

國立交通大學

土木工程學系

碩士論文

油品多相抽除法整治之模擬

Numerical Simulation of Multi-Phase Extraction of  
LNAPL

研究生：江潤翰

指導教授：單信瑜 博士

中華民國一〇一年七月

油品多相抽除法整治之模擬

Numerical Simulation of Multi-Phase Extraction of LNAPL

研究生：江潤翰

Graduate Student : Run-Han Jiang

指導教授：單信瑜 博士

Advisor : Dr. Hsin-Yu Shan

國立交通大學

土木工程學系碩

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Civil Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Civil Engineering

July, 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年七月

# 油品多相抽除法整治之模擬

研究生：江潤翰

指導老師：單信瑜 博士

國立交通大學土木工程系

## 摘要

為預防及整治土壤及地下水污染，確保土地及地下水資源永續利用，環保署於 2000 年制定土壤及地下水污染整治法。在土壤與地下水污染整治法通過後，受污染場址的土地轉移、土地使用將受到限制，在業者時限壓力下工程師常被要求在短時間內完成整治工作。而多相抽除法為近十幾年來快速發展之現地整治方法，惟在效率評估上多半仰賴工程師經驗，缺乏量化的指標。本研究以大型儲油槽汽油洩漏在砂質土層造成的污染作為研究對象，以數值模擬軟體 TMVOC 探討多相抽除法在該場址中，佈井位置、孔隙率、井底壓力此三變數對整治效率的影響。模擬結果顯示佈井於洩漏點下游 10 m 處整治效率最佳，由此點向上游或下游佈井效率將降低，距離此點越遠效率越差。大孔隙率之場址整治效率較高。井底壓力與大氣壓力的壓差和整治效率有正相關性，但非成正比，加大負壓對回收速率的影響在整治前期較為明顯，整治後期影響降低。

關鍵字：LNAPL、汽油、多相抽除法、TMVOC

# Numerical Simulation of Multi-Phase Extraction of LNAPL

By

Student: Run-Han Jiang

Advisor: Dr. Hsin-Yu Shan

Department of Civil Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

To protect ground water from contamination, the Environmental Protection Administration of Taiwan had promulgated the *Soil and Groundwater Pollution Remediation Law* in 2000. Land use rights of contaminant sites are strictly restricted under this law. The land owners, thus, often ask engineers to complete remediation events within very short period. Multi-phase extraction (MPE) is a rapidly emerging in-situ remediation technology with good performance on recovery of LNAPL. However, the efficiency estimation of MPE has usually been bases on engineer experience. In this study, numerical simulations had been performed with TMVOC, in order to assess the influence of well location, well bottom pressure and porosity on the efficiency of MPE. A hypothesized aquifer of sandy soil had been assumed to receive gasoline from oil spill from tank farms and thus to be remediated with MPE. The results of simulation show that the extraction well placed 10 m downstream from spill point gives the best efficiency. Efficiency decreases as the extraction well was located away from that particular point, either upstream or downstream. Furthermore, the aquifer of which a higher porosity has been assumed shows a better efficiency than one with lower porosity. In addition, the efficiency of extraction exhibits a positive correlation with the difference between well bottom pressure and atmospheric pressure. Nevertheless, the benefit of high negative pressure is obvious only in the earlier few months after which the benefit decreases with time.

Keywords: LNAPL, Gasoline, MPE, TMVOC

## 誌謝

畢業這年已經是在交大的第六年了，於今年順利取得碩士學位後，在新竹的生活也將暫時告個段落，稍做充電準備下一段旅程。

這六年間，最感謝單信瑜老師於求學路上的諄諄教誨。那是大三的故事了，在那年第一次從單老師課堂上接觸到環境水文相關議題，驚奇之餘，也確定把孔隙介質傳輸做為未來研究方向。在研究所階段拜入環境地工實驗室後，兩年間單老師不辭辛勞地給予指導並且幫助點破癥結點，並時常提出新想法來腦力激盪，最終才成就了這本論文。同時也感謝王智澤博士與劉志忠博士提供的寶貴建議，讓這本論文更臻完整。

這六年間，也感謝求學路上的朋友們相挺。無論是實驗室同事、大地組同仁、大學部同學、以及社團朋友，謝謝你們，有你們真好。這六年間，更感謝家人全力支持，在我低潮的時候給予我前進的動力；父親、母親、以及可愛的小寶貝阿毫，我愛你們。

最後要感謝一位特別人物，她是我日語啟蒙老師，周雅玲老師。在周老師指導下，我從大三通識課日文開始，一路修完工程日文、科技日文，以及最後的日文閱讀。周老師讓我的第二外語不再僅僅用來應付學校規定。至於學習日語最大的助益，那又是我跟建智的另一段故事了……

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	1
1.3 論文架構.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 油品污染概述.....	3
2.2 LNAPL 於地表下之分布與移動.....	3
2.3 MPE 整治概述.....	6
2.4 油品回收數值模擬相關研究.....	10
2.5 污染物傳輸物理模型.....	14
2.6 污染物傳輸物理模型.....	15
第三章 研究方法.....	17
3.1 概述.....	17
3.2 模型建立.....	18
3.2.1 未污染場址之建立.....	19
3.2.2 洩漏階段之模擬.....	21
3.2.3 整治階段之模擬.....	22
3.2.4 模型簡化.....	23
3.3 汽油成分設定.....	25

3.4 指標參數與控制變因 .....	28
第四章 模擬結果與分析.....	29
4.1 整治井對油品分布之影響.....	29
4.2 佈井距離影響分析.....	36
4.3 孔隙率影響分析.....	41
4.4 壓力梯度影響分析.....	51
第五章 結論與建議.....	54
5.1 結論.....	54
5.2 建議.....	55
參考文獻.....	56
附錄：TMVOC 化學參數設定.....	60



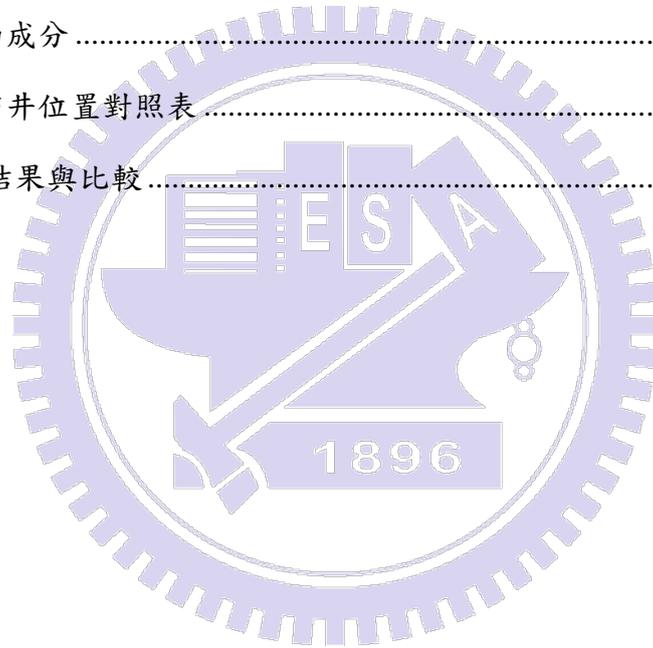
## 圖目錄

圖 1-1 研究流程圖 .....	2
圖 2-1 LNAPL 於地表下的分布 .....	4
圖 2-2 不同相間轉換路徑 .....	4
圖 2-3 典型粉土 SWCC .....	5
圖 2-4 K-P 曲線示意圖 .....	6
圖 2-5 單泵回收井示意圖 .....	7
圖 2-6 雙泵回收井示意圖 .....	8
圖 2-7 生物漱洗井示意圖 .....	8
圖 2-8 Bioslurping 系統配置圖 .....	9
圖 2-9 TMVOC 離散模型 .....	15
圖 3-1 研究流程圖 .....	17
圖 3-2 模型示意圖 .....	18
圖 3-3 網格示意圖 .....	20
圖 3-4 穩定之地下水流場 .....	20
圖 3-5 洩漏點位置 .....	21
圖 3-6 Sink 位置示意圖 .....	22
圖 3-7 地下水位波動對油品回收的影響 .....	24
圖 3-8 等碳數與沸點的回歸曲線 .....	26
圖 4-1 Z=-7m 之 NAPL 飽和度分布圖 .....	30
圖 4-2(A) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，初始狀態 .....	32
圖 4-2(B) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，自由流動 1 年 .....	32
圖 4-2(C) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，案例 8 整治 1 年後 .....	33
圖 4-3(A) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，初始狀態 .....	33
圖 4-3(B) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，自由流動 1 年後 .....	34

圖 4-3(C) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，案例 8 整治 1 年後.....	34
圖 4-4 Y=105 m, Z=-7 m 之油品長軸方向飽和度分布 .....	35
圖 4-5(A) 油品整治量對佈井距離之變化.....	36
圖 4-5(B) 整治一年後留在場址之油品總量對佈井距離之變化.....	37
圖 4-5(C) 油品整治百分比對佈井距離之變化.....	37
圖 4-6(A) 群組 A 整治速率對時間之變化.....	39
圖 4-6(B) 群組 B 整治速率對時間之變化 .....	39
圖 4-7 群組 A 與群組 B 之整治速率比較.....	40
圖 4-8 Z=-7m 之油品飽和度分佈圖.....	41
圖 4-9 Z=-7m 之油品飽和度 X 方向分佈圖.....	42
圖 4-10(A) 油品整治量對佈井距離之變化.....	43
圖 4-10(B) 整治一年後留在場址之油品總量對佈井距離之化.....	44
圖 4-10(C) 油品整治百分比對佈井距離之變化.....	44
圖 4-11(A) 案例 15 整治速率比較.....	45
圖 4-11(B) 案例 9 整治速率比較.....	46
圖 4-11(C) 案例 8 整治速率比較.....	46
圖 4-11(D) 案例 7 整治速率比較.....	47
圖 4-11(E) 案例 6 整治速率比較 .....	47
圖 4-12 案例 6 整治井所在網格油品相對滲透係數隨時間之變化.....	48
圖 4-13(A) 案例 11 整治速率比較.....	49
圖 4-13(B) 案例 12 整治速率比較.....	49
圖 4-13(C) 案例 13 整治速率比較.....	50
圖 4-13(D) 案例 14 整治速率比較.....	50
圖 4-14 整治速率隨時間變化之比較 .....	52
圖 4-15 速率倍率隨時間變化之比較 .....	53

## 表目錄

表 2-1 回收率與水位洩降 .....	13
表 3-1 土壤參數 .....	19
表 3-2 洩漏量設定 .....	22
表 3-3 Sink 參數 .....	22
表 3-4 八成分汽油成分表 .....	25
表 3-5 脂肪族等碳數表 .....	26
表 3-6 原始汽油成分 .....	27
表 3-7 簡化汽油成分 .....	27
表 4-1 案例與佈井位置對照表 .....	38
表 4-2 HP 模擬結果與比較 .....	51



# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機

2009 年臺灣年利用總水量達 190.61 億立方公尺，其中 58.16 億立方公尺由地下水提供，約占 31%（經濟部水利署, 2010）。總計有彰化、雲林、宜蘭、屏東等四縣民生用水超過六成以地下水供應（陳文福, 2005）。相較於豐枯季明顯之地面水，地下水可常年保持穩定供應量，是重要之水資源來源。不過地下水具有一旦被污染便難以清理的特性，著名的桃園 RCA 場址自 2002 年列為控制場址以來，截至 2012 年為止仍被列為污染管制區（環保署土壤及地下水污染整治網）。

大型地面儲槽洩、滲漏的油品量遠遠大於加油站的地下儲槽滲漏量，國內多起地面儲槽洩漏都屬於重大的土壤與地下水污染事件。依據環保署「地下水潛在污染源調查計畫」統計，目前全台灣 100 公秉以上的大型儲油槽總計 3,351 座（經濟部工業局, 2007）。當大型儲槽發生洩漏問題時，有機會對周遭地下水體造成重大影響。而為預防及整治土壤及地下水污染，確保土地及地下水資源永續利用，環保署於 2000 年制定有土壤及地下水污染整治法。在土壤與地下水污染整治法通過後，受污染場址的土地轉移、土地使用將受到限制，在業者時限壓力下工程師常被要求在短時間內完成整治工作。而 MPE 為近十幾年來快速發展之現地整治方法，惟在效率評估上多半仰賴工程師經驗，缺乏量化的指標。

## 1.2 研究目的

透過數值軟體模擬，對於大型儲油槽洩漏污染的 MPE 整治行動進行研究，將不同變數對整治效率的影響量化。本研究針對佈井位置、孔隙率、井底壓力等三個控制變因進行數值模擬，並對整治效率、整治速率此兩應變變因做出分析。

## 1.3 論文架構

本研究在流程上，會先收集數值模擬相關文獻與油品化學性質，並對模型所需水文提出合理數值。接著將所得參數輸入 TMVOC 程式進行洩漏與整治模擬，並在模擬過程研究邊界效應的影響並將之降低。最後分析模擬結果，且嘗試將變數與整治效率的關係以曲線繪製出來，並對可能原因提出討論。研究流程圖繪製於圖 1-1。

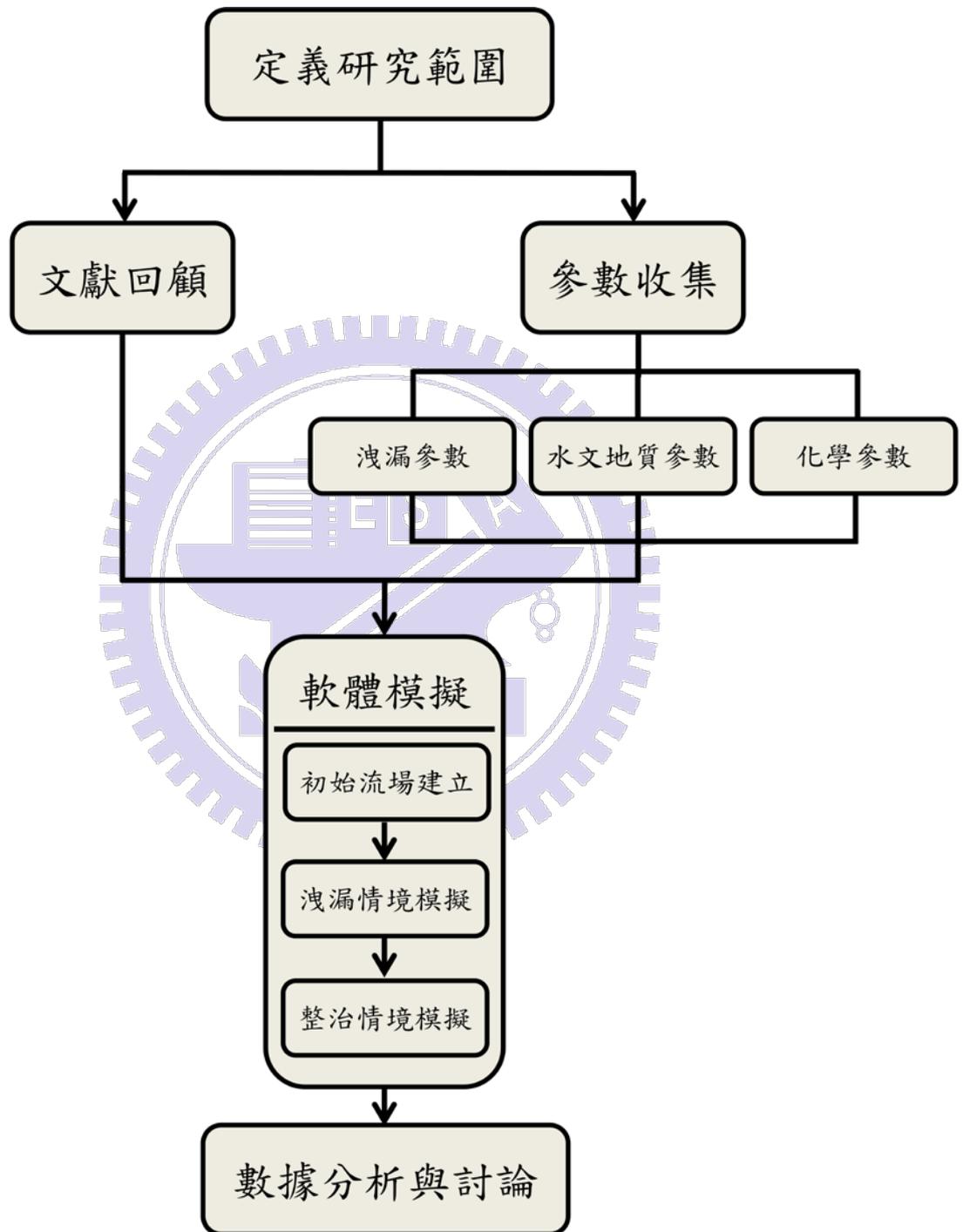


圖 1-1 研究流程圖

## 第二章 文獻回顧

本章中先就汽油成分之物理性質與大型儲槽污染作概略描述，再對油品於地下之傳輸行為作介紹，並對油品整治相關數值模擬研究做摘要，接著對常用的溶質傳輸數值模型做簡介，最後簡介本研究所用之 TMVOC 程式。

### 2.1 油品污染概述

汽油 (Gasoline) 為原油蒸餾物之一部分，主要是 5 個碳至 10 個碳組成之碳氫化合物，沸點介於 15°C 至 200°C 之間。而碳氫化合物含有各種化學物質，對人體也都有一程度的危害，但是衡量這些物質對於人體與環境的危害輕重程度與行政管理上的務實，目前一般所公認石油碳氫化合物中的主要污染物有兩大類，一類為 BTEX，另一類為 MTBE (甲基第三丁基醚)。苯 (Benzene)、甲苯 (Toluene)、乙苯 (Ethylbenzene)、二甲苯 (Xylene) 四者通常被合起來簡稱為 BTEX，這四種化學物質為常用的有機溶劑，大多油品中存在此四種化合物。這四種單環芳香族碳氫化合物對人類身體之影響可能因誤食、呼吸、接觸皮膚造成慢性毒性、致突變性、致畸胎性及對人體免疫系統干擾抑制，其中苯更證實有生物毒性、致癌性及突變性等，美國環保署已將 BTEX 列為 129 種優先列管污染物之一。BTEX 亦已被列為我國地下水污染管制標準中。(經濟部工業局, 2007)

大型地面儲槽洩、滲漏油量遠遠大於加油站的地下儲槽滲漏量，國內多起地面儲槽洩漏都屬於重大的土壤及地下水污染事件。除了石油公司的油庫與儲運所、港口與航站具有大型的地面儲槽之外，石化工業數量龐大的大型地面儲槽與管線都是潛在的污染源。依據環保署「地下水潛在污染源調查計畫」統計，全台容積 100 公秉以上的儲槽總計 3,351 座。由於油槽長期暴露在大氣中，受到日曬雨淋等環境力作用，可能造成底板外為基礎面因雨水或積水造成腐蝕或接頭焊接部位因不同材質間氧化還原引發腐蝕。地面儲槽最可能發生洩漏的方式為進出口管線洩漏、浮頂油槽之中心排水管斷裂、槽底洩漏、槽壁破裂或是操作不慎。(經濟部工業局, 2007)

### 2.2 LNAPL 於地表下之分布與移動

油品為輕質非水相溶液 (Light Dense Non-Aqueous Phase Liquid, 以下簡稱 LNAPL) 的一種，當油品出現在土壤中時，可以下面五相存在：汽相、溶解相、自由相、吸附相、殘餘相。以圖 2-1 為例子來說明，當地表發生洩漏時，油品受重力影響將會向下移動，移動過程中有些液體將會以殘留飽和度留在不飽和帶中而不向下移動，此即稱殘餘相。除了殘餘相，油品亦有機會在移動過程中揮發

不飽和帶或大氣中，形成汽相。當油品向下移動至毛細緣層（Capillary Fringe）時，將會在該處堆積形成浮油並隨水力梯度向下游移動，此即為自由相。若堆積造成的局部高壓足夠突破毛細緣層，則油品將有機會溶解至地下水體中，形成溶解相並隨地下水流動，溶解相亦有機會出現在油品掃過之不飽和帶中所含之孔隙水中。最後，當油品在與土壤顆粒接觸後，有機會被土壤顆粒中有機碳吸附在顆粒表面，形成吸附相。

油品透過各種物理化學反應，將有機會在各相之間轉換。舉例來說，殘餘相油品可透過揮發變為汽相油品，而汽相油品也可溶解至孔隙水中形成溶解相。圖 2-2 簡單說明了油品在各相之間可能的轉換路徑，各轉換路徑須遵守特定的物理化學機制。

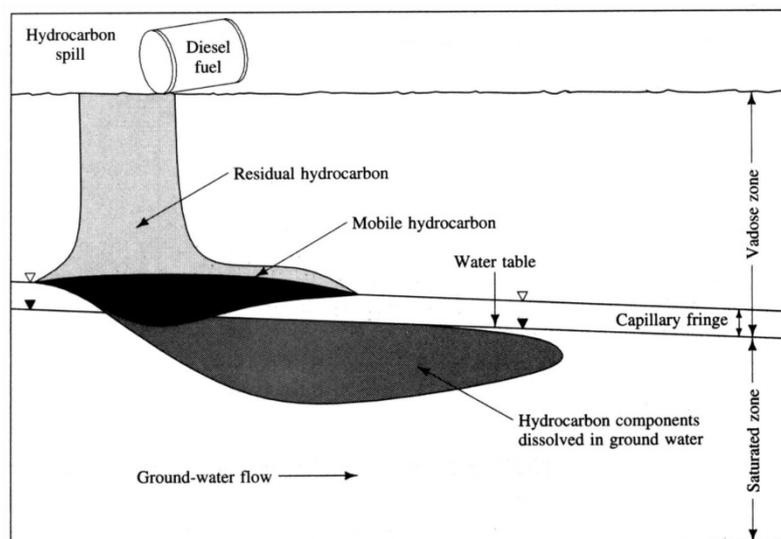


圖 2-1 LNAPL 於地表下的分布(Fetter, 2001)

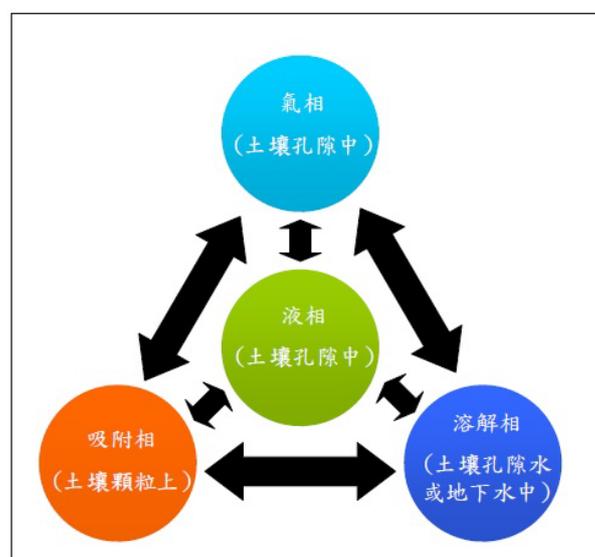


圖 2-2 不同相間轉換路徑 (經濟部工業局, 2009)

探討不飽和帶傳輸時有兩個重要的曲線，其一為土壤水特徵曲線 (Soil Water Characteristic Curve, 以下簡稱 SWCC)，其二為 K-S 曲線。SWCC 定義了土壤中含水量與孔隙張力的關係，圖 2-3 為典型粉土的 SWCC，當全飽和土體開始排水時，SWCC 將沿著 Desorption Curve 發展，當空氣突破 Air-entry Pressure 開始進入土體後，孔隙張力將明顯隨含水量下降而上升，當含水量降至某一程度後曲線斜率開始趨緩，最後將達到殘餘含水量，此時孔隙水不再排出。理論上殘餘含水量的定義為 Desorption Curve 斜率為 0 之處之含水量，但因孔隙張力隨含水量降低而持率上升的現象不易停止，斜率真實為 0 處不易尋找，實際使用上會設定一個張力停損點，van Genuchten (1980) 建議使用凋萎點 (15 m 水頭，約 147 kPa) 作為殘餘含水量張力停損點。從殘餘含水量為起點開始對土體進行濕潤動作時，SWCC 將會沿著 Adsorption Curve 發展，隨著含水量提高，土體的空氣含量也逐漸降低，當孔隙張力不再有明顯變化後含水量也將固定住，此時之含水量與初始全飽和土體含水量有差距，此差距即為殘餘空氣量 (Residual Air Content)，為無法再被壓力排出的空氣。

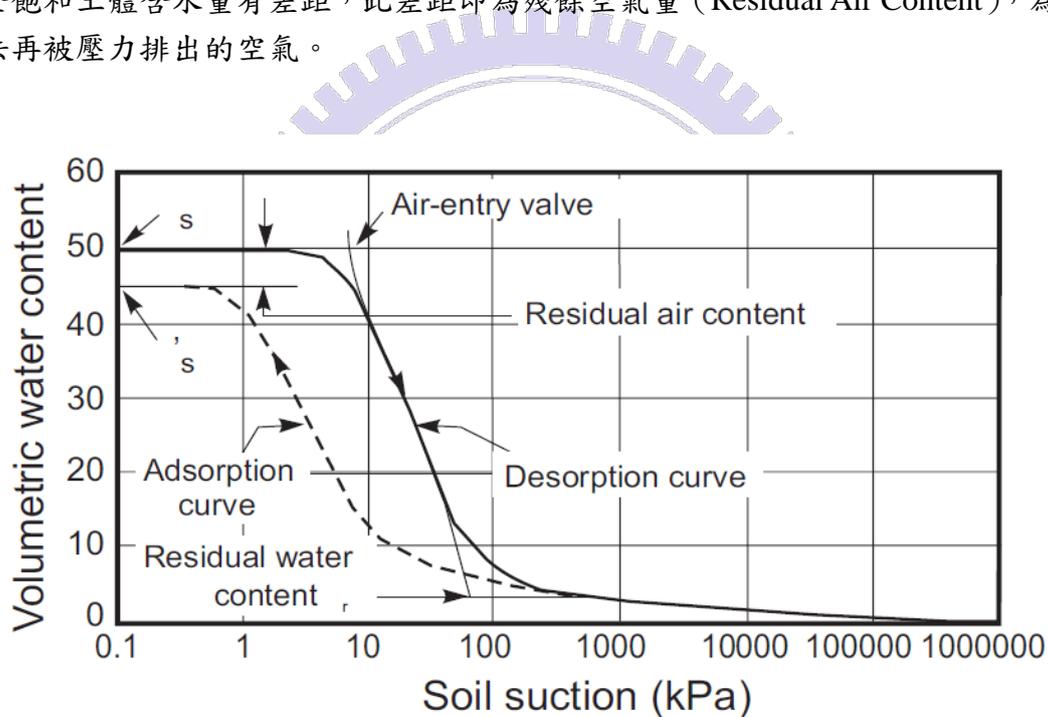


圖 2-3 典型粉土 SWCC (Fredlund and Xing, 1994)

