

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為：615。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本技術發明係屬地下水中 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)之整治技術，主要針對石化業、加油站等地下油槽之受 BTEX 污染地下水進行處理，本發明主要是利用透水性催化牆之異相催化反應進行地下水之催化氧化分解，透水性催化牆設計主要利用具催化功能之材料形成一高透水性裝置，外加氧化劑與污染物預先混和後可進行異相催化氧化反應以破壞有機物，透水性催化牆可使用商用或自製之材料，透過造粒及擔體覆膜置備透水性催化牆材料，並使粒徑和透水係數分別達 0.5mm 和 10^{-2} cm/s 以上之規格，經由 TCLP 毒性溶出試驗及微量有機物鑑定可確認材料是否具環境友善性；特別是在地下水流經處理設置透水性催化牆及氧化劑注入井，透過氧化劑與地下水之混和後流經透水性催化牆即可去除其有機污染物。

【先前技術】

BTEX 主要由地下油槽及加油站之油洩漏時產生，因 BTEX 比水輕且溶解度低，故屬於比水輕、非混合相之流體(Light Nonaqueous Phase Liquid, LNAPL)，加上 BTEX 污染物之亨利係數及蒸汽壓高，故 BTEX 為地下污染物中移動速度最快，基本上 BTEX 可生物分解、在好氧條件生物半衰期約數小時，而厭氧條件下生物半衰期則長達半年以上，然而 BTEX 之好氧分解常受限於其氧氣供應範圍，目前苯及甲苯為地下水管制標準之規定項目，

故若該場址之地下水超出管制標準即需列為控制場址。

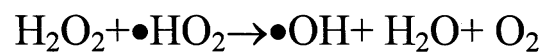
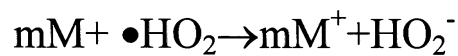
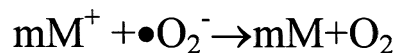
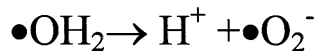
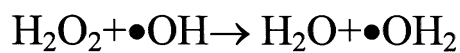
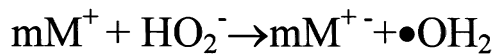
地下水中 BTEX 整治技術之整治技術包括抽出處理法 (Pump and Treat)、空氣注入法/土壤抽氣法 (Air Stripping / Soil Vapor Extraction, AS/SVE)、熱處理 (Thermal Treatment) 如蒸汽氣提法 (Steam Stripping)，現地氧化法 (In-Situ Chemical Oxidation, such as oxidantion, ISCO) 如 Fenton & 類 Fenton 反應、生物整治法 (Bioremediation)，常見如如生物通氣法 (Bioventing)、生物抽除法 (Bioslurping) 及釋氧物質 (Oxygen Release Compounds) 等方法、透水性反應牆 (Permeable Reactive Barriers, PRBs) 及自然衰減法 (Natural Attenuation, N/A)，其中空氣注入法/土壤抽氣法為美國環保署公告之最佳可行技術方案 (Best Available Control Technology, BACT)，惟空氣注入法/土壤抽氣法需要外加動力，且物理分離後之污染物需進一步處理，另外不當使用將導致污染物之相轉移衍生後續污染防治問題。

過去有人採用現地氧化法 (In-Situ Chemical Oxidation, ISCO) (或稱之為高級氧化技術 (Advanced Oxidation Process, AOP))，利用氧化劑 (如雙氧水、臭氧、過錳酸鉀或過硫酸鈉) 或與具催化功能之觸媒反應進行地下水中有機物之破壞分解，美國已有氧化劑配合 H_2O_2/O_3 之應用於土壤與地下水復育之專利發明，惟需注意氧化劑是否與能與污染物直接接觸，及氧化後是需注意否有其他中間產物產生，並需瞭解中間產物之毒性。

鐵氧化物基本上可分為結晶態及非結晶態，結晶態的鐵氧化

物包括赤鐵礦 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、針鐵礦 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、纖鐵礦 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 及鐵氧磁體 (Fe_3O_4)，非結晶態則包括水合鐵礦 (Ferrihydrite)，過去鐵氧化物已廣泛應用於環境淨化，包括廢水處理、空氣污染淨化、地下污染整治，其中廢水處理曾使用鐵氧化物覆膜應用於廢水有機物及無機物吸附及催化氧化，亦有人曾應用流體化床處理技術處理難生物分解之有機廢水及無機廢水，廢氣處理則有人將鐵氧化物應用於空氣中硫化氫之去除，地下污染整治處理則有人使用鐵氧化物進行有機物之催化氧化，或使用零價鐵進行含鹵有機物之脫鹵反應。

