

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

揮發性有機物污染土壤復育工程中之吸脫附動力學(III)

Sorption/Desorption Kinetics in Soil Remediation for Volatile Organic Pollutants (III)

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-009

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：吳先琪 scwu@ccms.ntu.edu.tw

計畫參與人員：施養信、張美玲、郭俊瑋、梁瑜玲、鄭淑君

執行機構及單位名稱：國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

現地模廠被用來試驗土壤蒸汽抽取法及生物氣滌法去除一些揮發性碳氫化合物示蹤劑的效果。實驗結果顯示生物活性很旺盛，間歇之抽氣即可達到處理效果，平均之生物分解速率係數為 0.1day^{-1} 。污染物濃度反彈現象極為明顯，表示微觀之不平衡存在。包含動力學之模式可以預測連續蒸氣抽取之處理效率。進一步之研究將解決如何預測濃度反彈之現象。

關鍵詞：土壤蒸汽抽取法、生物氣滌法、揮發性碳氫化合物、土壤攝氧率、生物分解速率、預測模式、反彈現象。

Abstract

The remediation efficiency of soil vapor extraction and bioventing for volatile organic compounds (VOCs) was investigated in a contaminated site. The experimental results showed the intermittent venting had a good efficiency because of the high microorganism activity. The average VOC decay rate constant was 0.1 day^{-1} . The significant rebounding of vapor concentration implies existence of the microscopic non-equilibrium. The kinetic model could predict the treatment efficiency of continuous vapor extraction. Further study will focus on how to predict the rebound condition.

Keywords: soil vapor extraction, bioventing, volatile organic compounds (VOCs), oxygen

utilization rate, biological respiration rate, VOC decay rate constant, rebound.

二、緣起與目的

土壤蒸汽抽取法及生物氣滌法主要為物理及生物程序的結合，兩種方法的硬體設備並無太多差別。兩者間主要的差別在於抽氣量與抽氣頻率。在處理土層中之有機污染物時，需要碳源、電子接受者、適當的營養源、水份含量、土壤pH值、土壤溫度等，且無毒性物質抑制微生物的生長。在一般的場址中，其最重要的限制因子為電子接受者，因此我們必須供給足夠的氧氣或硝酸鹽等含氧物質[1]。

以土壤蒸汽抽取法及生物氣滌法去除土壤中之揮發性污染物在國外已達實場操作的階段，但是設計多憑經驗，而且既有的預測模式，不能解釋殘餘有機物濃度拖尾及反彈之現象，而對生物分解之貢獻量，亦未能掌握。故本研究建立一包含污染物吸附動力及生物分解速率之預測模式；同時以實際施放示蹤劑於土層中的方式，模擬遭油品污染的場址，而後以連續或間歇抽氣的方式來探討現地污染物的傳輸及分解狀況，以求得一符合現地狀況的操作方式；最後並以模廠實際數據檢驗模式之適用性。

三、研究方法

3.1 土壤蒸汽抽取法及氣滌法之預測模式

過去假設有機物在土層中立即平衡的模式，往往不能準確的模擬實際情況[2]。因此，本研究中以一階動力反應模式，模擬移動相濃度與不移動相濃度間之變化：

單位時間單位土壤容積中由移動相轉為不移動相之污染物質質量 = $\lambda(C_g - C_s/K)$
 λ 為一階吸附動力係數。

今考量一抽氣裝置造成土壤氣相之流動，以及生物反應的作用，可推求有機物在不飽和土層中的傳輸模式。

$$\frac{\partial(nC_g)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\delta \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) + n \frac{\partial}{\partial r} (\delta v C_g) - \lambda(C_g - C_s/K)$$

$$\frac{\partial(\rho C_s)}{\partial t} = \lambda(C_g - C_s/K) - k_{bio} C_s$$

其中 C_g 為流動氣相的有機物濃度 (mg/cm^3)， C_s 表示土壤不動相之有機物濃度 (mg/g)，該不動相包含固、液及氣相不隨平流移動的部份， D_g 表示有機物蒸汽在土壤孔隙中的擴散係數 (cm^2/sec)， n 表示流動氣相在土壤中所佔的體積比， K_d 為線性之吸附常數 (cm^3/g)， ρ 為土壤的整體密度 (g/cm^3)， k_{bio} 即為一階生物反應速率常數 ($1/\text{day}$)， r 表是距抽氣井的距離 (cm)。