所謂 K-S 曲線，是指土壤相對滲透係數 (K) 與飽和度 (S) 的關係曲線。當土壤自全飽和狀態開始排水時，屬濕潤相液體的水傾向占據土壤顆粒表面迫使空氣只能存在於孔隙空間，一些連通孔隙中懸著水 (Pendular Water) 開始消失，孔隙水連續面連帶減少，部分孔隙水需經由更長的路徑方能排出，土壤滲透能力較全飽和狀態下降。當土壤繼續降低飽和度，部分薄膜水 (Pellicular Water) 的厚度開始降到  $500\text{\AA}$  至  $1000\text{\AA}$ ，此厚度下凡德瓦力 (Van der Waal's force) 對薄膜水開始起顯著作用，孔隙水移動所需梯度驟增，土壤滲透能力開始顯著下降。隨著飽和度下降，會有更多孔隙水連續面消失且薄膜水厚度更加減少，土壤滲透能

力將持續下降。由於土壤飽和度  $S$  可經由 SWCC 和孔隙張力  $P$  連接，K-S 曲線也可以 K-P 曲線形式表達。圖 2-4 為 K-P 曲線示意圖，在圖中可觀察到凡德瓦力開始影響造成的曲線斜率驟降情形。

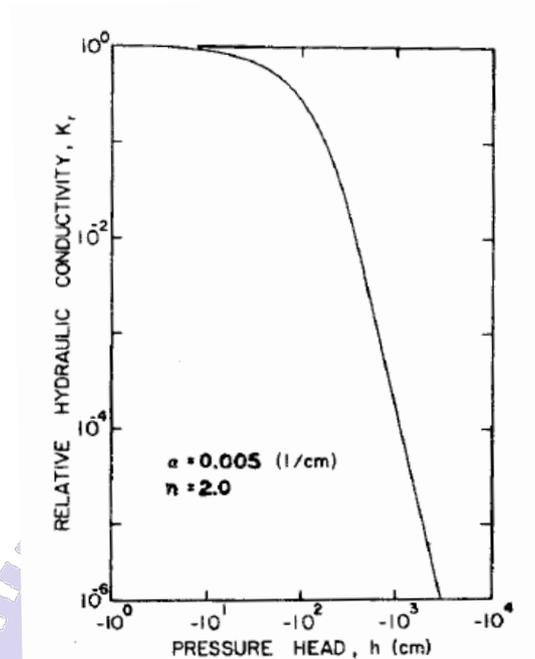


圖 2-4 K-P 曲線示意圖 (van Genuchten, 1980)

### 2.3MPE 整治概述

早期傳統抽除浮油的方式是以浮油回收機 (Oil Skimmer) 進行，其目標是要在不回收地下水 (或非常少量) 的條件下回收浮油。一般而言，這種方法涉及在開挖處、回收溝或回收井使用油水分離設備移除浮於地下水水位上的浮油，通常用於臨時性或短期的處置。但僅靠重力自然的流動往往僅能回收開挖面周圍小範圍的區域，地質的孔隙愈小，浮油回收的效率愈差。

多相抽除法亦稱為雙向抽除法 (Dual-phase Extraction)、真空抽除法 (Vacuum-enhanced Extraction) 以及生物漱洗法 (Bioslurping)。主要於污染區土壤上方，挖設一個回收整治井，井中設置泵，由泵抽離、移除土壤及地下水中以不同型態存在的污染物質，其中包括液態之地下水自由相 (free product)、溶解相，以及不飽和土壤層中以氣相存在之揮發性有機物等物質，屬於油、水、氣可同時抽除處理之整治技術。抽除之各種型態之污染物，經處理之後排放或廢棄、回收。

多相抽除法在不飽和土壤層中，由於土壤氣體遭不斷的抽除，造成不飽和層

趨向真空的狀態，也因回收井附近之抽氣作用，使得污染區以外之遠方乾淨土壤氣體引入，造成通氣氣流之現象，持續補助整治區之土壤層供氣供氧，產生類似生物通氣法之作用，如此可以加強不飽和層土壤層之生物降解作用。多相抽除法特別適用於油品類污染之場址，尤其是在自由相之浮油尚未移除之前，並不適合直接利用生物或化學方法進行整治的場址。因此，在污染場址採取多重處理方法併用原則下，針對有浮油層的場址，多相抽除法往往優先於其他整治程序，被選擇來處理地下環境中之污染物。

在系統的設計上，大致可分為單泵與雙泵兩種，其示意圖分別如圖 2-5 及圖 2-6 所示。單泵與雙泵的差異在於前者採用單一泵同時從回收井中回收浮油與地下水，後者則是一組泵抽取浮油，另外有一組泵抽取地下水同時提供必要的水位洩降。單泵系統適用於具有低到中等程度透水性的地質，其設置成本低也較容易，抽取方式則是藉液位偵測器做間歇性的抽取。由於任何的泵型式，在抽取過程中均會造成乳化現象，致使溶解相之濃度升高，所以地表上都必須設置油水分離與水處理設備。至於雙泵系統，其主要目的是最佳化洩降錐的程度以達到最高的浮油回收效能，同時讓油水混合的狀況減至最低，因此這種系統採用一組泵只抽取地下水以製造所需之洩降錐，第二組泵則只抽取浮油。抽取地下水的抽取量需經過適當的調整以控制洩降之深度，抽除浮油的部分則採用油類偵知器作為啟動與關閉泵的機制。藉由平衡地下水與浮油之抽取量，即可以將乳化現象減至最低，甚至可以達到不需要油水分離設備的程度。

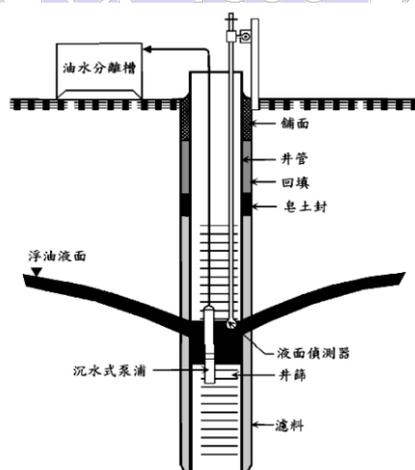


圖 2-5 單泵回收井示意圖 (API, 1996)

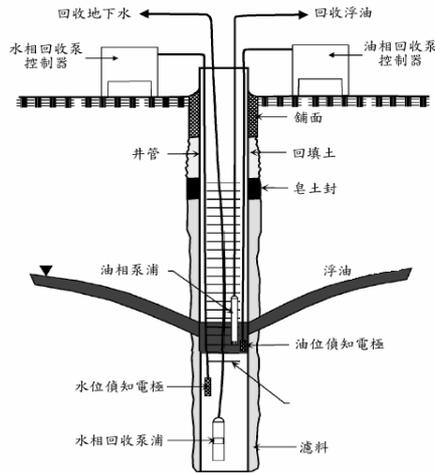


圖 2-6 雙泵回收井示意圖 (API, 1996)

多相抽除法在實際整治設計上已發展出多種形式，但主要有二種配置的概念，其差異僅在於抽取管在井中之垂直位置的不同。一般的真空/抽水系統如圖 2-5、圖 2-6 所示，直接將抽出管出口置於地下水中，採用單一泵同時抽取水與浮油。另外一種系統則是設計同時用單一泵同時抽取浮油、空氣與水，所以將抽出管或抽氣管的出口置於空氣/浮油的界面（圖 2-7），這種設置即為一般所稱的生物漱洗(Bioslurping)。有時多相回收系統可以藉由地下水抽取量與回收井的數量與位置的設計，達到利用水力控制來限制浮油團的擴散。

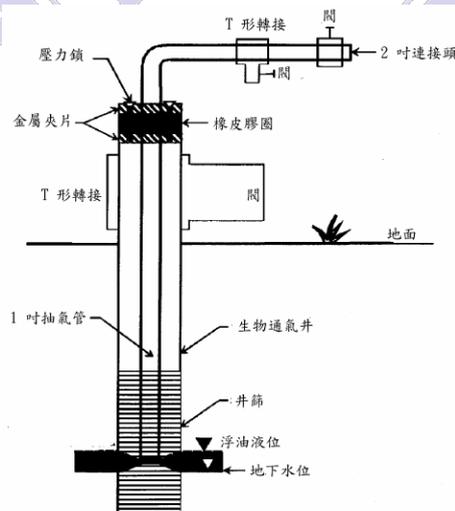


圖 2-7 生物漱洗井示意圖 (AFCEE, 1994)

生物漱洗是多相抽除法的一種，在過程中除了回收 LNAPL 以外，也透過生物通氣(Bioventing)作用，刺激非飽和層中的生物降解。Bioslurping 利用在

LNAPL 與地下水介面上的抽氣管製造負壓力，使得水、LNAPL、氣體向抽除井內流動（圖 2-8）。進入井中的水與 LNAPL 被抽至氣液分離器，液體在經由油水分離器處理。Bioslurping 的設計理念是以 LNAPL 回收提升為主，但同時讓地下水與空氣的抽除減到最低，在其中生物通氣扮演次要的角色。Bioslurping 的系統配置與單泵多相抽除相同，其特殊之處為將井管的開口放置於液體-空氣的介面上或略低於液體-空氣的介面，回收井為 2 英吋內徑、抽除井為 1 英吋內徑，抽除口輪流抽液體和空氣。此種配置經證實可有效回收浮油。Bioslurping 系統次要目的為透過提升空氣循環促進芳香族(BTEX)之好氧生物降解。

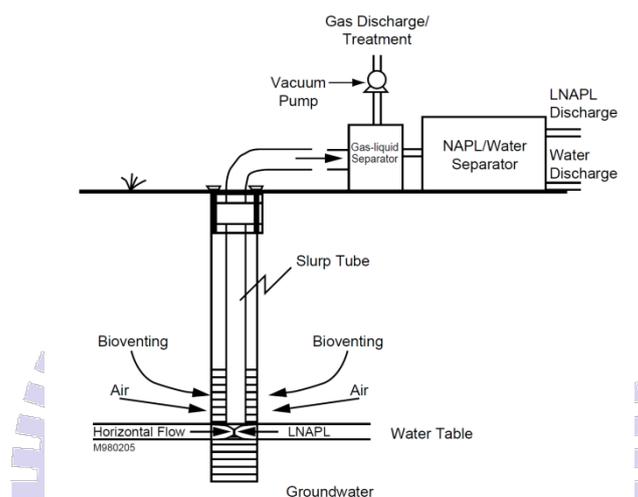


圖 2-8 Bioslurping 系統配置圖 (AFCEE, 1994)

Bioslurping 結合了負壓輔助的 LNAPL 回收和生物通氣(Bioventing)和土壤蒸汽抽除(SVE)。Bioslurping 系統從地下水水位面上同時抽取水、土壤氣體、液相 LNAPL，利用單一抽氣管製造負壓，負壓通常用位於地面上的液態環形泵 (Liquid ring pump) 提供。與傳統的浮動泵抽油和多相抽除相較，Bioslurping 可以大幅提升 LNAPL 回收效率。多相回收抽除系統適用於土壤、地下水污染併同處理，甚至包括浮油之回收，具有氣、液、油共同處理之適用優勢。多相回收抽除系統的適用條件包括：

1. 低到中等的透性地質 (水力傳導係數  $< 10^{-3}$  cm/s) 或較薄的浮油厚度 ( $< 15$  cm)。
2. 地下水位介於 1.5 到 6 m。
3. 傳統的抽出法或回收溝技術不適用。
4. 浮油位於鋪面或不透氣表面之下。

當多相回收系統之浮油回收體積不夠多的時候，就該考慮停止操作，所以訂定停止運作之標準也是系統建置時必須審慎考慮的條件。停止運作的標準可能包

括總浮油回收率（例如：每個月少於 2 加侖或者浮油回收體積對地下水抽出速率的比例小於 0.1%）與回收/監測井中浮油厚度（例如：小於 3 cm）。浮油厚度應按季或按月進行監測，以確保回收/監測井中的浮油厚度在規定時間內（如 2 年）沒有超過閾值（如 3 cm），此閾值也可同時作為重新啟動回收設備的參考。

## 2.4 油品回收數值模擬相關研究

Charbeneau 早期曾替 U.S. EPA 開發了相當原始的浮油污染模擬模組 HSSM，油品滲漏後在非飽和層的下滲行為可用 KOPT 程式計算、至形成浮流體可用 OILENSE 程式計算，溶解態的傳輸可用 TSGPLUME 程式計算。然而，這一套程式組無法計算地下水中（非溶解相）的油粒的傳輸。而且 U.S. EPA 並未提供蒸汽相（Vapor Phase）的油氣傳輸與分佈模式，因此無法計算油氣在非飽和土層中的濃度分佈。HSSM 是一初步篩選模式；它對包括許多化學和水文現象僅採取即為簡單的假設和排除某些現象，例如假設地表下為均質。在這模式中，許多潛在的重要過程是近似或完全被忽略，這模式的只是用來做同數量級的估計。油品污染物動態傳輸（Kinematic Oily Pollutant Transport, KOPT）和 OILENS 模組被整合到單一個電腦程式 HSSM-KO，此可提供地下水含水層模式一個隨時間改變的污染源狀況。KOPT 和 OILENS 計算一同時溶解於 LNAPL 和水相的化學成分的蹤跡。一旦這個化學成分到達地下水位，它會經由和補注水接觸以及從 LNAPL 鏡體釋出污染地下水含水層。如此，這模式這第三部份模擬的是 LNAPL 的化學成分穿越地下水含水層的傳輸。由於從 OILENS 釋放的質量通量隨時間改變，因此地下水含水層模式必定得能夠模擬隨時間改變的污染源狀況。為了和使用於 KOPT 和 OILENS 的近似假設保持一致，一適當選擇是採用移流-分散等式解析解的瞬態污染源高斯污染團模式（Transient Source Gaussian Plume, TSGPLUME）。

另一方面，Parker et al. (1994) 開發了 ARMOS 數值模式，模擬非拘限含水層中浮油移動和回收，可模擬 LNAPL 在自然梯度或浮動泵（Skimmer pump）抽取下之流動。Waddill and Parker (1997a) 對數值模式加以修正，以考慮土壤水保持中遲滯現象對 LNAPL 困在土壤中的效應，並用在以抽水製造地下水位洩降加速 LNAPL 回收之狀況分析。之後 Waddill and Parker (1997b) 在 ARMOS 中納入隨機統計分析（Stochastic analysis）評估含水層異質性對 LNAPL 回收之影響。其結果顯示含水層異質性對浮油回收與油品困在土壤中的影響不顯著；利用土壤性質的幾何平均數作為模擬參數可有效評估浮油回收。Cooper, Jr. et al. (1995) 以二維有限元素模式 ARMOS 模擬浮油回收，利用間歇性啟動與可變化抽取速率的方式回收，間歇性啟動的目的在於侷限浮油往外擴散以提高抽取效率。研究結果顯示相較於一般「定速率」抽取浮油，其建議方案可提高浮油回收體積 11%，減少困在土壤中的 LNAPL 15%。Charbeneau and Chiang (1995) 基於 Lenhard and

Parker (1990)與 Farr et al. (1990)的成果開發出垂直向平衡數學模型，描述 LNAPL 滲漏後在地層中的分布；之後更提出了浮油回收的模擬工具。

Charbeneau et al. (2000) 提出兩個浮油回收模擬的簡單模型來模擬抽油井和負壓增強系統(Vacuum enhanced systems)。其模式與 ARMOS 相較更為簡單，且有利於用來作為回收系統的初步設計之用。但此模式僅考慮垂直向的平衡，無法真正用來模擬三維的現場狀況和同時使用多井回收的狀況。該模式後來經過更進一步的改良，並且將控制方程式以試算表方式處理 (Charbeneau, 2003) 並整合為一套評估浮油回收用的專用軟體 (Charbeneau, 2007; Charbeneau and Beckett, 2007)，這套軟體的開發是美國石油學會(American Petroleum Institute, API)支持的，可由該學會的網站上下載。

API/Charbeneau 模式因其已納入許多不同類型的場址參數且易於使用，且可模擬單層、雙層、甚至於三層不同的含水層材料，故廣為工程界與學術界接受和使用。部分研究使用該模式模擬結果與現場浮油回收數據比較，誤差範圍約為 6% 和 14% (US EPA, 2005; Adamski et al., 2005)。Adamski et al. (2005) 利用 API/Charbeneau 模式模擬細顆粒土層中浮油回收。該場址監測井中浮油厚度最高達 4.6 m。模擬結果在 LNAPL 分布、飽和度、回收都與實際狀況頗為吻合。模擬結果預測 LNAPL 飽和度小於 3%，實際上為 2%。模擬預測可回收浮油 2009 L，實際上 1.5 年以高負壓抽除系統抽油後回收約 568 L。且該案例證明較小尺度的異質性當網格尺度較大(2 m)時可忽略。

但對於較細顆粒土壤中的 LNAPL 抽除，因 LNAPL 液相層厚度較小，所以似乎以負壓為主（如 MPE, Bioslurping）的整治方式較符合成本效益。但該研究結論為甚少 MPE 可以達成在短期內將 LNAPL 厚度降低到零的目標；即使在短期內可以達到目標的狀況，在 12 個月之後 LNAPL 的「回彈」(Rebound) 導致 LNAPL 又出現在地下水水位面上。因而，在較細顆粒土壤中 LNAPL 移除的較佳方式應為以長時間的蒸汽抽除（蒸汽相的質量轉移）為主。但研究中的模擬也顯示 MPE 在極細顆粒土壤中的功能不彰。因為 LNAPL 的滲透性對細顆粒土壤中含水比的變化極為敏感，因此若 MPE 可以進行數週，應可有效將 LNAPL 飽和度降低至不再進入含水層。

MPE 模擬方面之研究極少(Li et al., 2003a; Yen et al., 2003; Yen and Chang, 2003)。Li et al. (2003a) 提出有限元素多相流程式模擬雙相負壓抽除整治；模式本身模擬效率高，因僅考慮在垂直方向將水、LNAPL、氣的流動之控制方程式整合。Yen et al. (2003) 則提出 Bioslurping 的有限元素程式評估在異質性、異向性非拘限含水層中 LNAPL 的回收效率；該模式可模擬水、油、氣三向在地下水中的流動和非飽和層中的氣相流動，同時模擬用抽氣（負壓）回收 LNAPL 和多種溶

質溶解至地下水中，且以南台灣的某案例實際應用。

上述的解析模型或模擬程式都是以解析解或二維數值模型，無法處理真三維問題；且模式選擇受現場的複雜程度影響極大，實際的三維流場（例如有儲槽或其他物體存在）或高度異質性含水層，上述的程式恐都無法提供較適當的模擬。模擬污染物傳輸之程式眾多，但不少程式都建立在解析解或二維數值模型基礎上，無法處理真三維問題；且模式選擇受現場的複雜程度影響極大，實際的三維流場（例如有儲槽或其他物體存在）或高度異質性含水層，非三維程式恐都無法提供較適當的模擬。在油品回收數值模擬中，使用三維模型進行研究者不多，在此簡略摘要本研究中所找到為數不多的文獻。

Beckett and Huntley (1998)使用 MAGNAS3 模擬 LNAPL 回收。MAGNAS3 為三維有限元素三相流模擬模式，該模式不考慮土壤水遲滯現象；該研究亦並未將蒸汽相 LNAPL 回收納入模擬。影響研究結果的重要現象為 LNAPL 在土層中的貯留和移動受土壤毛細作用特徵、滲透性、液體性質之控制；就監測井中浮油厚度一樣的情況下，細顆粒土層中 LNAPL 的飽和度通常較粗顆粒土壤者低。

該研究指出，因 LNAPL 移動性隨其在土壤中飽和度降低而變小，且細顆粒土壤滲透性(Intrinsic permeability)較粗顆粒土壤小，因此在細顆粒土壤層中進行浮油抽除不易成功，可抽除量極小；只有在抽除井周圍 3-5 m 範圍內 LNAPL 飽和度有顯著降低。在粗顆粒土壤中，LNAPL 回收較易，液相抽除就可回收達 95%。研究結果發現，在抽除井附近 LNAPL 滲透性因 LNAP 移除而降低的效應隨距離減緩，亦即在抽除井周圍的低 LNAPL 滲透性區域導致回收要擴大範圍受到阻礙。對浮油回收效能來說，影響最大的是土壤種類；影響層面包括地下水位洩降、負壓輔助效能。在同樣浮油厚度下，良好級配砂中，初始平衡飽和度最大值可達 90%；但在沈泥質砂中，最大飽和度只有 30%；沈泥中則僅 11%。飽和度大小影響 LNAPL 相對滲透性，因而在本質滲透係數(Intrinsic permeability)就已經比較低的細顆粒土壤中 LNAPL 移動性受飽和度影響而更小。

該研究另外對整治井因抽取速率不同所引致的不同水位洩降，和 LNAPL 回收率作相關討論（表 2-1）。在整治井 5 m 範圍內，當洩降達到 15 ft 時，反而因為井周遭的相對滲透係數下降太快造成較遠處 LNAPL 移動不易，回收率反而下降。該研究另外模擬加入負壓輔助之浮油回收 (Vacuum-Enhanced Fluid Recovery, VEFR)，以負壓提高流入回收井的有效勢能梯度，並同時以液相和蒸汽形式回收在地下水位面以上土壤孔隙中的 LNAPL。加入 VEFR 後，浮油回收效率顯著提升；在粗顆粒土壤中效益較細顆粒土壤顯著，在井附近的回收率幾乎倍增。

表 2-1 回收率與水位洩降 (Beckett et al, 1998)

groundwater drawdown (ft)	full domain (57.5 m radius area)			limited domain (5 m radius area)		
	hydrocarbon vol (thousands of gal)			hydrocarbon vol (thousands of gal)		
	initial	after 3.2 yr	% recovery	initial	after 3.2 yr	% recovery
1.5		492	2.3		2.31	38.2
5	504	486	3.5	3.74	2.1	43.8
7.5		476	5.5		2	46.3
15		444	11.9		2.3	39.6

Peargin et al. (1999)針對 15 的地下儲油槽的 249 個短期 MPE 整治行動 (Short-Term MPE)進行統計分析,後續並利用 MAGNAS3 模擬現地浮油回收。MAGNAS3 模擬土層包括均質狀況、砂與沈泥質黏土互層 (厚度 0.25 m)、沈泥質砂與沈泥質黏土互層三種,模擬之 LNAPL 為汽油。該研究顯示,短期在 MPE 沈泥質黏土或沈泥質砂與黏土互層等 LNAPL 飽和度和體積小的狀況下,無論整治時間多長 (8 hr -30 days),MPE 幾乎沒有液相回收。對沈泥質砂和其他細顆粒土壤而言,8 小時之間,在井的 1 m 範圍以外, LNAPL 飽和度降低不到 0.1%。但若時間拉長至 30 天, MPE 井 10 m 以內 LNAPL 飽和度可降低 5%。對於透水係數低於 0.05 darcy ( $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ )的細顆粒土壤來說,除非浮油很厚且飽和度高於 35%,否則無法有效抽除。因為,一旦飽和度降低, LNAPL 相對導水度降低、流動速度減緩, MPE 效率也就愈來愈低。該研究另外指出,在抽氣時負壓導致毛細水上升,以抽除井周圍孔隙中含水量將大幅提高,導致土壤氣體通路受阻,通氣層中的污染區土壤氣體流通能力降低,此將嚴重影響 MPE 之土壤蒸汽移除效能。

Chen et al. (2005)對 LNAPL 之負壓加速回收(Vacuum-enhanced recovery, VER)進行數值模擬,開發了一個三相流 LNAPL、空氣、水模擬程式。考量垂直向水頭平衡,將 3D 問題以 2D 處理;且可納入含水層之異質性。並以加拿大西部某場址為對象模擬。但該研究的 LNAPL 僅考慮 BTEX,並未考慮 LNAPL 的主成分烷類,也未考慮遲滯現象。

Rasmusson and Rasmusson (2009)以 TMVOC 模擬實際 LNAPL 污染場址的浮油回收。其模型為軸對稱之 3-D 圓柱形區域,其模擬之滲漏時間為 30 年,柴油滲漏總體積約  $700 \text{ m}^3$ 。因模擬未考慮季節性地下水位變動與土壤之異質性,此模擬結果高估了各監測井中柴油厚度和回收量。該研究另一重要結果為 LNAPL 的移動性(Mobility)隨時間快速降低,導致浮油回收時間緩慢。LNAPL 到回收井的滲流率(Flow Rate)在幾年之間減半。大量的 LNAPL 會以接近殘餘飽和度的狀態存在於回收井相反側 (外圍) 的土壤孔隙中。

## 2.5 污染物傳輸物理模型

孔隙介質中的污染物傳輸遵守質量守恆，其基礎概念為：空間裡某一區域中，其質量的增加速率會等於流進該區域之質量的淨通量加上生物反應以及非生物反應在該區域引致的質量增減。以上概念可用以下數學式子表示：

$$\frac{d}{dt} \iiint_{cv} m dV = - \iint_{cs} \bar{J} \cdot \hat{n} dA + \iiint_{cv} S dV \quad (2.1)$$

其中 CV 指空間中一任意控制體積，CS 為包圍該體積的封閉曲面， $m$  為污染物在控制體積中的質量分布， $\bar{J}$  為污染物質量之流速， $\hat{n}$  為封閉曲面上的法向量， $S$  為生物反應以及非生物反應造成的 sink/source。公式中質量流速可用散度定理做以下改寫

$$\iint_{cs} \bar{J} \cdot \hat{n} dA = \iiint_{cv} \text{div}(\bar{J}) dV \quad (2.2)$$

綜合上述二式可得

$$\iiint_{cv} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} m + \text{div}(\bar{J}) - S \right\} dV = 0 \quad (2.3)$$

或

$$\frac{\partial}{\partial t} m + \text{div}(\bar{J}) = S \quad (2.4)$$

此即為孔隙介質中污染物傳輸的連續方程式。就應用觀點而言，連續方程式的應用在於將問題予以簡化，簡化的過程是透過一些假設將各種程序加以模式化。（顏伯穎, 2002）

質量分布  $m$  會以濃度的形式來表示其在控制體積的分布量多寡。控制體積中的空間分別被孔隙與土壤顆粒占據，而孔隙又分別被不同流體占據，一般來說流體可分為三相：水、空氣、油，質量  $m$  將分布在此四者之間。在應用上，會以單一相的濃度為基礎，透過函數關係來表示其他三相中的濃度，此稱為溶質分配 (Solute Partitioning)。以水相濃度為基礎，並假設線性關係來進行溶質分配為常見的做法。土壤吸附屬溶質分配的範疇。

