

東海大學環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

利用臭氧微米氣泡去除砂土中三氯乙烯之研究

Removal of Trichloroethene in Soils by
Microbubble Ozonation

研究生：楊宗憲

指導教授：宋孟浩 博士

中華民國一〇一年二月

誌謝

非常感謝指導教授 宋孟浩老師願意在眾多優秀及出色的同儕當中挑選學生成為其第一屆的研究生，學生能夠成為宋孟浩老師的第一屆學生實屬榮幸。在老師的開放及謹慎之教學環境下，學生已經能夠獨當一面地完成老師所交代之研究。即便未來必須面對的是比研究生涯還要辛苦及充滿未知數的職場環境，學生一定會將所學好好地應用於社會，期望未來能夠成為一位可用之人。

初入東海，宗憲能夠在這陌生環境認識到穎彰、理維及 煊根等同窗和啟詮、沂侯、皓瑜、硯勛及慶錡等學弟妹是宗憲的福氣，希望於未來大家能夠彼此互相支持與關心。

最後感謝我最愛的父親、母親、阿公、阿嬤、沛玲及淑雅等親友全力支持我完成碩士學位。怡儒，謝謝妳一直陪伴在我身邊。

楊宗憲 謹致 於

東海大學環境科學與工程學系

中華民國一〇一年二月

摘要

微米氣泡在水溶液中具有高表面積及停留時間長之特性，因此將其與臭氧氣體結合生成之臭氧微米氣泡，將可以有效提高臭氧氣體在水中之溶解度與半衰期。本研究利用臭氧微米氣泡水溶液淋洗含 TCE 之均相及異相砂土管柱，以瞭解臭氧微米氣泡水在不同條件下去除土壤中 NAPL 之成效。上述二類砂土管柱於實驗時均控制於不同之飽和度並以高低二種不同濃度之臭氧微米氣泡水溶液淋洗之。由均相砂土管柱實驗結果顯示，在高 TCE 飽和度狀態下其去除效果有限，反觀在低 TCE 飽和度狀態下其具有最佳之處理效果。而在異相砂土管柱之實驗中發現，在高 TCE 飽和度狀態下其效果依然有限，但是當 TCE 飽和度為 7% 且外圍異相砂土之粒徑為 0.125 mm 時，砂土管柱具有最佳之去除效果。

關鍵字: 臭氧、微米氣泡、均相砂管柱、異相砂管柱、TCE。

Abstract

It has been well known that microbubble possesses a large surface area as well as a long retention time when it is present in water. When ozone microbubble is generated, both its solubility and half-life in water can be enhanced significantly. In this study, homogeneous and heterogeneous sand columns contaminated with TCE were prepared and flushed with solution containing ozone microbubble to test the removal efficiency of TCE NAPL by this new technique against pure water flushing. Degree of saturation and dissolved ozone concentration are two major parameters examined in both homogeneous and heterogeneous sand columns. From results of homogeneous sand columns, it is evident that the addition of ozone microbubble does not enhance the removal efficiency, compared to pure water flushing, under a high degree of TCE saturation. The enhancement is only evident under conditions of low degrees of TCE saturation. Analogously, the removal efficiency is still limited under a high degree of saturation for heterogeneous sand columns. When the degree of saturation is lowered to 7%, the highest enhancement is observed in heterogeneous sand columns.

Keywords: Ozone 、 MicroBubble 、 Homogenous 、 Heterogenous 、 TCE ◦

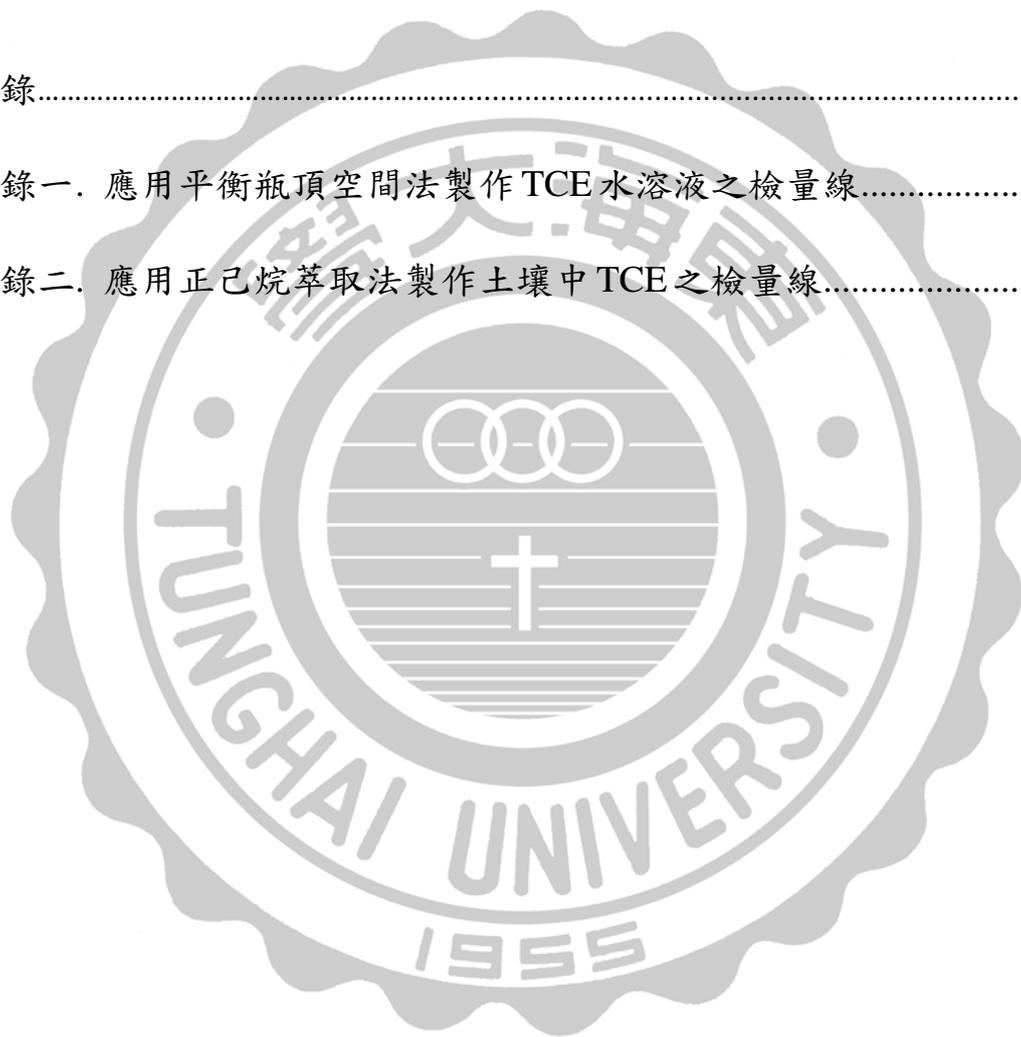
總目錄

| | |
|-------------------------------------|------|
| 摘要..... | I |
| 總目錄..... | III |
| 表目錄..... | VII |
| 圖目錄..... | VIII |
| 第一章 前言..... | 1 |
| 1-1 研究緣起..... | 1 |
| 1-2 研究目的..... | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 土壤及地下水中 NAPL 之污染..... | 3 |
| 2-2 三氯乙烯(Trichloroethylene)之介紹..... | 4 |
| 2-3 土壤及地下水受 DNAPL 污染之現地整治法..... | 6 |
| 2.3.1 界面活性劑移除 NAPL 之機制..... | 6 |
| 2.3.2 界面活性劑與共溶劑沖洗法之風險與缺點..... | 7 |
| 2-4 臭氧(Ozone)之基本性質介紹..... | 8 |
| 2.4.1 臭氧在土壤污染整治上之應用..... | 9 |
| 2-5 微米氣泡之特性及實際應用..... | 11 |
| 第三章 材料與方法..... | 13 |
| 3-1 實驗架構與目標..... | 13 |

| | | |
|-----|-----------------------------------|----|
| 3-2 | 實驗藥品配製..... | 14 |
| | 3.2.1 實驗用純水..... | 14 |
| | 3.2.2 重鉻酸鉀清洗溶液..... | 14 |
| | 3.2.3 液相臭氧濃度檢測液..... | 14 |
| | 3.2.4 氣相臭氧濃度檢測液與檢量線之配製..... | 15 |
| | 3.2.5 三氯乙烯(1000 mg/L)與檢量線之配製..... | 16 |
| 3-3 | 微米氣泡之粒徑量測..... | 18 |
| 3-4 | 利用微米氣泡與散氣盤進行水中臭氧溶解度實驗..... | 19 |
| 3-5 | 水中 TCE 去除實驗..... | 24 |
| | 3.5.1 去除純溶解相 TCE 水溶液實驗..... | 24 |
| | 3.5.2 NAPL TCE 水溶液之去除實驗..... | 24 |
| 3-6 | 砂土管柱中 TCE 去除實驗..... | 25 |
| | 3.6.1 均相砂土管柱中 TCE 之製備..... | 25 |
| | 3.6.2 均相砂土管柱中 TCE 之去除實驗..... | 26 |
| | 3.6.3 異相砂土管柱中 TCE 之製備..... | 30 |
| | 3.6.4 異相砂土管柱中 TCE 之去除實驗..... | 31 |
| 3-7 | 檢測方法..... | 32 |
| | 3.7.1 氣相臭氧濃度檢測方法..... | 32 |
| | 3.7.2 液相臭氧濃度檢測方法..... | 33 |

| | | |
|----------------|---|----|
| 3.7.3 | 溶解相 TCE 水溶液之分析方法..... | 34 |
| 3.7.4 | 土壤中 TCE 分析方法與檢量線之製備..... | 35 |
| 第四章 結果與討論..... | | 37 |
| 4-1 | 微米氣泡大小量測..... | 37 |
| 4-2 | 微米氣泡法與傳統散氣盤法水中臭氧濃度之比較..... | 39 |
| 4-3 | 水中 TCE 去除實驗..... | 41 |
| 4.3.1 | 溶解相 TCE 水溶液之去除實驗..... | 41 |
| 4.3.2 | 含 NAPL 相 TCE 水溶液之去除實驗..... | 44 |
| 4-4 | 均相砂土中 TCE 之去除實驗..... | 48 |
| 4.4.1 | 淋洗 TCE 飽和度為 14 % 之均相砂土管柱..... | 48 |
| 4.4.2 | 淋洗 TCE 飽和度為 3 % 之均相砂土管柱..... | 53 |
| 4.4.3 | 淋洗 TCE 飽和度為 1 % 之均相砂土管柱..... | 57 |
| 4-5 | 異相砂土中 TCE 之去除實驗..... | 62 |
| 4.5.1 | 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土管柱(0.250 mm)..... | 62 |
| 4.5.2 | 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土管柱(0.125 mm)..... | 67 |
| 4.5.3 | 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土管柱(0.250 mm)..... | 71 |
| 4.5.4 | 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土管柱(0.125 mm)..... | 75 |
| 4.5.5 | 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土管柱(0.250 mm)..... | 79 |
| 4.5.6 | 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土管柱(0.125 mm)..... | 83 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 第五章 結果與討論..... | 89 |
| 5-1 結論..... | 89 |
| 5-2 建議..... | 90 |
| 參考文獻..... | 91 |
| 附錄..... | 94 |
| 附錄一. 應用平衡瓶頂空間法製作TCE水溶液之檢量線..... | 94 |
| 附錄二. 應用正己烷萃取法製作土壤中TCE之檢量線..... | 95 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 2-1 臭氧氧化還原反應及其氧化電位..... | 8 |
| 表 3-1 氣相層析儀搭配火焰離子化偵測器(GC-FID)之操作條件..... | 17 |
| 表 4-1 TCE 飽和度為 14%之均相砂土實驗參數..... | 48 |
| 表 4-2 TCE 飽和度為 3 %之均相砂土實驗參數..... | 53 |
| 表 4-3 TCE 飽和度為 1 %之均相砂土實驗參數..... | 57 |
| 表 4-4 TCE 飽和度為 30 %之異相砂土(0.250 mm)實驗參數..... | 62 |
| 表 4-5 TCE 飽和度為 30 %之異相砂土(0.125 mm)實驗參數..... | 67 |
| 表 4-6 TCE 飽和度為 15 %之異相砂土(0.250 mm)實驗參數..... | 71 |
| 表 4-7 TCE 飽和度為 15 %之異相砂土(0.125 mm)實驗參數..... | 75 |
| 表 4-8 TCE 飽和度為 7 %之異相砂土(0.250 mm)實驗參數..... | 79 |
| 表 4-9 TCE 飽和度為 7 %之異相砂土(0.125 mm)實驗參數..... | 83 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2-1 受到 DNAPL 污染之土壤地下水。..... | 5 |
| 圖 3-1 微米氣泡產生機構造圖。..... | 19 |
| 圖 3-2 散氣盤系統。..... | 20 |
| 圖 3-3 微米氣泡系統與散氣盤系統實驗裝置設備示意圖。..... | 22 |
| 圖 3-4 均相砂土中 TCE 之製備。..... | 25 |
| 圖 3-5 應用微米氣泡系統整治土壤中 TCE 之實驗裝置設備示意。..... | 27 |
| 圖 3-6 製備完成之均相土壤實驗管柱示意圖。..... | 28 |
| 圖 3-7 異相砂土管柱之 TCE 製備。..... | 30 |
| 圖 3-8 製備完成之異相土壤實驗管柱示意圖。..... | 31 |
| 圖 3-9 平衡瓶頂空間(Equilibrium Headspace)分析法示意圖。..... | 34 |
| 圖 3-10 使用正己烷萃取 TCE 示意圖。..... | 35 |
| 圖 4-1 經由倒立式雷射共軛焦顯微鏡所拍攝之微米氣泡照片。..... | 37 |
| 圖 4-2 本研究使用之微米氣泡粒徑分佈圖。..... | 38 |
| 圖 4-3 微米氣泡法與傳統散氣盤法水中臭氧濃度之差異。..... | 40 |
| 圖 4-4 在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 去除趨勢圖。..... | 42 |
| 圖 4-5 在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 去除趨勢圖。..... | 43 |
| 圖 4-6 在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖。..... | 45 |
| 圖 4-7 在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖。..... | 46 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-8 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 49 |
| 圖 4-9 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 55 |
| 圖 4-10 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之質量平衡圖。 | 51 |
| 圖 4-11 均相砂土管柱之無差別與差別流動之示意圖。 | 52 |
| 圖 4-12 TCE 飽和度為 3 % 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 54 |
| 圖 4-13 TCE 飽和度為 3 % 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 55 |
| 圖 4-14 TCE 飽和度為 3 % 在均相砂土之質量平衡圖。 | 56 |
| 圖 4-15 TCE 飽和度為 1 % 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 58 |
| 圖 4-16 TCE 飽和度為 1 % 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 59 |
| 圖 4-17 TCE 飽和度為 1 % 在均相砂土之質量平衡圖。 | 60 |
| 圖 4-18 均相砂土實驗之出流水 TCE 質量累加綜合圖。 | 61 |
| 圖 4-19 TCE 飽和度為 30% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 63 |
| 圖 4-20 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 64 |
| 圖 4-21 TCE 飽和度為 30% 在異相砂土之質量平衡圖。 | 65 |
| 圖 4-22 TCE 飽和度為 30% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 68 |
| 圖 4-23 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 69 |
| 圖 4-24 TCE 飽和度為 30% 在異相砂土之質量平衡圖。 | 70 |
| 圖 4-25 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。 | 72 |
| 圖 4-26 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。 | 73 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-27 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之質量平衡圖。..... | 74 |
| 圖 4-28 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。..... | 76 |
| 圖 4-29 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。... | 77 |
| 圖 4-30 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之質量平衡圖。..... | 78 |
| 圖 4-31 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。..... | 80 |
| 圖 4-32 TCE 飽和度為 7 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。.... | 81 |
| 圖 4-33 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之質量平衡圖。..... | 82 |
| 圖 4-34 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。..... | 84 |
| 圖 4-35 TCE 飽和度為 7 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。.... | 85 |
| 圖 4-36 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之質量平衡圖。..... | 86 |
| 圖 4-37 異相砂土(0.250 mm)之出流水 TCE 質量累加綜合圖。..... | 87 |
| 圖 4-38 異相砂土(0.125 mm)之出流水 TCE 質量累加綜合圖。..... | 88 |

第一章 前言

1-1 研究緣起

微米氣泡 (Microbubble) 是一項新興的綠色環境技術，其粒徑大小約在 50 μm 以下，因此微米氣泡在水溶液中會具有極大之比表面積，故使用臭氧微米氣泡可以提高臭氧氣體到液相的質量傳輸，進而有效提升臭氧氣體在水中之溶解度。利用臭氧微米氣泡 (Ozone Microbubble) 來整治受到有機污染物污染之土壤地下水，估計將可以比傳統臭氧氧化法 (Traditional Ozonation) 節省臭氧氣體在整治現場的消耗量以及增加臭氧在水中的溶解度 (Dissolved Ozone) 以加強臭氧在土壤地下水中之反應效率與傳輸性。傳統臭氧氧化法是將大量臭氧氣體注入於整治水井中使其產生溶解態臭氧後，再進一步來整治受到有機污染物污染之土壤地下水。當使用傳統臭氧氧化法時，所產生臭氧氣體之氣泡的粒徑都屬於毫米等級，將會造成臭氧氣體於水中停留時間變短，導致臭氧溶解度也跟著降低，所以使用傳統臭氧氧化法時必需注入大量臭氧氣體使地下水體中維持一定之水溶液相臭氧濃度。臭氧微米氣泡兼具化學氧化法 (Chemical Oxidation) 與空氣注入法 (Air Sparging) 之特性，因為臭氧微米氣泡包含許多微米級的臭氧氣泡與溶解態臭氧，當使用臭氧微米氣泡時，將可以同時進行氣態臭氧與液態臭氧之氧化作用，故推測將可以縮減整治時間與成本。

1-2 研究目的

應用臭氧微米氣泡來整治受到有機污染物污染之土壤地下水是一種新興地綠色整治技術，因為使用臭氧微米氣泡不需要再添加任何的化學藥劑，如界面活性劑……等，而且只需要使用到小量之臭氧氣體就可以達到傳統臭氧氧化法之整治目標。為瞭解微米氣泡應用於土壤地下水整治之可行性，因此本研究之目的將探討以下三部份：

- (一)瞭解微米氣泡與傳統曝氣之液態臭氧濃度之差異性。
- (二)瞭解利用不同氣體微米氣泡降解水溶液中TCE 之特性。
- (三)瞭解臭氧微米氣泡去除均相與異相砂土中TCE 之效率。

在日本，應用微米氣泡於污水處理上已經相當成熟，更有研究已經證明應用含氮氣微米氣泡與空氣微米氣泡可以有效處理含酚之廢水，但是還沒有研究證明應用微米氣泡來整治受到有機污染物污染之土壤地下水中的成效，而本研究之最大目的在於探討臭氧微米氣泡在土壤地下水中是否具有整治效益，期待以最小之成本來完成最大之整治效益，因此本研究可以算是一項在土壤地下水整治的綠色創新之技術。

第二章 文獻回顧

2-1 土壤及地下水中 NAPL 之污染

在臺灣的民生、農業、工業與養殖漁業中等產業之用水量，地下水都佔有相當高的比例，因此地下水為當今台灣中不可或缺之天然資源。但由於特定工廠在製造或生產過程中原料、乃至於有毒事業廢棄物中各種以固態或液態存在之化學物質，往往因不當處置、儲存、任意棄置或排放，使其污染源經雨水或其它天然補注途徑，經過土壤再進入地下水層中，造成土壤地下水的一連貫性且大規模的污染，進而污染臺灣，我們生長的土地（高志明，2008）。

美國環保署（US EPA）針對美國國內進行調查統計，發現列為優先整治場址中最常見的污染為具有重非水相液體（DNAPL）特性之三氯乙烯（TCE），四氯乙烯（PCE），三氯乙烷（TCA）及二氯甲烷等含氯有機溶劑，而約有三成之優先整治場址在當地地下水體中發現TCE 的存在，而大部分受到污染之場址為使用有機溶劑作為清洗飛機之空軍基地居多而且最為嚴重。而在臺灣受TCE 污染最有名之案子為1986年美國無線電公司（RCA）桃園廠的廢有機溶劑不當處置，造成TCE 等污染物入滲至土壤及地下水中形成土壤地下水之嚴重污染事件。可見提昇TCE 污染場址之相關整治技術，在國內外均是重要之研究。

2-2 三氯乙烯 (Trichloroethylene) 之介紹

根據物質安全資料表，TCE 屬於環保署之公告列管毒性化學物質，其具有生物急毒性、腐蝕性、刺激性及致癌性。而且 TCE 是屬於揮發性有機化合物 (VOCs, Volatile Organic Compound)，其物理及化學性質為密度 (1.46 mg/cm^3) 大於水、低水溶性、低黏滯性、低沸點、低可燃性、化學安定性、可爆性、高密度蒸氣、高蒸氣壓、高揮發性與高移動性等特性，且其極性低可與其他有機溶劑互溶，亦屬於重非水相液體 (DNAPL, Dense Non-Aqueous Phase Liquids)，而主要用途為：金屬脫脂劑、油，脂，蠟的萃取溶劑、染料溶劑、乾洗劑、冷凍劑和熱交換液體、燻劑、清潔劑和乾燥部份電子器材、油漆與黏著劑的稀釋、織品的處理、化學中間產物太空操作 (灌液態氧)、有機化合物之萃取溶劑 (物質安全資料表，2011)。

根據 TCE 的物理化學特性，TCE 是屬於 DNAPL 的一種化學物質，也就是說它是一項比水還要重的有機溶劑，因此一旦發生 TCE 自污染源頭洩漏至土壤層再進入地下水層，此時 TCE 即可能部份揮發成氣相、部分溶解成液相或殘留於土壤相。在溢漏過程中若 TCE 移動至粒徑較小之土壤時，可能會因無法穿透這些土壤層，最後堆積形成 TCE 的停滯池 (Palmer and Johnso 1989)，停滯池之 TCE 是可以藉由地下水來驅使 TCE 的移動，因此可以藉由地下水抽出處理法

(Pump & Treat) 等技術來移除 TCE。反之，當無法停滯而持續向下移動的 TCE，其在移動過程中亦可能逐漸分離，經由土壤孔隙及微管柱 (Capillary) 的吸附等作用而形成獨立水滴狀的殘留 (Residual) 且成為無數個獨立且不連續的 TCE 污染團 (陳家洵，1997)，一旦這些 TCE 污染團形成後，即非常不易繼續被地下水所驅動，即稱作為殘留非水相液體 (Residual NAPL)，如圖 2-1 所示，該狀態下 TCE 會成為持久性且持續性的長期污染源 (車明道，2002)，綜合上述所有情況，一旦發生受到 TCE 污染之地下水層，其狀況一定會形成十分複雜的污染情形，使得整治工程更加困難並得花費更多的金錢。

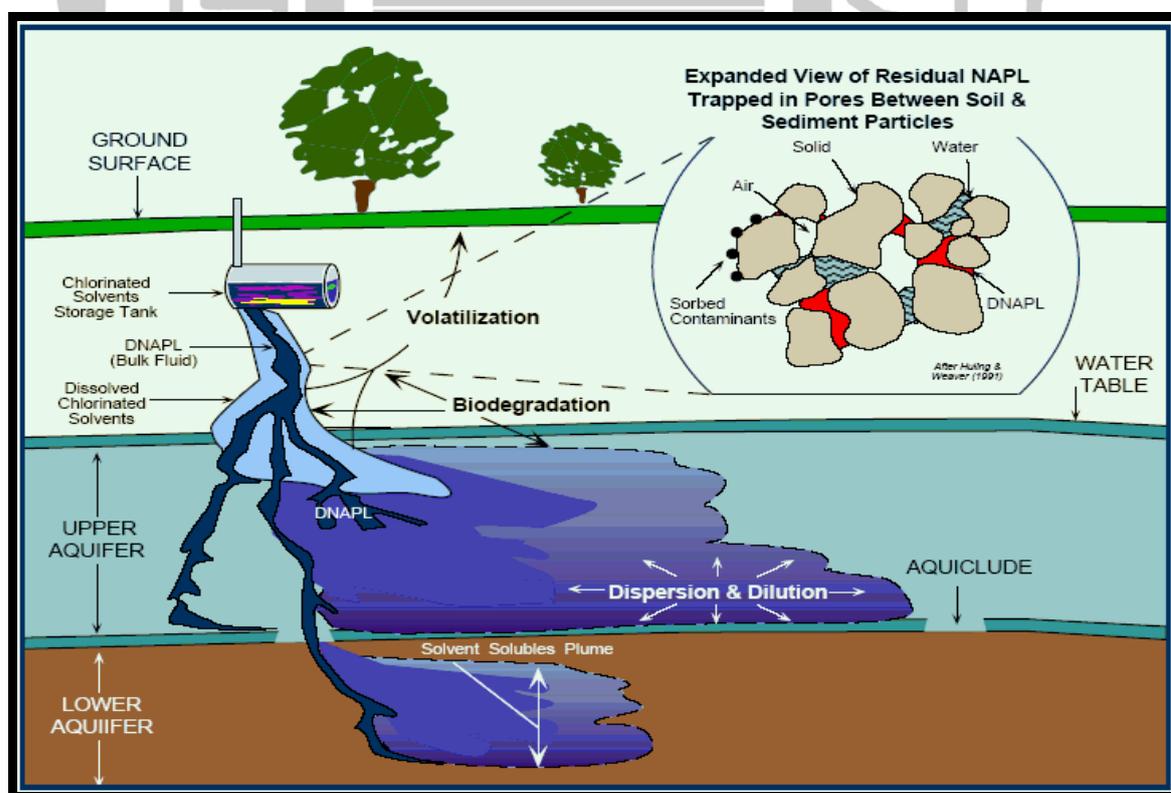


圖 2-1 受到 DNAPL 污染之土壤地下水。(Grossman and Jennifer)

2-3 土壤及地下水受 DNAPL 污染之現地整治技術

在諸多土壤與地下水整治技術中最適合處理也最廣泛的應用於 DNAPL 之技術為界面活性劑與共溶劑沖洗法 (Surfactant / Cosolvent Flushing) 此方法。

2-3-1 界面活性劑移除 NAPL 之機制

界面活性劑具有獨特的化學特性，當界面活性劑處於低濃度時，界面活性劑會以單體 (Monomer) 的形式存在，單體會聚集成一球狀的團粒構造，疏水端向內，親水端向外，此一球狀團粒構造成為微胞 (Micelle)，開始形成微胞時的濃度稱為臨界微胞濃度 (Critical Micelle Concentration, CMC)，因為微胞所具備的疏水性核心可以讓疏水性有機物分配或溶容於其中，進而提高有機物在水中的整體溶解度，所以當界面活性劑濃度越高時，可以提高對有機污染物的溶解能力 (Lowe *et al.*, 1997)。

除了界面活性劑之外，某些污染場址可能發生界面活性劑黏附或吸附於土壤中，使得去除 NAPLs 所需使用的劑量隨之增加，此種情況可添加共溶劑加以避免，其目的是為了使污染物從土壤顆粒中脫附，並使得污染物更容易溶解並分散於水中，因為提高污染物在水中的溶解度增加之後，將可以提升界面活性劑的利用率 (行政院環境保護署，2008)。

2-3-2 界面活性劑與共溶劑沖洗法之風險與缺點

為了提高有機污染物在地下水體中的溶解度，因此必須添加界面活性劑或者共溶劑來提高有機污染物的溶解性。但是界面活性劑/共溶劑沖洗法也隱藏著相當大之風險與缺點，其風險與缺點如下：（1）界面活性劑或共溶劑之製備成本高；（2）為符合整治系統、整治場址情況及污染物的濃度變化，故界面活性劑必須常常重新製備；（3）目前還沒有長期性的研究以確認整治後無其它副作用；（4）不適用於低滲透性土壤，如黏土質或岩層；（5）為了增加DNAPL 移動性的同時，可能會造成將污染源轉移至原本未被污染之含水層；（6）生物不可分解或難分解之界面活性劑，可能殘存於地下環境中，進而造成土壤地下水整治的二次汙染（行政院環境保護署，2008）。

反觀使用界面活性劑/共溶劑淋洗受到DNAPL污染之土壤地下水時，因為界面活性劑/共溶劑淋此方法必須承擔上述風險及缺點，因此本研究最重要之目的在於添加臭氧微米氣泡取代界面活性劑淋洗法來整治受到DNAPL 污染之土壤地下水，以避免土壤地下水受到界面活性劑或其它有機溶劑的二次污染。

2-4 臭氧 (Ozone) 之基本性質介紹

表2-1為各種強氧化劑之氧化還原反應式及其電位，根據此表可以清楚瞭解到臭氧也是強氧化劑的一種。臭氧是一種很方便而且很好取得之強氧化劑，從表中瞭解到臭氧之氧化還原電位為2.07 V，因此臭氧具有很強的氧化能力，而且有許多研究將臭氧與其他化學方法如紫外光、過氧化氫等結合可以產生更強的氧化能力。

表2-1 臭氧氧化還原反應及其氧化電位

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

(Prenle and Mauk 1978)

2-4-1 臭氧在土壤污染整治上之應用

臭氧是一種非常不穩定的分子，且為無色的氣體，具強氧化性，近年來臭氧氧化法已經普遍應用於水處理之消毒/氧化。根據許多文獻中提到pH值、溫度皆對於臭氧的穩定性有著相當大的影響，而影響臭氧在水中自行分解之最重要因素為該溶液之pH值，研究上已證實當臭氧在低pH值時($\text{pH} \leq 3$)，其水中半衰期比在鹼性溶液($\text{pH} \geq 9$)還長，另有研究指出當pH值愈高表示臭氧被加速分解導致自由基連鎖反應相較於臭氧之直接性反應還更劇烈(劉，2002)。而溫度若超過 35°C 時，臭氧容易分解成氧分子，在 20°C 純水中半衰期約為3小時(Langlais *et al.*, 1991)。而且臭氧氣體本身比較難溶解於水中，再加上臭氧在水中半衰期較短，所以將臭氧氣體導入微米氣泡產生機後，生成臭氧微米氣泡，可以提高臭氧氣體在水中之溶解度亦可以增加臭氧在水中半衰期時間，以利於臭氧氧化法在污染場址之整治。

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

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

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

由此可見，將臭氧應用於土壤地下水污染整治是一項非常普遍的技術，因此本研究是將臭氧氣體導入微米氣泡產生機，藉由臭氧微米氣泡來提高液相臭氧之濃度，並且使用臭氧微米氣泡來整治受到污染之土壤地下水。

