

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

偶氮性染料之臭氧預處理對生物降解之影響(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-024-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：蔣本基

共同主持人：張怡怡

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 30 日

偶氮性染料之臭氧預處理對生物降解之影響

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-024

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：蔣本基 國立臺灣大學環境工程學研究所

協同主持人：張怡怡 臺北醫學大學醫學系

主要參與研究人員：邢浩然、林怡利

中文摘要

臭氧處理原水或污水已成為國內外水處理的主要研究方向，本研究係以偶氮性染料廢水之臭氧預處理的方式，探討其對後續生物降解效能之影響。由研究中瞭解臭氧化之偶氮性染料廢水於分批式反應器(SBR)的生物降解機制及其對生物降解設計之影響探討。

臭氧經由臭氧產生機產生臭氧與氧氣的混合氣體，通入逆流式的接觸反應器，與由上而下注入的染料水樣進行氧化反應，進而氧化難分解之偶氮性染料廢水，經臭氧預處理之染料廢水導入分批式反應器(SBR)中進行生物降解性與生物毒性試驗。

本研究之目的在於建立染料之臭氧處理反應動力及質傳模式，並依中間產物及最終產物之化學分析結果做為 SBR 生物處理之依據，進而評估出最佳的臭氧處理劑量及預臭氧處理對 SBR 生物降解可行性之影響。

關鍵字：臭氧處理、偶氮性染料、反應動力、質傳模式、分批式反應器、生物降解

Abstract

Ozonation has become one of the most promising methods to treat industrial wastewaters throughout the world. However, this study focuses on the effects of pre-ozonation process on biodegradation of azo dye wastewater and subsequently to understand the reduction mechanisms (principles) and design criteria (application)

associated with the sequential batch reactor (SBR).

Ozone/oxygen mixture is produced by ozone generator, then, pumped into the counter-current type of bubble column. Azo dye wastewater is fed from the top of bubble column and mixed with an ozone/oxygen gas. After ozonation, azo dye wastewater is pumped into the SBR for further biological treatment that is prepared for biodegradation and toxicity experiments.

The objectives of this research work are intended to develop the reaction kinetics and mass transfer model of azo dye treated by ozonation, and to determine the optimum dose based on the chemical analysis, biodegradation of intermediates/final products, from the SBR treatability studies.

Keywords: Ozonation, Azo Dyes, Reaction Kinetics, Mass Transfer, Sequential Batch Reactor, Biodegradation

一、計畫緣由與目的

1.計畫緣起

染整業屬於國內重要產業之一，對國內經濟發展具有相當程度的貢獻。染整業因使用水量大、染料與輔助化學藥劑使用多樣化，另因部份染料不易被生物分解，在放流水中富含難分解之染料殘餘物，造成承受水體的視覺上不美觀。另因染整廢水本身所含染料成份複雜，以傳統處理程序並無法有效達到較佳的處理效果，即便達到處理效果，也因大量添加化學藥品，致使污泥產生量增加，增加處理成本。

在傳統的二級處理方法無法有效去除染整廢水污染之情況下，應用其他高級處理技術，以彌補處理上的不足即成為技術研發的議題，臭氧處理即為其中一種令人矚目的方法。原水或污水之臭氧處理應用興起已有 20 年以上的歷史，在飲用水臭氧處理方面主要是用於殺菌、水中難分解化學物質的氧化與生物處理之前處理等的考量；而在廢水臭氧處理方面，以臭氧處理技術應用於染整、製藥與造紙工業廢水之末端處理程序已行之有年，臭氧因其高氧化特性，可將廢水中的 COD 與不純物(如鐵與錳等金屬)加以氧化外，同時，亦可達到去除色度的效果，因此，應用臭氧做為廢水處理單元已有增加的趨勢。另外，由於臭氧具有優越的氧化能力、可溶於水、在水中可即分解為氧氣等特性，配合其他處理程序可提昇水質處理效能，達到廢水再利用之目標。

因此，如何加強用水回收，已成為本世紀科學界的熱門研究議題，因此，應

用高級氧化處理技術於廢污水回收再利用實為國內未來積極發展的方向。

本研究主要針對臭氧處理偶氮染料水樣之去色反應動力、質傳模式、後續生物處理可行性效應探討為研究主軸，深入研究偶氮染料在臭氧的環境下，其去色程度、處理反應機制及其質傳模式，第二階段則是以預臭氧後之水樣以活性生物污泥反應器檢視整體色度與 TOC 去除效率。

2.計畫目的

研究以臭氧處理偶氮性染料之可行性，研究反應動力與質傳模式及後續生物處理單元功能探討，以期建立染整廢水高級氧化處理之基線資料，並做為未來研究之參考。其具體工作項目為：

- (1)建立染料之臭氧處理反應機制動力及質傳模式。
- (2)評估染料/助劑水樣之臭氧處理操作程序。
- (3)臭氧處理染料水樣之中間產物與最終產物鑑定與分析。
- (4)評估染料廢水經前臭氧處理的生物降解效應。

