

受污染場址現地化學處理方法介紹

林財富*、洪旭文**

摘要

傳統用於處理受污染場址的土壤氣體萃取法及抽水處理法，均有其限制，常常無法在短時間內達到預期效果，因此有許多新技術的發展，以求經濟而有效的達到整治目的。本文介紹二類新型現地化學處理受污染場址的方法，包括被動式的透水性反應牆及主動式的化學藥劑注入法，用於整治受污染場址之現況。文中先說明兩大類處理方法的處理原理及方式，並介紹其設計上注意事項，最後並提供發展現況及成本概要，以作國內相關單位的參考。

【關鍵字】

- 1.化學處理(chemical treatment)
- 2.污染場址整治(contaminated site remediation)
- 3.地下水污染(ground water contamination)
- 4.現地沖洗法(in site flushing)
- 5.土壤污染(soil contamination)
- 6.透水性處理牆(permeable reactive barrier)

*成功大學環工系副教授

**成功大學環工系碩士班研究生

一、前　　言

由於廢棄物及廢水的不當處置、排放或儲槽及管線的洩漏，國內受污染場址的數目不斷的增加。傳統上，受污染場址的現地整治，在地下水巾，常用抽取處理法 (pump and treat)，在不飽和層中，常用土壤氣體萃取法 (soil vapor extraction)。

但受限於兩種方法對於污染物種類、特性及場址特性的選擇性高，經常無法在短時間內達到法規要求的整治數值。因此，有許多種不同原理的現地處理方法，可供選擇用於不同類型的污染場址。例如，生物性技術（包括微生物及植物），揮發性技術（包括氣逸法 (air sparging) 及井內氣提法 (in-well vapor stripping)），熱處理技術（蒸氣注入法、電力加熱法及現地玻璃化法），電動力學法 (electrokinetics) 及化學處理法 (chemical treatment) 等，均曾被使用 (Acar and Alshawabkeh, 1993; Chapman et al., 1997; Chevalier et al., 1997; O'Hannessin and Cillham, 1998; tratnyek et al., 1997; Fourtaine, 1998)。受限於篇幅，本文旨在討論化學處理法，用於現地整治受污染場址之現況，並分成被動式透水性反應牆及主動式化學藥劑注入法兩大部分做介紹。文中首先說明方法原理及其現有使用方式，並介紹其設計及施工考慮方式，最後並說明技術發展現況及其成本概要，以提供對該技術的了解。

二、透水性反應牆

2.1 反應牆之介紹

透水性反應牆 (permeable reactive barrier, PRB) 又名處理牆(treatment wall)，係指於受污染場址地下建造一個永久性、半永久性或可替代的單元，於單元中置入反應的材料，令受污染地下水，流經此處理單元 (如圖 1)。污染物與處理單元中反應性材料會產生物理、化學或生物作用，在現地中被破壞或固定，藉由使用的材料，透水性反應牆可處理不同之有機或無機污染物，常見的反應牆可分成吸附/吸收 (sorption)、沉澱 (precipitation) 及降解 (degradation) 性等三種(Vidic and Pohland, 1996)，其可處理之污染物種類及反應性材料，列如表 1。

吸附/吸收性材料可用於處理無機物或有機物，例如活性碳、沸石及有機性皂

180 受污染場址現地化學處理方法的介紹

土等均曾被測試於有機物之處理；泥炭土(peat)、鐵氧化物、離子交換樹脂、Chitosan beads 及沸石等，均曾用於無機物之處理。沉澱性處理牆用於重金屬之去除，主要是藉由改變區域性環境狀況，例如 pH 值或氧化還原電位，形成低溶解性的金屬氧化物，造成沉澱。通常使用之反應性材料包括鐵鹽、磷酸鹽、飛灰、石灰及零價金屬等。降解性的反應牆則包括生物降解及非生物降解等二種，前者包括例如使用氧氣釋放物質 (oxygen releasing compound) 增加水中溶氧達到降解水中汽油相關污染物（如苯、甲苯、乙苯等），或利用固定態微生物達到去除水中污染物的方法。此外，使用鋸木屑作為碳源，以去除硝酸鹽也曾被使用。另一方面，非生物性的降解，最常見的是使用零價鐵降解水中含氯碳氫化合物，亦有研究顯示零價鐵可用於還原水中硝酸鹽(Vidic and Pohland, 1996)。

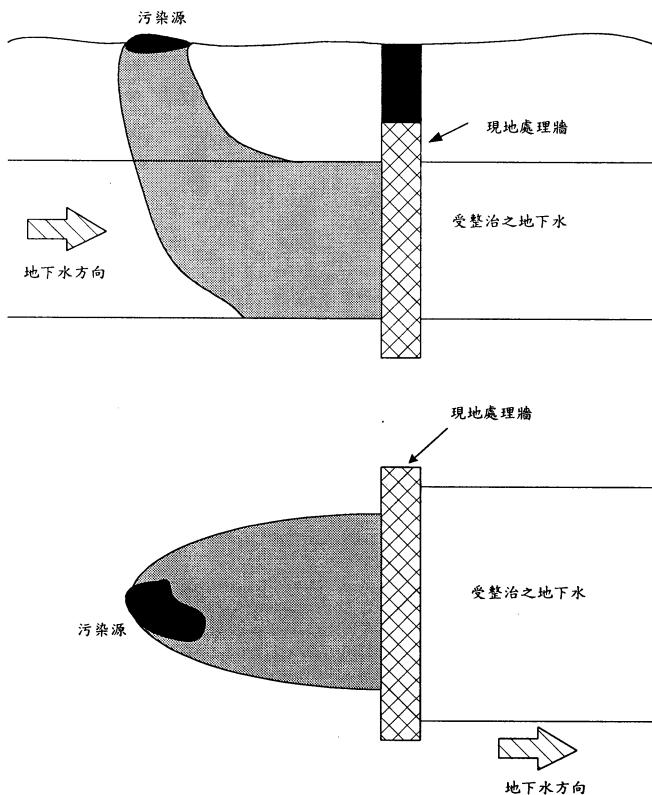


圖 1 透水式反應牆之污染物處理示意圖 (參考 Vidic and Pohland(1995)修正)

