

# 廢水處理化學單元 補充資料

# 中和之型式

酸性礦場廢水  
鹼性建材廢水

- 將酸鹼廢水予以混和
  - ⇒ 需較大之調勻容量
- 利用化學藥劑與廢水進行中和反應
  - ⇒ 調節pH值於適宜範圍
- 中和含有重金屬離子之酸性廢水需要較多之鹼劑

# 中和劑之種類

- 酸性廢水中和劑
- 蘇打類 ( $\text{NaOH}$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- 石灰類 ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ , 白雲石)
- 石灰石 ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ )
- 鹼性廢水中和劑
- 強酸性中和劑 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- 弱酸性中和劑

反應速度快

作用完全

用量少

腐蝕性強

貴...

中和至pH 7~8最經濟

可利用煙道氣

反應速度慢

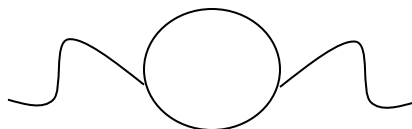
溶解度高  
處理與供給便利  
反應速度快  
污泥生成量少  
貴...

較蘇打類便宜  
具混凝沈澱之功效  
鈣鹽溶解度低  
產生大量污泥

產生 $\text{CO}_2$   
需利用曝氣去除  
溶解度較低  
產生大量污泥

# 混凝作用機制-破壞膠體穩定

- 電雙層壓縮 ( double-layer compression )  
加入離子壓縮擴散層之厚度，破壞膠體之穩定性
- 電性中和 ( charge neutralization )  
加入表面活性劑吸附於膠體破壞膠體穩定性
- 沉澱絆除 ( enmeshment in precipitate )  
加藥量增大時使離子濃度積大於金屬氫氧化物之溶解度積常數，造成沈澱物產生絆除膠羽
- 吸附及架橋 ( adsorption and inter-particle bridging )  
加入高分子聚合物形成「膠體-聚合物-膠體」之錯合物



- 高膠體濃度、低鹼度廢水  
最易處理，混凝劑加入後 pH 降低至偏酸，可藉吸附及電價中和破壞膠體穩定
- 高膠體濃度、高鹼度廢水  
鹼度高可緩衝 pH 變化，使帶正電之聚合物較少，需要較高之加藥量
- 低膠體濃度、高鹼度廢水  
加入高量混凝劑或添加助凝劑
- 低膠體濃度、低鹼度廢水  
不易處理，需加入石灰或 NaOH 調整鹼度

# 影響混凝作用之因素

- 懸浮物質之種類、顆粒大小 低pH值
- pH 值及鹼度 帶正電之複合物
  - ↳ 決定何種特別水解物可產生
- 水中鹽類 ( $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{PO}_4^{3-}$ )
- 水溫、攪拌速度
- 混凝劑 (固液態明礬、PAC)

應考慮原水特性選擇能夠生成粗大、重量及強度足夠之膠羽團，同時處理後之水質不會對人體產生不良健康影響

# 消石灰、濁度也可 助凝劑之種類

廢水僅加入鐵鹽或鋁鹽未能有混凝效果時需添加

## ● 活性矽酸

- 是帶負電的溶液，其氧化物的膠凝作用，

## ● 增重劑

- 用來增加膠羽重量，等，使用時和混凝劑促進膠羽沉澱

## ● 陽離子高分子電解質

- 一般可單獨使用，藉（一般表面帶負電）多的使用量造成仍具

## ● 陰離子性和非離子性高分子電解質（常用）

- 可用於化學沉澱析出之金屬氫氧化物，或使用於無機類混凝劑之後，藉架橋作用形成更大之顆粒，以增加沉降速度。陰離子性聚電解質之效果受pH值、鹼度、硬度及濁度等之影響較小

可促進膠凝作用，應用於低溫時可防止懸浮固體於過濾池貫穿  
生成之膠羽粗大且密度細緻，可增加沈降速度，降低水力停留時間  
低溫及低鹼度之原水使用時，可減少硫酸鋁之用量  
pH值適用範圍廣  
較單獨使用硫酸鋁時之脫色效果佳

