

工業廢棄物處理場之空氣品質評估

Air Quality Assessment for Land Disposal of Industrial Wastes

沈 鐸 戚 啓 勳

Thomas T. Shen

Ke-Hsun Chi

ABSTRACT

Air pollution from hazardous waste landfills and lagoons is largely unknown. Routine monitoring of toxic air contaminants associated with hazardous waste facilities is difficult and very costly. The method presented in this paper would be useful for air quality assessment in the absence of monitoring data. It may be used as a screening process to examine the question of whether or not volatilization is considered to be significant for a given contaminant and also to evaluate permit applications for new hazardous waste facilities concerning waste volatilization problems.

前 言

防止空氣污染，先決條件就是對空氣品質作客觀評估，一旦發現有毒物質危害健康，找出原因加以防治。有關空氣污染，過去大都着眼在工廠煙囪內的排煙、農業上廢棄物的燃燒，以及汽車所排放的黑煙，而對工業上廢棄物堆積和處理場上揮發的有毒氣體予以忽視。

工廠廢棄物和一般垃圾的處理，世界各國都感到非常頭痛，人口密集而工業發展的國家，問題格外嚴重。垃圾或廢棄物的處理，目前還只有靠掩埋和焚化兩條途徑。臺灣未來五年內，政府將耗資39億臺幣規劃26處垃圾掩埋場。另在內湖建造垃圾焚化爐，動用公帑高達26億元以上。計畫中的掩埋場，如果是指一般都市型的垃圾，問題還不會很嚴重，因為此種掩埋場揮發出來的氣體，主要是二氧化硫和甲烷，還有少數的氫、氮、芳香族烴、鹵素有機物和碳化氫。但如兼指工業上的廢棄物，或者都市垃圾和工業廢棄物合併掩埋，以其能產生許多種有毒氣體，現已發現和癌症及嬰兒產後夭折有關；其他還有一些慢性病，像：頭痛、嘔吐、皮膚疹和消化不良等，可能也不無關聯。可見掩埋場必須妥為設計。

作者（註）任職美國紐約州環境保護局多年，

近幾年來面對上述問題的挑戰，相信臺灣也不能不作未雨綢繆之計。特就工業廢棄物處理場空氣品質評估的初步研究，提供國人參考。

紐約州的工業廢棄場

物質從液態或固態慢慢轉變為氣態的過程，稱為「揮發」(volatilization)。大多數有機化合物即使在溫度很低的時候也會有揮發作用。有機化合物的揮發率主要由它的蒸氣壓、分子量、可溶性、擴散係數、質量轉換係數、濃度、特定化合物的露出面積，以及周圍環境要素（溫度、氣壓和風速等）來決定。揮發作用和吸收作用（例如土壤或其他物質）的蒸氣排放也有關係。一般而論，分子量較低的有機化合物比分子量較高的有機化合物更容易揮發。最近的實驗研究結果，發現即使是很穩定而且蒸氣壓很低的氯化烴，像 PCB (多氯二苯) 類及毒蟲鼠劑，照樣會揮發 (沈鐸, Tofflemire, 1980)。實地監測資料的結果也證明PCB類的濃度在紐約州上哈得遜河 (Upper Hudson River) 含 PCB 類廢物堆積場和河底污泥場附近的植物及空氣中相當高 (Tofflemire, 沈鐸, 1979)。由此可見污水池和掩埋場中危害性廢棄物的揮發足以成爲空氣污染的重要來源。

在紐約州，大約有四千處工業污源產生危害性廢棄物，每年約有120萬噸 (Iannotti 等，1979)。這些廢棄物的量，以酸類、浸酸液、有機溶劑和污泥較多，如表一所示。

表一 紐約州各種危害性廢棄物的主要容積

Table 1. Major volumes of hazardous wastes by type in New York State.

類 別	危害廢棄物 產生約數 (百萬加侖)	測得佔總數 %
1.酸類 (Acids)	19.0	7.7
2.鹼類 (Alkalies)	2.4	1.0
3.鹽質溶液 (Pickle liquor)	14.6	5.9
4.腐蝕性溶液 (Etching solution)	1.1	0.5
5.鹵素溶劑 (Halogenated solvents)	1.0	0.4
6.其他溶劑 (Other solvents)	50.7	20.6
7.重金屬污泥 (Heavy metal sludges)	14.5	5.8
8.廢水處理污泥 (Wastewater treatment sludges)	52.4	21.3
9.其他污泥 (Other sludges)	16.6	6.8
10.廢棄油料 (Waste oils)	15.7	6.4
11.蒸餾底 (Still bottoms)	3.3	1.4
12.照相化學劑 (Photographic chemicals)	1.9	0.8
13.漂洗水及其他廢水 (Rinse water and other wastewaters)	22.9	9.3
用每加侖10磅計換算爲噸		216.1
		1,080,500噸
		小計
14.皮革上硝廢棄物 (Leather tanning wastes)	59,890噸	4.9
		小計
總 計	1,140,390噸	92.8

約佔測量所得全部危害性廢棄物發生的92%

實際上的處理主要爲污水池和掩埋場。從工業廢棄物的污水池和掩埋場中含毒物質不斷散發有機化合物，已經越來越受人重視。大氣輸送是從這些堆積場和掩埋場將毒氣帶到城市區的主要途徑。輸送的方式既可爲一種蒸氣，也可吸入或吸附在微細顆粒上，最後降落並沉澱在水體內或地面上。想要鑑定這些污水池及工業廢棄物掩埋場揮發作用而使空氣變質，需要實施空氣監測。話雖如此，經常監測危害性廢棄物陸上處理所引起的毒性空氣污染物，非常花錢，通常都不會這樣做，除非發現對健康

