

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

博士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation



以電混凝浮除法去除全氟辛酸之研究

Removal of Perfluorooctanoic acid (PFOA) from
Wastewater by Electrocoagulation-flotation (ECF)

李岳峰

Yueh-Feng Li

指導教授：駱尚廉 博士

Advisor: Shang-Lien Lo, Ph.D

中華民國 111 年 06 月

June 2022



國立臺灣大學博士學位論文
口試委員會審定書

以電混凝浮除法去除全氟辛酸之研究

Removal of Perflurooctanoic acid (PFOA) from Wastewater by
Electrocoagulation-flotation (ECF)

本論文係李岳峰君(學號 D05541007)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之博士學位論文，於民國 111 年 06 月 01 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

駱尚廉

駱尚廉博士

國立台灣大學環境工程學研究所特聘教授

林逸彬

林逸彬博士

國立台灣大學環境工程學研究所教授

劉雅瑄

劉雅瑄博士

國立台灣大學地質科學系教授兼系主任

林進榮

林進榮博士

國立宜蘭大學環境工程學系教授

胡景堯

胡景堯博士

臺北醫學大學公共衛生學系教授

指導教授：

駱尚廉

所長：

閻落德



致謝



光陰似箭，日月如梭，不知不覺中，在漫長的學習道路上也即將要告一段落，在此要對在我漫長學習旅途中給予我幫助的良師益友們一一致謝。

首先要感謝我的指導教授駱尚廉老師，在研究方面給了我極大的自由，且常常為學生著想，讓學生在做研究時能無後顧之憂。再來要感謝李育輯博士，有他的指引與建言我才能決定研究的方向，沒有迷失在研究的茫茫大海裡。接著要感謝台北醫學大學公共衛生醫學系的胡景堯老師在這過程中不厭其煩的教導，在投稿時給予了我許多幫助，也在這篇研究中提供了許多有用的建言。最後是感謝擔任審查口試委員的林進榮老師以及擔任指導小組的劉雅瑄老師及林逸彬老師，感謝老師們在百忙之中指導學生論文，指出研究不足的地方使研究能更加完善。

再來要特別感謝劉于榕博士在我研究過程中教導我國外期刊投稿事宜以及期刊論文的修改；還要謝謝學弟林維鴻，和他討論的過程中總能有新奇的想法誕生；也要謝謝學妹方婷及北醫公衛的學弟錢維億，有他們的協助才能使我的論文更為完整；還有其他研究室的學弟學妹們，有他們在使我在研究過程中增添了許多有趣的回憶。

最後我要謝謝我的家人，父親李宗波先生與母親陳黛華女士對我讀博士的支持，讓我在研究的過程中能無後顧之憂；兄長李宏毅對事情給予我不同於學生角度的看法。

謹以此致謝，路還漫長，唯勤勉前行。

李岳峰 僅致

2022/07/01



摘要



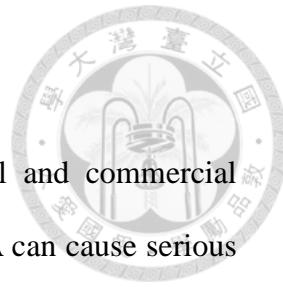
全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)被廣泛運用於工業和商業活動上，由於其化學穩定性和生物累積性，全氟辛酸會對自然環境和人體健康產生嚴重的危害，雖然「斯德哥爾摩公約」已限制了全氟辛酸的使用，但是半導體製程、紡織塗層等少部分特殊用途受到豁免，在這些製程中仍能使用全氟辛酸，因此全氟辛酸的使用及處理仍受到全球的關注。本研究針對全氟辛酸，利用浮除法(flotation)、電混凝(electrocoagulation, EC)以及電混凝浮除(electrocoagulation-flotation, ECF)三種方法來去除水中的全氟辛酸，並添加界面活性劑和氯化鋅作為捕集劑，以增進全氟辛酸的去除效果。研究結果顯示，在各種界面活性劑中，陽離子界面活性劑對全氟辛酸去除效果遠高於陰離子界面活性劑，而與全氟辛酸具有相似結構的界面活性劑作為捕集劑能有較好的去除效果，使用與全氟辛酸碳鍊長度相同的正辛基三甲基溴化銨(octadecyl trimethyl ammonium bromide, OTAB)作為捕集劑進行泡沫浮除可以在 20 分鐘內完全去除全氟辛酸。在電混凝的過程中添加氯化鋅可以增進絮凝效果，這種效果增強了浮選效果，可以在 20 分鐘內將全氟辛酸去除率由 75% 左右提升至將近 100%。在電混凝系統中添加界面活性劑可以增進系統的浮除效果，使其變為電混凝浮除，使用癸基三甲基溴化銨(dodecyltrimethylammonium bromide, DTAB)可以在 10 分鐘內去除 95% 以上的全氟辛酸。將上浮的泡沫冷凍乾燥後進行特徵分析，包括 X 光繞射儀(XRD)、掃描電子顯微鏡(SEM)、傅立葉紅外光譜儀(FTIR)以及 X 射線光電子能譜儀(XPS)，結果顯示全氟辛酸確實隨著泡沫被去除，並確認去除機制除了全氟辛酸梭酸基團與鋁膠羽鍵結以及全氟辛酸與鋁膠羽的靜電吸附之外，全氟辛酸與鋁膠羽的氟-鋁配位鍵結也是主要去除機制之一。研究最後探討各方法之能量效率，添加 DTAB 的 ECF 其能量效率遠優於他文獻的方法，能效(G_{50})是其他文獻方法的 100 倍，而能耗(E_{EO})是其他文獻方法的 1/100。ECF 能在很短的時間內自水中

去除全氟辛酸，能耗也優於其他方法，是具有商業化潛力的全氟化合物去除方法。

關鍵詞：全氟辛酸(PFOA)、界面活性劑、電混凝浮除(ECF)



Abstract



Perfluorooctanoic acid (PFOA) is widely used in industrial and commercial activities. Due to its chemical stability and bioaccumulation, PFOA can cause serious harm to the natural environment and human health. Although the "Stockholm Convention" has restricted the use of PFOA, a small number of particular uses, such as semiconductor process, and textile coating, are exempted, and PFOA can still be used, so the use and treatment of PFOA still attract global attention. This study removed PFOA by three methods: flotation, electrocoagulation (EC), and electrocoagulation-flotation (ECF). Surfactant and zinc chloride were added as collectors. Aggregate to enhance the removal of PFOA. The results show that among various surfactants, the removal effect of cationic surfactants is much higher than that of anionic surfactants, and surfactants with similar structures to PFOA can have better removal effects as collectors. PFOA can be removed entirely within 20 minutes by froth flotation using octadecyl trimethyl ammonium bromide (OTAB) as a collector, with the same carbon chain length as PFOA. The addition of zinc chloride in electrocoagulation can enhance the flocculation effect, which enhances the flotation effect and can increase the removal effect of PFOA from about 75% to nearly 100% within 20 minutes. Adding surfactants to the electrocoagulation system can enhance the flotation effect of the system, making the system into an electrocoagulation-flotation, and the use of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) can remove more than 95% of PFOA in 10 minutes. The floating foam was freeze-dried and then analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results confirmed that PFOA was removed with foam. And the primary removal mechanisms are bonding of monomeric cationic

species to anionic sites of the organic molecules, bonding of polymeric cationic species, adsorption on the flocs, which are superficially positively charged, coordination of covalent bonds between fluorine and aluminum, co-flotation with surfactant, and forming micelle with surfactant. The energy efficiency of each method is discussed at the end of the study. The energy efficiency of ECF with DTAB is much better than that of other literature methods. The energy efficiency (G50) is 100 times than other literature methods, and the energy consumption (E_{EO}) is 1/100. ECF can remove PFOA from water in a very short time, and the energy consumption is also better than other methods. It is a method for removing PFOA with commercial potential.

Keyword: Perfluorooctanoic acid (PFOA), Surfactant, Electrocoagulation-flotation (ECF), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

目錄



摘要.....	i
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xiii
第一章 諸論	1
1.1 前言	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究內容	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 全氟化合物之污染及危害	4
2.1.1 全氟化合物之特性	4
2.1.2 全氟化合物之製造及使用	5
2.1.3 全氟化合物之污染現狀	6
2.1.4 動物體內之全氟化合物污染現狀	8
2.1.5 全氟辛酸暴露途徑	9
2.1.6 全氟化合物與斯德哥爾摩公約	10
2.2 全氟化合物之處理技術.....	12
2.2.1 高級氧化法	12
2.2.2 化學還原	17
2.2.3 吸附法	18



2.2.4 薄膜過濾	19
2.2.5 生物降解	19
2.2.6 混凝(Coagulation)	21
2.2.7 泡沫浮除(froth flotation)	22
2.3 電混凝浮除	23
2.4 影響電混凝浮除之參數	25
2.4.1 電極材料	25
2.4.2 電極排列方式	25
2.4.3 極板間距	26
2.4.4 電流密度	26
2.4.5 電解液濃度	27
2.4.6 初始 pH 濃度	27
2.4.7 攪拌速度	27
2.5 電混凝去除全氟化合物	28
2.5.1 電混凝去除全氟化合物之機制	30
2.6 界面活性劑	30
2.6.1 界面活性劑的自組裝(self-assembly)	31
2.6.2 陰離子/陽離子界面活性劑的二元混合	33
2.6.3 二元混合物的協同作用	36
2.6.4 界面活性劑的鍊長相容性(Chain length compatibility)	37
第三章 材料與方法	39
3.1 研究架構	40
3.2 實驗方法	41
3.2.1 浮除實驗裝置	41
3.2.2 界面活性劑種類	42
3.2.3 界面活性劑濃度	42
3.2.4 電混凝浮除實驗裝置	43



3.2.5 鐵、鋁、鋅電極對 PFOA 去除率的影響	44
3.2.6 全氟辛酸初始濃度	44
3.2.7 電解質濃度	44
3.2.8 添加氯化鋅對 PFOA 去除率的影響	45
3.2.9 添加氧化鋅對 PFOA 去除率的影響	45
3.2.10 膠羽之特性分析	45
3.3 檢測與分析方法	45
3.3.1 高效離子層析儀(High performance ion chromatography, HPIC)	45
3.3.2 離子層析儀(Ion chromatography, IC)	46
3.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)	46
3.3.4 X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)	46
3.3.5 傅里葉轉換紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)	47
3.3.6 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	47
3.3.7 能量效率評估方法	47
3.4 分析之品質保證與品質管理(QA/QC)	48
第四章 結果與討論	50
4.1 背景實驗	50
4.2 界面活性劑對浮除之影響	52
4.2.1 不同種類界面活性劑	52
4.2.2 不同界面活性劑劑量	55
4.2.3 離子強度、pH 及曝氣流量	57
4.2.4 去除機制	60
4.2.5 小結	61
4.3 鋅鹽捕集劑對電混凝之影響	62
4.3.1 電極材料對 PFOA 去除率之影響	62
4.3.2 全氟辛酸初始濃度	64
4.3.3 電流密度	68



4.3.4 電解質濃度	70
4.3.5 添加鋅鹽	72
4.3.6 膠羽樣態分析	79
4.3.7 去除機制	89
4.3.8 鋁電極電混凝添加氯化鋅對其他 PFAs 的去除效果	91
4.3.9 小結	93
4.4 界面活性劑對電混凝浮除之影響	94
4.4.1 界面活性劑類型	94
4.4.2 界面活性劑劑量	96
4.4.3 全氟辛酸初始濃度	99
4.4.4 組凝物特徵分析	100
4.4.5 去除機制	107
4.4.6 小結	108
4.5 浮除/電混凝/電混凝浮除對實廠廢水的去除效果	109
4.6 能量效率比較	114
第五章 結論與建議	116
5.1 結論	116
5.2 建議	118
參考文獻	119
附錄	133

圖目錄



圖 2-1 全氟烷基酸及其多氟前體的主要排放源和全球傳輸路徑[32].....	10
圖 2-2 PFOA 氧化降解途徑[38]	13
圖 2-3 PFOA 還原降解途徑[65]	18
圖 2-4 PFOS 和 PFOA 混凝機制示意圖[82]	22
圖 2-5 常見電混凝電極排列：(a) 單極並聯，(b) 單極串聯 (c) 雙極串聯[89]	26
圖 2-6 各種膠束型態(a)球型膠束、(b)棒狀/圓柱膠束、(c)圓盤膠束、(d)囊泡 [100].....	32
圖 2-7 陽離子/陰離子混合體系中的基本平衡示意圖	34
圖 2-8 三相圖(a)CTAT/SDBS 、(b)DTAB/SDS 、(c)CTAB/SOS[105]	36
圖 2-9 SDS/DTAB 混合物不同比例的表面張力[106].....	37
圖 2-10 鍊長相容性影響分子堆積[109].....	38
圖 3-1 研究流程圖	40
圖 3-2 浮除反應裝置示意圖	41
圖 3-3 實驗裝置示意圖	44
圖 4-1 實驗室耗材過濾頭對 PFOA 吸附的影響	51
圖 4-2 實驗室耗材 vial 瓶對 PFOA 吸附的影響	51
圖 4-3 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同類型界面活性劑的變化	53
圖 4-4 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同結構陽離子界面活性劑的變化	54
圖 4-5 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同劑量陽離子界面活性劑的變化， (a)CTAB 、(b)DTAB 、(c)OTAB 和(d)TBAB	56
圖 4-6 不同界面活性劑對全氟辛酸去除率隨離子強度的變化	58
圖 4-7 添加 1.25 mM OTAB 時初始 pH 對全氟辛酸去除率隨時間的變化	59

圖 4-8 添加 1.25 mM OTAB 時曝氣量對全氟辛酸去除率隨時間的變化	60
圖 4-9 電極材料對 PFOA 去除率之影響	63
圖 4-10 鋁電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響	65
圖 4-11 鋁電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化	65
圖 4-12 鐵電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響	66
圖 4-13 鐵電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化	66
圖 4-14 鋅電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響	67
圖 4-15 鋅電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化	67
圖 4-16 電流密度對 PFOA 去除率之影響	68
圖 4-17 鋁電極混凝浮除時 pH 隨時間之變化	69
圖 4-18 鋁電極混凝浮除時電解質濃度對 PFOA 去除率之影響	70
圖 4-19 鋅電極混凝浮除時電解質濃度對 PFOA 去除率之影響	71
圖 4-20 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氯化鋅對 PFOA 去除率之影響	73
圖 4-21 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氯化鋅 pH 隨時間之變化	73
圖 4-22 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氧化鋅對 PFOA 去除率之影響	74
圖 4-23 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氧化鋅 pH 隨時間之變化	75
圖 4-24 不同 pH 控制方法對 pH 之變化	76
圖 4-25 不同 pH 控制方法對 PFOA 去除率之影響	76
圖 4-26 反應完成後靜置溶液隨時間的(a)濁度及(b)圖像	78
圖 4-27 使用(a)鋁電極和(b)鋅電極電凝 30 分鐘後獲得的溶液圖像 (在分離漏斗 中靜置 5 分鐘)	78
圖 4-29 電混凝浮除膠羽的 XRD 圖譜(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極、(c)鋁電極 添加 $ZnCl_2$ (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm^2)	80
圖 4-30 電混凝浮除鋅膠羽的 XRD 圖譜與資料庫對比	錯誤! 尚未定義書籤。
圖 4-31 電混凝浮除膠羽的 SEM 影像圖(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極、(c)鋁電	

.....	82
圖 4-32 電混凝浮除膠羽的 SEM/EDS 結果(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm ²)	82
圖 4-33 電混凝浮除膠羽的 FTIR 圖譜(a)PFOA 粉末、(b)使用鋁電極、(c)鋁電極添加氯化鋅(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm ²)	84
.....	84
圖 4-34 鋁膠羽的 FTIR 圖譜 PFOA 粉末比較(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm ²)	85
圖 4-35 鋁膠羽的 FTIR 圖譜隨時間之變化(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm ²)	86
圖 4-36 電混凝浮除膠羽的 FTIR 圖譜(a)使用鋁電極、(b)使用鋁電極添加氯化鋅、(c)使用鋅電極(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm ²)	86
.....	86
圖 4-37 電混凝浮除膠羽的 XPS 圖譜，使用鋁電極((a) C 1s、(c) Al 2p、(e) F 1s)及鋁電極添加氯化鋅((b) C 1s、(d) Al 2p、(f) F 1s).....	88
.....	88
圖 4-38 以電混凝浮去除 PFOA 之機制示意圖	90
圖 4-39 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFOS 去除率隨時間之變化	91
圖 4-40 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFHxS 去除率隨時間之變化	92
圖 4-41 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFBS 去除率隨時間之變化	92
圖 4-42 不同界面活性劑對 PFOA 去除效果的影響	95
.....	95
圖 4-43 不同陽離子活性劑添加劑量對 PFOA 去除效果的影響(a)OTAB、(b)DTAB、(c)CTAB、(d)TBAB ([PFOA] ₀ =0.25 mM; [NaCl]=10 mM; J=5.71 mA cm ⁻² ; electrode distance=1.0 cm)	97
.....	97
圖 4-44 不同濃度陰離子界面活性劑 SDS 對 PFOA 去除效果的影響	98

圖 4-45 不同 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果的影響.....	99
圖 4-46 氢氧化鋁脫水途徑[151].....	100
圖 4-47 添加不同界面活性劑之絮凝物 XRD 圖譜.....	101
圖 4-48 添加不同界面活性劑之絮凝物 FTIR 圖譜.....	103
圖 4-49 添加不同界面活性劑的 C _{1s} XPS 圖譜;(a) 不添加、(b) OTAB 、(c) DTAB 、(d) CTAB 、(e) TBAB	105
圖 4-50 添加不同界面活性劑的 F _{1s} XPS 圖譜;(a) 不添加、(b) OTAB 、(c) DTAB 、(d) CTAB 、(e) TBAB	106
圖 4-51 ECF 去除全氟辛酸機制示意圖，(a)混合膠束、(b)鋁-氟配位鍵結、(c)共浮除.....	107
圖 4-52 不同劑量 OTAB 對實際廢水中 PFOA 去除率的影響.....	110
圖 4-53 實廠廢水條件下添加氯化鋅與否電混凝對 PFOA 的去除率	111
圖 4-54 實廠廢水條件下電混凝過程中添加氯化鋅與否 pH 隨時間的變化.....	111
圖 4-55 添加 NaOH 對實廠廢水的去除效果	112
圖 4-56 電混凝浮除對實廠廢水的去除效果	113

表目錄



表 2-1 PFOA 與 PFOS 物化特性.....	5
表 2-2 40 座淨水場全氟化合物檢出統計表[12].....	8
表 2-3 歷屆 COP 及 POPRC 對 PFAs 的相關決議(本研究自行整理).....	11
表 2-4 生物降解全氟化合物之相關研究	20
表 2-5 不同金屬極板在不同條件下對 PFAs 之去除率	29
表 3-1 界面活性劑性質表	43
表 3-2 PFAs 之 HPIC 分析方法之流動相濃度梯度.....	46
表 4-1 PFOA 的 FTIR 主要波段位置和分配模式[143].....	85
表 4-2 實廠廢水水質參數	109
表 4-3 各種 PFOA 去除方法之 G_{50} 比較.....	115
表 4-4 各種方法去除 PFOA 之 E_{EO} 比較.....	115



第一章 諸論



1.1 前言

隨著社會經濟和科學技術的發展，人類生活水平不斷提高，各種各樣的化學用品出現在我們的生活中，它們一方面帶給我們方便，一方面卻破壞著我們周圍的環境，甚至過去認為安全的化學物質，如今卻發現可能影響環境及人體的健康。目前，特別關注的是一些常用的有機物對生態環境、生物體和動物體的影響，尤其是持久性有機污染物，不僅對人類及周圍環境有害，還具有化學持久性、生物累積性等特點，這些化合物可以通過食物鏈在生物體內累積，從而對人體健康和生態系統產生毒害作用。而今，關注較多的新型持久性有機物有全氟化合物（主要是全氟辛烷磺酸和全氟辛酸）、多溴聯苯醚等。

全氟化合物(目前英文普遍使用 Perfluoroalkyl Substances, PFAs，早年亦寫作 Perfluorinated Compounds/Chemicals, PFCs)是一種人工合成的新興污染物，自 1950 年被人工合成後已使用超過 50 年。因具有高化學穩定性、高表面活性、優良的耐熱性以及疏水疏油性，被廣泛用於化學工業、機械工業、紡織業、油墨、塗料、家庭用品、造紙工業及其他行業，其中應用最廣的是全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS)。目前，在各種環境介質和生物體中都有全氟化合物的存在。20 世紀 60 年代，全氟化合物第一次被相關人員認為全球性的有機污染物，經過多年對全氟化合物危害影響的研究，在 2009 年 5 月召開的「關於持久性有機污染物的斯德哥爾摩公約」(Amendments to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)第四次締約方大會上，正式將包含全氟辛烷磺酸 (PFOS) 以及全氟辛酸 (PFOA) 類物質在內的 9 種新型持久性有機污染物 (POPs) 增列入「斯德哥爾摩公約」(Stockholm Convention)。



1.2 研究目的

現今已有許多全氟化合物的降解技術被研究，但是據研究統計，即使歐美國家已開始減少停止使用全氟化合物，由於其優秀的化學特性，仍然有許多產業在製程中使用全氟化合物。為減少全氟化合物在製造運輸的過程中暴露至環境中的風險，廠內回收會是一個可行的方式。Lee 等人於 2017 年的研究中指出，使用浮除法可以在很短的時間內將高濃度的 PFOA 及 PFOS 以泡沫的形式去除，再將泡沫經過處理後可以回收 PFOA 及 PFOS，但是該方法對於低濃度或是短碳鍊之全氟化合物效果並不好[1]。因此，本研究擬以電混凝浮除加捕集劑增進全氟化合物之去除效率。

1.3 研究內容

本研究將全氟化合物視為界面活性劑，利用其界面活性劑的特性，透過添加捕集劑(collector)增進全氟化合物之去除效率，探討不同犧牲電極、捕集劑及操作參數，對全氟化合物去除效率之影響。

主要研究內容分三個部分：

1. 浮除實驗

利用泡沫浮除法搭配不同種類的界面活性劑作為捕集劑，探討不同種類、劑量的捕集劑及操作條件對全氟辛酸去除率的影響，最後探討可能的去除機制並比較其能量效率。

2. 電混凝實驗

利用電混凝法，探討犧牲電極種類、電流密度、初始 pH、初始全氟化合物濃度等變因對全氟辛酸去除率之影響，其次添加鋅鹽增進電混凝時全氟辛酸的去除效率，最後探討可能的去除機制並比較其能量效率。



3. 電混凝浮除實驗

利用電混凝浮除法，使用第一部分實驗結果較佳的捕集劑，探討各捕集劑在電混凝浮時所造成的影響，並與第一部分結果作比較，最後探討可能的去除機制並比較其能量效率。

第二章 文獻回顧



2.1 全氟化合物之污染及危害

2.1.1 全氟化合物之特性

全氟化合物(Perfluoroalkyl Substances, PFAs)一般泛指所有全氟碳化合物(Perfluorocarbons)及其衍伸物，從兩個碳鏈到十餘個碳鏈鍵結大量氟離子皆可稱為全氟化合物，其長鏈結構可以線狀、環狀或多環芳香烴等形式存在。當全氟碳化合物的碳鏈尾端接上不同之官能基則形成全氟化合物，如全氟辛烷(Perfluorooctane)接上羧基則形成全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid,PFOA)，接上磺酸基則形成全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane-sulfonic acid,PFOS)。本研究所探討之全氟化合物(PFAs)為全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)及它們的短鏈替代品。

1947 年，美國明尼蘇達礦業製造有限公司（簡稱 3M 公司）成功研製出全氟化合物，其中 PFOA 和 PFOS 是目前最受關注的兩種典型的全氟化合物，其物化特性如表 2-1 所示。由於 PFOA 分子中具有強的 C-F 鍵 (110 kcal/mol)，加上氟原子的強拉電子效應，會將電子往自身的方向吸引，使 C-F 鍵有很強的化學性質，並且這種共價鍵能力會增強臨近的 C-C 鍵的強度，使得 PFOA 分子本身不易發生斷鍵現象。同時，氟原子自身的 3 對孤對電子對構成了對中心碳原子的有效立體屏蔽作用，使親核物質難以對其進行破壞，因而使其具有很高的耐酸鹼和強氧化性。氟原子具有的強電負性增加了全氟烷基吸收電子基團的能力，和普通的羧酸相比較，PFOA 具有強酸性，幾乎可以完全電離在水中[2]；PFOA 在水中還具有較高的水溶性、較低的蒸汽壓，揮發性也極低，和一般的烴類界面活性劑相比較，PFOA 的表面張力要小的多[3,4]。研究表明，PFOA 即使長時間浸泡在強氧化性或強酸溶液中煮沸也不易降解，而且在生物體內的蓄積性較

強，在環境中也難以降解，是一種新型的環境污染物。



表 2-1 PFOA 與 PFOS 物化特性

分子式	$C_8HF_{15}O_2$	$C_8HF_{17}O_3S$
分子量	414.07g/mole	500.13 g/mol
結構式		
沸點	189-192°C	133 °C
溶解度	9.5g/L	519 mg/L (20 ± 0.5°C)
解離常數(pKa)	-0.21 [5]	-3.27 [6]
臨界微胞濃度[7]	25 mM	8.0 mM

2.1.2 全氟化合物之製造及使用

PFAs 的全球直接及間接的排放數據已經被統計[8-10]，Wang 等人統計了 PFAs 自 1951 年到 2015 年的可量化排放來源，並預測 2016 年到 2030 年排放源可能的變化趨勢[11]，其結果表明，從 1951 年到 2002 年，PFOA 的排放量主要來自於工廠製造的含 PFOA 的產品，為了追蹤工業源的地理位置變換，製造和使用 PFOA 的主要國家被分成兩組：第一組，日本、西歐和美國；第二組，俄羅斯、中國、印度、波蘭，在可研究範圍內，根據對 PFOA 生產位置的評估發現，自 2002 年起第一組國家的 PFAs (C4~C14) 排放量開始逐步減少，而第二組國家的 PFAs 排放量開始逐步減提升，目前排放量超過了 25 噸/年。由於許多國家仍然在含氟聚合物的生產製造中使用 PFOA 及其衍生物作為主要的添加劑，這使得 PFOA 依然有機會污染自然環境。

全氟羧酸用於製造含氟聚合物已有 50 多年的歷史，比如聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯的製造，在 2002 年，全球就有 33 個地點有在生產含氟聚合物。其中美國有 8 個地點，中國有 7 個地點，日本有 7 個地點，歐洲有 7 個地點，俄羅斯

有 2 個地點，印度有 1 個地點，總生產能力達到 144 萬噸/年；據統計，2000 年大約有 230~375 噸全氟羧酸被用作生產含氟聚合物的添加劑，其中全氟辛酸銨占到 85%，全氟壬酸銨佔 15%，大約有 60% 以上的全氟羧酸從生產地點排放到環境中，其中約有 23% 的進入空氣，65% 進入水體，剩下的 12% 進入到土壤環境中；根據 1951-2003 年期間全球含氟聚合物的產量統計，從含氟聚合物生產基地排放到環境中的全氟羧酸大約可達 2400~5400 噸，由此可見，含氟聚合物生產所排放的全氟羧酸是環境中全氟羧酸的主要來源[10]。

2.1.3 全氟化合物之污染現狀

由於 PFOA 的分子結構較為特殊，具有穩定的化學性質，耐高溫、光照等作用，並且很難被微生物降解，因此，廣泛的存在於各種環境介質中。同時，PFOA 又可通過食物鏈進入生物體和人體中，從而影響生物體和人體的健康。PFOA 的持久性、遠距離傳輸能力以及生物累積性使得其污染範圍十分廣泛。

據監測發現，PFOA 廣泛存在於地下水、地表水以及海水和遠洋流域中。環保署檢驗所自 2006 至 2014 年針對國內 24 條河川持續監測全氟辛酸、全氟辛烷磺酸及全氟癸酸的背景含量[12]，並於 2016 至 2017 年完成科學園區、河川、濕地、偏遠地區溪流、高山湖泊、地下水井及淨水廠原水與清水之全氟化合物檢測，調查結果如下：新竹科學園區原廢水檢出 9 項全氟化合物，濃度介於 6.72 至 12000 ng/L、中部科學園區原廢水檢出 9 項全氟化合物，濃度介於 40.1 至 1234 ng/L、南部科學園區原廢水檢出 8 項全氟化合物，濃度介於 15.5 至 3297 ng/L；南崁溪、客雅溪及後勁溪之檢測值各為未檢出至 930 ng/L、未檢出至 732 ng/L 之及未檢出至 360 ng/L。環檢所於 2017 年檢測 40 處淨水場原水及清水水樣，調查 26 項全氟化合物分布情形及含量(主要結果如表 2-2 所示)，在原水中檢測出了全氟化合物，主要為 PFOA、PFOS 以及 PFBS。

Chen 等人於 2010 年至 2011 年間，對台灣常食用的穀物、肉類、海鮮、雞蛋、豬肝和牛奶進行 PFAs 的檢測，結果表明幾乎所有樣品中都發現了 PFOA 最

高濃度可達 283 ng/g(豬肝)，台灣一般人群中全氟和多氟烷基物質的估計總攝入量為 11.7 微克/人/天，與西方國家的人口相比，台灣人暴露於更多 PFAs，主要是由於較高的食品污染[13]。

Jiang 等人於 2017 年對台灣寶山水庫周邊進行了採樣監測，PFOA 和 PFOS 的總和濃度最高可達 130 ng/L，遠超過了美國環保局健康諮詢指南(USEPA Health Advisory guideline)的 70ng/L，飲用水健康風險評估表明，該水體短期內不存在高風險，但長期存在潛在的生物蓄積和生物放大風險[14]。

Sakurai 等人對東京海灣中的底泥和水體進行了監測，研究發現，東京海灣水體中 PFOA 和 PFOS 的平均濃度分別為 12 ng/L 和 3.7 ng/L，底泥中 PFOA 和 PFOS 的平均濃度分別為 0.21 ng/g 和 0.60 ng/g。另外，他們還研究了 PFOA 和 PFOS 濃度與水體鹽度的關係，結果發現，PFOA 和 PFOS 的含量與水體鹽度呈現負相關性。通過這些研究數據的分析，他們認為，東京海灣中的 PFOA 和 PFOS 是由河流等淡水所帶入[15]。M.Clara 等人對澳大利亞內的七個湖泊和多瑙河進行了監測，結果發現，在這些水體及其底泥中都含有一定量的 PFOA 和 PFOS，最高濃度分別可達到 21 ng/L 和 37 ng/L[16]。綜合以上的文獻可知，不論是台灣本土或是國際全球，自然環境及生態均受到全氟化合物的污染及危害。

Yong 等人對韓國 Nakdong River 流域三個城市的地下水全氟化合物 (PFAs) 濃度進行了量測，以調查 2018 年在該地區發生的 PFAs 漏洩事件的影響[17]。其中可觀察到全氟辛酸 (PFOA)、全氟己酸 (PFHxA)、全氟戊酸 (PFPeA) 和全氟己烷磺酸鹽(PFHxS)的存在，最大濃度可達 36.9 ng/L，而全氟己烷磺酸主要在中游地區檢測到，佔全氟化合物總濃度的 51%。

Meng 等人對渤海及其流入河中的全氟化合物含量[18]，研究中採集了 17 個海水樣品、40 個海洋沉積物樣品、31 個河流沉積物樣品和 26 個河流土壤樣品，結果表明 C8 同系物仍然是該地區主要的全氟污染物，其中 PFOA 為污染物的主要成分，以 PMF 5.0 軟體分析 PFAs 的潛在來源，主要來源包括 AFFF、金屬電鍍、食品包裝、氟化工業、氟化聚合物製造和生活污染。

由以上文獻可知，人為活動已經在各地區造成不同程度的 PFAs 污染，並隨著污染物的傳輸進入到食品之中，使人們暴露在 PFAs 的風險之中。



表 2-2 40 座淨水場全氟化合物檢出統計表[12]

全氟化合物	碳數	原水檢出場次	原水檢出率 (%)	原水檢出濃度範圍 (ng/L)
PFBA	C4	1	3	10.21
PFBS	C4	9	2	1.47~12.9
PFPeA	C5	1	3	21.5
PFHxA	C6	3	8	2.37~21.9
PFHxS	C6	3	8	16.3~102
PFHpA	C7	4	10	1.75~7.93
PFHpS	C7	1	3	3.50
6:2 FTSA	C8	2	5	2.93~4.73
PFOA	C8	4	10	1.85~5.05
PFOS	C8	6	15	1.65~40.6
PFDA	C10	2	5	1.60~18.9
PFTrA	C13	1	3	1.95

2.1.4 動物體內之全氟化合物污染現狀

研究發現許多全氟烷基酸 (PFAAs) 除了對脂肪有影響外還對蛋白質有很大的影響，比如 PFOA 和 PFOS[19]。到目前為止，研究者主要以動物體和人體中的血液為樣本，來檢測生物體內 PFAAs 的含量，通常是全身血液和血清。PFAAs 在中國人口中廣泛的被檢測到[20]。研究者發現，血液中的 PFAAs 濃度是存在空間分佈差異的，東部地區人體內的 PFAAs 濃度遠遠高於西部地區人體內 PFAAs 的濃度[21]。在中國，研究者最關注的地區是環渤海經濟圈 (BREC)，該地區含氟工廠較多，主要包括含氟聚合物的生產、紡織廠、造紙廠、電鍍廠等。阜新地區居民血清中 PFOA 的平均濃度為 7.6 ng/L，最大濃度可達 15 ng/L。

調查者發現，阜新近年來建立了兩個氟化物工廠，可見，PFOA 的排放已經很大的影響了當地的居民以及周邊環境[22, 23]。同時研究者也發現血清中 PFAAs 的濃度是隨著性別和年齡而變化的。在血清中 PFOA 和 PFOS 的濃度和年齡呈正相關性，男性血清中 PFAAs 濃度高於女性血清 PFAAs 濃度；小於 15 歲的人體中，女性血清中 PFAAs 濃度高於男性血清中 PFAAs 的濃度[24]。

近年來，PFAAs 對胎兒和嬰兒的暴露引起了研究者廣泛的關注，研究發現，PFAAs 對胎兒和嬰兒有兩種暴露途徑，包括母親的直接傳播和母乳的傳播[25-28]。對於新生兒來說，PFAAs 的濃度和母親的血清、小孩的血清以及母乳有很大的相關性。PFOS 和 PFOA 在母親血清中的平均濃度分別是 3.2 ng/mL 和 1.66 ng/mL，在小孩血清中平均濃度分別是 1.79 ng/mL 和 1.5 ng/mL，在母乳中的平均濃度分別是 0.06 ng /mL 和 0.18 ng/mL。所以通過胎盤和哺乳期傳輸到嬰兒體內的 PFOA 含量是高於 PFOS 含量[29]。由於 PFOA 的難降解性，使其在環境中持久存在，研究人員在日本和韓國的一些鳥類肝臟中也檢測到 PFOA 的存在，最高濃度達到 650 ng/g[30]。在地中海等海域動物體中研究人員也發現了 PFOA 的存在，比如海豹、海豚和旗魚等海洋動物的肝和血液中[31]。

2.1.5 全氟辛酸暴露途徑

圖 2-1 顯示了了 PFAs 傳輸和積累的來源以及空間尺度[32]，含有 PFAs 的材料在生產、使用和處置過程中會向環境釋放，全氟辛酸 (PFOA) 的排放源主要是來自其生產過程以及相關產品的製造過程，而全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的排放主要來自工業生產過程中的釋放。

全氟化合物的暴露途徑主要分為吸入，攝入和皮膚接觸[33]，皮膚接觸對人體總全氟化合物吸收的貢獻相對較小。在攝入所接觸到的介質中，因全氟化合物在水中的高度溶解性[34]，人類的飲食也被認為是人體內全氟化合物的主要來源[35]。吸入則包括室外塵埃和懸浮的室內家庭塵埃[36]。

全氟化合物在水體中的廣泛分佈，以及它們呈現出沿食物鏈的生物放大作用，

近年來，一些研究表明，魚類、乳製品（包括牛奶）和肉類等食品是人類食入的全氟化合物來源。但海鮮和淡水/海水魚類是人類日常飲食中不可或缺的，因此更是人體內全氟化合物的最重要來源[37]。

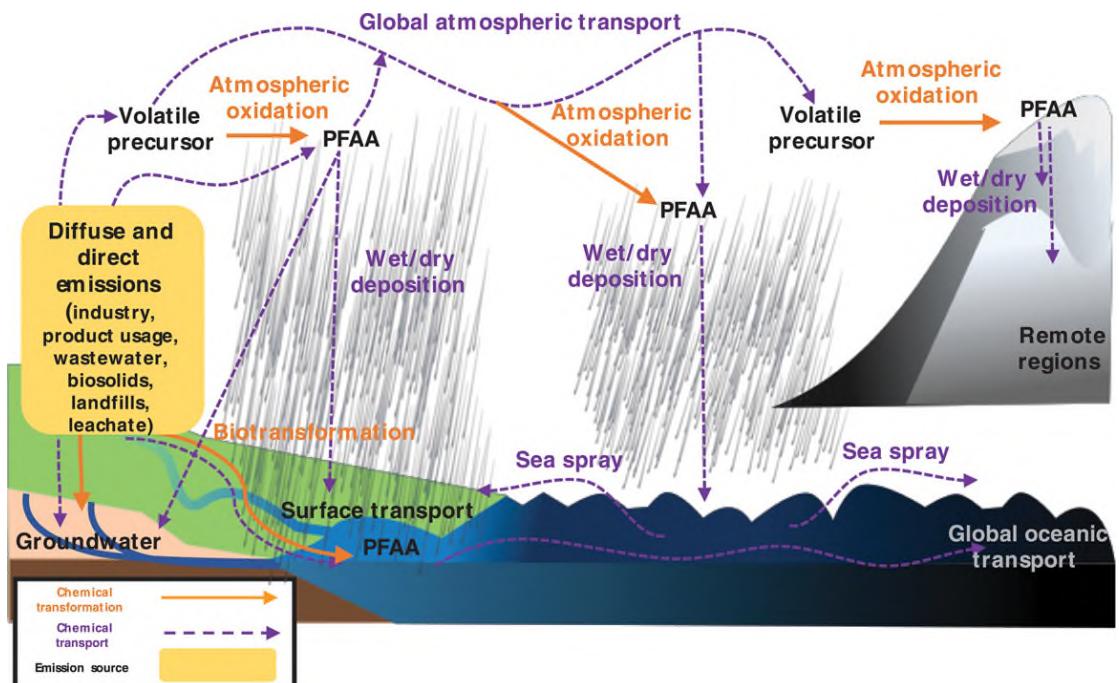


圖 2-1 全氟烷基酸及其多氟前體的主要排放源和全球傳輸路徑[32]

2.1.6 全氟化合物與斯德哥爾摩公約

斯德哥爾摩公約是一項全球性的國際公約，主要在關注持久性有機污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs)，旨在保護人類健康和環境免受長期在環境中不易降解、在地理上廣泛分佈，且會在人類和野生動物的脂肪組織中積累的化學品的危害。該公約於 2001 年通過並於 2004 年生效，通過簽署該公約，各方同意採取措施消除或減少 POPs 向環境的排放，該公約由聯合國環境規劃署管理，總部設在瑞士日內瓦，並於轄下成立了一個單獨的委員會（Persistent Organic Pollutants Review Committee, POPRC）作為斯德哥爾摩公約的附屬機構來審查新化學品，歷屆 COP 及 POPRC 對 PFAs 的相關決議如表 2-3 所列。

表 2-3 歷屆 COP 及 POPRC 對 PFAs 的相關決議(本研究自行整理)

會議	完成工作
POPRC.1 (2005.11.07)	決議將對 PFOS 及其鹽類進行評估
POPRC.2 (2006.11.06)	完成了 PFOS 的風險簡介，決議將進一步對 PFOS 和潛在的 PFOS 前驅物的可能控制措施進行分析
POPRC.3 (2007.11.19)	完成 PFOS 的風險評估報告草案，建議公約將其列入附件 A 或附件 B
POPRC.4 (2008.10.13)	審查締約國提交有關 PFOS 製造、其他用途、替代品等相關資料
COP.4 (2009.05.04)	決議將 PFOS 及其鹽類列入附件 B
POPRC.7 (2011.10.10)	決議對開放應用中 PFOS 替代品進行評估
POPRC.8 (2012.10.15)	部分用途已具有更安全的替代品，建議締約國停止將 PFOS 使用於以下用途，包括滅火泡沫、殺蟲劑、裝飾性金屬電鍍、紡織皮革
POPRC.11(2015.10.19)	決議將對 PFOA 進行評估
POPRC.12 (2016.09.19)	完成了 PFOA 其鹽類及其相關化合物的風險簡介，將對 PFOA 做進一步審查
POPRC.13 (2017.10.17)	完成 PFOA 的風險評估報告草案，建議公約將其列入附件 A 或附件 B 決議將對 PFHxS 進行評估
POPRC.14 (2018.09.17)	完成了 PFHxS 其鹽類及其相關化合物的風險簡介，將對 PFHxS 做進一步審查 完成 PFOA 風險管理評估的增編，建議公約將 PFOA 列入附件 A 對 PFOS、其鹽類和 PFOSF 的各種可接受用途和特定豁免提出建議
COP.9 (2019.04.29)	修正 PFOS 的可接受用途及特定豁免 決議將 PFOA 其鹽類及其相關化合物列入附件 A
POPRC.15 (2019.10.01)	完成 PFHxS 的風險評估報告草案，建議公約將其列入附件 A

2008 年第四屆 POPs 審查委員會(POPRC.4)審查了 PFOS 並建議將其列入附件 A 或附件 B，2009 年斯哥爾摩公約締約國大會第四次會議 (COP4) 考慮了這一建議，並決定將全氟辛烷磺酸 (PFOS)、其鹽類和全氟辛烷磺酰氟列入附件 B，僅允許可接受用途和特定豁免。儘管 PFOS 被斯德哥爾摩公約歸類為持久性有機污染物，但由於部分用途缺少有效的替代品，因此截至 2019 年仍能用於控制切葉蟻（美葉切蟻屬和刺切蟻屬）的昆蟲毒餌，以及用於封閉系統的金屬電鍍。

2019 年斯哥爾摩公約締約方大會第九次會議 (COP9) 將全氟辛酸 (PFOA)、其鹽類列入附件 A，但仍有許多用途被列入特殊豁免，包括半導體製程中的光刻及蝕刻工藝、保護工人免受危險液體造成的健康和安全風險影響的抗油抗水紡織品、生產特定產品而製造聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 等用途。

2.2 全氟化合物之處理技術

由於 PFAs 特殊的物理化學性質，使得研究人員對其降解方法有了廣泛的研究。從水中去除全氟化合物的主要技術可分為兩類，第一類是直接破壞降解水中的全氟化合物，也就是常見的氧化還原方法，包括光化學光催化、電化學氧化、超聲波等等。第二類是分離分法，先從水中分離濃縮全氟化合物，再由第一類方法進行破壞處理，第二類方法包括吸附、過濾等。

2.2.1 高級氧化法

由於 PFAs 的高化學穩定性，利用傳統的氧化技術並不能有效的降解 PFAs，因此通常採用高級氧化法(advanced oxidation processe, AOP)，在 AOP 過程中，污染物透過與氧化自由基反應發生氧化。這些氧化自由基通常是通過使用不同的活化技術，例如紫外線、超聲波、微波等，活化臭氧(O_3)和過氧化氫(H_2O_2)等化學氧化劑在現場生成的，常見的 AOP 包括 O_3 和 H_2O_2 的組合、芬頓反應、

UV/二氧化鈦(UV/TiO₂)、UV/H₂O₂ 和活化過硫酸鹽。值得注意的是，很多文獻已指出 PFAs 無法被羥基自由基($\cdot OH$)單獨降解，需要混以其他處理方法。