# 快混、慢混、固液分離



快混

降低界達電位

10秒至數分鐘

- 在促使混凝劑與廢水於短時間內充分混合，破壞膠體粒子之穩定性

慢混

20至30分鐘

- 即膠凝，其利用速度坡降(velocity gradient)，使顆粒相互碰撞而生成較大且緻密之膠羽

固液分離

- 利用重力沈降或浮除，去除膠羽顆粒

# 混凝劑、助凝劑及加藥量之決定

- 最佳的操作參數需完成三種杯瓶試驗
  - 篩選試驗 挑選數種適合之藥劑  
以定性之方法對藥劑做初步之篩選
  - 加藥量試驗 決定加藥量範圍、加藥速率  
及藥劑之花費
  - 實廠試驗 選擇一至兩種藥劑進行實廠試驗  
確認所選擇的藥劑在實廠操作之結果

系統最佳化試驗

以經濟效益為前提維持最佳之操作條件，並獲得最佳之操作結果

# 離子交換樹脂種類及形式

天然或人工合成之沸石 → 聚合矽體合成材料



鋁鹽與矽酸鹽混和之礦物質 → 交換容量低  
處理水中矽含量增高

陽離子交換樹脂：強酸型及弱酸型

陰離子樹脂：強鹼型及弱鹼型

# 離子交換優點

對於低濃度重金屬廢水之單位處理成本較低

再生廢液所濃縮的離子濃度可達到直接利用的濃度

再生液體積小可相對減少污水量

高選擇性樹脂可從水中僅去除所欲去除之金屬離子

廢水可循環再利用

# 影響吸附的因子

- 吸附質性質

分子大小

分子越大吸附量越大

溶解度

溶解度越大不易吸附

離子化程度

離子化程度越大增加極性及水中溶解度不易吸附

- 水溶液性質

pH

影響離子化程度

溫度

因吸附為放熱反應溫度上升降低吸附量  
溶解性固體及其他有機物

造成與污染物競爭吸附位置降低吸附量

# 異常狀況

- 低COD去除效率-需活性炭再生
- 高水頭損失-應為篩網破裂或完全阻塞
- 活性炭顆粒阻塞-前處理操作不良
- 篩網淤塞-進行反沖洗
- 篩網破裂-進行更換
- 氣泡-廢水注入速度過快，需進行反沖洗
- 槽體及管線塗料損壞-補強防腐蝕性塗料
- 前處理程序操作失當-造成阻塞、再生次數增加及成本增加

# 化學氧化還原對象

- $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 之氧化
- $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之還原
- 酚、臭、味、色度、毒性有機物、有機物之氧化

 氧化還原反應處理完成後以無任何殘餘氧化劑存在為最佳

# 化學氧化還原之功能

- 使廢水中之有機物質經快速之氧化轉變為 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等，減少 BOD 及 COD
- 使廢水中不易被生物氧化之物質轉變為適合生物處理
- 增加廢水中之溶氧減少臭味
- 使廢水中有色物質轉化為無色以去除色度
- 殺菌消毒

