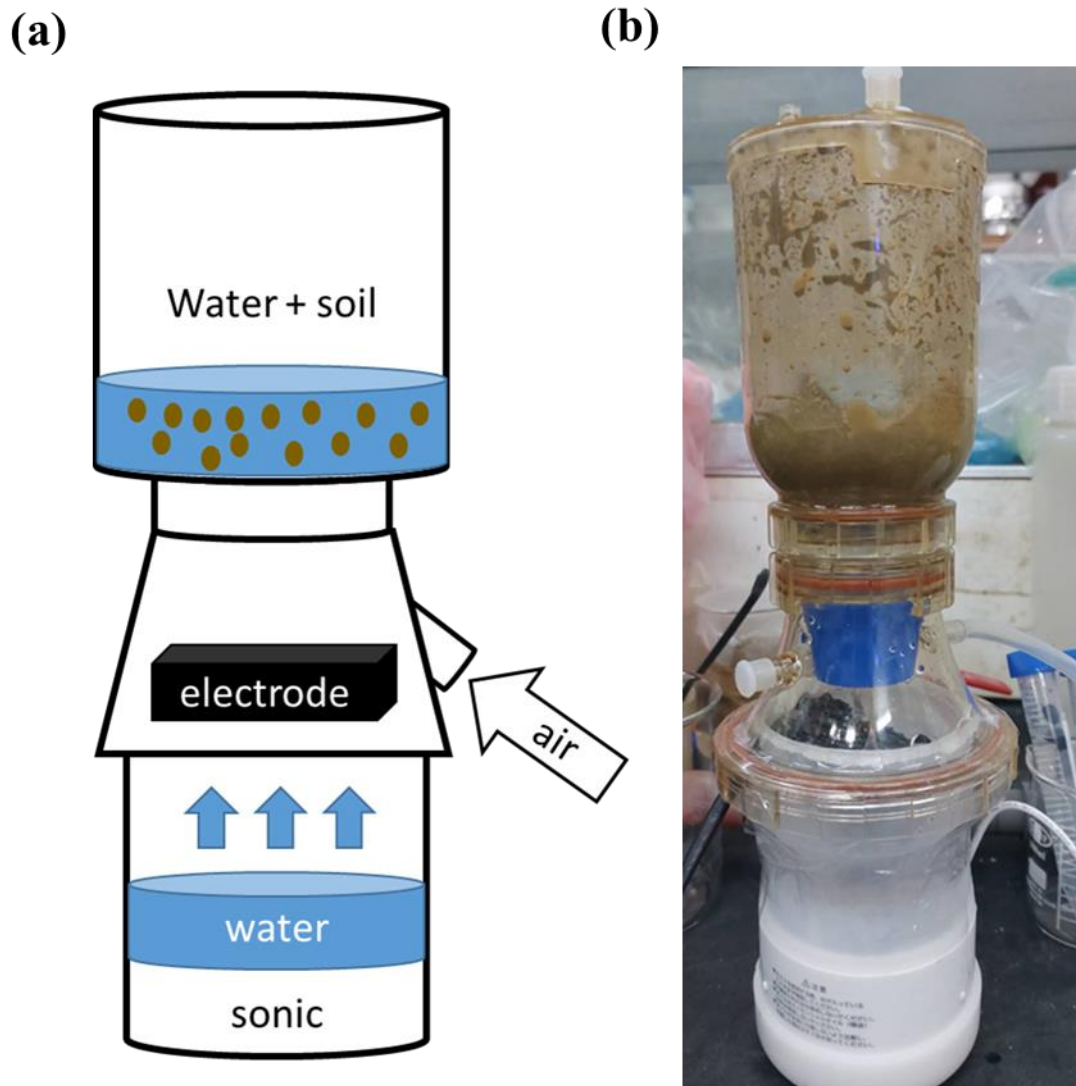


圖4- 11 泥漿式流體化床 (a) 反應器示意圖；(b)反應器實體



第二種為濕泥餅方式降解，以 Solidworks 軟體設計反應器，Formlabs 3D 列印機印製。污染土添加亞鐵離子，是以每公斤土添加2.78 g 硫酸亞鐵比例，硫酸亞鐵以 DI water 溶解，以攪拌器混合土壤後風乾，配置成含亞鐵離子濃度10 mM 污染土。降解時，污染土的配置方式為20 g 污染土，與5 mL DI water 混合，形成濕泥餅，攤平在反應器中的250目金屬網夾層上，同樣以氣體吹拂的方式將水氣或霧化的過氧化氫，控制相對濕度在80%RH，與電極產生的氫氧自由基吹入反應槽中，去除污染土中的 TPH。反應器形式如圖4-12。

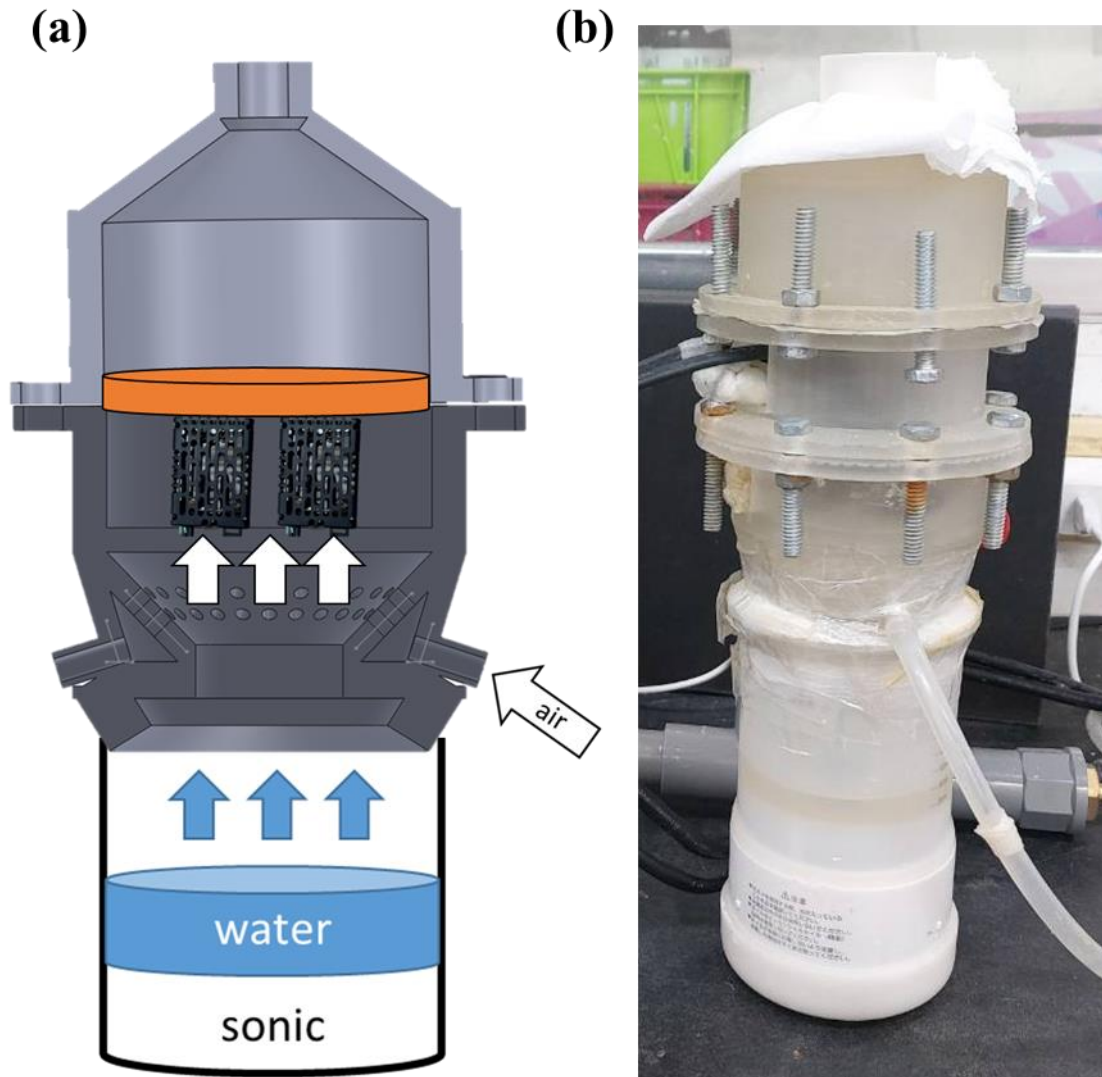


圖4- 12 泥餅式流體化床 (a) 反應器示意圖；(b)反應器實體



## (五) 結果與討論

### 5-1 芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極定性分析

本研究主要利用芬頓法、過硫酸銨類芬頓法與市售電極產生氫氧自由基，根據先前文獻的部分有提到，芬頓法主要透過亞鐵離子與過氧化氫進行反應，在酸性條件下，過氧化氫容易裂解產生氫氧自由基，而對於過硫酸銨的部分，本研究是透過加熱的方式，使得過硫酸銨自行產生斷鍵後產生硫酸根自由基，而硫酸根自由基與水進行反應後，進而造成氫氧自由基生成，因此，從反應機構來看，透過芬頓反應產生氫氧自由基為直接反應，因此，在反應速率上來說，芬頓反應可以用來模擬在短時間內對於之油品降解效率，而反觀過硫酸銨是透過間接方式產生氫氧自由基，因此，在反應速率上也較芬頓反應慢，而推測市售的石墨稀電極，則是以氫離子和氧氣與電極產生的雙電子反應，產生氫氧自由基，若環境持續供給氫離子與氧氣且電極未斷電，可持續產出氫氧自由基，故在本研究中，可以透過過硫酸銨模擬長時間氫氧自由基對於油品降解之效率，與市售電極的氫氧自由基供給方式是較為相似的。

電子順磁共振光譜(electro paramagnetic resonance, EPR)在本研究中用於測試兩種不同方式所產生的氫氧自由基確認，有鑑於氫氧自由基的半衰期較短，因此在分析過程中需要加入自由基捕捉劑-5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(dimethyl pyridine N-oxide, DMPO)進行反應，掃描範圍為3100~4000 G。圖5-1為芬頓反應所得到之 EPR 光譜圖，3484、3499、3514及3529G 四個主要特性峰產生，hyperfine splitting constant 為15G 且強度依序為1:2:2:1，代表 DMPO 在反應過程中捕捉到氫氧自由基產生 DMPO-OH 的訊號，如圖5-1(a)所示；而當亞鐵離子濃度增加時，DMPO-OH 訊號有增強之趨勢，表示 DMPO 在高濃度亞鐵離子下捕捉到更多氫氧自由基生成，如圖5-1(b)；若持續增加亞鐵離子濃度與過氧化氫比例為0.2時，EPR 光譜產生了明顯的變化，除了先前所提到的四個代表 DMPO-OH 的主要特性峰外，也增加了3489、3505及3521G 三個特性峰(hyperfine splitting constant=16G)，主要代表在含有高濃度亞鐵離子的情況下產生過多氫氧自由基造成過度氧化的現象。從 EPR 的分析結果可以觀察到，在高過氧化濃度(圖5-1(a))或高亞鐵離子濃度(圖5-1(c))的情況下，DMPO-OH 的特徵峰訊號皆較低，其可能原因也與氫氧自由基生成速率也關係，從文獻中可以發現，氫氧自由基在反應過程中產生過多時，除了會與 DMPO 進行反應之外，也會與其他氫氧自由基進行反應，進而產生競爭效應，使得 DMPO 無法完整捕捉到氫氧自由基，換句話說，此結果也對於後續欲透過氫氧自由基去除油污染土壤做為短時間處理參考基礎。

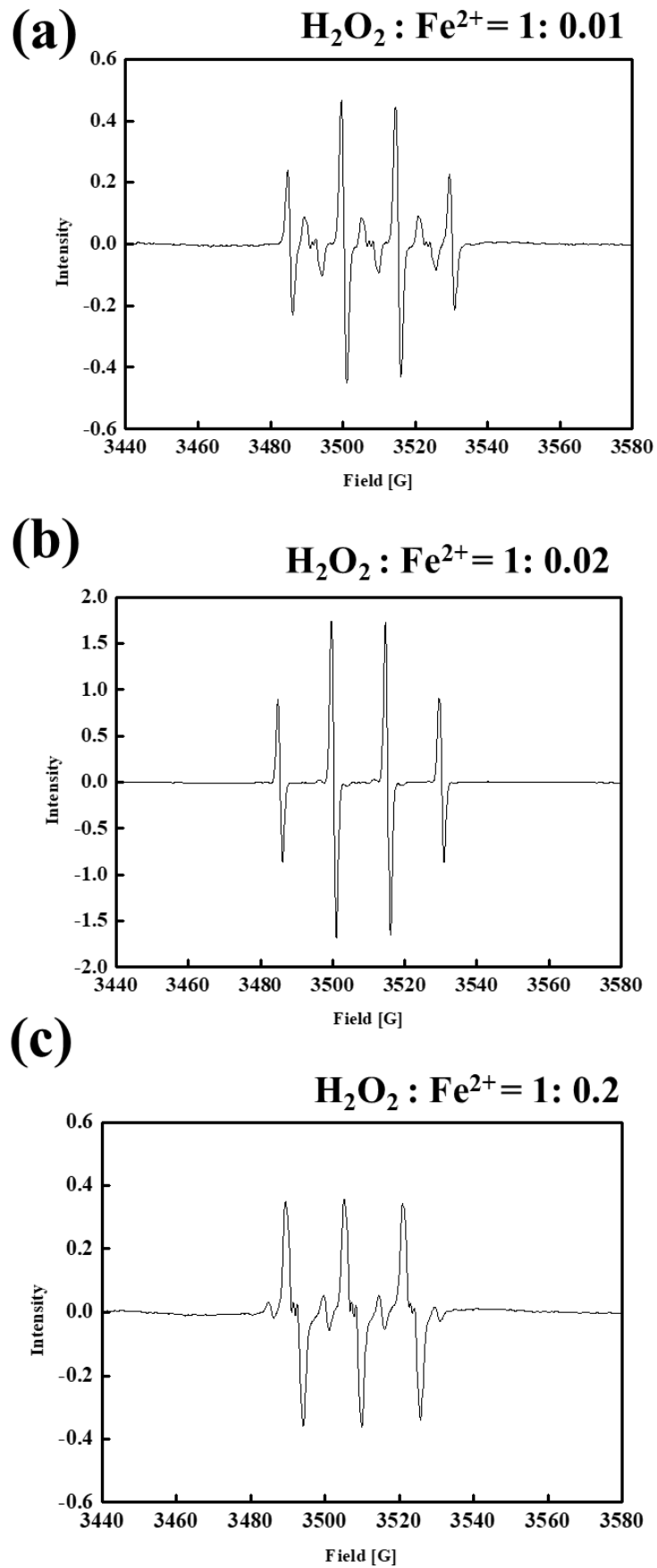


圖5-1 芬頓反應之 EPR 光譜圖 (a)  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 0.01$  ; (b)  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 0.02$  ; (c)  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 0.2$



對過硫酸銨進行70°C加熱10分鐘後，過硫酸銨在加熱過程中第一階段會先生成硫酸根自由基，第二階段再生成氫氧自由基，因此在過硫酸銨的情況下除了生成DMPO-OH之外，同時也會伴隨DMPO-SO<sub>4</sub>，其反應機制如圖5-2所示[44]。圖5-3為過硫酸銨之EPR光譜圖，與芬頓法結果相同DMPO-OH的訊號於3484、3499、3514及3529G四個主要特性峰產生，hyperfine splitting constant為15G且強度依序為1:2:2:1，在3488、3496、3503、3511、3518及3526出現六個主要特徵峰，hyperfine splitting constant為8及7G，代表DMPO在反應過程中捕捉到氫氧自由基產生DMPO-SO<sub>4</sub>的訊號，同時也在3492、3507及3522G產生三個代表DMPOX的三個主要特徵峰，hyperfine splitting constant為15G [45]。

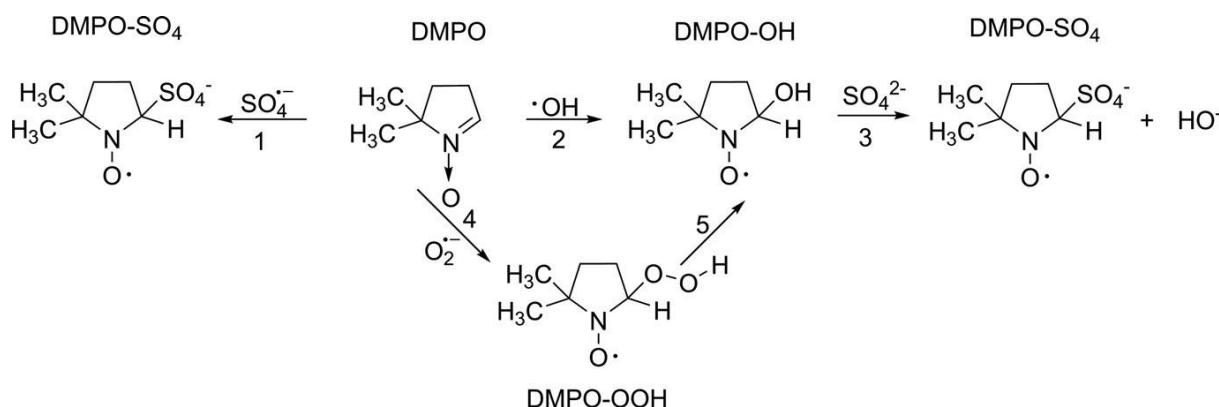


圖5-2 類芬頓反應與DMPO可能的反應產物[44]

隨著過硫酸銨濃度從5 mM增加至500 mM，DMPO-OH及DMPOX的訊號也會明顯提升，但與芬頓法不同的部分在於DMPO-OH的訊號在不同濃度的情況下皆高於DMPOX，也就代表過硫酸銨在生成氫氧自由基的情況並非瞬間大量，因此在過程中所產生的氫氧自由基得以被DMPO捕捉，因此可以觀察到DMPO-OH的訊號強度隨著過硫酸銨的濃度提升而穩定上升，另外，對於DMPO-SO<sub>4</sub>的訊號也隨濃度增加而增加，其趨勢與氫氧自由基一致，因此，高濃度的過硫酸根自由基生成後除了與水反應產生氫氧自由基外，同時也會與DMPO進行反應，此結果也對於後續欲透過氫氧自由基去除油污染土壤做為長時間處理參考基礎。



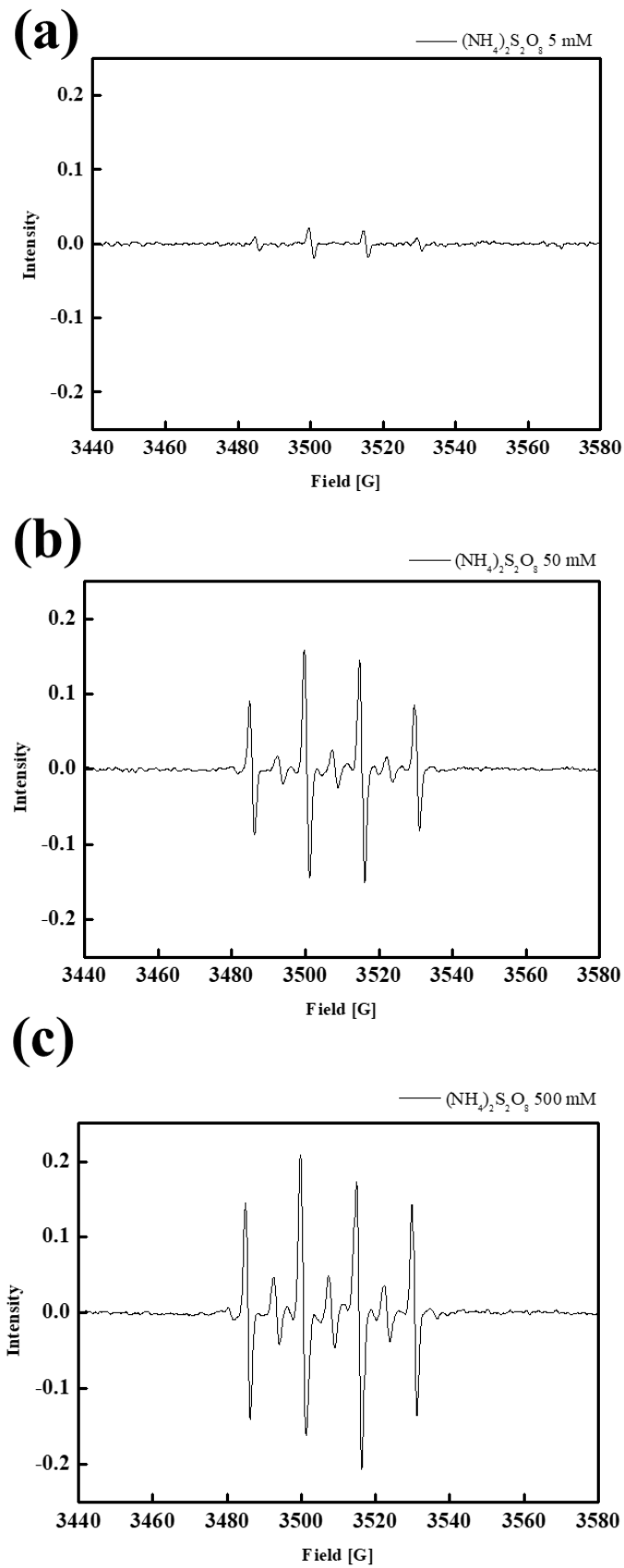


圖5-3 類芬頓反應-過硫酸銨之 EPR 光譜圖 (a) 5 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ; (b) 50 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ; (c) 500 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$



