

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以健康風險管理為依據之含氯有機物污染場址

地下水復育技術及決策支援架構之研發

子計畫三：蒸汽注入法去除地下水中有機氯化物之研究(I)

Studies of Steam Injection on Removal of Chlorinated Organics in the Groundwater

計畫編號：NSC 89-2621-Z-002-009

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：駱尚廉 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

摘要

地下水中之有機氯化物由於大多與土壤具有強烈之吸附特性，因此傳統之抽出處理方式成果不佳，若是污染濃度較高或是揮發性不佳，則現地通氣或是生物處理亦難達到令人滿意之成果。為解決這些有機氯化物之污染問題，乃針對蒸汽注入法進行研究，以探討利用蒸汽注入去除地下水中有機氯化物之可行性及其操作控制參數。

蒸汽注入法之原理是藉由地下水中溫度之提升以增加有機氯化物之溶解性，且溫度升高後可促進土壤中有機氯化物之脫附。本研究之污染物對象為五氯酚，在不同溫度下進行五氯酚自土壤脫附之批次實驗，並以三種吸脫附動力模式回歸分析實驗值，分析結果顯示 modified Freundlich model 最能代表五氯酚之脫附行為，證明吸附能隨吸附量之減少而增加，且試驗結果顯示脫附反應之能量變化為 14.7kJ/mole，屬於吸熱反應，因此加熱地下水可以促進五氯酚的脫附行為。

關鍵詞：地下水污染、現地污染整治、蒸汽注入系統

ABSTRACT

A thermally enhanced pump-and-treatment method for pentachlorophenol (PCP)-contaminated soil and groundwater has shown potential advantages over the traditional pump-and-treatment method. Studies on the desorption kinetics of PCP from aquifer soil are the first step toward quantitative assessment of the newly proposed method. Five series of desorption batch tests were conducted at different temperatures, and the test results were analyzed by linear regression to determine the best-fit kinetic model for PCP desorbed from the

contaminated field soil under all temperature conditions. The first-order kinetic model, parabolic diffusion model, and modified Freundlich model were discussed in linear regression work. A modified Freundlich model was found to describe the PCP desorption kinetics from soil in consideration of a temperature effect.

KEYWORDS

PCP, thermal desorption kinetics, steam injection, thermally enhanced pump and treatment

一、研究背景及目的

有機氯化污染物的種類相當多，其中大部份為揮發性(Volatile)污染物或是半揮發性(Semi-volatile)污染物。由於其存在於土壤地下水中時，與土壤顆粒有強烈之吸附特性，使得欲將其去除相當困難。傳統之地下水抽除處理(Groundwater Pump and Treat)已被認為效率不彰，且無法運用於未飽和層(Vadose Zone)污染土壤之整治。近年來蒸汽注入系統(Steam Injection System)已引起國內外工程界所重視，因為高溫蒸汽可將土壤地下水的溫度提高，使揮發性有機污染物或是半揮發性有機污染物的揮發性大幅提高，而較易被提除(Stripped)，且土壤顆粒在高溫下對有機污染物的吸附性也會降低許多，更有利於污染物之去除。但由於土壤地下水的物理化學機制相當複雜，迄今尚未有完整之蒸汽注入系統設計模式可供工程界使用，而增加許多工程不確定性及整治經費，對於推廣污染整治工作造成相當大的困擾。

由於台南安順廠受到五氯酚污染，目前正進行整治方法之現地模擬試驗，以蒸汽注入法作為研究對象，因此本子計畫為配合該模擬試驗，進行實驗室之蒸汽注入法理論探討，以發展完整之蒸汽注入系統設計方法及流程，故污

染研究對象主要為五氯酚，研究所採用之土壤亦採自安順廠，以便與現地整治模廠試驗互相對照。

本計劃之目的即在於透過實驗室及污染現地之蒸汽注入試驗，探討蒸汽注入地下水後對於污染物物理化學機制之影響，並求出相關影響因子，以提供數值模式分析之用。此外經由污染現地試驗，亦可評估蒸汽注入系統之成效及技術可行性，檢討系統操作方式以發揮最大之整治效率。