2-5 微米氣泡之特性及實際應用

因為微米氣泡之粒徑小於 50 μm ，因此在水溶液中具備了高比表面積及長停留時間之特性。根據許多文獻提到，微米氣泡結合臭氧或其它具氧化性氣體可以提高氧化效率並且可以降低氣體用量節省整治成本。有研究指出使用臭氧微米氣泡可以減少臭氧在實場的使用量，而且還可以縮小反應槽體之體積，因此推測使用臭氧微米氣泡可以減低整治成本。因此在成本有限之情況下，使用臭氧微米氣泡就可以達到傳統臭氧氧化法之整治效果。另有研究指出，氣泡的分散性愈好，愈呈現均勻型式，則氣-液界面質傳面積就越大（蔡，2004）。因為微米氣泡在水溶液中會呈現著微乳化之特性，因此微米氣泡具備了良好的分散性與均勻型式，當使用臭氧氣體導入微米氣泡產生機中，產生臭氧微米氣泡將進一步提高臭氧氣體在水溶液中質傳的效果。

微米氣泡在日本可以說是一項相當成熟的技術，而且已經廣泛應用於在水的處理。2007 年日本學者 M.Sumikura 已經把微米氣泡上應用在水的消毒處理，也證實了空氣微米氣泡可以在水中產生氫氧自由基（Hydroxyl Radical），當使用臭氧微米氣泡來對大腸桿菌（*E.coil*）進行殺菌處理時，其結果證實臭氧微米氣泡可以提高水中臭氧之濃度並且具有良好的殺菌效果（M.Sumikura *et al.*, 2007）。

2009 年日本學者 Pan Li 應用微米氣泡結合各種不含高氧化性氣

體如空氣、氮氣等，藉由崩解的微米氣泡來降解水中的酚，首先是使用空氣微米氣泡分別在 pH 2.3、pH 2.7、pH 3.1 與 pH 4.5 狀態下，經過 120 分鐘後，酚的去除率分別為 59 %、37 %、11 % 與 3 %，由此可見當使用空氣微米氣泡時，其在 pH 2.3 狀態下之去除效果最好；接下來使用氧氣微米氣泡分別在 pH 2.3 與 pH 3.2 狀態下，經過 120 分鐘後，酚的去除率分別為 83 % 與 18 %，其結果也顯示當使用氧氣微米氣泡時，其在 pH 2.3 狀態下之去除效果比較好，更高達 83 %；最後使用氮氣微米氣泡在 pH 2.3 之狀態下，經過 120 分鐘後，酚的去除率為 36 %。(Pan Li *et al.*, 2009)。

2009年日本學者H. Ikeur應用臭氧微米氣泡來去除蔬菜中殘餘的有機磷農藥，首先將萵苣浸泡於自來水中並加入濃度為1.0 ppm之臭氧微米氣泡，其有機磷農藥經過5分鐘後，其殘留率為67 %；當使用濃度為2.0 ppm之臭氧微米氣泡時，其有機磷農藥經過5分鐘後，其殘留率為55 %；當使用濃度為2.0 ppm之冒泡的臭氧微米氣泡時，其有機磷農藥經過5分鐘後，其殘留率只剩下45 %。上述各實驗再經過10分鐘後，其有機磷農藥之殘留率分別只剩下49%、45% 與42%。

第三章 材料與方法

3-1 實驗架構與目標

本研究架構分為四階段，首先第一階段為量測本研究使用到微米氣泡之粒徑大小，其目的為證明本研究室之微米氣泡產生機所產生之微米氣泡是否符合微米氣泡之條件；第二階段為比較微米氣泡法與傳統散氣盤法，其添加臭氧氣體後，臭氧氣體在水溶液中的溶解度之差異，也就是液相臭氧濃度之高低；第三階段為水相實驗，即利用含氮氣、空氣及臭氧等之微米氣泡來去除(1) TCE 水溶液及(2) 含 NAPL 相之 TCE 水溶液。其目的在於探討不同氣體之微米氣泡對污染物去除效果之差異；最後，第四階段為土壤相實驗，其目的在於模擬土壤中含 TCE 時，應用臭氧微米氣泡來進行去除之情況。在本階段研究中，我們將探討(1) 臭氧微米氣泡對均相 (Homogenous) 與異相 (Heterogenous) 砂土中 TCE 去除效果之影響、(2) 不同臭氧濃度對砂土管柱中 TCE 去除效果之影響及(3) 比較不同 TCE 飽和度對臭氧微米氣泡去除效果之影響。

3-2 實驗藥品配製

3-2-1 實驗用純水

本研究所使用之純水蒸餾水經 Millipore Simplicity System (Simplicity, Merck Millipore Inc, USA) 進行去離子化後，再經由 0.2 μm 濾膜過濾後，產生實驗用之純水（比導電度低於 18.2 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ）。

3-2-2 重鉻酸鉀清洗溶液

秤取約 5 g 重鉻酸鉀 (potassium dichromate, 99.9%) 置於 50 mL 燒杯，加入約 10 mL 純水，攪拌至微溶，再緩緩加入約 200 mL 濃硫酸 (sulfuric acid, 95%~97%) 於燒杯中，緩慢攪拌直到完全溶解，此時該溶液會呈現暗黑色，等待冷卻後再倒入玻璃瓶中保存，並使用重鉻酸鉀清洗溶液清洗已使用過 TCE 之玻璃器皿。

3-2-3 液相臭氧濃度檢測液

精秤 770 mg 靛藍三磺酸鉀 (potassium Indigo trisulfonate, 99%) 置於 1 L 定量瓶，加入約 50 mL 純水，攪拌至微溶，緩緩加入 1 mL 濃磷酸 (phosphoric acid, 85.0%)，最後使用純水定量至 1 L，此為靛藍儲備液 (Indigo Stock Solution)。儲備液靜置於陰暗處一天後量取 100 mL 置於 1 L 定量瓶中，再分別加入 10 g 磷酸二氫鈉 (sodium dihydrogen phosphate, 99.0%) 與 7 mL 濃磷酸，並使用純水定量至 1

L，此為液相臭氧濃度檢測液（配置完成後，須靜置於陰暗處防止光解）。

3-2-4 氣相臭氧濃度檢測液與檢量線之配製

依序精秤 13.6 g 的磷酸二氫鉀（potassium dihydrogen phosphate, 99.0 %）、14.2 g 磷酸氫二鈉（disodium hydrogen phosphate, 99.0 %）及 10 g 碘化鉀（potassium iodide, 99.5 %）後，分別將其置於 1 L 定量瓶中，並使用純水定量至 1 L，此為臭氧吸收液。

氣相臭氧之標準檢量線配製步驟如下：(1) 取 16 g 的碘化鉀和 3.173 g 的碘（iodine, 99.8 %）分別將其置於 500 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 500 mL，此為 0.025 M I₂ 儲備液；(2) 取 4 mL 的 0.025 M I₂ 儲備液將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用上述臭氧吸收液定量至 100 mL，此為 0.001 M I₂ Solution；(3) 取 5.11 mL 的 0.001 M I₂ Solution 將其置於 100 mL 定量瓶中，再次使用臭氧吸收液定量至 100 mL，此為濃度當量等於 1 μL O₃/mL 之 Calibrating Iodine Solution；(4) 最後分別取 1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 及 10.0 mL 的 Calibrating Iodine Solution 將其分別置於 10 mL 定量瓶中，最後使用臭氧吸收液再定量至 10 mL（這些溶液之濃度當量將分別為 1、2、4、6、8 及 10 μL O₃/10 mL）；(5) 再使用分光光度計以波長 352 nm 來量測其吸光值，以製作氣相臭氧標準檢量線。

3-2-5 三氯乙烯標準水溶液與檢量線之配製

三氯乙烯 (trichloroethylene, 99.0 %) 為揮發性有機物，於製備期間，定量瓶的試劑水必須盡量接近瓶蓋，使其瓶頂空間減少 (趨近於零)。取 713 μL TCE 液體置於含有純水 1040 mL 之定量瓶中，此時定量瓶之瓶頂空間已經趨近於零，接著再以水封方式完成密封，最後攪拌 12 小時確保其完全溶解，此濃度為 1000 mg/L 之 TCE Stock Solution。因為 TCE 揮發性很高，製作 TCE 檢量線必須同時配製 TCE Stock Solution 六瓶，其目的為防止 TCE 的高揮發性而影響到檢量線的準確度，所以每瓶 TCE Stock Solution 都只配製一種濃度 (1000、500、250、100、50 及 25 mg/L)。

TCE 之標準檢量線配製步驟如下：(1) TCE Stock Solution 不需稀釋，此時該水溶液濃度為 1000 mg/L；(2) 取 TCE Stock Solution 50 mL 將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 100 mL，此時該水溶液濃度為 500 mg/L；(3) 取 TCE Stock Solution 25 mL 將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 100 mL，此時該水溶液濃度為 250 mg/L；(4) 取 TCE Stock Solution 10 mL 將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 100 mL，此時該濃度為 100 mg/L；(5) 取 TCE Stock Solution 5 mL 將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 100 mL，此時水溶液濃度為 50 mg/L；(6) 取 TCE Stock Solution 2.5 mL

將其置於 100 mL 定量瓶中，並使用純水定量至 100 mL，此時水溶液濃度為 25 mg/L。最後分別吸取已稀釋完成之 TCE 水溶液各 0.5 mL，並分別放置於 2 mL 樣品瓶中搭配鐵氟龍墊片蓋子密封。接著使用精密採樣注射針抽取平衡瓶頂空間（Equilibrium Headspace）0.3 mL 之氣體注入 GC-FID（HP 5890 Series II, Hewlett-Packard Inc., USA）搭配 Capillary Column（GsBP-624, General Separation Technologies Inc., USA）進行定量分析，最後將其積分面積與 TCE 濃度劃製成 TCE 水溶液之檢量線，如附錄一所示，其 GC-FID 操作條件如表 3-1 所示。

表 3-1 氣相層析儀搭配火焰離子化偵測器（GC-FID）之操作條件

| | |
|--|--|
| GsBP-624 (Length: 30 m ; ID: 0.32 mm ; Film Thickness: 1.8 μm) | |
| Inject Temperature : | 220 °C |
| Oven Temperature Ramp : | 45 °C [1min] →20 °C/min→150 °C [2min] |
| Detector Temperature : | 200 °C |
| Split Ratio : | 100:1 |
| Carrier Gas (N ₂) : | 3 mL/min |
| Makeup Gas (N ₂) : | 37 mL/min |
| H ₂ (FID Gas) : | 40 mL/min |
| Air (FID Gas) : | 400 mL/min |

3-3 微米氣泡之粒徑量測

微米氣泡粒徑之量測為使用倒立式共軛焦顯微鏡 (Inverted Confocal Microscope, Axiovert 200M, Zeiss Inc., Germany) 結合雷射掃描顯微鏡 (Laser Scanning Microscope, LSM 510, Zeiss Inc., Germany) 並搭配數位影像量測分析系統 (CCD Image System) 來量測微米氣泡之粒徑。

在進行氣泡粒徑量測實驗前，必須將微米氣泡產生機 (AS-MA II FS, Riverforest Inc., Japan) 之進水端接上軟管並置於 500 mL 燒杯中，使其可以吸取燒杯內之純水，接下來出口端也一樣接上軟管並置於燒杯中。其目的為開啟微米氣泡產生機開始後，產生之微米氣泡水溶液將可在燒杯內進行循環。當完成前面步驟後，接著開啟微米氣泡產生機並進行 30 分鐘的暖機，其目的在於維持微米氣泡產生機之穩定性，等待暖機時間過後，持續讓微米氣泡產生機進行運轉。當氣泡達穩定狀態時，再進行量測氣泡粒徑之實驗。實驗時，使用拋棄式塑膠滴管吸取燒杯內微米氣泡水溶液約略 6 mL 後，將其微米氣泡水溶液放置於標準規格之培養皿 (ID: 60mm ; High: 15 mm) 中，並在確認培養皿內水溶液可平均分佈於培養皿表面後，方可使用倒立式雷射共軛焦顯微鏡照射培養皿內微米氣泡水溶液，最後由數位影像量測分析系統來顯示微米氣泡之拍攝圖片。

3-4 利用微米氣泡與散氣盤進行水中臭氧溶解度實驗

圖3-1為本部分實驗使用之微米氣泡產生機，本研究所採用之微米氣泡產生機為使用間歇性輸出隔膜式幫浦（Intermittent output diaphragm pump）來推動隔膜片（Diaphragm）來吸取氣體空氣、氮氣或臭氧，將其與液體進行充分之混合並產生微米氣泡。

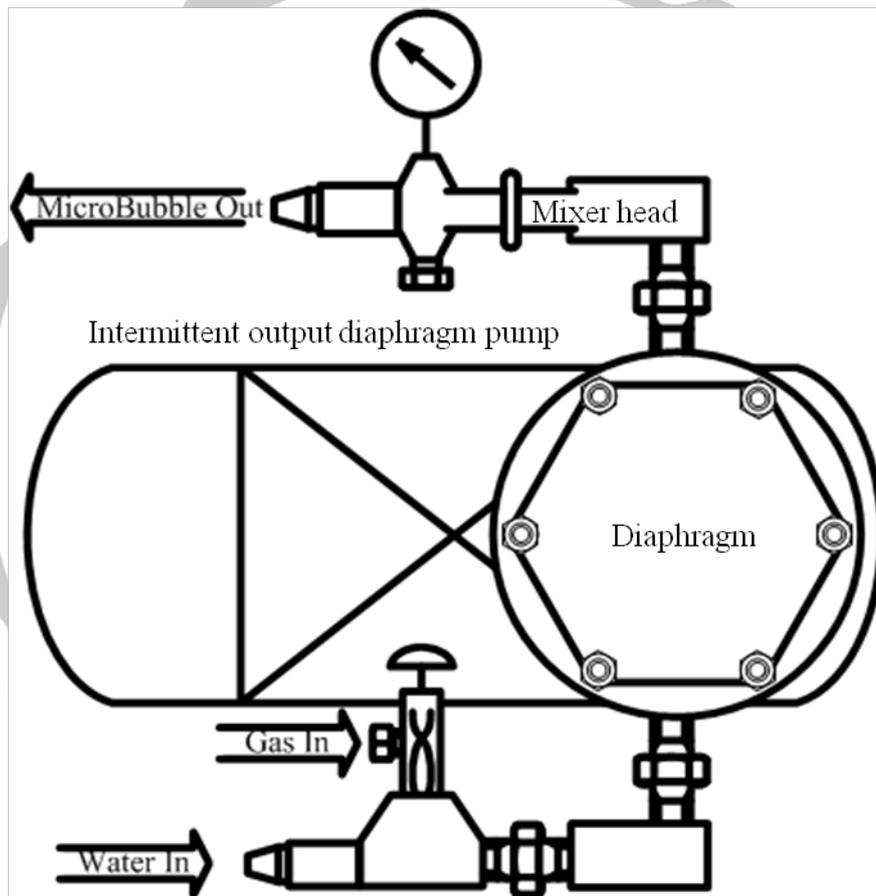


圖 3-1 微米氣泡產生機構造圖。

圖3-2為本部分實驗使用之散氣盤系統示意圖，本項實驗所使用散氣盤之材質為圓型玻璃濾板，直徑為3.65 cm，高為1.5 cm，其玻璃濾板之濾孔大小為160~250 μm ，因為散氣盤表面本身均勻分佈著

許多微小孔隙，當氮氣、空氣或臭氧通過散氣盤時，會不斷地產生1~3 mm粒徑之細小氣泡。



圖 3-2 散氣盤系統。

本部份之研究為探討使用微米氣泡與散氣盤進行曝臭氧氣體時之水中臭氧溶解度實驗，因此必須清楚地瞭解到微米氣泡產生機所吸取臭氧氣體之流量，因為在進行散氣盤實驗時也必需將臭氧氣體控制於相同流量。微米氣泡產生機所吸取氣體之流量計算方法如下：（1）裝填500 cm³之空氣於集氣袋（product #232-02, SKC Inc., USA）內；（2）將其集氣袋之排氣孔與微米氣泡產生機之吸氣孔對接後並開啟微米氣泡產生機，使其抽取集氣袋內之空氣；（3）經過36分鐘後，

因集氣袋已經無法繼續供應空氣給微米氣泡產生機使用，而導致其壓力表歸零，此時可以確認集氣袋已無殘留之空氣。本方法需經過二次重複試驗，經換算後，確定微米氣泡產生機以每分鐘14 mL之流量吸取氣體來產生微米氣泡水溶液。

圖 3-3 為本部分研究之實驗裝置配製圖。如圖所示，開啟空氣鋼瓶後經由臭氧產生機 (OZ2BTUSL-V/PM, Ozotech Inc., USA) 產生臭氧氣體並通過氣體混合瓶，將氣體做充分之混合以產生穩定濃度之臭氧，接著此臭氧氣體將先經過浮子流量計 (PMR1-012779, Aalborg Inc., USA) 之後，接上微米氣泡產生機。而產生之臭氧微米氣泡將進一步通入反應槽 (Length 17.5cm×I.D. 9 cm, 體積為 1 L)，反應槽中水溶液之 pH 值在實驗期間將以酸鹼控制器 (PC-3110, Suntex Inc., Taiwan) 維持在 pH 2.8 與 pH 3.2 之間。本實驗將進行 30 分鐘，其原因為臭氧在 30 分鐘過後，其水中之溶解臭氧已達飽和狀態，此時採樣與分析之方法將吸取反應槽體中臭氧微米氣泡之水溶液 9 mL 置於已經含有液相臭氧濃度檢測液 1 mL 之棕色玻璃瓶 (10 mL) 中，蓋上瓶蓋並充分搖晃，使臭氧微米氣泡之水溶液與液相臭氧濃度檢測液進行反應，最後使用分光光度計 (T-60, PG Instruments Limited Inc., UK) 其吸收波長為 600 nm，求得吸光值後，接下來將其值帶入 (公式一) 計算出使用臭氧微米氣泡之液相臭氧濃度。

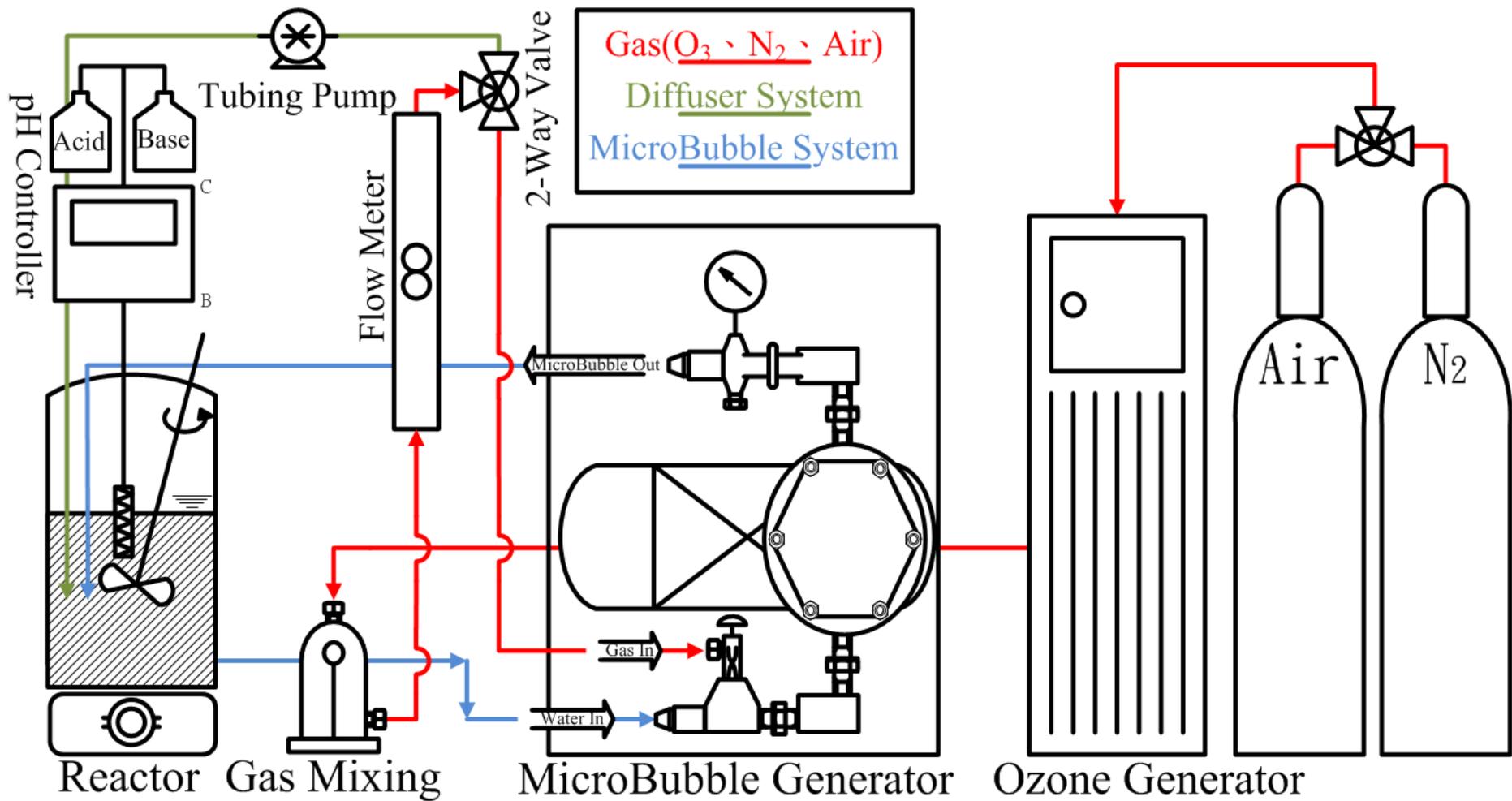


圖 3-3 微米氣泡系統與散氣盤系統實驗裝置設備示意圖。

應用散氣盤進行水中臭氧溶解度實驗時，其實驗之設置與圖 3-3 大致相同，最大差異在於經由臭氧產生機產生之臭氧氣體不再提供給微米氣泡產生機使用，而是將臭氧氣體改由蠕動幫浦以每分鐘 14mL 的流量吸取臭氧氣體，再經由散氣盤將臭氧氣體通入反應槽來進行水中臭氧溶解度實驗，反應槽中水溶液經過 30 分鐘的曝臭氧氣體後，再進行散氣盤之液相臭氧濃度檢測。而本實驗將進行四種不同氣相臭氧濃度對於微米氣泡法與傳統散氣盤法之氣相臭氧溶解度實驗，因此每當完成單一氣相臭氧濃度時，都必須進行氣相臭氧濃度之檢測。



3-5 水中 TCE 去除實驗

3-5-1 去除純溶解相 TCE 水溶液實驗

從 TCE Stock Solution 中取 400 mL 之水溶液並添加於反應槽中 (槽體含 400 mL 純水), 其體積為 800mL 且濃度為 500 mg/L 之 TCE 水溶液, 接下來將進行不同氣體 (臭氧、空氣及氮氣) 狀態下之微米氣泡去除 TCE 水溶液實驗, 本實驗之設置與圖 3-3 相同, 本實驗將於每 20 分鐘採取反應槽中 TCE 水溶液 0.5 mL 一次, 直到 TCE 水溶液之濃度未檢測出, 其液相 TCE 之分析方法與 3-2-5 相同。

3-5-2 含 NAPL 相 TCE 水溶液之去除實驗

從 TCE Stock Solution 中取 800 mL 之水溶液並添加於反應槽中, 需額外添加 100 μ L 之純 TCE 液體於反應槽中, 再進行不同氣體 (臭氧及氮氣) 狀態下之微米氣泡去除 NAPL 相 TCE 水溶液實驗, 本實驗之設置與圖 3-3 相同, 最後本實驗所有採樣時間、方式及液相 TCE 之分析方法皆與 3-5-1 之去除純溶解相 TCE 水溶液實驗相同。

3-6 砂土管柱中 TCE 去除實驗

3-6-1 均相砂土管柱中 TCE 之製備

裝填 25 g 粒徑為 0.063 mm 之石英砂裝填於玻璃管柱 (16.2495 cm³) 中，該砂管柱之土壤孔隙度為 38.46 %。裝填好之砂管柱使用蒸餾水淋洗並使用真空幫浦 (DOA-P104-AA, Gast Manufacturing Inc., USA) 移除大部份的水份，使砂管柱維持一定濕度，再使用可調式微量吸量管 (VoluMate 100-1000 μL, Mettler-Toledo GmbH, Germany) 吸取 TCE 液體後，將其並注入砂管柱中，其後使用真空幫浦抽取 1 秒鐘，使其均勻分布於土壤孔隙中，最後將空玻璃管柱與砂管柱對接並鎖緊，此時均相砂土管柱已製備完成，如圖 3-4 所示。

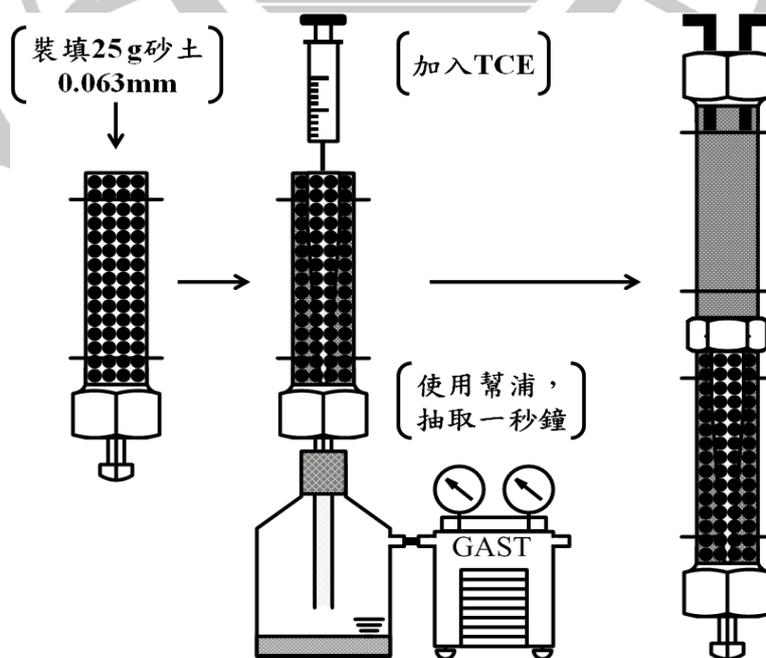


圖 3-4 均相砂土中 TCE 之製備。

3-6-2 均相砂土管柱中 TCE 去除實驗

圖 3-5 為本研究之實驗裝置配製圖。如圖所示，開啟空氣鋼瓶後經由臭氧產生機產生臭氧氣體並通過氣體混合瓶，將氣體做充分之混合以產生穩定濃度之臭氧。此臭氧氣體在經過浮子流量計之後，接上微米氣泡產生機。產生之微米氣泡將直接導入上方之玻璃管柱（約 17 mL）中，接下來將使用蠕動幫浦（Masterflex 7553-70, 6-600 RPM, Cole-Parmer Inc., USA）搭配蠕動幫浦頭（Masterflex 7518-00, Cole-Parmer Inc., USA）及蠕動管（TYGON®R-3603 Laboratory Tubing, Rabaint-Gobain Inc., USA），將蠕動管伸入至上方玻璃管柱內並抽取微米氣泡水溶液回流至反應槽，以防止上方玻璃管柱內臭氧微米氣泡水溶液溢出。因為在進行土壤管柱實驗時，其臭氧水溶液在砂管柱中流速緩慢，為提高臭氧氣體在水溶液之半衰期且維持穩定之濃度，因此反應槽中水溶液之 pH 值在實驗期間將以酸鹼控制器維持在 pH 2.8 與 pH 3.2 之間。最後使用蠕動幫浦（Masterflex 7553-80, 1-100 RPM, Cole-Parmer Inc., USA）搭配鐵氟龍管專用蠕動幫浦頭（Masterflex 77390-00, Cole-Parmer Inc., USA）及鐵氟龍蠕動管（Masterflex 77390-60, Cole-Parmer Inc., USA），並將其鐵氟龍蠕動管與下方玻璃管柱對接，並以流速 0.0398 cm/sec 抽取玻璃管柱並進行 TCE 去除實驗。

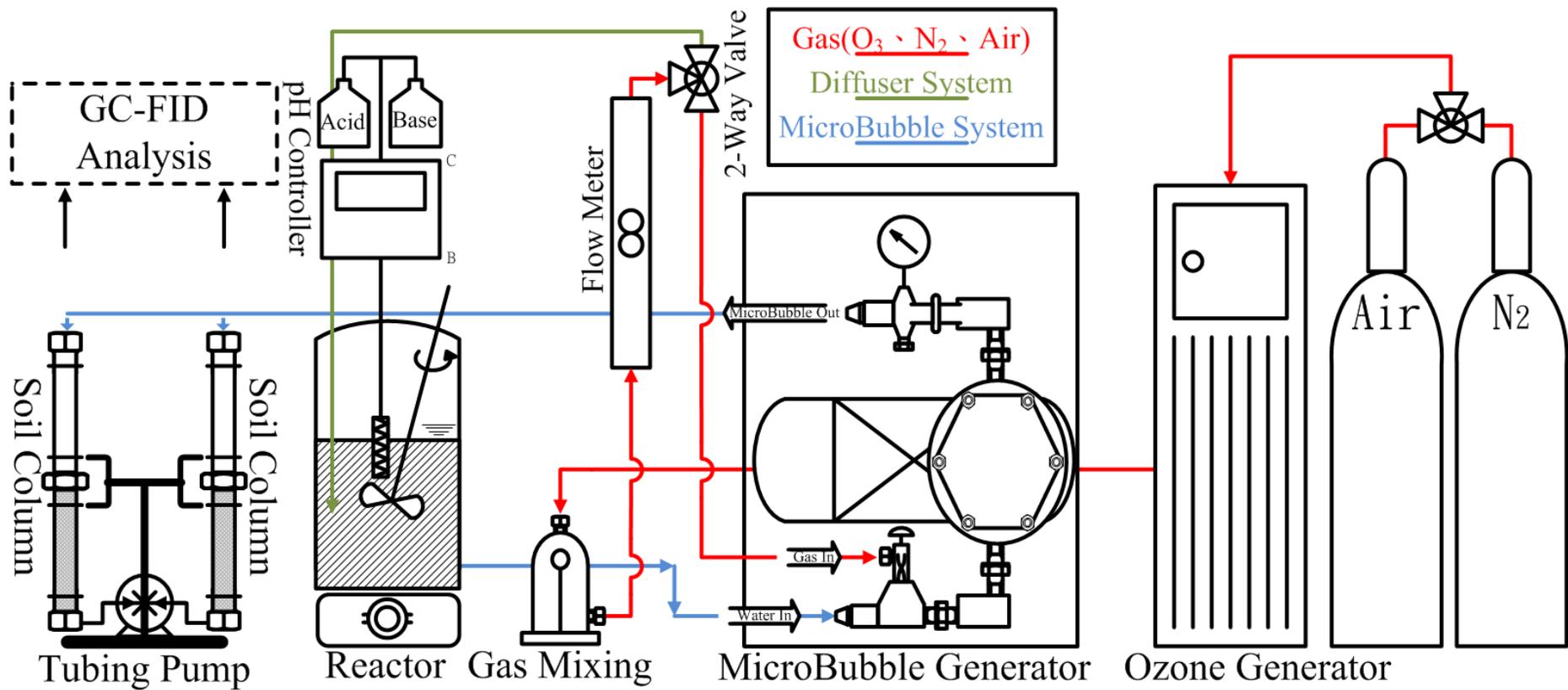


圖 3-5 應用微米氣泡系統整治土壤中 TCE 之實驗裝置設備示意。

本實驗為探討在均相砂管柱中不同 TCE 飽和度(14%、3%及1%)對臭氧微米氣泡去除效果之影響。選取已經裝填好含 TCE 之砂管柱置於固定架並使用鐵氟龍對接頭銜接另一根玻璃管柱，如圖 3-7 所示，此時上方玻璃管柱為土壤實驗中微米氣泡之儲存槽，下方玻璃管柱為含 TCE 之均相砂管柱。本實驗將進行 270 分鐘並且於前 15 分鐘以每 5 分鐘為頻率收集砂管柱之出流水樣品乙次，之後改為每 15 分鐘為頻率並繼續收集出流水樣品乙次，每次收集 1 分鐘（約 1.5 mL）並吸取 0.5 mL 出流水之樣品（二重複）並放置於 2 mL 樣品瓶中搭配鐵氟龍墊片蓋子密封並使用精密採樣注射針抽取平衡瓶頂空間 0.3 mL 之氣體注入 GC-FID 進行 TCE 定量分析。

