

Acid Red 114 染料製程廢水之最佳化處理

黃汝賢* 陳慧英** 陳正胤***

摘要

由於目前有關染料廢水處理的研究文獻或成功的實際工程設計例均甚為缺乏，實有待加以研究。染料製程廢水的種類繁多，本研究特選定含有氯離子濃度（約 $6,000\sim 8,000\text{mg/l}$ ）的 Acid Red 114 染料製程廢水進行處理研究，並以活性污泥處理系統為主。

為有效提高活性污泥系統的處理功能，乃探討各種物理化學方法，包括化學混凝、次氯酸鈉氧化、臭氧氧化及活性碳吸附作為前處理單元的可行性，結果以化學混凝前處理較為可行。試驗結果亦顯示 Acid Red 114 製程廢水的最佳處理系統應可考慮採用化學混凝前處理配合活性污泥法。此一處理系統在最佳操作條件下，可將 COD 濃度自 $2,500\text{mg/l}$ 降低至 211mg/l ；惟當採用單獨活性污泥法處理時，僅可將 COD 濃度自 $2,150\text{mg/l}$ 降至 462mg/l 。綜合全部的試驗結果，當活性污泥處理系統中的氯離子濃度為 $6,000\sim 8,000\text{mg/l}$ 時，尚不致對活性污泥產生明顯的抑制作用。

一、前言

臺灣地區目前從事染料製造業的工廠約十餘家，其製造過程的各階段程序廢水大都未經適當處理即任意排放，結果除了污染河川水域外，並嚴重地破壞生態環境。通常染料製程廢水的主要成分是高分子芳香族化合物，極難為微生物所分解。國內外學者雖曾對染料廢水進行一些處理研究，包括化學混凝⁽¹⁾、臭氧氧化⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾或次氯酸鈉氧化⁽⁶⁾、活性污泥生物處理⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾，以及物化前處理配合活性污泥法的處理系統⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾等。但由於大都以純染料配製成人工廢水或將實際染料製程廢水稀釋成甚低 COD 濃度的試驗廢水，因此可知渠等學者所得的研究結果甚難被應用在實際的工程設計上。針對上述學者們的研究弊失，本研究乃將 Acid Red 114 染料製程廢水合理的稀釋至 COD 濃度為 $2,000\sim 2,500\text{mg/l}$ 後，再進行處理。主要的研究目的有二：(1)從數種物化處理方法中尋求可作為活性污泥系統處理 Acid Red 114 製程廢水的最佳前處理單元；(2)比較物化前處理配合活性污泥法及單獨活性污泥法

* 國立成功大學環境工程研究所教授

** 國立成功大學化學工程系講師

*** 十大水工股份有限公司環工部工程師

兩者對 Acid Red 114 製程廢水的處理功能。

二、實驗設備與方法

1. 活性污泥處理試驗

(1) 實驗設備

採用完全混合的連續流活性污泥處理系統，如圖 1 所示，包括廢水貯槽、曝氣槽及沉澱槽。其中曝氣槽容量 7.8 公升，沉澱槽容量 1.9 公升。處理試驗進行時，以法國 Gilson 製造的 Minipuls 2 定量泵將 Acid Red 114 試驗廢水用連續流式引入活性污泥處理系統。

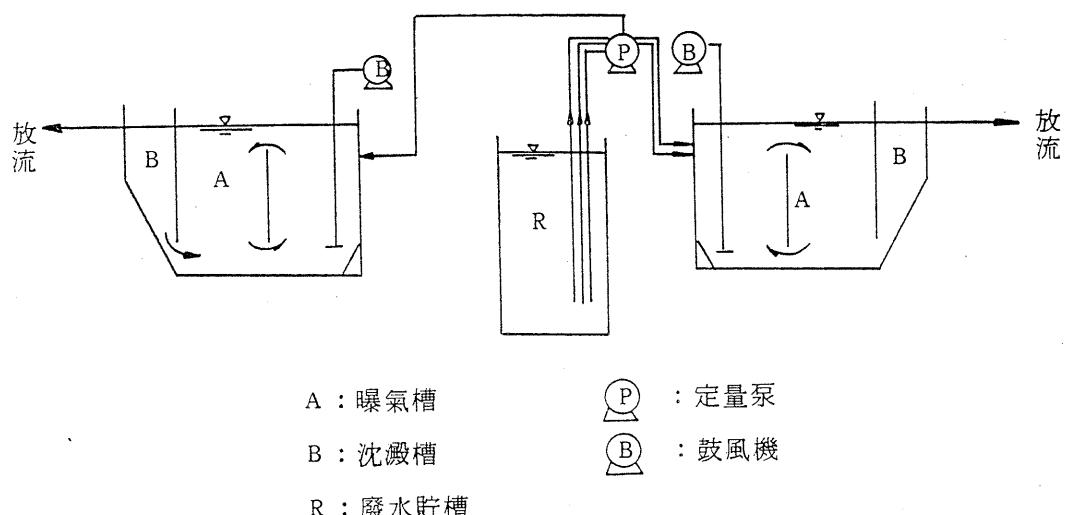


圖 1 完全混合之連續流活性污泥處理系統

(2) 實驗方法

污泥馴養時，其種植污泥係採自安平工業區污水處理廠的迴流污泥，並置 3 公升污泥於曝氣槽內，再將已按廢水及清水適量比例配製成約 10% 廢水濃度的混合液，自廢水貯槽中以定量泵引入曝氣槽中，並控制水力停留時間 (HRT) 為 30 小時，如此操作 7 日後，再增加 10% 廢水濃度操作 7 日，此外，污泥馴養過程其操作環境條件尚包括：曝氣槽中溶氧保持於 $2.0 \sim 5.0 \text{ mg/l}$ 之間；溫度控制於 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ；pH 值均調整於 $7.0 \sim 7.5$ 間；依 $\text{BOD}_5:\text{N}:\text{P}=100:5:1$ 的比例分別加入適量的 K_2HPO_4 及尿素作為磷及氮營養鹽；廢水流經活性污泥曝氣槽後，因會產生泡沫問題而造成操作上的困擾，故在試驗廢水中加入約 25 mg/l 消泡劑。如此以上述馴養方式持續操作直至達到 100% 廢水為止。此時，污泥馴養即告完成，並開始進行各項完全混合連續流式的活性污泥處理試驗。

各項試驗中，除將進流廢水的水質保持一定外，並依上述污泥馴養方法控制所需的環境條件；又藉改變不同有機負荷，以導出廢水處理所需的設計規範 (design criteria)。為投實際需要改變不同的有機負荷，乃將進流基質濃度保持不變，僅(1)藉改變不同的廢水進流量

而改變曝氣槽中的水力停留時間；(2)藉改變活性污泥處理系統的污泥齡 (sludge age) 而改變曝氣槽中的污泥濃度 (MLVSS)。

2.活性碳吸附試驗

(1)實驗設備

包括水平振盪器，其振盪頻率為116次／分；透明壓克力製管柱，直徑5cm，長度15cm，共三支串聯操作，各填入活性碳至管柱5cm高處，即活性碳體積為98ml。動態管柱吸附試驗進行時，以美國製 Cole-Parmer 定量泵將 Acid Red 114 試驗廢水用連續流式吸入活性碳管柱中。

(2)實驗方法

(2)-1 靜態恒溫吸附試驗：取250ml 容器10個，各裝入200ml 的廢水，於各容器中加入不同量活性碳並密封之，再繫於水平振盪器上並置入25±2°C 恒溫室中振盪24小時後，取出，以離心方式分離活性碳並獲得處理水後再分析水質。

(2)-2 動態管柱吸附試驗：以定量泵將試驗廢水引入各管柱使其充滿廢水後，調整定量泵流量為6.5ml/min，亦即廢水與活性碳接觸時間為15mins/column。當廢水僅流過一支管柱時， $S.V.=4\text{hr}^{-1}$ ；流過兩支管柱時， $S.V.=2\text{hr}^{-1}$ ；流過三支管柱時， $S.V.=1.33\text{hr}^{-1}$ 。當吸附試驗達到平衡時，收集已經過吸附處理的處理水並量測其體積後，隨即於各管柱下方取樣分析水質。

3.臭氧化試驗

(1)實驗設備

包括 Welsbach T-816 型的臭氧發生器；壓克力製的反應槽，直徑11cm，高97cm；容量約500ml 的吸收瓶，充填2% KI 溶液作為吸收未反應的臭氧用。

(2)實驗方法

採用同分式處理試驗，將廢水置入反應槽中，調整臭氧發生器的操作條件為O₃ 輸入量1l/min，氣壓7.5psi，輸入O₃ 製成O₃ 通入反應槽中，O₃ 產量由校正曲線來定量之，然後每隔一定時間取樣分析水質。

4.化學混凝處理試驗

(1)實驗設備

同分式試驗時採用 Phipps & Bird, Inc 製造的無段變速 Six Paddle Stirrer；連續式試驗時採用模型廠連續操作如圖2。

(2)實驗方法

同分式試驗：將500ml 廢水置入六個1,000ml 燒杯中，加入預定量的混凝劑並以H₂SO₄ 或 NaOH 溶液調整所需pH值，然後，先以100rpm 快混3分鐘後，再以35rpm慢混10分鐘，同時加入高分子助凝劑使膠羽逐漸生成，最後靜置1小時再取樣分析水質。

