

# 抄紙製程及廢水處理工程中的臭味的發生及處理對策

蘇裕昌\*

## Odors Occurred and Control of Papermaking and Wastewater Treatment Process from a Paper Mill

Yu-Chang Su \*

### Summary

Odorous smell substances such as hydrogen sulfide or low carbon fatty acid showed adversely effects on the paper making process and wastewater treatment. These odorous substances are mainly generated from microorganism metabolism in pulp slurry of papermaking system or wastewater treatment system. Odor problem occurs in paper mills, not only causing odorant complaint from neighborhood, but also have adverse effects on environmental impact, security and stability of mill operations, and productivity efficiency. This article discussed odors formation mechanisms and adverse effects occurred, and some countermeasures were also mentioned.

**Key words:** Odorous smell substances from paper mills, hydrogen sulfide, volatile fatty acid

### 一、緒言

造紙工業中主要的臭氣原來自製漿廠、和造紙工場、廢水處理廠等三個群體，產生臭氣的化學化合物主要為還原的硫化物如硫化氫(H<sub>2</sub>S)、氨氣、和其他有機化合物降解產物如甲烷、乙烷等的厭氧發酵腐臭味如揮發性脂肪酸 (Volatile Fatty Acid ; VFAs)等。所有臭氣源都存在有獨特的臭味，如廢水處理廠的臭氣為腐爛的垃圾氣味等。從這些來源將取決於個人對氣味的嗅覺靈敏度的差異、風向、溫度和處理方法等。臭味的溢出可能導致從鄰居的不滿及投訴、主管單位的關注、場內員工的職業安全、甚至產業的定位等都會被提出質疑。臭味問題不是單一工廠的問題，而是普遍廣發於整個紙漿和造紙工業。

造紙工廠臭味的問題的發生隨著白水密閉化程度的增高、和廢紙利用率的提升而日趨嚴重。紙與紙板製造工廠的臭味的來源主要來自(A).造紙製程及廢水處理系統工程中水系統的微生物厭氧反應所產生的臭味物質。(B).造紙系統中的添加劑、或塗料等本身、或腐敗後所產生的氣味。(C).木材抽出物的氧化反應所產生的氣味。(D).紙張中印刷油墨所產生的氣味等。其中以來源(A)為最主要的臭氣源(Robertson,

2006)。

以廢紙再生的紙板製造工場中臭味生成的原因主要是來自白水系統、廢水系統和污泥中的微生物厭氧代謝過程中，所生成的硫化氫、揮發性有機酸和其具臭味的化合物等(Jung and Kappen, 2010; Robertson, 2006; 2013)。

影響臭味物質生成的因子為(A).臭味形成微生物的生長與增殖。(B).各水系統中含氧量的不足、或厭氧的環境的形成。(C).系統中具有充足的微生物營養供應源。(D).漿料或汙泥等的長時間滯留。(E).其他特定因素等如影響生成臭氣生成的環境狀況如 pH、和溫度等(Jung and Kappen,2010)。

造紙工場臭氣發生問題，不僅是惡臭導致居民的抱怨，臭氣物質會影響造紙工廠的「環境負荷」或「安全/安定的操業」及「生產效率」「員工的安全及健康」均會產生不良的影響。本文解說這些臭氣導致發生的機制及其不良影響，並介紹臭氣的可能生成機制、及針對造紙系統及廢水處理工程中硫化氫(H<sub>2</sub>S)及揮發性脂肪酸等臭氣的發生與、處理對策(小島，2015)。

### 二、造紙工廠中臭味物質的生成

造紙工廠為何會產生臭味呢？在造紙製程及廢水處理

上因為添加了大量的硫酸鋁、和硫化鈉等，因而水系統中會有高濃度的硫酸離子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)，水系統中如果有厭氧狀況發生，經微生物的代謝產生了具臭味的硫化氫。另外，造紙原料中常使用到的澱粉，及經部分降解的纖維素、或半纖維素等碳水化合物的氧化降解產物等容易成為微生物的營養源，因而使微生物快速的增殖，而促進上述物質的降解而促使低碳鏈脂肪酸等揮發性脂肪酸等臭味物質的發生。表 1 中日本紙廠的白水及都市下水道污水水質的比較，造紙工廠白水中明顯稱呈較高硫酸離子濃度，如在厭氧的環境下將容易導致硫化氫生成的問題(小島，2014a; 2014b)。

表1. 日本造紙工廠抄紙系統的白水與都市下水道水的水質比較(小島，2014b)

項目	造紙工場 的白水	下水道水	
		A	B
硫酸離子 (mg/L)	50 ~ 1500	15 ~ 60	20 ~ 350
COD (mg/L)	50 ~ 200	10 ~ 400	---

A：日本內陸家庭下水道水，B：日本海岸沿岸家庭下水道水

### (一)、製程水系統與廢水系統的厭氧化

氧化還原電位(Oxidation-Reduction Potential; ORP)可以用來顯示水系統的環境條件的一個綜合性指標，ORP可顯示介質溶液的相對氧化性或還原性的程度。氧化還原電位越高則氧化性越強，氧化還原電位越低則氧化性越弱。換句話說，氧化還原電位為正值表示溶液具有相當的氧化性，為負值則表示溶液具還原性。一個系統如在廢水處理系統中等的氧化還原電位是分別由該系統中所有能形成氧化還原電位的組成化學物質的存在狀態所決定(Hybrid turn keys, 2015)。一般，在製紙漿廠及造紙工廠常用ORP與pH檢測器一起被應用於製程以用來顯示懸浮液的性質作為應用各種添加劑時的控制或調整，如漂白操作、濕端的操作及殺菌劑等的監測等。

嚴格說來，厭氧環境的主要表示厭氧懸浮液具有較低的氧化還原電位，其值應為負值。氧化還原電位對葡萄糖的厭氧發酵產物生成有很大的的影響，對厭氧微生物而言，正的氧化反應會拉電子遠離細胞膜，使其成為不安定，破壞細胞膜的完整性促使厭氧微生物的迅速的死亡。不同的厭氧系統所要求的氧化還原電位值不同，即使在同一系統中不同菌群所需求的氧化還原電位也會不同。但現場的調查結果顯示，

氧化還原電位對發酵產物具有極大的影響(小島，2014a; Suslow, 2004)。

廢紙再生的紙板廠的漿料系統中常有許多位置有厭氧菌的大量繁殖，但是一般紙料都在儲漿槽等漿料有較長的滯留時間的位置發生，且在越高度白水封閉循環系統、越高營養物質存在的系統越趨嚴重，特別是使用高澱粉含量、較高比例的再生纖維做為原料的漿料系統中更促使厭氧菌的生長與增殖。纖維來源及系統中使用高含量澱粉、在高作業溫度、及流體中若具有較低的氧保持能，而導致在作業系統中漸形成厭氧的環境。另外，在上游的備漿作業中若使用還原性漂白劑也是降低氧化還原電位的原因之一，可能也是促進厭氧環境的形成，而導致高厭氧反應的發生的原因之一。

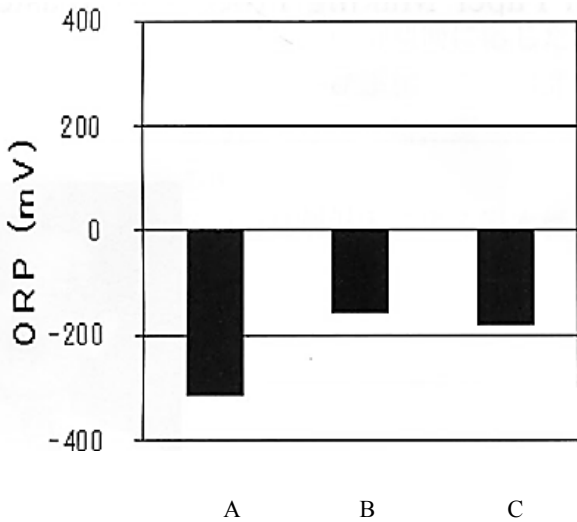
存在於抄紙製程的白水系統、造紙工廠的廢水處理等系統中之微生物，隨著增殖的進行而消費系統中多量的溶存氧氣之故，因而使這些用水系統往厭氧化狀態移行。厭氧化的程度可由ORP值確認，ORP值為正值時呈好氧的環境，為負值時表示為厭氧的環境。一般的工業用水的ORP常為正值(數百mV以上)，與此相對的，紙板機各工程之原料系統、抄紙系統等製程水的ORP值、甚至回收系統的ORP值均為負值(負數百mV)屬於厭氧的環境如圖1所顯示(小島，2014b)。藉由監測水系統的ORP可了解懸浮液系統的厭氧化移行的程度，可能影響厭氧微生物的生長及代謝、了解厭氧反應的可能發生時的ORP值的範圍。而且如果改變系統操作條件可能會促進、或防止厭氧消化反應的發生及進行。如果不希望在系統中有惡臭的生成，必須將維持ORP值超過-50 mv，以防止硫化物的形成。若ORP值超過-100 mv 以上，可以抑制有機物的消化反應降解成揮發性的有機酸，甚至將有機酸更進一步發酵成甲烷氣...等釋放到環境中的揮發性汙染物(VOC)(Robertson, 2013)。

## 三、硫化氫的生成及硫化氫的化學

### (一)、硫化氫的生成

硫化氫是屬於含硫原子的臭氣物質，其臭味可以用如腐敗的蛋臭味表現之。硫對生物而言是重要的元素之一，在環境中以硫化氫、硫分子(硫黃)、硫酸、含硫胺基酸等形態在生態系中循環稱之硫循環(Sulfur cycle)，硫循環主要包含在微生物、動物、植物的代謝等。工廠製程水、廢水中硫化氫的生成實際上也為硫循環中的一環。在好氧的環境下有有機物

在微生物代謝後生成二氧化碳。相反的，在無溶氧氣的厭氧環境的水溶液系統中，如在廢水中存在的硫化物有三種，如揮發性的硫化氫氣體(H<sub>2</sub>S)、非揮發性的硫化氫離子(HS<sup>-</sup>)和硫陰離子(S<sup>2-</sup>)(Robert and McVay, 2016)。



A: 原料系統 B: 抄紙系統 C: 回收系統  
圖1. 紙板機製程白水的氧化還原電位(小島, 2014)

厭氧性細菌分解有機物質中的碳會生成無色無味甲烷，而分解有機硫化物即釋放硫化氫氣體。如一般蛋白質所含的胺基酸中也具有硫官能基存在，如硫氫基(-SH)、二硫基(-S-S)、硫基(-S-)等，其分解後也常會有硫化氫生成。而厭氧性處理為微生物在缺氧狀況下分解有機物質，先轉換成酒精、有機酸，再分解成二氧化碳、水、硫化氫、甲烷等最終產物。