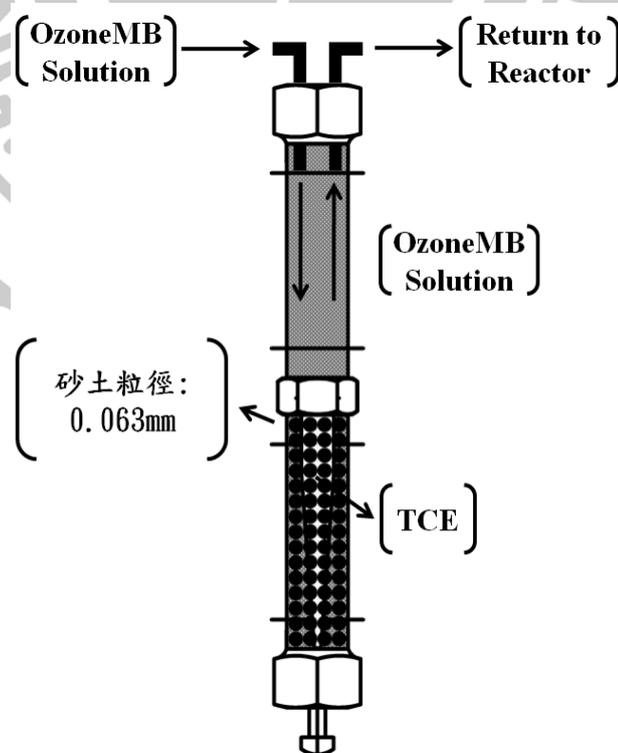


圖 3-6 製備完成之均相土壤實驗管柱示意圖。

完成砂管柱實驗後，將進一步檢測土壤中剩餘 TCE 之含量，以判定該實驗是否已經完全去除砂土中 TCE。此部分之實驗步驟如下：將砂管柱中所有砂土移置 50 mL 棕色瓶，並依序加入 20 mL 之純水與 20 mL 之正己烷（n-Hexane, 95%）最後使用附鐵氟龍墊片蓋子密封，置於震盪機震盪 24 小時，進行固-液萃取實驗。等待萃取 24 小時後，吸取上層液約 1.5 mL 置放於 2 mL 樣品瓶搭配鐵氟龍墊片蓋子密封，並使用微量注射針（Hamilton[®] Microliter[™] Syringes, 800 series, Removable Needle, 10 μ L, Hamilton Inc, USA）抽取 1 μ L 之液體注入 GC-FID 進行 TCE 定量分析。

3-6-3 異相砂土管柱中 TCE 之製備

精秤粒徑為 0.25 mm 或 0.125 mm 之石英砂 20 g 後，將 20 g 砂土填裝於已經含有純水 3 mL 之玻璃管柱（砂土裝填區）中，裝填好之砂管柱必需使用鐵弗龍接頭將砂管柱上方鎖緊，並使用真空幫浦移除砂管柱中水份，使砂管柱維持一定濕度後，最後再將自製玻璃管柱取下，此時土壤管柱既會呈現一凹陷狀，接下來精秤粒徑 0.063 mm 之砂土 3 g 將其裝填至土壤管柱凹陷處後，再使用可調式微量吸量管吸取 TCE 液體後，將其並注入 0.063 mm 之砂土中，最後覆蓋上粒徑 0.25 mm 或 0.125 mm 之砂土 2 g，再使用空玻璃管柱與砂管柱對接並鎖緊，此時異相砂土管柱已製備完成，如圖 3-7 所示。

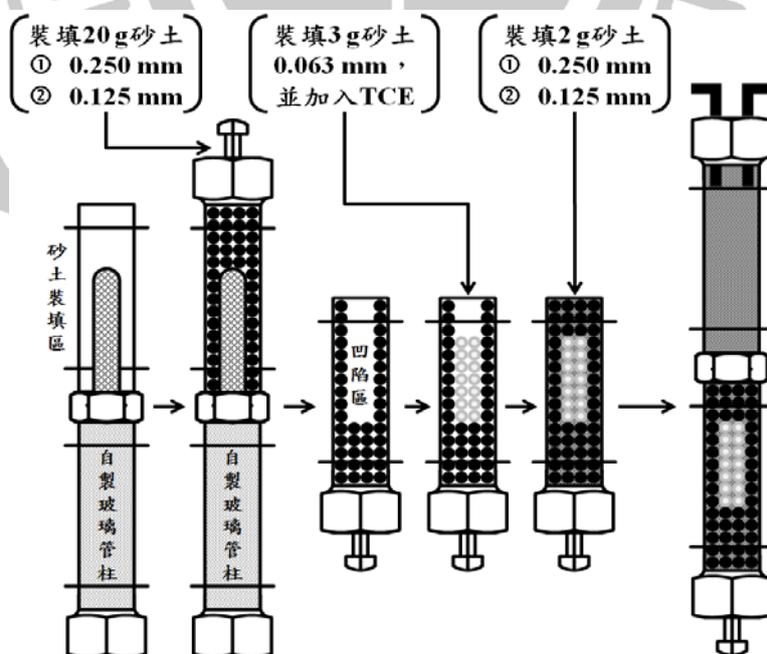


圖 3-8 異相砂土管柱之 TCE 製備。

3-6-4 異相砂土管柱中 TCE 去除實驗

本實驗為探討異相砂土管柱中利用不同臭氧濃度之臭氧微米氣泡對 TCE 去除效果之影響與不同 TCE 飽和度對臭氧微米氣泡去除效果之影響。

本實驗設置與圖 3-5 相同，而最大差別在於將均相砂土管柱更改為異相砂土管柱，如圖 3-8 所示，最後本實驗所有採樣時間、方式及出流水之 TCE 與土壤相之殘留 TCE 分析方法皆與 3-6-2 之均相砂土中 TCE 實驗相同。

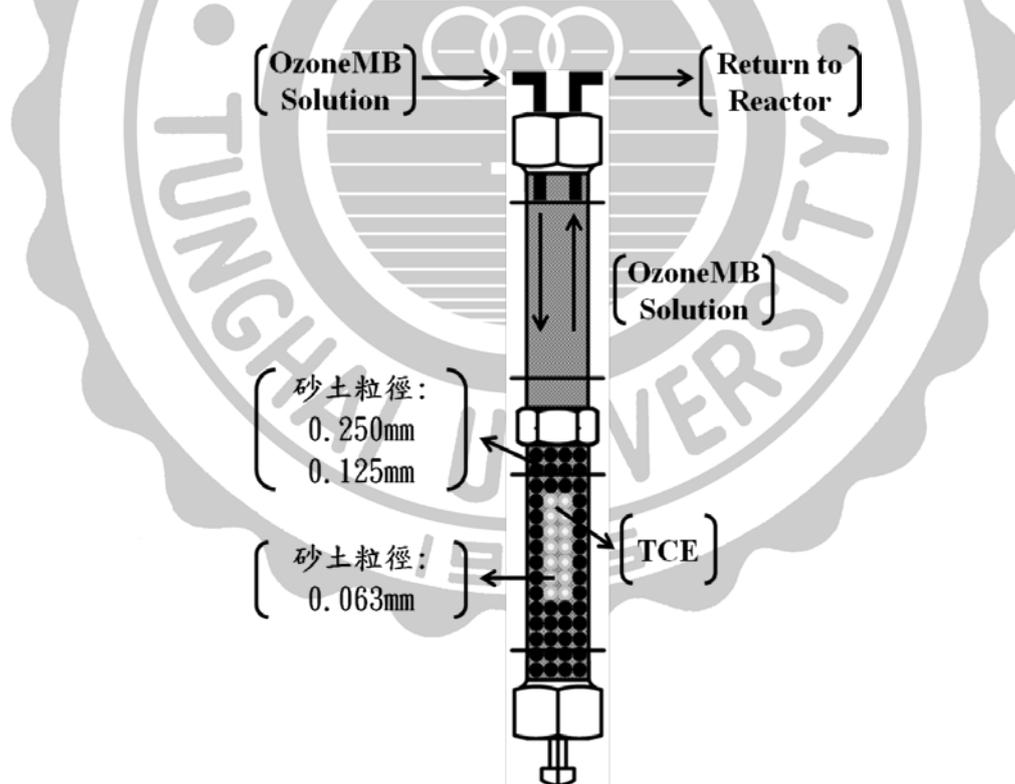


圖 3-8 製備完成之異相土壤實驗管柱示意圖。

3-7 檢測方法

3-7-1 氣相臭氧濃度檢測方法

檢測氣相臭氧之方法為使用臭氧吸收液來當作標準檢測溶液，本方法需準備 3 至 4 個吸收瓶（依照臭氧氣體濃度需求而定），並分別加入 10 mL 之空白臭氧吸收液至吸收瓶中，並將吸收瓶以串聯方式結合，最後將臭氧氣體導入使臭氧氣體與臭氧吸收液反應，但如果臭氧氣體濃度過高，以至於反應完之臭氧吸收液的吸光值超過氣相臭氧之標準檢量線的吸光值範圍，建議使用空白臭氧吸收液來稀釋已反應完之臭氧吸收液，再使用分光光度計以波長為 352 nm 來量測其吸光值，最後量測完之吸光值再代入氣相臭氧之標準檢量線，換算出其臭氧當量濃度。當使用本方式來檢測臭氧氣體之濃度時，必須詳細記錄通入臭氧氣體之氣體通量 (L/min)，最後將臭氧當量濃度及氣體之通量代入 (公式一)，並求出其氣相臭氧濃度。

$$O_3 \text{ ppm} = \frac{\text{Total } \mu\text{L } O_3 / 10 \text{ mL}}{\text{Volume of air sample, L}} \quad \text{公式一}$$

Total $\mu\text{L } O_3 / 10 \text{ mL}$ ：臭氧當量濃度。

Volume of air sample, L：使用氣體之通量 (L/min)。

3-7-2 液相臭氧濃度檢測方法

吸取已製備完成之液相臭氧濃度檢測液 1 mL 放置於 10 mL 棕色瓶，並添加 9 mL 之純水於棕色瓶，此為空白組。再吸取已製備完成之液相臭氧濃度檢測液 1 mL 放置於 10 mL 棕色瓶，最後加入含有液相臭氧之待測溶液 9 mL 於棕色瓶中，蓋上瓶蓋並充分搖晃，使臭氧微米氣泡之水溶液與液相臭氧濃度檢測液進行反應，最後使用分光光度計以波長為 600 nm 來量測其吸光值，最後將其數值代入（公式二），並求出其液相臭氧濃度。

$$\text{mg O}_3/\text{L} = \frac{(10 \times \Delta A)}{(f \times b \times V)}$$

公式二

ΔA : Difference in absorbance between sample and blank.

b : Path length of cell, cm.

V : Volume of sample, mL.

f : 0.42.

3-7-3 溶解相 TCE 水溶液之分析方法

本檢測方法為使用平衡瓶頂空間 (Equilibrium Headspace) 分析法並使用 GC-FID 來檢測本實驗所使用到目標污染物 (溶解相 TCE 水溶液)。

其 TCE 分析方法為使用可調式微量吸量管吸取 0.5 mL 之 TCE 水溶液並將 TCE 水溶液放置於 2 mL 樣品瓶中，接下來使用附鐵氟龍墊片之蓋子鎖緊後，靜置 20 分鐘，再使用精密採樣注射針 (Pressure-Lok® Series A-2 Syringe 1mL, Valco Inc., USA) 抽取平衡瓶頂空間 0.3 mL 之氣體，如圖 3-9 所示，最後注入 GC-FID，將其積分面積代入 TCE 檢量線求出 TCE 濃度。

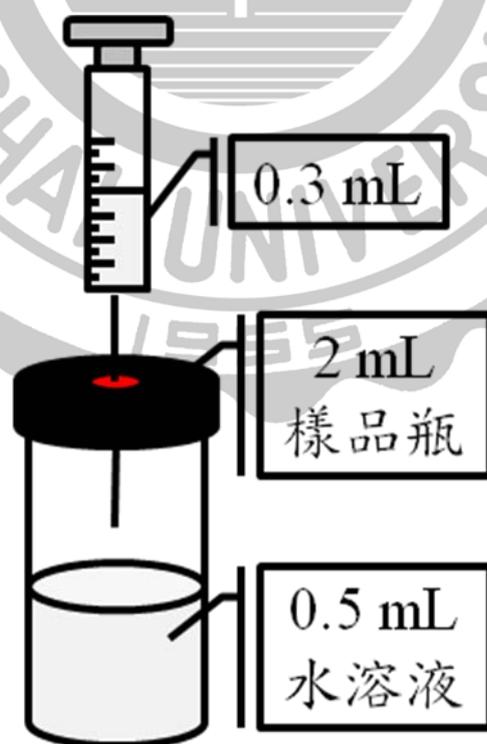


圖 3-9 平衡瓶頂空間 (Equilibrium Headspace) 分析法示意圖。

3-7-4 土壤中 TCE 分析方法與檢量線之製備

其土壤中 TCE 分析方法為將已完成淋洗實驗之砂管柱中所有砂土挖除後，並將其移置 50 mL 棕色瓶中，接下來依序加入 20 mL 純水與 20 mL 正己烷並使用附鐵氟龍墊片之蓋子鎖緊，如圖 3-10 所示，將已完全密封之棕色瓶置於震盪機震盪 24 小時進行固-液萃取實驗。等待萃取 24 小時後，最後使用 5 mL 玻璃針筒 (TOP, 日本東京株式會社產品) 吸取已完成萃取實驗之上層液約 1.5 mL，此時上層液會包含部分砂土與正己烷，因此將進一步使用小飛碟頭 (Mileex-HV Filter Unit, Hydrophilic PVDF 0.45 μ m, Merck Millipore Inc, USA) 裝於玻璃針筒前方進行砂土過濾，將已過濾完砂土之上層液置放於 2 mL 樣品瓶，接下來使用附鐵氟龍墊片蓋子將 2 mL 樣品瓶密封，再進一步使用微量注射針抽取 2 mL 樣品瓶內液體 1 μ L，最後注入 GC-FID，將其積分面積代入土壤中 TCE 檢量線求出 TCE 濃度。

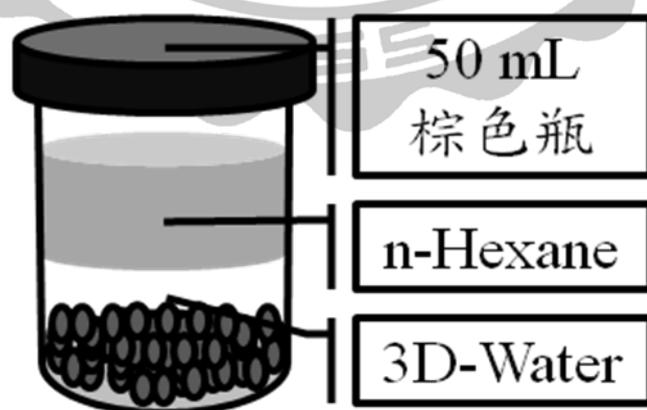


圖 3-10 使用正己烷萃取 TCE 示意圖。

土壤中 TCE 檢量線之製備為分別吸取 50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 及 250 μL 之純 TCE 液體後，分別將其放置於 50 mL 定量瓶中，再使用正己烷定量至 50 mL，最後吸取定量瓶內正己烷約 1.5 mL 置放於 2 mL 樣品瓶，接下來使用附鐵氟龍墊片蓋子將 2 mL 樣品瓶密封，再進一步使用微量注射針抽取 2 mL 樣品瓶內液體 1 μL ，最後注入 GC-FID，將其積分面積與 TCE 質量劃製成土壤中 TCE 檢量線，如附錄二所示。當檢量線配製完成後，為確定該檢量線之準確性，因此需另外配製檢量線可偵測範圍內，含有已知添加 TCE 質量之砂土樣品，其萃取及分析方法皆與上述相同，經過分析與計算後，其已知添加 TCE 質量之砂土樣品之回收率為 98%，故可以使用該檢量線作為濃度換算之依據。

第四章 結果與討論

4-1 微米氣泡大小量測

量測水中氣泡之真實大小，其目的在於判定本實驗室之微米氣泡產生機所產生之微米氣泡的粒徑是否小於 $50\ \mu\text{m}$ 。將本研究所使用之微米氣泡產生機開啟並產生微米氣泡水溶液後，再經由倒立式雷射共軛焦顯微鏡來拍攝微米氣泡之照片，如圖 4-1 所示。統計圖 4-1 上所有氣泡數目及大小後，其結果如圖 4-2 所示，由圖 4-2 可以瞭解本實驗使用之微米氣泡粒徑大小介於 $18\ \mu\text{m}$ 與 $125\ \mu\text{m}$ 之間，而其中有 74% 之氣泡粒徑小於 $50\ \mu\text{m}$ ，在此也呼應著本論文第二章所提到微米氣泡之粒徑必需小於 $50\ \mu\text{m}$ 方可具備高比表面積及長停留時間之特性。

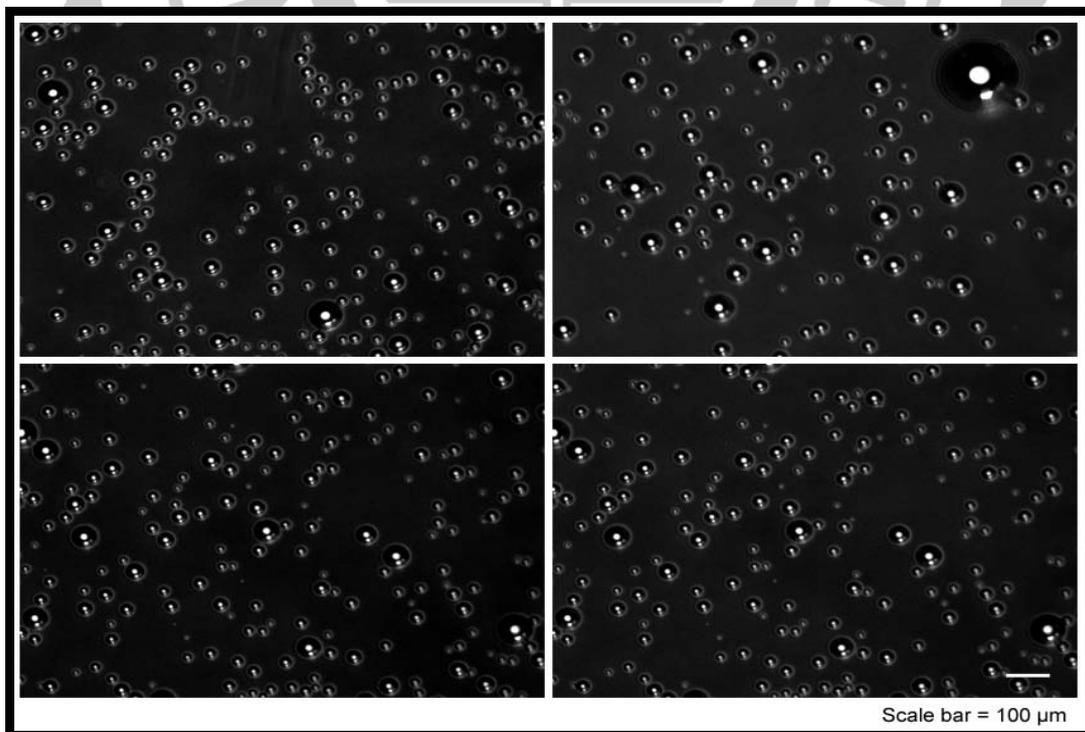


圖 4-1 經由倒立式雷射共軛焦顯微鏡所拍攝之微米氣泡照片。

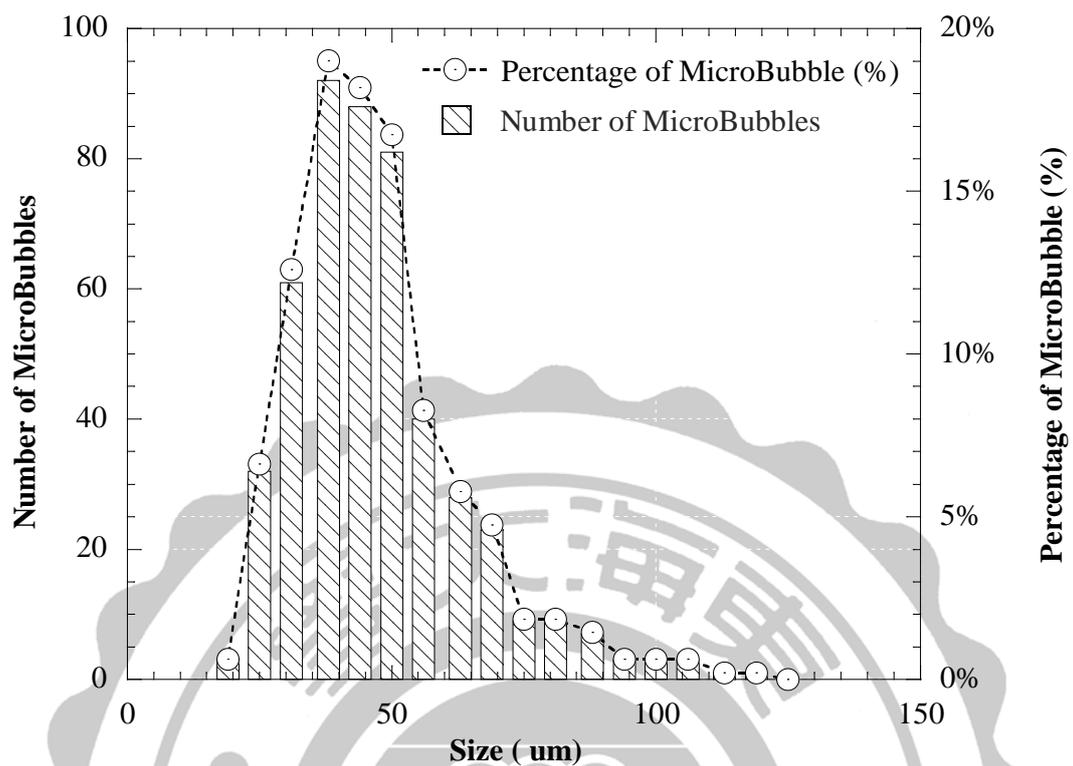


圖 4-2 本研究使用之微米氣泡粒徑分佈圖。

4-2 微米氣泡法與傳統散氣盤法水中臭氧濃度之比較

本部分之實驗為探討比較臭氧微米氣泡與使用散氣盤 (Diffuser) 曝臭氧氣體後，兩者水溶液中臭氧濃度的差異，因為水溶液中臭氧濃度將會影響到水中 TCE 及土壤中 TCE 的去除效果，因此瞭解臭氧微米氣泡與使用散氣盤曝臭氧氣體兩者所產生的液相臭氧濃度為本部份實驗之目的。

圖 4-3 為微米氣泡法與傳統散氣盤法之水中臭氧濃度差異圖，根據圖 4-3 可以瞭解到使用微米氣泡法與傳統散氣盤法在相同的氣相臭氧濃度下，其兩者液相臭氧濃度的差異。當臭氧氣體之濃度大約在 240 ppm 時使用臭氧微米氣泡，此時水中臭氧濃度為 1.83 mg O₃/L，其濃度明顯比當臭氧氣體之濃度大約在 550 ppm 時使用傳統散氣盤法產生水中臭氧濃度為 1.77 mg O₃/L 來的好。因此可以證明當在低濃度之臭氧氣體狀態下，使用臭氧微米氣泡確實可以增加水溶液中臭氧濃度。相對於使用傳統散氣盤法時，為了達到與臭氧微米氣泡具有相同水中臭氧濃度，其臭氧氣體之濃度必需提高許多。假如未來將應用臭氧微米氣泡來整治受到有機污染物污染之土壤地下水時，將可以減少臭氧氣體在現場之濃度需求，而達到縮減整治成本之目的。

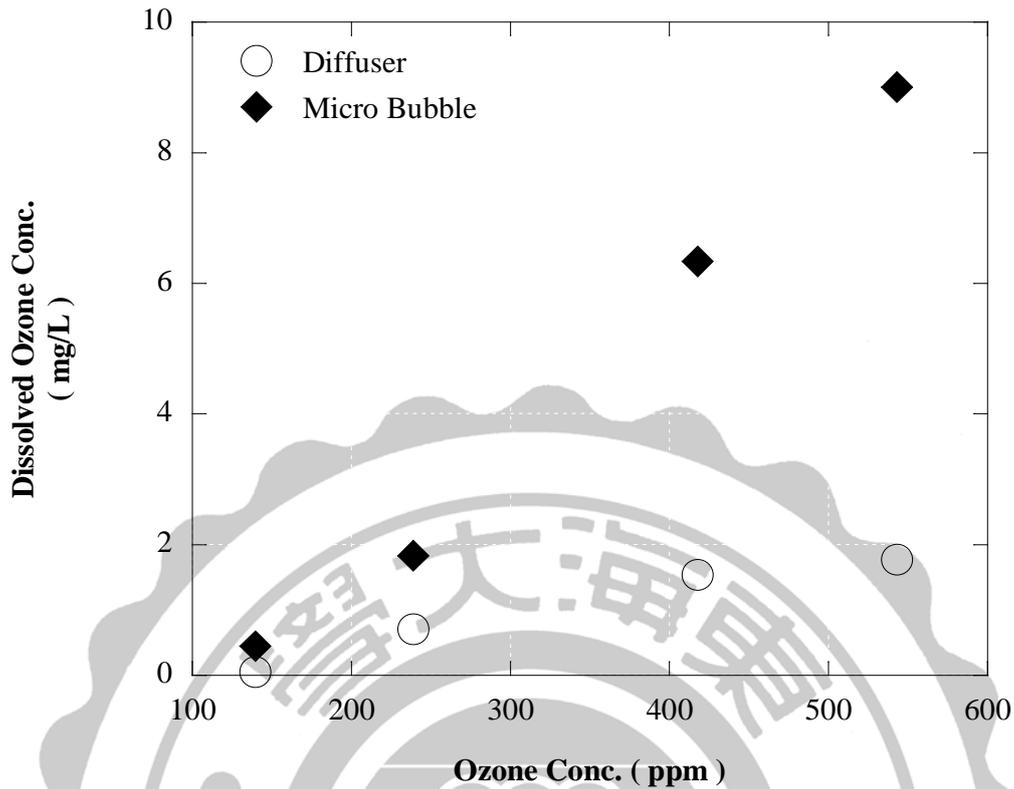


圖 4-3 微米氣泡法與傳統散氣盤法水中臭氧濃度之差異。
(本實驗曝氣之氣體流量皆為 14 mL/min)

經本實驗後可以證明當使用臭氧微米氣泡時，將可以提升臭氧氣體在水溶液中之溶解度，其原因為當臭氧氣體之濃度大約在 400 ppm 與 550 ppm 時，使用傳統散氣盤法之水中臭氧濃度已經有趨緩之狀態。反觀使用臭氧微米氣泡，其水中臭氧之濃度還是呈現線性狀態。因此證明當使用臭氧微米氣泡法時，確實可以比傳統散氣盤法增加臭氧氣體在水中的質傳效率，而且效果遠比傳統散氣盤法還要更好。

4-3 水中 TCE 去除實驗

本部分之實驗分為溶解相 TCE 水溶液之去除實驗及含 NAPL TCE 水溶液之去除實驗。其目的在於瞭解水溶液中 TCE 經由含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡與傳統散氣盤法來比較兩者之去除速果。

4-3-1 溶解相 TCE 水溶液之去除實驗

圖 4-4 為比較含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡及傳統散氣盤法在 pH 6.6 狀態下去除溶解相 TCE 之趨勢圖。本部分實驗之空白組為使用自然揮發法，其在第 140 分鐘之去除效果約為 47 %；接下來當使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法時，其在第 140 分鐘時之去除效果約為 52 %。因此根據圖 4-4 中可以瞭解到當使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化時，其在 pH 6.6 情況下之效果有限。另外在相同 pH 值狀態下，分別使用臭氧之微米氣泡、空氣之微米氣泡及氮氣之微米氣泡來進行去除實驗時，在第 140 分鐘時之去除效果分別為 92 %、80 % 及 76 %，皆高於使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法的 52 %，而當使用臭氧之微米氣泡時，其去除效果約為 92 % 更優於其它氣體之微米氣泡，如空氣之微米氣泡的 80 % 與氮氣之微米氣泡的 76 %。

