

## 廢氣處理

# 石化業廢水處理場揮發性有機物排放 係數研究

謝祝欽\*、何國樑\*\*

## 摘要

揮發性有機物為有害空氣污染物的主要組成，環保署擬建議優先調查管制的 30 種有害空氣污染物，大都存在於石化工業生產製造過程所逸散的氣體及排放的廢水中，其不僅是有光化學反應性及扮演臭氧的前驅物質，而且對廢水場操作人員及其附近居民亦會造成健康上的危害，因此廢水處理場的主要處理單元如油水分離池、調勻槽等設施會逸散大量的 VOCs，是值得重視的課題。

本研究以南部地區生產石化原料甲、乙二石化工廠的廢水處理場揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 排放量大的主要處理單元，油水分離池、調勻槽、混凝池、溶解空氣浮除池、活性污泥曝氣池等處理設施，對其廢水、廢氣中苯環 VOCs 成份進行現場調查、採樣、分析及估算排放量與排放係數。

### 【關鍵字】

1. 挥發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)
2. 排放係數
3. 活性污泥曝氣池

---

\* 國立雲林科技大學環境與安全工程研究所副教授

\*\* 中油公司大林煉油廠

## 2 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

### 一、前　　言

台灣地區現階段空氣污染物的管制主要是針對一般性的污染物，如粒狀污染物、硫氧化物、氮氧化物等，近年來由於政府與民間的大力推動執行使這些污染物的管制工作已略見成效<sup>(1)</sup>。

揮發性有機物(Volatile Organic Compounds，簡稱 VOCs)為有害空氣污染物的主要組成，環保署擬建議優先調查管制的 30 種有害空氣污染物中計有苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯等 21 項物質屬於揮發性有機物，而這些污染物大都存在於石化工業生產製造過程所逸散的氣體及排放的廢水中。

石化工業廢水收集及處理設施所逸散的 VOCs 是大氣中臭味、有害空氣污染物的主要來源之一，其不僅是有光化學反應性及扮演臭氧的前驅物質，而且對廢水場操作人員及其附近居民亦會造成健康上的危害<sup>(2,3,4)</sup>。Namkung et al.<sup>(5)</sup>以模式估算芝加哥地區 Calumet 與 West-Southwest 兩個廢水處理場的活性污泥曝氣池每年 VOCs 的排放量分別為 10 公噸與 42 公噸；Mihelcic et al.<sup>(4)</sup>指出加州 589 個廢水處理場有 7 處廢水處理場每年 VOCs 的排放量超過 25 公噸，在洛杉磯郡的都市廢水處理場每年 VOCs 的排放量高達 473 公噸；楊廣苓等<sup>(6)</sup>對工業廢水處理場周界空氣研究指出，在廢水處理場碳氫化合物濃度值約是台北自強隧道濃度值的 2 倍，但其濃度值在數百公尺內即呈現倍數下降；林曉菁等<sup>(7)</sup>研究報告指出石化工廠 VOCs 的排放源分為設備元件洩漏排放、廢水處理衍生排放源(secondary emissions)、常壓儲槽與裝載操作排放、意外洩漏排放等四大類別，廢水處理場即為其中之一；綜合前述可知，石化工業廢水處理場的廢水中含有高濃度的 VOCs，因此廢水處理場的主要處理單元如油水分離池、調勻槽、混凝池、溶解空氣浮除池、活性污泥曝氣池等設施會逸散大量的 VOCs，是值得重視的課題。

## 二、研究目的

探討污染源特性、估計排放量與建立排放量資料庫，是空氣污染管制重要的基本工作之一。美國 1990 年公佈的清空法修正案已將廢水處理衍生排放源列入評估，並認定為主要排放源之一，國內現行的空氣污染防治相關法規中尚未將廢水處理衍生排放源逸散的 VOCs 列入實測調查及申報的對象。為因應國內未來愈趨嚴格的環保趨勢與未來開徵 VOCs 排放費，對廢水處理衍生排放源的 VOCs 排放特徵、排放量及排放係數的研究確有其必要性。

## 三、研究方法與實驗

本研究係選擇南部地區生產石化原料甲、乙二石化工廠的廢水處理場內逸散量大的主要處理單元如油水分離池(CPI 或 API)、調勻槽、混凝池、溶解空氣浮除池(DAF)、活性污泥曝氣池等處理設施，對廢水、廢氣中的苯、甲苯、乙苯、間/對-二甲苯、鄰-二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯等成份進行現場調查、採樣、分析及估算排放量與排放係數。

### 3.1 本研究內容包括下列數項

1. 廢水處理場現場調查、採樣、樣品分析。
2. 探討各處理單元廢氣、廢水中苯環 VOCs 濃度分佈、成份特徵、去除率、排放量及排放係數。
3. 估算各處理單元的排放係數並與 AP-42 內相對應的排放係數作比較。

### 3.2 本研究使用的採樣及分析設備

如圖 1 所示。

### 3.3 實驗設備

1. 真空採樣箱：SKC Vac-U-Chamber。
2. 熱脫附冷凝裝置：Tekmar Aerotrap 6000。
3. 氣相層析/質譜儀：HP 5890 Series II Plus/HP 5972 MSD。

## 4 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

4. 吹氣捕集裝置。

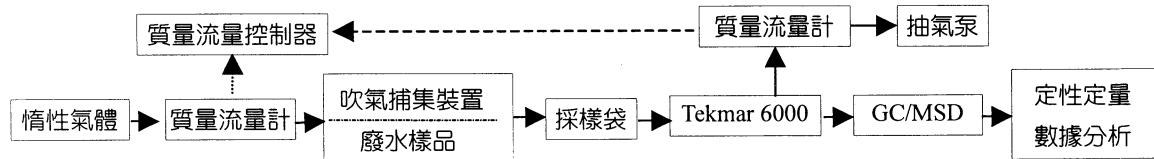
5. 採樣泵：SKC Low Flow Air Sampling Pump，Model 222-4。

6. 採樣袋：SKC Tedlar Sample Bags。

7. 質量計/質量計控制器：Sierra Side-Trak/Sierra Auto-Trak，Model 840-L-E-S1，流量控制範圍：0-200 SCCM。

8. 紅外線流量校正器：Gilian Calibrator，流量範圍：20ml~6L/min.。

### 1、廢水中 VOCs 之測定



### 2、廢氣中 VOCs 之測定

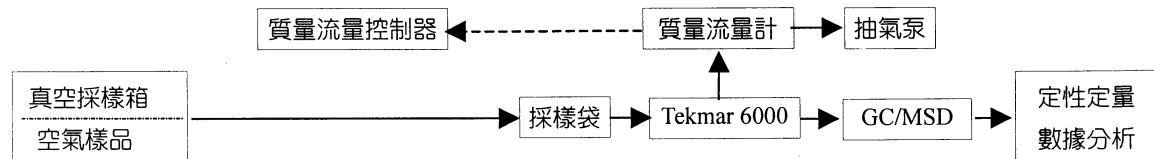


圖 1 採樣及分析儀器示意圖

### 3.4 挥發性有機物採樣方法

#### 3.4.1 廢水中揮發性有機物採樣及保存

1. 採樣容器為 60ml 的琥珀色玻璃瓶，其旋轉蓋內的矽膠襯墊需附有鐵氟龍表層；玻璃瓶須先以清潔劑及水清洗後再以去離子水沖洗，再放入 100°C 的烘箱內烘乾 1 小時。

