

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

地工止水膜之化學浸透性研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-039-001-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：中國醫藥大學職業安全與衛生系

計畫主持人：趙克平

計畫參與人員：林佳輝、楊雅婷

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 11 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

土工止水膜之化學浸透性研究

Study of Chemical Permeation through Geomembrane

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 92 - 2211 - E - 039 - 001

執行期間：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：趙克平 副教授

共同主持人：

計畫參與人員：林佳輝、楊雅婷

成果報告類型：精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中國醫藥大學 職業安全與衛生學系

中 華 民 國 93 年 9 月 1 日

摘要

我國一般廢棄物衛生掩埋場設置規範中，規定掩埋場需要設置黏土或土工止水膜(geomembrane)等襯底系統，以阻隔掩埋場滲出水污染到周圍環境。土工止水膜是不透水的非極性物質，但有機溶劑可能藉由擴散作用浸透(permeation)土工止水膜；尤其國內許多事業廢棄物亦利用掩埋方式處理，其滲出水中之有機溶劑成分，對於土工止水膜之化學浸透性影響將不容忽視。

本研究使用 ASTM F739 標準測試方法，探討垃圾滲出水中常含有的氯化碳氫化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烯及芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯、苯乙烯等有機溶劑，在高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)土工止水膜之浸透現象。結果顯示穩定浸透速率，分別與有機溶劑之分子量($r=0.668$, $p<0.001$)及亨利常數($r=0.622$, $p=0.001$)有顯著相關。同時，利用 Fick's Law 建立之質傳模式，得到有機溶劑在 HDPE 的擴散係數(diffusion coefficient)及溶解度(solubility)，可適當地模擬浸透試驗數據。

統計分析浸透試驗之擴散係數及溶解度，結果顯示其與有機溶劑的分子量和極性有顯著相關；並利用複迴歸分析，建立擴散係數及溶解度之經驗式。未來可利用此迴歸經驗式，預測有機溶劑在 HDPE 之擴散係數與溶解度，進而模擬垃圾滲出水的浸透濃度，以評估垃圾衛生掩埋場的污染潛勢。

關鍵字：土工止水膜、浸透、ASTM F739 標準測試方法、高密度聚乙烯、擴散係數、溶解度

Abstract

Experiments on the permeation of several chlorinated and aromatic hydrocarbons through high-density polyethylene (HDPE) geomembranes were conducted using the ASTM F-739 standard test method. The diffusion coefficients were estimated by a one-dimensional diffusion equation based on Fick's second law, and the solubilities of the solvents in HDPE were determined by the steady state permeation rates. The one-dimensional transient model was able to simulate the permeation concentrations and implied that equilibrium partition between organic solvent and HDPE geomembrane was not achieved during the initial permeation. The solubilities of organic solvents in the HDPE geomembranes obtained by immersion tests were not an appropriate boundary condition for permeation simulation. It was found that the diffusion coefficients and solubilities of organic solvents were significantly correlated to their molecular weights and polarity such as dipole moment and Henry's Law constant. The present work provides information on the extent of hydrocarbon

permeations in HDPE geomembranes as applied in hazardous waste landfills.

Keywords: high-density polyethylene (HDPE), geomembrane, permeation, diffusion coefficient, solubility, ASTM F-739

(Submitted to ASCE Journal of Environmental Engineering, EE/2004/023980)

研究背景

垃圾衛生掩埋場之阻水系統，扮演著相當重要的角色，其利用高分子聚合材料(polymer)之不透水布或滾壓之粘土層構成滲漏阻絕層，以阻隔垃圾滲出水污染周圍環境。美國環保署於 1970 年末期之研究指出，垃圾掩埋場阻水層若使用夯實黏土，其經有機液體滲流時，導水度將大為增大。因此，目前垃圾掩埋場已大量使用不透水布或稱地工止水膜，作為掩埋場的阻水設施。