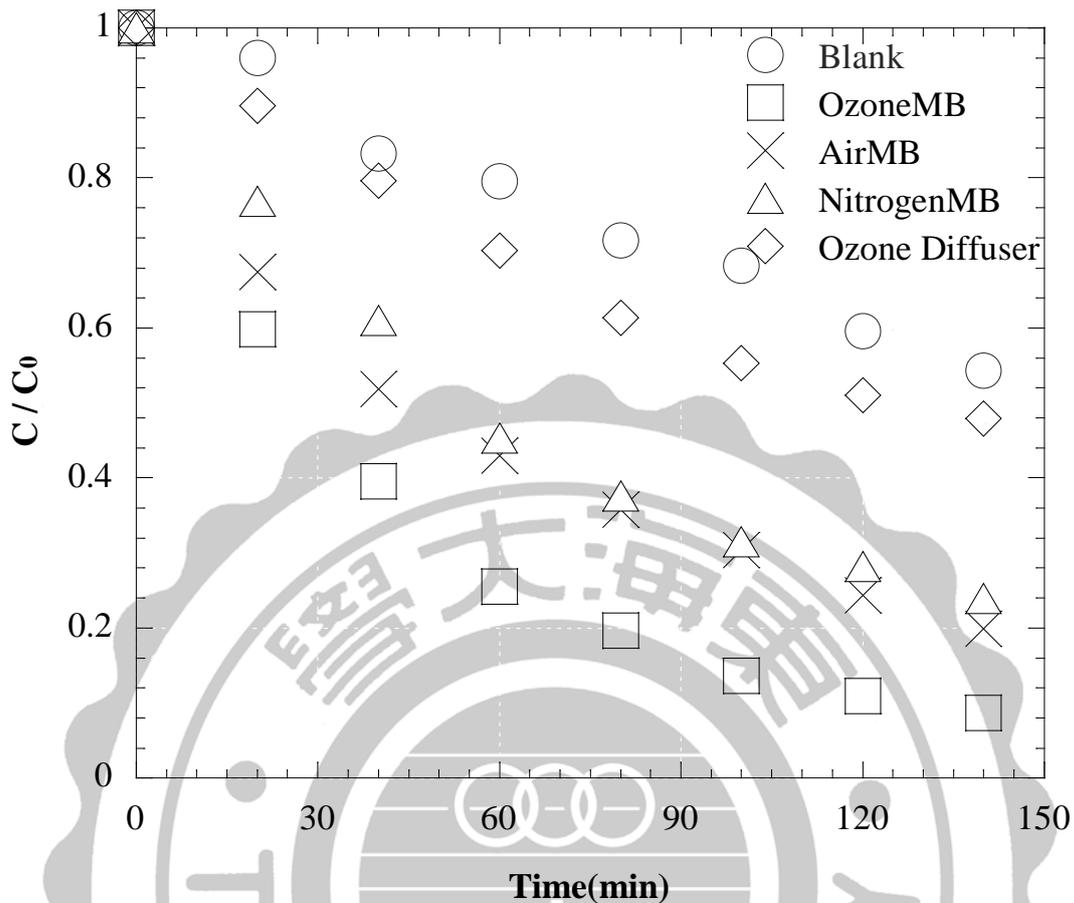


圖 4-4 在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖。

(Blank, 採自然揮發法; OzoneMB, 氣相臭氧濃度為 1513.4 ppm; Ozone Diffuser, 氣相臭氧濃度為 1304.6 ppm; 臭氧、空氣及氮氣之氣體流量為 14 mL/min)

圖 4-5 為比較含氮氣及臭氧之微米氣泡及傳統散氣盤法在 pH 3.0 狀態下去除溶解相 TCE 之趨勢圖，本部分實驗發現當在 pH 3.0 狀態下使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法時，於第 140 分鐘時之去除效果約為 78 %；而使用氮氣之散氣盤實驗時，則在第 140 分鐘時之去除效果約為 59 %；使用氮氣之微米氣泡實驗時，在第 140 分鐘時之去除效果更高達 96%；最後使用臭氧之微米氣泡實驗時，其在第 100

分鐘時其對 TCE 之去除效果更高達 100 %，遠比其它實驗時間縮短 40 分鐘。

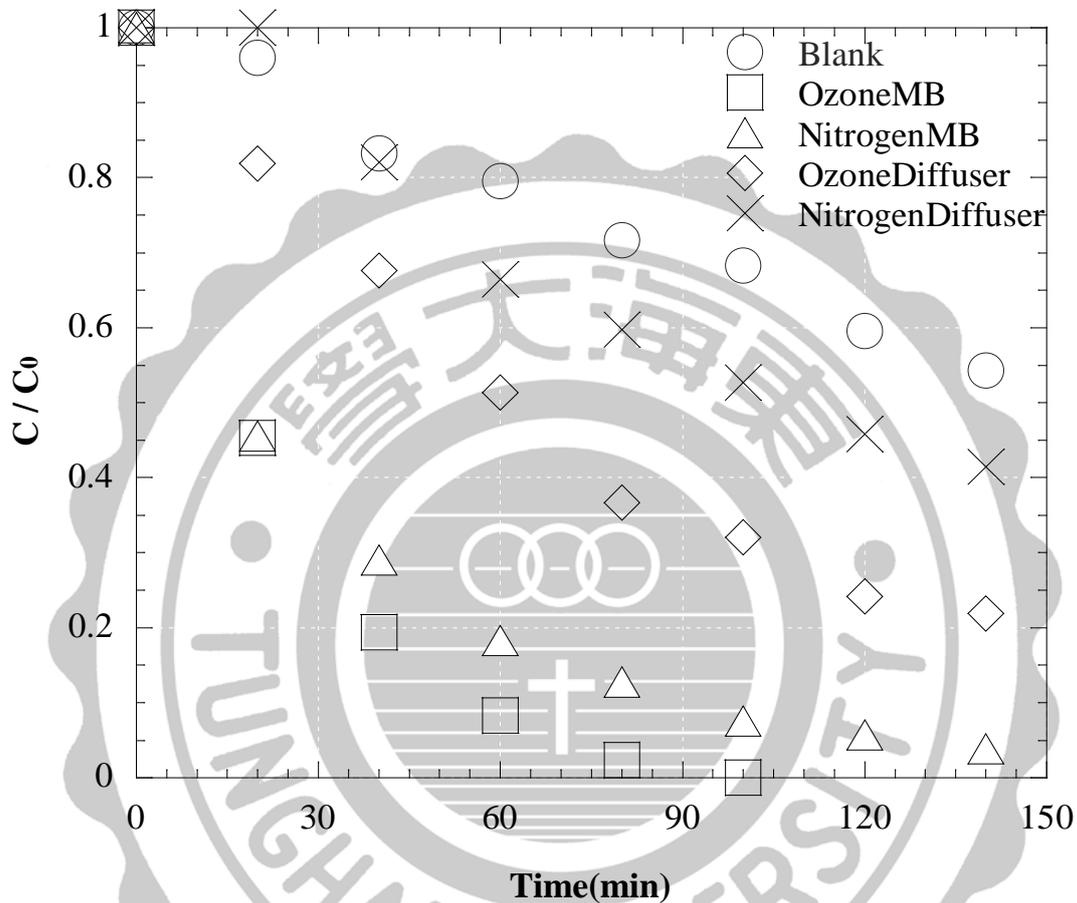


圖 4-5 在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖。

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

完成水中 TCE 去除實驗後，可以清楚瞭解到使用含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡不管在 pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，只要是使用微米氣泡法來進行去除水中 TCE 之實驗，其去除效果皆比傳統散氣盤法好而且更快。最後比較不同 pH 值之實驗結果後，更發現當在 pH 3.0

狀態下使用臭氧氣體來去除水中 TCE 之效果皆比 pH 6.6 來的更好，如傳統散氣盤之臭氧氧化法在 pH 3.0 狀態下，其去除效果為 78%，反觀之在 pH 6.6 狀態下，去除效果則降為 52%；臭氧之微米氣泡法在 pH 3.0 狀態下，其在第 100 分鐘時之去除效果為 100%，反觀之在 pH 6.6 狀態下，其在第 140 分鐘時之去除效果只有 92%。

4-3-2 含 NAPL 相 TCE 水溶液之去除實驗

本實驗將在已製備完成之 TCE Stock Solution 額外再添加 100 μ L 之 TCE 液體後，將進一步使用含空氣、氮氣與臭氧之微米氣泡與傳統散氣盤法來探討比較其去除效果。圖 4-6 為比較含空氣及臭氧微米氣泡在 pH 6.6 狀態下去除含 NAPL 相 TCE 之趨勢圖，當使用自然揮發法時，在第 240 分鐘時之去除效果為 67%。而使用臭氧之微米氣泡及空氣之微米氣泡時，在第 240 分鐘時之去除效果則分別為 96% 及 76%。

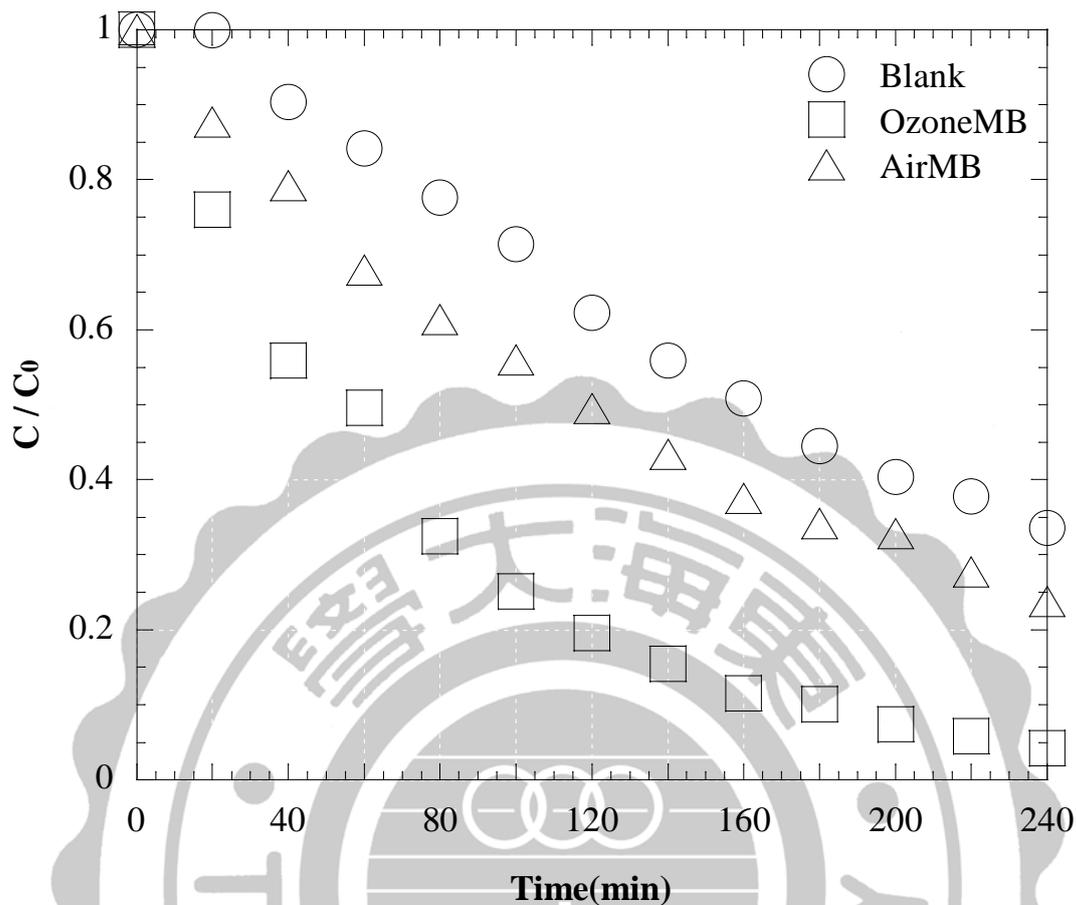


圖 4-6 在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖。

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

圖 4-7 為比較含氮氣及臭氧微米氣泡與傳統散氣盤法在 pH 3.0 狀態下之去除含 NAPL 相 TCE 之趨勢圖，由圖中發現當實驗為進行氮氣之散氣盤實驗與臭氧之散氣盤實驗時，於第 240 分鐘時之去除效果分別為 71 % 與 92 %；而使用氮氣之微米氣泡時，則在第 240 分鐘時之去除效果為 99 %；換作使用臭氧之微米氣泡時，在第 140 分鐘時之去除效果已經達到 100 %，其去除時間比其它實驗提早了 100 分鐘。因此根據使用微米氣泡法與傳統散氣盤法來去除溶解相 TCE 及

NAPL TCE 兩者實驗後，瞭解到使用微米氣泡來去除揮發性有機物如 TCE 有著相當好的效果，其去除率都大於 70%，甚至於高達 100%。

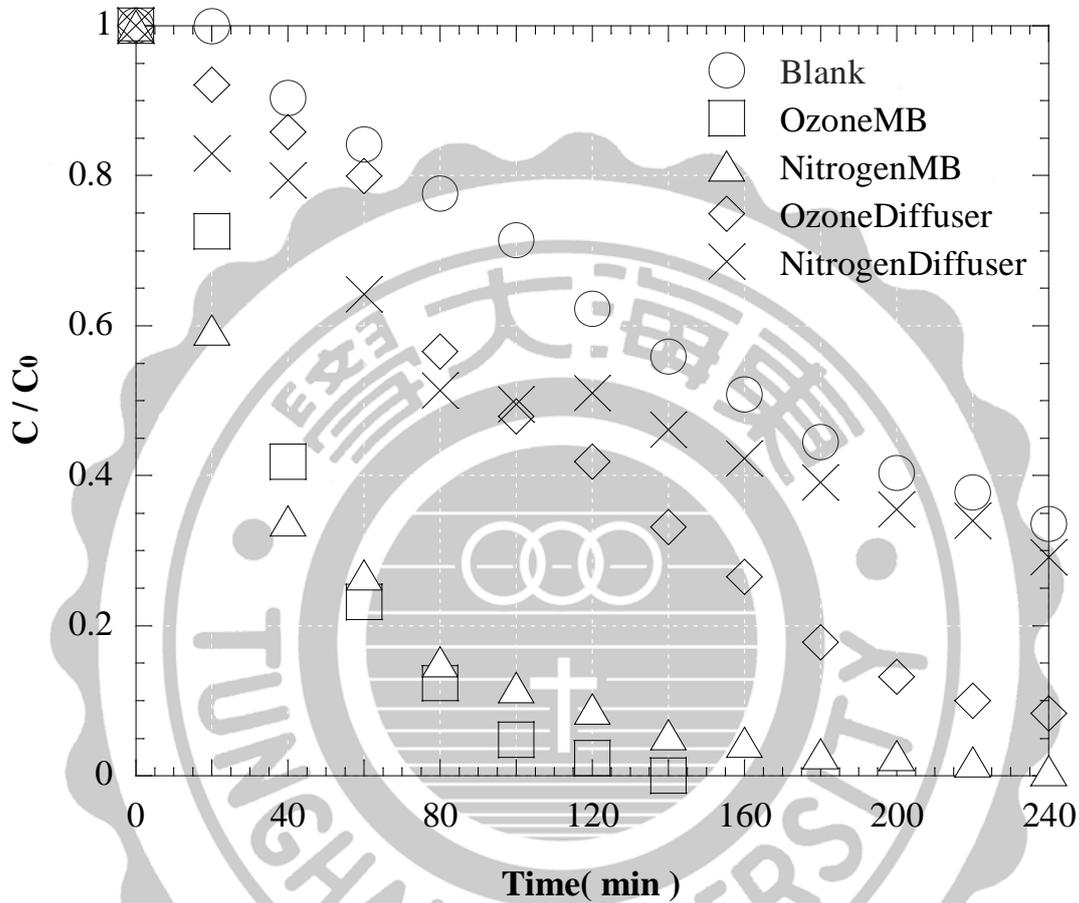


圖 4-7 在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖。

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

完成含 NAPL TCE 水溶液之去除實驗後，可以清楚瞭解到使用含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡不管在 pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，其去除效果都是使用微米氣泡法最好。最後比較不同 pH 值之實驗結果之後，更發現當在 pH 3.0 狀態下使用臭氧之微米氣泡來去除含

NAPL 相 TCE 水溶液之效果皆比 pH 6.6 來的更好，例如使用臭氧之微米氣泡法在 pH 3.0 狀態下，其在第 140 分鐘時之去除效果為 100 %；反觀之在 pH 6.6 狀態下，需在第 240 分鐘時之去除效果才能達到 96 %。而且在 pH 3.0 狀態下之實驗時間比在 pH 6.6 狀態下之實驗時間更整整提早了 100 分鐘。本部份之實驗結果與前部分所進行水中 TCE 去除實驗之結果相符合，更加證明了使用臭氧之微米氣泡法之可行性，尤其是在水溶液處於 pH 3.0 之狀態下時，可以有效去除水溶液中 TCE。



4-4 均相砂土中 TCE 之去除實驗

4-4-1 淋洗 TCE 飽和度為 14 % 之均相砂土管柱

表 4-1 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-1 TCE 飽和度為 14% 之均相砂土實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.063 | 14 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.063 | 14 | 605 | 5.6 |

圖 4-8 為使用純水與 Low-O₃ MB 淋洗 TCE 飽和度為 14 % 狀態下之均相砂土實驗之 TCE 穿透曲線圖，如圖 4-8 所示，當使用 5.6 mg/L Ozone- MB 來淋洗均相砂管柱中 TCE 時，其出流水 TCE 濃度不但沒有降低，而且幾乎與使用純水淋洗時之出流水 TCE 濃度相同。須知，僅根據圖 4-8 之結果還不足以判斷使用 O₃ MB 之實際效用，因為其效果好壞之關鍵在於土壤相之殘餘 TCE 質量的多寡，因此必需在本實驗完成後（即 t = 540 min）檢測土壤中 TCE 之殘餘質量，再根據出流水之 TCE 質量與土壤相之殘餘 TCE 質量來判斷使用純水與 5.6

mg/L Ozone-MB 淋洗含 TCE 均相砂管柱之效果差異。

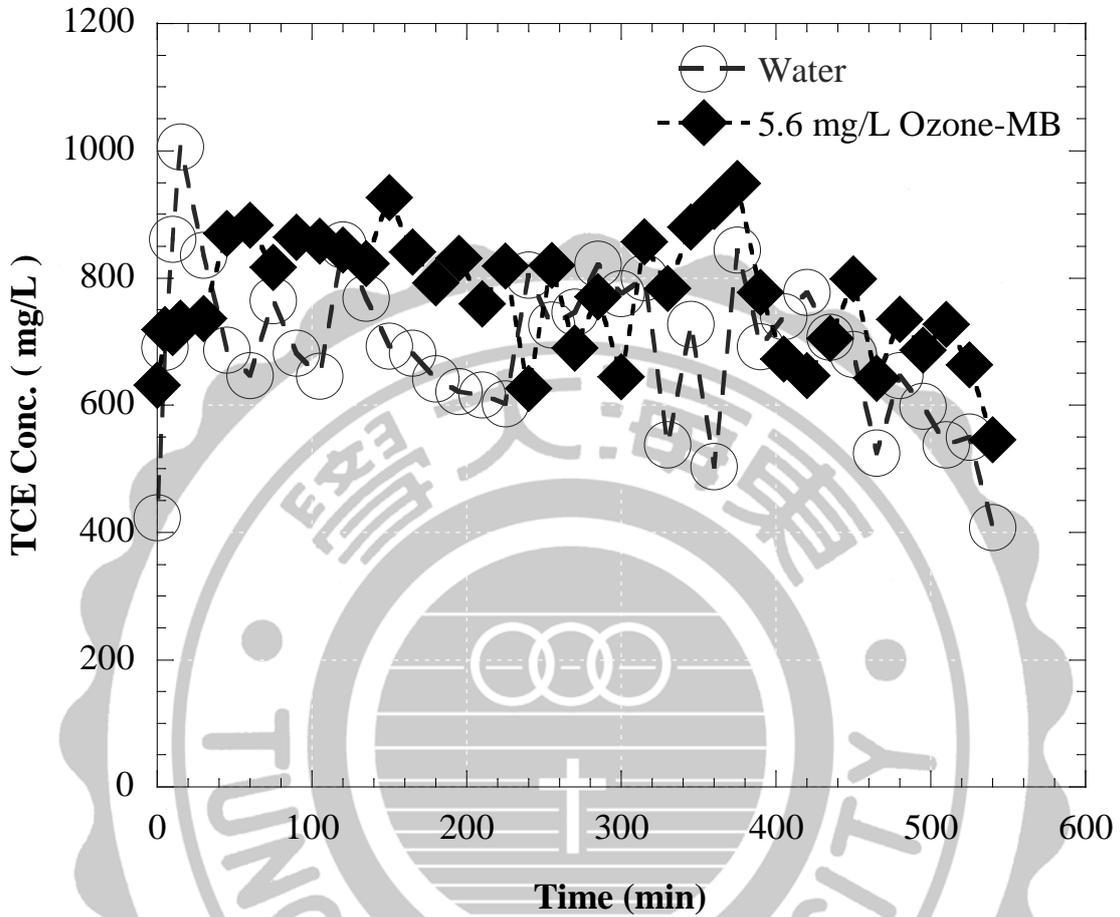


圖 4-8 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-9 為使用純水與 5.6 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 14 % 狀態下之均相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-9 所示，將淋洗之出流水 TCE 質量累加之後，當使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 46 %；換作使用 5.6 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 54 %。

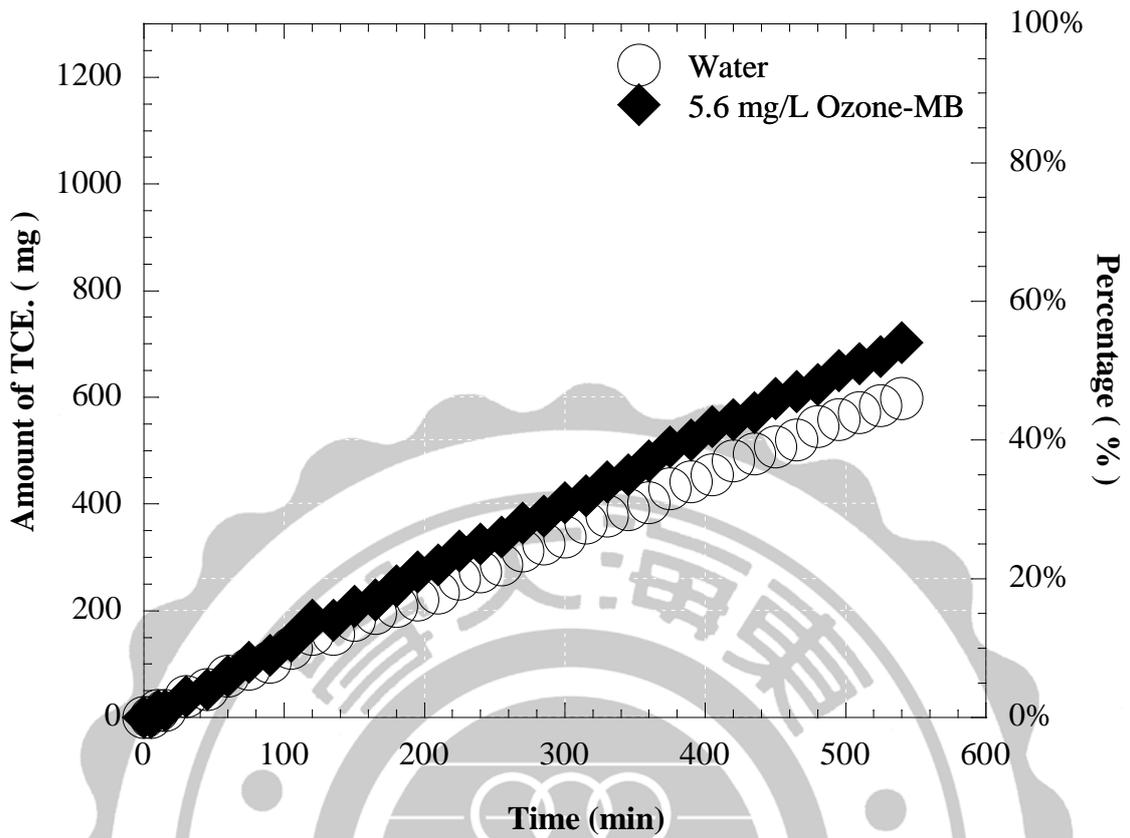


圖 4-9 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-10 是完成萃取實驗後土壤相之殘留 TCE 質量與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-10 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 46%，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 8%，剩下 46% 在純水淋洗這部分將稱作為 NAPL；換作使用 5.6 mg/L Ozone-MB 淋洗時。其出流水之 TCE 質量佔總質量的 54%，而土壤相之殘留 TCE 質量佔總質量的 15%，剩下 31% 在 Low-O₃ MB 這部分將稱作為 NAPL + Oxidized。

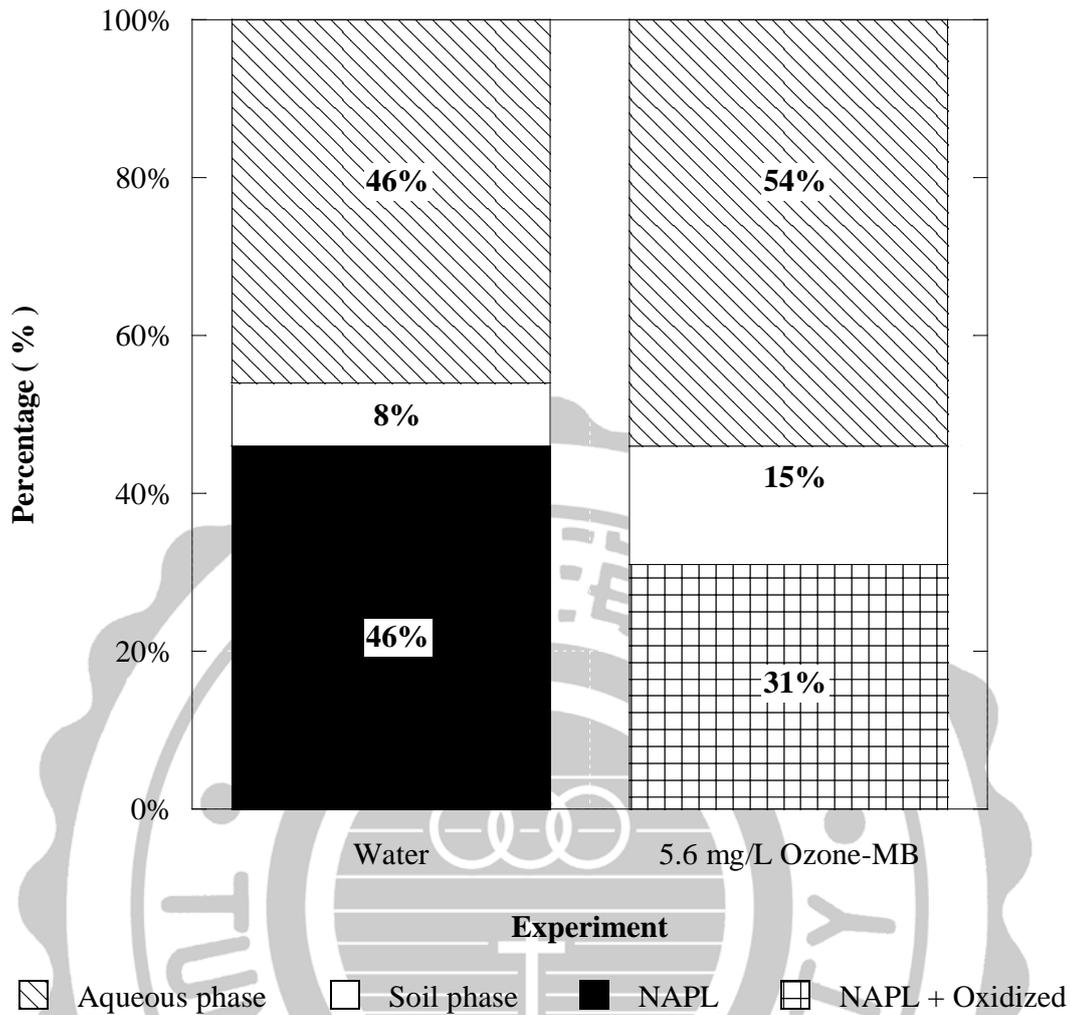


圖 4-10 TCE 飽和度為 14 % 在均相砂土之質量平衡圖。

比較使用 5.6 mg/L Ozone-MB 與純水淋洗之實驗結果後，可以瞭解當使用 5.6 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗時，其出流水之 TCE 質量比使用純水淋洗多了 8 %，而土壤相之殘留 TCE 質量也多了 7 %。根據此實驗結果推論當使用 5.6 mg/L Ozone-MB 在高 TCE 飽和度(14 %) 狀態下之均相砂管柱，其去除效果有限。其原因為純水可以在土壤孔隙中進行『無差別流動』如圖 4-11 所示。純水為均勻且無雜質之水溶液，因此不會影響其水溶液在土壤孔隙中的自由傳輸，所以純

水可以完整的流經過含有 TCE 之土壤孔隙，並進一步將 TCE 淋洗出來。而當添加臭氧微米氣泡時，因為其氣泡粒徑有 74 % 是小於 50 μm ，但是也有 26 % 是大於 50 μm ，因此粒徑偏大之微米氣泡 ($>50 \mu\text{m}$) 可能會無法自由進入土壤孔隙，而會在土壤顆粒外圍暫時形成氣泡累積區，造成臭氧微米氣泡水溶液的繞流，在此稱作為『差別流動』，因此無法確實淋洗到土壤孔隙中 TCE。

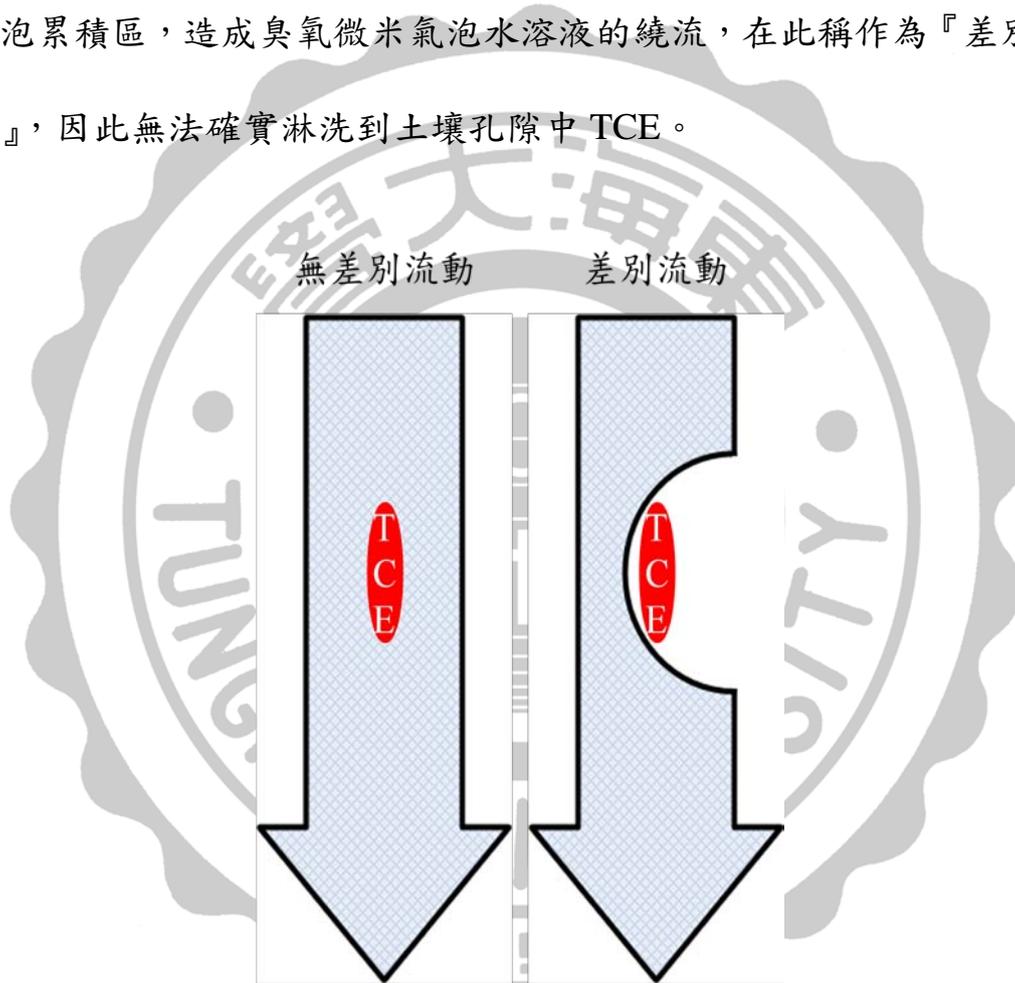


圖 4-11 均相砂土管柱之無差別與差別流動之示意圖。

4-4-2 淋洗 TCE 飽和度為 3 % 之均相砂土管柱

表 4-2 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-2 TCE 飽和度為 3 % 之均相砂土實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.063 | 3 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.063 | 3 | 495 | 2.0 |