2.2.1.1 活化過硫酸鹽

活化過硫酸鹽是透過用熱、過渡金屬或紫外線等活化方法來活化過硫酸鈉($Na_2S_2O_8$)，藉此產生硫酸根自由基($SO_4^- \bullet$)和羥基自由基($\cdot OH$)。PFOA 的降解途徑如圖 2-1 所示，作為第一步，一個電子從 PFOA 轉移到硫酸根自由基($SO_4^- \bullet$)引發脫羧反應(decarboxylation reaction)並形成全氟烷基自由基($C_nF_{2n+1} \bullet$)，新形成的全氟烷基自由基($C_nF_{2n+1} \bullet$)繼續與羥基自由基($\cdot OH$)反應形成 $C_nF_{2n+1}OH$ ，經過HF消除(HF elimination)形成 $C_{n-1}F_{2n-1}COF$ ，最後透過水解(hydrolysis)形成減少一個 CF_2 的 PFAs($C_{n-1}F_{2n-1}COOH$)，脫羧反應和HF消除過程一直持續到 PFAs 完全轉化為 CO_2 和氟化物[38]。

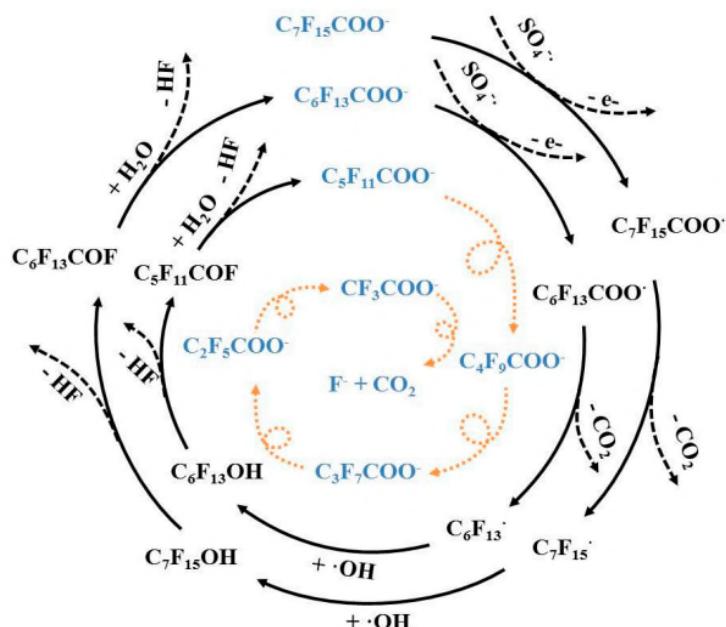
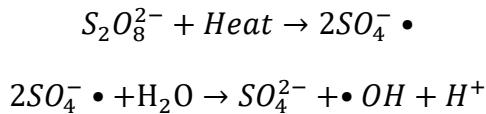


圖 2-2 PFOA 氧化降解途徑[38]

2.2.1.1.1 热活化

過硫酸鹽吸收熱能會導致過硫酸鹽中的 O-O 鍵結斷裂，從而產生硫酸根自

由基($SO_4^- \bullet$)，部分的硫酸根自由基會與水反應產生羥基自由基($\bullet OH$)，如下式所示。



Hori 等人於 2008 年發現在 80°C 下加熱 6 h，水溶液中 PFAs 和全氟醚羧酸(PFAs 的替代品)都會降解形成 F⁻和 CO₂，但在較高溫度(150°C)下會發生其他分解反應，生成的 F⁻和 CO₂明顯減少[39]。Liu 等人研究發現，當體系初始 pH 值為 2.5 時，只要加入大量的過硫酸鹽，在 40°C 下，經過長達 72 h 的反應，PFOA 也可實現完全分解，同時也發現高溫、高鹼度在一定程度上能夠提高過硫酸鹽的活性，從而對 PFOA 進行有效的降解[40]。Lee 等人於 2012 年發現相對低溫(20°C~40°C)的情況下，亦能降解 PFOA，在 40°C 下 72 小時後、30°C 下 215 小時後幾乎完全降解，即使在 20°C 下 648 小時後降解效率也達到 80.5%[41]。

2.2.1.1.2 微波活化

微波能量能通過偶極子的旋轉和離子的遷移引起分子運動，從而產生非熱效應(non-thermal effects) [42]，加速了過硫酸鹽 O-O 鍵的裂變(fission)並導致 PFAs 的 C-C 鍵斷裂(cleavage)，在一定程度上可以增加 PFAs 去除率[43]，微波水熱處理比水熱處理本身分解速率快 4-6 倍。

Lee 等研究了微波活化 S₂O₈²⁻對 PFOA 和 C₂-C₇ 全氟羧酸的降解，發現當體系溫度為 60~90°C 時，隨著溫度的升高，體係對 PFOA 的降解率逐漸增加。反應溫度為 90°C 時，12 h 內 PFOA 的降解率可達 90%；但當反應溫度繼續升高至 130°C 時，該體係對 PFOA 的降解率反而下降。同時，Lee 研究也發現，酸性條件下體係對 PFOA 的降解率較高，零價鐵的加入可以提高反應率，增加對 PFOA 的降解效果[44]。微波處理提供了足夠的能量來裂解 C-C 鍵並且有效的能量轉換節省 50%的能源消耗[43]。微波增強有助於熱活化、C-C 鍵的斷裂和增強質傳[43]。



2.2.1.3 紫外線活化

紫外線能量會破壞 O-O 鍵，類似於熱活化過硫酸鹽，並且已證明在酸性、鹼性和中性條件下的量子產率沒有太大變化，表示紫外線活化適用的 pH 範圍更為廣泛[45]。Hori 等人於 2005 年發現加入 $S_2O_8^{2-}$ ，在氧氣壓力為 0.48 MPa 下，利用 200 W 的汞燈照射 PFOA，4 h 後 PFOA 的降解率高達 100%，脫氟率可達到 59.1%。此外，在 185 nm 和 254 nm 的紫外燈輻射下加入 $S_2O_8^{2-}$ ，同樣具有促進效果，在加入 50 nM $S_2O_8^{2-}$ 的條件下，反應 4 h 後 1.35nM 的 PFOA 可以完全被降解[46]。Bao 等人於 2018 年使用 UV254 活化過硫酸鹽降解 PFOA 和 GenX，結果表明，在紫外線活化過硫酸鹽體系中 3 h 後，只有 <5% GenX 被氧化，遠低於 PFOA 的~27%，PFOA 的分子結構可以被紫外線激活的過硫酸鹽氧化有效地裂解[47]。Qian 等人發現 UV-PS 在氯存在的情況下，無法有效降解 PFOA，只有當 Cl^- 完全轉化為 ClO_3^- 之後，PFOA 才會被降解[48]。Lutze 等人使用 185 nm 梅燈活化過硫酸鹽，證實了硫酸根自由基降解和礦化 PFAs 的能力，並確定硫酸根自由基與 PFAs 的反應非常緩慢($\sim 10^4 M^{-1}s^{-1}$)，因此透過 UV-PS 產生硫酸根自由基所需的能量非常高，降解 90% 的 PFAs 需要 $55 kW \cdot h \cdot m^{-3}$ [49]。

2.2.1.2 光化學氧化法

由於 PFOA 在紫外光範圍內基本都有吸收，尤其是在 200 nm 以下的紫外光範圍內有較強的吸收作用，可直接使 PFOA 發生光解；在 200~600 nm 也有較弱的吸收。Chen 等人研究了 185 nm 和 254 nm 紫外光對 PFOA 的降解作用，結果表明，185 nm 的紫外光對 PFOA 有明顯的脫氟作用，在 185 nm 紫外光的輻照下，反應 2h，PFOA 的脫氟率可達 17.1%，降解率可達 61.7%；然而在 254 nm 紫外光的輻照下，PFOA 幾乎沒有降解[50]。

研究表明，光催化劑的引入也能夠對 PFOA 的降解起到一定的促進作用。光催化反應的基本原理是利用半導體物質在適當波長的光源照射下，使半導體

價帶(Valence Band,VB)上的電子激發至導帶(Conduction Band,CB)，而價電帶上留下一個電洞，形成電子電動對(Electron-hole pair)。電子電洞在經由晶體表面氧分子及水分子為媒介，產生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)及氫氧自由基($\cdot\text{OH}^-$)，進而氧化有機物質，達到去除污染物的效果[51]。

Kutsuna 等利用 TiO_2 作為光催化劑，對 PFCAs 的前驅物氟調聚物醇(FTOHs)進行了光催化降解研究。研究發現，在波長大於 290 nm 的光照下，空氣氛圍內，FTOHs 可依次被降解為 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHO}$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}\text{COF}$ ($n = 2, 3$) 和 COF_2 ，最終都會礦化為 CO_2 和 F [52]。Dillert 等研究了以 TiO_2 為光催化劑，對全氟化合物 (PFCAs) 的降解。實驗發現，在氧氣氛圍內， TiO_2 作為光催化劑，可使 PFCAs 全部礦化為 CO_2 和 F [53]。

2.2.1.3 電化學氧化法

電化學氧化技術目前主要被應用於燃料、氨氮以及垃圾滲濾液等污水處理[54, 55]，但是對 PFAs 廢水的研究較少，基本處於起步研究階段。電化學體系降解污染物的基本機制是電極上有機物的電子轉移、自由基氧化以及水解作用。2008 年，Cart 等最先報導了 BDD 電極對 PFOS 的降解，研究發現，電流密度為 20 mA/cm² 時，經過 5.3 min 的電解，PFOS 就能夠被全部降解，並且 PFOS 的脫氟率達到 64.7~82.3%[56]。Lin 等對比研究了 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/MnO}_2$ 三種電極材料對 PFOA 的降解。結果發現，在 PFOA 初始濃度為 100 mg/L，電流密度為 10 mA/cm²，電解液 NaClO_4 為 10 mmol/L 的條件下，反應 90 min 後， $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/MnO}_2$ 三種電極材料對 PFOA 的降解率分別為 90.3%、91.1%、31.7%，脫氟率分別是 72.9%、77.4%、45.6%[57]。Ma 等研究了利用 Yb 浸漬 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ 作為電極材料對 PFOA 進行降解，在最優條件下，電化學反應 150 min 後，PFOA 的降解率可達 95%，脫氟率可達 76%[58]。Zhuo 等人研究了利用 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Bi}$ 作為陽極材料對 PFOA 的降解，結果表明，經過 2 h 的電解，初始濃度為 50 mg/L 的 PFOA 的降

解率可達 99 %以上[59]。由此可見，電化學氧化法降解 PFOA 的優勢在於體係可控性高且處理效率高，但電化學體系電極材料較為昂貴，能耗較大，運行成本高，且只適合小水量廢水的處理。



2.2.2 化學還原

PFAs 的還原降解通常涉及從還原劑到污染物的直接電子轉移以及氟離子的釋放，儘管能產生非氟化合物的機制非常理想，但動力學通常太慢或容易受到其他背景水中成分的不利影響[60]。經常被研究的化學還原方法有零價鐵(Zero valent iron, ZVI)及高級還原法(Advanced Reduction Processes, ARPs)。

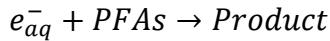
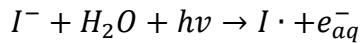
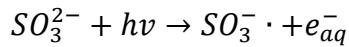
2.2.2.1 零價鐵(Zero valent iron, ZVI)

零價鐵是非常強的還原劑 ($E^0 = -0.447\text{ V}$)，因此可以成功地還原降解各種環境污染物。Hori 等人於 2006 首次將零價鐵使用於降解 PFAs，在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 加壓反應器中加入鐵粉，該方法可以有效降解 PFOS 和其他短鏈(C2~C6)全氟烷基磺酸鹽，並成功應用於降解半導體製造中使用的抗反射塗層劑中所含的全氟辛烷磺酸。

為了改善 ZVI 並使其能運用於環境中，近年來零價鐵的研究著重在兩個方向[60]：(i) 開發奈米級零價鐵(nZVI)；(ii) 將零價鐵與其他材料結合。水溶性的氨基鎂粘土(Mg-aminoclay, MgAC)已被用作合成納米零價鐵的穩定劑，與未塗層的納米零價鐵相比，MgAC 塗層的納米零價鐵於水處理中的應用顯示出更高的可行性，使用 MgAC 塗層的納米零價鐵成功降解 PFOA 和 PFOS，在 20 分鐘的反應時間後降解率達到 34%[61]。ZVI 結合生物炭(biochar)比單獨使用 ZVI 和生物炭更為有效，並且隨著碳鏈長度的降低，去除率跟著降低，由於 ZVI 和生物炭的成本較低，因此 ZVI 和生物炭結合是一種在環境條件下從水中去除 PFAs 成本可行且環境可持續的方法[62]。

2.2.2.2 高級還原法(Advanced Reduction Processes, ARPs)

ARPs 類似於 AOPs，通常結合活化方法和化學劑來產生高度活性的還原自由基，透過紫外線活化亞硫酸鹽、碘化物等還原劑，來產生水和電子[63]。



一般認為水合電子是引起 ARPs 過程中 PFAs 降解的主要自由基[64]。這種自由基是一種強還原劑，會導致 C-F鍵的斷裂和脫氟，並最終產生非氟化合物[65]。由於 ARPs 能夠有效破壞水中不同的 PFAs，因此近年來受到了特別關注[64]。

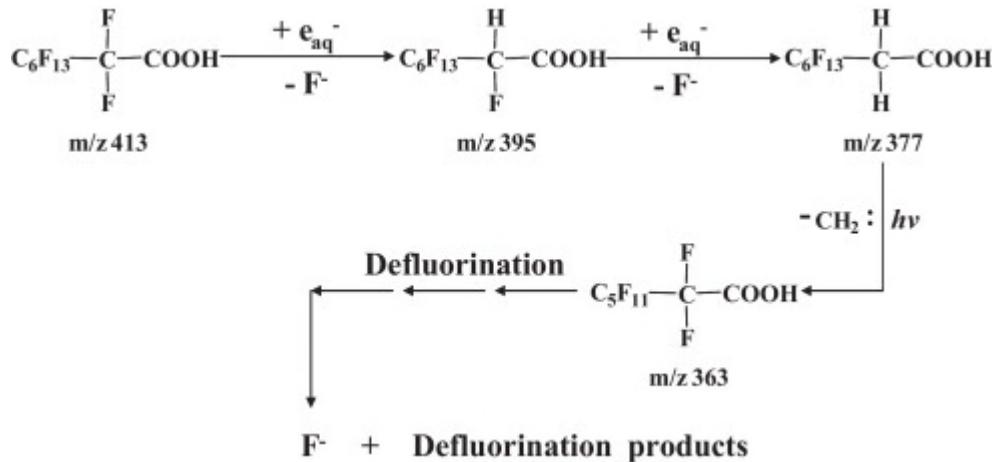


圖 2-3 PFOA 還原降解途徑[65]

2.2.3 吸附法

吸附法是將有機污染物從一相轉移到另一相，相當於污染物的暫時轉移，並不能分解污染物，從而到達徹底去除的效果。Tsai 等研究了電微濾對於工業廢水中 PFOA 和 PFOS 的處理，實驗結果表明，70% 以上的 PFOA 和 PFOS 可被過濾，而當水體中質子濃度和離子強度增加時，PFOA 和 PFOS 的去除率降低[66]。

Higgins 等對不同鍊長的 PFAs 在自然沉積物上的吸附行為進行研究，結果

表明，沉積物中的有機碳含量、官能團以及 PFAs 自身的鍊長會影響沉積物對 PFAs 的吸附行為。研究還發現，沉積物對 PFAs 的吸附主要是靜電作用，增加沉積物中的 Ca^{2+} 濃度、降低介質中的 pH 有利用沉積物對 PFAs 的吸附行為 [67]。Zhou 等研究了污水處理廠活性污泥對 PFOA 和 PFOS 的吸附行為，研究發現，活性污泥對 PFOA 和 PFOS 的吸附行為 11 h 就可達到平衡，其中 pH 值和 Zeta 電位對吸附行為有一定的影響，因為活性污泥對 PFOA 和 PFOS 的吸附主要是依靠靜電作用。同時，疏水性作用對吸附行為也有一定的影響，活性污泥對 PFOS 的吸附能力高於對 PFOA 的吸附能力[68]。

2.2.4 薄膜過濾

Tang 等人於 2006 年使用 RO(Reverse Osmosis)膜處理半導體光刻工藝產生的廢水，原始廢水中測得的 PFOS 濃度約為 1650 mg/L，結果表明，在 0.5 至 1600 ppm 的進料濃度範圍內，使用聚酰胺商用 RO 膜對 PFOS 的截留率都超過 99%[69]。Tang 等人於 2007 年使用商用 RO 膜和 NF(Nano-Filtration)膜處理 PFOS，結果表明，NF 膜比 RO 膜具有更低的 PFOS 截留率，RO 膜的去除效率優於 99%，而 NF 膜的去除效率為 90-99%[70]。

2.2.5 生物降解

生物降解是一個較為複雜的過程，同時微生物菌種的篩選和馴化較為困難，因此，關於微生物降解 PFAs 的研究較少。Remede 等人於 1996 年研究了微生物分別在好氧和厭氧條件下對 PFOA 的降解效果。研究發現，在經過 2.5 個月的降解後，PFOA 的濃度有所降低，但是沒有檢測到 PFOA 降解的中間產物，Remede 等人認為，PFOA 濃度的減少可能是由微生物吸附引起的，並不是實質上的降解，因此，此次研究並不能成為微生物降解 PFOA 的有力證據[71]。薛等人於 2004 年通過以 PFOA 為基質，對污泥進行培養、馴化，篩選出以 PFOA 為唯一碳源的微生物，來研究微生物對 PFOA 的分解效果，薛等人利用 LC/MS 對

水樣進行了檢測，結果發現，有新的物質生成，該物質是由 PFOA 分子中與羧基相鄰碳原子上的一個氟被氫取代所得，這表明微生物對 PFOA 有一定的降解作用，但是降解產物還不是很明確，需要進一步分析確定。這次的研究是對微生物降解 PFOA 的一個突破性的研究，但是在此過程中，PFOA 降解不完全，同時耗時較長[72]。由於早年認為生物降解對 PFAs 是無效的，因此過去研究主要著重在物理化學方法對持久性 PFAs 的降解。隨著人們對生物修復的興趣日益濃厚，近年的研究結果表明，越來越多的 PFAs 物種是可生物降解的。在實驗室條件下，混合培養和純微生物物種在降解某些 PFAs 顯示出巨大的潛力，儘管它們無法透過單一的生物降解途徑完全降解[73]。

2.2.5.1 細菌降解

細菌在好氧或厭氧條件下都會降解 PFAs，但好氧生物降解的研究更為頻繁。大多數現有文獻講述了在實驗室條件下使用從活性污泥、消化污泥、土壤或沉積物中獲得的混合培養物進行 PFAs 的降解。

Pseudomonas sp.似乎是降解 PFAs 的良好物種，Kwon 等人於 2014 年首次使用 *Pseudomonas aeruginosa* strain HJ4 將 67% 的 PFOS 降解為 PFBS 和 PFHxS[74]。Chetverikov 等人於 2017 年使用 *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D [75] 降解 75% 土壤中的 PFOS，並能~100% 降解礦物培養基(mineral medium)中的 PFOS。Yi 等人於 2016 年從全氟化合物污染的土壤中分離出一株細菌菌株 *Pseudomonas parafulva* strain YAB1，該菌株對 PFOA 的降解效率為 13~48%[76]。Huang 等人於 2019 年發現了 *Acidimicrobium* sp. Strain A6 對於 PFOA 和 PFOS 具有獨特的生物降解模式，在 Feammox 過程中 PFOA 和 PFOS 可以作為電子受體。

表 2-4 生物降解全氟化合物之相關研究

污染物	微生物	條件	降解效率	持續時間(天)	參考資料
PFOA	<i>Acidimicrobium</i> sp.	厭氧	PFOA :	100	[77]

PFOS	strain A6		63% (0.1 mg/L) 50% (100 mg/L) PFOS： 60% (0.1 mg/L) 47% (100 mg/L)		
PFOA	<i>Pseudomonas parafulva</i> strain YAB1	好氧	48%	5	[76]
PFOS	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> strain HJ4	好氧	67%	2	[74]
PFOS	<i>Pseudomonas</i> <i>plecoglossicida</i> 2.4-D	好氧	75%	90	[75]

2.2.5.2 真菌降解

除了細菌，真菌也是生物降解的主要群體，Tseng 於 2012 年評估了兩種木質素分解真菌(*Phanerochaete chrysosporium* 和 *Aspergillus niger*)、四種 oxygenase-expressing 細菌、分離自 AFFF 污染場地的 5 株真菌和 2 株好氧細菌，*Phanerochaete chrysosporium* 被認為是最有效的一種，能夠在 28 天內將約 50% 的 6:2-FTOH 和 70% 的 8:2-FTOH 轉化為 6:2 FTOH，包括 5:3-酸、5:2-sFTOH、PFHxA 等作為主要代謝物[78]。Merio 等人於 2016 年揭露了一些關於真菌生物降解 PFAs 的訊息，*Phanerochaete chrysosporium* 能將 32~43% 的 6:2-FTOH 轉變為 5:3-酸，*Gloeophyllum trabeum* 和 *Trametes versicolor* 能以很慢的速率將 6:2-FTOH 降解為 5:3 acid、6:2-FTUCA、5:2-酮、5:2-sFTOH、PFHxA 等混合產物，這意味著真菌能將 PFAs 降解為其他含氟較少產物[79]。

2.2.6 混凝(Coagulation)

混凝已廣泛應用於飲用水和廢水處理過程中，以去除各種顆粒物和天然有機物(NOM)。混凝過程受水中存在的有機成分（包括懸浮、膠體和溶解有機物）的性質影響。通過添加水解金屬鹽，如明礬和氯化鐵進行混凝，主要包括：(i)

小懸浮和膠體顆粒物的不穩定；(ii) 部分膠體和溶解的 NOM 吸附或反應到顆粒上；(iii) 產生絮狀顆粒，這些顆粒流過待處理的水，在沉降時將小的懸浮、膠體和溶解物質纏住。在混凝過程中，PFOA 吸附到新形成的細小的氫氧化鋁絮凝物上，然後通過去除沉澱絮凝物來達到去除 PFOA 的效果。

在 Deng 等人的研究中表明由於 SS 具有高吸附性 PFOA 的親和力，大多數 PFOA 被吸附在顆粒上，並通過凝結過程去除 SS 而達到去除 PFOA 的效果[80]。在 Xiao 等人的研究中則表明，PFOA/PFOS 的主要去除機制是吸附在混凝初始階段新形成的細小氫氧化鋁絮狀物上[81]。Bao 等人對 PFOA/PFOS 的混凝去除機制做出了描述，如圖 2-1 所示詳細機制包括：(i) 單體陽離子物質與有機分子的陰離子位點結合；(ii) 聚合陽離子物質的結合；(iii) 吸附在表面帶正電荷的絮狀物上；(iv) 嵌入沉澱中[82]。

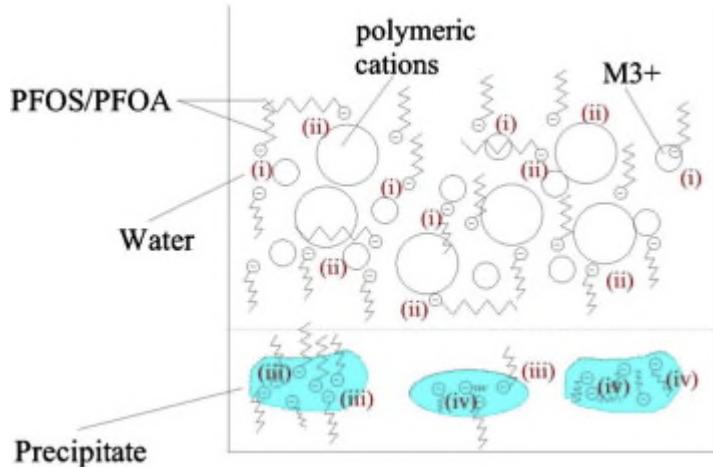


圖 2-4 PFOS 和 PFOA 混凝機制示意圖[82]

2.2.7 泡沫浮除(foam/froth flotation)

泡沫浮選是選礦工業中應用最廣泛的分離方法之一，用以固液分離和將懸浮的礦物顆粒分離出來。磨碎的礦石的含水漿料添加捕集劑，捕集劑極性部分附著在礦石顆粒上，非極性部分形成疏水層，最後顆粒通過氣泡被帶到水面，形成泡沫，回收泡沫即可得到濃縮的目標礦物。在 Lee 等人 2017 年的研究中，

利用三價陽離子金屬離子(Al^{3+} 、 Fe^{3+})為收集劑，金屬離子與 PFOA/PFOS 結合使其能形成穩定泡沫，成功的以浮除的方式回收濃縮的 PFAs，但由於這些三價陽離子只有在酸性環境中才是自由離子，故需在 $\text{pH} < 4$ 的條件下操作才能得到理想的回收率[1]。



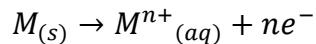
2.3 電混凝浮除

電混凝浮除法是一種將電化學應用於浮選和混凝的多機理處理方法，其過程涉及氧化和還原反應，以及表面和界面化學。該過程包括電混凝 (Electrocoagulation, EC) 及電浮除 (Electroflotation, EF)。EC 廣泛用於水和廢水處理系統，EC 的特點是易於操作、減少污泥產生且無需添加額外的化學品。只需要很少的改造 EC 就能替代傳統的化學混凝，使現有的處理廠更有效率，並解決由化學混凝引起的許多問題。EF 透過電解水產生極小的氣泡，與傳統的曝氣浮選 (dispersed-air flotation, DAF) 相比能更好地回收超細顆粒，具有浮選效率高、裝置緊湊、操作方便、維護簡單等優點[83, 84]。ECF 已被有效地應用於各種水處理問題。

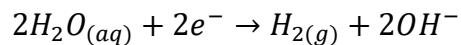
電混凝浮除法在反應過程中主要涉及以下六種機制[85]：

1. 電解作用

陽極會發生氧化反應，釋出水溶性的金屬離子(M^{n+})。



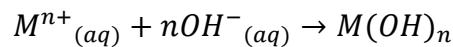
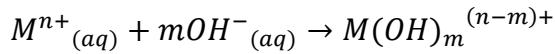
陰極會發生還原反應，使 H_2O 水解產生 H_2 及 OH^- 。



其中 H_2 氣泡會上浮產生浮除作用，而 OH^- 會提高反應溶液的 pH 值。

2. 混凝作用

前述電解作用會在陽極產生水溶性的金屬離子(M^{n+})，金屬離子會水解形成各種金屬氫氧化物絡合物和中性氫氧化物沉澱，如下所示：



可溶性和膠體污染物可以通過吸附、離子絡合或與膠羽表面的活性位點進行離子交換等方式，最終與膠羽一同被去除，而膠羽可透過沉澱或氣泡浮除的方式去除。

3. 浮除作用

在電解反應過程中，由於水解作用會在陰極產生氫氣氣泡，水中的雜質將附著在氣泡上，上浮後透過移除氣泡，達到去除污染物效果。電浮除的能夠產生非常細小的氣泡($<100 \mu\text{m}$)，這可以提高細顆粒的浮除性能[84]，並可透過調整電流密度來控制氣泡的產生量以達到最佳的去除效率[86]，因此具備高度自動化的潛力。

4. 電泳作用

當在兩極上施加電壓時，由於正負帶電粒子會排列，因此產生了電泳作用(Electrophoresis)，使得水中的帶電粒子往單一方向移動，此作用會產生微小粒子的碰撞，在攪拌時可忽略此作用。

5. 極化作用

極化作用可將原本相斥或不帶電、不互相吸引之粒子，全部轉化為相互吸引之粒子，從而使水中之液體分子、固體微粒、浮游氣泡等雜質產生極化現象，若再加以適當攪拌，便會使互相吸引之粒子迅速結合成團，藉此快速與水分離。



6. 電濃縮作用

當極板通電時會吸引溶液中帶相反電荷的離子，形成電雙層使相反電荷離子有濃縮的現象，使化學反應在較高的濃度下進行，提高反應效率。

2.4 影響電混凝浮除之參數

2.4.1 電極材料

電極材料是影響 ECF 的重要參數之一，不僅會影響 ECF 的性能和效率，而且與 ECF 的成本直接相關。電極依材質可以分為惰性(inert)和活性(active)兩大類，後者也稱為犧牲電極(sacrificial electrode)。在 EC 的情況下，去除效率與陽極氧化過程中釋放的金屬離子直接相關，因此應選擇具有較高電荷價數的金屬離子作為混凝劑，因為它們的電雙層壓縮作用更大，從而增強了污染物的絮凝效果[87]。鐵和鋁是廢水處理常用的電極，因為它們易於獲得、成本低且溶解性更好。在 EF 情況下，電極的主要作用為產生浮除過程中所需要的氣泡，因此惰性電極如鉑、石墨、鈦或不鏽鋼，更常用於電浮除中[88]。

2.4.2 電極排列方式

電極的排列方式會影響到 ECF 的去除效率、能耗以及成本。常見的配置有三種(如圖 2-5 所示)：(a) 單極並聯(monopolar electrodes in parallel connection, MP-P)、(b) 單極串聯(monopolar electrodes in series connection, MP-S)、(c) 雙極串聯(bipolar electrodes in series connection, BP-S)。許多的研究人員已經比較了單極和雙極配置的污染物去除效率和運行成本，結果可以總結為單極配置具有較低的運行成本，但在某些情況下，雙極配置可以實現更高的污染物去除率，這可能是由於額外的副反應[89]。

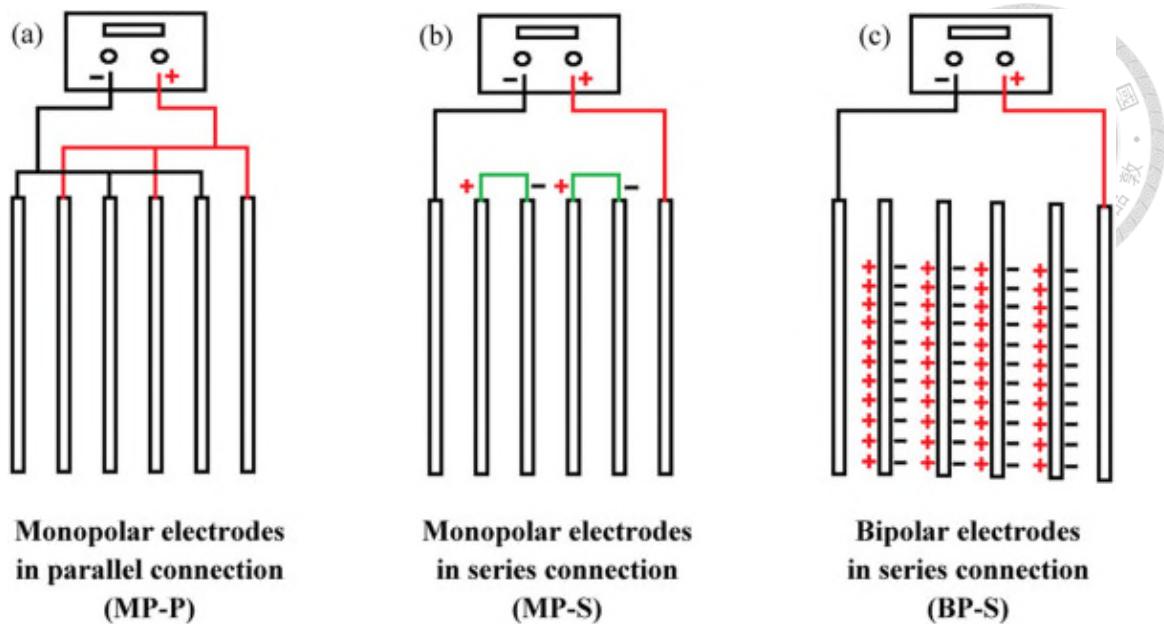


圖 2-5 常見電混凝電極排列：(a) 單極並聯、(b) 單極串聯、(c) 雙極串聯[89]

2.4.3 極板間距

兩個電極之間的空間也會影響電解反應器中的反應，在電解過程中，由於溶液中離子具有不同的遷移率，靠近陰極的溶液會變得更加濃縮，這種影響也可以通過攪拌來減少[90]。在電解過程中，電極間的間隙部分被氣體填充，這增加了其電阻，由於歐姆電位降(Ohmic potential drop)與電極間距成正比，減小間距對於降低 ECF 能耗具有重要意[91]。

2.4.4 電流密度

電流密度在 ECF 中非常重要，因為它是唯一可以直接控制的工作參數。由於EC 系統是電解反應，因此通過改變電流來控制陽極金屬離子的產生速率，而陽極離子量又與絮凝物有關進而影響污染物之去除率[91]。對 EF 系統而言，電流密度影響產生的氣泡大小，進而影響 EF 系統的處理效率。電解氣泡尺寸隨著電流密度的增加而減小，但是當施加的電流密度超過閾值時，成核的小氣泡會聚結並產生較大的氣泡並降低處理效率。

可以從法拉第電解定律推導出電流與電極材料溶解量的簡單關係：

$$w = \frac{i \times t \times M}{e \times F}$$

其中，w：理論產生的陽極溶解量(g)，i：電流(A)，t：時間(s)，M：電極材料的分子量(g/mol)，e：轉移電子數，F：法拉第常數(96500 C/mol)。最高電流密度並不是運行反應器的最有效模式，電流密度總是必須在操作成本和溶液 pH 值、溫度、流速等條件之間權衡，才能得到最有效的操作模式。



2.4.5 電解液濃度

導電率取決於溶液中電解質濃度，隨著廢水電導率的增加，在相同電位下電流減小，即廢水的電導率越高，ECF 的能耗和運行成本就會越低。NaCl 為最常選擇之電解質，因其價格便宜且毒性低又可提高處理效率及降低能耗之優點。

2.4.6 初始 pH 濃度

溶液的 pH 值在電化學和化學凝固過程中起著重要作用。pH 對溶液的電導率、電極的溶解、氫氧化物的形態和膠體顆粒的 zeta 電位有影響。由於鋁、鐵陽離子和氫氧化物會導致膠體不穩定，因此在酸性、中性和弱鹼性 pH 值下會形成有效的凝結劑。然而，在 EC 處理過程中，pH 值會增加，使其成為一個不斷變化的參數；因此，EC 系統的機理研究很難進行。

2.4.7 攪拌速度

對於凝結來說攪拌是必不可少的，因為小絮凝物必須通過促進傳質並彼此接觸而移動，以便使小絮凝物凝聚形成大絮凝物。如果不攪拌或混合，絮凝效果將非常緩慢且不可控制，但如果過於密集攪拌則伴隨著高的剪切力，會造成絮凝物之尺寸破碎，造成去除率下降。



2.5 電混凝去除全氟化合物

電混凝去除 PFAs 已有許多研究，但對同時發生的電浮除效果並未有任何的描述，以表 2-3 為各文獻整理出不同金屬極板在不同條件下對 PFAs 之去除率。電混凝去除全氟化合物最初見於 2011 年，Baudequin 等人使用逆滲透結合電混凝過濾來處理含 PFAs 的消防廢水，使用電混凝過濾對 PFAs 的去除率可達 71%~77%，經過濾後的溶液再透過逆滲透處理可以達到 99.94%~99.97% 的去除率[92]。在 2014 年 Zhang 等人單獨使用電混凝來處理垃圾掩埋場的滲漏液，PFAs 濃度在幾奈克到幾百奈克不等，平均去除率 PFHxA 65.1%、PFHpA 58.5%、PFOA 75.2%、PFNA 33.8%，然而在電混凝處理過後，PFUnA 和 PFDoA 濃度分別增加了 20.2% 和 18.6%，這可能是源自於前驅物的降解[93]。Lin 等人於 2015 年使用電混凝處理合成的含 PFAs 廢水，鋅電極在去除 PFOA 方面遠比鋁、鐵、鎂更有效，單位鋅溶解量能吸附更多的 PFOA，在最佳條件下 10 min 可以去除 96.7% 的 PFOA[94]；Yang 等人使用鐵電極通過電混凝有效去除水溶液中的 PFAs，Yang 等人認為電解 1 mol 鐵電極僅需要 2 mol 電子，而電解 1 mol 鋁電極需要 3 mol 電子，因此在相同電量的情況下，鐵電極能提供比鋁電極更多的膠羽來吸附 PFAs，使用鐵電極對 PFAs 的去除率高於鋁電極，經過 90 分鐘鐵電極對 PFOA 去除率達~90% 而鋁電極僅有 57.5%[95, 96]；Liu 等人於 2018 年使用週期反向電混凝(periodically reverse electrocoagulation, PREC)研究不同電極組合對 PFOA 的去除效果，Al-Zn、Zn-Zn 和 Fe-Al 電極在 20 min 時 PFOA 的去除率分別達到 99.3%、95.4% 和 91.3%，Liu 等人認為這是由於氫氧化鋅膠羽對 PFOA 的吸附能力優於氫氧化鋁與氫氧化鐵[97]；Kim 等人發現提高電流密度，可以提升使用鐵電極時對 PFOA 的去除效率，將電流密度由 $2.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 時，6 小時的去除效率由 10% 提升至 100%，並觀察到 PFPeA、PFHxA 和 PFHpA 等短碳鍊副產物的產生[98]。

表 2-5 不同金屬極板在不同條件下對 PFAs 之去除率

電混凝技術	極板種類	污染物	最佳條件	污染物去除率	參考文獻
EC	Al	landfill leachates	電流密度 = 35 mA/cm ² t = 45 min distance = 1 cm four pairs	PFHxA : 65.1% PFHpA : 58.5% PFOA : 75.2% PFNA : 33.8%	[93]
EC	Fe、Al、Zn、Mg	PFOA	C ₀ = 0.5 mM I = 0.1 A pH = 5 t = 10 min	Zn : 96.7% Al : 11.3% Fe : 10.6% Mg : 3.6%	[94]
EC	Fe、Al	PFOA	C ₀ = 0.25 mM 攪拌速度 = 180 rpm 電流密度 = 25 mA/cm ² t-Fe = 50 min t-Al = 10 min	Fe : ~90% Al : 57.5%	[95]
EC	Fe、Al	PFOA	C ₀ = 0.24 mM 攪拌速度 = 180 rpm 電流密度 = 37.5 mA/cm ² pH < 3.77	Fe : 93 % Al : 52 %	[96]
EC	Zn-SS Zn-Al	PFOA	C ₀ = 0.48 mM NaCl = 20 mM pH = 3.6 電流密度 = 0.5 mA/cm ²	SS : 99.7 % Al : 98.1 %	[99]
PREC	Al-Zn	PFOA	C ₀ = 0.002 mM 電壓 = 9 V 攪拌速度 = 500 rpm 反轉時間 = 10 s	99.6	[97]
EC	Fe	PFOA	C ₀ = 0.024 mM NaCl = 35 mM 電流密度 = 80 mA/cm ²	92%	[98]

2.5.1 電混凝去除全氟化合物之機制

Lin 等人於 2015 年的研究中分四部分探討了可能的去除機制：(1) PFAs 的頭部基團-COO⁻或-SO₃⁻可以透過配位基交換(ligand exchange)取代 AlOOH 等金屬氧化物上的羥基，但 PFOA 吸附後氫氧化鋅膠羽表面的羥基密度沒有明顯變化，因此 Lin 等人認為基於羥基的配位基交換對 PFOA 在金屬氫氧化物上的吸附作用很小；(2) 在電混凝過程的初始階段，氫氧化鋅膠羽上的界達電位略微為負，由於 PFOA 與氫氧化鋅膠羽之間的靜電相互作用是排斥的，且初始 pH 值 PFOA 的去除幾乎沒有影響，因此 Lin 等人認為 PFOA 在氫氧化鋅絮狀物上的吸附並非歸因於靜電吸引力；(3) 碳鍊長短顯著影響 PFAs 的吸附，氫氧化鋅膠羽對 PFAs 的吸附能力隨著 PFAs 鍊長的增加而增加，因此疏水相互作用對 PFAs 在氫氧化鋅膠羽上的高吸附能力起著關鍵的作用；(4) PFAs 由於其親疏水特性，長鏈的 PFAs 會累積在氣液界面，但電混凝後以低頻超聲波進行脫氣處理，吸附的 PFOA 不會被釋放出來，因此氫氧化鋅膠羽吸附的氫氣泡對 PFOA 的吸附沒有貢獻[94]。

2.6 界面活性劑

界面活性劑(Surfactant)是”Surface Active Agent”縮寫。界面活性劑通常是兩親有機化合物，通常具有疏水尾部(Hydrophobic group)和親水頭部(Hydrophilic group)，當一個具有兩親結構的分子溶於水中時，疏水基團會改變溶劑的結構，使體系的自由能增加，此時體系會做出響應以減少疏水基團與溶劑之間的接觸，一些界面活性劑會被趕到體系界面，以疏水基團遠離溶劑的方式排列，這種排列方式減少了界面上彼此互相接觸之兩相間的差異性，從而導致溶劑的表面張力降低。另一方面，親水基團的存在，又防止了界面活性劑作為單獨的相被完全從溶劑中被排出。界面活性劑這種親水/疏水的兩親結構，不僅引起界面活性劑在界面聚集並降低表面張力，並且會導致界面活性劑在界面以親水基團位於

水相、疏水基團遠離水相的方式定向排列。

界面活性劑通常分為四類，根據其親水頭部中存在的電荷形式分類如下：陰離子（帶負電）、陽離子（帶正電）、非離子（不帶電）和兩性（在中等 pH 值下同時存在正電荷和負電荷），對於每個分類，可以根據親水頭的官能基團進行細分。最常見的陰離子界面活性劑是帶有磺酸鹽(RSO_3Na^+)或羧酸鹽(RCOO^-Na^+)的界面活性劑；對於陽離子界面活性劑，季銨鹽($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$)被廣泛使用；非離子界面活性劑主要來源於醇、烷基酚和胺與環氧乙烷或環氧丙烷的反應；兩性界面活性劑，主要以長鏈氨基酸($\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$)為代表。

2.6.1 界面活性劑的自組裝(self-assembly)

從分子結構來看，疏水基團在水溶液中總是傾向於脫離極性的水環境，因此在極低濃度下，界面活性劑會自發的吸附到氣液界面，形成定向排列的單分子層，當濃度達到臨界膠束濃度(critical micelle concentration,CMC)時，界面活性劑於界面吸附達到飽和，此時為了使疏水基團盡可能地脫離水環境，界面活性劑於水溶液中自發的行程以親水基團朝向水，疏水基團朝向內部的聚集體，此一過程稱為自組裝(self-assembly)。這些聚集體稱為膠束(micelle)，膠束根據化學結構和環境條件形成各種形狀的膠束，包括球形、圓柱形和盤形（圖 2-5）。當一個圓盤狀的膠束生長呈彎曲狀並變成一個內部含有溶劑的球體時，這種聚集體稱為囊泡(vesicle)[100]。

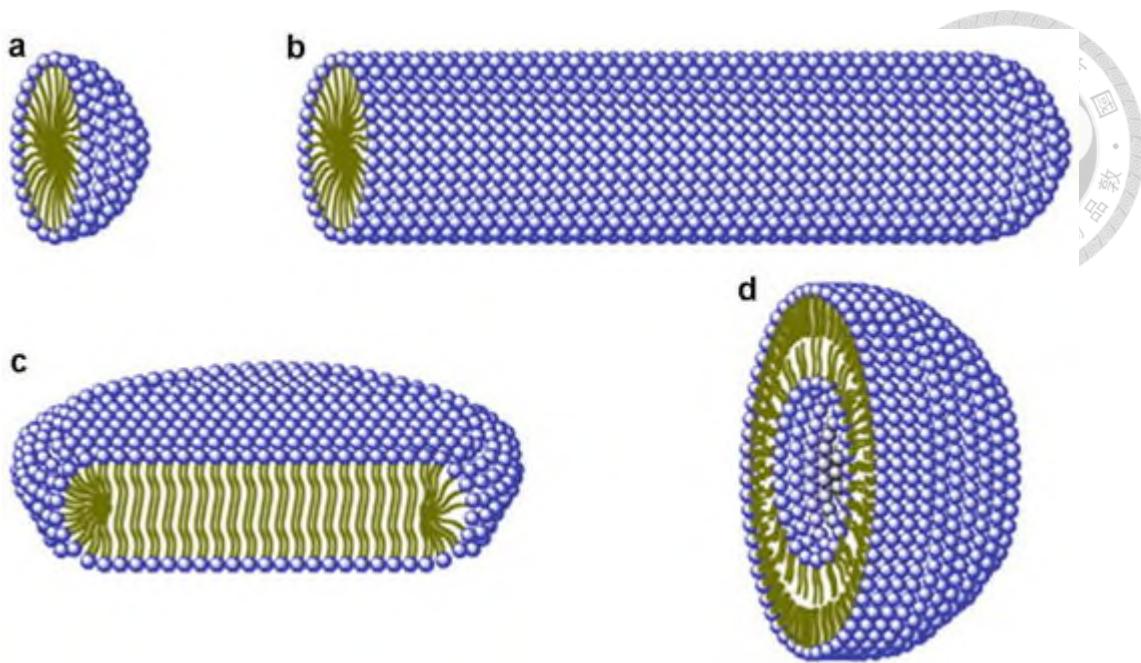


圖 2-6 各種膠束型態(a)球型膠束、(b)棒狀/圓柱膠束、(c)圓盤膠束、(d)囊泡

[100]