基本上，鐵氧化物表面催化過氧化氫之反應式如下所示：



國內外有人採用氧化鐵(如針鐵礦及鐵氧磁體)配合氧化劑形成類 Fenton(Fenton - like)之催化反應進行處理受污染土壤及地下水之整治，鐵氧化物對污染物之去除機制包括催化氧化及吸附兩種，催化氧化部分主要是鐵氧化物對過氧化氫具有催化效果，以

應用於土壤或地下水之整治復育，或利用光催化增加其催化降解有機物(BETX、芬、硝基芬、氯芬)效果，吸附部分主要利用鐵氧化物表面吸附位址和比表面積高，因此鐵氧化物是良好的吸附劑，曾應用於無機陰離子(如硝酸鹽、磷酸鹽)、有機陰離子或分子(如腐植酸、黃酸)及金屬離子(如 Al、Pb、Cu、Ni 等離子)，惟 Fenton-like 反應會破壞分解有機物，但受限於氧化劑費用及 pH 條件，另鐵氧化物粒徑太小，常有阻塞之問題，需透過粒料覆膜及混和造粒技術增加粒料之透水性及承載力。

本技術採用 Fenton-like 理念配合透水性反應牆 (PRB) 處理技術之優勢處理受有機物污染之土壤與地下水，透過本技術可進行現地地下水之整治處理，因其係利用粒料之催化作用，故無污染物之吸附問題，不需再取出再生或更新。過去透水性反應牆已曾應用於現址污染地下水復育，主要應用活性炭吸附、或釋氧物質混和現地土壤或砂石，進行吸附或生物降解，基本上透水性反應牆可處理重金屬離子及有機污染物，主要利用本身反應物的吸附、沈澱及降解機制，常見之反應劑有活性炭、釋氧物質、零價鐵及奈米鐵，惟反應劑本身具有一定之處理容量，當反應劑達飽和或失效後，即需挖除或進一步處理，透水性催化牆(PCBs)係一新穎性技術應用有別於傳統之透水性反應牆 (PRBs)，主要利用擔體進行鐵氧化物覆膜或造粒，外加氧化劑後具有催化氧化之能力去除地下水之有機污染物，透水性催化牆係用來處理有機物，主要利用氧化劑(如雙氧水)作為反應劑，藉由填築之鐵氧化物擔體

進行異相催化氧化，因為鐵氧化物擔體為催化劑，主要是利用其催化功能，故鐵氧化物擔體為非消耗材料，且有機物經催化氧化後即礦化，無須進一步處理，茲將 PRBs 與 PCBs 技術比較如下表。

表一透水性反應牆（PRBs）與透水性催化牆（PCBs）技術比較

技術比較	PRBs	PCBs
處理對象	可處理重金屬與有機物	處理有機物
利用原理 (主要反應機制)	吸附/吸收、化學沉澱、 氧化還原	催化氧化
反應材料	牆之反應劑	外加之氧化劑
牆之用途	反應作用	催化作用
使用藥劑	使用零價鐵、活性炭、 釋氧物質	使用氧化劑（如雙氧水 及過氧化物）
牆之損耗	因為為反應劑，故有保 存問題，當鐵消耗完就 必須挖井將其取出	沒有保存問題，因為氧 化鐵為催化劑，係利用 其催化功能，故非消耗
污染物分解	必須進一步處理吸附及 吸收的污染物	因為是催化氧化作用， 故無需進一步處理

本發明人有鑑於現行之 BTEX 處理技術，主要以 AS/SVE 處理技術為主，除了需要長期之動力，另對於收集之氣相污染物需進一步處理，尤其 AS/SVE 之技術需搭配後續之處理技術如臭氧或二氧化鈦之催化進行氧化反應，因此，本發明係利用地下水之水力工程，將受 BTEX 污染之地下水與氧化劑進一步混合，並導引至透水性催化牆進行異相催化反應，地下水中 BTEX 通過透水性催化牆即被快速降解，而本技術主要透過透水性催化牆之異相催化氧化反應，相較於現地氧化技術的氧化劑使用量為低，對於地下水 BTEX 濃度之回升(Rebond)可再進行處理；如此，本發明係結合氧化劑注入井、透水性催化牆及地下水監測井，以進行地下水監控、污染物處理之整合性處理技術，同時將前述各習知技術之

缺點加以改良，遂得以首先發明本發明。

【發明內容】

本發明所運用透水性催化牆技術以處理地下水中的 BTEX 污染物，其技術手段係先以氧化劑與地下水中的 BTEX 污染物混和，混和條件為 pH=2~7、溫度 30°C，氧化劑採用 H₂O₂(30%~50%，因工安因素一般先行稀釋至 3%以下)，與地下水進行稀釋混和，混和之比例為 BTEX/H₂O₂=1/32~1/96(重量比)，與氧化劑混和後之地下水通過透水性催化牆後，即可直接快速降解。本發明係結合氧化劑注入井、地下水監測井及透水性催化牆，以進行地下水監控、污染物處理之整合性處理技術。

