

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究 (2/3)- 總計畫

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-026

執行期間： 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：張慶源、於幼華、陳重男、顧洋

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所  
國立交通大學環境工程學研究所  
國立台灣科技大學化學工程系

中 華 民 國 89 年 月 日

**行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告**  
**臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究 (2/3) - 總計畫**  
Improvement of Ozonation Systems for the Water and Waste Water Treatments  
( )

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-026

執行期限：88年8月01日至89年7月31日

主持人：張慶源、於幼華、陳重男、顧洋

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

國立交通大學環境工程學研究所

國立台灣科技大學化學工程系

### 一、中文摘要

本計畫之目的在於利用整合型計畫將各子計畫之研究加以整合，期望藉由子計畫之間相互的交流與討論，來達到資源與實驗研究能夠做最有效的配合與發展。

本研究群研究項目如下。(1)利用臭氧氧化去除電鍍液中的有機添加劑(如聚乙二醇)，以探討電鍍廢液資源化之可行性。

(2)針對預臭氧程序輔助廢水處理方面，研究 phenol, nitrobenzene, aniline 及 benzoic acid 經過臭氧化後的化學特質變化及生物毒性問題。(3)研究建立一個同相催化性金屬離子對臭氧化系統效能增進模式，期能藉溶液中金屬離子催化劑促進水溶液中有機物之礦化。(4)探討臭氧化系統之界面現象及其對質量傳送的影響。

**關鍵詞：**臭氧、電鍍液、生物毒性、催化、礦化、界面現象

### Abstract

One objective of this study is to remove polyethylene glycol (PEG) from the acid-based electroplating solution of printed wiring board (PWB) industry by ozone (O<sub>3</sub>) or ozone/ultraviolet (UV) processes. The substrates (the major chemical species) of the electroplating solution recipe are inorganics, such as sulfuric acid, copper sulfate, etc. Ozonation mainly destroys the minor organic additives (PEG, for example).

In addition, the biotoxicity, biodegradability and color formation of the target substances (phenol, nitrobenzene, aniline and benzoic acid) during the ozonation in different pH conditions are investigated. The charcoal wastewater is tested for the improvement of biological wastewater treatment with pre-ozonation. The third aim of the study is to establish a homogeneous metal ion catalyzing ozonation system. The efficiency of ozonation increases and enhances the mineralization of organics. The fourth objective is to study the ozone mass transfer with the consideration of interfacial phenomena.

**Key words:** Ozone, electroplating solution, biotoxicity, catalyzing, mineralization, interfacial phenomena

### 二、計畫緣由與目的

臭氧應用於污染物質的處理近幾年來受到學術界和實務界的重視，不但研究的課題和層面日益深廣，實際用途的開發上也日益廣泛。為免此人力、研究設備和題材過於離散而致研究格局太小，並且缺少整合，因此須將此資源於既有的基礎上予以統合。

本整合型計畫『臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究(II)』的人力及研究設備涵蓋三個研究單位，四名主持教授：台灣大學環工所張慶源教授(總計畫及子計畫一主持人)、於幼華教授(子計

畫一協同主持人)、交通大學環工所陳重男教授(子計畫二主持人)、台灣科技大學化工系顧洋教授(子計畫三主持人)。

『臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究(II)』整合型計畫研究群本年度研究主要目的為：

1. 建立臭氧或臭氧/UV 在半批式攪拌反應器中，分解廢棄光澤銅電鍍液中單種有機質(單一添加劑)之實驗數據。
2. 進行預臭氧程序結合生物處理之最適化模式建立；建立預臭氧化工業廢水之生物分解性及生物毒性變化之評估方法。
3. 進行增進臭氧化系統之改良，以期達成更佳之處理效率；評估催化臭氧化系統應用於實際工業廢水處理之效能。
4. 進行廢水之臭氧化並探討其介面現象及反應情況；建立臭氧處理系統之質量傳送模式及反應動力學。

### 三、研究方法

本「臭氧應用於水及廢水處理系統改良之研究( )」整合型計畫包含以下三個子計畫：

1. 逆流與順流式多段臭氧化處理程序之研究:第一部份:臭氧/紫外光應用於電鍍廢液資源化之研究；第二部分：預臭氧程序輔助廢水處理之研究。
2. 金屬離子對臭氧分解 2-氯酚效能增進之研究。
3. 以臭氧程序進行廢水處理氣液界面現象及反應動力之探討。

