

二層膜理論估算有機物自水中揮發之缺失與修正

趙煥平¹ 李俊福² 李中光³

1 國立中央大學環工所博士班研究生

2 國立中央大學環工所教授

3 萬能技術學院環工系教授

摘要

目前對水中有機物揮發量之估算皆以二層膜理論(Two-Film theory)為基礎，但此過程有三項重大困難無法克服，分別為(1)不適用於攪拌系統；(2)僅能用於高揮發性的物質；(3)無法反應出有干擾存在時，對揮發速率之影響。為克服上述問題，必須對二層膜理論中以擴散為基礎的觀念加以修正，將氣體動力學中估算有機物在真空下，單位時間內撞擊 1 cm^2 平板的分子質量所用之方程式，並將大氣中空氣分子與風速的影響合併成參數 加入方程式中，同時為能夠表示出擾流之影響，在方程中再加入擾流參數，其中 為風速與大氣壓力的函數， 則為擾流強度、亨利常數與化合物分子量的函數，此揮發模式可以用於估算擾流狀態下各種揮發性化合物之揮發量。

一、二層膜理論之應用與缺失

傳統上以二層膜理論計算化合物由水中揮發至大氣中之量，此理論假設在交界面上分別有液膜與氣膜存在，揮發過程的假設如圖1所示，當物質由水中揮發時，需先擴散經過液膜至氣膜後，再由氣膜揮發至大氣。在此理論中以交界面的濃度差作為物質由水體進入大氣的驅動力，在交界面中液相與氣相則分別具有質傳係數 K_L 與 K_g 。當有機物存在於稀薄溶液中，液膜與氣膜的質量傳送率則可以下式

表示

$$N = K_L(C_l - C_{sl}) = K_g(P_{sg} - P_g) \dots\dots\dots (1)$$

C_l : 有機物在液相中濃度

C_{sl} : 有機物在氣液交界面中液相濃度

P_{sg} : 有機物在氣液交界面中氣相分壓

P_g : 有機物在大氣中之分壓

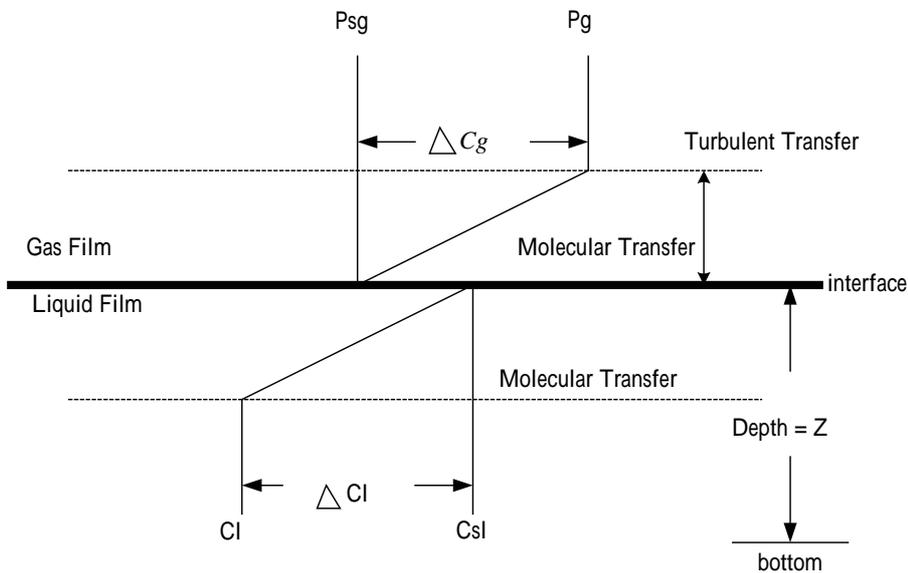


圖1二層膜理論所假設之揮發過程

一般方假設程式1中的交界面可以迅速達平衡，如此整體的質傳量可以方程式(2)，此即為二層膜理論的基本假設。

$$N = K_{ol} (C_l - P_{gas}/H) \dots\dots\dots (2)$$

K_{ol} : 整體的質傳係數

k_L : 液體的質傳係數

k_g : 氣體質傳係數

R : 氣體常數

T : 溫度

其中
$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{k_L} + \frac{RT}{Hk_g} \dots\dots\dots(3)$$

