

南華大學科技學院永續綠色科技碩士學位學程

碩士論文

Master Program of Green Technology for Sustainability

College of Science and Technology

Nanhua University

Master Thesis

氯離子濃度對線西污水廠生物系統微生物之干擾研究

Interference of Chloride Ion Concentration on

Microorganisms Xianxi Wastewater Treatment Plant



曾文雄

Wen-Hsiung Tseng

指導教授：陳柏青 博士

Advisor: Bo-Ching Chen, Ph.D.

中華民國 107 年 6 月

June 2018

南 華 大 學

永續綠色科技碩士學位學程

碩 士 學 位 論 文

氯離子濃度對線西污水廠生物系統微生物之干擾研究

Interference of Chloride Ion Concentration on
Microorganisms Xianxi Wastewater Treatment Plant

研究生：曹文耀

經考試合格特此證明

口試委員：陳懿文
洪耀明
陳柏青

指導教授：陳柏青

系主任(所長)：洪耀明

口試日期：中華民國 107 年 6 月 23 日

誌謝

研究所求學並非生涯規畫之一站，因台中工業區服務中心與南華大學產學合作，方能有此進修機會。在求學研究期間，首先應感謝我的碩士論文指導教授 陳柏青博士，在研究及實驗方法上給予我許多寶貴的意見及指導方向，才可以使論文順利的完成，在這段研究學習過程中讓我受益非淺，在此致上萬分謝意。

在學習及研究的過程中，萬分感謝本服務中心丘主任及污水廠的同仁，在工作上給予很大協助與彈性空間，使我能在工作及課業之間都能兼顧，畢業論文才得以順利完成。當然也要感謝在學習課業期間的授課教授及同班同學，能與不同產業類別及不同工作領域的前輩共同學習，將各人所累積的工作經驗及心得與大家共同分享，這是人生歷程中最寶貴的回憶，在此亦同表謝忱。

最後當然要感謝我賢慧得妻子惠君，乖巧的寶貝兒子-子晉，他們是我最堅強的後盾。尤其是我太太在我工作及課業繁忙之餘，無怨無悔的支持及全心全力照顧孩子，並協助水質檢驗分析項目，使檢測數據得以更為精確結果更加完善，使我能在工作及課業上無後顧之憂。

摘要

工業區污水處理廠主要採用生物處理系統中的微生物來處理綜合廢(污)水，氯離子濃度太高會使微生物細胞脫水甚至使微生物細胞破裂死亡，但不同行業別所排放的廢(污)水氯離子濃度不一，造成廢(污)水處理成果不易控制。本研究探討在不同氯離子濃度廢(污)水下，彰化線西污水處理廠之生物處理系統的微生物存活特性。首先取廠內曝氣池之植種污泥，配置為化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, 簡稱 COD) 濃度 400mg/L, 使用氯化鈉調整為不同氯離子濃度(2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000 ppm), 採用環訓所重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天化學需氧量值檢測。發現氯離子濃度在 2000 ppm 情況下，對有機物質反而有較高的分解效率；當氯離子濃度大於 3500 ppm 時，氯離子對生物分解具有明顯抑制效果，本研究藉由 COD 去除率來了解在不同的氯離子濃度之廢(污)水對於本廠微生物之影響，研究成果可提供日後污水處理廠廢(污)水操作上之參考。

關鍵詞：生物廢水處理系統、氯離子濃度、水質

ABSTRACT

Industrial wastewater Treatment Plant mainly uses microorganisms in biological treatment system to deal with synthetic waste (sewage) water, chlorine ion concentration is too high can make microbial cells dehydration or even microbial cells rupture death, but different industries emissions of waste (dirty) water chloride ion concentration is not easy to control the results of waste (sewage) water treatment. In this study, the microbial viability of the biological treatment system of the plant was studied under the different chlorine ion concentration waste (sewage) water. First, the plant sludge from the aeration tank of Changhua Xianxi Sewage treatment plant was configured as the concentration 400mg/l of chemical oxygen demand (chemical Oxygen Demand, COD), and the sodium chloride was adjusted to different chlorine ion concentrations (2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 ppm), using the potassium dichromate Reflux method for 5 consecutive days of cod value detection. It was found that the concentration of chlorine ions in 2000 ppm the organic matter has a higher decomposition efficiency; When the chloride ion concentration is greater than 3500 ppm, the chloride ion has obvious inhibitory effect on

the biological decomposition, and the removal rate of cod is used to understand the effect of waste water of different chlorine ion concentration on the microorganism in our factory, The research results can provide reference for the waste water operation of the sewage treatment plant in future.

Keywords: biological wastewater treatment system, chloride concentration, water quality



目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
ABSTRACT.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	15
1.3 本文組織.....	16
第二章 文獻回顧.....	18
2.1 物理化學法.....	18
2.1.1 薄膜分離法.....	19
2.1.2 加熱蒸發法.....	20
2.1.3 焚燒法.....	20
2.1.4 深度氧化法.....	21
2.1.5 離子交換法.....	21
2.1.6 電化學法.....	22

2.2 生物法.....	24
2.2.1 有毒物質之濃度	25
2.2.2 溫度	26
2.2.3 pH 值.....	26
2.2.4 食微比 F/M	27
2.2.5 比攝氧率	27
2.2.6 污泥齡	28
2.2.7 營養源	28
2.2.8 污泥體積指標	28
2.2.9 污泥迴流比	29
2.3 高氯離子廢(污)水對生物處理之影響.....	29
2.3.1 高濃度氯離子對有機污染物降解效率的影響	29
2.3.2 氯離子濃度的變化對生物活性的影響	30
2.3.3 氯離子濃度及成份對污泥沉降性能的影響	30
2.3.4 高濃度氯離子成份對微生物的影響	31
2.4 物理化學與生物處理組合技術	31
第三章 研究方法	32
3.1 方法概要	32
3.2 適用範圍	33

3.3 使用設備	33
3.4 試劑.....	39
3.5 樣品保存	39
3.6 分析步驟	39
3.7 結果處理	40
3.8 品質管制	40
3.9 計畫工作內容	41
3.10 實驗步驟	41
第四章 試驗分析	42
4.1 計畫工作內容	43
4.2 生物呼吸儀簡介	43
4.3 實驗步驟	43
第五章 結果與討論	48
第六章 結論與建議	66
6.1 結論.....	66
6.2 建議.....	68
參考文獻.....	70
附錄 1 財團法人全國認證基金會證書	74
附錄 2 實驗室盲樣測試通過證書	76

圖目錄

圖 1-1 區內廠商位置圖	2
圖 1-2 區內廠商設廠情形圖	3
圖 1-3 線西區地理位置與交通狀況圖	4
圖 1-4 線西區污水處理廠處理流程圖	7
圖 1-5 線西區污水處理廠處理單元位置圖	10
圖 1-6 化學製品、材料製造業製程流程圖	11
圖 1-7 廢棄物清除、處理及資源回收業處理流程圖	12
圖 1-8 線西區廠商類別家數統計圖	13
圖 1-9 線西區廠商類別家數百分比圖	14
圖 1-10 線西區廠商排放廢(污)水量統計圖(CMD)	14
圖 1-11 線西區廠商排放廢(污)水量百分比圖	15
圖 1-12 研究重點各章簡述圖	16
圖 3-1 儀迴流裝置	33
圖 3-2 加熱裝置	34
圖 3-3 滴定裝置	34
圖 3-4 天平	35
圖 3-5 攪拌機	35
圖 3-6 導電度計	36

圖 3-7 數位電子滴定器	36
圖 3-8 生命呼吸測定儀	37
圖 3-9 生物呼吸儀測定可得之曲線圖	37
圖 4-1 中壢污水廠氯離子濃度對微生物分解人工廢水之影響圖	45
圖 4-2 大園污水廠氯離子濃度對微生物分解人工廢水之影響圖	46
圖 4-3 大園污水廠氯離子濃度對微生物分解調勻池廢水之影響圖	47
圖 5-1 彰濱工業區線西區廠商年度進、放流水氯離子濃度統計圖	48
圖 5-2 第一天 COD 分析圖	50
圖 5-3 第一天數值線性迴歸圖	51
圖 5-4 第二天 COD 分析圖	53
圖 5-5 第二天數值線性迴歸圖	54
圖 5-6 第三天 COD 分析圖	56
圖 5-7 第三天數值線性迴歸圖	57
圖 5-8 第四天 COD 分析圖	59
圖 5-9 第四天數值線性迴歸圖	60
圖 5-10 第五天 COD 分析圖	62
圖 5-11 第五天數值線性迴歸圖	63
圖 5-12 COD 數值分析彙總圖	64
圖 5-13 氯離子濃度與導電度關係圖	65

表目錄

表 1-1 污水處理廠進廠限值表	8
表 1-2 污水處理廠放流限值表	9
表 2-1 物理化學處理方法優缺點比較	23
表 5-1 COD 第一天數值分析表	49
表 5-2 第一天模式摘要表	50
表 5-3 COD 第二天數值分析表	52
表 5-4 第二天模式摘要表	53
表 5-5 COD 第三天數值分析表	55
表 5-6 第三天模式摘要表	56
表 5-7 COD 第四天數值分析表	58
表 5-8 第四天模式摘要表	59
表 5-9 COD 第五天數值分析表	61
表 5-10 第五天變異數分析表	62
表 5-11 COD 數值分析彙總表	63

第一章 前言

1.1 研究動機

台灣因時代背景及政策方向變遷，同時為了方便將工廠集中管理，經濟部工業局為了因應發展經濟產業的需要，規劃了彰化縣伸港、線西、鹿港沿海等地，填海造陸作為基礎工業產業園區用地，經行政院於 1991 年 1 月納入六年國家基礎建設計畫項目，預定分期分區開發為高品質綜合工業產業園區，除大力推動產業發展外，更不遺餘力的協助產業界解決污染問題。

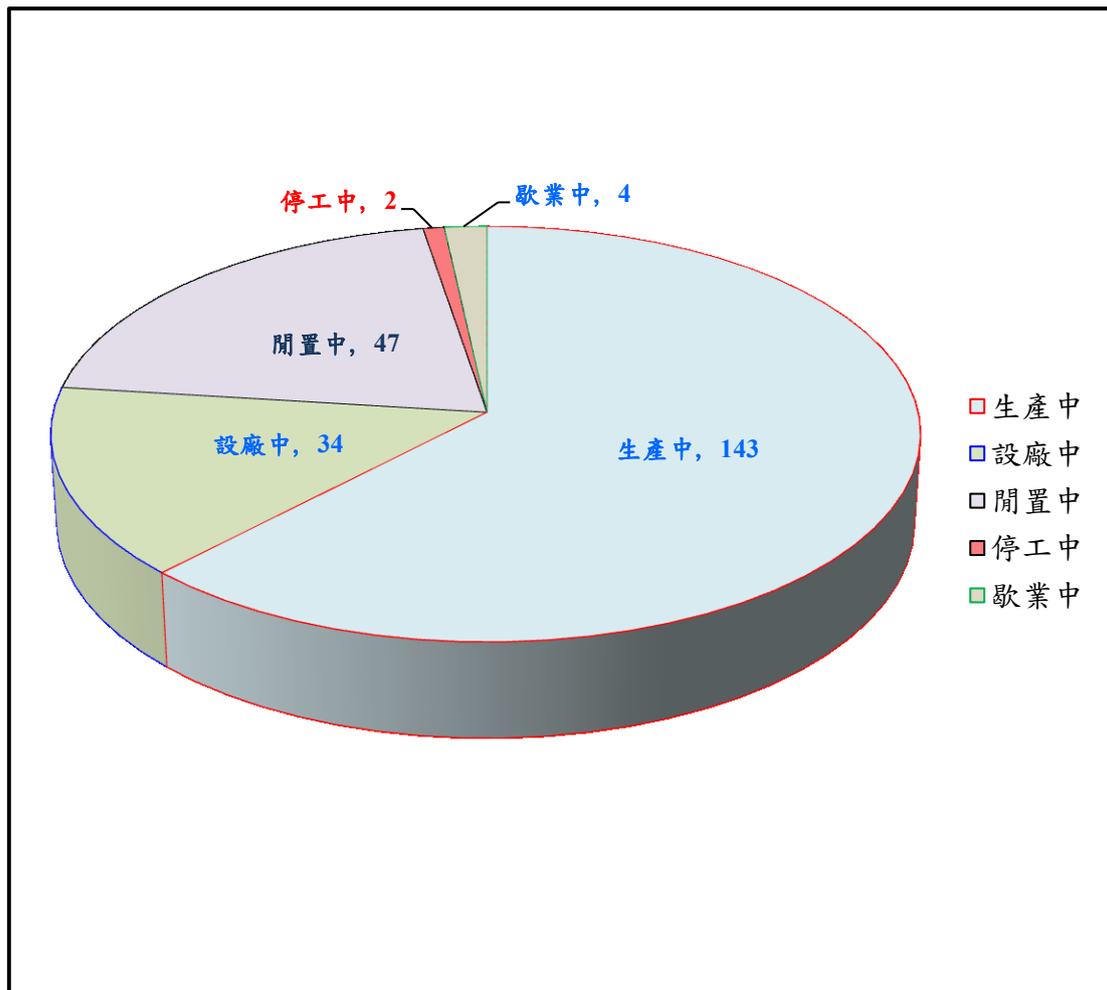
彰化濱海工業產業園區(簡稱彰濱工業區)位於彰化縣西部沿海地區，總開發面積範圍共計 3643 公頃，沿海開發範圍北起伸港鄉南至鹿港鎮，開發距離長約 12 公里寬約 4.5 公里，是全國地區開發的最大工業產業園區，亦是台灣第一個大規模填海造陸工程，為台灣第一個大型工業產業園區造鎮計畫。

彰濱工業區線西區總開發工廠用地範圍面積 536.2158 公頃，已售面積土地面積共 449.9661 公頃、可售面積 86.2497 公頃。計畫開發為高品質之工業產業園區，除將提升國內工業水準亦兼具工業生產、研究發展、居住與休閒等功能，將成為未來工業區之典範。目前線西區內已取得產權共 230 家，已運轉生產廠商共 143 家(圖 1-1)、設廠興建中共 34 家、未建廠閒置中共 47 家、停工中共 2 家、歇業中共 4 家(圖 1-2)。



資料來源：經濟部工業局彰化濱海工業區服務中心 107 年 4 月印製

圖 1-1 區內廠商位置圖



資料來源：經濟部工業局彰化濱海工業區服務中心線西區興辦工業人建廠使用統計表

圖 1-2 區內廠商設廠情形圖

完善的交通建設（圖 1-3）縮短了彰濱工業產業園區線西區與其他城市的行車時間，西濱快速公路台 61 線完工通車後，更增加了彰濱工業產業園區與台中港區便利的交通路線。另可經由美港公路銜接國道 3 號高速公路和美交流道及省道台 17 線、西濱快速公路台 61 線連接全省各鄉鎮，提升了產業整體運輸便利效益及地方交通動能，加強地方經濟成長與發展投資的潛能，東距離彰化市區 11 公里，北距台中港 15 公里，而東北距台中市僅 30 公里，完善的交通完全改變了彰化沿海地區，整個大彰化地區經濟發展活動將全面改觀，解決了設廠業者快速便利的物流運輸之需求。

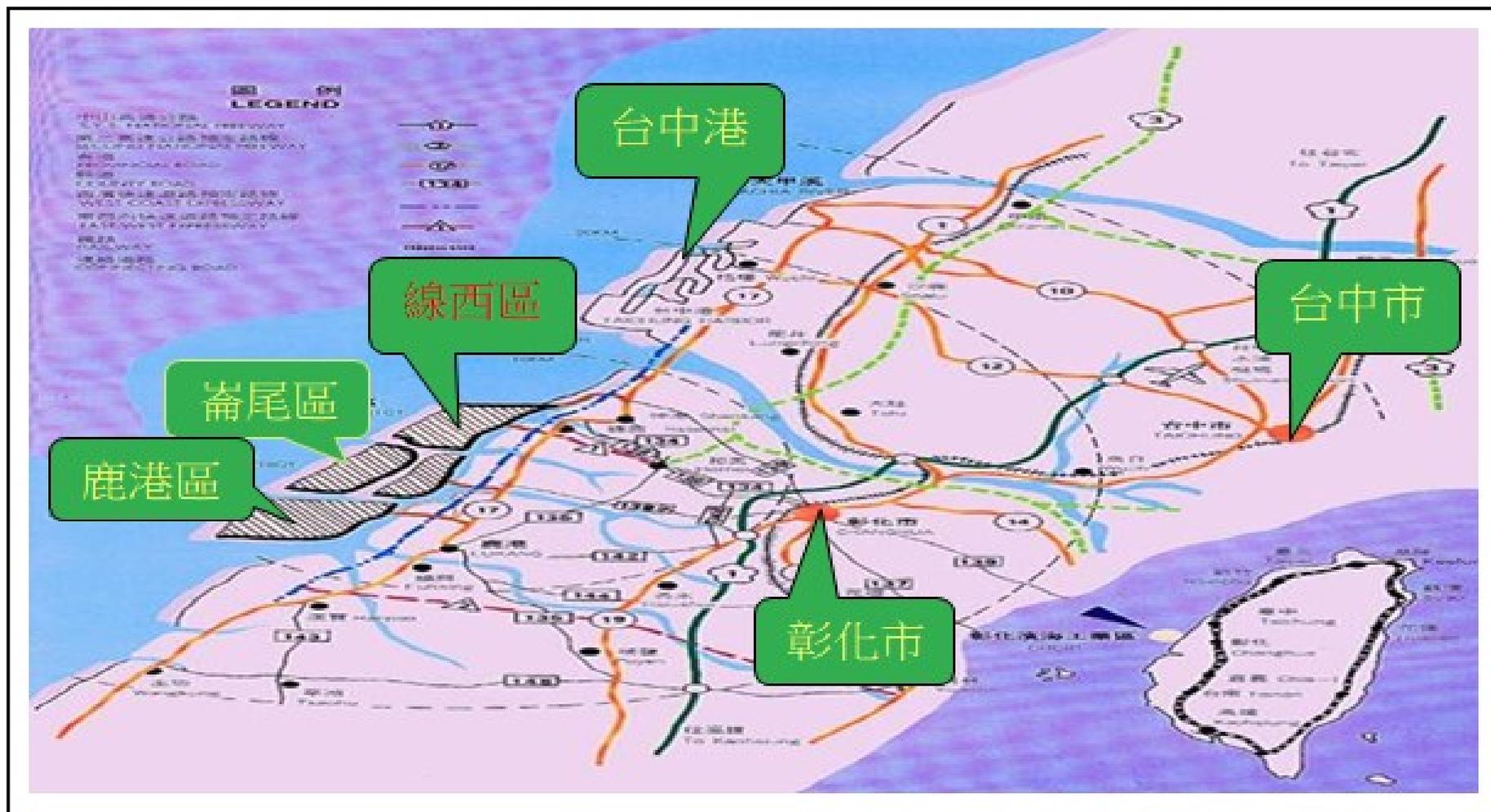


圖 1-3 線西區地理位置與交通狀況圖

彰濱工業區線西區污水處理廠採用三級處理法(圖 1-4)，區內廠商需依規定須將廢水處理至合乎進廠限值(表 1-1)，才能排入彰濱工業區線西區污水下水道系統至污水處理廠(圖 1-5)，廢(污)水經由進流站抽水站抽送至污水處理廠進行處理，處理系統單元分別為物理處理單元、化學處理單元及生物處理單元等方式，物理處理單元有大型機械污物攔污柵、曝氣沉砂池、調和池、初沉池，化學處理單元有前段及後段加藥處理單元，生物處理單元乃採有迴流傳統活性污泥法，三級處理單元有快濾池及活性碳塔。其中以生物處理單元為主軸，如遭受廠商惡意的偷排入高濃度的廢(污)水，三級處理單元則視生物處理效果來決定是否啟用，經過處理後的放流水經由排放管線流入田尾水道，所有放流水質皆能符合國家放流水標準及相關環保法令之規定。

