



計畫中文摘要

化學反應速度快，反應條件較容易營造、控制。對於異質性高，低滲透性地質環境，現地化學處理容易搭配地工技術，克服低滲透性地質傳輸的問題。因此，本計畫以目前國內含氯有機物污染場址最常見的污染物四氯乙烯、三氯乙烯做為標的污染物，篩選對氯烯類污染物具有分解能力之化學還原劑、氧化劑，探討化學還原法及化學氧化法對各種污染物之分解效率，依據試驗結果，整合最佳之化學分解反應途徑，開發現地化學還原-氧化串聯整治技術。針對低滲透性地質，探討各種污染物之入滲及溶出行為，提供低滲透性土壤地下水污染整治強度與整治工法設計參考。

研究結果顯示，過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯有最佳的去除效率，且反應速率甚快，在2個小時內幾乎可以完成。雖然在學理上，對於含氯數較高的四氯乙烯、三氯乙烯適合採用還原脫氯的方法。但本研究所選擇的二種還原劑多硫化鈣、硫代硫酸鈉其對四氯乙烯、三氯乙烯之反應分解速率皆較氧化劑過錳酸鉀慢，因此，建議可以單一採用過錳酸鉀進行氧化反應。雖然多硫化鈣對於四氯乙烯、三氯乙烯也有不錯的解能力，但其反應速率比較慢，可能需要尋找適當的催化劑，加速反應的進行。

目前對於四氯乙烯、三氯乙烯污染場址，在現地比較常應用之化學氧化劑以過硫酸鈉及過氧化氫較常使用，但從研究結果顯示，這兩種氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯之分解速率較慢。過硫酸鈉透過鐵的催化作用，雖然效率有提升，但仍不及過錳酸鉀。

過錳酸鉀與四氯乙烯、三氯乙烯反應後產生二氧化錳，一般認為在現地使用時會造成土壤孔隙的阻塞，此部分為需要克服的地方。針對低滲透地質，過錳酸鉀可透過土壤混合(soil mixing)技術，將土壤與過錳酸鉀充分攪拌，可增加接觸反應的機會，提升處理效率。但，此部分需有地工技術的搭配，未來可以透過現地試驗評估其效益。

關鍵字：氯烯類；化學還原；化學氧化；低滲透性



ABSTRACT

The chemical reaction is fast, and the reaction conditions are easier to create and control. For geological environments with high heterogeneity and low permeability, in-situ chemical treatment is easy to match geotechnical technology to overcome the problem of low permeability geological transmission. Therefore, this project uses tetrachloroethylene, trichloroethylene, and its dechlorinated derivatives, dichloroethylene and vinyl chloride as the target pollutants. Screening chemical reducing agents and oxidants that have the ability to decompose chlorinated organic compounds. Evaluate the decomposition efficiency of chemical reduction and chemical oxidation on various pollutants. Based on the test results, the best chemical decomposition reaction program is integrated. For low permeability geology, the infiltration and dissolution behavior of various pollutants are discussed. The infiltration efficiency of the remediation agent in low-permeability soil was studied. It can be used as a reference for designing the intensity and regulation of groundwater pollution in low-permeability soils.

Research results show that potassium permanganate has the best removal efficiency for tetrachloroethylene and trichloroethylene, and the reaction rate is very fast, which can be almost completed within 2 hours. Although theoretically, it is suitable to adopt reductive dechlorination methods for tetrachloroethylene and trichloroethylene with higher chlorine content. However, the two reducing agents selected in this study, calcium polysulfide and sodium thiosulfate, have a slower reaction and decomposition rate for tetrachloroethylene and trichloroethylene than the oxidant potassium permanganate. Therefore, it is recommended to use potassium permanganate alone. Carry out oxidation reaction. Although calcium polysulfide also has good decomposing ability for tetrachloroethylene and trichloroethylene, its reaction rate is relatively slow, and it may be necessary to find a suitable catalyst to accelerate the reaction.

At present, for sites contaminated with tetrachloroethylene and trichloroethylene, sodium peroxysulfate and hydrogen peroxide are the more commonly used chemical oxidants in the field. However, these two oxidants have slower decomposition rates for trichloroethylene and tetrachloroethylene. Although the efficiency of sodium permanganate is improved through the catalytic effect of iron, it is still not as good as potassium permanganate.

Potassium permanganate reacts with tetrachloroethylene and trichloroethylene to produce manganese dioxide, which is generally believed to cause clogging of soil pores when used on site. For low-permeability geology, potassium permanganate can be thoroughly mixed with the soil through soil mixing technology, which can increase the chance of contact reaction and improve the treatment efficiency. However, this part needs to be matched with geotechnical technology, and its benefits can be evaluated through field trials in the future.

Keywords : chlorinated organic; chemical reduction; chemical oxidation; low permeability



一、前 言

土壤及地下水受含氯有機物污染，目前國內所公告列管的場址共有一百多處，其中整治場址約有五十多處，包括國內最早公告的美國無線電公司 RCA 桃園廠(2004 年公告)、臺中潭子加工出口區 (2011 年)、漢翔公司台中一廠區 (2011 年)；嘉義縣秀和(2011 年)、鑫榮(2014 年)；台南的生達製藥(2014 年)、台灣多代(2012 年)、潤江(2014 年)、惠光(2011 年)、新力美(2011 年)；以及高雄的台塑仁武廠(2010 年)等等如表 1-1 所列。污染物以四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯、二氯乙烷、二氯甲烷、氯苯等最為常見。

表1-1.國內列管含氯有機化合物污染整治場址

縣市別	場址名稱	公告整治場址日期	土壤/地下水污染物
臺南市	桃園 RCA	2004/03/19	四氯乙烯;三氯乙烯; 1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	國慶化學	2014/09/10	氯苯;1,4-二氯苯;1,2-二氯乙烷
	功學社一廠	2011/12/14	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烷
	錦明實業	2015/04/27	四氯乙烯;三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烷
	翊呈公司	2015/05/07	三氯乙烯
	東陽觀音廠	2015/12/31	三氯乙烯
	臺灣永光三廠	2016/12/09	氯苯
	佶鼎觀音廠	2018/12/19	二氯甲烷
	嘉發幼獅二廠	2017/02/15	三氯乙烯
	台灣富士全錄	2019/01/30	三氯乙烯;1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	昇榮二廠	2018/09/25	二氯甲烷
	龍定旺觀音廠	2018/11/14	二氯甲烷
新竹縣	華淵電機	2015/04/30	四氯乙烯;三氯乙烯;1,1-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烷;1,1,1-三氯乙烷
苗栗縣	台氣頭份廠	2006/03/27	四氯乙烯;三氯乙烯; 1,1-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烷;反-1,2-二氯乙烷;氯乙烯; 1,2-二氯乙烷;氯甲烷;
	國泰塑膠竹南廠	2016/03/16	氯乙烯
	虹銘公司	2015/09/03	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烷;氯乙烯
	台灣保來得	2018/04/16	三氯乙烯
	中油鐵砧山礦場	2019/08/30	二氯甲烷



表1-1.國內列管含氯有機化合物污染整治場址(續)

臺中市	北屯區景美段	2011/08/31	三氯乙烯
	潭子加工出口區	2011/11/08	三氯乙烯
	漢翔台中一廠	2012/02/21	三氯乙烯
	三晃公司	2014/11/10	四氯乙烯;三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯; 氯苯;1,4-二氯苯
	興農王田廠	2012/03/13	氯苯;1,2-二氯乙烷;二氯甲烷
彰化縣	金順利公司	2011/08/19	三氯乙烯
	冠保企業社	2011/08/19	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯
	虹貿實業公司	2012/12/10	三氯乙烯
	景大工業公司	2013/01/11	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	強新電工公司	2015/06/02	四氯乙烯;三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯
	景二金屬公司	2014/07/08	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯
	峻清企業社	2015/12/24	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯;二氯甲烷
	慶川企業社	2015/11/05	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯
	宏達公司	2015/11/10	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯
	志成五金工廠	2015/12/03	三氯乙烯:
	彰化市古夷段	2016/02/25	四氯乙烯;三氯乙烯;1,1-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯;二氯甲烷:
嘉義縣	秀和公司	2011/09/15	四氯乙烯;三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯
	鑫榮機械公司	2014/01/24	三氯乙烯;1,1-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;二氯甲烷
臺南市	統一精工小北站	2007/11/19	三氯乙烯;氯乙烯
	生達製藥二廠	2014/01/27	1,2-二氯乙烷;氯乙烯;二氯甲烷
	台灣多代公司	2012/11/16	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯; 1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	閩江公司	2014/04/28	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯
	統懋新市總廠	2018/08/15	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯; 1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	惠光公司	2011/09/13	三氯乙烯;1,2-二氯乙烷;氯苯;氯乙烯
	新力美新化廠	2011/09/13	氯仿;1,2-二氯乙烷;二氯甲烷;氯乙烯



表1-1.國內列管含氯有機化合物污染整治場址(續)

高雄市	光陽路竹廠	2017/05/22	1,2-二氯乙烷;1,1-二氯乙烯;氯乙烯
	台亞岡山加油站	2015/11/30	二氯甲烷
	中鋼碳素公司	2016/02/15	氯乙烯
	前鎮區興邦段	2017/12/04	四氯乙烯;三氯乙烯;氯乙烯
	中油林園廠	2012/12/21	四氯化碳
	台塑仁武廠	2010/04/28	四氯乙烯;三氯乙烯;1,1-二氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;氯乙烯;四氯化碳;氯仿;1,2-二氯乙烷;1,1,2-三氯乙烷;二氯甲烷
	綠大實業公司	2011/11/17	三氯乙烯;順-1,2-二氯乙烯;1,2-二氯乙烷

國內對於含氯有機物污染場址整治技術的應用，分為物理性、化學性及生物性的整治工法。早期以物理性的抽出處理(Pump & Treat)、土壤氣體萃取法(SVE)搭配氣提法(AS)為主；後續有奈米零價鐵還原方法(NZVI)、現地化學氧化法(ISCO)、雙相、多相萃取法(DPE、MPE)、地下水循環井(GCW)，以及加強式生物還原脫氯(ERD)等工法的推出。奈米零價鐵還原技術在西元 2000 年前後備受關注，其對含氯有機物具有相當高的還原能力。但，奈米零價鐵灌注到地下環境傳輸距離相當短，所能影響的範圍相當有限，以及反應性無法持久等問題，因此後續較少被應用。目前國內含氯有機物污染場址普遍應用之改善策略，針對高濃度污染區域，優先以物理性抽出處理工法如抽出處理法(Pump & Treat)、地下水循環井(GCW)、土壤氣體萃取搭配空氣曝氣法(SVE/AS)、雙相萃取法(DPE)、多相萃取法(MPE)為主；低濃度區域大都採用加強式生物還原脫氯技術(ERD)，少數使用現地化學氧化(ISCO)技術。

在過去將近二十年的時間，國內積極推動土壤及地下水污染的改善。但，回顧這段時間的改善成果，國內含氯有機物污染場址整治成功的案例卻屈指可數。以美國無線電公司 RCA 桃園廠為例，RCA 於 1994 年發現污染，1996 年開始著手整治，執行期間歷經三次計畫變更，至今(2019 年)經過 23 年的整治，仍無法達到改善目標。整治成效不彰之原因除了含氯有機污染場址本身污染物分布不易掌握外，場址地質異質性高，吸附於低滲透性粉黏土的污染物整治工法無法接觸，污染物濃度持續緩慢釋出為另一主要原因。

台灣位處地質破碎帶，地下環境不均質性相當高，不同土壤質地夾雜互層，卵礫石、砂質層中夾雜粉土、粉黏土或黏土層，不論是物理性、生物性或化學性的整治工法，皆容易產生優勢流徑，無法傳遞到粉土、粉黏土或黏土等這些低滲



透性土壤中，導致改善成效無法遍及所有污染範圍，低滲透性的粉黏土層污染物無法移除，隨著時間再緩慢釋出，導致地下水污染整治遲遲無法達到改善目標。

因此，面對台灣地質異質性高的特性，當地質中存在低滲透性的粉土、粉黏土或黏土層時，無論採用物理性、生物性或化學性的整治工法，皆必須先掌握污染物從低滲透性土壤溶出速度，才能有效發揮改善功效。目前國內在含氯污染場址的整治，欠缺各種低滲透性地質土壤中各種含氯有機物溶出速率之了解，以至於經常可以看到努力抽水結果，耗用大量能源、產出大量廢水，但所移除的污染物卻相當有限。若能掌握污染物的溶出速率，調整抽水頻率，可以減少能源消耗，以及廢水處理費用，提升整治成效，落實綠色整治。相同的，多數生物性、化學性的脫氯、分解反應主要發生於土壤液相中，對於加強式生物還原脫氯技術、現地化學氧化還原技術的應用，除了必須掌握污染物的溶出速率外，藥劑必須入滲到土壤孔隙液相中與污染物反應，才能發揮功效。因此除了必須掌握污染物溶出速率，也必須了解藥劑在低滲透性土壤中傳輸入滲速率，藉此調整加藥劑量，避免過量注藥隨地下水流失浪費。對於藥劑入滲緩慢的情形，則需透過輔助工法如土壤攪拌技術(soil mixing)，增加污染物與藥劑接觸的機會，才能使整治工法發揮作用。

近年國內外對於含氯有機物之加強式生物還原脫氯技術有相當多的研究，從脫氯菌的篩選、育種，以及提供微生物營養的藥劑包括大豆油、糖蜜、乳酸鈉等等，研究成果卓著。但，生物還原脫氯技術要能發揮作用需同時具備三個條件：1.需要有足夠的微生物活性，一般微生物細胞數量要大於 10^4 cells/mL 以上；2.需提供生物生長所需的營養物質；3.須提供微生物生長適合的環境，一般需維持在厭氧環境。生物還原脫氯反應速率較慢，對於異質性高，低滲透性地質環境，微生物、營養基質難以均勻擴散，要同時滿足生物還原脫氯所需的三個條件，困難度極高。此外，生物還原脫氯反應對氯乙烯的還原能力較弱，常會造成氯乙烯的累積。因此，加強式生物還原脫氯技術在現地應用結果成效多不如預期。

相對於生物反應，化學反應一般速度較快，反應條件較容易營造、控制。對於異質性高，低滲透性地質環境，現地化學處理搭配土壤攪拌技術，可克服低滲透性地質傳輸的問題。

Tabata et al. (2013)研究指出，多硫化鈣(calcium polysulfide)具有強的還原脫氯能力，可以對戴奧辛類化合物如 polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)、polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)以及多氯聯苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)產生顯著還原脫氯反應。研究同時指出，重金屬對於多硫化鈣之還原脫氯反應可能具有催化的潛力。因此，研究者嘗試將自製之多硫化鈣與四氯乙烯、三氯乙烯進行反應，初步試驗結果顯示，多硫化鈣確實有降低四氯乙烯、三氯乙烯



濃度的功效，具有發展做為含氯有機污染物還原整治藥劑的潛力。因此，本研究將深入探討多硫化鈣及其衍生物硫代硫酸根對氯烯類污染物包括：四氯乙烯、三氯乙烯及其衍生物二氯乙烯、氯乙烯之還原脫氯能力，了解反應機制；並與常用化學氧化劑之反應性相比較，整合化學還原、氧化反應，建立最佳分解氯烯類污染物之條件，開發含氯有機物現地化學改善技術。



二、研究目的

針對目前含氯有機污染場址污染整治所面臨的困境，本研究擬開發現地化學還原-氧化串聯技術，透過實驗室的先導試驗建立各種化學還原劑、化學氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯之化學還原、化學氧化反應速率，以及最佳反應條件，結合化學還原與化學氧化之最佳反應條件，串聯搭配應用，達到徹底完整分解污染物的成效。另外，針對低滲透性土壤質地，探討不同污染條件下，污染物之溶出速率；以及各種還原劑、氧化劑在低滲透性土壤之入滲、反應能力。藉此掌握污染物及藥劑在低滲透性土壤中之傳輸機制，才能提出有效解決低滲透性地質整治困難的問題。研究內容包括如下：

- [1] 探討化學還原劑多硫化鈣及其衍生物硫代硫酸鹽對含氯有機化合物包括四氯乙烯、三氯乙烯及其還原脫氯產物二氯乙烯、氯乙烯之還原分解能力，並建立最佳反應條件。
- [2] 探討化學氧化劑包括過氧化氫、過硫酸鹽或過錳酸鉀等對四氯乙烯、三氯乙烯及還原脫氯產物二氯乙烯、氯乙烯之氧化分解能力。
- [3] 整合化學還原、化學氧化方法，開發四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯等氯烯類污染物之化學整治技術。
- [4] 探討不同濃度四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯等污染物，在不同滲透性土壤之溶出速率。
- [5] 探討各種改善藥劑在低滲透性土壤之入滲、傳輸能力，及化學藥劑對低滲透性土壤中含氯有機物之分解能力。

本計畫透過實驗室先導試驗，建立各種化學還原劑、氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯之反應速率，以及最佳反應條件。透過化學還原、化學氧化反應之串聯搭配，使四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯之處理獲得最完整、最徹底的分解，並獲得最佳操作條件。針對各種含氯污染物以不同質地土壤調配成不同濃度之污染土壤，透過溶出試驗，了解不同條件下、不同質地土壤各種污染物之溶出速率，對於物理性的抽出處理技術，此結果可提供抽水、抽氣頻率之參考，降低能源的損耗，以及廢氣、廢水的處理成本，達到綠色整治的精神。對於生物性、化學性的處理技術，此結果可做為加藥劑量之參考，避免過多的注藥量隨地下水流失造成浪費。透過藥劑在低滲透性土壤之入滲試驗，可評估低滲透性地質注藥之成效，以及是否需要輔助工法如高壓灌注法、土壤攪拌工法之參考。



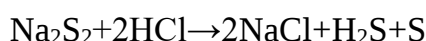
三、文獻探討

3-1 多硫化鈣特性

多硫化物(polysulfide)係指含多硫離子的化合物，一般以 MS_x 表示， x 值在2~6之間，一般 x 值越高，多硫化物的顏色越深，可由黃色加深到紅色。常見的有多硫化鈣，是農藥的主要成分；多硫化銨用作殺蟲劑和分析試劑；多硫化鈉用於製造聚硫橡膠和硫化染料。文獻上(Chrysochoou and Ting, 2011；Moon et al., 2008；Chrysochoou et al., 2010、2012；Wazne et al., 2007)用於六價鉻還原穩定之多硫化物主要以多硫化鈣為主。多硫化鈣一般可以生石灰、硫磺粉及水混合加熱製作，因此稱為石灰-硫磺合劑，簡稱石硫合劑，是農業上經常使用的一種天然殺菌劑。石硫合劑中以五硫化鈣(CaS_5)成分所佔的比例最高。