已構成重大威脅。

本文介紹一些經驗式，可以從計算有毒污染物的排放率以及在空氣中的濃度，決定有關揮發作用所產生問題的嚴重性。各種重要變數，像：蒸氣壓、相當蒸氣濃度、飽和蒸氣濃度、擴散係數和質量轉換係數等的算法也都有說明，這些方法對沒有監測資料而要維護空氣品質很有幫助。另外對紐約州南格林斯瀑布 (South Glens Falls) 附近的卡布多 (Caputo) PCB 類廢棄物堆積場作一個例研究，表明這些經驗式如何用於工業廢棄物揮發問題。

蒸 氣 壓

工業廢棄物的揮發率既然和化學品的蒸氣壓及其周圍的溫度具有密切的關係。爲了便於計算，最好能準備一張各種溫度的蒸氣壓表以爲參考。表二就是爲了此項目的而選出一些化合物，算出它們的蒸氣壓加以列出。該項計算是根據安諾尼方程 (Antonie equation) 用電子計算機得出，溫度爲10、20、30、40及50°C。

$$\log_{10} p = -0.2185 \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

公式中 p 為蒸氣壓 (水銀柱高度的公厘數)， T 為絕對溫度 (°K)， A 為克分子汽化熱 (卡／克—克分子)， B 為常數。

A 和 B 的數值在化學和物理學手冊中都能找得到。表二中選出的這些化合物通常在廢棄物處理場中都能找到，它們的蒸氣壓列出表中以供參考。

表二內可以看出：一氯二苯在一個大氣壓和20°C時蒸氣壓爲水銀柱高度 0.007 公厘，而其他大多數有機化合物的蒸氣壓都要高出一千倍以上。實驗結果顯示 PCB 雖然不容易發生化學作用和物理作用，然而它的揮發率已經相當高。足見其他有機化合物的揮發率一定更大 (Tofflemire，沈鐸，1979)。

知道了某種化合物的蒸氣壓之後，它在一特定溫度下的相當濃度就可根據下式算出：

$$C_e = p/P \quad (2)$$

式中 C_e 為相當蒸氣濃度 (無單位值)， p 為蒸氣壓 (水銀柱高度公厘數)， P 為大氣壓 (水銀柱高度公厘數)。

化合物在一特定溫度的飽和濃度也可以根據理想氣體定律得出，其式如下：

$$C_s = pM/RT \quad (3)$$

表二 選擇有機化合物之蒸氣壓
Table 2. Vapor pressure of selected organic compounds, mm Hg. $\log_{10} p = -0.2185A/T + B$.

化合物	A	B	10C	20C	30C	40C	50C
甲 醇 (Methanol)	9377.2	8.9547	52.336	92.389	157.095	258.214	411.567
異丙醇 (Iso-propanol)	10063.5	8.9962	17.009	31.301	55.332	94.316	155.548
乙 醇 (Ethanol)	9673.9	8.8274	23.043	41.416	71.616	119.579	193.429
酚 (Phenol)	11891.5	8.5138	.218	.447	.877	1.647	2.975
丙 酮 (Acetone)	7641.5	7.9040	101.730	161.654	249.146	379.528	546.147
甲酯乙基K(Methyl ethyl K)	8149.5	7.9593	46.854	76.782	121.791	187.577	281.276
甲酯乙酸(Methyl Acetate)	7732.8	7.9888	93.712	149.740	231.980	349.479	513.308
乙酯乙酸 (Ethyl Acetate)	8301.1	8.0012	39.416	65.188	104.292	161.921	244.642
乙 醛 (Acetaldehyde)	6622.1	7.8206	513.649	767.311	*****	*****	*****
乙 酸 (Acetic Acid)	9963.9	8.5020	6.507	11.903	20.922	35.475	58.217
環己烷 (Cyclonexane)	7830.9	8.5020	287.937	462.829	721.016	*****	*****
乙 烷 (Hexane)	7627.2	7.7171	67.855	107.732	165.905	248.543	363.143
苯乙烯 (Styrene)	9634.7	7.9221	3.073	5.509	9.505	15.839	25.570
甲 苯 (Toluene)	9368.5	8.3300	12.613	22.254	37.821	62.137	98.997
二甲苯 (Xylene)	9904.2	8.1671	3.346	6.099	10.684	18.058	29.547
苯 (Benzene)	12054.3	9.5560	1.796	3.729	7.373	13.976	25.448
戊 烷 (Pentane)	6595.1	7.4897	251.536	375.142	544.926	772.902	*****
庚 烷 (Heptane)	8928.8	8.2585	23.367	40.145	66.549	106.817	166.502
氟甲苯 (Fluorotoluene)	9251.8	8.1011	9.161	16.050	27.098	44.246	70.085
氯甲酯 (Methyl Chlori)	7572.3	8.1833	218.850	346.308	531.654	794.157	*****
三氯甲烷 (Chloroform)	7500.5	7.7351	88.583	139.565	213.392	317.543	461.046
四氯化碳 (Carbon Tét)	8271.5	8.0500	46.485	76.741	122.571	190.001	286.645
三氯乙烷 (Tri-CL-Ethane)	8012.7	7.9559	59.280	96.343	151.640	231.861	345.325
二甲胺 (Di-methylamine)	6660.0	7.9952	717.829	*****	*****	*****	*****
乙 胺 (Ethylamine)	6845.1	7.9937	514.859	779.585	*****	*****	*****
苯 胺 (Aniline)	11307.6	8.2220	.314	.623	1.181	2.150	3.772
一氯二苯 (PCB (1 CL))	14017.4	8.3001	.003	.007	.016	.033	.066
三氯乙烯 (Tri-CL-Ethylen)	8314.7	7.9563	34.696	57.429	91.950	142.861	215.991
氯甲烷 (Chloromethane)	5375.3	7.5462	*****	*****	*****	*****	*****
溴乙烷 (Bromoethane)	5925.9	4.4824	.812	1.163	1.627	2.227	2.990
氯乙烯 (Vinylchloride)	6269.0	8.2028	*****	*****	*****	*****	*****
氯乙烷 (Chloroethane)	6310.6	7.6603	617.639	905.401	*****	*****	*****
氯甲烷 (Methylchlori)	7572.3	8.1833	218.850	346.308	531.654	794.157	*****
三氯氟甲烷 (Tri-CL-F-Meth)	6424.1	7.5638	404.252	596.686	858.389	*****	*****
二氯乙烯 (Dichloroethle)	7211.8	8.0871	832.755	515.172	774.919	*****	*****
二氯乙烷 (Dichloroethan)	7288.0	7.6300	101.444	157.782	238.361	350.728	503.876
二氯丙烷 (Dichloropropa)	8428.5	7.8824	23.909	39.849	64.214	100.372	152.613
三溴甲烷 (Bromoform)	9673.3	7.8754	2.576	4.631	8.007	13.369	21.624
四氯乙烷 (Tet-CL-Ethyle)	9240.5	8.0262	7.867	13.772	23.237	37.919	60.080
四氯乙烷 (Tet-CL-Ethane)	9296.5	7.9380	5.813	10.211	17.283	28.287	44.906
氯 苯 (Chlorobenzene)	0098.0	8.5000	5.104	9.412	16.671	28.468	47.031
乙 苯 (Ethylbenzene)	9301.3	7.8095	4.287	7.533	12.755	20.880	33.156

