

# 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)- 子計畫一：逆流與順流式多段臭氧化處理 程序之研究

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-025

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

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) - 子計畫  
一：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

Study on the Countercurrent and Cocurrent Multistage Operations of Ozonation Process ( ). Part 1: Application of Ozone with or without Ultraviolet for the Treatment of Waste Bright Copper Plating Bath.

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-025

執行期限：88年8月01日至89年7月31日

主持人：張慶源

研究人員：李弘、邱浚祐、陳奕宏、嵇達人

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

## 一、中文摘要

本研究之目的在於以臭氧或臭氧/紫外光程序直接去除印刷電路板工業所使用酸性電鍍液中的聚乙二醇。電鍍液中的基質(主要化學成份)為無機物,例如硫酸、硫酸銅等。臭氧化主要係去除佔少部份的有機添加劑(如聚乙二醇)。

本研究以半批式實驗建立常溫(25 )時,臭氧在電鍍液基質中自解及光自解的反應動力參數(反應速率常數及反應階數)。在臭氧/聚乙二醇或臭氧/紫外光/聚乙二醇反應中,本研究提出兩階段反應模式來說明液相臭氧濃度及總有機碳(total organic carbon, TOC)的變化。

**關鍵詞：**臭氧、聚乙二醇、電鍍液、總有機碳

### Abstract

The 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).

The study establishes the kinetic

expressions of the ozone self-decomposition reactions in the electroplating solution substrate with and without UV radiation by semi-batch experiments. In O<sub>3</sub>/PEG or O<sub>3</sub>/UV/PEG reactions, the reaction kinetics may be simulated by a two-step reaction mechanism in terms of O<sub>3</sub> and total organic carbon (TOC).

**Key words:** Ozone, polyethylene glycol, electroplating solution, total organic carbons

## 二、計畫緣由與目的

印刷電路板(Printed wiring board, PWB或稱printed circuit board, PCB)製造工業近年來在我國愈形重要。然而業者對其廢水/廢液的處理技術仍有待提升(經濟部工業局, 1996)。其中將線路鍍上基板之酸性線路鍍銅程序, 使用了酸鹼值極低, 離子強度甚高的電鍍液, 因該電鍍液特殊性質難以當作一般廢水處理。該程序的電鍍液中所含物質絕大部份為無機酸及銅鹽, 以及含量低的有機添加劑(如聚乙二醇), 其作用為穩定電鍍程序, 使得電鍍成品表面光澤。由於該廢液具有高回收價值, 遂考慮以臭氧或臭氧/紫外光程序當作去除失效有機添加劑的一個程序單元。

## 三、研究方法

### 1.電鍍液配方

為了簡化實驗的複雜性，本實驗將電鍍液配方簡化，將其中主要成份(無機物：如銅離子、硫酸及鹽酸)獨立出來，稱作電鍍液的基質(substrates)，先以電鍍液基質來探討臭氧在電鍍液中的自解與光自解動力學。並將有機添加劑簡化成只有 PEG 一種，用以探討臭氧及臭氧/UV 去除電鍍液中有機質成分反應情況。

## 2. 實驗裝置

實驗裝置(圖 1)為一具備水夾層的攪拌反應槽，各元件尺寸為標準規格(McCabe et al., 1993)，使用 800 rpm 為實驗的固定轉速。攪拌器與反應槽蓋間以機械軸封連結。

## 3. 實驗方法

以固定流量 1.78 SLPM 進行所有實驗，濃度穩定的臭氧由曝氣管內流入，通往槽底由曝氣頭分散進入液相。氣體由槽蓋的取樣口通至氣相臭氧分析儀，連續監測排臭氧濃度。裝入反應槽之液體高度(H)與槽內徑(D<sub>i</sub>)相等，其體積(V<sub>L</sub>)約有 3.705 L。實驗時液體由取樣管抽出循環，至液相臭氧分析儀，進行液相臭氧濃度的監測，並有取樣閥可在不同時間取樣進行 TOC 的分析。聚乙二醇之初始濃度為 30.0 mg/L，相當於 16.3 mg TOC/L。

