

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

以臭氧輔助生物系統處理硝基酚廢水

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC89 - 2211 - E - 002 - 096 -

執行期間：89年8月01日至90年07月31日

計畫主持人：於幼華教授

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國 九 十 年 八 月

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

國科會專題研究計畫成果報告撰寫格式說明

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC89-2211-E-002-096

執行期限：89年8月01日至90年7月31日

主持人：於幼華 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：于昌平 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

結合化學氧化及生物分解來處理難分解或具抑制性之有機物污染物為一值得期待的方法。對微生物有毒害或抑制性及難分解性的廢水，可藉由預先的化學氧化過程而產生生物較易分解的中間產物。由於化學程序只需部份氧化，可節省氧化劑的用量，減低成本。本研究屬於此結合程序之一個案研究，於研究中處理之目標化合物為 *p*-nitrophenol，所使用之化學處理方式為半批次式臭氧氧化，生物處理程序是採用 SBR (Sequencing batch reactor) 系統。本研究分為三部份：依序為臭氧化中間產物分析、生物分解性試驗及生物反應槽 SBR 之處理效能研究。由研究的結果可發現，臭氧氧化程度將決定此結合程序最終的結果。當臭氧氧化程度達到降解 25% 以上 *p*-nitrophenol 原水 TOC，臭氧加生物整體去除率應可有 95% 以上的水準。此外，於研究中發現，生物分解性試驗和實際生物處理的結果出現不同，建議將生物分解性試驗結果定位於一輔助的地位，實際的生物反應槽研究應是不可或缺。經由 Biolog 分析微生物族群發現，合適的臭氧化時間將使得微生物族群所展現出來的代謝功能更多元，如此應更可應付水質水量的變化。

關鍵詞：臭氧、生物處理、微生物族群

Abstract

Integration of chemical and biological processes for recalcitrant or inhibitory contaminant treatment is an advantageous concept. The aim of chemical oxidation is to partially oxidize the recalcitrant contaminants to more easily biodegradable intermediates since a total mineralization may be not cost effective. However, preoxidation of wastewaters may show some adverse effect on biological processes because some byproducts formed during oxidation appear to be more toxic than the original compound. Therefore, chemical oxidation products play a key role in the total process. In our study, ozonation and a single compound *p*-nitrophenol were chosen as the model chemical pretreatment and the target compound. First, this study was undertaken to examine the reaction between ozone and *p*-nitrophenol. The purpose of this part is to develop an understanding of the ozonation process for nitrophenolic compounds. Besides, this research also focuses on the biological process. Sequencing Batch Reactors (SBRs) were chosen to be the subsequent biological system. Different from any previous researches concerning combined processes, a detailed community-level characterization of

microbial biomass from SBRs, was carried out using BIOLOG redox-based carbon source utilization assay. Ozonation of *p*-nitrophenol followed by lab-scale SBRs, rather than biodegradability tests, was conducted in the research. By observing the degradation of intermediates, the elimination of DOC, color and toxicity, and the variation of microbial ecologies, several conclusions can be drawn as followed: Under an ozonation period less than 150 min, ozonation of *p*-nitrophenol generates nonbiodegradable compounds, and this will bring about some adverse effects to the biological system, such as an increase of the effluent DOC and color, and an less healthy and diverse microbial community. However, under an ozonation period longer than 150 min (>25% TOC reduction), these adverse effects will be eliminated. Therefore, the extent of ozonation plays a key role in the total process, and an improper ozonation time should be prevented.

Keywords: Ozonation, Biodegradation, Biolog

二、緣由與目的

在近 50 年來，由於工業化的發展，人類製造了許多原本不存在於環境中之化合物，由於這些化合物對大多數微生物而言是不易被代謝，所以造成了很多處理上的問題，其中尤以含鹵素 (X-)、硝基 (NO₂-) 及氰基 (CN-) 這三類化合物為最主要，且最嚴重 (Grady and Daigger, 1998)。生物處理在面臨到難分解的工業廢水時，要達到良好的處理成效，並不容易。如活性污泥法，污泥中能分解這些特殊有機物的菌類只有很少數，需要經過長期的馴養來增殖特定的微生物，或誘導產生所需的酵素。有些化合物甚至是只能以共代謝來加

以處理。這不僅是處理上相當困難，而且往往會有殘餘一部份的 COD (residual COD) 無法去除。一直以來，有很多學者在研究或改進生物處理方法來因應此一問題。

面對放流水標準越來越嚴格的今日，結合化學氧化及生物分解來處理難分解或具抑制性之有機物污染物，為此問題提供一解決的方法。對微生物有毒害或抑制性及難分解性的廢水，可藉由預先的化學氧化過程而產生生物較易分解的中間產物。如此一來，後續的生物部份可以處理較容易被利用的物質。化學氧化只需做為一前處理，將生物難分解的部份，轉化成生物易分解的化合物。單以化學處理來達到完全礦化，成本很高；結合化學及生物程序，只需部份氧化，可節省氧化劑的用量，減低成本。在最近二十年內，有不少的研究探討這種處理的課題。經文獻回顧後(1)，筆者以為：聯合化學氧化與生物處理仍有不少課題值得深入研究，比方：