***** 表示蒸氣壓大於 1,000mm Hg.
A值及B值自 Handbook of Chemistry and Physics 轉錄

式中 C_s 為飽和蒸氣濃度（克／磅）； p 為蒸氣壓（水銀柱高度公厘數）； M 為克分子量； R 為克分子常數（62.3公厘水銀柱高度 1°K 一克分子）； T 為絕對溫度（ $^{\circ}\text{K}$ ）。

擴散係數

擴散是指分子運動從濃度較高的地方藉自然力移向濃度較低的地方，任何狀態的物質都可以發生，不過這種過程在固體中要比在液體或氣體中慢得多。擴散學說是根據斐克定律（Fick's law）和連續性方程得出，但斐克定律僅適用於均勻狀態。

擴散係數可憑實驗決定。倘無據實驗得出的擴散係數，也可用動力學說的方程來估計（沈鐸，1980）。工業上的廢棄物中，最常見到的有機化合物選出42種，它們在各種溫度下擴散入空氣中的係數已預算出，見表三。凡未列入表內的化合物，想要知道它的擴散係數，可以根據下面的方程從已知化合物作合理的估計：

$$D' \approx D(M/M')^{1/2} \quad (4)$$

式中 D 為擴散係數， M 為已知化合物的分子量， D' 為未知化合物的擴散係數， M' 為其分子量。方程(4)只能用於未知化合物的分子量及分子結構和已知化合物很接近者。

當溫度從 T_1 變為 T_2 (T 為絕對溫度 $^{\circ}\text{K}$)，氣體在 T_2 的擴散係數可以從下式估計：

$$D_2 = D_1 (T_2/T_1)^{3/2} \quad (5)$$

式中下標 1 及 2 分別表示溫度 T_1 及 T_2 的擴散係數。

質量轉換係數

液態和氣態的質量轉換係數 K_L 和 K_G ，在估計污水池中的排放率時屬於關鍵性變數。許多專家曾經研究 K_L 值和 K_G 值（Cohen 等，1978；Freeman, 1978；Owen 等，1964；Thibodeaux 1979）。為了應用上方便起見，作者根據歐文（Owen）和馬凱（Mackay）的實驗研究並略予修正，得出兩個簡化方程如下：

$$K_L = 4.45 \times 10^{-3} M^{-0.5} (1.025)^{t-20} U^{0.67} H^{-0.86} \quad (6)$$

式中 K_L 為液態之質量轉換係數，克分子／公分²一秒； M 為化合物的分子量，克／克分子； t 為溫度， $^{\circ}\text{C}$ ； U 為表面速度，公分／秒。 H 為污水池的深度，公分。

$$K_G = 8 \times 10^{-4} M^{-1} W^{0.78} Z^{-0.11} S_C^{-0.67} \quad (7)$$

式中 K_G 為氣態之質量轉換係數，克分子／公分²一秒； M 為化合物的分子量，克／克分子； W 為風速，公尺／時； Z 為污水池表面之長度，公尺； S_C 為氣態許米脫數（Schmidt Number），無單位值。

大多數許米脫數介乎 1.0 和 3.0 之間，較高值用於低擴散率之高分子量化合物。對大多數烴類和氫化烴類之分子量在 200 以上者來說， $S_C^{-0.67}$ 可採用 0.5，分子量在 100 至 200，約為 0.6，分子量不足 100 者， $S_C^{-0.67}$ 大約為 0.7，這些建議值用於近似值的計算，可能產生的誤差當不足 10%。

整個質量轉換係數 K_{OA} 可以結合液態和氣態質量轉換係數 K_L 及 K_G ，用下式表出：

$$\frac{1}{K_{OA}} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{KK_G} \quad (8)$$

式中 K 為常數，使液態和氣態間達成平衡，用下式表出：

$$K = (H_i / PM) \times 10^6 \quad (9)$$

式中 H_i 為化合物的亨利定律（Henry's law）常數（大氣壓—公尺³／克分子）； P 為總壓力（大氣壓）； M 為廢水的平均分子量（克／克分子）。

從方程(6)和(7)算出的質量交換係數 K_L 及 K_G 的克—克分子／公分²—秒，可以轉換為其他單位：

$$\begin{aligned} & 1 \text{ 克—克分子／公分}^2\text{—秒} \\ & = 7350 \text{ 磅—克分子／呎}^2\text{—時} \\ & 1 \text{ 克—克分子／公分}^2\text{—秒} \\ & = 36M \text{ 公尺／時} \end{aligned}$$