二層膜的理論最初發展為用於氣體吸收，為1924年由Liewes所提出，而直到1974年Liss與Slater才將此原理應用於氣體自水中揮發，事實上在Liewes提出此理論後，因不適用於擾流的狀態，而有學者對此理論進行修正，如在1935年，Higbie為修正擾流時水溶液中化合物的傳送量，曾提出穿透理論(penetration theory)，在其中加入擴散係數與質傳係數的關係，提出 K_{ol} 與 D^n 應成比例，且n之值為0.5。Danckwert (1951)再延伸Higbie所提出之理論，修正成為surface renewal process，認為當交界面液膜被擾流攪散後，其穿透率會受到時間的影響，並將時間的函數加入方程式中，因此n值將被修正為介於0.5-1之間。但自Liss與Slater將此觀念用於氣體自水中揮發後，其不適用於擾流的狀況依然無法獲得改善。在實際的環境中有機物自擾流狀態下的水體中揮發為十分普遍的現象，為將此觀念用於有機物自水中揮發，因此陸續有學者提出修正方法，其中包括有Mackay等(1979 -1988)曾針對液相與氣相擾流下有機物自水體中揮發的情形做過許多研究，發現風速對實驗會產生很大的干擾，以致於在現場與實驗室所得的揮發速率會有相當大的差異，須重新考慮揮發的問題，其結論為 K_L 與 K_g 可視為風速與分子性質的函數，隨後又於1988年重新提出影響揮發量的考慮因子，而這其中已加入了擾流對揮發量之影響。Smith等(1979)應用再曝氣的方法做研究，用惰性氣體為追蹤劑，提出可以用氧的傳送速率來控制表面膜的擴散，同時以分子的直徑來對不同物質的擴散做修正。對於高揮發性的物體，可以下式表示

$$K_v^c/K_v^o = K_{ol}^c/K_{ol}^o = d^o/d^c \cong D^c/D^o \dots\dots\dots(4)$$

K_v^c : 化合物液相傳送係數或一階揮發速率常數

K_v^o : 氧在液相之傳送係數或在曝氣之揮發速率

K_{ol}^c : 化合物對整個液膜的質傳係數

K_{ol}^o : 氧在整個液膜的質傳係數

d^o : 氧之分子直徑

d^c : 化合物之分子直徑

D^c : 化合物在溶液中的擴散係數

隨後 Smith 等(1980)又提出將環境中所有的影響因子可合併成一個參數，亦即當以氧作為參考化合物時，所有高揮發性物質所受到的影響與氧所受到的影響相同。雖經不斷修正使此理論更能應用於現況，但在揮發速率常數估算時，仍會遇到很多無法解的情形，其主要原因在大部分修正的方法中，仍然無法脫離二層膜理論的基本架構，即以擴散作為揮發的驅動力，因此無論如何修正，只是在原先的理論中不斷地增加經驗參數，如此一來，將使揮發變成複雜的方程式組合。二層膜理論不適用於擾的原因是因其以液體與交界面的濃度差(C-Csl)作為驅動力，但當攪拌進行愈激烈時，質量的傳送速率愈快，而 C 與 Csl 的值會因此而愈接近，若依二層膜理論對揮發量的估算，(C-Csl)會因攪拌而變小，揮發量亦會因攪拌而減少，但在實際的情形下，攪拌會使質量傳送率會增加，相對地揮發量也會隨之增加，若由二層膜定律來解釋揮發量，(C-Csl)則必須變大才能符合實際狀況，此一與事實完全相反的情形，顯示出二層膜定律在攪拌狀態下並無法合理的描述出揮發之實際情況。