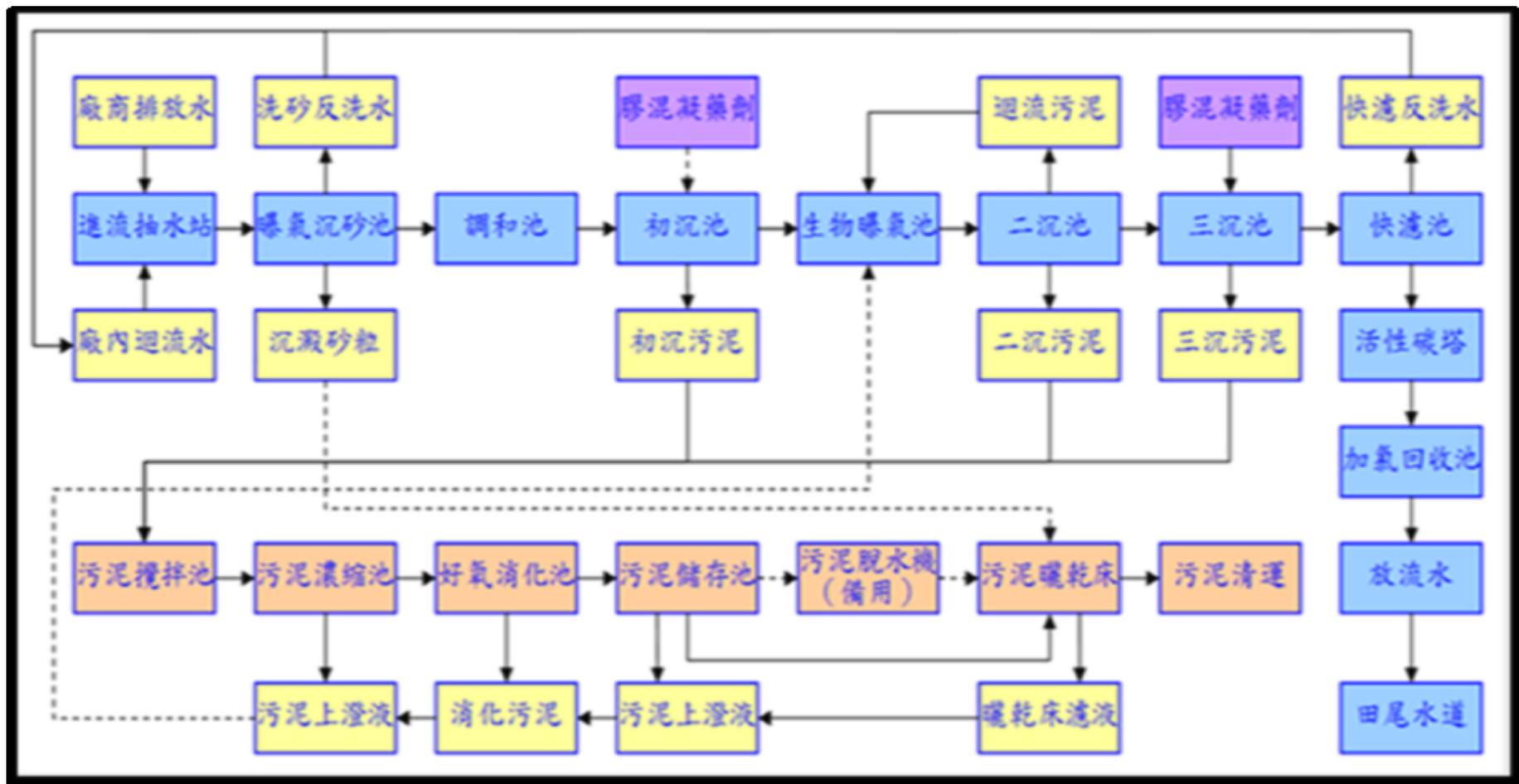
生物處理系統可以說是污水處理廠的命脈所在，生物處理法因經濟及高效率被廣泛的應用於高氯離子廢(污)水處理上，但仍有一些處理技術上問題有待去解決與克服。一般來說，普通的微生物無法存活在含有高氯離子廢(污)水的環境中，嚴重影響了生物處理法在高氯離子廢(污)水處理中的應用。目前對於高氯離子廢(污)水利用生物處理法的研究報告很多，沒有辦法得到相同性的結果，主要的重要關頭在生物處理系統中的微生物，在高氯離子廢(污)水中對於順應環境的能力強弱，以及在不一樣濃度和種類的氯離子對於微生物之影響也不盡相同。如果利用生物法來處理高氯離子的廢(污)水，首先應該要解決生物處理系統中的微生物能否存活於高氯離子環境中，最終達到去除廢(污)水中有機污染物為目標。

基於每個工業產業園區污水處理廠廢(污)水特性皆不盡相同，就

目前的文獻及研究報告內容只能提供操作參考使用，並無法通用於每個工業產業園區污水廠。因此，現階段污水處理廠的處理設施為原先開發設計單位所設立持續使用至今，為了使生物處理設施後水質能符合國家放流水標準外，更能提高水質處理分解效率，因此，對於區內所有設立廠商所排放的廢(污)水水質應具備相當程度瞭解。

彰濱工業產業園區線西區污水處理廠含有氯離子廢(污)水主要來源可分為自然和人為兩方面，前者為本產業園區係以填海造鎮方式開發，鄰近鹿港海域的污水下水道管路因地震或某種原因鬆脫損壞，容易受到海水漲潮期間滲入，至於人為方面主要為化學製品、材料製造業製程中（圖 1-6）會產出大量副產物高濃度氯離子廢(污)水；及廢棄物清除、處理及資源回收業將廢棄物經焚化、固化及物化處理後（圖 1-7），將產出之污泥及飛灰底渣以水泥固化後儲存掩埋場中，在梅雨季節或颱風來襲時受雨水沖刷，析出高濃度氯離子廢(污)水等。

由於這類型氯離子廢(污)水中，含有高濃度的有機物質或營養素如氮、磷等元素，如果沒有先經處理就直接排放於水體，將會為周遭生態環境帶來浩劫，加速河川湖泊的藻類生長，大量覆蓋於水面上造成水中缺氧使水面下的植物及魚蝦死亡。倘若將含有高氯離子的廢(污)水直接排放到土壤上，將會造成土壤鹽鹼化，不利於土壤內的生物及地面上所種的植物生長，最終則會因氯離子濃度過高而脫水枯萎死亡。



資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心

圖 1-4 線西區污水處理廠處理流程圖

表 1-1 污水處理廠進廠限值表

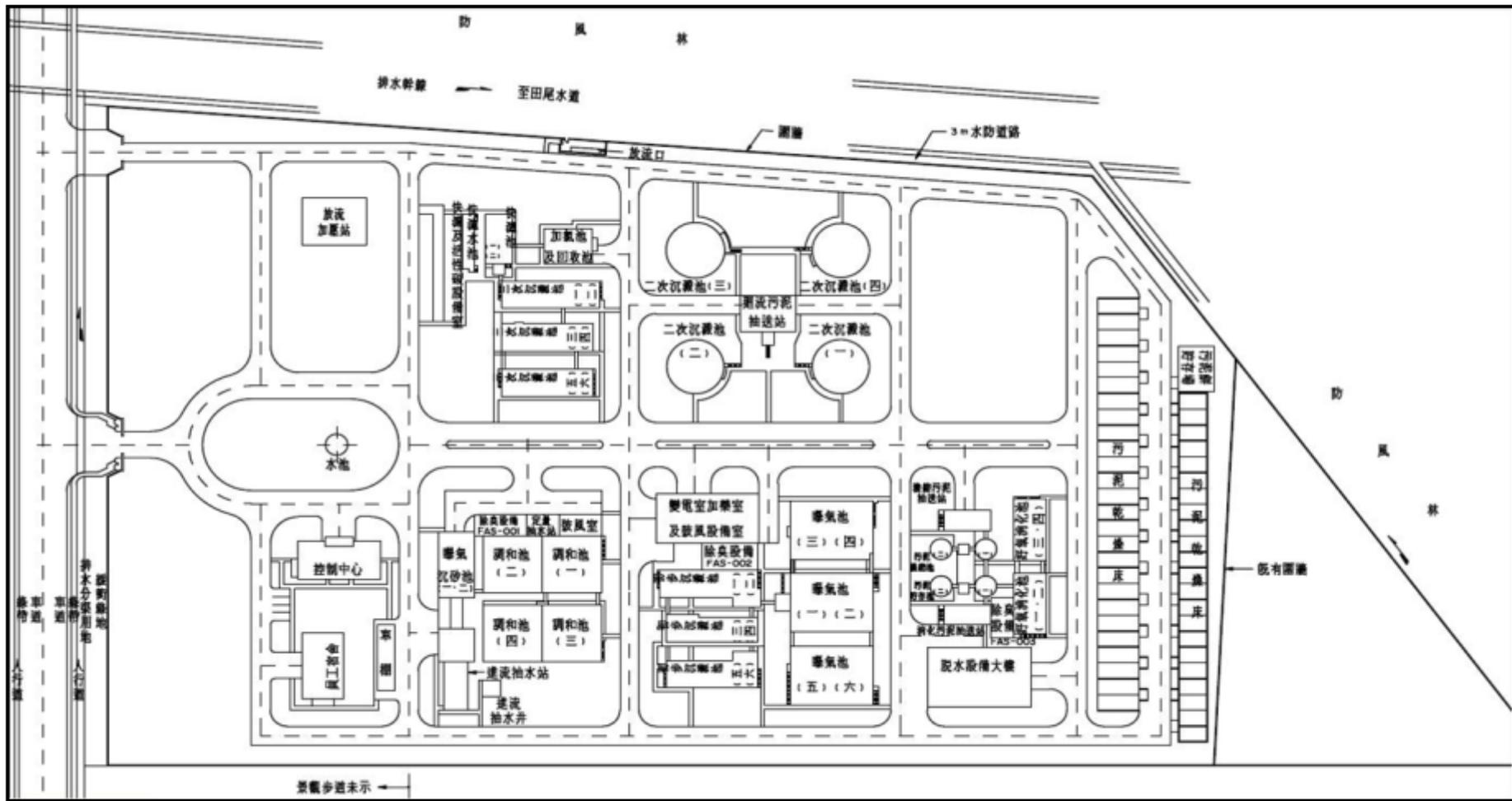
排入項目	最大限值 (mg/L)	排入項目	最大限值 (mg/L)
水溫	攝氏 40°C	鎳	1
生化需氧量 (BOD ₅)	400	鉛	1
化學需氧量 (COD)	640	硒	0.5
懸浮固體 (SS)	400	鋅	5
氫離子濃度指數 (pH)	5~9	溶解性錳	10
陰離子界面活性劑	10	氟化物	1
油脂正己烷抽出物	50	氟化物不包括複合離子	15
酚類	5	硫化物	1
銀	0.5	硼	1
砷	0.5	甲醛	3
鎘	0.03	硝酸鹽氮	250
總鉻	2	磷酸鹽以三價磷酸根計算	4
銅	3	硫酸鹽	1000
溶解性鐵	10	氯化物	2000
總汞	0.005	本表未列項目	同國家放 流水標準

資料來源：經濟部工業局彰濱工業區下水道系統管制要點

表 1-2 污水處理廠放流限值表

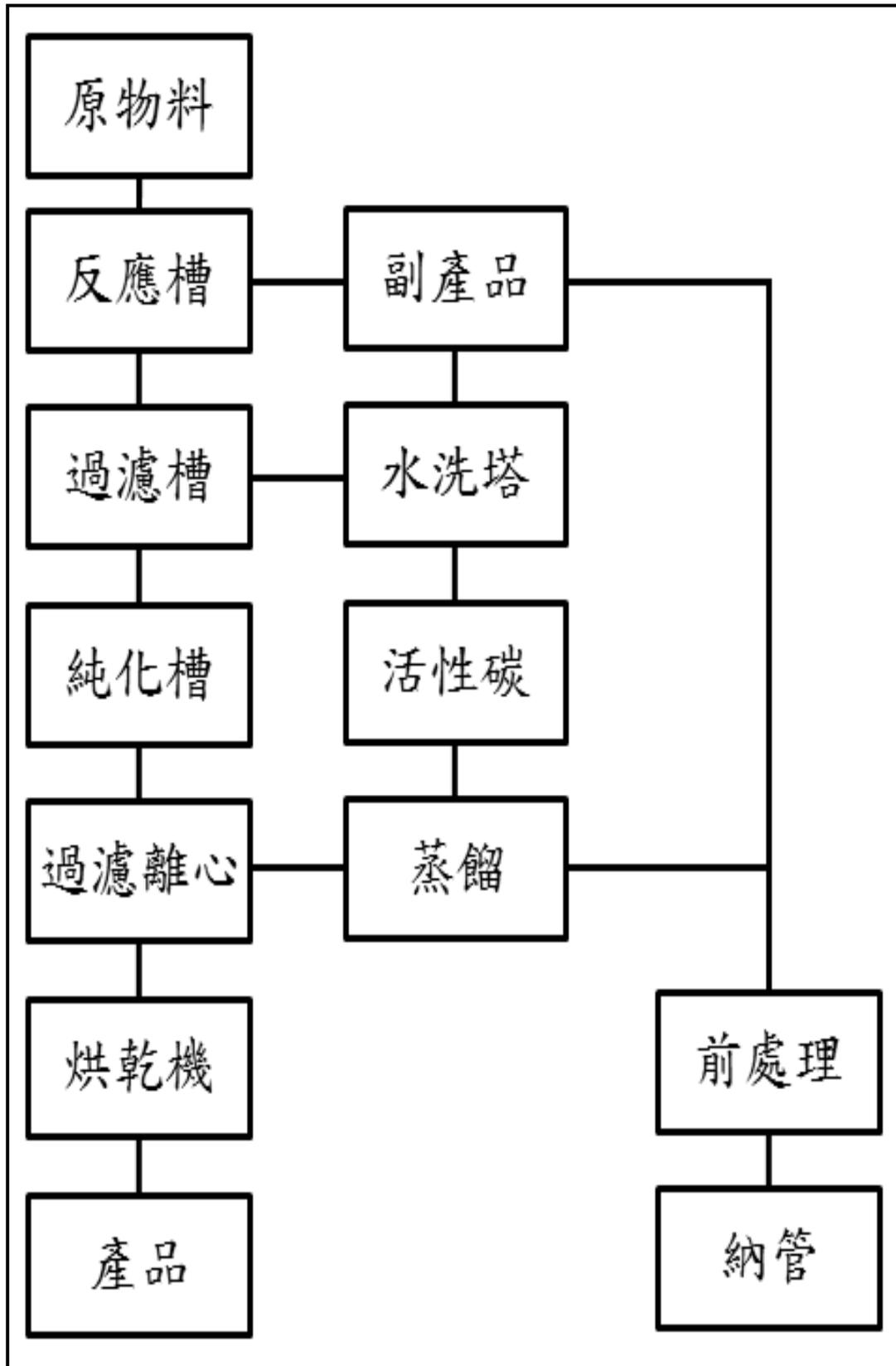
排出項目	最大限值 (mg/L)	排出項目	最大限值 (mg/L)
水溫	攝氏 40°C	鎳	1
生化需氧量 (BOD ₅)	25	鉛	1
化學需氧量 (COD)	80	硒	0.5
懸浮固體 (SS)	25	鋅	5
氫離子濃度指數 (pH)	5~9	溶解性錳	10
陰離子界面活性劑	10	氟化物	1
油脂正己烷抽出物	10	氟化物不包括複合離子	15
酚類	1	硫化物	1
銀	0.5	硼	1
砷	0.5	甲醛	3
鎘	0.03	硝酸鹽氮	50
總鉻	2	磷酸鹽以三價磷酸根計算	4
銅	3	硫酸鹽	-
溶解性鐵	10	氯化物	-
總汞	0.005	本表未列項目	同國家放 流水標準

資料來源：行政院環境保護署水污染防治法放流水標準



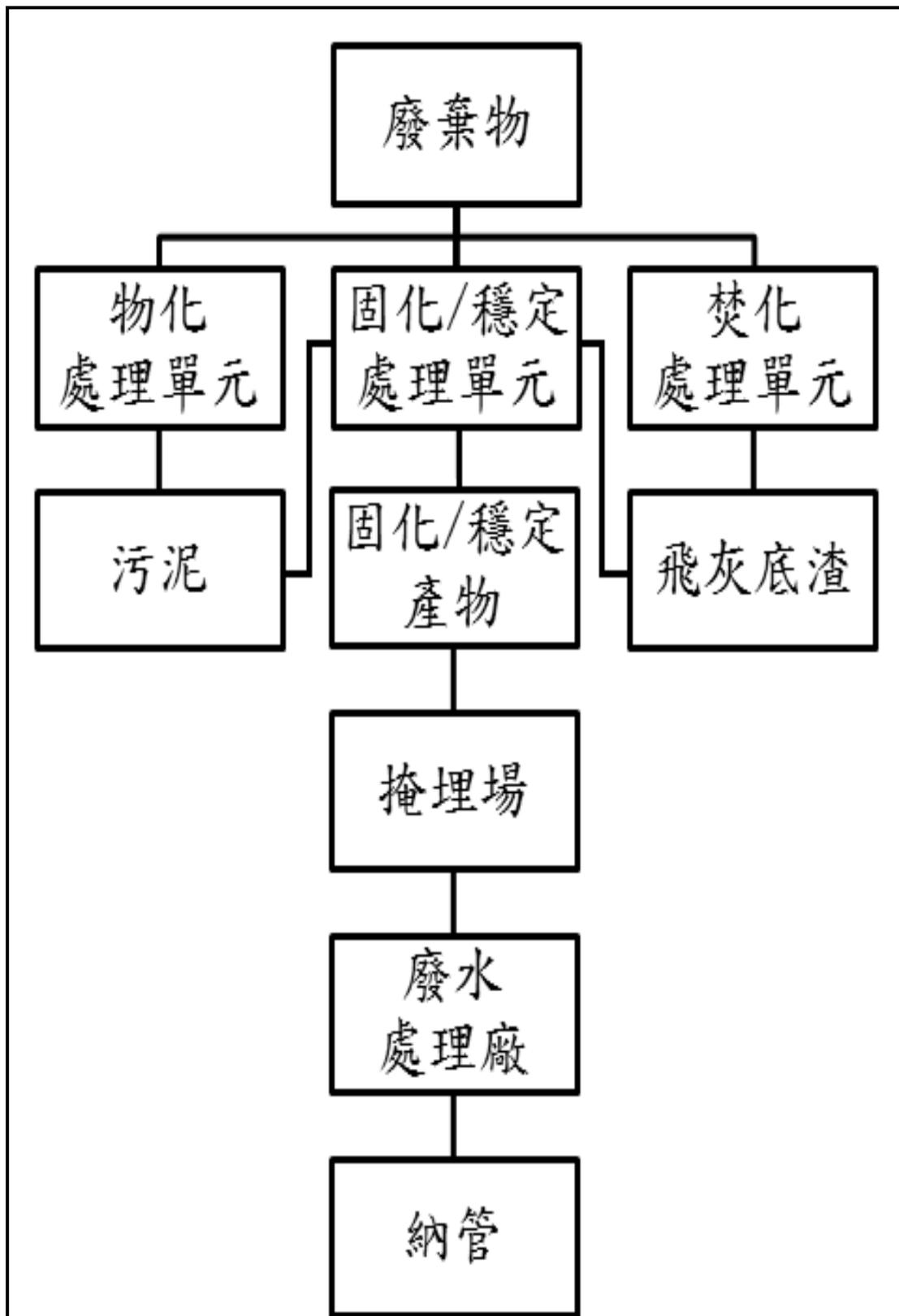
資料來源：行政院環境保護署水污染防治措施計畫及許可申請表

圖 1-5 線西區污水處理廠處理單元位置圖



資料來源：化學製品、材料製造業廠商聯接使用證明產品製造流程圖

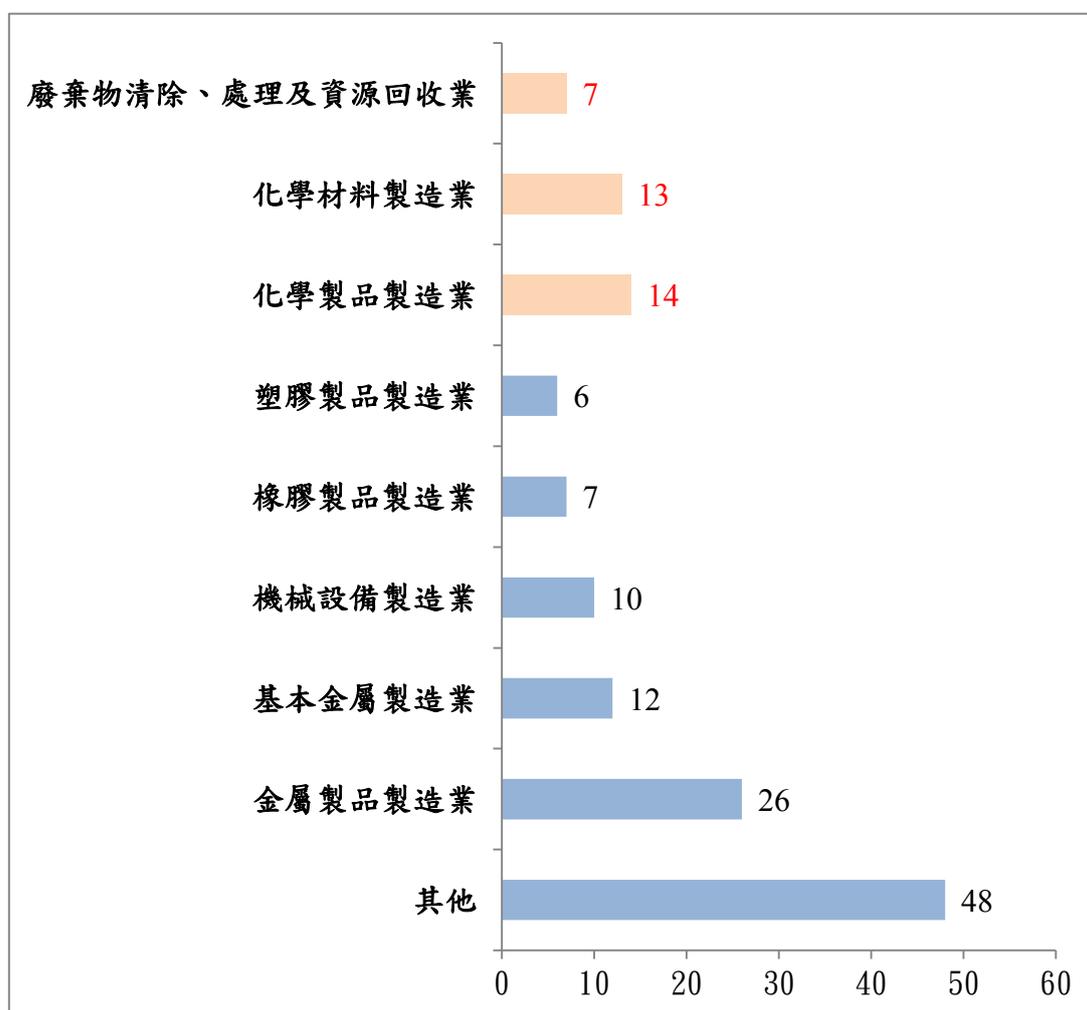
圖 1-6 化學製品、材料製造業製程流程圖



資料來源：廢棄物清除、處理及資源回收業聯接使用證明產品製造流程圖

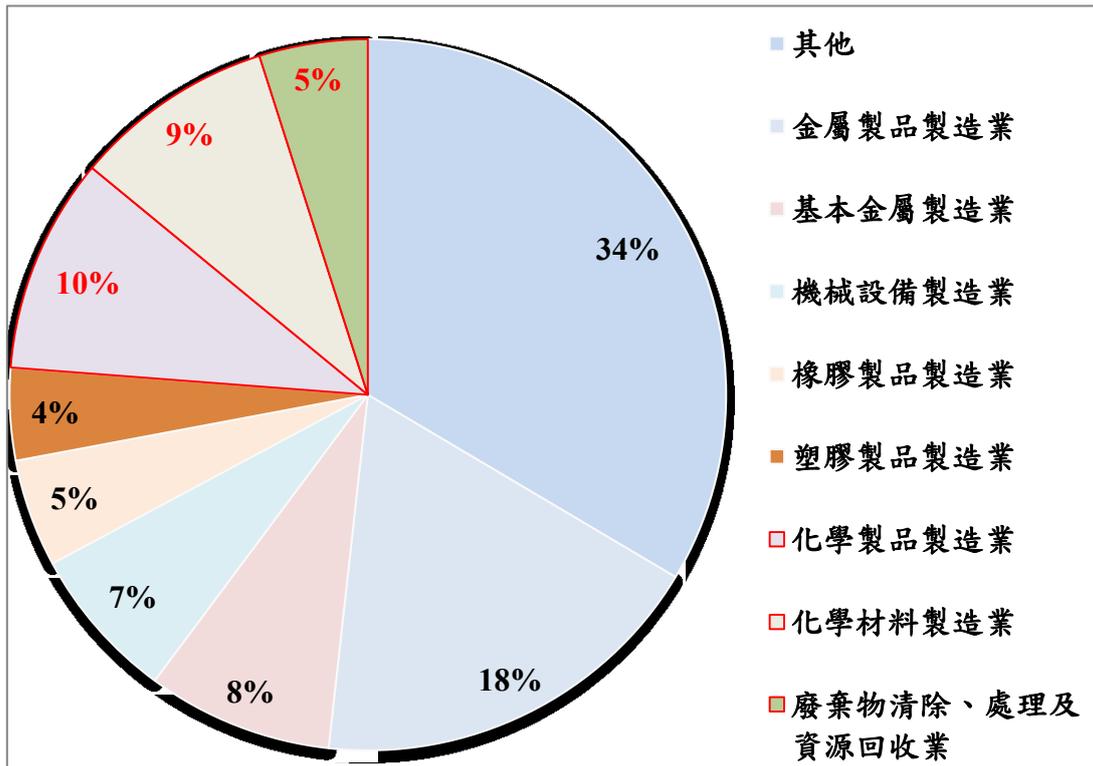
圖 1-7 廢棄物清除、處理及資源回收業處理流程圖

彰濱工業產業園區線西區的特性就是廠家佔地面積廣大，其中以化學製品、材料製造業及廢棄物清除、處理及資源回收業家數共計 34 家佔總家數的 24.0% (圖 1-8)，所排放的廢(污)水水量最高佔總水量的 54% (圖 1-9)，由於廠商每日排放廢(污)水水質之成份及濃度高低起伏不一，且排放的廢(污)水水量會因產量或時段性所影響變化性極大，增加了生物處理系統的操作困難度。因此，對這二種行業別廠商所排放的廢(污)水水質應具相當程度熟悉瞭解。