式中 M 為污染物克數的分子量。例如假設苯的 K_{OA} 為 48.6 磅—克分子／呎²—時，此值能轉換為 0.0067 克—克分子／公分²—時，或 19.8 公尺／時。

亨利定律常數用數種單位表達，可以藉量度一種氣體的部份壓力及一種液體的濃度來決定，方法如下：

$$H_i = p/C_i \quad (10)$$

式中 C_i 為污染物的濃度； p 為污染物的部份壓力。顯而易見，部份壓力越高而且越集中，結果越準確，通常大小因次高出環境值。因此，由於環境情況不同， H_i 值也可和手冊內的數值稍有出入。作者蒐集一些亨利定律的常數，如表四所示。

從掩埋場的排放率

假設工業廢棄物掩埋場排放的有機化合物蒸氣，擴散是唯一的輸送過程，那麼揮發率或排放率就能加以預測。如果掩埋場內有機化合物在流水中的

表三 選擇有機化合物的擴散係數
Table 3. Diffusion coefficients of selected organic compounds.

化合物	分子式	M1	V1	10C	20C	30C	40C	50C
甲 醇 (Methanol)	CH ₄ O	32	29.90	.14808	.15735	.16686	.17661	.18660
異丙醇 (Iso-Propanol)	C ₃ H ₈ O	60	37.82	.12004	.12755	.13526	.14317	.15126
乙 醇 (Ethanol)	C ₂ H ₆ O	46	50.36	.11297	.12005	.12730	.13474	.14236
酚 (Phenol)	C ₆ H ₆ O	84	96.16	.07919	.08415	.08924	.09445	.09980
丙 酮 (Acetone)	C ₃ H ₆ O	58	66.86	.09699	.10307	.10930	.11569	.12223
甲 酯乙基K(Methylethyl K)	C ₄ H ₈ O	72	87.32	.08417	.08944	.09485	.10039	.10607
甲 酯乙酸 (Methyl Acetate)	C ₃ H ₆ O ₂	74	72.34	.09054	.09621	.10203	.10799	.11410
乙 酯乙酸 (Ethyl Acetate)	C ₄ H ₈ O ₂	88	92.80	.07991	.08491	.09005	.09531	.10070
乙 醛 (Acetaldehyde)	C ₂ H ₄ O	44	46.40	.11768	.12494	.13249	.14023	.14816
乙 酸 (Acetic Acid)	C ₂ H ₄ O ₂	60	51.88	.10655	.11322	.12007	.12709	.13427
環己烷 (Cyclonexane)	C ₆ H ₁₂	84	122.76	.07139	.07586	.08045	.08515	.08996
乙 烷 (Hexane)	C ₆ H ₁₄	86	126.72	.07021	.07461	.07912	.08374	.08848
苯乙烯 (Styrene)	C ₈ H ₈	104	137.84	.06620	.07035	.07460	.07896	.08343
甲 苯 (Toluene)	C ₇ H ₈	92	111.14	.07367	.07828	.08301	.08786	.09283
二甲苯 (Xylene)	C ₈ H ₁₀	106	131.60	.06742	.07164	.07597	.08041	.08495
苯 (Benzene)	C ₆ H ₆	78	90.68	.08195	.08708	.09234	.09774	.10327
戊 烷 (Pentane)	C ₅ H ₁₂	72	106.26	.07753	.08239	.08737	.09247	.09770
庚 烷 (Heptane)	C ₇ H ₁₆	100	146.86	.06467	.06872	.07287	.07713	.08149
氟甲苯 (Fluorotoluene)	C ₇ H ₇ F	110	154.36	.06262	.06654	.07056	.07468	.07891
氯甲酯 (Methyl chlori)	CH ₂ CL ₂	85	59.46	.09610	.10212	.10830	.11462	.12111
三氯甲烷 (Chloroform)	CHCL ₃	120	76.89	.08345	.08868	.09404	.09954	.10517
四氯化碳 (Carbon Tet)	CCL ₄	154	94.50	.07500	.07970	.08451	.08945	.09451
三氯乙烷 (Tri-CL-Ethane)	C ₂ H ₃ CL ₃	133	97.44	.07496	.07965	.08447	.08941	.09446
二甲胺 (Di-methlamine)	C ₂ H ₇ N	45	52.55	.11161	.11860	.12577	.13312	.14065
乙 胺 (Ethylamine)	C ₂ H ₇ N	45	52.55	.11161	.11860	.12577	.13312	.14065
苯 胺 (Aniline)	C ₆ H ₇ N	93	118.55	.07157	.07605	.08065	.08536	.09019
一氯二苯 (PCB(1 CL))	C ₁₂ H ₉ CL	189	235.32	.04944	.05254	.05571	.05897	.06230
三氯乙烯 (Tri-CL-Ethylen)	C ₂ HCL ₃	131	98.48	.07638	.08116	.08606	.09109	.09625
氯甲烷 (Chloromethane)	CH ₃ CL	51	57.94	.10496	.11153	.11827	.12518	.13226
溴乙烷 (Bromoethane)	CH ₃ BR	95	57.44	.09611	.10213	.10830	.11463	.12111
氯乙稀 (Vinylchloride)	C ₂ H ₃ C ₁	63	58.44	.10094	.10726	.11375	.12040	.12720
氯乙烷 (Chloroethane)	C ₂ H ₅ CL	65	62.40	.09789	.10402	.11031	.11676	.12336
二氯甲烷 (Methylchlori)	CH ₂ CL ₂	85	91.46	.08074	.08580	.09099	.09630	.10175
三氯氟甲烷(Tri-CL-F-Meth)	CCL ₃ F	138	100.00	.07391	.07854	.08329	.08815	.09314
二氯乙烯 (Dichloroethle)	C ₂ H ₂ CL ₂	97	106.96	.07442	.07907	.08386	.08876	.09377
二氯乙烷 (Dichloroethan)	C ₂ H ₄ CL ₂	99	75.96	.08557	.09093	.09643	.10206	.10784
二氯丙烷 (Dichloropropa)	C ₃ H ₆ CL ₂	113	100.88	.07519	.07990	.08473	.08968	.09475
三溴甲烷 (Bromoform)	CHBr ₃	118	53.48	.09655	.10260	.10880	.11516	.12167
四氯乙烯 (Tet-CL-Ethyle)	C ₂ CL ₄	166	111.00	.06968	.07404	.07852	.08311	.08781
四氯乙烷 (Tet-CL-Ethane)	C ₂ H ₂ CL ₄	168	114.96	.06858	.07288	.07729	.08180	.08643
氯 苯 (Chlorobenzene)	C ₆ H ₅ CL	113	128.40	.06769	.07193	.07627	.08073	.08530
乙 苯 (Ethylbenzene)	C ₈ H ₁₀	116	151.80	.06274	.06667	.07070	.07483	.07906