連續式試驗：配製一定濃度的混凝劑、助凝劑、H₂SO₄ 及 NaOH 溶液於藥槽中再調整

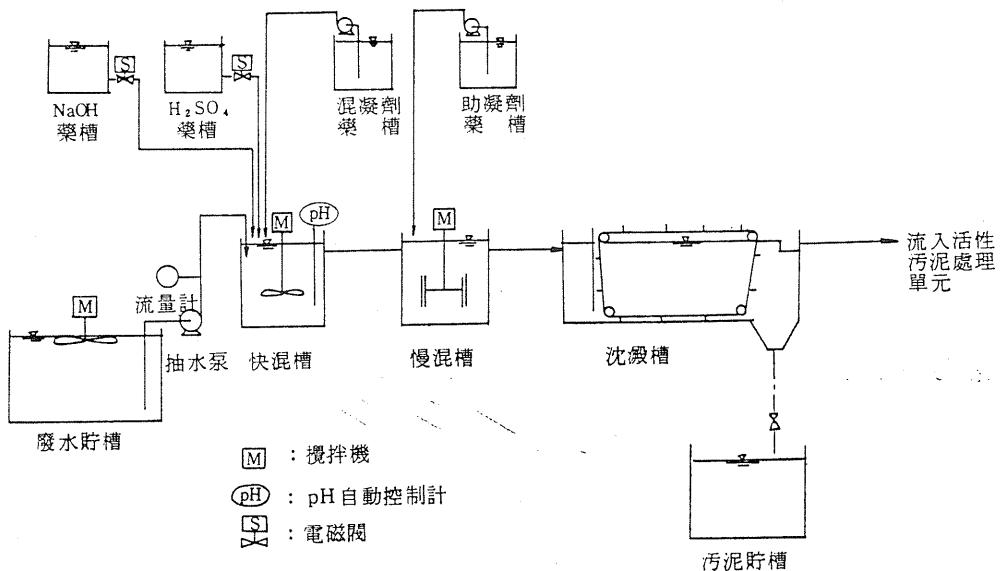


圖 2 化學混凝前處理之處理設備

定量泵的流量使混凝劑及助凝劑依設定的加藥濃度注入快混槽及慢混槽；操作之 pH 值係受 pH 自動控制計控制酸或鹼的電磁閥開閉以調整 pH 值於設定範圍內；以抽水泵將試驗廢水連續抽入模型廠中進行快混、慢混、沉澱各單元處理後而獲得混凝前處理水。

5.次氯酸鈉氧化處理試驗

(1) 實驗設備

採用 Phipps & Bird, Inc 製造的無段變速 Six Paddle Stirrer。

(2) 實驗方法

將 500mℓ 廢水置入六個 1,000mℓ 燒杯中，加入預定量的次氯酸鈉並調整 pH 值於 6.0 ~ 6.5 之間，然後以 100rpm 快速混合攪拌 20 分鐘後取樣分析水質。

6.紫外光及可見光 (UV/VIS) 吸收光譜分析

(1) 實驗設備

採用日本 Hitachi 公司製造的 UV-330 型紫外光—可見光光度計，屬於雙光束型。

(2) 實驗方法

將水樣或原料配製的溶液置入石英管中，並將該溶劑如純水或硫酸溶劑置入參考石英管中後，在 700~200nm 波長範圍內進行掃描分析。

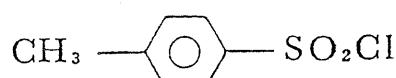
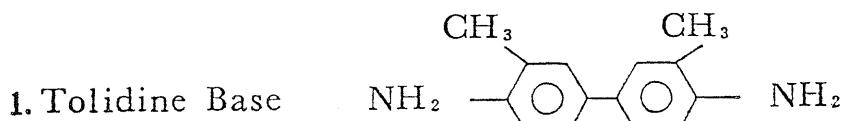
三、實驗結果與討論

1. Acid Red 114 染料製程廢水的特性

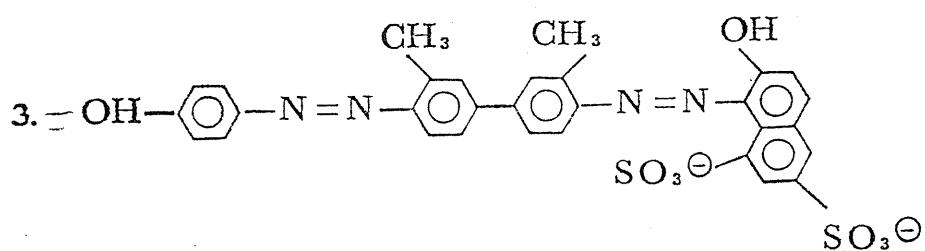
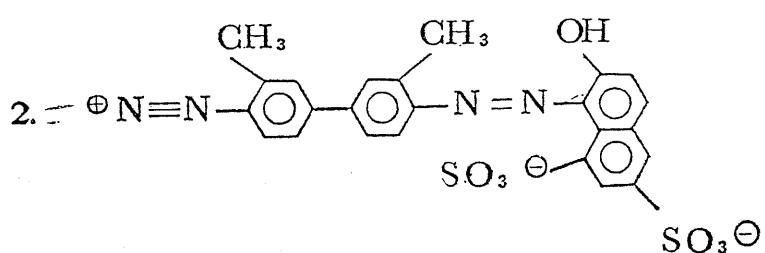
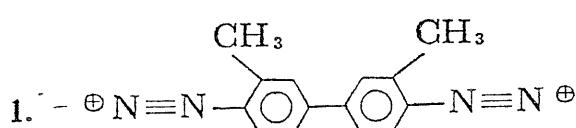
在染料製造過程中，其各階段反應並未能有效地達到百分之百的完全，因此廢水成分均

會含有包括：(1)製造時所使用的原料；(2)製造時於各中間階段反應的中間反應體（一般均為不穩定化物）；(3)染料製造完成後未能完全汲取而殘存於廢水中的成品。茲將其分述如下：

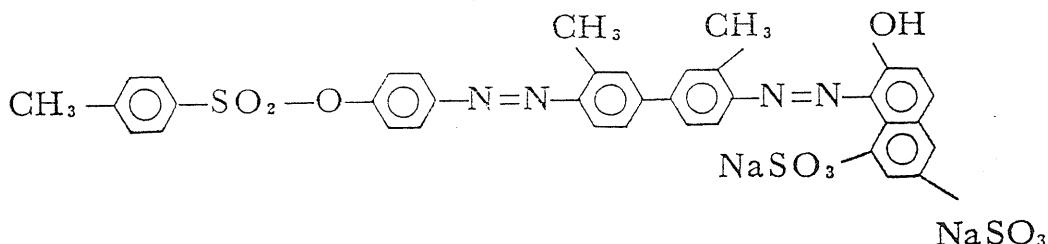
染料製造原料包括下列四種：



染料中間反應體包括下列三種：



染料成品：



Acid Red 114 染料製程廢水水質如表 1 所示，其中試驗廢水為高濃度實際原廢水稀釋後所得者。

表 1 Acid Red 114 染料製程廢水的水質特性

廢水種類 水質項目	高濃度實際原廢水	試驗廢水
COD (mg/l)	28,000~30,000	2,000~2,500
BOD ₅ (mg/l)		400~600
TOC (mg/l)		1,550~1,800
總氮 (mg/l)		5~10
總磷 (mg/l)		0.5~1.5
pH	9.8~10.1	7.0~7.5
Cl ⁻ (mg/l)	85,000~95,000	6,000~8,000

由表 1 可知 Acid Red 114 染料製程廢水含高濃度氯離子，且其 BOD₅ 與 COD 的比值甚低，僅約 0.18~0.25，因此若採用活性污泥法處理時，必須先有效馴養相當量的微生物方有處理功能，而高濃度氯離子亦可能對活性污泥處理程序產生困擾問題。

UV/VIS 吸收光譜分析結果，各染料原料及試驗廢水的最佳吸收波長如表 2 所示。

表 2 Acid Red 114 染料原料及試驗廢水的最佳吸收波長

種類	最佳吸收波長 (nm)
Tolidine Base	210, 280
G acid	292, 335
phenol	269
PTSC	257*, 262*
試驗廢水	222, 262*, 510

*：表示產生重疊波峯

2. 各種物理化學方法處理 Acid Red 114 染料製程廢水的初步探討

本項研究選用化學混凝、次氯酸鈉氧化、臭氧氧化及活性碳吸附等四種物理化學處理方法，期望從這四種方法中尋求可作為活性污泥處理系統的最佳前處理單元，以提高活性污泥系統的處理功能。茲將各種物化前處理法的試驗結果摘要說明如下：

(1) 化學混凝前處理

試驗中使用的混凝劑包括：硫酸亞鐵、氯化鐵、硫酸鋁及多元氯化鋁（PAC）等四種；使用的助凝劑為 Kyoritus Yuki Co. Ltd. 生產的 Himoloc SS-120 強陰離子性高分子聚合電解質。

化學混凝前處理的試驗結果如表 3，得知硫酸亞鐵對 COD 及色度的去除率均較優於其他三種混凝劑，可能係因 Acid Red 114 染料製程廢水較易為還原性硫酸亞鐵所脫色之故。

表 3 Acid Red 114 染料製程廢水以化學混凝前處理的試驗結果

混凝劑種類	操作 pH 值	加藥量 (mg/l)	試驗廢水 COD 濃度 (mg/l)	處理水 COD 濃度 (mg/l)	COD 去除率(%)	色度 去除率(%)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	8.5~9.0	100~2,000	2,271	2,256~1,787	0.7~21.3	52~90
FeCl ₃ ·6H ₂ O	8.5~9.0	100~2,000	2,353	2,274~1,865	1.9~19.5	3.2~51
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	7.0~7.5	100~2,000	2,271	2,210~1,880	2.7~17.2	0.5~21
PAC	7.0~7.5	100~2,000	2,353	2,307~1,973	2.0~16.1	0.3~18.5