PFAs 由於其兩親特性在水溶液中亦會自組裝形成膠束，其 CMC 值取決於 PFAs 的烷基鍊長度、親水頭基以及水溶液中的其他離子添加劑。與長鍊 PFAs 相比，短鍊 PFAs 更具親水性，因此具有更高的 CMC 值[101]。PFAs 劑膠束的大小和結構很大程度上取決於界面活性劑疏水鍊的長度，PFAs 膠束的尺寸隨著界面活性劑碳鍊長度的增加而增加；與碳鍊長度相同的烴類界面活性劑，氟化羧酸鹽界面活性劑具有較低的 CMC 和較大的締合數，這是因為氟化界面活性劑具有較大的疏水性和較小的官能基電荷；添加鹽類亦會影響水溶液中 PFAs 膠束結構，與普通水相比，添加 NaCl 會降低 CMC 值，並使膠束尺寸增大[102]。Chen 等人利用自組裝效應，開發了一種三元自組裝膠束複合材料，由光敏物質 (indole acetic acid, IAA)、陽離子界面活性劑 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 和污染物 (PFAs) 組成，帶正電荷的 CTAB 界面活性劑充當橋樑，以減少帶負電荷的 IAA 和 PFAs 之間的排斥，形成濃度遠低於其 CMC 的膠束，膠束可以濃縮 IAA 和 PFAs，增加它們的反應機率，由於膠束中從 IAA 到 PFAs 的快速水合電子轉移，即使在環境條件下，PFAs 的降解和脫氟效果也大大增強[103]。



2.6.2 陰離子/陽離子界面活性劑的二元混合

目前已知，大多數陽離子-陰離子界面活性劑的混合體系，在高水含量的情況下，等摩爾混和時會沉澱。在非等摩爾濃度下，混合物形成不同大小和形狀的膠束、封閉的雙層囊泡和稀薄的層狀相[104]。在家用市場上有許多界面活性劑混合物的例子，協同作用隨電荷差程度的增加而增加，較高的增效作用是通過混合陰離子和陽離子界面活性劑獲得的。當少量陰離子或陽離子界面活性劑添加到水溶液中時，它們僅作為單體(monomer)存在於溶液中，當濃度增加並達到臨界膠束濃度時，膠束開始形成，然而，如果陰離子和陽離子單體的濃度都超過溶解度積，就會發生沉澱(圖 2-6)[105]。

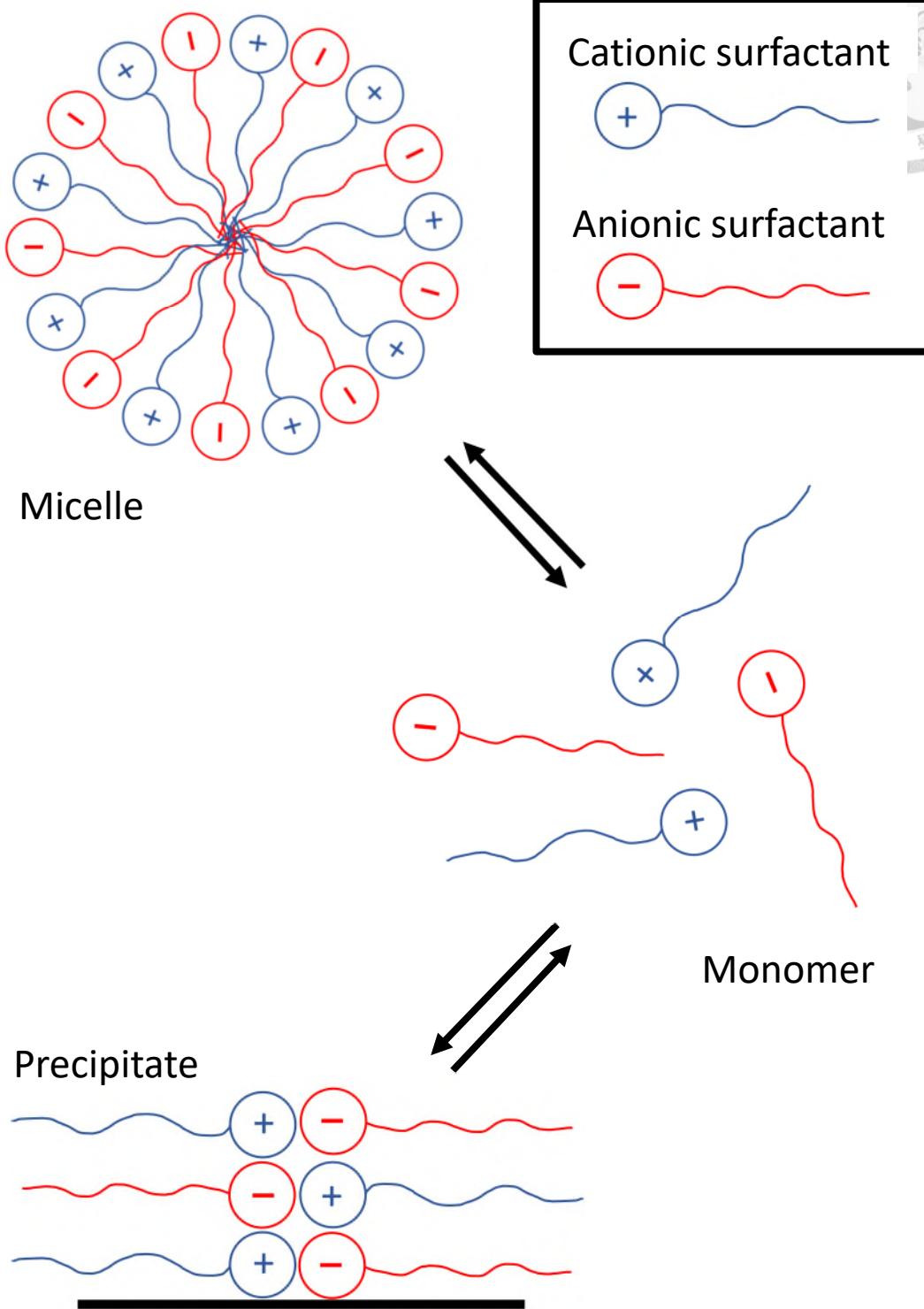
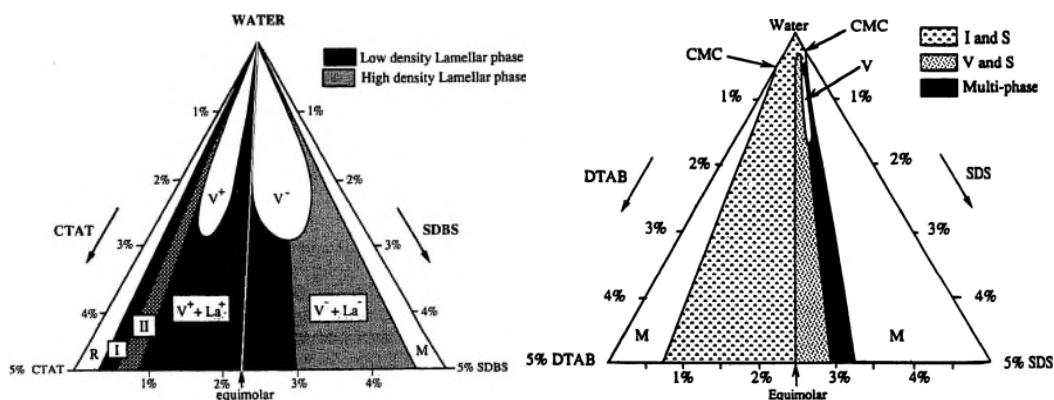


圖 2-7 陽離子/陰離子混合體系中的基本平衡示意圖

陰離子和陽離子界面活性劑的混合物呈現出許多獨特的特性：它們的臨界聚集濃度(critical aggregation concentrations,CAC)比單一的純界面活性劑低得多，

它們通常比純界面活性劑更具界面活性，並且可以產生非單一成分的微結構（如囊泡和棒狀膠束）。對於陰離子/陽離子界面活性劑混合物，可以假設形成了假雙尾兩性離子界面活性劑，這意味著頭部基團的有效尺寸減小，疏水部分的體積增加。這將顯著影響界面活性劑的數量，導致純組分中的球形或圓柱形膠束轉變為混合界面活性劑體系中的囊泡或多層結構。囊泡相的程度取決於界面活性劑的結構：當兩種界面活性劑都是線性的且鍊長對稱時，沉澱相主導相行為，並且僅在較高濃度下觀察到膠束和囊泡。當界面活性劑是支化的和/或在尾基中含有大取代基時，泡狀相是穩定的。

圖 2-8 中顯示了三種不同的陰陽離子界面活性劑混合體系[105]：(1) CTAT/SDBS(C16 直鏈/C12 支鏈)；(2) DTAB/SDS(C12 直鏈/C12 直鏈)；(3) CTAB/SOS(C16 直鏈/C8 直鏈)。比較三元相圖時可以看出，當界面活性劑是支鏈或含有較大官能基時，沉澱區域相對於膠束和囊泡的沉澱區域來的少。另外，陰離子界面活性劑和陽離子界面活性劑碳鍊長度越接近，沉澱區域越寬。這就解釋了為什麼第一個三元相圖中有大面積的泡狀相和小的沉澱區。不對稱界面活性劑的混合物促進了相對於多層結構或沉澱物的囊泡的形成。這是由於不對稱鍊長不能有效地堆積到晶格中，從而限制了沉澱物的形成，即當尾長不同時，對於富含短尾界面活性劑的混合物，囊泡區域的範圍更大。



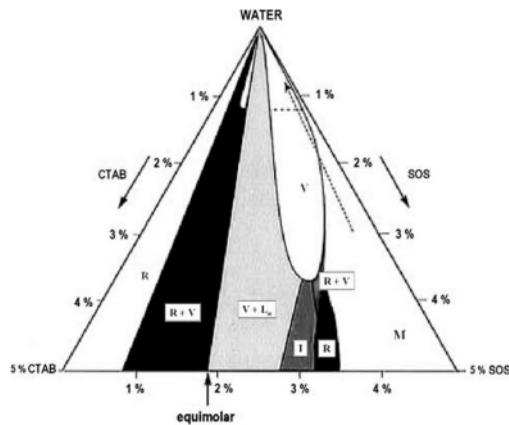


圖 2-8 三相圖(a)CTAT/SDBS、(b)DTAB/SDS、(c)CTAB/SOS[105]

2.6.3 二元混合物的協同作用

界面活性劑混合物的協同作用隨著它們之間電荷差異的程度而增加，這意味著陰離子和陽離子界面活性劑的混合物呈現出最高水平的協同作用。為了更好地理解這一點，進行了許多研究。

Lucassen-Reynders 等人研究了 SDS (十二烷基硫酸鈉) 和 DTAB (十二烷基三甲基溴化銨) 的幾種混合比例的表面張力[106]。圖 2-8 顯示了表面張力、濃度和混合比(SDS/DTAB)之間的關係。從圖中可以清楚看出，陽離子/陰離子界面活性劑混合物中出現了強烈的協同作用，要達到 50 mN/m 的表面張力，需要 $4.5 \text{ mol}/\text{m}^3$ 濃度的 SDS，然而為了達到相同的表面張力，僅需要 $9 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^3$ 的等摩爾混合物。在混合系統 $\text{R}^+\text{Na}/\text{R}^+\text{Br}$ 中，有四種可能的組合， NaBr 組合不具有非界面活性，電中性組合 R^+R^- 比 R^+Na 或 R^+Br 具有更高的表面活性，因此在給定濃度下 R^+R^- 的吸附將遠高於 R^+Na 或 R^+Br ，這種更高的吸附將導致更低的表面張力。

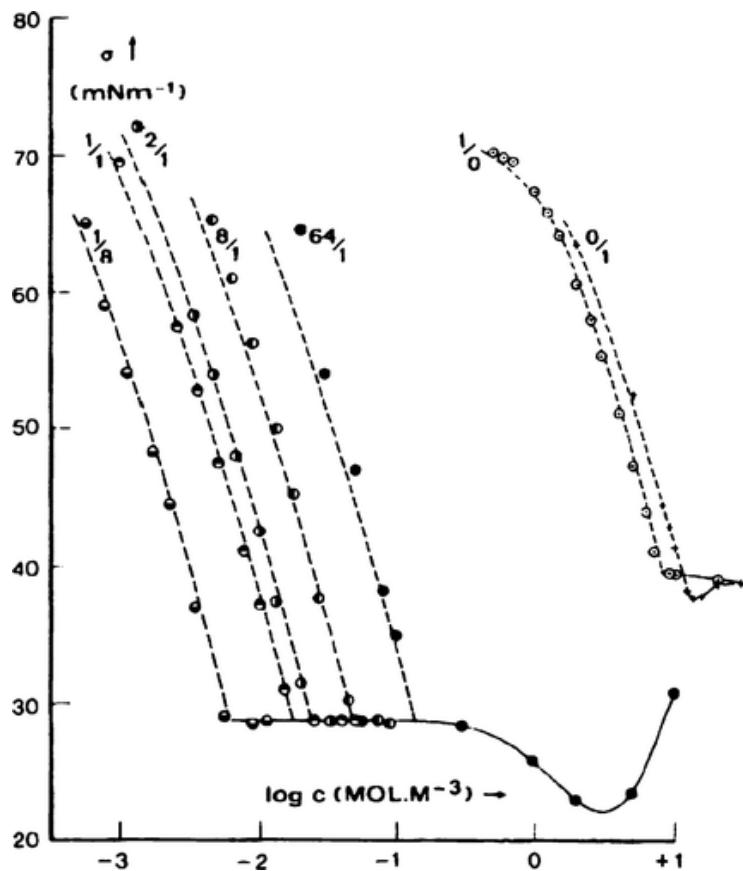


圖 2-9 SDS/DTAB 混合物不同比例的表面張力[106]

Zhao 等人研究了不同結構陰陽離子界面活性劑混合體系的吸附性能和聚集行為研究表明，與單一的界面活性劑相比，所有混合體係都具有更高的表面活性和相互作用更有吸引力。通過改變二元體系的混合比，可以有效調節體系中的自組裝結構[107]。

Salkar 等人研究了十二烷基苯磺酸鈉(sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS)和十二烷基硫酸鈉(sodium dodecyl sulfate, SDS)添加到十六烷基三甲基對甲苯磺酸銨(cetyltrimethylammonium-p-toluenesulfonate, CTAPTS)溶液中的行為差異，結果表明 SDS 和 CTAPTS 之間形成的複合物比 SDBS 和 CTAPTS 之間形成的複合物結合更緊密，在後者的情況下導致沉澱而不是囊泡形成[108]。

2.6.4 界面活性劑的鍊長相容性(Chain length compatibility)

通常，給定系統中表面活性劑的鍊長必須相同，以最大限度地增加橫向分

子的相互作用，從而穩定表面活性劑塗層的界面。如果表面活性劑膜中存在鍊長不匹配，則過長的烷基鍊尾部有更大的自由度，從而通過構象紊亂 (conformational disorder)、增加的尾部運動或其他因素破壞分子堆積，這種破壞導致較低的相互作用能，因此，相對於鍊長相容的情況，鍊長不相容會導致較低的膜穩定性。鍊長相容性影響許多薄膜性能，例如表面張力、表面粘度、接觸角、膠束壽命、氣泡半徑和發泡性，在涉及具有不同鍊長的表面活性劑的所有體系中，鍊長相容性的影響是非常重要的[109]。

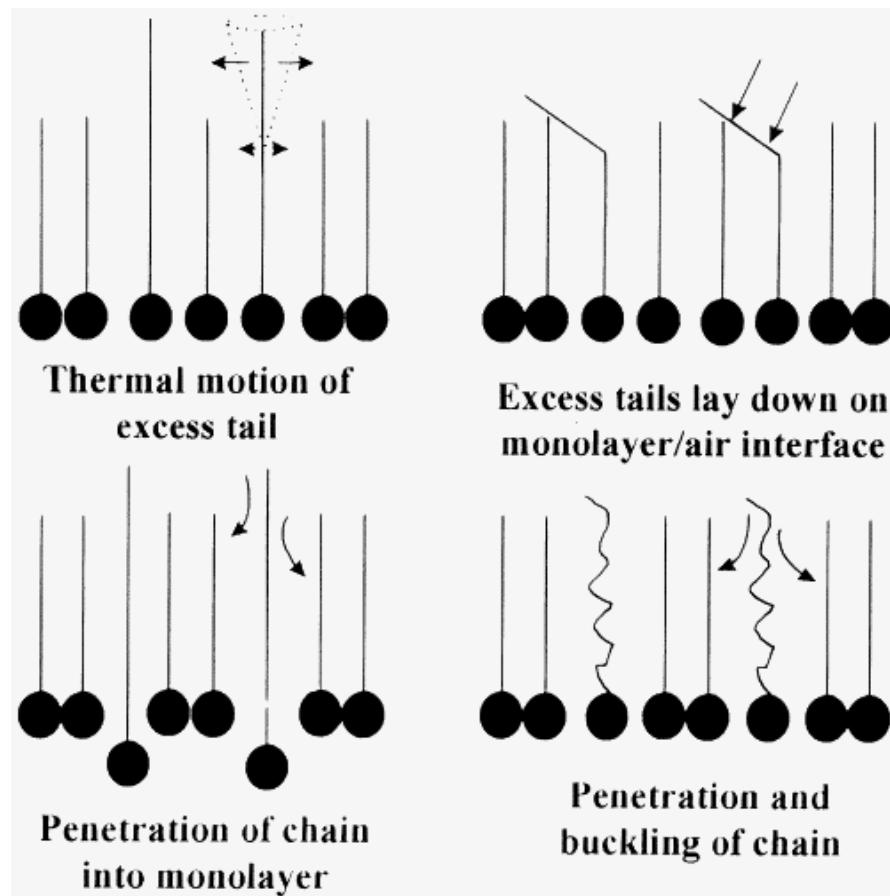


圖 2-10 鍊長相容性影響分子堆積[109]

第三章 材料與方法



本研究主要是利用電化學過程中釋出的金屬離子使 PFAs 形成帶電性的離子，並藉由電浮除過程中產生的氣泡，形成穩定的 PFAs 泡沫，以泡沫的形式將 PFAs 游水中分離。並研究比較不同碳鏈長度之全氟酸類在去除過程中的互相競爭關係。並研究比較使用不同金屬做為極板之去除效率。

3.1 研究架構

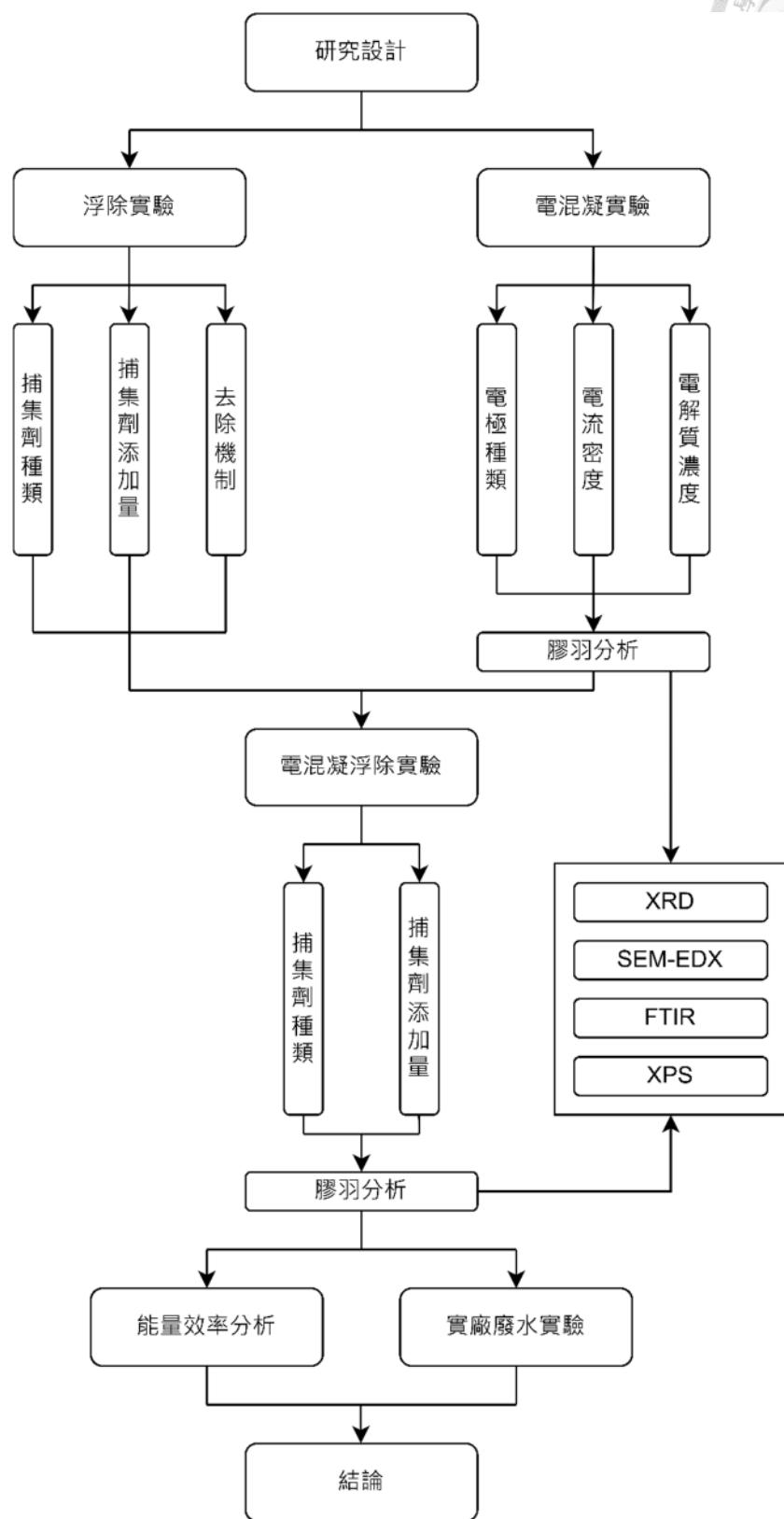


圖 3-1 研究流程圖

3.2 實驗方法



所有實驗皆以批次實驗方式進行。PFAs 儲備溶液的配置，於 1L 之聚丙烯定量瓶中添加所需至 PFAs，配置成濃度為 1000mg/L 的儲備液，以聚丙烯瓶純放於冰箱中。後續批次實驗中，在每次實驗前取出所需之 PFAs 稀釋成所需之濃度，所有樣品於分析前均會以 PTFE 過濾頭過濾。

3.2.1 浮除實驗裝置

浮除裝置為一壓克力圓柱反應槽，內徑為 40 mm，高度 330 mm。反應器最大容量為 400 ml，側邊設有三個採樣閥，並在靠頂端處設有一個泡沫溢流閥，反應器底部接有散氣盤，散氣盤的孔徑在 $\Phi 100\sim 160$ mm。

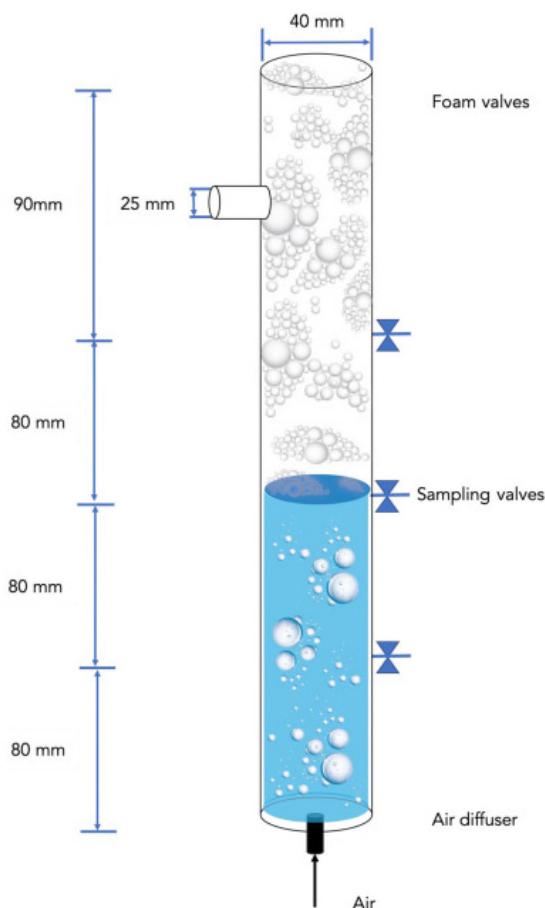


圖 3-2 浮除反應裝置示意圖



3.2.2 界面活性劑種類

不同的界面活性劑結構，會影響浮除過程中泡沫的大小、數量以及穩定程度，進而影響到 PFOA 隨泡沫去除的效果，因此本實驗研究了不同種類界面活性劑於浮除過程中對 FPOA 去除的影響。所選用的界面活性劑包括十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、十烷基三甲基溴化銨(decyltrimethylammonium bromide, DTAB)、八烷基三甲基溴化銨(octyltrimethylammonium bromide, OTAB)、四丁基溴化銨(tetrabutylammonium bromide, TBAB)以及十二烷基硫酸鈉(sodium dodecyl sulfate, SDS)，性質如表 3-1 所示，其中 CTAB、DTAB、OTAB、TBAB 為陽離子界面活性劑，SDS 為陰離子界面活性劑。由 PFOA 儲備液調配 PFOA 溶液，並加入不同種類界面活性劑後，倒入浮除反應槽中，於不同的反應時間取樣經 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 過濾頭過濾後，以 HPIC 分析殘留之 PFOA 濃度。

3.2.3 界面活性劑濃度

界面活性劑的濃度會影響到界面活性劑的膠束樣態，因此本實驗研究了不同界面活性劑濃度於浮除過程中對 FPOA 去除的影響。由 PFOA 儲備液調配 PFOA 溶液，並加入不同濃度(1.25 mM、2.5 mM、3.75 mM、5 mM)之界面活性劑後，倒入浮除反應槽中，於不同的反應時間取樣經 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 過濾頭過濾後，以 HPIC 分析殘留之 PFOA 濃度。

表 3-1 界面活性劑性質表

名稱	化學結構	分子量 (g/mole)	CMC (mM)	Krafft point (°C)
CTAB		364.45	0.8[110]	~25 °C [111]
DTAB		280.29	~20[112]	<0 °C [113]
OTAB		227.77	140[114]	<0 °C [113]
TBAB		322.37	588[115]	-
SDS		288.372	9[110] 8.2[114]	~16 °C [116]

3.2.4 電混凝浮除實驗裝置

本實驗的反應容器為直徑 8 cm，深度 12 cm，最大容積約為 500 mL 的圓柱形 PP 批次反應槽，電極為單電極組合，陰極和陽極皆為 5 cm 寬、20 cm 長、厚度 0.1 cm 之長方金屬極板，沒入溶液的有效面積為 20 cm²，溶液反應體積為 250 mL，外接之直流電源供應器，採取定電流控制 (Constant Current ,CC)，並且控制電壓變化在 0~60 V 間，不超過電源供應器之上限 (300 V)，實驗裝置如圖 3-3 所示。

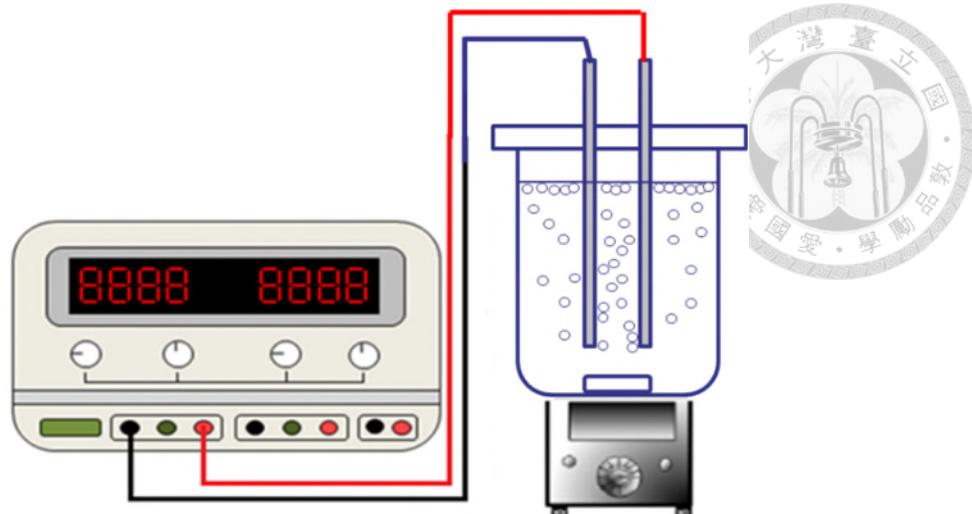


圖 3-3 實驗裝置示意圖

3.2.5 鐵、鋁、鋅電極對 PFOA 去除率的影響

配置初始濃度為 1 mM 之 PFOA 水溶液，並添加 10 mM 之 Na Cl 作為電解質，此時初始 pH 約為 3.1。以 Fe、Al、Zn 等金屬極板在固定電流 0.1A 下進行電混凝，極板沒入水面積為 20 cm^2 ，採樣時間為 0、2.5、5、7.5、10、15、20、25、30 min，量測 PFOA 濃度，並換算其去除率。

3.2.6 全氟辛酸初始濃度

配置初始濃度為 0.1、0.5、1.0、1.5 mM 之 PFOA 水溶液，並添加 10 mM 之 Na Cl 作為電解質。以 Fe、Al、Zn 等金屬極板在固定電流 0.1A 下進行電混凝，極板沒入水面積為 20 cm^2 ，採樣時間為 0、2.5、5、7.5、10、15、20、25、30 min，量測 PFOA 濃度，並換算其去除率。

3.2.7 電解質濃度

配置初始濃度為 1 mM 之 PFOA 水溶液，並添加 1、5、10、25 mM 之 Na Cl 作為電解質，此時初始 pH 約為 3.1。以 Al、Zn 等金屬極板在固定電流 0.1A 下進行電混凝，極板沒入水面積為 20 cm^2 ，採樣時間為 0、2.5、5、7.5、10、

15、20、25、30 min，量測 PFOA 濃度，並換算其去除率。



3.2.8 添加氯化鋅對 PFOA 去除率的影響

配置初始濃度為 1 mM 之 PFOA 水溶液，並添加 1、2、3、4、5 mM 之 $ZnCl_2$ ，為確保總電解質濃度固定 $NaCl$ 分別減量為 8、6、4、2、0 mM，此時初始 pH 約為 3.1。以 Al、Fe、Zn 等金屬極板在固定電流 0.1A 下進行電混凝，極板沒入水中面積為 20 cm^2 ，採樣時間為 0、2.5、5、7.5、10、15、20、25、30 min，量測 PFOA 濃度，並換算其去除率。

3.2.9 添加氧化鋅對 PFOA 去除率的影響

配置初始濃度為 1 mM 之 PFOA 水溶液，並添加 1、2、3、4、5 mM 之 ZnO 及 10 mM 之 $NaCl$ 作為電解質，此時初始 pH 約為 3.1。以 Al、Fe、Zn 等金屬極板在固定電流 0.1A 下進行電混凝，極板沒入水中面積為 20 cm^2 ，採樣時間為 0、2.5、5、7.5、10、15、20、25、30 min，量測 PFOA 濃度，並換算其去除率。

3.2.10 膠羽之特性分析

將上述實驗產生之膠羽溶液經由 8000 rpm 轉速之離心機離心後，取下層沉澱物，經由冷凍乾燥後可得到固體狀粉末，將粉末分別進行 SEM、XRD、FTIR、XPS 之分析。

3.3 檢測與分析方法

3.3.1 高效離子層析儀(High performance ion chromatography, HPIC)

本研究之全氟化合物以高效離子層析儀進行分析。高效離子層析儀利用高

壓幫浦將流動相注入管柱中，在管柱中由於樣品與固定相極性作用力之不同，使得不同碳鏈長度的全氟化合物在管柱中逐漸分離。

本研究所使用的 HPIC 型號為 ICS-5000+, ThermoFisher，使用管柱為 Agilent Eclipse XDB-C18 2.1x150mm 5um Narrow-Bore，流動相為(1) 乙晴(acetonitrile)/水以 70:30 v/v 比例混合、(2) NaOH 9mM 加 100mM，以不同濃度梯度混合如表 3-2 所示。

表 3-2 PFAs 之 HPIC 分析方法之流動相濃度梯度

Program Time (min)	-3	0	1	15	19	23
Solution A%	100	100	100	40	40	100
Solution B%	0	0	0	60	60	0

3.3.2 離子層析儀(Ion chromatography, IC)

本研究以離子層析儀確認在反應過程中全氟化合物礦化脫氟的情形，IC 型號為 ICS-3000,Dionex，分離管柱為 Ion Pac As4a Analytical Column, Dionex，流洗液濃度為 3.2mM NaCO₃ 加 1mM NaHCO₃。

3.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 主要用來觀察樣品的顯微組織形貌，並對微區內的成分進行分析。其所附加的 X 射線能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)，將各元素特徵光譜的譜線積分後，可鑑定元素的含量，常用於樣品成分的定性及定量分析。

3.3.4 X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)

X 光粉末繞射儀利用 X 光射線入射後，激發不同結構的化合物，進而產生

繞射光譜，以繞射峰位置 2θ 、半高寬與繞射峰相對強度這三個繞射特徵，來從事結構參數的計算，藉此比對出不同化合物之晶型結構。本研究使用的 X 光繞射儀為 Rigaku TTRAX3 (High power (18kW) X-ray diffractometer)。



3.3.5 傅里葉轉換紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)

使用連續波長光源照射樣品後，樣品中的分子會吸收某些波長的光，沒被吸收的光會傳到感測器，經過傅立葉轉換後得到待測樣品的光譜，某一波長的光被吸收的越多，穿透率就越低，吸收峰就越強。由特性吸收峰之波長位置，可以判別化合物官能基之種類。

3.3.6 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 是在真空中通過具有恆定能量的輻射 X 射線確定從樣品表面的電子能譜的方法，其關係式如下：

$$h\nu = E_K + E_B + \varphi$$

其中 $h\nu$ 為 X 射線能量， E_K 為光電子的動能(kinetic energy of photoelectron)， E_B 為電子的結合能(binding energy of electron)， φ 為樣品的功能函數(work function of specimen)， E_B 和化學位移可以用於鑑別元素並評估其在樣品中的化學鍵結狀態。

3.3.7 能量效率評估方法

由於電化學的能量需求很大，因此以能效及能耗來評估各方法的效率相當重要，本研究使用 G50 來評估能效， E_{EO} 來評估能耗。

Malik 等人所提出的 G₅₀ 作為能量效率評估的指標[117]，其屬於能量效率，當 G₅₀ 值越大時代表去除效率越好，該值定義為污染物轉化 50% 時單位能耗所



能去除的污染物量，即：

$$G_{50}(g/kWh) = \frac{1.8 \times 10^6 \times C_0 \times V_0 \times M}{P \times t_{50}}$$

其中

C_0 ：在 $t=0$ 時污染物的莫爾濃度(mol/L)

V_0 ：反應體積(L)

M ：污染物的分子量(g/mol)

P ：反應器的功率(W)

t_{50} ：轉化 50% 污染物所需要的時間(s)

評估能耗的方法是 electrical efficiency per log order (E_{EO})，其定義為污染物降低一數量級所需要的電量，即：

$$EE/O (kWh L^{-1}) = \frac{P \times t}{V \times \log(C_0/C_f)}$$

其中

P ：反應器的功率(W)

t ：污染物降低一數量級所需要的時間(s)

V ：反應體積(L)

C_0 ：在 $t=0$ 時污染物的莫爾濃度(mol/L)

C_f ：在 $t=t$ 時污染物的莫爾濃度(mol/L)

3.4 分析之品質保證與品質管理(QA/QC)

本研究依照環檢所公告之環境檢驗室品質管制指引通則(NIEA-PA101)及環境檢驗品管分析執行指引(NIEA-PA104)制定 QA/QC 方法，以確保實驗分析的精密度與精確度。

實驗過程中，所有的樣品均 PP 材質容器盛裝，並於實驗完成後的 24 小時內完成分析，每一個月會對 HPIC 進行清潔維護，當 HPIC 的移動相重新配製時

會執行檢量線查核，且檢量線之線性相關係數應大於 0.995，每批次分析會執行 1 個空白樣品分析、查核樣品分析、重複樣品分析以及添加樣品分析。



第四章 結果與討論



4.1 背景實驗

背景實驗之目的為觀察 PFOA 是否會被實驗耗材及儲存容器吸附而造成實驗之誤差，根據文獻記載，全氟化合物會被玻璃器皿所吸附，由於本研究的目標污染為 PFOA 所以在實驗過程中會使用到之耗材及儲存容器均避免接觸到玻璃材質，使用聚丙烯(Polypropylene, PP) 材質。此外，在 2019 年 Lath 等人的研究中指出過濾膜和離心管等塑膠耗材，無論以何種材質製成，或多或少都會吸附 PFOA 導致分析偏差[118]。

我們將 5 ppm 的 PFOA 以 PP 針筒及 PTFE 過濾頭進行過濾，結果如圖 4-1 所示，可以看到 PFOA 的濃度幾乎沒有變化，其回收率達 99.15%，因此在本研究中 PFOA 濃度因針筒及過濾頭吸附所造成的損失可以忽略。除了針筒及過濾頭外，進行 HPIC 分析時所使用的 PP 樣品瓶也可能會造成 PFOA 分析上的誤差，因此我們將 1 ppm 的 PFOA 儲存在多個 PP 樣品瓶，並在不同的時間進行分析，結果如圖 4-2 所示，由結果可以看到在儲存後的 72 小時內 PFOA 濃度有明顯損失，其回收率為 90.46%，而 72 小時後 PP 樣品瓶內的 PFOA 吸附似乎達到平衡，PFOA 的濃度不再有明顯變化，因此在本研究中所有 PFOA 樣品會在實驗完成後的 24 小時內進行分析，以減少樣品瓶吸附所造成的影響。

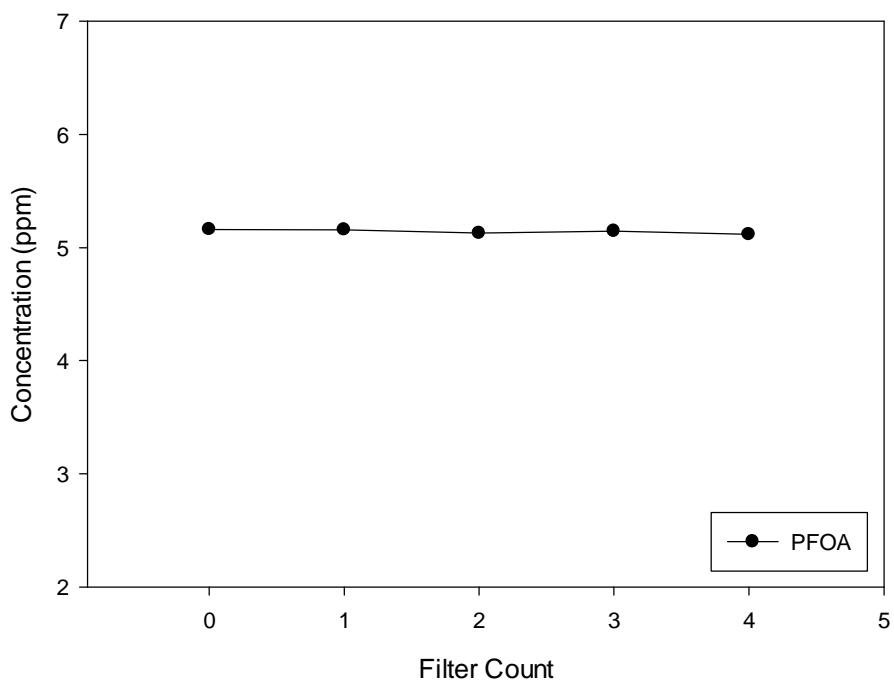


圖 4-1 實驗室耗材過濾頭對 PFOA 吸附的影響

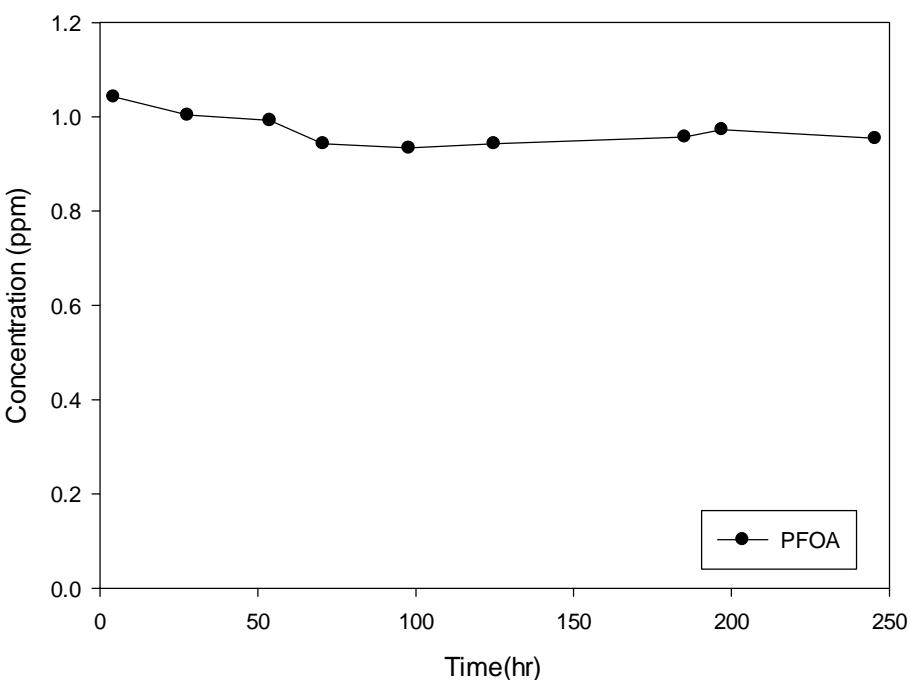


圖 4-2 實驗室耗材 vial 瓶對 PFOA 吸附的影響



4.2 界面活性劑對浮除之影響

本節旨在使用界面活性劑作為捕集劑，使用浮除工藝來去除水中 PFOA，並比較添加不同種類及劑量的界面活性劑去除 PFOA 的效果，以及不同水質條件及操作條件下對 PFOA 去除效果的影響。

4.2.1 不同種類界面活性劑

為了探討添加不同種類界面活性劑對 PFOA 去除率的影響，圖 4-3、圖 4-4 顯示了 PFOA 去除率隨浮除時間和不同類型界面活性劑的變化。由圖 4-3 可以看出，添加界面活性劑時，無論是添加陽離子界面活性劑(CTAB)或是添加陰離子界面活性劑(SDS)都能提升 PFOA 的去除率，這是由於僅存在 PFOA 的情況下，由於碳氟鍵的電負性只憑 PFOA 本身很難形成穩定的泡沫[1]，而添加界面活性劑可以作為起泡劑形成穩定泡沫，使得 PFOA 因其兩親特性隨著泡沫被去除。另外，添加陽離子界面活性劑(CTAB)在反應 30 分鐘時即可以達到 90% 以上的去除率，遠高於陰離子界面活性劑(SDS)的 40% 去除率，這是由於比起帶負電的陰離子界面活性劑，帶正電荷的陽離子界面活性劑，對帶負電的 PFOA 具有更高的親和力，因此能夠有效的吸附並去除 PFOA。由於陽離子界面活性劑去除率遠高於陰離子界面活性劑，因此後續實驗只討論陽離子界面活性劑。