## 四、結果與討論

### 1. 臭氧及臭氧/UV 半批式自解實驗

根據 Anselmi et al. (1984)以及 Chiu et al. (1997)的臭氧半批式攪拌反應槽模式，在酸性條件下，對臭氧攪拌反應槽中的三個相(liquid phase, gas hold-up 及 free space)做質量平衡。在 steady state (ss)，可得以下的系統方程式：

$$\begin{aligned} -r_A &= -r_{Ad} - r_{Au} = \frac{Q_G(C_{AGi}^0 - C_{AGe,ss})}{V_L} \\ &= k_{Am} C_{ALb,ss}^m + k_I [I_{uv}]^i C_{ALb,ss}^u \\ -r_A &: \text{臭氧分解的反應速率 (M/s)} \\ -r_{Ad} &: \text{臭氧自解的反應速率 (M/s)} \\ -r_{Au} &: \text{臭氧光解的反應速率 (M/s)} \end{aligned}$$

$Q_G$ : 通入臭氧氣體的體積流率(L/s)

$C_{AGi}^0$ : 通入氣體中臭氧的濃度(M)

$C_{ALb,ss}$ : steady state 溶液中溶臭氧的濃度(M)

$C_{AGe,ss}$ : steady state 排出氣體中臭氧的濃度(M)

$V_L$ : 液體的體積(L)

$k_{Am}$ : 臭氧自解反應速率常數(M<sup>1-m</sup>/s)

m: 臭氧自解反應中臭氧反應階數

$k_I$ : 臭氧光解反應速率常數(M<sup>1-u</sup>(W/m<sup>2</sup>)<sup>-i</sup>/s)

$[I_{uv}]$ : UV 光強度(W/m<sup>2</sup>)

i: 臭氧光解反應之UV反應階數

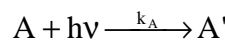
u: 臭氧光解反應之臭氧反應階數

不外加 UV 的條件下，分別在  $C_{AGi}^0 = 20, 15, 10$  及  $5 \text{ g/m}^3$  進行實驗，以  $\log(-r_{Ad})$  vs.  $\log(C_{ALb,ss})$  作圖，可得自解反應階數 m 及反應速率常數  $k_{Am}$ 。結果顯示，臭氧在電鍍液基質之自解反應階數  $m = 0.9628$ 。如採用文獻上(Sotelo et al., 1987)的值( $m = 1$ )，則臭氧自解反應速率  $-r_{Ad} = 0.0036 \text{ s}^{-1} C_{ALb}$  如圖 2 所示 (Li et al., 2000)。

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，利用  $\log(-r_{Au})$  vs.  $\log(C_{ALb,ss})$  作圖，可得反應階數 u。結果顯示  $u = 1.019$ ，取 u 值為 1。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  $20.5 \text{ W/m}^2$ )，利用  $\log[(-r_{Au})/C_{ALb,ss}]$  vs.  $\log([I_{uv}])$  作圖，可得反應階數 i。結果顯示  $i = 1.038$ ，取 i 值為 1。以  $(-r_{Au})$  vs.  $([I_{uv}]C_{ALb,ss})$  作圖，由圖 3 之斜率可獲得  $k_I$ ， $k_I = 4.654 \times 10^{-5} (\text{m}^2\text{W}^{-1}\text{s}^{-1})$ 。故光自解反應速率  $-r_{Au} = 4.654 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{W}^{-1}\text{s}^{-1} [I_{uv}]C_{ALb}$ 。

### 2. 批式臭氧/UV 分解 PEG 實驗

臭氧和大分子的 PEG 反應時，glycolic acid 和 glycolic aldehyde 常是重要的副產物 (Andreozzi et al., 1996)，本研究提出了兩階段的反應模式：



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<sub>3</sub>, B: PEG, I: intermediates

A': 臭氧自解產物, P: products

k<sub>1</sub>: O<sub>3</sub>與PEG之反應速率常數

k<sub>2</sub>: O<sub>3</sub>與intermediates之反應速率常數

k<sub>R1</sub>: O<sub>3</sub>與PEG直接反應速率常數

k<sub>RII</sub>: O<sub>3</sub>/UV與PEG反應速率常數

k<sub>R2</sub>: O<sub>3</sub>與intermediates直接反應速率常數

k<sub>RI2</sub>: O<sub>3</sub>/UV與intermediates反應速率常數

對於批式臭氧/UV分解PEG之系統可得

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

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

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

C<sub>ALb</sub>: 溶液中溶臭氧的濃度 (M)

C<sub>BLb</sub>: 溶液中PEG的濃度 (M)

C<sub>ILb</sub>: 溶液中 intermediates 的濃度(M)