本技術之標的包括：

1.有別於透水性反應牆 (PRBs)，透水性催化牆 (PCBs) 係利用催化氧化機制為主，採用外加氧化劑之方式，透過鐵氧化物催化氧化有機物。

2.鐵氧化物生成的粒徑小，透過粒料覆膜技術或造粒技術進行粒徑之控制，以增加 PCBs 粒徑之透水性。

3.本技術使用氧化劑的量較現地氧化法(ISCO)為少，且透水性催化牆去除效率較現地氧化法高，故其操作成本較現地氧化法便宜。

4.本技術設備構造簡單，係於透水性催化牆前設置氧化劑注入井，只需壓力設備將氧化劑注入地下水中與 BTEX 預混和，再利用地下水之水力條件，在污染物下游處設置透水性催化牆。

【實施方式】

有關本發明為達上述之使用目的與功效，所採用之技術手段，茲舉出較佳可行之實施例，同時配合圖式所示，詳述如下：

首先，請參閱第一、二圖所示，本發明之實施步驟如下：

1.製備具催化特性、透水性及環境友善性之催化料，其特性為：

(a)催化特性，利用矽砂或其他基材採用催化材料（如氧化鐵、二氧化鈦）覆膜，直接利用催化料混和進行造粒，使粒料具有催化物質。

(b)透水性，製備之透水性催化牆粒料直徑 $>0.5\text{mm}$ 或透水性催化牆材料之透水係數 $>10^{-2}\text{cm/sec}$ 以符合其透水特性。

(c)環境友善性，確認透水性催化牆需經由 TCLP 毒性溶出試驗及危害性有機物鑑定以確認材料是否具環境友善性。

2.進行水文地質調查，瞭解污染物之分佈以進行透水性催化牆 1 之設計；

3.挖掘溝渠，利用工程設備進行溝渠開挖或置換；

4.並將前述之催化材料置入溝渠以形成透水性催化牆 1；

5.設置井，設置氧化劑注入井 2 及地下水監測井 3：

(a)地下水監測井 3，瞭解地下水之水質，以決定氧化劑之添加劑量；

(b)氧化劑注入井 2，作為氧化劑注入之設備；

6.添加氧化劑，配置添加之氧化劑(如雙氧水及過氧化物)，透過氧化劑注入井將氧化劑與受污染地下水預混和；

7.使混和後之地下水流經透水性催化牆進行異相催化氧化，製備材料之透水性催化牆確認其對有機物之催化氧化能力達 95%。

如此，設置透水性催化牆，可使地下水中 BTEX 快速降解，並針對潛在之 BTEX 污染物之回升具有機動性處理之功能，基本上透水性催化牆係利用異相催化反應進行地下水之 BTEX 進行處理，主要之反應劑為氧化劑，但因其為催化氧化反應，故可大量減少氧化劑用量，加上透水性催化牆之粒料顆粒大，具通透性，故能連續處理流經之 BTEX 污染物，故其具有有利用地下水水力及減少氧化劑使用量之經濟效益，並適合處理地下水中之 BTEX 污染物。

【說明案例及實施成效：】

根據本發明所運用之技術手段而可達之成效，茲舉出實施例參數說明如下：

案例一

本實施例為進一步探討流速對去除率之影響，請參考第三～五圖所示，製備透水性催化牆材料，填裝入透水性催化牆內，另配置一 22ppm 之苯溶液 1L，添加 704ppm 之雙氧水 1L 預混和後，流經該透水性反應牆，反應牆厚度分別為為 40 公分，透水係數(k)為 0.297cm/s，孔隙率(ρ)為 0.4，流量(Q)分別為及 2.16、2.91 及 $6.67 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{s}$ ，水流經透水性催化牆後，由氣相分析儀(GC)發現苯之去除率高達 91.2%，且發現透水性催化牆流速對去除率之影響不大。

為進一步探討透水性催化牆厚度對去除率之影響，請參考第四圖所示，製備透水性催化牆材料，填裝入透水性催化牆內，另配置一 22ppm 之苯溶液 1L，添加 704ppm 之雙氧水 1L 預混和後，流經該透水性反應牆，反應牆厚度分別為為 40、60 及 80 公分，透水係數(k)為 0.297cm/s，孔隙率(ρ)為 0.4，流量(Q)為 $=6.67 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{s}$ ，水流經透水性催化牆後，由氣相分析儀(GC)發現苯之去除率高達 98.2%，且發現透水性催化牆越厚，去除率越高。