多硫化鈣，為深紅色透明液體，有硫化氫氣味，可溶於水，呈強鹼性，對皮膚和金屬有腐蝕作用。其鹼性狀可侵蝕害蟲表皮蠟質層，因此能殺死蟬、螨、介殼蟲及其卵。存留在作物表面上的多硫化鈣，與空氣中的氧和二氧化碳作用下形成硫磺微粒，氣化產生硫蒸氣，可干擾病原菌或害蟲呼吸過程中氧的代謝而起毒殺作用。主要用於防治多種白粉病、麥類鏽病、果樹的黑星病、炭疽病、縮葉病和紅蜘蛛、粉蚧、銹壁虱、薊馬、矢尖蚧、桑蚧等，也可用於防治畜禽寄生蟎(台灣 Wiki)。

金屬多硫化物與酸作用時析出硫，反應如下所示，可用於鑑定多硫化物。多硫化物遇空氣易生成游離的硫磺和硫酸鈣，因此須密封貯存。

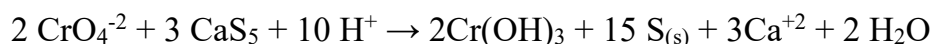


目前國際期刊文獻包括 Chrysochoou and Ting(2011)、Moon et al.(2008)、Chrysochoou et al.(2010)、(2012)、Wazne et al.(2007)等，將多硫化鈣用於六價鉻還原穩定試驗，研究中之多硫化物主要都是來自於美國 Best Sulfur Products (BSP Cascade)之產品。Best Sulfur Products 公司所生產之多硫化鈣含有29%(重量比例)之五硫化鈣。

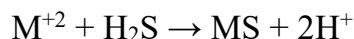
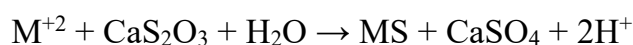
多硫化物具揮發性，在水溶液中或暴露在空氣中其性質不穩定(Chrysochoou and Ting, 2011；Dahlawi and Siddiqui. 2016)。研究指出，多硫化鈣只有在高濃度時具有較高的穩定性，當硫離子濃度低2 g/L 時，在10天左右會形成硫微粒沉澱。製備合成的多硫化鈣，多硫化鈣含量重量比大約在2.5–12%，硫含量大約在0.2–9.2%。研究者之研究經驗發現，多硫化鈣存放時間較長，其反應性較差。



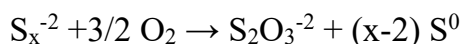
多硫化鈣之主要成分為五硫化鈣 (CaS_5)，五硫化鈣是一種強還原劑，也是一種鹼劑，其水溶液之 pH 值大約在 11~12 之間。將五硫化鈣水溶液添加到六價鉻污染的土壤或地下水中，五硫化鈣在厭氧環境下與六價鉻接觸後可產生還原反應，六價鉻可被還原成三價鉻，形成氫氧化鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉澱物或更穩定的礦物態，反應如下列反應方程式所示(Wazne et al., 2007；Chrysochoou and Ting, 2011)。



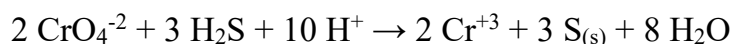
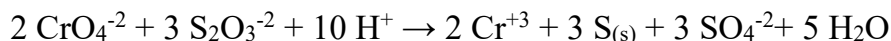
Yahikozawa et al. (1978)指出水中的重金屬離子包括： Cd^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Hg^{+2} 等，亦可與多硫化鈣反應所產生的 H_2S 、 CaS_2O_3 反應，產生沉澱物去除，主要反應如下：



在好氧環境中時，多硫化物會進行氧化反應，硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)是主要產物之一，反應如下所示(Avrahami and Golding, 1968；Chrysochoou and Ting, 2011)：

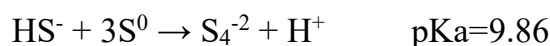
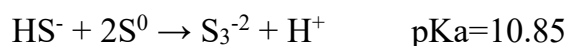
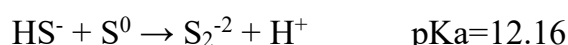


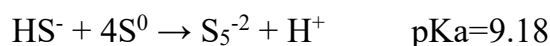
硫代硫酸根也是一種還原劑，Buisman et al. (1990)及 Yahikozawa et al. (1978)指出硫代硫酸根也具有還原六價鉻的能力；Aratani et al. (1978)指出硫代硫酸鈣及硫化氫也具有還原六價鉻成三價鉻的能力，其反應如下所示：



Dhawale (1993)指出多硫化物中硫代硫酸根的含量比例與溶液中之含氧量及 pH 值有關。Chrysochoou and Ting (2011)研究指出，當溶液 pH 值增加時越有助於硫代硫酸根的形成，當 pH 值為 6 時溶液中主要之物種為 S^{2-} ；pH 值為 7 時溶液中主要之物種為 S^{2-} 和硫代硫酸根；pH 值為 8 時溶液中主要之物種只有硫代硫酸根。

Chrysochoou and Ting (2011)指出多硫化物在水溶液中是易揮發且不穩定的，大部分長鏈的多硫化物在高 pH (pH > 9) 的情況下才容易穩定 (Gun et al., 2004)，當 pH 值低於 pKa 值時會分解成較短鏈的物種的。各種多硫化物之 pKa 值如下所示 (Chrysochoou and Ting, 2011；Chen and Morris, 1972；Maronny, 1959)：





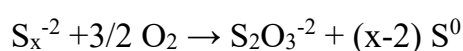
Kamyshny et al.(2004)研究指出，在 pH 值12的情況下，多硫化物中只有10%左右的總硫，其中五硫化物約佔6%；六硫化物約佔4%；其它硫化物物種約佔1%不到。當 pH 值低於8的情況下， HS^- 及 H_2S 為主要物種。

以多硫化鈣進行土壤及地下水六價鉻污染整治，文獻上多以29%的多硫化鈣水溶液進行使用，Chrysochoou et al.(2010)以多硫化鈣處理電鍍廠鉻污染土壤，使用1~2倍化學計量的多硫化鈣進行處理。pH 從原先的6.0迅速上升到11.5左右，經過1年 pH 值大約回降到8-8.5左右。以1倍化學計量的多硫化鈣進行處理，其維持高還原環境的時間大約21天；以2倍化學計量的多硫化鈣進行處理，其維持高還原環境的時間大約180天。

多硫化鈣對於六價鉻的穩定作用受到地質環境的含氧量、pH 以及六價鉻的型態所影響。環境中亞鐵離子的存在也會影響多硫化鈣的還原能力。然而，多硫化鈣在地下環境的施用可能造成 Mn、As 的還原，增加移動性。多硫化鈣除可應用於六價鉻的污染整治，Wazne et al.(2007)指出多硫化鈣也可以用來處理其他重金屬如應用在地下水鎳的污染整治，硫離子可與鎳離子結合形成硫化鎳沉澱物，有助於穩定地下水中的鎳離子。

Tabata et al. (2013)研究指出，多硫化鈣(calcium polysulfide)具有強的還原脫氯能力，可以對戴奧辛類化合物如 polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)、polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)以及多氯聯苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)產生顯著還原脫氯反應。研究者近年自製多硫化鈣，應用於地下水重金屬污染整治，研究結果顯示，多硫化鈣對重金屬六價鉻及鉛具有相當好的還原穩定能力。施用多硫化鈣可迅速降低水溶液的溶氧及氧化還原電位，如圖1所示。去離子水初始溶氧5.7 mg/L，添加多硫化鈣體積比400分之一時，溶氧可接近0。去離子水初始氧化還原電位約180 mV；添加多硫化鈣體積比1000分之一時，氧化還原電位可降至-300 mV 以下；添加體積比400分之一時，氧化還原電位可降至-450 mV 以下，具有相當高的還原能力。

Avrahami and Golding (1968)、Chrysochoou and Ting (2011)研究指出，在好氧環境中，多硫化鈣會產生氧化反應，形成硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)，硫代硫酸根也是一種還原劑。



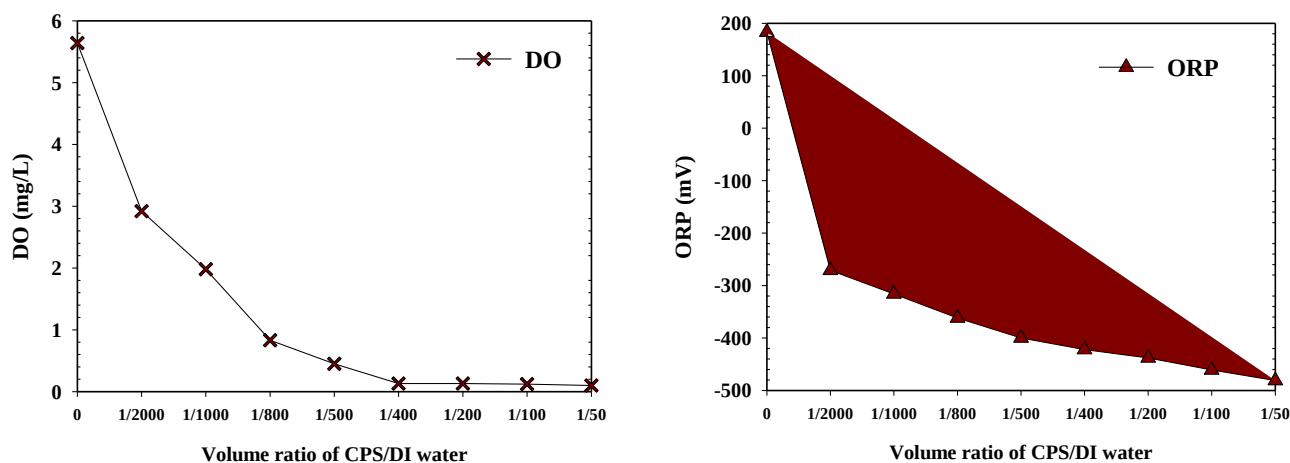


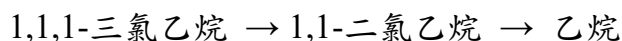
圖3-1. 多硫化鈣施用量對水質溶氧及氧化還原電位之影響

3-2 氯烯類污染物特性

含氯有機污染物現地化學處理技術包括化學氧化法及化學還原法。現地化學氧化法對於氯烯類污染物之反應性較氯烷類高。透過碳雙鍵的破壞可將氯烯類分解成二氧化碳、水及氯鹽。常見之氧化劑包括過錳酸鉀、過氧化氫、臭氧、過硫酸鹽等等。以過錳酸鉀為例，其對四氯乙烯之氧化反應如下：



對於含氯數較高之有機物如四氯乙烯、三氯乙烯，採用化學還原反應可容易達到脫氯反應，產生無害性烯類、烷類。反應如下：



過去對於四氯乙烯、三氯乙烯之化學還原脫氯反應，最受關注之還原劑為零價金屬，主要以零價鐵為主。但從現地應用經驗顯示，零價鐵、或是奈米零價鐵在現地注入後之傳輸範圍相當有限，影響半徑相當小，反應性無法持久，整治成效不彰，且會有阻塞情形。因此，後續較少被應用。

近年國內外對於含氯有機物之加強式生物還原脫氯技術有相當多的研究，從脫氯菌的篩選、育種，以及提供微生物營養的藥劑包括大豆油、糖蜜、乳酸鈉等



等，研究成果卓著。但，生物還原脫氯技術要能發揮作用需同時具備三個條件：

1. 需要有足夠的微生物活性，一般微生物細胞數量要大於 10^4 cells/mL 以上；
2. 需提供生物生長所需的營養物質；
3. 須提供微生物生長適合的環境，一般需維持在厭氧環境。

生物還原脫氯反應速率較慢，對於異質性高，低滲透性地質環境，微生物、營養基質難以均勻擴散，要同時滿足生物還原脫氯所需的三個條件，困難度極高。此外，生物還原脫氯反應對氯乙烯的還原能力較弱，常會造成氯乙烯的累積。因此，加強式生物還原脫氯技術在現地應用結果成效多不如預期。



四、研究方法及步驟

本計畫以目前國內含氯有機物污染場址最常見的污染物四氯乙烯、三氯乙烯以及其還原脫氯衍生物二氯乙烯及氯乙烯做為標的污染物，探討化學還原法及化學氧化法對各種污染物之分解效率，依據試驗結果，整合最佳之化學分解反應途徑，串聯成整治技術。針對低滲透性土壤，探討各種污染物之入滲及溶出行為，並針對整治藥劑在低滲透性土壤之入滲效率進行研究，提供低滲透性土壤整治強度與整治工法設計參考。研究方法詳細規劃如下：

4-1. 化學還原劑、氧化劑對含氯有機化合物之分解能力

4-1-1 製備多硫化鈣

多硫化物(polysulfide)係指含多硫離子的化合物，一般以 MS_x 表示， x 值在2~6之間，一般 x 值越高，多硫化物的顏色越深，可由黃色加深到紅色。透過前期計畫之研究成果，本研究以硫磺、生石灰、水之添加比例，包括2：1：10製備多硫化鈣。

4-1-2 化學還原劑對含氯有機化合物之氧化分解能力

- (1) 針對四氯乙烯、三氯乙烯參考地下水管制標準，以試劑水配製100~1000倍管制標準濃度，約5~50 mg/L 進行試驗。

表4-1. 各種標的污染物之第二類地下水管制標準

管制項目	四氯乙烯	三氯乙烯	順-1,2- 二氯乙烯	反-1,2- 二氯乙烯	1,1- 二氯乙烯	氯乙烯
第二類管制 標準(mg/L)	0.05	0.05	0.7	1.0	0.07	0.02

- (2) 選擇多硫化鈣、硫代硫酸鹽做為還原劑。多硫化鈣以生石灰、硫磺自行配製，硫代硫酸鹽以試藥級硫代硫酸鈉或硫代硫酸鈣做為試驗藥劑。先以試劑水試驗兩種還原劑多硫化鈣、硫代硫酸鹽添加比例對水質參數



DO、ORP、EC 及 pH 之影響。

- (3) 依前項試驗結果，選擇水質參數 DO、ORP 產生顯著變化之還原劑添加劑量，探討不同反應時間12 hr~120 hr，標的污染物分解率之變化。依試驗結果評估最適當之反應時間，做為後續試驗之反應時間。
- (4) 探討還原劑添加劑量對標的污染物分解率之影響，添加不同還原劑劑量參與反應，分析水樣中標的污染物及其分解產物濃度，並監測水質參數 DO、ORP、EC 及 pH 之變化，評估最適當之還原劑劑量、分解效率、分解產物及水質變化。
- (5) 依最佳之還原劑劑量範圍，調整反應之 pH 條件，探討控制 pH 參數對標的污染物分解率之影響。
- (6) 評估多硫化鈣、硫代硫酸鹽兩種還原劑對各種標的污染物之還原分解能力，以及最適當之操作條件。

4-1-3 化學氧化劑對含氯有機化合物之氧化分解能力

- (1) 同樣針對四氯乙烯、三氯乙烯污染物，以地下水管制標準100~1000倍濃度，5~50 mg/L 進行試驗。
- (2) 選擇過氧化氫、過硫酸鹽或過錳酸鉀等做為氧化劑。先以試劑水試驗不同氧化劑添加比例對水質參數 DO、ORP、EC 及 pH 之影響。
- (3) 依前項試驗結果，選擇水質參數 DO、ORP 產生顯著變化之氧化劑添加劑量，探討不同反應時間12 hr~120 hr，標的污染物分解率之變化。依試驗結果評估最適當之反應時間，做為後續試驗之反應時間。
- (4) 探討各種氧化劑添加劑量對標的污染物分解率之影響，添加不同氧化劑劑量參與反應，分析水樣中標的污染物及其分解產物濃度，並監測水質參數 DO、ORP、EC 及 pH 之變化，評估最適當之氧化劑劑量、分解效率、分解產物及水質變化。
- (5) 評估各種氧化劑對各種標的污染物之氧化分解能力，以及最適當之操作條件。

4-2. 氯烯類污染物在不同地質土壤中之入滲及溶出速率

4-2-1 氯烯類污染物在不同地質土壤中之入滲速率



- (1) 準備低滲透性之粉土、粉質黏土、黏土。分析土壤基本特性，包括土壤質地、有機質含量等。
- (2) 將各種質地土壤分別填充到管柱中壓實，並灌注試劑水讓土壤孔隙達飽和狀態。
- (3) 將各種氯烯類污染物從管柱上方注入，模擬污染洩漏情況，在不同時間，採取土柱中心不同深度土壤，分析不同深度土壤氯烯類污染物含量，評估氯烯類污染物在低滲透性土壤之入滲情況。

4-2-2 氯烯類污染物在不同地質土壤中之溶出速率

- (1) 準備不同質地的土壤，包括滲透性較佳之壤土或砂質壤土；低滲透性之粉土、粉質黏土、黏土。分析土壤基本特性，包括土壤質地、有機質含量等。
- (2) 製備不同濃度的氯烯類污染土壤，將各種質地土壤浸泡在不同濃度之四氯乙烯、三氯乙烯溶液中。參考土壤污染管制標準，製備高濃度污染土壤，濃度約為土壤管制標準10-100倍；中濃度污染土壤，濃度約為土壤管制標準的2-5倍；低濃度土壤，濃度約為土壤管制標準二分之一。浸泡1-2個月時間，讓土壤充分吸附各種污染物，移除多餘水分，做為後續試驗土壤。

表4-2. 各種標的污染物之土壤管制標準

管制項目	四氯乙烯	三氯乙烯	順-1,2- 二氯乙烯	反-1,2- 二氯乙烯	1,1- 二氯乙烯	氯乙烯
管制標準 (mg/kg)	10	60	7	50	-	10

- (3) 取出部分土壤進行分析，確認所配製之各種土壤中污染物濃度。

將製備好的土壤填充到管柱中如圖2所示。管柱長約50公分，直徑約8公分，玻璃材質。管柱填充土壤後加入試劑水，於不同停留時間採取土壤管柱中之水樣，分析水樣中各種標的污染物之濃度隨時間變化情形，評估不同質地土壤污染物之溶出速率；以及土壤濃度與溶出濃度間之相關性。