二、與其他子計畫之相關性

進行地下水污染整治時，由於複雜之水文地質特性及污染物特性，往往無法使用單一之整治方法進行復育工作，而必須整合數種方法互相搭配，以彌補彼此的缺陷；或是隨污染濃度逐漸降低而採用階段性接替方式，以獲得最大整治效率。蒸汽注入法較適合於有機氯化物濃度較高，現地微生物無法有效將其降解，以及污染物揮發性不高或是含水層透水性不佳使得空氣注入法效果不彰時。

假設有一處高濃度有機氯化物污染地下水場址，透水性質介於普通至不良狀態時，或許可在整治初期採用蒸汽注入法於透水性不佳之區塊，並在下游設置現地導引系統(In-Situ Funnel and Gate System)以截流污染物，防止污染範圍持續擴大；當污染濃度降低後，使用蒸汽注入法也許不再經濟有效，此時可改用現地微生物法接替進行整治。本整合計畫之各分項子計畫皆已包含上述整治方法之實驗室及現場實驗研究，再搭配地下水質量傳輸之數值模式研究，應可提供工程界許多實驗分析結果及理論依據，使地下水整治工程更趨系統化，並進而落實地下水污染整治工程之推廣。

三、國內外相關研究

蒸汽注入法早年應用於石油探勘工程，其原理係注入高溫高壓蒸汽於油層中，使得原油較易移動而易於被抽出(Hansamuit & Abou-Kassem, 1993)。近年來國外開始應用於地下水層中揮發性或半揮發性有機污染物之去除，成效大致良好。目前有關之研究在污染傳輸數值模擬方面有 Forsyth (1993)以正項保留法(positivity preserving method)模擬蒸汽注入法對於地下水中非溶解相液體(Non Aqueous Phase Liquid, NAPL)污染物之傳輸影響，所考慮之機制包括蒸汽、水及 NAPL 之多相流動(multiphase flow in porous medium)，NAPL 在水中之溶解，

污染物與土壤顆粒之吸附特性，溫度對蒸汽、水及 NAPL 之黏滯度影響，各介質中之熱傳現象。但其中 NAPL 之溶解度、吸附特性及揮發性係使用常數處理，並未考慮溫度之效應，是否會影響到模式之正確性有待進一步研究。

五氯酚是種弱的單質子酸，在水溶液中會解離成五氯酚離子(pentachlorophenate ion)，其反應式為(Tanjore & Saskatchewan, 1994; Cristodoulatos & Mohiuddin, 1996)：



則五氯酚在土壤中之吸附分率為：

$$K = \frac{[C_6Cl_5OH]_s + [C_6Cl_5O^-]_s}{[C_6Cl_5OH]_w + [C_6Cl_5O^-]_w} \quad (2)$$

其中下標 s 代表被土壤吸附之濃度，w 代表溶解於水中之濃度。Cristodoulatos 及 Mohiuddin(1996)針對五氯酚與土壤之吸附特性做研究，預測常溫下 pH 值對於吸附曲線之影響。五種不同性質的土壤分別與五氯酚進行吸附試驗，每種土壤都測陽離子交換容量(CEC)、有機碳分率(foc)、細粒分率(percent of fines in soil, I)、及土-液比(soil to solution ratio, SS)，並歸納出吸附分率 K 等於：

$$K = \frac{213.8(SS)^{0.09}(CEC)^{1.09}(f)^{-0.6}(foc)^{0.47}}{1+10^{pH-4.75}} \quad (3)$$

You 及 Liu(1996)則針對不同 pH 值下土壤中五氯酚之脫附行為進行研究，其研究成果亦顯示當 pH 值由酸性趨向中性時，脫附效應較強；例如 pH 值為 3.0 時，有 80% 之五氯酚被吸附於土壤中；然而當 pH 值大於 7.0 時，只有不到 20% 的五氯酚被土壤吸附，這是由於質子化(protonated)的五氯酚較易被吸附，而酸性環境下有助於五氯酚之質子化。