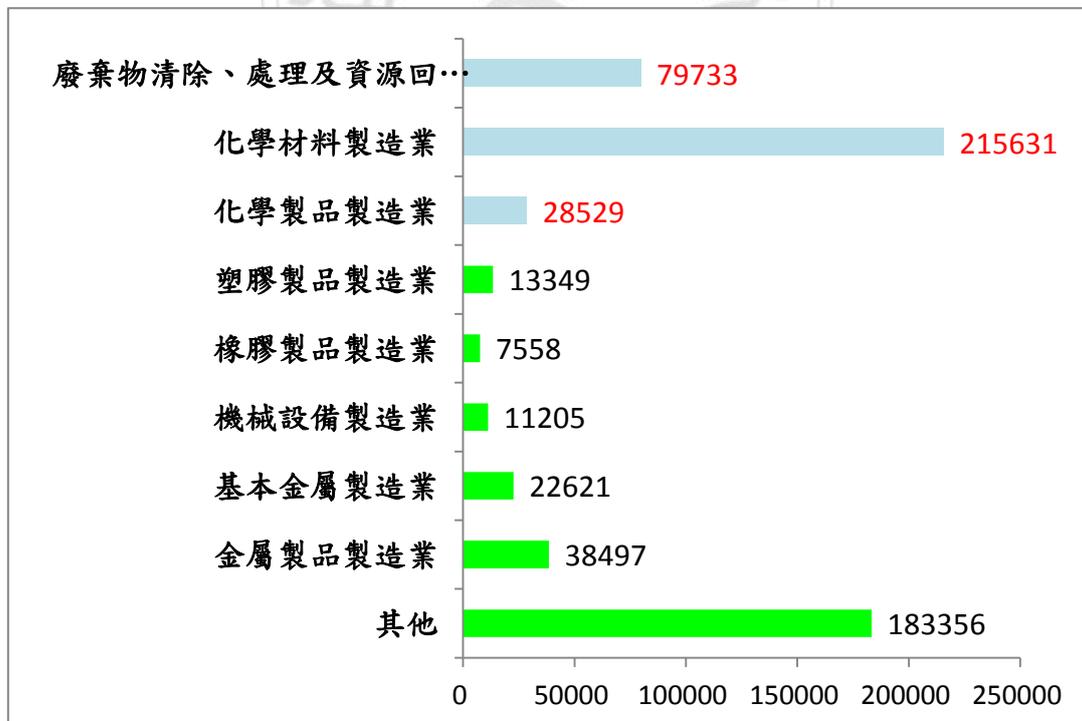
資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心線西區興辦工業人建廠使用統計表

圖 1-8 線西區廠商類別家數統計圖



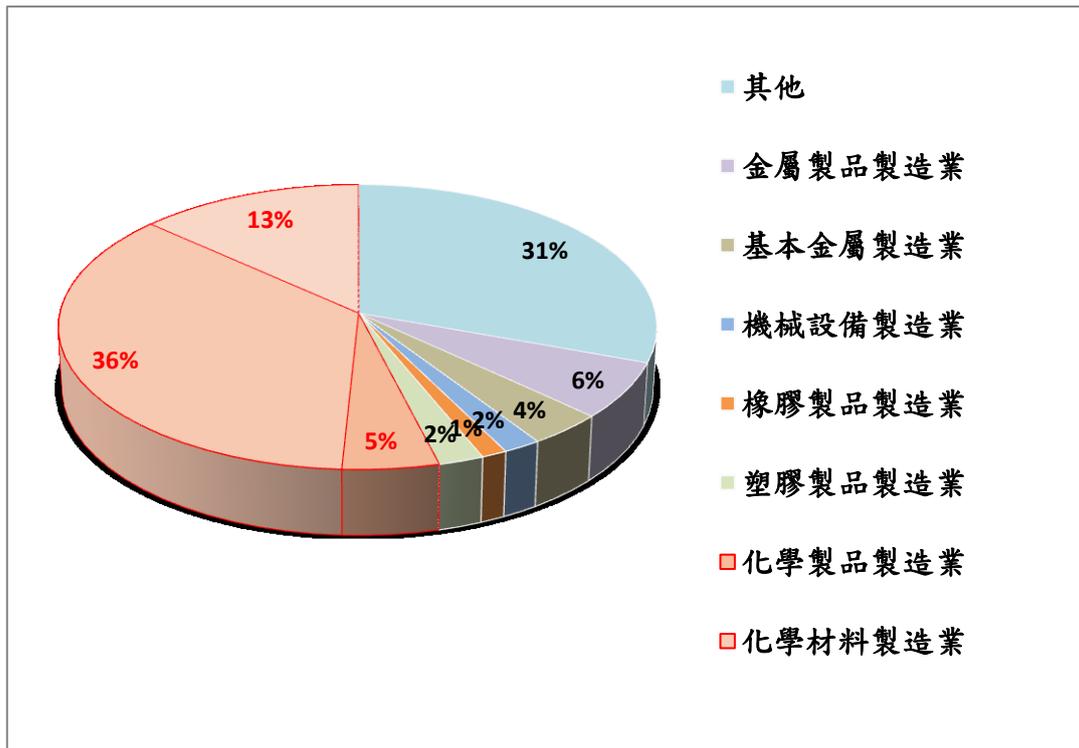
資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心線西區興辦工業人建廠使用統計表

圖 1-9 線西區廠商類別家數百分比圖



資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心線西區財務收入統計表

圖 1-10 線西區廠商排放廢(污)水量統計圖(CMD)



資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心線西區財務收入統計表

圖 1-11 線西區廠商排放廢(污)水量百分比圖

因氣候變遷，現今農業灌溉用水及工業產業用水資源嚴重短缺，已成為經濟發展的一項重要課題，而民生及工業廢(污)水回收再生利用是最有效解決水資源嚴重短缺問題的重要途徑之一，然而再生水生產的過程中，氯離子濃度過高往往也是影響水質回收標準的重要因素之一。隨著產業的永續發展和水資源的保護，研究發展低成本及高處理效率的處理方法及技術，已經成為氯離子濃度廢(污)水處理的首要方針。

1.2 研究目的

本研究主要目的協助彰濱工業區服務中心線西區污水處理廠，了解氯離子含量對污水處理廠生物處理之微生物影響，並據此以訂定合適之氯離子納管標準之參考，以維持污水廠之正常操作。

1.3 本文組織

依研究重點本文分成六章（圖 1-12）所示，各章簡述如下。

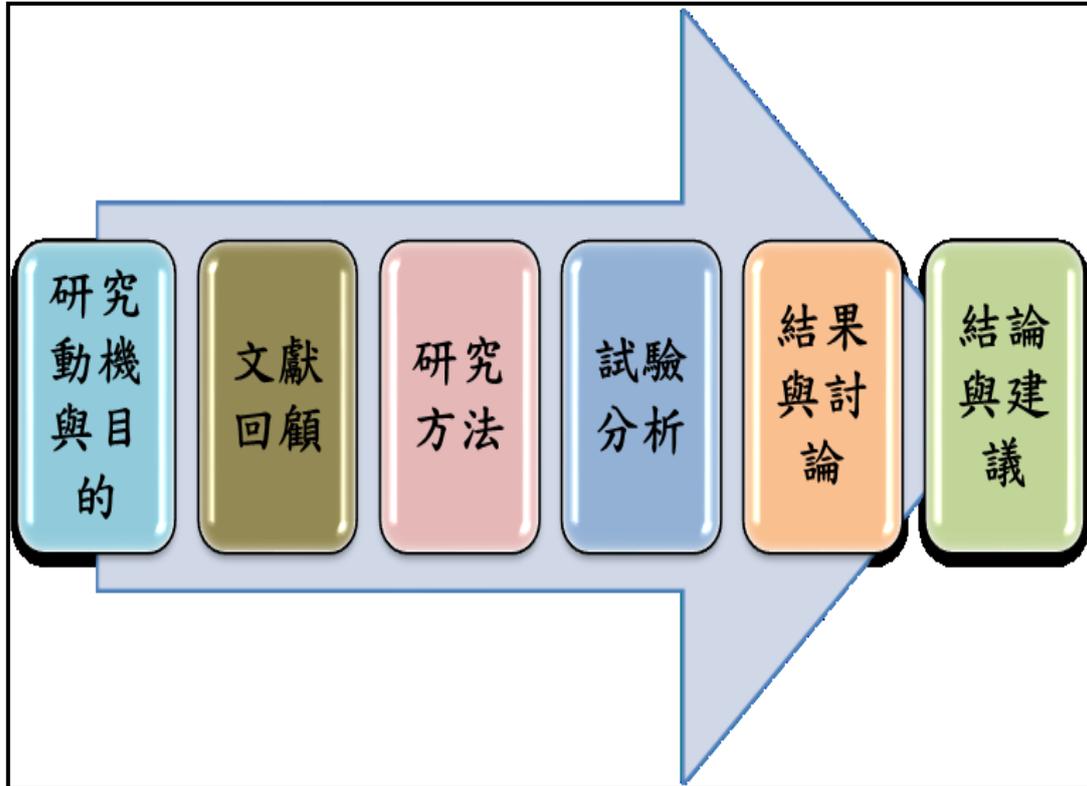


圖 1-12 研究重點各章簡述圖

本研究之重點有以下二點，一是在研究彰濱工業產業園區線西區污水處理廠氯離子含量對本廠生物處理系統中微生物之影響，以維持本廠生物處理單元之正常操作。另一是以經濟部工業局大園工業區服務中心污水處理廠，氯離子濃度對廢水生物處理之干擾研究報告，採自污水廠曝氣池植種污泥以生物呼吸儀依實驗程序，進行生物分解測試 (連續 10 天) 結果報告進行比對。依此研究重點將本文分成六章，各章內容簡略敘述如下。

第一章是前言，在說明主要研究的動機及研究目的，並敘述論文組織架構。

第二章是文獻回顧，內容包括有物理化學法、生物處理法和將上述兩方法的組合分述，針對目前業界常用的物理化學處理方法，做一個廣泛的優缺點比較，進而了解處理方法與廠商實際處理成果遇到之困難性。生物處理法是利用普遍存在物質世界中的微生物，進行廢(污)水中污染物質的氧化、分解、吸附作業，來達到去除污染物質的處理方法。

第三章為研究方法，主要是採用環訓所公告之重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天 COD 值測定，藉由 COD 去除率以了解在不同氯離子濃度下之廢(污)水對於本廠生物處理系統中微生物之影響。

第四章為試驗分析，將測定之 COD 值進行 Excel 簡單線性迴歸分析，可知氯離子濃度與 COD 值為正相關。F 統計值 $> F_{crit}$ 拒絕虛無假說，顯著性 P 值 < 0.05 達到顯著水準，可以有效解釋 COD 值 59.9% 以上的解釋變異量。

第五章為結果與討論，在本廠廢(污)水中增加氯離子濃度確實會對微生物分解有機物質造成影響，從實驗結果可知當氯離子濃度大於 3500 ppm 時，氯離子對生物分解具有明顯抑制效果。

第六章為結論與建議，主要將上述各章之結果綜合歸納與建議，倘要實際應用在污水廠運轉操作上，可以採用階段性的馴養方法作為測試，並且提出可以供未來繼續研究之方向。

第二章 文獻回顧

高氯離子濃度的廢(污)水是指含有 3.5 %以上的總溶解性固體物的有機物廢(污)水(郭等, 2009), 其來源主要產業來自於化工、皮革、食品加工、化學製造、染整、塑膠、肥料、造紙、石化業等開採過程或加工製成中也會產生高氯離子濃度的廢(污)水 (Lefebvre, 2006)。由於這類型氯離子廢(污)水中, 含有高濃度的有機物質或營養素如氮、磷等元素, 如果沒有先經過處理就排入於河海湖泊中, 將會為周遭生態環境帶來浩劫, 加速河川湖泊的藻類生長, 大量覆蓋於水面上造成水中缺氧, 當地面水體氯離子含量超過 7000 ppm 時, 即有可能造成淡水魚死亡。另外, 倘若將這類高氯離子濃度的廢(污)水直接排放到土壤中, 將會造成土壤鹽鹼化, 不利於土壤內的生物及地面上所種的植物生長, 最終則會因氯離子濃度過高而脫水枯萎, 造成了土壤中的生物生存環境和發展受到破壞(高, 1995)。

隨著產業的永續發展和水資源的保護, 研發低成本及高處理效率之處理技術, 已經成為廢(污)水處理研究的首要目標。當前高氯離子濃度的廢(污)水的處理技術包含有物理化學法、生物法及兩者相互的組合, 分述如下。

2.1 物理化學法

在氯離子有機廢(污)水中含污染物質及無機鹽, 如硫酸根、氯、鈉、鈣等離子, 雖然這些微量離子都是微生物維持生存的營養元素, 如果這些離子的濃度過高, 使微生物在高氯離子環境下脫氫催化活動力降低, 另一方面會使微生物細胞脫水甚至使微生物細胞破裂死亡,

由於高濃度氯離子廢(污)水中的可溶性無機鹽對於生物處理過程中也會產生抑制作用，所以在高濃度氯離子廢(污)水進行處理前，會先使用物理化學處理方法去除無機鹽和有機物質，一般較常使用的物理化學方法包含有膜分離法、加熱蒸發法、焚燒法、深度氧化法、離子交換法、電化學法等。

2.1.1 薄膜分離法

薄膜分離法的處理技術原理是在不同的離子或分子基礎上，選擇薄膜去除污染物質中各種成分，以便能單獨分離、提純和濃縮目標污染物質的處理技術。目前常使用的膜分離技術有電滲析、逆滲透、超濾及微濾等方法。目前最有效常用的脫鹽技術子處理技術為電滲析和逆滲透方法，逆滲透還可以移除局部可溶解性有機物質，這是其他去除氯離子處理技術上無法達到的，由於處理所需的費用昂貴，而且必須要按照標準的操作程序和處理技術要求進行，所以逆滲透應用在生活廢(污)水及工業製程廢(污)水處理上受到相當限制(周，2010)。而超濾及微濾使用在於高氯離子廢(污)水的處理時，無法有效去除廢(污)水中的氯離子，只能有效阻攔懸浮固體及膠體 COD(孫等，2008)。

膜分離技術可以將污染物進行選擇性分離，容易操作並不會造成環境二次污染，但膜孔容易被懸浮物和有機物質堵塞。普通的生化法或普通膜處理法用在高氯離子廢(污)水的效果都不理想，處理費用太高。膜分離法與生物處理法結合應用於高氯離子廢(污)水處理上，可以提高處理效果並降低處理成本(李等，2014)。

2.1.2 加熱蒸發法

加熱蒸發法是利用加熱的處理方法，將沸點較低的液體經加熱後蒸發氣化去除，來達到濃縮溶液的目的，為化工處理單元常用的操作方法之一。另外曝曬蒸發法是一種較低成本的處理方法，但需使用大量的土地空間，經由太陽曝曬使液體得以蒸發氣化，來濃縮廢(污)水中的氯離子和有機物質，達到減少廢水體積的方法，其主要缺點是會受限於氣候及處理場址的土地面積因素影響，而最終所得到的固體物質含雜質的程度高，無法重複回收製程再利用，最終仍以有害廢棄物委託業者進行最終妥善處理。目前多效蒸發器使用在化工類別的行業上比較多，但實際運用來處理氯離子廢(污)水上的例子不多。由於各產業類別的工廠製程中所產生的氯離子廢(污)水，其水質濃度差異性大，所以在處理的效能上和處理的經費上也會有所不同，因廢(污)水所含成分的種類多而雜，產出的離子化合物和固體物質的品質上也有待經過檢驗得到證實後才能再利用(Noworyta, 2006)。

2.1.3 焚燒法

焚燒處理法是利用所有可燃或需助燃的物質，在 800~1000 °C 的高溫下與空氣中的氧氣進行的化學反應，經過高溫焚燒處理後產生性質穩定的固體殘渣。此方法可以使廢(污)水中的有機物質達到完全分解，並可以將無機鹽回收再利用。高溫焚燒廢(污)水產生的熱能量，則可用來供應於製程中所需的熱能以達到能源再利用。另外，焚燒法處理後的運棄費用，遠低於生化組合物化的處理費用及多效蒸發器濃縮的處理費用。需注意的是焚燒處理法在焚燒過程中，容易有氮氧化

物及其他有毒物質產生，同時廢(污)水中的氯離子會對設備產生腐蝕侵蝕作用(侯等，2010)。

2.1.4 深度氧化法

深度氧化法是以生成活性氧化物為主要部分，利用活性氧化物引發連續不斷的反應，使物質與氧結合迅速破壞有機物質的分子結構，達到有機物質和氧氣結合減少有機物質的目的。依據活性氧化物產生的條件和方式的不同，深度氧化處理法可分為濕式氧化處理法、超臨界水氧化處理法、光化學氧化處理法以及其他的催化氧化處理法等處理方法，其中超臨界水氧化處理法，目前還在發展進程中，要邁向實際應用上仍存在有腐蝕、液體中的鹽固體顆粒的連續沉降及高能量資源的消耗等問題有待克服，除此之外深度氧化處理法所需使用氧化劑的劑量，則會因廢(污)水中有機物質濃度增高而使用量隨著增多，目前此方法並不符合經濟效益，仍需研發高效率新的處理技術(孫等，2004)。

2.1.5 離子交換法

離子交換法是將兩種電解質間做離子的交換，或是在電解溶液和配合物之間的交換。比較常使用在由單體經加聚反應而成的化合物或地殼中存在的自然化合物和少數自然元素，用來純化、分離或淨化純水和其他離子溶液。

採用離子交換法去除鈉離子時，帶正電荷的鈉離子經過陽離子交換柱時，會被交換柱上的質子替換而留在交換柱內，然後帶負電荷氯化物的離子廢(污)水經過陰離子交換柱時被氫氧離子替換，替換出的

氫氧離子與溶液中的質子反應生成水，以達到去除氯離子的效果。

離子交換樹脂方法的主要缺點是廢(污)水中的懸浮固體物，會造成系統阻塞而使樹脂失去作用功能，另外離子交換樹脂的重新再造費用昂貴，且交換下來的廢棄物處理困難。離子交換法可使用於生物處理法的先期前處理程序，用來去除金屬離子減少對微生物的抑制作用(Elkady, 2011)。

2.1.6 電化學法

在高濃度可溶性無機鹽廢(污)水有較高的導電性能，因具備這個特性使用電化學法用來處理氯離子廢(污)水成為選項之一。依照電解氧化還原理論，電解時能夠釋放出電子可以在陽極上或陰極上進行氧化及還原反應。有機物質的本身電離成陽離子與陰離子也可能產生氧化還原反應，形成無法溶於水的物質，經由沉澱或氣浮方式去除或直接氧化還原為無害氣體進而降低 COD。另外溶液中的氯化鈉在進行電解時，陽極上所產生的氯氣，會使有機物質在下一級發生受到刺激而引起的相應活動，而所形成的次氯酸鹽和氯酸鹽對溶液形成漂白作用，進而使溶液中污染物得分解成自然元素(趙等，2010)。