圖 4-12 為使用純水與 Low-O₃ MB 淋洗 TCE 飽和度為 3 % 狀態下之均相砂土管柱淋洗實驗圖，如圖 4-12 所示，當使用 2.0 mg/L Ozone-MB 淋洗均相砂管柱中 TCE 時，其出流水 TCE 濃度明顯比使用純水淋洗來的低，由此可見當在低 TCE 飽和度（3 %）狀態下使用 2.0 mg/L Ozone-MB 可以降低出流水 TCE 之濃度。將其實驗結果與使用純水淋洗比較後，可發現當使用 2.0 mg/L Ozone-MB 淋洗時，其出流水之 TCE 質量確實比使用純水淋洗低，其原因為前 80 分鐘的 2.0 mg/L Ozone-MB 淋洗是將未穩定附著於土壤孔隙中之 TCE 淋洗出來，在本實驗中此部分稱作為移動相 TCE 之移除；接下來 2.0 mg/L Ozone-MB 將會持續對殘留於砂管柱中之 TCE 進行臭氧氧化作用，

因此該部分稱作為殘留相 TCE 之臭氧氧化。

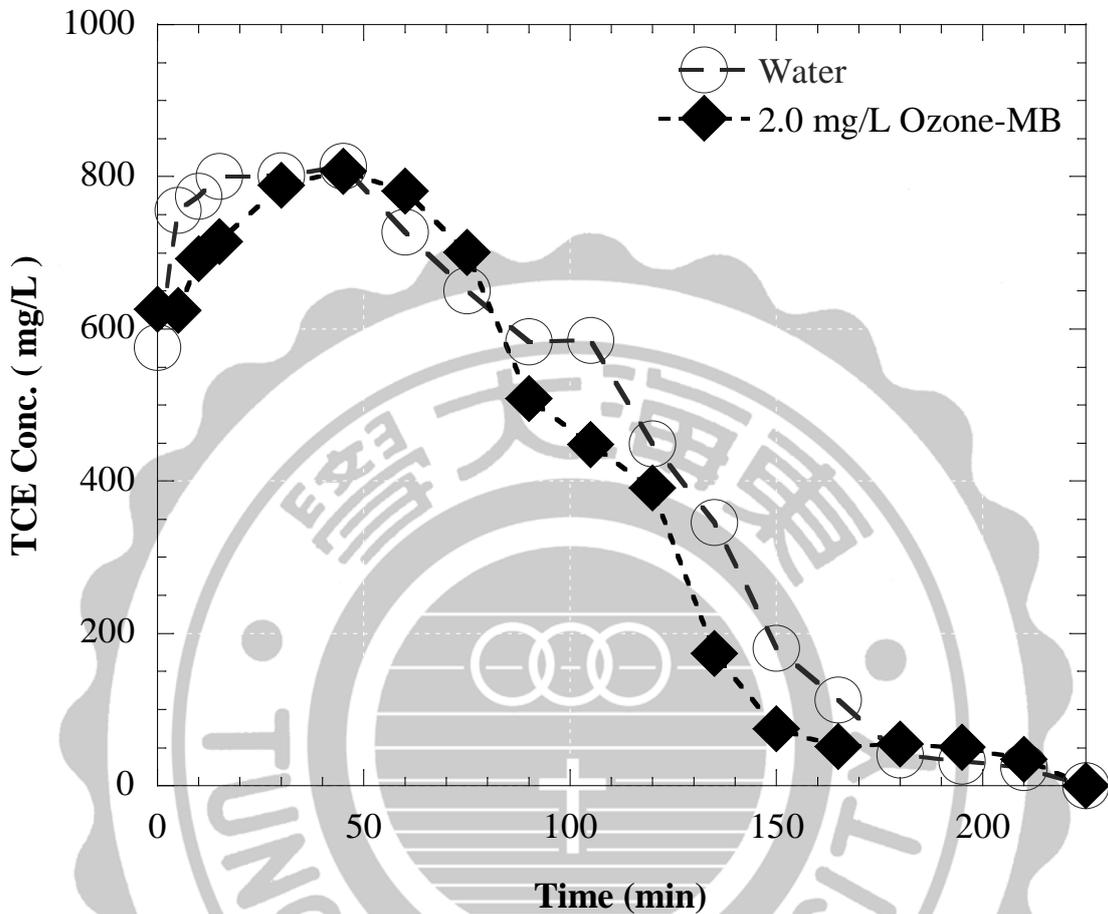


圖 4-12 TCE 飽和度為 3 % 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-13 為使用純水與 2.0 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 3 % 狀態下之均相砂土管出流水 TCE 累加質量圖，如圖 4-13 所示，將淋洗之出流水 TCE 質量累加之後，當使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 63 %；換作使用 2.0 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 60 %。由該圖可以了解縮減 TCE 的飽和度到 3 % 時，其使用純水與臭氧水溶液進行淋洗實驗，其 TCE

在均相砂土管柱中的脫附效果差異不大，其原因可能為添加 TCE 到砂土管柱時，TCE 分佈不夠均勻，因此造成實驗上的誤差。

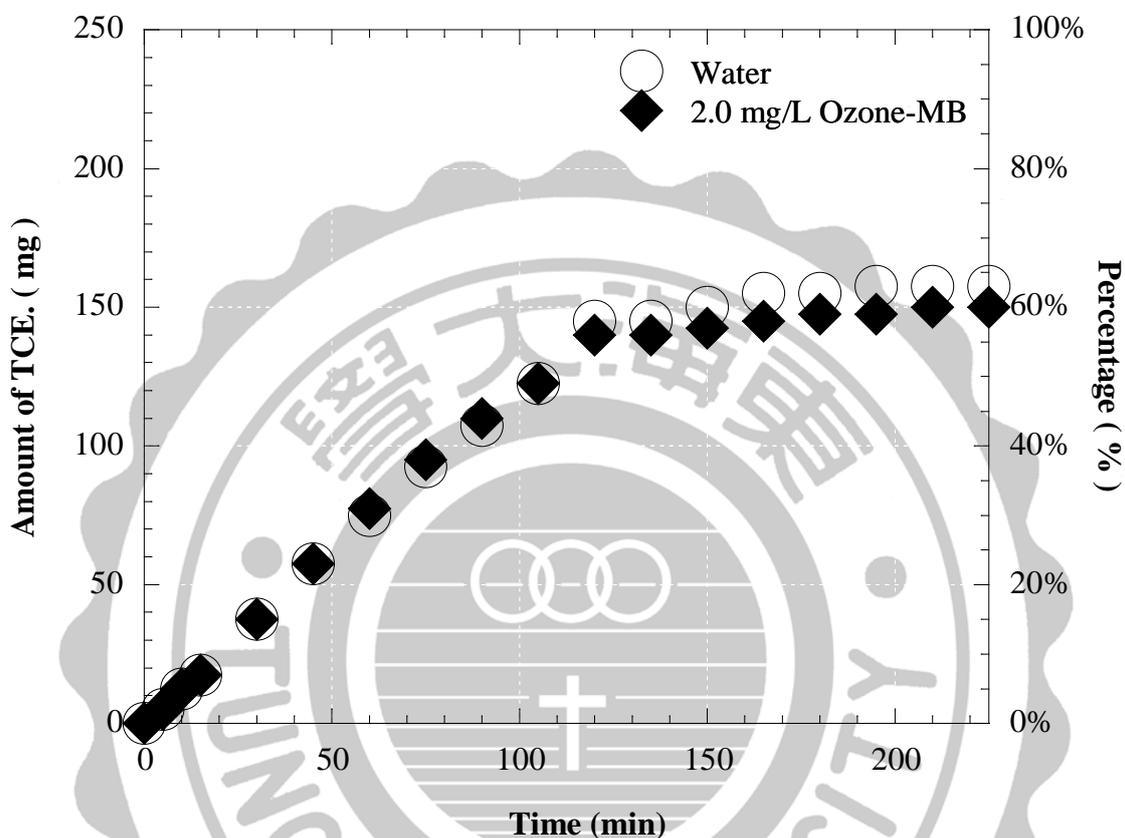


圖 4-13 TCE 飽和度為 3 % 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-14 是完成萃取實驗後土壤相之殘留 TCE 質量與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-14 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 63 %，而土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 37 % 為 NAPL；當使用 2.0 mg/L Ozone-MB 時其出流水之 TCE 質量佔總質量的 60 %，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 40 % 為 NAPL + Oxidized。

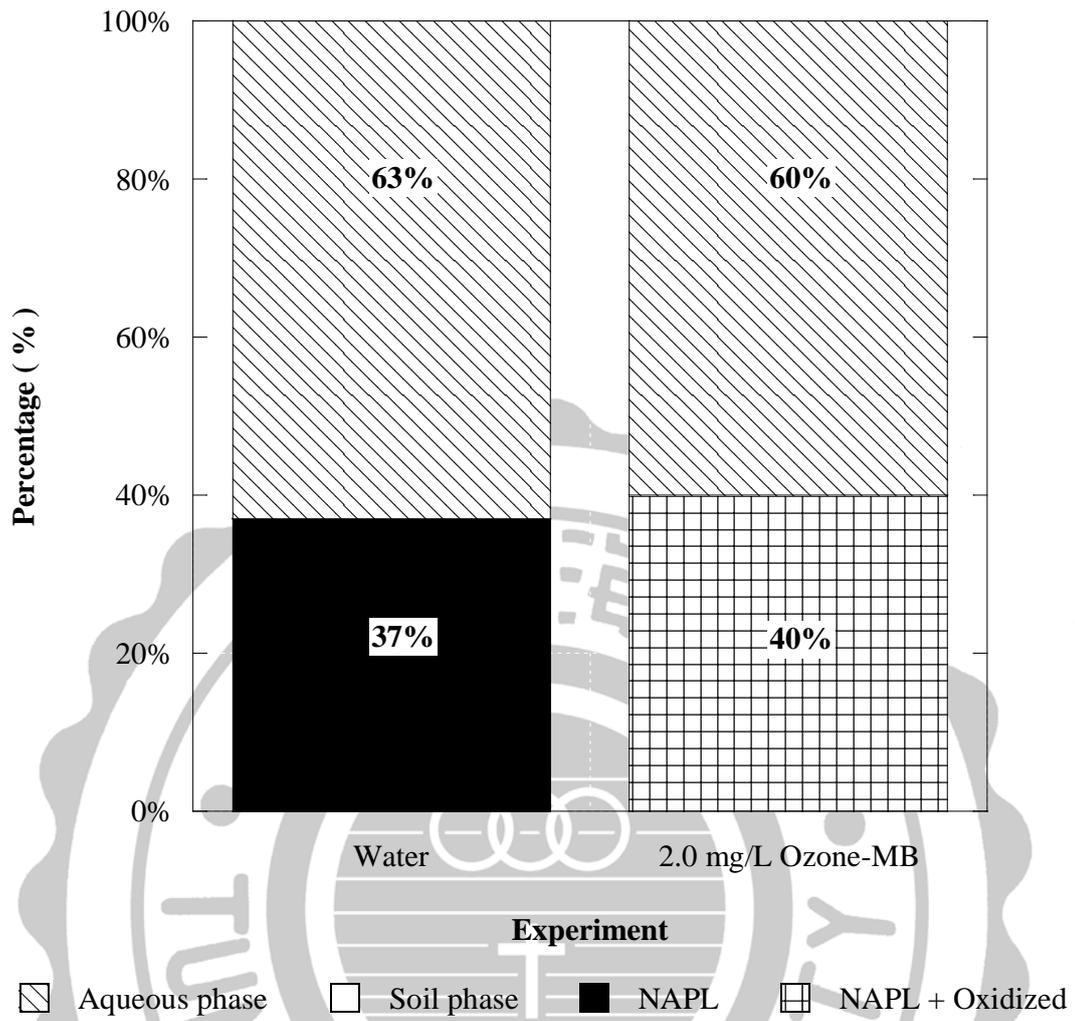


圖 4-14 TCE 飽和度為 3% 在均相砂土之質量平衡圖。

4-4-3 淋洗 TCE 飽和度為 1 % 之均相砂土管柱

表 4-3 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-3 TCE 飽和度為 1 % 之均相砂土實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.063 | 1 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.063 | 1 | 668 | 4.5 |
| Low-O ₃ flushing | 0.063 | 1 | 765 | 1.07 |

圖 4-15 為使用純水、1.07 mg/L Ozone 與 4.5 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 1 % 狀態下之均相砂土管柱淋洗實驗圖，如圖 4-15 所示，本次實驗特別新增了 O₃ 水溶液之淋洗實驗，其目的在於探討無差別流動之臭氧氧化作用與差別流動之臭氧氧化作用下，其去除效果是否會有所不同情況。當使用 4.5 mg/L Ozone-MB 或 1.07 mg/L Ozone 進行淋洗實驗時，前 30 分鐘之出流水之 TCE 濃度略高於純水淋洗實驗，此部分可以解釋為移動相 TCE 之移除，當均相砂管柱經過使用 4.5 mg/L Ozone-MB 或 1.07 mg/L Ozone 淋洗 30 分鐘之後，其兩者之出流水之 TCE 濃度皆比純水淋洗實驗低，此部分可以解釋為

殘留相 TCE 之臭氧氧化。

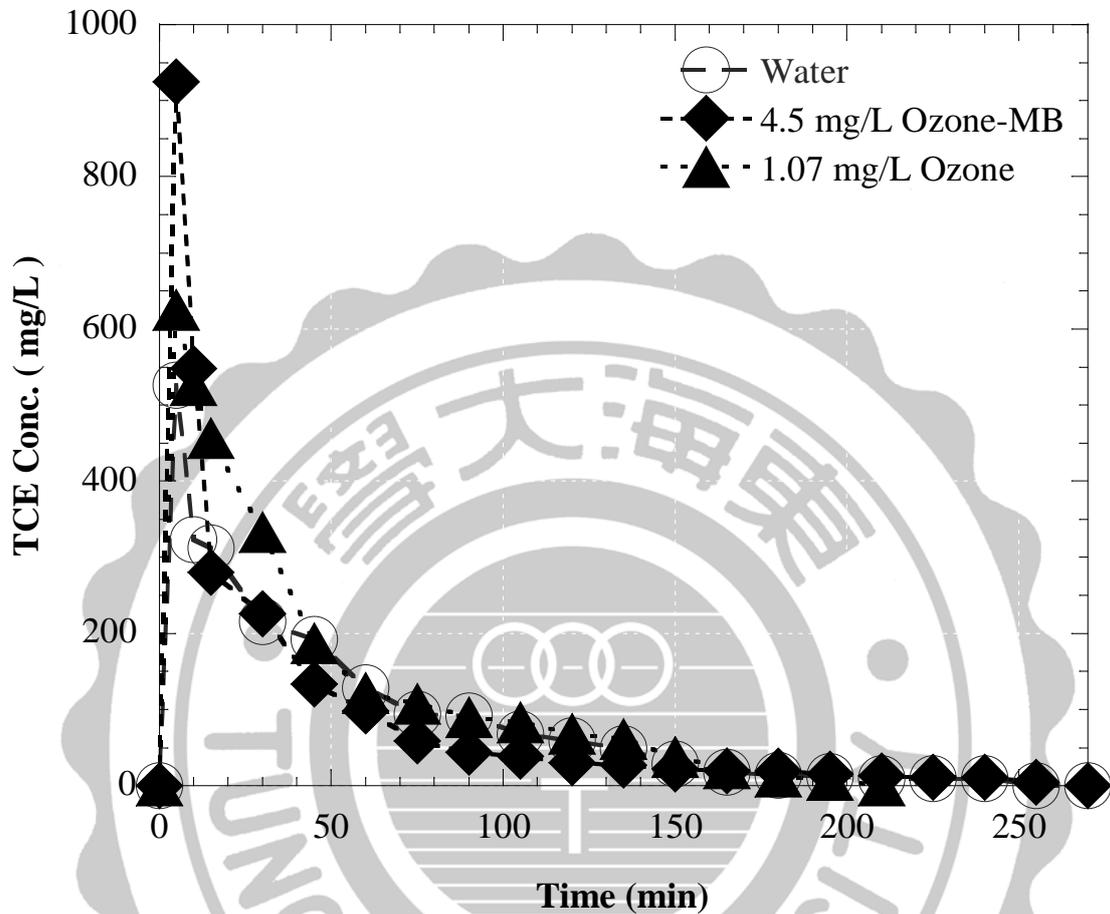


圖 4-15 TCE 飽和度為 1% 在均相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-16 為使用純水、4.5 mg/L Ozone-MB 或 1.07 mg/L Ozone 淋洗 TCE 飽和度為 1% 狀態下之均相砂土管柱出流水 TCE 累加質量圖，如圖 4-16 所示，當使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 44%；換作使用 4.5 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 51%；最後使用 1.07 mg/L Ozone 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 55%。

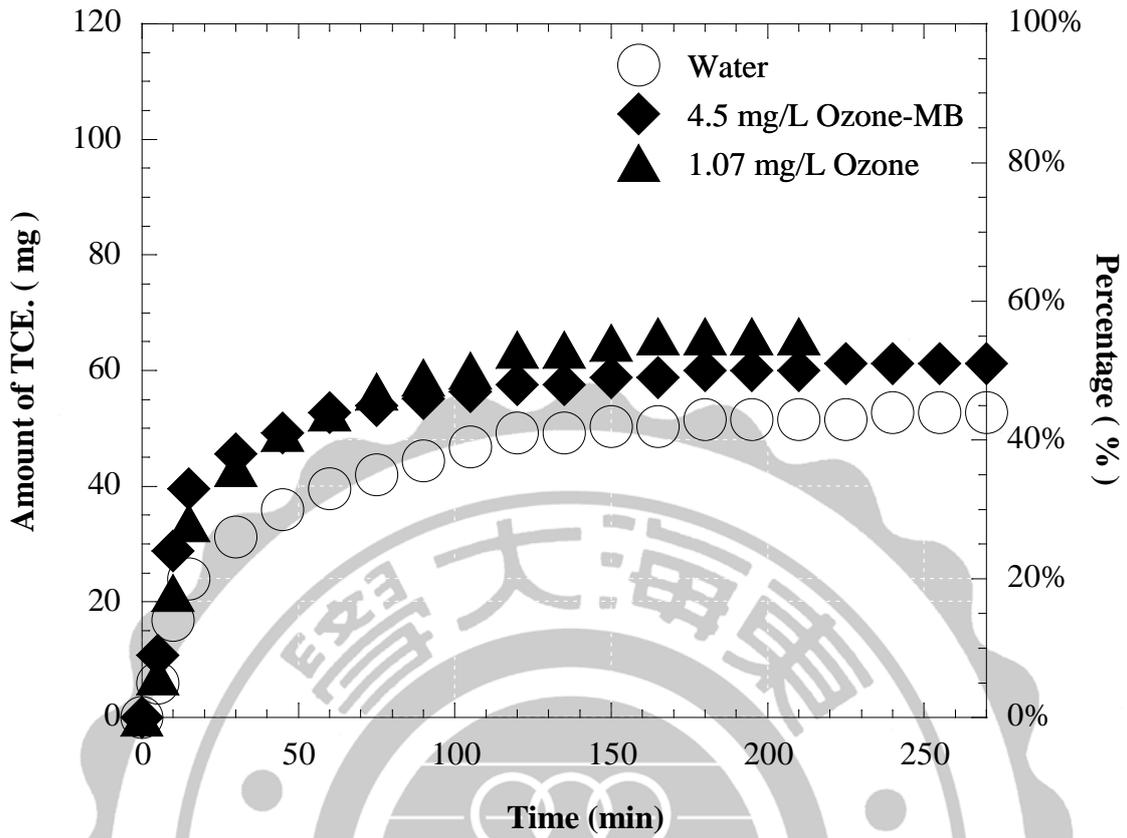


圖 4-16 TCE 飽和度為 1% 在均相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-17 是完成萃取實驗後土壤相之殘留 TCE 質量與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-17 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 44%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 56% 為 NAPL；使用 1.07 mg/L Ozone 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 51%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 49% 為 NAPL + Oxidized；使用 4.5 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 55%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 45% 為 NAPL + Oxidized。

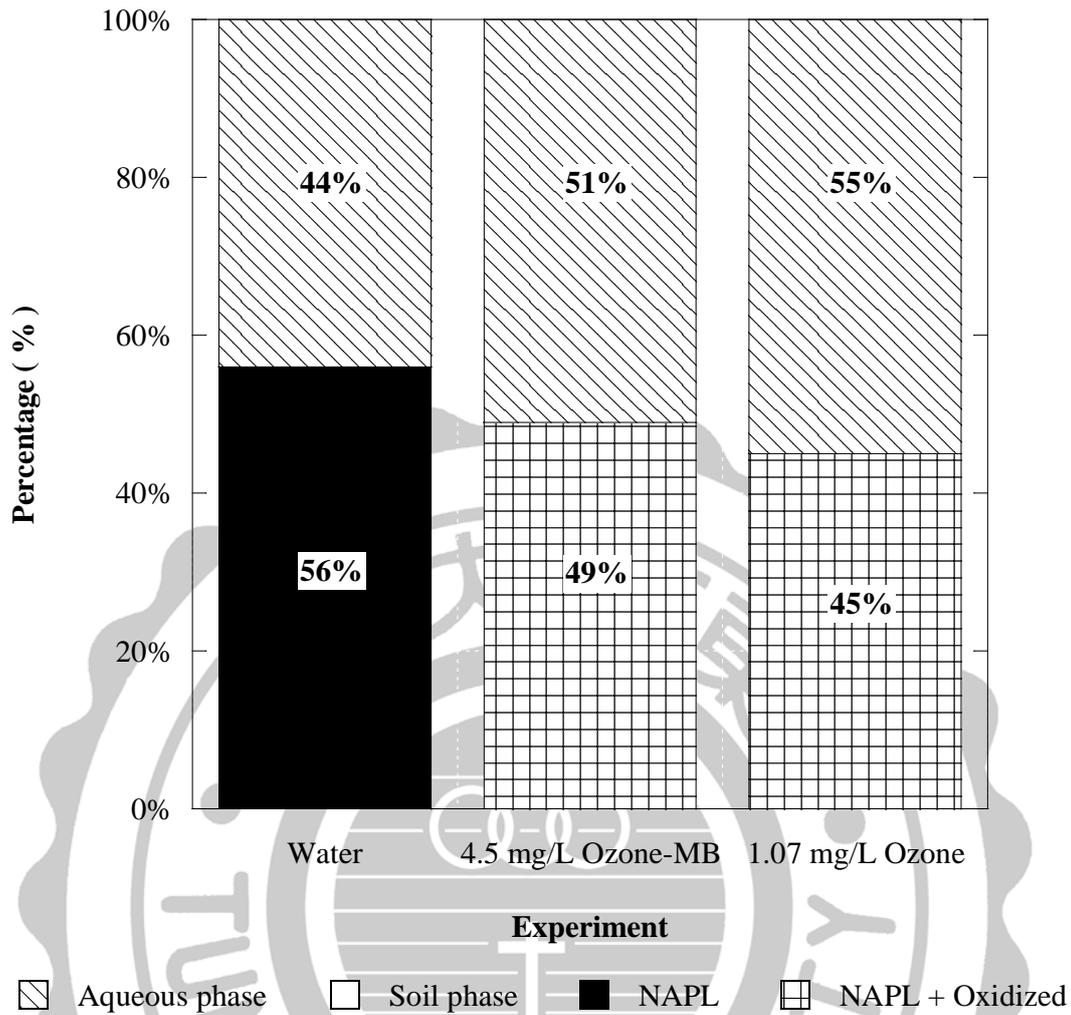


圖 4-17 TCE 飽和度為 1 % 在均相砂土實驗之質量平衡圖。

圖 4-18 為均相砂土實驗之出流水 TCE 質量累加綜合圖，如圖 4-18 所示，實心圖示為 TCE 飽和度為 14 % 之質量累加；空心圖示為 TCE 飽和度為 3 % 之質量累加；其餘圖示為 TCE 飽和度為 1 % 之質量累加。當 TCE 飽和度為 14 % 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢為呈現線性趨勢，由此推測該淋洗實驗尚未完全將本實驗之 TCE 給淋洗出來，因此經過土壤相之萃取實驗後，其殘留 TCE 才會被萃取出來。而換作 TCE 飽和度為 3 % 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢略趨於平

緩，由此可以知道該實驗之 TCE 已經幾乎被淋洗出來，而該實驗之土壤相沒有 TCE 的殘留，推測是因為 TCE 所殘留之質量非常低，因此導致土壤相之萃取實驗無法有效萃取出該土壤相殘留之 TCE。最後當 TCE 飽和度為 1% 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢已經趨於平緩，由此可以知道該實驗之 TCE 已經全部被淋洗出來，因此土壤相才沒有 TCE 的殘留。

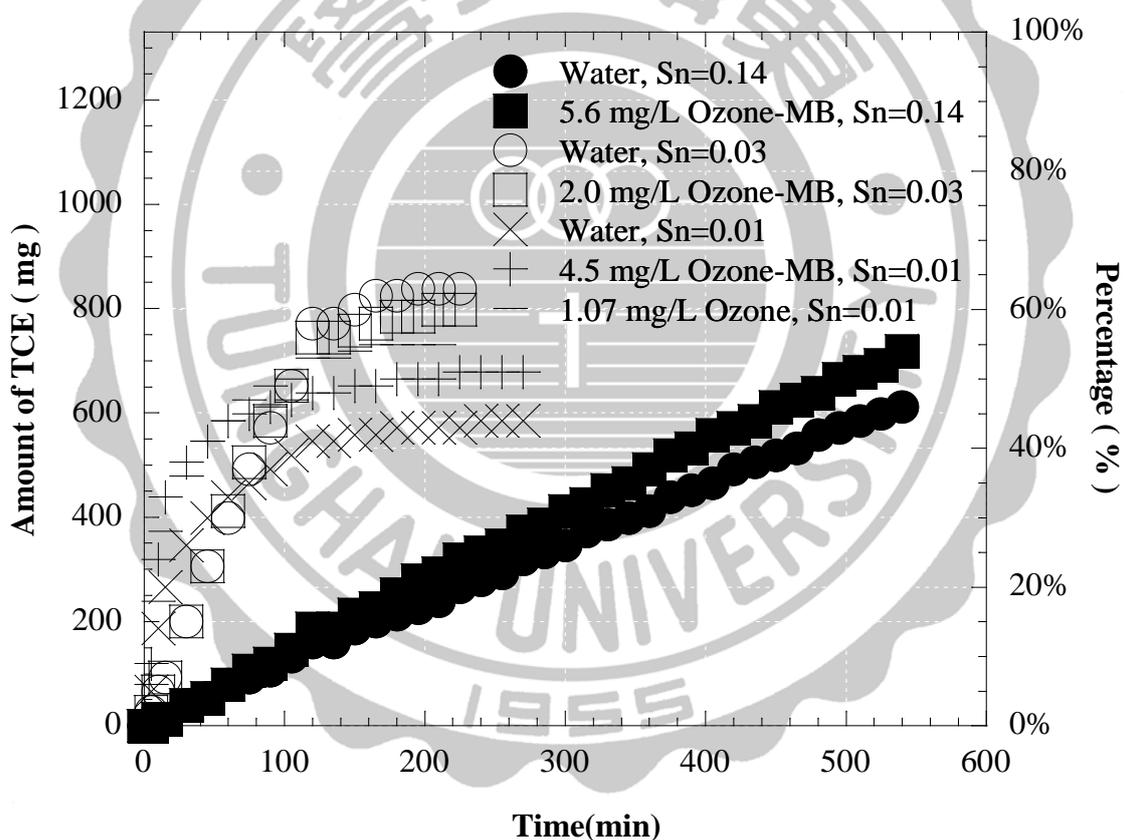


圖 4-18 均相砂土實驗之出流水 TCE 質量累加綜合圖。

4-5 異相砂土中 TCE 之去除實驗

4-5-1 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土管柱 (0.250 mm)

表 4-4 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-4 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土 (0.250 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.250 0.063 | 30 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.250 0.063 | 30 | 466 | 3.7 |
| High-O ₃ MB flushing | 0.250 0.063 | 30 | 787 | 6.7 |

本部分之實驗將改變砂土裝填之方式，並探討其去除效果。圖 4-19 為使用純水、3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.7 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 狀態下之異相砂土實驗之 TCE 穿透曲線圖，如圖 4-19 所示，當使用 3.7 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 濃度略低於純水淋洗實驗；換作使用 6.7 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 濃度明顯低於純水淋洗實驗。因此當使用 O₃ MB 淋洗異相砂管柱之實驗時，其出流水

之 TCE 確實會經由 O_3 MB 來進行氧化作用。但根據圖 4-15 還不足以證明使用 3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.7 mg/L Ozone-MB 來淋洗含 TCE 之異相砂管柱其對 TCE 具有良好的去除效果，因此必需在本實驗完成後（即 $t = 270$ min）檢測土壤中 TCE 之殘餘質量。