初始值 (t = 0)

$$C_{ALb} = C_{ALb0}, C_{BLb} = C_{BLb0}, C_{ILb} = 0, C_{TOC} = C_{TOC0}$$

$$\text{且 } C_{TOC} = C_{BLb} + C_{ILb}$$

C<sub>ALb0</sub>: 溶液中初始溶臭氧濃度 (M)

C<sub>BLb0</sub>: 溶液中初始 PEG 的濃度 (M)

C<sub>TOC</sub>: 溶液中 TOC 的濃度 (M)

C<sub>TOC0</sub>: 溶液中初始 TOC 的濃度 (M)

、 : 比例常數 (-)

由初始值條件, 可得 = 271.7。本研究以一 Turbo C 程式並利用四階的 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(圖 4-5; Li et al., 2000) 之決斷係數(determination coefficient, R<sup>2</sup>)評估其適合性, 疊代運算而得 k<sub>R1</sub>、k<sub>RII</sub>、k<sub>R2</sub>、k<sub>RI2</sub> 和 ; 其值分別為 13.525 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、0.683 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>/(Wm<sup>-2</sup>)、0.751 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、0.042 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>/(Wm<sup>-2</sup>)和 155。

## 五、結論與建議

### 5.1 結論

1. 臭氧在電鍍液中自解為一階反應, 自解反應常數 k<sub>Am</sub> 為 0.0036 s<sup>-1</sup>。如配合 UV 進行反應則臭氧分解速率增加, 臭氧光解反應對臭氧濃度及光強度皆為一階反應階數, 光解反應常數 k<sub>I</sub> 為 4.654 x 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>W<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。

2. 在批式臭氧/UV 分解 PEG 實驗中, 可推測臭氧/UV 與 PEG 的反應速率很快 (k<sub>R1</sub>、k<sub>RII</sub> 分別為 13.525 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、0.683 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>/(Wm<sup>-2</sup>)), 而臭氧/UV 與未礦化完全的中間產物反應速率較慢 (k<sub>R2</sub>、k<sub>RI2</sub> 分別為 0.751 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、0.042 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>/(Wm<sup>-2</sup>))。

### 5.2 建議

1. 於臭氧化程序後搭配其他程序單元(如吸附, 過濾)則可能更有效去除有機物, 以便將無機物成份回收甚至直接補充新的添加劑重覆利用。

## 六、誌謝

研究期間承蒙蔣本基教授及顧洋教授鼎力相助, 特此感謝。

## 七、參考文獻

1. 經濟部工業局, 『印刷電路板製造業廢棄物資源化案例彙編』, 1996。
2. Anselmi, G., Lignola, P.G., Raitano, C. and Volpicelli, G. "Ozone mass transfer in stirred vessel," *Ozone Sci. & Eng.*, 6, pp. 17-28, 1984.
3. Andreozzi, R., Caprio, V., and Insola, A. "Kinetics and mechanisms of polyethylene glycol fragmentation by ozone in aqueous solution." *Wat. Res.*, 30 (12), pp. 2955-2960, 1996.
4. Chiu C.Y., Chang C.Y., Huang, W.H., Lee S. J., Yu Y.H., Liou, H.T., Ku, Y. and Chen, J.N. "A refined model of ozone mass transfer in a semi-batch stirred vessel," *Ozone Sci. & Eng.*, 19, pp. 439-456, 1997.
5. Li, H., Chang, C. Y., Chiu, C. Y., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Chen, Y. H., Lee, S. J., Ku, Y., and Chen, J. N. "Kinetics of ozonation of polyethylene glycol in

printed wiring board electroplating solution.” *J. Chinese I. Environ. Eng. (Taiwan)*, 10 (1), 69-75, 2000.

6. McCabe, W. L., Smith, J. C., and Harriott, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5 ed., McGraw-Hill, New York, 1993.
7. Sotelo, J. L., Beltrán, F. J., Benítez, F. J. and Beltrán-Heredia, J. “Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, pp. 39-43, 1987.

## 八、圖說明

Figure 1. The experimental apparatus sketch. Components: 1. oxygen cylinder, 2. drying tube, 3. ozone generator, 4. flow meter, 5. three-way valve, 6. stirrer, 7. UV lamp, 8. reactor, 9. thermostat, 10. liquid ozone sensor, 11. pH sensor, 12. circulation pump, 13. sample port, 14. gaseous ozone detector, 15. KI solution, 16. vent.

