

109 年 09-12 月號			〈雙月刊〉
環境工程技師公會會訊			
◎ 發行人：范綱智 ◎ 發行所：台灣省環境工程技師公會 (http://www.tpeea.org.tw) ◎ 協助策劃：中華民國環境工程技師公會全國聯合會 ◎ 編輯：台灣省環境工程技師公會學術委員會 ◎ 主編：曾寶山 ◎ 發行地址：台北市長安西路342號4樓之1 ◎ 電話：02-25550353 ◎ 傳真：02-25591853			
本期要目			
			頁次
■ 主編的話			2
■ 會務報告			3
■ 重要法令			4
■ 行政院公共工程委員會核備 109 年 11 至 12 月訓練積分課程表			7
■ 環保訊息			10
■ 論述園地			15
1. 淺談整合重金屬廢水之處理-李中光			15
2. 探討 BOD5 比 bCOD 的模擬值-朱鵬			50
■ 徵稿啟事			65
■ 各公會會員大會、理監事會會議紀錄			66

主編的話

今年度公會遺憾未能參與環保署技師查核年度作業，預期後續查核情況不若以往有公會參與時，較能保障技師會員權益。鑑此，也呼籲受查核技師，積極參與公會群組討論及尋求協助，群組內有相當經驗豐富技師，對於熟悉的領域，多會傾囊相授熱心分享經驗；如蒙執業權益受侵害，也隨時聯繫公會提供必要的協助。

本次學術園地特邀請萬能科技大學環境工程系李中光教授，分享「淺談螯合重金屬廢水之處理」，感謝李老師無私分享本篇文章，尤其對於工業廢水中不易處理的螯合重金屬，對於其反應機制及應注意事項並未深入探究，真正之處理效果如何亦很難下定論，但隨著環保機關稽查強度的增強，技師應對螯合重金屬廢水之處理有一定之認識，除了確保環工技師簽證及功能規劃，預期效果能符合放流標準，亦可提供業者降低操作費用的建議方式。本文所提供學理及實務處理技術的寶貴專業知識，相信會員耐心拜讀，將獲益良多。

第二篇為朱鵬技師分享「探討 BOD5 比 bCOD 的模擬值」，文中以較簡單的數學模式模擬 BOD 試驗，進而計算可生物降解需氧量比 BOD5/bCOD 的模擬值，並區分溶解性基質、顆粒性基質、微生物等的不同結果，將有助於技師進行功能計算及質量平衡計算中推估 BOD5 與 COD 的去除量及去除率關係，佐證判斷的參考。

藉此，再提醒會員，全聯會訂於 109 年 12 月 5 日、12 日及 19 日分別於台北、台中及高雄，辦理「109 年度提升水污染防治許可簽證品質暨水污染防治技術講習會」，歡迎技師積極參與研習會，吸收最新簽證資訊及技術，充實提升專業技術與實力。

會務報告

1. 全聯會於 12 月 5 日、12 日及 19 日舉辦 109 年度提升水污染防治許可簽證品質暨水污染防治技術講習會。
2. 會員若有更動執業資料、受聘公司、地址、電話、Email…等相關資料，煩請告知公會以便及時修改檔案。

重要法令

行政規則公告

1. 行政院環境保護署中華民國 109 年 7 月 27 日環署空字第 1090055378 號令，修正「移動污染源空氣污染物排放標準」第三條、第五條。
2. 行政院環境保護署中華民國 109 年 8 月 5 日環署空字第 1090057114A 號令，修正「噪音管制區劃定作業準則」第五條、第七條、第十二條。
3. 行政院環境保護署中華民國 109 年 8 月 14 日環署空字第 1090061293 號令，修正「大型柴油車汰舊換新補助辦法」。
4. 行政院環境保護署中華民國 109 年 8 月 18 日環署綜字第 1090062034 號令，修正「開發行為應實施環境影響評估細目及範圍認定標準」第十條、第二十條、第二十八條。
5. 行政院環境保護署中華民國 109 年 8 月 21 日環署空字第 1090062773 號令，修正「機車汰舊換新補助辦法」部分條文。
6. 行政院環境保護署中華民國 109 年 8 月 25 日環署廢字第 1090062877 號公告，訂定「限制含汞產品輸入」，並自中華民國一百一十年一月一日生效。
7. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 4 日環署督字第 1091150116 號令，修正「鼓勵公民營機構興建營運垃圾焚化廠作業辦法」第二十七條。
8. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 8 日環署化字第 1098000452A 號公告，修正「列管毒性化學物質及其運作管理事項」部分公告事項及公告事項第二項附表二、公告事項第三項附表三、公告事項第四項附表四，並自即日起生效。
9. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 10 日環署空字第 1090062940 號公告，預告訂定「餐飲業空氣污染防制設施管理辦法」草案。
10. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 16 日環署檢字第 1098000482 號公告，修正「環境檢驗測定機構實驗室品質系統基本規範」，並自中華民國一百一十年一月一日生效。
11. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 17 日環署空字第 1091155755 號令，修正「陶瓷業空氣污染物排放標準」第三條。
12. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 17 日環署化字第 1098000488 號公告，預告修正「毒性化學物質運作申請及化學物質資料登錄收費標準」草案。
13. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 18 日環署空字第 1091159220 號令，修正「空氣品質標準」。
14. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 18 日環署空字第 1091154399 號令，修正「空氣污染防制法施行細則」第六條。

15. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 23 日環署空字第 1091158291 號公告，預告廢止「柴油汽車排氣煙度試驗方法及程序」。
16. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 25 日環署授檢字第 1091005184 號公告，預告訂定「排放管道中聯苯胺檢測方法—高效能液相層析儀／紫外光偵測器法 (NIEA A815.70B)」草案。
17. 行政院環境保護署中華民國 109 年 9 月 29 日環署廢字第 1091156439 號令，修正「事業廢棄物清理計畫書審查費收費標準」。
18. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 5 日環署授檢字第 1091005187 號公告，預告訂定「空氣中乙酸丁酯等揮發性有機物檢測方法—不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法 (NIEA A741.11B)」草案。
19. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 5 日環署授檢字第 1091005188 號公告，預告廢止「空氣中環氧氯丙烷、乙酸丁酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸丁酯等揮發性有機物檢測方法—不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法 (NIEA A741.10B)」。
20. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 5 日環署授檢字第 1091005190 號公告，預告訂定「排放管道中乙酸丁酯等氣態有機化合物檢測方法—採樣袋採樣／氣相層析儀火焰離子化偵測器法 (NIEA A738.72B)」草案。
21. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 5 日環署授檢字第 1091005192 號公告，預告廢止「排放管道中環氧氯丙烷等氣態有機化合物檢測方法—採樣袋採樣／氣相層析火焰離子化偵測法 (NIEA A738.71B)」。
22. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 6 日環署空字第 1091167260 號公告，修正「國際環保公約管制之易致空氣污染物質」，並自即日生效。
23. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 6 日環署檢字第 1098000520B 號公告，預告修正「環境檢驗測定機構管理辦法」部分條文草案。
24. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005642 號公告，預告訂定「環境用藥中二氧化氯等檢測方法—滴定法 (NIEA D439.20B)」草案。
25. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005608 號公告，預告廢止「水中甲醛、乙醛和丙醛檢測方法—液相層析儀／紫外光偵測器法 (NIEA W782.51B)」。
26. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005606 號公告，預告訂定「水中甲醛等醛類化合物檢測方法—液相層析儀紫外光偵測器法 (NIEA W782.52B)」草案。
27. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005644 號公告，預告訂定「環境用藥中次氯酸鈣檢測方法—滴定法 (NIEA

D438.20C)」草案。

28. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005640 號公告，預告訂定「水中鹵乙酸等檢測方法－液相－液相微萃取／氣相層析儀電子捕捉偵測器法 (NIEA W538.52B)」草案。
29. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 13 日環署授檢字第 1091005638 號公告，預告廢止「水中鹵乙酸與得拉本檢測方法－液相－液相微萃取／氣相層析儀／電子捕捉偵測器法 (NIEA W538.51B)」。
30. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 16 日環署空字第 1091168027 號公告，預告修正「氯乙烯及聚氯乙烯製造業空氣污染物管制及排放標準」部分條文草案。
31. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 21 日環署化字第 1098000529 號令，修正「毒性化學物質危害預防及應變計畫作業辦法」，名稱並修正為「毒性及關注化學物質危害預防及應變計畫作業辦法」。
32. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 23 日環署廢字第 1091161485 號公告，預告廢止「限制水銀體溫計輸入及販賣」。
33. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 26 日環署廢字第 1091175096 號公告，預告修正「事業自行清除處理事業廢棄物許可管理辦法」草案。
34. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 27 日環署空字第 1091166499 號公告，預告修正「直轄市、縣（市）各級空氣污染防制區」草案。
35. 行政院環境保護署中華民國 109 年 10 月 30 日環署化字第 1098000557 號公告，訂定「列管關注化學物質及其運作管理事項」，並自即日生效。
36. 行政院環境保護署中華民國 109 年 11 月 3 日環署化字第 1098000559 號令，訂定「毒性及關注化學物質專業應變人員管理辦法」。

行政院公共工程委員會核備 109 年 11 至 12 月訓練積分課程表

*本項課程表係轉達工程會核備之積分課程資訊，細節請技師先進洽詢主辦單位

序號	課程名稱	課程時間	主辦單位	聯絡電話
1	自來水協會第 37 屆自來水研究論文發表會	2020/11/12 ~ 2020/11/12	臺北自來水事業處	聯絡人：陳舒婷 電話：02-87335878 信箱：ting0420@water.gov.taipei
2	智慧建築標章推廣培訓說明會<中部場>	2020/11/12 ~ 2020/11/12	財團法人台灣建築中心	聯絡人：黃姿嫻 電話：(02) 29300575#620 信箱：vedette@tabc.org.tw
3	雨水貯留設施建置成果發表會	2020/11/13 ~ 2020/11/13	經濟部水利署	聯絡人：吳冠霆 電話：0978073423 信箱：ernieltw@gmail.com
4	台灣高鐵 BOT 計畫的成功與轉變(本課程不對外開放報名)	2020/11/13 ~ 2020/11/13	亞新工程顧問股份有限公司	聯絡人：洪雅琪 電話：02-26961555*6403 信箱：iris.hung@maconsultants.com
5	第十二屆地下水資源及水質保護研討會	2020/11/13 ~ 2020/11/13	國立臺灣海洋大學-河海工程學系	聯絡人：許詠約 電話：02-2462-2192#6159 信箱：hre2514@email.ntou.edu.tw
6	2020 橋梁安全維護管理研討會	2020/11/13 ~ 2020/11/13	財團法人中華顧問工程司	聯絡人：林伯勳 電話：02-87325567#1216 信箱：stephane@ceci.org.tw
7	漏水及安全鑑定進階職能訓練班	2020/11/14 ~ 2020/11/28	社團法人臺灣省土木技師公會	聯絡人：蔡偉華 電話：06-2358212 信箱：grace@twce.org.tw
8	新手主管管理與領導力發展研習營	2020/11/14 ~ 2020/11/21	中興工程顧問社	聯絡人：褚琴琴 電話：87919198#453 信箱：cherry@sinotech.org.tw
9	鋼結構施工技術與品質管訓練班	2020/11/14 ~ 2020/11/28	社團法人臺灣省土木技師公會	聯絡人：許素梅 電話： 信箱：may@twce.org.tw
10	建築與機水電介面整合及品質管理實務訓練班	2020/11/14 ~ 2020/11/28	社團法人臺灣省土木技師公會	聯絡人：陳美君 電話：04-22302778 信箱：yes123@twce.org.tw
11	中華民國地球物理學會與中華民國地質學會 109 年年會暨學術研討會/第十四屆臺灣第四紀研討會	2020/11/17 ~ 2020/11/18	中央研究院地球科學研究所	聯絡人：洪郁婷 電話：02-27839910#1135 信箱：tin2868@earth.sinica.edu.tw
12	高解析場址調查國際講習會	2020/11/17 ~ 2020/11/18	社團法人台灣土壤及地下水環境保護協會	聯絡人：陳小姐 電話：06-2089505 信箱：resagpaprwg@gmail.com
13	綠色技術與工程實務研討會	2020/11/18 ~ 2020/11/18	經濟部工業局/財團法人台灣產業服務基金會	聯絡人：古瑩瑄 電話：02-7704-5116 信箱：vickyku19@ftis.org.tw

序號	課程名稱	課程時間	主辦單位	聯絡電話
14	混凝土結構用 錨栓設計規範 新趨勢	2020/11/18 ~ 2020/11/18	喜利得股份有限公司	聯絡人：蔡尚錡 電話：0918-597-057 信箱：Anthony.tsai@hilti.com
15	2020 年優良混 凝土工程技術 發表會	2020/11/19 ~ 2020/11/19	社團法人台灣混凝土 學會	聯絡人：鄭美秀 電話：02-89145286 信箱：tcinet.mail@gmail.com
16	第 42 屆海洋工 程研討會	2020/11/19 ~ 2020/11/20	國立台灣海洋大學- 河海工程學系	聯絡人：臧效義 電話：02-2462-2192 #6145 信箱：syztang@mail.ntou.edu.tw
17	結構工程系列 -鋼筋混凝土 建築結構耐震 補強工程實務	2020/11/20 ~ 2020/11/20	財團法人台灣營建研 究院	聯絡人：楊小姐 電話：02-89195033 信箱：cindy.yang@tcri.org.tw
18	「由法院判決 看透政府採購 契約」新書發 表暨研討會	2020/11/21 ~ 2020/11/21	高雄市土木技師公會	聯絡人：莊麗芬 電話：(07)552-0279 信箱：kpcea@ms27.hinet.net
19	「石門水庫典 藏檔案加值應 用-建設與回 顧」研討會	2020/11/23 ~ 2020/11/23	發展基金會	聯絡人：張駿遠 電話： 信箱：sinotecf@ms32.hinet.net
20	109「公共工程 經費電腦估價 系統」PCCES 4.3	2020/11/24 ~ 2020/11/25	聯宏資通股份有限公 司	聯絡人：張貽茹 電話：02-2708-8589 轉 232 信箱：Lulu_Chang@archknowledge.com
21	工程法務系列 -展延工期索 賠探討與案例 解析	2020/11/25 ~ 2020/11/25	財團法人台灣營建研 究院	聯絡人：陳小姐 電話：02-89195032 信箱：chenmmnu@tcri.org.tw
22	工程法務系列 -展延工期索 賠探討與案例 解析	2020/11/25 ~ 2020/11/25	財團法人台灣營建研 究院	聯絡人：陳小姐 電話：02-89195032 信箱：chenmmnu@tcri.org.tw
23	政府採購全生 命週期概論	2020/11/25 ~ 2020/11/25	行政院公共工程委員 會	聯絡人：吳小姐 電話：02-8789-7612 信箱：allie7738@mail.pcc.gov.tw
24	工程倫理	2020/11/25 ~ 2020/11/25	行政院公共工程委員 會	聯絡人：吳小姐 電話：02-8789-7612 信箱：allie7738@mail.pcc.gov.tw
25	執業相關法令 及規劃設計監 造階段工程技 術專題	2020/11/25 ~ 2020/11/25	行政院公共工程委員 會	聯絡人：吳小姐 電話：02-8789-7612 信箱：allie7738@mail.pcc.gov.tw
26	台灣國土規劃 史概要	2020/11/26 ~ 2020/11/26	台灣世曦工程顧問股 份有限公司	聯絡人：丁裕興 電話：02-87973567-8840 信箱：ting0204@ceci.com.tw
27	LEED V4 GA 國 際綠建築認證 班(本課程有 採用視訊或網 路教學)	2020/11/26 ~ 2020/11/27	綠矩整合有限公司	聯絡人：吳依蓁 電話：0437013619 信箱：jennywu@greenmatrixes.com

序號	課程名稱	課程時間	主辦單位	聯絡電話
28	第十五期薪傳講座-地工應用技術實務(一)	2020/11/27 ~ 2020/11/27	中華民國大地工程技師公會	聯絡人：謝美玲 電話：02-2782-0022#21 信箱：pgea@pgea.org.tw
29	智慧化用電安全管理技術研討會	2020/11/27 ~ 2020/11/27	台灣汽電共生協會	聯絡人：古玉媛 電話：02-87982055 信箱：cogen@cogen.com.tw
30	機電工程系列-建築物給排水系統規劃設計實務	2020/11/27 ~ 2020/11/27	財團法人台灣營建研究院	聯絡人：楊小姐 電話：02-89195033 信箱：cindy.yang@tcri.org.tw
31	地工技術研討會	2020/11/27 ~ 2020/11/27	財團法人地工技術研究發展基金會	聯絡人：財團法人地工技術研究發展基金會 電話：02-25025545 信箱：sino@geotech.org.tw
32	地工技術工程參訪(6)「勤美之森」工地	2020/11/27 ~ 2020/11/27	財團法人地工技術研究發展基金會	聯絡人：財團法人地工技術研究發展基金會 電話：02/25025545 信箱：sino@geotech.org.tw
33	第 32 屆年會暨各專門學術研討會	2020/11/27 ~ 2020/11/28	中華民國環境工程學會	聯絡人：王菁蓮 電話：02-27540326 信箱：cienve@ms26.hinet.net
34	機電工程系列-電信設備及有線電視系統設計與施工要點	2020/11/30 ~ 2020/11/30	財團法人台灣營建研究院	聯絡人：楊小姐 電話：02-89195033 信箱：cindy.yang@tcri.org.tw
35	工程法務系列-公共工程竣工與逾期罰款之爭議及預防實務	2020/12/02 ~ 2020/12/02	財團法人台灣營建研究院	聯絡人：陳小姐 電話：02-89195032 信箱：chenmmnu@tcri.org.tw
36	從實例看契約爭議原因與預防方法—以軌道及海事工程為範圍研討會	2020/12/10 ~ 2020/12/10	財團法人台灣法學基金會	聯絡人：劉文珍 電話：0225170137 信箱：service@twlawfdn.org

環保訊息 (資料來源：行政院環境保護署)

➤ 109/07/10【環保署訂定發布「三級防制區既存固定污染源削減污染物排放量準則」】

為加速改善空氣品質不良情形，並提供三級防制區內既存固定污染源削減污染物排放量之一致性做法，環保署於 109 年 7 月 10 日訂定發布「三級防制區既存固定污染源削減污染物排放量準則」（以下簡稱削減準則），針對氮氧化物(NO_x)年排放量大於 40 公噸之電力業、鋼鐵業、焚化爐等行業，要求採用合理可行技術削減排放量，預期可大幅降低既存污染源空氣污染物之排放情形，改善區域空氣品質。

➤ 109/07/20【環保署檢討空氣品質標準 增列臭氧達標判定方式】

環保署依據空氣污染防制法授權檢討修正空氣品質標準，原於 108 年 5 月 14 日預告修正草案，已下修懸浮微粒、二氧化硫及二氧化氮等項目，並於同年 7 月辦理草案公聽研商作業，惟為回應各界對於臭氧之意見，經檢討後，特於修正草案增列臭氧 8 小時達標判定方式，並於本年度 7 月 14 日再次辦理草案預告作業，以蒐集各界意見。

➤ 109/07/29【環保署預告「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」部分條文修正草案】

為強化最終處置掩埋場管理，預防掩埋處理對於鄰近區域環境之影響，及配合廢棄物運作需求，環保署預告修正「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」部分條文。