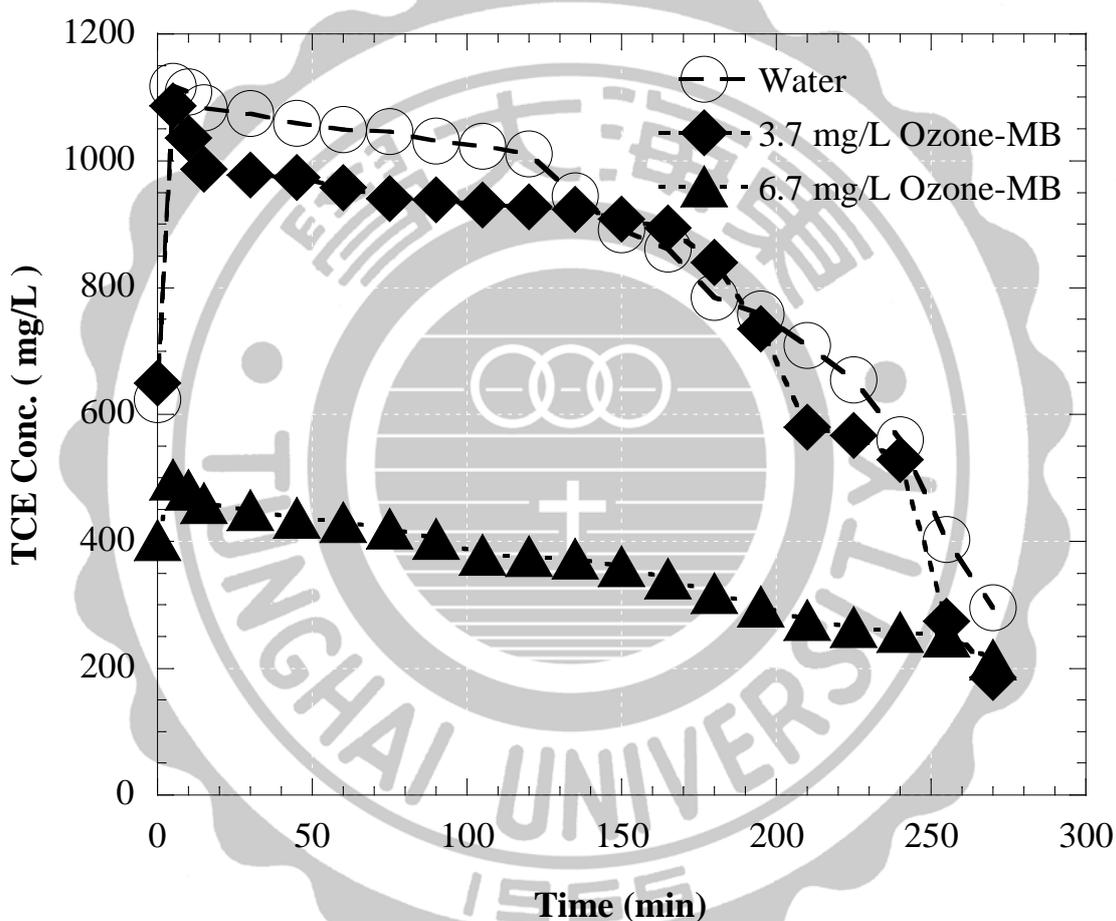


圖 4-19 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土實驗之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-20 為使用純水、3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.7 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-20 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約

占總添加量的 76 %；接下來使用 3.7 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 71 %；最後使用 6.7 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 32 %。

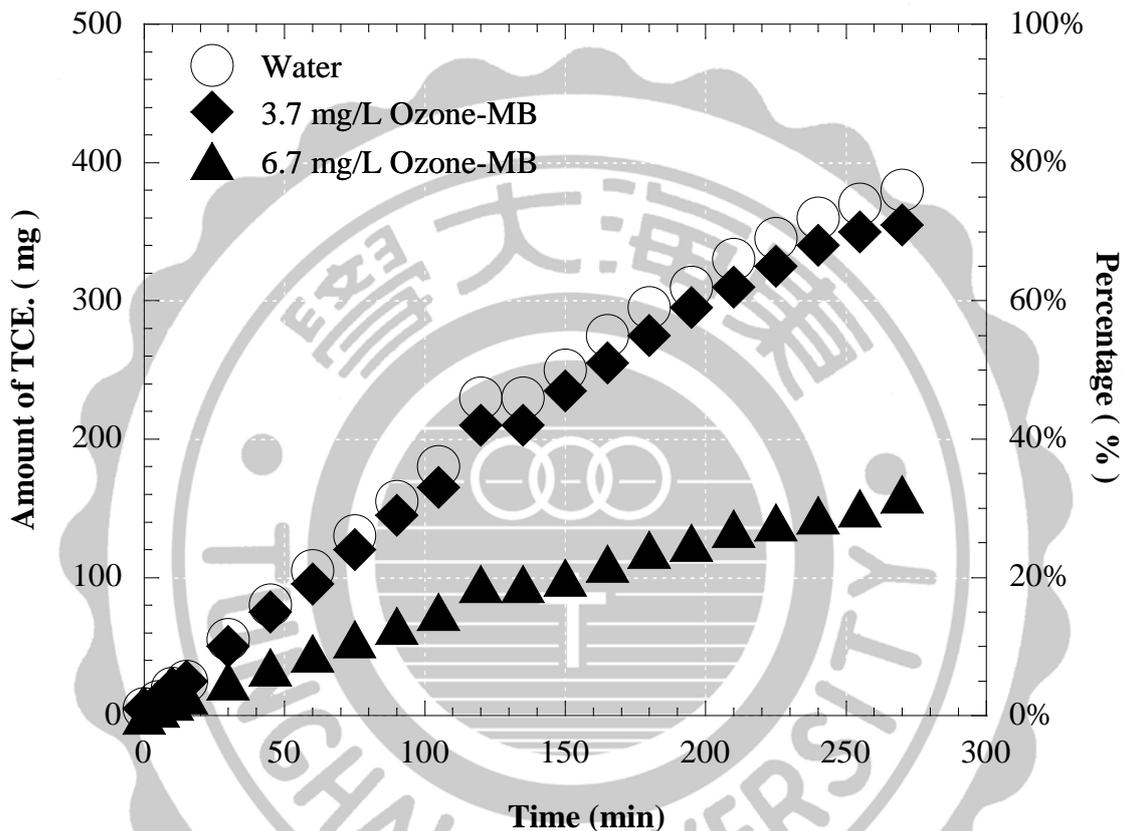


圖 4-20 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-21 是經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-21 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 76%，土壤相之殘留 TCE 質量佔總質量的 9%，剩下 15% 為 NAPL；而當使用 3.7 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 71%，土壤相之殘留 TCE 質量只佔

總質量的 13%，剩下 16% 為 NAPL + Oxidized；最後使用 6.7 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 32%，土壤相的 TCE 質量佔總質量的 18%，剩下 50% 為 NAPL + Oxidized。

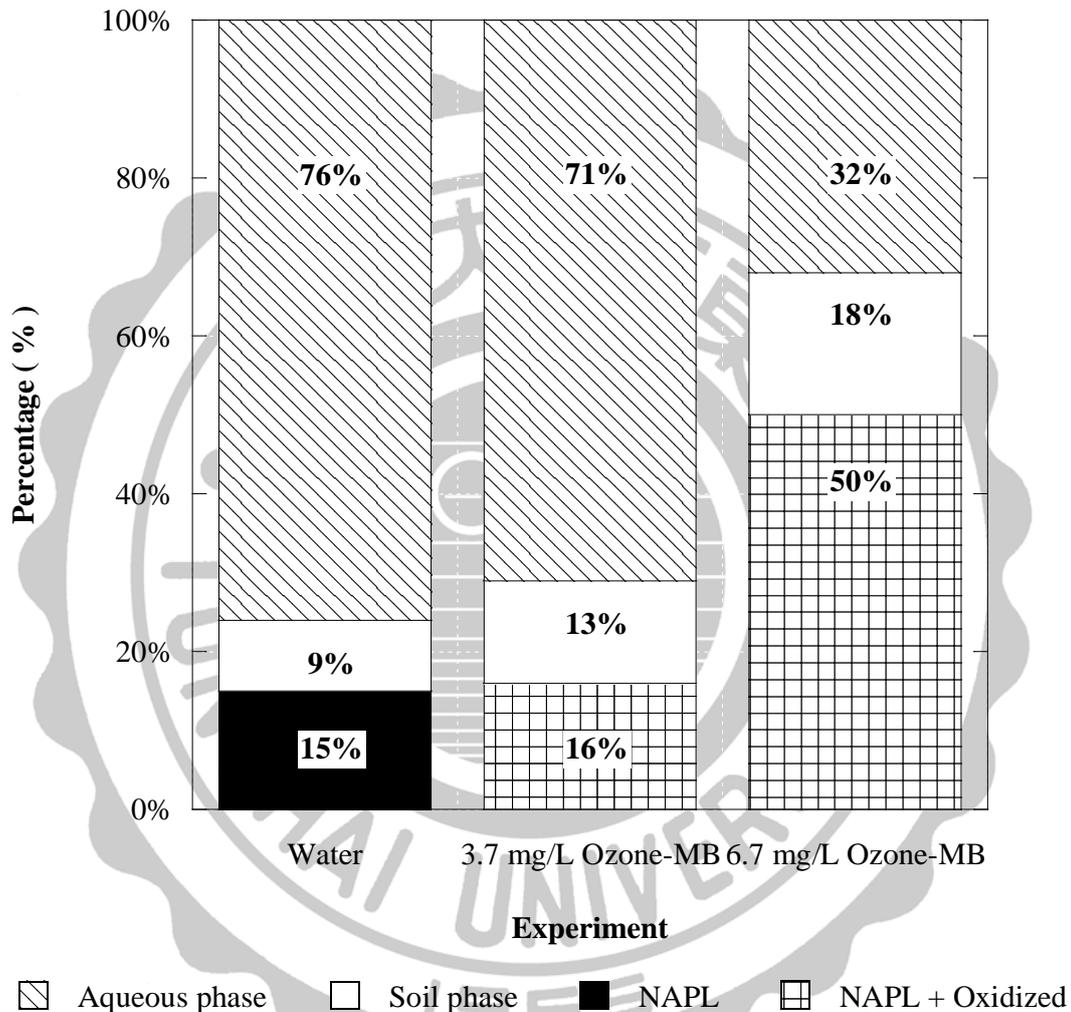


圖 4-21 TCE 飽和度為 30% 在異相砂土之質量平衡圖。

因為本部份之實驗管柱為裝填 2 種不同粒徑之砂土，因此當進行淋洗實驗時，其水溶液會比較容易流經顆粒組成大之砂土—即 0.250 mm 之砂土，因為其土壤孔隙會相對較大；反觀之含 TCE 之 0.063 mm

之砂土因為其顆粒組成小，因為其土壤孔隙會相對較小，因此會造成水溶液之繞流現象，而此現象會導致使用純水、3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.7 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗時，無法有效達到去除異相砂土管柱中 TCE 之效果。但是本實驗同時也證明了只要使用 O₃MB 來進行淋洗實驗，其出流水 TCE 之濃度也會受到臭氧之氧化作用。而當使用 3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.7 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗時，其在土壤相 TCE 之殘留質量會比使用純水淋洗高，其造成原因可能有以下因素，其一為使用 O₃MB 水溶液會產生差別流動，其二為高 TCE 飽和度造成臭氧的氧化作用有限，其三為添加 TCE 在砂管柱中分佈不夠均勻，其四可能為每次石英砂土裝填不夠均勻所致。

4-5-2 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土管柱 (0.125 mm)

表 4-5 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-5 TCE 飽和度為 30 % 之異相砂土 (0.125 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.125 | 30 | 0 | 0 |
| | 0.063 | | | |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.125 | 30 | 499 | 4.0 |
| | 0.063 | | | |
| High-O ₃ MB flushing | 0.125 | 30 | 726 | 6.6 |
| | 0.063 | | | |

本部份之研究將嘗試縮小包覆砂土之粒徑後，並探討其是否會影響水溶液在土壤孔隙中之傳輸，進而影響異相砂土管柱中 TCE 之去除效果。圖 4-22 為將砂土粒徑換作成 0.125 mm 並使用純水、4.0 mg/L Ozone-MB 與 6.6 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 狀態下之異相砂土之 TCE 穿透曲線圖，如圖 4-22 所示，當使用 4.0 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果明顯比砂土粒徑為 0.250 mm 之效果較佳；而當換作使用 6.6 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果與砂土粒徑為 0.250 mm 之去除效果相當，皆為最佳狀態。

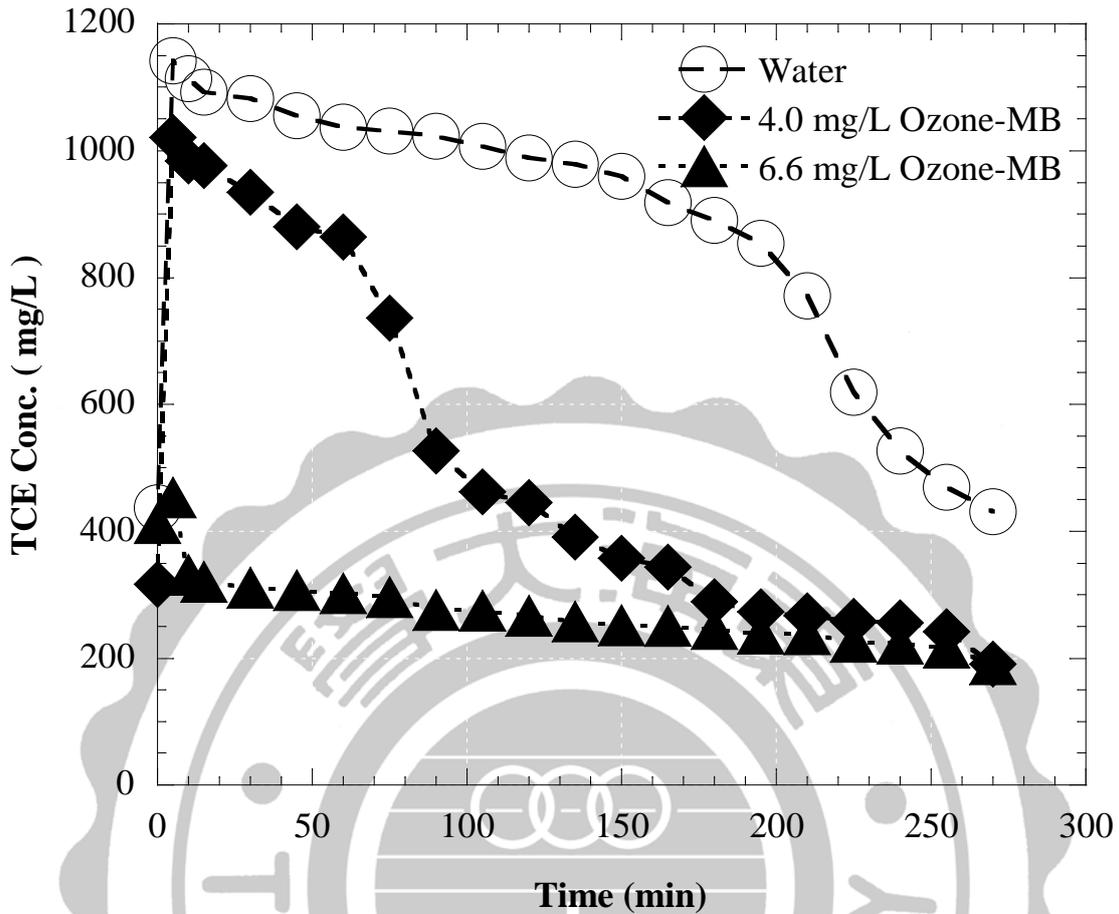


圖 4-22 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-23 為使用純水、4.0 mg/L Ozone-MB 與 6.6 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 30 % 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-23 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 78 %；接下來使用 4.0 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 44 %；最後使用 6.6 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 24 %。

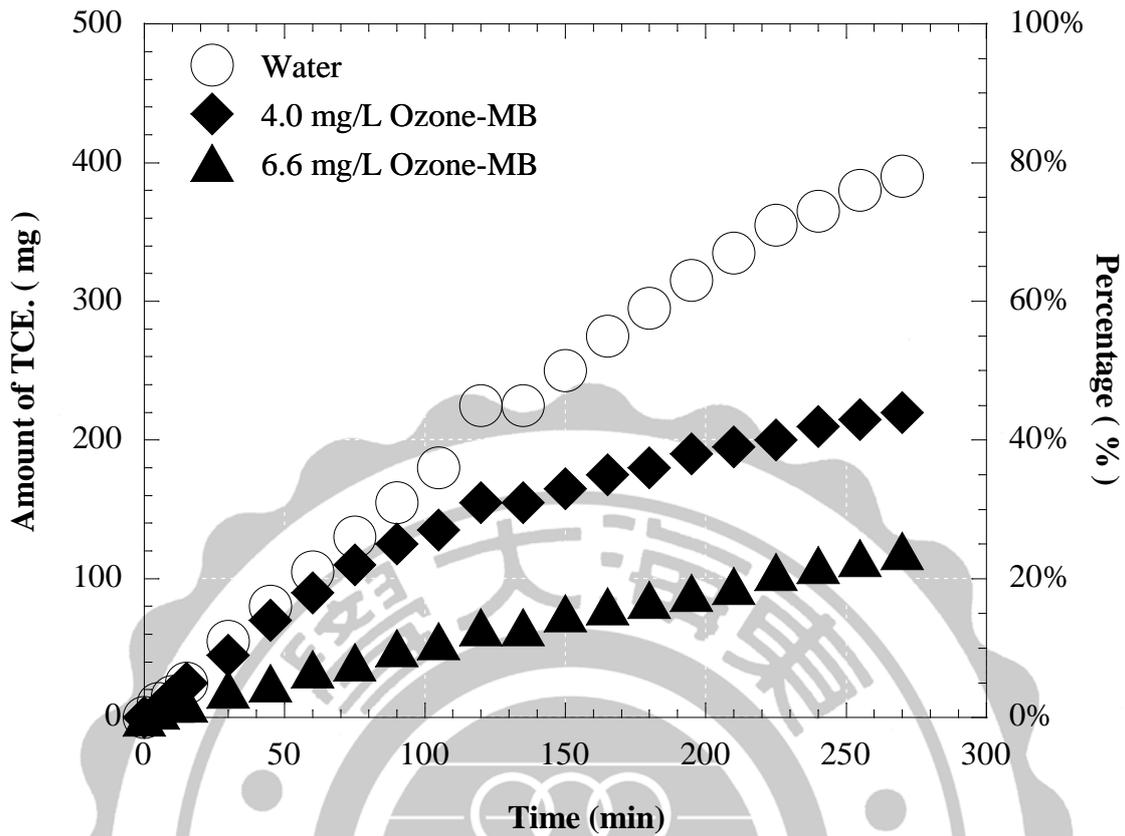


圖 4-23 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-24 是經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-24 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 78%，土壤相之殘留 TCE 質量佔總質量的 11%，剩下 11% 為 NAPL；而當使用 4.0 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 44%，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 28%，剩下 28% 為 NAPL + Oxidized；最後使用 6.6 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 24%，土壤相的 TCE 質量佔總質量的 26%，剩下 50% 為 NAPL + Oxidized。

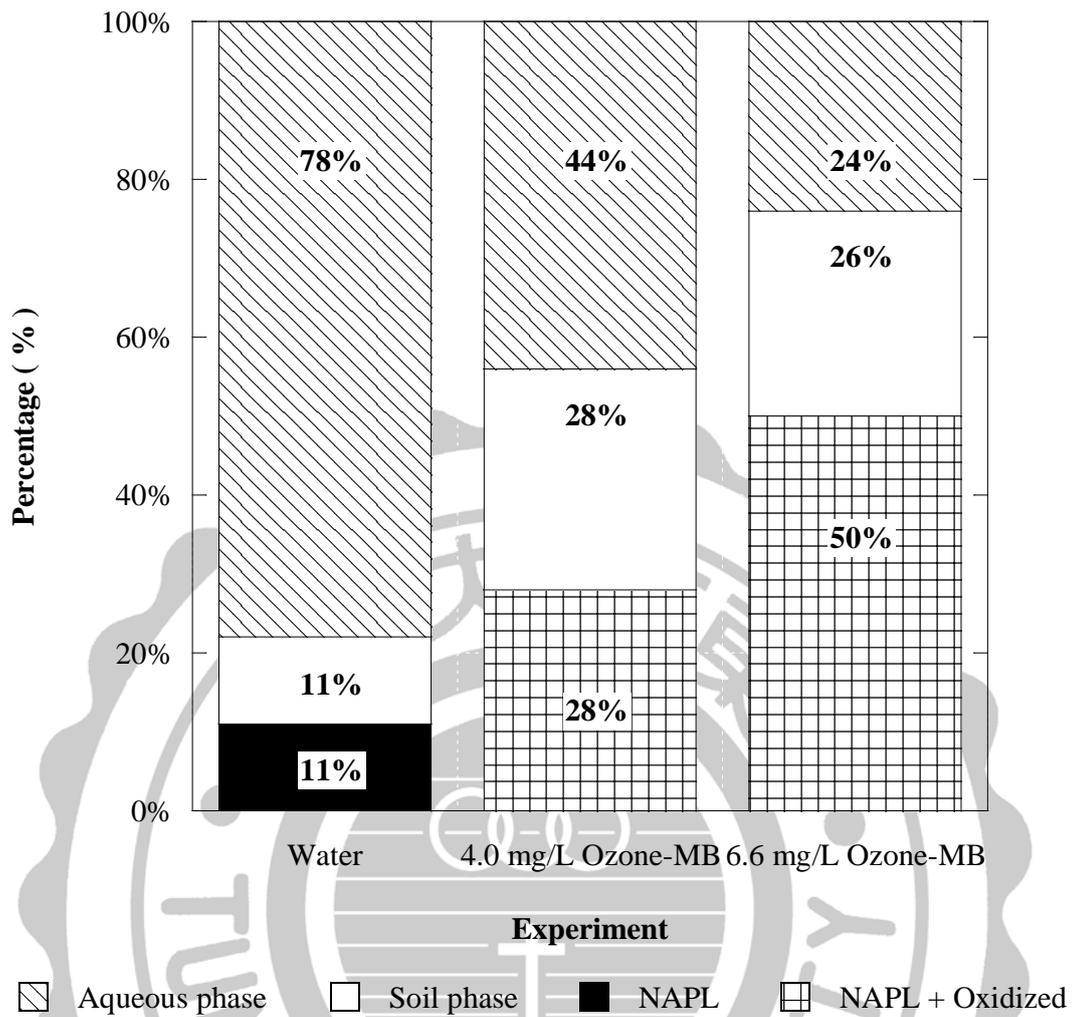


圖 4-24 TCE 飽和度為 30 % 在異相砂土之質量平衡圖。

當完成本階段實驗後，造成使用 O_3 MB 時，其土壤相之殘留 TCE 質量過高的因素，推測與 4-5-1 的原因相同，因此接下來將縮減 TCE 在砂土管柱中的飽和度，並進行相同的淋洗實驗。

4-5-3 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土管柱 (0.250 mm)

表 4-6 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-6 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土 (0.250 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.250 0.063 | 15 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.250 0.063 | 15 | 487 | 3.7 |
| High-O ₃ MB flushing | 0.250 0.063 | 15 | 797 | 6.9 |

本部份之研究將嘗試縮減 TCE 在砂土管柱之含量，因此將其 TCE 飽和度縮減成 15 %，並探討 TCE 飽和度之高低是否會影響到異相砂土管柱中 TCE 之去除效果。圖 4-25 為使用純水、3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.9 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 狀態下之異相砂土之 TCE 穿透曲線圖，如圖 4-25 所示，當使用 3.7 mg/L Ozone-MB 或者 6.9 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其結果顯示出流水之 TCE 濃度明顯比純水淋洗來的低，因此當 TCE 在土壤中之飽和度低時確實可以加快其去除效果。

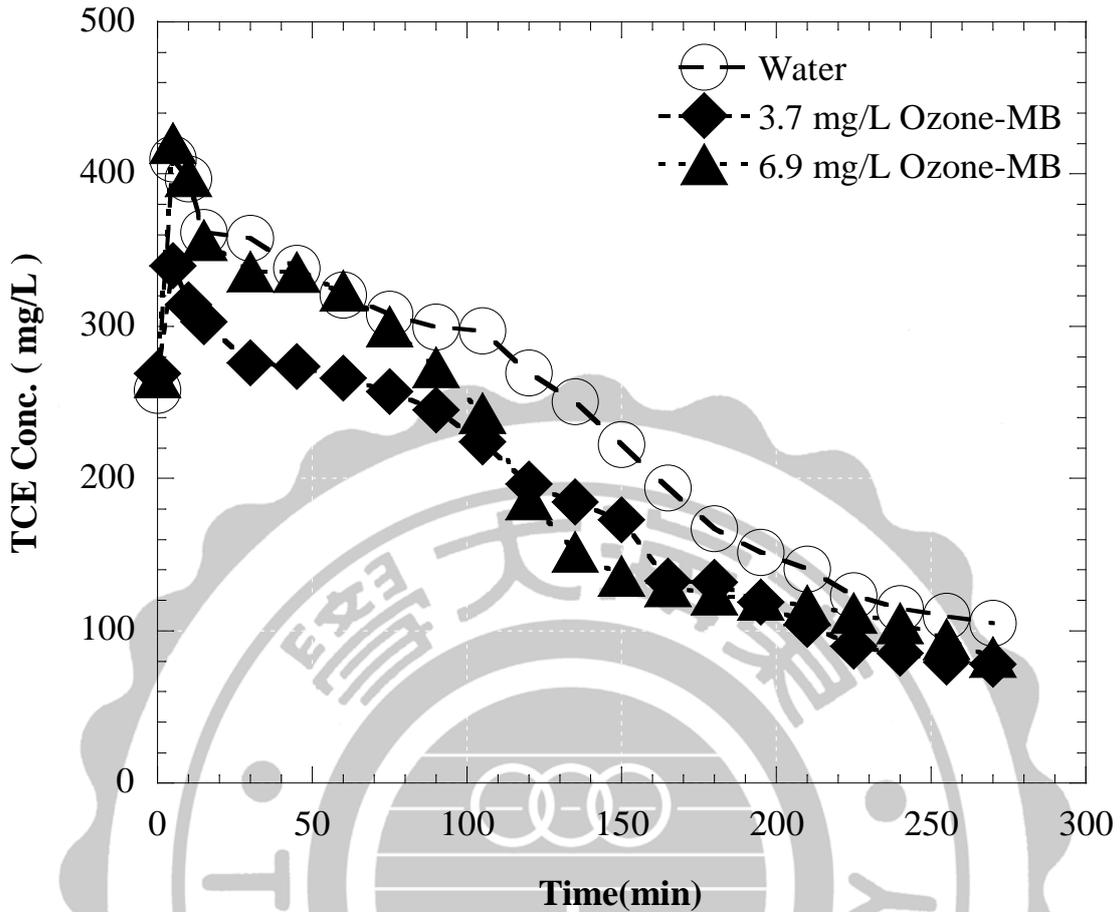


圖 4-25 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-26 為使用純水、3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.9 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-26 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 41 %；接下來使用 3.7 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 33 %；最後使用 6.9 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 36 %。由該圖可以了解到縮減 TCE 的飽和度到 15 % 時，使用 3.7 mg/L Ozone-MB 或者 6.9 mg/L Ozone-MB 進行淋洗時，其 TCE 淋洗累加質量皆低於純水淋洗，其

原因可能為脫附作用與氧化作用同時的進行。

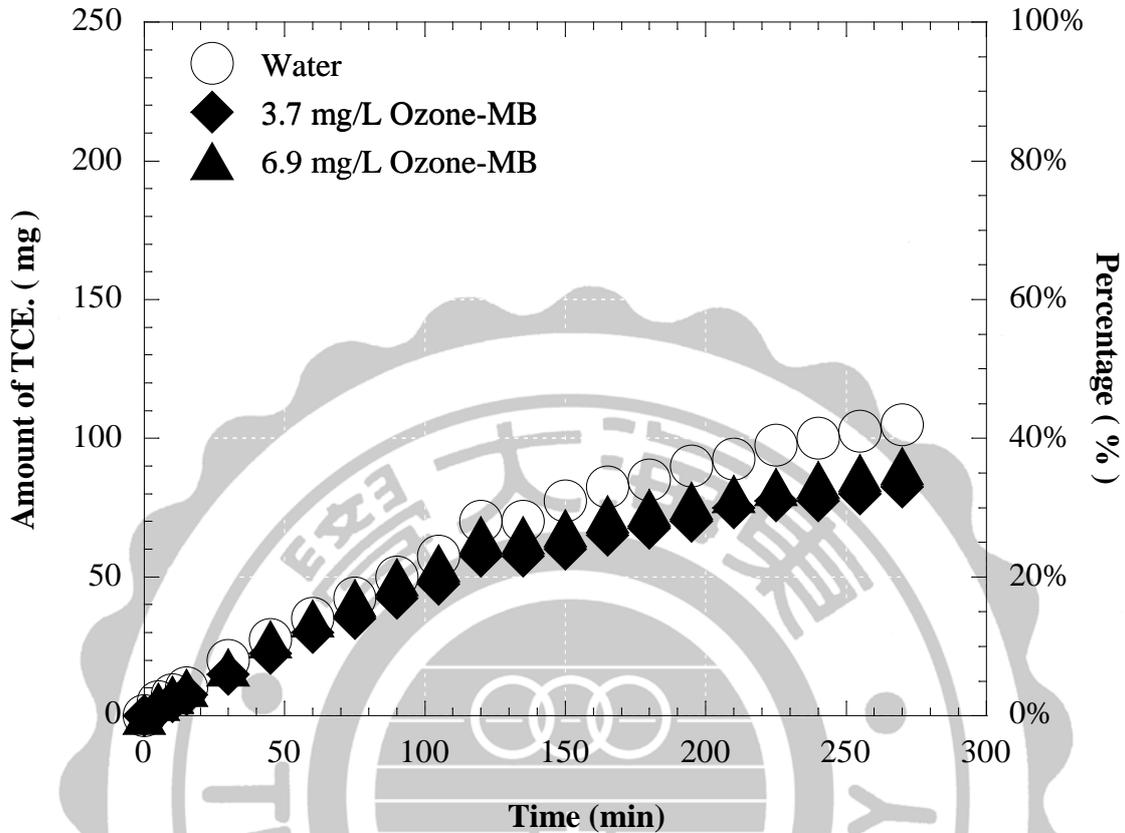


圖 4-26 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-27 是經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-27 所示，使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 41 %，土壤相之殘留 TCE 只佔總質量的 10 %，剩下 49 % 為 NAPL；而使用 3.7 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 33 %，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 9 %，剩下 58 % 為 NAPL + Oxidized；當使用與 6.9 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 36 %，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 9 %，剩下 55 % 為 NAPL + Oxidized。

