

毒 性 物 質

含有害物質之廢水處理法

楊 義 榮 *

一、前 言

我國放流水標準所定之水體污染物項目中，對廢水中含有對人體生命及健康，或對人類生活環境有直接或間接重大影響的物質並未特別分類規定，但參照日本水質污濁防止法有所謂「有害物質」之特別規定，要求當事者對含此種有害物質之廢水在排放前，應採取最優先之處理對策。而我國放流水標準雖訂有此類物質之濃度限值，但在管制上並無特殊之限制，遂有造成此種物質對環境及人體健康具有相當大的潛在威脅。

截至 1977 年 8 月止，日本指定有害物質有下列八項：

- (一) 鎘及其化合物。
- (二) 氟化物。
- (三) 有機磷化合物（僅限巴拉松、甲基巴拉松、滅賜松、一品松四項）。
- (四) 鉛及其化合物。
- (五) 六價鉻化合物。
- (六) 砷及其化合物。
- (七) 水銀、烷基汞及其他汞化合物。
- (八) 多氯聯苯（PCB）。

表一為依據日本水質污濁防止法規定之有害物質項目，分別列入關係人體健康之環境基準及關係排放水之容許限值，並對照我國水體分類及水質標準，與放流水標準。此表內之容許限值係考量有害物質之危害限度、處理技術極限，以及經濟成本平衡下所設定，但並不表示此值以下即代表為絕對安全量，故仍應隨客觀環境的變遷而修正。排放水之容許限值大致為環境基準值的十倍，係基於排放水排入公共水體時，河川水具有十倍稀釋率為基礎所定，但水銀之管制則特別嚴格。

我國放流水標準被比擬為「印度標準」，但對屬有害物質的管制項目，堪稱與公害先進國——日本旗鼓相當，少數項目像 PCB、有機磷等則更為嚴格，如能澈底公平地執行取締對策，則其對淨化環境、維護人體健康自有其正面的評價，但由於管制標準甚嚴，相關

* 經濟部工業局第七組技正。

表一 有害物質之環境基準及排放水限值比較

a. 環境基準

有害物質之種類		鎘	氟	有機磷 (註1)	鉛	鉻 (註2)	砷	總水銀	烷基汞	PCB
基準值	日本 ppm	0.01	不得檢出	不得檢出	0.1	0.05	0.05	不得檢出	不得檢出	不得檢出
	我國 mg/ℓ	0.01	0.01	0.1	0.1	0.05	0.05	0.002	—	—

b. 排放水容許限值

有害物質之種類		鎘及其化合物	氟化物	有機磷 (註3)	鉛及其化合物	六價鉻	砷及其化合物	水銀 (註4)	烷基汞	PCB
容許限值	日本 mg/ℓ	0.1	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.0005	不得檢出	0.003
	我國 mg/ℓ	0.1	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.005	不得檢出	不得檢出

註：1. 日本：以巴拉松、甲基巴拉松、滅賜松、一品松為限。

我國：巴拉松、大利松、達馬松、亞速靈、一品松。

2. 日本：六價鉻。

我國：總鉻。

3. 同註 1.

4. 日本：水銀、烷基汞及其他水銀化合物。

我國：總汞。

事業在投資設置廢水處理設備之餘，對處理技術、操作維修、緊急應變尤不可掉以輕心。

指定之有害物質有八項，本文為方便起見，對其處理方法之介紹，依其形態及化學性質將之歸納為三類：

1. 重金屬（鎘、鉛、鉻、砷、水銀）及其化合物。

2. 氟化物。

3. 有機化合物（有機磷及多氯聯苯）。

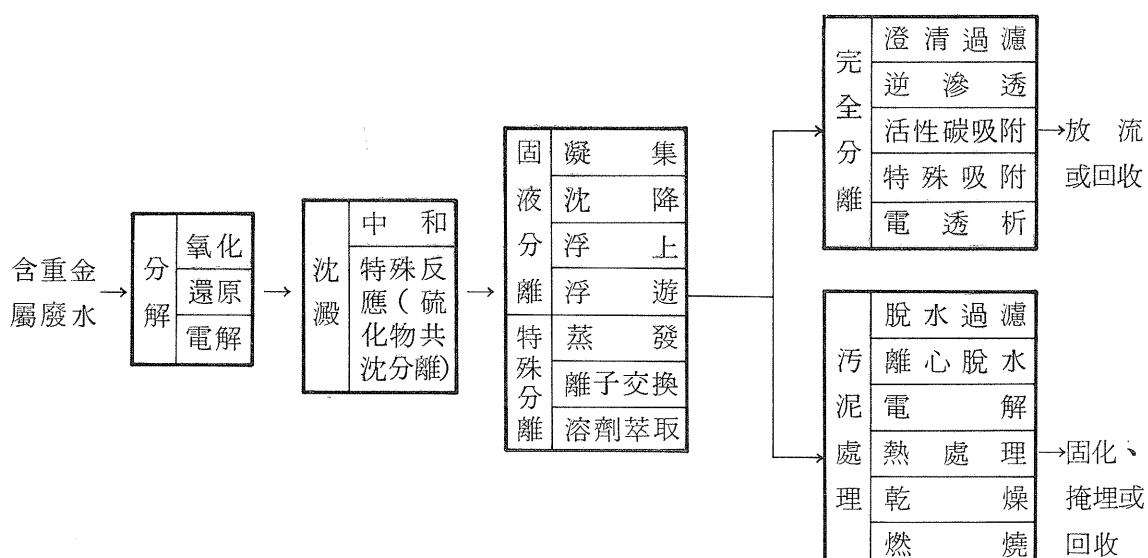
二、重金屬廢水處理

(一) 一般處理法

一般生活環境中之重金屬項目以 Cd 、 Pb 、 Cr(V) 、 As 、 Hg 、 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Mn 、 Cr(III) 、 Ni 等項為主，屬有害物質者為前 5 項，以對生物有害之金屬化合物為對

象。在廢水中含重金屬之主要污染源有以下業別：探礦業、非鐵金屬冶煉業、電鍍工業、化學工業（碱氯工廠、無機顏料工廠、電池製造工廠、塑膠安定劑工廠等）、電子工業及其他（檢驗、研究機構、垃圾焚化廠等）。

重金屬廢水之一般處理法之技術種類概述如圖1，廢水依需要進行氧化還原等前處理，而金屬之反應以轉化為陽離子型態較易，亦即特殊的陰離子、複雜的錯離子、有機金屬化合物等直接進行反應較為困難，故通常轉換為陽離子，再由此可溶性型態轉化為不溶性型態而予分離。此種複分解之操作，通常以加鹼形成氫氧化物沈澱或加硫化鈉生成不溶性硫化金屬較為常用。最近，隨著污染防治技術的進步及排放標準日愈嚴格，亦發展出其他處理方法，如逆滲透、電透析、離子交換等，又由於廢水處理產生之污泥屬有害事業廢棄物，故污泥處理及處置亦為重要的處理工作。



圖一 含重金屬廢水處理流程

1. 氢氧化物的分離

重金屬溶液通常為酸性，故需使用中和劑調整 pH。重金屬氫氧化物所需的 OH⁻離子濃度，視 pH、對象元素的種類、狀態及處理目標值而異。理論上可由對象氫氧化物之溶解度積推算。

難溶性鹽 AB 在水中解離成 A⁺ 及 B⁻ 之平衡式：



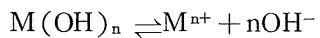
$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$$

[AB] = 飽和濃度 [A⁺]、[B⁻] = A⁺、B⁻離子之摩爾濃度

[AB] 在一定溫度下為一定，故

$$[A^+] [B^-] = K_{sp} \dots \text{溶解度積}$$

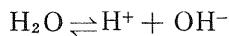
一般以 $M(OH)_n$ 代表金屬氫氧化物，則其解離式為



$$K_{sp} = [M^{n+}] [OH^-]^n$$

$$\therefore [M^{n+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^n} \dots \dots \dots (1)$$

另外水的解離



$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14} (25^\circ C)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]} \dots \dots \dots (2)$$

$$(2) \text{代入}(1) \quad [M^{n+}] = \frac{K_{sp}}{\{K_w/[H^+]\}^n}$$

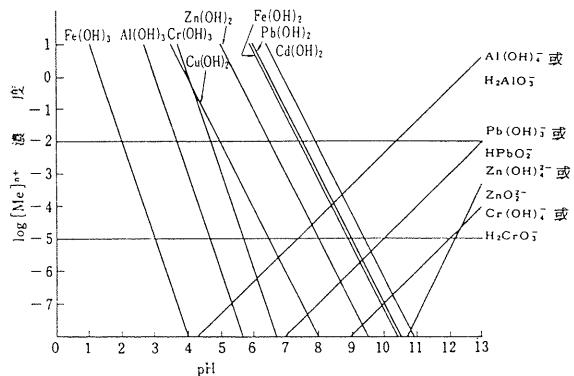
上式兩邊取對數

$$\log [M^{n+}] = -pK_{sp} + npK_w - npH$$

各金屬氫氧化物濃度值之關係式列如表二，其與 pH 關係之變化情形如圖二。理論上，二、三價之金屬離子濃度與 pH 呈 $-2 \sim -3$ 斜率之直線關係，但實際上或有差異，此乃因(1)沈澱並非完全為氫氧化物，(2)對電荷大的多核離子並未列入考慮，(3)氫氧化物沈澱具有高度的初期活性，但安定性各異，(4) K_{sp} 與實測值有些差異。又由於有其他金屬共沈，故通常應就對象廢水進行實驗，以決定反應最適條件。

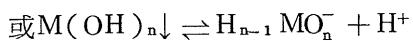
表二 重金屬氫氧化物溶解度與 pH 之關係式

氫 氧 化 物	pK _{sp}	$\log [M^{n+}] = x - npH$
$Cu(OH)_2$	20	$\log [Cu^{2+}] = 8.0 - 2pH$
$Zn(OH)_2$	17	$\log [Zn^{2+}] = 11.0 - 2pH$
$Ni(OH)_2$	18.1	$\log [Ni^{2+}] = 9.9 - 2pH$
$Pb(OH)_2$	15.3	$\log [Pb^{2+}] = 12.7 - 2pH$
$Fe(OH)_2$	15.2	$\log [Fe^{2+}] = 12.8 - 2pH$
$Cd(OH)_2$	14.2	$\log [Cd^{2+}] = 13.8 - 2pH$
$Mn(OH)_2$	12.8	$\log [Mn^{2+}] = 15.2 - 2pH$
$Fe(OH)_3$	38	$\log [Fe^{3+}] = 4.0 - 3pH$
$Al(OH)_3$	33	$\log [Al^{3+}] = 9.0 - 3pH$
$Cr(OH)_3$	10	$\log [Cr^{3+}] = 12.0 - 3pH$