物理化學處理方法需投入大量資金來增設機械設備，進行處理相關所需的費用也過於昂貴，而所產出的固體工業用鹽因純度不高，品質亦需待驗證無法回收再利用，最終仍以有害廢棄物委託業者進行最終妥善處理，完全不符合營運成本及經濟效益，業者也亦無意願投入資金設置高濃度氯離子廢(污)水處理設施。目前業者礙於成本考量，只能將氯離子廢(污)水濃縮成高濃度，達到減少廢水體積，再委託南部無氯離子管制的污水處理廠，進行海洋放流排入大海中。

表 2-1 物理化學處理方法優缺點比較

物理化學處理方法	優點	缺點
膜分離法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 無相態變化能耗極低。 2. 無化學變化產品不受污染。 3. 可在分子級內進行物質分離。 4. 操作簡單易於自動化。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 容易被污染而難以正常運轉。 2. 膜分離處理成本過高。
加熱蒸發法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 為低成本的處理技術。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 占地面積大。 2. 最終產物不利回收再利用。
焚燒法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 減量效果明顯。 2. 可將廢物回收再利用。 3. 操作經費低。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 容易產生氮氧化物及其他有毒物質。 2. 氯離子對處理設備產生腐蝕作用。
深度氧化法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 具有高效、快速、易控制、無二次污染。 2. 將染物轉化為無毒或低毒產物。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 處理過程複雜且成本較高。 2. 反應過程容易被干擾。 3. 不適用低濃度大流量的廢水處理。
離子交換法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 無機離子的去除能力優良。 2. 具再生能力，且設備裝置簡單。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 純化交換容量的限制、水質會起伏。 2. 產生出的廢棄物很難處理。
電化學法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 電解時間短。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 只能析出電位在氫以上與以下的金屬得到定量分離。

資料來源：周明，一種電滲析與反滲透集成應用的有機物溶液的除鹽方法：中國，2010-04-07。孫楊、張守海、楊大令等，高濃度含鹽含酸有機廢水預處理及膜清洗初試，化工時刊，2008，22（8）：10-13。李鳳娟、徐菲、李小龍、李琦、曹保久，高鹽度廢水處理技術研究進展，環境科學與管理，2014，39(2)，0072-0075。8. Noworyta, A.,

Trusek-Hołownia, A., Mielczarski, S., & Kubasiewicz-Ponitka, M. (2006). An integrated pervaporation - biodegradation process of phenolic wastewater treatment. *Desalination*, 198(1-3), 191-197.侯鳳雲、安兵濤、楊志剛等，含鹽有機廢水焚燒處理方法及裝置：中國，2010-09-08。孫玉香、荊建剛、劉京偉等，高濃度有機廢水深度氧化治理技術進展，*城市環境與城市生態*，2004，17(6)：27-29。Elkady, M. F., Abu-Saied, M. A., Rahman, A. A., Soliman, E. A., Elzatahry, A. A., Yossef, M. E., & Eldin, M. M. (2011). Nano-sulphonated poly (glycidyl methacrylate) cations exchanger for cadmium ions removal: effects of operating parameters. *Desalination*, 趙建偉、張永剛、李洪英，炭膜與三維電極耦合處理高含鹽染色廢水的研究，*水處理技術*，2010，36(7)：104-107。

2.2 生物法

活性污泥法是由英國的克拉克 (Clark) 和蓋奇 (Gage) 於 1912 年所發明，他們發現長時間對廢(污)水曝氣，玻璃瓶裡會產出污泥，水質會得到明顯改善(Cheremisinoff, 1997)。活性污泥處理法最早於 1914 年被 Arden 及 Lockett 提出 (Arden and Lockett, 1914)。同年第一座活性污泥法污水處理廠在英國曼徹斯特建立，台灣最早的活性污泥法處理設施則應用在 1965 年建立於中興新村的內轆污水處理廠及 1971 年在台北市民生污水處理廠。至今廢(污)水處理仍以活性污泥法處理法為主流(工業局,1994)。將曝氣後所產生的污泥予以迴流，利用普遍存在自然界的大量微生物，進行氧化、分解、吸附廢(污)水中的有機物而達到淨化廢(污)水的方法。微生物不但能將有機物質以氧化分解成自然元素或轉變為平穩安定的無機化合物，而且還具備轉變有毒有害的有機污染物質能力，是自然界中去除有機物質和再循環的重要方法和方式(高等，1999)。

微生物用於氧化分解成自然元素或轉變有機物質具有下列幾項優點：(1)生物的實體小及單位質量物料所具有的總面積大，(2)生物體維持生長和繁殖類型多樣速率快、微生物把酶以化學分解成自然元

素，很多有機的膠狀物質是在污染物的感應下產生的，(3)本身的特點性質分成的種類很多及散布面積範圍寬闊，(4)生物的滋生增殖快、適應性強等。

微生物用於氧化分解成自然元素或轉變有機物質的性質有明顯的效果，使用在實際處理氯離子廢(污)水上有很大的成效。生物處理法因處理成本及高處理效能，而被普遍應用於處理氯離子廢(污)水上，仍然有處理技術及處理成本上的問題有待解決。一般而言含鹽量低於3.5%以下的環境，最適合生物處理法中微生物的存活，而化學製品、材料製造業廢(污)水及廢棄物清除、處理及資源回收業產出的廢(污)水，含鹽量通常高於5%以上甚至可達到20%，普通的微生物無法適應在高濃度氯離子環境中，嚴重影響了生物處理法在高氯離子廢(污)水處理中的應用(李等，2014)。

目前針對於高濃度氯離子廢(污)水生物處理法的相關研究很多，就沒有辦法獲得一致性的從前提推論出來的判斷，關鍵的差異在於微生物對高濃度氯離子環境的適應能力，在不同濃度與種類的氯離子廢(污)水，對生物處理系統的影響也會有不同結果。如果採用生物法來處理高氯離子有機廢(污)水，則首先應解決微生物是否能夠在高氯離子廢(污)水的環境下適應，以達到去除廢(污)水中有機的污染物質為最終目的。

生物處理法的主要關鍵，在於處理系統中微生物的繁殖和生長，而影響微生物之相關因素包含下列各項：

2.2.1 有毒物質之濃度

廢(污)水生物處理中常見的有毒物質，按照其化學性質可以分成

三大類：(1)如酚之類的有機化合物，在低濃度時可生物分解，但在高濃度時具有毒性。(2) 重金屬，隨操作情況不同而可能有毒性界閥值的情況產生。(3) 無機化合物及氨在高濃度時會阻礙微生物分解作用(傅等，1999)。當生物處理系統中微生物受到衝擊時，首先應對進流水質立即進行分析檢驗，來確認進流水中的有毒物質對微生物是否受到影響，如果有毒物質已經存在，則應追查其污染水質的來源，防止有毒物質繼續排入處理系統中。同時根據溫度、pH 值、溶氧、水力停留時間等因素，調整最佳操作參數減少有毒物質毒性對微生物的影響，也可以在生物處理系統中添加相應的拮抗劑降低有毒物質對微生物的衝擊影響。

2.2.2 溫度

由於微生物體內的細胞和酶是由蛋白質組成，水的溫度太高時蛋白質就會產生凝固，催化的作用就會受到破壞，當水溫過低時，雖然不會導致微生物迅速死亡，但會造成微生物停止滋生增殖，因此溫度是微生物是否旺盛滋生增殖的重要因素之一。由於生物處理系統的微生物大多屬於中溫細菌，所以水溫維持在 20~30°C 較為適當。

溫度使微生物的生物化學反應速度產生變化，反應之速度倘用攝氧率 ($\text{mgO}_2/\text{g 污泥}\cdot\text{時間}$)表示，溫度升高 10°C 反應之速度提升 1 倍，溫度下降生物之活性亦下降，BOD 之降解速度亦下降(鄭等，2016)。

2.2.3 pH 值

對生物處理系統中的微生物而言，pH 值的高低會影響活性污泥對於沉澱、化學混凝、消毒、氧化還原及水質軟化等操作處理程序，

正常情況下 pH 值應控制在 6~ 8.5 之間，而最佳 pH 值必須控制在有利微生物的範圍 7.2~7.4 之間。當 pH 升高時會產生氫氧化物或碳酸鹽等沉澱物質，使得廢(污)水中游離之重金屬離子濃度及毒性降低；相反的當 pH 值降低時廢(污)水中游離之重金屬離子的濃度及毒性會增強(鄭等，2016)。

2.2.4 食微比 F/M

食微比(food to microorganism ratio F/M)又稱有機負荷或 BOD - MLSS 負荷，為每日流入曝氣槽內的有機物質的量與曝氣槽內污泥量的比值。MLVSS 之定義為廢(污)水中揮發性懸浮固體濃度，而廢(污)水懸浮固體物是指活性污泥中固體物質的濃度。在操作處理上通常將 MLSS 控制在 1500~3000 mg/L，而 MLVSS 為 MLSS 中之可揮發性懸浮固體，約佔 MLSS 的 65~90 %。食微比 F/M 可藉由迴流污泥量之多寡來進行控制，在傳統的活性污泥法適合生物處理法的食微比 F/M 值約為 0.2~0.5 kgBOD₅/(kg MLVSS-day) (黃，1997)。

2.2.5 比攝氧率

在良好供氧量的環境下微生物中，好氧菌的新陳代謝才會旺盛，微生物進行有機物質的分解效率才會高，但供氧量過多會使污泥中的微生物本身進行氧化分解，供氧量不足會使微生物的數量降低，一般溶於水中的氧量應控制在 2~4 mg/L 最為恰當。另一個指標為比攝氧率，為廢(污)水中攝氧率與揮發性固體物之比值。將活性污泥在系統停留時間內，所消耗溶解於水中的氧量除以 MLVSS 濃度得之，代表系統中微生物的攝氧率。由於活性污泥系統中的微生物屬於好氧菌，

通常以測量攝氧率或比攝氧率來判斷系統中微生物的活性(張等，2006)。

2.2.6 污泥齡

污泥齡是指污泥停留的時間，為微生物(污泥)在活性污泥系統中之平均停留時間，單位為日(day)。以傳統的活性污泥法適當的污泥停留時間約為 5~15 日(李等，2014)。

2.2.7 營養源

生物處理過程中微生物代謝所必須的營養成分，依微生物的組成及種類而有所不同，所需物質有碳、氮及微量元素如鈣、鎂、鉀、鐵等，在一般廢(污)水中都不虞匱乏，一般以 $BOD_5 : N : P : Fe = 100 : 5 : 1 : 0.5$ 為最適當。唯有磷的含量偏低不足。工業製程產出的廢(污)水中營養成分不平衡時，氮可添加 NH_4OH 或 $(NH_2)_2CO$ (尿素)，磷可添加 Na_3PO_4 或 H_3PO_4 ，鐵可添加 $FeCl_3$ 以補充之。(行政院環境保護署，2013)。

2.2.8 污泥體積指標

污泥體積指標代表曝氣池中懸浮固體之沈降性。其測量步驟為自曝氣池取出混合懸浮固體濃度，均勻混合後液倒入 1000 ml 帶刻度的錐形量筒中，經計時靜置 30 分鐘沈降後的污泥體積(ml/L)。SVI 為污泥體積指數，是衡量活性污泥沈降性能的指標。良好 SVI 質因污泥鬆散與污水的接觸面積大，容易吸附和氧化廢(污)水中有機物質，廢(污)水的處理效果良好。

SVI 值過高則說明處理系統中的污泥可能發生膨脹，這時污泥不容易沉澱會影響處理後的出水水質，相對的也會造成迴流污泥量不足，使處理系統中的污泥越來越少而影響曝氣池的運作。

相反的若 SVI 值太小則表示污泥的活性不夠密度過大，混合液能迅速固液分離容易凝聚沉降，但因污泥太過緊密造成排泥困難及阻塞污泥輸送管線。為同時兼顧污泥的吸附氧化能力和凝結沉降性能，操作正常的活性污泥其 SVI 值介於 50~150 ml/g，當 SVI 達 150~ 200 ml/g 表示污泥輕微膨化，200 ml/g 以上則表示嚴重膨化(方，2003)。

2.2.9 污泥迴流比

使曝氣池混合液濃度保持一定值，迴流到曝氣池之污泥量與流進曝氣池之廢水量比值，利用活性污泥法處理廢水時若操作良好，即可得到良好的放流水水質，尤其指一般的都市廢水，其 BOD 值大都能達到 85 % 以上去除效果(陳等，2013)。

2.3 高氯離子廢(污)水對生物處理之影響

高氯離子廢(污)水對生物處理之影響探討如下列各項：

2.3.1 高濃度氯離子對有機污染物降解效率的影響

一般人認為高濃度氯離子環境對生物處理系統的微生物有抑制作用，在高濃度氯離子環境下微生物代謝酶活性受阻，生物增長緩慢產率係數低(李等，2006)，對於廢(污)水中的生化需氧量(BOD)及化學需氧量(COD)去除率降低，同時也會造成污泥的凝結性變差，使放流水的懸浮固體(SS)升高。

但是也有一些不同研究的結論，他們認為氯離子濃度不會降低生物處理中有機物廢(污)水去除率，相反的會促進嗜鹽細菌的生長，使反應器內的微生物增加，降低了有機負荷提高了污泥的凝結性，並對生物處理系統有穩定的作用。由此可知嗜鹽微生物比普通微生物在高濃度氯離子環境中更有適應能力，以嗜鹽微生物為主的生物處理系統更具穩定性。

2.3.2 氯離子濃度的變化對生物活性的影響

有些專家學者研究發現，氯離子濃度對於生物處理系統中的微生物不利，而氯離子濃度的起伏對生物處理系統中的微生物影響很大，增加氯離子濃度會比降低氯離子濃度對微生物的影響更大，其原因可能是氯離子濃度的升高直接影響滲透壓的變化，滲透壓的急劇變化將會導致生物處理系統中微生物細胞脫水甚至使微生物細胞破裂死亡(李等，2006)。

由此可知廢(污)水中氯離子濃度急遽的變化，會直接影響生物處理系統中的微生物正常運作，所以應該加強對含有氯離子廢(污)水之廠商，所排放廢(污)水氯離子濃度變化的監測和控制，將氯離子濃度控制在一定範圍之內，使生物處理系統中的微生物始終保持在穩定的正常運作狀態。

2.3.3 氯離子濃度及成份對污泥沉降性能的影響

專家學者研究發現，氯離子濃度的增加有利於污泥的沉降性(僅含帶正電的鈉離子)，另有些專家學者研究則發現，高濃度的氯離子比低濃度的氯離子在反應器中，污泥的沉降性能要來得差(如鈉、鈣

及鎂等離子)，其分析可能被實驗廢(污)水中不同的氯離子種類所影響。氯離子濃度會增加混合液的比重，但不利於污泥沉降性能，電荷強度的增加則有利於污泥沉降性能，所以影響污泥的沉降性能取決於廢(污)水中氯離子的濃度及種類(李等，2014)。

2.3.4 高濃度氯離子成份對微生物的影響

在不同成份的氯離子及濃度對於生物處理系統中微生物的毒性也不盡相同，所以針對不同行業別所產生的廢(污)水，控制氯離子的濃度以及適當的微生物馴養，是採用生物處理法首要關鍵。

2.4 物理化學與生物處理組合技術

綜合上述可得知要有效妥善處理高氯離子濃度的廢(污)水是一門極為困難的技術，面對日益嚴峻的國家放流水排放標準，單一的處理方法在技術上和經濟上都存在一定的問題。選用物理化學處理法或生物處理法都可用來處理含有氯離子的廢(污)水，但物理化學處理法或生物處理法各有優點和缺點，因此針對不同來源的氯離子的廢(污)水，選擇最佳的物理化學處理方法和生物處理方法進行組合，此將是未來處理氯離子廢(污)水的發展方向。

第三章 研究方法

行政院環境保護署公告檢測水中化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, 簡稱 COD) 其檢測方法除了開放式重鉻酸鉀迴流法外，也可使用本密閉迴流滴定法。

彰濱工業產業園區線西區污水處理廠採用開放式重鉻酸鉀迴流法，在 2007 年 2 月 7 日通過財團法人全國認證基金會(Taiwan Accreditation Foundation, 簡稱 TAF)認證，認證項目：SS、COD、pH 等項目，又於 2014 年 5 月 20 日增項認證通過六價鉻，並通過每 3 年展延認證迄今(附錄 1)及實驗室盲樣測試(附錄 2)。

3.1 方法概要

依據中華民國 96 年 8 月 1 日環署檢字第 0960058228 號公告、自中華民國 96 年 9 月 15 日起實施之檢測方法 NIEA W515.54A，水中化學需氧量檢測方法—重鉻酸鉀迴流法實施水樣中化學需氧量 (COD) 值分析。

檢測水質樣品加入重鉻酸鉀溶液，在約 50 % 硫酸溶液中迴流，未消耗完的重鉻酸鉀，則以硫酸亞鐵銨溶液進行滴定作業，測得被消耗的重鉻酸鉀量，即可依公式化學需氧量 (mg/L) = $\frac{(A-B) \times C \times 8000}{V}$ 換算求得水樣中化學需氧量 (COD)，此表示樣品中可被氧化有機物的含量。

3.2 適用範圍

氯離子會被重鉻酸鉀氧化生成氯而產生正干擾，本檢驗方法僅適用於氯離子濃度小於 2000 ppm 之水質樣品化學需氧量檢測。

因實驗檢測的水質樣品氯離子濃度超過 2000 ppm，為能符合水中化學需氧量檢測方法適用，其處理方法：

(1)將水樣置於去氯裝置中，與濃硫酸作用產生氯化氫氣體，再以氫氧化鈣吸收去除氯離子干擾後，再依水中化學需氧量檢測方法進行分析。

(2)將全部檢測水質樣品使用純水先稀釋 5 倍，使用待側水樣 COD 值低於 70 mg/L 以符合使用 0.004167 M 重鉻酸鉀標準溶液(迴流用)及 0.025 M 硫酸亞鐵銨滴定溶液，為本次研究採用方法。

