



廢水物化處理技術彙編

經濟部工業局 編印

廢水物化處理技術彙編

編撰：陳見財、陳志銘、莊敏芳

經濟部工業局 編印
中華民國九十三年六月

序

工業污染防治季刊自民國 71 年發行以來，承蒙國內、外專家學者及相關環保人士不吝惠賜鉅著，與各界人士分享寶貴經驗與實務，深受各界好評。有鑑於同類論著分散於各期季刊中，參閱不易，因此匯編成冊，期能提供各界更方便收藏與參閱。

廢水物化處理技術為業界最常應用之廢水處理方法，本局匯集了二十餘年來發表於工業污染防治季刊之廢水物化處理技術相關論著，摘選 25 篇較為業界廣泛適用之技術文稿，內容如有疏漏之處，尚其各界先進不吝指正為幸。

經濟部工業局 謹識

中華民國九十三年六月

廢水物化處理技術彙編

	作者	期別	頁數
1 簡介 API, PPI, CPI 除油設備-----	劉恆昌	2	1
2 膠凝系統混合效應之探討-----	薛少俊	8	9
3 各種混凝沉降槽之設計理論及實務-----	阮國棟	10	23
4 pH 控制系統之探討-----	李育錡	10	33
5 廢水中各種酚類(phenols)去除之理論與實務-----	阮國棟	11	39
6 廢水處理廠操作管理-油脂截留器、流量調整槽-----	歐陽崎暉	12	55
7 廢水處理廠操作管理-污泥濃縮-----	歐陽崎暉	16	65
8 均勻槽之設計理論及工程實務-----	阮國棟	13	85
9 污水中磷酸鹽之祛除-----	鄭清宗	14	107
10 廢水中銅之去除理論與實務-----	阮國棟	17	115
11 以逆滲透法處理廢水之影響因素-----	李俊德等	20	131
12 COD 廢液之處理-----	鄭育麟	23	143
13 電鍍廢水化學沉降處理法之比較-----	曾迪華	24	153
14 以逆滲透法處理廢水濃度極化現象及基本輸送模式之探討-----	李俊德等	24	169
15 以逆滲透法處理酸性電鍍廢水—各項操作變數之研究-----	李文智等	29	179
16 氟化物之污染特性及處理技術-----	阮國棟	29	203
17 廢水中氯對逆滲透膜之影響機制探討-----	李文智等	29	215
18 油脂之污染特性及處理技術-----	阮國棟	30	227
19 氧化還原電位(ORP) 於在廢水處理系統之應用-----	余瑞芳等	53	245
20 光催化處理程序-----	謝永旭	56	257
21 Fenton 法之原理與應用-----	張芳淑等	56	277
22 UV/H ₂ O ₂ 氧化程序於水處理之應用-----	曾迪華等	56	291
23 紫外線／臭氧氧化程序在廢水處理上之應用-----	顧 洋	56	335
24 以超音波／過氧化氫法處理石化廢水之可行性研究-----	林志高等	66	349
25 生物薄膜與逆滲透程序應用於 TFT-LCD 製程廢水處理與回收再利用-----	陳廷光等	89	367

簡介 API, PPI, CPI 除油設備

劉 恒 昌*

一、前 言

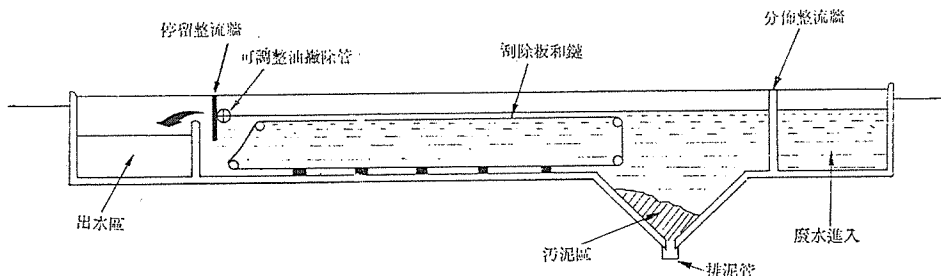
本文旨在介紹三種利用重力式分離浮油 (free oil) 的設備：美國石油協會之重力式分離器 (API American Petroleum Institute)、平板平行傾斜板 (PPI, Parallel Plate Interceptor)、浪板平行傾斜板 (CPI, Corrugated Plate Interceptor)。此三種設備主要在處理礦物油 (Mineral-oil)，尤其是煉油廠的浮油廢水。

油在廢水中存在之形式，最簡單可分為浮油 (free oil) 及乳化油 (emulsion) 兩種，浮油之處理較簡單，一般可用重力分離式或浮除法⁽¹⁾ (flotation)。而重力分離式也僅能用來處理浮油⁽²⁾⁽³⁾，若為乳化油，則重力分離式的效果不好⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾，因此重力分離式僅能當做是一種預處理⁽³⁾，其功用僅在節省後面處理單元之費用及負荷而已。例如，以空氣浮除法處理含油廢水，重力分離式可以節省浮除法中所需之空氣量及化學藥品之加藥量⁽⁶⁾。

二、構 造 與 功 能

以重力分離式處理浮油已有多多年之歷史，但經改良而頗具效果的重力分離式却是近二十年的事。

早在1929年美國石油協會 (American Petroleum Institute) 即著手於油污染之工作⁽⁷⁾，於1930年出了第一版 “Manual on Disposal of Refinery Wastes” 一書⁽²⁾，且一直有新版問世⁽⁸⁾。其中提到處理浮油之方法是採用重力式，根據比重差 (Gravity Differential) 的原理，將油、懸浮固體物 (S.S.)、水分離，其影響去除率的因素中，溢流率為最重要。池中除整流牆 (Baffle)，刮除設備 (Skimming Devices) 外，無其他主要設備，水流方向為水平流，因這種方法是美國石油協會提出，故將此種設備命名為 API，其縱斷面圖如圖一。API 對油粒徑大於 150μ 者可完全去除⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

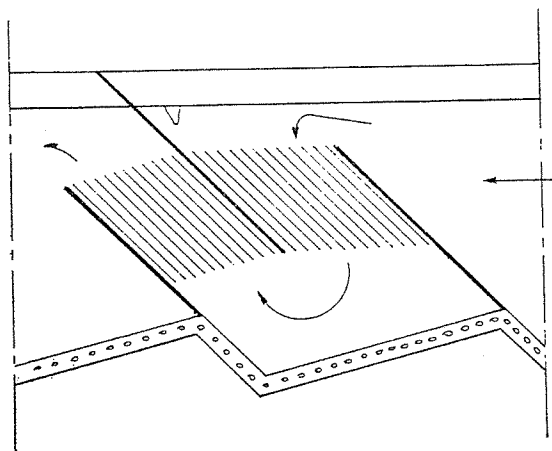


圖一、API 之縱斷面圖

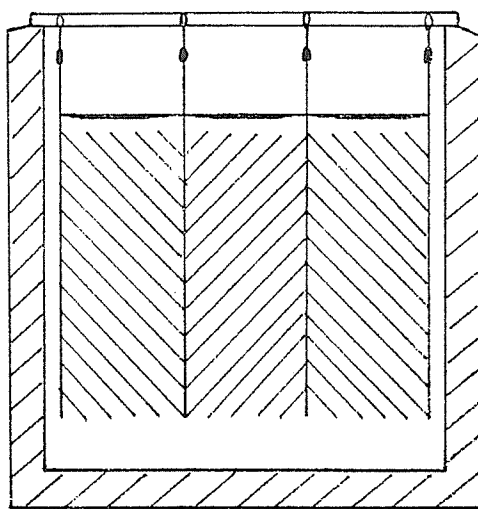
* 中興顧問社工程師

由於 API 對較小油粒徑的去除效果不好，所以 Brunsmann Cornelissen 和 Eilers 在 1962 年研究發展出平板平行傾斜板 (PPI)⁽¹⁰⁾，他們認為在 API 中，影響去除率的因素既以溢流率最為重要，於是從減少溢流率著手改進，將平行斜板加入 API 中，增加表面積（增加的是板的水平投影面積和）。如此，不僅可增加表面積，且廢水經過斜板間時會造成水力磨擦，提高了分佈 (Distribution) 效果，可省去入口處特殊的分佈設備，且因水力半徑比 API 的水力半徑小很多，所以雷諾數 (Reynold Number) 與福祿數 (Froude Number) 下降，減少了亂流及短流的程度⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。

Brunsmann 等人所提出的 PPI 有兩種系統 (System)：A 系統 (System A)，又稱為橫向板 (Transverse Plates)，如圖二，與 B 系統 (System B)，又稱為縱向板 (Longitudinal Plates)，如圖三。



圖二 A 系統的縱斷面圖



圖三 B 系統的橫斷面圖

A 系統是由一組或多組板所組成，與池的長方向夾 45° 角，板與板間的距離為 $1''$ (2.54 cm)，水流之方向被組與組間之延長板 (Extended Baffle) 所控制，而做上下之流動，斜板固定於池底。

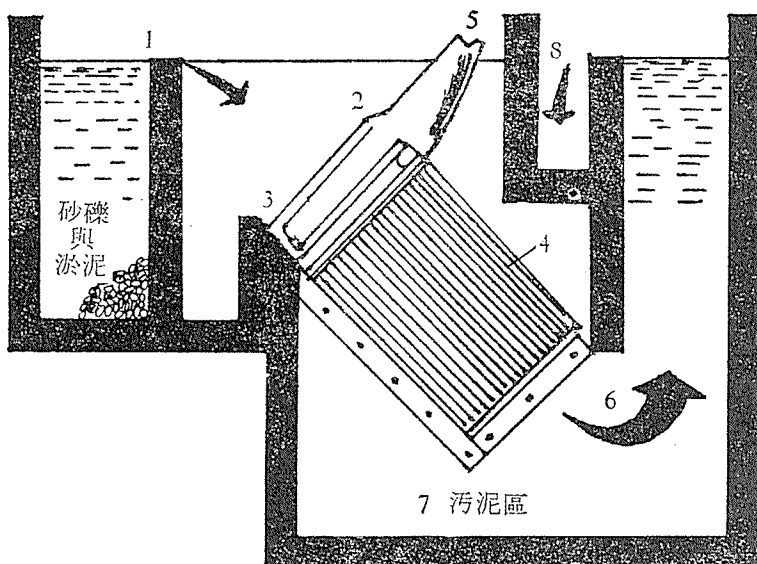
B 系統是由一組平行於池長方向的板組成，板與水平夾 45° 角，板間距為 $4''$ (10 cm)，水流方向不變，為水平流，板清洗時可以拿起來。

PPI 中，油上升聚集在板的下面 (Underneath)，然後順著斜板往上升且一路形成較大的油粒而達水面，再以撇除設備將之去除，比重大於水的物質聚集在板的上面 (Top of The Plate)，而順著斜板往下滑到池底被去除。

A 系統與 B 系統的油去除率差不多⁽¹¹⁾，對油粒徑大於 90μ 者皆可去除， $60\mu \sim 90\mu$ 之油粒徑去除率約為 93%， $30 \sim 60\mu$ 之油粒徑去除率約為 80%⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

在 PPI 發展出後沒多久，Gray 在 1970 年，Farrell 和 Gray 在 1972 年繼續發表了浪板平行傾斜板 (CPI)⁽¹²⁾⁽¹³⁾，其剖面圖如圖四。

- 1.可調整堰
- 2.分佈整流牆
- 3.上方導水設備
- 4.浪板傾斜板
- 5.油撇除設備
- 6.下方導水設備
- 7.污泥區
- 8.出水區



圖四 CPI 之剖面圖

CPI 是根據 PPI 做了一些改良，僅是將 PPI 中之平板換成浪板而已，其板與水平夾 45° 角。水流為向下流，含油廢水進入處理單元後，首先從可調整堰 1 溢流，通過分佈整流牆 2，然後從導水設備 3 進入浪板 4，其中導水設備 (gutter) 是在防止已被分離油的再進入 (re-entrainment) 現象，被分離的油經過一個寧靜區而到達撇除設備 5，比重大於水的物質通過下面之導水設備 6 而到達污泥區 7，處理過的水從出水區 8 流出。

CPI 優點為增大安置之彈性，節省了安置費用⁽¹¹⁾，及增大接觸表面積⁽⁹⁾。對油粒徑之去除，大於 60μ 之油粒徑可完全去除， $20\mu\sim40\mu$ 之油粒徑去除率為 91%， $0\sim20\mu$ 之油粒徑去除率為 63%⁽⁹⁾。

三、原 理

(-)Stoke's Law

以重力分離式來處理浮油廢水，不僅可除去浮油，亦可兼除懸浮固體物 (S.S.)，其理論主要是根據油、S.S. 與所在介質（大多為水）之比重差，比重差愈大時，油或 S.S. 與水愈易分離，油上升（或 S.S. 下降）之速度也愈快，此間所提到的理論是 Stoke's Law。

一顆粒在一靜止的液體中自由的移動，最主要是靠重力，當它上升或下降的阻力與它在液體中之重量相等時，其上升或下降之速度會成為一定值，也就是說加速度因阻力之關係，而最後成為零，此時之速度稱為終端速度 (Terminal Velocity)。

本研究所討論為比重小於水的顆粒（如：油）之終端速度，至於比重大於水的顆粒（如：S.S.），祇要 S.S. 與水的比重差等於油與水的比重差時，S.S. 的沉降速度應與油的上升速度，大小相等，方向相反。

油在水中所受阻力的一般公式 (General Equation)，首先由 Newton 提出⁽¹⁰⁾。

$$D_f = CA \left(\frac{\rho_w V^2}{2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

其中 D_f ：油粒在水中所受之阻力，達因 (Dynes)。

C ：牽引係數 (Coefficient of drag)，為無因次。

A ：油粒之投影面積， cm^2

ρ_w ：水密度， g/cm^3

V ：油粒在水中之終端速度， cm/sec 。

而油在水中之重量為：

$$W = \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) (\rho_w - \rho_o) g \dots\dots\dots (2)$$

其中 W ：油粒在水中之重量，達因 (Dynes)

D ：油粒直徑， cm 。

ρ_o ：油粒密度， g/cm^3 。

g ：重力加速度， 981 cm/sec^2 。

(1)式與(2)式相等，所以

$$CA \left(\frac{\rho_w V^2}{2} \right) = \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) (\rho_w - \rho_o) g \dots\dots\dots (3)$$

又設油粒為一球體，所以

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \dots\dots\dots (4)$$

將(4)式代入(3)式，得

$$V = \sqrt{\left(\frac{4D}{3} \right) \left[\frac{(\rho_w - \rho_o)g}{C\rho_w} \right]} \dots\dots\dots (5)$$

當雷諾數 $Re < 0.5$ 時，

$$C = \frac{24}{Re} = \frac{24\mu}{VD\rho_w} \dots\dots\dots (6)$$

將(6)式代入(5)式，可得到油粒之上升速度

$$V = \frac{g}{18} (\rho_w - \rho_o) \frac{D^2}{\mu} \dots\dots\dots (7)$$

其中 μ ：水之粘滯性， g/cm-sec 。(Poise)

(7)式即為 Stoke's Law。

吾人計算油粒在水中之上升速度即依 Stoke's Law，但須 $Re < 0.5$ 。

(二)PPI 及 CPI 的原理：

PPI 及 CPI 的原理除了 Stoke's Law 外，尚有有關傾斜板之原理，其導源於 A.E. Boycott 發現的傾斜板沈澱池原理，他發現試驗管中之血液，如把管傾斜，則可加快紅血球之沉降速度⁽¹⁵⁾。

水深 H 之分離池，油粒上升到池面所需之時間為 $\frac{H}{V}$ ， V 為油粒上升速度，設置有傾斜板時

，上升距離減為 h ，理想情況下，上升效率可增加 $\frac{H}{h}$ 倍，設置傾斜板可減短上升距離，增加有效池表面積，減低溢流率。換句話說，即相對提高了油粒的上升速度，這是設置傾斜板之原理所在。

(三) 傾斜板之角度問題：

當板為水平時，油粒上升接觸到板的下面 (Underneath) 後，會以平衡之接觸角 (Contact Angle) 呈停止狀態不動，但當板傾斜時，浮力將作用在油粒上，當傾斜角度夠時，浮力將克服油粒在板上之粘附力而使油粒上升⁽⁷⁾。這就是板不採用水平放置的原因。至於傾斜之角度，Thipsnwan 在 1976 年提出的研究，顯示 45° 時，效果最好⁽⁹⁾。而一般也都採用 45° 角⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

四、影響油去除率的因素

影響油去除率之因素有：溢流率 (Overflow Rate)，入流油濃度，pH 及溫度，其中溢流率及入流油濃度為設計分離池之依據，而 pH 及溫度的效應主要在提高出水水質，使出流油濃度降低。

(一) 一般油去除率隨溢流率之增加而減少：

溢流率愈大，在池表面積固定下，亦即表示流量愈大，則理論停留時間愈短，而入流油濃度固定，則油粒上升之速度亦固定，即上升之時間固定。上升所需時間小於理論停留時間之油粒可被去除，當理論停留時間變小時，油粒上升時間小於理論停留時間之機會變小，被去除之機會也變小，因此在溢流率愈大時，油去除率愈小。

(二) 一般油去除率隨入流油濃度之增加而增加：

當入流油濃度增加時，油粒聚合之機會增大，而使油粒變大，加快了上升速度，因而增加了油去除率。

(三) 一般油去除率隨含大顆粒之油粒增加而增加：

當入流油濃度相同時，含大顆粒之油粒多者，其上升速度快，因此去除率會增加。

(四) 一般去除率在 pH 為中性 (pH=6.5~7.5) 時最低，當 pH 愈低或 pH 愈高時，油去除率亦愈高：

但在 $\text{pH} > 9$ 時，水呈淡黃色，輕微混濁，形成 OH^- 污泥 (Hydroxide sludge)，不易沉澱，所以 pH 在極低 ($\text{pH} \approx 1$) 時與 pH 在極高 ($\text{pH} \approx 12$) 時之情形下，對油之去除率，前者高於後者。

(五) 一般油去除率隨溫度之上升而增加：

當溫度增加時，會破壞圍在油粒四周的膜 (film)，減少了油的比重，油粒與水之比重差增大，加快了上升速度，所以油去除率也隨之上升。

從另一角度看，當溫度升高時，水的粘滯性 (viscosity) 會下降，這也增加了油的上升速度

(Stoke's law)，增加了油之去除率，但水之粘滯性下降時，會產生較高的雷諾數 (Reynold Number)，不過由於 PPI 與 CPI 有斜板的功用，因此仍能維持在層流 (Laminar flow) 狀態下。換言之，在 API 中因溫度之上升而增加之去除率有限，而 PPI 與 CPI 有顯著之增加。

一般若要使油去除率有顯著的增加，溫度應控制在 40°C 以上。

(六)一般上升之浮油，其溢流量對去除率無影響：

因此浮上的油可以不必馬上溢流 (溢流量為零)，等到達一厚度時再將之溢流或刮除，如此得到的回收浮油亦較純。

(七)加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ， FeCl_3 混凝劑後對油去除無助益：

加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 FeCl_3 後，油粒徑雖會增大，從油粒徑愈大，上升速度愈快的觀點來看是有利的，但却會造成很高的濁度。加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 後所形成之膠羽 (floc) 小且分散，因而大大影響了油上升速度，以致於油去除率有時反而比不加混凝劑者差。加入 FeCl_3 後，所形成之膠羽大且結實，沉降速度快，油粒的上升速度雖會受影響，但大部分被膠羽帶下，而不浮上，因此油去除率比不加混凝劑者略高。

所以以 PPI 或 CPI 來處理浮油廢水，於其前面加入混凝劑是一不智之舉，若加了混凝劑，則後面之處理單元應改為空氣浮除法 (Air Flotation)。

五、API, PPI, CPI 之比較

(一)去除率方面：

API 效果最差，PPI 與 CPI 因加了斜板，所以效果大增，PPI 或 CPI 在油去除率上約比 API 高出 30~50%。在溢流率相同之情況下，PPI 及 CPI 的油去除率相近 (因 CPI 的浪板僅增加接觸表面積，並不增加水平投影面積，平板與浪板尺寸一樣時，其水平投影面積是一樣的，即溢流率一樣)。

(二)佔地方面：

同樣的表面積，API 的溢流率比 PPI, CPI 大，因為 PPI, CPI 加有斜板，增加表面積之故。所以若要得到相同之溢流率 (可說成去除率)，則 API 所需之用地面積最大，PPI 與 CPI 較小。

PPI 在安裝上因板是一塊接一塊排列，緊而密，而 CPI 在安裝上皆為獨立之單元 (多為一組板為一單元)，因此在佔地面積上，PPI 比 CPI 略小。CPI 在安排上較不受地形限制，較具彈性，而 PPI 在安排上須在一長直線上，較不具彈性，所以在分期擴建之計劃上，以 CPI 為宜。但若地形為狹長形時，以 PPI 為宜。

六、結 語

(一)因為對油去除率，PPI, CPI 比 API 多出約 30~50%，又 API 通常所需之面積大，所以 API 已漸漸被淘汰掉。

(二)因為油粒徑的大小對油去除率有很大的影響，所以設計 PPI 或 CPI 時，除了要考慮溢流率外，應對欲處理之浮油廢水做粒徑觀察，以供為設計參考之用。

(三)實地建廠操作時，入流水以重力式者為佳，不要使用抽水機⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾，以免產生油之乳化現象，減低 PPI 或 CPI 之處理效用，若要用抽水機，則應儘量使用剪力低的抽水機，如 (Positive Displacement Pump)⁽⁵⁾⁽⁶⁾，如以重力式流入時，廢水於管中之速度不可大於 3 ft/sec⁽¹¹⁾。

(四)PPI 或 CPI 之池深愈深愈好，因板可較長，增加有效池表面積，一般池寬與池深比為 1:2⁽¹³⁾，而 API 一般池寬與池深比為 (2~3.3):1⁽⁶⁾。

(五)以 PPI 或 CPI 處理後之出流油濃度一般仍不能達到排放標準，若欲達到標準，須更進一步處理，PPI 或 CPI 一般僅能做為一種預處理⁽³⁾，其後面可加上其他單元，以提高出水水質，其他單元有下列幾種⁽¹²⁾。

(A)砂濾 (Sand Filter)。

(B)乾草過濾 (Hay Filter)。

(C)聚合床 (Coalescing Bed)。

(D)真空預附過濾 (Vacuum Pre-coat Filter)。

(E)化學混凝、膠凝、沈澱、過濾。

(六)分離之浮油，其回收方式是先將之刮除到 PPI 池或 CPI 池旁之一個儲存槽及分離油與水之設備，然後將得到之純油送回製造程序中，水則排入 PPI 或 CPI 中再處理。

刮除浮油之設備有⁽¹⁶⁾：

(A)可旋轉有細溝的管 (Rotatable Slitted Pipe)。

(B)旋轉滾輪 (Revolving Roll)。

(C)轉動帶 (Belt)。

(D)刮除板 (Flight Scrapers)。

(E)浮水式抽水機 (Floating Pump)。

其中(A)、(E)所回收之油中含水量達80%~90%，(B)、(C)所回收之油中含水量為5%~10%，用浮水式抽水機抽浮油會增加分離純油與水之困難，因此通常僅用於大量浮油（可處理500加侖/分）時。

刮除掉之浮油中含有水份，不能送回製造程序中再使用，所以將之先導入第一個坑 (pit)，使油浮上，流到第二個坑後再送到儲存槽做進一步的回收⁽¹¹⁾，而第一個坑中的水可流回 PPI 或 CPI 中處理，儲存槽一般可用加熱法使油更易上浮，然後將上浮的油以抽水機抽送到製造程序中再使用⁽¹⁷⁾。

也有將刮除掉之浮油送到池旁之分離設備，以離心方式，利用油、水比重差之原理將油、水分開⁽¹⁸⁾，然後將分開之純油抽到製造程序中再使用。

參考資料

- (1) 高肇藩「水污染防治」p. 13-128。
- (2) H. F. Elkin & W. E. Soden., "Gravity Separation of Oil". *Sewage and Industrial Wastes*, 26, 7, p. 854, July (1954).
- (3) Mriganka M. Ghosh and William P. Brown., "Oil Removal by Carbon-Metal Granular Beds." *Jour. WPCF*, 47, 8, p. 2101 (1975).
- (4) Willem Rudolfs., "Industrial Wastes." Reinhold Publishing Corporation, p. 429 (1954).
- (5) R. N. Giles, F. W. Scheineman, C. T. Nicholson, and R. J. Austin., "Industrial Wastes." *Sewage and Industrial Wastes*, 23, 3, p. 281, March (1951).
- (6) Richard B. Tabakin, Richard Trattner & Paul N. Cheremisinoff., "Oil/Water Separation Technology: The Options Available Part 2." *Water & Sewage Works*, p. 72, August (1978).
- (7) Robert E. Sparks and I. D. Stafford., "Continuous Breaking of Emulsions by Coalescence on Supported Liquid Films. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Part 2, Purdue University, May 5, 6, and 7 (1970).
- (8) American Petroleum Institute., "Manual of Disposal Refinery Wastes." p. 5-3 (1969).
- (9) N. C. Thank & Thipsuwan., "Oil Separation from Oily Wastewater by Inclined Plates." *Asian Institute of Technology*, p. 553, 21-25 Feb. (1978).
- (10) J. J. Brunsmann, J. Cornelissen, and H. Eilers., "Improved Oil Separation in Gravity Separators." *Jour. WPCF*, 14, 1, p. 44 (1962).
- (11) A. W. W. Kirby, B. A., B. Sc., "The Separation of Petroleum Oils from Aqueous Effluent." *The Chem. Eng. CE* 76, April (1964).
- (12) T. W. Gray., "Oil-Water Separation in Pollution Control." *Effluent and Water Treatment Jour.*, p. 207, April (1970).
- (13) F. C. Farrell and T. W. Gray., "The Corrugated Plate Interceptor." *Effluent and Water Treatment Jour.*, p. 469, Sep. (1972).
- (14) Richard B. Tabakin, Richard Trattner & Paul N. Cheremisinoff., "Oil/Water Separation Technology: The Options Available Part 1." *Water & Sewage Works* p. 74, July (1978).
- (15) 高肇藩「衛生工程給水篇(二)」p. 394.
- (16) "Environmental Engineer's Handbook." Chilton Book Company, Radnor, Pennsylvania Vol. 1. Water Pollution, p. 759-p. 762. (1974).
- (17) A. A. Wigren and F. C. Burton., "Refinery Waste water Control." *Jour. WPCF* 44, 1, P. 117 (1972).
- (18) J. S. Franklin, MIM ech E, M. Inst WPC., "Oil Reclamation-an Assessment of Current Techniquess." *Effluent and Water Treatment Jour.*, p. 665, Oct. (1973).

膠凝系統混合效應之探討

薛 少 俊*

壹、前 言

膠凝 (Flocculation) 在廢水處理程序中之所有單元操作裏佔有一極重要的地位，一般包括膠凝的單元操作有沉降 (Sedimentation)、浮選 (Flotation)、過濾 (Filtration)、氧化還原、中和 (Neutralization)。大多數廢水處理污染物成份如臭味、濁度 (Turbidity)、色度、懸浮固體、pH 值、金屬、有機物及油類等均係在混合槽中進行，同時藉着膠凝的重要單元——機械攪拌——來加速運送操作。對於這些污染物成份的處置，如不能適當地選擇和設計混合系統相配合，將導致膠凝區域非常匱乏，而造成膠凝器 (Flocculator) 內不同區域之性質的差別^{4, (11-14)}。雖然膠凝器 (Flocculator) 具有機械性的本質，也無法達到操作自如的目標。

有關膠凝槽的設計分成兩方面，即濁度 (Turbidity) 和沉降速率 (Settling rate)。沉降速率特別着重於決定稠厚器和澄清器的容量，且必須緊密控制來達成最適化操作條件。對於決定沉降速率的直接方法，是在混合槽中測定膠凝混合時間 (Flocculation mixing time)，而濁度則提供了膠凝程序整個效率的指針。另外影響膠凝作用的因素有很多，除了與廢水性質——pH 值、溫度有關外，常依膠凝劑種類和加入量、水中粒子、攪拌方法與膠凝時間，及攪拌器和混凝槽的相關幾何性等而定；要將上述因素從理論解析得一理論模式 (Empirical model) 很難，多由實驗數據中推算一實驗模式來作為膠凝槽設計放大之依據。

本文綜合學者^(5,7,8,9) 先導工廠研究的成果，提供一系列有關變數及效應，以作為膠凝槽設計放大之參考。

貳、理論解析與討論

混凝速率 dN/dt 可由單位時間內膠羽 (floc) 粒子接觸數而定⁽⁵⁾，表之如下

$$dN/dt = \xi(1/6)N_1N_2G(d_1+d_2)^3 \quad (1)$$

其中 dN/dt ：每單位時間體積內碰撞數。

N_1, N_2 ：數量密度。

G ：曝露於流體內粒子速度梯度或剪切速率。

ξ ：碰撞效率。

若流動型態不受混合條件影響，平均速度梯度 G 與單位體積功率消耗 (P_v)、流體黏度 (μ) 有關，可取代 $G^{(7)}$

$$G\alpha\bar{G} = (P_v/\mu)^{1/2} \quad (2)$$

* 聯勤二〇二廠化學工程師

而 $d_1 < d_2$ 及濁度只受小粒子影響，碰撞速率化為

$$dN/dt = -dN_1/dt = \xi(N_2/6)\bar{G}d_2^3N_1 \quad (3)$$

式(3)最初條件為

$$N_1 = N_{10}, \quad t = 0 \text{ 時}$$

如 $\bar{G}$ 、 N_2 及 d_2 與 N_1 、 t 無關，式(3)積分之

$$N_1/N_{10} = \exp(-\xi\bar{G}t\bar{c}/\pi) \quad (4)$$

其中 $\bar{C}$ ：膠羽體積濃度， $\pi d_2^3 N_2/6$

由於膠羽濃度可假設直接與較小粒子數 N_1 成正比，可得

$$C_1/C_0 = \frac{N_1}{N_{10}} = \exp(-\xi\bar{G}t\bar{c}/\pi) \quad (5)$$

其中體積濃度 $\bar{C}$ 可依混合情形而定，即 $\bar{G}$ 和 t ⁽⁷⁾

另外膠凝作用亦受剪切應力的影響⁽⁸⁾，由於剪切速率凝聚後，具有破壞羽粒子的本質。剪切應力與 $\bar{G}$ 有不同的關係式

$$\text{剪切應力} = \sqrt{(P/V)(\mu)} \quad (6)$$

Oldshue et. al.⁽⁹⁾指出，在混合槽中剪切速率的分佈，有一巨視規模之剪切速率操作於分開粒子間平均速度上，而且微視規模速率因湍流突變，與突變剪切速率有關。在混合槽中有四個區域必須考慮巨視規模和微視規模剪切速率：(1)攪拌器最大剪切速率區域，(2)攪拌器平均剪切速率區域，(3)混合槽平均剪切速率區域，和(4)混合槽最小剪切速率區域。巨視規模發生於影響比 200μ 稍大的粒子，微視規模似乎影響比 100μ 小的粒子。

為了瞭解膠凝混合，在於決定工廠操作的最適化條件，及可依賴和重現性的發展。基於膠凝劑添加方法、混合時間、超混合效應、膠凝劑初濃度、膠凝劑量、攪拌強度，對濁度和沉降速率的影響，分別討論如下。

一、膠凝劑添加法之影響

Keys et. al.⁽⁵⁾ 以 PAA(Polyacrylamide) 為膠凝劑，於標準攪拌槽膠凝含黏土之廢水，在固定混合時間和最終膠凝劑量下，測得快速添加數愈大時，除濁效果愈佳，沉降速率愈高，如圖一所示。

二、混合時間之影響

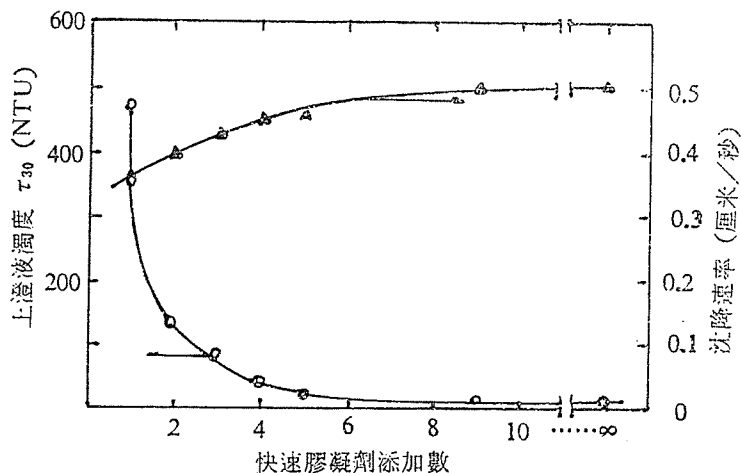
混合時間對膠凝作用亦有影響⁽⁵⁾，見圖二。在極短混合時間內，除濁效果較差，沉降速率較佳。而混合時間較長時，除濁效果改進，欲降低了沉降速率。由此可知，連續添加膠凝劑至完全混合時，濁度有漸近平衡的趨勢，即使延長連續混合時間，仍維持常數。

三、超混合之影響

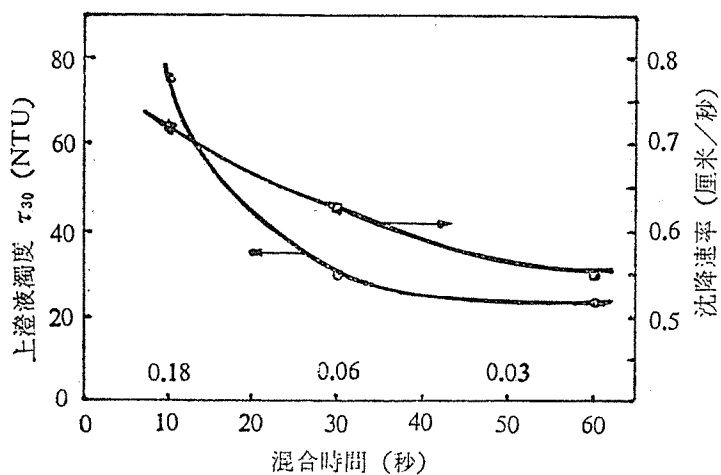
對於增加混合，是隨着膠凝劑添加影響到沉降速率和最終濁度⁽⁵⁾。由圖三可知，膠凝作用並不因更深入的攪拌有所改進。在超混合階段中，沉降速率隨着攪拌級 (Degree of agitation) 而減少。事實上，就是破壞現有膠羽的影響。

四、最初膠凝劑濃度之影響

為了求得再生性及最佳膠凝作用，對於添加稀釋的膠凝劑溶液於懸浮物中是必須的。在固定最終膠凝劑量和幾乎維持固定的沉降速率下，濁度有明顯的降低⁽⁵⁾，見圖四。



圖一 快速膠凝劑添加數與上澄液濁度的關係(400毫升標準槽中膠凝黏土，攪拌器轉速 1500rpm，膠凝劑量4毫克/升，混合時間100秒)

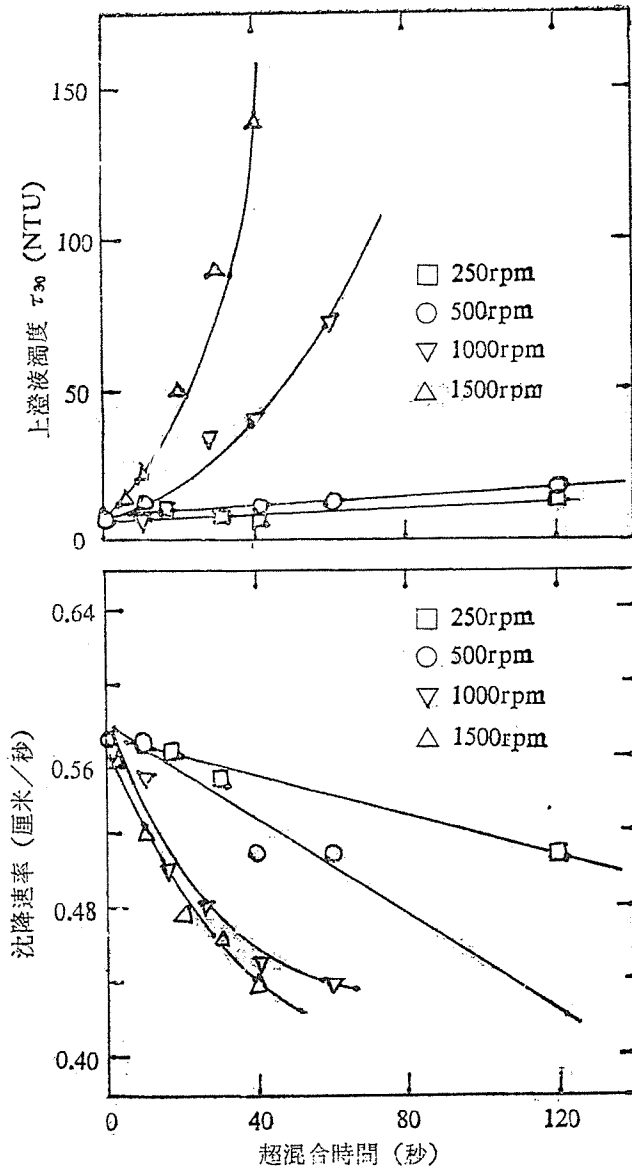


圖二 混合時間與上澄液濁度的關係(膠凝黏土，攪拌器轉速 1500rpm，膠凝劑量3毫克/升。)

五、膠凝劑量之影響

欲使懸浮物產生膠凝作用，其所需添加膠凝劑量是相當重要的⁽⁵⁾。以黏土為例，膠凝劑量由 0.5 至 2 毫克/升，上澄液濁度由超過 500NTU 降至 25NTU 以下，沉降速率增加大約百分之十五。在達至5毫克/升，濁度和沉降速率不受添加膠凝劑量所改變，如圖五所示。至於石英，膠凝劑量增加，沉降速率和最終濁度隨着改變，到2毫克/升趨於平衡，超過此點，則不受增加膠凝劑量影響，見圖六。

六、攪拌強度之影響

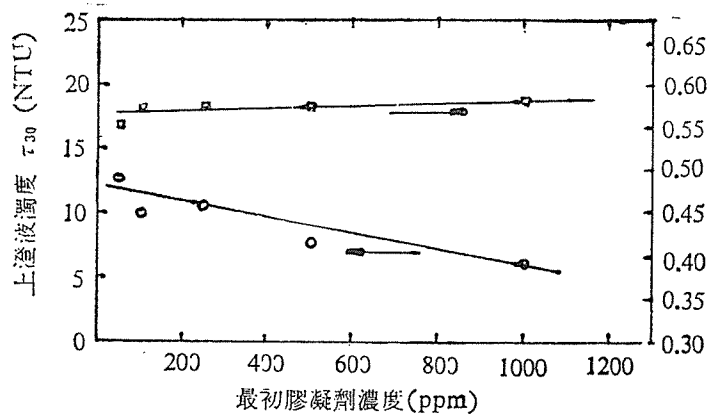


圖三 膠凝劑添加後，增加混合之影響（膠凝黏土，在轉速 1500rpm，時間30秒，實施膠凝劑添加）

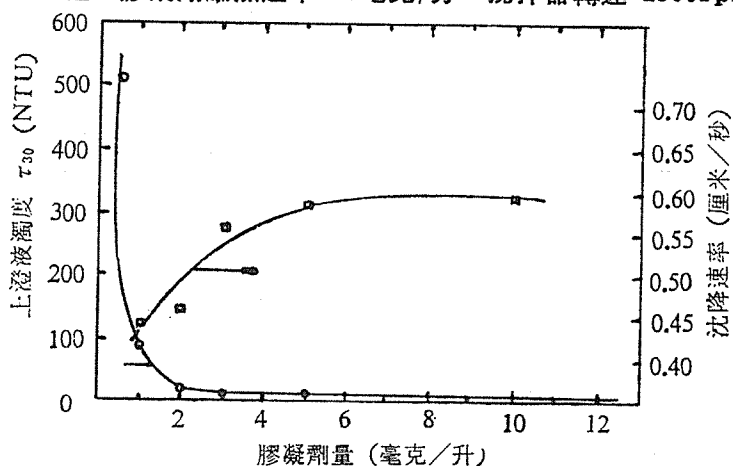
爲了研究攪拌強度之變化對批式膠凝系統的影響，Oldshue et. al.⁸ 以數種不同攪拌器（見圖七）探討膠凝槽內濁度及G因子之變化情形，茲將各種幾何性因素對膠凝作用的關係敘述如下：

(一)翼片幾何性 (T/D)：

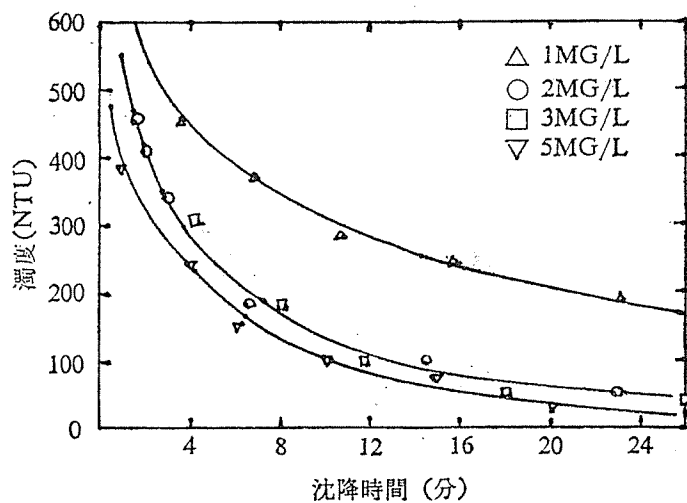
以 3-Inclined flat blade turbine 爲例，圖八、九、十、十二及表一可知，翼片直徑愈大，膠凝效果愈差，由於剪切速率 (G因子) 增大，所需功率消耗 (Power consumption) 更



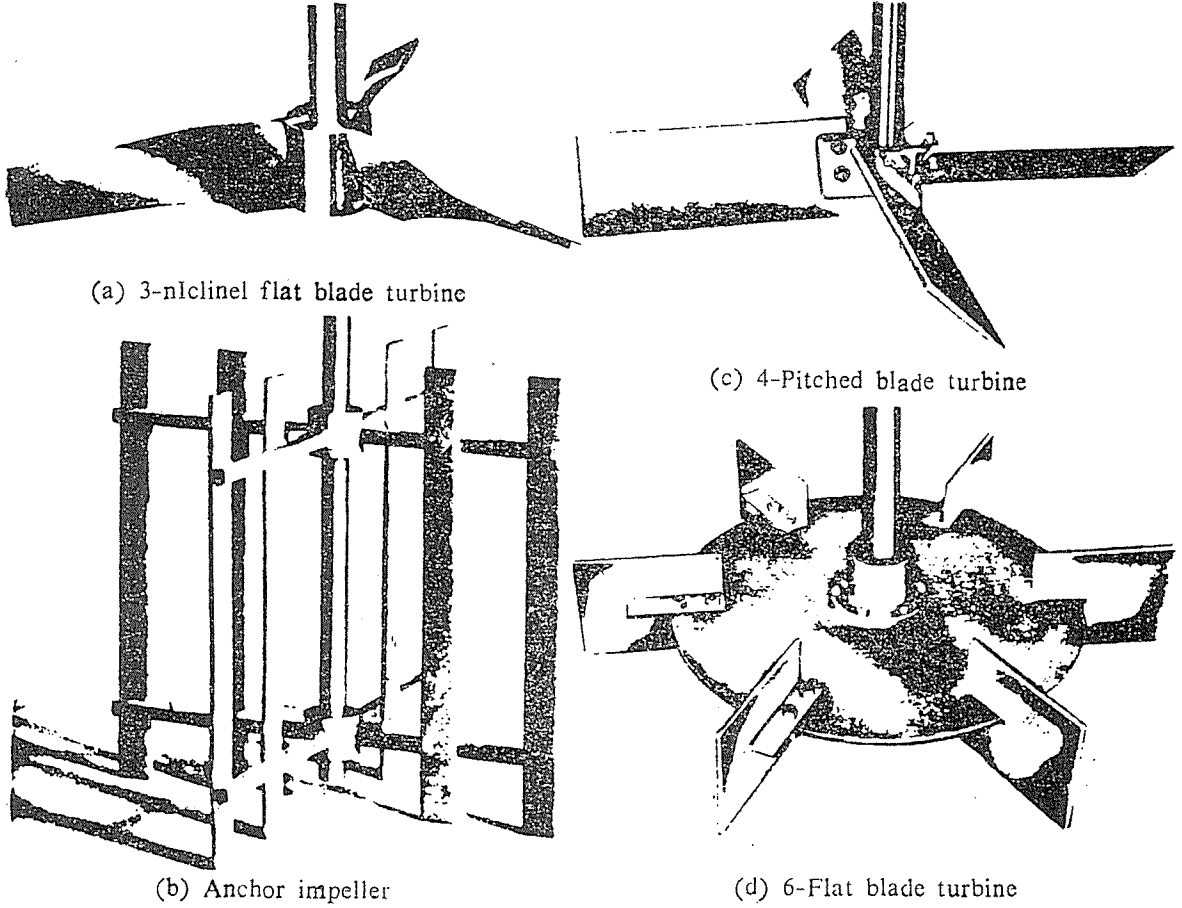
圖四 膠凝劑溶液加入懸浮液達至最終劑量為3毫克/升之影響 (膠凝黏土，膠凝劑添加速率1.8毫克/分，攪拌器轉速 1500rpm)



圖五 膠凝劑量與上澄濁度的關係 (膠凝黏土，膠凝劑由存料溶液 500毫克/升連續添加，時間超過30秒，攪拌器轉速 1500rpm)



圖六 膠凝劑量之影響 (膠凝石英，膠凝劑由存料溶液500毫克/升連續添加，時間超過30秒，攪拌器轉速1000rpm)



圖七 攪拌翼片的幾何形狀

高，見表二，這些結果適合於 $0.13 < D/T < 0.4$ 。

表一 不同D/T之最低濁度值

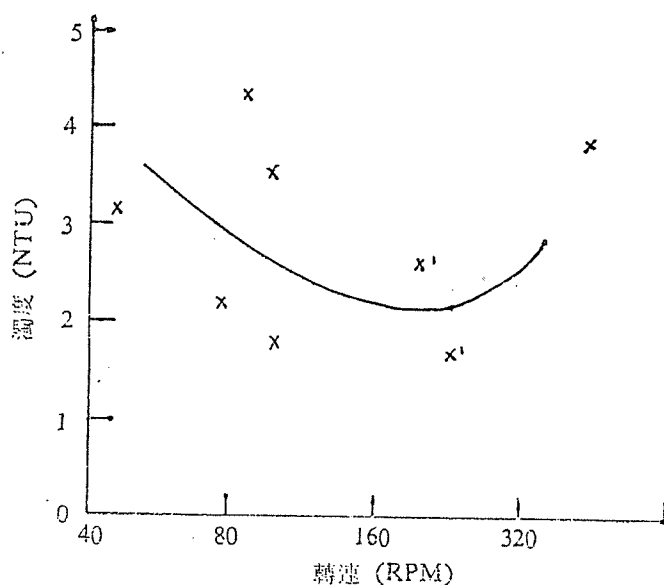
槽 直 徑 460mm					槽 直 徑 760mm			
D/T	6-Flat	4-Pitched	Anchor	3-Inclined	3-Inclined	Anchor	4-Pitched	6-Flat
0.8	—	—	1.3	—	—	1.0	—	—
0.5	—	—	—	1.5	—	—	—	—
0.4	—	—	—	—	1.1	—	—	—
0.3	—	—	—	2.5	2.6	—	—	—
0.2	2.5	3.0	—	2.0	2.4	—	4.0	3.0
0.13	—	—	—	—	2.3	—	—	—

表二 最低濁度 (1/秒) 之 G 值

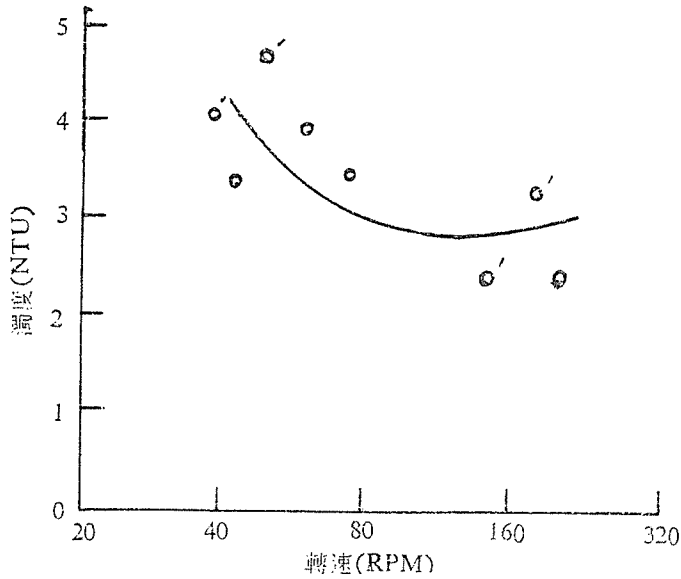
槽 直 徑 460mm					槽 直 徑 760mm			
D/T	6-Plat	4-Pitched	Anchor	3-Inclined	3-Inclined	Anchor	4-Pitched	6-Fiat
0.8	88	—	148	—	—	112	—	—
0.5	—	—	—	92	—	—	—	—
0.4	—	—	—	—	106	—	—	—
0.3	—	—	—	110	34	—	—	—
0.2	116	77	—	58	27	—	60	59
0.13	—	—	—	—	31	—	—	—

(二) 翼片旋轉的流動型 (Flow pattern) 態和翼片形狀：

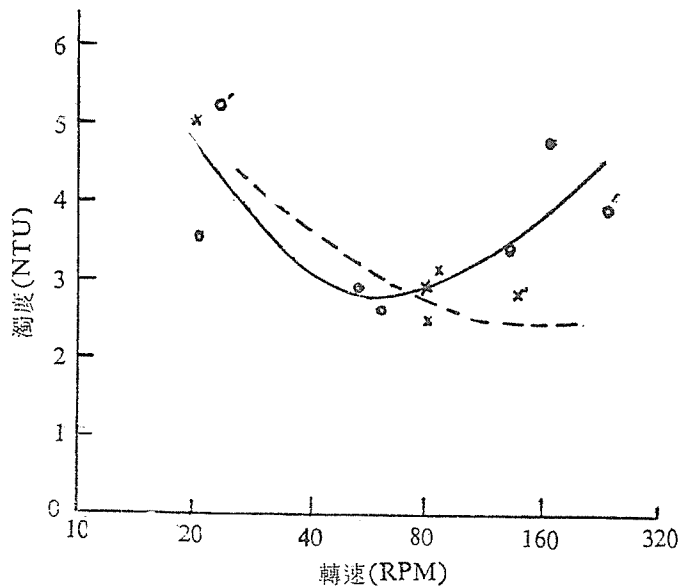
3-Inclined flat blade turbine, Anchor impeller 和 4-Pitched blade turbine, 其旋轉之流動型態為軸流⁽⁹⁾。在相同幾何性(D/T=0.2)下, 4-Pitched blade turbine 之膠凝效果比 (Axial flow) 3-Inclined flat blade turbine 差, 且功率消耗較高, 此對資本及操作費用均不利, 見圖八、九、十四及表一、二, 此現象可加裝循環管圈⁽¹¹⁻¹⁴⁾ (Draught tube) 來改良。Anchor impeller (DT=0.8)的膠凝效果與 3-Inclined flat blade turbine (D/T=0.4~0.5) 相近, 如圖十一、十三及表一、二所示。但在相同膠凝性能下, 其G因



圖八 3-Inclined flat blade turbine 濁度與轉速的關係
(槽直徑460毫米, D/T=0.2, Z/T=0.6 沉降時間60分鐘) Z: 槽液深



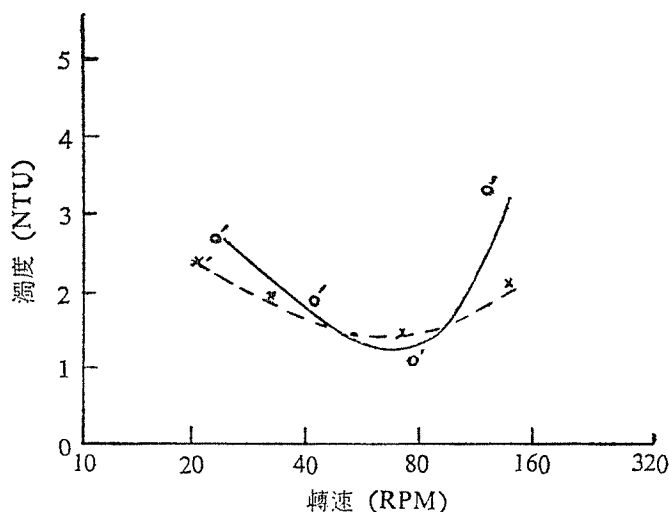
圖九 3-Inclined flat blade turbine 濁度與轉速的關係
(槽直徑 760 毫米, $D/T=0.2$, $Z/T=0.6$ 沉降時間60分鐘)



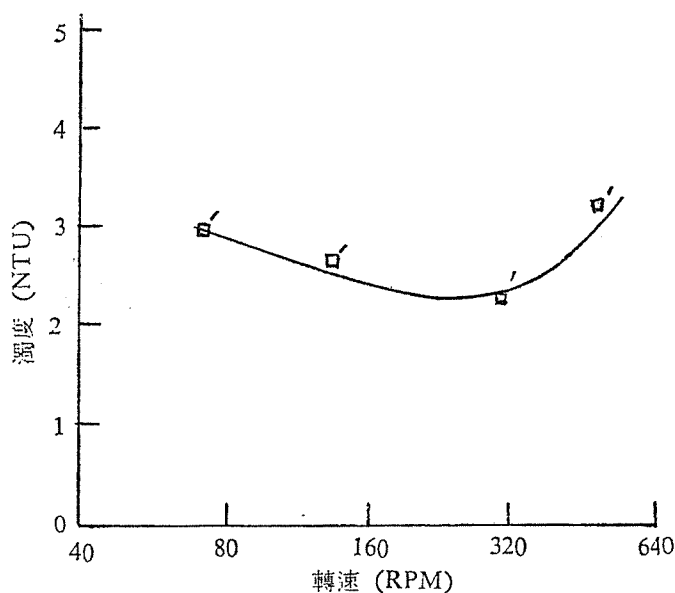
圖十 3-Inclined flat blade turbine 濁度與轉速的關係
(槽直徑 $D: 760$ 毫米, $X: 460$ 毫米, $D/T=0.3$, $Z/T=0.6$ 沉降時間60分鐘)

子較高, 所需功率消耗較大, 可作為設計之參考。

6-Flat blade turbine 其旋轉之流動型態為輻流⁽⁹⁾(Radial flow), 膠凝性能見圖十五。在最適化處, 不能給予較佳絕對膠凝性能, 即不可引為有利用價值的膠凝設備。



圖十一 3-Inclined flat blade turbine 濁度與轉速的關係 (沉降時間60分鐘，10分鐘膠凝， $Z/T=0.6$)

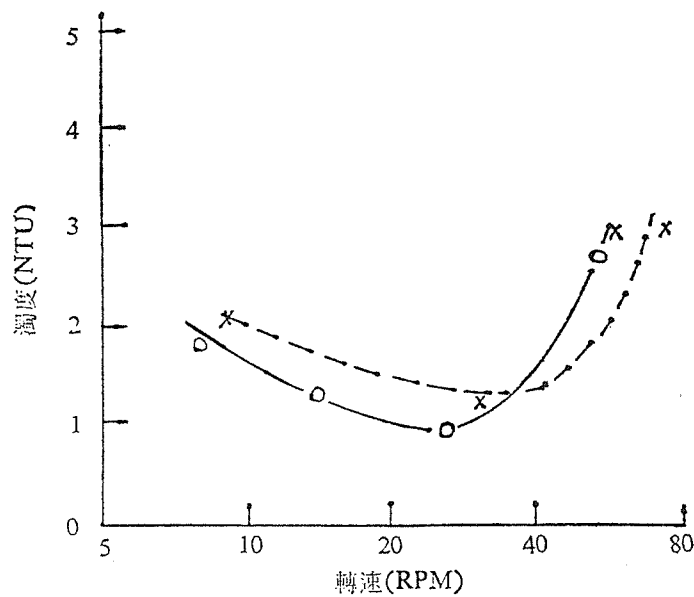


圖十二 3-Inclined flat blade turbine，槽直徑760毫米
 $D/T=0.13$, $Z/T=0.6$ ，沉降時間60分鐘，10分鐘
膠凝)

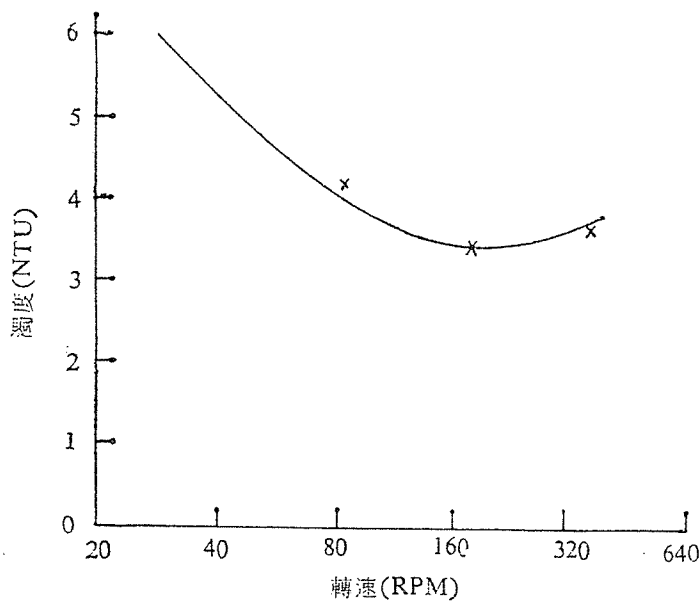
七、攪拌器轉速及沉降速率對濁度去除之影響

以連續膠凝劑添加，是需求高度的攪拌級⁽⁵⁾。雖濁度隨增快攪拌器速度而逐漸降低，仍無法定義出最適化攪拌器速度，如圖十六所示。同時沉降速率遞減，與延長混合時間或膠凝劑添加後之超混合現象類似。另外由圖十七可知，即使沉降速率很高，低攪拌器轉速不充分混合會造成較差的最終濁度。可見攪拌級和混合時間的關係是可以預測的，所以在低轉速須

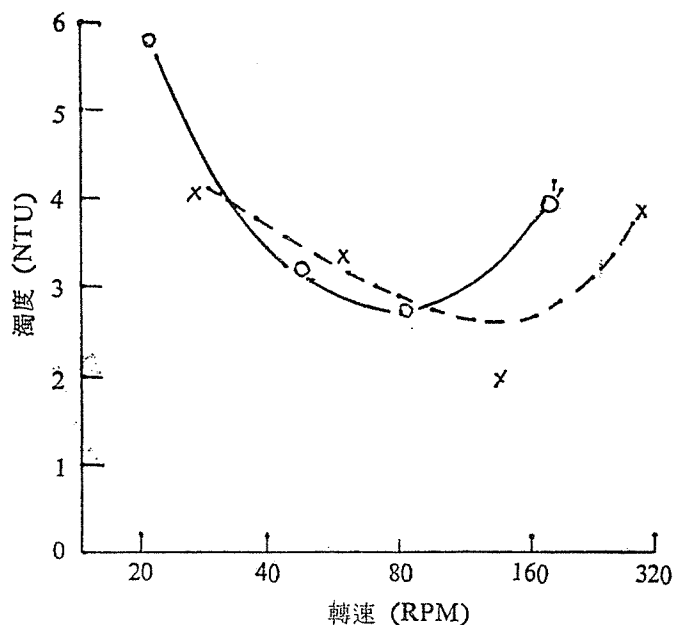
較長混合時間（爲了膠凝劑分散給予更多時間），高轉速則須較短混合時間（爲了減少膠羽遞減），與 Khang et. al. 之攪拌槽設計⁽⁶⁾和 Hoogendoorn et. al. 的混合器模式研究⁽³⁾、Havas et. al. 的比較攪拌器混合效率⁽¹⁾與筆者研究結果⁽¹⁻¹⁴⁾相吻合。



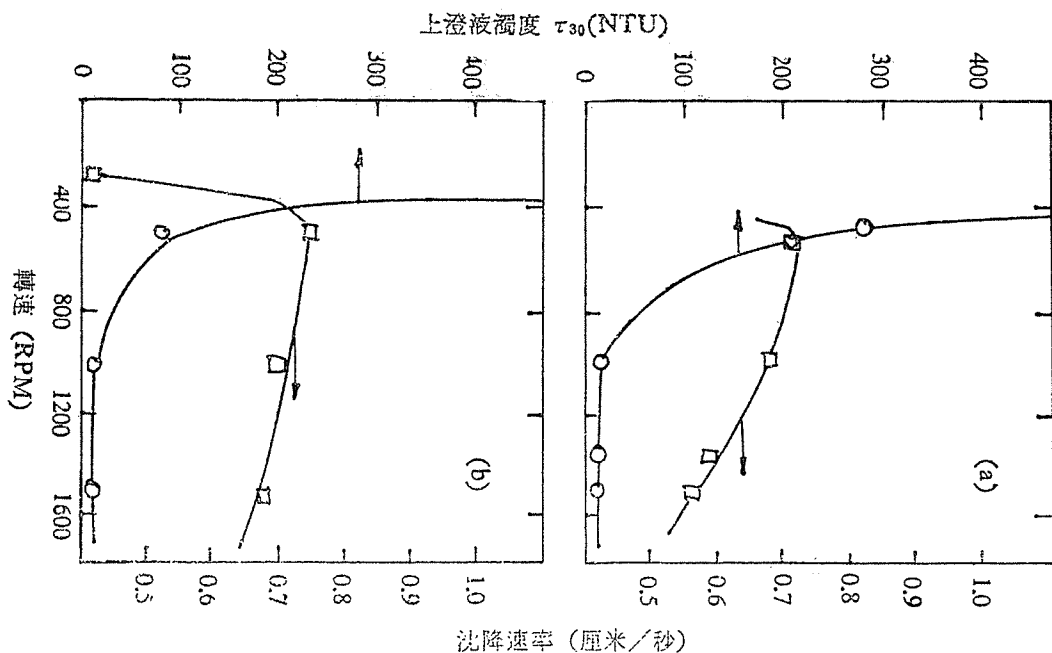
圖十三 Anchor impeller 濁度與轉速的關係， $D/T=0.8$, $Z/T=0.1$ 沉降時間60分鐘，5分鐘膠凝)



圖十四 4-Pitched blade turbine 濁度與轉速的關係（槽直徑460毫米， $D/T=0.2$, $Z/T=0.6$ 沉降時間60分鐘）



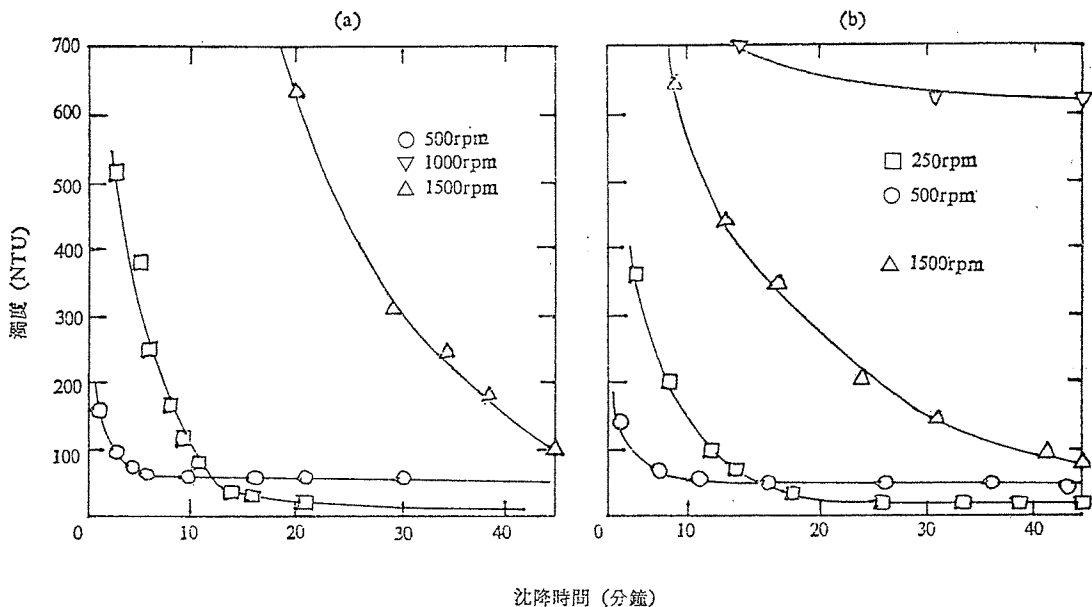
圖十五 6-Flat blade turbine 濁度與轉速的關係 ($D/T = 0.2$, $Z/T = 0.6$ 沉降時間60分鐘, 10分鐘膠凝)



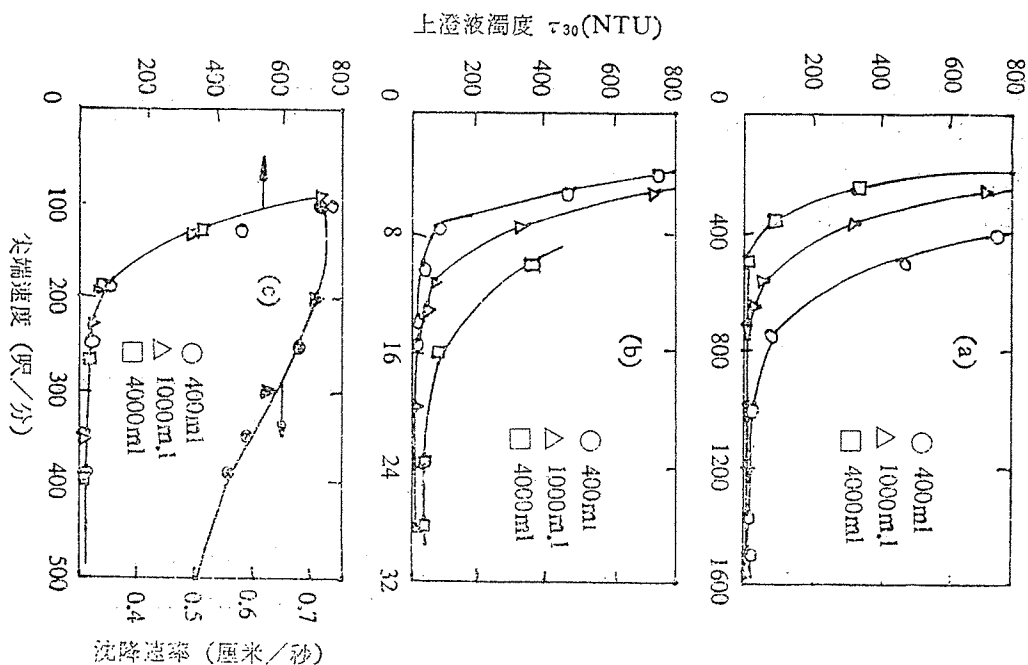
圖十六 使用3毫克/升膠凝劑黏土, 攪拌器轉速之影響(a)連續膠凝劑添加30秒, (b)連續膠凝劑添加500轉

八、膠凝槽之放大 (Scale-up)

膠凝槽放大之重要抉擇, 在於將先導工廠 (Bench scale) 之實驗結果應用到放大單元上。影響膠凝槽設計放大之因素很多, 最主要依幾何性相似 (Geometrical similarity)、攪拌



圖十七 使用3毫克/升膠凝劑膠凝石英·攪拌器轉速之影響
 (a)連續膠凝劑添加30秒, (b)連續膠凝劑添加500轉



圖十八 膠凝黏土之放大標準, 總膠凝劑量3毫克/升, 使用
 時間: 35 秒 (槽容積 400 毫升), 50 秒 (槽容積
 1000 毫升) 及 70 秒 (槽容積 4000 毫升)

器轉速和混合時間等而定。Keys et. al.⁽⁴⁾ 以 400、1000 和 4000 毫升幾何性相似槽作放大測試，由圖十八(a)可知，濁度和攪拌器轉速之關係有關相同趨勢，在較大槽其轉速較低。Reynolds 數不能給予正確的膠凝放大因素，見圖十八(b)。另外比多 Oldshue et. al.⁽⁷⁾考慮攪拌器尖端速度 (Tip speed)，在尖端速度愈高下，濁度和沉降速率隨着下降，提供了適當的放大定律，如圖十八(c)所示。

叁、結 論

選擇最適化膠凝混合系統，應以

- 一、膠凝劑添加數愈大，其除濁效果愈佳，沉降速率愈高。
- 二、混合時間選擇適當與否，與除濁效果、沉降速率有極大的關係。
- 三、過量的攪拌混合，對膠凝作用有不良的影響。
- 四、在膠凝系統中，必須注意膠凝劑添加量的平衡點，以節省能源。
- 五、在膠凝系統中，其膠凝效果會受幾何性的影響如下：

1. 翼片幾何性 (T/D)：

以 3-Inclined flat blade turbine 爲膠凝器，不同翼片直徑爲參數 ($0.13 < D/T < 0.4$)，而 D/T 最大時，其所需功率消耗最高，亦即膠凝效果最低。其中 D 爲攪拌器直徑， T 爲膠凝槽直徑。

2. 翼片旋轉的流動型態和翼片形狀：

軸流 (Axial flow) 翼片的膠凝效果優於輻流 (Radial flow) 翼片。而以 3-Inclined flat blade turbine, Anchor impeller 和 4-Pitched blade turbine 爲軸流的翼片中，3-Inclined flat blade turbine 的膠凝效率優於 4-Pitched blade turbine, 4-Pitched blade turbine 可以加裝循環管圈來改良其效果。Anchor impeller ($D/T=0.8$) 的膠凝效果與 3-Inclined flat blade turbine ($D/T=0.4\sim 0.5$) 相近，但所需功率消耗稍大，可作爲設計膠凝系統之參考。

- 六、就廢水膠凝系統裝置設計而論，攪拌器、混合時間與膠凝效果有着密切不可分的關係。低轉速所須混合時間較長，而高轉速時則較短。
- 七、膠凝槽設計放大的重要考慮因素，爲幾何性相似，攪拌器、混合時間和攪拌器尖端速度等。

肆、參考文獻

1. Havas G., Sawinsky J., and Deak-A., Fekete A. "Investigation of the homogenization efficiency of various propeller agitator types" Periodica polytechnica **22**(4), P. 331-344, (1978).
2. Holland F. A., and Chapman F. S. "Liquid mixing and Processing in Stirred tanks" New York (1966).
3. Hoogendoorn C. J., and Den Hartog A. P. "Model studies on mixers in the viscous

- flow region" Chemical Engineering Science 22, P. 1689-1699, (1967).
4. Thaveri A. S. "Mixing of high viscosity Newtonian and Non-Newtonian materials" Chemical Industry Development 6, P. 13-19, (1972).
 5. Keys R. O., and Hogg R. "Mixing problems in polymer flocculation" AIChE Symposium Series Vol. 75, No. 190, P. 63-72, (1978).
 6. Khang S. J., and Levenspiel Octave "New scale-up and design method for stirred agitated batch mixing vessels" Chemical Engineering Science 31, P. 569-577, (1976).
 7. Miyanami K., Yokota M., Fujiwara Y., and Aratani T. "Effect of mixing on flocculation" Industrial and Engineering Chemistry Fundamental 21, P. 132-135, (1982).
 8. Oldshue J. Y., and Mady O. B. "Flocculation performance of mixing impellers" Chemical Engineering Progress 74(8), P. 103-108, (1978).
 9. Rushton J. H., Costich E. W., and Everett H. J. "Power characteristics of mixing impellers. Part I, II" Chemical Engineering Progress 46(8), P. 395-401, 46(9), P. 467-476, (1950).
 10. Saffman, P. G., and Turner, J. S. "On the collision of drops in turbulent clouds" Journal of Fluid mechanics 1, P. 16-30, (1956).
 11. 薛少俊，中正理工學院碩士論文（民國七十年）。
 12. 薛少俊，輸送現象與其應用專題研討會專輯（1981），P. 217-232。
 13. 薛少俊，國立臺北工專化工年刊二十六期，P. 89-102。
 14. 薛少俊，華岡化工十二期，P. 63-75。

各種混凝沉降槽之設計理論及實務

阮國棟*

本文從粒子碰撞理論，說明膠羽 (floc) 形成之機轉，公式雖多，但不複雜，例題解析，簡平易懂。全文重點有二：一為如何將實驗室批式瓶杯試驗之混凝結果予以放大到實際處理廠的連續流狀況；一為提供使用各種新型混凝沉降槽，如上流式、固體接觸式、污泥層式、超級脈動式的理論基礎。本文主要內容來自所附參考資料二書，並曾做為經濟部專業人員研究中心工業污染防治研究班之授課教材。

已知許多膠體溶液 (colloids) 處於熱力學不穩定 (不可逆) 狀態而有凝聚的趨向，但凝聚的速率很慢。此等速率依膠體粒子間之碰撞及碰撞後粘附在一起的有效度而定。如何增進碰撞有效度 (使膠體粒子不穩定 destabilization) 為第一部分問題，如何增進碰撞之頻度，則為另一部分問題。在混凝沉澱槽之設計上，二者均為主要的因素，因為槽的大小及攪拌附件等均由此決定之。

目前對於混凝程序 (Coagulation) 中粒子傳送的了解仍基於 Smoluchowski (1917) 的理論。以下為其簡單之歸納。

粒子間之接觸，通常可以分二種機轉：(1) 由熱運動，即布朗運動或稱布朗擴散。此等由熱量關係導致的碰撞運動，稱為 perikinetic flocculation。(2) 由溶液流體運動，例如攪拌而導致的碰撞，稱為 orthokinetic flocculation。

一、Perikinetic 膠凝機轉

英國植物學家布朗，首先於 1827 年在顯微鏡下發現花粉懸浮液中膠體粒子的隨機運動 (random motion)。由布朗運動產生膠凝導致粒子濃度的改變率， J_{pk} ，可以下式表示：

$$J_{pk} = \frac{dN^0}{dt} = -\frac{4\eta\bar{k}T}{3\mu}(N^0)^2 \dots\dots\dots ①$$

①式 (Swift and Friedlander, 1964) 中的 N^0 為時間 t 時懸浮粒子濃度， η 為碰撞效率因素，代表碰撞後產生凝聚粒子的成功數與發生碰撞總數之間的一個分數， $\bar{k}$ 為 Boltzman's 常數， T 為絕對溫度， μ 為液體粘滯係數。由此式可見 perikinetic flocculation 的速率與原溶液粒子濃度的二次方成正比，而與粒徑無關。將①式積分，得到：

$$N^0 = \frac{N_0^0}{1 + (4\eta\bar{k}TN_0^0/3\mu)t} \dots\dots\dots ②$$

②式係利用 $t = 0$ 時 $N^0 = N_0^0$ 初濃度為邊界值條件，分母可以③式取代

$$t^{1/2} = \frac{3\mu}{4\eta\bar{k}TN_0^0} \dots\dots\dots ③$$

* 工業技術研究院化學工業研究所工程師

得：
$$N^0 = \frac{N_0^0}{1 + (t/t_{1/2})} \dots\dots\dots ④$$

$t_{1/2}$ 表示使最初粒子濃度減半 ($N^0 = \frac{1}{2} N_0^0$ 時) 所須之時間。以 25°C 時水溶液為例：

$$t_{1/2} = \frac{1.6 \times 10}{\eta N_0^0} \dots\dots\dots ⑤$$

⑤式中 t 為秒， N_0^0 為粒子數 / ml ， η 無單位。式中顯示減半時間與初濃度及碰撞有效度有關。若膠體很穩定 (η 值低) 及初濃度不高，則 $t_{1/2}$ 須很長時間。

(例題 1) 一水樣含有病毒 10,000 個 / ml ，沒有其他膠體粒子。膠凝減半時間約須 200 天，假設碰撞有效度為 100%，在此情況下，就須加入其他膠體粒子，假如金屬氧化物等，以加速其混凝及膠凝的發生，縮短反應槽 (水處理槽) 的停留時間。

二、Orthokinetic 膠凝機轉

通常攪拌會促進膠體粒子的凝聚，系統中流速在空間上的改變，定義為流速坡降 (Velocity gradient, $\bar{G}$)，粒子隨波逐流，所以速度也不一樣，因此產生相互間碰撞的機會。假設粒徑均勻，由此碰撞產生的膠凝速率為：

$$J_{ok} = \frac{dN^0}{dt} = \frac{-2\eta \bar{G} d^3 (N^0)^2}{3} \dots\dots\dots ⑥$$

式中 d 為粒徑。

比較二種機轉的速率：

$$\frac{J_{ok}}{J_{pk}} = \frac{-2\eta \bar{G} d^3 (N^0)^2 / 3}{-4\eta k T (N^0)^2 / 3\mu} = \frac{\mu \bar{G} d^3}{2k T} \dots\dots\dots ⑦$$

(例題 2) 25°C 水溶液中粒徑為 1μ 的膠體溶液，若速度坡降為 10/sec，則 $J_{ok} = J_{pk}$ ，若 $d = 0.1 \mu$ ，則 $\bar{G}$ 須為 10,000/sec，才能得到 $J_{ok} = J_{pk}$ 。由此可知，粒子須成長到 1μ ，攪拌才會加強凝聚速率。當 $d = 10 \mu$ 時， $\bar{G}$ 只要 0.01/sec 即可達到 $J_{ok} = J_{pk}$ ，亦即對大粒子而言，布朗運動結果引起的凝聚作用很小。所以設計膠凝攪拌槽，對粒徑為 1μ 以下的懸膠體仍然無效，除非其經由布朗擴散，而使粒子成長到 1μ 左右。病毒 (0.1μ 或更小) 除非附在較大粒子上，否則不能被凝聚。

以膠體粒子的體積分數 (floc volume fraction) Ω 表示，(Ω 為懸浮液體單位體積中，膠體粒子體積所佔有的分數)，即：

$$\Omega = \left(\frac{\pi d_0^3}{6} N_0^0 \right) \dots\dots\dots ⑧$$

式中 d_0 為 $t = 0$ 時之粒徑。代入⑥式，

$$\frac{dN^0}{dt} = -4 \frac{\eta}{\pi} \bar{G} \Omega N^0 \dots\dots\dots ⑨$$

⑨式積分，以 $t = 0$ ， $N^0 = N_0^0$ ； $t = t$ ， $N^0 = N^0$ 為邊界條件，則得到：

$$\ln \frac{N^0}{N_0^0} = -\frac{4}{\pi} \eta \bar{G} t \dots\dots\dots ⑩$$

所以由 orthokinetic 膠凝的速率為粒子濃度，速度坡降，膠羽體積分數的一次因數。

(例題 3) 設水樣中含大腸菌 10,000/ml，沒有其他粒子，大腸菌粒徑 1 μ，則膠羽體積分數由 ⑧式計算：

$$\Omega = \frac{\pi d_0^3 N_0}{6} = 5.2 \times 10^{-9}$$

假設加入混凝劑 (coagulant) 使大腸菌完全不穩定 (η = 1) 在速度坡降 $\overline{G} = 10 \text{ s}^{-1}$ 下攪拌，欲使大腸菌數減半，須時 (由 ⑩式計算)

$$t^{1/2} = \frac{\ln \frac{1}{2}}{\frac{-4}{\pi} \eta \Omega \overline{G}} = \frac{\ln \frac{1}{2}}{\frac{-4}{\pi} \times 1 \times 5.2 \times 10^{-9} \times 10} = 120 \text{ 天}$$

所以欲自水或廢水中除去細菌，病毒或其他微生物，須添加其他的膠體粒子，或其他金屬氧化物達到共沉之目的。

膠凝單元之設計

設計包括速度坡降的選擇，反應器單元之形狀，以及足夠的停留時間使凝聚到一適當的粒徑以便下一個單元將之去除 (例如沉澱槽、真空過濾、離心、砂濾、或乾燥床等)。

平均速度坡降 (Mean Velocity Gradient) 的決定

平均速度坡降的大小與能量消耗有關，根據 Camp and Stein (1943) 提出的公式：

$$\overline{G} = \left(\frac{\overline{P}}{V\mu} \right)^{1/2} \dots\dots\dots ⑪$$

式中 $\overline{P}$ 為輸入流體中的動力，V 為反應槽的體積，μ 為流體的粘滯係數。在膠凝槽中，消耗的動力可以 Camp (1955) 提出的公式計算：

$$\overline{P} = Q\rho_L g h_r \dots\dots\dots ⑫$$

式中 Q 為流體速率，ρ_L 為流體密度，g 為重力加速度常數，h_r 為水頭損失，代入 ⑪式，得：

$$\overline{G} = \left(\frac{Q\rho_L g h_r}{V\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{g h_r}{\nu t} \right)^{1/2} \dots\dots\dots ⑬$$

式中 ν 為動力學粘滯係數，t 為流體平均停留時間。

膠凝槽若以旋轉葉片攪拌，則葉片的拖拉力 (Drag force) F_D 可以 Camp (1955) 公式求出：

$$F_D = C_D A \rho_L \frac{V_r^2}{2} \dots\dots\dots ⑭$$

式中 A 為葉片垂直於流體流向的截面積；C_D 為拖拉係數依葉片形狀及流體狀況而定；V_r 為葉片相對於流體的相對速度。以 $\overline{P} = F_D V_r$ 及 ⑭式代入 ⑪式，得

$$\overline{G} = \left(\frac{C_D A \rho_L V_r^3}{2\mu V} \right)^{1/2} \dots\dots\dots ⑮$$

相對速度 V_r 測定困難，一般以 0.5~0.75 倍葉片速度為估計值。

反應器選擇

由流體運動產生的膠凝速率如⑨式所示，在實際處理廠中，通常將 η ， $\bar{G}$ 及 Ω 固定，所以整個反應可視為 N^0 的一次反應。許多膠凝槽的設計均由良好攪拌的多槽串聯而成，假設 m 槽可達到要求的性能，根據反應器設計原理，總停留時間 $m\bar{t}$ 可以求得：

$$m\bar{t} = \frac{\pi m}{4\eta\bar{G}\Omega} \left[\left(\frac{N^0}{\bar{N}_m^0} \right)^{1/m} - 1 \right] \dots\dots\dots ⑩$$

$\bar{N}_m^0$ 為最後一個膠凝槽排出水的粒子濃度， N^0 為流入第一個槽的粒子濃度。停留時間依要求凝聚的程度而定，假如想要降低99%膠體粒子（ $N^0/\bar{N}_m^0=100$ ，亦即膠凝體為 100 個初級原粒子所組成）的數目與要降低90%膠體粒子（ $N^0/\bar{N}_m^0=10$ ，亦即每個膠羽係由 10 個原粒子凝聚而成）的數目相比較，以 3 個完全攪拌的反應槽串聯為例，根據⑩式計算所須停留時間，前者約為後者之 3 倍，亦即反應槽體積大 3 倍。

由⑩式知，停留時間與碰撞有效度成反比。碰撞有效度則與水中膠體或溶液中化學特性及使用的混凝劑有關。其值從0.01到0.45。停留時間也與膠羽體積分數有關，廢水處理廠之污泥（ Ω 約 10^{-2} ）與自然水利用傳統混凝槽處理（ Ω 約 10^{-4} ），若前者須0.3分的時間，則後者須30分鐘。

延長膠凝並不需要，甚且有害，尤其在使用陽性聚合物去穩定處理經濃縮且帶負電荷之懸浮體時，過度攪拌將導致再穩定（restabilization），最大乘積值 $\bar{G}\bar{t}$ 即由此引出。

膠凝槽的功效正比於速度坡降與停留時間之乘積 $\bar{G}\bar{t}$ ，在淨水工程（自來水工程）中，一般定為 $10^4 \sim 10^5$ ，若應用在較高的固體濃度，如廢水工程或污泥處理，則可以使用較低的速度坡降，故在設計時應以 $\eta\Omega\bar{G}\bar{t}$ 乘積來考慮，以水處理系統為例， $\bar{G}=10/\text{sec}$ ， $\bar{t}=10^3\text{sec}$ ， $\Omega=10^{-4}$ ， $\eta=10^{-1}$ ，則 $\eta\Omega\bar{G}\bar{t}$ 為 0.1 時可被接受。

（例題 4）以批式系統做膠凝作用實驗，速度坡降 $10/\text{sec}$ ，停留時間60分鐘，可使粒子數目減少90%：

- (1) 試定碰撞有效度與膠羽體積分數之乘積（ $\eta\Omega$ ），不考慮膠羽因受過高或過長攪拌而引起的破裂。
- (2) 使用單一完全混合之連續流膠凝槽，以同一速度坡降欲產生同一功能（ $N^0/N_m^0=0.1$ ），停留時間須多少？
- (3) 使用三個同體積之連續攪拌串聯，總停留時間須多少？
- (4) 若使用單一攪拌槽，停留時間60分，速降 $10/\text{sec}$ ，試求凝聚功能如何？
- (5) 若使用三個槽（等體積）串聯，使總停留時間為60分鐘，每槽之速降為 $10/\text{sec}$ ，試求凝聚功能如何？

解題：(1)
$$\eta\Omega = \frac{\pi}{4\bar{G}\bar{t}} \ln \frac{N^0}{N_m^0}$$

$$= \frac{(3.14)(2.3)}{4(10)(60)(60)} \log 10 = 5 \times 10^{-5}$$

(1) $m = 1$

$$m\bar{t} = \frac{\pi m}{4\eta\bar{G}\Omega} \left[\left(\frac{N^0}{\bar{N}_m^0} \right)^{1/m} - 1 \right]$$

$$\bar{t} = \frac{3.14}{4(5 \times 10^{-5})(10)} [10 - 1]$$

$$\bar{t} = 1.4 \times 10^4 \text{sec} = 234 \text{分}$$

(3) $m = 3$

$$\bar{t} = \frac{3.14(3)}{4(5 \times 10^{-5})(10)} [(10)^{1/3} - 1]$$

$$= 5.4 \times 10^3 \text{sec} = 90 \text{分}$$

(4) 將⑩式重新組合，當 $m = 1$ 時：

$$\frac{N_0^0}{N_m^0} = 1 + \frac{4(5 \times 10^{-5})(10)(60)(60)}{3.14} = 3.29$$

即 $\frac{N_m^0}{N_0^0} = 0.3$ 即粒子數目減少 70%

(注意在批式實驗時，60分鐘條件下可減少 90%)

(5) 同(4)， $m = 3$ 時，

$$\frac{N_0^0}{N_m^0} = \left[1 + \frac{4(5 \times 10^{-5})(10)(60)(60)}{(3.14)(3)} \right]^3 = 5.5$$

即 $\frac{N_m^0}{N_0^0} = 0.18$ 粒子數目減少 82%

(注意三個等體積串聯膠凝槽 (82%) 尚比不過相同總體積之批式槽 (90%))

(例題 5) 上流式澄清槽 (upflow clarifier) 為將快混、膠凝及固液分離等單元合併在一起的作用槽。在上流式澄清槽中如何達到由 Orthokinetic 膠凝作用使粒子凝聚的效果，可以試求 $\Omega G t$ 的值，再與傳統式膠凝槽做一比較，有關數據為：

液體停留時間 ($\bar{t}_w$) = 1 小時

槽內固體濃度 = 200,000 mg/l

進流固體濃度 (包括混凝劑) = 100 mg/l

槽內固體比重 = 1.005

流動懸浮體之深度 = 5 呎

槽之深度 = 10 呎

水溫 = 20°C ($\nu = 1.01 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$)

解題：

固體停留時間 $\bar{t}_s = \frac{\text{槽中固體重}}{\text{加入固體造率}}$

$$\therefore \bar{t}_s = \frac{(20,000 \text{mg/l})(5 \text{呎})(\text{面積 } A)}{(100 \text{mg/l})(\text{流速 } Q)}$$

$$Q = V / \bar{t}_w = (10 \text{呎})(A) / 1 \text{小時}$$

$$\bar{t}_s = \frac{20,000 \times 5 \times A}{100 \times 10 \times A} = 100 \text{小時} = 3.6 \times 10^5 \text{sec}$$

利用 $\bar{P} = Q \rho_L g h_r$ 及 $\bar{G} = \left(\frac{g h_r}{\nu \bar{t}_w} \right)^{1/2}$

假設槽之水頭損失大約等於水流經過懸浮體 5 呎高之水頭損失，亦即等於此等固體

之浮力：

$$h_r = (1.005 - 1)(20,000 \text{ mg/l})(5 \text{ ft}) \\ = 5 \times 10^{-4} \text{ ft}$$

在20°C時，

$$\overline{G} = \left[\frac{980 \times 5 \times 10^{-4} \times 2.54 \times 12 \text{ cm/ft}}{1.01 \times 10^{-2} \times 1 \times 3600 \text{ cm/hr}} \right]^{1/2} \\ = [4.1 \times 10^{-4}]^{1/2} = 2.02 \times 10^{-2} / \text{sec}$$

在上流槽中，固體量約 20,000mg/l，所以 Ω 約為 2×10^{-2} ，

$$\therefore \Omega \overline{Gt} = (2 \times 10^{-2})(2.02 \times 10^{-2})(3.6 \times 10^5) = 146$$

在傳統膠凝槽中，固體量約在 100mg，所以 Ω 約為 10^{-4} ，而且 $\overline{t_s} = \overline{t_w}$ ， $\overline{Gt}$ 在 $10^4 \sim 10^5$ 之間

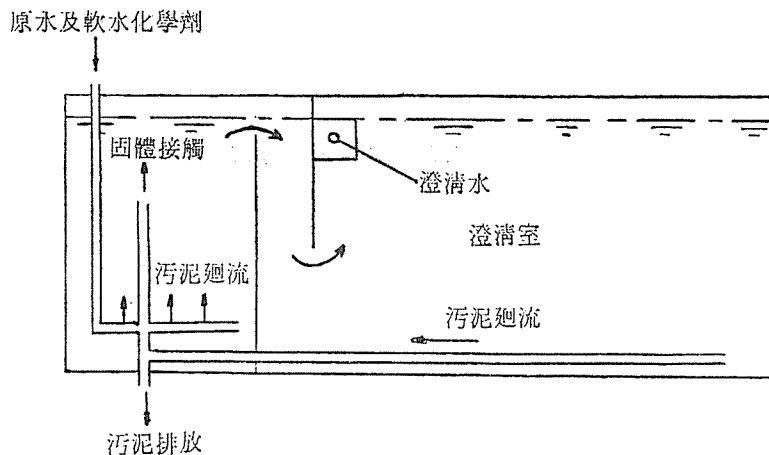
$$\therefore \Omega \overline{Gt} = (10^{-4})(10^5) = 10$$

由上面之比較知，上流槽比水平槽提供約14.6倍多的碰撞機會。

三、工程實務之應用

本處理或廢水處理使用的沉澱槽，最早皆係使用「注入及排放」原理，使單一顆粒在通過方形槽或圓形槽時沉降下來。添加機械混合或水力混合式膠凝槽在沉澱槽之前，以幫助顆粒的沉降，後來亦廣泛的應用。利用事先形成的沉降物來幫助化學作用或膠凝的實務應用，則到19世紀才有，亦即所謂的固體接觸槽 (solid contact tank)；在歐洲及英國等地廣泛使用，又稱為污泥沉降槽 (sludge blanket settling tank)。計有以下各式：

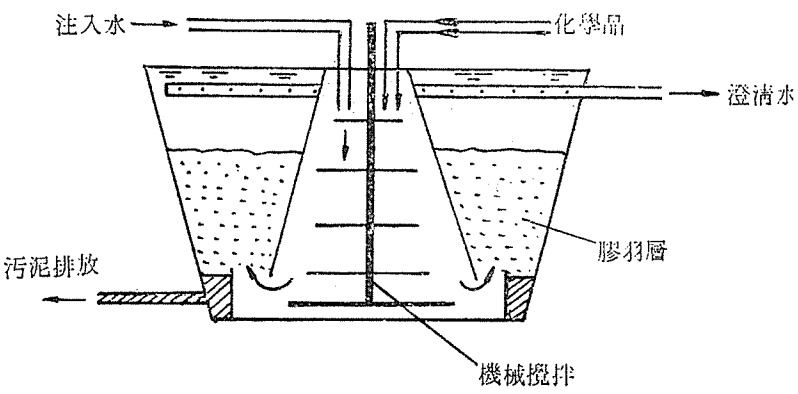
(1)1892年，Archbutt 及 Deeley 申請的英國專利，如圖一所示，採用垂直水流分離，但非完全懸浮式流體床。



圖一 Archbutt 及 Deeleg 沉澱槽

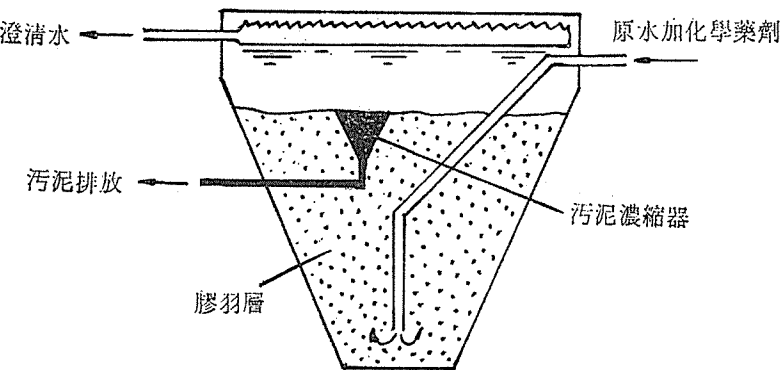
(2)1935年，Spaulding申請的美國專利，如圖二所示，為環狀膠羽層澄清槽 (annular floc blanket zone clarifier)，特點為中央同心混合、膠凝及使先前形成的膠羽迴流。由此型開發

，尚有 Permutit 的 “Precipitator”，Infilco 的 “Accelerator” 及 Graver 的 “Reactivator” 等設備，至今仍在廣泛使用中。



圖二 環狀膠羽層澄清槽

(3)1937年 Candy Filter 公司在印度開發的漏斗底膠羽層澄清槽 (hopper-bottomed floc blanket clarifier)，如圖三所示。

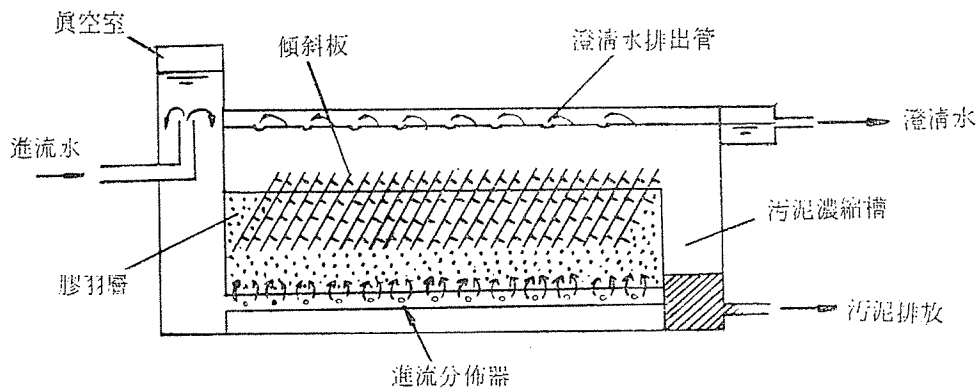


圖三 漏斗底膠羽層澄清槽

直到1960年代，才大量研究膠羽層系統中化學及水力變數對膠羽分離效率之影響。由於流體床（膠羽層）中包括一系列易碎的粒子（比重約在 1.005），要予以數學模式化則相當不易，整個系統可以為磨碎及凝結的動態平衡，污泥層對去除更小粒子具有篩離的作用（sieving mechanism）。

(4)1956年及 1973年 Degremont 公司申請的法國專利，稱為 “Pulsator clarifier”，詳圖四所示。為長方形平底槽，底部每一定間格有穿孔的水平分佈器，進流水流利用真空室引起脈動，以維持污泥層在懸浮狀態。1956年開發的 “Pulsator” 沒有傾斜板，1973年改進的 “Super Pulsator” 附有傾斜板以穩定流體化的膠羽層，聲稱上流速率可以較1956年傳統式的增加50~100%，達到每小時12公尺的速率。

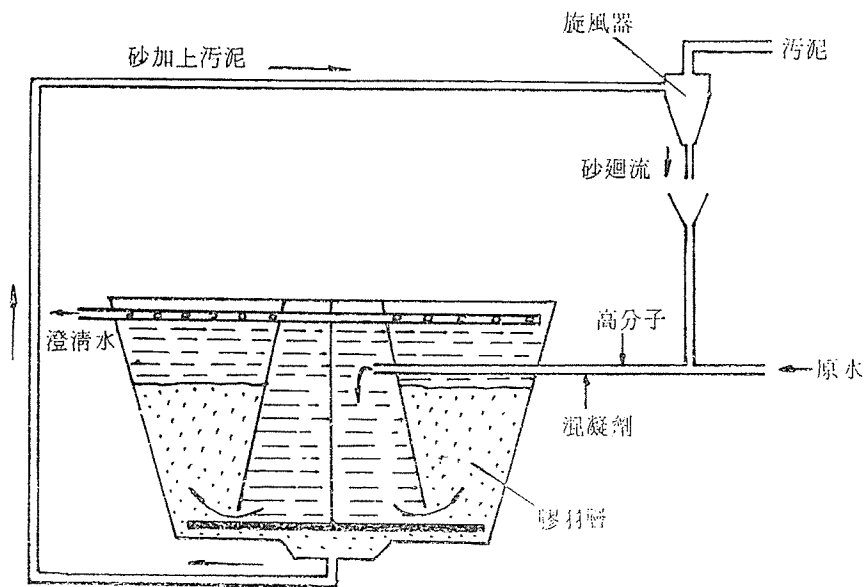
在1960年代晚期及1970年代初期，大家還希望能增加上流速率並減少設備費用。一部分企圖



圖四 超紙脈動器澄清槽

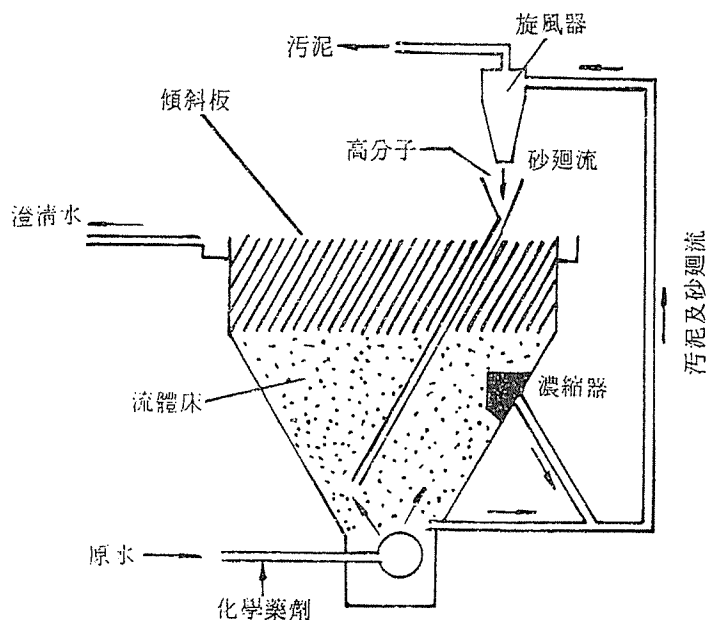
改善水力上的穩定，大部分則把注意力集中於增加流體床的密度方面。增加污泥層密度的方法有二，一為利用天然或合成的高分子電解質以增加膠羽的密緻性，一為利用砂等添加污泥層裏面。

(5)1960年初期在匈牙利開發的系統，稱為“Cyclofloc”，如圖 5 所示。此系統使用高分子電解質、凝劑、細的石英砂、以及砂的分離器。在英國銷售，稱為“Simtafier”，上流速率達到 5~7.6 公尺/小時。



圖五 Cyclofloc 澄清槽

(6)1966年在法國開發的系統，稱為“Fluorapid”，如圖 6 所示，為一完全流體床澄清槽。微小細砂 (microsand) 由 Hydrocyclone 分離並與加入的高分子藥劑混合後迴流到流體床中，床上方有傾斜板，此系統之上流速率可以達到 8~12 公尺/時。



圖六 Fluorapid 澄清槽

參 考 資 料

1. W. J. Weber, "Coagulation and Flocculation" Chap. 2 in *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
2. D. G. Miller. "Fluidised beds in Water Treatment-a short historical introduction," Chap. 2 in *Biological Fluidised Bed Treatment of Water and Wastewater*, Published by Ellis Horwood Limited, London, 1981.

pH 控制系統之探討

李 育 錡*

前 言

pH 控制技術在水處理工業中扮演極重要之角色，譬如於用水處理中，設置 pH 控制單元，以輔助加藥反應之完成。工業廢水之化學處理法常需 pH 調節配合之，電鍍廢水處理就是最明顯例子。生物處理廠內之 pH 控制，使得處理系統內之微生物不受 pH 變化影響。至於食品工業，製藥工業或石化工業中，pH 控制應用亦極為廣泛。可是 pH 控制難度却不亞於蒸餾塔槽控制或是自動燃燒系統控制，究其原因乃在程序動態方面非常複雜，如何解決此問題，有賴化學工程師或環境工程師去研究、探討。

特 性

- 溶液中之 pH 值，為其所解離氫離子濃度之對數負值，正因為如此，一系統中之 pH 值受外部干擾，而引起之程序增益非常大，且呈非線性變化，尤以中點附近為甚。所謂程序增益之定義，乃為一系統中輸出值變化量與輸入值變化量之比，相當於控制系統中測定值變化量與手動輸出變化量之比值。此值於 pH 控制系統內是一隨機變數，無法隨時間而預估，因此 pH 控制器之控制參數就難以設定之。但是其它控制系統則不然，因其可藉助諸多程序數值推演而預估之，所以較容易操作。

- 對數值定義之 pH 同時給控制系統中之最終控制元件帶來相當多之困擾。例如由 pH=5 調整到 pH=7，與由 pH=1 調整到 pH=7，於所有條件相同之情況下，其最終控制元件之能力大小，相差幾達萬倍。此處使用之最終控制元件不外乎控制閥與加藥機。一般控制閥之調整範圍 3% 以上，變速馬達加藥機，則約 10% 以上，所以選擇上頗為困難。

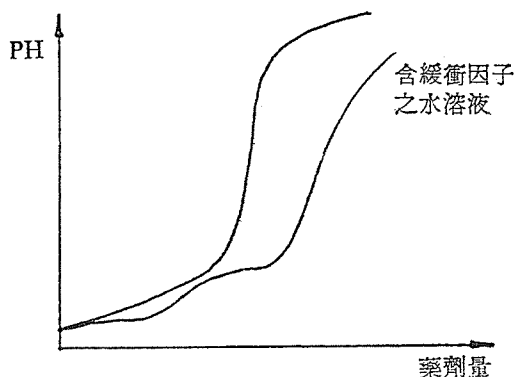
- 廢水中含有某些鹽基，對 pH 反應具有或多或少之緩衝效應，如圖一所示，其滴定曲線於單純之水溶液中是一標準 S 形，富規則之變化，但是如受緩衝因子影響時，則呈不規則變化，假若此時控制器之比例帶無法配合變動之，那麼控制將無法達成。

- pH 值不同於其他程序值，其零點為 pH=7，然後向兩頭延伸，一為酸，另一為鹼。故 pH 控制系統設計上之考慮就有別於其它者，譬如檢出器之校正，控制器功能選定，最終控制元件之反向動作。

規劃上之考慮

- 控制之目的——控制要求僅為下水處理廠之放流水質要求，其控制為一具上、下二限之範

* 中興工程顧問社環工部工程師



圖一 酸鹼中和之滴定曲線

圖，此時簡單之控制設備就可達成任務。如果某一 pH 控制是在配合主要製程之反應系統，或是水處理之加藥反應，則其控制範圍要求較為狹窄。所有程序上之動態效應都必須詳加考慮，然後才能據以設計，否則浪費金錢事小，日後之修改可真是大費周章。

- 流程之配合——大部份之 pH 控制系統都是流程上之一單元，因此可以配合其他單元設備，以便節省工程費及操作維護費。
- 水質、水量及水壓特性——規劃水質中之 pH 控制系統，必須特別注意此點，考慮要點為水質強度變化，緩衝能力，水量變化，水壓範圍、腐蝕性等。
- 反應藥劑之來源——反應藥劑與設備容量有關，設計之前，必須確定其種類，掌握其來源，考慮各種成本。
- 儀器設備之可靠度——pH 控制就是一種化學反應操作，其諸多設備必須置於危害程度較大之環境。如何選用較高可靠度之儀器，以避免功虧一簣之情形發生，值得深思熟慮。

控制流程之設計

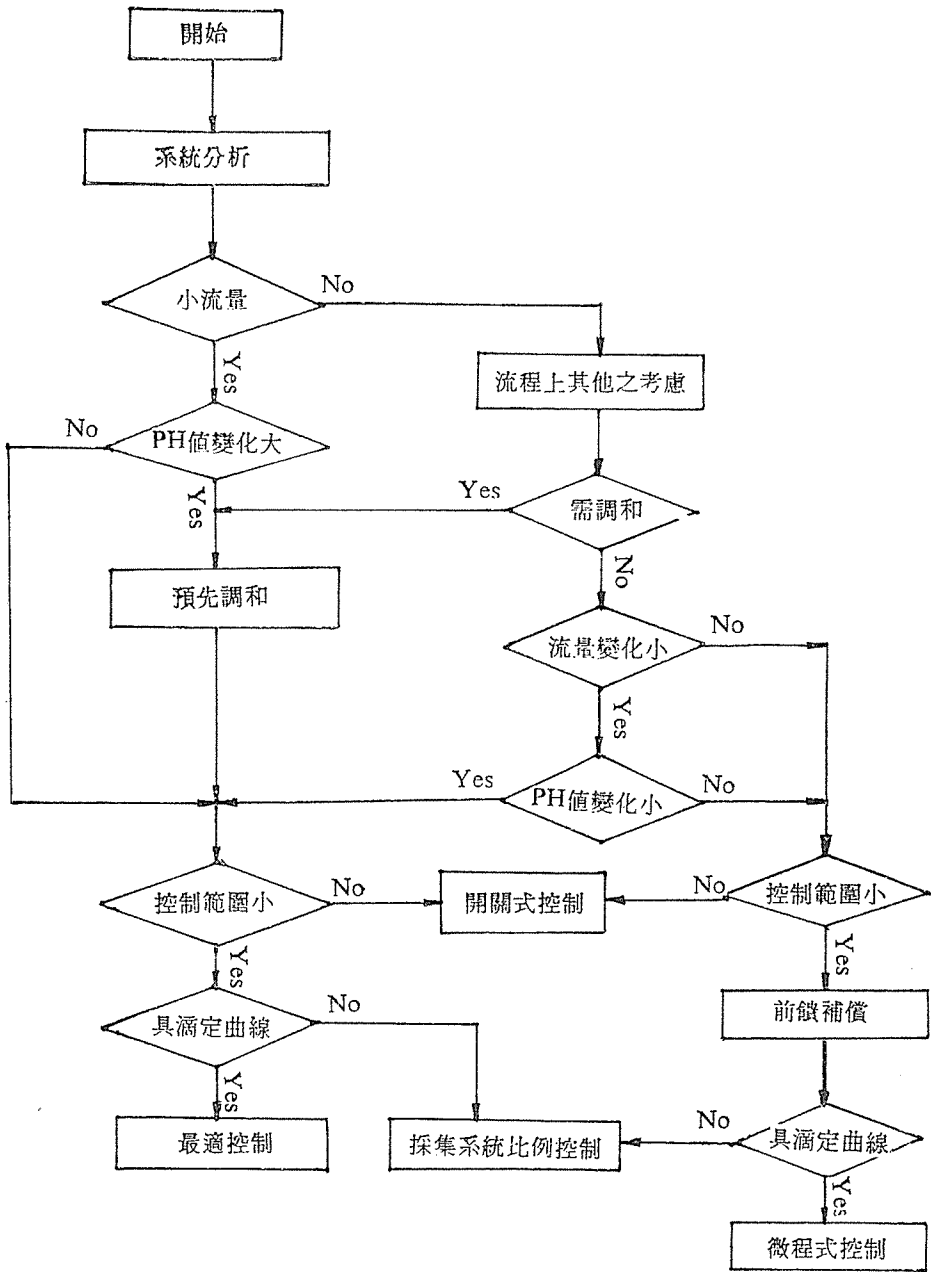
分為混合槽加藥，管中加藥兩種，分述如下：

- 混合槽加藥——加藥點設於進口處，pH 檢出器置於出口端，除非必要，不可置於出水管線上。混合槽設置攪拌設備為佳，前端或後端設擋板。混合槽之停留時間至少為 3 分鐘，長短與反應藥劑種類及流量大小有關。攪拌機以軸流漿葉型為佳，攪拌時不可產生氣泡，並必須足以混合。假若攪拌情況良好，則系統穩定度大，控制結果良好。
- 管中加藥——基於流程之需要，有些 pH 控制必須在某段壓力管中進行。其加藥點與檢出點之前後關係如同混合槽加藥者，惟混合效果較差，因此控制結果亦較差。加藥點與檢出點之距離、與反應時間，水力狀況有關，大約大於二十倍管徑長度。

檢出器之選擇

pH 檢出器分浸入型與流通型，依流程需要而選定，一般而言，流通型適用於高壓管。pH

電極極易於外壁生成一層薄膜，加長檢出時間，因此最好能附洗淨器。超音波洗淨器利用振盪效應，使薄膜無法生成，設備簡單，常被廣泛採用。再者，pH電極因玻璃膜之高阻抗，常因為檢出器受水氣侵蝕或線路絕緣不良，而測得不準訊號，甚至無法產生訊號。可加一空氣驅除水氣設備以阻絕水氣附著於檢出器之電子線路板或端子上面。

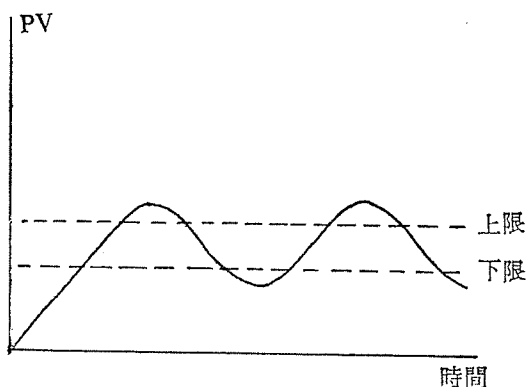


圖二 控制模式之選擇

控制器之選擇

pH 控制演算模式依流程狀況、控制程度要求，現有水質資料而定，選擇方法可參考圖二流程圖。控制演算模式概分為：

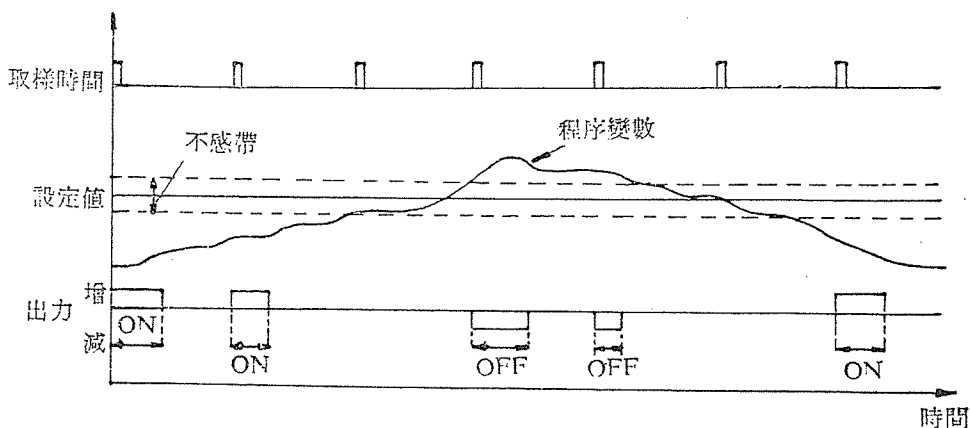
- 開關式控制——最簡單之控制方式，控制點包括上、下限二處，程序值逾越此二點，即有接點輸出訊號至最終控制元件，由於控制點大都在 $\text{pH}=7$ 附近，增益值相當大，以致最終控制元件作動頻度高，所以設計時必須考慮其 Duty Time。這種控制器，因差動間隙關係，因此輸出必須具自保線路。另外由於 pH 控制之程序落後特性，使得控制結果發生如圖三之追逐現象。這種控制器價格低廉，為其最大優點。



圖三 開關式控制曲線

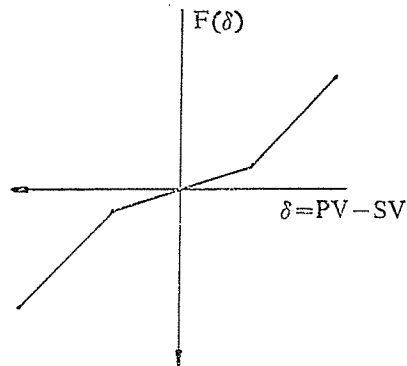
- 具採集系統比例式控制——開關式控制器有追逐之缺點，所以某些儀器製造廠發展出另一價廉之比例式控制器。針對中點附近之大程序增益值，此種設計具下述二特點

- ①具非連續之程序值採集系統，採集時間長短依實際狀況調整之，振盪現象因而消除。
- ②設定點有一不感帶調整裝置，具有 PID 演算裝置，又有彈性之操作範圍。
- ③時間比例式控制，接點輸出時間之長短正比於偏差值，且不需要自保線路裝置。圖四示其控制動作情況。

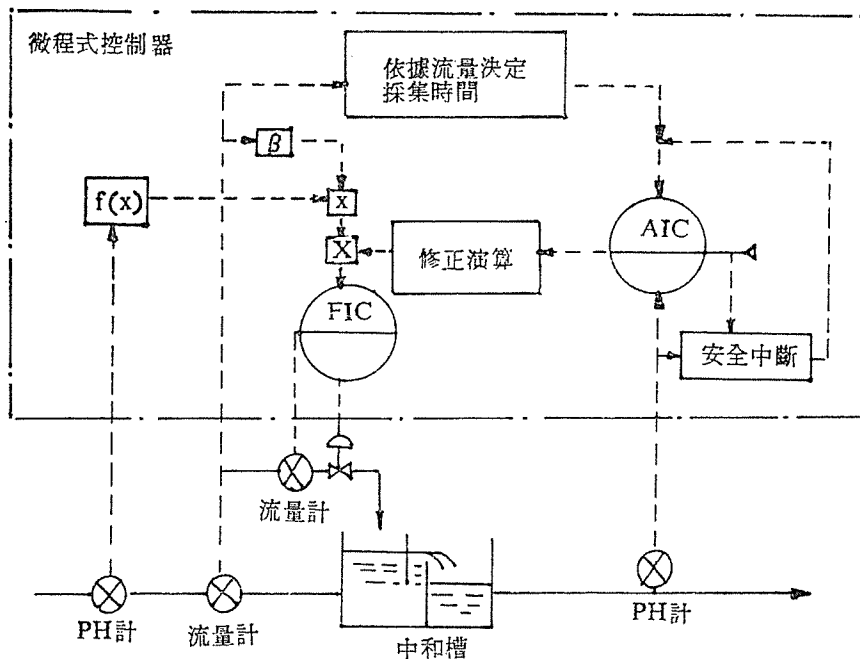


圖四 具採集系統比例式控制之輸出情形

• 最適控制——屬高級控制，具非線性之 PID 演算，以符合 pH 之 S 形滴定曲線。圖五示比例帶可隨實際程序值變化而自動設定。運轉初期，若擁有 pH 滴定曲線，尤其是在具有緩衝效應之水溶液，此種控制器之控制參數依實際狀況而執行演算功能，那麼精確之控制將不難達成。生產此類型控制器僅限於大製造廠，應用範圍不廣，價格因而稍高。



圖五 最適控制曲線



$f(x)$ ：預測控制方程式

β ：修正常數

x ：乘算器

AIC：pH 迴饋控制

FIC：流量控制

圖六 微程式控制之機能

④微程式控制——隨著資訊時代的來臨，有些傳統之類比式控制器兼具微程式之計算系統，可執行較複雜之控制功能。pH控制難在程序無規則可循，尤其在水質，水量均處於亂數變化狀態下，使用此種控制以執行前饋補償，完成控制任務。圖六示此種控制之簡單構成圖。設計此類控制之時，必須做好系統分析，否則寫不出軟體，將白費一番心思。這種控制特別適用於大且複雜之系統，因軟體費用可共同分擔。

藥劑之選用

- 依據實際之水質，緩衝能力大小，反應情形，滴定曲線，來評估藥劑對控制之影響。
- 依據市面上可掌握之藥品，配合流程設備，做可行性分析研究。
- 最後進行初設費、操作維護費之年度初成本分析，選擇最有利者。

最終控制元件之選擇

- 電磁閥——藥液藉水力輸送，其加入與否完全靠電磁閥收自控制器之接點訊號。電磁閥之電壓與接點容量必須小於控制器者，否則需經繼電器轉換之。
- 流量控制設備——具節流作用，其能力完全取決於電動或氣動閥。接受訊號為類比性，亦可為接點性，大都用於微程式控制器，以節省硬體費用。
- 加藥機——適用於高壓管線，類比與接點訊號皆可。變速馬達之調整能力小於衝程調整者。有關加藥機之設計，請參考拙文——污水處理廠之加藥系統設計。

結 論

衆多之控制系統中，pH 控制的確較為特殊。如果能事先做好系統分析，不難設計出一套理想的 pH 控制系統。系統分析工作必須由環境工程師或化學工程師與儀錶工程師同心協力完成之。pH 控制系統穩定與否不光是儀器之調整可掌握。若系統設計錯誤，再好之控制儀器都無法補救，因此規劃設計時不可不慎之。

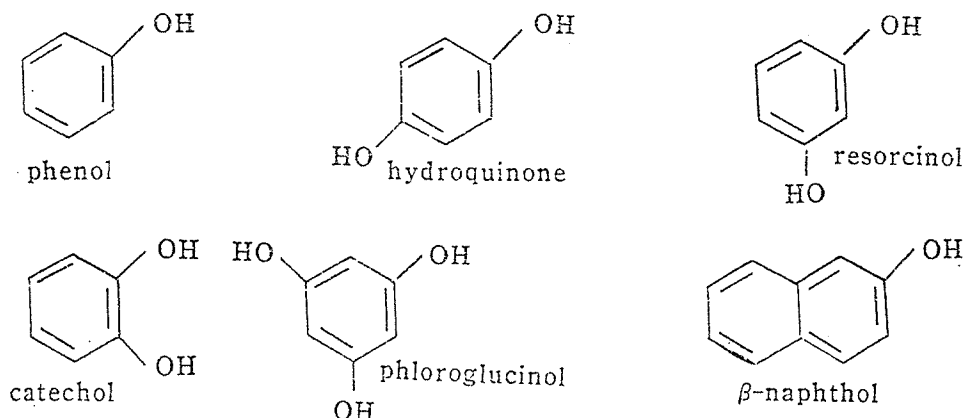
廢水中各種酚類(phenols)去除之理論與實務

阮國棟*

酚類污染物包含的種類很多，其中酚、二氯酚、三氯酚、五氯酚、氯甲酚、2,4-二甲基酚、亞硝基酚等均為美國環境保護署列入 129 種優先管制的毒性污染物名單中，普遍存在於煉油、石化、煉焦、樹脂、染料等工業的廢水中，造成飲用水的污染等問題。本文旨在說明各種污染源及不同處理技術的原理及適用範圍，以供各界先進參考。

一、酚類之性質及污染途徑

酚類(phenols)為苯及其縮核如萘)的氫氧衍生物。最簡單的即為酚(phenol)，為環狀芳香族有一個氫氧基取代的有機化合物，一般以 C_6H_5OH 表示，其他尚包括二個以上氫氧基或縮核衍生物，例如：



雖然在技術文獻上皆以最簡單的酚來代表，事實上廢水含有各種酚類化合物，除上述者外，尚有氯酚(C_6H_4Cl-OH)及苯氧基酚(phenoxyacids)等，在污水或廢水控制的詞彙上以及標準水質分析法均以一般類似化合物之總稱為依據，而非基於特殊鑑定的單一化合物。

酚類為毒性物質，對水源的不良影響尤大，大約 $0.005\text{mg}/\ell$ 的酚即引起不良之臭味，其原因為水中之酚與消毒用的氯作用，形成氯酚類(chlorophenols)所引起的。一般（指不與氯作用）則在 $0.01\text{mg}/\ell$ 時，即可由臭味檢出酚類的存在。

酚類濃度超過 $2\text{mg}/\ell$ 對魚類即有毒害，低於毒害濃度時，也會使魚肉有不好味道⁽¹⁾。酚類亦引起承受水體有高的生化及化學需氧量（理論值為每 1 公斤酚需 2.4 公斤氧）。酚類對人類的毒害為嘔吐、痙攣、虛脫、肝、腎障害。酚具殺菌力，常用為消毒劑，生物處理系統對酚類的馴養

* 工業技術研究院化學工業研究所工程師

及濃度控制（突增負荷）最爲重要。

含酚類廢水最主要的來源爲：石油煉製、煉焦工業。其他如：化學工廠、樹脂製造、顏料、染料工業，近年新興的煤氣化及煤液化工廠均爲酚類之污染源。另外文獻上曾報導廢水中含酚的工廠別列如下：木材蒸餾、羊及牛的浸洗液、相片顯影、炸藥、煤渣蒸餾、殺蟲劑、飛機修護、奧龍(Orlon)製造、橡膠工廠、氯氣工廠、纖維加工廠、塑膠廠等，表一列出主要幾類工業廢水含酚之程度。

美國環境保護局(U. S. EPA) 對塑膠及合成工業（包括環氧樹脂及酚樹脂），有機化學工業、石油煉製工業、鋼鐵及鐵工業（包括副產煉焦，鼓風爐煉鐵等）均訂有酚的容許標準（分別爲Federal Register 的 Part 416, 414, 419, 420）。一般而言，1977年目前已有最實用技術(BPCTCA, Best Practical Control Technology Currently Available)的標準是0.1mg/ℓ，1983年「經濟可行最佳控制技術」(BACTEA Best Available Control Technology Economically Achievable)的標準是0.02mg/ℓ⁽²³⁾。

臺灣省自來水標準最大酚類容許量爲 0.001mg/ℓ，放流水標準省市爲 1.0mg/ℓ，新店溪管制區爲0.015mg/ℓ，基隆河管制區爲0.5mg/ℓ。

表一 各種工業廢水之酚含量報告

工 業	酚濃度(mg/ℓ)	參考資料
煉焦爐		
弱氨液，未去酚	3350- 3900	(2)
	1400- 2500	(3)
	2500- 3600	(4)
	3000-10000	(5)
	580- 2100	(6)
	700-12000	(7)
	600-800	(8)
弱氨液，去酚後	28-332	(9)
	10	(5)
	10-30	(3)
	4.5-100	(10)
煉油		
酸水	80-185(平均140)	(11)
後吹出塔	80	(12)
催化裂解	40-50	(13)
礦油廢水	100	(10)
API 放流水	0.35-6.8(平均2.7)	(14)
一般廢水	10-70	(15)
一般廢水	10-100	(16)
石化		
一般石化	50-600	(17)

苯精製	210	(10)
氮氣工廠	250	(10)
溶蒸餾廠	300	(10)
飛機修護	200-400	(18)
除草劑製造	210	(19)
(包括氯衍生物及酚氧酸)	239-524	(20)
其他		
塑膠廠	600-2000	(7)
纖維板工廠	150	(7)
木材炭化	500	(7)
酚樹脂製造	1600	(21)
纖維玻璃製造	40-400	(22)

根據美國標準水質檢驗法，分析酚及鄰位酚、間位酚(ortho-phenols and meta-phenols)，但某些對位酚（如例如 para-cresol）則不被檢出。常用之氨基安替比林法不能檢出烷基、芳香硝基、硝基、苯甲酚基、亞硝基或醛基所取代之對位酚衍生物。因此，工業廢水中常含有之對甲酚就無法檢出。

市售現場測定酚類的檢驗箱(field test kits)體積小，易於操作，可以直接測定取樣點，其結果與實驗室結果有良好的相關性。

測定酚類的需氧量，COD 較 BOD 方便且準確性高，重鉻酸鉀 COD 測定法在各種狀況下均很適宜，但生物分解酚類的測定法，則須注意馴養，若分析步驟沒有很小心的控制，則測得的 BOD 值差異極大。

二、處理技術

工業上使用化學、物理及生物方法處理含酚廢水均相當成功，但任何特殊的工業體系，在使用特殊的方法處理時，均將碰上某些特殊困難，完全視廢水之性質而定。例如含高濃度重金屬的含酚廢水以生物處理前，需先去除重金屬。含酚廢水經常含有大量其他的污染組成，而需特殊的處理程序，煉油及煉焦工業廢水即為如此，油脂及氰化物等污染質必需先予去除。

處理方法很多，包括回收、焚化、吸附、生物處理及化學氧化，選擇的依據視濃度、廢水組成、經濟性等而定。酚的回收視回收產物的價值與回收成本而定，當然還應該加上減輕污染度的經濟效益。焚化與生物處理之間也可以經濟基礎予以分析來做選擇依據，生物處理可以應用到幾千 mg/l 的酚濃度，費用計算之基礎如下：

生物處理：1 磅酚 = 2.4 磅氧 = 1 馬力小時的曝氣。

焚化處理：1 磅酚(1%) = 99 磅水 = 170,000 Btu。

(每加侖油 = 146,000 Btu.)