(2) 次氯酸鈉氧化前處理

次氯酸鈉氧化前處理的試驗結果如表 4，顯示其 COD 去除效率不甚佳，惟色度去除率尚可。

表 4 Acid Red 114 染料製程廢水以次氯酸鈉氧化前處理的試驗結果

加藥量 (mg/l)	原廢水 COD 濃度 (mg/l)	處理水 COD 濃度 (mg/l)	COD 去除率(%)	色度 去除率(%)
500~6,000	2,083	2,063~1,860	1.0~10.7	30~76

(3) 臭氧氧化前處理

臭氧氧化前處理的試驗結果如表 5，得知臭氧氧化處理的色度去除效率極佳，因其可將廢水中發色團結構予以斷鍵，惟 COD 去除效率甚差。根據上述結果似可推斷臭氧僅能將複雜環狀有機物的鍵結打斷，但卻形成小分子有機物⁽¹⁰⁾，亦即無法使有機物完全氧化成 CO₂ 及 H₂O。此外，臭氧輸入率小者其色度及 COD 去除率均較臭氧輸入率大者為佳，此可能係因(1)輸入率小者欲達到與輸入率大者相同的最初加藥量，其反應時間必然增長；(2)輸入率小者其產生的氣泡亦小，亦即與廢水接觸面增大^{(12) (13)}。

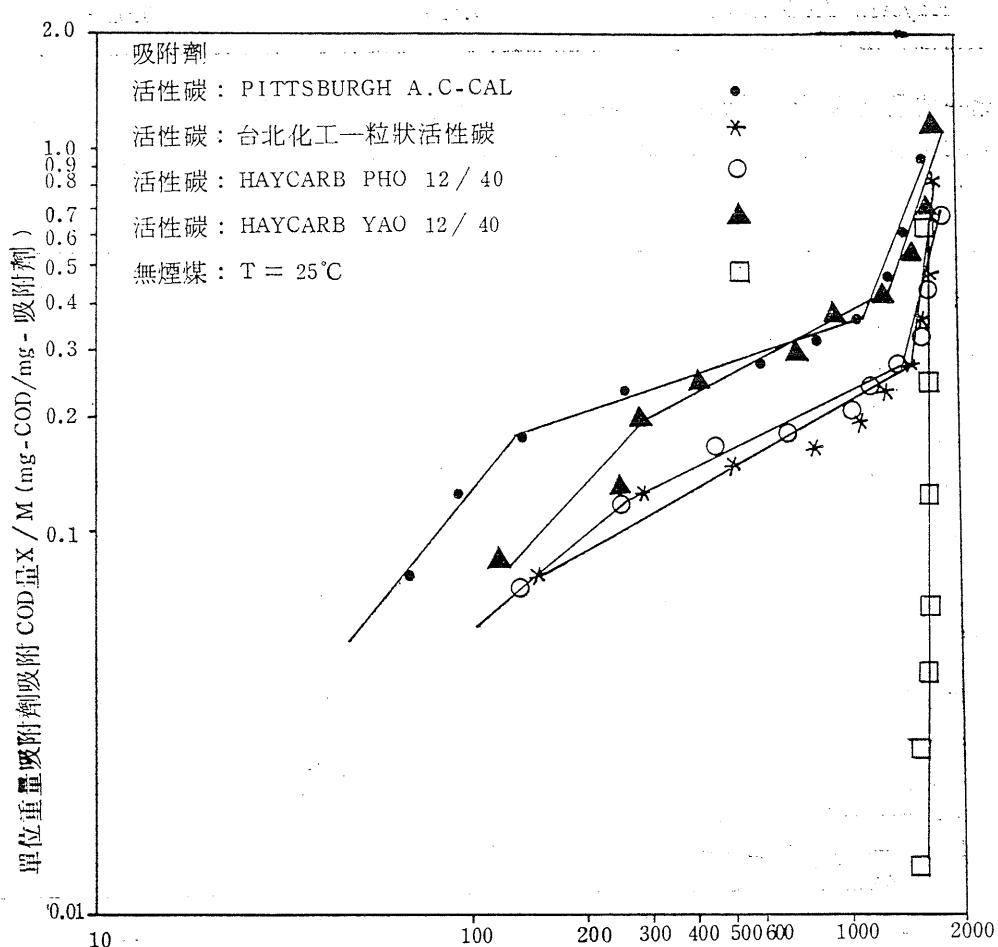
表 5 Acid Red 114 染料製程廢水以臭氧化前處理的試驗結果

臭氧輸入率 (mg/min)	最初加藥量 (mg/l)	原廢水 COD濃度 (mg/l)	處理水 COD濃度 (mg/l)	COD 去除率(%)	色 度 去除率(%)
25.49	54.6~1,180	2,251	2,170~1,308	3.5~41.9	50~98
53.4	57.2~1,236	3,120	3,023~2,341	3.0~30	10~77

(4)活性碳吸附前處理

活性碳靜態恒溫吸附試驗結果如圖 3 所示。其 Freundlich 等溫吸附線可表示如下：

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

圖 3 Acid Red 114 染料製程廢水之活性碳靜態恒溫吸附試驗的
Freundlich 等溫吸附線

式中 $1/n$ 值為吸附線斜率， K 值為吸附線 y 軸上截距。若 $1/n$ 值愈小， K 值愈大者表示活性碳吸附能力愈佳。當 COD 平衡濃度介於 $300 \sim 1,000 \text{ mg/l}$ 之間時，四種廠牌活性碳的 Freundlich 等溫吸附線的 $1/n$ 值及 K 值分別列於表 6。

表 6 Acid Red 114 染料製程廢水以活性碳吸附試驗之 Freundlich 等溫吸附線的 $1/n$ 及 K 值

活性碳廠牌	$1/n$ 值	K 值
Pittsburgh AC-CAL	0.331	0.371
臺北化工	0.564	4.64×10^{-3}
Haycarb PHO 12/40	0.498	7.6×10^{-3}
Haycarb YAO 12/40	0.519	0.0106

此一結果顯示 Pittsburgh AC-CAL 粒狀活性碳最佳，因此選擇其作進一步連續管柱試驗，求得穿透曲線 (breakthrough curve) 如圖 4 所示，得知單位活性碳量可處理的廢水量相當有限，較不具經濟效益。

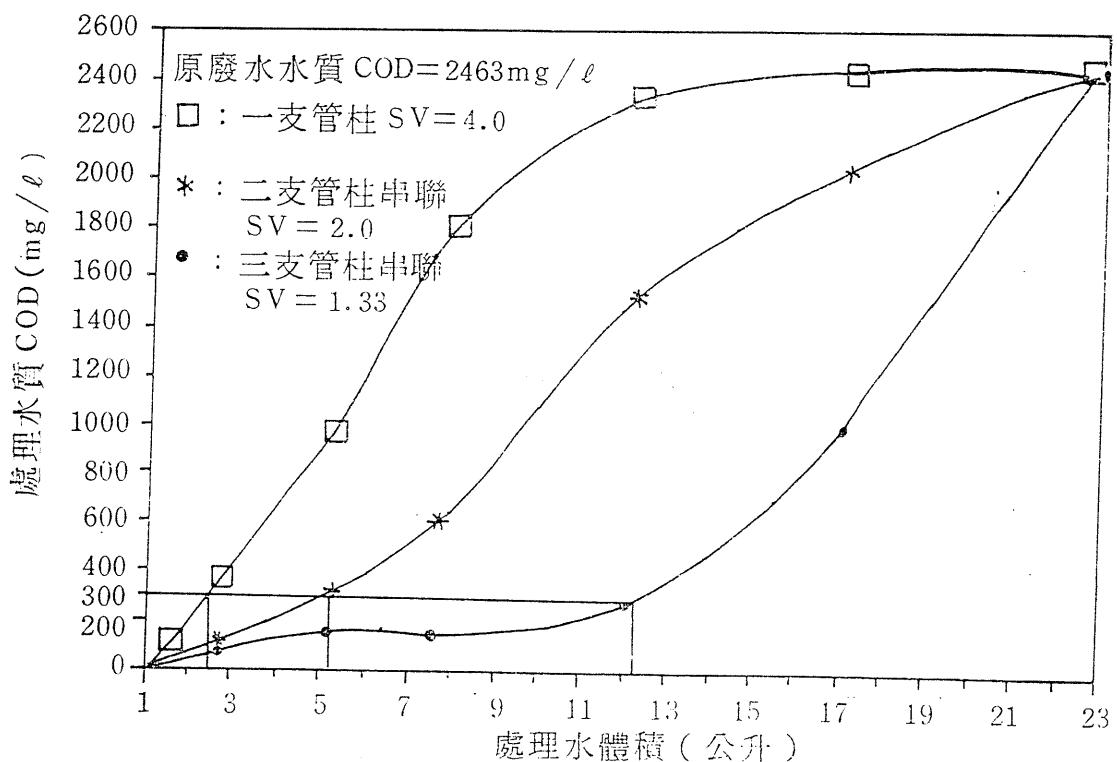


圖 4 Acid Red 114 染料製程廢水之活性碳管柱吸附試驗的穿透曲線

綜合上述四種物化方法對 Acid Red 114 染料製程廢水處理的初步探討結果，發現四種處理程序的脫色效果均甚佳，惟活性碳吸附及臭氧氧化處理的費用均甚高；次氯酸鈉氧化處理除可能會產生一些對活性污泥具有毒性的中間產物外，尚可能產生餘氯問題，因此乃選擇一般在經濟上及技術上最可行的化學混凝法作為活性污泥系統的前處理單元。