三、研究方法

1.研究設備及裝置

本研究實驗設備主要分為半批次六葉片標準攪拌槽(McCabe et al., 1993)及連續式逆流氣泡塔，半批次攪拌槽主要用於探討染料化學反應動力做為後續連續式逆流氣泡塔實驗及模擬時之參考。在半批次實驗方面，相關的設備與裝置說明如下：

半批次六葉片標準攪拌槽（5.5 公升）

臭氧產生機

液相臭氧監測儀

氣相臭氧監測儀

恆溫水槽

連續監測式分光光度計

pH 及 ORP 測定儀

活性碳破壞器

裝置：如圖 1

在連續式逆流氣泡塔方面，主要做為研究臭氧化學反應發生下的質傳模式與實驗，並做為後續生物降解研究之用。其相關的設備與裝置說明如下：

儲水槽(400 公升)

氣泡塔

進流幫浦
 迴流幫浦
 散氣盤
 液相臭氧監測儀
 氣相臭氧監測儀
 連續監測式分光光度計
 pH 及 ORP 測定儀
 活性碳破壞器
 裝置：如圖 2

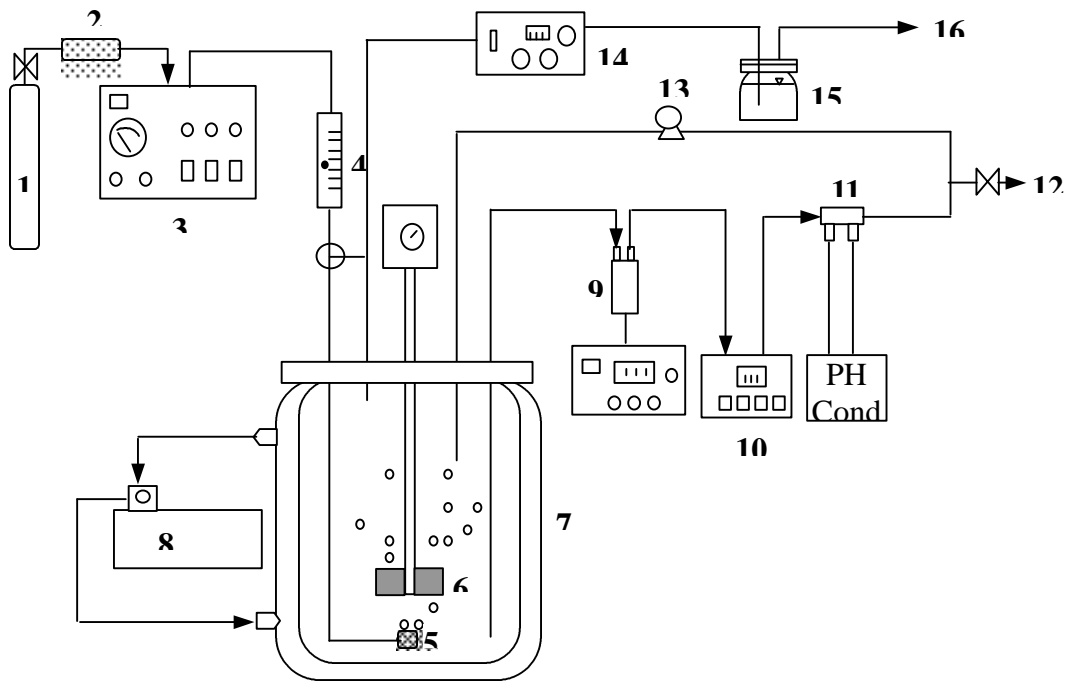
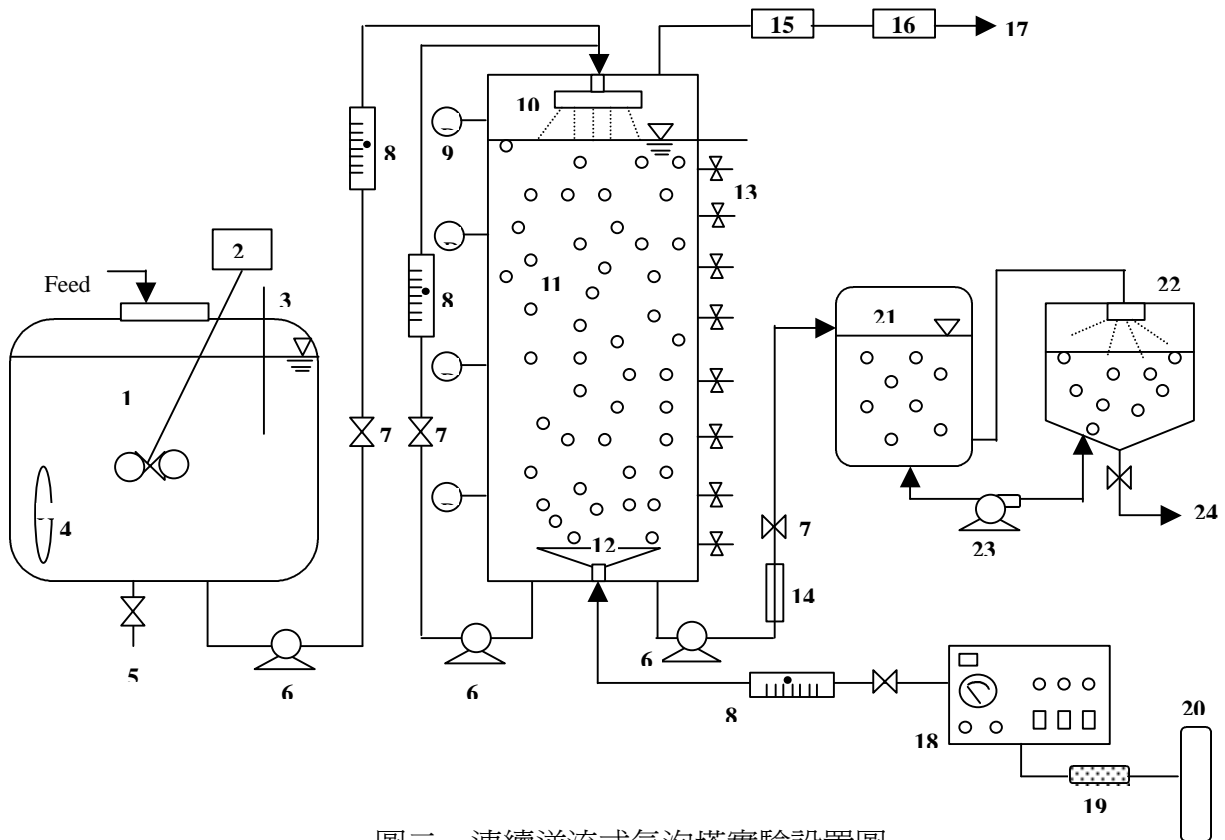