➤ 109/08/03【環保署預告「機動車輛噪音管制標準」及「使用中機動車輛噪音管制辦法」修正草案】

環保署為持續保護民眾居住生活安寧，參考近年機動車輛噪音管制實務經驗及各界陳情反映事項，整體檢討修正機動車輛現行管制制度，新增行駛噪音管制標準值及聲音照相科技執法系統相關設置規定，俾利地方政府運用科技執法之稽查取締有所依循。

➤ 109/08/03【環保署預告修正「一般廢棄物回收清除處理辦法」部分條文修正草案及訂定「行政院環境保護署公告一般廢棄物清除處理方式」草案】

環保署為利一般廢棄物回收清除處理管道暢通，促進清理方式多元化，擴大一般廢棄物再利用成效，參酌事業廢棄物再利用管理經驗，修正「一般廢棄物回收清除處理辦法」之再利用規定，考量實務運作需求，辦法附表所定之一般廢棄物再利用種類及管理

方式，並依據廢棄物清理法第 14 條第 2 項授權，另訂定「行政院環境保護署公告一般廢棄物清除處理方式」草案，明文廢鐵、廢紙、廢玻璃、廢塑膠、廢單一金屬料（銅、鋅、鋁、錫）、廢天然、人造纖維布、一般垃圾及事業員工生活垃圾等一般廢棄物再利用之管理規定，以促進資源循環。

➤ 109/08/21【**環保署預告修正「共通性事業廢棄物再利用管理辦法」部分條文及第 2 條附表**】

為強化推動資源循環再利用，環保署於今年 3 月 16 日預告修正「共通性事業廢棄物再利用管理辦法」部分條文及第 2 條附表，經邀請各界召開研商會徵詢意見，並經評估後酌調管制內容，爰辦理第 2 次預告。

➤ 109/08/22【**環保署修正發布「機車汰舊換新補助辦法」**】

環保署推動機車汰舊換新補助政策迄今已逾半年，該署針對施行以來各界反映有關申辦主管機關、檢附申請資料等實務問題，積極進行滾動式檢討，並本於簡政便民原則，修正發布「機車汰舊換新補助辦法」。

➤ 109/08/26【**環保署公告「限制含汞產品輸入」**】

達成「逐步限汞、最終禁汞」之國際趨勢，並與國際「汞水俣公約」接軌，環保署於 109 年 8 月 25 日公告「限制含汞產品輸入」，規定自 110 年 1 月 1 日起，禁止含汞開關及繼電器、普通照明用途高壓汞燈及非電子測量儀器（氣壓計、濕度計、壓力計、溫度計及血壓計等）輸入，以加強國內汞之管理。違反者將處新臺幣 6 萬元~30 萬元罰款。

➤ 109/08/28【**環保署預告修正室內空氣品質檢驗測定管理辦法**】

為改善室內空氣品質，維護國民健康，環保署於 100 年 11 月 23 日公布「室內空氣品質管理法」，並於 101 年 11 月 23 日訂定發布「室內空氣品質檢驗測定管理辦法」，據以執行室內空氣品質之檢驗測定及管理。

➤ 109/08/31【**環保署預告修正「開發行為環境影響評估作業準則」部分條文及第 8 條附件二草案**】

環保署為提升環境影響評估書件之製作品質及強化環境影響評估資訊公開，預告修正「開發行為環境影響評估作業準則」部分條文。環保署表示，本次修正重點為使開發行為進行環境品質現況調查之資料得以加值利用及分析，並參考水利法、再生能源發展條例及特定水土保持區劃定與廢止準則等規定對原住民族權

益之保障，以及提升環境影響評估資訊公開及民眾參與權利，檢討增列及刪除開發行為環境品質現況調查表部分調查項目等。

➤ 109/09/03【**環保署預告「事業委託清理之相當注意義務認定準則」第 2 條、第 4 條、第 9 條修正草案**】

環保署為強化事業負責人監督管理之責，落實產源責任杜絕非法棄置，爰修正「事業委託清理之相當注意義務認定準則」。

➤ 109/09/08【**環保署新增公告列管大克蟎及修正全氟辛酸及其鹽類、多溴二苯醚等毒化物運作事項**】

因應聯合國持久性有機污染物斯德哥爾摩公約（以下稱斯德哥爾摩公約）新增列大克蟎等列管事項，環保署公告將大克蟎增列為第一類、第三類毒性化學物質，並修正現行列管毒性化學物質全氟辛酸、全氟辛烷磺醯氟、全氟辛烷磺酸、全氟辛烷磺酸鋰鹽及多溴二苯醚管理規定，以強化我國毒性化學物質管理。

➤ 109/09/15【**環保署第 2 次預告「餐飲業空氣污染防制設施管理辦法」草案 改善餐飲油煙排放**】

環保署於 109 年 9 月 10 日第 2 次預告「餐飲業空氣污染防制設施管理辦法」草案，參考地方政府現行餐飲油煙管制相關自治條例，優先針對較大規模餐飲業進行管制，循序漸進引導餐飲業改善油煙排放，本次預告草案規劃納管全國營業規模達 1,000 平方公尺或 300 座位數以上之餐飲業，要求裝設污染防制設備並定期清潔保養、記錄防制設備操作情形，另考量部分直轄市地狹人稠，有因地制宜的管制需求，亦參考臺北市政府及新北市政府的建議，將該轄區之特定對象，分別納入規範，以有效減少油煙排放及民眾陳情。

➤ 109/09/16【**境外因素難以預測 環保署務實檢討改善目標**】

有關媒體報導「細懸浮微粒 (PM2.5) 需再延後三年才達標」一文，環保署指出，實際狀況為考量境外污染因素不易預測及掌握，才務實檢討空污改善目標。

➤ 109/09/18【**環保署修正發布「空氣品質標準」**】

環保署修正發布空氣品質標準，本次修正重點為依據台灣空氣品質現況及改善規劃，並綜合考量人體健康風險及參考先進國家訂定趨勢，因此刪除總懸浮微粒 (TSP)、修正懸浮微粒 (PM10)、二氧化硫 (SO₂)、二氧化氮 (NO₂) 及鉛 (Pb) 等管制標準，並新增符合臭氧 (O₃) 8 小時標準之判定方式。

➤ 109/09/22 【環保署預告「毒性化學物質運作申請及化學物質資料登錄收費標準」修正草案】

環保署預告修正「毒性化學物質運作申請及化學物質資料登錄收費標準」，明定環境事故專業應變諮詢機關（構）認證規費，並增加多項簡政便民與優惠措施。

➤ 109/09/28 【環保署預告修正「環境用藥禁止含有之成分及檢驗方法」草案】

環保署預告修正「環境用藥禁止含有之成分及檢驗方法」草案，本次修法主要係配合「汞水俣公約」(Minamata Convention on Mercury)（下稱汞公約）規範於西元 2020 年起禁止生產、進口或出口含汞殺蟲劑產品，爰於環境用藥管理法第 7 條授權訂定之「環境用藥禁止含有之成分及檢驗方法」增訂「汞」及「甲基汞」為環境用藥禁止含有之成分，並訂定其檢出含有限值為 10 MDL (Method Detection Limit, MDL)。

➤ 109/09/29 【環保署修正事業廢棄物清理計畫書審查費收費標準】

事業廢棄物清理計畫書審查費收費標準（以下簡稱本標準）於 91 年 11 月 27 日訂定發布，嗣於 95 年 8 月 17 日修正發布，鑒於物價指數、資料審查程序及所需人力、設備等成本逐年增加，並為因應 106 年 11 月 16 日訂定發布事業廢棄物清理計畫書審查管理辦法新增展延等審查程序規定，爰修正本標準，以符合實務運作。

➤ 109/10/21 【環保署修正發布「毒性化學物質危害預防及應變計畫作業辦法」】

環保署修正發布「毒性化學物質危害預防及應變計畫作業辦法」，名稱並修正為「毒性及關注化學物質危害預防及應變計畫作業辦法」，除針對第一類至第三類毒性化學物質（以下簡稱毒化物）擴大管制範圍，納入經中央主管機關指定公告具有危害性之關注化學物質外，並考量風險運作管理，要求運作多物質運作人應考量整廠風險與應變量能後，合併訂定廠（場）危害預防及應變計畫及經風險計算較高者應另補充運作廠場之外部通報等相關內容，並新增主管機關得考量運作風險要求發生重大事故之運作人補充相關內容後重新提送危害預防及應變計畫。

➤ 109/10/22【環保署預告修正「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」部分條文（第二次）】

為強化最終處置掩埋場管理，預防掩埋處理對於鄰近區域環境之影響，新增相關環境監測等管理規範，環保署於今（109）年 7 月 23 日預告修正「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」部分條文，經邀請各界召開研商會徵詢意見，因應社會對於掩埋場滲漏預防之關切，經評估後調整預告草案內容，爰辦理第 2 次預告。

➤ 109/10/28【環保署預告修正事業自行清除處理事業廢棄物許可管理辦法（第二次）】

為符合事業廢棄物管理實務運作情形，考量事業自行處理事業廢棄物許可與事業廢棄物清理計畫書的審查要件及應記載事項多有重複，環保署於今年 7 月 6 日預告修正「事業自行清除處理事業廢棄物許可管理辦法」草案簡化相關程序，經邀請各界召開研商會徵詢意見，並經評估後酌調管制內容，爰辦理第 2 次預告。

➤ 109/11/03【為提升毒化災事故業者處理能力，環保署發布「毒性及關注化學物質專業應變人員管理辦法」】

環保署依 108 年 1 月 16 日修正公布之「毒性及關注化學物質管理法」第 37 條第 3 項規定，發布「毒性及關注化學物質專業應變人員管理辦法」。

論述園地

淺談螯合重金屬廢水之處理

萬能科技大學 環境工程系 李中光

一、前言

重金屬廢水在工業廢水的排放中佔有相當大之一部份，這些廢水不僅嚴重污染地表水與地下水，造成可利用之水資源總量急劇下降，還會使土壤中重金屬含量增加，最終則會危害人體健康。在重金屬廢水中，重金屬離子可能以單一游離態的重金屬離子形式存在，但也可能與 EDTA、酒石酸、檸檬酸、 NH_3 等螯合劑形成穩定的螯合物，針對前者，普通的加鹼沉澱法即有相當不錯的去除效果，但對後者而言，因重金屬螯合物相當穩定，普通的加鹼中和沉澱法已難以使其形成重金屬氫氧化物而沉降分離，必須使用其他的物理化學方法作進一步處理才能有較佳之去除效果，也因此含有重金屬螯合物之廢水會嚴重影響傳統處理對廢水中重金屬離子之去除效果，使得處理後排放水中重金屬離子之濃度仍偏高，無法達到放流標準。螯合重金屬廢水之來源相當廣泛，特別是在電鍍和化學鍍的應用更為廣泛後，大量螯合劑的使用，使得螯合重金屬廢水呈現新的變化趨勢，不僅排放量增大，且伴隨螯合劑種類的不斷增加，廢水成分也越來越複雜，因此如何為螯合重金屬廢水之處理提供更優化之選擇是一相當重要之環境管理課題。在台灣，一般電鍍或金屬表面處理廠在處理螯合重金屬廢水方面，除了進行加鹼沉澱外，大都添加硫化鈉沉澱劑以產生金屬硫化物沉澱或添加重金屬捕集劑來處理為主，但對於相關反應機制及應注意事項有時並未深入探究，以致於真正之處理效果到底為何有時真的很難下定論，但隨著環保公務部門稽查強度的增強，相關廠商仍應對螯合重金屬廢水之處理有一定之認識，除了確保處理效果能符合放流標準，避免被罰外，對於操作費用之降低，相信亦有相當之助益。

二、螯合重金屬之特性及廢水之來源

所謂的螯合重金屬離子或稱複合離子或錯離子是由金屬中心離子和配位基 (H^+ 、 OH^- 、 NH_3 、 F^- 、 CN^- 、 H_2O) 所組成，其中配位基提供過渡金屬原子形成共價鍵所需之電子密度。理論上，陰離子帶負電荷，表

示有未共用電子對可利用，因此實際上皆可作為配位基。複合離子由於具有：(1) 非常安定，不容易解離，即穩定常數非常大，(2) 可溶於水中等特性，因此在廢水處理過程中往往需將其作分流處理才能達到所要求。至於影響螯合劑與重金屬離子形成之錯合物的穩定性主要有三個因素：(1) 官能基的性質，(2) 金屬離子所帶電荷與離子半徑，(3) 金屬在週期表上之位置。至於螯合物之穩定性則可由重金屬與螯合劑或陰離子所形成之金屬化合物的 pK 值 ($-\log(K)$ ， K 為解離常數，如表 1 所示) 來決定， pK 值越大者表示其所形成之螯合金屬化合物越穩定或結合能力越強，若要將其中之重金屬離子置換出來，則需使用 pK 值比螯合劑與重金屬所形成之螯合金屬化合物之 pK 值更大的陰離子才能與螯合劑競爭重金屬離子以形成沉澱物，進而使廢水中重金屬離子之殘餘濃度降低。由表 1 可知，對金屬表面處理業所產生之廢水中常見的銅離子而言，螯合劑 EDTA 和其所形成之螯合物較其和其他螯合劑所形成之螯合物要來得穩定。另一方面，由表 1 亦可知硫離子和重金屬離子所形成之金屬硫化物沉澱物之 pK 值大都大於螯合金屬化合物或重金屬氫氧化物沉澱物之 pK 值，因此使用硫化物作為沉澱劑以去除螯合金屬廢水中之重金屬離子是一相當可行之方法。

一般說來，螯合劑在水中之存在型態會隨著溶液 pH 值之不同而有所變化。舉例來說，EDTA 在 pH 值小於 3 時，金屬離子與 EDTA 的鍵結較弱，此時 EDTA 大多數與氫離子結合為主，其型態大都為 H_3Y 、 H_4Y 、 H_5Y^+ 、 H_6Y^{2+} (Y 代表 EDTA)，當 pH 值為中性時則大多數以 H_2Y^{2-} 與 HY^{3-} 兩種型態為主，此時極易與重金屬離子形成鍵結，而在 pH 值大於 10 時則 EDTA 多數以單獨型態存在為主，如 Y^{4-} 。另一方面，如前所述，螯合劑和各種重金屬離子之螯合能力也不同且會隨著溶液 pH 值之變化而變化，例如 EDTA 在 pH 為 4 時，對各種重金屬離子之螯合能力依下列順序遞減： $Cr > Cu > Ni > Pb > Co$ ，但在 pH 為 11 時，其對各種重金屬離子之螯合能力則是依下列順序遞減： $Co > Ni > Cu > Zn > Cd > Ca > Mg > Sr > Ba$ 。

表 1 重金屬離子與螯合劑或陰離子形成金屬化合物之 pK ($-\log(K)$ ， K 為解離常數) 值 [1]

		OH^-	S^{2-}	CN^-	NH_3	NTA	EDTA	citrate	Tatarate
Cu^{2+}	CuL	6.3	36.1 _(s)	—	4.0	14.2	20.5	—	3.03
	CuL_2	20.4 _(s)	—	16.3	7.5	18.1	—	—	—
	CuL_3	—	—	21.6	10.3	—	—	—	—
	CuL_4	16.4	—	23.1	11.8	—	—	—	—
	$CuHL$	—	—	—	—	—	23.9	10.7	—
	CuH_2L	—	—	—	—	—	—	13.8	—
	$CuOHL$	—	—	—	—	18.6	22.6	16.4	—
Ni^{2+}	NiL	4.1	26.6 _(s)	7.3	—	12.8	20.4	6.7	—
	NiL_2	17.2 _(s)	—	—	—	17.0	—	—	—
	NiL_3	12	—	—	—	—	—	—	—
	NiL_4	—	—	30.2	—	—	—	—	—
	$NiHL$	—	—	—	—	—	24	10.5	—
	$NiOHL$	—	—	—	—	15.5	21.8	—	—
	NiH_2L	—	—	—	—	—	—	12.9	—
	NiH_2L_4	—	—	40.8	—	—	—	—	—
Zn^{2+}	ZnL	5.0	24.7 _(s)	5.7	2.2	12	18.3	6.1	2.68
	ZnL_2	16.8 _(s)	—	11.1	4.5	14.9	—	6.8	—
	ZnL_3	13.6	—	16.1	6.9	—	—	—	—
	ZnL_4	14.8	—	19.6	8.9	—	—	—	—
	$ZnHL$	—	—	—	—	—	21.7	10.3	—
	$ZnOHL$	—	—	—	—	19.9	19.9	—	—
Ag^+	AgL	7.7	19.2 _(s)	—	3.3	5.8	8.2	—	—
	AgL_2	4.0	—	20.5	7.2	—	—	—	—
	AgL_3	—	—	21.4	—	—	—	—	—
	Ag_2L	—	50.1 _(s)	—	—	—	—	—	—

至於螯合重金屬廢水的來源則相當廣泛[2-6]，主要的來源包括金屬冶煉業、印刷電路板業、印染業、造紙業、電鍍業等行業所排放的廢水。在這其中，電鍍業為了保持電鍍液中有均勻的重金屬離子，通常都會調整電鍍液於酸性範圍內，若要於較高的 pH 值下仍保持有較高的重金屬離子濃度時，為了防止重金屬離子於鹼性條件下形成氫氧化物而沉澱，進而影響製程品質之穩定性，則通常會添加一些會與重金屬離子形成強水溶性錯合物的螯合劑。電鍍製程中，會添加這些螯合劑或錯化劑

的電鍍藥劑包含下列幾種：酸(鹼)洗淨液、電鍍液、化學電鍍液、電鍍剝離液、電解研磨液及化學研磨液等，而經常被添加使用的螯合劑則有 CN^- 離子(毒性較大，目前已較少使用)、乙二胺四乙酸(EDTA)、三乙胺基胺(NTA)、檸檬酸、酒石酸或其他有機螯合劑等。值得注意的是，蝕刻過程中常用之 NH_3 亦會和重金屬離子形成螯合物，在蝕刻廢水中銅氨錯離子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的穩定性與 NH_4^+ 濃度有關，在 NH_3 濃度高時螯合態將佔優勢，當 NH_3 的濃度降低時則游離態之 Cu^{2+} 將佔優勢，因此當把蝕刻廢水和其他清洗廢水混在一起時，螯合態的 Cu^{2+} 將會向游離態轉變，此時將蝕刻廢水作為非螯合廢水處理而不是將其分在螯合廢水中作處理是合理的。

另一方面，螯合重金屬廢水也可能是來自於在受重金屬污染之土壤的復育過程中，使用 EDTA 作螯合劑經由對受污染土壤進行淋洗以將土壤中之部分重金屬離子經由形成螯合重金屬物而被淋洗液所帶出。對於這類程序所帶出之淋洗液如何進行處理以分別回收再利用重金屬及 EDTA 則又是另一個污染防治的議題，而這也成為一些研究所探討的主題。

最後，工業廢水中的自由重金屬離子排入水體後也會與天然水體中的 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、有機酸、氨基酸和腐殖酸等螯合劑結合生成各種重金屬螯合物，而這也是為甚麼有相當多之研究是在探討螯合重金屬在自然水體中之宿命以了解其對生態環境之影響並提出適當之處理方法。

三、螯合重金屬廢水的處理方法[2-6]

對於以自由離子形態存在的重金屬，通常用加鹼沉澱的方法即可以將其以重金屬氫氧化物沉澱的方式去除，但對於螯合態的重金屬離子而言，由於重金屬離子與螯合劑配位體間之強結合能力，採用普通加鹼沉澱法難以將重金屬離子形成氫氧化物而沉降分離，因此處理水中仍殘留螯合化的重金屬離子，使得處理後之排放水中重金屬離子濃度仍偏高。一般常用於處理螯合重金屬廢水的方法主要可分為下列幾類：(1) 是使用 pK 值比螯合重金屬化合物 pK 值更大的陰離子以便與螯合劑競爭重金屬離子，進而直接和重新置換出之重金屬離子產生沉澱之陰離子，例如硫化物沉澱法。(2) 採用較螯合重金屬之穩定常數大得多且重新螯