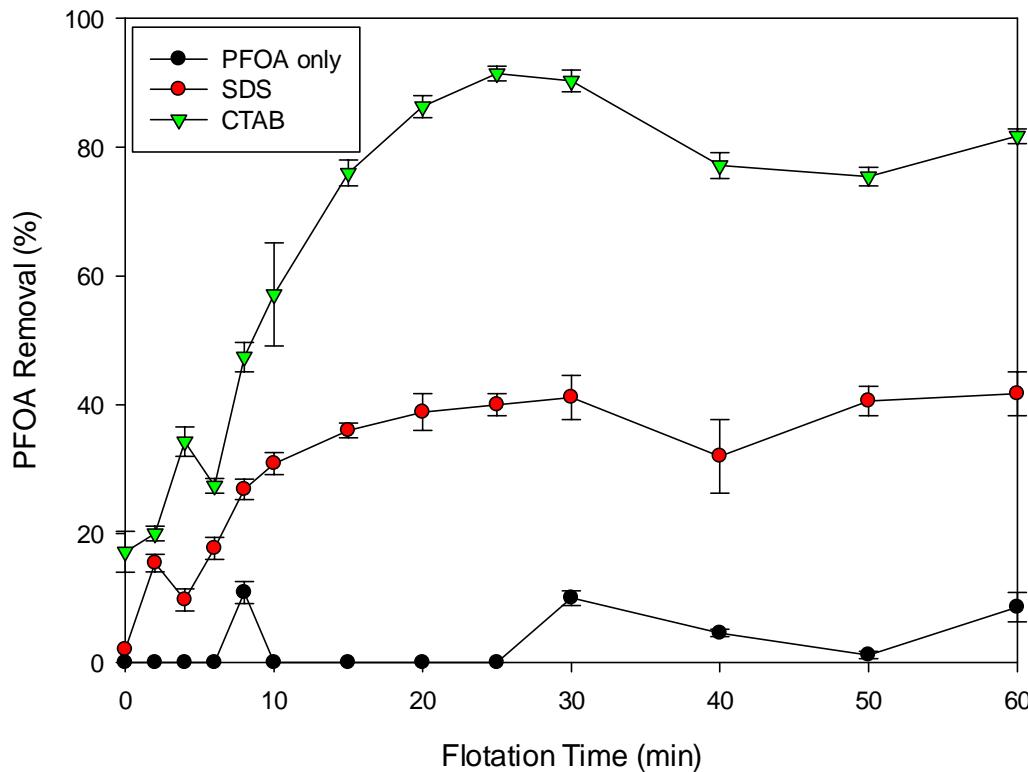


圖 4-3 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同類型界面活性劑的變化

圖 4-4 顯示添加不同結構的陽離子界面活性劑對全氟辛酸去除率的影響，包括 CTAB(C16 直鏈)、DTAB(C12 直鏈)、OTAB(C8 直鏈)、TBAB(C4 支鏈)，結果顯示擁有支鏈結構的 TBAB 反應 30 分鐘後僅能去除不到 40% 全氟辛酸，其效果遠低於其他擁有直鏈結構的陽離子界面活性劑，這是由於 TBAB 單一支鏈僅含有四個碳，其烷基鏈長度並無法達到良好的起泡效果，因此無法有效的形成穩定泡沫並去除全氟辛酸。在直鏈陽離子界面活性劑之中，全氟辛酸的去除率隨著烷基碳鏈長度的增加而降低，烷基鏈含 8 個碳的 OTAB 可以在 25 分鐘內達到將近 100% 的去除率，烷基鏈含 12 個碳的 DTAB 則可以在 30 分鐘內完全去除全氟辛酸，而烷基鏈含 16 個碳的 CTAB 則在 25 分鐘達到 90% 去除率後，由於 CTAB 的烷基鏈長度與全氟辛酸的烷基鏈長度差異過大，因此形成的泡沫及膠束並不穩定，當反應持續進行時，會發生全氟辛酸回溶的現象，無法完全去除全氟辛酸。這一現象表明，烷基碳鏈長度與全氟辛酸相似的陽離子界面活性劑，

更容易與全氟辛酸形成穩定的混合膠束[119]，並使得全氟辛酸更容易隨著泡沫被去除。

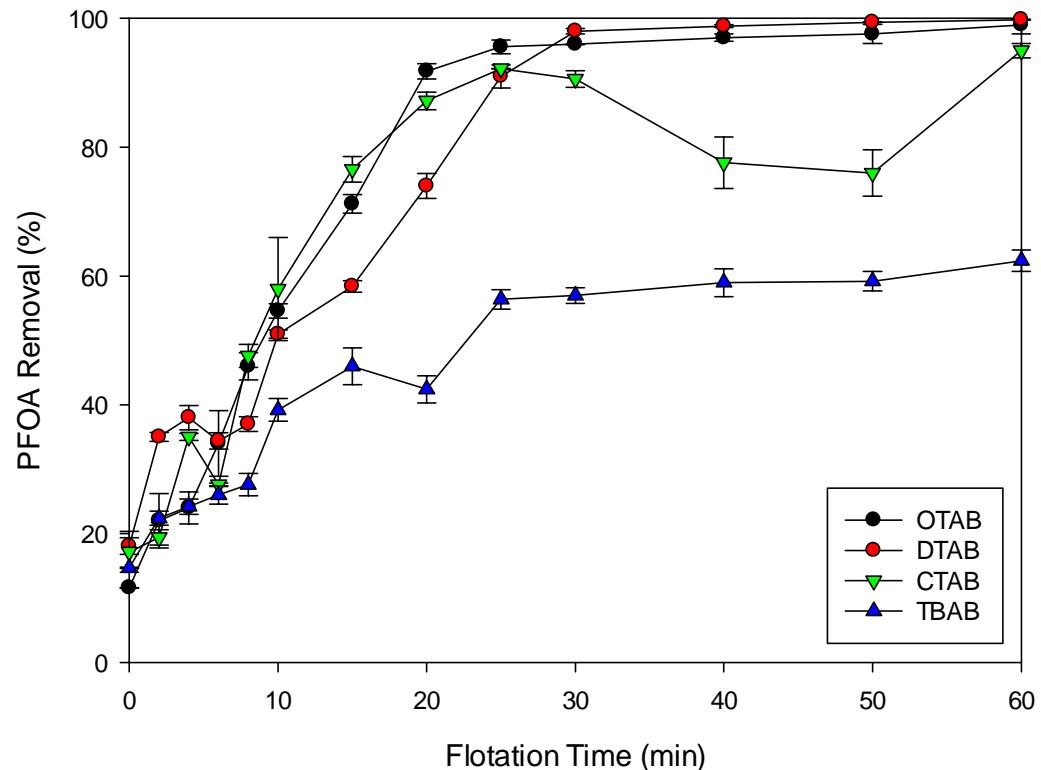


圖 4-4 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同結構陽離子界面活性劑的變化



4.2.2 不同界面活性劑劑量

圖 4-5 為 0.25 mM 全氟辛酸去除率隨時間和不同陽離子界面活性劑劑量的變化，由圖可以看出，去除率並未隨著陽離子界面活性劑劑量的增加而增加，這意味著陽離子界面活性劑存在最佳添加劑量，或是陽離子界面活性劑與全氟辛酸存在最佳比例。

圖 4-5(a)為添加不同劑量 CTAB 作為捕集劑之實驗結果，可以看到在反應時間 25 分鐘時，添加越多的 CTAB 對全氟辛酸有越好的去除率，添加 5.0 mM 的 CTAB 去除率達 90% 以上，但隨著反應時間的進行，由於 CTAB 與全氟辛酸烷基碳鍵長度差異太大，所形成的膠束並不穩定會發生回溶的情況，當反應時間達 60 分鐘時，添加 5.0 mM 的 CTAB 去除率降至 81% 左右，添加 CTAB 劑量 1.25 mM、2.5 mM 及 3.75 mM 對 PFOA 去除率可以達到 90% 以上。

圖 4-5(b) 為添加不同劑量 DTAB 作為捕集劑之實驗結果，由圖可以看出在反應初期，更高的 DTAB 劑量可以更快的去除全氟辛酸，隨著反應進行，30 分鐘後添加不同劑量 DTAB 皆能達到 95% 以上的全氟辛酸去除率。

圖 4-5(c)為添加不同劑量 OTAB 作為捕集劑之實驗結果，可以看到添加不同劑量的 OTAB，在反應 30 分鐘後皆能達到 90% 以上的全氟辛酸去除率，添加 2.5 mM 及 3.75 mM 的 OTAB 僅需 8 分鐘反應時間即達到 98% 全氟辛酸去除率，但添加 3.75 mM OTAB 組實驗亦有含氟氣泡回溶的情形發生，去除率下降至 54%，經浮除反應繼續進行後仍能達到 98% PFOA 去除率。

圖 4-5(d)為添加不同劑量 TBAB 作為捕集劑之實驗結果，由圖可以看出在反應時間 60 分鐘後，全氟辛酸去除率僅在 40%~47% 左右，遠低於其他直鏈的陽離子界面活性劑，這歸因於 TBAB 較短的烷基鍵，導致其所形成到泡沫不穩定，使單位氣泡表面積上附著的 PFOA 數量較少，使得去除率低下。

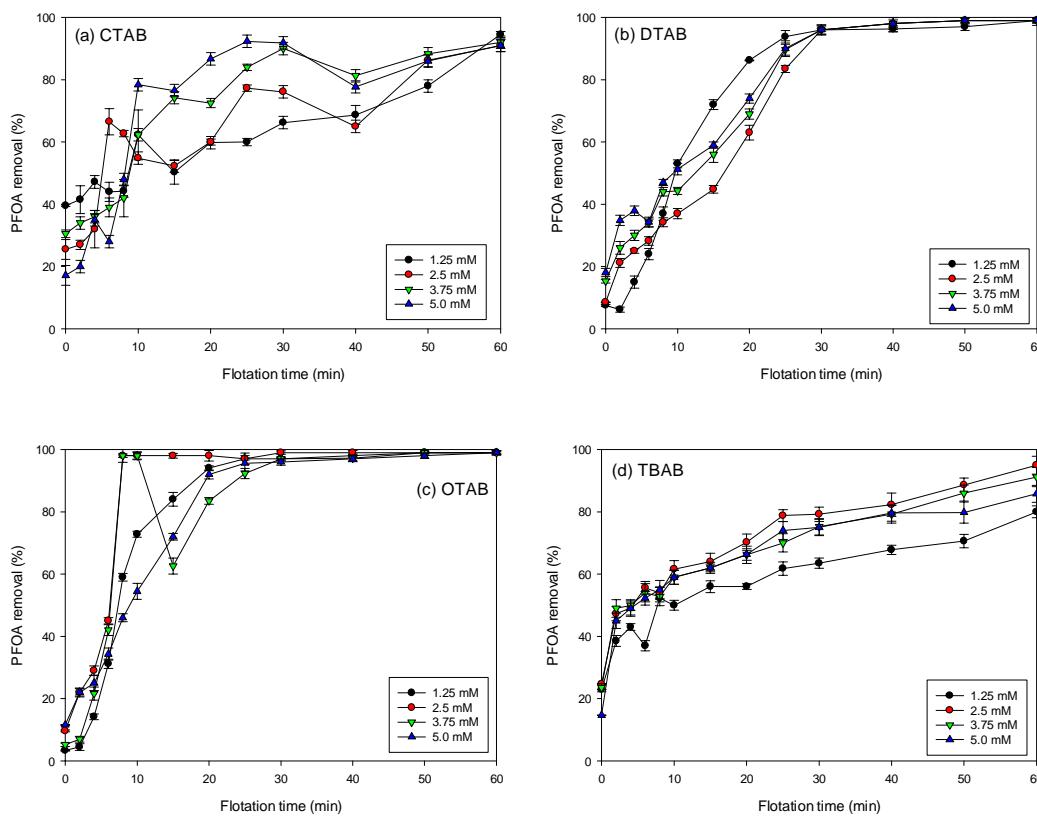


圖 4-5 全氟辛酸去除率隨浮選時間和不同劑量陽離子界面活性劑的變化，
 (a)CTAB、(b)DTAB、(c)OTAB 和(d)TBAB



4.2.3 離子強度、pH 及曝氣流量

圖 4-6 顯示了離子強度對全氟辛酸去除率的影響，結果表明，離子強度的增加導致浮除去除率降低，此結果與 Meng 等人於 2018 年的研究結果相反，Meng 等人的研究表明，在 NaCl 濃度 $0.1 \text{ mM} \sim 5 \text{ mM}$ 的範圍內，高離子強度有利於通過曝氣泡沫收集去除全氟辛烷磺酸，Meng 等人認為可能原因有二，第一是離子強度越強形成氣泡的直徑越小，從而導致系統中的氣泡表面積增加，可用於吸附的氣液界面總面積增加；第二是鹽析效應，在足夠高的鹽濃度下，PFOS 的溶解度下降，使更多的 PFOS 從溶液中分離到吸附劑上[120]。

雖然有多文獻已指出離子強度增加所造成的效應可能會增加 PFOA 的去除效果，包括氣泡尺寸變小[121]、鹽析效應[122]、界面活性劑 CMC 的降低[119] [123]，但皆未體現在本研究中的結果中，我們認為這是因為過量的陰離子會與同樣為陰離子的全氟辛酸競爭陽離子界面活性劑[124]，而這個效應所造成的負面影響遠大於其他效應的正面影響，因此去除率隨著離子強度的增加而降低。

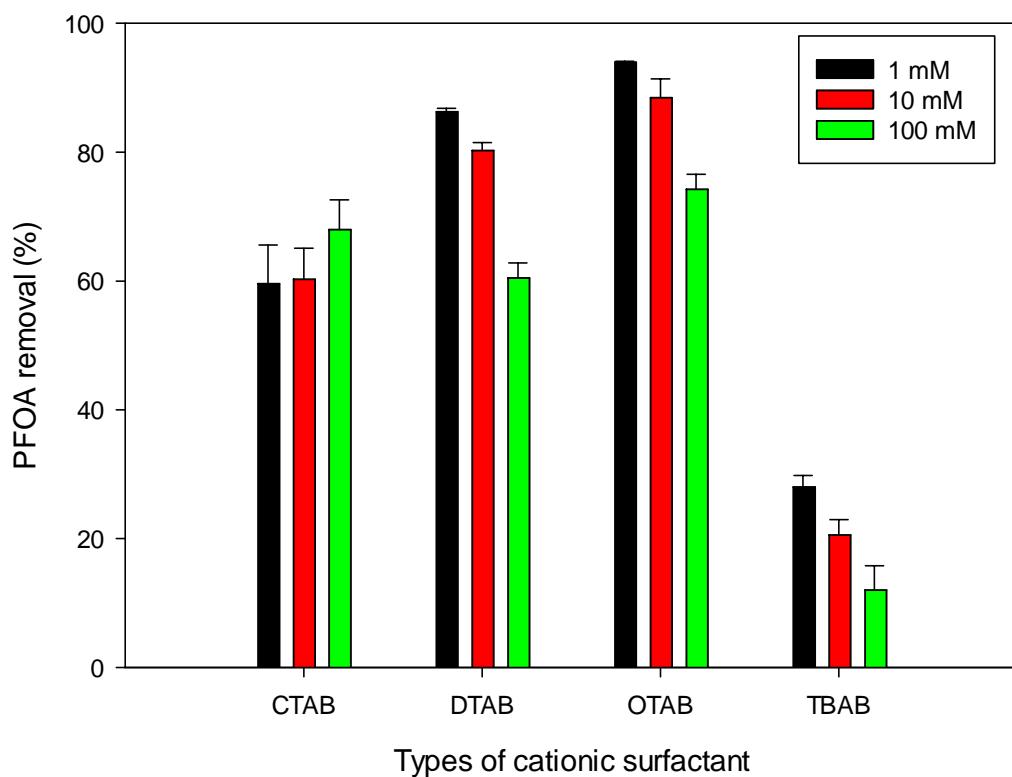


圖 4-6 不同界面活性劑對全氟辛酸去除率隨離子強度的變化

圖 4-7 顯示了添加 OTAB 時初始 pH 對全氟辛酸去除率的影響，由圖可以看出隨著初始 pH 由 3.0 提升至 7.0 和 9.0 時，全氟辛酸的去除趨勢並沒有顯著差異，這表明添加界面活性劑的浮除法可以適用在較廣的 pH 範圍內。

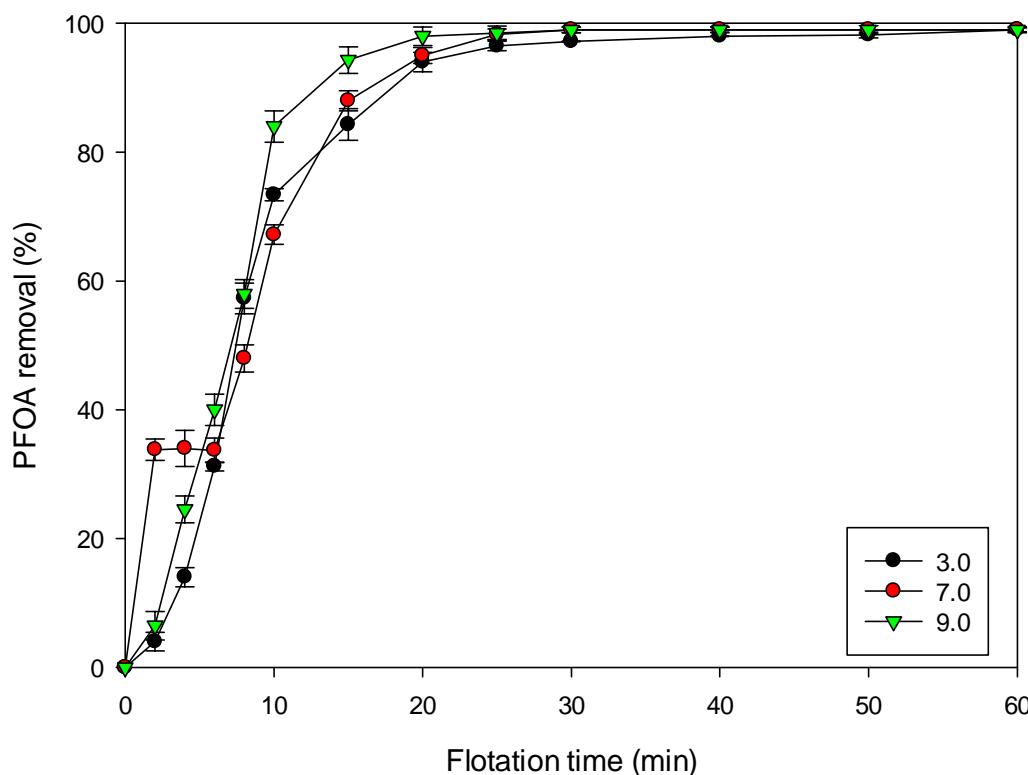


圖 4-7 添加 1.25 mM OTAB 時初始 pH 對全氟辛酸去除率隨時間的變化

圖 4-8 顯示了在添加 OTAB 的情況下，不同曝氣量對全氟辛酸去除率的影響，由圖可以看出曝氣量越大，全氟辛酸的去除速率越快，這是由於曝氣量越大，單位時間所能產生的氣泡量越多，使得泡沫有更多的氣液界面能吸附全氟辛酸及全氟辛酸和 OTAB 所形成的膠束。值得注意的是，當曝氣量為 250 ml/min 時，去除 90% 全氟辛酸所需的氣/液比為 12.5，Dai 等人使用空氣分餾去除 PFAs，最佳氣/液比為 22(去除率 87%)[125]，Meng 等人使用泡沫浮除去除全氟辛烷磺酸的最佳氣/液比約為 15(去除 96%)[120]，這表示添加 OTAB 可以降低去除全氟辛酸所需的氣/液比。

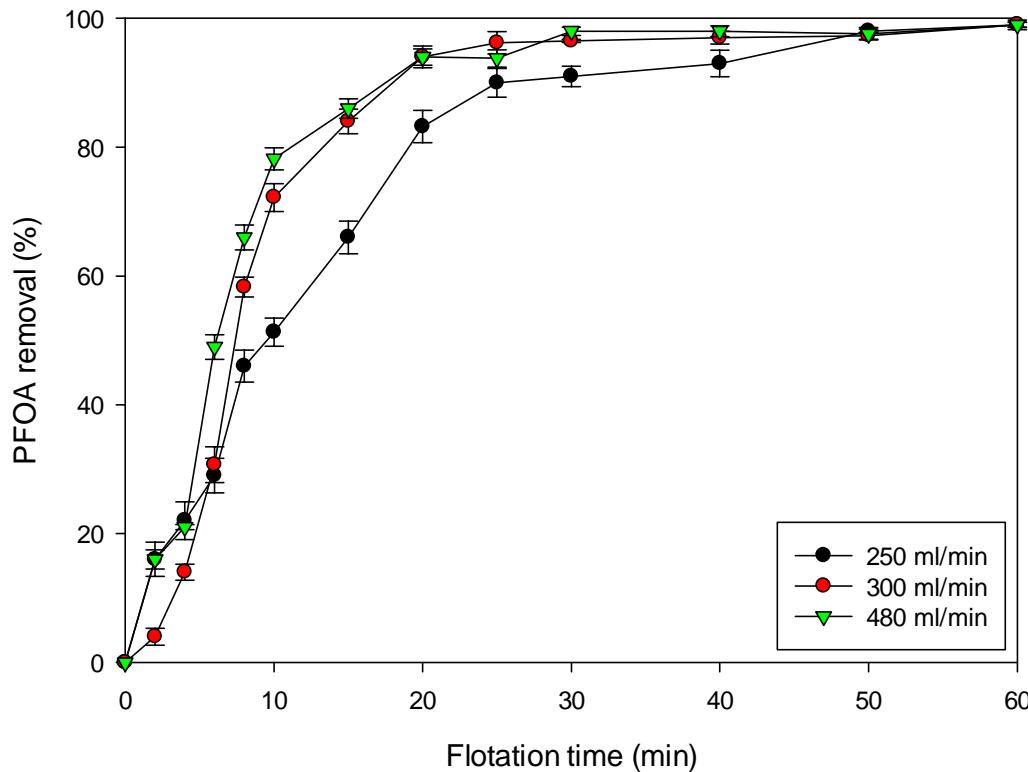


圖 4-8 添加 1.25 mM OTAB 時曝氣量對全氟辛酸去除率隨時間的變化

4.2.4 去除機制

陰離子/陽離子二元體系在降低表面能和形成混合膠束方面會表現出很強的協同作用[105, 126]，這些協同作用增強了基於界面活性劑的現象，並導致陰離子和陽離子界面活性劑的混合物具有比單一純界面活性劑更低的 CMC 和 CAC，並降低混合體系的表面張力，該混合物比單一純界面活性劑都具有更高的表面活性，特別是對於具有相同烷基鏈長度的界面活性劑，稱為烷基鏈對稱效應(symmetry effect)[127-129]。因此，具有相同烷基鏈長度的 PFOA 和 OTAB 混合物，會具有較低的轉移自由能(transfer free energy)，因此形成的澆束更為穩定[129]，並且由於對稱效應，PFOA 和 OTAB 在界面上的分子密度顯著增加，使得 PFOA 更容易被去除。此外陽離子界面活性劑會與 PFOA 形成穩定泡沫，達到共浮除的效果[130]。



4.2.5 小結

本節研究結果可歸納如下：

1. 陰離子/陽離子界面活性劑在浮除工藝中皆能作為捕集劑和起泡劑，提升 PFOA 的去除效果，但由於界面活性劑所帶之電荷，帶正電荷的陽離子界面活性劑更容易與帶負電荷 PFOA 形成膠束。
2. 陽離子界面活性劑的幾何形狀和烷基鏈的長度對於通過泡沫浮除去除 PFOA 的效果影響非常大。具有支鏈的陽離子界面活性劑，由於其支鏈結構會影響與 PFOA 形成膠束及泡沫的能力，因此不適合做為浮除工藝去除 PFOA 的捕集劑。而具有相似幾何形狀的直鏈烷基陽離子界面活性劑，並且和 PFOA 擁有相同烷基鏈碳數的 OTAB 是浮除工藝去除 PFOA 的最佳捕集劑，使用 OTAB 進行泡沫浮除可在 20 分鐘內完全去除 PFOA。
3. 浮除工藝中由於競爭吸附，PFOA 去除率隨著離子強度的增加而略有下降。
4. 浮除工藝中添加陽離子界面活性劑去除 PFOA 的主要機制為，混合膠束的形成以及陽離子界面活性劑與 PFOA 形成穩定泡沫所造成的共浮除效應

4.3 鋅鹽捕集劑對電混凝之影響

本節旨在使用電混凝法來去除水中 PFOA，並比較使用不同極板材質對 PFOA 的去除效果，以及不同水質條件及操作條件下對 PFOA 去除率的影響，最後添加鋅鹽作為捕集劑以增進使用鋁電極電混凝時對 PFOA 的去除效果，並透過膠羽特徵分析研究其去除機制。

在 2.4 節中介紹了許多會影響電混凝之參數，包括電極材料、電極排列方式、極板間距、電流密度、電解質濃度、初始 pH 及攪拌速度，由於本研究所使用的反應器僅 250 毫升，極板的片數無法再增加，電極排列方式無法做改變，因此本研究沒有研究電極的排列方式以及電極間距所造成的影响。

4.3.1 電極材料對 PFOA 去除率之影響

電極材料通常被認為是電混凝過程中的重要因素，因此我們研究了四種不同的電極材料，包括鋁 (Al)、鐵 (Fe)、鋅 (Zn) 以及鍍鋅鋼板 (galvanized steel)，用於處理合成廢水，實驗在 500 rpm、電流密度 5 mA/cm^2 、電解質濃度 10 mM 和 1 mM PFOA 合成廢水的原始 pH 值下進行，結果如圖 4-9 所示，反應 30 分鐘時去除率分別達到 57.9%、9.0%、99.9% 和 94.9%，由結果可以看出，鐵電極和鋁電極的去除效率低於含鋅的鋅電極和鍍鋅鋼電極，這可能歸因於與氫氧化鐵絮凝物和氫氧化鋁絮凝物相比，全氟辛酸對氫氧化鋅絮凝物的吸附能力更強 [97]。

相比部分文獻使用鐵電極能有 90% 以上的去除率，本研究使用鐵電極的 PFOA 去除率極差，反應 30 分鐘後僅有 9%，根據實驗的結果，有部分文獻可以推論出鐵電極對 PFOA 去除效果不佳的原因，首先，Lee 等人曾利用鐵離子以單純曝氣浮除的方式去除水中的 PFOA，當 pH 在 2.3 以下時，鐵離子曝氣浮除 PFOA 效果非常顯著，可達 99%，但隨 pH 上升至 3~4 時效果下降，至 pH 6 已無明顯效果 [1]。我們實驗初始 pH 為 3.1，對於鐵離子浮除 PFOA 的效果已經不

明顯，隨電混凝的時間增加 pH 隨之上升，最終達到 5.6 左右，在此 pH 下浮除已無明顯作用。此外，Yang 等人利用鐵電極電混凝 PFOA 與 PFOS，其中研究了攪拌速度對於去除率的影響，當攪拌速度由 120 上升至 180 rpm，去除率會增加，但再提高至 360 rpm 時，去除率反而卻明顯下降，原因是過快的攪拌速度會破壞膠羽的結構，使得吸附凝聚的效果變差[96]。我們實驗的攪拌速度為 500 rpm，此攪拌速度可能會影響膠羽的絮凝，使得 PFOA 的去除果較差。

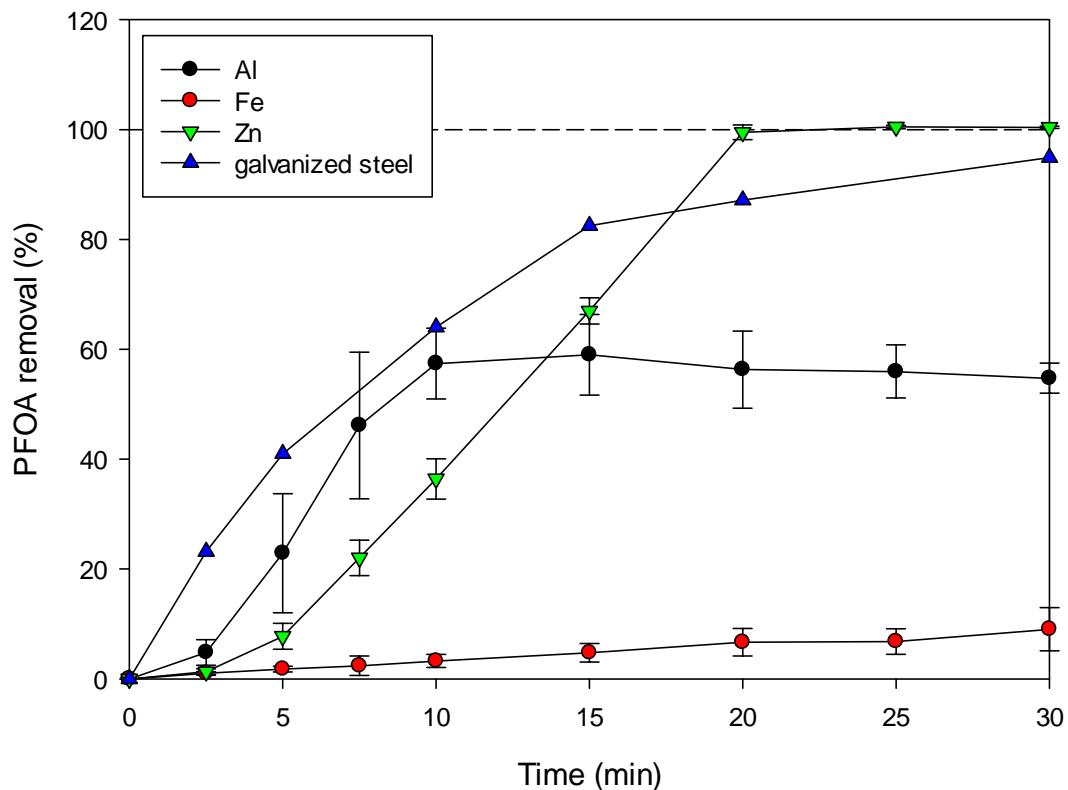


圖 4-9 電極材料對 PFOA 去除率之影響



4.3.2 全氟辛酸初始濃度

為了評估電混凝在不同初始 PFOA 濃度下，在 5 mA/cm^2 的電流密度下完成了一系列試驗。結果如圖 4-10、圖 4-12、圖 4-14 所示，不同電極材料對不同 PFOA 初始濃度的去除效果，可以看到 PFOA 的去除趨勢與初始濃度無明顯關係，使用鋅電極電混凝時尤為明顯(見圖 4-14)，其去除速率在穩定的過程中幾乎是相同的，這一結果也可以在其他的電混凝研究中也有觀察到[131]，這意味著 PFOA 的去除受初始濃度的影響很小。

如圖 4-10 所示，使用鋁電極電混凝去除 PFOA，其效果高度依賴於 pH 值，隨著 pH 的提升，當 pH 值高於 5 時 (見圖 4-11)，鋁電極似乎失去去除 PFOA 的能力，且 PFOA 有被釋放回溶液的現象。我們認為這是由於電混凝系統中鋁物種改變所造成的影響，電混凝過程中鋁物種通常分為單體物種(如 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$)以及中等聚合物種($[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, Al_{13})[132]，而 Al_{13} 在 pH 在 4.0 至 4.5 的範圍內是優勢物種[133]， Al_{13} 帶有七價正電荷可以有效吸附負電荷的 PFOA，因此當 pH 超過 5 時鋁膠羽會改變其主要型態，由帶有七價正電荷的 Al_{13} 轉變為帶正電荷數較少之物種，導致部分的 FPOA 回溶至溶液。如圖 4-12 所示，在不同的初始濃度下鐵電極混凝對 PFOA 的去除效果極差，其原因如上節所述，鐵電極必須在較低的攪拌速度下才能有較好的去除效果。如圖 4-14 所示，在不同的初始濃度下鋅電極混凝對 PFOA 的去除效果極好。

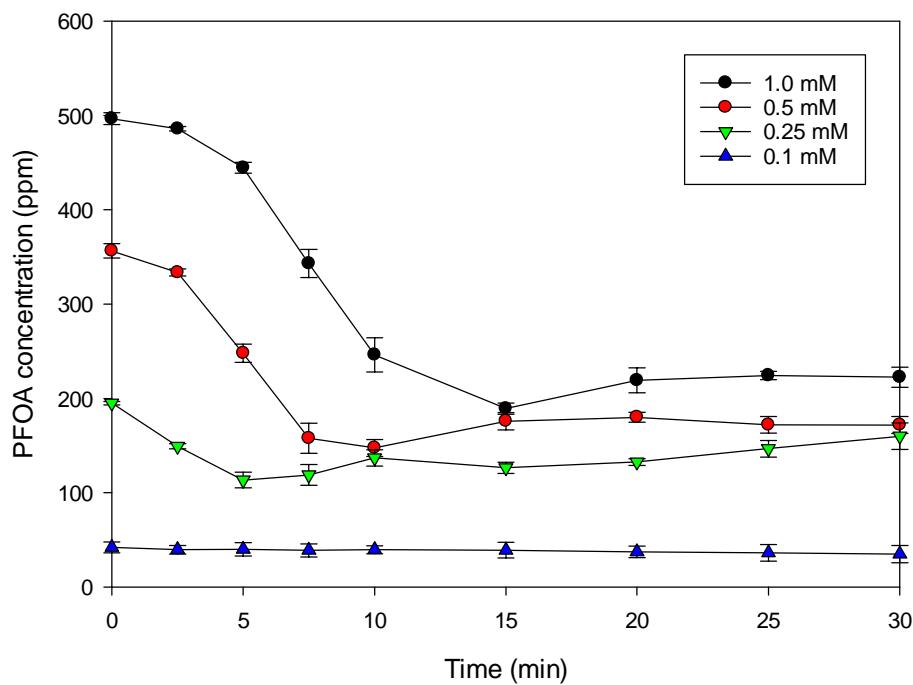


圖 4-10 鋁電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響

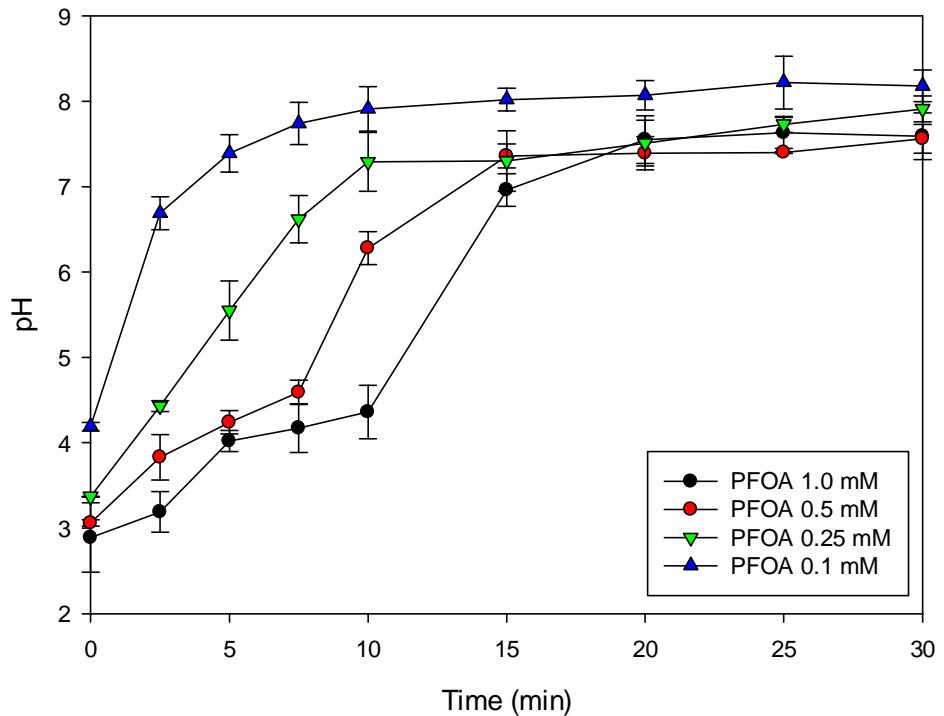


圖 4-11 鋁電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化

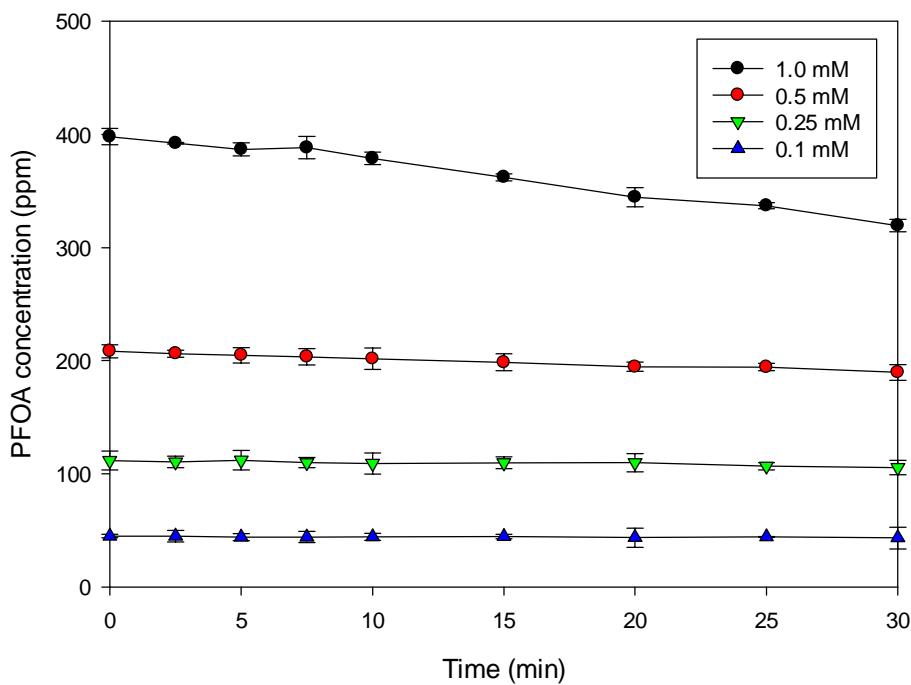


圖 4-12 鐵電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響

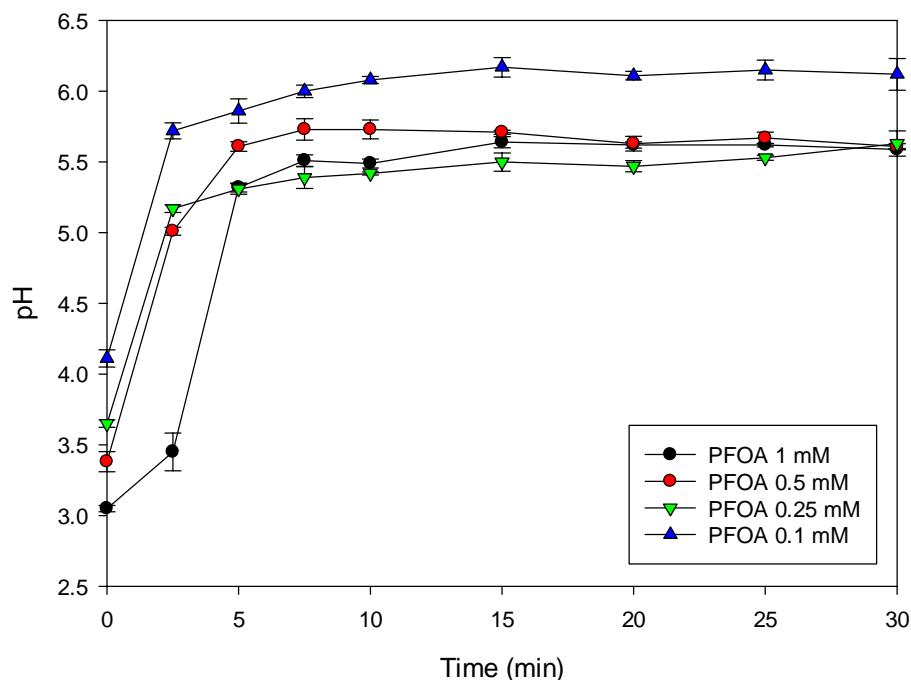


圖 4-13 鐵電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化

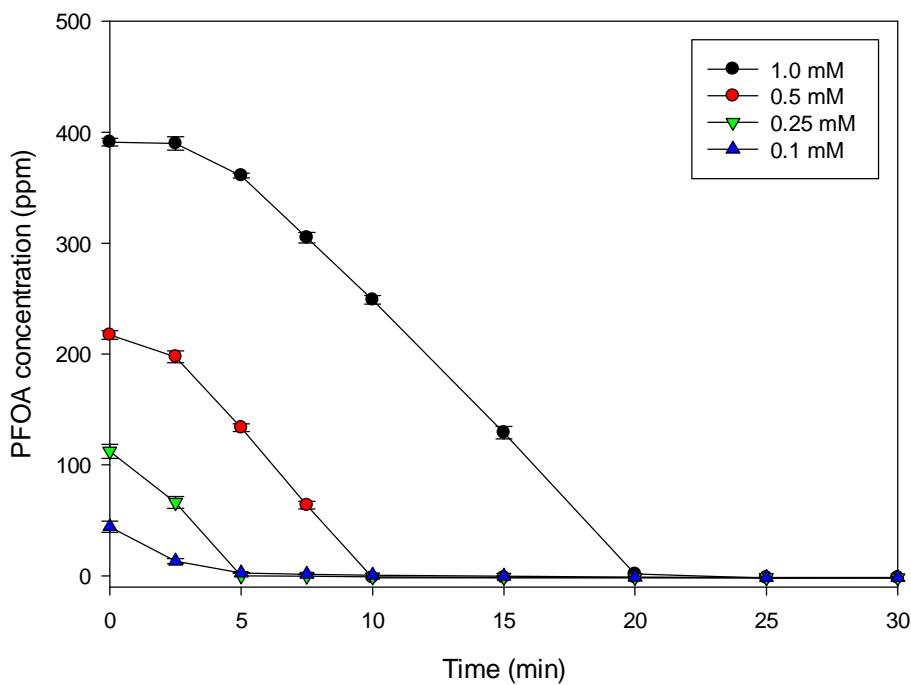


圖 4-14 鋅電極混凝浮除時 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果之影響

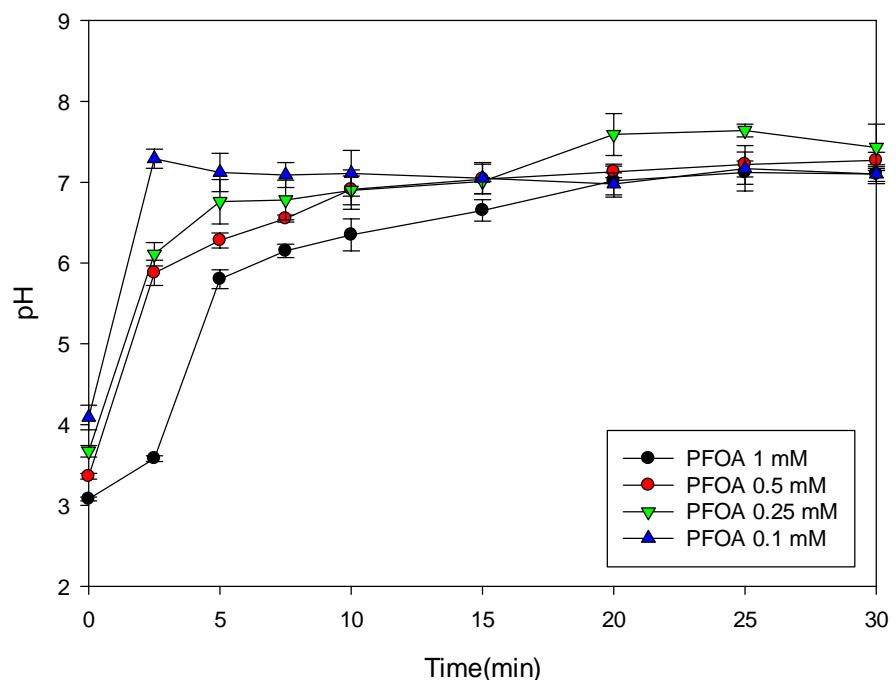


圖 4-15 鋅電極混凝浮除時在不同 PFOA 初始濃度下 pH 隨時間之變化



4.3.3 電流密度

如圖 4-16 所示，當提升電流密度時，初始之 PFOA 去除速率會隨之上升，但越高的電流密度產生越多的混凝膠羽，卻不代表反應最終有最佳的去除效果。這可能有兩個原因，第一，當提高電流密度時，可能會因過高的電壓而破壞已穩定存在的膠羽結構，同時，陰極還原產出的細小氫氣泡會因此而增加，進而對膠羽結構的穩定度造成所影響，進而使最後的去除效果下降；第二，在對混凝的操作過程中，pH 隨時間的變化，當電流密度越大 pH 上升的速率就會越快（如圖 4-17 所示），這會使得 pH 很快就超過電混凝的最佳範圍，使最後的去除效果下降。