粒狀及粉狀活性炭均可用來處理各種負荷的含酚廢水。化學氧化則用來處理小體積高濃度廢水或做為其他處理程序之後的淨化步驟(polishing step)。

廠內改善及製程改善，使產生酚的廢水分流收集，單獨處理為重要的工作，應在廢水處理之前完成之，通常分流單獨處理在經濟上及技術上均較與全廠廢水合併被混合稀釋後再處理來得可行。

1.回收法：

當流量大過50加侖／分鐘，酚濃度大於 2,000mg/ℓ 時，通常適用回收法。利用液相溶劑萃取回收法歸納如表二。溶劑回收法皆係基於自不能相溶的有機溶劑中，萃取回收高濃度廢液中的酚，效率可達到98~99%，雖然如此高的效率，但對含高濃度的廢水而言，處理後的殘餘酚仍然甚高。由於微量溶於廢水之溶劑損失，當溶劑費用高時，須與酚的去除回收值達到經濟上的平衡。此外，溶劑溶於廢水中，增加其中的有機物量，為另一種污染負荷。

表二 高濃度含酚廢液之回收法⁽¹⁰⁾

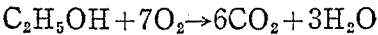
方 法	萃取反應槽型態	進流濃度 (mg/ℓ)	放流濃度 (mg/ℓ)	去除率 (%)
Benzene- Caustic	packed column	3000	210-240	92-93
	podbielniak centrifuge	2000	100	95
	pulsed packed column	2200-2600	30~	98.6-98.8
Phenolsolvan* (低沸點溶劑)	Multistage	1570-2465	4.5~	99.6-99.7
Ifawol** (高沸點溶劑)	packed column	4000	40	99

* 使用 isopropyl ether 為溶劑，沸點比酚低，經蒸餾回收再用。

**使用溶劑沸點大約 230~250°C 比酚高，不溶於水，脫水後的溶劑經真空蒸餾可以分離出酚類，酚類回收，溶劑再用。

2.焚化法：

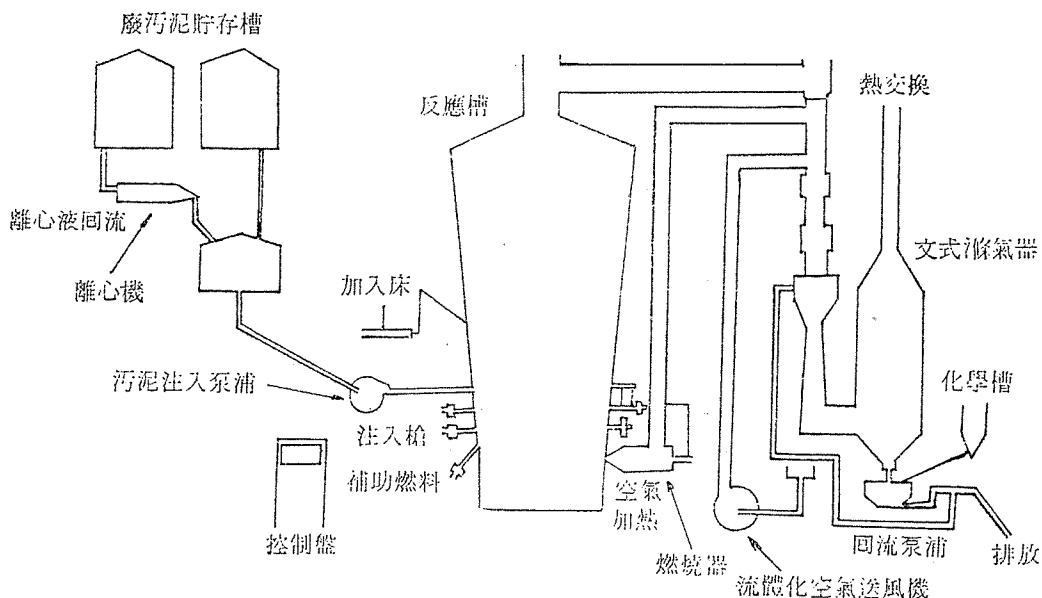
濃縮的含酚廢液可以焚化處理：



理論上，1 磅的酚燃燒熱為 13,300Btu。以 18%的酚與 82%的水混合，在10%超量空氣及 1,400°F(760°C) 下燃燒，理論上可以自行維持燃燒。但是，在大氣壓下，酚在水中的溶解度僅 10%，所以必須加上機械攪拌以維持二相的混合。由於相的分離，可能引起混合物酚的含量在自然條件以下，所以必須供給燃料。

一座實際操作的液酚焚化爐，大略情形如下。貯存槽：5,000加侖，加裝 2 馬力攪拌機一台。用泵浦將廢液自貯存槽打入二個原子化器(atomizer) 注入壓力為 80psi。原子化氣流則維持在125psi，焚化爐為水平式燃燒室，每小時處理容量為250加侖，酚及水混合比例平均為 13.5%的酚含量，為了維持燃燒溫度在1600°F(871°C)，必要時須加入補助燃料油。

當含酚廢液或廢物以污泥或泥漿形式存在時，可以利用流體床焚化爐系統處理此類有機污染物，圖一為焚化系統之組合圖示⁽³⁸⁾，廢物沿流體床之周邊均勻注入，操作溫度接近飛灰的融合溫度(fusion temp)，使最終燒結固體為粒狀物。



圖一 流體化床焚化爐處理含酚濃廢液或污泥

3. 生物處理法：

利用生物氧化酚類的方法應用的範圍很廣，成功的例子多。進流水含酚濃度自 $7\sim 10\text{mg}/\ell$ 至數千 mg/ℓ ，在適當的控制條件下，微生物均能逐漸適應。所以設計及操作良好的生物處理系統是很有效的方法，進流水 $1000\text{mg}/\ell$ 的廢水可以處理到 $0.1\text{mg}/\ell$ 的放流水⁽⁸⁾。通常含酚濃度低於 $500\text{mg}/\ell$ ，就經濟觀點而言，不值得回收，而酚濃度從 $50\sim 500\text{mg}/\ell$ ，通常認為適於用生物方法處理。生物法包括氧化塘、滴濾池及活性污泥等，以活性污泥法效率高且易於控制⁽¹²⁾。

處理含酚廢水成敗的關鍵在於：廢水中其他組成是否對微生物產生毒害，是否在操作上控制穩定的環境條件，包括 pH 及溫度等以維持處理槽性能（生物活性）。處理系統中均勻槽的設計很重要，須能使流量、濃度及溫度均能達到調節均勻的目的，也唯有此三者均能維持一定，處理系統才能揮發最大功能。當工廠修護停工或較長時間的休假時，須以合成廢水補充微生物的食物需求。延長曝氣法或氧化溝渠等用來處理低濃度的廢水時，其設計的停留時間較長，則均勻槽及補充食物對整個系統的影響則較高率活性污泥法等沒有那麼顯著。其他方面須注意者尚有：

反應槽設計：完全混合式較柱流式為佳。

pH 控制：最佳在 8 左右， $7\sim 9$ 均可。

溫度：維持常定， $30\sim 37^\circ\text{C}$ 較佳。

氧的供給：理論上氧化 1 公斤酚需 2.4 公斤氧氣。

營養成分：磷、氮元素必需。

$\text{N}:\text{phenol}=1:10^{(24)}$

$\text{P}:\text{phenol}=1:70^{(25)}$

$\text{NH}_4^+<2000\text{mg}/\ell$

酚的負荷：當混合液懸浮污泥濃度在 $5000\sim 6000\text{mg}/\ell$ 時，酚負荷 $4\sim 5$ 公斤／立方公尺／天。

之下，許多模型廠均有99.8%的去除率，但泡沫問題相當嚴重，負荷在2~4公斤／立方公尺／天時，則泡沫問題易於控制⁽²⁾。

F/M應在0.2~0.3⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾，0.1也有許多工廠使用。

停留時間：水力停留時間12~24小時。

污泥停留時間20~50天。

茲將各種生物處理法列於表三，以供比較。

4. 活性炭吸附法：

活性炭可以用來處理較低濃度的含酚廢水，對環狀、非極性、高分子有機物均有效。粒狀活性炭用在煉焦爐、煉油廠等廢水處理，最後放流水濃度可達 1mg/l 左右。使用化學法再生，可以回收濃縮的含酚液，或用熱再生則破壞酚化合物。吸附等溫線試驗指出活性炭處理能使酚濃度降至 0.1mg/l 以下⁽³⁰⁾。粒狀活性炭較常用，吸附槽可以是重力式或壓力式，向上流或向下流均可，流率大約設計在每平方呎活性炭吸附床表面積流過 4~10gpm，接觸時間30~200分鐘⁽³¹⁾。前處理很重要，在向下流式吸附床進流水中，懸浮固體應低於 60mg/l，油濃度低於 20mg/l，向上流式要求濃度更低，通常吸附床之前先經過濾處理。每公克活性炭吸附容量約 0.4~0.09 公克酚或1.79~0.42公克 COD。活性炭吸附床的負荷是所有有機物（可以被吸附者）的函數，不僅僅是酚而已，所以前處理徹底，有助於增加活性炭吸附酚的容量。

決定活性炭是否適用於某一特殊廢水，須做等溫線試驗。除了基本對數座標作圖所需在平衡狀況下，單位活性炭的去除量與吸附後殘餘濃度的縱橫座標外，尚須包括使用活性炭的種類及 pH 值。可能由於生物作用的關係，現場實際經驗上對所需活性炭量比經由等溫線計算得到的需要量低。當決定採用活性炭後，須做管柱試驗 (Column testing) 以決定水力負荷，碳消耗率，停留時間，處理水的性質以及再生系統的選擇。

活性炭處理含酚廢水之結果，列於表四⁽³¹⁾。

表三 含酚廢水各種生物處理法之性能

處理方法	廢水來源	酚濃度(mg/l)		參 考 資 料
		進 流	放 流	
氧化塘(pond)	煉油	30	1	(27)
曝氣塘(lagoon)	市鎮及消毒劑	0.8-1.65	0.2-0.45	(20)
	廢水 (含苯氧基酚)	2.15-4.14	1.51-1.73	(20)
穩定塘(pond)	上述放流水	0.2-0.45	0.06-0.13	(20)
	(含苯氧基酚)	1.51-1.73	1-10-1.48	(20)
氧化溝渠(ditch)	煉焦爐	990(平均)	8.5(平均)	(6)
滴濾池	煉油	30-40	0.5-0.7	(9)
	煉油	—	0.04	(28)
	煉油	9-25	0.6-3.8	(11)
	煉油酸水及污水	15(平均)	1.8(平均)	
	機場保養廢水	8	0.02	(18)

活性污泥法	煉焦爐	400-700	10	(8)
	煉焦爐	6.5	0.008	(29)
	煉焦爐	9-10	0.9	(10)
	煉焦爐	890	0.65	(9)
	煉焦爐	110-200	0-11	(7)
	煉焦爐除酚後	135	7	(7)
	煉焦爐未除酚	1400	15	(7)
	煉油	80	<0.5	(12)
	玻璃纖維製造	40-400	0.1-2.6	(22)
	煉油及石化	10-100	<1	(16)
活性污泥模型廠	煉焦爐	3350-3900	0.2-0.8	(2)
	火藥	10000	100*	(7)

* 經特殊馴養之微生物處理，稱為 Nocardia Process。

表四 活性炭處理含酚廢水⁽³¹⁾

污染來源	酚濃度(mg/l)		去除率 (%)
	處理前	處理後	
化學品製造	36.0	0.001	99+
染料	6.0	0.01	99+
有機化學品	0.52	0.05	99+
	0.12	0.003	99+
	0.315	0.001	99+
	12.8	0.001	99+
	5325.0	0.25	99+
無機化學品			
塑膠	9.75	0.013	99+
	8.5	0.006	99+
	26.5	0.005	99+
火藥	16.6	0.023	99+
煉油	44.0	0.001	99+

5.化學氧化法：

用化學氧化法去除酚，可以分爲許多方面，例如：

(1)批式排放的廢水，含酚濃度特高而其他有機物較低時，一般認爲化學氧化法較焚化法及生物法便宜。

(2)做爲生物處理的前處理，尤其當均勻槽中出現高濃度酚廢水的突增負荷時，利用化學氧化法處理到均勻的一定程度，然後再引到生物曝氣槽中。

(3)做爲最後一步的再淨化(polishing)處理，當酚的濃度已降至5~10mg/l 而且其他有機物濃度也很低時適用。

氧化劑包括過氧化氫、臭氧、二氧化氯及高錳酸鉀等。化學氧化轉換酚類為各種中間化合物，此時雖然酚類已被破壞，廢水中的 COD 可能沒有明顯降低，須用高劑量氧化劑繼續氧化或用其他處理方法去除 COD。酚類可以被氧化，但並不意味著很容易完全氧化為二氧化碳及水。在水及廢水處理條件下，尤其在供給不算足夠多的氧化劑情形下，酚類氧化在環狀破壞之後，常停留在某些中間產物上，並非所有有機碳皆能轉換成二氧化碳，因此有必要了解氧化中間的可能產物。同時須注意的是，一般文獻上化學氧化法破壞酚類的報導數據，分析方法（前已述及）僅針對酚的化合物或環狀氧化產物，但並不概括一些直鏈、環已經被破壞的氧化產物等。

• 臭氧氧化酚、氯化酚及其他酚化合物

臭氧的氧化能力大約是過氧化氫的二倍，如前所述，雖然臭氧有能力完全氧化酚為二氧化碳及水，但實用上均只氧化到產生的中間產物為不具毒性及生物可以分解的程度。此種實用法，所需臭氧與酚之比例約1.5~2.5份，當酚的濃度低時，所需臭氧的濃度比反而較高，如表五所示。

表五 各種不同的臭氧與酚之比例

來 源	酚濃度 (mg/ℓ)	臭氧濃度 (ppm)	臭氧／酚	殘餘酚 (ppm)
煉焦廠A	1240	2500	2.0	1.2
B	800	1200	1.5	0.6
C	330	1700	5.2	1.0
D	140	950	6.8	0.1
E	127	550	4.3	0.2
F	102	900	8.8	0.0
G	51	1000	20.0	0.4
H	38	700	18.0	0.1
化學品工廠	290	400	1.4	0.3
煉油廠A	605	750	1.3	0.3
B	11600	11000	1.0	2.5

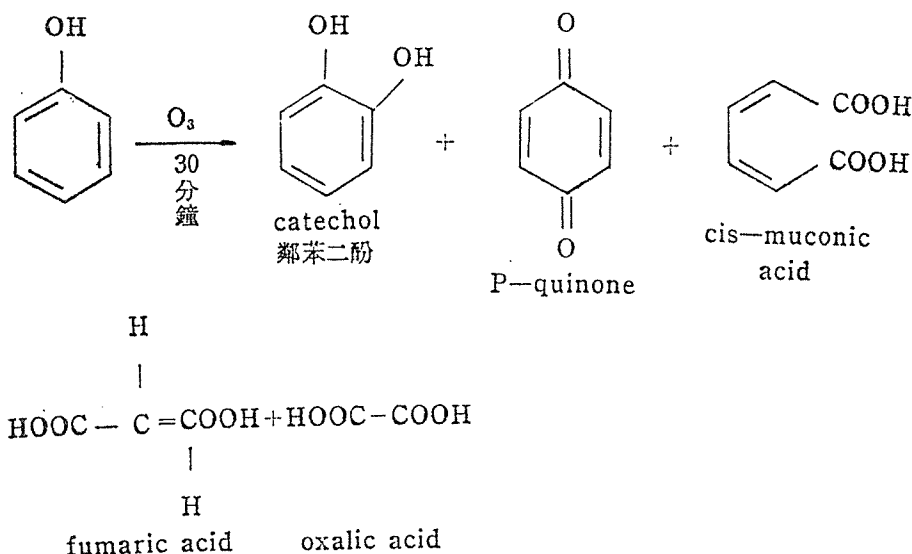
臭氧氧化酚最佳pH=11.5~11.8，但適用的pH範圍很廣，例如某一廢水含酚濃度2500ppm，以每磅酚加 1.7 磅臭氧的比例，要破壞99%的酚，在 pH=11時接觸時間60分鐘，在pH=8.1時，則須5.3的重量比例及接觸時間200分鐘⁽³⁰⁾。

由表五知，欲得到很低的放流水水質，需添加高比例的臭氧量，為達高水準水質所付出的代價須與其他方法比較評價之。臭氧產生器為一種耗用大量能源的設備，亦為其缺點。

Eisenhauer(1968)⁽³³⁾利用臭氧氧化酚的水溶液，接觸時間30分鐘（分析測定證實酚已被「破壞」），並鑑定中間生成物如下圖：

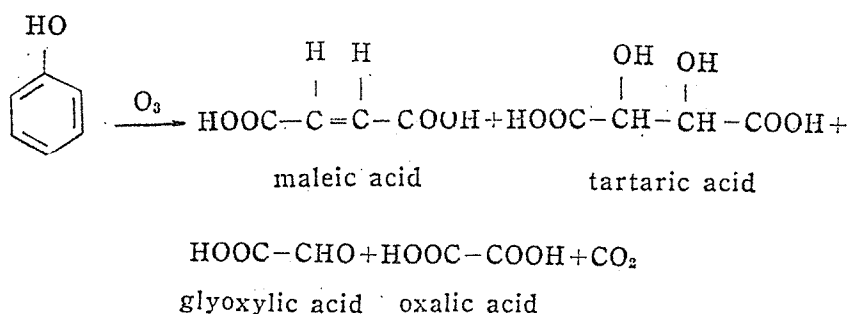
經過 1 小時接觸時間，每 1 摩爾酚消耗 4 摩爾臭氧之後，原先存在的酚完全消失，但形成的CO₂却很少。若接觸時間只有10分鐘，僅有70%的酚被破壞，而所產生的鄰苯二酚僅20%。

溫度對臭氧氧化亦有影響。Eisenhauer(1971)⁽³⁴⁾處理 50~300mg/ℓ 酚溶液，pH=3~9。在20°C時，當反應開始時，雖然溶液的 TOC（總有機碳）降低，但須達到1.5摩爾臭氧／1 摩

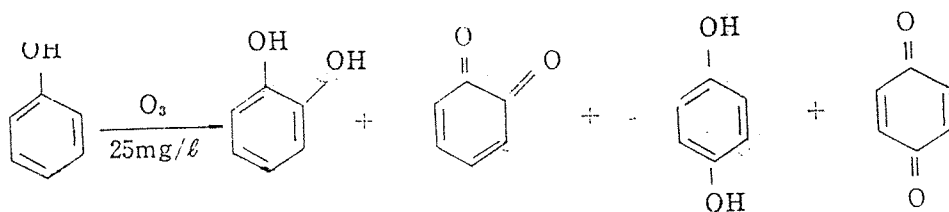


爾酚的使用量時，才有 CO_2 形，且當 CO_2 達到理論值的33%即告中止，但在 50°C 時，同樣情況下， CO_2 量可以達到理論值的65%。若把「破壞」酚的環狀部分做為第一階段的處理，使用 5 摩爾臭氧 / 1 摩耳酚的劑量可達到98%的破壞，但水溶液中尚留有原來存在的溶解性有機碳的67%，只不過以其他有機氧化產物形式出現。Eisenhauer(1971)⁽³⁵⁾同時指出，每形成 1 摩爾的 CO_2 須消耗約7.3摩爾的臭氧。所以單獨以臭氧完全氧化酚類並不符經濟原則。臭氧氧化的最佳速率發生在 pH 為11及溫度為 50°C 時，但此時的氧化產物，在同樣條件下，並沒有很高的反應性(reactive)。

Bauch 及 Burchard(1970)⁽³⁶⁾臭氧氧化酚的水溶液並鑑定產物為：

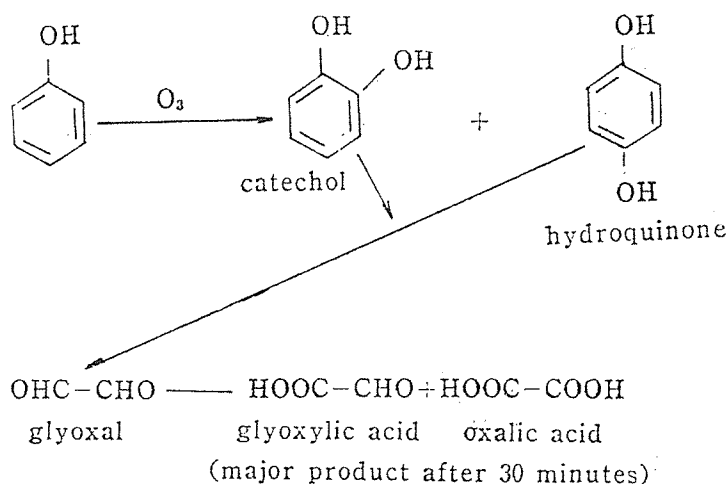


Mallevalle(1975)用25mg/l 臭氧氧化100~200mg/l 酚的溶液，鑑定產物為：



同時指出自然界生成的腐殖酸 (humic acids) 經臭氧氧化後產生酚化合物的中間產物，然後再進一步氧化。所以水中若含腐殖酸物質 (自來水水源)，經臭氧 (不完全足量) 處理後，可能會增加其中的酚類含量。

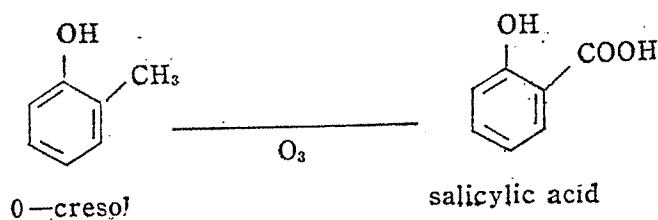
Gould and Weber ⁽³⁷⁾ 研究酚臭氧氧化發現，早期氧化產物為鄰苯二酚 (catechol) 及對苯二酚 (hydroquinone)，進一步氧化生成乙二醛 (glyoxal)，但在氧化繼續進行中其濃度亦很低，在30分鐘的臭氧處理後，主要產物為乙醛酸 (glyoxylic acid) 及少量的乙二酸 (草酸, oxalic acid)，如下所示。每摩爾酚加入24摩爾的臭氧，能降低77%的 COD，但若再降低 3 % 的 COD 值，則還需額外的24摩爾的臭氧，所以要除去90%的 COD，每一摩爾的酚約需添加大過 150 摩爾的臭氧。因此，在破壞環狀結構之後再以臭氧氧化是相當不經濟的。也因此，可以利用 COD 或 TOC 的偵測來判斷環狀結構破壞的折點 (breakpoint) 做為臭氧最佳劑量的指標。



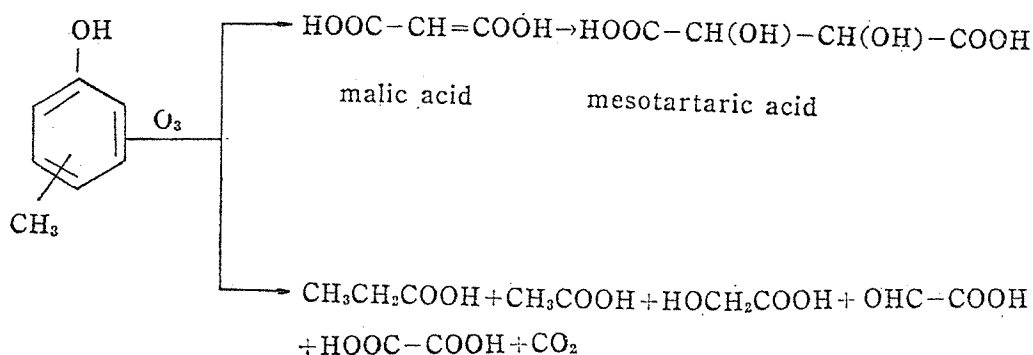
• 臭氧氧化其他酚類

(1) 甲酚的三種異構物 (鄰、間、對) 被臭氧分解的速率均較酚為快，其中又以間甲酚最快。甲酚在酸性溶液中較在鹼性溶液中被臭氧氧化為快。每摩爾甲酚約需 2 摩爾臭氧 (每 100 克甲酚加 85 克臭氧) 可分解甲酚 80% 左右。

氧化之初，甲酚中的甲烷基被氧化為酸基，例如鄰甲酚氧化生成水楊酸，反應如下：

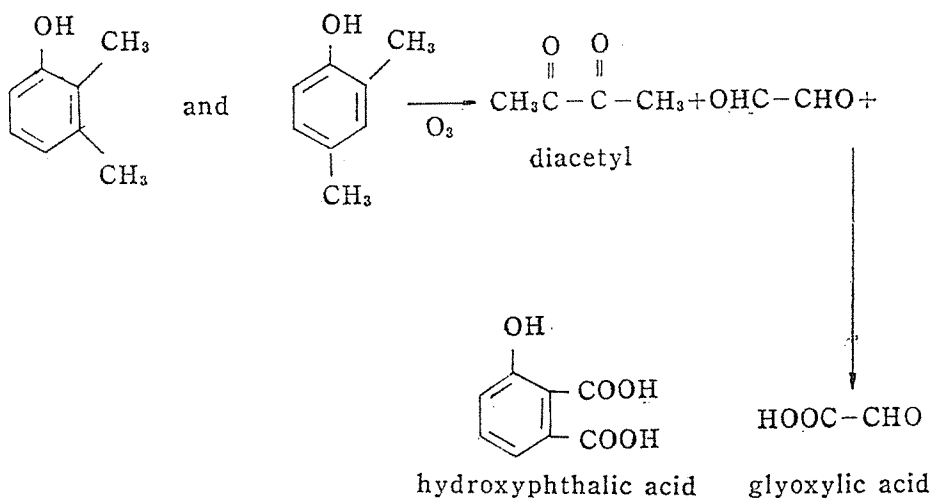


繼續氧化甲酚，則環狀破壞，產生順丁烯二酸（maleic acid，可以進一步氧化為不旋酒石酸，meso-tartaric acid。）、醋酸、丙酸、乙醇酸、乙醛酸、草酸及 CO_2 等，反應如下：

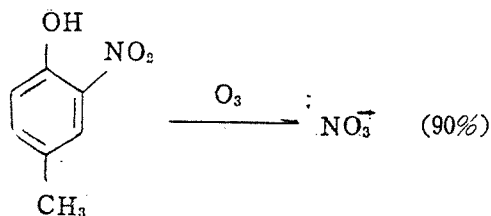


所有三種甲酚異構物均能生成同樣的氧化產物，僅速率不同而已。

(2)二甲酚（鄰或對氫氧基）被臭氧氧化最快，產物與甲酚氧化產物相同。1,2,3二甲酚及1,2,4二甲酚產生聯乙醯（diacetyl），乙二醛（再形成乙醛酸），羥基苯二甲酸（hydroxy-phthalic acid），反應如下：



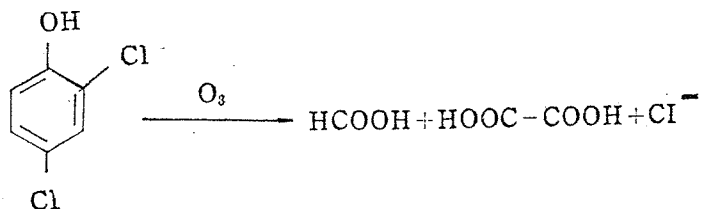
(3) 2-硝基-對甲酚 (2-nitro-p-cresol) 用臭氧氧化約90%的氮均形成硝酸根離子，顯示環狀結構以及碳-氮鍵 (C-N) 的破壞。反應如下：



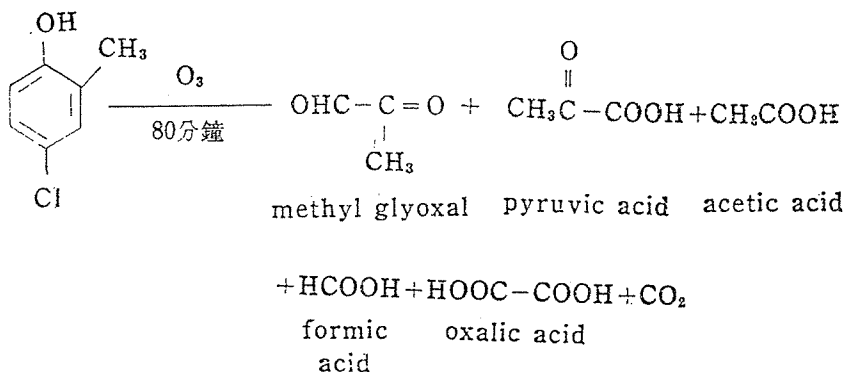
• 臭氧氧化氯化酚類

(1) 鄰-氯酚 (o-chlorophenol) 的水溶液用臭氧氧化，能破壞環狀結構的 C-Cl 共價鍵，使環狀上的氯轉換成氯離子。在氧化初期，鄰-氯酚逐漸減少，但溶液中的氯離子尚無法測得，須待鄰-氯酚完全消失後，繼續臭氧氧化，然後氯離子才逐漸出現，此顯示活性氧化劑首先侵犯環上不含氯的位置，先切斷環狀結構，然後再氧化直鏈上的氯。

(2) 多氯酚：臭氧氧化速率隨著一氯酚、二氯酚、三氯酚的增加而增加。4-氯酚 (4-chlorophenol) 能在一開始氧化時即測得氯離子，而 2-氯酚須在 40% 的 2-氯酚被分解後才能測得氯離子。2,4-二氯酚 (2,4-dichlorophenol) 經臭氧氧化產生甲酸及乙二酸等，反應如下：



(3) 4-氯化鄰甲酚 (4-chloro-o-cresol) 經臭氧 (每摩爾使用800克臭氧) 氧化80分鐘後，所有氯均100%轉換為氯離子，起始的甲酚也不再存在，生成丙酮醛、甲酸、乙二酸、CO₂ 等，反應如下：



• 過氧化氫氧化酚類

過氧化氫 (H₂O₂) 在微量鐵鹽存在下，是酚類有效的氧化劑。亞鐵或硫酸亞鐵是最佳的催化劑，鐵鹽或 Al³⁺，Cu²⁺ 等亦可用做氧化觸媒。大約 1 磅的過氧化氫可以氧化 1 磅的酚，達到

8%的酚去除率。若使用二倍的量，則可達99%的去除率，但甲酚、氯酚等其他酚類存在時，則須2~4倍的重量比。

用過氧化氫處理2,000mg/l 酚濃度，添加0.02%Fe²⁺ 為催化劑，pH=6.5時之處理結果，如表六所示⁽⁸⁹⁾。

表六 H₂O₂ 處理酚之試驗結果

H ₂ O ₂ /COD 重量比	酚去除百分率	COD 去除率 (%)
0.3	86	28
0.4	94	32
0.6	99	40
0.7	99.8	44
0.8	99.9	52
1.0	100	69

廢水中其他污染質也同時消耗過氧化氫，例如硫化物、硫醇、胺類等，均使得過氧化氫用量增加。

以過氧化氫處理酚，受溫度之影響不大，pH在3~5範圍最有效，超過5效率略降，但低過3則效率急降。分批式或連續式處理槽均適用，在生物處理前之均勻槽，若遇到突增負荷時，為保護生物系統之功能，可以先用過氧化氫氧化，降低酚濃度使達正常程度。

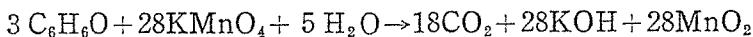
• 二氧化氯氧化酚類

二氧化氯的氧化能力約為氯的2.5倍（氯不能用來氧化酚類）。在pH=7.0~8.0時，ClO₂可以將酚化合物氧化為苯二醌酮（benzoquinone, C₆H₄O₂），理論需量為酚的1.5倍量。當pH>10時，ClO₂可以將酚化合物氧化為順丁烯二酸（maleic acid, COOH • CH : CH • COOH）及乙二酸（oxalic acid, COOH • COOH），此時理論需量約為酚的3.3倍量。

以二氧化氯氧化，並不會產生氯酚，並且破壞環狀後之產物為無臭、無味物質，同時亦能氧化氯酚。

• 高錳酸鉀氧化酚類

高錳酸鉀氧化酚的化學反應式為：



理論劑量為每公斤酚需15.7公斤高錳酸鉀。但通常在6~7倍時即有效。反應pH在7~10較佳。產物中的MnO₂為固體沉降，必須以污泥方式去除。

三、結 論

含酚廢水濃度高時值得回收，含酚廢物或污泥可以焚化處理，由於含酚廢水具有毒性及臭味，故標準要求甚嚴，處理方法的選擇應依技術可行、整體彈性操作、經濟可行等因素考慮之。

四、參考資料

1. "Quality Criteria for Water," U. S. EPA.
2. Kostenbader, P. D. and J. W. Flecksteiner. "Biological Oxidation of Coke Plant Weak Liquor," J. Water Poll. Cont. Fed. 41, 199-207 (1969).
3. Fisher, C. W. "Coke and Gas," In Chemical Technology Volume 2, Industrial Wastewater Control. F. Fred Gurnham, Ed. (New York: Academic Press, Inc., 1965).
4. Carbone, E., R. N. Hall, H. R. Kaises and C. G. Bazell. "Commercial Dephenolization of Ammonical Liquors with Centrifugal Extractors," proc. 5th Ontario Ind. Waste Conf. 42-58 (1958).
5. Resource Engineering Associates. State of the Art Review on Product Recovery (Washington, D. C.: U. S. Dept. of the Interior, 1969).
6. Biszysko, J. Suschka. "Investigations of Phenolic Wastes Treatment in an Oxidation Ditch," In Advances in Water Pollution Research, Munich Conference, Vol. 2 (Elmsford, New York: Pergamon Press, Inc., 1967).
7. Noack, Werner (Formal Discussion to Biszysko and Suschka). "Investigations on Phenolic Wastes Treatment in an Oxidation Ditch," In Advances in Water Pollution Research, Munich, Conference, Vol. 2 (Elmsford New York: Pergamon Press, Inc. 1967), pp. 285-295.
8. Clough, G, F. S. "Biological Oxidation of Phenolic Waste Liquor," Chem. Proc. Eng. 42 (1), 11-14 (1961)".
9. Lesperance, T. W. "Biological Treatment of Phenols," Proc. 8th Ontario Ind. Waste Conf. 59-66 (1961).
10. Wurm, H. J. "The Treatment of Phenolic Wastes," Proc. 23rd Purdue Ind. Waste Conf. 23, 1054-1073 (1968)
11. Graves, B. S. "Biological Oxidation of Phenols in a Trickling Filter," Proc. 14th Purdue Ind. Waste Conf. 14, 1-6 (1959).
12. Benger, M. "The Disposal of Liquid and Solid Effluents from Oil Refineries," Proc. 21st Purdue Ind. Waste Conf. 21, 759-767 (1966).
13. Steck, W. "The Treatment of Refinery Water with Particular Consideration of Phenolic Streams," Proc. 21th Purdue Ind., Waste Con f. 21, 783-790 (1966).
14. Peoples, R. F., P. Krishnan and R. N. Simonsen. "Nonbiological Treatment of Refinery Wastewater," J. Water Poll. Cont Fed. 44, 2120-2128 (1972).
15. Mohler, E. F., Jr., H. F. Elkin and L. R. Kumnick. "Experience with Reuse

- and Biooxidation of Refinery Wastewater in Cooling Tower Systems," J. Water Poll. Cont. Fed. 36, 1380-1392 (1964).
16. Carnes, B. A., J. M. Eller and J. C. Martin. "Reuse of Refinery and Petrochemical Wastewaters," Ind. Water Eng. 9, 25-29 (1972).
 17. Dickenson, B. W. and W. T. Laffey, "Pilot Plant Studies of Phenol Waste from Petrochemical Operations," Proc. 14 th Purdue Ind. Waste Conf. 14. 780-799 (1959).
 18. Reid, G. W., R. Daigh and R. L. Wortman, "Phenolic Wastes from Aircraft Maintenance." J. Water Poll. Cont. Fed. 32. 353-391 (1960).
 19. Henshaw, T. B. "Adsorption/Filtration Plant Cuts Phenols from Effluent," Chem. Eng. 78, 47-49 (1971).
 20. Sidwell, A. E. "Biological Treatment of Chlorophenolic Wastes," U. S. EPA Report 12130 EGK 06/71 (1971).
 21. The Cost of Clean Water, Vol. III, Industrial Waste Profile No. 10, Plastics Materials and Resins (Washington, D. C.: U. S. Dept. of the Interior, 1967).
 22. Fletcher, G. W., S. H. Thomas and D. E. Cross. "Development and Operation of a Closed Wastewater System for the Fiberglass Industry," Presented at the 45th Annual Water Poll. Cont. Fed. Meeting C (1972).
 23. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines for Petroleum Refining, U. S. EPA, EPA 440/1-74-014-a April (1977).
 24. Radhakrishnana, I. and Ray, A. K. S. "Activated Sludge Studies with Phenol Bacteria," J. WPCF, Vol. 43, No. 11, (1971).
 25. Adams, C. E., "Treatment of Two Coke Plant Wastewaters to Meet Guidelines Criteria, 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1974).
 26. Adams, C. E., "Treatment of a High Strength Phenolic and Ammonia Wastestream by Single and Multi-Stage Activated Sludge Processes." 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1974).
 27. Wigren, A. A. and F. L. Burton, "Refinery Waste Water Control," J. Water Poll. Cont. Fed. 44. 117-128 (1971).
 28. Sample, G. E. and R. D. Rea. "Floats Away Refinery Wastes, Oil, Phenols Reduced 98%," Chem. Proc. 32 (12), 41-42 (1969).
 29. Pinkstaff, E., C. A. Leahu and G. F. Gurnham. "Phenol Removal from Coke Plant and Petroleum Refinery Wastewaters by Municipal Treatment," Water Poll. Abstr. 40, No. 632 (1967).
 30. Kroop, R. H., "Treatment of Phenolic Aircraft Paint Stripping Wastewater," 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1973).

31. Hager, D. G., "Industrial Wastewater Treatment by Granular Activated Carbon." Industrial Water Engineering, Jan-Feb. (1974).
32. K. H. Lanouette, "Treatment of Phenolic Wastes" Chemical Engineering /Deskbook Issue/Oct. 17 (1977).
33. Eisenhauer, H. R., "The Ozonation of Phenolic Wastes" J. WPCF. 40: 1887-1899 (1968).
34. Eisenhauer, H. R., "Increased Rate and Efficiency of Phenolic Waste Ozonation," J. WPCF 43(2): 200-208 (1971).
35. Eisenhauer, H. R., "Dephenolization by Ozonolysis," Water Research, 5:467-472 (1971).
36. Bauch, H., et al., "Ozone as an Oxidative disintegrant for phenols in aqueous solutions," Gesundheits Ingenieur, 91(9):258-262, Abstr. will be found in EPA 600/2-80-142 (1970).
37. Gould, J. P. & W. J. Weber, Jr., "Oxidation of Phenols by Ozone" J. WPCF. 48(1): 47-60 (1976).
38. Bulletin, Dorr-Oliver Inc., Stamford Conn.
39. Kibbel, W. H. et al., "Hydrogen Peroxide for Industrial Pollution Control," 27th Annual Purdue Industrial Waste Conf. Part 2, (1972)
40. Edward J. Keating. et al., "Phenolic Problems Solved with Hydrogen Peroxide Oxidation." Proc. 33rd Industrial Waste Conf. Purdue Univ. 464-470 (1978).
41. John Ball and V. R. Wilson, "Aerated Lagoon and Hydrogen Peroxide Treatment for the Effluent from a Pentachlorophenol Wood Processing Plant," Proc. 35th Industrial Waste Conf. Purdue Univ. 48-56 (1980).

廢水處理廠操作管理(八)

—油脂截留器、流量調整槽—

歐陽嶠暉*

一、油脂截留器

分離廢水中之油分爲目的之設施，一般稱爲油水分離裝置。

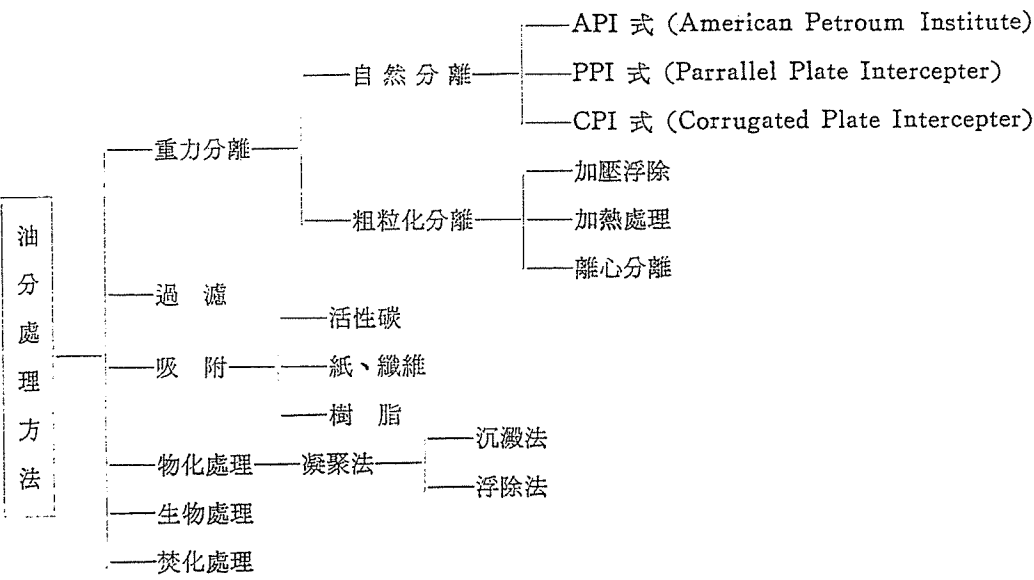
油脂之濃度限制，除爲放流水標準之限制外，同時亦因其會影響廢水處理機能，而必須予以適當的限制。設置於廢水處理設施之前的油水分離裝置，稱爲油脂截留器，但由於油脂成分的不同，以及其與雜質混合皆會影響分離之效果，因之宜設置於油脂排出之發生源較爲合理。

1.1. 油脂截留器概要

油分由於其存在狀態之不同，處理方法亦異。廢水中存在油分之種類可區分爲：

- (1)上浮油：油分呈層狀上浮之狀態。
- (2)分散油：油分以油滴呈分散之狀態，油滴呈分散之狀態，油滴包含有以微細固體狀或以附着狀態呈懸浮狀分散者。

表一 油脂處理方法圖



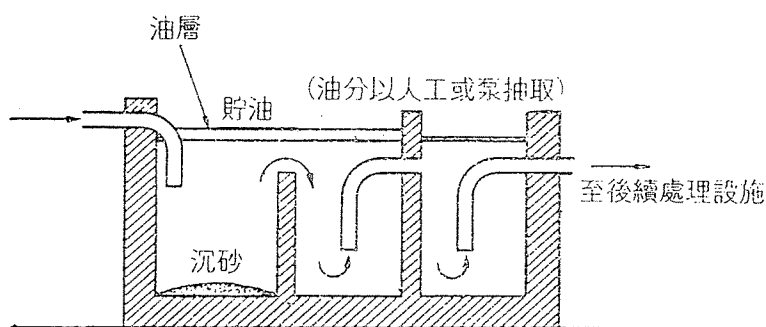
* 國立中央大學土木工程學研究所教授
本小組委員

(3)乳化油：油分呈乳化狀，即油滴呈膠體狀之大小存在之狀態。

油分之處理方法有如表一所示諸方法。油脂截留器主要為上浮油之分離為目的，其處理方法一般以重力式及吸附式為主。

1.1.1. 重力式油脂截留器

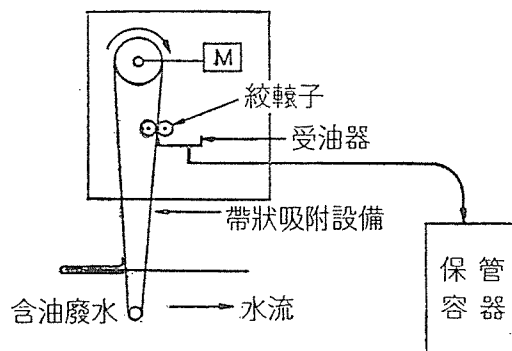
重力式油水分離法，乃利用油與水之比重差，於長方形之混凝土構造物水槽內，使含油之廢水在滯留時間內藉油分上浮以分離者。重力式油脂截留器之基本原理與 API 油水分離器相同，惟 API 主要為去除直徑 15 μ 以上之油滴為目的，而油脂截留器通常只能去除上浮油及直徑較大的油滴，但也有利用傾斜板以提高分離效率者。重力式多段油脂分離器例如圖一。



圖一 多段式油脂截留器（例）

1.1.2. 吸附式油脂截留器

吸附式油脂截留器乃利用親油性較佳之吸附材料，例如紙、纖維、活性炭及樹脂材料以及其他吸附材料以吸附油分的方法。有於圓筒內裝置吸附材料而通以含油分廢水之方法，以及將其一端浸入含油之廢水中藉輪帶之旋轉以去除油分的方法。吸附式油脂截留器之除油效果較重力式佳，甚至可去除一部份分散油，由於可自動化操作，因之維護較容易，任何地點皆可設置等為其優點，惟必須定期交換吸附材料。但排水量多或懸浮物多時，就不適用。吸附式油脂截留器例如圖二。



圖二 吸附式油脂截留器（例）

1.1.3. 油脂截留器選用上應注意事項

排出含有油脂廢水之工廠、事業場所，必須設置去除效果較佳之油水分離裝置，而餐廳、大飯店、醫院等也皆應設置，至於應採用何種處理方法，一般視分離後之油脂如何處理、處分加以決定，平常如需人工操作者，仍以採用自動操作之吸附式油脂截留器為宜。

1.2. 操作管理

重力式油脂分離器，會因產生浮渣而外溢，或因腐敗而發生臭氣，因之不可使油水滯留過久，而吸取分離之油分時不可外漏。油脂截留器底部之沉積物應定期清理之。

吸附式油脂分離器，雖不需要經常性的檢查，但自動式操作者，應注意貯留槽防其外溢，並隨時注意吸附材之吸附狀態，在未失效前換新吸附材料。

1.3. 操作問題案例與對策

(1)多段式油脂分離器發生油分漏出例

應確實清理分離器，工作結束時應查看設施附近之水栓是否關緊，以防漏水夾帶溢出之油脂到處漫流。

(2)吸附式油脂分離器，未適切換新吸附材料，致油脂外洩

應隨時注意吸附材料之使用狀況，定期換新。

二、流量調整槽

廢水處理設施之流入水水質濃度變化過大時，會造成處理安定致處理水水質未能穩定。流量調整槽即為藉以涵容流量的變化，調整流量均勻送水入後續處理之設施，以達安定處理之處理單元。

2.1. 流量調整法

流量調整槽調整流量之方法有下列三種

2.1.1. 泵定量抽送之方法（圖三、a）

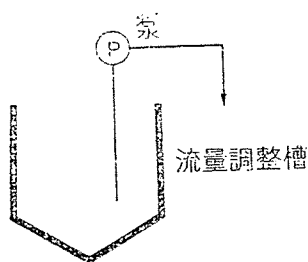
泵定量抽送方法，必須計劃廢水量容量之定量泵。若未設置，會因流量調整槽水位之變化導致揚水量發生變化，則必須設置分水計量槽替代之。

2.1.2. 泵輸送管上設分叉管之方法（圖三、b）

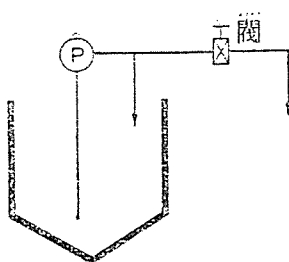
本法為於泵之輸送管上設分叉管，則流量調整槽之廢水，經泵抽取流經設定一定開口度之固定閥，超過部份之流量則仍迴流至調整槽，以調節流量之方法。惟本法在閥之裝置部位常有發生阻塞的問題，並非一良好的方法。

2.1.3. 分水計量槽分水之方法（圖三、c）

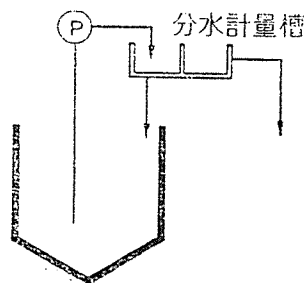
本法為使藉泵從流量調整槽揚升之廢水送入設有三角堰或矩形堰之分水計量槽，而使一定量之廢水自堰溢流入後續處理設施之方法。本法為使溢流量一定，必須使分水計量槽內的水位保持一定，因之除分水計量送水用之堰外，尚需設置將超量廢水迴流入調整槽之堰。分水計量槽之流量調整裝置示如圖四。其附屬設施包括有揚水泵、攪拌及曝氣裝置等。



(a) 泵定量抽送方式

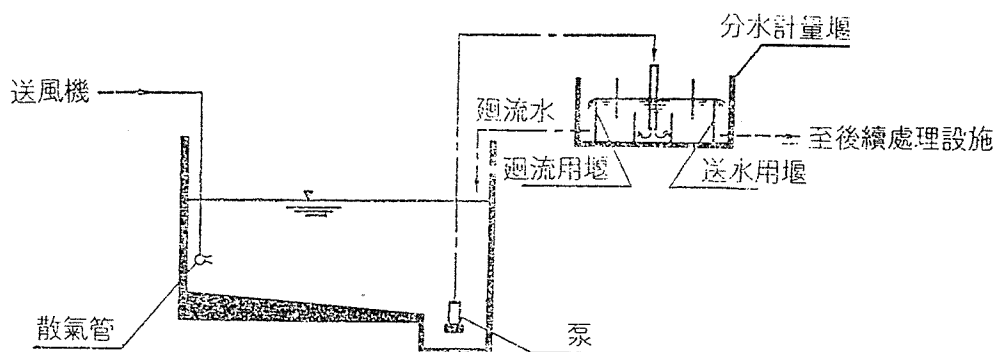


(b) 輸送管設分叉管方式



(c) 分水計量槽分水方式

圖三 流量調整方法模式圖



圖四 分水計量方式之流量調整槽組成

2.2. 流量調整槽之構造

茲以分水計量槽之流量調整方法為對象，分述其設置之條件：

2.2.1. 流量調整槽之構造

流量調整槽之形狀可為圓形、矩形或正方形，以攪拌容易，能適應水位，流量考慮之。水深視揚水量的變化以 3 m ~ 5 m，出水高度 40 ~ 50 cm 為宜。底部以能使沉降之懸浮物容易去除之形狀為佳。池上應覆以格子狀蓋或覆板。設置覆板時應沒有維護管理之出入口及排氣孔。

2.2.2. 流量調整槽之容量

設置於活性污泥法曝氣池之前的流量調整槽，其有效容量以能 24 小時均勻送水為宜。設置於物理、化學處理單元之前者，一般以能調節滯留 2 小時以上即可。在包括有反沖洗之處理設施則反沖洗廢水也應一併計入流入廢水量中。

流量調整槽之有效容量，以揚水泵停止操作之低水位 (LWL) 至備用泵設定起動之高水位 (HWL) 間之容積為容量。

2.2.3. 攪拌裝置

為使流量調整槽內之水質均勻，並防止懸浮物發生沉積或有機物腐敗，必須有攪拌方式有散氣式、泵循環式及機械攪拌式等。含有氰化物之廢水由於容易揮發有害氣體，以使用散氣式攪拌裝置為宜。

使用散氣式攪拌設備者必須注意下列各點：

- (1)一般送風量按流量調整槽有效容量每 m^3 以 $1\text{m}^3/\text{hr}$ 設計，容易腐敗之廢水宜酌量增加。
- (2)不宜與活性污泥曝氣槽併用一台送風機，應有流量調整槽專用之送風機。送風機包括備用台數以 2 台以上為原則。
- (3)送風管以使用鑄鐵管、鋼管等堅牢之材質為宜，接頭部份不可有空氣外洩之氣密構造。
- (4)當水位降至低水位時，送風機應能自動停止操作。

2.2.4. 揚水泵

流量調整槽之揚水泵，應注意下列：

- (1)揚水泵之設置台數，包括備用者應有 2 台以上，且具同一揚水能力為宜。
- (2)揚水泵之揚水能力，一般以平均小時廢水量之 1.2 倍為宜。有機廢水於廢水量少時容易阻塞，其吐出口直徑應在 50~65mm 以上，而盡可能使用接近平均小時廢水量之 1.2 倍之污水用泵為宜。

2.2.5. 揚水泵之起動、停止操作水位

揚水泵以能藉設置於流量調整槽內之水位計自動操作為宜。揚水泵之起動及停止操作之位，通常依據：

- (1)揚水泵起動水位：低水位 (LWL) + 20~30cm
- (2)揚水泵停止操作水位：低水位 (LWL) 位置。

2.2.6. 備用泵之起動、停止操作水位

流入流量調整槽之流量大於揚水泵之揚水量時，流量調整槽內之水位會繼續上升，若容量不足會引起廢水外溢，故於達一定水位時，備用泵應即起動操作，備用泵之起動及停止操作之位置，通常依下列操作之：

備用泵之起動：高水位 (HWL) 之位置。

備用泵之停止：高水位 (HWL) — 20~30cm 左右之位置。（停止操作位置若設置於低水位，將會備用及常用泵 2 台長時間操作並不適宜）。

2.2.7. 警報裝置

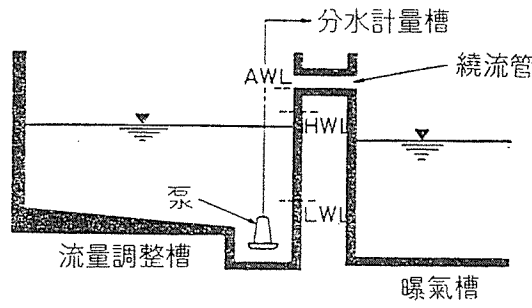
揚水泵或備用泵阻塞或故障而停止操作，會導致廢水外溢，為避免此種現象發生，對於泵之異常或槽內水位達到警戒水位 (AWL) 時之警示，應有警告用之警報裝置。警報方法以點熄式之紅燈及警鈴併用式較佳，。一般警戒水位設置於高水位 + 20cm 左右處。

2.2.8. 防止溢流之對策

為防止因揚水泵故障致廢水自流量調整槽溢流，應設置有流量調整槽繞流管或緊急用泵。繞流之設置如圖五。若後續處理設施水位低於調整槽警戒水位者，其設置水位宜位於警戒水位附近，而當調整槽水位超出警戒水位，就可藉重力流流出。繞流管之管經以大於最大小

時廢水量設計之。

若後續處理設施之水位高於調整槽之警戒水位者，因無法設置防止溢流用之繞流管，而應設置緊急用泵，以便將廢水抽入後續處理設施。



圖五 流量調整槽設置防止溢流之繞流管例

2.2.9. 緊急用泵

緊急用泵之設置應注意下列：

- (1)緊急用泵之揚水能力，以最大小時抽水量設計之。
- (2)緊急用泵以能自動操作為宜。其起動及停止操作之位置依下列條件設置之。

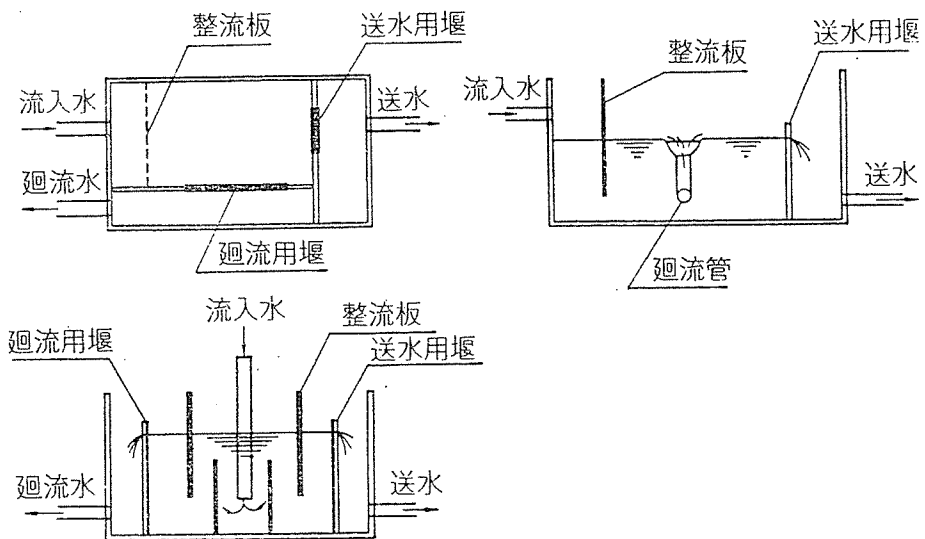
緊急用泵之起動水位、警戒水位之位置。

緊急用泵之停止操作水位：與備用泵停止操作之水位相同（高水位—20~30cm 左右）。

2.2.10. 分水計量槽之構造

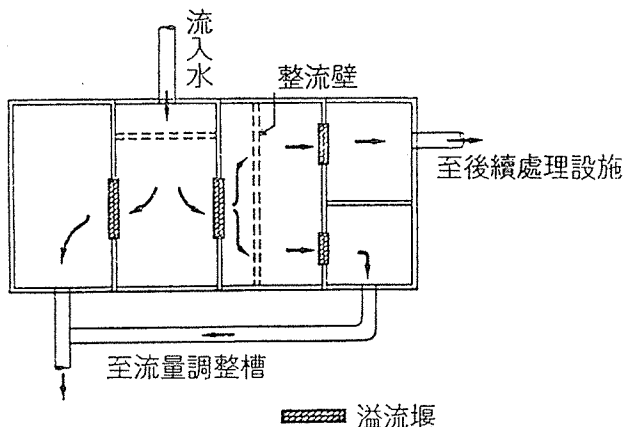
分水計量槽之構造例如圖六，其構造應考慮：

- (1)分水計量槽之形狀以矩形或正方形為宜。



圖六 分水計量槽構造例

- (2)設置整流板以均勻分水計量槽之水流，並避免水面浮動。
- (3)於分水計量槽內設置送水用堰及迴流用堰以利分流，此等堰以能微調堰高為宜。
- (4)小規模處理設施，而必須用分水計量槽分流很大之比率時，則可用如圖七所示之2段式分水計量槽。



圖七 2段式水計量槽例

2.2.11. 流量調整槽有效容量計算法

流量調整槽之設計最重要的為容量的決定，而容量之決定必須依據廢水量的變化狀況依時間變化計算之，方法有二：

- (1)單位時間廢水量以24小時累積曲線計算之方法
- (2)依24小時平均廢水量及各小時實際廢水量之差值計算之方法。

一般由於(2)之方法計算較方便，因之採用較多。

以24小時平均廢水量及各小時實際廢水量之差距計算調整槽有效容量之順序：

- (1)將日廢水量除以24，求出平均小時廢水量。
- (2)比較24小時平均廢水量及單位時間之廢水量。
- (3)將單位時間廢水量之值自零時起算繪出，並將24小時平均廢水量以直線繪出，設超出24小時平均廢水量之部份為正，不足之量為負，兩者合計之值即為流量調整槽有效調節容量。

〔例〕某A、B兩工廠之排出廢水量如表二，繪圖表之如圖八及圖九。求其必須調整之容量若干？

(a)A廠之排水自上午8:00~20:00排出共12小時，其總量為 $198.3\text{m}^3/\text{d}$ ，24小時平均廢水量為 $8.26\text{m}^3/\text{hr}$ ，如圖八可看出8~20:00時之單位時間廢水量皆大於24小時平均廢水量，其超過部份之總值 99.18m^3 ，因之流量調整槽之有效容量為 100m^3 。

(b)B廠之排水自6:00~24:00之18小時總排水量為 $55.72\text{m}^3/\text{d}$ ，則24小時平均廢水量為 $2.32\text{m}^3/\text{hr}$ ，由圖九可看出單位時間之廢水量及24小時平均廢水量之差

(斜線部份) 各爲：

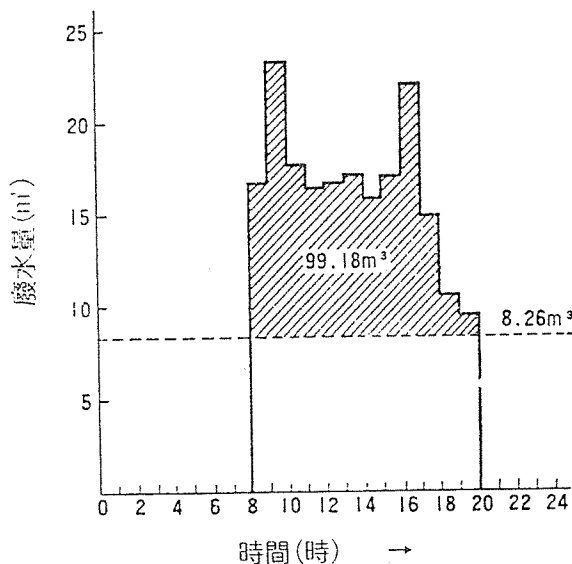
$$A = +12.72\text{m}^3 \quad B = -3.35\text{m}^3 \quad C = +0.98\text{m}^3$$

$$D = -1.20\text{m}^3 \quad E = +5.42\text{m}^3$$

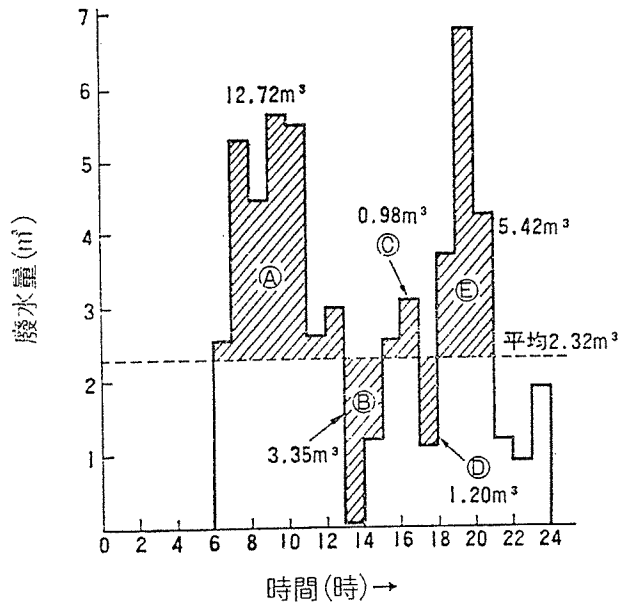
上述之和爲 14.57m^3 ，即爲流量調整槽所需之有效容量。

表二 A.B 兩廠廢水量時間變化

時 間	A 工 廠 (m^3)	B 工 廠 (m^3)
6:00 ~ 7:00	0	2.55
7:00 ~ 8:00	0	5.32
8:00 ~ 9:00	16.8	4.43
9:00 ~ 10:00	23.3	5.62
10:00 ~ 11:00	17.8	5.48
11:00 ~ 12:00	16.4	2.57
12:00 ~ 13:00	16.7	2.99
13:00 ~ 14:00	17.2	0.07
14:00 ~ 15:00	15.9	1.22
15:00 ~ 16:00	17.1	2.55
16:00 ~ 17:00	22.1	3.07
17:00 ~ 18:00	14.9	1.12
18:00 ~ 19:00	10.6	3.68
19:00 ~ 20:00	9.5	6.77
20:00 ~ 21:00	0	4.25
21:00 ~ 22:00	0	1.21
22:00 ~ 23:00	0	0.91
23:00 ~ 24:00	0	1.91
合 計	198.3	55.72



圖八 A 工廠排水量之時間變化



圖九 B 工廠排水量之時間變化

2.3. 流量調整槽之操作管理

2.3.1. 操作管理應注意事項：

流量調整槽操作管理上應注意事項包括：

- (1)揚水泵有否故障或異常現象（異音、振動、異常溫度）。
- (2)備用泵、緊急用泵是否正常而可隨時起動操作。
- (3)揚水泵等之起動及停止之水位。
- (4)水位計之設置位置。
- (5)水位計檢測部之清潔狀況。
- (6)流量調整槽內之攪拌設備之狀況。
- (7)攪拌設備之操作狀況。
- (8)流量調整槽壁面及底部之附着物、沉積物之堆積狀況。
- (9)分水計量槽之分水堰溢流狀況是否均勻。
- (10)分水計量槽送至後續處理設施之水量是否一定。

2.3.2. 維護檢查事項

泵、送風機等附屬設施之維護檢查，將另行專章討論外，茲將流量調整槽、分水計量槽及水位計等之檢查事項列如表三。

2.2.3. 問題案例及對策

- (1)流量調整槽之散氣量不足，槽內廢水發生腐敗、產生臭氣。

流量調整槽之散氣，依槽容量 1 m^3 為 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ ，但廢水若容易腐敗者，則應酌量增加，或更換較大送風能力之送風機，使槽中維持有溶氧。

表三 流量調整槽之維護檢查事項

	流 量 調 整 槽	分 水 計 量 槽	水 位 說
日 檢 查 事 項	①泵是否依設定水位正常操作 ②備用泵之操作時間 ③緊急用泵之可運轉狀況 ④有無堆積物 ⑤有無發生臭氣 ⑥攪拌狀況	①水面之波動狀況 ②堰是否水平設置（堰之溢流是否均勻） ③送水用及迴流用堰之水位高 ④流量校核 ⑤堰上是否有雜物附着	①水位計之設置位置是否正確 ②水位計之固定栓，有否鬆動 ③浮球開關者，其操作狀況是否正確
月 事 維 護 項	①堆積物之清理 ②散氣管等攪拌設備之清理	①堰高度之調整 ②堰之清理	①檢測部的清理

(2)流量調整槽的送風量，無法依水位而變化，當低水位時廢水呈霧狀掀起。

爲防止此種現象，可於調整槽內水位降至某一水位時，即行停止曝氣。

(3)流量調整槽之容量不足，改以較大口徑之揚水泵後，造成流量調整不充分，致處理水水質不穩定。（處理水量 1200m³/日，流量調整槽容量400m³，揚水泵 1.5m³/分 2 台，處理方法：活性污泥法）。調查廢水量的時間變化及排水時間（經調查10小時），將流量調整槽的容量自 400m³ 提升爲 800m³，並提高分水計量槽之堰高，以定量送水。

(4) 1 部送風機同時供給活性污泥法曝氣槽及流量調整槽之送風量，由於調整槽槽內水位變動而散氣量無法隨着變化，致無法維持曝氣槽適當曝氣。

將曝氣槽及調整槽之送風，各改由單獨 1 台供應。

(5)矩形堰之分水計量槽，由於迴流用之矩形堰之堰寬度過窄，致分水計量槽內之水位變化過大，無法定量送水。

將迴流用矩形堰加寬，使分水計量槽內的水位保持一定，抑制送水量的變化。

(6)廢水量少之食品工廠，因揚水泵用 30mm 之污水泵，致常發生阻塞。

爲防止阻塞改用直徑 50mm 之污水泵，並將分水計量槽內之迴流用堰堰寬加大。

廢水處理廠操作管理 (十二)

—— 污泥濃縮 ——

歐陽嶠暉*

污泥濃縮槽的目的，在於濃縮沉澱池所產生之高含水率之污泥，以提高後續處理設施包括污泥消化槽及污泥脫水設備的機能，並發揮處理效果，同時也具有暫時貯存所產生之污泥及調節污泥產生量之時間變化的功能。

一、污泥特性

廢水處理廠所產生之污泥有初沉污泥、剩餘污泥及兩者混合污泥。

1.1 污泥之化學性質

(1) 含水率

廢水處理所產生之污泥，一般偏親水性，以間隙水、附着水及內部水之形態，含有多量的水分，其含水率通常以百分比(%)表之，而〔100%－含水率%〕即為固體物含有率(%)

污泥含水率依①排泥方法、②剩餘污泥混合率、③污泥固體物之粒徑分布、④固體物之有機成分比等不同，一般粒徑小，有機分高者含水率亦高。一般初沉污泥含水率約96~99%，剩餘污泥含水率99.5~99%，混合污泥含水率則為97~99%。污泥因含多量水分，故其量高達廢水處理所去除之固體物30~100倍。

(2) 固體物之組成

污泥中所含固體物由在 600 °C 下分解之有機物（揮發性固體物）及無機物（揮發餘留物）所組成。有機物及無機物受(1)廢水之性質、(2)排除方式，(3)廢水處理方式等所影響。

一般而言，分流式收集系統由於流入砂土較少，有機分較合流式收集系統高，且砂土等無機成分易在初沉池去除之，因之剩餘污泥有機分常較初沉污泥或剩餘污泥有機分比約70~80%，混合污泥約60~70%，污泥成分亦依季節性廢水特性之變化而稍異。

污泥有機物由碳氫化合物、脂肪、蛋白質所組成，組成比依污泥種類而異。無機物則由砂、矽土、鐵、鋁、其他金屬氧化物組成。污泥沉降時成為粒子之核心，而增加其粒徑及比

* 國立中央大學土木工程研究所教授兼所長

本小組委員

重，因此無機分較高之污泥與有機分較高污泥相比，具有較高之沉降性及壓密性。

含水率、固體物比重、粒徑及黏性等物性皆影響污泥之有機或無機成分，也影響污泥處理之難易。一般言高有機分污泥易腐敗，濃縮、脫水亦較難。

(3) pH、鹼度及其他

污泥之 pH 值受處理水之性質所影響，一般污泥呈弱酸性或中性（pH 約 6 ~ 7），上澄水之鹼度約 200mg/ℓ ~ 300mg/ℓ，有機酸濃度亦接近該值。但若污泥腐敗或受迴流水中污泥之影響，其 pH 也會下降至約 5 ~ 6，鹼度及有機酸濃度會上升。

1.2 污泥之物理性質

(1) 比重

污泥之比重受①含水率、②有機分及無機分之組成比所左右，含水率低或有機分比低時，比重較大，惟各類污泥皆含多量水分，因之其比重與水相近約 1.01，而混合污泥乾固體物之比重約為 1.5 ~ 1.8。固體物中無機分比重遠較有機分比重大，顯示固體物比重受有機分比之影響很大。

由於固體物比重較水為大，故可藉此比重差使污泥中之固體物顆粒沉澱及濃縮，比重差愈大沉降愈速，濃縮污泥含水量愈低，因此污泥固體物比重為影響濃縮效果之重要因子。

(2) 粒徑

廢水污泥之固體物，其粒徑與形狀，也因廢水排水方式及處理條件之不同而異，一般初沉污泥及混合污泥之粒徑較剩餘污泥為大。初沉污泥及混合污泥粒徑介於 10 ~ 2,000 μm，剩餘污泥則介於 10 ~ 100 μm。污泥粒徑受攪拌、曝氣及放置時間之長短而變化，污泥腐敗或迴流皆會使其粒徑減小。而顆粒之沉降速度與比重、粒徑有密切關係，相對的影響到濃縮及脫水。

(3) 黏性

污水具有黏性，而黏性與液體流動特性有關，流動特性依污泥種類、溫度及污泥濃度而異，溫度低或濃度高則黏性大。黏性一般與污泥沉降性有關，脫水性與毛細管吸引時間有關，其流動指標則以 CST（毛細管吸引時間）表示之。

(4) 污泥中水分存在狀態及作用

污泥中水分的形態有下列四種：

①間隙水（自由水）：以任何形態與污泥固體物附着或結合之水。

②毛細管結合水：污泥固體物間因毛細管現象所保有之水，如圖 1 所示之之結合水有間隙水、楔狀及裂隙等毛細管結合水。

③表面附着水，為附着於膠羽狀及生物處理所產生之污泥上的水分，一般活性污泥比其他污泥有較多的附着水。

④內部水：一部份污泥被微生物之細胞所包圍，其內部水含有細胞液，內部水與固體物堅強的結合著。

上述中間隙水可藉重力分離，毛細管結合水須賴離心、真空壓等機械力，使顆粒變形、壓縮後始可以分離，表面附着水可藉凝聚及機械脫水分離，但內部水則不易藉機械分離，須藉好氧或厭氧消化或熱處理等將細胞膜破壞。污泥顆粒與水之結合力約以內部水、毛細管結

合水之序降低，而其分離性則隨之愈易。

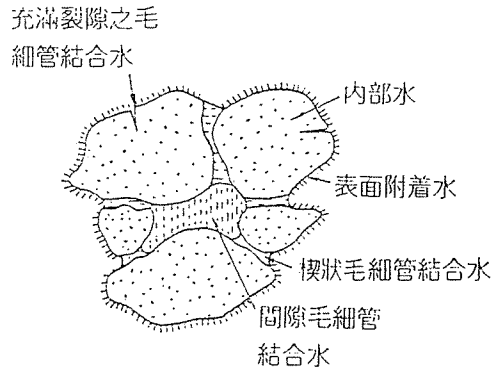


圖 1. 污泥中水之存在狀態

二、污泥濃縮目的及原理

2.1 污泥濃縮之重要性

廢水處理廠所排出之污泥含水率高，污泥量也多（約廢水處理量的0.5~2%），由於含有機物易腐敗、質也不安定，如未經濃縮不易直接處理。因之先需以濃縮減少水分，繼而改善其質和量，以提高其可處理性。

(1) 污泥濃度與污泥量

固液完全分離之濃縮前後之污泥濃度與污泥量之關係可以下式表之

$$V = V_0 \times \frac{C_0}{C} \dots\dots\dots(1)$$

式中 V：濃縮污泥量 (m³/d)

V₀：濃縮槽投入污泥量 (m³/d)

C₀：投入污泥濃度（固體物濃度%）

C：濃縮污泥濃度（固體物濃度%）

上式之關係以圖表示之如圖 2。當污泥固體物由 1 %濃縮至 3 %或 4 %，則污泥容積減少為原來的 $\frac{1}{3}$ 或 $\frac{1}{4}$ 。依濃縮污泥之濃度，容積變化很大。濃度愈高，減量愈大，也愈易處理。

(2) 污泥濃度與消化

污泥之消化日數依下式表之

$$\text{消化日數} = \frac{\text{消化槽容積 (m}^3\text{)}}{\frac{1}{2} [\text{投入污泥量} + \text{抽出污泥量}] (\text{m}^3/\text{d})} \dots\dots\dots(2)$$

若投入污泥量等於抽出污泥量，投入污泥濃度降低則投入量增為 2 倍時，消化日數降為 $\frac{1}{2}$ ，由於污泥濃度降低致消化日數縮短，消化槽內的反應不充分、消化氣體產生率降低，會導致第 2 段消化槽固液分離之機能降低。因此消化污泥含水率高有機分亦高，而脫水性差，

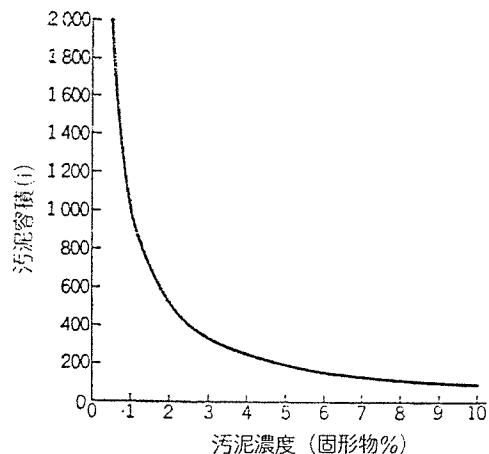


圖 2. 污泥濃度與污泥容積

脫離液濃度亦高，對於廢水處理有不良影響。且若含水率高，相對的增加消化槽加溫所需熱量。

(3) 污泥濃度與脫水

污泥之脫水性受污泥濃度及有機分比之影響很大。尤其污泥之固體物濃度愈低，脫水性愈差，污泥脫水前一般須添加藥劑，而固體物濃度愈低的污泥，所須添加無機藥劑愈多。

固體物濃度低之污泥，於真空脫水時常有污泥餅不易剝落的現象，再因泥餅過薄致產生很多的裂紋，造成真空降低，因之有過濾速率降低，泥餅含水率高之傾向。

由以上所述，經濃縮所得之污泥濃度與污泥容量、消化、脫水等各處理程序有很大的影響。污泥濃度降低，最終導致污泥處理、處分量的增大，而增大污泥處理設施，同時對於處理也有惡性循環的影響。

2.2 污泥濃縮之目的

(1) 污泥容量減量化

藉固液分離以減少污泥量，因污泥量愈大，則處理所需消化槽、脫水機等之規模皆要大。若各設施規模一定，而污泥量增大，則消化日數縮短，脫水機之操作時數增加，而呈過負荷狀態。

(2) 污泥處理效率化

污泥濃縮在促進後續處理設施之容易化、效率化，隨着污泥的正常處理，最終達到處分量的減量及水處理的安定化為目的。

2.3 污泥濃縮之原理

污泥由多種不同粒徑和比重的固體顆粒及水分所組成，污泥中所含水分離之難易，視水與固體物顆粒結合之程度而定，未與固體物顆粒直接結合的間隙水，比較容易分離。

濃縮為將污泥中存在最多且分離較易的間隙水予以分離，其分離方法有下列三種：

(1) 重力濃縮

重力濃縮為利用重力場中所產生的自然沉降現象以進行固液分離的一種操作。

在重力場中，污泥中之水及固體物受次式之力的作用

$$\left. \begin{aligned} f_t &= m_t \cdot g \\ f_s &= m_s \cdot g \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(3)$$

m_t ：液體部份之質量

m_s ：固體物質之質量

g ：重力加速度

由於固體物顆粒之比重較水之比重為大，故 $(f_s - f_t) > 0$ ，因之污泥顆粒得以沉降，壓密將水分離。此種利用重力作為驅動力，並藉污泥顆粒與水之比重差進行固液分離之操作，為一般使用的濃縮方法。

重力場中污泥顆粒之沉降受到顆粒濃度、粒徑、顆粒比重、黏度等所左右，而呈現各種不同的沉降狀態。

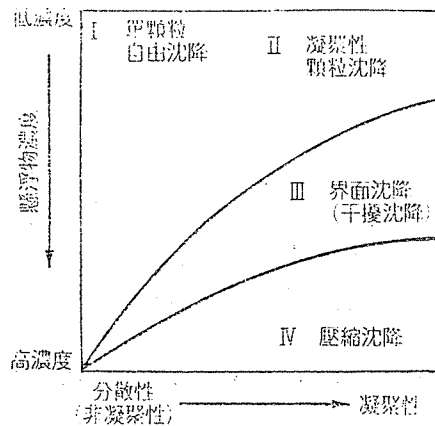


圖 3. 顆粒沉降

圖 3. 所示，非凝聚性粒子在固體物濃度較低時的沉降稱為顆粒沉降，示稱自由沉降（I）。凝聚性較強時，沉降中粒子相互結合而成較大顆粒，稱凝聚性顆粒沉降（II）。具凝聚性之顆粒在較高濃度時，在沉降中互相干擾及液體的響影，其沉降速度較顆粒沉降為小，稱干擾沉降（III）。但大多數的情形是顆粒沉降結合成一集合體，而形成明顯的污泥界面，故又稱為界面沉降（Zone Settling）。隨着界面沉降的進行，顆粒被濃縮，各個顆粒呈機械性的接觸，下屬粒子被上層粒子所壓縮，間隙水呈上升流而排出，進行濃縮，此乃壓密沉降（IV），又稱壓縮沉降。

一般廢水污泥，由於具凝聚性及黏着性，且因粒子濃度高，因之少有自由沉降，自始即否界面沉降之狀態。

圖 4 為污泥於靜置沉降時污泥之沉降形態（界面沉降）之一般例，為一等速沉降例，依污泥之種類及濃度而呈如圖 5 所示之沉降曲線。污泥中有機分濃度高之污泥，或沉降性差之污泥或初濃度高之污泥，呈如圖 5 所示之 I 及 II 之沉降形態為多。污泥初期濃度在 1% 以上時，沉降初期會出現遲延情形，初期濃度愈高，遲延愈有持續的傾向。初期濃度較低時，雖可看到等速沉降帶，但固體物在 1.3~1.5% 以上屬高濃度域，就無等速沉降之情形，而一般

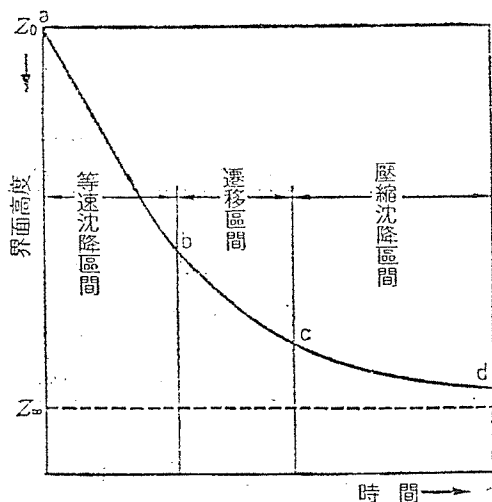


圖 4. 污泥之界面沉降例

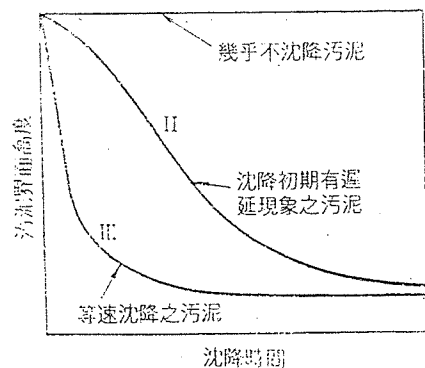


圖 5. 污泥之界面沉降例

呈現出壓密沉降的形態。

對污泥濃縮特性影響最大的為沉降速度，其在等速沉降域及壓密沉降域皆不同。等速沉降域之污泥界面沉降速度（等速沉降速度），除受污泥特性之影響外，也受到污泥初期濃度很大的影響，初期濃度及等速沉降速度之關係例示如圖 6。初期濃度較低之污泥，在低濃度領域內愈顯有較大的沉降速度。另方面，壓密沉降速度可以下列近似式表示。

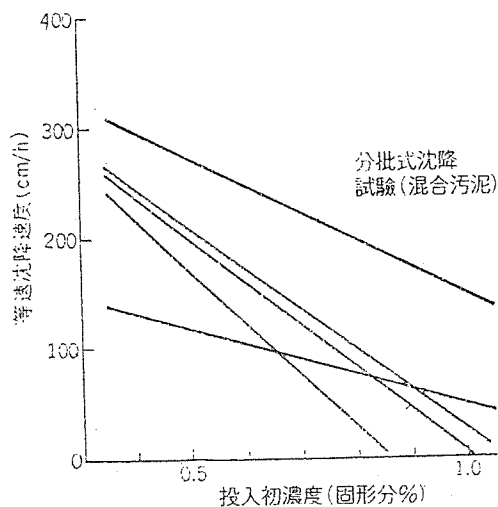


圖 6. 污泥初濃度與等速沉降速度例

$$\frac{-dH}{dt} = -K(H - H_{\infty}) \dots \dots \dots (4)$$

式中 dH/dt ：壓密沉降速度

H ：時間 t 時之界面高度 (cm)

H_{∞} ：假設壓密到達點（ $t = \infty$ ）時之界面高度（cm）

K：Roberts 常數

上式積分之

$$H - H_{\infty} = (H_0 - H_{\infty}) \cdot \exp(-Kt) \dots\dots\dots(5)$$

依(5)式可求出壓密點，K為依污泥性質而定之常數，與初濃度及污泥之自重壓密所呈現之變形率、比重、黏性等有關。

沉澱速度與污泥之壓縮性有密切之關係，通常在低濃度域（初期濃度0.5~0.7%）其等速沉降速度較大，但經壓密點後，因進行濃縮之故，污泥濃度有上升之傾向。不僅初期污泥濃度會影響污泥之濃縮性，污泥本身之特性也會影響到污泥之濃縮性。壓密沉降時之污泥壓密性受到污泥凝聚性、膠羽粒徑及有機分比之影響，所以初期濃度雖維持在低濃度範圍（約0.5%），但其濃縮效果並不相同。

上述雖為分批式沉降之例，但實際上投入及排出污泥一般多採連續操作方式，濃縮槽內之水流狀況示如圖7。基本上和分批式沉降之現象相同，由中央部份投入污泥後往下沉降，於壓密區內因自重壓密而達成濃縮，高濃度之污泥則由排泥管排出，另分離液則自溢流堰流出。

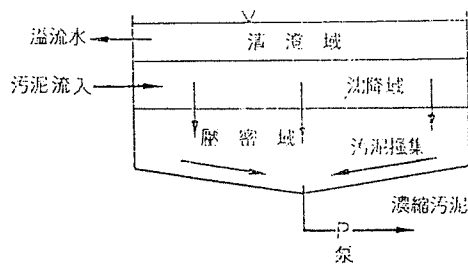


圖 7. 連續式污泥重力濃縮槽

重力濃縮槽之污泥濃縮性及固體物回收率，除受污泥特性及進流污泥濃度之影響外，也受到濃縮槽負荷及操作條件之影響，特別是固體物負荷，水面積負荷及污泥層厚度（污泥接入部及壓密層之高度）等均有密切關係。

(2)加壓浮除式濃縮

加壓浮除式濃縮是利用重力場中污泥固體物之比重較水為小時，作用於污泥固體物與水兩作用力差（ $f_s - f_z$ ）小於0，固體物因而上浮的原理進行濃縮的。溶有空氣之加壓水，當減壓時會產生無數微小氣泡，附着於污泥固體物表面而降低污泥比重，而污泥上浮達到固液分離，濃縮作用實即為上浮的壓密作用及浮出液面污泥之脫水作用所形成。

加壓浮除式濃縮之污泥濃縮性及固體物回收率，除受污泥種類與特性之影響外，與操作條件有密切的關係。氣泡較大時，易從污泥顆粒間逸出，為使產生微小氣泡以提高附着率，可自加壓水與污泥之減壓混合方式、浮除污泥之搔集方式、氣固比、負荷條件等之控制和維持加以達成之。

(3)離心濃縮

離心濃縮為利用離心力進行固液分離。在離心力場中，離心加速度大於重力加速度，雖

污泥固體物本身與水之比重差不大，但作用力 ($f_s - f_t$) 差大，故固液分離，濃縮仍屬可能。

離心濃縮之分離、濃縮機能受離心力 (G) 及停留時間 (θ) 所影響，依其設定方法之不同，離心分離機可分為兩類：

①小容量高 G 型 (高速型)1,000~2,000 G

②大容量低 G 型 (低速型) 300~ 500 G

前者屬橫軸型，後者為縱軸型，兩者皆可達到高濃度之濃縮污泥，固體物之回收率約在 80~90% 之間。

三、重力式濃縮槽之構造及操作

3.1 重力濃縮槽之構造

重力濃縮槽之設施，由槽體、污泥掻集設備、污泥抽出設備及其他附屬設備所組成。

槽體一般為鋼板製成或鋼筋混凝土構造，並具水密性。附屬設備包括有污泥入管、抽出管、分離液抽出管、溢流堰等設施。

槽之容量以計畫污泥量之 12 小時量設計，有效水深雖定為 4m 但所需面積以能達到固體物負荷 60~90kgSS/m²·d 予以決定之

槽的形狀一般為圓形，其污泥掻集設備、污泥泵、浮渣掻集設備等皆與圓形沉澱池相同。其構造圖例如圖 8。

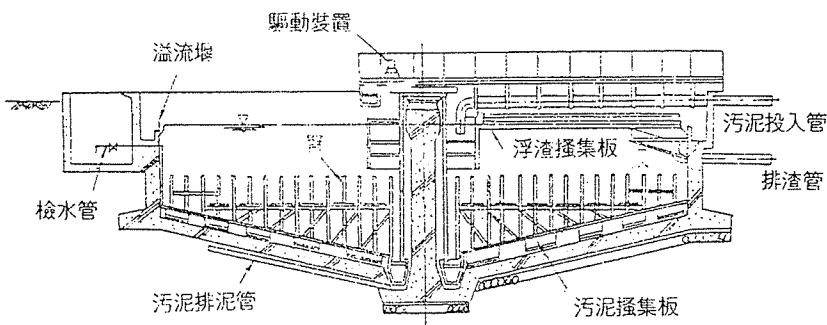


圖 8. 重力式污泥濃縮槽 (圓形槽例)

3.2 重力式污泥濃縮槽之操作

重力濃縮槽之目的在濃縮污泥，以減少污泥容積，其方法屬沉澱處理其操作管理之要項也與沉澱池之管理相同。但重力濃縮槽之沉降與凝聚相較，仍以壓密為主，因之其管理多少與沉澱池之管理不同。

(1) 正確之沉澱操作

污泥之沉降不僅受水面積負荷之影響，同時亦受停留時間之影響，因之在操作管理上要注意停留時間，停留時間可由下式求之

$$\text{停留時間} = \frac{\text{濃縮槽容積}(\text{m}^3) \times 24}{\text{投入污泥量}(\text{m}^3/\text{d})} \quad (\text{小時})$$

停留時間過短，將無法達到所定之濃度，過長則由於沉降、壓密致污泥着生腐敗而上浮，尤其是在夏天容易腐敗需加注意。

適當的停留時間依水溫、污泥濃度、性質等而有很大的差異，各廢水處理設施應依季節進行沉降實驗予以決定之。一般可依槽之水面及溢流水狀態、後續處理（消化、脫水等）狀態以觀察調整之。

水面積負荷以能使污泥不自槽中上浮溢流，適當控制其濃縮，由於投入污泥固體物比影響污泥量，故一般以固體物質負荷做為管理指標。槽之固體物負荷由下式求之：

$$\text{固體物負荷} = \frac{\text{投入污泥量}(\text{m}^3/\text{d}) \times \text{固體物比}(\text{kg}/\text{m}^3)}{\text{槽水表面積}(\text{m}^2)} (\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}) \dots \dots \dots (7)$$

確保濃縮之適當固體物負荷依各廢水處理設施之污泥濃度、種類等而異，一般以60~90 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 為宜。

重力濃縮槽為確保其沉澱，以固體物負荷，停留時間做為操作管理指標，但若污泥中有機分過高則不易濃縮，且因污泥易於腐敗、上浮，因之重力濃縮槽不易達到一般所訂4%之濃縮污泥濃度。

停留時間及固體物負荷依投入之污泥決定，惟必須與最初沉澱池連帶操作，一般以下述操作之：

- ①投入時間宜短、投入次數宜多，以求槽負荷之平均化。
- ②最初沉澱池污泥之濃度低時宜多量，高時則宜少量。

(2)濃縮污泥之抽出

濃縮污泥一般以定時器及濃度計自動間歇性排泥，濃縮污泥以能濃度高，且以一定濃度多次抽出，對於後續處理設施較佳，每次抽取時間以能愈短愈好，又抽泥時由排泥閥全開，增加排出管內之流速，以防止砂土、木片及粗固體物之阻塞。

(3)污泥搔泥設備之操作

污泥搔泥設備之懸臂上，一般皆附有浮渣搔集器，故為去除浮渣以連續操作為宜。又污泥經緩慢攪拌可促進濃縮效果，故仍以連續操作為宜。

(4)水面監視

污泥濃縮不正常時有下列現象：

- ①分離液之濃度高，其前兆為產生氣泡。
- ②塊狀污泥上浮，顯示污泥腐敗而上浮及產生浮渣。

此等狀況有藉水面監視發現之，於污泥之投入、排出等迴流處理之。

氣泡的發生及塊狀污泥的上浮，多因污泥之腐敗而引起，此時即使污泥濃度低，仍予排泥為宜。

又應經常觀察溢流堰之狀況及集水槽之狀況，清除堰板上之夾雜物及集水槽上之浮渣，堰板若有破損應即修理。

四、加壓浮除濃縮槽之構造及操作

4.1 加壓浮除濃縮法之特性

利用人爲的方法以改變污泥之比重爲污泥浮除法的特性。污泥之比重依其爲初沉污泥，剩餘污泥或污泥顆粒粒徑而異。惟浮除時所做的功，可依水及乾污泥之比重作爲基準，設水的比重爲 1，使 1kg 之污泥上浮所需的力爲

$$1 - \left(\frac{1}{\rho_s} \right)$$

式中 ρ_s ：污泥固體物比重

因之污泥浮除之操作必須先知道乾污泥的比重。乾比重多爲 1.5~2.0，一般剩餘污泥較小，初沉污泥較大。

檢討浮除式濃縮槽中污泥之上升速度時，必須先知道膠羽的比重，該值可以假設，則乾比重就可推估之。若膠羽的孔隙率，於污泥濃縮時（3~6%）與污泥層之孔隙率相同，則膠羽比重就相當於該污泥層之濃度之比重，可推定爲 1.01~1.03 (ρ_s 爲 1.5~2.0) 左右，而由此比重藉氣泡之附着使其降低至 1.0 以下之比重，是爲浮除法之特性。

污泥所附着之氣泡愈細愈佳，爲產生微細氣泡之方法，多採用加壓法爲多。加壓法爲於數 kg/cm^2 之壓力下，使空氣溶入水中，而於大氣中使該等接近於飽和狀態下之加壓水予以降壓之方式，此時所產生之氣泡，多在數 μm 至 $100\mu\text{m}$ 較多，氣泡之大小，與壓力降壓之減壓裝置及壓力有關，一般以在 $100\mu\text{m}$ 以下即爲有效。

4.2 加壓方法

加壓方法依污泥之性質、濃度等，選擇下列之一：

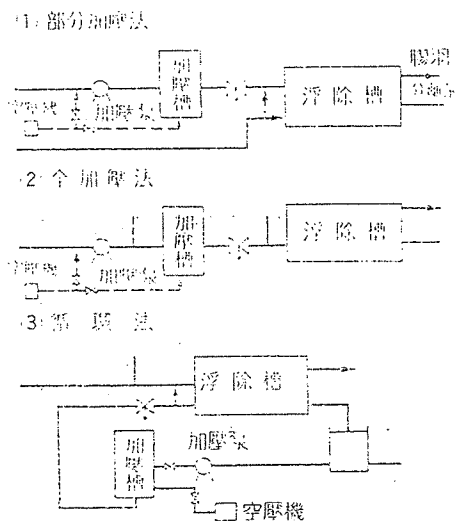


圖 9. 加壓法流程

- ①部份加壓法
- ②全加壓法
- ③循環加壓法

上述三種加壓法流程示如圖 9。

普通污泥濃度皆在數 mg/ℓ 以上，部份加壓之氣泡供給不足，因之一般使用全加壓法或循環加壓法。

全加壓法為將污泥加壓，而直接將空氣溶解之方式。因之藉壓力使污泥上浮，其污泥濃度有其上限。一般經由加壓會導致污泥的碎裂，使分離水混濁，但濃縮污泥分離水並不構成問題（因需迴流至初沉池再處理）。

循環加壓法為加壓於分離水，使空氣溶解之，依壓力及污泥濃度，按污泥量可調節加壓水量，可供給所需與的氣泡，因之對污泥濃度並無限界。

4.3 加壓浮除濃縮之流程

流程全貌示如圖10。

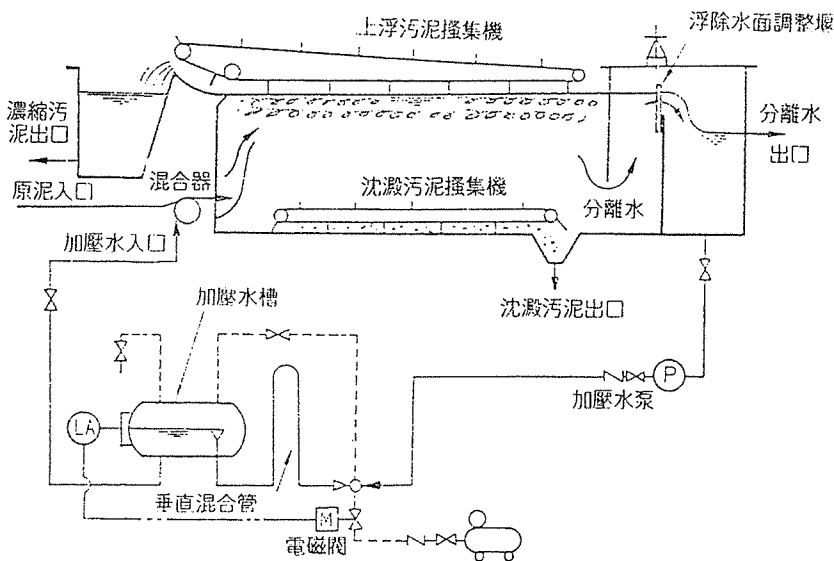


圖10. 加壓浮除濃縮流程

污泥經污泥濃度調整槽（污泥貯槽）以定量供給浮除槽，若為全加壓則於經空氣溶解裝置後流入浮除槽，都先經壓力解放用之減壓裝置後供給之。空氣溶解裝置以全加壓法及循環加壓法而不同，以溶解速度快、過剩氣泡之分離效率佳為宜。循環加壓法需有加壓用水（分離水）貯存槽。其他附屬設備尚有注藥設備，上浮污泥氣泡分離用脫氣槽等。

浮除濃縮槽本體上尚附有上浮污泥搖集設備、分離水排水、污泥及加壓水之流入裝置等。

4.4 加壓浮除濃縮槽之構造

(1)浮除濃縮槽

一般為長方形或圓形構造，而以使用長方形較多（如圖11）。槽之水深 2 ~ 4m，槽寬 3 ~ 6m，長自數m ~ 20m左右為多。

如圖11藉搔泥板將上浮污泥之表層搔集至浮除槽末端，再將污泥刮過浮渣溢流板排出。上浮性良好的污泥尚可，有時因搔集致攪亂使效率降低，因之槽體不宜太長。

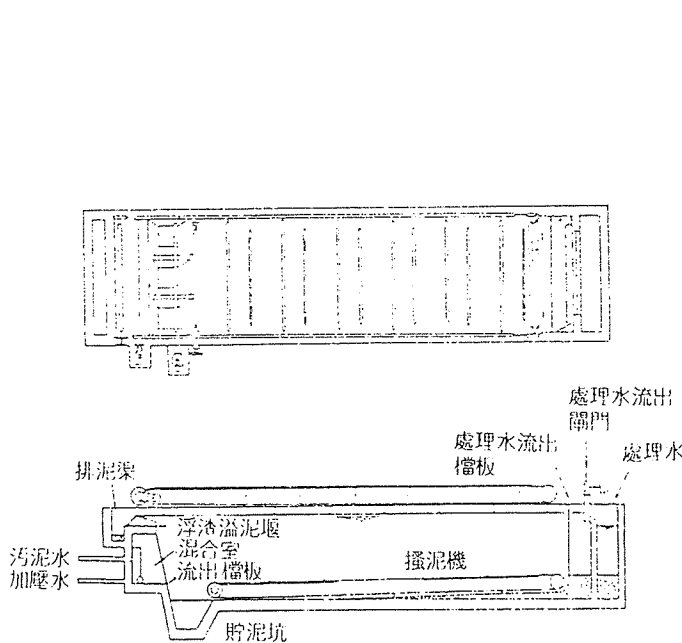


圖11. 長方形浮除濃縮槽

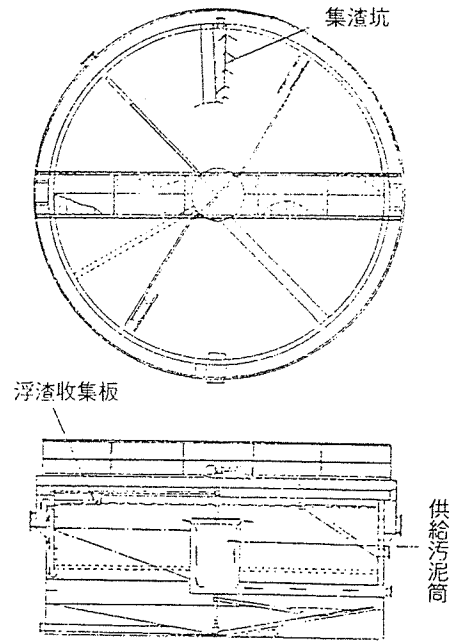


圖12. 圓形浮除濃縮槽

分離水由擋板溢流後自分離水閘門排出之，可藉分離水閘門以調節液面，使上浮污泥層與搔集板之間的相對位置在控制之下，以調節液面上污泥層之厚度，除使用閘門外，也可用伸縮套管。

圖12為圓形槽例，以中央之供給井流入加壓水及污泥，上浮污泥由中央驅動搔集板將其刮至渣斗，為防搔集不均有採用撇除方式以代替者。

(2)上浮污泥搔集設備

上浮污泥搔集方式有①搔集板、②撇渣器及③其他等。搔集板為板狀，依裝置方法及驅動方式而有差異，但性能皆類似。

撇渣器之排泥方式可避免攪亂上浮之污泥層，使用時不必加助浮劑。圖 13 為撇渣器之一例。

(3)加壓水製造裝置

空氣溶解量可以空氣溶解量測裝置測定之，但仍須知道其理論量之差，由於浮除濃縮槽動力大多用於製造加壓水，故加壓水製造裝置以高效率者為佳。圖14為壓力與理論空氣溶解量之關係。

加壓水製造裝置有直接將空氣壓入加壓槽內之單純加壓水製造裝置（圖15）。自噴射器

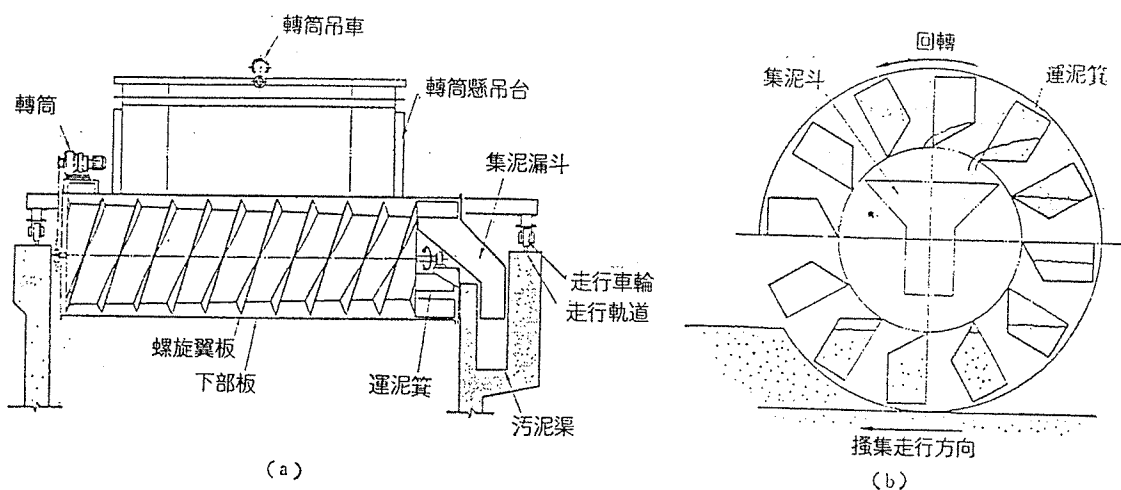


圖13. 浮除污泥之搔集撇除器例

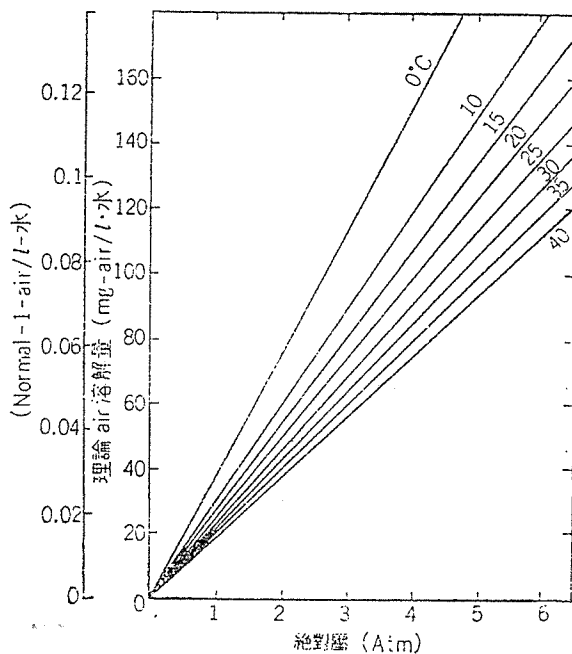


圖14. 壓力及理論空氣溶解量之關係

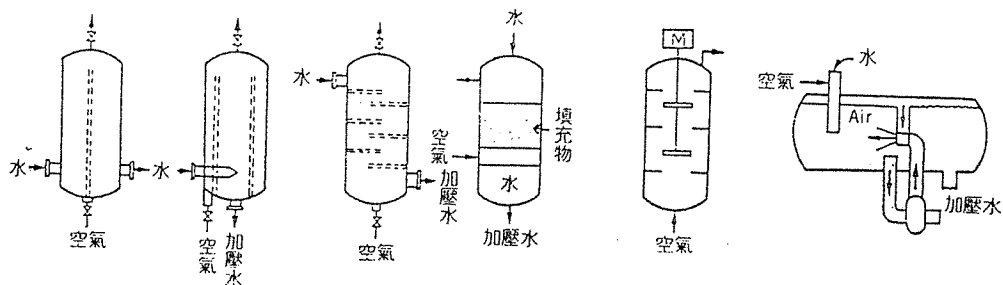


圖15. 空氣壓入加壓槽例

吸入之空氣溶解於垂直管之水中之裝置（圖16）（其加壓槽則用為分離過剩氣泡）等尚有多種，其採用以長期操作不產生浮渣，沒有固體物沉積，附着等障礙，效率妥定之構造為宜。

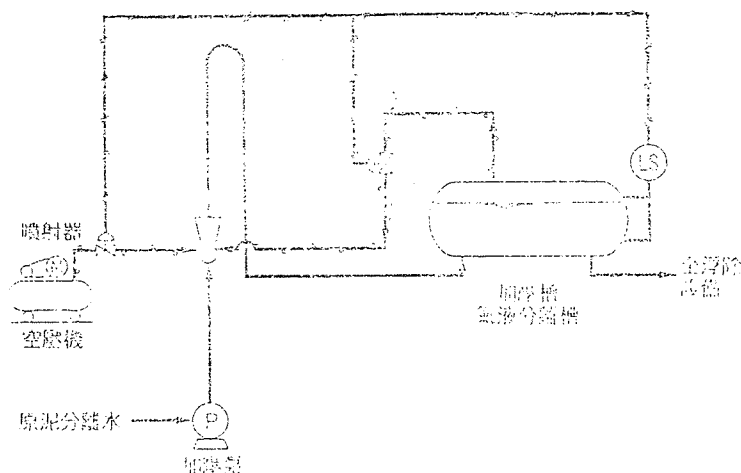


圖16. 空氣溶解方法例

(4)加壓水檢壓裝置

加壓水壓力之降壓使產生微細氣泡以附着於污泥，為加壓浮除重要的操作。氣泡由減壓裝置之孔蝕現象所產生，於通過隔閥減壓時由於強烈的作用而使氣泡會合，致易產生 0.5 mm 以上之粗大氣泡。因之為使上浮產生有效微細氣泡以緩和孔蝕現象為宜，必須使加壓水之吐出流速突然下降，分散加壓水以降低氣泡密度。

使用隔閥之例子很多，但於考慮氣泡之利用效率，有使用噴射器吸入污泥同時進行減壓的，也有利用特殊噴嘴噴入浮除槽進流堰等方式。粗大氣泡產生量多時，會浪費加壓水，故須選擇能產生微小氣泡之方式為宜。

4.5 加壓浮除濃縮槽之操作方法

(1)上浮之狀況

上浮污泥普通多呈上浮污泥層及分離水層兩層，上浮污泥層又分為液面上部份及液面下部份，其比率與比重有關，上浮污泥層之比重約0.8~0.9，其比率約 1:5~10，其濃度分布以表層較高，內部之濃度則液面上及液中並無太大差別。如圖17為其積層狀況。

(2)固體物負荷

①固體物負荷 ($\text{kgSS}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 與上浮污泥濃度並無顯着的關係，但上浮污泥濃度與負荷之 N 次方 ($n \leq -\frac{1}{3}$) 成比例，即使負荷很低，但其濃度上升極為有限，顯示負荷對於濃度的變動很少。

一般以 $100 \sim 250 (\text{kgSS}/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之負荷操作之例為多，約可以重力式濃縮負荷之 3 倍操作之。

(3)氣固比 (A/S)

上浮污泥中含有多量的氣泡，此氣泡量之調節操作指標即為氣固比：

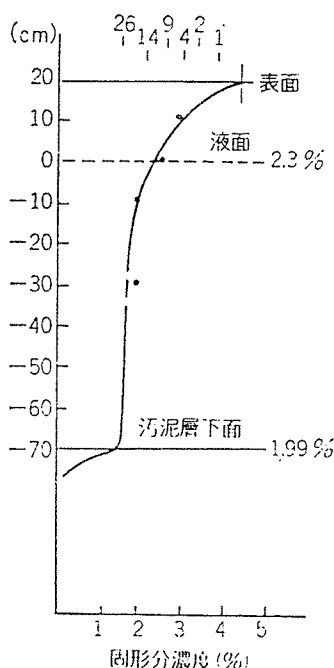


圖17. 浮除分離狀況

$$\frac{A}{S} = \frac{\text{氣泡產生量}}{\text{流入固體物量}} = S(f \cdot P - 1) \frac{Q}{C_o F} \dots\dots\dots(8)$$

式中 S : 飽和溶解量 (kg空氣/ℓ·水·1 氣壓)

f : 溶解效率

P : 加壓水壓力 (atm)

Q : 加壓水量 (m³/h)

C_o : 固體物濃度 (kg/m³)

F : 供給污泥量 (m³/h)

若 S 以 (kg空氣/ℓ·水) 表之，則 A/S 之單位為 (g空氣/g固體物)，再若 S 以 (ℓ空氣/ℓ·水) 表示，則 A/S 為 (ml空氣/g 固體物) 兩者皆可使用。S 值可由圖14求之，f 一般取 0.8。

浮除所須最低限度之 A/S 計算為值 0.0005 (g/g)，但實際上需為 0.01~0.03(g/g)。尤其採用隔閥以減壓之方式，因產生粗大氣泡致損失多。而噴嘴式能力高以 (0.01 g/g) 即可。上浮速度以 20~50(cm/min) 以上為宜，而維持該速度，仍須上述之 A/S 值。A/S 愈高浮除污泥濃度愈高。但若太高將因氣泡之會合而損失，故仍以上述數值範圍操作為宜。

(4) 上浮污泥層厚度

上浮污泥厚度以水面上之污泥層能達到 10~15cm，而總厚度在 0.5~1m 為宜。由固體物負荷與浮除污泥厚度之關係可求得壓密濃縮時間。而以所得壓密時間設定污泥之厚度。

(5) 助浮劑

污泥上浮不佳時，無法達到浮除污泥厚度，而發生沉降，為獲得安定的浮除污泥層，可添加助浮劑以改善之。但若使用量太多，需注意氣泡與污泥凝聚成一體。

剩餘污泥之凝聚性較佳，不需加助凝劑。但若凝聚性差時仍須使用。故原則上浮除法仍有添加助浮劑的必要。

(6)水量負荷

分離水之懸浮物濃度與水量負荷成反比例，但在水量負荷在 $100\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 仍可獲得良好的分離水之例也有。

(7)加壓水壓力

A/S 及固體物負荷大時，所需氣泡量也多，若不提高水量負荷，則必須提高加壓水之壓力。但壓力若大於 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。即使高效率的噴嘴之減壓裝置也會產生粗大氣泡，加壓水壓力一般取用 $2 \sim 4 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 。

(8)污泥性質之影響

濃縮槽的水質管理，其濃縮效果受污泥的特性及槽之操作條件之影響示如表 1。各項皆應依目視及水質檢驗掌握其狀態。

表 1. 濃縮槽之水質管理

區 分	項 目	管 理 對 象
1.掌握投入污泥性質	(1)固體分濃度 (2)有機分比 (3)pH (4)溫度 (5)鹼度 (6)沉降特性	(1)投入污泥濃度是否適當 (2)投入污泥是否具腐敗味
2.掌握濃縮污泥性質	(1)固體分濃度 (2)有機分比 (3)pH (4)溫度 (5)鹼度	(1)是否達預期處理效果 (2)有無污泥逆轉上浮現象
3.掌握廢液性質	(1)蒸發殘留物 (2)懸浮固體物 (SS) (3)強熱減量 (4)強熱殘留物 (5)pH	(1)有無污泥流出現象
4.掌握操作狀況	(1)投排泥量 (2)投入方法、次數及每次投入時間 (3)排泥方法、次數及每次排泥時間 (4)濃縮時間(5)固體物、有機及水面負荷 (6)污泥掻集速率	(1)投排泥之質量平衡、負荷及濃縮時間是否適當
5.掌握濃縮槽內之污泥分布	(1)濃縮槽內各污泥界面之污泥濃度 (2)污泥層之高度	(1)是否達預期沉降特性 (2)污泥層之高度是否適當 (3)有無污泥逆轉上浮現象
6.掌握污泥之物質平衡	(1)污水處理及污泥處理全體之物質平衡	(1)投入污泥中剩餘污泥及循環污泥所占之比率大小 (2)濃縮槽內固體物回收率是否適當 (3)濃縮槽是否能處理相當於處理場所產生固體物量之污泥量

上浮污泥濃度SVI 有密切關係如圖18所示。上浮之穩定性與SVI也有關係，SVI 低時需注意污泥之上浮性。

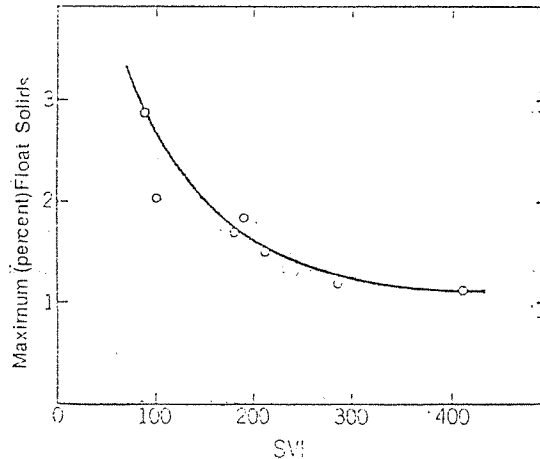


圖18. 上浮污泥濃度與SVI 之關係

(9)操作上之要項

操作時必須注意下列各點：

- ①檢核污泥之上浮性，設定最適濃縮條件。
- ②檢核管路上之流量、濃度、壓力等量測器是否正常操作，同時量測空氣溶解量。
- ③量測必要之操作指標，如空氣溶解量等。
- ④記錄量測值，由長期記錄，提供做為有效操作之控制指標。

五、濃縮槽之水質管理

重力濃縮槽污泥濃縮困難之原因，主要為污泥有機分高（如圖19），有機分比高之污泥皆欠缺沉降性及壓密性，有阻礙污泥濃縮之傾向，且常有因腐敗而上浮流出之例子。再有機分比高致污泥濃縮之困難化，因而污泥之固體物回收率亦降低並造成脫水機能差，其迴流水造成水處理上之困擾。