3.2 實驗方法

3.2.1 實驗場地設置

現地試驗場地為 2.7m 半徑之圓形，鋪上一層大約 10 公分厚的含水皂土，抽氣井位在圓心，6 吋之井孔，深度為 55 公尺，井篩部長度為 3 公尺。

施放示蹤劑之井均勻分布在實驗用的四分之一圓內，監測井構造同施放井，深度有 1、1.5、2 公尺。全部平面配置平面圖如圖 1 所示。井設置好之後，再連上抽氣設備，並埋入一土壤溫度計。

3.2.2 實驗操作流程

本實驗採用的示蹤劑為正己烷、環己烷、異辛烷、正庚烷、甲苯、乙苯、二甲苯(含間-、對-、鄰-三種)共 7 種有機化合物。每一施放井施放之體積為 1.105 升，施放深度為 1.5 公尺。

示蹤劑施放後，經過一段不抽氣試驗後，抽氣 48 小時，持續監測各施放井及監測井的壓力及氧氣濃度變化，以了解土壤

之通氣情形。在停止抽氣後監測各井的氧氣濃度變化情形以求得現地呼吸率，以進一步求得有機物在好氧情況下之分解速率。並依此分解速率決定土壤通氣頻率。由上述實驗可得耗氧速率，即可得間歇抽氣之時距，並在抽氣前採樣分析土壤氣體中之 VOCs 及氧氣濃度，其目的在於探討間歇抽氣的操作條件下，VOCs 的傳輸及分解狀況。

土壤透氣係數是決定氧氣傳輸效率及蒸汽抽除效之關鍵因素，本研究參考[3]所述之兩種推估法，配合實驗所實測之監測井氣體壓降情形，加以推估本研究場址之土壤透氣係數。

四、結果與討論

4.1 現地土層結構與透氣係數的推求

現地的土層結構如表 1 所示。

由各次壓降變化計算出之透氣性的數據發現，其值都介於 10^{-6}cm^2 與 10^{-10}cm^2 之間，證明該地通氣性佳，有利於氣體的傳輸，故適合以氣提法處理。

4.2 生物作用

現地實測的背景井與監測井在抽氣後的氧氣利用狀況如圖 2 所示，利用此結果可求得一階氧氣反應的速率常數，所得的數值整理如表 2 所示。

由監測數據得知，在現地污染物濃度逐漸減少的情況下，氧氣利用的速率也有明顯的下降趨勢。依此可推知，微生物在基質濃度高時有較快的耗氧速率。

故在污染場址復育之初，測試現地透氣性可了解土層氣體傳輸能力的好壞，同時可監測抽氣後氧氣濃度的分布以及耗氧速率的大小，併同污染物的濃度分布，即可選擇最佳的設井區位、抽氣頻度與時距，以達經濟有效的目的。

現地為多種有機化合物污染的結果，難以求得個別的一階反應速率常數，故將各化合物依碳數的多寡轉換為正己烷再推估整體污染物的一階反應速率常數，其結果如表 2 所示。

由此結果可推知，在通氣之初，現地

微生物尚未經過馴養，或好氧性微生物未佔優勢，使得好氧生物分解的作用並不十分明顯，但經過多次的抽氣處理後，現地土層中菌相改變，使得污染物的分解速率加快。再者，由於生物分解性較差的異辛烷被大量抽除後，留在現地土層中污染物比例有所改變，亦會造成 k_{bio} 值增加現象。

4.3 濃度反彈(rebound)的現象

在抽氣段與停止抽氣時，就單點做連續採樣分析，其結果如圖 3 所示。在抽氣段污染物濃度有明顯下降的趨勢，一旦停止抽氣後，污染物濃度皆有再回升的情況，此可證明由土壤團粒所吸持的污染物脫附速率較抽氣移除氣相污染物為慢，使得抽氣時濃度遞減，待停抽後氣相濃度再緩慢的回升。

4.4 模式模擬結果

模擬結果與實際實驗數據比較如圖 4 所示，模式用到之模擬參數如表 3 所示。由圖中可以明顯看出，實驗值有明顯拖尾的現象，但模擬值卻不太能有效的模擬，主要的原因有二，其一是現地土層並非為一均質的土層，各區塊污染物傳輸的速率皆不同，亦即質傳的速率不同，造成出流濃度是一不同性質整體的表現，故模擬值無法得到完美的結果；另一原因是各化合物之氣固分配常數 K_D 值與脫附速率常數 λ 值皆不同，固無法以一簡單的情況加以涵蓋。