- 2.採集廢水樣品時，須以輕緩的動作將樣品導入採樣瓶內，避免震動而使樣品內的揮發性物質逸失；廢水樣品倒入瓶內時，不得有氣泡產生；採樣時須將瓶內充滿水樣，於蓋緊瓶蓋後，倒置樣品瓶，不應見到有空間存在；採樣後，立即密封樣品，直至進行分析前再打開，以保存樣品的完整性。每一採樣點須採集兩個樣品，立即密封且標示清楚。
- 3.使用純水系統製備的試劑水，作為運送空白樣品，經過採樣，保存及運送的過程。
- 4.採樣後的樣品須於 4°C 的下冷藏，並須在 14 天內完成分析。
- 5.廢水每次採樣期間為 6 小時，約每小時取樣一次，將 6 小時所得的水樣混合為一水樣，裝入琥珀色玻璃瓶內。

### 3.4.2 廢氣中揮發性有機物採樣及保存

- 1.以真空採樣箱內裝清洗乾淨的 10 公升採樣袋，配合採樣泵及針閥以調整抽真空的速度，而使採樣的廢氣在預定的流速下流入採樣袋內。
- 2.採樣後的樣品採樣袋放入黑色塑膠袋內攜回實驗室，抽取適量樣品以超高純度氮氣稀釋，並在一天內完成分析。
- 3.廢氣每次採樣期間為 6 小時連續採樣。

## 3.5 挥發性有機物分析方法

### 3.5.1 廢水中揮發性有機物吹氣捕集方法

以定量的滴管吸取 5ml 廢水樣品(直接吸取或經試劑水稀釋樣品)注入吹氣捕集裝置的水樣管內進行吹氣，吹出的揮發性有機物流入清洗乾淨的採樣袋內。

### 3.5.2 分析步驟

- 1.將 3.4.2 及 3.5.1 含揮發性有機物的採樣袋連接至經改裝過的熱脫附冷凝裝置。
- 2.進入熱脫附冷凝裝置的樣品經濃縮後自動注入氣相層析/質譜儀進行定性與定量分析。

### 3.5.3 氣相層析/質譜儀操作條件設定：

#### 1.氣相層析儀 (GC)

型號：HP 5890 Series II plus

## 6 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

毛細管柱規格：RTX-502.2， $60.0\text{m} \times 0.32\text{mmID} \times 1.8\mu\text{m}$  Film Thickness

載流氣體：氮

載流氣體壓力：10.0 psi

升溫程式：起始溫度： $37^\circ\text{C}$ ；起始溫度維持時間：4.0min.

Slovent Delay：10 minutes.

level	rate ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	final temp. ( $^\circ\text{C}$ )	final time ( min )
1	15	120	10
2	5	200	5

### 2.質譜儀 (MSD)

型號：HP5972 MSD

資料處理系統：HP G1034C MS Chemstation Software

圖譜資料庫：NBS57K.L

質譜範圍：20~350amu

GC/MSD 介面溫度： $280^\circ\text{C}$

Acquisition Mode：Scan Mode

## 3.6 甲、乙二石化工廠廢水處理場操作參數及相關計算

1.甲廢水處理場 CPI、混凝池、DAF 及曝氣池等各處理單元操作參數，如表 1 所示，各處理單元均有加蓋式設施，其廢氣是由 FRP 管線集中藉抽風機抽送至濕式洗滌塔處理後排放至大氣。

2.乙廢水處理場 API、調勻槽、混凝池、DAF 及曝氣池等各處理單元操作參數，如表 2 所示，各處理單元均有加蓋設施，其廢氣是由 FRP 管線自然通氣至各處理單元的活性碳槽處理後排放至大氣。

### 3.各處理單元去除率計算

各處理單元去除率計算，以(1)式表示。

$$R_r = \frac{C_{LI} - C_L}{C_{LI}} \times 100\% \quad (1)$$

其中，  $C_{LI}$  : 流進處理單元的廢水濃度， $\text{mg}/\text{m}^3$

$C_L$  : 流出處理單元的廢水濃度， $\text{mg}/\text{m}^3$

$R_r$  : 處理單元的去除率

## 4.各處理單元排放量計算

各處理單元排放量計算，以(2)式表示。

$$C_{ai} \times Q_{fi} \times 365 \times \frac{1}{10^6} \left( \frac{\text{Kg}}{\text{mg}} \right) = E \quad (2)$$

其中，  $Q_{fi}$  : 各處理單元廢氣量，  $\text{m}^3/\text{day}$   
 $C_{ai}$  : 各處理單元廢氣濃度，  $\text{mg/m}^3$   
 $E$  : 年排放量，  $\text{Kg/yr}$

表 1 甲廠水處理場各處理單元操作參數

CPI 處理單元 : CPI 數量	2 個
CPI 操作方式	並聯操作
每個 CPI 尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 : m)	4.5 x 3.4 x 3.7
廢氣量估算:每小時排出上部空間(Headspace)體積一次	4.5x3.4x0.6x2 個 ≈ 20 $\text{m}^3/\text{h}$
水力停留時間 , min.	22.8

快混池、慢混池處理單元 : 快混池、慢混池數量	1 個 , 1 個
快混池、慢混池操作方式	串聯操作
每個快混池、慢混池尺寸(長 x 寬 x 高,單位 : m)	4.1 x 3.0 x 3.0 , 4.1 x 3.0 x 3.0
每個快混池、慢混池攪拌機數量	1 個 , 1 個
廢氣量估算:每小時排出上部空間(Headspace)體積一次	4.1x3.0x0.6x2 個 ≈ 15 $\text{m}^3/\text{h}$
水力停留時間 , min.	7.0 , 7.0

DAF 處理單元 : DAF 數量	2 個
DAF 操作方式	並聯操作
每個 DAF 尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 : m)	14.6 x 3.0 x 3.8
廢氣量估算:每小時排出上部空間(Headspace)體積一次	14.6x3.0x0.4x2 個 ≈ 35 $\text{m}^3/\text{h}$
水力停留時間 , min.	71.5

曝氣池處理單元 \ 採樣日期	85.12.16	85.12.17	85.12.18	85.12.19
廢水量,CMD	6,840	6,000	5,760	5,280
空氣量,CMD	15,144	15,144	15,144	14,136
回流污泥量,CMD	1,992	1,992	1,992	1,992
排泥量,CMD	2	2	2	2
MLSS,g/l	3	4	4	4
回流污泥 MLSS,g/l	6	8	8	8