因之適當的水質管理，以獲致污泥最適濃縮甚為重要。

5.1 實態的掌握

投入污泥依其性質、水溫、降雨、最初沉澱池之抽出狀態等變化很大，應增加量測次數，以掌握正確的狀態。

污泥之沉降性與污泥之濃縮性有密切的關係，投入污泥依實際投入濃度及階段性稀釋濃度藉分批式沉降試驗，把握其沉降特性，以尋求最適投入濃度，

污泥沉降特性沉降試驗用沉降筒例示如圖20。

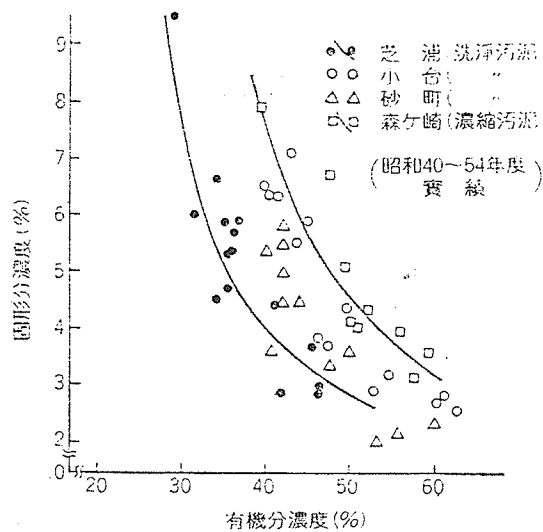


圖19. 污泥有機分及污泥濃度

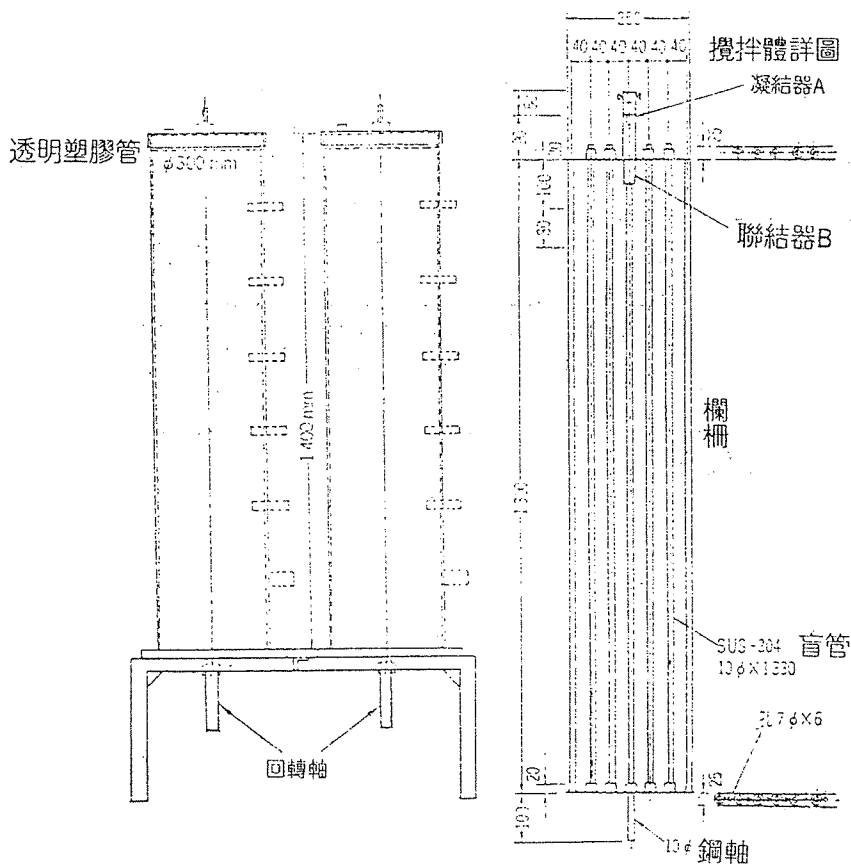


圖20. 附設有欄柵之沉降筒

5.2 異常時之對策

濃縮槽濃縮效果未能達到預期效果時，其對策包括：

- ①調整濃縮槽操作條件。
- ②調整進流污泥之質和量之關係。

與濃縮有關之控制因子有投入污泥濃度、污泥層厚度、排泥率及濃縮時間等，操作條件之調整即在將此等控制因子調整控制於最適當之範圍內。最適條件可從污泥之分批式沉降實驗及模型廠實驗求出，投入污泥濃度有時會妨害到沉降性及濃縮性，可根據沉降實驗結果調整投入污泥之濃度，若尚未能得到所定之濃縮效果，其原因多為濃縮槽之負荷過大，或污泥層及排泥等有所不當。此時，須依據濃度分布之結果，對污泥層厚度及排泥量做適當之調整。一般污泥層過厚時除減少濃縮槽之有效容積外，亦由於干擾作用，將減低污泥之沉降性及壓密性，致無法得到預期之濃縮效果，而污泥層過小時，則無法由自重得到預期之壓密效果，因此須要保持適當之污泥層厚度。

投入污泥量與質之調整可分為暫時性調整及長期性調整兩方面。

暫時性之調整乃以污泥質量平衡圖作為基礎，其目的在於水處理及污泥處理之通盤檢討，提高處理效率，減少剩餘污泥量及循環污泥量，改善進流污泥之質與量，例如剩餘污泥引起污泥膨化發生時，或有機分比過高，致使污泥沉降性惡化時，首先須改善曝氣槽之操作條件，又如因循環污泥多而缺乏濃縮性時，短時間將循環污泥貯於附屬施設，或設法改善消化槽及脫水機之機能以減少循環污泥量，提高濃縮之效果。

長期性調整乃將易妨害污泥濃縮之剩餘污泥及循環污泥，利用機械濃縮方式分別加以濃縮，以改善投入污泥之質與量，進而改進濃縮處理之效果。

另一方面，濃縮槽所發生之異常現象有污泥上浮及分離液水質不良等，兩者對水處理及污泥處理之影響很大，均須立即尋求對策，異常現象之主要原因及其對策列示於表 2。

重力濃縮槽之維持管理一般被認為較易，但污泥性質之變化所引起慢性濃縮機能衰退，或產生異常現象者亦不乏其例，因此其維持管理也決非容易，保持適切之濃縮機能，不僅要求濃縮槽在最適條件下操作運轉，其管理應包含廢水、污泥之質與量，亦即所謂「整體管理」，以達到高效率之濃縮。

表 2. 濃縮槽異常時之原因及對策

1.污泥上浮	2.因污泥流出致使分離液惡化
	1.之原因 (1)水溫上升 (2)污泥腐敗（停留時間過長） 2.之原因 (1)投入量、排出量失去平衡 (2)投入污泥之質與濃度變化過大 (3)污泥上浮 (1)污泥腐敗所生之上浮現象多發生於夏季，水溫較高時須特別注意濃縮槽之停留時間，使小於12小時。 (2)爲防止腐敗造成污泥上浮，加氯或加入含石灰之脫水濾液，或者以攪拌攪拌極具效果。 (3)進流污泥濃度越高時，越易發生污泥上浮現象，故以低濃度（固體分在1%以下）投流污泥爲宜。 (4)投入污泥量與污泥排出量不平衡時，應增加排泥量，減小污泥層之高度。 (5)縮短排泥時間，增加排泥次數。 (6)水處理及污泥處理之通盤檢討，改善污泥之質及減少循環污泥量。

均勻槽之設計理論及工程實務

阮 國 棟*

- 由於工業廢水質與量的變化很大，故均勻槽或稱調節槽在廢水處理系統中普遍設置，對系統性能及操作難易有極大的影響。
- 本文旨在說明均勻槽調節廢水質與量的功能、如何決定合理的體積、如何設計均勻槽的水流型態及物理特性等。精選五個完整的典型計算例題，將各種設計方法做最直接的闡述，並對工程實務有關之細節問題同時加以說明，藉供各界參考之用。

一、概 述

均勻槽 (equalization tank) 之設置，主要在調節反應槽 (reactor) 的質、量負荷，一如我國五大湖具有調節長江流域水量之功能。廢水處理流程中為適應進流參數 (水量、水質) 的顯著變化，需做有效的控制。其控制方法，固然不僅為設置均勻槽，亦可利用自動控制系統，或二者合併使用。選擇上述控制方法及其規格的依據為：進流參數的變化情形；均勻槽、反應槽及自動控制系統的動態性質，以及所要求的放流參數的變化情形。為了達到最適化的設計，上述三個依據均需以量來定義，以便了解均勻槽與反應槽之間最適當的動態負荷分佈情形，均勻槽與反應槽的體積分佈以及在需要加藥劑的場合使均勻槽及反應槽藥劑消耗的總量為最小^(1,15)。

一般描述進流參數之變動 (fluctuations)，可以分為五類型式⁽¹⁾：

- (a) 衝擊改變 (shock changes)，例如批式反應完後之排水。
- (b) 突然改變 (sudden changes)，例如製程上的變化導致廢水的改變。
- (c) 周期變動 (cyclic oscillations)，例如製程周期上之原因。
- (d) 不定形的隨機變動 (random fluctuations of an arbitrary spectrum)，此種變動最常發生，由許多來源的多種信號重疊而成。
- (e) 失真 (noise)，與(d)類似，但變動的形式在相當大的頻率範圍內較均一。

前三種變動可以各種函數表示正常的信號，例如：

$$\delta \text{ 函數信號} : \delta(t) = \frac{d\ell_0(t)}{dt}$$

$$\text{階函數信號} : \ell_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{at } t \leq 0 \\ 1 & \text{at } t > 0 \end{cases}$$

$$\text{調 合 信 號} : \sin(\omega t + \phi)$$

*工業技術研究院化學工業研究所正工程師

後二種變動為不定函數，它們可以用上述正常（可決定性）函數信號的合併來表示，利用統計分析的一些方法，可以很方便的分析此等程序。

工業廢水的質與量均隨時間、季節變動，其變動情形則視工廠操作及生產周期而定（城鎮污水則與居民的起居作息周期有關）。大多數廢水處理程序對於水力負荷、pH、溫度等變化均極敏感，進流水質、水量變化太大，容易影響各處理單元應有的功能。均勻槽或稱調節槽，即在減低上述各種變化，從而達成以下之目的^(2,3)：

(1)節省新廠的設備費用：因為以日高峯流量或污染量設計比時高峯流量的設計要經濟，所有控制設備及儀表費用也可降低。

(2)提高處理廠的性能：一個在日平均流量或污染量下操作良好的處理廠，處理時平均流量或污染量的廢水，可能會超負荷。一般而言，均勻槽能增加初步沉澱槽的沉澱效果，出水濃度的均勻程度及提高生物處理單元的穩定性；某些三級處理，例如化學混凝法去除磷及活性碳吸附法脫色等，水流變化容易有不良影響，均勻槽能提高加藥及沉澱過程的可靠性，提高過濾及吸附單元的操作效果。

(3)對於已經超負荷的處理廠，均勻槽的增設也許是花費最低的一種改善或提升處理性能（upgrading）的措施。均勻槽的最大作用在降低水質、水量的變異程度（variability）及其最大值（maximum value），並非所有處理程序均須或均可附加此一單元，其適用的原則有^(6,9)：

(1)有些工廠廢水均勻化（稀釋作用或使廢水發生化學作用）後可達排放標準而不須其他處理者。或經均勻槽後即可排入污水下水道系統或另行處置（disposal）時。

(2)工廠產品種類多，製法不同，廢水量、污染物強度及污染性質變化大者。

(3)廢水之酸鹼可予中和，而不引發其他毒性物質時（電鍍工廠中鹼性的氰系廢水則不能以酸中和，避免引發劇毒之 HCN 氣體）。

(4)必須降低廢水之毒性以便處理時。

(5)均勻水質、水量使便於加藥自動控制及其他處理操作或控制放流時。

(6)必須分開收集的廢水，不適用均勻槽。例如：污染程度不大的廢水（如冷卻廢水）不能與污染度大的製程廢水同時流經均勻槽；污染性質差異甚大，必須用不同的方法處理時；高濃度處理效率高（例如，反應速率為一階反應時）或可予回收某種成分者，不適於與低濃度廢水均勻化；廢水經混合均勻會產生不良作用或影響處理操作者。

純粹以平衡水質、水量為目標而設計的均勻槽（有時均勻槽尚具有沉澱槽、曝氣槽、pH 調整槽或化學混合槽等功用，視設計目標而定，但可以說均為次要或附帶之作用），可以想像為最簡單的貯存槽（holding tank），廢水流入貯存槽，然後再用泵浦注入處理單元，但實際上面臨考慮的問題有五：

(1)均勻槽要放在處理系統中那一部位？

(2)均勻槽的安置型式要採用那一種——同線式（in-line）或側線式（off-line）？

(3)如何決定均勻槽的合理體積？亦即建立設計準則 (design criteria)。

(4)如何設計均勻槽的水流型態？亦即所謂的水力設計 (hydraulic design)。

(5)如何考慮均勻槽的物理特性？亦即所謂的物理設計 (physical design)。

理想的均勻槽，其流出水須在任何時刻維持相同的水質及水量，這是實際上不可能的，因為需要無限大的容積。一種合理的流出型態，視廢水處理廠各單元能夠承受及對突增負荷容忍的程度（即維持處理性能的穩定性）而定，例如滴濾池 (tricking filter) 忍受有機突增負荷的變動範圍比活性污泥池大，所以滴濾池前的均勻槽體積可以較小。雖然工業廢水的質、量隨工廠操作及生產周期而變，但均勻槽的合理體積，並不能以生產周期做為設計準則（詳例1），影響均勻槽的因素有：

(1)依承接之廢水處理單元或系統之型式而定；

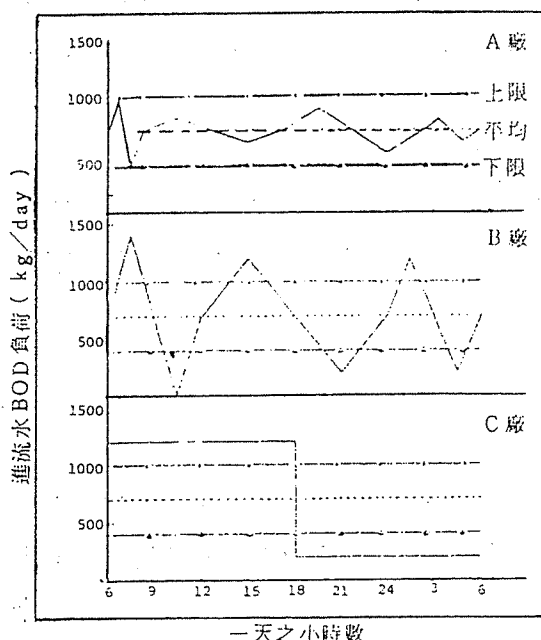
(2)依工廠操作周期中廢水質、量變動之極端值以及自動修正之能力而定；

(3)依均勻槽本身混合型態、分散及攪拌之特性而定；

(4)依均勻槽內發生的生化或化學反應的情形而定。

例1：三家工廠 (A,B,C) 廢水的排放型態（如圖一所示）⁽⁸⁾，均有①相同的操作周期②相同的廢水量③每一周期排出相同數量的污染物質，試根據工廠操作周期並非適當的設計準則以及均勻槽設計受廢水自動修正彌補能力影響的二項觀念，討論C廠須要較大均勻槽的理由。

（解答）如果以一個操作周期的廢水量為均勻槽的大小準則，則三家工廠均有相同大小及混合型態的均勻槽。但A廠廢水水質、水量在所有時刻（一周期內）均在處理廠容忍的範



圖一 三家工廠一個操作周期的廢水排放型態（例1）

圍之內，根本就不需要或僅需要一很小的均勻槽即可，B廠的變動在一周期中都能在很短的時距內自行彌補修正，使變異自動消除，所以所需的均勻槽水流停留時間（hydraulic retention time）也應小於操作周期方為合理，C廠的變異與B廠一樣均超出容忍範圍，但C廠一周期中明顯的成分二個極端，半個周期之內毫無自行彌補的能力，所以C廠的均勻槽要比B廠的大，才能達到相同的流出型態。

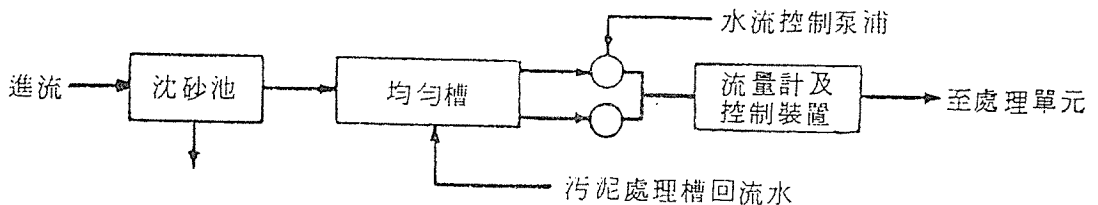
二、均勻槽之設計

1. 均勻槽的位置

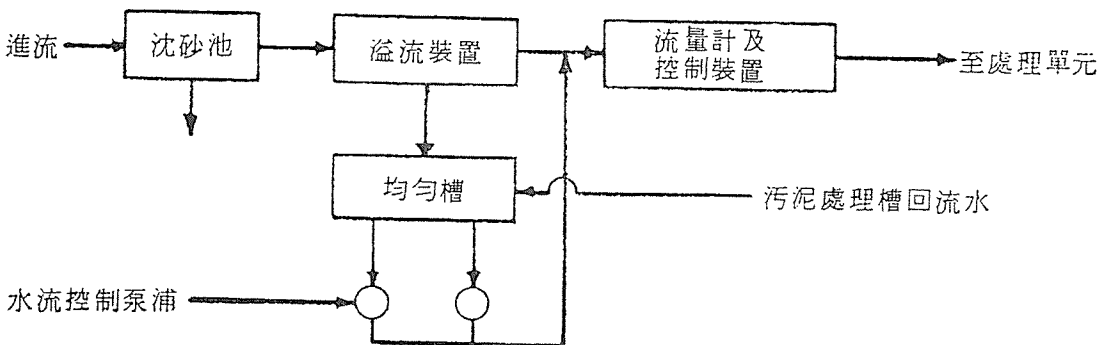
置安置均勻槽的最佳地點視每一處理系統而異，與處理方法、廢水收集系統及廢水特性均有關連。有時均勻槽設在初級處理與二級生物處理之間較適當，因為由於污泥或浮渣引起的問題可以避免；若均勻槽放在初級處理之前，則須有充分攪拌，防止固體沉積及濃度變異，同時加以曝氣，以防臭味。

同線式及側線式均勻槽 同線式將廢水全量引入均勻槽，對平衡消除尖峯流率較側線式的作用為大，通常容積也較僅將超出平均水流部分予以調節的側線式均勻槽為大，若想同時均勻尖峯濃度，則須使用同線式。二者典型的流程如圖二所示。同線式均勻作用的效果則在例2中說明之⁽⁴⁾。

(a) 同線式



(b) 側線式



圖二 典型的均勻槽流程配置圖 (a)同線式 (b)側線式

2. 均勻槽體積之決定

決定均勻槽合理體積的方法，有作圖法（inflow mass diagram），計算法及體積濃度

法，前二者常用在自來水配貯槽的設計，通常只考慮水力負荷，但不考慮水質濃度的均勻問題，後者則係考慮水質、水量的均勻化，根據擴散方程式導出完全混合槽的實用設計方法，對於設計均勻槽的水流型態介乎完全混合流與柱塞流（plug flow）之間的各種情況，也能用完全混合系統導出的修正係數做為設計的依據。

實用上，均勻槽實際上建造的容積比理論上決定的值要大出10~20%，那是因為：

- (1)均勻槽須曝氣或混合攪拌操作，應維持適當的出水高度（水柱）。
- (2)有些廠會有回流液（例如污泥濾過液或消化上澄液）回到均勻槽中。
- (3)完全係數的考慮，以容納不可預見的日流量的變化等。

例2：作圖法決定調節流量為目的的均勻槽體積大小以及對 BOD 質量負荷的影響。某工廠排放廢水之水量及 BOD 濃度數據如表一，試求(1)調節流量所須同線式（in-line）均勻槽的大小(2)流量均勻化以及對BOD 質量負荷率（mass loadng rate）的影響。

（解答）第一部分，決定均勻槽的大小。

(1)將表一中的流速換算為每小時的流量體積，然後計算累積的廢水體積，如表二所列，並繪製累積體積圖，如圖三所示。

表一 某工廢水之水量及 BOD 濃度排出型態（例2）

時 間	平均流量 (m³/s)	平均 BOD 濃度 (mg/l)
M-1	0.275	150
1-2	0.220	115
2-3	0.165	75
3-4	0.130	50
4-5	0.105	45
5-6	0.100	60
6-7	0.120	90
7-8	0.205	130
8-9	0.355	175
9-10	0.410	200
10-11	0.425	215
11-N	0.430	220
N-1	0.425	220
1-2	0.405	210
2-3	0.385	200
3-4	0.350	190
4-5	0.325	180
5-6	0.325	170
6-7	0.330	175
7-8	0.365	210
8-9	0.400	280
9-10	0.400	305
10-11	0.380	245
11-M	0.345	180
平 均	0.307	

(2)繪出平均流速 ($0.307\text{m}^3/\text{s}=1,106\text{m}^3/\text{h}$) 通過原點的直線，如圖三所示。

(3)繪兩條與平均流量線平行而各與流入水量累積曲線之最低點相切之二直線 (圖三情形只有一條)，則此二直線之垂直差距即為必須調節之容量，亦即均勻槽體積 (理論值) = $4,110\text{m}^3$ ，實際大小為 $4,110\text{m} \times 1.2 = 4,932\text{m}^3$ (以 $5,000\text{m}^3$ 設計之)。

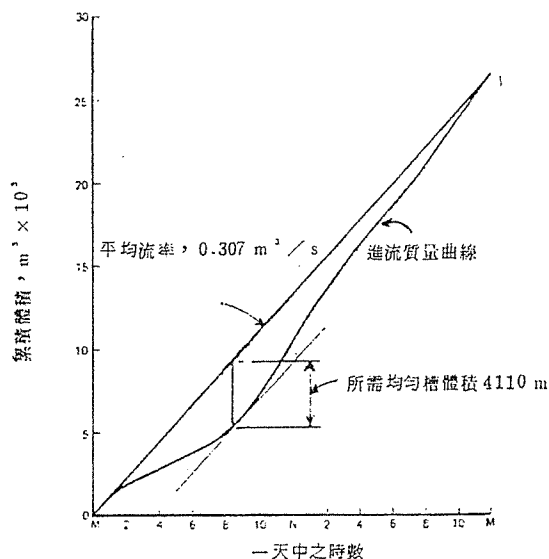
(4)物理意義的解釋：圖三中，流入水量累積曲線的最低點 (在上午 8 點半) 表示均勻槽中排空無水，超過此點，則流入量的斜率 (即流入速率) 大於平均日的流率，故均勻槽開始注入廢水 (累積貯存廢水)，一直累積到最高點 (午夜)，此時均勻槽滿水時，過了此時，則流入速率又小於平均日的流率，槽中水位又逐漸下降，形成調節周期。

第二部分，均勻槽對 BOD 質量負荷率的影響。

(1)最簡單的方法為從槽中排空無水的時段開始計算 (即上午 8—9 點鐘)，首先計算每一時段終了時，槽中貯存的廢水體積，由於平均廢水每小時為 $1,106\text{m}^3$ ，所以在上午 9 點鐘

表二 某工廠排水之累積及 BOD 質量負荷率 (例 2)

時 間	排出廢水體積 (m^3)	累積廢水體積 (m^3)	BOD 質量負荷率 (kg/h)
M-1	990	990	149
1-2	792	1,782	91
2-3	694	2,376	45
3-4	468	2,844	23
4-5	378	3,222	17
5-6	360	3,582	22
6-7	432	4,014	39
7-8	738	4,752	96
8-9	1,278	6,030	223
9-10	1,476	7,506	295
10-11	1,530	9,036	329
11-N	1,548	10,584	341
N-1	1,530	12,114	337
1-2	1,458	13,572	306
2-3	1,386	14,958	277
3-4	1,260	16,218	239
4-5	1,170	17,388	211
5-6	1,170	18,558	199
6,7	1,188	19,746	208
7-8	1,314	21,060	276
8-9	1,440	22,500	403
9-10	1,440	23,940	439
10-11	1,368	25,308	335
11-M	1,242	26,550	224
平 均			213



圖三 例 2 中決定均勻槽大小的水流體積累積曲線圖

時，槽內的貯水量 $=1,278\text{m}^3-1,106\text{m}^3=172\text{m}^3$ ，同理，在10點鐘時，槽內貯水量 $=172\text{m}^3+1,476\text{m}^3+1,476\text{m}^3-1,106\text{m}^3=542\text{m}^3$ ，依此計算，結果列如表三。

(2)計算離開均勻槽時段的平均濃度， S_t 。假設均勻槽為完全混合式，則在上午8—9時段，離開均勻槽濃度。

$$S_{8-9} = \frac{(1278)(175) + (0)(0)}{1278} = 175\text{mg}/\ell$$

$$\text{同理 } S_{9-10} = \frac{(1,476)(200) + (172)(175)}{(1,476+172)} = 197\text{mg}/\ell$$

(3)將均勻化後的濃度與平均廢水流速 ($0.307\text{m}^3/\text{s}$) 的乘積，換算為每小時的 BOD 公斤數，即為離開均勻槽的質量負荷率 L_t ，則在上午8—9時段。

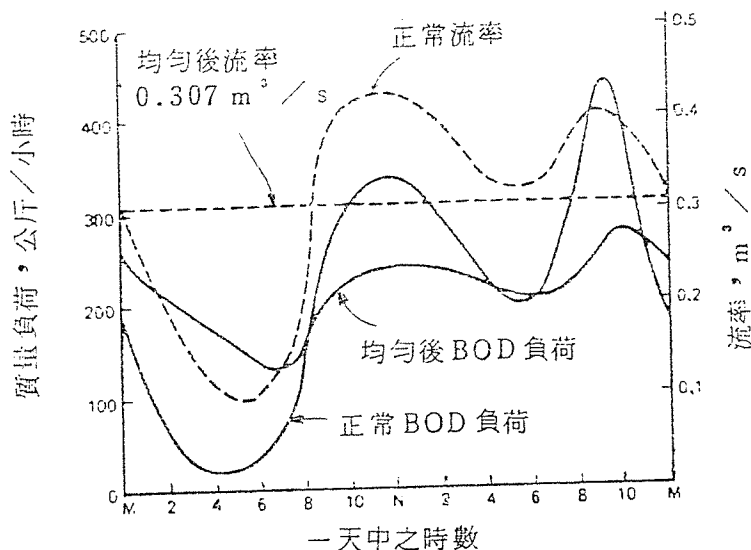
$$L_{8-9} = \frac{(175\text{g}/\text{m}^3)(0.307\text{m}^3/\text{s})(3,600\text{s}/\text{h})}{1,000\text{g}/\text{kg}} = 193\text{kg}/\text{h}$$

所有計算值，亦列於表三，請與未均勻化時的 BOD 負荷率（列於表二）做一比較。

(4)比較均勻槽設置前後的影響，可以繪圖（如圖四）或求各種比值（如表四）來說明均勻槽的效益。

例3：計算法利用例2之數據，用計算法決定均勻槽之大小。

解答：任意時段流入量的變化率，定為 R_i ，均勻後平均流出量的變化率為 R_m ($R_m=1.0$)，則計算 R_i-R_m 的累計值 $\Sigma(R_i-R_m)$ ，可以求得均勻槽體積。



圖四 例2中均勻化前後 BOD 質量負荷率時變化情形

表三 例2中決定均勻槽對 BOD 質量負荷率影響的計算

時 段	該 時 段 廢 水 量 (m^3)	該時段終了 槽內貯水量 (m^3)	BOD 平均 濃 度 (mg/l)	均 勻 後 BOD 平均濃度	均勻後 BOD 質 量 負 荷 (kg/h)
8-9	1,278	172	175	195	193
9-10	1,476	542	200	197	218
10-11	1,530	966	215	210	232
11-N	1,548	1,408	220	216	239
N-1	1,530	1,832	220	218	241
1-2	1,548	2,184	210	214	237
2-3	1,386	2,464	200	209	231
3-4	1,260	2,618	190	203	224
4-5	1,170	2,680	180	196	217
5-6	1,170	2,746	170	188	208
6-7	1,188	2,828	175	184	203
7-8	1,314	3,036	210	192	212
8-9	1,440	3,370	280	220	243
9-10	1,440	3,704	305	245	271
10-11	1,368	3,966	245	245	271
11-M	1,242	4,102	180	230	254
M-1	990	3,986	150	214	237
1-2	792	3,672	115	196	217
2-3	594	3,160	73	179	198
3-4	468	2,522	50	162	179
4-5	378	1,794	45	147	162
5-6	360	1,048	60	132	146
6-7	432	374	90	119	132
7-8	378	0	130	126	139
平均					213

表四 例 2 中均勻化前後 BOD 質量負荷率之比較

比 值	未 均 勻 化	均 勻 化 以 後
最高值 平均值	$\frac{439}{213}=2.06$	$\frac{271}{213}=1.27$
最小值 平均值	$\frac{17}{213}=0.08$	$\frac{132}{213}=0.62$
最高值 最小值	$\frac{439}{17}=25.82$	$\frac{271}{132}=2.05$

$$M-1 \text{ 時段的 } R_i = \frac{0.275}{0.307} = 0.896$$

(0.307 為平均流量，詳表一)

$$R_i - R_m = 0.896 - 1 = -0.104$$

其計算值列如表五。由表五可知，理論體積為 $(3.7 + 0.024)(0.307 \times 3,600) = 4,116M^3$ 。

體積濃度法

考慮一長方形均勻槽，進口及出口均設堰 (weir) 以防止水流形成渠流 (channeling) 並使污染質分佈均勻，如圖五所示。三度空間之擴散方程式可以簡化為：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x(t) \frac{\partial C}{\partial t} \pm r_x \quad (1)$$

式中：C 為污染物濃度 (mg/l)

t 為時間 (hr)

D_x 為污染物擴散度 (cm^2/sec)

x 為長方向之距離 (cm)

$V_x(t)$ 為廢水之水平流速 (cm/sec)

r_x 為廢水中污染物之分解速率 ($mg/l/hr$)

(A) 在柱塞流 (plug flow) 情況： $D_x = 0$ 設 r_x 可以忽略，則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_x(t) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

(2) 式解得：

$$C = f[x - \int_0^T V_x(t) dt]$$

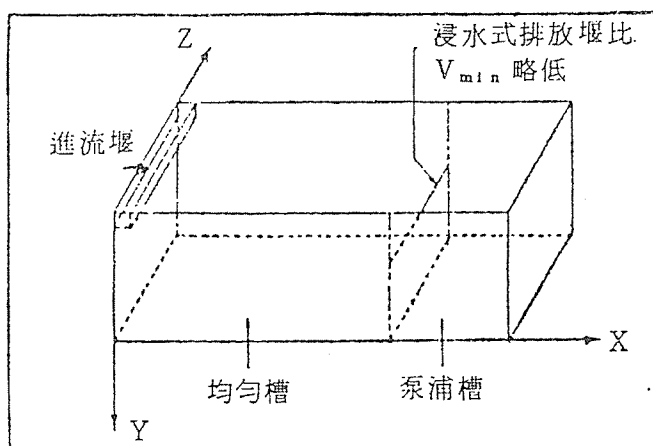
T 為水流通過均勻槽全長所須之時間。若污染物進入時為 $f(t)$ ，則放流時將出現同樣的型態，時間位移為

$$\int_0^T V_x(t) dt$$

所以在柱塞流下，槽中沒有均勻作用，放流端出現與進流端相同的流出型態。設計時，柱塞流可以用攪拌機或維持很低的長寬比來避免。即使橫向或垂直方向的混合很好，若無縱

表五 例 3 中求均勻槽體積之計算值

時 間	變動率 R_i	$R_i - R_m$	$\Sigma(R_i - R_m)$
M-1	0.896	-0.104	-0.104
1-2	0.717	-0.283	-0.387
2-3	0.537	-0.463	-0.850
3-4	0.423	-0.577	-1.424
4-5	0.342	-0.658	-2.085
5-6	0.326	-0.684	-2.759
6-7	0.391	-0.609	-3.368
7-8	0.668	-0.332	-3.700
8-9	1.156	0.156	-3.544
9-10	1.336	0.336	-3.208
10-11	1.384	0.384	-2.824
11-N	1.401	0.401	-2.423
N-1	1.384	0.384	-2.039
1-2	1.319	0.319	-1.720
2-3	1.254	0.254	-1.466
3-4	1.140	0.140	-1.326
4-5	1.059	0.059	-1.267
5-6	1.059	0.059	-1.208
6-7	1.075	0.075	-1.133
7-8	1.189	0.189	-0.944
8-9	1.303	0.303	-0.641
9-10	1.303	0.303	-0.338
10-11	1.238	0.238	-0.100
11-M	1.124	0.524	+0.024



圖五 均勻槽的模式

方向之攪動，則仍有可能存在柱塞流。設計均勻槽時，應區分不同攪拌型態所造成的影響，以向上及向下隔板混合方式，產生的橫向及垂直混合良好，但縱向混合很差，若隔板太多，則形成接近柱塞式，所以設計者應特別小心。

(B)在完全混合 (Completely mixed system) 情況：完全混合時，擴散度為無限大，進流污染物濃度瞬間擴散至整個均勻槽。考慮圖六之系統，利用質量平衡方法，建立方程式：

$$\begin{aligned} \frac{d(CV)}{dt} &= Q_i C_i - q_p C \pm r_x V \\ &= C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} \end{aligned} \quad (3)$$

式中， $Q_i C_i$ 為進流質量

$q_p C \pm r_x V$ 為流出質量

若蒸發量不計，則 $\frac{dV}{dt} = Q_i - q_p$ (4)

(3)，(4)二式用有限差分近似法求得：

$$C_i(Q_i - q_p) + V_i \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta t} = Q_i C_i - q_p C_i \pm r_x V \quad (5)$$

及 $V_i = (Q_i - q_p) \Delta t + V_{i-1}$ (6)

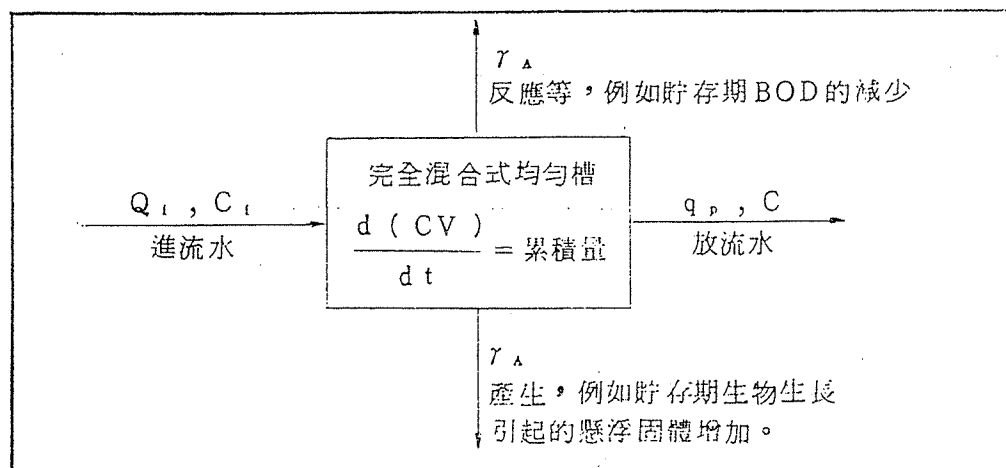
式中， C_i ：均勻槽及放流水在 t 時的污染物濃度 (mg/ℓ)

C_{i-1} ：為均勻槽放流水在 $t-1$ 時之污染物濃度。 (mg/ℓ)

V_i ：為現時均勻槽中廢水之體積。 (m^3)。

V_{i-1} ：為前面一段時間中均勻槽廢水體積。 (m^3)

Δt ：為取樣之間距時間。



圖六 完全混合系統之質量平衡圖

q_p ：均勻槽之排放速率。

C_i ：進流水之污染物濃度。(mg/ℓ)

Q_i ：進流速率。(m³/hr)

均勻槽的目標之一為排放常定的水力負荷 q_p 到廢水處理廠，所以 q_p 能以平均廢水流速，根據實測或工廠用水量估計而計算之。

為了處置極端水流情況，真正的泵浦規格應大於 q_p ，使用適當的安全係數。

解(5)，(6)式，必須建立均勻槽之初體積及放流水濃度。

在 $t=0$ 時之最初污染物濃度，可以將取樣濃度與相對之流速用加權平均法近似求得：

$$C_0 = \frac{\sum_{j=1}^n Q_j^j C_j^j}{\sum_{j=1}^n Q_j^j}$$

C_0 ，為 $t=0$ 時均勻槽濃度。

n ，為流速測定數及取樣數。

初體積 V_0 為一臨界因數，在橫式中，可以從 0 到很大的值，使足以容納工廠數個月周期的排水。最大的 V_t 值即為希望的均勻槽積，其平均停留時間為 V_0/q_p ，均勻槽貯水量則在 V_0 至 V_t 之範圍內。實際上，均勻槽大小須足以容納最大的 V_t ，加上安全係數，否則將會有溢流可能，抽水泵浦開動時間則設定在流滿 V_0 時，以免抽乾。

例 4：體積濃度法。某工廠 24 小時操作周期內之廢水水質及水量資料列於表六。希望均勻槽放流水不超出 ±60% 的平均值，儘可能維持放流量為一定的流率，試求合理之均勻槽大小。

$$q_p = \frac{\sum_{i=0}^n Q_i \Delta t}{n} = 1,042 \text{ m}^3/\text{hr}$$

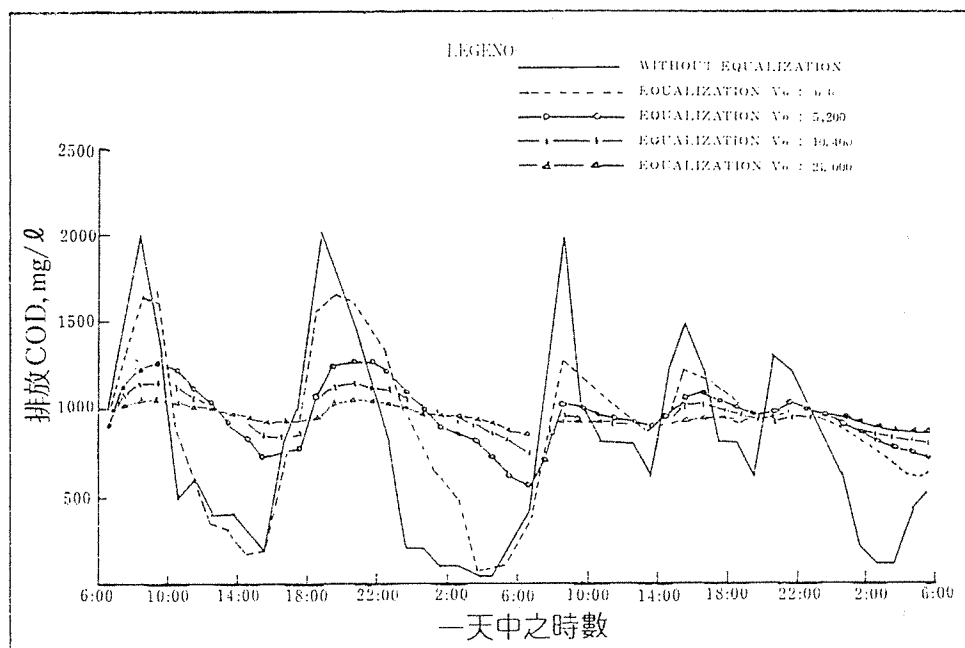
(2) 計算 $t=0$ 時，均勻槽之濃度，利用(7)式：

$$C_0 = \frac{\sum_{j=1}^n Q_j^j C_j^j}{\sum_{j=1}^n Q_j^j} = 1,000 \text{ mg}/\ell$$

(3) 假定 $V_0=0.0$

(4) 由公式(6)計算 V_t ，由公式(7)計算 C_t 。

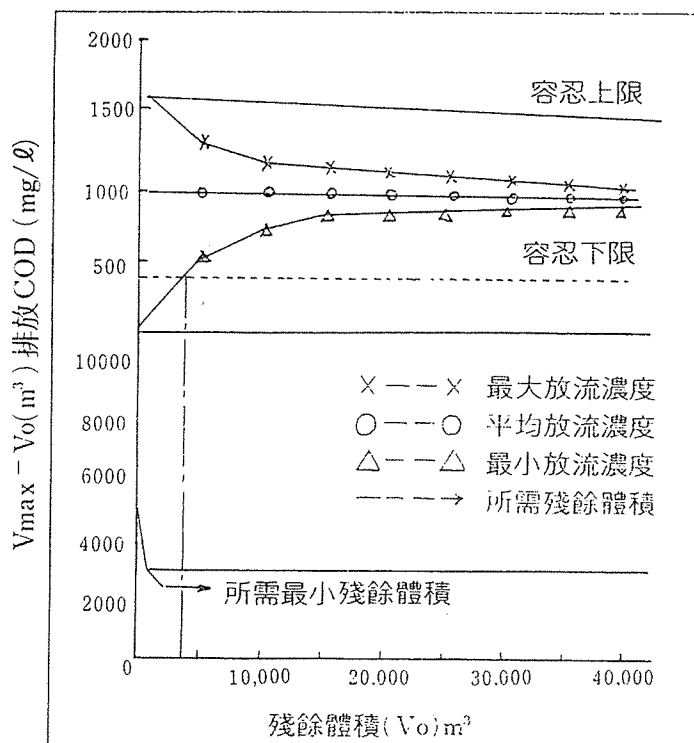
(5) 假定 $V_0=5q_p$ ， $10q_p$ ， $15q_p$ 等值，重複第 4 步驟。圖七顯示均勻效果受不同 V_0 值的影響。



圖七 例四中均勻槽殘餘體積對濃度之影響

(6)繪製最大的 C_t ，最小的 C_t ，平均的 C_t 。

以及 $V_{tmax} - V_0$ 值對 V_0 作圖，如圖八以 C_t 的平均值乘以 1.6 及 0.4 做為忍受限度的上下限。



圖八 例四中殘餘體積對特定參數之影響

表六 例4 中工廠之水質變化（二個周期）

時 間	流量 (m ³ /hr)	BOD 濃度 (mg/ℓ)
07	1,000	1,000
08	2,000	1,500
09	1,500	2,000
10	500	1,500
11	400	500
12	1,000	600
13	800	400
14	800	400
15	600	300
16	1,000	200
17	1,000	800
18	1,500	1,000
19	1,800	2,000
20	2,000	1,800
21	1,500	1,500
22	1,200	1,200
23	800	800
24	800	200
01	800	200
02	400	100
03	200	100
04	200	50
05	600	50
06	700	200
07	1,200	400
08	2,500	1,000
09	1,800	2,000
10	1,500	1,000
11	1,000	800
12	600	800
13	600	800
14	800	600
15	1,000	1,200
16	2,000	1,500
17	1,900	1,200
18	1,800	800
19	1,200	800
20	800	600
21	800	1,300
22	800	1,200
23	2,000	1,000
24	1,500	800
01	1,000	600
02	400	200
03	400	100
04	300	100
05	600	400
06	500	500

(7)從圖八知，須要殘留體積為 $V_0=3,700\text{m}^3$ 與 $V_{\max}-V_0=3,100\text{m}^3$ ，所以 $V_{\max}=6,800\text{m}^3$ ，若安全係數為20%，則設計體積=8,160 m^3 。

(8)討論：試比較下列「設計準則」（某些人建議使用者）而得的設計體積，如表七所示。

3.均勻槽之水力設計

非理想流型大部分實際的均勻槽，其水流型態均介於完全混合及柱塞流之間，若擴散度 (diffusivity) 已知，公式(1)能以數字解出，但偏微分方程數字解頗為繁雜，公式(1)可以重組為無因次羣， L 為反應槽長度。

表七 例4之討論比較

設 計 參 數	體 積
容納二小時的尖峯流量	4,000 m^3
一個操作周期	25,032 m^3
三倍操作周期	75,096 m^3
12小時停留時間或工廠操作周期之一半	12,516 m^3

$$\frac{1}{[V_x(t)L]} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_x}{V_x(t)L} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{r_x}{V_x(t)L} \quad (7)$$

許多均勻槽都使廢水在進流端及放流端分佈均勻，若分散數 (dispersion number)，

$\frac{D_x}{V_x(t)L}$ ，能用放流追蹤劑曲線的變異數校正，

$$\sigma^2 = 2 \left[\frac{D_x}{V_x(t)L} \right] - 2 \left[\frac{D_x}{V_x(t)L} \right] \left[1 - e^{-\frac{V_x(t)L}{D_x}} \right] \quad (8)$$

σ^2 為均勻槽放流端追蹤劑曲線的變異數，在完全混合槽串聯時， σ^2 約等於串聯槽數的倒數。

圖九為在各種擴散數下，脈衝注入追蹤劑後，排放水追蹤劑濃度曲線。當擴散數接近無限大時，為完全混合系統，此時短流 (short-circuiting) 也最大，新進廢水有可能瞬間大量出現在放流水中，稀釋作用僅由原先已累積槽中的廢水發生。當擴散數在無限大與 0.2 之間，進流的尖峯廢水有較大部分在槽內停留較長，而被已累積在槽中濃度較低的廢水所稀釋。當擴散度小於 0.2 時，上述停留時間更長，短流情況最小，但攪拌效果最差，所以稀釋也差，圖九指出各種擴散度的最大追蹤劑排出濃度。理想的完全混合槽而沒有短流發生是不可能的，所以理想的情況可以定在擴散度為 ∞ 到 0.2 之間。

一個非理想流型均勻槽排出污染物最高的濃度，可以圖十的效率因素做為修正因素，即以理想流型的均勻槽排出濃度乘上效率因素即可。詳例 5 說明。

例 5：工廠條件如例 4，

(1)若追蹤劑研究顯示在最低流量時擴散數為 0.25，計算均勻槽所需之體積。

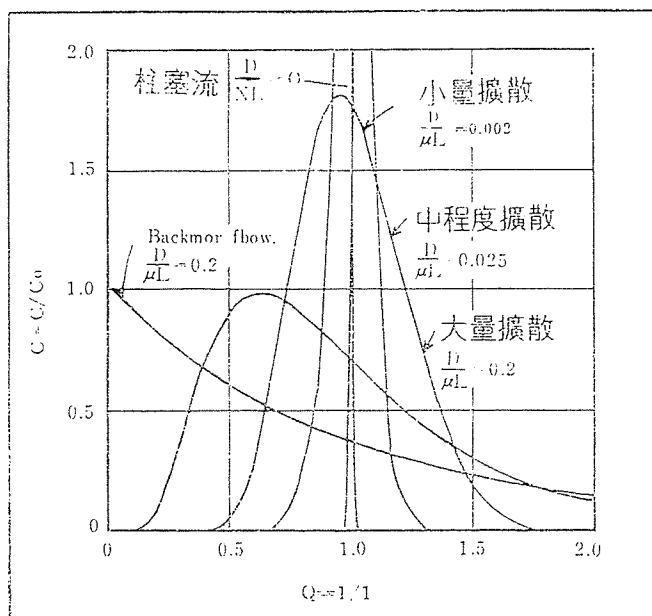
(2)若最低流量時擴散數為 0.05，對槽大小的影響如何？

(解答)

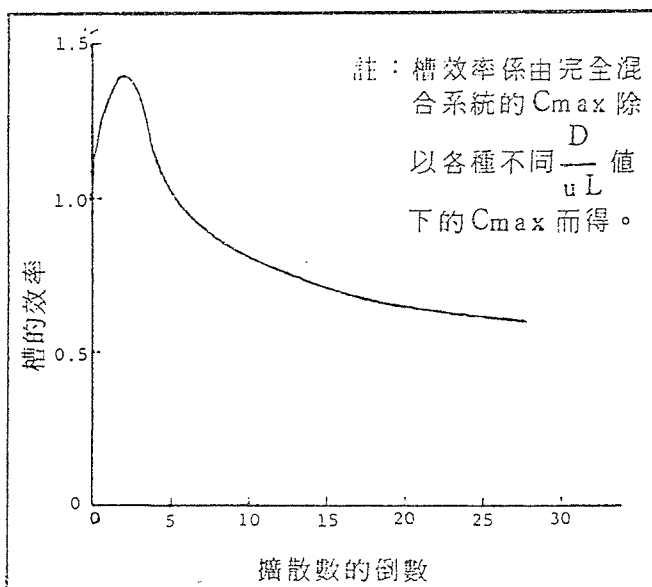
(1) 若分散數為0.25，則 $\frac{\mu L}{D} = 4.0$ ，由圖十知，槽之效率為完全混合系統之110%，所以

均勻槽需要 $= (8,160/1.1) = 7,420\text{m}^3$ ，同樣有20%安全係數。

(2) $\frac{\mu L}{D} = 20$ ，由圖十知，槽之效率僅為完全混合系統之64% 所以槽大小 $= (8,160/0.64) = 12800\text{m}^3$ 。



圖九 非理想狀況各種情況之擴散模式預測



圖十 擴散對槽中稀釋效率之影響

4. 均勻槽之物理設計

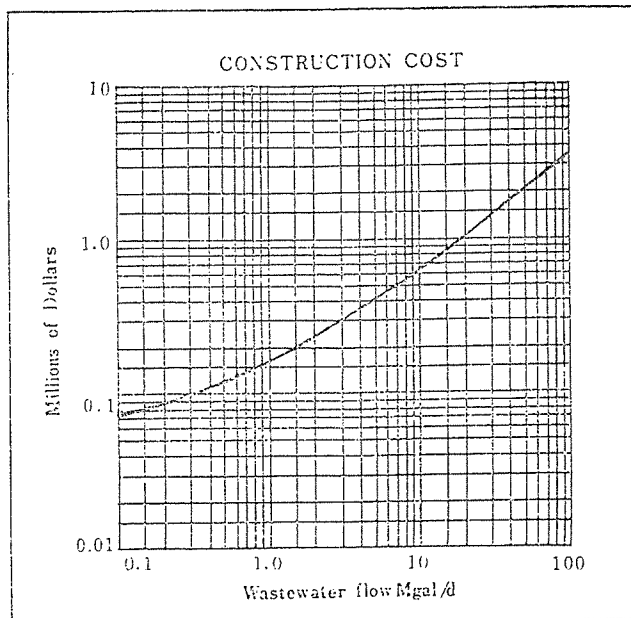
均勻槽的形狀 幾何形狀與使用同線式或側線式有關，同線式的目的在同時均勻流量及質量負荷，所以槽的形狀宜儘可能使具有連續流攪拌反應槽的功能，應避免長條形槽，進水及出水應妥為設計，使短流減至最小，在攪拌器附近注入廢水通常可達到目的。

操作附件 在設計均勻槽應包括：清除槽壁上固體及油脂沉積的設施；泵浦故障時緊急的溢流設施；高水位去除浮渣或泡沫；噴水消除泡沫，防止其累積等附屬設施。

攪拌及曝氣 不論是同線式或側線式，均勻槽均須有攪拌及曝氣以維持正常操作。攪拌必須足以避免固體沉積，均勻槽設在沉砂池之後，可以達到最小攪拌的目的。以含有懸浮固體 (S.S.) 約 $220\text{mg}/\ell$ 的城鎮廢水而言，攪拌動力約為 $0.004\sim 0.008\text{KW}/\text{m}^3$ 貯水。曝氣則在防止腐敗，上述廢水之空氣供給量約需 $0.01\sim 0.015\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{min}$ 。

泵浦及泵浦控制 由於均勻槽引起的水頭損失，一為動力水頭 (dynamic losses)，一為正常水位差異，另外當槽要洩時要更大的水頭。當所有水頭損失無法由重力來提供時，則須泵浦。泵浦可以設在均勻槽之前或之後，有些情況則未均勻廢水及均勻後的廢水均使用泵浦抽送。為滿足每天尖峯流量，進流泵浦的容量通常要較大。若放流係以重力為之，則須有自動化的流量調節裝置；若放流係用泵浦，則須用儀表控制預先選擇好的均勻槽放流速率。無論使用那種方式放流，在均勻槽的排出口處，須有測定流量的裝置用來監測均勻化後的流量。

泵浦的所需能量，在同線式均勻槽依據總流量計算，在側線式均勻槽則依多餘的流量計算。粗略計算公式為：千瓦小時／年 = $1,900 \times (\text{流量，百萬加侖／天}) \times (\text{水頭，呎})$ 。



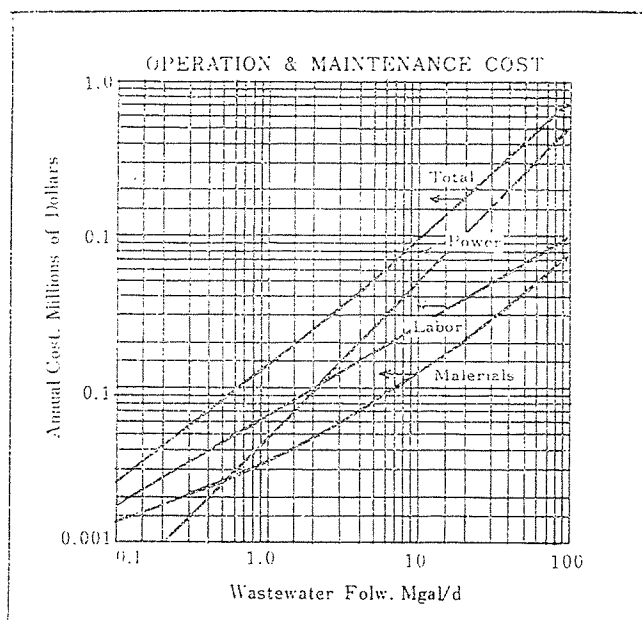
圖十一 均勻槽之建造費 (USA, 1976)

費用

基本假設：

1. 流量小於一百萬加侖／天時爲混凝土構造。
2. 流量大於一百萬加侖／天時爲土槽加上 6 吋厚的混凝土襯裏。
3. 水流停留時間爲 1 天。
4. 攪拌＝每百萬加侖貯槽須 20～40 馬力。
5. 費用包括槽及機械攪拌設備，但不包括泵浦。
6. 依美國工程經濟指標 ENR index=2,475 (1976 年 9 月) 時估價。

依以上 6 點假設，所得之建造費及操作維護費，分別如圖十一及圖十二所示⁽⁵⁾。



圖十二 均勻槽之操作費 (USA, 1976)

三、問題與討論

- (一) 尖峯負荷狀況與處理廠設計之間存在著許多值得深入探討的問題。早期處理廠設計不考慮尖峯負荷，僅憑成功經驗所得的負荷準則 (loading criteria) 爲設計依據。後來，EPA 新的設計手冊雖然考慮到短期，時流量變化 (hourly flow variations) 的均勻化，並認爲尖峯時流量以及特別高峯流量的均勻化能提供生物處理系統很大的效益⁽¹¹⁾，但對特別的日高峯、周高峯及月高峯 (daily, weekly and monthly flow peak) 則尚未考慮其對處理廠之影響。另外，根據模型或現場之試驗資料顯示，上述美國 EPA 認爲均勻時高峯對生物系統有大效益的說法，「也得不到強有力的支持」⁽¹²⁾。某些處理廠即使對周高峯、月高峯的負荷情況也無法適當應變，故無法依賴均勻槽的設計能提供對處

理廠性能的巨大改進。主要的觀念是，在一個處理廠的各個不同單元，其所受流量及負荷變動的影響程度亦不同，所以每個不同單元應依不同的高峯比例來設計⁽¹⁸⁾。

某地區擬建造二級處理廠，經數年長時間之流量及水質測定工作，計算得到之結果列於表八。試依據以下某設計工程師之慣用法則，寫出各主要單元之設計值。

表八 某地區測得之各種設計參數的尖峯比例

設計依據	尖峯月 平均年	尖峯日 平均年	尖峯 8 小時 平均年	尖峯 4 小時 平均年	特殊氣候 平均年
流 量	1.35	1.91	2.29	2.37	3.0
BOD 負荷	1.30	1.59	2.23	2.39	—
S. S. 負荷	1.37	2.28	3.05	3.27	—
NH ₃ -N 負荷	1.25	1.51	2.11	2.27	—
PO ₄ - ³ 負荷	1.27	1.57	2.20	2.36	—

(1)初步處理單元，例如沉砂池、篩欄、磨碎機及泵浦，必須有能力處理極高峯的水力負荷。

(2)初沉槽，當高峯比例在3.0以下時，根據平均流量設計可以使用600加侖／天／平方呎之經驗數據，此一數據已經包含了相當大的安全係數，但若比例大於3.0時，則使用的表面負荷數值，應略為減少。

(3)活性污泥曝氣槽：尖峯月之平均 BOD 負荷可用來決定曝氣槽之大小。當短期較高負荷期間，處理效率將會略為降低，但只要供氧充分及污泥回流恰當，則處理廠尚不致失敗，而且更短期之高峯負荷應不致於使生物膠羽的大小、本性及沉降性等有重大的改變。在二段式處理槽中，硝化作用在第二段槽中完成，硝化單元的大小應使在第一段放流水尖峯月氨氮的負荷下有效的操作。

(4)供氧量：供氧設備及輸送設備之大小，依欲去除的尖峯日的 BOD 及氨氮的去除量加上50%的高出尖峯日的尖峯4小時負荷量為準。

提示：設計 BOD 負荷 = $[1.59 + 0.5 \times (2.39 - 1.59)] \times [\text{平均年 BOD 負荷}] \div 2 \times \text{平均年 BOD 負荷}$ 。

設計 NH₃-N 負荷 = $[1.51 + 0.5 \times (2.27 - 1.51)] [\text{平均年 NH}_3\text{-N 負荷}] \div 1.9 \times \text{平均年 NH}_3\text{-N 負荷}$ 。

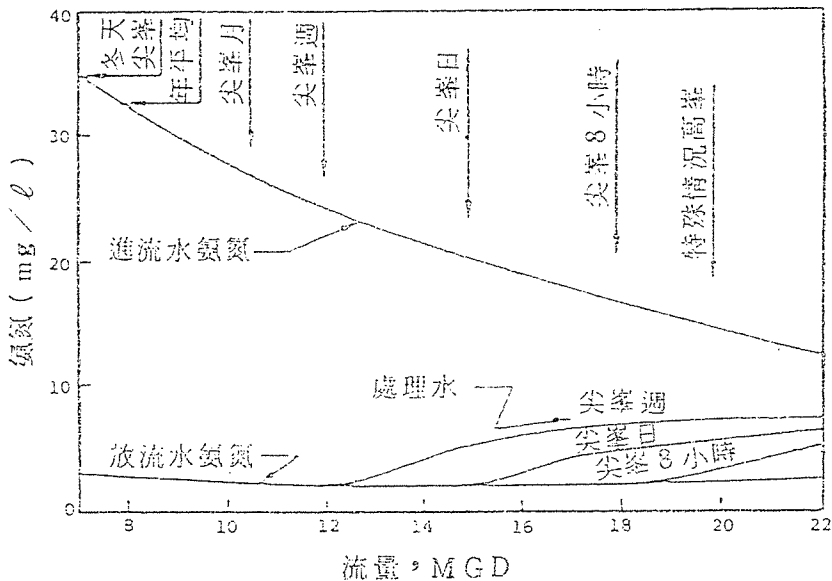
(5)終沉池：由於終沉池之目的在防止活性污泥之流失，故即使4或5小時的尖峯水流也可能引起重大的不利影響而生物再生的回復期又需時很長，所以一般設計用尖峯4小時的流量或再另加考慮特殊氣候狀況下的高峯流量，以為系統之萬全保護。

(二) 保護處理系統方法之一為當高峯負荷來臨時採用分開處理 (Split treatment) 或溢流 (overflow)，僅處理正常的流量，高峯期多出的流量則不經處理單元，在最後與經處理的部分再合而為一排放。此種方法自然會導致高峯期排放水水質的降低 (劣化)，

但總比高峯期導致整個系統失敗要好得多。圖十三為某二級處理廠硝化作用系統使用分開處理放流水氨氮濃度的計算值。圖中進流水氨氮濃度曲線係由尖峯月平均進流水氨氮濃度為 $28\text{mg}/\ell$ 以及當流量高出尖峯月平均值時稀釋作用使氨氮濃度降低之情況繪製的，在圖中注意尖峯周、尖峯日、尖峯時以及特別情況尖峯量時，排放水由於未處理水及處理水之混合而使氨氮濃度提高，試由圖十三概略反算下列問題：

(1) 正常流量時（尖峯月）硝化系統的效率如何？

(2) 檢核流量為 14MGD 時之排放水氨氮濃度，是否如圖上所示之數值。



圖十三 各種不同程度分流處理預期之放流水含氨氮濃度

四、參考資料

1. Boris Khudenko, "The Dynamics of Automated Equalization Basin-Reactor Systems." *Proc. of the 35th Industrial Waste Conf. Purdue Univ.* 768-787 (1981).
2. Wallace, A. T., "Analysis of Equalization Basins," *J. of Sanitary Engineering Div., ASCE*, Vol. 94, No. SA6, Proc. Paper 6310 (1968).
3. Novotny, V., "Equalization of Time Variable Waste Loads", *J. of the Environmental Engineering Div., ASCE*, Vol. 101, No. EE3, Proc. Paper 12191 (1976).
4. Metcalf & Eddy, Inc., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1979, p. 187-195.
5. Arnolds. Vernick & Elwood C. Walker, *Handbook of Wastewater Treatment Processes*, Marcel Dekker; Inc., 1981, p. 92-93.
6. U. S. EPA, *Areawide Assessment Procedures Manual*, Vol. III, Report No.

600/9-76-014, July 1976.

7. U. S. EPA, *Flow Equalization Evaluation of Application, in Municipal Sewage Treatment*, Second Review Draft, Contract No., 68-03-2512, January 1978.
8. Ely Anthony R. Ouans, "Developing a Methodology for Design of Equalization Basins," *Water & Sewage Works*, Nov. 1977, p. 48-52. Discussion by B. M. Khudenko, EE, ASCE, Aug. 1979, p. 787-789.
9. M. D. La Grega & J. D. Keenan, "Effects of equalizing Wastewater flows," *J. Water Pollution Control Federation*, 46, 1974, p. 123-132
10. Hardam Singh Azao, *Industrial Wastewater Management Handbook*, McGraw-Hill Book Company, 1976, p. 8-41~8-43.
11. *Upgrading Existing Wastewater Treatment plants* U. S. EPA Technology Transfer Process Design Manual, Oct., (1974).
12. Foess, G. W., et. al., "Evaluation of in-line and side-line Flow Equalization Systems," *J. WPCF*, Vol. 49, No. 1. p. 1 (1977).
13. James C. Young, et. al., "Flow and Load Variations in Treatment plant Design," *J. of the Environmental Eng. Division, ASCE*, p. 13676 (1978).
14. P. L. Dold, H. O. Buhr and G. V. R. Marais, "A Computer-Based Strategy for the Control of Equalization tanks," *Wat. Sci. Tech. Vol. 13*. pp. 349~354, IAWPR/Pergamon Press Ltd. (1981).
15. B. M. Khudenko, "Optimization of Automated Equalization. Basin-Reactor Systems for Chemical Treatment of Wastewater," *Wat. Sci. Tech. Vol. 13* pp. 355-362, IAWPR/Pergamon press Ltd. (1981).

污水中磷酸鹽之祛除

鄭清宗*

一、前言

以傳統的「污染」定義而言，磷酸鹽實在不能稱之為污染物，因為磷酸鹽隨着地表逕流或廢水排入承受水體，並不對生物及人類造成毒害，而且是無色無味的，也不影響承受水體之潔淨。唯一之影響為增加水中之鹽度而已。相反的磷酸鹽為水中生物生長所不可或缺的成分之一。

磷酸鹽所間接引起之問題為當其被排入湖泊或緩流之河川後，引起藻類的大量迅速繁殖，即所謂之優養現象，除了造成令人討厭的環境外，並影響自來水廠過濾池之正常操作。磷酸鹽通常被認為是中養（Mesotrophic）及貧養（Oligotrophic）型湖泊之養分限制因素。

構成細胞之物質中若以乾重計約含 1%—2% 的磷，其為構成酵素，能量傳輸物質及基因物質之要素。藻類或其它水生植物能夠利用水中濃度極低之溶解磷酸鹽，經觀察水中若含有 $3\text{ }\mu\text{g}/\ell$ 磷（或 $0.01\text{ mg}/\ell\text{ PO}_4$ ）則有刺激藻類繁殖之現象。

根據實驗水中磷酸鹽濃度之增加與藻類生長速率之關係符合 Michaelis-Menten 或 Monod 曲線，其飽和濃度在湖泊中為 $0.1\text{ mg}/\ell\text{ P}$ ($0.3\text{ mg}/\ell\text{ PO}_4$)，在培養基中則為 $0.5\text{ mg}/\ell\text{ P}$ ($1.5\text{ mg}/\ell\text{ PO}_4$)。因此承受水體中若磷濃度高於 $0.1\text{ mg}/\ell$ 則其藻類之繁殖之限制因素可能就不是磷酸鹽了。在此情況下祛除廢水中磷酸鹽對限制藻類繁殖的效果很小。

貧養性湖泊及河川之山區河段其磷酸鹽含量通常僅約 $0.02\text{ mg}/\ell\text{ P}$ ，甚或更低，而大河及低處之湖泊則有可能含量為前者之數倍，高於 $0.07\text{ mg}/\ell\text{ P}$ 者，其來源若非都市污水則為大量之農業區地表逕流。

二、都市污水中磷酸鹽之來源及其形態

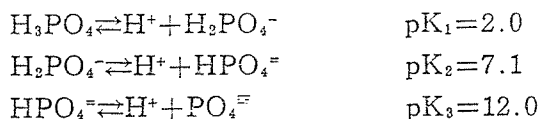
都市污水中磷酸鹽之主要來源有三，(一)人體之排泄物(二)廚餘廢棄物(三)清潔劑。人體每天排泄之磷酸鹽量與其自食物、飲料中攝取之量相等。根據調查美國每人每天排泄之磷為 2.5—3 公克，其中三分之一含於糞便中，另三分之二存在於尿液中。來自廚餘廢棄物之磷約為每人每天 1—2 公克。時下之清潔劑所含磷酸鹽量若以磷計約 10—15%。尿液及清潔劑中之磷酸鹽及部分來自廚餘之磷酸鹽以溶解性狀態存在於污水中，而糞便及其大部分廚餘中之磷酸鹽最初則均結合於懸浮固體中。

磷酸鹽之化學性質：

* 中鼎工程股份有限公司環境工程部專案工程師

* 私立逢甲大學兼任講師

磷酸鹽之最簡單的基本化合物為磷酸 H_3PO_4 ，其為三質子酸，解離時分為三個步驟如下列方程式：

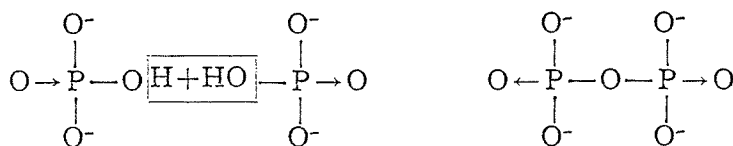


由此可知在一般 pH 5 ~ 9 之自然水及都市污水溶液中無機磷酸鹽主要以 H_2PO_4^- 及 $\text{HPO}_4^{=}$ 之離子態存在。當 pH 5 ~ 7 時 H_2PO_4^- 所佔比例較高，當 pH 7 ~ 9 時則 $\text{HPO}_4^{=}$ 所佔比例較高，在 pH = 7 左右時兩者約略相等。此外當 pH < 2 時才主要以 H_3PO_4 形態存在，pH > 12 時則主要以 $\text{PO}_4^{=}$ 形態存在。

在 pH = 7 時， $\text{PO}_4^{=}$ 所佔比例僅為全部磷酸鹽之 10^{-5} ，在此情況下，顯然因磷酸鹽之低溶解度，而可以沉澱法有效的將它祛除。一般而言，隨着 pH 值之提高，磷酸鹽之溶解度迅速遞減，反之，pH 值降低時溶解度迅速遞增。

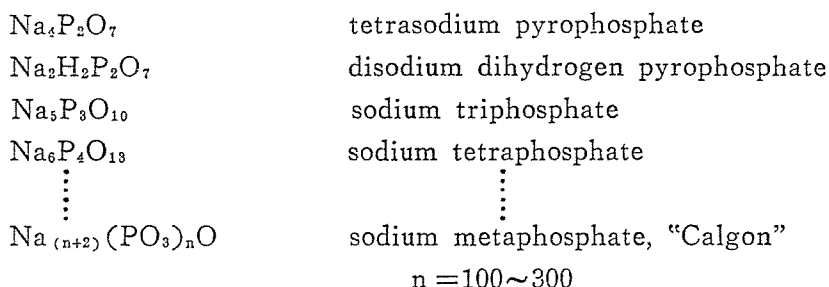
與水處理關係較密切之微溶性磷酸鹽主要有三，(一) AlPO_4 (二) FePO_4 及 (三) $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 。計算之理論值顯示 AlPO_4 之溶解度當量在 pH = 6 時最低為 0.01 mg P/ℓ， FePO_4 在 pH = 5 時最低為 0.1 mg P/ℓ，而 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 之溶解度當量則隨 pH 值提高而遞減，當 pH = 8 時為 0.1 mg P/ℓ。此外當水中有過剩之鈣離子存在時，則磷酸鹽之溶解度相對地降低。

簡單之酸性磷酸鹽可互相結合失去一分子水而形成複合磷酸鹽。例如將固態 Na_2HPO_4 加熱得到 $\text{HPO}_4^{=}$ 離子，再結合產生焦磷酸鹽 $\text{P}_2\text{O}_7^{=}$ ，其反應式如下：

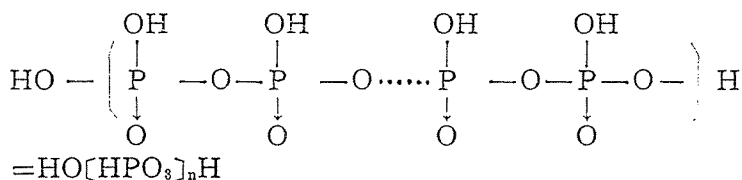


在適當之狀況下，利用更多之酸性磷酸鹽可聚合成長鏈型之磷酸鹽複合物。當複合磷酸鹽中之磷原子超過二個以上時則稱其為聚合磷酸鹽 (Polyphosphates)。

商品上較重要之無機焦磷酸鹽及聚合磷酸鹽列於下：



對應於上列偏磷酸鹽鈉之酸之構造式如下：



焦磷酸與聚合磷酸之強度與磷酸相當，第一個磷原子解離之 pK 值為 $2 \sim 3$ ，而第二個磷原子解離之 pK 值為 $6.5 \sim 9.5$ 。因此即使聚合磷酸鹽在中性溶液中已經高度的離子化，而在微鹼性溶液中則完全解離。

磷酸鹽（尤其聚合磷酸鹽）有強烈之趨向與多價金屬離子形成錯化合物，此特性正可以達到軟化水之目的而卻不會形成沉澱，這也就是清潔劑中填加聚合磷酸鹽之主要原因。

生化合成之有機磷酸鹽或聚合磷酸鹽大部分為酯類，亦即是其對應之磷酸中之一個或多個氫原子為有機官能基所取代。較重要之有機磷酸鹽為蔗糖磷酸鹽（sugar phosphates），多醣磷酸鹽（poly saccharide phosphates），肌酸肝磷酸鹽（creatinine phosphate），磷蛋白質（phosphoproteins），乙醯磷酸鹽（acetyl phosphate），磷脂類（phospholipids）及核酸（nucleic acids），其中許多類亦如無機磷酸鹽能與多價金屬離子形成錯化合物。

三、磷酸鹽之祛除

廢水中磷酸鹽祛除之主要方法有二，（一）生物處理法（二）化學沉澱法。此外目前正發展中之活性炭吸着及離子交換法，可用於祛除微量之殘餘磷酸鹽，惟其處理費用甚高。生物處理之原理主要為生物利用磷酸鹽合成其細胞物質，其中若以磷計約佔細胞之 $1 \sim 3\%$ ，因此生物處理之效果與生物種類（如微生物、藻類或高等植物）有關。

化學沉澱法通常加入 Al^{+++} ， Fe^{++} ， Fe^{+++} 及 Ca^{++} 與 $PO_4^{=}$ 形成難溶性之化合物而利用沉澱加以祛除，化學沉降之實施可依其加藥地點不同分為三類，（一）生物處理前：加藥於沉砂池或初步沉澱池（二）生物處理中：加藥於活性污泥槽（三）生物處理後：加藥於二次沉澱後之放流水。

生物處理法：

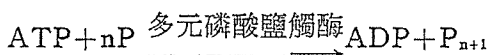
利用生物處理方法去除污水中之磷，主要係基於微生物、藻類或其它較高等植物之生長細胞中磷之含量約占 $1 \sim 3\%$ ，一般而言活性污泥膠羽中所吸着之磷量約為進流水 BOD 之 1% 。

至目前微生物去除污水中磷之反應機構尚未完全被了解，根據 William F. Garber 之研究獲得下列之結論：

（一）純的聚合磷酸鹽不論其分子結構鏈之長短均可溶於酸性溶液中，其可與帶正電荷之大分子如蛋白質等結合而產生沉澱，並且可與活細胞中之蛋白質及核酸形成聚合磷酸鹽之錯化合物，此錯化合物則係以 Mg^{++} 做為其鍵橋。

（二）聚合磷酸鹽累積於細胞之核染質體（Volutin）中，而核染質體可能包含有 RNA、脂類、蛋白質和 Mg^{++} 。

（三）無機磷在細胞中與 ATP 可能產生下列之反應＝



由此式可知 ADP 抑制細胞中磷之累積而 ATP 則相反，因此 ATP/ADP 之比值為一重要因素。

（四）當細胞之增殖速度迅速時聚合磷酸鹽之含量較低，反之當營養失調於不利於細胞之增時則聚合磷酸鹽之含量增加。根據實驗結果顯示在細胞缺磷之環境下加入無機磷則可促使聚合

磷酸鹽在細胞中迅速大量地累積。

(五)聚合磷酸鹽之合成受到核酸合成之抑制，如果核酸之合成由於某種主要營養分之缺乏而停止時，則聚合磷酸鹽之分解受到抑制而累積於細胞中。

(六) Ca^{++} 之缺乏將抑制聚合磷酸鹽之合成，但核酸之合成則繼續進行，此時細胞中 ATP/ADP 之比值降低，將不會有磷之貯存。

傳統之生物處理法對於磷酸鹽已具祛除效果，在初步沉澱池中，約有20~25%之磷酸鹽結合於懸浮固體沉降而被祛除。在活性污泥處理過程中約1/3之有機物經代謝作用轉變為微生物之新細胞，如前述其中含有1%~3%之磷，因此磷酸鹽之祛除程度視新細胞合成之多寡而定。因此為達到最佳之祛除效果必須保持在好氧分解狀態下，否則僅有有機物之被吸着現象。但是長時間之曝氣亦須避免，否則產生細胞自解作用而再釋放出磷酸鹽於水中。

通常不論廢水中磷酸鹽含量多寡，經活性污泥處理後約可祛除2~3 mg/ℓ P 若包括初步沉澱及活性污泥處理大約可以祛除廢水中1/3~1/2之磷酸鹽。

利用傳統的生物處理祛除磷酸鹽遭遇的一個問題就是消化槽上澄液之迴流至初步沉澱池或曝氣槽，因為在消化過程污泥中所含之磷酸鹽重新被釋出，使得上澄液之濃度高達 100 mg/ℓ P，此液體再被迴流至前述處理單元，抵消了原有之生物處理效果。解決此問題之主要方法如下：

(一)化學沉澱法：將消化槽之上澄液利用加藥沉澱祛除磷酸鹽後再迴流至處理單元，常用之藥劑為氯化鐵（ FeCl_3 ），其產生之污泥可以和消化後之污泥混合處理，因氯化鐵為助污泥脫水常用之藥劑。

(二)將消化槽之上澄液利用管路或水車輸送撒播於林區或非食用之農作物以做為液體肥料，如此磷酸鹽將迅速地為植物所吸收。此方法尤其適用於小型處理廠。

(三)避免實施污泥消化，而代之以焚化或與都市垃圾混合進行堆肥。經焚化後磷酸鹽固著於無機之灰燼上，因此不致產生處置問題，污泥與都市垃圾之混合更有助於堆肥作用之進行且增加其肥料成分。

四將上澄液引至氧化塘中利用藻類的繁殖吸取其所含之磷酸鹽，而定期的採集藻類以免其死亡腐敗後再釋出磷酸鹽，根據分析藻類以乾重計約含有1% P。

利用生物處理方法去除污水中磷酸鹽其優點為1.生物處理法已成為標準污水處理之一過程，因此不需增建新的處理單元。2.生物處理對磷酸鹽之去除效果受污水中磷酸鹽濃度之影響不大，除非在磷酸鹽濃度極低的情況下。然而生物處理法之缺點則為無法達到相當高之磷酸鹽去除率。

磷酸鹽之化學沉降去除

污水中之磷酸鹽可藉着加入 Al^{+++} ， Fe^{++} 和 Ca^{++} 等產生化學沉降，這些多價金屬離子與 PO_4^{3-} ， HPO_4^{2-} 或多元磷酸鹽之親合力約為 4~12 kcal/mole，污水處理中磷酸鹽之連續沉降為一種動力過程，而其平衡狀態似乎不可能達成。磷酸鹽與 Al(III) ， Fe(III) 及 Ca^{++} 所形成之沉降物通常以膠體之形態存在，因此必需再經膠凝之後續處理。

化學沉降法之缺點為其去除對象僅為溶解性之簡單無機磷酸鹽，因此若在污水中之有機磷酸鹽及多元磷酸鹽尚未充分水解前即加入化學藥劑，則其去除效果將甚差。

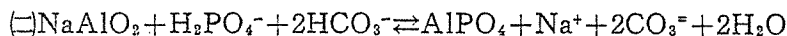
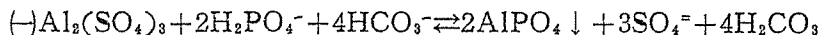
磷酸鹽與 Al(III) 之反應

市面常見之鋁鹽商品有下列二種

(一)明礬(硫酸鋁)： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Al 含量 9.0%

(二)偏鋁酸鈉： NaAlO_2 Al 含量 22 %

其與磷酸鹽產生沉澱之反應如下列二式：



由此可知與 1 分子磷反應需 0.87 分子之鋁離子。加入明礬反應後將降低污水之鹼度和 pH 值而增加硫酸鹽，若加入偏鋁酸鈉則會增加污水之鹼度和 pH 值，而鈉離子亦增加。

磷酸鹽與 Fe(III) 或 Fe(II) 之反應

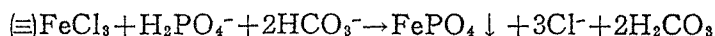
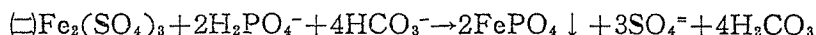
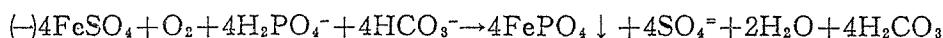
含有 Fe(III) 及 Fe(II) 之藥劑主要有列三種：

(一)硫酸亞鐵： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 鐵含量 20 %

(二)硫酸鐵： $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 鐵含量 25.6%

(三)氯化鐵： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 鐵含量 20.6%

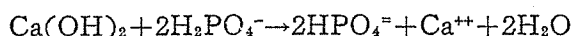
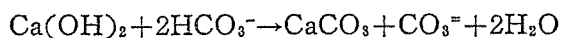
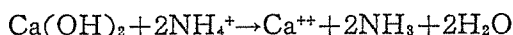
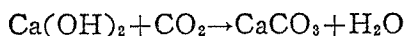
其與磷酸鹽產生沉澱之反應分別如下三式：



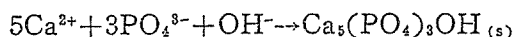
以上三種反應均減低水中之鹼度及 pH 值，而增加 Cl^- 或 SO_4^{2-} 。由反應式可知與 1 分子磷酸鹽（以 P 表示）反應需 1.8 分子 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 。

磷酸鹽與 Ca(II) 之反應

以石灰 (Lime) 做為磷酸鹽之沉降劑時其全反應與加入鋁鹽或鐵鹽時之反應有些不同，當石灰加入污水中時首先中和水中之酸性物質如 CO_2 、 NH_4^+ 及 HCO_3^- 等，而後提升 pH 值，以使 CaCO_3 可以產生沉澱而做為 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 沉降之核心。上述之中和反應示如下列各式：



羟基磷酸鈣 (Hydroxyapatite) 之形成其反應如下式：



根據實驗顯示在高 pH 值之狀況下 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 沉降之形成較利於 CaCO_3 之形成，因此對磷酸鹽之去除效果較佳。

磷酸鹽之生物化學處理法

如前所述以純粹之生物處理方法無法去除污水中之磷酸鹽達相當高之效率，而若採物化處理方式 (Physical-chemical processes) 雖可達很高之去除率，但是其處理成本則相當高，經實務證明磷酸鹽若以生物處理及化學沉降方式合併實施則亦可獲至相當滿意之結果且較為經濟。茲就三種常見之實施方式分述如下：

(一)化學沉降與初級處理合併實施

理論上生物處理過程與磷酸鹽之去除量與原污水中磷酸鹽濃度不太有關，因此當原污水中磷酸鹽濃度低時則可獲得較高之去除率，所以為最佳之磷酸鹽去除效果可以在初級沉澱池中先進行化學沉澱使污水中磷酸鹽之濃度降至 $2-3 \text{ mg/l}$ （以 P 計）而後再進行後續之生物處理。

前述之沉降劑如 Fe(II) ， Fe(III) ， Al(III) 或 Ca(OH)_2 可在曝氣沉砂池中加入經充分攪拌後，在初級沉澱池中約可去除 $60\sim 80\%$ 之磷酸鹽，一般之加藥量如下：

明礬： $200\sim 300 \text{ mg/l}$

鐵鹽： $150\sim 200 \text{ mg/l}$

石灰： $150\sim 300 \text{ mg/l}$

由此再經生物處理後磷酸鹽之總去除率可達 $80\sim 92\%$ 。

根據 Albertson & sherwood 之研究結果顯示若能將前述加入石灰形成之磷酸鈣沉澱迴流，則可減少石灰加藥量達約 50% ，而且與無迴流之情況比較其 pH 值在低一單位時亦可獲至相當之去除效果。

經過加石灰後沉降之污泥由於鹼度相當高及 pH 呈鹼性，因此不適宜直接進行厭氧消化處理，在國外通常以焚化方式處理之。

由於經加石灰沉澱處理後之初沉污水 pH 值太高，因此在進行後續生物處理前必需先經再碳化 (recarbonation) 處理以降低污水之 pH 值，依據 Schmid & McKinney 之實驗顯示，經石灰處理後之初沉污水若 pH 值不超過 9.5 時則對於完全混合式活性污泥尚不致產生影響，其原因為由微生物新陳代謝作用所產生之 CO_2 具有緩衝之作用，可使曝氣槽中之懸濁液 pH 值保持在中性範圍。

當以鐵鹽做為沉降劑時若原污水之鹼度較低時，則需同時加入適當之碱液以免 pH 值之過份降低。

據 R. W. Bayley, E. V. Thomas 及 P. F. Cooper 之實驗顯示經由石灰處理及再碳化作用可以去除約 97.5% 之聚合磷酸鹽，然而由於再碳化作用使鹼性污水中之懸浮固體溶解而再使污水中溶解性磷之濃度再提高。

由上述之討論吾人可獲致結論為化學沉降可以增進初級沉澱池之效率，污水中懸浮固體及生化需氧量之去除率分別可達 80% 及 $50\sim 60\%$ ，若以鐵鹽或鋁鹽做為沉降劑時初沉污泥較密實，與簡單沉澱污泥相較其污泥總重量可能高達二倍，但總體積並未增加甚或稍減，因此原設之抽泥泵仍符使用。

(二) 化學沉降與二級處理合併實施

污水處理之生物氧化過程中加入鋁鹽或鐵鹽至相當程度時，經證明尚不致於影響生物處理之進行，在活性污泥法及滴濾法處理過程通常加入 $50\sim 200 \text{ mg/l}$ 之鋁鹽，藉此可去除污水中 $80\sim 95\%$ 之磷，經操作試驗顯示，擴散曝氣方式可以增進膠羽之形成，欲達一定之去除效率與滴濾法比較僅需加入較少之鋁鹽。然而若鋁鹽大量加入時則會對活性污泥微生物有顯著的影響，此時較高等之浮游生物及原生動物顯得缺乏而在最終沉澱池中化學膠凝沉澱則似乎取代了原生動物的角色。

利用 Fe(III) 做為磷酸鹽沉降劑時，若先以 Fe(II) 之形態加入水中，而後慢慢地經氧化而轉變成 Fe(III) 時，其效果比直接加入 Fe(III) 為佳，其原因為加入之 Fe(III) 在水中

產生局部之濃淡，而易於與 OH^- 產生沉澱反應，而影響其與磷酸鹽之作用。

由試驗證實曝氣槽中加入鋁鹽或鐵鹽可以增進活性污泥之沉降性，亦即可以降低污泥容積指數（SVI），由此所產生之污泥與一般之活性污泥無異可以正常地進行污泥消化而不致於釋出磷酸鹽。

(三)二級沉澱後之污水再進行化學沉降

二級沉澱後之污水中大部分之有機物已經被去除，而剩餘之磷酸鹽亦完全被水解轉變為正磷酸鹽（ortho phosphate）之形式，茲將其去除時所需加入之化學藥劑量約略如下：

石 灰 250~400 mg/ℓ

明 礬 200~250 mg/ℓ

氯化鐵 150~200 mg/ℓ

由此產生之沉澱物顆粒微細，沉澱不易，因此通常需加入高分子凝集劑助其沉澱。當污水處理必需同時去除 NH_3 時，則宜選擇石灰做為沉降劑，如此可為 NH_3 之氣提脫除（stripping）完成預先調理（pre-condition）。

如果對於放流水質要求甚高時，通常於此處理步驟後再加上過濾或活性炭吸附。

在美國加州之 Lake Tahoe 污水高級處理廠，將含有石灰之污泥先經重力濃縮槽濃縮後再以離心機脫水，而後再送入多室焚化爐中以天然瓦斯燃燒以回收石灰供重新利用，如此雖未顯著地降低處理之加藥費用，然而卻可以減少需做最終處置之污泥體積。

藉此處理方式可以將放流水中之磷去除至小於 0.1 mg/ℓ 之程度。

四、結 論

傳統之污水二級處理將有機物轉變為硝酸鹽與磷酸鹽，若逕行排放至承受水體將造成優養現象，因部分水生植物能自空氣中將氮固定而做為其營養源，因此磷酸鹽之存在與否成為水體優養現象之限制因素。單純之生物處理方式對磷酸鹽之去除效率不理想，而若欲施以物化處理則需增加設備及處理費用偏高，因此經濟可行之方式為化學沉降與生物處理合併實施，至於其藥劑之加入地點可參酌上述之討論及現場操作試驗決定之。

參 考 文 獻

1. Watt Principles of Environmental Science。
2. Pelczar, Reid Microbiology。
3. Mitchell Introduction to Environmental Microbiology。
4. Gaudy and Gaudy Microbiology for Environmental Scientists and Engineers。
5. Clark, Viessman Hammer Water Supply and Pollution Control。
6. Stumm, Morgan Aquatic Chemistry。

7. Metcalf & Eddy, Inc Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse °
8. J. C. Morris Modern Chemical Methods °
9. R. Eliassen and G. Tchobanoglus Removal of Nitrogen and Phosphorus from Wastewater. Envir Sci Techn 3, 1969 °
10. R. W. Bayley Nitrogen and Phosphorus Removal: Method and Costs Water Treatment Examination 19, 1970 °
11. E. F. Barth, R. C. Brenner and R. F. Lewis Chemical-Biological Control of Nitrogen and Phosphorus in Wastewater Effluents. Journal Water Pollution Control 40, 1968 °
12. F. X. Pollio and R. Kunin Tertiary Treatment of Municipal Effluents Envir Sci Techn 2, 1968 °

廢水中銅之去除理論與實務

阮 國 棟*

工業上使用銅及其化合物的情形極為普遍，引起銅的污染案件也很多。銅雖然並非累積性毒物，但對海域生態的毒性很大，管制上不可掉以輕心。一般用來處理廢水中溶解性銅的方法，常常無法有效去除已經與有機複合劑複合化的銅，本文旨在詳細討論各種物理方法（蒸發、逆滲透法）、化學方法（混凝沉降、還原、複合物氧化、離子交換法等）、電化學方法（沉積法）應用在廢水中溶解性銅及複合化銅之處理技術上的原理以及一些問題，藉供各界參考。

一、銅之性質及污染途徑

銅為美國環境保護署列為優先管制毒性物質之一（#22）。地殼岩石及礦場中到處存在著銅，自然界中以硫化銅及氧化銅為主，偶亦以金屬銅形式存在。天然銅礦隨著風化作用溶出的銅使表面水的背景濃度約在 $20\mu\text{g}/\ell$ 以下。主要工業污染源有：冶煉及精煉工業、銅線工廠、燃煤工業、鋼鐵工廠、電鍍工業。銅除了直接進入水域外，亦可經由空氣污染大氣落塵而間接進入水體，在工業區及礦區，此類經由落塵引起水污染的來源相當重要。人體可經由水、食物及空氣或直接與皮膚接觸而暴露在銅的影響之下。

其他銅之污染源尚有：紙漿、造紙及紙板工廠、木材防腐、肥料廠、煉油廠、非鐵金屬工廠及鑄造廠、摩托車及飛機電鍍加工廠、銅製餐具、自來水管線等⁽¹³⁾。

銅為一種軟而重的金屬，熔點 1083°C ，沸點 2595°C ，元素狀況下的密度為 $8.9\text{克}/\text{毫升}$ (20°C)。銅有二價銅 (cupric) 及一價亞銅 (cuprous) 亞銅在自然水域中 ($\text{pH}=6\sim 8$ ，有溶氧存在) 不穩定，易被氧化為銅。氯化銅 (CuCl_2)、硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸銅 (CuSO_4) 易溶於水，但碳酸銅 (CuCO_3)、氫氧化銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、氧化銅 (CuO)、硫化銅 (CuS) 則易自溶液中沉澱，或在有多餘銅離子存在時形成膠體懸浮微粒。銅亦能被土壤、沉積物及有機粒狀物等吸附，且與許多無機或有機化合物形成錯鹽。由於銅易於與原先即存在天然水中的許多其他種類化合物行錯合反應，所以各種不同銅化合物的量及存在溶液中錯合物的量則與 pH 、溫度、鹼度、以及碳酸氫鹽、硫化物、有機配位基等的濃度有關。例如銅與常用在塑膠電鍍中的有機複合劑 EDTA (ethylene-diamine tetraacetic acid)

* 工研院化工所正工程師兼污染防治研究室主任

或 Quadrol (N, N, N', N'-tetrakis (Z-hydroxypropyl)-ethylenediamine) 等形成複鹽⁽²⁸⁾，其形成機構如圖 1、圖 2 所示：

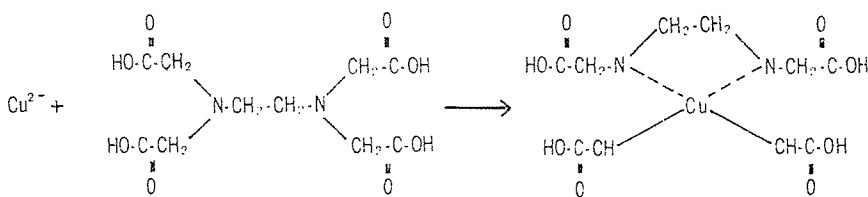


Figure 1. EDTA-Cu complexing-reaction mechanism

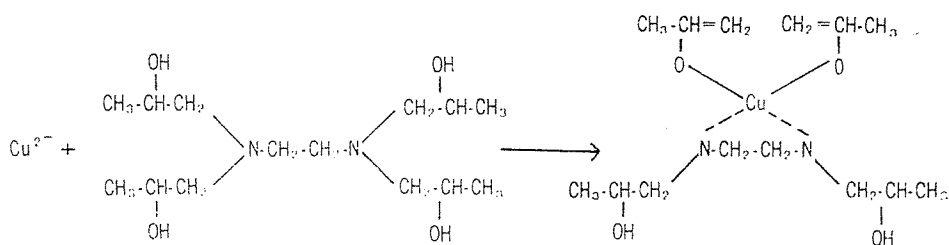


Figure 2. Quadrol-Cu complexing-reaction mechanism.

銅為人體必需之微量元素、紅血球之增殖需要微量銅，所以醫師在治療貧血病患時與鐵混合使用，不易蓄積體內，很少引起慢性中毒。銅之無機鹽類之毒性大同小異，硫酸銅有嘔吐誘導作用，吸入約多少單位 1 ~ 無窮大毫克量的銅即引起急性的嘔吐症狀。成人每天約需 1 ~ 2 毫克，大量且長期之攝食，易造成肝中毒、胃黏膜炎、血沉著症。許多水生物對銅的敏感較人為甚，水中含 0.1ppm 之硫酸銅，即可使鱈魚死亡，過量的銅對藻類、海產植物有很大毒性，銅鹽經常用於控制蓄水池的藻類生長及催化鎳與氰的氧化以及控制水管中的黏泥物 (slime)。海中含銅量超過 20ppb 可能對海洋生物體有毒害。各種作物吸收過量的銅時，其根部發育會受到阻害，葉部大多呈現類似缺乏鐵分而形成的黃化現象、水稻、燕麥、甘蔗、洋葱等作物均在葉部呈現黃化現象。

工業上常用的銅鹽有硫酸銅（電鍍、人造絲）、氯化銅（電鍍、冶煉）、氰化銅（電鍍）、焦磷酸銅（電鍍）、氧化亞銅（顏料、塗料）、氧化銅（玻璃、陶瓷）等。各類工廠排放水的含銅濃度列於表 1。根據臺灣省水污染防治所之調查報告⁽⁹⁾，臺灣地區銅貨品主要以硫酸銅、氧化亞銅兩種型態（佔 86%）進口，以塗料顏料製造廠每家平均年使用量最高，約 30,000 公斤，玻璃陶瓷及電鍍工廠則在 4,000 ~ 5,000 公斤左右。經調查全省 105 家電鍍廠之排放水，有 65% 之工廠含銅量超過臺灣省現行放流水標準 3.0mg/ℓ。臺灣省自來水標準最大容許量為 1.0mg/ℓ。

美國 EPA 針對金屬加工處理業之排放標準，於 1983 年 7 月完成立法，規定新廠及既有工廠前處理的標準為：任何一天最大值必須小於 3.38mg/ℓ，月平均不能超出 2.07mg/ℓ 銅的含量。對於既有的電鍍或印刷電路工作房的前處理標準為：任何一天最大值不得大於 4.5mg/ℓ，連續 4 天平均值不能超出 2.7mg/ℓ。許多公用處理廠 (POTW's) 或承受水體有

時限值比 EPA 的規定要嚴得多，有時必須達到 $0.1\text{mg}/\ell$ 以下。

表 1 工業廢水銅污染源及其濃度

污 染 源	含銅濃度 (mg/ℓ)	參考資料
電鍍清洗	20 ~ 120	(1)
電鍍清洗	0 ~ 7.9	(2)
黃銅浸漬	2 ~ 6	(2)
黃銅工廠清洗	4.4~ 8.5	(3)
銅工廠清洗	17 ~ 74	(3)
金屬加工	204 ~ 370	(4)
黃銅工廠清洗		
管 工廠	13.1~ 74	(5)
桿、線廠	27.4~888	(5)
滾壓工廠	12.2~ 34	(5)
鍍銀工廠		
含銀廢液	3 ~ 900(平均 12)	(6)
酸性廢液	30 ~ 590(平均135)	(6)
鹼性廢液	3.2~ 19(平均6.1)	(6)
黃銅工業		
浸漬槽廢液	4.0~ 23	(6)
亮光浸槽	7.0~ 44	(6)
電鍍清洗	5.2~ 41	(7)
銅管工場廢液	平均 70	(8)
銅線工場廢液	平均800	(8)
電鍍工廠 (臺灣)	<0.1~660(平均21.7)	(9)
顏料、塗料製造廠 (臺灣)	<0.1	(9)
玻璃、陶瓷工廠 (臺灣)	<0.1	(9)
黃銅及銅線工廠	75 ~ 124	(10)
銅礦萃取	0.28~0.33	(11)
酸礦排水	51.6~128.0	(12)

二、處理技處

廢水中溶解性銅的處理，與廢水中含其他重金屬的處理一樣，可以利用沉降法分離，或用離子交換法、蒸發法、電解法等回收。由於銅價較貴，回收銅較回收鐵、鋅等更為可行。氫氧化銅沉降法，產生大量污泥，最後處置困難，適用於含銅濃度為 $1.0\sim 1,000\text{mg}/\ell$ 的廢水；蒸發及電解法適用於高濃度廢水，例如大過 $10,000\text{mg}/\ell$ 時⁽¹³⁾較為可行，但須消耗大量能源，回收的銅也要進一步純化；離子交換法在低濃度時，例如小於 $200\text{mg}/\ell$ 為可行的處理方法。沉積法 (cementation) 目前使用的尚不多，但有某些優點，例如可以得到較純

的銅、操作簡單、能源消耗少等。銅形成複鹽後，其處理方法較為複雜，茲分別闡述於后：

(一)沉積法 (cementation) ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

以水中銅離子經電化學還原作用成為元素金屬狀態，並以鐵做為犧牲金屬，同時被氧化為鐵離子來說明沉積法的原理，其化學式如下：



在標準狀況下，①式的電位 (E^0) 為 +0.777 伏特，只要在水溶液中有銅離子及鐵的物體存在時，即產生足夠的電位促使銅沉積出來，而不需要外加電流，如圖 3 所示。鐵做為陽極，沉積出來的銅（陰極）可以利用攪拌等方法使與鐵表面脫落，形成純度高的銅污泥經沉降收集之。

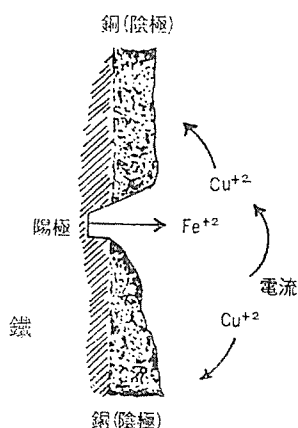


圖 3 銅離子在鐵表面的腐蝕沉積

沉積法因受熱力學本身的限制以及最適化條件的需要，通常自廢水中僅去除（或回收）80%左右的銅，欲達到一般的排放水標準，要再以沉降法處理，在沉積過程產生的鐵離子已證實對銅的沉降有共沉（coprecipitation）作用。①式中鐵與銅之摩爾比為 1，重量比為 0.88，即回收每 100 克的銅需消耗 88 克的金屬鐵。但實際上，反應並不如①式之單純，有許多側反應產生，使得需要超量的鐵（曾經達到理論化學計量值的 285%），此超量鐵的消耗會併發出使用沉降法時產生大量沉降污泥等問題。

其他電化學方法除銅，尚有很多專利技術⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾，處理後之放流水，含銅量約在 10~50mg/l。另一種電化學取代法能自含複合化銅廢水有選擇性去除銅⁽³²⁾，最近正在申請專利中（1984），其原理及流程分別如圖 4、圖 5 所示。圖 5 為塑膠電鍍含清洗水流入貯槽，加酸調 pH 至選擇性電化學取代之最佳值，在貯槽中給予充分停留時間，以便混合均勻，然後經含有 canisters 的過濾介質，銅就會被如圖 4 所示的原理自溶液中去。第一個濾池去除大部分銅，第二個濾池做最後清理（polish）之用，每個濾池均有 90% 的效率。圖 5 之流程用來處理進流水銅濃度大約在 100mg/l 的廢水，其中多為複合銅，如 Cu-EDTA，Cu-Quadrol，Cu-Tartrate，Cu-pyrophosphate 等等，經 8~40 小時不等的處理時間，第一個濾池排水銅含量可達 0.5~1.5mg/l，第二個濾池排水銅含量可達 0.05mg/l，pH

爲 4。

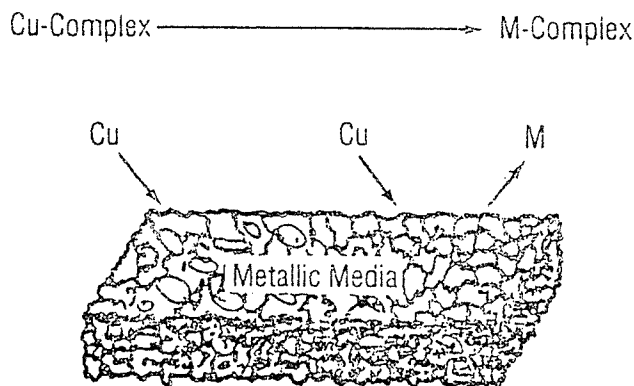


圖 4 選擇性電化學取代法之原理

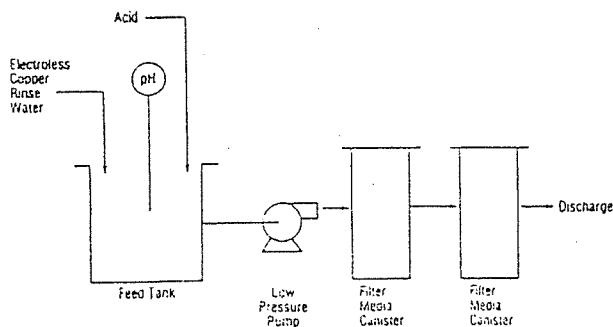


圖 5 銅去除處理流程圖

(二)化學沉降法 (precipitation)

銅及其他重金屬的標準處理方法是化學沉降法，以鹼性氫氧化物的不溶性形態或硫化物等沉澱去除。含硫酸鹽量高時，以石灰沉降易生大量硫酸鈣，若欲自污泥中回收銅，則宜改用較貴的鉀鹽或鈉鹽。氫氧化銅在 $\text{pH}=9.0$ 及 $\text{pH}=10.3$ 左右有最低之溶解度，實驗室在 $\text{pH}=10.0$ 時，可以得到殘餘銅為 $0.01\text{mg}/\ell$ 的水質，此值雖與理論值相符，但實際情況離此理論值甚遠，主要由於膠體沉降物分離不佳，反應速率慢， pH 變動以及溶液中其他離子的影響等。為提高氫氧化銅的沉降性，有利用二段中和的方法，首先以 NaOH 調整 pH 為 $7.0\sim 7.5$ ，再以碳酸鈉提高到 pH 為 $9\sim 10$ ，沉澱分離之氫氧化銅加熱為氧化銅，脫水回收，其流程如圖 6 所示。

用石灰處理銅的案例很多：電鍍槽廢水用 $33\text{mg}/\ell$ 降至小於 $1\text{mg}/\ell^{(1)}$ ；含銅 $204\sim 385\text{mg}/\ell$ 的廢水，降至平均銅濃度 $0.5\text{mg}/\ell$ ，同時還將 $55\sim 120\text{mg}/\ell$ 的鋅降至小於 $1\text{mg}/\ell^{(4)}$ ；黃銅工廠清洗水及浸漬液含銅濃度由 $10\sim 20\text{mg}/\ell$ 降至 $1\sim 2\text{mg}/\ell^{(8)}$ 。

用鐵鹽或與明礬等鋁鹽共同使用來沉降銅離子， pH 值可以在中性左右得到最佳效果，鐵及鋁等金屬的氫氧化物能使其他重金屬（銅）沉澱，此種共沉現象亦有助於去除效果⁽¹⁶⁾。

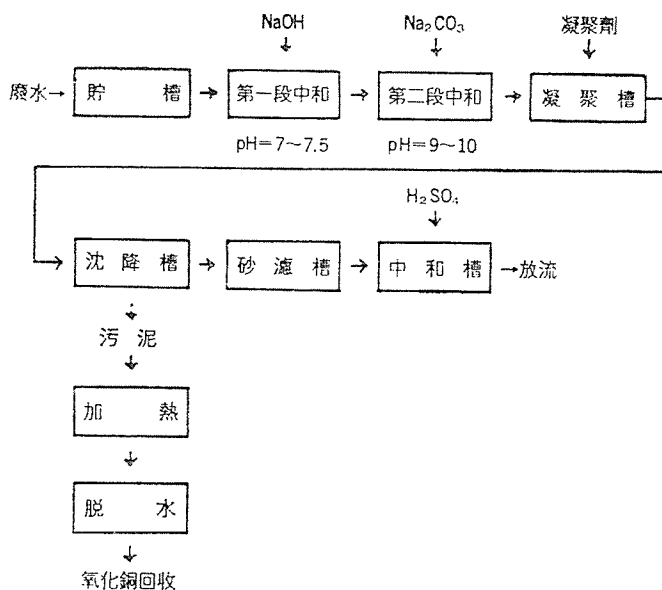


圖 6 化學沉降法去除廢水中銅離子

有複合劑 (complexing agent) 存在時，上述沉降法會受影響，例如氰化物及氨的存在（詳問題研究）。所以銅的處理與前處理程序有很大關係。電鍍工廠避免氰化銅困擾的方法之一，為使用焦磷酸銅鍍法 (pyrophosphate copper plating process)⁽¹⁷⁾，電鍍槽廢液 pH=8.3~8.8，用石灰提高到 pH=12.0，會有焦磷酸鈣沉澱，則同時將氫氧化銅沉降，利用石灰法處理焦磷酸銅鍍件清洗水，能將 33.4mg/ℓ 的銅降至 1mg/ℓ⁽¹⁾。

用聯氨 (hydrazine, NH₂•NH₂) 或其他還原劑加上 NaOH 處理銅廢水，還原銅為亞銅形式，可以得到較密緻及容易沉降的氧化銅污泥，回收或出售^(10,18)。

含有 Cu-EDTA 或 Cu-Quadrol 的廢水，可以用氫氧化鈣、氧化鈣、氯化鈣或硫酸鈣在 pH=11.6~12.5 之間操作⁽³³⁾，但是要由初濃度 50mg/ℓ 降至低於 1mg/ℓ 時，須化學計量值15倍超量的鈣才有效。此法（鈣取代法）對 Cu-EDTA 較有效，對Cu-Quadrol 無效，銅在最後溶液中以氫氧化銅去除，如圖 7 所示。另一種有效取代（鐵取代法）為調 pH=2.7~5.0，再加入硫酸亞鐵或氯化鐵，調低 pH 目的在減弱銅與複合劑之間的複合力，以便鐵來取代，大約每 50mg 銅須加入 1gram 的硫酸亞鐵或氯化鐵，為化學計量 7 倍的超量，如圖 8 所示。最後將 pH 用石灰提高至 9.0，氫氧化銅經沉降過濾自溶液中去除之。

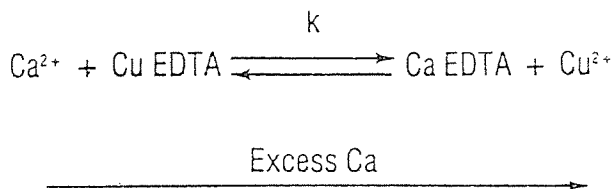


圖 7 EDTA-Cu-Ca 的平衡式

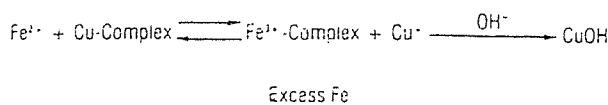


圖 8 用 Fe 取代法除銅之平衡式

複合物可以用強還原劑，例如 Sodium hydrosulfite, Sodium borohydride 等處理，初濃度 50mg/ℓ 銅含量經處理後得到 0.46~14.0mg/ℓ 不等的放流水⁽¹⁰⁾，此法產生污泥，須進一步處置。

有機複合物也可以用強氧化劑破壞，例如臭氧、次氯酸鈉等，若複合劑先經氧化，剩下含溶解性銅的廢水就可以和其他含重金屬的廢水合併，用傳統的方法處理。氧化破壞法適用於含有機複合劑濃度高的廢水。利用臭氧／紫外光併用的方法目前已商業化。

(三)回收法

回收法通常須要製程改善，廢液廢水分離，廢水流量減少等一貫性作業程序相配合，一個最顯明的例子為鍍銅作業線改用對向清洗法，使清洗水流自 480 加侖／小時降至 16 加侖／小時，同時使最後一個槽的含銅濃度自原先的 40mg/ℓ 降至 0.9mg/ℓ⁽⁷⁾。同時，除非是密閉系統的回收法，否則廢液仍然需要某種程度的最後處理。

(1)蒸發回收：電鍍液利用真空蒸發回收等方法，主要為能源（蒸汽）的消耗費用，另一問題為鍍槽中不純物或添加化學品的分解產物的累積，將導致鍍件品質的劣化。

(2)離子交換法：針對稀薄濃度廢水，有很高的去除率。處理費用較沉降法高，故在回收金屬不可行的情況下，較不實用⁽¹⁰⁾。含有氨的鍍銅清洗水，由於沉降法受氨銅螯狀結合的影響，利用選擇性樹脂，例如 Amberlite IR 120，可以將含氨 70mg/ℓ，含銅 45mg/ℓ 的廢水降至含氨 1mg/ℓ 及含銅量無法測出的程度⁽²⁰⁾。離子交換樹脂回收銅，希望利用少量的再生劑，以得到濃度較高的含銅溶液而不影響樹脂再生的程度。利用 Asahi 的對流式連續再生系統的專利法⁽²¹⁾，可以得到 3~4N 銅濃度的再生溶液，止系統較傳統再生法貴、複雜且操作較缺乏彈性。

另一專利法⁽²⁴⁾適用於各種複合銅的回收再用，例如 Cu-Alkanolamine，在高 pH 值時，複合物形成不帶電荷，但在低 pH 值時，卻帶正電荷，如圖 9 所示，處理流程如圖 10 所示。帶正電荷的銅複合物經陽離子交換樹脂的濃縮後，用鹼再生（高 pH 時不帶電荷）。或讓 Cu-Quadrol 流經硫酸充滿之樹脂床，然後再用水洗出，適用於 Cu-Quadrol 濃度較高的溶液。由於 Cu-EDTA 型態的複合物不受 pH 值影響其電荷，故此法不能使用。

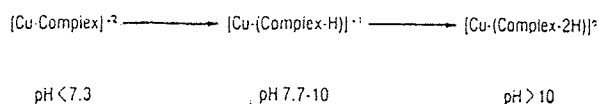


圖 9 pH 值對銅複合物電荷的影響

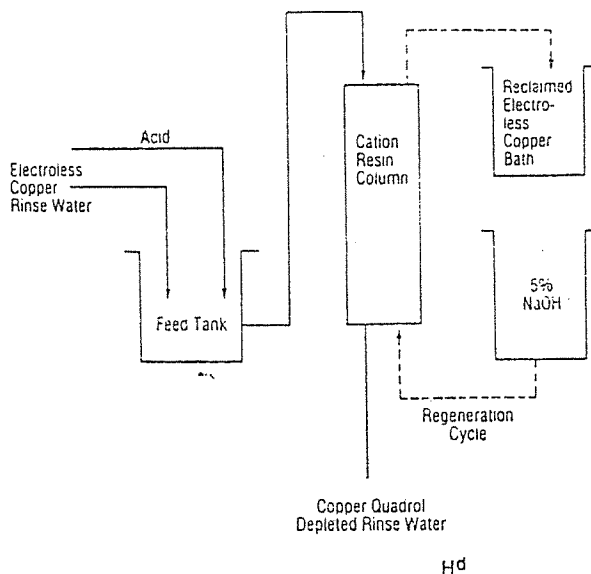


圖10 Cu-Quadrol 回收的流程

(3)電解回收法：一般而言，小於 $2,000\text{mg}/\ell$ 銅濃度的廢液不適於傳統電解法，而氰化銅鍍槽廢液利用直接電解法可以同時分解氰化物^(22,23)，電解法也可用來處理上述再生離子交換樹脂所得含銅濃度較高的再生溶液。針對稀薄溶液問題，改良的電解法可以用來處理含銅濃度很低的廢水，且已經有小規模設備（處理 $5\sim 10\text{gpm}$ ）商業化應市，聲稱費用僅傳統電解法的 5%，而處理速率為傳統法之 100 倍，能將含 $20\text{mg}/\ell\text{CN}$ 及 $40\text{mg}/\ell\text{Cu}$ 的廢水處理到含 $0.5\text{mg}/\ell\text{CN}$ 及 $1.0\text{mg}/\ell\text{Cu}$ 的程度⁽²⁴⁾。

(4)逆滲透法（R.O.）：利用逆滲透法處理焦磷酸銅或氰化銅鍍槽清洗水的模廠試驗，顯示有 99% 以上的阻拒率，初設費及能源費用均不高⁽²⁵⁾。

三、結 論

良好的廠內管理及製程改善，均能顯著減少廢水所需處理的程度，或提高使用回收法的可行性。利用石灰沉降法，只要控制適當的 pH，配合好的沉澱槽設計以及砂濾槽的再淨化，放流水銅的濃度可以降到 $0.5\text{mg}/\ell$ 以下。在空間有限及回收銅的前提下，離子交換法不失為一經濟可行的方法。化學混凝法產生有害污泥，面臨最後處置上的問題。電鍍廠回收銅應有另外用途，通常都不再收到鍍槽再用。較新開發的技術中，選擇性電化學取代法有較高的效益，為較佳的銅處理方法。

四、問題研究

1. 某工廠廢水含高濃度溶解性銅。假設廢水同時含總氨態氮 ($\text{NH}_4^+-\text{NH}_3-\text{N}$) $100\text{mg}/\ell$ ，已知各平衡常數，試求

(a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 最低溶解度之 pH 值。

(b) 在此 pH 值時，總溶解性銅的濃度為若干？

[解額]

(1) 寫出影響 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 系統的溶解度的平衡關係式：

$$(\text{Ks})_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 10^{-18.8} = [\text{Cu}^{+2}][\text{OH}^-]^2 \quad (1)$$

$$10^{-20.6} = [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}][\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

$$10^{-3.6} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (3)$$

$$10^{-2.7} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}]}{[\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$

$$10^{4.31} = \frac{[\text{CuNH}_3^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]} \quad (5)$$

$$10^{7.98} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]^2} \quad (6)$$

$$10^{-9.26} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7)$$

(2) 寫出 NH_4^+ 系統的離子化部分關係式：

$$\alpha_0 = \frac{1}{\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 1} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_T} \quad (8)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}} \quad (9)$$

對氨而言， $K_1 = 10^{-9.26}$ ， C_T 表示平衡時總氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 - \text{N}$) 的濃度。

(3) 寫出表示總溶解性銅濃度的質量平衡關係式：

$$[\text{Cu}]_T = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}] + [\text{CuNH}_3^{+2}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}]$$

將適當的平衡常數代入上式，得到：

$$[\text{Cu}]_T = (10^{9.2})[\text{H}^+]^2[1 + (10^{4.31})(\alpha_1 C_T) + (10^{7.98})(\alpha C_T)^2] + (10^{7.4})[\text{H}^+]^2 + \frac{10^{-17.6}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-20.7}}{[\text{H}^+]^2}$$

(4) 已知總氮 (各種含氮離子) 濃度為 $100\text{mg}/\ell$ ，轉換為摩爾濃度為：

$$C_T = \frac{(100)(10)^{-3}}{14} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ 摩爾/升}。$$

(5) 為 $C_T = 7.1 \times 10^{-3}$ 摩爾/升時，繪出 $\log[\text{Cu}]_T$ 對 pH 的圖形，如圖11所示，由圖上

知 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 最佳溶解度的 pH 值為 10.2。

(6) 由圖上知，當 $\text{pH}=10.2$ 時，總溶解性銅的濃度為 $10^{-7.6}$ 摩爾度/升，亦即 0.0016 mg/l 。

(7) 上述計算的基本假設為在反應單元中所提供的反應時間足夠，使系統達到平衡狀態。事實上，許多處理單元所提供的反應時間太短，而形成沉降的化學反應速率較慢，所以理論平衡濃度尚未達到，此點在理論計算與實際應用上宜特別注意。另外，上述計算亦假設忽略離子強度的影響且系統在 25°C 狀態下，現場狀況若與此不符，亦須做必要之修正。

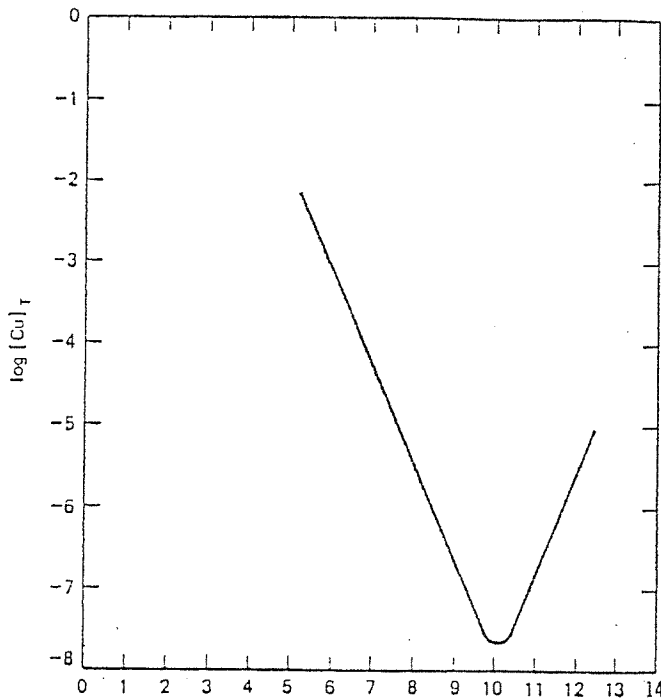
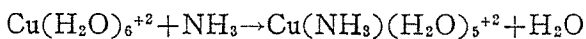


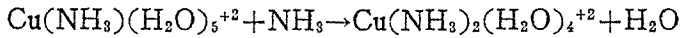
圖11 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統在 $C_T=7.1 \times 10^{-3}\text{M}$ 時的溶解度圖形

2. 銅氨複合物相當穩定，但其螯狀結合鍵可以利用飛灰泥水 (fly ash sluice water) 的稀釋予以打破。飛灰泥水含鹼性物質，使銅離子以各種水解產物存在。本題即在說明 $\text{Cu-NH}_3\text{-OH}$ 系統的平衡問題。火力發電廠產生許多飛灰，另一方面，鍋爐管線須用化學品定期清洗，通常使用強氧化劑如溴酸鉀的鹼性溶液使金屬銅垢變為氧化銅，再加入氫氧化銨與氧化銅作用使成為溶解性的銅氨複合物流出管線外。某電廠測得鍋爐化學清洗水中平均濃度為：銅 440mg/l ，氨 $2,830\text{mg/l}$ ， NH_3/Cu 之摩爾數比為 26.5。已知：

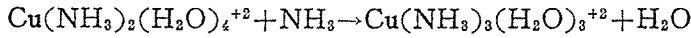
Cu-NH_3 系統中



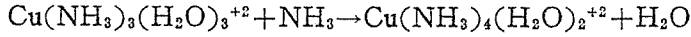
$$K = 2.04 \times 10^4$$



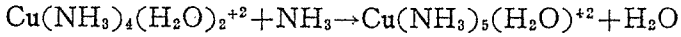
$$K = 9.55 \times 10^7$$



$$K = 1.05 \times 10^{11}$$



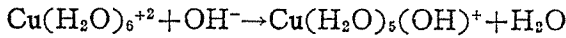
$$K = 2.09 \times 10^{13}$$



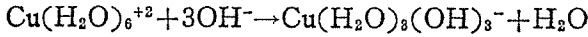
$$K = 7.24 \times 10^{12}$$

Cu-NH₃ 複合的程度隨稀釋率而降低，上述化學清洗水用飛灰泥水做高倍率的稀釋，最後可將 NH₃對Cu⁺²的影響忽略，而系統將改為 Cu-OH 系統，此時須考慮 Cu⁺²的許多水解產物。

Cu-OH 系統中



$$K = 1 \times 10^7$$



$$K = 1 \times 10^{17}$$

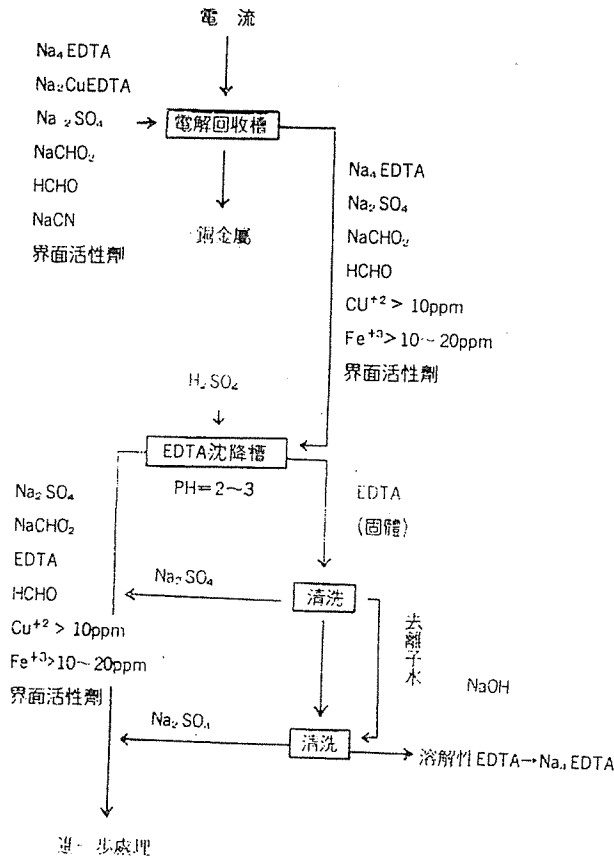
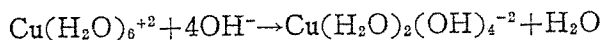
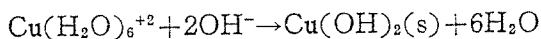


圖12 電解法處理鍍銅廢液



$$K = 3.16 \times 10^{18}$$



$$K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$$

在某一稀釋倍數時，Cu-NH₃-OH 系統中的濃度條件可以寫為：

$$\text{Cu}_T = (\text{Cu}^{+2}) + \sum (\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{+2}) + \sum [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-y}(\text{OH})_y^{2-y}]$$

$$\text{NH}_{3,T} = (\text{NH}_4)^+ + (\text{NH}_3) + \sum [\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{+2}]$$

利用電子計算機程式，給予起始條件（例如管線化學清洗水的總銅濃度範圍為 0.001~0.01M，總氨濃度為 0.05~0.4M），可以算出每一 pH 值下，經稀釋後溶液中殘留的溶解性銅的濃度。程式中未知數為：Cu⁺，Cu(NH₃)(H₂O)₅⁺，Cu(NH₃)₂(H₂O)₄⁺，Cu(NH₃)₃(H₂O)₃⁺，Cu(NH₃)₄(H₂O)₂⁺，Cu(NH₃)₅(H₂O)⁺，NH₄⁺，NH₃，CuOH⁺，Cu₂(OH)₂⁺，Cu(OH)₃⁻，Cu(OH)₄⁻²，OH⁻ 等13個，電子計算機須同時解13個方程式，才有答案，已知上述有11個方程式，試指出其他二個方程式。

3. 某鍍銅廠之廢液使用電解法回收銅（如圖12），或使用化學法回收銅（如圖13）之情況不一樣。回收 EDTA 後，處理水仍然含有殘餘之銅、EDTA 及大量之溶解性有機及無機鹽，無法合乎放流要求，故須進一步之處理（再處理）。電解法中鐵的來源為陽極不銹鋼的腐蝕而與溶液中高濃度的 EDTA（約為40,000mg/ℓ）形成穩定的 Fe-EDTA

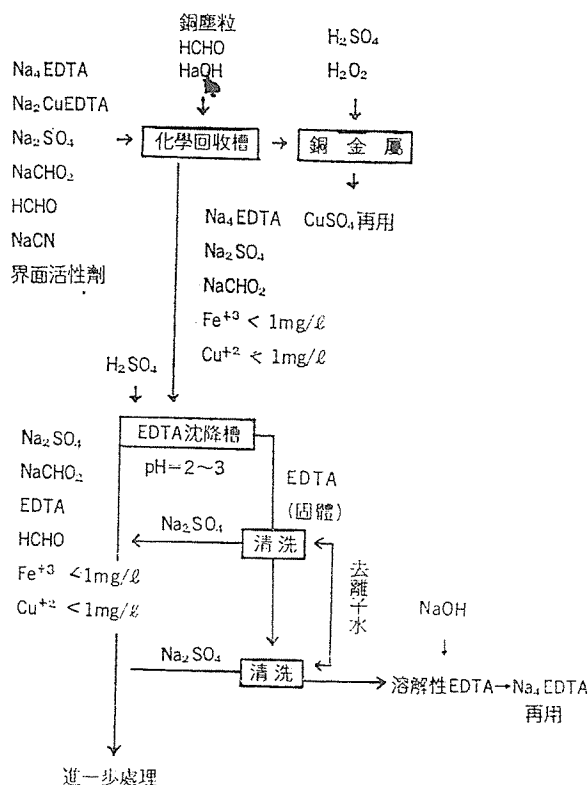


圖13 化學法處理鍍銅液

複合物，殘餘銅通常在 $10\sim 20\text{mg}/\ell$ 之間（偶因操作錯誤而高達 $50\text{mg}/\ell$ ），亦為 Cu-EDTA 的複合物。上述之再處理法，目前認為紫外線／臭氧（UV/O₃）法為最實用之方法。電解後用 UV/O₃ 法會產生很細小的 Fe(OH)₃（紅棕）及 CuO（黑色）的粒子，而 EDTA 及其他有機物則被破壞。由於 Fe(OH)₃ 及 CuO 的微細粒子可能會使 O₃ 在尚未氧化其他有機物之前即被催化分解為 O₂，故紫外線及臭氧併用之再處理法，應用於電解法之後比應用於化學法之後有更多困難。

電解法殘留 Fe⁺³ 及 Cu⁺² 較高而影響到紫外線／臭氧氧化 EDTA 為另一主要考慮的因素。因為再處理須處理 EDTA 的殘餘濃度到相當低的程度（例如小於 $5\text{mg}/\ell$ ），EDTA 以酸的形式存在時，要比 Fe-EDTA 形式存在時容易被氧化。試問工廠廢水中 EDTA（C₁₀H₁₆N₂O₈）為什麼要處理到相當低的殘餘濃度才能排入下水道或公共污水處理廠中？

參 考 資 料

1. Parsons, W.A. and Rudolfs, W., "Lime Treatment of Copper Pyrophosphate Plating Wastes," *Sew. Ind. Wastes Eng.*, 22, 313-315 (1951).
2. Simpson, R.W. and Thompson, K., "Chlorine Treatment of Cyanide Wastes," *Sew. Ind. Wastes. Eng.* 21 302-304 (1950).
3. McGarvey, F.X., "The Application of Ion Exchange Resins to Metallurgical Waste Problems," *Proc. 7th Purdue Industrial Waste Conf.*, p. 289-304 (1952).
4. Nyquist, O. W. and Carroll, H. R., "Design and Treatment of Metal Processing Wastewaters," *Sew. Ind. Wastes*, 31, 941-948 (1959).
5. McGarvey, F. X., et al., "Brass and Copper Industry: Cation Exchangers for Metals Concentration from Pickle Rinse Wastes," *Ind. Eng. Chem.*, 44, 534-541 (1952).
6. Nemerow, N. L., *Theories and Practices of Industrial Waste Treatment*, Reading, Mass., Addison Wesley (1963).
7. Barnes, G. E., "Disposal and Recovery of Electro-plating Wastes," *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 40, 1459-1470 (1968).
8. Tallmadge, J. A., "Nonferrous Metals," in *Chemical Technology*, Vol. 2, *Industrial Waste Water Control* C. Fred Gurnham, ed., New York, Academic Press (1965).
9. 臺灣省水污染防治所，毒性污染物使用量及殘餘量調查報告，(1980).
10. Volco Brass and Copper Co. "Brass Wire Mill Process Changes and Waste Abatement, Recovery and Reuse," U. S. EPA Report 12010 DPE 11/71 (1971).
11. Hallowell, J. B. et al., "Water Pollution Control in the Primary Non-

- Ferrous Metals Industry, Vol. I. Copper, Zinc, and Lead Industries," U. S. EPA, Report EPA-R2-73-247a (1973).
12. Larson, H.P. et al., "Chemical Treatment of Metal-Bearing Mine Drainage," *J. WPCF*, 45(8) 1682-1695 (1973).
 13. Dean, J. G. et al., "Removing Heavy Metals from Waste Water," *Environ. Sci. Technol.* 6, 518-522 (1972).
 14. Case, O. P. "Copper Recovery from Brass Mill Discharge by Cementation with Scrap Iron," EPA/670/2-75-029, No. PB-241822/6WP (1975).
 15. J. W. Patterson & W. A. Jancuk, "Cementation Treatment of Copper in Wastewater." *Proc. of the 32nd Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1977).
 16. New Concepts in Water Purification, New York, Van Nostrand Reinhold, Co. (1974).
 17. Crowle, V., "Effluent Problems as They Effect the Zinc Die-Casting and plating on Plastics Industries," *Metal Finishing J.* 17, 51-54 (1971).
 18. Martin, J. J. Jr., "Chemical Treatment of Plating Waste for Removal of Heavy Metals," U. S. EPA. Report EPA-R2-73-044 (1973).
 19. Pinner, R. and V. Crowle. "Cost Factors for Effluent Treatment and Recovery of Materials in the Metal Finishing Department," *Electroplating Metal Finishing*, 3, 13-31 (1971).
 20. "Winning Heavy Metals from Waste Streams," *Chem. Eng.* 78, 62-64 (1971).
 21. Solt, G.S. "Waste Treatment by Ion Exchange," *Effluent Water Treatment J.* 13(12), 768-773 (1973).
 22. Easton, J. K. "Electrolytic Decomposition of Concentrated Cyanide Plating Wastes," *J. WPCF*. 39, 1621-1625 (1967).
 23. Jackson, D. V. "Metal Recovery from Effluents and Sludges," *Metal Finishing J.* 18, 235-242 (1972).
 24. "Electrolysis Speeds Up Waste Treatment," *Environ. Sci. Technol.* 4, 201 (1970).
 25. Donnelly, R. G., et al., "Reverse Osmosis Treatment of Electroplating Wastes," *Plating* 61(5), 432-442 (1974).
 26. T.Y. Chu, et al., "Removal of Complex Copper-Ammonia Ions from Aqueous Wastes with Fly Ash," *Proc. of the 32nd Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1977).
 27. G. J. Macur, et al., "Oxidation of Organic Compounds in Concentrated Industrial Wastewater with Ozone and Ultraviolet Light," *Proc. of the 35th Industrial Waste Conf.* Purdue Univ (1980).