第一，化學氧化在結合的程序中所扮演的角色究竟為何？第二，生物分解性試驗是否真的能代表真正生物處理單元的結果？第三，因有無化學前處理而所導致的廢水，微生物族群間的差異，以及，優勢菌種在兩者廢水間是否有明顯轉變？目前尚少有研究觸及相關課題。因此，本研究則是根據上述諸類疑點，嘗試去探討此結合程序的未知部分。

三、研究成果

1. 於臭氧化中間產物分析部份：建立 HPLC 分析臭氧化中間產物之條件，並建立以 GC/MS 分析臭氧化的氫氧化產物及以 ESI Mass 分析臭氧化後產生之大分子物質的方法。由分析結果可看出，臭氧反應生成的大分子物質，是會隨反應時間增加而再聚合，繼續的臭氧反應可再將其打碎成小分子的物質 (圖一)。

2. 於生物分解性試驗部份：建立以活性污泥植種 Biolog MT microplate 分析生物分解性之方法。此外並發現短期生物分解性試驗（例如 BOD₅/TOC）並無法確實反應於溶液中所有可分解碳源的總量，且其最大值亦無法確實反應生物反應槽的結果。而長期的生物分解性試驗（BOD₂₀/COD）雖略有改進上述問題，但卻低估長時間臭氧化所產生的有機酸的生物分解性（圖二）。由生物能量的理論推測，牽涉到能量觀念的生物分解性方法，在應用於此結合程序上時，皆應注意長時間氧化所可能造成的低估效應。
3. 於生物反應槽 SBR 之處理效能研究部份：臭氧化水樣於 SBR 反應槽中處理情況發現，部份臭氧化水樣其生物處理後之出流水含有殘餘 DOC 值及色度（表一），導致結合程序處理效果不彰（圖三）。目前認為這殘餘的 DOC 值及色度值，有可能來自臭氧化所產生的大分子物質、帶硝基的開環物質、或代謝終端（dead end）生成物。分析臭氧化水樣於 SBR 反應槽中的活性污泥代謝功能性發現，某一臭氧化時間下（30 分鐘），水樣所培養出之污泥，在代謝碳源能力上最差；另一臭氧化時間下（100 分鐘），水樣所培養出之污泥，在代謝碳源能力上，表現最好（圖四）。由此可知，臭氧化程度不同造成的氧化產物差異，也改變了微生物族群的結構。

四、討論

由以上的結果可發現，結合臭氧與生物處理為一相當複雜的程序組合。研究人員必須要能瞭解潛在的臭氧氧化機制及微生物代謝處理有機物的原理。臭氧被安排

於生物處理之前，是因為大家相信臭氧可達到減低廢水中毒性及將難分解物質轉化為較易分解的物質。對於較長時間的臭氧化而言，這樣的想法可能是對的；對於較短時間的臭氧化而言，這樣的說法將因毒性物質的產生（范氏，1997）及聚合物的發現（商氏，1995）而受到挑戰。事實上，結合臭氧與生物處理的程序其目的即為減少氧化劑的用量，所以越短的臭氧化時間越是所想要追求的。因此，結合臭氧與生物處理的程序所面對的就是一短時間臭氧化的情況，將不能保證臭氧一定可達到減低廢水中毒性及將難分解物質轉化為較易分解的物質。

基本上，臭氧化程度將決定此結合程序最終的結果。這主要是因為生物處理是位於一較為被動的角色，只能接受臭氧化後的水樣。而不適當的臭氧化程度將產生更多的生物無法分解的物質，而導致出流水水質有負面效果。此外，臭氧化後水中的組成將大幅改變，若產生過多具毒性的物質，其也可能造成微生物族群上結構的不健全。也因此，很多研究者投入了相當多的研究精力於發展很多快速的生物分解性指標，期望能對臭氧化後水樣做一預測。不過，一定要慎選適當的生物分解性試驗，因不恰當的生物分解性試驗有可能會誤導真實的結果，所以其應只居於一輔助的地位，實際的生物反應槽研究將是不可或缺。