## 8 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

表 1 甲廢水處理場各處理單元操作參數(續)

DO ,mg/l	1	2	2	2
廢氣量估算:以通入空氣量估算 ,CMD	15,144	15,144	15,144	14,136
曝氣池數量	6 個			
曝氣池操作方式	6 個並聯操作			
每個曝氣池尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 :m)	15 x 10.5 x 14.6			
水力停留時間 ,hr.	49.1			
廢水 COD \ 採樣日期	85.12.16	85.12.17	85.12.18	85.12.19
CPI 入口廢水 COD,mg/l	618	616	585	967

表 2 乙廢水處理場各處理單元操作參數

API 處理單元 : API 數量	2 個
API 操作方式	並聯操作 , 採樣期間一個檢修中
每個 API 尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 :m)	30 x 5.0 x 3.2
廢氣量估算:上部空間(Headspace)體積每日溫度變化之呼氣量	$30 \times 5 \times 2 \times 0.00275 \approx 1 \text{m}^3/\text{hr}$
水力停留時間 ,min.	32.9
$[(273+50)-(273+30)]/(273+30) 24\text{hr}=0.00275$	
調勻槽處理單元 : 調勻槽數量	2 個
調勻槽操作方式	採樣期間一個檢修中
每個調勻槽尺寸(直徑 x 高 ,單位 :m)	24.4 x 12.5
每個調勻槽攪拌機數量	1 個
廢氣量估算:上部空間體積每日溫度變化之呼氣量與水位上升之排氣量二者和之半	$[0.785 \times (24.4) \times 2 \times 11.5 \times 1 \text{個} \times 0.00206 + 87.5]/2 \approx 50 \text{m}^3/\text{hr}$
水力停留時間 ,min.	85.3
$[(273+45)-(273+30)]/(273+30) \div 24\text{hr}$ $=0.00206;(14000\text{m}^3/\text{d}) \times 0.15(\text{水位上升}) \div 24\text{hr}=87.5\text{m}^3/\text{hr}$	
快混池、慢混池處理單元 : 快混池、慢混池數量	2 個 , 2 個
快混池、慢混池操作方式	並聯操作( 快混 , 慢混為串聯操作 )
每個快混池、慢混池尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 :m)	2.5 x 2.5 x 3.6 , 5.3 x 5.3 x 3.5
每個快混池、慢混池攪拌機數量	1 個 , 1 個
廢氣量估算: 上部空間(Headspace)體積每日溫度變化之呼氣量	$(2.5 \times 2.5 \times 0.25 + 5.3 \times 5.3 \times 0.6) \times 2 \text{個} \times 0.00206 \approx 0.1 \text{m}^3/\text{hr}$
水力停留時間 ,min.	7.5 , 29.8
DAF 處理單元 : DAF 數量	2 個
DAF 操作方式	並聯操作
每個 DAF 尺寸(直徑 x 高 , 單位 :m)	9.0 x 1.2

表 2 乙廢水處理場各處理單元操作參數(續)

廢氣量估算:上部空間體積每日溫度變化之呼氣量加通入空氣量	0.785x92x4.4x2 個 x0.00206+33 ≈ 35m <sup>3</sup> /hr			
水力停留時間 ,min.	23.2			
曝氣池處理單元 \ 採樣日期	86.03.10	86.03.11	86.03.12	86.03.13
廢水量,CMD	7,680	7,680	7,680	7,770
空氣量,CMD	42,480	42,000	42,480	42,480
回流污泥量,CMD	2,424	2,458	2,402	2,405
排泥量,CMD	108	107	108	108
MLSS,g/l	4	4	4	4
回流污泥 MLSS,g/l	17	17	17	17
DO ,mg/l	5	5	5	5
廢氣量估算:以通入空氣量估算 ,CMD	42,480	42,000	42,480	42,480
曝氣池數量	6 個			
曝氣池操作方式	6 個分為 2 組並聯操作 ; 每組 3 個串聯操作			
每個曝氣池尺寸(長 x 寬 x 高 ,單位 :m)	12.5 x 12.5 x 13			
水力停留時間 ,hr.	34.2			
廢水 COD \ 採樣日期	86.03.10	86.03.11	86.03.12	86.03.13
API 入口廢水 COD,mg/l	847*	713	770*	769*

\*以 COD 分析儀直接量測

### 5. 廢水處理場排放係數(Emission Factor , EF)

排放係數計算 , 以(3)式表示。

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{fi} \times C_{ai} \times \frac{1}{10^6} (\frac{\text{Kg}}{\text{mg}})}{Q_L} \quad (3)$$

其中 ,  $Q_L$  : 廢水量 , KL/day  
 $EF$  : 排放係數 , Kg/KL

### 四、結果與討論

本研究於 85 年 12 月 16 日至 19 日對甲廢水場的 CPI 、混凝池 、 DAF 、曝氣池

等處理單元進行連續四天採樣，其採樣位置規劃如圖 2 所示，取得廢水樣品 20 個與廢氣樣品 16 個。

本研究於 86 年 3 月 10 日至 13 日對乙廢水場的 API、調勻槽、混凝池、DAF、曝氣池等處理單元進行連續四天採樣，其採樣位置規劃如圖 3 所示，取得廢水樣品 24 個與廢氣樣品 20 個。另由於乙廢水場曝氣處理單元六個曝氣池是分為兩組並聯操作，每組三個曝氣池則為串聯操作，於 86 年 4 月 30 日單獨對曝氣池進行採樣，取得廢氣樣品 3 個，以瞭解曝氣池串聯操作廢氣的空間分佈特徵。

GC/MSD 分析結果的解析與討論如下：

## 4.1 甲場成份特徵、去除率、排放量及排放係數解析

### 4.1.1 VOCs 濃度分佈

各處理單元連續四天採樣分析之廢氣平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )與各處理單元入口廢水平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )如圖 4 所示。

1. 各處理單元廢氣中苯環 VOCs 各成份合計濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的平均值，CPI 為 299、混凝池為 3,200、DAF 為 1,485、曝氣池為 542，以混凝池濃度最高，經 DAF、曝氣池處理單元逐次降低。油水分離設施 CPI 廢氣濃度不是最高的原因可推測為 CPI 內部沒有自動刮除表面浮油設備，表面浮油會阻礙廢水中 VOCs 排放的傳輸速率，導致其廢氣濃度較低。
2. 各處理單元入口廢水中苯環 VOCs 各成份合計濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的平均值，CPI 為 37,183、混凝池為 24,742、DAF 為 23,809、曝氣池為 20,552、曝氣池出口為 64，以最初進流廢水處理單元 CPI 入口濃度最高，經混凝池、DAF、曝氣池處理單元逐次降低至曝氣池出口達到最低。

