

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

(永續發展研究推動委員會)

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 以健康風險管理為依據之含氯有機化合物污染場址 ※

※ 地下水復育技術及決策支援系統架構之研發 ※

※ —子計畫四：金屬還原技術用於含氯有機化合物 ※

※ 污染場址復育之機制及評估預測模式(III) ※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：☐個別型計畫 ☒整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2621-Z-002-069-024

執行期限：90 年 8 月 1 日~91 年 7 月 31 日

計畫主持人：吳先琪

共同主持人：陳世裕、程淑芬

研究人員：陳怡靜、廖文蓓、黃鈺雯

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中華民國九十一年十月

中文摘要

本研究計畫為國科會永續會整合型計畫「以健康風險管理為依據之含氯有機化合物污染場址地下水復育技術及決策支援系統架構之研發」之子計畫之一，目的即研發含氯有機化合物污染場址地下水以複合金屬處理之最新復育技術，研究內容包括 1. 根據前一年及本年之實驗結果及不同材料之效能，發展此技術之評估模式，2. 模式參數敏感度分析及驗證，3. 以實際地下水污染場址為實例進行模擬評估，4 根據各材料之市價與所需之數量，探討現地處理效率與成本之關係，提供本整合計畫做為建立多目標分析方法及決策支援系統之用。

研究利用砂箱以及鐵粉、催化金屬、石英砂均勻混合裝填之還原反應牆，模擬實地複合金屬反應牆整治受含氯有機物污染的地下水的情況。砂箱之水力坡降為 60.2m/1000m，通過砂箱之水量 4.21L/day，水力傳導係數為 0.527m/day，鈦鐵複合金屬反應牆之設計參數是參照前一年度管柱實驗之結果，以鈦觸媒添加量 14.7g/L，鐵粉添加量 882 g/L，石英砂添加量 1.47 kg/L 來設計複合金屬反應牆，系統反應速率常數為 7.79 hr⁻¹。實驗結果可知經過斗閘系統之後之 TCE 濃度已經由 35~50mg/L 降低至偵測極限(0.5 μg/L)以下，去除率幾乎達到 100%。

以國內某地下水污染場址為例，以斗閘系統圍堵 TCE 溶解相，可以利用本研究所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度為 4.5 公分，並利用各項材料之單價粗略估計建置此一複合反應牆所需之材料費用大約為 955660 元。此子計畫研究之結果，可供場址復育技術之效益評估。本研究結果所得之成本及設計參數值，可供其他子計畫做為建立決策支援系統及分析不確定性之用。

Abstract

This is one of the sub-program of the integrated project “Serial integrated remediation technology for chlorinated –compound-contaminated sites”, which is granted by the Conservation Society of National Science Council. The purpose of this sub-program is mentioned the remediation technology to treat chlorinated– compound- contaminated sites by the composed metals. The research results include next three points. 1. To develop the evaluation models that depends on the material properties and tests data in this two years; 2. To analysis and verify the sensitivity of the parameters of the models; 3. To simulate and evaluate the models that depends the data of the polluted sites; 4. To explore the relation between the treatment efficiency and cost for the development the methodology of multipurpose-analysis and decision-made system that depends on the amount and market price of all materials.

The ferrous powder, catalytic metal, quartz sand mixture was filled in a sand box as the reduction reaction wall in this research. That approximately simulated the real situation the reaction between the composed metal reactive wall and the chlorinated – compound- contaminated groundwater. The hydraulic gradient was 60.2 m / 1000 m; the liquor flux was 4.21 L / day; the hydraulic conductivity was 0.527 m / day. The composition of the reactive wall is: the palladium catalyst is 14.7 g / L; the ferrous powder is 882 g / L; the crystal sand is 1.47 kg / L. The composition of the reactive was quoted from the conclusions of the column tests in last report. The reaction rate constant was calculated as 7.79 hr^{-1} . The initial TCE concentration was 35 ~ 50 mg / L, that was reduced under N.D. level ($0.5 \mu\text{g} / \text{L}$) through the “funnel and gate” system. The elimination rate was 100% approximately.

The research conclusion was applied in one-field sites in Taiwan. The thickness of composed wall was evaluated as 4.5 cm from the previous parameter and the “funnel and gate” system. The coarse price of all materials was 955660 NTD. The research results of this sub-program can evaluate the benefit of on site remediation. The design parameters and cost-benefit relationship can support the other sub-program as the development of the decision-made supporting system and uncertainty analysis.

目錄

中文摘要

英文摘要

目錄.....	I
圖目錄.....	III
表目錄.....	V
第一章 前言.....	1
第二章 理論背景與文獻回顧.....	5
2.1 含氯有機物的特性.....	5
2.2 零價鐵對含氯有機物的還原脫氯反應機制.....	6
2.3 加速含氯有機物還原脫氯的研究現況.....	7
2.4 固態催化反應的反應動力.....	9
2.5 現地水質對反應的影響.....	10
第三章 研究內容與方法.....	11
3.1 實驗裝置.....	11
3.2 實驗方法.....	14
3.2.1 儲備溶液的配製.....	14
3.2.2 石英砂層裝填.....	14
3.2.3 實驗材料與藥品.....	15

3.2.4 分析方法.....	15
3.2.4.a 上部空間氣體分析法.....	15
3.2.4.b 氣相層析儀配合電子捕捉偵測器之操作條件	15
第四章 結果與討論.....	18
4.1 砂箱設計參數.....	18
4.1.1 導水度測試.....	18
4.1.2 砂箱之水力停留時間.....	18
4.1.3 TCE 污染源釋放.....	19
4.2 砂箱試驗成果.....	20
4.2.1 實驗分析數據.....	20
4.2.2 等濃度曲線圖.....	20
4.2.3 鈰鐵複合反應牆效果評估.....	29
4.3 添加觸媒金屬還原脫氯應用於現場之評估.....	29
參考文獻.....	32

圖目錄

圖 2-1 電子直接從鐵表面傳送到有機物產生還原脫氯反應.....	6
圖 2-2 零價鐵將水還原成氫氣後在催化劑的催化下產生的脫氯還原 反應.....	7
圖 3-1 砂箱剖面圖.....	12
圖 3-2 採樣點平面設置圖.....	13
圖 3-3 石英砂粒徑分佈圖.....	17
圖 4-1 TCE 注入 3 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結 果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖	25
圖 4-2 TCE 注入 4 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結 果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	25
圖 4-3 TCE 注入 5 天後於距砂箱底部 5cm (第三層)採樣之分析結果， 利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	26
圖 4-4 TCE 注入 6 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結 果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	26

圖 4-5 TCE 注入 7 天後於距砂箱底部 15cm(第二層)採樣之分析結果,利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	27
圖 4-6 TCE 注入 8 天後於距砂箱底部 25cm(第一層)採樣之分析結果,利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	27
圖 4-7 TCE 注入 9 天後於距砂箱底部 15cm(第二層)採樣之分析結果,利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。	28

表目錄

表 3-1	石英砂粒徑分佈.....	17
表 4-1	TCE 注入 3 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果	21
表 4-2	TCE 注入 4 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結果	21
表 4-3	TCE 注入 5 天後於距砂箱底部 5cm (第三層)採樣之分析結果	22
表 4-4	TCE 注入 6 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果	22
表 4-5	TCE 注入 7 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結果	23
表 4-6	TCE 注入 8 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果	23
表 4-7	TCE 注入 9 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結果	24
表 4-8	複合反應牆的各項材料成本.....	31

