

織染廢水臭氧脫色處理之研究

李俊德*

壹、前言

紡織工業為我國最重要的一種工業，織染工廠遍佈全省各地，每年為我國賺取不少外匯；對國內經濟建設之推動，實有莫大的貢獻。但織染工廠排除的廢水其所含色度之高，對河川污染之鉅，亦為一般民眾所深知。因河川受色度污染，將會降低以該污染河川做為水源之紙廠、食品廠等產品品質，而削弱與外國製品競爭之能力。為了促進外銷，賺取外匯以推行經濟建設，同時維護國民健康起見，對高色度之織染廢水之處理實有加以研究必要。筆者⁽¹⁾前曾作過以化學混凝劑處理織染廢水色度之研究。去色效果雖滿意，但因產生大量污泥，而造成污泥處分之問題。以前污泥均未加處分即隨意傾棄，造成環境之污染，若加處理，則費用甚鉅。此外染料中之許多有機成份無法以傳統的生物處理去除。本文即針對此處理上之癥結，圖思利用具有強大氧化力的臭氧，消除織染廢水中之色度，同時解決污泥處理問題。

貳、織染廢水簡介

一、染料之分類法⁽²⁾⁽³⁾

染料的分類法有數種，若就最常用的應用分類法加以分類時，可分為：

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. 直接染料 (direct dyes) | 2. 硫化染料 (sulfur dyes) |
| 3. 膽染料 (vat dyes) | 4. 酸性染料 (acid dyes) |
| 5. 分散性染料 (disperse dyes) | 6. 鹽基性染料 (basic dyes) |
| 7. 蒽酚染料 (naphthol dyes) | 8. 鉻染料 (chrome dyes) |
| 9. 反應性染料 (reactive dyes) | 10. 氧化染料 (oxidation dyes) |

二、有色織染廢水水質及其污染特性

(一) 有色織染廢水之水質

織染廢水包括上膠 (slashing & sizing)，去膠 (desizing)，漂煮 (kiering)，洗滌 (scouring)，漂白 (bleaching)，染色 (dyeing)，絲光 (mercerizing) 等程序所產生之廢水。

本文僅對染房染色廢水水質加以分析，表一、表二分別列出棉布及合成纖維染色廢水水質。

* 本小組委員

成功大學環境工程學系教授

表一⁽⁴⁾合成纖維染色廢水水質

纖 維 種 類	pH	BOD		固體物 磅／千磅纖維	
		mg/ℓ	磅／千磅纖維	懸 浮 性	溶 解 性
腈烯纖維 (Acrylics)	8.3	208	3.1	0.5	6.0
人 造 絲 (Rayon)	7.1	50	0.7	2.7	150
人造絲、尼龍、混紡	3.5	123	1.8	1.4	89
尼 龍	7.6	675	10	0.1	26.6

表二⁽⁴⁾棉布染色廢水水質

	pH	BOD mg/ℓ	總固體物 mg/ℓ	廢 水 量 加侖／1000 磅產品	BOD lb/1000 磅產品	總固體物 (磅／1000 磅產品)	人口當量 (每1000磅 產品)
苯 腈 黑	...	40-55	600-1200	15000-23000	5.0-10	100-200	40-60
鹽基性染料	6.0-7.5	100-200	500-800	18000-36000	15-50	150-250	100-400
顯色染料	5.0-10	75-200	2900-8200	8900-25000	15-20	325-650	90-120
直接染料	6.5-7.6	220-600	2200-14000	1700-6400	1.3-11.7	25-250	25-75
靛藍染料	5.0-10	90-1700	1100-9500	600-6000	1.8-9.5	21-63	10-60
萘酚染料	5.0-10	15-675	4500-10750	2300-16800	2.0-15	200-650	13-80
硫化染料	8-10	11-1800	4200-14100	2900-25600	2-250	300-1200	14-1500
還原染料	5-10	125-1500	1700-7400	1000-28000	12-30	150-250	25-175