圖二 重金屬離子溶解濃度與 pH 之關係

氫氧化物處理時應特加注意者為 Zn、Sn、Pb、Cr、Al 等為兩性物質。pH 如超過某範圍時，氫氧化物會再度溶解。例如，Zn 加鹼至 pH 為 9 時，Zn 呈 $Zn(OH)_2$ 之沈澱，如再加鹼，則沈澱再溶解，此乃氫氧化物與過剩 OH^- 反應生成可溶性鋅酸離子或氫氧化錯離子 (ZnO_4^{2-} 或 $Zn(OH)_4^{2-}$)。此外，如 $Sn(OH)_3^-$ ， $Al(OH)_4^-$ ， $Cr(OH)_4^-$ ， $Pb(OH)_3^-$ 等之一般式為



$$\text{從 } [H_{n-1}MO_n^-] = K/[H^+]$$

$$\therefore \log [H_{n-1}MO_n^-] = \log K - \log [H^+] = -pK + pH$$

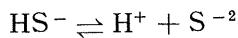
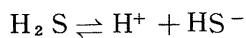
如為 -2 價錯離子，則

$$\log [H_{n-1}MO_n^-] = 2pH - pK'$$

上式可以圖 2 右側直線表示其關係。

2. 硫化物分離

一般而言，重金屬硫化物之溶解度與氫氧化物比較甚為微小；使用 Na_2S 、 H_2S 等為沈澱劑，從 H_2S 之酸解離常數看，溶液中 S^{2-} 濃度變化隨 pH 變化甚大。



此解離常數為

$$KH_2S = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-9} \quad \dots\dots(3)$$

$$H_2HS^- = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15} \quad \dots\dots(4)$$

$$(3) \times (4) \quad \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$\text{或 } [\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-22} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

H_2S 如為 0.1 M 鮑和水溶液 (但 $\text{pH} \leq 6$)，則

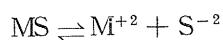
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2}$$

因此， $[\text{S}^{2-}]$ 與 $[\text{H}^+]$ 平方呈反比例變化。

表三 重金屬硫化物之溶解度積

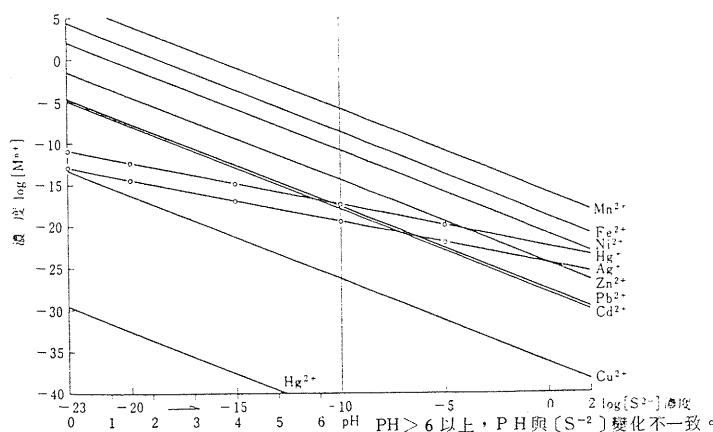
離子	解離反應	pK _{sp}
Mn^{2+}	$\text{MnS} = \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	16
Fe^{2+}	$\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	18.8
Ni^{2+}	$\text{NiS} = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	21
Zn^{2+}	$\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	24
Pb^{2+}	$\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	27.8
Cd^{2+}	$\text{CdS} = \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	28
Cu^{2+}	$\text{CuS} = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	36.3
Hg^{+}	$\text{Hg}_2\text{S} = 2\text{Hg}^{+} + \text{S}^{2-}$	45
Hg^{2+}	$\text{HgS} = \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	52.6
Ag^{+}	$\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag}^{+} + \text{S}^{2-}$	49

硫化物的一般式為



$$[\text{M}^{+2}] = \frac{\text{K}_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]}$$

表三及圖三分別表示重金屬硫化物之溶解度積，以及其溶解度與 pH 之關係。



圖三 重金屬硫化物之溶解度與 $[\text{S}^{2-}]$ 、pH 之關係

硫化物處理法應注意者為(1)稀薄溶液中，硫化物沈澱呈膠體狀，沈降分離困難，(2)一旦硫化物沈澱，過剩 S^{2-} 級子會形成硫化錯陰離子，金屬會再溶解，(3)沈澱劑有還原性，如有鐵離子過量存在，會消耗沈澱劑。為此，採用硫化物處理通常可利用(1)與 Fe、Al 造成共沈澱，(2)在 Fe、Zn 共存下反應，(3)預先去除過剩 Fe^{+3} 。

3.離子交換樹脂處理

表四為離子交換樹脂之種類，使用於廢水處理時，考慮(1)有價物之回收、再利用，故應注意廢水之分類收集，對排水中含有低濃度有價金屬，以高濃度型態再生回收，以克服高處理成本，(2)排水中有害物質稀薄，而廢水量多時，採用吸附濃縮方式，事後處理裝置之負荷量小，(3)間接性排水之處理，例如鉻酸電鍍液含陽離子雜質之交換，以供延長鍍浴使用壽命。

離子交換樹脂基於成本高之故，在使用上限制仍多，例如(1)廢水中含 SS 的堵塞問題，(2)再生可能性，(3)須針對離子型態選擇最適當之離子交換樹脂，(4)隨著樹脂劣化，交換能力會降低，(5)濃縮再生液無法回收利用時之處理問題。

表四 離子交換樹脂之種類

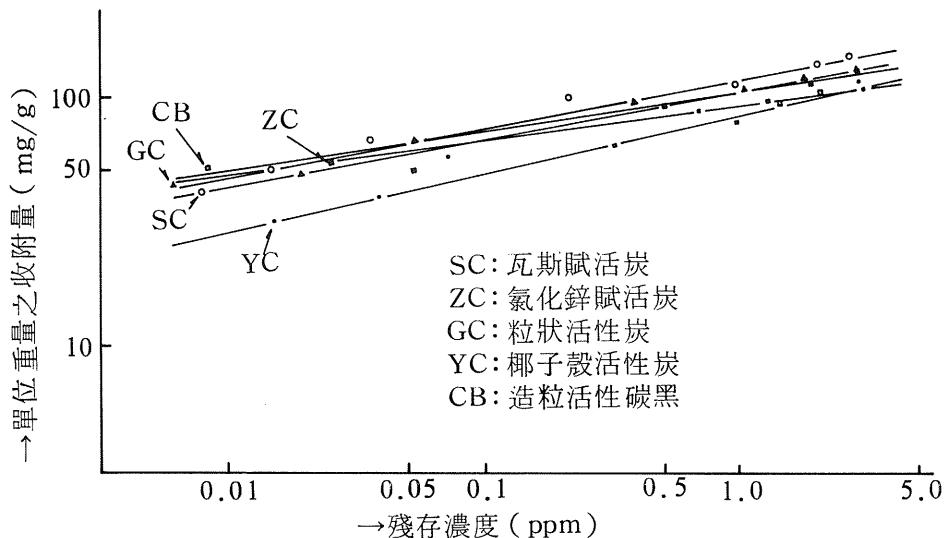
離子交換樹脂	陽離子交換	強酸性 ($-SO_3H$)	<ul style="list-style-type: none"> • 膠質型 平均孔徑 $> 30 \text{ A}^\circ$ • M R 型 (macroreticular) 巨大網目構造樹脂 平均孔徑 $200 \sim 1400 \text{ A}^\circ$ • 超 M R 型 平均孔徑 70000 A°
		中酸性 ($-C(CH_3)-CH_2-$)	
		弱酸性 ($-COOH$) (-OH) 酚性	
		強塩基性 ($-N^+R_3$)	
	陰離子交換	中塩基性 ($-N(R)_2$) 弱塩基性 ($-NH_2$, $-NR_2-$, 聚胺)	
螯合樹脂、氧化還原樹脂、離子交換膜			

交換樹脂依交換基的解離度之不同而有各種類型，不過，在應用於重金屬廢水處理時，就樹脂的耐劣化性而言，以使用強酸、強塩基性樹脂居多；又在內部構造上，據說以多孔性的 M R 型要比緻密的膠質型更適用。

4.吸附處理

不論採用氫氧化物或硫化物處理、離子交換樹脂處理法，對於像水銀那樣嚴格的環境基準及排放水標準的重金屬來說，要處理至基準值以下還有許多問題，故尚需進行後處理。這些後處理程序採用吸附處理日漸增多。

吸附處理最常用者為活性碳，圖四所示為氯化汞以各種活性碳進行 24 小時靜置接觸



圖四 氯化汞之吸附等溫線

所得到之吸附等溫線。從圖中看出，對含 1 ppm 以下水銀廢水之處理非常有效。在吸附速度方面，經 120 分鐘之接觸，殘留量僅剩痕跡程度，而 pH 在 6 時之吸附效果最好。

活性碳對在水中解離成離子之物質幾乎沒有吸附效果，但水銀化合物之所以被吸附乃因水銀容易形成分子種，這些分子種之溶解度積又很小，因此才會被吸著。

5. 共沈處理

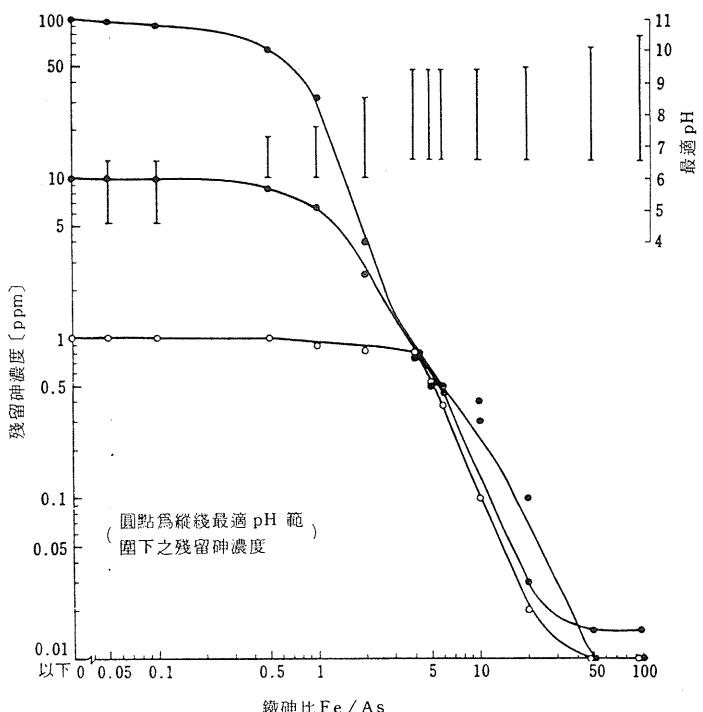
重金屬廢水添加鹼提高 pH 時，雖然各種金屬會依氫氧化物溶解度積不同而分別沈澱，但如有鋁和鐵離子過量存在的話，由於其氫氧化物的溶解度積比其他金屬小，因此在較低之 pH 時就會生沈澱，而此時尚在可溶狀態的某些金屬會被吸附包圍，而產生同時被沈澱除去，此現象謂之共沈。