第一章 前言

對於含氯有機物所造成的地下水污染，以往常常使用抽取處理法(Pump and Treat)處理。但就過去使用的經驗，抽取處理法對於這類比水重的非水溶液相液體(Dense Non-Aqueous Phase Liquids; DNAPLs)需要極長的整治時間，進而使污染整治的成本大量的提高。因此有必要繼續研究高效率及低成本的復育技術，以提高污染整治的成效。最近幾年來利用現地斗柵系統(In-situ funnel-and-gate system)配合零價鐵所構成的處理系統在地下水整治技術中受到廣泛的討論。此技術的原理在於利用污染物會隨著地下水流動的特性，將斗柵系統埋設在地下水流下游，以導引污染物通過裝填零價鐵的反應區，零價鐵可將含氯有機物藉由還原脫氯反應去除。由於此技術為被動式的污染整治技術，安裝之後不需額外的操作費用，且零價鐵可長期使用，故後續維護成本低。

目前對於零價鐵復育技術的研究主要在於釐清反應機制，尋找促進零價鐵表面活性的技術，以提高其效率，降低成本。過去兩年之研究本研究群研發含氯有機化合物污染場址地下水以複合金屬處理之最新復育技術，已完成之研究工作包括 1.探討活性欄柵中填充材料之組成對反應速率之影響，2.探討水力停留時間及透水層組成之影

響，3.建立處理系統之預測模式。研究方法主要利用批次實驗及管柱模擬連續式處理，探討流速、水力停留時間對反應之影響，以做為 funnel-and-gate 系統設計時之參考。其次並探討活性欄柵中填充材料之組成對反應速率之影響，主要針對各種不同特性的砂，及砂和零價金屬的填充比例進行研究。本研究群亦嘗試利用添加鈀觸媒的方式來提高零價鐵還原脫氯含氯有機物的速率。

前兩年之研究成果包括由鐵鎳雙金屬批次實驗處理三氯乙烯 (TCE)結果可知工業級鐵粉具有良好的反應性，可取代試劑級的鐵粉。雖然其反應速率較低，其原因應為工業級鐵粉顆粒較大，故比表面積較小所造成。工業級鎳粉和試劑級鎳粉相較之下則沒有任何催化效果。測試鈀催化劑對反應的催化效果實驗中，不論添加氧化鋁為載體 Pd(A)或以活性碳為載體 Pd(B)之鈀催化劑均有顯著的效果，半衰期分別為 5-10 小時及 <1 小時。在管柱實驗中當鈀觸媒添加量為 14.7g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量倍增為 29.4 g/L 時，系統反應速率常數也倍增為 15.7 hr^{-1} ，在實驗變動範圍內，鈀觸媒添加量和系統反應速率常數有良好的線性關係。

以國內某地下水污染場址為例，以斗閘系統圍堵 TCE 溶解相，可以利用本研究所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度為 0.6 公分。過去研究之結果，可供場址復育技術之效益評估。

所得到之成本及設計參數值，可供其他子計畫做為建立決策支援系統及分析不確定性之用。

接續前兩年之計畫成果，今年之預定目標為

1. 根據前一年及本年之實驗結果及不同材料之效能，發展此技術之評估模式：

此部份之工作為量化反應速率與材料特性（如粒徑大小、比表面積及體積比率）間之關係，建立反應速率之預測模式，並且可預測不同停留時間（反應牆之厚度與流速之函數）下之殘餘濃度變化。

2. 模式參數敏感度分析及驗證：

以實驗之結果為基礎，配合實際案例之一般條件，進行模式參數之敏感度分析。參數之不準確性（包括量測之不準確度、自然之變異度、介質之不均質性等）將反應到敏感度分析之結果。模式驗證以管柱實驗及砂箱實驗進行。砂箱之設計如圖一。砂箱內將設置斗與閘、或釋氫物質之釋放井。上下游污染物濃度及水質之時間變化將被監測，並與預測值比較。

3. 以實際地下水污染場址為實例進行模擬評估：

此部份之工作將與整合計畫之子計畫一合作，以實際地下水污染場址（桃園 RCA 原廠址或新竹科學工業園區）為實例進行模擬評估。將評估結果提供本整合計畫做為建立風險評估方法及決策支援系統

之用。本計畫將提出不同之處理方案，及預測之參數值，以子計畫一所發展之地下水模式，預測其復育效果，及其變異範圍。

4. 最後根據各方案材料之市價，土方與結構之數量，操作維護之需求，探討現地處理效率與成本之關係，提供本整合計畫做為建立多目標分析方法及決策支援系統之用。

第二章 理論背景與文獻回顧

2.1 含氯有機物的特性

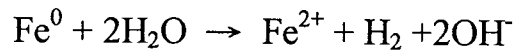
含氯有機物不論在工業上或農業上均廣泛的被使用。在工業上常使用的含氯有機物如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷等。由於其具有高溶解力、低可燃性、低爆炸性及化學安定性，故常常作為脫脂、清洗、萃取、發泡等溶劑(蔡, 1992)。在農業上大部分的除草劑、殺菌劑和殺蟲劑都屬於含氯有機物，例如五氯酚、六氯苯、氯丹和滴滴涕等。

含氯有機物通常具有不易生物分解的特性，故容易在環境中累積。且含氯有機物多屬於親脂肪性的化合物，一旦進入生物體中大多儲存在脂肪組織中，不易被生物代謝分解，故容易隨著食物鏈的轉移而產生生物濃縮作用(李, 2000)。另外含氯有機物通常對生物具有強烈的毒性，例如三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳和氯仿已被證實對動物具有高度的致癌潛勢(LaGrega et al., 1994)。

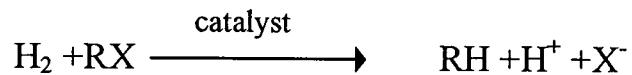
大多數的含氯有機物均為密度比水重的低水溶性化合物，一旦產生洩漏或未經妥善處置將大量進入土壤環境中，其容易穿透土壤含水層而累積在不透水層底部，形成深層又廣大的污染區域，使得污染場址的復育工作變得相當困難。

2.2 零價鐵對含氯有機物的還原脫氯反應機制

Matheson and Tratnyek(1994)提出零價鐵對含氯有機物的兩個反應途徑。第一種反應途徑為含氯有機物直接與金屬表面接觸的反應，含氯有機物必須吸附在鐵金屬表面上，電子直接從鐵表面傳送到有機物產生還原脫氯反應，如圖 2-1 所示。第二個反應途徑為在水溶液存在下，零價鐵先與水作用產生如下反應：



再利用上式所產生的氫氣在系統中催化劑的催化下產生如下的脫氯分解反應：



RX 表示含氯有機物，整個反應途徑如圖 2-2 所示。

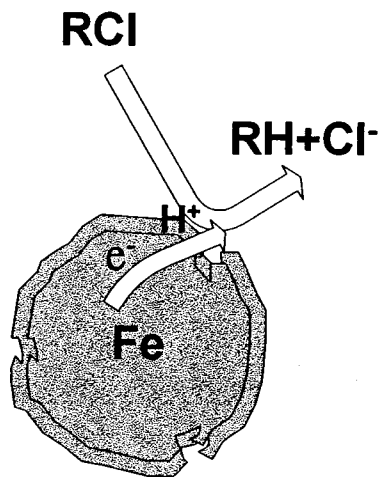


圖 2-1 電子直接從鐵表面傳送到有機物產生還原脫氯反應。

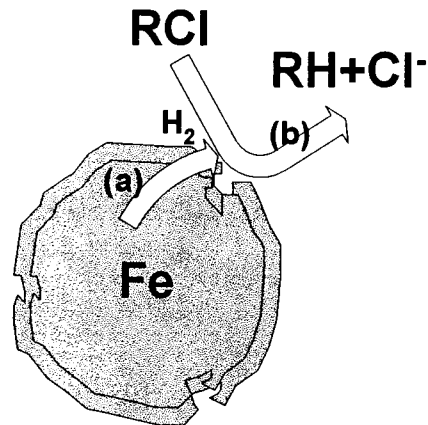
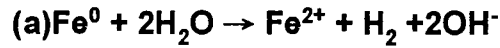