二層膜理論的另一缺點為只能用於高揮發性的物質，因利用二層膜的觀念估算揮發必須測出液相在交界面的濃度(Csl)，對高揮發性的化合物須假設其在界面快速揮發因此 Csl 為 0，質量流率 N 可直接以質傳係數乘上液體的濃度 C，但對於中、低揮發性的化合物則此方式無法適用，因為當 Csl 不再被視為 0 時，則仍須以(C-Csl)作為驅動力，但此時的 Csl 卻無法求出，因此揮發量將無法計算。也曾有學者針對此問題加以討論如 Hsieh 等將 VOC 的質量傳送係數與氧的 $K_L a$ 重新定義如下。

$$K_{LAVOC} = \Psi_M (K_{LaO_2}) \dots\dots\dots (5)$$

Ψ_M 值可以由 VOC 與氧的分子擴散度及液相對整體阻抗分率估算。

$$\Psi_M = \Psi (r_L/R_T) = (D_{LVOC}/D_{LO_2})^n (r_L/R_T) \dots\dots\dots (6)$$

其中 r_L 為液相抵抗， R_T 為整體的抵抗，隨後Hsieh等(1994)又提出 Ψ_M 值可視為亨利常數的函數，並將此觀念應用於中揮發性的有機物。雖然由此可概略的計算出中揮發性化合物的揮發速率，但針對揮發性低的化合物又必須重新修正 Ψ_M 值，且此式可以成立的條件為中揮發性的化合物受到擾流影響時其揮發速率的變化十分接近，而值得注意的是在此方程式中已未將交界面的濃度 C_{sl} 列入，其原因如前所述，因為有機物在交界面濃度無法求得，將 C_{sl} 列入將無法計算揮發速率。

二層膜理論第三缺失為無法反應出有干擾存在時對揮發速率之影響，這些干擾因素包括有氣相中風速與大氣壓力，液相中的溶解性有機質、界面活性劑與鹽類，由 Mackay 與其他學者的研究中可以發現風速會對揮發造成明顯的影響，為了修正類似此類干擾參數的影響，在 Smith (1980)的研究中，曾將這些因子合併成一個常數，認為這些因子對於氧傳送速率的影響可已反應出對有機物揮發的影響，但由於氧屬於高揮發性的化合物，因而此觀念用在高揮發性的化合物可能有部份可以符合現況，但對於中、低揮發性的化合物卻無法適用。況且以氧作為參考化合物，必須了解氧的傳送速率，對於純水中氧的傳送速率由於先前以受到廣泛的研究，可以藉由這些研究獲得資料，但對於廢水中氧的傳送速率可能會因為廢水性質不同而產生較大的差異，若在曝氣系統中可以藉由直接量測水中溶氧的變化來決定，但在機械攪拌的系統中量測會比較困難，在實驗室進行實驗時會先將廢水以氮氣曝氣，確保溶液中氧的量幾乎不存在，再藉由攪拌時氧濃度增加的速率計算氧的傳送(或稱再曝氣)速率如 Dewulf 等 (1998) 對機械攪拌影響揮發速率之研究，但此方法不易於現場進行。完全以擴散的觀念來解釋有機物自水中的揮發，就好的方面來說，可將干擾因子皆包含在擴散係數的變化中，但就不好的方面來說，並非每種況下氧與有機物的擴散係數皆可求得，因此在估算揮發速率時難免會產生偏差。