在廢水處理方面採用共沈法有砷的去除。圖五為含砷 1, 10, 100 ppm 的水樣添加不同濃度之硫酸鐵，且進行 pH 調整後加以攪拌後沈澱過濾，並測定濾液殘留之砷濃度。當鐵砷比為 4，其殘留砷濃度在 1 ppm 以下，當鐵砷比為 20 時，則變為 0.1 ppm。至於最適 pH 範圍，在鐵砷比小時，是從中性偏向酸性，隨著鐵砷比增大，則逐漸從中性移向鹼性，最適 pH 範圍亦逐漸擴大。

(二) 各類重金屬廢水處理

1. 鋨及其化合物

鋩為週期表第Ⅱ族之金屬，最外核電子為 $S^2 d^{10}$ ，與 Zn、Hg 等同類，特別是鋩與鋅具有相似之性質，通常形成正二價氧化數之化合物。導電方面屬弱陰性金屬，離子半徑大，容易形成共價結合，並易結合成配位鍵，與硫之配位原子形成安定化合物。難溶性鋩化合物之溶解度積列如表五。由於鋩與鹵素、氟或氨離子形成配位性質顯著，容易



圖五 利用與氫氧化鐵共沈，鐵砷比不同之殘留砷濃度及最適 pH 範圍

轉化為水溶性之錯陰離子，當反應後生成沈澱後，應注意生成物再溶解的問題。

鎘污染源主要有(1)冶礦精煉廠排水，(2)使用鎘及其化合物之工廠排水、如生產PVC塑膠安定劑——硬脂酸鎘之工廠。

表五 難溶性鎘化合物之K_{sp}

化 合 物	K _{sp}	化 合 物	K _{sp}
CdCO ₃	3.5×10^{-12}	Cd—ethyl xanthate	2.6×10^{-14}
Cd(OH) ₂	4.0×10^{-14}	Cd—butyl xanthate	2.1×10^{-15}
CdS	1.2×10^{-28}	Cd—Amyl xanthate	8.5×10^{-18}

含鎘廢水之處理法分述如下：

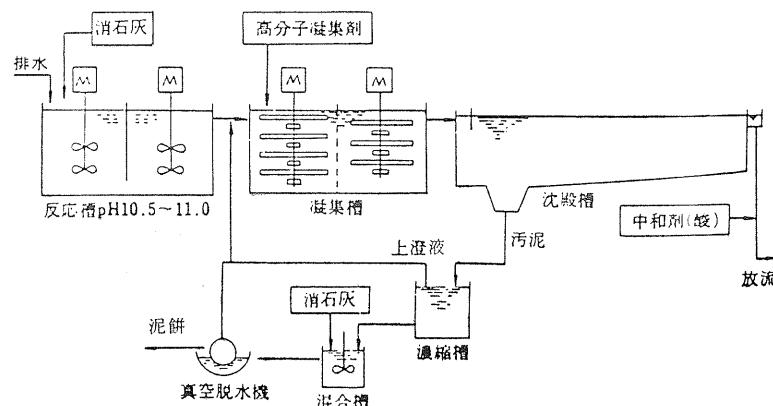
(1)生成不溶性鎘塗再予分離。

①氫氧化物凝集沈澱分離法（較常使用之方法）

- pH調整至10.5~11.0。
- 如有氟化物存在時，須進行氧化法分解CN之前處理。
- 如在Fe、Al離子共存下，pH調整至9時可共沈。

- 應注意如有 NH_4^+ 、 Cl^- 等共存容易形成安定錯鹽。

圖六所示為含鎘金屬冶煉廠廢水採中和凝集沈澱處理之流程。



圖六 含鎘金屬冶煉工廠廢水之中和凝集沈澱流程

(2) 硫化物凝集沈澱法

- pH為強酸性時， CdS 溶解，產生 H_2S 有毒氣體。
- 注意 NH_4^+ 、 Cl^- 、 CN^- 共存或 NaCl 過多，容易形成膠體狀態，使 CdS 不易沈澱。
- 與 Fe 、 Al 之氫氧化物共存，有利分離。

(3) 黃酸塙 (Xanthate :) 或不溶性塙，併用捕集劑之浮上分離法 (較常用之處理法)。



等表面活化劑與 Cd 反應，生成難溶性塙加以浮上分離，硫化鎘、氫氧化鎘與 ABS 捕集劑併用浮上分離。

- 可考慮廢水與共存金屬離子反應。
- 比較適合低濃度之廢水處理。
- 與沈澱法相比，污泥量較少。

(2) 以鎘離子型態除去

① 活性碳吸附法

- 如廢水含鎘量低，本法使用於後段三級處理較有利。
- 再生處理困難。
- 可應用價廉之活性碳類似品、天然沸石、Perlite 等。

② 離子交換法

- 使用強酸性陽離子交換樹脂 (Na 型) 。
- 以 NaCl 再生處理。

2. 鉛及其化合物

一般而言，鉛及其化合物對水之溶解度甚小，故排水中含鉛之情形不多，但由於其具毒性，故應特別注意。鉛為元素周期表第IV族b之元素，與C、Si、Ge、Sn同屬，而Ge、Sn、Pb具有相似性質，由於其最外核電子層為 $S^2 P^2 d^{10}$ ，使鉛的化合物特別是以二及四價居多。二價鉛化合物較安定，具有金屬特性，但其兩性性質較強。例如，一氧化鉛在酸中以亞鉛化合物 $(Pb^{+2})Pb(OH)^+$ 溶解，鹼中以 $HPbO_2^-$ 溶解。四價鉛化合物之非金屬特性較顯著，比二價鉛安定，在水中容易分解成氧化鉛(IV)，或鉛(II)化合物。又氫化鉛及其衍生物已知可形成有機鉛化合物。含鉛排水之污染源以(1)製程中一部份有使用鉛為原料：化學工廠、玻璃工廠、陶瓷器製造業。(2)製程中一部份使用鉛為材料：鉛蓄電池業。(3)使用鉛為材料：鉛字、鉛管製造業、印刷工廠、鉛再生業等。(4)礦石中：鉛礦開採、冶煉業。

含鉛廢水之處理方法概述如下：

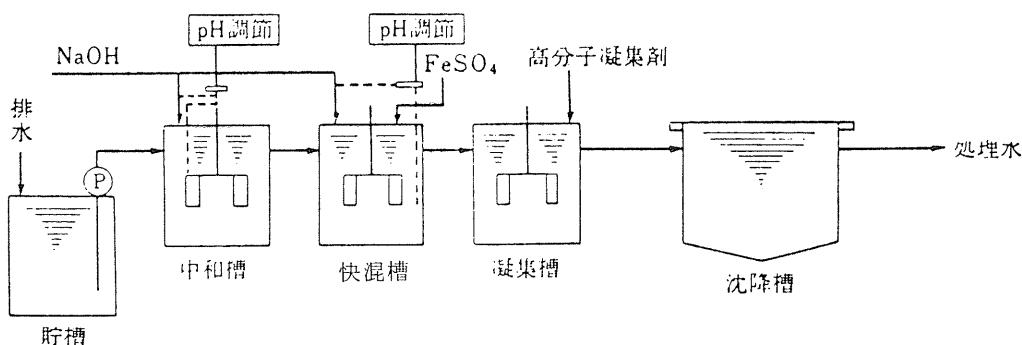
(1) 生成不溶性鉛塗後分離

① 氢氧化物凝結沈澱分離法（最常採用之方法）。

- 由於鉛的兩性性質較強，最適反應pH之範圍較小。
- pH調整在9—10之間，pH控制器之管理應特別加強。
- 添加硫酸亞鐵或氯化鐵，以產生氫氧化鐵強化共沈效果。
- 處理流程如圖七。

② 硫化物凝集沈澱分離法

- 由於硫化鉛之溶解度積甚小，可採用沈澱及固液分離，惟其沈澱物易呈膠體粒子，



項目	原水	處理水
pH	1.5~2.0	9.2~9.8
Fe	8.5 ppm	1.22 ppm
Pb	9.3 ppm	0.91 ppm

圖七 含鉛排水之處理流程實例

故其設備及處理成本較高，一般較少應用本法。

(2)以離子態除去

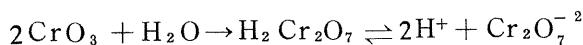
①離子交換法

有機鉛化合物中，鹵化烷基鉛為水溶性者，例如 $(C_2H_5)_3PbCl$ 可解離成離子態 R_3Pb^+ 。此時可用強酸性陽離子交換樹脂吸附，而以 3N NaOH 溶離，再生液經加熱氧化成無機鉛予以回收處理之。圖八為含有機鉛、無機鉛廢水分類處理之流程。

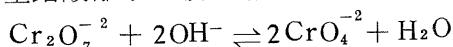
3.六價鉻化合物

鉻位於元素周期表IV族 a，與 Mo、W 同類，鉻化合物主要為原子價以 +3 及 +6 價之安定化合物，其中以六價鉻較具毒性，被列為有害物質。六價鉻通常以三氧化鉻 CrO_3 、鉻酸離子 CrO_4^{2-} 、重鉻酸離子 $Cr_2O_7^{2-}$ 等三種型態存在。

CrO_3 為深紅色物質，極易溶於水成為重鉻酸的橙紅色溶液：



重鉻酸離子加碱，則呈現黃色的鉻酸離子



六價鉻無論是在酸性或鹼性溶液中，均以安定之陰離子存在，此與其他重金屬離子不同，其無法與氫氧化物沈澱分離，故在處理上較為複雜。雖然鉻酸塩中難溶性居多，例如 $BaCrO_4$ 、 $HgCrO_4$ 、 $PbCrO_4$ 即使在 pH 4 時亦難溶，但其處理方法主要係將六價鉻還原為三價鉻，再成氫氧化物分離而出。