市售的石墨稀電極對雙電子 ORR 反應選擇性較高，在環境給予足夠氫離子和氧氣，藉由電極給予的雙電子與兩者反應後生成氫氧自由基。由圖5-4 EPR 分析的結果可知，市售石墨稀電極確實會產生氫氧自由基，在反應四小時時出現典型的 DMPO-OH 的訊號，在六小時 DMPO-OH 訊號消失，出現 DMPOX 的訊號，推測在四小時後，後續所持續產生的氫氧自由基，將先前的 DMPO-OH 氧化，產生 DMPOX 的訊號，但其產生氫氧自由基的速率則是大幅慢於過硫酸鹽類芬頓法，過硫酸銨在加熱10分鐘後就可產生 DMPO-OH 的訊號，但在電極的測試上，則須到四小時才有 DMPO-OH 訊號產生，因此若需進行後續的降解，所花的降解時間需大於過硫酸鹽類芬頓法。

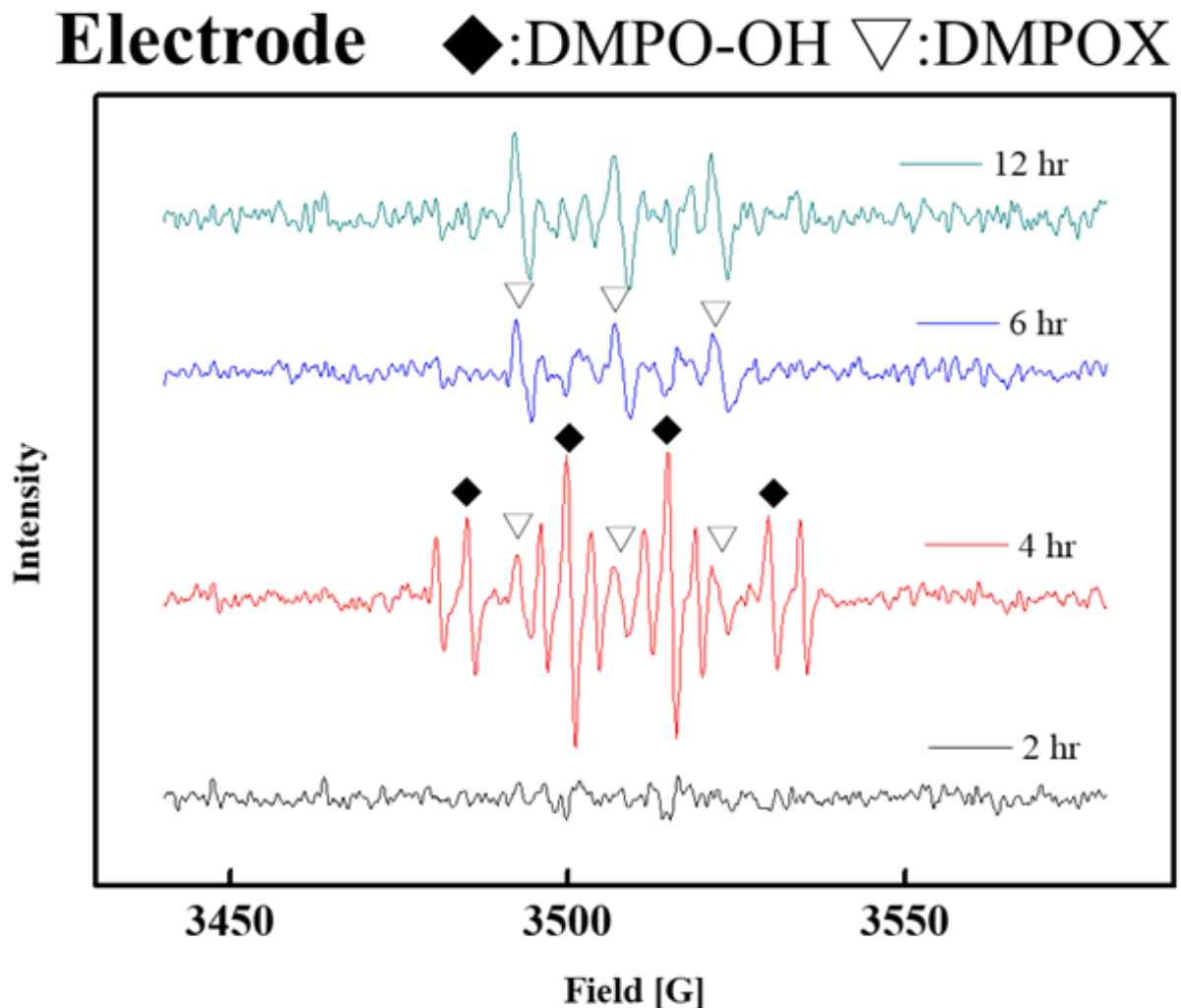


圖5-4 石墨稀電極 EPR 光譜圖



## 5-2 芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極定量分析

從 EPR 的定性結果可以觀察到無論是芬頓法其過硫酸鹽類芬頓法皆已產生氫氧自由基為主要對象，同時也在 EPR 結果上看出操作於不同反應濃度下，也會造成產生氫氧自由基的數目會有明顯差異，因此，在本節主要針對不同反應條件及濃度下定量出氫氧自由基濃度。由於前述 EPR 的實驗結果可以得知，氫氧自由基雖具有高度氧化性，另外一方面也反映出其不穩定性，因此在定量分析中也需要使用氫氧自由基捕捉劑進行，利用 HPLC 方式確認及記錄 *p*-CBA 在不同反應時間下所剩餘之濃度，透過反應動力方式推算出芬頓及過硫酸銨類芬頓反應於不同反應條件下所產生氫氧自由基濃度。

根據文獻，氫氧自由基與 *p*-CBA 的二階反應式為: [46]

$$-\frac{dC_{pCBA}}{dt} = k_{\cdot OH/pCBA} C_{pCBA} C_{\cdot OH} \quad (1)$$

將反應式移項積分:

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = k_{\cdot OH/pCBA} \int C_{\cdot OH} dt \quad (2)$$

$R_{ct}$  值定義式:

$$R_{ct} = \frac{\int C_{\cdot OH} dt}{\int C_{oxidant} dt} \quad (3)$$

合併移項積分反應式(式2)與  $R_{ct}$  值定義式(式3)，得:

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = -k_{\cdot OH/pCBA} R_{ct} \int C_{oxidant} dt \quad (4)$$

本研究假設系統的氫氧自由基產率為定值，並將式4簡化，以利計算。

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = -k_{\cdot OH/pCBA} C_{\cdot OH} t \quad (5)$$

$$-k_{\cdot OH/p-CBA} = 5.2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1} \quad (6)$$

即可得氫氧自由基濃度( $C_{\cdot OH}$ )。所得氫氧自由基濃度乘與亞佛加厥常數，可得系



統產生之氫氧自由基個數。

芬頓反應主要透過亞鐵離子及過氧化氫進行，因此，在定量實驗中也以調整這兩個反應物濃度為主要參數，動力學的部分由於芬頓反應較為迅速，因此在數秒內會產生大量氫氧自由基後才會趨於穩定，故在動力學會以兩階段進行分析，圖5-5為探討過氧化氫濃度產生自由基之影響，亞鐵離子濃度固定為0.1 mM，過氧化氫濃度為0.5、5、50及500 mM，實驗結果表明，當過氧化氫濃度增加時，從一階動力模擬的結果可以發現，反應速率也有逐漸增加之趨勢從 $9.95 \times 10^{-3}$ 增加至 $3.06 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，亦即在反應溶液中較多過氧化氫可以產生氫氧自由基；然而過氧化氫濃度為500 mM時，其反應速率為 $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 有降低之趨勢，可能有兩種情況造成降低的效應，當過氧化氫濃度過高的時候，雖然會產生較多氫氧自由基，但在此情況下，所產生之氫氧自由基容易自行結合，使得 *p*-CBA 在捕捉到氫氧自由基前，氫氧自由基就先行轉化成水，使得 *p*-CBA 的降解速度下降；另一方面與過氧化氫與亞鐵離子之間的比例有關，對於芬頓反應而言，在亞鐵離子濃度較低的情況下，需要提供更高能量(如溫度)克服芬頓反應之活化能以催化氫氧自由基生成，此結果也反應在 EPR 的分析結果中。圖5-6(a)為 *p*-CBA 隨不同過氧化氫濃度之濃度變化趨勢，當過氧化氫濃度為50 mM時，於25秒左右，約62% *p*-CBA 被降解，根據反應動力學之計算結果，50 mM 過氧化氫與0.1 mM 亞鐵離子可以產生 $3.45 \times 10^{11}$ 個氫氧自由基，其他濃度所產生之氫氧自由基整理於圖5-6(b)。

圖5-7為探討亞鐵離子濃度對於產生氫氧自由基之影響，有鑑於先前過氧化氫之結果，在本階段中固定過氧化氫濃度為500 mM，調整亞鐵離子濃度為0、0.1、0.5、1、10、100 mM，與過氧化氫的趨勢一樣，當亞鐵離子濃度增加會促使 *p*-CBA 的降解反應加快，分別為 $2.06 \times 10^{-3}$ 、 $1.50 \times 10^{-2}$ 、0.243、0.388、0.185及 $0.682 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而亞鐵離子濃度的增加有像可以催化氫氧自由基的產生；在探討過氧化氫濃度對於氫氧自由基的情況時，在0.1 mM 亞鐵離子及500 mM 過氧化氫濃度下產生效率降低之情況，透過提高濃度亞鐵離子濃度至0.5 mM時，*p*-CBA 降解反應速率會再次加快，此實驗結果也證實先前推論的部分，要產生高濃度氫氧自由基不僅僅是調整過氧化氫及亞鐵離子濃度，調整兩反應物之間的比例或許更能夠達到最適化之效果，在本階段也有觀察到，當亞鐵離子濃度達到100 mM時，與過氧化氫的狀況一致，會因為瞬間產生過量氫氧自由基，進而抑制對於 *p*-CBA 氧化反應之進行，造成氫氧自由基濃度降低。圖5-8(a)為 *p*-CBA 與不同亞鐵離子濃度之濃度變化趨勢，當亞鐵離子濃度為10 mM時，於25秒左右，可以將 *p*-CBA 完全反應完，根據反應動力學之計算結果，500 mM 過氧化氫與10 mM 亞鐵離子可以產生 $2.14 \times 10^{13}$ 個氫氧自由基，其他濃度所產生之氫氧自由基整理於圖5-8(b)。從調整過氧化氫及亞鐵離子可以觀察到，對於芬頓反應而言，亞



鐵離子濃度增加有效提升氫氧自由基之生成，本次結果也可應用於後續油品降解之參考依據。

透過芬頓反應產生氫氧自由基除了透過調整亞鐵離子及過氧化氫濃度外，環境 pH 也扮演相當重要之腳色，本研究進行芬頓反應的 pH 調整為 3、5、7 及 10，圖 5-9 為在不同 pH 情況下，*p*-CBA 濃度隨時間變化之情況，反應速率隨著 pH 值增加而有下降之趨勢，反應速率分別為  $3.88 \times 10^{-1}$ 、 $4.96 \times 10^{-1}$  及  $2.21 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而當反應 pH 為 10 時，溶液中的亞鐵離子會產生還原反應產生黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沉澱，因此對於 *p*-CBA 的降解效過就更不明顯。根據反應動力計算結果可推算出在芬頓反應在酸性條件(pH 3)下可產生  $4.49 \times 10^{12}$  個氫氧自由基，於弱酸的情況下(pH 5)與酸性條件下差不多產生了  $5.74 \times 10^{12}$  個氫氧自由基，而在接近中性條件下則產生  $2.56 \times 10^{12}$  個氫氧自由基，結果整理於圖 5-10，此研究結果也可作為後續於油品降解之參考依據。

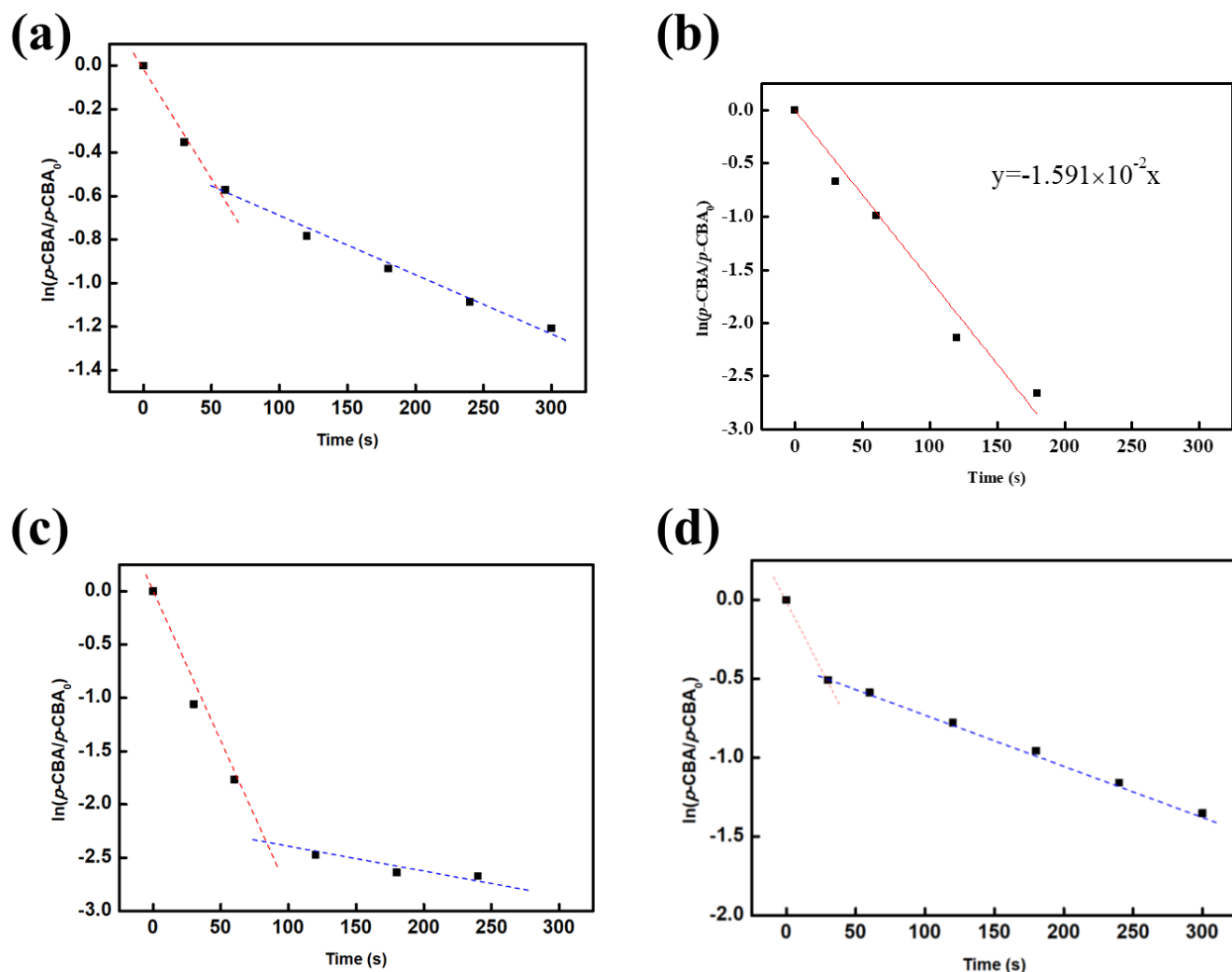
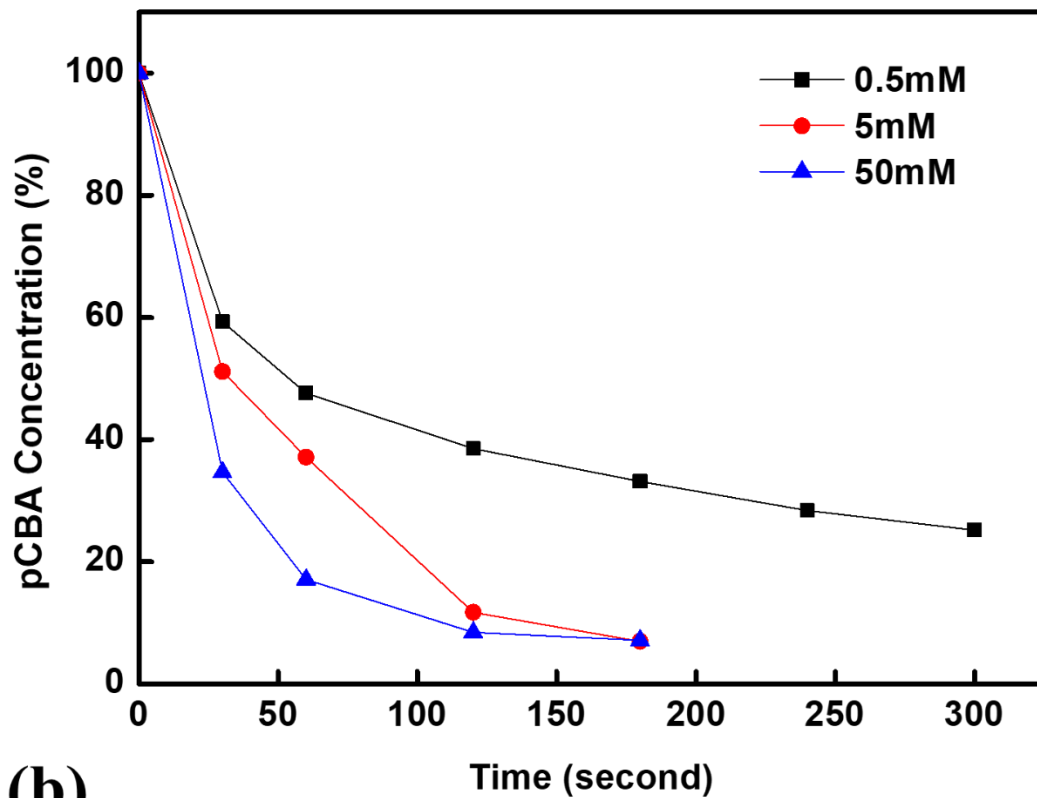


圖5-5 芬頓反應：過氧化氫濃度效應 (亞鐵離子濃度：0.1 mM) 線性 fitting 結果(a) 0.5 mM；(b) 5 mM；(c) 50 mM；(d) 500 mM





(a)



(b)