合後可產生沉澱的藥劑，強行地從原螯合重金屬中置換出重金屬離子，再生成新的螯合沉澱物以去除重金屬離子，例如使用重金屬捕集劑。基本上，這兩類方法都是經由使廢水中呈溶解狀態的螯合重金屬轉變為不溶性的重金屬化合物沉澱物，再經沉澱或浮除步驟以從廢水中除去重金屬離子。(3) 先破除螯合劑後，再用普通的加鹼沉澱法來沉澱已成自由態之重金屬離子。在此種處理過程中，有關有機螯合劑之氧化分解，各種高級氧化技術(Advanced Oxidation Processes，簡稱 AOPs) 將扮演相當重要之角色。所謂 AOPs 是指通過化學或物理化學的方法，利用其過程中所產生化學活性極強的羥基自由基($\cdot\text{OH}$ ，其標準氧化還原電位高達 2.8 V，比其他常見的氧化劑(F_2 除外)具有更高的氧化能力)來將有機污染物氧化，使水中的有機污染物直接礦化為 CO_2 和 H_2O 及其它無機物，或將有機污染物轉化為低毒及易生物降解的小分子物質，進而使廢水的 COD 值大幅降低。此法對水中高穩定性及難降解的有機污染物之處理尤為有效。由於此一技術具有高效率、去除徹底、適用範圍廣、無二次污染等優點而備受關注。高級氧化技術主要包括 Fenton 法、光化學催化氧化法、濕式催化氧化法、超臨界水氧化法、臭氧類氧化法、電化學氧化法及超聲波氧化法等，以下內容會舉 Fenton 法及光催化氧化法為例來作說明。除了使用 AOPs 來氧化降解有機螯合物外，亦可藉助電化學方法來氧化分解螯合劑，再配合鹼性環境將重金屬離子沉澱去除，例如電聚浮除法。(4) 利用氧化還原程序，一方面利用還原程序將重金屬離子還原成固態重金屬沉積物，另一方面利用氧化程序將水中的有機螯合劑及其他有機污染物進行氧化降解，進而降低廢水之 COD 值。相關之處理方法則有零價鐵還原法、鋁催化還原法、電解氧化法。(5) 最後一種方式是在不改變螯合重金屬離子化學形態的情況下進行重金屬離子的移除，具體的方法有吸附法、薄膜分離法、離子交換法等。

1. 硫化物沉澱法[2-6]

硫化物沉澱法是向螯合重金屬廢水中加入 S^{2-} (例如硫化鈉) 以形成溶解度很小的硫化物沉澱 (如 CuS)，從而去除重金屬離子的處理方法。一般來說，金屬硫化物的溶解度積常數(K_{sp}) 要比金屬氫氧化物的溶解度積常數小幾個數量級，因此所產生之不溶性重金屬硫化物相當安定，且金屬硫化物即使在酸性溶液中也不易溶解。舉例來說，因為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶解度積常數(K_{sp}) 分別為 2.8×10^{-20} 和

8.7×10^{-19} ，而 CuS 和 NiS 的溶解度積常數則分別為 6.3×10^{-36} 和 1.4×10^{-24} ，因此不管是游離態重金屬離子或螯合態重金屬，直接採用 Na₂S 處理，對重金屬離子的去除率更大，也更容易達放流標準，且因廢水可以混在一起處理更可減少許多麻煩。另一方面，若以 Cu-EDTA 為例，因 Cu-EDTA 的 pK 值是 20.5，而 Cu(OH)₂ 的 pK 值則是 20.4，所以 EDTA 和鹼性沉澱劑此兩種物質對銅離子具有類似的吸引力，亦即正常的氫氧化物沉澱法無法有效去除廢水中的銅離子，但若以硫離子代替氫氧根離子，由於添加 Na₂S 所形成之 CuS 沉澱其 pK 值為 36.1，因此可將銅離子由 Cu-EDTA 中吸引出來再加以沉澱而使廢水中銅離子降到最低。既然如此，那為何不直接採用 Na₂S 作沉澱劑呢？其中一個主要考量就是因為 S²⁻ 也是污染物管制物質，另一方面，由於其對微生物活性亦具有抑制作用，若後續有進行生物處理，則其對生物處理之效能亦會產生干擾，因此若投入過量的 Na₂S 將產生過量的 S²⁻，後續將必須用 Fe²⁺ 進行反沉澱使之從水中去除，此將多一套加藥裝置，增加操作成本。

硫化物沉澱法若依所使用之硫化物的溶解性差異來作分類則可分成以 Na₂S 或 NaHS 作為沉澱劑的溶解性硫化物沉澱法(soluble sulfide precipitation process, SSP process)和以硫化亞鐵作為沉澱劑的不溶解性硫化物沉澱法(insoluble sulfide precipitation process, ISP process) [7]。基本上，SSP 法具有成本低及操作簡便的優點，而其缺點則是硫化物沉澱顆粒小，易形成膠體(能透過濾紙)，增加固液分離之困難，需要添加絮凝劑使之形成較大的絮凝體才能共同沉降下來。採用此法處理螯合態重金屬廢水，往往會因為沉澱池沉澱效果不好，導致重金屬離子濃度未能達放流標準，因此除了硫化鈉之添加量應注意外(最佳使用劑量隨各廠水質條件及所購置之藥劑濃度而有所差異，建議使用前宜先進行杯瓶實驗，找出最適合工廠廢水特性之藥劑添加量，除了避免浪費外，亦可降低硫化物沉澱劑本身在水中之殘留量，避免後續處理之困擾)，後續所添加之混凝劑種類及添加量亦應特別注意。針對硫化鈉的添加量問題，添加量過多時水質發暗色度差，COD 也可能超標，添加量太少時則重金屬離子沉澱效果差，廢水易超標。當工廠對螯合重金屬之濃度無法確定時，則硫化鈉之添加量亦無法正確評估，此時可根據廢水的顏色來確定硫化鈉的添加量。加入硫化鈉，攪拌 10-15 分鐘後用小燒杯取水樣觀察，如果溶液中有大量黑色小顆粒且顆

粒間溶液透明清澈則代表硫化鈉之添加量正好，如果加藥後溶液呈墨黑色，或是偏藍綠色或帶棕紅色則代表硫化鈉添加過量，如果添加硫化鈉後廢水偏綠且只有少量的小顆粒出現則說明硫化鈉添加量不足。另外，若廢水中含銅氨錯離子，例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，則因硫化鈉會和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 反應產生氨氣 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 4 \text{NH}_3 \uparrow + 2 \text{Na}^+$)，因此需用壓縮空氣不斷攪拌溶液(一般要攪拌 30 分鐘以上)以吹脫氨氣逸散，若 NH_3 吹脫不完全則將會再溶解於水中再度螯合形成銅氨錯離子，此將導致廢水的銅離子含量超標。最後，硫化鈉與硫化氫鈉等無機硫化物與 HCl 、 H_2SO_4 、 FeCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等酸性物質接觸時，會產生大量有害且具惡臭之硫化氫氣體，形成二次污染，因此使用此藥劑時，須在鹼性條件下，避免在酸性條件下使用。至於 ISP 程序中所使用之硫化亞鐵由於溶解度大於大部份之金屬硫化物，因此將硫化亞鐵加入廢水中可釋出硫離子以滿足其它金屬硫化物之濃度積，廢水中殘存的溶解性硫離子相當微量，很難造成硫化氫毒害。另一方面，在含有溶解性金屬離子和金屬氫氧化物的廢水加入 FeS 作為沉澱劑時將會形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉澱物而使得 ISP 程序所產生之污泥量會較一般氫氧化物沉澱法來得多。

除了上述之無機硫化物沉澱法外，亦可搭配生物處理法來產生重金屬硫化物沉澱進而去除螯合重金屬離子。一般說來，廢水中所含之 EDTA、酒石酸、檸檬酸等有機物是貢獻 COD 的主要物質，若在厭氧條件下，微生物能降解破壞這些螯合物，進而使重金屬離子釋放出來與厭氧條件下生成之 S^{2-} 結合生成重金屬硫化物沉澱，若再配合微生物之胞外聚合物對重金屬離子也具有吸附之作用，則應可將重金屬離子順利去除。使用此法時應注意由於重金屬離子對微生物具有一定的抑制及危害作用，因此廢水在進入生物處理系統之前應先進行預處理以去除大部份之螯合重金屬離子，使重金屬離子濃度降至微生物可承受之範圍。另外，使用此法時，若經厭氧處理後之 COD 仍未達放流標準，則可於其後再接好氧處理以達放流標準。

2. 螯合沉澱法

由於無機硫化物沉澱劑在實際應用上仍具有一些缺點，為克服這些缺點，市面上開始提供泛稱為”重金屬捕集劑”之有機重金屬螯合沉澱劑，利用所具有之含硫及氮官能基對重金屬離子之強螯合能力可將重金

屬離子從原螯合劑中強行解離出來並產生新的重金屬螯合物。重金屬捕集劑的主要合成途徑有兩種：一種是含有螯合基的單體經過加聚、縮聚、逐步聚合或開環聚合等方法來製取，另一種是利用合成的或天然的高分子材料，通過高分子化學反應引入具有螯合功能的鏈基來合成。常用的重金屬捕集劑主要有黃原酸酯類和二硫代氨基甲酸鹽類衍生物(DTC 類)，其中 DTC 類衍生物是應用最廣泛的(嚴格來說，重金屬捕集劑應也包含天然高分子螯合劑，例如纖維素、海藻酸及甲殼質等，但因合成型高分子螯合劑具有多樣性、製備方便及易於控制等優點，故成為主要用品)。

DTC 為長鏈高分子物質，所帶之大量的極性官能基中含有 S 及 N 等配位原子，這些配位原子帶負電且易於極化變形而產生負電場，因此能捕捉陽離子並形成鍵結而生成難溶的氨基二硫代甲酸鹽。至於 DTC 和重金屬離子間之鍵結大部份是共價鍵(如 DTC-Cu、DTC-Zn、DTC-Fe)，少部分是離子鍵或強極性鍵(如 DTC-Ag)。基本上，DTC 與重金屬離子形成共價型螯合物，供給電子之基團在中心離子周圍的空間分布決定於金屬離子成鍵軌道的分佈角度，舉例來說，Cu²⁺ 的價電子層電子組態為 3d⁹4s⁰4p⁰，當與 DTC 捕集劑發生反應時，有可能形成 sp³ 型正四面體結構的螯合物或者是 dsp² 型的平面四方結構的螯合物。由於 DTC 與具不同價鍵軌道的重金屬離子形成張力較小的空間構型，因此所生成的螯合物也具有較強的穩定性，另外，與同一金屬離子螯合的配位基可能來自不同的 DTC 分子，依此生成的 DTC 鹽會是高度交聯及具有立體結構的，故此種金屬鹽一旦在水中生成，便有很好的絮凝沉澱效果，若再加入少量有機或(和)無機絮凝劑以形成絮狀沉澱，便可達到捕集去除重金屬離子的目的。

DTC 根據鍵結在其上的官能基之差異，合成的重金屬捕集劑可以分為低分子化合物及高分子聚合物兩種，前者為螯合劑而後者則為選擇性螯合樹脂，其中螯合劑為線性結構，易溶於水，其在常溫下能與廢水中的 Cu²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺ 等重金屬離子發生螯合反應，生成不溶性的螯合鹽沉澱，再加入少量絮凝劑形成絮狀沉澱，即可捕集去除重金屬離子。值得注意的是，此處所加之混凝劑(例如氯化鐵、硫酸鐵、硫酸鋁、多元氯化鋁)中其所含之金屬離子亦會與 DTC 產生螯合，進而促使生成的螯合鹽的分子更大，結構更複雜，因此絮凝效果更好，大大提高了重金屬離子之去除率。至於螯合樹脂則為空間立體架橋結構，難溶於水。在實際應用中，螯合劑對於成分複雜的重金屬廢水具有極好的去除效率，

而螯合樹脂則主要用於分離和回收廢水中的貴重金屬。

綜合來說，重金屬捕集劑所形成之螯合物沉澱法具有如下之優點：

- (1) 對重金屬離子具有良好的選擇性，共存金屬離子不存在干擾現象，沉澱物穩定性良好。
- (2) 只要添加藥劑即可去除重金屬離子，處理方法簡單，不增加設備費用，尤其是對廢水中重金屬含量低的廢水，處理費用相對較低。
- (3) 捕集劑能與重金屬離子強力螯合，具有處理效率高、污泥量少等優點，且 pH 值適用範圍寬（在 pH=3-11 範圍內均有效），克服了傳統中和沉澱法的不足，能直接用於酸性重金屬廢水的處理，另外，當在中性條件下進行處理時，處理後排放水不需再調整 pH 值，此將可減少一道中和之程序。
- (4) 採用傳統的化學沉澱法和硫化物沉澱劑處理時，往往需要投加大量的助凝劑而致使污泥量增多，且污泥不易脫水，相反的，使用重金屬捕集劑所產生之污泥量少且易脫水。雖然具有上述優點，但在使用上仍應注意下列事項：使用時應先以加鹼沉澱法去除自由態之重金屬離子，經固液分離後，再對上澄液添加重金屬捕集劑以去除殘留之螯合態重金屬，以降低重金屬捕集劑之使用量，避免過多之添加以升高廢水之 COD。

至於螯合型樹脂，如上所述，其是一種高分子材料，樹脂上的羥基、羧基、氨基等特殊官能基團能利用配位鍵與重金屬離子形成強的螯合錯合物，進而達到去除水中重金屬離子之目的。此種特殊樹脂對重金屬離子之選擇性吸附強，常用於處理水中微量重金屬離子之去除。螯合型樹脂是經由將重金屬離子由螯合重金屬中抽換出來再形成新的螯合物而將重金屬離子去除，另外一種也是利用樹脂但去除機制完全不同的方法為離子交換樹脂法。離子交換法是一種借助於離子交換樹脂上的可交換離子與水中相同電性的離子進行交換反應而除去水中有害離子的處理方法。由於螯合重金屬離子可能帶負電（例如 Cu-EDTA 大都帶二價負電），也可能帶正電（例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ），因此應選擇適當之陰離子交換樹脂或陽離子交換樹脂來進行處理。值得注意的是，離子交換樹脂所吸附的是螯合重金屬離子，因此在去除重金屬離子時，也可順便將螯合劑一併去除，另一方面，其亦能吸附水中游離之螯合劑陰離子。舉例來說，當廢水之 pH 為 8.0 時，Cu-EDTA 主要是以 CuY^{2-} 的形式存在（Y 代表 EDTA），而游離的 EDTA 主要以 Y^{4-} 和 HY^{3-} 的形式存在，因此當 Cu-EDTA 廢水流經陰離子交換樹脂時，可能發生如下之反應（R 代表樹脂之官能基團）：



在離子交換剛開始時，游離態之 EDTA 陰離子 和 Cu-EDTA 陰離子均能通過離子交換程序被吸附到樹脂上去(即上面反應式之前 3 式)。當離子交換程序繼續進行時，樹脂的工作層上部首先出現游離態 EDTA 和 Cu-EDTA 的吸附飽和層，而由於游離態的 EDTA 陰離子所帶電荷(四價)比 Cu-EDTA 錯離子所帶電荷(二價)多，游離態之 EDTA 陰離子具有較高之交換潛勢，因此當離子交換繼續進行時，此時飽和層中已吸附的 Cu-EDTA 錯離子將會被新流入樹脂中的游離 EDTA 陰離子所交換下來(如後 2 式所示)，並開始往樹脂下方流動。

Kolodynska 及 Hubicka[8] 曾使用三種聚丙烯酸酯陰離子交換樹脂，Amberlite IRA 458、Amberlite IRA 958 及 Amberlite IRA 67 對含 EDTA、NTA、HEDTA 等螯合劑的重金屬離子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 以吸附時間和 pH 值為參數進行了批次吸附實驗以了解其對螯合重金屬之吸附去除效果。實驗結果指出 EDTA 之重金屬螯合物具有最高吸附量，而對重金屬離子而言，三種陰離子交換樹脂對其吸附量大小依下列順序遞減： $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ 。上述結果指出使用陰離子交換樹脂上之胺基多羧酸(aminopolycarboxylic acids)來吸附螯合重金屬是有效的且具有同時吸附移除重金屬離子及有機螯合劑之優點。另外，陰離子交換樹脂對於螯合重金屬之親和力和陰離子交換樹脂之物化特性及螯合重金屬之結構、電荷及穩定度有密切關係。吸附平衡實驗結果指出三種聚丙烯酸酯陰離子交換脂均能有效地去除重金屬及其有機配體且 Amberlite IRA 458 和 Amberlite IRA 958 適用的最佳 pH 為 4-8，而 Amberlite IRA 67 適用的最佳 pH 則在 2-6。吸附動力數據分析則指出擬二階動力模式相當適合用於描述 EDTA 螯合重金屬在三種聚丙烯酸酯陰離子交換脂上之吸附動力行為。

由於採用離子交換法處理螯合重金屬廢水是相當有效的方法且可經由控制操作條件來將螯合重金屬與游離態螯合劑作分離，再將其回用

到電鍍製程中，因此離子交換樹脂廣泛應用於電鍍、電子、石化、金屬加工、垃圾焚燒處理及電廠煙道氣洗滌等行業的螯合重金屬廢水處理。由於廢水中含有的陰、陽離子眾多，離子交換樹脂易飽和且再生不易，因此離子交換法一般不宜直接使用於處理螯合重金屬廢水，工程上一般均將離子交換樹脂作為後續保障處理措施以使放流水達到放流標準。

3. Fenton 法

Fenton 試劑($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) 在酸性(pH 值為 2.5-3.5)條件下會產生高活性的羥基自由基($\cdot\text{OH}$)，由於其具有非常高的氧化電位(2.80 V，是除元素 F 外最強的無機氧化劑)，因此能氧化許多有機物，其可以和有機物發生去氫反應、親電加成、取代反應和電子轉移反應，進而使有機污染物發生降解。同時， Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 產生混凝沉澱，也能去除大量有機物。將 Fenton 催化氧化法用於處理螯合重金屬廢水即是利用過氧化氫在 Fe^{2+} 的催化作用下，藉由分解產生具有很高氧化能力的氫氧自由基將重金屬螯合物氧化破螯合，破螯合後之重金屬離子將變成游離態重金屬離子，此時再加鹼沉澱，即可將重金屬離子去除。此法之操作參數有亞鐵離子加藥量，雙氧水加藥量、pH 值及反應時間等。值得注意的是，此類處理流程除了使用 Fenton 試劑外，其他強氧化劑例如次氯酸鈉亦有類似之功能。

Wang 及 Tang [9] 曾探討先使用 Fenton($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)/類-Fenton($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$)再使用氫氧化物沉澱法以去除水中 Ni-EDTA 中之 Ni(II)的可能性。研究結果發現鎳離子之移除效率和 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 之初始濃度、 H_2O_2 之初始濃度、初始及沉澱時之 pH 值及溫度均有密切關係。在適當的操作條件下，例如 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 141 \text{ mM}$ ， $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1.0 \text{ mM}$ ， $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.0 \text{ mM}$ ，初始 pH 3.0 及沉澱 pH 11.0，反應時間 60 分鐘後，Fenton/類 Fenton 對 Ni(II) 之移除率可分別達 92.8%/94.7%。在溫度效應方面，在所探討的溫度範圍內(25-50 °C) 發現較高的溫度將有較高的 Ni(II) 去除率且高溫時具有較快速之反應速率。