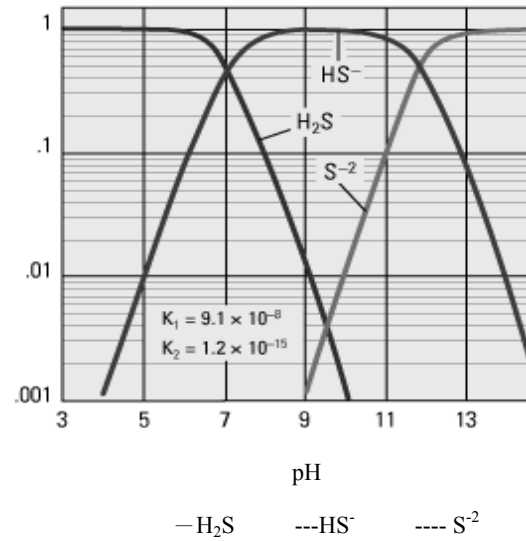
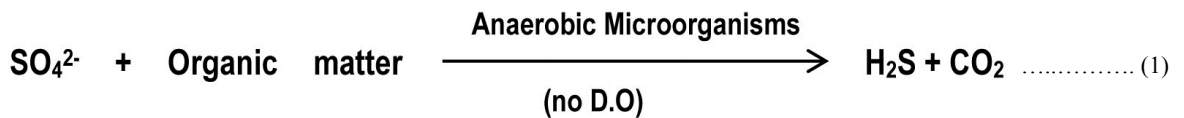


圖2. 水溶液系統中不同pH時硫化物的相對含量(Robert and McVay, 2016)

其中的硫化氫是藉由有機物的厭氧發酵而發生，在典型的廢水系統中微生物還原硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)離子生成硫化氫是主要的主要機制在溶解氧(D.O)不存在或含量低的環境下可溶性的生物需氧量(BOD)存在下，硫酸鹽還原菌(Sulphate-reducing bacterium, SRB)之脫硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)或其他的硫酸鹽還原菌等，奪取硫酸離子中的氧原子，取代自水中的溶氧的氧進行呼吸代謝作用，此反應稱之為微生物硫酸鹽還原反應，最後生成的生成物為二氧化碳與硫化氫其反應如化學式(1)。



在廢水處理系統中硫化氫則主要發生在累積在管壁上的菌泥、濃縮後的污泥餅和其他固體處理單元中。硫化物產生的速率取決於硫酸離子、有機物、和溶氧量等量的多寡，以及其他影響因子如pH、溫度、停留時間、水流速度，和比表面積等(Schmidt et al., 1987; Jung and Kappen, 2010)。

(二)、硫化氫的化學

硫化氫是易溶於水、油、酒精以及許多其它溶劑。硫化

氫是一種可燃性氣體，燃燒後呈藍色火焰生成非常刺激性的氣體二氧化硫。如圖 2，三種硫化物氫的比例依 pH 值而異，在 pH = 6 時 90% 的硫化物為 H<sub>2</sub>S，硫化氫濃度越高則其揮發的傾向越高。相反地，在 pH = 10 時硫化物的 100% 為 S<sup>2-</sup>。硫化氫是一種弱酸，可以經過以下兩個階段如公式 (2)、公式(3) 溶解於水系統中、或污泥餅中化學式(2)和(3)，依 pH 值可相互轉換。



圖 2顯示在水溶液中的硫化物( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、和  $\text{S}^{2-}$ )的相對濃度與pH值的相關，若 $\text{pH} < 6$ ，則主要生成硫化氫 ( $\text{H}_2\text{S}$ )。當pH值增加到6-8，硫化氫的一部分轉換為 $\text{HS}^-$ 。因而，在  $\text{pH} = 6-8$  時  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HS}^-$  的混合物。 $\text{pH} = 8-12$  的主要離子是  $\text{HS}^-$  但仍有部分為 $\text{H}_2\text{S}$  和部分為 $\text{S}^{2-}$ (從式3 $\text{HS}^-$ 中產生)。 $\text{pH} > 13$ 以上在溶液中的主要離子為 $\text{S}^{2-}$ (Robert and McVay, 2016)。

### (三)、揮發性脂肪酸的生成

抄紙系統中微生物的增殖，導致水中溶存的氧氣被消費而進行厭氧化，在漿液、或白水中的厭氧化的環境下微生物的代謝分解澱粉，比在好氧的環境下較快，而會加速生成代謝產物葡萄糖，更進一步降解而生成有機酸如低分子量的脂肪酸如C2 - C7脂肪酸等單元羧酸VFAs 是生物代謝過程的重要的中間體。一般是指具有1~6個碳原子碳鏈的些脂肪酸或其他短鏈脂肪酸如醋酸、丙酸、酪酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、正丁酸等，其共同特点是具有較強的揮發性而常被認為是揮發性脂肪酸。這些低碳鏈的脂肪酸為生成不愉快的臭味是漿液、或抄紙機周邊環境臭味的主要原因，這些臭味酸聞起來像醋、瑞士奶酪味、和腐臭黃油味等。

臭味來源是這些揮發性脂肪酸，主要是由於系統內厭氧細菌增殖對紙料降解物的厭氧發酵所生成的分解成分的累積，但有些也可以是由外部導入如來自配料和添加劑等(日高等人，2010)。而在基質及漿料系統、白水系統、或污泥系統中等存在的VFAs 起源於有機物厭氧發酵的微生物降解反應，廣泛存在於活性污泥，廢棄物，和垃圾滲濾液和廢水中，因此常被應用為厭氧細菌活性的指示標記。

VFAs可藉由兼性厭氧微生物(Facultative anaerobic bacteria)或藉由嚴格厭氧菌(Strict anaerobes bacteria)來生成。但只有嚴格的厭氧微生物能夠進一步分解成VFAs。兼性厭氧微生物可以在有氧和無氧的條件下生長與增殖，嚴格的厭氧微生物如果暴露於氧氣中則會導致死亡。在造紙廠中漿槽內水流若在「直接通氣及停滯」之間不斷發生變化。由於動態擾動的水系統使紙機水系統中有氧氣的導入，在此條件下兼性厭氧微生物仍可維持生長，但相反的會抑制嚴格生長厭氧菌的生長，結果導致在水系統中製程水中仍會有VFAs的蓄積。VFAs即使在低濃度下也會導致氣味問題的發生。

VFAs可被發現在成品、在澄清器和乾燥器出口等存在，

常存在於可停滯條件和高營養物負荷的環境如損紙、塗佈損紙槽、和澱粉槽，僅在揮發時脂肪酸才成為形成臭味問題。揮發性脂肪酸的揮發性形式是不帶電荷的，分子形式的酸離解常數(pKa值)的一些羧酸的pKa值如表 3。羧酸可解離在pH的範圍為3-5，在更鹼性的pH下因羧酸的解離而有利於揮發性臭味的降低。但相反的，在中性至鹼性條件下則有利厭氧菌的生長(Robertson, 2006)。

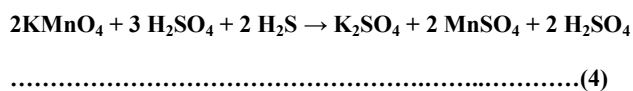
表 3 揮發性脂肪酸 在0.1 M離子強度25°C下的平衡酸離解常數(pKa值) (Robertson ,2006)

Compound	$\log_{10}K$
Formic acid	3.752
Acetic acid	4.756
Glycolic acid	3.831
Propanoic acid	4.874
Butanoic acid	4.817

## 四、臭味物質對環境負荷及生產作業性的不良影響

### (一)、臭味物質對環境負荷的不良影響

廢水中存在有溶存硫化物(如溶入水中的硫化氫)則會導致 COD 值的上升。這是因硫化氫為還原性硫化物，如化學式(4)所顯示，如溶存硫化物 1 mg/L 的存在則會被檢測出 COD Mn 2 mg/L。如果廢水中溶存有硫化物1~3 mg/L左右，則不只有臭味問題，廢水中的COD也可能會因此超過規定。



另外，有實際案例顯示放流水中若有硫桿菌屬細菌(*Thiobacteria* sp.)、或絲狀硫酸化細菌(*Beggiatoa* sp.)等細菌存在，溶存硫化物則甚至硫化氫濃度低至0.2 ppm也會促進硫酸化細菌 *Beggiatoa* 菌的生長與增殖(Schmidt et., 1987)，在放流處的河底增殖，逐漸在細胞內生成硫黃顆粒而有白化的現象，此現象稱之白藻化。某工廠曾因在放流口嚴重影響外觀而受取締。再進一步，若溶存硫化物濃度更高時，在放流水域中與溶存氧氣引起氧化反應，生成硫黃單體(白色膠體物質)

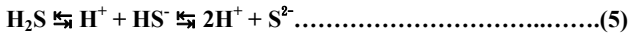
而使全體水域呈白濁(陳, 2015)。此種白濁現象在放流水中溶存的硫化物濃度5 mg/L以上時則容易發生。

(二)、臭味物質對生產作業性、安定操作性的影響

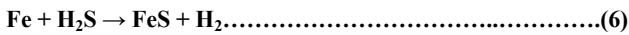
硫化氫對人體有害是眾所周知的事實，對工場構造體(對金屬的腐蝕，混凝土構造體的腐蝕)及電子機器也會造成障害，對工場對安全性及生產性安定操作也會有不良的影響。

1. 硫化氫腐蝕的化學 (Chemistry of sulfidic corrosion)

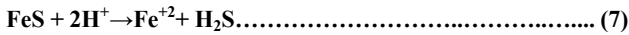
硫化氫是一弱還原性酸，易溶於水並會解離成離子  $H^+$ 、 $HS^-$  等。



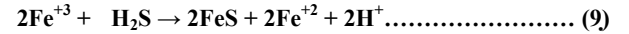
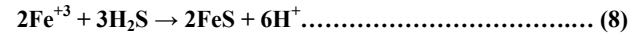
$H_2S$  攻擊金屬鐵的表面生成  $FeS$  層 及  $H_2$ 。



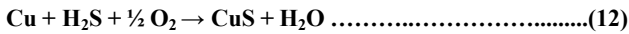
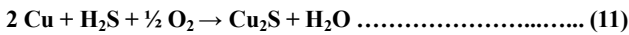
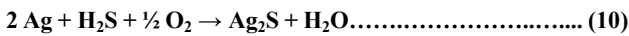
但是，上述的  $FeS$  層並不穩定，從金屬鐵的表面之  $FeS$  層剝離後，在酸性的環境會則再次形成硫化氫而繼續提高腐蝕性。



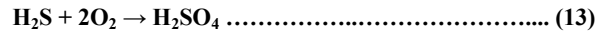
$H_2S$  還原存在於三價鐵( $Fe^{+3}$ )的鐵鏽( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ )而生成二價鐵( $Fe^{+2}$ ) 的  $FeS$ 。



如應用在電子或控制設備上的銀(Ag)、銅(Cu)、錫(Sn)等其他金屬，也會進行類似的反應形成不穩定的金屬硫化物。銀、銅等金屬在大氣條件下的反應如式(10)~式(12)(Keegan et al.,2010; Jensen, 2009)。



另外，在氧化條件下 $H_2S$ 也會被氧化轉化成具強腐蝕性的硫酸而促使腐蝕的程度增加。



2. 氣相的硫化氫對金屬的腐蝕

氣相的硫化氫與金屬表面反應生成硫化金屬(如圖 3)，金屬的腐蝕特別，以銅、銀的腐蝕更容易進行。硫化氫氣體約200 ppb存在則在數個月到數年(年平均氣溫21~25°C，年平均相對濕度60%以下)的腐蝕，會影響機器控制系統的信賴性。實際上，有因硫化氫導致機器控制故障，影響操業的案例 (Witherspoon, 2008)。