表四 亨利定律在 298°K 之常數
Table 4. Henry's Law Constants at 298°K.

化合物 (Chemical Name)	分子 (Molecular Weight)	M (克／克分子) (g/mol)	$H \times 10^{-3}$ (大氣壓一公尺 ³ ／克分子) (atm-m ³ /mol)
苊 (Acenaphthene)	154		0.241
苯 (Benzene)	78		5.55
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	154		30.2
氯苯 (Chlorobenzene)	113		3.93
1, 2, 4 三氯苯 (1, 2, 4-Trichlorobenzene)	182		1.42
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	285		1.70
1, 2 二氯乙烯 (1, 2-Dichloroethane)	99		1.10
1, 1, 1 三氯乙烯 (1, 1, 1-Trichloroethane)	134		4.92
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	237		9.85
1, 1 二氯乙烷 (1, 1-Dichloroethane)	99		5.45
三氯甲烷 (Chloroform)	119		3.39
1, 2 二氯苯 (1, 2-Dichlorobenzene)	147		1.94
1, 3 二氯苯 (1, 3-Dichlorobenzene)	147		2.63
1, 4 二氯苯 (1, 4-Dichlorobenzene)	147		2.72
1, 1 三氯乙烯 (1, 1-Dichloroethylene)	97		15.0
1, 2 轉換二氯乙烯 (1, 2-trans-Dichloroethylene)	97		5.32
1, 2 二氯丙烷 (1, 2-Dichloropropane)	113		2.82
1, 3 二氯丙烯 (1, 3-Dichloropropylene)	111		3.55
乙基苯 (Ethylbenzene)	106		6.44
二氯甲烷 (Methylene chloride)	85		3.19
三溴甲烷 (Bromoform)	253		0.582
三溴二氯甲烷 (Bromodichloromethane)	164		2.12
三氟氟甲烷 (Trichlorofluoromethane)	137		58.3
溴氯甲烷 (Dibromochloromethane)	169		0.788
六氯丁乙烯 (Hexachlorobutadiene)	261		10.3
六氯环戊烷 (Hexachlorocyclopentadiene)	273		16.4
氮苯 (Nitrobenzene)	123		0.024
4, 6 二硝 -0- 甲酚 (4, 6-Dinitro-0-cresol)	198		0.0014
酚 (Phenol)	94		0.0013
萘聯乙稀 (Acenaphthylene)	152		0.114
芴 (Fluorene)	116		0.117
四氯乙稀 (Tetrachloroethylene)	166		28.7
甲苯 (Toluene)	92		5.93
三氯乙稀 (Trichloroethylene)	132		11.7
艾氏劑 (Aldrin)	365		0.496
達氏劑 (Dieldrin)	381		0.058
氯丹 (Chlordane)	410		0.048
庚氯 (Heptachlor)	373		1.48
環氧七氯 (Heptachlor epoxide)	389		0.032
芳香氯二苯 1254 (Arochlor 1254)	328		8.87
毒殺粉 (Toxaphene)	414		4.89

輸送和淡化可以略而不計，則特定有機化合物的揮發率和排放率可以從下面的方程估計(沈鐸，1980)：

$$E_i = D_i C_{si} A P_t^{4/3} W_i (1/L) \quad (11)$$

式中 E_i 為廢棄物中特種化合物的排放率(克／秒)； D_i 為特種化合物的擴散係數(公分²／秒)； C_{si} 為飽和蒸氣濃度(克／公分³)； A 為露出面積(公分²)； P_t 為全部土壤的孔隙率(無單位值)； L 為覆土的有效厚度(公分)； W_i 為廢棄物中特定化合物的重量部份。

土壤的孔隙率可以從下式算出：

$$P_t = 1 - d_b / d_p \quad (12)$$

式中 d_b 為土壤的容積密度(克／公分³)； d_p 為土壤的顆粒密度(克／公分³)。

充滿空氣的孔隙率為重要的土壤參數，影響透過一層覆土的最後穩定狀態質量流。土壤的容積密度和含水容積決定它的充氣孔隙率。因此，用壓得很緊的濕土覆蓋對減低揮發作用非常有效。其他土壤氣數，像有機物的含量和結構，也可以影響土壤的吸收和排氣，所以會影響排放率，六氯苯(HCB)的揮發性試驗顯示：增加相對充氣孔隙率13.4%，當增加HCB的揮發率45%，充氣孔隙率對HCB通過土壤的揮發率具有一種指數效應(Farmer等，1980)。