3.3 使用設備

(一) 迴流裝置：廠牌：PYREX 球型冷凝管之迴流裝置。



圖 3-1 儀迴流裝置

(二) 加熱裝置:廠牌:6孔COD迴流加熱爐、型號:CD-60A。



圖 3-2 加熱裝置

(三) 滴定裝置:廠牌:Witeg、型號:AG-3012252。

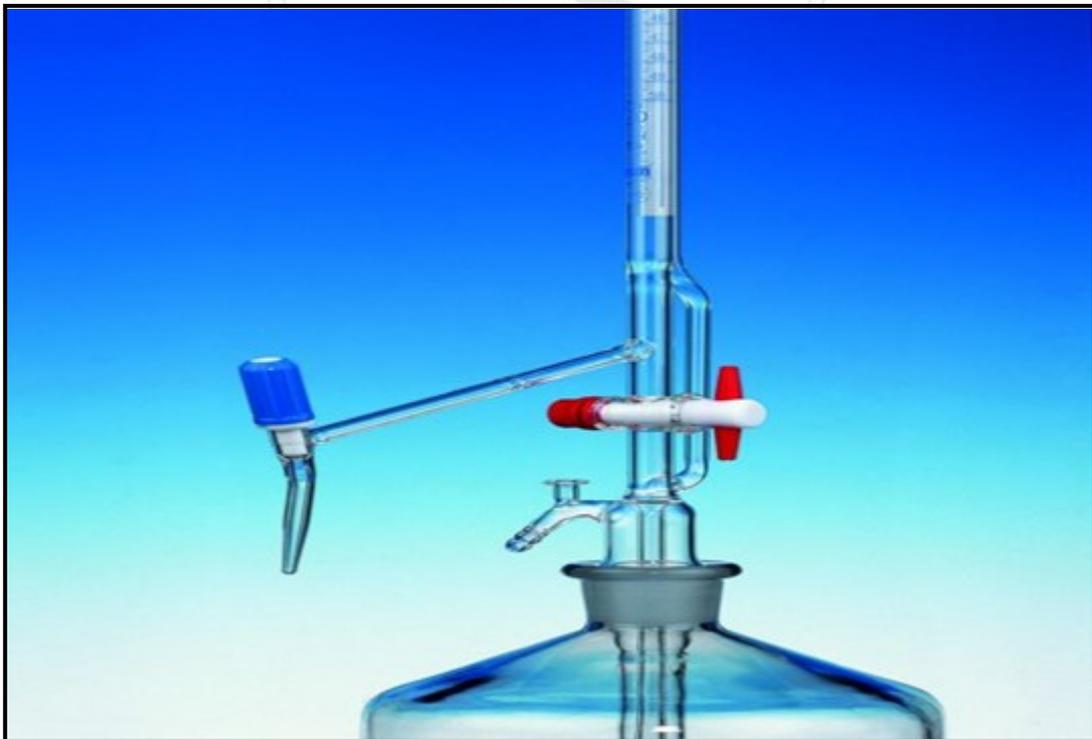


圖 3-3 滴定裝置

(四) 天平：廠牌：GR-200 、型號：AND 可精秤至 0.1 mg。



圖 3-4 天平

(五) 攪拌機或均質機：廠牌：FARGO 、型號：MS-90。

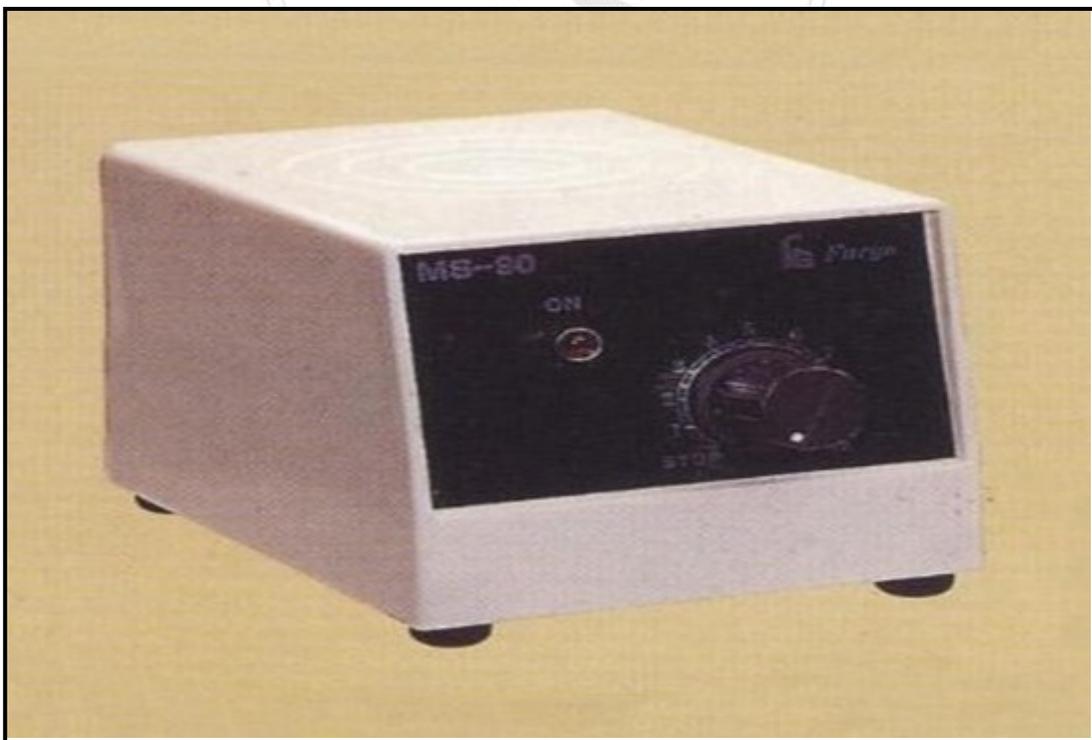


圖 3-5 攪拌機

(六) 導電度計：廠牌：SUNTEX、型號：SC-2300。



圖 3-6 導電度計

(七) 數位電子滴定器：廠牌：BRAND、型號：4760161。

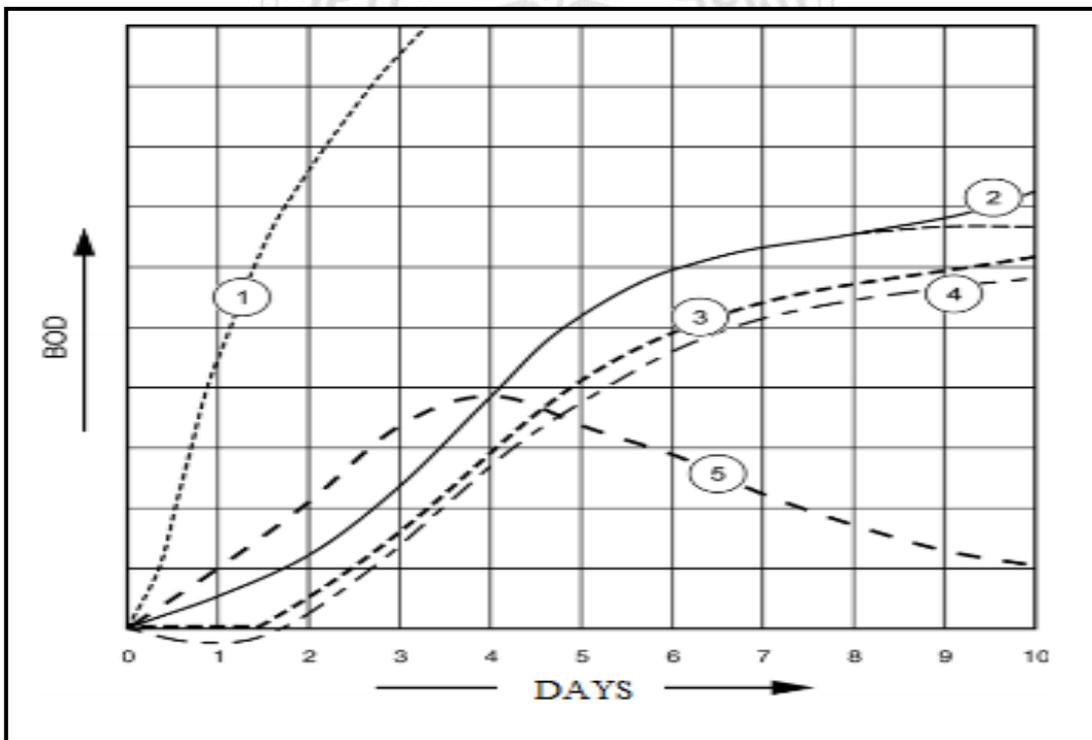


圖 3-7 數位電子滴定器

(八) 生命呼吸測定儀：廠牌：HCAH、型號：BOD Trak



圖 3-8 生命呼吸測定儀



資料來源：HACH 公司 2010 年 2 月，第 2 版使用手冊，第七章故障排除

圖 3-9 生物呼吸儀測定可得之曲線圖

測試曲線說明：

曲線 1：耗氧量大於正常需求之曲線形式。(須稀釋)

曲線 2：於正常反應下產生硝化作用之曲線形式。

曲線 3：植種不足之曲線形式。

曲線 4：樣品初始溫度低於 20 度或氧氣過度飽和。

曲線 5：裝置洩漏之曲線形式。

生物呼吸儀是一種連續式 BOD 監測裝置(BOD Track) (圖 3-8)，其原理為在密閉且固定容積之玻璃瓶中加入廢水培養微生物，當瓶內微生物開始分解有機物質時，瓶內氧氣將因生物行好氧性分解而隨時間減少，即分壓降低。再藉由生物呼吸儀偵測氧氣分壓降低的情況，轉換得知每個歷程中時間點所累積氧耗量，再進一步轉為 BOD 值。生物呼吸儀不但可在較長歷程時間中(10 天)，監測各時間點 BOD 變化情形，也可比較廢(污)中微生物的分解效率是否容易於提升或受特定物質干擾抑制之趨勢。生物呼吸儀及測定功能如(圖 3-9) 所示。

3.4 試劑

COD 分析檢測使用藥劑名稱及規格如下：

試劑名稱	規格
試劑水	純水
沸石	玻璃珠直徑 5 mm
氯離子試紙	500~3000 ppm
硫酸汞	分析級
濃硫酸	分析級
硫酸銀試劑	2.5 L 濃硫酸加入 25 g 硫酸銀配製
重鉻酸鉀標準溶液(低濃度)	標定用 0.02083 M
重鉻酸鉀標準溶液(低濃度)	迴流用 0.02083 M
菲羅啉指示劑	市售品
硫酸亞鐵銨滴定溶液(低濃度)	0.125 M

3.5 樣品保存

以玻璃瓶或塑膠瓶採集約 250 mL 之樣品，加入濃硫酸調整 pH 值至 2 以下，並存放於 4°C 冰箱冷藏，有效保存期限為 7 天。

3.6 分析步驟

- (一) 每一個水樣在測試前使用攪拌器或搖晃使檢測水樣均質化，可使測試結果更精確。使用氯離子試紙法測定估算氯離子濃度，記錄氯離子濃度，氯離子濃度必須小於 ≤ 2000 ppm。因本次檢測的水樣氯離子濃度超過 2000 ppm，將所有檢測的水樣以純水稀釋 5 倍，以符合檢測條件。
- (二) 使用定量吸管取 20 mL 混合均勻之水樣，置入圓形平底燒瓶之容器內，並加入數粒沸石及低濃度的重鉻酸鉀溶液 10 ml、硫酸

- 銀試劑 30 ml 搖晃混合均勻後連接冷凝管，並開啟循環冷卻水。
- (三) 開啟加熱裝置加熱迴流 2 小時，迴流時用小燒杯蓋住冷凝管上方，以防止污染物掉入，因為玻璃器皿或空氣中微量的有機質都會導致實驗結果誤差。
- (四) 等待冷卻後以 30 ml 純水自冷凝管頂端沖洗冷凝管內壁 2 次，將圓形平底燒瓶之容器自加熱裝置取出，靜置或浸泡加冰塊的水中冷卻達到室溫。
- (五) 加入 2 至 3 滴菲羅啉指示劑後置於攪拌機上，進行低濃度硫酸亞鐵銨溶液滴定至當量點，此時檢測水樣溶液由原先黃色轉為藍綠色轉變紅棕色。所有的樣品檢測都應使用等量指示劑。
- (六) 同時以試劑水進行空白試驗。同時以鄰苯二甲酸氫鉀標準溶液做查核樣品分析，以評估分析技術及試劑品質。

3.7 結果處理

$$\text{化學需氧量(mg/L)} = \frac{(A-B) \times C \times 8000}{V}$$

A：空白消耗之硫酸亞鐵銨滴定液體積 (mL)

B：待測水樣消耗之硫酸亞鐵銨滴定液體積 (mL)

C：硫酸亞鐵銨滴定液之莫耳濃度 (M)

V：水樣體積 (mL)

3.8 品質管制

- (一) 空白樣品分析：每批次樣品至少執行二次空白分析，取滴定 mL 數平均值。

(二) 每個樣品需做一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

(三) 查核樣品分析：每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，回收率應在 85~115% 範圍內。

3.9 計畫工作內容

(一) 採用環訓所重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天 COD 值檢測，藉由 COD 去除以了解在不同的氯離子濃度之廢(污)水對污水廠微生物之影響測定結果。

(二) 測定本廠廢(污)水中氯離子濃度。

(三) 人工調整氯離子濃度，測定氯離子提高對本廠廢(污)水 COD 去除速率之干擾程度與去除效率曲線。

3.10 實驗步驟

1. 人工廢水與氯離子濃度配製

(1) 以 1 公升純水中以鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)配置 COD 濃度為 400mg/L 之廢(污)水。

(2) 本廠進流廢(污)水氯離子濃度為 1500 ppm，分別加入不同重量的氯化鈉，以分別對應 2000、2500、3000、3500、4000、4500 及 5000 ppm 之氯離子濃度。

(3) 加入本廠曝氣池植種污泥 300 ml 植種污泥。

(4) 將水樣置入小型曝氣池模組中，溶氧操作參數之數值範圍與實廠曝氣池水中的氧量一致控制再 5~6 mg/L，再依實驗程序，進行微生物分解 COD 測試 (連續 5 天)。

第四章 試驗分析

經濟部工業局大園污水處理廠為能符合 105 年國家放流水標準提升，及桃園縣政府環境保護局針對老街溪、南崁溪等整治計畫中，大園工業區廠商全數納管政策的需求，避免大園污水處理廠因進流處理量增加所造成的衝擊負荷，先行請納管廠商進行氯化物自動削減及管制。

大園工業區進廠限值氯化物已訂定管制限值標準，並且對於區內納管廠商進行氯化物監測，惟國家放流水未有訂定排放標準，因此，對於了解氯離子含量對大園污水廠生物處理之影響，委託萬能學校財團法人萬能科技大學綠色環境研發中心，進行氯離子含量對大園污水廠生物處理之影響研究分析，並依干擾研究結案報告訂定合適的氯離子納管標準之參考，以維持污水廠之正常操作。

農地上違章工廠是存在已久的問題，近年來國人的環保意識抬頭，環保署也積極推行許多防止和打擊污染的計畫，違章工廠紛紛遷往工業區納入管理。由於廠商排放廢(污)水水質之成份及濃度不同，增加了生物處理系統的操作困難度。因此，對於廠商所排放的廢(污)水水質應具相當程度熟悉與瞭解。

本研究採用環訓所重鉻酸鉀迴流法，進行連續 5 天 COD 值測定實驗分析測定的結果。另以大園污水廠氯離子濃度對廢水生物處理之干擾研究結案報告，採用生物呼吸儀連續式 BOD 監測方法結果作為對照組。依實驗結果相互比對分析。

4.1 計畫工作內容

1. 藉生物呼吸儀(BOD Track)測定在不同氯離子濃度下，微生物對人工配製廢水(葡萄糖)之降解速率與降解特性曲線，評估氯離子含量對廢水生物分解之干擾狀況。
2. 測定本廠廢水氯離子濃度。調整(外加)氯離子濃度，測定氯離子提高對本廠廢水 BOD 降解速率之干擾程度與降解特性曲線。

4.2 生物呼吸儀簡介

生物呼吸儀是一種連續式 BOD 監測裝置(BOD Track)，其原理為在密閉且固定容積之玻璃瓶中加入廢水培養微生物，當瓶內微生物開始分解有機物質時，瓶內氧氣將因生物行好氧性分解而隨時間減少，即分壓降低。再藉由生物呼吸儀偵測氧氣分壓降低的情況，轉換得知每個歷程中時間點所累積氧耗量，再進一步轉為 BOD 值。生物呼吸儀不但可在較長歷程時間中(10 天)，監測各時間點 BOD 變化情形，也可比較廢(污)中微生物的分解效率是否容易於提升或受特定物質干擾抑制之趨勢。

4.3 實驗步驟

1. 人工廢水與氯離子配製
 - (1) 將 0.375 g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$) 溶入 1 升之水溶液中，以配置 COD 濃度為 400 mg/L 之人工廢(污)水。
 - (2) 取 100 ml 之人工廢(污)水分別加入 0.1051 g、0.2103 g、0.3154 g、0.4206 g 及 0.6308 g 氯化鉀(KCl) 以分別對應 500、1000、1500、

2000 及 3000 ppm 之氯離子濃度。

- (3) 取適當體積 95 ml。
- (4) 加入 1 ml 植種污泥及營養鹽一份。
- (5) 將黑色橡膠管套內加入氫氧化鉀以去除二氧化碳。
- (6) 將水樣置入生物呼吸儀中依實驗程序，進行生物分解測試 (連續 10 天)。

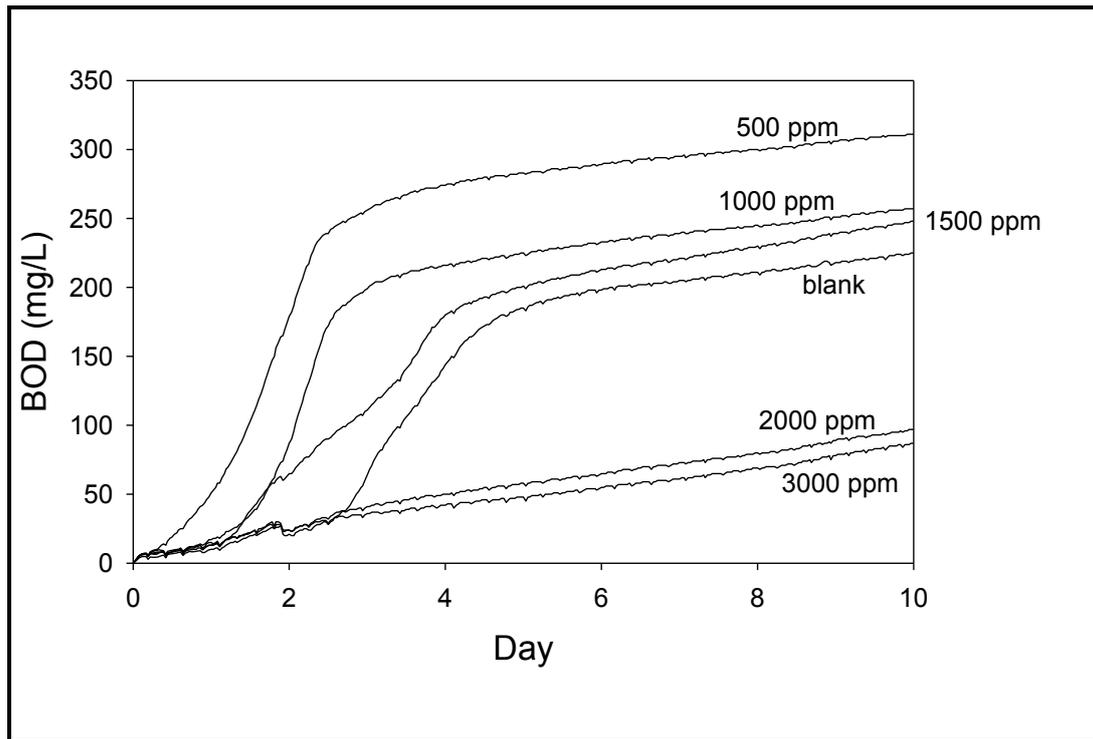
2. 實際廢水

- (1) 取本廠生物處理系統具代表性之水樣。
- (2) 使用離子層析儀檢測廢水中之氯離子濃度。
- (3) 加入不同量之 KCl 以改變廢(污)水中之氯離子濃度。
- (4) 依照生物呼吸儀實驗程序，進行生物分解測試 (連續 10 天)。

(一) 人工配製廢水

1. 植種污泥取自中壢污水廠(氯離子濃度 750 ppm)

以 0.375 g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶於 1 升水溶液中以配置 COD 濃度為 400 mg/L 之人工廢(污)水。接著，取 200 ml 人工廢(污)水分別加入 0.21 g、0.42 g、0.63 g、0.84 g 及 1.26 g 氯化鉀以配置氯離子濃度 500、1000、1500、2000 及 3000 ppm。最後，以取自中壢污水廠之植種污泥 1 ml 置入上述水溶液 95 ml 中進行生物呼吸儀之量測實驗。所得之 BOD 分解曲線(圖 4-1)所示。



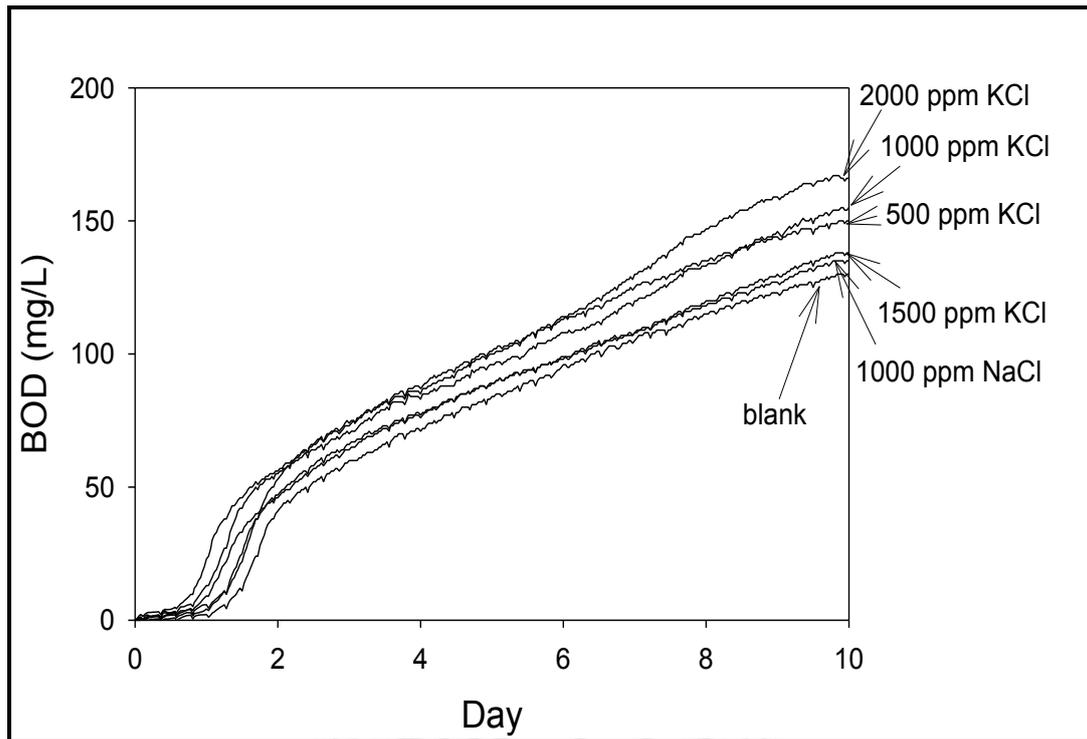
資料來源：經濟部工業局大園工業區服務中心結案報告

圖 4-1 中壢污水廠氯離子濃度對微生物分解人工廢(污)水之影響圖

由圖可知，隨著氯鹽濃度的升高，微生物對有機物質的分解效率的確會受到更大的抑制，其中氯鹽濃度在 2000 ppm 以上時之抑制效應更加明顯。

2. 植種污泥取自大園污水廠(氯離子濃度 2315 ppm)

以 0.375 g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶於 1 升水溶液中以配置 COD 濃度為 400 mg/L 之人工廢(污)水。接著，取 200 ml 人工廢(污)水分別加入 0.21 g、0.42 g、0.63 g、0.84 g 氯化鉀(KCl)及 NaCl 0.165 g 調整原水氯離子濃度分別為 500、1000、1500 及 2000 ppm。最後，以取自大園污水廠之植種污泥 1 ml 置入上述水溶液 95 ml 中進行生物呼吸儀之量測實驗。所得之 BOD 分解曲線(圖 4-2)所示。