# 消毒

- 消毒反應機構分兩階段

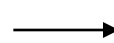
(1) 消毒劑破壞細胞膜

(2) 消毒劑作用於細胞之酵素，使細胞質直接退化

分為化學藥劑法、物理法、機械法、輻射法



最常使用



破壞酵素系統



消毒劑滲入細胞膜



消毒劑作用於細胞內之酵素



影響因素

接觸時間  
消毒劑種類與濃度  
溫度  
微生物種類與數量  
其他水質特性

## 良好消毒劑之條件

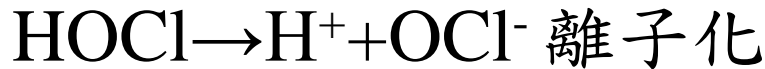
能有效消滅致病菌  
對人類及飼養之動物無害  
對魚類及其他水中生物無害

容易儲存、運送及使用  
安全性高  
成本低  
分析容易

# 加氯消毒

降低消毒能力之因子

水中含有氨或有機氮  
High pH or low pH  
Low temp  
Low dosage and contact time



80

1

自由有效餘氯

影響因子

pH 7.5 is a better choice

降低反應速率

$C^{nt} = \text{常數}$

缺點: 產生消毒副產物及過量餘氯對生態之衝擊



結合有效餘氯



具消毒能力  
反應較慢  
消毒效果較自由有效餘氯弱

## • 臭氧之氧化作用

直接氧化、·OH自由基

(一) 為強氧化劑，使用時不產生臭味

(二) 可直接由大氣之氧在高壓電下產生

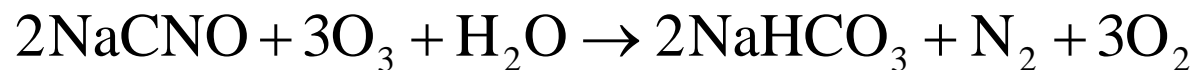
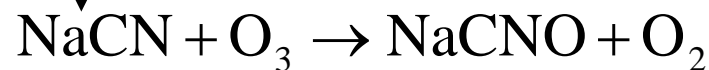
(三) 費用高，生產效率

乾燥氣體 (低濕氣成分)

(四) 去除色度、味與臭

無微粒、碳氫化合物及其他污染物

低溫



pH 10.5 時 1 g 之氰化物需要 1.86 g O<sub>3</sub>

pH 9.5 時需要 2.02 g O<sub>3</sub>

若含有 Cu<sup>2+</sup> or Cd<sup>2+</sup> 分解效率可大幅提昇

## 需臭氧量

### • 臭氧消毒

氧化能力為氯之兩倍  
可殺死一般細菌及病毒

在放流水中欲達到某可以量測的溶解殘餘臭氧濃度時所必須提供的臭氧劑量需臭氧量

## 各種消毒劑之致命係數

消毒劑	腸菌	阿米巴囊蟲	濾過性病毒	細菌性孢子
O <sub>3</sub>	500	0.5	5	2
HOCl	20	0.05	1.0 up	0.05
OCl <sup>-</sup>	0.2	0.0005	<0.02	<0.0005
NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.02	0.005	0.001

- (○) 化學處理乃於廢水中加入適當的化學藥品，使得水質得以淨化的方法
- (X) 含高BOD的食品工廠廢水最適宜用化學處理  
生物處理
- (○) 消毒乃是將水中之致病微生物破壞或使其失去活性
- (X) 消毒乃是將水中所有之微生物破壞或使其失去活性
- (X) 消毒的功能相當於滅菌  
不等於
- (X) 消毒劑乃是與微生物遺傳基因作用，破壞微生物的生殖  
與微生物細胞蛋白質作用，破壞蛋白質
- (○) HOCl之消毒效果較OCl<sup>-</sup>強80倍之多
- (○) 在pH 4-10之間，pH 值越低，HOCl所佔的百分比越高，消毒效果越佳
- (○) 結合有效餘氯消毒效果較自由有效餘氯差
- (X) 於緩衝能力較差的水中，加次氯酸鈉所產生之有效氯具有較強之消毒效果

- (O) 溫度越高，消毒劑的消毒效果越佳
- (X) 致命係數值越大，表示所需要量及接觸時間越多
- (O) 目前所知最有效的水處理方法為逆滲透法
- (O) 氧化作用為一物質失去電子
- (O) 氧化還原處理廢水後沒有任何殘餘氧化物存在為最佳
- (O) 強力漂白粉之分子式為  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$
- (X) 硫化染料很容易用明礬氧化處理，產生無害的水質
- (X) 折點加氯主要目的為折點後之加氯量足以提供結合餘氯
- (O) 臭氧為一種強氧化劑，可用來處理某些廢水
- (X)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$  其半反應為氧化作用
- (O)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的Cr為六價
- (X)  $\text{Cr}^{3+}$  的毒性與  $\text{Cr}^{6+}$  相當