污染物流速  $\bar{J}$  可以三種方式出現：平流傳輸 (Advection Transport)、擴散 (Diffusion)、機械延散 (Mechanical Dispersion)。溶質隨著孔隙流體的運動而被帶走的現象稱為平流傳輸。平流傳輸是最顯著的質量移動方式，動力來源為流體的勢能梯度。擴散是指質量透過隨機分子運動傳輸的過程，擴散會將質量自高濃度區帶往低濃度區。在探討低傳導係數土壤中的傳輸、揮發性化學物質在汽相中的傳輸、殘留相 NAPL 的衰減等三種傳輸情境下，擴散為重要的機制，但一般來說擴散傳輸影響尺度較孔隙流體傳輸小得多。另外，擴散亦可對污染物被化學吸附的比率產生限制作用。平流傳輸為孔隙流體傳輸上的平均概念，機械延散則

用來形容此平均值的偏差程度 (Deviation)，偏差值具有方向性，並隨模型尺度不同而改變。實務上，時常將機械延散與擴散的影響合併，以水動力延散 (Hydrodynamic Dispersion) 來表示。(Randall, 2000)

## 2.6 TMVOC 及其物理模型

TMVOC 為美國勞倫斯柏克萊國家實驗室 (Lawrence Berkeley National Laboratory) 所開發，以 TOUGH2 為藍本改寫的三維積分式有限差分三相流模擬程式，它被設計來處理碳氫化合物與有機溶質在飽和及不飽和帶中的傳輸，並可模擬人工整治。Thunderhead Engineering 為其開發了使用者介面 PetraSim。已有許多研究使用 TMVOC 進行模擬 (Battistelli, 2008, 陳等, 2009, Rasmusson and Rasmusson, 2009, Erning, et al, 2009, Kererat and Soralump, 2010, et al.)。

TMVOC 使用積分式有限差分 (Integral Finite Difference) 處理空間域，在時間域上則使用一階有限差分，通量與 sink/source 使用 fully implicit 處理。控制體積中外延性質使用平均值取代，控制面積上內延性質通量的表面積分 (Surface Integral) 以離散空間下各連接面淨通量平均值的總和取代。對於空間中某個控制體積  $V_n$  以及其鄰接空間  $V_m$ ，若探討  $V_n$  中某 K 物質質量守恆行為，則有

$$\int_{V_n} M dV = V_n M_n^k \quad (2.5)$$

$M$  為  $V_n$  中的密度分布， $M_n^k$  為  $M$  在  $V_n$  中的平均值。而在離散空間下，控制面積上的淨通量可表示為

$$\int_{\Gamma_n} \bar{F}^k \cdot \hat{n} d\Gamma = \sum_m A_{nm} F_{nm} \quad (2.6)$$

$\Gamma_n$  為控制面積， $\hat{n}$  為控制面積上法相量， $\bar{F}^k$  為 K 的流速， $A_{nm}$  為  $V_n$  和  $V_m$  的交界， $F_{nm}$  為  $\bar{F}^k$  在  $A_{nm}$  上的垂直分量平均值。圖 2-9 展示了 TMVOC 離散模型示意圖。

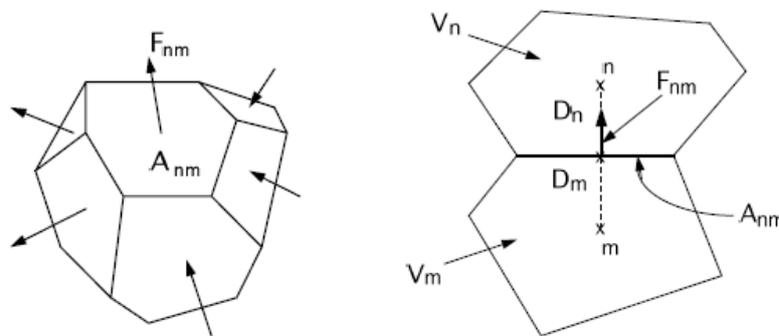


圖 2-9 TMVOC 離散模型 (Pruess et al., 2002)

而 K 可由不同相流體攜帶，故有

$$F_{nm} = \sum_{\beta} x_{\beta}^K F_{\beta,nm} \quad (2.7)$$

$x_{\beta}^K$  為 K 在  $\beta$  相流體的濃度， $F_{\beta,nm}$  為  $\beta$  之流速在  $A_{nm}$  上的垂直分量平均值。

而  $F_{\beta,nm}$  遵循廣義達西速度

$$F_{\beta,nm} = -k_{nm} \left[ \frac{k_{r,\beta} \rho_{\beta}}{\mu_{\beta}} \right]_{nm} \left[ \frac{P_{\beta,n} - P_{\beta,m}}{D_{nm}} - \rho_{\beta,nm} g_{nm} \right] \quad (2.8)$$

$K_{nm}$  為  $V_n$  的本質滲透係數 (intrinsic permeability)， $K_{r,\beta}$  為  $\beta$  的相對滲透係數， $\rho_{\beta}$  為密度， $\mu_{\beta}$  為黏滯力， $P_{\beta,n}$  與  $P_{\beta,m}$  分別代表  $\beta$  在  $V_n$  及  $V_m$  的壓力， $D_{nm}$  為  $V_n$  及  $V_m$  的節點距離， $g_{nm}$  為重力加速度在節點  $n$ 、 $m$  連線上的分量。

綜合以上公式可得到

$$\frac{dM_n^k}{dt} = \frac{1}{V_n} \sum_m A_{nm} F_{nm} + q_n^k \quad (2.9)$$

其中  $q$  為 sink/source 在  $V_n$  中的平均值，此即為 TMVOC 的控制方程式。

TMVOC 假設在任意時間點上，整個模型皆達到化學平衡與熱平衡，即化學、熱平衡為瞬發反應。化學反應只發生在以下幾種情形：交界面上的質量交換、固體相的吸附以及 VOC 之生物降解。在 TMVOC 控制方程式中未考慮機械延散 (Fickian Model for Hydrodynamic Dispersion)，須額外配合其他套件來模擬機械延散對傳輸的影響。(Pruess et al., 2002)

# 第三章 研究方法

## 3.1 概述

本研究使用 TMVOC 軟體模擬煉油廠或儲運站等大型儲槽之洩漏與整治，並比較不同整治方案效率差異。流程上，首先須先建立一合乎收斂需求且避開邊界效應之地下水流場模型，並使用此流場進行洩漏模擬。當洩漏階段完成後，開始導入不同整治情境進行整治模擬。當所有控制變因都完成後，比較不同情境下整治差異並提出結論與建議。研究流程圖繪製於圖 3-1。

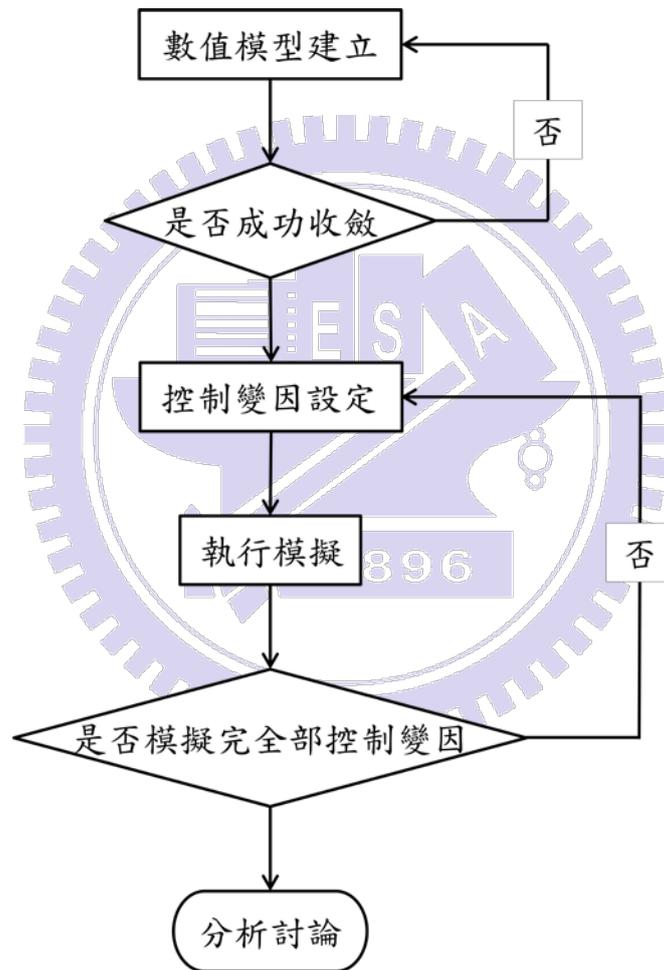


圖 3-1 研究流程圖

### 3.2 模型建立

本模擬所用數值模型的示意圖繪製於圖 3-2，圖中模型最上方區域為大氣連通邊界，而最底部為無通量邊界，此邊界用來模擬不透水層。最左下與最右下網格為固定端，用來給予流場一個穩定的左右端水頭差，而最左上與最右上網格亦為固定端，用來提供模擬大氣邊界所需的固定壓力。緊鄰大氣邊界的下方即為土層，在土層中引入一個洩漏源 S 來模擬油品洩漏，在 S 水平距離 L 外之處引入整治井 W，W 將開篩在地下水位面附近。而在本研究中透過改變 L 來比較不同佈井位置整治效益的差別，並改變土層孔隙率來探討孔隙率對整治效益的影響，最後改變 W 的負壓大小，探討負壓對整治效益的影響。

使用數值模型模擬污染場址之整治可分為三個階段，第一階段為建立未污染地下水流場，第二階段為模擬油品洩漏，第三階段為引進整治井並模擬抽油整治。以下分別就此三階段分別說明建模過程。

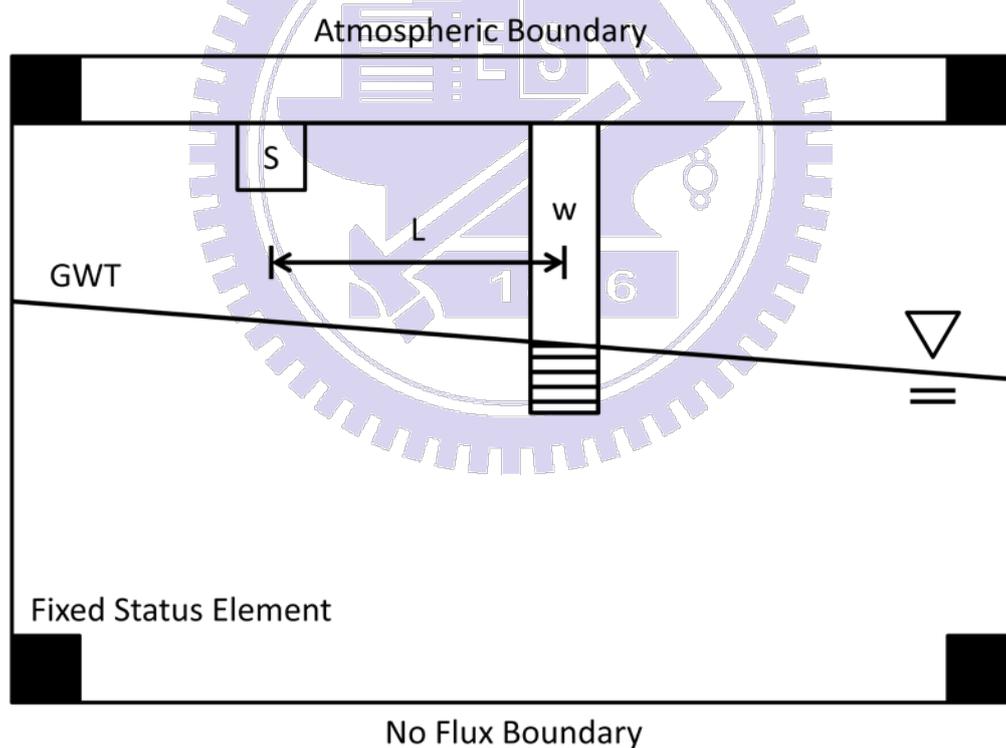


圖 3-2 模型示意圖

### 3.2.1 未污染場址之建立

本階段目的在於建立一個後擬油品洩漏用的地下水流場。模型的大小及網格數目直接關係到模擬所需計算量，一般來說較小的模型和較少的網格數目將可得到較短的模擬時間。根據陳培昉等（2010）的研究指出，模型面積大小對油品之傳輸無明顯影響，據此，本研究嘗試使用小面積的模型來進行模擬。但在後續的洩漏模擬、整治模擬過程，小面積模型的油品常在模擬過程中觸碰到下游邊界，而在邊界上產生問題，當縮小模型面積的同時，亦須注意不讓油品在模擬時間內有機會觸碰到邊界。

本研究最終選定一長 400 公尺（X 方向）、寬 200 公尺（Y 方向）、深 16 公尺（Z 方向）之模型作為研究對象。模型土層使用單一砂層，絕對滲透係數在水平向（X&Y）為  $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ ，垂直向（Z）為  $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ，孔隙率為 0.3。SWCC 使用 Paker 3-phase 的理論，相關參數為： $S_m=0$ 、 $n=1.84$ 、 $\alpha_{gn}=100$ 、 $\alpha_{nw}=110$ ；相對滲透係數使用 Stone's 3-phase 的理論，相關參數為： $S_{wr}=0.1$ 、 $S_{mr}=0.05$ 、 $S_{gr}=0.05$ 、 $n=3$ 。模型所使用的土壤參數整理於表 3-1。

模型中深度 -0 m 至 -1 m 為大氣邊界，-1 m 開始為土層。土層分布在 -1 m 至 -16 m 間，厚度共 15 m。整個模型在 Z 方向分為 12 個網格，由 -0 m 至 -11 m 為加密網格，-11 m 至 -16 m 為粗網格。X 方向分為 20 個網格，Y 方向分為 12 個網格，在此兩方向上於洩漏點預定位置做有網格加密的動作。網格示意圖繪製於圖 3-3。

表 3-1 土壤參數

SAND			
Horizontal Intrinsic Permeability	Vertical Intrinsic Permeability	Porosity	
1.0×10-11	1.0×10-12	0.3	
Stone's Model Parameter			
n	Swr	Snr	Sgr
3	0.1	0.05	0.05
Paker 3-phase Model Parameter			
Sm	αgn	αgw	n
0	100	110	1.84

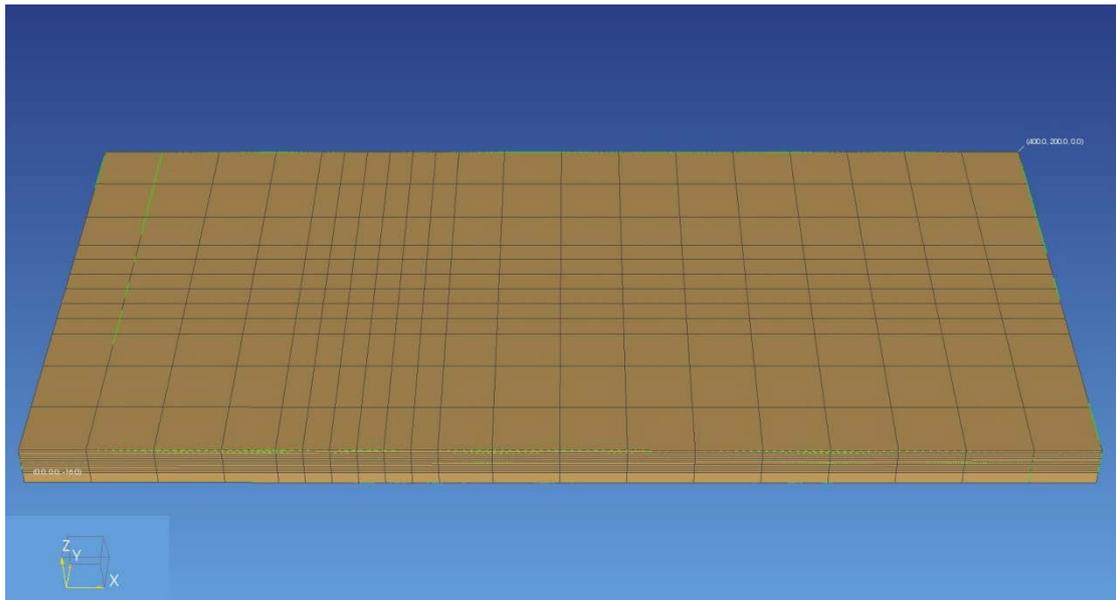


圖 3-3 網格示意圖

本研究中將地下水水位於左端設置於-6 m 而於右端設置於-7 m，從而使整個模型產生 0.0025 之水力坡降。地表降雨入滲在本研究中未予以考慮。因 TMVOC 無法求解穩態解，本研究中必須以長時間的暫態模擬來得到穩態解。在模擬長時間的地下水流後，可得到一相對穩定的流場，如圖 3-4 所示，該流場水流方向皆為平行 X 方向，而此流場將用於後續模擬油品洩漏。

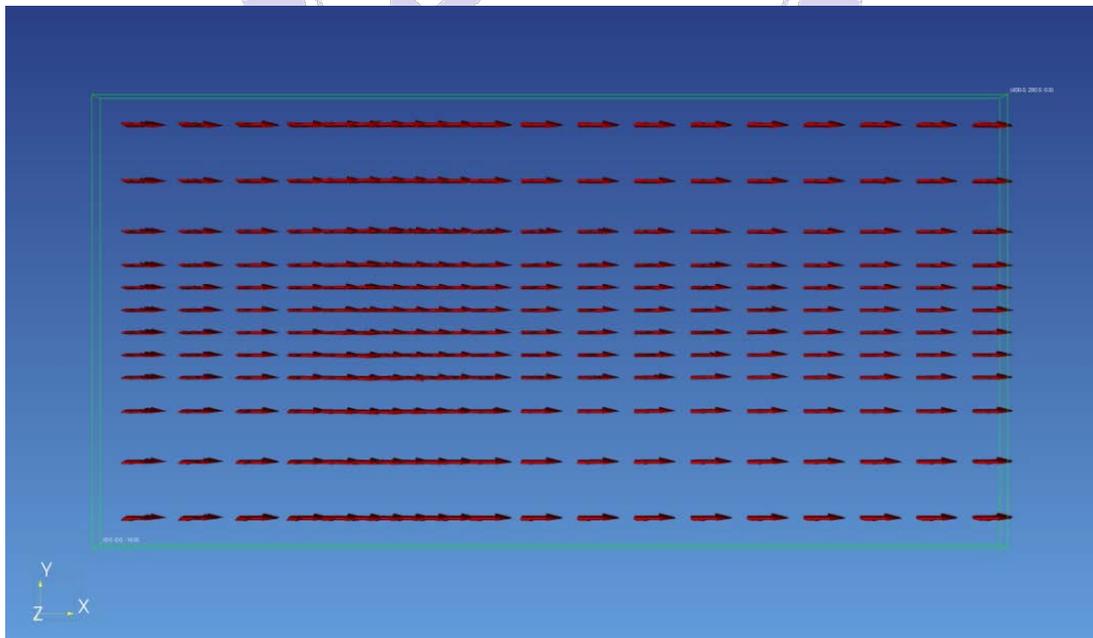


圖 3-4 穩定之地下水流場

### 3.2.2 洩漏階段之模擬

為了避免邊界效應，洩漏點位置將設在稍偏上游處，且為了模擬大型儲槽實際洩漏行為，洩漏點應設置於貼近地表之網格，最終本研究將洩漏點中心座標設為 X=110，Y=105，Z=-1.5，洩漏點在模型中的相對位置可參考圖 3-5。

本由究所使用之油品為汽油，而為了真實模擬油品於土壤中之遷移行為，本研究不將油品以單一物質替代，而將是將其中每個成分獨立設立一個 Source。本研究將汽油簡化為五成分，分別為苯、甲苯、乙苯、二甲苯、正辛烷，其各自的重量百分比如下：苯 3.5%、甲苯 7.0%、乙苯 5.5%、二甲苯 1.5%、正辛烷 82.5%。模擬洩漏速率設定為每天  $0.5 \text{ m}^3$ ，即每天 1826.25 kg，據此計算各個污染物的洩漏速率如下：苯  $1.58 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ 、甲苯  $3.15 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ 、二甲苯  $6.759 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$ 、乙苯  $2.48 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ 、正辛烷  $3.72 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$ 。滲漏時間訂為 10 年，故可預估 10 年後總滲漏量可達到 1,142,802.8 kg。滲漏速率彙整於表 3-2。在 TMVOC 中所使用的化學參數請見附錄。而在研究過程中尋找油品化學性質時，時常只找到某一特定溫度下的數值，抑或是無法找到 TMVOC 內建公式所使用之參數。為了順利完成模擬，本研究將模型維持在恆溫  $25^\circ\text{C}$ ，讓化學參數不會因溫度變化而產生改變。

為了研究孔隙率對整治效率的影響，本研究將對兩個不同孔隙率之場址以相同洩漏速率進行油品散佈。模擬結果，在孔隙率 0.3 之場址 10 年後留於場址中的總油品共有 1,422,851 kg，而在孔隙率 0.4 之場址共有 1,422,901 kg，與估計值 1,142,802.8 kg 相比僅有十萬分之三與十萬分之七的誤差。



圖 3-5 洩漏點位置

表 3-2 洩漏量設定

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Octane
Weight Percent (%)	3.5	7.0	5.5	1.5	82.5
Leakage Rate (kg/s)	$1.580 \times 10^{-4}$	$3.150 \times 10^{-4}$	$2.480 \times 10^{-4}$	$6.759 \times 10^{-5}$	$3.720 \times 10^{-3}$
Total VOC Mass after 10 Years (kg)	49,861.0	99,406.4	78,262.8	21,329.8	1,173,942.7

### 3.2.3 整治階段之模擬

本階段將前述洩漏場址作為模型的初始條件 (Initial Condition)，並在模型中引入 Sink 來模擬整治井。為了貼近現實狀況，Sink 形式採用 Deliverability Model，而非使用 Mass Out。Sink 之水平位置設置在一條通過洩漏點而平行於 X 軸之直線上，如圖 3-6 俯瞰圖所繪，整治井 W 將不會設在洩漏點 S 的 Y 方向上。而如圖 3-6 側視圖所繪，Sink 深度將設在地下水位所在的 Z=-6~-7 m 網格。本研究中使用之 Sink 參數列於表 3-3 中。

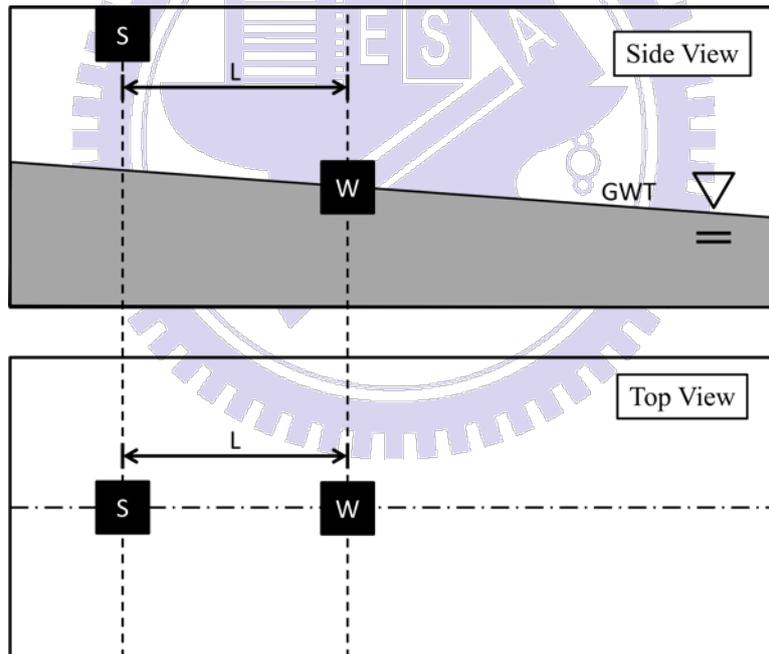


圖 3-6 Sink 位置示意圖

表 3-3 Sink 參數

Production Well Radius (m)	0.1016
Skin Factor	0
Productivity Index ( $m^3$ )	$1.78 \times 10^{-11}$
Bottomhole Pressure (Pa)	90,000

### 3.2.4 模型簡化

#### 關閉分子擴散

本研究中因為參數收集上的困難，關閉了分子擴散這一物理機制。分子擴散對污染物傳輸的影響多寡可以 Peclet Number 來觀察，Peclet Number 一般可以兩種形式表示 (Fetter, 1999)

$$P_d = \frac{v_x d}{D_d} \text{ or } P_L = \frac{v_x L}{D_L} \quad (3.1)$$

$V_x$  為長向地下水速度， $d$  與  $L$  皆為特徵長度 (Characteristic flow length)， $D_d$  為分子擴散係數， $D_L$  為長向水動力延散係數。 $P_d$  適用於管柱實驗尺度，本研究中模型尺度已達 400 m，在此以  $P_L$  估算分子擴散影響。由於 TMVOC 控制方程式未引入機械延散，本研究估算水動力延散係數時只加入分子擴散係數。

$$P_L = \frac{v_x L}{D_L} = \frac{(2.44 \times 10^{-7} \text{ m/s}) \times (400 \text{ m})}{10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} = 97600 \quad (3.2)$$

由 Peclet Number 可知分子擴散在本研究中不具有明顯影響。但以上推導僅針對飽和帶地下水中溶解相油品而言，實際上油品還有一部分散布在通氣帶中，此區域自由相油品平流速度緩慢，可預期分子擴散影響將增大。分子擴散於通氣帶的影響還有賴未來研究。

#### 地下水位季節波動

地下水位季節性波動並非本研究的範疇，且也為了減少模型的變數，在本研究中並未導入水位變動。

當地下水位因季節性波動而上升，自由相油品將隨上升水位刷過通氣帶，當水位再度降回原始高度，部分油品將以殘留相滯留於通氣帶，而殘留相油品的機動性不佳，僅能透過揮發或分子擴散來移除。Rasmusson 等 (2009) 曾針對地下水位變動和 NAPL 整治效率的關係做過模擬研究，該研究指出地下水位波動對 NAPL 回收效率有極大影響，圖 3-7 為 Rasmusson 等的模擬結果。該研究中，整治井以 skimming pump 方式設定且 sink 無法隨水位上下移動，故當自由相 NAPL 隨水位上升時，整治井將幾乎抽不到任何油品。

本研究模擬過程並未加入地下水位變動，但由於 sink 設定上會抽除三相流體，整治井附近有明顯洩降錐，引入水位變動是否有可能將洩降錐抵銷致使油品無法被帶出，還需做進一步模擬。如何在模型中真實重現地下水位波動也是一個複雜的議題。