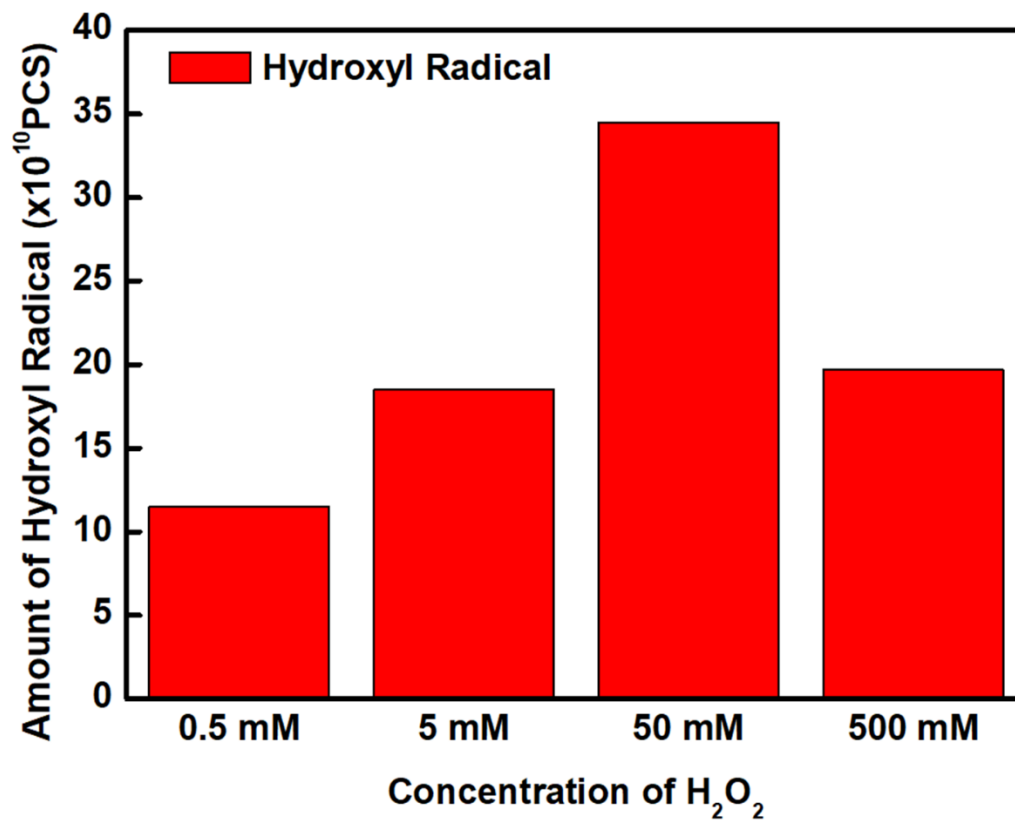


圖5-6 芬頓反應：過氧化氫濃度效應（亞鐵離子濃度：0.1 mM）(a) p-CBA 濃度隨時間變化；(b) 氫氧自由基濃度與過氧化氫濃度關係

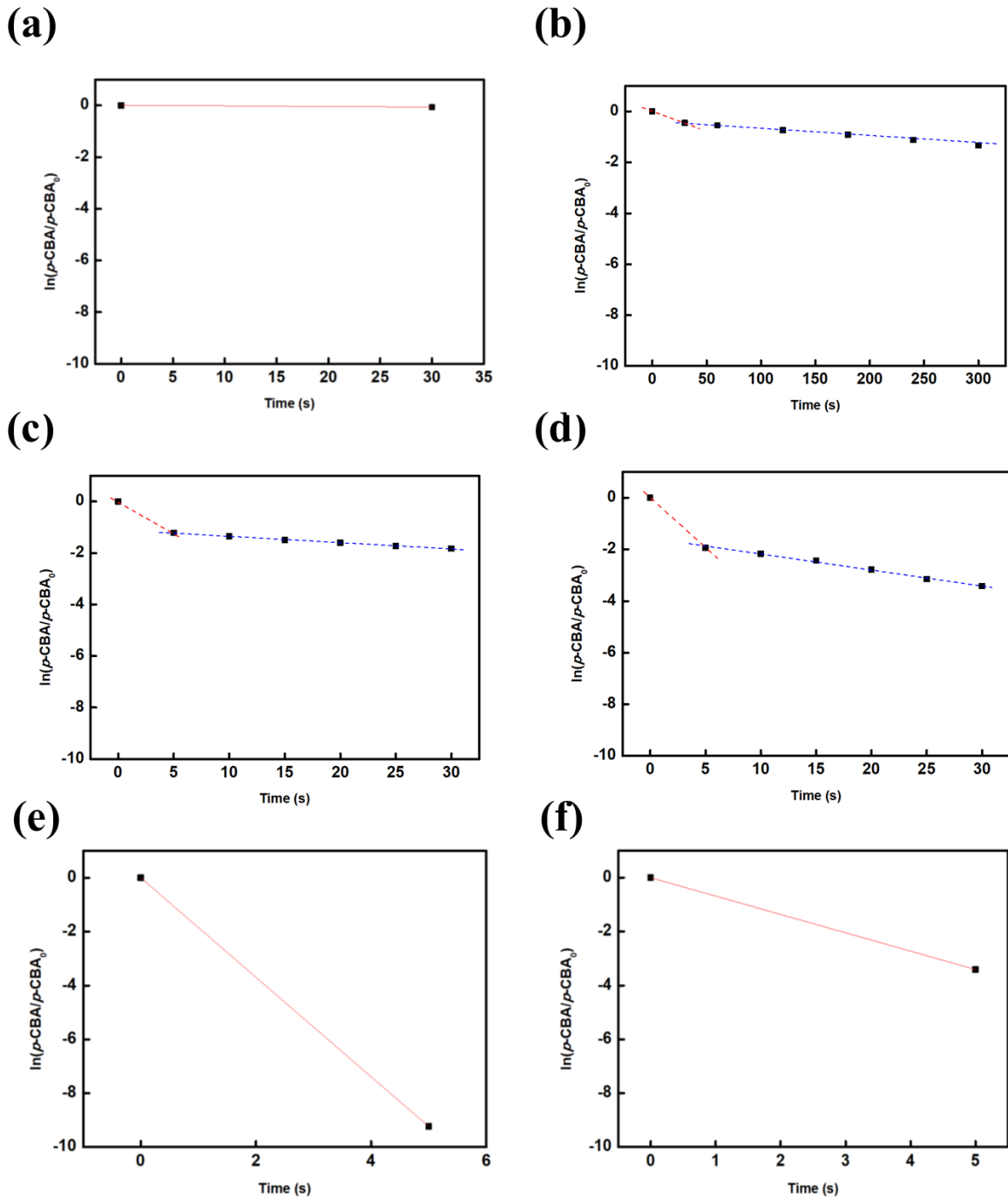
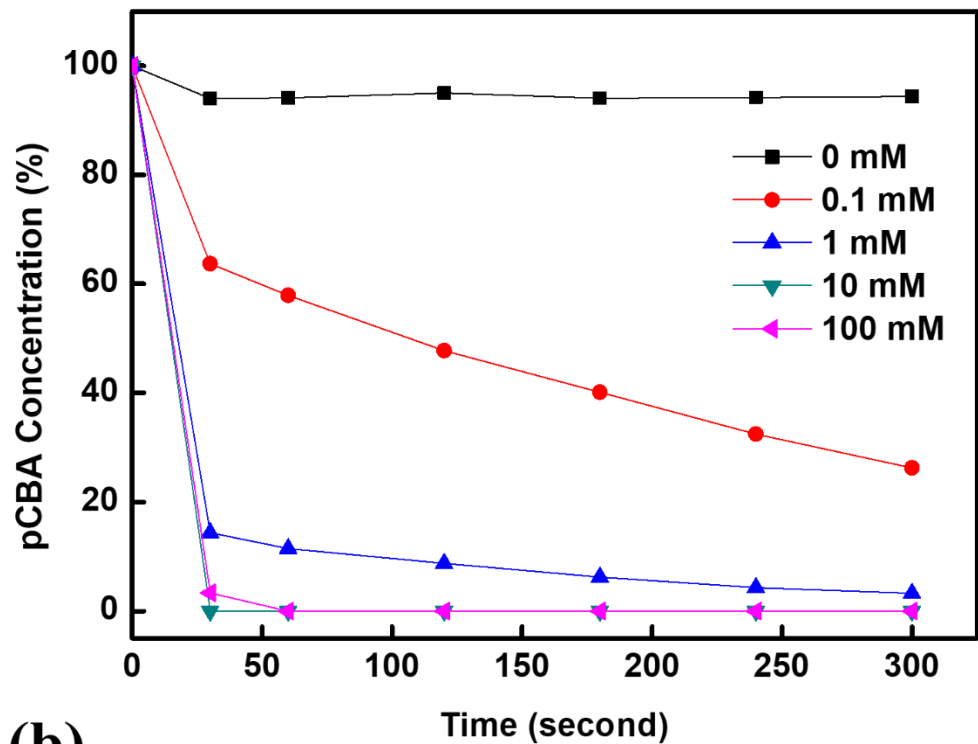


圖5-7 芬頓反應：亞鐵離子濃度效應 (過氧化氫濃度：500 mM) 線性 fitting 結果(a) 0 mM；(b) 0.1 mM；(c) 0.5 mM；(d) 1 mM；(e) 10 mM；(f) 100 mM



(a)



(b)

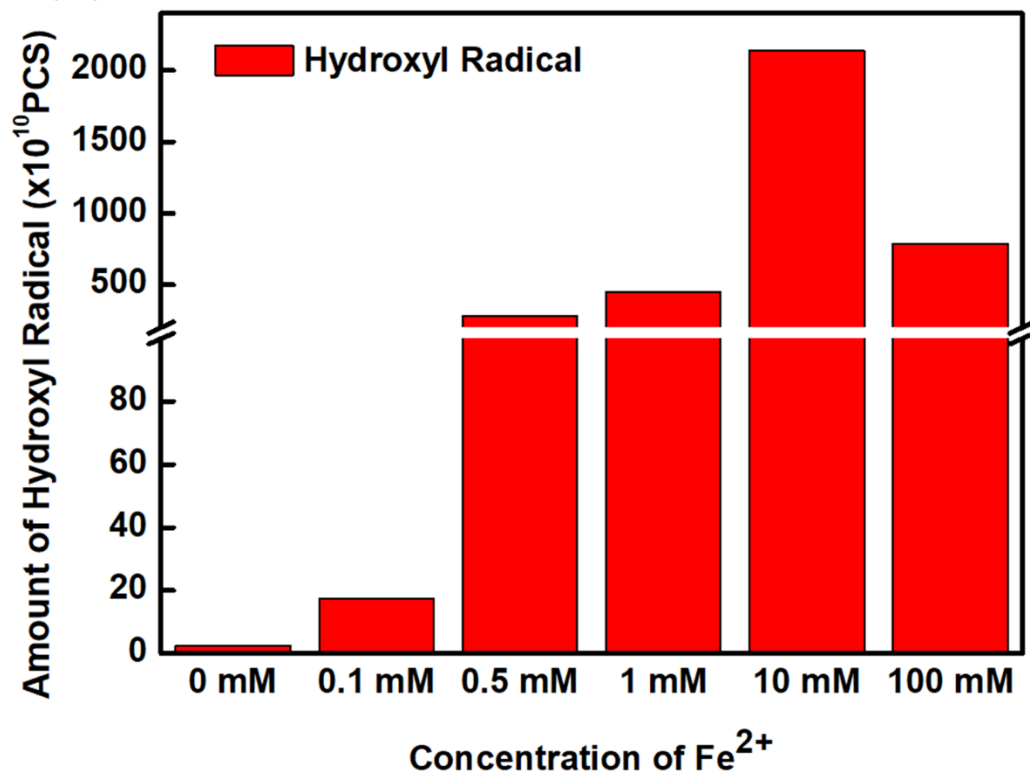


圖5-8 芬頓反應：亞鐵離子濃度效應 (過氧化氫濃度：500 mM) (a) p-CBA 濃度隨時間變化；(b) 氫氧自由基濃度與過氧化氫濃度關係

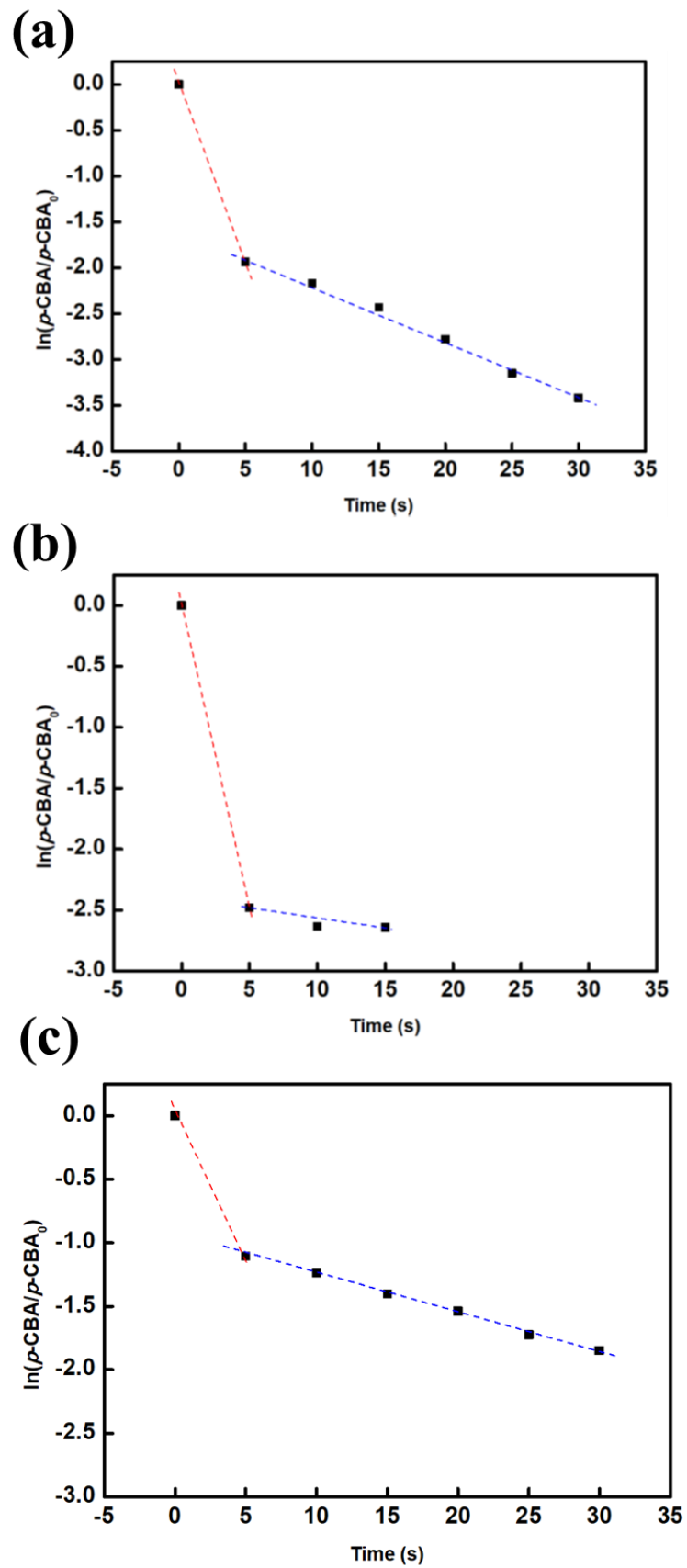


圖5-9 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 5；(c) pH 7

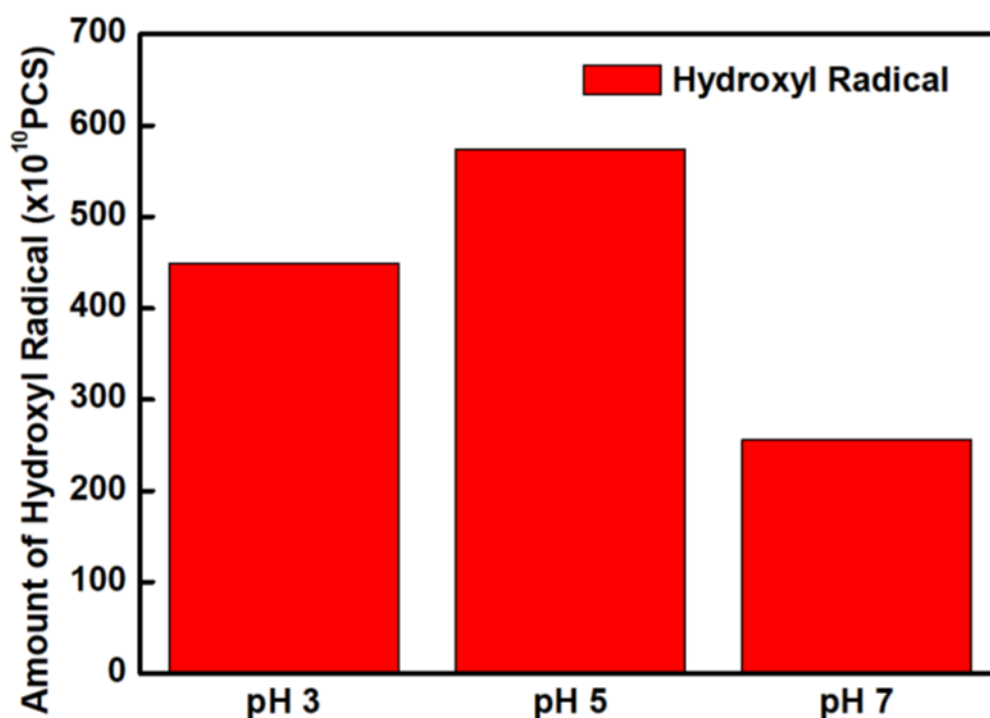


圖5-10 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 5；(c) pH 7 (反應時間：5秒)

相較於芬頓反應，過硫酸銨類芬頓反應先以生成硫酸根自由基後，接續與水作用產生氫氧自由基，因此，對於自由基捕捉反應而言也較為溫和，圖5-11為過硫酸銨類芬頓反應在不同反應物濃度下所產生氫氧自由基之變化，過硫酸銨濃度為5mM 增加至2500 mM，實驗結果中可以發現，*p*-CBA 降解反應速率隨著過硫酸銨濃度增加而緩慢增加，反應速率常數分別為 $2.25 \times 10^{-4}$ 、 $3.97 \times 10^{-4}$ 、 $2.2 \times 10^{-3}$ 、 $5.95 \times 10^{-3}$ 、 $8.4 \times 10^{-3}$ 及 $9 \times 10^{-3} \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，當濃度達到500 mM 左右時，*p*-CBA 降解速率達到穩定狀態，也就代表透過過硫酸銨產生氫氧自由基也與芬頓反應之結果相同，過硫酸銨於高濃度情況下會產生較多氫氧自由基，因此造成自由基之間自行反應與 *p*-CBA 之間產生競爭現象，最後反應在 *p*-CBA 降解速率上；另外，由於過硫酸銨反應較芬頓反應慢，因此在氫氧自由基的預估上也較為準確，根據一階動力學的計算上可以算出其氫氧自由基濃度與硫酸銨濃度有高度線性相關性，因此可以透過過硫酸銨反應預測與油品降解效率之間的相關性( $R^2=0.956$ )，過硫酸銨濃度為500 mM 時，最多可產生 $1.07 \times 10^{11}$ 個氫氧自由基，其餘過硫酸銨濃度所產生氫氧自由基濃度整理於圖5-12。



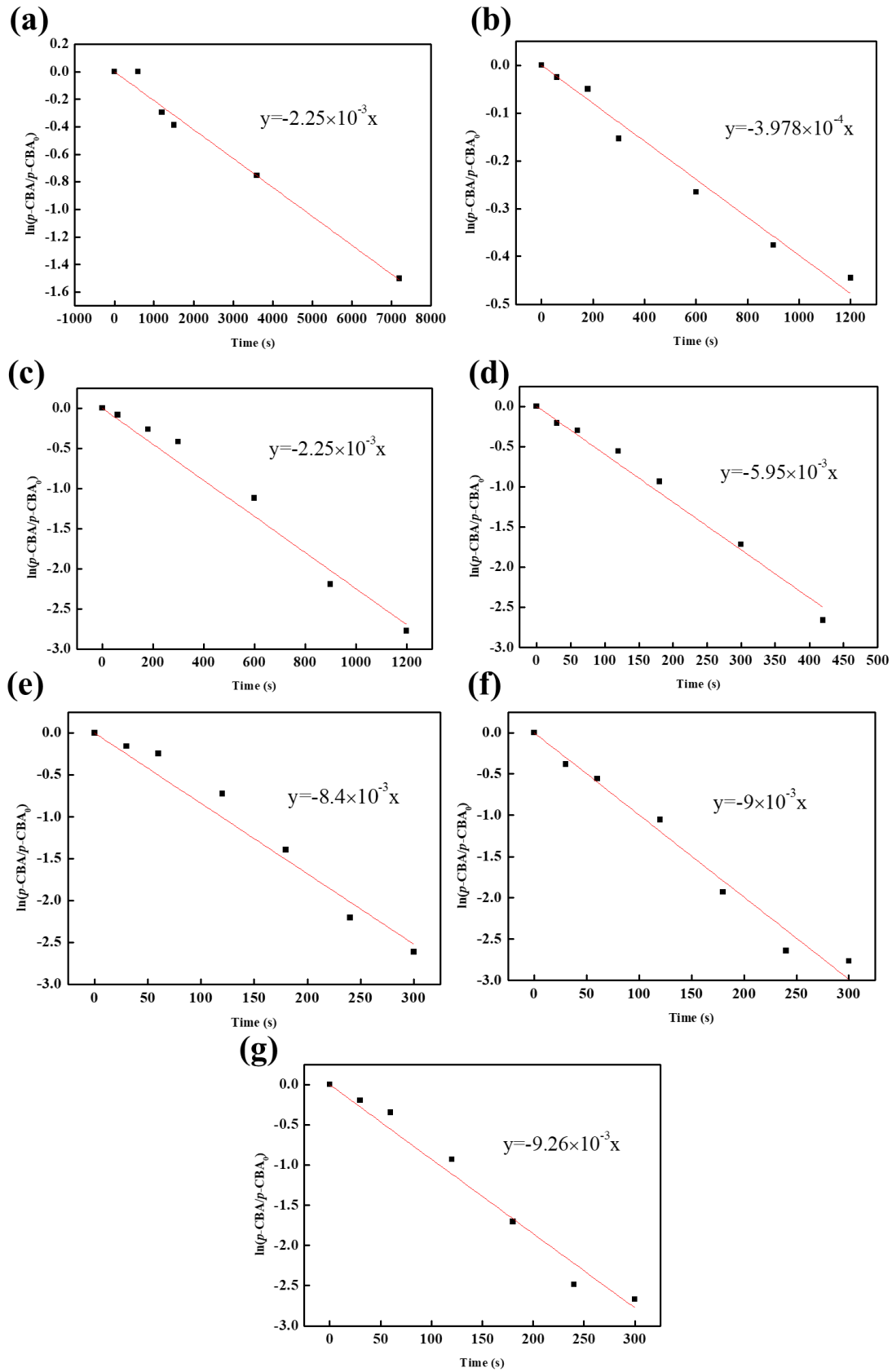


圖5-11 過硫酸銨類芬頓反應：濃度效應 (a) 5 mM；(b) 25 mM；(c) 50 mM；(d) 250 mM；(e) 500 mM；(f) 2500 mM