28. R. M. Spearot and J. V. Peck, "Recovery Process for Complexed Copper-Bearing Rinse Waters," *Environmental Progress*, Vol. 3. No. 2. 124-128, (1984).
29. Stewart, F. A. and J. H. Weet, "Electrolytic Cell." U. S. Patent 4,139,429 (1979).
30. Das Gupta, S., J. K. Jacobs, and S. Mohanta, "Apparatus for Waste Treatment Equipment." U. S. Patent 4,308,122 (1981).
31. Toller, W. H., "Electrowinning of Electroplating Wastes," Paper presented at the IPC 25th Annual Meeting, Boston Park Plaza Hotel, Mass. April (1982).
32. Arcilesi, D. A., J. V. Peck and R. M. Spearot, "Apparatus and Method for Copper Recovery," 1984. (正在申請專利中)
33. Wing, R. and D. McFeeters, "Insoluble Starch Xanthane (ISX) Dissolved Heavy Metal Removal Case History Reports." Paper presented at the first AES Federal/State/Municipal/Industrial Waste Management and Control Conference for the Surface Finishing Industry, Orlando (1983).
34. Zeblicky, R. J., "Treatment of Liquids Containing Complexed Heavy Metals and Complexing Agents," U. S. Patent 4,076,618 (1978).

以逆滲透法處理廢水之影響因素

李俊德* 李文智**

前言

逆滲透法在1970年代被廣泛地應用於海水淡化市場，由於其具有處理效率高、操作方便、佔地小、操作費用低及可回收廢水中有用物質等優點，目前在幾個先進國家已被引用於廢水之處理，對環境污染之控制貢獻不小。而國內以往因逆滲透膜無法自製，仰賴國外進口，不但設備費用高昂且售後服務不佳，採用者甚少。如今，國內逆滲透膜之製造已有了起步，以薄膜技術來解決國內環境污染問題，有賴學術界、工業界攜手合作，則成功之時，指日可待。本文彙整有關影響逆滲透法操作之因素，冀望能拋磚引玉，對往後國內薄膜技術之發展有所助益。

一、逆滲透之原理

當濃溶液與稀溶液（或溶劑）以一半透膜隔開時（如圖 1-1 所示），由於溶劑化學勢能（Chemical potential）之不平衡，而導致其自然地由稀溶液之一方移向濃溶液之一方，這

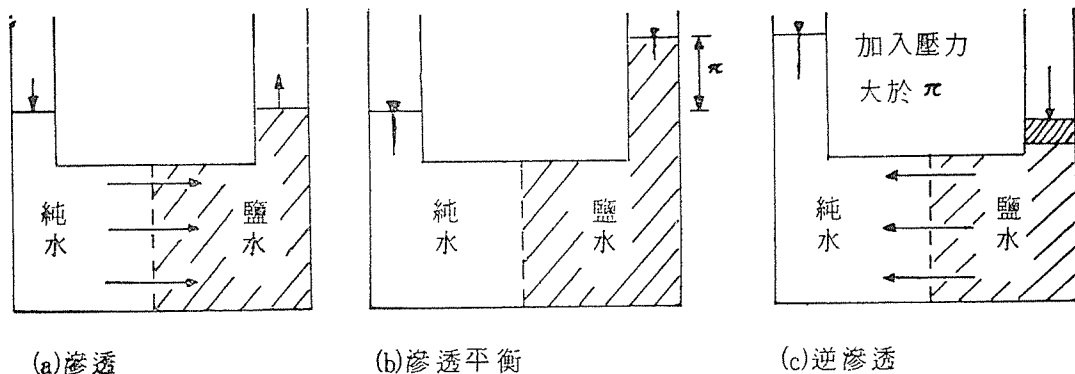


圖1-1 滲透及逆滲透

* 國立成功大學環境工程研究所教授兼所長

** 私立逢甲大學環境科學系講師

種現象稱為滲透（Osmosis）。而滲透之自然現象一直持續進行至平衡為止。這時候濃溶液之液面將高出稀溶液液面 π 高度，此時壓力差 π ，即為濃溶液（鹽類溶液）之滲透壓（Osmosis Pressure）。若在濃溶液中施一大於滲透壓之壓力，則濃溶液中溶劑分子之化學勢能將超過稀溶液之溶劑分子，因此，溶劑分子之滲透方向將反轉過來，改為濃溶液流向稀溶液，此即為逆滲透（Reverse Osmosis）之原理。

二、逆滲透膜之發展及應用

在1960年代大部份R.O.半滲透膜之研究偏向於醋酸纖維膜（cellulose acetate membrane，簡稱CA-membrane）的改良。到了1970年代，CA-membrane在商業上已經被廣泛地引進海水淡化市場。但CA-membrane有許多明顯的缺點⁽¹⁾：第一，它可被微生物所分解，因此，必須作相當的保護；第二，容易受到壓力及溫度的影響而降低清水透過率（permeate flux）及去除率（rejection）；第三，對化學物質的抵抗力非常低，在鹼性溶液中容易產生水解作用，當pH=9時，其壽命大約只有幾個星期，若pH超過10，其使用壽命可能只有幾個小時。為了能處理不同化學性質的水溶液，以達到更高之抗性、去除率及清水透過率，聚胺（polyamide）、聚尿素（polyurea）、聚磺（polysulfone）……等類之半滲透膜陸續被發展出來⁽²⁾。

隨著RO半滲透膜材質之改良，其應用也由海水淡化擴大至製藥及其他工業之純水製造，食品工業中釀酒、果汁、乳品、香料、製糖之濃縮；造紙、染料、電鍍等工業之廢水處理及有用物質回收以及家庭污水或其他廢水方面之處理⁽³⁻¹²⁾。

三、逆滲透法之優點及限制⁽¹³⁻¹⁵⁾

(一)優點

1.減少用水量並回收有用物質

逆滲透法以半滲透膜操作分離清水與濃縮液，使污染物質全部或大部份集中於半滲透膜之一邊。以電鍍廢水為例：透過液（permeate solution）可迴流使用，減少電鍍過程之用水量；濃縮液（Concentrate solution）可回收有用之金屬物質，並減少重金屬之污染。

2.所需能量費用較少

逆滲透法與蒸發法或電解法比較，整個操作過程無相之變化，只須給予幫浦加壓所需之能量。

3.所需人工費用甚少

整個操作過程幾乎完全自動化，不需要高深的操作技術，維護檢修容易。

4.所需空間較小

因為RO設備相當緊密，且為連續式操作，廢水使用小型儲槽即可。

5.去除率高

在良好之控制條件下，可得到非常高之去除率。

(二) 限制

1. 操作系統之 pH 值局限於 3 ~ 9 之間，超過此範圍對逆滲透膜會有不良之影響。
2. 以 RO 當作溶液之濃縮技術時，其濃縮之濃度有一定限制，因此，必須在管線環路上設置一小型蒸發槽。
3. 某些非離子性分子，如：酚 (phenol) 很難被去除⁽¹⁶⁾。
4. 逆滲透膜材質隨操作時間之增加會呈現衰化現象，因此，必須定期更換逆滲透膜。
5. RO 系統大都需要前處理設備，以避免某些有機物質或大分子物質阻塞逆滲透膜。而前處理設備所需費用往往佔整個 RO 系統很重要部份。若無前處理設備，逆滲透膜往往短時間內即遭阻塞，必須經常清洗，大大降低 RO 系統之操作效率。
6. 逆滲透膜容易受到陽離子性及非離子性界面活性劑之影響，因為界面活性劑容易被逆滲透膜所吸收，改變膜之特性，減少清水透過率並降低去除效果。因此，這些界面活性劑不能用來清洗逆滲透膜。
7. 自由氯 (free chlorine)、次氯酸鹽 (hypochlorite)、對甲苯磺醯氯胺鈉 (Chloramine-T)、N-一硝基二氯三聚氰胺 (N, N'-dichloromelamine)、溴、碘和臭氧 (Ozone) 等化學物質都會傷害滲透膜，應該儘量避免這些物質與逆滲透膜接觸，尤其在高濃度狀態下。

四、逆滲透膜之型式與材質⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁷⁾

(一) 型式

一般在商業上應用之逆滲透膜，其型式主要有三種：細管式 (tubular)、螺旋捲式 (spiral-wound) 與中空纖維式 (hollow-fiber)，每一種型式各有其優點及限制。

1. 細管式逆滲透膜 (如圖4-1)

此種型式之逆滲透膜不易為懸浮固體物所阻塞，適宜處理較大顆粒之固體物，且壓力可以較高。但對水流之壓力損失相當大，為維持紊流 (turbulence) 狀況，水流流速必須加快，因此，操作上需要較高之能量費用；同時，其填充密度 (packing density) 較低，單位薄膜面積所需空間 (m^3/m^2) 相當高，在清水透過率相同之狀況下，價格約為其他型式之五倍，較不適於電鍍廢水之處理。

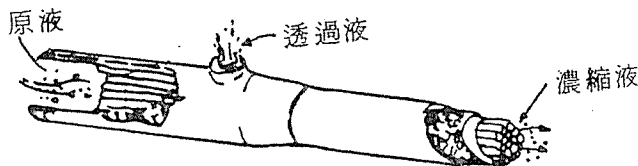


圖4-1 細管式逆滲透膜

2. 螺旋捲式逆滲透膜 (如圖4-2)

可以適度地處理大顆粒物質，不易為懸浮固體物所阻塞，具較高之填充密度，在低水流速度下，就可發展成紊流；同時壓力損失也較小，水流每通過一支逆滲透膜單元壓力大

約降低 30psi。

3.中空纖維式逆滲透膜（如圖4-3）

其優點為具有較高之填充密度，所需空間較小，在相同之清水透過率（permeate flux, $l/m^2 \cdot hr$ ）所需費用與螺旋捲式逆滲透膜差不多。一支直徑 8 英吋，長 40 英吋之中空纖維式逆滲透膜，當操作壓力為 400psig，其清水透過率在 $10,000 \sim 20,000 gal/ft^2 \cdot day$ ，去除率（rejection）97~98%。

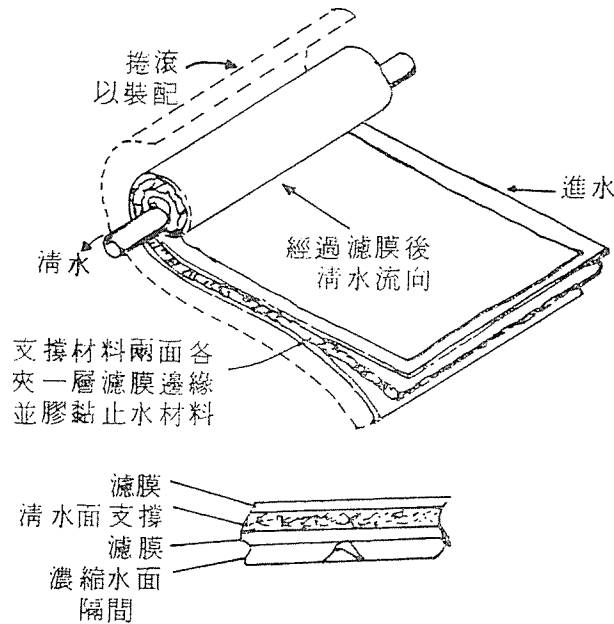


圖4-2 螺旋捲式逆滲透膜

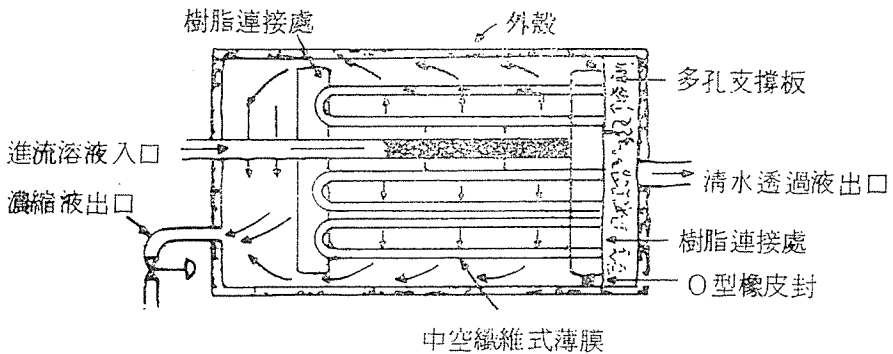


圖4-3 中空纖維式逆滲透膜

(二)材 質

逆滲透膜之材質較常見者有下列七種⁽¹⁷⁾：

1.二醋酸纖維膜（Cellulose Diacetate，簡稱「CA」）

薄膜之厚度介於 $100 \sim 250 \mu m$ 之間，表面層厚度為 $0.2 \mu m$ 。對於帶一價電荷離子之去除

率約96%，而 pH 值太高或太低時，薄膜本身會發生水解作用，操作時最佳 pH 值為 5.0。溫度太高時也會引起水解作用。清水透過率大約 $480 \sim 690 \text{ l/m}^2 \cdot \text{day}$ ，若受化學物質之氧化或微生物之分解，膜質將快速地衰化。一般操作溫度範圍介於 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ ，而操作壓力為 $400 \sim 600 \text{ psig}$ 。

2. 三醋酸纖維膜 (Cellulose Triacetate)

其優點為鹽類之去除率較高，對微生物之抵抗力較強且不易發生水解作用，清水透過率大約介於 $120 \sim 205 \text{ l/m}^2 \cdot \text{day}$ ，其他性質與二醋酸纖維膜相似。

3. 二醋酸纖維與三醋酸纖維之混合膜 (CA+TCA)

其材質之特性介於二醋酸纖維膜與三醋酸纖維膜之間，最大優點為對於微生物之分解與 pH 之水解作用之抵抗力相當強。

4. 聚醯胺類 (Polyamide, 簡稱 PAM)

清水透過率較差只有 $40 \sim 85 \text{ l/m}^2 \cdot \text{day}$ ，pH 值之操作範圍介於 $3 \sim 11$ 之間，受到氯氣及其他氧化劑之侵害非常敏感，但對溫度之容忍能力較強，而且去除率甚佳。

5. 聚磺類 (Polysulfone, 簡稱 PS)

材質相當穩定，pH 值操作範圍介於 $0.5 \sim 13$ 之間，對溫度之容忍能力相當強。壓力對逆滲透膜之壓密現象並不明顯，而且對氧化劑及特定溶劑之化學抗性甚佳。

6. 聚呋喃 (Polyfuran, 簡稱 PF)

pH 操作範圍介於 $0.5 \sim 10.5$ ，去除率甚佳，分子量截留數 (Molecular Weight Cut Off) 低於 200 以下，然而對氧化劑之侵害非常敏感 (對 Cl_2 之容忍濃度小於 1 mg/l)，且清水透過率比醋酸纖維膜小為其缺點。

7. 聚次乙亞胺 (Polyethlenimine, 簡稱 PEI)

對有機物之分子截留數低於 600 以下，pH 之操作範圍在 $4.5 \sim 11$ 之間。其缺點與聚呋喃類相同，對氧化劑之侵害非常敏感 (對 Cl_2 之容忍濃度小於 1 mg/l)，且清水透過率比醋酸纖維膜小。

五、逆滲透法之去除機構⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

(一) 篩除作用 (Sieve Mechanism)

去除原理與一般過濾之原理相同，逆滲透膜上之微細孔徑對於較大分子具有篩除作用。以銅離子為例，當 pH 較高時，產生之氫氧化銅膠羽 (floc)，其粒徑比薄膜之孔隙為大，因篩除作用無法通過而得將水與溶質分開。但在逆滲透法之去除機構中，並不一定比薄膜孔隙大之物質才被去除，某些比其孔隙小之物質一樣能被去除。因此，篩除作用並不是 RO 去除機構之主要角色，況且，在 RO 系統中，其前處理大都已先將大顆粒物質去除，以保證進入逆滲透膜溶液中之物質均為溶解性之小顆粒，避免造成薄膜表面之污垢現象。RO 系統中篩除作用佔優勢並非吾人樂意見到之事。

(二) 界面現象 (Interfacial Phenomenon)

這是逆滲透之主要去除機構，由於逆滲透膜對水分子具有強烈之滲出選擇性 (permselective)。

ctivity)，而對水中溶質具排斥力，使得原水受壓後，水分子不斷地通過逆滲透膜而將溶質排斥於進流溶液（bulk solution）中，如此達到去除效果。

以醋酸纖維之逆滲透膜為例：其構造由大約15,000Å長，10~20Å寬之聚合體（polymers）網狀組織所組成。當這些聚合體之長鏈彼此互相平行時，會產生結晶區域（crystalline regions），在這些區域中聚合體藉着氫鍵與凡得瓦爾力結合在一起，並且有固定之間隔。而當這些長鏈不規則排列時，其間隔空間某些地方會較寬廣，吾人稱它為不定形區域（amorphous regions）。當水分子被帶進醋酸纖維膜之內部時，則濃縮於這些不定形區域中。在此假定水分子藉着氫鍵與醋酸纖維中羰基上之氧結合成鍵結水（bound water），則溶質對逆滲透膜有兩種不同之擴散方式：1.溶質無法進入氫鍵，換言之，其擴散完全依靠逆滲透膜孔隙之多少而定，且充滿孔隙之鍵結水大大降低溶質利用孔隙擴散成功之機會；2.這些溶質可以藉着氫鍵與逆滲透膜結合而進入鍵結水之結構中，藉着氫鍵與薄膜另一側羰基上之氧結合，以排成一線（alignment）方式沿着氫鍵之一端移動至另一端，最後通過了逆滲透膜之另一側。

在以上之擴散模式（bound water, hole and alignment type of diffusion）中，溶質之擴散速度要比水慢許多，且逆滲透膜充滿鍵結水後大大降低孔隙產生之數目，因此，溶質擴散成功之機會非常小。假如逆滲透膜受到擠壓而發生交互連結現象，鍵結水將變得更穩定，溶質之擴散速度將更小。

氫鍵之去除機構並不包含篩除作用，若溶質顆粒大於孔隙尺寸，則無法進入氫鍵，當然不可能使用擴散方式穿過逆滲透膜，因此，篩除作用於 RO 之去除機構中擔任一個次要角色。

六、各種因素對 RO 操作之影響

(一)溫度之影響

T. S. Govindan (1966)⁽²¹⁾以 0.5M 及 2.0M 之 NaCl 溶液所作實驗顯示，0.5M NaCl 溶液溫度範圍在 10°C~35°C 之間，溫度對溶質之去除率沒有影響；而 2.0M NaCl 溶液在 35°C 時之去除率較 10°C 時約降低 5%。Robert H. L. Howe (1971)⁽¹⁾指出，逆滲透膜之水解速率，隨着進流溶液溫度之升高而快速增加。又因為溫度升高後，會使逆滲透膜之組織結構軟化；而在高壓力操作下，將使衰化現象（deterioration）更加迅速。因此，已往 RO 之操作溫度一般均限制於 4~32°C 之間，近年來由於薄膜材質之改良，操作溫度之上限可達到 40°C 或更高⁽²²⁾。

在清水透過率（clean water permeate rate, PR）方面，操作溫度改變：1.溶液之密度（densities）及滯性（Viscosities）隨之改變，2.系統之滲透壓隨之改變。當溫度從 10°C 增至 35°C 時，溶液之滲透壓增加，因此，有效驅動壓力 ΔP 減少，尤其在高濃度之溶液中，此現象特別明顯⁽²¹⁾。而溫度升高，溶液之密度與滯性減小，使得水流與逆滲透膜間之阻力降低，清水透過率（PR）有增加之現象。以醋酸纖維之逆滲透膜為例⁽³⁷⁾：以 25°C 為基準，10~35°C 之間，溫度每升高或降低 1°C，其清水透過率將增加或減少 3% 左右。

(二)操作壓力之影響

Hauck (1972)⁽²³⁾以鎳鹽為實驗對象，得到下列結果：清水透過率隨操作壓力之提高快速地增加，且幾乎呈直線關係。在溶質去除率方面，隨操作壓力之升高也有緩慢增加之趨勢。

Sourirajan (1966)⁽²¹⁾在另一實驗中，得到以下結論：在較低之操作壓力下（小於250psig），清水透過率（PR）與操作壓力（P）成直線正比關係；而當操作壓力再往上提高，清水透過率並不成正比例增加，因在高壓力下，薄膜之組織被壓密而阻礙流體通過之速率。

Sourirajan (1977)⁽²⁴⁾又導出下列公式

$$\text{去除率}(f) = \frac{ap}{bp+1} \quad (2-50)$$

p：操作壓力（psig）

a, b：逆滲透膜之特性常數

$$\text{清水透過率 (PR)} = [Ae^{-P/P_{\max}} + B] \Delta P \frac{\rho}{\mu} \quad (2-51)$$

ρ ：溶液之密度(g/cm³)

μ ：溶液之滯性(g/cm-sec)

$\Delta P = (P - \Delta\pi)$ ：有效驅動壓力（psig）

P_{max}：操作範圍內之最大壓力（psig）

由(2-50)及(2-51)式可瞭解操作壓力之提高不但可增加清水透過率，去除率也可少許地提高。1967年 Riley⁽²⁵⁾以不同厚度之逆滲透膜進行試驗，得到上述同樣結果。

提高操作壓力，雖有上述兩項優點，但也不能漫無節制地提高⁽¹⁾。因壓力對逆滲透膜產生壓密（compaction）作用經常是不可逆的；尤其當操作壓力超過 500psig 時，此種現象更加明顯。操作壓力在 150~200psig 之間時，幾乎看不出有任何壓密現象；當操作壓力升高至 400~500psig 時，因壓密現象使清水透過率每年減少 5 % 左右；當操作壓力提高至 500~600psig 將產生高度壓密現象，每年清水透過率約降低 10~20 %。因此，於實際應用上，最高操作壓力應不得超過 600psig。以 RO 使用於海水之淡化，已有人使用至 800psig，甚至高達 1,500psig 者，但其使用壽命均非常之短。

(三)進流溶液濃度之影響

Govindan (1966)⁽²¹⁾說明，進流濃度增加，有效驅動壓力 ΔP 、溶液之密度 ρ 、滯性 μ 和清水透過率 PR 均會改變，其間各參數之關係可以下列公式表示：

$$\frac{PR}{\Delta P} \frac{\mu}{\rho} = \frac{K_1}{K_2 + C_r^n} \quad (2-52)$$

K₁、K₂、n：溶液及逆滲透膜組合之特性常數

C_r：進流溶液之濃度（mg/l）

隨着 C_r 之增加或 ΔP 之減少，清水透過率（PR）會明顯地減少。Govindan 提出，隨逆滲透膜之材質及其包裝形式之不同，進流濃度對去除率之影響很難加以預測。Hauck⁽²³⁾

以鎳鹽所做實驗發現，進流濃度對去除率並無顯著影響。而 Robet⁽²²⁾之資料顯示，進流濃度增加，不但透過逆滲透膜之溶質量會明顯地增加，且去除率會緩慢地減少。H. Cohen⁽²⁶⁾之試驗與 Robet⁽²²⁾有相同之結果： $C_{r^{+6}}$ 之濃度增加，去除率減少。其結論有二：1.濃度之極化現象在 $C_{r^{+6}}$ 濃度 6,500mg/l 以上時，開始變得非常重要。2.當進流濃度對去除率有負面影響時，逆滲透膜表面之溶質有累積現象，同時溶質以緩慢之速度擴散通過逆滲透膜。

(四) pH 值之影響⁽¹⁹⁾⁽²⁶⁾

進流溶液 pH 值不同，會使水中溶質之溶解性改變；而逆滲透膜之水解速率更與溶液之 pH 值息息相關。以醋酸纖維膜為例，可供操作之 pH 範圍在 2~8間；若因延長逆滲透膜壽命，pH 值必須限制在 3~7之間；而水解速率最小之 pH 值則在 5.0左右。若材質為聚醯胺類則建議 pH 值範圍應在 4~11之間。H. Cohen⁽²⁶⁾之試驗指出，隨着 pH 增加， $C_{r^{+6}}$ 之去除率快速增加。探其原因，是由於 pH 值提高，水中溶質之溶解性較差，不易透過逆滲透膜，而使去除率變佳。

(五)膜面污垢 (fouling) 現象之影響

逆滲透膜表面之污垢會造成清水透過率快速下降，並加速衰化現象，使得操作壽命減短。污垢種類及產生之原因，有下列五項⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾

1.膜面結垢 (membrane scaling)

由於進流水中鹽類在膜面沉積所造成，最常見者為碳酸鈣、硫酸鈣……等，因此硫酸鈣之濃縮濃度不得超過 2,500mg/l⁽¹¹⁾。

膜面結垢可由良好之前處理方式來防止，例如：

- (1)加酸使 pH 降低，使碳酸變成二氧化碳，隨後將其曝氣去除。
- (2)使用 HMP (Sodium hexametaphosphate) 或其他複合藥劑，以避免硫酸鈣產生結垢現象。

2.金屬氧化物沉澱 (Metal oxide precipitation)

是由於各種金屬氧化物或氫氧化物因溶解性不佳而產生沉積現象；可利用各種措施如：混凝、過濾等程序先將沉澱物去除或利用 pH 之調整，使沉澱物質再變成離子狀態。須特別注意的是：pH 之調整不得超過逆滲透膜操作上所能容忍之範圍，以避免水解而破壞逆滲透膜。

3.系統堵塞 (Device plugging)

顆粒太大無法穿過進流溶液與濃縮液間之通路 (feed-concentrate passage) 所產生之問題，視逆滲透膜之型式而異，以中空纖維式 (hollow fiber) 較嚴重，細管式 (tubular) 則較輕微，可加裝 5~10 μ m 之預濾裝置以消除此類問題。

4.膠體污垢 (Colloid fouling)

主要由於膠體附着於逆滲透膜上或由於膠體之帶電性與薄膜之帶電性作用，以致改變膜之特性；其嚴重程度與膠體濃度及性質有關，可由良好之預濾裝置、過濾、砂濾或離子交換法來防止。產生污垢時可用 pH=7.0 之硫酸月桂脂鈉 (Sodium lauryl sulfate)

溶液或 pH=4.0 之檸檬酸 (Citric acid) 溶液來清洗。

5.生物污垢 (Biological fouling)

因水中有機物附於逆滲透膜上，導致微生物之生長而損害薄膜。一般可先用酵素 (enzyme) 分解，使得有機物與薄膜分離，再以福馬林 (HCHO) 或雙氧水 (H_2O_2) 來清洗，以達到抑制微生物生長之目的。

(六)不同清水回收比之影響⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

提高清水回收比之優點與缺點如下：

1.優點

(1)可減少前處理所需之費用

所有 RO 系統均需前處理設備，以避免因污垢太嚴重而無法操作。而且，前處理之操作費用佔總操作費用相當高之比例。以 10MGD 之處理水量為例，前處理之操作費用約為總操作費之70%。清水回收比提高，可減少前處理設備之尺寸，降低前處理所需之費用。

(2)減少加壓抽水機之容量

同一數額之清水透過率，提高清水回收比，加壓抽水機之容量可以較小，然而減少抽水機容量所節省之設備費與總費用相比可說是微乎其微，因此本項優點並不重要。

(3)減少加壓抽水機所需之能量費用

由 Lacey (1972) 之估計，容量為 1 MGD 之 RO 系統，加壓所需之能量費用約佔總費用之13%。若將清水回收比從50%提高至95%，能量費用將降低47%，相當於節省總費用之6.1%，可見加壓所需能量費用之節省不可忽視。

2.缺點

(1)增加清水透過液中溶質之濃度，使水質變差

因清水回收比提高，濃縮溶液之體積減少，使得逆滲透膜高壓力側之溶質濃度提高，增加溶質穿過薄膜之機會，致使清水透過液之水質變差。

(2)加速清水透過率之衰減現象

提高清水回收比，使得膜面之濃度極化現象更趨顯著。溶質聚集於逆滲透膜表面，填塞水流之孔隙，而使清水透過率減少。更嚴重者會造成溶質在薄膜表面之結晶現象，增加薄膜清洗之次數，因此，人工費用及操作時間均將提高，而導致操作費用大幅增加。

總之，清水回收比對 RO 系統之操作影響甚鉅，必須在設計之初，依照所處理之廢水水質、前處理方式、逆滲透膜之材質特性及填充型式，定出最適當之清水回收比。

(七)輻射線之影響

輻射線對逆滲透膜之影響在處理核能廢料時特別重要。1982年，V. Ramachandhran & B. M. Misra二位學者，將醋酸纖維膜及聚醯胺膜置放在 Co^{60} 下照射，以不同的時間及不同的劑量所作實驗發現，醋酸纖維膜在 500krads 時會產生衰化現象 (degradation)，鹽類之去除率大幅減少，清水透過率 (permeate flux) 增加。500krads 以上時，鹽類去除

率比 500krads 以下少，且呈現不規則情況，且清水透過率比 500krads 以下大，亦呈現不穩定狀況。而聚鹽胺膜對輻射線較不敏感，到了 500krads 以上才呈現衰化現象。

結 論

以逆滲透法處理廢水之影響因素可歸納結論如下：

1. 操作溫度不可太高，需視逆滲透膜之特性，控制在允許範圍內，以免引起膜質之迅速衰化。
2. 實際應用上最高操作壓力以不超過 500psig 爲宜。
3. 進流溶液之溶質濃度太高時，須考慮濃度極化現象之問題。
4. 廢水 pH 必須加以控制，以維護逆滲透膜之使用壽命。
5. 逆滲透膜表面之積垢現象可用預濾裝置及適當之清洗溶液加以清除。
6. 整個逆滲透膜系統必須在設計之初即定出最適當之清水回收比以保證操作之順利。
7. 處理輻射性廢水時，必須考慮輻射性對逆滲透膜之影響。

參 考 文 獻

1. Robert H. L. Howe, "Hazardous Chemicals Handling and Disposal" (1971) The Institute of Advanced Sanitation Research, International, pp. 58-80.
2. "RO-UF-SF システム" I-Iスインシアリンこ株式會社。
3. William R. Nelson, "A Role for Reverse Osmosis in a Neutral Sulphite Semichemical Pulp and Paperboard Mill" 23rd, Industrial Waste Conference (1968), Part one, pp. 540-549, Purdue University.
4. Hallvard Odegaard and Suporn Koottatep "Removal of Humic Substances From Natural Waters by Reverse Osmosis" Journal of Water Research, Vol. 16, pp. 613-620, (1982).
5. Christoph Aurich, C. A. Brandon, J. S. Johnson, Jr., R. E. Minturn, Keith Turner, and P.H. Wadia "Treatment of textile dyeing wastes by dynamically formed membranes" Journal WPCF, Vol. 44, No. 8, August, pp. 1545-1551. (1972).
6. David G. Argo "Wastewater reclamation by Reverse Osmosis" Journal WPCF, Vol. 51, No. 3, March, pp. 590-600. (1979).
7. Chares A. Sorber "Virus Rejection by the Reverse Osmosis-Ultrafiltration Process" Journal of Water Research, Vol. 6, pp. 1377-1388, (1972).
8. Michael K. Stenstrom, John R. Davis, James G. Lopez, Joseph W. McCutchan "Municipal Wastewater reclamation by Reverse Osmosis-a 3-year case study" Journal WPCF, Vol. 54, No. 1, pp. 43-51 (1982)

9. Peter Crampton, Centec Corp., Fort Lauderdale, FL and Roger Wilmoth, "Reverse Osmosis in the Metal Finishing Industry" Journal of Metal Finishing, March, pp. 21-27, (1982).
10. Takeshi Matsuura and S. Sourirajan "Studies on Reverse Osmosis for Water Pollution Control" Journal of Water Research Vol. 6, pp. 1073-1086, March, (1972).
11. Paul J. Bennett, Shyamala Narayarian and Ervin Hindin "Organic Refractories by Reverse Osmosis" 23rd Industrial Waste Conference Part one, pp. 1000-1018, Purdue University (1968).
12. Sotirios G. Grigoropoulos and J. Charles Jennett "Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis-Treatment of Wastes Produced" 26th Industrial Waste Conference (1971), Part one, pp. 336-347, Purdue University.
13. Kenneth J. McNulty, Peter R. Hoover, and Mary K. Stimson "Evaluation of Advanced Reverse Osmosis Membranes for Electroplating Waste Treatment" Industrial Environmental Research Laboratory Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio, 45268.
14. Larson R. E., Carwright P. S., Eriksson P. K., and Peterson R. J. "Applications of The FT-30 Reverse Osmosis Membrane in Metal Finishing Operations" Film Tec. Corporation, 7200 Ohms Lane, Minneapolis, MN 55435, U. S. A.
15. Walter J. Weber, "Physicochemical Process For Water Quality Control" Chapter 7, pp. 307-355, (1980).
16. H.K. Lonsdale, U. Merten, and M. Tagami "Phenol Transport in Cellulose Acetate Membranes" Journal of Applied Polymer Science Vol. 11, pp. 1807-1820, (1967).
17. Robert H. L. Howe, "Membrane Separation Technology: Reverse Osmosis, Ultrafiltration, and Charged Membrane Filtration and Dialysis" Invited Presentation Discussion At National Cheng Kung University, ROC, November, (1984).
18. Kimura S., and Sourirajan S., "Analysis of Data in Reverse Osmosis with Porous Cellulose Acetate Membrane Used" AIChE Journal Vol, 13, No. 3, pp. 497-503, (1967).
19. Robert E. Treybal "Mass Transfer Operations" second edition pp. 15-38, (1972).

20. W. Banks and A. Sharples "Studies on Desalination by Reverse Osmosis, I. Structure and Asymmetric Flow Properties of Cellulose Acetate Desalination Membranes" *Journal of Appl. Chem*, Vol. 16, pp. 28-32, January, (1966).
21. Govindan T. S. and Sourirajan. S. "Reverse Osmosis Separation of Some inorganic Salts in Aqueous Solution Using Porous Cellulose Acetate Membranes" *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop*, Vol. 5, No. 4, pp. 422-429, (1966).
22. Robet. L. Sanks, "Water Treatment Plant Design For the Practicing Engineer" Ann Arbor Science Publishers Institute, P.O. BOX 1425, Ann Arbor, Michigan 48106.
23. Andrew R. Hauck and Sourirajan S., "Reverse Osmosis treatment of diluted Nickel-plating solution" *Journal WPCF*, Vol. 44, No. 7, pp. 1372-1383, July, (1972).
24. Sourirajan S., "Reverse Osmosis Separation and Concentration of Sucrose in Aqueous Solution Using Porous Cellulose Acetate Membranes," *Ind & Eng. Chem. Process Design & Development*, Vol. 6, No. 1, pp. 154-160, (1967).
25. R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons, and U. Merten, "Preparation of Ultrathin Reverse Osmosis Membranes and the Attainment of Theoretical Salt Rejection" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 11, pp. 2143-2158, (1967).
26. H. Cohen, "Membrane Process Combine with More Conventional Separation Techniques Pilot Treatment of Industrial Effluents in Isreal" Negev Institue for Arid Zone Research, Beersheva, Isral.
27. 施堅仁 "利用 RO 處理核能發電廠洗滌廢水減容之研究" 國立臺灣大學環境工程研究所碩士論文。
28. "Recent Developments In Separation Science" Volume II, Editor: Normal N Li, Sc. D., Esso Research and Engineering Company, pp. 171-203, (1975).
29. Robert Wechler "Reverse Osmosis on Secondary Sewage Effluent: The effect of Recovery" *Journal of Water Research*, Vol. 11, pp. 379-385, (1977).
30. B. A. Winfield "A Study of the Factors Affecting the Rate of Fouling of Reverse Osmosis Membranes Treating Secondary Sewage Effluents" *Journal of Water Research*, Vol. 13, pp. 565-569, (1979).

C.O.D 廢液之處理

鄭育麟*

(一) 前言

C. O. D 為化驗室最常檢驗之水質項目，其檢驗完之廢液，因含有銀、汞、鉻……等離子，若任意排放而不加處理，將對環境造成極大之污染，且其廢液酸性極強，若不加以中和或稀釋，對污水廠機件及土木設施腐蝕性大。本文主要在探討如何在最經濟簡便之原則下，來回收或處理 C. O. D 廢液。

約略估計每作一個 C. O. D 水樣，於廢液中將含有銀離子 0.2g，汞離子 0.27g，若以每個工業區污水廠化驗室每天所作之水樣為 10 個，每月以 20 工作天計算，則每年每個工業區污水廠化驗室最保守的估計將有銀離子 480g（本廠實際產生 692g），及汞離子 648g（本廠實際產生 2.7kg）產生，若全省以 20 個工業區化驗室計算，每年工業區機構將有銀離子 9.6kg，汞離子 12.96kg 產生，若再加上全省一些私人機構、公家機構，及學術研究單位之化驗室，預估全省每年化驗室將有逾百 kg 之銀汞離子產生，若將這些廢液任意放流，對環境及人體健康之影響甚鉅。

(二) 銀及汞之毒性

銀（Ag）屬貴重金屬，能導致銀質沉著症，使皮膚及眼睛產生永久的藍灰色，0.4 至 1mg/l 的濃度即可使老鼠的腎、肝和脾發生病理變化。美國之飲用水標準，規定銀為 0 至 2μg/l。 $(1\mu\text{g}/\text{l} = \frac{1}{1000}\text{mg}/\text{l})$ 。

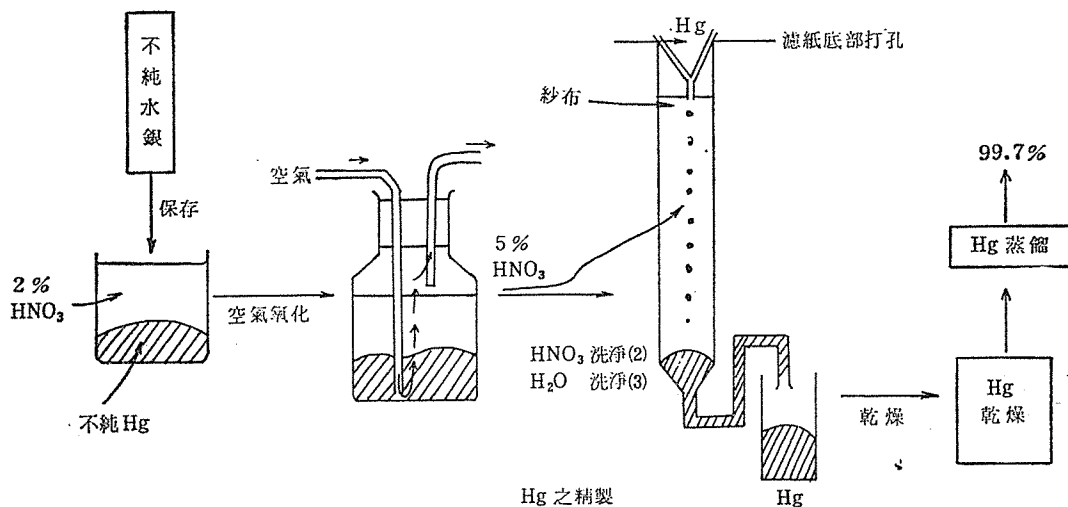
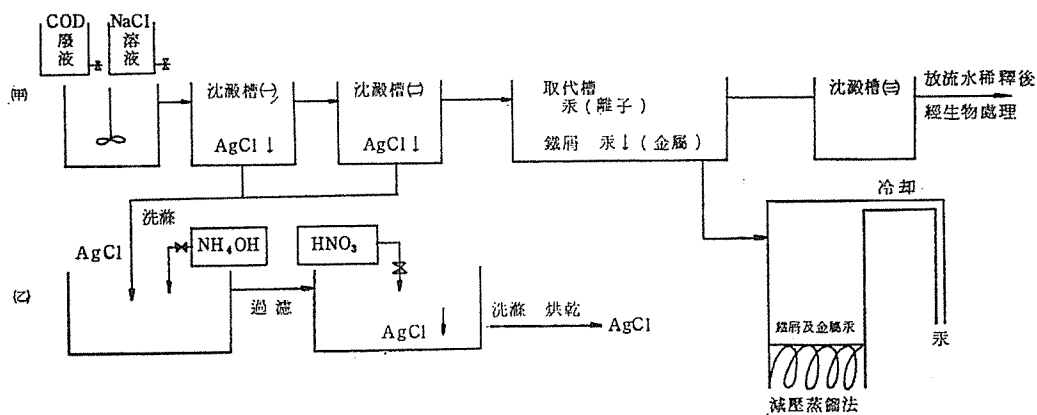
汞（Hg）俗稱水銀，在常溫下為唯一液態金屬，比重大（13.6）容易累積體內，造成水銀中毒。水俣病即是水銀中毒所致。由微生物分解為有機水銀（毒性較無機水銀大得多）蓄積在原體內，形成「食物鏈」，水銀一再被濃縮，最後危害到魚、鳥獸，甚至人類。水銀中毒為有機水銀刺激中樞神經發生中毒現象所造成，輕者全身倦怠、頭痛發汗、嘔吐，中毒者瞳孔縮小、言語障害、視力減退，重者意識失調、死亡等。

污水處理廠化驗室若將 C. O. D 廢液未經處理即放流至污水處理系統，雖可將之稀釋或部份分解，但亦會引起污水處理廠之一些週期性病變；而銀、汞經微生物之濃縮，將影響魚

*安平工業區管理中心化驗員

-144-

(四) C. O. D 廢液中銀、汞之回收流程裝置



本回收處理設備分(甲)(乙)兩部份；因每日每個化驗室所生之 C. O. D 廢液有限，可用(甲)設備，讓粗製之 AgCl 及鐵屑和金屬汞積沉一定量（經幾個月後），再做一次 AgCl、及 Hg 之精製處理。（流程乙）。亦可固定時間，再收集各工業區化驗室，或別機構化驗室之粗製 AgCl 及鐵屑、金屬汞，集中一起精製，則可省去麻煩。

(五) 檢 驗

為了解處理流程中 C. O. D 廢液中所含之銀、汞離子處理情形，於流程操作上可用較簡單之方法檢驗，即在 AgCl 沉澱後之沉澱槽中，取上層液一滴添加一滴 0.1FKI，如無淺黃

色沉澱產生，即證明已無 Ag^+ 存在。在取代槽後之沉澱槽取上層液三滴，添加二滴 SnCl_2 溶液，若無白色或灰色沉澱產生，可確認無 Hg_2^{++} 存在。同樣再取上層液數滴，添加 NH_4OH ，如無白色沉澱 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ ，即表示無 HgCl_2 存在。

如必要檢驗放流水之汞及銀離子，則依下列方法行之。

Silver

Qualitative analysis

10 ml of the water sample is treated in a test-tube with a few drops of Feigl's reagent, 5 ml diethyl ether superimposed, and the mixture shaken. In the presence of silver ions a reddish-brown film forms at the interface between the two phases. Lower limit of detection: about 0.4mg/l.

Reagent preparation

Feigl's reagent: Dissolve 0.03g 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine GR in 100 ml Acetone GR.

Reagents

Cat. No.	Packages
14 Acetone GR	11, 2 ¹ / ₂ l
921 Diethyl ether GR	11, 5l
3059 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine GR (reagent for silver)	5g

Quantitative analysis

Photometrically with dithizone

Suitable for determination of silver ions in concentrations from 0.05 to 1.50mg Ag^+ /l.

Interferences and pre-treatment

In order to achieve satisfactory results of measurement, all the apparatus should be cleaned extremely carefully before the determination by subjecting it to the action of Extran solution for one to two hours, and then rinsing successively with deionised water, dithizone solution, carbon tetrachloride and double-distilled water. To test for cleanness, 20 ml double-distilled water is introduced into the separating funnels before each determination, adjusted to pH about 9.5 with 1-2 drops of ammonia solution (0.91), and 0.5 ml dithizone solution added. After vigorous shaking for one minute the carbon tetrachloride phase should be colourless.

Interferences by zinc, cadmium and nickel ions in higher concentrations (>100 mg/l) and by copper ions are eliminated by addition of 2 ml Titriplex III solution per sample volume.

In the presence of sulfide ions the sample is evaporated to dryness on a water bath with 1 ml nitric acid (about 1.40). The residue is moistened with 2 ml nitric acid (about

1.40), evaporated to dryness once again, and taken up in 50 ml doubledistilled water, with heating.

The interference of organic substances and iron (III) ions is excluded by addition of hydroxylammonium chloride solution; this method is not applicable to solutions acidified with nitric acid. Larger amounts of organic constituents (potassium permanganate-consuming capacity >25 mg/l) are decomposed by evaporation with sulfuric acid (about 1.55) and a few drops of nitric acid (about 1.40).

Procedure

Extreme care, and cleanness of apparatus, is necessary to avoid interferences; the determinations should always be carried out with the same cleaned apparatus.

Treat 100 ml test water in a 250 ml separating funnel with 15 ml nitric acid (about 1.035) or sulfuric acid (about 1.05), then with 50.0 ml dithizone solution, and shake vigorously for 5 min. If the carbon tetrachloride phase develops a golden yellow colour, a smaller starting volume of the test water should be taken. After complete separation of the phases, run the organic extract into a second separating funnel, treat with 10 ml ammonia solution (about 0.98), and shake for 2 min in a shaking machine. Dry the outlet tube of the separating funnel with a small roll of filter paper. Then allow some of the organic phase to run out in order to rinse the outlet tube. Filter the carbon tetrachloride layer through a plaited filter into a 1-cm cell, and measure at 470 nm (e.g., in an ELKO II. or III with Filter S 47 E) against a blank treated in the same manner.

The reference curve is prepared from standard solutions of silver nitrate treated in the same manner as the water sample.

Calculation

The starting volume of the test water is to be taken into account in calculating the silver ion content in mg Ag⁺/l.

1 meq silver ions $\triangleq$ 107.88 mg Ag⁺

Reporting of results

The values are rounded off to 0.01 mg/l for a silver ion content of less than 1 mg/l, and to 0.1 mg/l for 1 mg/l or more.

Reagent preparations

All the solutions are prepared with double-distilled water.

Ammonia solution (about 0.98): Mix 110 ml Ammonia solution min. 25% (0.91) Suprapur with 400 ml double-distilled water.

Dithizone solution: Dissolve about 12–13 mg Dithizone (1,5-diphenylthiocarbazone) GR in 100 ml Carbon tetrachloride GR (for determinations with dithizone). —Dilute 10 ml of this stock solution with 100 ml Carbon tetrachloride GR (for determinations with dithizone). Only stable for about 1 day! —Store the solutions in brown bottles.

Extran solution: 2% aqueous solution of Extran MA 01 alkaline.

Hydroxylammonium chloride solution: Dissolve 20g Hydroxylammonium chloride GR in 100 ml double-distilled water. The solution is stable for about 1 week. Nitric acid (about 1.035): Mix 580 ml double-distilled water with 50 ml Nitric acid min. 65% (about 1.40) tested by the dithizone method GR.

Sulfuric acid (about 1.55): Carefully pour 350 ml Sulfuric acid 95-97% (about 1.84) GR into 310 ml double-distilled water.

Sulfuric acid (about 1.05): Mix 440 ml double-distilled water with 22 ml Sulfuric acid 95-97% (about 1.84) GR.

Silver standard solution: Treat 1.5746g Silver nitrate GR with 10 ml nitric acid (1.035), and make up to 1000 ml with double-distilled water. 1 ml $\triangleq$ 1 mg Ag⁺. or:

Treat 1.4453 g Silver sulfate GR with 10 ml sulfuric acid (1.05), and make up to 1000 ml with double-distilled water. 1 ml $\triangleq$ 1mg Ag⁺.

The dilution solutions necessary for plotting of the reference curve are freshly prepared from one of these solutions.

Titriplex III solution: Dissolve 5 g Titriplex III GR in double-distilled water to make 100 ml.

Reagents

Cat. No.	Packages
9532 Alkalit [®] indicator strips pH 7.5-14.0 non-bleeding graduated in 0.5 pH units	1 pack
5428 Ammonia solution min. 25% (0.91) Suprapur [®]	250 ml, 1 l
3092 Dithizone (1,5-diphenylthiocarbazone GR	5 g, 25 g, 100 g
7555 Extran [®] MA 01 alkaline	1 l, 5 l
4616 Hydroxylammonium chloride GR	100 g, 250 g, 1 kg
456 Nitric acid min. 65% (about 1.40) tested by the dithizone method GR	1 l, 2 1/2 l
731 Sulfuric acid 95-97% (about 1.84) GR	1 l, 2 1/2 l
1512 Silver nitrate GR	25 g, 100 g, 250 g, 1 kg
1509 Silver sulfate GR	25 g, 100 g
2208 Carbon tetrachloride GR (for determinations with dithizone)	1 l, 2 1/2 l
8418 Titriplex [®] III [(ethylenedinitrilo) tetraacetic acid disodium salt] (dihydrate) GR	100 g, 250 g, 1 kg, 5 kg

Mercury

Quantitative analysis

Photometrically with dithizone

Suitable for determination of mercury ions in concentrations between 0.01 and 2.0 mg Hg^{2+} /l.

Interferences and pre-treatment

Silver, gold, palladium and platinum ions interfere at all concentrations.

The interference of larger concentrations of copper ($\text{Cu: Hg} > 10^3$) is eliminated as described under Procedure.

For determination of the total mercury organically bound mercury must be mineralised before the quantitative estimation, and the volatility of most mercury compounds must be borne in mind: Boil 100 ml of the water sample for 2h under reflux with 10 ml sulfuric acid (about 1.84) and sufficient potassium permanganate solution to leave a slight violet colouration at the end of the oxidation process. After cooling, decolourise, or dissolve precipitated manganese oxide, with a slight excess of hydroxylammonium chloride solution, boil, and cool to room-temperature.

Since mercury ions have a great tendency to adsorption, all glass apparatus should be carefully rinsed with dilute nitric acid, and then deionised water, before use.

Procedure

Introduce 100 ml, or a smaller volume made up to 100 ml with deionised water, of the original water sample acidified with 1 N sulfuric acid to pH 0-1, or 100 ml of the sample pre-treated as necessary, into a separating funnel, and extract with two 10.0-ml portions of dithizone solution. The last extract must remain green; if not, a smaller volume of the water made up to 100 ml with deionised water should be used.

If the water sample contains larger amounts of copper ($\text{Cu: Hg} > 10^3$), extract fractionally in the separating funnel as often as is required for the pure violet colour of copper dithizonate to appear. Shake the combined organic extracts twice for 2 min in each case with 15 ml 1 N sulfuric acid and 1 ml potassium permanganate solution. The mercury goes into the aqueous phase, which is decolourised with a few drops of hydroxylammonium chloride solution. Now extract the aqueous phase with two 10.0 ml portions of dithizone solution.

Wash the combined organic extracts (from the treatment described in paras. 1 and/or 2) free from dithizone with three 10-ml portions of dilute ammonia solution, and then desensitise by shaking vigorously with 10 ml dilute acetic acid. After separation of the phases, drain the organic phase through a filter paper into a 2-cm cell, cover the cell immediately, and measure at 485 nm (e.g., in an ELKO II or III with Filter S 49 E)

against a blank treated in the same manner. The reference curve is prepared from standard solutions of mercury (II) chloride or dilution solutions of Mercury standard solution Titrisol treated in the same manner as the water sample.

Calculation

Any dilution of the water sample to 100 ml starting volume is to be taken into account in the calculation.

Reporting of results

The values are rounded off to 0.01 mg/l.

1 meq mercury(II) ions $\triangleq$ 100.30 mg Hg^{2+} .

Reagent preparations

Ammonia solution, dilute: Dilute 5 ml Ammonia solution min. 25% (0.91) GR to 100 ml with deionised water.

Dithizone solution: Dissolve 0.02g Dithizone GR by shaking for a longish period in 100 ml Carbon tetrachloride GR (for determinations with dithizone), and then extract with four 50-ml portions of dilute ammonia solution.

Filter the combined aqueous extracts through a plaited filter, add 100 ml Carbon tetrachloride GR and 1 ml Hydrochloric acid min. 25% (about 1.125), and shake immediately. Wash the green organic phase with three 50 ml portions of deionised water, and filter again. The solution is stable for about 4 weeks.

For the analysis a dilute solution of dithizone is employed which should be freshly prepared before use in each case: Make 10 ml of the dithizone stock solution up to 200 ml with Carbon tetrachloride GR.

Acetic acid, dilute: Dilute 15 ml Acetic acid glacial min. 96% (about 1.06) GR to 100 ml with deionised water.

Hydroxylammonium chloride solution: Dissolve 20 g Hydroxylammonium chloride GR in deionised water to make 100 ml.

Potassium permanganate solution: Saturated solution at room temperature (about 6 g Potassium permanganate GR in 100 ml deionised water).

Mercury standard solution: Dissolve 1.354 g Mercury (II) chloride GR in 1 N Sulfuric acid to make 1000 ml. 1 ml $\triangleq$ 1 mg Hg^{2+} .

For preparation of the reference curve fresh dilutions of this solution are made with 1 N Sulfuric acid as required.

The Mercury standard solution Titrisol can also be used in a similar manner. Nitric acid, dilute: Mix 100 ml Nitric acid min. 65% (about 1.40) tested by the dithizone method GR with 300 ml deionised water.

Reagents

Cat. No.	Packages
5432 Ammonia solution min. 25% (0.91) GR	1 l, 2½ l, 5 l

3092	Dithizone (1,5-diphenylthiocarbazone) GR.....	5 g, 25 g, 100 g
62	Acetic acid glacial min. 96% (about 1.06) GR	1l, 2 ¹ / ₂ l
4619	Hydroxylammonium chloride (max. 0.000001% Hg) GR.....	250 g
5084	Potassium permanganate (max. 0.000005% Hg) GR	1 kg
4419	Mercury (II) chloride GR	50 g, 250 g, 1 kg
9916	Mercury standard solution Titrisol [®] 1.000 g $\pm$ 0.002 g Hg [Hg (NO ₃) ₂ in dil. nitric acid]	1 amp.
456	Nitric acid min. 65% (about 1.40) GR	1l, 2 ¹ / ₂ l
316	Hydrochloric acid min. 25% (about 1.125) GR	1l, 2 ¹ / ₂ l
732	Sulfuric acid 95-97% (about 1.84) (max. 0.0000005% Hg) GR	2 ¹ / ₂ l
9072	1 N Sulfuric acid.....	1l, 5 l
9981	1N Sulfuric acid Titrisol [®] concentrated solution for preparation of 1 litre of 1 N solution.....	1 amp.
9540	Special indicator strips pH 0-2.5 non-bleeding graduated in 0.5 pH units	1 pack
2208	Carbon tetrachloride GR (for determinations with dithizone).....	1l, 2 ¹ / ₂ l

(六) 處理後 C. O. D 廢液放流水之處理

處理後 C. O. D 廢液中，因鐵屑之取代作用，致使放流水中含有鐵離子、鉻離子（原本廢液中即有）。且酸性仍然極強，足以腐蝕機件、土木措施，仍必須作稀釋或中和，因顧及經濟及鹽泥之處理問題，乃以本廠每日 3500m³ 之水量來稀釋，而將鐵離子，作為生物處理微生物之養份。（理論上BOD:N:P:Fe=100:5:1:0.5）。鉻離子含量微少，經稀釋後應無多大影響，但仍有再檢討之必要。

(七) 與傳統式處理方法比較

一般去除廢水中銀離子，係使生成 Ag₂S 或 AgCl 沉澱，但仍以回收銀，或是作成更有用之藥品才是優良之方法。

汞離子一般用凝結沉澱法或離子交換樹脂法，但這二種方法處理後之沉澱物，均須要作處理，或固化。在經濟上及處理程序上較不方便。而回收金屬汞再利用才是最好之方法。

(八) 結 語

以全省化驗室所檢驗 C.O.D 項目中為例，每年將產生極為驚人之 Ag、Hg 離子，若不加以處理，任意放流，雖然現在不易發現禍害徵兆，但在百年千年之後，所累積 Ag、Hg之毒性濃縮，或經生物分解成有機汞，則對後代子孫有很不良之影響。雖然我們現在所做的只

是舉手之勞，但給後代的受益將是無窮。日本對化驗室所產生之污染（毒性物質）非常重視，管制相當嚴格。化驗室所產生之廢液不得任意放流，必須收集另外處理，如化驗人員不注意將廢液傾倒入排放系統，則警報器將大響。由此可看出日本人對公害之重視，且汞屬於毒性高、頑強、及生物蓄積之物質，若不加管制，而任其放流，所造成之禍害，是不可言喻。何況，歐市於 1976 年 5 月 4 日公布危險性與毒性物質排入水域環境造成污染之指令（directive）。將毒性物質依據其毒性程度之不同區分為二大類：一為黑名單（black list），一為灰名單（grey list）。而汞及銀分別列於黑、灰名單之中。所幸，當筆者寫作本文時，立法院已三讀通過毒性物質管制辦法，此乃一極明智之作法。亦希望各有關主管機構能儘速訂定細則辦法，使毒性物質管制納入軌道，並將使用過程中所產生之毒害物質，明確訂定管制辦法，以減少公害對人體健康之危害，並確保優良之環境品質。

電鍍廢水化學沉降處理法之比較

曾 迪 華*

摘 要

電鍍廢水中一般含有高濃度的有毒重金屬，而去除廢水中重金屬最普遍使用的方法便是化學沉降法，包括氫氧化物沉降法，碳酸鹽沉降法，和硫化物沉降法。本文將對此三種化學沉降法的原理與特性加以介紹，並根據文獻資料，比較此三種化學沉降法的處理效果和優缺點。

一、前 言

電鍍廢水性質視電鍍種類、電鍍藥液及電鍍設備之不同而異，一般而言，含有高濃度之酸鹼、有毒重金屬（如鉻、鎘、鎳、鋅、銅等）及劇毒之氰化物。根據美國 EPA 調查結果，一般電鍍工廠排放之廢水，其性質如表 1 所示〔1〕。國內電鍍工廠排放廢水，經本文作者〔2〕依省環保局資料整理結果如表 2 所示。

表 1 電鍍廢水之一般性質〔1〕

成 分	濃 度 範 圍 (mg/l)
銅	0.032—272.5
鎳	0.019—2,954
鉻 (總)	0.088—525.9
鉻 (六價)	0.005—334.5
鋅	0.112—252.0
氰 化 物	0.005—150.0
鎘	0.007—21.60
鉛	0.663—25.39
鐵	0.410—1,482
錫	0.060—103.4
懸浮固體量	0.150—9,970

*國立中央大學土木工程學研究所副教授。

表 2 國內電鍍工廠排放廢水水質資料 [2]

種 類	最 小 值	最 大 值	平 均 值	標 準 偏 差
COD(mg/l)	1	6840	149	532
SS(mg/l)	1	5680	105	386
Cu(mg/l)	0	125	11	17.4
Fe(mg/l)	0.4	14310	216	1306
Pb(mg/l)	0.1	38.4	39.5	6.5
Zn(mg/l)	0.1	2270	21	232
Cr ⁶⁺ (mg/l)	0	375	109	46
Cl ⁻ (mg/l)	0.34	6700	252	1473
CN ⁻ (mg/l)	0	152	20	28
Ni(mg/l)	0.5	49.4	13.3	13.3
Cd(mg/l)	0.01	6	1.15	2.55
pH	1	12.4	—	—

電鍍廢水之處理目的，在於去除廢水中之有毒氰化物及重金屬，並調整 pH 值至符合放流水標準規定，再行排放。完整之處理程序至少應包括：

- (1)六價鉻之還原及沉澱。
- (2)氰化物之氧化破壞。
- (3)重金屬去除。
- (4)中和反應處理。
- (5)污泥處理和處置。

圖 1 所示即為一典型電鍍廢水的處理流程[3]。

電鍍廢水中六價鉻及氰化物可分別以還原及氧化處理之，六價鉻還原為三價鉻後，三價鉻之毒性較低（約為六價鉻之5/1000），可以用化學沉降法除去，而氰化物則用氧化劑將之氧化為較無毒之 CNO⁻，或進一步氧化為 CO₂ 及 N₂。

電鍍廢水中重金屬去除的方法很多，包括有：稀釋後排入下水道[4]，蒸發法 (evaporation) [5]，電透析法 (electrodialysis) [6]，反滲透法 (reverse osmosis) [7]，離子交換法 (ion exchange) [8]，和化學沉降法 (chemical precipitation) [9]。其中以化學沉降法操作最為簡單，設備費用最低，故普遍為大眾使用，而蒸發、電透析、反滲透和離子交換兼具回收有用物質之利，不過僅適合大規模之電鍍工廠使用。臺灣地區一般電鍍工廠規模都很小，少數工廠設有電鍍液回收裝置，唯所花成本甚大且不經濟，仍以化學沉降法為主。國外調查資料亦指出，大約有75%之電鍍廠使用化學沉降法來去除廢水中重金屬[10]。

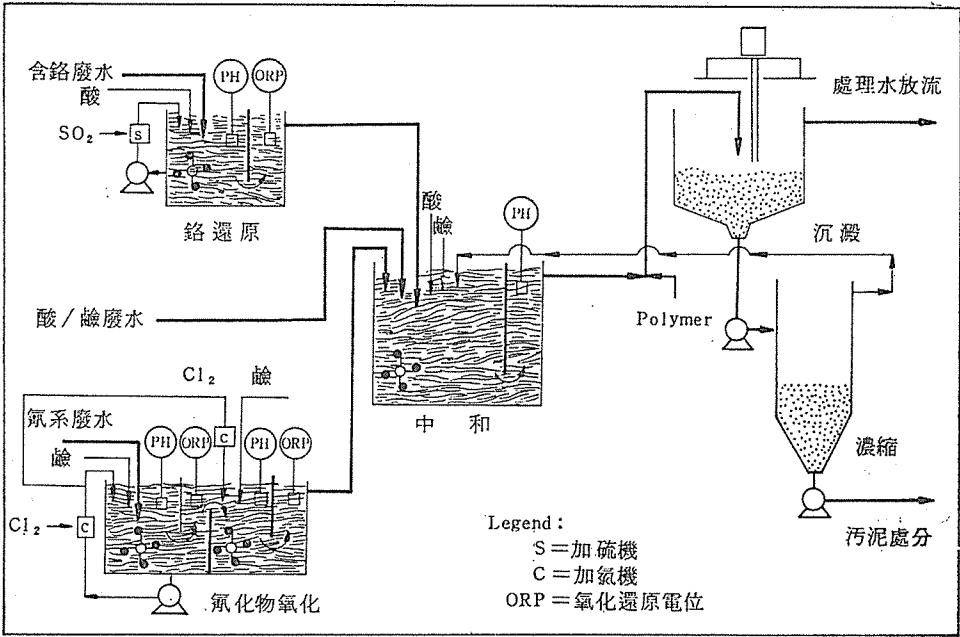
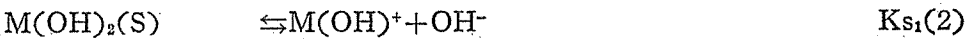


圖 1 電鍍工業廢水傳統之處理流程 [3]

電鍍廢水化學沉降處理法依所添加之沉降劑不同，可區分為氫氧化物沉降法(hydroxide precipitation)，碳酸鹽沉降法(carbonate precipitation)，和硫化物沉降法(sulfide precipitation)等三種。本文將對此三種化學沉降法的原理與特性分別加以介紹，並根據文獻資料，比較此三種化學沉降法的處理效果和優缺點，以供相關業界參考。

二、氫氧化物沉降法之原理與特性

氫氧化物沉降法以添加苛性鈉(NaOH)與石灰(Ca(OH)₂)，提升廢水之pH值於鹼性範圍，使重金屬在最小溶解度時，形成固體的金屬氫氧化物而被沉降去除。在反應達成平衡時，溶液中固體金屬氫氧化物與自由溶解性金屬離子，溶解性金屬氫氧錯化合物之平衡反應式，如以二價金屬為例，可表示如下：



上面每一反應的平衡情況，若以溶解度積(K_S)表示，則如下：

$$K_{s0}=[M^{2+}][OH^-]^2 \quad (1a)$$

$$K_{s1}=[M(OH)^+][OH^-] \quad (2a)$$

$$K_{s2}=[M(OH)_2^0] \quad (3a)$$

$$K_{s3}=[M(OH)_3^-]/[OH^-] \quad (4a)$$

$$K_{s4}=[M(OH)_4^{2-}]/[OH^-]^2 \quad (5a)$$

若將上式兩邊取對數，並從新整理，可得下列之方程式：

$$\log[M^{2+}] = \log K_{s0} - 2pH + 28 \quad (1b)$$

$$\log[M(OH)^+] = \log K_{s1} - pH + 14 \quad (2b)$$

$$\log[M(OH)_2^0] = \log K_{s2} \quad (3b)$$

$$\log[M(OH)_3^-] = \log K_{s3} + pH - 14 \quad (4b)$$

$$\log[M(OH)_4^{2-}] = \log K_{s4} + 2pH - 28 \quad (5b)$$

若將金屬之溶解度積常數與溶液之 pH 代入 (1b)~(5b)，可以繪出理論之氫氧化物溶解度曲線，圖 2 所示為氫氧化鋅之理論溶解度曲線[11]。

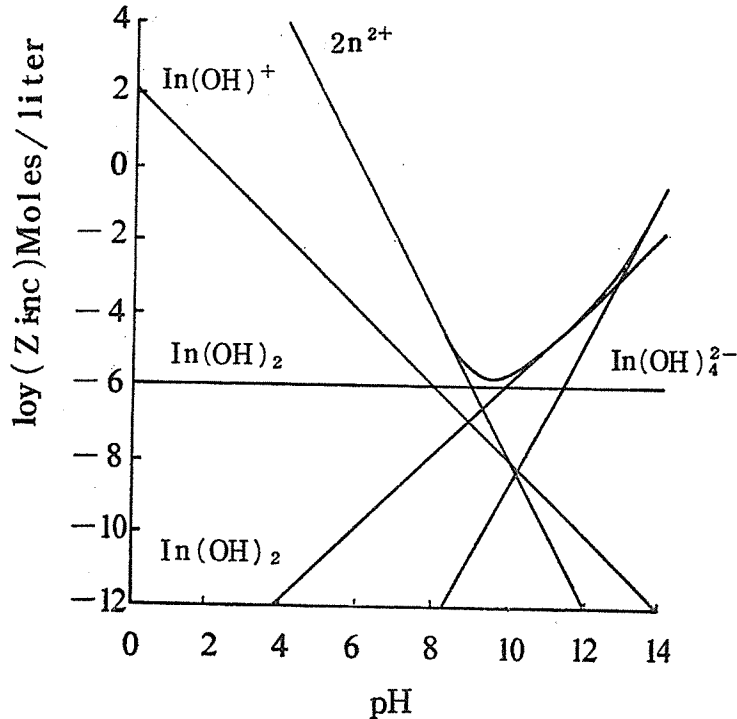


圖 2 氫氧化鋅之理論溶解度曲線[11]

由圖 2 可知，重金屬去除效率深受 pH 之影響。此外，在不同 pH 值時，重金屬沉降效果依下列因素而定[11,12]：

1. 金屬鹽類之溶解度。
2. 化學反應時間。
3. 廢水中出現如 ammonia，檸檬酸 (citric acid) 及 EDTA 等錯鹽之影響。

圖 3 所示係以苛性鈉和石灰為沉澱劑之各種金屬氫氧化物污泥實際的溶解度曲線[10]，由圖中可知，各種金屬之最小溶解度，分別在不同之 pH 值，而且範圍極窄。當廢水中同時含有鉻、鎘、鋅等金屬時，若以較高 pH 操作，例如， $\text{pH}=10$ ，雖可去除鎘、鋅，但鉻會再溶解，因此必須以兩不同 pH 值，分段操作，首先將 pH 調整至 7~8，將鉻沉澱，再將 pH 提升至 10，以去除鎘、鋅。

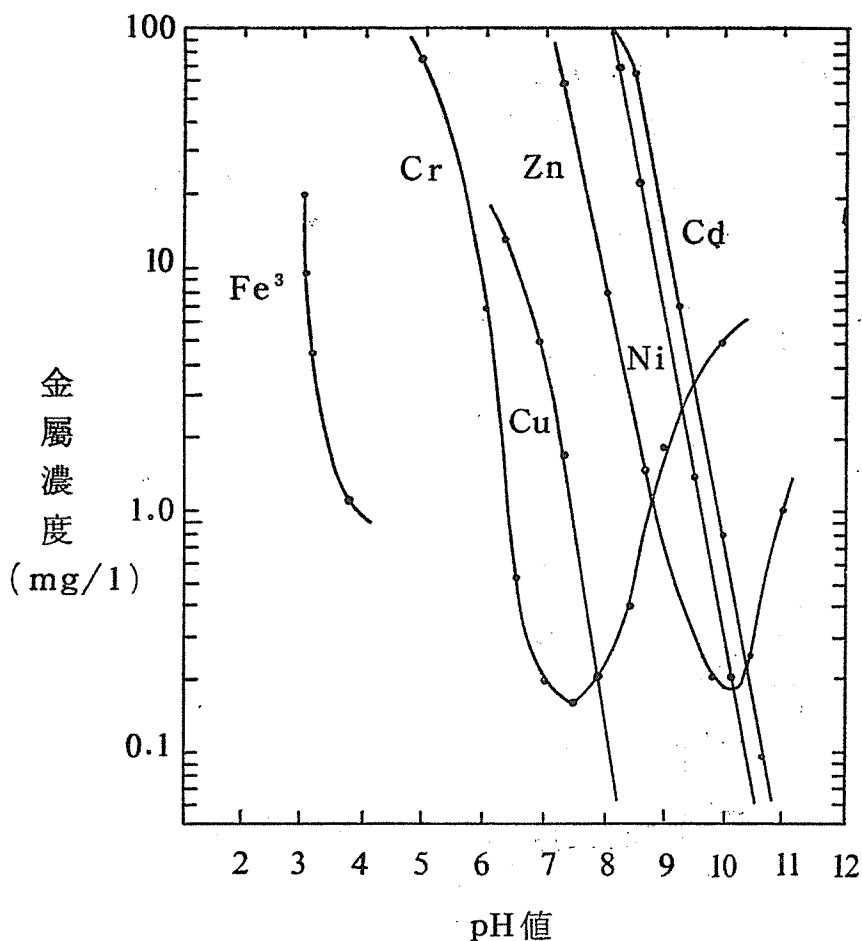


圖 3 各種金屬氫氧化物污泥之典型的溶解度曲線[10]

三、碳酸鹽沉降法之原理與特性

碳酸鹽沉降法是以碳酸鈉 (Na_2CO_3) 或碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 為沉降劑，產生金屬碳酸鹽的化學沉降處理方法。

當碳酸鹽存在水溶液中時，二價金屬碳酸鹽的溶解度，可以下列平衡式表示：



$$[\text{M}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

(7)式中， K_{sp} 為金屬碳酸鹽的溶解度積常數，其數值可由文獻資料獲得，但 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的濃度，則隨水溶液中總碳酸鹽濃度 (Total Carbonate Concentration, C_T) 和 pH 值而異。一般而言，pH 值愈大， $[\text{CO}_3^{2-}]$ 佔總碳酸鹽濃度的百分率愈大，故由(7)式得知， $[\text{M}^{2+}]$ 的溶解度愈小，亦即重金屬愈容易以碳酸鹽的形式沉降。

不過，在一碳酸鹽系統，因水溶液中的碳酸 (H_2CO_3) 會與大氣中的 CO_2 保持一平衡關係，使得反應系統可能獲得 CO_2 或失去 CO_2 ，故在一開放式系統 (Open system)，重金屬的溶解度，將依反應系統周圍環境之 CO_2 分壓 (Partial Pressure) 而異：

$$[\text{M}^{2+}] = [K_{\text{sp}} / K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2}] [\alpha_0 / \alpha_2] \quad (8)$$

式中 $K_{\text{H}} = \text{CO}_2(\text{g})$ 的亨利常數

$P_{\text{CO}_2} = \text{CO}_2(\text{g})$ 之分壓

$\alpha_0 = \text{H}_2\text{CO}_3^*$ 佔總碳酸鹽濃度的百分比

$$= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{C_T}$$

$\alpha_2 = \text{CO}_3^{2-}$ 佔總碳酸鹽濃度的百分比

$$= \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (9)$$

在一關閉式系統 (Closed system)，因不與大氣接觸，故重金屬的溶解度，直接受廢水中總碳酸鹽濃度而異

$$[\text{M}^{2+}] = K_{\text{sp}} / (C_T \alpha_2) \quad (10)$$

若將水解反應 (hydrolysis) 所產生溶解性金屬氫氧化物，一併考慮在金屬碳酸鹽的平衡系統中，則重金屬最小的溶解度，將發生在一狹小的 pH 值範圍，亦即當 pH 值上昇，重金屬的溶解度逐漸減小，直至最小飽合溶解度，而後隨 pH 值繼續上升，因金屬氫氧化物反應，使得重金屬濃度增加。

Patterson 等人 [11] 曾分別計算碳酸鹽和氫氧化物平衡反應系統之理論溶解度曲線，並將其重疊繪製在同一金屬溶解度曲線圖上，如圖 4 所示。圖中分別表示出在不同 pH 值時，碳酸鹽或氫氧化物沉降反應之主要控制區域 (predominance area)，明顯地，圖中資料指出，碳酸鹽沉降理論上可在較低的 pH 值，獲得比氫氧化物沉降更低的溶解度，如此碳酸鹽

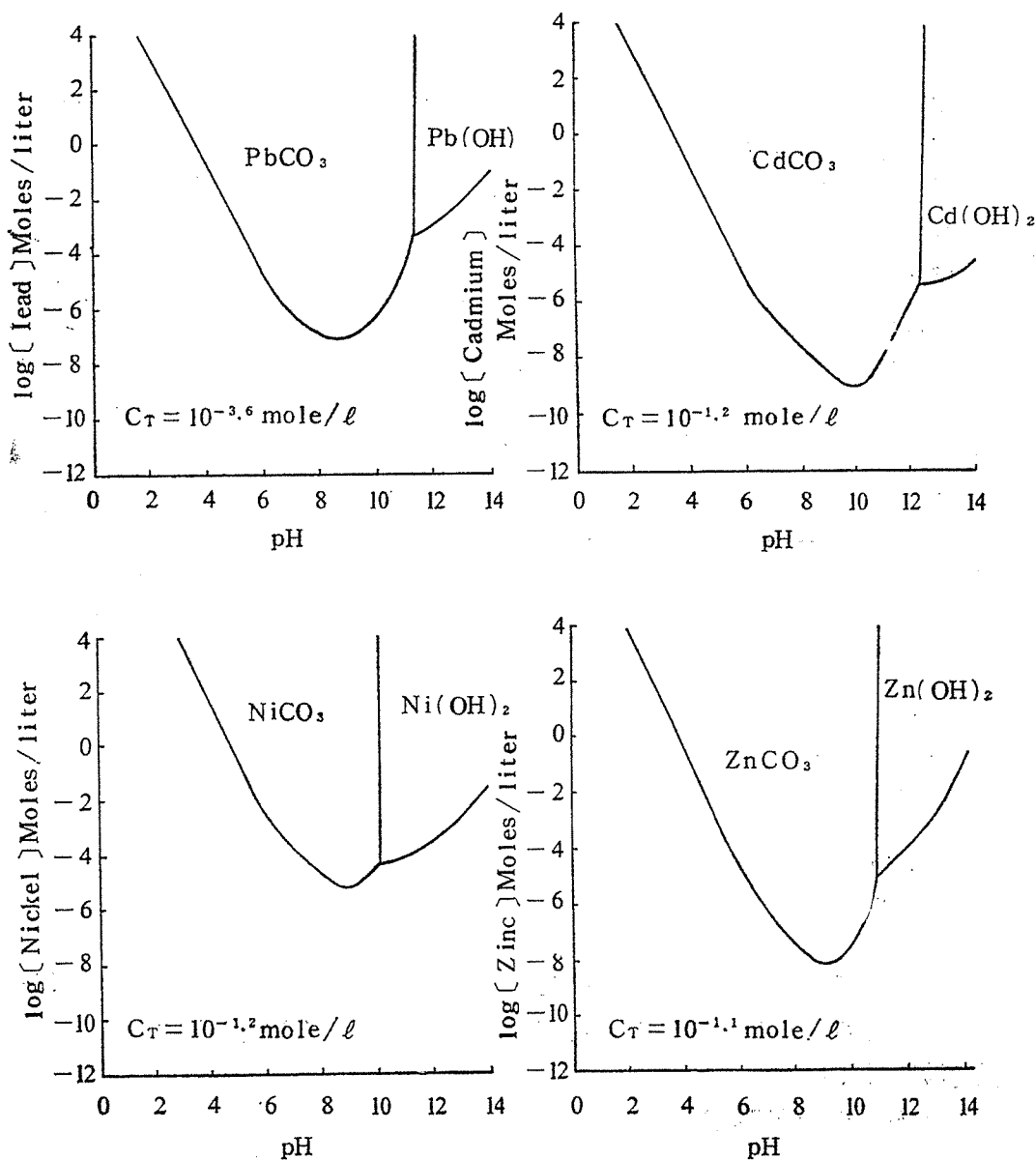
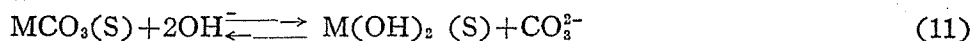


圖 4 理論之金屬碳酸鹽—氫氧化物平衡關係圖[11]

沉降法不僅對重金屬的處理效果好，且可節省中和處理水之 pH（使符合放流水 pH 標準）所需藥費。另外，圖 4 中之兩主要控制區域的分界線，其 pH 值可由下列關係求得：



$$\alpha_2 C_T / [\text{OH}]^{-2} = K_{\text{sp}} / K_{\text{so}} \quad (12)$$

四、硫化物沉降法之原理與特性

硫化物沉降法為新近發展之另一種有效去除電鍍廢水中重金屬的方法。由於硫化物離子 (S^{2-} , HS^-) 之活性高，以及大多數金屬硫化物之溶解度小於金屬氫氧化物甚多，是以硫化物沉降法比氫氧化物沉降法更能有效地去除廢水中重金屬。圖 5 所示為金屬硫化物與氫氧化物的溶解度之比較[13]，由圖可知，金屬硫化物不但溶解度小於金屬氫氧化物，而且能在較寬廣之 pH 範圍下操作。當廢水中含有錯鹽或螯合劑時，硫化物沉降法亦能有效地去除廢水中重金屬[13]。

硫化物沉降法因介入廢水中沉降劑溶解性的不同，而有兩種不同的方法，一為溶解性硫化物沉降法 (soluble sulfide precipitation process, SSP process)，主要為添加水溶性之

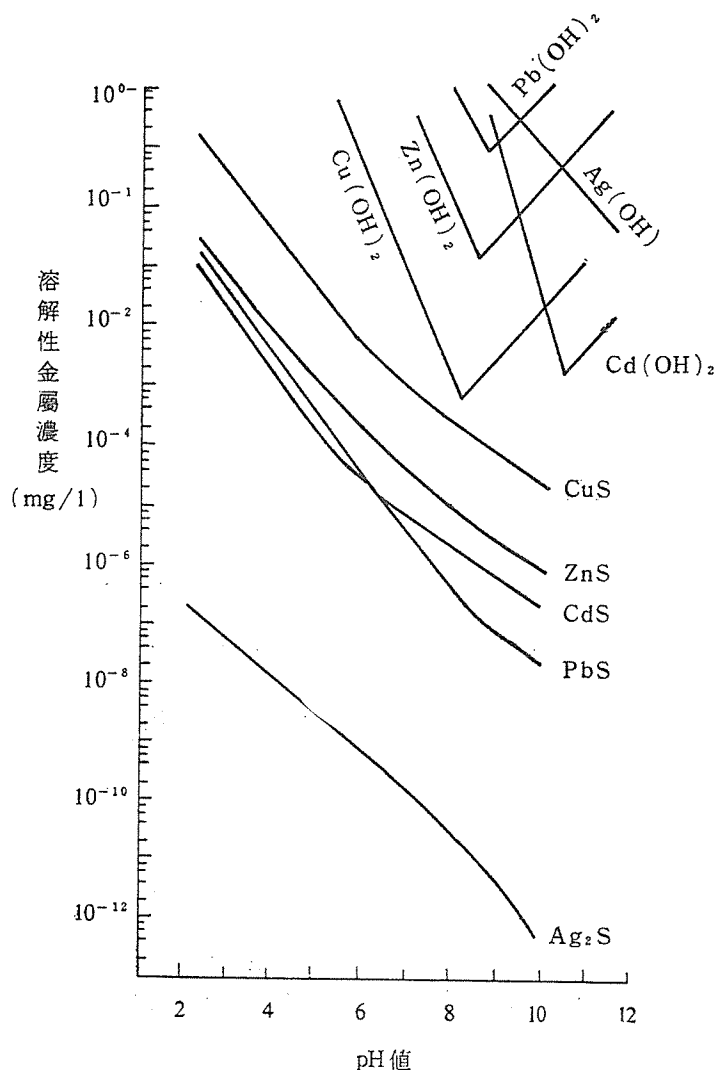


圖 5 金屬氫氧化物與硫化物之溶解度比較[13]

硫化鈉 (Na_2S) 或硫化氫鈉 (NaHS) 為沉降劑，另一為不溶解性硫化物沉降法 (insoluble sulfide precipitation process, ISP process)，其係添加微溶性之硫化亞鐵 (FeS) 為沉降劑。SSP 程序因硫化物之高溶解度，反應快，當其加入廢水中迅速產生下列反應：



在電鍍廢水中除了三價鉻和鐵外，大部分的金屬均能形成穩定的金屬硫化物顆粒，但因產生的顆粒細小，具水合膠體顆粒性質，使得快速的沉降反應趨向單顆粒沉降 (discrete particle precipitation)，此種結果導至沉降性或過濾性差的顆粒很難從廢水中分離，故一般均需藉助混凝劑 (coagulants) 或膠凝劑 (flocclulants)，以形成較大沉降快的顆粒。

另外，SSP 程序最大的缺點，是會產生具惡臭有毒性的 H_2S 氣體。一般而言， H_2S 形成速率與水中之 pH 和硫化物離子濃度有關，其反應如下：



故在 SSP 程序，應避免添加過量的硫化物和在酸性狀態 ($\text{pH} < 7$) 操作。

ISP 程序，雖然硫化亞鐵之溶解性低，但其溶解度仍較大部分的金屬硫化物為高，故可釋出硫化物離子，以滿足其它金屬硫化物的溶解度積，而殘存在廢水中的溶解性硫化物離子濃度約僅 0.02ppb，很難造成 H_2S 毒害。下列反應，為加入 FeS 於含有溶解性金屬和金屬氫氧化物之廢水中的情形：



由上述反應式，明顯地看出，當以 FeS 為沉降劑，會形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉澱物，使得污泥產量，較傳統式氫氧化物沉降法為大。表 2-3 所示為 SSP 和 ISP 程序的比較。[10,12,13]

表 3 SSP 與 ISP 程序之比較 [10, 12, 13]

SSP	ISP
1.水溶性沉降劑如 Na_2S , NaHS 。 2.高溶解度之沉降劑，快速反應，產生細小顆粒及水合膠體，沉降性，過濾性差。 3.產生 H_2S 。 4.水中沉降有氫氧化物時，添加沉降劑會使 $\text{M}(\text{OH})_2$ 溶解替換成 MS 。 5.需密封反應槽及排氣系統。	1.微溶性沉降劑 FeS 。 2.pH 在 8.5~9.5 操作。 3.可以將 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} 。 4.無 H_2S 逸出。 5.需 2~4 倍化學劑量之沉降劑。 6.產生包括氫氧化鐵之大量污泥。

五、各種化學沉降法之比較

最普遍使用的化學沉降法為氫氧化物沉降法，因其操作簡單，費用便宜，pH 自動控制容易。Dean 等人 [14] 指出，以氫氧化物沉降法幾乎可完全去除銅、鋅、鐵、錳、鎳及鈷等金屬，然而沉降鎘、鉛、汞，不但耗時而且反應不完全，當廢水中含有鉻 (VI) 時，必需先還原成三價鉻 (III)。Lanouette [15] 認為氫氧化物沉降法主要在提升廢水的 pH 值，使達到金屬氫氧化物最小溶解度，其 pH 值通常介於 8 至 11 之間，所需反應沉降時間，一般約需二至四小時，若廢水中同時含有數種金屬時，而每一種金屬之最佳 pH 值又不相同，必需考慮是否以逐段調整 pH 值來沉降不同之重金屬，亦或是選定一 pH 以沉降所有金屬，而仍能滿足所要求放流水質。此外，表 2-4 所示為一般較常使用的化學沉降法，對各種金屬所獲致之處理程度 [16]。

表 4 常用化學沉降法可獲致之處理程度 [16]

重	金	屬	可獲致之殘餘濃度, mg/l	沉	降	劑
六 總	鎘		0.3	蘇	打	灰
	價	鉻	0.05		—	
		鉻	0.5	苛	性 鈉, 石	灰
	銅		0.5	苛	性 鈉, 石	灰
	鐵		1.0	苛	性 鈉, 石	灰
	鎳		0.5	蘇	打	灰
	鋅		0.5	苛	性 鈉, 石	灰

Bewers 等人 [17] 以添加石灰於廢水中，去除鉻、銅、鐵、鉛、鎳及鋅等金屬，由於石灰與 SO_4^{2-} 、 F^- 結合，減少金屬錯鹽之形成，提升去除效率；當廢水中同時含有有機物時，會增加金屬之溶解度，使溶解性金屬濃度大於理論預測之濃度。

Peters 和 Ku [18] 兩人以分批式試驗，針對鋅、鎘、鎳等金屬，在不同 pH 值，反應時間，及不同錯合劑形式和濃度等情況，比較氫氧化物和硫化物沉降法的效果。結果指出金屬氫氧化物沉澱物易具有膠體 (colloidal) 和非結晶形 (amorphous) 的性質，使得產生的污泥體積龐大，同時錯合劑的存在嚴重的抑制金屬氫氧化物的沉降效果。一般而言，pH 值愈高，愈能增進核化速率 (nucleation rate) 和增進污泥顆粒的粒徑大小分佈。在沒有錯合劑存在的情況，氫氧化物沉澱法所能獲致之最小鋅和鎘殘餘濃度分別是 $<0.5\text{mg/l}$ 和 $<0.3\text{mg/l}$ ，而硫化物沉降法，能獲致更低的金屬殘餘濃度。

Patterson 等人 [11] 研究以碳酸鹽沉降法去除鋅、鎳、鎘與鉛等金屬。認為以碳酸鹽沉降法沉降鋅，鎳之效益 (benefit) 不比氫氧化物沉降法好，主要是操作 pH 值兩者大約相同

，同時碳酸鋅與碳酸鎳污泥不會比氫氧化鋅，氫氧化鎳污泥更密重，更易於過濾脫水。但是以碳酸鹽沉降法處理鎘與鉛，碳酸鹽沉降法所獲得之最小殘餘鎘濃度的 pH 值，較氫氧化物沉降法約小 2 個 pH 單位，同時碳酸鎘沉澱物的過濾性為氫氧化鎘沉澱物的兩倍。而碳酸鉛在 pH=7.5，總碳酸鹽濃度為 $10^{-1.1}$ moles/l 和在 pH=10，總碳酸鹽濃度為 $10^{-2.7}$ moles/l 時，其處理效果與氫氧化鉛在 pH=10.5 時相等，此外碳酸鉛系統所產生之污泥較氫氧化鉛污泥為密重，過濾性亦佳。表 5 所示，為 Patterson 等人研究所獲致之結論。

表 5 氫氧化物和碳酸鹽沉降法之處理效果[11]

金 屬	處 理 方 法	殘餘濃度, mg ⁻ /l	最佳 pH
鋅	氫氧化物	0.25	9.5
鎳	氫氧化物	0.30	11.0
鎘	氫氧化物	0.20	10.4
	碳酸鹽 ($10^{-2.7}$)	0.35	10.7
	碳酸鹽 ($10^{-1.2}$)	0.25	10.0
鉛	氫氧化物	0.60	10.5
	碳酸鹽 ($10^{-2.7}$)	0.60	10.1
	碳酸鹽 ($10^{-1.1}$)	1.00	7.5

Barber [19] 以碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 為沉降劑沉降重金屬發現，以碳酸氫鈉做沉降劑具有兩個優點，一是碳酸氫鈉能提供鹼度，而使得重金屬的沉降維持在最佳 pH 值，二是使廢水中具有緩衝能力，能中和過量之酸度。而且添加碳酸氫鈉操作簡單，費用適中，可適用於連續式處理系統。

Bhattacharyya 等人[20]以硫化鈉為沉降劑去除鎘、鋅、銅、鉛、砷與硒等金屬，不論是人工合成廢水或是實際廢水，在 pH>8.0 及添加0.6倍化學劑量之沉降劑時，沉降速率及分離效果最佳。鎘、鋅、銅等金屬的去除率大於99%，殘餘濃度在 0.05~0.1mg/l 範圍內。若以氫氧化物沉降法處理，其沉降速率及分離效果皆比硫化物沉降法差，即使 pH 值提升至 10.5 時，鋅、鎘與硒之去除效果仍是非常差，當 pH=8.5 時，鎘、鋅之殘餘濃度分別為 2 與 5mg/l，當 pH 提升至 10.5 時，鎘與鋅之殘餘濃度分別降低至 0.6 與 1.1mg/l。污泥的沉降速率與 pH 和硫化物加量有關，以氫氧化物和超量硫化物沉降，污泥沉降速度差，而添加 0.6 倍化學劑量之硫化物時，硫化物沉降速率為氫氧化物之兩倍。

Bhattacharyya 等人[21]研究發現，在 pH>4 以上，以 1.0X 化學劑量之硫化物沉降法，幾乎可完全去除 Zn，而 H_2S 氣體的產生幾乎沒有，因金屬硫化物的反應遠大於 H 與 S

間的反應。此外，以硫化物沉降法處理鎳時，在 $\text{pH} < 10$ 之開放系統，因氧的存在，使得Ni再溶解而形成 $\text{Ni}(\text{SOH})_2$ 和 NiSO ，影響其處理效果。至於 Cu、Cd、Pb、Zn 等金屬，在 $\text{pH} = 4 \sim 12$ 範圍內，硫化物沉降法可獲得金屬殘餘濃度小於 0.1mg/l 。

Peters 等人[22]研究指出，EDTA 對 ZnS 的沉降有抑制作用，但對 CuS 的去除則沒有影響，主要是因為 CuS 的溶解度積遠大於 Cu-EDTA 之穩定常數值，使得 CuS 的反應，在含有 EDTA 的廢水中為主要的反應，其它鉗合能力較弱的鉗合劑，例如 Citrate, gluconate and tartrate 等，不會影響金屬硫化物的形成，故在含有此類鉗合劑的廢水中，以硫化物沉澱法較氫氧化物沉澱法能更有效地去除重金屬。本文作者[23]亦曾獲得相同的結果。

綜合上述，一般而言以硫化物沉降法，可在較低的 pH 值範圍，達到相當高的重金屬去除效率，且其重金屬殘餘濃度，均較氫氧化物或碳酸鹽沉降法為低。此外，當廢水中有錯合劑或鉗合劑存在時，硫化物沉降法仍然相當有效。雖然，硫化物沉降法對重金屬的沉降效果最好，但是處理操作時，所需沉降劑藥費為最大，表 6 顯示， Na_2S 的藥劑費用約為石灰的十倍，故一般較大的廢水處理設施以石灰（每日使用量大於 $1/2$ 噸）為主要沉降劑；而小規模的廢水處理設施，則以苛性鈉為主；蘇打灰則使用在某些特殊情況，例如去除鎳與鎳，因其可產生較佳的化學反應[15]。此外，表 7 綜合比較前述各種化學沉降法的優，缺點。

表 6 重金屬化學沉降各種沉降劑成本費用[15]

沉 降 劑 種 類	理論需藥量, mg/l	成本費用, S/ton
生石灰, CaO	0.76	25
熟石灰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.00	25
苛性鈉, 50% NaOH	1.08	140
蘇打灰, Na_2CO_3	1.42	50
硫化鈉, Na_2S	—	250

六、結 論

根據本文的敘述，顯然地，不論是氫氧化物沉降法，碳酸鹽沉降法，或硫化物沉降法，各有其特點，故在選擇適當的電鍍廢水化學沉降處理法時，應依廢水的成份及處理目的，選擇適當的處理方法。例如，考慮到處理操作與費用時，小型的電鍍工廠因廢水量小，可選擇以苛性鈉為沉降劑的氫氧化物沉降法；但若考慮處理水質要求或廢水中含有其他螯合劑或錯合劑，重金屬去除困難時，硫化物沉降法應為適當的方法；此外，若考慮處理水 pH 值要求，則碳酸鹽沉降法將較氫氧化物沉降法理想，因其可在較低的 pH 值沉降重金屬，而節省中和處理水 pH 值所需費用。

表 7 綜合比較各種化學沉降法的優缺點

	氫氧化物沉降法	碳酸鹽沉降法	硫化物沉降法
優點	1.操作簡便。 2.沉降劑費用低。 3.自動控制 pH 值容易。	1.碳酸鹽沉降之最佳 pH 值比氫氧化物沉降之最佳 pH 值為低。 2.據報導金屬碳酸鹽污泥比氫氧化物污泥更密重，使污泥更易於沉降而固液分離。 3.碳酸鹽污泥之過濾性較氫氧化物污泥為佳。 4.添加碳酸氫鈉具有緩衝能力。	1.即使在低 pH 值，亦能獲致高程度的金屬去除率。 2.沉降劑之活性高，反應之停留時間短。 3.選擇性的金屬去除和回收是可行的。 4.金屬硫化物污泥在pH=5時，其金屬的溶出量較金屬氫氧化物污泥小三倍，使得最終處置安全，容易。 5.金屬硫化物污泥之濃縮和脫水性較金屬氫氧化物為佳。
缺點	1.若溶液之 pH 值改變，將使氫氧化物再度溶解。 2.無法去除六價鉻。 3.混合金屬廢水之去除效果不佳，因各金屬的最小溶解度分別發生在不同 pH 值。 4.錯合劑的存在會影響重金屬之去除效果。 5.氰化物干擾重金屬之去除。 6.氫氧化物污泥量大，而且污泥性質為凝膠性及非結晶體顆粒結構而難以脫水。 7.去除鎳，鋅及其它金屬離子之理想 pH 值大於10，若欲調整 pH 值符合放流水標準，增加處理費用及放流水總溶解固體物。 8.重金屬回收困難。	1.沉降劑費用較氫氧化物沉降法貴。 2.由於二氧化碳之釋出，可能產生泡沫問題。	1.需較高之化學劑藥費。 2.有 H₂S 逸出的可能。 3.反應槽需密閉及排氣設施。 4.溶解性硫化物沉降法污泥不易沉降。

不過，電鍍廢水因電鍍種類，電鍍藥液，電鍍設備不同，其廢水成份各廠不一，所含主要重金屬種類不同，此外，廢水經化學沉降處理後，所產生污泥的特性，及後續污泥處理與處置等問題，應一併考慮在選擇適當電鍍廢水化學沉降處理方法內。

七、參考文獻

1. U.S. EPA, "Development Document for Proposed Existing Source Pretreatment Standards for the Electroplating Point Source Category", EPA440/1-78-085, Feb. (1978).
2. 曾迪華等人, 「事業廢水單位污染量推估之研究——製革業、染整業、電鍍業、魚肉罐頭業」, 國立中央大學土木工程學研究所研究報告, 民國76年2月。
3. U.S. EPA, "Environmental Reegulations and Technology: The Electroplating Industry", Technology Transfer, EPA625/10-80-001, (1980).
4. Zievers, J. F., "Metal Finishing Wastes: Methods of Disposal," Plating, 57,56, (1970).
5. U. S. EPA, "Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry: Evaporators," Technology Transfer, EPA625/8-79-002, (1979).
6. U. S. EPA, "Environmental Pollution Control Alternatives: Economics of Wastewater Treatment Alternatives for the Electroplating Industry," Technology Transfer, EPA 625/5-79-016, (1979).
7. Cartwright, P. S., "Reverse Osmosis and Ultrafiltration in the Plating Shop," Plating and Surface Finishing, 4, 40, (1981).
8. U.S. EPA, "Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry: Ion Exchange," Technology Transfer, EPA 625/8-81-007, (1981).
9. "Pretreatment of Industrial Wastes, "Manual of Practice No. FD-3, WPCF, (1981).
10. Cherry, K. F., "Plating Waster Treatment", Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1982).
11. Patterson, J. W., et al, "Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutants", JWPCF, 49(12):2397-2410, (1977).
12. Peters, R. W. et al, "Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants", AIChE Symposium Series, vol. 81, No. 243, (1985).
13. U.S.EPA, "Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry: Sulfide Precipitation, "EPA625/8-80-003, (1980).
14. Dean, J. G. et al "Removing Heavy Metals from Waste-water", Environ. Sci. Technol., 6(60:518-522, (1972).
15. Lanouette, K. H., "Heavy Metals Removal," Chemical Eng., Oct. 17, (1977).

16. Lanouette, K. H., and Paulson, E. G., "Treatment of Heavy Metals in Wastewater," *Pollution Eng.*, Oct. (1976).
17. Bowers, A. F. et al, "Predicting the Performance of a Lime Neutralization Precipitation Process for the Treatment of Some Heavy Metal-Laden Industrial Waste waters," *Proc. 13th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, 13:51-62, (1981).
18. Peters, R. W. and Y. Ku, "Batch Precipitation Studies for Heavy Metal Removal by Sulfide Precipitation," Paper presented at the Summer National AIChE Meeting, Philadelphia, PA, Aug. 19-22, (1984).
19. Barber, N. R., "Sodium Bicarbonate Helps Metal Plant Meet Federal Standards," *Ind. Wastes*, 24(1):26,29, (1978).
20. Bhattacharyya, D. et al, "Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation" *Sep. Sci Technol.*, 14, (1979).
21. Bhattacharyya, D. et al, "Application of Sulfide Precipitation for the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters," *Proc. 2nd World Congress of Chem. Eng.* VI:548-554, (1981).
22. Peters, R. W., Y. Ku, and Bhattacharyya, D. "The Effect of Chelating Agents on the Removal of Heavy Metals by Sulfide Precipitation," *Proc. 16th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf.*, 16:289-317, (1984).
23. 曾迪華, 「化學沉澱池處理及再利用離子交換再生廢液之研究」, 中國土木水利工程學會第九屆廢水處理技術研討會論文集, 237-248, 民國73年9月。

以逆滲透法處理廢水 濃度極化現象及基本輸送模式之探討

李俊德* 李文智**

一、前言

逆滲透法 (Reverse Osmosis, 簡稱 RO) 屬於薄膜分離技術 (Membrane Separation Technology) 中之一種。臺灣地區水污染相當嚴重, 全國國民對於環境品質之要求日趨嚴格, 廢水經高級處理後, 回收清水及有用物質再將處理水排放, 為未來廢水處理之新趨勢。逆滲透法因具有處理效率高、操作方便、佔地小、操作費低及可回收廢水中有用物質等優點, 將在新時代廢水處理技術中佔一個重要角色。

本文主要在探討逆滲透膜表面濃度極化現象之成因及影響因子並描述逆滲透法處理廢水其水流基本之輸送模式, 希望能對往後國內以逆滲透法處理廢水技術之發展有所助益。

二、滲透壓 (Osmotic Pressure)⁽¹⁾

Van't Hoff 提出: 滲透壓 π 之大小隨溶液之濃度和溫度而改變, 即

$$\pi = \frac{n}{V_m} RT = C' RT \quad (1)$$

π : 滲透壓 (atm)

n : 溶質之莫耳數 (mole)

V_m : 溶液之莫耳體積 (ℓ)

R : 氣體常數 = 0.082 ℓ -atm/mole $^{\circ}$ K

T : 絕對溫度 $^{\circ}$ K

C' : 溶液之濃度 (mole/ ℓ)

從(1)式中可知, 滲透壓與溶液之濃度與溫度有關而與溶液性質無關。且(1)式只適合於稀薄溶液。若應用在較濃之溶液, 必須加一滲透壓係數 (Osmotic pressure Coefficient) ϕ_o 來修正。因此, Van't Hoff 公式改為:

*國立成功大學環境工程研究所教授兼所長

**逢甲大學環境科學系講師

$$\pi = \phi_c \frac{n}{V_m} RT = \phi_c C' RT \quad (2)$$

Robinson 和 Stokes (1959)，曾研究許多電解質之滲透壓係數 ϕ_c ，發現 ϕ_c 隨着溶質濃度之不同而異。對大多數電解質而言，其滲透壓係數皆小於 1，並且濃度 C' 愈高滲透壓係數愈小，因此在實際應用上，採用(1)式較(2)式保守，使得預測值高過實際值。

三、有效趨動壓力 (ΔP) 與滲透壓差 (Δ)

$$\Delta P = P - \Delta \pi \quad (3)$$

$$\Delta \pi = \pi(X_{s2}) - \pi(X_{s3}) \quad (4)$$

ΔP ：有效驅動壓力 (atm)

P ：操作壓力 (atm)

$\Delta \pi$ ：滲透壓差 (atm)

X_{s2} ：濃縮界面層溶液中溶質之莫耳分數

X_{s3} ：透過液中溶質之莫耳分數

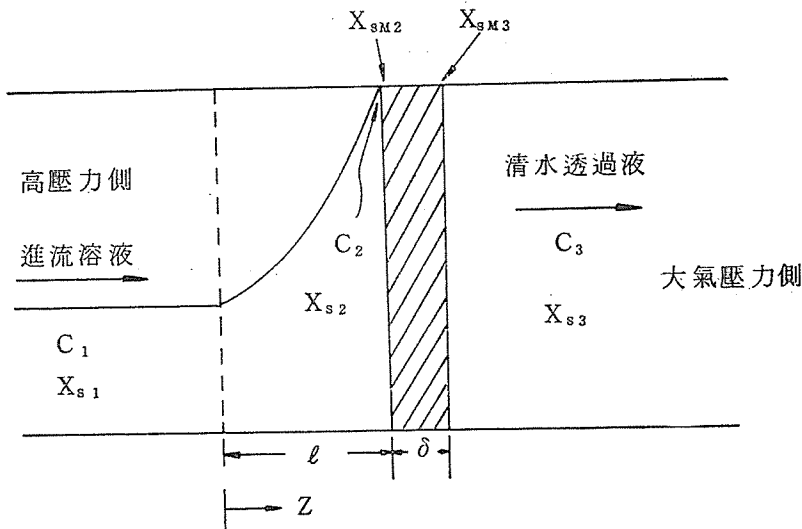


圖 1 逆滲透膜表面之濃度極化現象

C_1 ：進流溶液 (feed solution) 之莫耳密度 (mole/cm³)

C_2 ：濃縮界面層溶液 (boundary layer solution) 之莫耳密度 (mole/cm³)

C_3 ：清水透過液 (permeate solution) 之莫耳密度 (mole/cm³)

X_{s1} ：進流溶液中溶質之莫耳分數

Z ：從濃縮界面層之邊界起算向逆滲透膜之垂直距離 (cm)

l ：界面層溶液之厚度 (cm)

δ ：逆滲透膜之有效厚度 (cm)

四、濃度極化現象 (Concentration Polarization)⁽²⁾

其定義為逆滲透膜表面溶質濃度與進流溶液中溶質濃度之比值。也就是在穩定狀況下操作，由於溶質無法通過逆滲透膜，而聚集在逆滲透膜表面，使得邊界溶液 (boundary solution) 與進流溶液 (bulk feed solution) 間產生了濃度梯度 (concentration gradient)，這種濃度梯度稱為濃度之極化現象，如圖 1 所示。

濃度極化現象，將降低水流傳送之驅動壓力 ($P - \Delta\pi$)，減少清水透過率 (permeate flux)，同時，因膜表面之濃度升高，增加溶質穿過逆滲透膜之機會，使得透過液之水質變差，可見濃度極化現象對 RO 的操作有相當不利之影響。

Brian (1966) 提出在進流溶液的管道中任何點的極化現象可以(5)式表示⁽¹⁾：

$$\frac{J_w^0 C_{s2}}{C_{w2}} - D_{sw} \frac{dC_2}{dX} = \frac{D_{sm}}{K\delta} \Delta C \quad (5)$$

J_w^0 ：溶劑 (水) 之莫耳透過率 (mole/cm²·sec)

C_{s2} ：濃縮界面層溶液中溶質之莫耳密度 (mole/cm³)

C_{w2} ：濃縮界面層溶液中溶劑 (水) 之莫耳密度 (mole/cm³)

D_{sw} ：溶質在溶劑 (水) 中之擴散度 (cm²/sec)

X ：從進流溶液之管道起點，向逆滲透膜方向之垂直距離 (cm)

$D_{sw}/K\delta$ ：溶質傳送參數 (solute transport parameter)，(cm/sec)

ΔC ：逆滲透膜兩邊之莫耳密度差 (mole/cm³)

假如溶質完全無法通過逆滲透膜，則 $D_{sm}/K\delta = 0$ ，(5) 式可積分為：

$$\frac{C_{im}}{C_{ic,M}} = \exp \left[\frac{J_w^0 \delta}{C_{w2} D_{sw}} \right] \quad (6)$$

δ ：逆滲透膜之有效厚度 (cm)

C_{im} ：逆滲透膜表面 i 溶質之莫耳密度 (mole/cm³)

$C_{ic,M}$ ： i 溶質在濃縮溶液中之平均莫耳密度 (mole/cm³)

(6)式係Brian (1966) 以層流 (laminar flow) 在平行板及圓管中導出者。而紊流 (turbulent flow) 在渠道 (channels) 中可以下列(7)式表示：

$$\frac{C_{im}}{C_{ic,M}} = 1.333 \exp \left[\frac{(J_w^0 / \rho_1)}{0.75v} \left(\frac{2}{f} \right) S_c^{2/3} \right] \quad (7)$$

v ：溶液在渠道中之平均流速 (cm/sec)

f ：摩擦係數 (Fanning friction factor)

S_c ：士米德數 (Schmidt Number) $= \mu / \rho_1 \cdot D_{sw}$

ρ_1 ：液體之密度 (g/cm³)

(7)式代表整個渠道長度中平均極化現象之程度。而此數值大約比整個渠道長度之積分值少 14~20%；雖然如此，(7)式仍具有估算上之價值。

從(7)式中吾人可發現，濃度極化現象為平均清水透過率對溶液平均流速之比值、士米德

數 (Schmidt Number) 和摩擦係數 (friction factor) 之函數。因 $(J_w^0/\rho_1)/v$ 大約與清水回收比 (Clean water recovery) 成正比，因此，清水回收比較高時，濃度極化現象會更趨嚴重。而藉着增加水流之剪力以提高摩擦係數及增加紊流亂度均可幫助極化之溶質重新回到進流溶液 (bulk feed solution) 中。

(7)式中之士米德數 Sc 亦顯示濃度極化現象與溶質之擴散係數 D_{sw} 有關 (因 $Sc = \mu/\rho_1 D_{sw}$)。一般合成鹽類在逆滲透膜之擴散度相當低，而膠體物質 (Colloid) 之擴散度，通常只有鹽類之三分之一，因此，膠體物對逆滲透膜之阻塞會增加濃度之極化現象。

五、純水穿透常數 (pure water permeability constant) A

$$A = \frac{Q_p}{M_w \times S \times 3600 \times P} \quad (8)$$

A ：純水穿透常數 ($\text{mloe H}_2\text{O}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$)

Q_p ：純水之透過率 ($\text{g/hr} \cdot \text{s cm}^2$ of film area)

M_w ：水之分子量 (g/mole)

S ：逆滲透膜之有效面積 (cm^2)

Kimura-Sourirajan (1967)⁽³⁾ 分析結果顯示： Q_p 與操作壓力 P 成正比，其比例常數 A 稱為純水穿透常數。而溶液中水之透過率 (water flux through membrane) J_w 與有效驅動壓力 ΔP 成正比，其比例常數亦為 A ；而溶質之透過率 (solute flux through membrane) J_s 則與溶質在逆滲透膜孔隙中之擴散現象有關，為逆滲透膜兩側濃度差之函數。

六、溶劑 (水) 之透過率 J_w

$$J_w = A \Delta P = A \{P - [\pi(X_{s2}) - \pi(X_{s3})]\} \quad (9)$$

$$= A [P - \pi(X_{s2}) + \pi(X_{s3})] \quad (10)$$

J_w ：水之透過率 ($\text{mole}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)

當 RO 系統之操作壓力為 P ，其純水透過率 Q_p 、清水溶液之透過率 ($\text{g/hr} \cdot \text{per s cm}^2$ of area) PR 及濃度去除率 f 等數據均測出後，則 A 、 J_w 及 X_{s3} 皆可計算得到。而 X_{s2} 可從(10)式中計算得到。

七、溶質透過率 J_s

$$J_s = D_{sm} / \delta (C_{M2} X_{SM} - C_{M3} X_{SM3}) \quad (11)$$

D_{sm} ：溶質在逆滲透膜中之擴散度 (cm/sec)

δ ：逆滲透膜之有效厚度 (cm)

C_{M2} ：在逆滲透膜相中 (與 C_2 平衡時) 溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

C_{M3} ：在逆滲透膜相中 (與 C_3 平衡時) 溶質之莫耳密度 (mole/cm^3)

X_{SM2} : 與 X_{S2} 平衡時之 X_{SM} 值

X_{SM3} : 與 X_{S2} 平衡時之 X_{SM} 值

在(11)式右邊之任何一個變數都無法直接得到。而且， X_{SM2} 與 X_{SM3} 也只是一個假設而已，無法直接測定，因此，吾人必須應用 X_S 與 X_{SM} 單純之線性關係，將不可測定之 X_{SM} 轉換為可測定之 X_S 。

$$\text{令} \quad CX_S = KC_M X_{SM} \quad (12)$$

$$C_2 X_{S2} = KC_{M2} X_{SM2} \quad (13)$$

$$C_3 X_{S3} = KC_{M3} X_{SM3} \quad (14)$$

將(13)、(14)二式代入(11)式中，則(11)式可寫為

$$J_S(D_{SM}/K\delta)(C_2 X_{S2} - C_3 X_{S3}) \quad (15)$$

又因

$$X_{S3} = \frac{J_S}{J_S + J_W} \quad (16)$$

$$J_S = \left(\frac{X_{S3}}{1 - X_{S3}} \right) J_W \quad (17)$$

將(17)式代入(15)式後，(15)式可改寫為

$$J_W = (D_{SM}/K\delta) \left(\frac{1 - X_{S3}}{X_{S3}} \right) (C_2 X_{S2} - C_3 X_{S3}) \quad (18)$$

C_1 、 C_2 、 C_3 分別表示進流溶液、濃縮界面溶液及清水透過液中溶質之莫耳密度 (mole/cm³)。 $(D_{SM}/K\delta)$ 稱為溶質傳送係數 (solute transport parameter)，在任何操作壓力下， Q_P 、 PR 和 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 可計算得到。

$(D_{SM}/K\delta)$ 在溶質穿過逆滲透膜時，扮演質量傳送係數之角色，雖然，它由三個有關之參數所組成，在分析時可將其當作單一函數，其組成之三個參數中，任何一個大小並無必要測定。

八、在逆滲透膜高壓力側之質量傳送

溶液在界面層之質量傳送現象可引用薄膜理論說明，即溶質藉分子之擴散作用通過薄膜。因此，麥克斯威爾-史帝芬方程式 (Maxwell-Stefan equation)⁽⁴⁾可寫成下例(19)式：

$$J_S = X_S(J_S + J_W) - D_{SW} C_1 \frac{dX_S}{dZ} \quad (19)$$

將(16)式代入(19)式中，則(19)式可改寫為

$$\frac{dX_S}{dZ} - \frac{(J_S + J_W)}{C_1 D_{SW}} X_S = - \frac{(J_S + J_W)}{C_1 D_{SW}} X_{S3} \quad (20)$$

$$\text{當 } Z=0, X_S = X_{S1}; \text{ 當 } Z=\ell, X_S = X_{S2} \quad (21)$$

ℓ : 界面層溶液之厚度 (cm)

將(20)式積分並將(21)式之邊界條件代入，可得下式

$$X_{s2} = X_{s3} + (X_{s1} - X_{s3}) \exp \left[-\frac{(J_s + J_w)}{C_1} \frac{\ell}{D_{sw}} \right] \quad (22)$$

或

$$\ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] = -\frac{(J_s + J_w)}{C_1} \frac{\ell}{D_{sw}} \quad (23)$$

令逆滲透膜高壓力側的質量傳送係數為 k (cm/sec)

$$k = \frac{D_{sw}}{\ell} \quad (24)$$

將(16)、(17)及(24)式代入(23)式中，可得下式：

$$\ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] = -\frac{J_w}{kC_1(1 - X_{s3})} \quad (25)$$

或

$$J_w = kC_1(1 - X_{s3}) \ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] \quad (26)$$

而在一般應用時可假設整個操作系統之莫耳密度相同，即

$$C_1 = C_2 = C_3 = C \quad (27)$$

C ：操作系統中溶液之莫耳密度 (mole/cm³)

因此，(15)、(18)及(26)可改寫為

$$J_s = C(D_{SM}/K\delta)(X_{s2} - X_{s3}) \quad (28)$$

$$J_w = C \left[D_{SM}/K\delta \right] \frac{(1 - X_{s3})}{X_{s3}} (X_{s2} - X_{s3}) \quad (29)$$

$$= kC(1 - X_{s3}) \ell_n \left[\frac{X_{s2} - X_{s3}}{X_{s1} - X_{s3}} \right] \quad (30)$$

由以上各式可得到下面(31)、(32)二式：

$$\begin{aligned} f = \frac{m_1 - m_3}{m_1} &= 1 - \left(\frac{\frac{W_{s3}}{M_s} + \frac{1000}{W_{w3}}}{\frac{W_{s1}}{M_s} \times \frac{1000}{W_{w1}}} \right) = 1 - \left(\frac{N_{s3}}{N_{s1}} \right) \left(\frac{W_{w1}}{W_{w3}} \right) = 1 - \left(\frac{N_{s3}}{N_{s1}} \right) \left(\frac{\frac{W_{w1}}{M_w}}{\frac{W_{s3}}{M_w}} \right) \\ &= 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{N_{w1}}{N_{w3}} \right) = 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{\frac{N_{w1}}{N}}{\frac{N_{w3}}{N}} \right) = 1 - \left(\frac{X_{s3}}{X_{s1}} \right) \left(\frac{1 - X_{s1}}{1 - X_{s3}} \right) \\ &= 1 - \left(\frac{X_{s3}}{1 - X_{s3}} \right) \left(\frac{1 - X_{s1}}{X_{s1}} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

f ：溶質之去除率 (%)

m_1 ：進流溶液中溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)

m_3 ：清水透過液中溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)

M_s ：溶質之分子量 (g/mole)

W_{s3} ：清水透過液 (permeate solution) 中，溶質之重量 (g)。

W_{s1} ：進流溶液 (feed solution) 中，溶質之重量 (g)。

W_{w3} : 清水透過液中, 溶劑(水)之重量(g)。

W_{w1} : 進流溶液中, 溶劑(水)之重量(g)。

N_{s3} : 清水透過液中, 溶質之莫耳數。

N_{s1} : 進流溶液中, 溶質之莫耳數。

N : 操作系統中溶液之莫耳數(等於溶液中溶質之莫耳數加上溶劑之莫耳數)。

N_{w1} : 進流溶液中, 溶劑(水)之莫耳數。

N_{w3} : 清水透過液中, 溶劑(水)之莫耳數。

X_{s1} : 進流溶液中, 溶質之莫耳分數。

X_{s3} : 清水透過液中, 溶質之莫耳分數。

$$\begin{aligned}
 PR &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{W_{w3} + W_{s3}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{W_{s3}}{W_{w3} + W_{s3}}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{\frac{W_{w3} + W_{s3}}{W_{s3}}}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{W_{w3}}{W_{s3}}\right]}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{1000}{m_3 M_s}\right]}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{1000}{m_1 \cdot \frac{m_3}{m_1} M_s}\right]}\right\}} \\
 &= \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{1000}{m_1 \left(1 - 1 + \frac{m_3}{m_1}\right) M_s}\right]}\right\}} = \frac{J_w \cdot M_w \cdot S \cdot 3600}{\left\{1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{1000}{m_1 \left[1 - \left(\frac{m_1 - m_3}{m_1}\right)\right] M_s}\right]}\right\}} \\
 &= \frac{J_w \times M_w \times S \times 3600}{\left\{1 + \frac{1}{\left[1 + \frac{1000}{m_1 (1-f) M_s}\right]}\right\}} \quad (32)
 \end{aligned}$$

PR : 清水透過率 (g/hr·per $S \text{ cm}^2$ of area)。

W_{w3} : 清水透過液中, 溶劑(水)之重量(g)。

W_{s3} : 清水透過液中, 溶質之重量(g)。

J_w : 水之透過率 (mole/cm²·sec)。

M_w : 水之分子量 (g/mole)。

S : 逆滲透膜之有效面積 (cm²)。

m_3 : 清水透過液中, 溶質之重量莫耳濃度 (mole/1000g)。

M_s : 溶質之分子量 (g/mole)。

f : 溶質之去除率(%)。

九、在高去除率狀況下⁶

假設 RO 操作系統對溶質的去除率相當高

$$\text{則} \quad X_{s3} \leq X_{s1} \leq X_{s2} \quad (33)$$

因此，(10)、(28)和(30)式可分別改寫為下列(34)、(35)及(36)式：

$$J_w = A[P - \pi(X_{s2})] \quad (34)$$

$$J_s = CX_{s2} \left(\frac{D_{SM}}{K\delta} \right) \quad (35)$$

$$J_w = kC\ell_n \left[\frac{X_{s2}}{X_{s1}} \right] \quad (36)$$

$$\text{(36)式更可改寫為} \quad X_{s2} = X_{s1} \exp[J_w/kC] \quad (37)$$

假如 $[J_w/kC] \leq 0.2$ ，則(37)式之指數項可簡化為

$$X_{s2} = X_{s1} [1 + (J_w/kC)] \quad (38)$$

(38)式之最大可能誤差將小於 2 %。在紊流操作狀況下之 RO 系統，(38)式為一相當有用之概算公式。

假若 RO 操作系統的水流狀況為層流或層流至紊流之轉換段，則 k 值將減小， (J_w/kC) 值將大於 0.2，(38)式可改寫為

$$X_{s2} = X_{s1} \left[1 + (J_w/kC) + (J_w/kC)^2 \frac{1}{2!} + (J_w/kC)^3 \frac{1}{3!} \right] \quad (39)$$

(39)式之最大可能誤差， X_{s2}/X_{s1} 亦將小於 2 %。

在此吾人將滲透壓以線性關係表示

$$\pi(X_{s1}) = bCX_{s1} \quad (40-a)$$

$$\pi(X_{s2}) = bCX_{s2} \quad (40-b)$$

則(34)式可改寫為

$$J_w = A[P - bCX_{s2}] \quad (41)$$

b : (40-a)與(40-b)式中定義之滲透壓關係常數。

若操作系統之水流狀況為紊流，則將(38)式代入(41)式，(41)式可改寫為

$$J_w = \frac{A(P - bCX_{s1})}{(1 + bAX_{s1}/k)} \quad (42)$$

(42)式導出後再聯合(38)式，代入(28)式可得下式

$$J_s = (D_{SM}/K\delta) \left[CX_{s1} + \frac{AX_{s1}(P - bCX_{s1})}{k(1 + bAX_{s1}/k)} \right] \quad (43)$$

十、 $(D_{SM}/K\delta)$ 之求得

在高去除率狀況下，溶質之去除率 f

$$f = 1 - (m_3/m_1) \cong 1 - (X_{S3}/X_{S2}) \quad (44)$$

$$\frac{J_s}{J_w} = \frac{X_{S3}}{1 - X_{S3}} \approx X_{S3} \quad (45)$$

因此， $J_s = J_w \cdot X_{S3}$ (46)

而 $J_s = CX_{S2}(D_{SM}/K\delta)$ (47)

所以 $J_w \cdot X_{S3} = CX_{S2}(D_{SM}/K\delta)$ (48)

將(48)式與(44)式聯立後，去除率 f 可改寫為

$$f = 1 - \frac{X_{S3}}{X_{S2}} = 1 - \frac{C(D_{SM}/K\delta)}{J_w} \quad (49)$$

因此，當 J_w 與 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 之值可很快地得到。

十一、結 論

1. 水之透過率 (J_w) 與有效趨動壓力 (ΔP) 成正比，而 $\Delta P = \text{操作壓力}(P) - \text{滲透壓差}(\Delta\pi)$ ，在廢水水質狀況及逆滲透膜表面情況固定時，唯有提高操作壓力 (P) 才能增加水之透過率。
2. 逆滲透膜表面之濃度極化現象對 RO 系統之操作有不利之影響，一般設計時，可以安排進流溶液之水流方向與逆滲透膜表面平行，而藉着水流之剪力效應，幫助極化之溶質重新回到進流溶液中。
3. 溶質傳送係數 $(D_{SM}/K\delta)$ ，雖然，它由三個有關的參數所組成，但是，在分析時可將其當作單一函數，其組成之三個參數中，任何一個大小並無必要測定。下且，在任何操作壓力下，當純水透過率 Q_P ，清水透過率 PR 及溶質之去除率 f 測出後， $(D_{SM}/K\delta)$ 可計算得到。
4. 在高去除率狀況下，溶質之去除率 f 及水之透過率 J_w 得出後，可經由本文(49)式： $(1-f)J_w = C(D_{SM}/K\delta)$ 很快求出 $(D_{SM}/K\delta)$ 之值。
5. 廢水中之膠體物質 (Colloid) 之擴散度 (D_{sw})，通常只有鹽類之三分之一，因此，膠體物對逆滲透膜之阻塞會增加濃度之極化現象。爲了避免膠體物質阻礙 RO 系統之操作，可以在逆滲透膜單元之前加裝一預濾裝置，將膠體物質先行濾除。

參考文獻

1. Walter J. Weber "Physicochemical Process For Water Quality Control" Chepter 7, pp. 307-355, (1980)
2. Sourirajan S. and Agrawal J. P., "Reverse Osmosis" Ind & Eng. Chem. Vol. 61, NO. 11, pp. 62-89, (1969).
3. Kimura S., and Sourirajan S., "Analysis of Data in Reverse Osmosis with Porous Cellulose Acetate Membrane Used" AICHE Journal, Vol. 13, NO. 3, pp. 497-503, (1967)
4. Robert E. Treybal "Mass Transfer Operation" Second edition pp. 15-38, (1972)
5. Kamalesh K. Sirkar and Phoung T. Dang "Approximate Design Equations for Reverse Osmosis Desalination by Spiral-Wound Modules" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol. 21, pp. 517-527, (1982).