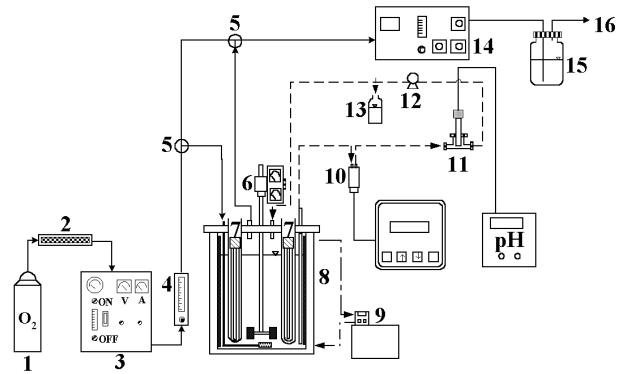


Figure 1.

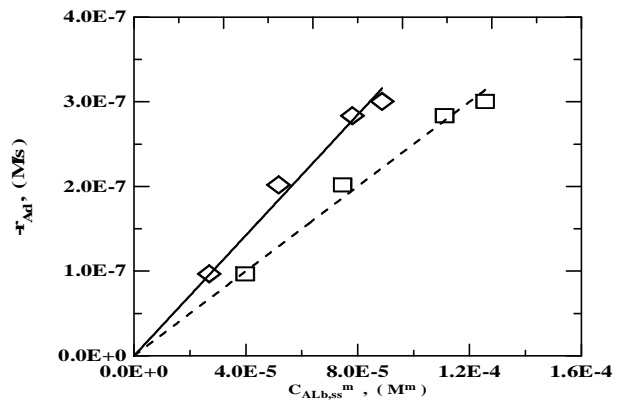


Figure 2.

Figure 2.  $-r_{Ad}$  vs.  $C_{ALb,ss}^m$ . (—):  $m = 1$ ,  $k_{Am} = \text{slope} = 0.0036 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.9770$ ;  
(-----):  $m = 0.9628$ ,  $R^2 = 0.9821$ .

Figure 3.  $(-r_{Au})$  vs.  $([I]C_{ALb,ss})$  for  $O_3/UV$  semi-batch system with electroplating solution substrate.  $pH=0.17-0.42$ .  $Q_G = 1.78$  SLPM. The slope represents reaction constant  $k_I$  of self-decomposition due to UV. Regression line:  $Y = 4.654 \times 10^{-5}X$ ,  $R^2 = 0.991$ .

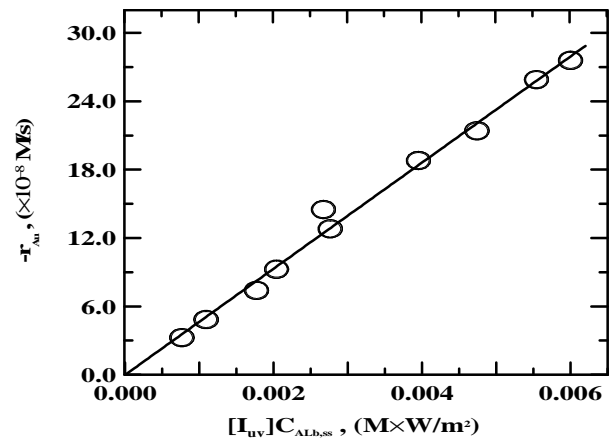
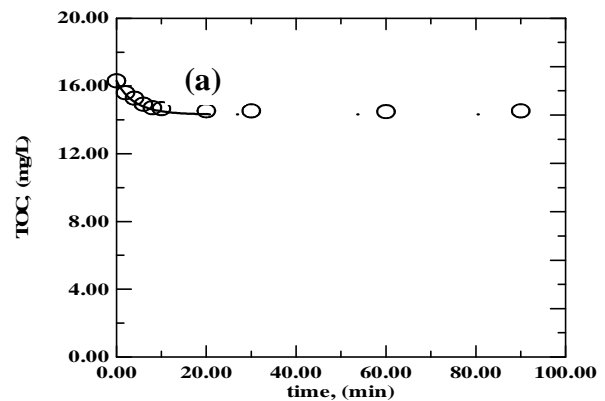


Figure 3.

Figure 4. Concentration variation of  $C_{TOC}$  and  $C_{ALb}$  for  $O_3$ -PEG batch system. Symbols: experiments; lines: prediction. a.  $C_{TOC}$ :  $R^2 = 0.9765$ ; b.  $C_{ALb}$ :  $R^2 = 0.9991$ .