● 為進一步探討雙氧水劑量對去除率之影響，請參考第五圖所示，製備透水性催化牆材料，填裝入透水性催化牆內，另配置一 22ppm 之苯溶液 1L，與不同劑量之雙氧水 704ppm、1408ppm 及 2112ppm 之雙氧水 1L 預混和後，流經該透水性反應牆，反應牆厚度為 60 公分，透水係數(k)為 0.297cm/s，孔隙率(ρ)為 0.4，流量(Q)為 $=6.67 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{s}$ ，水流經透水性催化牆後，由氣相分析儀(GC)發現苯之去除率高達 99.36%，且發現雙氧水添加劑量越高，去除率越高。

經由以上說明可知，本發明可具以下各項優點：

1. 本技術為現地處理技術，無廢水排放問題，該技術可現地進行地下水復育，因係利用催化劑之催化作用，故無需挖掘取出再生或更新。

2. 本技術建造成本低廉，較傳統抽出處理法費用為低，只需瞭解現地水文地質，本技術利係用地下水之水力條件，將地下水導引至透水性催化牆，可省去大量的動力費用。

3.本技術係採用催化氧化反應，氧化劑用量較現地氧化處理之要劑量少，且 BTEX 污染物去除效率高。

4.透水性催化牆之材料係使用環境友善物質，本身且無毒性溶出之虞。

5.本發明利用透水性催化牆之材料表面之異相催化氧化進行地下水之 BTEX 處理，氧化劑使用量較現地氧化法為低，且透過地下水監測井之觀測，可決定氧化劑之注入量，對於地下水中污染物之回升具有機動處理之功能，並可長時間進行監控。

綜上所述，本發明技術不僅可將地下水中 BTEX 進行阻斷，並進行 BTEX 之降解，無廢水排放問題，同時可後續地下水監測及處理之用，不僅對石化產業提供一新穎之地下水整治技術，且具經濟效益，本發明實施例確實已能達到所預期之目的及功效，又未見有相同特徵者公開在先，故本發明當能符合發明專利之申請要件，爰依法提出申請，懇請早日審結，並核賜專利，實深感德澤。

【圖式簡單說明】

第一圖所示係為本發明設備設置示意圖。

第二圖所示係為本發明方法之實施流程。

第三圖所示係為不同地下水流速對去除率之影響。

第四圖所示係為不同透水性催化牆厚度對去除率之影響。

第五圖所示係為不同氧化劑添加量對去除率之影響。

【主要元件符號說明】

- 1 透水性催化牆
- 2 氧化劑注入井
- 3 地下水監測井

五、中文發明摘要：

本發明主要是提供一種地下水有機物之整治方法及設備，其係利用透水性催化牆之異相催化反應進行地下水有機物之氧化分解，透水性催化牆設計主要利用具催化功能之材料形成一高透水性裝置，外加氧化劑與污染物預先混和後可進行異相催化氧化反應以破壞有機物，本發明可透過挖掘一溝渠並置入催化料形成透水性催化牆，並設置地下水監測井及氧化劑注入井，於地下水流經透水性催化牆時，透過氧化劑與地下水混和後經由催化材將其有機污染物加以去除。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種地下水有機物之整治方法，其步驟為：

- (1) 進行水文地質調查，瞭解污染物之分佈以進行透水性催化牆之設計；
- (2) 挖掘溝渠：依步驟(1)所知污染物集流區域於適當位置挖設溝渠；
- (3) 設置透水性催化牆：於溝渠內置入催化材料以形成透水性催化牆；
- (4) 設置井：於透水性催化牆上游設置氧化劑注入井，供將氧化劑由井注入與受污染地下水預混和；

如此，污染物先與氧化劑預先混和後可進行異相催化氧化反應以破壞有機物，即可將地下水中之污染物加以去除。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中透水性催化牆粒料直徑 $>0.5\text{mm}$ 或透水性催化牆材料之透水係數 $>10^{-2}\text{cm/sec}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中透水性催化牆最好經由 TCLP 毒性溶出試驗及危害性有機物鑑定以確認材料具環境友善性。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中於透水性催化牆前方或後方或前、後方設置地下水監測井，供瞭解地下水之水質，以調整氧化劑之劑量。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中氧化劑與受污染地下水混和之比例 BTEX/H₂O₂ 在 1/10 至 1/200(重量比)之間。