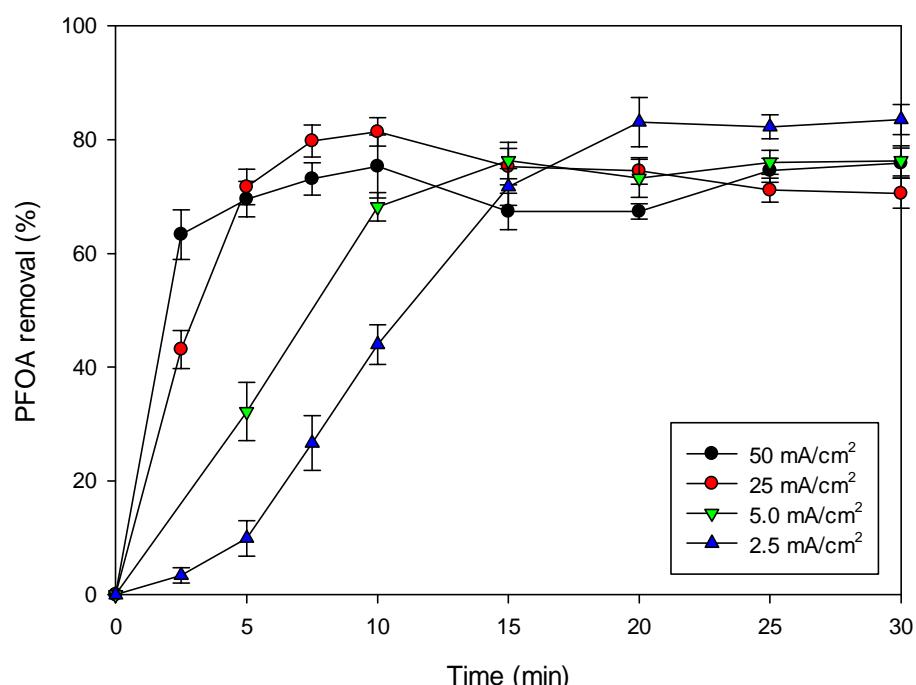


圖 4-16 電流密度對 PFOA 去除率之影響

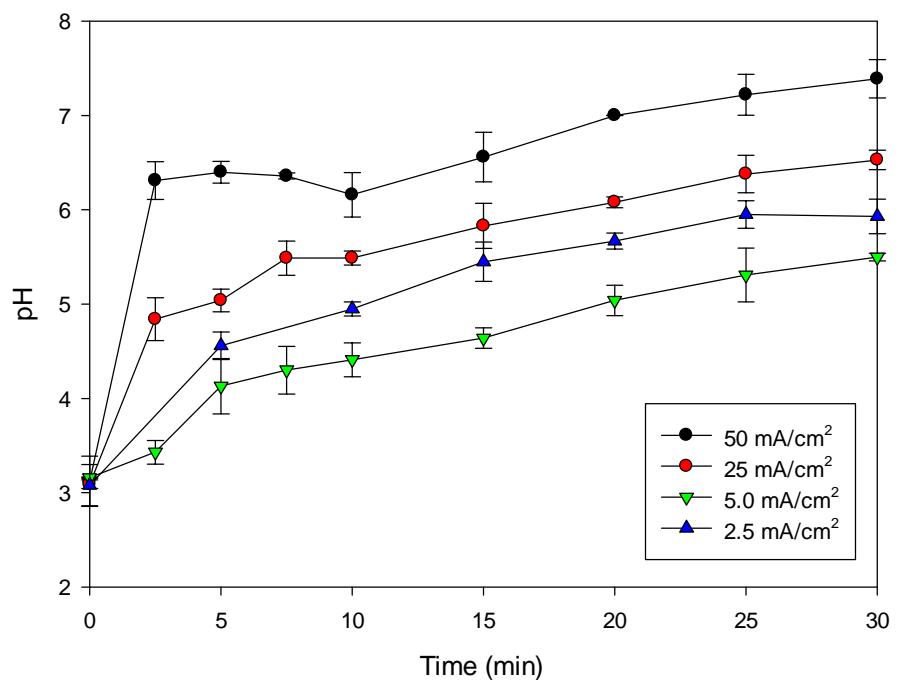


圖 4-17 鋁電極混凝浮除時 pH 隨時間之變化

4.3.4 電解質濃度

圖 4-18 為鋁電極混凝浮除時，不同電解質濃度下 PFOA 的去除率，可以看出電解質濃度對 PFOA 的去除速率並沒有太大的影響，但對最終去除效果而言，電解質濃度越高的去除效果越差，這可能是因為過多陰離子的存在，由於陰離子與 PFOA 一樣帶負電荷，因此會和 PFOA 共同競爭吸附劑上的吸附點位，導致最終的去除率較差[134, 135]。圖 4-19 為鋅電極混凝浮除時電解質濃度對 PFOA 的去除率，與鋁電極的情況不同，在使用鋅電極的情況下 PFOA 的去除效果幾乎不受電解質濃度的影響，這意味含鋅膠羽對 PFOA 有很好的吸附能力。

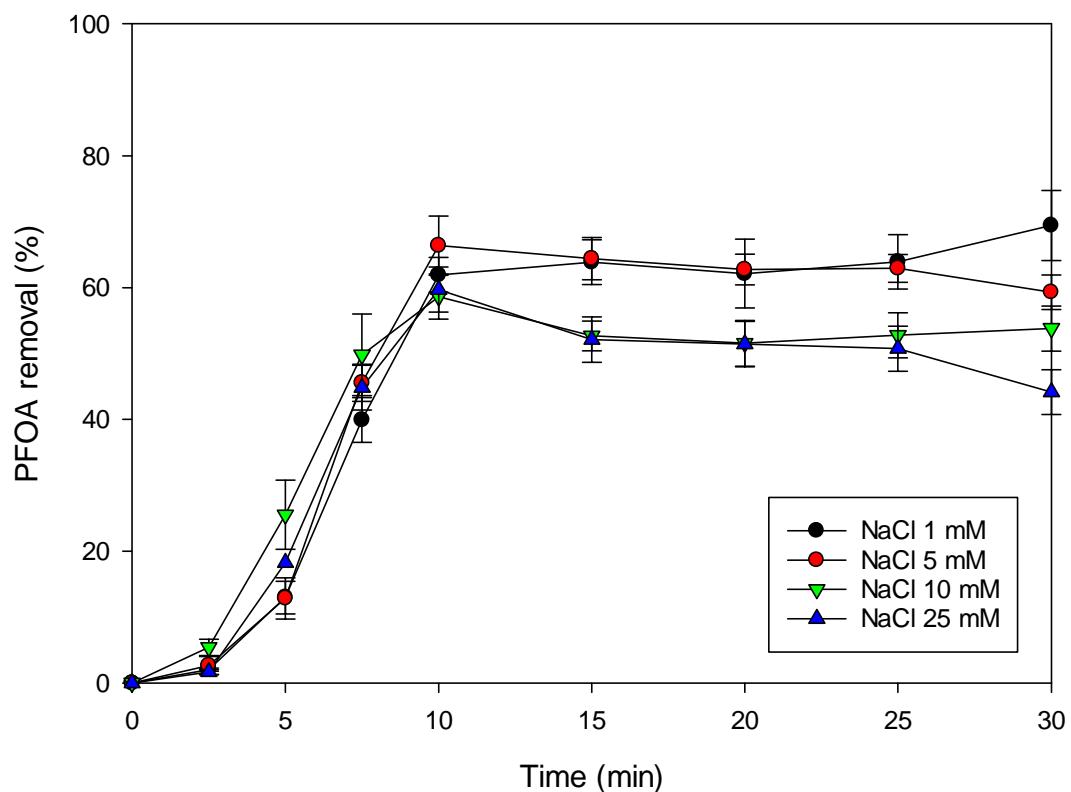


圖 4-18 鋁電極混凝浮除時電解質濃度對 PFOA 去除率之影響

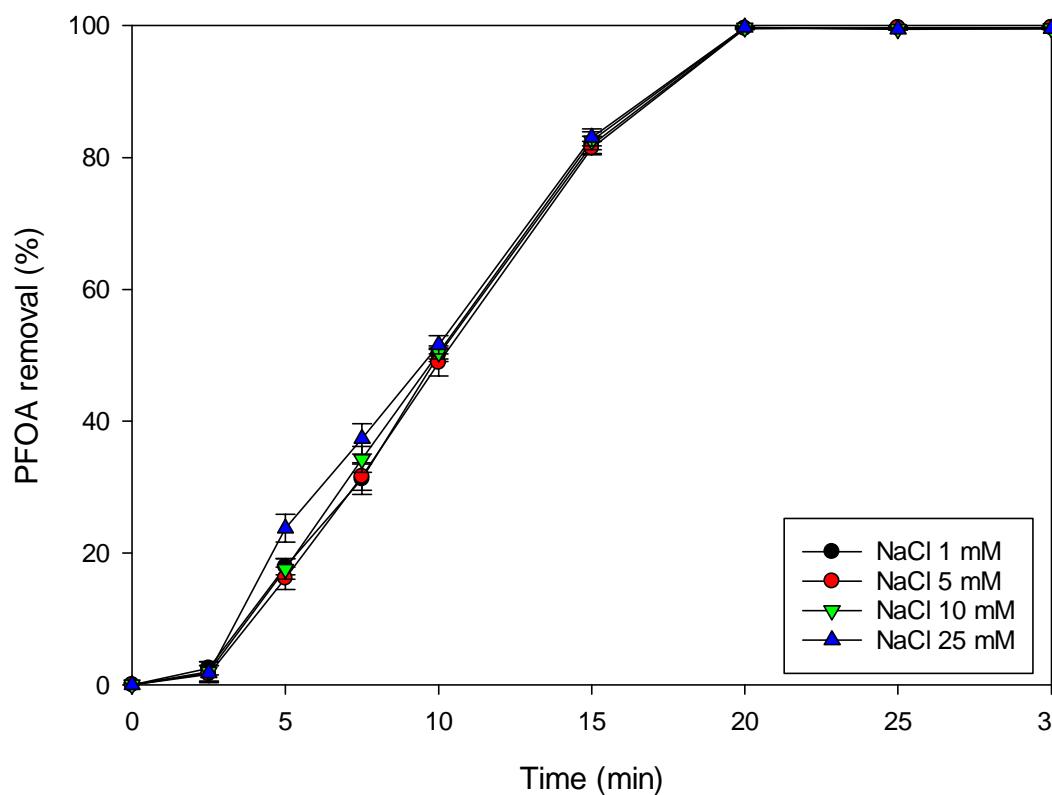


圖 4-19 鋅電極混凝浮除時電解質濃度對 PFOA 去除率之影響

4.3.5 添加鋅鹽

從前面的實驗可以發現，使用含鋅電極時在各條件下，對 PFOA 都具有極佳的去除效果，而使用鍍鋅鋼板時也有很好的去除率，因此接下來將測試添加鋅鹽是否能增進使用鋁電極時 PFOA 的去除效果。

4.3.5.1 氯化鋅

如圖 4-20 所示，當使用鋁電極時，添加 $ZnCl_2$ 明顯增進 PFOA 的去除效果。添加 1 mM $ZnCl_2$ 時，PFOA 去除率從 73.7% 增加到 99.9% 以上，當 $ZnCl_2$ 從 1 增加到 4 mM 時，沒有觀察到最終 PFOA 去除率的明顯增加，添加更多的 $ZnCl_2$ 並沒有顯著提高去除效率，這可能意味著 $ZnCl_2$ 可能沒有直接參與 PFOA 的吸附，而是以其他方式增進 PFOA 的去除。由圖 4-21 可以看出，添加 $ZnCl_2$ 時 pH 皆被抑制在 4.5~5 左右，在 4.3.2 中我們已提到當 pH 值大約為 4 到 5 時，鋁會以帶有七價正電荷的 $Al_{13}[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 為主要物種[136, 137]，因此我們認為 PFOA 去除率的提高可歸因於 Zn^{2+} 導致的 pH 抑制，使得電混凝過程中 pH 能停留在 Al_{13} 的優勢 pH 範圍。在 5 mM 的 $ZnCl_2$ 濃度下，去除速率比在其他 $ZnCl_2$ 濃度下的要慢，這是因為 Zn^{2+} 的電極電位為 -0.762 [138]，高於 H_2O 的電極電位 -0.828[138]，當添加 5 mM $ZnCl_2$ 時，不存在 Na^+ 的情況下 Zn^{2+} 更容易碰撞到電極，因此，陰極半反應更傾向於將 Zn^{2+} 還原為 Zn ，而非將 H_2O 還原成 H_2 和 OH^- ，使得 pH 上升緩慢，因此，添加 5 mM $ZnCl_2$ 時在反應初期去除速度較慢。

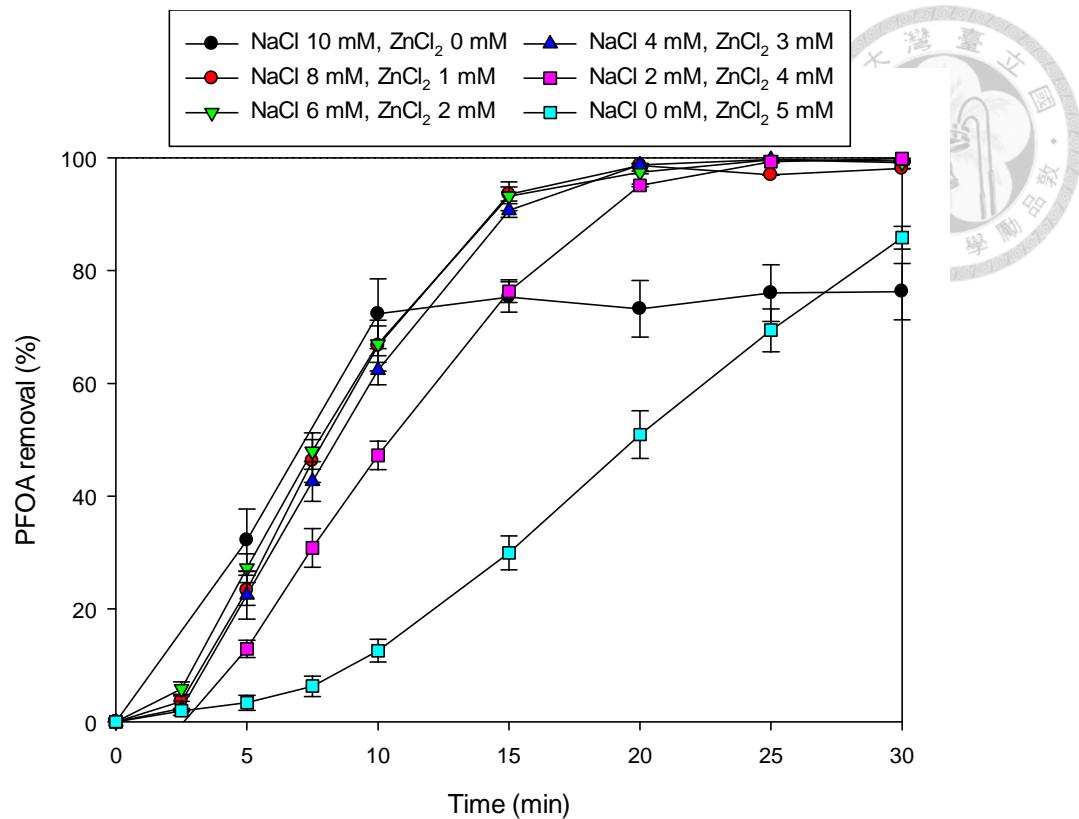


圖 4-20 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氯化鋅對 PFOA 去除率之影響

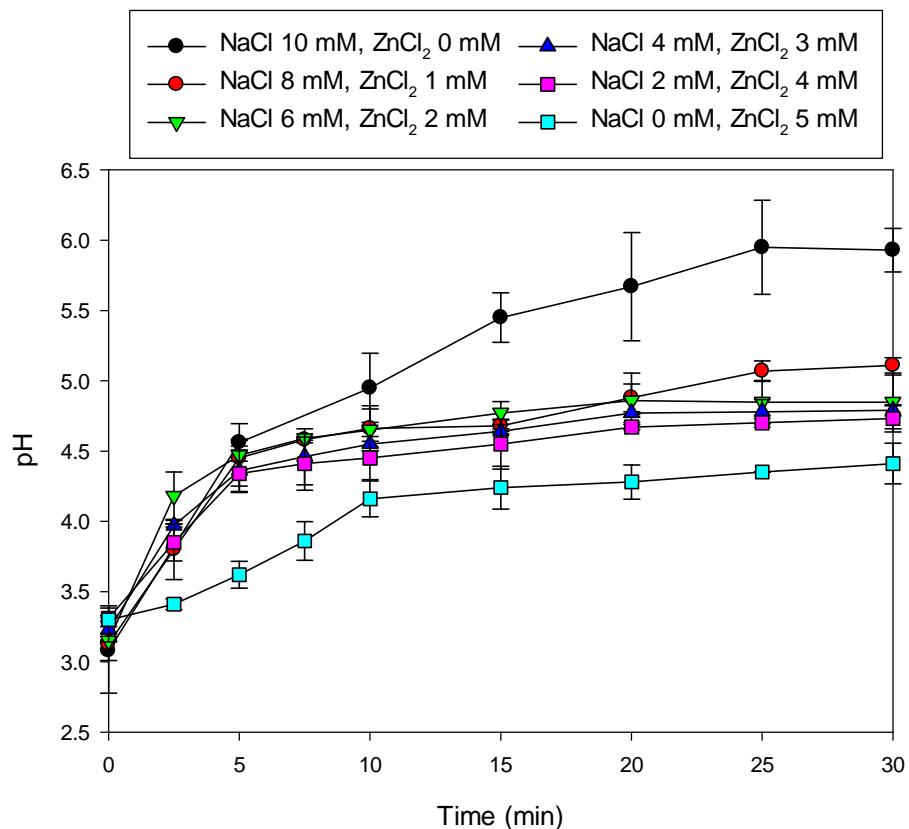


圖 4-21 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氯化鋅 pH 隨時間之變化

4.3.5.2 氧化鋅

如圖 4-22 所示，當使用鋁電極時，添加 ZnO 對 PFOA 的去除有明顯的負面影響。如圖 4-23 所示，添加 ZnO 加速了 pH 值的上升，當 pH 值增加到 5 以上時，PFOA 的去除率有降低的趨勢，此結果與 4.3.5.1 的推論一致。pH 值的變化是由於 ZnO 在水存在的情況下會發生水解，導致在表面形成氫氧化物層($\equiv\text{Zn}-\text{OH}$)，由於兩性反應，氧化物或氫氧化物表面 ($\equiv\text{Zn}-\text{OH}$) 可以通過與 H^+ 或 OH^- 離子反應而帶電，在酸性條件下，氫氧化物表面吸附質子並帶正電($\equiv\text{Zn}-\text{OH}_2^+$)，在鹼性條件下，它們失去質子並帶負電($\equiv\text{Zn}-\text{O}^-$)[139]。

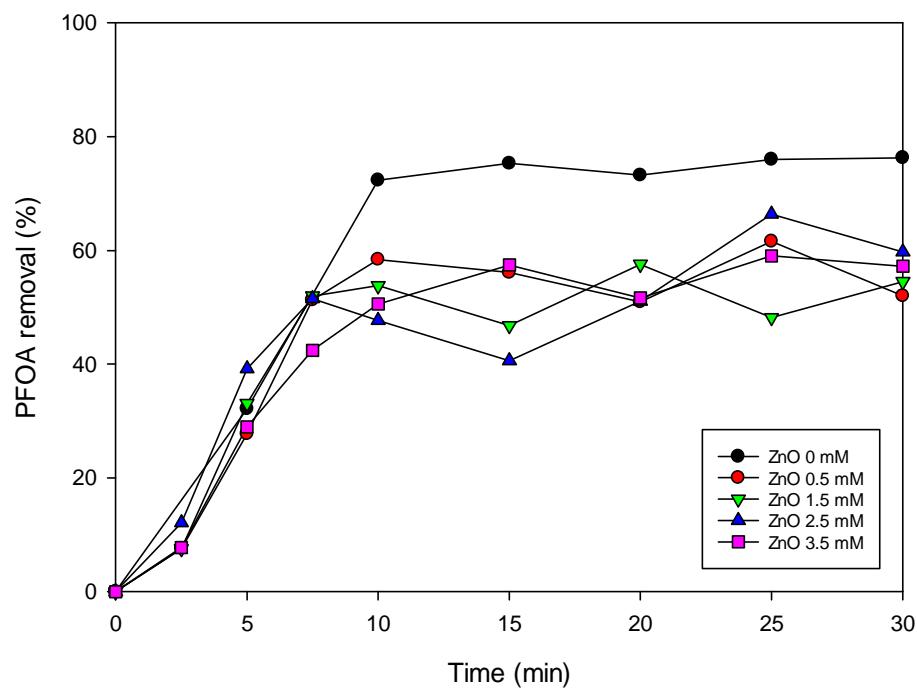


圖 4-22 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氧化鋅對 PFOA 去除率之影響

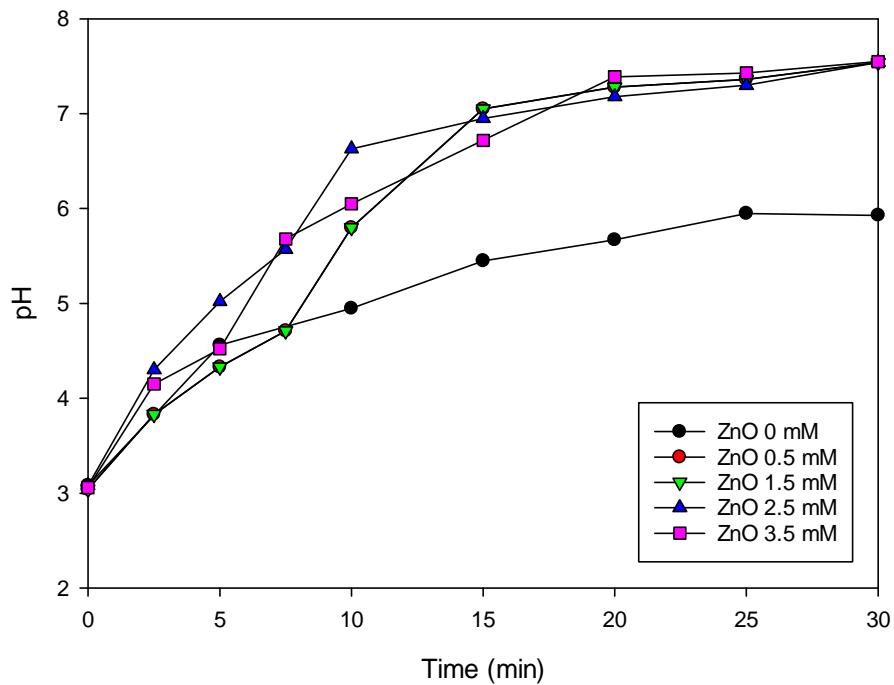


圖 4-23 鋁電極混凝浮除時添加不同濃度氧化鋅 pH 隨時間之變化

4.3.5.3 pH 控制實驗

在前面的實驗中，我們發現使用鋁電極混凝浮除 PFOA 時，其效果與 pH 是高度相關的，添加氯化鋅抑制 pH 上升能夠增進 PFOA 的去除效果，而添加氧化鋅促進了 pH 值的上升，反而使得 PFOA 的去除效果下降。

為了研究 $ZnCl_2$ 在 PFOA 去除過程中的作用，進行了 pH 控制實驗。以蠕動泵以恆定速率加入 HCl 以保持反應過程中的 pH 值低於 5(見圖 4-24)，其結果如圖 4-25 所示，在添加 HCl 控制 pH 的條件下，相對於不控制 pH 值的條件，PFOA 的去除效果有顯著的提高，但其最終的去除效果仍不如添加 $ZnCl_2$ 時的去除效果，該結果表明僅控制 pH 值無法達到與添加 $ZnCl_2$ 一樣的去除效果，因此我們推論 $ZnCl_2$ 可能不僅在抑制 pH 值方面發揮作用，鋅膠羽的存在也提升了 PFOA 的去除效果。

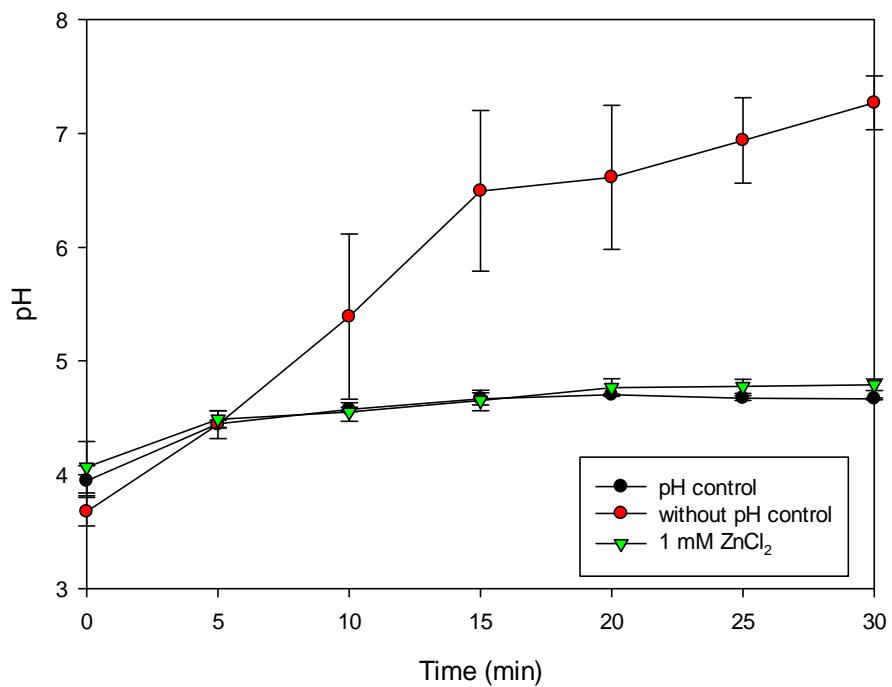


圖 4-24 不同 pH 控制方法對 pH 之變化

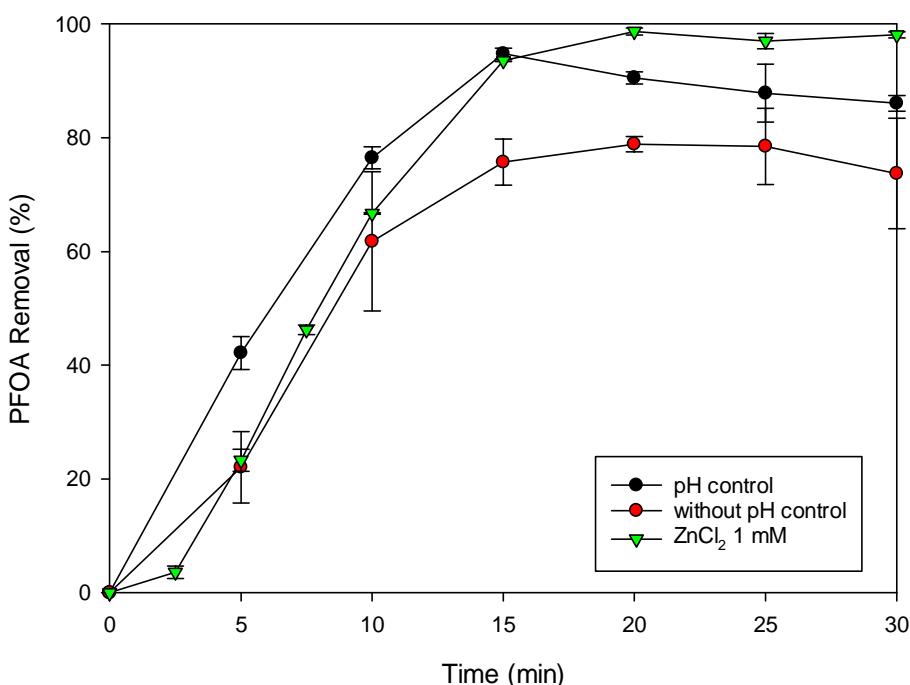


圖 4-25 不同 pH 控制方法對 PFOA 去除率之影響



4.3.5.4 膠羽沉降觀察

在添加 $ZnCl_2$ 的研究過程中，我們發現在反應過程中，加入 $ZnCl_2$ 的溶液明顯比只使用鋁電極的溶液更為清澈，因此，我們對膠羽的絮凝和混凝做了進一步的研究。在電混凝過程後，我們將反應溶液充分攪拌後靜置 30 分鐘，觀察膠羽絮凝和沉降的狀態，為了減少採樣對膠羽的干擾，我們僅在 0 分鐘、15 分鐘和 30 分鐘時進行採樣進行濁度的測量，結果如圖 4-26 所示，在 0 分鐘時加入氯化鋅的溶液濁度為 281，低於僅使用鋁電極的溶液濁度 437，這是由於 PFOA 的疏水性碳鏈，吸附 PFOA 的絮狀物隨時間漂浮到表面，由圖 4-26(b)可以觀察到，添加氯化鋅的絮凝物比僅使用鋁電極的絮凝物具有更快的上浮速度，使得溶液的濁度更低。此外，我們比較了使用鋁電極和鋅電極時絮凝物的狀態，結果如圖 4-27 所示，使用鋅電極產生的絮凝物比鋁電極產生的絮凝物更容易漂浮到液體表面，因此，我們認為加入 $ZnCl_2$ 在電混凝去除 PFOA 的過程中主要起到以下兩個作用：(1)加入 $ZnCl_2$ 可以抑制 pH 值的升高，使電混凝過程停留在較合適的 pH 範圍，並使 Al 形成帶七價正電荷的 $Al_{13}[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ，帶大量正電荷的 Al_{13} 使得帶負電荷的 PFOA 更容易吸附在絮凝物上。(2) $ZnCl_2$ 的加入有利於絮凝物的積聚，使它們更快也更容易在液面上形成穩定的泡沫，進而增強浮選的效果。

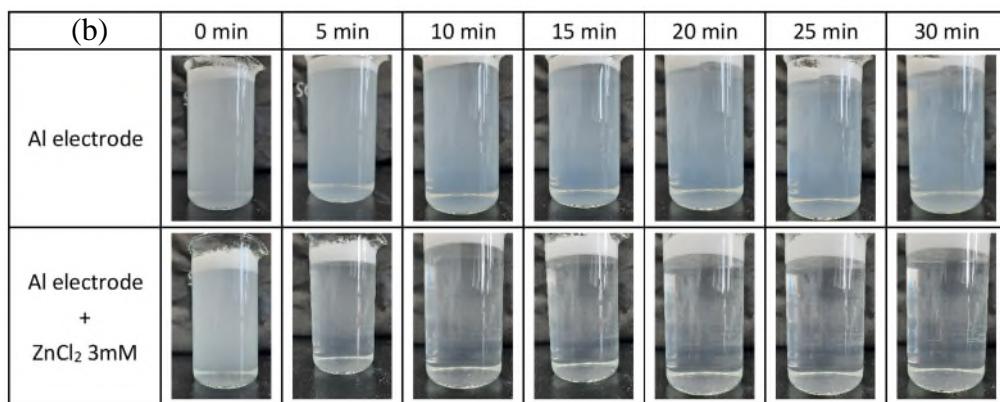
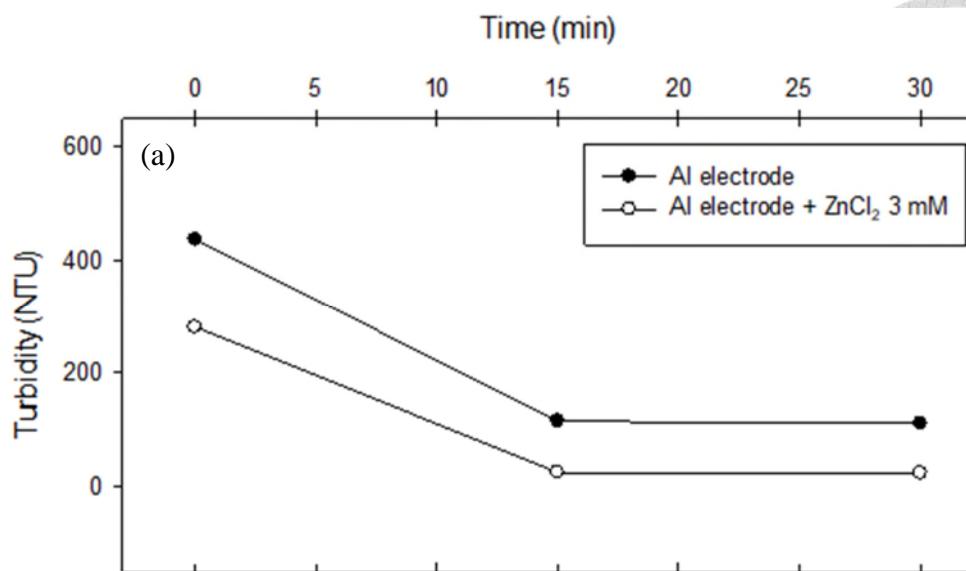


圖 4-26 反應完成後靜置溶液隨時間的(a)濁度及(b)圖像

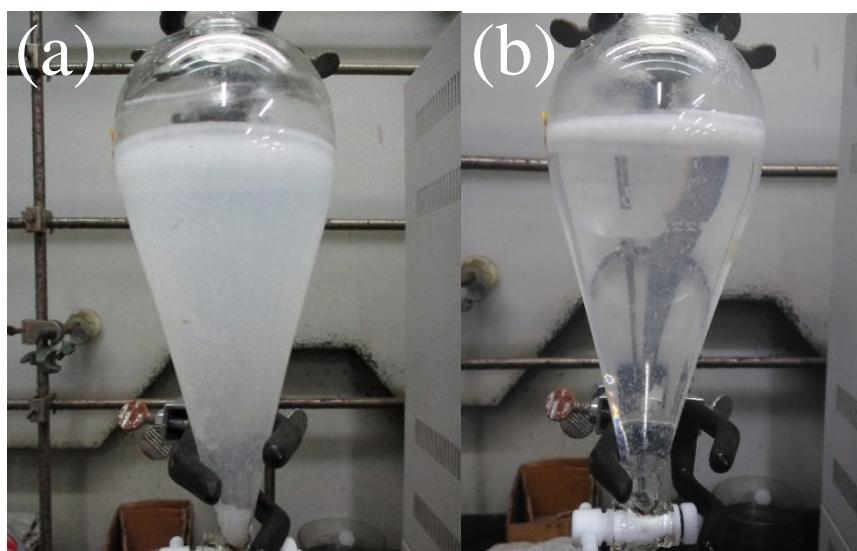


圖 4-27 使用(a)鋁電極和(b)鋅電極電凝 30 分鐘後獲得的溶液圖像（在分離漏斗中靜置 5 分鐘）



4.3.6 膠羽樣態分析

此節旨在對鋁電極膠羽、鋅電極膠羽以及鋁電極添加氯化鋅膠羽進行樣態分析，比對彼此之間的差異，以研究添加氯化鋅增進鋁電極電混凝去除 PFOA 效果的機制。

4.3.6.1 XRD

XRD 分析的結果如圖 4-28 所示， 2θ 從 10° 到 80° 進行掃描。如圖 4-28 (a) 所示，鋁膠羽的圖譜表現出極寬和極淺的衍射峰，具有極寬峰和低強度的布拉格反射(Bragg reflections)表明分析的相是短程且有序(short-range order)，代表鋁膠羽為無定形或具有極差的結晶性[140]。如圖 4-28 (b) 所示，與鋁膠羽不同，鋅膠羽表現出比鋁膠羽更好的結晶性，此外，幾個小峰表現出多晶相的特徵，表明與鋁膠羽中的結晶物質相比，鋅膠羽中共存的結晶物質更多，然而，由於成分非常複雜，無法從 XRD 圖譜中直接了解鋅膠羽中的實際組成，將鋅膠羽圖譜與資料庫中的特徵圖譜比對，結果表明鋅膠羽主要是由 ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 組成。如圖 4-28(c)所示，使用鋁電極添加氯化鋅得到的膠羽，其結果與僅使用鋁電極時獲得的圖譜相似，都屬於結晶性極差的無定形峰，僅在大約 35° 和 60° 處出現弱峰，這些峰可歸因於氫氧化鋅。

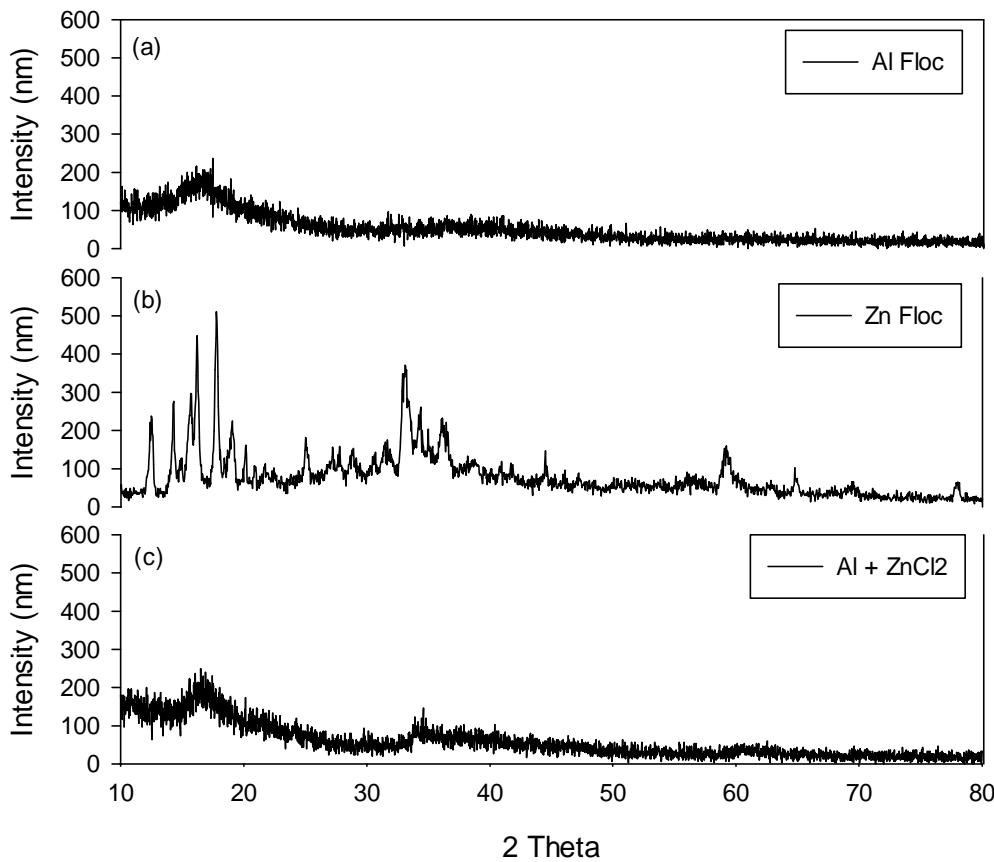


圖 4-28 電混凝浮除膠羽的 XRD 圖譜(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極、(c)鋁電極

添加 $ZnCl_2$ (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm^2)

4.3.6.2 SEM/EDS

SEM 結果如圖 4-29 所示，如圖 4-29 (a) 所示，鋁膠羽的結構多為無定形的細顆粒(fine particles)。如圖 4-29 (b) 所示，與鋁膠羽不同，鋅膠羽在 PFOA 存在下形成良好的六角片狀晶體。如圖 4-29 (c) 所示，當使用鋁電極添加 $ZnCl_2$ 時，膠羽的結構與僅使用鋁電極時獲得的膠羽結構大致相同，所有的結構都是無定形納米顆粒。SEM 整體結果與 XRD 的結果相符，添加氯化鋅的鋁膠羽特徵更接近鋁膠羽而非鋅膠羽。

如圖 4-30 所示，使用 EDS 進行的元素分析證實，PFOA 被吸附在鋁膠羽及鋅膠羽上，此外，EDS 元素分析表明，在使用鋅電極時，大部分 PFOA 被吸附在六角平面上，而細顆粒上的 F 含量極少。值得注意的是，當使用鋁電極添加 $ZnCl_2$ 時，沒有觀察到六角片狀晶體的產生。因此，我們可以得出結論，使用鋁電極添加的 $ZnCl_2$ 所得到 PFOA 去除率的提升，其 $ZnCl_2$ 與鋅電極的作用不同。 $ZnCl_2$ 的主要功能是防止 pH 值升高。

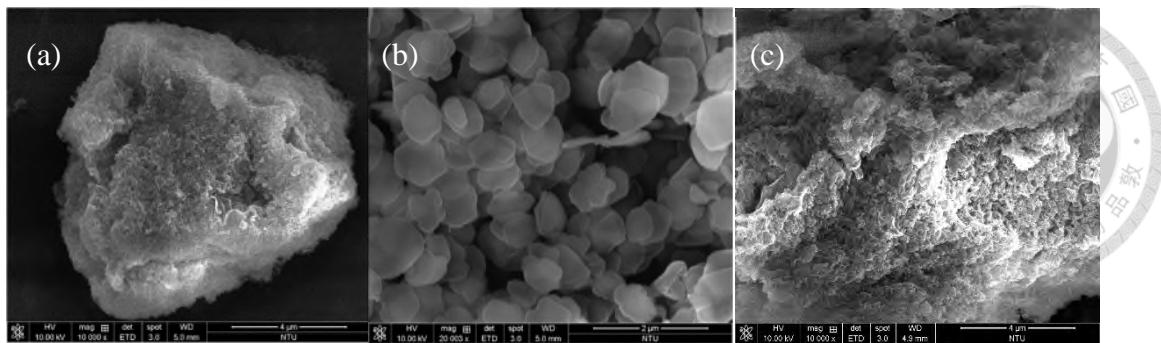


圖 4-29 電混凝浮除膠羽的 SEM 影像圖(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極、(c)鋁電極添加 $ZnCl_2$ (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm^2)