排出六價鉻廢水之污染源為(1)鍍鉻工廠之製程清洗廢水及老化電鍍廢液。(2)冷卻水之抑制劑。(3)化學工廠之顏料及觸媒等。

含六價鉻廢水之處理法概述如下：

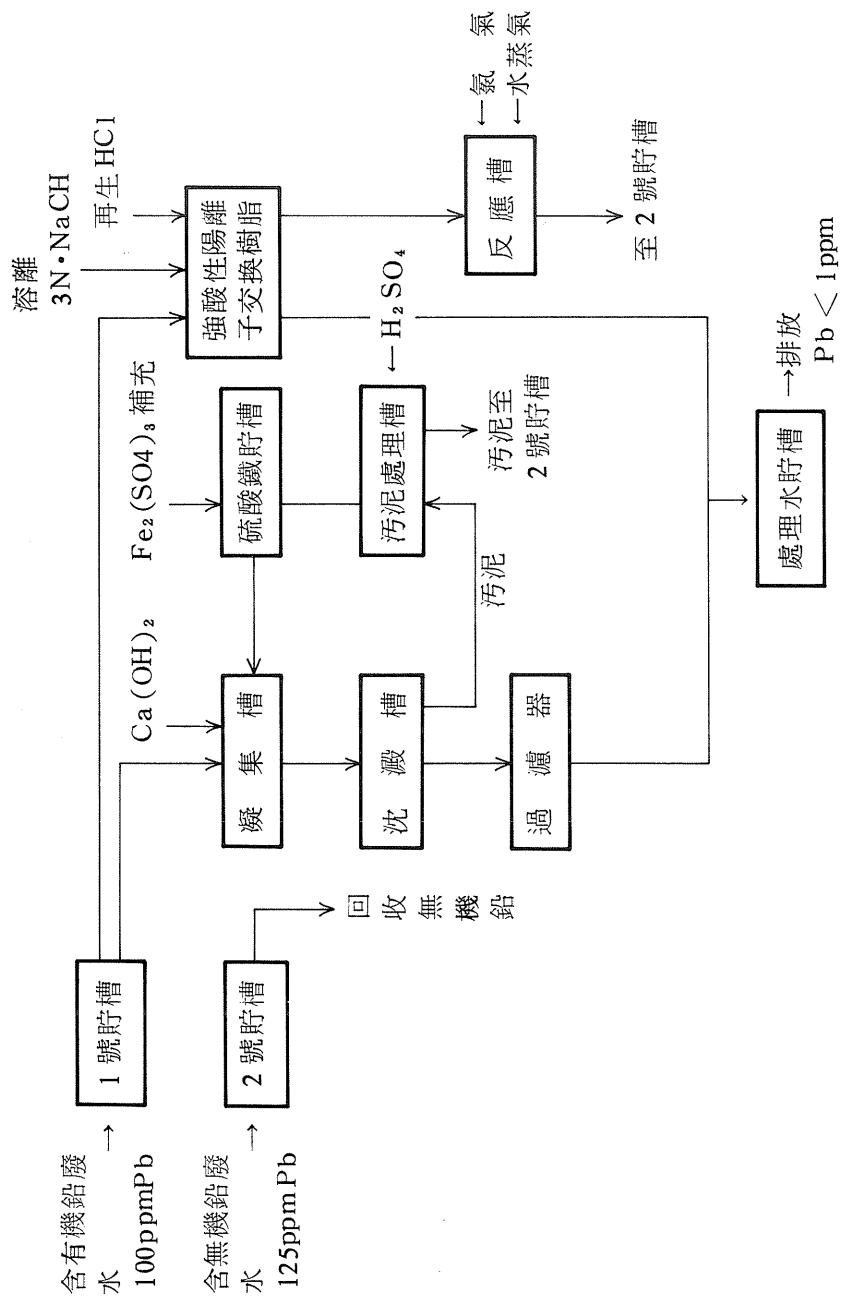
(1)還原—氫氧化物凝聚沈澱法

①藥劑還原—氫氧化物法（最常使用之處理法）。

- 使用還原劑，以 Fe 系或亞硫酸系居多。反應式及使用藥劑之種類及理論添加量如表六。
- 亞硫酸系還原劑隨 pH 值升高，其反應時間及药品添加量均會增加，故 pH 值應控制在 3 以下。
- 使用鐵系還原劑時，pH 在 8 以下對 pH 之依存度較少，凝聚及還原可於一段處理完成。電鍍廢液為酸性，pH 約為 4，宜分為兩段處理較佳，因含 $Fe + Cr(III)$ 多，沈澱量多。
- $Cr(III)$ 屬兩性氧化物，最佳沈澱 pH 範圍為 8，處理流程如圖九。

②電解還原—氫氧化物法

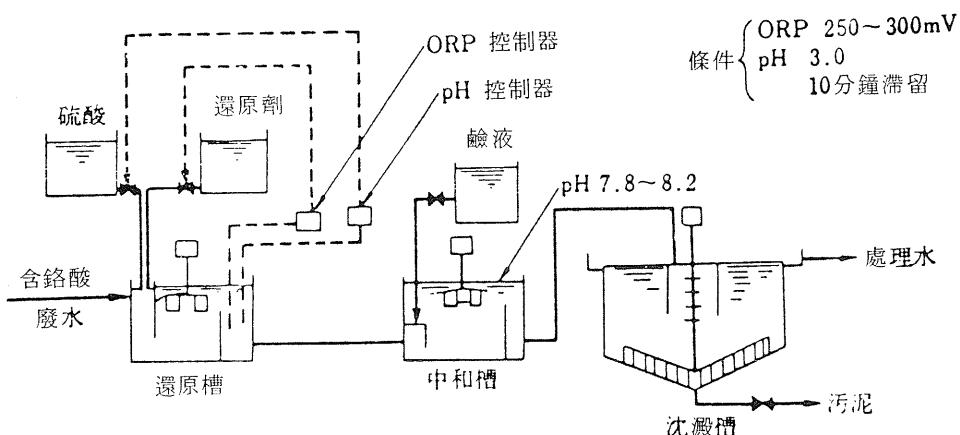
- 陰極反應為 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- 以鐵為陽極，由於電解溶出亞鐵離子，連帶進行化學還原反應。



圖八 含有機鉛、無機鉛製程廢水處理流程

表六 鉻酸還原之反應式及理論藥品量

還 原 劑	反 應 式	還原鉻酸 1 kg需用之藥劑量(kg)	
		還原劑	H ₂ SO ₄
Fe(金屬鐵)	$2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	0.56	2.94
FeSO ₄ · 7H ₂ O(硫酸亞鐵)	$2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{FeSO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	8.33	2.94
Na ₂ SO ₄ (亞硫酸鈉)	$2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	1.89	1.47
NaHSO ₃ (亞硫酸氫鈉)	$4\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	1.56	0.74
SO ₂ (亞硫酸氣)	$2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{SO}_2 \Rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96	—



圖九 鉻酸廢水處理流程

- 由於還原反應消耗大量的酸，故反應應維持在低 pH。
- 有電流效率的問題。
- 氫氧化物之處理同上法。

(2)以離子型態處理

- ①鍍鉻廢浴(濃厚液)之精製(最常使用之處理法)。
- 使用MR型強酸性陽離子交換樹脂。
 - 六價鉻不被吸附，其餘如 Cr⁺³、Fe⁺³、Cu⁺²、Zn⁺² 等雜質可去除。
 - 取鍍浴一部份，混合兩倍經陽離子交換精製之鍍鉻液(以 CrO₃ 100g/l 為準)，加入補充水後重覆使用。

②鍍鉻清洗水（稀薄液）之處理。

- 使用MR型強塩基性陰離子交換樹脂(OH型)。
- 宜先以前處理去除重金屬陽離子，再進行交換處理。
- 以NaOH溶液將鉻酸自陰離子交換樹脂溶離，由於鉻酸濃度只能達到約3%，故需要再作陽離子交換。
- 在操作性能方面問題仍多，應用實例不多。

4. 砷及其化合物

砷屬於周期表上V族b，與N、P、Sb、Bi屬同族元素，其中As、Sb、Bi較具金屬色彩。砷之外核電子為 $d^{10} S^2 P^3$ ，以金屬態存在，其氧化價為+5,+3,-3。+5價化合物為五氧化二砷(AS_2O_5)，溶於水成砷酸(H_3AsO_4)；+3價化合物為三氧化二砷(AS_2O_3 或 AS_4O_6)，溶於水成亞砷酸(H_3AsO_3)；-3價化合物為砷化氫(ASH_3 , Arsine)為具蒜臭味之劇毒氣體。在各種化合物中，毒性特強者為三氧化二砷，可溶於鹽酸成三氯化砷，另一方面，溶於氫氧化鈉成亞砷酸鹽，故三氧化二砷屬兩性氧化物。

含砷廢水之主要污染源為①採礦業：硫化物型態，②化學工廠：農藥、醫藥原料、觸媒，③硫酸製造工廠，④肥料工廠(氮製造工廠)等排水中可能含砷。

以下為含砷廢水之處理法：

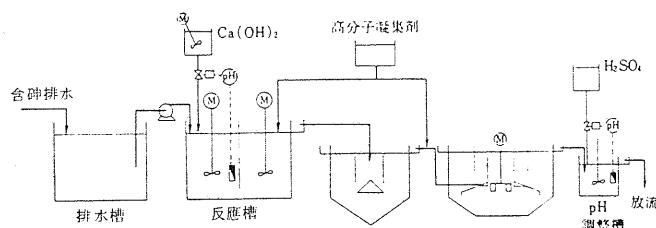
(1) 凝集沈澱

① 氢氧化物共沈法(最常用處理法)

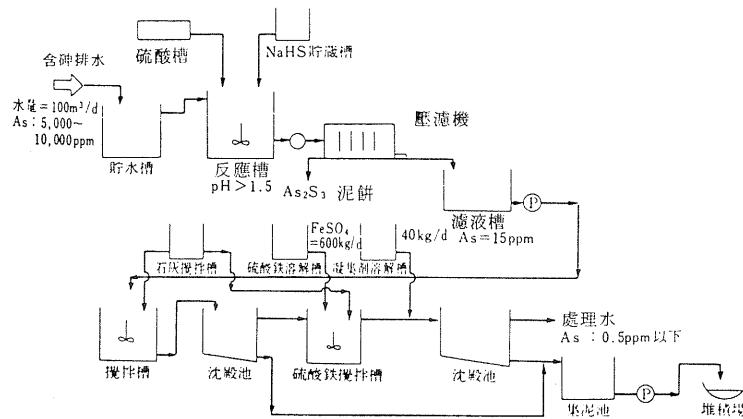
- 與Ca、Mg、Ba、Fe、Al等之氫氧化物共沈除去砷，其中以使用鐵效果最佳。
- 使用硫酸鐵，砷與鐵之摩爾比為5~10個，調整pH至鹼性，可得較佳之處理效果。
- 圖十為使用消石灰法除去砷的流程