圖 2-2 零價鐵將水還原成氫氣後在催化劑的催化下產生的脫氯還原反應。

2.3 加速含氯有機物還原脫氯的研究現況

由於增加零價鐵的反應速率將可以降低整個現地處理設施材料成本及安裝成本，因此如何增加零價鐵的反應速率受到廣泛的研究。目前最常見的方式是將催化金屬(鎳或鈀)鍍在零價金屬的表面上以促進還原脫氯的速率，其對氯烯類、氯烷類和氯苯類均有良好的脫氯速率(Mufitikian et al., 1995; Grittini et al., 1995; Appleton, 1996; Korte et al., 1997; Li and Klabunde, 1998; Odziemkowski et al., 1998; Zhang et al., 1998)。例如只要在零價鐵的表面上鍍上 0.05%(w/w)鈀即可顯著提升三氯乙烯和四氯化碳的還原速率，其還原速率較單獨的零價鐵高一至兩個數量級(Mufitikian et al., 1995; Korte et al, 1997)。但對

氯酚類而言，鈀鐵複合金屬則無促進效果，其原因是氯酚類具有強烈親水性故不易吸附在鈀的表面上而進行反應(Cheng et al., 1997; Kim and Carraway, 2000)。

Mufitikian et al.(1995)發現三氯乙烯的脫氯速率受到許多因子的影響，例如：鈀的表面積、鐵的表面積、鈀和鐵的表面積比例、三氯乙烯的濃度、溶液中溶氧和 pH 值。Mufitikian et al.(1995)認為三氯乙烯的還原脫氯主要發生在鈀觸媒的表面上，因為三氯乙烯會在鈀觸媒的表面生成強烈的 Pd-Cl 鍵(Bodnariuk et al., 1989)，而由零價鐵氧化所產生的電子及氫參與還原脫氯程序中的反應控制步驟，還原脫氯的最終產物為乙烯、二價鐵離子和氯離子。

Mufitikian et al.(1996)指出鈀的催化活性會隨著時間而下降，因為在零價鐵表面上生成的鐵氧化物或鐵氫氧化物會阻礙反應物到達催化劑表面。為了避免催化劑被鐵氧化物所遮蔽，某些研究者利用負載於氧化鋁或沸石的鈀觸媒及經由曝氫氣或電解所產生的溶解氫來還原脫氯含氯有機物，亦同樣得到良好的反應速率 (Siantar et al., 1996; Schuth and Reinhard, 1998; Schreier and Reinhard, 1995; Lowry and Reinhard, 1999; Lowry and Reinhard, 2000; McNab and Ruiz, 1998)。

2.4 固態催化反應的反應動力

由於還原脫氯反應發生在鈀催化劑的表面上，所以在研究反應動力時必須同時考慮物質傳送和反應速率的關係。對於一個多孔性催化粒子而言，所有造成反應阻力的過程有下列幾項：

1. 薄膜阻力：反應物從主流體擴散到催化劑之外表面，生成物由催化劑表面擴散到主流體中均必須克服此一阻力。
2. 孔擴散阻力：因為球體內部的面積比外表面積大很多，因此大部分的反應均在粒子內部發生，反應物需通過孔隙以進入粒子內。反應發生後，生成物由粒子內擴散到粒子外也必須通過孔隙。
3. 表面反應阻力：首先反應物分子與催化劑表面分子結合，進而反應產生生成物，最後生成物從催化劑表面釋放到孔隙中的流體。

上述的各種阻力可能在不同的操作條件下成為整個反應的速率控制步驟，例如當系統中的質傳時間大於水力停留時間或表面反應速率大於質量傳送速率時，系統反應速率即受到限制(Hatfield et al., 1996)。

另外於管柱系統中添加砂粒雖可增加導水係數卻會對反應速率產生質傳限制(Burris et al., 1996)。

2.5 現地水質對反應的影響

在早期的研究即顯示碳酸氫根可藉由在鈀催化的存在下和氫氣反應形成甲酸根(Hill et al., 1988)。這個反應的反應式如下：



因此碳酸氫根可能和含氯有機物競爭活性的催化表面。另外甲酸根可再藉由鈀催化反應分解形成一氧化碳，由於一氧化碳會強烈的吸附在鈀的表面上，因此會造成催化劑的毒化而不具催化活性(Hill et al., 1988)。經由以鈀催化劑為基礎的現地模場試驗亦顯示存在於地下水中的碳酸氫根是一個潛在的催化抑制劑(McNab and Ruiz, 1998)。

經由鈀催化劑對氣相的三氯乙烯、二氯甲烷、氯苯所作的還原脫氯反應研究，發現脫氯反應所產生的氯離子和 HCl 也會對鈀催化劑產生活性的抑制(Bozzelli et al., 1992)。同樣地有許文獻指出當在硫化氫和二氧化硫氣體存在時，即使只是幾個 ppm 的濃度即可對催化劑造成抑制(Berube et al., 1987)。不過上述的反應均是在高溫高壓的氣相反應程序下進行。目前也有水相的批次式反應研究指出含硫的物種(如 HS^- 、 SO_3^{2-})會對造成催化劑毒化(Schreier and Reinhard, 1995)。詳細的抑制機制目前仍不清楚，但其過程可能像氣相反應一樣，硫原子會擴散進入鈀催化劑的本體或在鈀的表面形成強烈吸附，這些改變會抑制反應物的吸附或反應中間物的形成(Berube et al., 1987)。

第三章 研究內容與方法

3.1 實驗裝置

實驗裝置主要包含砂箱、盛裝進流水的鐵氟龍氣密袋、定量蠕動幫浦、填充用之石英砂、進行還原脫氯反應的複合金屬反應牆以及採樣裝置，各裝置間除了蠕動幫浦中採用 Tygon 管，其餘以鐵氟龍管線連接。實驗裝置如圖 3-1 所示。

由於進流水中之氯烯類為高揮發性物質，若盛裝進流水之設備存在氣相空間則會造成氯烯類揮發至氣相中，如此則無法維持固定的進流水濃度。因此本研究採用鐵氟龍氣密袋來盛裝進流水，如此當進流水被抽出後才不會產生氣相空間。進流水儲備溶液經由定量蠕動幫浦所提供之動力進入砂箱中，進行模擬實地複合金屬反應牆整治受含氯有機物污染的地下水的情況。砂箱為長方體之玻璃箱，全長 120 cm，寬度為 44.2cm，高度為 70 cm。先將較細之石英砂混合填入砂箱內，填充高度為 40cm，以作為模擬之地下水層；另將鐵粉、鈰催化劑及粒徑較粗之石英砂混合均勻填充在反應區內，以作為還原脫氯反應的介質。採樣口之設置分布如圖 3-2，且每個採樣點分別在距離砂箱底部 5、15、25 cm 處設置採樣口。採樣口前端套上由氣泡石改造之濾頭，連接鐵氟龍管至砂層之上以方便採樣。