### 4.1.2 VOCs 成份特徵

廢氣與廢水中苯環 VOCs 濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的成份特徵如表 3、4 所示，均以苯、甲苯為最高，乙苯、間/對-二甲苯次之，鄰-二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯較低。

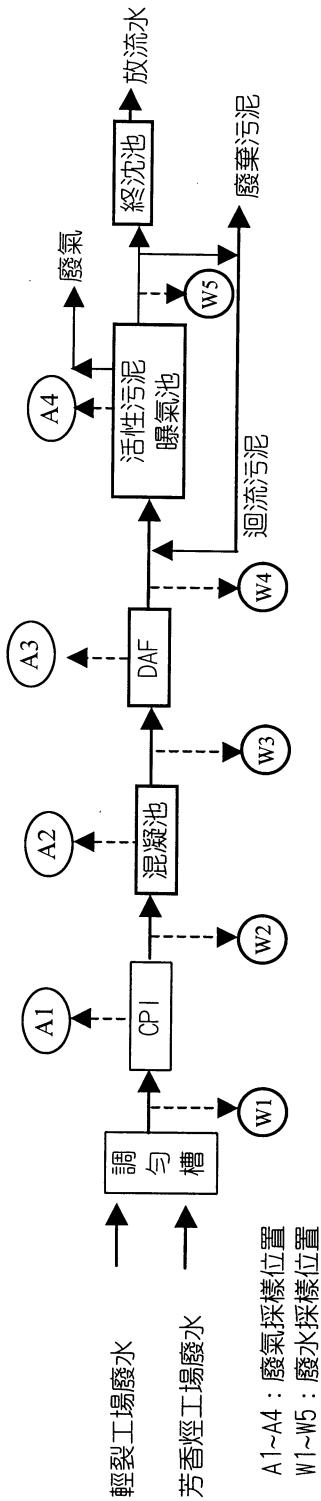


圖 2 甲化工廠廢水處理場流程及採樣位置示意圖

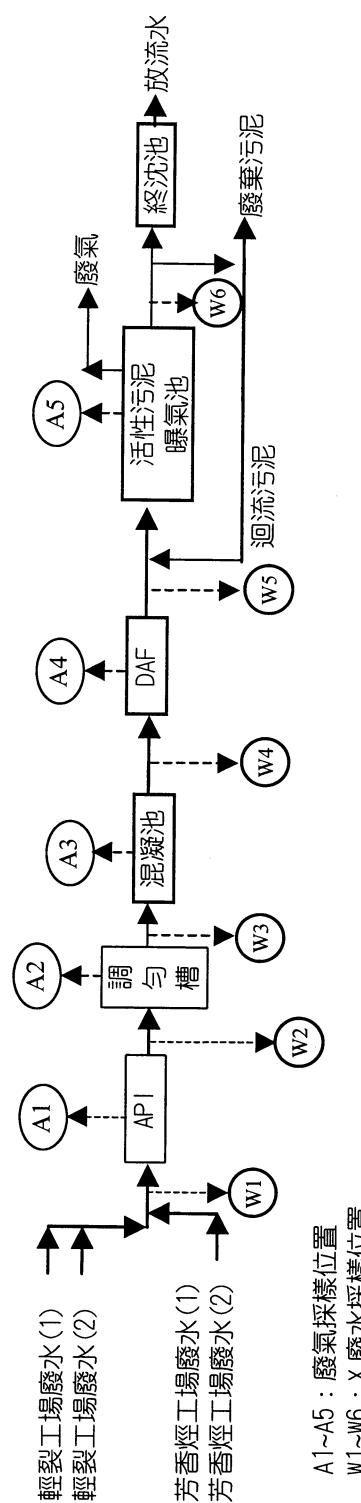


圖 3 乙化工廠廢水處理場流程及採樣位置示意圖

## 12 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

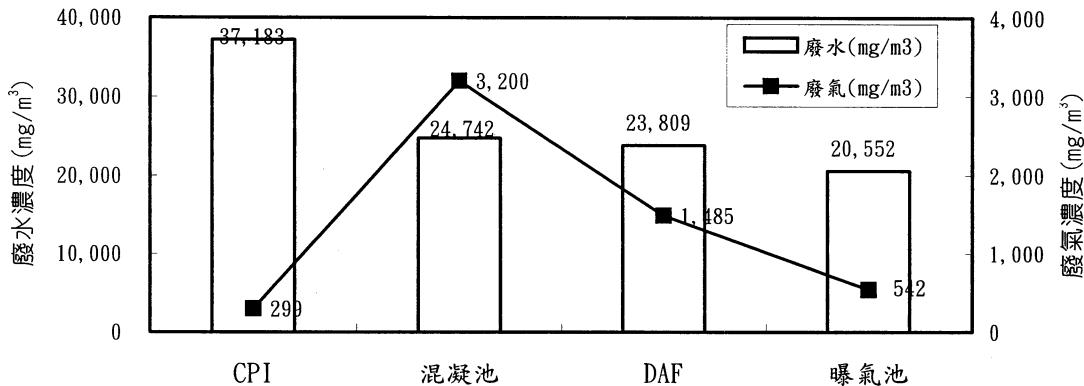


圖 4 各處理單元入口廢水平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )與各處理單元廢氣平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )分析(甲場)

表 3 各處理單元廢氣中 VOCs 平均濃度成份百分比分析(甲場)

	CPI	混凝池	DAF	曝氣池
苯	46	33	40	48
甲苯	29	24	34	29
乙苯	6	13	5	4
間/對-二甲苯	11	18	15	10
鄰-二甲苯	2	5	2	2
苯乙烯	2	3	1	2
1,3,5-三甲基苯	1	1	1	1
1,2,4-三甲基苯	3	3	2	3
合計(%)	100	100	100	100

### 4.1.3 VOCs 去除率

依據(1)式的計算，CPI、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元廢水中 VOCs 各成份去除率(%)的平均值如圖 5 所示。

1.CPI 處理單元：苯為 39、甲苯為 28、乙苯為 28、間/對-二甲苯為 22、鄰-二甲苯為 26、苯乙烯為 16、1,3,5-三甲基苯為 21、1,2,4-三甲基苯為 16、各成份合計為 33。

表 4 CPI、混凝池、DAF、曝氣池入口及出口廢水中 VOCs 平均濃度成份百分比分析(甲場)

項目	CPI 入口	混凝池入口	DAF 入口	曝氣池入口	曝氣池出口
苯	54	48	48	47	19
甲苯	21	23	23	23	34
乙苯	4	5	5	5	7
間/對-二甲苯	9	11	11	11	17
鄰-二甲苯	3	4	4	4	3
苯乙烯	4	5	5	5	3
1,3,5-三甲基苯	1	1	1	1	5
1,2,4-三甲基苯	3	4	4	4	13
合計(%)	100	100	100	100	100