Achard 等人則於 1996 年提出以電導度量測來換算污染物溶解度的方法，其中曾針對五氯酚在 10-50°C 之間的溶解度作實驗分析，實驗結果為 25°C 時五氯酚水中溶解度 21.4mg/L、34.5°C 時五氯酚水中溶解度 57.8mg/L、46.8°C 時五氯酚水中溶解度 86.2mg/L，大致上溫度的倒數與溶解度之對數值呈線性關係。

Mollah 及 Robinson(1996)則對五氯酚在活性碳中之吸附及脫附行為作探討，並提出 pH 值在 6-11 及溫度在 10-60°C 所對應之 Radke-Prausnitz 恆溫吸附模式參數。

$$q = 155e^{625.5/T} (pH)^{-0.795} C \quad (4)$$

其中 q 代表被活性碳所吸附的量 (mg/kg)，而 C 則是五氯酚在水相中的溶解濃度 (mg/L)，並且計算出吸附能為 5.2kJ/mole，而該吸附反應為放熱反應。(4) 式事實上呈現了 Arrhenius Type 的關係，也就是溫度項出現在指數位置，因此當溫度升高後，吸附量是以指數遞減方式而減少。由於土壤中對於有機氯化物的吸附，主要是發生在土壤中的有機質部分，則其吸附行為也應該與活性碳類似，因此我們認為在土壤中對於五氯酚的吸脫附反應，也是呈現類似的模式。

許多研究均曾針對吸附及脫附之動力方程式進行探討 (Kuo and Lotse, 1974; Sahoo and Smith, 1997; Kithome et al., 1998)，其中三種方程式經常被引用，分別是：

- 一階動力模型 (first order kinetic model)

$$\log X = k_d t \quad (5)$$

- 修正 Freundlich 模型 (modified Freundlich model)

$$Q = k C_0 t^{1/m} \quad (6)$$

- 拋物線型擴散模式 (parabolic diffusion model)

$$X = D t^{1/2} + \text{常數} \quad (7)$$

其中 X 為物質被吸附之分率， k_d 為總脫附速率常數， t 為時間， Q 為物質被吸附之濃度， k 為吸附或脫附速率常數， C_0 為物質起始濃度， m 為常數， D 為總擴散常數 (overall diffusion constant)。(5) 式及 (7) 式皆可直接應用於本研究實驗值之回歸分析，(6) 式則可將濃度單位轉換為無因次分率，即方程式兩邊同除起始濃度 C_0 ，變成：

$$X = k t^{1/m} \quad (8)$$

一階動力模型經常被用於描述薄膜擴散的反應 (Kithome et al., 1998)，而拋物線型擴散模式則可描述顆粒間擴散或是表面擴散之反應 (Kithome et al., 1998)。修正 Freundlich 模型則代表吸附能隨著吸附量之增加而呈指數遞減，原因是由於吸附量增加，吸附質彼此間距離減少，使吸附質的擾動潛勢增加，因而吸附能減少。修正 Freundlich 模型所描述的吸附曲線呈現高起始反應速率，但拖尾相當長。

四、研究方法

實驗所用之土壤來自於台南安順廠，屬於粉質細砂，土壤均曾事先進行檢測分析，證明屬無污染之土壤。土壤孔隙率為 0.34，總有機碳含量 6500mg/kg，陽離子交換容量為 2.1meq/100g。

配置實驗用土壤時，先以溶有 121.5mg/L

五氯酚之丙酮 5mL 澆於 10g 之土壤上，並置於通風櫥內抽風 16 小時，待丙酮完全揮發後，再將土壤置於棕色血清瓶中，並以螺旋蓋密封，再靜置三天，使五氯酚完全被土壤吸附後，才開始進行試驗。試驗共分五組進行，第一組之溫度控制在 30°C，第二組溫度控制在 45°C，第三組溫度控制在 60°C，第四組溫度控制在 75°C，第五組溫度控制在 90°C。每組皆準備數個 15mL 棕色血清瓶，每瓶各加入約 0.5g 之土壤，並加入 15mL 之水溶液，使血清瓶中無氣體空間存在。水溶液事先用過氯酸鈉配製於超純水中，使成為 0.01N 之過氯酸鈉溶液，並以 0.1N 之過氯酸及 0.1N 之氫氧化鈉調整 pH 值，使 pH 值成為 7.0。