3.活性污泥系統處理 Acid Red 114 染料製程廢水

(1)單獨活性污泥法處理

(1)-1操作參數對活性污泥處理系統之影響

單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水的試驗結果整理如表 7。得知在最佳的操作條件下： $F/M=0.32\text{kg-COD/kg-MLVSS-day}$, $\text{MLVSS}=4,693\text{mg/l}$, $HRT=33.9\text{Hrs}$ ，可將廢水中 COD 濃度自 $2,122\text{mg/l}$ 降至 454mg/l （亦即 COD 去除率 78.6% ），攝氧率為 $50.7\text{mg/l-O}_2/\text{Hr}$ ，比氧利用率為 $10.8\text{mg-O}_2/\text{g-MLVSS-Hr}$ ，色度去除率為 51% 。由圖 5 及圖 6 得知，當 Acid Red 114 染料製程廢水的有機負荷愈低時，其 COD 去除率及色度去除率愈佳。一般而言，活性污泥法對廢水色度的去除效果並不佳，譬如 Shriver, et al.⁽⁶⁾ 指出多數染料廢水生物處理的色度去除率均小於 50% ，但在本試驗中，當 $F/M=0.32\text{kg-COD/kg-MLVSS-day}$ 時，色度的去除率確稍高，約 51% 。主要係因本試驗控制在較長的水力停留時間及較高的污泥濃度下，故對色度的吸附去除效果較佳。而在同一有機負荷下，當污泥濃度適度的提高時，水力停留時間亦將相對的降低，如圖 7 所示，在同一 COD 去除率下，污泥濃度高者的容積負荷大於污泥濃度低者，因此在實際處理廠設計時，採用高污泥濃度設計者，將可節省許多的土地需求。圖 8 顯示在不同的有機負荷下，其污泥體積指標 (SVI) 分佈在 $45 \sim 135$ 之間，亦即污泥沉降性甚佳。

(1)-2活性污泥處理程序之生物動力常數

由圖 9 得知，活性污泥的增殖係數 (Y_T) 及衰減係數 (K_d) 分別為 $0.13\text{mg-MLVSS/mg-COD removal}$ 及 -0.02 day^{-1} ；另由圖 10 得知，活性污泥的污泥增殖供氧量係數 (a') 及內呼吸速率常數 (b') 分別為 $0.294\text{g-O}_2/\text{g-COD removal}$ 及 $0.2\text{g-O}_2/\text{g-MLVSS-day}$ ，可知上述生物動力常數 Y_T 值及 a' 值均稍偏低，此亦顯示 Acid Red 114 染料製程廢水較難以生物方法處理之。

(1)-3活性污泥處理前後有機物之 UV/VIS 光譜分析

圖 11 係表示 UV/VIS 光譜分析比較活性污泥處理前後有機物的改變情形。發現在下列操作條件下： $F/M=0.33\text{kg-COD/kg-MLVSS-day}$, $HRT=74.3\text{Hrs}$, $\text{MLVSS}=2,240\text{mg/l}$ ，在可見光範圍內， λ_{510} 的波峯有明顯下降趨勢，顯示活性污泥對造成 λ_{510} 波峯的物質有去除功能，此物質亦即使廢水發出顏色產生色度的物質，同時在上述的操作條件下，其色度去除率可達 60% 。另外，在紫外光範圍內，活性污泥處理可使 λ_{262} 的波峯去除，同時，亦使 λ_{222} 的波峯消失，但卻於 λ_{235} 處形成另一較低的波峯。從上述結果可知試驗廢水中的有機物，在經活性污泥處理後其吸收波峯均已有明顯降低或改變的效果，此亦顯示活性污泥確能有效去除或改變廢水中的有機物。換言之，當吸收光譜的吸收度大幅減低時，COD 值即可降低，本項操作下 COD 濃度可自 $2,240\text{mg/l}$ 降至 494mg/l ，而形成 λ_{235} 處的波峯可能係

表 7 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水之試驗結果

F/M (g-COD/ g-MLVSS-day)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	水力停留時間 (Hr)	進流水質 COD (mg/l)	處理水質 COD (mg/l)	COD 去除率 (%)	色度 去除率 (%)	攝 氮 率 (mg/l-O ₂ /Hr)	比 氮 利 用 率 (mg-O ₂ /g-MLVSS-Hr)	SVI	污泥齡 (day)
2.05	4868	2283	12.6	2458	1678	31.7	9	38.6	16.9	82	15.4
1.99	9593	4691	6.05	2354	1586	32.6	10	75.1	16	73	14.9
1.67	6146	2858	11.8	2344	1453	38	6	46	16.1	71	16.6
1.6	9384	4786	6.96	2221	1341	39.6	8	74.2	15.5	89	17
1.39	9925	4987	7.98	2307	1361	41	13	75.3	15.1	105	18.1
1.35	4492	2378	16.9	2262	1335	41	13	36.1	15.2	85	19
1.22	4872	2095	22	2344	1324	43.5	15	31.2	14.9	121	18.1
1.18	9400	4888	9.56	2298	1266	44.9	13	71.4	14.6	48	21.7
1.09	10780	4851	10.5	2319	1224	47.2	18	74.7	15.4	90	17.9
1.07	4827	2062	26.5	2437	1313	46.1	16	28.7	13.9	135	22.9
0.86	4604	2072	30.5	2262	1063	53	20	29	14	45	21.7
0.8	9349	4581	15.1	2301	1056	54.1	23	61.8	13.5	81	28.9
0.65	9829	4767	18.1	2341	936	60	23	64.8	13.6	52	33.9
0.62	6535	2100	44.3	2434	998	59	25	26.9	12.8	99	41.1
0.51	9749	4865	20.9	2158	772	64.2	43	63.7	13.1	88	74.3
0.49	4460	2132	52.6	2289	801	65	42	27.3	12.8	48	57.8
0.44	9130	4611	23.9	2007	612	69.5	47	55.8	12.1	131	48.8
0.44	4340	2055	60	2262	728	67.8	48	24.7	12	98	55.7
0.33	5307	2240	74.3	2274	494	78.3	60	26.7	11.9	63	78
0.32	9676	4693	33.9	2122	454	78.6	51	50.7	10.8	85	97.5
0.22	9349	4768	53	2315	484	79.1	62	46.2	9.7	70	104
0.21	5236	2435	100.9	2150	462	78.5	60	25.3	10.4	53	141.8