各子計畫研究人員以不定期之協調溝通及定期之成果進度報告為整合各子計畫研究方向為主要方式。計畫執行中將不斷與政府相關單位(如:環保機關、工業局等)、產業界(如：水與廢水處理廠、臭氧製造及應用推廣商)、及研究單位等交換研究相關資訊、討論研究方向，以其落實研究成果。

### 四、結果與討論

以下所述為本整合型計畫『臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究(II)』中

各子計畫之主要成果與討論。

子計畫一『逆流與順流式多段臭氧化處理程序之研究 II』之成果為:

第一部份：臭氧/紫外光應用於電鍍廢液資源化之研究

1. 臭氧在電鍍液中自解及光自解反應

分別在  $C_{AGi}^0 = 20、15、10$  及  $5 \text{ g/m}^3$  進行半批式實驗，可得臭氧自解反應速率  $-r_{Ad} = 0.0036 \text{ s}^{-1} C_{ALb}$ 。在一定表面光強度  $[I_{uv}]$  下 ( $57.6 \text{ W/m}^2$ )，改變進料臭氧濃度  $C_{AGi}^0$  (25、23、20、15、10 及  $5 \text{ g/m}^3$ ) 進行實驗。配合在  $C_{AGi}^0$  為  $20 \text{ g/m}^3$  時，改變不同的光強度  $[I_{uv}]$  ( $57.6、47.0、31.1$  及  $20.5 \text{ W/m}^2$ )，可得光自解反應速率  $-r_{Au} = 4.654 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1} [I_{uv}] C_{ALb}$ 。

其中

$C_{AGi}^0$ : 通入氣體中臭氧的濃度 (M)

$C_{ALb}$ : 溶液中溶臭氧的濃度 (M)

$[I_{uv}]$ : UV 光強度 ( $\text{W/m}^2$ )

2. 批式臭氧/UV 分解 PEG 實驗

實驗目的是去除印刷電路板工業所使用酸性電鍍液中的聚乙二醇。臭氧和大分子的 PEG 反應時，glycolic acid 和 glycolic aldehyde 常是重要的副產物，本研究提出了兩階段的反應模式：

$$\frac{dC_{ALb}}{dt} = -k_A C_{ALb} - k_1 C_{ALb} C_{BLb} - k_2 C_{ALb} C_{ILb}$$

$$\frac{dC_{BLb}}{dt} = -k_1 C_{ALb} C_{BLb}$$

$$\frac{dC_{ILb}}{dt} = k_1 C_{ALb} C_{BLb} - k_2 C_{ALb} C_{ILb}$$

where

$$k_A = k_{Am} + k_I [I_{uv}],$$

$$k_1 = k_{R1} + k_{RII} [I_{uv}]; k_2 = k_{R2} + k_{RI2} [I_{uv}]$$

A:  $O_3$ , B: PEG, I: intermediates

本研究以一 Turbo C 程式利用四階的 Runge-Kutta 數值方法求解，並以 trial-and-error 的方式，以預測值與實驗值比較(如圖 1)之決斷係數(determination coefficient,  $R^2$ )評估數值之適合性，疊代運

算而得反應速率常數及相關參數。 $k_{R1}$ 、 $k_{R1k}$ 、 $k_{R2}$  和  $k_{R12}$  之值分別為  $13.525 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $0.683 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}/(\text{Wm}^{-2})$ 、 $0.751 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  和  $0.042 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}/(\text{Wm}^{-2})$ 。 $C_{\text{TOC}} = C_{\text{BLb}} + C_{\text{ILb}}$ ， $= 271.7$ ， $= 155$ 。

## 第二部份：預臭氧程序輔助廢水處理之研究

### 1. 臭氧化色度現象

在 pH 值為 4、7、10 的操作條件下，臭氧化 aniline、phenol (具推電子基苯環類化合物) 及 nitrobenzene、benzoic acid (具拉電子基苯環類化合物) 之色度現象變化 (波長 420 nm 吸光度)，其結果如圖 2 及 3 所示。

本試驗化合物中的 aniline，其在 direct molecular ozone reaction 與 OH radicals chain reaction 均產生強烈的發色情形，但臭氧化 phenol 僅在 OH radicals chain reaction 中有較強烈的色度產生。

### 2. 臭氧化處理對廢水生物毒性之影響

實驗室臭氧化某綜合廢水之生物毒性變化，可以觀察出在 pH 為 7 及 10 的操作條件下，其臭氧化後溶液的 microtox 毒性測試 toxicity unit (TU) 值較原始溶液之 TU 值來的高。且在 pH 7 的條件下，約臭氧化 10-8 分鐘出現最高的毒性值。而在 pH 10 的條件下，約臭氧化 5-3 分鐘出現最高的毒性值。但在 pH 9 的條件下，最高的毒性值則與原始溶液之 TU 值接近。整體而言，較長時間的氧化均可降低其生物毒性。