Fenton 法具有設備簡單、反應條件溫和、操作方便、效率高等優點，在處理螯合重金屬廢水方面具有極大之應用潛力，而其缺點則包含反應必須在酸性環境下進行、中和溶液需要消耗大量的酸鹼液、 H_2O_2 利用率較低，對某些有機物礦化不充分、 H_2O_2 價格較高、反應中產生的

鐵污泥若處置不當易產生二次污染等。近年來，為了改善 Fenton 法中 H_2O_2 利用率低等缺點，越來越多的研究者將 Fenton 法與其他方法聯/並用，大大的提高了 Fenton 法的催化效率，舉例來說，將紫外線引入 Fenton 體系，形成了光-Fenton 法。由於其反應機制和 Fenton 試劑相似，故稱為類 Fenton 氧化法。未來若能進一步加強氧化機制之研究，放寬 Fenton 體系 pH 值適應範圍及提高有機物的礦化程度，則其仍然有相當高之實際應用潛能。

4. 光催化氧化法[10-13]

光催化氧化法是一種環境友好的水處理方法，其利用光催化劑表面的光生電子或電洞等活性物種，經由還原或氧化反應去除重金屬離子，具有低耗能、無毒化、選擇性好、常溫常壓操作、快速高效等優點而日益得到重視。實驗室常用的光觸媒有 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 、 ZnS 、 $SrTiO_3$ 、 SnO_2 、 WSO_2 、 Fe_2O_3 等，在這其中， TiO_2 以其無毒、活性高、氧化能力強、穩定性好、成本低等特點，成為最常用也最具潛力的一種光催化劑。

Vohra 及 Davis[10] 曾探討在計量及非計量之 $Pb(II)/EDTA$ 比率下， TiO_2 光觸媒對於光催化降解 $Pb-EDTA$ 之效率。研究發現， $Pb-EDTA$ 的解離相當快速。在較高的 pH 值時，鉛離子將會吸附在 TiO_2 上面而形成螯合的中間產物。在連續的光催化氧化過程中，可見到鉛離子出現於溶液中且主要是以 Pb^{2+} 的形式存在。在計量的情況下，雖然 $Pb-EDTA$ 的吸附和 pH 值有密切關係，但 pH 值卻對 $Pb-EDTA$ 的光催化效率無顯著之影響，此意謂兩件事情，一是初始重金屬螯合物在光觸媒上的吸附對其後續所發生之解離程序並非是必要之步驟，二是光催化降解中金屬螯合物之過程可發生在 TiO_2 表面，也可能發生在水溶液中。另外，在光催化過程中會產生二氧化碳及甲醛則暗示初始之攻擊是發生在螯合物之羧酸基上，在此過程中亦會產生微量之醋酸鹽及甲酸鹽中間產物，至於含氮之產物則為銨鹽及硝酸鹽。對 $EDTA > Pb(II)$ 的研究則發現其所產生之二氧化碳量較計量之 $Pb-EDTA$ 情況下為少，此意謂鉛離子的螯合將會促進對羧酸基之攻擊。而對 $Pb(II) > EDTA$ 的研究則指出由於已吸附的 $Pb-EDTA$ 物種的偏移或由於在較高 pH 值下，用於產生氫氧自由基的可利用的表面活性基座的減少，將導致隨著 pH 的增加，二氧化碳的產量將會減少。

Park 等人[11] 曾探討使用 TiO_2 光催化程序來對 $\text{Cu(II)/Fe(III)-EDTA}$ 混合物系統同時進行 EDTA 的氧化及重金屬離子的還原效率。研究發現各種重金屬螯合物中之 EDTA 的 TiO_2 光催化氧化效率依下列順序遞減： $\text{Cu(II) - EDTA} > \text{Cu(II)/Fe(III) - EDTA} > \text{Fe(III) - EDTA}$ 。對 Cu(II)-EDTA 中之 EDTA 而言，其在 60 分鐘的光照射後將可完全分解完畢。對 $\text{Cu(II)/Fe(III)-EDTA}$ 而言，EDTA 之分解速率則和初始之銅離子濃度直接相關。針對重金屬離子之還原而言，單一之重金屬螯合物中重金屬離子之去除將在大部分 EDTA 已分解完成後才開始進行。無論如何，對 $\text{Cu(II)/Fe(III)-EDTA}$ 混合系統而言，銅離子將不會被還原移除，相反的，鐵離子則幾乎會被完全的還原移除。至於鐵離子及銅離子在 TiO_2 表面之沉積物則是經由 ERP 及 XPS 來鑑定，其沉澱物分別為 $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$ 及 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 。

TiO_2 光催化法能在常溫常壓下反應，兼具氧化和還原特性，具有反應徹底，不產生二次污染的特點，在去除重金屬離子廢水中具有獨特之優勢，但從實際應用的角度來看，其仍存在著許多問題待克服，例如重金屬離子在光催化劑表面的吸附率低及光催化劑的吸光範圍窄等。

5. 零價鐵還原法

此類方法均是以具電正性(electro-positive)的金屬作為犧牲金屬，將具電負性(electro-negative)的金屬離子還原置換出來並使置換出之金屬離子於犧牲金屬表面以固相形式析出進而達到去除廢水中重金屬離子之目的。常見之金屬電化學序列如表 2 所示，理論上，負電極電位愈大(即還原電位愈小或氧化電位愈大)，金屬形成正離子的傾向愈強，即愈容易被氧化，而正電極電位增大，則代表金屬形成負離子之傾向愈強，即愈容易被還原。由表 2 可知，鋁及鐵很適合經由發生氧化反應，而將已螯合之銅離子置換出來，再經由還原反應將銅離子反應生成固態銅。以下所介紹之零價鐵還原法及鋁催化還原法均是利用此項原理來操作的。

表 2 常見之電化學序列

(資料來源: <http://www.chemguide.co.uk/physical/redoxeqia/ecs.html>)

平衡式	E° (volts)
$\text{Li}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Li}_{\text{s}}$	-3.03
$\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{K}_{\text{s}}$	-2.92
$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}_{\text{s}}$	-2.87
$\text{Na}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{s}}$	-2.71
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{s}}$	-2.37
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}_{\text{s}}$	-1.66
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{s}}$	-0.76
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{s}}$	-0.44
$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{s}}$	-0.13
$2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{s}}$	+0.34
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{s}}$	+0.80
$\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}_{\text{s}}$	+1.50

零價鐵還原法是利用鐵粉作為還原劑將螯合重金屬的重金屬離子還原析出為重金屬單質的處理方法，此法亦稱為內電解、微電解、零價鐵法。如上所述，此法為一化學置換反應，其在溶液中加入一犧牲金屬(鐵)進行氧化反應，提供電子予重金屬離子於還原時所用，為一發生於固、液兩相間的氧化還原反應。較詳細之反應程序如下所述：螯合重金屬廢水先在酸性條件下(pH 為 3.0-4.0)進行電化學反應(微電解反應)和置換反應等，使銅等重金屬離子與螯合劑分離開來，同時包括部分螯合劑在內的大分子有機物被降解成小分子有機物或被徹底分解形成CO₂和H₂O，經鐵屑反應後，再加液鹼調節廢水至鹼性，廢水在鹼性條件下發生鐵氧體反應、酸鹼中和反應、混凝反應的同時，還發生新的螯合反應，其中高價態的Fe³⁺可與螯合劑優先發生螯合反應，最終將銅等重金屬離子從螯合物中解離出來並沉澱去除。

至於影響此一化學置換程序之因素，則包含有零價鐵之表面積、溶液 pH 值及水中其他氧化劑的存在等因子，如下所述。

(1) 零價鐵之表面積

零價鐵的氧化機制是在金屬表面氧化產生電子，並且和螯合重金屬接觸產生電子轉移，進而達到重金屬離子之去除。由於反應過程屬於表面傳遞程序，因此零價鐵之表面積成為影響反應速率之重要因素。另外，在還原重金屬離子時，零價鐵的表面會產生氧化物進而產生遮蔽效應，導至零價鐵的氧化活性降低。

(2) 溶液 pH 值

溶液中之鐵離子會隨著 pH 值的不同而以不同型態分布於水中。在酸性狀態下，亞鐵離子為主要成分，此將有助於螯合重金屬離子進行化學置換反應，相反的，當溶液之 pH 值偏鹼性時，則 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 將佔優勢，此時之鐵離子尚未進行化學置換就已產生氫氧化鐵之沉澱了，因此置換效果相當差，此也意謂溶液 pH 值是置換反應效果良窳之關鍵因子。

(3) 其他氧化劑的干擾

由前述可知零價鐵對重金屬離子的去除是經由其所釋放之電子來將重金屬離子還原，進而達到去除重金屬離子之目的，因此若水中有其他電子接收者(即氧化數尚未到達最低值者，例如硝酸根離子、亞硝酸根離子、硫酸根離子等)則將干擾目標重金屬離子接收電子之效率，進而干擾零價鐵對重金屬離子的去除效果。

(4) 零價鐵與螯合重金屬濃度間之比例關係

由於零價鐵和重金屬離子間之還原作用是經由零價鐵之表面傳遞程序來完成，因此可推論當零價鐵/螯合重金屬濃度之比值越大時，其還原效果應會越佳，相反的，當零價鐵的量越少時，所能提供之表面活性位置也越少，還原效果也越差，因此適當之比例關係應也是一項重要之參數。

綜合來說，使用此法處理螯合重金屬廢水時，其具有適用範圍廣、處理效果好、使用壽命長、成本低廉等優點，但同時也存在鐵屑結塊等問題。特別是當廢水酸性過大、反應時間過長時，該方法耗鐵量較大，

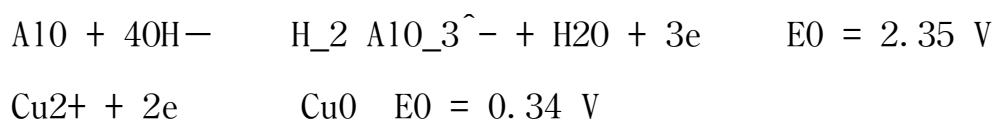
中和 pH 時所需投加之液鹼量也大，並且污泥量增加，提高了污泥脫水之負荷。

由於在零價鐵還原法中，如何提高鐵粉之應用效率是一關鍵因子，為提高鐵粉之利用率及同時降低廢水之 COD，顏偉盛[14]曾結合零價鐵還原法和類 Fenton 程序(即結合化學置換程序和高級氧化程序，鐵於此除作為還原劑外，亦作為 Fenton 程序之觸媒)以處理同時含重金屬離子(Cu²⁺)及螯合劑(EDTA、NTA、草酸)之廢水，探討 pH 值、鐵屑添加量、污染物初始濃度、H₂O₂ 添加量等操作因子對污染物反應行為與去除效率之影響。實驗結果顯示，污染物之去除率會隨著溶液 pH 值的增加、鐵粉添加量的減少、H₂O₂ 添加量的增加及污染物初始濃度的增加而減少，其中前三項因子為影響污染物氧化還原速率之主要參數。於適當之鐵粉及 H₂O₂ 添加量下螯合重金屬(例如 Cu-EDTA) 可被完全去除。研究亦顯示反應後之鐵金屬表面上會有不同之沈積物型態及孔洞大小且螯合重金屬與還原銅皆會吸附於鐵金屬表面，後者雖可減緩氫離子對金屬表面的侵蝕作用，減少鐵金屬的溶出，但同時亦會遮蔽鐵粉表面之活性位置，降低鐵粉之整體利用率。

此法的另外一種變形方式是在酸性條件下投加硫酸亞鐵，經由曝氣或攪拌將部分 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺，由於在酸性條件下螯合劑與重金屬離子的螯合鍵結能力較弱且螯合鐵的穩定常數大於螯合銅(pH = 4，Cu-EDTA 之穩定常數的對數值為 10.2，而 Fe-EDTA 之穩定常數的對數值則為 14.7)，因此 Fe³⁺ 可置換出已螯合之銅離子。接著，加入 NaOH 調高至 pH 至 9 左右以生成 Cu(OH)₂、Fe(OH)₃、Fe(OH)₂ 沉澱，同時利用 Fe(OH)₃ 生成的沉澱顆粒較大且沉澱速度較快的特性以加速銅的去除。

6. 鋁催化還原法

此法和零價鐵還原法的原理一樣，所不同的是反應是發生在鹼性條件下且犧牲金屬為鋁。此一氧化還原反應為金屬鋁在鹼性狀態下釋放出 3 個電子發生氧化生成 H₂AlO₃⁻，而銅離子則獲得 2 個電子還原成金屬銅粉沉積析出，其反應方程式如下所示[15]：



總反應式： $2\text{Al} + 8\text{OH}^- + 3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{H}_2\text{AlO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}$ $E^0 = 2.69 \text{ V}$



在整個氧化還原的反應過程中，螯合的銅離子會因還原反應形成銅粉而沉澱析出，可達到去除銅離子的目的，同時所加入之鋁片會因氧化反應而逐漸消耗，並以 Al^{3+} 、 H_2AlO_3^- 、 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 等離子態而溶解於廢水中，其中有部份 Al^{3+} 會形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色氫氧化物膠羽。另一方面，如反應式所示，反應過程會有大量氫氣產生，因此需注意反應所在場所之通風，避免環境中累積過高之氫氣濃度而產生危險。

事實上，由於金屬鋁表面具有催化特性，因此將金屬鋁加入含銅廢液中亦具有催化作用，其使廢水中之銅離子與有機物發生自發性的氧化還原反應，進而使銅離子還原成元素態的金屬銅沉澱之原理和化學鍍銅之原理非常相似。

7. 電聚浮除法[16, 17]

電聚浮除法與電解法相似，不同之處乃在於其是藉由外界所提供之直流電壓產生電場，再利用電場強化電荷凝聚之特性，使污染物自凝及膠羽成長，進而去除之。其主要的機制是利用電場的誘導，使粒子產生偶極化，藉由流道的設計而自動凝集成膠羽，且同時在不外加空氣的情況下，利用電解所產生的氣泡與膠羽充分結合，再添加助凝劑後自動浮除。基本上，電聚浮除法可區分成五階段，分別為：電場之建立、粒子偶極化、粒子聚合、膠羽的形成、膠羽浮除等。至於此法之影響因子則因其是以電化學為基礎，再由電膠凝法發展而來，因此和電解膠凝法之影響因子相類似，包含電極接法、極板間距、進流水之進流方向、電場強度、停留時間、進流水 pH、水中雜質種類、電導度、廢水特性等。電聚浮除法自 1994 年起，便陸續針對各種不同的廢水進行測試及研究，結果發現對一般生物難降解之廢水或經二級處理後仍需進行高級處理之廢水而言，電聚浮除法是一項可考慮之處理方法。

至於電聚浮除法對螯合重金屬廢水之處理應用，目前仍只在實驗室研究階段，例如龐熙華[16]曾使用電聚浮除法處理 Cu-EDTA 廢水，發現在適當的操作條件下，在不調整進流及出流的狀況下，可去除 95% 以上的銅，實際應用仍待開發。

陳胤瑋[17]曾探討電聚浮除程序處理單成分及多成分螯合(EDTA、NTA 及檸檬酸)重金屬(鎳、銅、鋅)水溶液之反應行為並與 Fenton 法之處理效果作比較，以了解其間之差異。在電聚浮除方面，其分別探討螯合劑種類及濃度、重金屬種類及濃度、水溶液之 pH 值、電流密度、電極板數目、電極板材質等不同因素對重金屬及螯合劑去除率之影響。另外，其認為重金屬螯合物中之重金屬離子可能是以螯合重金屬的型態被去除或螯合重金屬先經斷鍵，重金屬離子再以自由離子型態被氫氧根離子所沉澱而去除。實驗結果發現，針對單一重金屬離子溶液時，三種重金屬離子的去除率依下列順序遞減： $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，而在含有螯合劑的情況下， Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率會減少，而 Ni^{2+} 的去除率則會略微增加。針對螯合劑而言，若其為單獨純存在則其去除率甚微，而在添加重金屬而形成重金屬螯合物的情況下，其去除率則約達 30% 左右；至於重金屬離子之去除模式經推估則應以先斷鍵再去除的型態佔較多，而以螯合重金屬的型態直接去除的比例僅佔少數。針對重金屬離子混合物之處理效果而言，三種重金屬離子的去除率之大小順序變為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，其中 Zn^{2+} 的去除率比單成份時要差，此意謂重金屬離子間會形成競爭反應。至於螯合劑的去除率則跟單一重金屬時的情況相差不大。另一方面，以電解 Fenton 程序處理含混合螯合重金屬之實驗結果顯示銅離子之去除率會隨著 H_2O_2 添加量之增加而減少，而鋅離子則變化不大，至於鎳離子之去除率則是在 H_2O_2 添加濃度為螯合重金屬的一倍時會增加，但在更高添加量時則無影響。至於伴隨重金屬離子的去除過程中，COD 之去除率則會隨著 H_2O_2 添加量之增加而減少。

Pociecha 及 Lestan[18] 曾使用電聚浮除法以鋁作為犧牲陽極來分離使用 EDTA 淋洗受鉛(3200 mg/kg)、鋅(1100 mg/kg)及鎘(21 mg/kg)污染之土壤所得之淋洗液中之重金屬離子及螯合劑。在此一電化學程序中，犧牲陽極所釋放出之鋁離子將作為混凝劑用以沉澱螯合劑及重金屬離子。當鋁陽極及不銹鋼陰極間之恆電流密度為 16-128 mA/cm² 時，重金屬離子經由和 EDTA 產生螯合，或者在陰極產生電沉積，形成不可溶之氫氧化物，或者吸收及共沉澱在氫氧化鋁膠羽上而被去除，其去除率對鉛離子、鋅離子及鎘離子分別可達 95%、68% 及 66%。至於 EDTA 之去除率，經處理後仍有大約一半之初始 EDTA 殘留在溶液中，其中大約有 16.3% 是吸附在鋁混凝劑及沉澱物上，其餘的 EDTA 則是由陽極氧

化所降解的。另外，他們亦曾在實驗室針對每公斤土壤使用 40 mmol EDTA 進行淋洗，並將淋洗液經電聚浮除處理後再循環使用。實驗發現其仍可去除土壤中約 53% 鉛，26% 鋅及 52% 鎘且放流之水溶液是無色的，pH 為 7.52，鉛離子、鋅離子、鎘離子及 EDTA 則分別為 170 ppm、50 ppm、1.5 ppm 及 11 mM。

8. 電解氧化法[19, 20]

電解氧化法係借助電化學反應將重金屬離子還原沉積於陰極，使廢水得到淨化並回收重金屬，廢水中之有機物則於陽極氧化分解以破螯合能力及降低 COD。值得注意的是，水中有機物之氧化分解不但會發生在陽極上，也可能被來自於電解氧化過程中所產生之氧化劑所氧化分解，前者稱為直接氧化，而後者則稱為間接氧化。對直接氧化而言，由於有機污染物必須先吸附在陽極上，再經由陽極的電子轉移才能發生氧化反應，因此水中之質傳速率成為決定氧化速率之關鍵因子。針對高濃度之有機污染物而言，加強攪拌或曝氣的確可提升污染物之質傳速率，但對低濃度污染物而言，上述措施可能無法大幅提升氧化速率，此時提高陽極之接觸表面積可能是更有效提升其氧化速率之方法，這也是為甚麼目前的電極均具有多孔結構，為的就是要提高電極之接觸表面積。間接氧化和直接氧化最大的差別是在於其是經由使用具高氧化態型式且可於陽極經電化學反應後形成強氧化劑之離子作為輔助電解質(例如氯鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、過氯酸鹽)，經由此強氧化劑於水溶液中對有機污染物進行氧化分解，因此選擇適當之輔助電解質成為間接氧化之首要工作。另一方面，由於間接反應式發生在水溶液中，因此質傳速率並非是限制因子，也因此於低濃度之廢水中，間接氧化之效率有時還會比直接氧化之效率來得高。