表 1 透水牆處理技術的種類

污染物	反應型態	反應物材料
	有機物	
含氯碳氯化合物 芳香烴化合物 硝基苯 多氫連苯 多環芳香烴	降解	零價鐵 固定態微生物 氧氣釋放化合物 連二亞硫酸鹽
	吸收/吸附	沸石 (zeolite) 有機性皂土 (organobentonite) 活性碳
無機物		
重金屬 放射性元素 硝酸鹽	吸收/吸附 沉澱 降解 (硝酸鹽)	泥炭土 (peat) 鐵氧化物 皂土 沸石 零價鐵 連二亞硫酸鹽 石灰岩 堆肥、木屑

參考資料: Vidic and Pohland (1996)

2.2 反應牆之安排

處理牆的建造上，可以是簡單的處理單元，或以漏斗與通道 (funnel and gate) 的型式存在，一般可分成四種型式的安排 (Yin and Allen, 1999)，如圖 2 所示。

圖 2a 為連續式處理牆，整個單元均填充反應性材料。圖 2b 則為單純式的漏斗與通道處理系統，漏斗部份代表低透水性材料，可導引地下水至透水較高的反應牆(通道)中，以節省反應材料的用量。圖 2c 則為多門式反應牆，用於污染團較寬的情況下，圖 2d 則為多重反應材料式的反應牆，可填充不同特性材料，以處理多種污染物或達到更好的處理效果。有關反應牆之安排，可參考 Starr and Cherry (1994)。該文章對漏斗與通道之比例，地下水流速、流向之關係，均利用二維地下水模擬軟體做過分析，提供近一步概念的了解。

182 受污染場址現地化學處理方法的介紹

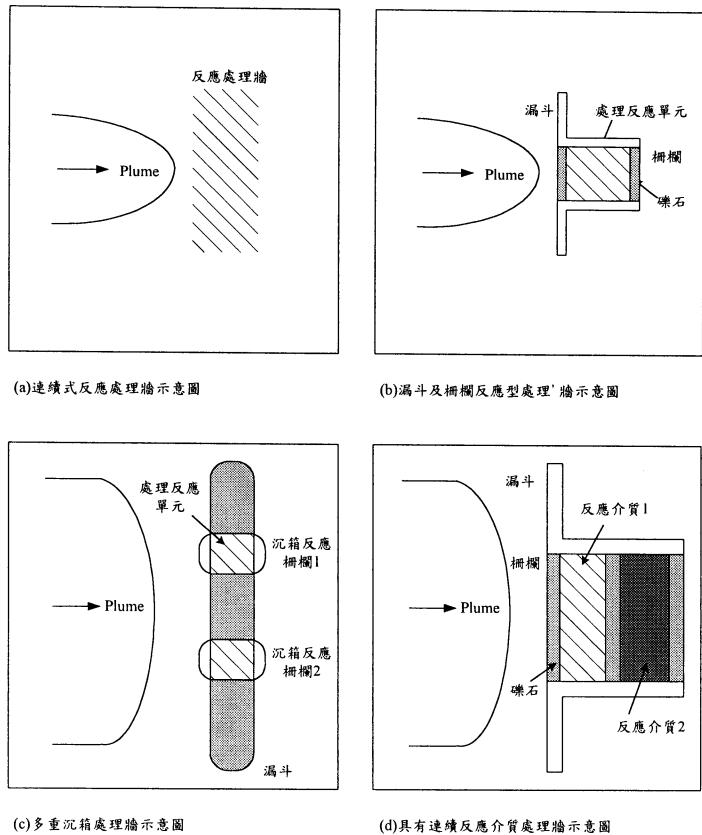


圖 2 各類型透水式反應牆 (參考 Yin and Allen (1999)修正)

2.3 反應牆之設計 (Vidic and Pohland, 1996)

反應牆的設計，首先必須了解受污染場址現地之特性，包括水文、地質及化學特性。由污染團大小、地下水移動方向及速度、含水層之透水性及邊界等，才可決定處理牆之位置與大小。

除場址特性外，處理牆設計需考慮的幾個重要參數包括：反應材料的選擇（包含材料種類、粒徑分布及混合成份），反應牆內之停留時間及反應區的大小（配合更換期限）。材料的選擇主要考慮污染物的種類（已於前節討論過），設計上通常

可由處理可行性研究 (treatability study) 取得所需要之參數。例如可藉由批次性實驗求得材料之反應性，如降解半衰期、吸附動力及吸附量等；由地下水管柱實驗模擬現地下水水流速及反應牆內的停留時間，並且可同時得到污染物沉澱或飽和所達到的時間，以及水質變化的情形。另一方面，文獻中亦可得到反應動力參數，例如 Johnson 等人(1996)即針對零價鐵對含氯碳氫化合物的進行降解動力文獻回顧。

2.4 反應牆之建造 (USEPA, 1998)

目前用於處理牆的建造方法並不多，多數的系統使用傳統開挖及回填的方式，將反應性材料放入地下系統中。用於建造不透水牆的部分（漏斗部分）的施工法，則較廣為使用的包括鋼板樁 (steel sheet piling) 及泥漿牆法 (slurry wall)。此外，尚有一些發展、測試中的方法，例如溝渠機 (trenching machines)，深層土混合 (deep soil mixing)，高壓噴漿 (high-pressure jetting) 及垂直水力破裂 (vertical hydraulic fracturing) 等方法。傳統的開挖方法可使用怪手等機具進行，一般開挖機具大約可挖至 35-70 英呎左右的深度。通常淺的溝渠也許不需要支撐，但多數的處理牆在回填材料前，通常必須使用合適的支撐方法，包括結構牆（例如溝箱，trench box）及泥漿 (slurry) 等二種方法。目前為止，溝箱是開挖處理牆反應單元時最常用的方法，該法是利用多孔式或鐵網的箱子作為溝渠的支撐，但該法在最終施工階段需時較久，造成經濟上的不利，因此目前有其他方法，例如沉箱(caisson)法、連續溝渠機 (continuous trenching machine) 及生物可分解泥漿法 (biodegradable slurry) 等。使用泥漿法作為溝渠回填前的支撐，通常在經濟成本上較節省，但常用的皂土泥漿會阻塞透水性處理牆，必須使用生物可分解的聚合物泥漿作為支撐。此種泥漿與反應性材料待埋入地下後，可生物分解行成多孔性介質，作為透水牆材料的一部份。溝渠機通常用於開挖較淺的溝渠，大約在 20-30 英呎左右，開挖寬度則約為 12-36 英吋間。藉由溝箱的安裝，溝渠機施工時可同時放入反應性材料。