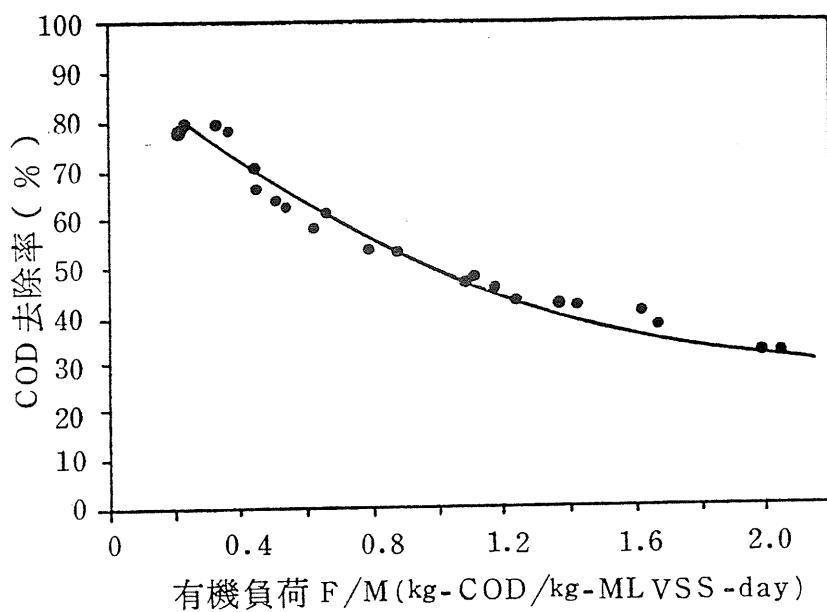


圖 5 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，COD 去除率與有機負荷之關係

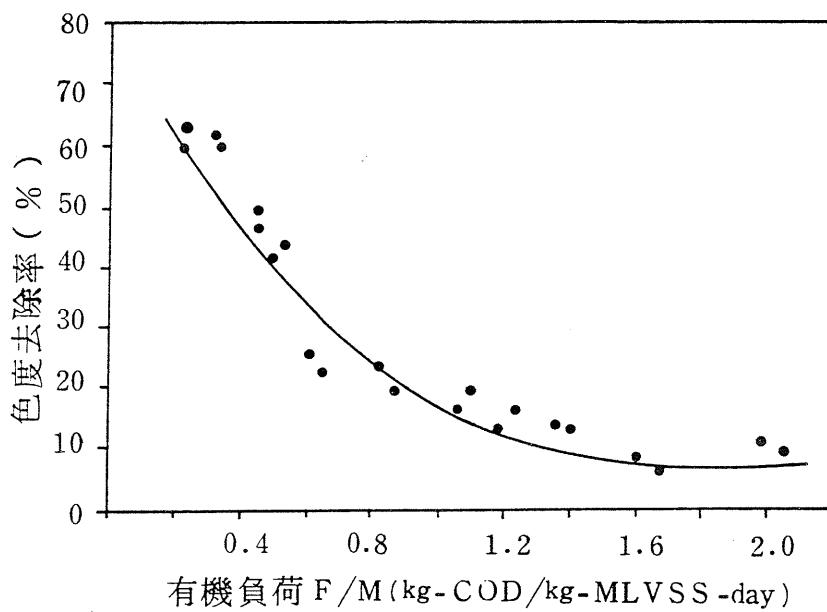


圖 6 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，色度去除率與有機負荷之關係

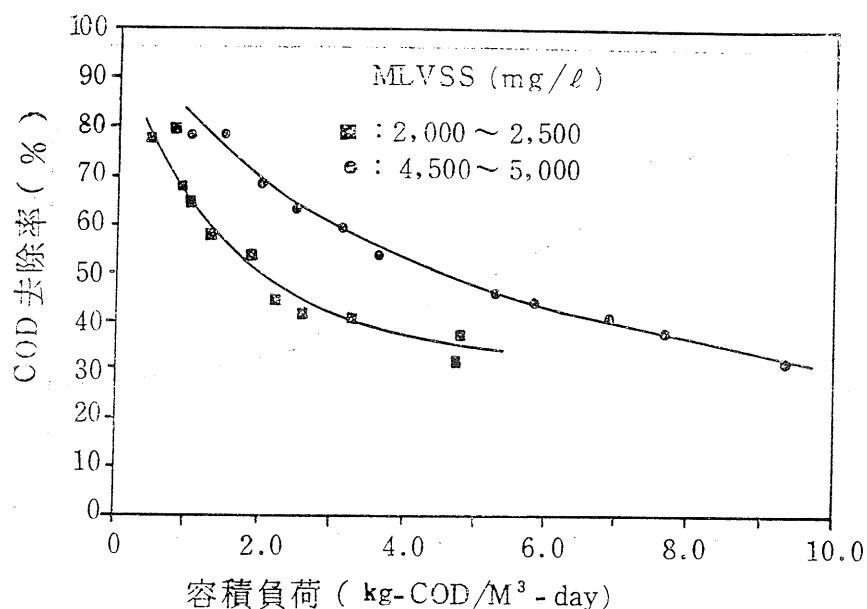


圖 7 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，COD 去除率與容積負荷之關係

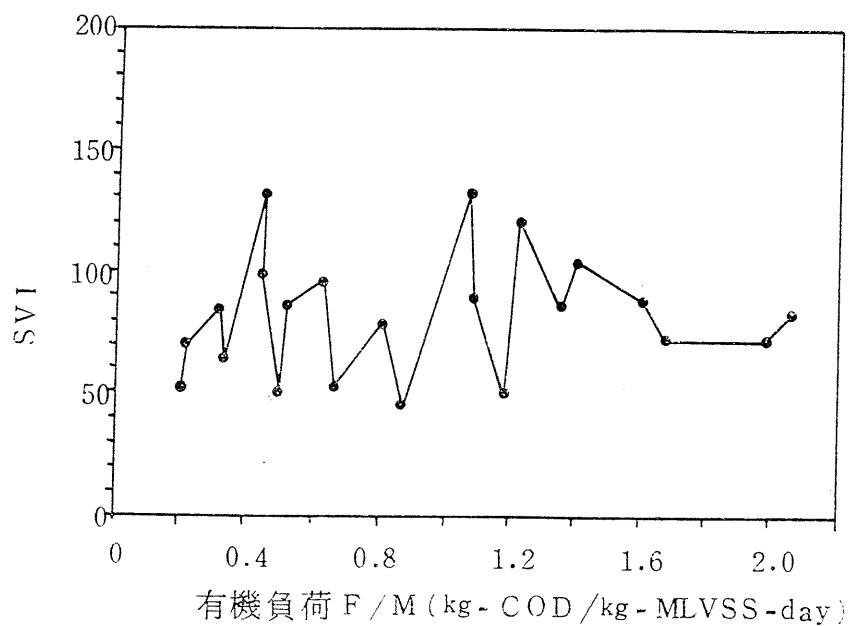


圖 8 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，SVI 與有機負荷之關係

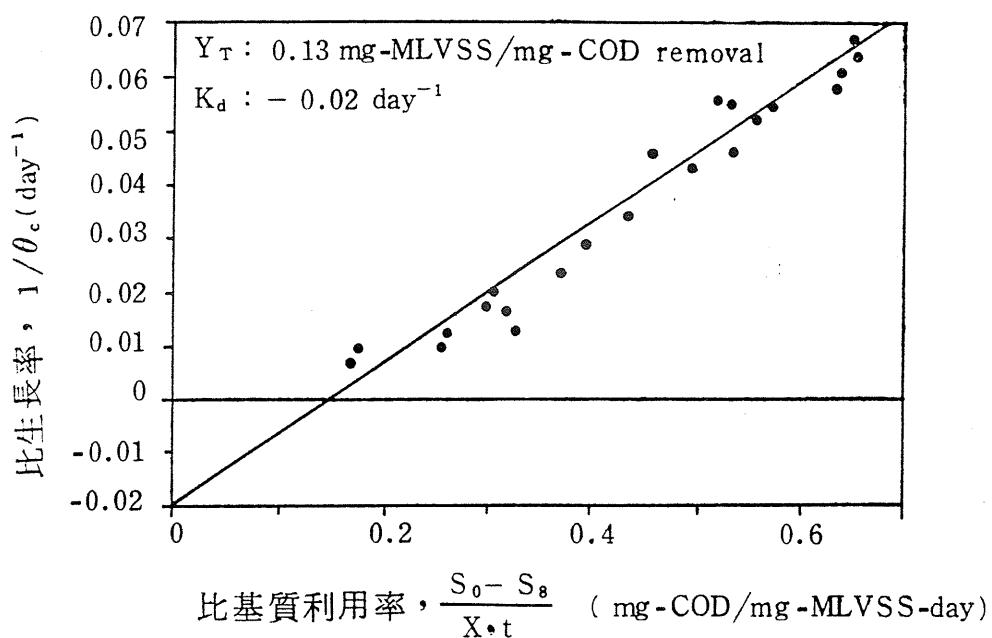


圖9 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，比生長率與比基質利用率之關係

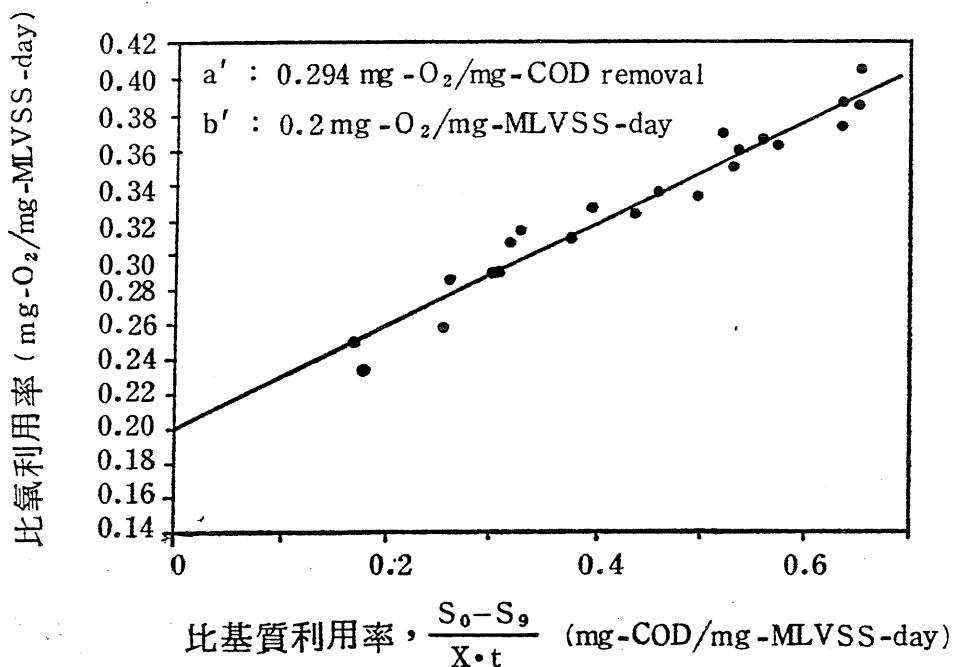


圖10 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，比氣利用率與比基質利用率之關係

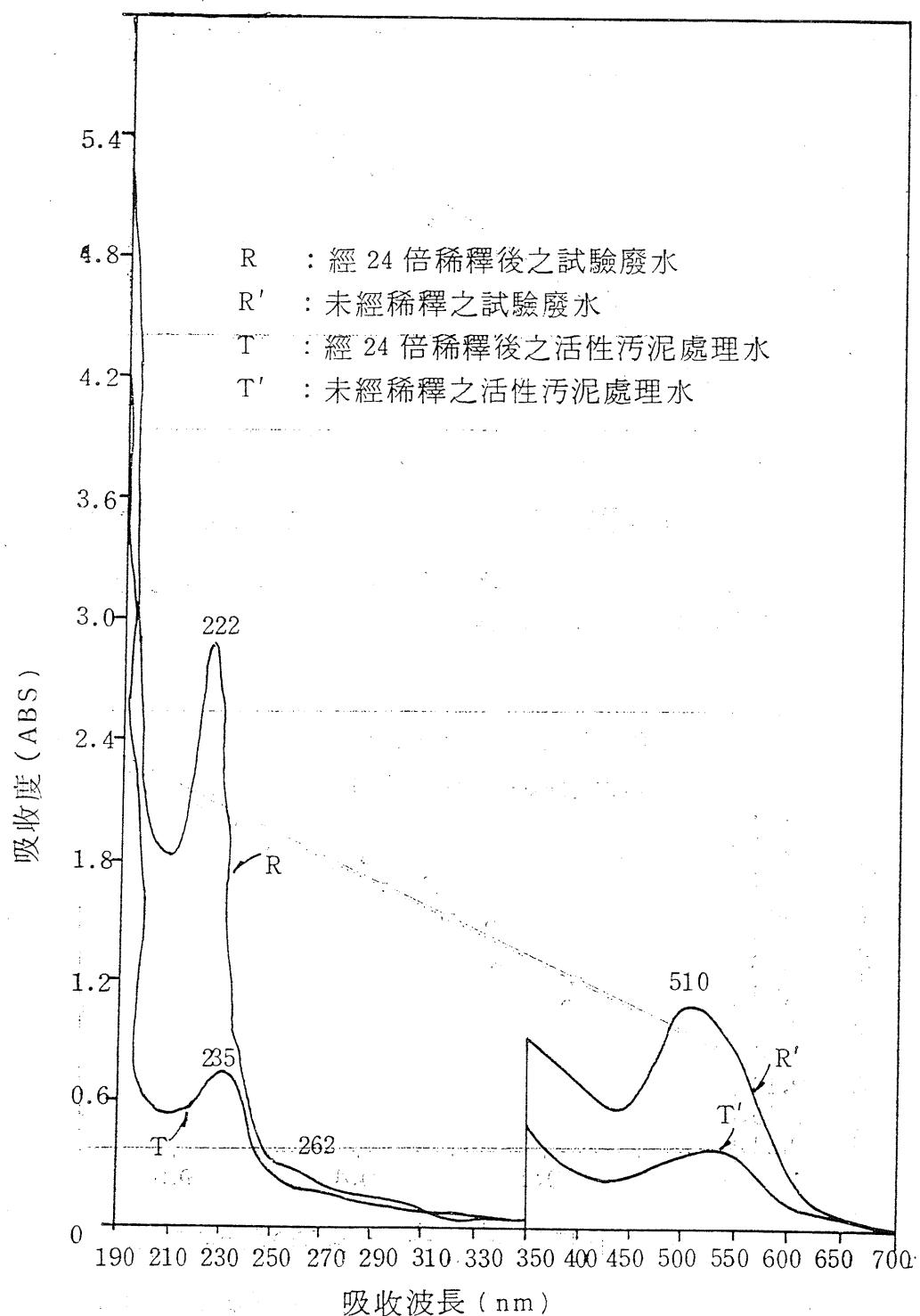


圖11 單獨活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水前後之有機物吸收光譜圖

因活性污泥未能將試驗廢水中的複雜有機物完全分解成 CO_2 及 H_2O ，亦即僅能將其分解成較簡單的有機物所致。

(2) 混凝前處理配合活性污泥法處理

上節所論述係直接以活性污泥系統處理 Acid Red 114 染料製程廢水，其 COD 去除率約 75~80%，經初步判斷此一廢水中可能仍含有對活性污泥產生抑制作用的物質，因此若能藉其他物理化學方法有效去除之，則將大為提高生物處理系統的功能。根據前述染料廢水各種物理化學處理方法的初步探討結果，可知化學混凝不失為較理想的前處理方式，因此本項試驗乃選擇化學混凝作為活性污泥系統的前處理單元，期能提高 Acid Red 114 染料製程廢水中有機物的生物分解性。混凝前處理係採連續流模型廠操作的方式，其操作條件包括：使用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混凝劑，加藥量為 800mg/l ；使用 Himoloc SS-120 強陰離子性高分子助凝劑，加藥量為 1mg/l ；控制 pH 值在 8.5~9.0 之間。而化學混凝前處理單元的進流廢水 COD 濃度為 $2,300\sim 2,600\text{mg/l}$ ，經混凝前處理後，其 COD 及色度去除率分別為 8~10% 及 83~86%，所得之處理水再以硫酸溶液將 pH 值調整在 7.0~7.5 之間，並加入適量的氮、磷營養鹽及消泡劑後，即可作為活性污泥處理單元的進流廢水。

(2)-1 操作參數對活性污泥處理系統之影響

混凝前處理配合活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水的試驗結果整理如表 8。得知在下述之最佳操作條件下： $F/M = 0.447\text{kg-COD/kg-MLVSS-day}$, MLVSS 4,840 mg/l , HRT=25.6Hrs，可將廢水中 COD 濃度自 $2,306\text{mg/l}$ 降至 262mg/l （亦即 COD 去除率為 88.6%），攝氧率為 $75.5\text{mg/l-O}_2/\text{Hr}$ ，比氧利用率為 $15.6\text{mg-O}_2/\text{g-MLVSS-Hr}$ ，色度去除率為 28.5%。由圖12及圖13得知，當有機負荷愈低時，其 COD 及色度去除率愈高。此外，由圖12得知，COD 去除率較廢水直接以活性污泥法處理者為佳，譬如，當 F/M 小於 0.7 時，其 COD 去除率約可提高 10%，因此可知化學混凝前處理有助於提高活性污泥系統的處理功能。惟圖13顯示色度的去除率反而較廢水直接以活性污泥處理者為低，主要係因大部份的色度均已被化學混凝前處理所去除，而整個處理系統的色度去除率較直接以活性污泥處理者提高 20~70%。在同一有機負荷下，當污泥濃度適度的提高時，水力停留時間亦相對的減少，如圖14所示，在同一 COD 去除率下，污泥濃度高者的容積負荷大於污泥濃度低者，經混凝前處理之處理水進行活性污泥處理時，圖15顯示在不同的有機負荷下，其 SVI 值分佈在 15~54 之間，遠比廢水直接以活性污泥處理之 SVI 值為低，主要係因混凝處理尚有殘餘混凝劑存在而有助於膠凝之故（殘餘總鐵量約 10ppm）。