梁德明等人[20]曾針對實廠之化學銅廢液、化學鎳廢液及照相沖洗廢液進行電解氧化處理。針對化學銅廢液，當以不銹鋼作為陰極及陽極，pH 12.5，電流密度 5 A/dm，經 8 小時的反應後，銅離子濃度由 1104 ppm 降至 1.5 ppm，而 COD 則由 24765 mg/L 降至 4061 mg/L。針對化學鎳廢液，當以不銹鋼作為陰極，pH 控制在 6.5，電流密度 1.4 A/dm，電壓為 3.8-4 V，經 22 小時的反應後，鎳離子濃度由 1941 ppm 降至 71 ppm，而 COD 則由 6550 mg/L 降至 1131 mg/L。

基本上，影響電解氧化操作效率之因子包含有電流密度、pH 值、輔助電解質、溫度及反應時間。另外，此法應用在處理螯合重金屬廢水時，其在操作上有一些地方需留意，例如，針對單一種重金屬螯合物時其可能有相當高之重金屬離子去除率，但對於廢水中同時存在有兩種重金屬離子時，某一種重金屬離子可能有很高之去除率，但因兩種重金屬離子會競爭還原於陰極，且不會形成合金，因此將導致另一種重金屬離子只有很低之去除率。另外，pH 值、處理時間、螯合重金屬濃度皆會影響處理效率，且操作上其往往具有一最佳之電流密度值宜特別注意。

綜合來說，可能因為金屬本身是很容易極性的物質，電解氧化法在螯合重金屬廢水的處理上顯示有良好的重金屬去除及回收成效且可在不需添加化學藥劑的情況下將有機物之生物難分解性轉性，讓生物可分解性提升，有利於生物分解，因此相當適合作為後續生物處理之預處理程序。至於此法之主要缺點則是電耗大，操作費用高。

9. 薄膜分離法[21-23]

膜分離技術是利用不同成分通過薄膜速率上的差異來進行分離，而物質透過膜的驅動力則可以是濃度差、電位差、溫度差、或是壓力差。一般說來，常用於廢水處理的薄膜分離技術，其驅動力大多屬於壓力差，而這些薄膜分離程序則包含有微過濾(MF)、超過濾(UF)、奈米過濾(NF)、逆滲透(RO)、氣體分離及滲透蒸發等，其中微過濾、超過濾、奈米過濾及逆滲透是以膜孔大小或所能阻擋粒子之大小來區分。配合這些膜孔徑的大小，各種薄膜能分離之物質亦相當多元化。一般而言，去除水中的細菌或懸浮粒子，可以採用 MF，若要去除病毒、蛋白質等膠體粒子，或是染料、高分子等有機物，則常採用 UF，而要去除所有的離子，則需用 RO，但若只需去除二價以上的離子或分子量數百的分子，則可以採用 NF。至於對於含有重金屬離子之廢水而言，則可利用 RO 加以處理，透過 RO 薄膜的水則可回收再利用，而被濃縮的進料，因含有重金屬離子，只要濃度夠高，即可送回電鍍槽再利用。通常薄膜過濾的設置與操作成本都較傳統方式為高，因此多用於高濃度螯合重金屬廢水。使用時須注意廢水中不可含有油脂，以免薄膜阻塞，另需特別注意避免薄膜破裂，造成污染物超出管制限值。薄膜過濾法雖然有很高之處理效率，但其除了建置費高昂外，後續之操作及維護對一般廠商來說亦是相當沉重之負荷，對於一般均為中小企業之電鍍廠或金屬表面處理廠而言，此

種處理方式並不多見。

于仰聖[22] 曾探討 pH 值、重金屬離子及螯合劑(EDTA、檸檬酸、NTA) 之進料濃度及操作壓力對逆滲透膜分離程序對重金屬離子及螯合劑去除效率與穿透行為之影響。實驗結果發現逆滲透膜處理單獨存在的銅離子及鎳離子水溶液時，其對重金屬離子之去除效果會隨 pH 值之升高而增加，且二者之穿透行為相似，而處理單獨存在的螯合劑水溶液時，螯合劑之去除率則不受溶液 pH 值的影響，在這其中又以 EDTA 之去除效果最好，檸檬酸次之，NTA 最差。當螯合劑與重金屬離子形成重金屬螯合物後，其不易穿透薄膜，使得重金屬離子之去除率增加，而當螯合劑過量時，其對重金屬離子之去除率之影響並不明顯。在操作壓力效應方面，對單獨存在的銅離子而言，其去除效果將隨操作壓力的升高而明顯減少，而 EDTA 去除效果之增加並不明顯，但是在 Cu-EDTA 系統中，EDTA 之去除率的減少反而較銅離子為多。至於各成份在逆滲透膜中之穿透行為則可以溶解擴散模式結合 Langmuir 等溫吸附模式來做適當之描述。

Palma 等人[23] 曾針對受銅離子或鉛離子所污染之土壤之復育流程進行研究，包含有土壤之淋洗、薄膜處理、酸化及重金屬離子之沉澱。首先，使用 0.05 M EDTA 對受污染土壤進行鉛離子及銅離子之萃接管柱實驗。實驗結果指出重金屬離子之移除率及土壤中重金屬離子之殘留量對鉛及銅離子分別為 98.2% 及 37.96 mg/g，及 95.4% 及 59.20 mg/kg。萃取液經薄膜處理後可使濃縮液之含水量降低達 75% 且過濾液中之重金屬離子濃度亦能符合義大利之環保法規。另外，經由對濃縮液進行酸化處理可回收 85.4% 之 EDTA。最後，使用兩種方法對過濾液中之重金屬離子進行沉澱回收，回收率可達 99.4%。

10. 吸附法[24-33]

由工廠所排放之螯合重金屬離子廢水中可能含有未參與螯合之螯合劑、游離態之重金屬離子及螯合重金屬離子，而由於螯合劑本身在固態吸附劑上之吸附行為即已相當複雜，可預期螯合重金屬離子在固態吸附劑上之吸附行為應也是相當複雜，因此當使用吸附法處理螯合重金屬廢水時所需考慮及需注意之事項應較使用吸附法處理單純重金屬離子廢水或有機螯合劑廢水時要來得費心。至於有關螯合重金屬離子之吸附

特性的研究，雖然有部份是來自於對工業廢水中如何移除螯合重金屬離子之關注，更多部份之關注是來自於人們對於天然水體中螯合劑(尤其是 EDTA，雖然無毒，但卻是生物難降解且對重金屬離子而言，其為強螯合劑)及其重金屬離子螯合物之宿命及其對生態環境之影響。

Bowers 及 Huang[25]曾指出金屬-配位基 (metal-ligand，例如金屬-EDTA，用 ML 表示) 可能和水合氧化物(例如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)之表面(以 $\sim\text{S}$ 表示)以下列方式鍵結產生表面錯合物：monodentate 型 1， $\sim\text{S}\cdots\text{M-L}$ ；monodentate 型 2， $\sim\text{S}\cdots\text{L-M}$ ；或 bidentate 型 3， $\begin{array}{c} \sim\text{S}\cdots\text{M} \\ | \quad | \\ \sim\text{S}\cdots\text{L} \end{array}$ 其中型 1 及型 2 之表面鍵結模式將分別對應至”類金屬，metal-like”及”類配位基，ligand-like”的吸附行為，然而型 3 之鍵結模式則需同時使用”類金屬”及”類配位基”的吸附來作解釋。一般來說，”類配位基”的吸附代表隨著 pH 值的降低，吸附量將會增加。這些吸附型態也預告著螯合重金屬在固態吸附劑上之吸附行為將較單純重金屬離子之吸附行為複雜得多。

Chang 及 Ku[26]曾探討 EDTA 對於活性碳吸附劑從水溶液中吸附移除銅離子之影響。吸附實驗結果指出由於會和銅離子產生螯合物，EDTA 之存在將會大幅改變銅離子在活性碳上之吸附行為。吸附平衡曲線及吸附動力深受溶液 pH 值及銅離子和 EDTA 之濃度比所影響。Cu-EDTA 比自由態之銅離子及 EDTA 物質更容易被活性碳所吸附。脫附實驗結果則指出使用 NaOH 及 HClO 水溶液從活性碳脫附螯合銅離子之效果會受初始吸附條件所影響，另外，使用 HClO 較使用 NaOH 有更高之銅離子脫附量。經由結合銅離子及 EDTA 之吸脫附數據，及配合銅離子在 EDTA 存在下於水溶液中之分佈特性，他們亦曾針對 Cu-EDTA 在活性碳上之吸附行為進行討論並指出優先吸附在活性碳表面之銅離子應為已螯合之型式，即 Cu-EDTA，而其在活性碳表面上之吸附型態則可以為銅離子或 EDTA 直接和活性碳表面產生鍵結，換句話說，即可以為”類金屬”或”類配位基”的吸附行為。

根據 Nowack 及 Sigg[27]對 EDTA 螯合各種金屬離子之吸附實驗及配合表面錯合理論發現未參與螯合之 EDTA 在針鐵礦上之吸附型態主要是以”類配位基”型式為主且在低 pH 時具有高吸附量，另外，其在低 pH 值時之吸附型態是雙核錯合，但在高 pH 時就會轉成單核錯合的型式。上述程序可使用表面錯合理論之形成內圓式錯合物來做適當之描述。至於針對 EDTA 和二價金屬離子(Ca, Zn, Ni, Cu, Co(II) 及

Pb) 所形成之錯合物而言，其在水溶液中是以 quinquedenate 的形式存在，且其吸附型態均為”類配位基”型式。另外，其吸附和 pH 值及濃度之關係則可使用形成一具三成分之表面錯合物來作適當之描述，且可使用相同之平衡常數來作擬合。在水溶液中具有 bidentate 或 quadridentate 型式之 Pd(II)-EDTA 則具有較強之吸附，但其吸附型態仍為”類配位基”型式。至於三價重金屬離子和 EDTA 所產生之螯合錯離子，La-EDTA 及 Bi-EDTA 在所有 pH 值範圍均顯現出非常強烈之吸附，而具有 sexidentate 錯合型式的 Co(III) 在低 pH 值時則呈現出弱吸附現象且為外圍式作用(即僅有靜電引力)。另外，Fe(III)-EDTA 在整個 pH 值範圍內皆為弱吸附，且在低 pH 時是由非特定的表面錯合佔優勢，而在高 pH 時則由特定的表面錯合佔優勢。

Guclu 及 Apak[28] 曾針對重金屬離子(Cu(II)，Cd(II) 及 Pb(II))及金屬-EDTA 螯合物在一混合的氧化物(赤泥)表面上之吸附行為提出一簡單且有效的表面錯合理論修正式。此一理論可計算出：(1) 表面錯合物之所有鍵結常數(吸附平衡常數)。(2) 每種單一物質(重金屬離子或金屬螯合物)在平衡 pH 下之吸附量。(3) 每種單一物質(重金屬離子或金屬螯合物)在 pH 經由添加 NaOH 而升高後之吸附量。(4) 一旦重金屬離子之初始濃度已知，則混合物吸附質(重金屬離子 + 重金屬螯合物)在平衡 pH 下之吸附量或 pH 經由添加 NaOH 而升高後之吸附量。

Sillanpaa 及 Ramo[29] 曾探討 EDTA 之螯合重金屬離子(Cu、Fe(III)、Hg、Mn 及 Ni)錯合物在湖底沉積物上之吸附現象以探討使用吸附法去除重金屬-EDTA 螯合物之潛能。研究發現雖然 EDTA 及重金屬-EDTA 螯合物均為高親水性，但在一個月的接觸期後，它們在沉積物上的確多少都會顯現出一些吸附量(6.3-24.8%)在這其中，Ni-EDTA、Cu-EDTA 及 EDTA 之吸附量低於 10%，而 Mn-EDTA、Hg-EDTA 及 F(III)-EDTA 在沉積物上之吸附量則超過 15%。依上述之實驗結果可知使用吸附法將 EDTA 之重金屬螯合物從水體中吸附移除可能是一個適切的方法。

Gyliene 等人[30]使用有機廢棄物在生物處理過程中所產生之副產物 fly larva shells (FLS) 及從 FLS 萃取所得之幾丁質(chitin)及甲殼素(chitosan)作為吸附劑探討自由態重金屬離子、螯合劑(glycine 及 EDTA)及重金屬離子及螯合劑之混合物(Ni(II)-glycine、

Cu(II)-glycine、Cu(II)-EDTA) 在其上之吸附特徵。研究發現重金屬離子在幾丁質及甲殼素上具有相當高之吸附量(最高可達 0.6-0.8 mmol/g)；其中重金屬離子在幾丁質上之吸附量依下列順序遞減: Fe(III) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Mn(II)，此一順序亦和重金屬離子之水解常數有密切關係，而在甲殼素上則依下列順序遞減: Cu(II) > Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) > Pb(II) > Fe(III)，而此一順序亦和表面胺基之錯合反應有密切關係。至於 FLS，雖然對重金屬離子吸附效果不好，但其對螯合重金屬離子則有相當良好之吸附效果(可用在表面形成多層表面錯合物來解釋)，其吸附量最高可達 0.2-0.4 mmol/g，且在重金屬離子及螯合劑之混合物吸附中，重金屬離子及螯合劑之吸附量會受到溶液 pH 值、螯合劑之濃度及螯合重金屬離子之種類所影響。螯合劑 glycine 對鎳離子及銅離子之吸附均有阻礙效應，而 EDTA 則對銅離子之吸附具有加強效應。依上述之研究結果可知 FLS 對於螯合重金屬離子是一相當具有潛力的吸附劑。

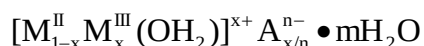
Gyliene 等人[31]曾探討 Cu(II)-EDTA 螯合物在甲殼素上之吸附特性及其再生之道。研究發現針對 Cu(II) 及 EDTA 的混合溶液進行吸附，則 Cu(II) 及 EDTA 兩者在弱酸(pH 3-5)及強鹼(pH >12)的狀態下具有明顯之吸附量，而於中性及弱鹼時則幾乎無吸附量；很明顯的，酸性及鹼性狀態下之吸附機制是相當不同的。針對酸性狀態下 EDTA 之高吸附量，經由 FTIR 圖譜可知此時 EDTA 之羧酸官能基會與甲殼素之 -NH₂ 官能基產生胺基鍵結。在鹼性狀態下，單一的 EDTA 分子並無吸附發生，相反的，吸附此時是由 Cu(II) 佔優勢，因此可能之吸附機制是由銅離子與甲殼素上之胺基官能機產生配位所主導。另外，研究亦發現 Cu(II) 及 EDTA 在甲殼素上之吸附量和 Cu(II) 及 EDTA 在溶液中之相對亮有密切關係。EDTA 在酸性溶液中之吸附量將隨著溶液中其量的增加而增加，而 Cu(II) 之吸附量則將遞減。在鹼性溶液中，Cu(II) 及 EDTA 之吸附量則將隨著溶液中 Cu(II) 濃度的增加而增加。文中亦探討使用電解法將銅離子於陰極還原及將 EDTA 於陽極氧化分解以再生甲殼素之操作條件。研究發現其處理效能和電流強度、甲殼素之量及背景電極之 pH 值有密切關係。於最適操作條件下，經過 10 次再生程序處理後之甲殼素其吸附特性並無劇烈改變，且再生前後之甲殼素其 FTIR 圖譜是非常相似的。

Escudero 等人[32]曾探討 Cu(II) 及 Ni(II) 在缺乏及存在 EDTA 的情況下其在兩種廢棄物，葡萄枝及咖啡渣，上之吸附特性。研究發現重金屬離子之吸附量和溶液 pH 值有密切關係且在大約 pH 5.5 時達到最大吸附量。EDTA 的存在將會劇烈的降低重金屬離子之吸附量，且當重金屬離子和 EDTA 具有等莫耳比時將會達到完全的抑制。吸附動力數據可用擬二階動力模式作適當之擬合，而吸附平衡數據則可用 Langmuir 及 Freundlich 模式作適當之描述。無論是否存在 EDTA，葡萄枝均具有較高之吸附量，而咖啡渣對重金屬離子的吸附量則較不受 EDTA 的存在所干擾。經由吸附管柱實驗可知葡萄枝對於自由態之 Cu(II) 及 Ni(II) 是良好之吸附劑，且使用 0.05 M HCl 即可完成再生。

Wu 等人[33]使用以聚合鐵/鋁插層之蒙特石作為吸附劑，探討 Cu-EDTA 於其上之吸附特性。研究結果指出以鐵/鋁插層之蒙特石相當適合作為吸附劑以吸附去除廢水中所含之 Cu-EDTA，且獲致下列結論：(1) 在 pH 為 3.0-9.0 的寬範圍內，Cu-EDTA 在插層之蒙特石上具有高吸附量，此在實際應用上將具有重大價值。(2) 吸附平衡可於 30 分鐘內達成且吸附動力數據可用擬二階動力模式來作適當之擬合。(3) 吸附平衡數據可用 Freundlich 方程式來作適當之描述，而針對 Fe/Zr4:1-Mt 及 Zr-Mt 此二吸附劑於 pH 6.0 及 25oC 下之最大吸附量經由 Langmuir 方程式估算分別為 16.67 及 16.13 mg/g。(4) 隨著溫度由 25 升至 45 oC 時 Cu-EDTA 之吸附量將減少，意謂吸附過程為放熱程序。另外，隨著離子強度由 0.001 升至 0.05 M，Cu-EDTA 之吸附量亦稍微降低。(5) 水中含有磷酸根及酒石酸根離子將會大幅抑制 Cu-EDTA 之吸附，共存離子對 Cu-EDTA 之吸附抑制強度依下列順序遞減： $C_4H_4O_6^{2-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > (CH_2)_{11}SO_3^- > NO_3^-$ 。(6) 經由結合圖譜資料及巨觀的吸附實驗結果可知 Cu-EDTA 在插層之蒙特石上吸附包含有靜電引力作用及可能包含有多種錯合圖像之內圓式錯合反應。