圖 1 半批次實驗裝置圖

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1 氧氣瓶 | 2 水氣去除器 |
| 3 臭氧產生機 | 4 數位式流量控制器 |
| 5 散氣頭 | 6 六葉片攪拌器 |
| 7 反應槽本體 | 8 恆溫水槽 |
| 9 液相臭氧監測儀 | 10 pH 及 ORP 測定儀 |
| 11 pH 及 ORP 測定儀 | 12 採樣口 |
| 13 迴流幫浦 | 14 氣相臭氧監測儀 |
| 15 KI 洗滌瓶 | 16 排氣 |



圖二、連續逆流式氣泡塔實驗設置圖

- | | |
|------------|-------------|
| 1 儲水槽 | 2 攪拌器 |
| 3 液位計 | 4 加熱器 |
| 5 排水 | 6 幫浦 |
| 7 數位式流量控制器 | 8 流量計 |
| 9 壓力計 | 10 灑水頭 |
| 11 氣泡塔本體 | 12 陶瓷散氣盤 |
| 13 採樣口 | 14 感測箱 |
| 15 氣相臭氧監測儀 | 16 活性炭臭氧破壞器 |
| 17 排氣 | 18 臭氧產生機 |
| 19 水氣去除器 | 20 氧氣瓶 |
| 21 緩衝槽 | 22 SBR 本體 |
| 23 空壓機 | 24 |

2.實驗方法

本研究之實驗程序分二部份，第一組為半批次實驗，主要以 5.5 升的攪拌槽為反應器，以不同染料在固定溫度、不同臭氧進氣條件下操作，實驗步驟說明如下：

- (1) 配置實驗用染料所需濃度並置入半批次六葉片標準攪拌槽中，並控制溫度於 25°C，同時，啟動臭氧產生機、液相臭氧監測儀、氣相臭氧監測儀、連續監

測式分光光度計、pH 及 ORP 測定儀。

- (2) 待熱機 30 分鐘以上，連續監測臭氧達穩定產生量，啓動液體迴流幫浦。
- (3) 設定氣體流量、啓開監測數據統合電腦，開啓三向閥，使臭氧分流至反應器中並開始計時。
- (4) 固定時間取樣本，進行 COD、TOC、BOD、UV₂₅₄、λ_{max} 分析。

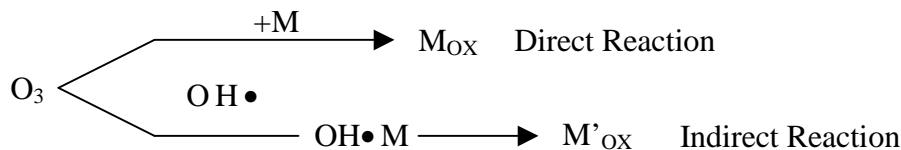
本研究之第二組實驗爲連續逆流式氣泡塔實驗，主要以不同染料在固定溫度、不同臭氧進氣條件下操作，實驗步驟說明如下：