土壤及水溶液加入血清瓶後，隨即以附有鐵氟龍之鋁蓋密封，並將血清瓶置入烤箱中，在預定之採樣時間將血清瓶取出。採樣時先將水溶液倒出，以 0.2 μ m 之濾紙過濾，取定量水溶液，加入 0.1N 硝酸，使溶液 pH 值低於 2.0，再以正己烷萃取之，萃取液以氣相層析儀及電子捕獲偵測器 (GC/ECD) 分析之。瀝乾水溶液後之土壤，立即稱重並加入脫水硫酸鈉，再加入乙醇以超音波震盪萃取之，萃取回收率為 98.5%。

五、結果與討論

應用三種脫附動力模型回歸分析不同溫度下之各組批次試驗結果，可得如圖一至圖五之結果。各回歸分析結果之線性相關性以皮耳森相關係數平方值 (r-square) 表示，列於表一。當溫度為 30°C 時，三種脫附動力模型與實驗值都相當吻合，r-square 值都超過 0.9，顯示在 30°C 時，三種脫附動力模型都可用來描述五氯酚在這種土壤之脫附動力。

但當溫度高於 30°C 時，first order model 及 parabolic diffusion model 與實驗值之相關性很差，幾乎都不到 0.8，顯示這兩種脫附動力模型並不適合描述較高溫度下五氯酚在此種土壤的脫附行為。而 modified Freundlich model 之相關性則較好，r-square 值幾乎都達到 0.9 以上。

故若以蒸汽注入地下水，使地下水溫度提高後，五氯酚自現地土壤脫附至水中之動力方程式可用 modified Freundlich model 來描述，如 (9) 式所表示：

$$X = (2.0099 - 0.0044T) t^{1/(0.0259T - 11.47)} \quad (9)$$

因此這可能代表了五氯酚自土壤脫附時，剛開始吸附能呈指數增加，不利於土壤吸附

項，因此脫附速率快，但當較少的五氯酚離子被吸附時，擾動潛勢趨於穩定，因此吸附能及脫附速率也皆趨於穩定。

此外將安順廠土壤之物理及化學特性代入(3)式，可計算得到土壤對於五氯酚的吸附分率 K 為 13.7，而本實驗 30°C 時脫附趨於穩定時之吸附分率為 8.1，兩者相當接近，也驗證了(3)式可作為推估五氯酚在土壤內的吸附分率之合理依據。

依據相分配比與自由能的關係式 (Schwarzenbach and Gschwend, 1993)：

$$\ln K_{12} = -\frac{\Delta G_{12}}{RT} \quad (10)$$

以及熱力學第二定律：

$$\Delta G_{12} = \Delta H_{12} - T\Delta S_{12} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta G_{12}}{T} = \Delta H_{12} \frac{1}{T} - \Delta S_{12} \quad (12)$$

其中下標 1 代表土壤有機相，下標 2 代表水相，表示由水相到土壤有機相，以便與一般的表示法一致。 ΔG_{12} 、 ΔH_{12} 、 ΔS_{12} 為土壤有機質及水相間的自由能差、焓、熵。為應用(10)式，需將吸附分率換算為相分配比，且實驗土壤之有機質含量為 0.0067，因此相分配比為：

$$K_{12} = \frac{Q(\text{mg/kg}) * 1(\text{kg/L})}{C(\text{mg/L}) * 0.0067} \quad (13)$$

將各組試驗趨於穩定時的實驗值代入(10)~(12)式，可得圖七之關係，並求得反應的焓及熵分別為 -14.7 kJ/mole and 10.8 J/mole/K，但這是吸附反應的表示法，若是脫附，則焓為 14.7 kJ/mole，也證明了脫附反應為吸熱反應，因此溫度升高，有利於脫附之進行。而熵的結果也顯示五氯酚較偏向土壤有機相，這也是為何用一般抽水處理很難將五氯酚予以抽除。