Figure 5. 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.  $C_{ALb}$ :  $R^2 = 0.985$ .



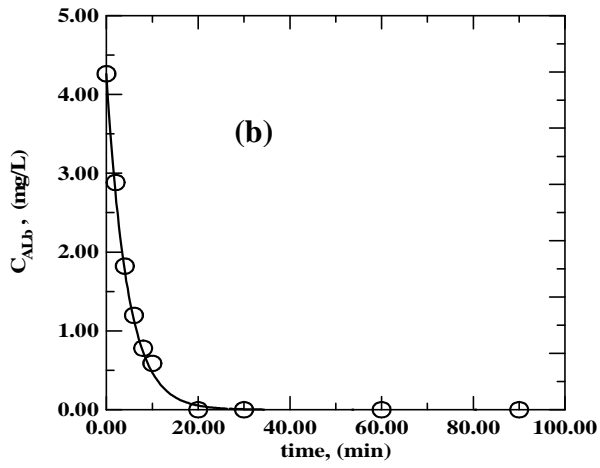


Figure 4.

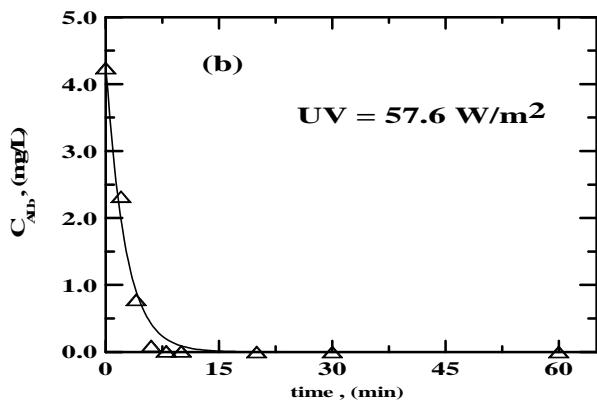
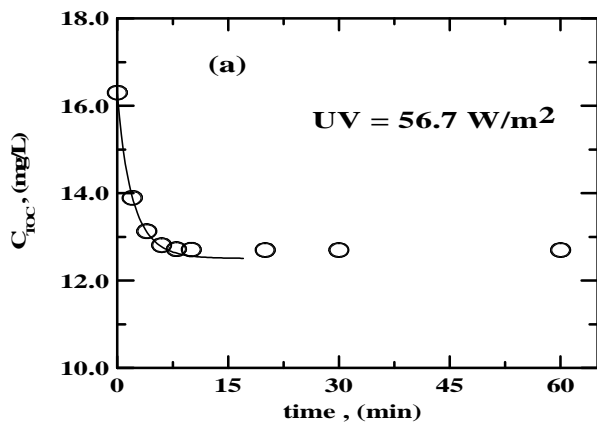


Figure 5.

## 第二部分：預臭氧程序輔助廢水處理之研究

Study on the Countercurrent and Cocurrent Multistage Operations of Ozonation Process ( ). Part 2: Application of Preozonation Processes to Promote Wastewater Treatment.

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-025

執行期限：88 年 8 月 01 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：於幼華 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

研究人員：商能洲、周佩欣、于昌平

### 一、計畫中文摘要

本研究選擇 phenol, nitrobenzene, aniline 及 benzoic acid 作為人工合成廢水之實驗物質，比較苯環類化合物在經過臭氧化後的化學特質變化及生物毒性問題。針對預臭氧程序輔助實際工業廢水處理方面，選取某一煉焦廢水作為研究的對象，探討臭氧化輔助現場污水處理程序之可能的最適操作點研究。實驗結果發現，臭氧化 aniline 化合物在任何 pH 值條件與臭氧化 phenol 化合物在 pH 值鹼性條件，具有快速產生強烈臭氧化色度現象的條件，其他化合物條件只產生輕微色度問題。臭氧化現場綜合廢水之生物毒性變化結果，在 pH 值為中性與鹼性的操作條件下，其臭氧化後溶液的 Microtox 毒性值較原始溶液之毒性值來的高。臭氧化某現場原污水、活性污泥曝氣池出流水與放流水水樣試驗發現，臭氧處理原污水利用率較高；臭氧化放流水 30 分鐘，仍舊無法達到放流水標準，但大幅改善色度問題。  
關鍵詞：臭氧、生物毒性、色度、煉焦廢水