深土混合法係由日本開始使用 (LaGraga et al., 1994)，主要是利用大型螺旋鑽（直徑約 3-8 英呎）鑽入土中同時注入皂土及水或水泥、皂土及水的泥漿，以建造不透水阻隔牆，目前有研究人員探討同時注入鐵顆粒的可行性。高壓注入法則是常用於建築工地中，作為注入薄漿以改善地質穩定的方法，目前也曾被用於做不透水牆的方式，其優點在於可靠近管線或石塊等阻隔物的邊緣施工，且設備小，搬運

費用低。該方法係在鑽頭附近加入噴頭 (jetting nozzle)，一旦鑽至適當深度後，地面上的泵即增加壓力使泥漿注入，小的土壤顆粒會被帶至地面，而粗顆粒土壤及泥漿則留在地下。若在取出噴頭時進行旋轉並噴漿的動作，則噴出的材料會形成 3-7 英呎直徑大小的柱子，視注入量及抽出速度而定，反應性的材料可占柱子的 75 %左右。若噴頭取出時不作旋轉，則僅大約 5 英吋的薄牆。目前美國杜邦公司已測試過 50-mesh 的鐵粒及 Guar gum (一種天然食物添加劑) 的混合漿作注入劑，包括柱形牆及薄牆均已成功完成。除上述方法外，利用水力破裂的方式，注入鐵顆粒也曾被測試過。

2.5 處理牆水質監測 (EPA, 1998)

透水牆的監測通常分成二種，即合格性監測 (compliance monitoring) 及操作性監測 (performance monitoring)，前者主要在於監測受污染場址地下水中的污染物是否超過法規限值，通常並包含一般水質項目 (如 pH 值、比電導度、鹼度等) 監測及降解產物的監測。在設計監測系統時，除上、下游外，井的數目視場址及整治系統而定，但應能保障受污染地下水不會由阻絕牆及反應牆之上、下或左右流至下游。在靠近反應牆區的下游監測井應保持足夠的距離，以避免採樣時由不同來源的水造成混合的情形，但也不應在下游太遠處，以免必須耗費太久時間才可判定反應牆的效果。在反應牆上游的監測井也不可離牆太近，以免採樣時由牆中抽取出的水，造成代表性不足。

操作性監測則主要在於透水反應牆及不透水牆本身的監測，以了解操作與設計間之差異，並評估處理系統之物理、化學及礦物性質隨時間之改變狀況。與合格性監測不同，操作性監測的監測井通常設於透水牆(或阻絕牆)內或非常接近的地方，由於處理區域一般很小，因此取樣體積上通常比傳統地下水採樣 (例如合格性監測樣品) 小很多。一般而言，直徑小 (例如 2/3 英吋) 且井篩短 (<1 英呎) 的井或管群可用於此種操作。監測井的設置在較深的透水牆中也滿困難的，例如僅數%的偏差即可能使井在較深的位置跑出牆外，但可用一些簡單的化學參數 (例如比電導度) 來判定井是否仍在牆中。此外，污染物的降解及轉換，地質化學的指標，處理牆內沉澱物及微生物的累積，甚至於水力特性的變化，也均是反應牆操作性監測的重點。

三、現地化學藥劑注入法

現地化學藥劑注入法包含三類(如表 2)，即氧化法、還原法及沖洗法(fushing)(Yin and Allen, 1999)。氧化法係將氧化劑注入污染場址中，使污染物氧化成二氧化碳或其他自然環境中常見的無害性化合物。還原法則通常是使地下環境中變成還原條件，當污染物流至該區域時，可被降解成二氧化碳或較低毒性物質或者形成沉澱。現地沖洗法則通常包含使用沖洗液增加污染物在地下環境中之移動性，並配合抽取的方式將含污染物及沖洗劑的地下水回收處理。常見對有機物之沖洗劑包括界面活性劑(surfactant)、共溶劑(cosolvent)或泡沫，而常見之無機物清洗劑則包括酸液及螯合劑。以下分別介紹前述三大類方法：

表 2 現地化學藥劑注入法處理技術的種類

污染物	反應型態	注入化學藥劑
含氯碳氯化合物 石油系不飽和化合物 多環芳香烴	氧化	過氧化氫 過錳酸鉀 臭氧
重金屬 含氯碳氯化合物	還原	連二亞硫酸鹽 硫化氫 膠體鐵
有機物 DNAPL	沖洗法： 吸收/吸附 分配 表面張力改變 溶解度增加	界面活性劑 共溶劑
重金屬	沖洗法： 溶解度增加 螯合作用	酸 螯合劑

參考資料：Yin and Allen (1999)

3.1 氧化劑注入法(Yin and Allen, 1999)

常見於現地處理有機物之氧化劑包括有 Fenton 試劑，過錳酸鹽 (permanganate) 及臭氧。Fenton 試劑係指過氧化氫 (H_2O_2 , hydrogen peroxide) 配合二價鐵同時使用，其中 H_2O_2 會分解成氫氧自由基 (hydroxyl radicals)，進而攻擊有機物中的 C-H 鍵。Fenton 法對於許多溶劑，如含鹵素烷類、酯類、芳香族及農藥均有相當效果。Fenton 法之優點在於鐵與過氧化氫均便宜且毒性低，氧化反應迅速。雖然 Fenton 法之通用 pH 值可至中性附近，但若控制在 pH=2-4 間，較有利於氫氧自由基的形成，因此若注入酸性液體控制 pH 值，可能需思考對生態系統的影響。另一方面，過氧化氫很容易分解成水及氧氣，會造成溶解的揮發有機物隨氧氣逸散到大氣中，甚或會造成壓力的累積，但相對而言，由於氧氣的增加，可促進好氧性生物分解活動。