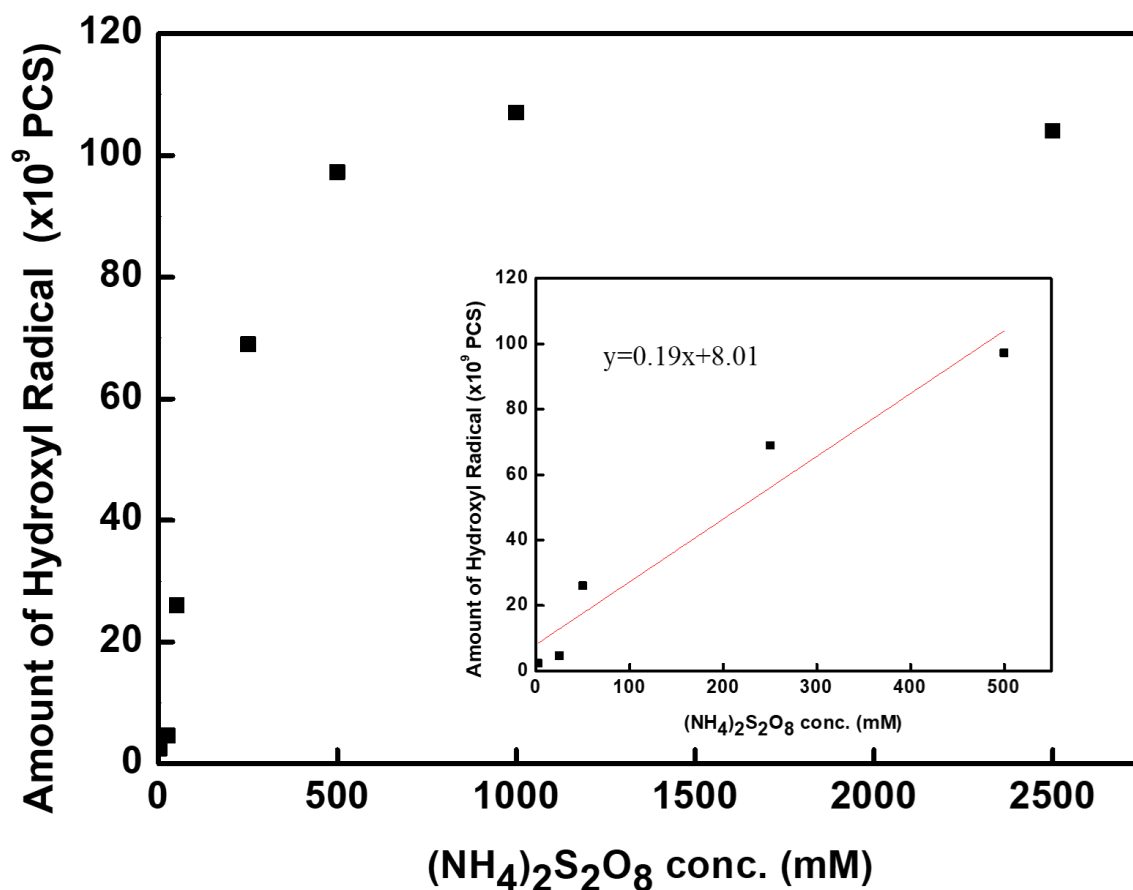


圖5-12 過硫酸銨類芬頓反應於不同濃度下與產生氫氧自由基濃度之關係

過硫酸銨類芬頓法所產生之氫氧自由基也會隨著環境 pH 而有所改變，因此在本研究中也透過改變環境 pH 進行探討，圖5-13為過硫酸銨在不同 pH 環境下與 p-CBA 進行反應之結果整理，本研究中之 pH 為3、7及10分別模擬酸性、中性及鹼性三種環境下之反應狀況，過硫酸銨在酸性條件下降解 p-CBA 的速率其他環境下來得快，反應速率常數分別為 $3.54 \times 10^{-3}$ 、 $3.98 \times 10^{-4}$ 及 $4.55 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，過硫酸銨在酸性條件下產生較多氫氧自由基，根據一階動力學的計算，過硫酸銨在酸性條件下所產生之氫氧自由基為 $4.1 \times 10^{10}$ 個氫氧自由基，其餘過硫酸銨濃度所產生氫氧自由基濃度整理於圖5-14。

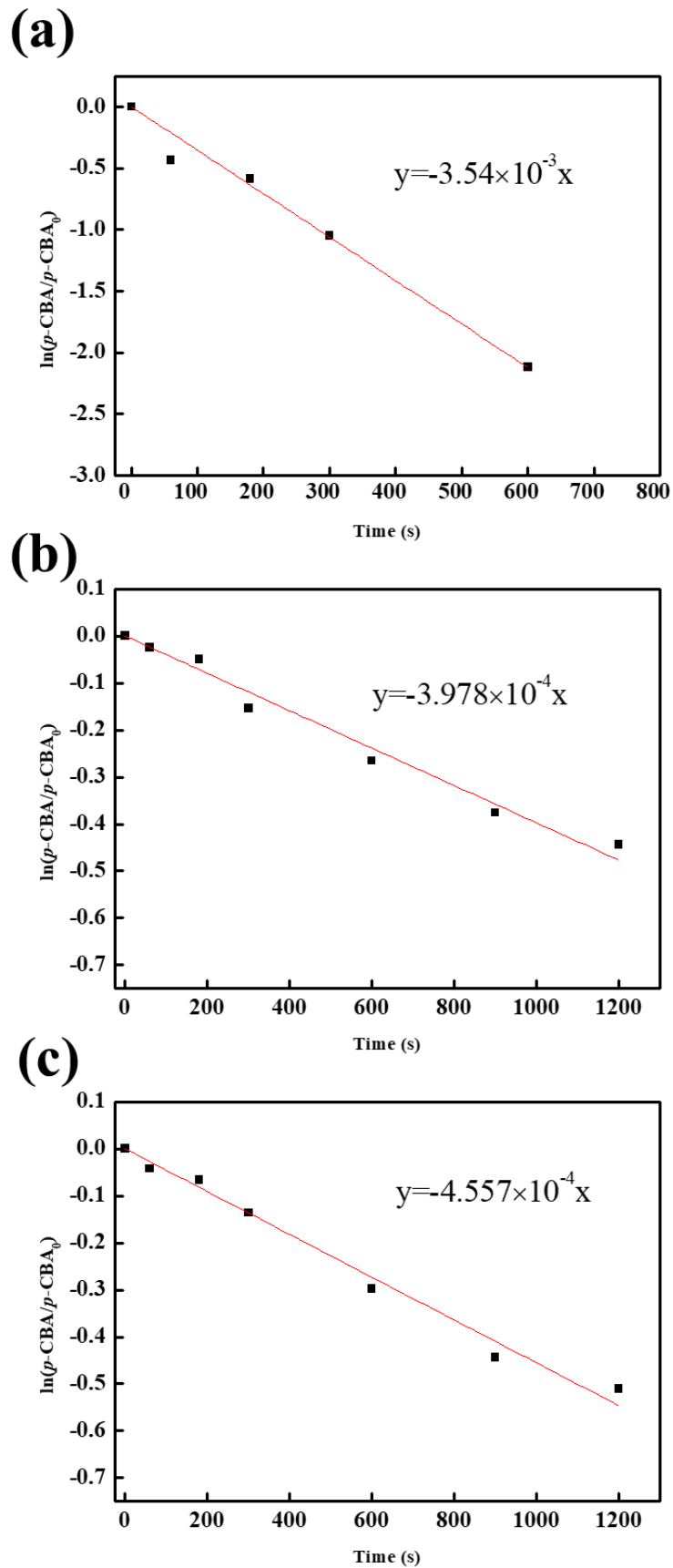


圖5-13 類芬頓反應-過硫酸銨 pH 效應(過硫酸銨：50 mM) (a) pH 3；(b) pH 7；(c) pH 10

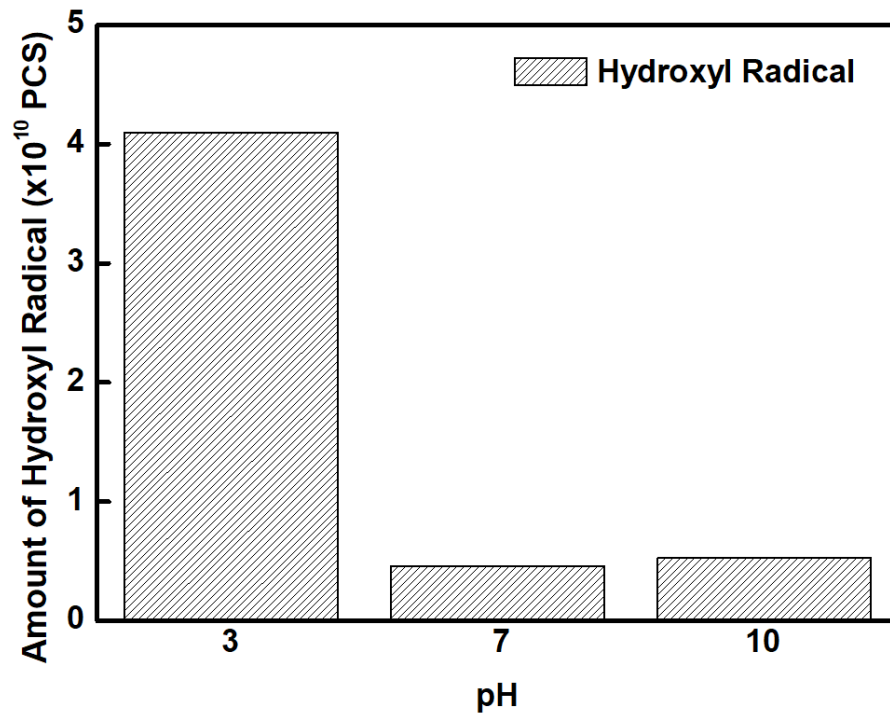


圖5-14 芬頓反應：pH 效應 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) pH 3；(b) pH 7；(c) pH 10

而市售電極的部分，經測試，將 *p*-CBA 濃度降低至5 ppm，經二十四小時後，如圖5-15所示，*p*-CBA 並無產生明顯的濃度變化，推測單純以電極產生的氫氧自由基，不足以對 *p*-CBA 產生明顯的降解效果，進而難以計算產生氫氧自由基量。

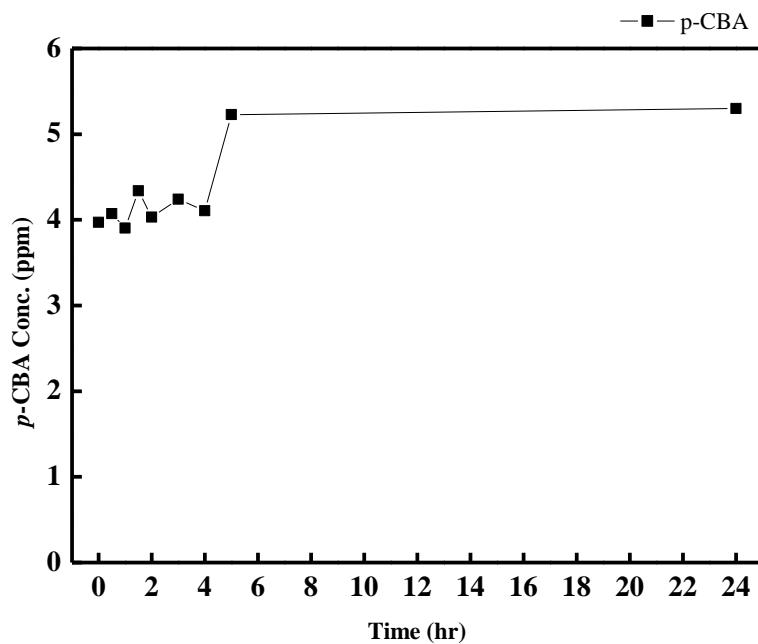


圖5-15 市售電極對 *p*-CBA 降解濃度的變化



### 5-3 氫氧自由基降解水中柴油及燃料油

前兩節主要針對芬頓及過硫酸銨類芬頓反應所產生之氫氧自由基進行定性及定量分析，從分析的結果可以觀察到，雖然兩種生成自由基的方式不盡相同，不過所生成之自由基皆以氫氧自由基為主，增加兩反應之反應物濃度，其所生成之氫氧自由基濃度也會隨之增加，但產生過多氫氧自由基也會自行反應，反而讓反應效率降低；兩個反應在酸性條件皆具有較高濃度氫氧自由基生成；透過過硫酸銨所生成之氫氧自由基也較為穩定，於濃度與氫氧自由基生成之相關性也較容易掌握，因此本節依照先前所建立之方式探討不同氫氧自由基濃度對於總碳氫化合物降解之效率探討。

本研究所使用之油品為柴油及燃料油混合於水相中，主要目的在於觀察氫氧自由基濃度對於此兩種油品之降解效率，以 GC-FID 為主要分析柴油及燃料油濃度，主要方法採取 NIEA W901.50B 的分析方式，以 C<sub>8</sub>~C<sub>40</sub> 的標準進行定性，再分別以柴油和燃料油配置檢量線，以 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 的 peak 積分面積總和對應其濃度繪製檢量線，圖5-15為 GC-FID 分析標準品、柴油及燃料油之結果，從結果中可以觀察到柴油的碳數主要集中在 C<sub>12</sub>~C<sub>20</sub> 的區間，而對於燃料油而言，除了 C<sub>12</sub>~C<sub>20</sub> 外也增加了 C<sub>22</sub>~C<sub>30</sub> 之區段，也代表燃料油的成分會較柴油多長碳鏈的烷烴類，故在後續透過氫氧自由基降解作為濃度上調整之依據。

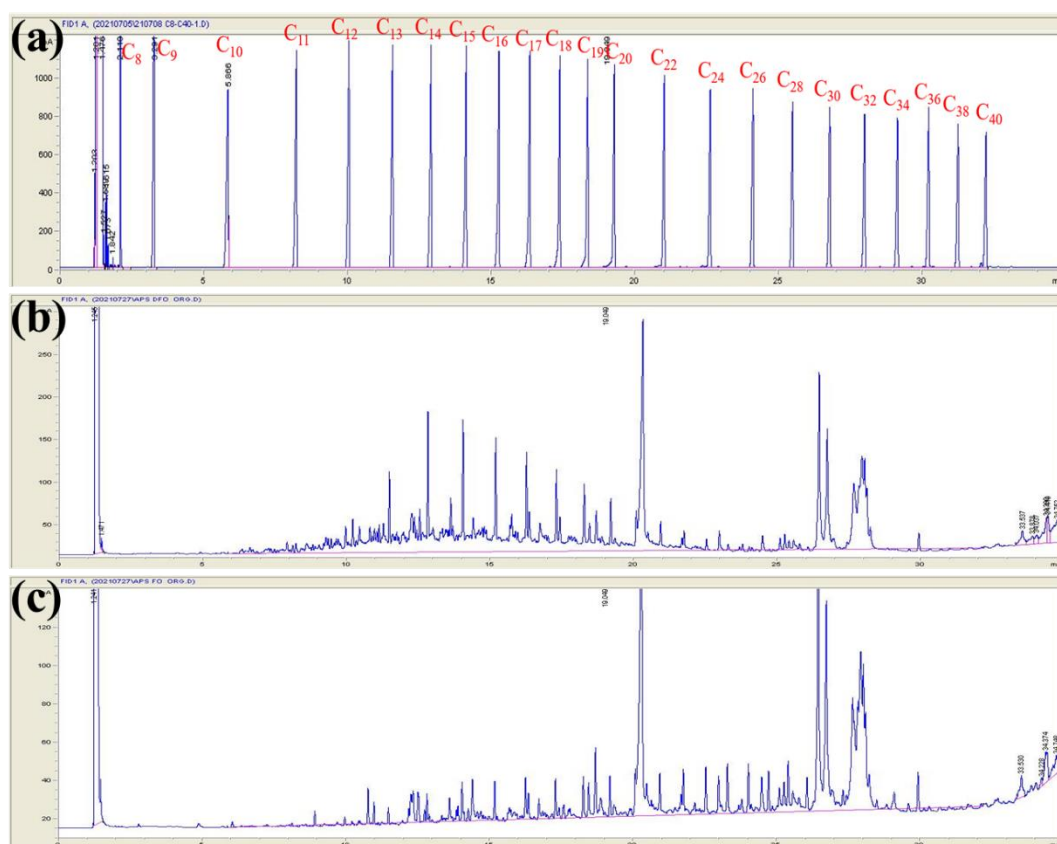


圖5-16 GC-FID 針對不同油品分析結果(a) 標準品 C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>；(b)柴油；(c)燃料油





根據之前的實驗結果發現，要使得芬頓反應產生較明顯之氫氧自由基，可透過增加亞鐵離子濃度進行，因此，在測試降解效率的部分以亞鐵離子作為主要討論對象，故過氧化氫濃度固定為500 mM，而亞鐵離子濃度為0.1、0.5及1 mM，圖5-17~圖5-19為柴油利用芬頓法處理後隨時間變化之 GC-FID 分析結果，當亞鐵離子為0.1 mM 時(圖5-17)，前三十分鐘變化並不明顯，大約在一小時後整體峰值訊號有些微下降，其中又以  $C_{14}\sim C_{17}$  這個區間下降較為明顯，而從總碳氫化合物濃度來計算，經過三小時反應後，總濃度下降38.41%；而當亞鐵離子增加至0.5 mM 時，由於氫氧自由基濃度增加，因此在三十分鐘左右柴油訊號產生明顯的降低，而且從  $C_{12}\sim C_{20}$  皆有下降之趨勢(圖5-18)，反應三小時後，柴油總濃度下降62.89%；亞鐵離子增加至1 mM 時，根據先前反應動力計算之結果，在 $1.51\times 10^{12}$  氫氧自由基的作用下， $C_{12}\sim C_{20}$  皆有下降之趨勢(圖5-19)，柴油於三十分鐘內可去除55.52%，而當反應兩小時後，去除效率可達到82.69%。圖5-20為利用過硫酸銨去除柴油隨時間之 GC 分析圖，過硫酸銨濃度為500 mM，在一小時左右，整體訊號時有些微下降，去除效率為48.22%，而當三小時過後，去除效率可達到77.78%，圖5-21為兩種方式對於柴油降解效率之結果整理；從氫氧自由基濃度來看，0.1 mM 亞鐵離子僅能產生 $5.65\times 10^{10}$  個，欲達到增加去除效率，需要增加反應時間，而當增加至1 mM 亞鐵離子濃度時( $1.51\times 10^{12}$ 個氫氧自由基)，可有效縮短降解時間，另外從反應動力學上看，由於芬頓反應較為迅速，故可以觀察到芬頓反應在短時間可以達到較高反應效果，爾後會減緩較解效率，也就是說芬頓反應的進行會持續到反應物(過氧化氫或亞鐵離子)其中一方消耗結束即為反應中止，而對於過硫酸銨而言，由於反應較為穩定，即便在500 mM 下所生成的氫氧自由基數量( $9.72\times 10^{10}$ 個氫氧自由基)較1 mM 亞鐵離子( $1.51\times 10^{12}$ 個氫氧自由基)的情況下來的低，但由於產生的量較為穩定，因此也可以提升柴油之降解能力，此部分可以替後續土壤處理的情況做為參考依據，要提升降解效率：1. 可提升氫氧自由基數量 2. 增加氫氧自由基在土壤內的時間。

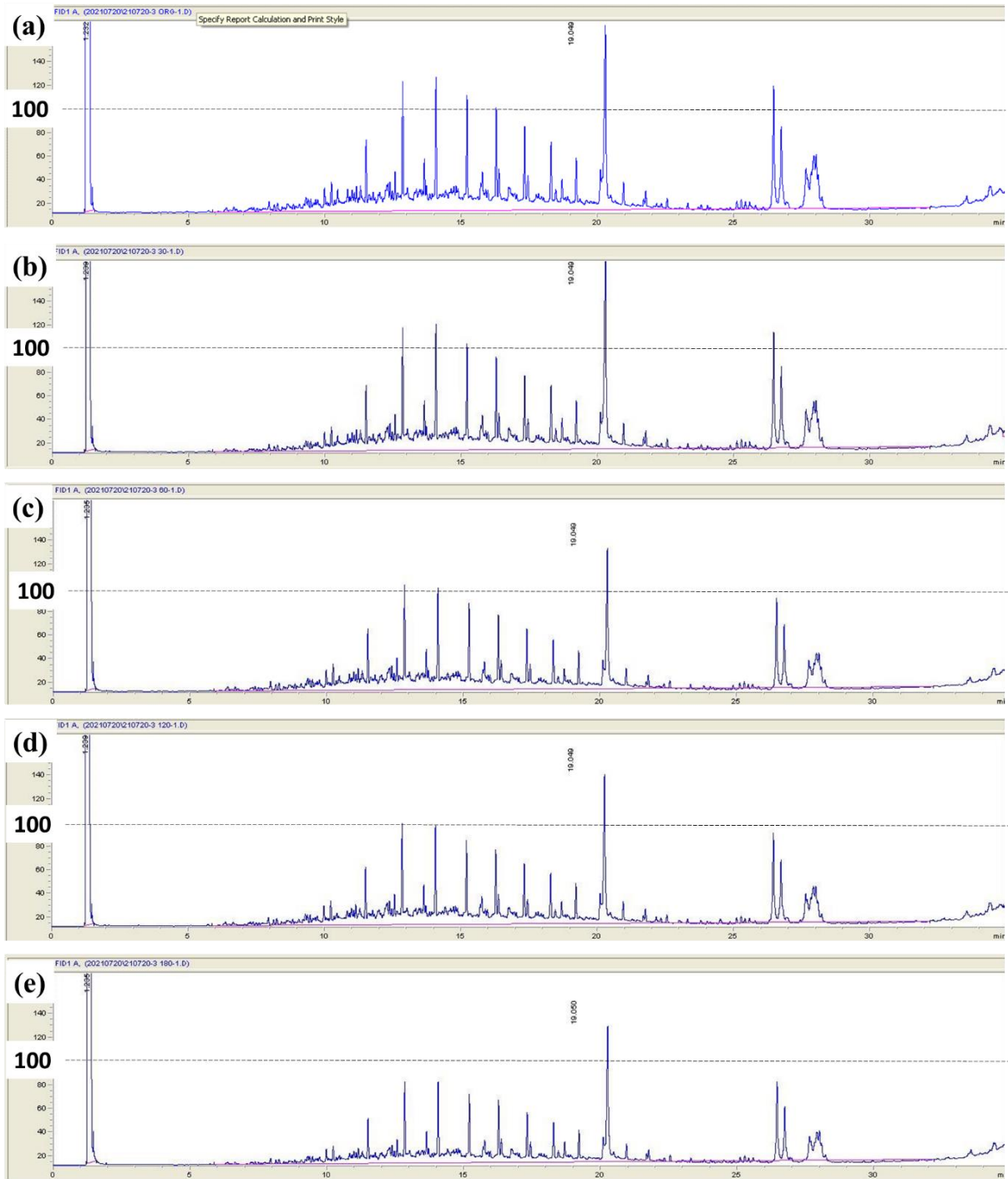


圖5-17 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：0.1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