五、結論與建議

1. 現地在抽氣處理的階段中，氧氣的一階反應速率在 $0.763(\text{day}^{-1})$ 與 $1.577(\text{day}^{-1})$ 之間，且不同抽氣時距所引進的氧氣，在 36 小時左右即被用盡，最適的操作模式為每兩天抽氣一次，每次抽氣 12 小時。
2. 在不抽氣時段，示蹤劑的反應速率常數為 $0.0051(\text{day}^{-1})$ ，但是在抽氣處理的階段，其反應速率常數在 $0.0084(\text{day}^{-1})$ 至 $0.174(\text{day}^{-1})$ 之間，且有逐漸增加的趨勢，由此可知，抽氣所造成的好氧環境，有加速示蹤劑分解的效果。
3. 台灣地區潮溼多雨，故其耗氧速率十分明顯；但過多的雨量，對於生物作用反而有

抑制的現象。

4. 本實驗並無加入額外的營養源，即有明顯之生物作用。若實驗持續進行，可進一步探討加入營養源對生物作用的影響，以及如何均勻的加至土層中，或是探討何種營養源是現地生物作用的限制因子。
5. 模式預測可就不同化合物個別情況加以模擬，此外可以試著在模式中加入土層各區塊不均質的性質，或可求得較佳的模擬結果。
6. 建議未來可研究抽氣井以較小的負壓從事連續抽氣的試驗，與間歇強制抽氣的處理效率比對，進而求得最適宜的處理模式。
7. 在污染場址復育之初，測試現地透氣性可了解土層氣體傳輸能力的好壞，同時可監測抽氣後氧氣濃度的分布以及耗氧速率的大小，併同污染物的濃度分布，即可選擇最佳的設井區位、抽氣頻度與時距，以達經濟有效的目的。

六、參考文獻

- [1] Breedveld, G. D., G. Olstadr, T. Briseid, and A. Hauge. 1996. Nutrient demand in bioventing of fuel oil pollution. *Publikasjon - Norges Geotekniske Institutt/Norwegian Geotechnical Institute* 195:391-399.
- [2] Pignatello, J. J. and B. Xing. 1996. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 1-11.
- [3] Johnson, P. C., M. W. Kemblowski, and J. D. Colthart. 1990. Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In-Situ Venting. *Ground Water*. 28(3):413-429.
- [4] 郭俊璋，應用生物汽提法處理土壤有機污染物之研究，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，1999。
- [5] 陳維基，土壤水分對土壤氣提法去除甲苯的影響，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，1997。

表 1 現地土層特性

深度 (m)	土層說明	粒徑重量百分比(%)				Bulk density (g/cm^3)
		礫石	砂	粉粒	黏粒	
0-0.5	灰黑色粉土含細砂	0	47.5	44.2	8.3	1.41
0.5-1.5	黃褐色砂質土	3.3	42.1	47.1	7.5	1.65
1.5-3	黃褐色砂質土夾礫石					
3-4.5	黃褐色砂質土					
4.5-5.5	灰色黏土					