(2)-2 活性污泥處理程序之生物動力常數

由圖16得知，活性污泥的增殖係數 (Y_T) 及衰減係數 (K_d) 分別為 $0.34\text{mg-MLVSS/mg-COD removal}$ 及 -0.43 day^{-1} ，另由圖17得知，活性污泥的污泥增殖供氧量係數 (a') 及內呼吸速率常數 (b') 分別為 $0.996\text{g-O}_2/\text{g-COD removal}$ 及 $0.023\text{g-O}_2/\text{g-MLVSS-day}$ 。由上述數據發現 a' 值較廢水直接以活性污泥法處理者為大，而 b' 值為小，此可能係由下列因素所造成：(1)廢水經亞鐵鹽混凝處理後，因亞鐵鹽為還原劑具有脫色效果⁽¹⁴⁾，可破壞廢水的發色團結構，使水質發生變化而異於原廢水。(2)混凝後的水中仍殘存亞鐵離子⁽⁹⁾，因其為耗氧物質，致使 a' 值增高。(3)活性污泥的活性已大為提高。

(2)-3 活性污泥處理前後有機物之 UV/VIS 光譜分析

圖18係表示 UV/VIS 光譜分析比較活性污泥處理前後有機物的改變情形。發現在下列

表 8 混凝前處理配合活性汙泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水之試驗結果

F/M (g-COD/ g-MLVSS-day)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	水力停 留時間 (Hr)	進流水質 COD (mg/l)	處理水質 COD (mg/l)	COD 去除率 (%)	色度 去除率 (%)	攝 氧 率 (mg/l-O ₂ /Hr)	比 氧 利 用 率 (mg-O ₂ /g-MLVSS-Hr)	SVI	汙泥齡 (day)
0.244	12375	4938	41.7	2092	211	89.9	32.1	48.4	9.8	53	27.9
0.26	6915	2835	71	21.81	259	88.1	30.9	30.9	10.9	25	26
0.35	6036	2535	61.2	2261	336	85.1	31.8	34	13.4	30	13.9
0.37	12645	4283	34.9	2306	227	90.2	34.8	54.8	12.8	54	14.2
0.447	9620	4840	25.6	2306	262	88.6	28.5	75.5	15.6	31	11.3
0.462	6720	2621	44.8	2261	359	84.1	25.1	44	16.8	52	11.1
0.591	10354	4763	19.8	2321	652	71.9	18.6	86.7	18.2	39	13
0.623	6925	2952	30	2291	707	69.2	23.5	51.7	17.5	21	10.3
0.727	11816	4549	14.6	2011	808	59.8	15.8	89.6	19.1	15	12.4
0.739	6616	2878	24.7	2189	873	60.1	17.5	59.9	20.8	45	9.5
0.895	5789	2669	22	2189	1193	45.5	11.1	60	22.5	33	10.7
0.929	10937	4681	11.1	2011	1049	47.8	12.5	101	21.6	26	9.75
1.317	6652	2561	16.8	2361	1343	43.1	6.8	55.8	21.8	39	7.1
1.486	12248	4838	7.6	2276	1377	39.5	3.2	117.6	24.3	52	8.0
1.758	6181	2695	11.2	2211	1495	32.4	4.9	67.1	24.9	43	5.6
1.861	12972	4735	6.5	2387	1651	30.8	5.8	123.6	26.1	37	5.4

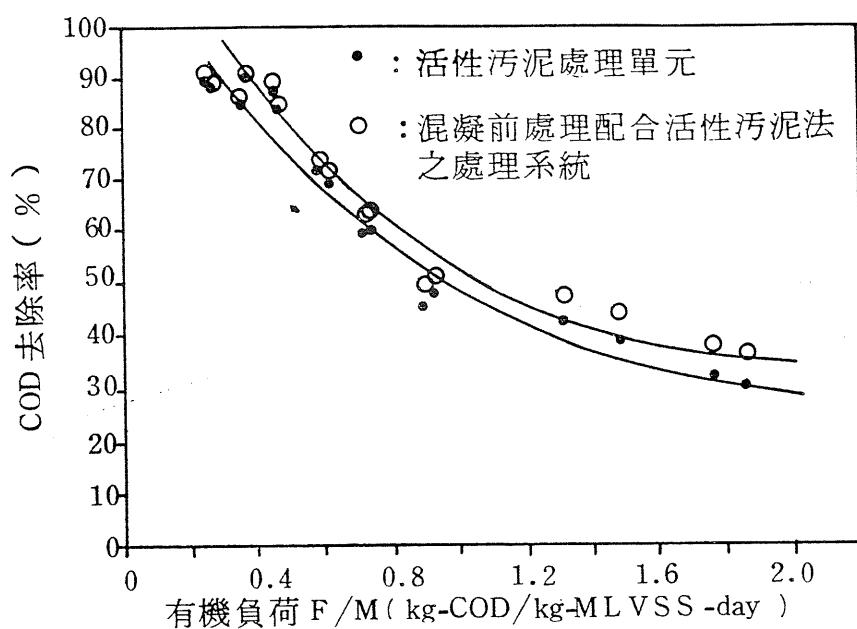


圖12 混凝前處理配合活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時 COD 去除率與有機負荷之關係