子計畫二『金屬離子對臭氧分解 2-氯酚效能增進之研究』成果為：

#### 1. 各種金屬離子催化效能之比較

在 100 ppm 的 2-氯酚水溶液中 (約 0.778 m mole/L) 分別加入 Pb、Cu、Zn、Fe、Ti 以及 Mn 的低價數硝酸鹽化合物，如  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  等，並調整其 pH 值至 3，發現以加入錳離子的系統裡對 2-氯酚的去除率最好。

#### 2. 錳離子對臭氧分解 2-氯酚效能增進之分析

圖 4 則是反應時 TOC 與溶液中臭氧濃度的變化情形，錳離子初始濃度為 0~2 ppm，TOC 之去除效率可由 11% 增加至約 38%。溶液中臭氧濃度於反應初期均甚低，但隨 2-氯酚之去除而逐漸增加。

3. 錳離子對分解 2-氯酚效能的動力探討  
藉由實驗數據的模擬，可知在錳離子存在的條件下，臭氧氧化分解 2-氯酚的反應動力如下：

$$\frac{d[2-CP]}{dt} = R_1 + R_2 + R_3$$

$$R_1 = -K_{app} \times [2-CP] \times [O_{3(aq)}]$$

$$R_2 = -K' \times [OH^-]^{0.5} \times [O_3]^{1.5} \times [2-CP]$$

$$R_3 = -K_h' \times [Mn^{2+}] \times [O_{3(aq)}] \times [2-CP]$$

在 pH = 7、9 時，各種不同錳離子濃度的各條件下都有相當良好的模擬成果，趨勢也很吻合。其中：

$$K_{app} \quad 19500 \text{ (M}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$$

$$K' \quad 1.2 \times 10^9 \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)}$$

$$K_h' \quad 2.8 \times 10^7 \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)}$$

子計畫三『以臭氧程序進行廢水處理氣液界面現象及反應動力之探討』成果為：

提高臭氧劑量及氣體流量，均可促進臭氧的質傳效率。經由界面現象實驗可計算質傳面積。表 1 為不同氣體流量下臭氧質傳係數變化，在氣體流量為 145~656 mL/min 範圍內，質傳係數變化為 0.035~0.051 cm/s 之間，可得到臭氧在純水中的質傳係數約為 0.043 cm/s。表 2 為添加不同 SDS 濃度下質傳係數變化，在有 0.0346 mM 的 SDS 界面活性劑存在的水溶液中，臭氧的質傳係數則變為 0.027 cm/s。

經由臭氧質傳以及與 2-氯酚水溶液反應實驗後，可以推導出臭氧在水溶液中的整體反應動力式為：

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{La}([O_3^*] - [O_3]) - k_d[OH^-]^m[O_3]^n - k_{2CP}[2CP] - k_{TOC}[TOC]_i$$

本實驗係以擬一階反應速率探討各物種之反應模式，其反應速率常數因含有臭氧濃度項故並非定值。

## 五、圖表說明

Figure 1. Concentration variations of  $C_{TOC}$  and  $C_{ALb}$  of PEG ozonation with UV radiation of  $57.6 \text{ W/m}^2$  in electroplating solution of batch system. Symbols: experiments; lines: prediction. a.  $C_{TOC}$ :  $R^2 = 0.985$ ; b.  $C_{ALb}$ :  $R^2 = 0.985$ .

圖 2. 水溶液 pH 值 4、7、10 控制條件下，臭氧化 aniline (1.61 mM) 及 nitrobenzene (1.62 mM) 之水溶液色度變化比較

圖 3. 水溶液 pH 值 4、7、10 控制條件下，臭氧化 phenol (1.59 mM) 及 benzoic acid (1.64 mM) 之水溶液色度變化比較

圖 4. 不同錳離子濃度對臭氧化 2-氯酚之分解時 TOC 及臭氧濃度之變化情形 (pH=3)

表 1. 不同氣體流量下的質傳係數變化。

表 2. 不同 SDS 濃度下的質傳係數變化。

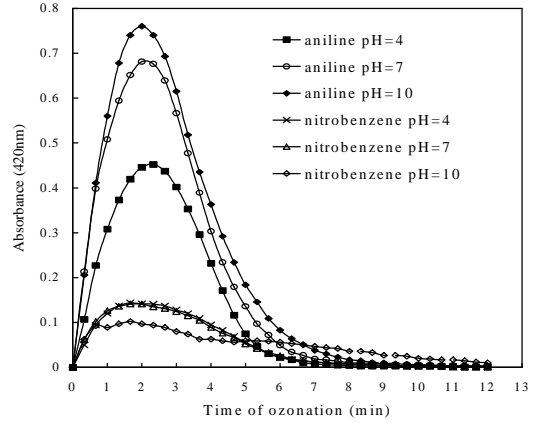


Figure 2.