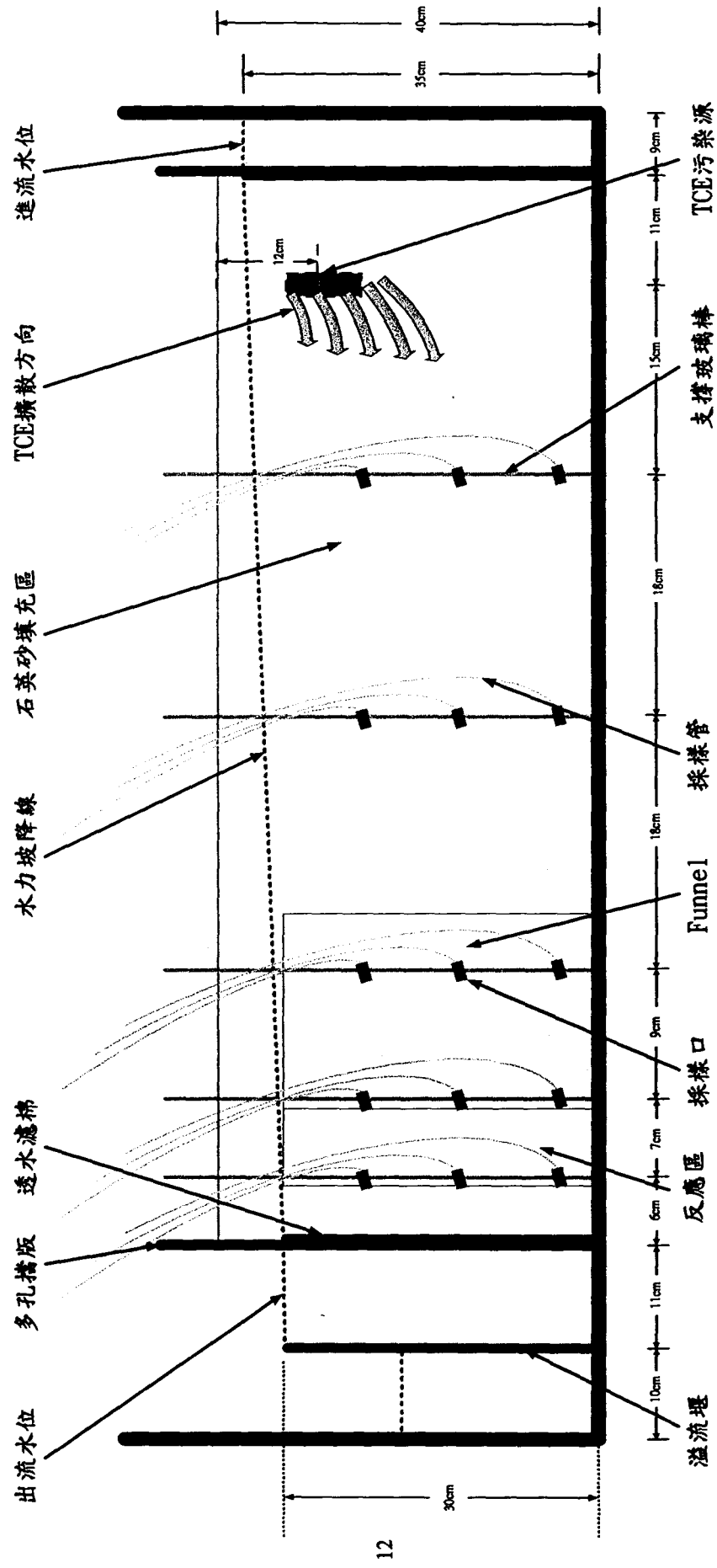


圖 3-1 砂箱剖面圖

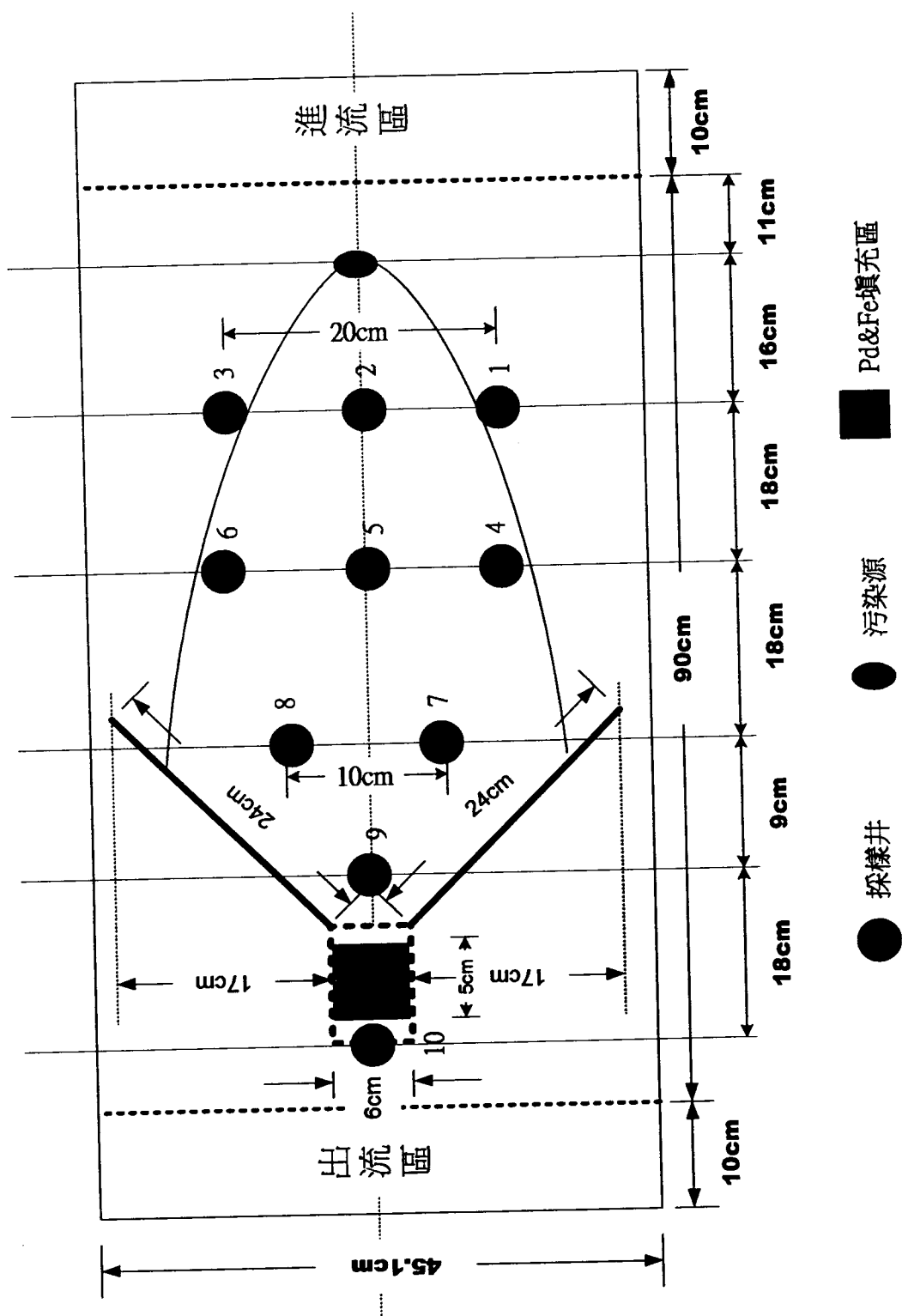


圖 3-2 採樣點平面設置圖

3.2 實驗方法

3.2.1 儲備溶液的配製

將去離子水用定量蠕動幫浦裝入 1L 的氣密鐵氟龍袋內，同時將上部空間之氣體予以抽除，同時立即加蓋密封不留頂部空間；再以微量注射針抽取適量含三氯乙烯類藥劑後加入氣密鐵氟龍袋中。加入 TCE 後將其混合，使加入之 TCE 完全溶解，以作為實驗時之進流水。