- (1) 調整液體流量並穩定於固定高度。
- (2) 配置實驗用染料所需濃度並置入儲水槽中並加熱至 25°C。
- (3) 啓動臭氧產生機、液相臭氧監測儀、氣相臭氧監測儀、連續監測式分光光度計、pH 及 ORP 測定儀。
- (4) 待熱機 30 分鐘以上，連續監測臭氧達穩定產生量，啓開監測數據統合電腦。
- (5) 設定氣體流量，開啓三向閥，使臭氧分流至反應器中並開始計時。
- (6) 固定時間取樣本，進行 COD、TOC、BOD、UV₂₅₄、λ_{max} 分析。

四、結果與討論

1. 臭氧反應與質傳模式

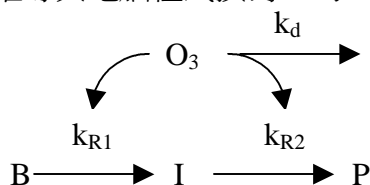
臭氧反應可分爲直接反應與間接反應兩種，且在不同的酸鹼度情況下，臭氧反應模式亦有所不同，其反應可表示如下：



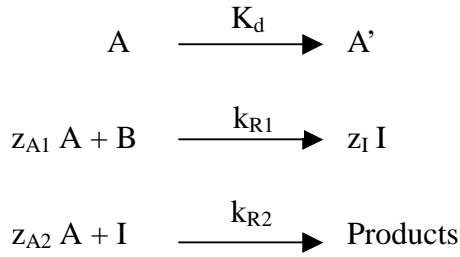
臭氧在水溶液狀態下，與水中污染物質的反應速率式可表示如：

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[O_3][M],$$

研究人員(Gurol, 1985, Langlais, *et al*, 1991)亦指出，以一階反應模式就足以描述臭氧反應，但實際上，一階反應模式可能無法完整敘述反應模式，特別是在含有不飽和鍵結化學物質的臭氧化反應上。因此，提出在半批次二階段反應模式(如圖三所示)做爲模式推導與電腦程式撰寫之用，而其反應機制則如下所示：



圖三. 二階段反應模式



其中，A = O₃、B = pollutant、I = intermediate、Z_{Ai} = molar ratio。B 與 I 的反應速率則表為：

$$\frac{dC_{BLb}}{dt} = -k_{R1} C_{ALb} C_{BLb} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{ILb}}{dt} = z_I k_{R1} C_{ALb} C_{BLb} - k_{R2} C_{ALb} C_{ILb} \quad (2)$$

在反應部份，殘留的總有機碳(TOC)比率則做為污染物去除的指標，其分配方式如(3)所示。

$$\frac{C_{TOC}}{C_{TOC0}} = r_B \frac{C_{BLb}}{C_{BL0}} + r_I \frac{C_{ILb}}{C_{BL0}} + r_{I2} \frac{C_{PLb}}{C_{BL0}} \quad (3)$$

另外，(1)的邊際條件可訂定如下：

$$C_{ALb} = C_{AGe} = C_{AGi} = C_{ILb} = 0, \text{ at } t = 0; C_{BLb} = C_{BL0}, \text{ at } t = 0$$

在探討反應過程中臭氧消耗速率方面，下列方程式(4)即可為代表，

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_L a \times ([O_3]_g - [O_3]) - k_d [O_3] - z k_R [O_3] [pollutnat] \quad (4)$$

其中包括臭氧消耗項($\frac{d[O_3]}{dt}$)、質傳項($k_L a \times ([O_3]_g - [O_3])$)、臭氧自解項($k_d [O_3]$)、及與反應物反應項($z k_R [O_3] [pollutnat]$)。

在半批次反應器中，當通入臭氧後，液相的反應則需納入考慮，此時，導入 two-film theory 將做為臭氧反應的考量模式，臭氧在液相、反應器上方、排氣之濃度變化可由方程式(5)、(6)及(7)表示。

$$\begin{aligned}
\text{Liquid phase: } \frac{dC_{ALb}}{dt} = & \frac{E_r k_{LA}^0 a (V_L + V_H)}{V_L} \left(\frac{C_{AGi}}{H_A} - C_{ALb} \right) - k_d C_{ALb} \\
& - z_{A1} k_{R1} C_{ALb} C_{BLb} - z_{A2} k_{R2} C_{ALb} C_{ILb}
\end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{Free space: } \frac{dC_{AGi}}{dt} = \frac{Q_G}{V_F} (C_{AG0} - C_{AGi}) - \frac{E_r k_{LA}^0 a (V_L + V_H)}{V_H} \left(\frac{C_{AGi}}{H_A} - C_{ALb} \right) \quad (6)$$

$$\text{Off-gas: } \frac{dC_{AGe}}{dt} = \frac{Q_G}{V_F} (C_{AGi} - C_{AGe}) \quad (7)$$