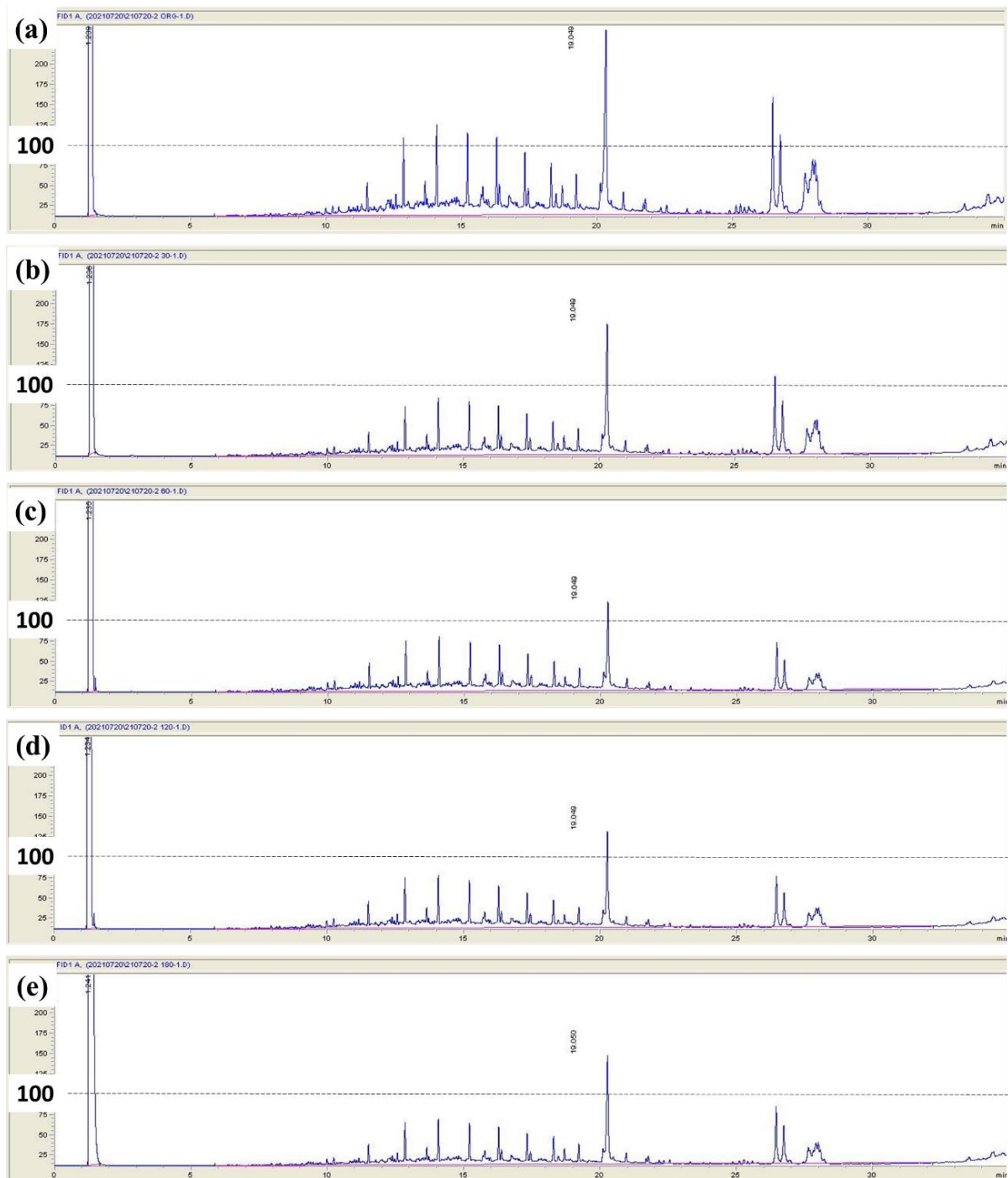


圖5-18 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：0.5 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min

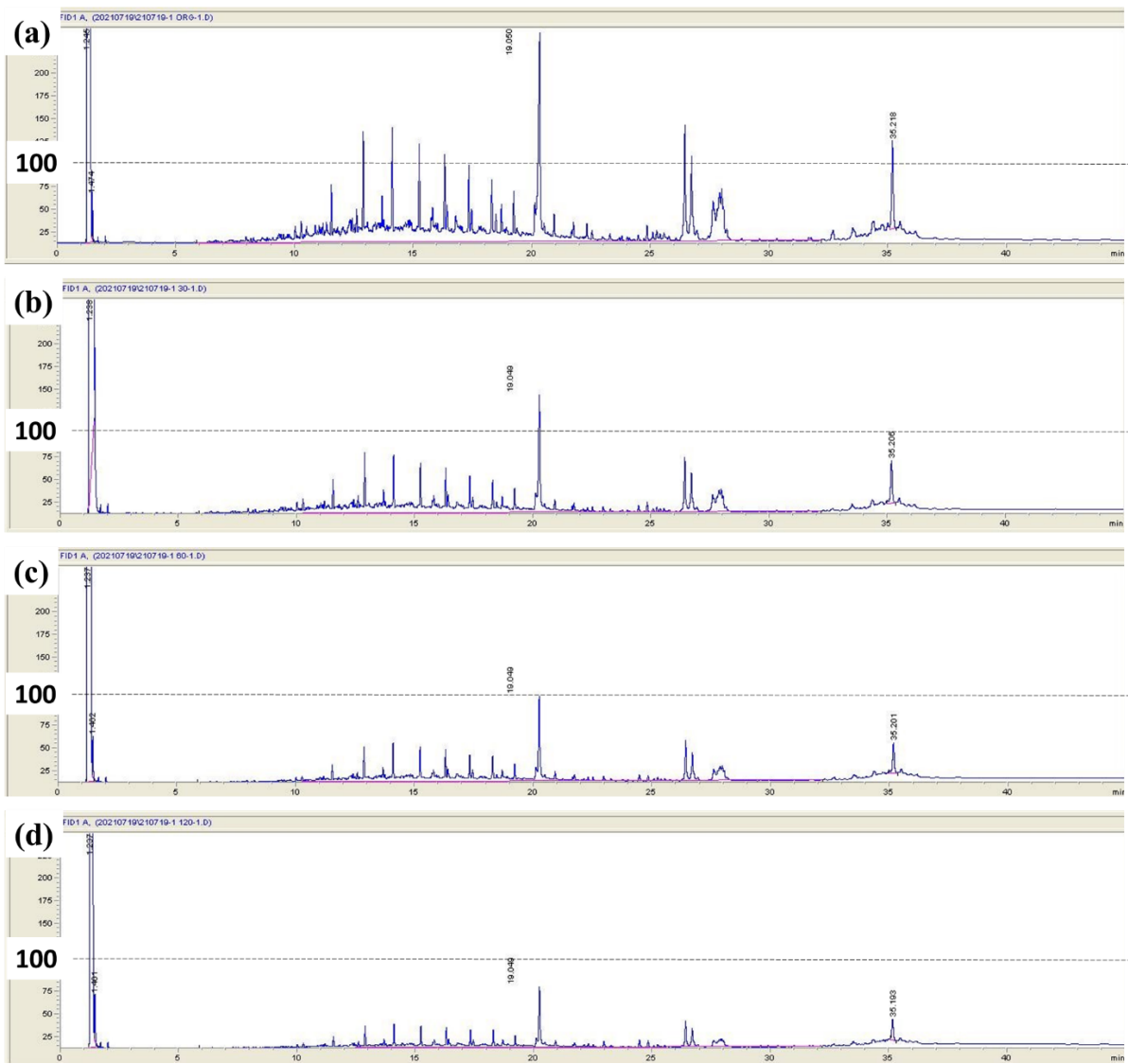


圖5-19 芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min

## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

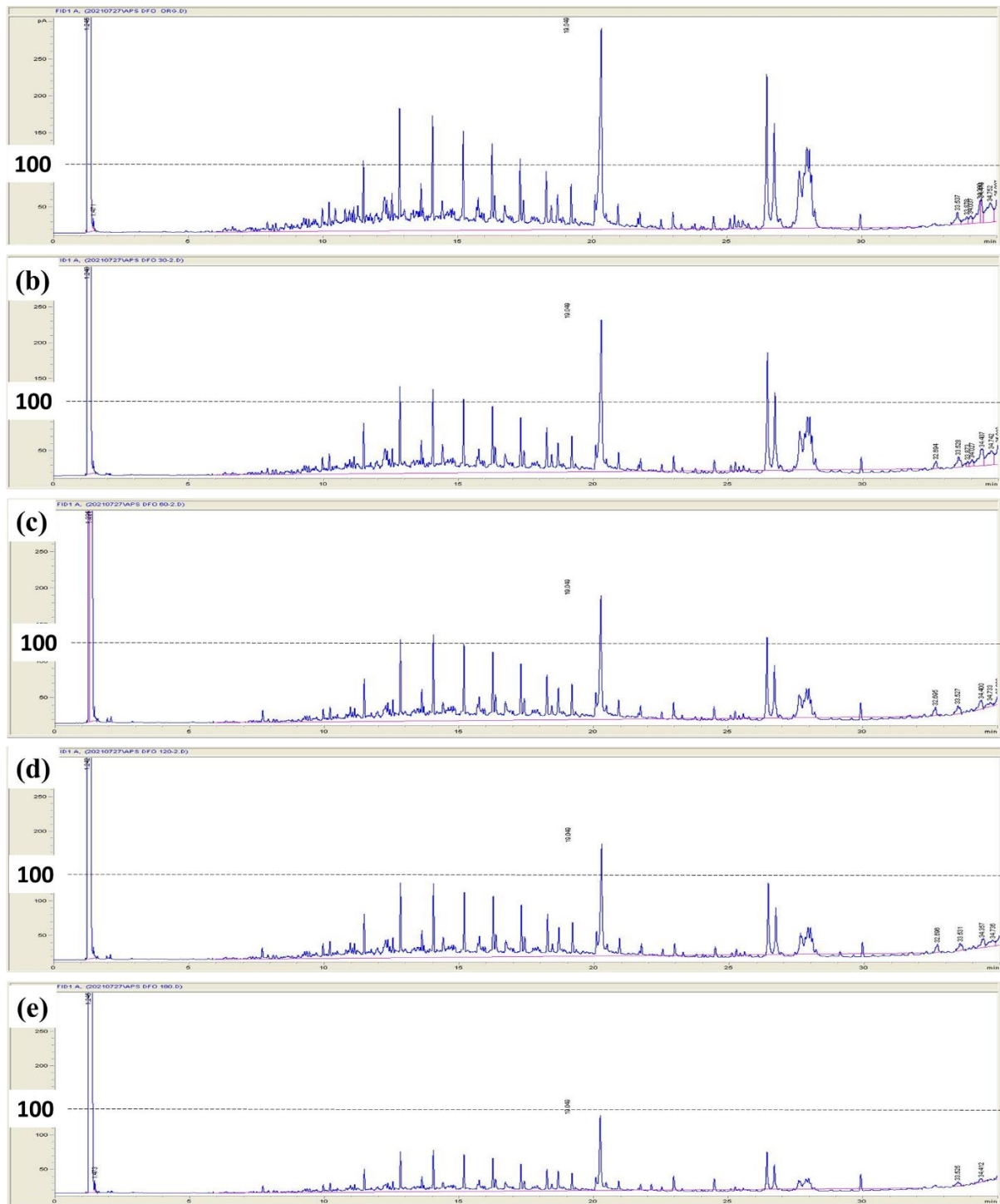


圖5-20 過硫酸銨類芬頓法去除柴油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min



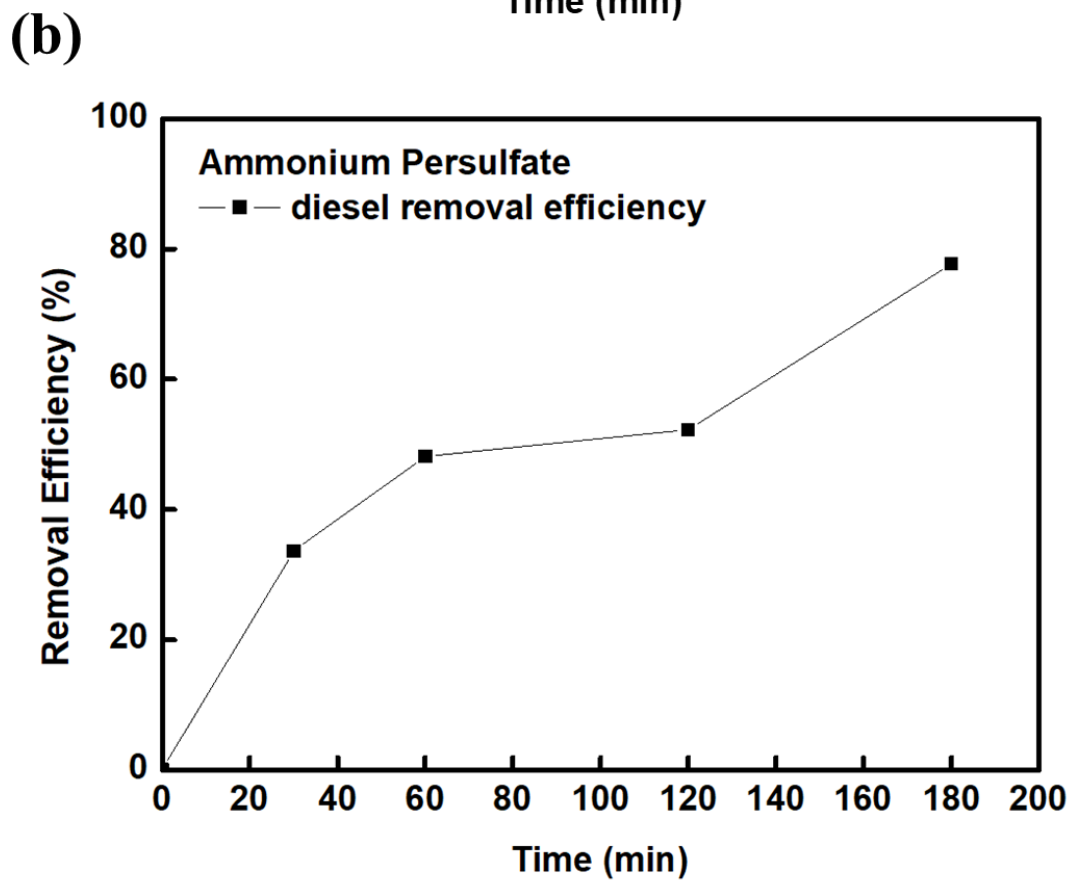
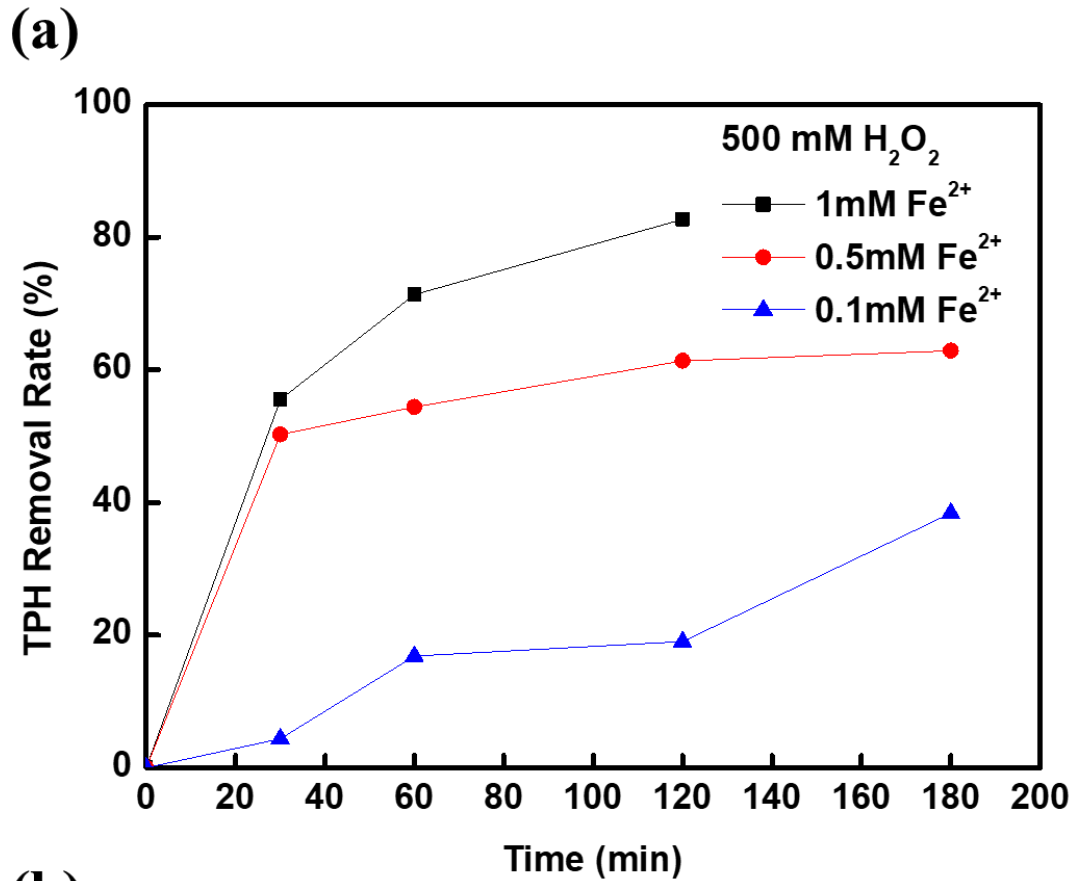


圖5-21 柴油降解效率(a) 芬頓反應；(b)過硫酸銨類芬頓反應



圖5-22及5-23為芬頓反應降解燃料油之 GC 分析結果，同樣固定過氧化氫濃度為500 mM，亞鐵離子濃度分別為1 mM及10 mM，在燃料油的情況下，1 mM亞鐵離子的作用並不明顯(圖5-22)，總石油碳氫化合物之去除效率僅有2.83%，主要原因在於燃料油內主要成分多為碳數較高之烷烴類化合物，因此需要提高亞鐵離子濃度已增加氫氧自由基提高氧化能力；圖5-23為亞鐵離子濃度增加為10 mM對於柴油分解之 GC 分析結果，反應三十分鐘左右，在短碳鏈的部分 GC 訊號已經無法偵測到，代表在高濃度的氫氧自由基情況下，先去除低碳之碳氫化合物，而當反應時間增加時，長碳鏈的部分也整體隨即下降，經過三小時反應後，對於燃料油的去除效率可達到76.85%。圖5-24為過硫酸銨與燃料油進行反應，與芬頓反應結果相近，在短碳鏈的部分也會先被去除，而在高碳數的部分也隨著反應時間增加而被去除，四小時後去除效率可達到86.83%，圖5-25為兩種方式對於柴油降解效率之結果整理；燃料油去除的情況與柴油去除趨勢相當，當欲降解之反應物越複雜時，需要透過較多氫氧自由基進行反應，以芬頓反應而言，亞鐵離子增加至10 mM 時，氫氧自由基數目增加至 $2.14 \times 10^{13}$ 個，而對於500 mM 的過硫酸銨而言，反應時間需要再拉長至四小時左右才會達到相同之去除效率，從此結果可以觀察到針對不同油品進行去除的時候，去除效率會依照反應物的複雜程度而降低，因此，也需要提升氫氧自由基及處理時間作為應用於氫氧自由基應用於土壤處理研究中之重要參考依據。

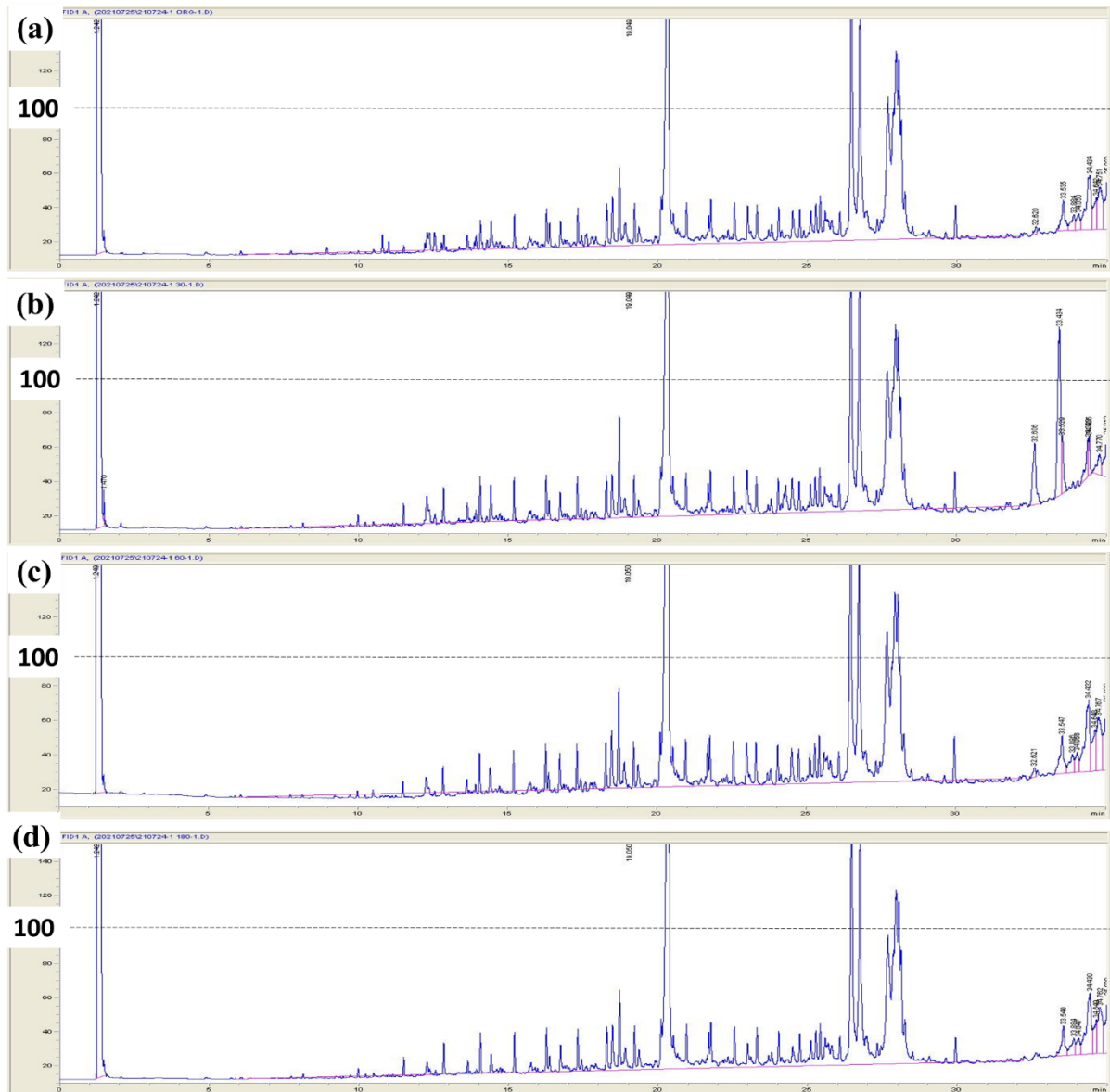


圖5-22芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：1 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 180 min