2. 混凝池處理單元：苯為 3、甲苯為 3、乙苯為 7、間/對-二甲苯為 4、鄰-二甲苯為 6、苯乙烯為 7、1,3,5-三甲基苯為 6、1,2,4-三甲基苯為 5、各成份合計為 4。
3. DAF 處理單元：苯為 15、甲苯為 13、乙苯為 14、間/對-二甲苯為 11、鄰-二甲苯為 16、苯乙烯為 10、1,3,5-三甲基苯為 10、1,2,4-三甲基苯為 9、各成份合計為 14。
4. 曝氣池處理單元：苯為 99.9、甲苯為 99.6、乙苯為 99.5、間/對-二甲苯為 99.5、鄰-二甲苯為 99.7、苯乙烯為 99.8、1,3,5-三甲基苯為 98.2、1,2,4-三甲基苯為 98.9、各成份合計為 99.7。Melcer et al.<sup>(8)</sup> 對 Esso、Petro-Canada、Shell 等煉油廠的廢水處理場曝氣池的進流水與放流水進行採樣分析，其曝氣池廢水中 VOCs 各成份的去除率(%)，Esso 場：苯>98.7、甲苯>98.1、乙苯>97.6、二甲苯>99.6；Petro-Canada 場：苯>99.9、甲苯>99.0、乙苯>99.7、二甲苯>99.2；Shell 場：苯>99.6、甲苯>99.4、二甲苯>98.4。本研究曝氣池廢水中 VOCs 的去除率(%)與上述 Esso、Petro-Canada、Shell 等煉油廠曝氣池 VOCs 的去除率(%)相當一致。

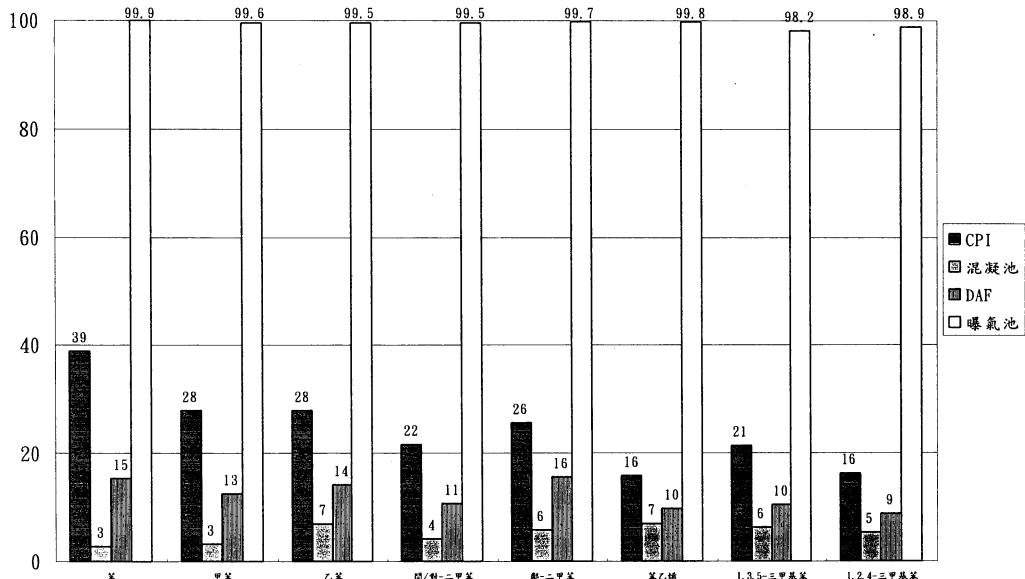


圖 5 CPI、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元廢水中 VOCs 平均去除率(%) 分佈(甲場)

#### 4.1.4 VOCs 排放量

- 1.CPI、混凝池、DAF 廢氣流量( $m^3/hr$ )以每小時排出上部空間(Headspace)體積一次作估算；曝氣池廢氣流量是以通入曝氣池的空氣量作估算。廢氣流量( $m^3/hr$ )詳細計算結果如表 1 所示，CPI 為 20、混凝池為 15、DAF 為 35、曝氣池為 621。
- 2.依據(2)式計算(即排放量與廢氣濃度、廢氣流量等因素有關)，各處理單元廢氣中苯環 VOCs 年排放量(Kg/yr)的平均值如表 5 所示，CPI 為 52、混凝池為 421、DAF 為 455、曝氣池為 2,951，以曝氣池年排放量最高，佔排放量的 76%；DAF 次之，佔排放量的 12%；混凝池再次之，佔排放量的 11%；CPI 最低，佔排放量的 1%。
- 3.各處理單元廢氣中苯環 VOCs 總年排放量(Kg/yr)的平均值如表 5 所示為 3,879，不屬於美國 1990 年公佈的清空法修正案歸類為主要排放源年排放量達 25 公噸以上有害空氣污染物管制的對象。

表 5 各處理單元廢氣中 VOCs 平均排放量(Kg/yr)分析(甲場)

項 目	CPI(1)	混凝池(2)	DAF(3)	曝氣池(4)	(1)+(2)+(3)+(4)
苯	24	138	183	1,428	1,773
甲苯	15	100	154	861	1,130
乙苯	3	57	22	127	208
間/對-二甲苯	6	75	70	282	433
鄰-二甲苯	1	23	9	62	95
苯乙烯	1	13	6	58	78
1,3,5-三甲基苯	1	4	3	34	42
1,2,4-三甲基苯	2	11	9	99	120
合計	52	421	455	2,951	3,879

#### 4.1.5 VOCs 排放係數

1. 依據(3)式的計算，可估算廢水處理場苯環 VOCs 排放係數(Kg/m<sup>3</sup> 廢水量)如表 6 所示為 0.002。同理，各處理單元苯環 VOCs 排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)，油水分離池 CPI 為 0.03；混凝池為 0.2；DAF 為 0.2；曝氣池為 1.3；廢水處理場 CPI 進流廢水中每 Kg COD 的苯環 VOCs 排放係數(Kg/Kg COD)為 0.003；曝氣池苯環 VOCs 排放係數(g/Nm<sup>3</sup> 曝氣量)為 0.6。

2. 石化工廠廢水處理場廢氣中苯環 VOCs 約佔廢氣中逸散性碳氫化合物 70%左右<sup>(9,10)</sup>，再依據(3)式的計算，可估算廢水處理場逸散性碳氫化合物排放係數(Kg/m<sup>3</sup> 廢水量)如表 6 所示為 0.003，比 AP-42 煉油工業廢水處理場排放係數 0.005<sup>(11)</sup>為低。同理，油水分離池 CPI 排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)為 0.04，遠比 AP-42 煉油工業油水分離池排放係數 24<sup>(12)</sup>為低；各處理單元逸散性碳氫化合物排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)，混凝池為 0.3、DAF 為 0.3；曝氣池為 1.9；廢水處理場 CPI 進流廢水中每 Kg COD 逸散性碳氫化合物排放係數(Kg/Kg COD)為 0.004；曝氣池逸散性碳氫化合物排放係數(g/Nm<sup>3</sup> 曝氣量)為 0.8。