處理技術

以逆滲透法處理酸性電鍍廢水 ——各項操作變數之研究

李文智* 李俊德**

一、前言

臺灣地區大小電鍍工廠林立⁽¹⁾，其電鍍過程中所排放之廢水主要含酸、鹼、有毒之重金屬（如鎘、鉻、銅、鋅、鎳等）及劇毒之氰化物，不僅破壞水域環境，且將危及國民健康。

現存國內許多電鍍工廠所設置之處理設備，其處理方法仍以傳統處理法⁽¹⁾——即鉻還原法、氰化物氧化法及化學沉降法為主。上述處理法必須加入大量之化學藥品，產生之污泥含有重金屬，因其具有毒性，大大地增加污泥處理之困擾。這些重金屬污泥多為氫氧化物，若以掩埋處置，遇酸性水則重金屬立即溶出而造成二次污染。因具有上述缺點，電鍍廢水傳統式處理法，有待進一步研究其他方法予以取代。

以逆滲透法（Reverse Osmosis, 簡稱 RO）處理電鍍廢水有四項優點：（一）減少電鍍過程之用水量，回收有用之重金屬物質，並減少重金屬之污染。（二）所需人工費用甚少。（三）所需空間較少。（四）去除率高。

本研究按下列影響逆滲透膜功能之因素進行試驗：

1. 探討進流溶液 pH 值對 RO 處理效率之影響。
2. 探討不同操作壓力之影響。
3. 探討不同進流溶液濃度之影響。
4. 探討不同材質之逆滲透膜對處理效率之影響。

二、實驗設備及方法

（一）實驗設備

本研究主要之設備為一套日本 Moritani 公司出品之 RO 處理系統，其主要單元、各式儀表及水閥開關，如圖2-1所示。逆滲透膜單元（RO Module）三組，各組之材質、尺寸和操作條件見表 2-1。

* 逢甲大學環境科學系講師

** 國立成功大學環境工程研究所教授兼所長

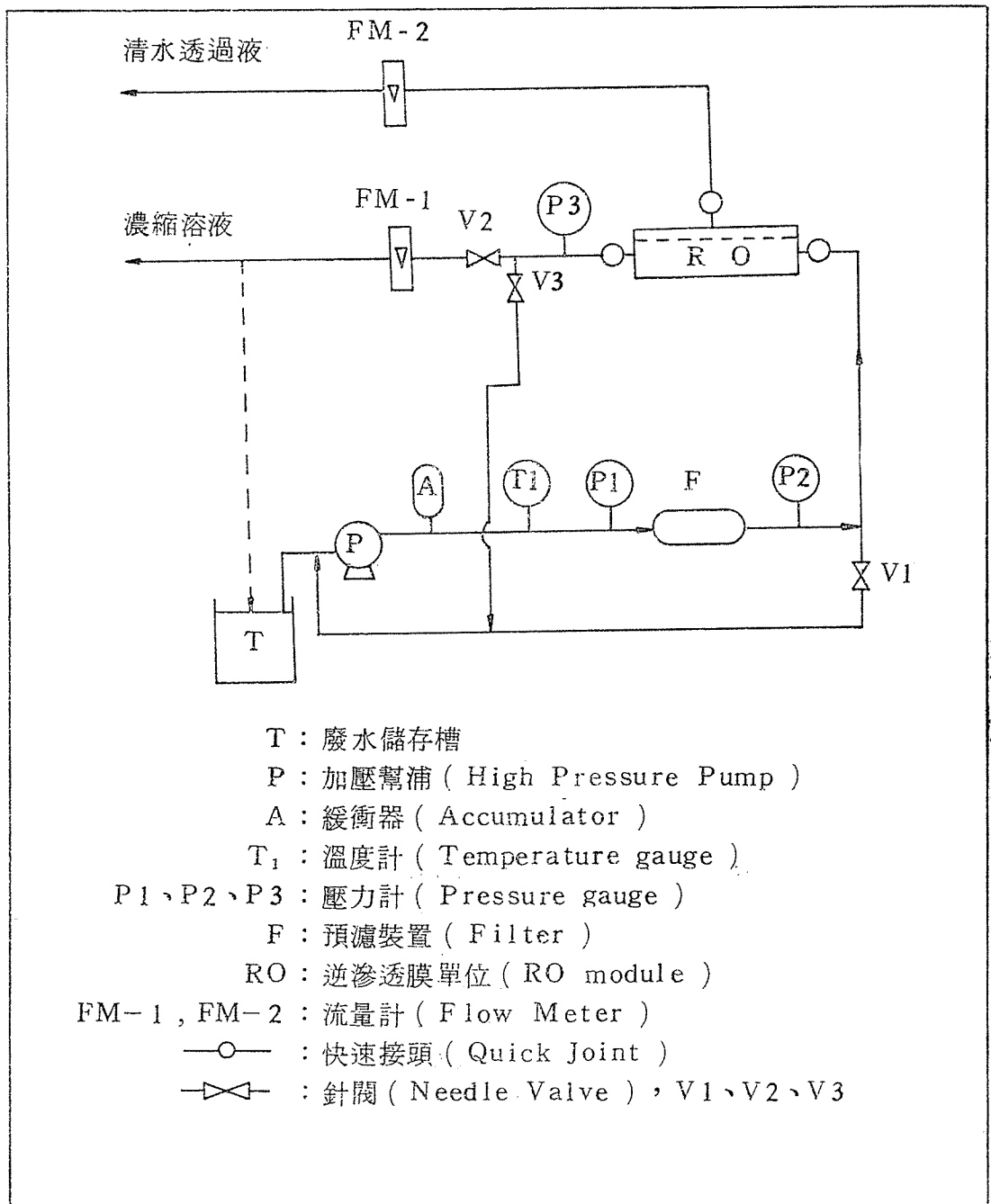


圖 2-1 RO 處理系統流程圖

表 2-1 逆滲透膜之材質、尺寸及操作條件

編 號	SW-30-2514	BW-30-2514	SW-60-PAT
操作條件			
尺寸 (mm)	57.2直徑×380長	57.2直徑×380長	45直徑×380長
有效面積 (m ²)	0.58	0.58	0.30
型 式	螺旋捲式	螺旋捲式	螺旋捲式
材 質	聚醯胺類	聚醯胺類	聚醯胺類
最大操作壓力 (psig)	900	600	1000
最高操作溫度 (°C)	50	50	40
最大進流率 (ℓ/hr)	1360	1360	180
最小進流率 (ℓ/hr)	340	340	60
pH值範圍	3~11	3~11	1~12
Cl ₂ 容忍度 (mg/ℓ)	0.1	0.1	0
M.W Cut Off	<500	<500	<500
進流水濁度	<1 NTU	<1 NTU	<1 NTU

(二) 廢水來源與水質

為先期瞭解 RO 系統之操作特性，均以人工合成電鍍廢水進行各操作變數之實驗。本研究共計探討鍍銅、鍍鉻和鍍鎳三種人工合成電鍍廢水，其配方如下⁽²⁾⁽³⁾：

1. 鍍銅廢水：CuSO₄·5H₂O 235(g/ℓ)
H₂SO₄ 40(g/ℓ)
2. 鍍鉻廢水：CrO₃ 398(g/ℓ)
H₂SO₄ 4(g/ℓ)
3. 鍍鎳廢水：CdSO₄ 208(g/ℓ)
H₃BO₃ 30(g/ℓ)
NaCl 6(g/ℓ)

(三) 實驗時之水流流程

本實驗之清水透過液 (Permeate Solution) 與濃縮液 (Concentrate Solution) 均分別排掉，並不迴流至廢水儲存槽。

(四) 實驗之控制因素

1. pH 值

pH 值會影響膜之水解作用和膜對溶質及水分子選擇能力之差異，且可能改變溶質在水中之存在形成。本研究為探討不同 pH 值在 RO 系統中對重金屬去除率之影響，均將進流溶液重金屬濃度控制於 50mg/ℓ。以表 2-1 中之三種逆滲透膜進行試驗，各種不同人工合成電鍍廢水之 pH 試驗範圍如表 2-2 所示。

表 2-2 pH 對重金屬去除率影響之實驗條件

廢水種類	逆滲透膜種類	操作壓力 (psig)	pH 值
鍍銅廢水	SW-30-2514	300,500,700	3.5,4.5,5.5,6.2
	BW-30-2514	300,500	
	SW-60-PAT	400,600,800	
鍍鉻廢水	SW-30-2514	300,500,700	3.5,4.5,5.5,6.5,7.5
	BW-30-2514	300,500	
	SW-60-PAT	400,600,800	
鍍鎳廢水	SW-30-2514	300,500,700	3.5,4.5,5.5,6.5
	BW-30-2514	300,500	
	SW-60-PAT	400,600,800	

2.操作壓力

本研究為瞭解操作壓力對重金屬去除率和清水透過率之影響均將 pH 值控制於 5.0，於不同重金屬濃度下，依薄膜之特性改變不同之操作壓力，如表 2-3 所示。

表 2-3 RO 系統之操作條件

廢水種類	逆滲透膜種類	操作壓力 (psig)	重金屬濃度 (mg/ℓ)
鍍銅廢水	SW-30-2514	300,400,500,600,700,800	5,20,50,100,200,300
	BW-30-2514	300,400,500,570	
	SW-60-PAT	400,500,600,700,800	
鍍鉻廢水	SW-30-2514	300,400,500,600,700	5,20,50,100,200,350
	BW-30-2514	300,400,500,570	
	SW-60-PAT	400,500,600,700,800	
鍍鎳廢水	SW-30-2514	300,400,500,600,700	5,20,50,100
	BW-30-2514	300,400,500,570	
	SW-60-PAT	400,500,600,700,800	

3.進流溶液之重金屬濃度

改變進流溶液重金屬之濃度以瞭解其對 RO 系統操作之影響，分高、低兩種濃度進行試驗：

(1)低濃度：其濃度變化之範圍如表 2-3 所示，換言之，將表 2-3 之所有試驗做完後可獲得操作壓力影響之結果，亦可瞭解該濃度範圍內各種不同進流濃度下清水透過液中殘留重金屬濃度之大小。

(2)高濃度：為連續濃縮減容研究之準備試驗。所有pH值均控制於4.0，操作壓力 400 psig，分成四種濃度（1,000、4,000、7,000、10,000 mg/ℓ）探討不同進流濃度對重金屬去除及清水透過率之影響。採用去除率較佳之 SW-30-2514 和 BW-30-2514 等兩種逆滲透膜進行試驗。

4. 清水回收比

一般 RO 系統設備固定後，其所能改變之清水回收比範圍非常有限。本實驗之 RO 系統其清水回收比介於10%~15%之間。實驗進行時，為了充分利用 RO 系統之操作功能，將系統中針閥 V3 予以關閉，僅以 V1 與 V2 調節操作壓力之大小，操作壓力增大時清水回收比亦隨之增加。

5. 逆滲透膜之種類

逆滲透膜之種類不同，對各離子之選擇性、親水性亦不一樣，本實驗所使用之逆滲透膜，計有編號 SW-30-2514、BW-30-2514 及 SW-60-PAT 三種，其有關資料詳列於表 2-1、表2-2及表2-3。

6. 操作時間

各操作變數試驗時，每個試程之操作時間約須一小時左右，期使得所有試驗之清水透過液水質達到穩定狀態。

7. 溫度

T. S. Govindan (1966) ⁽⁴⁾認為：在稀薄溶液中溫度對溶質之去除率並無影響。本實驗 RO系統之水溫，從廢水儲存槽至逆滲透膜單元，隨著操作壓力之不同約上昇 1~2°C。本研究之所有試驗，經逆滲透膜單元之水溫介於 27°C~32°C 之間。

8. 廢水成分及溶質分子量大

水中溶質之成分不同時，即使相同之逆滲透膜其選擇性亦不一樣。而且，分子量截留數 (Molecular Weight Cut Off) 係各製造商用來判斷逆滲透膜去除水中溶質特性之指標，表示溶質之分子量在某一大小以上可被去除。本研究採用之電鍍廢水種類有三，即鍍銅、鍍鉻及鍍鎳廢水，其主要成分如(二)廢水來源及水質所示，實驗結果可以了解銅、鉻、鎳等三種重金屬以 RO 系統處理之去除效果。

三、RO 系統處理效率之表示法

(一) 重金屬去除率 F_M (%)

$$F_M (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} ; \quad \begin{array}{l} C_f : \text{進流溶液重金屬之濃度 (mg/ℓ)} \\ C_p : \text{清水透過液重金屬之濃度 (mg/ℓ)} \end{array}$$

(二) 清水透過率 P_r (ℓ/m²·hr)

P_r 為每單位時間 (hr)、每單位逆滲透膜面積 (m²) 下通過逆滲透膜之清水透過液體積

(b)。

(三) 清水回收比 r (%)

$$r(\%) = \frac{q_p}{q_p + q_c} ; \quad q_p : \text{清水透過液之流量 } (\ell/\text{min})$$

$$q_c : \text{濃縮溶液之流量 } (\ell/\text{min})$$

四、實驗結果與討論

(一) pH 值之影響

1. 鍍銅廢水

pH 值之實驗範圍原定在 3.5~7.5 之間，不料當 pH 值調至 6.5，卻使 RO 系統之預濾裝置（濾心）很快地阻塞，必須立即更換才能繼續操作。濾心取出後，見其表面和內部孔隙內附有許多淺藍色之泥狀物，推斷其為硫酸銅和氫氧化銅之混合物。因此，將實驗之最高 pH 值降為 6.2，以 3.5、4.5、5.5 和 6.2 四種 pH 值進行試驗，其結果如圖 4-1 所示。

在圖 4-1 中，當 pH 值介於 3.5~5.5，pH 值升高時，清水透過液之 Cu 濃度亦隨著增加；亦即 Cu 之去除率隨 pH 值增加而減少。B. A. Winfield (1977)⁽⁵⁾ 所作之實驗與上述結果相似。當進流溶液 pH 降低時， H^+ 離子濃度增加，因 H^+ 化學勢能 (chemical potential) 增大之原故，使得 H^+ 藉著擴散作用穿過逆滲透膜之機率大大地提高。由於逆滲透膜中 H^+ 正電荷之作用，將增加與 H^+ 離子配對之負電荷離子通過逆滲透膜之機會，但卻減少清水透過液中正電荷金屬離子之濃度，此種現象稱為多納排斥理論 (Donnan exclusion theory)⁽⁶⁾。 Cu^{+2} 為正電荷離子，其清水透過液 Cu 濃度隨 pH 降低而減少之現象與多納排斥理論吻合。

當 pH 值從 5.5 升高至 6.2，清水透過液之 Cu 濃度大幅下降，可知 pH 值 6.2 時，有部份之 Cu^{+2} 離子轉變為 $Cu(OH)_2$ 之不溶性膠羽物質。當其通過濾心時，因篩除作用，使得進入逆滲透膜單元之 Cu 濃度大幅降低，妨礙其穿過薄膜而使殘留於清水透過液之 Cu 濃度減少。取出濾心後見其上附有不溶性之 $Cu(OH)_2$ 。金屬離子形成不溶性膠羽被篩除之現象，降低了逆滲透膜對溶解狀鹽類選擇性 (Selectivity) 之功能，因此，廢水 pH 提高，降低 Cu^{+2} 之溶解度，使得 RO 系統對 Cu^{+2} 離子去除率提高之現象，非吾人樂意見到之事。

進流溶液之 pH 值降低時，其 H^+ 透過薄膜之機會增大，因此清水透過液之 pH 值亦會降低如圖 4-2 所示，當進流溶液之 pH 從 6.2 降至 3.5 時，其清水透過液之 pH 亦從 5.5 降至 4.7，以 300、500 及 700 psig 三種不同操作壓力所作實驗其結果相同。操作壓力不同其清水透過液中 H^+ 之濃度雖會改變但因改變量甚微，pH 測定計根本無法分辨 H^+ 離子濃度之明顯差異，因此看不出操作壓力對清水透過液 pH 值有何影響。

鍍銅廢水另以 BW-30-2514 和 SW-60-PAT 兩種逆滲透膜試驗，其結果與圖 4-1 之現象相似，因此不再重覆說明。

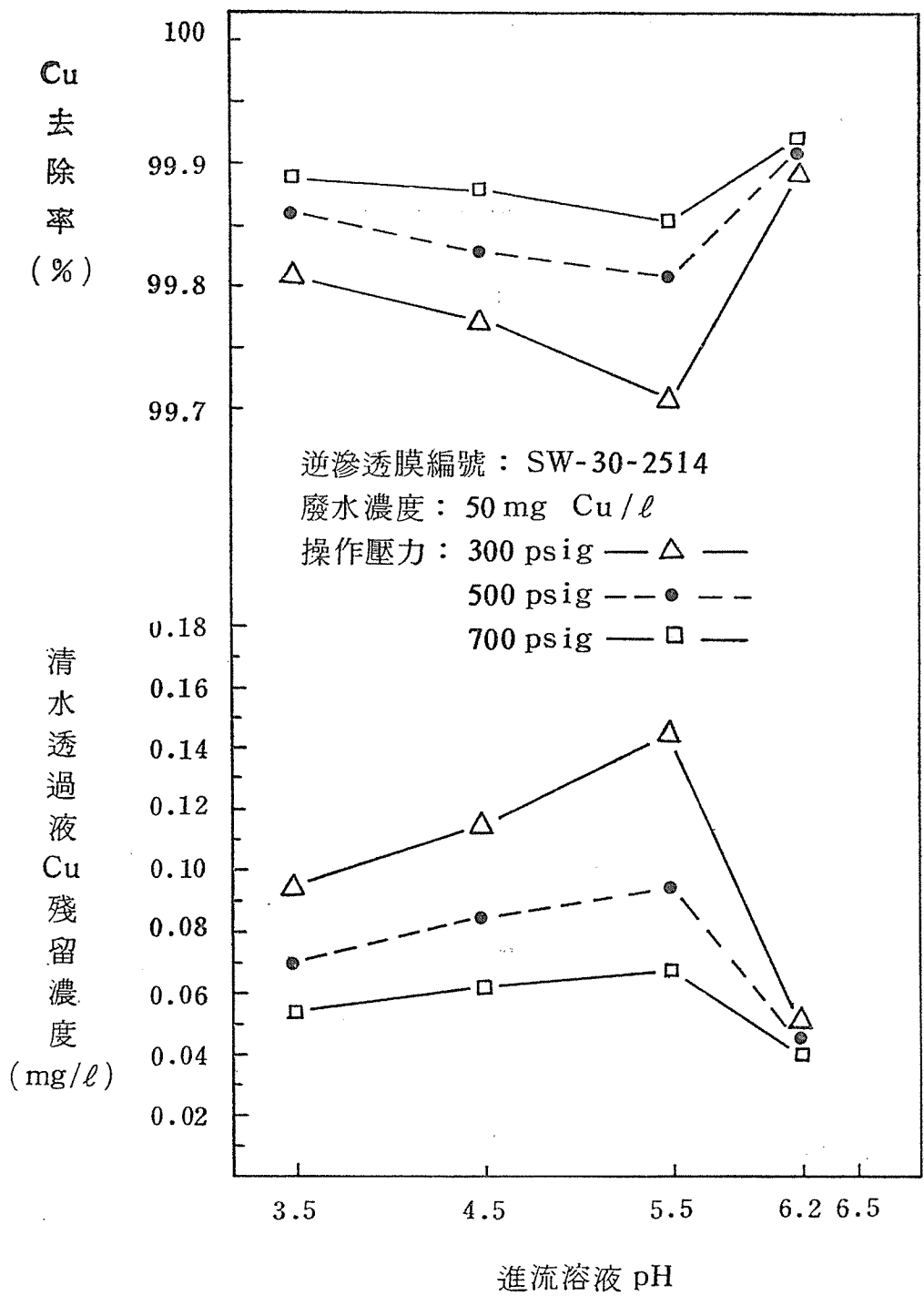


圖4-1 進流溶液 pH 值對 Cu 去除率及清水透過液 Cu 殘留濃度之影響

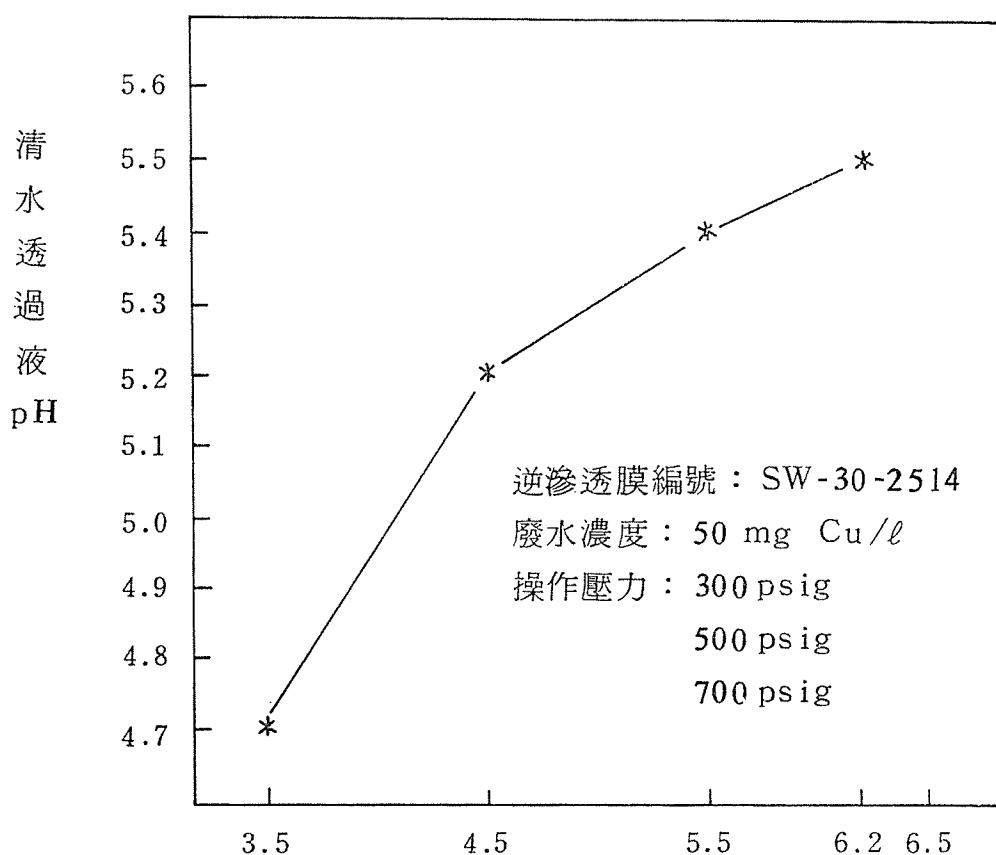


圖 4-2 進流溶液 pH 值對清水透過液 pH 之影響

2. 鍍鉻廢水

此廢水以 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 及 7.5 等五種 pH 值進行試驗。以 SW-60-PAT 之逆滲透膜為例，見圖 4-3 所示，透過液中 Cr 濃度隨 pH 值增加而減少。H. Cohen⁽⁷⁾以鉻酸所作實驗與上述結果相同。因 pH 值增加，鉻酸在水中之溶解度減少，使得溶質對薄膜之擴散能力變差，因而提高去除率。此亦可引用多納排斥理論加以解釋。本實驗鍍鉻廢水中 Cr 之來源為 CrO_3 ，其在水溶液中會形成 H_2CrO_4 和 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 兩種化合物⁽⁸⁾，不論是 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，Cr 皆存在於帶負電荷之原子團中，因此，本實驗結果符合多納排斥理論。

另兩種逆滲透膜之試驗，其結果與上述 SW-60-PAT 之現象類似，不再贅述。

3. 鍍銅廢水

仍以相同之三種逆滲透膜進行試驗，試驗之 pH 有 3.5, 4.5, 5.5 及 6.5 等四種。將 BW-30-2514 逆滲透膜之試驗結果繪成圖 4-4，其現象與鍍銅廢水近似，解釋之理論亦同，故不再覆述。

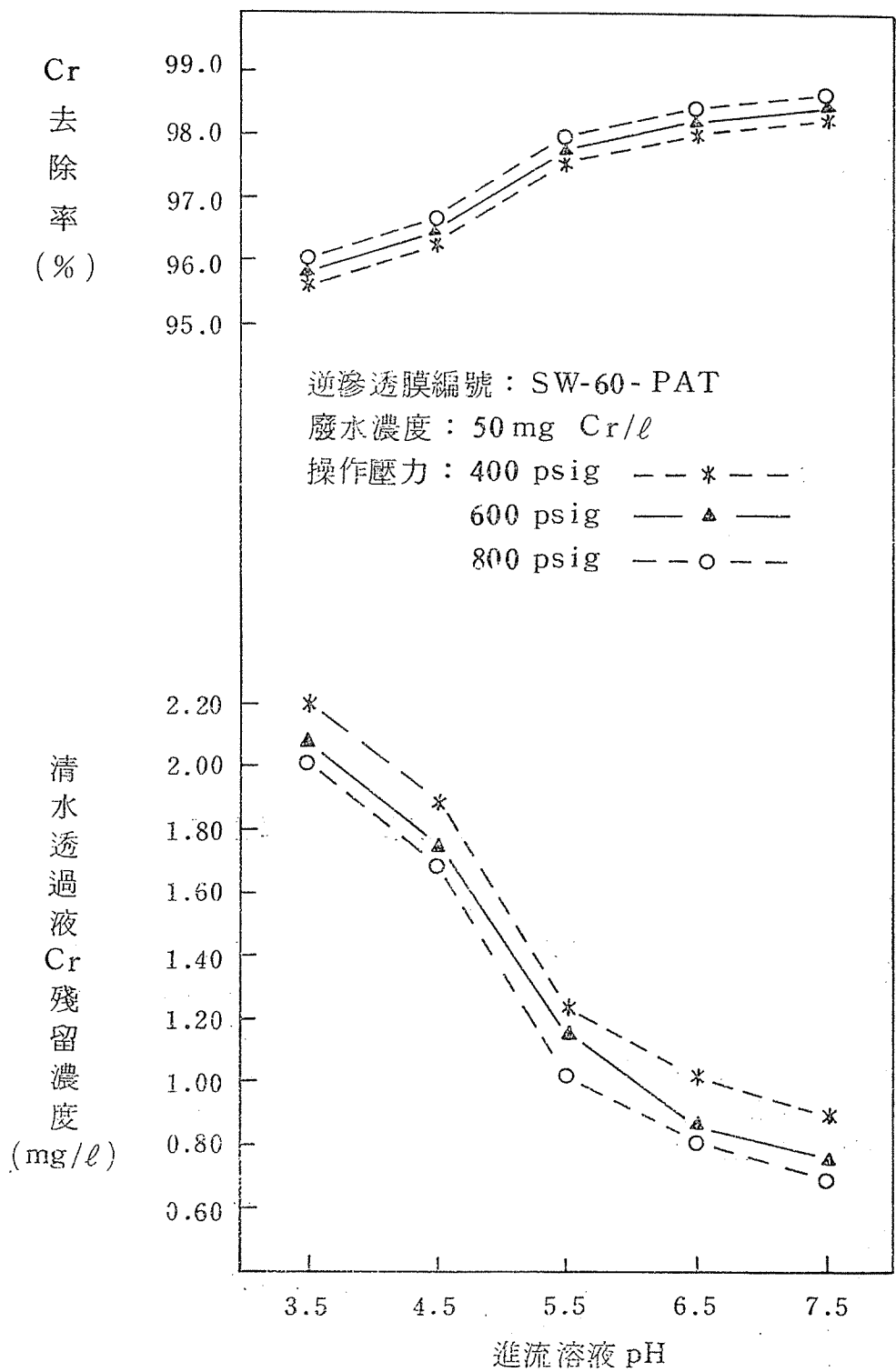


圖 4-3 進流溶液 pH 對 Cr 去除率及清水透過液 Cr 殘留濃度之影響

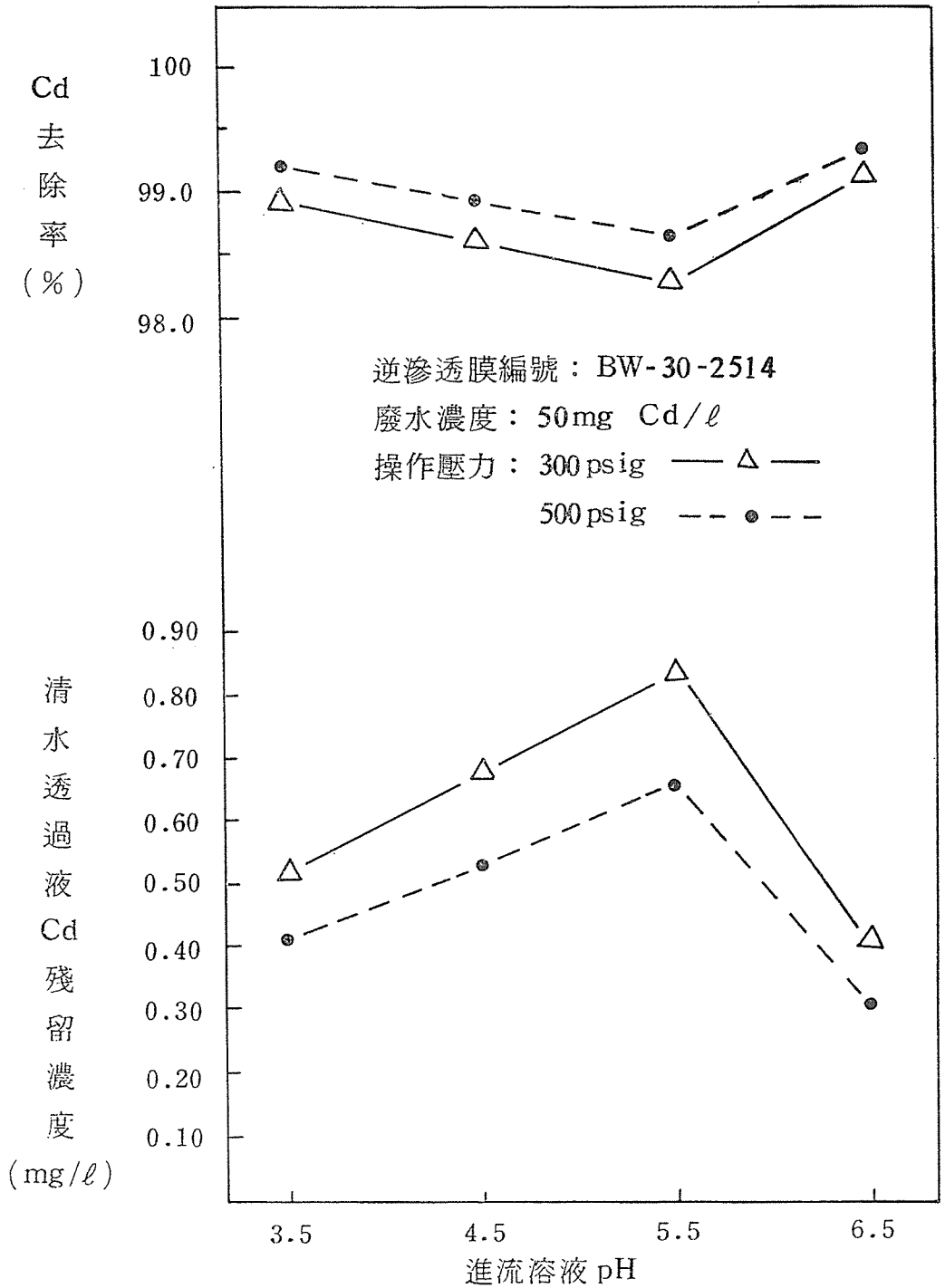


圖 4-4 進流溶液 pH 對 Cd 去除率及清水透過液 Cd 殘留濃度之影響

(二)操作壓力之影響

1.操作壓力對清透過率之影響

若 RO 系統之有效驅動壓力 (atm) 爲 ΔP ，操作壓力 (atm) 爲 P ，滲透壓差 (atm) 爲 $\Delta\pi$ ，則三者之關係如下：

$$\Delta P = P - \Delta\pi \quad (4-1)$$

由 (4-1) 式可知，在滲透壓差 $\Delta\pi$ 固定時，操作壓力 P 增加，有效驅動壓力 ΔP 亦隨之增加，而水之透過率 J_w 與 ΔP 之關係如下：

$$J_w = A \Delta P \quad (4-2)$$

J_w ：水之透過率 (mole/cm²·sec)

A ：純水穿通常數 (mole H₂O/cm²·sec·atm)

由 (4-2) 式可知，水之透過率 J_w 與 ΔP 成正比，因此，操作壓力 P 增加，清水透過率會有明顯地增加，本實驗之結果與此推論符合。以三種不同之逆滲透膜處理鍍銅、鍍鉻、鍍鎳三種廢水之結果如圖 4-5、4-6 和 4-7 所示，隨著操作壓力之增加其清水透過率顯著地增加。以圖 4-6 為例，當進流溶液 Cr 濃度 200 mg/ℓ，操作壓力從 300 psig 提高至 700 psig，清水透過率亦從 42.3 ℓ/m²·hr 增加至 86.5 ℓ/m²·hr，增加率爲 104.5%。

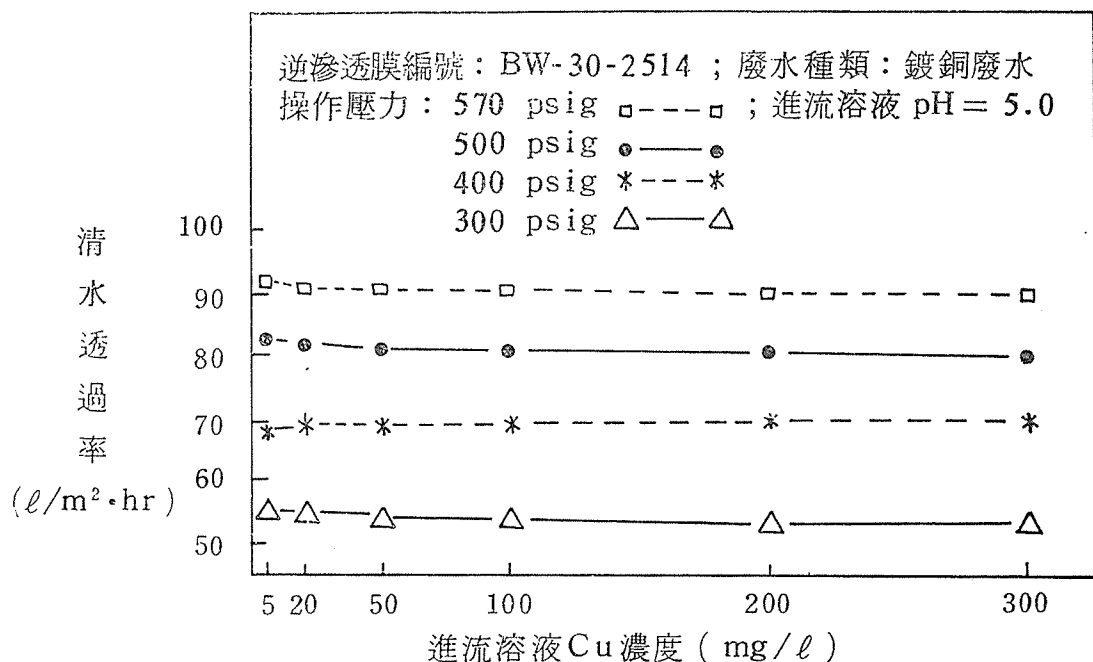


圖 4-5 進流溶液 Cu 濃度與清水透過率之關係

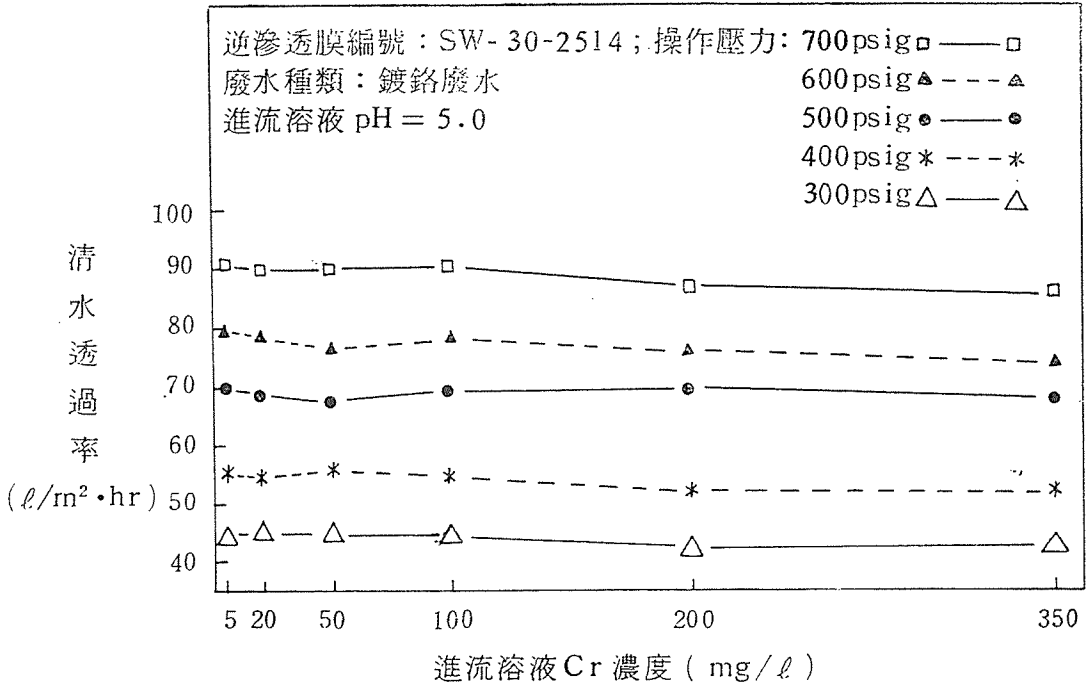


圖 4-6 進流溶液 Cr 濃度與清水透過率之關係

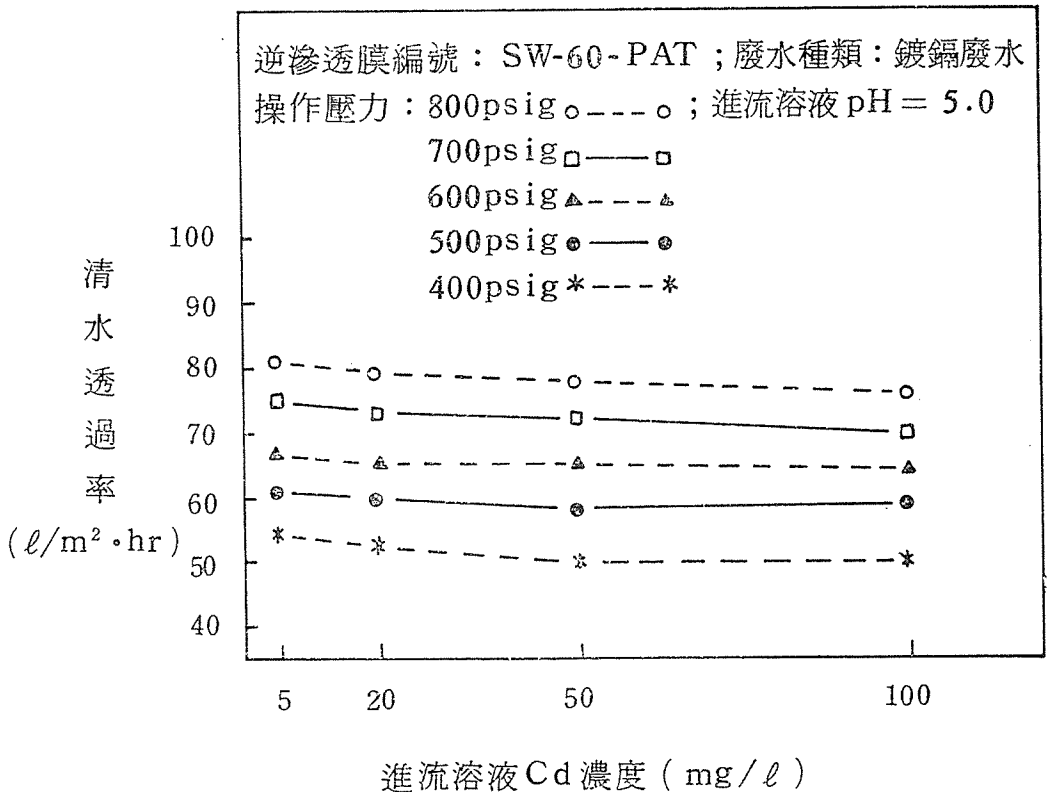


圖 4-7 進流溶液 Cd 濃度與清水透過率之關係

2. 操作壓力對重金屬去除率之影響

Souriragan (1967) ⁽⁸⁾曾導出下式：

$$\text{去除率}(f) = \frac{aP}{bP+1} \quad (4-3)$$

由上式可知，系統之操作壓力 P 增加， $\frac{aP}{bP+1}$ 項之分子與分母大小會愈來愈接近，亦即去除率愈來愈高。

本實驗之結果可由圖 4-8、4-9、4-10 中看出，操作壓力愈高，清水透過液中重金屬濃度愈低，去除效果愈佳。由逆滲透膜之擴散模式⁽⁹⁾可知，溶質對薄膜之擴散速度要比水慢許多。同時薄膜中充滿鍵結水後，大大降低孔隙產生之機會，更阻止溶質之擴散，此現象當操作壓力增加時更加明顯。

操作壓力增加，通過逆滲透膜之水分子數目增加。膜中鍵結水以排成一線 (alignment) 方式沿著氫鍵之一端移動至另一端時，佔滿膜中孔隙之現象更為顯著，使得溶質更難通過薄膜之障礙。縱使少部份之溶質能殘留於清水透過液中，因水分子大量增加，產生稀釋作用而使得溶質之濃度減少。

(三) 進流溶液重金屬濃度之影響

1. 進流溶液重金屬濃度對清水透過率之影響

當 RO 系統對溶質具有高去除率時，水之透過率 J_w 與進流溶液之滲透壓 $\pi(X_{s2})$ 之關係如下⁽⁹⁾：

$$J_w = A[P - \pi(X_{s2})] \quad (4-4)$$

$\pi(X_{s2})$ ：RO 系統操作時，濃縮界面層溶液中溶質之莫耳分數為 X_{s2} 時，所引起之滲透壓。

而 Van't Hoff 方程式如下：

$$\pi = C'RT \quad (4-5)$$

C' ：進流溶液中溶質之濃度 (mole/l)

R ：氣體常數 = $0.0820 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mole} \cdot ^\circ\text{K}$

由 (4-5) 式知：滲透壓與進流溶液中溶質之濃度成正比，因此，進流溶液之溶質濃度愈大，其清水透過率愈小。本項實驗分兩種濃度進行，如本文二、(四) 3. 進流溶液之重金屬濃度所示。

(1) 低濃度

如圖 4-5、4-6、4-7 所示，進流溶液濃度增加，清水透過率會有稍許減少，但其減少量並不顯著。由此可知，在該濃度範圍內，逆滲透膜表面之濃度極化現象並不明顯，溶液之滲透壓 $\pi(X_{s2})$ 與操作壓力 P 比較之下顯得微不足道，因此，對清水透過率幾乎不產生影響。

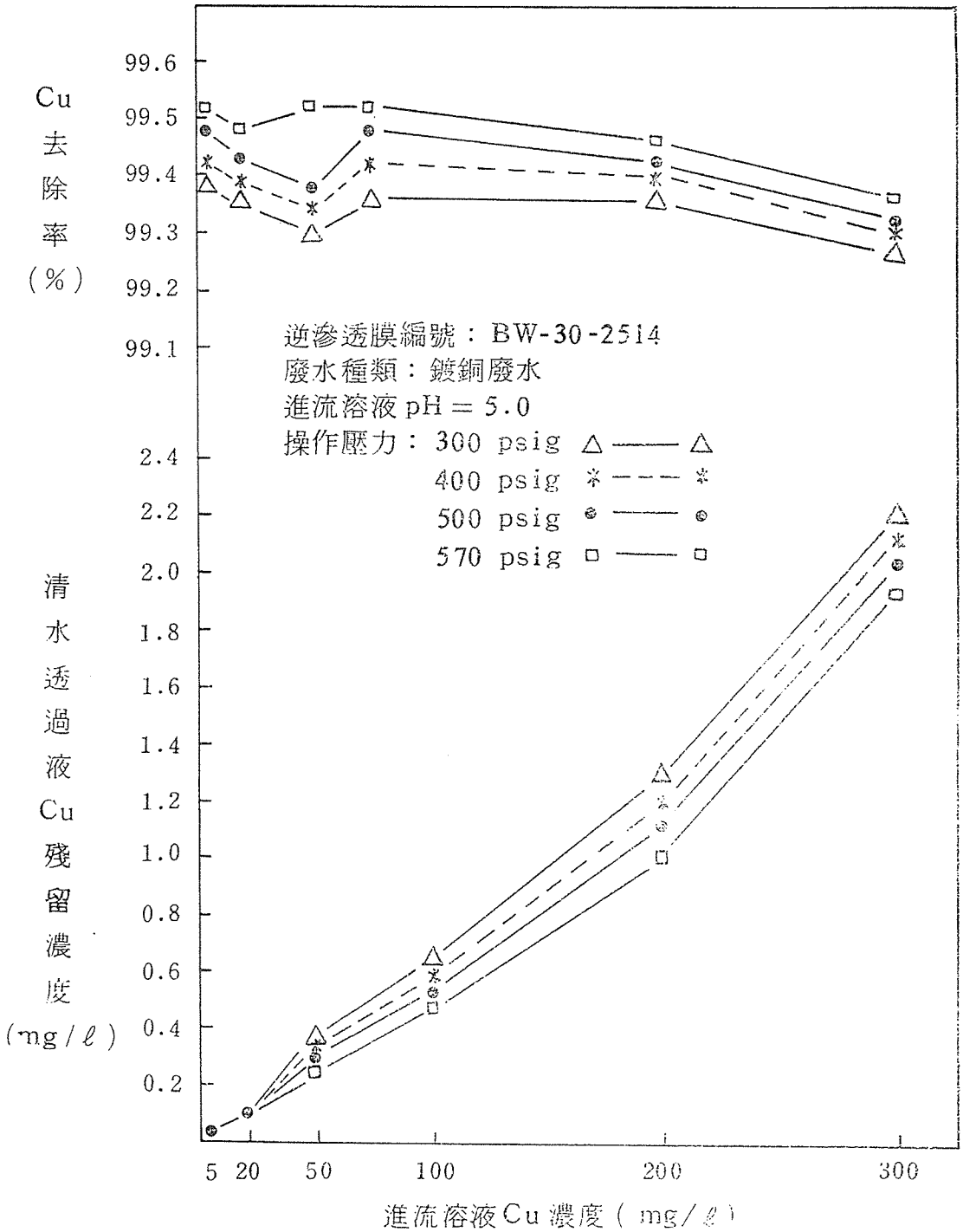


圖 4-8 進流溶液 Cu 濃度對 Cu 去除率及清水透過液 Cu 殘留濃度之影響

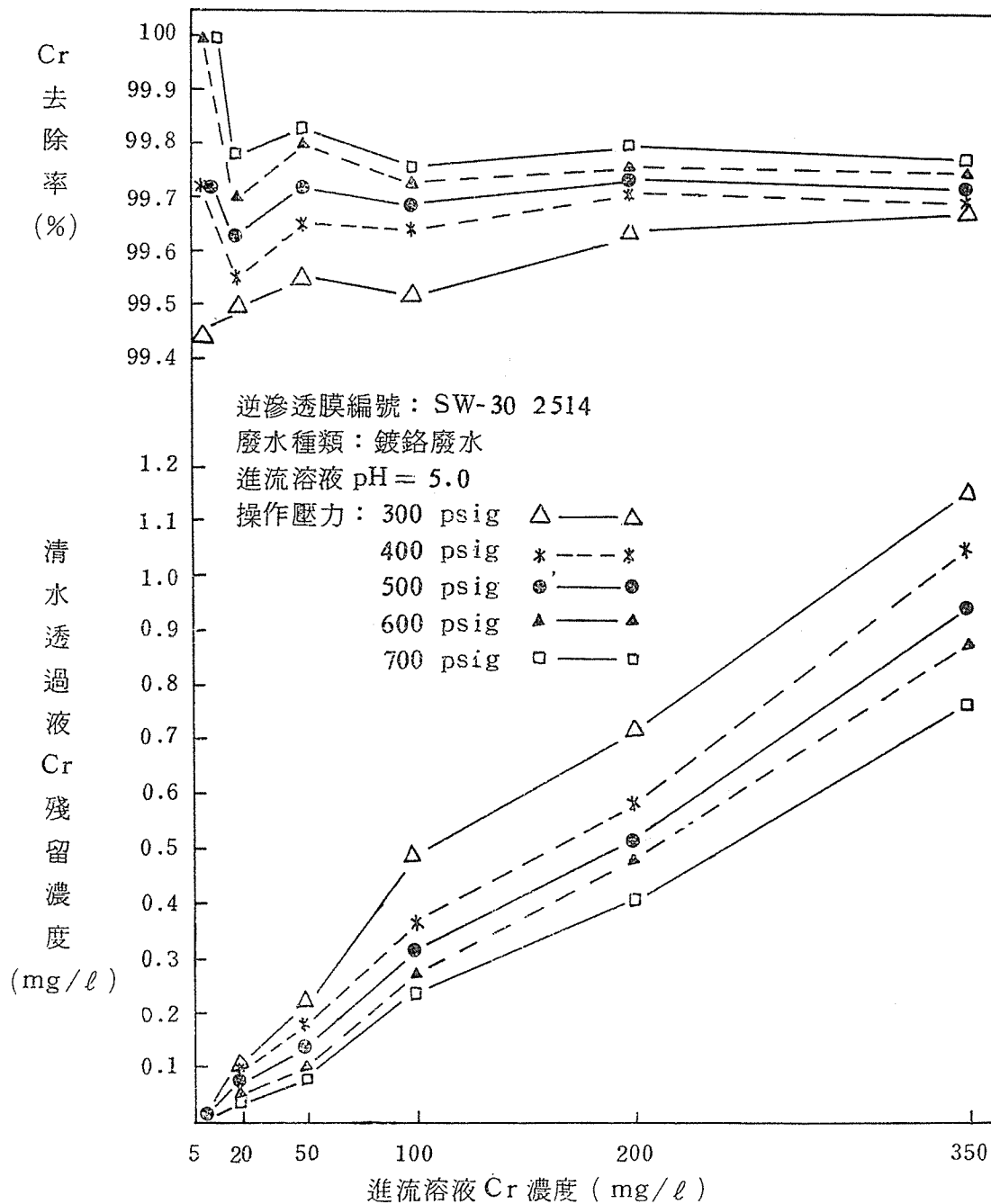


圖 4-9 進流溶液 Cr 濃度對 Cr 去除率及清水透過液 Cr 殘留濃度之影響

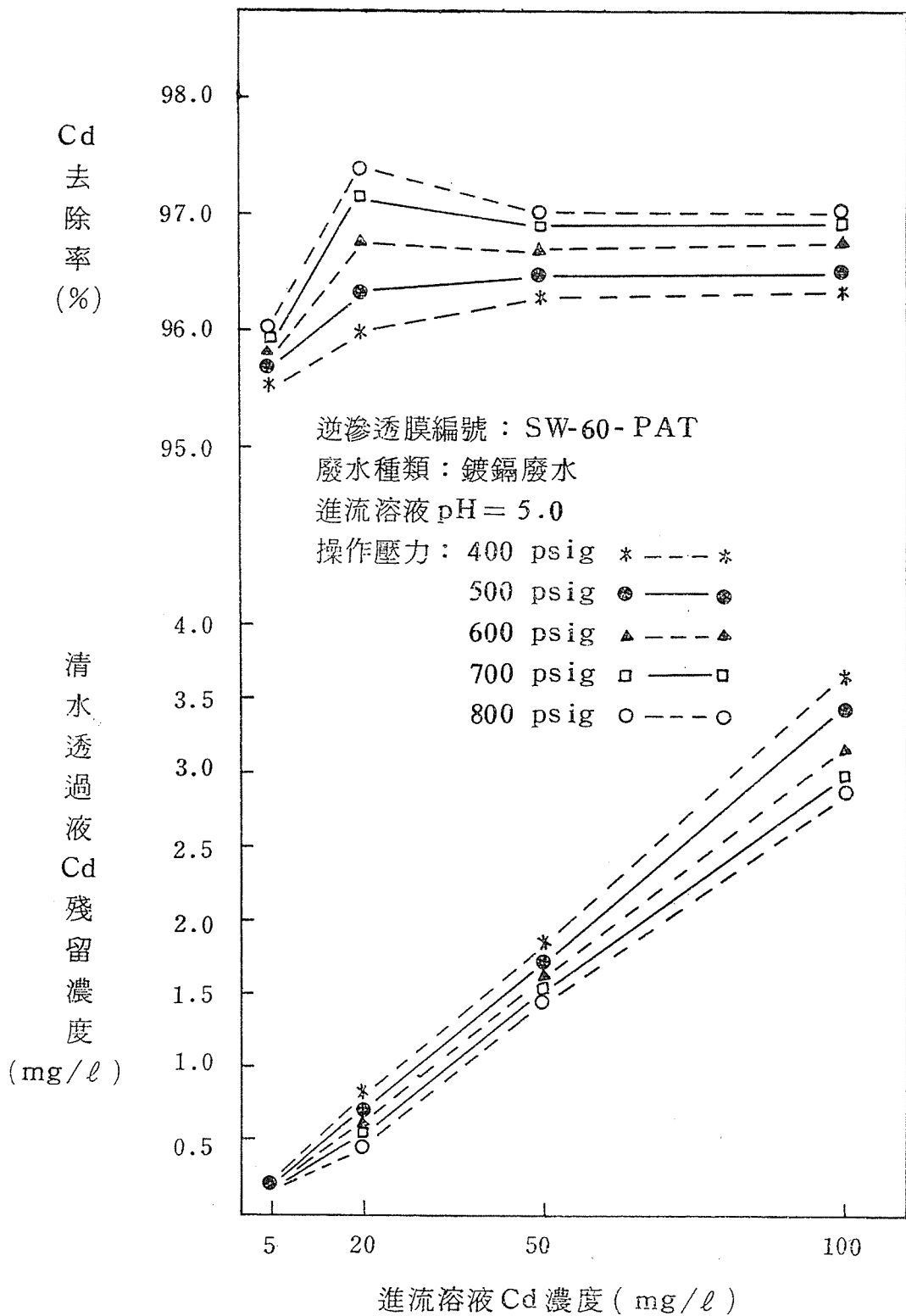


圖 4-10 進流溶液 Cd 濃度對 Cd 去除率及清水透過液 Cd 殘留濃度之影響

(2)高濃度

如圖 4-11，以鍍銅廢水為例，將進流溶液中 Cu 濃度從 1,000mg/ℓ 提高至 10,000mg/ℓ 時，清水透過率由 45.5ℓ/m²·hr 降為 34.0ℓ/m²·hr，降幅為 25.3%。當 Cu 濃度達到 10,000mg/ℓ 時，濃度極化現象造成滲透壓增加和清水透過率之降低非常明顯。

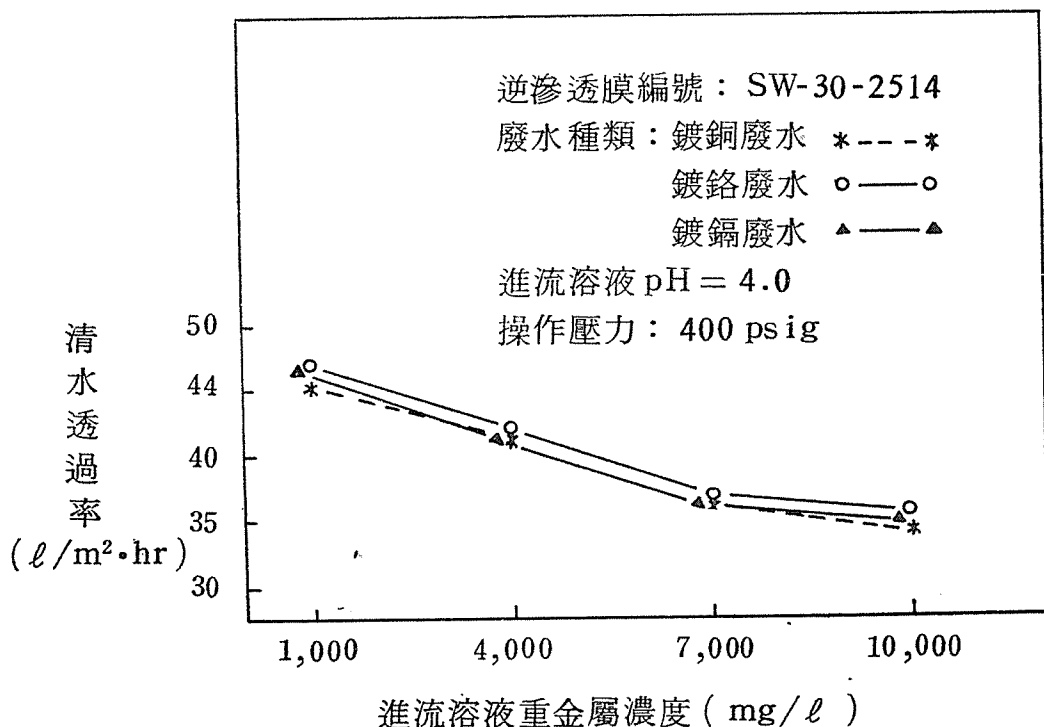


圖 4-11 進流溶液重金屬濃度與清水透過率之關係

2.進流溶液重金屬濃度對重金屬去除率之影響

Gorindan (1966)⁽¹⁰⁾ 曾指出，進流溶液之濃度對溶質去除率之影響，很難加以預測。本試驗之結果如圖 4-8、4-9、4-10 及 4-12 所示，亦甚難看出重金屬進流濃度對其去除率有何影響。此現象可能係因本試驗所使用之逆滲透膜型式為螺旋捲式，進流水方向與薄膜之方向平行但與穿透薄膜之水流方向垂直所致；因此，當溶質附於膜之表面，且有穿透膜之傾向時，因水流之冲刷作用，又將溶質帶回濃縮溶液中，所以，重金屬去除率並不隨進流濃度之增加而有降低現象。

(四)廢水種類之影響

雖使用相同之逆滲透膜，但因水中溶質成分不同，由於選擇性之差異，去除率也就不一樣。如圖 4-12 以編號 SW-30-2514 之逆滲透膜對鍍銅、鍍鉻和鍍鎳三種廢水進行實驗。可明顯地看出，在相同進流濃度下，清水透過液中重金屬濃度以鉻最高，而鎳最低，其中銅與鎳之濃度差距甚小。根據多納排斥理論⁽⁶⁾當 pH 值降低時，清水透過液中與 H⁺ 離子配對之負電荷離子之濃度會增加，而正電荷金屬離子之濃度將減少。鍍銅、鍍鉻、鍍鎳廢水中之重

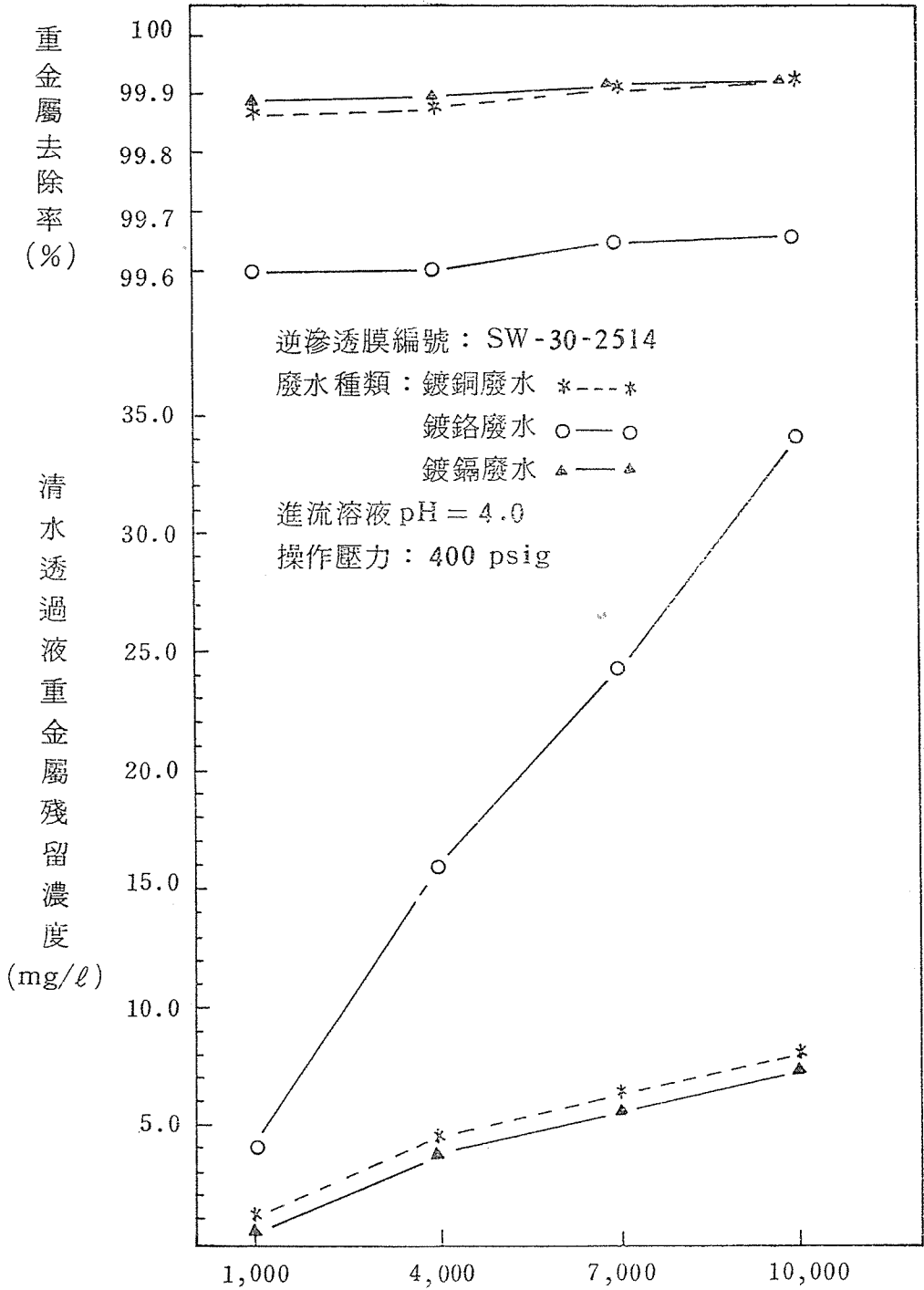


圖 4-12 進流溶液重金屬濃度對重金屬去除率及清水透過液重金屬殘留濃度之影響

金屬主要存在型態分別為 CuSO_4 、 H_2CrO_4 及 CdSO_4 。可看出 Cu 與 Cd 同以正電荷金屬離子之形式存在，而 Cr 則在 CrO_4^{2-} 之負價原子團中。圖 4-12 之實驗 pH 值均控制於 4.0，係在 H^+ 較 OH^- 佔優勢之狀況，Cu 與 Cd 之去除率當然要比 Cr 高。此外，吾人從分子量截留數 (Molecular Weight Cut Off) 之觀點來看， CdSO_4 、 CuSO_4 、 H_2CrO_4 之分子量分別為 208.4、159.5 及 118，依逆滲透膜之去除特性，分子量較大者去除率較佳，由圖 4-12 顯示，去除率順序依次為 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Cr}$ ，亦相當合理。

5. 逆滲透膜材質之影響

不同材質之逆滲透膜，對溶質之滲出選擇性也不一樣。如圖 4-13 所示，在相同操作壓力下，三種逆滲透膜中以 SW-30-2514 對 Cu 之去除率最佳，而清水透過率則以 BW-30-2514 最高。SW-60-PAT 則無論在重金屬去除率或清水透過率皆較前述兩種逆滲透膜相差甚多，由此可知，逆滲透膜之正確選擇，係決定 RO 處理系統成功與否非常重要之因素。

五、清水透過率估算公式之推導

清水透過率係 RO 系統設計之重要參數，由實驗所得之清水透過率可計算在特定操作條件下，所需之逆滲透膜面積。現選取本實驗清水透過率最佳之逆滲透膜 BW-30-2514 進行估算公式之推導，其推導步驟如下：

(一) 基本構想

本研究所使用 BW-30-2514 逆滲透膜之實驗結果如圖 4-9、4-10、4-11 所示，重金屬之去除率均非常高 (98% 以上)，因此，由 (4-4) 式之觀念，清水透過率 P_r 可以表示如下：

$$P_r = a(P - bC_r^n) \quad (5-1)$$

P_r ：清水透過率 ($\ell/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

a 、 b 、 n ：常數

P ：操作壓力 (psig)

C_r ：進流溶液重金屬濃度 (mg/ℓ)

(二) 將所有實驗之數據輸入電腦假設 $n=1$ ，由任兩組數據，解出 (5-1) 式中之常數 a 與 b ，去除異常值 (大於 0.2 小於 0.1)，並求出 a 之算術平均值 $a=0.169$ ，以 a 代入 (5-1) 式可得下式：

$$P_r = 0.169(P - bC_r^n) \quad (5-2)$$

(三) 以試誤法 (try and error method) 將表 2-3 之所有實驗數據代入 (5-2) 式中，並求出 b 與 n 之值得低進流濃度下 ($C_r < 350 \text{ mg}/\ell$)，清水透過率之數學式如下：

$$P_r = 0.169(P - 5.2 C_r^{0.12}) \quad (5-3)$$

(5-3) 式之操作壓力介於 300~570 psig 之間，進流溶液重金屬濃度 $C_r < 350 \text{ mg}/\ell$ ， $\text{pH}=5.0$ ，最大誤差 10.4%，平均誤差 4.2%；而當操作壓力在 400~500 psig 間，其最大誤差為 4.6%，平均誤差 2.0%。

(四) 同樣以試誤法將逆滲透膜 BW-30-2514 於高進流濃度之實驗數據代入 (5-2) 式得：

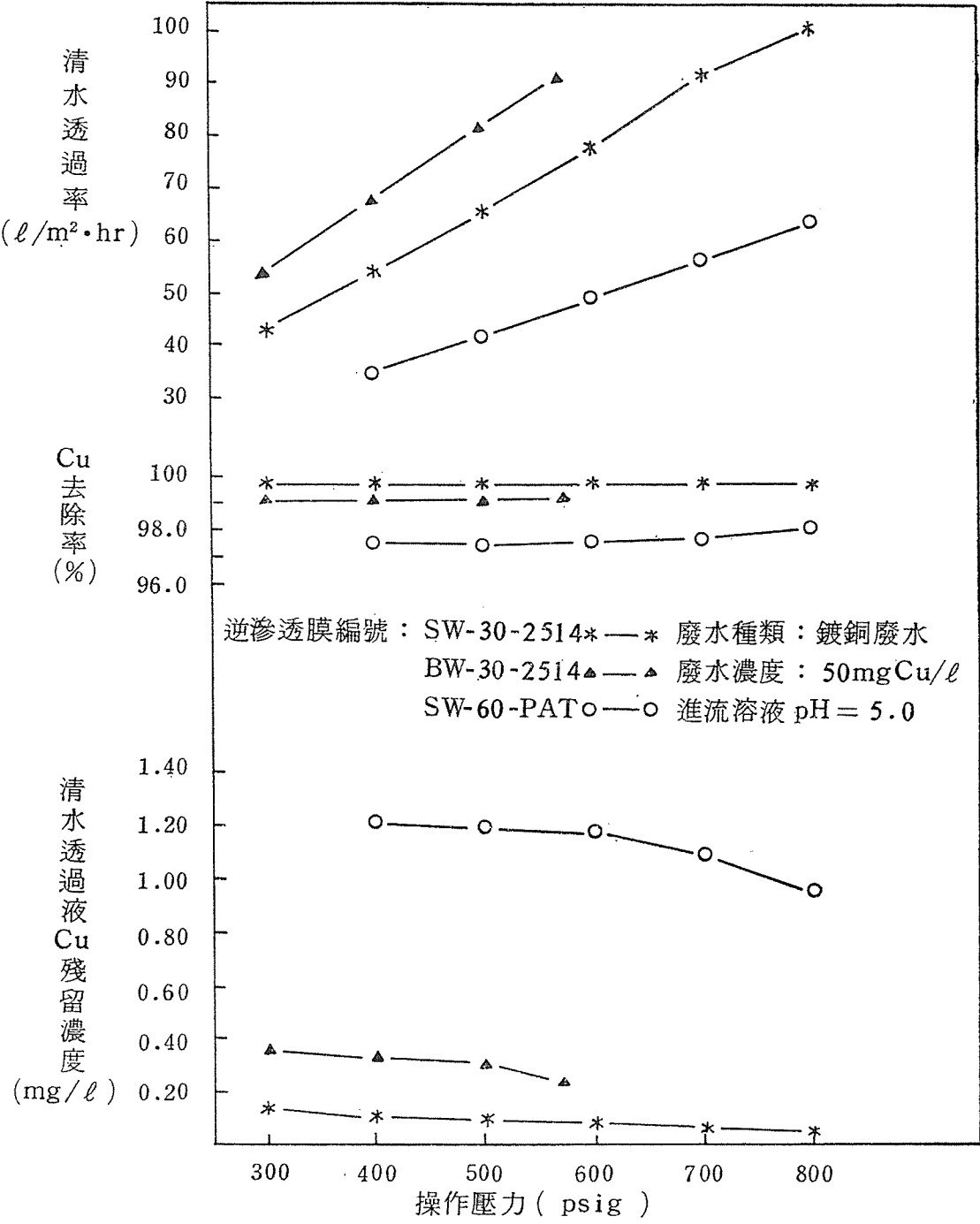


圖 4-13 逆滲透膜材質對 Cu 去除率和清水透過率之影響

$$P_r = 0.169(P - 52.3C_r^{0.12}) \quad (5-4)$$

P : 400 psig

C_r : 重金屬濃度 1,000~10,000 mg/ℓ

(5-4) 式之最大誤差 4.6%，平均誤差為 2.0%，為一具實用價值之公式。

六、結 論

1. 電鍍廢水 pH 值介於 3.5~5.5 時，RO 對 Cu 與 Cd 之去除率隨 pH 值之增加而降低，但 pH 值由 5.5 升至 6.2 時，因 Cu^{++} 與 Cd^{++} 分別於水中形成不溶性氫氧化物，去除率大幅提高。當鍍鉻廢水之 pH 介於 3.5~7.5 時，Cr 之去除率隨 pH 值之增加而提高。
2. 處理酸性電鍍廢水時，為減緩逆滲透膜之水解速率，並避免水中重金屬形成不溶性膠羽，進流溶液之 pH 值應控制在 4.0~5.0。
3. 增大 RO 操作壓力可提高清水透過率，並增加重金屬去除率。但是，為了避免因操作壓力過大，造成薄膜之壓密 (Compaction) 現象，使得逆滲透膜之壽命減短，應視薄膜之特性擬定適當之操作壓力。
4. 進流溶液重金屬濃度對重金屬去除率並無顯著影響，但當重金屬濃度超過 1,000mg/ℓ，清水透過率隨進流溶液重金屬濃度增加而明顯地降低。
5. 當電鍍廢水之重金屬濃在 1,000~10,000mg/ℓ、pH=4.0、操作壓力 400psig，以逆滲透膜 SW-30-2514 所作實驗顯示，銅、鉻、鎳之平均去除率分別為 99.90、99.63 及 99.91%，清水透過液之重金屬濃度以鉻最高，銅與鎳則非常接近。
6. 所用三種逆滲透膜中，重金屬去除率以 SW-30-2514 最佳，而清水透過率則以 BW-30-2514 最高。
7. 逆滲透膜 BW-30-2514 在低進流濃度 ($C_r < 350\text{mg}/\ell$) 下，清水透過率 $P_r = 0.169(P - 5.2C_r^{0.12})$ ；在高進流濃度 ($C_r = 1,000 \sim 10,000\text{mg}/\ell$) 下， $P_r = 0.169(P - 52.3C_r^{0.12})$ 。其中 P 為操作壓力 (Psig)， C_r 為進流溶液重金屬濃度 (mg/ℓ)。

參 考 文 獻

1. 李公哲「電鍍廢水之水污染防治」，近代工程技術討論會論文集，民國69年，PP423-439。
2. 王大倫「實用電鍍學」，徐氏基金會出版。
3. 「工業污染的防治」，經濟部工業局編印。
4. Govindan T. S. and Sourirajan. S. "Reverse Osmosis Separation of Some inorganic Salts in Aqueous Solution Using Porous Cellulose Acetate Membranes" Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop, Vol.5, No.4, pp. 422-429, (1966)

5. B. A. Winfield "The Treatment of Sewage Effluents By Reverse Osmosis-pH Based studies of the Fouling Layer and its Removal" Journal of Water Research, Vol.13, pp. 561-564, (1979).
6. Donnan, F. G., and E. A. Guggenheim, Z. physik. Chem A162, 346, (1932)
7. H. Cohen, "Membrane Process Combine with More Conventional Separation Techniques pilot Treatment of Industrial Effluents in Israel" Negev Institute for Arid Zone Research, Beersheva, Israel.
8. Sourirajan S., "Reverse Osmosis Separation and Concentration of Sucrose in Aqueous Solution Using Porous Cellulose Acetate Membranes", Ind. & Eng. Chem. Process Design & Development, Vol.6, No. 1, pp. 154-160, (1967).
9. 李文智「以逆滲透法處理電鍍廢水之研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，民國74年6月。
10. Govindan T. S., and Sourirajan. S., "Reverse Osmosis Separation of Some inorganic Salts in Aqueous Solution Using Porous Cellulose Acetate Membranes", Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop, Vol. 5, No. 4, pp. 422-429, (1966).

Acidic electroplating Wastewater treatment by Reverse
Osmosis-A study on the Operational Parameters

Wen-Jhy Lee*, and Chun-Teh Li**

Abstract

The principal objectives of this study were to investigate the operational parameters and treatment efficiency of Acidic electroplating wastewater by Reverse Osmosis Process. Based on the results of this study the following conclusions can be made:

1. The Optimum pH range of feed solution for acidic electroplating wastewater was found between 4.0 and 5.0.
2. Making the operational pressure more can increase the permeate flux and heavy metal rejection rate.
3. In order to prevent the membrane from occurring the phenomenon of irreversible fouling and resulting to permeate flux decreasing, the heavy metal concentration of feed solution should not exceed 10,000 mg/l.
4. Ranking average rejection rate of Cu, Cr and Cd to RO system, Cr was the lowest, however Cu and Cd were very close.
5. In the lower feed concentration ($C_f < 350 \text{ mg/l}$ as heavy metal) the equation of permeate flux (P_r) of membrane BW-30-2514 was: $P_r = 0.169(P - 5.2C_f^{0.12})$. On the other hand, in the higher feed concentration ($C_f = 1,000 \sim 10,000 \text{ mg/l}$), the equation was: $P_r = 0.169(P - 52.3C_f^{0.12})$ Where P and C_f represent operational pressure (psig) and heavy metal concentration (mg/l) of feed solution respectively.

* Wen-Jhy Lee, Lecturer, Environmental Science Department, Feng Chia University.

** Chun-Teh Li, Professor & Chairman, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Cheng Kung University.

氟化物之污染特性及處理技術

阮 國 棟*

一、氟化物之性質及污染途徑

一般常用之氟無機鹽為 NH_4F , NaF , CaF_2 , KF , PbF_2 , BaF_2 等，其中 Ca , Ba , Pb 之氟鹽難溶於水。工業廢水中：玻璃及電鍍廠排出氟化氫 (HF) 或氟離子 (F^-)，視水中 PH 而定；肥料工廠則排出四氟化矽 (SiF_4)；鋁業加工廠則利用冰晶石 (Na_3AlF_6) 為鐵礬土礦 (bauxite ore) 還原之催化劑，氟化物氣體經濕式滌氣設備轉為水污染問題。彩色電視機映像管的蝕刻作業，亦使用氫氟酸，其他殺蟲劑、肥皂、牙膏、陶器工廠、半導體工廠、金屬加工廠等均有可能氟化物污染。

氟化物對環境的影響各有好壞，但均非常重要。它的好處是在飲水中維持最適量時，能防止齲齒（通常在飲水中加入氟化鈉或矽化鈉等氟化物約 1 ppm 濃度），但若長期飲用含過量氟化物的自來水，則易引起牙齒及骨骼的氟化物症 (fluorosis)。氟化物症包含骨硬化及斑狀齒症。前者為飲用水中含氟量在 8 ppm 左右長期飲用，致使軟骨韌帶肌腱會產生石灰化，脊柱及骨盤癒合成一體無法做前屈運動，關節也癒合為一。後者為牙齒正在形成時期之嬰兒飲用含氟量 3 ppm 以上之飲用水時，牙齒琺瑯質發生形成不全現象，尤其前齒有白濁現象，嚴重者牙齒實質缺損及小孔，更嚴重者有褐色色素沉著現象。

氟化物在量的方面為地殼上元素排列的第十三位，一般以氟石 (fluorspar, CaF_2)，冰晶石 (cryolite, Na_3AlF_6) 及氟磷灰石 [fluorapatite, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$] 存在地殼中。海水中氟化物濃度約 1.4 mg/l，地下水高達 9~10 mg/l 並不少見，此等水須經處理後才能做為飲用水。

氟化物對生物體之毒性，引起許多爭論，但在水中，毒性隨溶解固體之增加及硬度之增加而減少。

臺灣省自來水標準最大容許量為 0.8 mg/l。放流水標準臺灣省為 15.0 mg/l，新店溪管制區為 6.0 mg/l。

氟化物的檢驗法一般有茜素紅光度計法，SPADNS 試劑法以及離子電極法。目前，一些分析已用特殊離子電極代替 SPADNS 試劑法，以減少蒸餾過程硫酸鹽可能的干擾。以標準方法分析，將樣品蒸餾測定離子化的氟化物以及複合化的氟化物，以判定廢水中氟化物存

* 工研院化工所正工程師兼副組長

在之不同形式。

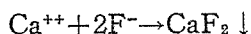
二、處理技術

氟化物的處理方法包括化學混凝沉降法（鈣、鎂、明礬等）以及吸附（活性礬土）、離子交換法等。處理時應考慮以下因素：

- (1)以鈣鹽形式沉澱是最常用的方法，處理水能達到 12~30mg/l 的氟化物含量的程度。
- (2)用於飲用水處理系統中的明礬或礬土處理，能更淨化水質，降低處理水的氟化物濃度至 1 mg/l 的程度。

1. 鈣鹽沉澱法：

鈣鹽，包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， CaSO_4 ， CaCl_2 均能用來沉澱氟化物，反應如下：



此時使氟化物降至 30 mg/l 以下，但高出理論最低值 7.8 mg/l，視被處理水之水質而定（ CaF_2 理論溶解度為 16 mg/l，相對之氟離子濃度為 7.8 mg/l）。

在實際之廢水中，因各種干擾物及複合物存在，過量的鈣將使此一溶解反應移動，可能會產生更低的氟化物。由於一般離子效應（common-ion effect），溶解度積為一常數，等於 $[\text{Ca}^{++}][\text{F}^-]^2$ ，所以增加超量鈣離子使氟化物離子溶解度降低。

但是假如氟化物係以複合形式存在，不與鈣鹽作用。在此情況下，處理水將維持高於理論值的氟化物離子溶解度，另加之鈣對最終氟化物離子含量沒有幫助。化學污泥能引起其他影響，藉污泥迴流能顯著改善氟化物去除，得到更低的殘餘濃度。

• 鈣的需要量：

首先需要足夠的鈣與氟化物作用。理論上沉降 1 公斤氟化物須 1.06 公斤 Ca，此須 2.2 公斤 90% 石灰或 2.9 公斤 CaCl_2 。添加石灰時通常用 pH 自動控制，此一方法已經成功。因為許多含氟化物廢水均有低的 pH，可能含有氫氟酸（HF）及其他強酸。但僅滿足鹼（alkali）需要，並不即保證已有足夠的鈣加入完成沉澱反應。一簡單的計量平衡必須計算之。

同時加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 CaCl_2 有助於達到所需之鈣，當操作控制在預定之 pH 範圍，同時將比例之化學品需要加入。此一目的可由 pH 控制器完成隨廢水酸度而變化石灰需要量。結合 CaCl_2 加入系統與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入系統，維持一定比例，將正確加入 CaCl_2 量。另一種方法是將 CaCl_2 按廢水量比例加入， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按 pH 變化加入。此一系統須定期試驗，以確定適當之鈣加入量，而不超出過多。酸度與氟化物含量之關係，能指示該用那一系統。

• pH 值：

氟化物最低鈣鹽溶解度之 pH 範圍，為 8~9 及 >12，如圖 1 所示。在選擇適當 pH 使氟化物有最大沉澱尚須考慮之其他因素有：

- (1)廢水中尚存有何種組成？
- (2)這些組成希望最後的濃度為何？
- (3)氟去除程序如何與整個處理程序相調合？

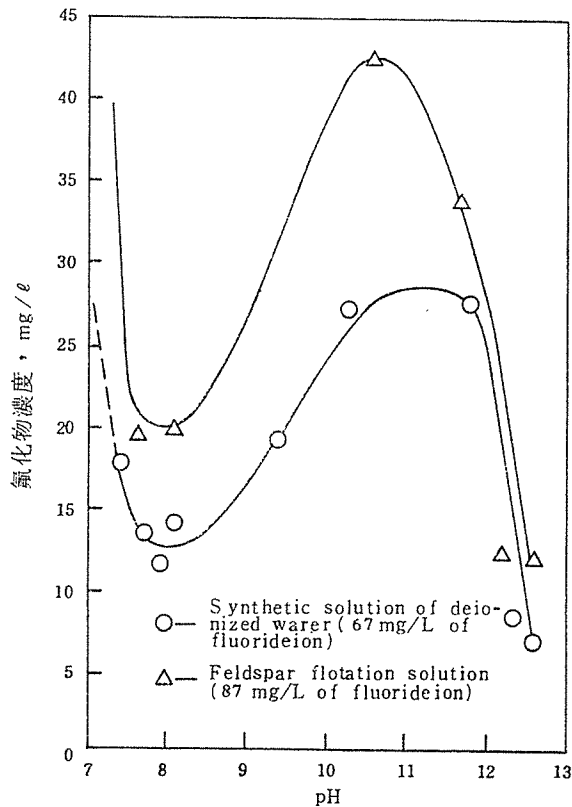


圖 1 殘留氟化物與 pH 值關係

例如，經常含氟化物廢水也含重金屬，這些通常以氫氧化物形式自水中沉澱去除，pH 在 8.5~9.0。有些金屬（如Cr, Al, Zn），在 pH=12 時較低 pH 有更大的溶解度，因此去除氟化物及重金屬，對總結果的考慮，成為最佳 pH 選擇的關鍵因素。有時，氟化物去除為分流之前處理，上澄液再與其他含重金屬廢水混合經沉澱處理，在此狀況，則 pH 可以基於主要去除氟化物來選擇。同時，最終放流水 pH 之考慮也很重要（5~9）。

• 反應時間：

各種廢水反應時間自30分鐘至24小時，有很大不同。通常，對化合物而言，欲達到最大氟化物去除，30分鐘已足夠有餘，但複合氟化物則須經水解與 Ca^{++} 作用等過程，才能自溶液中沉澱，甚至於更複雜的過程，所以反應時間須較長。正確的反应時間之求得，唯一的方法即是進行處理可行性（treatability）之研究。

• 處理流程：

可以分批次或連續式處理。分批次以流量小於 50 gpm 較適合，使用多個貯槽及處理槽，每槽大小則視廢水量、處理頻數、處理用化學藥品的需要量而定。一組貯存時，一組在操作。批式操作的輔助設備應考慮化學添加系統，澄清系統（decant）及污泥去除系統，假設一批 8 小時，則加藥不能多於 1 小時，上澄液排出不能大於 3 小時，污泥排出不能超過 1.5 小時。

連續式一般用於流量大於 50 gpm 時。一般有均勻槽、反應槽、固液分離槽、化學藥品槽、污泥處置、儀表控制等。若欲減少氟化物到溶解度的程度，則須有澄清槽放流水再淨化 (polish) 的措施，可以使用過濾法，以去除微量的懸浮固體，使其懸浮固體降到 1 mg/l 以下。

• 中和步驟：

單獨處理廢氫氟酸溶液時，必須將酸倒入盛有足夠石灰的容器中，以維持每一時刻皆在鹼性狀態。用石灰中和氫氟酸是放熱反應，當中和及沉澱同時發生，反應總熱不會顯現。但若系統在酸性狀態，則有許多反應熱產生，須予消散，而且同時有煙煙產生。一般步驟為單獨收集廢氫氟酸在單獨容器，然後定量注入一攪拌槽，石灰也在同時加入，以維持 pH 在 9 或以上。用 pH 控制，pH < 9 時可以關閉酸定量泵浦。若能用其他上澄液稀釋，則可不經進一步處理而降低氟化物達到標準。

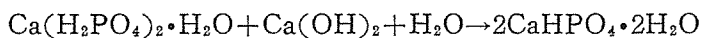
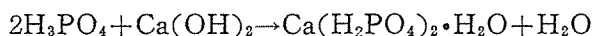
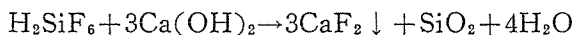
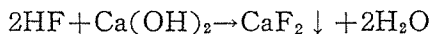
• 專利處理法：

A. N. Baumann 及 R. E. Bird(1970)⁽¹⁾ 的專利法程序，如圖 2 所示。矽氟酸廢液加石灰石沉澱，氟化鈣用過濾方法分離，濾餅乾燥，一部份 (約 20%) 濾液再加入石灰形成泥漿使 pH=11.0，再與剩餘部份的濾液混合，沉降、分離沉降固體。過磷酸鹽或濕法磷酸工廠排出的廢水排入反應槽後先加入石灰石，停留 30 分鐘，上述加入石灰之部份濾液，停留時間亦維持 30 分鐘，以使石灰石與矽氟酸、石灰與濾液有充分時間作用。混合後在混合槽的時間亦 30 分鐘。

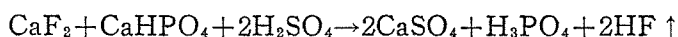
D. R. Randolph(1971) 的專利法程序⁽²⁾，如圖 3 所示。用來處理稀薄磷酸溶液，含鈣、硫酸根、矽、鐵、鋁及小於 3% 的 P₂O₅ 和 1.5% 的氟化物，可以回收 P₂O₅ 及氟化物。

氟磷灰石與硫酸反應後，石膏經過濾及濾餅水洗儘可能回收 P₂O₅，濾餅與水形成石膏泥則送到貯存塘中處置。另一方面，用蒸發濃縮磷酸時，伴隨含氟化物氣體，用水吹收後一併打到石膏貯存塘中，當石膏沉澱後，上澄液即須處理，是為稀薄之含磷酸、氟化物溶液。先用石灰調 pH=2.6~5.0，濾液經第二次加石灰調 pH=6~7，經沉澱後排放，沉澱固體廢棄，濾餅加酸處理，產生 HF 氣體，回收 HF 稀薄溶液。泥漿部分含石膏、硫酸、磷酸等可以送回磷酸回收系統或氟磷灰石與硫酸消化反應的單元中再用。大約進流水中有 2~5% 的總 P₂O₅ 及 50~55% 的氟化物在此系統中無法回收。

此一回收方法中，第一次加石灰所調整的 pH 值，若回收氫氟酸要求純度高，則 pH 最好在 3.5, (3.2~3.5)。若品質並非非常重要，則 pH 可以調整到 5.0。在 pH=5.0 時，矽低於 1.5%，並且可以回收 99% 的氟化物及 80% 的 P₂O₅，主要反應如下：



酸處理槽以硫酸最佳，溫度 20~100°C，常壓下進行，此反應可以略為添加超量酸，釋出 HF 氣體的反應如下：



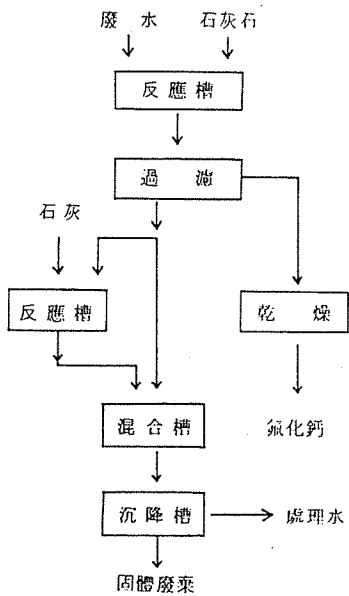


圖 2 專利法除氟化物

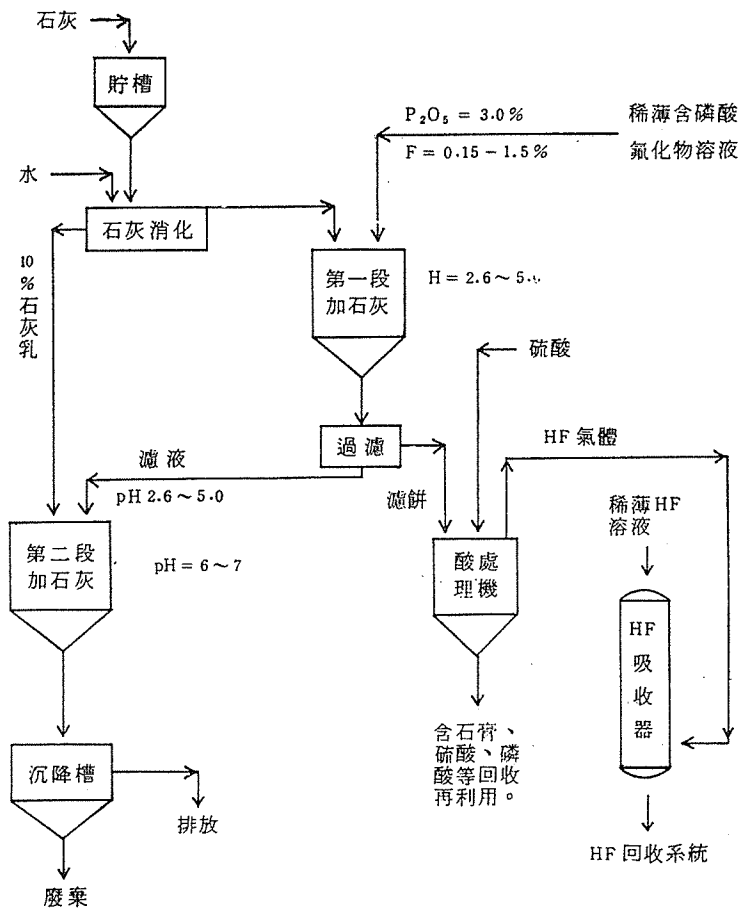


圖 3 回收 P_2O_5 及氟化物的專利處理法

若濾餅中含有超過1.5%的矽含量，則與 HF 反應生成四氟化矽，形成氫氟矽酸 (fluosilicic acid, H_2SiF_6)，此為在同收 HF 時不希望其發生者，故在第一階段加石灰時 PH 的控制很重要。

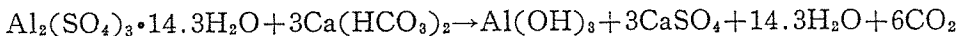
2. 鎂鹽沉澱法

早期在含有過量氟化物飲用水的處理時，氟化物離子在標準的石灰——蘇打灰軟水法中同時被去除，其去除量直接與鎂硬度的去除成比例，此因為軟水時形成的氫氧化鎂膠羽吸附了氟化物離子所致。

氟化物從 3~4 mg/l，降至 0.8~0.12 mg/l⁽³⁾。但若廢水中缺少鎂而須另行補充，則經濟上為不可行，所以沒有去氟化物工廠是用此法設計的，在城鎮水處理廠泵水含氟化物在 2~3 mg/l，皆因鎂硬度的去除而附帶降低⁽⁴⁾。

3. 硫酸鋁混凝法

明礬早期即已用來去除飲用水的氟化物。在水中，與鹼度形成膠羽的反應式為：



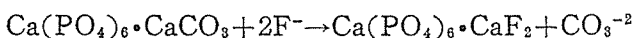
明礬除氟主要係氟化物離子吹附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠羽粒子上⁽⁵⁾，故膠凝效率影響氟化物的去除效率，最佳 pH=6.6~7.5，明礬膠羽所需劑量為 pH 的函數⁽⁶⁾，以 pH=7 為基準，pH=8 時約須 2 倍，pH=9 時約須 3.5 倍的明礬量。明礬消耗量與初氟化物濃度及希望之終濃度有關，要達到殘餘低於 4mg/l，須相當多的明礬⁽⁶⁾。例如：pH=7 時由 15mg/l→4mg/l 須 30 公斤明礬/公斤氟化物，由 15 mg/l→1.5 mg/l 須 90 公斤明礬/公斤氟化物。因為有效去除視良好明礬膠凝而定，所以有效的方法應包括快混、膠凝及沉澱單元。

明礬處理增加污泥量，估計每 1 公斤氟化物沉澱（以氟化鈣表示），可以產生 2 公斤乾基氟化鈣污泥。XF 由 14.5 mg/l 降到 4 mg/l，須添加 28 倍的明礬（明礬用量與 XF 去除重量比），產生 11.2 倍的污泥乾重；若 XF 由 14.5 mg/l 降到 1.5 mg/l，須添加 90 倍的明礬，產生 27.4 倍的污泥乾重，污泥處理將形成重要問題。

4. 天然骨炭或合成氫氧基磷灰石處理法

濃或稀薄含氟化物廢水均可使用離子交換法除氟。在處理稀薄溶液使達到較低殘餘濃度的情況，更具經濟效益，所以一般用在飲用水除氟或稀薄工業廢水除氟。

最早認為骨炭 (bon char) 經 1100~1600°C 加工處理後，組成如表 1 所列，具有除氟反應，生成不溶性的磷氟灰石：



以 28~48 網目大小的骨炭處理飲用水，已在實際處理廠操作⁽⁷⁾，再生時，用 1.0% 苛性鈉溶液，將磷氟灰石轉變為氫氧基磷灰石 (hydroxyapatite)。

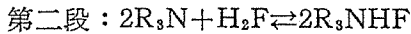
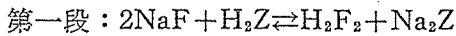
天然骨炭能將 10 mg/l 的氟降至 0.6mg/l，但因再生化學品（磷酸及苛性鈉等）價格昂貴，在某些地方已改用合成的氫氧基磷灰石⁽⁸⁾。用合成磷灰石可以將 12~13mg/l 的氟降至 0.5~0.7mg/l⁽⁹⁾，雖然效率高，但氯離子等均減少交換床的容量，且交換床磨損流失率每年約 42%，以致以後也都不用此法。

表 1 天然骨炭之組成

組成或性質	吹 量
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	73.50%
CaCO_3	8.50%
鐵及氧化鋁	0.40%
鎂	0.20%
酸不溶性灰分	0.30%
總揮發性物質	16.50%
視密度 (lb/ft ³)	40~46

5. 合成離子交換樹脂處理法

二段處理法曾用來去除氟化物，第一段陽離子樹脂先將氟化鈉交換成氟化氫，第二段以陰離子樹脂交換除氟：



二段組合可以將 10 mg/l 的氟降至 1.0 mg/l。

羅門哈斯生產 Amberlite IRA 400，為 8% 交聯度的聚苯乙烯樹脂，性質如表 2 所示，曾用來除氟⁽¹⁰⁾，由於係強鹼性，溶液 pH 通過後由 6.4 升高至 11.6。

表 2 Amberlite IRA-400 之性能

型 式	強 鹼 性
總密度 (bulk density)	44 lb/ft ³
網目 (mesh)	20~50
孔隙體積	40~45%
水氣吹量	46% (重量比)

6. 活性礬土吹附法

活性礬土係粒狀，多孔物質，主成分為 Al_2O_3 。用在飲用水除氟，起初以為係離子交換作用⁽¹¹⁾，最近則認為係依據 Langmuir isotherm 的吸附作用⁽¹²⁾。再生可以使用 HCl, NaOH, H_2SO_4 等，但以 NaOH 再生後經中和去除交換床殘餘 NaOH，為最實用的再生方法。一般活性礬土的組成及特性如表 3 所示。

表 3 活性礬土之一般規格

組成及性質	吹 量
Al_2O_3	92.00%
Na_2O	0.90%
Fe_2O_3	0.08%
SiO_2	0.09%
焚燒損失 (1100°C)	6.50%
形 式	粒 狀
表面積 (m^2/g)	210
總密度 (g/cm^3)	鬆時 : 0.83 填裝 : 0.88
比 重	3.3

總結上述各種處理方法，其處理效率列於表 4。

表 4 各種除氟的方法及效率

處理方法	氟 化 物 濃 度 (mg/l)		參考文獻
	初	終	
石灰	—	10	(13)
石灰	1000~3000	20	(14)
石灰	1000~3000	7~8	(14)
石灰	200~700	6	(15)
石灰	45	8	(16)
石灰	4~20	5.8	(17)
石灰	590	80	(17)
石灰+ $CaCl_2$	—	12	(6)
石灰+Alum	—	1.5	(18)
明礬	3.6	0.6~1.5	(3)
明礬	60	2	(6)
天然骨炭	6.5	1.5	(4)
天然骨炭	9~12	0.6	(8)
合成磷灰石	12~13	0.5~0.7	(9)
活性礬土	9	1.3	(14)

三、結 論

氟化物污染控制技術隨著反污染法規日漸嚴格而益形重要，目前已有一些實用的技術，但須瞭解其應用的限制。

1. 最常用的方法為以鈣鹽沉澱去除，放流水約 12~30 mg/l。
2. 廢水分流處理再利用其他廢水稀釋是使放流水降低氟化物濃度的一種策略措施。
3. 在飲用水處理可行的技術亦可應用於工業廢水除氟上，但仍須了解工業廢水的特性。
4. 鈣鹽沉澱法後繼之淨化步驟相當需要，且能顯著降低氟化物排放濃度，一般使用過濾法。
5. 除氟技術中一般均會增加處理水中的溶解性固體濃度。

四、問題研究

1. 某磷酸工廠，製程如圖 4 所示。試簡單說明：

- (1) 可能的廢水來源。
- (2) 廢水回收氟化物及磷酸的可能方法。
- (3) 回收後處理至放流水標準 $F^- = 15 \text{ mg/l}$ 的可行方法。

2. CaF_2 沉澱法除氟為最常用的方法，試分別就處理後殘餘鈣的濃度為 40 mg/l 及 400 mg/l，計算理論上可以達到的最低氟化物濃度。有關之數據為：

- (a) $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + 2\text{F}^-$ $K_{\text{CaF}_2} = 4.0 \times 10^{-11}$
- (b) $\text{Ca}^{+2} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}^+$ $K_{\text{CaF}^+} = 10$
- (c) $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$ $K_{\text{HF}} = 1.5 \times 10^3$
- (d) $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$ $K_{\text{HF}_2^-} = 3.9$

解題：

(1) 寫出表示總溶解性氟化物濃度的公式如下：

$$[\text{F}^-] = [\text{KCaF}_2 / \text{Ca}^{+2}]^{1/2} = [10^{-10.4} / \text{Ca}^{+2}]^{1/2}$$

$$[\text{CaF}^+] = (K_{\text{CaF}^+})[\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-] = 10[\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]$$

$$[\text{HF}] = (K_{\text{HF}})(\text{H}^+)[\text{F}^-] = 1.5 \times 10^3 [\text{H}^+][\text{F}^-]$$

$$[\text{HF}_2^-] = (K_{\text{HF}_2^-})(\text{HF})[\text{F}^-]$$

$$= (K_{\text{HF}_2^-})(K_{\text{HF}})(\text{H}^+)[\text{F}^-]^2$$

$$= (3.9)(1.5 \times 10^3)(\text{H}^+)[\text{F}^-]^2$$

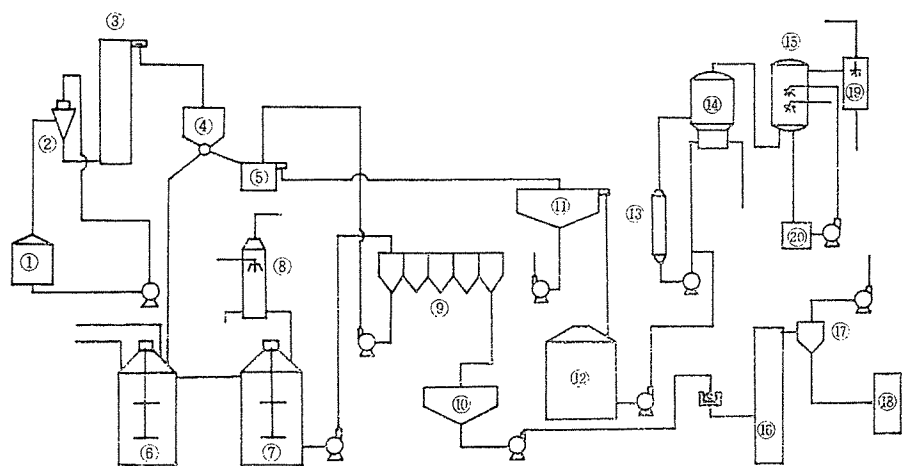
$$\therefore [\text{F}]_T = [\text{F}^-] + [\text{CaF}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-]$$

$$= [\text{F}^-] + (K_{\text{CaF}^+})[\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-] + K_{\text{HF}}(\text{H}^+)$$

$$[\text{F}^-] + (K_{\text{HF}_2^-})(K_{\text{HF}})(\text{H}^+)[\text{F}^-]^2$$

$$= [\text{F}^-] \{1 + K_{\text{CaF}^+}[\text{Ca}^{+2}] + (K_{\text{HF}})(\text{H}^+) + (K_{\text{HF}_2^-})(K_{\text{HF}})(\text{H}^+)[\text{F}^-]\}$$

$$\therefore [\text{F}]_T = [10^{-10.4} / [\text{Ca}^{+2}]]^{1/2} \{1 + (10)[\text{Ca}^{+2}] + (1.5 \times 10^3)(\text{H}^+) + (3.9)(1.5 \times 10^3)(\text{H}^+)[10^{-10.4} / [\text{Ca}^{+2}]]^{1/2}\}$$



①磷礦粉碎機 ②磷礦粉旋風收集器 ③磷礦粉斗昇機 ④磷礦粉漏斗 ⑤脫硫槽
⑥酸解槽 ⑦水化槽 ⑧滌氣器 ⑨ UCEGO 過濾器 ⑩石膏水析槽 ⑪澄清槽
⑫30%稀磷酸貯槽 ⑬熱交換器 ⑭54%磷酸蒸發器 ⑮氟矽酸分離器
⑯瞬間乾燥機 ⑰石膏旋風收集機 ⑱石膏倉庫 ⑲冷却器 ⑳氟矽酸槽。

圖 4 磷酸製造工廠流程圖

故總溶解性氟的濃度為 pH 及殘餘鈣離子濃度的函數。

(2)當 $[Ca^{+2}] = 40 \text{ mg/l} = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 4$ 時

$$[F]_T = [10^{-10.4}/10^{-3}]^{1/2} \{1 + 10(10^{-3}) + 1.5 \times 10^3 [10^{-4}] + (3.9)(1.5 \times 10^3) [10^{-4}] [10^{-10.4}/10^{-3}]^{1/2}\} = 2.314 \times 10^{-4} \text{ M}$$

若用石灰乳，當 pH 升高時，廢水中原有鹼度存在，則會生成 CaCO_3 沉澱，此在高 pH 時亦為平衡之一項因素。另外，氟化物的溶解度亦隨溫度、離子強度，共同離子效應，與 Si^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , B^{+3} 等形成複合錯鹽等而改變，故實際上殘留的氟化物濃度皆無法達到理論值。

3.利用批式吸附試驗(五個 1 公升的燒杯、氟化物初濃度 10 mg/l)活性礬土的除氟能力。試驗 $\text{pH} = 5$ ，接觸時間 1 小時，結果如表 5 所示。假設遵循 Langmuir's isotherm，試求在排放水氟濃度 0.9 mg/l 時活性礬土之吸附能力。

解題：

(1)根據 Langmuir's isotherm，列計算結果如下

$$1/(X/m) = 1/b + 1/abc$$

編號	$(1/x/m) (\text{g/mg})$	$(1/cl/\text{mg})$
1	—	0.10
2	0.219	0.5000
3	0.320	0.800
4	0.400	1.000
5	0.500	1.250

繪圖如下圖所示。

當 $C=0.9 \text{ mg/l}$ 時 $1/C=1.11$

由圖上找出 $1/(X/m)=0.41$

此相當於每克活性礬土能吸附2.439毫克的 F^- 。

(2) 假設活性礬土密度 $=0.88 \text{ g/cm}^3$ ，吸附能力可以體積表示：

$$2.439 \text{ mg}/15.432 \text{ grains/g}$$

$$1.0 \text{ g} \times 0.88 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ mg/g} = 0.04277 \text{ grain/cm}^3$$

$$\text{或 } 0.04277 \times [1/(3.531 \times 10^{-5} \text{ ft}^3/\text{cm}^3)] = 1211 \text{ grains/ft}^3$$

表 5 吸附試驗結果

燒杯 編號	活性礬 土重量 (g), m	樣 品 體 積 (ml)	初 濃 度 (F^- , mg/l)	終 濃 度 (F^- , mg/l) , C	吸附重量 (mg), x	單位礬土吸附 量 (mg/g), x/m
1	0	1000	10	10	0	—
2	1.750	1000	10	2.00	8.00	4.57
3	2.800	1000	10	1.25	8.75	3.125
4	3.600	1000	10	1.00	9.00	2.50
5	4.600	1000	10	0.8	9.20	2.00

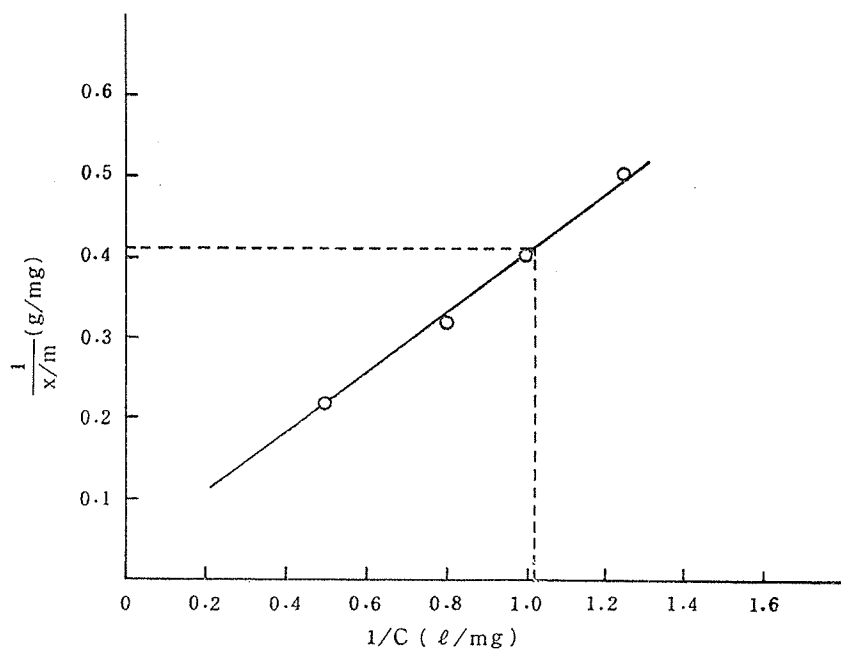


圖 5 吸附試驗之 Langmuir isotherm

參 考 資 料

1. A. N. Bauman and R.E. Bird, U.S. Patent 3551332, Dec. 29, (1970)
2. D. R. Randolph; U. S. Patent 3625648, Dec. 7 (1971)
3. Culp, R. L. et al., "Fluoride Reduction at La Crosse, Kansas," *J. Amer. Water Works Assoc.*, 50, 423-431 (1958)
4. Maier, F. J., "Fluorides in Water," Water Quality and Treatment, New York, McGraw-Hill Book Company, (1971)
5. Rabosky, J. G., and Miller, J. P., "Fluoride Removal by Lime Precipitation and Alum and Polyelectrolyte Coagulation," *Proc. 29th Purdue Industrial Waste Conf.* P. 669-676 (1974)
6. Zabban, W., and Helwick, R., "Defluoridation of Wastewater," *Proc. 30th Purdue Industrial Waste Conf.* (1975)
7. Harmon, J. A., and Kalichman, S.G., "Defluoridation of Drinking Water in Southen California," *J. Am. Water Works Assoc.*, 57, 2, 245 (1965)
8. "Treating a High Fluoride Water," *Public Works*, 86, 67 (1955)
9. Wamsley, R. and Jones, W. F., "Fluoride Removal" *Wat, and Sew Works*, 94, 372-376 (1947)
10. Staebler, C. J., Jr., "Treatment and Recovery of Fluoride Industrial Wastes," EPA-660/2-73-024, U. S. EPA. (1974)
11. Savinelli, E. A., and Black, A. P., "Defluoridation of Water with Activated Alumina," *J. Am. Water Works Assoc.*, 50, 1, 33 (1958)
12. Wu, Y.C., and Nitya, A., "Water Defluoridation with Activated Alumina," *J. of the Environmental Engineering Division, ASCE*, 105. EE2, 357, (1979)
13. Schink, C. A., "Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment," *Pl-ating* 55, 1302-1305 (1968)
14. Zabban, W. and H.W. Jewett, "The Treatment of Fluoride Wastes," *Proc. 22 rd Purdue Industrial Waste Conf.* 22, 706-716 (1967)
15. Rohrer, K. L. "An Integrated Facility for the Treatment of Lead and Fluoride Wastes," *Ind. Wastes*. 17(9), 36-39 (1971)
16. "Pulling Effluents into Line," *Chem. Eng.* 78, 40 (1971)
17. Teer, E. H. and L. V. Russel, "Heavy Metals Removal from wood Preserving Wastewater," *Proc. 27th Purdue Industrial Waste Conf.* (1972)
18. *Water Poll. Abstr.* 564, No. 2770 (1971)