資料來源：經濟部工業局大園工業區服務中心結案報告

圖 4-2 大園污水廠氯離子濃度對微生物分解人工廢(污)水之影響圖

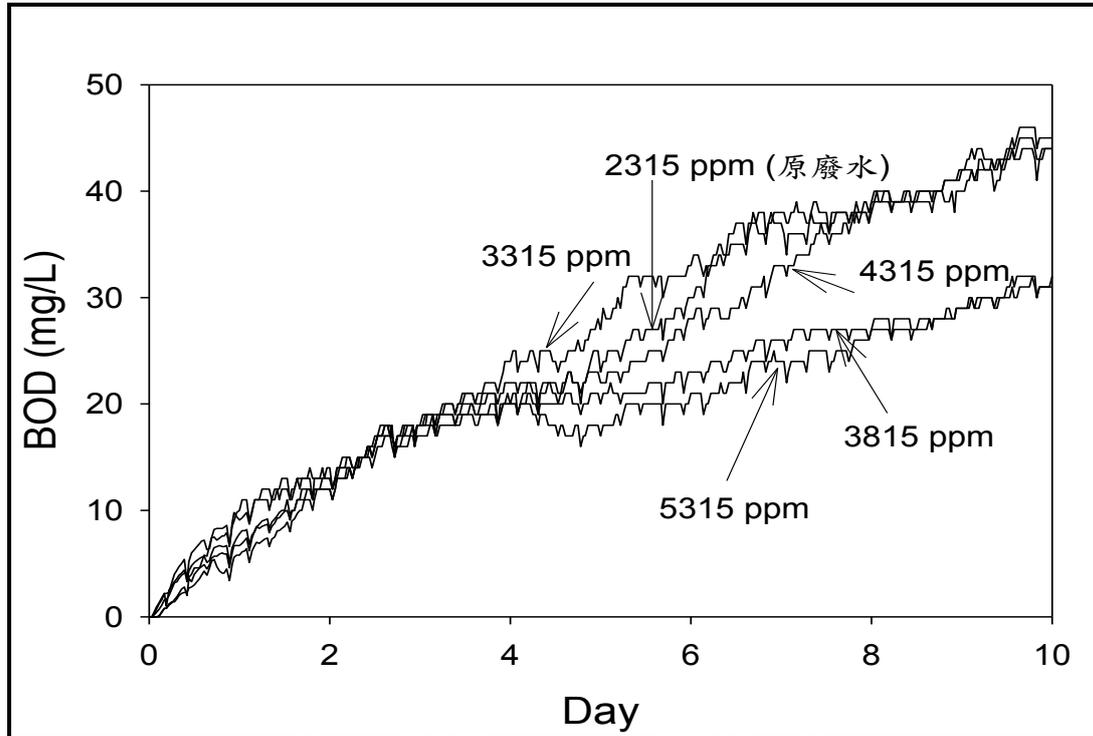
植種污泥取自中壢污水廠及取自大園污水廠之結果不一樣，植種污泥微生物在高氯鹽濃度情況下，對有機物質反而有較高的分解效率，推測其原因可能為此微生物已適應高氯鹽之系統(大園污水廠之氯離子濃度高達 2315 ppm)。

另外，以氯化鉀(KCl)及氯化鈉(NaCl)所配置的氯離子廢(污)水之影響效果也所不同，由(圖 4-2)可以得知在相同氯離子 1000 ppm 濃度下，用氯化鉀(KCl)配置的廢(污)水樣，對於有機物質之分解效率高於使用氯化鈉(NaCl)所配置的廢(污)水樣，其原因則可能是氯化鉀(KCl)中之鉀離子是污泥中之微生物所需的營養鹽，所以能提高微生物對有機物質之分解效率。

3. 大園污水廠調勻池廢(污)水(氯鹽濃度 2315 ppm，COD 400 mg/L)

取大園污水廠調勻池廢(污)水作測試，其 COD 400 mg/L，氯離

子濃度 2315 mg/L。取 200 ml 廢(污)水分別加入 0.21 g、0.32 g、0.42 g、0.63 g 氯化鉀調整原廢(污)水氯離子濃度為 3315、3815、4315 及 5315 ppm 以探討氯離子濃度對微生物分解有機物質之影響。所得結果(圖 4-3)所示。



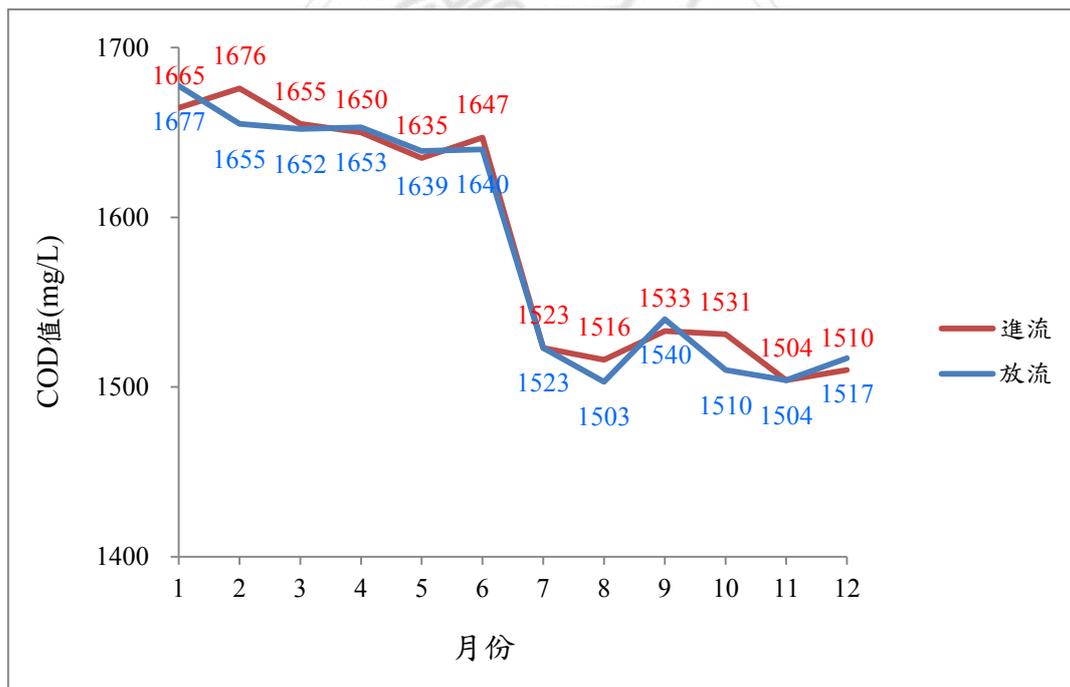
資料來源：經濟部工業局大園工業區服務中心結案報告

圖 4-3 大園污水廠氯離子濃度對微生物分解調勻池廢(污)水之影響圖

由圖可知，增加氯離子濃度的確會對微生物分解有機物質造成影響，但其影響效果未必和氯離子濃度成正比，當氯離子濃度為 3815 及 5315 ppm 時具有最明顯之抑制效應。

第五章 結果與討論

以鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)人工配製廢(污)水 1 升水溶液中以配置 COD 濃度為 400 mg/L 之人工廢(污)水，本廠整年度廠商進流廢(污)水氯離子濃度平均值為 1587 ppm，放流廢(污)水氯離子濃度平均值為 1584 ppm (圖 5-1)。取自進流廢(污)水氯離子濃度為 1500 ppm，分別加入 20 g、25 g、30 g、35 g、40 g、45 g、50 g 不同重量的氯化鈉，經簡易氯鹽檢測試紙量測，以配置氯離子濃度 2000、2500、3000、3500、4000、4500 及 5000 ppm。最後，取自本污水廠曝氣池植種污泥 300 ml 置入上述水溶液 1000 ml 中進行 COD 值分析。



資料來源：經濟部工業局彰濱工業區服務中心線西區水質檢測報告

圖 5-1 彰濱工業區線西區廠商年度進、放流水氯離子濃度統計圖

藉由行政院環境保護署公告檢測水中 COD-重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天 COD 值測定，實驗分析所得之 COD 值如表所示。

表 5-1 COD 第一天數值分析表

1	A	B	A-B	M	(A-B)*M*8000	取樣體積	COD值	稀釋倍數	COD值	平均值	品質管制	
BK				0.004167		20(純水)				10.0	空白滴定	10.0
BK				0.004167		20(純水)					空白滴定	10.0
QC(50)	10.0	5.06	4.94	0.025	988.0	20	49.40	1	49.4	49.4	回收率	98.8%
1500	10.0	4.11	5.89	0.025	1178.0	20	58.90	5	294.5	291.5	相對差	2.1%
	10.0	4.23	5.77	0.025	1154.0	20	57.70	5	288.5		異百分	
2000	10.0	4.61	5.39	0.025	1078.0	20	53.90	5	269.5	267.5	相對差	1.5%
	10.0	4.69	5.31	0.025	1062.0	20	53.10	5	265.5		異百分	
2500	10.0	4.48	5.52	0.025	1104.0	20	55.20	5	276.0	274.8	相對差	0.9%
	10.0	4.53	5.47	0.025	1094.0	20	54.70	5	273.5		異百分	
3000	10.0	4.30	5.70	0.025	1140.0	20	57.00	5	285.0	282.0	相對差	2.1%
	10.0	4.42	5.58	0.025	1116.0	20	55.80	5	279.0		異百分	
3500	10.0	4.22	5.78	0.025	1156.0	20	57.80	5	289.0	286.8	相對差	1.6%
	10.0	4.31	5.69	0.025	1138.0	20	56.90	5	284.5		異百分	
4000	10.0	4.01	5.99	0.025	1198.0	20	59.90	5	299.5	296.5	相對差	2.0%
	10.0	4.13	5.87	0.025	1174.0	20	58.70	5	293.5		異百分	
4500	10.0	3.91	6.09	0.025	1218.0	20	60.90	5	304.5	301.3	相對差	2.2%
	10.0	4.04	5.96	0.025	1192.0	20	59.60	5	298.0		異百分	
5000	10.0	3.51	6.49	0.025	1298.0	20	64.90	5	324.5	322.8	相對差	1.1%
	10.0	3.58	6.42	0.025	1284.0	20	64.20	5	321.0		異百分	

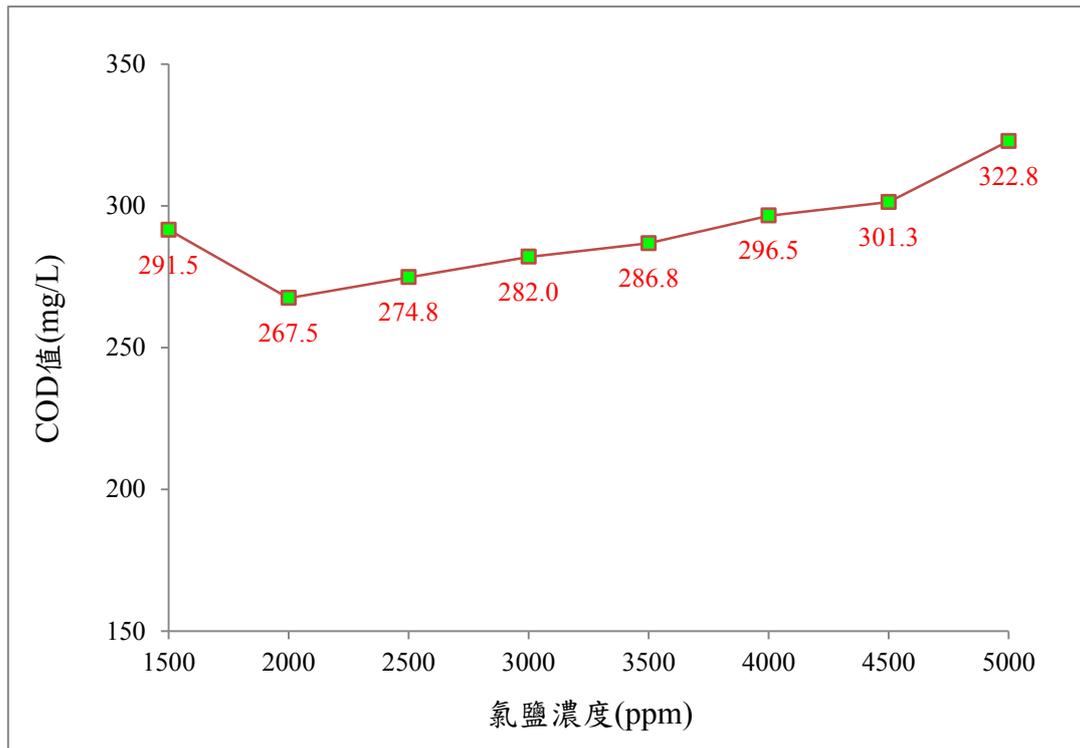


圖 5-2 第一天 COD 分析圖

表 5-2 第一天模式摘要表

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤	變更統計量				
					R 平方改變量	F 改變	df1	df2	顯著性 F 改變
1	.779	.607	.541	11.62	.607	9.25	1	6	.023

經由 Excel 資料迴歸分析由(表 5-2)模式摘要表中得知：自變數氯離子濃度與因變數 COD 值的相關係數為 0.779、決定係數 R^2 為 0.607、調整後得決定係數為 0.541，迴歸模式的誤差均方和之估計標準誤為 11.62。 $R^2 \neq 0$ 時可見代表因變數(COD 值) 被自變數 (氯離子濃度)所解釋的比率 60.7%，用來解釋線性迴歸模式的適配度，代表自變數氯離子濃度與因變數 COD 為完全正相關，計算後的 F 統計值等於 9.25，與查表所得的 $F_{0.05}(1,6)=5.99$ ， $F > F_{crit}$ 拒絕虛無假說，顯著性 $P=0.023 < 0.05$ 達到顯著水準，表示整體迴歸模式的效果顯著。

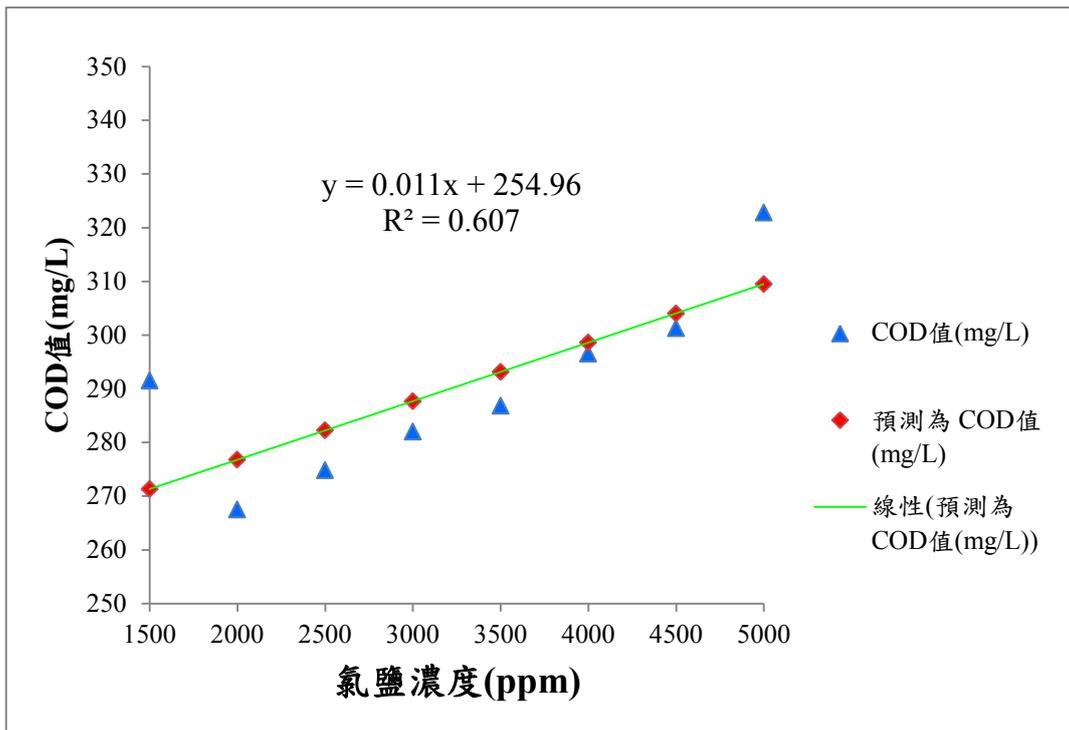


圖 5-3 第一天數值線性迴歸圖

表 5-3 COD 第二天數值分析表

2	A	B	A-B	M	(A-B)*M*8000	取樣體積	COD值	稀釋倍數	COD值	平均值	品質管制	
BK				0.004167		20(純水)				10.0	空白滴定	10.0
BK				0.004167		20(純水)					空白滴定	10.0
QC(50)	10.0	5.01	4.99	0.025	998.0	20	49.90	1	49.9	49.9	回收率	99.8%
1500	10.0	6.04	3.96	0.025	792.0	20	39.60	5	198.0	195.5	相對差	2.6%
	10.0	6.14	3.86	0.025	772.0	20	38.60	5	193.0		異百分	
2000	10.0	6.90	3.10	0.025	620.0	20	31.00	5	155.0	152.3	相對差	3.6%
	10.0	7.01	2.99	0.025	598.0	20	29.90	5	149.5		異百分	
2500	10.0	6.68	3.32	0.025	664.0	20	33.20	5	166.0	164.5	相對差	1.8%
	10.0	6.74	3.26	0.025	652.0	20	32.60	5	163.0		異百分	
3000	10.0	6.38	3.62	0.025	724.0	20	36.20	5	181.0	178.8	相對差	2.5%
	10.0	6.47	3.53	0.025	706.0	20	35.30	5	176.5		異百分	
3500	10.0	6.13	3.87	0.025	774.0	20	38.70	5	193.5	192.0	相對差	1.6%
	10.0	6.19	3.81	0.025	762.0	20	38.10	5	190.5		異百分	
4000	10.0	5.83	4.17	0.025	834.0	20	41.70	5	208.5	205.3	相對差	3.2%
	10.0	5.96	4.04	0.025	808.0	20	40.40	5	202.0		異百分	
4500	10.0	5.66	4.34	0.025	868.0	20	43.40	5	217.0	214.8	相對差	2.1%
	10.0	5.75	4.25	0.025	850.0	20	42.50	5	212.5		異百分	
5000	10.0	5.41	4.59	0.025	918.0	20	45.90	5	229.5	226.8	相對差	2.4%
	10.0	5.52	4.48	0.025	896.0	20	44.80	5	224.0		異百分	

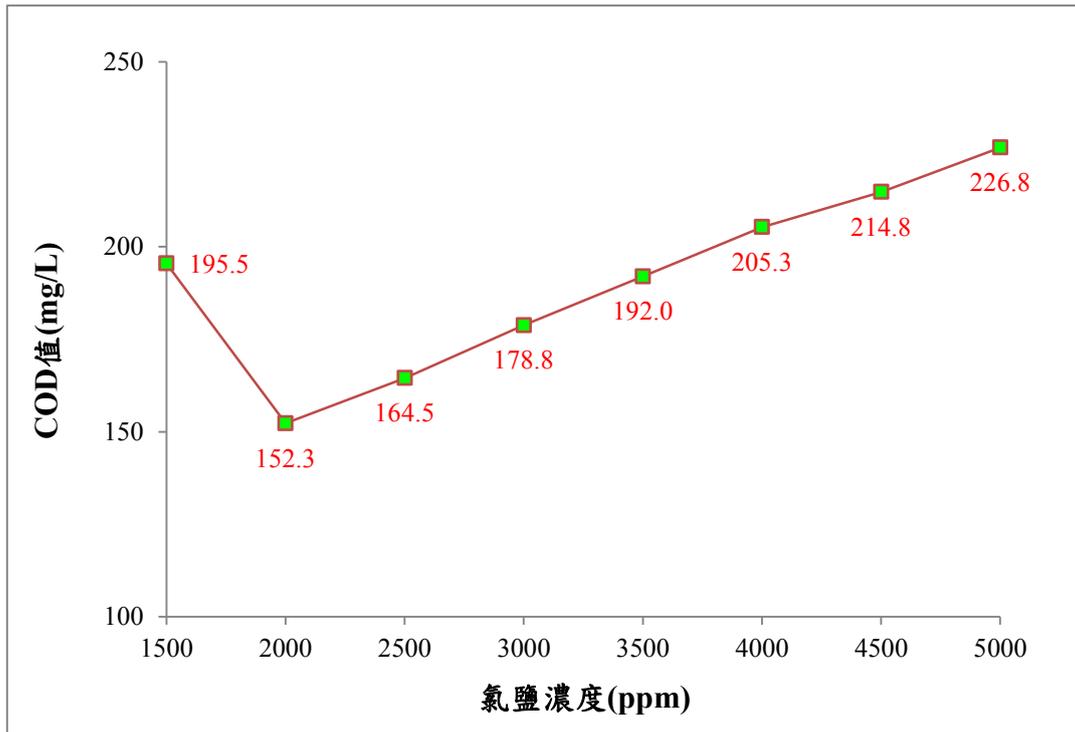


圖 5-4 第二天 COD 分析圖

表 5-4 第二天模式摘要表

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤	變更統計量				
					R 平方改變量	F 改變	df1	df2	顯著性 F 改變
1	.774	.599	.532	17.19	.599	8.97	1	6	.024

經由資料迴歸分析由(表 5-4)模式摘要表中得知：自變數氯離子濃度與因變數 COD 值的相關係數為 0.774、決定係數 R^2 為 0.599、調整後得決定係數為 0.532，迴歸模式的誤差均方和之估計標準誤為 17.19。 $R^2 \neq 0$ 時可見代表因變數(COD 值) 被自變數 (氯離子濃度)所解釋的比率 59.9%，用來解釋線性迴歸模式的適配度，代表自變數氯離子濃度與因變數 COD 為完全正相關，計算後的 F 統計值等於 8.97，與查表所得的 $F_{0.05}(1,6)=5.99$ ， $F > F_{crit}$ 拒絕虛無假說，顯著性 $P=0.024 < 0.05$ 達到顯著水準，表示整體迴歸模式的效果顯著。