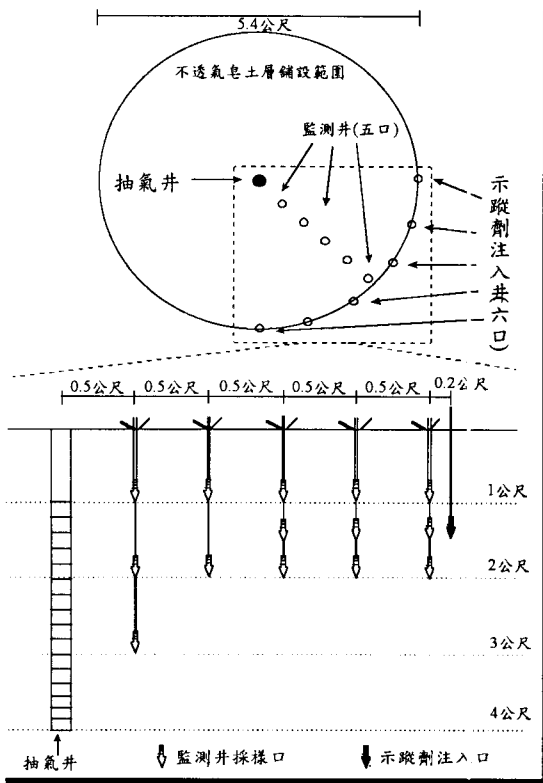


圖 1 各施放井及監測井的水平與垂直分布

表 2 不同監測日期一階反應速率常數

井編號\日期	氧氣一階反應常數			一階生物反應常數		
	3/8	5/13	5/20	3/8	5/13	5/20
2--1	1.74	1.05	0.78	0.074	0.031	0.021
2--2	1.92	0.73	0.50		0.10	0.39
3--1	1.53	0.76	0.61		0.39	
3--2	2.57	1.66	1.13	0.016	0.035	0.026
3--3	1.94	0.74	0.87	0.008	0.0014	0.0041
4--1	1.47	0.65	0.49			
4--2	3.05	1.57	1.52		0.24	0.36
4--3	1.59	0.60	0.91	0.0086	0.0007	0.018
4--4	0.74		1.04	0.096		0.011
5--1	0.92	0.23	0.16	0.27		
5--2		0.31	0.38			
5--3	3.68		2.49	0.046		0.063
5--4	0.84	1.14	0.87	0.040		0.18
5--5	1.10	0.74	1.20	0.27		
6--1	0.26	0.16	0.11	0.049		0.68
6--2	5.49	2.25		0.025		
6--3	7.85	1.91		0.073	0.14	
6--4	4.28			0.11		
Average*	1.58	0.84	0.76	0.085	0.12	0.17

表 3 模式參數

總體密度 (g/cm ³)	土層厚度 (cm)	擴散係數 (cm ² /min)	流量 (cm ³ /min)	dx (cm)
1.65	40	0.396	302.4	3

可流動氣相	k_{bio} (1/min)	λ (1/min)	K_D (g/cm ³)	dt (min)
	0.000059	0.0025	5.0	0.001

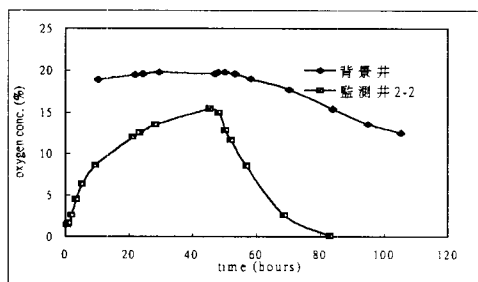


圖 2 88年3月7日抽氣後背景井與監測井氧氣利用狀況

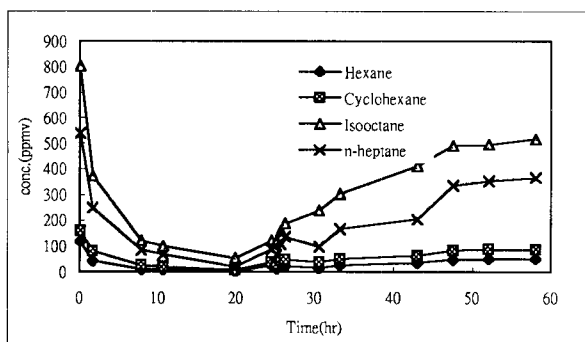


圖 3 88年4月1號 監測井 6-3 在抽氣段與停止抽氣後各示蹤劑濃度變化圖

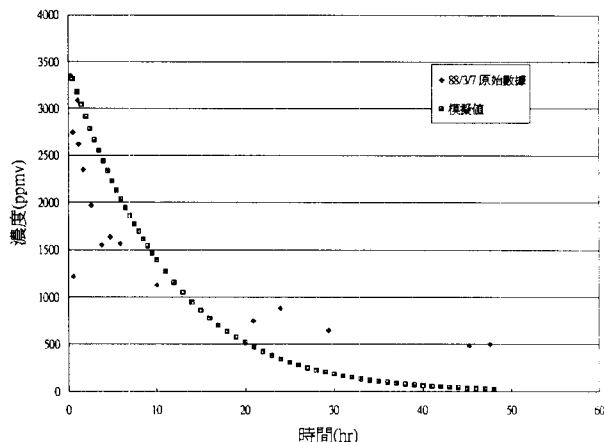
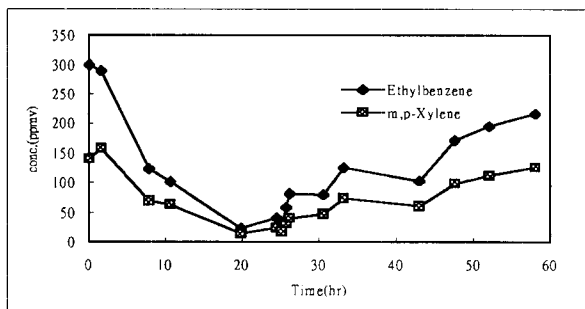


圖 4 88年3月7日抽氣井出口實際採樣濃度及模擬結果