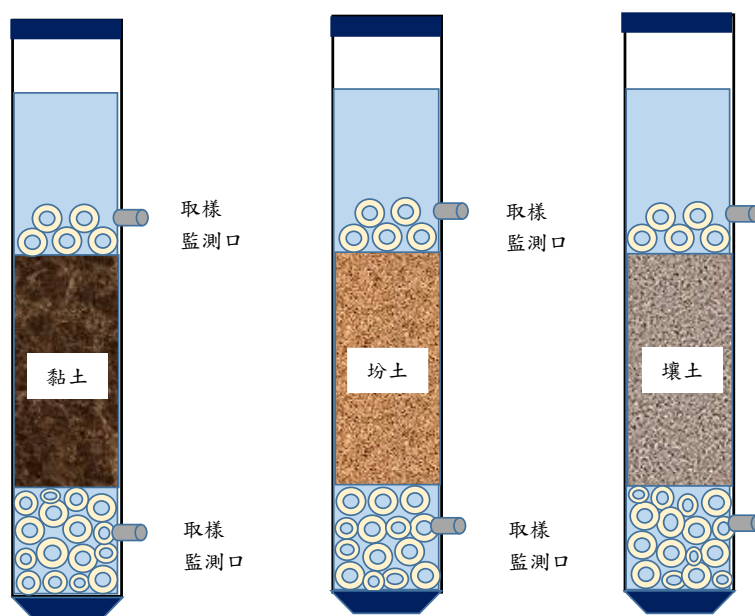


圖4-2. 土壤污染物溶出速率試驗管柱示意圖

4-3. 分析方法

4-3-1 水溶液樣品四氯乙烯、三氯乙烯定量分析：

- (1) 吹氣捕捉法：參考 NIEA W785.56B，水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法。取水樣5 mL 注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，進行定性及定量之分析。
- (2) 頂空分析方法：參考 NIEA M735.71B，原物料及產品中揮發性有機物檢測方-平衡狀態頂空進樣氣相層析質譜儀分析方法。

4-3-2 土壤樣品四氯乙烯、三氯乙烯定量分析：

樣品製備與萃取：依據 NIEA M155.01C，土壤、底泥及事業廢棄物中揮發性有機物檢測之樣品製備與萃取方法—密閉式吹氣捕捉法；及 NIEA R104.03C，樣品製備與萃取方法—吹氣捕捉法。採取1~5公克土壤樣品於附密封墊片的螺旋蓋樣品瓶中，加入5 mL 甲醇溶液，使含氯有機物成分溶解



出來，完成萃取。

定量分析方法：

(1) 吹氣捕捉氣相層析質譜儀分析方法：分析方法參考 NIEA W785.56B，水中揮發性有機物檢測方法—吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法及 NIEA M711.04C，揮發性有機物檢測方法—氣相層析質譜儀法。取適量之萃取液與試劑水混合，經由吹氣捕捉氣相層析質譜進行分析。

(2) 頂空分析方法：分析方法參考 NIEA M735.71B，原物料及產品中揮發性有機物檢測方-平衡狀態頂空進樣氣相層析質譜儀法

(3) 層析管柱：選擇60 m×0.32 mm 內徑，膜厚1.8 μm 之 DB-624；
30 m×0.53 mm 內徑，膜厚0.83 mm 之 DB-5 或 SPB-5

(4) 吹氣捕捉裝置條建設定：

吹氣溫度：室溫

吹氣時間：11 min

去水裝置脫附溫度：5°C

毛細管界面冷卻溫度：-150°C

脫附溫度：230°C

脫附時間：4 min

注射溫度：200°C

注射時間：1 min

回洗溫度：230°C

回洗時間：8 min

氣體流速：高純度氮氣或氬氣（99.95%以上），流速為 40±3 mL/min。

(5) 質譜儀操作條件

離子化方式：EI, 70 eV

質譜掃描範圍：45 至 265 amu

界面傳輸溫度：280°C

離子源溫度：280°C



掃描時間：每一尖峰至少須有 8 次掃描，且每一掃描不得超過 0.7 秒。

(6) 相層析儀條件設定：

傳輸管溫度：250°C 至 300°C

載流氣體：氮氣

載流氣體流速：1.5 mL/min

初始溫度：35°C，維持5分鐘

溫控程式：每分鐘 4°C 至 50°C，每分鐘 10°C 至 220°C

最終溫度：220°C，維持10分鐘

分流比：100：1

注射器溫度：125°C

4-3-3 土壤基本特性分析

[1] 土壤粒徑分析

土壤粒徑的方法中，最為廣泛使用的有兩種方法，分別為比重法(hydrometer method)及吸管法(pipette method)，本研究將採用比重法來操作土壤粒徑分析量測。土壤粒徑分析之基本原理為史脫克斯定律(Stokes' law)沉降法來測定粒徑分布，利用 ASTM-152H 比重計量測不同時間下土壤懸浮液的比重，經由計算可以得出土壤中粒徑之分布比例情形。

[2] 土壤/地下水導電度(EC)

採用飽和土糊萃取法，秤取200~400克風乾土壤於600 mL 燒杯中，加入去離子水，以玻璃棒攪拌至土壤全部孔隙充滿水，成為水飽和土。靜置平衡30分鐘後，將飽和土糊倒入 Whatman No. 42濾紙，抽氣過濾並收集濾液。濾液以導電度計測量濾液之導電度質。

[3] 土壤/地下水 pH 分析

土壤酸鹼值測定方法-電極法(NIEA S410.62C)進行，取20 g 的樣品加入 20 mL 的去離子水，攪拌靜置後以玻璃電極量測上層澄清液 pH 值。

[4] 土壤/地下水氧化還原電位(ORP)

土壤氧化還原電位測定採用白金電極，經校正後直接插入土壤中，讀取電位計讀值。



[5] 土壤有機質(SOM)

採用 Walkley-Black 濕式氧化法-重鉻酸鉀滴定方法。秤取0.5 g 土壤樣品放入500 mL 錐形瓶中。加入1.0 N 重鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)溶液10 mL，及濃硫酸20 mL，混合均勻後，靜置 30 分鐘。以0.5N 硫酸亞鐵銨 [$Fe(NH_4)_2SO_4$]₂]溶液滴定，求得殘餘之 $K_2Cr_2O_7$ 量，由消耗掉之 $K_2Cr_2O_7$ 量計算有機質含量。



五、結果與討論

5-1 化學氧化劑、還原劑篩選

本研究配製25 mg/L 濃度之四氯乙烯及三氯乙烯溶液，測試多硫化鈣及硫代硫酸鈉對四氯乙烯及三氯乙烯之分解成效，反應時間120小時試驗結果分別如圖5-1及圖5-2所示。在每100 毫升溶液中添加5毫升多硫化鈣情況下，四氯乙烯、三氯乙烯之去除效率大約在60%左右，以四氯乙烯之去除效率略高於三氯乙烯。硫代硫酸鈉對四氯乙烯之去除效率約將近40%；對三氯乙烯之去除效率約20%。從初步試驗結果顯示，多硫化鈣對四氯乙烯及三氯乙烯有較佳的去除效率。

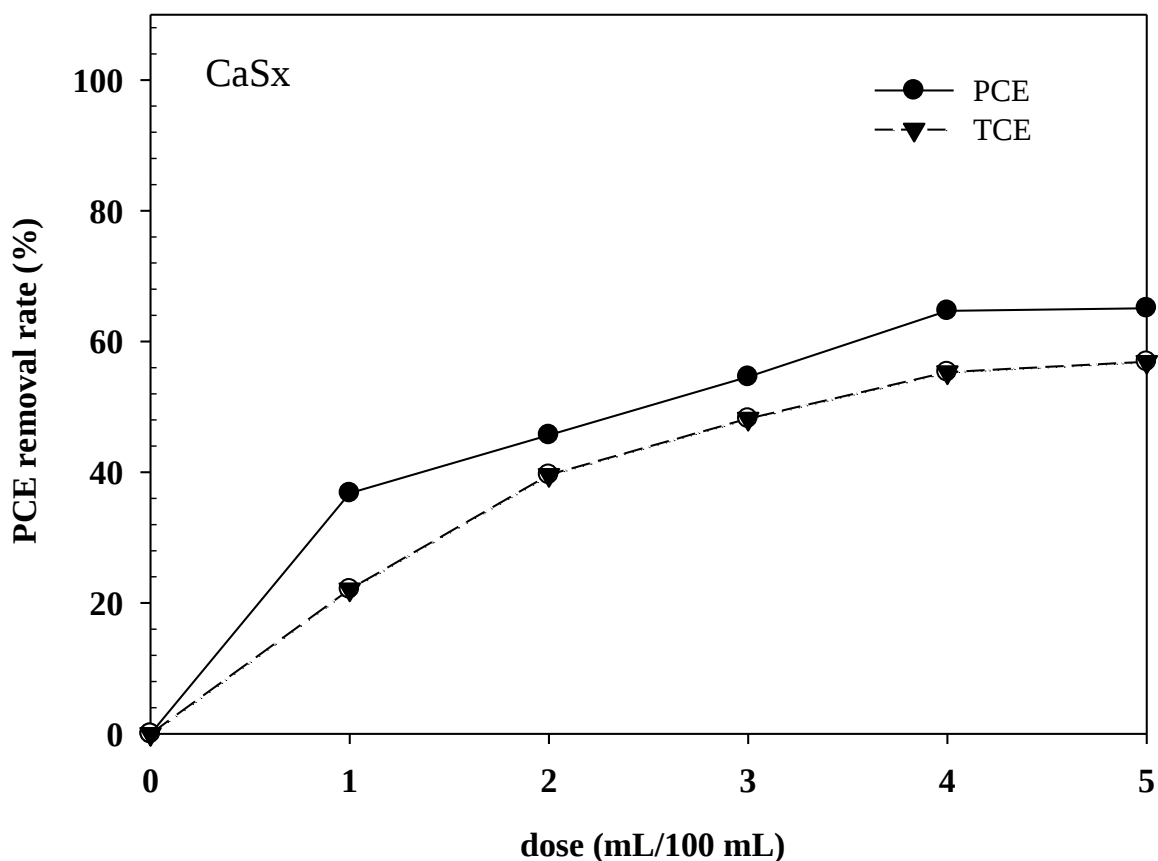


圖5-1 多硫化鈣還原劑對四氯乙烯及三氯乙烯的去除效率

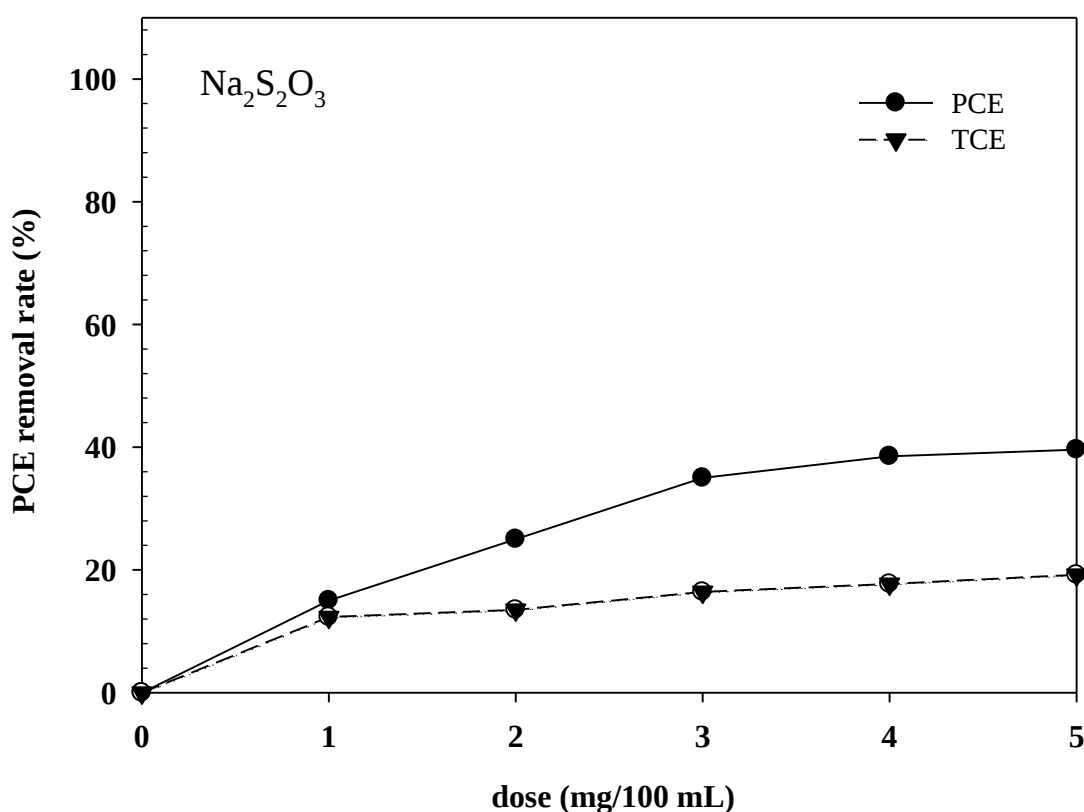


圖5-2 硫代硫酸鈉還原劑對四氯乙烯及三氯乙烯的去除效率

另外，本研究配製15 mg/L 濃度之四氯乙烯及三氯乙烯溶液，在100 mL 溶液中分別添加0.5 mL 的0.1 M 過錳酸鉀、0.1 M 過硫酸鈉(添加鐵鹽催化)，以及15% 過氧化氫，測試三種氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯之降解能力。試驗結果如圖5-3、圖5-4所示。在120小時的反應時間，試驗結果如圖5-3、5-4所示。對於四氯乙烯，添加過錳酸鉀，在第一天的反應時間，四氯乙烯之降解率大約80%，在第三天可達90%以上。使用過硫酸鈉，在第一天的反應時間，四氯乙烯之降解率不到20%，在第三天可提升到接近50%左右。使用過氧化氫，第三天的削減率約30%；過錳酸鉀對四氯乙烯的降解能力遠高於過硫酸鈉及過氧化氫。三種氧化劑不論是對四氯乙烯或三氯乙烯，添加過錳酸鉀之試驗組去除效率皆較過硫酸鈉以及過氧化氫高出許多。

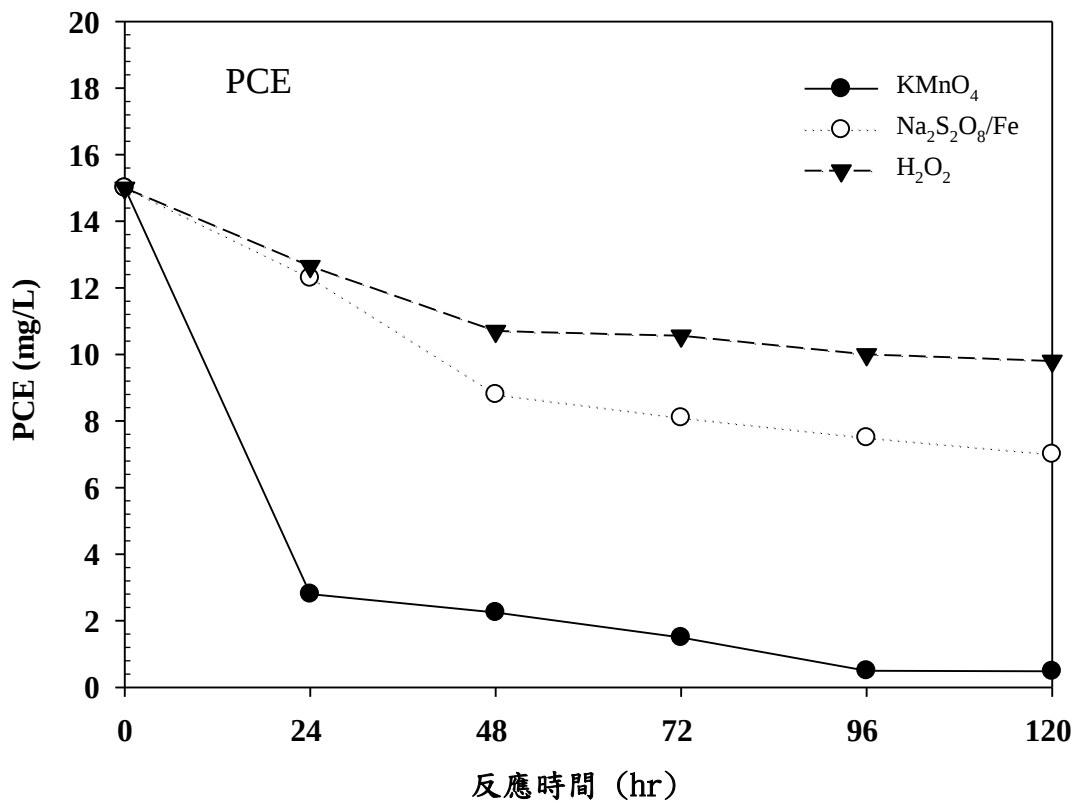


圖5-3 氧化劑對四氯乙烯的去除效率

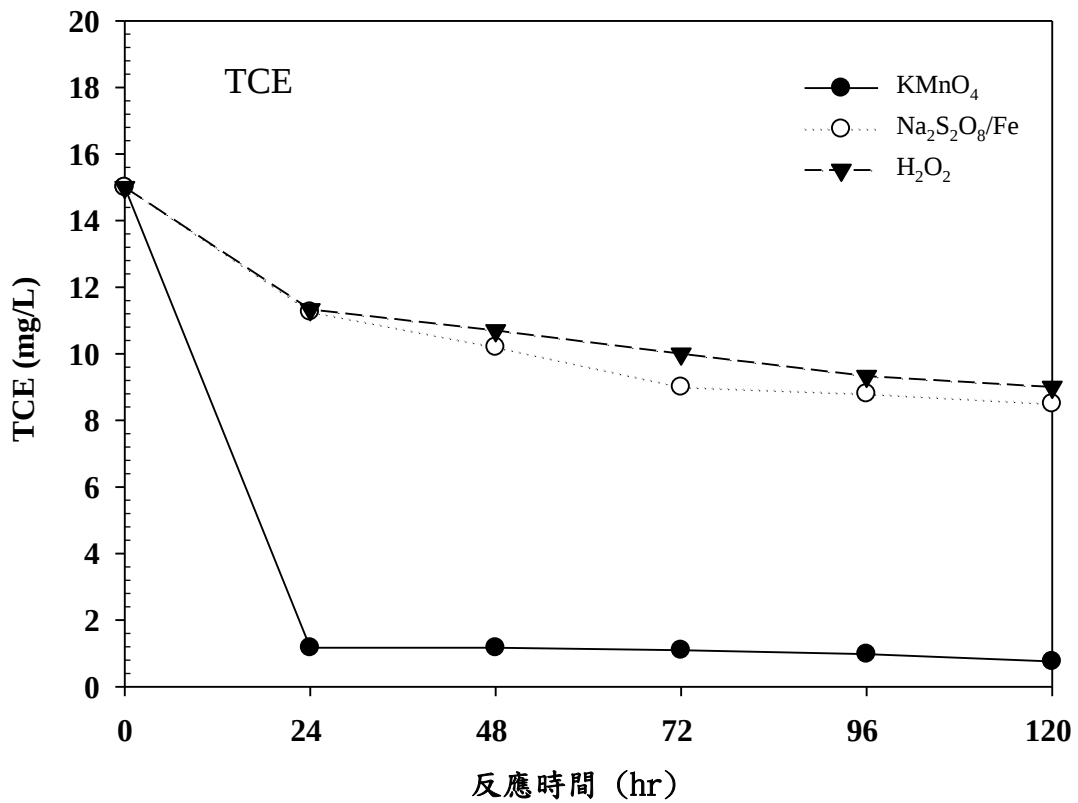


圖5-4 氧化劑對三氯乙烯的去除效率



5-2 化學還原劑添加對水質特性之影響

多硫化鈣及硫代硫酸鈉二種還原劑添加量對水質參數之影響，本研究以25 mg/L 之四氯乙烯及三氯乙烯溶液進行試驗，針對多硫化鈣及硫代硫酸鈉添加不同劑量時，酸鹼度、氧化還原電位、導電度及溶氧四種水質參數之變化情形如圖5-5至圖5-8所示。其中多硫化鈣添加劑量為每100毫升0-3毫升；硫代硫酸鈉添加劑量為每100毫升0-3毫克。