3.2.2 石英砂層裝填

為了防止石英砂層產生氣泡，本實驗填充過程中採用濕裝填法。另在預定填充還原反應牆之處用塑膠板先予以隔離，待石英砂層填充完之後進行還原物質之填充；石英砂之填充長度為 83cm，寬度為 44cm，高度為 40cm。為確保鐵粉、鈰催化劑及石英砂在管柱內是完全均勻混合，故在裝填管柱時分成多次裝填。每次依比例秤取鐵粉、鈰催化劑及石英砂使之重量總和為 100g，將其置入燒杯中以玻棒均勻攪拌，再將其填充入管柱內。重複上述步驟直到填充高度達到 39cm 為止。之後在填入石英砂使填充高度達到 40cm。反應介質裝填完畢後，以自來水由砂箱底部緩緩進流，等到自來水將砂箱內之氣體推出砂箱並充滿後，將進出水端皆關閉待實驗時使用。

3.2.3 實驗材料與藥品

- a. 鐵粉 (粒徑30-150mesh、純度99.5%、製造商為Hoganas、工業原料級)
- b. 鈀催化劑(粒徑小於325 mesh、成份為1%Pd + 99%活性碳、製造商為Aldrich、試劑級)。
- c. 細石英砂(粒徑分佈如圖3-3，製造商為志純實業股份有限公司)。
- d. 三氯乙烯 (C_2HCl_3 , G.R. grade, Merck, 99.5+%)。

3.2.4 分析方法

3.2.4.a 上部空間氣體分析法

使用氣密針筒於採樣口抽得水樣後，立即將水樣裝入 15ml 之血清瓶內，瓶口用含鐵氟龍之墊片封瓶；待各採樣點採樣完畢後，用氣密針筒抽出 5ml 之水樣，並注入 5ml 氮氣，待氣液平衡後以 25 μ l 氣密式注射針抽取其上部空間之氣體 5 μ l，將其直接注射至氣相層析儀中，以測定溶液中 TCE 濃度。

3.2.4.b 氣相層析儀配合電子捕捉偵測器之操作條件

三氯乙烯的分析條件為採用 DB-624 的毛細管柱(30m X 0.53mm X 1.5 μ m)，載流氣體為超高純度氮氣，流量為 5 ml/min，注射部溫度為 150 °C，電子補集式偵測器溫度為 230 °C，溫度控制條件為 40°C 維持

3 分鐘後以每分鐘 8°C 的升溫速度至 90°C 維持 2 分鐘，三氯乙烯的停留時間為 8.1 min。

表 3-1 石英砂粒徑分佈

粒徑(mm)	百分比(%)
<0.053	2
0.053-0.074	12.6
0.074-0.105	20.9
0.105-0.149	34.2
0.149-0.210	19.5
0.210-0.297	8.3
0.297-0.420	2.5

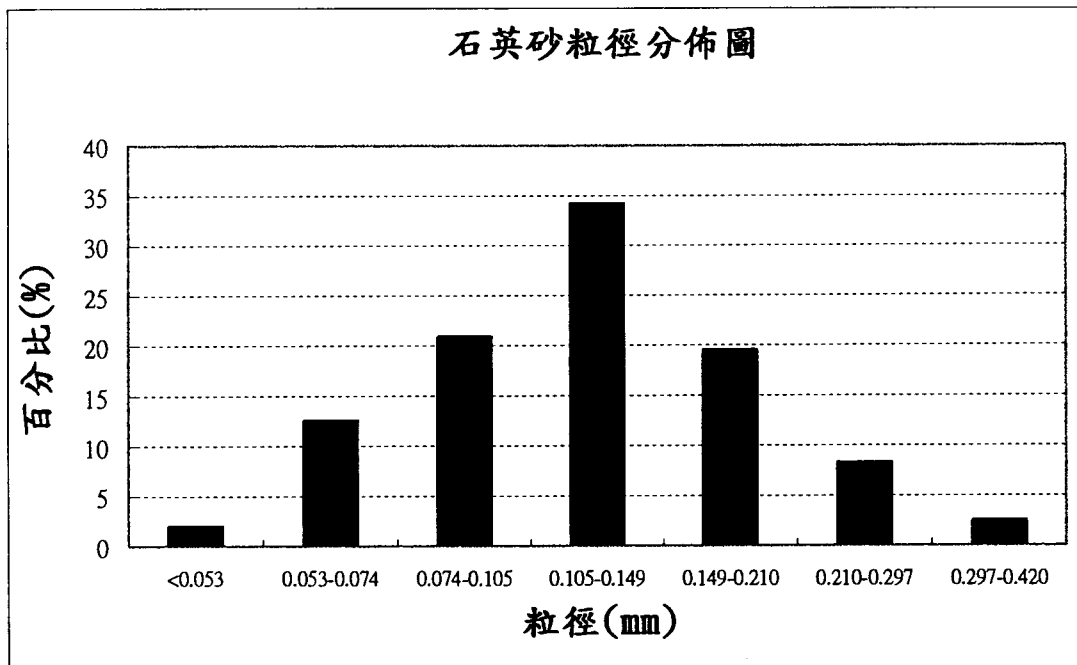


圖 3-3 石英砂粒徑分佈圖

第四章 結果與討論

4.1 砂箱設計參數

4.1.1 導水度測試

在裝填砂箱之前必須先得知細石英砂之導水度才能預估其線性流速，測試之方法是將導水度計裝填細石英砂後測定導水度。所得之導水度為 4.84m/day。

4.1.2 砂箱之水力停留時間

砂箱之水力坡降為 60.2m/1000m，通過砂箱之水量為 4.21L/day，平均流速為平均流量除以水流通過砂箱之斷面積，則砂箱之水力傳導係數可以由達西定律求得：

$$V = \frac{Q}{A} = -ki \quad \Rightarrow k = -\frac{V}{i}$$

砂箱實際之水力傳導係數為 0.527m/day，與用導水度計之測值相差低了約十倍，推測可能為孔隙中的氣泡所致。

本實驗裝置之平均流速是為了模擬現地之流況，所以採用較細之石英砂，並利用水力坡降控制流速；一般的地下水流速差異頗大，大約在 1~80cm/day 不等，而砂箱中的平均流速為 3.2cm/day，石英砂裝填長度為 83cm，在不考慮斗閘系統內流速會加快的前提下，水力停留時間約為 26 天。

另一方面，當水流通過斗閘系統時，會因為斗閘面積變小而有流速加快之現象，而到達鈹鐵複合反應牆可以由面積縮減之比例估算；若假設水流全部由斗閘系統收集，從斗閘旁邊通過之水流不計：

$$\begin{aligned} Q_{average} &\approx Q_{funnel} \\ V_{average} \times A_1 &= V_{funnel} \times A_2 \\ \rightarrow V_{average} \times A'_1 &\approx V_{funnel} \times A_2 \end{aligned}$$