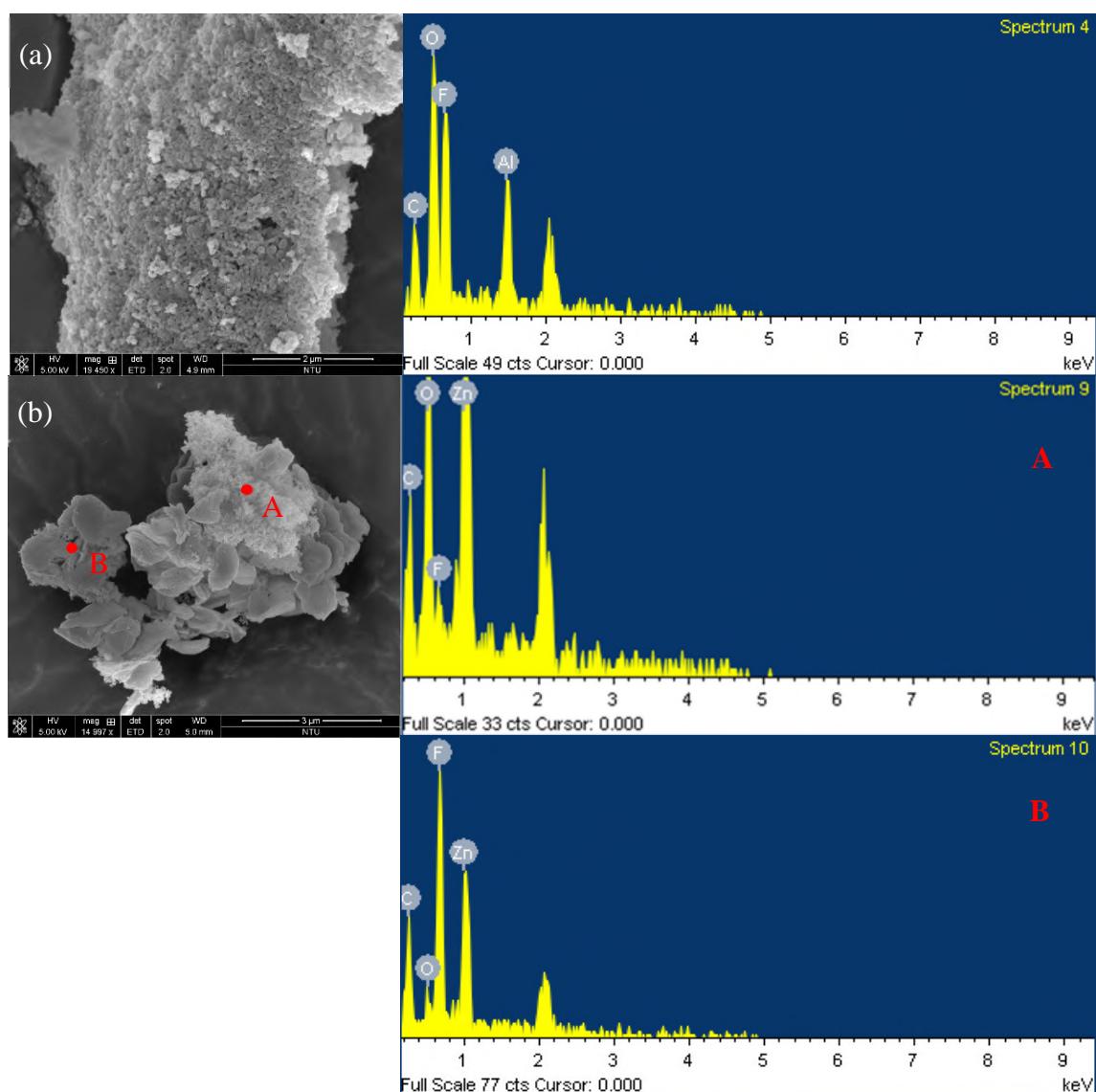


圖 4-30 電混凝浮除膠羽的 SEM/EDS 結果(a)使用鋁電極、(b)使用鋅電極 (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm^2)

4.3.6.3 FTIR

圖 4-31 顯示了在 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 範圍內的 FTIR 光譜。PFOA 的典型特徵峰出現在 $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ 之間，鋁膠羽和鋅膠羽在該範圍均有觀察到特徵峰，這些峰對應於 COO^- 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-$ 和 C-C 基團的振動（見表 4-1）。將膠羽的光譜與 PFOA 粉末的光譜進行比較（見圖 4-32），可以觀察到位於大約 882 、 818 、 729 、 666 、 642 、 561 和 530 cm^{-1} 處的峰是 PFOA 的特徵峰，這些特徵峰的存在表明當使用鋁或鋅電極時，PFOA 均被吸附在膠羽上，值得注意的是 COO^- 的伸縮震動頻率向低頻方向發生了位移，這意味著 C=O 的電子雲遠離了鍵結中心，這意味著 COO^- 確實與 Al 產生鍵結。如圖 4-33 所示， $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ 頻率範圍內的吸光度隨反應時間增加；這種吸收可能歸因於 Al-F 伸縮振動[141]或 Al-O 伸縮和彎曲振動[142]。如圖 4-34 所示，當添加 ZnCl_2 時，光譜與僅使用鋁電極時獲得的光譜相似。使用鋅電極時出現的 1600 cm^{-1} 和 3500 cm^{-1} 附近的特徵峰在使用 Al 電極並添加 ZnCl_2 系統的光譜中並不存在，另外值得注意的是使用鋅電極時 COO^- 在 1650 左右的反對稱振動頻率產生了分裂，這一分裂可能是振動耦合所造成。與 XRD 和 SEM 的結果一樣，氯化鋅的量比 Al 膠羽的數量少，鋅的特性沒有反映在結果中。

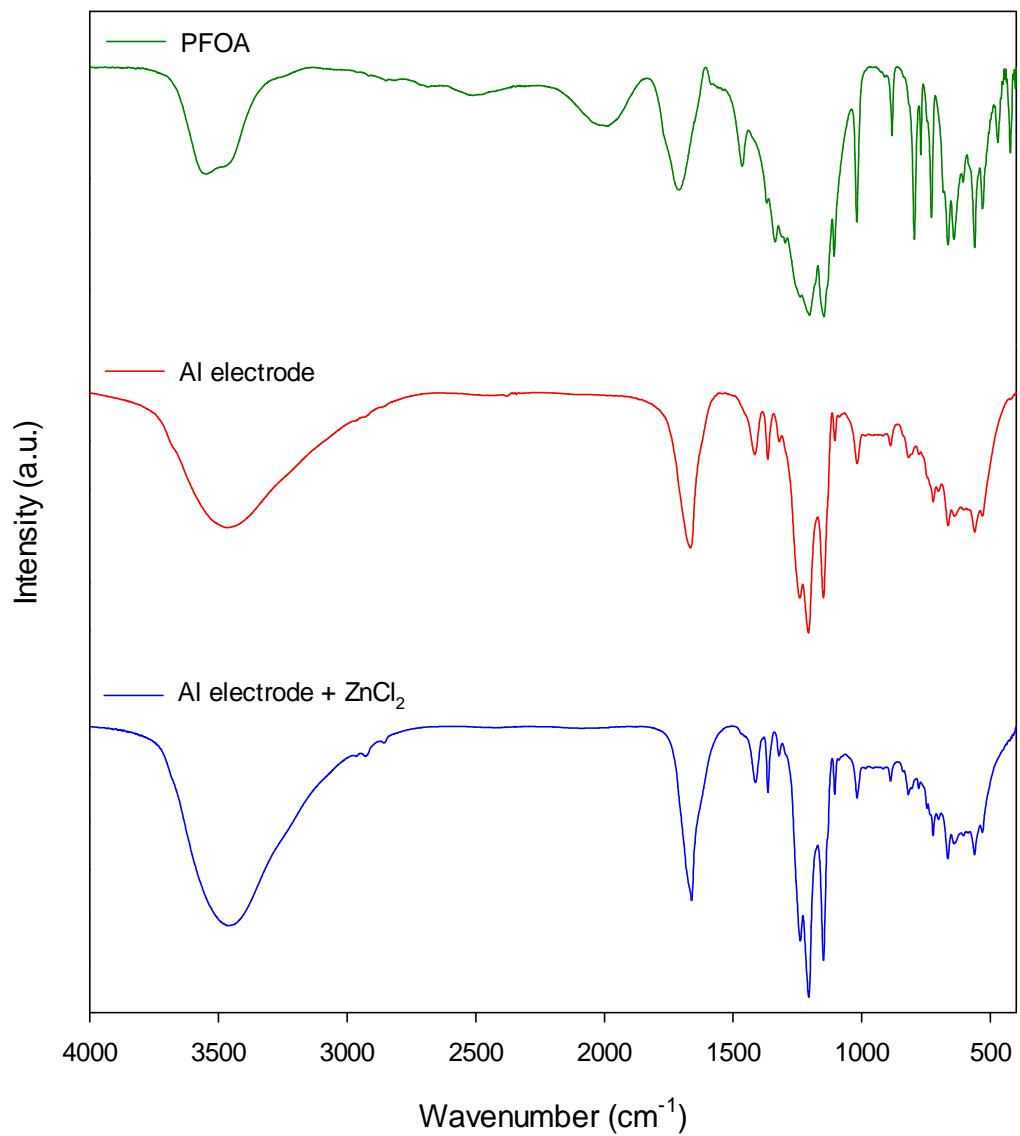


圖 4-31 電混凝浮除膠羽的 FTIR 圖譜(a)PFOA 粉末、(b)使用鋁電極、(c)鋁電極
添加氯化鋅(電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm²)

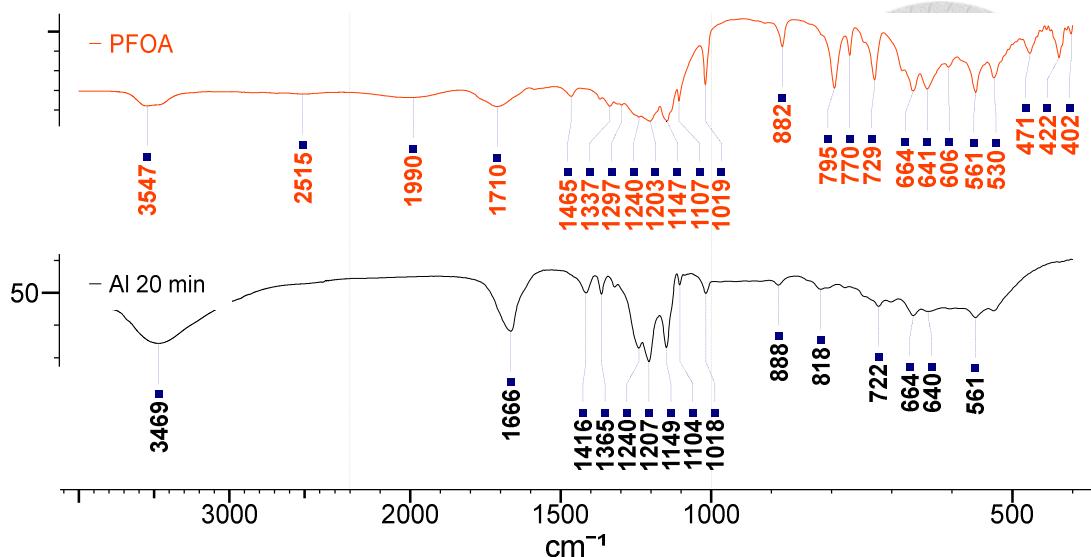


圖 4-32 鋁膠羽的 FTIR 圖譜 PFOA 粉末比較 (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1

mM、電流密度 5 mA/cm²)

表 4-1 PFOA 的 FTIR 主要波段位置和分配模式[143]

PFOA	
Wavenumber (cm ⁻¹)	Mode assignment
1667	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1414	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1363	$\nu_{ax}(\text{CF}_2)$
1319	$\nu_{ax}(\text{CF}_2)$
1238	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$
1204	$\nu_{as}(\text{CF}_2) + \nu_{as}(\text{CF}_3)$
1149	$\nu_s(\text{CF}_2)$
1102	$\nu(\text{C-C})$
1014	$\nu(\text{C-C})$

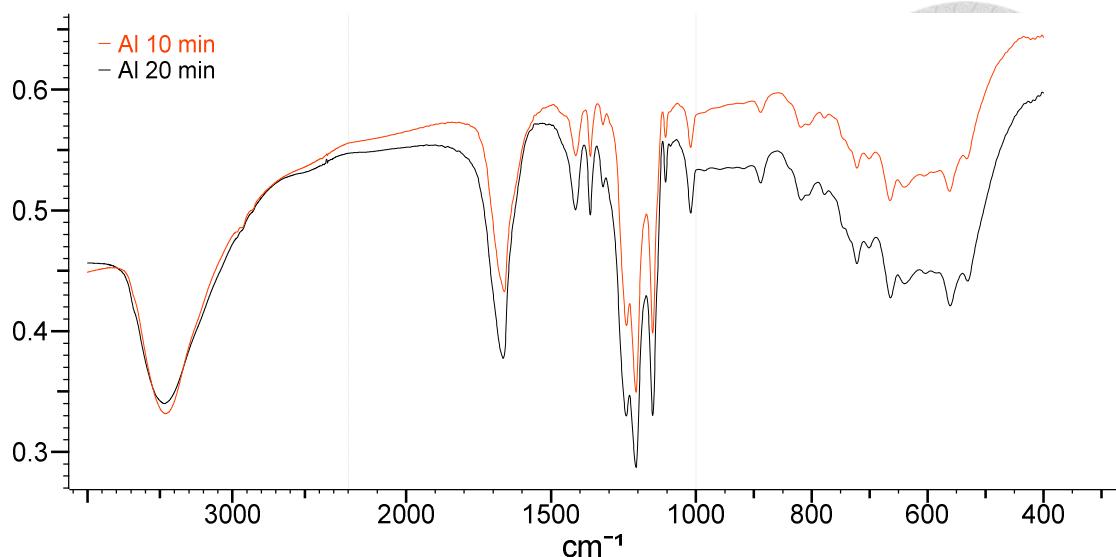


圖 4-33 鋁膠羽的 FTIR 圖譜隨時間之變化 (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5 mA/cm²)

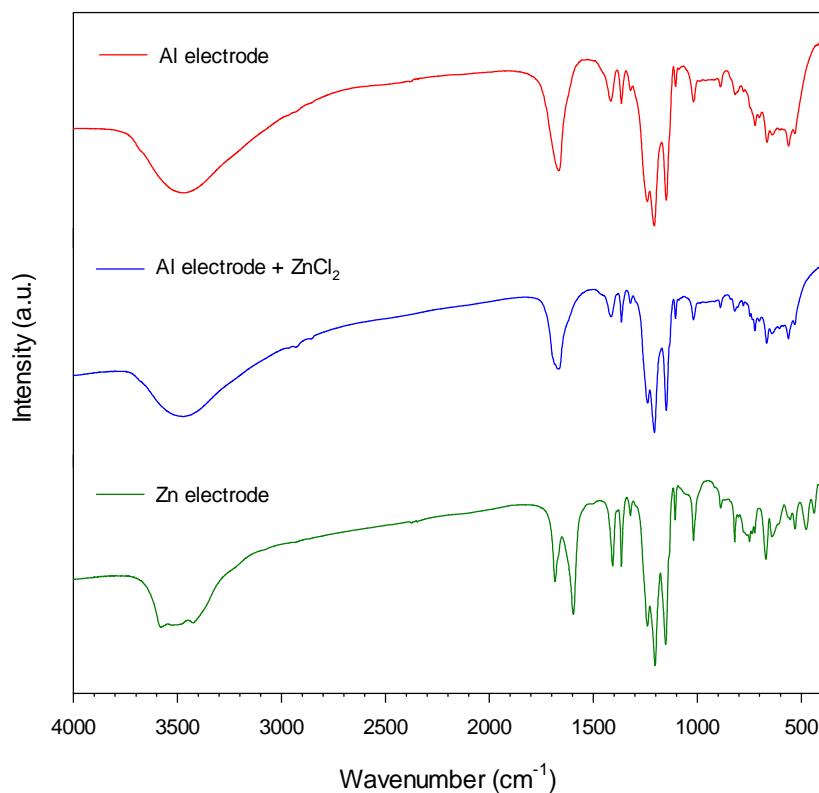


圖 4-34 電混凝浮除膠羽的 FTIR 圖譜(a)使用鋁電極、(b)使用鋁電極添加氯化鋅、(c)使用鋅電極 (電極間距 1 cm、PFOA 初始濃度 1 mM、電流密度 5



4.3.6.4 XPS

在 FTIR 分析中，我們發現在電混凝過程中似乎產生了 Al-F 鍵結，為了進一步了解去除機制，使用 XPS 分析了膠羽在 C1s、F1s、Al2p 和 Zn2p3/2 的能譜。結果如圖 4-35 所示，由圖 4-35 (a)和(b)可以看到在結合能 284.8、~286、~289、~292 和~293 eV 有明顯的峰，這些峰分別屬於 C-C、C-O、C=O、C-F₂ 和 C-F₃[144]，C-F₂ 和 C-F₃ 的比例也符合預期，表明 PFOA 隨著泡沫被去除。由圖 4-35(c)和(d)可以看到主要由兩個峰組成，結合能為~74 和~76 eV 分別屬於 Al(OH)₃[145]和 AlOFx [146]；在圖 4-35(e)和(f)中可以看到結合能為~686.3 和~689 eV 的兩個主峰可以歸因於 F-Al [147]和 F-C [148]；由 Al2p 及 F1s 的結果互相應證，我們證實了在電混凝去除 PFOA 的過程中產生了 Al-F 鍵結，考慮到在 PFOA 上 F 的電子軌域已被填滿，因此我們認為其鍵結形式可能是 F→Al 的配位共價鍵(coordinate covalent bond)。

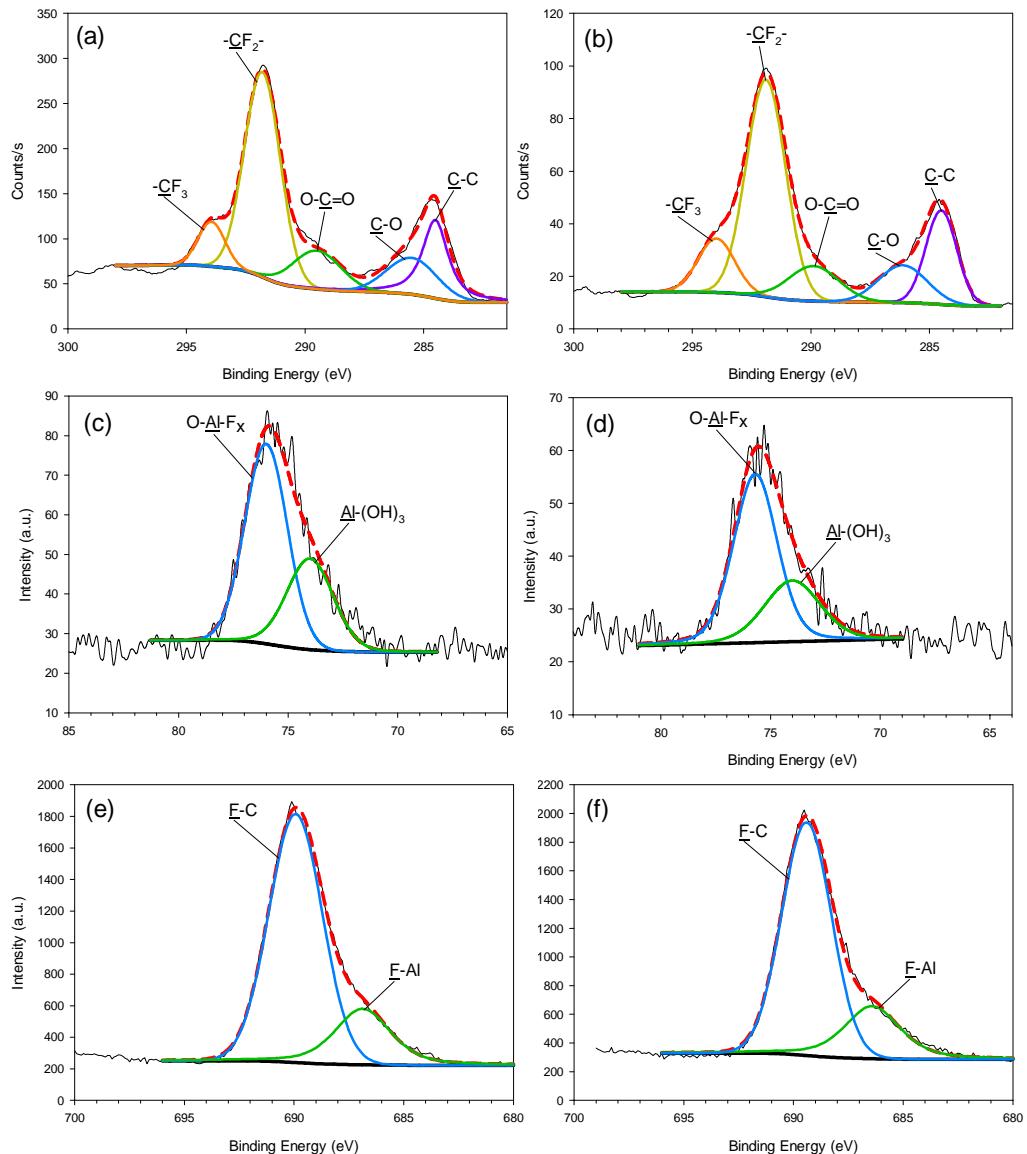


圖 4-35 電混凝浮除膠羽的 XPS 圖譜，使用鋁電極((a) C 1s、(c) Al 2p、(e) F 1s)
及鋁電極添加氯化鋅((b) C 1s、(d) Al 2p、(f) F 1s)



4.3.7 去除機制

從膠羽的分析中，我們發現在使用鋁電極時添加 $ZnCl_2$ 和不添加 $ZnCl_2$ 時獲得的結果沒有太大差異。因此，我們可以推斷 $ZnCl_2$ 主要起阻止 pH 升高的作用。從控制 pH 值的實驗可知，通過加酸控制 pH 值可以提高去除效率，但無法像加入氯化鋅一樣將去除率提高到 99.9% 以上，因此 $ZnCl_2$ 可能還有其他作用。通過觀察膠羽的絮凝和混凝，我們發現鋅膠羽可以增加浮選效果，因此，我們可以推斷 $ZnCl_2$ 不僅可以防止 pH 值升高，還可以增加浮選效果，類似於 Lee 等人 (2017) 研究中的去除機制[1]。整體的去除機制類似於混凝[82]，包括以下五個部分(如圖 4-37)：(i) 單體陽離子物質與有機分子的陰離子位點的鍵結；(ii) 聚合陽離子物質的鍵結；(iii) 吸附在表面帶正電荷的膠羽上；(iv) 氟和鋁之間的配位共價鍵；(v) 與陰極產生的氣泡一起漂浮並在液體表面形成穩定的泡沫。最後，通過去除泡沫實現從溶液中去除 PFOA。

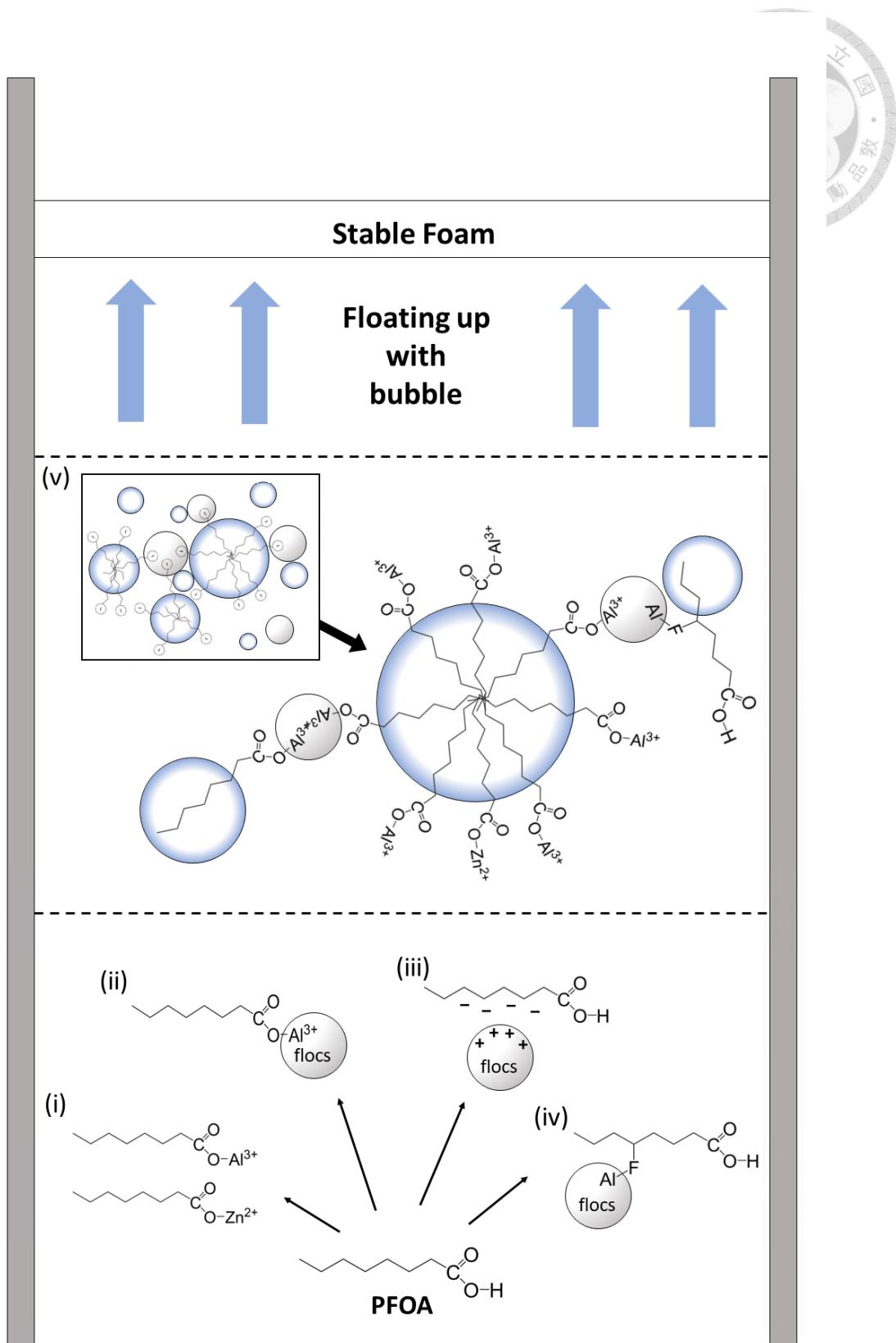


圖 4-36 以電混凝浮除去 PFOA 之機制示意圖

4.3.8 鋁電極電混凝添加氯化鋅對其他 PFAs 的去除效果

我們試驗了鋁電極添加氯化鋅對不同全氟化合物的去除效果，包括烷基練擁有 8 個碳的礦酸 PFOS、6 個碳的礦酸 PFHxS 以及 4 個碳的礦酸 PFBS，其結果如圖 4-37、圖 4-38 以及圖 4-39 所示。由圖 4-37 可以看出添加氯化鋅可以提升 PFOS 的去除效果，但去除效果不如 PFOA，這可能是由於官能基差異所造成的。由圖 4-37、圖 4-38 以及圖 4-39 看出 PFAs 的去除效果隨著烷基練長度的減短而降低，雖然不同 PFAs 去除效果有很大的差異，但添加氯化鋅或多或少都可以提升 PFAs 的去除效果。

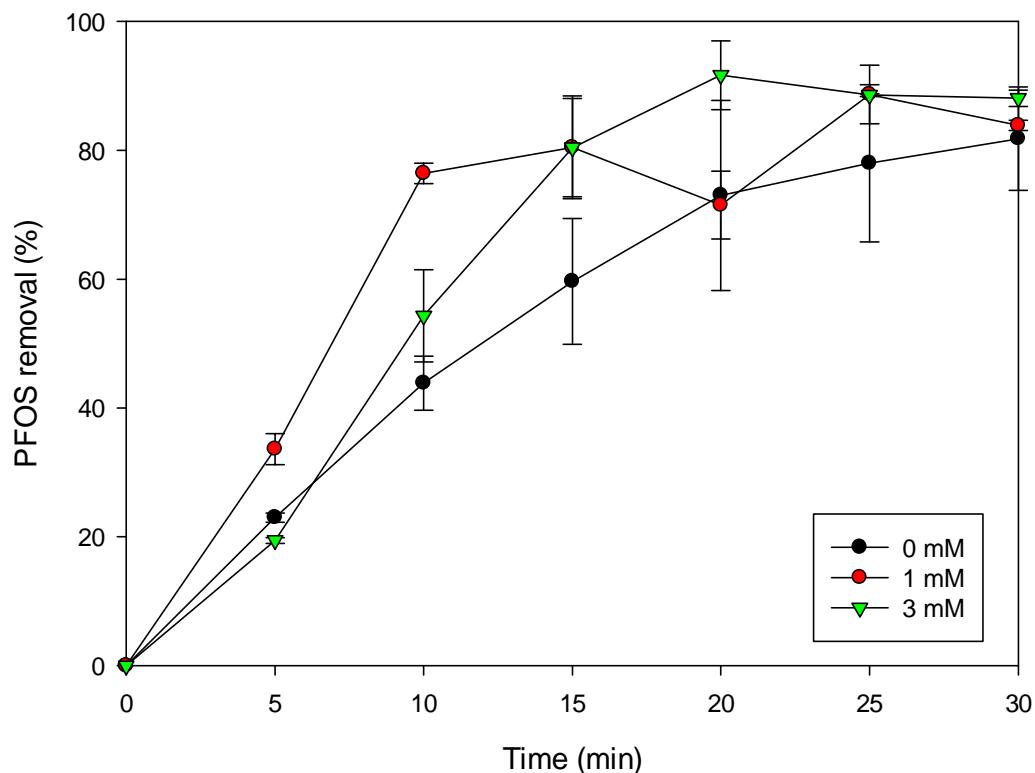


圖 4-37 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFOS 去除率隨時間之變化

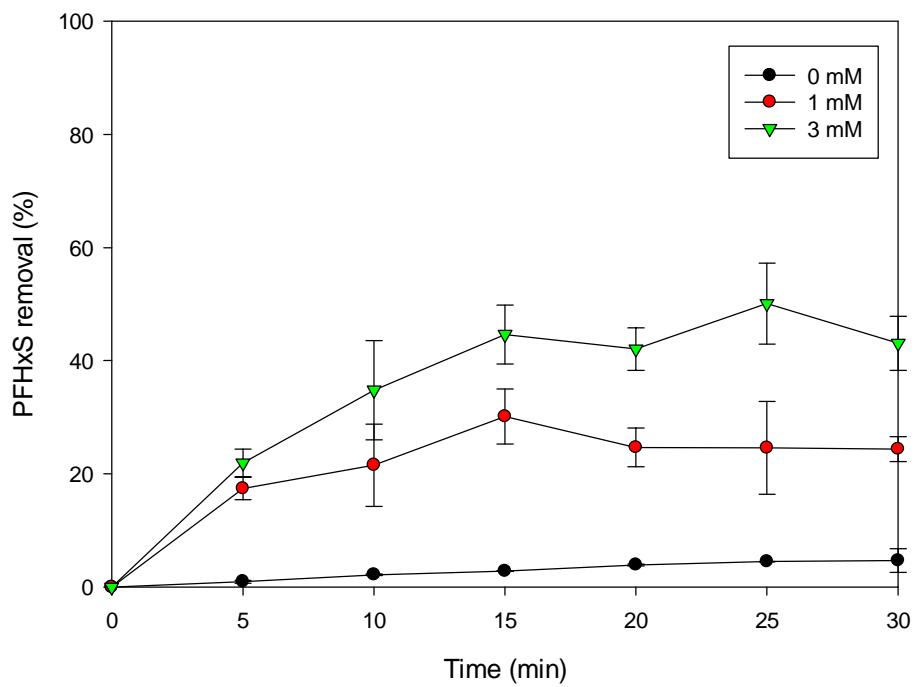


圖 4-38 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFHxS 去除率隨時間之變化

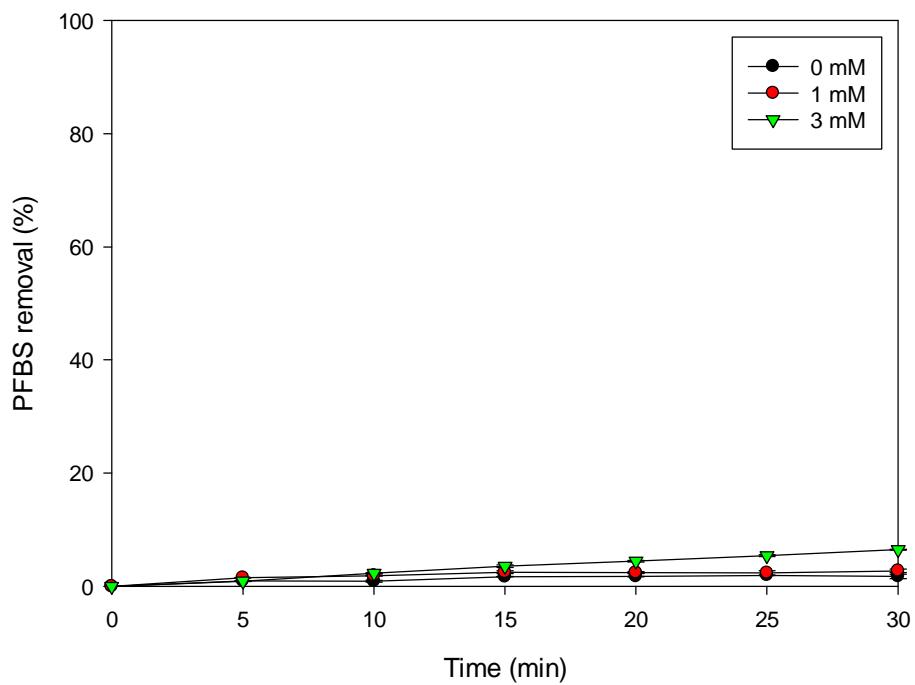


圖 4-39 鋁電極混凝浮除添加不同劑量氯化鋅 PFBS 去除率隨時間之變化

4.3.9 小結

本節研究結果可歸納如下：

1. 含鋅的電極，如鋅版和鍍鋅鋼在電混凝過程中對 PFOA 有很好的去除效果。
2. 使用鋁電極去除 PFOA 時，其去除效果高度依賴 pH 值，主要受到鋁物種的影響，在合適的 pH 時，鋁膠羽會以 Al_{13} 物種存在，其帶有七價正電荷，有利於吸附帶負電荷的 PFOA。
3. 使用鋁電極時添加 $ZnCl_2$ 可以抑制 pH 值升高，有助於形成 Al_{13} 物種，並且含鋅膠羽有助於膠羽彼此之間絮凝並在溶液表面形成穩定的泡沫，可以有效增強浮除效果。
4. 使用鋁電極時添加 $ZnCl_2$ 時對 PFAs 的去除效果隨著烷基鍊長度的減短而降低，而去除效果隨著的 $ZnCl_2$ 添加量增加而上升。
5. 使用鋁電極電混凝去除 PFOA 的過程中會產生 Al-F 鍵結。
6. 使用鋁電極電混凝去除 PFOA 的去除機制包括：(1)鋁、鋅等單體陽離子物質與 PFOA 的羧酸官能基鍵結；(2)PFOA 的羧酸官能基與膠羽上的陽離子鍵結；(3)PFOA 因靜電吸附在帶正電荷的膠羽；(4)PFOA 的氟與鋁之間形成配位共價鍵；(5)上述的混合物會與陰極產生的氣泡一起上浮，並在液體表面形成穩定的泡沫；最後，通過去除泡沫實現從溶液中去除 PFOA 的效果。





4.4 界面活性劑對電混凝浮除之影響

本節將在電混凝系統中加入界面活性劑，使電混凝過程中能形成穩定的泡沫，加強系統中的浮除效果，使系統由電混凝變為電混凝浮除，並比較添加不同種類及劑量的界面活性劑去除 PFOA 的效果。

4.4.1 界面活性劑類型

與 4.2.1 節相同，在這部分我們同樣研究了五種界面活性劑，包括一種直鏈陰離子界面活性劑 (SDS)、三種不同碳鏈長度的直鏈陽離子界面活性劑(OTAB、DTAB、CTAB)以及一種支鏈陽離子界面活性劑(TBAB)，結果如圖 4-40 所示。由圖 4-40 可以看到添加 OTAB 和 DTAB 在 10 分鐘內分別能去除 95% 和 82% 的 PFOA；值得注意的是在 0 分鐘時，添加陽離子界面活性劑會使得 PFOA 有些許去除率，這可能是由於 PFOA 與陽離子界面活性劑混合後形成了混合膠束，而混合膠束會在取樣過濾時被去除；此外 TBAB 在反應初期有非常快的去除速率，這可由於 TBAB 擁有 4 個烷基支鍊，比起直鍊的界面活性劑 TBAB 更容易與膠羽產生架橋效應，因此有較好的混凝效果[149]，但由於 TBAB 每個支鍊僅擁有 4 個碳，長直鏈烷基鍵比短烷基鍵更容易與 PFOA 形成穩定泡沫，因此最終去除效果比 OTAB 及 DTAB 還差；加入 CTAB 的去除效果較差，這可能是由於 CTAB 與 PFOA 的烷基鍊長度差異太大，形成的膠束並不穩定[109]，膠束容易破壞形成單體，而 CTAB 單體的疏水尾端會貼合在膠羽表面，影響 PFOA 與膠羽的鍵結與吸附，因此使得去除率較低；加入陰離子界面活性劑 SDS 後 PFOA 去除效果最差，甚至低於不添加界面活性劑的情況，這可能是帶負電的 SDS 會與同樣帶負電的 PFOA 競爭吸附點位。

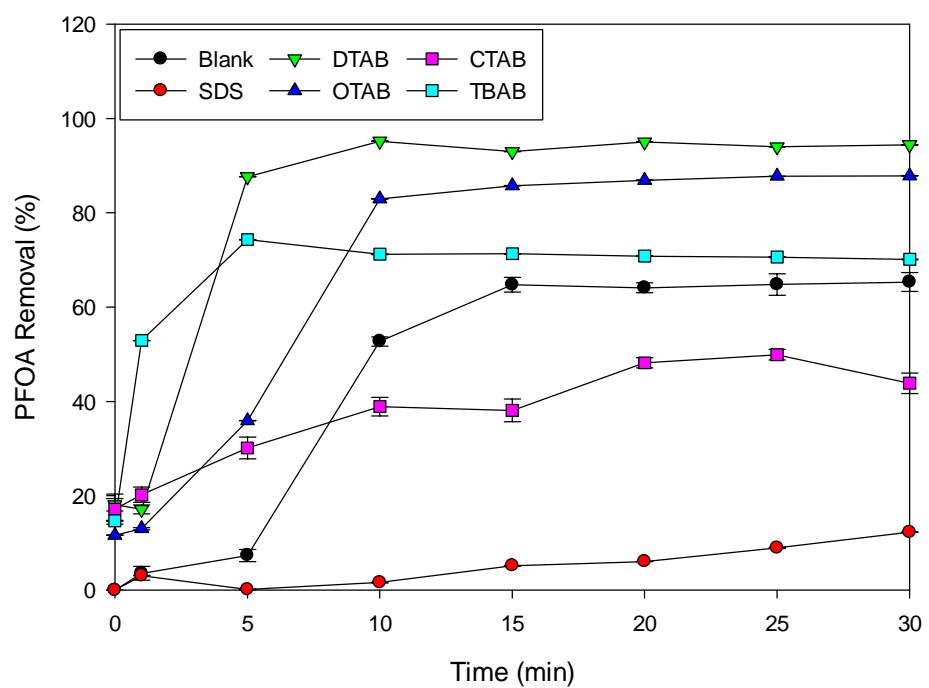
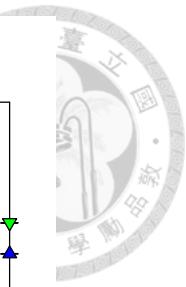


圖 4-40 不同界面活性劑對 PFOA 去除效果的影響



4.4.2 界面活性劑劑量

不同種類界面活性劑添加劑量對 PFOA 去除效果的影響如圖 4-41 及圖 4-42 所示，由圖 4-41 (a)可以看出，添加 OTAB 量越多，去除的 PFOA 也越多，如圖 4-41 (b)所示，DTAB 的結果與 OTAB 的結果相似，PFOA 的去除率與 DTAB 的劑量成正比，值得注意的是添加 5 mM 的 DTAB 在 0 分鐘時 PFOA 就有約 20% 的去除率，並且比其他 DTAB 濃度更快地達到平衡，在 5 分鐘內去除了 87%，這一現象表明 DTAB 和 PFOA 形成的混合膠束可以顯著增強 ECF 的去除效果。如圖 4-41 (c)所示，與 OTAB 和 DTAB 不同，PFOA 去除率與 CTAB 濃度沒有明顯關係，添加 1.25 mM 的 CTAB 時，在 0 min 時 PFOA 即有 80% 的去除率，CTAB 和 PFOA 之間可能存在最佳的濃度比，在這比例下 CTAB 和 PFOA 會大量形成穩定的混合膠束，使得 PFOA 大量被去除，而過多的 CTAB 會使泡沫結構不穩定，導致含 PFOA 的絮凝物重新溶解到溶液中，降低了 PFOA 的去除率。如圖 4-41 (d)所示，與直鍊界面活性劑不同，支鍊界面活性劑 TBAB 具有更快的 PFOA 去除速率，當反應時間 1 分鐘時，PFOA 去除率即可達到 40% 以上，這可能是由於 TBAB 具有四個疏水性支鏈，因此 TBAB 有更高的機會與膠羽產生架橋效應，有較好的混凝效果[149]，因此在反應初期去除速率較快，但由於 TBAB 的支鏈長度僅有四個碳，與 PFOA 形成的膠束並不穩定，因此 TBAB 對 PFOA 的最終去除率比其他具有更長疏水碳鍊的陽離子界面活性劑來的差。由圖 4-42 可以看出，與陽離子界面活性劑不同，添加越多的陰離子界面活性劑 SDS，PFOA 的去除效果反而越差，這表明陰離子界面活性劑可能會與 PFOA 競爭液-氣界面上的吸附位點，這結果與 4.2 節浮除實驗時一致。由於陰離子界面活性劑對 PFOA 去除效果較弱，因此後續研究僅討論陰離子界面活性劑的效果。

整體而言，陽離子界面活性劑優於陰離子界面活性劑，直鍊界面活性劑優於支鍊界面活性劑，對於碳鍊長度相似的直鍊陽離子界面活性劑，界面活性劑添加劑量越多，PFOA 的去除效果越好，具有 16 個碳鍊的 CTAB 與 PFOA 在特

定濃度比例混合下下具有出色的去除效果。

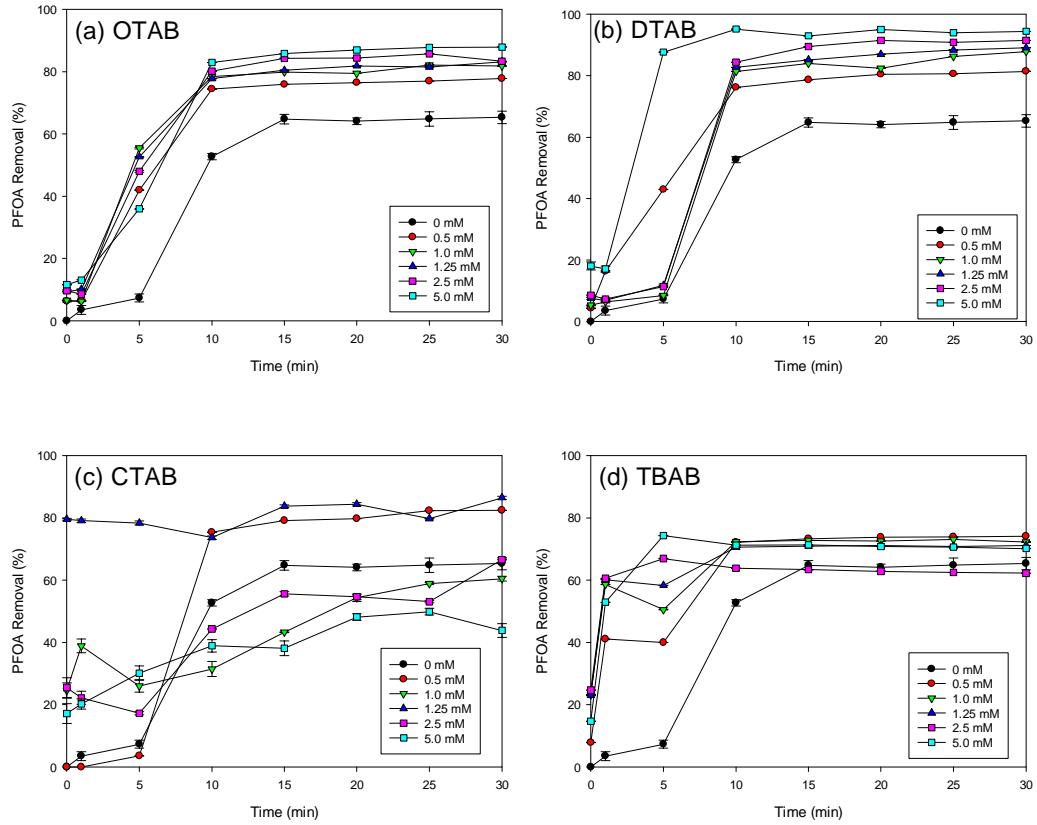
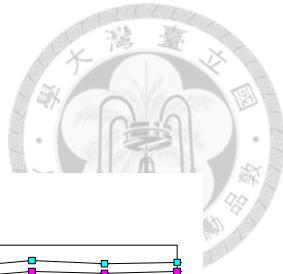