### ABSTRACT

This study was undertaken to investigate the biotoxicity and color formation during the ozonation of aromatic compounds under various operating conditions. We also choose the charcoal wastewater to study the promotion of wastewater treatment

using ozonation processes. The results reveal that phenol and aniline (substituted with an electron-donation group) caused serious color problem during a brief period of ozonation under alkaline condition. Another compounds and operational conditions just show weak color problem. Ozonation of charcoal wastewater in neutral and alkaline solution generated some new toxicity problem by using MICROTOX test. The toxicity unit (TU) of ozonated byproducts presented higher value than the parent compounds. In addition, ozonation of raw charcoal wastewater could reach the higher ozone utilization efficiency than other wastewater sources. This study also found the ozonation of effluent wastewater was difficult to decay the COD value below the effluent standard, but could improve the color problem apparently.

Keywords: Ozonation, Biototoxicity, color formation, charcoal wastewater

### 二、計畫緣由與目的

苯環類化合物一直是生物處理中最難被分解之物質，本實驗室曾以預臭氧化的方式輔以活性污泥法來處理氯酚化合物，得到不錯的處理效果。但是臭氧在水中與此類物質的反應機制並不是全盤的被了解，尤其對於中間產物的化學污染性、生

物毒性及生物分解性，均甚少著墨。因此本研究的主題將探討這些問題，最終的研究目的將是試圖為臭氧處理應用於工業廢水提出較為明確的背景說明與實用可行性的評估[1-3]。

本研究選擇 phenol, nitrobenzene, aniline 及 benzoic acid 作為實驗物質，來比較了解苯環類化合物在經過臭氧化後的一些化學特質變化及其相關的生物毒性問題。另外針對預臭氧化程序輔助廢水處理方面，選取某一煉焦廢水作為研究的對象，探討臭氧化輔助現場污水處理程序之可能的最適操作點研究[4-7]。

### 三、實驗設備與方法

#### 1. 臭氧化反應實驗

實驗室小型臭氧化產生設備包括PSA氧氣發生機及臭氧化產生機兩大部分，是日本住友（Sumimoto）精密工業公司製造。實驗室臭氧化反應方式採用半批分式反應槽。反應槽以圓柱型的壓克力為主體，反應體積為1公升，進流氣體流量為1L/min，進流臭氧化濃度為73.0mg/L。

實驗室大型臭氧化試驗之臭氧化產生機為富士電機FWX 0.6型，反應槽為圓形管柱，內徑約15.32 cm，每根管柱高約144 cm，反應採半批次式在第一根管柱進行，臭氧化氣體自管柱下方散氣頭進入。臭氧化的條件為：臭氧化進流濃度80 g/m<sup>3</sup>；臭氧化進流量0.5 m<sup>3</sup>/hr；水樣體積：24 m<sup>3</sup>

#### 2. Microtox 生物毒性測定

分析方法有(A)標準分析法(B)100%分析法兩種，在測定一個未知樣品時，可用100%分析法快速地概略測得樣品毒性範圍及其可能的稀釋倍數，而後再以標準分析法較準確讀取樣品之毒性測值 EC<sub>50</sub> (Effective Concentration, EC)，有關其定義為：EC<sub>50</sub> (t, T)-即當試劑加入有毒之待測樣品，使微生物發光的能力受到抑制，當檢測器檢出螢光強度降到原有之50%時，此時之毒物濃度即定義為 EC<sub>50</sub>，而 t 代表反應時間，T 代表反應溫度；本試驗

Microtox 操作系統，反應時間選定為5min、15min與30min。進行Microtox 毒性測試之待測樣品必須先以NaOH及HCl溶液調整酸鹼值至pH 6.8-7.2之間，以避免溶液酸鹼值影響Microtox 毒性測試結果。

#### 3. 水質分析

- a. 化學需氧量 COD 檢測 (NIEA W515.53A)。
- b. 真色色度檢測 (NIEA W223.50B)：真色是指水樣去除濁度後之顏色。水樣利用分光光度計在590 nm、540 nm、438 nm 三個波長測量透光率，由透光率計算 tristimulus value 及 munsell values，最後利用 Adams-Nickerson chromatic value formula 算出 DE 值。DE 值與標準品檢量線比對可求得樣品之真色色度值。
- c. 中間產物的分析：高壓液相層析儀 (HPLC)；Pump (Xper-Chrom 400)；自動採樣器 (Bio-Rad AS-100)；UV/Vis 偵測器 (Bio-Rad 1706)；積分儀 (HP3396A)；分離管柱 (BDS-C18, Phenomenex)。
- d. 總有機碳 (TOC)：總有機碳分析儀 (TOC Analyzer)；TOC Analyzer (O.I. Corporator U.S.A. 700)。