但為簡化方程式計算與撰寫電腦程式之便利性，將方程式(1)、(2)、(5)與(6)加以無因次化後展現為方程式(8)至(11)。方程式(1)與(2)無因次化後可得：

$$\frac{d_{BLb}}{d\ddagger} = -\frac{D_A k_{R1}}{k_{LA}^0} \quad (8)$$

$$\frac{d_{ILb}}{d\ddagger} = \frac{D_A z_{I1} k_{R1}}{k_{LA}^0} - \frac{D_A k_{R2}}{k_{LA}^0} \quad (9)$$

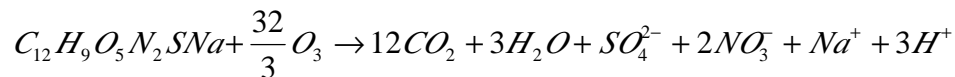
方程式(5)無因次化後可得：

$$\begin{aligned} \frac{d_{ALb}}{d\ddagger} = & \frac{ErD_A a}{k_{LA}^0 V_L} (C_{AGi} - C_{ALb}) - \frac{D_A k_d}{k_{LA}^0} (C_{ALb}) - \frac{D_A z_{A1} k_{R1}}{k_{LA}^0} \\ & - \frac{D_A z_{A2} k_{R2}}{k_{LA}^0} \end{aligned} \quad (10)$$

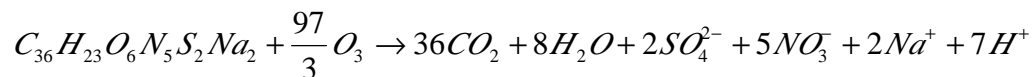
方程式(6)無因次化後可得：

$$\frac{d_{AGi}}{d\ddagger} = \frac{Q_G}{V_H} (C_{AG0} - C_{AGi}) - \frac{ErD_A a}{k_{LA}^0 V_H} (C_{ALb}) \quad (11)$$