圖5-5為水樣酸鹼度變化情形，水樣初始 pH 值約5.0左右，隨著多硫化鈣的添加 pH 值快速上升，添加0.25 mL 時，pH 值為9.6；添加1.0 mL 時，pH 值為10.7；添加3.0 mL 時，pH 值為11.1，變化大致趨向平緩。添加硫代硫酸鈉之 pH 值也隨添加量上升，但上升幅度較小，添加0.25 mg 時，pH 值為5.8；添加1.0 mg 時，pH 值為6.1；添加3.0 mg 時，pH 值為6.4，變化不大。

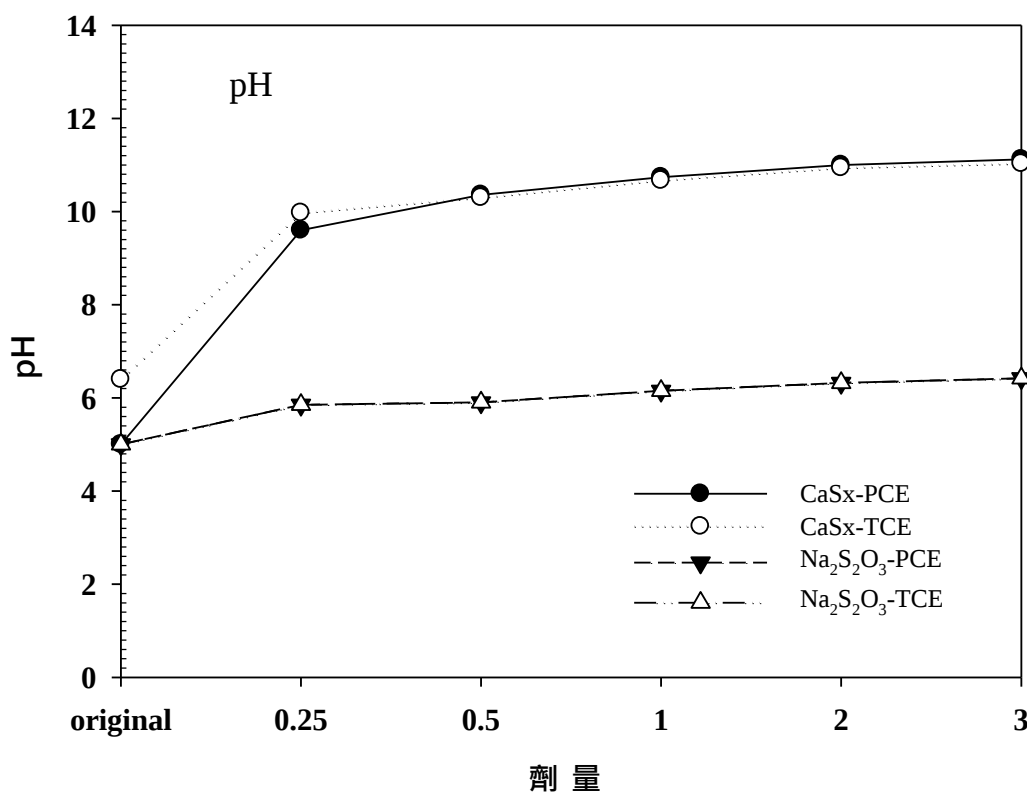


圖5-5 還原劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液酸鹼度之影響

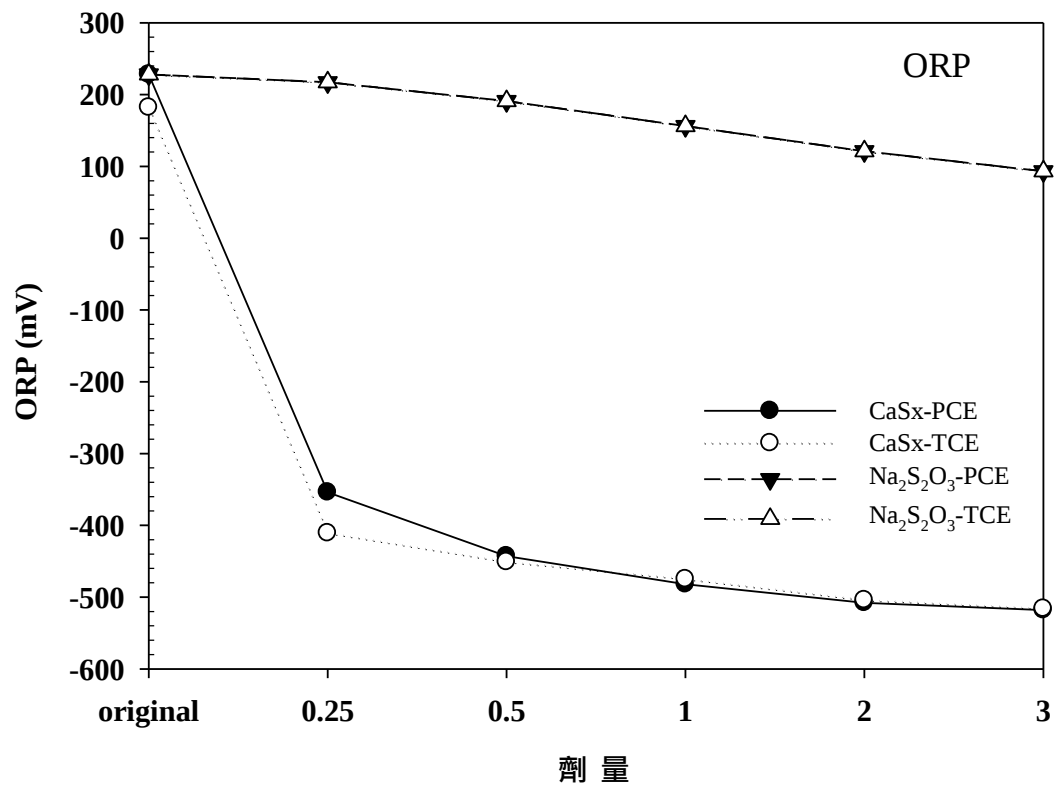


圖5-6 還原劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液氧化還原電位之影響

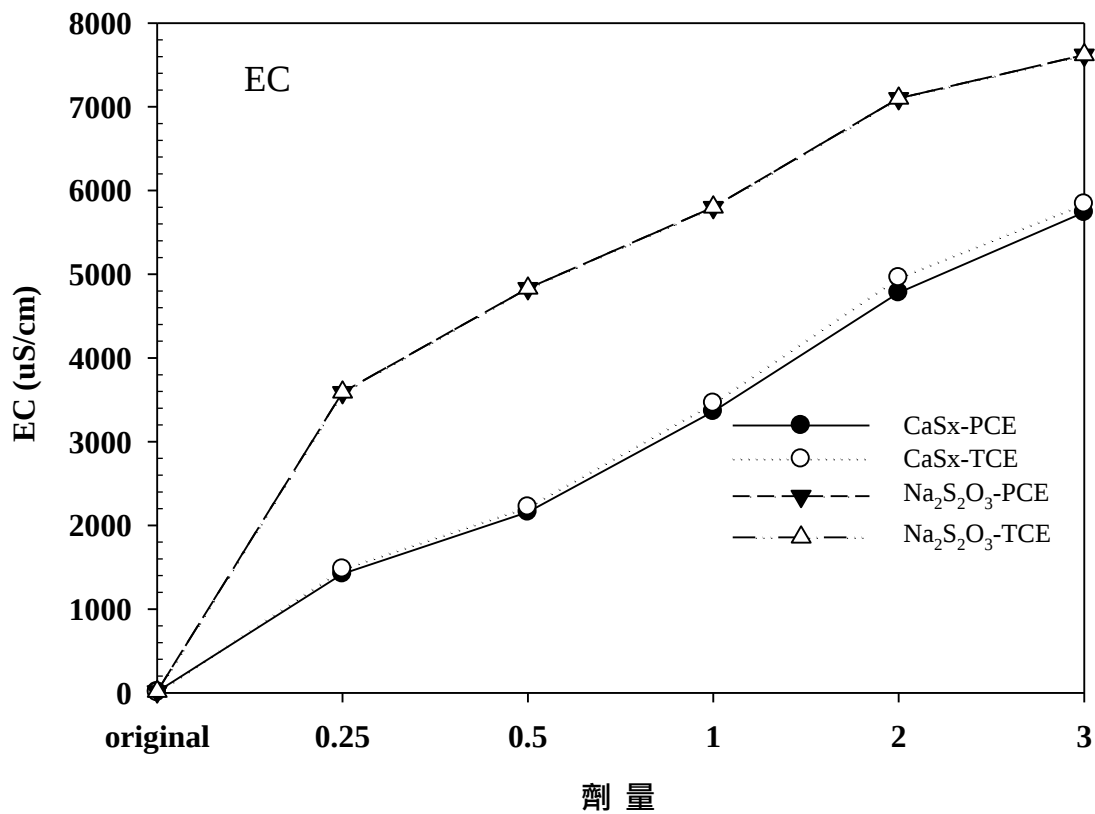


圖5-7 還原劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液導電度之影響

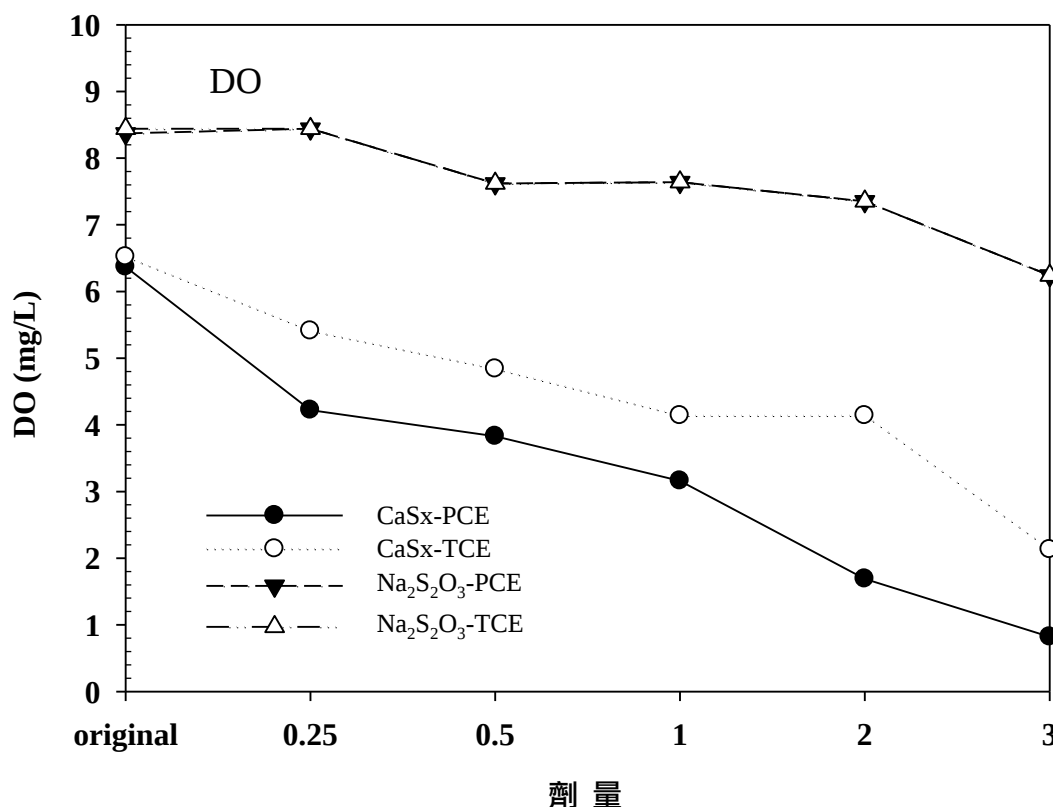


圖5-8 還原劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液溶氧量之影響

圖5-6為氧化還原電位變化情形，水樣初始氧化還原電位約230 mV，添加多硫化鈣後，氧化還原電位快速下降，添加0.25 mL 時，ORP 值大約為-350 mV；添加1.0 mL 時，ORP 值大約為-480 mV；添加3.0 mL 時，ORP 值大約為-520 mV。添加量1.0 mL 以上時，氧化還原電位的變化趨向平緩。添加硫代硫酸鈉之氧化還原電位也有下降情形，只是下降幅度遠低於多硫化鈣。添加0.25 mg 時，ORP 值大約為217 mV，只下降10 mV 左右；添加1.0 mg 時，ORP 值大約為156 mV；添加3.0 mg 時，ORP 值大約為93 mV。從氧化還原電位量測結果可以說明多硫化鈣之還原能力遠高於硫代硫酸鈉，也呼應三氯乙烯、四氯乙烯之去除效率。

多硫化鈣及硫代硫酸鈉添加量對水質導電度之影響如圖5-7所示，水樣初始之導電度為14 μ S/cm，多硫化鈣添加0.25 mL 時導電度上升到1422 μ S/cm；添加1.0 mL 時導電度為3360 μ S/cm；添加3.0 mL 時導電度上升到5740 μ S/cm。添加硫代硫酸鈉之導電度增加幅度比多硫化鈣大，添加0.25 mg 時導電度為3590 μ S/cm；添加1.0 mg 時導電度上升到5800 μ S/cm；添加3.0 mg 時導電度上升到



7600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上。

多硫化鈣及硫代硫酸鈉添加量對水中溶氧之降低情形如圖5-8所示多硫化鈣試驗組，水樣初始溶氧約6.4 mg/L，添加0.25 mL 多硫化鈣時溶氧降低至4.2 mg/L；添加1.0 mL 時溶氧為3.1 mg/L；添加3.0 mL 時溶氧已低於1.0 mg/L。添加硫代硫酸鈉試驗組水樣初始溶氧約8.2 mg/L，隨硫代硫酸鈉添加量增加溶液之溶氧也有降低的趨勢，但幅度不大，添加3.0 mg 時溶氧仍有6.2 mg/L。

硫代硫酸鈉添加量到3 mg/100 mL 時，導電度已經達7600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上，再增加劑量恐怕會對水質造成難以回復的影響，不建議再增加劑量。從以上各項水質參數檢測結果顯示，多硫化鈣之還原能力遠較硫代硫酸鈉佳，從四氯以烯、三氯乙烯之濃度降解情況也顯示多硫化鈣較硫代硫酸鈉具有移除四氯以烯、三氯乙烯的潛力。經過初步試驗，後續試驗將以多硫化鈣作為進一步試驗的還原劑。

5-3 化學氧化劑添加對水質特性之影響

氧化劑添加對水質參數之影響，本研究配製25 mg/L 之四氯以烯、三氯乙烯溶液進行試驗。經過第一階段試驗結果，過錳酸鉀及過硫酸鈉對四氯以烯、三氯乙烯有較佳分解效率，篩選過錳酸鉀及過硫酸鈉進行後續試驗。過錳酸鉀、過硫酸鈉濃度為0.1 M，添加不同劑量時，酸鹼度、氧化還原電位、導電度及溶氧四種水質參數之變化情形如圖5-9至圖5-12所示。

圖5-9為水樣酸鹼度變化情形，四氯以烯水溶液初始 pH 值約5.0左右，隨著過錳酸鉀的添加 pH 值逐漸上升，添加5 mL 時，pH 值為6.13；添加50 mL 時，pH 值為6.91；添加200 mL 時，pH 值為8.91。添加過硫酸鈉之 pH 值則隨過硫酸鈉添加量上升而降低，添加5 mL 時，pH 值為2.07；添加50 mL 時，pH 值為1.76；添加200 mL 時，pH 值為1.59。