二、修正方式

若要修正二層膜理論在估算揮發速率時的缺失，必須要將擴散的觀念去除，當然，在溶液與界面有濃度差存在時，擴散一定就會存在，因此在有機物於水中揮發時，擴散也確實可列為揮發的機制之一，但若將擴散視為唯一的機制，則會造成上述的誤差。在此研究中我們認為揮發的形成是由於物質與大氣間的親和力及物質與溶液間的親和力所構成，如果有機物分子要以濃度差作為傳送的驅動力，其前提為不能有強制移動外力存在，此外力存在將會導致擴散作用不明顯，在攪拌的溶液中將提供能量給溶液，此能量將會造成有機物的揮發加速，此時攪拌所產生的能量類似提供系統部份強制外力，因而在此條件下我們認為純以擴散討論有機物傳送並不適合，於是我們延伸 Chiou(1979) 所提出的模式，並以上述兩個機制的交互作用力做為基礎來印證此模式。Chiou 所提出的模式為仿造 Knudsen 所提出的氣體動力學方程式，原為描述在真空的條件下，純物質的氣體分子每秒鐘撞擊 1 平方公分面積平板的分子質量，原式可表示如下

$$N = (M/2 RT)^{1/2} P \dots\dots\dots(7)$$

其中 M 為化合物的分子量，P 為化合物的飽和蒸汽壓，此方程式與在質傳領域中對化合物傳送的描述方法接近，所不同者為 Knudsen 將其用於真空條件下，在一般大氣環境中，有機物的分子要逸散出液面時，會與空氣的分子碰撞，而使逸散的分子受到阻礙，當空氣中的分子愈稀薄，受到的阻力就愈小，相對地揮發的速率會愈快。當液面上有風造成液面上方分子流動時，揮發出液面的有機物分子與空氣分子，均將被帶離開液面，在此狀況下由於風所提供的強制作用力將使揮發的速率增加，基於此觀點，我們假設空氣中的風速、壓力等造成擾流的因子合成一參數 β ，並將此 β 併入方程式(6)中，於是可以得到方程式(7)

$$N = \beta(M/2 RT)^{1/2} P \dots\dots\dots(8)$$

β 值在大氣壓力下，為一遠小於 1 的常數，且其為風速及大氣壓力的函數。由先前高濃度 VOC 揮發的速率可得知，若處於密閉的系統中則 P 必須由(P-P*)代替，其

中 P^* 為化合物在氣相中的分壓。此方程式與美國 EPA 發展出計算純物質揮發模式十分接近，所不同者為我們將風速與大氣壓力的影響單純化，只以參數 β 表示所有氣相條件。其中假設 β 在真空的條件下為 1，此時的揮發量最大，當有大氣中有空氣分子存在時，揮發排放的有機物會因為碰撞到空氣分子而減少其排放率，因此在正常的大氣環境下 β 值遠小於 1，而處在大氣環境相似的條件下，只要有機物的分子量不是差距很大，我們假設各種化合物逸出液面時空氣分子碰撞的機會十分接近，因此對大多數處於類似大氣環境下的化合物，其 β 值會趨近於常數。除此之外，由於 β 主要表示空氣對揮發的阻滯程度，因此 β 的倒數可以同時表示出氣相的阻抗。