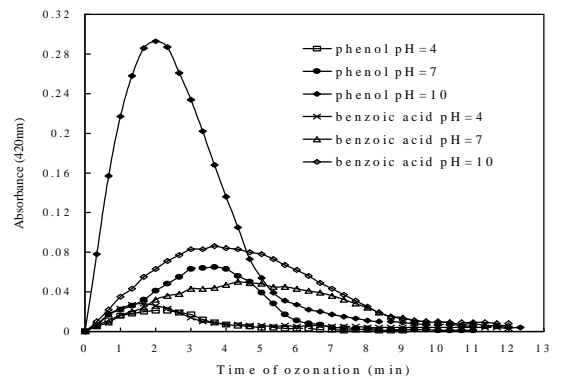


Figure 3.

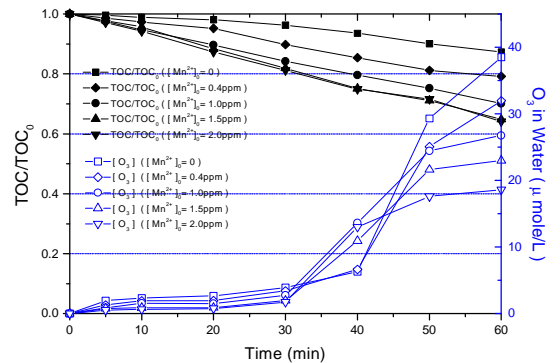


Figure 4.

表 1

Q (ml/min)	$[O_3^*]$ (mg/l)	$k_L a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	a ( $\text{m}^{-1}$ )	$k_L$ (cm/s)
145	6.0357	0.0749	3.25	0.038
334	5.8796	0.1233	5.94	0.035
507	5.7736	0.2061	7.21	0.048
656	5.8236	0.2689	8.91	0.051

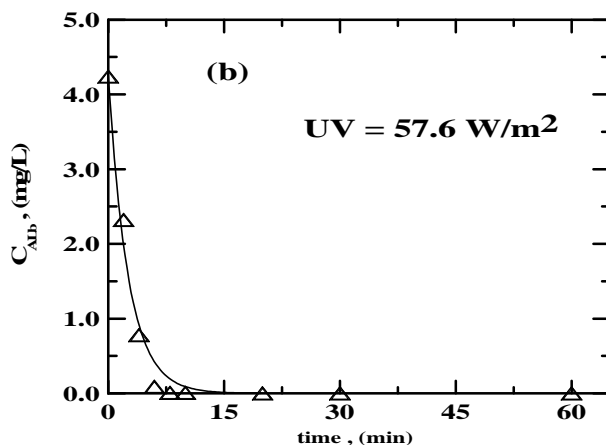
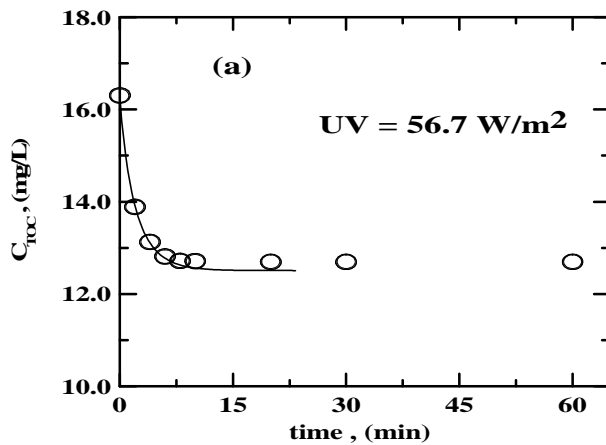


Figure 1.

表 2

[SDS] (mM)	[O <sub>3</sub> *] (mg/l)	k <sub>L</sub> a (min <sup>-1</sup> )	a (m <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> (cm/s)
0	6.0357	0.0749	3.25	0.043
0.0346	6.5343	0.1681	10.19	0.027
0.125	6.8612	0.1536	11.66	0.021