過錳酸鉀廣泛使用在水及廢水處理上，以氧化水中之有機物或色、臭味問題，其有效操作 pH 甚廣，但以 7-8 為最佳。過錳酸鉀與有機物氧化後會生成二氧化錳沉澱，因二氧化錳本身在天然土壤中即已存在，因此環境上危害小。過錳酸鉀對有機物的氧化力與過氧化氫相近，甚至略佳，且較穩定，惟二氧化錳沉澱可能會使土壤透性降低。

臭氧則因氧化力很強，只要一接觸有機物即會產生氧化作用，與前述二種技術相比，臭氧是以氣態型式輸送到污染區，較以前述二種水溶液型態要快。但因其反應性強、腐蝕性大，必須於場址上製造，藉由類似土壤通氣法 (soil venting) 的方式以水平井或垂直井送入地下，惟因其反應性強，在地下時無法移動太遠。

3.2 還原劑注入法(Yin and Allen, 1999)

現地還原劑注入法中經測試之還原劑，包括有溶解態的、氣態的及膠體態的。溶解態的如亞硫酸鹽 (sulfite)、硫代硫酸鹽 (thiosulfite)、羥氨 (hydroxylamine) 及連二亞硫酸鹽 (dithionite)，測試結果顯示連二亞硫酸鹽效果最好。氣態則有硫化氫，膠體則以零價鐵及二價鐵與黏土結合。

連二亞硫酸鹽注入法主要在於改變地下環境成還原態，俟受污染地下水注入後，污染物可因還原作用而被降解或固定（事實上，此方法即為前述被動式反應牆方法的一種）。連二亞硫酸根離子 ($S_2O_4^{2-}$) 可看成二個 SO_2 的自由基，此自由基

可能會還原黏土中之三價鐵，形成二價鐵的還原環境，可與流入之污染物行還原作用。可能處理的污染物如鉻酸鹽（還原成三價鉻氫氧化合物沉澱），部分含氯碳氫化合物亦可因還原性的脫氯作用而降解。

硫化氫氣體亦曾被使用於現地還原六價鉻污染的土壤，藉由硫化氫的還原力，六價鉻形成不易溶解的三價鉻，然後形成氫氧化鉻沉澱，硫化氫本身則反應成硫酸根。

零價鐵廣泛使用在透水性反應牆，處理含氯碳氫化合物及重金屬污染場址中（如前節討論）。另一方面，亦曾以膠體型式注入地下場址中，以形成還原環境。與處理牆比較，膠體鐵注入法不需開挖，操作及建造成本也低，人體曝露也較少。由於使用微米（micrometer）甚至奈米（nanometer）的膠體鐵，其比表面積可大幅增加，相對的，鐵的使用量可降低。然而與零價反應牆相比，膠體鐵注入法的缺點是，其處理區的整體性、有效性仍需進一步確認，且模式仍待建立。

3.3 現地沖洗法

現地沖洗法是指使用溶液注入（injection）或入滲（infiltration）到受污染的土壤或地下水，並在下游抽取出地下水沖洗液及污染物之混合物，然後在地面處理後再排放或再注入的一種方法（Roote, 1997）。其方法的示意圖如圖 3。藉由沖洗液的注入，可改變地下水/土壤與污染物之吸脫附特性、氧化還原狀態、界面張力、酸鹼狀態及分配、溶解、沉澱狀態等，達到增加污染物溶解度，造成污染物與溶液形成乳液（emulsion）或產生化學反應，促使原本吸附在土壤中或以液體型式存在之污染物容易隨地下水移動，造成污染物之去除。

常見的沖洗液包括界面活性劑、共溶劑、泡沫、酸、鹼及螯合劑。界面活性劑分子包括親水基（hydrophilic）及疏水基（hydrophobic）兩部分組成，當其濃度在水中超過臨界微胞濃度（critical micelle concentration）時，界面活性劑分子中的疏水部分會同時朝內，而使親水基朝外與水接觸形成微胞（micelle）的結構。微胞可提供疏水性有機物分配或溶入，並可與土壤競爭有機污染物，形成水溶液中的污染物視濃度（apparent concentration）大幅增加。視濃度增加大小（包括原來之水溶解度及溶入微胞中之量）與水中微胞濃度及辛醇與水之分配係數（octanol-water partition coefficient）有正相關的關係（Sun et al., 1995; Jafvert, 1996）。通常用於

188 受污染場址現地化學處理方法的介紹

土壤沖洗液的界面活性劑為非離子性或陰離子性的，因陽離子性的界面活性劑易與土壤表面吸附（Yin and Allen, 1999）。

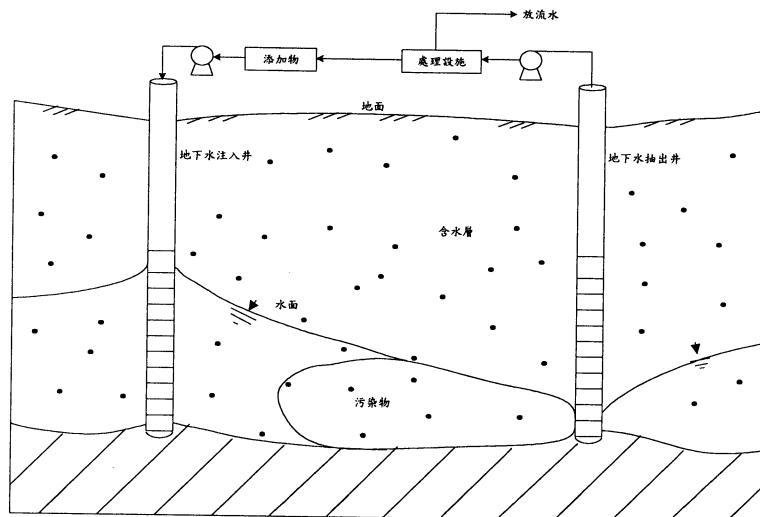


圖 3 現地沖洗法示意圖(參考 Roote (1997)修正)