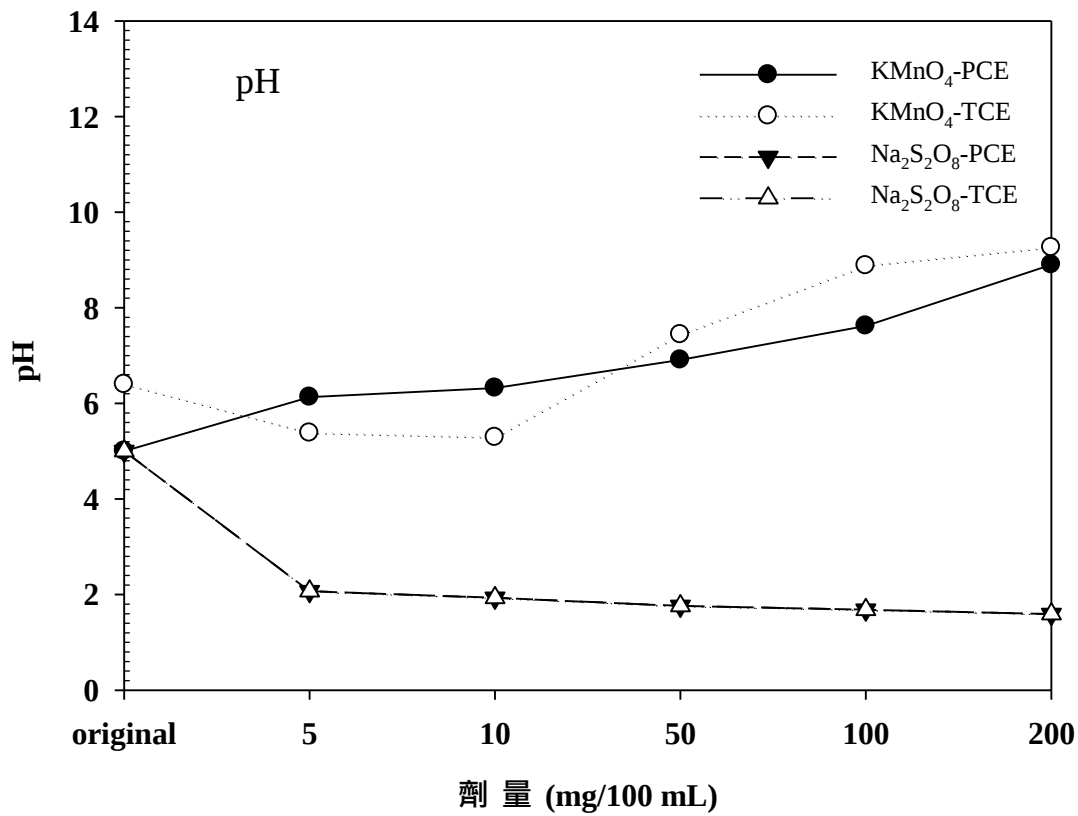


圖5-9 氧化劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液酸鹼度之影響

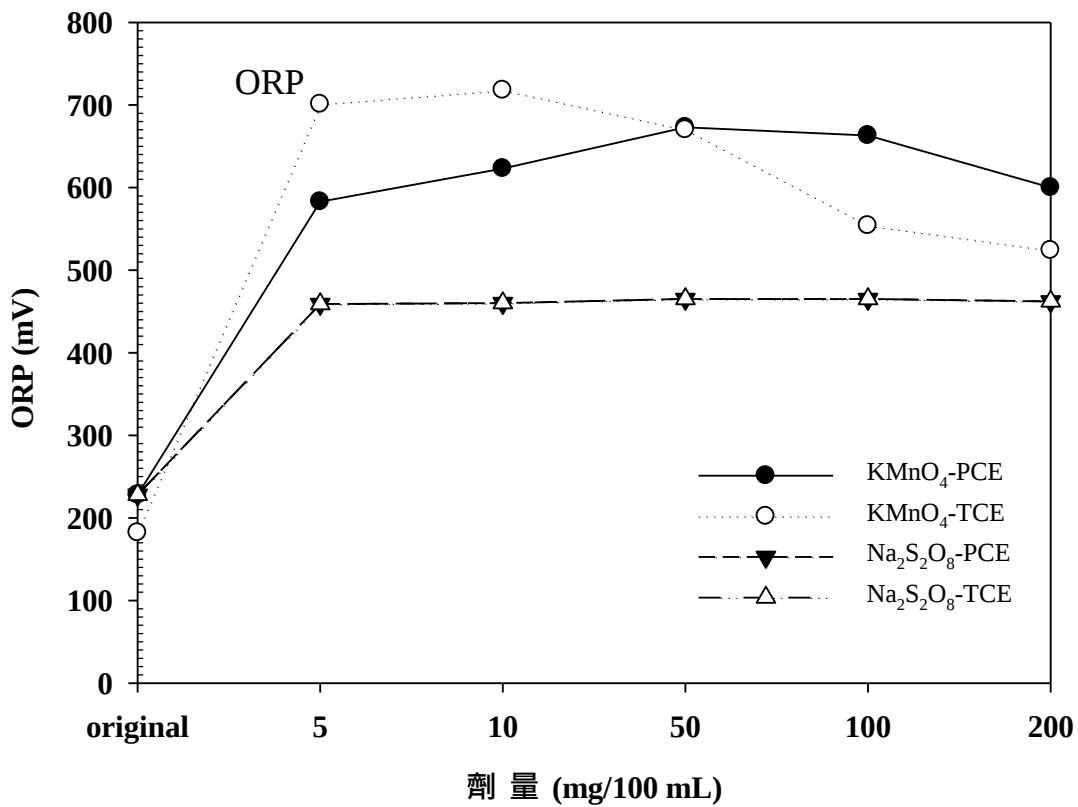


圖5-10 氧化劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液氧化還原電位之影響

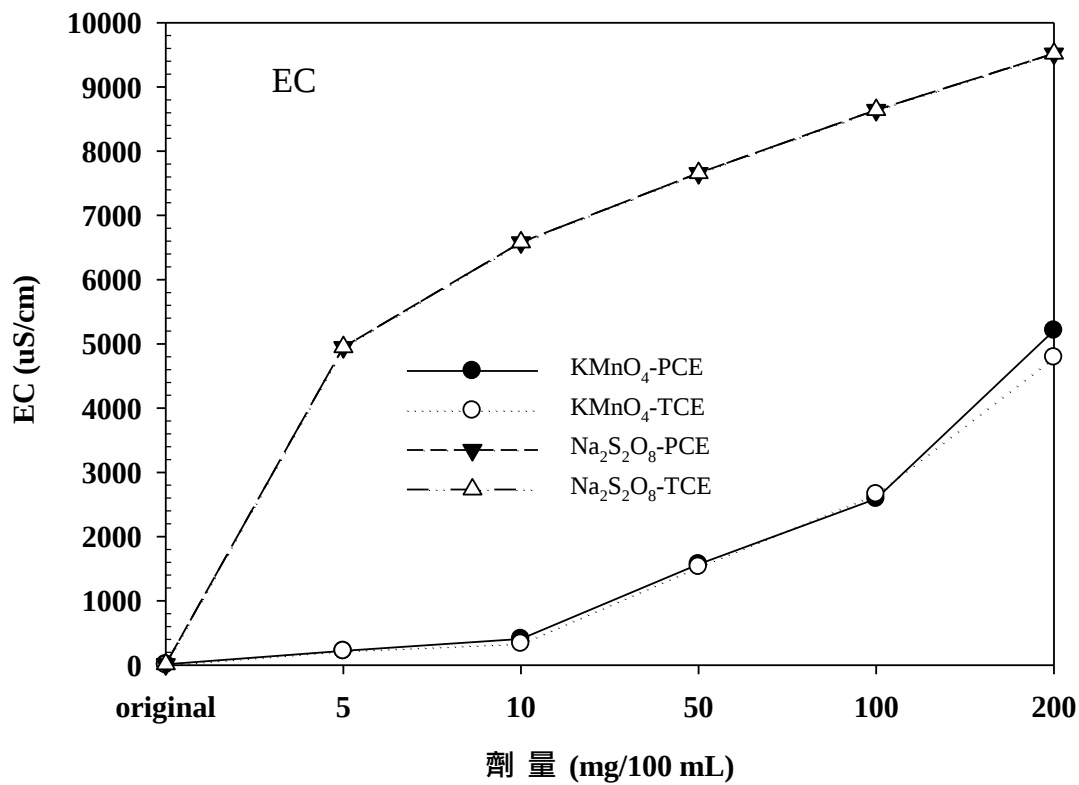


圖5-11 氧化劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液導電度之影響

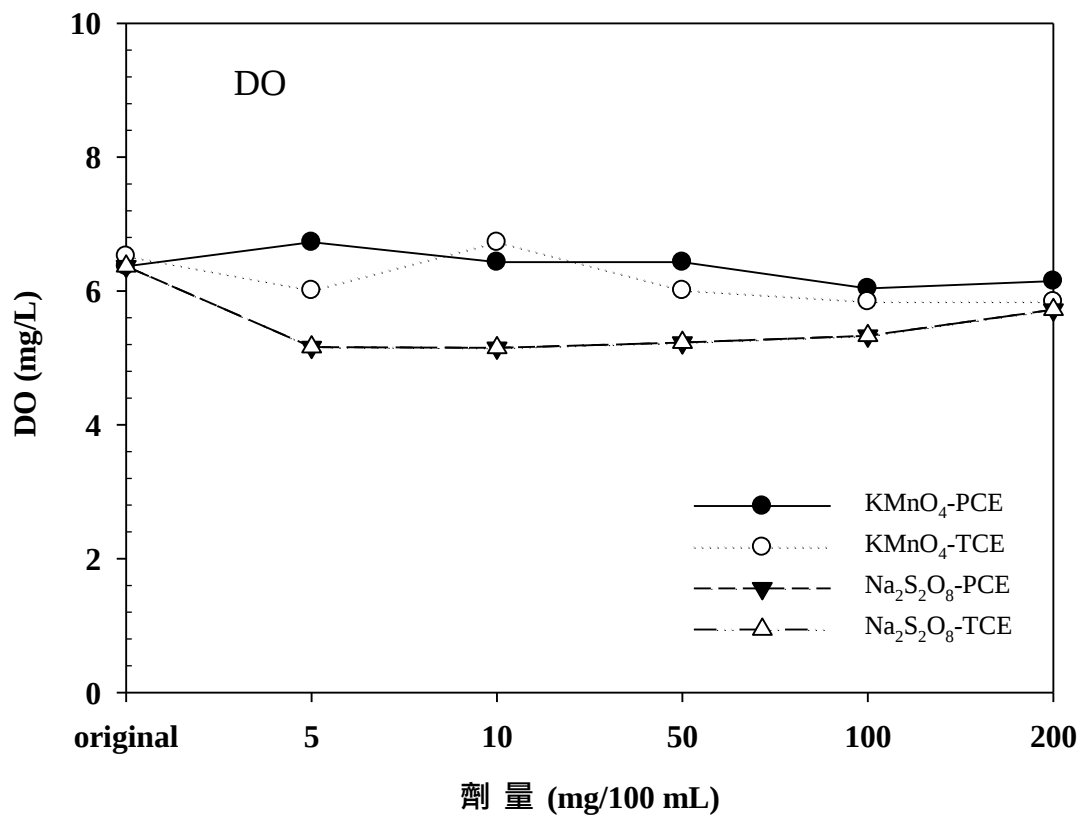


圖5-12 氧化劑添加量對四氯乙烯、三氯乙烯水溶液溶氧量之影響



圖5-10為水質氧化還原電位變化情形，添加過硫酸鈉添加量在5-200 mL 之間氧化還原電位差異不大，平均大概在460 mV 左右。添加過錳酸鉀添加量在5 mL 左右，氧化還原電位達到最高，大約在600~700 mV 之間。圖5-11為水質導電度變化情形，水樣初始導電度為14 mV，添加過錳酸鉀5 mL 時，EC 值大約為220 mV；添加50 mL 時，EC 值大約為1500 mV；添加200 mL 時，EC 值約為5000 mV。添加過硫酸鈉5 mL 時，EC 值上升達接近5000 mV；添加50 mL 時，EC 值接近8000 mV；添加200 mL 時，EC 值高達9520 mV。圖5-12為水質溶氧變化情形，添加過錳酸鉀之溶氧平均維持在6.0 mg/L 左右；添加過硫酸鈉則大約維持在5.15-5.72 mg/L 之間。

從過錳酸鉀、過硫酸鈉以及過氧化氫三種氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯之降解效率，以及對酸鹼度、氧化還原電位、導電度即溶氧四種水質參數之影響，顯示高錳酸鉀具有較高的氧化能力，也顯示對四氯乙烯、三氯乙烯有較佳的降解成效，對水質酸鹼度及導電度之影響也較小。以高錳酸鉀做為分解四氯乙烯、三氯乙烯之氧化劑較具可行性。

5-4 水質特性對多硫化鈣還原四氯乙烯、三氯乙烯能力之影響

本研究以試劑水配製5~50 mg/L 不同濃度之四氯乙烯、三氯乙烯水溶液，添加0~5 mL/100 mL 不同劑量之多硫化鈣進行四氯乙烯、三氯乙烯分解試驗，結果如圖5-13所示。隨著四氯乙烯、三氯乙烯濃度增加，去除效率減少。但也隨著多硫化鈣添增量增加，去除率上升。50 mg/L 四氯乙烯溶液，多硫化鈣添加量為3毫升時，去除率約36%；添加量為5毫升時，去除率可達將近45%。5 mg/L 四氯乙烯溶液，多硫化鈣添加量為3毫升時，去除率約75%；添加量為5毫升時，去除率可達80%以上。三氯乙烯之去除情況與四氯乙烯大致相同，但在相同濃度與相同添加量情況下，三氯乙烯之去除率有略低於四氯乙烯的情況，顯示四氯乙烯較三氯乙烯容易進行還原反應。圖5-14探討在不同酸鹼度條件下，pH 3~pH 8，多硫化鈣對四氯乙烯、三氯乙烯去除效率的差異。從結果顯示在 pH 3~pH 8範圍，多硫化

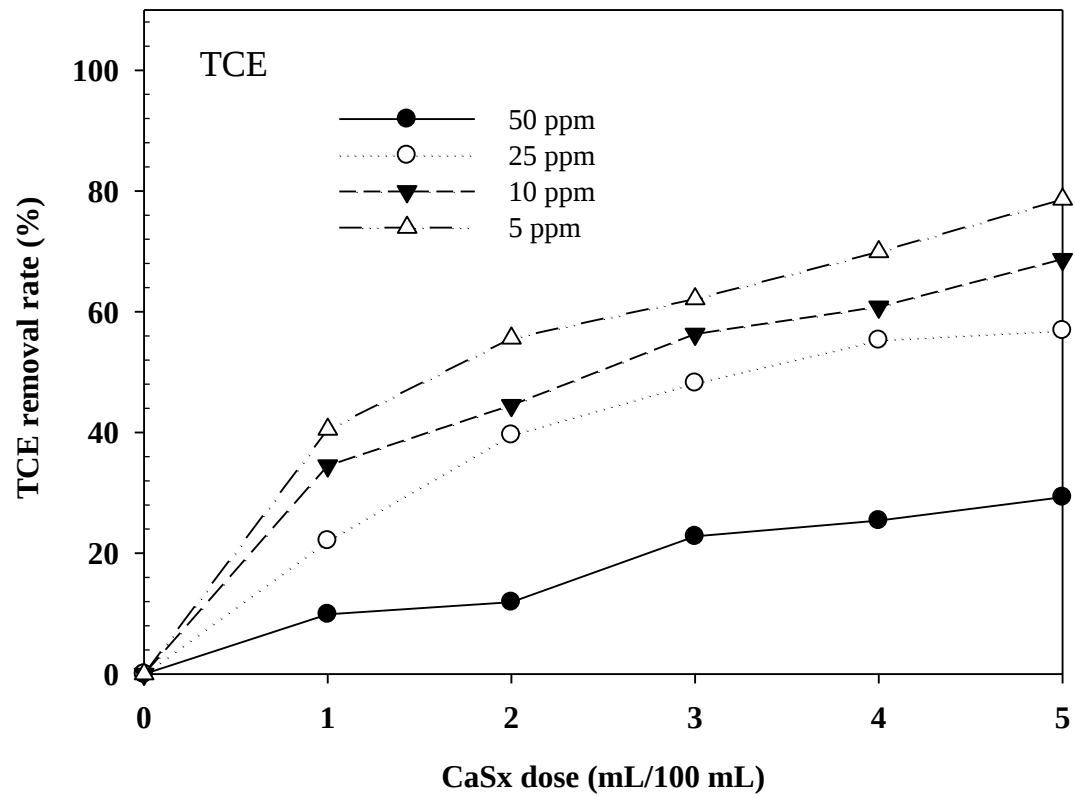
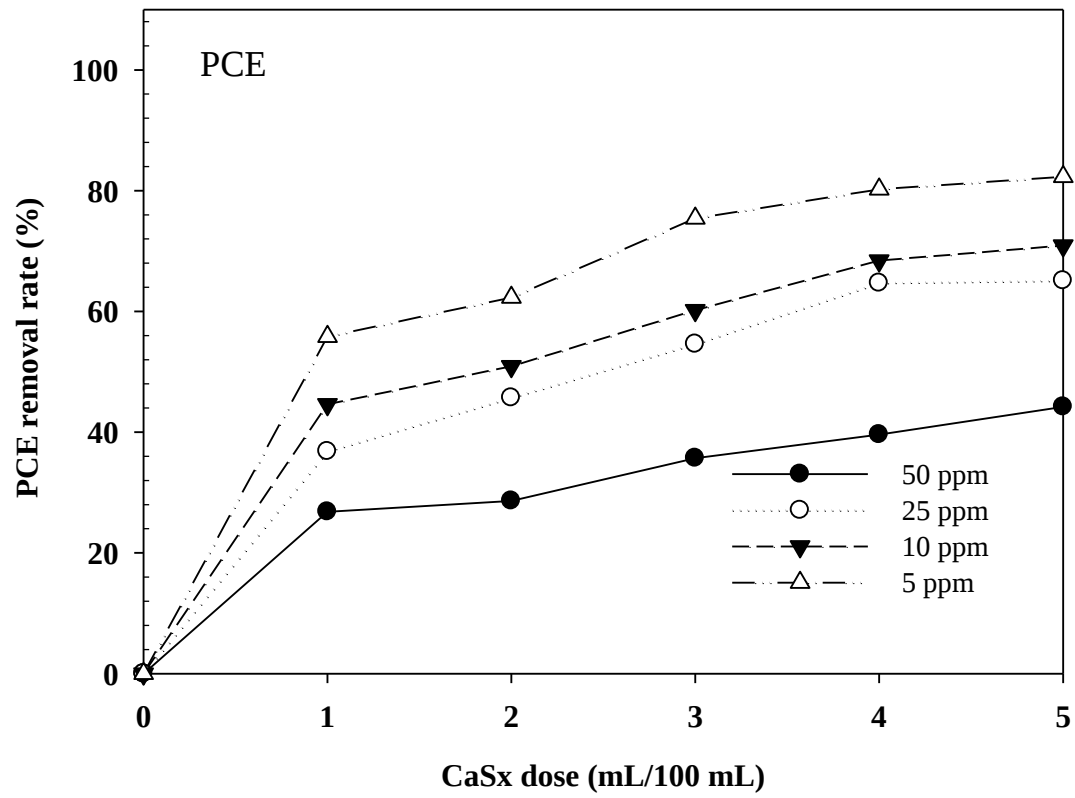