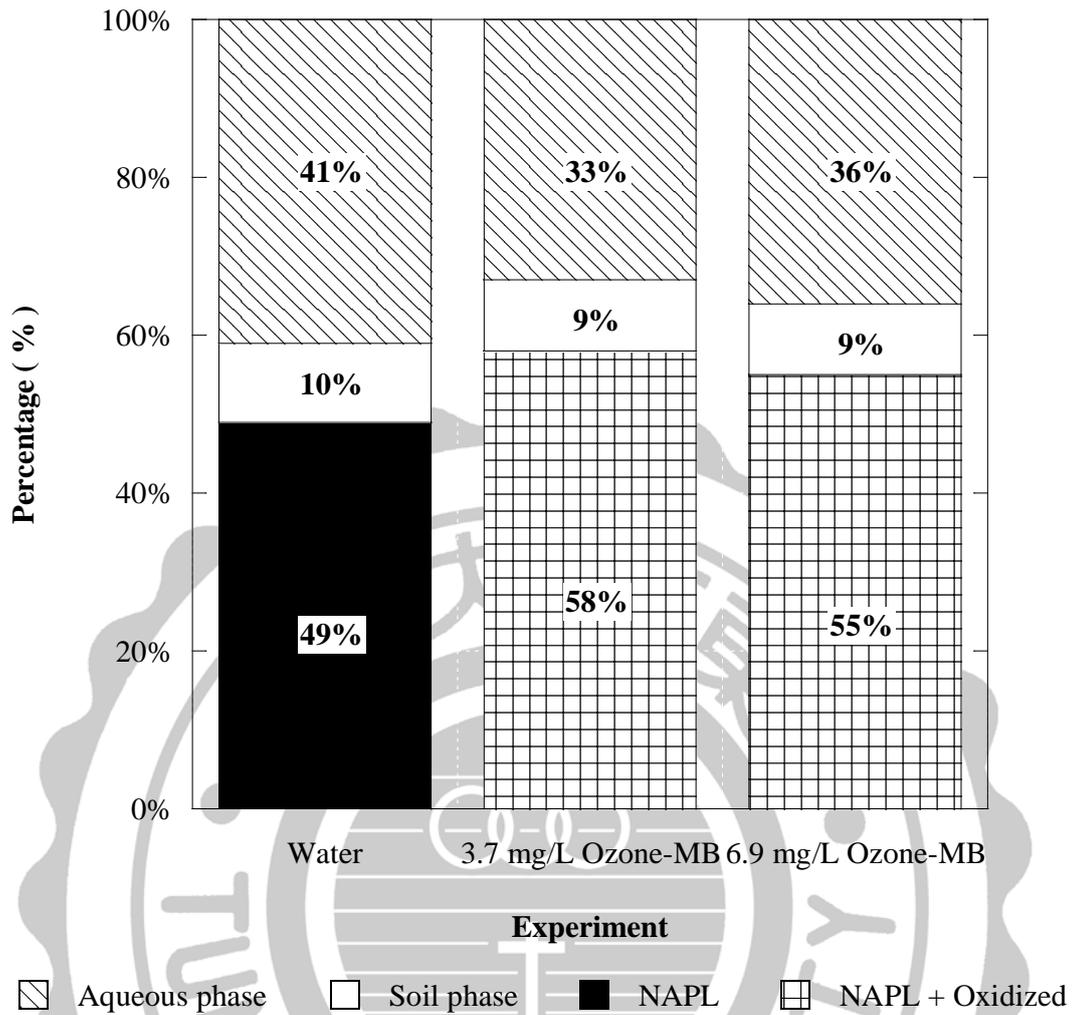


圖 4-27 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之質量平衡圖。

根據上述之結果，可以瞭解到當降低 TCE 在土壤中之飽和度到 15% 時，並使用 3.7 mg/L Ozone-MB 與 6.9 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其土壤相 TCE 之殘留質量只比使用純水淋洗減少 1%，推測其原因可能是 TCE 之飽和度為 15% 之情況可能還太高或是流速太慢所導致。

4-5-4 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土管柱 (0.125 mm)

表 4-7 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-7 TCE 飽和度為 15 % 之異相砂土 (0.125 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.125 | 15 | 0 | 0 |
| | 0.063 | | | |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.125 | 15 | 448 | 4.0 |
| | 0.063 | | | |
| High-O ₃ MB flushing | 0.125 | 15 | 759 | 6.5 |
| | 0.063 | | | |

圖 4-28 為將砂土粒徑換作成 0.125 mm 並使用純水、4.0 mg/L Ozone-MB 與 6.5 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 狀態下之異相砂土管柱，如圖 4-28 所示，當使用 4.0 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果與砂土粒徑為 0.250 mm 之去除效果相同；而換作使用 6.5 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果也與砂土粒徑為 0.250 mm 之去除效果相同。但是圖 4-27 只能顯示出流水之 TCE 濃度，因此必需與質量平衡圖相比較，方可知道其效果。

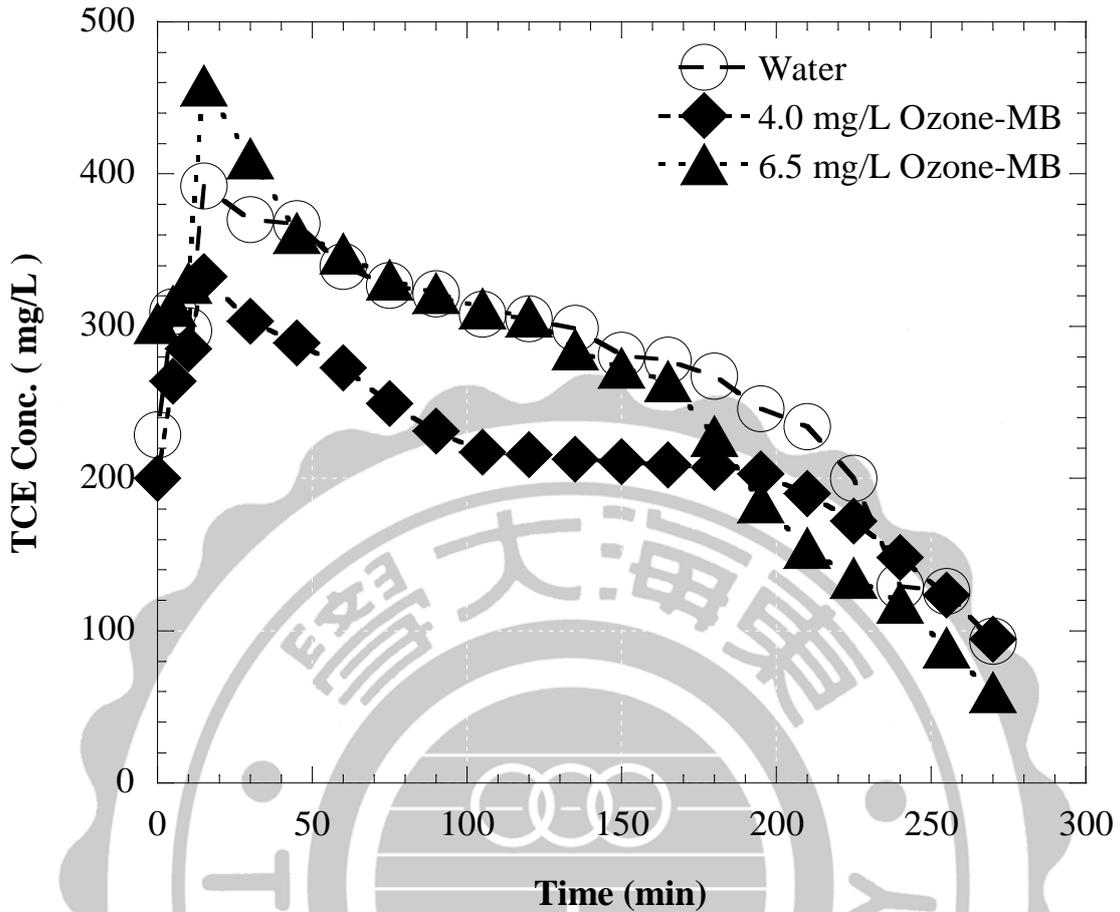


圖 4-28 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之淋洗實驗圖。

圖 4-29 為使用純水、4.0 mg/L Ozone-MB 與 6.5 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 15 % 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-29 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 48%；接下來使用 4.0 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 39%；最後使用 6.5 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 46%。

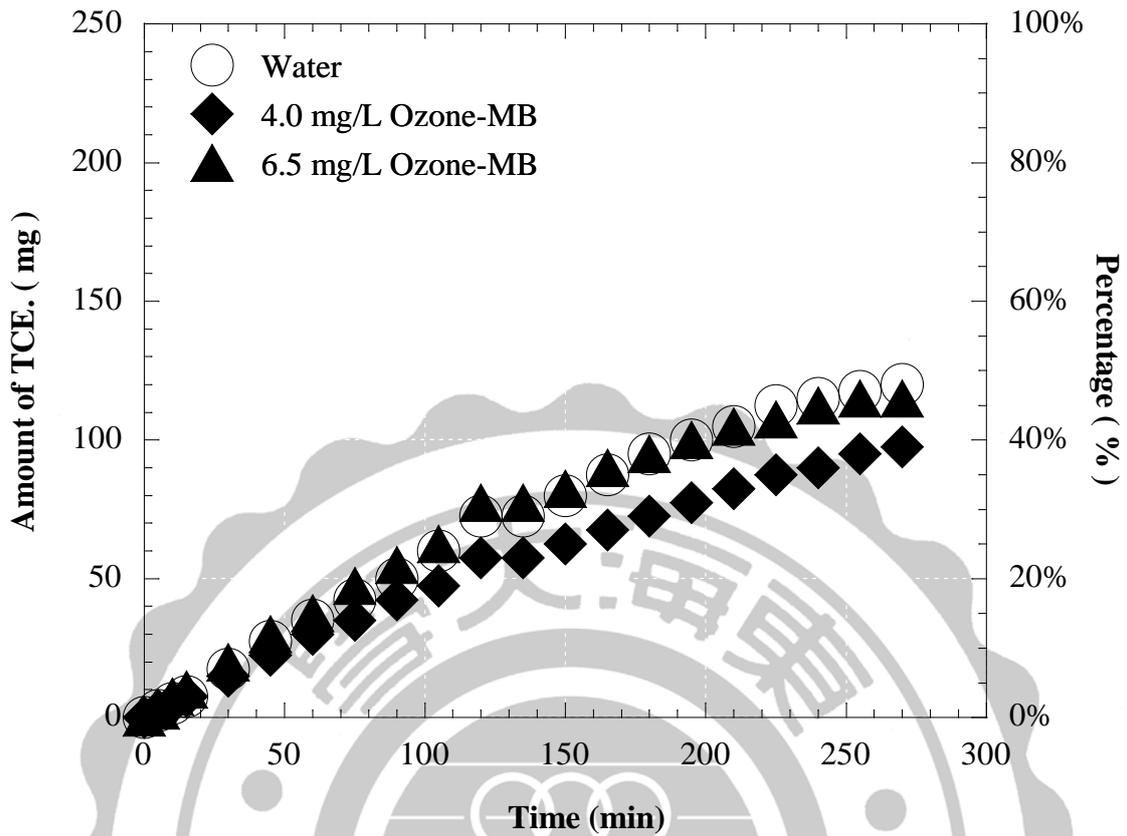


圖 4-29 TCE 飽和度為 15 % 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-30 是經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-30 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 48%，土壤相之殘留 TCE 質量佔總質量的 13%，剩下 39% 為 NAPL；換作使用 4.0 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 39%，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 3%，剩下 58% 為 NAPL+Oxidized；最後使用 6.5 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 46%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 54% 為 NAPL+Oxidized。

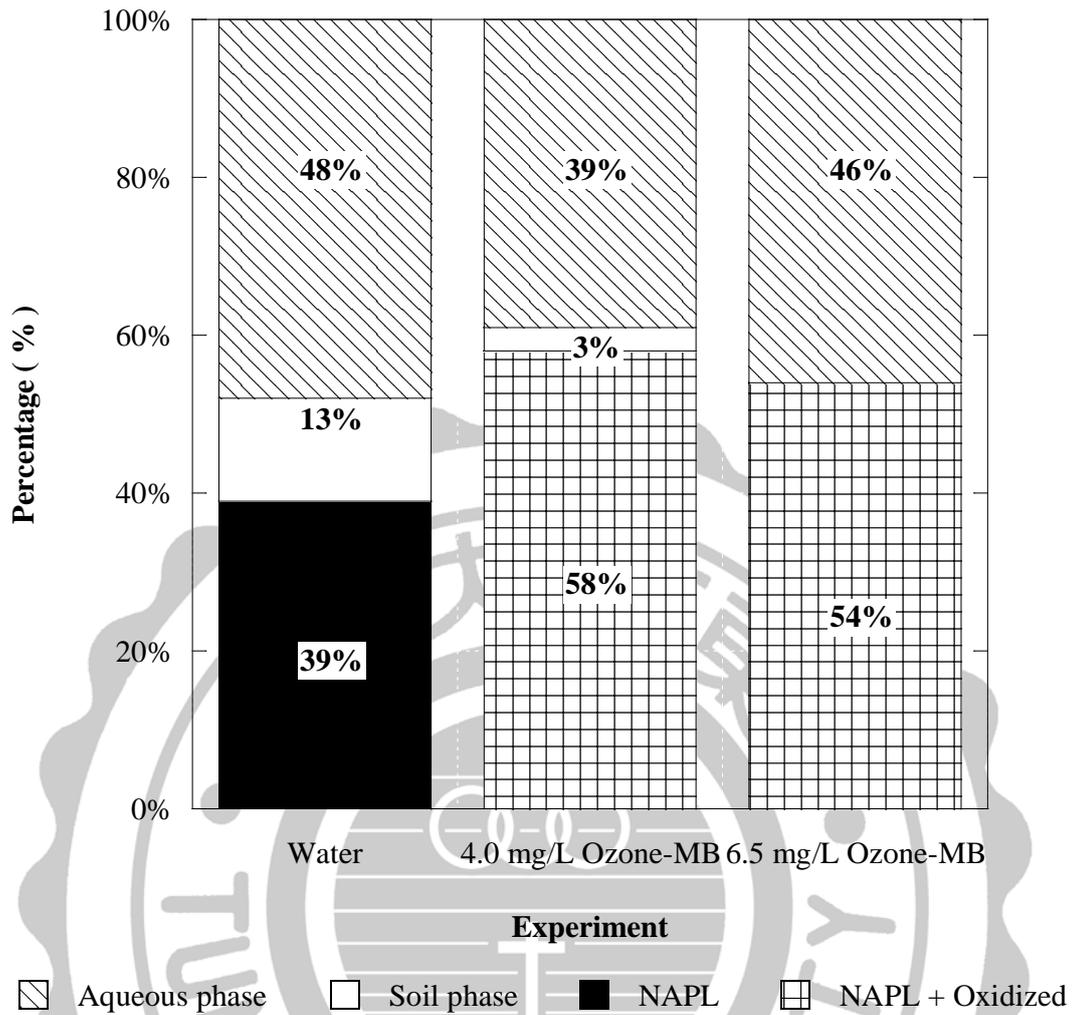


圖 4-30 TCE 飽和度為 15% 在異相砂土之質量平衡圖。

根據上述之結果，當改變外圍砂土之粒徑為 0.125 mm 時，並使用 4.0 mg/L Ozone-MB 及 6.5 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗後，其土壤相 TCE 之殘留質量明顯比使用純水淋洗減少 10% 及 13%，因此可證明藉由改變外圍砂土之粒徑來提高水溶液之流速，可以加強 O_3 MB 的去除效果。

4-5-5 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土管柱 (0.250 mm)

表 4-8 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-8 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土 (0.250 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.250 | 7 | 0 | 0 |
| | 0.063 | | | |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.250 | 7 | 538 | 3.8 |
| | 0.063 | | | |
| High-O ₃ MB flushing | 0.250 | 7 | 725 | 7.0 |
| | 0.063 | | | |

本部份之研究將持續縮減土壤中 TCE 之飽和度至 7 %，並探討 TCE 飽和度之高低是否會影響到異相砂土管柱中 TCE 之去除效果。圖 4-31 為使用純水、3.8 mg/L Ozone-MB 與 7.0 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 狀態下之異相砂土管柱 TCE 穿透曲線圖，如圖 4-31 所示，當使用 3.8 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 濃度幾乎與使用純水淋洗相同；而換作使用 7.0 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 濃度亦與使用純水淋洗相同。

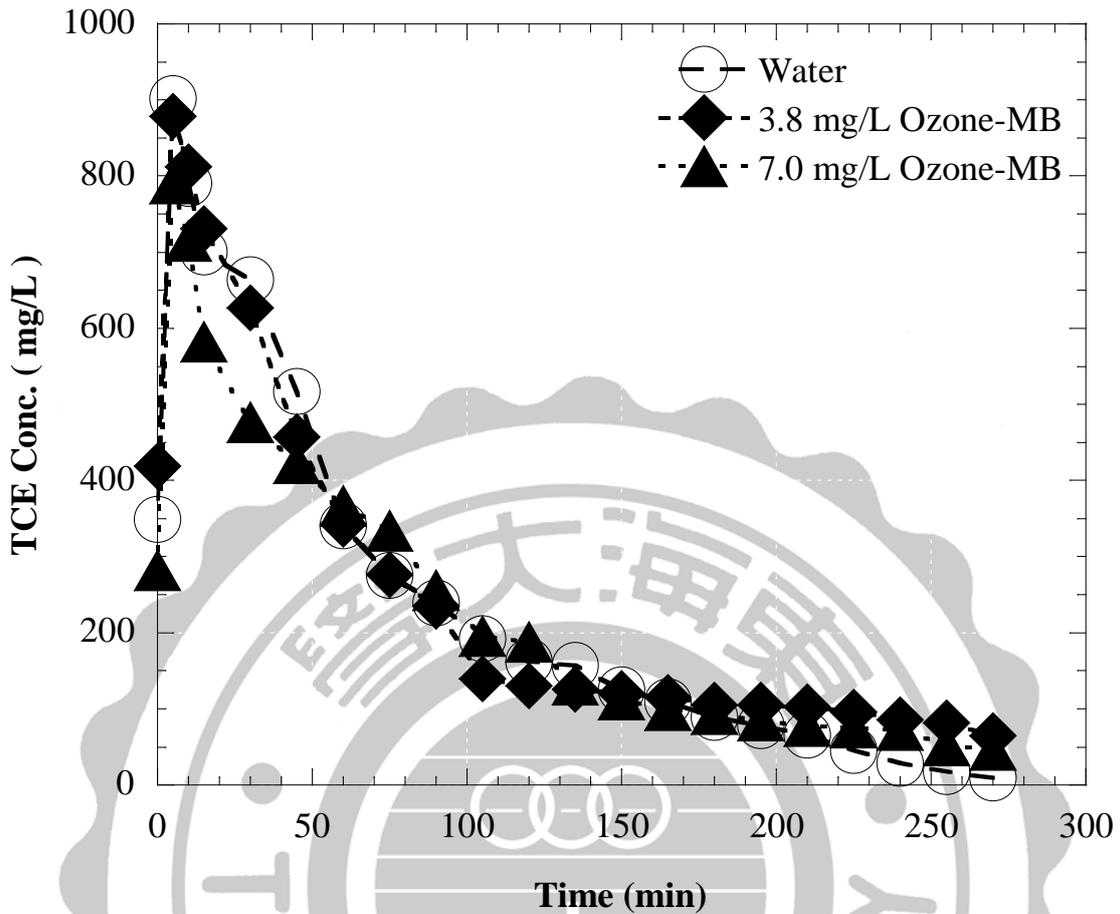


圖 4-31 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-32 為使用純水、3.8 mg/L Ozone-MB 與 7.0 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 7% 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-32 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 86%；接下來使用 3.8 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 88%；最後使用 7.0 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 82%。

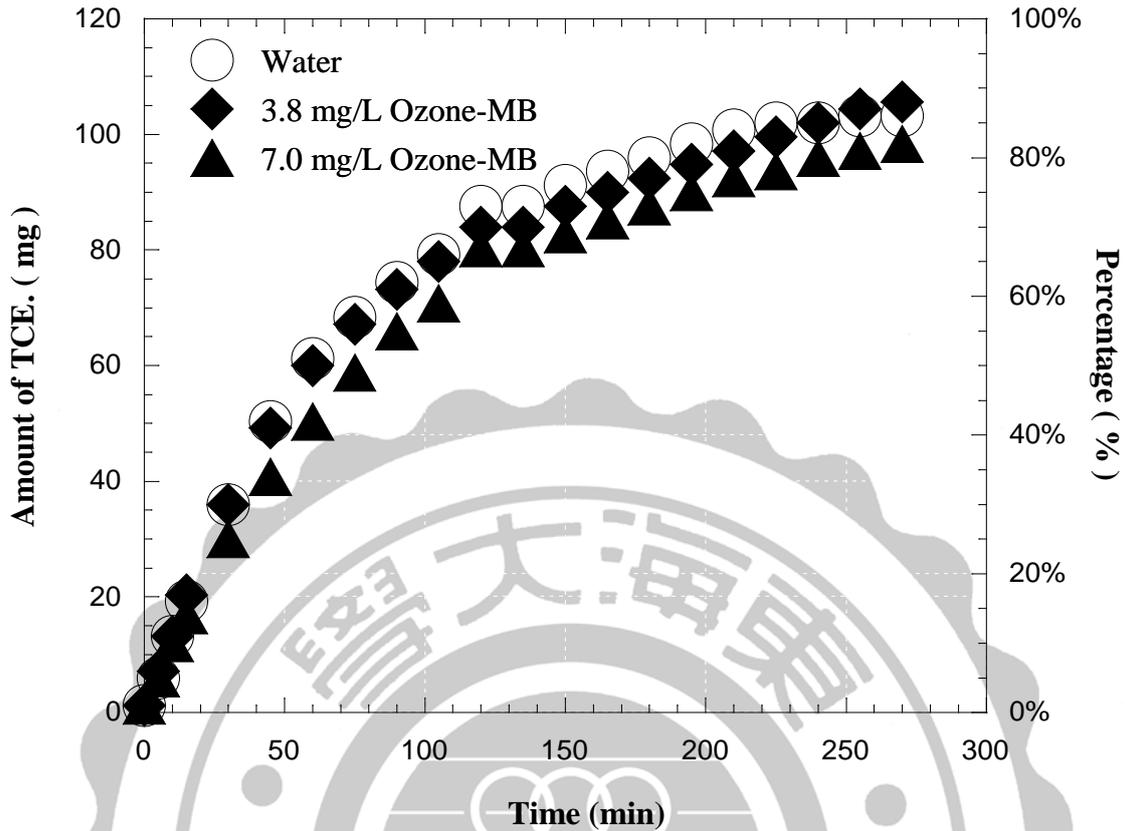


圖 4-32 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-33 經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-33 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 86%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 14% 為 NAPL；而換成使用 3.8 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 88%，土壤相之殘留 TCE 質量只佔總質量的 6%，剩下 6% 為 NAPL + Oxidized；最後使用 7.0 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 82%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 18% 為 NAPL + Oxidized。

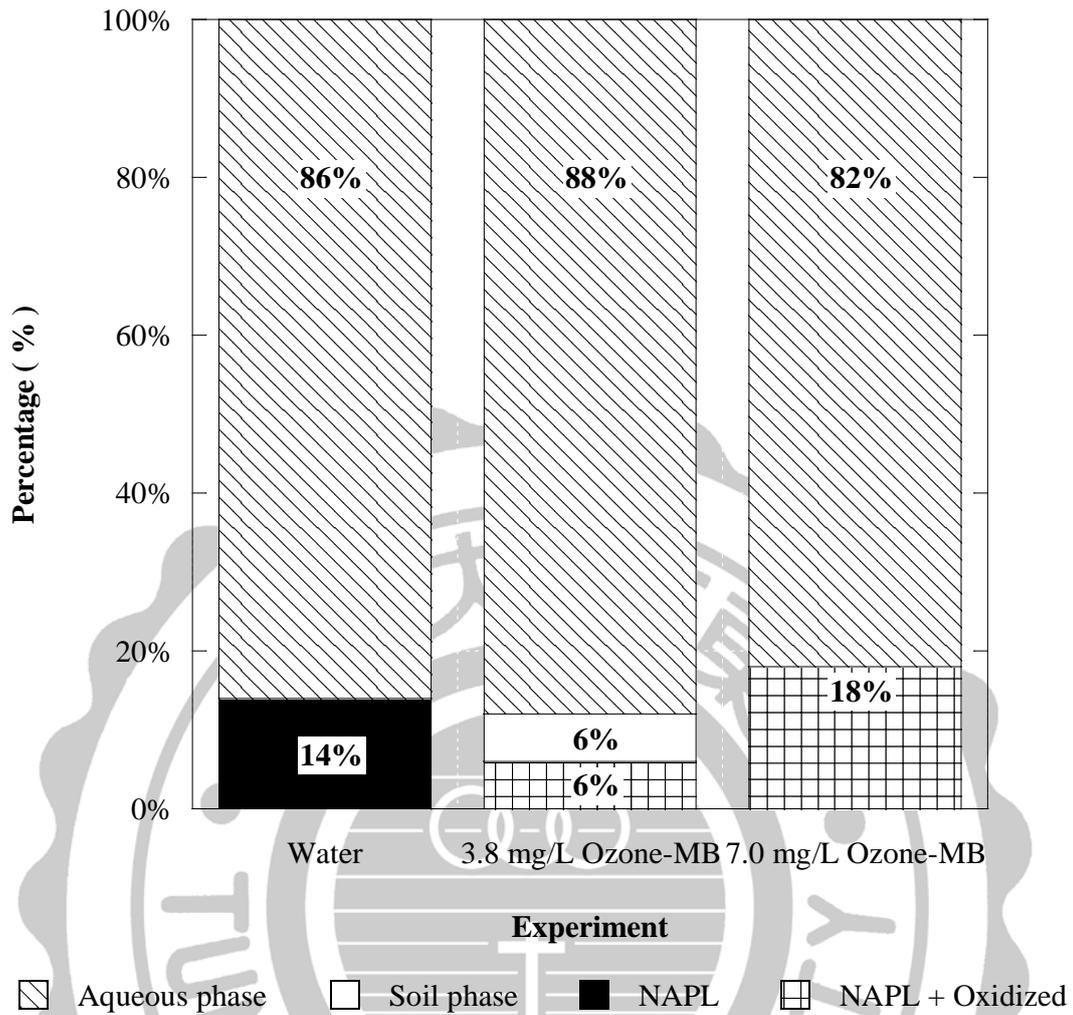


圖 4-33 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之質量平衡圖。

根據上述之結果，當持續縮減土壤中 TCE 之飽和度至 7%，並使用純水及 7.0 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗時，其土壤相 TCE 之殘留質量皆未檢測出；但是當使用 3.8 mg/L Ozone-MB 進行淋洗時，其土壤相 TCE 之殘留質量還有 6%，其原因推測為使用 O₃MB 在土壤孔隙中造成差別流動所致或者為實驗誤差。

4-5-6 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土管柱 (0.125 mm)

表 4-9 為本實驗之基本實驗參數，包括砂土粒徑、TCE 飽和度、氣相臭氧濃度及水溶液相臭氧濃度等。

表 4-9 TCE 飽和度為 7 % 之異相砂土 (0.125 mm) 實驗參數

| Experiment | Soil Particle Size (mm) | Degree of TCE Saturation (%) | Ozone Gas Conc. (ppm) | Dissolved Ozone Conc. (mg/L) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Water flushing | 0.125 0.063 | 7 | 0 | 0 |
| Low-O ₃ MB flushing | 0.125 0.063 | 7 | 522 | 3.5 |
| High-O ₃ MB flushing | 0.125 0.063 | 7 | 759 | 6.8 |

圖 4-34 為將外圍砂土粒徑換作成 0.125 mm 並使用純水、3.5 mg/L Ozone-MB 與 6.8 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 7 % 狀態下之異相砂土管柱淋洗實驗圖，如圖 4-34 所示，當使用 3.5 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果略比砂土粒徑為 0.250 mm 之去除效果好；而當換作使用 6.8 mg/L Ozone-MB 淋洗異相砂管柱中 TCE 時，其出流水之 TCE 去除效果明顯比砂土粒徑為 0.250 mm 之去除效果還佳。

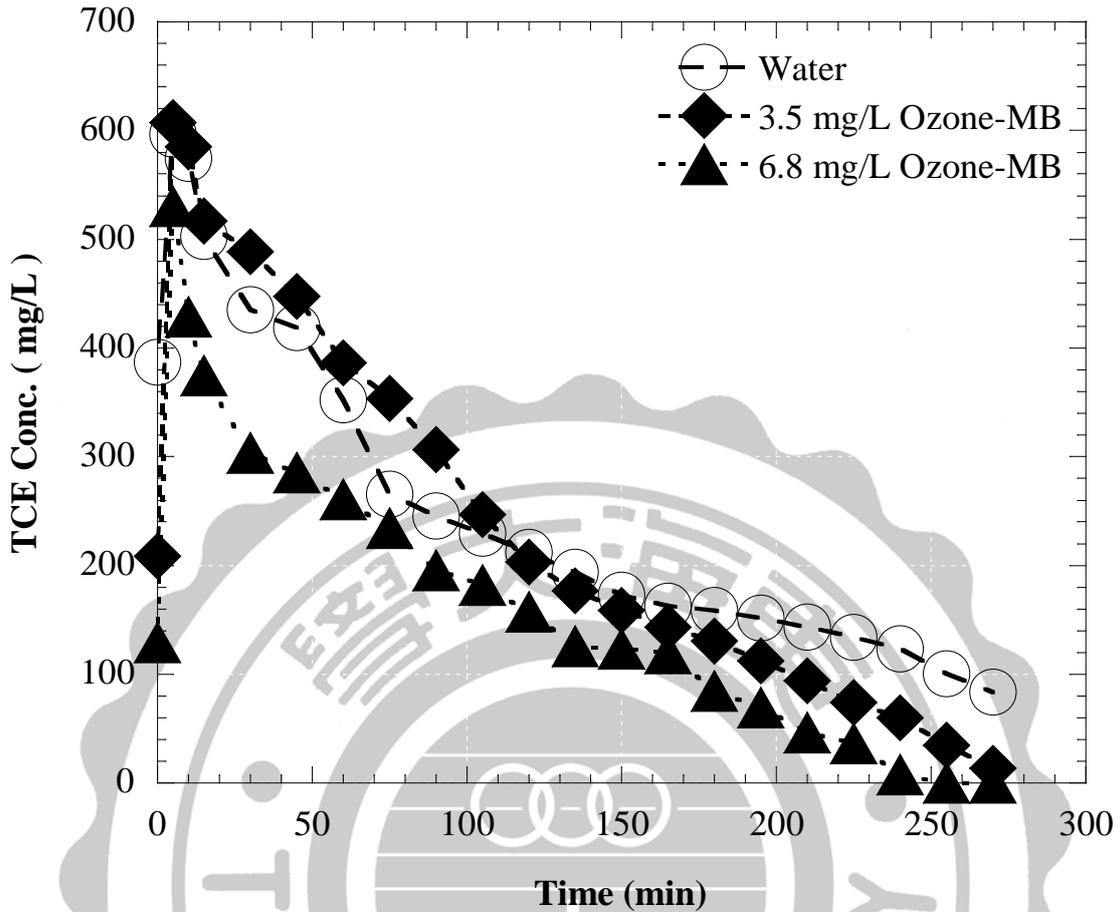


圖 4-34 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之 TCE 穿透曲線圖。

圖 4-35 為使用純水、3.5 mg/L Ozone-MB 與 6.8 mg/L Ozone-MB 淋洗 TCE 飽和度為 7% 狀態下之異相砂土管柱出流水 TCE 質量累加圖，如圖 4-35 所示，首先為使用純水進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 89%；接下來使用 3.5 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 86%；最後使用 6.8 mg/L Ozone-MB 進行淋洗實驗，其 TCE 質量約占總添加量的 58%。