地工止水膜(geomembrane)為一透水性非常低的非極性合成薄膜，常被使用於大地工程相關的阻水材料，以控制液體在結構物或系統裡之流動(ASTM D4833)。地工止水膜的主要材料包括聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、高分子氯普林橡膠(Neoprene)、氯磺化聚乙烯(Hypalon)及乙烯-丙烯橡膠(EPDM)等高分子聚合物，我國目前在垃圾衛生掩埋場常使用的地工止水膜，則主要為高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)。垃圾掩埋場使用之地工止水膜，其導水度一般大約在 10^{-10} cm/sec 以下，厚度介於 0.5~5.0 mm 之間，由於導水度低且由工廠控制品質生產製造，所以被廣泛的使用。

我國「一般廢棄物衛生掩埋場設置規範」中規定，選擇人工不透水布材料時應考慮其不透水性、抗張力、伸長率、撕裂力、耐老化性、抗穿性、就地性、耐候性、耐酸性、耐鹼性及耐腐蝕性等性質；以上特性大致上可分為物理性質(physical)、機械性質(mechanical)、耐久性質(endurance)與衰變性質(degradation)。地工止水膜為達到阻隔垃圾滲出水造成污染，其導水度須符合規範之要求，在 10^{-6} cm/sec 以下；但是垃圾組成成分複雜，其亦需考量滲出水是否會與所鋪設的地工止水膜產生化學作用，而浸透(permeation)地工止水膜。

國外研究報告發現，垃圾滲出水中可能含有苯、甲苯、乙基苯及苯乙烯等揮發性有機溶劑(volatile organic compounds, VOCs)及重金屬污染物，當其長時間接觸到地工止水膜，則可能因為壓力或濃度梯度，產生分子擴散作用，而浸透地工止水膜，造成掩埋場址之土壤或地下水污染。尤其國內許多事業廢棄物亦利用垃圾掩埋方式處理，其滲出水中之有機溶劑成分，對於地工止水膜化學浸透性的影響將不容忽視。

研究目的

本研究利用 ASTM F739 防護衣物浸透測試標準方法(Standard Test Method

for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact), 探討有機溶劑在高密度聚乙烯地工止水膜中之浸透行為；經由浸透實驗及質傳理論，以 Fick's Law 為基礎得到其擴散係數，並建立數學模式模擬實驗結果。

本研究主要研究目的包括：

- 使用 ASTM F739 浸透測試方法，測試有機溶劑對 HDPE 地工止水膜之浸透性；
- 利用 Fick's Law 探討有機溶劑在 HDPE 之擴散係數；
- 藉由實驗數據將所建立之擴散係數作模式測試；
- 利用複迴歸統計方法探討擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性，並建立其經驗模式(empirical model)。

研究方法

本研究使用 ASTM F739 浸透測試腔(Pesce Laboratories, Kennett Square, PA, USA), 其由兩個直徑為 51 mm 的腔室所組成，右側放置浸透之化學物質的腔室體積為 75 mL, 左側流通採集介質的腔室體積為 730 mL。裁好的地工止水膜，由兩個鐵氟龍三角板固定於兩腔室之間，其中地工止水膜一面接觸化學物質，另一面朝向採集介質。

實驗流程採用 ASTM F739 之密閉式路徑(closed-loop), 使用去離子水作為採集介質。流通測試腔左側之去離子水，由面積式浮子流量計(MS-10 No. FJW-121714-F, 欣原精機)與蠕動幫浦(MasterFlex® L/S®, Cole-Parmer, USA), 控制流量在 100 mL/min (ASTM 建議 50~150 mL/min)。去離子水由測試腔流出到血清瓶中，經由磁石均勻攪拌後，再連接到面積式浮子流量計及 T 字型取樣接頭，最後再連接至蠕動幫浦，整個密閉循環系統均由鐵弗龍管線連接，並置於 25±1 °C 恆溫箱中。

樣本於 T 字型採樣點，以氣密式注射針(gas-tight syringe, Hamilton, Cat. No. 21000-U, Supelco, USA)取樣 4.5 mL 至旋蓋式密封樣品瓶(Kimble, Mexico)後，將固相微萃取纖維(SPME fiber, 57300-U PDMS, Supelco, USA)浸入旋蓋式密封樣品瓶萃取二十分鐘，最後再將固相微萃取纖維置入氣相層析儀(GC, AutoSystem XL, Perkin Elmer, USA)與火焰離子偵測器(flame ionization detector), 經由熱脫附後，分析有機溶劑濃度。氣相層析儀之分析管柱(DB-5, J&W, USA)內徑 0.53 mm, 長度為 30 m, 溫度保持在 170 °C 且恆溫七分鐘。GC 注入口及偵測器的溫度分別為 200 °C 與 250 °C, 載流氣體氮氣的流速為 30 mL/min。樣本之 GC 檢量線的 r 值均大於 0.995, 並依據美國 ASTM 標準方法，測定各有機溶劑之偵測極限。