過去對於活性碳吸附五氯酚的實驗(Mollah and Robinson, 1996)顯示吸附熱為 5.2 kJ/mole，與本次實驗的結果在同一數值等級，可說明有機物質對五氯酚的吸附熱應該在此範圍左右。

六、計畫成果自評

本計畫針對溫度提升後，五氯酚在土壤內的脫附行為進行探討，提供蒸汽注入法去除五氯酚的理論依據，研究結果證明地下水溫度提升後，對於五氯酚的脫附的確有理論上的支持。並且計畫所獲得之五氯酚自現場土壤脫附的動力方程式也可用於模擬現地蒸汽注入的處理效果，對於未來進行現地整治將有所助益。本計畫成果已投稿國際期刊 Water Environment

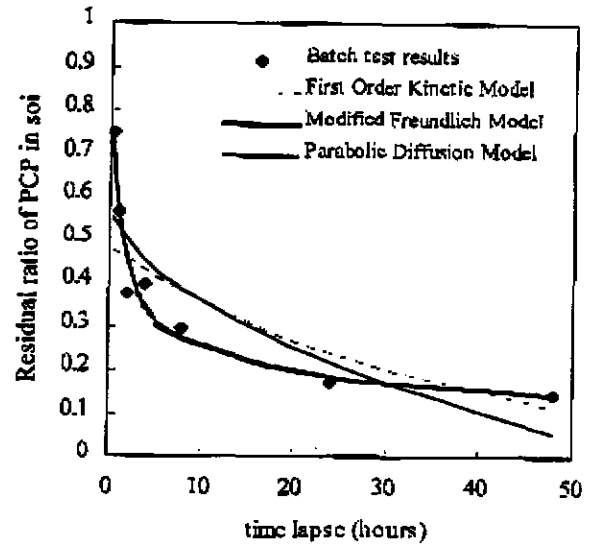
Research，目前正審查中。

七、參考文獻

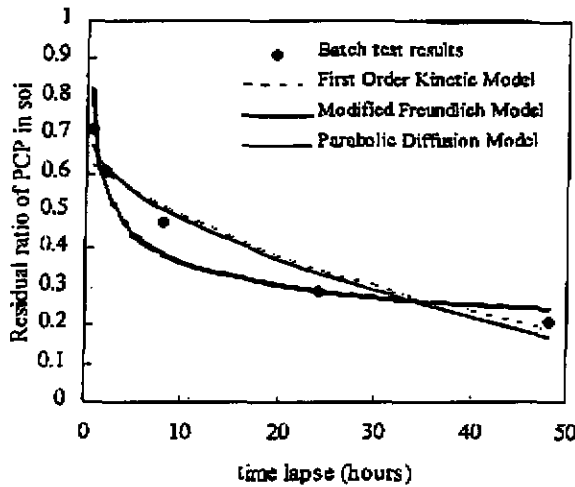
- [1] Achard, C.; M. Jaoui; M. Schwing; M. Rogalski, "Aqueous Solubilities of Phenol Derivatives by Conductivity", *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol.41, No.3, p504-507, (1996)
- [2] Bache, M. P. & E. G. Williams, "A phosphate sorption index for soils", *J. Soil Sci.*, Vol.22, p289-301, (1971)
- [3] Cristodoulatos, C; M. Mohiuddin, "Generalized Models for Prediction of Pentachlorophenol Adsorption by Natural Soils", *Water Environment Research*, Vol.68, No.3, p370-378, (1996)
- [4] Fall, C.; J. Chaouki; C. Chavarie, "Desorptive Behavior of Pentachlorophenol (PCP) and Phenanthrene in Soil - Water Systems", *Water Environmental Research*, Vol.72, No.2, p162-169, (2000)
- [5] Freeze, R. A.; J. A. Cherry, "Groundwater", Prentice-Hall Inc., (1979)
- [6] Hansamuit, V., Jamal H. Abou-Kassem, "Performance of Steam Injection Processes Using Vertical and Horizontal Wells", *AIChE Symposium Series*, Vol.87, No.280, p10-19, (1993)
- [7] Keyes, B. R.; G. D. Silcox, "Fundamental Study of the Thermal Desorption of Toluene from Montmorillonite Clay Particles", *Environmental Science & Technology*, Vol.28, No.5, p840-849, (1994)
- [8] Kithome, M.; J. W. Paul; L. M. Lavkulich; A. A. Bomke, "Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite", *Soil Sci. Am. J.* Vol.62, p622-629, (1998)