一般而論，大多數土壤的顆粒密度大約2.65克／公分³，而土壤容積密度的變動則介乎1.0與2.0克／公分³之間。假定土壤很乾，它的容積密度為1.2克／公分³，土壤孔隙率當為0.55，代表一種最大的揮發率。如果土壤壓得很緊，或者含水份很豐富，它的孔隙率可減至0.35。

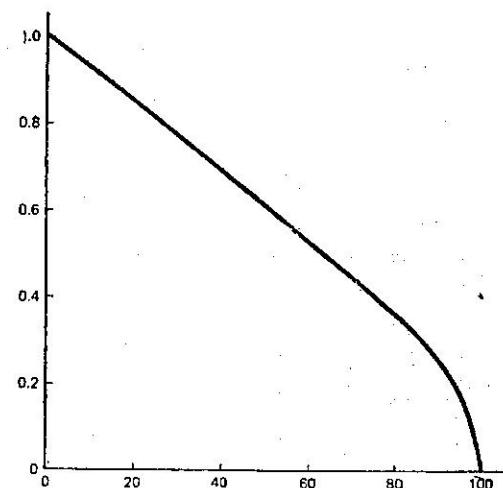
廢物堆積場的排放率

廢物堆積場是指上面並無土壤或其他物質覆蓋，產生的揮發問題最大，臺灣大多屬於這種情況。根據安諾特(Arnold)的擴散方程(Arnold, 1944)，一種純有機化合物在穩定狀態下蒸氣發生的容積，可以用下面的方程式來計算：

$$V = 2C_e A (Dt/\pi F_v)^{1/2} \quad (13)$$

式中 V 為蒸氣容積(公分³)； t 為時間(秒)； C_e 為平衡蒸氣濃度(%)； A 為露出面積(公分²)， D 為擴散係數(公分²／秒)； F_v 為修正因子(參閱圖一)。

廢物堆積場上毒性氣體的排放率受風速的影響很大。齊格勒(Ziegler)修正安諾特的方程式，包含風速來估計揮發率。他用來估計廢物堆放場上



資料來源：Arnold, J. H.

圖一 從相當蒸氣壓 C_e 找出修正因子 F_v
Fig 1. Correction factor F_v , plotted
against equivalent vapor
pressure C_e

排放率的方程如下(Ziegler, 1979)：

$$dV/dt = 2C_e W (DL v / \pi F_v)^{1/2} W_i \quad (14)$$

式中 dV/dt 為排放率(公分³／秒)； W 為廢物堆積場的寬度(公分)； L 為其長度(最長處)(公分)； v 為風速(公分／秒)； W_i 為廢棄物中某種化合物的重量。

強風雖然能增強排放率，但是也容易使它變稀。因此，風速對於空中毒氣濃度的淨效應具有彼此相長相消的補償作用，要看接受者位置而定，能够用大氣擴散模式予以計算(USEPA, 1978)。

污水池的毒性氣體排放率

污水池是工業上最常用，也是最經濟的廢水貯存和處理的一種設備。污泥貯存在污水池內，經過兩、三年之後，也許可以將含水量從95%減少至只含55%或60%的水份。假定底部密閉，那麼污水池的污泥或液態廢棄物唯有靠蒸發作用來減少體積。換句話說，也就是將污染物輸入大氣中。

從一污水池表面將危害性氣體輸入空氣中的排放率，可以根據下式計算：

$$E_i = K_{OA} A X_i M_i \quad (15)$$

式中 E_i 為廢水中某種化合物的排放率(克／秒)； K_{OA} 為整個質量轉換係數(克-克分子／公分²-秒)； A 為污水池面積(公分²)； X_i 為化合物的克分子部分 $=18 \times 10^{-6} C_i / M_i$ ， M_i 為化合物的分子量(克)； C_i 為化合物的濃度(毫克／磅)。

估計毒性氣體排放率所需的資料，包括污水池的面積、廢水中化合物的濃度，以及利用(6)、(7)、(8)式算出的整個質量轉換係數 K_{OA} 。

毒氣在空氣中濃度的計算法

一種毒氣，從污水池或掩埋場釋入大氣中的排放率一經確定，應用點面線(PAL)大氣擴散模式的電腦程序，就能算出它在空氣中的濃度(US EPA 1978)。PAL是一種多源高斯普羅姆(Gaussian-Plume)大氣瀰散，可以直接用於點、線和彎曲路徑的源，以及面積源的一種修正形式。濃度的計算要根據每小時的氣象觀測，以及從一小時到二十四小時的平均，即可算出平均濃度，PAL模式並非設計來估計廢棄物處理場上的濃度，但能作為一種初步過程來預測不同位置的接受者在各種氣象情況下，從廢棄物處理場發出的環境毒性濃度却非常有用。