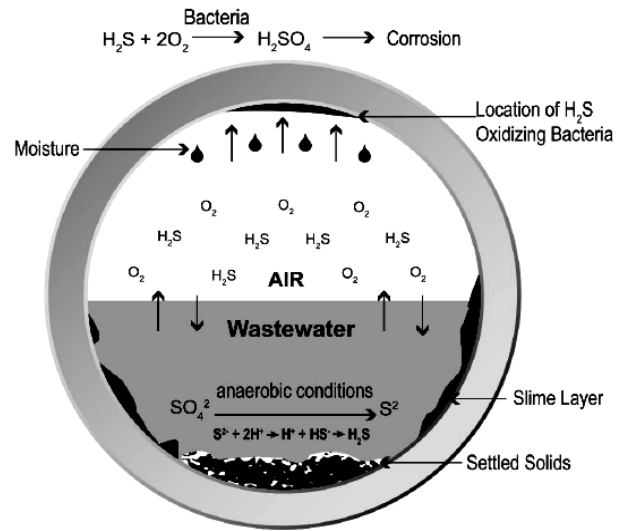


圖 3 氣相硫化氫對金屬的腐蝕現象(Jensen, 2009)

3. 對混凝土構造體的腐蝕

如圖 3 顯示，水中的硫化氫以氣相擴散，因結露遷移到混凝土構造體表面的水中，由硫磺氧化細菌而轉換為硫酸。所生成之硫酸在混凝土構造體表面濃縮成具 pH = 1~3 的強酸性，而腐蝕混凝土構造體。表 2 為下水道處理場的混凝土構造體的腐蝕環境之調查結果，硫化氫氣體的濃度為數 ppm ~ 數百 ppm 的範圍時，2 年內對混凝土構造體的腐蝕有 1.3~1.4 mm 深。隨腐蝕進行則混凝土構造體往弱化進行而使之崩陷，威脅作業員的安全性也增加其危險性 (Jensen, 2009)。

表2. 硫化氫量對環境及工場混凝土構造體腐蝕的影響(小島, 2014b)

	判定指標	分配槽	初沉池溢流部	汙泥儲存槽	水井
環境	硫化氫(ppm)	15 - 214	4 - 80	6 - 60	2-21
	氣相部溫度(°C)	21.6 ~ 30.6	24.5 - 30.9	18.0 ~ 26.7	16.0 ~ 27.9
	氣相部濕度(%)	86.0 ~ 94.5	90.8 - 95.7	71.0 ~ 82.5	75.0 - 90.3
劣化	2年內腐蝕深度 (mm)	2.1 ~3 .4	14.0	1.3 ~ 1.5	7.9 - 10.2
	2年內硫磺侵入深度	9.8 ~ 10.2	15.8	4.1 ~ 7.5	12.4 ~15.0

在大多數硫化氫對混凝土中腐蝕的的氧化途徑研究，了解混凝土表面的腐蝕源來自微生物對元素硫 (Element sulfur)、或硫代硫酸鹽 (Thiosulfate,  $S_2O_3^{2-}$ ) 等的還原反應。根據該類微生物的培養研究，許多因硫化氫的嚴重腐蝕

的混凝土內的氧化反應而轉換變成硫酸的可能的途徑機制已經被提出如圖 4，其氧化途徑與pH呈負相反的趨勢，且在 pH < 4時元素硫為主要的路途徑。另外，混凝土的碳化反應也會增大混凝土的腐蝕速率(Jensen, 2009)。

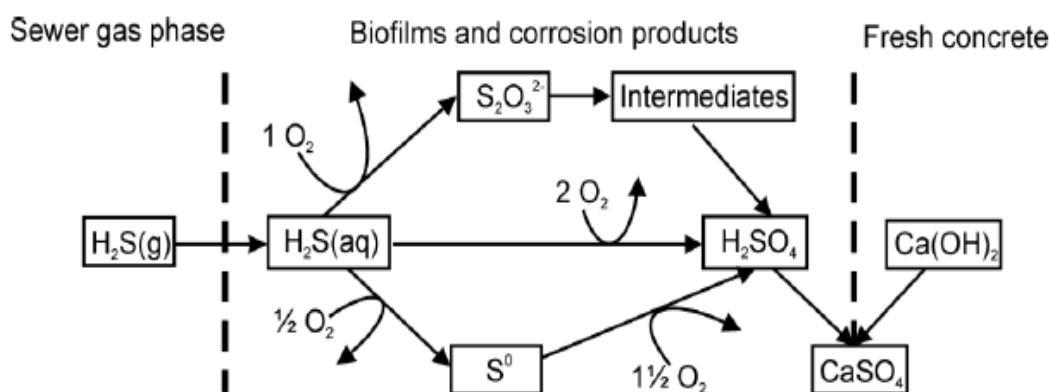


圖4. 硫化氫對混凝土構造體腐蝕可能的反應路徑圖(Jensen, 2009)

#### 4. 硫化氫的毒性

硫化氫具有的影響環境、生態、品質和人類健康的毒性，甚至成為社會的中心議題。最要危害與效應歸納如下 3 項，(A).健康危害效應：刺激呼吸系統，濃度高時可能引起肺水腫，甚至死亡。可能造成眼睛失明。(B).環境影響：對水中生物具高毒性。(C).物理性及化學性危害：易燃遇火源可能造成回火，氣體比空氣重易積聚在低窪處。美國職業安全及健康管理局 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA)訂定了工作場所中硫化氫的可接受上限 (acceptable ceiling limit) 為空氣中含量 20 ppm。

從都市污水、工業廠房、動物農場、地熱井、和污水和排放端口排放  $H_2S$  氣體到大氣中。可能導致眼睛發炎，皮膚燒傷、呼吸系統疾病，如鼻炎的炎症及支氣管發炎和肺炎等。當少量吸入  $H_2S$  氣體產生頭痛和噁心，但大量吸入可能導致癱瘓，最重要症狀及危害效應：刺激、發炎、失明及高濃度

可能致死(財團法人工業技術研究院工業安全衛生技術發展中心)。

硫化氫具高毒性，目前國內依據行政院勞工委員會所訂定之勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，勞工作業環境空氣中硫化氫濃度不得超過 10ppm。人類若暴露於不同硫化氫濃度之環境時，對人體將有不同之生理反應出現，其可能出現的症狀彙整如表 4(歐新榮及吳鴻鈞, 2003)。若暴露於含有 > 1000ppm 的硫化氫的空氣可能導致窒息，因為硫化氫人體眼呼吸系統和中樞神經系統有嚴重危害，會麻痺人體呼吸系統中的鐵與 porphyrin(血紅素中非蛋白的多環狀結合結構部分)形成之複合分子，低劑量的環境下會因破壞中樞神經系統導致頭暈或興奮。已有報告從排污裝置和天然氣中脫硫化氫裝置等因硫化氫的釋放原因導致工人死亡的報告。

表4. 暴露於不同硫化氫濃度時對人體生理反應(歐新榮和吳鴻鈞, 2003)

時間 H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0 ~ 2 分鐘	2 ~ 15 分鐘	15 ~ 30 分鐘	30分鐘 ~ 1小時	1 ~ 4 小時	4 ~ 8 小時	8 ~ 18 小時
50 ~ 100				輕微的結膜 炎, 呼吸道刺激			
100 ~ 150		咳嗽, 眼睛刺 激, 嗅覺喪失	呼吸不規 律, 眼睛刺 痛, 嗜睡	喉嚨刺激	分泌唾液和 黏液, 眼睛強 烈疼痛, 咳嗽 *	前述症狀 加劇*	出血和死亡*
150 ~ 200		嗅覺喪失	喉嚨和眼睛 刺激	喉嚨和眼睛刺 激	呼吸困難 , 視覺模糊 , 懼光	強烈的刺 激作用*	出血和死亡*
250 ~ 350		眼睛刺激 , 嗅覺喪失	眼睛刺激	流淚, 感覺疲倦	懼光, 鼻黏膜 炎, 呼吸困 難, 結膜炎	出血和死 亡*	
350 ~ 450		咳嗽, 眼睛刺 激, 嗅覺喪失	呼吸不規 律, 眼睛刺 痛, 嗜睡	喉嚨刺激	分泌唾液和 黏液, 眼睛強 烈疼痛, 咳嗽 *	前述症狀 加劇*	出血和死亡*
500~600	咳嗽, 衰弱, 無意識	嗅覺喪失	喉嚨和眼睛 刺激	喉嚨和眼睛刺 激	呼吸困難 , 視覺模糊 , 懼光	強烈的刺 激作用*	出血和死亡*
600~1500	衰弱, 無意 識, 死亡*	眼睛刺激 , 嗅覺喪失	眼睛刺激	流淚, 感覺疲倦	懼光, 鼻黏膜 炎, 呼吸困 難, 結膜炎	出血和死 亡*	

數據來源為對感受性進行動物實驗所得之結果

## 五、臭味物質對生產性及紙品品質的影響

紙漿漿液中因微生物代謝所生成臭味物質如VFAs 的生成, 而多量的有機酸會導致對填料碳酸鈣的溶解, 而增加系統的鈣離子濃度。在漿料及所添加點澱粉的腐敗產生有機酸濃度超過1000 mg/L 的案例中, 鈣離子濃度自100 mg/L 會增加到約400 mg/L。由於所增加鈣離子可能會與脂肪酸、樹脂

酸結合而生成不溶性的脂肪酸鹽、樹脂酸鹽而為形成樹脂障礙、或粘著物障礙等的原因物質。除此之外, 也會與紙漿、或各種添加之陰離子性高分子結合而阻礙與紙力劑、留存劑等的定著, 因而導致紙匹上的缺點增加、藥劑使用量增加及生產性的降低嚴重影響紙機的生产性及紙品的品質(表 5)及(圖 5)(小島, 2014a; 2014b)。

表5. 漿料及添加澱粉的腐敗對生產性的影響(小島, 2014a;b)

漿料及添加澱粉的腐敗	→	碳酸鈣的溶解	→	發生障礙	→	生產性的降低
				填料降低		留存下降
有機酸濃度上升		鈣離子濃度上升		生成不溶解物		粘著物增加
				添加藥劑定著不良		藥劑使用量增加

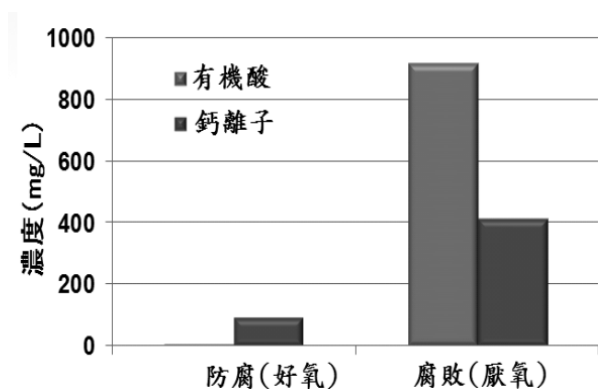
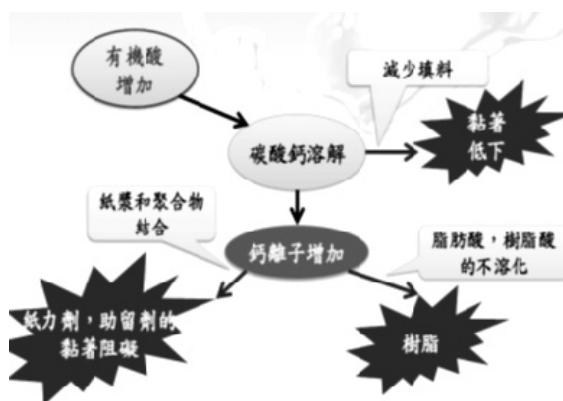


