

現地化學還原法整治技術及案例介紹

中興工程顧問股份有限公司 邱南毅工程師

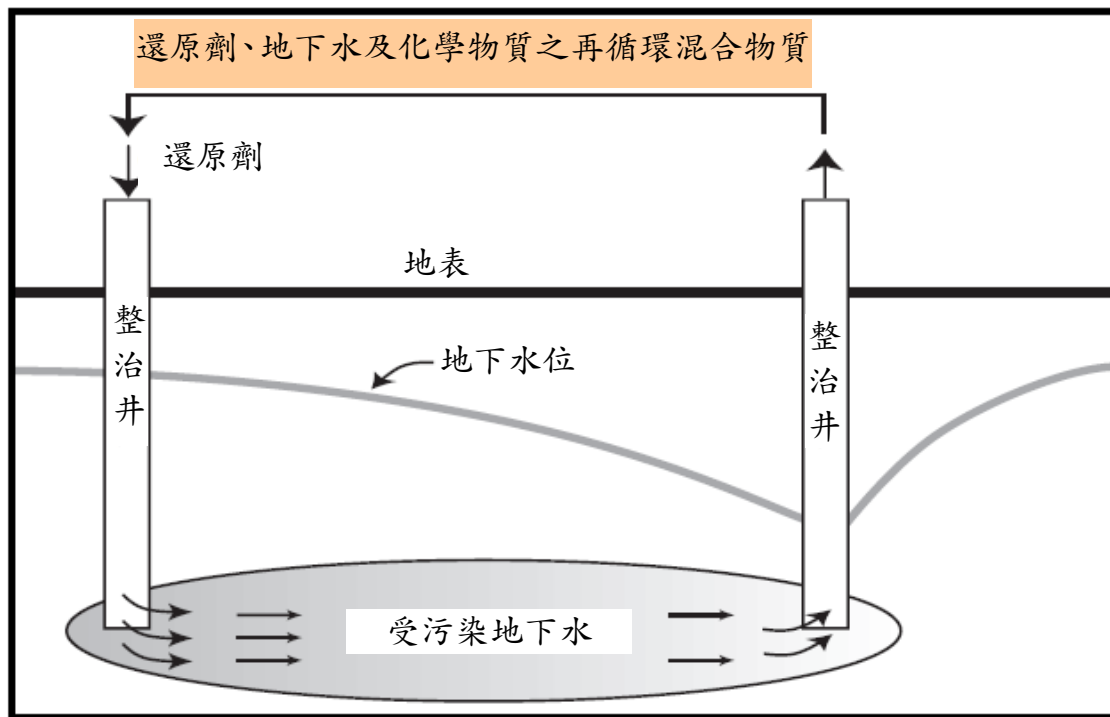
一、前言

現地化學還原法 (In Situ Chemical Reduction, ISCR) 乃利用具有強還原能力之化學物質作為還原劑 (例如零價金屬 Fe^0 及 Zn^0 等)，運用在處理污染場址之土壤及地下水，此法已廣泛應用在土壤及地下水污染整治工作上。

二、原理^[1-4]

現地化學還原法係將還原劑注入或摻進地下環境中，使地下環境中變成還原條件，當污染物流至該區域時使地下水或土壤中的污染物質破壞、降解成較不具危害性的物質，並降解成二氧化碳或較低毒性物質或者形成沉澱 (圖 1)，通常應用於重金屬污染整治處理，例如把六價鉻還原成低毒的及穩定的三價鉻。可能使用的還原劑有溶解態、氣態及膠體態三種。溶解態者如亞硫酸鹽 (sulfite)、硫代硫酸鹽 (thiosulfite)、羥氨 (hydroxylamine) 及連二亞硫酸鹽 (dithionite)，以連二亞硫酸鹽整治效果最好，氣態則有硫化氫，膠體則為零價鐵 (zero-valent iron, ZVI)、零價鋁及零價鋅等零價金屬及二價鐵與黏土之結合。

零價金屬 (例如 Fe^0 及 Zn^0 等) 因具有強還原能力，已被廣泛應用於土壤及地下水污染整治工作上，其中，又以零價鐵最受矚目。近數年來，零價鐵應用於環境整治之技術則更進一步發展至奈米尺度，而以奈米級零價鐵 (nanoscale zero-valent iron; 奈米鐵) 於污染整治上之優勢，則因其粒徑小、比表面積大等獨特性質，使其有效反應位址增加，而大幅提昇其氧化或還原反應速率。



資料修改自：USEPA, A Citizen's Guide to Chemical Oxidation, EPA 542-F-01-013, 2001.