② 硫化物除去法

- 添加硫化氫或硫化鈉，可成硫化砷除去之。
- 含有高濃度砷之廢水，應先經酸性前處理生成 AS_2S_3 ，除去大部份之砷，再進行後段加鐵處理，如圖十一所示。



圖十 利用消石灰形成金屬氫氧化物除去砷之處理流程



圖十一 含高濃度砷廢水之處理實例流程

- 有析出膠質化硫黃、選定最佳 pH 範圍之難題。

(2) 吸附處理

①離子交換法

- 採用強塩基性陰離子交換樹脂(OH型)，可吸附 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 。
- 須先作前處理，處理費用高。

②活性炭吸附法

- 以活性碳或活性鋁土為吸附劑，實驗上已證明可行。
- 但在吸附效率、再生、使用壽命及處理成本上仍有問題。

5. 水銀及其化合物

水銀為周期表上Ⅱ族b之金屬，與Zn、Cd為同類元素。水銀之無機化合物，以+1價的亞汞化合物及+2價的汞化合物居多。一般汞鹽易溶於水，水溶液有水解趨向。亞汞鹽通常以 Hg_2^{+2} 之重合型態表示，pH在3~4以上不存在，而以 Hg_2O 之黑色沈澱出現。由於汞鹽具有共價結合性，容易形成強錯合物。

在有機水銀化合物方面，通常以 $\text{R}-\text{Hg}-\text{R}$ ， $\text{R}-\text{Hg}-\text{R}'$ ， $\text{R}-\text{Hg}-\text{OH}$ ($\text{R} \cdot \text{R}'$ 為烷基或苯基)等型態出現，難溶於水，且不安定、毒性強。另 $\text{R}-\text{Hg}-\text{X}$ (X 為鹵素)， $\text{R}-\text{Hg}-\text{X}'$ (X' 為鹵素以外之酸根)，具有水溶性及強烈殺菌力。 CH_3Hg^- 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^-$ 之 C-Hg鍵之解離能甚大，各為 52.1 及 41.5 Kcal/mole，其順序為 $\text{CH}_3\text{Hg}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^- > \text{C}_4\text{H}_9\text{Hg}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^- > \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{Hg}^-$ 。

含水銀廢水之排出源主要有(1)以食鹽為原料之水銀電解槽的碱氯工廠，(2)使用水銀為原料之無機顏料工廠，(3)醫藥、農藥，(4)使用水銀為觸媒之工廠；以乙烯為原料生產 acetonealdehyde 或舊法 VCM 單體合成工廠，(5)使用水銀之電器商品工廠。

以下簡介一般含水銀廢水之處理方法：

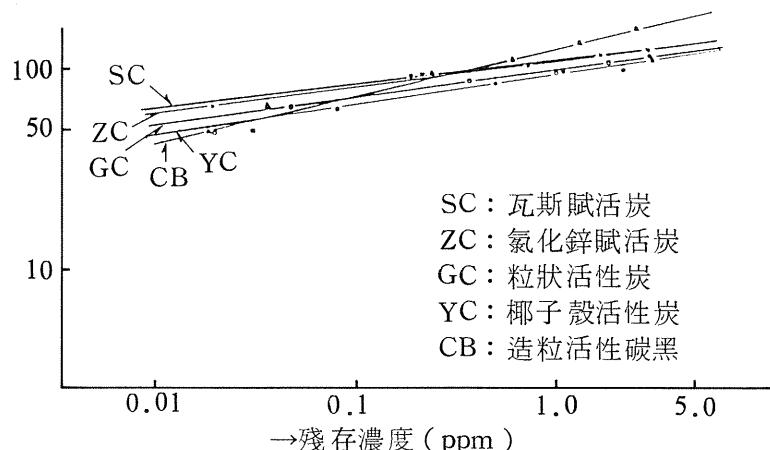
(1)有機水銀之處理

①氧化法

- 以氯氣等進行有機水銀化合物之氧化分解，氧化物以無機水銀之型態加以處理。
- 氧化時，pH控制在1以下，依烷基種類不同，其氧化難易互異。

②吸附法（最常用之處理法）

- 有機水銀可以原型態以活性炭吸附。圖十二為以各種活性炭進行24小時靜置接觸氯化甲基汞廢水得到之吸附等溫線。
- 在吸附速度方面，經過2小時之接觸後，殘留水銀量僅剩痕跡（Trace）之程度。
- pH 6時吸附效果最佳，而NaCl等鹽類會吸附造成若干影響。



圖十二 氯化甲基汞之吸附等溫線

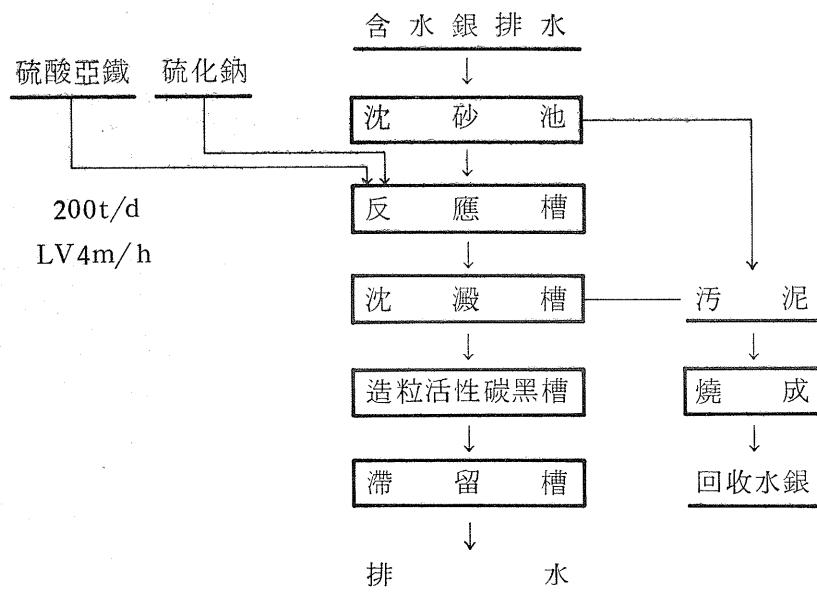
(2)無機水銀之處理

①硫化物凝聚沈澱法（最常用處理法）

- 利用硫化汞之溶解度積最小之特性。
- 碱性時， HgS 如與過剩 S^{2-} 離子共存，則會形成硫化汞錯離子而再溶解 $\text{HgS} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS}_2^{2-}$ 。
- 為避免上述情形發生，通常用 Fe^{+2} 、 Zn^{+2} 與水銀共存形成難溶性硫化物，使過剩之 S^{2-} 離子被遮蔽。
- 廢水中如有氧化劑，可用硫鐵亞鐵預先去除。
- 圖十三為併用硫酸亞鐵之硫化物處理流程。

②吸附法（最常用處理法）

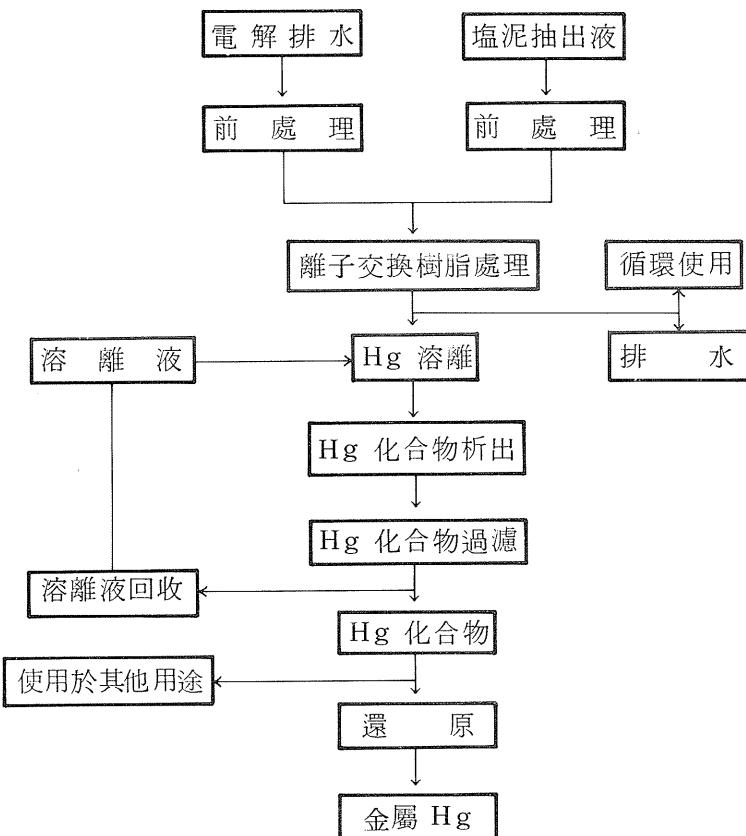
- 表六所示為常用之水銀吸附劑之種類及特徵。



圖十三 水銀電槽鹼氯工廠廢水之處理流程實例

表六 水銀吸附劑之種類及特徵

種類	特徵
活性炭	主要為椰子殼經炭化、活性化而成，不論何種型態之離子均可吸附，吸附量約在 1~3g/100g 活性炭。
I 型強塩基性樹脂	排水中如含多量水銀，呈 HgCl_4^{2-} ，可使用本法，但無法獲得低濃度，故須與其他吸附劑併用。吸附量約 50g/l。
螯合樹脂MA	這是與雙硫腙 (Dithizone) 類似構造之高分子，不拘離子形態均可吸附至低濃度。吸附量約 50~100g/l。
MR 劑	雙硫腙吸附於粒狀活性碳上，使用於強塩基性樹脂之後處理。
M E P - 100	係含浸 Thiol 系化合物含矽膠上而或者。不論何種型態離子均可吸附，吸附量中等。
羊毛處理品	這是以二硫化碳處理羊毛而成者，可吸附至低濃度，吸附量也很大。
Q-13	將紙漿黑液以 Epichlorohydrin 處理成樹脂化物，但無法吸附至低濃度，吸附量約 10g/l。