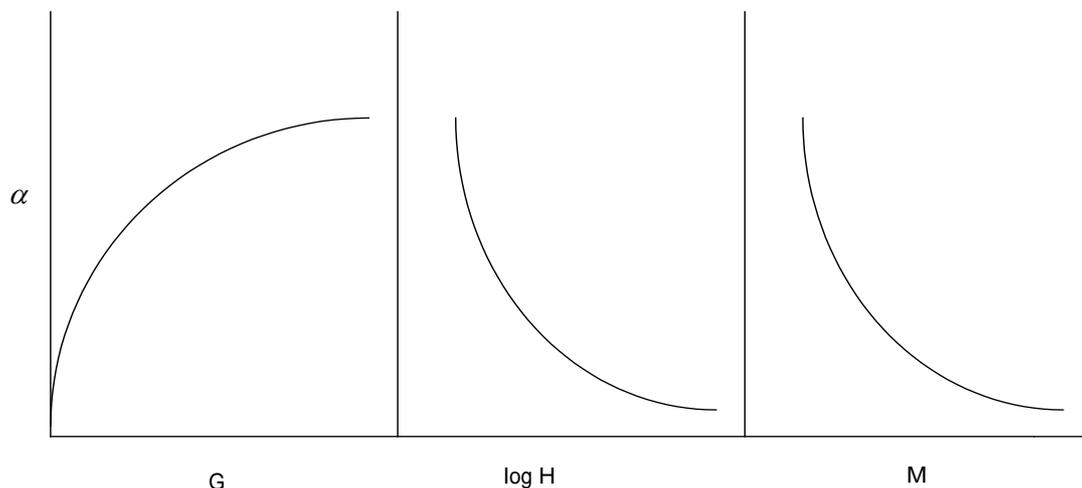
方程式(7)為針對純物質系統的揮發，事實上在環境中有機物自稀薄溶液中揮發的機會遠大於純物質，其中又以廢水處理時有機物的揮發最為常見，傳統的二層膜理論不適用於液相攪拌的狀況，在此我們增加了液相擾流參數 α 進入上述方程式中，又因 VOC 處於低濃度狀態，因此我們以化合物亨利常數(H)與溶液中濃度(C)的乘積代替 P 此揮發方程式被轉換成

$$N = \alpha \beta (M/2 RT)^{1/2} HC \dots\dots\dots (9)$$

其中 α 將被定義成擾流參數。當液相擾流增加時，此時溶液中質傳效率增加， α 值亦會隨之增加，因此有機物的揮發量會隨擾流增加而增加，我們給 α 值的物理意義為交界面濃度(C_s)與溶液濃度(C)的比值，因此 α 值具有下列特性。(1)在擾流強度增加時，質傳的效率增加，因此(C_s/C)之值會增加， α 值會隨擾流強度增加而增加。(2)在溶液為靜止態時，高亨利常數的化合物在交界面的位置可能容易揮發， α 值往往會較低，對於低揮發性的化合物，由於在交界面的化合物揮發較慢，因此 α 值會較高，但在攪拌的情況下高揮發性物質的 α 值卻會增加較快。(3)在相同的能量下，小分子量的化合物將會有較快的移動速度，因此會有較大的 α 值。概括地說 α 為擾流強度、亨利常數與化合物分子量的函數，因此 α 值可以下式表示

$$\alpha = K_T G^p H^q M^r \dots\dots\dots (10)$$

其中 K_T 為常數， G 表示擾流強度， H 為亨利常數， M 為化合物的分子量； p 為介於 0 1 的常數， q 介於 -0.5 -1 之間， r 為小於 -1 的常數， α 對於三項參數的關係可以圖二表示。



圖二 α 與 G 、 H 、 M 三者間的關係示意

在方程式(8)中 α 與 β 之最大值皆為 1，為純物質在真空時所產生，在此條件下有機物的揮發量為最大。此方程式的優點為可適用於攪拌系統中各種不同揮發性的化合物。

三、與二層膜理論的差異性

在 Mackay 等人對揮發的研究中曾提出，許多揮發量估算失敗，是由於忽略氣相中的擾流所造成，但在多數對於揮發的研究中均未將氣相所造成的影響列入，而原二層膜的理論對揮發假設條件為靜止狀態下，此與大多數現實的狀況並不相同，在我們所提出模式中，氣相(β)與液相(α)擾流因子接併於揮發方程式中，可同時適用於氣相與液相擾流的條件下。由於交界面濃度(C_{sl})無法求出的困擾，二層膜理論僅適用於高揮性的有機物，而所提出之模式將交界面濃度併入參數 α 中，在不須特別求出 C_{sl} 的情況下，而可以適用於各種揮發性的有機物。二層膜定律僅適用於有機物處於低濃度的狀態，因用擴散解釋揮發的傳送，須將擴散係數簡化