本研究所使用的有機溶劑包括芳香族碳氫化合物苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙基苯(Ethyl benzene)、苯乙烯(Styrene)及氯化碳氫化合物二氯甲烷

(Dichloromethane)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)、三氯甲烷(Chloroform)、三氯乙烯(Trichloroethylene)，國外文獻指出其均為垃圾滲出水中常見的有機溶劑(Sangam and Rowe 2001)。本實驗所使用之地工止水膜，為國內惠光公司生產的平滑型高密度聚乙烯不透水布(Huitex®HD050)，其厚度為 0.50 ± 0.05 mm。

浸透試驗之數學模擬

當 VOC 浸透聚合物時，VOC 濃度 C_z 在厚度方向 Z 之一維擴散微分方程式如下：

$$\frac{\partial C_z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_z}{\partial Z^2} \quad Eq.1$$

對於厚度 L 之地工止水膜，依據實驗條件可合理假設在接觸有機溶劑之 HDPE 表面，其濃度為有機溶劑之溶解度 S ，因此 Eq.1 之邊界及初始條件如下：

$$\begin{aligned} B.C. \quad & \begin{cases} C_z(0,t) = S & t > 0 \\ C_z(L,t) = 0 & t > 0 \end{cases} \\ I.C. \quad & C_z(Z,0) = 0 \end{aligned}$$

利用偏微分方程式解析技巧得到 Eq.1 之解如下式：

$$C_z(Z,t) = S \left(1 - \frac{Z}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2S}{n\pi} \exp \left(-D \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 t \right) \sin \left(n\pi \frac{Z}{L} \right) \quad Eq.2$$

針對本研究浸透試驗模型之去離子水採集介質體積 V (730 mL)，所建立的質量平衡式為：

$$V \left(\frac{dC}{dt} \right) = -AD \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{Z=L} = -ADf(t) \quad Eq.3$$

式中 A 為隔膜測試腔中，HDPE 接觸到有機溶劑之面積 (20.40 cm^2)； $f(t) = \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{Z=L}$ 。因採集介質之背景濃度為零，所以 Eq.3 之初始條件 $C(0)=0$ ；進而得到採集介質中，有機溶劑的濃度如下式：

$$C = -\frac{AD}{V} \int f(t) dt + C^* \quad Eq.4$$

式中積分常數 C^* 可利用初始條件 $C(0)=0$ 決定。

結論

綜合本研究之結果可獲致以下之結論：

- 穩定浸透速率與八個有機溶劑的分子量($r=0.668$, $p<0.001$)及亨利常數($r=0.622$, $p=0.001$)有顯著相關性。
- 芳香族碳氫化合物的擴散係數與分子量有良好的負相關性($r=-0.592$, $p<0.05$)，而氯化碳氫化合物的擴散係數與分子量也有良好的正相關性($r=0.576$, $p<0.05$)，有機溶劑在 HDPE 之擴散作用將受到其分子大小及結構之影響。
- 八個有機溶劑之溶解度 S 與其偶極距和亨利常數的相關性較佳，有機溶劑的極性將決定其在 HDPE 之溶解度。
- 依據 Fick's Law 得到之擴散係數 D 及邊界條件溶解度 S ，可適當地利用 Eq.4 模擬浸透實驗數據，但是對於極性較大之有機溶劑，其在 HDPE 吸附及脫附作用，將明顯影響浸透破出階段之模擬結果。
- 利用浸入試驗所決定之溶解度，不能作為 Fick's Law 浸透擴散數學模式的邊界條件；換言之，ASTM F739 浸透試驗之條件較符合垃圾掩埋場滲出水，浸透 HDPE 土工止水膜之模擬狀況。
- 本研究將所求出之擴散係數 D 及溶解度 S 與有機溶劑物化性質進行多變項迴歸分析，對於 95%信賴區間，以逐步迴歸分析，結果如 Eq.5 所示，氯化碳氫化合物擴散係數迴歸式包含有機溶劑的亨利常數 H 、分子量 MW 及辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ ($r=1.000$, $p<0.05$)。

$$D=10^{11.539} H^{0.204} MW^{-10.007} \text{Log } K_{ow}^{6.591} \quad \text{Eq.5}$$