圖 4-41 不同陽離子表面活性劑添加劑量對 PFOA 去除效果的影響(a)OTAB、(b)DTAB、(c)CTAB、(d)TBAB ($[PFOA]_0=0.25\text{ mM}$; $[NaCl]=10\text{ mM}$; $J=5.71\text{ mA cm}^{-2}$; electrode distance=1.0 cm)

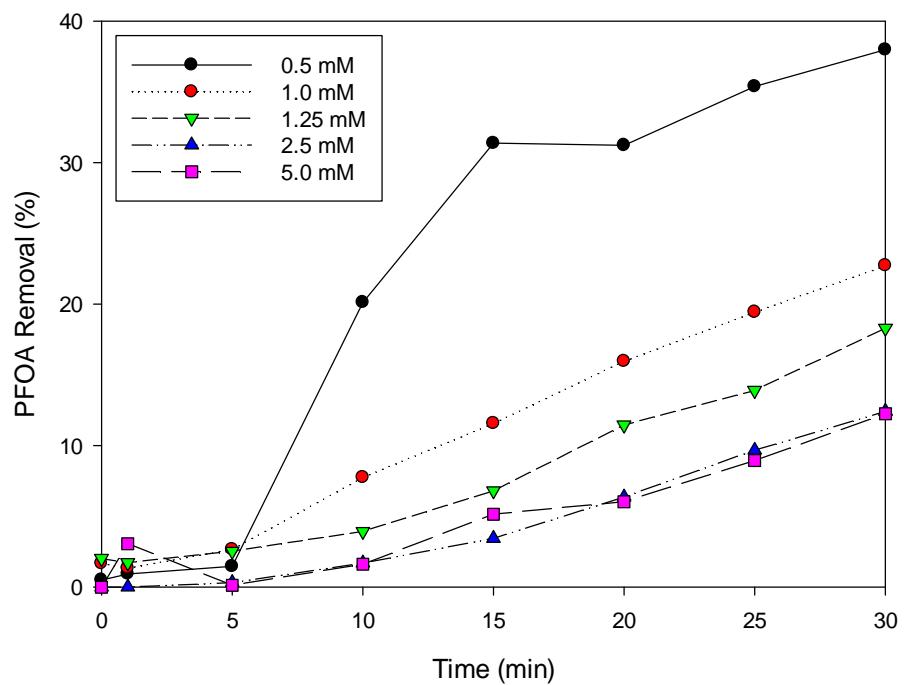


圖 4-42 不同濃度陰離子界面活性劑 SDS 對 PFOA 去除效果的影響



4.4.3 全氟辛酸初始濃度

如圖 4-43 所示，除了 CTAB 之外，在高 PFOA 濃度的情況下會有比低 PFOA 濃度時有更好的去除效果，這可能是由於在低 PFOA 濃度的情況下，PFOA 與陽離子界面活性劑濃度差距較大，較難與界面活性劑形成混合膠束，使得 PFOA 較難被去除。

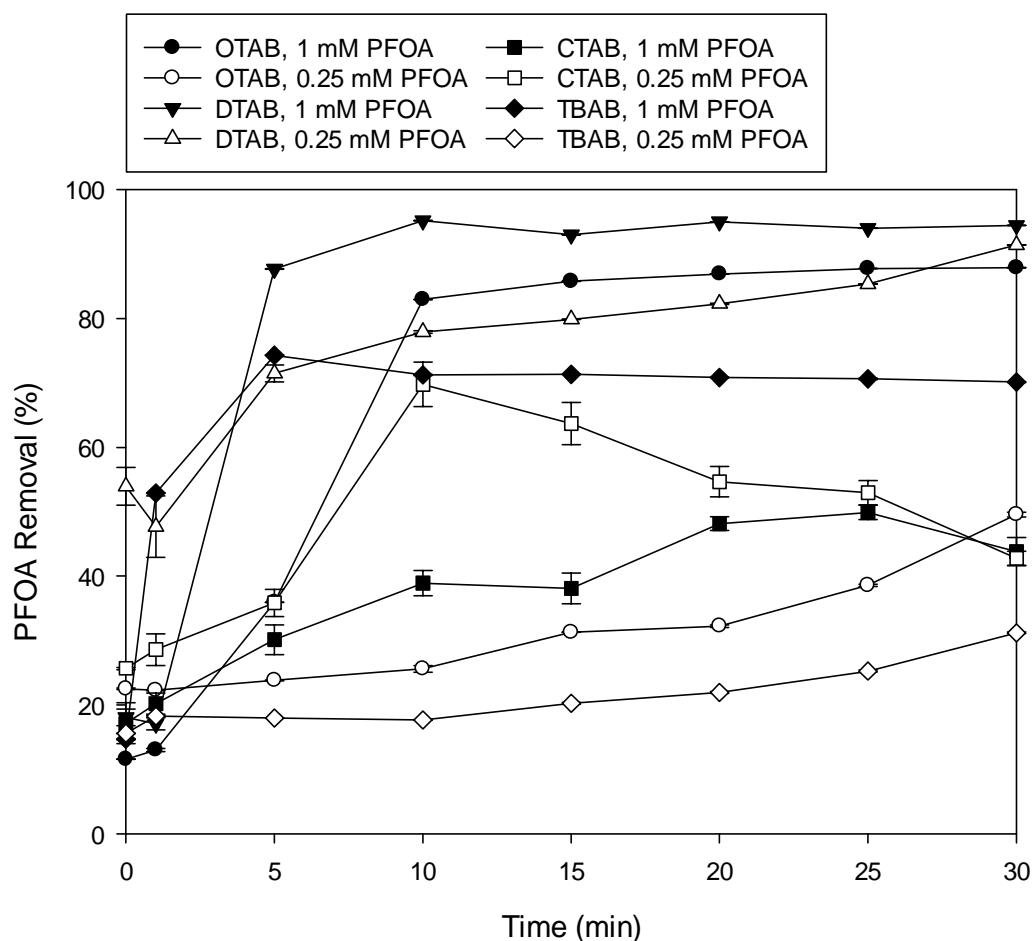


圖 4-43 不同 PFOA 初始濃度對 PFOA 去除效果的影響

([Surfactant]=5 mM; [NaCl]=10 mM; $J=5.71 \text{ mA cm}^{-2}$; electrode distance=1 cm)



4.4.4 納凝物特徵分析

為了瞭解 ECF 對 PFOA 可能的去除機理，我們將反應後的納凝物進行冷凍乾燥，以 XRD、FTIR 和 XPS 進行分析，選擇的實驗條件為 0.25 mM PFOA 添加 5 mM 的界面活性劑，反應時間為 15 分鐘。

4.4.4.1 XRD

納凝物的 XRD 圖譜如圖 4-45 所示，由圖可以看出所有的圖譜均顯示出寬且分散的峰，這意味著納凝物為無定形或結晶性較差之物質，儘管寬峰導致特徵峰辨別困難，但仍能看出納凝物主要由羥基氧化鋁(AlOOH)所組成，然而當添加 CTAB 時，羥基氧化鋁的特徵峰並不明顯，無定形氫氧化鋁(amorphous Al hydroxide)及 γ -Al₂O₃ 為主要的組成[150]，這一結果可能是由於 CTAB 相較於其他陽離子界面活性劑疏水碳鍊較長，較高的疏水性可能會使納凝物脫水使其形成 γ -Al₂O₃，脫水的可能途徑如圖 4-44 所示[151]，此外，在不添加陽離子界面活性劑的納凝物含有 γ -Al(OH)₃，這一事實也表明了，陽離子界面活性劑存在加速了脫水過程，使納凝物更容易形成 γ -AlO(OH)。

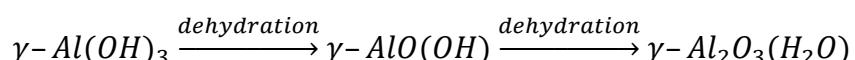


圖 4-44 氢氧化鋁脫水途徑[151]

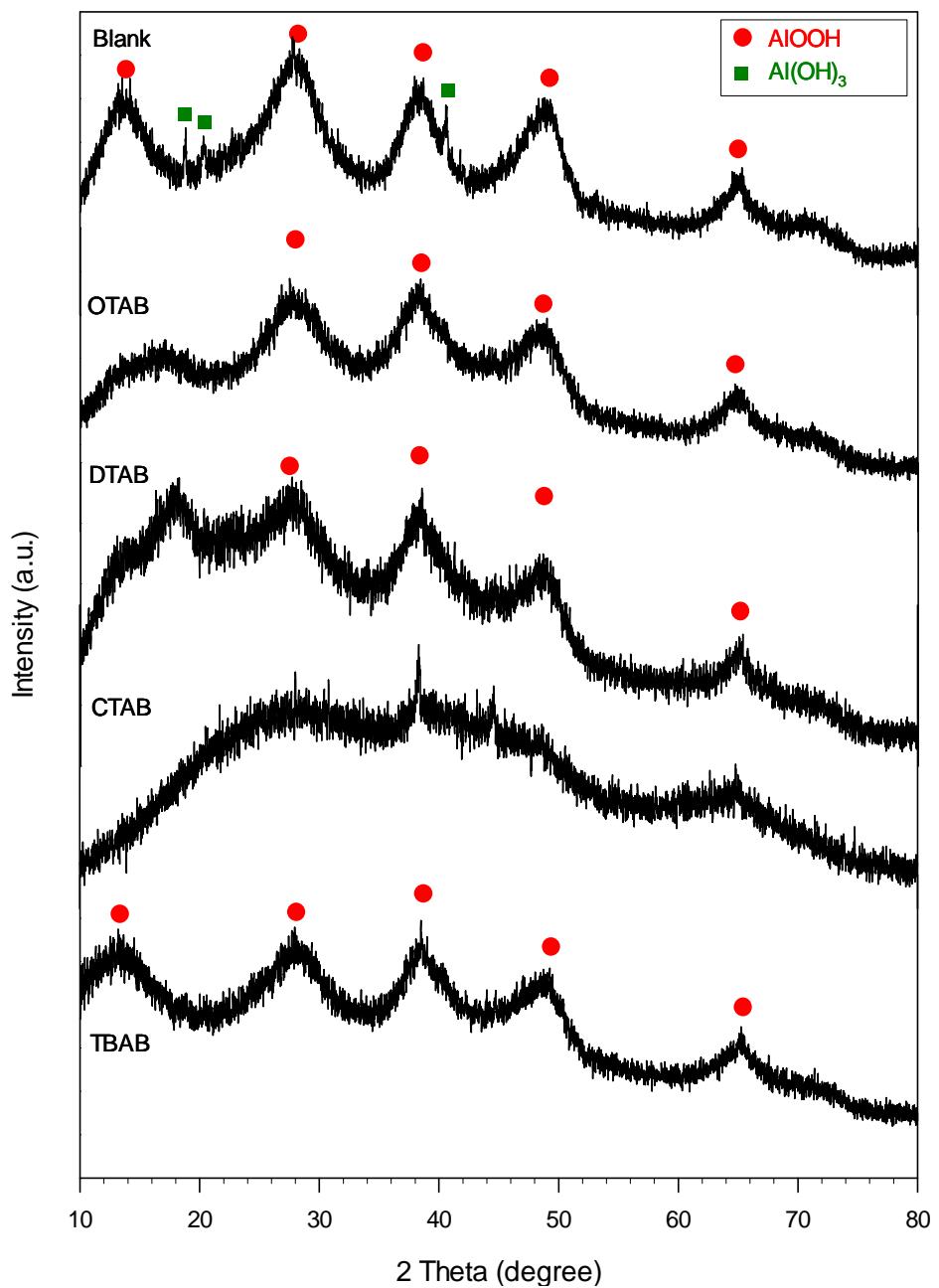


圖 4-45 添加不同界面活性劑之絮凝物 XRD 圖譜

4.4.4.2 FTIR

FTIR 圖譜如圖 4-46 所示，掃描波數範圍為 4000 至 500 cm^{-1} ，PFOA 的典型特徵峰出現在 1000 - 1700 cm^{-1} 之間(見 4.3.6.3 節表 4-1)，所有的絮凝物均具有典型的 PFOA 特徵峰，隨著 PFOA 去除效果越好，PFOA 的特徵峰越是明顯，去除效果最好的 DTAB 擁最明顯 PFOA 特徵峰，這意味著 PFOA 隨著絮凝物一起被去除。添加 DTAB 的圖譜，在 2850 - 3000 cm^{-1} 處有明顯的峰，這歸因於界面活性劑中 CH_2 的不對稱拉伸和 CH_3 的對稱拉伸[152]。 COO^- 的特徵峰與不添加界面活性劑的狀況相比，位置由 1664 cm^{-1} 位移至 1684 cm^{-1} ，這歸因於羧基與其他物質鍵結導致的誘導效應[153]，這個鍵結幫助 PFOA 去除，因此具有更高的 PFOA 去除效果；添加 CTAB 時，PFOA 的特徵峰相對較弱，這可能是由於添加 CTAB 時是以形成混合膠束為主要的去除機制。

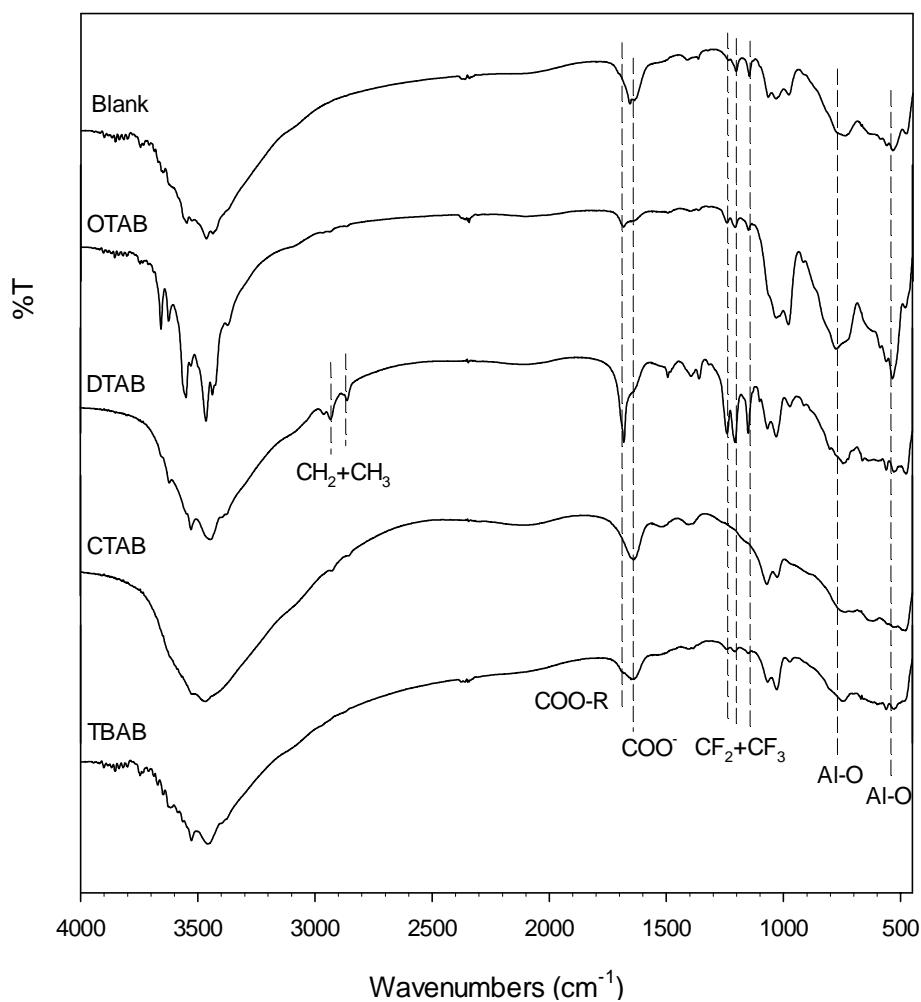


圖 4-46 添加不同界面活性劑之絮凝物 FTIR 圖譜

4.4.4.3 XPS

XPS 結果如圖 4-47 所示，結合能 284.8、~286、~289、~292 和~293 eV 分別對應 C-C、C-O、C=O、C-F₂ 和 C-F₃[144]，可以看到除了添加 CTAB(圖 4-47 (d))的絮凝物外，皆可以在結合能~292 eV 觀察到 CF₂ 的特徵峰；在添加 TBAB(圖 4-47 (e))的絮凝物中缺少 CF₃ 的特徵峰，這可能是由於 TBAB 的去除效果較差，CF₃ 的訊號相對較小，使得軟體無法將其辨識出來；在添加 CTAB(圖 4-47 (d))的絮凝物中，沒有明顯的 CF₂ 或 CF₃ 的特徵峰，這表明在添加 CTAB 的情況下 PFOA 可能並非隨著絮凝物被去除，這一結果與 FTIR 的結果一致。圖 4-46 是添加不同陽離子界面活性劑 F_{1s} 的 XPS 圖譜，所有的絮狀物均具有 F-C 和 F-Al 鍵，其結合能分別為 685.5 和 689 eV，這意味了除了絮凝物吸附外，F-Al 配位鍵也是去除 PFOA 的機制之一。

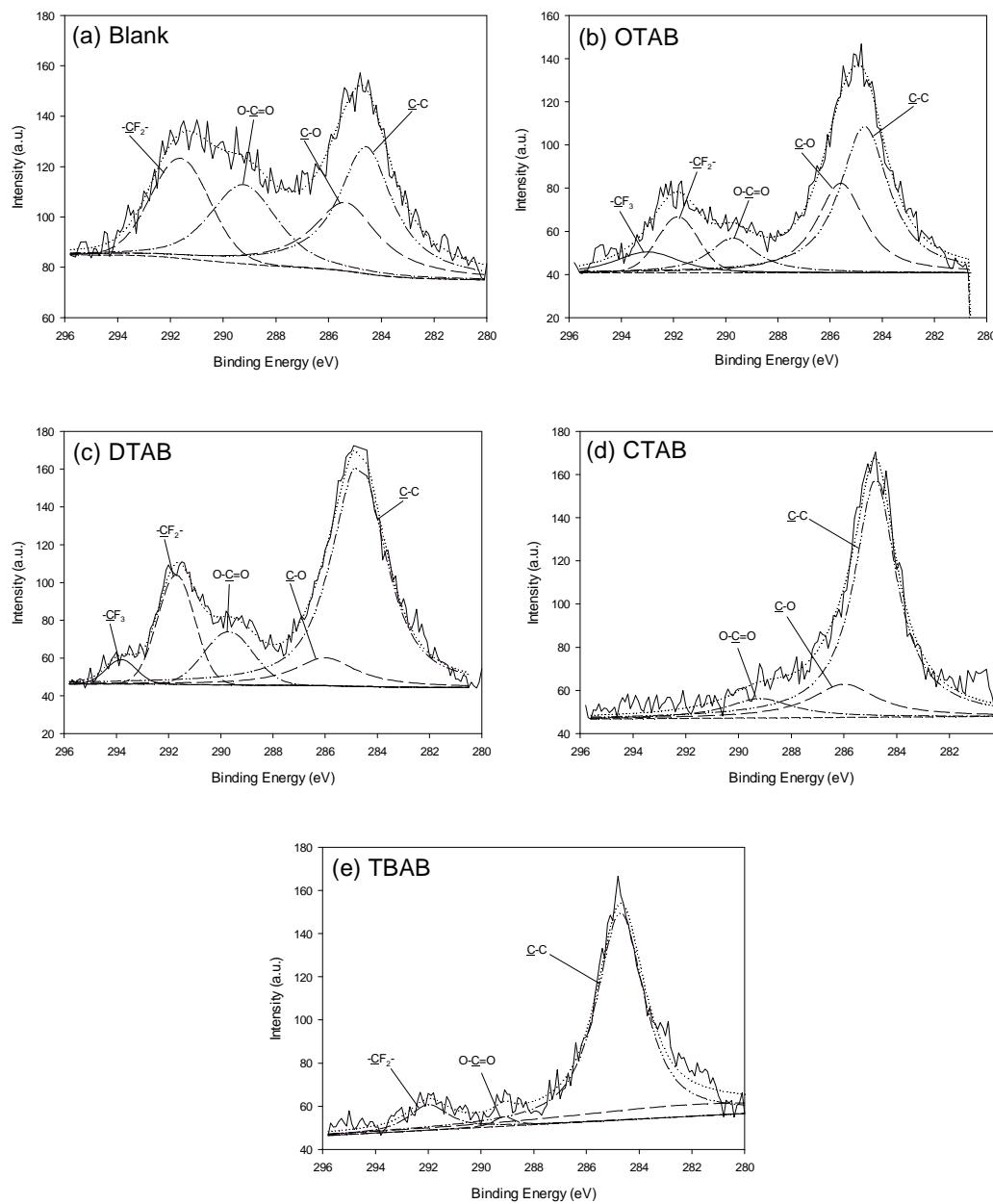


圖 4-47 添加不同界面活性劑的 C_{1s} XPS 圖譜;(a) 不添加、(b) OTAB、(c) DTAB、(d) CTAB、(e) TBAB

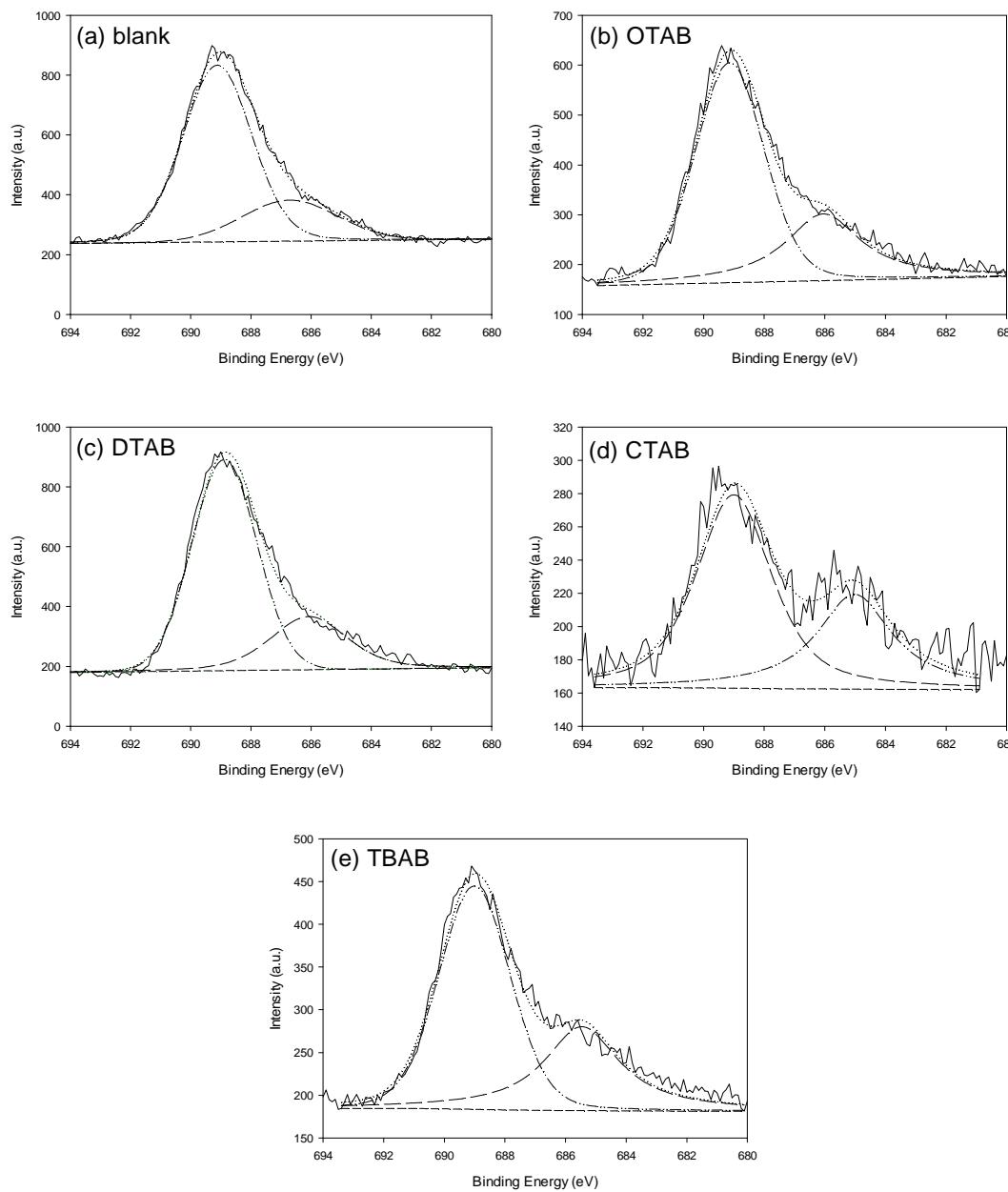


圖 4-48 添加不同界面活性劑的 F_{1s} XPS 圖譜;(a) 不添加、(b) OTAB、(c) DTAB、(d) CTAB、(e) TBAB

4.4.5 去除機制

由上述的絮凝物特徵分析，我們可以整理出以電混凝浮除時，去除 PFOA 的主要機制，第一，PFOA 與陽離子界面活性劑會自組裝形成混合膠束(圖 4-47(a))；第二，由於在 XPS 的結果中觀察到 Al-F 的存在，因此我們認為 PFOA 上的氟原子會與鋁膠羽上的鋁原子產生配位鍵結，使得 PFOA 與鋁膠羽結合在一起，進而隨著鋁膠羽一起被去除(圖 4-47(b))；最後，PFOA 與陽離子界面活性劑會共同吸附在氣液界面形成穩定的泡沫，以共浮除的形式被去除(圖 4-47(c))[130]。

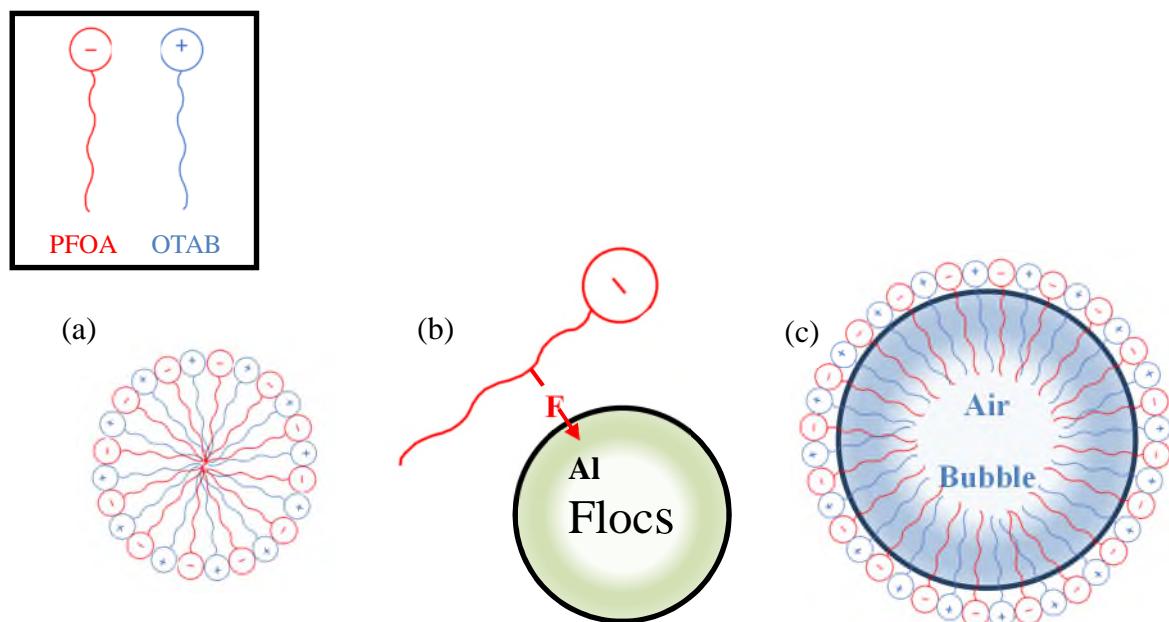


圖 4-49 ECF 去除全氟辛酸機制示意圖，(a)混合膠束、(b)鋁-氟配位鍵結、(c)共浮除



4.4.6 小結

本節研究結果可歸納如下：

1. 添加 DTAB、OTAB 以及 TBAB 可以有效提升 PFOA 的去除效果，而 CTAB 由於其烷基鍊長度與 PFOA 相差太多，形成的膠束並不穩定，因此去除效果較差。
2. 幾何形狀與 PFOA 相似的直鏈陽離子界面活性劑是較好捕集劑，與浮除法不同的是擁有較長烷基鍊的 DTAB 在 ECF 中是最佳捕集劑。
3. ECF 去除 PFOA 的機制與 EC 相似，除了 EC 的機制外，主要是 PFOA 與陽離子界面活性劑形成混合膠束以及 PFOA 與陽離子界面活性劑隨氣泡的共浮除。

4.5 浮除/電混凝/電混凝浮除對實廠廢水的去除效果

本實驗將浮除、電混凝以及電混凝浮除應用在實廠廢水中，使用的實廠廢水來自於國內半導體廠，廢水的水質參數如表 4-2 所示，由於半導體廠商不願意提供未經處理的廢水，故該廢水已經過活性炭吸附處理，廢水中 PFOA 濃度不高，但可以證實實廠廢水中確實含有 PFOA。為了模擬實廠廢水未經處理的 PFOA 濃度，我們在廢水中加入 1 mM 的 PFOA，以模擬實廠廢水中的 PFOA 濃度，並檢驗各方法在實際廢水中的可行性。

表 4-2 實廠廢水水質參數

水質項目	水質參數
pH	2.947
導電度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	459
濁度 (NTU)	2.64
SS (mg/L)	4.6
COD (mg/L)	135
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	0.5
F^- (ppm)	0.079
Cl^- (ppm)	47.383
表面張力 (mN/m)	42.5
PFOA (ppb)	144.2

在浮除實驗的部分，我們選擇在 4.2 節中對 PFOA 去除效果最佳的 OTAB 做為研究所使用的陽離子界面活性劑，並添加不同劑量的 OTAB，以研究在實廠廢水條件下，添加 OTAB 對 PFOA 的浮除效果，結果如圖 4-50 所示，經浮除 20 分鐘後，PFOA 的去除率達 95% 以上，值得注意的是 PFOA 的去除趨勢幾乎不受 OTAB 添加量的影響，這可能是由於實廠廢水中所含的其他離子影響了 OTAB 與 PFOA 形成膠束的能力。

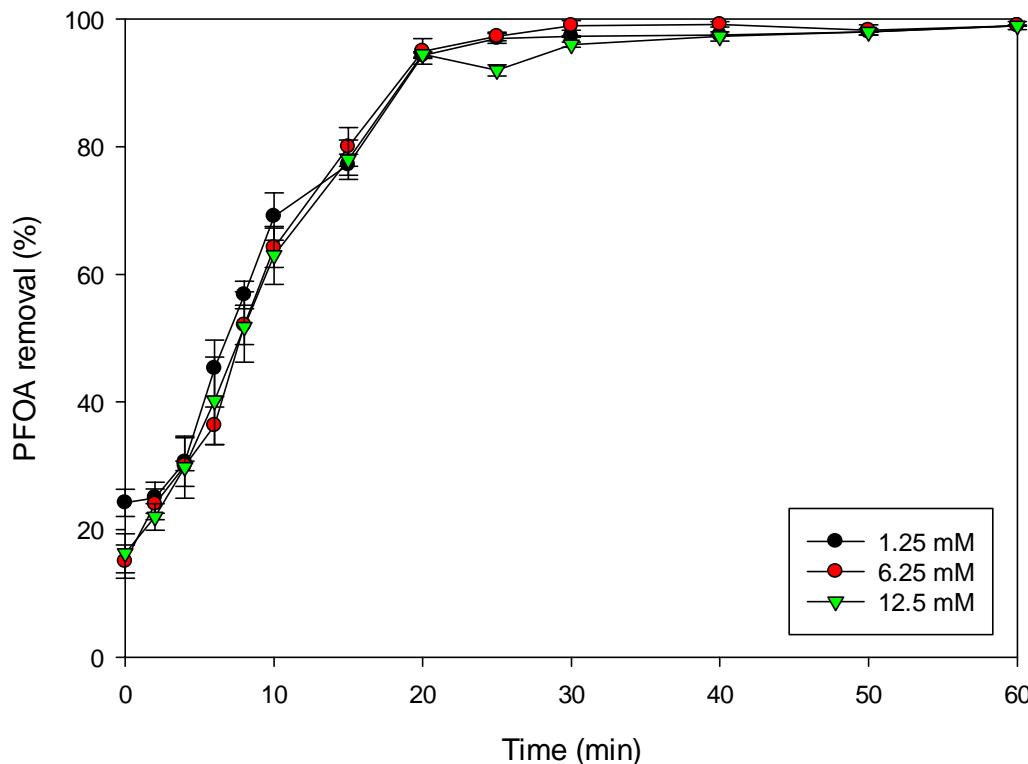


圖 4-50 不同劑量 OTAB 對實際廢水中 PFOA 去除率的影響

在電混凝實驗的部分，我們使用鋁電極並比較添加氯化鋅與否，在實廠廢水條件下對 PFOA 的去除效果，結果如圖 4-51 所示，可以看到在實廠廢水的情況下不添加氯化鋅也能有接近 90% 的去除率，這可能是實廠廢水的酸度較高，使得實廠廢水的 pH 較不易隨著電混凝的過程而升高，如圖 4-52 所示添加氯化鋅與沒有添加氯化鋅時 pH 隨時間的變化並沒有太大的差異，反應過程中都在較合適的 pH 範圍內，使得氯化鋅抑制 pH 上升的效果無法體現。後續我們在實廠廢水中添加不同濃度的氫氧化鈉以降低廢水的酸度，如圖 4-53 所示，降低廢水的酸度可以增加 PFOA 的去除速率。

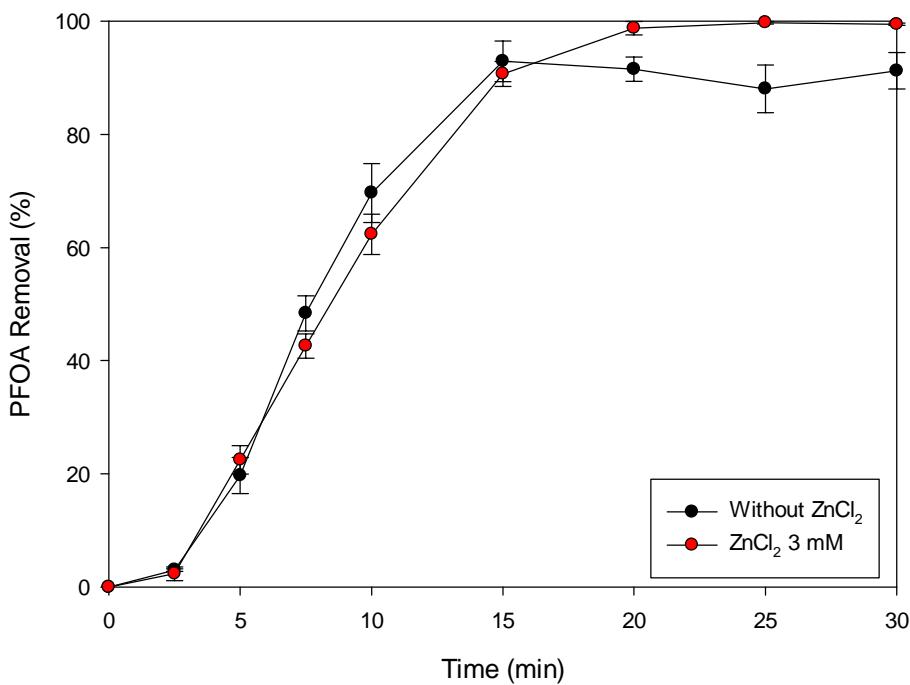


圖 4-51 實廠廢水條件下添加氯化鋅與否電混凝對 PFOA 的去除率

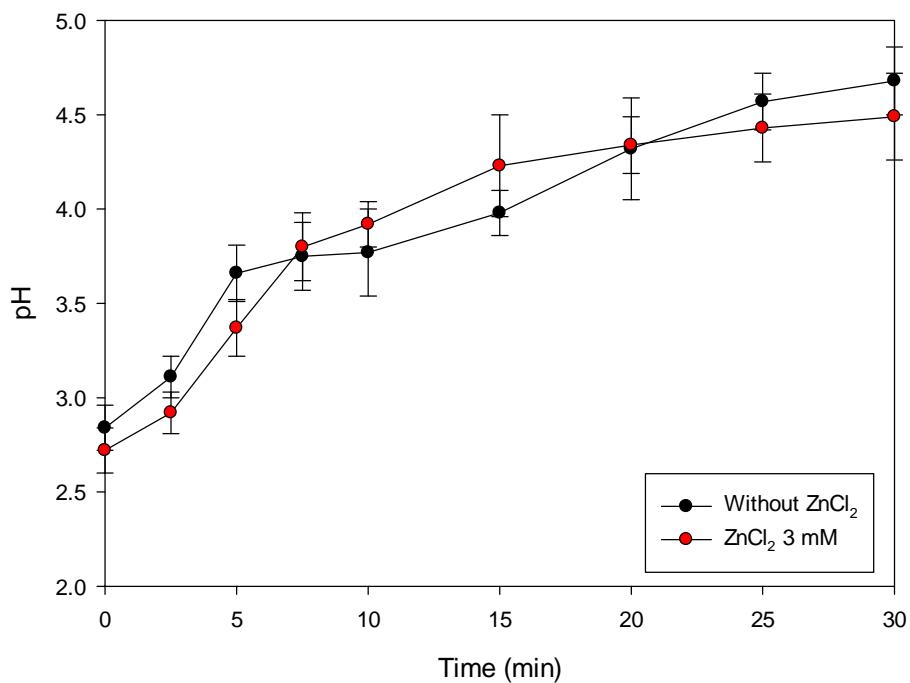


圖 4-52 實廠廢水條件下電混凝過程中添加氯化鋅與否 pH 隨時間的變化

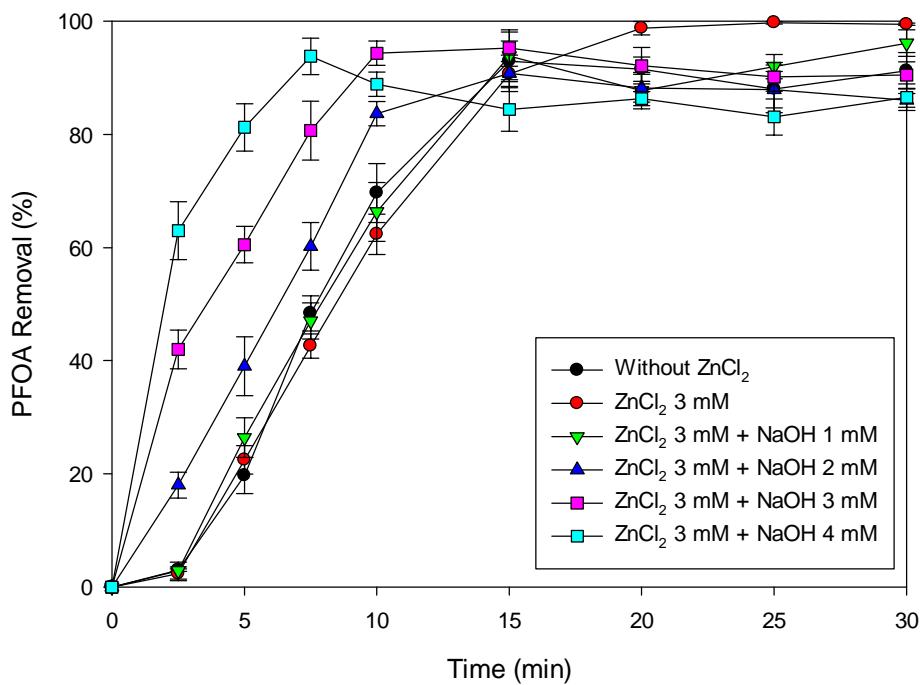
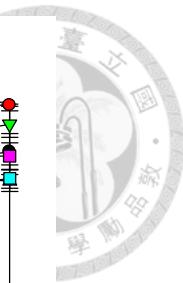


圖 4-53 添加 NaOH 對實廠廢水的去除效果

在電混凝浮除的實驗中，我們選擇在 4.4 節中表現較好的 DTAB 和 OTAB 作為主要研究的陽離子界面活性劑，並以最佳劑量 5 mM 最為添加劑量，結果如圖 4-54 所示，其去除效果與 4.4 節的結果相似，DTAB 和 OTAB 皆能在 10 分鐘內達到 80% 以上的去除率，而 DTAB 具有較好的去除效果，去除率能在 15 分鐘內達到 95%。

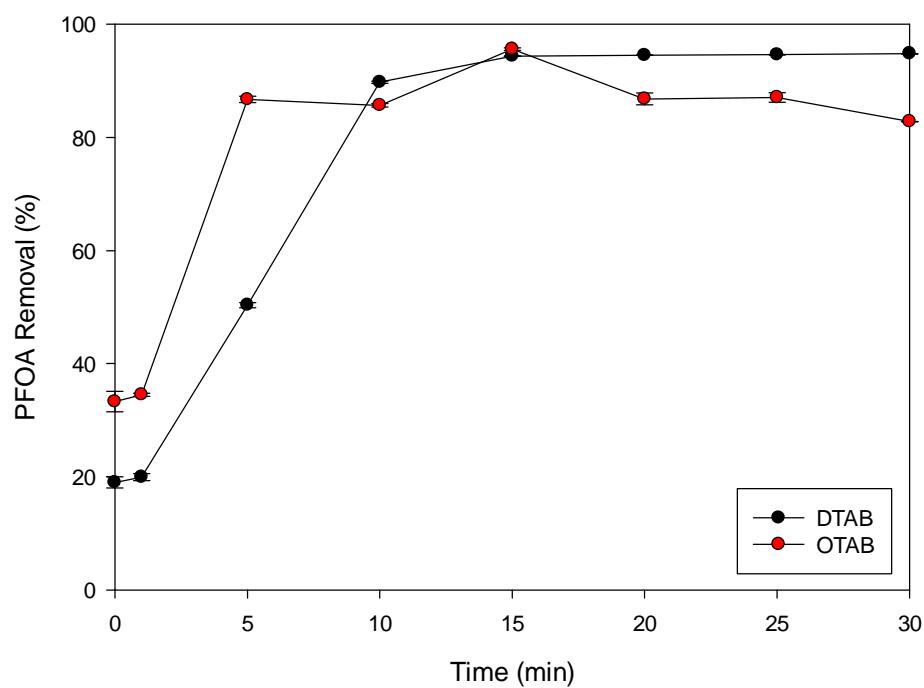
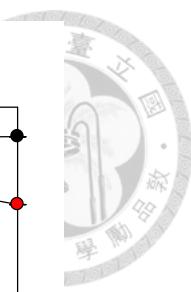