$Q_{average}$ = 砂箱之平均流量

Q_{funnel} = 到達複合反應牆之流量

$V_{average}$ = 砂箱之平均流速

V_{funnel} = 複合反應牆中之流速

A_1 = 斗閘開口之斷面積

A'_1 = 砂箱之斷面積

A_2 = 複合反應牆之斷面積

砂箱中的平均流速為 3.2cm/day，斷面積為 1547cm²，鈹鐵複合反應牆之斷面積為 210cm²，可推得反應牆內之流速大約為 23.6cm/day，可知通過鈹鐵複合反應牆需要大約 5.1 小時。

4.1.3 TCE 污染源釋放

TCE 採用點源釋放，於距離進流槽 11cm、深度 12cm 處以蠕動幫浦注入，而 TCE 注入之濃度為 500mg/L，流量為 1mL/min。

4.2 砂箱試驗成果

4.2.1 實驗分析數據

TCE 注入三天後(2002/09/05)於各不同位置採樣點進行採樣分析，由於垂直方向之採樣點距離較近，為了避免垂直方向之干擾，故每次採樣只在同一深度之採樣點進行採樣分析；另外，由於砂箱之線性流速很慢，所以將每次採樣之時間間隔為一天，共進行了八次的採樣分析，其結果如表 5-1~表 5-7。

4.2.2 等濃度曲線圖

採用軟體 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得，其結果如圖 4-1~圖 4-7。

表 4-1 TCE 注入 3 天後於距砂箱底部 15cm(第二層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/5/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-2	0.0031
W2-2	0.27
W3-2	0.0048
W4-2	0.0031
W5-2	0.0794
W6-2	0.0021
W7-2	0.0027
W8-2	ND
W9-2	ND
W10-2	ND

表 4-2 TCE 注入 4 天後於距砂箱底部 25cm(第一層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/6/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-1	0.0045
W2-1	347
W3-1	201
W4-1	0.31
W5-1	350
W6-1	1.03
W7-1	0.032
W8-1	0.025
W9-1	0.029
W10-1	ND

表 4-3 TCE 注入 5 天後於距砂箱底部 5cm (第三層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/7/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-3	0.0018
W2-3	0.0281
W3-3	0.0081
W4-3	0.0016
W5-3	0.0022
W6-3	0.0019
W7-3	0.0012
W8-3	0.0016
W9-3	0.0017
W10-3	ND

表 4-4 TCE 注入 6 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/11/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-2	0.0649
W2-2	9.07
W3-2	0.041
W4-2	0.0053
W5-2	9.14
W6-2	0.162
W7-2	0.065
W8-2	0.671
W9-2	0.238
W10-2	ND

表 4-5 TCE 注入 7 天後於距砂箱底部 25cm(第一層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/8/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-1	44.2
W2-1	341
W3-1	73.8
W4-1	5.85
W5-1	308
W6-1	49.7
W7-1	0.53
W8-1	18.6
W9-1	0.098
W10-1	ND

表 4-6 TCE 注入 8 天後於距砂箱底部 15cm(第二層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/09/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-2	0.0016
W2-2	6.59
W3-2	0.0018
W4-2	0.0018
W5-2	0.0060
W6-2	0.0019
W7-2	0.0019
W8-2	0.0072
W9-2	0.0031
W10-2	ND

表 4-7 TCE 注入 9 天後於距砂箱底部 25cm(第一層)採樣之分析結果。(ND 代表低於偵測極限 $0.5 \mu\text{g/L}$)

2002/9/10/15:30	
編號	液相中濃度(mg/L)
W1-1	76.9
W2-1	361
W3-1	205
W4-1	94.2
W5-1	357
W6-1	329
W7-1	0.39
W8-1	48.1
W9-1	32.7
W10-1	ND