圖5-13 多硫化鈣不同添加率對不同污染物濃度之去除效率

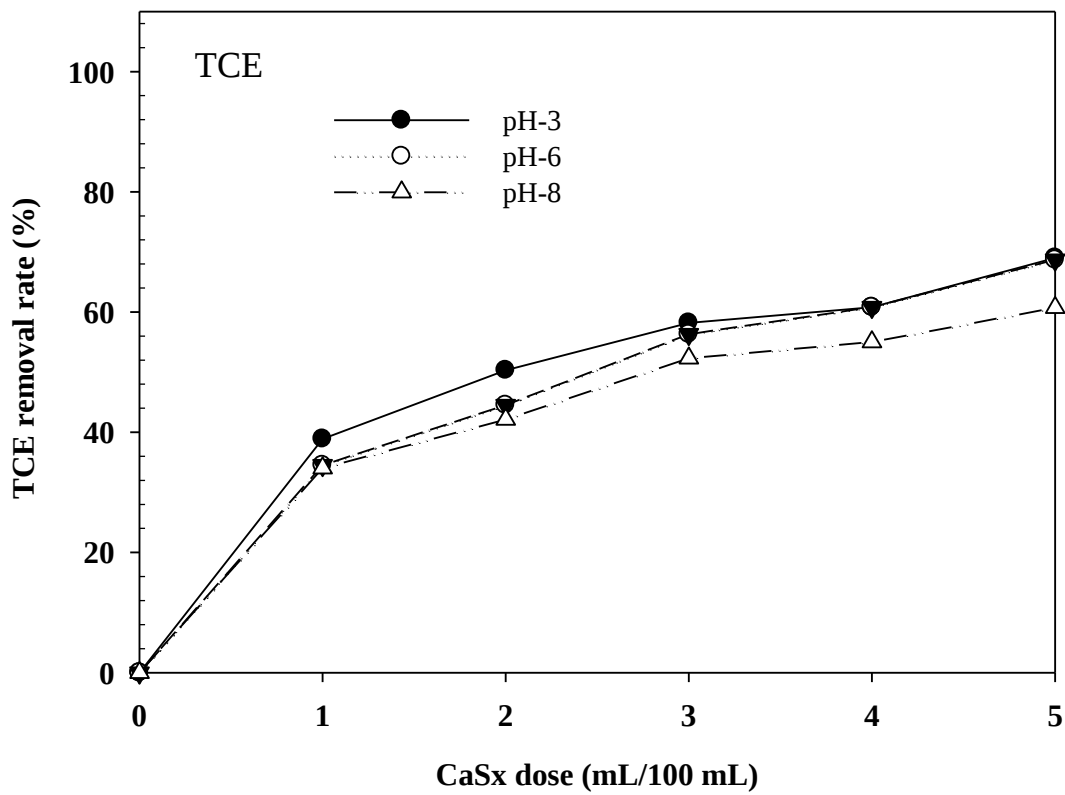
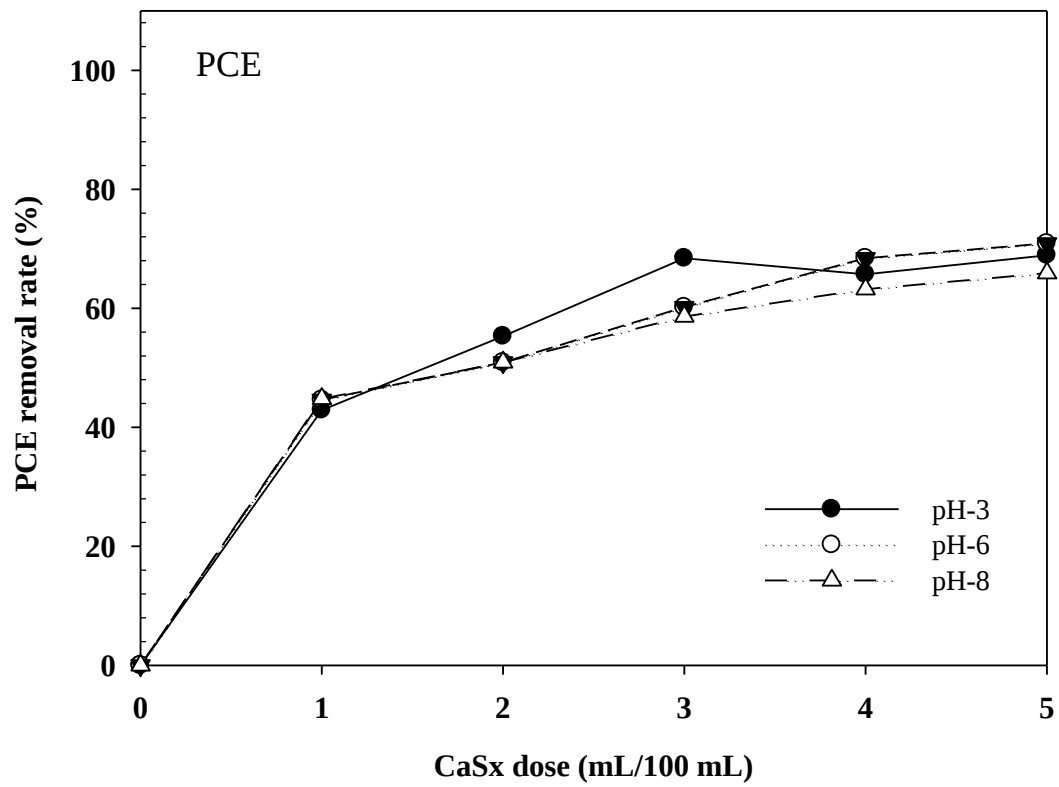


圖5-14 水質酸鹼度對多硫化鈣去除四氯乙烯、三氯乙烯效率之影響

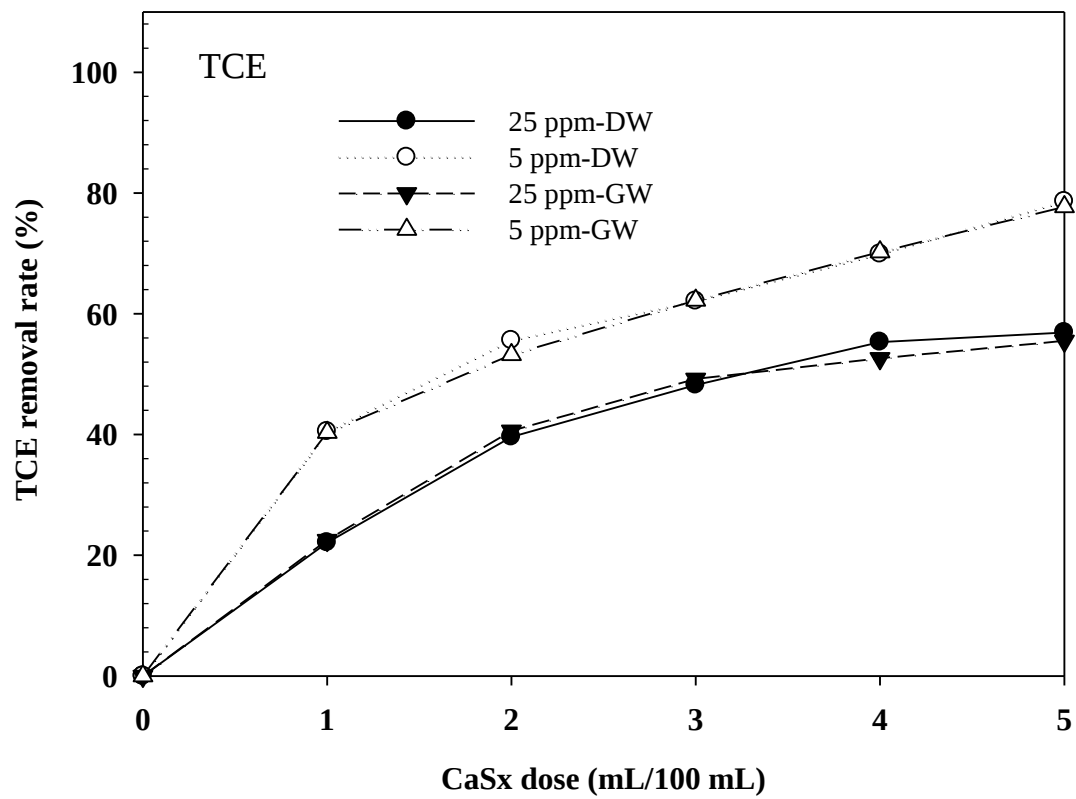
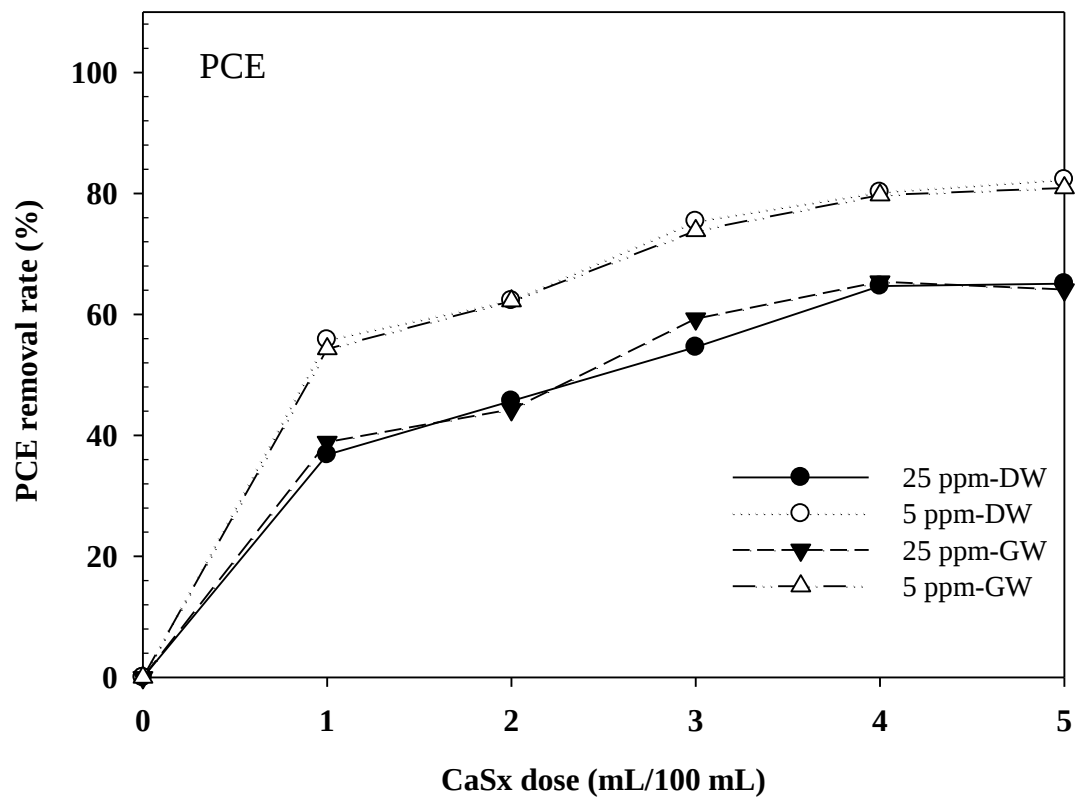


圖5-15 地下水基質對多硫化鈣去除四氯乙烯、三氯乙烯效率之影響



鈣對四氯乙烯、三氯乙烯之去除效率沒有很顯著差異，但在比較鹼性條件下 pH 8 時，去除效率有較低情形。

本研究採集學校的地下水，配製 25 mg/L、5 mg/L 二種濃度之四氯乙烯、三氯乙烯水溶液，與試劑水配製之水溶液進行比較，探討地下水基質對多硫化鈣分解四氯乙烯、三氯乙烯之影響，結果如圖 5-15 所示。多硫化鈣對四氯乙烯、三氯乙烯之分解效率，在試劑水與地下水基質中皆相當接近，沒有顯著的差異。

5-5 水質特性對氧化劑氧化四氯乙烯、三氯乙烯能力之影響

過錳酸鉀對不同濃度之四氯乙烯、三氯乙烯水溶液之分解效率如圖 5-15 所示。對於濃度 50 mg/L 之四氯乙烯水溶液，過錳酸鉀添加量 5 mg/100 mL 四氯乙烯之分解效率約 62%；添加 10 mg 分解效率可達 80% 以上；添加量 100 mg 時，去除率可接近 99%。濃度 25 mg/L 之四氯乙烯水溶液，過錳酸鉀添加量 10 mg/100 mL 時，四氯乙烯之分解效率可達 95% 以上；添加量 50 mg/100 mL 時，分解效率可達 99% 以上。濃度 5 mg/L 之四氯乙烯水溶液，過錳酸鉀添加量 5 mg/100 mL 時，四氯乙烯之分解效率可達 95% 以上；添加量 10 mg/100 mL 時，四氯乙烯幾乎可以完全去除。濃度 50 mg/L 之三氯乙烯，過錳酸鉀添加量 5 mg/100 mL 之分解效率可達 90% 以上；添加 10 mg 分解效率可達 95% 以上。三氯乙烯濃度在 5-25 mg/L 之間，過錳酸鉀添加量 5 mg/100 mL 時，三氯乙烯幾乎都可完全去除。圖 5-16 為過硫酸鈉對四氯乙烯、三氯乙烯之去除效率，過硫酸鈉添加量 500 mg/100 mL 時，四氯乙烯、三氯乙烯之去除效率大約在 80% 左右。從以上結果顯示，過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯有最佳之去除效率。

不同酸鹼度條件下，pH 3~pH 8，過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯去除效率如圖 5-17。從結果顯示在 pH 3~pH 8 範圍，過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯之去除效率沒有顯著的差異。地下水基質對過錳酸鉀分解四氯乙烯、三氯乙烯之影響如圖 5-18 所示。從圖顯示，過錳酸鉀在低添加量 5 mg/100 mL 時，地下水基質中四氯乙烯、三氯乙烯分解效率有略低於試劑水情況，當添加量高於 10 mg/100 mL 時，

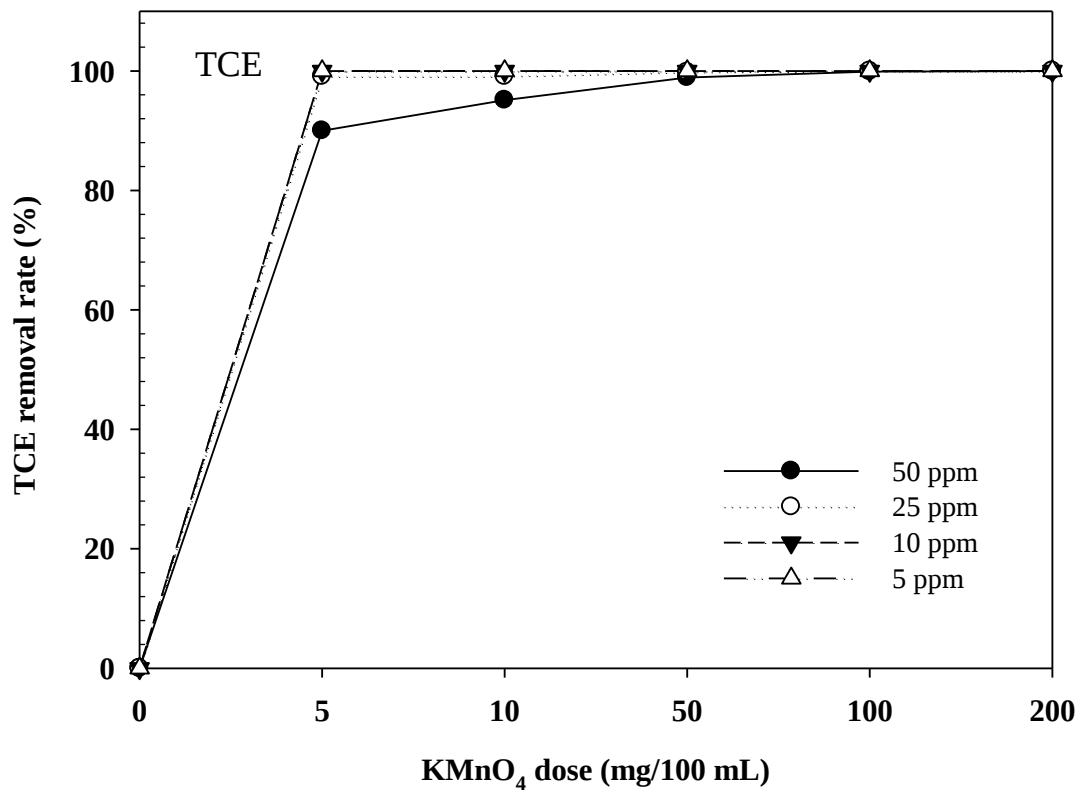
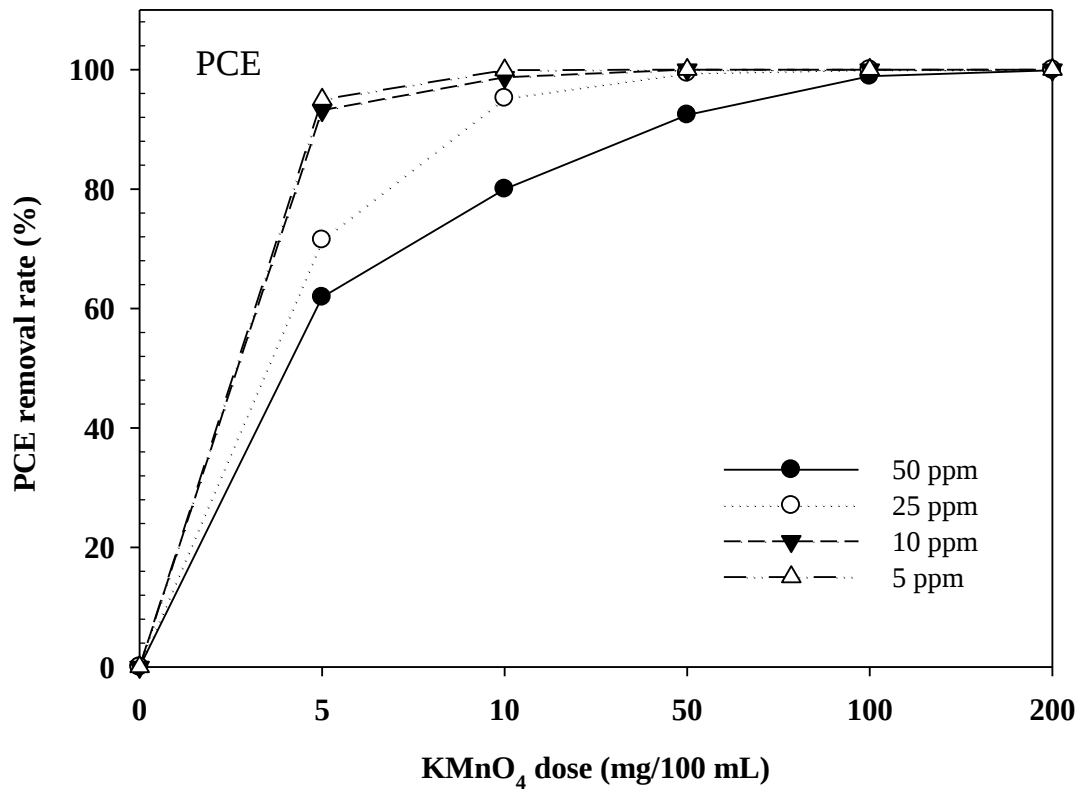