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

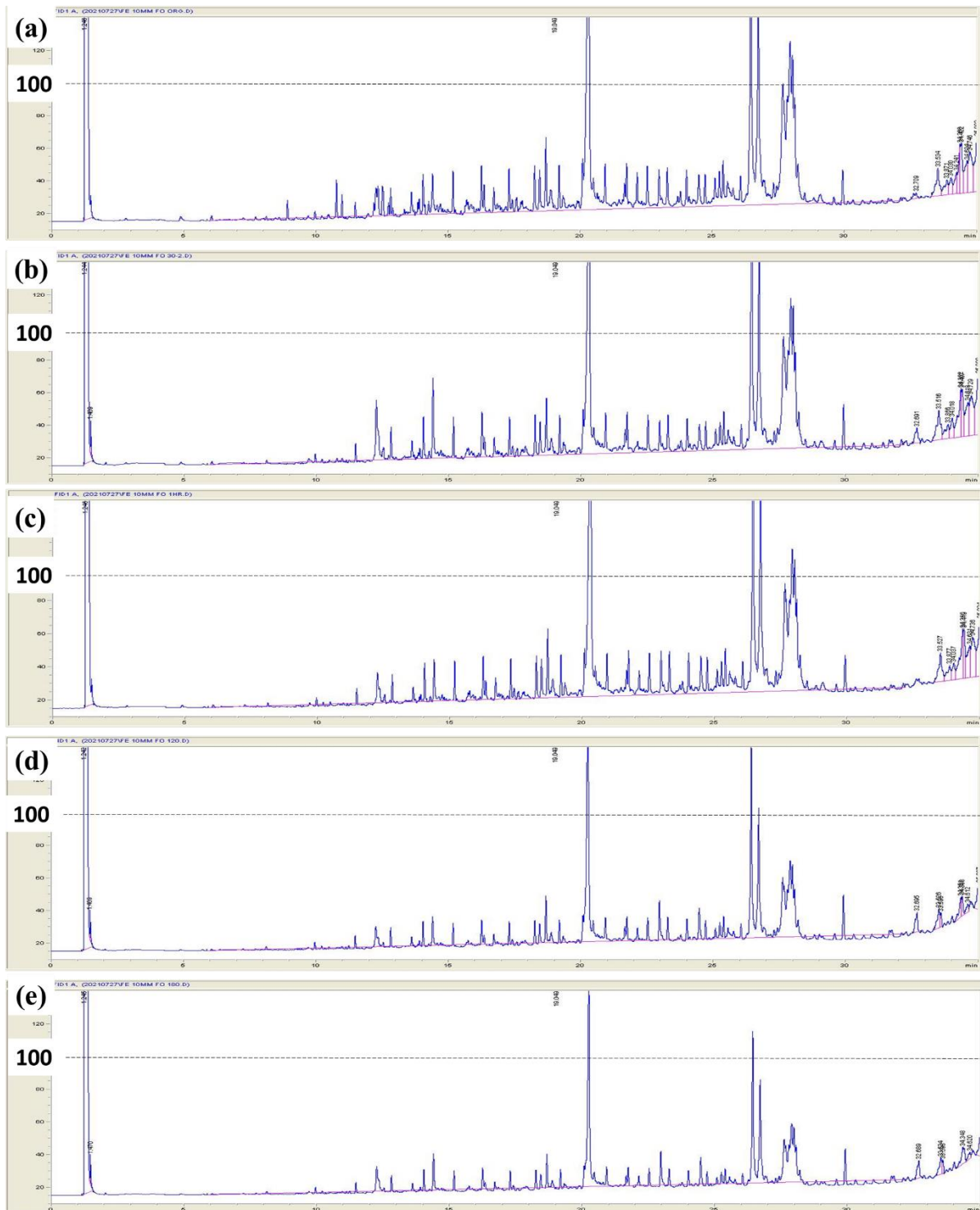


圖5-23芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過氧化氫濃度：500 mM，亞鐵離子：10 mM) (a) 0 min；(b) 30 min；(c) 60 min；(d) 120 min；(e) 180 min

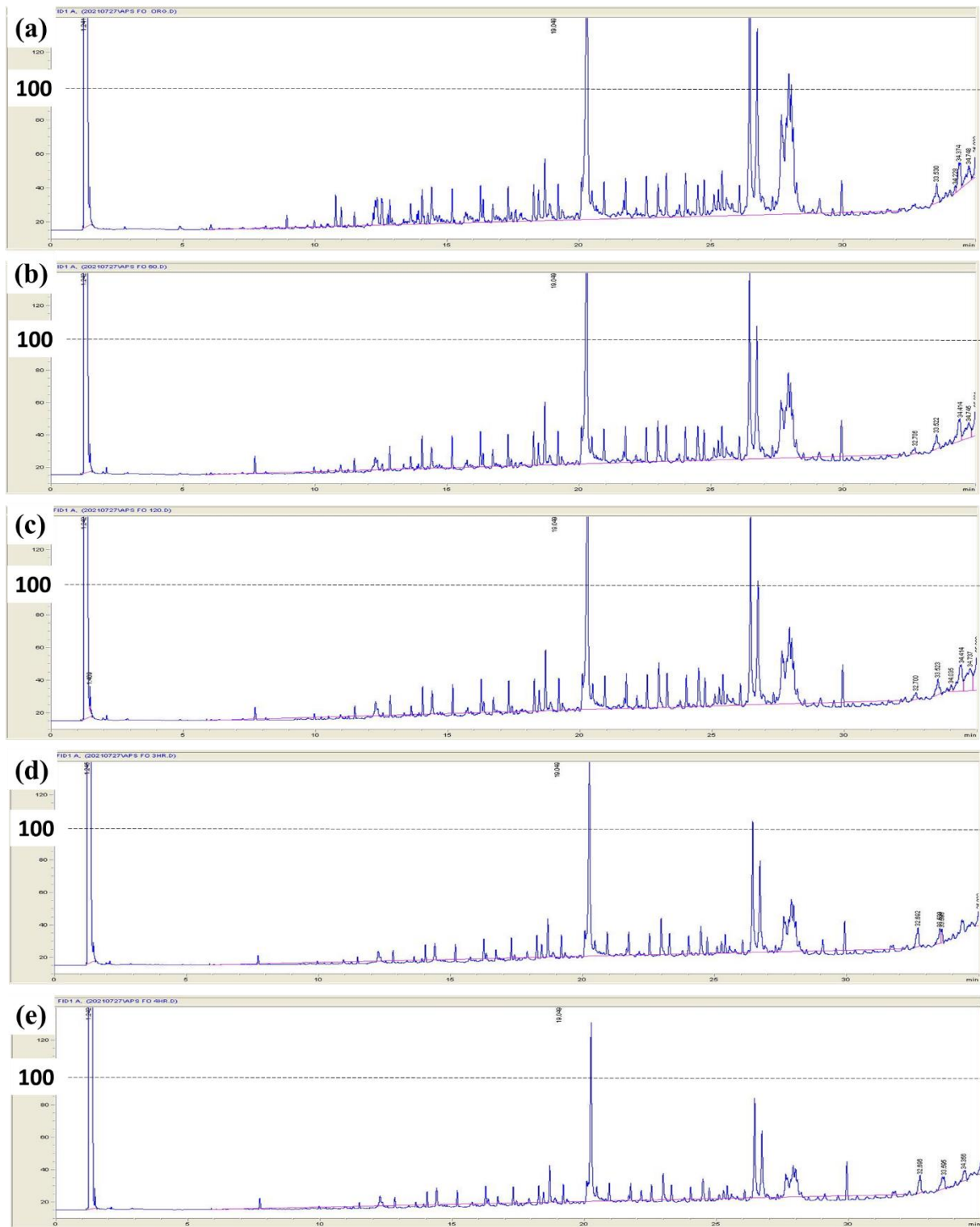


圖5-24過硫酸銨類芬頓法去除燃料油之 GC-FID 分析結果 (過硫酸銨：500 mM) (a) 0 min；(b) 60 min；(c) 120 min；(d) 180 min；(e) 240 min

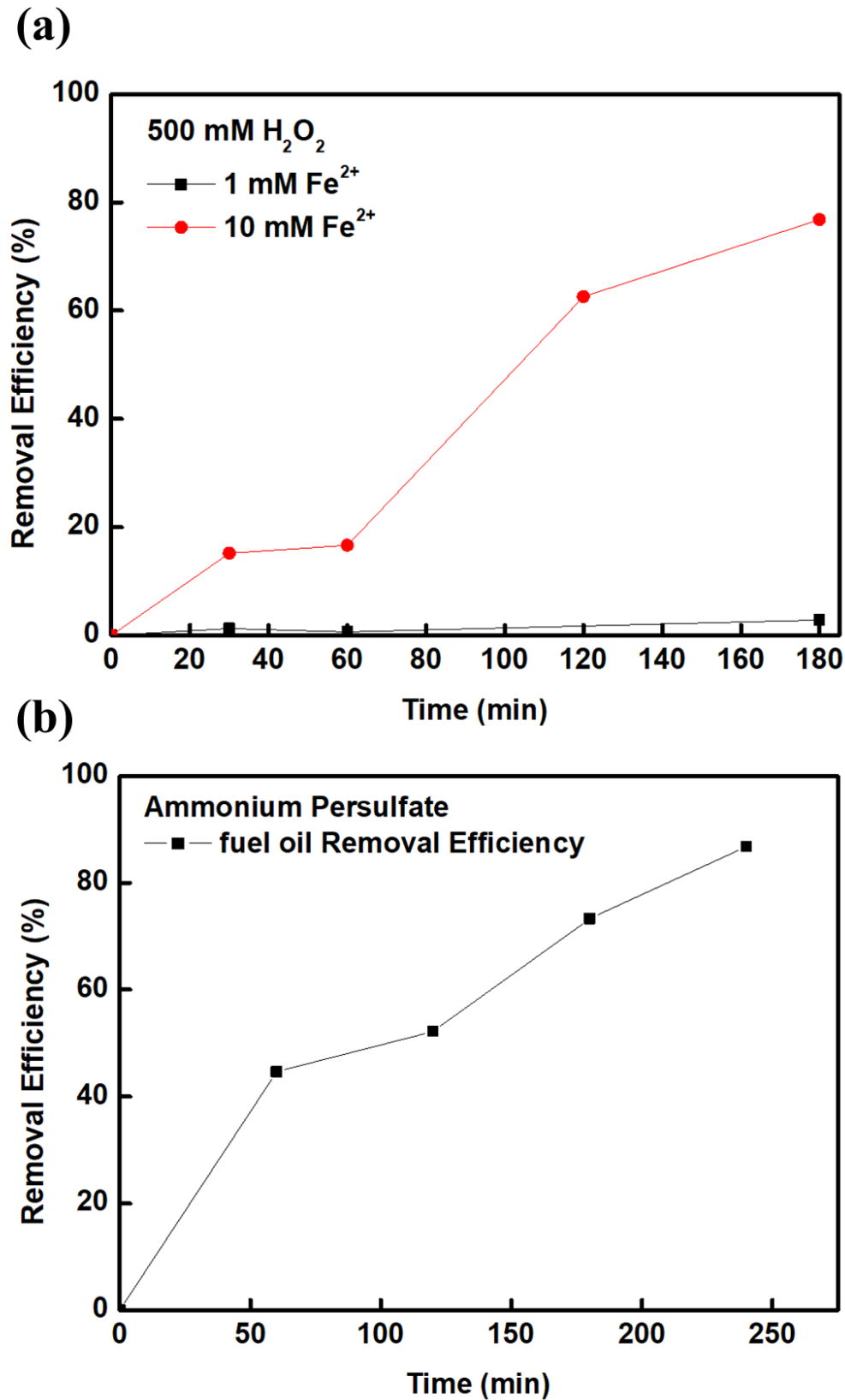


圖5-25 燃料油降解效率(a) 芬頓反應；(b)過硫酸銨類芬頓反應





## 5-4 土壤基本性質

表5-1為本研究測試土壤基本性質測試結果，主要針對土壤 pH 值、有機質以及含水率進行分析。原土 pH 為 $6.49\pm 0.08$ ，當添加柴油或燃料油，其 pH 值提升至6.76，故此土壤為弱酸環境，根據先前透過氫氧自由基降解TPH之結果可以觀察到在弱酸環境下去除效率較好，因此本研究使用土壤呈現弱酸性有助於氫氧自由基之生成；而對於土壤有機質的部分，原土有機質含量大約為 $12.34\pm 0.13\%$ ，並以二氯甲烷萃取並且分析結果發現，沒有 TPH 的訊號產生，代表原土中之有機質不會造成 TPH 分析之誤差；土壤含水率之透過風乾的方式進行，依據乾燥前後所產生之重量差進行計算及評估，其含水量為 $1.09\pm 0.01\%$

圖5-26為本研究土壤之組成分析，砂粒占比66.4%、粉粒占比26%、黏粒占比6.7%，根據美國土壤質地三角形圖可得知，原土壤為砂土，砂土相較於粉土與黏土，相對易於降解。

表5-1 測試土壤性質分析

	pH 值	有機質(%)	含水率(%)
土壤特性	$6.49\pm 0.08$	$12.34\pm 0.13$	$1.09\pm 0.01$

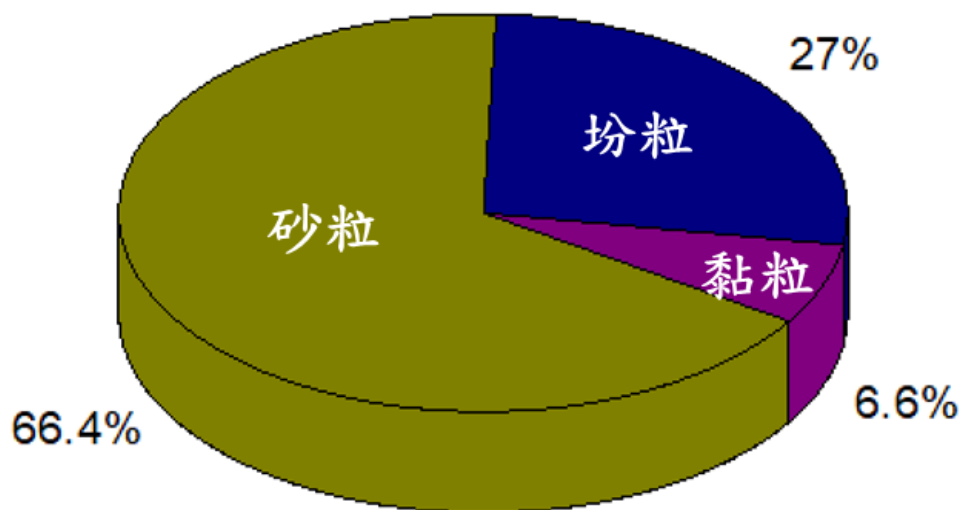


圖5-26 測試土壤質地分析。本研究測試土壤主要以砂粒、粉粒及黏粒所構成



## 5-5 氫氧自由基降解土壤中柴油及燃料油-瓶杯實驗

根據先前的結果，本研究將柴油燃料油與土壤混合，使 TPH 在固相中，並以芬頓反應、過硫酸鹽類芬頓反應，觀察兩種反應對於 TPH 在固相的降解效率，以利後續反應器降解實驗參考。

在芬頓反應時降解短碳鏈較多的柴油，固定過氧化氫濃度為500 mM，亞鐵離子濃度為1 mM、10 mM，經放置長時可得知，在十二小時時，1 mM 的亞鐵離子的去除效率為12.7%，而10 mM 的亞鐵離子在放置十二小時，去除柴油的效率可達43.3%，與亞鐵離子濃度1 mM時，在水相中的同質降解兩小時效率83%相比，在土壤中的 TPH 異質降解較為困難；在含長碳鏈較多的燃料油，也是表現出一樣的特性，在亞鐵離子10 mM時，同質降解反應三小時，去除率可達76%，異質降解則在反應十二小時，去除效率為23.1%。而在時間點的部分，根據圖5-29(a)，不論是柴油或是燃料油，在反應半個小時，去除率大幅提升，但後續趨於平緩，在三小時到十二小時，去除率幾乎沒有變化。

在熱活化過硫酸鹽的類芬頓反應時，固定過硫酸銨濃度為500 mM，在降解土壤中柴油，反應十二小時，效率可達49.8%，燃料油則是可達50.6%，與同質降解柴油的去除率77%、燃料油的去除率86%相比，去除率較低，與芬頓法同質降解與異質降解的差異結果是相符合的。而在時間點的部分，在兩小時去除率大幅提升，後續逐漸趨緩，但與芬頓法不同的是，在反應六小時到十二小時，去除率是有些許上升的，與本研究在定量時所提到的芬頓法反應劇烈但時間較短，過硫酸鹽類芬頓法反應較緩慢但時間較長，是相符合的。

芬頓法在去除 TPH 效率上，柴油的去除率優於燃料油，驗證前面反應物的複雜程度會影響降解效率，但在過硫酸鹽類芬頓法上，在降解柴油時，兩小時的去除率達36%，十二小時後達49.8%，在燃料油的部分在半小時則是32%，十二小時後達50.6%，根據實驗結果可觀察到，短時間產生的氫氧自由基確實會因污染物的複雜度影響去除率，在芬頓法與類芬頓皆有出現此現象，但在類芬頓的部分可觀察到，由於熱活化過硫酸鹽的方式是以緩慢但可較長時的持續供給氫氧自由基，而反應到十二小時，柴油和燃料油的去除效率是相近的；因此結果推測，在降解結構複雜度較高的污染物時，無須短時產生非常大量的氫氧自由基，只須有一個穩定的氫氧自由基供給來源，便可達到與短碳鏈相同的降解效果。

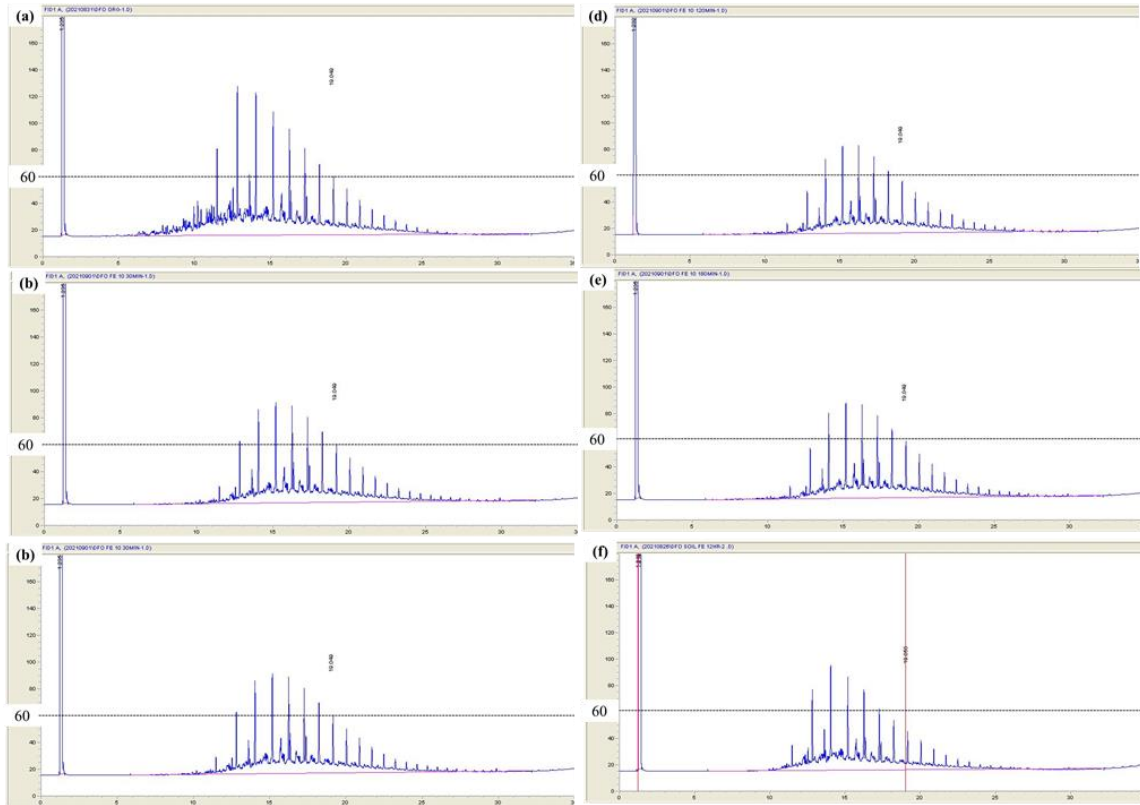


圖5- 27 芬頓法去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 500 mM  $\text{Fe}^{2+}$  : 10 mM) (a) 0 hr ; (b) 0.5 hr ; (c) 1 hr ; (d) 2 hr ; (e) 3 hr ; (f) 12 hr