- [9] Kuo, S.; E. G. Lotse, "Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Lake Sediments", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol.38, p 50-54, (1974)
- [10] Mollah, A. H.; C. W. Robinson, "Pentachlorophenol Adsorption and Desorption Characteristics of Granular Activated Carbon- I. Isotherms", *Water Research*, Vol.30, No.12, p2901-2906, (1996)
- [11] Sahoo, D.; J. Smith, "Enhanced Trichloroethene Desorption from Long-Term Contaminated Soil Using Triton X-100 and pH Increases", *Environmental Science & Technology*, Vol.31, No.7, p1910-1915, (1997)
- [12] Schwarzenbach, R. P.; P. M. Gschwend; D. M. Imboden, "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., (1993)
- [13] Tanjore, A.; T. Viraraghavan, "Pentachlorophenol - Water Pollution Impacts and Removal Technologies", *International Journal of Environmental Studies*, Vol.45, No.2, p155-164, (1994)
- [14] Tobia, R. J.; J. M. Camacho; P. Augustin; R. A. Griffiths; R. M. Frederick, "Washing Studies for PCP and Creosote-Contaminated Soil", *J. Hazardous Materials*, Vol.38, No.1, p145-161, (1994)
- [15] U.S. House Committee on Commerce, "Half the sites have all cleanup remedies in place or completed", (1999)
- [16] You, C. N.; J. C. Liu, "Desorptive Behavior of Chlorophenols in Contaminated Soils", *Water Science*

表一 脫附動力模式之 R-Square 相關性

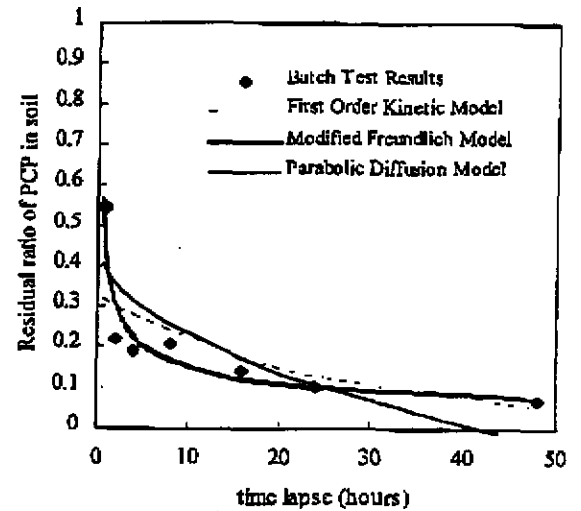
溫度	first order model	modified Freundlich Model	parabolic diffusion model
30°C	0.9385	0.9213	0.9673
45°C	0.8270	0.8902	0.7632
60°C	0.7655	0.9721	0.7312
75°C	0.7261	0.9217	0.6261
90°C	0.7150	0.8991	0.6878