芳香族碳氫化合物之擴散係數 D 的迴歸式，如 Eq. 6 所示包含有機溶劑之水溶解度 WS 、辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ 及莫耳體積 MV ($r=0.996$, $p<0.05$)

$$D=10^{13.648} WS^{-0.06} \text{Log } K_{ow}^{8.64} MV^{12.196} \quad \text{Eq.6}$$

- 氯化碳氫化合物之溶解度 S 的迴歸式包含有機溶劑之偶極距 DM 、水溶解度 WS 及黏滯係數 VIS ，並表示成下式($r=0.995$, $p<0.05$)：

$$S = 10^{-4.85} DM^{-3.821} WS^{0.872} VIS^{0.651} \quad \text{Eq.7}$$

芳香族碳氫化合物之溶解度 S 的複迴歸結果如下式，只包含有機溶劑之亨利常數 H ($r=0.983$, $p<0.05$)：

$$S = 10^{-0.193} H^{0.97} \quad \text{Eq.8}$$

- 未來可利用迴歸經驗式，估算其他有機溶劑的擴散係數及溶解度，然後模擬其浸透 HDPE 之濃度，因此建立擴散係數及溶解度之經驗式具有實質之應用性。

參考文獻

- American Society for Testing and Materials (1996). "Resistance of protective clothing materials to permeation by liquids or gases under conditions of continuous contact (ASTM F739-96)." Philadelphia, PA.
- Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1999). "Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquid." *Journal of Hazardous Materials B*: 64, 251-262.
- Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1998). "Chemical compatibility study of geomembranes -sorption/desorption, diffusion and swelling phenomena." *Journal of Hazardous Materials*, 60, 175-203.
- Aminabhavi, Tejraj M., Munnolli, R.S., and Ortego, J. Dale (1996). "Molecular migration of some industrial solvents into fluoropolymer membranes" *Waste Management*, 16(4), 277-287.
- Britton, L.N., Ashman, R.B., Aminabhavi, Tejraj M., and Cassidy, P.E. (1989). "Permeation and diffusion of environmental pollutants through flexible polymers." *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 227-236.
- Chao, Keh-Ping, Lee, Pak-Hing, and Wu, Min-Jet (2003). "Organic Solvents Permeation through Protective Nitrile Gloves." *Journal of Hazardous Materials*, 99(2), 191-201.
- Crank, J. (1975). "*The mathematics of diffusion.*" Oxford Clarendon Press.
- Haxo, Henry E., and Lahey, Thomas P. (1988). "Transport of dissolved organics from dilute aqueous solutions through flexible membrane liners." *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 5(4), 275-294.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C. (1994). "*Hazardous Waste Management.*" McGraw-Hill Inc., New York, NY.
- Lide, David R. (1994). "*Handbook of Chemistry and Physics.*" CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). "Transport of organic compounds in thermoplastic geomembranes. I: mathematical model." *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122 (9), 800-806.
- Park, J.K., and Nibras, M. (1993). "Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes." *Water Environmental Research*, 65, 227-237.
- Prasad, T.V., Brown, K.W., and Thomas, J.C. (1994). "Diffusion coefficients of organics in high density polyethylene (HDPE)." *Waste Management and Research*, 12, 61-71.
- Sangam, Henri P., and Rowe, R. Kerry (2001). "Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes." *Geotextiles and Geomembranes*, 19,

329-357.

- Vahdat, Nader (1991). "Estimation of diffusion coefficient for solute-polymer systems." *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3165-3171.
- Vahdat, Nader, and Sullivan, Victor D. (2001). "Estimation of permeation rate of chemicals through elastometric materials." *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1265-1272.
- Vergnaud, J.M. (1991), "*Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications.*" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Zellers, E.T. (1993). "Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. Modeling the solubility of organic solvents in viton gloves." *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 513-530.