#### 4.2 乙場成份特徵、去除率、排放量及排放係數解析

曝氣池廢水中有添加粉末狀活性碳。

## 16 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

表 6 甲廢水場與乙廢水場排放係數

項 目			甲 場	乙 場
1	性有 機物 排放 係數	苯環 揮發 油水分離池(g/m <sup>3</sup> 廢水)	0.002	0.006
2		混凝池(g/m <sup>3</sup> 廢水)	0.03	0.07
3		DAF(g/m <sup>3</sup> 廢水)	0.2	0.9
4		曝氣池(g/m <sup>3</sup> 廢水)	1.3	2.0
5		(2) 調勻槽(g/m <sup>3</sup> 廢水)	-	2.9
6		(4) CPI/API 進流廢水(Kg/Kg COD)	0.003	0.008
7		曝氣池(g/Nm <sup>3</sup> 曝氣量)	0.6	0.4
8		9 逸散 性碳 氫化 合物 排放 係數	廢水處理場(Kg/m <sup>3</sup> 廢水)(5)	0.003
9		油水分離池 API(g/m <sup>3</sup> 廢水)(6)	0.04	0.1
10		混凝池(g/m <sup>3</sup> 廢水)	0.3	0.004
11		DAF(g/m <sup>3</sup> 廢水)	0.3	1.3
12		曝氣池(g/m <sup>3</sup> 廢水)	1.9	2.8
13		(1) 調勻槽(g/m <sup>3</sup> 廢水)	-	4.2
14		(3) CPI/API 進流廢水(Kg/Kg COD)	0.004	0.01
15		(4) 曝氣池(g/Nm <sup>3</sup> 曝氣量)	0.8	0.5
16				

(1)以廢氣中苯環 VOCs 約佔廢氣中逸散性碳氫化合物 70%作估算基準。

(2)甲場 CPI、混凝池廢氣為抽氣排放。

(3)乙場 API、混凝池廢氣為溫差變化排放。

(4)乙場曝氣池廢水中有添加粉末狀活性碳。

(5)AP-42 之排放係數為 0.005。

(6)AP-42 之排放係數為 24。

### 4.2.1 VOCs 濃度分佈

各處理單元連續四天採樣分析之廢氣平均濃度(mg/m<sup>3</sup>)與各處理單元入口廢水平均濃度(mg/m<sup>3</sup>)如圖 6 所示。

1. 各處理單元廢氣中苯環 VOCs 各成份合計濃度(mg/m<sup>3</sup>)的平均值，API 為 23,098、調勻槽為 18,532、混凝池為 9,856、DAF 為 7,933、曝氣池為 352，以 API 濃度最高，經調勻槽、混凝池、DAF 處理單元逐次降低至曝氣池為最低。油水分離設施 API 內部因有自動刮除表面浮油設備，廢水中 VOCs 排放的傳輸速率並不至於受到影響，而以最初進流廢水處理單元 API 廢氣中 VOCs 濃度為最高。

2. 各處理單元入口廢水中苯環 VOCs 各成份合計濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的平均值，API 為 209,342、調勻槽為 166,280、混凝池為 151,290、DAF 為 140,237、曝氣池為 121,703、曝氣池出口為 41，以最初進流廢水處理單元 API 最高，經調勻槽、混凝池、DAF、曝氣池處理單元逐次降低至曝氣池出口達到最低。

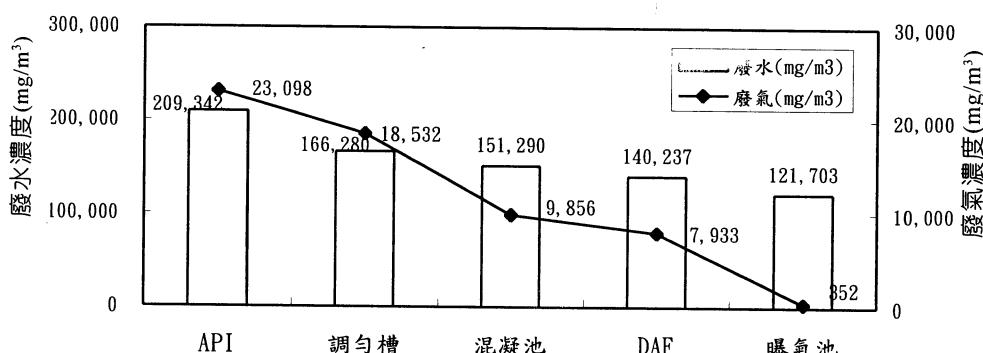


圖 6 各處理單元入口廢水平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )與各處理單元廢氣  
平均濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )分析(乙場)

#### 4.2.2 VOCs 成份特徵

廢氣與廢水中苯環 VOCs 濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的成份特徵如表 7、8 所示，均以苯、甲苯為最高，乙苯、間/對-二甲苯次之，鄰-二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯較低。

#### 4.2.3 VOCs 去除率

依據(1)式的計算，API、調勻槽、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元廢水中 VOCs 各成份去除率(%)的平均值如圖 7 所示。

1. API 處理單元：苯為 12、甲苯為 17、乙苯為 22、間/對-二甲苯為 24、鄰-二甲苯為 31、苯乙烯為 42、1,3,5-三甲基苯為 52、1,2,4-三甲基苯為 43、各成份合計為 20。

## 18 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

表 7 各處理單元廢氣中 VOCs 平均濃度成份百分比分析(乙場)

	API	調勻槽	混凝池	DAF	曝氣池
苯	47	44	38	40	11
甲苯	38	41	39	41	32
乙苯	3	2	3	2	6
間/對-二甲苯	7	8	10	8	26
鄰-二甲苯	1	2	2	2	5
苯乙烯	2	2	4	3	6
1,3,5-三甲基苯	0.4	0.5	1	1	4
1,2,4-三甲基苯	1	1	3	2	10
合計(%)	100	100	100	100	100

表 8 API、調勻槽、混凝池、DAF、曝氣池入口及出口廢水中 VOCs 平均濃度成份百分比分析(乙場)

	API 入口	調勻槽入口	混凝池入口	DAF 入口	曝氣池入口	曝氣池出口
苯	38	42	44	44	46	17
甲苯	39	41	40	40	40	31
乙苯	2	2	2	2	2	6
間/對-二甲苯	8	7	7	6	6	17
鄰-二甲苯	2	2	1	2	1	4
苯乙烯	10	6	5	4	5	9
1,3,5-三甲基苯	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	3
1,2,4-三甲基苯	2	1	1	1	1	14
合計(%)	100	100	100	100	100	100

2. 調勻槽處理單元：苯為 4、甲苯為 11、乙苯為 6、間/對-二甲苯為 11、鄰-二甲苯為 11、苯乙烯為 23、1,3,5-三甲基苯為 19、1,2,4-三甲基苯為 17、各成份合計為 9。