(二)染纖廢水的污染特性

染纖廢水之污染性質係隨所用染料種類及被染色織品之種類而異。一般而言，其主要污染特性有下列幾項⁽⁵⁾：

- 1.染色廢水的溫度甚高。
2. pH 值甚高或甚低。
- 3.硫化染料染色時須加入硫化鈉，水解後遇酸會產生具有惡臭的硫化氫氣體。
- 4.染色時所使用的各種藥品對魚類及其他動、植物具有毒性，對廢水的生物處理法亦有不良影響，此類藥品有鉻、鋅、銅、硫化物等。
- 5.染色廢水所具有的高濃度無機鹽，將使河水不再適合作為家庭用水及工業用水之用。並會腐蝕河川中之船隻、結構物等。
- 6.具有極深的色度，色度除了產生不良的外觀，引起公眾焦慮之外，尚會造成下列數項問題⁽⁶⁾：
 - (1)色度會增加水的需氯量。
 - (2)色度使水具有不良的臭味。

- (3) 色度會損壞陰離子交換樹脂。
- (4) 以比色法做水質分析時，色度會使結果產生誤差。
- (5) 色度可能干擾水之混凝作用。
- (6) 色度可能供作藻類之營養，致使河川大量繁殖藻類。
- (7) 許多工廠無法利用高色度的水。

上述幾種污染性質，以色度最易引起公眾之注意與責難。因染色廢水污染河川後，使用該河川水源的工廠擔心影響產品品質，而飲用受污染河水的民衆則焦慮本身之健康與安全。故就公眾而言，河水色度之去除，其重要性遠勝過 BOD 之去除，故筆者考慮以臭氧來解決織染廢水之色度污染問題。

三、織染廢水處理方法之回顧

織染廢水處理上的主要困難在於脫色。織染廢水之脫色方法很多，但可將其歸納成下述三大類：

1. 物理處理法

- (1) 機械過濾法⁽⁷⁾⁽⁸⁾。(2) 間歇砂濾法⁽⁷⁾。

2. 化學處理法

- (1) 化學混凝沈澱法⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。(2) 吸附法⁽⁷⁾⁽¹³⁾。(3) 離子交換法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。(4) 臭氧處理法⁽¹⁴⁾。

3. 生物處理法

- (1) 活性污泥法⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。(2) 高濾率滴濾池法⁽⁹⁾⁽¹²⁾。(3) 曝氣氧化塘法⁽¹²⁾。

由上述文獻得知至目前為止脫色處理偏重於生物與化學處理法，但生物處理法之脫色效果無法令人滿意，而以混凝沈澱及臭氧處理等化學處理法之脫色效果較佳。

叁、臭氧簡介

臭氧係氧之同質異性體，在公元1783年首先由荷蘭人 M. Van Marum 發現⁽¹⁵⁾。 O_3 本身具有如同氯氣般的特殊刺激性臭味，因而得名⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

現將臭氧的物理、化學性質詳述於后：

(一) 物理性質

臭氧係由三個氧原子所組成的分子，其構造⁽¹⁸⁾是中間一個氧原子與左右兩個等距離的氧原子相連接，鍵之長度為 1.278 \AA ，所夾角度為 $116^\circ 49'$ ，分子量為 48，室溫時為無色氣體，但在 -112°C 時，則凝結為深藍色的液體⁽¹⁹⁾，其融點為 $-192.5 \pm 0.4^\circ\text{C}$ ，沸點 $-111.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ，比重 1.658，液狀 O_3 (90.2°K) 之介質常數為 4.79，溫度 -111.9°C 時之蒸發熱為 3410 kcal/mole， -183°C 時為 3650 kcal/mole。

臭氧是一種非常不穩定的氣體，液態 O_3 甚易爆炸，尤其當氧與臭氧之混合物中 O_3 含量超過 20% 以上為甚。爆炸因微量之觸媒、有機物、火花，或溫度、壓力之突然改變而導發。

空氣中含有高濃度的 O_3 時，具有很大的腐蝕性及毒性。若人連續曝露在含 O_3 濃度 0.1 ppm 之空氣中，即被認為具有危險。但在短時間情況下，即使濃度高達 1 ppm 尚不致構成危害。

O_3 在紅外線可見光，紫外線之某些波長皆能吸收光線，但最大吸收波長則為 2537\AA

(二)化學性質

臭氧是一種非常不穩定的氣體，常以下式 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 分解為 O_2 。若遇高溫則分解速度加快，例如在攝氏數百度下，分解作用瞬間即可完成。此外 H_2O 、 Ag 、 Pt 、 MnO_2 、 $NaOH$ 、 Br_2 、 Cl_2 及 NO_2 皆能促進 O_3 之分解。