圖十四 以離子交換樹脂處理含水銀廢水流程實例

- 其他吸附法之特色與有機水銀吸附法相似。

(3)離子交換樹脂法

- 廢水中之水銀如呈 HgCl_4^{2-} ，可用陰離子交換樹脂處理，圖十四為處理碱氯廢水及塗泥抽出液流程之實例。

(4)還原法

- 與汞形成汞齊之金屬之順序： $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Pb}$ 。又因有離子化傾向，故無法利用 Fe 、 Mn 、 Cr 、 Ni 等合成汞齊。
- 利用鐵粉、鋁屑還原，效率不佳。
- 使用 NaBH_4 回收廢水中之水銀，再併用螯合樹脂後處理。
- 生物還原法：*Pseudomonas* 屬之細菌可還原水銀離子，轉化為水銀蒸氣。

(三)汚泥處理

1. 汚泥調理 (Conditioning) 及脫水

一般而言，廢水沈澱分離所產生之汚泥，其固形物濃度在 5% (重量) 以下者居多，由於尚具流動性，因此不能作為固體廢棄物來處置，故應先進行調理及脫水處理。

(1) 調理

由於大部份原污泥的比阻力都很大，因此要直接進行過濾脫水是很困難的。這些污泥除非以乾燥床進行脫水，否則在進行機械脫水前，大多要進行調理作業以降低比阻力。主要調理作業有二：①過濾助劑的添加：一般使用的過濾助劑有矽藻土、鋸屑、纖維質、飛灰等。這些助劑常非大量添加的話，不會顯現效果。因此，脫水泥餅量會增加，且增加泥餅處置成本。②凝集劑的添加：這是使污泥中之微粒凝聚成粗大粒子來降低過濾比阻力，為目前最普遍採用之方法。凝集劑大多採用氯化鐵、消石灰之類的無機物和有機系之高分子凝集劑。

(2) 脫水

污泥脫水係污泥處理過程中最重要之減量化手段，乃任何最終處置形態都需要的過程。

污泥處理系統因各國的產業結構、環保法規、工資、建造費、氣候等而異，隨著污泥量增大、污染管制的加嚴、土地的限制，漸從乾燥床方式改為機械脫水方式。

污泥脫水有採用自然脫水、加壓過濾、真空過濾、離心脫水、加熱脫水等方式，其中每單位脫水量之費用以自然脫水最為便宜，機械脫水（過濾或離心）居次，而以加熱脫水（蒸發、焚化）最貴。

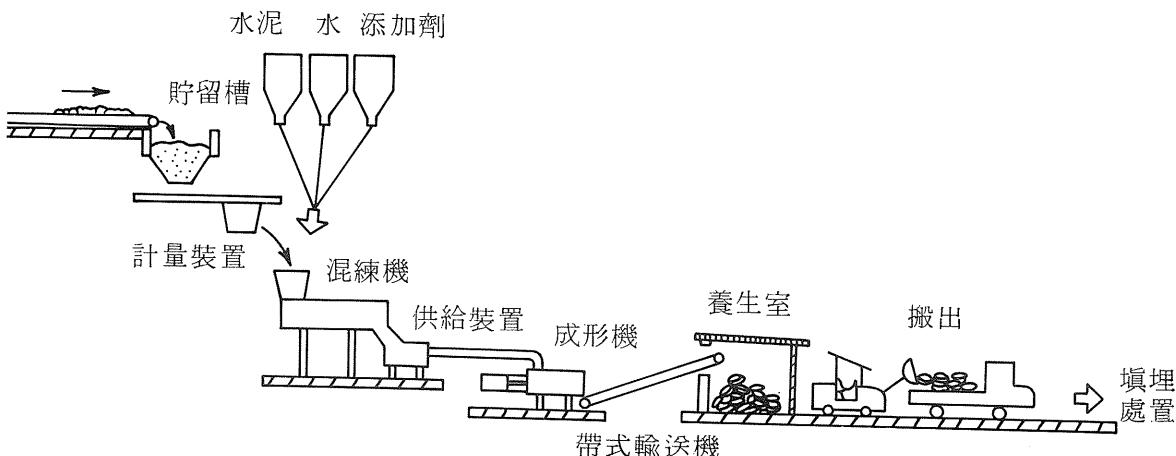
2. 污泥之處置

脫水泥餅最終處置方面雖以採用陸地掩埋方式為主，但由於其含有有害物質，必須事先充份考慮其對環境所造成之影響，最好採用水泥固化法。

水泥固化法雖然最為經濟，但污泥中常含有阻礙水泥水和反應之物質，例如油、有機酸、糖類、金屬氧化物及各種鹽類，單用波特菌水泥固化，其成形性（Workability）或凝結硬化性會異常，有時生成強度小而物化性不安定之固化體，導致重金屬在水泥中之固著力減弱。為避免如此，須增大水泥之配合率，但相對將增大固化體量。此時為減少水泥用量，常以波特蘭水泥混合水淬高爐熔渣的高爐水泥（耐硫酸鹽侵蝕、化學抵抗性優秀）、混合飛灰水泥（成形性良好、水化熱低、耐硫酸鹽侵蝕）、混合石灰與氧化鋁水泥（硬化時間短、耐熱、耐蝕性佳、鋼材易生鏽、發熱量大、昂貴）、或添加可促進凝結硬化或使有害物質吸著固定之凝結助劑（以鋁為主料之活性氧化鋁系），以盡量減少固化體容積、獲得一定強度，且使有害物質不溶化。

圖十五為水泥固化處理之流程例，污泥、水泥、凝結助劑、水等混練成均勻混合物後送入成形機，成形為適於排出、搬運、掩埋或有效利用之大小、形狀、強度，運入養生室，自然養生成有害物質不溶出，是可搬出或掩埋的強度。

我國「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」規定，無機性污泥應先經脫水或乾燥至含水率在85%以下之中間處理，始得進行最後處理。又泥餅中含「有害事業廢棄物認定標準」所列之任一種有毒重金屬含量在1%以上者，其中間處理應以固化處理法；含氟化物者，以氧化分解法或焚化法處理；含高濃度之汞及其化合物者應先以熱處理



圖十五 有害污泥之水泥固化處理流程(例)

法回收汞。

污泥經固化處理成固化物，依最後處置方法的不同，應達到以下之強度：

- (1)陸地掩埋：固化物之單軸抗壓強度，應在 10 kg/cm^2 以上。
- (2)海洋棄置：固化物之單軸抗壓強度，應在 100 kg/cm^2 以上。
- (3)再利用：固化物之單軸抗壓強度，應在 150 kg/cm^2 以上。

污泥經上述中間處理後，轉化為一般事業廢棄物者，依規定可以衛生掩埋或海洋棄置方式做最終處置；如經判定仍為有害事業廢棄物者，得以封閉掩埋法處置。其各種最終處置方法依事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準均有詳細規定。

三、氰化物廢水之處理

氰化物為C與N之共價結合而成，一般反應式為 $\cdot\ddot{\text{C}}\cdot + \cdot\ddot{\text{N}}: \rightarrow \dot{\text{C}} \equiv \text{N}: \rightarrow \text{CN}^-$ ，與金屬結合常成 $M(\text{CN})_n$ 之型態，其性質和金屬與鹵素反應類似，反應型態有(1)離子結合： NaCN 、 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 等具水溶性，有劇毒，(2)共價結合： AgCN 、 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 等多具水不溶性，在酸中會分解為有毒物質，(3)配位結合： $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 等具水溶性之安定錯離子，其安定性依金屬種類而異，其中不安定者與(2)同具毒性。另一方面， CN^- 在鹼性溶液中，應用氯氣等較易氧化成氰酸或二氧化氮及氮氣。

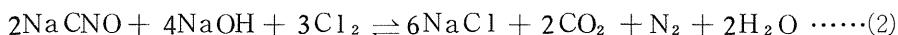
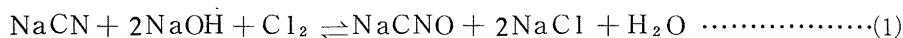
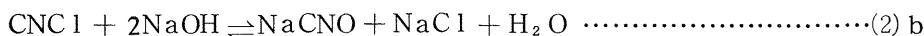
氰化物之排出污染源主要有(1)電鍍工廠（稀薄電鍍物清洗廢水及濃厚之老化廢液），(2)煤氣製造業（含煉鋼焦炭、煤炭化學工廠）中，煤炭氣化過程伴隨煤氣之凝縮水及洗淨廢水。

氰化物之各種處理法概述如下：

(一) 氧化法

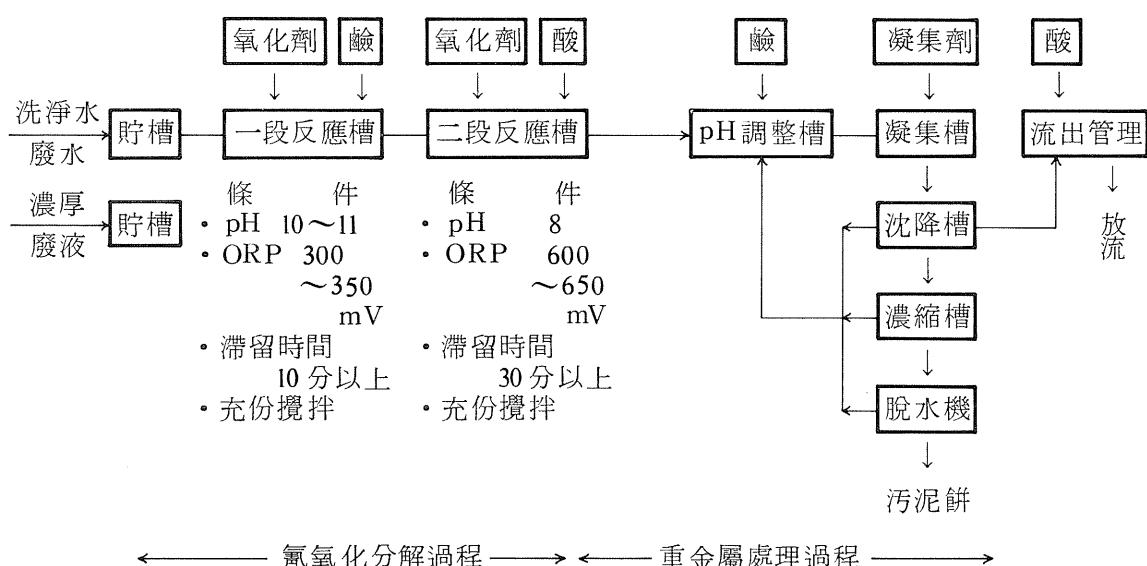
1. 鹽氯兩段處理法（最常用之處理法）
 - 電鍍工廠之排水處理幾乎都是採用本法。