(○) 混凝乃於廢水中加入混凝劑，破壞粒子間之穩定性，粒子凝結成為較大顆粒而沈澱去除之

(X) 化學混凝之程序，加入混凝劑後即予慢混，使之很快產生沈澱

快

(X) 混凝的程序通常快混的時間要維持20-30分鐘，才能達到混凝劑與污染物接觸之目的

(○) 化學混凝試驗(杯瓶試驗)主要目的是求得最佳的 pH 及混凝劑量

(○) 利用明礬處理廢水其pH 控制於4.5-8.0為最理想

(X) 在化學混凝中助凝劑是非加不可的角色  
視情況而定

(○)  $H_2O_2$ 可以用來控制生物處理中二級沈澱池之脫氮作用

(○) pH 的定義為  $-\log [H^+]$

(O) pH 與酸鹼度並不相同

(X) pH < 4 對於水生魚類最宜  
不宜

(X) pH < 4.5 含高 BOD 食品廢水，適宜用生物處理

(O) 燃燒良好的煙道氣含有  $\text{CO}_2$ ，可以用來中和鹼性廢水

(O) 化學處理必須考慮處理的有效性及經濟性

(O) 含重金屬廢水以化學沈澱法處理其溶解度積  
 $K_s = [\text{Me}][\text{S}^{2-}]$

(X) 重金屬的廢水以化學沈澱法處理其溶解度為最  
小時之 pH 大部分在 5.0-6.5  
9-10

(O) 離子交換方法處理水質最早應用於硬水軟化

- (O) 含重金屬的廢水為離子交換樹脂方法處理，可循環再利用及回收有用的物質
- (X) 當離子交換樹脂達總容量後以部分處理水反洗樹脂柱床貫穿
- (O) 陽離子交換樹脂的再生劑為HCl
- (O) 洗滌主要的目的乃使柱床不要再留有過剩的再生劑
- (O) 水中如含有氨氮，加氯消毒則很快反應生成氯胺
- (X) 當 pH 低到 2 時，氯很容易水解產生 HOCl 所佔的比例達百分之百
- (X) 高錳酸鉀為一種強氧化劑，常用於防止污泥膨化過氧化氫
- (O) 化學混凝處理廢水，將硫酸鋁加入廢水中，形成許多長鍊的高聚化合物，和帶負電的顆粒結合，凝聚成膠羽而沈澱去除污染物

- (○) 瞭解化學藥劑的特性、處理效果、加藥方式和反應控制才能經濟有效地達到廢水化學處理的目的
- (○) 調整水溶液之酸鹼值時，因水溶液中含有之酸鹼成分為強酸或強鹼、弱酸或弱鹼等，且當水溶液中含有金屬離子或其他緩衝物質時，即使同一pH值，對中和處理所需要之化學藥劑添加量造成影響
- (○) 含氰化物之廢水處理系統何以必須控制pH於鹼性範圍的原因是因為要防止毒性氣體產生
- (X) 膠凝的意義主要是打破膠體粒子之穩定狀態，降低粒子與粒子間之互斥電位，使粒子能相互接觸而凝聚
- (X) 混凝則為使凝聚後的膠體顆粒成為更大的個體，而增加沉降速度
- (○) 添加混凝劑後，電解質濃度增高，擴散層厚度減少，減低了斥力電位，因而降低了能障，膠體之穩定性被破壞，此時顆粒即可快速接近而凝聚即為電雙層壓縮