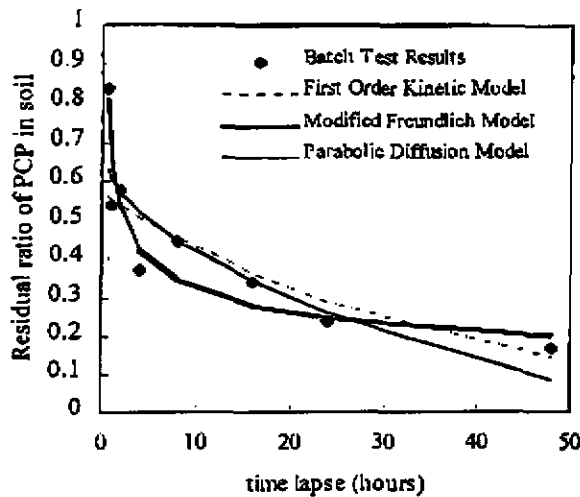
圖三 溫度為60°C時五氯酚的脫附曲線



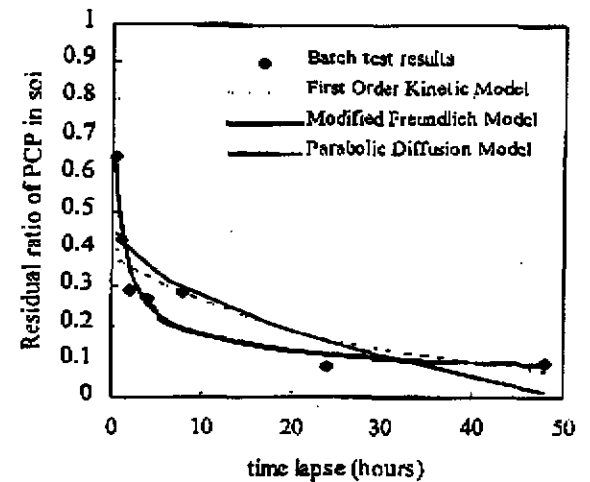
圖一 溫度為30°C時五氯酚的脫附曲線



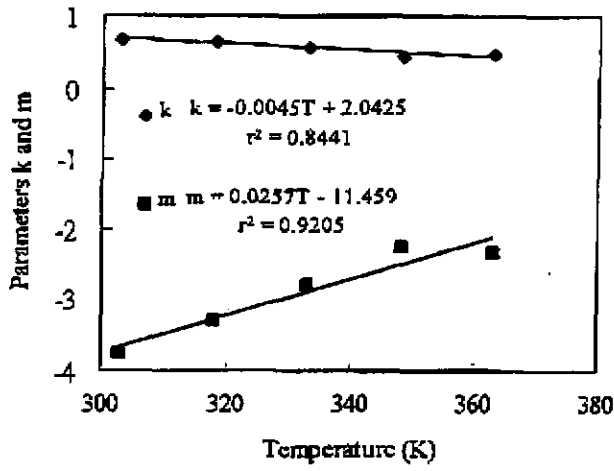
圖四 溫度為75°C時五氯酚的脫附曲線



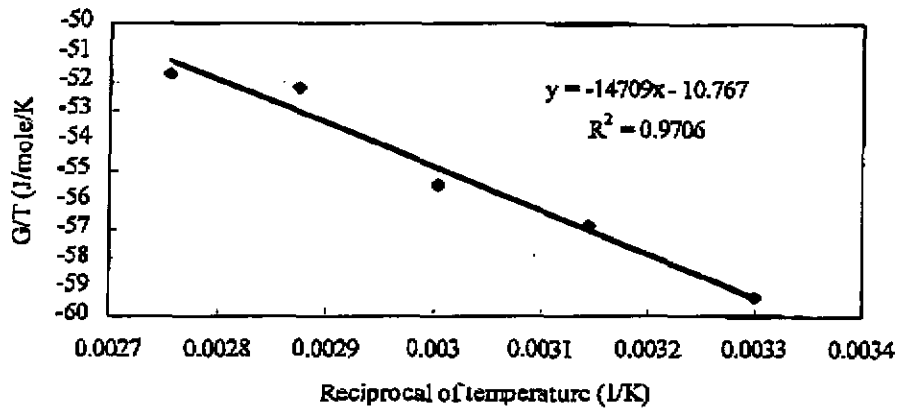
圖二 溫度為45°C時五氯酚的脫附曲線



圖五 溫度為90°C時五氯酚的脫附曲線



圖六 溫度與修正 Freundlich 模式參數之關係曲線



圖七 Free energy of desorption divided by temperature v.s. the reciprocal of temperature