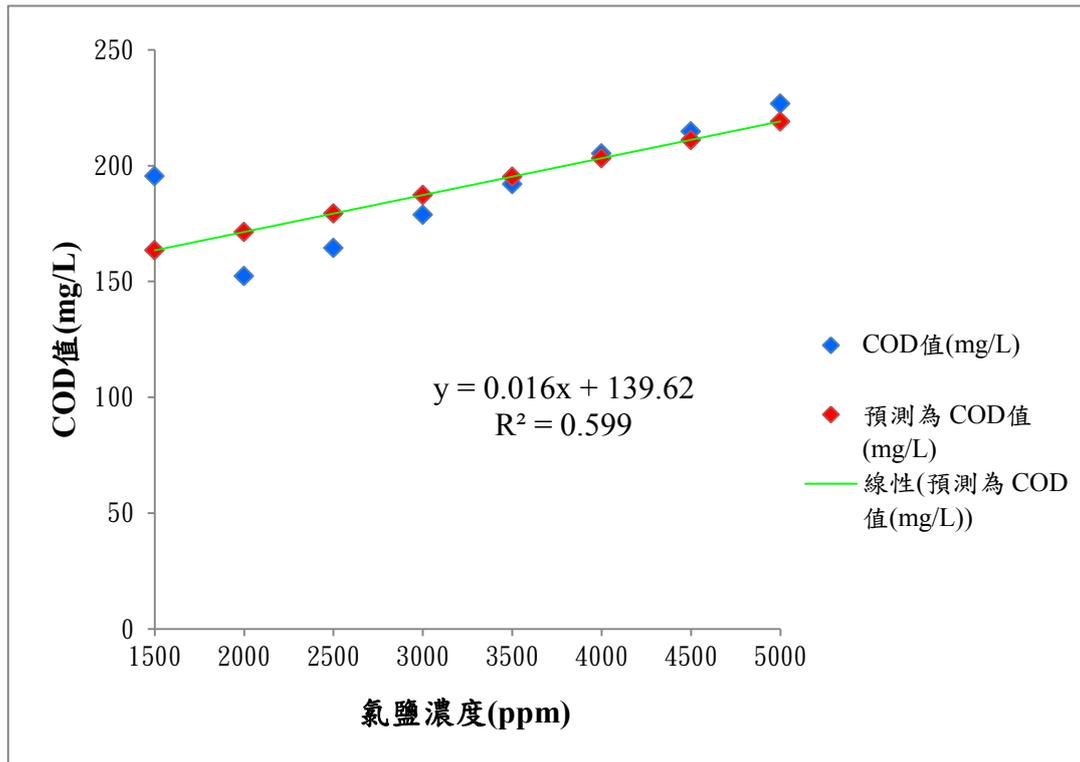


圖 5-5 第二天數值線性迴歸圖

表 5-5 COD 第三天數值分析表

3	A	B	A-B	M	(A-B)*M*8000	取樣體積	COD值	稀釋倍數	COD值	平均值	品質管制	
BK				0.004167		20(純水)				10.0	空白滴定	10.0
BK				0.004167		20(純水)					空白滴定	10.0
QC(50)	10.0	5.04	4.96	0.025	992.0	20	49.60	1	49.6	49.6	回收率	99.2%
1500	10.0	8.36	1.64	0.025	328.0	20	16.40	5	82.0	81.3	相對差	1.8%
	10.0	8.39	1.61	0.025	322.0	20	16.10	5	80.5		異百分	
2000	10.0	8.59	1.41	0.025	282.0	20	14.10	5	70.5	68.8	相對差	5.1%
	10.0	8.66	1.34	0.025	268.0	20	13.40	5	67.0		異百分	
2500	10.0	8.50	1.50	0.025	300.0	20	15.00	5	75.0	73.8	相對差	3.4%
	10.0	8.55	1.45	0.025	290.0	20	14.50	5	72.5		異百分	
3000	10.0	8.51	1.49	0.025	298.0	20	14.90	5	74.5	76.3	相對差	4.6%
	10.0	8.44	1.56	0.025	312.0	20	15.60	5	78.0		異百分	
3500	10.0	8.39	1.61	0.025	322.0	20	16.10	5	80.5	78.8	相對差	4.4%
	10.0	8.46	1.54	0.025	308.0	20	15.40	5	77.0		異百分	
4000	10.0	7.44	2.56	0.025	512.0	20	25.60	5	128.0	126.3	相對差	2.8%
	10.0	7.51	2.49	0.025	498.0	20	24.90	5	124.5		異百分	
4500	10.0	7.34	2.66	0.025	532.0	20	26.60	5	133.0	131.3	相對差	2.7%
	10.0	7.41	2.59	0.025	518.0	20	25.90	5	129.5		異百分	
5000	10.0	7.23	2.77	0.025	554.0	20	27.70	5	138.5	136.3	相對差	3.3%
	10.0	7.32	2.68	0.025	536.0	20	26.80	5	134.0		異百分	

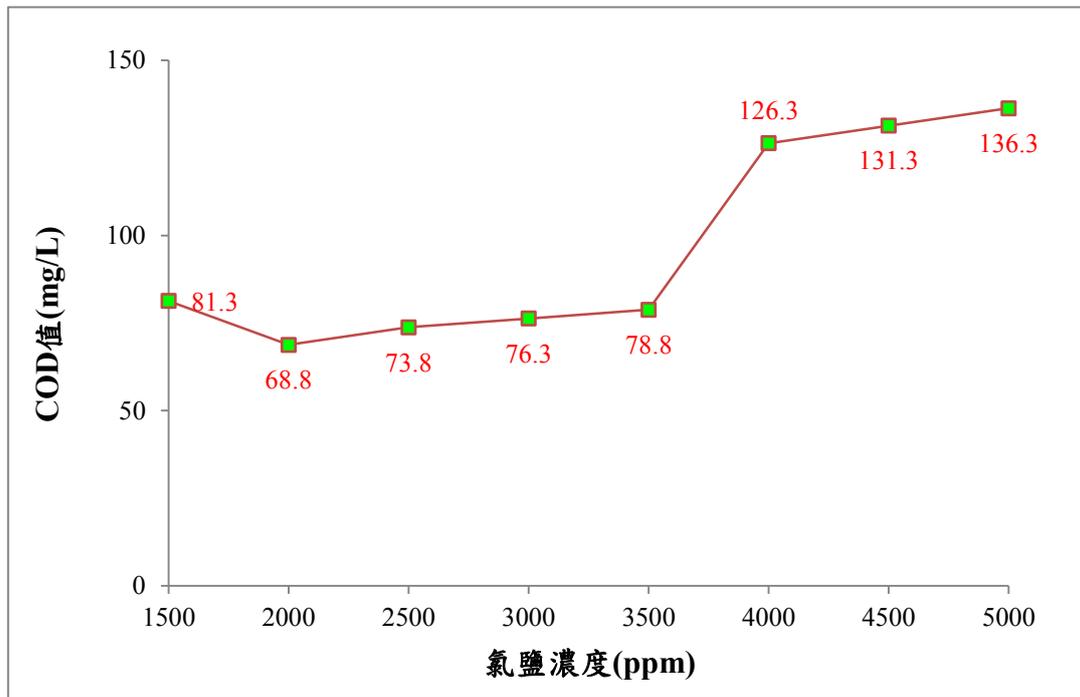


圖 5-6 第三天 COD 分析圖

表 5-6 第三天模式摘要表

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤	變更統計量				
					R 平方改變量	F 改變	df1	df2	顯著性 F 改變
1	.860	.740	.696	16.03	.740	17.04	1	6	.006

經由 Excel 資料迴歸分析由(表 5-8)模式摘要表中得知：自變數氯離子濃度與因變數 COD 值的相關係數為 0.860、決定係數 R^2 為 0.740、調整後得決定係數為 0.696，迴歸模式的誤差均方和之估計標準誤為 16.03。 $R^2 \neq 0$ 時可見代表因變數(COD 值) 被自變數 (氯離子濃度)所解釋的比率 74.0%，用來解釋線性迴歸模式的適配度，代表自變數氯離子濃度與因變數 COD 為完全正相關，計算後的 F 統計值等於 17.04，與查表所得的 $F_{0.05}(1,6)=5.99$ ， $F > F_{crit}$ 拒絕虛無假說，顯著性 $P=0.006 < 0.05$ 達到顯著水準，表示整體迴歸模式的效果顯著。

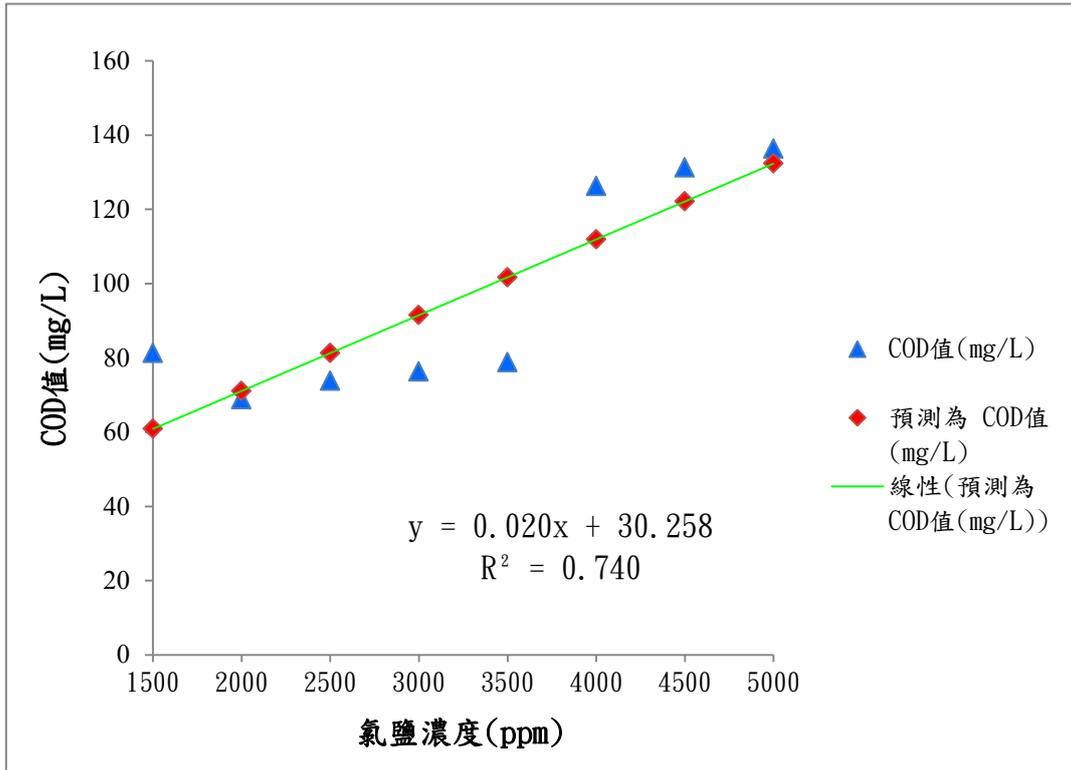


圖 5-7 第三天數值線性迴歸圖

表 5-7 COD 第四天數值分析表

4	A	B	A-B	M	(A-B)*M*8000	取樣體積	COD值	稀釋倍數	COD值	平均值	品質管制	
BK				0.004167		20(純水)				10.0	空白滴定	10.0
BK				0.004167		20(純水)					空白滴定	10.0
QC(50)	10.0	5.03	4.97	0.025	994.0	20	49.70	1	49.7	49.7	回收率	99.4%
1500	10.0	9.06	0.94	0.025	188.0	20	9.40	5	47.0	48.8	相對差異百分	7.2%
	10.0	8.99	1.01	0.025	202.0	20	10.10	5	50.5		異百分	
2000	10.0	9.46	0.54	0.025	108.0	20	5.40	5	27.0	26.3	相對差異百分	5.7%
	10.0	9.49	0.51	0.025	102.0	20	5.10	5	25.5		異百分	
2500	10.0	9.39	0.61	0.025	122.0	20	6.10	5	30.5	31.3	相對差異百分	4.8%
	10.0	9.36	0.64	0.025	128.0	20	6.40	5	32.0		異百分	
3000	10.0	9.21	0.79	0.025	158.0	20	7.90	5	39.5	38.8	相對差異百分	3.9%
	10.0	9.24	0.76	0.025	152.0	20	7.60	5	38.0		異百分	
3500	10.0	9.11	0.89	0.025	178.0	20	8.90	5	44.5	46.3	相對差異百分	7.6%
	10.0	9.04	0.96	0.025	192.0	20	9.60	5	48.0		異百分	
4000	10.0	8.71	1.29	0.025	258.0	20	12.90	5	64.5	66.3	相對差異百分	5.3%
	10.0	8.64	1.36	0.025	272.0	20	13.60	5	68.0		異百分	
4500	10.0	8.51	1.49	0.025	298.0	20	14.90	5	74.5	76.3	相對差異百分	4.6%
	10.0	8.44	1.56	0.025	312.0	20	15.60	5	78.0		異百分	
5000	10.0	8.46	1.54	0.025	308.0	20	15.40	5	77.0	78.8	相對差異百分	4.4%
	10.0	8.39	1.61	0.025	322.0	20	16.10	5	80.5		異百分	

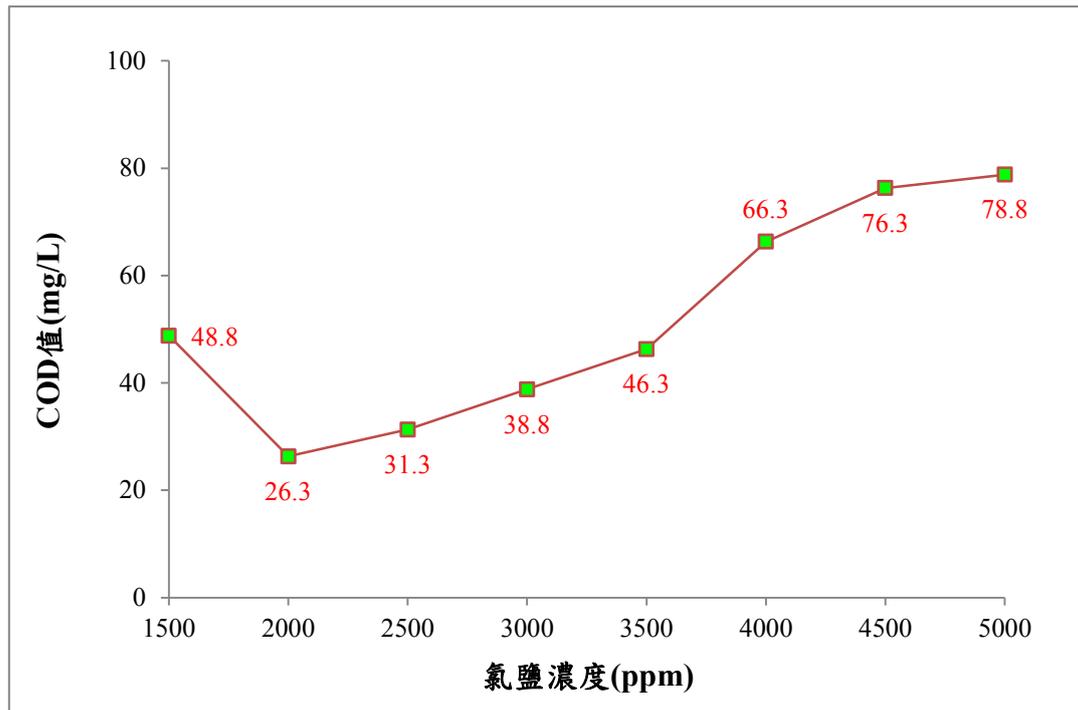


圖 5-8 第四天 COD 分析圖

表 5-8 第四天模式摘要表

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤	變更統計量				
					R 平方改變量	F 改變	df1	df2	顯著性 F 改變
1	.832	.692	.641	12.02	.692	13.50	1	6	.010

經由 Excel 資料迴歸分析由(表 5-8)模式摘要表中得知：自變數氯離子濃度與因變數 COD 值的相關係數為 0.832、決定係數 R^2 為 0.692、調整後得決定係數為 0.641，迴歸模式的誤差均方和之估計標準誤為 13.50。 $R^2 \neq 0$ 時可見代表因變數(COD 值) 被自變數 (氯離子濃度)所解釋的比率 69.2%，用來解釋線性迴歸模式的適配度，代表自變數氯離子濃度與因變數 COD 為完全正相關，計算後的 F 統計值等於 13.50，與查表所得的 $F_{0.05}(1,6)=5.99$ ， $F > F_{crit}$ 拒絕虛無假說，顯著性 $P=0.010 < 0.05$ 達到顯著水準，表示整體迴歸模式的效果顯著。

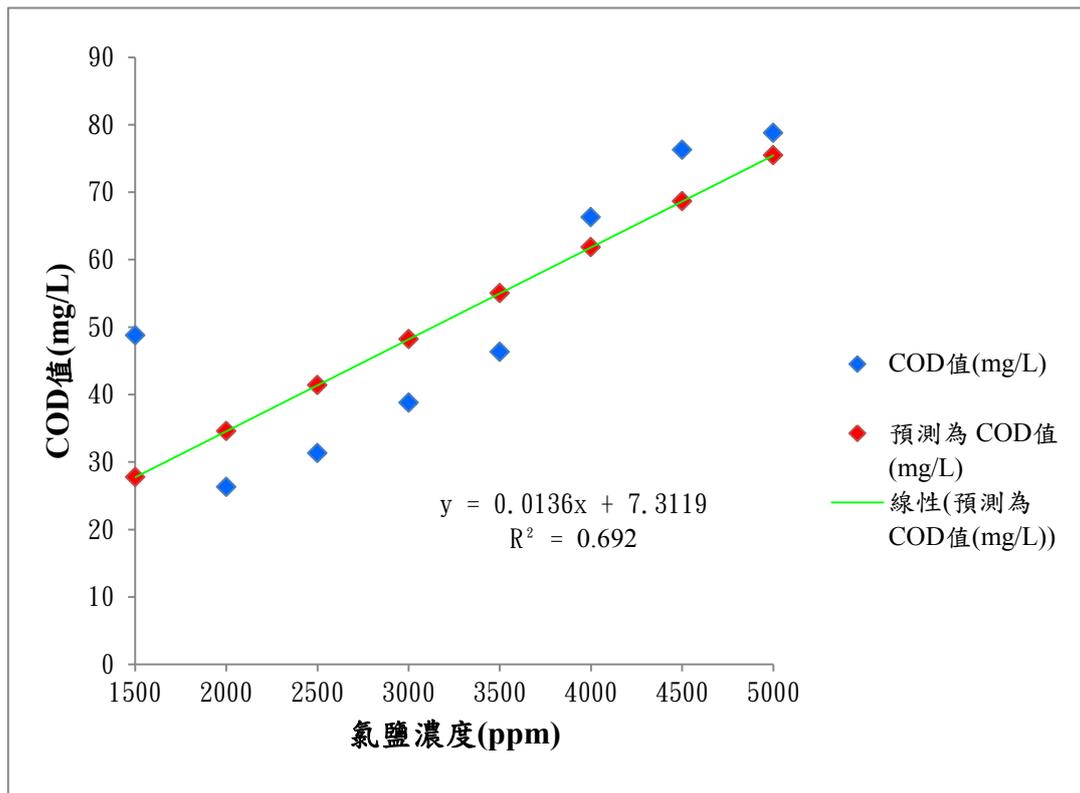


圖 5-9 第四天數值線性迴歸圖

表 5-9 COD 第五天數值分析表

5	A	B	A-B	M	(A-B)*M*8000	取樣體積	COD值	稀釋倍數	COD值	平均值	品質管制	
BK				0.004167		20(純水)				10.0	空白滴定	10.0
BK				0.004167		20(純水)					空白滴定	10.0
QC(50)	10.0	5.02	4.98	0.025	996.0	20	49.80	1	49.8	49.8	回收率	99.6%
1500	10.0	9.69	0.31	0.025	62.0	20	3.10	5	15.5	16.3	相對差	9.2%
	10.0	9.66	0.34	0.025	68.0	20	3.40	5	17.0		異百分	
2000	10.0	9.83	0.17	0.025	34.0	20	1.70	5	8.5	8.7	相對差	5.7%
	10.0	9.82	0.18	0.025	36.0	20	1.80	5	9.0		異百分	
2500	10.0	9.81	0.19	0.025	38.0	20	1.90	5	9.5	10.0	相對差	10.0%
	10.0	9.79	0.21	0.025	42.0	20	2.10	5	10.5		異百分	
3000	10.0	9.71	0.29	0.025	58.0	20	2.90	5	14.5	13.8	相對差	10.9%
	10.0	9.74	0.26	0.025	52.0	20	2.60	5	13.0		異百分	
3500	10.0	9.68	0.32	0.025	64.0	20	3.20	5	16.0	15.0	相對差	13.3%
	10.0	9.72	0.28	0.025	56.0	20	2.80	5	14.0		異百分	
4000	10.0	9.59	0.41	0.025	82.0	20	4.10	5	20.5	18.8	相對差	18.7%
	10.0	9.66	0.34	0.025	68.0	20	3.40	5	17.0		異百分	
4500	10.0	9.49	0.51	0.025	102.0	20	5.10	5	25.5	23.8	相對差	14.7%
	10.0	9.56	0.44	0.025	88.0	20	4.40	5	22.0		異百分	
5000	10.0	9.44	0.56	0.025	112.0	20	5.60	5	28.0	26.3	相對差	13.3%
	10.0	9.51	0.49	0.025	98.0	20	4.90	5	24.5		異百分	