• 加鹼液於廢水中，以氯或次氯酸鈉等進行氧化，由於 pH 之差異，反應分兩段進行。



前段(1)式中，(1) a 之反應在全 pH 域內作用極速，但(1) b 之反應，則在 pH 愈高反應速度愈快。pH 在 10 以上時， Cl_2 之添加量以控制氧化還原電位 (ORP) $300 \sim 350$ mV，後段(2)式之 pH 控制在 $8 \sim 9$ 間，反應速率較快，ORP 控制在 $600 \sim 650$ mV。

• 氯系電鍍廢水之處理程序如圖十六，各種氧化劑之理論添加量如表七所示。



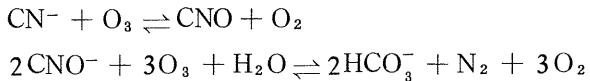
圖十六 氟系電鍍廢水處理流程

表七 分解 1 kg 氟化物所需氧化劑之理論量

氧化化劑	第一段氧化至 氟酸之必要量	第二段氧化至 N ₂ , CO ₂ 之必要量
Cl ₂ (氯氣)	2.73 (kg)	6.83 (kg)
HClO (次氯酸)	2.00	5.00
NaClO (次氯酸鈉)	2.85	7.15
Ca(ClO) ₂ (漂白粉)	2.73	6.88
O ₃ (臭氧)	1.85	4.61

2. 臭氧化法

- 使用臭氧之強氧化劑分解 CN^- ，其反應式為



- pH 調整在 9 以上，可促進反應效果。如 pH 在 11~12 間，則效率最佳。
- Cu、Mn 可為反應之觸媒，如 Cu 濃度約 1 ppm，可促進反應達滿意程度。
- 由於反應型態為氣液接觸型，裝置如何設計應適當考慮。
- 氟化物以外之 COD 污染物質（如酚等），臭氧亦具氧化效果。

3. 電解氧化

- CN^- 濃度在 1000 ppm 以上使用本法較為有效，故適用於濃厚廢液之處理。
- 使用不溶解性之電極為陽極進行氧化作用，由於在陰極有金屬析出，故本法可促進氟化物錯鹽之分解。
- 在 NaCl 飽和溶液中電解，陽極進行氧化反應，食鹽電解成次氯酸可進行化學氧化。
- 通常使用石墨為陽極，鐵為陰極。

4. 生物氧化

- 煤氣洗滌廢水等如含酚量多時，以鹼氯法處理困難，故採活性污泥法，培養馴化之微生物，可氧化分解氟化物。
- 如微生物營養源不足，應添加磷酸等，因氟經生物分解後成氨，則氮源尚足夠。

(二) 萃出處理法

1. 紺青法（硫酸亞鐵沈澱法）

由於鐵氟錯鹽甚安定不易進行氧化作用，但可採用不溶性狀態之沈澱除去之，以下即為其反應式：

- $6\text{NaCN} + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 添加硫酸亞鐵，使生成亞鐵氟化物（黃血塗），此時硫酸亞鐵應過量添加。
- $3\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4$

其次，在與硫酸鐵共存下，反應生成普魯士藍（又名紺青）沈澱。如果鐵離子不足的話，會有 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ （可溶性普魯士藍）生成，以致處理不完全。

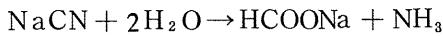
- 處理時 pH 應控制在 6 以下。
- 經過以上處理之澄清液仍含有數 ppm 之 CN^- ，仍應再進行鹼氯氧化處理。

2. 氯吸收法

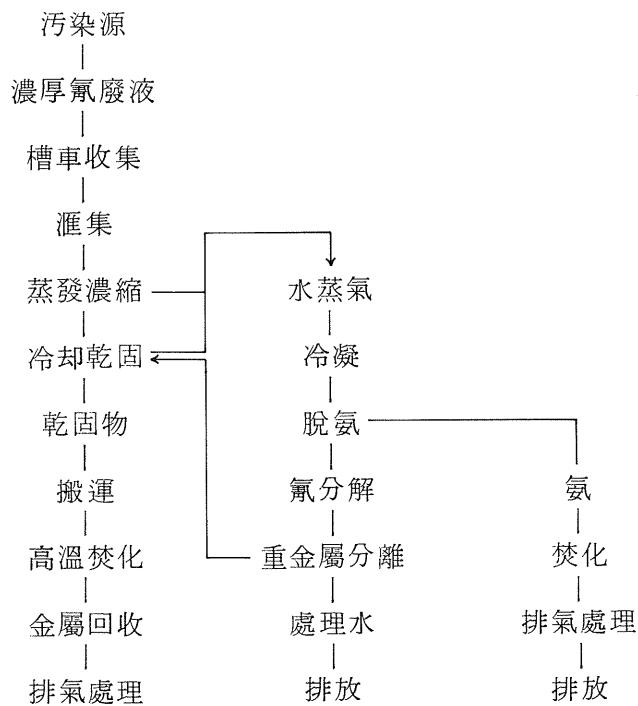
- 調整溶液之 pH 至 3 以下，利用回轉圓盤多段衝擊法等物理處理方式，使氟化物氯化或利用氣提方式處理使之氯化，再用苛性鈉溶液吸收 HCN 回收再利用。
- 因藥品使用有限，操作成本低，可回收氯化物再予利用，但應注意回收設備之氣密性。

3. 濃縮燃燒法

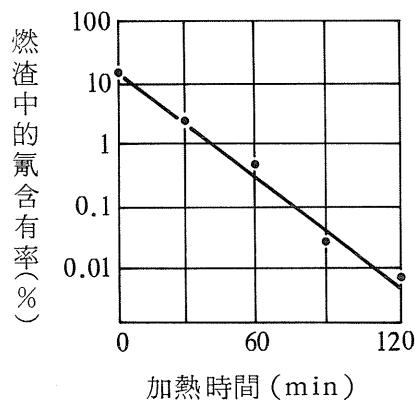
• 本法之處理流程如圖十七所示，在蒸發濃縮過程所得之冷凝水中含氨及蟻酸鹽，係氟分解所得，故排放水幾乎不含氟化物，其反應式如下：



• 蒸發後之含氟乾固物之燃燒分解係在 1200°C 以上之爐內溫度下加熱 4 小時，並且在確認安全無虞之後才將含有重金屬之鹼金屬的熔渣取出。圖十八為爐內溫度約 1100°C 下之加熱時間與熔渣中氟含量之關係。



圖十七 蒸發濃縮燃燒法流程

圖十八 加熱時間與乾固物殘留含氟量的關係 (爐內溫度約 1100°C)

四、有機磷及多氯聯苯廢水之處理

(一) 含有機磷廢水之處理

有機磷化合物雖然有許多種類，而且在工業上也被使用在合成樹脂的可塑劑和界面活性劑等，不過被視為有害物質而在排放上受管制的有機磷化合物均屬農藥，其主要污染源為這些農藥的製造工廠及使用農藥的農業。表八為被指定為有害物質的有機磷化合物。

表八 指定有害物質之有機磷化合物

名稱	分子式	化學性質
Parathion* (巴拉松)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	為暗褐色油狀之工業產品。難溶於水(溶解度約為 20 ppm/25 °C)可溶於有機溶劑，鹼性時會分解。
Methylparathion* (甲基巴拉松)	$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array}$ CH_3O	性質類似巴拉松，對於鹼比巴拉松更不穩定，加熱會形成異構物，呈琥珀色液體。
Methyldemeton (滅賜松)	$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$ CH_3O	具有像硫醇樣的惡臭，黃色油狀之工業產品，是 Thiono 異構物與 Laoar 異構物的混合物。 受到酵素氧化後生成 Sulfoxide 及 Sulfone，發揮滲透性之殺虫效果。
EPN (一品松)	$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{NO}_2 \end{array}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	為水難溶性之褐色液體，性質類似巴拉松，可溶於所有有機溶劑，鹼性時會發生水解作用。在巴拉松被禁止製造後，4 種農藥中產量最大者，屬接觸毒性。

註 *：對人畜具強毒性，殘留性很高，日本在 1971 年 6 月經農林省公告禁止製造、使用。

以下簡單介紹含有機磷廢水之處理法：

(一)生物處理

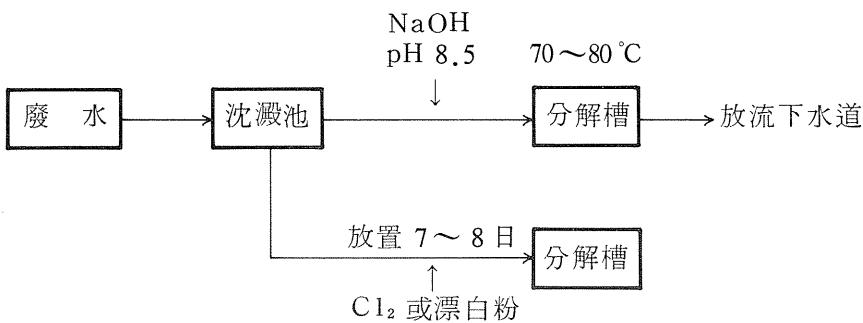
- 廢水含 p-nitrophenol、有機磷、各種硫化物等，其 BOD 在 1000 左右，pH 在約 1.0 範圍內，可用圖十九所示之活性污泥予以處理。
- 先將廢水中和至 pH 6.8 左右，利用馴養耐有機磷之微生物進行氧化分解，其 BOD 去除率可達 85~90%，酚化合物去除率達 90~98%。



圖十九 有機磷廢水生物處理法流程

(二)化學處理

- SS 先在沈澱槽中除去，上澄液導入分解槽，加入苛性鈉，調整 pH 至 8.5，並加溫至 70~80°C 予以水解，或者加氯或漂白粉，放置 7~8 日分解。
- 此法廢水之巴拉松含量可降至 1 ppm 以下，酚本體尚無法分解。