6. 一種地下水有機物之整治設備，包括有：

透水性催化牆，係依污染物集流區域後於適當位置挖設溝渠，再於溝渠內置入催化材料以形成催化牆；

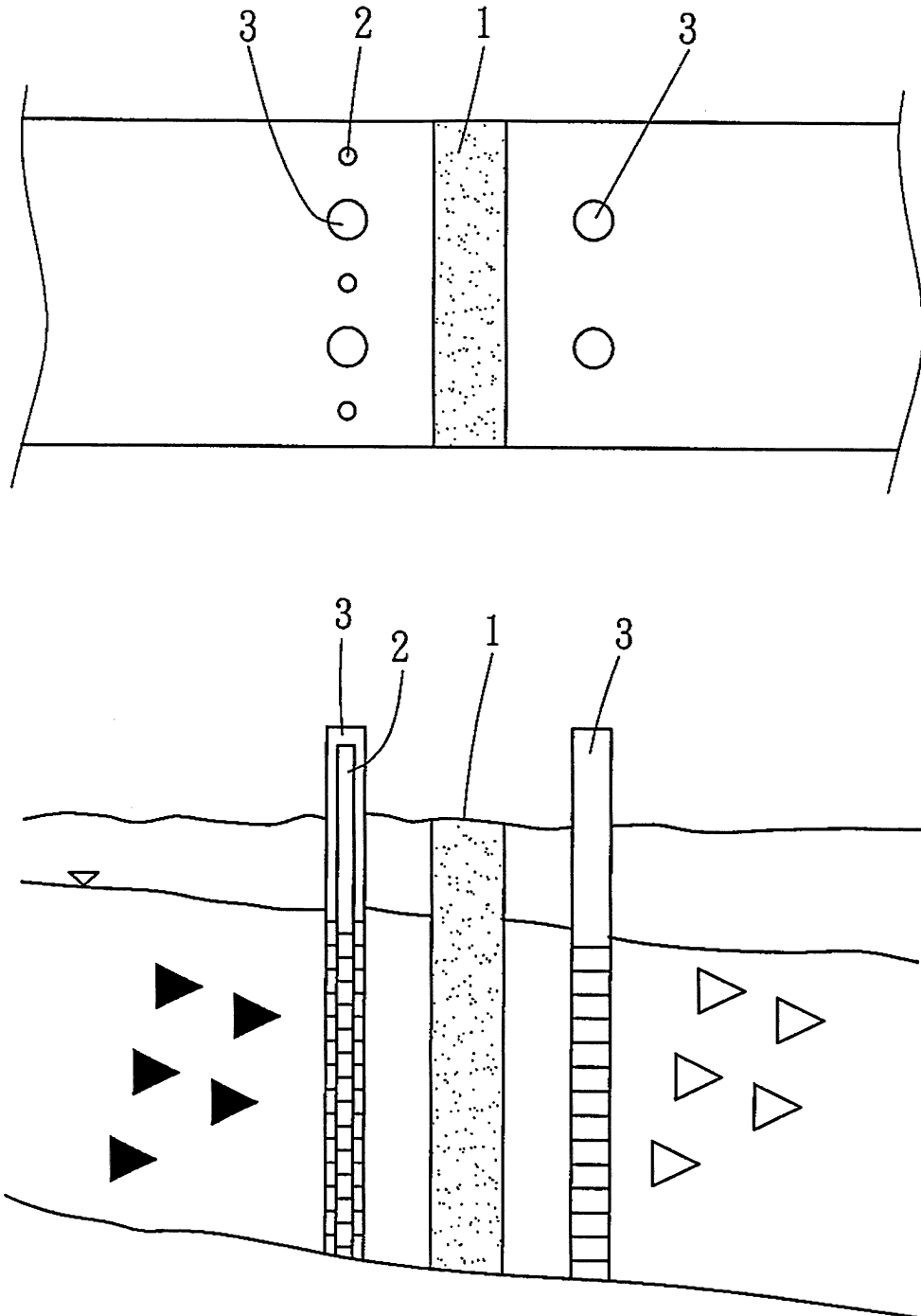
氧化劑注入井，係設於催化牆上游，供將氧化劑由井注入與受污染地下水預混和。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之設備，其中透水性催化牆粒料直徑 >0.5mm 或透水性催化牆材料之透水係數 >10⁻²cm/sec。