2. 酸性偶氮染料半批次實驗—酸性黑色 24 號(AB24)與酸性橘色 6 號(AO6)染料
AO6 與 AB24 兩種染料的化學反應如下所示，AO6 為



AB 24 則為：

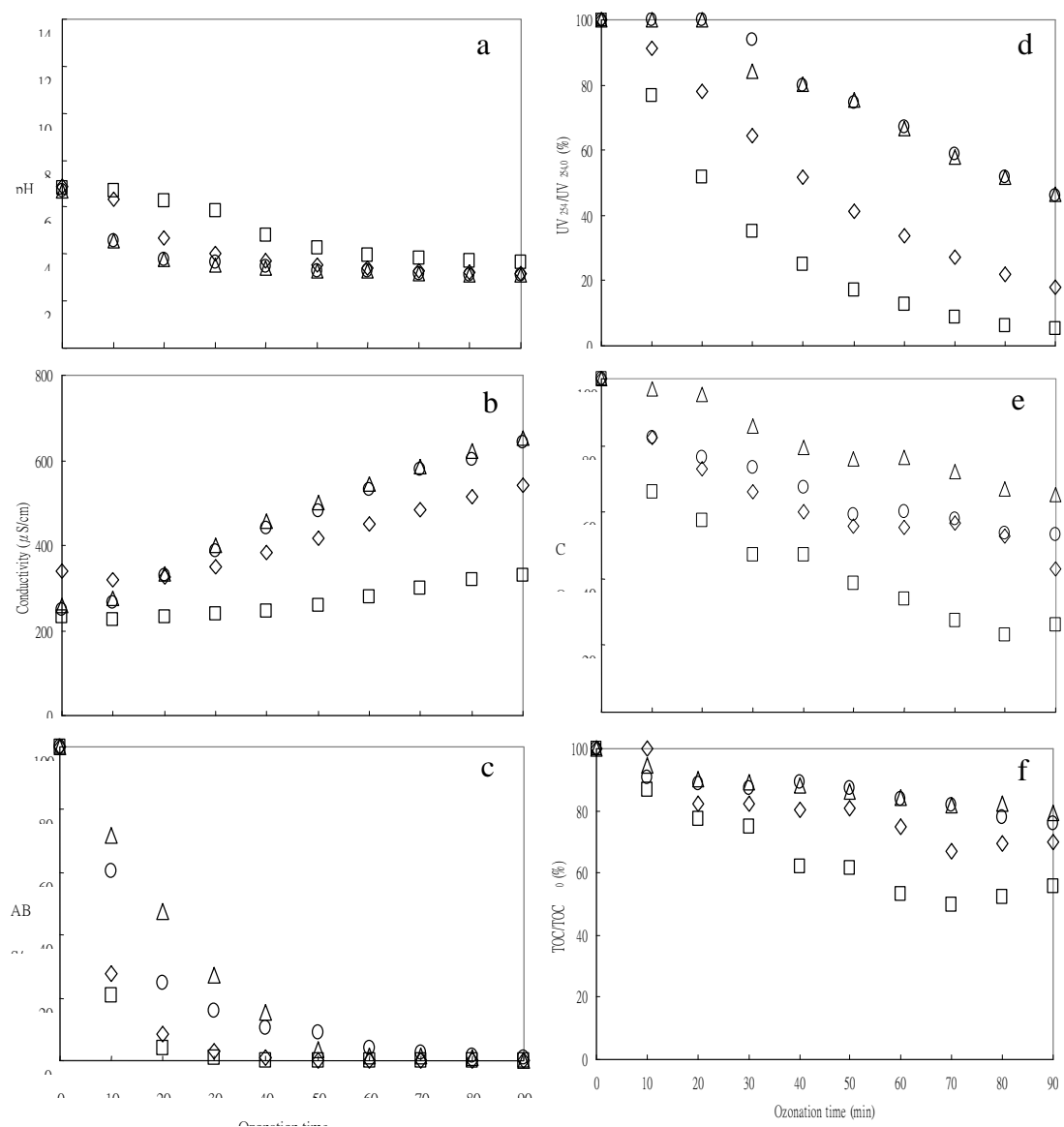


由上述兩項反應式可得知，當 AB 24 與 AO6 完全反應後，將產生氫離子(H⁺)，而使溶液的酸鹼度下降，其每個分子所可產生 H⁺量分別為 3 與 7 個 H⁺，另外，臭氧在水中除進行自解，使酸鹼度下降。當臭氧化持續進行時，酸鹼度下降但電導度上升，其可解釋的原因是有機酸與無機酸的產出所導致，另外臭氧自解亦屬原因之一。

在 AO6 與 AB24 的去除監測方面，偵測其特徵波長下的光吸收度衰減幅度，即可得知溶液中 AO6 與 AB24 的殘存量，在本實驗中，AO6 與 AB24 的濃度皆為 200mg/l 濃度，通入 6 mg/l/min 的臭氧劑量下，觀察在 40 分鐘內兩者皆已被

去除。在去色方面，以監測可見光波長(400-700 nm)並積分圖形面積後即可得知去色效果及其機制，根據 Carriere(1993)與 Shu(1995)的研究，去色主要與目標物的化學構造有關，且與臭氧濃度為一階反應方式。

在 UV₂₅₄ 的監測方面，其光吸收度變化可做為溶液中不飽和鍵結或苯環物質的殘留量指標，在本次實驗中發現 AO6 的 UV₂₅₄ 減少速率較 AB24 為快，UV₂₅₄ 減少速率亦可反映於 COD 與 TOC 的監測上。AB 24 與 AO6 的 COD 濃度由初始值的 274 與 193 mg/l 經過 90 分鐘的反應後下降至 117 and 50 mg/l，其去除率分別達到 57 與 74%；在 TOC 分析方面，兩者的初始值分別為 70 與 50mg/l，經臭氧化後降至 56 與 31 mg/l，其去除率分別為 30 與 44%，與 COD 的去除率相較之下，AB 24 與 AO6 的 TOC 較 COD 難去除。相關參數變化趨勢詳見圖四。

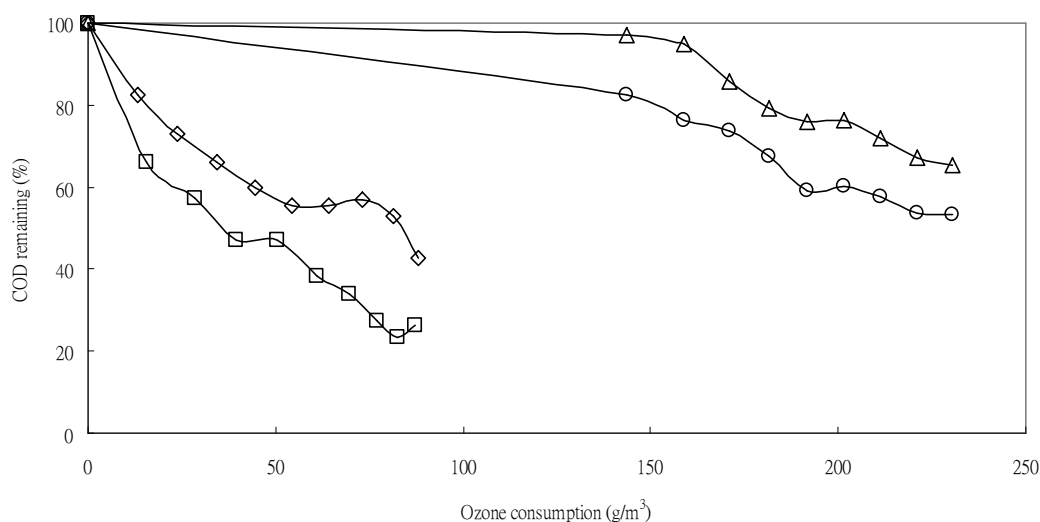


圖四、臭氧化過程中參數變化 (a) pH, (b)電導度 (c)可見吸收度(d) UV₂₅₄ (e) COD 殘留率(f) TOC 殘留率。◇、□、○、△: AB 24、AO 6、AB 24 與 AO6