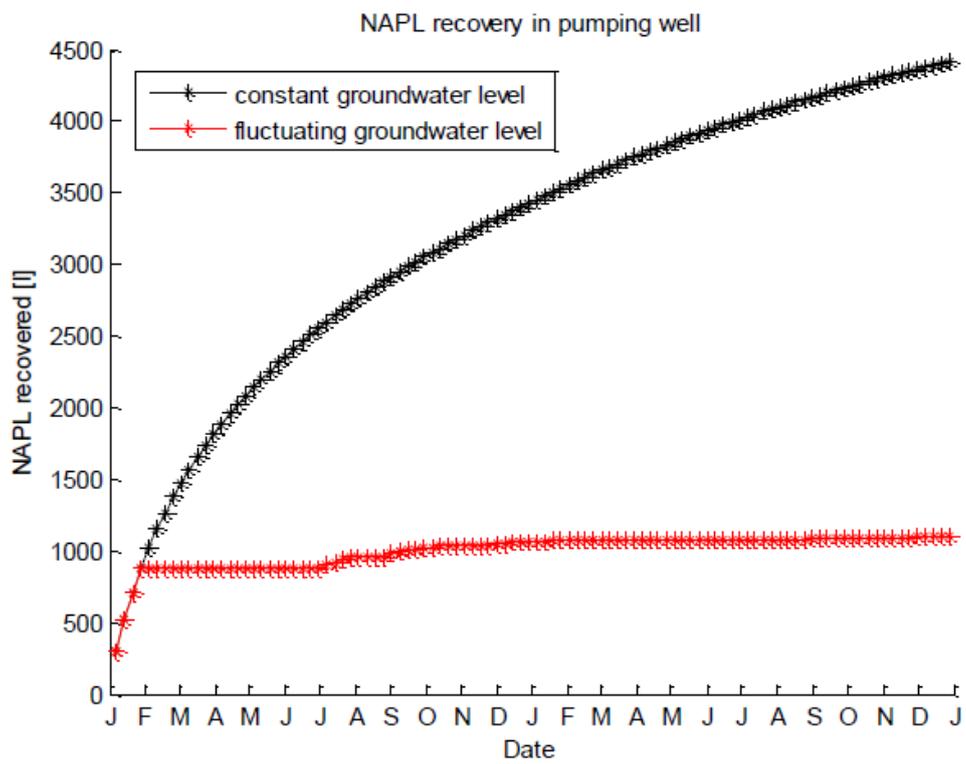


圖 3-7 地下水位波動對油品回收的影響 (Rasmusson et al, 2009)

### 3.3 汽油成分設定

油相是由不同 NAPL 所組成之一個流體相，油相之黏滯力、密度、莫爾體積等性質將由油品內各 NAPL 所佔百分比的不同而產生變化，而各 NAPL 在油相中所佔百分比將由各自的飽和蒸汽壓、溶解度、化學活性等互相制衡。在本研究數值模擬過程中，嘗試使用過往模擬所使用之八成分汽油進行洩漏時，因為各 NAPL 在數值上的互制，模型一再發生不收斂，不得已之下只能將汽油成分再予以簡化。簡化過程中需保持三個原則，原則一，BTEX 四項為主要研究對象，應將其視為獨立的 NAPL，故新成分汽油中勢必要保留 BTEX，並保持此四物質的物理化學性質不變；原則二，新油品之流動性必須和原始油品相似，而在多相傳輸中流體通量大小與黏滯力和密度的比例有關，故在新成分汽油中，其黏滯力和密度的比例必須維持不變；原則三，TMVOC 在化學平衡過程中時常用到莫爾濃度此一物理量，故對於主要研究對象的 BTEX 四項，其在油品中之莫爾濃度應當維持不變。

在不違背以上三原則又盡可能減少油品成分的考量下，本研究最終決定使用所謂「4+1」的五成分汽油來進行模擬，即保留 BTEX 並另外加上一個足以代表餘下成分的背景 NAPL 來組成汽油。陳培昫等（2010）所使用之簡化汽油，其成分可細分成三大類：芳香族、脂肪族、醚類。如表 3-4 所示，芳香族包含了苯、甲苯、乙苯、二甲苯，脂肪族飽含了環戊烷、庚烷、異辛烷，而甲基第三丁基醚被獨立歸到醚類中。芳香族四成分為欲保留的 BTEX 四項，不予以變動，故油品簡化重點在於將其他物質以單一物質取代。但受限於甲基第三丁基醚參數未收集完整，並且考量其只占有汽油 18.0% 之下，此成分將被屏除於新汽油成分外，本研究只對脂肪族三物質作簡化的動作。

表 3-4 八成分汽油成分表（修改自陳培昫等, 2010）

		Weight Percent (%)
Aromatic	Benzene	3.5
	Toluene	7.0
	Ethylbenzene	5.5
	Xylene	1.5
Aliphatic	Cyclopentane	24.5
	Heptane	20.0
	Isooctane	20.0
Ether	MTBE	18.0

本研究參考 Gustafson et al. (1997)將汽油以等碳數 (Equivalent Carbon Number) 做分類的研究，以及 Rasmusson & Rasmusson (2009)以等碳數對柴油成分作簡化的研究，在此以等碳數概念將脂肪族簡化成單個物質。等碳數是將碳氫化合物之沸點對正烷類之沸點做正規化的概念，一般來說碳氫化合物之飽和蒸汽壓、溶解度、密度等化學性質與沸點具有正相關，一個等碳數 5 的碳氫化合物將可預期和碳數 5 之正烷類—即正戊烷具有相似的物化性質。

Gustafson et al. (1997)另外給出了脂肪族與芳香族碳氫化合物沸點對等碳數的回歸曲線 (圖 3-8)，本研究以此回歸曲線找出庚烷、異辛烷、環戊烷相對應的等碳數，再以三者於原始油品中的重量百分比為權重來計算加權等碳數，最後算出三者加權平均等碳數。如表 3-5 所示，脂肪族加權平均等碳數為 7.9913，取最近的整數為 8，故本研究遂以正辛烷來代取代整個脂肪族碳氫化合物。8 成分汽油至此簡化成「BTEX+正辛烷」的 5 成分汽油。

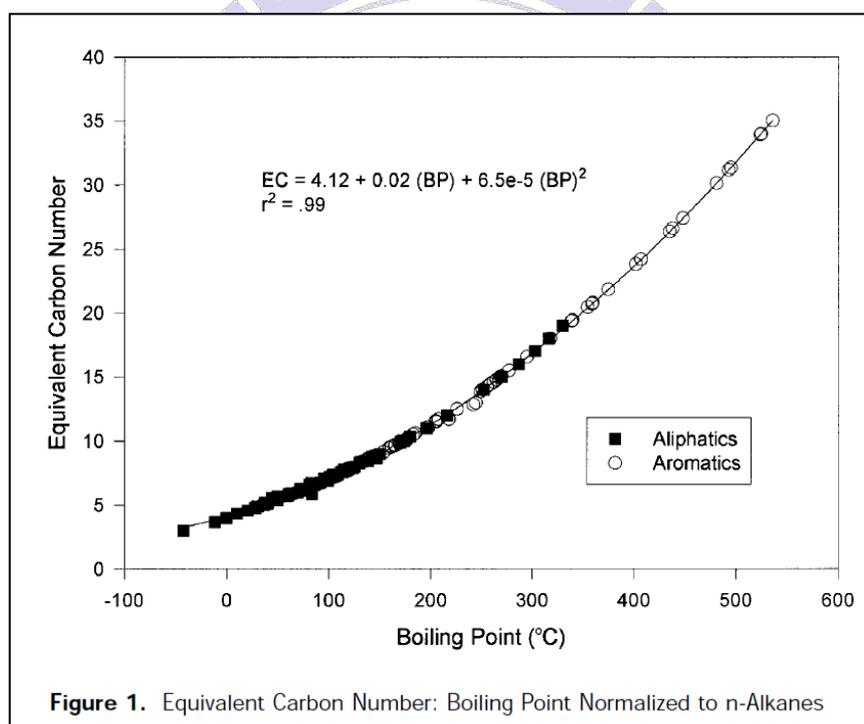


圖 3-8 等碳數與沸點的回歸曲線 (Gustafson et al, 1997)

表 3-5 脂肪族等碳數表

	Boiling Point(k)	Boiling Point (°C)	ECN	Weight	Weighted ECN
Heptane	355.6	82.1	9.3577	20	187.154
Isooctane	372.4	98.9	10.4295	20	208.590
Cyclopentane	285.5	12.0	4.8856	24.5	119.697
Weighted Average ECN = 7.9913 ≈ 8					

在確定新汽油成分後，須再調整正辛烷性質以便符合莫爾濃度以及流動性的要求。表 3-6 為原始 8 成分汽油的性質，整體油品代表性密度使用重量百分比來加權平均，整體油品代表性粘滯力則用 TMVOC 內定的公式計算

$$\mu_n = \prod_k \mu_k^{X_n^k} \quad (3.3)$$

式中  $\mu_n$  為整體油相之黏滯力， $\mu_k$  為油相中成分  $k$  之黏滯力， $X_n^k$  為成分  $k$  在油相中之莫爾濃度。因黏滯力隨各成分莫爾濃度改變，故須先調整新汽油各成分莫爾濃度以符合要求。由於新成分中正辛烷取代了脂肪族與醚類，正辛烷重量百分比應當設定為此兩分類的加總—82.5%。據此計算出符合莫爾濃度要求的莫爾質量，正辛烷將從 114.231 g 修改為 86.580 g。莫爾濃度固定後，由黏滯力公式便可推出所需黏滯力，正辛烷黏滯力將從 0.533 cP 修改為 0.447 cP。最後須讓新汽油密度與原始汽油相近，正辛烷密度從 698.5 kg/m<sup>3</sup> 修改為 759.2 kg/m<sup>3</sup>。新汽油成分列於表 3-7，可發現在莫爾濃度、密度、黏滯力上與原始汽油相去不遠。

表 3-6 原始汽油成分

	Weight Percent (%)	Viscosity (cP)	Density (kg/ m <sup>3</sup> )	Molar Mass (g)	Mole Fraction
Benzene	3.5	0.652	885.0	78.114	0.0393
Toluene	7.0	0.590	867.0	92.141	0.0667
Ethylbenzene	5.5	0.669	867.0	106.168	0.0455
Xylene	1.5	0.620	864.0	106.168	0.0124
Cyclopentane	24.5	0.430	896.0	65.515	0.3282
Heptane	20.0	0.410	679.5	100.200	0.1752
Isooctane	20.0	0.510	688.0	114.231	0.1536
MTBE	18.0	0.470	740.6	88.150	0.1792
Density = 778.6 kg/ m <sup>3</sup> Total Moles = 1139.6 mole    Viscosity = 0.4733 cP					

表 3-7 簡化汽油成分

	Weight Percent (%)	Viscosity (cP)	Density (kg/ m <sup>3</sup> )	Molar Mass (g)	Mole Fraction
Benzene	3.5	0.652	885.0	78.114	0.0393
Toluene	7.0	0.590	867.0	92.141	0.0667
Ethylbenzene	5.5	0.669	867.0	106.168	0.0455
Xylene	1.5	0.620	864.0	106.168	0.0124
Octane (Edited)	82.5	0.447	759.2	86.580	0.8362
Density = 778.7 kg/ m <sup>3</sup> Total Moles = 1139.6 mole    Viscosity = 0.4726 cP					

## 3.4 指標參數與控制變因

### 3.4.1 指標參數

為了比較不同案例之間整治結果孰優孰劣，本研究選定兩個指標作為判別基準，其一為整治效率 (Efficiency)，其二為整治速率 (Rate)。效率係指整治行動結束後，成功從場址中抽出的油品數量多寡，是一個時間上的積分結果。效率較好或效率較高的案例即為整治結束時油品抽出總量較多之案例。速率係指在某一時間區間內油品抽出量的多寡，可視為效率在某一時間區間中的平均值。

### 3.4.2 模型控制變因

#### 佈井位置

不同佈井位置會改變整治井影響半徑內的初始條件，而且佈井位置不同對流場勢能變化亦有不同影響。本研究中以 Sink 對洩漏點的水平距離為變化基準，在不同佈井位置以相同的 Sink 設定進行整治，並進行比較。

#### 孔隙率

在相同流體通量下，孔隙率不同影響了孔隙介質飽和度的發展。大孔隙率者飽和度變化將趨緩，從而讓 SWCC 與相對滲透係數的發展有所改變。本研究分別模擬孔隙率 0.3 以及 0.4 的場址，並分析不同孔隙率下整治效率的差別。

#### 井內負壓 (水力梯度)

油品往整治井方向移動之能量來源，來自整治井周邊的壓力梯度，當在場址中引入一負壓後 (係指小於大氣壓力 101,325 Pa 之壓力源)，由於跟大氣壓力之間的落差，負壓將在周邊區域造成壓力梯度。與大氣的壓差越大，壓力梯度越陡峭，流體通量也越大。在本研究中，除了最初的井底壓力 90,000 Pa，另外將引入 44,246 Pa 的井底壓力進行整治模擬。此兩者與大氣之間的壓差約相差 5 倍，而此兩不同壓力場址間整治效率的比較將用於分析大壓力梯度帶來的效益。

## 第四章 模擬結果與分析

### 4.1 整治井對油品分布之影響分析

自由相、汽相、溶解相為油品於場址中較具機動性的存在相，此三相都可隨著壓力梯度移動來改變油品分佈，且三相之間會因化學平衡而互相制衡。整治井是一個人工的壓力梯度來源，引入整治井對場址中此三相的影響分別在以下說明之。

自由相為存在於土壤孔隙中，可自由流動之油品。當整治井開始運作，負壓引致的壓力梯度會讓自由相污油品朝整治井方向移動，並會隨著整治井被抽出。NAPL 飽和度可視為網格中自由相油品多寡的指標，而一個整治井對場址最直觀的影響，即為整治井周邊 NAPL 飽和度隨著 NAPL 被抽出而下降。

當污染源停止洩漏後，存在於污染源下方不飽和帶中的自由相 NAPL 仍會隨著重力向下遷移，直至毛細力與重力達成平衡。向下遷移過程中，於地下水面堆積的 NAPL 會造成局部高壓，高壓引致梯度會讓 NAPL 朝四周移動並侵入原始地下水位，此移動過程會讓 NAPL 於空間中散佈範圍加大。

圖 4-1 為在不同情況下，NAPL 飽和度於  $Z=-7\text{m}$  之分布。在洩漏剛停止時，洩漏點附近仍留有較高的 NAPL 飽和度。如圖 A 所示，洩漏點 ( $X=110\text{m}$ ,  $Y=105\text{m}$ ) 附近的飽和度達到 0.26 以上，明顯高於其他區域。但在停止洩漏並讓其自由流動一年後，就如前述的原因，原始的高飽和度區（飽和度 0.26 以上）範圍大大地縮小，由圖 4-1(B) 可觀察到飽和度 0.31 以上區域消失，而飽和度 0.26 以上區域只殘留一小塊。另外，由於所擷取的圖片僅為某一深度之平面圖，會有誤導 NAPL 只在該深度向外擴散的可能，但事實上此為三維行為，該區域減少的 NAPL 將向四面八方散布到鄰近空間中。

若於洩漏停止後引進整治井，並進行為期一年之整治，則可預期擷取區附近 NAPL 飽和度將有所降低。在此以案例 8 的佈井位置 ( $X=120\text{m}$ ,  $Y=105\text{m}$ ) 為範例，來比較進行整治後 NAPL 飽和度的改變。由圖 C 可觀察到，整治 1 年後不僅飽和度 0.21 以上區域消失，鄰近整治井的區域其飽和度甚至降到比外圍區域還低。但遠離擷取區的 0.01、0.06、0.11 等高線，以及 0.16 等高線較下游區塊，在整治 1 年後其分布範圍與自由流動相較之下，並無明顯變化。

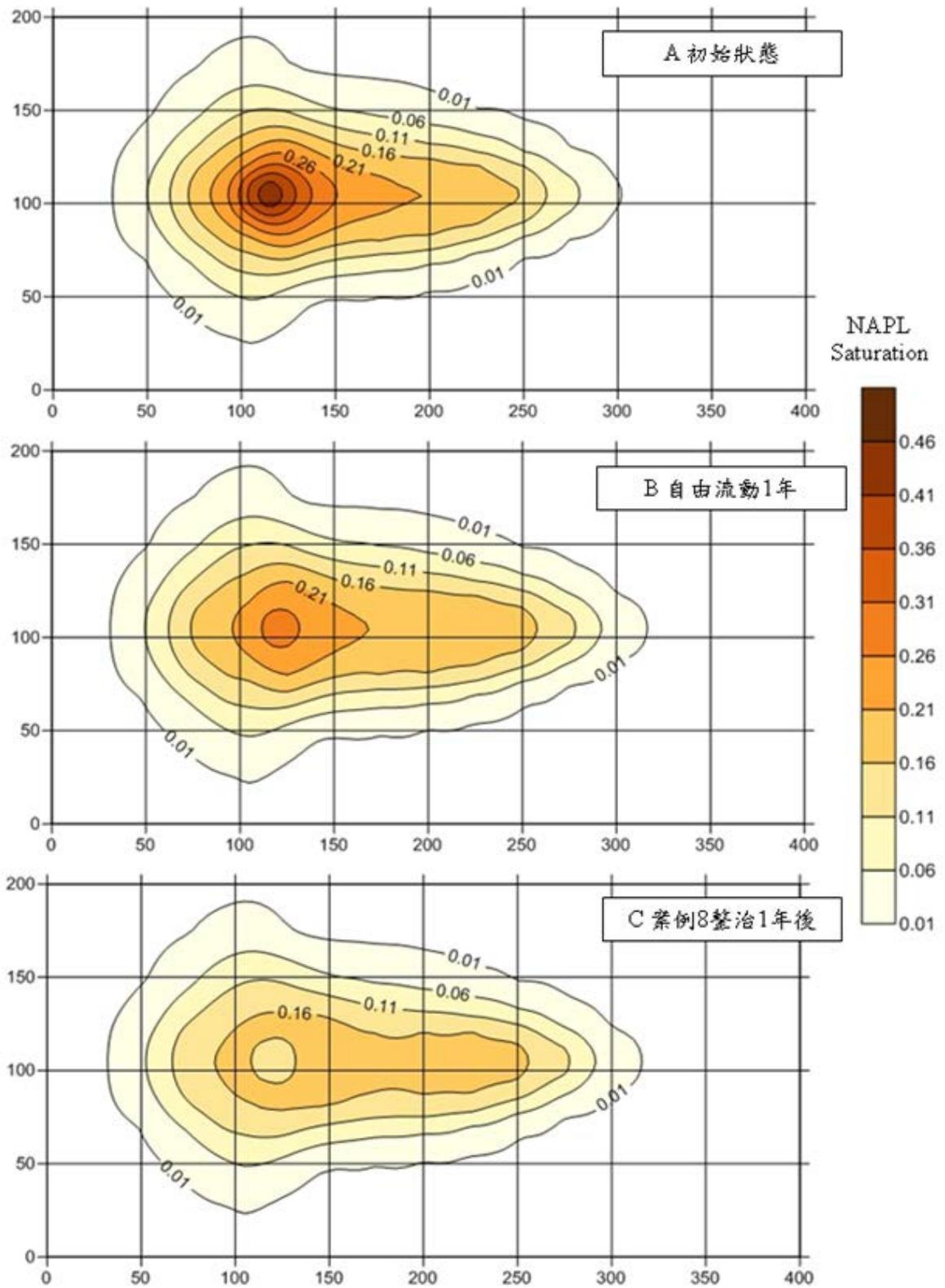


圖 4-1 Z=-7m 之 NAPL 飽和度分布圖

溶解相油品除了出現在地下水體以外，在油品重力滲流過程中所掃過的不飽和帶中的孔隙水，也有機會出現溶解相油品。圖 4-2(A)為滲漏剛停止時，在 Y=105m 剖面的溶解相油品莫耳濃度分布圖。可以發現主要污染區可分為兩部分，其一為為洩漏點下方油品滲流經過之不飽和帶，其二為地下水位上方推積的油品隨流場掃過的區域。在停止洩漏並讓油品自由流動一年後，濃度分布幾乎無變化，圖 4-2(B)可看出原本的高濃度區仍侷限在同樣範圍裡，並無特別擴大或縮小。

為了說明引進整治井對溶解相油品的影響，在此同樣以案例 8 的佈井位置 (X=120m, Y=105m) 為範例來進行為期 1 年之整治，並比較、說明結果。圖 4-2(C)為整治 1 年後之濃度分布，在不飽和帶中濃度有明顯降低，但地下水位附近的區塊其濃度則無太大變化，此乃因為該區域孔隙中仍殘留有一定量的自由相油品，造成油品持續溶解到水中。要讓濃度有效降低，前提便是將孔隙中的油品飽和度降至一定水平以下，而地下水位附近之自由相油品即為本研究所稱之浮油，故若是想要有效控制油品溶解相濃度，便需先將足夠量的浮油給清理掉。

在本研究的模擬中，汽相油品包含了苯、甲苯……等多種不同的蒸氣在內，為了方便解說，在此僅以苯蒸氣來說明整治井對汽相油品的影響。同樣先觀察剛洩漏完與洩漏完後自由流動 1 年之場址，方便與整治後場址做比較。圖 4-3(A)為滲漏剛停止時，在 Y=105m 剖面的汽相苯莫耳濃度分布圖，與溶解相油品同樣地可分為不飽和帶以及地下水位附近兩區塊。在洩漏停止後讓其自由流動 1 年，濃度分布亦沒有什麼變化，由圖 4-3(B)可觀察到高濃度區範圍近乎不變。

在洩漏停止後引進案例 8 整治井進行為期 1 年的整治，整治後汽相苯濃度剖面繪製圖 4-3(C)，可以觀察到和溶解相油品相似的狀況，不飽和帶濃度有效地降低，地下水位附近濃度仍近乎維持不變，原因如下：在數值模擬中，汽相與溶解相的分佈行為皆使用溶質分配 (Solute Partitioning) 來形容，此即為兩相行為相近的原因。在自由相油品未降至一定量以下時，NAPL 將持續被平衡至溶解相與汽相中。

TMVOC 無法計算浮油厚度，但自由相油品飽和度 SO 一定程度上可反應浮油厚度多寡。圖 4-4 為 SO 於 Y=105 m, Z=-7m 直線上的分布，在案例 8 整治過後整治井周圍 SO 明顯降低，但下游 250 m 過後便無影響。整治井周邊約 20 m 範圍內 SO 降低程度最明顯。