圖 1 現地化學還原法整治示意圖

三、技術適用性、優點與限制^[1, 2, 5]

(一) 適用性

現地化學還原法成本較低，有大規模應用的可能，但是當六價鉻存在於土壤或沉積物顆粒內部時，並不易與還原劑接觸並發生氧化還原反應，因此對於土壤或沉積物顆粒內部六價鉻之去除是化學還原法所面臨之課題。現地化學還原法在適當條件下去除效果通常在數月內可達 80% 以上。現地化學還原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。有相關現地化學還原及氧化法之處理技術種類如表 1 所示。

(二) 優點

1. 適用於處理較廣泛的污染物類型。
2. 現地破壞污染物。
3. 可處理水相、吸附相與非水相的污染物。
4. 在還原電位 (Eh) 狀態下，含氧化合物 (oxidized compounds) 可以快速降解。
5. 相較於其他整治技術，現地化學還原法可能可以降低整治成本。
6. 相較於其他候選整治技術可能具成本競爭優勢。
7. 整治期程較短。

(三) 限制條件

美國環保署。其他限制條件概述如下：

1. 在不同含水層之異質性與反應運移(reactive transport)的差異會造成還原劑傳輸上的問題。
2. 在某些土壤與含水層中，天然可還原物質之還原劑消耗量可能相對偏高。
3. 造成污染物移動的潛在問題。
4. 降低滲透性(造成土壤孔隙阻塞)之潛在問題。

表 1 現地化學還原及氧化法處理技術種類

污染物	反應型態	化學藥劑
重金屬	還原	聯二亞硫酸鹽
含氯碳氫化合物		硫化氫
含氯有機化合物		零價鐵
重金屬、含氯有機化合物、過氯酸鹽、硝酸鹽		奈米鐵
含氯碳氫化合物	氧化	過氧化氫
石油系不飽和化合物		過錳酸鉀
多環芳香烴		臭氧

資料摘自：1.林財富，土壤與地下水整治－污染來源及新型整治方法之介紹。

2.楊金鐘，奈米鐵於現地污染整治之應用，環保，環境友善奈米知識平台，2008

四、整治案例^[6-9]

化學還原法修復鉻污染土壤的示範工程已經在馬歇爾太空飛行中心及華盛頓州 Frontier Hard Chrome 公司完成，該方法也已經在實際工程中得到應用，詳細案例概述如下：

(一) 馬歇爾太空飛行中心 (Marshall Space Flight Center, MSFC)

馬歇爾太空飛行中心為美國太空總署 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 之研究發展中心，位於美國阿拉巴馬州北部亨茨威爾市 (Huntsville) 之陸軍紅石兵工廠 (Redstone Arsenal, RSA) 內。陸軍紅石兵工廠於 1940 年間主要供做大量軍火製造，而在 1949 至 1960 年間則發展火箭及導引飛彈系統；於 1960 年之後，當火箭技術及飛行任務轉移至美國太空總署時，馬歇爾太空飛行

中心則從事太空船及火箭引擎等設計，運用歷史溶劑（historical solvent）大量消耗在火箭引擎測試運作管理上，導致該地之土壤及地下水遭受含氯有機物(cVOCs)污染，場址調查發現污染物主要為 5 種含氯有機物，且有 14 個污染來源區，地下水中之三氯乙烯（TCE）最高濃度為 72,800ug/L。