混合溶液、AB 24 /AO6 及介面活性劑混合溶液(50 mg/L)

由圖四(e)，將 COD/COD₀ 取對數值後對時間做圖即可求得 COD 去除反應常數，同樣地，由圖三(f)，將 TOC/TOC₀ 取對數值後對時間做圖即可求得 TOC 去除反應常數，兩者的 COD 去除反應常數分別為 0.0077 及 0.015 min⁻¹，TOC 去除反應常數分別為 0.0043 及 0.0073 min⁻¹。然而值得注意的是，由於本次實驗屬半批次實驗，在 TOC/TOC₀ 比率評估染料礦化時，該比值無法代表總 TOC 的濃度變化，因反應時產生的揮發性物質，如醛與酮類物質，可能隨排氣而釋出反應器而無法監測。

在探討臭氧消耗量與 COD 去除率方面，由實驗結果得知 COD 去除隨臭氧化的時間增加而增加，意即與臭氧消耗量成正比關係，其如圖五所示，臭氧首先破壞染料的不飽和鍵結，以 AO6 及 AB24 兩種染料而言，當臭氧消耗量在 45 g/m³ 的情況下，其 COD 去除效果相當明顯，但在 50 g/m³ 以上時，臭氧消耗量增加但 COD 去除率卻下降，其代表通入較高的臭氧劑量並不能達到較佳的處理效果，其可能是臭氧化過程中產生臭氧不易氧化的有機物質(Beltrn, 1999)。

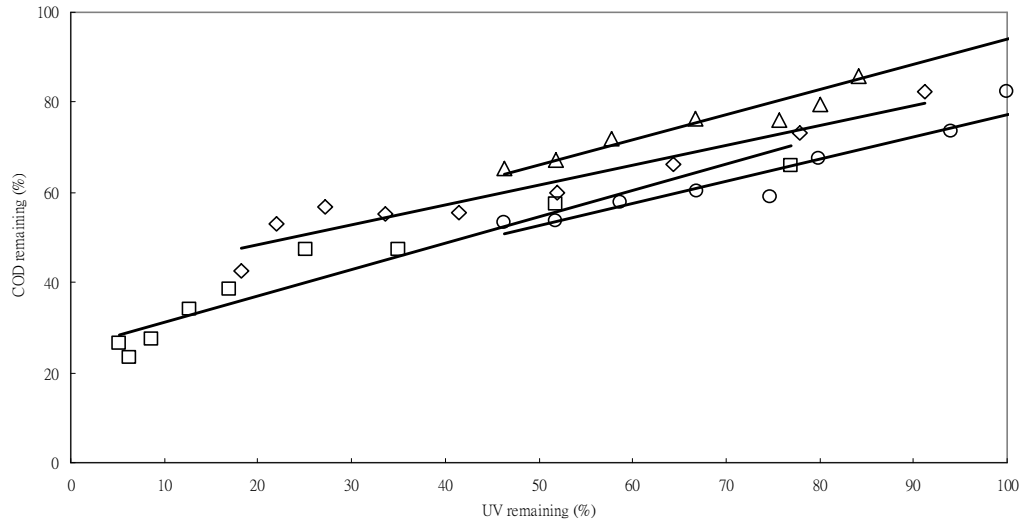


圖五、臭氧消耗量與 COD 殘留比率之關係。◇、□、○、△: AB 24、AO 6、AB 24 與 AO6 混合溶液、AB 24 /AO6 及介面活性劑混合溶液(50 mg/L)