廢水中氯對逆滲透膜之影響機制探討

李文智* 林文龍** 陳見財***

一、前言

逆滲透法 (Reverse Osmosis; RO) 應用於廢水之處理, 可以回收廢水中有用物質及清水, 並具處理效率高、操作方便、設備佔地面積少等優點, 在廢水水質排放標準之要求日益嚴格之今, 以逆滲透法處理廢水必有其發展潛力。

使用逆滲透法處理廢水時也有某些限制, 特別是某些特定的化學物質會改變逆滲透膜之特性並影響逆滲透膜 (Reverse Osmosis Membrane) 之使用壽命⁽¹⁾。

含氯廢水 (包括紡織工業、造紙工業、鹼氯工業、洗衣漂白及電鍍氰系廢水) 在工業廢水中所佔角色相當重要, 而這些廢水以逆滲透膜處理已具可行性, 因此, 廢水中氯對逆滲透膜之影響機制是一個令人感興的問題。

二、含氯廢水之來源⁽²⁾⁽³⁾

含氯廢水一般來自紡織、造紙、鹼氯工廠、洗衣及漂白及電鍍業氰系廢水。依序說明如下:

(一)紡織工廠

在纖維染整過程, 通常纖維中原有色素無法藉蒸煮去除者, 染色前需加漂白劑加以漂白才能使印染色彩鮮明。一般使用的漂白劑為 NaOCl , 是為紡織工廠含氯廢水之來源。

(二)造紙工廠

造紙時在漂白的過程, 通常將紙漿與水調成50%左右之泥漿然後漂白。漂白劑之添加方法分一次漂白和逐匹漂白兩種, 一般都採用逐匹多段式漂白。漂白劑以 Cl_2 及 NaOCl 為主, 是為造紙工廠含氯廢水之來源。

(三)鹼氯工廠

鹼氯工廠係以生產燒鹼、氯氣、氫氣、鹽酸及漂白粉 (液) 等基本化學原料之工業。鹼

* 逢甲大學環境科學系講師

** 逢甲大學環境科學系75級 (第三屆) 畢業生

*** 逢甲大學土木及水利工程研究所研究生

氯之製造目前都採用電解法，將食鹽溶液（Brine）置於電解槽內，通入直流電，電解而得燒鹼、氫氣與氯氣。在鹽水精製設備及輸送管線溢出或洩漏之鹽水是為鹼氯工廠含氯廢水來源。

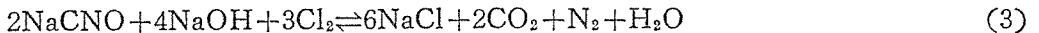
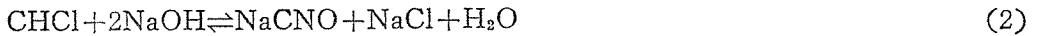
(四)洗衣及漂白

洗衣業常使用 NaOCl 做為衣物漂白劑，其排放之廢水含有氯化物。

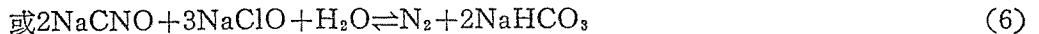
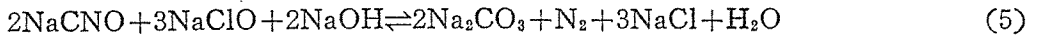
(五)電鍍業氰系廢水⁽⁴⁾

氰化物廢水之處理以鹼性加氯法為主，可分別以液氯、次氯酸鈉（ NaOCl ）及漂白粉（ CaOCl_2 ）為氧化劑加以處理。其氧化機構分述如下：

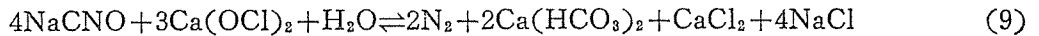
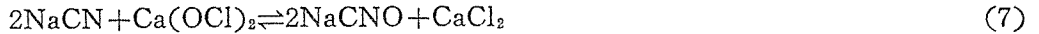
1. 氯氣



2. 次氯酸鈉



3. 強力漂白粉



無論以液氯、次氯酸鈉或強力漂白粉做為氧化劑來處理氰化物廢水時都會產生含氯廢水。

三、含氯廢水之性質⁽⁵⁾⁽⁶⁾

(一)氯氣（ Cl_2 ）之化學性質

氯之化學性質可歸納如下：

1. 氣體狀為黃綠色，在室溫其單位重量約為空氣之 2.5 倍；液體狀為琥珀色，單位重量為水之 1.5 倍。
2. 有特殊臭味。
3. 溶解度小，攝氏 10 度為 $9.95\text{g}/\ell$ ；攝氏 37.8 度為 $6.1\text{g}/\ell$ 。
4. 攝氏 9.5 度以下含有水分時變為 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 之水狀結晶（攝氏 -100.98 度為凝固點）。
5. 每公升液氯氣化時約為 0.3m^3 之氯氣。

6. 壓縮係數為0.0118，此為任何液體元素中壓縮係數最大者。因此溫度升高時壓力將急速增加。
7. 黏性度 (viscosity) 液氯於 0°C 時為 0.385， -76.5°C 時為 0.725 (單位均為 centipoise)。
8. 臨界溫度為 144°C ，臨界壓力為76.1大氣壓。在常溫時，6~7大氣壓即可液化。
9. 氯之毒性大，吸入少量，可致咳嗽、流淚、喉痛；吸入多量則引起嘔吐，甚至窒息而死。
10. 乾燥氯氣對金屬腐蝕少，若含有水分，將使金屬發生腐蝕。

(二)次氯酸鹽 (Hypochlorite) 之性質

次氯酸鹽可分為普通漂白粉 (chlorinated lime)、次氯酸鈣 (Calcium hypochlorite，通稱強力漂白粉) 及次氯酸鈉 (Sodium hypochlorite)。

最初公共給水之消毒，係用普通漂白粉。消石灰與氯在微量水之存在下，將反應生成 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ 之鹽類，其中常含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。其中有效氯含量僅有30~35%，儲存期間因受溫度、光線、水分等影響，致使有效氯含量逐漸減低。漂白粉中未反應之石灰及雜質多，致使溶解時殘渣較多，因此現在改用次氯酸鈣代替普通漂白粉。

次氯酸鈣係石灰漿中通入氯氣，再去除 CaCl_2 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，精製為 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ，一般稱為強力漂白粉，為白色粉狀，不易吸濕，性質安定，不易分解，其有效氯含量約為70%。給水消毒用強力漂白粉時，水中含量最大為 2%，重金屬氧化物最高含量為 0.5%；而氯化鈣、氫氧化物、碳酸鹽、氯化鈉等混合物不超過30%，且不含有污染雜質。

(三)氯和水之反應

氯和水結合成 HOCl 及 HCl



平衡方程式為：

$$\frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4.5 \times 10^{-4}, 25^{\circ}\text{C} \text{ 時} \quad (2)$$

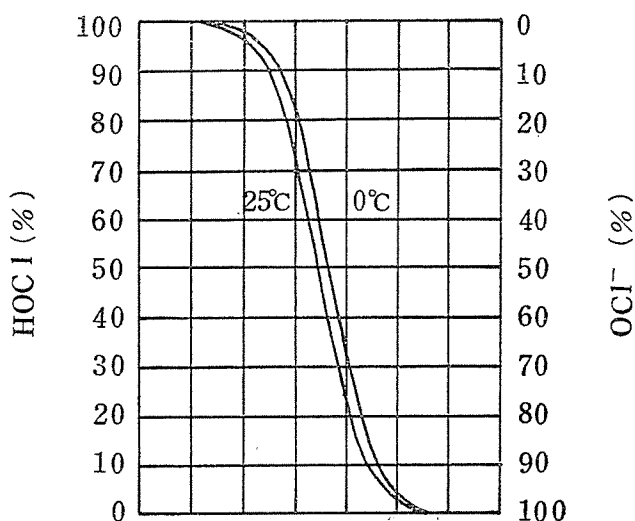
在稀釋溶液中，pH 值約等於 4 時，反應方程式傾向右邊，並且仍存在溶液中之 Cl_2 很少。 HOCl 是一種弱酸，在 pH 值小於 6 時，很難解離。



平衡方程式為：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2.7 \times 10^{-8}, 25^{\circ}\text{C} \text{ 時} \quad (4)$$

溶液中， OCl^- 與 HOCl 的相對量和 pH 值成函數關係，如圖一所示，其平衡方程式之建立相當迅速且為可逆反應。



圖一 總氯量中，pH 不同時，HOCl 與 OCl⁻ 之百分率。

Ca(OCl₂) 存在於高級漂白粉中，當其溶於水時會解離產生 OCl⁻。



OCl⁻ 離子亦和氫離子建立一平衡方程式，如(2)式所示。因此我們可以知道，不管加入 Cl₂ 或 Ca(OCl)₂，都會產生同樣的平衡方程式，其差別只受 pH 值之影響。Cl₂ 傾向於減低 pH，而 Ca(OH)₂ 傾向於增加 pH 值。

(四)氯和水中雜質的反應

Cl₂ 和 HOCl 會和許多的物質發生反應，說明如下：

1. 氯和氨 (NH₃) 之反應

氯會和 Cl₂ 或 HOCl 反應而形成一氯氨 (NH₂Cl)，二氯胺 (NHCl₂) 和三氯胺 (NCl₃)。其生成量和 pH 值有關，如圖二所示。氯和 Cl₂ 或 HOCl 反應如下：



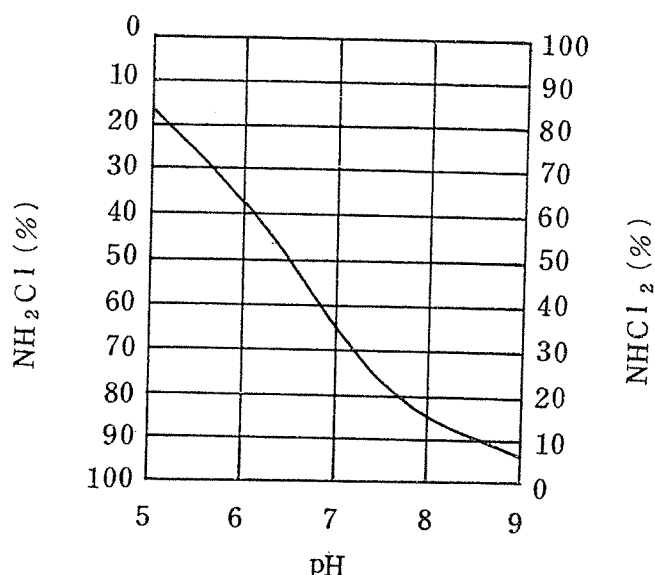
2. 氯和其他物質的反應

氯會和其他許多物質結合，特別是還原劑；部份反應相當迅速，而有些反應卻十分緩慢。

H₂S 和 Cl₂ 之反應可作為 Cl₂ 與其他還原劑作用之類似反應方程式：



Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻ 亦為廢水中常見之無機還原劑，可與 Cl₂ 產生反應。此外，氯亦可與酚產生反應而生成一氯酚、二氯酚或三氯酚。



圖二 不同 pH 值之一氯胺、二氯胺之百分率

四、氯對逆滲透膜之影響⁽¹⁰⁾

逆滲透膜用於處理含高濃度氯之廢水或長期曝露於一定量含氯廢水中，氯會破壞或改變逆滲透膜之特性，使得處理水之流速突然增加，大大地降低其分離水中雜質之功能。

含氯廢水所包含的氯除了自由氯 (free chlorine) 外，還包括次氯酸及次氯酸鹽 (hypochlorite)，同時，對甲苯磺醯氯胺鈉 (chloramine-T) 及 N-硝基二氯三聚氰胺 (N,N-dichloromelamine) 亦會影響逆滲透膜之操作。逆滲透膜受到廢水中氯之影響，隨逆滲透膜之材質、種類及表面處理方式而異。對低抗氯性逆滲透膜在低濃度含氯廢水中亦受到影響，而高抗氯性逆滲透膜可容忍之氯濃度甚高。此外，抗氯性大小也與膜所處環境之 pH 值有關；pH 值低，抗氯性小；pH 值高，抗氯性較大。

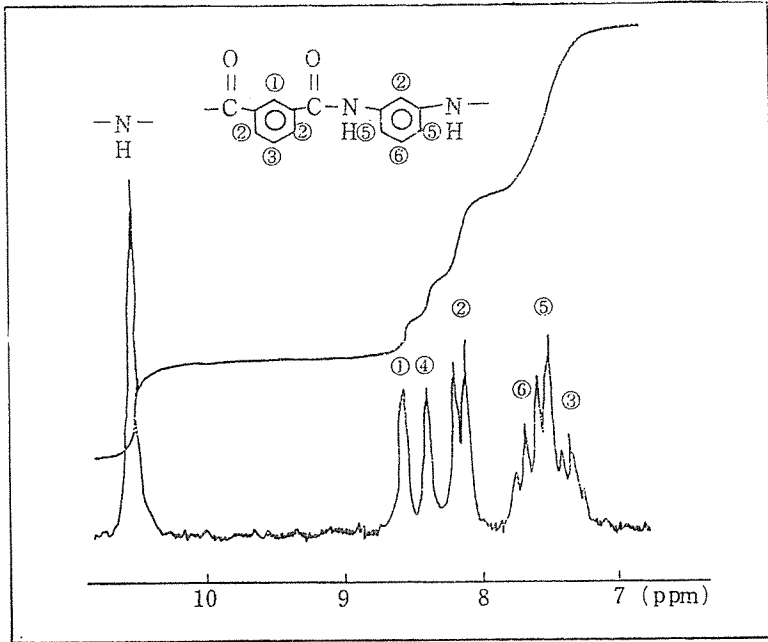
五、氯對逆滲透膜影響之機制⁽⁷⁾

Takeyuki Kawaguchi 及 Hivoki Tomura 二位學者 (1984) 曾以不同之聚醯胺類逆滲透膜進行抗氯性之研究⁽³⁶⁾，他們把聚醯胺歸成三類：

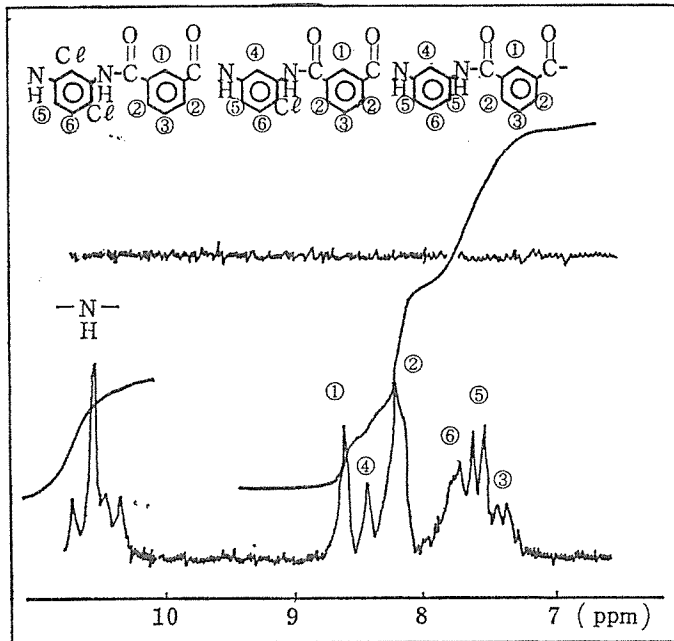
(一)帶有脂族醯胺化合物 (aliphatic amine component) 的二級 (secondary) 聚醯胺，包括 6-耐龍 (6-Nylon) 與聚乙異酞醯胺 (poly (ethyleneisophthalamide))。

(二)帶有芳香醯胺化合物 (aromatic amine component) 的二級聚醯胺，包括聚間次苯基異酞醯胺 (poly (m-phenyleneisophthalamide)) 以及聚間次苯基己二醯二胺 (poly (m-phenyleneadipamide))。

(-)帶有芳香醯胺化合物的二級聚醯胺由圖三顯示，其 C_1^* 值為帶有脂族醯胺化合物之二級聚醯胺的15~20倍，而 C_r^* 值則為 1/2~1/10 倍。由圖四(a)與(b)可以看出，聚間次苯基異酞醯胺在經次氯酸處理前(a)與處理後(b)之 H' NMR 圖譜之變化情形。



圖四(a) 聚間次苯基異酞醯胺之 H' NMR 圖譜



圖四(b) 經次氯酸處理後之聚間次苯基異酞醯胺之 H' NMR 圖譜

(三)三級的 (tertiary) 聚醯胺，包括聚異酞醯哌嗪 (poly (isophthaloyl piperazine)) 以及聚癸二醯哌嗪 ((poly-(sebacoyl piperazine)))。

在實驗的測定中，被聚醯胺吸附之可逆氯量 以 C_r^* 表示，不可逆氯量則以 C_i^* 表示：

$$C_i^*(\text{eq/polymer unit}) = \frac{C_0 \times 70 - (C_2 \times 60 + C_1 \times 60)}{35.5 \times 10^6} \bigg/ \frac{0.30}{M_0} \quad (10)$$

$$C_r^*(\text{eq/polymer unit}) = \frac{(C_2 - C_1) \times 60}{35.5 \times 10^6} \bigg/ \frac{0.30}{M_0} \quad (11)$$

其中：

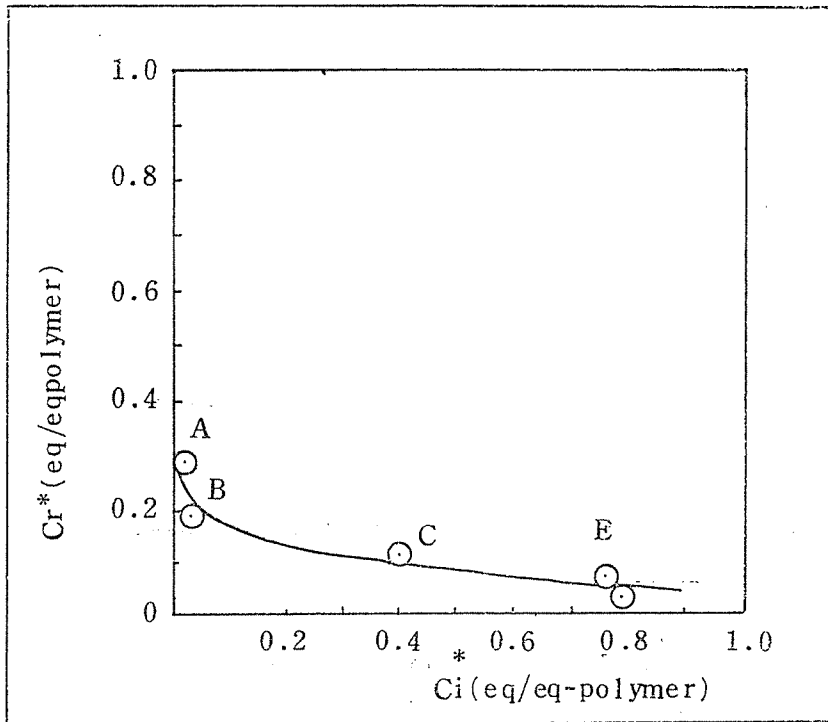
C_0 ：最初的次氯酸 (70ml) 之濃度，(ppm)。

C_1 ：經過15小時混合後，聚合體懸浮物的懸浮薄層 (10ml) 的濃度，(ppm)。

C_2 ：剩餘聚合體懸浮物的濃度 (60ml)，(ppm)。

M_0 ：聚合物的分子重。

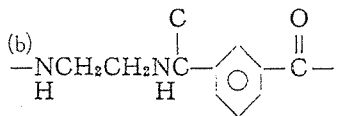
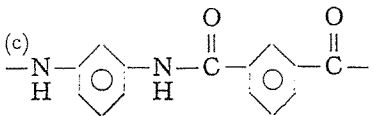
其實驗結果如圖三所示，可得到聚醯胺膜之 C_r^* 與 C_i^* 關係。



圖三 聚醯胺類逆滲透膜與次氯酸之反應。 C_i ：與聚醯胺不可逆反應的氯含量。 C_r ：聚醯胺可逆地吸附的氯含量。A：6-耐龍，B：聚乙異酞醯胺，C：聚對苯二甲基酞醯胺 (poly (p-xylyleneterephthalamide))，D：聚間次苯基異酞醯胺，E：聚間次苯基己二醯二胺，F：聚異酞醯哌嗪，G：聚癸二醯哌嗪。

很明顯地，在次氯酸處理後，聚間次苯基異酞醞胺質子在 10.52ppm 時的尖峯從一分爲三，表示有三種形態的醞胺碎片形成，而且質子④與⑤之訊號強度有明顯的改變，表示處理後的聚醞胺膜結構改變。另外，此聚醞胺膜處理前後氯原子含量之改變也可由表 1 得到證實。

表 1 經次氯酸處理前後聚醞胺膜之氯含量(a)

	
處理前	0.01%
處理後	15.80%(d) (0.70meq/g)

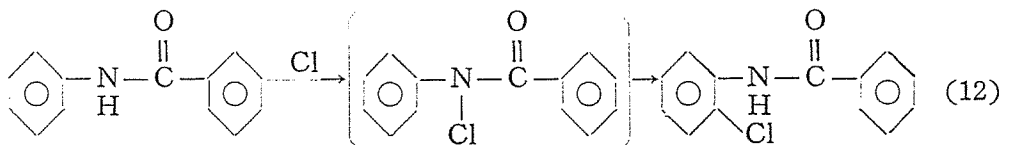
(a)：於活性氯之濃度 500ppm，pH 值爲 6.0 之條件下。

(b)：聚乙異酞醞胺。

(c)：聚間次苯基異酞醞胺。

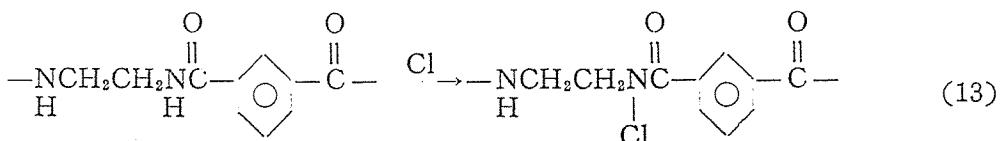
(d)：meq 氯／聚合體。

聚間次苯基異酞醞胺膜與以氯酸之反應如下：



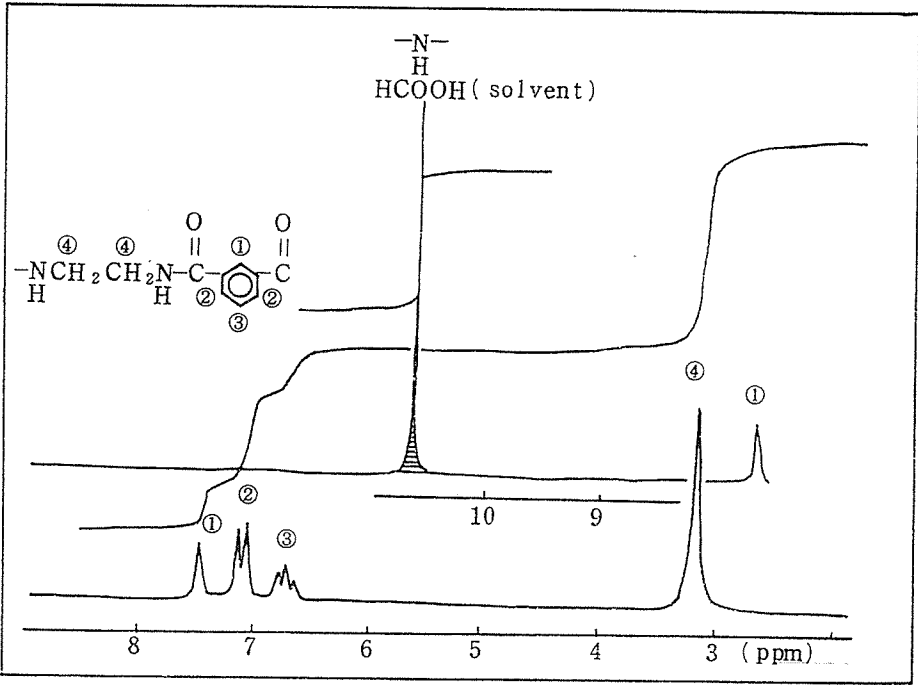
(二)帶有脂族醞胺化合物的二級聚醞胺所得之 C_r^* 值較其他聚醞胺爲大。由圖五(a)與(b)可以看出，聚乙異酞醞胺經次氯酸處理前(a)與處理後(b)的 H' NMR 圖譜之變化。

經次氯酸處理後，聚乙異酞醞胺在 3.3ppm 之甲基質子（符號⑤）的相對強度較未經處理前爲大，再根據此聚醞胺膜處理前後氯原子含量之改變（表 1），我們可以得到聚乙異酞醞胺膜與次氯酸之反應如下：

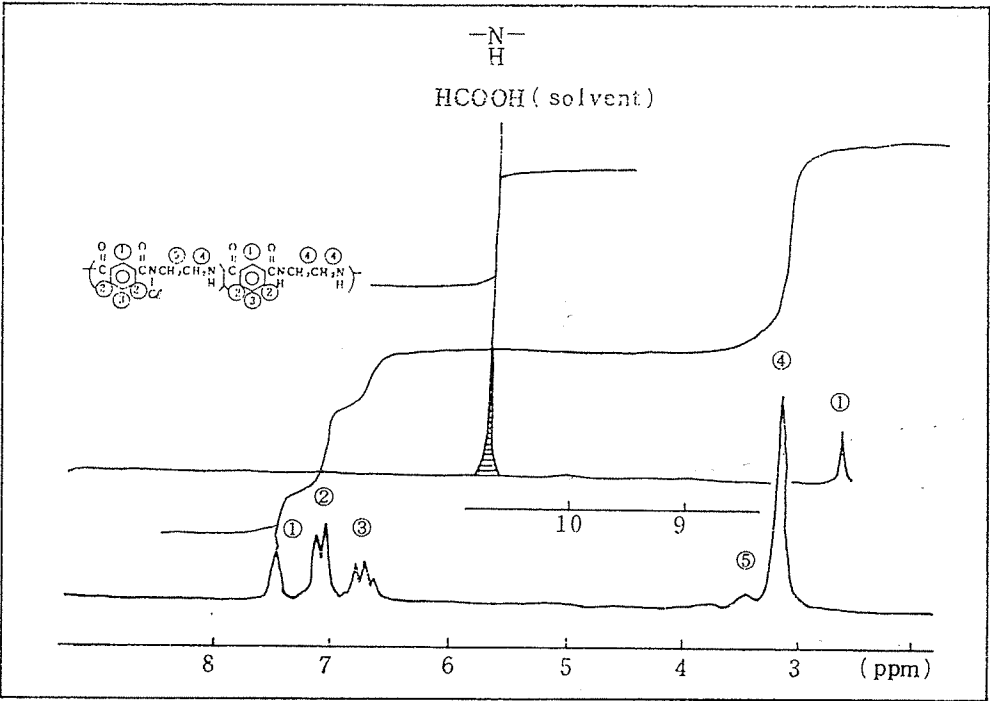


將聚乙異酞醞胺膜與次氯酸反應之產物與 $Na_2S_2O_4$ 作用，以 H' NMR 測定，發現與聚乙異酞醞胺有相同的圖譜，顯示聚乙異酞醞胺與次氯酸之反應爲可逆。

(三)三級聚醞胺如聚異酞醞哌嗪與聚癸二醞哌嗪之 C_r^* ， C_i^* 值均較其它聚醞胺爲低，且不與次氯酸作用。



圖五(a) 聚乙異酞醯胺之 $\text{H}'\text{NMR}$ 圖譜



圖五(b) 聚乙異酞醯胺經次氯酸處理後之 $\text{H}'\text{NMR}$ 圖譜

六、抗氯性改進之研究

Takeyuki Kawaguchi 和 Hiroki Tamura 二位學者更進一步研究聚乙異酞醯胺 (polyethyleneisophthalamide, 簡稱PEI)、聚間次苯基異酞醯胺 (poly (m-phenyleneisophthalamide), 簡稱 PMI) 及聚異酞醯哌嗪 (poly (isophthaloylpiperazine), 簡稱 PIP) 薄膜之抗氯性

爲了得到一足夠機械力的薄膜，他們以界面交錯鍵結 (Interfacially Crosslink) 的方式，得到了下列三種薄膜：polyethylenetrimidesamide (PET), poly (trimesoyl piperazine) (PTP), poly (m-phenylenetrimidesamide) (PMT)，上述薄膜之性質如表 2 所示：

表 2 PTP, PMT, PET 膜之逆滲透性質

特 性	PTP	PMT	PET
膜 厚 度 (Å)	780	1580	555
水 流 量 (WF) ($\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	77	65	54
水 流 量 (WF) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)	4.32×10^{-10}	7.41×10^{-10}	2.16×10^{-10}
去 鹽 率 (%)	78	99.3	95

由表 2 可看出，去鹽率最好的是 PMT，其次是 PET，而 PTP 則較差。但，根據本文前面敘述可知，由芳香族醯胺化合物所得的聚醯胺，其抗氯性最差。

以次氯酸鈉 (500ppm, pH 值 6.0) 連續 15 小時處理 PET、PMT 及 PTP 之結果顯示，PMT 之清水透過率約降低三分之一，但去鹽率從 99.4% 降到 90.2%；PTP 去鹽率雖然僅降低一些，但是它未加氯處理前之去鹽率已低至 78%，故歸納起來，仍以 PET 之特性較令人滿意。

而 PET、PMT、PTP 三者之化學抗性，實驗結果如表 3 所示，PET 之化學抗性較好，因其較不易受非離子活性界面劑所阻塞。

表 3 PET 膜，PMT 膜以及 CA 膜對非離子界面活性劑之抗性

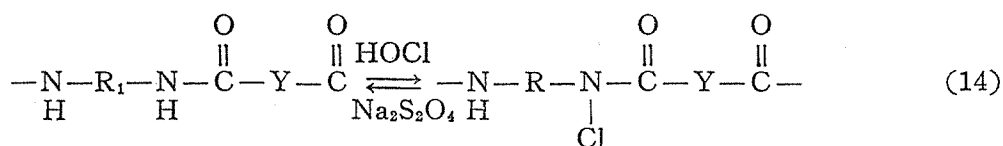
操作參數	處理情況	PET		PMT		CA	
		乳化前	乳化後	乳化前	乳化後	乳化前	乳化後
水 流 量 ($\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		67.7	64.8	63.2	18.0	90.4	51.4
鹽 去 除 率 (%)		95.9	97.6	99.3	98.0	91.5	82.3

七、結論與建議

(一) 結論

本文回顧有關文獻以 C_1^* 及 C_r^* 值決定逆滲透膜抗氯性之大小，歸納結論如下：

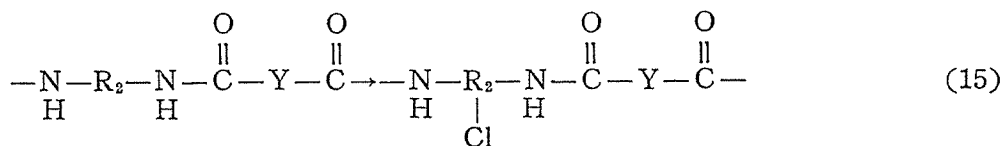
1. 三級聚醯胺之 C_1^* 與 C_2^* 均較小，對次氯酸較具抗氯性。
2. 帶脂族醯胺化合物之二級聚醯胺之 C_2^* 值較大，可逆氯之含量較多，因此，與此種聚醯胺膜反應結合之氯仍保有氧化能力，可以用還原劑去氯。其與次氯酸反應如下：



R_1 : 脂族自由基

Y：脂族或芳香族自由基

- 3.帶有芳香醯胺化合物之二級聚醯胺，其 C_1^* 值較其它聚醯胺為大，表示這種聚醯胺氯化後聚合物變質，產生不可逆的反應，不適合用於含氯廢水之處理。其與次氯酸反應如下：

R₂芳香族自由基

- 4.以界面交錯鍵結所獲得的逆滲透膜中，以 PET 所獲致之抗氯效果及對其他物質之去除率較令人滿意。

(二)建議

以逆滲透法處理工業廢水在國內仍是一種較新之技術，由於研究者較少，資料普遍不足。但逆滲透法因佔地小、操作簡易、操作費低、去除率高，未來在發展上深具潛力，盼國內有志之士深入研究並大量引進國外之知識與技術，使得薄膜技術在國內成長茁壯。

參考文獻

1. 李俊德、李文智，「以逆滲透法處理廢水之影響因素」，工業污染防治，20期，pp40~51，民國75年10月。
2. 「工業廢水污染的防治」，經濟部工業局編印，pp5~11 及 pp207~208，民國69

年。

3. 張柏成、李文智，「造紙工廠廢水污染防治」，經濟部工業污染防治技術服務團編印，工業污染防治技術手冊之九，pp4~7，76年4月。
4. 李公哲，「電鍍工廠廢水污染防治」，經濟部工業局工業污染防治技術服務團編印，pp11~12，民國75年。
5. 高肇藩，「衛生工程，給水（自來水）篇」，pp507~508，民國69年。
6. 吳宗榮、蔡基湧，「水及廢水分析」，pp75~86，民國65年。
7. Takeyuki Kawaguchi and Hiroki Tamura "Chlorine-Resistant Membrane for Reverse Osmosis. I. Correlation between Chemical Structures and Chlorine Resistance of Polyamides" J. of Apple Polymer Sci., Vol. 29 pp. 3359-3367 (1984).
8. Takeyuki Kawaguchi and Hiroki Tamura "Chlorine-Resistant Membrane for Reverse Osmosis. II. Preparation of Chlorine-Resistant Polyamide Composite Membranes" J. of Apple Polymer Sci., Vol. 29, pp. 3369-3379 (1984).

油脂之污染特性及處理技術

阮 國 棟*

一、油脂之特性及污染途徑

油脂是醇或甘油與脂肪酸的化合物。在室溫下，油脂之分子中碳鏈之數目少，呈現液體狀態者，稱之為油；分子量大，碳鏈數目多，呈現固體狀態者，稱之為脂或臘。構成水污染之油脂，可分為二種型式，一為動植物油脂，一為石油原油、煉製油等礦油。動植物油脂係由三元醇 (glycerol) 與不同鏈長之脂肪酸 (fatty acids) 合成之甘油酯 (triglyceride esters) 所組成。脂肪酸部分有飽和與不飽和二種，於常溫下，不飽和者呈液狀油。故在學理上及水污染物的認定上，上述依物理性質及分子量大小所做固體與液體以及油與脂的區分均非常重要。原油是碳氫化合物，由不同複雜程度的直鏈、支鏈及環狀結構所組成；輕質碳氫化合物 (light hydrocarbons)，包括輕燃料，如汽油、煤油及噴射燃料等，以及在工業上用來去除油脂或清潔目的所使用的種種溶劑，含有這些化合物之含油廢物，處理起來將特別困難；重質碳氫化合物，例如燃料油、焦油、柴油、瀝青柏油等。油脂一旦進入水體，由於密度比水小，油水不相混合，形成油膜浮於水面，阻止水中溶氧的取得，油輪及船隻是水域油污染的重要來源，大部分之油污係指在正常操作下的油遺漏，而非指船隻失事等特殊事故，汽車廢油及煉油廠亦為重要的油脂污染源。

油脂不是特殊化合物，其來自礦、植物及動物，包括脂肪、肥皂、石臘及其他可經由溶劑萃取之相似物質，不像一般化學品有明確的化學組成可資代表，故實際上，油脂之定義係根據測定分析的方法來定義。油脂的定量視所用溶劑、油脂來源、樣品對溶劑之比，樣品的 PH 及其他因素而定。通常使用的溶劑包括己烷 (C_6H_{14})、汽油醚、苯、氯仿，近年來，因為 Freon ($CCl_2F-CClF_2$) 不燃，蒸發損失小，而油脂回收值與正己烷比較還要高，故利用 Freon 萃取的重量測定法，已被美國 EPA 採用為國家污染減輕排放系統 (NPDES) 的標準方法，另外以 Freon 萃取後用紅外線偵測法，由於有更高的油脂測出值，而不被 EPA 採用⁽¹⁾。一些普遍使用於水中油脂測定的方法，歸納列於表 1⁽²⁾。用正己烷抽出物包括：碳氫化合物、動植物油脂、脂肪酸及其衍生物、臘及其衍生物、醇、胺、酯、醚、農藥、染料、酚類、鹵化碳氫化合物、膠體質等。在自來水水質檢驗上，有些採用碳-氯仿抽出物 (Carbon Chloroform extracts, CCE) 或碳-乙醇抽出物 (Carbon-Alcohol extracts, CAE) 之有機性污染物以取代油脂的分析項目。

* 行政院環保署、監資處處長

表 1 水及廢水測定油脂之方法

機 構	方 法 名 稱	使用溶劑	溶劑沸點 (°C)	方 法 簡 述	干 擾 物
APHA AWWA	油脂	汽油醚	35-60	直接萃取	
WPCF	脂	正己烷	69	Soxhlet 萃取	元素硫及有機染料
ASTM	工業廢水中油性物	萃、氯仿	60-80	揮發性油蓄餾後直接萃取	酚型物及膠態硫
API	揮發性及不揮發性油物	苯	80	揮發性油蓄餾後直接萃取	醇、甲酚、有機酸
	不揮發性油性物	乙醚	35	形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽後溶劑直接萃取	元素硫及葉綠素
	一種安全溶劑用於油脂分析的方法	Freon	48	直接或 Soxhlet 萃取	

註：APHA: American Public Health Association

AWWA: American Water Works Association

WPCF: Water Pollution Control Federation

ASTM: American Society for Testing and Materials

API: American Petroleum Institute

含油脂廢水之來源，如煉油、石化工業、機械工廠、壓延、洗毛等，歸納於表 2。各類工廠廢水之油脂濃度列於表 3。煉油廠產生大量的油脂及含油乳化物，污染問題的歷史最長，付出的努力也最大。金屬工業油脂污染主要來自鋼鐵製造及金屬加工，均含乳化油，未乳化油（或浮油）。鋼鐵廠中，鋼胚經熱軋或冷軋成所需形狀，操作中均需上油潤滑，或以油水乳化劑做為冷卻劑。冷軋工廠每噸鋼約需 6~10 磅的油做為滾軋、塗裝、潤滑等之用^(3,4)。

表 2 油脂污染之工業來源

工 業 別	油 脂 污 染 源
石 油	由煉製、貯存、運輸及零售石油產品所形成之輕質及重質油。
金 屬	研磨、潤滑及切割等加工過程以及金屬零件之清洗所排出的油脂。
食 品 加 工	來自動植物加工，包括屠宰、清洗及副產加工的天然脂肪及油。
紡 織	自天然纖維（羊毛、棉花等）中去除的油脂。
冷 卻 與 加 熱	含油之冷卻水、泵浦、冷凝器及熱交換器等的漏出等。

表 3 工業廢水含油脂之濃度

工 業 污 染 源	油 脂 濃 度 (mg/l)	參 考 資 料
煉油廠經 API	40-154	(5)
處 理 之 流 出 水	35-17	(6)
鋼 鐵		
冷 軋	700 (500為游離油)	(3)
冷 軋	60-500	(4)
冷 軋 冷 卻 水	2088-48742 (2036-36664為游離油)	(7)
冷 軋 清 洗 水	113-3034 (83-2284為游離油)	(7)
食 品 加 工	3830	(8)
魚 類 加 工	520-13700	(9)
金 屬 加 工	100-5000	(10)
	665	(11)
顏 料 製 造	1900	(8)
羊 毛 洗 滌	1605-12260	(12)
紗 線 洗 滌	2300-8160	(12)

金屬加工業生產活塞或其他機械零件等，含油廢水包括研磨、切削、潤滑液等，油水乳化之冷卻劑亦用於許多工廠，廢水中溶解性油及乳化油含量約在 100~500mg/l 之譜。

臺灣省放流水標準為 10mg/l，臺北市為 20mg/l，新店溪管制區為 10mg/l，基隆河管制區為 20mg/l。

二、處理技術

含油脂廢水之處理，主要分為油水分離及油脂分解二大目標，前者包括重力式分離 (API, CPI, PPI)、空氣浮上法、化學凝滷法、過濾法、薄膜法等，後者包括生物氧化法、活性炭吸附等。茲將這些方法先予綜合歸納其優缺點於表 4，然後再個別討論之。

1. API 油水分離器 (API separators)

為矩形或圓形槽，廢水水平流入，游離之油因比重不同而上浮。設計因素包括：油的比重、廢水的比重、廢水的溫度、乳化狀況、懸浮固體的濃度等。油水的比重決定分離的速率，而比重與溫度有關。以上種種因素共同決定容許之溢流率，美國石油協會 (API) 提供 API 油水分離器之圖解法，可供設計之用⁽¹³⁾。

表 4 各種油水分離及油脂分解方法之比較

方 法	優 點	缺 點
重力分離法 API CPI PPI 空氣上浮法	經濟、 操作簡單。 較高的固體濃度及突增 負荷下仍可操作。	效率有限、對氣候變化敏感、對溶解性油 無法去除、對乳化油去除有限。 使用混凝劑時須處分化學污泥。
化學混凝法 過濾法 聚結器 (coalescers) 板、纖維及鬆質材料 薄膜	高固體濃度可處理。 高固體濃度可處理。 高潛在效率。 實驗室證明能去除溶解 性油脂	產生大量化學污泥，處分困難。 需逆洗，逆洗水為一大問題。 由於固體及生物沈積，無法處理高固體濃 度之廢水，實用化之示範性例子尚不多。 低質流率，膜污染及壽命問題尚無實用化 之示範性例子。
生物 活性炭吸附	能分解溶解性油 去除溶解性油潛在效率 高。	前處理很重要。 價格、需再生、需相當程度前處理，耗能 源。

理論上，油粒根據史篤克 (Stoke's) 定律直線上升，但實際上有紊流及短流。因此水中油脂上升的速度為分離器設計上最重要的依據，API 的標準為：

$$V_t = 0.00735 (\rho_w - \rho_o / \mu) \dots\dots\dots (1)$$

式中 V_t = 直徑 0.15mm (150 μ) 油滴之上升速度 (m/min)。

ρ_w = 廢水比重。

ρ_o = 油脂比重。

μ = 該溫度下廢水之絕對粘滯係數 (poise·g/cm·sec)。

最小總表面積 A_{min} ,

$$A_{min} = 0.093 \times (F Q_m / V_t) \dots\dots\dots (2)$$

式中， F = 短流及紊流影響之修正因子，短路之影響係數為 1.2，亂流之影響係數隨 V_H / V_t 值而定 (V_H 表示水平平均流速)。

Q_m = 廢水流量 (m³/min)。

設計 API 分離器之幾個規範為：

(1) 分離器之表面積不能小於式(2)求出之最小總面積。

- (2)垂直斷面積不能小於使產生 $V_H > 1.0\text{m/min}$ 流速之斷面。
- (3)深度與寬度比值約須為 $0.3 \sim 0.5$ ，如有鏈形清除器時，槽寬應不超過 6 公尺，深度則不得小於 1 公尺。

API 油水分離器之截面圖，如圖 1 所示。其性能受許多條件之影響，但最重要者為廢水流量及含油濃度。分離器須有妥善的水力保護，可採用側流或溢流管。流量影響放流水質（操作性能）如圖 2 所示，其中尖峰流量至少持續約 15 分鐘。進流水含油濃度影響性能之資料

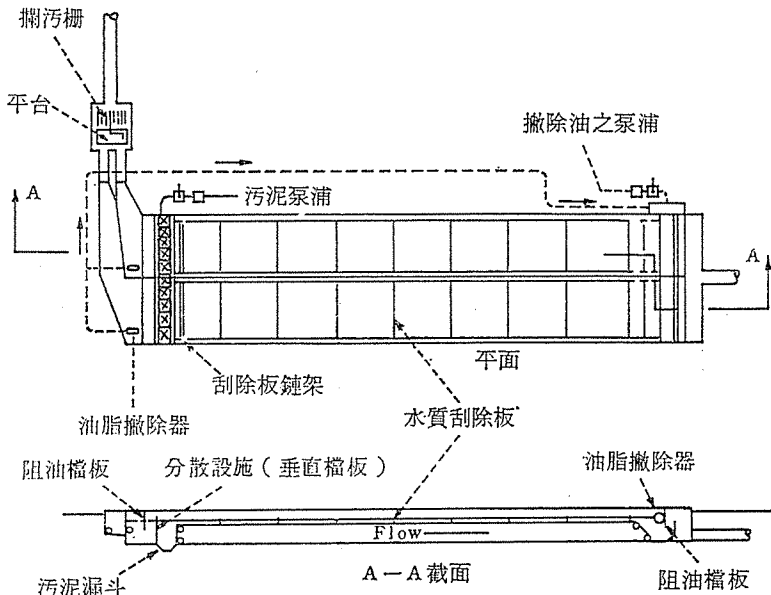


圖 1. API 油水分離器

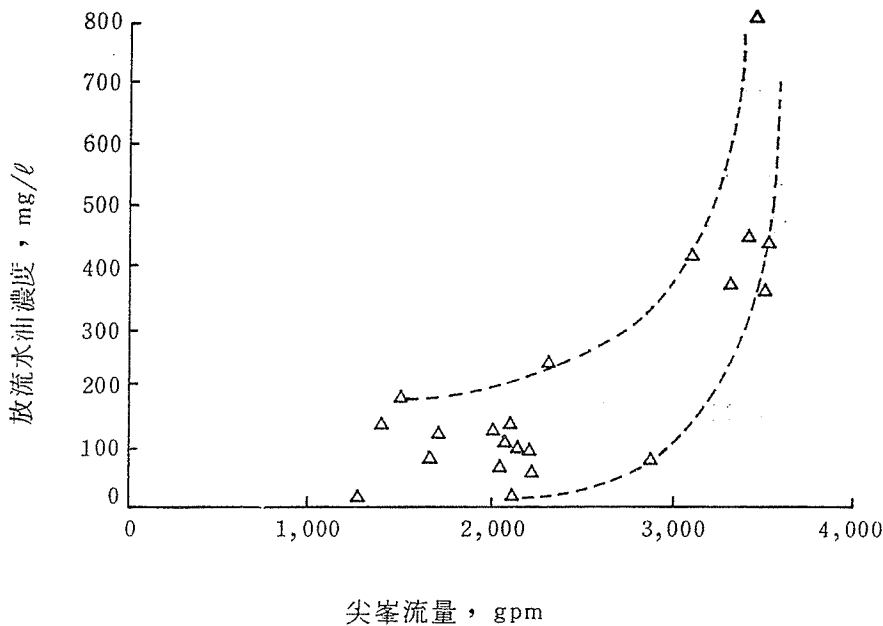


圖 2. API 分離器性能與流量之關係

，如表 5 所示。因為 API 油水分離器之處理極限約在 50mg/l 左右，所以初濃度越高時，去除率越高。

API 分離器雖然對油水分離很有效，並且易於操作，但建造費高，所需空間大，蒸發損失及火災的危險性，在寒帶地區為防凍所需之費用等均為其缺點。

2. PPI 分離器 (Parallel-Plates Interceptor)：

此為 API 的改良結構之一，由 Shell oil co. 於 1950 年首先推介問市，第二年即廣被接受。平行板傾斜 45°，油在每一板之下層聚結而後上移至液面撤除，固體粒子則集結於板之上層面然後滑降至底。此種分離器之基本構造，如圖 3 所示，或用二個不同高度的堰及一個泵浦來收集浮油，而不需要撇除器 (skimmer)，如圖 4 所示⁽¹⁴⁾。有關 PPI 的設計準則，分析如下^(15, 16)：

表 5. API 分離器性能與初濃度之關係

進流油脂濃度 (mg/ℓ)	放流濃度 (mg/ℓ)	去除率 (%)
42	20	52
98	44	55
100	40	60
220	49	78
1250	170	87
1400	270	81
2000	746	63

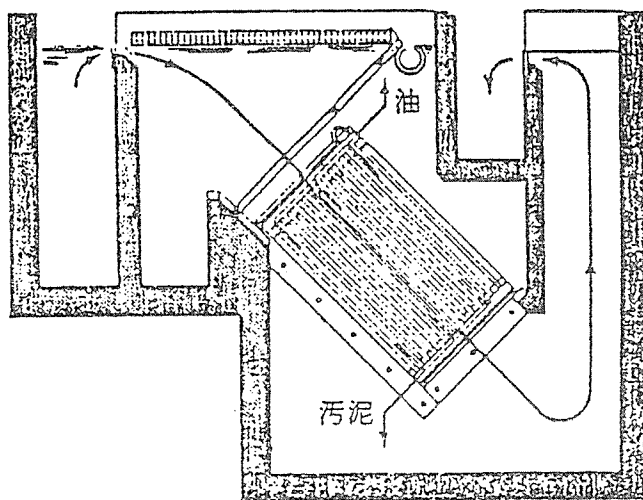


圖 3 PPI 油水分離器 (水流上下流動)

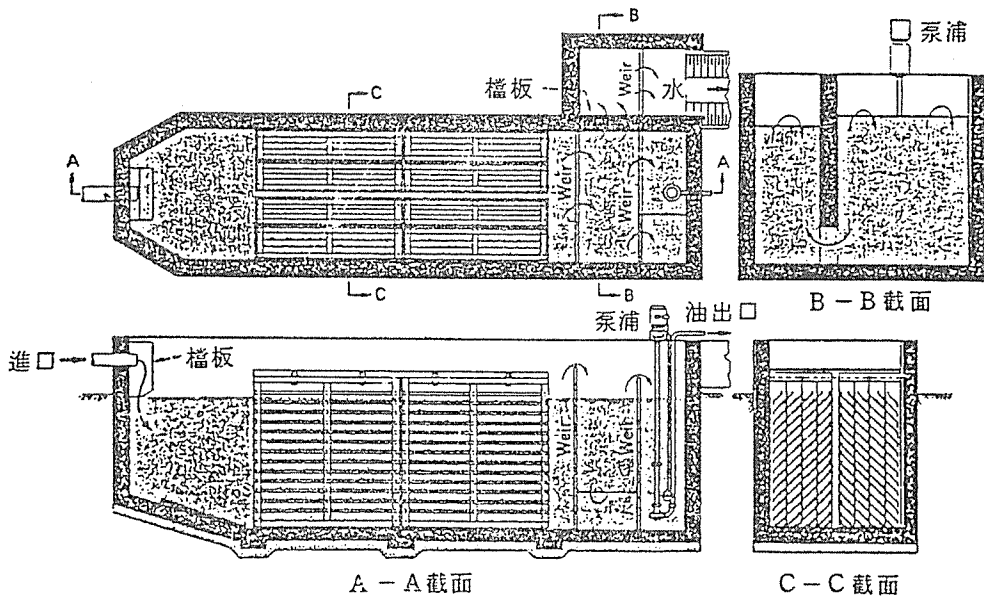


圖 4 PPI 油水分離器之剖面圖 (水流水平流動)

PPI 中一個單位斜板的構造如圖中所示，則停留時間 (t_r) 可以由(3)(4)式算出：

$$t_r = \sqrt{2d}/Vt \dots\dots\dots (3)$$

$$t_r = AL/QA \dots\dots\dots (4)$$

式中， Vt = 油滴 (或油泡) 的上升速率，cm/sec。

d = 平行板之間距，cm

A = 橫斷面積， cm^2 。

L = 分離器長度，cm。

QA = 通過斷面 A 的流量， cm^3/sec 。

若 $a, b \gg d$ ，則水力半徑 $R_H = d/2$ ，雷諾數 (Reynolds number, N_{Re}) 為：

$$N_{Re} = 2dQA\rho/\mu \dots\dots\dots (5)$$

式中， ρ = 流體密度 (接近於水)。

μ = 流體粘滯係數 (與水相近)。

所以，

$$A = 2dQA\rho/\mu N_{Re} \dots\dots\dots (6)$$

合併 (3), (4), (6) 式，

$$L = \mu N_{Re} \sqrt{2/2\rho} Vt \dots\dots\dots (7)$$

$\therefore v = \mu/\rho$ (v 為動力粘滯係數)

故，

$$A = 2dQA/\nu NZe \dots\dots\dots(8)$$

$$L = \nu NRe\sqrt{2}/2Vt\dots\dots\dots(9)$$

(8),(9) 二式為設計式，式中 Q_A , ρ , μ 為已知條件， V_t 由設計去除之最小油泡直徑來決定，依 Stoke 定律：

$$V_t = g(\rho_w - \rho_o) DZ/18\mu\dots\dots\dots(10)$$

式中， g = 重力加速度。

ρ_w = 水之密度。

ρ_o = 油之密度。

D = 油滴或油泡直徑。

由於只有 (8), (9) 二個方程式，卻有 A , L , d 及 NRe 等四個未知數，所以通常均先假定 d 及 NRe 的值。PPI 所需空間遠小於 API，故可以設計為層流狀態 (laminar flow)，亦即 $NRe \leq 2000$ 。至於 d 的決定，須考慮二個事實。 d 越小，表示在固定流量及

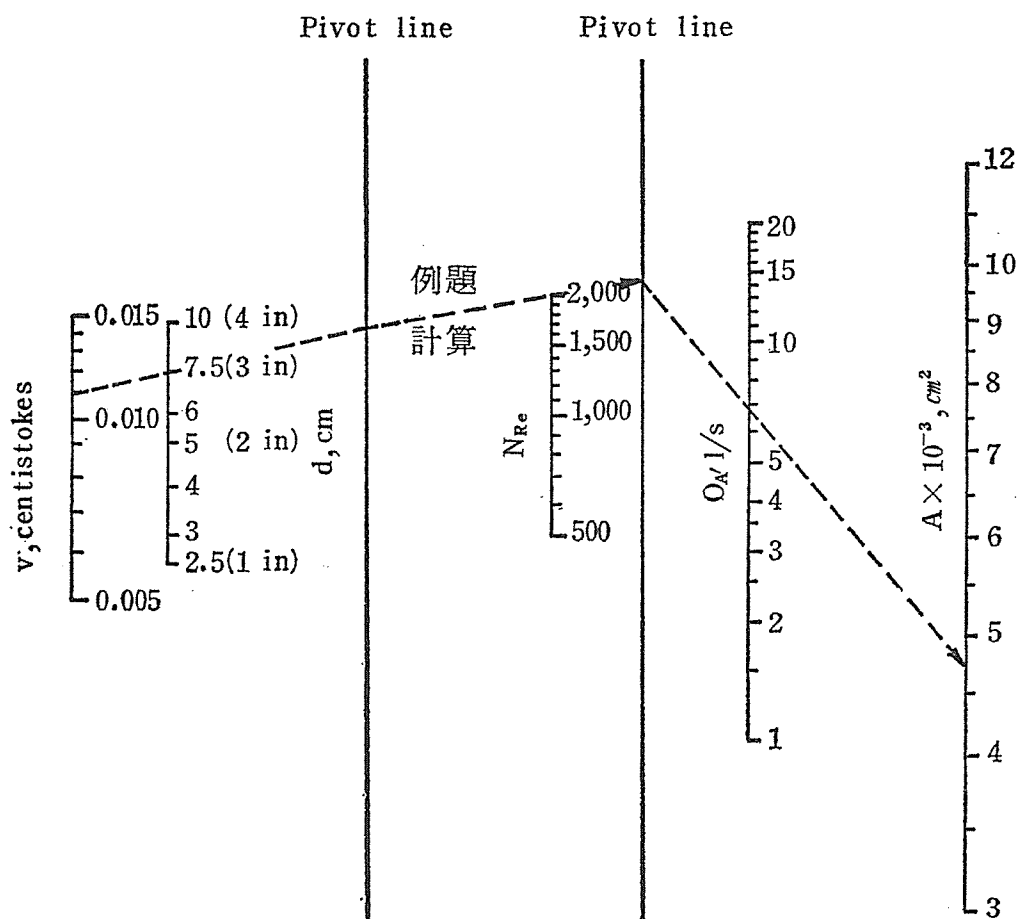


圖 5 PPI 在層流狀態下所需的面積

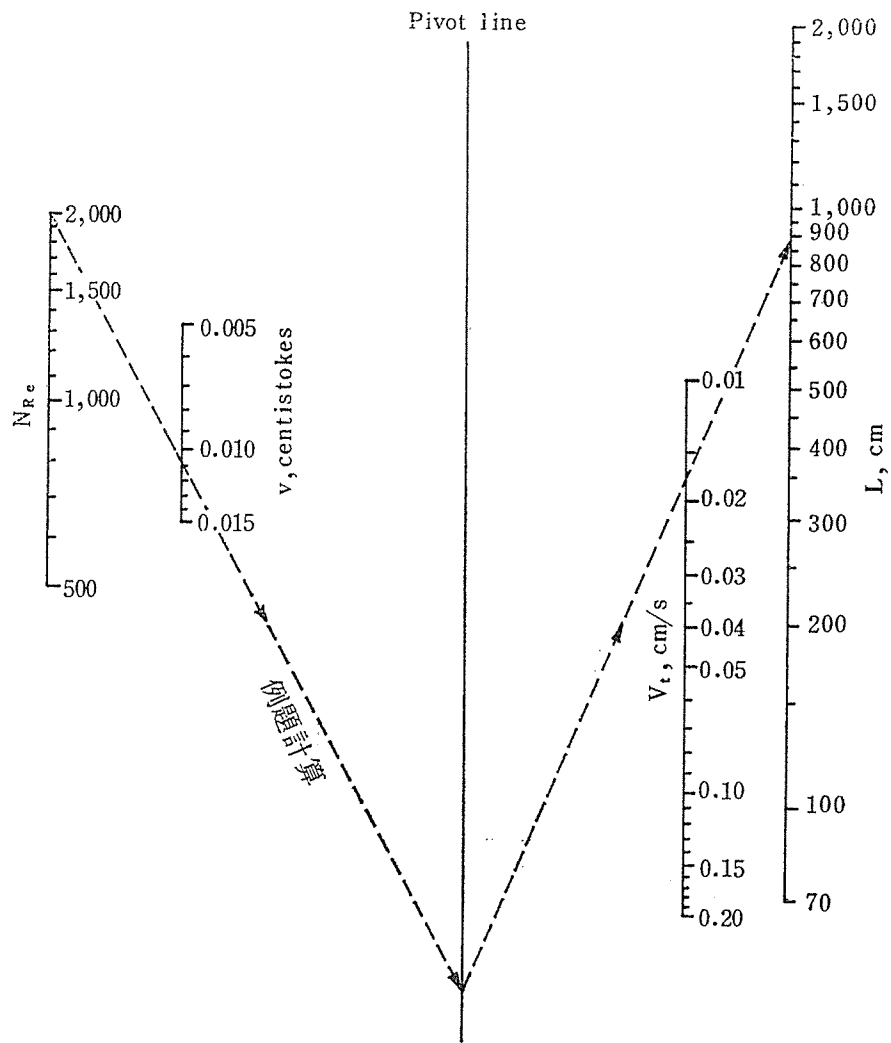


圖 6 PPI 分離油滴所需的長度

N_{Re} 值下，所需的面積也越小，即效率越高。但另一方面， d 越小，表示阻塞的機會越大，及由於浮渣等物體停留在斜板上減少了真正可供除油的水流面積，亦即增加操作維護的費用。考慮以上因素，一般採用：

$$500 \leq N_{Re} \leq 2000$$

$$1 \text{ 吋} \leq d \leq 4 \text{ 吋}$$

決定了 N_{Re} 及 d 值之後，可利用 (8), (9) 式的圖解法（如圖 5，圖 6），求出所需的 A 及 L 值。

例題：含油廢液流量 = 27.8 l/s, $\nu = 0.011$ centistokes, $V_t = 0.018$ cm/s，使用 PPI 的板距 $d = 7.5$ cm, $N_{Re} = 2000$, 油水分離器有 2 個槽 (Channel)，每一槽有二個板組 (單位) (packages of plates)，試求分離器之總面積及長度？

解題： $QA=27.8/4=6.95 \text{ l/s}$

由圖 5 知， $A=4740 \text{ cm}^2$ ，

總面積 $=4A=18960 \text{ cm}^2$

由圖 6 知， $L=865 \text{ cm}$ 。

若已知油滴之粒徑分佈，亦可經由圖 6 求出在希望達到去除效率之下的所需長度。

PPI 係根據傾斜板 提高沉澱槽沉降面積的原理（有效面積為所有板的水平投影面積之和）而設計的，故能減少油水分離器之溢流率，同時比 API 的水力半徑小，雷諾數及福祿數 (Froude Number) 均減小，減少了亂流及短流的程度⁽¹⁷⁾。PPI 分離器可分離 90u 以上的油粒，60~90u 的油粒去除率約90%，30~60% 油粒去約80%⁽¹⁸⁾。

3. CPI 分離器 (Corrugated-plates intercepor)

皺褶板油水分離器，僅是將 PPI 分離器中之平行平板換成有皺紋褶紋的浪板而已（增加油粒與板之接觸面積，但並不增加板之投影面積），其平行板與水平夾角仍為 45° ，基本構造與圖 3 一樣，此種改良式 PPI 結構，約在1970年開發完成^(17,19)。其性能方面，由製造廠家提供的一組數據，列如表 6⁽²⁰⁾。

例如表 6⁽²⁰⁾。大約粒徑在 60u 以上的油滴可完全去除，20~40u 之油粒去除率約90%，0~20u 之油粒去除率約 60%⁽²¹⁾。

CPI 分離器一般包括一束 12~48 片皺褶式平板，板厚 0.05 吋 (1.27mm)，每片間隔 0.75~1.5 吋，當廢水在平行板之間流過時，較輕的油粒上浮到皺褶板之頂端，在上浮過程中，有聚集成較大油粒的作用。通常板的分離器，如 PPI 及 CPI，僅需 15~20% API 所需的面積，故在建造費及空間需求上可以節省很多。但使用任何一種分離器，必須注意不使進流廢水之游離態油乳化。

上述三種重力式分離器，僅對游離油 (free oil) 的處理有效，對乳化油 (emulsified oil) 分離效果不好，故僅能做為一種前處理 (pretreatment) 或初級處理 (primary

表 6. CPI 分離器之效果

處理流量 (gph)	進流油脂濃度 (mg/l)	放流濃度 (mg/l)	去除率 (%)
8000	150	50	67
8000	375	66	82
8000	500	86	83
16000	500	178	65
18600	500	190	62
18600	570	185	67
18600	700	330	53

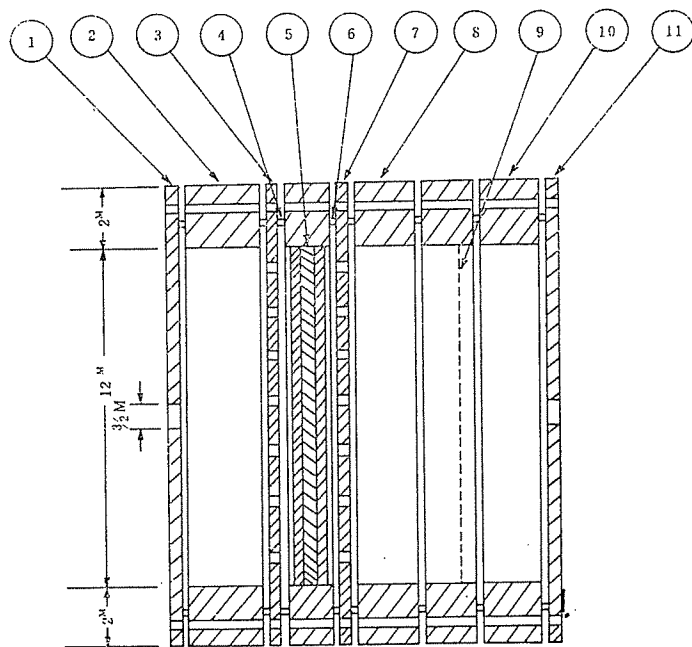
treatment)，其功能在節省後續單元之負荷及費用。

4. 過濾法 (filtration)

過濾法也可做為油脂去除的前處理法，但通常均與重力分離法或浮上法 (flotation) 並用。過濾系統可以去除游離油及乳化油，其去除機轉包括直接過濾及引發聚結 (induced coalescence)。當廢水流經濾床，固體物沉積在濾床上方數吋的表面，油滴也聚結在上面，其餘不能在表面聚結的油脂，則經過數呎深之濾床，此時油滴與油潤濕的濾料表面或油滴與油滴本身互相碰撞，導致聚結⁽²²⁾。濾料可以用玻璃、多孔性陶瓷、金屬、塑膠粒、砂、無煙煤等。模型廠用 5.5 呎的砂，2.5 呎的無煙煤及 1 呎多的卵石組成的濾床，處理 API 分離器的放流水，進流油脂濃度 35~178 mg/l，可以得到 7~17 mg/l (平均 11 mg/l) 的放流水，若用油濕性良好的石墨等材料為濾料，效果會更佳。

5. 聚結器 (coalescers)

聚結器的原理與過濾器類似，微細分散或乳化的油滴通過聚結器碰撞凝結變大，使用的設備有平板式聚結器 (plate coalescer)、纖維介質聚結器 (fibrous-media coalescer)、鬆散介質聚結器 (loose-media coalescer)。平板式係利用重力分離及平行板原理，如圖 7



- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| ①端板 (end plate) | ⑦擴散板 (diffusion plate) |
| ②進口構架 (entrance frame) | ⑧脫油構架 (oil disengaging frame) |
| ③擴散板 (diffusion plate) | ⑨100 網目篩網 |
| ④篩網支撐 (screen support) | ⑩放流構架 (ffluent frame) |
| ⑤聚結器主體 (coalescer bed) | ⑪端板 (end plate) |
| ⑥篩網支撐 (screen support) | |

圖 7 平板式聚結器

所示⁽²³⁾。當油水乳化物 (O/W emulsion) 通過填充物時，膠態之分散相油脂 (dispersed oil) 就會聚結，經過油脂脫離槽及100網目之篩濾再排放。板式聚結器對流量變化很敏感，當砂或其他小顆粒等附在板上面時，板需要清洗。纖維及其他介質的更換或逆洗，為聚結器的主要問題。聚結器的效率與原油性質、乳化程度、油滴大小、懸浮固體、水流速率、進流濃度及其變化、設備的擾動（不正常）情況等有關。

6. 溶解空氣浮上法 (Dissolved Air Flotation, 簡稱 DAF)

溶解空氣浮上法係將全部或部份廢水加壓，經減壓後形成30~120 μ 直徑氣泡，氣泡附著在懸浮粒子或油粒表面上，與粒子一同上浮，為一般常用於煉油及石化廢水去除油脂及懸浮固體的方法，通常在其前面先以 API 等重力分離器做初步處理，以減輕處理容量及費用，得到較佳的水質。若廢水中主要成分為乳化油，則須加入化學藥劑，經混凝破壞乳化狀態後再用 DAF 處理，化學藥劑包括鋁鹽、鐵鹽、鈣鹽等並配合高分子電解質使用。DAF 單元設備圖如圖 8 所示。

DAF 設計變數包括：壓力、迴流比、溢流率、停留時間及化學添加劑量。壓力槽通常維持40~60 psig (3~5 atms)，迴流比30~40%，溢流率 1~4gpm/ft² (包括迴流)，停留時間20~40分鐘。一般以空氣價廉，無害，且能氧化大部分硫化物，故較常用。

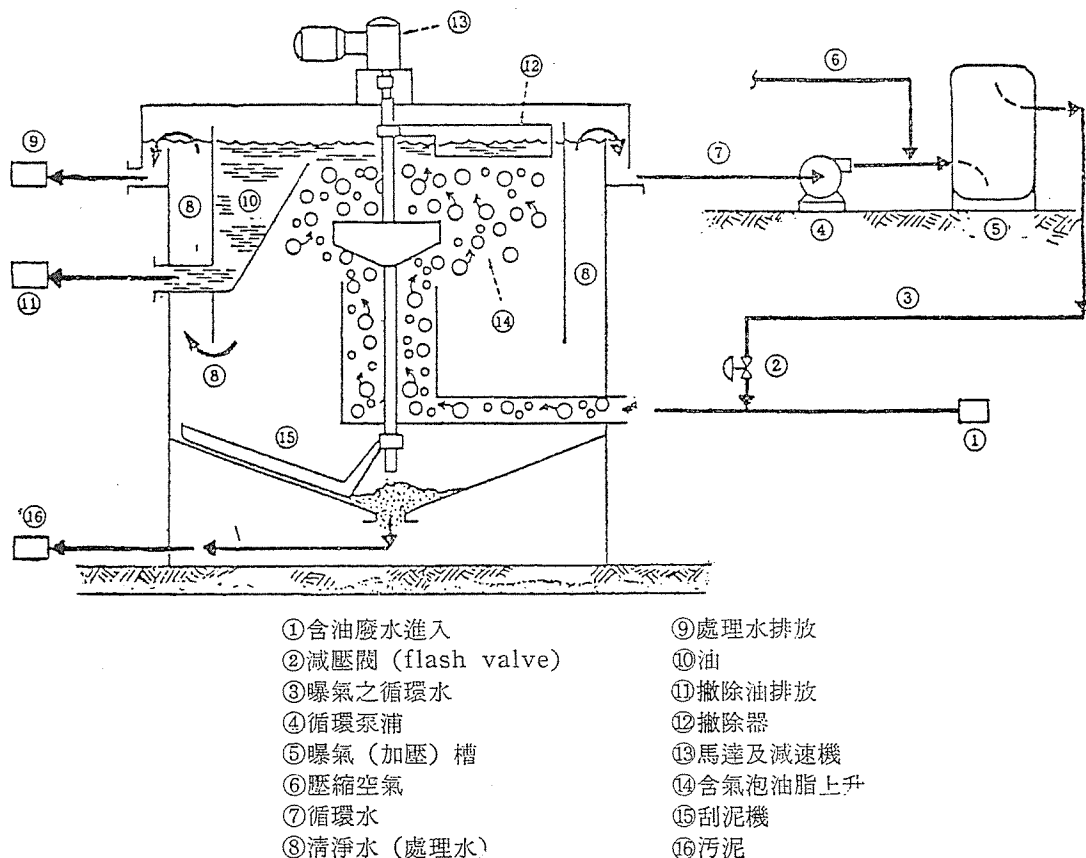


圖 8. 溶解空氣浮上法之設備 (DAF)

DAF 之處理效率，可以由幾個煉油廠之處理實例中獲得⁽²⁴⁾。圖 9 為煉油廢水，進入 API 分離器的含油濃度為 1020mg/l (50%值)，2150 mg/l (90%值) 經 API 出來之油脂濃度為 68 mg/l (50%值)，105 mg/l (90%值)，再經矩形 DAF 出來之油脂濃度為 15 mg/l (50%值)，26 mg/l (90%值)，DAF 去除率約為75%。圖10為另一案例，由於廠內分流系統完善，使含油脂初濃度提高，先經 API 分離器，再經二個圓型之 DAF 單元，圖中數值即為其去除效率，油脂從 580 mg/l降至 68 mg/l (50%值)，或1930mg/l 降

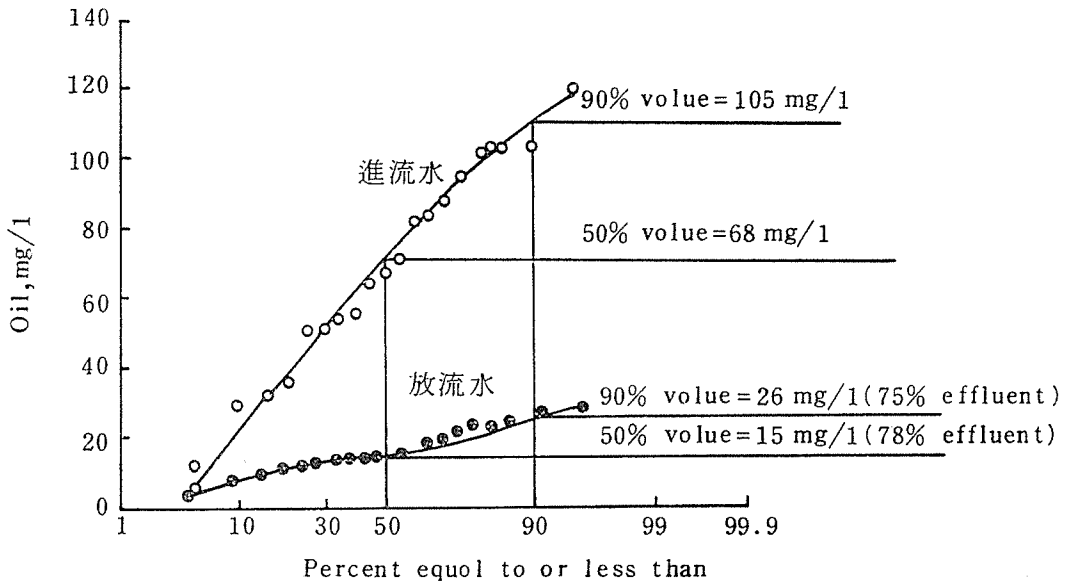


圖 9. DAF 處理煉油廢水之案例一

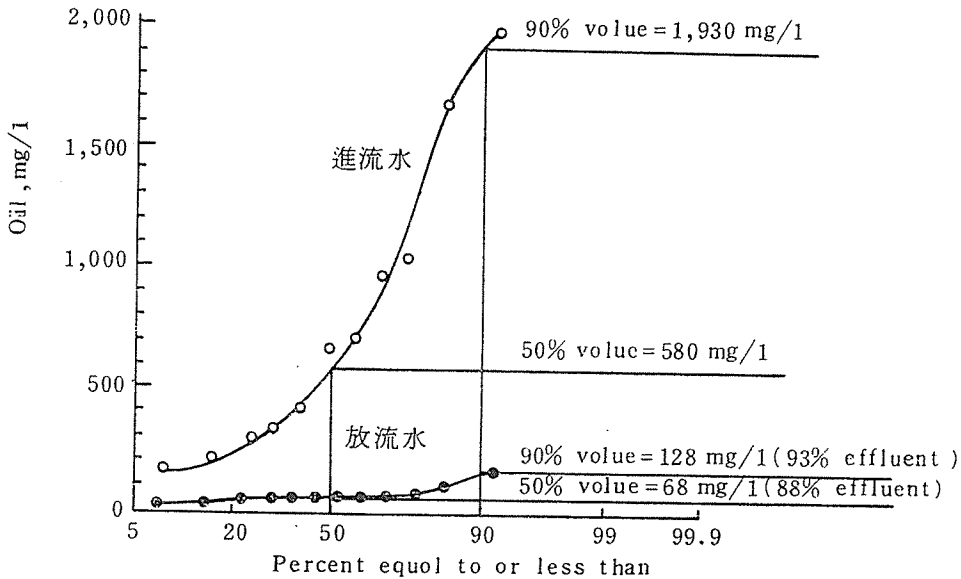


圖 10. DAF 處理煉油廢水之案例二

至 128 mg/l (90%值)，平均去除率約90%。圖11顯示 DAF 單元放流水油脂濃度的變化情形，為某煉油廠經二年以上操作 DAF 單元的記錄，雖然沒有進流水資料，但放流水平均值為 12 mg/l (50%值) 及 28 mg/l (90%值)，特別高濃度的情形則為廠中不正常的傾倒或滲透所引起。根據許多設計條件類似的處理廠，其中 DAF 的效率受油脂初濃度的影響最大，表 7 為 DAF 的性能數據⁽²⁴⁾，圖12為根據表中資料繪成，可以明顯看出放流水水質受進流水油質濃度的影響，去除率為60~94%，為進流水油脂濃度的函數。

浮上法尚有其他型式，例如引發空氣浮上法 (Induced-air flotation, 簡稱 IAF)，原理與 DAF 同，但氣體由旋轉分散器 (rotor) 迫使液體通過分散器孔，產生負壓，使氣體進入液體中，互相接觸，帶油浮渣上浮後去除。

7. 混凝沉澱法：

通常煉油或石化廢水使用化學混凝法之目的不僅在去除油脂，其他污染物的去除也很重要。上述在浮上法或過濾法中添加化學藥劑，均為混凝法之應用。上流式混凝沉澱槽，利用生成膠羽形成高濃度的污泥層 (sludge blanket)，而增加顆粒 (膠羽) 的碰撞機會，較傳統式混凝沉澱槽，可以提高其效率。

8. 生物處理法：

微生物氧化溶解性有機物，包括分散性油或乳化油，但大量的游離油，若超出 0.1 公斤／公斤 MLVSS，即應予以避免。油脂會包在生物膠羽外圍，阻止氧的傳送並減低污泥的沉降性，所以在生物處理之前應行前處理，將油脂濃度降到生物能有效處理的程度。圖 13⁽¹³⁾

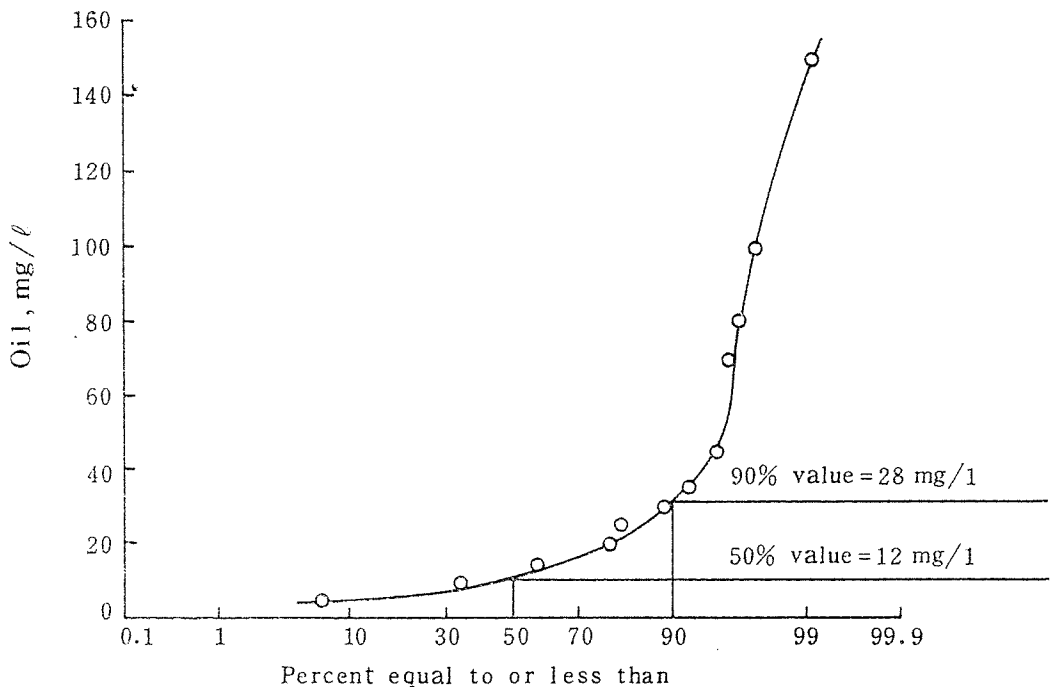


圖 11. DAF 處理煉油廢水之案例三

(二年操作期間之放流水含油量變化情形)

表 7 DAF 單元之性能

進流水油脂濃度 (mg/ℓ)	放流水油脂濃度 (mg/ℓ)	去 除 率 (%)	形 狀
1930(90%值)	128(90%值)	93	圓 型
580(50%值)	68(50%值)	88	圓 型
105(90%值)	26(50%值)	78	長 方 型
68(50%值)	15(50%值)	75	長 方 型
170	52	70*	圓 型
125	30	71	圓 型
100	10	90	圓 型
133	15	89	圓 型
94	13	86	圓 型
638	60	91	長 方 型
153	25	83	長 方 型
75	13	82	長 方 型
61	15	75	長 方 型
360	45	87	長 方 型
315	54	83	長 方 型

* 除此之外，各廠均使用化學品藥劑，明礬大約 100~130mg/ℓ，高分子電解質偶亦添加，約 1~5mg/ℓ。

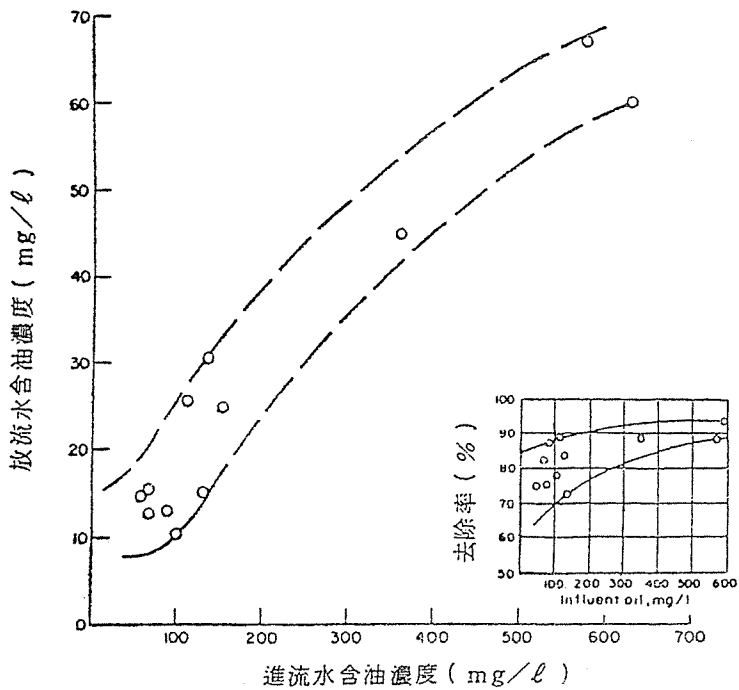


圖 12. DAF 單元的性能曲線 (有加化學藥劑)

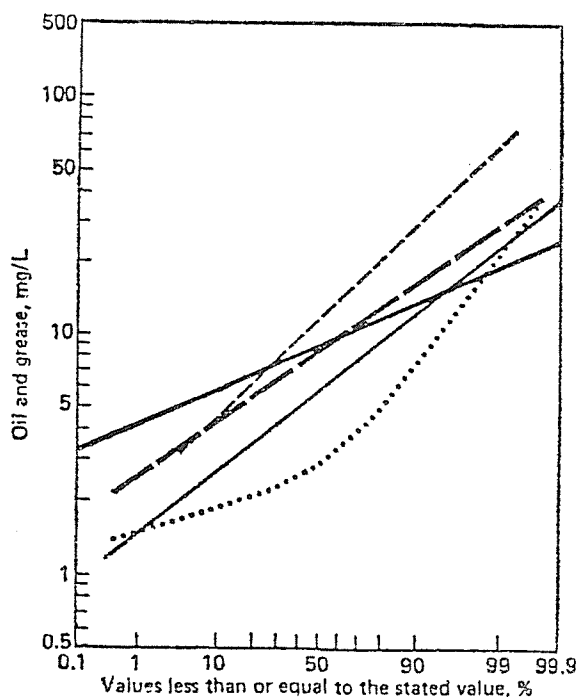


圖 13. 生物處理單元除油之性能

為各家設計良好、正常操作之下的生物單元處理煉油廢水的放流水水質，放流水中數值為 3~12 mg/l，超負荷時 (>50 mg/l) 或 0.1 公斤/公斤 MLVSS) 則無法達到圖示之水質。

在生物處理系統之後增加過濾，能降低放流水油脂濃度，視固體去除之程度而定。用活性污泥法處理煉油廢水放流水 TSS 與油脂有很好的相關，加上過濾可得到 3~15 mg/l 的放流水質。但油脂與 BOD 及 COD 之相關性則較差。

9. 活性炭吸附及薄膜方法等：

活性炭吸附用在油脂去除上受到很大限制，吸附主要在去除溶解性油，但須前處理，防止阻塞及表面被覆。薄膜方法，無論超過濾及逆滲透，實驗室均有很高的去油率（拒油率），但質流率相當低，膜的污染及壽命均限制實際應用的可行性。

三、結 論

利用重力分離器及撇除器處理游離性浮油，是經濟有效的方法。處理油水乳化混合物則較複雜且費用較高，在處理程序上將此視為第二階段的處理，而以游離性浮油的重力去除視為第一階段的處理。化學混凝加上浮上法或高率過濾法，為乳化油的有效處理法，一般前者可以得到 10~15 mg/l 的放流水質，而高率過濾法可以達到 10 mg/l 或以下更佳的水質。利用化學混凝沉降及生物處理法也能得到類似上述的水質。

參考資料

1. Davis L. Ford and R.L. Elton, "Removal of Oil and grease form industrial wastewaters," Chemical Engineering/Deskbook issue/oct. 17 (1977)
2. Boyd, J. L., et al., "Treatment of Oil Wastewaters to meet Regulatorm Standards," *AICHE Symposium Series No. 124, Vol. 68.* p. 391 (1971)
3. Symons, C.R. "Treatment of Cold mill Wastewaters by Ultrahigh Rate Filtration," *J. WPCF, 43,* 2280-2286 (1971)
4. Donovan, E.J. Jr., "Treatment of Wastewater for Steel Cold Finishing Mills," *Water Waste Eng. F.* 22-F. 25 (1970)
5. Wigren, A. A. and F. L. Burton. "Refinery Wastewater Control," *J. WPCF. 44,* 117-128 (1972)
6. "Humble Oil Treats Wastes at Baytown," *Water Sewages Works 118,* IW4-5 (1971)
7. "Treatment of Wastewater-Waste Oil Mixtures," U.S. EPA Report 12010 EZV 02/70 (1970)
8. Boyd, J. L. and G. L. Shell, "Dissol ved Air Flotation Application to Industrial Wastewater Treatment," Presented at *45th Annual Conf. Water Poll. Cont. Fed.* (1972)
9. Chun, M. J., R. H. F. Young and N.C. Burbank, Jr. "A Characterization of Tuna Packing Waste," *Proc. 23rd Purdue Ind. Waste Conf. 33,* 786-805 (1968)
10. Brink, R.J. "Operating Costs of Waste Treatment at General Motors," *Proc. 19th Purdue Ind. Wate Conf. 19,* 12-16 (1964)
11. Germain, J. E. C. A. Vuth and C. F. Griffin, "Solving Complex Waste Disposal Problems in the Metal Finishing Industry," Presented at Georgia Water Poll. Cont. Assoc. Conf. (1968)
12. Evans, B. R. "Treatment of Scouring Liguor by Electroflotation." *Effluent Water Treat. J. 14(2),* 85-88 (1974)
13. Liquid Wastes, in "Manual on Disposal of Rafinery Wastes," 1st ed., American Petroleum Institute, Washington D. C., (1969)
14. Mirands, J. G., "Sump design for oil/water sepatators," *Chem. Eng.,* Nov. 24, p.85 (1975)

15. Kirby, A. W. W., "The Separation of Petroleum Oils from Aqueous Effluents," *The Chem. Engineer.* (1964)
16. J.G. Mirands, "Designing Parallel-plates separators" *Chemical Engineering*, Jan. 31 (1977)
17. T. W. Gray, "Oil-water separation in pollution control," *Effluent and Water Treatment Jour.*, April (1970)
18. J. J. Brunsmarn, et al., "Improved Oil Separation in Gravity Separators," *J. WPCF*, 14, 1. p. 44 (1962)
19. T. W. Gray and F. C. Farrell, "The Corrugated Plate Interceptor," *Effluent and Water Treatment Jour.*, Sep. (1972)
20. Morrison, J. "Tilted plate Separators for Refinery Wastewater," *Oil and Gas Journal*, Dec. (1970)
21. N.C. Thank and Thipsuwan, "Oil Separation from Oily Wastewater by Inclined Plates," *Asian Institute of Technology* p. 553, 21-25 Feb. (1978)
22. Beavon, D. K., "Sand Filtration Cuts Pollution." *Oil and Gas J.* June (1973)
23. Illinois Institute of Technology,, "Experimental Evaluation of Fibrous Beel Coalescers for Separating Oil-Water Emulsions," EPA-Water Pollution Research Series, (1971)
24. D. L. Ford, "Water Pollution Control in the Petroleum Industry," in *Industrial Wastewater Management Handbook*, edited by H. S. AZAD, McGraw-Hill Book Company, New York (1976)

氧化還原電位(ORP)於廢水處理 系統之運用

余瑞芳* 張鎮南** 廖述良***

摘 要

傳統廢水處理操控技術著重於均態化之控制策略，在能源及各項資源有限之環境條件下，如此之控制策略除在能源耗用上並不經濟，另一方面對複雜多變之廢水處理系統之操控而言，亦缺乏應變之彈性。由於電腦系統硬軟體快速發展而自動監測設備也日益成熟，結合兩者使廢水處理系統朝向於自動化與最佳化(automatize & optimize)之即時及動態(real-time & dynamical control)方向發展。惟受限於有效且即時之操控參數缺乏無法有效發展，而傳統操控參數大多無法反應出系統之真實狀況。

氧化還原反應在大多數之廢水處理系統中佔有極重要角色，尤其是生物處理系統，諸如：活性污泥法、生物除氮等。令化學處理程序中化學氧化、折點加氯等。這些系統反應進行中氧化還原電位(ORP)將有明顯之變化，此變化反應出系統特性，因此其值將有助於對系統之了解並運用於系統控制上。

【關鍵詞】

1. 廢水處理系統之操控(operation in wastewater treatment system)
2. 氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)
3. 自動監測與控制(automatical monitoring and control)

*聯合工商專科學校環境工程科講師

**東海大學環境科學研究所教授

***中央大學環境工程研究所教授

一、前言

廢水處理基本上是一種非常複雜且動態之反應系統，包含其中有屬於生物的、物理的、化學的及其它的各種反應形式，整個反應系統中有許多物質參與，很難甚至不可能用一般化學反應來描述其過程及結果。系統中各類反應物質之種類及量均隨時間瞬時而變，而反應隨時受到參與物質狀態影響而改變。廢水系統之操控應隨時掌握此動態變化，方能使系統在最佳條件下操作，使系統運轉之效率達到最佳狀態。傳統之操控技術偏重於均態化之控制策略，如在活性污泥系統中將溶氧或微生物量等條件維持在某一條件或某一數值上，此種控制方法通常作了較保守之估算，使廢水系統之環境維持在某一條件之上，系統之效率也大致可維持在某一水準之上。但這樣的控制方法往往無法掌握動態反應中最佳條件、最佳反應終點。例如在活性污泥廢水系統中，好氧微生物賴以生長之重要元素—氧，其傳送需靠大量曝氣以維持之，大量曝氣所消耗之能源成為好氧生物處理系統中最大之操作成本，傳統之控制方法係保持曝氣槽中溶氧值在某一條件上，此種控制方式雖可確保微生物無缺氧之慮，但卻常有曝氣過量之情形。另以定量之MLVSS值作為微生物量之控制因子，雖可維持微生物量，卻無從了解微生物之活性及功能是否正常。如此之操控方式常常造成許多不必要之浪費。在操作之效率及成本考量下，實非良策。

居於上述之考量，廢水處理系統操控之發展方向宜朝能隨時反應系統狀態以調整操控條件之動態控制方式，藉由自動化監測系統及擬定之控制策略作即時控制。現有的控制參數似無法滿足如此之需求。許多廢水處理系統之主要反應機構係由不同的氧化還原反應構成，如：活性污泥法、生物除氮、折點加氯等。因此在反應過程中氧化還原電位（oxidation-reduction potential, ORP）會改變，而此變化應可反應出若干系統特性。另ORP亦為指示好氧厭氧狀況之重要參數，尤其在厭氧及低溶氧環境下，溶氧並無法有效指示其狀態時。

二、氧化還原反應與氧化還原電位

氧化還原反應基本上係水溶液中物質在反應過程中因電子轉移而改變物種之氧化或還原狀態之反應，自然水體與廢水系統，氧化還原反應均佔極重要角色，諸如：化學需氧量分析、溶氧分析、臭氧氧化、活性污泥系統、厭氧硝化及自然水體之自淨作用，基本上都含有大量且重要之氧化還原反應。

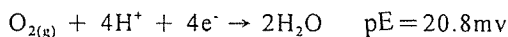
前述之電子轉移將隨之發生能量變化。由熱力學自由能變化來描述此現象可推導出Nernst方程式如下：

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln (\text{Red/Ox})$$

其中Red 表還原物種，Ox表氧化物種

Nernst方程式除可判斷非標準狀態下氧化還原反應之自發性及反應方向外，尚可藉反應平衡常數計量出反應終點各參與物質之活性度或濃度，作為自動監測之重要依據。

廢水生物處理系統常被歸類為「好氧性(aerobic)」及「厭氧性(anaerobic)」處理系統。依字面上之意義係指反應系統中是否有氧之參與，但如此之觀點似乎不足以明確說明其意義。若從整個氧化還原之角度來看：所謂好氧性生物反應系統係以氧為主要電子接受者之氧化還原反應，氧接受電子之反應形態如下：



厭氧系統在缺氧環境下，以其他不同之反應控制氧化還原反應，而作為電子接受者之基質可能是不同的物質（如表1）。生物除氮系統中還原性之有機氮及氨氮經硝化作用(nitrification)氧化成亞硝酸鹽(NO_2^-)及硝酸鹽(NO_3^-)，再經脫硝作用(denitrification)還原成氮氣(N_2)及氧化亞氮(N_2O)。植物氮固定作用將氮氣還原成氨氮。整個氮循環(nitrogen cycle)除銨化作用(amination)外，都是自然水體及廢水系統中重要的氧化還原反應。

表 1 好氧及厭氧系統之電子接受反應

	pE(mv)	反應名稱
好氧反應 $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+20.8	好氧呼吸
厭氧反應 $2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_{2(g)} + 6H_2O$	+21.0	去硝化
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	+14.9	硝酸根還原
$CH_2O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH$ (甲醛) (甲醇)	+3.99	醱酵
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	+4.13	硫酸鹽還原
$CO_{2(g)} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 2H_2O$	+2.87	甲烷醱酵

三、氧化還原電位於廢水處理系統之運用

3.1 氧化還原電位於活性污泥系統之運用

氧化還原電位最早被使用於污水處理系統中之計量參數係二十世紀初期，ORP當時被認為是一項新的監測參數並被廣泛研究與應用於各種系統中，但因監測之數值缺乏學理依據，且可信度亦受到懷疑而引起爭議。又因溶氧之測定技術大幅改善，逐漸為被溶氧為主之操控技術所取代⁽⁶⁾。隨感測器(sensor)之發展，ORP之測定技術被認為是已商業化且具相當穩定之技術⁽¹⁰⁾。而 ORP值在某些條件下有其無法取代的特質，近期研究 ORP控制者，均認為其相當有發展之潛力⁽⁵⁾⁽⁷⁾。

活性污泥系統中主要氧化劑－溶氧與 ORP有相當密切關係，曝氣槽中 DO低於 0.2mg/L時，ORP值將低於 + 50mv，DO介於 0.2至 1.2mg/L間時，ORP值將介於 + 50mv至 + 100mv間，DO大於 1.2mg/L時，ORP將大於 + 100mv，而DO接近飽合時，ORP將大於 + 300mv。而當污水系統接受超量負荷時，ORP將快速下降至 - 40mv以下，此時系統可能因溶氧不足而發生厭氧反應⁽⁴⁾。

Frank(1985)之研究認為 ORP可廣泛運用於生物系統之監測與控制，

ORP除可反應出系統之水質特性；即ORP與COD,BOD及TOC都具相關性外，ORP與系統之DO亦有關，惟其關係複雜且受pH、基質等因素之影響。張等（1993）以電腦自動監控系統監測實驗室模擬迴分式活性污泥系統之生化反應過程中ORP之變化發現：

- 1.典型之ORP變化係基質進入後便快速下降，待出現折點後上昇並漸趨平緩。
此折點出現之時間與數值與有機負荷成線性關係。
- 2.系統中ORP與DO及COD有密切關係。
- 3.由修正之Nernst方程式： $\Delta \text{ORP} = K \times \text{LN}(\text{COD}/\text{DO})$ ，其中K值為與有機負荷成直線關係之常數。此方程式可模擬活性污泥系統中重要物質之變化。

Nussberger(1953)之研究顯示：活性污泥系統中微生物之生長狀況與ORP有密切關係，微生物對數增長期發生在ORP在+50mv至+100mv左右，而活性污泥微生物於ORP在+100mv至+200mv間最穩定，所以當ORP超過+200mv時微生物逐漸步入死亡期。

Peddie 等 (1990)以ORP監測好氧污泥消化過程之研究指出：ORP之所以被使用於系統監測及控制主要原因之一，係因為ORP可以反應出系統某些特別現象包括：電子活性、生物活性、化學組成、pH及溫度等，且顯現出良好之再線性。在其研究中發現ORP值與DO之對數值成線性關係，其研究結論認為：

- 1.ORP是應用於生物系統中一個相當有用的監測參數，如在污泥消化系統中，ORP與DO及硝酸鹽之相關性很高且敏銳。
- 2.ORP可用於界定生物呼吸之活性，同時可指示生物系統是否缺乏電子接受者。
- 3.ORP可應用於生物系統之實際控制，尤其是非單一呼吸循環系統。
- 4.藉由ORP之控制技術將可使傳統之廢水處理系統更節省操作成本，Charpentier (1987)於監測低負荷活性污泥系統之反應研究中，首先利用實驗室模擬活性污泥之曝氣過程，確認ORP比DO之反應更靈敏，尤其在低溶氧條件下。

另於法國Yffiniac污水處理廠以ORP作為控制參數，可得相當出色之處理

效果(COD:96.6% BOD: 98.2% , SS:98.8% , TKN:92.7% , Total P:79.6%)。另外於法國Mayenne及Binic兩個處理廠的經驗可知，使用ORP取代DO為控制參數可節省20%左右之能源成本⁽⁷⁾。

3.2 氧化還原電位於氮、磷去除系統之運用

C. J. Jenkins(1989)於污泥消化之研究中，利用ORP作為監測及控制參數，在污泥20天消化過程ORP之變化（如圖1），其中：A段有一個很大的斜率，即ORP變化很快，主要係曝氣造成。B段出現一個折點(elbow)發生在溶氧尚可測得之階段，在此之前溶氧大多為亞硝酸鹽所消耗。因此折點出現顯示自由溶氧之出現，此時亦反應出在厭氧階段前，大部份之氮氮均被氧化，折點出現時間約在曝氣後20至40分鐘。曲線C段ORP值維持一個穩定高值（約+200mv），此時系統在一個完全氧化狀態。曲線D段因停止曝氣，ORP快速下降至折點之前，亞硝酸鹽之濃度已緩緩增加，此時可能係脫硝(denitrification)作用所致。曲線E段之折點顯示結果與去硝化作用之終點有關，此時NO₃⁻之濃度已降至偵測極限0.1mg/L以下，E點出現在曝氣後大約96至206分鐘左右，出現之時間與反應溫度有關。結論認為ORP提供一個相當有價值監測工具，在好氧一厭氧消化過程ORP可反應出整個系統之狀態，在工程及理論上，ORP都是一個控制上利器。

Charpentier et al (1989)在實際廠操作中以ORP為控制參數，調整最佳C.N.P.之去除條件之研究：在曝氣槽中階段性通入氣體，發現曝氣槽出流水中ORP與TKN之對數有相當良好之線性關係：

$$EH = -140 \times \text{Log}(\text{TKN}) + 525$$

$$\text{其中，EH} = \text{ORP(mv)} \quad R^2 = 0.919$$

在此系統中，最高之ORP值均出現在最高之DO前，顯示ORP對系統狀態反應出更敏銳之訊息。在高濃度TKN條件下，ORP為較DO為佳之控制參數。而在低濃度TKN條件下，ORP與DO都可作為控制參數。但在大部份的例子中，ORP作為控制參數是較有效率的。ORP與C.N.P.之去除反應機制如表2。

Wareham et al (1993)在SBR(sequencing batch reactor)系統之自動控制研

究中，以定時控制器(fixed time control)及以ORP為參數之即時控制(Real time control)以控制系統曝氣之時間比，發現後者整體效率較佳，氨氮之去除率可達90%以上。

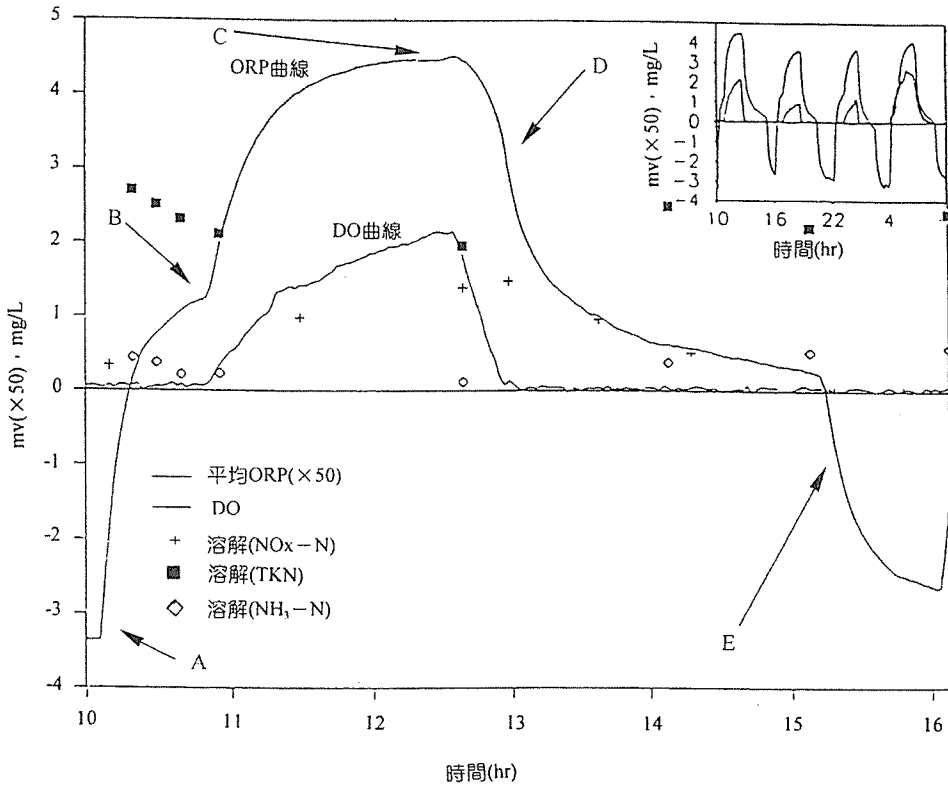


圖 1 污泥消化過程ORP之變化曲線

Koch(1985)監測厭氧系統中脫硝反應(denitrification)ORP變化：ORP隨 NO_3^- 降低，當 NO_3^- 濃度降至接近零時，ORP曲線出現一個明顯折點，在好氧狀態下，DO接近零時ORP曲線同樣出現一個折點，此現象被認為與厭氧及好氧之生物活性有關。在厭氧槽中 PO_4^{3-} 之濃度與ORP有良好線性關係： $[\text{PO}_4^{3-}] = -0.0533 \times (\text{ORP}) - 1.63$ ， $R^2 = 0.79$ 。而在好氧槽中 NO_3^- 濃度與ORP亦呈線性關係： $[\text{NO}_3^-] = 0.0081 \times (\text{ORP}) + 1.08$ ， $R^2 = 0.914$ 。此結果顯示ORP在某些條件下亦可反應出參與反應物質之特性。Watanabe(1985)在生物脫硝程序中以甲醇為碳源，以ORP值作為自動添加控制參數。發現最佳脫硝作用之ORP值介於 -100 至 -200mv 之間。Menardiere(1991)以ORP監測及控制二列(two-series)反應槽系統中最佳N,P之去除條件。實驗結果顯示，於非曝氣槽中ORP值介於 -230 至 $+100\text{mv}$ 間，好氧槽中之ORP值介於 $+200$ 至 $+400\text{mv}$ 及 $+300$ 至 $+500\text{mv}$ 都有良好的去除率。

表2 氧化還原電位與碳、氮及磷化合物之反應關係(Charpentier,1987)

氧化還原電位 (OPR)	處理系統之條件 及狀態	碳之反應	氮之反應	磷之反應
+100mv	出現溶氧，喜氣狀態，喜氣呼吸作用	氧化作用→ 二氧化碳及水	硝化作用 氨氮→硝酸鹽	攝磷作用，磷被微生物所攝取
0mv	出現溶氧及硝酸鹽，兼氣狀態，厭氧呼吸作用	氧化作用→ 二氧化碳及水	脫硝作用 硝酸鹽→氮氣	攝磷作用，磷被微生物所攝取
-300mv	溶氧及硝酸鹽不存在，厭氣狀態，發酵作用	氧化作用→ 揮發性有機酸	還原作用→氨氮	釋磷作用，磷被微生物所釋放
-500mv	溶氧及硝酸鹽不存在，厭氣狀態，發酵作用	氧化作用→ 甲烷及水	還原作用→氨氮	釋磷作用，磷被微生物所釋放

歐陽等(1994)以改良自ICEAS(intermittent cycle extent aeration system)之

歐陽等(1994)以改良自ICEAS(intermittent cycle extent aeration system)之連續流系統對家庭污水中C.N.P.去除之研究：系統對氮之去除效果，硝化環境時DO須大於2.5mg/L，ORP須於+180mv至+250mv間，脫硝環境條件之DO須降至0 mg/L，而ORP須控制在-50mv至-100mv間。在磷的去除環境而言，較佳之釋磷環境之ORP應在-50mv至-100mv間。較佳之攝磷環境之ORP應在+180mv至+250mv間。曾等(1987)以ORP監測以單槽迴分式活性污泥系統處理養豬廢水之氮、磷。欲使硝化作用較完全，ORP值須在+185mv以上及足夠之硝化時間。脫硝作用必須在ORP小於-50mv條件下較完全。

3.3 其他方面之運用

ORP在廢水處理系統異常診斷上亦有特殊之表現，Burband(1981)指出一個位於美國Arizona的活性污泥處理廠，正常操作情況下ORP值約+100mv左右，某次活性污泥曝氣槽中污泥突然大量上浮，造成微生物死亡之現象，而當時ORP值已下降至+40mv以下，經追查發現廢水中酚之濃度高達50mg/L，已超出系統負荷所致，ORP快速且敏感反應此現象。另一處理廠已運轉四年多一切正常，突然發生污泥上浮、微生物死亡之現象，且BOD、SS去除率大幅下降。檢查其曝氣槽中DO及MLSS均在可接受範圍內，但其ORP值卻高達+500mv，經水質分析後發現廢水中斷斷續續有高濃度之殺蟲劑(pesticide)進入，導致系統出現異常現象，ORP幾乎立即反應出此情況。Dong & Wu (1992)對合成氯化碳氫化合物(CHC)之生物轉換率影響因素進行研究，認為ORP是較其它生物參數更敏感。Chang et al(1994)以ORP監測染整廢水化學脫色反應，以次氯酸鈉為氧化劑之反應中發現：系統中ORP值與pH及次氯酸鈉濃度之對數成直線關係，同時由Nernst方程式所推演之模式： $Ct = \ln(ADMI_o/ADMI_t)$ ，其中Ct與pH、ORP及時間相關。Pardue (1988)以ORP控制PCB之處理程序，最佳化速率之ORP值為+250mv。Bernard(1980)嘗試以ORP作為金屬廢水處理之控制參數。由上述之探討可見ORP被運用於廢水監測控制系統之廣泛與多樣。

四、結 論

1. 廢水處理系統中存有相當重要之氧化還原反應，活性污泥中有機質之生物分解是氧參與之氧化還原反應，氨氮去除系統中硝化及脫硝作用、折點加氯等，都是不同型式之氧化還原反應。系統進行氧化還原反應之結果將反應在 ORP 之變化上。因此 ORP 在學理上應可反應出系統之反應特性及狀態。此乃廢水處理系統急欲尋找之控制參數，以取代目前均態式控制方式。因此 ORP 於廢水系統上之運用之研究應極具價值。
2. 廢水處理系統之自動化是目前廢水處理技術重要發展方向之一環，除可利用自動監測設備輔助人為操作之經驗不足外，更可提供操作人員更有效、更敏感之訊息，使系統運轉更有效率。同時達節省能源及成本。在諸多監控參數中，ORP 是相當具有特色之監控參數，若能適當與其他參數配合運用，再加以適當之操控策略，應可使廢水系統之運轉更有效率。

參考文獻

1. Alain, H., Thevenot D.R., Relation between redox potential and oxygen levels in activated-sludge reactors, Water Science and Technology, Vol. 21, Brighton, pp.947~956, 1989.
2. Arora, M. L., Barth, E.F., Umphres, M.B., Technology evaluation of Sequencing Batch Reactor, J. Water Pollution Control Federation, Vol. 57, No. 8, pp. 867~875, 1985.
3. Bernard T. Hulse, Robert P. Solm, and Glenn E. Summers, Control of Metal Finishing Wastes Using ORP, Jour. WPCF September. 1980.
4. Burband, N. D. ORP-A Tool for Process Control?, Application of on line Instrumentation Chapter 6., 1981.
5. Crig C. Peddie, Donald S. Mavinic and Christopher J. Jenkins, Use of ORP for Monitoring and Control of Aerobic Sludge Digestion, Journal of Environ-

- mental Engineering, Vol. 116, No.3, May/June, 1990.
- 6.Koch, F.A., and Oldham W.K., ORP-A Tool for monitoring, Control and Optimization of Biological Nutrient Removal System, Water Sci. and Tech., Vol.17, 259-281, 1985.
 - 7.J.Charpentier, H. Godart, G.Martin and Y. Mogno, Oxidation Reduction Potential (ORP) Regulation As a Way to Optimize Aeration and C,N and P Removal: Experimental Basis and Various Full-Scale Example, Wat. Sci. Tech., Vol.21, 1209-1223, 1989.
 - 8.Jenkis C. J. and Marinic D.S., Anoxic-aerobic digestion of Water activated sludge: Part 2 - soperatary Characteristics, ORP monitoring system, Environmental Technology Lettlers, Vol.10, pp. 371-378.
 - 9.John H, Pardue, Ronald D. Delaue and William H. Patrick Jr., Effect of Sediment and pH Oxidation Potential on PCB Mineralization, Water Air and Soil Pollution, Vol.37, pp. 439-447, 1988.
 - 10.Gustaf Olsson et al, Measuremets Data Analysis and Control Methods in Wastewater Treatment Plants-State of the Art and Future Trends, Wat. Sci. Tech., Vol.21, pp. 1333-1349, 1989.
 - 11.Wareham D.G. ; Hall K.J. ; Mavinic D.S., Real-time control of aerobic-anoxic sludge digestion using ORP, Journal of Environmental Engineering, Vol.119, No.1, pp. 120~136, 1993.
 - 12.Charpentier J., M de la Menardiere, A Vachon and G. Martin, ORP as a control parameter in a single sludge biological nitrogen and phosphorus removal activated sludge system, Water South Africa, Vol.17, No.2, April, pp. 123~130, 1991.
 - 13.Doong R. A. and Wu S. C. , The effec of oxidation-reduction potential on the biotransformations of chlorinated hydrocarbons, Water Science and Technology, Vol.26, No.1, pp.35~39, 1993.
 - 14.Londong J., Strategies for optimized nitrate reduction with primary denitrification, Water Science and Technology, Vol.26, No.5-6, pp.1087~

1096,1992.

15. Masscheleyn P.H., Ronald D. Delaune and William H. Patrick Jr., Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH, *Environmental Science Technology*, Vol.24, No.1, pp.91-96, 1990.
16. 張鎮南、余瑞芳、陳瑞亮，以連續ORP監測先生物處理染整廢水脫色反應之動力研究，第十六屆廢水處理技術研討會論文集，1991.
17. 張鎮南、余瑞芳、陳婉如，好氧生物處理系統中ORP控制技術可行性研究，第十八屆廢水處理技術研討會論文集，1993.
18. 曾迪華、葉俊宏，連續回分式活性污泥法最佳處理特性之研究國科會研究計劃報告，1987.
19. 歐陽嶠暉、何明宗、廖述良，改良式連續流回分式活性污泥最適處理之研究，*中國環境工程學刊*，第四卷第二期，pp.143~150，1994.