### 四、結果與討論

#### 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 420nm 吸光度)，其結果如圖 1 及 2 所示。

從發色強度的曲線可以發現，具有快速產生強烈臭氧化色度現象的反應條件，為臭氧化 aniline 化合物在任何 pH 值條件與臭氧化 phenol 化合物在 pH 值鹼性條件。此結果得知具推電子基之苯環類化合物，其臭氧化的色度現象將較具拉電子基之苯環類化合物來的強烈。

關於溶液 pH 值對臭氧化色度現象的影響，發現臭氧化 phenol、aniline 及 benzoic acid 三種化合物的結果類似，即可觀察到當 pH 值愈高時，臭氧化色度現象愈強烈，包括有較高的最高發色強度(Max  $A_{420\text{ nm}}$ )與發色速率( $A_{420\text{ nm}}/\text{min}$ )；而通常有較高的發色速率時，亦伴隨著有較高的色度消失速率。至於臭氧化 nitrobenzene 化合物並不同於上述所觀察的現象，反而是當 pH 值愈低時，臭氧化色度現象愈強烈

由此結論發現，當具推電子基苯環類化合物遭遇到臭氧化之 OH radicals chain reaction 時，將可能產生強烈的色度現象。而本試驗化合物中的 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；而臭氧化具拉電子基之苯環類化合物，在這兩種主要的臭氧化機制反應中，皆僅產生輕微的色度現象[2, 8]。

## 2. 臭氧化處理對廢水生物毒性之影響

圖 3 為實驗室臭氧化某現場煉焦綜合廢水之生物毒性變化(反應體積 1 公升；進流氣體流量 1 L/min；進流臭氧濃度 73.0mg/L)，從結果可以很明顯的觀察出在 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，即在某個臭氧化期間的溶液顯示出原來溶液所沒有的生物毒性；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[9, 10]。

## 3. 臭氧化輔助污水處理最適操作點試驗

針對現場原污水、活性污泥曝氣池出流水與放流水水樣進行臭氧化試驗，臭氧化的條件為：臭氧進流濃度  $80\text{ g/m}^3$ ；臭氧進流量  $0.5\text{ m}^3/\text{hr}$ ；水樣體積： $24\text{ m}^3$ ；以瞭

解臭氧化對不同水樣之處理效果。

原污水水樣直接與臭氧化進行反應，由實驗結果發現，原污水經臭氧化 30 分鐘後，COD 可由  $3,679\text{ mg/L}$  降至  $2,881\text{ mg/L}$ 。30 分鐘內消耗之  $\text{O}_3\text{ (g)}$  與去除之 COD (g) 比值為 1.04，色度則由 447 提高至 480。臭氧化處理活性污泥曝氣池出流水之實驗結果發現，經臭氧化 30 分鐘後，COD 可由  $472\text{ mg/L}$  降至  $332\text{ mg/L}$ 。30 分鐘內消耗之  $\text{O}_3\text{ (g)}$  與去除之 COD (g) 比值為 5.95，色度則由 431 降低至 53。臭氧化處理放流水之實驗結果發現，經臭氧化 30 分鐘後，COD 可由  $317\text{ mg/L}$  降至  $208\text{ mg/L}$ ，色度則由 332 降至 49，30 分鐘內之平均進流  $\text{O}_3\text{ (g)}$  與去除之 COD (g) 比值為 7.65。

比較三種水樣 30 分鐘內消耗之  $\text{O}_3\text{ (g)}$  與去除之 COD (g) 比值發現，以放流水最大、活性污泥曝氣池出流水次之、原污水最小，此結果即指出以臭氧化處理原污水較經濟，原因為原污水 COD 值較高。比較活性污泥曝氣池出流水與放流水之臭氧化處理效果，前者之處理效果較後者佳，但放流水與臭氧化經過 30 分鐘之反應後，仍舊無法達到放流水標準，但對污水之色度改善助益甚大。