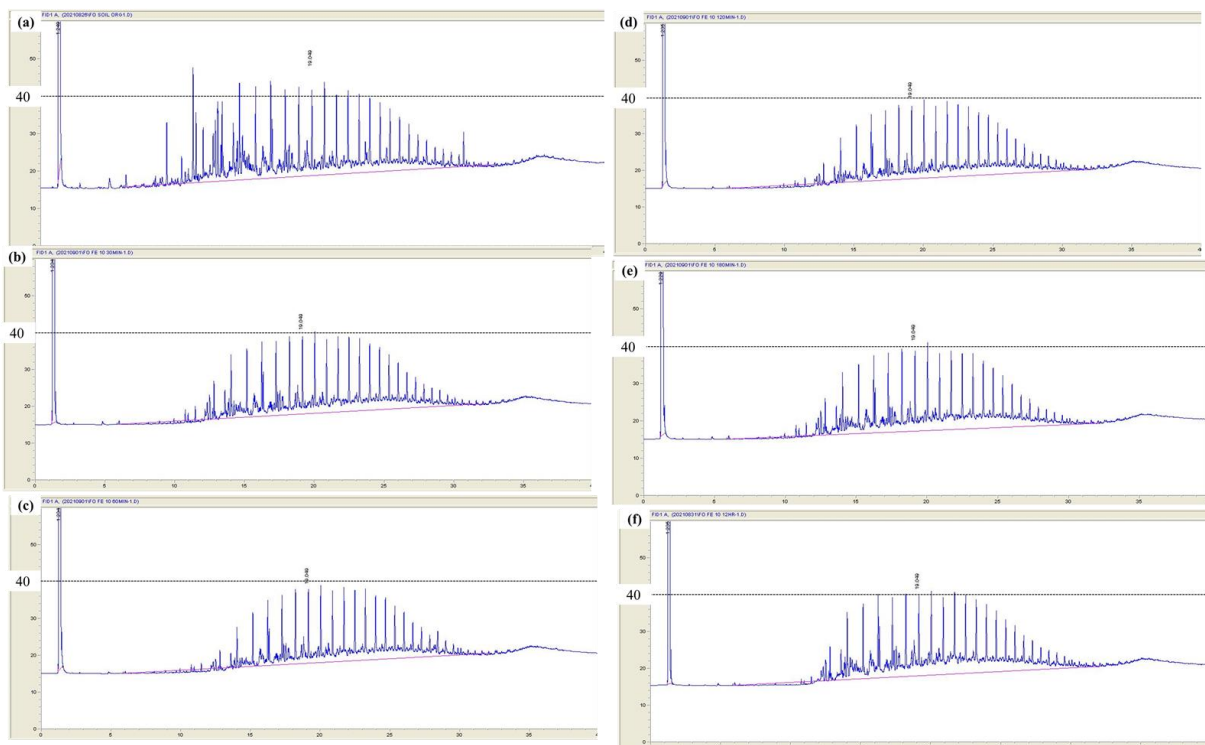


圖5- 28 芬頓法去除土壤中的燃料油之 GC-FID 分析結果 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 500 mM  $\text{Fe}^{2+}$  : 10 mM) (a) 0 hr ; (b) 0.5 hr ; (c) 1 hr ; (d) 2 hr ; (e) 3 hr ; (f) 12 hr



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

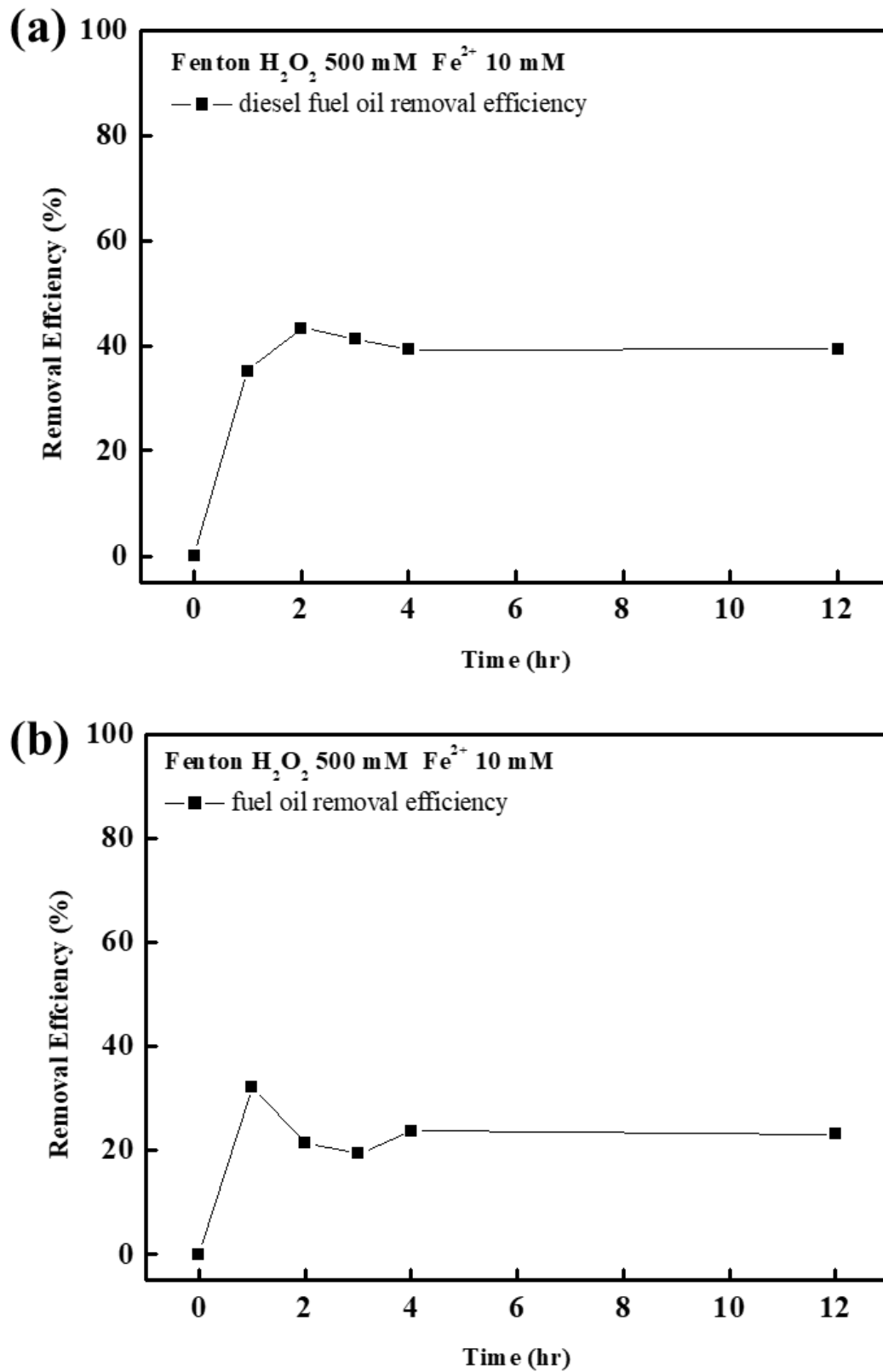


圖5-29 芬頓反應降解 TPH (a)柴油 (b)燃料油

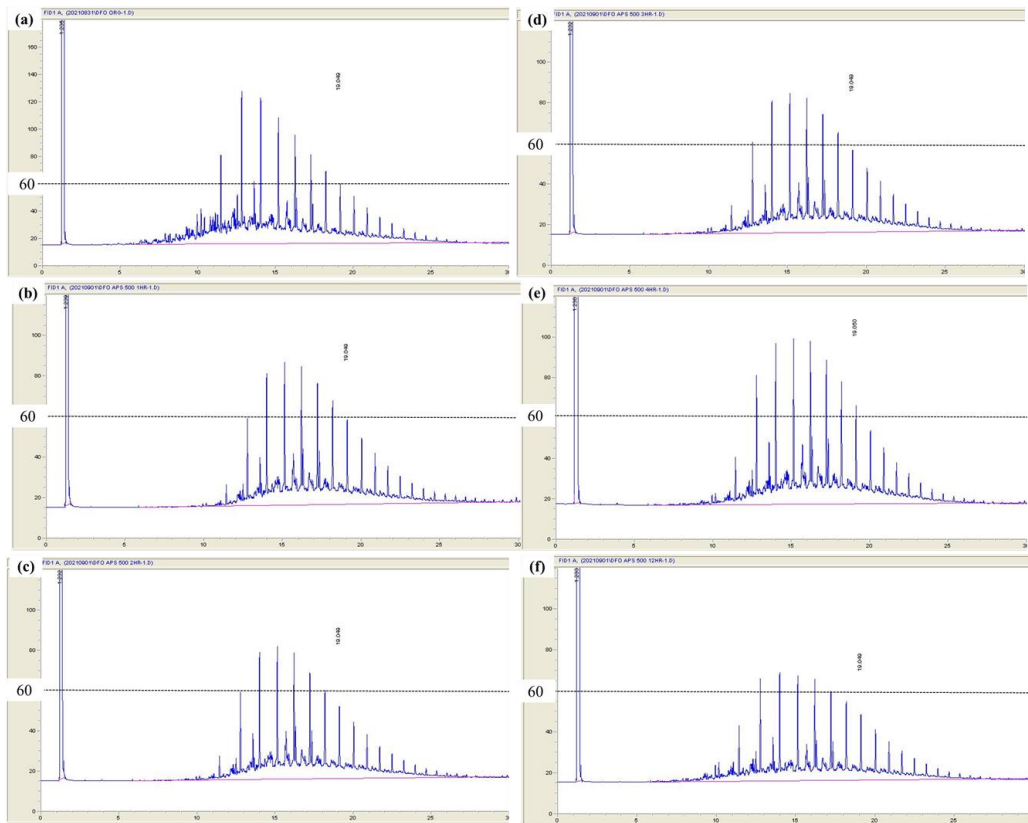


圖5- 30 過硫酸鹽類芬頓去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果 (APS：500 mM )(a) 0 hr ；(b) 1 hr ；(c) 2 hr ；(d) 3 hr ；(e) 4 hr ；(f) 12 hr

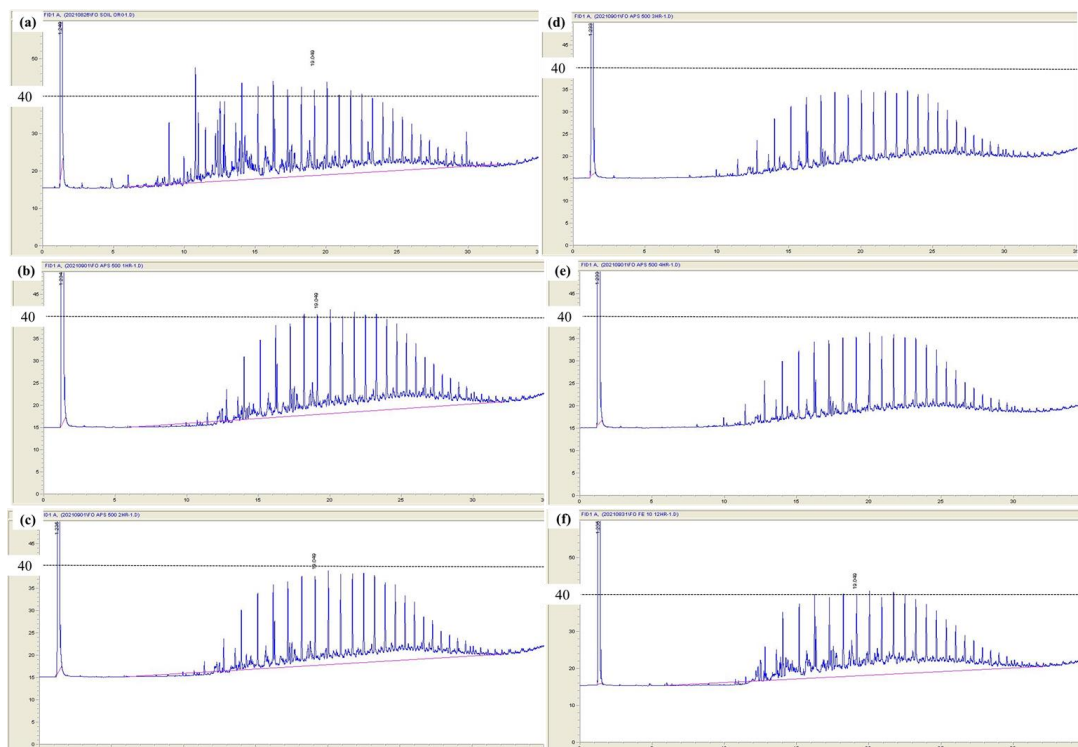


圖5- 31 過硫酸鹽類芬頓去除土壤中的燃料油之 GC-FID 分析結果(APS：500 mM )(a) 0 hr ；(b) 1 hr ；(c) 2 hr ；(d) 3 hr ；(e) 4 hr ；(f) 12 hr

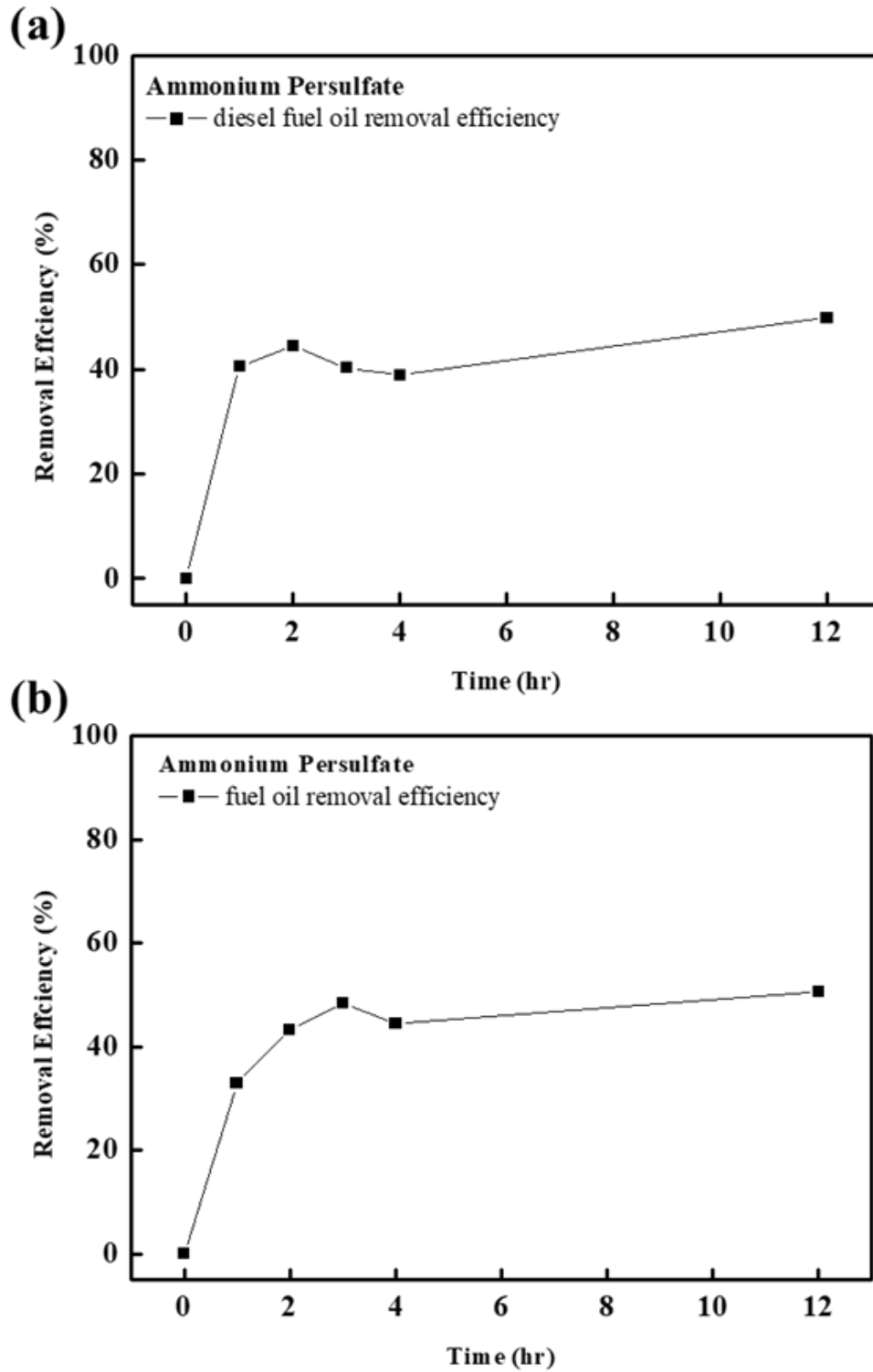


圖5- 32 過硫酸鹽類芬頓反應降解 TPH (a)柴油 (b)燃料油





## 5-6 氫氧自由基降解土壤中柴油及燃料油-流體化床實驗

以第一種泥漿式與碳棒石墨稀電極組合的方式，並持續對系統進行加濕，使反應槽的相對濕度達100%RH，對土壤中的柴油進行降解，由於自圖5-33的GC結果可觀察到，不論是電極有接電或未接電，TPH濃度皆有下降的趨勢，推測為系統幫浦在將氫氧自由基帶入反應槽時，也將反應槽中易揮發TPH帶離反應槽，因此將電極未接電視為空白，扣除系統電極接電濃度，以利計算電極貢獻率，且由於屬於開放系統，誤差較大，因此進行三重複的實驗，以確保效益，並觀察電極對於土壤中TPH的去除效果。圖5-34為TPH在電極有接電或未接電的情況下所計算之TPH去除效率，反應時間為兩小時左右轉換效率可達到40%左右，相較於沒有通電的情況下，去除效率提升約為10%左右，電極貢獻率為25%，而當反應隨時間增加至12小時左右，其轉換效率沒有隨著時間的增加而有明顯的提升，轉換效率從40%增加至45%左右，透過電極產生的氫氧自由基對於TPH降解效率是遠低於過硫酸鹽類芬頓法，在前面EPR定性時可知，電極產生氫氧自由基的速率是極為緩慢的，因此可能是造成透過電極法降解TPH效率低之主要原因。

以第二種泥餅式流體化床與電極布組合進行降解，並嘗試在污染土中添加亞鐵離子，將先前測試的芬頓法結合系統進行實驗，由於過硫酸鹽溶液霧化會銹蝕電極與電線接點造成電極無效，因此並不考慮類芬頓法。以過氧化氫500mM霧化吹入系統，搭配電極對土壤污染物進行降解，根據表5-2，在流體化床系統中，單電極的去除貢獻率為8.1%，而當添加亞鐵離子後，去除貢獻率增加至14.8%，推測在污染土中添加的亞鐵離子，與電極產生但未被電極本身再度反應為氫氧自由基的過氧化氫反應，達到去除效果提升；在純芬頓法中在土中添加亞鐵離子的去除貢獻率為21.4%，未添加則是14.5%，顯示芬頓法在系統中可貢獻去除率；將電極與芬頓法進行結合，系統的去處貢獻率可達65.9%，與單純電極或單芬頓法，去除貢獻率有所提升。結果顯示，市售電極若需與流體化床系統結合進行離地處理，需添加芬頓法，所產生的氫氧自由基才足以對土壤中的TPH達到降解的效果。



# 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

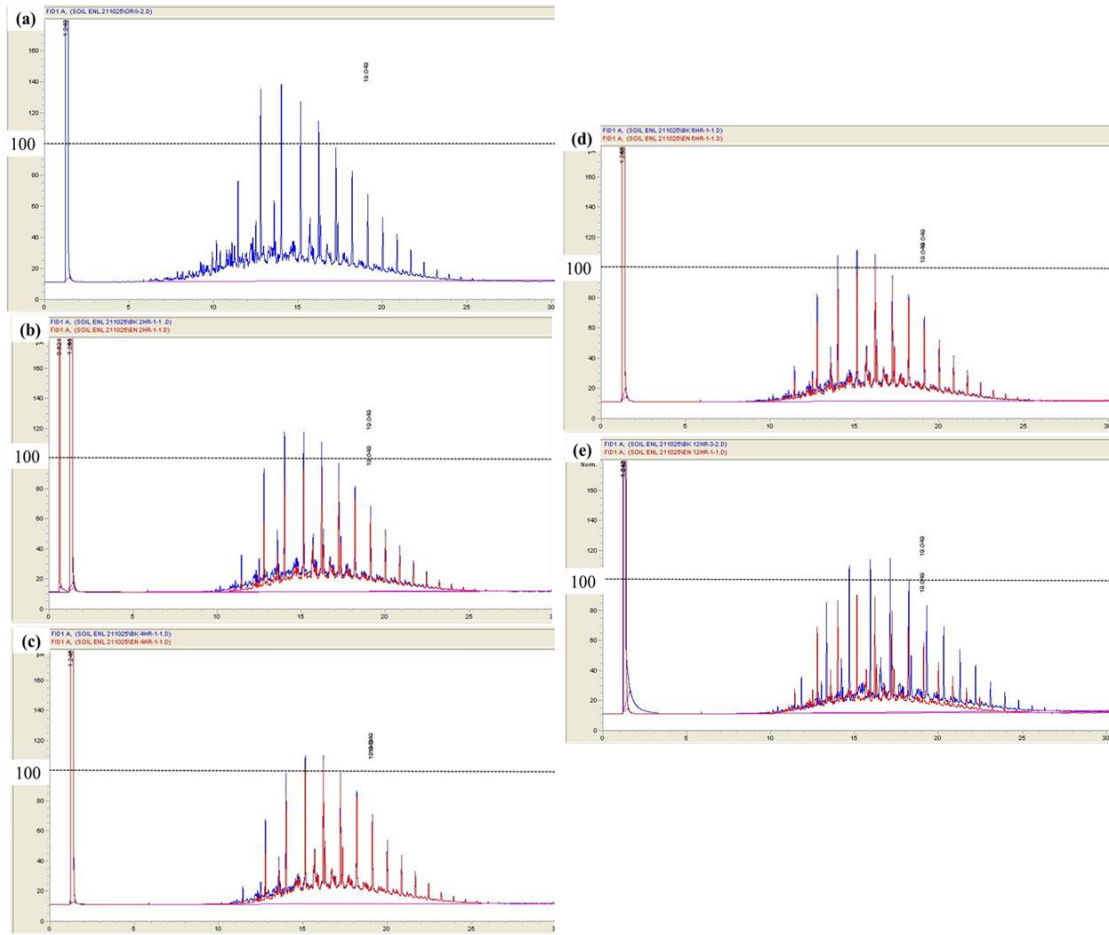


圖5- 33 泥漿式流體化床去除土壤中的柴油之 GC-FID 分析結果(a) 0 hr ；(b) 2 hr ；(c) 4 hr ；(d) 8 hr ；(e) 12 hr