自處理場釋出的毒氣既然陸續不斷，而且排放

的時間又遠較它旅行的時間為長久，可見沿捲流(plume)中心線的地面上濃度(捲流無顯著升高時)，可以用下式計算(Turner 1970)：

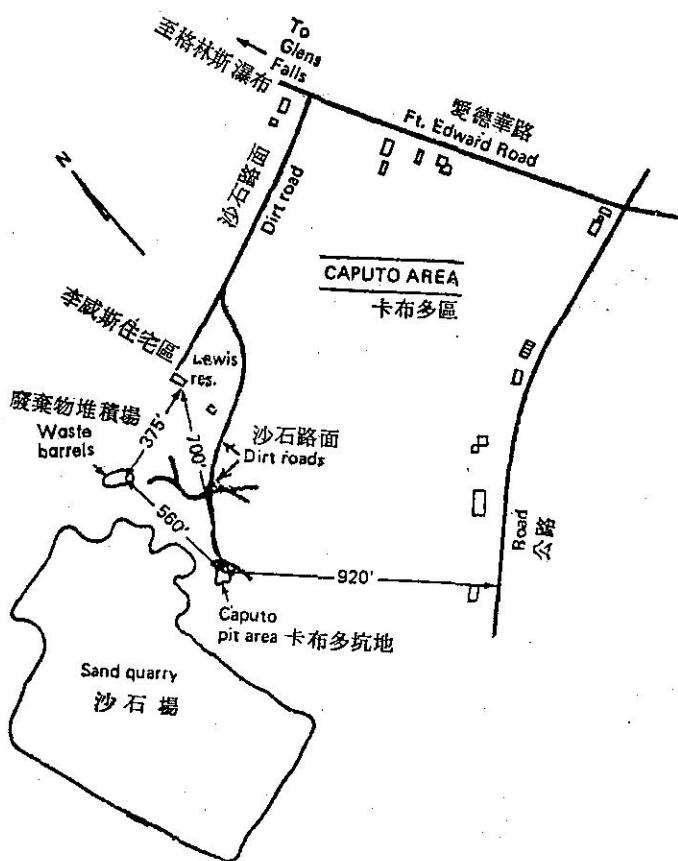
$$X = Q / \pi \sigma_y \sigma_z \mu \quad (16)$$

式中 X 為毒氣濃度(克/公尺³)， Q 為毒氣不均勻排放率(克/秒)； σ_y 為水平向捲流濃度的標準差； σ_z 為垂直向捲流濃度的標準差(公尺)， μ 為風速(公尺/秒)。

σ_y 及 σ_z 兩項數值在杜納(Turner)的大氣瀰散手冊中可以找到，按各種大氣穩定度等級以及0.1~100公里下風距離加以估計(Turner 1970)。

個例研究

卡布多(Caputo)地上廢棄物堆積場位於紐約州南格林瀑布(South Glen Falls)附近，是一不掩蓋的廢物堆積場，露出的面積估計約三萬五千平方公尺，如圖二所示。場地屬不規則形，最長斷



圖二 卡布多 PCB 類堆積場簡圖
Fig. 2. A sketch of Caputo PCB disposal site

面計長300公尺，最短約180公尺。該處使用已久，但是直到1968年才接受從通用電器（G.E.）公司電容器製造廠輸出的多氯二苯類（PCBs）廢棄物。適當位置的廢棄物內估計大約含有 5000 ppm (百萬分之一)，假如土壤內的芳香氯二苯 1242 (Arochlor 1242)。

堆積場從事含 PCB 類空氣抽樣始於1977年十一月初。取樣採用泰納克斯（Tenax）吸附管。空氣抽樣歷時為24小時。空氣監測的結果見表五。1977年十一月，PCB 類在空氣中的最高濃度為300 毫克／公尺³。1977年四月為540毫克／公尺³。1979年底，經覆蓋一層6吋深的家畜糞便，12吋的紙漿污泥和2吋深的表土後，空氣中 PCB 類的濃度顯見低降；至1979年六月已不足1.0毫克／公尺³。

表五 卡布多廢棄物堆積場環境監測資料

Table 5 Ambient monitoring data at Caputo Site

日期	抽樣次數	地面溫度 °F	PCB 濃度 微克／公尺 ³
1977年11月	3	38	1.8, 5.9, 4.1
1978年8月	3	75-85	300, 246, 260
1978年9月	2	75	46, 10
1978年11月	2	35	18, 4
1979年4月	7	65-72	540, 0.90, 0.80, 390, 60, 350, 80
1979年5月	3	60-85	44.5, 0.08, 0.07
1979年6月a	3	95	0.68, 0.31, 0.36
1979年7月a	1	90	0.07
1979年9月	3	80	0.11, 0.12, 0.19

a 經覆蓋家畜糞便、紙漿污泥和表土之後。

注意：覆蓋這些材料前計算得 PCB 最高濃度為 13.76 微克／公尺³，覆蓋後則為 0.83 微克／公尺³。

估計卡布多廢棄物堆積場上面 PCB 類潛在排放，採用 (14) 式如下：

$dV/dt = 2C_e W(DL_v/\pi F_v)^{1/2} W_i$ ；
式中 W 為 18,000 公分， L 為 30,000 公分(最長處)，
 D 為 0.0519 公分²／秒在 30°C，據方程 (14) ， C_e 為
 $p/P = 4 \times 10^{-3}/760 = 0.53 \times 10^{-5}$ ， v 為 400 公分／
秒(假設)； F_v 為 1 (據圖一)； W_i 為 0.0005。

將這些已知值代入方程 (14) 內，得

$$dV/dt = 2 \times 0.53 \times 10^{-5} \times 30,000 (0.0519 \times 18,000 \times 400/\pi \times 1)^{1/2} \times 0.0005 = 0.548 \text{ 公分}^3/\text{秒}$$

此一容積排放率可以換為質量排放率 Q ，方法如下：

$$Q = 0.548 \times (258 \times 10^6 \text{ 微克／克分子}) / (24,860 \text{ 公$$

分}^3/\text{克分子})

$$= 5,678 \text{ 微克／秒}, 30^\circ\text{C} \text{ 時}$$

應用 (16) 式求地面濃度，則 PCB 類在空氣中的濃度當為：

$$X = 5,678/\pi(7)(4.7)(4)$$

= 13.76 微克／公尺³》可接受的環境標準

假定大氣穩定度的等級 D，而風速為 4 公尺／秒，在 Workbook of Atmospheric Dispersion (大氣擴散手冊) 中可以找到在下風 100 公尺處 $\sigma_y = 7$ 而 $\sigma_z = 4.7$ (Turner 1970, 圖 3-2 及 3-3)。

計算地面濃度是根據土壤溫度 30°C，風速 4 公尺／秒，大氣穩定度 D 級，適當地點的 PCB 濃度為 5,000 ppm。由於這些假設數值可能有重大誤差，因此估計排放所得的結果，對於決定陸上廢棄物處理場的揮發問題只能作為第一近似值。