才容易估算揮發量，在低濃度時有機物的擴散可以視為在無限稀釋的狀況下進行擴散，在高有機物濃度時，水亦會向有機物擴散，此時的擴散狀況將變得較為複雜，而我們所提出的揮發模式，則因不將擴散列為主要的傳送機制，因此可適用於不同濃度範圍之有機物揮發，對高濃度有機物可以勞特定律修正氣相中分壓，在代入方程式(7)即可。二層膜定律假設液相的阻抗為液相傳送係數倒數($1/K_L$)，氣相的阻抗為氣相傳送係數的倒數($1/K_g$)，兩者之和則為整體的阻抗，對於純物質須假設其液相的阻抗為 0，但卻無法由模式中看出，在我們所提的模式中氣相的阻抗為 β 值的倒數($1/\beta$)。整體的阻抗為 α 與 β 乘積的倒數($1/\alpha\beta$)，液相的阻抗則由整體阻抗減氣相阻抗而得，兩者的比較如表 1

表 1 所提出模式氣、液相阻抗與二層膜理論之比較

	二層膜理論	所提出之模式
整體阻抗	$1/k_g + 1/k_L$	$1/\alpha\beta$
氣相阻抗	$1/k_L$	$1/\beta$
液相阻抗	$1/k_g$	$1/\alpha\beta - 1/\beta$

對於純物質揮發我們一樣假設液相的阻抗為 0，此時 $\alpha = 1$ 代入 $1/\alpha\beta - 1/\beta$ 後則可得到液相阻抗為 0，此與二層膜理論所提到的觀念相較除了較為合理外同時可定義在不受氣相與液相阻抗時的揮發量。

在傳統的二層膜理論中，為了要估算出傳送係數值（或者可以稱之為揮發速率常數），必須藉由參考化合物比較而得，原先二層膜理論中假設以水作為參考化合物，但經 Smith 等(1980)所提出以氧作為參考化合物的方法後，目前大部分的研究皆為以氧作為參考化合物。如前所述，由於氧在水中則是屬於低濃度且高揮發性的化合物，與同樣屬於高揮發性的化合物在一定擾流範圍下其質傳係數的比值變化不會太大，因此用此方法估算化合物的質傳係數時，可用下式計算

$$\frac{K_c}{K_{O_2}} = \left(\frac{D_c}{D_{O_2}}\right)^n \dots\dots\dots(11)$$

其中 K_c 與 K_{O_2} 分別為化合物與氧的質傳係數， D_{O_2} 與 D_c 則分別為氧與化合物的擴散係數，但此方法有一個最大的缺點及 n 值在各種文獻中各不相同，從0.5~1.0之間皆有可能，雖然相差不會太遠，但卻眾說紛紜。選擇氧作為參考化合物時 n 值會趨近常數的主要原因，是因高揮發性的化合物受到擾流影響後揮發速率的改變比例相當一致，除此之外由於在廢水處理所設計的擾流強度，皆會介於一定的範圍內，因此可維持 n 值趨近常數，若擾流強度不斷增加，則 n 值將會有明顯的改變，在我們所提出的模式中，由於 α 已將擾流強度的影響併入其中，因此可避免此類的問題發生。