在污染區（編號 2）之試驗區 SA-2 區域下方地下水中殘留之三氯乙烯已成功運用現地化學還原法整治完成，且達到良好成效。試驗區 SA-2 位於超級基金場址（CERCLA Site MSFC-005）池塘中，此池塘及鄰近土壤殘留許多來自引擎清理過程中所使用之三氯乙烯，在試驗區 SA-2 地下亦發現有未爆彈(unexploded ordnance, UXO)之存在，導致在試驗操作和設計上必須非常謹慎。在最高污染濃度之地下水地區，所有地表下污染物必須藉由注入點位及固定式地下水監測井注入零價鐵泥漿才可以清除完成，如圖 2 所示。

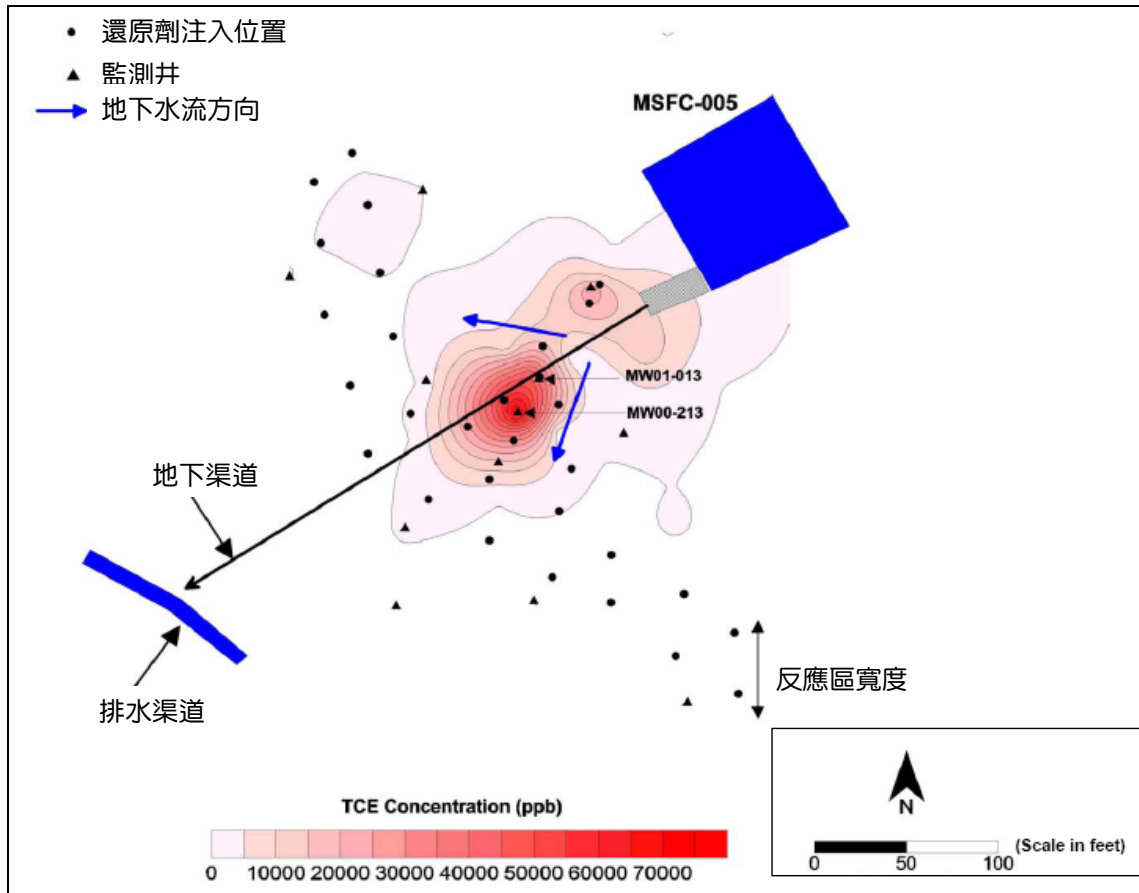
從 2000 年 7 月至 2002 年 3 月期間，試驗區 SA-2 之兩個監測井之三氯乙烯濃度分別減少達 52% 及 90，因此馬歇爾太空飛行中心決定進行每年一季一次的地下水監測，以評估地下水污染的潛在現況。一般而言，試驗注入之零價鐵泥漿所需費用為每磅 27 美元，而實際現地試驗發現，運用在試驗之費用大約為總經費的 70%，相當於試驗注入之零價鐵泥漿所需費用為每磅 19 美元。