3. 混凝池處理單元：苯為 7、甲苯為 6、乙苯為 7、間/對-二甲苯為 14、鄰-二甲苯為 8、苯乙烯為 16、1,3,5-三甲基苯為 16、1,2,4-三甲基苯為 9、各成份合計為 7。

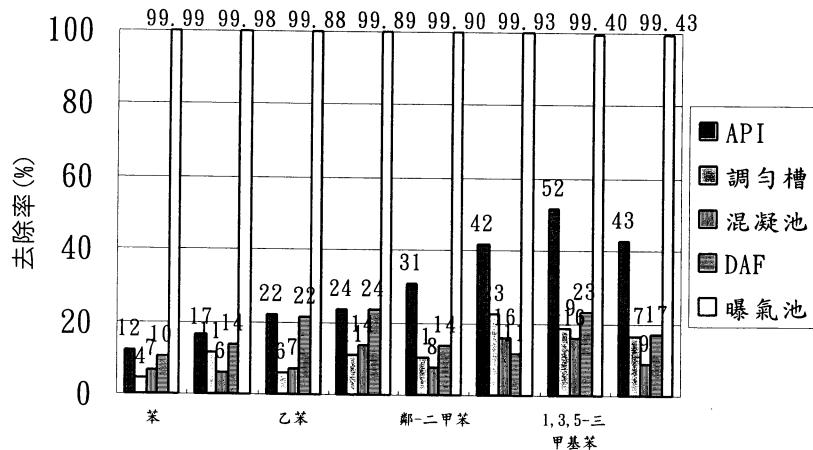


圖 7 API、調勻槽、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元廢水中 VOCs 平均去除率(%)分佈(乙場)

4.DAF 處理單元：苯為 10、甲苯為 14、乙苯為 22、間/對-二甲苯為 24、鄰-二甲苯為 14、苯乙烯為 11、1,3,5-三甲基苯為 23、1,2,4-三甲基苯為 17、各成份合計為 13。

5.曝氣池處理單元：苯為 99.9、甲苯為 99.9、乙苯為 99.8、間/對-二甲苯為 99.8、鄰-二甲苯為 99.9、苯乙烯為 99.9、1,3,5-三甲基苯為 99.4、1,2,4-三甲基苯為 99.4、各成份合計為 99.9。

#### 4.2.4 VOCs 排放量

1.廢水處理場共有六個曝氣池，分為兩組(編號：A、B、C 為一組，D、E、F 為另一組)並聯操作，每組有三個曝氣池則是串聯操作。以 86 年 4 月 30 日單獨對曝氣池 D、E、F 進行採樣，取得廢氣樣品 3 個，經 GC/MSD 分析，其結果為曝氣池 D、E、F 廢氣中苯環 VOCs 合計濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )，如圖 8 所示，D 池為 2,283、E 池 451、F 池 95，以 D 池最高、E 池次之、F 池最低，以 E 池作基準，則 D 池、

## 20 石化業廢水處理場揮發性有機物排放係數研究

E 池、F 池的比例為 5.1：1.0：0.2。整個曝氣池處理單元廢氣中 VOCs 濃度取 D、E、F 的平均值後，以 E 池濃度的 2.1 倍作估算。

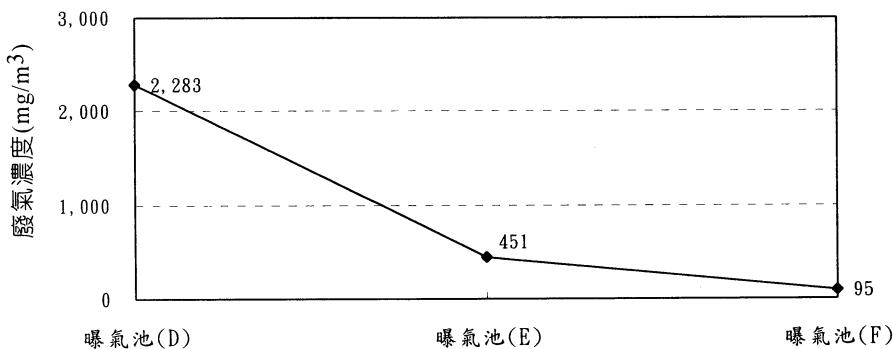


圖 8 廢氣中 VOCs 在曝氣池處理單元(曝氣池串聯操作)空間分佈(乙場)

2. API、混凝池的廢氣流量( $m^3/hr$ )是以上部空間體積每日溫度變化的呼氣量作估算；調勻槽的廢氣流量是以上部空間體積每日溫度變化的呼氣量與槽內水位上升的排氣量二者合之半作估算；DAF 廢氣流量是以上部空間體積每日溫度變化的呼氣量加通入 DAF 的空氣量作估算；曝氣池廢氣流量是以通入曝氣池的空氣量作估算。廢氣流量( $m^3/hr$ )詳細計算結果如表 2 所示，API 為 1、調勻槽為 50、混凝池為 0.1、DAF 為 35、曝氣池為 1,765。

3. 依據(2)式的計算(即排放量與廢氣濃度、廢氣流量等因素有關)，各處理單元廢氣中苯環 VOCs 年排放量(Kg/yr)的平均值如表 9 所示，API 為 202、調勻槽為 8,117、混凝池為 9、DAF 為 2,432、曝氣池為 5,449，以調勻槽年排放量最高，佔排放量的 50%；曝氣池次之，佔排放量的 34%；DAF 再次之，佔排放量的 15%；API 佔排放量的 1%；混凝池最低，佔排放量的 0.1%。

表 9 各處理單元廢氣中 VOCs 平均排放量(Kg/yr)分析(乙場)

	API(1)	調勻槽(2)	混凝池(3)	DAF(4)	曝氣池(5)	sum(1)~(5)
苯	94	3,565	3	984	605	5,251
甲苯	77	3,324	3	992	1,747	6,144
乙苯	7	165	0	58	318	549
間/對-二甲苯	15	613	1	204	1,414	2,247
鄰-二甲苯	3	124	0	42	246	415
苯乙烯	4	182	0	70	340	596
1,3,5-三甲基苯	1	38	0	21	229	289
1,2,4-三甲基苯	2	105	0	60	551	718
合計	202	8,117	9	2,432	5,449	16,209

4.各處理單元廢氣中苯環 VOCs 總年排放量(Kg/yr)的平均值如表 6 所示為 16,209，亦不屬於美國 1990 年公佈的清空法修正案歸類為主要排放源年排放量達 25 公噸以上有害空氣污染物管制的對象。

#### 4.2.5 VOCs 排放係數

1.依據(3)式的計算，可估算廢水處理場苯環 VOCs 排放係數(Kg/m<sup>3</sup> 廢水量)如表 6 所示為 0.006。同理，各處理單元苯環 VOCs 排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)，油水分離池 API 為 0.07；調勻槽為 2.9；混凝池為 0.003；DAF 為 0.9；曝氣池為 2.0；廢水處理場 API 進流廢水中每 Kg COD 苯環 VOCs 排放係數(Kg/Kg COD)為 0.008；曝氣池苯環 VOCs 排放係數(g/Nm<sup>3</sup> 曝氣量)為 0.4。