在許多估算有機物揮發的模式中(Melcer,1994)，常將 H 列入其方程式中，在Mackay的研究中也以化合物的 H 做為判斷化合物揮發性的依據，但究竟亨利常數高的化合物自水中揮發的速率一定會高嗎？答案當然是否定的，因為亨利常數表示為一種達平衡時的狀態，達平衡時的量愈多並無法保證反應速率愈快，但是因為有機物自水中揮發皆被視為一階反應，且目前缺乏能夠表示氣液間傳送的參數，因此會將亨利常數視為決定揮發速率的重要因子。在某些文獻中曾提及，高亨利常數的物質容易受到攪拌的影響，由Mackay and Shiu(1981)所提出的報告中，亨利常數大致可以由化合物的飽和蒸汽壓除以溶解度而得，由此報告中可以發現低溶解度的化合物即可能具有高亨利常數，這些化合物也同時可能有低揮發性，因此可能在擾流下可能影響揮發速率的因子，除了擾流強度與亨利常數外，我們認為化合物的分子量也是重要的影響因子。在我們所提的模式中 α 表示擾流參數，由擾流時參數值與靜態下參數比值(α / α_0)可以表示出擾流對揮發的影響，一般認為高亨利常數化合物容易受到擾流影響產生較高的揮發速率，在所提出的模式中可以利用 (α / α_0) 比值 來解釋擾流影響。

四、結語

以傳統的二層膜理論計算有機物自水中揮發量會受到許多限制，只能針對高揮發性有機物自靜止的水中揮發做估算，其原因在於僅以擴散作為有機物自水中揮發的驅動力，若要修正二層膜理論計算揮發量的缺失，就修正以擴散的主體的觀念，以氣體動力學的方程式加上氣相條件參數與液相擾流參數，除了可將風速與大氣壓力的影響併入其中，由與函數的關係有機物分子之擴散、系統攪拌強度及有界面活性劑或大分子有機物在水中之情形皆可包含在其中，此模式除可包含的範圍較廣外，也較容易應用於廢水處理廠。

參考文獻

1. Chiou, C. T. "On the Validity of Codistillation Model for the Evaporation of Pesticides and Other Solutes from Water Solution" *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 14, 1253 (1980).
2. Chiou, C.T. "Evaporation of Components from a Miscible Solution" *Environment International*, 4, 15(1980).
3. Chiou, C.T.; Freed, V.H.; Peters, L.J. and Kohnert, R.L. "Evaporation of Solutes from Water" *Environment International*, 3, 231 (1980).
4. Chiou, C.T.; Kohnert, R.L.; Freed, V.H. and Tonkyn, R.G. "Prediction of Evaporative Loss Rate of Solutes in Stagnant and Turbulent Waters in Relation to Rates of Reference Materials" *Environment International*, 9, 13(1983).
5. Dewulf, J.; Langenhove, Y. and Heireman, B. "The Air/Water Exchange of Volatile Organic Compounds from Water in the Transient and Turbulent Regime", *Wat. Res.*, 32, 7, 2106 (1998).
6. Hsieh, C.C.; Babcock, Jr. R.W. and Stenstorm, M.K. "Estimating Semivolatile Organic Compound Emission rate and Oxygen Transfer Coefficients in Diffused Aeration",

- Water Environ. Res., 66, 3, 206(1994).
7. Mackay, D. and Yuen, T.K. "Volatilization Rates of Organic Contaminants from Rivers" Proceedings of the 14th Canadian Symposium, Water Pollution Research Canada. (1979)
 8. Mackay, D.; Shiu, W.N. and Sutherland, R.P. "Determination of Air-Water Henry's Law Constant for Hydrophobic Pollutant" Environ. Sci. Technol., 13,3, 333 (1979).
 9. Mackay, D. and Neun, A.T.K. "Mass Transfer Coefficient for Volatilization of Organic Solutes from Water" Environ. Sci. Technol 17, 4, 211(1983).
 10. Melcer, H. "Monitoring and Modeling VOCs in Wastewater Facilities" Environ. Sci. Technol., 28, 7, 335(1994).
 11. Smith, J.H.; Bomberger, D.C.; Haynes, D.L. "Prediction of the Volatilization Rate of High-Volatility Chemicals from Natural Water Bodies" Environ. Sci. Technol., 14, 11, 1332(1980).
 12. Smith, J.H.; Bomberger, Jr, D.C. and Hanynes, D.L. "Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Nature Water Bodies", Environ.Sci.Technol, 14, 11, 1332(1980).