圖5. 厭氧性微生物生成有機酸，降低pH等對生產性的影響(陳，2015)



## 六、臭氣處理對策

### (一)、臭氣處理對策的重點

考量臭氣物質的生成與生物代謝作用有關，臭氣的對策主要可分為以下之三項為重點。(1)將所生成之臭氣物質如硫化氫等的去除或控制。(2)將導致生成臭氣物質微生物的殺菌處理與微生物控制、或進行微生物代謝控制。(3)降低會生成臭氣物質或硫化氫的原因物質的使用量(小島，2014a)。

### (二)、將已經生成之臭氣物質的去除

#### 1. 液相硫化氫等臭味物質的處理對策

在廢水處理系統中硫化氫主要發生在累積在管壁上的菌泥、濃縮後的污泥餅和及其他固體處理單元。硫化物產生的速率取決於硫酸根離子、有機物、和溶氧量，以及其他影響因子如pH、溫度、滯留時間、水流速度和比表面積等。在液相處理方法中去除臭氣的方法，可以藉由廢水流率 and 污染物的總質量負載控制，主要的去除技術是添加鐵鹽，以非污染危險性的溶液消除氣味和腐蝕的Bioxide處理技術、氧化劑

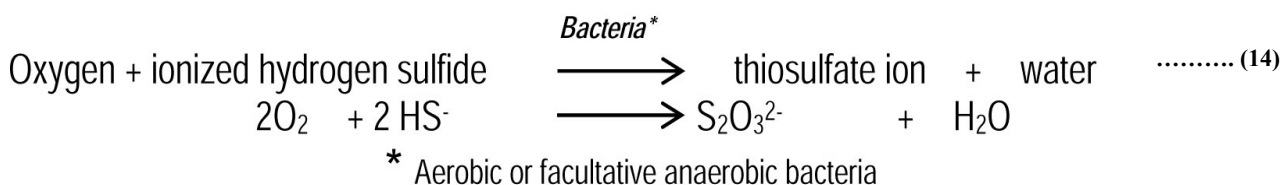
和蔥醌等方法去除臭味(Evoqua Water Technologies，2016)。

製紙製程中原料槽內漿料的長時間滯留，導致高濃度硫化氫等的生成時之主要對策為使用能迅速的將硫化氫去除的氧化劑類的消臭劑，但必同時須進行氧化還原(ORP)管理與監測、或添加量的管理，使之不致對紙力劑等化學藥劑的添加時產生不良的影響。

#### (1) 添加氧處理及曝氣處理

氧化可協助需氧菌和兼性厭氧菌的繁殖比厭氧菌快，從而擺脫營養成分的競爭。曝氣也是另一種選擇，曝氣可除去大部分的硫化氫，其機制為並藉由將水噴水進入通風儲槽，因此硫化氫氣體可從水中分離，由噴灑並由通風系統抽出氣體，但必須先將其氯化處理(Alken murray corp,2010)。

硫化氫的氧化反應可藉由使用空氣中的氧的來實施或使用氧化曝氣處理。環境空氣中含有約21%的氧氣。然而使用空氣能提供氧化的氧氣也會導致所處理系統附近氣味因降低硫化氫的而產生極大的波動性。因此這個過程常需要在一個封閉的容器中，並洗滌氣體以防止臭味的釋出。



理論上氧化每毫克/升的硫化氫需要1毫克/升的氧氣時。化學方程式如下式(15)。但所產生的元素硫(2S<sup>0</sup>)是一種不溶性膠體粒子，必須藉由過濾才可去除。





**(2) 氧化劑類消臭劑的添加處理**

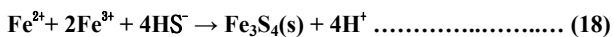
另外，廢水處理時污泥或紙渣時的臭氣對策，則是在供給脫水機污泥中添加適用的氧化劑類消臭劑(如表 6)或金屬鹽類消臭劑及並具殺菌作用的消臭劑等(USP Technologies, 2015)。表中為已市售之各種氧化除臭劑的氧化反應對水溶液中硫化氫的分解及除臭劑的性質及應用結果比較。

**(3) 水溶液中的硫化氫的去除方法及機制**

表 7 中為已市售水溶液中的硫化氫的沉澱、分解及轉換的除臭劑的性質及應用性的優缺點比較。本解針對各氧化劑對硫化氫的處理的方法及機制進行討論(Candena and Peters; Charm et al., 2009; Fitronics, 2015)。

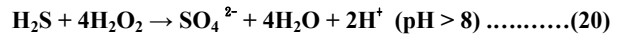
**a. 添加鐵鹽加到廢水以氧化和/或沉澱溶解硫化氫**

藉由使用特定的金屬鹽如硫酸亞鐵與硫化氫反應，生成不溶性金屬硫化物，一般的使用劑量是去除或轉換每克硫化氫需要4.5克硫酸亞鐵。本法比過氧化氫、或氯氣便宜。但本法缺點是這些氧化劑可能含有高游離酸，有導致水流的pH和鹼度的變化，可能導致干擾微生物對廢棄物的降解。一般，常用二價鐵和三價鐵組合，常用於沉澱法對硫化物和氣味的控制，結合硫酸亞鐵(FeSO<sub>4</sub>)和氯化鐵(FeCl<sub>3</sub>)已被證明比單獨使用有效，因該組合具有協同效應，可降低劑量而得到處理效果。一般，1份硫酸亞鐵與2份三氯化鐵組合使用。下述化學式(16)~(19)顯示硫化氫的去除反應。



硫化氫具嗆鼻的臭雞蛋味和金屬味與溫泉類似的氣味，在鹼性條件下使用如過氧化氫、高錳酸鉀、及氯氣等氧

化劑的氧化反應可達到分解硫化氫及臭味的去除，如化學式(20)是以過氧化氫去除硫化氫以生成可溶性硫酸鹽和膠態硫。

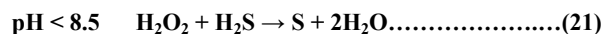


涉及應用在廢水中臭氣處理的氧化劑均為氧化力很強的強氧化劑，氧化劑的處理是以化學反應是將溶解的硫化物轉換為硫酸鹽離子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)或硫分子(S)，可用於去除硫化物等及以生成不具臭味溶解性化合物(如表 6)，一般的添加率往往需要比由硫化物反應的化學計算值高。所有控制污水氣味的氧化劑均被歸類為危險化學藥品，其中過氧化氫是最常用的氧化劑。

**b. 過氧化氫**

過氧化氫常被添加在各系統的上游、或初級澄清池等處添加，進行氧化反應，在上游與硫化氫反應，依pH的不同，會生成元素硫、或二氧化硫離子和水，其化學反應式如式(21)~(22)。

**Hydrogen peroxide + hydrogen sulfide → element sulfur + water**



**Hydrogen peroxide + hydrogen sulfide → sulfide ion + water**

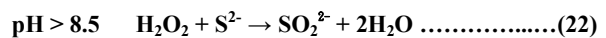


表6. 各種氧化劑的氧化反應對水溶液中硫化氫的分解及除臭效果 (USP Technologies, 2015)

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>
氧化劑的形態	液態	固態	氣態
氧化電位	1.77 V	1.67 V	1.36 V
反應時間	Minutes	Minutes	Minutes
主要生成物	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
降解產物	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Chlorinated Species
分解1 mg/L H <sub>2</sub> S需要量	4.0 mg/L	6.2 mg/L	8.3 mg/L

表 7 水溶液中的硫化氫的去除藥劑

	優點	缺點
<b>Precipitants 沉澱劑</b>		
Metal salts Ferrous sulfate 硫酸鐵	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. effective after H<sub>2</sub>S formation</li> <li>2. forms insoluble metallic sulfide when introduced to H<sub>2</sub>S</li> <li>3. 3 mg/l per 1 mg/l H<sub>2</sub>S to be</li> <li>4. Oxidized less expensive than chlorine and hydrogen peroxide</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. May caused trimental pH and alkalinity changes to stream</li> <li>2. can interfere with biodegradation of waste stream</li> <li>3. corrosive to chemical feed equipment</li> </ol>
<b>Oxidizers 氧化劑</b>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 過氧化氫	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Effective after H<sub>2</sub>S formation</li> <li>2. excess hydrogen peroxide decomposes to release oxygen &amp; water</li> <li>3. increases Do in flow stream</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Safety issues</li> <li>2. Dangerous to handle</li> <li>3. Possible spontaneous combustion</li> <li>4. Unstable / short shelf life</li> <li>5. Short reaction time (90% of reaction takes place within 10 to 15 minutes, 10% of reaction takes place in an additional 20 to 30 minutes)</li> <li>6. 35% solution</li> </ol>
Chlorine gas (Cl <sub>2</sub> ) 氯氣	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Effective after H<sub>2</sub>S formation</li> <li>2. Dose 3 to 9 times concentration of sulfide to be oxidized</li> <li>3. Chlorine combines with water to form hypochlorous and hydrochloric acids</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. May kill natural waste degrading Bacteria</li> <li>2. May contribute to chloramine formation</li> <li>3. May form toxic or carcinogenic Chlorinated hydrocarbons</li> <li>4. Hazardous material</li> <li>5. Compressed gas</li> </ol>
Potassium permanganate 高錳酸鉀	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Effective after H<sub>2</sub>S formation</li> <li>2. Reacts in both acidic &amp; alkaline waste streams or in between</li> <li>3. 20% liquid or dry granular</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Doseage 4 to 7 parts per part H<sub>2</sub>S</li> <li>2. Short reaction time</li> <li>3. Messy to work with</li> </ol>
<b>Inhibitors 生成抑制劑</b>		
Calcium nitrate 硝酸鈣	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Prevents formation of H<sub>2</sub>S</li> <li>2. 2 to 4 mg/l per 1 mg/l H<sub>2</sub>S</li> <li>3. Granular compound</li> <li>4. Hydrated on site</li> <li>5. pH of 6 in solution</li> <li>6. Non hazardous</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. May add unwanted nitrates to wastewater treatment plant influent waste stream if not properly monitored</li> </ol>

(Candena and Peters, 1988; Charm et al., 2009; Fitronics, 2015)

在過量過氧化物的添加，過氧化物在分解後會釋放出氧氣和水，從而也可增加了水溶液中的溶氧。通常添加劑量的 90% 過氧化氫，在 10 ~ 15 分鐘內會與硫化氫發生反應，其餘的則在延續的 20 ~ 30 分鐘內完成反應。使用本

法的缺點時是即使小型也需設備的安裝、購買大型儲存槽及卡車等，且所使用的卡車和儲存槽也需特殊安全處理。另外包括防護服、面罩，以及維修保養設施。另外，過氧化物的自然性若無謹慎處理則是另一個可能發生工安的問題。

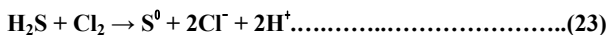
### c. 氯化物(氯氣及次氯酸鹽亞氯酸鹽及二氧化氯)