（二）美國 Frontier Hard Chrome 公司超級基金場址（Frontier Hard Chrome（FHC）Superfund Site）

Frontier Hard Chrome 公司位於美國華盛頓州南方的溫哥華（Vancouver）大城，1958 年至 1983 年間，主要從事鉻電鍍製程，於 1983 年之後，該場址則出租供做金屬商店使用。此場址主要由鉻電鍍製程排放之廢水導致土壤及地下水污染，土壤中之鉻濃度最高達 7,500mg/kg，而地下水中則達 300,000g/L；1983 年 9 月，Frontier Hard Chrome 公司場址列入國家優先整治名單（National Priorities List, NPL）。最後該場址則選擇現地氧氣還原反應處理（In Situ Redox Manipulation, ISRM）整治該場址之土壤及地下水污染問題。在 2003 年 1 月至 9 月間，改善行動則針對三方面進行：（1）移除地面建築物，設置 ISRM 處理牆（treatment wall），以及來源區整治作業；（2）使用 ECOBOND® 硫處理試劑用處理受污染來源區土壤，使六價鉻變成三價鉻；（3）ISRM 處理牆（treatment wall）用以處理從污染來源區遷移的鉻。

污染來源區之土壤大約有 20,962 立方英尺，受污染之地下水量則有 185,000 加侖，在土壤中之鉻濃度從最高值 7,500mg/kg 降至檢測極限值以下（<5mg/kg），在地下水中之鉻濃度則從 300,000g/L 降至 800g/L 以下，而在 ISRM 整治牆之地下水鉻濃度從 300,000g/L 更降低到 25g/L。

針對污染來源區土壤之處理總成本及 O&M 成本分別為 398,000 及 202,1500 美元（土壤整治費用約為每一立方碼 124 美元），針對整治牆總成本及 O&M 成本則分別為 350,300 及 679,700 美元（土壤整治費用約為每一平方英尺 330 美元）。



資料來源：USEPA, Cost and Performance Summary Report In Situ Chemical Reduction at the Marshall Space Flight Center, Source Area 2, Huntsville, Alabama, June 2003.

圖 2 SA-2 試驗區配置圖



資料來源：USEPA, Frontier Hard Chrome Cleanup Completed, environmental fact sheet, November 2003.

圖 3 Frontier Hard Chrome 公司超級基金場址整治完成之現況圖

五、參考文獻

1. 林財富，土壤與地下水整治－污染來源及新型整治方法之介紹，<http://www.dyu.edu.tw/~yiching/GPW/reference/>。
2. 劉華良、王曉蓉、周徐海、張志、蔣佳良，鉻污染土壤/沈積物的修復技術研究發展，環境污染與防治，網路版，第 5 期，2005 年 8 月。
3. USEPA, A Citizen's Guide to Chemical Oxidation, EPA 542-F-01-013, 2001.
4. 楊金鐘，奈米鐵於現地污染整治之應用，環保，環境友善奈米知識平台，2008，http://sta.epa.gov.tw/cooperation/nanotech/KM/main/nano_knowledge.aspx。
5. 經濟部工業局，土壤及地下水污染預防與整治技術手冊－石油碳氫化合物，2007。
6. Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable, Abstracts of Remediation Case Studies, Volume 7, EPA 542-R-03-011, 2003.
7. Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable, Abstracts of Remediation Case Studies, Volume 9, EPA 542-R-05-021, 2005.
8. USEPA, Cost and Performance Summary Report In Situ Chemical Reduction at the Marshall Space Flight Center, Source Area 2, Huntsville, Alabama, June 2003.
9. USEPA, Frontier Hard Chrome Cleanup Completed, environmental fact sheet, November 2003.