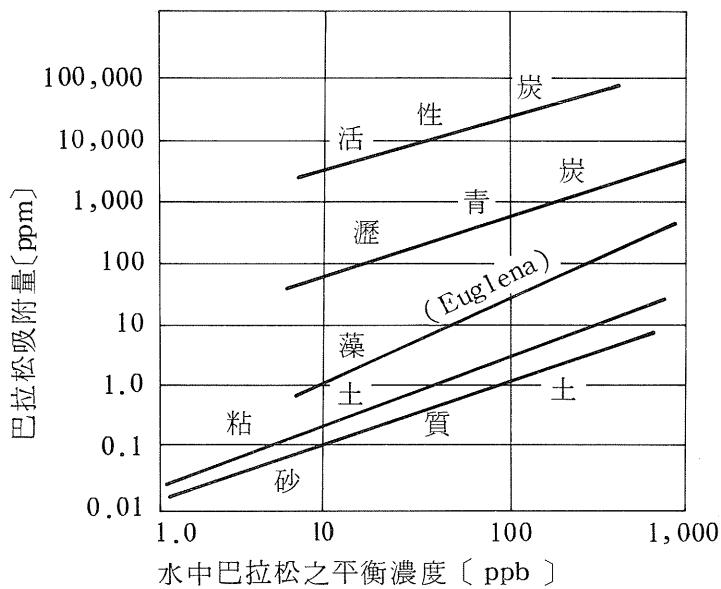
圖二十 有機磷廢水化學處理流程

(三) 吸附處理

- 圖二十一所示為各種吸附劑對巴拉松之吸附等溫線，從圖中可知可用活性炭大量吸附除去巴拉松至極低濃度。
- 使用粒狀活性炭，從操作條件中顯示鹼性吸附床體再生比較方便。吸附老化後的活性炭利用再生爐，於 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 高溫下，以過熱蒸氣進行再生。
- 使用活性炭特徵：(1)可吸附殺蟲劑及殺菌劑。(2)可吸附二硝基、酚化合物、中間體等，使有害物質濃度降至微生物可氧化分解之程度。(3)處理水可考慮再利用。

(二) 含多氯聯苯廢水之處理

PCB 係 1930 年代才開始工業化生產之合成物，廣泛使用於絕緣油、熱媒、感壓低等



圖二十一 各種吸附劑對巴拉松之吸附等溫線

(吸附劑濃度：土壤 10,000ppm，藻 900ppm，石炭 10,000ppm，活性炭 299ppm，pH 7)

(如表九)，不過自 1968 年發生 Kanemi 油症事件以來，PCB 對環境污染及生物危害就成為嚴重的社會問題。因此日本在 1972 年停止製造及其使用製品之生產，並將製品從市場收回。1975 年 2 月 3 日在公害對策基本法內環境基準增列 PCB 一項，同日亦追加 PCB 為水質污濁防止法施行細則之有害物質項目。我國亦於民國 69 年 5 月起封存禁用各製造廠之 PCB，並要求各食品工廠使用之 PCB 電容器限期更換為非 PCB 系列者。

目前 PCB 對環境的污染並不是製造廠排水所引起的，而是來自所使用之機器、電器洩漏，或廢棄之含 PCB 產品。例如，從變壓器或熱交換器中直接洩漏，或 PCB 之開放系製品廢棄於自然界等，均可能是污染途徑。

表九 PCB 之用途

封 閉 系	P C B 為 主 成 份	用 途 類 別		製 品 例 · 使 用 場 所
		絕緣油	變壓器用	大型建築、病院、車輛、船舶等使用之變壓器
			電容器用	螢光燈、水銀燈之安定器用、冷暖氣機、洗衣機等家電產品用、馬達用之固定紙電容器、直流電容器、蓄電電容器
		熱媒(加熱或冷却)		各種化學工業、食品工業、合成樹脂等製程中使用於加熱或冷却用、船舶之燃料油預熱、集中式暖氣加熱器用
		潤 滑 油		高溫用潤滑油、高速油、真空泵油、切削油、高壓添加劑
開 放 系	P C B 為 添 加 劑	可 塑 劑	絕 緣 用	電線之包覆、絕緣帶
			難 燃 用	與聚酯樹脂、聚乙烯樹脂、橡膠等混合
			其 他	混合在接著劑、塗料、臘、柏油等
		塗料、印刷油墨		難燃性塗料、耐蝕性塗料、耐藥性塗料、耐水塗料、印刷油墨
		複 寫 紙		非碳複寫紙(溶劑)、電子式複寫紙
其 他		紙的披覆劑、汽車密封劑、陶器、玻璃之彩視另件、農藥效力延長劑、石油添加劑		

PCB 由污染源流入環境，有時係直接流入水體，有時先進入大氣中隨雨水而降落。進入水體者，大多沈積於河道、下水道之底泥內，其餘部份留在水中。留在水中之 PCB，或係呈溶解狀態，水之最大溶解度約為 1 ppm 左右，或係懸浮狀態存在（特別是有界面活性劑存在時），或吸附在微粒子上。由於沿炭水體表面有油污，故極易溶於油類之 PCB 很可能被濃縮在此層油膜上。

對 PCB 之處理，視其濃度高低而有不同之處理方法。高濃度者通常以高溫焚化方式處理，低濃度者以試驗研究結果，以凝集沈澱處理最為實用。以下就各種 PCB 廢物之型

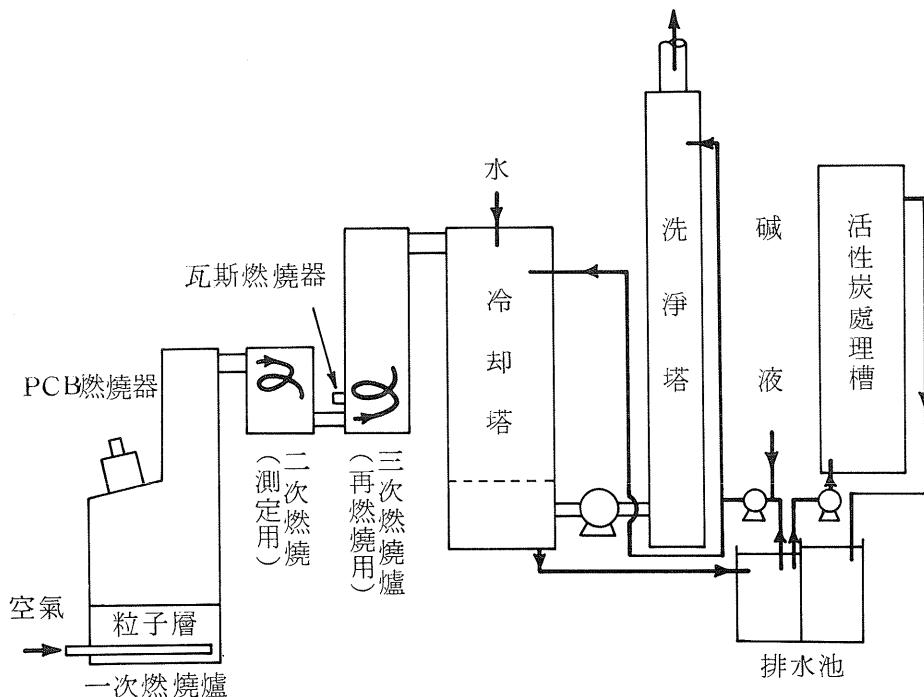
態簡介其處理方法：

1.高濃度 PCB 之處理

(1)液狀 PCB

①燃燒處理(最常用處理法)

- PCB 在 600°C 經 5 分鐘加熱，可分解 60 %；在 1030°C 加熱 2 ~ 3 秒，分解率達 99.9 %；但要達到 99.99 % 之規定分解率，其燃燒溫度須在 1200°C 以上。
- 圖二十二為利用噴霧燃燒塔進行焚化分解 PCB，爐內最高溫度在 1500°C 以上。PCB 之含量在 70 % (如包括補助燃料則為 60 ~ 50 %)，此時排氣中並無 PCB 被檢出。氯化數 5 和 3 之分解率差異很少。
- 應儘量縮短液滴至蒸發為止的時間，並使爐內溫度分佈均勻。
- 爐內溫度降低，有造成塗酸低溫腐蝕的現象。



圖二十二 液狀 PCB 燃燒實驗裝置略圖

②紫外線照射

- 在鹼性醇 (2-丙醇) 中 1 vol % PCB，以 100 W 高壓水銀燈照射 (無氧狀態) 5 分鐘，分解率達 80 %，15 分鐘達 100 %。脫氯率依 NaOH 濃度不同而異。

③放射線照射

- 在鹼性醇 (2-丙醇) 中 1 vol % PCB，以鉻 60 的 γ 線 (線量率 6530 rad/min) 照射 60 分鐘，氯化數 3 以下幾乎全分解，脫氯率在 50 % 以上。

④高溫高壓碱分解

- 在 300 ~ 400 °C，200 ~ 300 大氣壓，20 分鐘到 1 小時狀態下分解。

(2)含 PCB 之固體（感壓紙、電容器等）

①燃燒處理

- 燃燒程序分為以固體處理為目的的一次燃燒爐，和將排出含未分解 PCB 的氣體進行熱分解處理的二次燃燒方式。
- 處理溫度必須在 1200 °C 以上，即使將溫度提高，要縮短必要處理時間仍很困難。
- 問題點與液體 PCB 燃燒處理相同。

2.低濃度 PCB 之處理

(1)凝集沈澱法（最常使用處理法）

- 存在水中低濃度 PCB 處理方面，可以說尚無方法能將之處理至排放水限值以下，即使活性炭吸附法據說只能處理至 0.1 ppm 為止。
- 高氯化 PCB 無法進行生物處理。
- PCB 不溶於水，而以懸浮狀或附著於 SS 形態存在。使用鋁鹽之凝集沈澱處理時，可以與 SS 一起除去（例如廢紙再生廠處理水）。
- PCB 100ppm 廢水有除去 90% 以上之實例，採用活性污泥 + 凝集沈澱。
- 沈澱污泥之處理及處置應加注意。要在 1200 °C 以上焚化或進行不溶化掩埋。

(2)活性炭處理

- 使用 10 ppm 活性炭有除去 75% PCB 之實例。再生處理應注意（尤其是分解溫度）。

(3)生物處理法

- PCB 對生物而言屬難分解性，氯化數 2 以下雖可分解至某程度，但 3 以上則很難。
- 在含氯化數 2 及 5 之 PCB 廢水以活性污泥處理例中，除進行吸附、分解之外，再併用凝集沈澱法，可除去大半，對剩餘污泥之處理應注意。

五、結論

一般而言，工廠生產過程所排放之廢水，其成份並不單純，除可能含有害物質外，尚有其他各種污染成份之存在，故其處理方法與程序須視實際情況決定最適化（Optimization）之安排，始可符合環保法令之要求。但不論廢水處理設備如何最適化，要使廢水污染問題的解決兼顧環保與經濟需求，得在進行設備最適化選擇之前，進行有關污染或減量（Waste Minimization）的工作，尤其是針對有害物質，其中包括各種製程污染發生源之質、量的減少，污染物的回收再用，含有害物質廢水之分類管理等，將污染物儘量減低至「不得已」的極限排放量，才進行所謂管末處理，此時處理廢水才可能事半功倍。

六、參考資料

1. 產業公害防止協會：公害防止必攜，p.558～584.
2. 產業公害防止協會：公害防止の技術と法規，p.219～274.
3. 福本勤：廢棄物處理工學。
4. 法規：放流水標準、水體分類及水質標準、事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準。