氯氣已常被應用到廢水處理，理想處理劑量是被硫化物濃度的至少 3~9 倍。氯氣與水結合以形成次氯酸和鹽酸，由氯氣的氧化反應將硫化氫轉換，而得到膠態硫(Colloidal sulfur)、和由偏亞硫酸氫(Metabisulfite)等，或轉換為多硫化物(Polysulfides)  $S_n^{2-}$ ,  $n = 3 \sim 10$ 、如 disulfide ( $S_2^{2-}$ ), trisulfide ( $S_3^{2-}$ ), tetrasulfide ( $S_4^{2-}$ ), 及 pentasulfide ( $S_5^{2-}$ )。或經由二氧化硫(Sulfur dioxide) 轉換為硫代硫酸鹽(Thiosulfates,  $S_2O_3^{2-}$ )，然後脫氫轉化為硫酸鹽。

本法的缺點為氯是一種有害物質，需要特殊的安全防範措施。氯氣會殺死天然之廢棄物降解微生物。氯結合廢物流中的尿素會生成成氯胺(Chloramines)，在處理時會生成難於去除之有毒籍致癌的氯化氫(Chlorinated hydrocarbons)。

#### (a) 元素氯的氧化反應

元素氯與硫化氫的化學反應反應式顯示如下式(23)



進行本反應的最佳pH為6.5 ~ 8.5。氧化1毫克/升 的硫化氫轉換為元素硫所需要氯理論量為約2毫克/升。元素氯氧化硫化氫生成元素硫的生成後，其組成液中含有必須去除的非常細顆粒的膠體元素硫 (Colloidal sulfur) 導致溶液的混濁。這些元素氯的氧化的產物，如果氧化是完全主要是白色膠體，如果反應是不完全的出現的元素硫則為黃色膠體。

硫化氫以元素氯處理可完全被氧化為可溶液形態的硫酸鹽，元素硫轉換成元素硫酸鹽的化學反應顯示如式(24)，本反應可以瞬間完成或以較慢的速率下進行，取決於反應的pH值、和反應物濃度。在大多數情況下至少需要20分鐘的接觸，才能完全轉化為硫酸鹽，最佳的pH範圍比主反應式(23)的範圍窄為6.5~7.3。

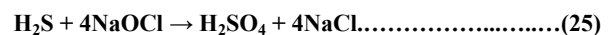


需要注意的是反應中氧氣是由水分子提供。如果氧氣多量存在于水中會更容易地發生的硫酸鹽反應。要完全將硫化氫氧化成硫酸鹽，氧化硫化氫每毫克/升 需要添加  $Cl_2$  8.32 毫克/升。正如在所有的化學反應，過量的氧化劑會促使以更

快的速度完成反應。本法的缺點是在氧化高濃度的硫化氫(> 3 PPM)時，必要將未完全反應的生成物元素硫過濾才可。

#### (b) 次氯酸鈉

次氯酸鈉也可以被認為是元素氯的液體形式，製備法是以氯氣直接導入苛性鹼溶液中。次氯酸鈉氧化硫化氫如式(25)。

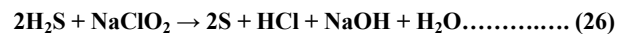


次氯酸鈉的理論添加劑量比取決於氯的存在與否。在氯不存在的條件下的使用劑量比為9.4 : 1，實際劑量常採用1 : 10至1 : 15。在氯存在下如在城市廢水處理時，使用劑量比為2.3 : 1，但實際劑量常採用 3.5 ~ 5 : 1。

#### (c) 亞氯酸鈉

亞氯酸鈉根據以下的 (26)(27) 式與硫化氫等硫化物進行氧化反應。

中性到酸性的 pH



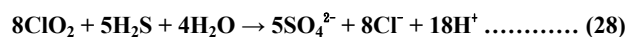
鹼性的 pH



理論使用劑量比依溶液的pH值而異。在中性 ~ 酸性 pH，理論劑量比  $NaClO_2/H_2S = 1.4/1$ ，實際劑量常為1.6 : 1至4 : 1。在鹼性pH條件下，理論上的劑量比是 5.6/ 1，實際使用劑量常為6 : 1至12 : 1。

#### (d) 二氧化氯

在廢水處理系統中造成硫化物臭氣味主要是由硫桿菌菌落的代謝所生成，二氧化氯是一種有效的控制策略。不像大多數氧化劑，二氧化氯可在廣泛的 pH 範圍使用，且氧化硫化氫而不生成可能堵塞設備膠態硫。當添加二氧化氯量比破壞硫化物所需計算值高時，不僅去除硫化氫外，也可以去除產生硫化物細菌生物膜。二氧化氯與氯同樣，會迅速完全氧化硫化氫，其氧化反應的反應式如式(28)。



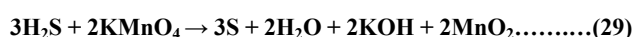
二氧化氯較其他氧化劑可更迅速、和更完全的與硫化氫反應。含氯氧化劑中，只有二氧化氯的使用劑量低、且不形成膠態硫，其他氧化劑如過氧化氫、高錳酸鉀等均須較計算值更高的添加劑量。氯氣等與其他氧化劑需在鹼性 pH 的條件下處理以避免膠態硫的成。雖然氯是最便宜的氧化劑，但在當有機物存在時使用有其限制，因其具生成有機氯化物之副產物的可能，添加二氧化氯處理則不會生成有機氯化物副產物。而當氯氣不能使用時，過氧化氫具有最低的應用成本(Siemens Water Technologies, 2015)。

#### (e) 高錳酸鉀的氧化處理

高錳酸鉀的氧化處理可迅速的崩解廢水和污泥中的硫化氫。硫化物的氧化反應是非常複雜的，取決於所碰到的條件可以有不同的反應途徑。在厭氧系統中，高錳酸鹽直接氧化硫化氫，其反應終點依處理系統中的反應時間、溫度、和 pH 的不同而異。在硫化物氣體的存在下，硫化物的高錳酸鹽直接氧化反應是藉由兩條路徑。其一是，通過高錳酸鹽直接氧化，結果生成無臭的含硫化合物硫化物。最重要的是該反應中也生成的二氧化錳(MnO<sub>2</sub>)，新生成的MnO<sub>2</sub>也可作為轉移氧的催化劑而導致進一步進行硫化物的二次氧化反應。

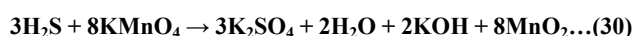
在酸性條件下與硫化氫反應發生如式(29)的反應。

**Acidic pH:**



在鹼性條件下與硫化氫反應發生如式 (30) 的反應。

**Basic pH:**



在式 (29) 與 (30)反應中所生成的二氧化錳 (MnO<sub>2</sub>) 也可作為硫化氫的氧化劑，與硫化氫反應發生生成元素硫硫酸錳，如式(31)。



如在酸性和鹼性 pH 值之間的處理條件下，各種反應生成物如元素硫、硫酸鹽、硫代硫酸鹽(Thionates)、連二硫酸鹽、和硫化錳等終端產物。當添加到污泥脫水處理時，高錳酸鉀應被添加到污泥泵饋送脫水單元的吸入側，可顯示相

當的成效。使用高錳酸鉀的缺點為 (1) 當添加入流動液體處理時劑量難以預估和控制，(2)高劑量及高成本如處理每一份硫化氫需要 6~7 份高錳酸鉀，(3) 使用時需要安全處理且和儲存。

#### (f) 氧化鋅

美國 Natco 公司開發使用氧鋅化處理劑 (Chemsweet®)，Chemsweet法也稱氧化鋅法，可用於酸性氣體去除。使用氧化鋅、乙酸鋅、和分散劑、組成的專用白色粉末，並將其裝填在一個簡單的管柱中。使用時加5倍水混合，分散劑使粉末分散在水溶液內形成漿泥。當酸性天然氣如硫化氫等與漿泥接觸時，漿泥與H<sub>2</sub>S發生化學反應生成硫化鋅和水，化學反應式以式 (32)(33)(34) 表示之。硫化物離子在漿料內擴散至氧化鋅表面才能發生上述反應，故反應速度受擴散速度控制。溫度愈高、擴散速度愈大，因而操作溫度常在120℃左右，以加快反應速度。



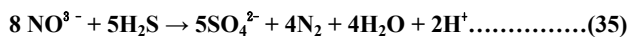
#### (g) 硝酸根導入處理法 (Evoqua Water Technologies, 2014)

硝酸鹽可以用來做為防止硫化氫生成的抑制劑，藉由提供替代電子受體給硫酸鹽還原細菌，它優先還原的順序為氧、硝酸鹽 (Nitrate)、及硫酸鹽(Sulfate)。因此，只要足夠的氧氣、或硝酸鹽在溶液中，硫酸鹽轉化為硫化氫的反應被最小化。硝酸鹽也可以提供氧源，以促進硫化氫的生物氧化反應。硝酸鹽是以液體和固體的形式存在，如硝酸鈉 (NaNO<sub>3</sub>) 或硝酸鈣(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)，二者均易溶於水，常以40至60% 的水溶液使用。幾種市售產品，如Nutriox和Bioxide 在各種文獻中被提及(USP Technologies, 2015; Evoqua Water Technologies, 2014)。

使用硝酸鹽另外具有以下優點，(1) .長保持時間。(2) 安全且不需要特別的處理或儲存。及 (3) 反應不會形成有害副產物。其缺點是硝酸鹽 (1) .有時會導致氣體的長力結合電源與空氣緩解不足和 (2) .在脫硝處理可能增加成本和難度。

藉由加入Bioxide 溶液 (硝酸鹽含氧量 lb/gal ) 導入硝酸根進入廢水流路創造一種使某種自然產生的細菌大量繁

殖環境，這些細菌利用溶解的硫化氫作為一部分代謝原料使其生成不產生臭味之硫酸根，從而有效地從廢水去除溶解的硫化氫，並防止硫化氫的生成。在廢水中硫化氫溶解在水中的硫化氫主要的反應發生在水路、或粘液層的上部區域，採用本法之其優點為簡單、安全處理和容易應用及經濟性。其原理為使用天然產生的細菌所生成之硝酸鹽進行生化氧化反應如式(35)。



#### (4) 氣相的硫化氫的處理對策

在氣相處理法，廢水中的臭氣化合物揮發到所處空間的頂部，可以藉由提升通風率，和從降低臭氣物質的質量負荷的方式進行處理，如以濕空氣洗滌技術、配合液相氧化還原技術、生物過濾、固體清除劑、和活性碳吸附等技術去除臭味。主要的氣流中氣態硫化氫的去除技術如表 8。下節介紹幾種氣態硫化氫處理法。

##### a. 固定床技術 (Fixed-bed technology)

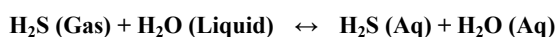
Schlumbergers 提供簡單操作技術的應用固定床技術 (Fixed-bed technology) 如圖6，基本的設計是一個單個處理容器，其中最基本的要求就是將入口最初硫化氫濃度降低到在出口時硫化氫濃度達到“不可檢測”的水準。並提供從氣體流中去除氣相 H<sub>2</sub>S 與其他污染物的兩種主要吸附劑產品、Sulfreat 系列粒狀氧化鐵基 H<sub>2</sub>S 吸附劑、和 Select 系列高容量的 H<sub>2</sub>S 吸附劑(Schlumberger Limited, 2016)。