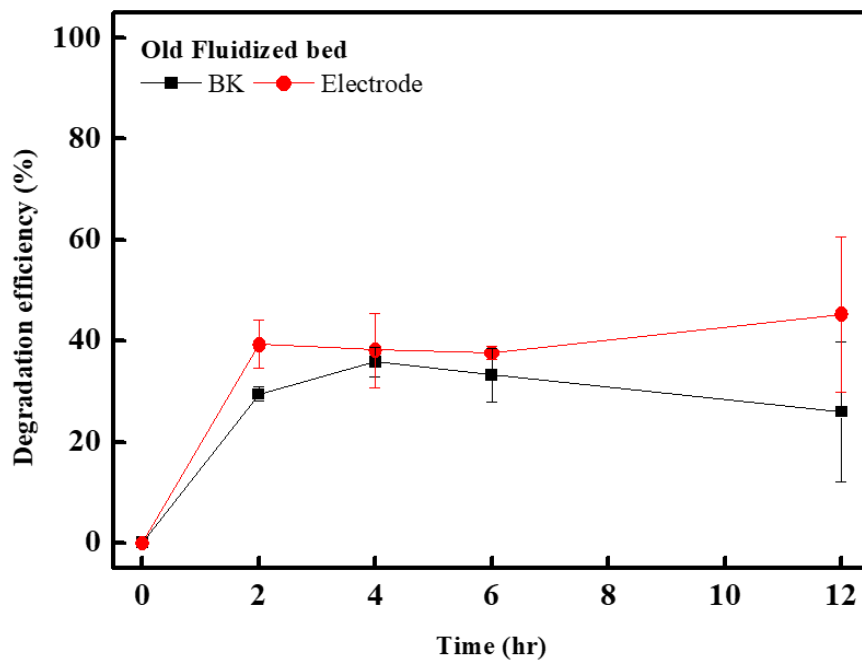


圖5- 34 泥漿式流體化床降解 TPH

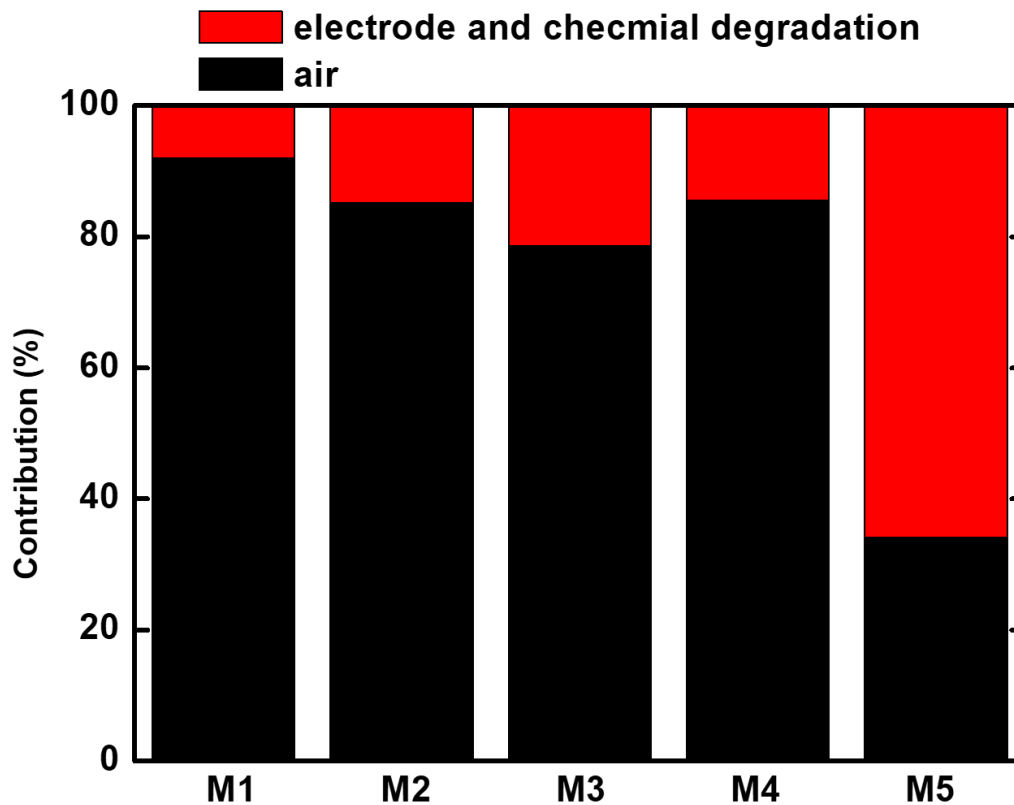


圖5- 35 比較產生不同自由基方式降解 TPH 貢獻度

表5- 2 泥餅式流體化床降解柴油條件測試

	方法	去除效率	氣體逸散貢獻	電極降解貢獻
M1	單用電極	40.9%	91.9%	8.1%
M2	Fe <sup>2+</sup> + 電極	39.22%	85.2%	14.8%
M3	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.59%	78.6%	21.4%
M4	雙氧水	31.71%	85.5%	14.5%
M5	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 電極	13.5%	34.1%	65.9%

成本計算部分，以單用電極計算為主。

110年度營業用夏月電價 6 月至 9 月 5.44 元/度；營業用非夏月電價 4.48 元/度。  
電極電源以一般 USB 充電器驅動，以  $5\text{ w}=0.005\text{ kw}$  計算，添加至 2 個電極數。

$0.005\text{ kW} \times 12\text{ hour} \times (5.44 \times 1/3 + 4.88 \times 2/3) \times 2 = 0.576\text{ NTU}/30\text{ g soil}$   
幫浦為 King Lee air pump，消耗瓦數為  $30\text{ w}=0.03\text{ kw}$  計算

$0.03\text{ kW} \times 12\text{ hour} \times (5.44 \times 1/3 + 4.88 \times 2/3) = 1.727\text{ NTU}/30\text{ g soil}$   
總金額為

$$0.576 + 1.727 = 2.303\text{ NTU}/30\text{ g soil} = 76.76\text{ NTU}/\text{ton soil}$$



# 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

根據2002年歐盟執行委員會以問卷調查歐盟國家各類離地污染整治技術應用所計算該處理方法之成本進行比較。

表5-3 處理技術成本比較

處理方法	生物處理	土壤洗淨法	安定/固化/ 去移動化	熱處理	本專案實驗室處理成本
每噸 處理費用	600~ 2400 元	600~ 1800 元	1800~ 7500 元	900~ 2400 元	76.76 元

雖說本專案相對處理成本較低，但在處理效率上所需的電極數還未確定，因此以目前估算。



## 7 結論與建議

本研究期末報告主要針對三種方式：芬頓法、過硫酸銨類芬頓法及市售電極產生氫氧自由基，其中變數主要為控制反應物濃度以、環境 pH 值及反應時間進行定性及定量分析，透過 EPR 分析結果可以說明三者反應皆會產生氫氧自由基，芬頓法與過硫酸銨類芬頓法，隨著反應物濃度增加，氫氧自由基的訊號也會隨之提升，但反應物濃度過高時，可能會造成氫氧自由基自行反應的情況，進而將低氫氧自由基之反應性，而在市售電極可發現，反應時間越長，後續產生的氫氧自由基會將 DMPO-OH 氧化，顯示後續仍有氫氧自由基產生，但其產生的速率較芬頓法與過硫酸銨類芬頓法還要慢得多，芬頓與過硫酸銨類芬頓法皆可在十分鐘內便產生訊號，但電極則須在四小時才產生訊號，這點也反應在定量上；透過定量分析結果可以證實先前 EPR 的推論，芬頓法與過硫酸銨類芬頓法對於 *p*-CBA 的降解，可透過一階動力學計算出氫氧自由基濃度在高反應濃度的情況下所產生出的氫氧自由基濃度會達到飽和狀態，以本實驗之芬頓反應最高會產生  $2.14 \times 10^{13}$  個氫氧自由基 (10 mM 亞鐵離子 + 500 mM 過氧化氫)，而過硫酸銨類芬頓反應最高可產生  $1.07 \times 10^{11}$  個氫氧自由基 (500 mM 過硫酸銨)，在市售電極的部分，由於其產生的氫氧自由基效率較慢，因此對於 *p*-CBA 並無產生降解效果，無法進一步計算其產生的氫氧自由基數量；而透過定性及定量分析結果可以觀察到，芬頓法與過硫酸銨類芬頓法進行之最佳條件皆為酸性環境，而市售電極則是顯示其產生氫氧自由基效率較慢的問題。

以對於柴油及燃料油之去除效率而言，芬頓反應在三小時內可以達到 82.69% 及 76.85%，而對於類芬頓反應可以達到 77.78% 及 86.83%，透過氫氧自由基去除燃料油較柴油需要高氫氧自由基數量及反應時間。在後續的流體化床設計中，需要了解需要多少氫氧自由基才能去除土壤中受污染的柴油及燃料油，從目前的結果可以了解到需要產生 21.4 兆個氫氧自由基於三小時內可以去除 82.69% 的柴油及 76.85% 的燃料油，透過這個部分可供後續流體化床之設計。

以芬頓法與過硫酸銨類芬頓法的去除土壤 TPH 瓶杯實驗測試結果得知，芬頓法在降解柴油與燃料油的效率別為 43.3% 與 21.3%，過硫酸銨類芬頓法的去除效率則是 49.8% 與 50.6%，以相同氫氧自由基的量，去除土壤中 TPH 的異質降解，較去除水中 TPH 的同質降解更為困難；而在過硫酸鹽類芬頓法則顯示，非瞬間大量產生氫氧自由基，但能持續性的供給，對於降解結構較為複雜的污染物式有利的。

在流體化床降解系統中可觀察到，在土壤中添加亞鐵離子，可提升電極去除率，推測為未與電極反應未全部轉化為氫氧自由基的過氧化氫，與土壤中的亞鐵離子進行反應，達到降解效率提升；而由於市售電極產生的氫氧自由基量極少，但能達持續對系統供給，因此需搭配芬頓法操作，提高氫氧自由基的產量，



可將去除貢獻率提高至65.9%，對比純電極的8.1%、14.8%，與純芬頓法的21.4%效果更好。

以該系統進行離地處理，可達連續式供給氫氧自由基，以達完全反應複雜度較高的污染物，針對目前系統的部分也提出一些可能可以改善的方式，以利未來應用於油污染場址中處理受污染土壤。

- (1) 電極數量的提升：由於目前受限於流體化床及電極模組的限制，因此在氫氧自由基的產量較為不穩定，因此在氫氧自由基數量上較無法預期數量，因此在本研究中透過添加亞鐵離子於土壤中，同時也將增濕器中添加低濃度雙氧水催化自由基於土壤中產生，雖效果有提升，但不顯著，因此對於未來改善的方式可以針對電極的數量進行提升，達到足夠之氫氧自由基濃度。
- (2) 流體化床設置：目前流體化床的部分主要針對乾土跟濕土的部分進行測試，所以對於氫氧自由基在流體化床中會縮短所停留的時間可能會有所影響，如果可以有效提升氫氧自由基在流體化床中的反應時間，可以增加去除效率，因此，在流體化床的設計上可以轉向為氣泡床的形式，讓土壤散佈於水中，帶有氫氧自由基之流體在水中以微氣泡的方式進行反應，透過氣泡讓土壤中的TPH附著於微氣泡表面，而當氣泡產生破裂時，得以將氣泡中的氫氧自由基釋放，進而作用於TPH，期望達到降解TPH之目的。





## (六) 參考文獻

1. Befkadu, A.A. and Q. Chen, *Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review*. *Pedosphere*, 2018. **28**(3): p. 383-410.
2. Jørgensen, K.S., J. Puustinen, and A.M. Suortti, *Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles*. *Environmental Pollution*, 2000. **107**(2): p. 245-254.
3. Rubinos, D.A., et al., *Using the Landfarming Technique to Remediate Soils Contaminated with Hexachlorocyclohexane Isomers*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007. **181**(1): p. 385-399.
4. Streche, C., et al., *Decontamination of Petroleum-Contaminated Soils Using The Electrochemical Technique: Remediation Degree and Energy Consumption*. *Scientific Reports*, 2018. **8**(1): p. 3272.
5. Klamerus-Iwan, A., et al., *Influence of Oil Contamination on Physical and Biological Properties of Forest Soil After Chainsaw Use*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015. **226**(11): p. 389.
6. Javanbakht, G. and L. Goual, *Impact of Surfactant Structure on NAPL Mobilization and Solubilization in Porous Media*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. **55**(45): p. 11736-11746.
7. Karthick, A., B. Roy, and P. Chattopadhyay, *A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil*. *Journal of Environmental Management*, 2019. **243**: p. 187-205.
8. Liu, J., et al., *Effects of surfactants on the remediation of petroleum contaminated soil and surface hydrophobicity of petroleum hydrocarbon degrading flora*. *Environmental Engineering Research*, 2021. **26**(5): p. 200384-0.
9. Cheng, M., et al., *Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **314**: p. 98-113.
10. Torres, L.G., J.L. Orantes, and R. Iturbe, *Critical micellar concentrations for three surfactants and their diesel-removal efficiencies in petroleum-contaminated soils*. *Environmental Geosciences*, 2003. **10**(1): p. 28-36.
11. Gitipour, S., M. Hedayati, and E. Madadian, *Soil Washing for Reduction of Aromatic and Aliphatic Contaminants in Soil*.



- CLEAN – Soil, Air, Water, 2015. **43**(10): p. 1419-1425.
12. Urum, K. and T. Pekdemir, *Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing*. Chemosphere, 2004. **57**(9): p. 1139-50.
  13. Zhang, P., et al., *Sorption and desorption characteristics of anionic surfactants to soil sediments*. Chemosphere, 2018. **211**: p. 1183-1192.
  14. Iglesias, O., M.A. Sanromán, and M. Pazos, *Surfactant-Enhanced Solubilization and Simultaneous Degradation of Phenanthrene in Marine Sediment by Electro-Fenton Treatment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(8): p. 2917-2923.
  15. Jahan, R., et al., *Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: Physicochemical properties and applications*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **275**: p. 102061.
  16. Nguyen, T.T., et al., *Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation*. Water Res, 2008. **42**(6-7): p. 1735-43.
  17. Olanmi, I.O. and R.W. Thring, *Evaluating rhamnolipid-enhanced washing as a first step in remediation of drill cuttings and petroleum-contaminated soils*. Journal of Advanced Research, 2020. **21**: p. 79-90.
  18. Lai, C.-C., et al., *Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1): p. 609-614.
  19. Datta, P., P. Tiwari, and L.M. Pandey, *Oil washing proficiency of biosurfactant produced by isolated Bacillus tequilensis MK 729017 from Assam reservoir soil*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020. **195**: p. 107612.
  20. Nasiri, M.A. and D. Biria, *Extraction of the indigenous crude oil dissolved biosurfactants and their potential in enhanced oil recovery*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **603**: p. 125216.
  21. Lipczynska-Kochany, E., G. Sprah, and S. Harms, *Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the fenton reaction*. Chemosphere, 1995. **30**(1): p. 9-20.
  22. Lin, S.H., c.M. Lin, and H.G. Leu, *Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation*. Water Research, 1999. **33**(7): p. 1735-1741.



23. Lu, M.C., et al., *Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent*. J Environ Manage, 2005. **75**(2): p. 177-82.
24. Lindsey, M.E. and M.A. Tarr, *Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide*. Chemosphere, 2000. **41**(3): p. 409-417.
25. Watts, R.J. and S.E. Dilly, *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils*. Journal of Hazardous Materials, 1996. **51**(1): p. 209-224.
26. Watts, R.J., et al., *A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions*. J Hazard Mater, 2000. **76**(1): p. 73-89.
27. Ouriache, H., et al., *Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation*. Chemosphere, 2019. **232**: p. 377-386.
28. Samaksaman, U., et al., *Effect of co-contaminated soil mixtures as fixed/fluidized bed media on pollutants emission under thermal treatment*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016. **13**(2): p. 519-528.
29. Lacson, C.F.Z., et al., *Fluidized-bed Fenton treatment of imidacloprid: Optimization and degradation pathway*. Sustainable Environment Research, 2018. **28**(6): p. 309-314.
30. Liang, C. and H.-W. Su, *Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(11): p. 5558-5562.
31. Xie, X., et al., *Degradation kinetics and mechanism of aniline by heat-assisted persulfate oxidation*. Journal of Environmental Sciences, 2012. **24**(5): p. 821-826.
32. Bo lade, O.P., et al., *Persulphate-based degradation of total petroleum hydrocarbons in contaminated water*. Journal of Physics: Conference Series, 2019. **1378**: p. 032050.
33. Wu, C.G., C.C. Chao, and F.T. Kuo, *Enhancement of the photo catalytic performance of TiO<sub>2</sub> catalysts via transition metal modification*. Catalysis Today, 2004. **97**(2-3): p. 103-112.
34. Khuntia, S., S.K. Majumder, and P. Ghosh, *Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles*. Chemical Engineering Research and Design, 2015. **98**: p. 231-239.
35. Sun, Z., et al., *Innovative process for total petroleum hydrocarbons reduction on oil refinery sludge through microbubble ozonation*.



- Journal of Cleaner Production, 2020. **256**: p. 120337.
36. Du, C. and J. Yan, *Remediation of Phenanthrene-Contaminated Soil Using Non-thermal Plasma Fluidized Bed*, in *Plasma Remediation Technology for Environmental Protection*, C. Du and J. Yan, Editors. 2017, Springer Singapore: Singapore. p. 7-20.
  37. Gagol, M., A. Przyjazny, and G. Boczkaj, *Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 599-627.
  38. Radfarnia, H.R., C. Khulbe, and E.C. Little, *Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials*. Fuel, 2015. **159**: p. 653-658.
  39. Moreira, F.C., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **202**: p. 217-261.
  40. Poza-Nogueiras, V., et al., *Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review*. Chemosphere, 2018. **201**: p. 399-416.
  41. Divyapriya, G. and P.V. Nidheesh, *Importance of Graphene in the Electro-Fenton Process*. ACS Omega, 2020. **5**(10): p. 4725-4732.
  42. Woo, J., et al., *Heteroatom-doped carbon-based oxygen reduction electrocatalysts with tailored four-electron and two-electron selectivity*. Chemical Communications, 2021. **57**(60): p. 7350-7361.
  43. Yan, S., X. Zhang, and H. Zhang, *Persulfate activation by Fe(III) with bioelectricity at acidic and near-neutral pH regimes: Homogeneous versus heterogeneous mechanism*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **374**.
  44. Liu, R. and Y. Zhang, *Mechanism of UV-driven Photoelectrocatalytic Degradation of Berberine Chloride Form Using the ESR Spin-trapping Method*. Photochemistry and Photobiology, 2018. **94**(4): p. 650-658.
  45. Yan, S., X. Zhang, and H. Zhang, *Persulfate activation by Fe(III) with bioelectricity at acidic and near-neutral pH regimes: Homogeneous versus heterogeneous mechanism*. J Hazard Mater, 2019. **374**: p. 92-100.
  46. 蔡孟松, *Impact of Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radical and UV-A Light on the Growth of Microcystis aeruginosa, Cell Integrity and*



*Microcystin Degradation*. 2017.



## 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

### 110年度專案成果績效自評表

#### 一、專案基本資料

填表日期：111 年 01 月 11 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	國立中山大學	專案主持人	黃柏榮
專案名稱	開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤		
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

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)
項目							
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	1	1	0	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	1	
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1	1	1	1	
	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	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	2	
		(2)博士					





## 110年度專案成果績效自評表

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)
才 培 育	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊	1	1	1	1		
		(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)						



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

## (二) 產業面

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 或專利、技術轉移 相關詳細資料)
項目								
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計	3	3	3		
			合計	3	3	3		
		申 請 中	發明	1				
			新型/設計					
			合計	1				
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
C 產 學 研 合	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						



## 110年度專案成果績效自評表

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
項目							(說明未達成原因 或專利、技術轉移 相關詳細資料)
作	8.促成取得 業界科專	件數					
		業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



## 開發氫氧自由基流體化床處理油污染土壤

## (三) 政策面

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 其他詳細資料)
項目							
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.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)



## 110年度專案成果績效自評表

本研究專題主要透過氫氧自由基分解柴油及燃料油，傳統方式主要透過界面活性劑淋洗土壤，然而淋洗後的廢水有可能會造成廢水污染，常見的方式是透過芬頓法進行處理，因此在本研究透過與高利科技股份有限公司合作，利用氫氧自由基流體嘗試直接分解附著於土壤表面之油污；期中報告的部分主要透芬頓法及類芬頓法確立氫氧自由基的數目對於柴油及燃料油處理效率之探討，目前已經有初步的結果，也將此結果投稿於中華民國環境工程學會第三十三屆土壤與地下水研討會，並且計畫執行中也培育了兩位碩士生進行學習到受油污染土壤處理的方法及分析方式；針對技術方面，由於傳統技術沒有特別針對氫氧自由基數量探討對於柴油及燃料油去除之效率分析，因此期望本期中研究報告除了對於後續流體化床的設計有所幫助外，也提供其他研究者歸納出芬頓法及類芬頓法處理油污提升化效率之方法。對於經濟效益而言，本研究主要針對土壤離地處理方式進行探討提過透過無須添加氫氧自由基的方式可以達到對環境友善及高處理效率之目標。