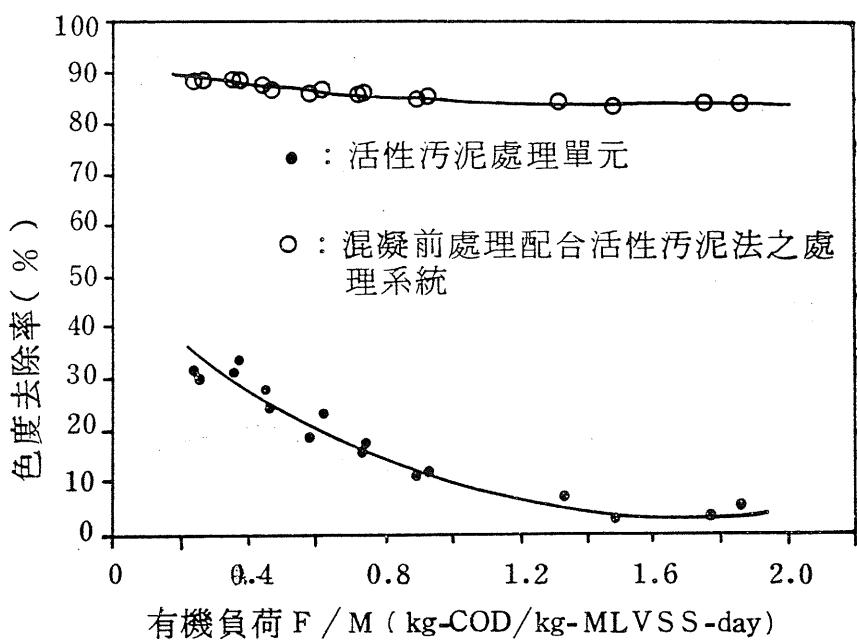


圖13 混凝前處理配合活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，色度去除率與有機負荷之關係

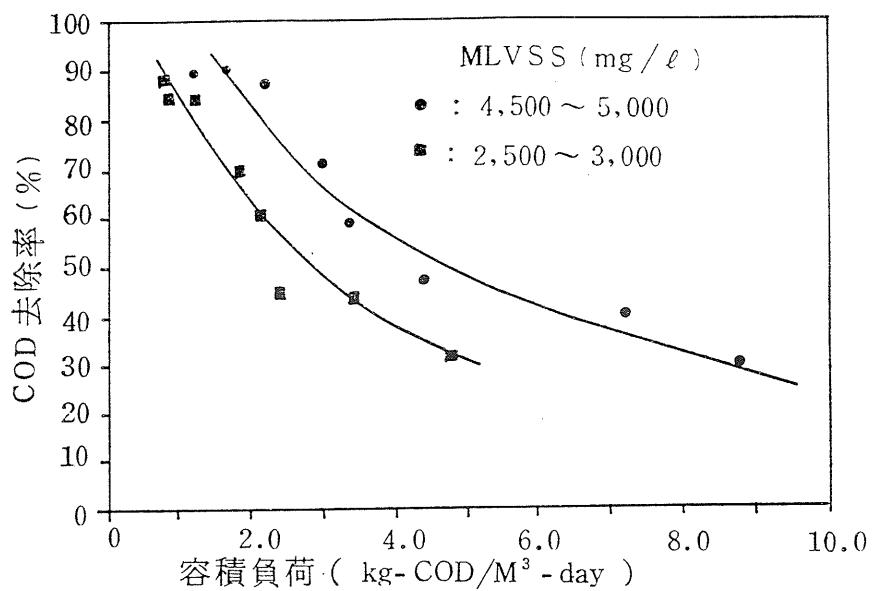


圖14 混凝前處理配合活性汚泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，COD去除率與容積負荷之關係

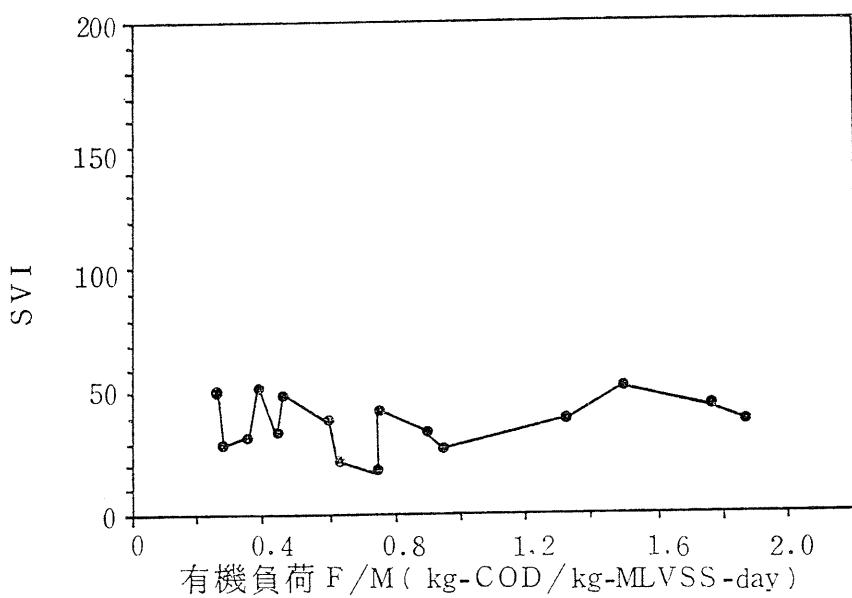


圖15 混凝前處理配合活性汚泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，SVI 與有機負荷之關係

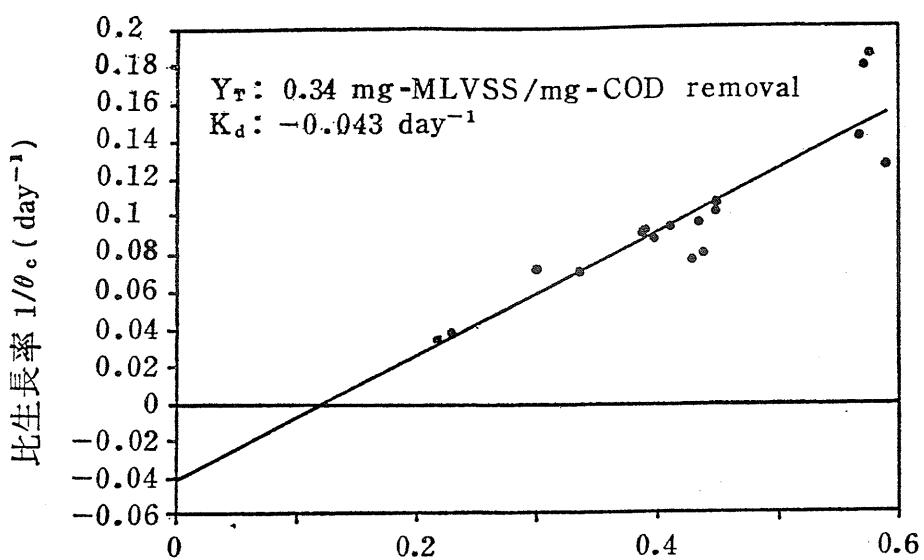


圖16 混凝前處理配合活性汙泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，比生長率與比基質利用率之關係

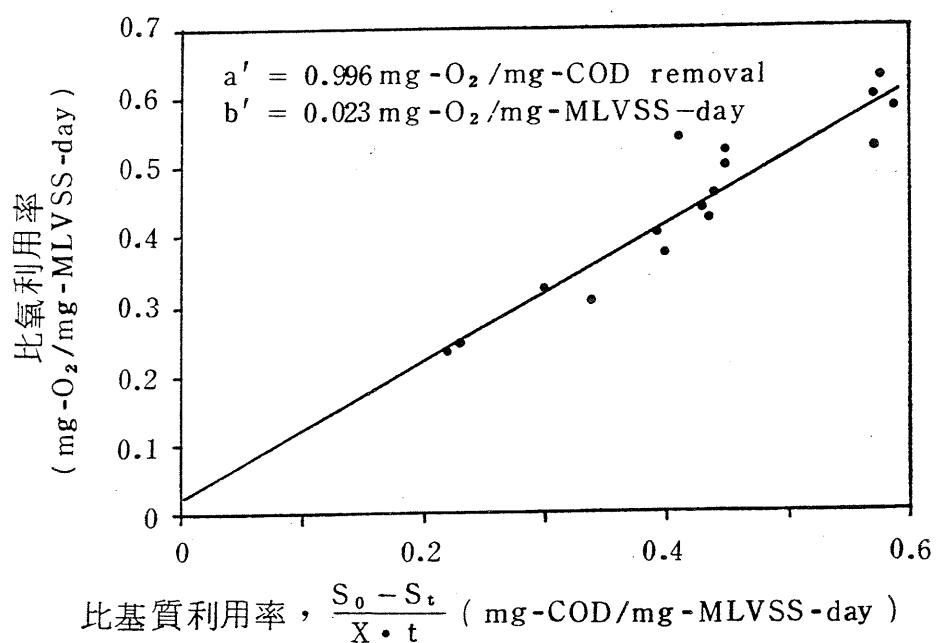


圖17 混凝前處理配合活性汙泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水時，比氧利用率與比基質利用率之關係