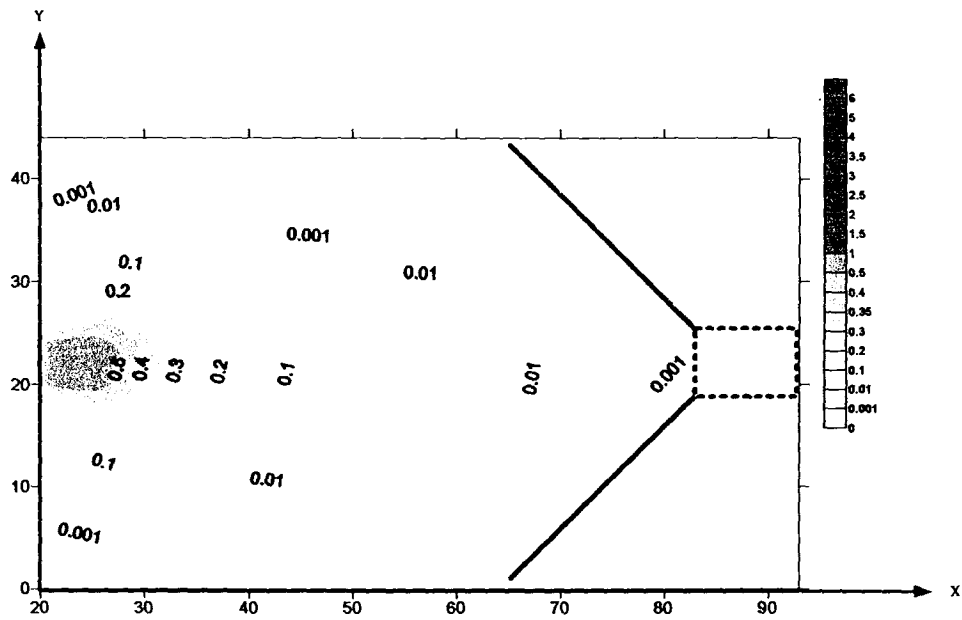


圖 4-1 TCE 注入 3 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。

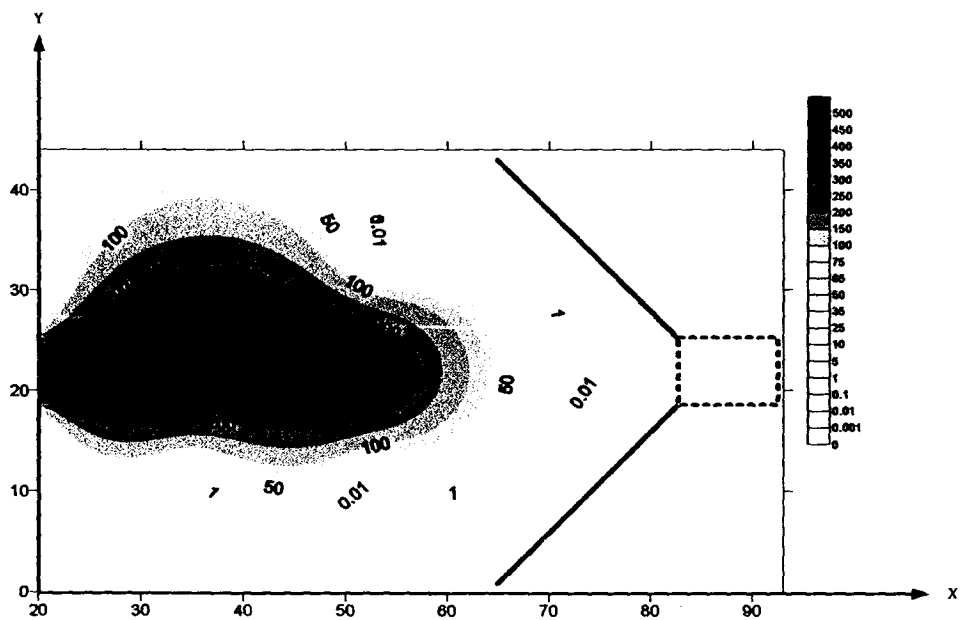


圖 4-2 TCE 注入 4 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。

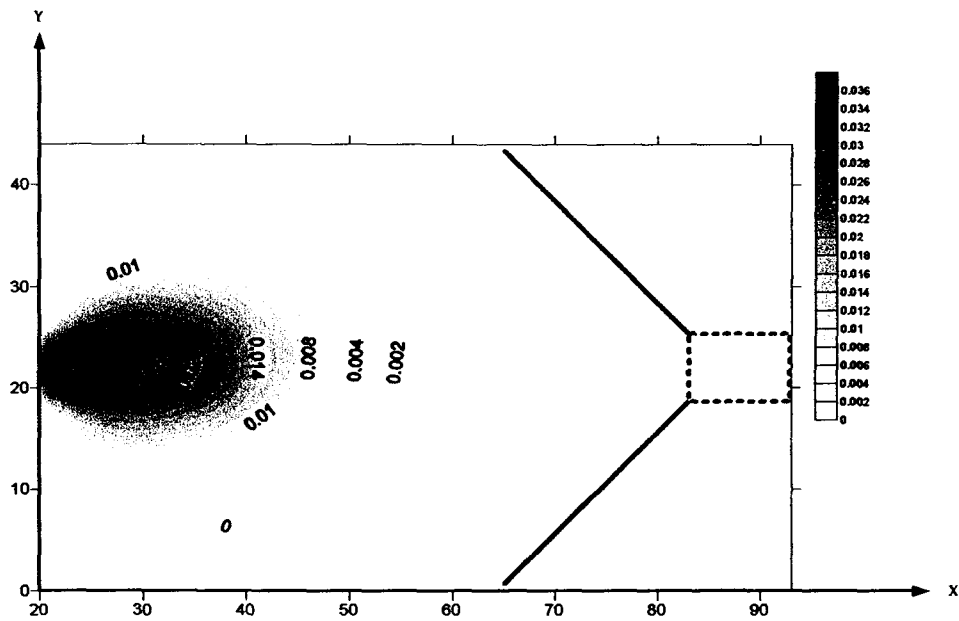


圖 4-3 TCE 注入 5 天後於距砂箱底部 5cm (第三層)採樣之分析結果，
利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。

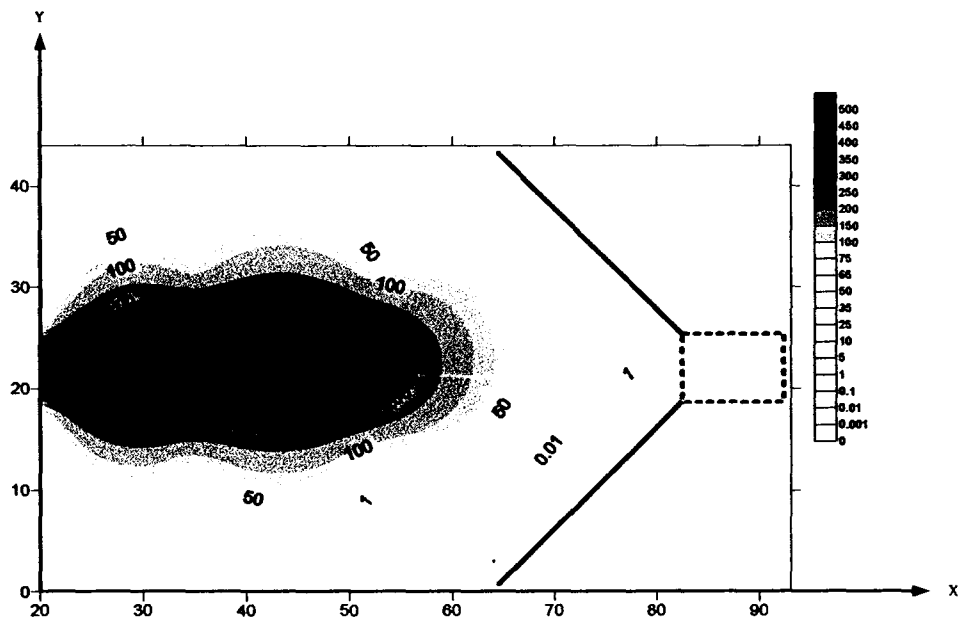


圖 4-4 TCE 注入 6 天後於距砂箱底部 25cm (第一層)採樣之分析結
果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。

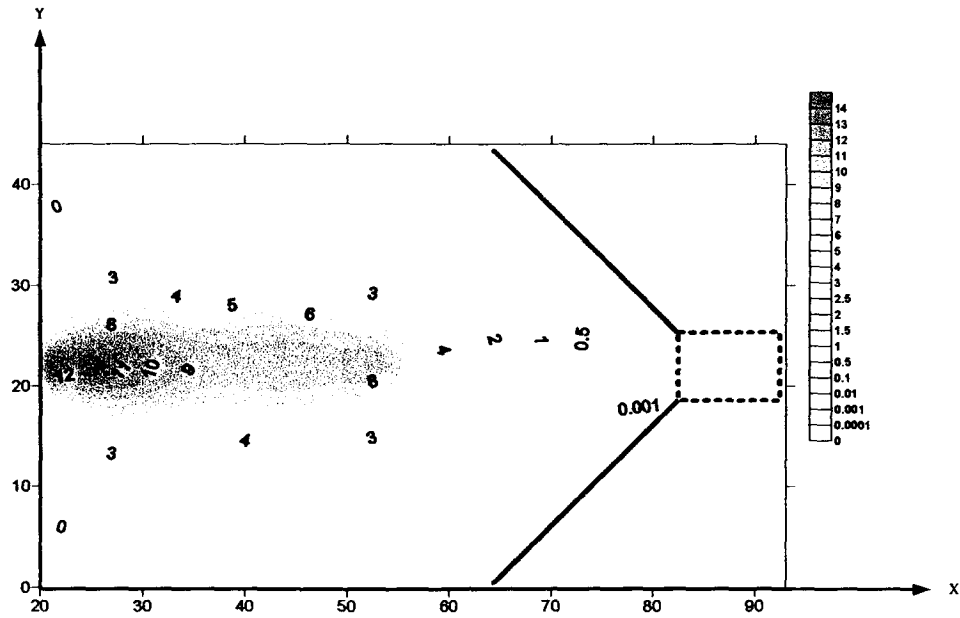


圖 4-7 TCE 注入 9 天後於距砂箱底部 15cm (第二層)採樣之分析結果，利用 surfur7.0 內建之 Kriging 法模擬而得之等濃度曲線圖。

由以上的 TCE 等濃度圖可知在砂箱內的 TCE 傳輸垂直方向的擴散較少；而在圖 4-6 裡可知污染團已經擴散到距離斗閘系統內部，TCE 濃度約為 35~50mg/L，且由分析結果可知在經過斗閘系統之後之 TCE 濃度已經低於偵測極限(0.5 $\mu\text{g/L}$)，去除率幾乎達到 100%。

依照前一年度管柱試驗之結果，在鈰催化劑含量 14.7g/L、鐵粉含量 441g/L、石英砂含量 1.47kg/L 的配比下來設計反應牆時，系統之 TCE 降解常數為 7.79hr⁻¹，以一階反應模式估計：

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

可知將 TCE 之濃度由 500mg/L 降低至整治目標 70 $\mu\text{g/L}$ 大約只需要

1.14 小時；若以流速估計所需反應牆之厚度，會發現所需之厚度不到一公分，但本研究在設計砂箱時，乘上三倍安全係數，且為了方便鈰鐵複合反應牆之填充，故填充厚度為五公分。