一旦揮發氣體的排出超出能接受的空氣中濃度(例如上面所舉例子)，必須立刻採取緊急臨時措施，也就是將廢棄物掩蓋起來。方程 (17) 可以用以計算達到可接受掩埋場排放標準應該覆蓋的厚度：

$$L = DC_s AP_t^{4/3} W_i / E \quad (17)$$

假定我們採用 0.1 微克／公尺³ 作為一 PCB 類可接受的空中濃度，那麼覆蓋的最小厚度可以照下述手續算出：

$$\begin{aligned} Q &= X \pi \sigma_y \sigma_z \mu \\ &= 0.1 \times \pi \times 7 \times 4.7 \times 4 \\ &= 41.34 \text{ 微克／秒} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L &= 0.0519 \times (5.5 \times 10^{-2}) \times (3.5 \times 10^6) \\ &\quad \times 0.4^{1/3} \times 0.005 / 41.34 \\ &= 42.6 \text{ 公分} \end{aligned}$$

$$\text{式中 } C_s = pM/RT = 4 \times 10^{-3} \times 258 / 62.3 \times 303 = 5.5 \times 10^{-5} \text{ 克／磅} = 5.5 \times 10^{-2} \text{ 微克／公分}^3$$

1979年六月，廢棄物堆積場覆蓋了家畜糞便、紙漿污泥和表土三層，總厚度達 50.8 公分。依據下面方法得出廢棄物堆積場經覆蓋後，PCB 類的空中濃度為 0.083 微克／公尺³。

$$\begin{aligned} E &= 0.0519 \times 5.5 \times 10^{-2} \times 3.5 \times 10^6 \times 0.4^{1/3} \\ &\quad \times 0.005 / 50.8 = 34.6 \text{ 微克／秒} \end{aligned}$$

$$X = 34.6 / \pi \times 7 \times 4.7 \times 4 = 0.083 \text{ 微克／公尺}^3$$

PCB 類的空氣監測資料顯示：由於 50.8 公分的覆蓋物才使 PCB 類的空氣中濃度減至不足 0.7 微克／公尺³。

PCB 類自土壤中的揮發作用隨土壤溫度的增加而按幕數增加，這是因為 PCB 類蒸氣壓增加的

緣故。舉例來說，土壤溫度每升高 10°C ，PCB(一氯)的蒸氣壓增大一倍以上(見表二)。因此，廢棄物堆積場的位置倘在比紐約州南格林斯瀑布的土壤溫度高 10°C 的地方，覆土至少要增厚一倍，才能使排放率得到同樣程度的低減，假設其他條件都保持不變。臺灣的地面上土壤溫度還不止比紐約州高 10°C ，應比照實際推算。

綱要和討論

危害性廢棄物掩埋場和污水池究竟對空氣污染影響到什麼程度，目前大部份還不清楚。毒性化合物氯化後，排放入大氣中，大都被微細顆粒吸入或吸附，並且能輸送到離處理場很遠的地方，最後定必沉降到陸地上，或墜入河川及湖沼內。想要經常監測工業上廢棄物污水池和陸上處理場散發的毒性空氣污染，花錢很多。本文提供的方法和試驗方程，對缺乏監測資料的情況，評估空氣品質很有幫助。正如個例研究顯示：在覆蓋前後，分別估計排放率和PCB類在空氣中濃度，經與實地監測資料相比較，結果相當令人滿意。

由此可見，經驗方程可以作為一種初步過程，用以考查揮發作用對某種污染物是否重要？而且對評估廢棄物揮發作用問題，考慮新建申請方案，也很有價值。

註：沈鐸博士為美國紐約州環境保護局高級研究員，哥倫比亞大學教授。

參考文獻

- Arnold, J. H. 1944. Unsteady-state vaporization and absorption. *Trans. American Inst. of Chem. Engineers* 40:361-379.
- Cohen, Y., W. Cocchlo, and D. Mackay. 1978. Laboratory study of liquid-phase controlled volatilization rates in presence of wind wave. *ES&T* 5:553.
- Farmer, W. J., M. S. Yang, and J. Letey. 1980. Land disposal of hexachlorobenzene wastes-controlling vapor movement in soil. EPA-600/80-119.
- Freeman, R.A. 1978. Stripping of hazardous chemicals from surface aerated waste treatment basins. Monsanto Company.
- Iannotti, J. E., B. W. Knapp, and D. M. Quackenbush. 1979. An inventory of industrial hazardous waste generation in New York State. New York State Department of Environmental Conservation Report, June 1979.
- Mac Kay, D., and R. S. Matsugu. 1973. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. *Canadian J. Chem Eng.* 51:434.
- Owens, M., R.W. Edwards, and J.W. Gibbs. 1964. Some reaeration studies in streams. *Inter. J. Air and Water Pollution* 8:496.
- Shen, T. T. 1980. Emission estimation of hazardous organic compounds from waste disposal sites. Pre-print paper No. 80-68.8 presented at the 73rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association in Montreal, Canada, June 22-27.
- Shen, T. T., and T. J. Tofflemire. 1980. Air pollution aspects of land disposal of toxic waste. *J. Environmental Engineering Division of ASCE* 106:211-226.
- Thibodeaux, L. J. 1979. *Chemodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. Chapter 4, page 139.
- Tofflemire, T. J., and T. T. Shen. 1979. Volatilization of PCB from sediment and water: Experimental and field data. Proceedings of the 11th the Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, University Park, PA. Page 100.
- Turner, D. B. 1970. Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates. Revised. U.S. EPA Publication No. AP-26:5-9.
- U. S. EPA. 1978. User's Guide for PAL-A Gaussian-Plume Algorithm for Point, Area, and Line Source. EPA-600/4-78-013.
- Ziegler, R. C. 1979. Unpublished paper through personal Communication, Calspan Corporation, Buffalo, NY.