##### b. LO-CAT 濕式洗滌技術

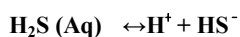
The LO-CAT® 流程是由如圖7(William and Watson, 2016), 是一項濕式洗滌(Wet scrubber)的專利技術，使用螯合鐵溶液將硫化氫轉化成無害的元素硫的液態的氧化還原系統。不使用任何有毒化學品和不產生任何有害的副產物。硫化氫直接氧化反應  $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}^0$ 。

上式所表現的LO-CAT技術的硫化氫直接氧化反應可以分為 5 個連續的步驟。

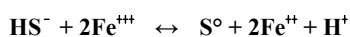
##### 1. H<sub>2</sub>S 的吸附 (Absorption of H<sub>2</sub>S)



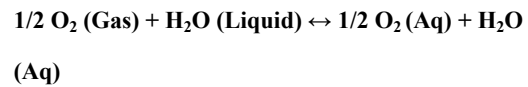
##### 2. H<sub>2</sub>S 的離子化 (Ionization of H<sub>2</sub>S)



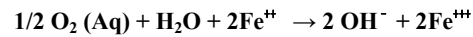
##### 3. 硫化氫的氧化 (Sulfide Oxidation)



##### 4. 氧的吸附 (Absorption of Oxygen)



##### 5. 鐵的氧化 (Iron Oxidation)



方程式1和2表示H<sub>2</sub>S的 被吸附到水及螯合鐵溶液中和隨後的離子化反應。而方程式3現式示硫化氫離子被氧化-轉換成元素硫，和三價的鐵(活性)被還原成亞鐵(活性)狀態。方程式4和5表示吸收來自環境空氣中的氧進入該水溶液，隨後二價鐵的亞鐵被氧化回三價鐵狀態。

##### c. Sulfa-Check法(亞硝酸鈉水溶液)

Sulfa-Check法由NL Treating Chemicals 開發目前屬於埃克松 (Exxon Energy Chemicals Exxon) 公司。該法使用亞硝酸鈉水溶液 (pH值,約=8) 氧化H<sub>2</sub>S生成元素硫，如反應式 (36)。



在接觸塔內與廢氣接觸中，也會發生副反應，產生氯化物和氧化物。同時，氣體中的CO<sub>2</sub>和氫氧化鈉反應而生成碳酸鹽和碳酸氫鹽。失去活性的溶液是鈉鹽、銨鹽和含有硫顆粒的漿泥。但本法在CO<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>的存在下可能排出 NO<sub>x</sub> 有愛空氣品質此燦值得再進一步討論。

##### d. 日本栗田工業的設備「Kuriphacos®ER」之硫化氫的去除

另外，控制室等電子控制機器集中的室內若如硫化氫等的腐蝕性氣體即使有低濃度存在，也會因金屬腐蝕發生短絡等，而引起控制機器的突然故障或誤操作的原因。有時發生此等問題時因原因追究、或修繕費時而可能造成損害。

在腐蝕環境的改善必須將控制室氣密化、正壓化，且同時進行濕度管理，以將腐蝕氣體去除。防止機器腐蝕必須具備有高度的腐蝕氣體淨化能力之故，因此最近，已經開發出操作簡便的高性能卡夾式觸媒活性碳之改善腐蝕環境的設備日本栗田工業的設備「Kuriphacos®ER」，在造紙工場的現場已經有採用的實例(圖 8)。在造紙工場的實績，可以將氣相 10 ppb ~ 數百ppb 的硫化氫氣體降低為 10 ppb 以下，且能維持 3 年以上的安定運轉的實例。

表8. 主要的氣流中硫化氫的去除技術

Physical – Chemical 物理化學法	Addition of iron salts/oxides to the digester slurry
	Adsorption 吸附 <ul style="list-style-type: none"> <li>- Activated carbon</li> <li>- Molecular sieve</li> <li>- Iron oxides (iron sponge, SulfaTreat<sup>®</sup>, Sulphur-Rite<sup>®</sup>)</li> <li>- Zinc oxides</li> <li>- Alkaline solids</li> </ul>
	Absorption/ Scrubbing 吸附 水洗 <ul style="list-style-type: none"> <li>- Water</li> <li>- No-water physical solvents (Selexol<sup>®</sup>)</li> <li>- Alkaline solutions</li> <li>- Zinc oxide slurries</li> <li>- Iron oxide slurries</li> <li>- Iron salts, chelated and no chelated (Lo-Cat<sup>®</sup>, SulFerox<sup>®</sup>, Sulfothane<sup>®</sup>)</li> <li>- Quinone and vanadium salts (Stretford)</li> <li>- Chemical oxidants: hypochlorite, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> ...</li> <li>- Amines</li> </ul>
	Membrane purification
	Claus process (+ SCOT / + Superclaus)
	Incineration
Biotechnological	Air/Oxygen dosing digester slurry
	Biofilter/Biotrickling filter (BiogasCleaner <sup>®</sup> , Biopuric <sup>®</sup> , DMT filter <sup>®</sup> )
	Bioscrubber (Thiopaq <sup>TM</sup> )
Combined physical-chemical/biotechnological	Chemical absorption with iron salts and microbial regeneration of the solution.

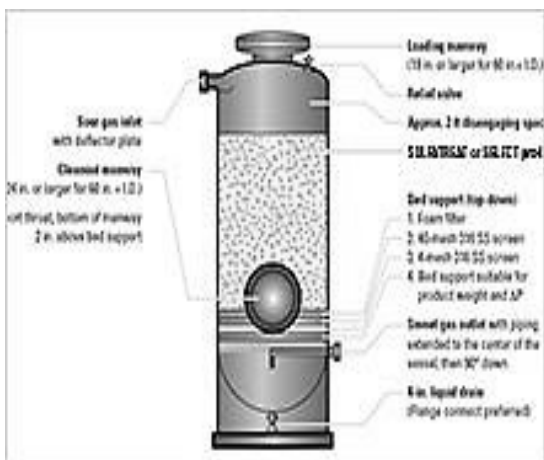


圖 6. 固定床技術 (Fixed-bed technology)(Schlumberger Limited, 2016)

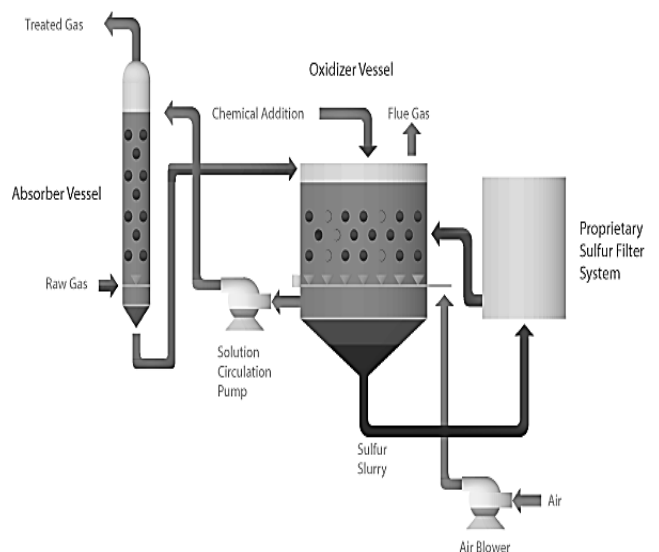


圖7. LO-CAT 濕式洗滌技術 (Merichem Company, 2015)

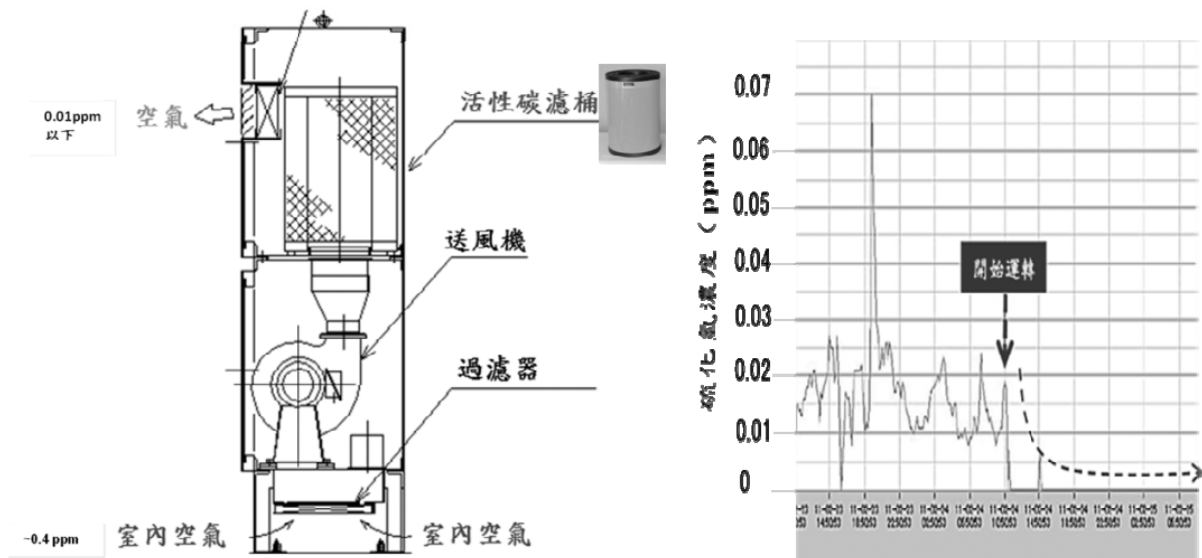


圖 8 使用腐蝕環境改善裝置 KURIPHACOS·ER(陳, 2015)  
使用高機能觸媒活性炭濾筒吸附去除硫化氫等腐蝕性氣體

## (5) 微生物的控制

### a. 抄紙製程以殺菌劑進行微生物控制

在抄紙製程中以殺菌劑進行微生物控制最為有效。在抄紙製程中施微生物控制則可抑制在漿液中的硫化氫、有機酸的生成之故，不僅達到可降低抄紙全製程所發生的臭氣的同時，也可以期待可提升生產性的優點。

#### (a) 無機類殺菌劑

採用日本栗田工業的無機類殺菌劑「フアジサイド®」(Fuzzicide) 的使用，影響系統的菌相，Fuzzicide 是一新型的菌泥控制劑、具強力抗菌力的製紙工場用無機類抗菌劑。使用一般的菌泥控制劑與次氯酸鈉反應生成。對細菌、黴菌、酵母具高殺菌效果以外，對環境負荷低、安全性高、對造紙工程中所使用之藥品均無不良影響。

添加結果可達到降低 10-30% 紙力劑的使用量，降低 30% 樹脂斑點等優點(鈴木 et al., 2008)。在使用時，不只能解除抄紙系統甚至連原料系統的製程水的厭氧狀態也已可得到控制，進行抄紙製程全體的微生物控制是可以達到根本解決本項問題(鈴木 et al., 2008)。