## 五、計劃成果自評

1. 臭氧化苯環類化合物的生物毒性研究，是判斷臭氧化時機的重要參數，本研究已建立數種苯環類化合物與煉焦綜合廢水之生物毒性變化，可應用來判斷臭氧化時機的選擇。並預定發表於國際期刊上。
2. 實際工業廢水的臭氧化處理，在考慮水質的複雜性條件下，本實驗室已建立一套模廠級臭氧化處理系統與相關分析標準方法。

## 六、參考文獻

- [1] Adams, C. D., Cozzens, R. A., and Kim, B. J., (1997). Effects of Ozonation on the Biodegradability

of Substituted Phenols. *Wat. Res.*, 31(10), p2655-2663

- [2] Chrostowski, P. C., Dietrich, A.M., and Suffet, I. H., (1983). Ozone and Oxygen Induced Oxidative Coupling of Aqueous Phenolics. *Wat. Res.*, 17, pp1627-1633
- [3] Yu, Y. H., and Hu, S. T., (1994). Preoxidation of Chlorophenolic Wastewater for Their Subsequent Biological Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 29(5), pp313-320.
- [4] Hu, S.T., and Yu, Y.H., (1994). Preozonation of Chlorophenolic Wastewater for Subsequent Biological Treatment. *Ozone Science & Engineering.*, 16(5), pp13-28.
- [5] Langlats, B. et al., (1989). Improvement of Biological Treatment by Prior Ozonation. *Ozone. Sci. & Eng.*, 11, pp155
- [6] Stockinger, H., Heinzle, E., and Kut, A. M., (1995). Removal of Chloro and Nitro Aromatic Wastewater Pollutants by Ozonation and Biotreatment. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), pp2016-2022
- [7] Takahashi, N., Nakai, T., Satoh, Y., and Katoh, Y., (1994). Variation of Biodegradability of Nitrogenous Organic Compounds by Ozonation. *Wat. Res.*, 28(5), pp1563-1570.
- [8] Hoigne, J., and Bader, H., (1976). The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Process in Aqueous Solutions. *Wat. Res.*, 10, pp377-386
- [9] Trapido, M., Veressinina, J., Hentunen, K., and Hirvonen, A., (1997). Ozonation of Chlorophenols: Kinetics, Byproducts and Toxicity. *Environ. Technol.*, 18, pp325-332.
- [10] Walker, J. D., (1988). Effects of

Chemicals on Microorganisms. *J. WPCF.*, 60(6), pp1106-1121

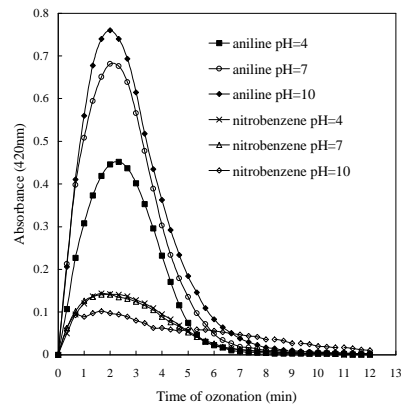


圖 1 水溶液 pH 值 4、7、10 控制條件下，臭氧化 aniline (1.61mM) 及 nitrobenzene (1.62mM) 之水溶液色度變化比較

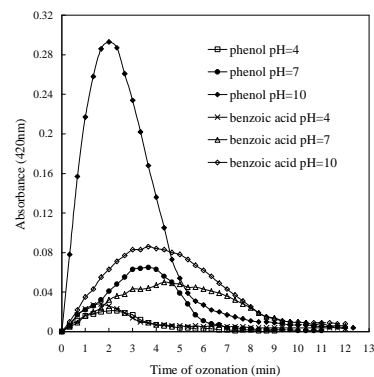


圖 2 水溶液 pH 值 4、7、10 控制條件下，臭氧化 phenol (1.59mM) 及 benzoic acid (1.64mM) 之水溶液色度變化比較

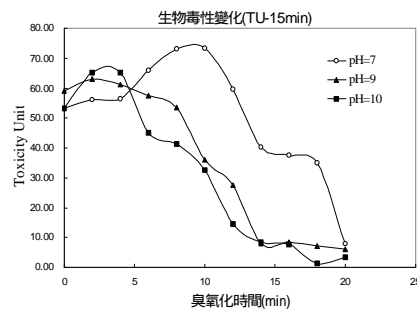


圖 3 臭氧化某現場煉焦綜合廢水之生物毒性變化