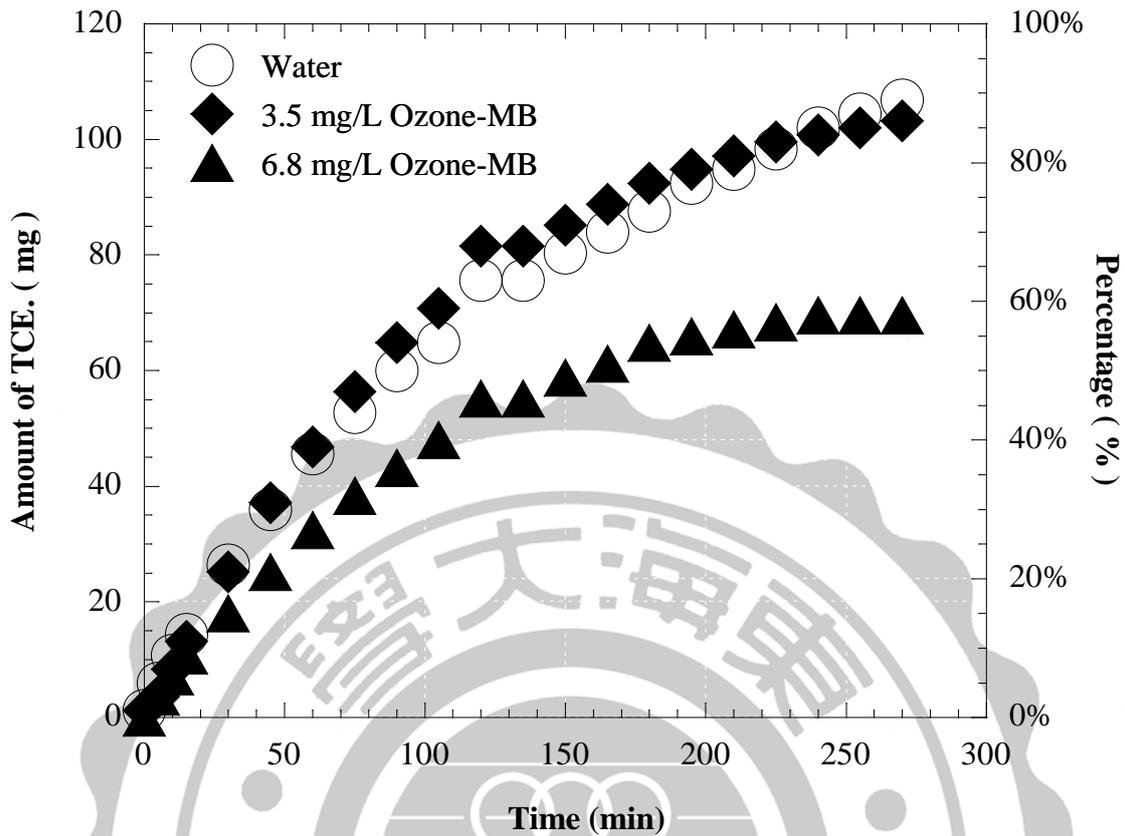


圖 4-35 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之出流水 TCE 質量累加圖。

圖 4-36 是經由萃取實驗完成後土壤相之殘留 TCE 與出流水之 TCE 質量所作之質量平衡圖，如圖 4-36 所示，當使用純水淋洗時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 89%，土壤相之殘留 TCE 質量佔總質量的 6%，剩下 5% 為 NAPL；而換作使用 3.5 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 86%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 14% 為 NAPL + Oxidized；最後使用 6.8 mg/L Ozone-MB 時，其出流水之 TCE 質量佔總質量的 58%，土壤相之殘留 TCE 質量未檢測出，剩下 42% 為 NAPL + Oxidized。

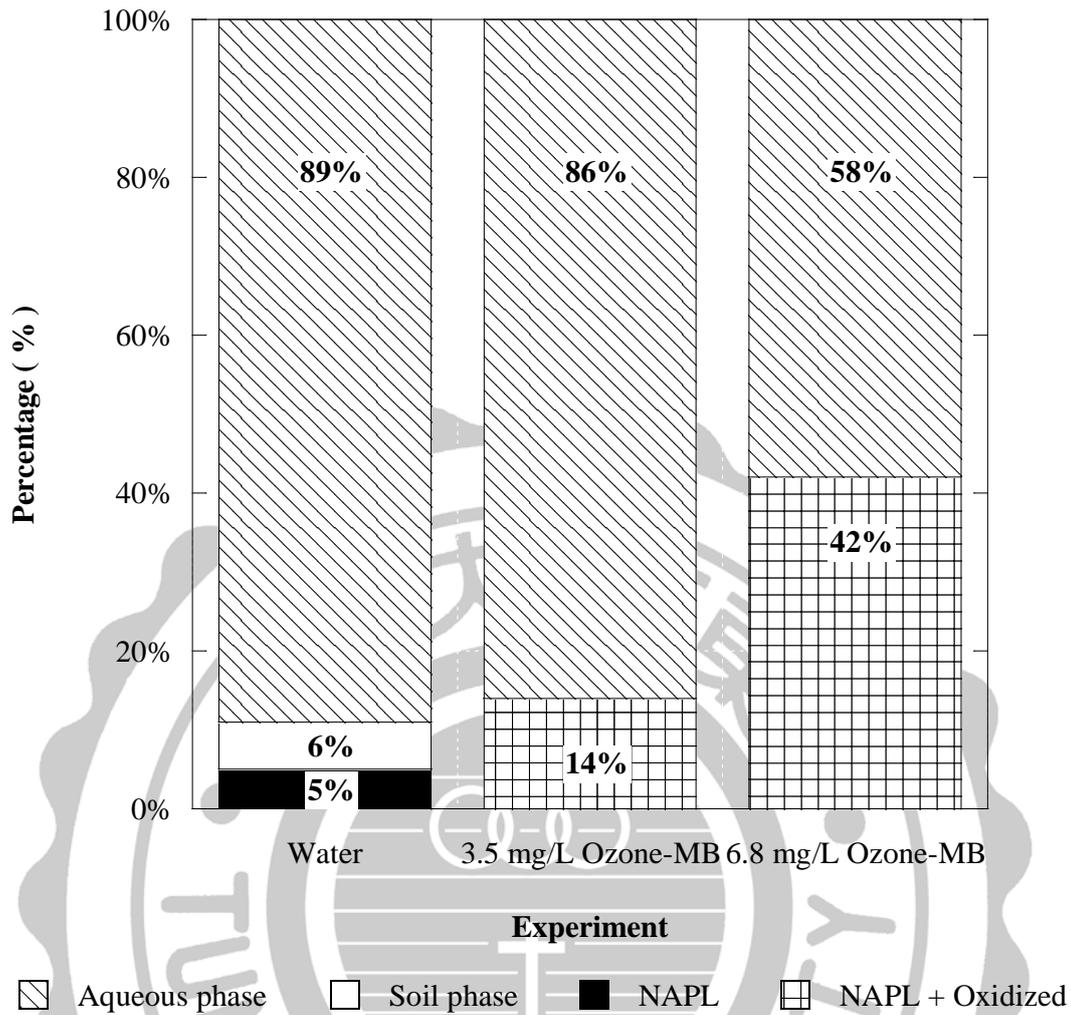


圖 4-36 TCE 飽和度為 7% 在異相砂土之質量平衡圖。

圖 4-37 為異相砂土 (0.250 mm) 之出流水 TCE 質量累加綜合圖，如圖 4-37 所示，實心圖示為 TCE 飽和度為 30 % 之質量累加；空心圖示為 TCE 飽和度為 14 % 之質量累加；其餘圖示為 TCE 飽和度為 7 % 之質量累加。當 TCE 飽和度為 30 % 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢皆呈現線性趨勢，由此推測該淋洗實驗尚未完全將本實驗之 TCE 給淋洗出來，因此經過土壤相之萃取實驗後，其殘留 TCE 才會被萃取出來。而換作 TCE 飽和度為 14 % 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢略

趨於平緩，由此可以知道該土壤相之殘留 TCE 已經有減少之現象。

最後當 TCE 飽和度為 7% 時，其出流水 TCE 質量累加趨勢已經趨於平緩，表示著該土壤相之 TCE 的殘留已經很少。

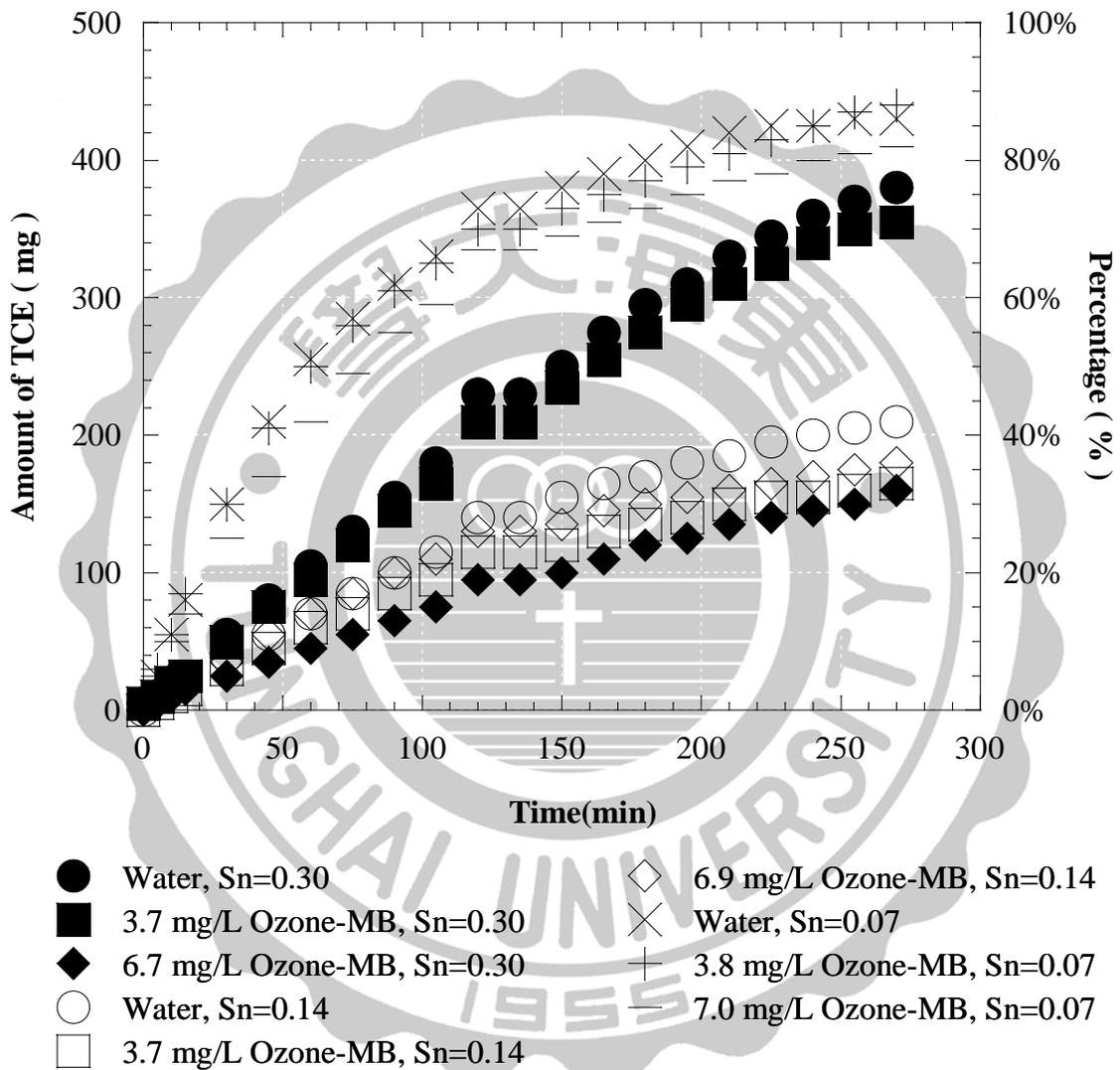


圖 4-37 異相砂土 (0.250 mm) 之出流水 TCE 質量累加綜合圖。

最後圖 4-38 為異相砂土 (0.125 mm) 之出流水 TCE 質量累加綜合圖，如圖 4-38 所示，實心圖示為 TCE 飽和度為 30% 之質量累加；空心圖示為 TCE 飽和度為 14% 之質量累加；其餘圖示為 TCE 飽和度

為 7% 之質量累加。其趨勢與結果皆與圖 4-37 相似，根據以上之綜合結果，發現當外圍砂土粒徑為 0.125 mm 時且 TCE 之飽和度為 7% 之異相砂土管柱此條件下，使用 O₃MB 進行淋洗實驗時具有最佳之去除條件。

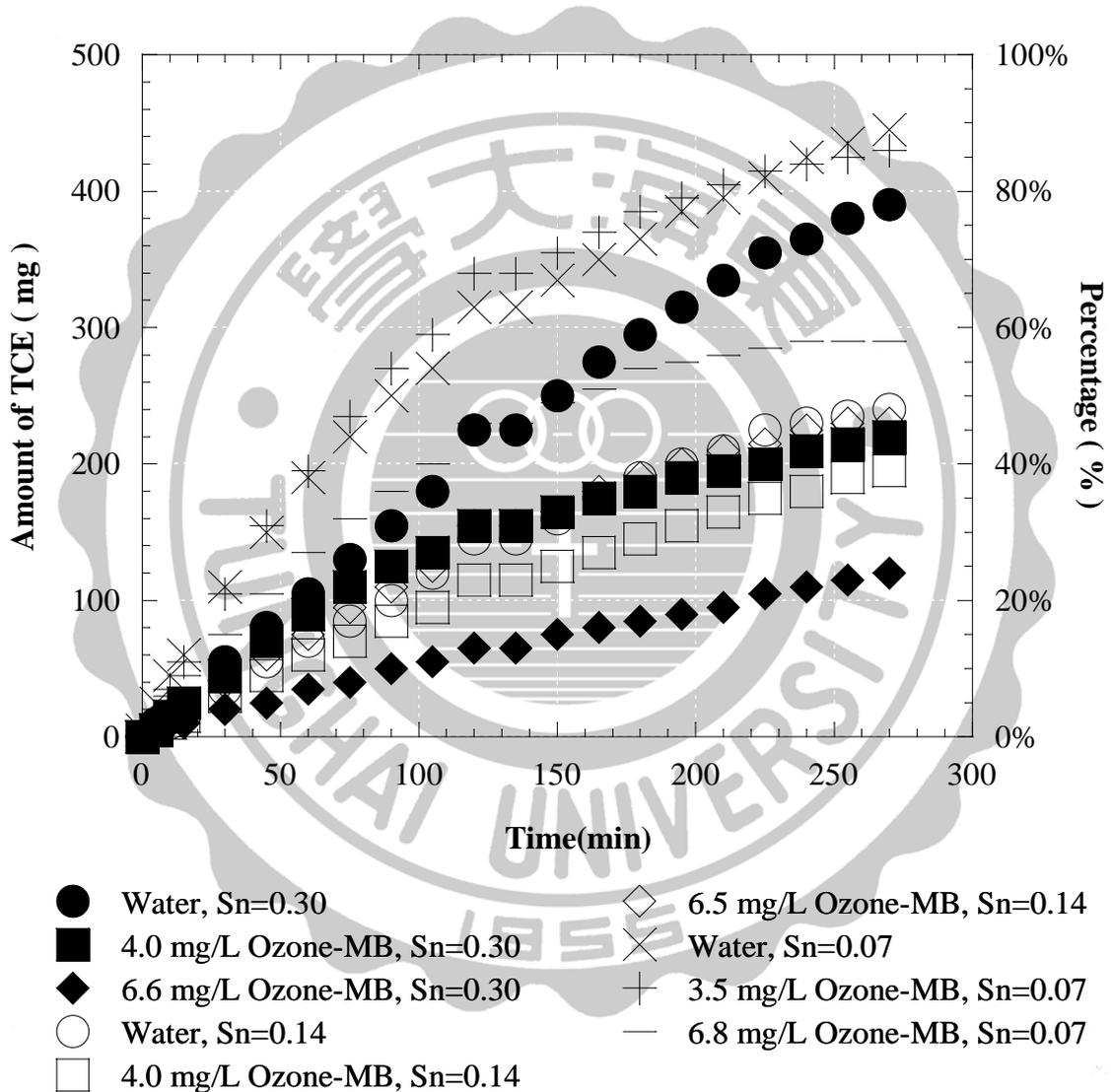


圖 4-38 異相砂土 (0.125 mm) 之出流水 TCE 質量累加綜合圖。

第五章 結論與建議

5-1 結論

1. 本研究所使用之微米氣泡產生機，其所產生微米氣泡之粒徑大小有 74 % 確實小於 50 μm 。
2. 經實驗證明，使用臭氧微米氣泡法確實可以提升臭氧在水溶液中之溶解度。
3. 應用臭氧微米氣泡預測將可以減少臭氧氣體在整治場址中之濃度需求。
4. 應用空氣微米氣泡、氮氣微米氣泡及臭氧微米氣泡來去除水中之 TCE 或者含 NAPL 相 TCE 水溶液，其去除效果確實比散氣盤好。
5. 應用臭氧微米氣泡來去除砂管柱中 TCE 時，因大粒徑 ($>50 \mu\text{m}$) 之臭氧微米氣泡會在土壤孔隙中累積，進而產生水溶液之差別流動現象。
6. 在高 TCE 飽和度之狀態下進行砂管柱之淋洗實驗時，使用臭氧微米氣泡其效果有限。
7. 在低 TCE 飽和度之狀態下進行砂管柱之淋洗實驗時，使用臭氧微米氣泡具有最佳去除效果。
8. 應用臭氧微米氣泡法淋洗 TCE 飽和度為 7 % 且外圍砂土之粒徑為 0.125 mm 之異相砂土管柱，其具有最佳去除效果。

5-2 建議

1. 將微米氣泡應用於污水處理廠之活性污泥法，將可以提升空氣在水中之質傳效率，進而提升活性污泥之活性。
2. 將微米氣泡應用於淨水廠之臭氧氧化法，將可以提升臭氧在水中之質傳效率，進而發揮臭氧氧化之最大處理效率。
3. 應用臭氧氧化法於土壤及地下水污染整治時，使用臭氧微米氣泡將具有最大之整治效益，而且不會造成臭氧氣體的浪費。
4. 應用臭氧微米氣泡於去除均相及異相砂管柱實驗時，其效果在低 TCE 飽和度狀態下具有最佳處理效果，但是在高 TCE 飽和度狀態下其效果有限，因此建議將微米氣泡更改為奈米氣泡，因為其氣泡粒徑更小，更可以將臭氧氣體傳達至受到有機溶劑污染之土壤。
5. 微米氣泡是一項綠色技術，因此將其應用於環境工程上如污水廠、淨水場等地方，將可以達到節能減碳之目標。

參考文獻

1. Prengle H. E. and Mauk C. E., 1978, New Technology:Ozone/UV Chemical Oxidation Wastewater Process for Metal Complexes, Organic Sprcies and Disinfection, AIChE Sym., Vol. 74, pp.228-236
2. Palmer C. J., and R. L. Johnson, 1989, Physical Processes Controlling the Transport of Non-aqueous Phase Liquids in the Subsurface, Seminar Publication: Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface, Chapter 3, EPA/625/4-89/019, pp. 23-28.
3. Langlais B., Reckhow D. A., and Brink D. B., 1991, Ozone in water Treatment-Application and Engineering, Lewis Publishers.
4. USEPA, 1994, How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites-A Guide for Corrective Action Plan Reviewers (EPA 510-B-94-003), p.II-3.
5. Susan J. Masten, Simon H.R. Davies, Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils, 1997, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 28, Issue4, Pages 327-335
6. D. Lowe, B. Kueper, M. Pitts, K. Wyatt, T. Simpkin, and T. Sale, 1997, Technology practices manual for surfactant and cosolvents, Chapter 4, 4-6.
7. Menghau Sung, and Chin Pao Huang, 2007, Kinetics of the degradation of 2-chlorophenol by ozonation at pH 3, Journal of Hazardous Materials, 141, 140–147.
8. M. Sumikura, M. Hidaka, H. Murakami ,Y. Nobutomo and T. Murakami, 2007, Ozone micro-bubble disinfection method for wastewater reuse system, Water Science & Technology Vol 56 No 5 pp 53–61.
9. Martha E., Alcantara-Garduño, Tetsuji Okuda, Tsung-Yueh Tsai,Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, 2008, Experimental and mathematical evaluation of trichloroethylene removal from saturated soil using acetic acid with saturated ozone, Separation and Purification Technology 60, 299–307
10. Pan Li, Masayoshi Takahashi and Kaneo Chiba, 2009, Degradation of phenol by the collapse of microbubble, Chemosphere 75, 1371-1375.
11. H. Ikeura, F. Kobayashi and M. Tamaki, 2011, Removal of residual

pesticides in vegetables using ozone microbubbles, Journal of Hazardous Materials 186, 956–959.

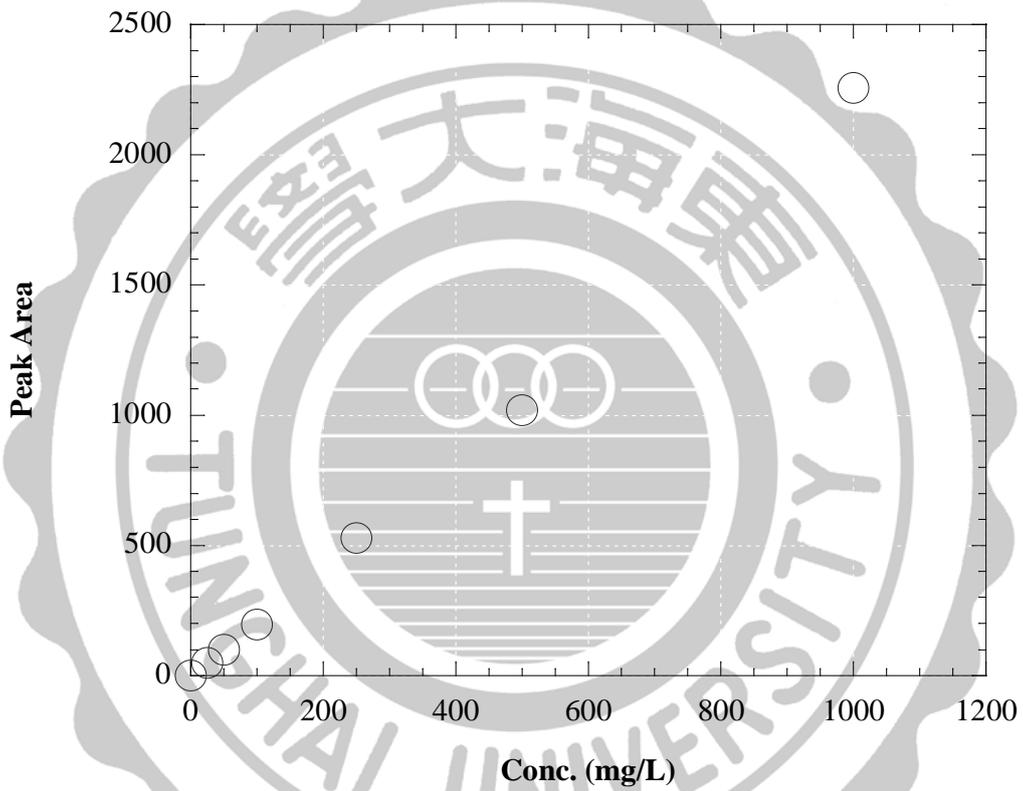
12. 陳日昇，2011，「預臭氧對混凝去除優養化原水有機物影響之研究」，碩士論文，弘光科技大學環境工程研究所。
13. 高志明，葉琮裕，2008，「利用整治列車系統處理受DNAPL 污染之地下水-期末報告」，國立中山大學。
14. 經濟部工業局，2008，「含氯碳氫化合物土壤及地下水污染預防及整治技術手冊」。
15. 行政院環境保護署，2008，「土壤及地下水受比水重非水相液體污染場址之調查、驗證作業及整治工作等技術參考手冊建置計畫-期末報告定稿本」。
16. 蔡宗霖，2004，「簡易微細氣泡產生裝置開發與應用在淡水與海水中曝氣與傳輸臭氧研究」，碩士論文，國立臺灣大學生物環境系統工程學系暨研究所。
17. 曾裕森，2003，「在臭氧程序中添加二氧化鈦及二氧化錳對處理甲酚水溶液之影響」，碩士論文，國立台灣科技大學化學工程系暨研究所。
18. 車明道，2002，「DNAPLs 調查技術簡介」，工研院能源與資源研究所，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第四期，第19頁-第26頁。

19. 劉彭譽，2002，「臭氧結合傳統淨水程序控制鳳山水庫原水消毒副產物生成之研究」，碩士論文，逢甲大學環境工程與科學所。
20. 林煌順，2002，「界面活性劑脫除地下水中三氯乙烯之相關砂箱實驗設計」，博士論文，屏東科技大學環境工程與科學系。
21. 陳修斌，2000，「氣泡形成對臭氧質傳及其對含2-氯酚水溶液分解反應行為之影響」，碩士論文，國立台灣科技大學化學工程系暨研究所。
22. 陳家洵、董天行，1998，「三氯乙烯污染地下水之整治標準研究—期末報告」，國立中央大學應用地質研究所。
23. 陳家洵，1997，「地下水污染問題之討論」，應用倫理研究通訊，第3期，第19-23頁。
24. 陳呈芳，「土壤及地下水污染現地化學氧化整治技術及案例介紹」，中興工程顧問股份有限公司。
25. 行政院環境保護署，2010，「土壤及地下水污染整治法 99.02.03.修正」。
26. 行政院環境保護署，2011，「土壤污染管制標準 100.01.31.修正」。
27. 行政院環境保護署，2011，「地下水污染管制標準 100.02.10.修正」。
28. 行政院環境保護署之土壤及地下水污染整治基金管理會，2011。

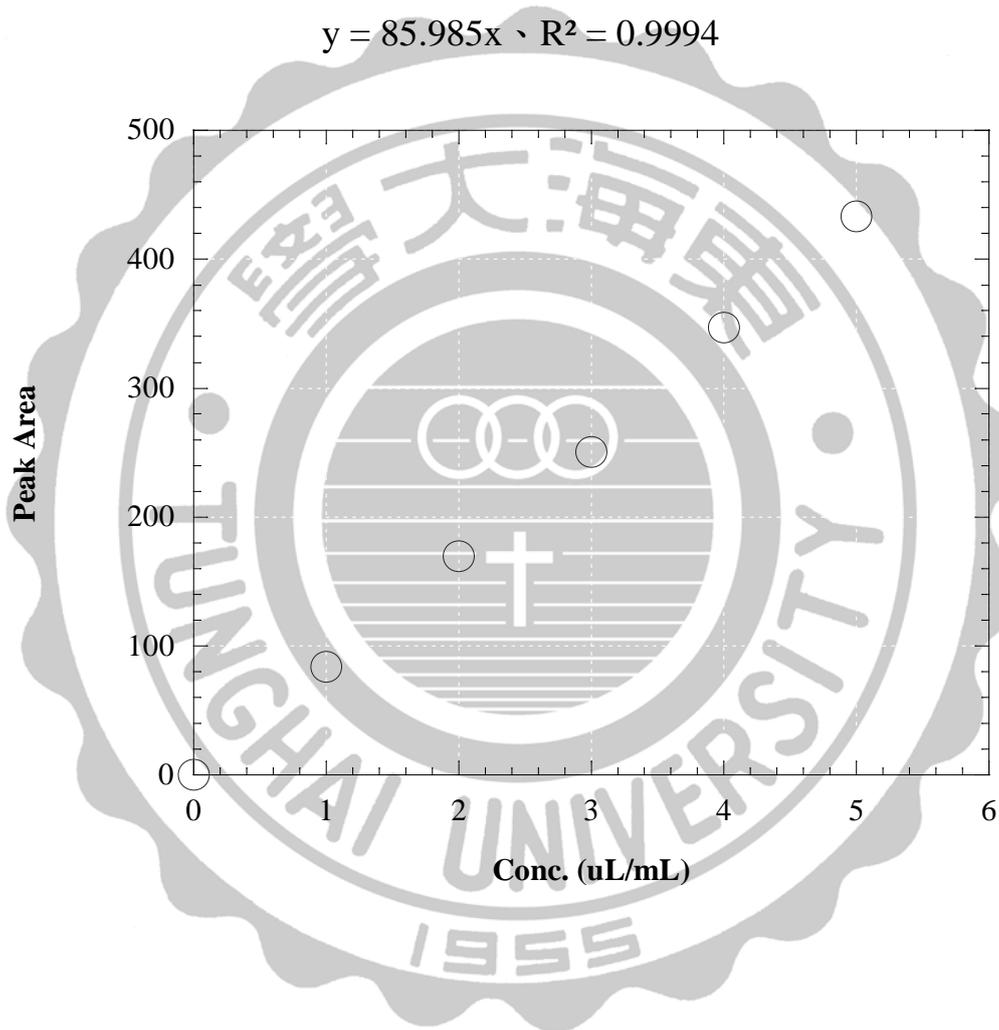
附錄

附錄一. 應用平衡瓶頂空間法製作 TCE 水溶液之檢量線

$$y = 2.2063x \cdot R^2 = 0.997$$



附錄二. 應用正己烷萃取法製作土壤中 TCE 之檢量線



全文完