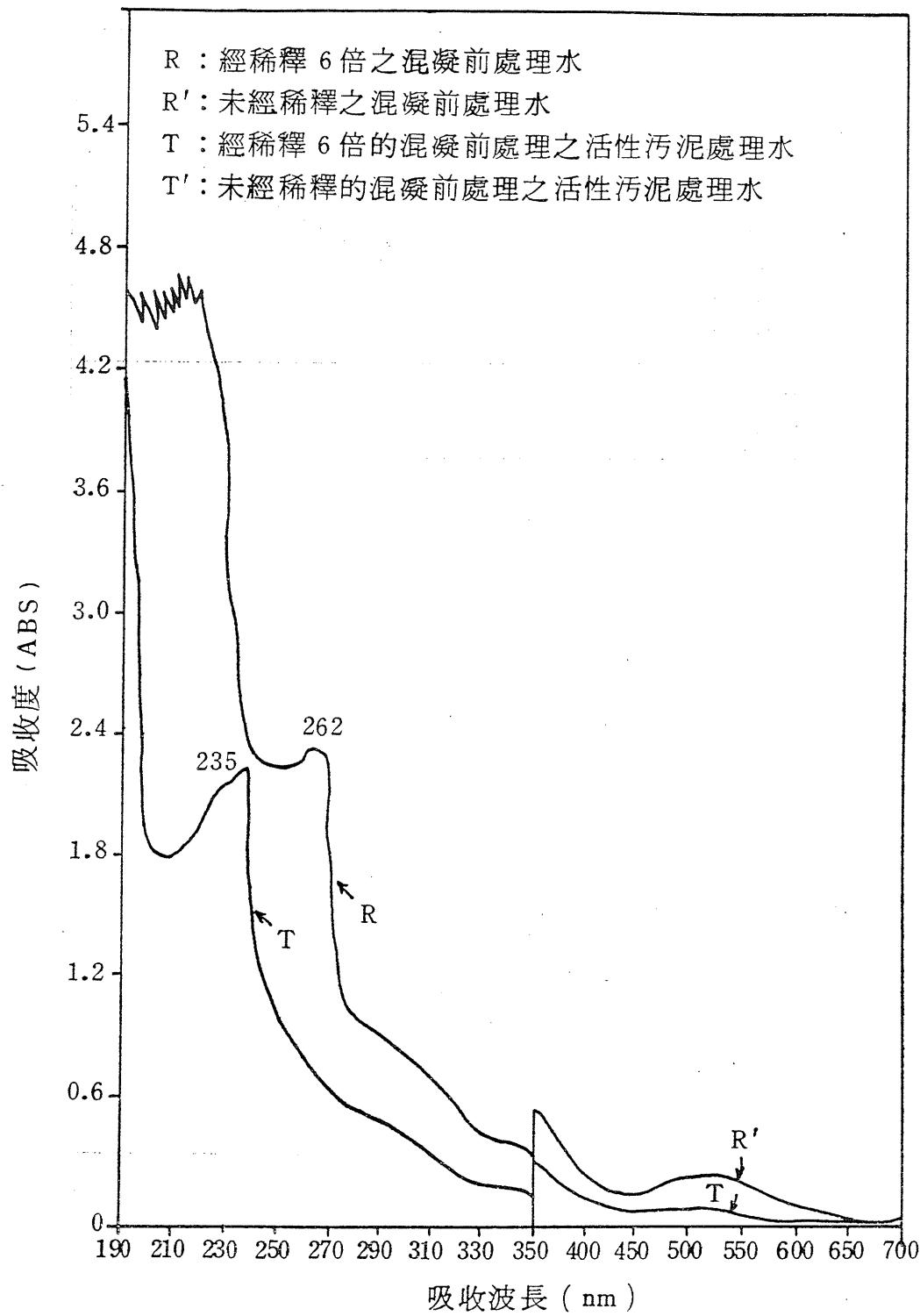


圖18 混凝前處理配合活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水
前後之有機物吸收光譜圖

之操作條件下： $F/M = 0.37 \text{ kg-COD/kg-MLVSS-day}$, $\text{MLVSS} = 4,283 \text{ mg/l}$, $HRT = 34.9 \text{ Hrs}$, 經化學混凝後的處理水於 λ_{262} 仍有吸收波峯，亦即 PTSC 仍存在，且小於 λ_{235} 的吸收曲線已超過吸收範圍，而經活性污泥處理後， λ_{262} 的波峯已不復見，證明 PTSC 易為生物所分解，而 λ_{235} 波峯的出現，顯示 PTSC 或吸收波長小於 λ_{230} 的有機物可能被生物轉化成另一形態，且於 λ_{235} 處出現吸收波峯，此一結果與直接以活性污泥法處理 Acid Red 114 染料製程廢水的結果相同。

本研究所論述之活性污泥系統處理 Acid Red 114 染料製程廢水的氯離子濃度離均高達 $6,000 \sim 8,000 \text{ mg/l}$ ，仍有 $70 \sim 90\%$ 的 COD 去除率，此亦顯示經足夠時間馴養後的活性污泥，在此高氯離子濃度下仍具有甚高的活性。此外，本研究的試驗結果亦說明了化學混凝前處理配合活性污泥法將是處理 Acid Red 114 染料製程廢水的較佳組合處理系統。

四、結論

1. 經各種物化前處理之試驗結果顯示：以化學混凝法的效果最好，可有效的去除色度，其較佳的操作條件如下：

(1) 混凝劑： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，加藥量： 800 mg/l 。

(2) 助凝劑：Kyoritsu Yuki Co. Ltd，生產之 Himoloc SS-120 強陰離子性高分子聚合電解質，加藥量： 1 mg/l 。

(3) pH 值範圍： $8.5 \sim 9.0$

2. 活性污泥處理系統之最佳操作條件及生物動力常數詳列如表 9。

表 9 活性污泥處理系統處理 Acid Red 114 染料製程廢水之最佳操作條件及生物動力常數

處理方法	最佳操作條件				生物動力常數			
	F/M (kg-COD/ kg-MLVSS- day)	MLVSS (mg/l)	HRT (Hrs)	污泥齡 (days)	Y_T (mg- MLVSS/ mg-COD- removal)	Kd (day ⁻¹)	a' (mg-O ₂ / mg-COD- removal)	b' (mg-O ₂ / mg- MLVSS- day)
單獨活性污泥法	0.32	4,693	33.9	97.5	0.13	-0.02	0.294	0.2
混凝前處理配合活性污泥法	0.447	4,840	25.6	11.3	0.34	-0.043	0.996	0.023

在上述之最佳操作條件下，單獨活性污泥法及混凝前處理配合活性污泥法的 COD 去除率分別為 78.6% 及 88.6% 。又從 UV/VIS 光譜分析結果得知上述兩種活性污泥處理系統均可使 λ_{510} , λ_{262} 及 λ_{235} 之波峯減低或消失。

3. Acid Red 114 染料製程廢水最理想的處理系統應為：

原廢水 → 調整池 → 混凝前處理 → 活性污泥曝氣槽 → 終沈池 → 放流
 ↑
 運流污泥

4. Acid Red 114 染料製程廢水試驗中的氯離子濃度雖高達 6,000~8,000mg/l，混凝前處理配合活性污泥法之 COD 去除率仍可達到80~90%。換言之，6,000~8,000mg/l 之氯離子濃度尚不致對活性污泥處理系統產生抑制作用。

誌謝

本研究承蒙國科會提供計畫經費 (NSC75-0410-E006-29)，始得以順利完成，謹此致由衷之謝忱！

參考文獻

1. Stahr, R. W., Boepelle, C. P. and Knocke, W. R., "Color Removal and Solids Handling Characteristics," *Proceeding of the 35th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1980.
2. Beszedits, S. "Ozonation to Decolor Textile Effluents," *American Dyestuff Reporter*, August, 1980.
3. Perkins, W. S., Judkins, J. F. Jr. and Petty, W. D., "Renovation of Dyebath Water by Chlorination or Ozonation," *Textile Chemist and Colorist*, October, 1980.
4. Green, J. M. and Sokol, C., "Using Ozone to Decolorize Dyeing Plant Wastewater," *American Dyestuff Reporter*, April, 1985.
5. Snider, E. H. and Porter, J. J., "Ozone Treatment of Dye Waste," *J. W. P. C. F.*, May, 1974.
6. Shriner, L. E. and Daugue, R. R., "Dye Waste Treatment and Reuse," *American Dyestuff Reporter*, March, 1978.
7. Wetter, D. W., "Dye Wastewater Alternatives for Biological Waste Treatment," *Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1977.
8. Mahloch, J. L., Shindala, A. and Barnett, W. A., "Treatability Studies and Design Considerations for a Dyeing Operation," *Proceeding of the 29th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1974.
9. Davis, G. H., Koon, J. H. and Adam, C. E., "Treatment of Two Textile Dye House Wastewater," *Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1999.
10. Neztzer, O. A. and Miyamoto, M. M., "The Biotreatability of Industrial

- Dye Wastes Before and After Ozonation and Hypochlorination-Decolorization," *Proceeding of the 30th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1975.
11. Yang, P. Y. and Pescod, M. B., "Polymerization and Dyeing Wastewater Characteristics and Their Treatability", *Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference*, Purdue University, 1977.
 12. 賴青松, 「臭氧配合性碳去除紙漿廢水色度之研究」, pp. 5-10, 國立成功大學土木工程研究所碩士論文, 1979。
 13. Ahmad, M. and Farooq, S., "Influence of Bubble Sizes on Ozone Solubility Utilization and Disinfection," *Water Science and Technology*. Vol. 17, pp. 1081-1091, 1984.
 14. 邱永亮譯, 「染料之合成與特性」, 第三版, pp. 193-197, 徐氏基金會, 1982。