- (O)化學沉澱應用於水的軟化時，碳酸鈣及碳酸鎂硬度主要藉由石灰去除，非碳酸鹽類之鈣鹽及鎂鹽則分別以蘇打灰及石灰—蘇打灰加以去除
- (O)水中  $\text{Cu}^{2+}$  經提高 pH 值後，可形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉澱。試問 127 g  $\text{Cu}^{2+}$  經完全沉澱後，可形成 195 g 之  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ？（已知原子量 Cu：63.5；H：1.0；O：16）
- (X)離子交換樹脂處理廢水時，常溫及低濃度狀態下，高價離子對污染物之親和力較低價離子小，同價離子與樹脂之親和力，隨原子序之增加而減少
- (O)操作離子交換樹脂時，懸浮固體物會阻塞樹脂孔隙，妨礙離子交換的通路
- (X)操作離子交換樹脂時，油脂則會包住整個樹脂顆粒而提高交換能力
- (O)操作離子交換樹脂時，廢水中如含有強氧化劑，如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_3$  等則具有使樹脂氧化分解之風險。以強陰離子交換樹脂最易被氧化

(12) 廢水利用化學處理應考慮其 ① 有效性 ② 經濟性 ③ 有機無機性 ④ 以上三者都沒有考慮的必要性

(3) 酸性廢水不可利用哪些鹼性物質中和？ ① 氫氧化鈉 ② 蘇打灰 ③ 高錳酸鉀 ④ 石灰

(12) 下列何者為廢水處理常用之消毒劑 ① 氯 ② 次氯酸鈉 ③ 高錳酸鉀 ④ 石灰

(4) 下列何者最具消毒效果 ①  $\text{NH}_2\text{Cl}$  ②  $\text{NHCl}_2$  ③  $\text{OCl}^-$  ④  $\text{HOCl}$

(1234) 下列何者影響加氯消毒作用 ① 水中pH值 ② 水中含有機物或氨氮 ③ 溫度 ④ 加藥量與接觸時間

(3) 水中以氯來消毒下列何者抵抗力最強 ① 致病微生物 ② 大腸菌 ③ 病毒 ④ 細菌

(4) 下列何者不為氧化劑 ①  $\text{Cl}_2$  ②  $\text{O}_3$  ③  $\text{H}_2\text{O}_2$  ④  $\text{SO}_2$