共溶劑沖洗方法，通常是用於整治受疏水性有機物污染之土壤或地下水，主要藉由共溶劑與水之互溶作用，改變水溶液的性質，可增加污染物的溶解，並降低非水相液體與水溶液的界面張力，促進其移動。常用的共溶劑包括有醇類（如甲醇、乙醇）、酯類及酮類（Yin and Allen, 1999）。共溶劑溶解度的增加與共溶劑相對應於水之體積成正比，其比例常數則與共溶劑與水之相互特性有關（Imhoff et al., 1995）。此外，共溶劑的存在亦會降低污染物在土壤上的吸附量，而使污染物更容易移動（Imhoff et al., 1995）。

與前述共溶劑或界面活性劑不同，酸及螯合劑的沖洗法主要是用於處理重金屬。在天然的含水層中之 pH 值，金屬容易吸附在地質材料的表面上，藉由稀釋酸

溶液的注入，改變地下水 pH 值將使重金屬脫附而變成較易移動。螯合劑的注入則可與土壤表面競爭重金屬，因而將重金屬離子拉至移動相（水溶液中）。通常常用之酸溶液包括硫酸、鹽酸及硝酸，常用之螯合劑則包括 EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) 及 DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) (Yin and Allen, 1999)。

3.4 注入法的選擇 (Yin and Allen, 1999)

化學物質能否有效注入污染區，是此處理法成功的關鍵。傳統輸送方法，如垂直井、點井、水平或傾斜井，或入滲法均曾被有效使用於化學物質注入法整治上。對於低透水性的土壤，一些新型技術，如深層土壤混合法 (deep soil mixing) 及水力破裂法 (hydraulic fracturing) 也曾被使用，以下分別介紹：

現地氧化劑的注入通常藉由垂直、水平井的注入或由重力流入的方式到污染團區中。此外，類似水泥漿薄牆注入的方法，也曾被用於注入過氧化氫。對於低透水性土壤/地下水系統，深層土壤混合法及水力破裂法也曾成功地被用於現地注入過錳酸鉀處理三氯乙烯污染場址 (Yin and Allen, 1999; Siegrist et al., 1999)。

還原劑注入法通常包括三個階段，即注入、反應及抽取反應物或產物。在注入階段中，主要需考慮的問題在於如何輸送反應物到地下去與土壤中的鐵產生反應，形成一個長期的還原環境。因此，場址特性，如孔隙度、導水性及含水增厚度等關係反應物注入量的參數，必須事先了解，且污染團分布區域大小也必須預先得知。反應階段時間的長短，則需視反應物擴散速率大小及反應動力而定，可由實驗室或現場小型實驗，求得還原劑所需在地下環境之停留時間，以保證反應完全。通常反應物停留時間愈短愈好，以使抽取階段的水量降至最小。一般而言，抽水量應至少 3 倍於注入體積的水，以回收大部分的注入反應物及水溶液中的產物。

氣態氧化劑及還原劑的注入方法類似土壤通氣法 (soil venting)。一般而言，垂直井或水平井均可注入不飽和層中，文獻中並建議水平井有較佳的效果。膠體狀鐵注入時，已有測試過使用深層土壤混合法及水力破裂法施工，以在地下環境中形成一道反應層。其方式是以一系列的井，零價鐵膠體由第一口井注入，在旁的第二口井則進行抽水，令膠體往第二口井移動，再重覆此步驟，於第二口井注入，第三口井抽水，重覆數次後，即可形成一個鐵膠體的反應牆。通常鐵是以高壓、黏滯性

強的液體型式，注入地下環境，以確保可運送至合適的位置。

重力式方法，如入滲渠，地面上澆灌等方法，壓力式方法如垂直井、點井及水平井等均可用於化學沖洗劑之注入。為防止污染團擴大至鄰近環境中，設計中常包含阻絕牆以導引污染物的流向（Yin and Allen, 1999），另一方面，亦可用清水先行進行預沖洗（pre-flushing）並監測其水力特性，確定沖洗及回收系統能有效執行任務（Roote, 1997）。沖洗液回收後再排放或再注入前，必須經過合適處理後才能再行排放，一般而言，地面處理系統與廢水處理系統大致相同，常見的單元如氣提法（air stripping），紫外光氧化法（UV oxidation），活性碳吸附，生物反應槽，離子交換樹脂等均可視水質特性使用。

四、技術發展現況及成本分析

4.1 透水性反應牆

透水性反應牆仍屬相當新的技術階段，依美國整治技術發展論壇（Remediation Technologies Development Forum）截至 1999 年 7 月中收集資料的顯示，目前全尺寸（full scale）的示範計劃或整治計劃共有十七個場址。其中，共有十二個含氯溶劑之工程，全部是以零價鐵作為處理材料。針對金屬及無機物污染場址整治的場址有四個，污染物種類包括 Ni、U、Pb、Cd、As、Zn、Cu、Cr、硫酸鹽等，反應物則有零價鐵、氧化鐵及磷酸鹽一起使用（針對 U），有機碳（針對 Ni 及硫酸鹽），石灰岩（針對 Pb、Cd、As、Zn 及 Cu），零價鐵（針對六價鐵 Cr）等。此外，有一個針對營養成分（ HNO_3 ）處理的全尺寸系統以零價鐵作反應劑，二個放射性元素污染的場址以零價鐵、氧化鐵及磷酸鹽作主要反應物。另有一個場址是以活性碳處理數種農藥、乙苯及二甲苯等。前述場址中有三個同時存有二個類別以上的污染物。

表 3 及 4 分別為目前現地全尺寸整治系統的設計及處理結果摘要表，其中表 3 有七個針對含氯碳氫化合物處理（均以零價鐵作為反應物），表 4 則有四個是針對其他種類污染物。由表中看出，以零價鐵為反應物的處理牆對含氯碳氫化合物的處理效果均可達相當好的處理效果，反應牆出流水污染物濃度均可處理達 95 % 以上。

的去除效果。另一方面，無機物、重金屬及其他有機物（表 4）也達一定處理效果。

表 3 透水性反應牆建造特性及成本資料(含氯碳氫化合物部分)