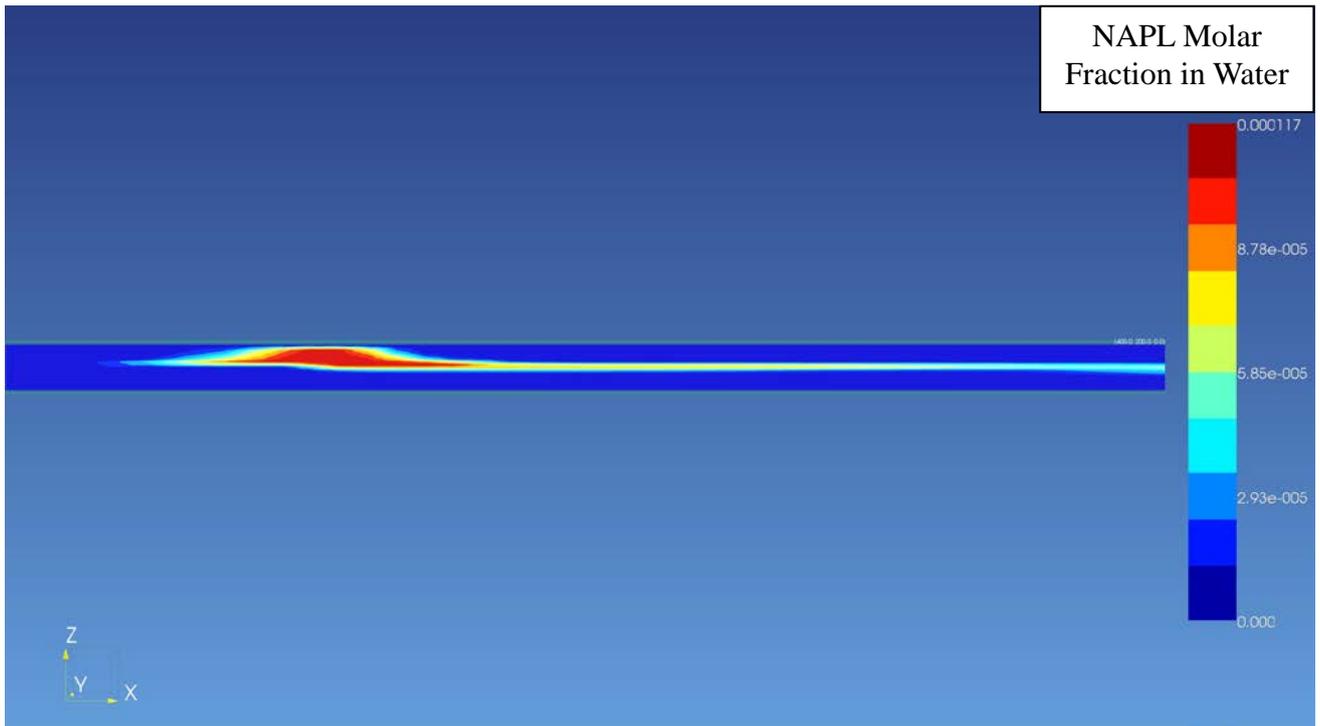


圖 4-2(A) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，初始狀態

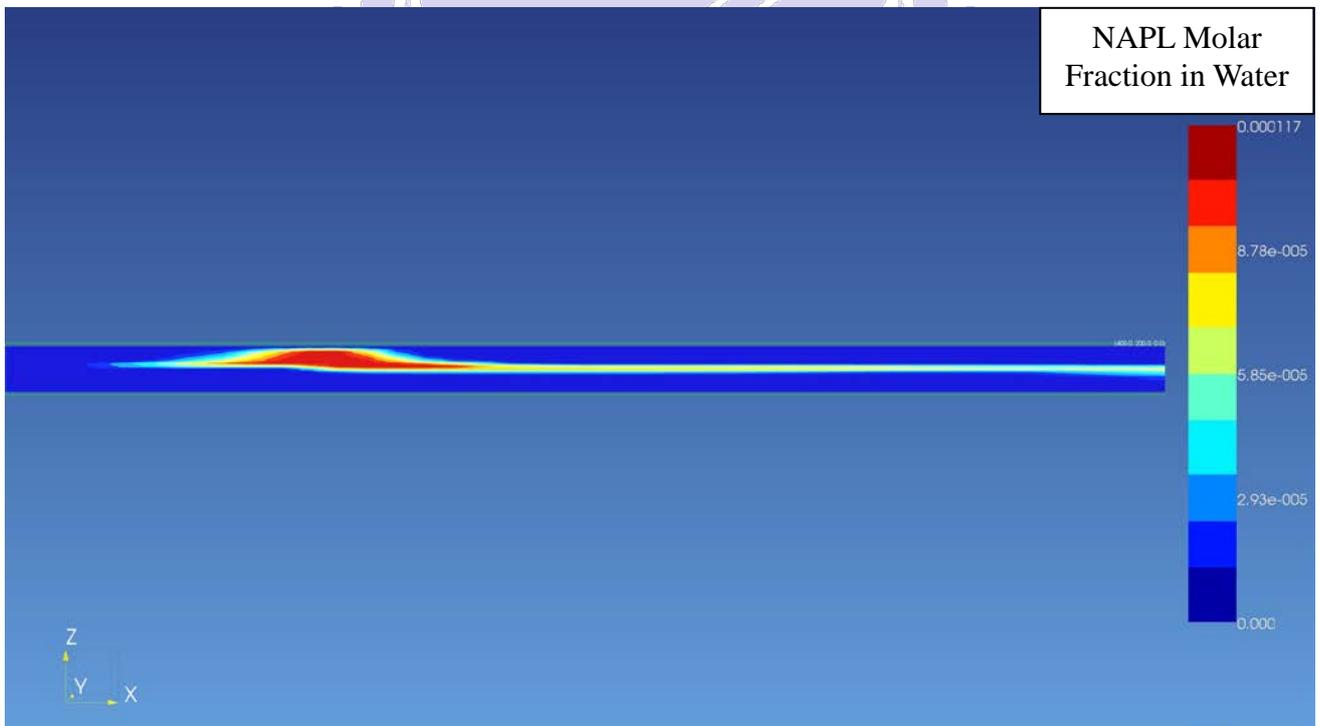


圖 4-2(B) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，自由流動 1 年

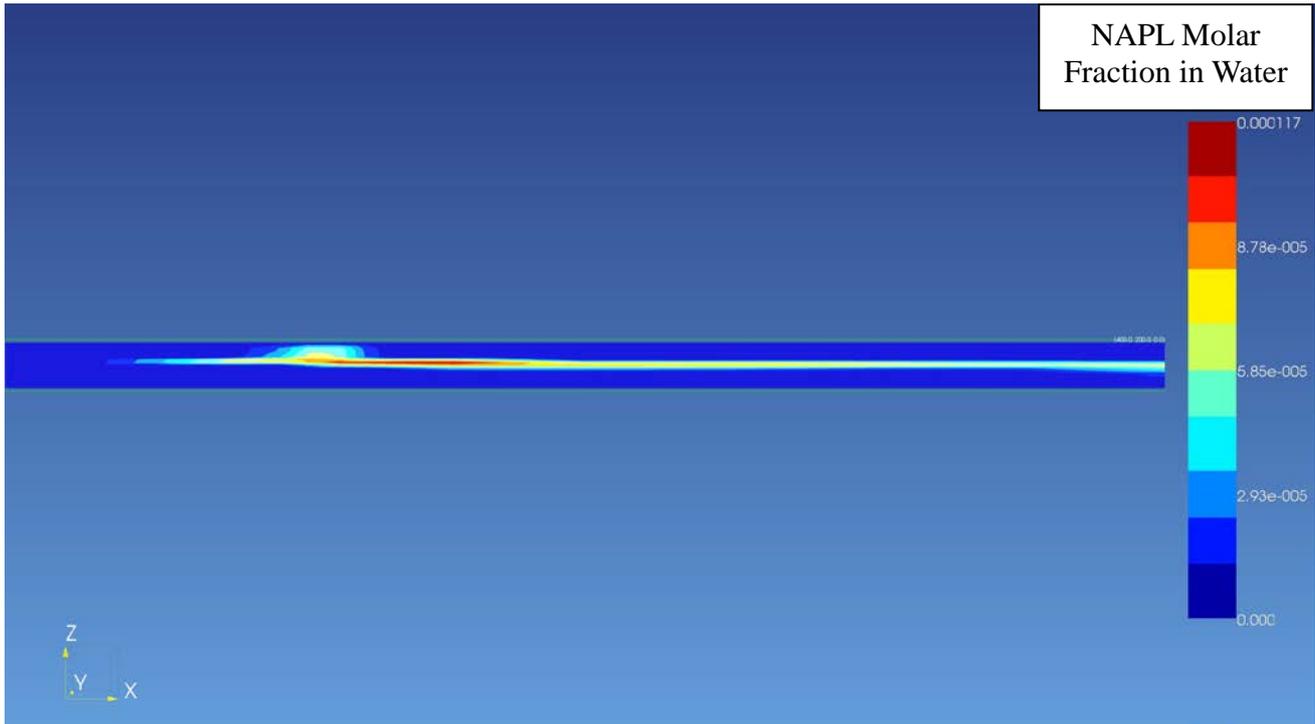


圖 4-2(C) Y=105m 剖面之溶解相油品莫耳濃度，案例 8 整治 1 年後

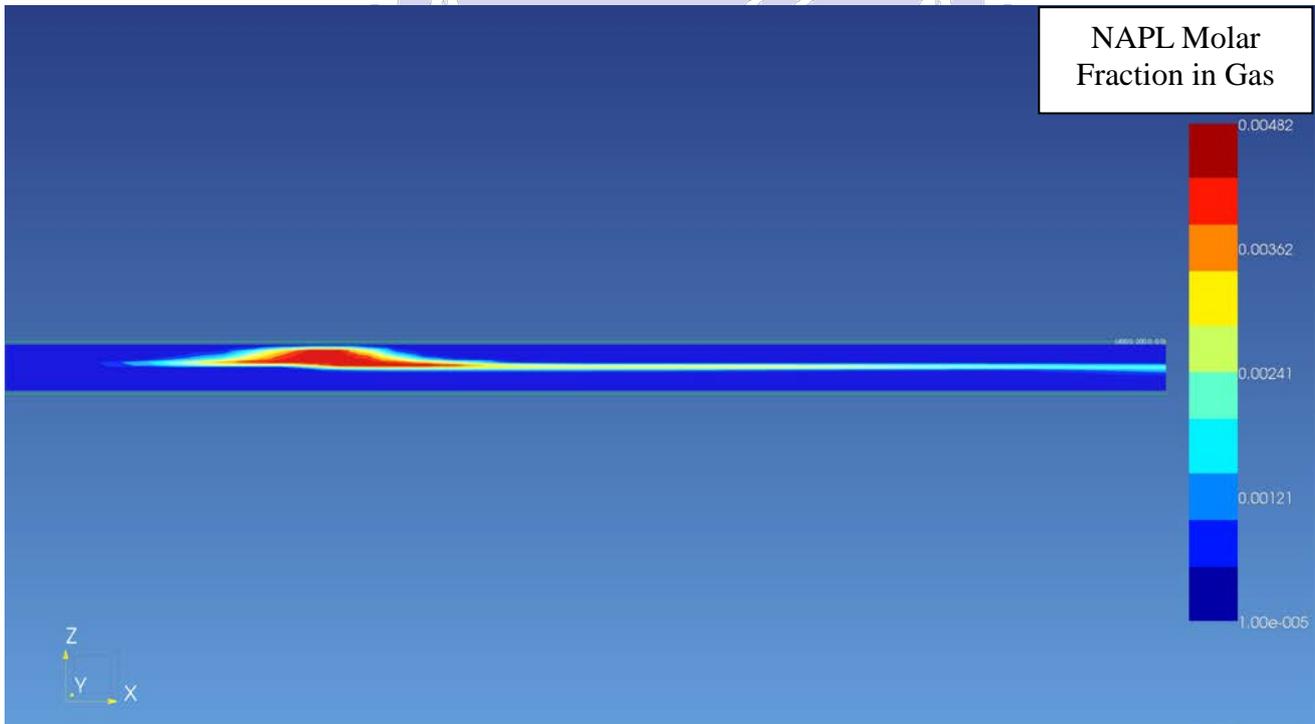


圖 4-3(A) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，初始狀態

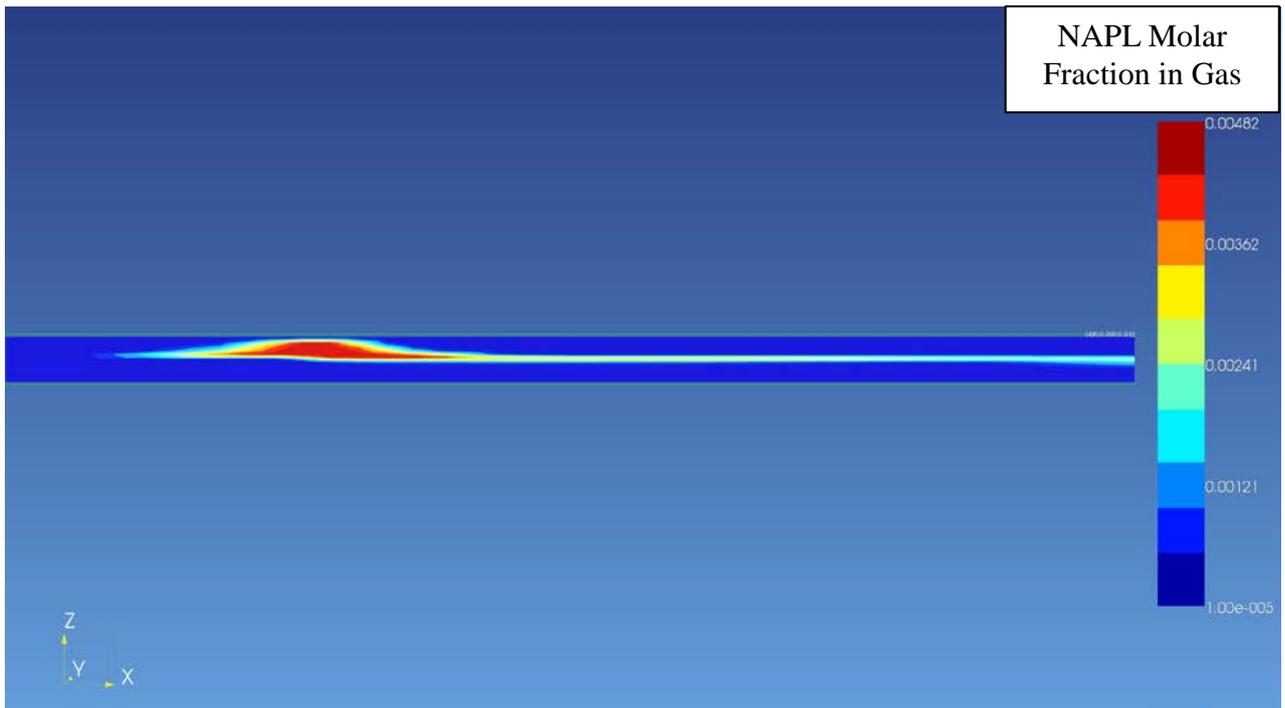


圖 4-3(B) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，自由流動 1 年後

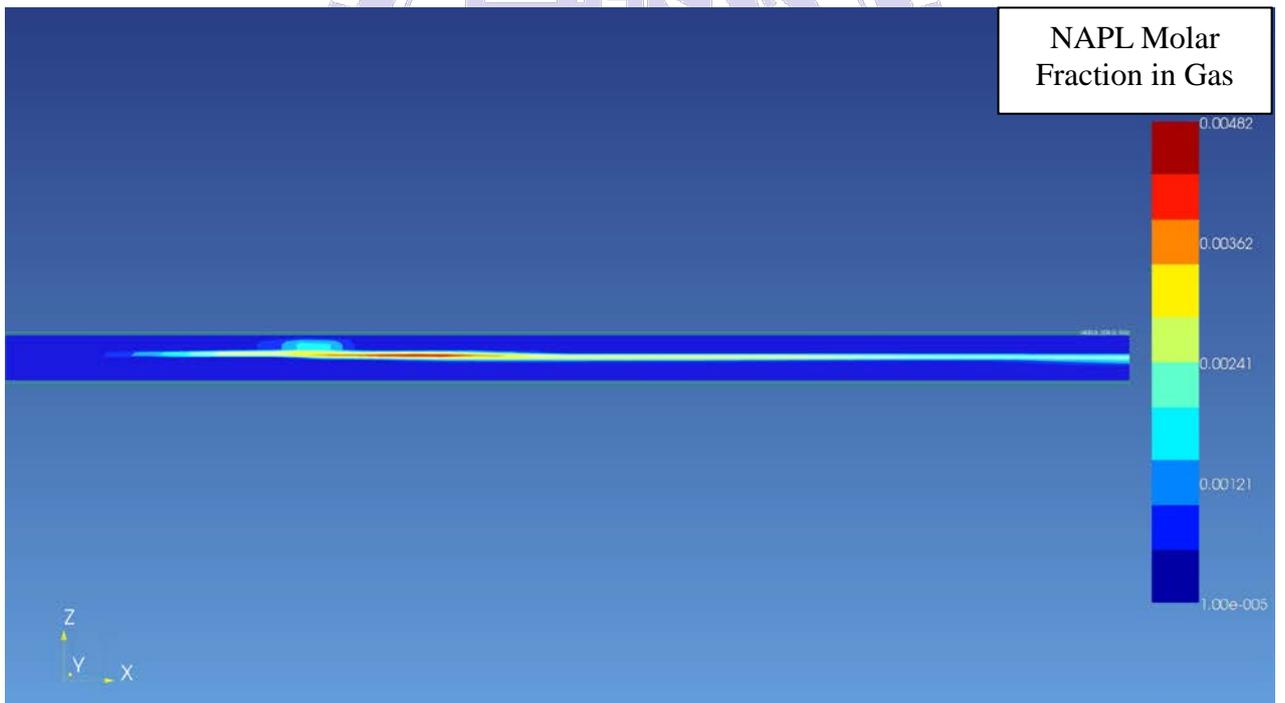


圖 4-3(C) Y=105m 剖面之汽相苯莫耳濃度，案例 8 整治 1 年後

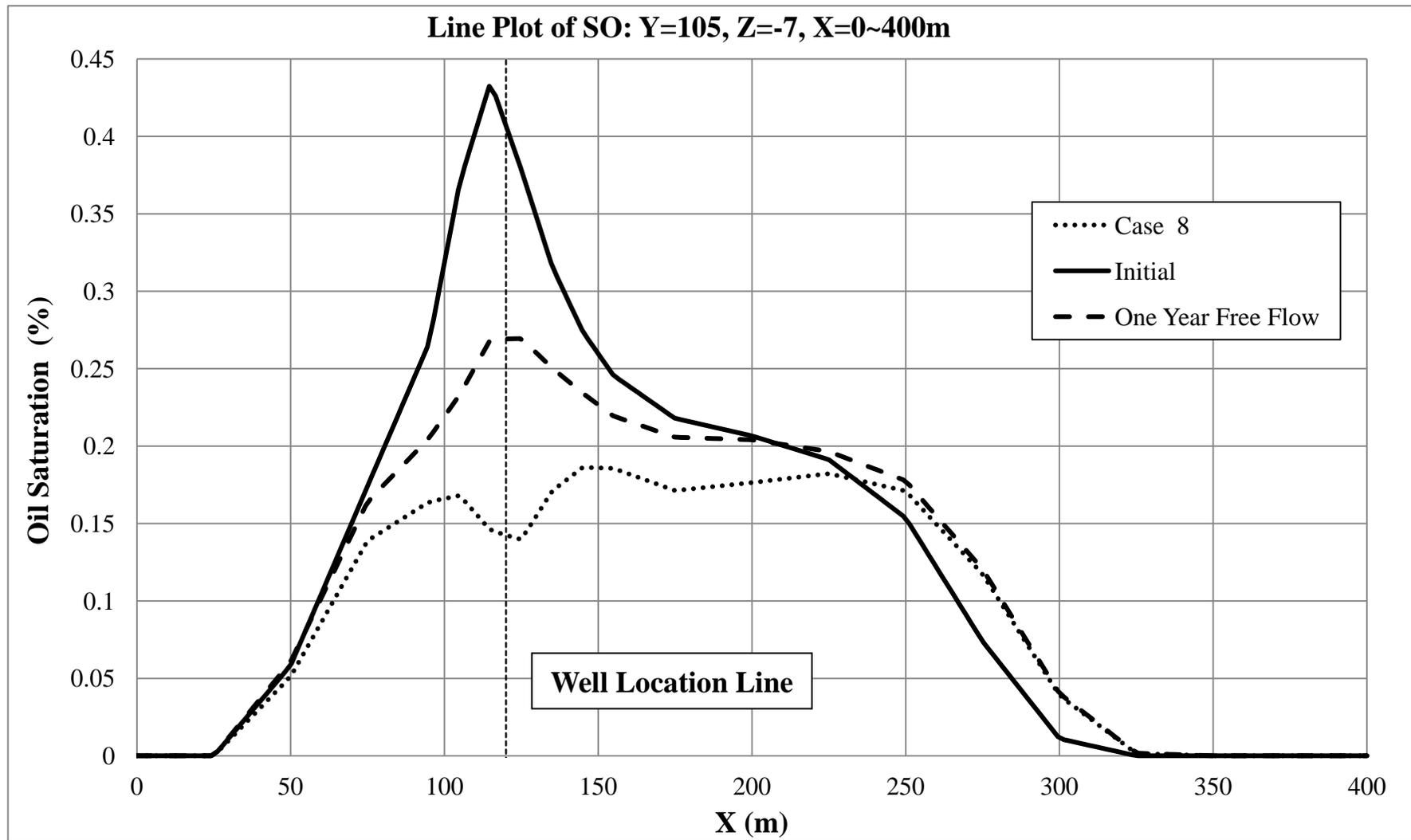


圖 4-4 Y=105 m, Z=-7 m 之油品長軸方向飽和度分布

## 4.2 佈井距離影響分析

本節中將整治井與油品洩漏點之 X 方向水平距離作為變數，在相同的污染場址及整治井抽取能力下，探討不同佈井位置的整治效率。

如圖 4-5(A)所示，在經過一年整治後，整治井使整個場址內的油品減少了 1,049 至 203,949 kg 不等。最大減少量發生在佈井於洩漏點下游 10 m 之案例 8，油品減少了 20,3949 kg，以此為中心向上游與下游佈井則整治效率開始下降；在下游 77.5 公尺之後變化程度趨緩，最終於 152.5 m 處降至 1,049 kg，只為最高效率案例的千分之五。整治一年後留於場址中的油品總質量隨佈井距離之變化繪製於圖 4-5(B)，發展趨勢與圖 4-5(A)相反，從下游 10 m 向開始向兩側增加，同樣在下游 77.5 m 之後變化程度趨緩，最終於 152.5 m 處幾乎回收不了任何油品。

若以整治一年後留於現地之油品總量為基準來計算油品的整治百分比，則整治井成功地抽出了 0.07~14.33% 不等的油品。由圖 4-5(C)可觀察到，同樣地在下游 77.5 m 之後變化程度趨緩，效率驟降至 2.46%；最終於 152.5 m 處降至 0.07%。

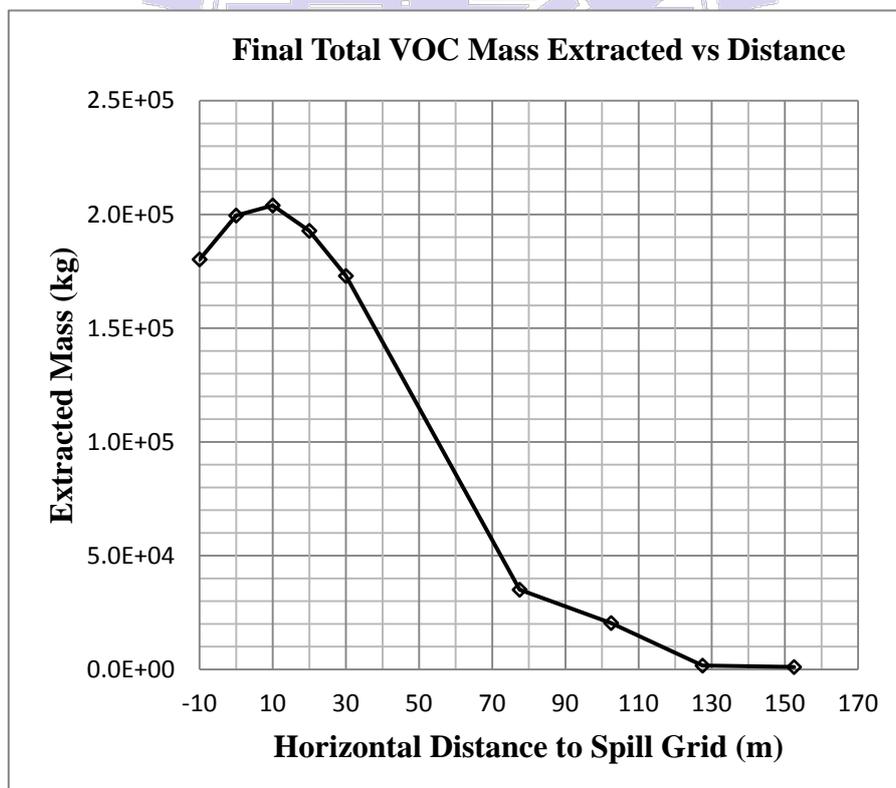


圖 4-5(A) 油品整治量對佈井距離之變化

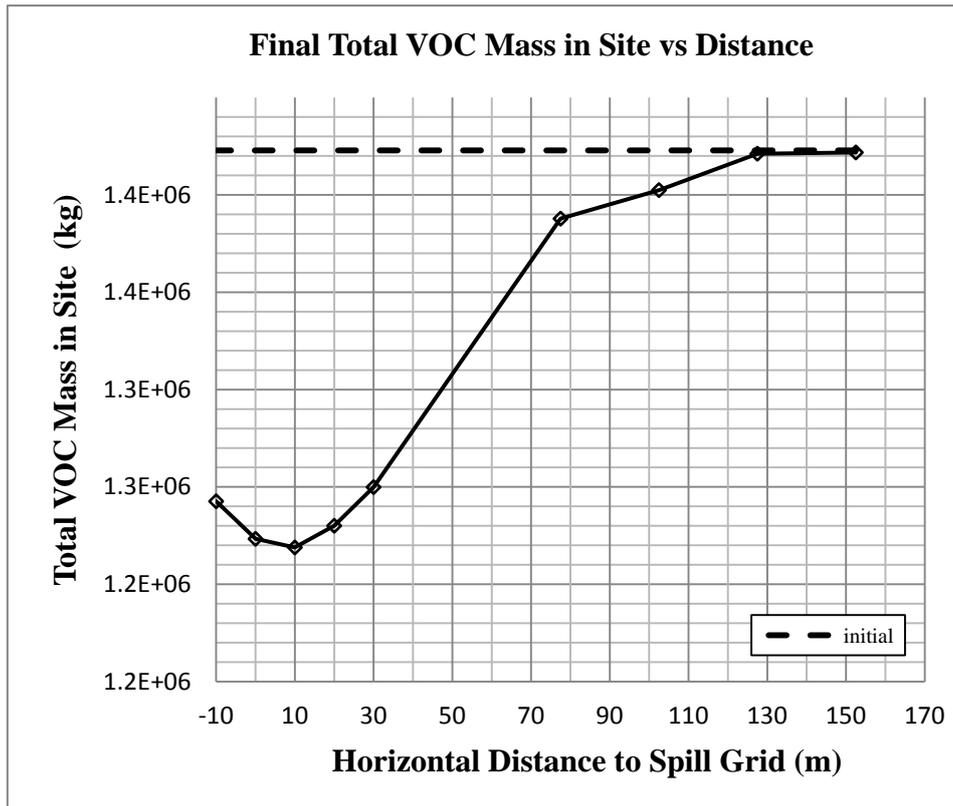


圖 4-5(B) 整治一年後留在場址之油品總量對佈井距離之變化

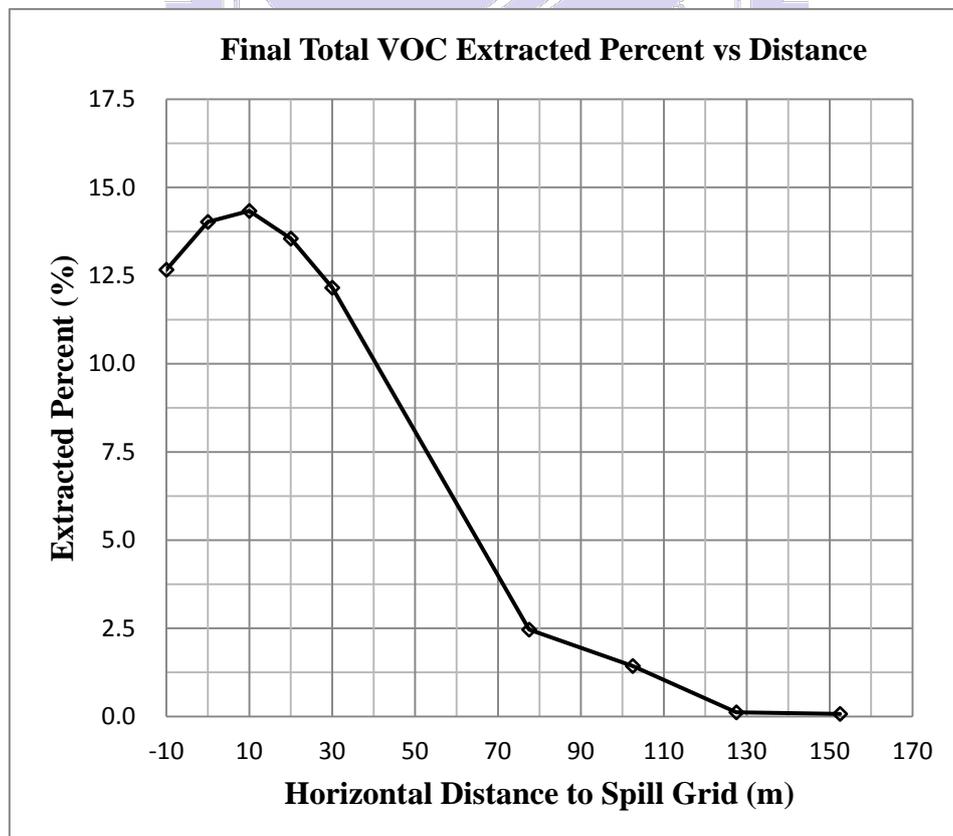


圖 4-5(C) 油品整治百分比對佈井距離之變化

整治井的整治速率發展可分為兩個不同特性之群組，分別為：群組 A（案例 6、7、8、9、15）以及群組 B（案例 11、12、13、14），各案例與佈井位置的對照表列於表 4-1。群組 A 佈井位置距離洩漏點較近，其整治速率變化大致有一定規律，並有著相對於群組 B 較高的整治速率；群組 B 佈井位置距離洩漏點較遠，整治速率發展較無規律，且有著相對於群組 A 較低的整治速率。

在群組 A 的部分，整治速率在第一個月達最高峰，但隨整治持續進行有逐漸減小的趨勢；由圖 4-6(A)可看出，離洩漏點越遠者其初始速率越小。案例 6 雖然在第二個月速率有所提升，但之後仍然持續下降；其速率提升是因整治井周邊油品隨壓力梯度遷移，造成整治井附近油品飽和度在整治初期有所增加，且案例 6 抽取量相對較低，一來一往使得整治速率在第二個月小幅提升。後續月份因油品相對滲透係數降低，補注量不再足以填平整治井的抽取量。群組 A 所有案例在六個月後整治速率都降至最高峰的 50% 左右，特別是高整治效率的案例 8、案例 9、案例 15，早在第二個月便降至 50% 左右。而群組 A 案例在一年整治後速率分別降至 10%~30% 不等。由圖 4-6(A) 另可觀察到群組 A 整治速率隨整治進行皆趨近同個數值，平均約落在每個月 7,069 kg。此數值可視為系統達穩定下之穩定整治速率。由模擬結果可知，佈井於洩漏點上游 10 m 至下游 30 m 內，系統達穩定後之整治速率皆約略落在同一範圍。