圖5-16 過錳酸鉀不同添加率對不同污染物濃度之去除效率

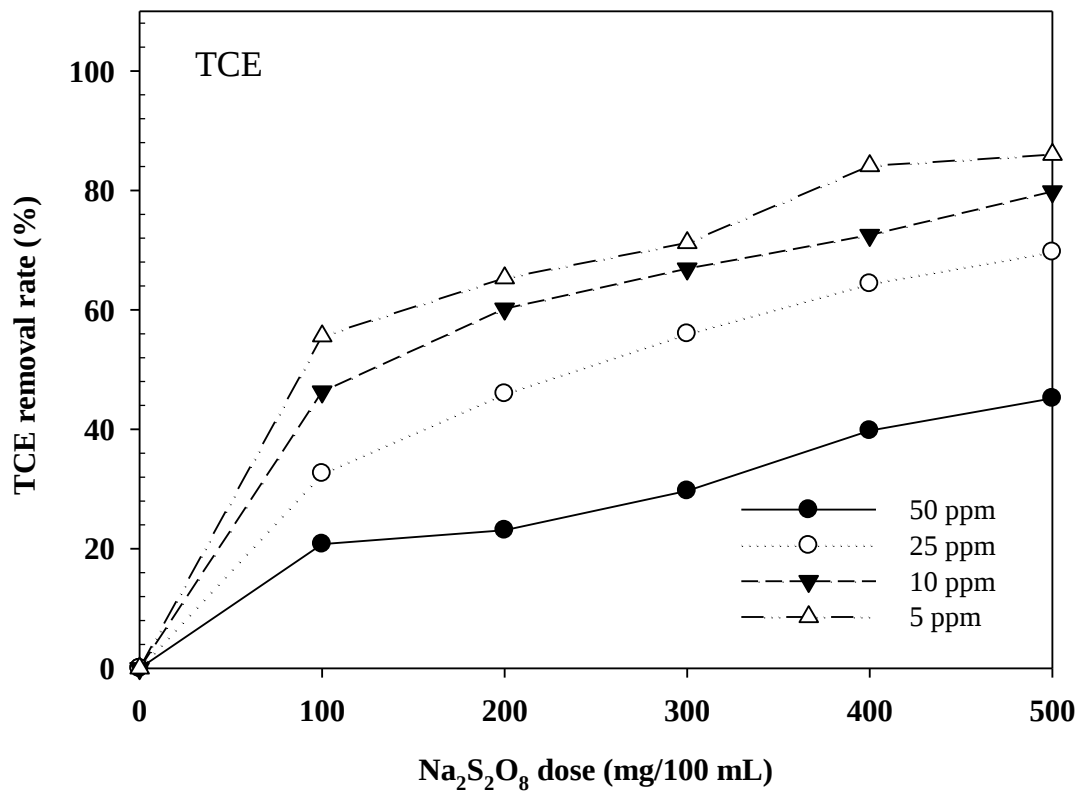
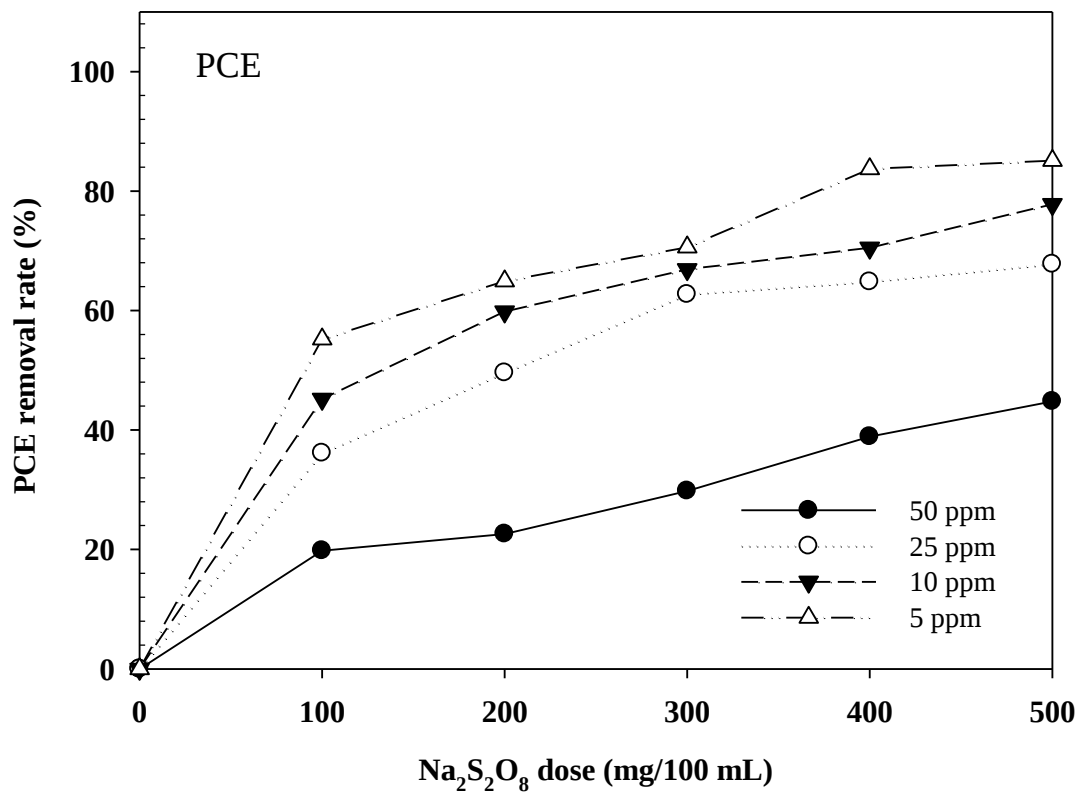


圖5-17 過硫酸鈉不同添加率對不同污染物濃度之去除效率

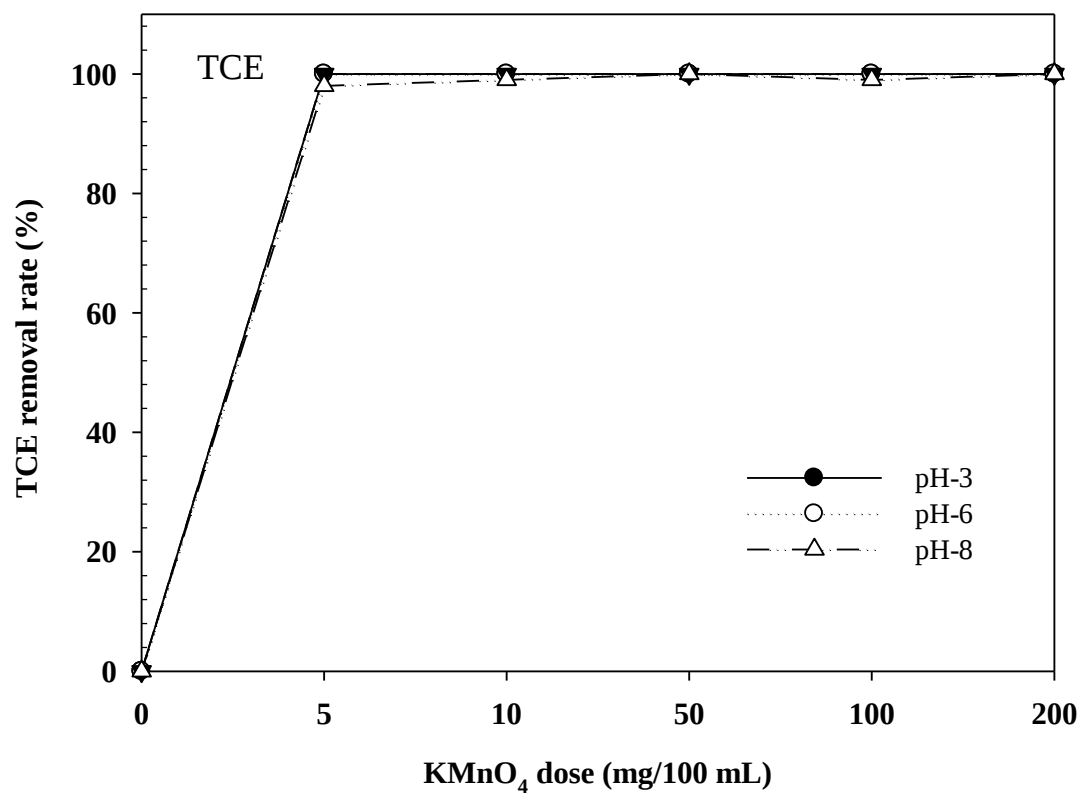
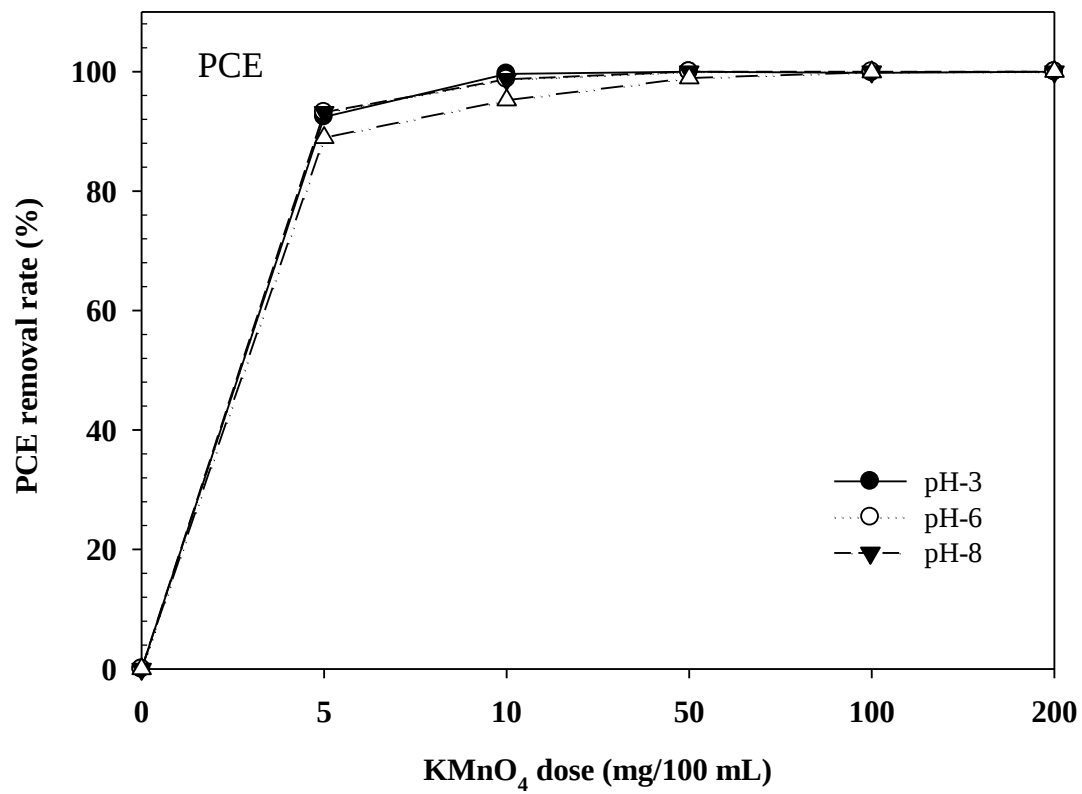


圖5-18 水質酸鹼度對過錳酸鉀去除四氯乙烯、三氯乙烯效率之影響

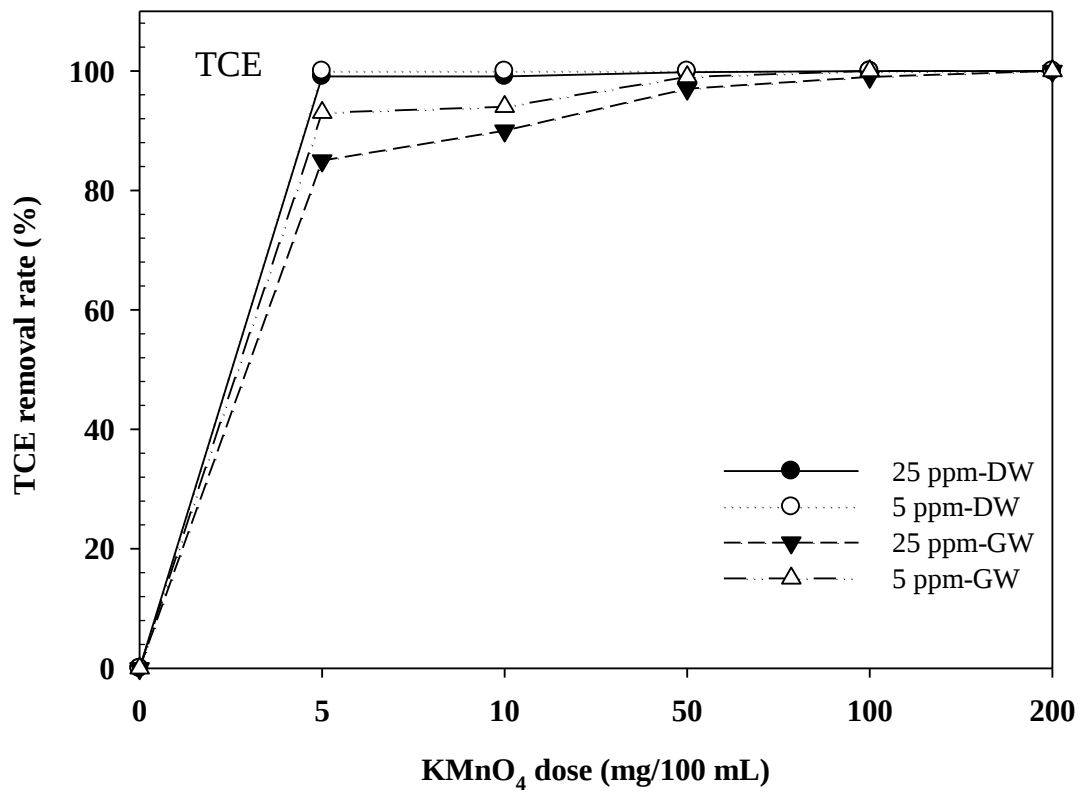
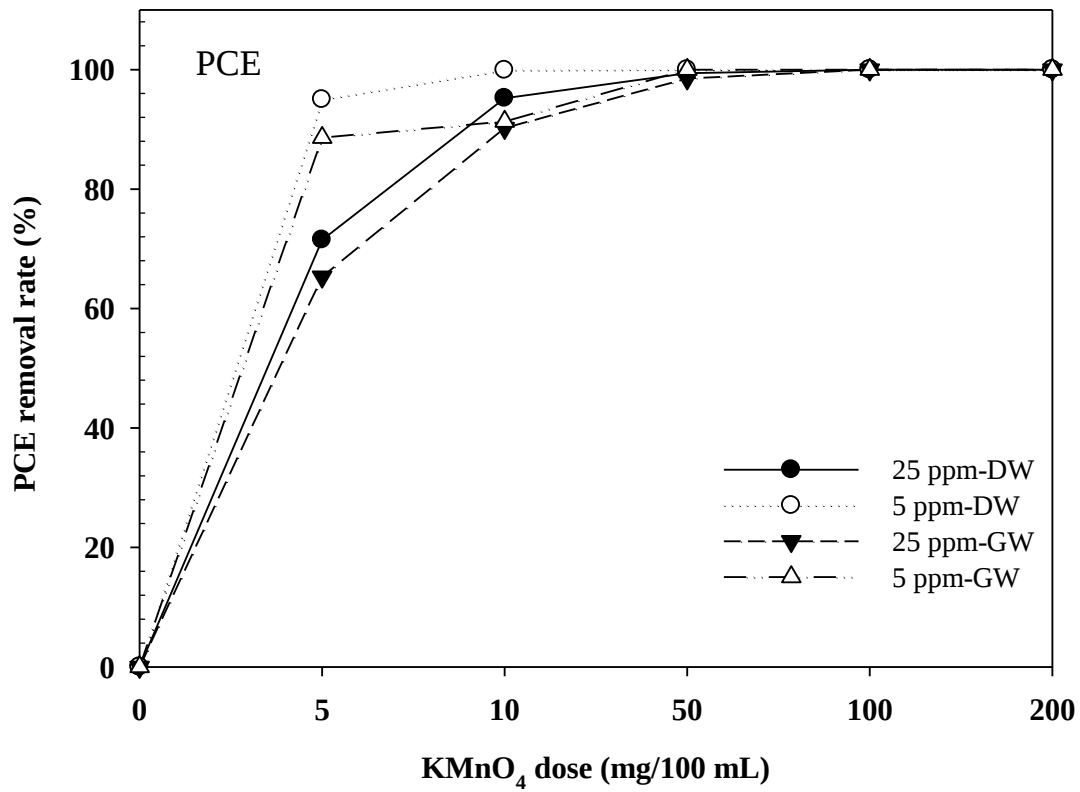


圖5-19 地下水基質對過錳酸鉀去除四氯乙烯、三氯乙烯效率之影響



，去除率相當接近。

綜合以上結果，在本研究所選擇的還原劑包括多硫化鈣、硫代硫酸鈉；氧化劑包括過錳酸鉀、過硫酸鹽以及過氧化氫中，以過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯有最佳的去除效率，且反應速率甚快，在2個小時內幾乎可以完成。雖然，對於含氯數較高的四氯乙烯、三氯乙烯適合採用還原脫氯的方法。但本研究所選擇的二種還原劑多硫化鈣、硫代硫酸鈉其對四氯乙烯、三氯乙烯之反應分解速率皆較氧化劑過錳酸鉀慢，因此，建議可以單一採用過錳酸鉀進行氧化反應。研究指出，過錳酸鉀適合用於分解具有 π 鍵之化合物。

5-6 四氯乙烯在不同地質土壤中之入滲及溶出試驗

四氯乙烯、三氯乙烯在不同質地土壤中之入滲與溶出試驗，試驗採取三種不同質地土壤填充於管柱中，特性如表5-1所示，分別屬於砂質壤土、粉質壤土及粉質黏土。管柱填充情形如圖5-19所示。試驗分為二種，第一種將乾淨土壤填充於管柱中，填充土壤高度約20公分，從上方通入20 mg/L 之四氯乙烯、三氯乙烯水溶液，使維持一定水頭高度。每天採取管柱下方水樣分析四氯乙烯、三氯乙烯濃度，分析結果如圖5-20、5-21所示。從圖中可以看到，在砂質壤土管柱，注水後第一次採樣時四氯乙烯濃度為0.21 mg/L；三氯乙烯濃度為0.51 mg/L。到第5天時四氯乙烯濃度為18.9 mg/L；三氯乙烯濃度為15.6 mg/L。粉質黏土管柱入滲2天四氯乙烯濃度為0.80 mg/L；三氯乙烯濃度為0.66 mg/L，雖然濃度遠低於砂質壤土管柱低，但推測部分濃度可能沿管壁入滲。

第二種方式為將四氯乙烯、三氯乙烯添加到粉質黏土中攪拌均勻，管柱下層先填充20公分乾淨土壤，上層再填入四氯乙烯、三氯乙烯污染粉質黏土，上層再填入10公分乾淨土壤，以蠕動馬達通入乾淨的蒸餾水維持一定水頭高度，每隔2天採取管底水樣分析四氯乙烯、三氯乙烯濃度，結果如圖5-22、5-23所示。從試驗結果顯示吸附在粉質黏土中的四氯乙烯、三氯乙烯溶出濃度相當緩慢，但因四氯乙烯、三氯乙烯之地下水管制標準相當低0.05 mg/L，在砂質壤土很快就超過地下水管制



標準。



圖5-20 管柱試驗配置圖

表5-1 管柱試驗土壤特性

土壤種類	粒徑分布%	pH	有機質
砂質壤土	砂粒68.1 粉粒27.1 黏粒4.8	7.82	2.3%
粉質壤土	砂粒30.6 粉粒56.6 黏粒12.8	7.23	3.5%
粉質黏土	砂粒17.3 粉粒51.6 黏粒31.	6.88	4.7%