(1) 還原作用乃為一物質之氧化態 ① 減少 ② 增加 ③ 不變 ④ 衰變

(4) 下列哪些廢水可能含有六價鉻 ① 染料製造 ② 電鍍工廠 ③ 皮革工廠 ④ 以上三種皆有可能

(3) 化學沈澱的目的乃使懸浮在水中的粒子 ①固化 ②溶解 ③沈澱 ④蒸發

(123) 廢水中含重金屬可採行的處理方法為何 ①混凝沈澱法 ②吸附法 ③離子交換法 ④活性污泥處理法

(14) 某一染整廢水擬採行活性污泥法處理其廢水，其可能要先行進行哪些化學處理 ①酸鹼調整 ②加入菌種活化 ③加入活性炭去除BOD ④溫度調整

(3) 含鋅廢水欲藉化學沈澱形成氫氧化物沈澱，其最佳之 pH 約在 ①4 ②13 ③9.5 ④6.5

(4) 含鉻廢水欲藉化學沈澱形成氫氧化物沈澱，其最佳之 pH 約在 ①4 ②13 ③6.5 ④9.0

(1) 含鎳廢水欲藉化學沈澱形成氫氧化物沈澱，其最佳之 pH 約在 ①10 ②13 ③4.5 ④7.0

(1)  $\text{SO}_2$  為 ①還原劑 ②氧化劑 ③乳化劑 ④滅菌劑

(2) 漂白粉為 ①還原劑 ②氧化劑 ③乳化劑 ④滅菌劑

- (4) 下列何者不為氧化劑 ① $\text{H}_2\text{O}_2$  ② $\text{O}_3$  ③ $\text{O}_2$  ④ $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- (4) 下列何者不為還原劑 ①  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ② $\text{SO}_2$  ③ $\text{FeSO}_4$  ④ $\text{KMnO}_4$
- (2) 高鹼度水質具高pH，其消毒劑的選用以下列何者最有效  
① $\text{Cl}_2$  (gas) ② $\text{ClO}_2$  ③ $\text{O}_3$  ④ $\text{SO}_2$
- (1)  $C^{nt} = \text{常數}$ ，其表示的意義為 ①消毒劑加藥量和時間反比  
②消毒劑加藥量和時間成正比 ③溫度高消毒效果好 ④消毒劑濃度高消毒效果好
- (4) 當水中含有 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，使用氯消毒會降低消毒效果，其原因為 ①自由餘氯增加 ②細菌產生孢子 ③細菌抵抗力增強 ④優先產生結合有效氯
- (2) 當水中含有有機物，使用氯消毒會降低消毒效果，其原因為 ①自由餘氯增加 ②優先產生與有機物結合 ③細菌抵抗力增強 ④細菌產生孢子
- (1234) 下列何者會影響加氯消毒的效果 ①有機物 ② $\text{NH}_3\text{-N}$   
③pH ④溫度

(23) 水加氯消毒，如pH低至4時出現何種情況 ①消毒效果急速增加 ②氯不易水解 ③消毒效果減少 ④氯快速水解

(1) HOCl的消毒效果比OCl<sup>-</sup>為佳的原因為 ①易滲入細胞膜作用於細胞酵素 ②較不易滲入細胞膜而將細胞膜破壞 ③HOCl的分子較大 ④OCl<sup>-</sup>易與氨結合

(12) 下列何者為具有劇毒性之物質 ①NaCN ②CNCl ③KMnO<sub>4</sub> ④NaCl

(123) 離子交換法應用在水及廢水中有哪些用途 ①軟化硬水 ②回收有用物質 ③循環廢水再利用 ④回收氰化物

(4) 當離子交換樹脂操作容量為 ①最終容量 ②理論容量 ③總容量 ④交換實際離子量

(1) 離子交換法處理含金屬廢水時下列何種情況需反洗 ①達操作容量後 ②達總容量後 ③突然改變廢水時 ④經一個小時交換

(14) 離子交換處理適宜應用在 ①金屬離子 ②SS ③COD ④硬水軟化

- (1)  $R^-A^+$ 中，代表樹脂的作用基為 ①附著在樹脂上的陰離子  
② $R^-$  ③聚合矩體 ④矽酸鹽
- (1234)固定床式離子交換操作程序為 ①交換 ②反洗 ③再生  
④洗滌
- (1)自來水廠加氯消毒依其消毒的效力而言下列何者為正確  
① $HOCl > OCl^- > NH_2Cl$  ②  $OCl^- > HOCl > NH_2Cl$  ③  
 $NH_2Cl > HOCl > OCl^-$  ④  $NH_2Cl > OCl^- > HOCl$
- (3)  $H_2SO_4$ 的硫為 ①4價 ②2價 ③6價 ④-2價
- (4) $Al_2(SO_4)_3 + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AlPO_4 \downarrow + 3SO_4^{2-}$ 之反應，其最佳的 pH  
為 ①4.0 ②9.0 ③11.0 ④5.5-6.5
- (4)以氯消毒自來水，依其生物抵抗力的強弱，下列何者為  
正確 ①致病細菌 > 大腸菌 > 病毒 ②大腸菌 > 致病細菌 > 病毒  
③大腸菌 > 病毒 > 致病細菌 ④病毒 > 大腸菌 > 致病細菌
- (1234)膠體去穩定化的混凝作用機制有哪些？ ①電雙層壓縮  
②電性中和 ③沉澱絆除與吸附 ④架橋作用

- (3) 混凝之四機制何者與表面電性無關？①電雙層壓縮 ②電性中和 ③沉澱絆除與吸附 ④架橋作用
- (123) 化學沉澱之過程包含哪三階段？①結核 ②結晶成長 ③固體凝聚與熟化 ④架橋作用
- (4) 以下何者不屬於影響化學沉澱結晶成長速率之重要因子？  
①離子種類 ②濃度 ③微粒可用沉澱表面積 ④pH
- (123) 活性碳可用於生物處理，其功用為何？①吸附水中生物難分解物質或對微生物有害的物質 ②回收重金屬 ③作為支撐微生物的介質 ④增加生物污泥沉澱速率