群組 B 整治速率對時間的變化呈現於圖 4-6(B)，可觀察到群組 B 整治速率變化複雜。案例 11 前三個月速率提升，並在第三個月達到最高峰每個月 3,635 kg，第四個月開始速率持續降低，在一年後整治速率降至最高峰的 65%，但仍高於第一個月的整治速率（每個月 2317 kg）。案例 12 整治速率維持在每個月 1,700 kg 上下，並無明顯起伏。案例 13 以及案例 14 整治速率隨時間前進持續上升。群組 B 整治速率減少之趨勢較群組 A 緩和，在案例 13 與 14 甚至逆勢成長，但群組 B 整治速率比群組 A 小了 1 至 3 個數量級，以整治效益來看並不建議佈井於此。兩群組數量級之比較呈現於圖 4-7。

綜合以上所述，佈井於洩漏點稍偏下游處可以取得最大的整治效率，在本研究中共整治了 14.33% 的油品，在此點之上游或是下游佈井整治效率將下降，效率下降程度在佈井距離 77.5 m 後開始趨緩，但此時整治效率已大幅降低。佈井接近洩漏點的案例其速率變有一定規律，一年後整治速率都將收斂至同樣範圍；佈井較遠離洩漏點者整治速率變化複雜。

表 4-1 案例與佈井位置對照表

Name	Case 15	Case 9	Case 8	Case 7	Case 6	Case 11	Case 12	Case 13	Case 14
Horizontal Distance to Spill Grid (m)	-10.0	0.0	10.0	20.0	30.0	77.5	102.5	127.5	152.5

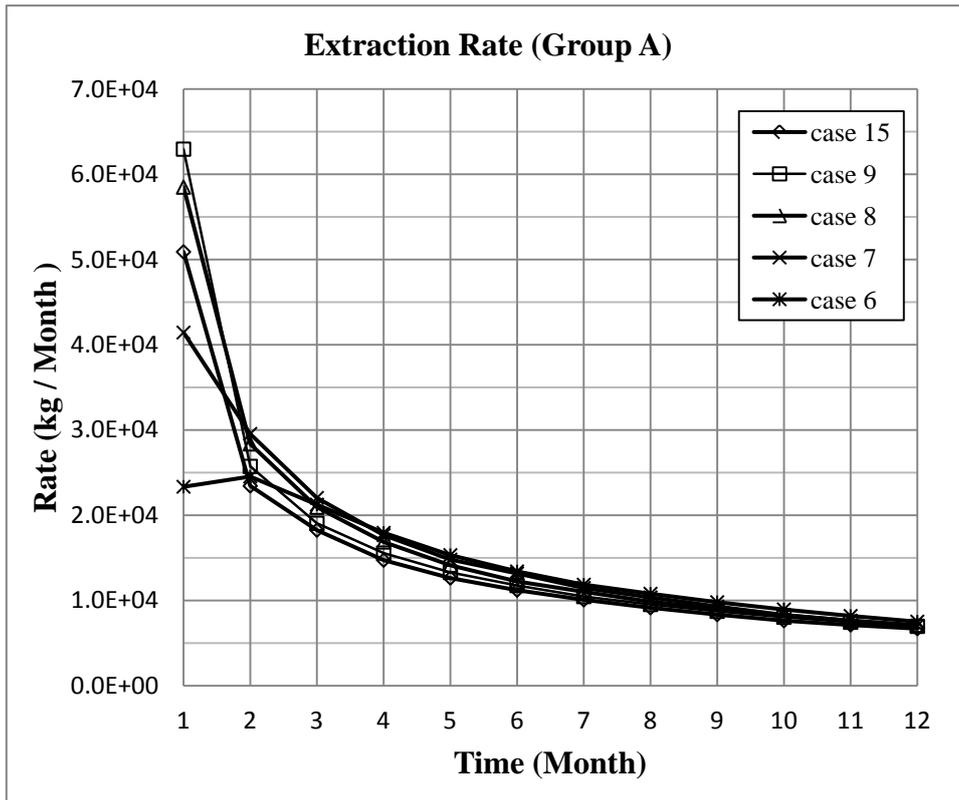


圖 4-6(A) 群組 A 整治速率對時間之變化

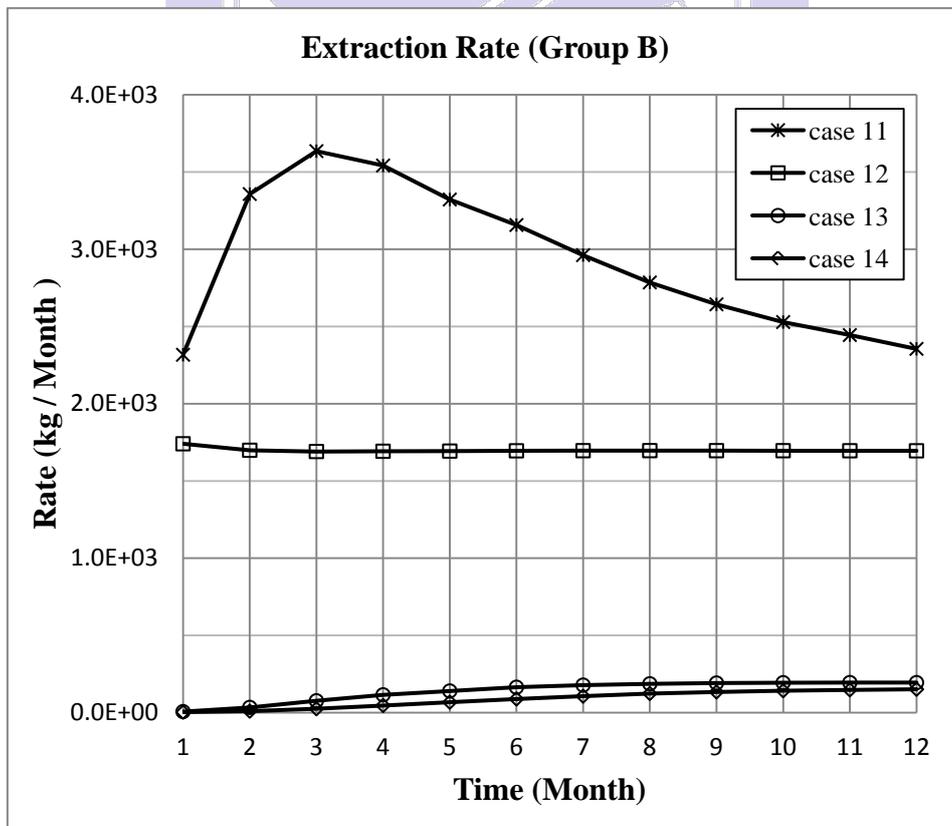


圖 4-6(B) 群組 B 整治速率對時間之變化

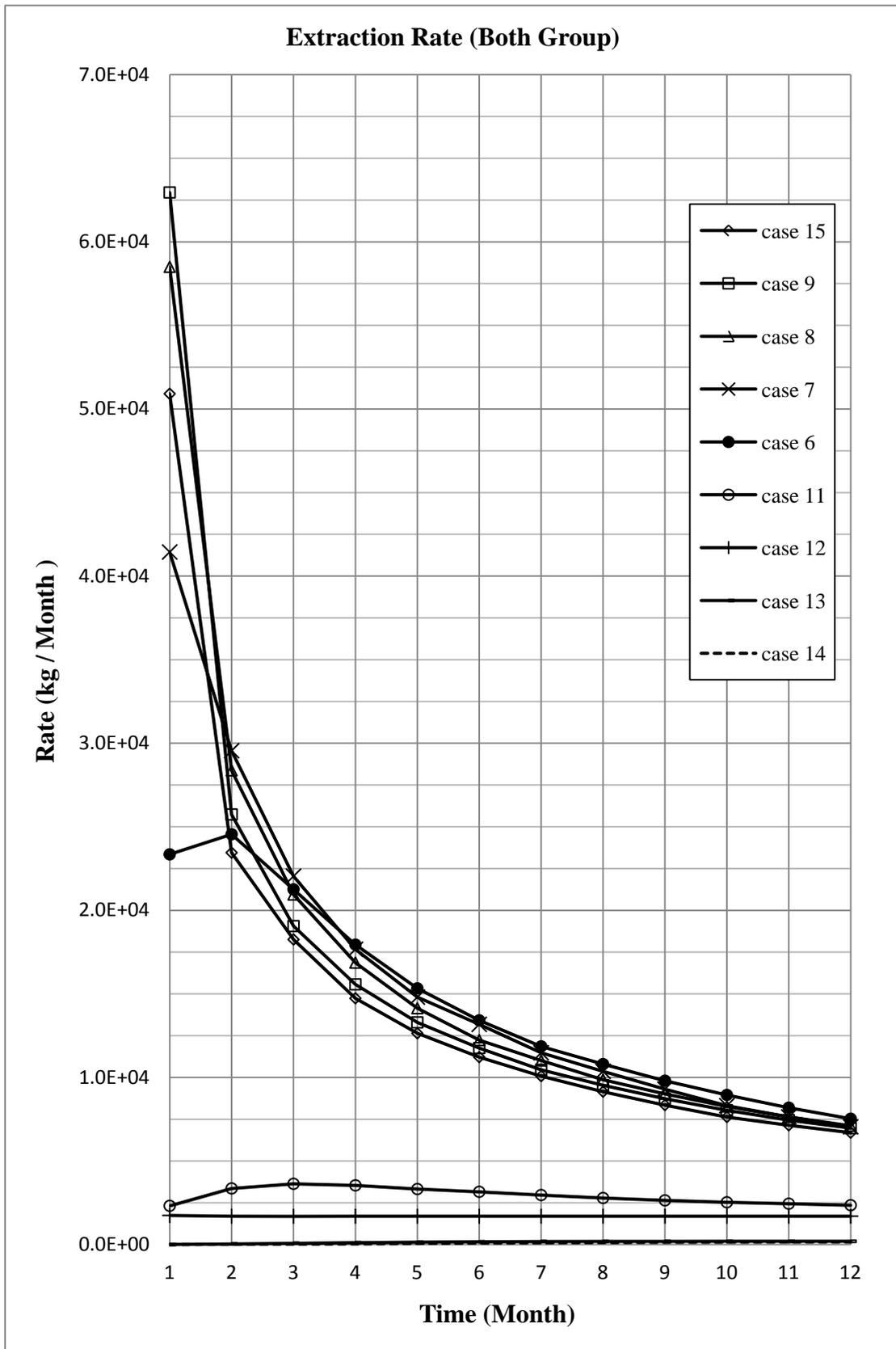


圖 4-7 群組 A 與群組 B 之整治速率比較

### 4.3 孔隙率影響分析

本研究中將基本案例的孔隙率從 0.3 上修至 0.4，以相同洩漏速率模擬十年的場址洩漏，洩漏停止後以相同整治井設定進行同樣為期一年的整治，並將整治結果與孔隙率 0.3 者做比較。模擬結果顯示，較高孔隙率之場址在各個佈井距離的整治效率都比較低孔隙率者來得好。高孔隙率場址無論在效率、速率上皆表現較佳原因有二：①高孔隙率場址油品分佈集中。②高孔隙率場址相對滲透係數下降速度緩和。以下分別說明之。

較高孔隙率之場址（以下簡稱 BNN）在洩漏十年後場址內油品質量達到 1,422,901 kg，而較低孔隙率之場址(以下簡稱 LN) 總質量為 1,422,852 kg，兩者僅存在約萬分之四的誤差，可視為相等。但模擬結果顯示，BNN 油品分佈範圍較小。圖 4-8 為 BNN 與 LN 洩漏十年後，在高程-7 m（即地下 6 m）油品飽和度的分佈圖，而圖 4-9 為高程-7 m 之油品飽和度在 Y=105 m 之水平線的分佈。由此兩張圖可觀察到 BNN 之飽和度 0.01 範圍較 LN 小。

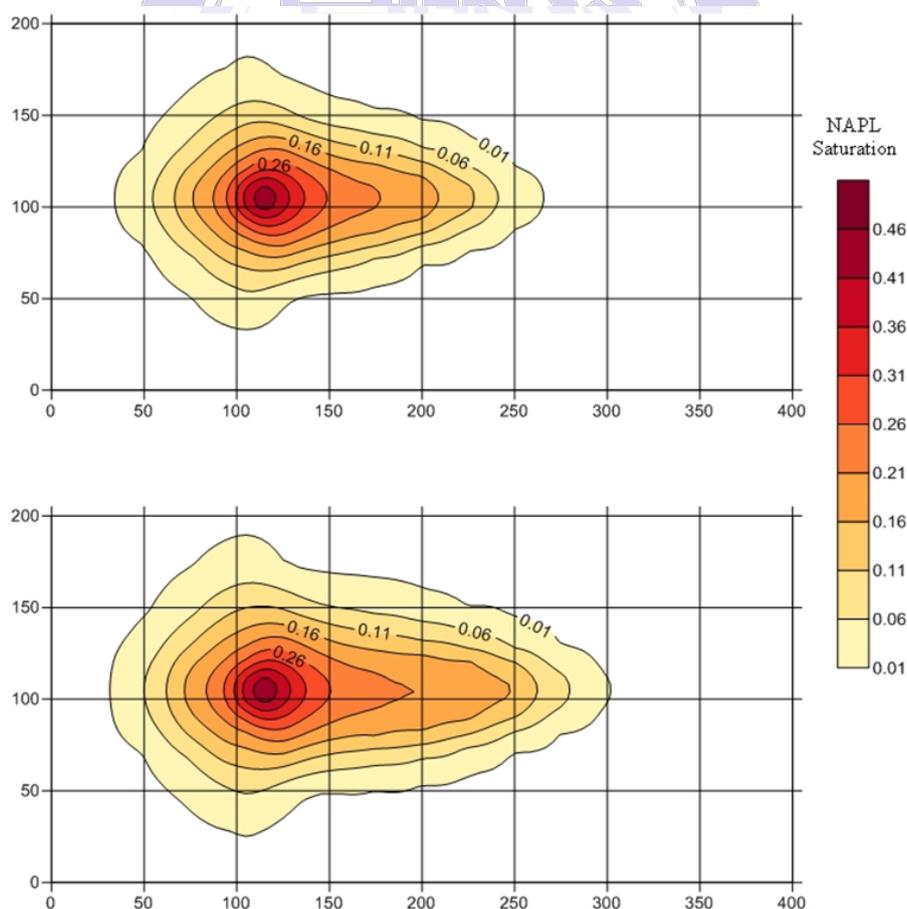


圖 4-8 Z=-7m 之油品飽和度分佈圖，上方為 BNN 場址，下方為 LN 場址。

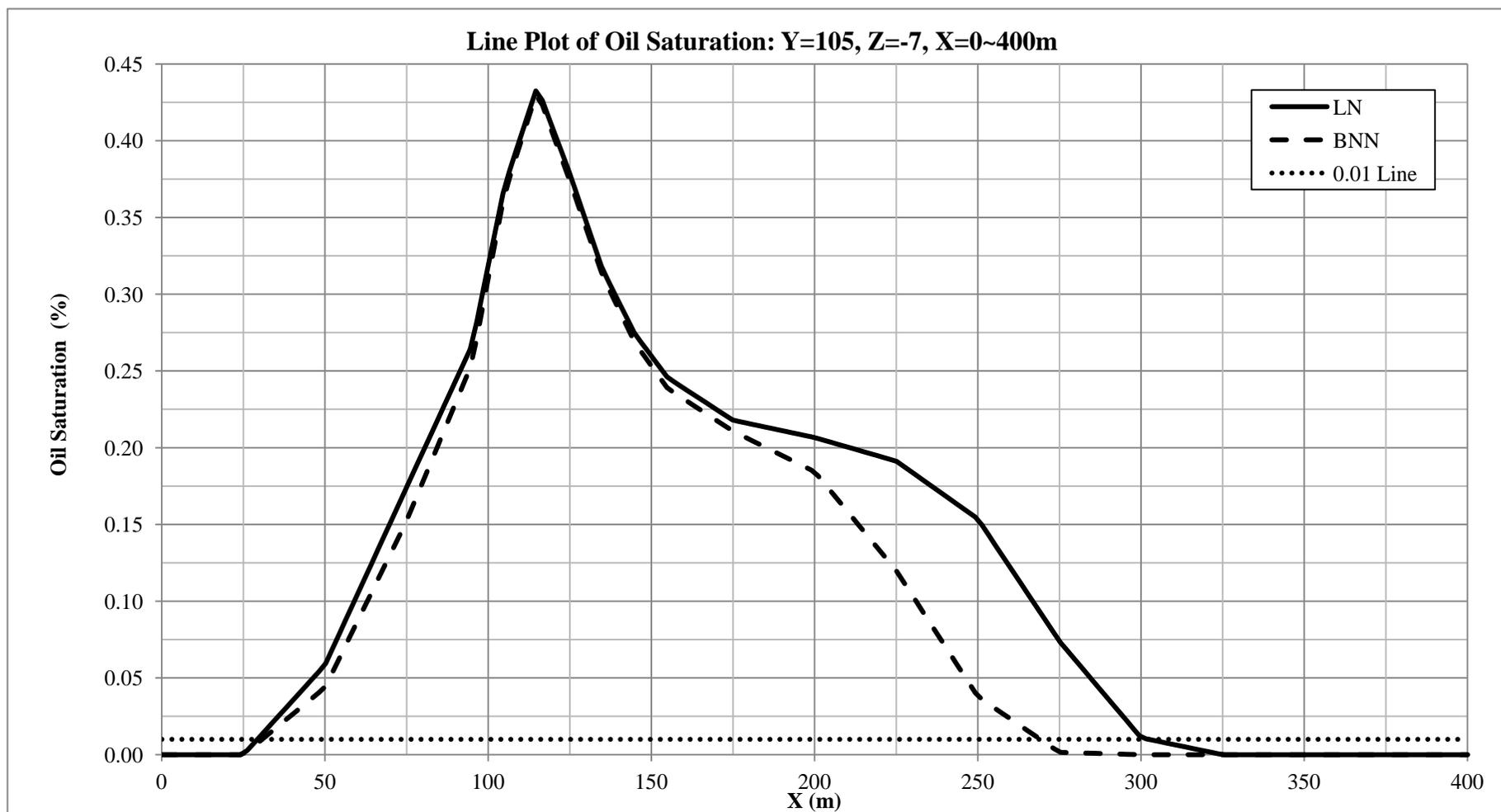


圖 4-9 Z=-7m 之油品飽和度 X 方向分佈圖

高孔隙率者在相同質量淨通量下，其飽和度降低的速度較低孔隙率者緩和。而較緩和的飽和度降低速度可讓流體之相對滲透係數得以在較長的時間區間內維持高數值。而高相對滲透係數對於井的抽取能力有正面幫助。

綜合以上兩點可知，BNN 除了整治井抽取能力可在較長時間區間中維持較高數值之外，在擷取區內亦分佈著較大量的油品。此即為 BNN 效率、速率較佳的原因。

BNN 整治量、整治百分比、一年後留於場址污之染物總量，三者隨佈井距離的變化趨勢和 LN 相同，如圖 4-10(A)、圖 4-10(B)、圖 4-10(C)所示。最高效率同樣發生在洩漏點下游 10 m，由此向兩側效率開始下降，且同樣在下游 77.5 m 之後變化程度趨緩。由圖上也可觀察到 BNN 無論在哪個距離佈井，其效率始終較 LN 好。

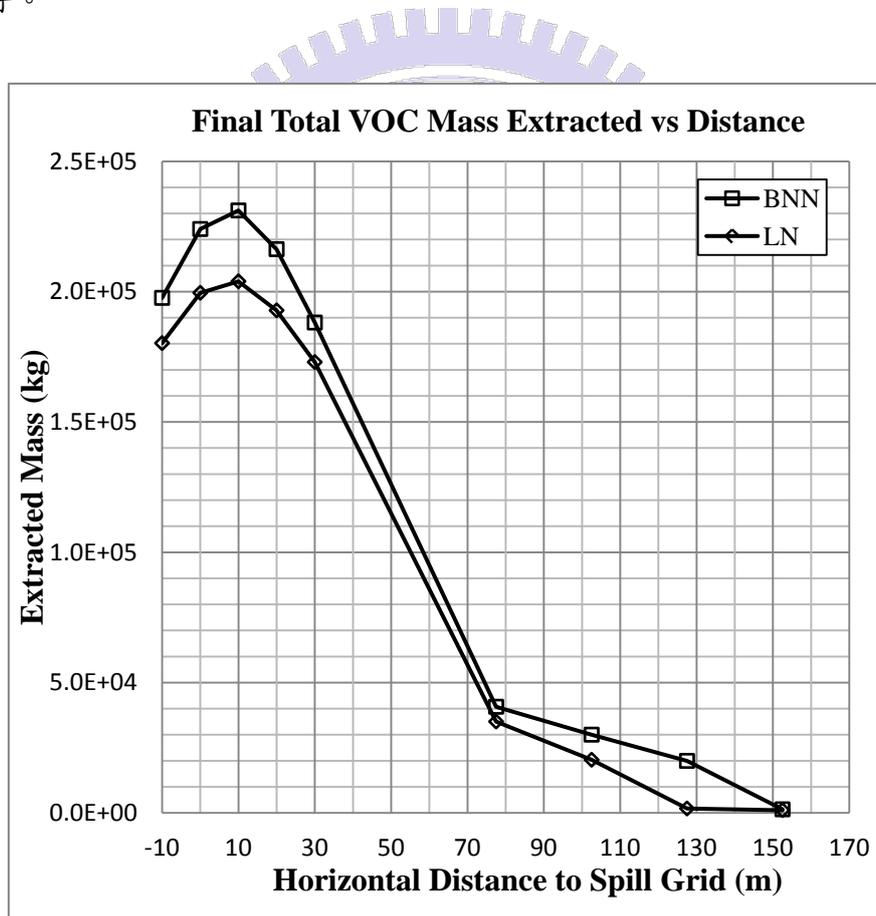


圖 4-10(A) 油品整治量對佈井距離之變化，兩者比較

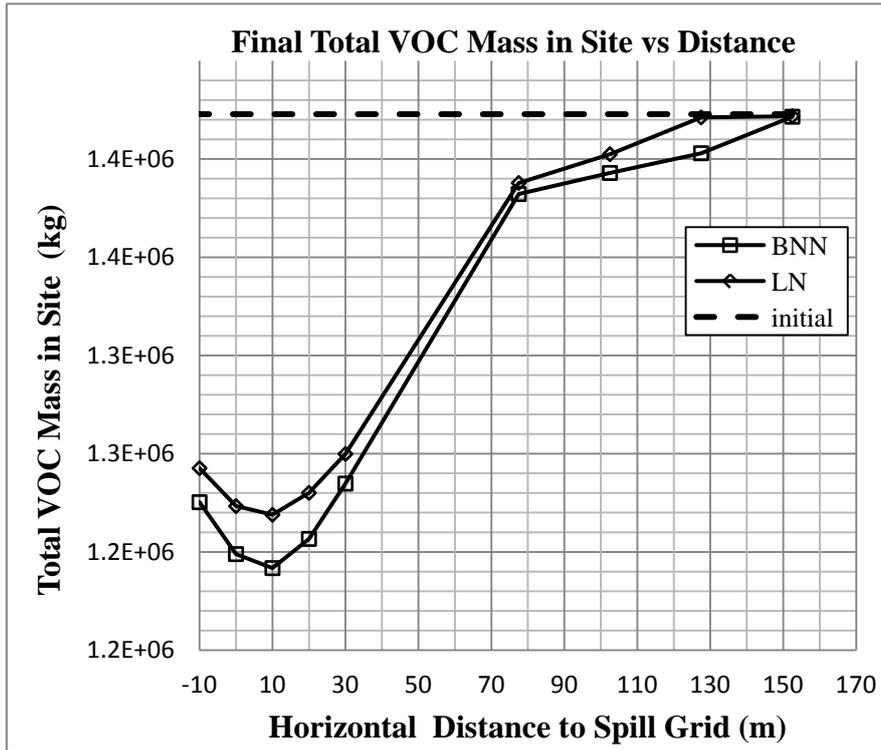


圖 4-10(B) 整治一年後留在場址之油品總量對佈井距離之變化，兩者比較

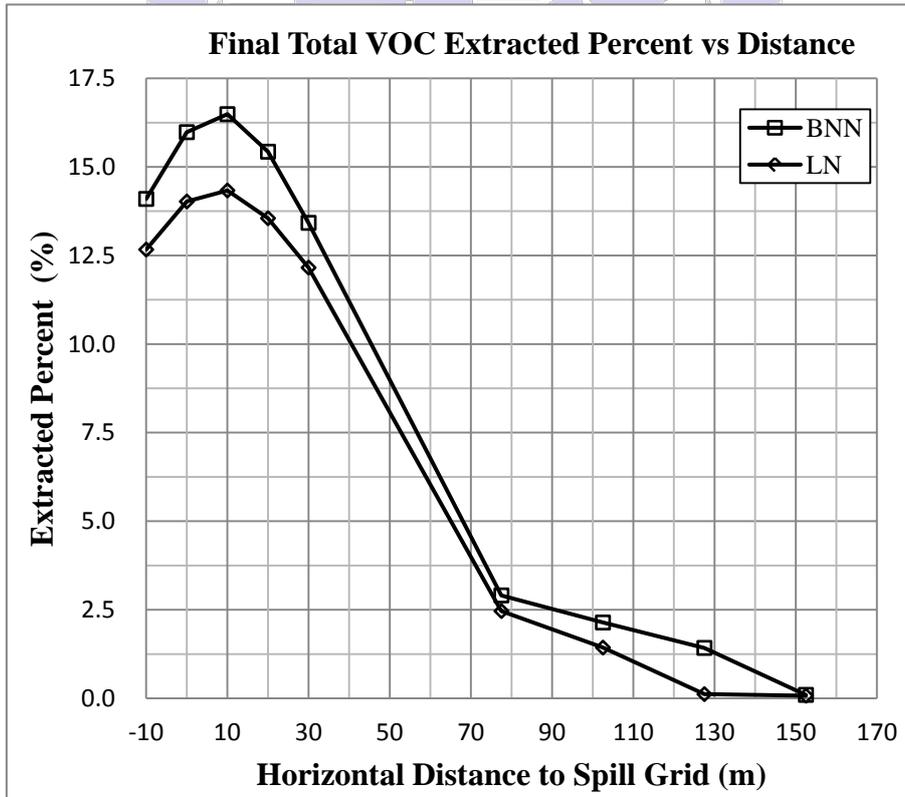


圖 4-10(C) 油品整治百分比對佈井距離之變化，兩者比較

BNN 的群組 A ( 案例 15、9、8、7、6 ) 中除了案例 6 以外，其餘案例在任意時間點整治速率皆較 LN 高，此可由圖 4-11(A)至 4-11(E)觀察到。由先前圖 4-8 可知，案例 6 佈井位置 ( X=140m ) 所在網格油品項飽和度，無論在 BNN 或是 LN 中皆無太大差別；即 BNN 或 LN 在案列 6 中整治井周遭的初始相對滲透係數並無太大差別，連帶使得井的出水能力相去不遠。但 BNN 由於孔隙率較大，整治井周邊油品飽和度上升得較 LN 慢，即相對滲透係數上升較慢，致使整治初期 LN 速率會比 BNN 來得高。