高級氧化處理

光催化處理程序

謝永旭*

摘 要

近年來對於處理有機毒性化學物質之相關研究不斷地被提出討論，其中光催化法由於具有將有機物完全礦化之能力，且可氧化濃度僅為數個ppb之污染物，同時具有快速、低成本及可利用自然光等優點，成為一種值得深入探討及推廣之物化處理程序。本文將光催化處理程序之分類、原理及相關研究成果做一介紹，最後並將目前以光催化法處理實際廢水，或有關實廠之相關研究，及和傳統活性碳吸附法相比較之經濟評估做一說明，供各界參考。

【關鍵字】

- 1.光催化(Photocatalysis)
- 2.二氧化鈦(Titanium Dioxide)
- 3.毒性物質(Toxic Substances)

一、前 言

由於人類生活環境品質日趨惡化，許多具有毒性或危害性的污染物直接或間接的進入水體、土壤及空氣中，將對水體生態及人體健康造成極大的威脅及傷害。因此如何有效且經濟地自水中去除這些污染物，實為現今污染防治工作

*國立中興大學環境工程學系教授

中極為重要的課題。

傳統廢水處理技術包括活性碳吸附法、化學氧化法、生物處理法等；所有這些方法基本上均有其應用上之限制與缺點，通常無法有效地進行真正去除的工作。如活性碳吸附只是將污染物進行“相轉移”，而非“破壞”，如此會導致二次環境污染問題；化學氧化法則無法使有機物完全礦化，且就經濟方面考量，此法只適用於高濃度污染物之去除；而生物處理法則有反應速率慢、活性污泥的處置困難、及適用的pH值及溫度範圍窄等的幾個缺點。

面對各項環境污染物標準日益嚴格的趨勢，自水中去除低濃度的有機污染物是非常重要的工作。屬於高級氧化程序的光催化法因為有以下幾個優點：

1. 有機污染物在數小時內即能完全氧化。
2. 不會形成多環產物(polycyclized products)。
3. 所使用之催化劑價位低、活性高；並能附著等特殊設計之反應槽系統。
4. 可氧化濃度僅為數ppb之污染物。

所以成為一深具發展潛力之處理程序。

二、光化學反應之分類與原理

光化學反應一般可以分為兩類：直接光解(Direct Photolysis)和間接光解(Indirect Photolysis)。直接光解為物質吸收光能達成激發態後，此物質本身進行化學反應；間接光解則為系統中某一個物質吸收光能後，再誘使另一種物質產生化學反應。理論上，直接光解和間接光解在反應系統中同時都會發生。

2.1 直接光解

運用直接光解的作用來分解有機物，在效率及實際應用上，並非一合適的選擇，其原因為：(1)可經由直接光解的物質，大多須吸收波長小於290nm的光，以使其激發，但此波長範圍的太陽光在到達地面以前，已被大氣的過濾作用所過濾，已無法提供足夠的能量用來打斷此化學鍵結，這將使得在實際操作中可能必須使用人工光源，而使其經濟性大打折扣，況且在此波長範圍之光，對人體也有不良的影響。(2)反應的產率很低，因為激發態會失去能量，回到

對應的基態，而沒有反應發生。(3)直接光解對大多數物質而言需要較長之時間，有許多物質之半衰期甚至達一個月之久。

2.2 間接光解

若在系統中加入催化劑（如氧化劑、感光劑、半導體等），而使反應速率增加，稱為光催化(Photocatalysis)，即所謂的間接光解。間接光解又分為同相光催化(Homogeneous Photocatalysis)與異相光催化(Heterogeneous Photocatalysis)。

2.2.1 同相光催化反應

同相光催化反應是指催化劑與反應物均存於氣相或液相中。一般用來處理有機物之同相光分解反應主要有UV/染料感光劑、UV/O₃、UV/H₂O₂等程序，其中又以UV/O₃及UV/H₂O₂兩種方式之相關研究最多。

結合紫外線可使臭氧形成更多的氫氧自由基，可藉其強大的氧化力及非選擇性反應來氧化有機物。UV/O₃程序之反應機制如圖 1 所示。在UV照射下，臭氧在水中先生成H₂O₂，緊接著再分解成·OH，此具活性之物質可分解更多的有機物。在有氧的狀況下，有機物和·OH反應生成過氧化物或過氧化氫，此二物質再與O₃反應生成更多之·OH自由基。雖然以UV/O₃處理有機物有不錯的分解效率，但由於臭氧為一不穩定的氣體，須現地生產，且經甲傳輸系統方能溶於水中，經濟成本較高。

UV/H₂O₂的反應步驟如圖 2 所示。在UV/H₂O₂程序中所進行的為一連串複雜的自由基鏈鎖反應，其起始反應為1莫耳的H₂O₂在UV光（波長為200～280nm）照射下分解成2莫耳的·OH，隨後·OH立即與H₂O₂本身進行鏈鎖反應，而在有污染物存在下，具高度活性之·OH便會攻擊有機物，藉由捕捉氫原子或於未飽和分子之雙鍵進行加成反應而迅速地去除污染物。

2.2.2 異相光催化反應

異相光催化反應是指光催化劑與反應物存在於不同物理相，一般皆發生於固—液兩相之間，反應物存在於液相中並擴散而吸附於固體催化劑之表面，催化劑吸收光子後，於固態顆粒表面引發一連串之氧化還原反應，而達到反應物完全礦化之目的。異相光催化反應依催化劑種類之不同可分為：UV /底泥或土

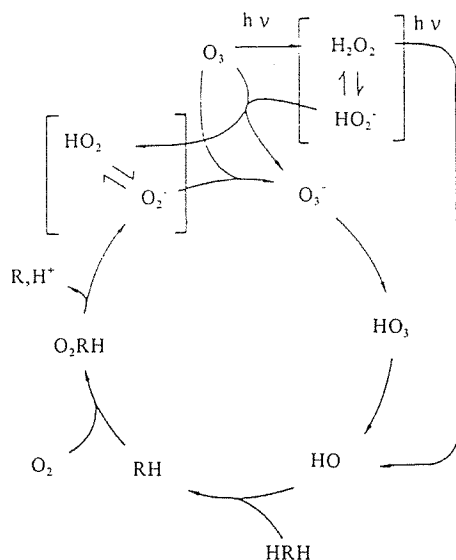


圖 1 臭氧同相光催化之反應機制示意圖

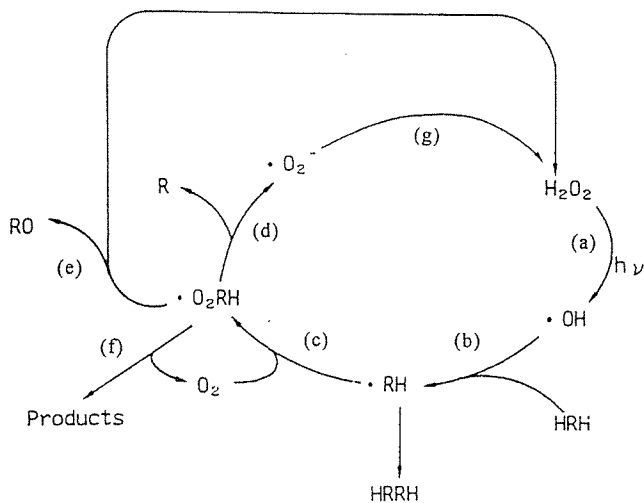
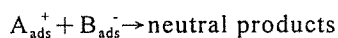
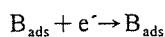
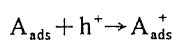


圖 2 紫外線/過氧化氫程序反應系統圖(Ollis, 1991)

壤、UV/半導體兩種，多數研究乃以半導體為光催化劑；而常用於光催化劑的半導體有二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、硫化鎘(CdS)等，其中二氧化鈦由於具有低溶解性、高穩定性、無毒性及價廉等優點，因而成為最廣泛使用之光催化劑。

圖3描繪半導體光催化劑經光活化後之簡化機制圖。半導體吸收等於或大於能隙能量的光子後，將電子由價電帶激發至傳導帶，而電洞也在價電帶形成。當電子電洞對形成後便沿著通道(Tunneling)移至半導體表面，此時可能發生之反應如下：



由此可知，光催化反應即是使吸附在半導體表面的污染物產生氧化還原反應，進而分解成無害的物質。

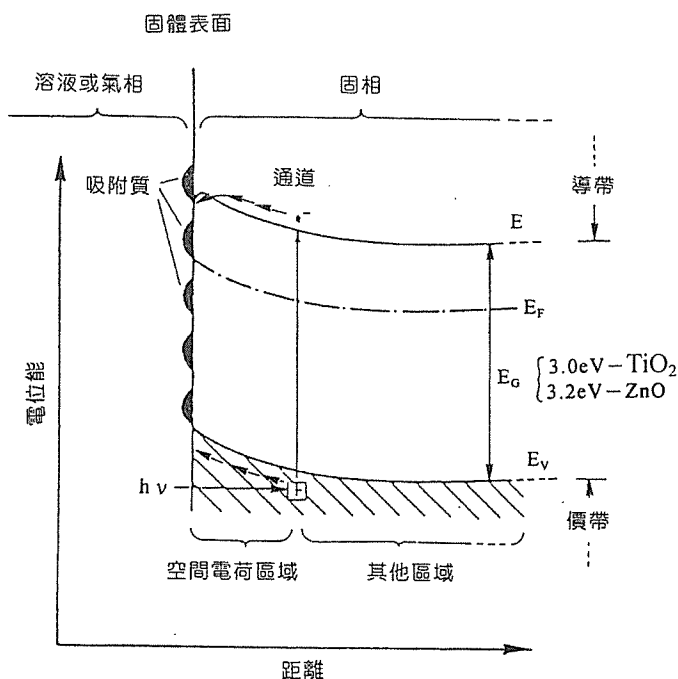


圖3 n型半導體之光催化反應

三、影響光催化處理程序之因子

3.1 污染物初始濃度

Sundstrom等人(1986)在pH6.8、溫度20°C及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TCE}=4.5\text{mol/mol}$ 之反應條件下，比較三氯乙烯(TCE)在不同起始濃度(58mg/L，108mg/L)下之反應速率，發現反應物初濃度倍增會導致TCE去除速率下降。

Augugliaro等人(1991)以 TiO_2 為催化劑，進行硝基酚同分異構物之光催化反應，研究硝基酚之初始濃度對反應速度率之影響，結果顯示擬一階速率常數隨有機物之初始濃度增加而減少。

Tseng及Huang(1991)研究光照 TiO_2 懸浮液時，不同氯酚初濃度之光催化反應。結果指出在較低的氯酚濃度時，有較高的分解速率。當2-氯酚的初始濃度為 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 時，其在6小時後可完全氧化；而當以初始反應速率(M/hr)對酚的濃度(M)作圖，則有一線性關係存在，其關係式為 $r = 3.98(\text{C})^{1.15}$ ，C為2-氯酚之濃度。

Weir等人(1993)以批式反應器進行實驗，探討三氯乙烯之初濃度對反應之影響。結果發現TCE之去除速率隨TCE初濃度之增加而線性增加，但是一階速率常數欲下降，顯示TCE之去除並不是單純地與TCE之濃度成一階之線性關係。

林億芳(1994)以批式反應器來處理初濃度不同（其它操作條件均相同）之酸性染料114，由實驗結果發現色度的去除速率隨著染料初濃度增加(24,60,120,300,600,mg/L)而下降，作者認為此結果之原因有三：其一為當反應物濃度愈高時，反應物及其中間產物和 H_2O_2 競爭UV光之傾向愈大，因此由 H_2O_2 產生之 $\cdot\text{OH}$ 相對減少。其二為當劑量比相同之情況下，初始濃度愈高，水溶液之 H_2O_2 濃度相對提高，而 H_2O_2 成了 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉劑，造成攻擊有機物的 $\cdot\text{OH}$ 亦相對減少， $\cdot\text{OH}$ 和有機物濃度之比值因而降低，反應速率亦隨之降低。其三為 $\cdot\text{OH}$ 可能較易攻擊中間產物，而初始濃度高之水溶液在反應後含較多之中間產物，造成反應物之去除速率較低。

由此上可知，有機污染物初始濃度對光催化反應有負面的影響為一致的結果，即隨著污染物初始濃度的增加，光反應速率逐漸減小。而反應速率式和初始濃度間之關係，乃因反應物種及物種濃度範圍而異，因此，必須以實驗得知該物種之初始濃度和反應速率之關係。

3.2 催化劑之劑量

Augugliaro等人(1988)探討 TiO_2 添加量由0增加至4g/L，對酚光催化反應之影響。結果反應速率隨 TiO_2 添加量增加而增加，當 TiO_2 添加量增至1g/L時，反應速率最快，為最佳催化劑量，但若 TiO_2 含量更多，則因遮蔽效應產生，反應速率反而降低，而為一定值。

顧洋等人(1992)以UV/ H_2O_2 系統處理2,4-二氯酚，指出當水中 $\text{pH}=3$ 且 H_2O_2 劑量和2,4-二氯酚之莫耳數比小於30時，2,4-二氯酚之去除速率隨著 H_2O_2 劑量之增加而增加；但在莫耳數比大於30時，去除速率不再增加反而減少。推測其原因是水中 H_2O_2 量太多，反而使生成之 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 起反應，亦即 H_2O_2 成了 $\cdot\text{OH}$ 之捕捉劑因而降低了 $\cdot\text{OH}$ 攻擊2,4-二氯酚之機率，故反應速率不增反減。

Beltran等人(1993)以批式反應器配合低壓汞燈來處理含atrazine水溶液($\text{Co}=4.8 \times 10^{-5}\text{M}$)，由實驗結果發現，當溶液中 H_2O_2 初濃度由零逐漸增加時，atrazine的氧化速率也隨之增加，但是當 H_2O_2 初濃度高於0.01M時，污染物之去除速率反而比直接光解($\text{CH}_2\text{O}_2=0\text{M}$)時為慢，因為污染物分解消失主要係由 H_2O_2 光解產生之 $\cdot\text{OH}$ 攻擊所致故當 H_2O_2 逐漸增加時，能產生之 $\cdot\text{OH}$ 量亦增加，但是 H_2O_2 本身亦會與 $\cdot\text{OH}$ 進行反應消耗 $\cdot\text{OH}$ ，所以 H_2O_2 初濃度太高時， H_2O_2 將會扮演抑制劑的角色，降低了污染物的去除速率。

Shu和Chang(1994)在探討染料(Acid Black 1)於批式反應器之反應行為時發現，初濃度 $2.758 \times 10^{-5}\text{M}$ 染料之去除速率隨著 H_2O_2 初濃度之增加而增加，但是當 H_2O_2 初濃度高於21.24mM時，染料之去除速率即無法再提升，作者認為此時 $\cdot\text{OH}$ 之濃度增加，所以 H_2O_2 之添加有一最佳劑量存在，即使添加過量的 H_2O_2 ，對染料之去除幫助並不大。

由以上之研究結果可知，不論是TiO₂或是H₂O₂，都有一最佳劑量存在。若添加過量，則TiO₂會因遮蔽效應產生，使反應速率降低；但H₂O₂添加過量，H₂O₂會捕捉·OH，不但減弱了系統之氧化能力，同時也增加了H₂O₂無效消耗，降低H₂O₂於UV/H₂O₂程序之使用效率。

3.3 紫外線光強度

Okamoto等人(1985)在酚之光催化反應中，發現在光強度小於10 μmol·m⁻²·s⁻¹時，反應速率Ω₀及擬一階反應速率常數K_{ap}和光強度I成正比；而在光強度大於20 μmol·m⁻²·s⁻¹時，Ω₀及K_{ap}和I^{1/2}成正比，此時反應受到光激發所產生之電子、電洞再結合所限制住。

Borup及Micklebrooks(1987)以批式反應器探討光強度對酞酸二甲酯(DMP)及異佛爾酮(isophrone)去除速率之影響，由實驗結果比較光強度與速率常數K值間之關係時發現，K值隨著光強度增加而增加至一極限後又下降。當光強度增加時，H₂O₂吸光後分解成·OH之速率隨之增加，因此·OH與有機物反應之速率也就增加，但當溶液中·OH數目太多時，系統中所發生之主要反應由有機物受·OH攻擊所進行之分解反應變成·OH與H₂O₂、·HO₂或·OH本身之鏈鎖反應，導致反應速率常數反而下降。

Augugliaro等人(1988)在有氧之光催化反應系統中，當pH=3，酚的初始濃度為80mg/L，使用功率為500瓦的紫外光源時，動力常數值為1.2h⁻¹；而改用功率為1,000瓦的光源時此動力常數值增至1.85h⁻¹。即所使用的燈功率愈大，光分解速率愈快。

Hone 及Schulate(1991)利用UV/H₂O₂程序處理含甲醛等污染物之工業廢水，首先由批式反應之實驗結果發現，隨著光強度的增加(110、220、330 W/L)，甲醛之去除速率顯著地增加，繼之將光強度放大(110、220、330、KW/m³)應用於連續式反應器，甲醛之去除速率仍有相同的趨勢，而甲醛去除率達成70%所需的時間與光強度之關係經線性迴歸後可表示成

$$t_{70\%} = 575.44 \times [P/V]^{-0.84} \quad (r^2 = 0.93)$$

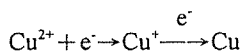
Schulate等人(1991)在處理四氯化碳、三氯乙烯、三氯酚、五氯酚及甲醛時發現，以15W低壓汞燈作為UV/H₂O₂程序之光源時，可迅速地令四氯化碳分解，但卻無法使三氯酚及五氯酚直接光解或間接光解，在改用2KW中壓汞燈為UV/H₂O₂程序之光源後，在5分鐘內即可使80~100%之污染物分解消失，因此作者認為光源之強度大小，除了可使H₂O₂光解產生·OH外，尚必須足以激發污染物使其可進行反應，而各物種所需之最低光強度也不相同。

D'Oliveira等人(1993)研究指出當紫外線光源之波長 $\lambda > 340\text{nm}$ ，4-氯酚的初始消失速率和光通量的平方根成正比。由此結果發現，由光激發所產生的電子、電洞再次結合的速率，較4-氯酚之氧化速率佔優勢。由於再結合的速率目前無法控制及偵測，所以此觀點無法加以驗證。

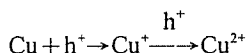
由以上文獻得知，在UV光能量足以使H₂O₂分解或·OH，或將TiO₂激發亦成電子、電洞對之前提下，隨著光強度的增加，反應速率亦增加。

3.4 離子種類

Okamoto等人(1985)發現加入少量的Cu²⁺(<0.1nM)於酚的UV/TiO₂光催化系統中，可使反應速率 Ω_0 及擬一階速率常數 K_{ap} 增加。但大量的Cu²⁺則會使速率常數減小，這是因為Cu²⁺可藉由捕捉光激發產生之電子，以減少電子、電洞再度結合：

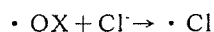


此Cu的還原態，可藉由捕捉電洞，以防止電子、電洞再度結合：



少量的Cu²⁺可有效地防止電子、電洞再度結合，促使光及反應的進行。但若加入大量的Cu²⁺，則會因上二式之循環反應，而使反應受到阻礙。

Abdullah等人(1990)藉由CO₂的導電度，來研究光照含TiO₂之Salicylic Acid、Aniline、Ethanol光催化至CO₂的速率，並探討無機陰離子對此反應之影響。結果指出隨著氯離子添加量的增加，氧化速率減小，可能是因為氯離子會捕捉具氧化力的自由基物種：



且部分氯離子會和有機物競爭在催化劑表面的活性位置，使部分催化劑去活性。而過氯酸根及硝酸根對反應的影響較小。當硫酸根或磷酸根之濃度為幾個mM時，它會快速地吸附在催化劑上，減少氧化速率20~70%。

Guittonneau等人(1990)在以連續式反應器處理氯硝基苯(CNB)時發現，雖然CNB與 $\cdot\text{OH}$ 反應之速率常數($K_{\text{CNB}} = 2.3 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)較 HCO_3^- ($\text{KHCO}_3 = 1.5 \times 10^7 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)大了許多，但CNB之去除速率仍因 HCO_3^- (4mM)之存在而明顯下降，為確實對CNB之去除作定量，作者指出：

$$-d(\text{CNB})/dt = n(d(\text{Ox})/dt) \left\{ \frac{K_{\text{CNB}}(\text{CNB})}{K_{\text{CNB}}(\text{CNB}) + K_{\text{HCO}_3^-}(\text{HCO}_3^-) + \sum K_i(\text{Si})} \right\}$$

式中大括號{}表示溶液中將會與CNB反應之 $\cdot\text{OH}$ 之分率，而 $\sum \text{Si}$ 則代表溶液除 HCO_3^- 以外，所有會與CNB競爭 $\cdot\text{OH}$ 之捕捉劑。

Tseng及Huang(1991)研究無機陰離子對2-氯酚光催化反應之影響，指出氯離子是2-氯酚氧化最強之抑制劑，其原因是 Cl^- 會和 O_2 競爭電子，使得自由基產量會減少。 ClO_4^- 和 NO_3^- 之干擾最少； HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 則其次。

由以上文獻整理可知，離子在光催化系統中對反應的影響不一，依離子種類及濃度等而定。

3.5 pH值

D'Oliveira等人(1990)指出，欲達3-氯酚99%之去除效率時，在pH10.8、4.5、2.5之所須時間分別為90分鐘、115分鐘、190分鐘，此種現象D'Oliveira認為是二氧化鈦表面 OH^- 增加，藉由捕捉電洞產生氫氧自由基之機會增加所致。但在pH3.5~9之間，反應速率反而隨pH上升而些微下降，此可解釋為在接近二氧化鈦之等電位點時($\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.3$)，另一未知現象彌補 OH^- 之變化。此現象可能有關 H_2O_2 之生成（ H_2O_2 為 $\cdot\text{OH}$ 另一來源），而 H_2O_2 之生成在低pH時有利。

顧洋(1992)以紫外光(波長 $\geq 254\text{nm}$)結合二氧化鈦(Anatase型，比表面積 $= 9.8\text{m}^2/\text{g}$)來處理2,4-二氯酚，發現其去除率在研究之pH值範圍內，隨pH值上升而上升，此結果與D'Oliveira等人(1990)之結果相同，可能因素除了鹼性條件下高濃度 OH^- 提高了 $\cdot\text{OH}$ 產生之機會，另一可能原因為pH值改變了2,4-

二氯酚在水中存在之形態（分子態或離子態），因而改變了2,4-二氯酚之活性。

Kawaguchi(1993)以批式反應器處理pH值分別為1.5及9.5之1mM甲酸溶液，由實驗結果發現，由酸於高pH值時有較快之反應速率。甲酸之 $PK_a=3.75$ ，當 $pH=9.5$ 時，甲酸以離子態($HCOO^-$)存在，而 $pH=1.5$ 時，甲酸則以分子形態($HCOOH$)存在，因為 $HCOO^-$ 與 $\cdot OH$ 進行反應之速率常數($2.4 \times 10^9 L \cdot mol^{-1} s^{-1}$)較 $HCOOH$ ($(0.8 \sim 1.4) \times 10^8 L \cdot mol^{-1} s^{-1}$)為大，因此作者認為物種分佈的不同，是造成反應速率不同之原因。

盧明俊(1993)以固定式二氧化鈦(Degussa P25, Surface area = $50 m^2/g$, $pH_{zpc}=6.4$)來處理Dichlorovos、Propoxur及2,4-D三種毒物，結果Dichlorovos之礦化反應不論在酸性或鹼性下，礦化反應均呈一階反應動力，且酸性溶中之礦化反應比在鹼性溶液中快。由於Dichlorovos礦化會釋出 H^+ 而使得溶液pH值降低，所以僅調整反應前pH($pH_0=4$)之礦化效率稍高於反應過程中保持 $pH=4$ 之效率。2,4-D受pH影響之現象與Dichlorovos類似；而Propoxur溶液因在光催化分解過程中會因 NH_4^+ 之形成而使pH上升，所以僅調整反應前pH值之反應將會因pH值提高而降低反應速率。

由以上比較可知，pH值對光催化分解有機物之影響並無一致之結論，此影響可能因催化劑種類不同、反應物及中間產物之特性、反應系統相異等因子而有所差別。

3.6 溶液溫度

Sundstrom等人(1986)在 $pH 6.8$ 、 H_2O_2/TCE 劑量比為4.5的反應條件下，探討三氯乙烯(TCE)於不同溫度下($20^\circ C$ 、 $30^\circ C$ 、 $41^\circ C$)之反應行為，由實驗結果發現溫度每上升 $10^\circ C$ ，則TCE達到某一固定去除率所需之時間可減半，而相對的，過氧化氫的消耗量也增加。

盧明俊(1993)以紫外光照射附著於螺旋管壁內的二氧化鈦，處理 $2.26 \times 10^{-4} M$ 的二氯松水溶液，結果顯示反應遵循Arrhenius方程式，二氯松分解的活化能值約 $28.4 kcal/mol$ 。溫度升高反應速率增加，其原因並非溫度提高所增加的熱能激發半導體產生電子，電洞時，而是在高溫時分子碰撞頻率增加所致。

林億芳(1994)以 $\text{pH} = 7$ 、光強度為 $60 \text{ W}^2/\text{m}^2$ 、酸生染料 114 初濃度為 120 mg/L 、 H_2O_2 添加量為 0.282 g/L 之操作條件下於批式反應器內進行實驗，探討溫度對去除速率之影響。由實驗結果得知，系統溫度在 $25 \sim 55^\circ\text{C}$ 範圍內，溫度愈高則反應速率愈快，且色度去除率亦隨之愈大，作者說明其結果正符合 Arrhenius' 法則。

雖然因為溫度的提昇能增加物種的分解速率，但是必須額外提供能量，在將來實際應用上是否可行，仍有待進一步的評估。

四、光催化處理程序之應用

光催化處理技術已在近幾年逐漸發展成熟，它是一種軟性(soft)的科技，在一般的溫度和壓力下即可操作。目前利用光催化法來處理實際廢水或有實廠操作之研究並不多，以下就相關文獻加以說明。

Davis(1994)以實際紡織染料廢水為研究對象，以 $\text{TiO}_2(\text{P}_{25})/\text{UV}(590 \text{ nm}、540 \text{ nm}、430 \text{ nm})$ 系統來處理，觀察 COD 與色度之去除率，當以原廢水、原廢水稀釋 50% 及 25% 當作三種不同初始濃度，比較脫色反應之擬一階反應速率常數 K ，結果濃度最小者(25% Of Pure Effluent Conc) K 值最大，且依次遞減。其解釋為：隨著染料濃度的減小，光子進入溶液的路徑隨之增加，因此增加了光子被催化劑吸收的機率，因此激發的 TiO_2 量愈多則反應愈快。且亦證實在空氣存在下，以 UV 光照射可有效地使染料脫色分解；除了去除水中之色度外，由光催化反應後之 COD 減少，可知溶解的有機物亦被氧化。由這些結果可知，以光催化反應去除紡織廢水中之色度及氧化有機物，為一可行之方法。

Alpert 等人(1991)主要是以光催化程序破壞水中之有機化合物。實驗是以六個串聯的拋物狀凹槽吸收太陽光，以 TiO_2 為催化劑，去除水中之三氯乙烯 ($< 5 \text{ ppm}$)，其實驗裝置如圖 4 所示。拋物狀凹槽長 218m、寬 2.1m、總開口面積為 465 m^2 ，中間為直徑 3.8cm 的 borosilicate 玻璃管，拋物狀凹槽反射紫外光 (300~400nm) 的反射率約為 70%，在玻璃管上太陽光之濃度約為 50 suns；此系統可操作之最大流速為 100 L/min ，在此流速下，反應物在 218m 長之反應器

中之停留時間約為2.5分鐘。此系統可在單一通過(Single pass)或循環狀態(Recirculation)下操作，通常並不使用循環操作，另外此系統亦有3個4,000L的槽以儲存試驗廢水或處理過的水，如圖5所示。由實驗結果可知，反應物TCE的初始濃度為20~5,000ppb時，被破壞速率在反應過程中為0階至1階之反應動力式，可以Langmuir-Hinshelwood動力模式加以模擬。而雖然由於 H_2O_2 的添加可增加TCE的去除率但仍須考慮因添加 H_2O_2 所造成成本的增加。另外，在系統中個別添加2ppm的TCE及TCA，結果發現TCA的被破壞率較TCE慢，且將TCE及TCA混合，每一物種之被壞率將不受影響。因此，欲設計利用太陽光處理廢水之處理廠大小，應由系統中被破壞率最慢之污染物其濃度所決定。而以去除效率而言，去除水中之三氯乙烯(<5ppm)，在數分鐘內，去除率即可達90%以上，處理效果不錯。最後，作者並致力於發展一自動控制系統控制流量，以配合UV光強度的改變，並將光催化劑固定在玻璃管內，如此即不須分離催化劑。

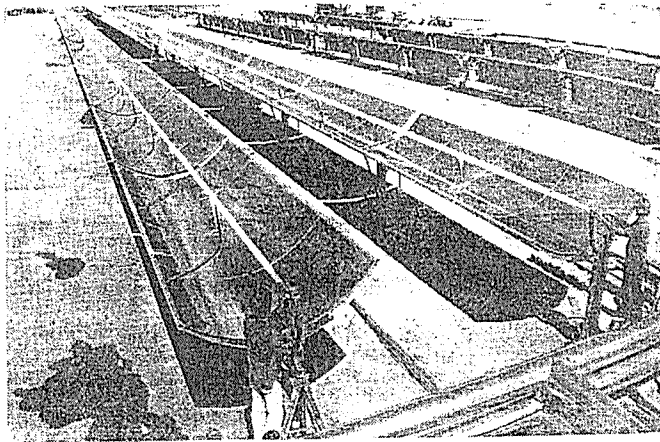


圖4 在Sandia's National Solar Thermal Test Facility用以研究去除水中有毒化學物質之拋面狀凹槽，此拋面狀凹槽寬2.1m，長218m。操作速率儘可能達到100L/min。

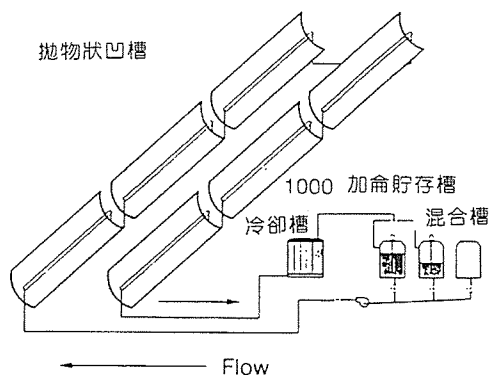


圖5 用於Sandia之拋物狀凹槽之設備圖。樣品自六個凹槽間收集得到

Mehos及Turchi(1993)利用UV/TiO₂處理程序處理受TCE污染之地下水，其水質如表1所示，探討的變因有pH、催化劑量、流速、光強度等，處理廠設置和上一文獻相似，如圖6及圖7所示。廠中共有2條操作線，每條操作線的拋物狀凹槽長36.6m、寬2.1m、開口面積78m²，太陽光反射率85%，凹槽成東北方向排列，但會隨著太陽光之變化自動變換方向，中間管子為直徑51mm之Borosilicate玻璃管。研究結果如表2所示，當pH由7.2降至5.6時，TCE的出流濃度降低許多，這是因為高pH值時，重碳酸鹽(Bicarbonate)含量較多，會減緩反應，所以降低pH以減少水中重碳酸鹽之含量，即可改善去除效率。由此可知，在進行光催化反應前，先做些預處理，去除水中一些無害的物質(如Bicarbonate)，可增加反應效率。另外作者指出，由於實驗和文獻之資料建議光催化反應在較低的UV光強度下進行，有較高的處理效率，因此其欲比較將拋物狀凹槽放置水平，使其沒有聚光作用(稱之為One-sun)，和有使用拋物狀凹槽凝驟太陽光(稱為Concentrating)，兩者在使300 μ g/L之TCE處理至5 μ g/L之相同情況下，單位面積所能容許之流量有何不同。其中在One-Sun中之面積是指管直徑×管長，而Concentrating之面積則是指拋物狀凹槽的寬度×長度。結果如圖8所示，發現One-Sun系統之效率為Concentrating系統之8倍。

表1 在Livermore場址之進流地下水水質狀況

組 成	範 圍
Trichloroethylene(TCE)	80~500 μ g/L
Other Volatile Organic Compounds	<10 μ g/L
Bicarbonate	200~500mg/L
pH	6.5~8.0

表2 單一通過(Single-Pass)實驗中，有無酸之添加結果。反應物在光反應槽中之停留時間為10分鐘

TCE之進流濃度(μ g/L)	pH	TCE之出流濃度(μ g/L)
107	7.2 $\pm$ 0.1	10
106	5.6 $\pm$ 0.5	<0.5

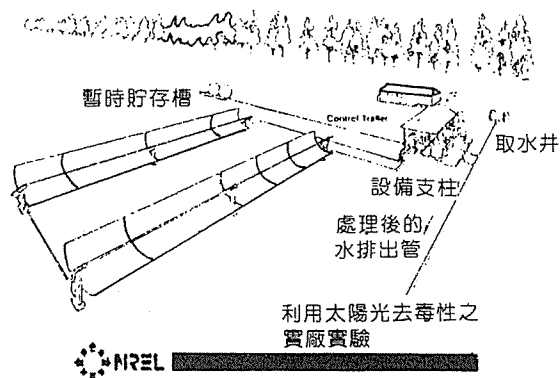


圖6 在Lawrence Livermore National Laboratories (LLNL)利用太陽能去毒性之實驗設計圖

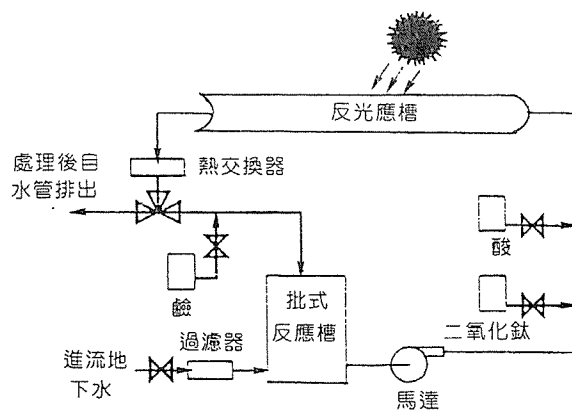


圖 7 利用太陽能去毒性之實廠流程圖

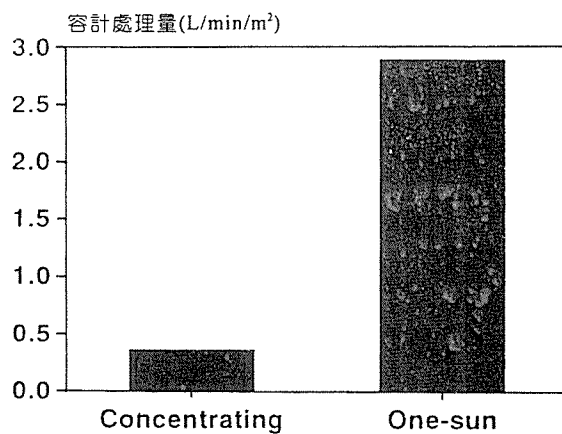


圖 8 最佳concentrating test和1個one-sun test系統之比較圖。地下水調至pH=5，處理 $200 \mu\text{g/L}$ 之TCE至 $5 \mu\text{g/L}$

最後談到的是經濟評估方面。由表 3 可知，就一中、大型處理廠之操作費用而言，光催化處理程序相對於活性碳處理系統較具經濟性。而就處理費用來看，如圖 9 所示，利用太陽光之處理程序，其處理費用和現今可接受之處理方法相近；但由於其為一較新的處理技術，仍須多加以研究，以提高其實用性、降低處理費用至可接受程度。

表 3 各處理程序之操作費用

系統大小(MGD)	0.03	0.06	0.12	0.23	0.46	0.92	2.44
Carbon	\$4.40	3.05	2.40	1.80	1.50	1.25	1.10
UV-ozone	\$7.34	4.77	3.57	2.78	2.39	2.16	1.78
UV-photocatalysis	\$5.56	3.57	2.46	1.81	1.43	1.41	1.13

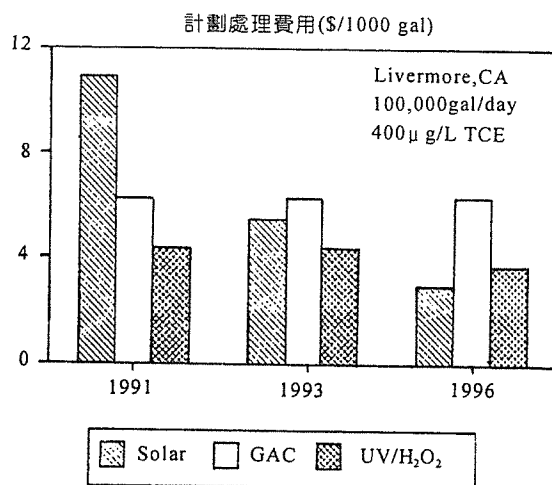


圖 9 和其它處理操作相比較，利用太陽能系統之預估費用。1991年的估算值為估算－concentrating太陽能系統，和目前用於實廠之系統相似；1993則利用one-sun系統來估算，1996年則是利用one-sun系統，並使用更佳之催化劑來估算。

五、結 論

雖然近年來對於光催化處理程序之相關研究不少，可看出此法之潛在發展，但由於廢水成分複雜，使反應種類與條件受影響，且仍須研究如何更有效地利用太陽光，並尋找更適合的催化劑，以降低處理成本，所以仍須多加以研究，使其更具實用性，並在未來和其它處理方法相比較時，成為一較佳之選擇。

誌 謝

本文承碩士班畢業生陳麗君小姐協助彙集資料，特此誌謝。

參考文獻

1. Alpert, D.J., Sprung, J.L., Pacheco, J.E., Prairie, M.R., Reilly, H.E., Milne, T.A., and Nimlos, M.R. "Sandia National Laboratories, Work in Solar Detoxification of Hazardous Wastes", Sol. Energy Mater., Vol.24, pp.594~607 (1991).
2. Childs, L.P., and Ollis, D.F. "Is photocatalysis Catalytic?", J. Catal., Vol.66, pp.383~390 (1980).
3. Davis, R.J., Gainer, J.L., O'Neal, G., and Wu, I.W. " Photocatalytic Decolorization of Wastewater Dyes", Wat. Environ. Res., Vol.66, pp.50~ 53 (1994).
4. Mehos, M.S., and Turchi, C.S. " Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Grondwater", Environ. Progress., Vol.12, pp.194~199 (1993).

- 5.Ollis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N. " Photocatalysis-Chapter 18: Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification", John Wiley & Sons, (1989).
- 6.Ollis, D.F. " Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes", ACS, I & EC Division Special Sym. Atlanta, Georgia, (1991).
- 7.Peyton, G.R., and Glaze, W.H. "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone", Environ. Sci. Technol., Vol.22, No.7, pp.761~767 (1988).
- 8.Zepp, R.G. "Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste", Environ. Sci. Technol., Vol.22, NO.3, pp.256~257 (1988).
- 9.王麗香, 「以紫外線／過氧化氫程序處理含氮化合物水溶液反應行為之研究」, 碩士論文, 國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所, 台北(1995)。
- 10.吳忠信, 「水溶液中甲基苯甲酸光催化反應之pH效應影響探討」, 碩士論文, 國立中興大學環境工程學研究所, 台中(1995)。
- 11.林憶芳, 「利用UV/H₂O₂光化學氧化法處理含酸性染料廢水之研究」, 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北(1994)。
- 12.陳麗君, 「異相光催化分解水中甲酚、硝基酚之研究探討」, 碩士論文, 國立中興大學環境工程學研究所, 台中(1995)。
- 13.鍾鳴遠, 「異相光催化分解水中單一取代基酚類化合物之反應研究」, 碩士論文, 國立中興大學環境工程學研究所, 台中(1995)。

Fenton法之原理與應用

張芳淑* 高思懷**

摘 要

由於Fenton法是由過氧化氫與亞鐵所組成，使用上其費用較單純混凝劑高，加上此法在應用時一般強調需於強酸性環境中才可發揮氧化作用；礙於此，使此法於推展上仍受質疑。爲了使各界能更瞭解此法應用特性，文中整理作者多年之研究成果，首先先就此法主要控制因子所扮演的角色作探討，再配合垃圾滲出水與染整廢水研究過程中所獲得之結果與現象作整理，並以能提昇處理效率觀點爲軸，對此法適當組合系統提出建議，明確指出此法特性供各界參考，期能提升工業界對此法之信心。

【關鍵字】

- 1.Fenton法(Fenton method)
- 2.過氧化氫(Hydrogen peroxide)
- 3.化學氧化(chemical oxidation)
- 4.化學混凝(chemical coagulation)
- 5.滲出水(leachent)

*淡江大學水資源及環境工程研究所博士

**淡江大學資源及環境工程研究所副教授

一、前言

近年來Fenton技術受國內各界所重視，一方面是由於廢水本身性質愈趨複雜增加處理困難度，另一因素是嚴格的放流水排放標準要求，使高級氧化處理設施成為各廠改善水質的利器；於此環境中，Fenton法兼具混凝與氧化作用特性自然受到注意。Fenton反應（過氧化氫與亞鐵離子所構成）於系統中過氧化氫受亞鐵離子催化分解產生氧化力更強的氫氧自由基與亞鐵離子被氧化成三價鐵離子，提升兩種藥劑原先之氧化和混凝作用力，因此可有效的去除水中難分解與高色度有機物質，是以Fenton法受到學術界與工業界矚目。

以學術界而言，除了作者投入長期研究外^(1~13)，康氏^(14~15)近年以染整廢水中染料與難分解性物質為研究對象，尋求此法最佳操作條件並評估實場操作中此法與一般混凝法效率和經濟差異；董氏⁽¹⁶⁾探討毒性物質二硝酚以此法氧化分解之機制；李氏⁽¹⁷⁾將其列為退漿廢水可行處理方法之一；張氏⁽¹⁸⁾整理此法影響因子和國內廢水處理的應用情形；黃氏⁽¹⁹⁾、顧氏⁽²⁰⁾、黃氏⁽²¹⁾皆曾以高級氧化技術為主題將此法與其他高級氧化技術互比，指出此法於廢水應用處理上具有相當潛力。國外此方面的研究相當多，歐美化學家們探討反應之機制並著重於毒性物質之分解研究，日本方面則將探討集中在實際廢水處理應用上。國內Fenton法之研究，雖有多位學者投入研究，但在實際廢水應用上仍未能被工業界所採用，主要是此法所產生的現象與特性仍無法確切掌握與了解，文中先就此法主要控制因子所扮演的角色作探討，再配合垃圾滲出水與染整廢水研究過程中所獲得之結果與現象做整理，並以提昇處理效率觀點為軸，建議出此法適當組合系統，明確指出此法特性供各界參考，期能提升工業界對此法之信心。

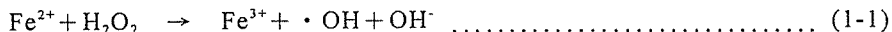
二、反應機制⁽²²⁾

自(1894)Fenton發現酒石酸(tartaric acid)於 H_2O_2 與 Fe^{2+} 共同反應下其分解力高於二者之單獨作用後，學者將此反應以Fenton's Reagent代表之，且因其反應過程中有氫氧自由基形成特殊反應行為直至今日仍為許多學者研究著。其

中針對亞鐵於反應過程中價數之轉移以及系統內自由基形成特性，各有兩派理論發展。在反應過程中鐵離子電子價數移轉上分為單電子移轉(One-Electron, Free Radical)與雙電子移轉(Two-Electron, Ferryl Iron)兩種看法；氫氧自由基形成特性上配合著有機物特性分為連鎖反應(Chain Oxidation)與非連鎖反應(Nonchain Oxidation)，於下詳述之。

亞鐵離子於反應過程中之電子轉移行為，一派學者支持亞鐵離子受氧化後其價數變動為一個電子，以One-Electron代表，另一派則認為是兩個稱為Two-Electron反應，兩派理論最大差異是系統中究竟是否有氫氧自由基產生， FeO^{2+} 與 $\cdot\text{OH}$ 何者先出現？另對系統中自由基 $\cdot\text{OH}$ 與有機物之反應行為，是指部分有機物在Fenton反應過程中，系統內所產生之 $\cdot\text{OH}$ 可在反應過程中再生形成連鎖反應，部分有機物則無 $\cdot\text{OH}$ 再生現象。

近年隨精密儀器的發展，Shen以化學發光技術確定 $\cdot\text{OH}$ 為一級產物， FeO^{2+} 或 FeOH^{3+} 為二級產物。加上多位學者(Barb與Baxendale, 1951, Kolthoff, 1949, Walling, 1971)所認同反應式可獲得Fenton's reagent加入系統後所形成自由基與過氧化氫、亞鐵、三價鐵三者競爭反應體系如下：



由上述反應可知，自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$)產生，在系統中受 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 三者所競爭，反應過程中亞鐵離子被氧化和再生，自由基同樣有形成和再生現象，因此構成了具連鎖反應行為之Fenton法。整體而言，可將Fenton反應過程分為三階段來看：

第一階段 過氧化氫與亞鐵離子接觸反應

當過氧化氫與亞鐵接觸時，其反應主要取決於亞鐵與過氧化氫接觸時之型態，而此型態又受制於系統內pH與溶氧量，在pH2.0~3.5範圍有良好氫氧自由基釋出條件，為發生氧化作用區域。又鐵型態之不同影響了Fenton反應時氧化與混凝作用，使 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}$ 系統其過氧化氫分解速率較慢且受pH影響大。另

可藉由掌握加藥方式、溶氧和鹼度濃度，控制鐵離子在pH4~6時為亞鐵型態，有利於同時發揮混凝與氧化作用。

第二階段 氫氧自由基之競爭

系統內氧化作用取決於系統中過氧化氫、亞鐵、有機物競爭氫氧自由基強弱，以質量平衡推導四者關係，所得結果顯示，大部分有機物對氫氧自由基競爭強於亞鐵，而亞鐵又強於過氧化氫，但三者會受本身莫耳濃度高低改變其競爭氫氧自由基之強度，是以欲有效發揮氫氧自由基與有機物作用，需適當控制有機物與亞鐵濃度比例。另藉由導出之關係式，可清楚比較有機物、亞鐵、過氧化氫各別競爭氫氧自由基強弱程度，作其最適化添加濃度的依據。

第三階段 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{Fe}^{3+}$ 兩系統轉換

當亞鐵受過氧化氫氧化成三價鐵後轉成 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$ 系統，配合有機物與鐵作用之選擇性，可調控過氧化氫與亞鐵添加比例，使有機物能在 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$ 兩系統之轉換中完全被分解。

綜合此三階段反應過程中之重要影響因子，其於Fenton反應中扮演之角色為：

- 1.過氧化氫：產生自由基（系統氧化力來源）。
- 2.亞鐵：產生自由基（系統氧化力來源）、競爭自由基抑制系統氧化力，控制混凝作用。
- 3.鐵離子共同具有之特性：促進系統中反應物和生成物之分解、兩系統之轉換。
- 4.有機物：競爭系統內自由基。
- 5.反應時間：實場處理設備大小。
- 6.溫度：促進反應速率。
- 7.過氧化氫與亞鐵添加比例：自由基產生、反應時間控制。
- 8.pH：控制自由基產生與混凝作用。
- 9.加藥方式：控制亞鐵、過氧化氫對自由基之競爭。
- 10.過氧化氫與亞鐵瞬時消耗比例：判斷自由基與有機物作用性。
- 11.DO：判斷自由基與過氧化氫作用性。

這些控制因子在實際廢水上所顯現出之影響可由下面個案分析中了解，此部分是作者七年來之研究成果（高氏與張氏，1989～1994），研究對象有單純有機物－酚、具高色度與難分解性有機廢水垃圾滲出水和染整廢水處理，其中垃圾滲出水由研究期間長達五年，而染整廢水研究由實驗室探討至現場實際廢水處理操作相當具有意義，此一系列研究過程所得結果可完整呈現出Fenton技術之特性與實際廢水處理控制上各因子掌握之量度。

三、個案分析

3.1 有機物－酚

Fenton反應因牽涉到兩種藥劑反應行為，加上系統中氧化作用受環境因子影響控制，致使其整體反應控制相當複雜，茲將Fenton系統中各因子與系統內酚(phenol)分解關係作一整理：

- 1.過氧化氫：系統氧化力來源，促進酚分解，但無亞鐵配合一起提高添加濃度下，單純增加過氧化氫添加濃度對酚分解率之提升有限。
- 2.亞鐵離子：系統氧化力之來源有助於酚分解外，因會競爭自由基故高濃度亞鐵添加會抑制酚分解。
- 3.三價鐵離子：幫助系統內酚之生成物catechol等之再分解及再生亞鐵形成連鎖反應，維持系統氧化力。
- 4.有機物：競爭系統內之自由基，酚濃度越高需添加更多過氧化氫與亞鐵才可將其分解。
- 5.反應時間：低濃度過氧化氫與高濃度亞鐵加藥比例可使反應於極短時間內完成，若加藥比例相反過氧化氫濃度高時，其比例越高所需反應時間越長，如 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Phenol} = 720/480(\text{mg/L}/\text{mg/L})$ ， $M_r = 2.5$ ，phenol 400mg/L完全分解只需1.5min。
- 6.過氧化氫與亞鐵添加比例 M_r ：控制自由基產生速度(過氧化氫與亞鐵添加濃度越接近，自由基產生速度越快)，若兩者比例固定下，兩者濃度增加，相

對自由基產生量增多系統氧化力提升，可於同樣時間下分解系統內有機物，如 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 360/240(\text{mg/L/mg/L})$, $M_r = 2.5$, phenol 400mg/L 同樣於1.5min反應下，phenol分解率為94%，且系統中殘留大量其分解後之生成物。

- 7.pH：其控制系統內亞鐵離子之形態，間接影響自由基之形成，於phenol分解上pH1.47~3.41皆有氧化作用，pH大於10無氧化力。
- 8.加藥方式：控制亞鐵、過氧化氫對自由基之競爭，先添加過氧化氫再加入亞鐵有助於phenol及其生成物之分解。
- 9.過氧化氫、亞鐵與有機物比例：濃度比例 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{phenol} = 182/400/75$ ，莫耳比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{phenol} = 6.75/8.88/1.0$ 可將phenol及其分解產物完全分解；或濃度比例 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{phenol} = 362/119/400$ ，莫耳比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{phenol} = 2.5/0.5/1.0$ phenol分解率95%。

整體來看，對酚之分解，Fenton反應控制條件在pH 1.47~3.41氧化作用最強，pH大於10無氧化力； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 724/476(\text{mg/L/mg/L})$ ， $M_r = 2.5$ ，phenol 400 mg/L完全分解只需1.5min， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 362/238(\text{mg/L/mg/L})$ ， $M_r = 2.5$ ，phenol 400mg/L同樣於1.5min反應下，phenol分解率為94%，且系統中殘留大量分解後之生成物。三價鐵離子可幫助系統內phenol之生成物catechol等之再分解並再生亞鐵形成連鎖反應，維持系統氧化力，故兩系統之配合有助於phenol分解。另外，加藥方式可控制亞鐵、過氧化氫對自由基之競爭，先添加過氧化氫再加入亞鐵有助於phenol及其生成物之分解。

3.2 垃圾滲出水

3.2.1 理論探討上重要之結果

- 1.單純過氧化氫欲藉由自身或高鹼性水體環境分解，其速度遠較鐵離子催化緩慢，又亞鐵離子具有可瞬時催化過氧化氫的能力而三價鐵離子無，此造成了 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ 與 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}$ 兩系統最主要差異。
- 2.當過氧化氫與亞鐵離子添加莫耳比低於0.5時，廢水處理系統中有機物之去除是藉由混凝作用達成，隨著過氧化氫添加濃度增加，莫耳比提升，氧化作用逐漸增強，過氧化氫欲完全分解所需時間增長。是以研究中福德坑廢水處

理廠二沉池水當以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 200/800$ 或 $500/800(\text{mg/L}/\text{mg/L})$ 處理時，水體中有機物之去除以混凝作用為主； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 1,000/800(\text{mg/L}/\text{mg/L})$ 氧化作用提高，混凝作用仍舊存在，是以有機物去除效率提高。

3. 氯化鐵配合過氧化氫其COD去除效果都比硫酸亞鐵配合過氧化氫差。硫酸亞鐵、氯化鐵各半配合過氧化氫之COD去除效果又比氯化鐵配合過氧化氫好。
4. 當福德坑二沉池水 $\text{COD} = 1,860\text{mg/l}$ ，經Fenton $200/800$ 混凝處理後，COD降至 700mg/l ，再以Fenton法氧化時， $\text{H}_2\text{O}_2 = 250\text{ppm}$ 可使COD降至 500mg/l ， $\text{H}_2\text{O}_2 = 750\text{ppm}$ 可使COD降至 300mg/l 以下。若要達到八十七年放流水標準需提高過氧化氫加量，此時可採用二段加藥處理方式提升有機物去除率。
5. 溫度是影響反應速率的重要因素，溫度提升有助於有機物分解，攪拌也可增加反應速率，但差異較小。
6. 加入高濃度的亞鐵子縮短反應時間，反應終調整至中性，使其形成氫氧化鐵的污泥沉降，利用酸化回收後其混凝效果與氯化鐵相差不多，所以鐵污泥再利用於混凝單元是可行的。

3.2.2 Fenton技術與活性碳配合上重要之結果

Fenton技術雖較傳統混凝為佳，但對有機物之去除，亦有其瓶頸，當加藥量漸增，處理效率難以提升，此因殘留之有機物已不易為氧化所去除，而此類有機物屬為小分子具穩定架構者，適合活性碳吸附，加上過氧化氫可分解吸附於活性碳粒上之有機物，兩配合可產生相輔相成效果。兩種處理組合具有之特性如下：

1. 活性碳以分段方式添加，將會有更好之效果產生，因為如此可減少在吸附時分子間競爭抵消的效果。
2. 活性碳對過氧化氫有明顯之催化作用，且效果較過氧化氫於蒸餾水中之自我分解速率快。
3. 二沉池水經Fenton $= 800/200$ 混凝處理後，當此處理水通入碳塔前，先以過氧化氫 600ppm 加入，再進入碳塔，則COD去除效果將提高許多，可符合未來嚴格之放流水標準。

4. 活性碳對滲出水的有機物吸附並無特定的分子群範圍，會隨廢水性質不同而改變。若先用Fenton法將廢水中之有機物減少至低量，則可增加活性碳的吸附效果。

5. 欲使COD降至低量殘留時，增加過氧化氫之加量，在經濟上比活性碳所增加之效果佳，但配合來看，活性碳除色、過氧化氫去除有機物相當可行，且在未來愈趨嚴格之放流水標準下，以過氧化氫去除有機物及活性碳除色能力外，加上活性碳吸附有機物的能力是將來高級處理可行性極高之組合。

Fenton法與活性碳吸附可有效提高有機物之去除，其原因有二，其一為氧化可改變以有機物之型態，使有機物傾向易於被活性碳吸附；另一原因是 H_2O_2 可氧化被吸附之有機物，發揮再生活性碳之功能，提高其吸附能力，此可有效降低操作成本。

3.2.3 最適化之處理組合重要之結果

綜合以上分析，以兩段式Fenton法配合活性碳除可輕易達成八十七年COD200mg/l之放流水標準外，並可提高活性碳之吸附效果，降低操作成本。其處理組合資料見表1。

表1 不同處理程序其對有機物去除效率評估

處理前廢水 CODmg/l	不同處理程序所添加之藥量 mg/l	處理後 mg/l	單位COD去除g COD re- moved/g added agent
1,720	FeCl ₃ 800	740	1.20 as FeCl ₃
1,720	200/800*	700	1.30 as FeSO ₄
1,430	200/800	580	1.10 as FeSO ₄
1,420	200/800	680	0.90 as FeSO ₄
1,420	AC 2000	1,100	0.20 as AC
680	200/800 + H ₂ O ₂ 600	340	0.60 as H ₂ O ₂
580	200/800 + 600/800	260	0.50 as H ₂ O ₂
580	200/800 + 1000/800	230	0.40 as H ₂ O ₂
320	200/800 + AC 2000 + 1000/800	110	0.20 as H ₂ O ₂
280	200/800 + AC 5000 + AC 1000 + H ₂ O ₂ 600	50	0.40 as H ₂ O ₂
580	200/800 + AC 2000	320	0.10 as AC
680	200/800 + AC 2000	300	0.20 as AC
610	200/800 + AC 5000	290	0.10 as AC
290	200/800 + AC 5000 + AC 1000	280	0.02 as AC
340	200/800 + H ₂ O ₂ 600 + AC 2000	110	0.10 as AC
260	200/800 + 600/800 + AC 500	170	0.20 as AC

註：*/*指H₂O₂/FeSO₄添加濃度(mg/L/mg/L)，AC指活性碳

3.2.4 成本分析

經由上述資料可肯定難混凝去除之有機物可氧化去除，難氧化去除者可以吸附方式除去，難吸附者可利用氧化處理之，形成一個良好處理方式之循環組合。又以每克藥劑所能去除之有機物量來評估，見表 1，混凝作用如氯化鐵與混凝處理，於 1,720mg/l 水體下，每克混凝劑可去除一克多之；氧化作用如氧化於 580~680mg/l 水體，每克過氧化氫可去除 0.4~0.6g COD；而每克粉狀活性碳約可吸附 0.1~0.2g COD。比較三種處理法，單位加藥可去除之有機物量以混凝法最高，其次是氧化，最差是活性碳吸附，因此，在處理組合上最佳方法是混凝、氧化、吸附。若以處理費用來看，也是混凝最低、氧化次之、活性碳吸附最貴。以整體處理系統經濟、效率，評估混凝、Fenton法與活性碳加量組合，可有下列型式：(1)直接處理，(2)Fenton法兩段處理，(3)Fenton法加活性碳，(4)Fenton法兩段處理再加活性碳處理。在考量放流水排放標準下最經濟處理組合為，當滲出水生物池出流水 COD 在 1,400~1,600mg/l 時，欲達現行排放標準 500mg/l，可用一段處理或二段處理，所需費用差不多，約需 33~47 元/噸水；標準 COD 200mg/l 以下，處理費用需提高兩倍（見表 2）。

表 2 欲達八十二年與八十七年放流水排放標準最佳化處理組合所需費用評估

放流水標準	原廢水 COD mg/l	處理程序組合	最終 COD mg/l	費用 ² 元/噸
COD < 500mg/l	1,514	750/750 ¹	480	44
	1,552	500/800	440	33
	1,552	200/800 + 250/800	360	39
	1,417	200/800 + H ₂ O ₂ 600	340	47
	1,433	200/800 + AC 2000	320	178
COD < 200mg/l	1,552	200/800 + 1500/800	180	99
	1,433	200/800 + 600/800 + AC 500	170	96
	1,433	200/800 + AC 2000 + 1000/800	110	235
註： ¹ 750/750 表示 H ₂ O ₂ = 750mg/l，FeSO ₄ = 750mg/l ² 費用計算基準 FeSO ₄ · 7H ₂ O 6 元/公斤，H ₂ O ₂ 50%：24 元/公斤，PAC 3.08 元/公斤。				

Fenton法之混凝作用與一般鐵系混凝劑相似，故最佳混凝加藥量差不多，有機物最佳去除反應終值為pH3~4。以水中分子量群之分佈比例可證實Fenton法其混凝與氧化作用是同時產生的，因為一般混凝作用是以去除高分子量群為主，而氧化作用是以中、低分子量群為去除對象，而Fenton法可同時去除高、中、低分子量群。於文中證實混凝難以去除之有機物可經Fenton法氧化去除，而難氧化去除之物質又可利用活性碳吸附，反之，難吸附去除之有機物可以氧化去除。可知，每種處理方式所去除的有機物皆不相同，以致彼此間在水中有機物處理上可相輔相成，因此選擇適當之處理方法互相配合下，可使有機物去除效率提至最高。

3.3 染整廢水

3.3.1 主要結果

1. 以一段式Fenton法處理染整原廢水COD約1000mg/L，在過氧化氫濃度於300mg/l以下時， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ 之濃度比例值0.25時可得到最佳的處理效果及經濟性。
2. 在足夠之 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ 加藥量比例（莫耳比大於0.25以上），二價鐵可較完全被氧化為三價鐵，此時利用氫氧化鈉回調pH和陰離子性高分子凝集劑配合，可避免殘存鐵離子過高（超過10mg/L）問題。另比較氫氧化鈉和石灰回調pH與鐵離子殘留值，以石灰較具經濟性，污泥脫水性較佳。
3. 經生物與混凝處理後，Fenton法第二段的氧化作用仍能完全發揮，且其處理效率較垃圾滲出水法第二段處理之效果更佳，表示染整廢水中有機物質相當適合氧化處理。
4. Fenton技術其處理設備與一般混凝設備相似，故可直接取代原先混凝槽，改善放流水水質以符合排放標準。

3.3.2 成本分析

比較案例廠以Fenton法處理和原先混凝及脫色處理之加藥成本，Fenton法之加藥成本為10.7~13.6元／噸，而原先多元氯化鋁(PAC)法為15.8元／噸，如再考慮生物處理之電力費，則Fenton法之處理費用為12.2~15.1元／噸，較

原先PAC法之17.3元／噸，便宜2～5元／噸。依上述結果來看，使用法來處理染整廢水中難分解有機物與色度之問題，其所需之費用與傳統化學混凝法相比，費用並不會比較高，然其對染整廢水中之與色度去除率確較傳統化學混凝法高出許多，在放流水排放標準日趨嚴格之今日，八十二年標準之實施，及更嚴格之八十七年標準隨之而來情況下，此法在染整廢水處理上應是一種有效且值得推廣之處理方式。

四、結 論

針對水中難分解性與高色度有機物的去除，在許多高級氧化程序中以Fenton技術最具潛力，除其兼具混凝與氧化兩作用特色外，此法極易於取代現有混凝設施，改善現有放流水質。但也因此法為混凝與氧化兩作用之組合，致使實場操作控制技術較一般混凝沉澱技術略為複雜，除需注意鐵離子添加濃度外，尚需注意鐵離子型態和其與過氧化氫添加濃度比例及適當pH、鹼度與溶氧控制。以滲出水和染整廢水為例配合適當處理組合系統，可經濟有效達成嚴格的八十七年放流水標準。

參考文獻

- 1.高思懷、張芳淑，1989，「以Fenton法處理經生物處理後之垃圾滲出水」第四屆固體廢棄物處理技術研討會，pp.269～280。
- 2.Sue-Huai Gau, Fang-Shu Chang, 1990, " Advance Treatment for MSW Leachate Through the Fenton Method Combined with PAC" 京都大學環境衛生工學研究會第12回講演會論文集，pp.17～18。
- 3.高思懷、張芳淑、張育禎，1990，「以活性碳配合Fenton法處理垃圾滲出水」中華民國環境工程學會第十五屆廢水處理技術研討會論文集，pp.651～660。

4. Sue-Huai Gau, Shyan-Heng Chen, Ching-Nan Chen, and Fang-Shu Chang, Nov. 20-24, 1991, " A Case Study of Leachate Treatment on Fute-Keng Sanitary Landfill Site, Taipei" Proceedings of 3rd IAWPRC Regional Conference Asian Waterqual'91, Development and Water Pollution Control, pp II -109~114.
5. 高思懷、張育禎、張芳淑，1991，「以活性碳配合Fenton法處理垃圾滲出水中有機物之研究」中華民國環境工程學會第十六屆廢水處理技術研討會論文集，pp.539~550。
6. 高思懷、張寶旗、張芳淑，1991，「Fenton法對垃圾滲出水之處理程序探討」中華民國環境工程學會第十六屆廢水處理技術研討會論文集，pp.527~538。
7. Sue-Huai Gau, Fang-Shu Chang, et al., 1992, " The Combination of Hydrogen Peroxide, Iron ions and Activated Carbon for Economical and Efficient Treatment of Refuse Leachate" 6th. International Solid Wastes Congress and Exhibition, Session IX No.5, pp.14~19.
8. 高思懷、鄭義雄、張芳淑、鍾賜洋、劉松增，1992，「以FENTON法處理染整廢水之實廠評估」中華民國環境工程學會第十七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.705~714。
9. 高思懷，1993，「Fenton法處理染整廢水之模廠研究」中興紡織廠股份有限公司委託，淡江大學水資源。
10. 高思懷、詹益臨，1993，「Fenton法處理染整原廢水之研究」中華民國環境工程學會第十八屆廢水處理技術研討會論文集，pp.851~862。
11. 高思懷，1994，「Fenton法改善廢水處理程序之機制探討及應用」八十二年度國科會環工學門研究成果研討會論文專輯（廢水處理類），pp.241~246。
12. 高思懷、張芳淑，1994，「垃圾掩埋場滲出水處理程序組合與最佳化操作控制整體研究：化學混凝與Fenton法處理」行政院國家科學委員會工程研究中心研究計畫，NSC 83-0421-E-032-009 Z。

- 13.高思懷、潘鐘、張芳淑，1994，「Fenton法處理垃圾滲出水過程中過氧化氫與COD之分解反應動力」第十九屆廢水處理技術研討會論文集，PP.22～28。
- 14.康世芳、林宜宏、莊璧全，1992，「Fenton法處理染整廢水中難分解性有機物」第十七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.715～724。
- 15.許聖哲、康世芳、張惠民、何致良，1994，「Fenton法處理染整業二級出流水之研究」第十九屆廢水處理技術研討會論文集，pp155～161。
- 16.董正鈇、陳秋姣、王玫驊，1994，「利用亞鐵離子催化過氧化氫處理二硝酚水溶液反應行為之研究」第十九屆廢水處理技術研討會論文集，pp.185～191。
- 17.李九龍、傅啓仁，1992，「染整廠退漿廢水之處理」第十七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.575～584。
- 18.張秋萍、盧明俊、陳重男，1993，「Fenton技術在有害廢棄物處理上之應用」工業污染防治第46期，pp.107～122。
- 19.黃金寶，1991，廢水物理化學處理程序理論講習會講義，國立交通大學，pp.152～153。
- 20.顧洋，1992，「廢水高級氧化處理技術」廢水處理新技術研討會論文集。
- 21.黃耀輝，1994，「化學氧化技術在生物難分解有機廢水處理上的應用」廢水高級處理技術研討會，pp.2-1～2-31。
- 22.張芳淑，1995，「Fenton法最適化操作因子之探討」淡江大學水資源及環境工程研究所博士論文。

UV/H₂O₂氧化程序於水處理之應用

曾迪華* 莊連春** 郭家倫*** 楊志堅***

摘 要

以過氧化氫做為氧化劑處理水中污染物，在過去已有許多應用的實例。近年來，結合紫外光所發展出來的UV/H₂O₂均相高級氧化處理程序，因可藉氫氧自由基所具有的高氧化能力，來氧化分解水中頑抗性不易分解的有機污染物，使其達到完全破壞的目的，且此項處理程序不會產生有害的殘留物或污泥，亦不會造成空氣污染等二次公害，故甚具發展潛力。

本文之目的為將UV/H₂O₂處理技術的研究和應用現況，做一有系統的介紹，特將文獻相關資料加以彙整，除了對過氧化氫的基本特性和於水及廢水處理的應用，加以闡述外，並就UV/H₂O₂程序的氧化原理，歷年研究和應用的現況及優、缺點，反應系統配置、適用性分析、和操作成本等，分別加以介紹說明，期望可將此項技術，引入並推廣至國內供相關業界參考。

【關鍵字】

- 1.高級氧化處理(Advanced Oxidation Process)
- 2.紫外光(Ultraviolet Light)
- 3.過氧化氫(Hydrogen Peroxide)
- 4.水處理(Water Treatment)

*國立中央大學環境工程研究所教授

**國立中央大學土木工程研究所博士班研究生

***國立中央大學環境工程研究所碩士班研究生

一、前言

幾個世紀以來，人類爲了追求更高的物質享受，不斷的耗盡自然資源並製造各類污染物，隨著工業的快速發展，廢水中含有毒性的溶劑或有機污染物日益嚴重，傳統的處理方法(氣提法、活性碳吸附、化學氧化及生物處理)，其處理效率受到許多限制，且隨著法規的日趨嚴格，而必需對其二次污染物或副產物做進一步處理，使得此種處理方式不符需求，而迫切需要發展出一套革新的技術，以處理各類毒性污染物。高級氧化處理技術即在此要求下，被發展出來，其最主要的優點是能將污染物加以完全破壞，使其礦化成最終安定產物，並且可藉由快速的化學氧化反應，縮短操作時程。

傳統上，單獨利用紫外光(UV)或H₂O₂均可氧化有機物，且在水及廢水處理應用上，已普遍爲工程界所熟悉，但由於反應條件及反應速率之限制，而無法廣泛應用於各種有機污染物的處理。近年來所發展之結合UV光及H₂O₂的UV/H₂O₂高級氧化處理程序，根據其反應理論，除了可直接氧化污染物外，亦可藉由反應所產生的OH自由基，進行間接氧化反應，大幅提高有機物去除速率，且可廣泛處理各類污染物。此外，利用本程序處理揮發性有機物，將不致產生空氣污染問題，且本法不會產生污泥或需進一步處理與處置之廢棄物質。

UV/H₂O₂系統屬於高級氧化處理程序中，均相系統(homogeneous system)中的一種處理方式，爲了讓此新技術能提供業界參考，本文經由文獻資料之整理，分別就UV/H₂O₂系統之原理、研究與實務上的應用現況、反應器之設置、影響適用因素等加以闡述，期望經由本文的介紹，能對UV/H₂O₂系統獲致充分的認識，以便於未來推廣應用。

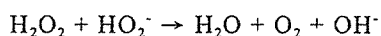
二、過氧化氫(H₂O₂)之特性及在水與廢水處理上的應用

2.1 過氧化氫之特性

過氧化氫，H₂O₂，分子量34，俗稱雙氧水，是一種很強的氧化劑，可以任何比例和水混合，當其分解時生成水及氧，同時放出大量的熱，且不會殘留於水體中造成污染。



過氧化氫在常溫下為無色的液體，安定程度隨液體所在之溫度、壓力、溶液環境及自身的濃度大小而異。過氧化氫對皮膚具有腐蝕性，如有微量的雜質(如金屬不純物)共存，即會急刻地分解；能溶於水，為一微酸性液體，常作為漂白或消毒之用，也可用做試劑、脫氯劑和氧化劑等。過氧化氫在溶液中會解離為水和氧氣，且愈向鹼性趨近，解離的情形愈大；其酸解離常數(pKa)為11.6。分解的速率，隨溫度上升而增加，每增加10℃，反應速率將增加2.3倍。在鹼性狀態下之鹼催化分解反應(Base-Catalyzed Decomposition)如下式所示⁽¹⁾：



過氧化氫在市面上常以35，50，70%重量比溶液販售，供工業使用，其物理性質如表1所示⁽²⁾。

2.2 過氧化氫在水及廢水處理上的應用⁽³⁾

過氧化氫在水及廢水處理應用上具有下列優點：

1. 分解反應後生成水和氧，不會造成二次公害。
2. 效果良好，較其他種類化學品更合乎經濟效益。
3. 可做為廢水中溶氧的來源。
4. 對活性污泥的微生物沒有不利的影響。
5. 不會產生有毒或腐蝕性的氣體。
6. 操作簡單，設備投資費低。

因此，近年來過氧化氫使用於都市污水和工業廢水的數量正逐漸增加，其適用的範圍包括：

2.2.1 解決臭味問題

一般都市污水在長期性溶氧不足的情況下，會產生 H_2S ，硫醇(Mercaptans)等惡臭性化合物，此不僅嚴重影響人體的健康，同時會造成對下水道混凝土、水管的腐蝕。在這種情況下若使用過氧化氫來處理，這些惡臭源的硫化物皆可被處理。過氧化氫與硫化物的反應式如下：

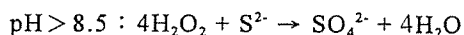
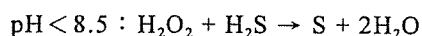


表1 過氧化氫之物理性質⁽²⁾

物 理 參 數	H ₂ O ₂ 重量濃度比(%)		
	35	50	70
體積濃度，0°C及1大氣壓	130	197	300
活性氧重量比	16.5	23.5	32.9
比重，20°C	1.13	1.2	1.29
密度，kg/m ³ @20°C	1126	1198	1294
沸點，°C	108	114	126
冰點，°C	-33	-52	-40
黏滯度，25°C(mPa/s)	1.0	1.06	1.12
折射率，25°C	1.36	1.366	1.38
介電常數，20°C	83	83	82
總蒸氣壓，30°C(mmHg)	23.3	18.3	10.1
H ₂ O ₂ 分壓，30°C(mmHg)	0.28	0.56	1.17
H ₂ O ₂ 稀釋熱，cal/g-mole，25°C，1大氣壓	-84	-178	-381
表面張力，達因/公分，20°C	74.6	75.6	77.3

外觀：無色無味液體

在pH < 8.5時，過氧化氫的理論劑量為1g H₂O₂/gH₂S，但在實務上，實際藥劑量應在某種程度上大於此重量比，主要依是否僅為氧化水中現有的硫化物或為防止額外的硫化物生成，若其目的為後者，則加藥率應隨著廢水BOD和溫度的變化而異，同時亦應隨著下水管路的水力特性而異。

過氧化氫和硫化物的反應相當迅速，如圖1所示為H₂O₂在廢水中其典型的反應變化，一般而言，大約在10至15分鐘內，90%的H₂O₂已被反應，在30至45分鐘，H₂O₂已完全反應⁽⁴⁾。

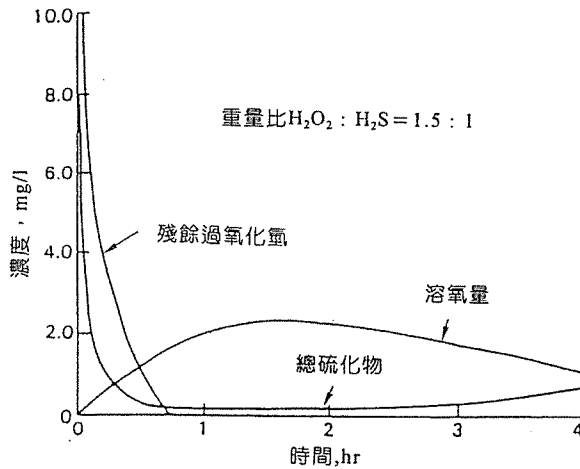


圖1 廢水中 H_2O_2 之典型反應變化⁽⁴⁾

2.2.2 在生物處理的應用

H_2O_2 在廢水生物處理的應用主要有：

1. 利用 H_2O_2 強氧化性的特性，先將有機性污染物分解成較小分子的化合物，使在曝氣池中較容易被微生物所消化。
2. H_2O_2 能有效提供廢水中的溶氧(DO)，以解決沈降池中因溶氧不足而引起的污泥鬆化(Bulking)問題。
3. 在廢水處理設備發生過負荷(Overload)的情況下， H_2O_2 可以迅速而有效地供應溶氧的不足，以減少擴大設備的費用。

其中以控制絲狀菌(Filamentous Microorganism)所產生的污泥鬆化問題最為普遍應用，而 H_2O_2 係以連續式或批次式加藥的方式注入曝氣槽，污泥迴流管線，或由曝氣槽流入終沉池的混合液中，藉 H_2O_2 攻擊絲狀菌的外鞘(Sheath)，破壞其形狀，進而逐漸防止其成長。表2所示為使用 H_2O_2 於鬆化控制上之典型的劑量⁽⁵⁾。

2.2.3 在化學處理的應用

H_2O_2 為一種強氧化劑，因此能利用其化學氧化能力，將水中有機或無機等毒性化合物，氧化成無毒性的化合物，或氧化成較容易為微生物所能分解的化

合物。根據文獻資料顯示，以H₂O₂化學氧化法處理工業廢水，在美、日等國已普遍受到重視，且其應用範圍亦相當廣泛。茲將H₂O₂化學處理法適用之有機污染物和無機污染物及其操作條件，分別整理如表3和表4所示^(2,3)。

表2 H₂O₂於污泥鬆化控制之應用⁽⁵⁾

位 址	適當濃度(mg/l)
PETALUMA實廠規模	9~68，平均為31.5
ST.AUGUSTINE實廠規模	12
SAN JOSE實驗室規模	40~200
PRINCETON小型實廠規模	100 ^(b)
WILMINGTON實驗室規模	40~200 ^(b)
WASHINGTON模型廠	20~40 ^(b) ，200~400 ^(a)
紡織染整廠	60

(a)以廢水進流量為基準

(b)以曝氣池及澄清池容積為基準(單一劑量)

三、UV/H₂O₂氧化程序之原理與研究應用現況

3.1 UV/H₂O₂之氧化原理

事實上，根據前節所述可知，過氧化氫本身為一強氧化劑，其氧化電位(Oxidation Potential)為1.78V，故在化學處理上，能氧化水中許多有機或無機污染物，但當結合紫外光於UV/H₂O₂系統，可產生具更高氧化能力的氫氧自由基，其氧化電位為2.80V，僅次於氟(3.03V)。

一般氫氧自由基對有機物的氧化作用可分為下列三種⁽⁶⁾：

1.脫氫反應(Hydrogen Abstraction)：HO·經常與不飽和之有機化合物反應而從化合物中帶走一個H。

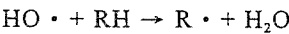


表 3 H₂O₂化學處理法適用之有機污染物^(2,3)

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 (H ₂ O ₂ /污染物)	反 應 速 度	反 應 溫 度	pH	適 合 對 象	備 註
醛類 RCHO	$RCHO + H_2O_2 \xrightarrow{100ppm Fe^{2+}} RCOOH + H_2O$		數分鐘			油脂類 鑄造業 塑膠成形業 食品處理業	
胺類 R ₂ NH R ₃ N	$R_2NH + H_2O_2 \longrightarrow R_2NOH + H_2O$ $R_3N + H_2O_2 \longrightarrow R_3NO + H_2O$		數分鐘			清潔劑業	
甲醛 CH ₂ O	$CH_2O + 2H_2O_2 \longrightarrow 3H_2O + CO_2$	(2.27:1)	10分鐘後形成甲酸；再緩慢形成CO ₂		pH ≥ 9	合成樹脂業 合板業 傢俱業 消毒	
醌類 C ₆ H ₄ (OH) ₂	$C_6H_4(OH)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{3-100ppm Fe^{2+}} \text{有機酸} + H_2O$				pH3-5	橡膠類 合成樹脂業	
硫醇 RSH	$RSH + 3H_2O_2 + OH^- \longrightarrow RSO_3^- + 4H_2O$	視分子量而定 ；建議莫耳數比 > 5 : 1	40分 1分鐘	室溫 60°C	鹼性	造紙業 煤油類 殺蟲劑業 裂塑(後)膠漆 加劑業	先氧化反應成二硫化物；反應速率視Fe ²⁺ 催化劑的使用情形而定
酚 C ₆ H ₅ OH	$C_6H_5OH + H_2O_2 \xrightarrow{3-100ppm Fe^{2+}} \text{有機酸} + H_2O$		10分鐘至1小時		pH3-5	染整業 合成樹脂業 煉焦業 煤油業	
二烷基硫化物 RSR	$RSR + H_2O_2 \longrightarrow R_2SO + H_2O$	視分子量而定 ；建議莫耳數比 > 2 : 1	40分鐘 2小時	室溫 室溫	pH 2 pH 6		1.需要Fe做催化劑 2.溫度上升加速反應進行 3.過多的過氧化物會使R ₂ SO形成R ₂ SO ₂
對苯二酚 C ₆ H ₄ O ₂	$C_6H_4O_2 + 13H_2O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 16H_2O$	(4.02 : 1)	幾分鐘		pH 4-6		反應先生成二鹽基酸再形成CO ₂ ，需要Fe做催化劑

表 4 H₂O₂化學處理法適用之無機污染物^(2,3)

污染物	反應方程式	重量比 (H ₂ O ₂ /污染物)	反應 速度	反應 溫度	pH	適用對象	備 註
亞硫酸氫根 和亞硫酸根 HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	$\text{HSO}_3^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		幾分鐘			製硫酸業 煉油業 造紙業	
六價鉻 CrO ₃	$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CrO}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		1至4 小時		pH < 1.5	金屬表面處理業	
亞鐵離子 Fe ²⁺	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$				pH ≤ 7	地下水 工業廢水 鋼鐵業 銅鋅業 礦泉水製造業	
硫化氫及 H ₂ S HS ⁻	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$	(1.00 : 1) (1.03 : 1)	1-2分鐘 2-6秒	室溫 60°C	酸或中性溶 液	都市廢水 硫化物使用業	加入催化劑(如Fe ³⁺)會加 速反應
硫化物 S ²⁻	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	(4.25 : 1)	幾分鐘	室溫	pH ≥ 8	皮革製造業 煉製廠 冶金加工業 紡織工業	
次氯酸根 OCl ⁻	$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$					氯氣製造業 氯氣加工業 廢水處理	
氯氣 Cl ₂	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{HCl}$	(0.48 : 1)	幾分鐘		pH 7-9	水質處理氧化消 毒所引起 氯氣製造業 氯氣加工業	與結合有效氯反應緩慢
二氧化硫 SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	(0.53 : 1)	幾分鐘		鹼性	煉鋼業 金屬冶煉業 硫酸製造業 礦物加工業 發電廠	SO ₂ 經清洗後形成H ₂ SO ₄ 再進行反應

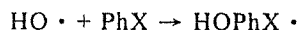
表 4 H₂O₂化學處理法適用之無機污染物(續)

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 (H ₂ O ₂ /污染物)	反應 速度	反應 溫度	pH	適合對象	備 註
硝酸銀 AgNO ₃	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{O}_2 + 2\text{HNO}_3$	(0.1 : 1)			pH3-5	相片沖洗業	銀離子可減至50ppb以下
硫代硫酸根離子, 海波 S ₂ O ₃ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{SO}_3^{2-} + \text{S}$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	(0.15 : 1) (1.21 : 1)	幾分鐘 (加催化劑) 幾分鐘 幾秒鐘	室溫 室溫	pH<4 pH4-8 微鹼性 強鹼性 pH8-14 (20%NaOH)	煉油業 造紙業	如有催化劑(Mo, W, Ti, V, Zr, Th, Ta, Nb)則將氧化成硫酸根
氰化物 CN ⁻	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ (酸鹽水解)	(1.31 : 1)	30-60分鐘 需要催化劑		pH8.5-10	煉油業 煉鋼業 電鍍業	需要催化劑(如Cu)
連二亞硫酸鹽 S _x O ₆ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{OH}^- \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 13\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{OH}^- \longrightarrow 6\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$	(0.71 : 1) (1.06 : 1) (1.33 : 1) (1.53 : 1)	幾分鐘 幾分鐘 幾分鐘 幾分鐘		鹼性		酸性或中性中不反應； 在鹼性中能快速氧化
多硫化物 S _x ²⁻	$\text{S}_4^{2-} + 13\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_5^{2-} + 16\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{OH}^- \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	(3.45 : 1) (3.40 : 1)	幾分鐘		鹼性		pH<8時會分解成硫化物及元素硫
酸性亞硫酸鹽 S ₂ O ₄ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	(0.80 : 1)	幾分鐘		鹼性		
重亞硫酸鹽 S ₂ O ₃ ²⁻	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HSO}_3^- \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_3^{2-}$		幾分鐘		酸性溶液		
亞硫酸鹽 SO ₃ ²⁻	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	(0.43 : 1)	幾分鐘		鹼性	石油煉製業 電鍍廠 造紙廠 金屬加工業 照片製造業	

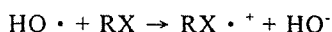
表4 H₂O₂化學處理法適用之無機污染物(續)

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 (H ₂ O ₂ /污染物)	反 應 速 度	反 應 溫 度	pH	適 合 對 象	備 註
荒醇鹽 S ₂ O ₆ ²⁻	$S_2O_6^{2-} + 2OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$	(0.43 : 1)	幾分鐘	加熱 會增 加反 應速 率	鹼性		非常難以氧化
二硫化物 RSSR	$RSSR + 5H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2RSO_3^- + 6H_2O$	視分子量而定： 建議真耳數比 > 5 : 1	40分鐘 1分鐘	室溫 60°C	鹼性 pH2-11	造紙業 煉油類 殺蟲劑業 製塑(橡)膠添加 劑業	反應速率視Fe ²⁺ 催化劑 的使用情形而定
亞鐵鹽 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$2Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+ + 2H_2O_2 \longrightarrow 2Fe(CN)_6^{3-} + 2H_2O$	(0.16 : 1)			酸性		
過錳酸鉀 KMnO ₄	$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 8H_2O + 2K^+$	(0.54 : 1)	快速	室溫	酸性		硫酸較鹽酸適合使用
鉈鹽 Ce(SO ₄) ₂	$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$	(0.05 : 1)	快速	室溫	酸性		
次鹵酸鹽 NaOX	$NaOX + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + NaX + H_2O$ (X=Cl, Br)	視使用鹽類而定	快速	室溫	pH7-9		
亞硝酸鹽 NO ₂ ⁻	$NO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O$					金屬表面處理 電鍍業 冶鍊業	
一氧化氮 二氧化氮 NO _x	$2NO + H_2O_2 \longrightarrow 2HNO_3$ $2NO + 3H_2O_2 \longrightarrow 2HNO_3 + 2H_2O$ $NO_2 + NO \longrightarrow N_2O_3$ $N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$ $HNO_3 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_2 + H_2O$		幾秒至一 分鐘		pH < 7 pH < 7	硝酸業 銅鐵業 發電業	

- 2.親電子加成(Electrophilic Addition)：含有苯環或多鍵之碳的有機化合物，由於碳鍵上含有多量之 π 電子雲，將與 $\text{HO}\cdot$ 進行加成反應。

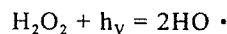


- 3.電子轉移(Electron Transfer)：當化合物含有被大量鹵素所取代的官能基或分子本身具有立體阻礙(Steric Hindrance)時， $\text{HO}\cdot$ 無法進行脫氫反應或親電子加成，此時有機物質會將 $\text{HO}\cdot$ 還原成為 HO^- ，即為一簡單的電子轉移。

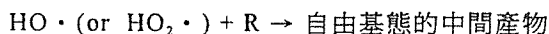
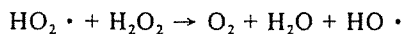
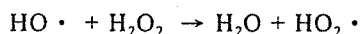


在UV/ H_2O_2 處理程序中，可將其反應原理分為三個主要步驟：

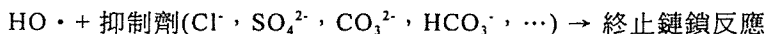
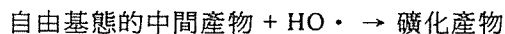
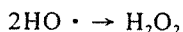
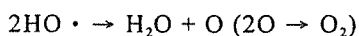
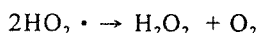
- 1.起始反應(Initiators)： H_2O_2 受到光照射後分解成 $\text{HO}\cdot$ 。



- 2.鏈鎖反應(Promoters)： $\text{HO}\cdot$ 可與一穩定的分子作用而引起鏈鎖反應，直到反應物完全消耗或反應性中間產物被破壞而中止。



- 3.抑制(或終止)反應(Inhibitor Or Terminal Reaction)：破壞反應性中間產物的旁支反應會降低反應速率或終止反應，降低鏈鎖反應之最可能的末端結合反應有如下：



將上述三個步驟加以結合，圖2所示即為UV/ H_2O_2 系統於氧化有機物之鏈鎖反應的簡化過程⁽⁶⁾。圖中(a)為起始反應，藉由光解過氧化氫產生氫氧自由基($\text{HO}\cdot$)，當其與有機物(HRH)反應，如(b)之脫氫反應，生成自由基態的有機物($\text{RH}\cdot$)，此自由基再迅速與溶氧作用，如(c)生成有機過氧自由基($\text{RHO}_2\cdot$)，進而導引出後續鏈鎖的氧化反應。Peyton 等人指出，過氧自由基

可能產生三種不同的反應路徑：(1)異質分解(Heterolysis)即生成有機陽離子(RH⁺)和過氧化陰離子(O₂^{-•})，如(d)反應所示；(2)1,3氫異位(1,3-Hydrogen Shift)和同質分解(Homolysis)，生成氫氧自由基和羰基化合物(Carbonyl Compounds)，如(e)反應；(3)反應回RH[•]和O₂，如(f)所示。此外，如圖中(g)反應，RHO₂[•]的脫氫反應，可視為起動一串連鎖反應的過程；而在水溶液系統中，有機陽離子可進一步被溶解分解(solvolysis)，同時過氧化陰離子能迅速不均衡(Disproportionate)生成H₂O₂，如圖中(i)所示。另在缺氧的情況下，自由基態的有機物將產生聚合作用(Polymerization)，將反應中所出現的非飽和有機物轉化成聚合產物，如(h)所示。

綜合上述，當溶液中存有有機物時，具有高度活性的HO[•]，便會攻擊有機物，進行一連串的氧化反應。HO[•]可抽取有機分子中之氫原子或介入有機分子中之雙鍵，形成活化的有機自由基，使其更易氧化其他有機物或產生連鎖自由基反應，使有機物得以迅速分解成水、二氧化碳及一些低分子量的簡單有機酸。

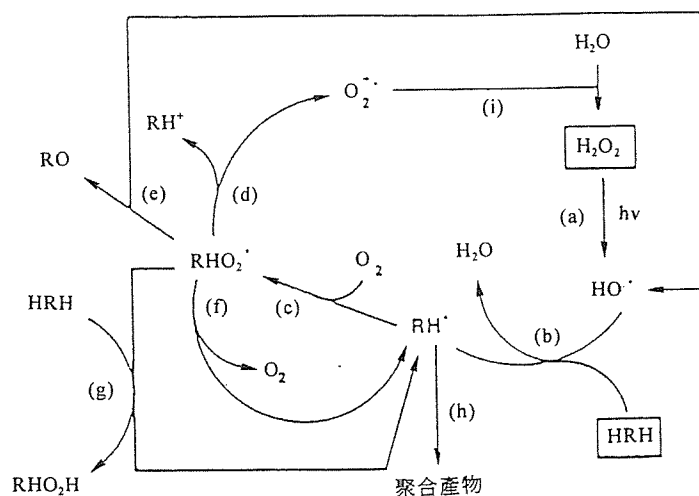


圖2 UV/H₂O₂程序之反應系統⁽⁶⁾

3.2 UV/H₂O₂系統之研究與應用現況

自1980年代以後，歐美等先進國家的環保法規中，對於水中毒性物質，尤其是頑抗不易分解之有機毒性物質，增加其管制要求，而傳統的物化或生物處理方式，並無法有效的處理此類毒性污染物，因此替代的創新技術遂受到重視。高級氧化處理程序，因可藉由氫氧自由基對不易分解的有機毒物產生有效的破壞作用，故自80年代以後，有關高級氧化的研究與應用，有如雨後春筍，大量在文獻中出現。Legrini等人⁽⁶⁾及Venkatadri和Peters⁽⁷⁾曾將近年來有關光化學氧化程序的研究，做過相當詳盡的文獻整理，本文特將此兩篇文章中，有關UV/H₂O₂系統的資料，再重新彙整如表5所示。

從表5的資料顯示，UV/H₂O₂系統可有效的分解許多水中毒性有機污染物，包括揮發性有機化合物，各種有機酸、醇類、氯化脂肪族化合物、酚及氯酚、苯及苯環化合物、多環芳香族碳氫化合物、殺蟲劑及除草劑等農藥物質，此外UV/H₂O₂系統已成功的應用於處理自來水中微量有機物，降低鍋爐用水之總有機碳，處理含爆炸物廢水 (Explosive-Containing Wastewater)、紙漿漂白廢水和切削油廢水，分解鞣革廢水和角質素溶液廢水(Keratin Solution)，而應用最廣的為處理受污染地下水。至1992年在美國已至少有40處運轉中之UV/H₂O₂氧化處理系統，其商業化名稱為Perox-pure™ Chemical Oxidation Technology (Peroxidation System, Inc.)，大約可處理64種不同的有機物和去除BOD、COD、色度和TOC。表6所示即為Perox-pure™ Technology之部份應用實例⁽⁸⁾。

又從表5的資料可知，影響UV/H₂O₂系統的操作因子有處理系統的容積、均相反應系統之氫氧自由基的量子產率、消耗的電能、基質濃度的變化、H₂O₂添加量、pH及無機離子等。一般而言，目前對於UV/H₂O₂系統的研究，大多偏向探討影響處理效率的操作因子、污染物之分解反應動力現象、污染物破壞機制和中間產物的鑑定等。根據作者過去幾年的研究經驗顯示，影響UV/H₂O₂系統的顯著因子包括光照強度、H₂O₂添加量、pH、污染物種類和初始濃度及溫度等⁽⁹⁾，而對於不同污染物其分解反應速率亦均不同，不過其反應動力現象、皆很適合以簡單二階段反應(Simple Two-Step Reaction)表示，其中以最終的完全礦化反應為速率限制的階段，換言之，污染物在UV/H₂O₂系統中很容易被氧化分解，但其中間產物要完全礦化，則需較長的反應時間⁽¹⁰⁾。

表 5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
製革廠廢水	-	COD: 3600 mg/L	8分鐘(照射UV 射線2分鐘)	COD減少90%	模廠處理系統, 流量: 0.2 gpm, 550w 汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 500 mg/L, 金屬離子 催化劑: 20 mg/L, pH: 12	Chang and Zaleiko, 1981
紙漿及漂白廢水	環形光 反應器	色度: 3288mg Pt/L COD: 1721 ppm	3 h	色度去除70%	中壓汞蒸氣燈 H ₂ O ₂ : 0.339 M pH: 11	Prat et al., 1988
蒸餾水中之溶解性有機物	-	TOC: 46 ± 13 ppb	4 h	TOC減少88%, 產物 : 12%無極性有機物	反應器體積: 500或5000mL, 450W中 壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 1%, 溫度: 40-45 °C	Malaiyandi et al., 1980
自來水中之溶解性有機物	-	TOC: 3117~3765 ppb	4 h	TOC 減少 98%		
放流水污染物 Trichlorophenol 3,3-Dichlorobenzidine 2,4-Dichloro-4-nitroaniline	-	0.6 ppm 1.4 1	停留時間 30 min - 2	10 ppb 10 ppb 0.01 ppm 在最佳條件操作下之估計 放流水濃度分別為: 0.30, 1.0, 0.25 ppm	UV照射: 2.31 KW/gallon, H ₂ O ₂ 添加 率: 340 mg/L-min 測試最佳條件之操作參數: H ₂ O ₂ : 0.00084 lbs/gal, UV: 0.75 KW/gallon, 流量: 400 gpm (平均值)	Yost, 1989
Trimsol (工業切削油): hy- drocarbons, glycols, chloro methyl phenol 和 sulfona- ted compound)	環形循 環式反 應器	6 g/L(水中)	350 min	經過前 60 分鐘後, TOC 減少率為: 4 ppm/min	反應器體積: 3.5 L, H ₂ O ₂ : 30 wt %, 溫 度: 40 °C, pH 從 8.3 降至 2.2, 但往 後實驗之 pH 值則利用緩衝液控制 在 9 和 10 之間	Gray et al., 1992

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	作者及年份
地下水污染物 ⁽¹⁾ 1,1,1-Trichloroethane TCE 1,1,1-Dichloroethylene PCE 1,1,1-Dichloroethane Benzene Ethylbenzene		20000 ppb 5,000 2,000 500 250 500 500		200 ppb 5 6 4 20 1 30	流量: 22 gpm, 費用:\$3.23/m ³	Cheuvront et al., 1990
地下水污染物 ⁽²⁾ Toluene Total xylenes Naphthalene s-Butyl benzene 1,3,5-Trimethyl benzene Ethylbenzene Benzene 1,2,4-Trimethyl benzene Bromoform Chloroform n-Butyl benzene n-Propyl benzene Methylene chloride 1,2-Dichloroethane		7,000 ppb 3,500 900 900 600 500 5,000 300 250 200 175 78 20 10		100 ppb 100 100 100 100 5 0.7 100 5 5 100 50 5 5	流量: 125 gpm 費用: \$0.67/m ³	Cheuvront et al., 1990
地下水污染物 ⁽³⁾ TCE PCE	-	70 ppb 30	-	1 ppb 1	流量: 100 gpm 費用: \$50,000/每一年	Cheuvront et al., 1990

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	作者及年份
地下水污染物 ⁽⁴⁾ Vinyl chloride 1,1-Dichloroethylene trans 1,2-Dichloro-ethylene cis 1,2-Dichloroethylene TCE Toluene PCE 1,1,1-Trichloroethane	-	500 ppb 50 90 16,000 45,000 1,500 100 275	-	1 ppb 1 2 40 50 2 1 150	流量: 15 gpm 費用: \$50,000/每一年	Cheuvront et al., 1990
地下水污染物 ⁽⁵⁾ TCE PCE trans 1,2-Dichloroethylene 1,2-Dichloroethane 1,1,1-Trichloroethane Methylene chloride cis 1,2-Dichloroethylene Chloroform	-	100 ppb 50 10 10 20 5 5 150	-	5 ppb 4 10 1 20 5 5 100	流量: 350 gpm 費用: \$0.39/m ³	Cheuvront et al., 1990
地下水污染物 ⁽⁶⁾ Benzene Toluene Chlorobenzene Ethyl benzene Xylenes	-	7.6 ppm 24 8.8 3.3 46	-	100%分解(所有濃度值 均低於偵測極限)	實際處理系統	Froelich, 1992

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 / 最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
地下水污染物 ⁽⁷⁾ Methylene chloride 1,1,1-Trichloroethane	-	903 ppb 60	-	11 ppb 6	實際處理系統	Froelich, 1992
地下水污染物 ⁽⁸⁾ PCE 1,1-Dichloroethylene Freon-TF TCE	FR (flow reactor) TS(technical scale)	704 ppb 263 71 54	2.5 min	100% 100% 75 ppb, 0% 100%	流量: 400 gpm(平均値) 中壓汞蒸氣燈, UV照射: 160 W/L H ₂ O ₂ : 7 mg/min pH: 7.5	Yost, 1989
地下水污染物 ⁽⁹⁾ Tetrachloroethylene 1,1-Dichloroethylene Trichloroethylene	-	704 μ g/L 263 54	2.5 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H ₂ O ₂ : 7 mg/L-min pH: 7.5	Hager et al., 1987
地下水污染物 ⁽¹⁰⁾ Trichloroethylene 1,2-Dichloroethylene	-	1924 μ g/L 198	4 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H ₂ O ₂ : 10 mg/L-min pH: 7.1	Hager et al., 1987
地下水污染物 ⁽¹¹⁾ Chloroform 1,2-Dichloroethane Methylene chloride	-	8200 μ g/L 16,000 2,060	45 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H ₂ O ₂ : 150 mg/L-min pH: 8.1	Hager et al., 1987

表 5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
地下水污染物 ⁽¹²⁾			45 min	100% 分解	UV 照射: 590 W/L H ₂ O ₂ : 300 mg/L-min pH: 7.6	Hager et al., 1987
Methylene chloride		4254 µg/L				
Chloroform		1,843				
Carbon Tetrachloride		1,217				
Freon		674				
1,1,1-Trichloroethane	-	195				
1,1-Dichloroethylene		167				
Trichloroethylene		75				
Toluene		49				
Tetrachloroethylene		29				
1,1-Dichloroethane		20				
Vinyl chloride		15				
Malathion	-	150 ppm		100分鐘內100%分解 初期分解速率: 0.36 mmol/L-s	反應器體積: 1.62 L, 125 W 汞蒸氣燈 , 光子流量: 2.04×10^4 Einstein/s, H ₂ O ₂ : 0.19 M, 溫度: 25 °C, pH: 3.6	Aires et al., 1992
Dimethylaminomethyl substituted phenols (DMP)	-	50 ppm	60 min	0.05 ppm (使用125 ppm H ₂ O ₂)	UV照射: 254 nm, 平均強度: 1200 mW/cm ²	Borup and Middle- brooks, 1986
Isophorone		50		0.05 ppm (使用250 ppm H ₂ O ₂)		
Atrazine	-	50 ppm	12 min	90% 分解, 最終產物: cyanuric acid	反應器體積: 500 mL, 中壓汞蒸氣燈, 強度: 0.7W/L, 254 nm, H ₂ O ₂ : 0.06 g/L, 溫度: 25 °C pH: 4.7	Chan et al., 1992

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率/ 最終濃度/產物	操作條件	作者及年份
TCE Dichloroethylene	-	-	-	-	實驗處理系統,反應器 和UV產生效率已經過改良,流量:150 gpm,主要花費:\$100,000,操作費 用:\$0.25/1000 gal (舊設備主要花 費:\$150,000,操作費用:\$0.97/1000gal)	Froelich, 1992
Hydrazine EDTA Iron	-	150 ppm 450 15	-	<0.1 ppm <10 15	實驗處理系統,保持pH 值低於4 (防止金屬鹽 類沉澱和效率損失)	Froelich, 1992
EDA EDTA Copper	-	1400 ppm 50 5	-	<100 ppm <10 5	實驗處理系統,保持pH 值低於4 (防止金屬鹽 類沉澱和效率損失)	Froelich, 1992
Ethylene glycol	環形循 環式反 應器	1 wt% (重量百分率)	210 min (10 wt % H ₂ O ₂)/70 min (30 wt% H ₂ O ₂)	100% 分解,中間產物: formic acid, 最終產物: CO ₂	反應器體積: 3.5 L, H ₂ O ₂ : 10 和30 wt%, pH值從 7.5 降至 2.5	Gray et al., 1992
4-Chloronitro benzene	-	90 μM 25 μM	40 min 60-80 min 水力停留時間: 4 min	100% 分解, 無機性氮化合物 形成, 產物: Inorganic chloride, nitrate, CO ₂ >95% 分解	反應器體積: 4 L, 低壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 1 mM, 溫度: 16 °C, pH: 7.5, 批 式循環流量: 60 L/h, 連續式流量: 60 L/h, H ₂ O ₂ : 0.12 mM	Guillonnet al., 1990
Methylene chloride	-	100	25	83%	反應器體積: 1.8 L, 15 W 低壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 0.15 mL	Guillonnet al., 1990
2,4-Dinitrotoluene	-	75.8 ppm 204.9	30 min 90	兩者皆 100% 分解,中 間產物: 1,3-dinitro- ben- zene, hydroxynitroben- zene, carboxylic acids 和 aldehydes, 最終產物: CO ₂ , water 和 nitric acid	450W 中壓汞蒸氣燈,各種不同 H ₂ O ₂ 濃度以 13, 26, 52 moles H ₂ O ₂ / mole dinitrotoluene 最佳,溫度: 27-35 °C	Ho, 1986

表 5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整 (續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	作者及年份
Phenol	-	1 mM	15 min	100% 分解且 COD 和 TOC 亦 100% 減少, 無 機性產物	反應器體積: 1 L, 400W 高壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 14 mM, 溫度: 30 °C	Kawaguchi, 1992
Methanol	-	10.75 ppm	180 min	減少 38.5%	125W 汞蒸氣燈 17×10^3 molequant/h, H ₂ O ₂ : 0.53 M, pH: 5.3	Mansour, 1985
Allyl alcohol		13.5	180	41.8	0.49 5.9	
Benzene		5.85	240	58.6	0.57 6.3	
Toluene		9	300	45.4	0.62 6.5	
p-Cresol		17.5	300	60.3	0.51 5.2	
Phenol		14	180	49.7	0.42 5.9	
Dimethylphthalate		14.35	300	25.4	0.45 6.7 溫度: 20-25 °C	
Metoxuron Carbetamide	-	20 ppm	150 min	>90% 被去除, 產 物: hydroxylated 和斷環 產物, 初產物: hydroxy-carbetamide	125 W 高壓汞蒸氣燈 H ₂ O ₂ : 0.17 ppm, 溫度: 20-25 °C	Mansour et al., 1992
2-Chlorophenol	-	12.5 ppm	3 h	去除率及產物分別為 80% catechol 和 chlo- robenzo- quinone	125 W 汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 55 ppm	Moza et al., 1988
2,4-Dichlorophenol		11.3		95% chlorohydroquinone 和 hydroquinone		
2,4,6-Trichlorophenol		10		100%, 4,6-dichloro- catechol 直接光解所佔去除率分 別為: 13.2 和 15%		

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	作者及年份
Aliphatic acids: acetic acid	-	0.304 M	15 h	去除率: 96.3%, CO ₂ 產 量: 104%, 產物: meth- ane, formic acid, glycolic acid, tartaric acid和 CO ₂	60 W/低壓汞蒸氣燈 H ₂ O ₂ : 1.34 或 1.27 M, 溫度: 20 °C	Ogata et al., 1981
propionic acid	-	0.404	15	去除率: 97.3%, 產物: methane, ethane, acetic acid, formic acid, lactic acid, b-hydroxy-propionic acid, malonic acid, glycol- ic acid 和 CO ₂		
1,2-Dichlorobenzene	-	25 ppm	180 min	55%	反應器體積: 4.6 L, 100 W 中壓汞蒸 氣燈, H ₂ O ₂ /dichlorobenzene 莫耳比: 7 (以 450 W 強度改善去除率)	Pinto and Ricka- baugh, 1991
TCE	-	58 ppm	50 min (20°C)	1 ppm, 每一種化合物皆 可100%轉化成 chloride 一階反應速率常數: 0.0903 min ⁻¹	反應器體積: 1.5 L, 石英低壓汞蒸氣 燈, 強度: 2.5 W/254 nm, 光源之 55% 浸入水中, H ₂ O ₂ /TCE 比率: 4.5, 其它 非TCE的化合物由化學計量計算所 需之 H ₂ O ₂ 量	Sundstrom et al., 1986
PCE	-	-	-	0.0921		
Tetrachloroethane	-	-	-	0.00374		
Dichloromethane	-	-	-	0.00856		
Chloroform	-	-	-	0.0166		
Carbon tetrachloride	-	-	-	0.00331		
Ethylene dibromide	-	-	-	0.00387		

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
Benzene	循環式 反應器	0.2 mM (每一種皆是)		去除率: >90% 有中間產物 (將處理時間 延至4小時可將中間 產物分解) 一階反應速率常數: 0.085 min ⁻¹	反應器體積: 330 mL, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, H ₂ O ₂ /污染物質耳比: 7, UV燈表面溫 度: 40°C, 溶液溫度: 25°C,	Sundstrom et al., 1989
Chlorobenzene						
Toluene						
Phenol						
2-Chlorophenol						
2,4-Dichlorophenol						
2,4,6-Trichlorophenol						
Dimethylphthalate						
Diethylphthalate						
Benzene	循環式 反應器	0.2 mM	90 min	99%中間產物:phenol, catechol,hydroquinone, resorcinol 和其它未確 定之化合物	反應器體積: 285 mL, 流量: 1.8 gpm, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, H ₂ O ₂ /benzene 莫耳比: 6.6, 溫度: 25 °C, pH: 6.8	Weir et al., 1987
Trichloroethylene	連續流 反應器	500 µg/L	25 min	84%	反應器體積: 70 L, 3 × 13 W 低壓汞蒸 氣燈, H ₂ O ₂ : 10 mg/L	Glaze et al., 1987

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 / 最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
Hexachlorobenzene	循環式 反應器	1.4×10^{-7} M	60 min	50%	反應器體積: 4L, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 15W, 254 nm, H ₂ O ₂ : 5×10^{-3} pH: 7.5	Guiltoineau et al., 1988
Chlorobenzene		8×10^{-5}	4	90		
1,2,4-Trichlorobenzene		7×10^{-5}	6	90		
Nitrobenzene		10^{-4}	36	90		
Phenol		10^{-4}	7	90		
4-Nitrophenol		10^{-4}	18	90		
Chlorobenzene		8×10^{-5}	30	≥ 98		
1,3-Dichlorobenzene		7.5×10^{-5}	35	≥ 98		
1,2,4-Trichlorobenzene		7×10^{-7}	40	≥ 98		
Chlorobenzene		8.4×10^{-5}	5	≥ 98		
Nitrobenzene		8.5×10^{-5}	8	≥ 98		
4-Chloronitrobenzene		8×10^{-5}	10	≥ 98		
Methanol	-	200 mg/L TOC: 75 ppm	30 min	TOC去除率: 84%	反應器體積: 2 L, 15 W 低壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 0.7 mL	Zeff et al., 1988
Dimethylhydrazine (UDMH)		5,000	180	60	反應器體積: 2 L, 15 W 低壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 76 mM	
1,2-Dibromopropane	(石英管)	1.14×10^{-4} M	115 min	100%	100W 中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 8.24×10^{-1} M	Milano et al., 1988

表 5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
Carbon tetrachloride	-	63×10^{-8} M	50 min	0%	反應器體積 4L, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 15W, 254 nm, 溫度: 16°C, pH: 7.5 H ₂ O ₂ : 19.7×10^{-5} M	Guillonnet et al., 1988
Chloroform		75×10^{-8}	50	100		
1,1,1-Trichloroethane		38×10^{-8}	50	75		
1,1,2-Trichloroethane		50×10^{-8}	20	>95		
Pentachloroethane		79×10^{-8}	50	70		
Hexachloroethane		80×10^{-8}	50	0		
1,1,2,2-Tetrachloroethane		100×10^{-8}	50	≥ 90		
1,1,2-Trichloroethane		50×10^{-8}	50	85		
Pentachloroethane		65×10^{-8}	50	92		
1,1,2,2-Tetrachloroethane		58×10^{-8}	50	>98		
1,1,2-Trichloroethane		10^{-6}	60	≥ 98		
Trichlorophenol	FR (flow reactor), 模廠規模	0.6 mg/L	2 min	50%	流量: 7.6 L/min, 198 W/L 中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 100 mg/L	Yost et al., 1,989
2,4-Dichloro-4-nitroaniline		1.4	2	>30		
3,3-Dichlorobenzidine		1	2	75		
1,1,1-Trichloroethane		-	2.5	0		
Benzene	循環式 反應器	2×10^{-4} M	90 min	>98%	反應器體積: 3.3 L, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, 溫度: 25°C, pH: 6.8, H ₂ O ₂ : 1.4×10^{-3} M	Sundstrom et al., 1989
Phenol		2×10^{-4}	50	≥ 98		
Toluene		2×10^{-4}	60	99		
Chlorobenzene		2×10^{-4}	60	95		
2-Chlorophenol		2×10^{-4}	60	95		
2,4-Dichlorophenol		2×10^{-4}	40	96		
2,4,6-Trichlorophenol		2×10^{-4}	40	>98		
Dimethylphthalate		2×10^{-4}	120	>98		
Diethylphthalate		2×10^{-4}	120	>98		

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	作者及年份
Phenol		TOC: 60 ppm	180 min	TOC去除率: 95%	反應器體積: 0.1 L,	Yue et al., 1989
Catechol	-	TOC: 60 ppm	180	TOC去除率: 95%	16 W 低壓汞蒸氣燈,	Yue et al., 1992
Trichloroethylene		TOC: 2.5 ppm	180	TOC去除率: ≥ 80%	溫度: 16°C, pH: 6.5 H ₂ O ₂ : 1 mL	
Trichloroethylene	-	2 × 10 ⁻⁴ M	40 min	>99%	反應器體積: 0.25L, 15W 低壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 24 × 10 ⁻⁴ M, 溫度: 20°C, pH: 6.8	Weir et al., 1989
Phenol	FR (flow reactor), TS(technical scale)	100 mg/L	5 min	100%	1000W中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 1000mg	Hager et al., 1990 Koppke et al., 1991
Trichloroethylene	FR (flow reactor), 模廠規模	3700~4000 μg/L	0.833 min	>99%	流量: 227 L/min, 30 kW 中壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 50 mg/L	Hager et al., 1988
1,2-Dichloroethane	-	0.4 mg/L	20 min	51%	反應器體積: 1 L, 中壓汞蒸氣燈, UV 照射強度: 0.0375 W/L, H ₂ O ₂ : 1mg/L, 溫度: 22°C, pH: 2	Masten et al., 1986
Carbon tetrachloride	連續流 反應器	0.5 mg/L	45 min	30%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣 燈, UV照射強度: 5.76 W/L	Symmons et al., 1989
1,2-Dichloroethane		0.5	60	≥ 99	H ₂ O ₂ : 1.55 mg/L	Symmons et al., 1990
Trichloroethylene		0.58	45	>99	H ₂ O ₂ : 2.16 mg/L	
1,1,2,2-Tetrachloroethylene		0.32	30	≥ 99	H ₂ O ₂ : 1.97 mg/L, 溫度: 23°C, pH: 5.8	
Benzene		0.53	30	>99	H ₂ O ₂ : 1.81 mg/L	
1,1,1-Trichloroethane		0.53	15	83	H ₂ O ₂ : 2.22 mg/L	
1,4-Dichlorobenzene		0.82	20	>99	H ₂ O ₂ : 2.62 mg/L, 溫度: 23°C, pH: 5.9 H ₂ O ₂ : 0.53 mg/L, 溫度: 24°C, pH: 6.4	

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	作者及年份
Carbon tetrachloride	-	39.2 mg/L	125 min	41%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, UV照射強度: 5.54 W/L H ₂ O ₂ : 215.4 mg/L H ₂ O ₂ : 215.4 H ₂ O ₂ : 234.1 H ₂ O ₂ : 451.7 H ₂ O ₂ : 224.8	Symmons et al., 1989
1,2-Dichloroethane		31	168	>99		
Trichloroethylene		36.2	120	>99		
Benzene		43.4	63	95		
1,1,1-Trichloroethane		33	185	85		
1,1,1-Trichloroethane	-	33.0 mg/L	25 min	40%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 224.8 mg/L 反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 212.8 mg/L 反應器體積: 12 L, 8 支 51.7 W 低壓汞蒸氣燈	Symmons et al., 1989
Phenol		40.8	25	93		
m-cresol		10.0 mg/L	16 min	94%		
2-Chlorophenol		11.5	60	>99		
2,5-Dimethylphenol		13.6	40	>99		
2,5-Dichlorophenol	FR (flow reactor)	13	30	>99	H ₂ O ₂ : 30.0 mg/L, 溫度: 22°C, pH: 4 H ₂ O ₂ : 25 mg/L, 溫度: 22°C, pH: 8 H ₂ O ₂ : 20 mg/L, 溫度: 22°C pH: 8 H ₂ O ₂ : 20 mg/L, 溫度: 24°C, pH: 8 H ₂ O ₂ : 20 mg/L, 溫度: 23°C, pH: 8 流量: 60 L/h, 90 W 低壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 5 × 10 ⁻⁵ M, 溫度: 16°C, pH: 7.5	Castrantas and Gibilisco, 1, 1990
4-Chloronitrobenzene		17.3	30	>99		
4-Chloronitrobenzene		2.5 × 10 ⁻⁶ M	4 min	75%		
4-Chloronitrobenzene		9 × 10 ⁻⁵ M	35 min	95%		
4-Chloronitrobenzene		9 × 10 ⁻⁵ M	35 min	95%		
Phenol	-	28 × 10 ⁻⁵	80 min	≥ 85%	反應器體積: 0.140L, 5.8W中壓汞蒸氣燈, UV照射強度: 0.32W/L, 253.7nm, pH: 6.3 H ₂ O ₂ : 42 × 10 ⁻⁴ M H ₂ O ₂ : 69 × 10 ⁻⁴ M H ₂ O ₂ : 98 × 10 ⁻⁴ M	Ku and Ho, 1990
2-Chlorophenol		46 × 10 ⁻⁵	80	80		
2,4-Dichlorophenol		20 × 10 ⁻⁵	120	70		
2,4-Dichlorophenol		20 × 10 ⁻⁵	120	70		
2,4-Dichlorophenol		20 × 10 ⁻⁵	120	70		

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	參考文獻
Methylene chloride	模廠規模 (Ultrox)	100 mg/L	25 min	83%	反應器體積: 567 L, 24 支 65 W 低壓 汞蒸氣燈	Zeff et al., 1990 Barich et al., 1990
Methanol		75	30	0	H ₂ O ₂ : 13.0 mg/L	
Trichloroethylene		1.3	16	100	H ₂ O ₂ : 13.0 mg/L	
Benzene		4.4	30	96	H ₂ O ₂ : 48.0 mg/L	
Toluene		3.8		97	H ₂ O ₂ : 88.77 mg/L	
Ethylbenzene		0.19		60		
Xylene		3.2		97		
Fatty acids	-	TOC: 33300 ppm	480 min	TOC去除率: 62%	溫度: 80°C	Zeff et al., 1990
Naphtenic acids		430 ppm	120	TOC去除率: 90%	溫度: 80°C	
1,1-Dichloroethylene		0.14 mg/L	90 min	>99%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 88 mg/L	
Trichloroethylene	FR (flow reactor) (perox pure)	61.5	90	99	溫度: 20°C, pH: 7	Symmons et al., 1990
1,1,2,2-Tetrachloroethylene		0.06	90	>99		
Benzene		6.850 mg/L	5 min	>99%	中壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 88 mg/L	
Toluene		50.9	5	>99		
Chlorobenzene		22.5	5	>99		
Ethylbenzene		6	5	>99		
Xylenes(p-,m-)	石英管	36	5	>99		Bernardin et al., 1991
o-Xylene		45.7	5	>99		
4-Chlorophenol		6.4 × 10 ⁻⁴ M	900 ms	>80%	2 支 100 J 鈉燈, H ₂ O ₂ : 0.07 M, pH: 4.7	
Dioxane		100 mg/L	60 min	88%	反應器體積: 10 L, 25 W 低壓汞蒸氣 燈, H ₂ O ₂ : 100 mg/L, pH: 3	
Dioxane	-	100 mg/L	60 min	94%	反應器體積: 200 L, 中壓汞蒸氣燈, 強 度: 200~400nm, H ₂ O ₂ : 100mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991

表 5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操 作 條 件	參考文獻
BTX(benzene,toluene, xylene)	-	8 mg/L	60 min	70%	反應器體積: 200 L, 中壓汞蒸氣燈, 強度: 200-400 nm, H ₂ O ₂ : 30 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
Benzene	-	7				
Toluene	-	4				
Xylene	-					
Trinitrotoluene(TNT)	-	93 mg/L	60 min	79%	反應器體積: 200 L, 1000 W 中壓汞蒸氣燈, 強度: 200-300 nm, H ₂ O ₂ : 400 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
TNT	-	109 mg/L	60 min	24%	反應器體積: 10 L, 25 W 低壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 400 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
Atrazine	-	TOC: 1.5 ppm	180 min	TOC去除率:<80%	反應器體積: 0.100 L, 16 W 低壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 2.5% v/v (0.24 M), 溫度: 16°C, pH: 6	Yue and Legrini, 1992
1,2-Dimethyl-3-nitro-benzene	-	120-130 mg/L	40 min	TOC去除率:>90%	反應器體積: 0.220 L, 125 W 中壓汞蒸氣燈(Phillips HPK), H ₂ O ₂ : 1% v/v (0.05 M), 溫度: 40°C, pH: 6.5	Legrini et al.
Nitro-o-xylenes	-				反應器體積: 0.220 L, 125 W 中壓汞蒸氣燈(Phillips HPK), 溫度: 50°C, pH: 2	Jakob et al., 1992
	-	TOC: 800 ppm TOC: 4500 ppm	120 min 475 min	TOC去除率:>90% TOC去除率: 90%	H ₂ O ₂ : 1% v/v H ₂ O ₂ : 10% v/v	
Diethylmalonate	連續流 反應器	3 × 10 ⁻⁵ M	50 min	100%	反應器體積: 8.5 L, 5.5 W 中壓汞蒸氣燈, 強度: 254 nm, H ₂ O ₂ : 35 × 10 ⁻⁵ M, 溫度: 23°C, pH: 5.5	Penton et al., 1989

表5 UV/H₂O₂系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類/化合物	反應器	初 濃 度	反應時間	分解或礦化效率或速率 /最終濃度/產物	操 作 條 件	參考文獻
Chloroform	FR (flow reactor)	20 mg/L	80 min	97%	反應器體積: 230 L, 流量: 75 L/min, 5000 W 中壓汞蒸氣燈	Bolton et al., 1992
Trichloroethylene		40	-	-		
Chloroform		40	-	-		
Benzene		20	16	≥99		
Trichloroethane		50	50	≤40		
Trichloroethylene		3×10^{-4} M	40 min	>90%	反應器體積: 1 L, 低壓汞蒸氣燈, H ₂ O ₂ : 9×10^{-4} M, 溫度: 25°C, pH: 6.8	Sundstrom et al., 1989
Benzene	-	10^{-4}	50	>90		
Benzene		2×10^{-4} M	186 min	50%	125 W 中壓汞蒸氣燈	Beyerle-Pfneur et al., 1989
Toluene		2×10^{-4}	108	50	(Phillips HPLC), >290	
o-Xylene	-	2×10^{-4}	102	50	nm, H ₂ O ₂ : 0.025 mg/L	
m-Xylene		2×10^{-4}	66	50		
p-Xylene		2×10^{-4}	114	50		
Cumene		2×10^{-4}	24	50		
Nitrobenzene	AOP 反應器	50 mg/L	120 min	80%	4 支 25 W 低壓汞蒸氣燈, 每支 UV 照 射強度: 0.48 W/L, 254 nm, H ₂ O ₂ : 408 mg/L, 溫度: 15~20°C	Glaze et al., 1990
m-Xylene	FR (flow reactor), TS(Peroxide Model SQ-5)	56.7 mg/L	4 min	50%	5000 W 中壓汞蒸氣燈	Peterson et al., 1990
Caplan		1	1.4	50	H ₂ O ₂ : 115 mg/L, 溫度: 52~57°C, pH: 5.4	
Chlordane		1	3.9	50	H ₂ O ₂ : 115 mg/L, pH: 5.4	
Pentachloronitrobenzene		1	1.3	50	H ₂ O ₂ : 100 mg/L, 溫度: 35°C	

表 6 Perox-pure™技術應用實例⁽⁸⁾

廢水種類	主 要 污 染 物*	位 址
生物排放水	Chlorobenzene	康乃狄格州
浚渫廢水	Polychlorinated Biphenyls	麻薩諸塞州
排放廢水	BTX	加利福尼亞州
	Phenol	新澤西州
	MeCl, Phenol, PAH	北上羅來納州
	Nitrated Esters	賓多瓦尼亞州
	Phenol	賓多瓦尼亞州
	Phenols,Nitrophenols	德克薩斯州
地下水	IPA,TOC,TCA,DCE,MEK	猶他州
	Acrylic Acid, ButylAcrylate	亞歷桑那州
	BTEX	亞歷桑那州
	TCE	亞歷桑那州
	BTX	加利福尼亞州
	BTX	加利福尼亞州
	TCA,Freon,MeCl,BTX	加利福尼亞州
	TCA,TCE	加利福尼亞州
	TCE,PCE,BTX,TCA	加利福尼亞州
	TCE,PCE,DCE,MeCl,Chloroform	加利福尼亞州
	TCE,PCE,TCA,DCE	加利福尼亞州
	TCE,TCA,CCl ₄ ,MeCl	加利福尼亞州
	TCE,PCE,TCA,DCE	加利福尼亞州
	Tetrahydrofuran	加利福尼亞州
	BTX	科羅拉多州
	TCE,PAHs	路易西安那州
	TCE,PCE,TCA,DCE	馬里蘭州
	BTX	麻薩諸塞州
	MeCl,TCA	麻薩諸塞州
	TCE,DCE,PCE,MeCl	新澤西州
	TCE,PCE,TCA,DCE	紐約州
	Pentachlorophenol	華盛頓州
滲出水	Mixed Organic Acids,Ketones,and VOCs	新罕布拾爾州
都市用水	Humic Acid/Color Control	加利福尼亞州
回收水	Chemical Oxygen Demand	亞歷桑那州
	Bacteria,Phenol,Formaldehyde	俄亥俄州
其 他	Hydrazine	科羅拉多州
	Hydrazine,DIMP	科羅拉多州

*污染物符號縮寫如下：

BTEX	Benzene,toluene,ethylbenzene,and xylene	MEK	Methyl ethyl ketone
BTX	Benzene,toluene,and xylene	PAH	Polynuclear aromatic hydrocarbon
CCl ₄	Carbon tetrachloride	PCE	Tetrachloroethene
DCE	Dichloroethene	TOC	Total organic carbon
DIMP	Diisopropyl methylphosphonate	TCE	Trichloroethene
IPA	Isopropyl alcohol	TCA	Trichloroethane
MeCl	Methylene chloride	VOC	Volatile organic compound

3.3 UV/H₂O₂氧化程序之優缺點

根據UV/H₂O₂氧化程序的應用經驗指出，於大部分情況下，UV/H₂O₂系統能夠完全氧化污染物質成為無害的產物，不會產生有害性的殘留物(因H₂O₂的分解產物為H₂O及O₂)，也不會生成污泥，因此，此種破壞污染物的方法，優於僅將污染物從一相中轉化到另一相的傳統處理方法，同時此系統應用範圍廣，可處理相當多不同種類的污染物，並可在短時間內(一年內)裝設完成開始操作，且具機動性適合污染現址處理應用。此外，本系統亦具有下列幾項優點：

- 1.H₂O₂具熱穩定性且可直接貯存在操作現場。
- 2.H₂O₂可與水無限互溶，無質傳限制。
- 3.本系統處理的污染物不會傳遞到空氣中。
- 4.不需外加任何鹽類進入溶液中。
- 5.成本花費較低。
- 6.HO·產生效益高。
- 7.操作程序簡單。

雖然UV/H₂O₂系統有上述的優點，但若欲以UV/H₂O₂系統處理工業廢水，應考慮如下的幾項缺失，或配合其他處理方法改善其缺點：

- 1.由於UV光無法穿透土壤顆粒，對於受污染土壤的處理效果不佳。
- 2.以UV處理某些無機物(如鈣及鐵的鹽類)時，這些離子將生成沉澱物而覆蓋在燈管上，降低了UV光的照射強度(欲改善此缺點，進流水需進行預處理或先經過軟化處理)。
- 3.溶液中若有懸浮固體物(SS)、無機物及某些會呈色的有機物時，將影響UV/H₂O₂的處理效果，使操作成本增加，其改善方法乃利用過濾和沉澱等預處理方法降低SS和濁度。此外，欲克服無機及有機物的干擾，需結合其他處理方法，才可達到預期的處理效果。
- 4.在某些情況下，必須控制pH值以防止生成金屬氫氧化物的沉澱，減少系統的處理效率，如pH<6時，可防止金屬氫氧化物的沉澱，高pH值時，由於H₂O₂的鹼催化分解使HO·產生速率降低。

5. UV/H₂O₂氧化程序主要為處理ppm級的低濃度污染物，典型的應用為地下水中的污染物；然而此程序並不適合直接處理高濃度廢水，除非是以UV/H₂O₂當作前處理，再配合其他方法做為後續處理，如此才可能達到去除高濃度廢水的目的。
6. H₂O₂對254nm紫外光的吸收度約為20 mol⁻¹ cm⁻¹，其值僅為溶解性O₃的0.7%。
7. 高級氧化程序皆受限於HO·的反應力，且HO·會被Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻及CO₃²⁻等陰離子捕捉而降低其效率。

四、UV/H₂O₂氧化程序之反應設備

光氧化程序因牽涉到光化學反應，在反應場所內，溶液分子吸收輻射能的多寡將影響到系統之處理效率，因此反應器的設計是否得當，相當重要。一般在UV/H₂O₂系統中，光源通常採用低壓或中壓汞燈，光反應器受光面的材質以選用石英較為恰當。反應器的操作方式可分為批式(Batch)或者連續式(Continuous)。光源放置的方式，依其位置分為四類：(1)下照式：光源置於反應器上方，由上往下照射至溶液表面。(2)上照式：光源置於反應器下方，由下往上照射。(3)沈浸式：光源沈浸於反應器中間，分向四周溶液照射。(4)環繞式：由數支汞燈圍繞環狀反應器。目前已商業應用的Perox-Pure™之UV/H₂O₂氧化處理系統，其設備配置如圖3所示，而其光反應器的構造則如圖4所示，係以沈浸式UV燈作為光源。

五、UV/H₂O₂氧化程序之適用性分析⁽⁸⁾

根據國外實際應用UV/H₂O₂處理程序的經驗，影響其適用性的因素包括：處理效率、設置地點特性、產生廢污處置的要求及大眾風險等，茲摘要分述如下：

5.1 影響處理效率之因子

5.1.1 進流水特性

如前所述，UV/H₂O₂處理技術可處理水中許多有機污染物，包括VOCs、SVOCs、殺蟲劑、PAH、PCBs及石油碳氫化合物。然而在一定的操作條件下，污染物的去除效率，將依該污染物的化學結構而定。一般來說，含有雙鍵的有機污染物(如TCE、PCE及氯乙烯)與芳香族化合物(酚、苯、甲苯、二甲苯)，由於容易被氧化，因此這些有機污染物的去除效率較高。至於不含雙鍵的有機污染物(TCA和氯仿)，則因不易氧化而處理效率較差。

此外污染物的濃度亦會影響處理效率。利用UV/H₂O₂系統處理濃度在500 mg/L以下之污染物，通常是最有效率的，至於濃度在500 mg/L以上，則可結合其他的處理方法(如氣提法)來進行處理工作。另外欲處理水中高濃度有機污染物，亦可將處理水再循環至UV/H₂O₂處理系統，藉重覆循環處理的方式增進其處理效率。