場址	工業場址, Sunnyvale, 加州	工業場址, Mountainview, 加州	工業場址, Belfast, 北愛爾蘭	工業場址, Coffeyville 堪薩斯州	聯邦場址, Elizabeth City, 北卡 州	政府設施, Lakewood, 科羅拉多州	工業場址, 紐澤西州
裝設日期	1995 年 1 月	1995 年 9 月	1995 年 12 月	1996 年 1 月	1995 年 6 月	1996 年 10 月	1998 年 3 月
污染物及濃度 (mgL ⁻¹)	VC: 0.5 cDCE: 1.4 TCE: 0.2	cDCE: 2	TCE: 300	TCE: 400,000	TCE: 10 Cr(VI): 10	TCE: 0.7 DCE: 0.7 VC: 0.015	TCE: 600 - 800
反應牆型式	漏斗通道法	開挖與填入	反應槽	漏斗通道法	連續溝	漏斗通道法	水力破裂 穿透充填
漏斗牆材料	土壤皂土漿	-	泥漿牆	土壤皂土漿	-	可封閉式接頭及鋼板樁	-
漏斗牆長度 (ft)	200 + 250	-	100 + 100	490 + 490	-	共 1040	-
通道數	1	-	1	1	-	4	-
反應牆材料	零價鐵	零價鐵	零價鐵	零價鐵	零價鐵	零價鐵	零價鐵
反應牆高度 (ft)	10	5	16	11	23	10 - 15	50
反應牆長度 (ft)	36	44	-	20	150	40 x 4	90, 150
反應材料量 (tons)	220	90	15	70	450	未知	250
反應牆深度 (ft)	20	15 - 20	18 - 20	17 - 28	3 - 26	10~15 - 20~25	15
處理效果	TCE, cDCE <5 □L ⁻¹ VC< 0.5 □g L ⁻¹		>99.7%	濃度< 飲用 水標準	濃度< 飲用 水標準	1,1-DCA: 5 □gL ⁻¹ 其餘: ND	>95%
成本 (美元)	770,000	100,000	375,000	400,000	500,000	1,000,000	1,120,000

參考資料: 1. USEPA (1998); 2. <http://www.rtdf.org/public/perrmbarr/>

192 受污染場址現地化學處理方法的介紹

透水性處理牆的設置成本主要包括三個部分，即反應性材料費、通道設置費及漏斗部分的設置費。一般而言，以較淺層的不透水牆部分，其設置費約介於每平方英呎美金 10-25 元之間。

表 4 透水性反應牆建造特性及成本資料(其他化合物部分)

場址	採礦場址, Ontario, 加拿大	電池回收場址, Nesquehoning, 賓州	聯邦場址, Elizabeth City, 北卡州	石化廠, Tifton, 喬治亞州
裝設日期	1997 年 8 月	1998 年 8 月	1995 年 6 月	1998 年 8 月
污染物及濃度 (mgL ⁻¹)	Sulfate: 2400 - 3800 Fe: 740 - 1000 Ni: 10	Pb: 0.328 Cd: 0.077 As: 0.313 Cu: 0.140	TCE: 10 Cr(VI): 10	BHC: 60, □BHC: 98.5 DDD: 7.6, DDT: 9.3 Xylene: 94,000 ethyl benzene: 6,100 lindane: 54.6 methyl parathion: 47
反應牆型式	Cut and Fill	連續溝	連續溝	漏斗通道法
漏斗牆材料	-	-	-	Vibrating beam
漏斗牆長度 (ft)	-	-	-	400
通道數	-	-	-	1
反應牆材料	木屑及堆肥	石灰岩	零價鐵	活性碳
反應牆高度 (ft)	14	20	23	-
反應牆長度 (ft)	50	1110	150	-
反應材料量	-	未知	450 ton	1800 lb
反應牆深度 (ft)	1	未知	3 - 26	-
處理效果	Sulfate: 240 - 1900 (mg/L) Fe: 1-91 Ni < 0.1	未知	濃度 < 飲用水 標準	濃度 < 偵測極限
成本 (美元)	30,000	未知	500,000	750,000

參考資料: <http://www.rtfd.org/public/perrmbarr/>

反應性材料費用的估算，首先須了解反應性材料用量，可藉由反應動力配合地下水水流速等特性，進行估算。若以零價鐵為例，可以下式表示 (EPA, 1998)

$$\frac{W}{A} = F \frac{un}{K_1} \ln \left(\frac{P_o}{P} \right)$$

其中 W/A 表示單位水流方向截面積內鐵的用量 (lb/ft^2)

u = 地下水流速

n = 土壤孔隙

K_1 = 反應速率常數

P_o = 污染物初始濃度

P = 污染物流出反應牆濃度

F = 安全係數

一般而言，視反應速率常數 (K_1) 及地下水流速 (u) 而定， W/A 可由 20-1000 lb/ft^2 間產生變化，依 10 個零價鐵整治場址設計資料中之鐵用量顯示，也大約介於 19-850 lb/ft^2 間 (EPA, 1998)。鐵的成本估算則可由鐵的單價再乘以 W/A ，以得到單位污染區面積（指垂直於地下水水流方向之面積）中鐵的成本。

在通道裝設費用部分，一般是以體積進行估算，經由單位面積所需通道的體積方式，再乘以單位即可得到成本數值。一般而言，每一立方英碼約需美金 75-400 元。此部分在整個成本上佔重要的一部分。若將前兩者成本，再加上漏斗部分的裝設費（約每平方英呎 10-25 美元）則總成本估算可用表 5 表示。

表 5 透水性反應牆成本估算表

單元	$W/A = \$50 \text{ lb}/\text{ft}^2$	\$250	\$1000
零價鐵	9	47	188
通道裝置費 (低) ¹	2	12	46
(高) ²	12	58	231
漏斗裝置費 (低) ³	10	10	10
(高) ⁴	25	25	25
總價 (低)	21	69	244
(高)	46	130	444

1. \$1000/yd³; 2. \$200/yd³; 3. \$15/yd³; 4. \$10/yd³。參考資料: Vidic and Pohland (1996)