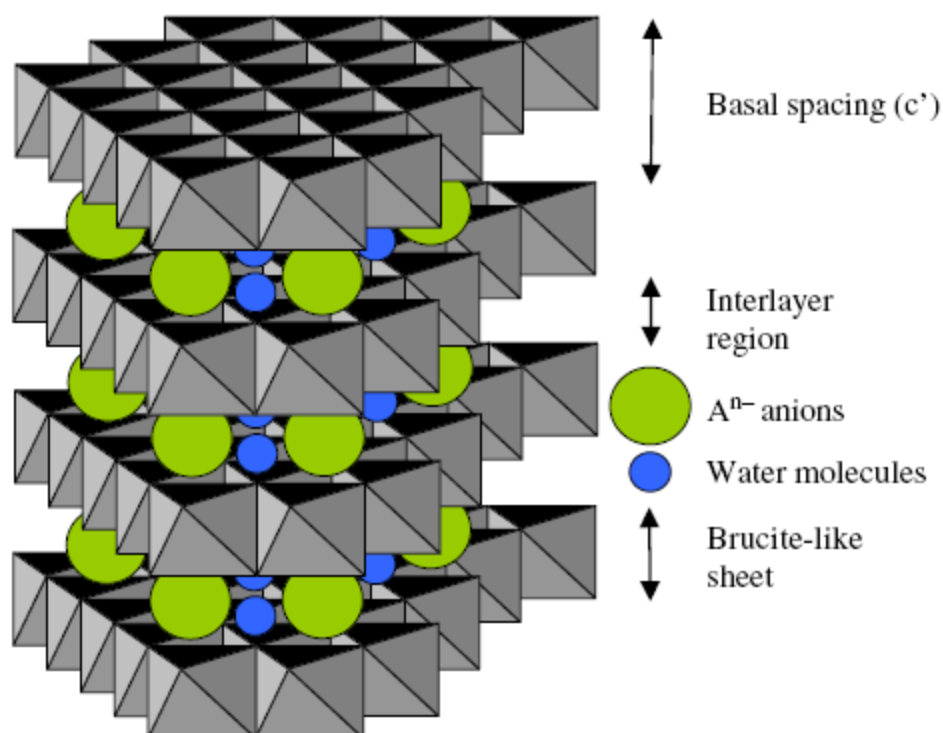
除了上列吸附實驗結果外，由於螯合重金屬離子可能帶負電(例如 Cu-EDTA)，也可能帶正電(例如 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 或 $Cd(NH_3)_4^{2+}$)，因此若從離子交換的觀點來看，我們亦可選用表面帶正電(例如層狀複金屬氫氧化物)或帶負電(例如沸石)來分別吸附帶負電及帶正電之螯合重金屬離子。層狀複金屬氫氧化物 (LDHs) 為陰離子型層狀化合物，層間具有可交換的陰離子，主要包括水滑石 (Hydrotalcites, HT)、類水滑石

(Hydrotalcite-like Compounds, HTLCs) 和插層柱撐水滑石 (Pillared LDH)。其化學結構通式如下：



其中 M^{II} 為 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等二價金屬陽離子； M^{III} 為 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 等三價金屬陽離子； A^{n-} 為層間陰離子，如 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 等無機或有機陰離子， x 在 0.2~0.33 之間 [34-36]。其結晶結構類似於蒙特石，例如分子組成為 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 的水滑石，它的結構如夾心麵包，兩邊由二價和三價的金屬離子正電荷片組成，中間是陰離子和水分子，其結構單元如圖 1 所示。這種結構如天然水鎂石 $Mg(OH)_2$ ，六配位的陽離子 Mg^{2+} 以六個羥基氧配位元構成的八面體為結構單元，八面體結構單元以共菱邊的形式形成層狀，層與層之間以氫鍵和靜電作用形成水鎂石。不同的 M^{II} 和 M^{III} ，不同的填隙陰離子 A^{n-} ，便可形成不同的類水滑石，典型的水滑石常見形式為鎂鋁複合和鋅鋁複合氫氧化物。以半徑相似的二價、三價過渡金屬陽離子部分或全部取代 Mg 、 Al 可合成多種二元、三元甚至四元水滑石類化合物。由於層狀複金屬氫氧化物之層間具有可交換之陰離子且其層間距離亦具有夠大之空間足以讓帶負電之螯合重金屬離子進入進行陰離子交換程序，另一方面，由於螯合重金屬離子之分子大小皆較一般陰離子來得大，因此將具有較高之陰離子交換潛勢，此對於使用層狀複金屬氫氧化物來吸附去除帶負電之螯合重金屬離子具有相當高之應用潛能。

LDH Structure



Octahedral Unit

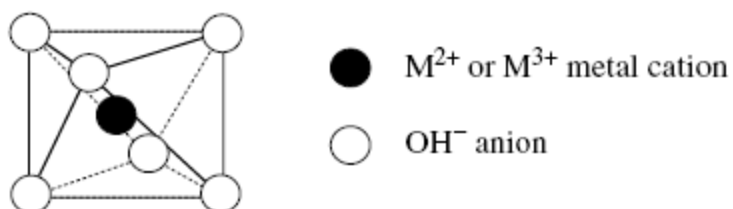


圖 1 LDHs 結構示意圖 [37]

LDHs 之所以對污染物具有高移除效率，除了其具有高比表面積及高陰離子交換容量外，另一個關鍵因子是其具有可讓不同陰離子及極性分子進入的可調式層間區域。一般來說，LDHs 對污染物之吸附移除主要包含下列三種不同機制：表面吸附、層間陰離子之交換、煅燒後之 LDHs 經由記憶效應所進行之結構重建；其中表面吸附包含在污染物表面上形成分子或原子膜之附著作用，而層間之陰離子交換主要會受到層間陰離子及層電荷密度所影響，至於記憶效應則是 LDHs 作為吸附劑時一個相當吸引人特性。過去幾年，已有相當多有關各種污染物在 LDHs 上之吸附結果被報導出來。至於影響吸附的因子則包含有 pH 值、陰離子間的競爭吸附效應、吸附劑量、溫度、LDHs 本身之特性、層電荷和層間陰離子電荷、煅燒及記憶效應、顆粒大小等因素。

沸石是 SiO_2 及 Al_2O_3 配合鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬組成的矽鋁酸鹽晶體，該晶體結構的基本單元係以矽或鋁為中心，氧原子為四角構成的四面體 (SiO_4 及 AlO_4)，經由以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構，由於堆積的方式不同而形成各種不同結構的沸石。其中因鋁原子為三價，呈 AlO_4 四面體時，鋁帶負電荷，須仰賴陽離子來中和其電性，因此沸石的結構式可以寫為： $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ，其中 n 為陽離子「M」的氧化數，常見的陽離子有鹼金、鹼土、稀土金屬、銨或氫離子。沸石的結構是以矽或鋁氧化物的四面體 (SiO_4 或 AlO_4) 為基本單元，並以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構，在沸石骨架結構中含有四、五、六、八、十或十二個四面體構成的環面，由於矽氧四面體連接的方式不同，在沸石結構中便形成了很多的空穴和孔道，通常它們都被水充填，加熱可將水去除，而不破壞它們的結構，這時直徑比孔道小的分子能進入空穴中被沸石吸附，而孔徑大的分子則不能進入空穴，不被吸附，因而沸石起著分子篩的作用，因此加熱脫水處理過的沸石能選擇性的吸附大小適當的分子，也因此沸石又稱為「分子篩」。另外，孔洞及管道中的陽離子及水分子，由於具有相當的抗動性，使得沸石具有離子交換及可逆的吸水脫水特性；同時不同大小的陽離子會使得沸石孔洞的大小、極性隨之改變，分子篩的功用就更富變化。由於沸石具有陽離子交換特性，因此可用於吸附帶正電之螯合重金屬離子，不過由於螯合重金屬離子之分子大小可能會過大，此將導致其吸附將主要是發生在廢石之外表面，而不是孔洞內部之陽離子可交換之位置。根據王雲龍等人[38]對 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在沸石上之吸附特性的研究可知當 pH 較低時，由於存在 H^+ 與 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的競爭吸附，吸附量較低，而隨著 pH 的升高，吸附量亦隨之升高，當 pH 達 3-4 時，吸附量達最大值，此後隨著 pH 的繼續升高其吸附量略為降低。在溫度效應方面，實驗結果指出吸附量隨著溫度的升高先增加後減少，此意謂沸石對 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的吸附既有隨溫度升高離子交換能力亦增強的離子交換吸附亦有隨溫度升高吸附能力降低的分子吸附機制，因此上述兩吸附機制的綜合作用結果就是吸附量在一定溫度範圍內將具有最大值，於此吸附系統中，其最佳吸附溫度為 25°C 。

採用吸附法處理水中的螯合重金屬主要是利用吸附材料所具有之高比表面積或者通過具特殊功能的官能基團對水中螯合重金屬離子進行物理吸附或者化學吸附。由上面之討論可知，螯合重金屬之吸附特性

和螯合劑、重金屬離子、吸附劑本身及各項操作因子(pH 值、吸附質之初始濃度、吸附時間、吸附劑量、溫度等，其中 pH 值是關鍵因素之一)均有密切關係。另一方面，在實際廢水中，除了目標污染物外，亦可能共存有其他污染物，而這些污染物則有可能會干擾到目標污染物之吸附效果，因此在選擇吸附法進行螯合重金屬之去除時，除了應視廢水特性選擇適當之吸附劑外，亦應進行實際測試以獲得操作參數之最適操作範圍，以保證最佳之去除效率及最低之操作成本。至於常用之吸附材料則有活性碳、針鐵礦、赤泥、甲殼聚醣、矽藻土、褐煤、風化煤、陶粒、黏土及天然沸石(例如絲光沸石及斜發沸石)。使用自然資源所製備的吸附劑具有原料來源廣及成本低的優點，而其缺點則是吸附劑使用壽命短，重金屬吸附飽和後再生困難，難以回收重金屬資源。實際使用較多的吸附劑仍是活性碳且大部分設置於放流前作為最後保障處理措施，若單純使用活性碳吸附法處理螯合重金屬廢水時，由於所含有的螯合物濃度較高，很快就會達到活性碳的飽和吸附量，因此就需要頻繁更換添加新的活性碳，進而導致操作費用偏高。

四、結論

螯合重金屬廢水無法以一般加鹼沉澱法來去除重金屬離子，需以其他物理或化學方法進行處理才能使放流水中之重金屬離子達到放流標準。本文介紹了各種螯合重金屬廢水之處理方式及其優缺點。

硫化物沉澱法是經由向螯合重金屬廢水投加 S^{2-} 以形成金屬硫化物沉澱，從而去除重金屬離子的處理方法，此法的主要問題是 S^{2-} 的加入量難以準確控制，而一旦 S^{2-} 過量且後續有進行生物處理，則其對生物處理之效能亦會產生干擾。另一方面，硫化鈉與 HCl 、 H_2SO_4 、 $FeCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 等酸性物質接觸時，會產生大量有害且具惡臭之硫化氫氣體，形成二次污染，因此使用此藥劑時，須在鹼性條件下，避免在酸性條件下使用。

螯合沉澱法是近年來發展起來的重金屬處理方法，它是利用重金屬捕集劑與廢水中的重金屬離子發生螯合反應，生成不溶性的螯合鹽，從而達成對重金屬離子的捕集去除。螯合沉澱法處理螯合重金屬廢水具有處理效率高，適應 pH 範圍寬，不需添加助凝劑且污泥量少易脫水，與重金屬離子結合牢固穩定，不產生二次污染等優點，相當具有應用潛能。

實際使用時應先以加鹼沉澱法去除自由態之重金屬離子，經固液分離後，再對上澄液添加重金屬捕集劑以去除殘留之螯合態重金屬，以降低重金屬捕集劑之使用量，避免過多之添加以升高廢水之 COD。

離子交換樹脂法是一種借助於離子交換樹脂上的可交換離子與水中相同電性的離子進行交換反應而除去水中有害離子的處理方法。離子交換樹脂所吸附的是螯合重金屬離子，因此在去除重金屬離子時，也可順便將螯合劑一併去除，另一方面，其亦能吸附水中游離之螯合劑陰離子。實際應用上，由於廢水中含有的陰、陽離子眾多，離子交換樹脂易飽和且再生不易，為避免樹脂的頻繁再生，其一般不宜直接使用於處理螯合重金屬廢水，而是將其作為後續保障處理措施以使放流水達到放流標準。

氧化法除螯合重金屬的原理是利用強氧化劑將螯合重金屬的配位體氧化分解，使重金屬離子從螯合態釋放變為游離態，然後經由加鹼使其產生金屬氫氧化物沉澱而除去。常用的氧化劑有 NaClO 、Fenton 試劑等，此法主要應用於配位體為有機物的螯合劑，如 Cu-EDTA 等。氧化法之氧化劑需用量大，藥劑費用高，因而在實際工程上之應用會受到一些限制。

還原法是利用還原劑將螯合重金屬廢水的重金屬離子還原析出成固態重金屬以去除重金屬離子的方法，選用合適的還原劑及創造有利的還原反應條件是應用還原法去除螯合重金屬的關鍵。常用的還原劑有鐵粉、金屬鋁、磷酸氫鹽等，其中鐵粉還原法之污泥量多是導致其在工程上應用不多的主要原因。

硫酸亞鐵法除銅的原理是基於 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}\text{-EDTA}$ 與 $\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}$ 的穩定常數的差異，由於 $\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}$ 的穩定常數最大，經由向螯合銅廢水投加 Fe^{3+} 可導致 $\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}$ 的形成而將 Cu^{2+} 置換出來，再通過調高廢水的 pH 值，便可獲得 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱而完成銅及鐵離子的去除。

電聚浮除法與電解氧化法相似，不同之處乃在其是藉由外界所提供之直流電壓產生電場，再利用電場強化電荷凝聚之特性，使污染物自凝及膠羽成長，進而去除之。電解氧化法則係借助電化學反應將重金屬離子還原沉積於陰極，使廢水得到淨化並回收重金屬，廢水中之有機物則於陽極氧化分解以破螯合能力及降低 COD。此二者之最大缺點皆為電耗

大，操作費用高，另外就是操作變數多，要達到最佳化之去除率需要經驗之累積。

膜分離技術是利用不同成分通過薄膜速率上的差異來進行分離，常用於廢水處理的薄膜分離技術，其驅動力多屬於壓力差，而這些薄膜分離程序則包含有微過濾、超過濾、奈米過濾、逆滲透、氣體分離及滲透蒸發等。薄膜過濾法雖然有很高之處理效率，但其除了建置費高昂外，後續之操作及維護對一般廠商來說亦是相當沉重之負荷，對於一般之電鍍廠或金屬表面處理廠而言，此種處理方式並不多見。

吸附法是指利用吸附劑的大比表面積及大量的表面官能基以吸附螯合重金屬的處理方法。實際應用中，為獲得良好的處理效果，吸附法需頻繁再生和更新吸附劑，導致操作管理複雜且費用偏高，因此吸附法和離子交換法一樣，一般不直接用於處理螯合重金屬廢水，而是作為後續保障措施以確保出水穩定達到放流標準。一般工廠常用的吸附劑仍以活性炭為主，但對相關之操作變數(例如 pH 值、吸附時間、吸附劑量、吸附溫度)對吸附量之影響則大都毫無概念，對於何時該更換活性炭亦缺乏相關知識，此對於放流水中重金屬離子濃度之確保是一大挑戰。

綜上所述，各種螯合重金屬廢水處理技術各有其優缺點，實際應用上，應根據螯合重金屬廢水之水質特性及廠商本身之條件，綜合考慮經濟和技術因素，選擇合適之處理方法。

參考文獻

1. Morel, F.M.M., Hering, J.G., Principles and Applicationsof Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, INC., New York., 1993.
2. 毒性污染物質處理，廢水處理專責人員訓練教材，行政院環保署環境保護人員訓練所。
3. 謝麗萍，付豐連，湯兵，絡合重金屬廢水處理的研究進展，工業水處理，2012，32(8)，1-4。
4. 于春澤 尚偉民，國內 PCB 廢水處理、廢液回收及循環經濟現狀之簡論，廢水處理與環境保護，2006，8，55-59。
5. 林坤明，羥乙基乙二胺(AEEA)對印刷電路板廢水銅離子處理效果之影響，中央大學環境工程所 98 年度碩士論文。
6. 賴日坤，李超偉，李文靜，淺析 PCB 廢水中絡合態銅的處理方法，中國環保產業，2007，6，46-48。
7. 曾迪華，「電鍍廢水化學沉降處理法之比較」，工業污染防治，1987，24，153-167。
8. Kolodynska, D., Hubicka, H., Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with non-biodegradable complexing agents. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3), 308 -315.
9. Fu, F., Wang, Q., Tang, B., Fenton and Fenton-like reaction followed by hydroxide precipitation in the removal of Ni(II) from Ni-EDTA wastewater : A comparative study. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3), 769-774.
10. Vohra, M.S., Davis, A.P., TiO₂-assisted photocatalysis of lead-EDTA. Water Research, 2000, 34(3), 952-964.
11. Park, E.H., Jung, J., Chung, J. H., Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)-EDTA system by TiO₂ photocatalysis. Chemosphere, 2006, 64(3), 432-436.

12. Chen, D., Ray, A K., Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4), 1561-1570.
13. Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Photocatalytic degradation for environmental applications : A review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(1), 102-116.
14. 顏偉盛，以 Fenton-like 程序處理含螯合重金屬廢水反應行為之研究，大葉大學環境工程所 96 年度碩士論文。
15. 經濟部工業污染技術服務團，印刷電路板製造業水污染防治技術，經濟部工業污染技術服務團，1993 年 3 月。
16. 龐熙華，利用電聚浮除法處理廢水中 Cu-EDTA 之研究，淡江大學水資源及環境工程所 89 年度碩士論文。
17. 陳胤瑋，以電聚浮除法處理含多成分重金屬螯合物混合廢水反應行為之研究，大葉大學環境工程所 95 年度碩士論文。
18. Pocięcha, M., Lestan, D., Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174, 670-678
19. 柯明賢，電解泡沫浮除法處理含重金屬螯合物廢水之研究，國立成功大學化學工程研究所 81 學年度碩士論文。
20. 梁德明、黃國豪、徐淑芳、陳致君，「含螯合重金屬廢水處理技術應用與案例研究」，產業環保工程實務研討會論文集，經濟部工業局，2002。
21. 王大銘，薄膜分離技術於廢水處理之應用概述，工安環保(經濟部工業局)，23，2004。
22. 于仰聖，以逆滲透膜法處理螯合重金屬廢水之研究，國立臺灣科技大學化學工程研究所 81 學年度碩士論文。
23. Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., Petrucci, E., Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation. Annali

- di Chimica (Rome), 2003, 93, 1005-1011.
24. Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92, 407-418.
 25. Bowers, A.R., Huang, C.P., Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides, *Journal of Colloid Interface Science*, 1986, 110, 575-590.
 26. Chang, C., Ku, Y., The adsorption and desorption characteristics of EDTA-chelated copper ion by activated carbon. *Separation Science and Technology*, 1995, 30(6), 899-915.
 27. Nowack, B., Sigg, L., Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, 1996, 177(1), 106-121.
 28. Guclu, K., Apak, R., Modeling of copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 2000, 228(2), 238-252.
 29. Sillianpaa, M., Ramo, J., Adsorption of metal-ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto lake sediment, *Chemosphere*, 2001, 45, 881-885.
 30. Gyliene, O., Rekertas, R., Salkauskas, M., Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly(*Musca domestica*) larva shell. *Water Research*, 2002, 36(16), 4128-4136.
 31. Gyliene, O., Nivinskiene, O., Razmute, I., Copper(II)-EDTA sorption onto chitosan and its regeneration applying electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3), 1430-1437.
 32. Escudero, C., et al., Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes.

- Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2), 476-485.
33. Wu et al., Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite : Behaviors and mechanisms. Desalination, 2011, 277(1/2/3), 288-295.
34. Cavani, F., et al., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. Catalysis Today, 1991, 11, 173-301.
35. Li, F., Duan, X., Applications of layered double hydroxides. Structure Bonding, 2005, 119(1), 193-223.
36. Evans, D.G., Duan, X., Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. Chemical Communication, 2005, 5, 485-496.
37. Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, Water Research, 2008, 42, 1343-1368.
38. 王雲龍，胡立閣，馬亞洲，沸石對重金屬廢水中 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的吸附性能研究，水處理技術，2006，1，20-23。

探討 BOD5 比 bCOD 的模擬值

環工技師 朱鵬

一、前言

生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)試驗及化學需氧量(chemical oxygen demand, COD)試驗是常用於分析污(廢)水中有機污染物的方法，雖然涵蓋的有機污染物範圍不一定相等，但將 COD 適當的區分下，彼此的數值還是可以互相換算。

很有一段時間，國內外環工界大多以最終生化需氧量(ultimate BOD, BODL)作為可生物降解化學需氧量bCOD (biodegradable COD)的理論值。BODL 無法以實驗直接取得，但可由 BOD 試驗取得五日生化需氧量(5-day BOD, BOD5)推算，基于一階反應函數假設導出的 BOD 運行方程式，即第 t 日生化需氧量(t-day BOD, BODt) = $BODL \cdot (1 - e^{-(k_1 \cdot t)})$ ，可導出 $BODL = BOD5 / (1 - e^{-(k_1 \cdot 5)})$ ；若取一階反應速率常數 k_1 等於慣用值 0.23 1/d (未處理污水、20°C)，則可得 $BODL = BOD5 / 0.68$ ，代入 $bCOD/BODL = 1$ 的假設，可得常用的 BOD5/bCOD 值 0.68 (bCOD/BOD5 值 1.463)。

另有文獻(GRAD, DAIGGER, LIM; 1999)指出 bCOD 會大於 BODL，因為 BOD 試驗期間所形成生物物質殘餘物(biomass debris)中留存有電子供應物(electrons)，BOD5 值未能計入該值；並提出 $bCOD = BOD5 / (1 - e^{-(k_1 \cdot 5)}) / (1 - f_{nd} \cdot Y_h)$ ，式中 Y_h 採用 0.60 mg biomass COD/mg COD used (生活污水、注意此式中 Y_h 單位以 COD 為基礎)， f_{nd} 採用 0.2 mg debris COD/mg biomass COD， $1 / (1 - e^{-(k_1 \cdot 5)})$ 採用 1.5 (生活污水、 k_1 相當於 0.22 1/d)，則 $bCOD/BOD5 = 1.705$ ($BOD5/bCOD = 0.587$)。該式雖然忽略了微生物內生衰減的影響，但表達了 $bCOD/BODL > 1$ 。

本文將以較簡單的數學模式模擬 BOD 試驗，進而計算可生物降解需氧量比 BOD5/bCOD 的模擬值，並區分溶解性基質、顆粒性基質、微生物等的不同結果，希望有助於功能計算及質量平衡計算中推估 BOD5 與 COD 的去除量及去除率關係。

二、模型說明

1. 建立模型

以慣用的活性污泥法模型為主，並將揮發性懸浮固體(volatile suspended solid, VSS)區分為基質 VSS、微生物 VSS、微生物衰減產生 VSS、惰性 VSS，再參考 ASM3 模型中的水解模式，建立模型如圖 1：

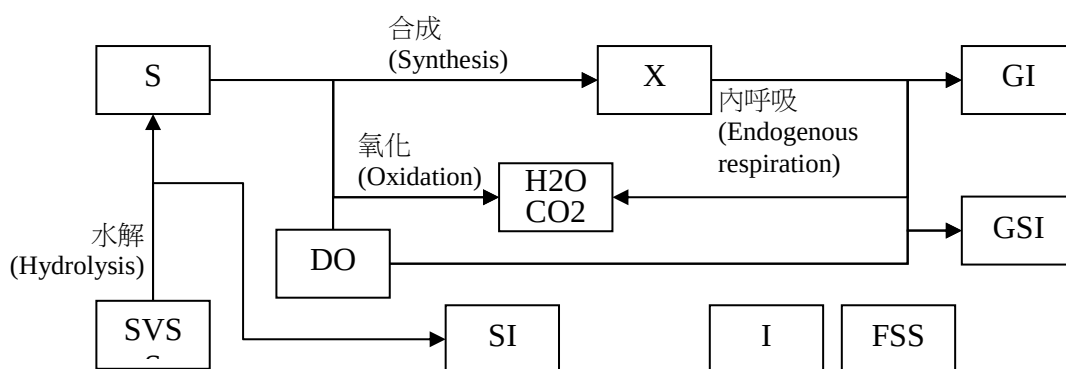


圖 1 活性污泥反應模型

溶解性組成：

S：溶解性基質(soluble substrate)，mg BOD₅/L

GSI：微生物衰減產生的生物不可降解溶解性 COD (non-biodegradable soluble COD generated in microorganism endogenous decay)，mg COD/L

SI：生物不可降解溶解性 COD (non-biodegradable soluble COD)，不含 GSI，mg COD/L

DO：溶氧(dissolved oxygen)，mg O₂/L

顆粒性組成：

SVSS：顆粒性基質(particulate substrate 或 slowly biodegradable substrate)，mg VSS/L，緩慢降解之液態基質可納入此項

X：微生物(microorganism VSS, MVSS)，mg VSS/L，不含微生物體以外的微生物衰減產生 VSS、惰性 VSS、基質 VSS

GI：微生物衰減產生的惰性 VSS (inert VSS (IVSS) generated in microorganism endogenous decay)，mg VSS/L

I：惰性 VSS (inert VSS (IVSS))，不含 GI，mg VSS/L

FSS：固定性懸浮固體物 (fixed suspended solid)，mg FSS/L

上述各組成符號放在運算中時，代表該組成之濃度。放在單位中時，僅表示該單位之計量基礎，並不具有數值大小的意義。

BOD 試驗以添加硝化抑制劑抑制硝化，故氮氣應不會影響 BOD 試驗的 DO 值，故模型中不納入氮氣。

微生物內呼吸的產物，慣用模型並不計算，將該產物也視為微生物生物物質，僅計算損失的揮發性懸浮固體；而有些模型只計算無法再轉為微生物可利用基質的有機物部分，不計入再形成微生物的基質；有些模型則會先計算為緩慢降解基質及顆粒性惰性物質，再將緩慢降解基質水解為微生物可利用溶解性基質及不可利用溶解性物質；三者的速率係數(內生衰減係數或溶解係數)差異甚大，引用時須注意分辨數值大小。本文採用的模型如圖 1 所示，只計算無法再轉為微生物可利用基質的有機物部分，再形成微生物的基質仍視為微生物。

2. 建立產出速率式

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= \frac{\mu m \cdot S}{KS + S} \cdot X - kd \cdot X \\ \frac{dS}{dt} &= \frac{-\mu m \cdot S}{KS + S} \cdot \frac{X}{Y} + \frac{Kh \cdot \frac{SVSS}{X}}{Khs + \frac{SVSS}{X}} \cdot X \cdot fh \cdot fS \\ \frac{dSVSS}{dt} &= \frac{-Kh \cdot \frac{SVSS}{X}}{Khs + \frac{SVSS}{X}} \cdot X \\ \frac{dI}{dt} &= 0 \frac{mg}{L \cdot d} \\ \frac{dGI}{dt} &= kd \cdot X \cdot fnd \cdot fns \\ \frac{dSI}{dt} &= \frac{Kh \cdot \frac{SVSS}{X}}{Khs + \frac{SVSS}{X}} \cdot X \cdot (1 - fh) \cdot fcsvss\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dGSI}{dt} &= kd \cdot X \cdot fnd \cdot (1 - fns) \cdot fcx \\ \frac{dFSS}{dt} &= 0 \frac{mg}{L \cdot d} \\ \frac{dDO}{dt} &= \frac{dS}{dt} \cdot \frac{1}{BBCR_S} + \frac{dSVSS}{dt} \cdot \frac{fS}{BBCR_{SVSS}} + \left(\frac{dX}{dt} + \frac{dGI}{dt} \right) \cdot fcx + \frac{dGSI}{dt} \\ &\quad + \frac{dI}{dt} \cdot fci + \frac{dSI}{dt} \\ \frac{dCOD}{dt} &= \frac{dDO}{dt}\end{aligned}$$

3. 活性污泥生長活動參數

表 1 活性污泥生長活動參數採用值

參數	單位	20℃	BOD 試驗修正係數	備註
μ_m	mg MVSS /mg MVSS/d	3.454	1 (DO $\geq$ 1 mg/L) DO (DO<1 mg/L)	最大比生長率
KS	mg BOD5/L	60	1	半速常數
kd	mg MVSS /mg MVSS/d	0.084	1 (DO $\geq$ 1 mg/L) DO (DO<1 mg/L)	內生衰減係數
Y	mg MVSS /mg BOD5	0.6	1	最大產率係數
Kh	mg SVSS /mg MVSS/d	3.186	1	水解率常數
Khs	mg SVSS /mg MVSS	1.062	1	半速常數

註：1. 模擬 BOD 試驗時，參數值採用 20℃ 參數值×修正係數；因 BOD 試驗在 20℃ 恆溫培養箱中進行，故上述各活性污泥生長活動參數都不進行溫度修正。

4. 其他參數

表 2 其他參數採用值

參數	單位	參數值	備註
fh	mg SVSS /mg SVSS	1	基質 SVSS 水解為基質 S 的分量比例
fS	mg BOD5 /mg VSS	0.986 (註 1)	基質 SVSS 的 BOD5/(SVSS*fh)
fnd	mg MVSS /mg MVSS	0.2	微生物中不可降解的分量比例
fns	mg MVSS /mg MVSS	0.9	微生物不可降解部份，在微生物衰減後成為非溶解性的分量比例
fcsvss	mg COD /mg SVSS	(註 2)	基質 SVSS 的 COD/SVSS
fcx	mg COD /mg MVSS	1.416	微生物 X 的 COD/X
fci	mg COD /mg IVSS	(註 3)	惰性有機物 I 的 COD/I
BBCR _S	mg BOD5/mg COD	(註 4)	基質 S 的 BOD5/bCOD
BBCR _{SVSS}	mg BOD5/mg COD	(註 4)	基質 SVSS 的 BOD5/bCOD

註：

1. f_s 值須依據基質 $SVSS$ 的化學式及 $BBCR_{SVSS}$ 值求出，化學成分對 f_s 值影響頗大，表中 f_s 值乃假設 $SVSS$ 之化學式為 $C_{10}H_{19}O_3N$ 。
2. f_{cSVSS} 數值變化甚大，採用 $f_{cSVSS} = f_s/BBCR_{SVSS}$ 。
3. f_{ci} 數值變化甚大，須個別樣品設定。
4. $BBCR_s$ 及 $BBCR_{SVSS}$ 乃是以試誤法求值。其中 $SVSS$ 假設的化學式不同，求出的 $BBCR_{SVSS}$ 值也會稍微不同。

三、計算說明

1. 選擇樣品

參考水中生化需氧量檢測方法 (NIEA W510.55B)，並選擇查核分析用的葡萄糖－麩胺酸溶液作為樣品。

2. BOD 瓶內樣品 COD 值

BOD 瓶內樣品含量為 3.0 mg 葡萄糖/L 及 3.0 mg 麩胺酸/L，此一含量相當於 300 mL BOD 瓶內加入配置好的葡萄糖－麩胺酸溶液試劑 6 mL。依據葡萄糖化學式 $C_6H_{12}O_6$ 及麩胺酸化學式 $C_5H_9NO_4$ ，可計算理論需氧量 (theoretical oxygen demand, $ThOD$) 如下：

$$ThOD = \left(\frac{3 \cdot \left(6 \cdot 2 + \frac{12}{2} - 6 \right)}{12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6} + \frac{3 \cdot \left(5 \cdot 2 + \frac{9 - 1 \cdot 3}{2} - 4 \right)}{12 \cdot 5 + 1 \cdot 9 + 14 \cdot 1 + 16 \cdot 4} \right) \cdot \frac{16}{1} = 6.139 \frac{\text{mg } O_2}{\text{L}}$$

假設 COD 理論值與 $ThOD$ 值相等，則 BOD 瓶內樣品之 COD 理論值 = 6.139 mg COD/L。

3. 試誤法假設

本文以試誤法推算可生物降解需氧量比 $BOD_5/bCOD$ ，故先假設：
 $BBCR_s = 0.5135 \text{ mg } BOD_5/\text{mg } COD$

4. BOD 瓶內樣品 BOD_5 值

假設葡萄糖－麩胺酸溶液全部可生物降解，則：

$$BOD_5 = COD \cdot BBCR_s = 6.139 \cdot 0.5135 = 3.152 \text{ mg } BOD_5/\text{L}。$$

5. 添加菌種

菌種來源假設為生物處理曝氣池混合液，BOD 瓶內菌種 X 值設為 3.218 mg $MVSS$ /L，BOD 瓶內菌種之其他項目濃度值依菌種 X 值

比例調整。

6. 初始值

如上述說明，BOD 試驗開始時 BOD 瓶內各項濃度整理如表 3：

表 3 BOD 瓶內初始濃度

項目	樣品			添加菌種			合計
	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	BOD5 (mg/L)	VSS (mg/L)	COD (mg/L)	BOD5 (mg/L)	
S	-	-	3.152	-	-	0.007	3.159
SVSS	0	-	-	0.015	-	-	0.015
X	0	-	-	3.218	-	-	3.218
GI	0	-	-	0.359	-	-	0.359
GSI	-	0	-	-	0.006	-	0.006
SI	-	0	-	-	0.035	-	0.035
COD	-	6.139	-	-	6.165	-	12.304
DO	-	-	-	-	-	-	7 mg O ₂ /L

註：1. DO 由稀釋水提供。

表 3 合計值即為 BOD 瓶內各該項目初始濃度。其他項目並不影響 DO 值，模擬過程中予以忽略。

7. 模擬計算

BOD 試驗為封閉系統批次操作，利用初始值及產出速率式即可進行模擬計算。另外，為了減去菌種添加的影響，還需將菌種視作樣品，也進行模擬計算。本文採用簡單的積分模擬式，以基值 S 為例，模擬式為：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dt}$$

$$S_{n+1} = S_n + \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_n \cdot \Delta t_{n+1}$$

本文中除非特別註明，模擬所得濃度皆為 BOD 瓶內濃度，不換算為添加入 BOD 瓶前的濃度。

菌種視作樣品的 BOD 試驗，BOD 瓶中菌種濃度調整為 2 倍，以符合 BOD 試驗殘餘溶氧及溶氧消耗量之要求，欲減去菌種添加的影響時，各濃度須先除以 2。

四、模擬結果

1. 模擬數值

葡萄糖－麩胺酸溶液的五日 BOD 試驗模擬值整理如表 4：

表 4 BOD 試驗瓶內模擬值

項目	單位	樣品加菌種			菌種作為樣品		
		初始值	五日值	耗用值	初始值	五日值	耗用值
S	mg BOD5/L	3.159	0.635	2.524	0.014	0.004	0.010
SVSS	mg SVSS/L	0.015	4.3E-9	0.015	0.030	8.6E-9	0.030
X	mg MVSS/L	3.218	3.291	-0.074	6.435	4.241	2.194
GI	mg IVSS/L	0.359	0.620	-0.261	0.718	1.117	-0.399
GSI	mg COD/L	0.006	0.047	-0.041	0.011	0.074	-0.063
SI	mg COD/L	0.035	0.035	0	0.070	0.070	0
COD	mg COD/L	12.304	7.872	4.431	12.330	9.772	2.558
DO	mg O2/L	7	2.569	4.431	7	4.442	2.558

註：

1. 耗用值 = 五日值 - 初始值。
2. 配合檢測方法要求，殘餘溶氧在 1.0 mg/L 以上，且溶氧消耗量大於 2.0 mg/L。菌種作為樣品時，菌種濃度為 2 倍，以達到前述的要求。
3. 樣品加菌種中，菌種所導致之溶氧消耗量為 $2.558 \times 1/2 = 1.279$ mg/L，未能符合檢測方法“應介於 0.6 至 1.0 mg/L 範圍內”的敘述，應減少植菌濃度。
4. BOD 瓶中之 BOD5 = $4.431 - 2.558 \times 1/2 = 3.152$ mg/L，換算樣品添加入 BOD 瓶前之 BOD5 = $3.152 \times 300\text{mL}/6\text{mL} = 157.615$ mg/L，亦未能符合檢測方法“所加入菌種量應調整至使葡萄糖－麩胺酸溶液之 BOD 值落在 198 ± 30.5 mg/L 範圍內”的敘述，應增加植菌濃度。

由表 4 註 3、4 可知本文模式參數的假設值未盡理想，但是比較 $k_1 = 0.23$ 1/d 的 BOD 運行方程式，卻是獲得頗為一致的數值，故植菌濃度不修改。二者 BOD_t/BOD₅ 的比較如圖 2。

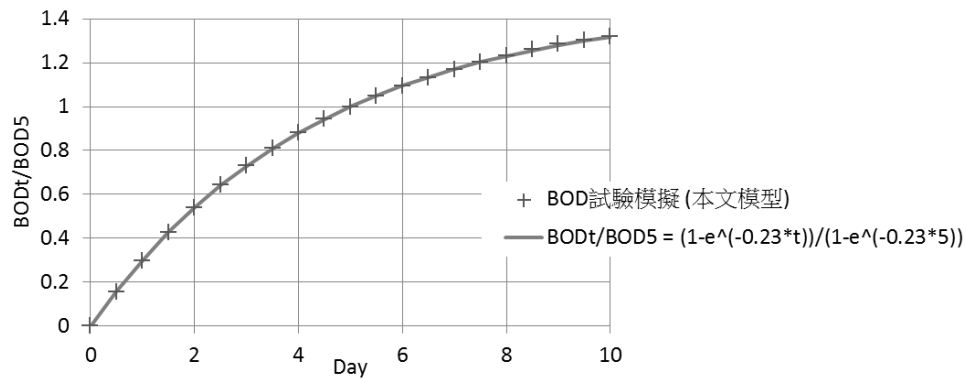


圖 2 BODt/BOD5 模擬值與慣用之 BOD 運行方程式比較

2. 計算可生物降解需氧量比 (BOD5/bCOD) (試誤法核對)

依據 DO 值，並引用葡萄糖－麩胺酸溶液全部可生物降解的假設，則BBCR_S值的驗算如下：

$$BBCR_S = \frac{BOD5}{bCOD} = \frac{4.431 - 2.558 \cdot \frac{1}{2}}{12.304 - 12.330 \cdot \frac{1}{2}} = 0.5135 \frac{\text{mg BOD5}}{\text{mg COD}}$$

此值符合試誤法的假設。

3. 計算總需氧量比 (TBOD5/TCOD)

作為對照參考值，樣品加菌種總 BOD5 對比樣品加菌種總 COD 計算如下：

$$\frac{TBOD5}{TCOD} = \frac{4.431}{12.304} = 0.360 \frac{\text{mg BOD5}}{\text{mg COD}}$$

4. 計算需氧量總去除量比 (五日 ΔTBOD5/五日 ΔTCOD)

如果將五日結束時 BOD 瓶內的液體 DO 提高到 7 mg O₂/L，再模擬一次不添加菌種的 BOD 試驗，可模擬出 DO 耗用值為 1.872 mg O₂/L，則五日前後的樣品加菌種總 BOD5 差值對比樣品加菌種總 COD 差值計算如下：

$$\frac{\Delta TBOD5_{5d}}{\Delta TCOD_{5d}} = \frac{4.431 - 1.872}{12.304 - 7.872} = 0.578 \frac{\text{mg BOD5}}{\text{mg COD}}$$

比較BOD5/bCOD及五日 ΔTBOD5/五日 ΔTCOD，應可了解，對基質 S 而言 0.5135 mg BOD5 雖然代表 1 mg bCOD，但是經五日 BOD 試驗，淨去除 0.578 mg BOD5 才能淨去除 1 mg COD；當然，

上述的去除量並未考慮經過沉澱或過濾去除顆粒性 BOD、顆粒性 COD 後增加的去除量。

5. 計算需氧量總去除率比 ((五日 Δ TBOD5/TBOD5)/(五日 Δ TCOD/TCOD))