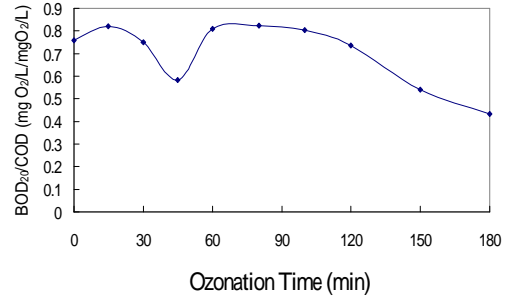
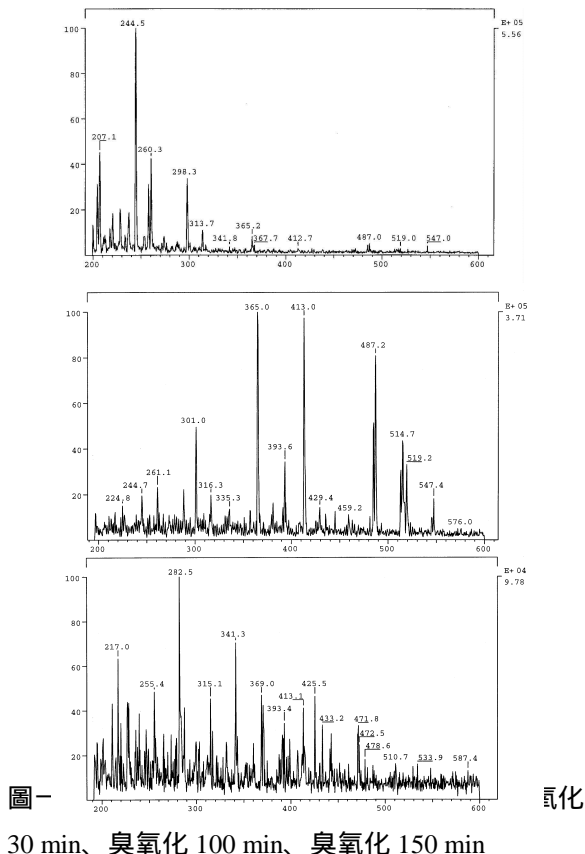
在本研究中發現，當臭氧化程度達到降解 25% 以上 *p*-nitrophenol 原水 TOC（臭氧化 150 分鐘），臭氧加生物整體去除率應可有 95% 以上的水準。這樣的一個臭氧化的時點，於研究中是相當重要，因為太短的臭氧化時間，其反應產物將會對生物處理出現負面的效應，而太長的臭氧化時間雖可較確保出流水水質的穩定，但是卻不符合經濟效益。因此，找到最佳的臭氧化程度，仍應是後續研究的重點。

五.計畫成果自評

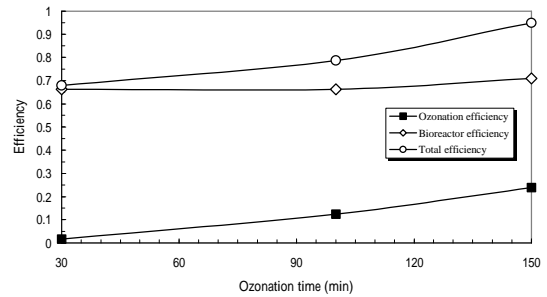
本研究內容與原計畫相符程度應可達到 90%以上，預期目標幾乎全已達成，不過由於本計畫經費被刪除了約 75%，所以導致原計畫部份內容無法執行。例如純菌部份及至軍事廢水應用等課題因經費被刪除而無法順利執行。不過基本上本研究應提供了學術上及實務上重要的資訊。對於學術上而言，本研究所建立之研究方法，可提供環境工程學者於相關課題上應用；對於實務上而言，本研究所得之結論，可提供環境工程業者於推廣結合程序上參考，具有於學術期刊上發表之價值。

六、參考文獻

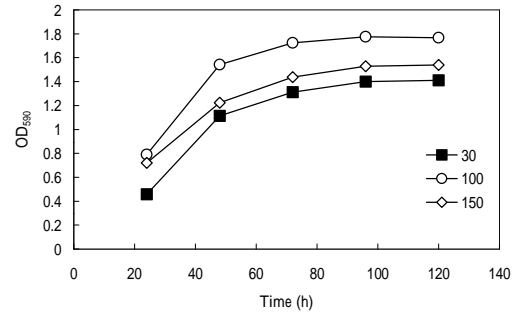
1. 于昌平，“結合臭氧與生物處理硝基酚廢水之研究”，台灣大學環工所博士論文，民國 90 年(2001) (本計畫相關著作)。
2. 商能洲，“酚類經臭氧化所產生色度之機制研究”，台灣大學環工所碩士論文，民國 84 年(1995)。
3. 范哲豪，“酚類化合物經臭化後之毒性效應研究”，台灣大學環工所碩士論文，民國 86 年(1997)。



圖二 不同臭氧化時間水樣的 BOD₂₀/COD



圖三 三組臭氧化試程 DOC 的去除率比較



圖四 活性污泥整體 AWCD 實驗結果

表一 SBR 系統實驗部份結果

	30 min ozonation	100 min ozonation	150 min ozonation
Reactor MLSS, mg/L	1230	1060	1080
Influent DOC, mg/L	245.5	218.6	190.0
Effluent DOC, mg/L	40.08	26.64	6.43
Influent OD ₄₂₀	5.027	0.371	0.061
Effluent OD ₄₂₀	0.487	0.191	0.036
Influent toxicity unit	25.643	7.8345	NT
Effluent toxicity unit	NT	NT	NT
SVI mL/g	66.2	54.7	46.8