相對滲透係數在周邊環境制衡下，會有發展上限存在，當相對滲透係數發展至上限並且當油品質量通量無法再補足整治井抽除量後，整治井所在網格油品飽和度開始下降，伴隨飽和度下降的便是相對滲透係數下降，以及整治井抽取能力下降。由圖 4-12 可觀察到，LN 在一個月後以及 BNN 在兩個月後，整治井所在網格的相對滲透係數開始降低。而 BNN 因飽和度降低速度較緩和，在第二個月後油品相對滲透係數始終維持比 LN 高，因而讓 BNN 較 LN 有較佳的整治速率。

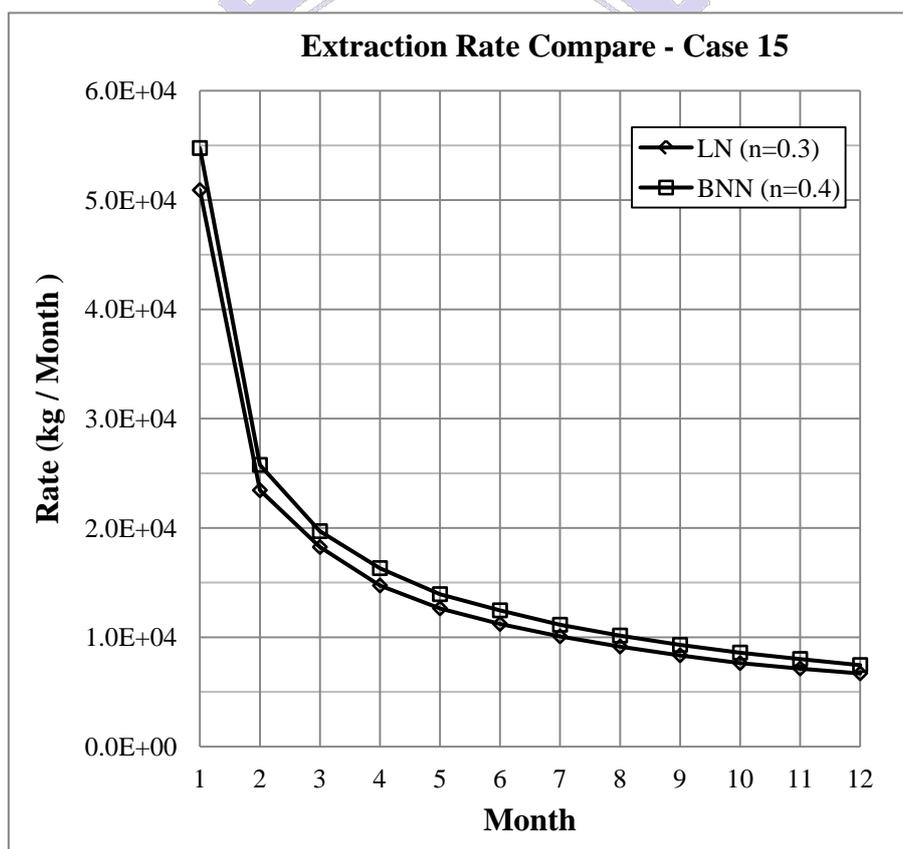


圖 4-11(A) 案例 15 整治速率比較

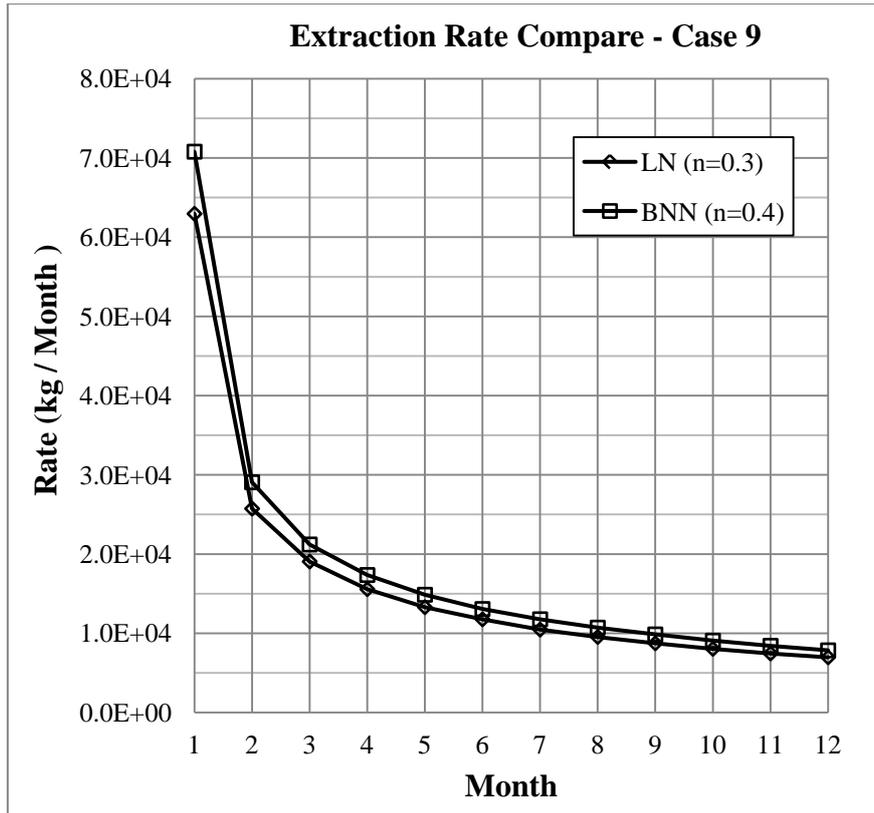


圖 4-11(B) 案例 9 整治速率比較

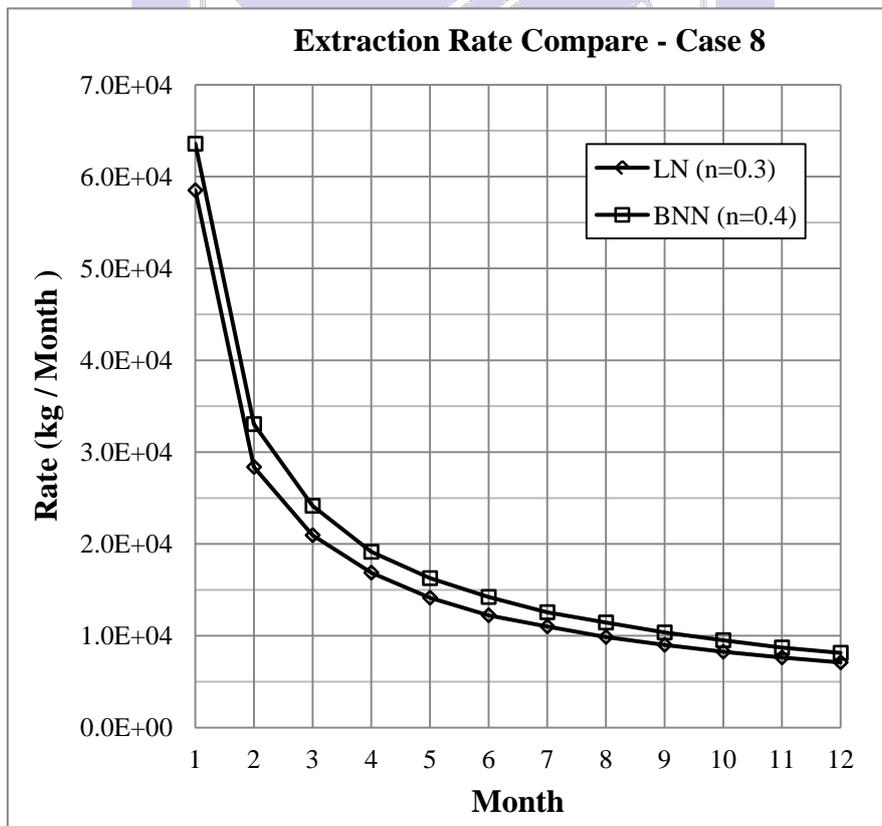


圖 4-11(C) 案例 8 整治速率比較

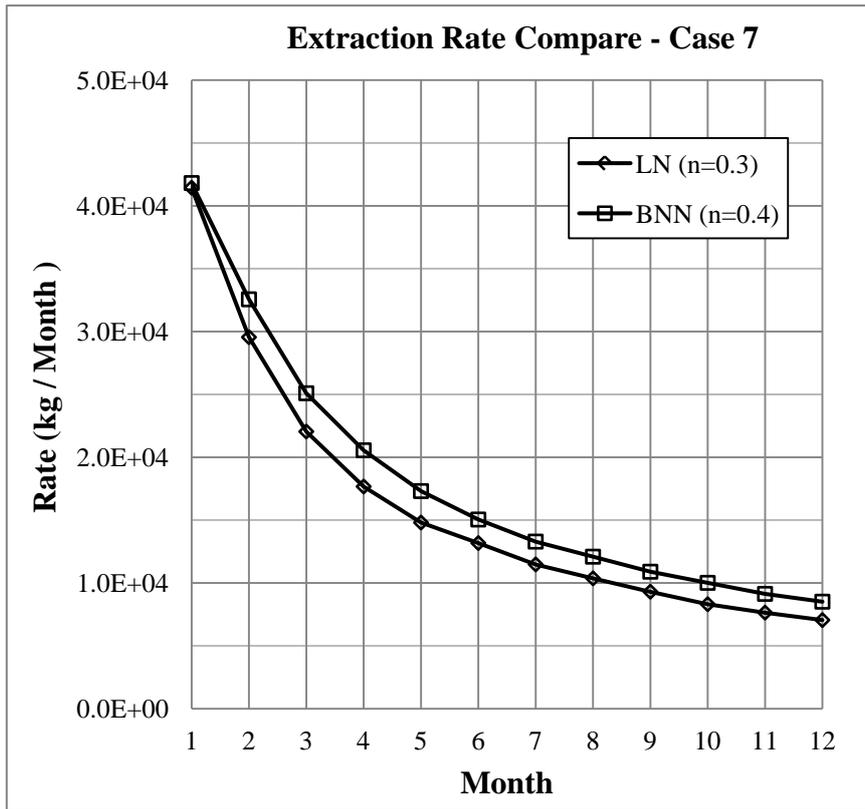


圖 4-11(D) 案例 7 整治速率比較

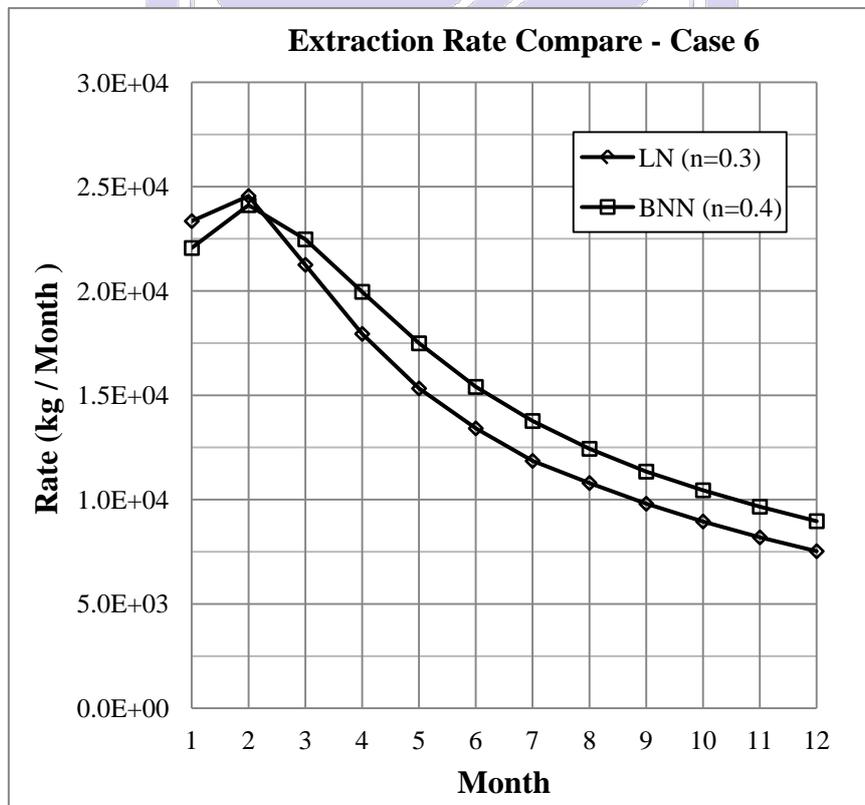


圖 4-11(E) 案例 6 整治速率比較

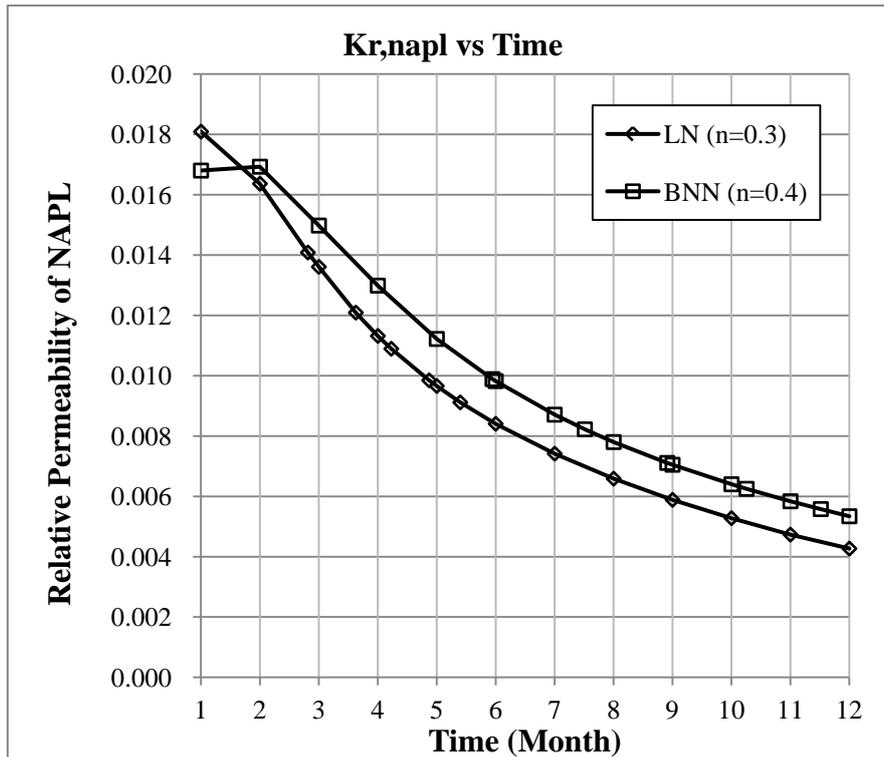


圖 4-12 案例 6 整治井所在網格油品相對滲透係數隨時間之變化

BNN 的群組 B (案例 11、12、13、14) 整治速率與 LN 同樣複雜，且在某些案例中速率變化趨勢與原本的 LN 有所不同。BNN 案例 11 同樣先上升後下降，但初期速率較 LN 高，如圖 4-13(A)所示，整治速率最高達到每個月 6,243 kg。BNN 案例 12 整治速率未像 LN 案例 12 一樣持平，趨勢反而比較趨近案例 11 的先上升後下降，由圖 4-13(B)可觀察到 BNN 與 LN 在案例 12 整治速率上的明顯不同。由圖 4-13(C)可觀察到，BNN 案例 13 開始出現持平段，但在最末一個月速率忽然降低。水平段速率約維持在每個月 1,679 kg。此速率與 LN 案例 12 的持平速率相近 (約每個月 1,700 kg)，但中間的關聯性牽涉到兩整治井鄰近區域油品飽和度、相對滲透係數與壓力梯度的相互制衡，本研究中仍未找出確切原因。案例 14 則兩場址都有相同的趨勢 (圖 4-13(D))，速率隨時間增大。

總體來看，高孔隙率之場址整治表現較好。群組 A 污染物整治量增加了 11% 左右，群組 B 有著更大幅度的增加量。整治速率部分除了少數例子外，較高孔隙率者在各個佈井距離與各個時間點上都取得較高的整治速率；群組 A 之穩定整治速率平均落在每個月 8,184 kg，為較低孔隙率者 (每個月 7,069 kg) 的 1.15 倍。

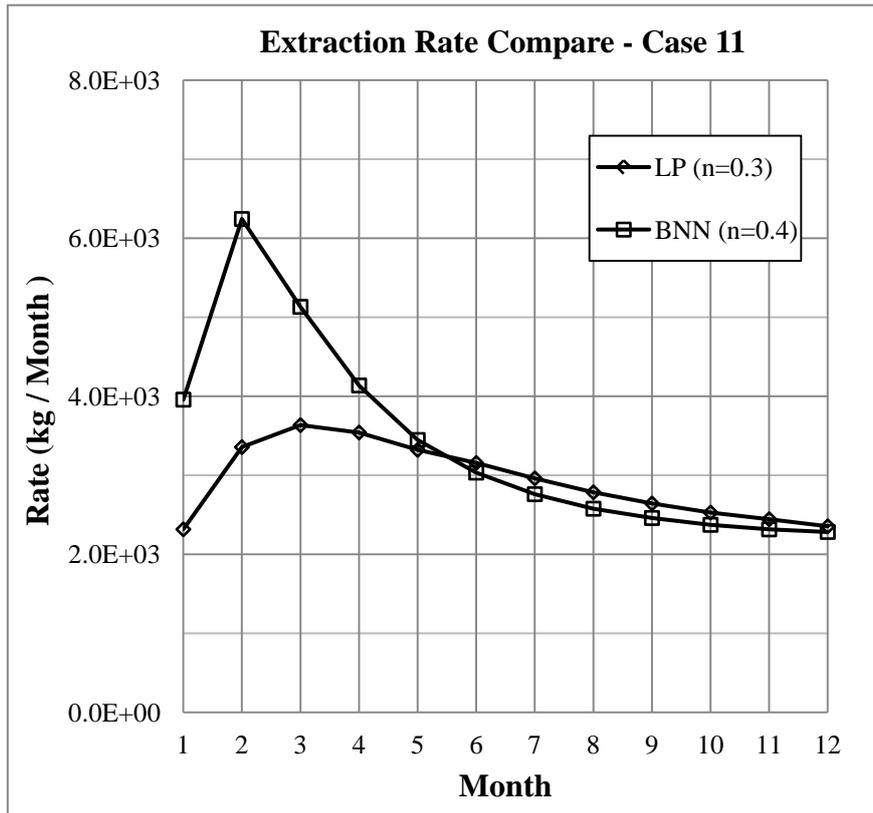


圖 4-13(A) 案例 11 整治速率比較

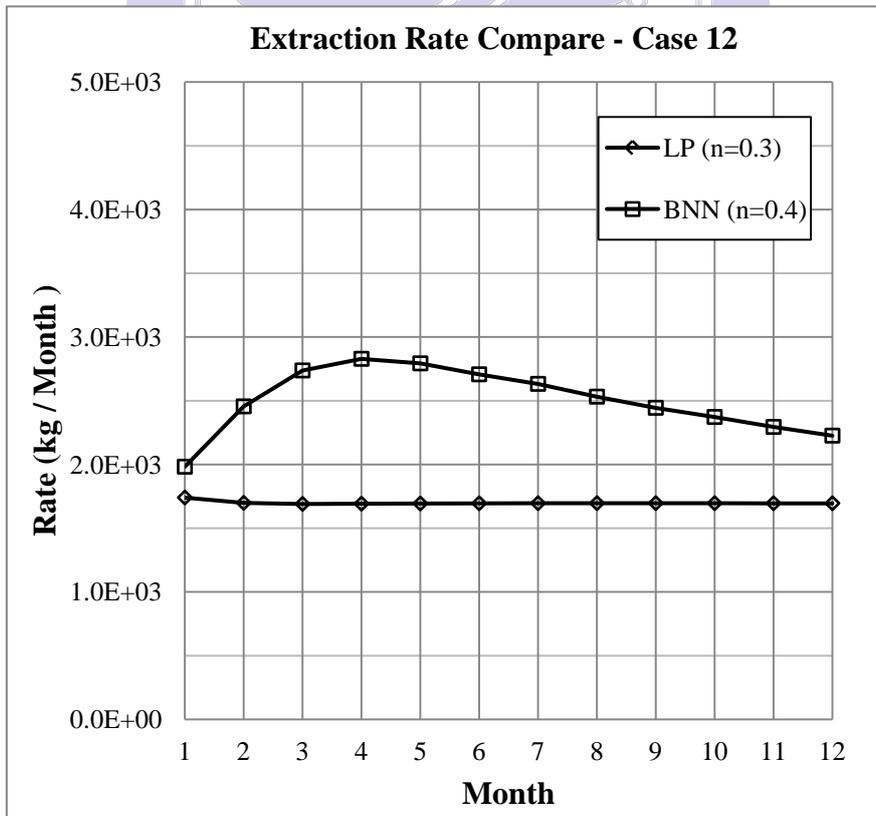


圖 4-13(B) 案例 12 整治速率比較

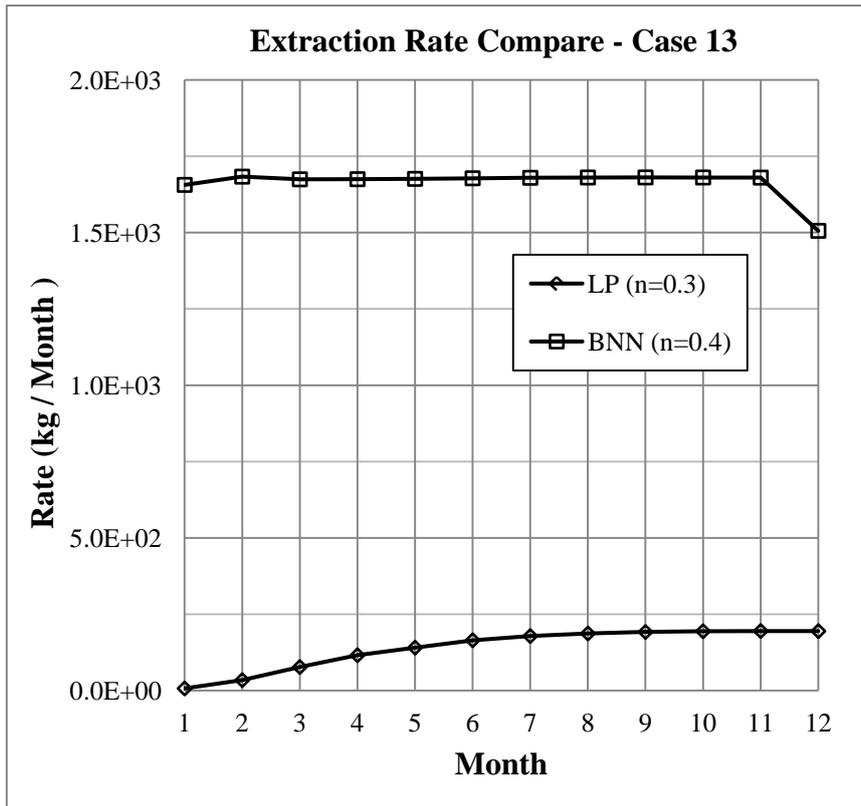


圖 4-13(C) 案例 13 整治速率比較

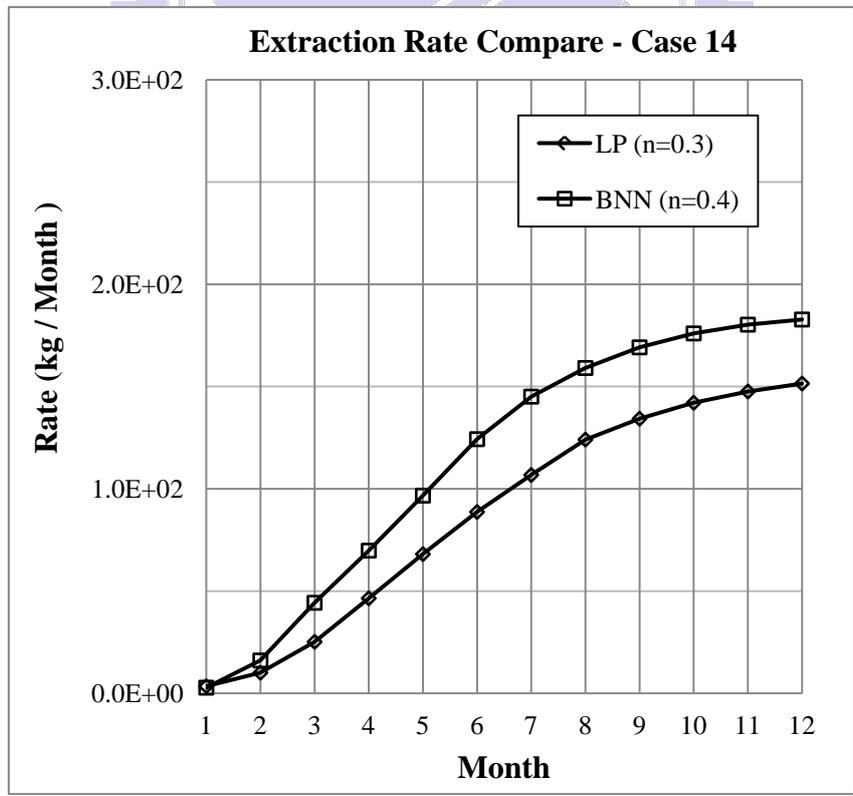


圖 4-13(D) 案例 14 整治速率比較

## 4.4 壓力梯度影響分析

本研究中使用孔隙率 0.3 之洩漏場址，將整治井內的壓力調整為 44,246.2 Pa，使整治井與大氣（101,325 Pa）的壓差增大至 57,078.8 Pa，為 BNN 與 LN 的 5.04 倍，並以此壓力同樣進行為期一年的整治。在模擬過程中，受限於軟體所需模擬時間過長，有些案例甚至達到三個禮拜以上，本研究中唯一完成的只有案例 6 的比較。在案例 6 中，大壓差場址（以下簡稱為 HP）一年後的總整治量達到 25.3%，為 BNN 和 LN 的兩倍左右。表 4-2 為 HP 模擬結果與 LN 和 BNN 之比較。HP 在一年後，場址中殘留有 1,622,293 kg 的油品，較 BNN 和 LN 為低；油品整治量達到 360,559 kg，整治效率分別為 BNN 和 LN 的 1.92 倍以及 2.08 倍。