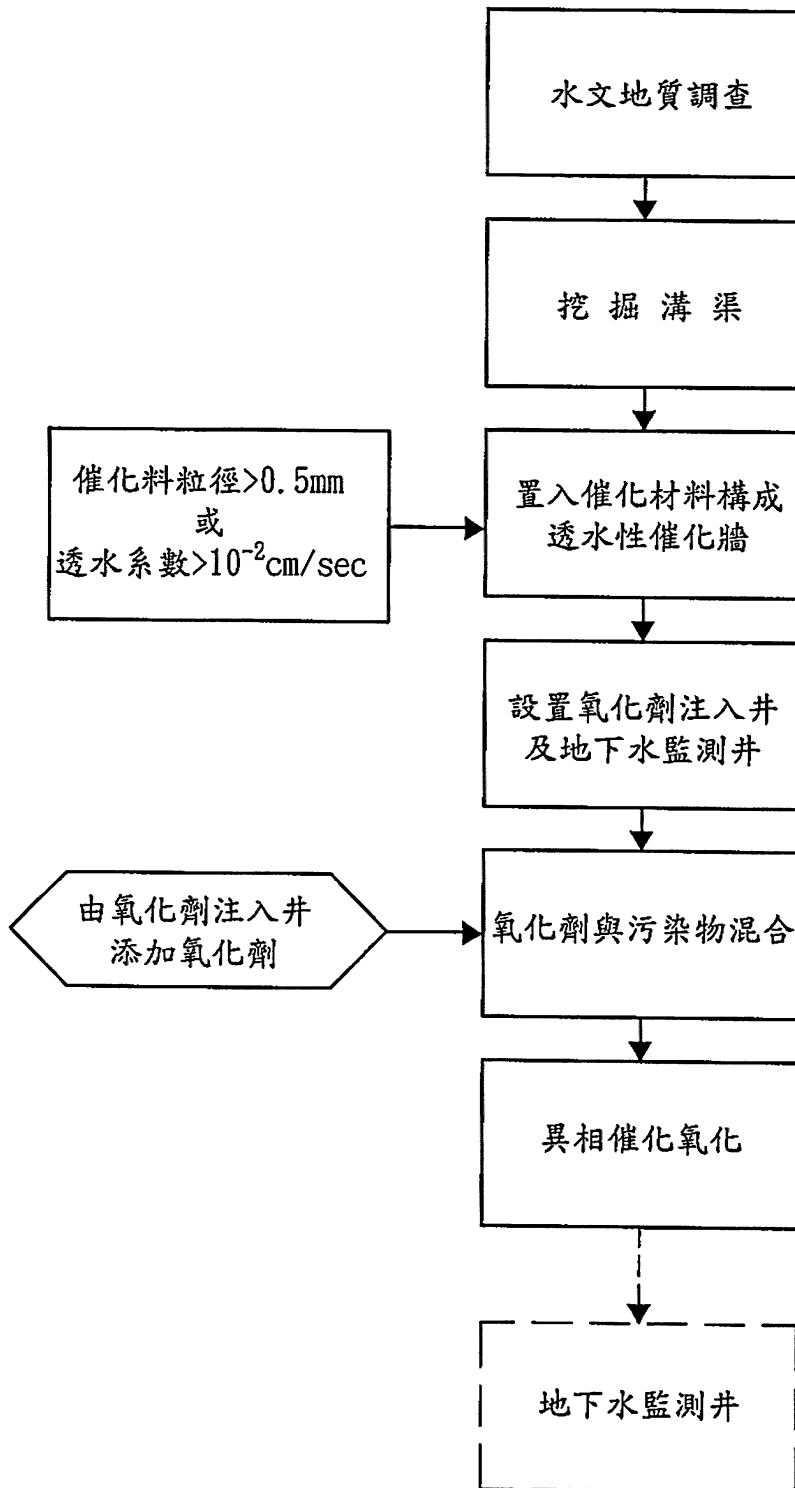
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之設備，其中透水性催化牆係可由催化材料直接填入溝渠內，或由催化粒料預設為塊狀疊設而成，或可由催化粒料預設為一體成形之牆體，或可有具催化物質之透水布所構成。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述一種之設備，其中於透水性催化牆前方或後方或前、後方設置地下水監測井，供瞭解地下水之水質，以調整氧化劑之劑量。