由於UV/H₂O₂處理技術是藉著化學氧化作用來分解水中有機污染物，因此當進流水中含有其他的化合物，亦會消耗氧化劑時，將抑制系統的處理負荷，這些化合物即所謂的捕捉劑。一般捕捉劑包括碳酸氫根離子、碳酸根離子、硫化物、亞硝酸鹽、溴化物及氰化物等陰離子；此外一些還原態的金屬離子如三價鉻離子、亞鐵離子及錳離子等，亦可以被氧化而成為捕捉劑，而且在鹼性的環境下，更會造成其他的問題，例如當三價鉻離子被氧化至六價時，將會更具毒性，而亞鐵離子及錳離子被氧化之後，將更不易溶於水，而形成沈澱物沉積於反應器內，或堆積在石英管表面而遮蔽紫外光；另外一些天然的有機物，如腐質酸，也可能在處理過程中成為捕捉劑。

除了上述之外，其他影響進流水特性的因素還包括懸浮微粒及油脂，因這些物質會堆積在石英管表面而遮蔽紫外光，影響紫外光的傳輸效果，而使處理的效率降低。

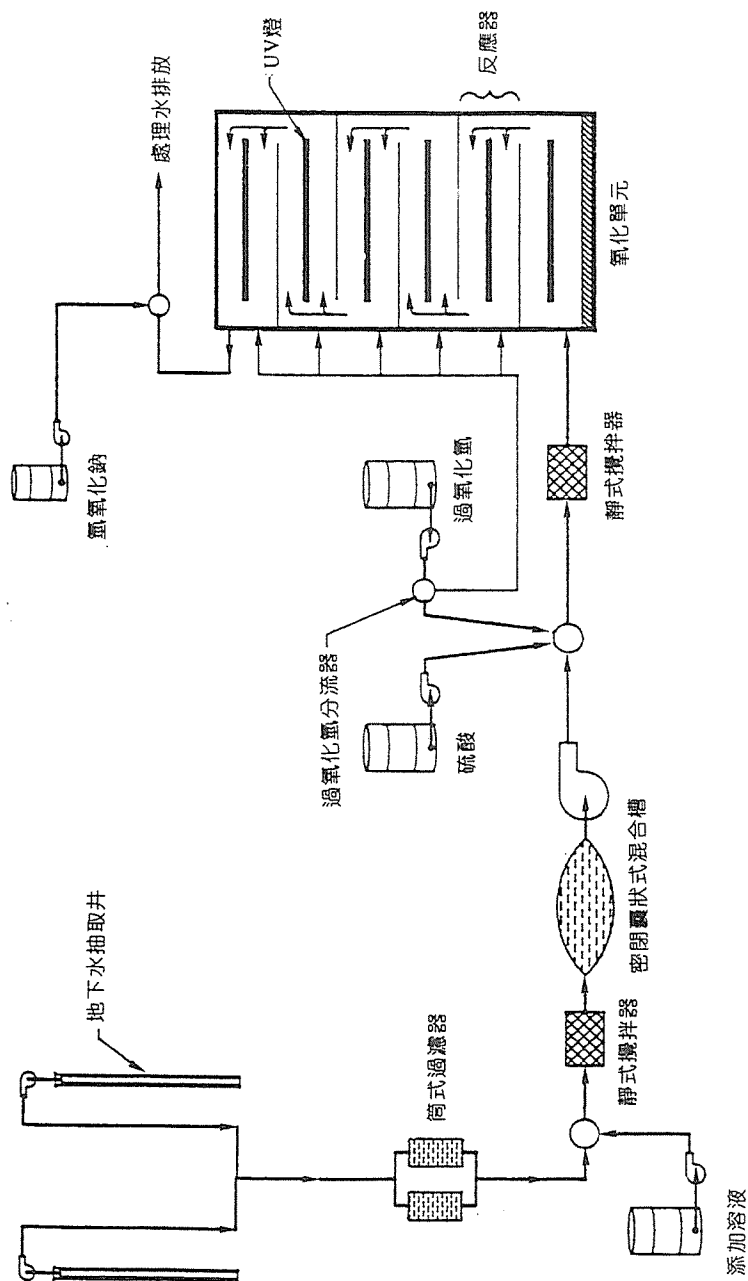


圖 3 Perox-pure™化學氧化處理系統之配置圖⁽⁸⁾

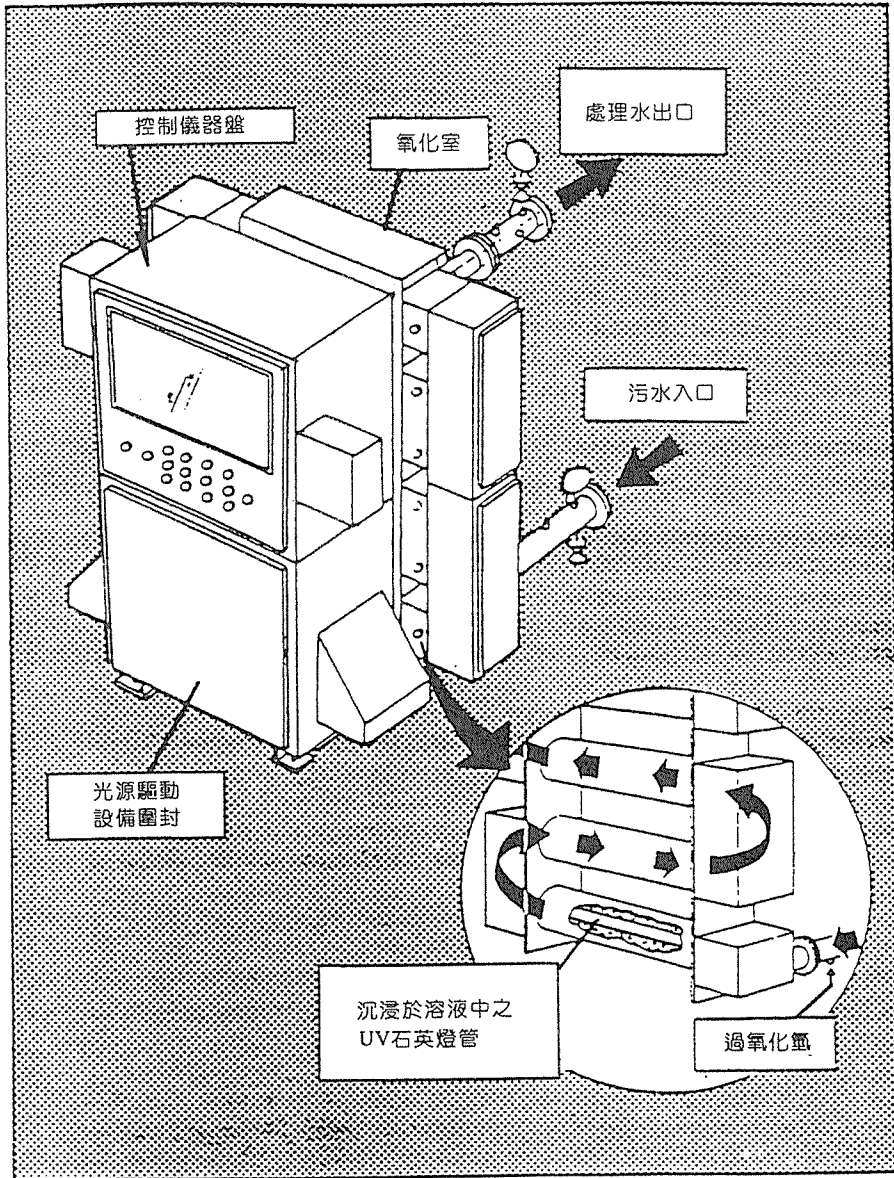


圖4 Perox-pure™反應器構造圖⁽⁸⁾

5.1.2 操作參數

在處理的過程中改變操作參數將會影響污染物的去除效率，而主要的操作參數包括過氧化氫的劑量、進流水pH值及進流量大小。其中過氧化氫劑量的選擇將視處理單元的構造、進流水的化學性質及污染物被氧化的速率而定。在理想的情況下，每一莫耳的過氧化氫將會被直接光分解成兩莫耳氫氧自由基，此氫氧自由基即為系統中主要的氧化劑。然而過氧化氫於低壓汞燈，主要輻射波長為253.7nm時的莫耳吸光係數(Molar Extinction Coefficient)只有19.6L/mole-cm，致使於光化學反應中無法成為主要的吸光物質。因此雖然藉著過氧化氫的光分解可形成許多的氫氧自由基，但過低的莫耳吸光係數導致需要較高濃度的過氧化氫，但過多的過氧化氫亦會成為氫氧自由基的捕捉劑，反而降低處理效率，所以過氧化氫的添加量有一最佳劑量。另一方面如使用中壓汞燈則可克服上述一些限制。

由於氫氧自由基存在的時間很短，因此除了過氧化氫的劑量之外，所注入過氧化氫於反應器中的分佈情形亦是另一重要的操作參數。假如所有的過氧化氫都是於反應器的第一個單元加入，則可能使得反應器後端單元的氫氧自由基濃度為零，而使最後一個單元的去除效率大為降低。因此UV/H₂O₂處理系統如在進流處及每個反應單元，均裝設有過氧化氫注入口，以便過氧化氫能均勻分佈於反應器的每個單元，則可確保各個發生氧化作用的反應單元，均能保持相同濃度的氫氧自由基。

進流水的pH值影響碳酸、碳酸根與碳酸氫根的平衡濃度，而為一重要的操作參數。由於碳酸根與碳酸氫根均為氫氧自由基的捕捉劑，因此當碳酸根與碳酸氫根的濃度約超過400 mg/L as CaCO₃時，pH值即需調整至4至6，使碳酸根與碳酸氫根成為碳酸而不再為捕捉劑，進而提高處理效率。

至於進流量大小的重要性在於其決定水力停留時間。較長的水力停留時間將使污染物有足夠的時間被分解，而提高處理效率。不過從理論的觀點，當反應趨於平衡時，增加水力停留時間，將不再明顯的提高處理效率，亦即水力停留時間有一適當的範圍。

5.1.3 設備維護要求

爲了使UV/H₂O₂處理系統能夠順利的操作，必須有訓練有素的操作人員，做定期設備維護工作。在主要設備中只有紫外線汞燈組件需要定期的維護，其維護工作包括定期清理包裹在紫外線汞燈外的石英管，及定期更換紫外線汞燈。其中清理石英管的頻率，決定於進流水和水中所形成之懸浮顆粒的濃度及種類，一般約爲每個月至每三個月清理一次，而清理的方式可以將石英管移出進行人工清理，亦可在操作期間利用自動刷子做清理的工作，不過這些自動刷子必須視使用的頻率定期替換，一般約爲每三個月至六個月。至於中壓寬帶紫外線汞燈所需要的維護原則和一般的低壓汞燈相似。

而紫外線汞燈的使用壽命需視其使用情況，如果每次使用循環時間爲8小時，則在良好的維護下，其使用壽命可達7500小時，並且隨著使用循環時間的減少及開關紫外線汞燈的頻率增加，將使其使用壽命減短。另一方面尚有許多因素會使紫外線汞燈老化，包括汞電鍍至燈管內壁的情形，以及燈管包裹材料的變黑(Blackening)與過度曝光(Solarization)，因而減低紫外光的傳輸能力，並使其在有效的波長所輸出能量逐漸受到破壞，至使用壽命將終了時，輸出能量約會減少40%至60%，而使汞燈的更換頻率必須增加。不過這種老化現象一般在使用至3000小時之後才可能發生。

除此之外，位於紫外線汞燈與反應器之間的墊料(Gasket)，也需定期維護，此墊料是用來防止反應器有漏水的現象，一般約每一年須更換一次。至於其他需要維護的設備包括水閥、流量計、管線及過氧化氫、酸及鹼輸送裝置，其必須每月檢查一次是否有漏損情形，此外輸送進流水、過氧化氫、酸及鹼之抽水機，也需每月定期檢查，以維持其正常操作與維護。

5.2 設置地點特性

以UV/H₂O₂處理系統，進行污染場址復育工作時，對於場址特性必須加以考慮，其包括：

5.2.1 周邊支援系統

當清理受污染地下水時，其周邊支援設備包括抽水井及地下水收集與輸送系統。此外處理系統也應包括調勻池，使處理水量與污染物濃度的變動性減至

最低，以利操作，另一方面處理系統也需考慮前處理設備，一般前處理設備的目的為移除油脂、懸浮物質及金屬離子。至於前處理或週邊支援設備的槽體，均應設置蒸氣控制設備(如浮蓋)，以防止VOCs的散失。

除上述之外，現址設施尚須有小型建築物以供辦公室及實驗工作，且建築物需配置足夠電力設施，以供實驗設備和空調使用，且實驗室應配置可做簡易物理與化學特性分析之實驗設備，包括pH值、過氧化氫劑量及溫度等之測定，藉以監測處理效率。

5.2.2 場址面積與準備工作

所需場址面積視UV/H₂O₂設備大小而定，通常30KW，總容量15 gallons的Perox-Pure™設備並包括化學藥品輸送裝置，佔地3×6平方公尺面積已經足夠，而場址面積亦需考慮進流水與放流水儲存槽所需佔地面積，其大小與貯槽大小和數目有關。此外，尚須一4.5×6平方公尺的面積以供辦公室及實驗室之建築物使用。至於容納處理設備及儲存槽的場地，必須平整並以壓實的土壤層或砂礫層鋪蓋。

5.2.3 場址對外交通

處理設備場址所需的對外交通，其要求度並不高，一般只要能使標準尺寸與重量的卡車自由進出，且路基可承受車輛運送處理設備及儲存槽即可。

5.2.4 氣候

一般而言，氣候對處理設施的影響不大，但如設備會長期處理冰點以下溫度一段時間，則進流水、化學藥品儲存槽及其相關配管設施，應考慮保護措施，如暖氣設備或設置於建築物之內。此外供應UV/H₂O₂設備的高壓電力系統，應有防止大雨的保護設施。

5.2.5 水電供應

UV/H₂O₂系統需有自來水及電力的供應，自來水主要用於安全淋浴、洗眼臺、去除工作人員身上污染物及清洗現場採樣設備。至於電力供應方面，UV/H₂O₂處理系統及化學藥品輸送裝置需要三相480volt電力，而單相110volt的電力則可供應於抽水機、辦公室和實驗室的燈光以及其他辦公室和實驗室的設備。此外電話線也應具備，以供聯絡補給、緊急聯繫及一般通訊。

5.3 廢污處置的要求

UV/H₂O₂處理系統並不會產生如污泥、無用的媒介物等殘餘廢棄物，因此無需針對廢棄物做進一步的處置工作。至於處理系統本身和化學藥品輸送裝置等則因是密閉式，而不致有空氣逸散的問題。因此，在UV/H₂O₂系統中，對於廢污的處置，僅須針對前處理和處理水的部份加以注意。

5.3.1 前處理部份

一般而言，UV/H₂O₂處理系統對於前處理的需求較少，主要根據進流水的性質，前處理的工作包括去除油脂、懸浮固體物及金屬離子，以及調整pH值降低碳酸根與碳酸氫根的濃度。

當水中含有看得見、自由或乳化油則必須前處理予以分離去除，否則其將會積垢在燈管上，而減低紫外光的傳輸能力，進而降低氧化效率。所分離的油脂廢污，必須加以適當貯存和分析，以決定其最終處置方式。

懸浮固體物亦會減低紫外光的傳輸能力，因此當其含量超過30mg/L時，必須加以適當的前處理。前處理的方式，依懸浮固體物濃度的高低，可分別採用筒狀過濾器、砂濾池及沉澱池。藉沉降、過濾或沈澱等方式從進流水中所去除的固體物，必須加以脫水、貯存和檢測，以決定其是否依一般廢棄物或有害廢棄物的方式做最終處置。

當水中含有溶解性金屬離子，例如鐵與錳時，前處理有時亦是必須的，因這些金屬離子很容易於UV/H₂O₂系統中被氧化，而於鹼性的環境下，形成不溶性懸浮固體物，而造成紫外燈管積垢的現象。評估是否需要前處理以去除金屬離子，主要決定於水中金屬離子的濃度，並就在不去除金屬離子的情況下，比較其對污染物氧化效率減低的程度，燈管清洗和更換頻率增加對成本的影響。當然以沈降法所移除的沈澱物，必需加以貯存和分析，決定其為有害廢棄物或一般廢棄物，而做適當的最終處置。

由於碳酸根與碳酸氫根均為氫氧自由基的捕捉劑，因此當原污水中碳酸根與碳酸氫根的濃度約超過400 mg/L as CaCO₃時，即需進行pH值調整。通常pH調整係採用線上控制加入酸或鹼，而此種操作方式，一般均不會產生廢污，而需做進一步處置。

5.3.2 處理水份

處理水通常可現址處置或場外排放。若以現址處置，處理水可做地下水補注，或暫時儲存供做衛生用水使用；而場外處置，則處理水可直接排入附近表面水體、雨水下水道或污水下水道。此外，處理水在排放之前，除了應進行傳統物理與化學性質監測分析外，並依實際需要，進行生物監測(Bioassay Tests)，同時視排放許可及操作條件，處理水在排放前，可能亦需加以調整pH值。

5.4 大眾風險

由於UV/H₂O₂處理系統不會產生化學或粒狀空氣污染物的排放，因此，操作人員或鄰近社區曝露於空氣污染物的風險極低。此外，即使系統設備發生故障，亦可藉警報裝置，自動停止操作，同時控制面板亦可連接至進流抽水機，使一旦發生緊急狀況，亦可自動停止抽水機的運作，減少含污染物的地下水或欲處理的原污水，流出處理系統的可能性。

至於過氧化氫溶液因屬於反應性高的物質，故具有很大的化學危害性，但只要妥善的使用，過氧化氫對於操作人員的曝露風險，危害極低。此外，過氧化氫、酸、鹼通常儲存於聚乙烯的容器中，並以金屬支架加以固定。因此在並非大量使用過氧化氫的UV/H₂O₂系統中，只要妥善的貯存化學藥劑，則過氧化氫對鄰近社區的危害風險，亦極為低微。

六、UV/H₂O₂氧化程序之操作成本

隨著UV/H₂O₂處理技術的發展日益成熟，利用UV/H₂O₂氧化程序已可處理水中許多不同種類的污染物質，但在應用此程序時，除了需考慮污染物的處理效率外，操作成本的高低也是一重要因子。然而，欲正確估計所需實際成本，並非容易，因為影響操作成本的因素相當多，可能包括：

1. 污染物是否容易被氧化分解。
2. 污染物濃度的高低。
3. 水溶液組成中，是否含有HO·之捕捉劑。

4.欲處理之污水流入量。

5.所要求之處理目標及處理效果。

因此，在計算成本時，需對上述因素分別進行探討，瞭解其對成本的影響程度，以做為成本計算的基本資料。理論上而言，上述因素均直接影響反應所需時間，亦即影響光照所需時間和能量消耗，同時亦影響過氧化氫的添加量。而能量的消耗和化學藥劑用量的多寡為影響操作成本的最主要二個因素。

以個案而言，影響UV/H₂O₂氧化程序所需成本的因素，除了上述之外，仍有許多其他因素，包括設置地點的狀況及地理條件等，因此在實際應用UV/H₂O₂氧化程序時，其處理成本的計算將更為複雜。Peroxidation Systems公司指出⁽⁸⁾，採用Perox-Pure™化學氧化技術，於整治受超級基金(Superfund)或其他有害廢棄物場址污染之含有機化合物的地下水或其他廢水，其成本分析項目，至少包括：(1)場址準備成本(2)排放許可與規範要求所需成本(3)設備投資成本(4)運轉訓練成本(5)人事費用(6)耗材與補給品所需成本(7)水電費(8)放流水處理及處置費用(9)殘餘廢棄物運送與處理費用(10)水樣水質分析費用(11)設備維護與修理成本(12)場址與設備復員費用。

從文獻資料顯示⁽⁷⁾，以Perox-Pure™系統處理含氯溶劑污染之地下水，在四個案例廠中，成本費用範圍為\$1.37至\$58.51/1000gal的地下水；實廠規模處理地下水中含芳香族污染物的案例指出，流量為600gal/min的系統，其年操作成本為\$2.59/1000gal。在EPA的案例報告中⁽⁸⁾，當處理地下水含有Chloroform, DCA, TCA, TCE及PCE等五種污染物，處理流量為10、50及100gpm時，其地下水整治所需總成本分別為\$36/1000gal、\$11/1000gal和\$10/1000gal，而其中UV/H₂O₂系統的直接成本分別為\$19/1000gal、\$5/1000gal和\$5/1000gal。

七、結 論

根據文獻資料和國外實務經驗顯示，過氧化氫為一強氧化劑，於水及廢水處理的應用上，可藉化學氧化作用，解決廢水臭味問題，增加水中溶氧，控制污泥鬆化，並可氧化許多有機和無機污染物，使成無害或無毒的物質，其應用

早以爲業界所熟悉。近年來，結合紫外光，所發展出來的UV/H₂O₂均相高級氧化處理技術，除可直接氧化水中難分解的污染物，更可藉光解作用，將過氧化氫轉化成具更高氧化能力的氫氧自由基，以加速分解水中頑抗不易分解的污染物，縮短其反應所需時間。

由文獻資料的彙整可知，UV/H₂O₂處理程序可有效的分解水中許多毒性有機污染物，包括揮發性有機物、各種有機酸和醇類、氯化脂肪族化合物、酚及氯酚、苯及苯環化合物、多環芳香族碳氫化合物、殺蟲劑及除草劑等，且在自來水和工業廢水處理方面，已有一些應用實例，但以國外經驗而言，目前應用最多的爲整治受有機物污染的地下水，且其處理技術已相當成熟，並有許多商業化運轉成功的實例。

UV/H₂O₂處理技術雖具有許多的優點，但不可否認的，亦具有許多的缺點，而國內對於此項技術，尚在研發階段，且應用的實例並未普遍，展望未來，學界應加強對UV/H₂O₂反應機制、中間產物鑑定、處理效率提升和反應器改良等方面加以研究，而業界可針對不同事業廢水或受污染水質，進行模場實驗操作研究，以瞭解各種操作實務上的盲點和缺失，並建立適當的經濟性評估，以落實本項技術的本土化應用。

參考文獻

- 1.顧洋,高級氧化程序在廢水處理上的應用,工業污染防治技術手冊之39,經濟部工業污染防治技術服務團,中國技術服務社編印,民國82年6月.
- 2.Industrial Waste Treatment with Hydrogen Peroxide, FMC Corporation Industrial Chemical Group.
- 3.過氧化氫(雙氧水),長春石油化學股份有限公司.
- 4.U.S.EPA, Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants, EPA/625/1-85/018, Oct., 1985.
- 5.U.S.EPA, Summary Report : The Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, EPA/625/8-87/012, July, 1987.

- 6.Legrini, O., E., Oliveros and A.M., Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment", Chemical Reviews, Vol.93, No.2, pp.671-698, 1993.
- 7.Venkatadri, R. and R.W. , Peters, "Chemical Oxidation Technologies: Ultra-violet Light/ Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol.10, No.2, pp.107-149, 1993.
- 8.U.S.EPA, Perox-Pure™ Chemical Oxidation Technology, Peroxidation Systems, Inc., Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/501, July, 1993.
- 9.Juang, L.C. and D.H., Tseng, "Study on Factors Affecting Photo-Induced Oxidation of Chlorobenzene," Proc. of 26th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf., Supplementary Volume, Delaware Univ., pp.41-49, 1994.
- 10.莊連春,曾迪華,"光催化分解水中1-氯苯之反應速率研究",第十九屆廢水處理技術研討會論文集, pp.766-776,民國83年11月。

紫外線/臭氧氧化程序在廢水處理上之應用

顧洋*

摘 要

本篇將探討以紫外線／臭氧氧化程序處理廢水之可行性，分別就臭氧及紫外線光源之基本特性、程序之反應機制、影響程序效率之操作因素，和反應器設計所須注意事項進行說明，以做為工業界進行程序應用時之參考。

【關鍵字】

1. 紫外線／臭氧(UV/O₃)
2. 廢水(wastewater)
3. 溶液pH值(pH)
4. 光強度(light intensity)
5. 臭氧劑量(ozone dosage)

一、緒 論

在人類生活環境品質日益惡化的今天，許多有毒性或危害性有機污染物在水體中的存在及傳輸，已對人類的健康和 safety 造成極大的威脅，因此如何有效地處理與控制這些有機物所造成的環境污染問題，實為水污染防治工作中極具迫切性之課題。

*國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所教授

自水中去除低濃度有機污染物是件非常困難且昂貴的工作；傳統的生物、物理和化學的廢水處理方法通常無法有效地自水中真正地去掉這些危害性的有機物，較常使用的處理技術有下列幾種：活性污泥、活性碳吸附法、化學氧化法(加入 O_3 、 H_2O_2 等)、光分解法及離子交換和薄膜等技術。以上所列之常用技術中，依其實用面而言，均有其應用之限制及缺點（如滯留時間過長、無法適用於高濃度廢水及需再處理等）。隨著污染物處理技術觀念的演進，結合紫外線(UV)和氧化劑或光觸媒之合併處理程序，為處理水中不易被氧化分解的有機物之高級氧化程序之一。所謂的高級氧化程序一般被歸納定義為：在溶液中進行之氧化反應中，能產生氫氧自由基等之活性中間物以破壞目標污染物或中間產物的程序。這些程序包括了UV/ O_3 、 O_3/H_2O_2 、UV/ H_2O_2 、UV/光觸媒、 O_3/TiO_2 、 Fe^{2+}/H_2O_2 、 $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ 等。

在已知的高級氧化程序中已商業化應用者有 O_3 、UV/ O_3 、 O_3/H_2O_2 及UV/ H_2O_2/O_3 等，其餘則受限於反應器設計及反應效率等因素而仍處於研究階段，而無法實用化，如UV/光觸媒等，唯近年來各相關的研究均呈現出相當令人樂觀之成果，更加提高了學者的研究興趣。因為臭氧處理程序在應用的歷史及技術上較其它程序為成熟，但由於臭氧在製造過程中非常耗能且效率不高（約2~5%），加上臭氧程序對乙醛、甲酸等含二碳的有機物的礦化效果差，因此在臭氧程序結合紫外線以產生氫氧自由基(OH·)，以有效礦化水中有機物為近十年來研究及應用的重點方向，故本篇以下將就紫外線／臭氧氧化程序處理水中有機物之可行性進行探討，分別就臭氧及紫外線光源之基本特性、程序之反應機制及影響程序效率之操作因素，和設計反應器所需注意之事項進行說明，以做為工業界進行程序應用時之參考。

二、臭氧的特性及其分析法

臭氧為化學性質相當不穩定的無色氣體，且具有刺激性氣味，其基本的物理化學性質如表1所示。從表可看出臭氧的氧化能力極強，其還原電位為2.07V，而當臭氧經由紫外線照射後，可以產生還原電位更高的氫氧自由基，表2即是臭氧、氫氧自由基及其他物質之還原電位之比較。

表 1 臭氧之一般物化特性⁽¹⁾

性 質	特 性
形成	光化反應 高壓放電
比重(air=1)	1.658
重量(0°C, 1atm)(g)	2.144
熔點(°C)	-251
沸點(°C)	-112
氧化電位(V)	-2.07
吸收波長(A)	2537
顏色	無(低濃度) 藍色(高濃度)
氣味(ppm)	類似青草味(< 5ppm) 辛辣味(> 5ppm)
毒性	有

表 2 各種氧化物之氧化電位⁽²⁾

物 質 種 類	化學式	氧化電位(V)
氟(flurine)	F ₂	3.06
氫氧自由基(Hydroxyl Radical)	OH ·	2.80
激態氧原子(Atomic Oxygen)	O ·	2.42
臭氧(Ozone)	O ₃	2.07
過氧化氫(Hydrogen Peroxide)	H ₂ O ₂	1.77
過氧化氫自由基(Perhydroxyl Radical)	HO ₂ ·	1.70
次氯酸(Hypochlorous Acid)	HOCl	1.49
氯(Chlorine)	Cl ₂	1.36

臭氧的製造是使用富有氧分子的氣體，通過高壓電管，使氧分子激發分裂成氧原子，氧原子再和氧分子結合形成臭氧分子，而富有氧分子的氣體通常是空氣和純氧，但二者臭氧之產率以純氧較高，空氣及純氧之臭氧產率比較如表 3 所示，在相同的電力消耗下，以純氧為進料所得之臭氧產率約為相同狀況下

以空氣為進料的兩倍，平均每製造1克的臭氧大約消耗電能16~19WH，若以空氣為進料氣體時，必須先經過乾燥處理的程序，以免空氣中的水份與氧化形成的氮氧化物反應生成為硝酸，造成高壓電管的腐蝕。

傳統常用來分析臭氧濃度的方法，如表4所示，主要包括KI-澱粉滴定法，DPD氧化法及Indigo法等，由於在選擇殘餘臭氧分析方法時，主要考慮的因素含以下幾點：1.試劑校正的難易。2.試劑的穩定性。3.滴定液的穩定度。4.滴定量的準確度，因此根據上述的考量，學者認為Indigo方法是較佳的選擇。

表3 空氣及純氧之臭氧產率比較⁽³⁾

攜帶氣體	產 量		
	重量百分比	公克／立方公尺	磅／立方英尺
空氣	1~2	12~24	$7.4 \times 10^{-4} \sim 14.8 \times 10^{-4}$
純氧	2~5	24~60	$14.8 \times 10^{-4} \sim 37 \times 10^{-4}$

表4 傳統常用來分析臭氧濃度之技術⁽¹⁾

方 法	原 理	偵測極限範圍($\mu\text{g/L}$)	特 性
KI-澱粉滴定法	• $\text{I}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$ • 以電化學滴定或光度計 • 測定I_3^-	2	• 高靈敏度 • 受氧化劑干擾大 • 測試樣品須大量
DPD氧化法	• $\text{O}_3 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ • DPD與I_2反應生成粉紅色陽離子 • 再以光譜或以FAS滴定	—	• 易受氧化劑干擾 • 為總氧化力之測定
Indigo法	• O_3會使Indigo trisulfonate reagent脫色 • 再用分光光度計測定 $\lambda : 600\text{nm}$	0.005~30	• 選擇性高、靈敏度大、易操作 • 受基質干擾不顯著

三、紫外線特性

紫外線於光譜中屬於X光與可見光之間的輻射區域，波長介於100～400nm。此波長區域在電磁光譜上又區分為：1.近－紫外線(near-ultra violet)，波長400～300nm。2.遠－紫外線(far-ultra-violet)，波長300～200nm。3.極端－紫外線(extreme-ultra-violet)，波長200～100nm之間，又稱為真空－紫外線(vacuum-ultra-violet)。其物理化學性質或對生物的作用因波長長短而不同。近－紫外線會使人的皮膚發生單純的色素增加，遠－紫外線會使人的皮膚形成紅斑，皮膚不久會黑化。極端－紫外線的影響甚大。對生命有害，會使小鼠皮膚發生癌症病變，會使微生物突然變異或致死。

被設計用來產生紫外線輻射的汞蒸氣體(mercury vapor lamp)，可分為三種不同型式的輻射源：

3.1 低度壓力汞燈(low pressure mercury lamp)

低度壓力汞燈所放射出的波長集中在253.7nm和184.9nm（能量為12和154kcal/mole）。所輸出的紫外線輔射（波長小於380nm）強度大約為2.5瓦特／每呎弧長(watt/foot of arclength)。

3.2 中度壓力汞燈(mercury lamp)

中度壓力汞燈所輸出的紫外線輻射強度大約為低度壓力汞燈的100倍，即220瓦特／每呎弧長。放射出的波長有578nm（黃色）、546nm（綠色光）、436nm（藍色光）、405～408nm（紫色光）、以及屬於紫外線輻射的365、334、313、300、280、265、253、238nm。由於它有較廣的輻射波長及較高的輻射強度，因此被使用的機會增大。

3.3 高度壓力汞燈(high pressure mercury lamp)

高度壓力汞燈輸出的紫外線輻射強度為中度壓力汞燈的十倍。放射出的波長為265～291nm之間的連續波長。放射出之輻射並不像低度壓力汞燈那樣穩定，且使用壽命大約只有75小時；比起中度壓力汞燈的1,000小時及低度壓力汞燈的12,000小時，使用壽命太短是它的缺點。

四、紫外線／臭氧氧化程序之理論與機制

在紫外線／臭氧程序中，以氯酚類有機物為例，其氧化有機物之反應機制如圖 1 所示，其包括臭氧可直接氧化氯酚類有機物，形成含 4 個碳的中間產物並產生二氧化碳，臭氧並可進一步直接氧化含 4 個碳的中間產物為含 2 個的醛、酸等中間產物及二氧化碳，但由於臭氧對醛、酸等有機物之氧化力低，且遠小於對含 6 個碳氯酚有機物之氧化力，因此以臭氧對氯酚類有機物進行直接氧化，由於其對醛、酸等有機物之氧化效果差，因此完全礦化的效率受到限制。

在圖 1 中知，臭氧亦可在鹼性溶液條件下，經氫氧根離子(OH^-)催化生成氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，對氯酚類有機物進行間接氧化，由於氫氧自由基的氧化力(2.80eV)大於臭氧之氧化力(2.07eV)，因此臭氧可在高溶液 pH (大於 9) 下，以氫氧自由基對氯酚類有機物進行間接氧化，形成含 4 個碳有機物，再氧化成含 2 個碳之醛、酸等有機物，並進一步氧化成二氧化碳，以達到完全礦化的目的，但由於在鹼性溶液條件下，礦化生成的二氧化碳，會在溶液中生成碳酸氫根(HCO_3^-)及碳酸根等具有捕捉氫氧自由基之離子(scavenger)，導致降低紫外線／臭氧氧化系統之氧化效率。

而在圖 1 中亦可清楚了解，在紫外線／臭氧氧化程序中，臭氧亦可在任意溶液 pH 值下，經由吸收波長低於 260nm 之紫外線光能以形成氫氧自由基，如前所述，氫氧自由基之氧化力大於臭氧，且文獻亦指出，氫氧自由基與一般有機物之氧化速率遠大於臭氧對有機物之直接氧化^(4,5)，因此在紫外線／臭氧氧化程序中，經由紫外線照射臭氧所產生的氫氧自由基，不僅可以有效將氯酚類有機物分階段完全礦化成二氧化碳外，由於其可以在任意溶液 pH 下進行氧化反應，因此亦可避免在鹼性溶液條件，由於碳酸氫根或碳酸根離子累積，所造成氫氧自由基的捕捉效應，進而降低系統反應速率之情形。

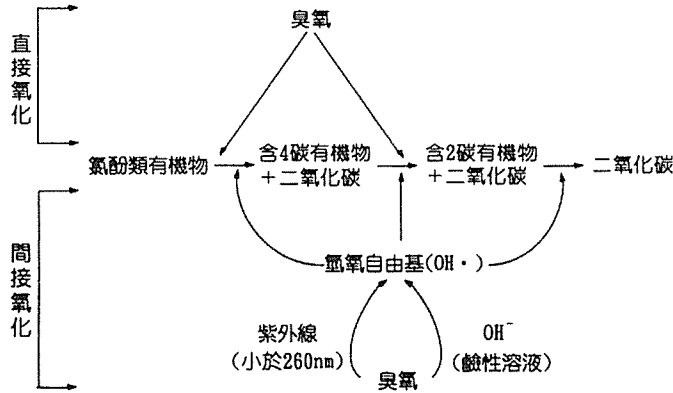


圖1 紫外線／臭氧氧化程序整體反應機制圖

五、紫外線／臭氧氧化程序之應用

在紫外線／臭氧氧化程序中，不僅溶液中化學污染物的種類會影響反應程序之效率，且溶液特性及操作條件亦會影響反應的進行，以下即將針對溶液pH值、陰離子種類、紫外線光強度及臭氧劑量等操作因素對紫外線／臭氧氧化程序反應行為的影響進行說明：

5.1 溶液pH值

Prengle等人(1975)⁽⁶⁾以紫外線／臭氧程序分別在起始pH為4和7下處理醋酸和酚溶液，對於醋酸而言，在pH=4時的處理效果較佳；而對於酚而言，兩者的去除效果差不多。作者認為由於有機酸是大部分有機物質臭氧化的重要中間產物，因此在應用紫外線／臭氧程序時，溶液pH的控制並不需要。

Kuo等人(1977)⁽⁷⁾以紫外線／臭氧分別在溶液pH值為5、7和9下分解草酸水溶液，結果在酸性溶性下，草酸很快地分解為二氧化碳。作者認為在高溶液pH下，無機碳容易在溶液中累積，因此會減緩草酸的分解。不同pH值下，草酸氧化速率大小為pH5 > pH9 > pH7。

Otake等人(1979)⁽⁸⁾以臭氧及紫外線／臭氧程序在氣泡塔內分解酚類化合物，結果顯示在溶液pH值2-11之間，反應物的分解速率隨溶液pH值增加而增加，作者認為在高溶液pH值下，離子態的酚濃度增加，因此加速臭氧的親電子性反應。

Gurol和Vatistas(1987)⁽⁹⁾分別在不同溶液pH值下(2.5、7.0和9.0)，以臭氧及紫外線／臭氧程序分別處理酚類化合物的混合溶液（酚、對甲酚、2,3-二甲基酚和3,4-二甲基酚），結果顯示在中性或鹼性溶液下，四種酚類化合物的去除速率差不多，此時反應路徑主要為選擇性較低的自由基反應；而在酸性溶液下，四種酚類化合物的去除速率不同，此時反應以具有高選擇性的臭氧分子直接氧化有機物為主。而反應物及總有機碳的去除速率均隨溶液pH值增加而加速。

Ikemizu等人(1987)⁽¹⁰⁾利用紫外線／臭氧程序，在溶液pH值為2~8下，分別氧化草酸及醋酸溶液，結果氧化速率隨溶液pH值增加而加速，其分解速率與酸解離的程序成正比關係。

Xu等人(1989)⁽¹¹⁾利用紫外線／臭氧程序分別處理ONT(o-nitro toluene)、UNTS (p-nitrotoluene-2-sulfonic acid) 及 MAS (p-methylaniline-3-sulfonic acid)溶液，探討不同pH值下（pH=5~12）對反應物、COD及TOC去除率的影響，實驗結果發現ONT和MAS的去除速率隨溶液pH值增加而加速，而NTS的去除率在反應前期隨溶液pH值增加而增加，但在反應後期（90分鐘）以後，則以低溶液pH值（pH=5）最佳。而對於COD和TOC的去除速率而言，ONT和NTS在反應初期，以較高溶液pH值分解速率較快；而在反應後期，則以低溶液pH值較佳。作者認為在較高溶液pH值，反應初期生成的 CO_3^{2-} 累積在溶液中，因此造成反應後期反應速率降低。作者建議在以紫外線／臭氧處理有機物時，反應初期在鹼性溶液下操作，而在反應後期則在酸性溶液下反應為宜。

馬鴻文(1991)⁽¹²⁾在溶液pH值為2、7和10下，以臭氧及紫外線／臭氧程序分別處理酚和2-氯酚溶液，結果顯示反應物去除速率的大小為：pH10>

$\text{pH}7 > \text{pH}2$ 。作者認為在較高溶液 pH 值下，經由臭氧分解產生的自由基反應佔優勢，且酚類化合物解離程度增加，因此使得反應速率增加。

蘇維正(1993)⁽¹³⁾以紫外線／臭氧程序處理不同酚類化合物時(2-CP、2-NP、2,4-DCP)，各反應物之去除速率均隨溶液 pH 值增加而增大，增加的程度則隨酚類種類之不同而異，在低溶液 pH 值及中性溶液條件下，各反應物之去除速率大小依次為 $2,4\text{-DCP} > 2\text{-CP} > 2\text{-NP}$ ，但在高溶液 pH 值時彼此間之速率大小則十分相近。

張介林⁽¹⁴⁾以紫外線／臭氧程序處理大利松，結果發現由於大利松之親油性強，使得大利松在氣液界面的濃度遠大於溶液中之濃度，加上大利松與臭氧之氧化速率大，以致進行大利松分解之反應機制主要為臭氧直接氧化，因此溶液 pH 值對於大利松之分解行為幾乎沒有影響。

綜合以上的討論，以紫外線／臭氧氧化程序處理一般有機溶液時，在反應初期，宜在鹼性溶液條件下進行反應，以有效提高原反應物之分解效率；而在反應後期則宜在酸性條件下進行操作，以避免碳酸氫根或碳酸根離子之累積，進而提高系統之礦化效率。

5.2 陰離子

Xu等人(1989)⁽¹¹⁾利用紫外線／臭氧程序處理ONT溶液(o-nitrotoluene)結果顯示 Na_2CO_3 會降低ONT及其COD值之去除速率。

Guillonnetau等人(1990)⁽¹⁵⁾利用臭氧及紫外線／臭氧程序分別處理CNB(4-chloronitrobenzene)溶液，在以磷酸鹽(phosphate buffer)控制溶液 pH 值為7.5下，比較臭氧和紫外線／臭氧程序在添加及無添加 4mM HCO_3^- 的狀況下CNB的去除效果，實驗結果顯示兩種程序在溶液中存在 HCO_3^- 的狀況下CNB的去除率明顯變差。

綜合以上的研究結果，當溶液本身存在 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 等自由基捕捉劑，或由於在較高溶液 pH 值下氧化有機物產生 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 的累積，均會降低有機物的氧化效率。

5.3 紫外線效應

單獨以臭氧化有機物時，反應速率除了受溶液pH值影響外，由於臭氧的氧化能力強，在溶液中的消耗快，使得臭氧程序的反應速率決定步驟常為質傳控制；而在處理某些較難分解之物質時，由於臭氧的氧化速率相當慢，此時的反應速率決定步驟為反應控制，因此如何提高臭氧的使用率及氧化速率，以增進污染物分解速率相當受重視，而紫外線配合臭氧程序則是有效提高反應效率的一種方式。

Prengle等人(1975)⁽⁶⁾分別以1.5、3.0、4.5 W/l三種不同的光強度，探討光強度對紫外線／臭氧系統處理醋酸溶液的影響，結果發現總有機碳的去除速率隨光強度提高而加快。

Kuo等人(1977)⁽⁷⁾以臭氧及紫外線／臭氧程序分別氧化2-西醇、醋酸及草酸水溶液，結果顯示紫外線的添加可以有效促進有機物的分解速率。

Otake等人(1979)⁽⁸⁾分別以臭氧及紫外線／臭氧程序分解酚類化合物溶液，在不同光強度下（光源為40W中壓汞燈），反應物的分解速率常數與光強度的關係如下：

$$K_{UV/O_3} = KO_3 + 1.75 \times 10^3 (I/I_0)$$

Glaze等人(1982)⁽¹⁶⁾利用紫外線／臭氧程序，以2.1mg/l-min的臭氧進料濃度，0.1~0.4W/l的光強度，去除美國南方表面水中的三鹵甲烷先驅物，結果顯示在較高光強度下，污染物的去除速率較快。

Gurol和Vatistas(1987)⁽⁹⁾分別以紫外線、臭氧及紫外線／臭氧三種程序氧化酚溶液，結果顯示酚及總有機碳去除速率的大小為：紫外線／臭氧 > 臭氧 > 紫外線。

Takahashi(1990)⁽¹⁷⁾分別以紫外線、臭氧及紫外線／臭氧三種程序氧化低分子量的有機物(1-6個碳的醇類、醛類和酸類化合物)，經由TOC分析，顯示紫外線及臭氧兩種程序對低分子量的去除能力相當差，而紫外線／臭氧程序能將有機物有效地分解，尤其對低分子量的有機物能將其完全礦化。

由以上的研究結果，可以發現紫外線／臭氧程序比臭氧程序更有效率，而增加紫外線光強度可有效促進系統反應速率。但由於紫外線及臭氧的添加都是耗費能源的，因此如何尋求在紫外線／臭氧程序中最適化的操作條件應是日後可行之研究方向。

5.4 臭氧劑量效應

殷榮堅(1994)⁽¹⁸⁾以紫外線／臭氧氧化程序處理氯酚類有機物，增加臭氧進料速率對提高2-氯酚的去除速率及前階段礦化速率均有助益，在酸性條件下，增加臭氧進料速率對後階段礦化速率仍有助益；但在鹼性條件下，增加臭氧進料速率則對後階段礦化速率幾乎沒有影響。

六、紫外線／臭氧氧化和程序反應器之設計

紫外線／臭氧氧化程序反應器之設計，基本上和單獨使用臭氧處理程序相似，只是多加裝了一些紫外線燈管，這些紫外線燈管之波長大多使用254nm，紫外線燈管外之夾層材質須為石英，才可使紫外線穿過。圖2為UV/O₃反應器之設計圖。UV/O₃程序處理效果比單獨使用臭氧程序好很多，而且隨著臭氧濃度及紫外線光強度之增加而增加。

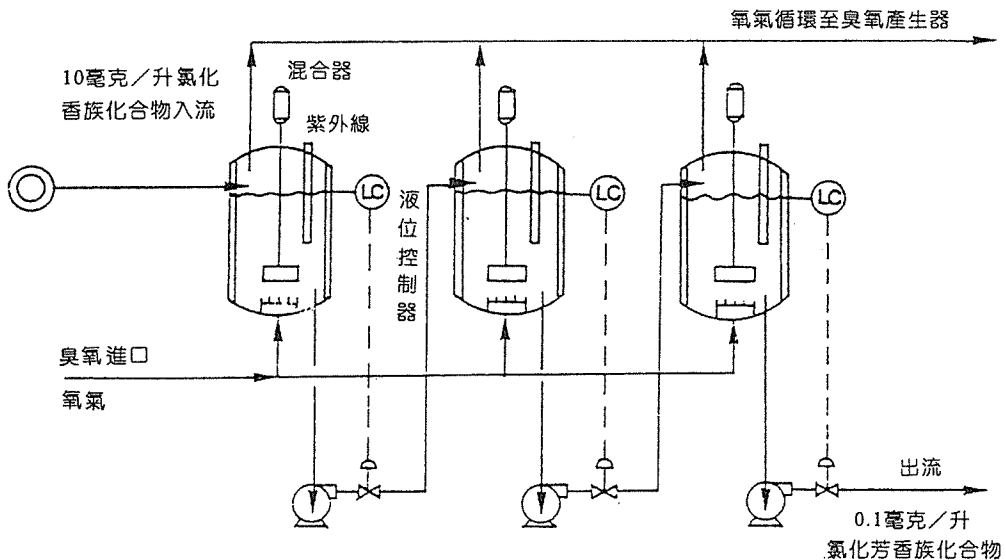


圖2 UV/O₃氧化程序之流程圖

而以紫外線／臭氧氧化程序進行受有機物污染廢水之處理，以氫酚類有機物為例，可能影響程序之處理效率除了系統的一般操作條件如溶液pH值、光強度、氧化劑添加量等因素外，由於受污染廢水中可能含鐵離子及微生物膠羽，會在石英管或其它光穿透佳的玻璃上積垢，影響光的穿透，進而降低光氧化程序的處理效果，而以上的問題均是在程序操作一段時間後才會逐漸被發現，因此在進行成本估算時經常被忽略，進而造成成本低估之現象⁽¹⁹⁾。

七、結 論

在紫外線／臭氧氧化程序中，具有高能量的紫外線可激發臭氧形成具高氧化能力之氫氧氧自由基，以攻擊污染物，使得分解速率顯著地加快，在適當操作條件下，更可將有機物分解並氧化成最終產物—二氧化碳和水。就整體廢水處理操作程序而言，紫外線／臭氧氧化程序經常是被安排作為最終處理的操作(polishing operation)，或是作為氧化不易分解(recalcitrant)物質程序中的起始步驟，而所生成之部份氧化的中間產物可再配合成本較低的處理技術（如生物處理等）來加以去除。高級氧化程序的主要優點為具高氧化速率、可適用之水質範圍大及操作設備較小等，缺點則是操作成本高、消耗能量大及需特殊的安全設備（如 O_3 、 $OH\cdot$ 等高化學活性物質）。因此在面對各項環境污染標準要求日益嚴格的趨勢，和處理效率及經濟效益的雙重考量之下，紫外線／臭氧氧化程序因其程序本身具有對處理中低濃度有機廢水相當良好的去除效率及氧化完全性的優越性，將在廢水處理技術中漸受重視，應用範圍也將愈廣，故就國內水污染問題的需要性，非常值得對此氧化程序投入更多的研究與開發應用。

八、參考資料

- 1.楊耀名、蔣本基，臭氧質量傳送對水中揮發性有機物生成與控制之影響，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，民國80年。

- 2.何淑珠、顧洋，以紫外線／氧化劑程序處理氯酚有機類廢水之研究，碩士論文，國立台灣工業技術學院工程技術研究所化學工程技術學程，民國78年。
- 3.Langlais, B.; Reckhow D.A.; Brink D.R., *Ozone in Water Treatment-Application and Engineering*, Lew is Publishers, Inc., Michigan, 1991.
- 4.Hoigen, J.; Bader, H., *Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water- I . Non-Dissociating Organic Compounds*. *Water Res.* 1983a, 17, 173.
- 5.Hogne, J.; Bader, H.; Hagg. W.R.; Stehelin, J., *Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-III . Inorganic Compounds and Radicals*. *Water Res.* 1985, 19, 993.
- 6.Prengle, H. W. Jr.; Mauk, C.E.; Legan, R.W.; Hewes, C.G., III . *Ozone/UV Process Effective Wastewater Treatment. Hydrocatbon Processing*. 1975, October, 92.
- 7.Kuo, C.H.; Li, K.Y.; Wen, C.P.; Weeks, J.L. Jr., *Absorption and Decomposition of Ozone in Aqueous Solutions*. *AIChE Sym.* 1977, 73, 230.
- 8.Otake, T.; Tone, S.; Kono, K.; Nakao, K., *Photo-Oxidation of Phenols with Ozone*. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1979, 12, 289.
- 9.Gurol, M.D.; Vatistas, R., *Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + UV Radiation: A Comparative Study*. *Water Res.* 1987, 21, 895.
- 10.Ikemizu, K.; Morooka, S.; Kato, Y., *Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation*. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1987, 20, 77.
- 11.Xu, S. C.; Zhou, H.D.; Wei, X.Y.; Lu, J., *The pH Dependence and Effects of the Oxidative Products of Some Aromatic Compounds in Ozonation under UV Irradiation*. *Ozone. Sci. Eng.* 1989, 11, 281.
- 12.馬鴻文，處理酚類化合物過程中有關色源問題之探討，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，民國80年。

- 13.蘇維正、顧洋，以紫外線／臭氧程序處理酚類溶液反應行為之研究，國立台灣工業技術學院工程技術研究所化學工程技術學程碩士論文，民國82年。
- 14.張介林、顧洋，以臭氧及紫外線／臭氧程序處理含有機磷農藥水溶液反應行為之研究，國立台灣工業技術學院工程技術研究所化學工程技術學程碩士論文，民國84年。
- 15.Guittonneau, S.; De Laat, J; Duguet, J.P.; Bonnel, C.; Dore, M. Oxidation of Parachloronitrobenzene in Dilute Aqueous Solution by $O_3 + UV$ and $H_2O_2 + UV$: A Comparative Study. *Ozone Sci. Eng.* 1990, 12, 73.
- 16.Glaze, W.H.; Peyton, G.R.; Lin, S.; Huang, R.Y.; Burlesion, J.L., Destruction of Pollutions in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursor *Environ Sci. Technol.* 1982, 16, 454.
- 17.Takashashi, N., Ozonation of Several Organic Compounds Having Low Molecular Weight Under Ultraviolet Irradiation. *Ozone Sci. Eng.* 1990, 12, 1.
- 18.殷榮堅、顧洋，以紫外線／臭氧程序處理2-氯酚溶液反應行為之研究，國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所碩士論文，民國82年。
- 19.Nyer, E.K.; Bitter P., Evaluation of Ultraviolet(UV)-Oxidation Treatment. *Ground Water Mdiation Reviews.* 1991, 11, 88.

水污染防治

以超音波／過氧化氫法處理石化廢水之 可行性研究

劉志皇* 馬英石** 林志高***

摘 要

本研究以超音波/ H_2O_2 程序處理純對苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA)製程廢水。厭氧生物程序處理 PTA 製程廢水具有相當良好的成效，但廢水中的有機物成分可能會影響生物處理的效能，若能經過前處理的程序，使廢水中生物可分解率提高，對於後續的生物處理勢必會有更好的效能；本研究除了探討以超音波法直接處理 PTA 製程廢水之效率，也探討以超音波作為前處理程序的可行性。實驗結果顯示，以超音波法處理 PTA 製程廢水時，總有機碳之礦化率呈現一階反應動力模式，當 pH 控制於 3，初始 H_2O_2 濃度為 500 mg/L 時，反應速率最大； H_2O_2 的添加可使氧化還原電位上升，在相同量的 H_2O_2 下，pH 3 的初始 ORP 最高，其次為 pH 7 及 11； H_2O_2 的分解率與總有機碳的礦化率隨 pH 值的降低而增加，同時隨 H_2O_2 濃度的增加而增加，但消耗單位 H_2O_2 所去除的總有機碳，會隨 pH 值及 H_2O_2 濃度的降低而增加，於 pH 3、 H_2O_2 100 mg/L 時，消耗單位 H_2O_2 所去除的總有機碳量最高；在 pH 3，單獨使用超音波處理 PTA 製程廢水時，生物可分解率會隨著總有機碳的去除量增加而減少，實驗結果顯示，添加 H_2O_2 可使處理後的出流水具有良好的生物可利用性。

【關鍵字】

1. 超音波／過氧化氫程序 (ultrasound/ H_2O_2 process)
2. 純對苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA)
3. 礦化率 (mineralization)
4. 生物可分解率 (biodegradability)

* 國立交通大學 環境工程研究所碩士班研究生

** 國立交通大學 環境工程研究所博士班研究生

*** 國立交通大學 環境工程研究所副教授

一、前言

1.1 研究緣起

石油化學工業對我國的經濟發展具有相當重要的地位，石化產品的種類相當繁多，因此，不同製程所產生的廢水均含有不同種類需優先處理列管的危害性污染物(priority)，本研究所針對的對苯二甲酸製程廢水即為其中的一種危害性污染物。在台灣，對苯二甲酸為製造多元酯纖維 (polyester fiber) 的主要原料之一，文獻中指出，具有苯環的有機物，對厭氧生物處理具有免疫的效果，其中最典型的的就是對苯二甲酸的製程廢水⁽¹⁾。一般傳統的石化廢水處理包含了兩個部份：物化預處理設備，如氣提法 (dissolve air flotation, DAF)⁽²⁾ 或活性炭吸附 (granular activated carbon, GAC)⁽³⁾；第二部份為生物處理，如厭氧生物處理 (anaerobic biological treatment)⁽⁴⁾ 或好氧生物處理 (aerobic biological treatment)；一般傳統的預處理設備無法將生物難分解或具生物危害性的有機物達到有效的移除，導致生物處理設備的負荷過大，進而影響處理效率。

本文將探討以超音波/ H_2O_2 法應用於實際的石化廢水處理 (對苯二甲酸製程廢水) 的可行性，除了觀察其礦化率，並針對處理後的出流水做生物可利用率的分析，整個實驗的控制條件為，超音波輸出能量 (160 W)、頻率 (20 kHz)、振幅 (120 m)、離子強度 (0.1 N)、曝氣 (O_2) 和溫度 (25C)，反應時間控制在 120 分鐘，採樣點數分別為 1、2、5、10、15、30、60、90、120分鐘，改變的因子為 pH 值和 H_2O_2 濃度。

1.2 高級氧化法

近年來國內對於水中危害性有機物 (hazardous organic) 處理方式的研究有許多，其中以高級氧化法⁽⁵⁻⁶⁾ (advanced oxidation process, AOP) 較受重視，如 O_3 、UV、 H_2O_2 、ultrasonic，或以上之結合法，如 UV/ TiO_2 、UV/ H_2O_2 、 O_3 / H_2O_2 、Fenton法等，因AOP的反應時間短且對於一些難分解或具生物毒性的有機物已可被有效的分解礦化，如 MTBE⁽⁷⁾、PCBs⁽⁸⁾、TCE⁽⁹⁾、PCE⁽⁹⁻¹⁰⁾、quinoline⁽¹¹⁾、2,4-dichlorophenol⁽¹²⁾、pesticide⁽¹³⁾ 和 hexachlorocyclopentadiene⁽¹⁴⁾ 等，因而逐漸受到重視，Gulyas et al. (1994)⁽¹⁵⁾ 實驗證明，以 O_3 / H_2O_2 或 UV/ TiO_2 程序，確實可將石化廢水中的難分解或具生物毒性的有機物破壞分解成生物可利用的有機物，提高去除效率；

Anderozzi et al. (1995)⁽¹⁶⁾以臭氧處理橄欖油廢水(OMW)中的p-coumaric acid，結果臭氧可將這種含苯酸的有機物分解成易為生物所分解的有機酸；Stockinger et al. (1996)⁽¹⁷⁾以臭氧前處理纖維素的有機溶劑(n-methylmorpholine-n- oxide)，發現經臭氧前處理後，其出流水之生物可分解率較進流水有顯著的提昇。

1.3 超音波程序

超音波處理有機物之程序與影響因子發表於民國86年4月，工業污染防治第16期第2卷「超音波處理危害性有機物之研究」⁽¹⁸⁾。

1.3.1 超音波處理法與各種高級氧化法之比較

以超音波法處理水體環境的污染物，其特點除了保有物化處理效率高的特點之外，且超音波法為同相間的反應，無質傳上的困擾；其振動波長較長，不受物體遮蔽而無法穿透，此點較紫外光法為佳；超音波法對於水中氫氧自由基的產生，並無選擇性，因此只要是水相的污染物，即可使用此種方式處理；另外超音波法不須要添加其它化學物質，對於水中污染物的量不會增大。綜合以上數點優點，超音波法對於環境污染物的處理具有相當大的發展性。對於目前常見的各種高級氧化法的優缺點，與超音波法的比較整理如表1。

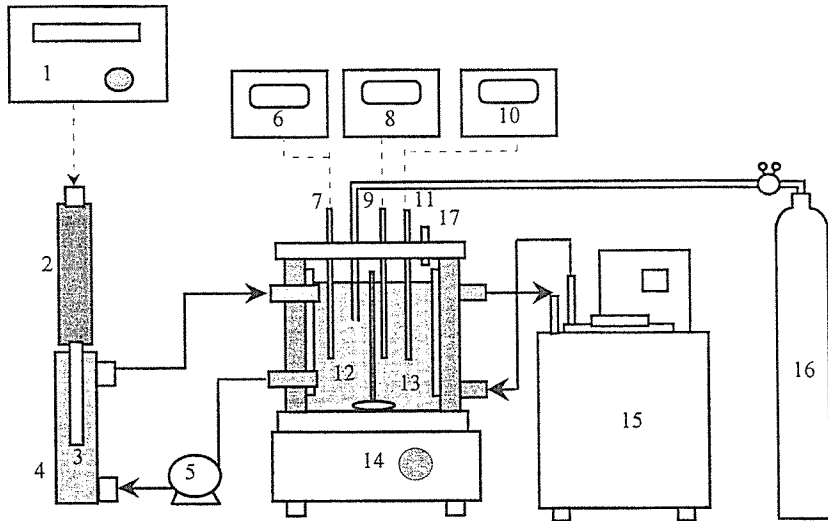
表1 數種高級氧化法優缺點比較

處理方式	優 點	缺 點
UV	· 設備簡單	· 直接光解效率不佳
UV/TiO ₂	· 反應快速 · 催化劑轉換率高	· 受限於光照的 TiO ₂ 粒子產生反應，阻隔光線的部份無法產生反應
UV/H ₂ O ₂	· 同相間反應 · 反應快速	· 添加H ₂ O ₂ 的費用較高 · 須計算添加濃度
O ₃	· 高氧化力反應快速	· 於水中的溶解度較低，受質傳限制較大
O ₃ /H ₂ O ₂	· 產生作用快 · 反應速率快	· 添加費用高 · 設備費用較高
Fenton	· 反應速率可隨加藥量改變 · 同相間反應	· 添加亞鐵離子於反應後尚待去除
Ultrasonic	· 同相反應 · 不需添加藥品 · 水相中超音波不受懸浮微粒阻隔	· 對於實際廢水處理研究較少 · 所需能量密度較高

二、實驗裝置與方法

2.1 實驗裝置

實驗裝置如圖1所示；反應設備主要為超音波產生器(Microson XL-2020, Heat System Ltd., USA)、批式反應槽及流動反應器。操作時由電源供應器供給電能，藉由調整旋鈕控制，並供給固定強度的超音波振幅，此電流經振盪子(horn)於尖端(tip)產生超音波源；批式反應槽為雙層玻璃容器(1 L)，由循環恆溫水槽控制水溫於25°C，以磁石攪拌機及攪拌子攪拌混合水樣，水樣經由幫浦以500 mL/min流速循環抽入流動反應器中，在流動反應器中進行氧化作用。批式反應槽中並接有酸鹼、溶氧及氧化還原電位測定儀，氧氣連續曝氣至批式反應槽，此時水中溶氧處於超飽和狀態(30-32 mg/L)，pH 值則經由酸鹼測定儀量測而以控制器自動加藥，使反應時的pH值維持於實驗之設定值，同時並監測反應之氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)。



1. 超音波產生器 2. 超音波震盪子 3. 超音波尖端 4. 流動反應器 5. 幫浦 6. 溶氧計量儀 7. 溶氧計感測器
8. pH計量儀 9. pH感測器 10. ORP計量儀 11. ORP感測器 12. 混合反應槽 13. 攪拌棒 14. 攪拌器
15. 恆溫迴流器 16. 純氧鋼瓶 17. 採樣口

圖1 實驗裝置

2.2 實驗步驟及參數

首先監測對苯二甲酸原廢水的有機物組成、總有機碳 (Standard Method 5310C) 和生化需氧量 (環保署標準方法 501.1)；接著將 1 L 的廢水加入反應槽中，調整溶液之 pH 值及離子強度，pH 值以過氯酸 (HClO_4) 和氫氧化鈉 (NaOH) 控制於 3、7 及 11，離子強度 (ionic strength) 以過氯酸鈉 (NaClO_4) 控制為 0.1 N， H_2O_2 添加濃度分別為 100、200 與 500 mg/L，另做一對照組實驗，將 pH 控制於 3 且不加入 H_2O_2 ；超音波之振幅控制於 120 μm ，其相對功率輸出約為 160 W，實驗中並連續曝純氧；溫度控制在 25°C。

在 120 分鐘的反應時間中分別取 4 和 9 個採樣點做生化需氧量及總有機碳之定量分析，並在反應過程中分析 H_2O_2 的剩餘量 (參考工業污染防制技術手冊之 39)，同時監測氧化還原電位的變化；由以上的偵測判斷超音波氧化法對於有機物分解的效率，和超音波氧化法做為生物前處理的可行性。

2.3 分析項目與方法

2.3.1 對苯二甲酸製程廢水—氣相層析儀/質譜儀 (GC/MS)

前處理取樣 5 mL 加過氯酸 (perchloric acid, HClO_4 , FEARK Art.-Nr.19935) 使 pH 值降至 2 以下，加入 1 mL 無水醋酸 (acetic anhydrous, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 片山化學) 和少許無水碳酸鉀 (potassium carbonate, K_2CO_3 , 片山化學)，最後加入 1 mL 正己烷 (n-hexane, C_6H_{14} , Riedel-de Haën 32293) 萃取 30 分鐘 (振盪速度：150 rpm)，繼而做 GC/MS (HP GCD 1800A, DB5 column, Length 30 m, ID 0.25 mm) 分析。

2.3.2 總有機碳 (TOC)—總有機碳分析儀 (Standard Method 5310C)

分析儀器：

Astro model 2001 system 2 (persulfate-ultraviolet oxidation method)

Carrier gas：pure O_2 ，300 mL/min at 30 psig

Reagent：1.5 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (35.7%)

2.3.3 生化需氧量 (環保署標準方法 501.1)

植種：菌種來源為 ABS 石化業廢棄活性污泥。

稀釋倍數：3000 倍

2.3.4 過氧化氫—KI 滴定法 (參考工業污染防制技術手冊之 39)

1. 精稱重鉻酸鉀 (potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 林純藥工業株式會社 160-03475) 配

製0.1N溶液，標定0.1N之硫代硫酸鈉溶液。

- 2.取樣25mL，加入8mL之濃硫酸(H_2SO_4 , 6N)及10mL之碘化鉀 (potassium Iodide, KI, 島久)，再加入3滴之鉬酸銨 (ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Riedel-de Han 31402)。
- 3.以0.1N之硫代硫酸鈉滴定至黃棕色快消失時，加入5mL之澱粉溶液，繼續滴定至深藍色消失。

三、結果與討論

3.1 對苯二甲酸製程廢水中的有機物種類

文獻中指出生產對苯二甲酸的製程廢水，成份相當複雜，至少含有十二種以上的有機物質，如 paratoulic acid、trimellitic acid、4-carboxybenzaldehyde、isophthalic acid等⁽¹⁾，廢水的pH值約為 4.00-4.50；Cheng et. al. (1996)⁽¹⁹⁾分析對苯二甲酸製程廢水，分析結果其廢水主要由 terephthalic acid、benzoic acid、p-toluic acid 及 acetic acid 等四種有機物組成，其中更以 terephthalic acid 佔大多數；而本研究取得之對苯二甲酸製程廢水，經分析發現，主要成份由四種有機物組成，分別為 benzoic acid、4-methyl benzaldehyde、phenyl acetic acid及 4-methyl benzoic acid。

3.2 ORP變化

氧化還原電位在化學氧化還原反應中為一個重要指標，氧化還原電位越高則氧化作用越容易發生，反之則還原作用越容易發生；超音波氧化程序，顧名思義為一偏向氧化作用的反應，氧化還原電位越高越利於此程序；影響氧化還原電位的因素有很多，如pH值、氧化劑和還原劑等，本文中影響氧化還原電位的因素為pH與氧化劑 H_2O_2 。圖2顯示，pH控制於3，未加 H_2O_2 的ORP值為454mV，但加入 H_2O_2 後，ORP上升約650mV，這代表 H_2O_2 的加入有助於ORP值的提高，但相同pH值下所加入的量對ORP不會造成太大的變化，主要原因在於反應槽的大小⁽²⁰⁾，本研究使用批次反應槽，體積為一公升，當加入100mg/L的 H_2O_2 時，其氧化能力已達飽和，而加入200或500mg/L已無法增加其ORP值，而且，因超音波的作用，使得ORP值不會因為時間的增加而降低；由圖2可觀察出，當初始 H_2O_2 加入量相同時，pH3的初始ORP值最高(601-631mV)，其次為pH7(274-290mV)及11(43-58 mV)，經過120分鐘

的反應時間，ORP在不同pH值與 H_2O_2 濃度下的變化情形如表2，當pH值相同時，ORP隨著 H_2O_2 濃度增加而增加，但增加的量小於50mV，增加的倍數約為0.04倍；當 H_2O_2 濃度相同時，ORP隨pH值的降低而升高，增加量大於600mV，增加倍數約為5.88倍，由前面兩個增加量或增加倍數可知，在本研究中pH值影響ORP的能力遠大於 H_2O_2 的影響程度，而由此圖我們也可以發現，pH值控制在3的條件下，經過120分鐘後仍有相當高的氧化還原電位，即控制在pH3時，超音波氧化程序有較良好的氧化能力，與我們之前所提出超音波處理2-chlorophenol有相同的結果⁽²¹⁻²³⁾。

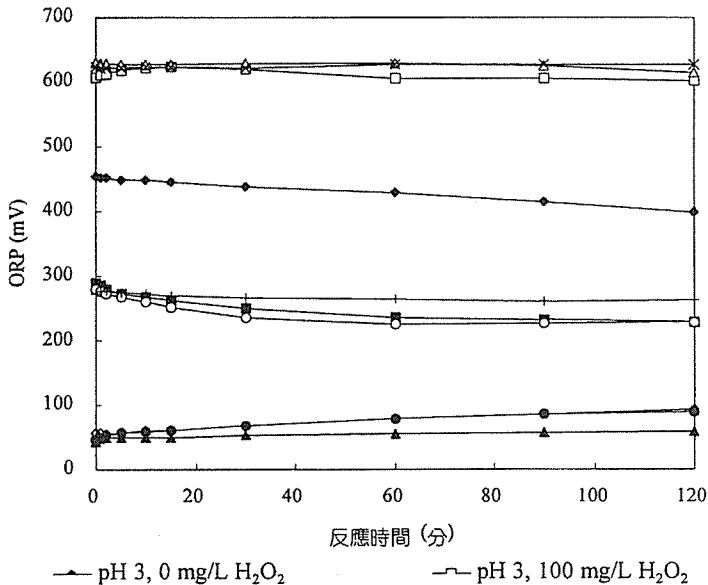


圖2 不同控制條件下，氧化還原電位 (ORP)之時間變化圖

3.3 H_2O_2 消耗量

本研究中， H_2O_2 的消耗量會隨時間的增加而增加，最終消耗量如圖3所示，當 H_2O_2 濃度固定時， H_2O_2 的總消耗量會隨pH值降低而增加，但變化量在10%以內，而pH相同時，所添加的 H_2O_2 濃度越大，最終消耗量也越大，其平均消耗率於 H_2O_2 濃度100、200和500mg/L時，分別為79.7%、91.2%與96.9%。在不同條件下，所消耗 H_2O_2 之機制會有所不同⁽²¹⁻²³⁾，當pH控制在3時， H_2O_2 會作用形成氫氧自由基($\cdot OH$)，當溶液控制在鹼性條件下，如(2)式， H_2O_2 ($pK_a = 11.6$)會解離成不具氧化能力的離子(HO_2^-)。

表2 超音波處理對苯二甲酸製程廢水，不同 pH 值與 H₂O₂ 加入量下，最終氧化還原電位 (ORP) 變化。(反應時間 120 分鐘)

pH值	初始H ₂ O ₂ 濃度 (mg/L)	ORP (mV)
3	0	398
3	100	601
3	200	615
3	500	627
7	100	229
7	200	229
7	500	263
11	100	93
11	200	89
11	500	92

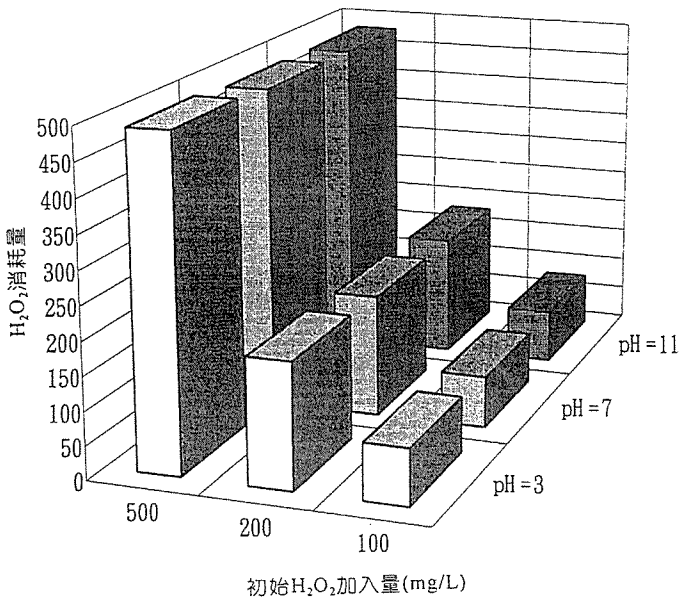


圖3 不同控制條件下的最終H₂O₂消耗量，反應時間為120分鐘

3.4 礦化率

本研究以礦化率作為超音波/ H_2O_2 處理對苯二甲酸製程廢水可行性的探討，並以總有機碳的去除率作為礦化效率的依據，原廢水中的總有機物濃度為6,385 mg/L，而本研究中所能影響礦化效率的因子為pH值和 H_2O_2 的初始添加量，圖4為反應過程之總有機碳變化，總有機碳的去除可用一階反應動力模式表示，其反應速率常數與R2值列於表3，因為本實驗所處理的廢水為實廠廢水，其組成成分相當複雜，所以R2值介於0.50至0.80，雖然較實驗室配製之廢水所得結果低，但仍具有相當之代表性。由表3可知，同一 pH 值下， H_2O_2 的加入有助於反應速率的提昇，當pH控制於3或7時，反應速率會隨初始 H_2O_2 濃度的增加而增加，當pH控制於11時，反應速率亦隨初始 H_2O_2 的增加而增加，但最大的反應速率，出現於 H_2O_2 初始加入量為200mg/L的條件下，加入500mg/L時，反應速率下降，由圖2的ORP變化可比較出，雖然ORP的差距不大明顯，但ORP較高，其反應速率亦會提高，而未加入 H_2O_2 條件下的ORP值，雖較其他pH值條件下的ORP值高，其反應速率卻低於有加入 H_2O_2 的反應速率；當初始 H_2O_2 加入量相同時，反應速率會隨著pH值的降低而升高。

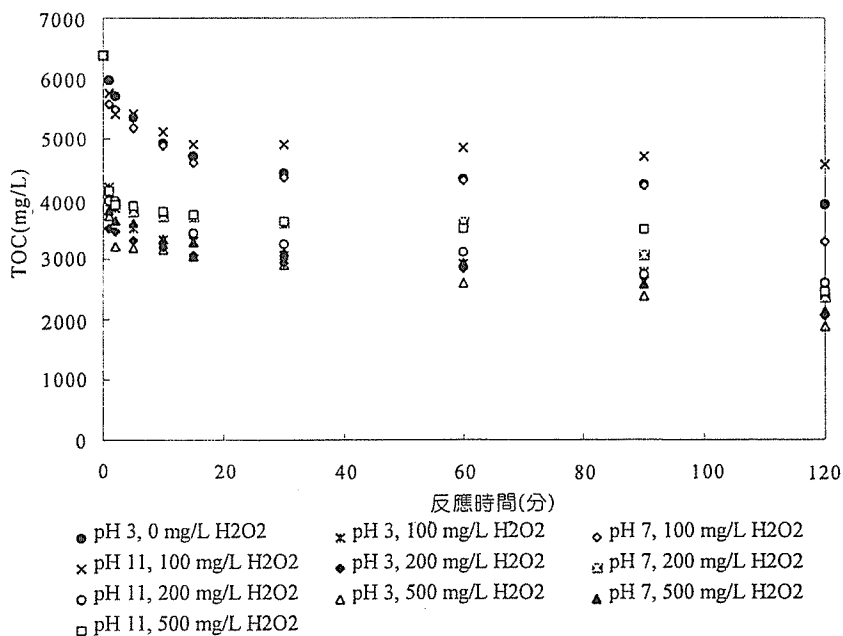


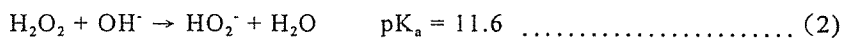
圖4 不同控制條件下，總有機碳之時間變化圖

表3 不同控制條件下，去除總有機碳的反應速率常數與 R^2 值，去除反應符合一階反應動力模式。(dTOC/dT = $-k \times \text{TOC}$)

pH	初始 H_2O_2 (mg/L)	R^2	反應速率常數 $\times 10^{-3}$ (1/分鐘)
3	0	0.71	3.2
3	100	0.52	4.4
3	200	0.52	4.9
3	500	0.6	5.8
7	100	0.79	3.9
7	200	0.6	4.5
7	500	0.63	5.3
11	100	0.57	1.8
11	200	0.61	4.6
11	500	0.55	4

表4為不同條件下之最終礦化率，相同 H_2O_2 濃度下，礦化率隨 pH 值下降而有增加的趨勢，而pH值固定時，增加 H_2O_2 的濃度亦可提高礦化率；當pH值控制於3時，超音波與 H_2O_2 的作用為最佳狀態，因為 H_2O_2 在酸性條件下與超音波反應易生成氫氧自由基如(1)、(2)式所示，初始 H_2O_2 加入量愈多則氫氧自由基的生成量愈多，此時反應速率亦隨著增快(表3)，礦化率愈高，如pH控制於3，初始 H_2O_2 分別加入100、200與500 mg/L時，礦化率分別為60%、68%與70%，反應速率常數分別為 4.4×10^{-3} 、 4.9×10^{-3} 與 5.8×10^{-3} ，而另一方面，有機物會以分子形態存在當pH值小於有機物之酸鹼解離常數(pK_a)，因此，有機物進入超音波的熱裂解區的量也會大增，即使 H_2O_2 的濃度不高，有機物的礦化也有不錯的效果，但pH上升至中性甚至鹼性時，礦化率會隨 pH 的上升而有下降的趨勢，超音波的熱裂解功能隨pH上升而減低，這是因為有機物解離成離子狀態，無法進入渦漩氣泡中，同時， H_2O_2 在高pH值時會解離成不具氧化能力的離子(HO_2^- 、 OH^-)如(2)式(H_2O_2 之 $\text{pK}_a=11.6$)，此時的礦化率，一部份是由超音波所提供的能量與有機物反應所造成的，另一部份應是超音波的能量與 HO_2^- 作用形成氫氧自由基如(3)式所示，在鹼性條件下， H_2O_2 的添加量越大則氫

氧自由基生成量也越大，相對的礦化率也會有增加的趨勢，高pH值下氫氧自由基生成量大並不代表反應速率快(表3)，如表4所示，pH控制於11、初始 H_2O_2 加入量為100 mg/L時，礦化率為28%，反應速率常數為 1.8×10^{-3} ，當 H_2O_2 加入量分別為200、500 mg/L時，礦化率分別增加為59%和61%，而反應速率分別為 4.6×10^{-3} 和 4.0×10^{-3} ，初始 H_2O_2 加入量高， H_2O_2 的消耗量也高，因此，作用形成自由基的量也較高(圖3)；根據上述結果，在高pH值下有機物礦化，除了氫氧自由基的生成對有機物進行氧化分解，持續曝氧氣亦為一重要因子，其關係式如(2)、(3)和(4)式。



如(3)式，當溶液中的溶氧飽和時， HO_2^- 與 H_2O_2 的反應就會被抑制，超音波就可將 HO_2^- 作用生成氫氧自由基，而且 H_2O_2 會與 OH^- 持續作用生成 HO_2^- 。因此，在本研究中不考慮pH值的高低， H_2O_2 濃度低，則超音波為主要礦化的因子， H_2O_2 濃度高，則 H_2O_2 為主要礦化的機制。

表4 不同控制條件下，超音波/ H_2O_2 程序處理純對本二甲酸製程廢水的最終礦化率，
反應時間為120分鐘

pH 值	初始 H_2O_2 (mg/L)	礦化率(%)
3	0	39
3	100	60
3	200	68
3	500	70
7	100	48
7	200	63
7	500	66
11	100	28
11	200	59
11	500	61

3.5 H₂O₂利用效率

H₂O₂的利用效率，即單位 H₂O₂消耗量所去除的總有機碳量，此利用率直接影響到處理成本，雖然 H₂O₂濃度越高，礦化率越高(表4)，但H₂O₂的消耗量也相對的增加(圖3)，相對的，加入低濃度的H₂O₂時，礦化率下降(表4)，但H₂O₂的利用率卻增加(圖5)，最高的H₂O₂利用率為45，如圖6所示，pH值越低，初始H₂O₂加入量越少，H₂O₂的利用率越高；H₂O₂的加入量多寡與處理成本有關，由氧化還原電位的關係可知(圖2)，本次所加入的H₂O₂量，已超過反應槽的最佳條件，過多的H₂O₂加入量並無正面的效果，所以找出最佳處理條件，勢必為將來主要研究的目標。

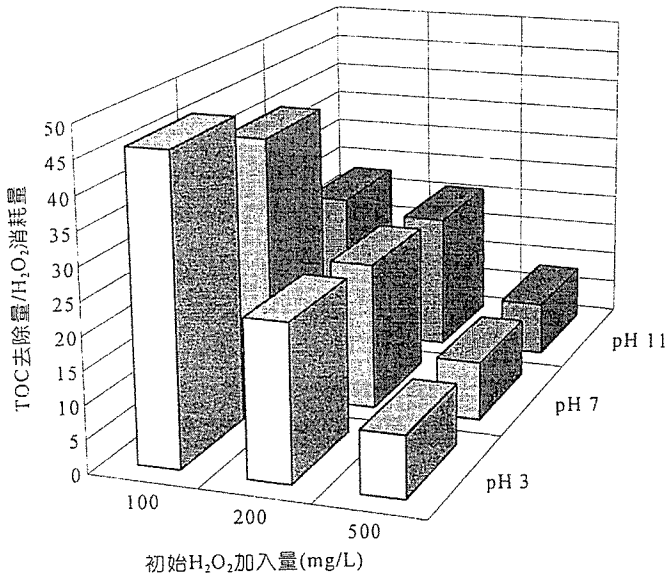


圖5 不同控制條件下的 (總有機碳去除量)/(單位 H₂O₂ 消耗量)，反應時間為120 分鐘

3.6 生物可利用率

前述結果均針對以超音波/H₂O₂ 程序為最終處理進行研究，雖然超音波/H₂O₂ 程序可使用於實廠廢水的最終處理，但傳統石化廢水都是以生物處理為主要處理步驟，因此，本研究也針對以超音波/H₂O₂程序做為預處理步驟進行探討，而重點為，處理過後之出流水是否可增加其生物可分解性，使後續的生物處理更易進行，亦即研究超音波/H₂O₂程序是否可使原廢水中生物難分解的有機物，作用形成為易被生物

所分解的有機物，原廢水中BOD₅的濃度為13,200mg/L；爲了探討超音波/H₂O₂處理後生物可分解性的變化，我們以式(5)表示，其中k若爲正值，即表示出流水易爲生物所利用，因爲k爲(實際BOD₅剩餘量)/(理論BOD₅剩餘量)與總有機碳去除量(TOCr)的關係係數(斜率)，其中，理論BOD₅剩餘量可由(6)式求得；當k大於零，即表示總有機碳去除量越大，其出流水中的實際BOD₅越大，則生物可分解率越好，相反的，若k爲負值，則處理後的出流水不易爲生物所分解，由圖6可知，單純使用超音波未加H₂O₂時，k值爲 -3.48×10^{-4} ，即未加H₂O₂的處理步驟不會提高處理後廢水的生物可分解性，而加入H₂O₂後的k值爲 2.69×10^{-4} ，表示H₂O₂的加入有助於提高處理後廢水的生物可分解性，因此，超音波/H₂O₂程序確實有提高生物可分解性的能力，且總有機碳去除量越高，出流水的生物可分解率越好；由圖7可看出，不考慮初始H₂O₂濃度的影響時，k值於pH3時爲最高，且隨pH值的升高而減少，從圖8可發現，不考慮pH值影響時，k值會隨初始H₂O₂濃度的增加而增加，但增加到200 mg/L時已達到一穩定狀態；本實驗設備(批次)預處理對苯二甲酸製程廢水的最佳處理參數，pH值應控制在3，而H₂O₂的初始濃度爲200 mg/L(圖7)，k值爲 4.37×10^{-4} 。

$$(\text{BOD}_5)_r/(\text{BOD}_5)_i = A \times \exp [k \times (\text{TOC})_r] \quad \dots\dots\dots (5)$$

其中 $(\text{BOD}_5)_r$ ：實驗過程中實際測得之生物需氧量 (mg/L)

$(\text{BOD}_5)_i$ ：去除總有機碳後的理論剩餘生物需氧量 (mg/L)

$(\text{TOC})_r$ ：實驗過程中實際測得的總有機碳去除量 (mg/L)

k：常數 (L/mg)

A：常數

$$(\text{BOD}_5)_i = (\text{BOD}_5)_i - (\text{TOC})_r \times 32/12 \quad \dots\dots\dots (6)$$

其中 $(\text{BOD}_5)_i$ ：去除總有機碳後的理論剩餘生物需氧量 (mg/L)

$(\text{BOD}_5)_i$ ：進流水的原始剩餘生物需氧量 (13,200 mg/L)

$(\text{TOC})_r$ ：實驗過程中實際測得的總有機碳去除量 (mg/L)

四、結論與建議

在一般石化工廠實際廢水中，由於所含的有機物成分相當複雜，常含有具生物危害性或不易爲生物所分解的有機物，一般傳統的物化前處理較不易將這些有機物做有效的處理，以至於其後續的生物處理受到相當大的威脅，所以研究新式的前處

理或是作為最終處理的物化處理技術已是一項世界的趨勢。本研究即利用超音波/ H_2O_2 氧化程序，作為石化 (PTA) 廢水最終處理或前處理單元，以探討本技術的可行性。作為最終處理程序的指標為礦化效率，以超音波/ H_2O_2 程序處理純對苯二甲酸製程廢水時，最大可達到70%的礦化率，最差也有28%的礦化率；而作為前處理單元的可行性，以其出流水的生物可分解性為指標，本實驗結果顯示，只要在超音波程序中加入 H_2O_2 ，都可以提高其廢水的生物可分解性。

以超音波為最終處理程序時，最佳的控制條件為pH3、 H_2O_2 500 mg/L，此時的礦化率可達到70%，若需提高礦化率時，只需再添加 H_2O_2 ；以超音波為預處理程序時，pH值也控制在3，但 H_2O_2 只需加入200mg/L，因為超過這個量後，其所能提高的生物可分解率已達最大極限。

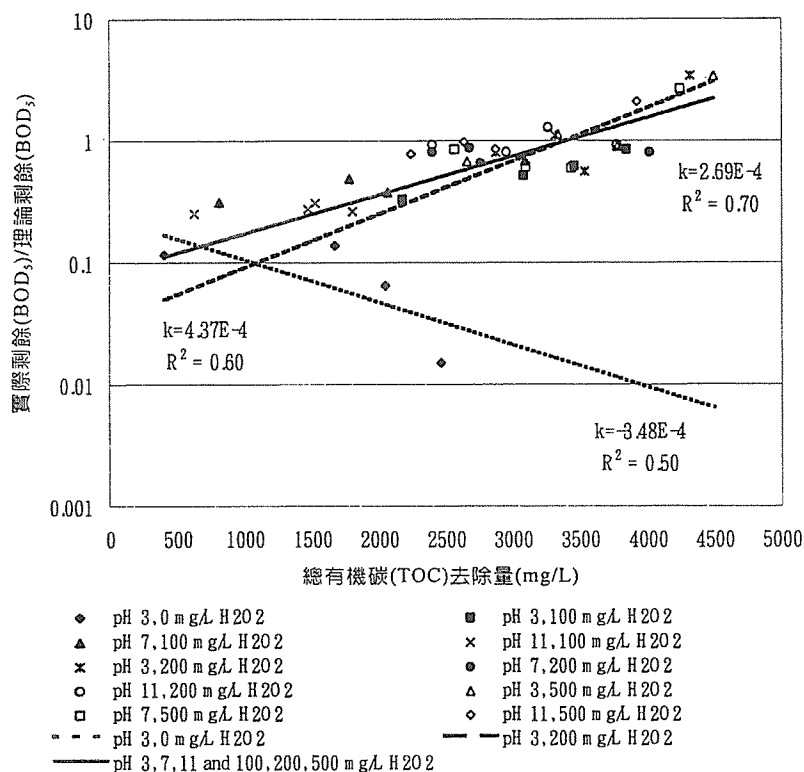
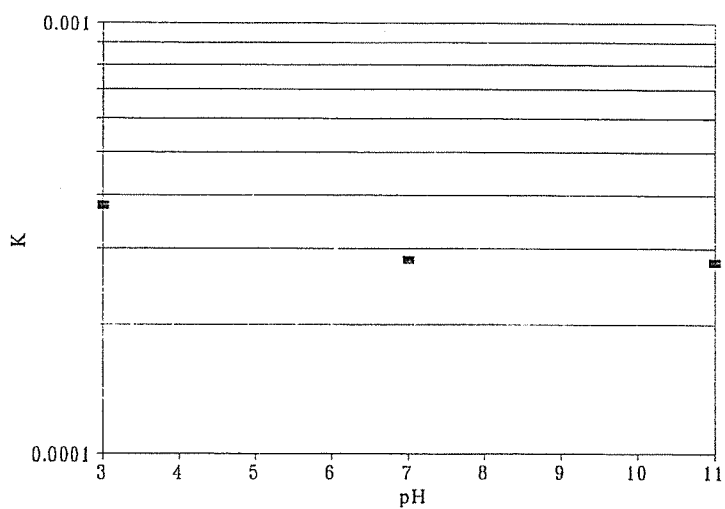
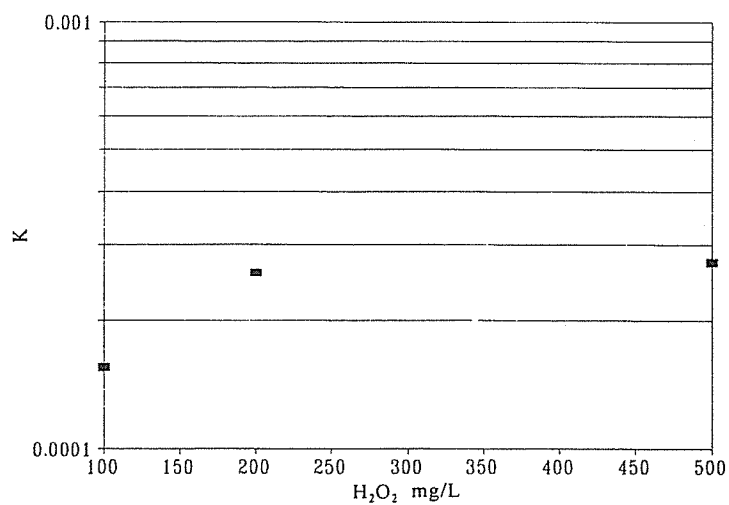


圖6 不同控制條件下，實際剩餘生物需氧量/理論剩餘生物需氧量與總有機碳去除量之關係。 $(\text{BOD}_5)_r/(\text{BOD}_5)_t = A \times \exp [k \times (\text{TOC})_r]$



R^2 分別為 0.68、0.71 和 0.81，pH 值分別控制於 3、7 和 11

圖7 控制於不同 pH 值下，k 值的變化趨勢圖



R^2 分別為 0.80、0.60 和 0.60，初始H₂O₂加入量分別為100、200和500mg/L

圖 8 控制於不同初始H₂O₂ 濃度下，k 值的變化趨勢圖

參考文獻

1. 陳明仁，亞美和化學公司厭氧生物處理廢水系統簡介，環境工程會刊，第三卷，第四期，pp. 93-96，民國81年11月。
2. Rebhun, M. And Galil, N., Technological Strategies for Protecting and Improving the Biological Treatment of Wastewater from a Petrochemical Complex, Wat. Sci. & Tech., Vol. 29, No. 9, pp.133-141, 1994.
3. Al-Muzaini, S., Khordagui, H. and Hamouda, M. F., Removal of VOCs from Refinery and Petrochemical Wastewaters Using Dissolved Air Flotation, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 3, pp. 79-90, 1994.
4. Stewart, J. M., Bhattacharya, S. K., Madura, R. L., Marson, S. H. and Schonberg, J. C., Anaerobic Treatability of Selected Organic Toxicants in Petrochemical Wastes, Wat. Res., Vol. 29, No. 12, pp. 2730-2738, 1995.
5. Glaze, W. H., Drinking - Water Treatment Ozone, Environ. Sci. & Technol., Vol. 21, No. 3, pp. 224-230, 1987.
6. Glaze, W. H. And Kang J.-W., Advanced Oxidation Process. Test a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compound with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, J. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, pp. 1580-1586, 1989.
7. Barreto, R. D., Gray, K. A. and Anders, K., Photocatalytic Degradation of Methyl-Tert-Butyl Ether in TiO_2 Slurries: A Proposed Reaction Scheme, Wat. Res., Vol. 29, No. 5, pp. 1243-1248, 1995.
8. Carberry, J. B. And Yang, S. Y., Enhancement of Pcb Congener Biodegradation by Pre-Oxidation with Fenton's Reagent, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 7, pp. 105-113, 1994.
9. Hirvonen, A., Tuhkanen, T. and Kalliokoski, P., Treatment of TCE- and PCE-contaminated Groundwater Using $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Oxidation Processes, Wat. Sci. & Tech., Vol. 33, No. 6, pp. 67-73, 1996.
10. Takemura, Y., Seno-O, K., Mukai, T. and Suzuki, M., Decomposing Organic Chlorine Compounds in Dry Cleaning Wastewater by Fenton's Reaction on Reticulated Iron, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 3, pp. 129-137, 1994.
11. Miller, C. M. And Valentine, R. L., Hydrogen Peroxide Decomposition and Qui-

- noline Degradation in the Presence of Aquifer Material, *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 10, pp. 2353-2359, 1995.
12. Sun, Y. and Pignatello, J. J., Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 27, No. 2, pp. 304-310, 1993.
13. Pignatello, J. J. & Sun Y., Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction, *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 8, pp. 1837-1844, 1995.
14. Nubbe, M. E., Adams, V. D. and Morre, W.M., the Direct and Sensitized Photo-Oxidation of Hexachlorocyclopentadiene, *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 5, pp. 1287-1293, 1995.
15. Gulyas, H., Bockelmann, D., Hemmerling, L., Bahnemann, D. and Sekoulov, I., Treatment of Recalcitrant Organic Compounds in Oil Reclaiming Wastewater by Ozone/Hydrogen Peroxide and UV/Titanium Dioxide, *Wat. Sci. & Tech.*, Vol. 29, No. 9, pp. 129-132, 1994.
16. Andreozzi, R., Caprio, V., Damore, M. G. and Insola, A., P-Coumaric Acid Abatement by Ozone in Aqueous Solution, *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 1, pp. 1-6, 1995.
17. Stockinger, H., Kut, O. M. and Heinzle, E., Ozonation of Wastewater Containing N-Methylmorpholine-N-Oxide, *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 8, pp. 1745-1748, 1996.
18. 林志高、馬英石，超音波技術處理危害性有機物之研究，*工業污染防治*，第62期，pp. 79-99，民國86年4月。
19. Cheng, S.-S., Wu, J.-H., Tseng, I.-C. and Hwang, P.-C., Performance of Anaerobic Fluidized Bed Reactor Treatment PTA Manufacturing Wastewater and Characteristic of Bioparticles, *Proceeding 21th Wastewater Treatment Technology Conference*, pp. 15-21, 1996.
20. Martin, P. D. and Ward, L. D., Reactor Design for Sonochemical Engineering, *Trans Icheme*, Vol. 70, pp. 296-303, 1992.
21. Lin, J.-G., Chang, C.-N., Wu, J.-R. and Ma, Y.-S., Treatment of Wastewater Containing 2-Chlorophenol Using Ultrasound/ H_2O_2 Process. *Proceedings in Conference on Environmental Technology and Business Opportunities*, Malaysia, Sep, 1995.

- 22.Lin, J.-G., Chang, C.-N. and Wu, J.-R., Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution by Ultrasound/H₂O₂ Process. Wat. Sci. & Tech., Vol. 33, No. 6, pp. 75-81, 1996A.
- 23.Lin, J.-G., Chang, C.-N. and Ma, Y.-S., Enhancement of Decomposition of 2-Chlorophenol With Ultrasound/H₂O₂ Process. Wat. Sci. & Tech., Vol. 34, No. 9, pp. 41-48, 1996B.

生物薄膜與逆滲透程序應用於 TFT-LCD 製程廢水處理與回收再利用

陳廷光*、倪振鴻**、陳重男***

摘 要

水為薄膜液晶螢幕(thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD)製造業所不可或缺之重要元素，製程中舉凡清洗、冷卻及蝕刻等均需使用大量水作為媒介，然而台灣近年來水資源嚴重缺乏且新增水源開發不易，隨著 TFT-LCD 製造業快速發展，水資源需求與日遽增情況下，廢水回收再利用技術開發也越顯重要，除此之外，廢水回收再利用技術之長期操作效能更是技術成功之關鍵。

TFT-LCD 製程將產生不同性質之廢水，一般可分為氟系、酸鹼無機廢水、有機廢水及生活污水等，其中有機廢水因含有高強度有機氮及硫類物質造成處理不易，但有機廢水約佔總廢水量 1/3 以上，故尋求一穩定且具效能之有機廢水處理回收技術，實為達成 TFT-LCD 製造業水資源有效利用及回收之重要研究目標。

【關鍵字】1.TFT-LCD 2.生物薄膜程序 3.逆滲透 4.回收再利用

*綠太環境科技股份有限公司研發部經理

**綠太環境科技股份有限公司總經理

***交通大學環境工程研究所教授

表 1 薄膜液晶螢幕(TFT-LCD)製造業製程有機廢水水質

項 目	剝離液	現像液	清洗溶液	平均值
主要成份	(CH ₃) ₂ SO (DMSO)	(CH ₃) ₄ NOH (TMAH)	CH ₃ CHOOHCH ₃ (IPA)	----
	C ₂ H ₅ ONH ₂ (MEA)			
pH	9-11	10-13	10-11	10-11
SS (mg/L)	<10	<10	<10	<10
COD (mg/L)	800-1,200	400-600	600-1,700	800-1,500
TKN (mg/L)	90-200	100-120	60-90	100-200
NH ₃ -N (mg/L)	0-10	2-10	0.1-10	2
NO _x -N (mg/L)	0.1-0.4	0.0-0.3	0.1-1.3	0.2

2.2 沈浸式生物薄膜廢水處理廠流程及設備

本研究之沈浸式生物薄膜程序處理廠處理流程如圖 1 所示，為能有效去除氮類物質故於流程上設計使用四段之無氧、好氧、無氧、好氧生物除氮程序，氨氮於好氧槽中進行硝化作用，並持續迴流好氧槽混合液至無氧槽進行脫氮作用，最後段之好氧槽中則設置沈浸式超過濾(UF)薄膜系統以進行最終固液分離(薄膜系統參考圖 2)。處理廠設計處理水量為 1,270 噸/天，使用之超過濾薄膜為 ZENON ZeeWeed®500a 之中空管狀薄膜，共使用 6 組匣式膜組(cassette)(共 48 組單一膜組(element))(參考圖 3)，薄膜總表面積為 2,160m²，薄膜孔徑 0.036 μm，薄膜出流水則直接作為逆滲透(RO)系統之飼流水。

圖 2 為沉浸式薄膜系統之操作流程圖，主要分為薄膜(membrane)、真空抽水幫浦(permeate pump)、反沖洗(backpulse)與加藥(chemical addition)、鼓風(air injection)與排泥(waste sludge)等系統。薄膜直接安裝於最終曝氣池內藉由真空抽水幫浦(permeate pumps)吸取廢水過濾，正常操作壓力僅為 2~8psi，乾淨之過濾水可先貯存至反沖洗水貯桶(backpulse tank)，定時利用過濾水進行反沖洗程序，全程操作均為

全自動膜壓(TMP)與流量(flux)控制，以確保系統操作穩定性。一般而言薄膜操作最擔心之問題在於堵塞，薄膜系統預防堵塞預防之方式茲說明如下：

2.2.1 空氣沖洗(air scour)

薄膜底部設有空氣曝氣系統，主要利用氣泡向上剪力與薄膜左右擺動震盪力使得污泥不易附著，減少膜面濃度極化(concentration polarization)現象以降低堵塞機會。同時可作為活性污泥所需之氧源。

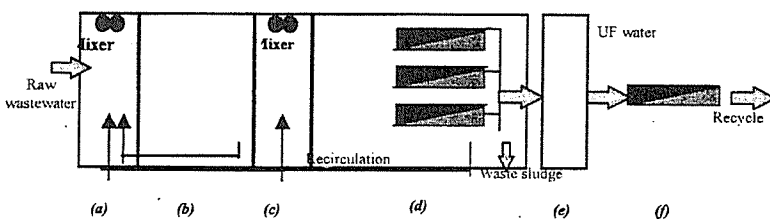
2.2.2 反沖洗(backpulse)

薄膜系統具有全自動反洗之功能，於一定操作時間後由膜管內向外進行反沖洗，一般為操作 30~40 分鐘反洗 15~30 秒。

2.2.3 藥洗系統(chemical soak)

薄膜定期維護或堵塞至無法以反沖洗控制時，則可使用藥液浸洗，一般藥洗頻率為 2~6 月。

逆滲透(RO)系統之逆滲透膜為使用 Dow Chemical 特殊抗垢膜管，型號為 8,040，共 90 支，設計處理水量為 1,500 噸/天，回收水量為 1,200 噸/天，回收率可達 80%(參考圖 4)。



a:anoxic tank(1); b:aerobic tank(1);c:anoxic tank(2);d:membrane tank; e:UF water tank; f:RO

圖 1 沈浸式生物薄膜(MBR)與逆滲透(RO)實廠流程圖

轉成本。

於長時間操作下，薄膜效能為生物薄膜程序穩定性之重點，薄膜經定時反沖洗程序(製水 15 分鐘，反沖洗 30 秒)與藥洗程序(次氯酸鈉清洗，每三個月一次)操作下，平均薄膜流量(flow rate)約維持於 50m/hr，平均薄膜通量(flux)約維持於 21.5lmh，平均透膜壓力(TMP)亦維持於 8~12Kpa 間(圖 5)，距最大容許透膜壓力(55Kpa)仍有相當大之差距，並不因長時期操作而降低薄膜之效能，充分說明沈浸式薄膜系統之穩定性。

表 2 原廢水與各程序處理水之長期操作水質

項 目	原 廢 水	MBR 處理水		RO 處理水
	平均值	平均值	去除率(%)	平均值
Temperature (°C)	28	28	—	30
pH	10.8	7.0	—	7.2
SS (mg/L)	<10	b.d.(<0)	—	b.d.(<0)
COD (mg/L)	1,300	35.2	97.2	b.d.(<5)
TOC (mg/L)	700	20.2	97.1	2.2
BOD (mg/L)	560	6.5	98.8	—
T-N (mg/L)	120	34.2	71.5	—
NH ₃ -N (mg/L)	1.8	15.2	—	2.7
NOx-N (mg/L)	0.1	18.5	—	—
Conductivity(μ s/cm)	420	2,192		55
SDI	—	2.3	—	

3.2 逆滲透系統

TFT-LCD 製程有機廢水經沈浸式生物薄膜程序之處理水質已優於一般高級處理水質，可適用於一般沖廁、景觀及灑水用水，若欲進一步回用至冷卻或製程用水則仍因處理水 COD、TOC 及導電度過高而不適用，故於流程上再利用逆滲透系統

以期提昇處理水回收價值。由表 2 中可知，經逆滲透系統處理之處理水 COD 均低於偵測極限($<5 \text{ mg/L}$)，TOC 小於 2.5 mg/L ， $\text{NH}_3\text{-N}$ 小於 2.7 mg/L (如表 2)，而平均導電度值則約為 $55 \mu\text{S/cm}$ (如圖 6 所示)，其處理水質已相當接近自來水質，目前已回收至冷卻水塔系統，若再經合適之後段處理應可考慮回收至製程用水。此外由圖 7 逆滲透系統預濾器壓力差及逆滲透膜組壓力變化可知，除設備異常狀況發生外(9/28~10/30)，因生物薄膜程序之處理水平均 SDI_{15} 均小於 3，以此處理水作為逆滲透系統飼流水，不僅使逆滲透系統預濾器濾心阻塞更換頻率減少(平均 6~8 星期更換一次)，更有效降低逆滲透膜組阻塞發生及減少藥洗次數(平均 4~6 星期藥洗一次)。圖 8 為沉浸式生物薄膜程序處理廠處理回收 TFT-LCD 製程有機廢水各處理單元水質外觀之比較，由此可看出處理程序之優越與穩定性。

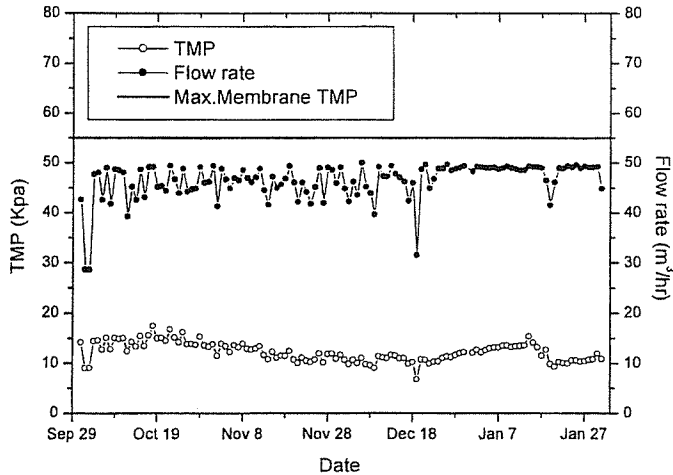


圖 5 薄膜系統透膜壓力及流量變化

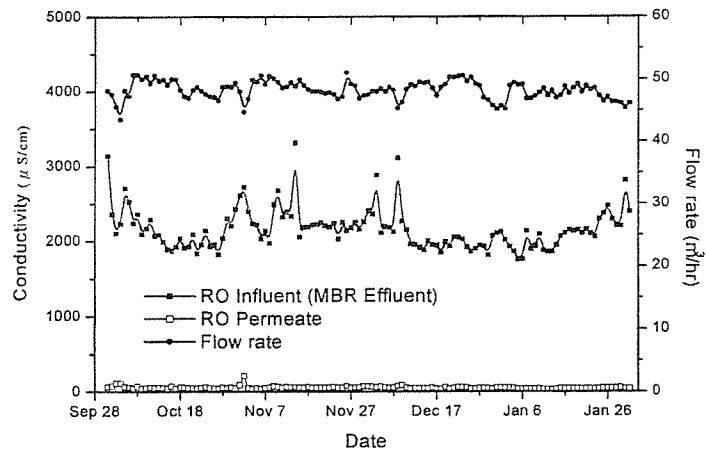


圖 6 逆滲透系統飼流水與出流水之導電度變化

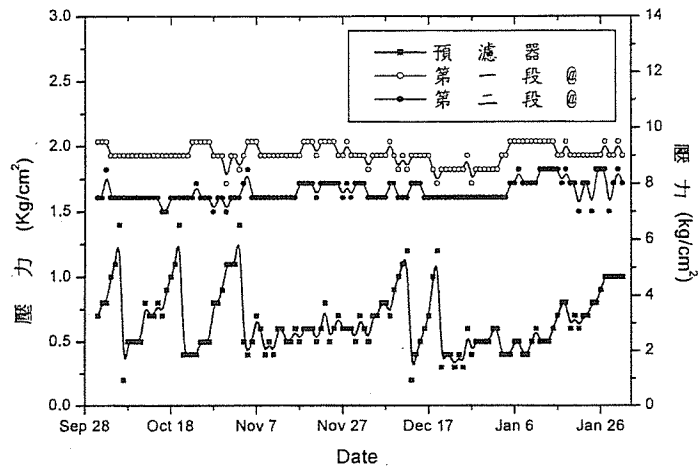


圖 7 逆滲透系統預濾器壓力差及各段逆滲透膜組壓力變化

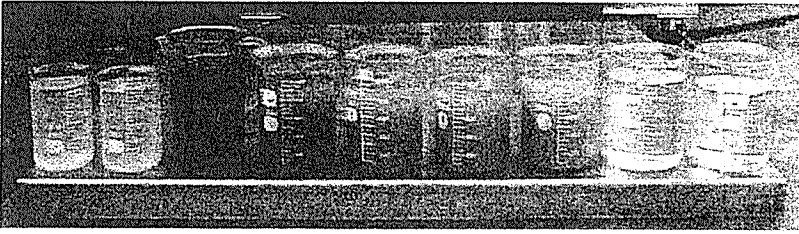


圖 8 各處理單元水質外觀之比較：(由左至右)原廢水、pH 調整槽、無氧槽(1)、曝氣槽(1)、硝化槽、無氧槽(2)、薄膜槽、薄膜處理水、逆滲透處理水

3.3 操作成本分析

由圖 9 中可看出，生物薄膜程序處理廠平均日處理水量約為 885.3 噸，平均日用電量約為 3,733Kw-hr，估計處理每噸廢水所需之總電力費約為 7.5 元，若單就薄膜設備部份操作成本而言，平均日用電量約為 660 Kw-hr (包含薄膜真空抽水幫浦、薄膜槽鼓風機、反沖洗與循環攪拌等動力)，估計處理每噸廢水所需之薄膜設備電力費僅約為 1.3 元，並不因使用薄膜取代沈澱池而大幅增加電力成本，若再加上化學藥品費及污泥清運費，生物薄膜程序處理廠平均操作成本僅約為 11.7 元/噸(如表 3 所示)。

逆滲透程序部份，由於以沉浸式薄膜設備為前處理，處理水質甚佳(COD 與 SS)，大大降低預濾濾心更換頻率與逆滲透膜藥洗成本。以每天回收 1,200 噸廢水為例，電力約消耗 1,150 Kw-hr /天(包含逆滲透加壓幫浦、逆滲透高壓幫浦、加藥幫浦與藥洗幫浦等動力)，回收每噸廢水所需之總電力費約為 1.7 元。加上化學藥品與耗材平均約 0.9 元/噸，平均每噸回收水操作費僅 2.6 元。

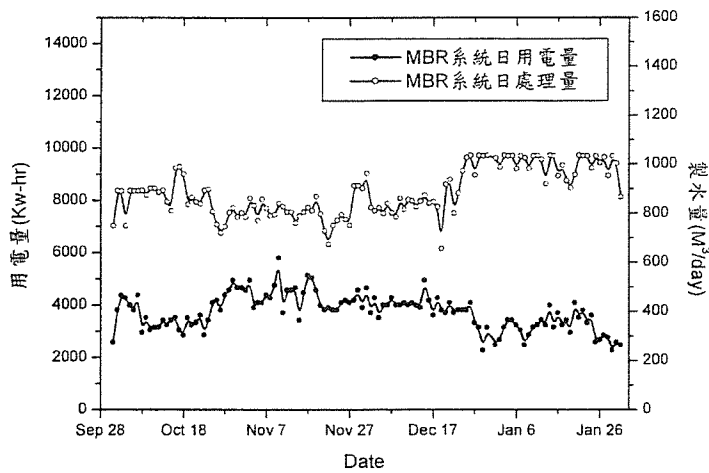


圖 9 生物薄膜程序處理廠每日用電量及處理量

表 3 各程序之操作成本分析

操作費用 (元/噸)	生物薄膜程序		逆滲透程序	全廠
	生物程序	薄膜程序		
電力	6.2	1.3	1.7	9.2
化學藥品及耗材	2.2	0.6	0.9	3.7
污泥清運	1.4		----	1.4
總費用	11.7		2.6	14.3

3.4 長期操作經驗

除積極開發 TFT-LCD 製程有機廢水回收再利用技術外，處理技術之長期操作結果與系統穩定性更是技術成功之關鍵。本研究之沈浸式生物薄膜程序處理廠自試

運轉至今已連續操作近三年，處理水質之穩定及優越已於上述結果中證明，但處理廠於長時間操作下產生之異常狀況則更值得作進一步研究與探討，以下就針對處理廠產生之異常情況作一敘述：

1. 薄膜製水管線洩漏(2002/9/28~2002/10/30)

沈浸式薄膜系統於定期藥洗維護程序時(三個月一次)，因操作不慎造成薄膜製水 PVC 管線輕微破裂，造成生物污泥隨薄膜製水流出，雖然處理水 SS 濃度仍低於 3 mg/L，遠小於放流水標準以下，但處理水之 SDI_{15} 已超出偵測極限無法測得，若以此處理水作為逆滲透系統之飼流水將造成預濾器阻塞快速(如圖 8 所示)，預濾器濾心更換頻率大幅縮短(約 2~3 天需更換一次濾心)，逆滲透模組藥洗頻率增加(約一星期藥洗一次)，不僅大幅增加逆滲透系統之操作運轉成本，更降低逆滲透系統之操作年限與穩定性，由此經驗可看出，若一般生物程序出流水僅經沈澱池、砂過濾處理而欲作為逆滲透系統飼流水進行回收利用，將大幅提高操作運轉及設備耗材成本。製水管線經修復後，系統已恢復正常。

2. 薄膜透膜壓力上昇(2003/2/26~2003/3/4)

由圖 10 中可看出，薄膜系統之透膜壓力(TMP)出現異常上昇情形，經追查確認原因後發現，為避免有機廢水濃度變化所產生之短暫生物污泥不適應泡沫，系統內各生物槽均設有消泡灑水設備，為有效利用再生水資源，消泡水使用無機廢水系統回收水，但因無機廢水處理流程以添加氯化鐵進行物化混凝處理，故回收水中含有微量鐵離子，薄膜系統於長期操作及使用消泡水情形下，薄膜表面逐漸產生橘紅色鐵化合物沈積(如圖 11 左)，故薄膜透膜壓力產生異常上昇，經使用草酸浸泡 24 小時之藥洗程序後，薄膜表面鐵化合物有效去除，薄膜表面亦回復為正常白色(如圖 12 右)，薄膜透膜壓力及膜通量也回復正常，由此經驗說明薄膜性能之穩定性，系統消泡水也改以污泥混合液以避免相同情形發生。

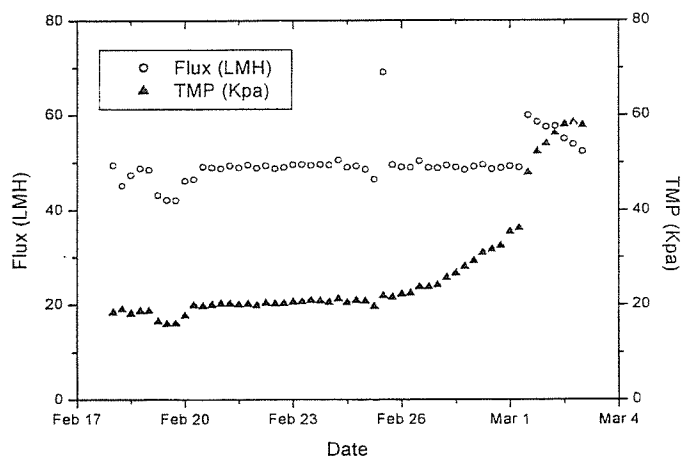


圖 10 薄膜系統透膜壓力(TMP)與膜通量(Flux)異常情形(2003/2/26~3/4)

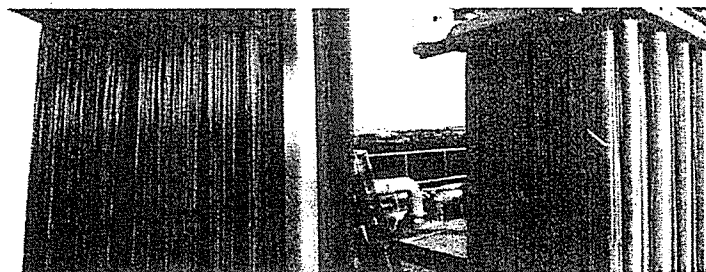


圖 11 (左)藥洗浸泡前，薄膜表面因鐵化合物沈積呈現橘紅色。(右)薄膜藥洗浸泡 24 小時後，表面回復正常白色。

四、結論與建議

國內水資源缺乏問題日益嚴重且新增水源開發不易常造成水源短缺進而影響生活品質與經濟發展，政府政策為避免此種窘況發生更應時勢所趨，已從水資源的開發逐漸思考至水回收再利用之可行性，如此將可有效紓解水資源不足之困境。由本研究之國內第一座沈浸式生物薄膜程序廢水處理廠處理 TFT-LCD 製程有機廢水回收再利用之長期操作經驗可知，此程序為一未來為極具發展潛力的技術，茲將長期操作經驗及系統優點整理結論如下：

1. 提昇氮營養物質及難分解有機物之去除效率

生物薄膜程序能有效控制污泥停留時間及提高生物處理單元之 MLSS 濃度，將有利於硝化菌之生長而提高生物除氮程序效能。相同的，對於生物難分解有機物而言，延長污泥停留時間及提高 MLSS 濃度，將有效增加微生物對有機物質利用效率，對於一些生長速率緩慢之特定微生物，亦能提供一適當之生長時間，改善生物程序對營養源及難分解有機物之去除效率。

2. 有效之固液分離

利用薄膜之固液分離特性，不僅可省卻沈澱池需考慮污泥重力沉降效果之困擾，還能得到更佳之水質。雖然生物槽中之污泥濃度 (MLSS) 高達 8,000~12,000mg/L，但經由薄膜過濾後，不僅放流水中懸浮固體物(SS)小於 1 mg/L，其濁度更可維持在 0.1NTU 以下。

3. 穩定與可回收之絕佳處理水質

生物薄膜程序處理後之放流水因其優良水質及 $SDI_{15} < 3$ 之優點，不僅可直接回收利用於一般廁所沖洗水、澆灌用水或洗滌水，若於生物薄膜程序後加上逆滲透程序，更可提昇回收價值，為現今水資源逐漸短缺之台灣地區提供一開源節流之最佳方法，大大地增加處理水之回收再利用價值。

4. 操作穩定可靠，易於自動控制整合

生物薄膜處理程序之操作均可透過流量改變或壓力變化而有效監控，進一步可達到自動控制之目標，不僅避免生物程序中許多不確定之因素，如沈澱池效率會因溫度、風吹、污泥沉降性及入流水性質而時好時壞，對於放流水水質無法做一有效

之控制，另對於生物程序中常見之污泥異常現象，如污泥膨化、上浮等問題均可忽視，減少廢水處理程序上之問題與突發狀況。除了解決生物程序所面臨瓶頸外，更具可於高 MLSS 條件下操作、節省空間、減少污泥量、耐污染負荷變化與高級處理水質等優點。

期望藉由本研究之長期操作經驗，能提供作為國內水資源再生與循環再利用技術之重要參考。

五、參考文獻

1. Berthold et al. (1999), "Replacement of Secondary Clarification by Membrane Separation-Results with Tubular, plate and Hollow Fibre Modules.", Wat. Sci. Tech. Vol. 40, No. 4-5, pp.311-320.
2. Burica O., Strazar M. and Mahne I. (1996). Nitrogen removal from wastewater in a pilot plant operated in the recirculation anoxic-oxic activated sludge mode. Wat. Sci. Tech., 33(12), 255-258.
3. Cicek, N., Franco, J.p., Suidan, M.T., Urbain, V. and Manem, J. (1999a), "Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated-Sludge System in Treatment of Wastewater Containing High-Molecular-Weight Compounds." Wat. Environ. Res. 71, 64-70.
4. Cote P., Buisson H. and Praderie M. (1997). Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. Desalination, 113, 189-196.
5. Irwin, J. (1990), "On-site wastewater reclamation and recycling.", Wat. Env. Tech., pp.90-91.
6. Izumi K., Madokoro T. and Yamada Y. (1995) "The practical use of membrane process for domestic waste water treatment.", Shigen Kankyo Taisaku, 31(11), pp.923-930.
7. Larry D.B., Clifford W.R., "Biological process design for wastewater treatment.", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

- 8.Sillen L. G. (1965). Oxidation states of earth's ocean and atmosphere: a model calculation on earlier state: the myth of prebiotic soup. *Archiv Kemi Acta*, 24, 431-456.
- 9.Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1993). 18th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- 10.Stephenson T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K. (2000). *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. IWA Publishing, London.
- 11.Suwa Y., Suzuki T., Toyohara H., Yamagishi T. and Urushigawa Y. (1992). Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated-sludge process with cross-flow filtration. *Wat. Res.*, 26, 1149-1157.
- 12.Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson, Keith Brindle, (2000) "Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment.", IWA, London.
- 13.Tatsuki et al., (1997) "Effect of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor", *Wat. Environ. Res.* Vol. 31 , No. 3 , pp.489-494.
- 14.Thompson, D., Mourato, D., Penny, J. (1998) "Demonstration of the ZenoGem Process for municipal wastewater treatment.", WEF Annual Conference , Chicago .
- 15.Ueda T., Hata K. and Kikuoka Y. "Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor." *Wat. Sci. Tech.*, 34(9), pp.189-196.
16. Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T. and Matsuo T., (1989) "Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank.", *Wat. Sci. Tech.*, 21, pp.43-54.

廢水物化處理技術彙編／陳見財,陳志銘,莊敏芳

編撰----初版,----臺北市：工業局，民 93

面：公分

含參考書目

ISBN 957-01-8020-X (平裝)

1.污水處理－論文,講詞等

445.4807

93014573

廢水物化處理技術彙編

出版日期：中華民國九十三年六月初版

發行人：陳昭義

總編輯：李澤民

審查委員：林明傳 陳良棟 黃孝信 (依姓氏筆劃排列)

編撰：陳見財 陳志銘 莊敏芳

發行所：經濟部工業局

台北市信義路三段 41-3 號

TEL：(02)2754-1255

FAX：(02)2704-0160

<http://www.moeaidb.gov.tw>

出版所：經濟部工業局

台北市信義路三段 41-3 號

TEL：(02)2754-1255

FAX：(02)2703-0160

<http://www.moeaidb.gov.tw>

財團法人中技社

台北市忠孝東路四段 310 號 11 樓

TEL：(02)8773-7335

FAX：(02)8773-7276

<http://www.etdc.org.tw>

印刷承製：信可印刷有限公司

工本費：新台幣四百元整

版權所有 翻印必究

GPN：1009302541

ISBN：957-01-8020-X



廉潔 · 效能 · 便民



經濟部工業局

臺北市大安區信義路三段41-3號

TEL : (02)27541255

FAX : (02)27043753

<http://www.moeaidb.gov.tw>

ISBN 957-01-8020-X



9 789570 180206

GPN : 1009302541

工本費：400 元