194 受污染場址現地化學處理方法的介紹

4.2 化學藥劑注入法

依美國地下水整治技術分析中心資料顯示，目前(至 1999 年中為止)氧化劑、還原劑注入法及現地沖洗法中均已有現地的測試結果。其中氧化劑注入法已有多個現場研究，還原劑則僅有一個案例，至於現地沖洗法則有更多計劃已完成或執行中。以下分別討論：

氧化劑注入法的典型案例例如表 6 中，其中過氧化氫 (H_2O_2)、過錳酸鉀 ($KMnO_4$) 及臭氧 (Ozone) 各有二個。由表中可看出，目前已測試的場址，多數為含氯碳氫化合物，並有揮發性有機物及五氯酚、多環芳香烴等。以處理效果而言，三種氧化劑對 VOCs 及含氯碳氫化合物等的去除效果可以達到 90% 以上，對於比較大的分子如五氯酚及 PAHs 等則效果比較不明確。還原劑注入法雖然目前為止只有執行一個案例，但仍有兩個在計劃中，分別是注入連二亞硫酸鹽及硫化氫。在已執行的場址中，經 77,000 公升連二亞硫酸鹽溶液注入處理後，18.5 小時後再將還原溶液抽出。發現在 15 公尺直徑的反應區內，可維持一年以上的還原環境，且鉻酸濃度由 $60\mu g/L$ 降至 $< 8\mu g/L$ 。

在現地沖洗法的部分，依 Roote(1998)對此項技術的現況評估報告中顯示，至 1998 年 11 月止，全美國至少有 64 個現址使用經驗，其中 42 個為模型尺寸 (pilot scale)，22 個為全尺寸 (full scale) 研究。若單以全尺寸商品化場址整治場址而定，目前全美國已有 24 個執行中或完成的計劃。以沖洗液種類而言，全尺寸的商品化場址中，有 5 個使用界面活性劑，若包含示範場 (demonstration site)，則有 35 個使用界面活性劑，8 個使用共溶劑，16 個使用其他沖洗劑；主要目標污染物則以含氯碳氫化合物，DNAPL(重質非水相液體)及 BTEX(苯、甲苯、乙苯及二甲苯)為最多，其餘如石油系碳氫化合物、PAHs、PCBs 及重金屬場址亦均在 10 個以上。表 7 為典型現地沖洗法使用之相關參數及去除效果。由表中可看出，沖洗液體積使用介於 3-12 個孔隙體積間，處理的污染物的效果則視污染物種類而定，但較大分子的污染物（如 PCBs 及 PAHs）仍有較難達到高去除效果的現象。

表 6 現地氧化劑及還原劑注入法建造特性資料

場址	污染物及濃度 (mgL ⁻¹)	化學藥劑	處理/注入方 法	注入時間	處理效果
氧化及還原劑注入法					
能源部氣體擴散廠 Piketon ,俄亥俄州	VOCs	5% H ₂ O ₂ 溶液	土壤混合法	75 mins	70% 破壞
Savannah River Site	DNAPL (272 kg)TCE, DCE	Fenton 反應劑	GeoCleanse	6 days	90% 去除
能源部氣體擴散廠 Piketon ,俄亥俄州	含氯碳氫化物	KMnO ₄	水平井抽出、加藥混合、再由另一水平井注入	1 month	TCE < 5 μg/L
Borden Site, Ontario, 加拿大	TCE: 1200 DCE: 6700 (mg/Kg)	KMnO ₄	-	500 days	99% 去除
乾洗業 , Hutchinson, 堪薩斯州	DCE: 30 – 600 μg/L	Ozone	C-Sparge TM Process	-	91% 去除
工業場址 , Sonoma, 加州	五氯酚: 1800 PAHs: 33000 (mg/Kg)	Ozone	由井注入	1 month	五氯酚: 39-98%PAHs: 67-99.5%去除
還原劑法					
Handford, 華盛頓州	Chromate: 60 μg/L	Dithionite(77,000 L 溶液, 產生之 15m 直徑之反應區)	-	18.5 hr 後抽出, 一年後仍維持厭氧狀態	< 8 μg/L (一年後)

參考資料: Yin and Allen (1999)

化學藥劑注入法的成本視反應物成本、整治目標值、反應物再生可行性、污染物特性及注入方法等因素而定。表 8 為典型注入方法的成本，顯示氧化劑注入法，其成本介於 40-240 美元/Kg 間。一般而言，單價隨藥劑注入量減少及處理深度增加而增加。例如，利用 Fenton 法處理小體積的 NAPL (<1816 公斤)，其單價為美元 220/Kg，但處理更小體積的 NAPL 時 (<454 公斤)，其單價高達美元 1542/Kg (Yin and Allen, 1999)。若考慮現地沖洗法，則文獻建議每一公斤土壤處理成本約為 75-210 美元之間，與其他現地方法，如現地固化穩定化、蒸氣注入及加強生物整治法的處

196 受污染場址現地化學處理方法的介紹

理費用相當 (Roote,1997)。

表 7 現地沖洗法建造特性資料

場址(污染/測試面積)	污染物及濃度 (mgL ⁻¹)	沖洗劑	注入量	注入方式	處理效果
Dupont Site,德州(7.6×10.7m)	CCl ₄ : 1000 mg/L	界面活性劑	12 孔隙體積	地下水抽出與介面活性劑混合、再注入	CCl ₄ : 214 mg/L
GE 場址，密西根州(直徑3m,深 1.5m)	PCBs: 6000 mg/L 油 : 67000 mg/L	界面活性劑	5.7 孔隙體積 + 2.3 孔隙體積	-	10% 去除 + 14% 去除
Quebec,加拿大(1800m ³ 土壤)	含氯碳氫化物 (200,000 mg/Kg)	界面活性劑	-	-	回收 37.6m ³ (50 天)回收 160,000kg (二期)
Quebec,加拿大(4.3×4.3m)	DNAPL (55,000 mg/Kg)	界面活性劑	水: 1.34PV Polymer: 0.9PV 界面活性劑: 0.9PV 水: 1.6PV	-	回收 86%
Traverse City 密西根州	TCE DCE BTEX	界面活性劑	2044 L 溶液	單一 borehole 供注入與抽出	增加 40-90 倍溶解度
木材處理，Laramie,懷俄明州	重油 (93000 mg/L)	界面活性劑 鹼液 Polymer	-	-	95% 去除
空軍基地，猶他州	NAPL (佔 7%孔隙)	共溶劑 70% 乙醇 12% 正戊醇 25% 水	10 孔隙體積	-	主要污染物: >90% 去除 DNAPL: >75% 去除
荷蘭 (6000 m ² , 4-5m 深)	Cd: 5-20 mg/Kg (共約 725 Kg)	0.001M HCl	-	-	大多數樣品 < 2.5 mg/Kg