表 4-2 HP 模擬結果與比較

	LN	BNN	HP
Pressure in Well (Pa)	90,000.0	90,000.0	44,246.2
$\Delta P$ (to Atmosphere, Pa)	11,325.0	11,325.0	57,078.8
Porosity	0.3	0.4	0.3
Final total VOC Mass in Site after 1 Year (kg)	1,249,879	1,234,771	1,062,293
Mass of Total VOC Extracted (kg)	172,973	188,130	360,559
Percent of Total VOC Extracted (%)	12.16	13.22	25.34
Efficiency Ratio to LN	-	1.09	2.08
Efficiency Ratio to BNN	0.92	-	1.92
Efficiency Ratio to HP	0.48	0.52	-

本研究在 TMVOC 模擬過程中使用 Deliverability Model 來描述整治井的 sink 行為。此模式中使用一個生產力指標（Productivity Index, PI）以及井底壓力來形容 sink 的強度，PI 定義了孔隙介質在每單位壓差下每單位時間的出水量。對任意流體  $\beta$  有以下公式

$$S_{\beta} = \frac{k_{r,\beta}}{\mu_{\beta}} \rho_{\beta} \cdot PI \cdot (P_{\beta} - P_{wb}) \quad (4.1)$$

式中  $S_{\beta}$  為 sink 強度、 $K_{r,\beta}$  為相對滲透係數、 $\mu_{\beta}$  為絕對粘滯力、 $\rho_{\beta}$  為密度、 $PI$  為生產力指標、 $P_{\beta}$  為井周邊區域流體  $\beta$  的壓力、 $P_{wb}$  為井底壓力。對於任意物質  $K$  其質量隨整治井抽出的速率，可用物質  $K$  在不同流體相中的濃度乘以該流體相之 sink 強度來加總，公式如下

$$S^K = \sum C_{\beta}^K \cdot S_{\beta} = \sum C_{\beta}^K \cdot \frac{k_{r,\beta}}{\mu_{\beta}} \rho_{\beta} \cdot PI \cdot (P_{\beta} - P_{wb}) \quad (4.2)$$

式中  $C$  為物質  $K$  在流體  $\beta$  中的濃度。由公式可觀察到，若只對井底壓力做改變，則井底壓力與周邊網格的壓力差變化倍數，將恰為 sink 強度之變化倍數。在本研究中，壓差被加大到 5 倍，可預期 sink 強度將增為 5 倍，即整治量將為 5 倍。但模擬結果 HP 整治效率只分別為 BNN 的 1.92 倍與 LN 的 2.08 倍，sink 強度並未達到 5 倍。

整治速率可視為 sink 強度的平均值。由圖 4-14 可觀察到，HP 的整治速率隨整治持續進行逐漸趨向 BNN 和 LN 的數值，從第一個月的每月 80,903 kg 經過五個月後降至每月 23,768 kg，最終降至每月 13,546 kg，此可說明 HP 的 sink 平均強度為一隨時間下降的函數。若將 HP 整治速率分別除 BNN 以及 LN 整治速率，來得到一倍率，則由圖 4-15 可觀察到 HP 的整治速率倍率有隨整治進行逐漸下降的趨勢；由最初的對 LN 3.67 倍、對 BNN 3.46 倍，經過七個月發展降為對 LN 1.70 倍、對 BNN 1.48 倍，自此維持在此一水平上。換句話說，HP 之 sink 強度平均值會向 BNN 以及 LN 的水平靠近，並在長時間發展後維持一穩定比例。

改變了井底壓力  $P_{wb}$ ，連帶得也改變了式中各項參數的發展。各參數的發展為一個互相牽制的複雜過程：改變井底壓力  $P_{wb}$  會使洩降錐改變並影響整治井周邊壓力  $P_{\beta}$  的發展，而  $P_{\beta}$  變化會使整治井周邊流體質量淨通量有所改變，從而讓

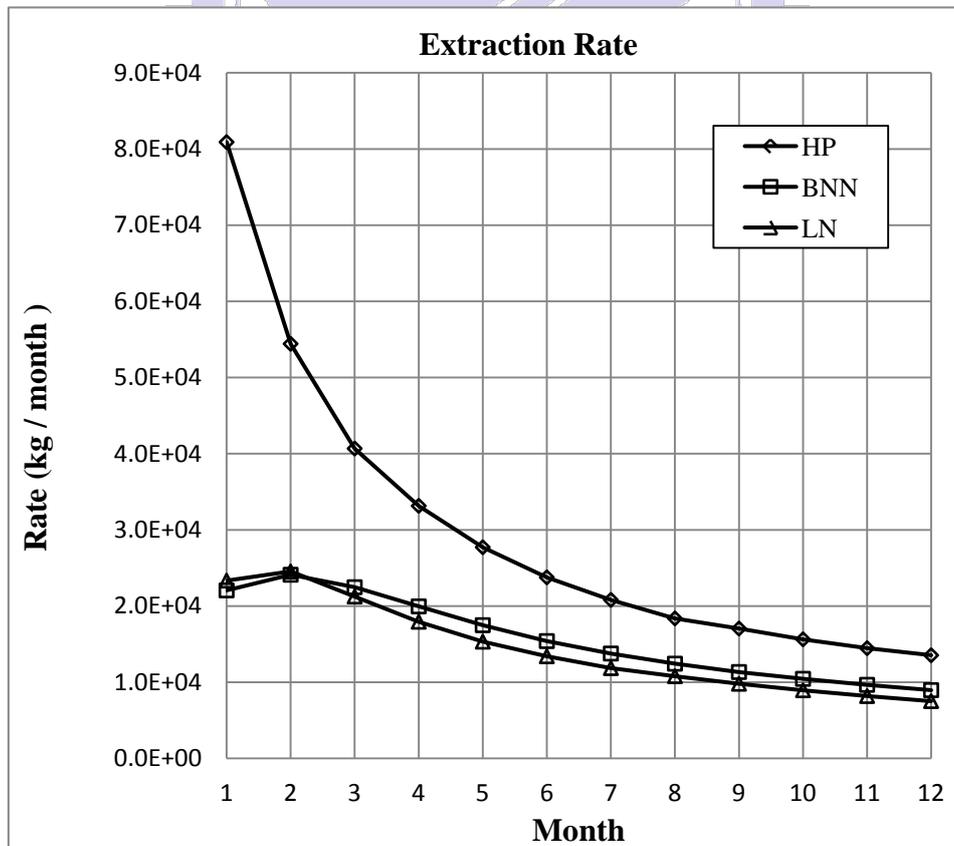


圖 4-14 整治速率隨時間變化之比較

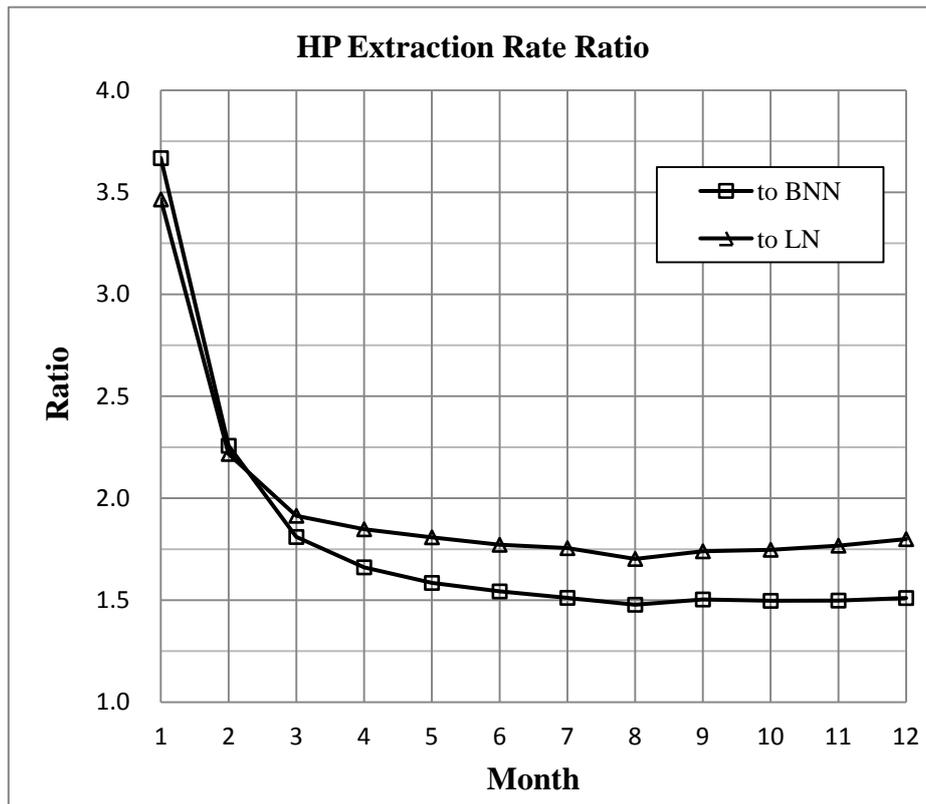


圖 4-15 速率倍率隨時間變化之比較

相對滲透係數  $K_{r\beta}$  發展產生改變。 $K_{r\beta}$  改變後又會反過來影響淨通量，連帶影響到  $P_{\beta}$  的發展。流體質量淨通量直接影響到物質濃度  $C$  變化速率，而濃度  $C$  直接影響了 sink 強度  $S_{\beta}$ ，另外濃度  $C$  又影響了流體  $\beta$  的密度與粘滯力。密度與粘滯力又會反過來影響淨通量及 sink 強度，又使濃度  $C$  變化速率改變。如以上所述，整治速率與整治效率的變化是一個綜合效應，非由單一參數的變化來決定。若探討  $P_{wb}$  對公式中各項參數的影響，再將參數變化與整治效率的變化綜合起來將過於複雜，本研究中只著墨於  $P_{wb}$  與整治效率的相關性。

受限於本研究中只成功模擬出案例 6 在 5 倍壓力梯度下的整治模擬，沒有足夠數據將  $P_{wb}$  與整治效率做統計回歸，在此只對此成功案例做數值上的分析，分析結果如下：

- I. 整治效率與  $P_{wb}$  引致之壓力梯度之間並非線性地成正比，但具有正相關性。5 倍壓力梯度下整治效率只上升為 2 倍左右。
- II.  $P_{wb}$  的下降在第一個個月對整治速率會有最大的影響，第一個月過後整治速率的倍增率開始減少，並在約 6 個月後維持在一定水平。5 倍壓力梯度下可讓 6 個月後整治速率倍增率達到 1.5 倍 (BNN) 與 1.75 倍 (LN)。
- III. 同個佈井位置在加大井底壓力後，其整治速率隨時間變化的特性可能改變。在圖 4-14 中，HP 之曲線速率持續降低，與 BNN 和 LN 的先上升後下降有所區別。

# 第五章 結論與建議

## 5.1 結論

本研究成功地以 TMVOC 模擬 MPE 整治。本研究針對 400 m×200 m×16 m，恆溫 25°C 砂質含水層模擬油品洩漏，洩漏品為汽油，洩漏量每日 0.5 m<sup>3</sup>，洩漏時間 10 年。洩漏 10 年後以井底壓力 90,000 Pa（約 1.15 m 水頭差）之整治井進行整治模擬，模擬過程中允許油、水、汽等三相流體被抽出以便模擬多相抽除。根據佈井位置不同最高可回收 14.33% 油品，而最高效率井在第 3 個月便達成 7.58% 回收率，約總回收率的 2 分之 1。整治效率會隨時間降低，最高效率井在第 6 個月達成總回收率 4 分之 3，三個月內抽出 3% 油品；在第 9 個月達成總回收率 10 分之 9，三個月內抽出 2.14% 油品；而在最末 3 個月只抽出了 1.58% 的油品。整治速率有隨時間下降之趨勢。

本研究中首先將佈井位置作為變數，在相同的污染場址及整治井抽取能力下，探討不同佈井位置的整治效率。模擬結果顯示，於洩漏點稍偏下游處佈井可以取得最大的整治效率，在此點之上游或是下游佈井整治效率將下降。整體來說，在洩漏點上游 10 m 至下游 30 m 範圍內佈井，整治效率都可達到 11% 以上。整治速率部分，根據佈井距離不同可區分為 A、B 兩群組。佈井接近洩漏點的 A 群組其速率變化循一定規律，且一年後整治速率都將收斂至近似的數字；佈井較遠離洩漏點的 B 群組速率變化複雜，且速率比前者小了 1 至 3 個數量級。

後續本研究將基本案例的孔隙率從 0.3 上修至 0.4，以相同洩漏條件與整治條件進行模擬，並將整治結果與孔隙率 0.3 者做比較。模擬結果顯示，較高孔隙率之場址在各個佈井距離的整治效率都比較低孔隙率者來得好。群組 A 污染物整治量增加了 11% 左右，而群組 B 有著更大幅度的增加量。整治速率部分除了少數例子外，較高孔隙者在各個佈井距離與各個時間點上都取得較高的整治速率；群組 A 之穩定整治速率平均落在每個月 8,184 kg，為較低孔隙率者（每個月 7,069 kg）的 1.15 倍。

最後，本研究改變整治井內的壓力，使其與大氣之間壓差增大至基本案例的 5.04 倍，並進行整治模擬。在唯一完成的案例 6 比較中，大壓差場址一年後總整治量達到 25.3%，約為基本案例之兩倍。整治速率在第一個月達高峰，約為基本案例 3.5 倍，之後隨時間逐漸降低至 1.6 倍。

綜合以上所述，佈井於洩漏點稍偏下游處可取得最大整治效率，而大孔隙率

場址又可取得較好的整治效率。遠離洩漏點（下游 77.5 公尺之後）的整治井整治效率不佳，只有高效率區的 0.5 至 0.1 倍，佈井位置若遠離洩漏點則 MPE 整治效率將大打折扣，此時可嘗試尋求其他整治方法。整治井壓力梯度變化與整治效率變化並非線性成正比，但具正相關性。加強井底負壓對各個時間階段的整治速率皆有正面幫助。但是加強負壓的助益僅在整治初期最明顯，其後隨整治持續進行助益逐漸減少。

## 5.2 建議

本研究中整治井只設置於長軸方向上，並未研究任何非長軸上佈井的整治效率。由洩降錐觀念可知整治井在平面上任一點造成的壓差僅與距離有關，可預期無論是否在長軸上佈井，只要與洩漏點距離相等，則整治井與洩漏點間壓力梯度將相同。但因為油品在長軸、短軸上分布狀態並不相同，相同壓力梯度下仍無法保證得到相同整治效率。此外本研究中場址僅設置一口整治井，對於聯井未做任何探討，而實際現場作業將會重疊多座整治井之影響半徑來涵蓋整個自由相油品範圍。為了和現地做結合，探討聯井行為與非長軸上佈井對於整治效率、速率之影響在未來是需要的。

在 TMVOC 運作過程，為了維持數值收斂時常自動將 time step 調整至很小的數值，使得模擬時間被拉得極長，本研究中部分模型甚至需要兩個禮拜。另外，TMVOC 的 time step 上限被設定在 9999，每當上限達到，程式便會自行停止，須手動讓模型繼續向下運行，長時間模擬更顯得無效率。除了模擬時間過長，TMVOC 迭代過程亦時常出現不收斂問題。為了模擬複雜模型，迭代穩定度與 solver、網格切割、化學參數、係數平均方式、邊界條件、整治井參數等等的相互關係，在未來有深入探討的必要。

## 參考文獻

陳文福，2005，台灣的地下水，遠足文化。

陳培昉，2010，加油站土壤氣體及地下水監測模擬，碩士論文，國立交通大學。

陳華清、李義連，2009，淺層地下水 PCE/TCE 污染原位曝汽修復模擬研究，理論學與技術，第 32 卷，第 11 期，第 53-57 頁。

陳維良，2007，定流量非水量液體於土壤中之滲流分析，碩士論文，國立交通大學。

楊凱仁，2012，水位波動對地下儲油槽洩漏之影響，碩士論文，國立交通大學。  
經濟部工業局，2007，土壤及地下水污染預防手冊。

經濟部工業局，2009，石油碳氫化合物 土壤及地下水污染預防與整治技術手冊。

經濟部水利署，2010，水利統計。

龍元祥，2004，含非水量液體土壤之透水性，碩士論文，國立交通大學。

顏伯穎，2002，應用數值方法模擬地下水空氣注入法整治受非水相污染區域之研究，碩士論文，國立成功大學。

Adamski, M., Kremesec, V., Kolhatkar, R., Pearson, C., Rowan, B., 2005, "LNAPL in finegrained soils: conceptualization of saturation, distribution, recovery and their modeling," *Ground Water Monitoring and Remediation*, Volume 25, No. 1, pp.100–112.

Air Force Center for Environmental Excellence, 1994, "Technology Profile: Vacuum-Mediated LNAPL Free Product Recovery/Bioremediation(Bioslurper)," Issue 1, March, 1994.

API, "A Guide to the Assessment and Remediation of Underground Petroleum Releases," Third Edition, API Publication 1628, Washington, D.C., 1996.

Battistelli, A., 2008, "Modeling Multiphase Organic Spills in Coastal Sites with TMVOC V.2.0," *Vadose Zone Journal*, Volume 7, pp.316-324.

- Beckett, G.D., and Huntley, D., 1998, "Soil Properties and Design Factors Influencing Free-Phase Hydrocarbon Cleanup," *Environment Science and Technology*, Volume 32, pp. 287-293.
- Charbeneall, 2006, "Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport," Waveland Press Inc., 4180 IL: Route 83, Suite 101, Long Grove, IL 60047-9580, USA.
- Charbeneau, R.J., 2007, "LNAPL Distribution and Recovery Model," Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media, Volume 1, API Publication 4760. API Publications, Washington, DC.
- Charbeneau, R.J., Beckett, G.D., 2007, "LNAPL Distribution and Recovery Model," User and Parameter Selection Guide, Volume 2. API Publication 4760. Publications, Washington, DC.
- Charbeneau, R.J., Chiang, C.Y., 1995, "Estimation of free hydrocarbon recovery from dual-pump systems," *Ground Water*, Volume 33, No. 4, pp.627-634.
- Charbeneau, R.J., Johns, R.T., Lake, L.W., McAdams, M.J., 2000, "Free-product recovery of petroleum hydrocarbon liquids," *Ground Water Monitoring and Remediation*, Volume 20, pp.147-168.
- Erning, K., Schäfer, D., Dahmke, A., Luciano, A., Viotti, P. and Papini, M.P., 2009, "Simulation of DNAPL Infiltration into Groundwater with Differing Flow Velocities Using TMVOC Combined with Petrasim," *Proceedings of the TOUGH Symposium 2009*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, September 14-16, 2009
- Farr, A.M., Houghtalen, R.J., McWhorter, D.B., 1990, "Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media," *Ground Water*, Volume 28, No.1, pp.48-56.
- Fetter, C.W., 1999, "Contaminant Hydrogeology," 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey 07458, USA.
- Fetter, C.W., 2001, "Applied Hydrogeology," 4<sup>th</sup> Edition, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey 07458, USA.
- Fredlund, D.G. and Xing, A., 1994, "Equations for the soil-water characteristic curve," *Canadian Geotechnical Journal*, Volume 31, No. 3, pp. 521-532.
- Grant S. Cooper, Jr., Richard C. Peralta, Jagath J. Kaluarachchi, 1995, "Stepwise pumping approach to improve free phase light hydrocarbon recovery from unconfined aquifers," *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 18 (1995), pp. 141-159.
- Gustafson, J.B., Tell, J.G. and Orem, D., 1997, "Selection of Representative TPH Fraction Based on Fate and Transport Consideration," Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 3, Amherst Scientist Publisher, Massachusetts.

- Kererat, C. and Soralump, S., 2010, "Modeling of Organic Contaminant Migration through Soil Cement Barrier Using TMVOC," *The 17<sup>th</sup> Southeast Asian Geotechnical Conference*, Taipei, Taiwan.
- Lenhard, R.J., Parker, J.C., 1990, "Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells," *Ground Water*, Volume 28, Issue 1, pp. 57–67.
- Li, J.B., Huang, G.H., Chakma, A., Zeng, G.M., 2003a, "Numerical simulation of dual phase vacuum extraction to remove non-aqueous phase liquids in subsurface," *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management (ASCE)*, Volume 7, pp. 106–113.
- M. Th. Van Genuchten, 1980, "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils," *Soil Science Society of America Journal*, Volume 44, No.5 pp. 894-898.
- Parker, J.C., Zhu, J.L., Johnson, T.G., Kremesec, V.J., Hockman, E.L., 1994, "Modeling free product migration and recovery at hydrocarbon spill sites," *Ground Water*, Volume 32, pp. 119–128.
- Peargin, T.R., Wickland, D.C., Beckett, G.D., 1999, "Evaluation of Short Term Multi-phase Extraction Effectiveness for Removal of Non-Aqueous Phase Liquids from Groundwater Monitoring Wells," *Conference Proceedings of the 1999 Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Ground Water*, Houston, Texas, sponsored by the National Ground Water Association & American Petroleum Institute.
- PetraSim 5, 2008, "PetraSim User Manual," Thunderhead Engineering, Manhattan, USA.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. and O'Connell, J.P., 2001, "The properties of Gases and Liquids," 5<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Companies, USA.
- Pruess, K. and Battistelli, A., 2002, "TMVOC User's Guide," Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley.
- Pruess, K., Oldenburg, C. and Moridis, G., 1999, "TOUGH2 User's Guide Version 2.0," Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley.
- Rasmusson, K., and M. Rasmusson, 2009, "NAPL Spill Modeling and Simulation of Pumping Remediation," Master Thesis, Uppsala University, Villavägen 16, E-752 36 Uppsala Sweden
- Shaw, D.G. and Maczynski, A., 2005, "IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater Revised and Updated. Part 7. C8H12–C8H18 Hydrocarbons," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Volume 34, No. 4, pp. 2261-2298.
- US Army Corps of Engineers, 1999, "Engineering and Design Multi-Phase Extraction," Washington, DC 20314-1000, USA.

- US Environmental Protection Agency, 1996, "How to Effectively Recover Free Product at Leaking Underground Tank Sites," OSWER National Risk Management Research Laboratory, ORD, USA.
- US Environmental Protection Agency, 1998, "MTBE Fact Sheet #2: Remediation of MTBE Contaminated Soil and Groundwater", Washington, D.C., USA.
- US EPA, 2005, "Cost and Performance Report for LNAPL Characterization and Remediation. Multi-phase Extraction and Dual-pump Recovery of LNAPL at the BP Former Amoco Refinery," Sugar Creek, MO. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-R-05-016, US EPA.
- Waddill, D.W. and Parker, J.C., 1997a., "A semianalytical model to predict recovery of light, nonaqueous phase liquids from unconfined aquifers. *Ground Water*, Volume 35, pp. 280–290.
- Yen, H.K. and Chang, N.B., 2003, "Bioslurping model for assessing light hydrocarbon recovery in contaminated unconfined aquifer. II: optimization analysis," *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and radioactive Waste Management*, Volume 7, pp. 131–138.
- Yen, H.K., Chang, N.B., Lin, T.F., 2003, "Bioslurping model for assessing light hydrocarbon recovery in contaminated unconfined aquifer. I: simulation analysis," *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and radioactive Waste Management*, Volume 7, pp. 114–130.
- Z. Chen, L. Liu, G. H. Huang, Y. F. Huang and I. Maqsood, 2005, "Modeling for the Separation of Light NonAqueous Phase Liquids from Contaminated Subsurface Through Vacuum-Enhanced Oil Recovery," *Energy Sources*, Volume 27, pp. 123-138.

其他參考出處

環保署土壤及地下水污染整治網：<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>

經濟部水利署：<http://www.wra.gov.tw/>

# 附錄 TMVOC 化學參數設定

Property Group	Name Property	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Octane (Edited)
CHEMP 1	Chemical Critical Temperature	562.2	591.8	617.2	617.1	568.7
	Chemical Critical Pressure	48.2	41.0	36.0	35.4	24.9
	Chemical Critical Compressibility	0.271	0.263	0.262	0.259	0.259
	Pitzer's Acentric Factor	0.212	0.263	0.302	0.325	0.399
	Chemical Dipole Moment	0.0	0.4	0.4	0.3	0.0
CHEMP2	Chemical Normal Boiling Point	353.2	383.8	409.3	412.3	398.82
	Chemical Vapor Pressure Constant A	-6.98273E0	-7.28607E0	-7.48645E0	-7.59222E0	-8.495E0
	Chemical Vapor Pressure Constant B	1.33213	1.38091	1.45488	1.39441	2.03865
	Chemical Vapor Pressure Constant C	-2.62863E0	-2.83433E0	-3.37538E0	-3.22746E0	-3.32E0
	Chemical Vapor Pressure Constant D	-3.33399E0	-2.79168E0	-2.23048E0	-2.40376E0	-3.648E0
CHEMP3	Chemical Molecular Weight	78.114	92.141	106.168	106.168	86.58
	Chemical Ideal Gas Heat Capacity Constant A	-3.392E1	-2.435E1	-4.31E1	-2.917E1	187.78
	Chemical Ideal Gas Heat Capacity Constant B	0.4739	0.5125	0.7072	0.6297	0.001
	Chemical Ideal Gas Heat Capacity Constant C	-3.017E-4	-2.765E-4	-4.811E-4	-3.747E-4	1.0E-6
	Chemical Ideal Gas Heat Capacity Constant D	7.13E-8	4.911E-8	1.301E-7	8.478E-8	1.0E-8

接續附錄

Property Group	Name Property	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Octane (Edited)
CHEMP 4	Reference Density for NAPL	885.0	867.0	867.0	864.0	759.2
	Reference Temperature for NAPL	289.0	293.0	293.0	293.0	298.15
	Reference Binary Diffusivity of VOC in Air	7.7E-6	8.8E-6	7.7E-6	7.04E-6	6.16E-6
	Reference Temperature for Gas Diffusivity	273.1	303.1	298.1	293.0	298.15
	Chemical Diffusivity Exponent	1.52	1.41	1.79	1.93	1.52
CHEMP5	Liquid NAPL Viscosity Constant A	4.612	-5.878E0	-6.106E0	-3.82E0	0.0
	Liquid NAPL Viscosity Constant B	148.9	1287.0	1353.0	1027.0	0.0
	Liquid NAPL Viscosity Constant C	-2.544E-2	0.004575	0.005112	-6.38E-4	0.194
	Liquid NAPL Viscosity Constant D	2.222E-5	-4.499E-6	-4.522E-6	4.52E-7	298.15
	Chemical Critical Volume	259.0	316.0	374.0	376.0	492.0
CHEMP6	H2O Chemical Solubility Constant A	4.11E-4	1.01E-4	2.58E-5	2.97E-5	9.76E-6
	H2O Chemical Solubility Constant B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	H2O Chemical Solubility Constant C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	H2O Chemical Solubility Constant D	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CHEMP7	Chemical Organic Carbon Partition Coefficient	0.0891	0.273	0.681	0.55	0.264
	Default Fraction of Organic Carbon in Soil	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	VOC Biodegradation Decay Constant	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0