4.2.3 鈰鐵複合反應牆效果評估

在 4.1.2 節中求得鈰鐵複合反應牆中之流速大約為 23.6cm/day，可知 TCE 穿過鈰鐵複合反應牆需要 5.1 小時，而此停留時間已經足夠鈰鐵複合反應牆將 TCE 濃度降解至整治目標以下了，以一階反應模式估計：

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

可知在理想狀況下，5.1 小時之反應時間可將 TCE 濃度由 500mg/L 降至幾乎是零；本研究之實驗結果是低於偵測極限（0.5 μg/L）。

4.3 添加觸媒金屬還原脫氯應用於現場之評估

國內某場址地下水受到四氯乙烯(perchloroethene, PCE)、三氯乙烯(trichloroethene, TCE)等含氯碳氫化合物污染，且據信有非水溶液相之溶劑存在，其中水溶液中 TCE 濃度曾經測得達 8100μg/L。如果以本研究所發展之反應性透水牆，以斗閘系統圍堵此溶解相，可以利用前一年度所得到之反應速率參數配合本年度砂箱試驗所之結果，估

計所需之反應牆厚度。

欲將 TCE 之濃度由 8100 μ g/L 降低至整治目標 70 μ g/L，若以鈰觸媒添加量 14.7g/L，鐵粉添加量=882 g/L，石英砂添加量=1.47 kg/L 來設計反應牆，根據一階反應動力模式估計：

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

則停留時間需要 0.61 小時。根據該場址之地下水整治技術可行性評估報告(Geomatrix Consultants, Inc., 1998)，地下水之流速約為每天 0.8 英尺(約 0.24m/day)。若增大規模，模仿砂箱設計一長 35m，高 7m 之斗閘，則反應牆之寬度約為 6.7m；通過反應牆之流速估算方法同 5.1.2，約為 1.77m/day。估計停留時間需要 0.61 小時所需之反應牆厚度約為 4.5cm，若以安全係數 3.5 (U.S.EPA,1998) 估計，則反應牆之厚度需要 15.75cm。若以上述之參數計算所需之反應材料（僅估計反應牆之費用，不包括開挖機具費用、斗閘系統之材料及施工費，以及任何之施工成本），則鐵粉需要 6515kg，石英砂需要 10860kg，鈰觸媒需要 108.6kg。

本研究中各種填充材料的單價分別為鈰觸媒 7500 元/公斤、鐵粉 20 元/公斤、石英砂 1 元/公斤，複合反應牆的材料成本結果如表 5-8。由表可知在整個反應牆的建置費用中，鈰觸媒的費用佔了百分之八十五以上。

表 4-8 複合反應牆的各項材料成本

	用量	單價(元/kg)	總價
Pd 催化劑用量(kg)	108.6	7500	814500
鐵粉用量(kg)	6515	20	130300
石英砂用量(kg)	10860	1	10860
總價			955660

由本研究之結果可知對復育效果影響最大的是污染物在透性反應牆中之停留時間，以及斗閘系統對於污染物之收集效率；污染物在透性反應牆中之停留時間影響到反應牆厚度之設計，而影響斗閘系統收集效率之主要因素是來自於現地之不均質性。其中現地之不均質性為最不確定之因素，故應有後續計畫加強研究以其更有能力掌握現地之狀況，發展斗閘系統效率之評估方法以提高處理效率。

參考文獻

蔡文田, 1992, “含氯有機溶劑之毒性及新陳代謝機制”, 工業污染防治, 第十一卷, 第三期, 175-178 頁.

李美慧, 2000, “常見環境荷爾蒙物質及其影響”, 環境荷爾蒙研討會論文集.

Appleton, E. L., 1996, “A nickel-iron wall against contaminated groundwater”, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 536A-539A.

Berube, M., Sung, B., Vannice, M., 1987, “Catalyst deactivation by H_2S and SO_2 ”, *Appl. Catal.*, 31(1), 133-138.

Bozzelli, J., Chen, Y., Chuang, S., 1992, “The activity of Pd and Pt catalyst in the gas-phase dechlorination of TCE”, *Chem. Eng. Communn.*, 115, 1-7.

Burris, D. R., Hatfield, K., Wolfe, N. L., 1996, “Laboratory experiments with heterogeneous reactions in mixed porous media”, *J. Envir. Engrg.*, ASCE, 122(8), 685-691.

Cheng, I. F., Fernando, Q., Korte, N., 1997, “Eletrochemical dechlorination

of 4-chlorophenol to phenol”, *Environ. Sci. Technol.*, 31(4), 1074-1078.

Geomatrix Consultants, Inc., 1998, Groundwater Remediation Technical Practicability Evaluation Report, Taoyuan Site.

Grittini, C., Malcomson, M., Fernando, Q., Korte, N., 1995,” Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system”, *Environ. Sci. Technol.*, 29(11), 2898-2900.

Hatfield, K., Burris, D. R., Wolfe, N. L., 1996, “Analytical model for heterogeneous reactions in mixed porous media”, *J. Envir. Engrg.*, ASCE, 122(8), 676-684.

Hill, S., Winterbottom, J., 1988, ” Using Pd catalyst and H₂ to reduce the bicarbonate to formate”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 41(2), 135-142.

Korte, N. E., Liang, L., Clausen, J., 1995, “The use of palladised iron as means of treating chlorinated contaminants”, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII*, Extended Abstracts for the Special Symposium, pp.42-45. Atlanta, GA.

Korte, N., Liang, L., Muftikian, R., Grittini, C., Fernando, Q., 1997, “The

dechlorination of hydrocarbons — palladised iron utilized for groundwater purification”, *Platinum. Metals Rev.*, 41(1), 2-7.

LaGrega, M.D., Buckingham, P. L., Evans, J. C., 1994, “Hazardous waste management”, McGraw-Hill Inc.

Li, W., Klabunde, K. J., 1998, “Ultrafine zinc and nickel, palladium, silver coated zinc particles used for reductive dehalogenation of chlorinated ethylenes in aqueous solution”, *Croatica Chemica Acta*, 71(40), 853-872.

Liang, L., Korte, N., Goodlaxson, J. D., Clausen, J., Fernando, Q., Muftikian, R., 1997, “ Byproduct formation during the reduction of the TCE by zero-valence iron and palladized iron”, *Ground water*, 25, 122-127.

Lowry, G. V., Reinhard, M., 1999, “Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas”, *Environ. Sci. Technol.*, 33(11), 1905-1910

Lowry, G. V. ; Reinhard, M., 2000, “Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control, and oxidative catalyst regeneration” *Environ. Sci. Technol.*, 34(15), 3217-3223.

Matheson, L. J., Tratnyek, P.G., 1994, "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.

McNab, W. W., Ruiz, R., 1998, "Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrolytically-generated hydrogen ", *Chemosphere* , 37(5), 925-936.

Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N., 1995, "A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water", *Water Res.*, 29, 2434-2441.

Muftikian, R., Nebesny, K., Fernando, Q., Korte, N., 1996, "X-ray photoelectron spectra of the palladium-iron bimetallic surface used for the rapid dechlorination of chlorinated organic environmental contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3593-3596.

Odziemkowski, M. S., Gillham, R. W., Focht, R., 1998, Environmental issues in the electronics/semiconductor industries and electrochemical/photochemical methods for pollution abatement, Simpson, C. R., Mendicino, L., Rajeshwar, k., Fenton, J. M., Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Vol. 98-5, 91-102.