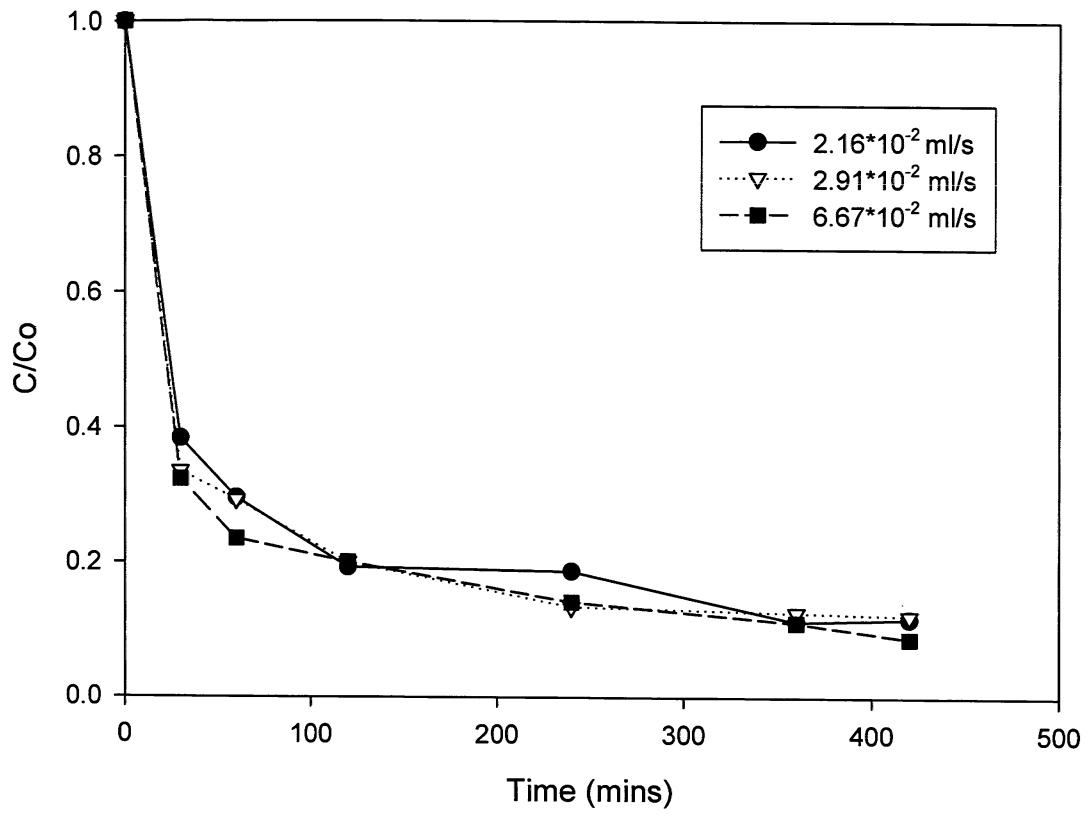
十一、圖式：



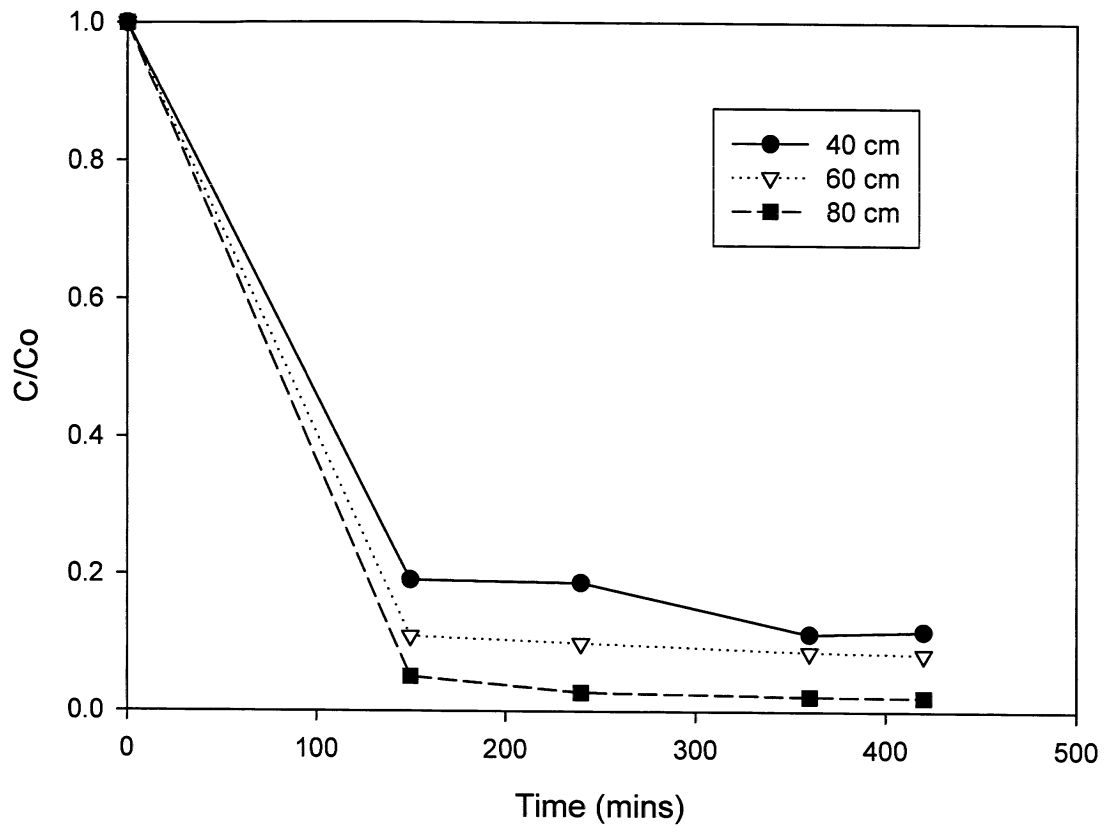
第一圖



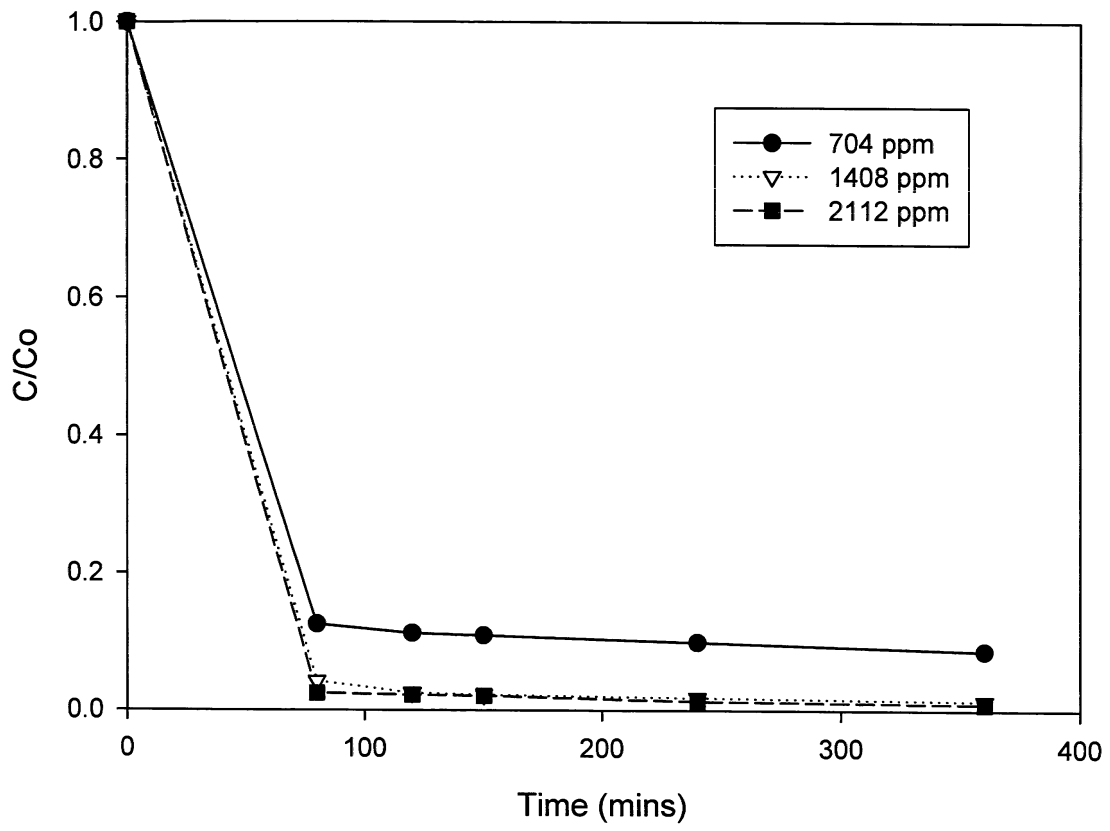
第二圖



第三圖



第四圖



第五圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(二)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

17-1113

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96118271

※ 申請日期： 96.5.23

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

地下水有機物之整治方法及設備

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) 國立成功大學

NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文) 賴明詔/ Lai, Michael Ming-Chiao

住居所或營業所地址：(中文/英文) 台南市大學路 1 號

No.1, Ta-Hsueh Road, Tainan City ,Taiwan, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國 TW

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文) ①陳宏達/ CHEN, HUNG TA