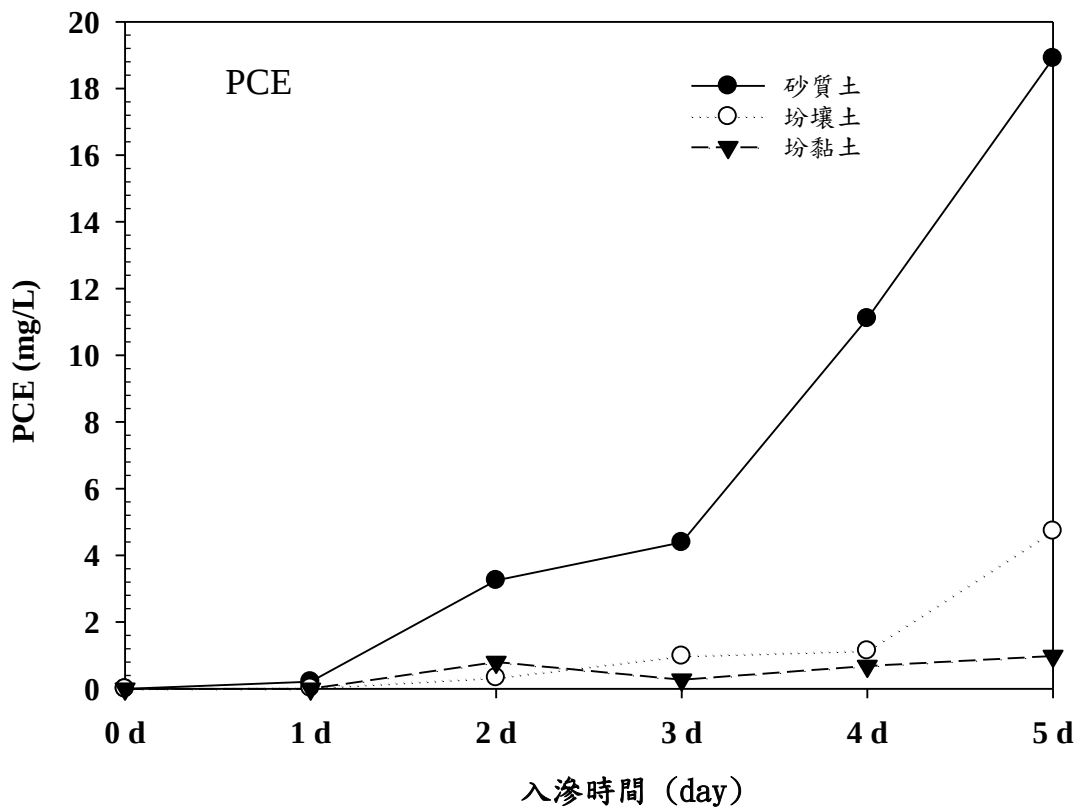


圖5-21 四氯乙烯水溶液在管柱滲透情形

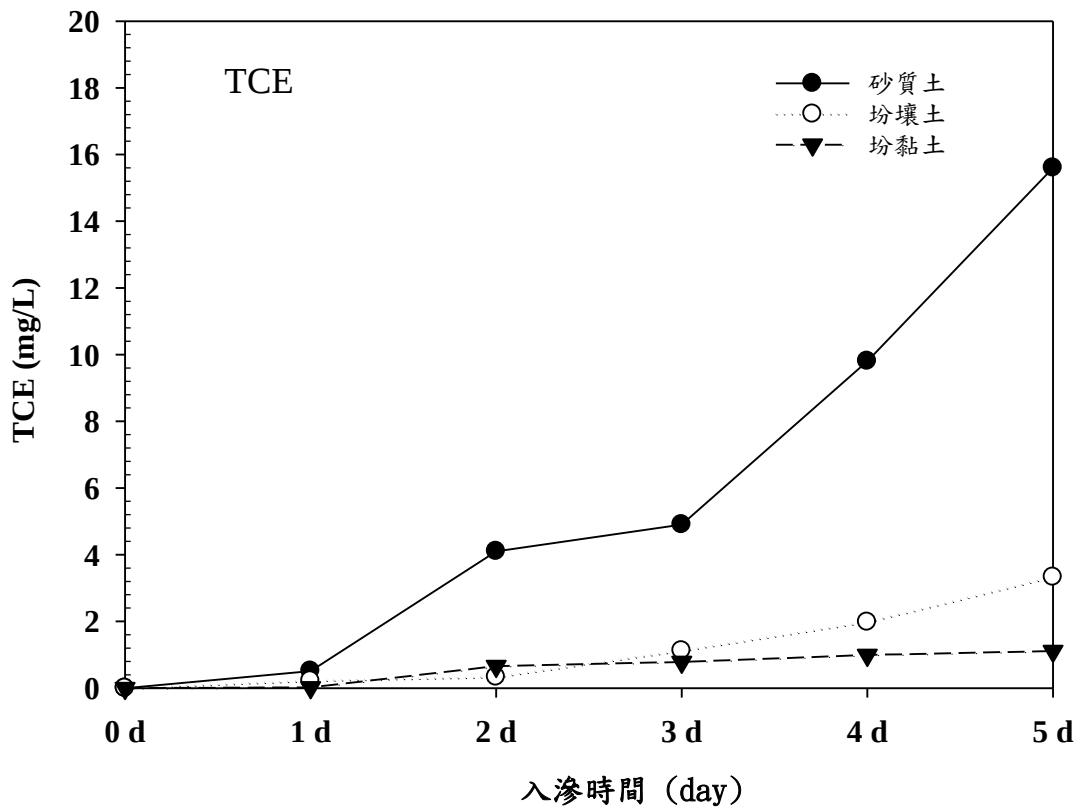


圖5-22 三氯乙烯水溶液在管柱滲透情形

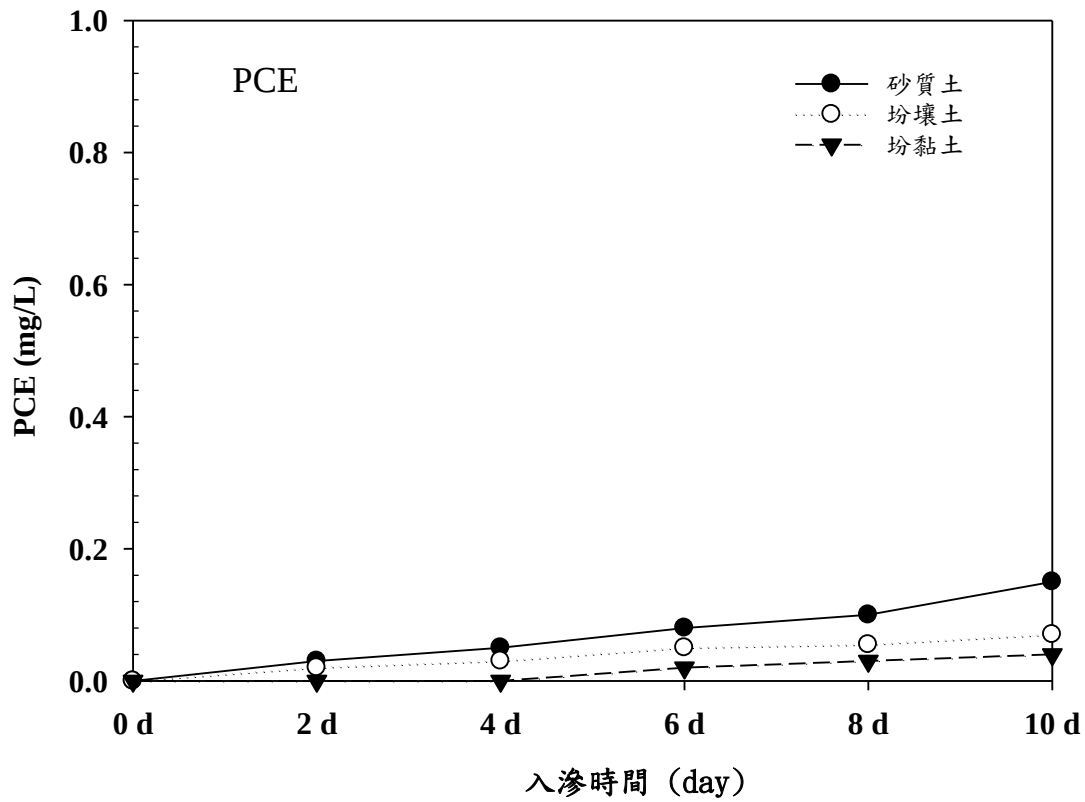


圖5-23 四氯乙烯水溶液在管柱溶出濃度變化

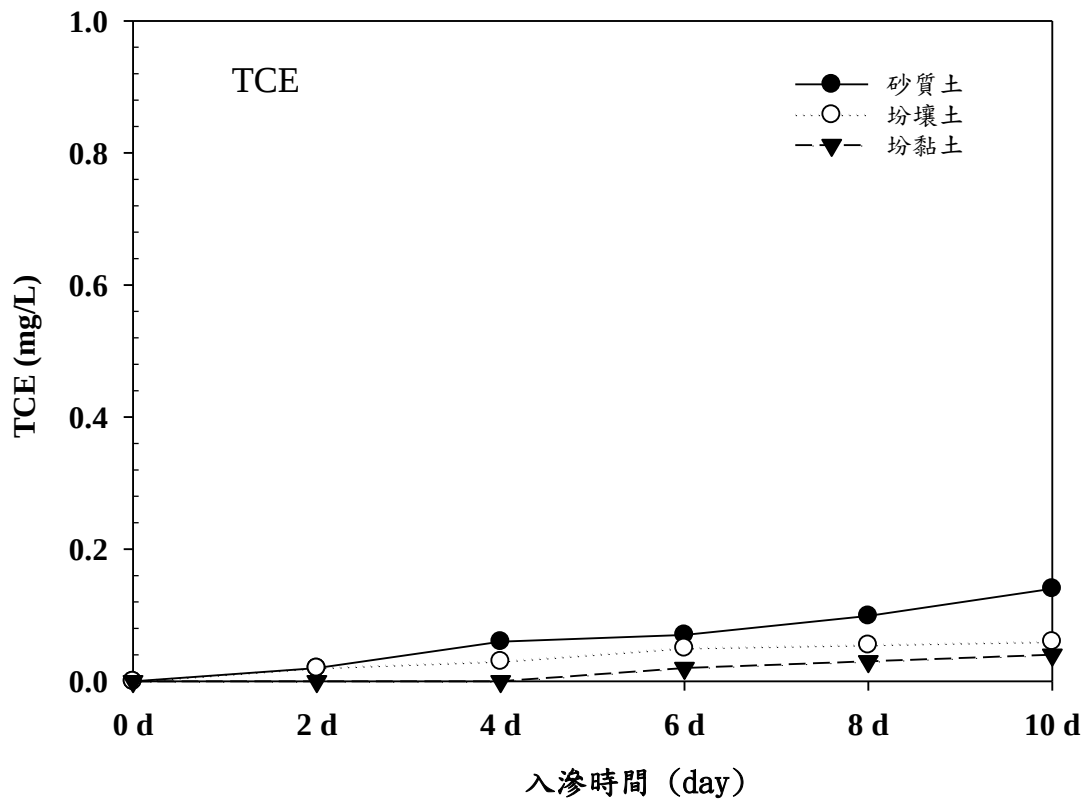


圖5-24 三氯乙烯水溶液在管柱溶出濃度變化



5-7 結論與建議

本研究選擇2種還原劑包括多硫化鈣、硫代硫酸鈉;3種氧化劑包括過錳酸鉀、過硫酸鹽以及過氧化氫進行四氯乙烯、三氯乙烯之分解反應。試驗結果顯示，以過錳酸鉀對四氯乙烯、三氯乙烯有最佳的去除效率，且反應速率甚快，在2個小時內幾乎可以完成。雖然在學理上，對於含氯數較高的四氯乙烯、三氯乙烯適合採用還原脫氯的方法。但本研究所選擇的二種還原劑多硫化鈣、硫代硫酸鈉其對四氯乙烯、三氯乙烯之反應分解速率皆較氧化劑過錳酸鉀慢，因此，建議可以單一採用過錳酸鉀進行氧化反應。雖然多硫化鈣對於四氯乙烯、三氯乙烯也有不錯的解能力，但其反應速率比較慢，可能需要尋找適當的催化劑，加速反應的進行。

目前對於四氯乙烯、三氯乙烯污染場址，在現地比較常應用之化學氧化劑以過硫酸鈉及過氧化氫較常使用，但從研究結果顯示，這兩種氧化劑對四氯乙烯、三氯乙烯之分解速率較慢。過硫酸鈉透過鐵的催化作用，雖然效率有提升，但仍不及過錳酸鉀。

過錳酸鉀與四氯乙烯、三氯乙烯反應後產生二氧化錳，一般認為在現地使用時會造成土壤孔隙的阻塞，此部分為需要克服的地方。針對低滲透地質，過錳酸鉀可透過土壤混合(soil mixing)技術，將土壤與過錳酸鉀充分攪拌，可增加接觸反應的機會，提升處理效率。但，此部分需有地工技術的搭配，未來可以透過現地試驗評估其效益。



執行進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目												
多硫化鈣對各種氯烯類化合物之分解效率												
硫代硫酸根對各種氯烯類化合物之分解效率												
過氧化氫對各種氯烯類化合物之分解效率												
過硫酸鈉或過錳酸鉀對各種氯烯類化合物之分解效率												
建立分解氯烯類化合物化學還原/化學氧化序列整合技術												
氯烯類污染物在不同滲透性土壤中之溶出試驗												
工作進度估計百分比 (累 積 數)	15%	25%	35%	45%	50%	60%	70%	80%	90%	100%		
預定查核點	期中	1. 完成化學還原劑對氯烯類之還原成效評估 2. 完成化學氧化劑對氯烯類之氧化成效評估 3. 完成期中報告										
實際執行進度		1. 氯烯類污染物在不同滲透性土壤中之溶出能力評估 2. 評估水質參數及地下水基質對化學還原/氧化處理效率影響 3. 建立化學還原/化學氧化序列整合技術 4. 完成期末報告										
預計執行進度	期末											



六、參考文獻

- [1] 北京建工環境修復股份有限公司，2015。多硫化鈣在鉻污染土壤或地下水修復中的用途和修復方法，CN 104759458 A。
- [2] Aratani, T., Nakata, Y., Matoba, H., Yashara, S., 1978. The removal of heavy metals, phosphate, and COD substances from wastewater by the lime sulfurated solution (calcium polysulfide) process. *Bullet. Chem. Soc. Jpn.*, 51(9), 2705-2709.
- [3] Aratani, T., Yasuhara, S., Matoba, H., Yano, T., 1979. Continuous removal of heavy metals by the lime sulfurated solution (calcium polysulfide) process. *Bullet. Chem. Soc. Jpn.* 52(1), 218-222.
- [4] Avrahami, M., Golding, R.M., 1968. The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions. *J Chem Soc A* 647.
- [5] Bewley, R.J.F., Clarke, S., 2010. Field application of calcium polysulphide for ex situtreatment of soils contaminated with chromite ore processing residue, *Land.Contam. Reclam.* 18, 1–12.
- [6] Chen, K., Morris, C., 1972. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O₂. *Environ Sci Technol*, 6, 529-537.
- [7] Chrysochoou, M., Ferreira, D.R., Johnston, C.P., 2010. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 650-657.
- [8] Chrysochoou, M., Johnston, C.P., Dahal, G., 2012. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 33- 42.
- [9] Chrysochoou, M., Johnston, C.P., 2015. Polysulfide speciation and reactivity in chromate-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 281(8), 87-94.
- [10] Chrysochoou, M., Ting, A., 2011. A kinetic study of Cr (VI) reduction by calcium polysulfide, *Science of the Total Environment*, 409(19), 4072-4077.
- [11] Dhawale, S.W., 1993. Thiosulfate: an interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industry — but is implicated in corrosion. *J Chem Educ*, 70, 12-4.
- [12] Graham, M.C., Farmer, J.G., Anderson, P., Paterson, E., Hillier, S. Lumsdon, D.G. Bewley, R., 2006. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Sci. Total Environ.* 364, 32-44.
- [13] Gun, J., Modestov, A., Kamyshny, A., Ryzkov, D., Gitis, V., Goifman, A., 2004. Electrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions. *Microchim Acta*, 146, 229-237.



- [14] IETEG (Independent Environmental Technical Evaluation Group), 2005. Chromium (VI) Handbook. Boca Raton: CRC Press.
- [15] Kamyshny, A.J., Goifman, A., Gun, J., Rizkov, D., Ovadia, L., 2004. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. *Environ Sci Technol*, 38, 6633-6644.
- [16] Meeser, A., Storch, P., Palmer, D., 2006. In situ remediation of a chromiumcontaminated site using calcium polysulfide. *Southwest Hydrol.*, 7–8.
- [17] Mihara, N., Soya, K., Kuchar, D., Fukuta, T., Matsuda, H., 2008. Utilisation of calcium sulfide derived from waste gypsum board for metal contain-ing wastewater treatment. *Global NEST J* 10, 101–107.
- [18] Moon, D.H., Wazne, M., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., Koutsospyros, A., 2008. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS₅). *Science of the Total Environment*, 399, 2-10.
- [19] Pakzadeh, B., Batista, J.R., 2011. Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide. *Water Research*, 45(10), 3055–3064.
- [20] Petersen, S.W., Hedquist, K.A., 2006. Treatability test report for calcium polysulfide inthe 100-K area. DOE/RL-2006-17. Storch, P., Messer, A., Palmer, D., Pyrih, R., 2002.
- [21] Pilot test for in situ geochemical fixationof chromium (VI) using calcium polysulfide. *Proceedings of the Third Interna-tional Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Monterey, CA.
- [22] Soya, K., Mihara, N., Kuchar, D., Khbota, M., Matsuda, H., Fukuta, T., 2010. Selective sulfidation of copper, zinc and nickel in plating wastewater using calcium sulfide. *Int J Civil Env Eng*, 93–97.
- [23] Tabata, M., Ghaffar, A., Shono, A., Notomi, K., 2013. Hydrodechlorination/detoxification of PCDDs, PCDFs, and co-PCBs in fly ash by using calcium polysulfide. *Waste Management*, 33, 356-362.
- [24] Wazne, M., Jagupilla, S.C., Moon, D.H., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., 2007. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR). *Journal of Hazardous Materials*, 143(3), 620–628.
- [25] Yahikozawa, K., Aratani, T., Ito, R., Sudo, T., Yano, T., 1978. Kinetic studies on the lime sulfureted solution (calcium polysulphide) process for the removal of heavy metals from wastewater. *Bull Chem Soc Jap* 51(2), 613–617.