2.石油化工廠廢水處理場廢氣中苯環 VOCs 約佔廢氣中逸散性碳氫化合物 70%左右<sup>(9,10)</sup>，再依據(3)式的計算，可估算廢水處理場逸散性碳氫化合物排放係數(Kg/m<sup>3</sup> 廢水量)如表 10 所示為 0.008，比 AP-42 煉油工業廢水處理場排放係數 0.005 略高。同理，油水分離池 API 的排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)為 0.1，遠比 AP-42 煉油工業油水分離池排放係數 24 為低；各處理單元逸散性碳氫化合物排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)，調勻槽為 4.2、混凝池為 0.004、DAF 為 1.3、曝氣池為 2.8；廢水處理

場 API 進流廢水中每 Kg COD 的逸散性碳氯化合物排放係數(Kg/Kg COD)為 0.01；曝氣池逸散性碳氯化合物排放係數(g/Nm<sup>3</sup> 曝氣量)為 0.5。

## 五、結論與建議

### 5.1 結論

1.各處理單元對廢水中苯環 VOCs 的去除率。

(1)甲場 CPI、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元對廢水中 VOCs 的去除率，CPI 為 33%，混凝池為 4%，DAF 為 14%，曝氣池為 99.7%。

(2)乙場 API、調勻槽、混凝池、DAF 及曝氣池各處理單元對廢水中 VOCs 的去除率，API 為 20%，調勻槽為 9%，混凝池為 7%，DAF 為 13%，曝氣池為 99.9%。

2.甲廢水處理場與乙廢水處理場苯環 VOCs 總年排放量(公噸/年)約為 3.9 與 16.2，均低於美國 1990 年公佈的清空法修正案有害空氣污染物管制對象歸類為主要排放源年排放量達 25 公噸以上的條件。

3.以廢氣中苯環 VOCs 約佔廢氣中逸散性碳氯化合物 70%作估算基準，本研究所得的排放係數，在工程上可做為估算石化業廢水處理場 VOCs 排放量的應用。

(1)廢水處理場逸散性碳氯化合物排放係數(Kg/m<sup>3</sup> 廢水量)甲場與乙場分別為 0.003 與 0.008，甲場約為 AP-42 煉油工業廢水處理場排放係數 0.005 的 60%，乙場約為 AP-42 排放係數的 160%。

(2)油水分離池逸散性碳氯化合物排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)甲場 CPI 與乙場 API 分別為 0.05 與 0.1，均比 AP-42 煉油工業油水分離池排放係數 24 為低。

(3)進流廢水中每 Kg COD 的逸散性碳氯化合物排放係數(Kg/Kg COD)甲場為 0.004，乙場為 0.01。

(4)曝氣池逸散性碳氯化合物排放係數(g/Nm<sup>3</sup> 曝氣量)甲場為 0.8，乙場為 0.5。

(5)甲場各處理單元逸散性碳氯化合物排放係數(g/m<sup>3</sup> 廢水量)，混凝池為 0.28、DAF 為 0.3、曝氣池為 1.9。

(6)乙場各處理單元逸散性碳氫化合物排放係數(g/KL 廢水量)，調勻槽為 4.2、混凝池為 0.004、DAF 為 1.3、曝氣池為 2.8。

## 5.2 建議

- 1.採樣日期甲場為 85 年 12 月屬於冬季，乙場為 86 年 3 月屬於春季，在不同季節時段工場排放廢水的濃度與水量是否會有較大幅度的變動與環境因子如水溫、氣溫等而影響年排放量的估算值，宜另作調查研究驗證。
- 2.添加粉末狀活性碳(PAC)對曝氣池 VOCs 排放量的影響，宜另作研究驗證。
- 3.本研究是國內對廢水處理場現場實測研究的開端，欲進一步建立本土化的排放係數資料庫與提高數據的解析度，實有賴各界繼續不斷研究。

## 誌謝

感謝國科會(NSC 86-2211-E-24-001)經費上的補助，使本研究得以順利進行與完成。口試期間承蒙台灣大學環工所鄭教授福田、成功大學環工所蔡教授俊鴻與本所張副教授良輝的指正，並賜予寶貴意見，使論文更臻完善，衷心致謝。研究期間，感謝本所有害空氣污染防治實驗室全體伙伴的鼎力相助

## 參考文獻

- 1.楊慶熙,現行法規與管制趨勢,84 年度工業污染防治講習會講義,VOCs 管制趨勢與處理技術講習會,工業污染防治技術服務團,第 1-25 頁,1995.
- 2.Corsi, Richard L., and Thomas R. Card, "Estimation of VOC Emissions Using the BASTE Model", Environmental Progress,vol.10,no.4,pp.290-299,1991.
- 3.Bell J., H. Melcer, H. Monteith, I. Osinga, and P. Steel, "Stripping of Volatile Organic Compound at Full Scale Municipal Wastewater treatment Plants", Water Environment Research,vol.65,no.6,pp.708-716,1993.

- 4.Mihelcic, James R. ,C. Robert Baillod, John C. Crittenden, and Tony N. Rogers, "Estimation of VOC Emissions from Wastewater Facilities by Volatilization and Stripping", Air and Waste,vol.43,pp.97-105,1993.
- 5.Namkung, E., and B. E. Rittmann, "Estimating Volatile Organic Compound Emissions from Publicly Owned Treatment Works", Journal of the Water Pollution Control Federation,vol.59,no.7,pp.670-678,1987.
- 6.楊廣苓,羅俊光,“利用吸附-熱脫附/氣相層析儀法分析石化廠區內外氣態碳氫污染物”,第十二屆空氣污染控制技術研討會論文集,第 107-112 頁,1995.
- 7.林曉菁,姚永貞,蔡俊鴻,“逸散源揮發性有機物之檢測維修系統評估”,第十二屆空氣污染控制技術研討會論文集, 第 35-42 頁,1995.
- 8.Melcer, H., J. P. Bell, D. J. Thompson, C.M. Yendt, J. Kemp, and P. Steel, "Modeling Volatile Organic Contaminant Fate in Wastewater Treatment Plants", Journal of Environmental Engineering,vol.120,no.3,pp.588-609,1994.
- 9.周明顯,許梅娟,中油公司高雄煉油總廠林園廠廢水脫臭研究,1995.
- 10.陳清涼,曾淑貞,陳琦瑜,樊汝麗,林園廠區臭味及 VOC 成份分析及調查,1995.
- 11.環保署,污染源排放特性與排放推估,空氣污染防治專責人員訓練教材,1996.
- 12.US EPA, Supplement D to Compilation of Air Pollutant Emission Factors(AP-42), Volume I, Fourth Edition,1991.