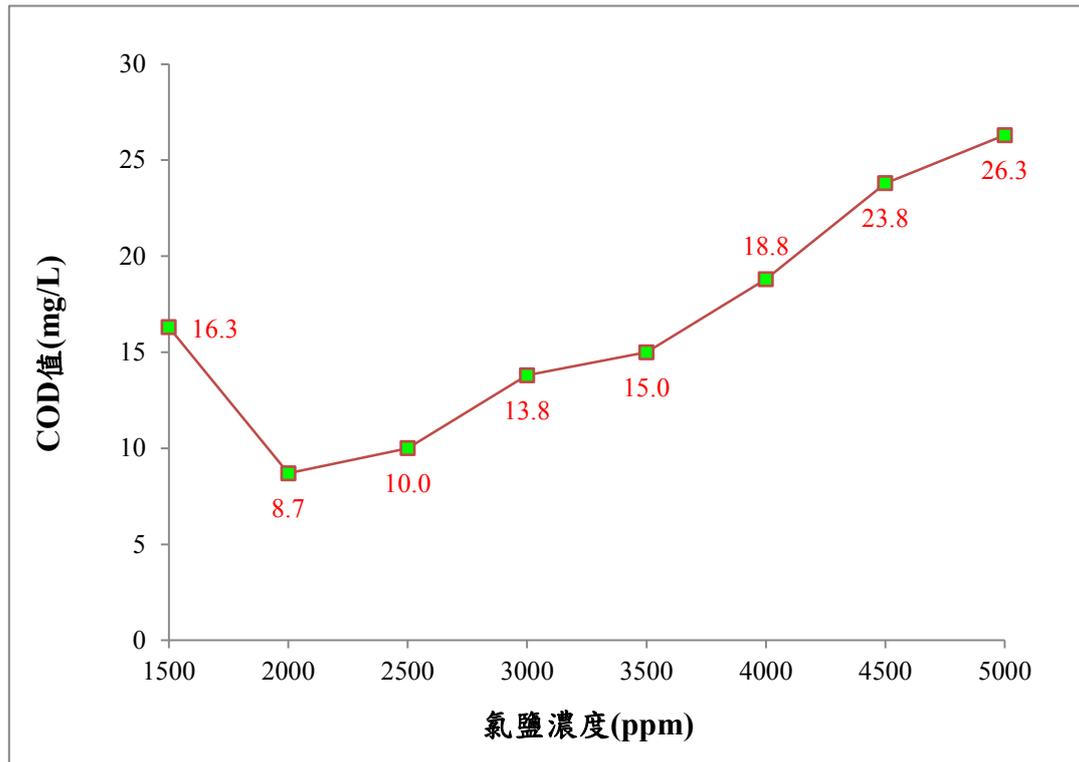


圖 5-10 第五天 COD 分析圖

表 5-10 第五天變異數分析表

模式	R	R 平方	調過後的 R 平方	估計的標準誤	變更統計量				
					R 平方改變量	F 改變	df1	df2	顯著性 F 改變
1	.817	.667	.612	3.85	.667	12.04	1	6	.013

經由 Excel 資料迴歸分析由(表 5-14)模式摘要表中得知：自變數氯離子濃度與因變數 COD 值的相關係數為 0.817、決定係數 R^2 為 0.667、調整後得決定係數為 0.612，迴歸模式的誤差均方和之估計標準誤為 12.04。 $R^2 \neq 0$ 時可見代表因變數(COD 值) 被自變數 (氯離子濃度)所解釋的比率 66.7%，用來解釋線性迴歸模式的適配度，代表自變數氯離子濃度與因變數 COD 為完全正相關。

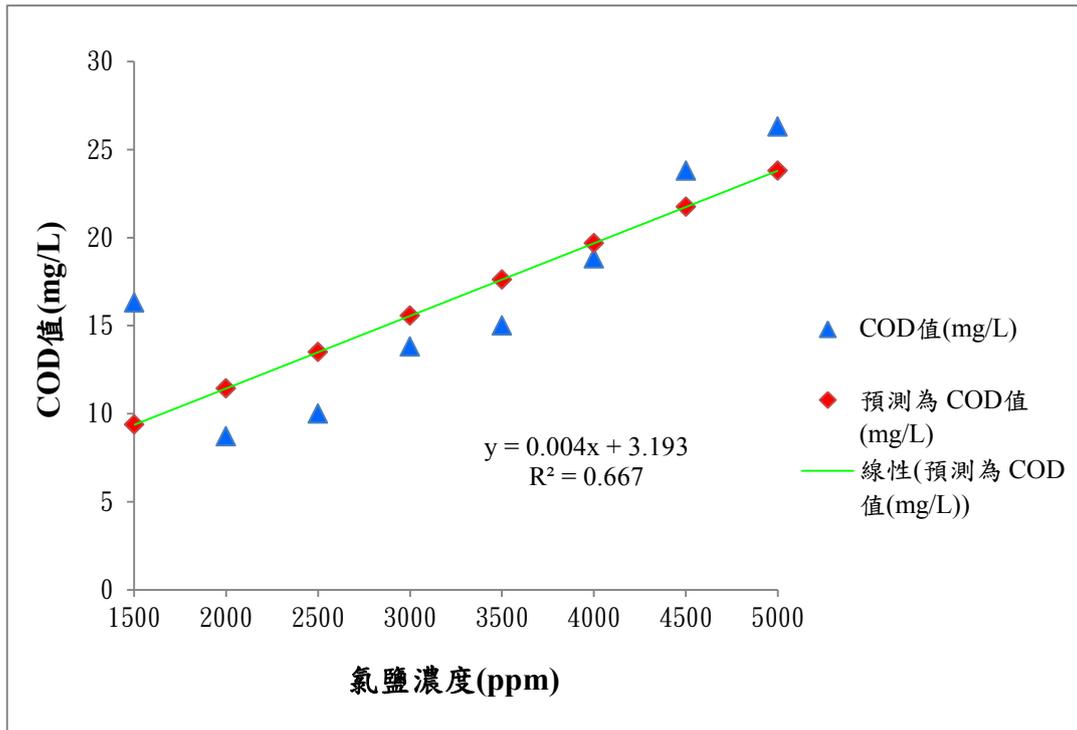


圖 5-11 第五天數值線性迴歸圖

表 5-11 COD 數值分析彙總表

氯鹽濃度(ppm)	Day1 ~ Day5 COD 值(mg/L)				
	Day1	Day2	Day3	Day4	Day5
1500	291.5	195.5	81.3	48.8	16.3
2000	267.5	152.3	68.8	26.3	8.7
2500	274.8	164.5	73.8	31.3	10.0
3000	282.0	178.8	76.3	38.8	13.8
3500	286.8	192	78.8	46.3	15.0
4000	296.5	205.3	126.3	66.3	18.8
4500	301.3	214.8	131.3	76.3	23.8
5000	322.8	226.8	136.3	78.8	26.3

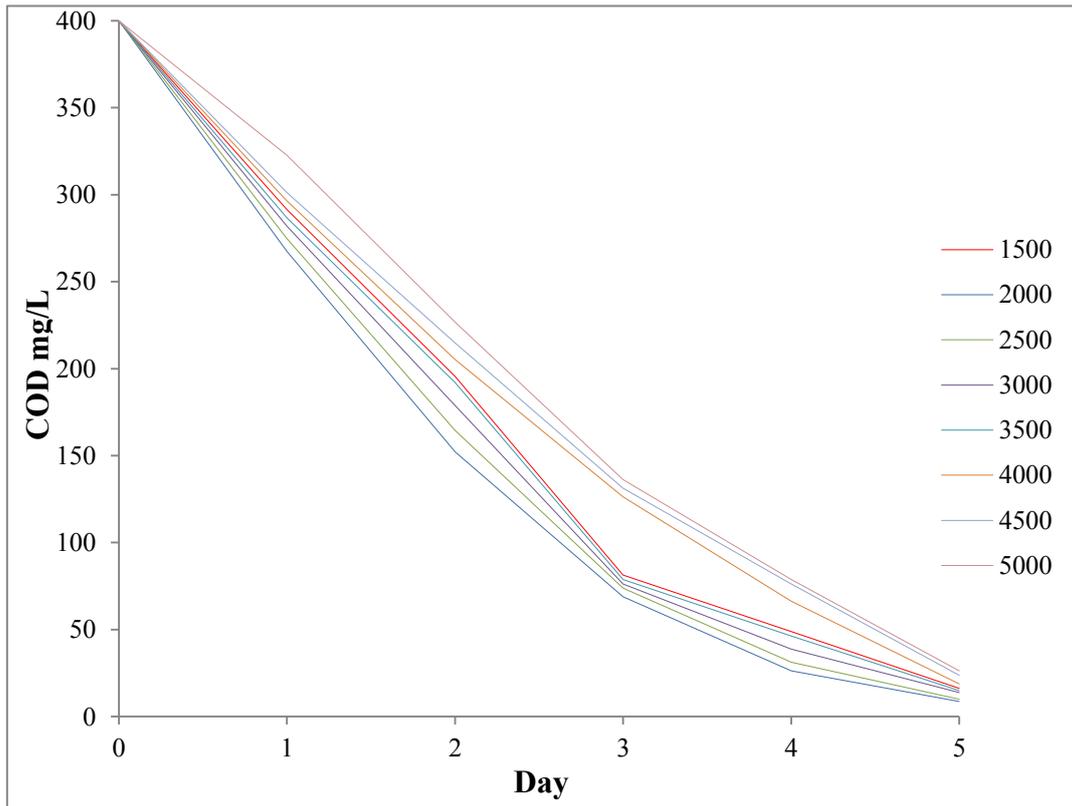


圖 5-12 COD 數值分析彙總圖

由(圖 5-12)COD 數值分析彙總可得知，取自本污水廠曝氣池植種污泥氯離子濃度 1500 ppm，生物處理系統中微生物在 2000 ppm 氯離子濃度情況下，反而對有機物質較高的分解效率。上述實驗結果，意謂著本廠曝氣池活性污泥中的微生物可能已經被馴養成嗜鹽性，在此情況下，氯離子濃度對微生物之生物活性並無抑制效果。當氯離子濃度大於 3500 ppm 時，氯離子對微生物分解有機物質具有明顯抑制干擾效應。

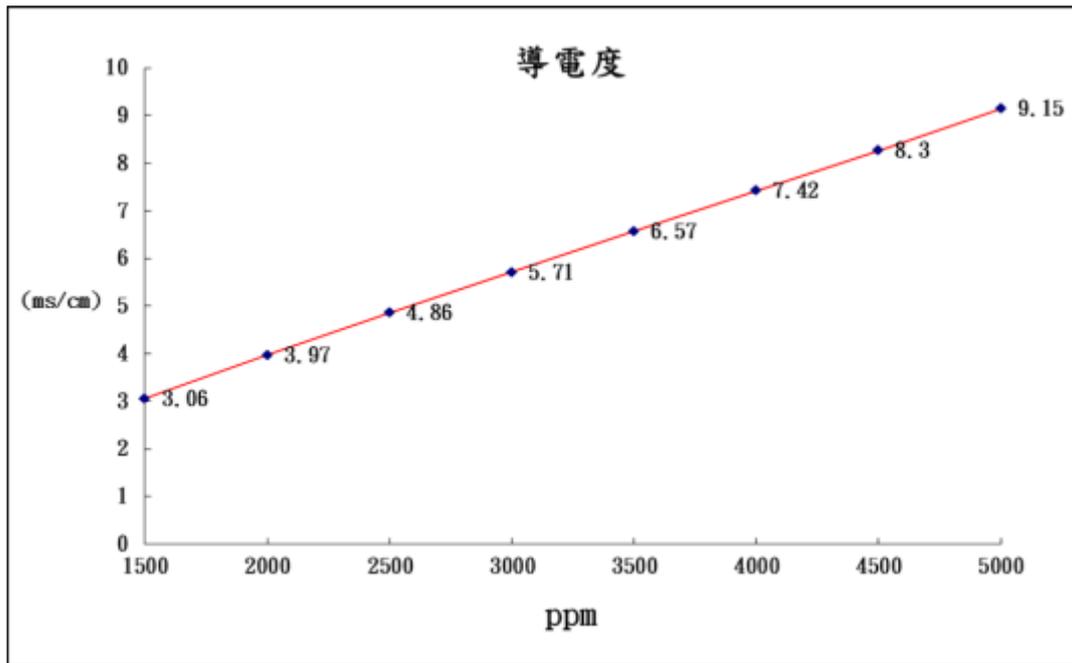


圖 5-13 氯離子濃度與導電度關係圖

使用導電度計對於設定之廢(污)水進行量測，由上(圖 5-13)可得知氯離子濃度與導電度成正比，當氯離子濃度增加時導電度亦會隨著升高。

第六章 結論與建議

6.1 結論

本研究針對本廠生物處理系統中微生物在不同氯離子濃度廢(污)水下，依照生物處理法活性污泥微生物存活特性。應用統計分析方法之主成份分析進行水質變數分析與評估，利用實驗分析所得數據，繪製不同氯離子濃度下，曝氣池植種污泥中微生物對於污染物質的去除率之反應曲線圖，以推估氯離子濃度對微生物之生物活性有無抑制效果之相關性，並探討出最佳的操作條件範圍值。因此，針對本研究結果，歸納出下列結論：

- (1) 取自本污水廠曝氣池植種污泥（氯離子濃度 1500ppm），微生物在較高氯離子濃度(氯離子濃度 2000 ppm)情況下，對有機物質反而有較高的分解效率。上述實驗結果，意謂著本廠曝氣池活性污泥內的微生物可能已經被馴養成嗜鹽性，在此情況下，氯離子濃度對微生物之生物活性並無抑制效果。
- (2) 在高氯離子濃度情況下，逐漸增加氯離子濃度確實會對微生物分解有機物質造成干擾影響，從實驗結果可得知當氯離子濃度大於 3500ppm 時，氯離子對微生物分解具有明顯抑制干擾效應。
- (3) 本研究採用環訓所重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天 COD 值檢測，藉由 COD 去除率以了解在不同的氯離子濃度之廢(污)水對污水廠微生物之影響測定結果，應用於實廠運作上可採階段性馴養測試。
- (4) 參考文獻中之比攝氧率，一般溶於水中的氧量應控制在 2~4mg/L

最為恰當，以本廠曝氣池溶於水中的氧量在 5~6mg/L 環境下，微生物中好氧菌的新陳代謝才會旺盛，微生物進行有機物質的分解效率高。

- (5) 線西區廠商整年度進流廢(污)水氯離子濃度平均值為 1587 ppm，放流廢(污)水氯離子濃度平均值為 1584 ppm，可得知以現有機械設備及生物系統中之微生物，並無法有效的處理分解廢(污)中之氯離子。
- (6) 廢(污)水高氯離子利用大量的水稀釋，可使其氯離子濃度快速降低濃度，達到排放之標準，但此法除了浪費水資源外，亦屬違法之舉，所以並不是適當之作法。
- (7) 為了水資源循環回收再利用，減少各種氯離子濃度廢(污)水對承受水體鹽化污染及對土壤造成土壤鹽鹼化，加強氯離子濃度廢(污)水的有效處理，實現氯離子與水的有效率分離，具有重要的意義。

6.2 建議

針對本研究分析探討在不同氯離子濃度廢水下，生物處理系統中微生物存活特性，將所得到之結果提出下列建議：

- (1) 物理化學法和生物處理法都可以應用在含有高氯離子濃度的廢(污)水處理上，但各有優缺點，因此可以選用兩者的最佳組合處理系統來處理高氯離子濃度的廢(污)水，即針對不同來源的高氯離子濃度的廢(污)水，選擇適當的物理化學處理法來進行廢(污)水前處理，再搭配生物處理方法進行組合，這將是未來可以繼續研究之方向。
- (2) 當氯離子濃度大於 3500 ppm 時，對於本廠生物處理系統中微生物的處理效能之影響，可參考本實驗結果用來修訂定更合適廠商氯離子廢(污)水納管標準，以維持本廠生物處理單元之正常操作。
- (3) 本研究係以彰濱工業產業園區線西污水廠理廠為例，以重鉻酸鉀迴流法進行連續 5 天 COD 值測定實驗分析測定的結果，在不同氯離子濃度廢(污)水下及污水廠生物處理系統中微生物存活特性，倘應用實廠運作上可採階段性馴養測試。
- (4) 採用環訓所重鉻酸鉀迴流法進行實驗分析時，建議採用電子數位滴定管進行滴定其最小單位為 0.01ml，相較於玻璃滴定管最小單位為 0.05ml 更為準確。
- (5) 環訓所重鉻酸鉀迴流法及對照組所採用之生物呼吸儀連續式 BOD 監測方法，相較之下採用生物呼吸儀進行連續式 BOD 監測方法進行實驗，實驗步驟較為簡單失敗率較低，可作為後續相關研究實驗分析的選項。

- (6) 建議使用離子層析儀檢測廢(污)水中之氯離子濃度，相較於使用氯離子簡易檢測試紙更為精確，可作為後續氯離子相關研究實驗分析的選項。
- (7) 建議行政院環境保護署將氯離子管制定值，納入水污染防治法放流水標準，減少氯離子廢(污)水對承受水體鹽化污染及土壤造成造成土壤鹽鹼化。



參考文獻

1. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1915). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association..
2. Cheremisinoff, N. P. (1997). Biotechnology for waste and wastewater treatment. Elsevier.
3. Elkady, M. F., Abu-Saied, M. A., Rahman, A. A., Soliman, E. A., Elzatahry, A. A., Yossef, M. E., & Eldin, M. M. (2011). Nano-sulphonated poly (glycidyl methacrylate) cations exchanger for cadmium ions removal: effects of operating parameters. Desalination, 279(1), 152-162.
4. Lefebvre, O., & Moletta, R. (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. Water research, 40(20), 3671-3682.

5. Noworyta, A., Trusek-Hołownia, A., Mielczarski, S., & Kubasiewicz-Ponitka, M. (2006). An integrated pervaporation–biodegradation process of phenolic wastewater treatment. *Desalination*, 198(1-3), 191-197.
6. Schlesinger, R., Götzinger, G., Sixta, H., Friedl, A., & Harasek, M. (2006). Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors. *Desalination*, 192(1-3), 303-314.
7. 行政院環境保護署中華民國 96 年 8 月 1 日環署檢字第 0960058228 號公告，自中華民國 96 年 9 月 15 日起實施，NIEA W515.54A。
8. 李鳳娟、徐菲、李小龍、李琦、曹保久，高鹽度廢水處理技術研究進展，*環境科學與管理*，2014，39(2)，0072-0075。
9. 李耀辰、鮑建國、周旋等，高鹽度有機廢水對生物處理系統的影響研究進展，*環境科學與技術*，2006，29(6):109—111。
10. 李中光、劉新校、邱惠敏，高鹽度有機廢水之處理技術，*環保簡訊*，2014，第 22 期。
11. 李中光、邱惠敏，活性污泥法常見問題與對策，*環保簡訊*，2014，第 24 期。
12. 周明，一種電滲析與反滲透集成應用的有機物溶液的除鹽方法：中國，2010-04-07。

- 13.侯鳳雲、安兵濤、楊志剛等，含鹽有機廢水焚燒處理方法及裝置：中國，2010-09-08。
- 14.高肇藩，水污染防治，台北：中國土木水利工程學會，1995。
- 15.高廷耀、顧國偉、周琪，1999，水污染控制工程（下冊）。
- 16.孫楊、張守海、楊大令等，高濃度含鹽含酸有機廢水預處理及膜清洗初試，化工時刊，2008，22（8）：10-13。
- 17.孫玉香、荊建剛、劉京偉等，高濃度有機廢水深度氧化治理技術進展，城市環境與城市生態，2004，17（6）：27-29。
- 18.郭莎莎、張培玉、曲洋等，高鹽廢水生物處理研究進展與可行性分析，四川環境，2009，28(3):85—88。
- 19.陳美妙、莊順興，2013，工業區污水處理廠溶解性有機物去除特性探討，碩士論文，朝陽科技大學環境工程與管理系。
- 20.黃政賢，1997，「污水工程」，高立圖書有限公司。
- 21.傅崇德、何鴻哲、葉金明、王成財，1999，「工業水污」，染防治高立圖書有限公司。
- 22.楊雪芬，含鹽廢水生物處理研究現狀，環境科學導刊，2009，28(5)：46 — 48。
- 23.經濟部工業局，1994，活性污泥操作維護手冊。
- 24.趙建偉、張永剛、李洪英，炭膜與三維電極耦合處理高含鹽染色廢水的研究，水處理技術，2010，36（7）：104-107。
- 25.鄭元東、蔡宗岳，2016，利用主成份分析法探討工業區污水處理廠曝氣池之主要影響因子，碩士論文，國立高雄第一科技大學。

- 26.廢水生物系統操作效益研究-以安平工業區污水廠為例，2006，
PhD Thesis，國立高雄第一科技大學-環境與安全衛生工程研究
所。
- 27.鐘璟，韓光魯，陳 群，高鹽有機廢水處理技術研究新進展，化工
進展，2012，31(4)，920-926。





證書編號：L1729-160101

財團法人全國認證基金會
Taiwan Accreditation Foundation

認 證 證 書

茲證明

經濟部工業局彰濱工業區服務中心
彰濱工業區線西污水處理廠環保組實驗室
彰化縣線西鄉彰濱西五路6號

為本會認證之實驗室

認 證 依 據：ISO/IEC 17025：2005

認 證 編 號：1729

初次認證日期：九十六年二月七日

認證有效期間：一百零五年二月七日至一百零八年二月六日止

認 證 範 圍：測試領域，如續頁

董事長

陳介山

中華民國一百零五年一月一日



證書編號：L1729-160101

財團法人全國認證基金會
Taiwan Accreditation Foundation

認證編號：1729

實驗室主管：張淑麗

■ 13.02 環境保護

廢污水

C074 六價鉻

NIEA W320.5

(0.01 to 999) mg/L

報告簽署人：張淑麗

C091 pH 值

NIEA W424.5

2 to 12

報告簽署人：張淑麗

C200 化學需氧量

NIEA W515.5

(2.0 to 20000) mg/L

報告簽署人：張淑麗

■ 13.02 環境保護

廢污水、污泥

C201 總溶解固體及懸浮固體

NIEA W210.5

廢污水：(3.0 to 10000) mg/L

污泥：(2.0 to 60000) mg/L

報告簽署人：張淑麗

(以下空白)

Laboratory of Excellence

Changhua Industrial Park Hsienhsi Dist. WWTP

*This laboratory has been recognized by ERA as a
Laboratory of Excellence for achieving 100% acceptable data in the*

July 2017 WP ERA Proficiency Testing Round 270

*which included 930 participating laboratories. This achievement is a demonstration of
the superior quality of this laboratory in evaluation of the analyte(s) listed below.*

COD
Hexavalent Chromium
pH



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Pat Larson', is written over a horizontal line.

Patrick Larson, Quality Officer