五日前後的樣品加菌種總 BOD5 去除率對比樣品加菌種總 COD 去除率計算如下：

$$\frac{\Delta TBOD5_{5d}/TBOD5}{\Delta TCOD_{5d}/TCOD} = \frac{(4.431 - 1.872)/4.431}{(12.304 - 7.872)/12.304} = 1.603$$

上述的去除率亦未考慮經過沉澱或過濾後增加的 BOD、COD 去除率。

6. 比較 S、SVSS 及 X 之需氧量相關比值

利用同樣的計算過程，可以計算 SVSS 及 X 的需氧量各種比值，過程不再贅述，計算值整理如表 5：

表 5 需氧量各種比值比較(本文模型)

組成項目	假設化學式	$\frac{BOD5}{bCOD}$ (BBCR)	$\frac{TBOD5}{TCOD}$	$\frac{\Delta TBOD5_{5d}}{\Delta TCOD_{5d}}$	$\frac{\left(\frac{\Delta TBOD5_{5d}}{TBOD5}\right)}{\left(\frac{\Delta TCOD_{5d}}{TCOD}\right)}$
S	C6H12O6+C5H9NO4 (質量比 1:1)	0.514	0.360	0.578	1.603
S	CH3COOH	0.514	0.360	0.578	1.603
S	C6H14O6	0.514	0.360	0.578	1.603
SVSS	C10H19O3N (註 1)	0.495	0.354	0.549	1.553
SVSS	C16H30O2 (註 2)	0.497	0.355	0.552	1.558
X	C5H7O2N	0.344	0.275	0.344	1.250

註：

1. 污水中可生物降解有機物為 C10H19O3N (U.S. EPA 1993)，本文模型視為 SVSS。
2. SVSS 化學式假設為 C16H30O2 時，fS 值須配合修改為 1.409 mg BOD5 /mg VSS。本文忽略水解率常數 Kh 及半速常數 Khs 應有的修改。

本文模擬之各 BOD 試驗，基質 BOD5、菌種 X（如果需添加菌種）及 DO 之初始值皆假設與葡萄糖－麩胺酸溶液查核分析之初始值相同。也因此，以 BOD5 為計量基礎的溶解性基質 S，其需氧量各種比值不會受到基質 S 的化學式影響。

同理，顆粒性基質 SVSS 的需氧量各種比值受化學式的影響也不大；只是因模型中顆粒性基質 SVSS 以 VSS 為計量基礎，因此化學式不同時， $BOD5/(SVSS \cdot f_h)$ （ $= f_s$ ）值也會隨之不同，而使需氧量各種比值稍微受化學式影響。

因為微生物內呼吸產物的模型設計，微生物 X 的 BBCR 值及五日 $\Delta TBOD5$ /五日 $\Delta TCOD$ 值不受化學式影響，且二者數值相等，數值大小主要受內生衰減係數影響，若 k_d 為常數，可表示如下：

$$BBCR_x = \left(\frac{BOD5}{bCOD} \right)_x = \left(\frac{\Delta TBOD5}{\Delta TCOD} \right)_x = 1 - e^{-k_d \cdot 5d}$$

由推導過程亦可知，微生物 X 的 $\Delta TBOD5/\Delta TCOD$ 並不會因計算 $TBOD5$ 及 $TCOD$ 差值的反應時間長短改變而改變；且 $(BODt/bCOD)_x = 1 - e^{-k_d \cdot t}$ 。

五、探討

1. BOD5/bCOD

因不同組成項目之 BBCR 值差異甚大，欲了解污(廢)水的 BOD5/bCOD 值，還是得先了解污(廢)水中主要組成為那些項目，舉例如下：

基質 SVSS (C₁₀H₁₉O₃N) 的 BBCR 值為 0.495，若假設生污水中的生物可生物降解物質以基質 SVSS 為主，且假設 bCOD/TCOD 為 0.75~0.85，則生污水的 $BOD5/TCOD = 0.495 \cdot 0.75 \sim 0.495 \cdot 0.85 = 0.371 \sim 0.421$ ，接近未處理污水 BOD5/TCOD 範圍值 0.3~0.8 (Metcalf & Eddy 4th; 2003) 的中低範圍。

基質 S 的 BBCR 值為 0.514，若假設初沉池出流水的生物可生物降解物質以基質 S 為主，且假設 bCOD/TCOD 為 0.80~0.95，則出流水的 $BOD5/TCOD = 0.514 \cdot 0.80 \sim 0.514 \cdot 0.95 = 0.411 \sim 0.488$ ，

接近初沉出水 BOD5/TCOD 範圍值 0.4~0.6 (Metcalf & Eddy 4th; 2003) 的中低範圍。

微生物 X 的 BBCR 值為 0.344，若假設生物處理曝氣池出流水主要成分以微生物 X 為主，則出流水的 $BOD5/TCOD = BOD5/bCOD \cdot (1-fnd) = 0.344 \cdot (1-0.2) = 0.275$ ，尚符合北部某都市污水處理廠曝氣池出水的試驗值 0.240~0.383 (加權平均值 0.302)。

一般污(廢)水中不太可能只有單一組成，故推估 BOD5/bCOD 值宜計算如下：

$$\frac{BOD5}{bCOD} = \frac{S + SVSS \cdot fh \cdot fS + X \cdot fcx \cdot (1 - fnd) \cdot BBCR_x}{\frac{S}{BBCR_s} + \frac{SVSS \cdot fh \cdot fS}{BBCR_{SVSS}} + X \cdot fcx \cdot (1 - fnd)}$$

$$\frac{BOD5}{bCOD} = \frac{S + SVSS \cdot 1 \cdot 0.986 + X \cdot 1.416 \cdot (1 - 0.2) \cdot 0.344}{\frac{S}{0.514} + \frac{SVSS \cdot 1 \cdot 0.986}{0.495} + X \cdot 1.416 \cdot (1 - 0.2)}$$

若將菌種作為樣品時的濃度 ($S = 0.014 \text{ mg BOD5/L}$ 、 $SVSS = 0.030 \text{ mg SVSS/L}$ 、 $X = 6.435 \text{ mg MVSS/L}$) 代入上式，則：

$$BOD5/bCOD = (0.014 + 0.030 \cdot 1 \cdot 0.986 + 6.435 \cdot 1.416 \cdot (1 - 0.2) \cdot 0.344) / (0.014 / 0.514 + (0.030 \cdot 0.986) / 0.495 + 6.435 \cdot 1.416 \cdot (1 - 0.2)) = 0.346$$

畢竟生物處理曝氣池混合液以微生物 X 為主，BOD5/bCOD 值與 BBCR_x 值接近。

2. $\Delta TBOD5 / \Delta TCOD$ 及 $(\Delta TBOD5 / TBOD5) / (\Delta TCOD / TCOD)$

基質 S 及基質 SVSS 的需氧量總去除量比值及需氧量總去除率比值，會受計算差值的反應時間長短影響，微生物 X 則不受影響，如圖 3 所示：

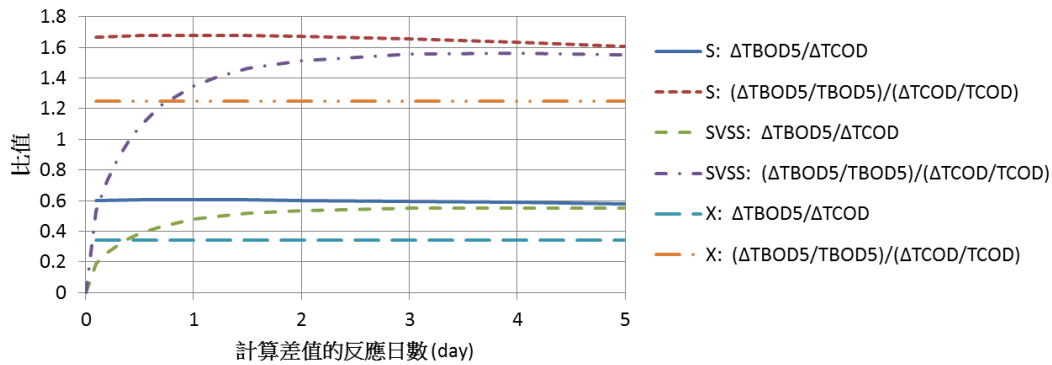


圖 3 需氧量比值 ($\Delta TBOD5/\Delta TCOD$ 、 $(\Delta TBOD5/TBOD5)/(\Delta TCOD/TCOD)$) 比較

微生物 X 的比值為水平線，基質 S 的比值大約接近水平線，基質 SVSS 受水解過程及 BOD 試驗計算方式之影響，初期比值低，隨著反應時間增長而增加後，後期接近稍低於基質 S 比值的水平線。

圖 3 中，計算差質的反應日數超過 0.5 日後， $(\Delta TBOD5/TBOD5)/(\Delta TCOD/TCOD)$ 值皆大於 1，此一模擬現象應可說明，就生物處理曝氣池內而言，COD 去除率小於 BOD5 去除率。

理論上 BOD5 及 bCOD 都是表達同一份可生物降解有機物，BOD5/bCOD 可以視作僅是單位換算係數。 $\Delta TBOD5/\Delta TCOD$ 則是表達生物淨減少多少 mg BOD5，會淨減少 1 mg COD，可以作為 BOD5 及 COD 去除效果的換算。圖 4 為 BOD5/bCOD 及 $\Delta TBOD5/\Delta TCOD$ 的比較：

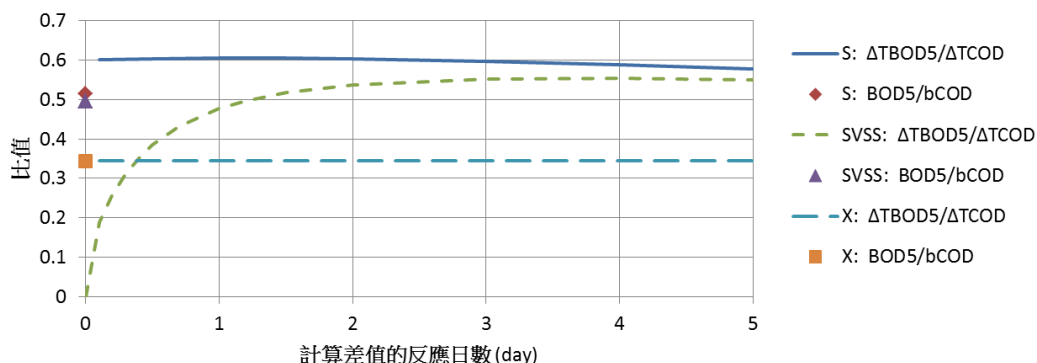


圖 4 需氧量比值 ($TBOD5/TCOD$ 、 $\Delta TBOD5/\Delta TCOD$) 比較

若不考慮沉澱或過濾去除顆粒性 BOD、顆粒性 COD，圖 4 中 $\Delta TBOD5/\Delta TCOD$ 值大於 BOD5/bCOD 值時，表示欲去除 1 mg COD，所需去除的 BOD5

須大於 1 mg bCOD 所代表的 BOD5 mg 數；小於則反之；若二者同值(例如微生物 X 內呼吸時)，去除 1 mg COD 所需去除的 BOD5 等於 1 mg bCOD 所代表的 BOD5 mg 數。

以各單一組成的需氧量總去除量比及需氧量總去除率比套用到一般污(廢)水並不適當，有許多不確定性。利用模式直接求出 $\Delta TBOD_5$ 及 $\Delta TCOD$ 值為較佳之選擇。或是以下列計算式估算：

$$\Delta TBOD_5 \cong \Delta S + \Delta SVSS \cdot fh \cdot fS + \Delta X \cdot fcx \cdot (1 - fnd) \cdot BBCR_x$$

$$\Delta TCOD = \frac{\Delta S}{BBCR_s} + \frac{\Delta SVSS \cdot fS}{BBCR_{SVSS}} + (\Delta X + \Delta GI) \cdot fcx + \Delta GSI + \Delta I \cdot fci + \Delta SI$$

六、不同模型比較

為了比較不同模型對 BOD 試驗是否會有相同的預測，本文亦以 ASM2d 模式進行同樣步驟的模擬，但參考 TWEA1 模式將硝化與脫硝程序修改為二段式，並抑制氨氧化細菌 XAOB 及亞硝酸鹽氧化細菌 XNOB 的好氧生長，結果比較如表 6：

表 6 不同模型之 BOD 試驗模擬值比較

項目	本文模型(註 1)	ASM2d+TWEA1 模型(註 2、3、4)
樣品	C6H12O6+C5H9NO4 (質量比 1:1)	
BOD5 (mg/L)	3.152	3.813
COD (mg/L) (=ThOD)	6.139	6.139
bCOD (mg/L)	6.139	6.139
BOD5/bCOD	0.514	0.621
TBOD5/TCOD	0.360	0.523
五日 $\Delta TBOD_5$ / 五日 $\Delta TCOD$	0.578	0.763
$\frac{\Delta TBOD_{5d}}{\Delta TCOD_{5d}}$	1.603	1.458

註：

1. 本文採用之模型，如第二節模型說明。
2. 以 ASM2d 模式為主，其中單段硝化程序及其參數值比照 TWEA1 模式之二段硝化程序及參數值修改，亞硝酸鹽及硝酸鹽之脫硝程序及其參數值亦比照 TWEA1 模式修改。
3. 葡萄糖－麩胺酸溶液的基質在 ASM2d+TWEA1 模型中視為可容易生物降解基質(SF)，但忽略氮、磷含量比例(i_{NSF} 、 i_{PSF})的修正。
4. 如果需添加菌種，菌種 XH 之初始值皆假設為 1.54 mg COD/L。
- 5.

以 ASM2d+TWEA1 模型推估之葡萄糖－麩胺酸溶液添加入 BOD 瓶前之 $BOD_5 = 3.813 \times 300\text{mL} / 6\text{mL} = 190.638 \text{ mg/L}$ ，落在 $198 \pm 30.5 \text{ mg/L}$ 範

圍內，符合檢測方法要求，此點較本文模型理想。但是比較 $k_1 = 0.23 \text{ 1/d}$ 的 BOD 運行方程式，卻是差異頗大，三者 BOD_t/BOD_5 的比較如圖 5。

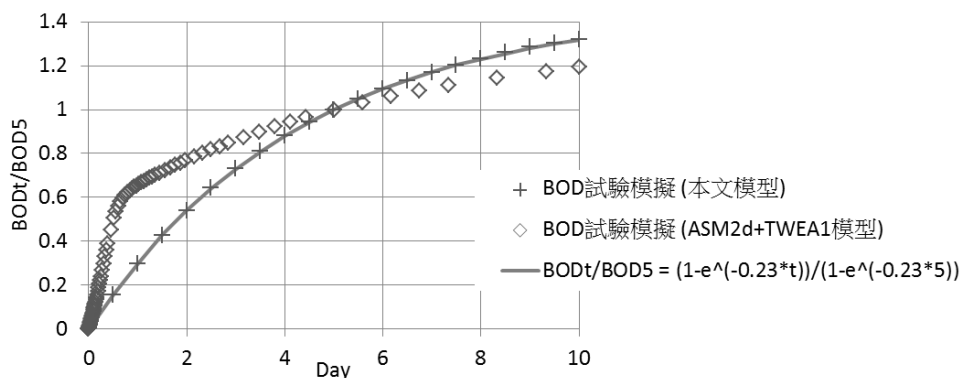


圖 5 不同模型之 BOD_t/BOD_5 比較

比較結果，可知不同模型間存在的差異不小。

ASM2d+TWEA1 模型的組成項目中，可生物降解項目之需氧量各種比值模擬結果如表 7：

表 7 需氧量各種比值比較 (ASM2d+TWEA1 模型)

組成項目	名稱	$\frac{BOD_5}{bCOD}$ (BBCR)	$\frac{TBOD_5}{TCOD}$	$\frac{\Delta TBOD_{5d}}{\Delta TCOD_{5d}}$	$\frac{\left(\frac{\Delta TBOD_{5d}}{TBOD_5}\right)}{\left(\frac{\Delta TCOD_{5d}}{TCOD}\right)}$
SF	readily biodegradable substrate	0.620	0.522	0.761	1.458
SA	fermentation products (acetate)	0.618	0.521	0.759	1.457
XS	slowly biodegradable substrate	0.597	0.506	0.735	1.452
XH	Heterotrophic biomass	0.469	0.422	0.556	1.318
XPAO	phosphorus- accumulating organisms	0.301	0.273	0.291	1.065
XPHA	organic storage products of PAO	0.277	0.277	0.227	0.819
XAOB	autotrophic, ammonia oxidizing bacteria	0.141	0.170	0.095	0.557
XNOB	autotrophic, nitrite oxidizing bacteria	0.066	0.122	0.097	0.794

同一模型中，各組成項目彼此間的數值差異亦不小。

七、結語

依據本文模型的探討，對於尚未處理的污(廢)水，若沒有實驗數據可供參考，BOD5/bCOD 的概略值應可考慮採用 0.5 (則 bCOD/BOD5 值為 2)；若依據 ASM2d+TWEA1 模型，尚未處理污(廢)水的 BOD5/bCOD 的概略值應可考慮採用 0.6 (則 bCOD/BOD5 值為 1.7)。

引用新的比值須注意其他相關數值的選擇，例如以生物處理之 BOD5 去除量換算曝氣池氧氣實際供給量時，採用的供給倍數應可酌予降低等等。

本文並非嚴謹的學術論文，對假設或模擬得出的數據並未全面進行實測值驗證，甚至未曾取得過葡萄糖—麩胺酸溶液試劑的 COD 試驗值。

筆者曾接觸過某一作為碳源的高濃度純物質溶液，溶質為六個碳的醇類，溶劑為水，依據該溶液成分說明計算，其 ThOD 值應為 883,723 mg COD/L，但試驗值僅有 688,000 mg COD/L，約為 ThOD 之 77.85%；若視為基質 S，BOD5/bCOD 採用 0.514，則 BOD5 計算值為 $688,000 \times 0.514 = 353,632$ mg BOD5/L，但試驗值僅有 280,000 mg BOD5/L，約計算 BOD5 值之 79.18%、COD 試驗值之 0.407。可知對純物質溶液或工業原料，套用模擬值前，仍有諸多參數值須進行檢討、驗證。

徵稿啟事

- 一、 本會會訊提供會員及專家學者發表環境領域新知、技術與專業經驗等。
- 二、 專題稿件以環境相關理論與實務、環境法規、環境保護理念之論述為原則，採技術報導或論文等撰寫形式皆可，文長以 8000 字以內為原則，所附圖表或照片應清晰，稿件禁止以公司集體智慧，有著作權、業主版權疑問或抄襲複製等情事，以免觸法。
- 三、 會訊以雙月刊週期出版，出版日期為奇數月 10 日，投稿稿件須於出版日之 15 日以前，以電子檔案寄(送)抵公會。
- 四、 專題稿件稿酬之文字單價為每字新台幣 2 元，原創照片與圖表單價為每幀新台幣 500 元，每篇稿酬以新台幣 12,000 元為上限；特殊專文之稿酬另案處理。
- 五、 本會負有以下權利與義務：(一) 專題稿件之審閱。(二) 提供審閱意見請撰稿者修改或回覆。(三) 決定專題稿件刊登與否。專題稿件之審閱及審閱意見之提供，必要時得請相關專長之專家學者擔任。
- 六、 會訊為專業交流之發佈管道。具名撰稿者刊登之稿件內容，不代表本會的意見或立場。具名撰稿者應遵守智慧財產權等相關法令，以及無條件負擔因其稿件內容刊登所衍生之責任。

各公會會員大會、理監事會會議紀錄

中華民國環境工程技師公會全國聯合會

無

台灣省環境工程技師公會

無