圖 4-54 電混凝浮除對實廠廢水的去除效果



4.6 能量效率比較

為了解本研究各方法的能量使用效率，本研究選擇 G_{50} 和 E_{EO} 兩種方法，作為能量的評估方法，並與文獻中的其他 PFOA 去除方法作比較。 G_{50} 作為能量效率的評估指標，該值定義為污染物轉化 50% 時單位能耗所能去除的污染物量，因此 G_{50} 值越大時代表該方法的能量使用效率越好、能量消耗越少， G_{50} 結果如表 4-3 所示，其中包括微波催化過硫酸鹽降解[44]、光催化降解[154, 48]、超聲波降解[155]、電混凝[97, 95]以及本研究的浮除法添加界面活性劑、電混凝添加氯化鋅、電混凝浮除添加界面活性劑。由表 4-3 可以看到微波、UV 以及超聲波等直接破壞降解 PFOA 的處理方法，由於需要更高的能量才能有效降解 PFOA，因此其 G_{50} 值都較低，這個結果與預期相符，相比之下分離 PFOA 的方法 G_{50} 值都較高，依優劣順序排序為 $ECF/DTAB > EC/Al/ZnCl_2 > EC/Al-Zn > EC/Fe/H_2O_2 > Flotation$ ，很明顯可以看出電混凝浮除的能效優於電混凝而又優於浮除法，其中添加 DTAB 的電混凝浮除能效最佳， G_{50} 值高達 497.001，是一般鋁鋅電極電混凝的 10 倍、添加 OTAB 浮除法的 100 倍。由表 4-3 可以發現， G_{50} 值非常容易受到初始濃度影響，同樣的去除方法，PFOA 初始濃度為 0.25 mM 時與初始濃度為 1.0 mM 時 G_{50} 值差距非常大，因此我們後續以 E_{EO} 評估各方法的能耗來確認 G_{50} 的評估結果。

E_{EO} 定義為將系統中的一種成分濃度降低一個數量級所需要的電能，數值越小代表能量消耗越少，最初被用於評估光降解、光催化過程的電能效率[156]，我們將公式中的燈具輸出功率替換為系統供給的電能功率，以此公式來評估電混凝系統的能量效率，結果如表 4-4 所示，可以看到各電混凝方法能耗優劣排序為 $ECF/DTAB > EC/Al/ZnCl_2 > EC/Fe/H_2O_2 > EC/Fe > Flotation/OTAB$ ，與 G_{50} 能效評估的結果一致。

由 G_{50} 能效及 E_{EO} 能耗的評估結果可以看出，添加界面活性劑的 ECF 其能量效率優於其他方法，因此具備經濟之可行性。

表 4-3 各種 PFOA 去除方法之 G_{50} 比較

研究方法	初始濃度 (mM)	$T_{1/2}$ (s)	P (W)	G_{50}	Ref.
Microwave/persulfate oxidation	0.25	3600	45	0.058	[44]
		1800	70	0.074	
		900	140	0.074	
UV/In ₂ O ₃	0.1	5940	23	0.218	[154]
UV/KI	0.025	5688	15	0.162	[48]
Sonication/CTAB	0.12	3240	150	0.055	[155]
EC/Al-Zn	0.0024	300	0.0522	45.690	[97]
EC/Fe/H ₂ O ₂	0.24	900	7.384	10.767	[95]
Flotation/OTAB	0.25	360	43.75	5.915	本研究
EC/Al/ZnCl ₂	1.0	472.8	0.5	788.204	
EC/Al/ZnCl ₂	0.25	352.8	0.6	220.063	
ECF/DTAB	1.0	386.25	0.4	2686.440	
ECF/DTAB	0.25	234.32	0.4	497.001	

表 4-4 各種方法去除 PFOA 之 E_{EO} 比較

研究方法	初始濃度 (mM)	E_{EO} (Wh L ⁻¹)	Reference
EC/Fe	0.0024	887.290	[157]
EC/Fe/H ₂ O ₂	0.24	605.000	[95]
Flotation/OTAB	0.25	1274.837	本研究
EC/Al/ZnCl ₂	1.0	8.742	
ECF/DTAB	1.0	3.752	
ECF/DTAB	0.25	17.483	

第五章 結論與建議



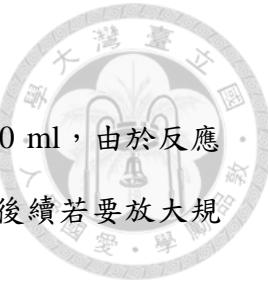
5.1 結論

本研究的結果可歸納如下：

1. 添加捕集劑可以有效增加浮除、電混凝、電混凝浮除對 PFOA 的去除效果。
2. 氯化鋅作為電混凝過程的捕集劑時，主要起到兩個作用，第一，抑制 pH 值的上升，使得 pH 限制在 5 左右，在此 pH 會形成帶有大量正電荷的 $\text{Al}_{13}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ，有助於吸附帶正電荷的 PFOA，提升 PFOA 的去除效果；第二，增進膠羽的絮凝效果，使得膠羽更容易上浮至氣液界面隨著泡沫被去除，進而提升 PFOA 的去除效果。
3. 界面活性劑作為電混凝浮除的捕集劑時，主要起到兩個作用，第一，PFOA 會與界面活性劑形成膠束，且 PFOA 會與界面活性劑共同存在時，會降低膠束形成的濃度，使得 PFOA 更容易隨著膠束被去除；第二，PFOA 會與界面活性劑在氣液界面形成穩定泡沫，使得 PFOA 隨著泡沫被去除。
4. 界面活性劑作為捕集劑時，其結構會影響 PFOA 的去除效果，陽離子界面活性劑優於陰離子界面活性劑，直鍊界面活性劑優於支鍊界面活性劑，烷基鍊與 PFOA 擁有相似長度的界面活性劑會是較佳的捕集劑，浮除時是 8 個碳，電混凝浮除時是 10 個碳。
5. 由膠羽的特徵分析可以得知，PFOA 確實隨著膠羽及泡沫被去除。
6. 界面活性劑的存在會造成膠羽脫水，影響膠羽的組成分。
7. PFOA 的去除機制，在電混凝的部分包括：(1)PFOA 的陰離子官能基頭與鋁、鋅等陽離子鍵結；(2)PFOA 的陰離子官能基與鋁膠羽鍵結；(3) PFOA 吸附在表面帶正電荷的膠羽上；(4)氟和膠羽上的鋁產生配位共價鍵；(5)上述形成的混合物與陰極產生的氣泡一起上浮至氣液界面，並在液體表面形成穩定的泡沫，最後撈除表面的泡沫達到去除 PFOA 的效果。



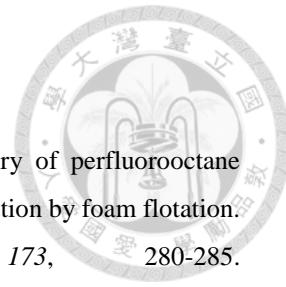
8. PFOA 的去除機制，在電混凝浮除的部分，除了上述電混凝的機制外，還包括：(1)PFOA 與界面活性劑形成混合膠束；(2)PFOA 與界面活性劑形成穩定泡沫。
9. 本研究各方法的能量效率經計算比較後，最差的是浮除，比一般的電混凝還差；其次是添加氯化鋅的電混凝，能效是一般電混凝的 5 倍，能耗是一般電混凝的百分之一；最佳添加 DTAB 的是電混凝浮除，能效是一般電混凝的 10 倍，能耗是一般電混凝的二百分之一。



5.2 建議

1. 本研究的電混凝實驗基於實驗室之規模，反應器容積為 250 ml，由於反應器空間關係，因此並未考慮多極板配置可能造成的影響，後續若要放大規模，多極板配置造成的影響是必須考慮的。
2. 本研究實驗時使用的陰陽極材料皆相同，並未考慮不同陰陽極材料搭配所造成的影響，未來可以考慮以交流電系統進行不同陰陽極材料搭配的研究。
3. 本研究對於膠束的形成是基於表面張力變化所得出的結論，並未透過冷凍電顯(Cryo-Electron Microscopy)進行觀察，未來可以考慮以冷凍電顯確認膠束的結構與型態。
4. CTAB 與 PFOA 為特殊比例時具有極佳的 PFOA 去除效果，未來可以考慮繪製 CTAB/PFOA 的三相圖，確認在各比例下膠束的型態，以研究造成此結果的原因。
5. 本研究由 XPS 觀察到 Al-F 鍵結，但並未進一步深入研究其鍵結形式，未來可以考慮以 2D NMR 確認 Al-F 之間的鍵結形式。
6. 本研究研究由於去除機制過於複雜，氣泡、膠羽、膠束都可視為吸附劑，且這些吸附劑的量在系統中是持續變動的，因此並未探討反應的吸附動力學，未來可以嘗試找出合適的吸附動力模型。
7. 本研究主要針對 PFOA 做為目標污染物，對短碳鍊全氟化合物僅做初步測試，結果雖然有效但去除效果有很大的提升空間，未來可針對短碳鍊全氟化合物進行研究。

參考文獻



1. Lee, Y.-C., P.-Y. Wang, S.-L. Lo, and C.-P. Huang. (2017). Recovery of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from dilute water solution by foam flotation. *Separation and Purification Technology*, 173, 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.012>
2. Lechner, M. and H. Knapp. (2011). Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(20), 11011-11018. <https://doi.org/10.1021/jf201355y>
3. Kannan, K., J.-W. Choi, N. Iseki, K. Senthilkumar, D.H. Kim, S. Masunaga, and J.P. Giesy. (2002). Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea. *Chemosphere*, 49(3), 225-231. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00304-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00304-1)
4. Renner, R. (2001). Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 154A-160A. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es012317k>
5. Steinle-Darling, E. and M. Reinhard. (2008). Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5292-5297.
6. Brooke, D., A. Footitt, and T.A. Nwaogu. (2004). ENVIRONMENTAL RISK EVALUATION REPORT: PERFLUOROOCTANESULPHONATE (PFOS). In E. Agency (Ed.).
7. Harada, K., F. Xu, K. Ono, T. Iijima, and A. Koizumi. (2005). Effects of PFOS and PFOA on L-type Ca^{2+} currents in guinea-pig ventricular myocytes. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 329(2), 487-494. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2005.01.163>
8. Armitage, J., I.T. Cousins, R.C. Buck, K. Prevedouros, M.H. Russell, M. MacLeod, and S.H. Korzeniowski. (2006). Modeling Global-Scale Fate and Transport of Perfluorooctanoate Emitted from Direct Sources. *Environmental Science & Technology*, 40(22), 6969-6975.
9. Armitage, J.M., M. MacLeod, and I.T. Cousins. (2009). Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanoate (PFO) Emitted from Direct Sources Using a Multispecies Mass Balance Model. *Environmental Science & Technology*, 43(4), 1134-1140.
10. Prevedouros, K., I.T. Cousins, R.C. Buck, and S.H. Korzeniowski. (2006). Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 32-44.
11. Wang, Z., I.T. Cousins, M. Scheringer, R.C. Buck, and K. Hungerbühler. (2014). Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment International*, 70, 62-75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.013>
12. 郭安甫. (2018). 環境水體中全氟化合物調查計畫. In 行政院環境保護署環境檢驗所 (Ed.).

13. Chen, W.-L., F.-Y. Bai, Y.-C. Chang, P.-C. Chen, and C.-Y. Chen. (2018). Concentrations of perfluoroalkyl substances in foods and the dietary exposure among Taiwan general population and pregnant women. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(3), 994-1004. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.12.011>

14. Jiang, J.-J., A.R. Okvitasari, F.-Y. Huang, and C.-S. Tsai. (2021). Characteristics, pollution patterns and risks of Perfluoroalkyl substances in drinking water sources of Taiwan. *Chemosphere*, 264, 128579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128579>

15. Sakurai, T., S. Serizawa, T. Isobe, J. Kobayashi, K. Kodama, G. Kume, J.-H. Lee, H. Maki, Y. Imaizumi, N. Suzuki, T. Horiguchi, M. Morita, and H. Shiraishi. (2010). Spatial, Phase, And Temporal Distributions of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan. *environmental Science & Technology*, 44(11), 4110-4115.

16. Clara, M., O. Gans, S. Weiss, D. Sanz-Escribano, S. Scharf, and C. Scheffknecht. (2009). Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: an Austrian case study. *Water Research*, 43(18), 4760-8. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.004>

17. Yong, Z.Y., K.Y. Kim, and J.E. Oh. (2021). The occurrence and distributions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater after a PFAS leakage incident in 2018. *Environmental Pollution*, 268(Pt B), 115395. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115395>

18. Meng, L., B. Song, H. Zhong, X. Ma, Y. Wang, D. Ma, Y. Lu, W. Gao, Y. Wang, and G. Jiang. (2021). Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers. *Environment International*, 156, 106735. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106735>

19. Li, J., F. Guo, Y. Wang, J. Zhang, Y. Zhong, Y. Zhao, and Y. Wu. (2013). Can nail, hair and urine be used for biomonitoring of human exposure to perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid? *Environment International*, 53, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.12.002>

20. Zhao, Y.G., C.K.C. Wong, and M.H. Wong. (2012). Environmental contamination, human exposure and body loadings of perfluorooctane sulfonate (PFOS), focusing on Asian countries. *Chemosphere*, 89(4), 355-368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.043>

21. Liu, W., G. Dong, Y. Luo, L. Liu, Z. Cao, X. Li, and Y. Jin. (2012). Estimation of Reference Values for PFOS and PFOA in Human Biomonitoring and Relevance of Exposure among Family Members in China. *Journal of Environmental Protection*, 03(04), 353-361. <https://doi.org/10.4236/jep.2012.34045>

22. Bao, J., W. Liu, L. Liu, Y. Jin, J. Dai, X. Ran, Z. Zhang, and S. Tsuda. (2011). Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8075-8080. <https://doi.org/10.1021/es102610x>

23. Wang, B., M. Cao, H. Zhu, J. Chen, L. Wang, G. Liu, X. Gu, and X. Lu. (2013). Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China.

Chemosphere, 93(3), 468-473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.014>

24. Sun, H., F. Li, T. Zhang, X. Zhang, N. He, Q. Song, L. Zhao, L. Sun, and T. Sun. (2011). Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: mass flows and source analysis. *Water Research*, 45(15), 4483-90. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.036>

25. Glynn, A., U. Berger, A. Bignert, S. Ullah, M. Aune, S. Lignell, and P.O. Darnerud. (2012). Perfluorinated alkyl acids in blood serum from primiparous women in Sweden: serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996-2010. *Environmental Science & Technology*, 46(16), 9071-9079. <https://doi.org/10.1021/es301168c>

26. So, M.K., Y. Miyake, W.Y. Yeung, Y.M. Ho, S. Taniyasu, P. Rostkowski, N. Yamashita, B.S. Zhou, X.J. Shi, J.X. Wang, J.P. Giesy, H. Yu, and P.K.S. Lam. (2007). Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, 68(11), 2085-2095. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.008>

27. Tao, L., J. Ma, T. Kunisue, E.L. Libelo, S. Tanabe ||, and K. Kannan. (2008). Perfluorinated Compounds in Human Breast Milk from Several Asian Countries, and in Infant Formula and Dairy Milk from the United States. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8597-8602.

28. Zhang, T., H. Sun, Y. Lin, X. Qin, Y. Zhang, X. Geng, and K. Kannan. (2013). Distribution of poly- and perfluoroalkyl substances in matched samples from pregnant women and carbon chain length related maternal transfer. *Environmental Science & Technology*, 47(14), 7974-81. <https://doi.org/10.1021/es400937y>

29. Liu, J., J. Li, Y. Liu, H.M. Chan, Y. Zhao, Z. Cai, and Y. Wu. (2011). Comparison on gestation and lactation exposure of perfluorinated compounds for newborns. *Environment International*, 37(7), 1206-1212. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.05.001>

30. Harada, K.H. and A. Koizumi. (2009). Environmental and biological monitoring of persistent fluorinated compounds in Japan and their toxicities. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 14(1), 7-19. <https://doi.org/10.1007/s12199-008-0058-5>

31. Kwadijk, C.J.A.F., P. Korytár, and A.A. Koelmans. (2010). Distribution of Perfluorinated Compounds in Aquatic Systems in The Netherlands. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3746-3751.

32. De Silva, A.O., J.M. Armitage, T.A. Bruton, C. Dassuncao, W. Heiger-Bernays, X.C. Hu, A. Karrman, B. Kelly, C. Ng, A. Robuck, M. Sun, T.F. Webster, and E.M. Sunderland. (2021). PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife: A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 631-657. <https://doi.org/10.1002/etc.4935>

33. Tian, Z., S.-K. Kim, M. Shoeib, J.-E. Oh, and J.-E. Park. (2016). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via house dust in Korea: Implication to exposure pathway. *Science of the Total Environment*, 553, 266-275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.087>

34. Gobelius, L., J. Hedlund, W. Dürig, R. Tröger, K. Lilja, K. Wiberg, and L. Ahrens. (2018). Per-

and Polyfluoroalkyl Substances in Swedish Groundwater and Surface Water: Implications for Environmental Quality Standards and Drinking Water Guidelines. *Environmental Science & Technology*, 52(7), 4340-4349. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05718>

35. Haug, L.S., S. Huber, G. Becher, and C. Thomsen. (2011). Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds--comparing exposure estimates with biomarkers of exposure. *Environment International*, 37(4), 687-693. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.011>

36. Fraser, A.J., T.F. Webster, D.J. Watkins, M.J. Strynar, K. Kato, A.M. Calafat, V.M. Vieira, and M.D. McClean. (2013). Polyfluorinated compounds in dust from homes, offices, and vehicles as predictors of concentrations in office workers' serum. *Environment International*, 60, 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.012>

37. Hlouskova, V., P. Hradkova, J. Poustka, G. Brambilla, S.P.D. Filippis, W. D'Hollander, L. Bervoets, D. Herzke, S. Huber, P.d. Voogt, and J. Pulkrabova. (2013). Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(11), 1918-1932.

38. Yin, P., Z. Hu, X. Song, J. Liu, and N. Lin. (2016). Activated Persulfate Oxidation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Groundwater under Acidic Conditions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/ijerph13060602>

39. Hori, H., Y. Nagaoka, M. Murayama, and S. Kutsuna. (2008). Efficient Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids and Alternative Fluorochemical Surfactants in Hot Water. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7438-7443.

40. Liu, C.S., C.P. Higgins, F. Wang, and K. Shih. (2012). Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water. *Separation and Purification Technology*, 91, 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.047>

41. Lee, Y.-C., S.-L. Lo, J. Kuo, and Y.-L. Lin. (2012). Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40°C. *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 27-32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.073>

42. Yang, L., Z. Chen, J. Yang, Y. Liu, J. Wang, Y. Yu, and X. Gao. (2013). Removal of volatile fatty acid in landfill leachate by the microwave-hydrothermal method. *Desalination and Water Treatment*, 52(22-24), 4423-4429. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803712>

43. Lee, Y.-C., S.-L. Lo, P.-T. Chiueh, Y.-H. Liou, and M.-L. Chen. (2010). Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. *Water Research*, 44(3), 886-892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.055>

44. Lee, Y.-C., S.-L. Lo, P.-T. Chiueh, and D.-G. Chang. (2009). Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. *Water Research*, 43(11), 2811-2816. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.052>

45. Yang, L., L. He, J. Xue, Y. Ma, Z. Xie, L. Wu, M. Huang, and Z. Zhang. (2020). Persulfate-

based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>

46. Hori, H., A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kiatagawa, and R. Arakawa. (2005). Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2383-2388.

47. Bao, Y., S. Deng, X. Jiang, Y. Qu, Y. He, L. Liu, Q. Chai, M. Mumtaz, J. Huang, G. Cagnetta, and G. Yu. (2018). Degradation of PFOA Substitute: GenX (HFPO-DA Ammonium Salt): Oxidation with UV/Persulfate or Reduction with UV/Sulfite? *Environmental Science & Technology*, 52(20), 11728-11734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02172>

48. Qu, Y., C. Zhang, F. Li, J. Chen, and Q. Zhou. (2010). Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research*, 44(9), 2939-2947. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.019>

49. Lutze, H.V., J. Brekenfeld, S. Naumov, C. von Sonntag, and T.C. Schmidt. (2018). Degradation of perfluorinated compounds by sulfate radicals - New mechanistic aspects and economical considerations. *Water Research*, 129, 509-519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.067>

50. Chen, J., P.-y. Zhang, and J. Liu. (2007). Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *Journal of Environmental Sciences*, 19(4), 387-390. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(07\)60064-3](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(07)60064-3)

51. Okamoto, K.-i., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya. (1958). Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58, 2015-2022.

52. Kutsuna, S., Y. Nagaoka, K. Takeuchi, and H. Hori. (2006). TiO₂-Induced Heterogeneous Photodegradation of a Fluorotelomer Alcohol in Air. *Environmental Science & Technology*, 40(21), 6824-6829.

53. Dillert, R., D. Bahnemann, and H. Hidaka. (2007). Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide. *Chemosphere*, 67(4), 785-792. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.023>

54. Belaid, C., M. Khadraoui, S. Mseddi, M. Kallel, B. Elleuch, and J.F. Fauvarque. (2013). Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 220-230. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(12\)60037-0](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(12)60037-0)

55. Pikaar, I., R.A. Rozendal, Z. Yuan, J. Keller, and K. Rabaey. (2011). Electrochemical sulfide oxidation from domestic wastewater using mixed metal-coated titanium electrodes. *Water Research*, 45(17), 5381-5388. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.033>

56. Carter, K.E. and J. Farrell. (2008). Oxidative Destruction of Perfluorooctane Sulfonate Using Boron-Doped Diamond Film Electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6111-

6115.

57. Lin, H., J. Niu, S. Ding, and L. Zhang. (2012). Electrochemical degradation of perfluoroctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water Research*, 46(7), 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.053>

58. Ma, Q., L. Liu, W. Cui, R. Li, T. Song, and Z. Cui. (2015). Electrochemical degradation of perfluoroctanoic acid (PFOA) by Yb-doped Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anodes and determination of the optimal conditions. *RSC Advances*, 5(103), 84856-84864. <https://doi.org/10.1039/c5ra14299g>

59. Zhuo, Q., S. Deng, B. Yang, J. Huang, and G. Yu. (2011). Efficient electrochemical oxidation of perfluoroctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode. *Environmental Science & Technology*, 45(7), 2973-2979. <https://doi.org/10.1021/es1024542>

60. Kempisty, D.M. and L. Racz, *Forever Chemicals Environmental, Economic, and Social Equity Concerns with PFAS in the Environment*. Environmental and Occupational Health Series, ed. L. Racz and A.B. Badiru. 2021: CRC Press.

61. Arvaniti, O.S., Y. Hwang, H.R. Andersen, A.S. Stasinakis, N.S. Thomaidis, and M. Aloupi. (2015). Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 262, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.079>

62. Liu, Y., C.J. Ptacek, R.J. Baldwin, J.M. Cooper, and D.W. Blowes. (2020). Application of zero-valent iron coupled with biochar for removal of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids from water under ambient environmental conditions. *Science of The Total Environment*, 719, 137372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137372>

63. Vellanki, B.P., B. Batchelor, and A. Abdel-Wahab. (2013). Advanced Reduction Processes: A New Class of Treatment Processes. *Environmental Engineering Science*, 30(5), 264-271. <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0273>

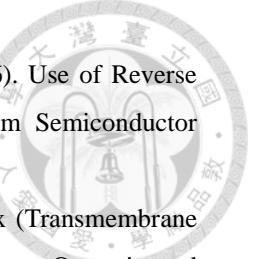
64. Cui, J., P. Gao, and Y. Deng. (2020). Destruction of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) with Advanced Reduction Processes (ARPs): A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 54(7), 3752-3766. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05565>

65. Song, Z., H. Tang, N. Wang, and L. Zhu. (2013). Reductive defluorination of perfluoroctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 332-338. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.059>

66. Tsai, Y.-T., A.Y.-C. Lin, Y.-H. Weng, and K.-C. Li. (2010). Treatment of Perfluorinated Chemicals by Electro-Microfiltration. *Environmental Science & Technology*, 44(20), 7914-7920.

67. Higgins, C.P. and R.G. Luthy. (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7251-7256.

68. Zhou, Q., S. Deng, Q. Zhang, Q. Fan, J. Huang, and G. Yu. (2010). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere*, 81(4), 453-458.



69. Tang, C.Y., Q.S. Fu, A.P. Robertson, C.S. Criddle, and J.O. Leckie. (2006). Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 40, 7343-7349.

70. Tang, C.Y., Q.S. Fu, C.S. Criddle, and J.O. Leckie. (2007). Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 41, 2008-2014.

71. Remde, A. and R. Debus. (1996). Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere*, 32(8), 1563-1574.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00066-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00066-5)

72. 薛, 学., 钰. 周, 敏. 吴, 静. 薛, and 飞. 徐. (2004). 含氟有机化合物优势降解菌的筛选. *环境科学与技术*, 27, 11-12.

73. Zhang, Z., D. Sarkar, J.K. Biswas, and R. Datta. (2022). Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review. *Bioresource Technology*, 344, 126223.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126223>

74. Kwon, B.G., H.-J. Lim, S.-H. Na, B.-I. Choi, D.-S. Shin, and S.-Y. Chung. (2014). Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere*, 109, 221-225. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.072>

75. Chetverikov, S.P., D.A. Sharipov, T.Y. Korshunova, and O.N. Loginov. (2017). Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 53(5), 533-538. <https://doi.org/10.1134/s003683817050027>

76. Yi, L.B., L.Y. Chai, Y. Xie, Q.J. Peng, and Q.Z. Peng. (2016). Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain. *Genetics and Molecular Research*, 15(2).
<https://doi.org/10.4238/gmr.15028043>

77. Huang, S. and P.R. Jaffé. (2019). Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. Strain A6. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11410-11419. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04047>

78. Tseng, N.S.-I. (2012). Feasibility of Biodegradation of Polyfluoroalkyl and Perfluoroalkyl Substances. In *University of California, Los Angeles* (Vol. Master).

79. Merino, N.S.-I. *Fungal Biotransformation of Polyfluoroalkyl Substances: Identification of Growth Substrates for Favorable Biotransformation Pathways*. 2016; Available from: <https://escholarship.org/uc/item/9hq2n6g2>.

80. Deng, S., Q. Zhou, G. Yu, J. Huang, and Q. Fan. (2011). Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. *Water Research*, 45(4), 1774-1780.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.029>

81. Xiao, F., M.F. Simcik, and J.S. Gulliver. (2013). Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and

enhanced coagulation. *Water Research*, 47(1), 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.024>

82. Bao, Y., J. Niu, Z. Xu, D. Gao, J. Shi, X. Sun, and Q. Huang. (2014). Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: mechanisms and influencing factors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.041>

83. Comninellis, C. and G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*. 2010.

84. Tadesse, B., B. Albijanic, F. Makuei, and R. Browner. (2018). Recovery of Fine and Ultrafine Mineral Particles by Electroflotation – A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(2), 108-122. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1497627>

85. 胡景堯. (2005). 電膠羽浮除法去除沸水中氟離子之研究. In 環境工程學研究所 (Vol. 博士). 台北市: 國立台灣大學.

86. Kyzas, G.Z. and K.A. Matis. (2016). Electroflotation process: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 657-664. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.128>

87. Pearse, M.J. (2003). Historical use and future development of chemicals for solid–liquid separation in the mineral processing industry. *Minerals Engineering*, 16(2), 103-108. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(02\)00288-1](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(02)00288-1)

88. Mohtashami, R. and J.Q. Shang. (2019). Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review. *Environmental Processes*, 6(2), 325-353. <https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z>

89. Garcia-Segura, S., M.M.S.G. Eiband, J.V. de Melo, and C.A. Martínez-Huitle. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>

90. Nasrullah, M., L. Singh, and Z.A. Wahid. (2012). Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density. *Energy and Environmental Engineering Journal*, 1(1), 27-31.

91. Sahu, O., B. Mazumdar, and P.K. Chaudhari. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397-413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>

92. Baudequin, C., E. Couallier, M. Rakib, I. Deguerry, R. Severac, and M. Pabon. (2011). Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation–filtration. *Separation and Purification Technology*, 76(3), 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.016>

93. Zhang, C., Y. Peng, K. Ning, X. Niu, S. Tan, and P. Su. (2014). Remediation of Perfluoroalkyl Substances in Landfill Leachates by Electrocoagulation. *Clean - Soil, Air, Water*, 42(12), 1740-1743. <https://doi.org/10.1002/clen.201300563>

94. Lin, H., Y. Wang, J. Niu, Z. Yue, and Q. Huang. (2015). Efficient Sorption and Removal of

Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) from Aqueous Solution by Metal Hydroxides Generated in Situ by Electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, 49(17), 10562-10569. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02092>

95. Yang, B., Y. Han, Y. Deng, Y. Li, Q. Zhuo, and J. Wu. (2016). Highly efficient removal of perfluoroctanoic acid from aqueous solution by H₂O₂-enhanced electrocoagulation-electroflotation technique. *Emerging Contaminants*, 2(1), 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.04.001>

96. Yang, B., Y. Han, G. Yu, Q. Zhuo, S. Deng, J. Wu, and P. Zhang. (2016). Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chemical Engineering Journal*, 303, 384-390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.011>

97. Liu, Y., X.-M. Hu, Y. Zhao, J. Wang, M.-X. Lu, F.-H. Peng, and J. Bao. (2018). Removal of perfluoroctanoic acid in simulated and natural waters with different electrode materials by electrocoagulation. *Chemosphere*, 201, 303-309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.129>

98. Kim, M.-K., T. Kim, T.-K. Kim, S.-W. Joo, and K.-D. Zoh. (2020). Degradation mechanism of perfluoroctanoic acid (PFOA) during electrocoagulation using Fe electrode. *Separation and Purification Technology*, 247. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116911>

99. Wang, Y., H. Lin, F. Jin, J. Niu, J. Zhao, Y. Bi, and Y. Li. (2016). Electrocoagulation mechanism of perfluoroctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Science of The Total Environment*, 557-558, 542-550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.114>

100. Kobayashi, S. and K. Müllen, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. 2015.

101. Kancharla, S., P. Alexandridis, and M. Tsianou. (2022). Sequestration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by adsorption: Surfactant and surface aspects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 58. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101571>

102. Kancharla, S., R. Jahan, D. Bedrov, M. Tsianou, and P. Alexandridis. (2021). Role of chain length and electrolyte on the micellization of anionic fluorinated surfactants in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127313>

103. Chen, Z., C. Li, J. Gao, H. Dong, Y. Chen, B. Wu, and C. Gu. (2020). Efficient Reductive Destruction of Perfluoroalkyl Substances under Self-Assembled Micelle Confinement. *Environmental Science & Technology*, 54(8), 5178-5185. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06599>

104. Khan, A. and E.F. Marques. (1999). Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(6), 402-410.

105. Kume, G., M. Gallotti, and G. Nunes. (2007). Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11(1), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11743-007-1047-1>

106. Lucassen-Reynders, E.H., J. Lucassen, and D. Giles. (1981). Surface and bulk properties of mixed anionic/cationic surfactant systems I. Equilibrium surface tension. *Journal of Colloid*

107. Zhao, T., N. Feng, Y. Zhao, and C. Gong. (2021). Adsorption properties and aggregation behavior of mixed system of anionic/cationic surfactants with different structures. *Journal of Molecular Liquids*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116341>

108. Salkar, R.A., D. Mukesh, S.D. Samant, and C. Manohar. (1998). Mechanism of Micelle to Vesicle Transition in Cationic–Anionic Surfactant Mixtures. *Langmuir*, 14, 3778-3782.

109. Shiao, S.Y., V. Chhabra, A. Patist, M.L. Free, P.D.T. Huibers, A. Gregory, S. Patel, and D.O. Shah. (1998). Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74(1-3), 1-29.

110. Bahri, M.A., M. Hoebelke, A. Grammenos, L. Delanaye, N. Vandewalle, and A. Seret. (2006). Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290(1-3), 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.021>

111. Manojlovic, J. (2012). The Krafft temperature of surfactant solutions. *Thermal Science*, 16(suppl. 2), 631-640. <https://doi.org/10.2298/tsci120427197m>

112. Rodriguez, J.L., M.B. Sierra, P.V. Messina, M.A. Morini, P.C. Schulz, P. Del Burgo, E. Junquera, A. Rodriguez, and E. Aicart. (2007). Surface and bulk properties of aqueous decyltrimethylammonium bromide-hexadecyltrimethylammonium bromide mixed system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 699-706. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.010>

113. Miyake, M. and Y. Yamashita, *Chapter 24 - Molecular Structure and Phase Behavior of SurfactantsCosmetic Science and Technology*. Cosmetic Science and Technology, ed. K. Sakamoto, et al. 2017.

114. Katepalli, H., V.T. John, and A. Bose. (2013). The response of carbon black stabilized oil-in-water emulsions to the addition of surfactant solutions. *Langmuir*, 29(23), 6790-7. <https://doi.org/10.1021/la400037c>

115. Mitra, D., I. Chakraborty, S.C. Bhattacharya, and S.P. Moulik. (2007). Interfacial and Solution Properties of Tetraalkylammonium Bromides and their Sodium Dodecyl Sulfate Interacted Products: A Detailed Physicochemical Study. *Langmuir*, 23, 3049-3061.

116. Khan, H., J.M. Seddon, R.V. Law, N.J. Brooks, E. Robles, J.T. Cabral, and O. Ces. (2019). Effect of glycerol with sodium chloride on the Krafft point of sodium dodecyl sulfate using surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.021>

117. Malik, M.A. (2009). Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(1), 21-31. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>

118. Lath, S., E.R. Knight, D.A. Navarro, R.S. Kookana, and M.J. McLaughlin. (2019). Sorption of PFOA onto different laboratory materials: Filter membranes and centrifuge tubes. *Chemosphere*,

222, 671-678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.096>

119. Danov, K.D., P.A. Kralchevsky, and K.P. Ananthapadmanabhan. (2014). Micelle-monomer equilibria in solutions of ionic surfactants and in ionic-nonionic mixtures: a generalized phase separation model. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, 17-45. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.02.001>

120. Meng, P., S. Deng, A. Maimaiti, B. Wang, J. Huang, Y. Wang, I.T. Cousins, and G. Yu. (2018). Efficient removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous film-forming foam solution by aeration-foam collection. *Chemosphere*, 203, 263-270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.183>

121. Sovechles, J.M. and K.E. Waters. (2015). Effect of ionic strength on bubble coalescence in inorganic salt and seawater solutions. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 61(8), 2489-2496. <https://doi.org/10.1002/aic.14851>

122. Du, Z., S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, and G. Yu. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents--a review. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>

123. Abe, M., K. Kato, and K. Ogino. (1989). Effects of inorganic electrolytes and of pH on micelle formation of amphoteric-anionic mixed surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 127(2), 328-335.

124. Grieves, R.B. and D. Bhattacharyya. (1969). Precipitate Flotation of Complexed Cyanide. *Separation Science*, 4(4), 301-312. <https://doi.org/10.1080/01496396908052260>

125. Dai, X., Z. Xie, B. Dorian, S. Gray, and J. Zhang. (2019). Comparative study of PFAS treatment by UV, UV/ozone, and fractionations with air and ozonated air. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(11), 1897-1907. <https://doi.org/10.1039/c9ew00701f>

126. Maiti, K., S.C. Bhattacharya, S.P. Moulik, and A.K. Panda. (2010). Physicochemistry of the binary interacting mixtures of cetylpyridinium chloride (CPC) and sodium dodecylsulfate (SDS) with special reference to the catanionic ion-pair (coacervate) behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 355(1-3), 88-98. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.11.039>

127. Regev, O. and A. Khan. (1996). Alkyl Chain Symmetry Effects in Mixed Cationic-Anionic Surfactant Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182(1), 95-109.

128. Yu, Z.-J. and G.-X. Zhao. (1989). The physicochemical properties of aqueous mixtures of cationic-anionic surfactants: I. The effect of chain length symmetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130(2), 414-420.

129. Yuet, P.K. and D. Blankschtein. (1996). Effect of Surfactant Tail-Length Asymmetry on the Formation of Mixed Surfactant Vesicles. *Langmuir*, 12, 3819-3827.

130. Ziaeef, F., M. Ziaeef, and M. Taseidifar. (2021). Synthesis and application of a green surfactant for the treatment of water containing PFAS/ hazardous metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124800. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124800>

131. Chen, X., P. Ren, T. Li, J.P. Trembly, and X. Liu. (2018). Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 349, 358-367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.099>

132. Hu, C., S. Wang, J. Sun, H. Liu, and J. Qu. (2016). An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al 13 polymer formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.063>

133. Xiao, F., B. Zhang, and C. Lee. (2008). Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences*, 20(8), 907-914. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62185-3](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62185-3)

134. Deng, S., Q. Yu, J. Huang, and G. Yu. (2010). Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry. *Water Research*, 44(18), 5188-5195. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.038>

135. Gao, Y., S. Deng, Z. Du, K. Liu, and G. Yu. (2017). Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 550-557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.069>

136. Brown, P.L. and C. Ekberg, *Hydrolysis of metal ions*. 2016: John Wiley & Sons.

137. Lin, J.-L., C.-J.M. Chin, C. Huang, J.R. Pan, and D. Wang. (2008). Coagulation behavior of Al(13) aggregates. *Water Research*, 42(16), 4281-4290. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.028>

138. Bratsch, S.G. (1989). Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(1), 1-21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.555839>

139. Degen, A. and M. Kosec. (2000). Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(6), 667-673. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(99\)00203-4](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(99)00203-4)

140. Gomes, J.A.G., P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, and D.L. Cocke. (2007). Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 220-231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.108>

141. Lee, Y., J.W. DuMont, A.S. Cavanagh, and S.M. George. (2015). Atomic Layer Deposition of AlF₃ Using Trimethylaluminum and Hydrogen Fluoride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(25), 14185-14194. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02625>

142. Persson, P., M. Karlsson, and L.-O. Öhman. (1998). Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: a potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(23-24), 3657-3668. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00260-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00260-9)

143. Gao, X. and J. Chorover. (2012). Adsorption of perfluorooctanoic acid and

perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy. *Environmental Chemistry*, 9(2), 148-157. <https://doi.org/10.1071/EN11119>

144. Tao, L., S. Ramachandran, C.T. Nelson, M. Lin, L.J. Overzet, M. Goeckner, G. Lee, C.G. Willson, W. Wu, and W. Hu. (2008). Durable diamond-like carbon templates for UV nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 19(10), 105302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/10/105302>

145. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. doi:10.18434/T4T88K, 2000 (retrieved 10 June 2020).*

146. Ramos, R., G. Cunge, B. Pelissier, and O. Joubert. (2007). Cleaning aluminum fluoride coatings from plasma reactor walls in SiCl₄/Cl₂plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(4), 711-715. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/16/4/004>

147. Gong, W.-X., J.-H. Qu, R.-P. Liu, and H.-C. Lan. (2012). Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.010>

148. Kassis, C.M., J.K. Steehler, and R.W. Linton. (1994). Characterization of 1,1-Dihydroperfluorooctyl Acrylate (PFOA) by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(4), 299-306. <https://doi.org/10.1116/1.1247742>

149. Daifa, M., E. Shmoeli, and A.J. Domb. (2019). Enhanced flocculation activity of polyacrylamide-based flocculant for purification of industrial wastewater. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(10), 2636-2646. <https://doi.org/10.1002/pat.4730>

150. Du, X., Y. Wang, X. Su, and J. Li. (2009). Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. *Powder Technology*, 192(1), 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.11.008>

151. Al'myasheva, O.V., E.N. Korytkova, A.V. Maslov, and V.V. Gusarov. (2005). Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*, 41, 460-467.

152. Li, Z. and W.-T. Jiang. (2009). Interlayer Conformations of Intercalated Dodecyltrimethylammonium in Rectorite as Determined by FTIR, XRD, and TG Analyses. *Clays and Clay Minerals*, 57(2), 194-204. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2009.0570206>

153. Gao, X., C. Leng, G. Zeng, D. Fu, Y. Zhang, and Y. Liu. (2019). Ozone initiated heterogeneous oxidation of unsaturated carboxylic acids by ATR-FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 214, 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.02.025>

154. Li, X., P. Zhang, L. Jin, T. Shao, Z. Li, and J. Cao. (2012). Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. *Environmental Science & Technology*, 46(10), 5528-34. <https://doi.org/10.1021/es204279u>

155. Lin, J.C., C.Y. Hu, and S.L. Lo. (2016). Effect of surfactants on the degradation of

perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic (US) treatment. *Ultrason Sonochem*, 28, 130-135.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.007>

156. Bolton, J.R. and S.R. Cater, *Homogeneous Photodegradation of Pollutants in Contaminated Water: An Introduction*. 1994: CRC Press.

157. Liu, Y., X.M. Hu, Y. Zhao, J. Wang, M.X. Lu, F.H. Peng, and J. Bao. (2018). Removal of perfluorooctanoic acid in simulated and natural waters with different electrode materials by electrocoagulation. *Chemosphere*, 201, 303-309.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.129>

附錄



鋁電極電混凝膠羽與鋁電極添加氯化鋅膠羽之界達電位

表 S1 膠羽界達電位

時間 (分鐘)	Al electrode + ZnCl ₂	Al electrode
	Zeta potential (mV)	
5	-4.19	-1.53
10	-4.25	1.11
15	42.2	30.0
20	50.8	30.4
25	49.1	31.6
30	45.6	25.5

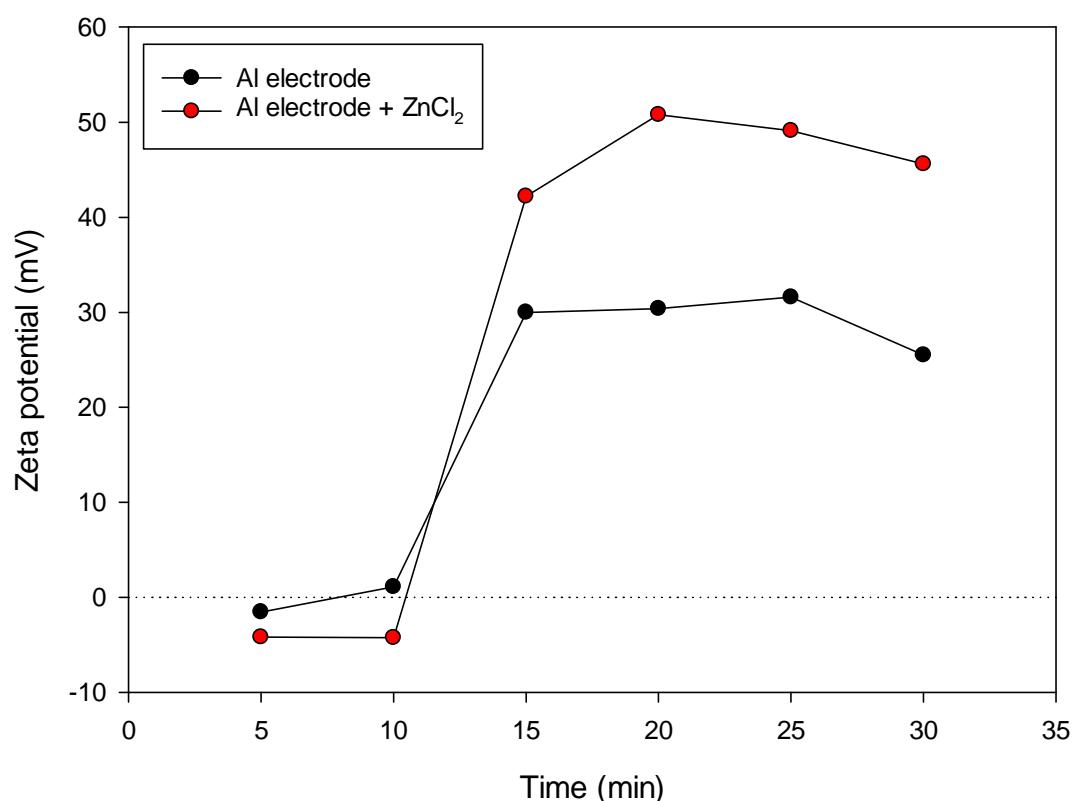


圖 S1 膠羽界達電位