#### (b) 廢水處理段進行臭氣的控制

廢水中所含之硫化氫在曝氣槽以氣相擴散，造成周邊的惡臭發生。不適用氧化劑類的藥劑進行處理，因可能會降低

直接流入曝氣槽的廢水中活性污泥微生物的活性。因此，本案例為在沒有溶氧存在的狀態中，使用能「提供給微生物利用氧氣源之藥劑」即厭氧化抑制劑以達到對厭氧微生物的抑制。

如日本栗田公司開發 STENCHCUT 系列除臭劑因應多種多樣的臭味有多種配方，可以直接與惡臭發生源作用而有效的將惡臭成分分解、或使其不揮發。在大氣中噴霧達到臭氣不會發生、或將臭氣中和、改善臭質等。臭氣發生受氣溫、pH 等有很大的變動，為了進行安定的臭氣處理。處立前後均應進行臭氣監視系統、自動計測硫化氫濃度進行消臭劑注入量的最適化。

為了抑制曝氣槽臭氣採用日本栗田工業採用厭氧化抑制劑「STENCHCUT®NX」，經時的在原水中添加、或在定修時等一時將曝氣停止時，作為活性污泥的氧氣供給源、或硫化氫發生抑制等批次添加(東京都下水道株式會社&クリタ, 2014)。圖 7 為應用的實例。

#### c. 硫化氫分解菌的鑑定與分離

另外，企圖自分離出可分解硫化氫分解菌去除硫化氫的方法，如 Barbosa 等人(Barbosa Barbosa et al., 2006)自活性污泥中分離出分解硫化氫有效的微生物分解菌 Thiobacillus thioparus，在生物反應器中探討本菌的微生物菌數的動態對硫化氫的降解比較，所得到的結論是當菌數增加顯示總生物量濃度呈下降，對硫化氫的去除效率也隨之提高。上述結

果顯示由觀察微生物種群的動態變化分離出的微生物可應用微生物作為廢水處理及去除硫化氫的可行性。

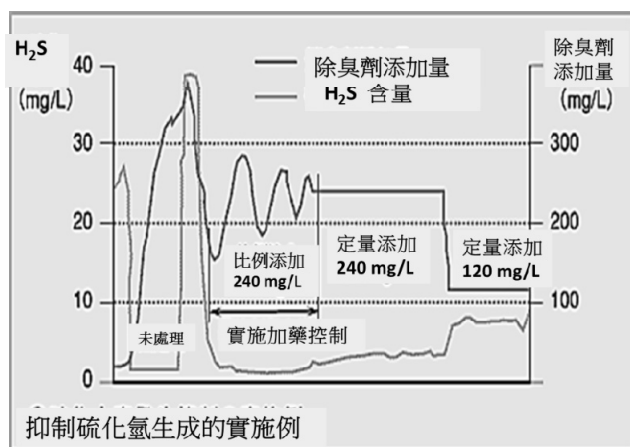


圖9. 化氫發生抑制劑之批次添加的實用例(東京都下水道株式會社&クリタ, 2014 ; Kurita water industries, 2009)

表9. 在抄紙製程及廢水處理段部分添加非硫酸塩類的藥劑使用量對各系統硫酸離子降低率(小島, 2014)

工程	添加對象	藥劑使用量			來自藥劑的硫酸離子
		單獨添加硫酸鋁	與非硫酸塩類藥劑併用		
抄紙製程	漿液	硫酸鋁 2.6%	硫酸鋁 1.0%	「フィクサージュ®AN」 400 mg/L	降低62%
廢水處理	混和廢水	硫酸鋁 400 mg/L	硫酸鋁 400 mg/L	「ゼータエース®」 0.8 mg/L	降低75%

「フィクサージュ® AN」：日本栗田工業非硫酸塩類膠體 (陰離子垃圾)定著劑 (Kurita Water Industries, 2014)。「ゼータエース®」：日本栗田工業非硫酸塩類有機凝集劑 (Kurita Chemical Kantou, 2013)

## 八、揮發性脂肪酸產生的控制

為了有效地控制「VFA或其他臭氣成分的生成」，必須採用監測技術、新培養的技術、良好的操作、殺菌劑的應用、和水系統的氧化等結合的合併處理技術。在這種控制策略的重要的第一步就是確定在生產過程水系統中在何處、何時會有VFA的產生。

較為邏輯的方法是直接測量在水流中產生之揮發性脂肪酸的濃度(Rmael and Normine, 2000)。然而，揮發性脂肪酸是高度水溶性的、並且循環在整個系統。VFA的含量會迅速地達到平衡，因此很難確定是產生VFA的主要元兇的位置。由這個原因，在過程中水、和產品的測量VFA濃度結果連同

## 七、降低導致生成臭氣物質或硫化氫的原因物質的使用量

為了檢討進行形成硫化氫的原因物質即不含硫酸離子藥劑的適用性，開發在抄紙製程中採用非硫酸塩類膠體物質的定著劑，在不損紙力的條件下可降低硫酸鋁的使用量。並檢討以廢水處理時已以非硫酸塩系凝集劑之有機凝結劑取代硫酸鋁。有機凝結劑中因不含鋁離子之故，可抑制氫氧化鋁的生成而達增加留存固形分量，而降低廢棄物量。

表9 為使用日本栗田工業非硫酸塩類膠體物質(陰離子垃圾)定著劑「フィクサージュ®AN」(栗田工業, 2009)，有機凝集劑「Zetaace®」(Kurita water industries, 2014)的藥劑使用量與硫酸離子的降低(小島, 2015)。

其他更專門技術一起應用的都無法明確顯示問題的來源。

降低微生物所造成的氣味的最好方式是以避免VFAs的生成。VFAs僅在厭氧條件下生成，為了避免VFAs的生成在系統中應確保有足夠的氧氣濃度。良好的水循環、直接通氣、避免積水等都是簡單的操作均有利於降低臭味。但是曝氣不是一個完全對的策略，必須添加殺菌劑以避免微生物在水系統中累積。但是，有些殺菌劑也可能具有強烈的氣味。在停機期間也應加入殺菌劑到漿槽內。

### (一)、以系統的氧化 (System oxygenation) 進行VFAs的控制

有效的VFAs控制程序的最後一個必要條件將系統氧



化，如藉由添加氧化劑等供給系統氧化的能力，以防止厭氧環境的形成，從而抑制揮發性脂肪酸的生成。

但是，過量的氧氣在水相中的不能確保不會產生生物薄膜、和微生物的聚集體內部有過剩的氧，在相對薄的薄膜(小於 0.2 mm 厚)，生物薄膜從而可以表現出含氧表面和厭氧的內部，由於氧氣被消耗而向內擴散。因此最小化的生物薄膜生長、和降低厭氧生物活性，有必要避免局部厭氧環境的生成以避免 VFAs 的產生(Wiik and Helle, 1998)。

事實上，幾乎所有的氧化劑都能使用為生成抑制劑主要其反應後的生成物部會影響系統操作，其中特別有效的是過氧化氫。過氧化氫是特別適用於在高度白水密閉的紙廠進行VFAs 控制時使用，因為過氧化氫氧化後會分解成氧氣和水。這一點非常重要，因為大多數其他的市售氧化劑如次氯酸鈉、和二氧化氯等，會增加紙廠中氯化物和導電度，不僅干擾系統的化學環境，而且可能增加對機器的腐蝕性。系統氧化的程度，可以藉由ORP監視器測量和控制，以了解氧化還原電位是否處於氧化、或還原狀態，進而進行添加量的調整。但是，在添加過氧化氫中的一個缺點是過氧化氫很容易被需氧的兼性菌微生物所產生的過氧化氫分解酶(Hydroperoxidase)和過氧化酶(Catalase)所分解。過了數週或數個月的使用，儘管過氧化物的繼續使用，其製程水中殘存過氧化物降低，但系統的ORP氧化力可能會變低，因此，為了保持使用過氧化物獲得的有效控制，必須送入殺菌劑以控制上述微生物的生長。

## (二)、VFAs 發生的監控技術

VFAs 在作業水流系統中均勻的分布。在沒有足夠的濃度梯度下則可能難藉由實際監視水系統中VFAs濃度來追蹤揮發性脂肪酸的來源。以現有的技術有待克服上述的問題則是監測厭氧活性副產物。

目前已經有一些監測技術已經被證明是非常有效一些間接測量VFAs生成的方法，其中一個實例是測量系統中氫氣的含量，氫氣是發生直接VFAs生成前由厭氧菌所生成之代謝副產物。不像揮發性脂肪酸，氫氣具有有限的水溶性，從水相藉由擴散到大氣中(或頂部空間)被迅速逸出，在水系統並不會達到的平衡濃度。因而檢測到的氫氣的濃度只在被產生的位置被檢測到。此外，由於氫氣是生成 VFAs 時的副產物，僅在有 VFAs 正在生成時存在。

這些特色意味著當檢測氫氣、與 VFAs 生成時同時發

生。氫氣的檢測是採用簡便可攜式的溶解氣體的檢測手段，是控制監測 VFAs發生的基礎，因為它是 VFAs生成時的即時(Real time)監控指標。

其他的的監測技術包括氧化還原電位(ORP)及監測調節 pH 的化學藥品的使用量如苛性鹼等。ORP 也是一種有效的監測工具，因為在整個非常高的封閉的水循環中ORP值的變化可能與厭氧菌的活性有關。在一個平衡的系統中，ORP測定儀可用於自動控制、和決定殺菌劑和氧化劑的應用。但是，監控ORP的缺點是所獲得的數值是會隨 pH、和導電率而差異，使得不能從現場的數值不能作為在不同現場、或抄製不同紙種的操作時的比較。但是有經驗的造紙人員，可能藉由學習的平衡水系統的ORP特徵、並應用該資訊來進行微生物活性的控制。

## (三)、厭氧微生物的培養技術

微生物的培養技術是任何進行微生物控制的重點，與VFAs生成控制系統同樣重要，儘管必須適應VFAs生產厭氧菌的特性，一般常用的平板計數可提供殺菌劑方案相對有效的資訊，但厭氧板計數繁瑣，而所培養的生長細菌可能會、或可能不會產生VFAs。目前已有更能提供資訊的微生物培養方法，在培養紙廠厭氧菌的同時也能判定是否會產生揮發性脂肪酸的微生物培養方法已經被開發出來。

新的技術是引用實驗室的搖管法厭氧菌培養技術，步驟是直接將微生物接種到消毒後的液體瓊脂，然後將瓊脂直立使試管固化。因只有非常少的氧氣溶解在熱瓊脂，其後使瓊脂保持缺氧狀態下冷卻和固化。小部分表面積暴露於空氣中確實包含一些溶解的氧氣，但由於密閉試管頂部中的有限空氣量，最多只穿透上部1厘米。

如果厭氧細菌存在的水溶液樣本中所形成的菌體如同傾注平板菌落也可被計算出。為了增加這種技術的效用，接種之前加入揮發性脂肪酸敏感的染料指示劑到瓊脂中。由厭氧菌生長在瓊脂顏色變化就可判定能夠引起VFAs氣味問題的、和不會生產VFAs細菌群。在實際測試時，在生長在厭氧瓊脂中由顏色變化可判定任何能夠引起VFAs氣味問題的VFAs 生產細菌群體。在實測時，一般細菌在24小時以內會生產足量的揮發性脂肪酸導致顏色變化而成可視，明顯的可縮短收集VFAs 生產細菌群體相關資訊所需的時間。