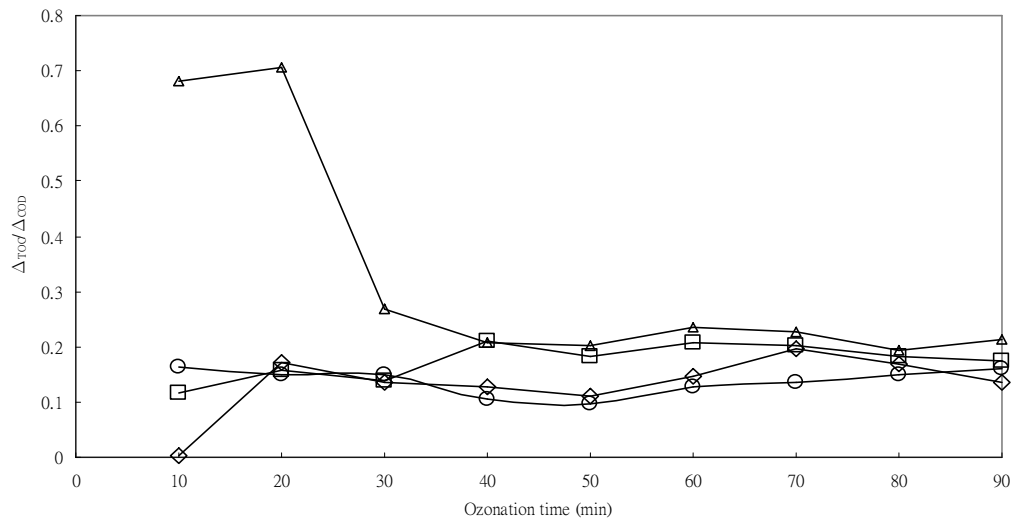
3. UV₂₅₄ 與 COD 殘留率對臭氧消耗關係

在探討 UV₂₅₄ 與 COD 殘留率對臭氧消耗的關係上，由實驗結果證明兩者皆存在線性關係，意即 UV₂₅₄ 與 COD 殘留率具線性關係，由 UV₂₅₄ 對 COD 殘留率作圖可得圖五，圖中線形部份的決斷係數(R²)皆高於 0.92。因此，由監測 UV₂₅₄ 的變化即可略知 COD 殘留率的趨勢。另外，由圖六內容，各模擬線形的斜率數值皆相差不大，就現有的實驗數據發現其代表染料的偶氮數目化學結構對 COD

的去除及 UV_{254} 的減少率影響不大。在 Δ_{TOC} 與 Δ_{COD} ($\Delta_{(TOC_0-TOC)} / \Delta_{(COD_0-COD)}$) 及 TOC / COD 的實驗結果得知， $\Delta_{TOC} / \Delta_{COD}$ 約為 10-25% 之間，其代表水樣中 TOC 礦化與 COD 去除間之關係，如圖七所示。



圖六、 UV_{254} 與 COD 殘留率對臭氧消耗的關係。◇、□、○、△: AB 24、AO 6、AB 24 與 AO6 混合溶液、AB 24/AO6 及介面活性劑混合溶液(50 mg/L)。



圖七、 $\Delta_{TOC} / \Delta_{COD}$ 變化趨勢。◇、□、○、△: AB 24、AO 6、AB 24 與 AO6 混合溶液、AB 24/AO6 及介面活性劑混合溶液(50 mg/L)。

五、結論與建議

臭氧對具有色度的水樣具強大的去色效果，通入適當量的臭氧即可達到去色與降低 COD 的效果，單偶氮染料的去色速率高於雙偶氮性染料，對 UV_{254} 去除而言，對於濃度為 200mg/l 的 AO6 及 AB24 水樣其去除比率皆達 81% 以上，如

對兩者的混合溶液，其去除比率亦可達 53%。對 COD 去除效果而言，實驗結果顯示，去除率由 34 到 85% 不等，且與臭氧消耗量成正比關係。對於 TOC 的去除速率而言，其皆較 COD 的去除為慢，其分別為 0.0042 及 0.0073 min⁻¹。在 TOC 與 COD 的比值方面，其皆落於 10-25% 的範圍，顯示 COD 氧化的部份較高於 TOC 礦化部份，意即 COD 的高氧化速率與 TOC 的礦化速率成一定數關係。本研究結果顯示，對於濃度為 200mg/l 的 AO6 及 AB24 水樣而言，臭氧通入量為 50g/m³ 的情況下即可到達較佳的效果，而對於兩者的臭氧產生係數(yield coefficient)分別為 0.56 及 0.61，與其他文獻相較之下，皆屬合理範圍內(Gottschalk *et al*, 2000)。

以臭氧處理染整廢水是一項可行的技術，特別是在處理色度與 COD 降低方面。一般而言，以傳統處理方法處理染整廢水是很難符合現行嚴格的放流水標準，而採行臭氧處理技術將可為處理困境開創新途徑，其如能搭配傳統的處理方法，如混凝與生物污泥法，不僅可將大分子污染物經臭氧分解為小分子物質，以混凝或生物污泥法加速去除，唯臭氧化後是否產生毒性副產物尚未能得知，但這也是未來研究的重點。

六、參考文獻

1. Beltrán F. J., García J. F., Álvarez P. M. (1999) Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 2. Ozonation followed by biological oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 884-890.
2. Carriere J., Jones P., and Broadbent A. D. (1993) Decolorization of textile dye solutions. *Ozone Science & Engineering*. 14, pp. 303-327.
3. McCabe W. L., Smith J. C., and Harriot P. (1993) *Unit Operations of Chemical Engineering*. New York, NY USA: McGraw-Hill.
4. Shu H. and Huang C. (1995) Degradation of commercial azo dye in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere*, 31(8), pp.3813-3825.
5. Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A. (2000) *Ozonation of water and waste water*. Wiely-VCH Publish, Germany, pp. 31-33.

七、計畫成果自評

本年度研究符合計畫工作項目並完成達成預期目標。其包括：

1. 完成偶氮性染料化學反應、去色反應動力常數探討，臭氧產生係數及質傳模式推導與程式應用。
2. 架構完成半批次反應器並完成相關實驗。
3. 相關研究成果已投稿至學術期刊與國際學術會議發表。