參考資料: Yin and Allen (1998)

表 8 化學藥劑注入法之成本概要

化學藥劑	注入方法	污染物及濃度	場址大小	成本(美元)
H ₂ O ₂	土壤混合配合 H ₂ O ₂ /空氣注入	TCE, 1,1,1-TCA 及 1,1-DCE:<1- 100mg/kg	0-4.2 M 深	130/M ³
KMnO ₄	土壤混合法	TCE, 1,2-DCE 至 800mg/L	0-7.6 M 深 0-14.3M 深	170/M ³
KMnO ₄	土壤破裂法	TCE ppb~ppm	0.5-5 M 深	40/M ³
KMnO ₄	水平井沖洗	TCE 最高至 800mg/L	7.5-9.5M 深	240/M ³
NaMnO ₄	垂直井回流	TCE 1.5- 2mg/L	7.9-10.4M 深	77/M ³
界面活性劑	-	DNAPL	40X40 M	Θ 576,000

參考資料：Yin and Allen (1999)

五、結論

透水性反應牆及現地化學藥劑注入法，是一類具發展潛力的污染場址整治技術，可用於取代傳統的抽取處理法及土壤氣體抽取法，在更短的時間及更經濟的整治經費情況下，達到整治場址的目的。現有現地整治結果也顯示，該類方法可達一定之處理效果。由於此二類方法包括許多種化學物質選擇方案及施工方式，對於場址施用前，應先詳細瞭解場址地質、水文特性及污染物分布，並配合實驗室或現地小規模實驗，以設計出最佳之處理系統，達到經濟而快速的整治目的。

六、參考文獻

1. Acar, Y. B., Alshawabkeh, A.N. (1993) Principles of Electrokinetic Remediation *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2638-3647.
2. Chapman, S.W., Byerley, B.T., Smyth, D.J.A., Mackay, D.M. (1997). A Pilot Test of Passive Oxygen Release for Enhancement of In Situ Bioremediation of BTEX-

198 受污染場址現地化學處理方法的介紹

- Contaminated Ground Water, *Ground Water Monitoring and Remediation*, Spring, 93-105.
- 3.Chevalier, L.R., Masten, S.J., Wallace, R.B., Wiggert, D.C. (1997) Experimental Investigation of Surfactant-Enhanced Dissolution of Residual NAPL in Saturated Soil, *Ground Water Monitoring and Remediation*, Fall, 89-98.
 - 4.Fountain, J.C. (1998) *Technologies for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source for Zone Remediation*. Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
 - 5.Imhoff, P.T., Gleyzer, S.N., McBride, J.F., Vancho., L.A., Okuda, I., Miller, C.T. (1995) Cosolvent-Enhanced Remediation of Residual Dense Nonaqueous Phase Liquids: Experimental Investigation, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1966-1976.
 - 6.Jafvert, C.T. (1996) *Surfactants/Cosolvents*, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
 - 7.Johnson, T. L., Scherer, M. M., Tratnyek, P. G. (1996) Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2634-2640.
 - 8.Lageman, R. (1993) Electroremediation: Remediations in the Netherlands, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2648-2650.
 - 9.LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. (1994) The Environmental Resources Management Group. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Singapore.
 - 10.O'Hannesin, S.F., Gillham W. (1998) Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 36, 164-170.
 - 11.Roote, D.S. (1997) *In Situ Flushing*, Technology Overview Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
 - 12.Roote, D.S. (1998) *In Situ Flushing*, Technology Status Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
 - 13.Siegrist, R.L., Lowe, K.S., Murdoch, L.C., Case, T.L., Pickering, D.A. (1999) In Situ Oxidation by Fracture Emplaced Reactive Solids, *J. Env. Eng., ASCE*, 125, 429-440.

14. Starr, R. C., Cherry, J. A. (1994) In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System, *Ground Water*, 32, 465-476.
15. Sun, S., Inskeep, W.P., Boyd, S.A. (1995) Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Micelle-Forming Surfactant, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 903-913.
16. Tratnyek, P.G., Johnson T. L., Scherer, M. M., Eykholt, G. R. (1997) Remediating Ground Water with Zero-Valent Metals: Chemical Considerations in Barrier Design, *Ground Water Monitoring and Remediation*, Fall, 108-114.
17. USEPA (1995) In Situ Remediation Technology Status Report: Thermal Enhancements, EPA542-K-94-009.
18. USEPA (1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA-600-R-98-125.
19. Vidic, R. D., Pohland, F. G. (1996) *Treatment Walls*, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
20. Yin, Y., Allen, H.E. (1999) *In Situ Chemical Treatment*, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.

七、整治技術網路資源

1. The Groundwater Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC) :

www.gwrtac.org

該中心由美國 EPA，匹茲堡大學及 Concurrent Technologies Corporation(CTC) 共同成立，主要收集、分析地下水新型整治技術資料並提供許多技術資訊相關報告，可直接由網路上取得。此外，並可藉由該中心網路的聯結，到許多污染場址整治相關網站。

2. The Hazardous Waste Clean-up Information Web Site (CLU-IN): www.clu-in.org

為美國 EPA，Technology Innovation 辦公室成立，提供新型整治技術相關訊。

200 受污染場址現地化學處理方法的介紹

3.Superfund Innovative Technology Evaluation (SITE) Program:

www.nttc.edu/env/epasite.html

此網頁為美國 EPA 所成立，主要提供可供商品化的整治技術資訊。

4.Remediation Technologies Development Forum (RTDF): www.rtdf.org

此網頁提供美國政府及產業界共同發展新技術的相關進展。