## 五、參考文獻

1. 陳天成 2015 造紙製程除臭劑探討，中華製漿造紙技術

- 協會技術研討會 2015 10 14-15
2. 歐新榮、吳鴻鈞 2003 預防硫磺溫泉源頭、廢水槽及涵洞中腐敗性有機質產生硫化氫，導致勞工中毒。  
<http://www2.kuas.edu.tw/gov/safety/07/e-send/news/5.htm>
  3. 國家環境毒物研究中心 2016 硫化氫。[http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq\\_detail.php?id=127](http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq_detail.php?id=127)
  4. 小島英順 2014a 製紙プロセスから排水処理工程までの臭気の問題とその対策。第 57 回紙パルプ技術協会紙パ年次大会
  5. 小島英順 2014b ニオイの問題は根が深い！-抄紙プロセスから排水処理まで-。紙パ技協誌 68 (12):1389-1392
  6. 小島英順 2015 製紙プロセスから排水処理工程までの臭気の問題とその対策。紙パ技協誌 69 (9): 51-55
  7. 日高勝彦、杉卓美、鈴木裕之 2010 紙製造工程における澱粉制御」による生産性・品質向上。紙パ技協誌 64(9): 1031-1035
  8. 産業用情報処理・制御機器設置環境基準改定 WG: JEITA IT-I004。2007 電子情報技術産業協会。
  9. 桂仁樹、日高勝彦、杉卓美、鈴木裕之 2011 板紙向け新微生物コントロールコンセプトによる水質とウェットエンドの改善。紙パ技協誌 65 (5): 452- 456
  10. 鈴木 裕之, 柏木 聡, 岩田 壮介, 桂 仁樹, 日高 勝彦, 杉 卓美. 2008 ファジサイドの系内清浄化作用による生産性向上。紙パ技協誌62(11): 1377-1382
  11. 特開平8-47696 嫌気性生物反応ガスの脱硫装置 - | [j-tokkyowww.j-tokkyo.com/1996/C02F/JP08047696.shtm](http://j-tokkyowww.j-tokkyo.com/1996/C02F/JP08047696.shtm)
  12. 栗田工業 2009 有機凝集剤 ゼータエース® <http://www.kurita.co.jp/products/zetaace.html>
  13. 東京都下水道株式会社、クリタ 2014 ステンチカット。汚泥脱水ケイキ用脱臭剤。<http://www.iriyamato.co.jp/japanese/webshop/catalog/kurita/stenchcut.pdf>
  14. Aalken-Murray. 2010 Solving the Hydrogen Sulfide Odor Problem. <http://www.alken-murray.com/H2SREM5.HTM>
  15. Barbosa V.L, S.D. Atkins, V.P. Barbosa, J.E. Burgess, and R.M. Stuetz 2006 Characterization of Thiobacillus thioparus isolated from and activated sludge bioreactor used for hydrogen sulfide treatment. Journal of Applied microbiology 101, (6) : 1269-1281
  16. Cadena F, and R.W. Peters 1988 Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. J. Water Pollut. Control Fed. 60(7):1256-1263
  17. Charun Bunyakan\* Juntima Chungsiriporn Rattana Saelee Pattama Arunraj 2009 A comparative study on biogas cleaning by various oxidants. 4 th international conference on engineering technology. Novi Sad, April 28-30.Pp. 1-7.
  18. Davis C K. and K S. Smith 2001: Controlling Odor from Volatile Fatty Acids In Closed, Recycled Paper Mill Systems. PULP & PAPER MAGAZINE <http://www.risiinfo.com/magazines/December/2001/PP/pulp-paper/magazine/december/2001/Controlling-Odor-from-Volatile-Fatty-Acids.html>
  19. Evoqua Water Technologies 2014 Bioxide® Biochemical Solution – The Natural Choice for Odor and Corrosion Control. <http://www.evoqua.com/en/brands/municipal-services/product%20Information%20Library/MS-BIOXIDE-DS.pdf>
  20. Evoqua Water Technologies LLC 2016 Bioxide® biochemical solution Non-hazardous solution for the elimination of odor and corrosion <http://www.evoqua.com/en/brands/municipal-services/Pages/bioxide.asp>
  21. Filtronics 2015 Hydrogen sulfide control and removal. <http://www.filtronics.com/literature/technical/electromedia-systems/hydrogen-sulfide.pdf>
  22. Garcia J. 2005 Sulfa-check™ hydrogen sulfide abatement. Crude oil quality group conference marriott hotel – west loop, houston, texasse ptember 29, 2005 [Http://www.coqa-inc.org/docs/default-ource/meeting-presentations/20050929nalco.pdf?Sfvrnsn=2](http://www.coqa-inc.org/docs/default-ource/meeting-presentations/20050929nalco.pdf?Sfvrnsn=2)
  23. Hybrid turn keys Oxidation Reduction Potential (ORP):-A New Tool for Evaluating Water Sanitation. <http://www.hendrix-genetics.com/en/HybridturkeysHybrid%20Resources/~-/media/Files/Hybrid/Hybrid%20Library/Management/ORP1.ashx>
  24. Jensen, H. S. 2009 Hydrogen sulfide induced concrete

- corrosion of sewer networks. Ph.D. Dissertation, Section of Environmental Engineering, Aalborg University [http://vbn.aau.dk/files/19097739/henriette\\_stokbro-ph.d.pdf](http://vbn.aau.dk/files/19097739/henriette_stokbro-ph.d.pdf)
25. Keegan K., M. Nelson, J. Ahola and M. Kolari 2010 Minimizing Corrosion Concerns with Oxidizing Biocides by a Targeted Biofilm Control Approach . TAPPI Paper Conference in Atlanta, USA, May 2010
26. Wiik K. and T. Helle 1998 Problems with paper odour - possible ways to solve them. <http://www.chemeng.ntnu.no/research/paper/Publications/1998/eucepa-98.pdf>
27. KURITA CHEMICAL KANTOU 2013 ゼータエース凝集剤。 <http://chemical-kantou.co.jp/service/service01/service12.html>
28. KURITA WATER INDUSTRIES 2009 消臭剤 クリレイザー® ステンチカット®。 <http://www.kurita.co.jp/products/kuriraser.html>
29. KURITA WATER INDUSTRIES 2014 紙・パルプ関連薬品。 <https://kcr.kurita.co.jp/products-c/06.html>
30. McCollam S.W. 2009 Viability for oxidation of H<sub>2</sub>S gas using low concentration solutions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peroxide in application for biogas purification Electronics Theses of University of Louisville. <http://ir.library.louisville.edu/etd/937/>
31. Merichem Company Merichem Company 2015 LO-CAT® H<sub>2</sub>S REMOVAL TECHNOLOGY. <http://www.merichem.com/gas>
32. Q max solutions inc. Tech Bulletin #13 Overview of H<sub>2</sub>S [http://www.qmax.com/upload/media\\_element/21/01/q-maxtechbul13h2s.pdf](http://www.qmax.com/upload/media_element/21/01/q-maxtechbul13h2s.pdf)
33. Ramel M. and M. Nomine , 2000 Physicochemical characterization of odours. ANALUSIS, 28, ( 3 ) : 171-179
34. Wanek R. 2011 Monitoring H<sub>2</sub>S to Meet New Exposure Standards. <https://ohsonline.com/articles/2011/09/01/monitoring-h2s-to-meet-new-exposure-standards.aspx>
35. Robert D.& P.E McVay 2016 Processes for Removal of Hydrogen Sulfide Found in Florida Ground Water Sources Florida Rural Water Association . [www.frwa.net/.../removal-of-hydrogensulfide010511.doc](http://www.frwa.net/.../removal-of-hydrogensulfide010511.doc)
36. Robertson L. R. 2006 "Undesirable odors in finished paper and paperboard products" TAPPI Papermaker Proceedings Atlanta, TAPPI Press, Atlanta April..
37. Robertson L. R. 2013 Deposit and Odor Problems in Tissue and Towel. MET issue, Winter, 5(1) : 23-26. [http://www.metissue.com/web/Articles/Details.aspx?Article\\_ID=107](http://www.metissue.com/web/Articles/Details.aspx?Article_ID=107)
38. Robertson, L. 2013 "Deposit and Odor Problems in Tissue and Towel" METissue, Winter 2013 Edition, 5(1) 23-26 [http://www.metissue.com/web/ArticlesDetails.aspx?Article\\_ID=107](http://www.metissue.com/web/ArticlesDetails.aspx?Article_ID=107)
39. Salas B. V, M S. Wiener, G.L. Badilla, M. C. B. R. Zlatev, M. Stoycheva, J. de Dios Ocampo Diaz, L. V. Osuna and J. T. Gaynor 2012 H<sub>2</sub>S Pollution and Its Effect on Corrosion of Electronic Components. <http://www.intechopen.com/books/air-quality-new-perspective/h2s-pollution-and-its-effect-on-corrosion-of-electronic-components>
40. Schlumberger Limited 2016 Adsorbents for Hydrogen Sulfide & Mercury removal. <http://www.slb.com/services/production/production-technologies-chemicals-treatments/CURE-technologies/hydrogen-sulfide-mercury-adsorbents.aspx>.
41. Schmidt T M, B Arieli, Y Cohen, E Padan, and W R Strohl 1987 Sulfur metabolism in *Beggiatoa alba*. J. Bacteriol. 169(12): 5466-5472.
42. Siemens Water Technologies 2009 Sulfide Odor Control with Chlorine Dioxide. [https://www.industry.siemens.com.cn/industrysolutions/cn/zh/Water/chemical\\_feed\\_disinfection/chlorine\\_dioxide\\_generation/Documents/WT.085.272.015.IE.AN.0409.pdf](https://www.industry.siemens.com.cn/industrysolutions/cn/zh/Water/chemical_feed_disinfection/chlorine_dioxide_generation/Documents/WT.085.272.015.IE.AN.0409.pdf)
43. Siedlecka E.M., J. Kumirska, T. Ossowski, P. Glamowski, M. Go··biowski, J. Gajdus, Z. Kaczy·ski, P. Stepnowski\* 2008 Determination of Volatile Fatty Acids in Environmental Aqueous Sample Polish J. of Environ. Stud. 17, ( 3 ) : 351-356
44. Siemens Water Technologies 2015 Sulfide Odor Control with Chlorine Dioxide. [https://www.industry.siemens.com.cn/industrysolutions/cn/zh/Water/chemical\\_feed\\_disinfection/chlorine\\_dioxide\\_generation/Documents/WT.085.27](https://www.industry.siemens.com.cn/industrysolutions/cn/zh/Water/chemical_feed_disinfection/chlorine_dioxide_generation/Documents/WT.085.27)

- 2.015.IE.AN.0409.pdf
45. Suslow, T.V.,2004 Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation, Publication 8149. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources
46. USP Technologies 2015 Nitrate Applications for Hydrogen Sulfide Control. <http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=114>
47. USP Technologies 2015 Odor Control and Hydrogen Sulfide Removal with Hydrogen Peroxide. <http://www.h2o2.com/municipal-applications/drinking-water>
48. William Rouleau John Watson - Merichem Company 2016 LO-CAT®: A Flexible Hydrogen Sulfide Removal Process. <http://www.merichem.com/LO-CAT-Flexible-H2S-Removal-Process>
49. Witherspoon J. . 2008 Chapter 7. Liquid phase odor and corrosion control. In Minimization of Odors and Corrosion in Collection Systems. <http://www.filtronics.com/literature/technical/electromedia-systems/hydrogen-sulfide.pdf>
- 
- \* 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授
- \* Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-Hsing University