②黃士凌/ HUANG, SHIH-LIN

③黃耀輝/ HUANG, YAO-HUI

④張祖恩/ CHANG, JUU-EN

⑤蔡敏行/ TSAI, MIN-SHING

國 籍：(中文/英文) ①中華民國 TW

②中華民國 TW

③中華民國 TW

④中華民國 TW

⑤中華民國 TW

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中受污染地下水之有機物與氧化劑之混和比例在 1/10 至 1/200(重量比)之間。

6. 一種地下水有機物之整治設備，包括有：

透水性催化牆，係依污染物集流區域後於適當位置挖設溝渠，再於溝渠內置入催化材料以形成催化牆；

氧化劑注入井，係設於催化牆上游，供將氧化劑由井注入與受污染地下水預混和。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之設備，其中透水性催化牆粒料直徑 $>0.5\text{mm}$ 或透水性催化牆材料之透水係數 $>10^{-2}\text{cm/sec}$ 。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之設備，其中透水性催化牆係可由催化材料直接填入溝渠內，或由催化粒料預設為塊狀疊設而成，或可由催化粒料預設為一體成形之牆體，或可有具催化物質之透水布所構成。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述一種之設備，其中於透水性催化牆前方或後方或前、後方設置地下水監測井，供瞭解地下水之水質，以調整氧化劑之劑量。