O_3 是一種氧化力非常強的氣體，在自然界中其氧化電位為⁽²⁰⁾ $-2.07V$ ，僅次於 F_2 、 F_2O ，及 O_2 而已⁽¹⁶⁾，因此 O_3 可以氧化有機物及無機物。除了 Pt (白金) 及 Au (金) 外， O_3 可將下列物質氧化，如



O_3 將碘化物 I^- ，氧化成元素碘之作用即為吾人測定水及空氣中 O_3 濃度之方法。

水中 O_3 溶解量之多寡，受溫度及壓力之影響⁽²¹⁾。溫度愈高則水中 O_3 溶解度愈小，其關係如下表：

表三 O_3 在水中之溶解度

溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	O_3 (g/1000g)
0	0.0394
5	0.0343
10	0.0299
15	0.0259
25	0.0139
30	0.0077
40	0.0042
50	0.0006
60	0.0000

肆、實驗方法與設備

一、實驗設備

本實驗所須的設備計有下列數項：

1. Welsbach T-816 型臭氧發生器 (Ozonator) 附有：

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| (1) 氣體流量計 (rotameter) | (3) 瓦特計 (wattmeter) |
| (2) 伏特計 (voltmeter) | (4) 氣體壓力調節閥 |

2. 反應瓶 (ozonation reactor)

外徑 5 公分，上端口徑 24/40，長 94 公分之玻璃瓶 4 個，附半熔玻璃原料製成的圓柱形曝氣裝置，直徑 12 公釐，長 2.3 公分，玻璃管外徑 8 公釐。

3. 氧氣筒

4. 分光光度：日本 Yanaco 牌 SP-1

5. 恒溫水槽：Forma Scientific 2095 型恒溫水槽。

6. pH meter

7. 水浴 (water bath)，烘箱及馬錶等。

二、實驗步驟

1. 本實驗所採用的織染廢水均為黃色，為便於爾後決定色度起見，首先需繪製標準的色度檢量曲線，最佳波長的選定由圖一可定出 $460 \text{ m}\mu$ 為最佳的波長。色度與 $460 \text{ m}\mu$ 波長的透光度關係繪於圖二上。

2. 倒 1 升的織染廢水於第一個反應瓶中，放置於恒溫槽使反應瓶內的廢水保持一定的溫度。

3. 倒 2% 的碘化鉀水溶液 1 升於第二個反應瓶內，用來接受溢出第一個反應瓶而未反應之 O_3 。

4. 倒 1% 的碘化鉀水溶液 1 升於第三個反應瓶內，用來測定每分鐘 O_3 的產量，由於 O_3 的產量非常不穩定，常受外界因素影響而改變，縱使氧氣的流量、壓力、伏特計、瓦特計都保持一定值，但冷卻水的溫度改變時，臭氧的產量亦有很大的變動，冷卻水的溫度愈低，它的產量就愈大。

5. 倒 2% 的碘化鉀水溶液 1 升於第四個反應瓶中，用來接收臭氧發生器內殘餘的 O_3 。

6. 打開氧氣瓶開關，保持每分鐘 1 升的流量及 5 psi 的壓力，控制臭氧發生器的電功率為 120 瓦特產生 O_3 。

7. 每隔一定時間在第一反應瓶內取 30 ml 的水樣，同時在第二反應瓶內取 50 ml 的 KI 水溶液，按照⁽²²⁾方法測定 O_3 含量。

8. 將 O_3 通入第三個反應瓶內五分鐘，測定每分鐘 O_3 的產量。

9. 處理完畢將臭氧發生器關閉，其內所殘餘的 O_3 導入第四個反應瓶內用碘化鉀吸收，以免溢入空氣中造成污染。

10. 測定第一個反應瓶內所取水樣的 pH 值、色度、COD、BOD 及 TS、DS 等，並用分光光度計 SP-1 測定在不同波長時它的吸光度變化情形。

三、織染廢水之配製

實驗用之廢水係以人工配製而成。配方與染織廠實際用以染色者的配方完全相同。資料及染料係由臺南東豐染織廠所提供之各種染料的助染劑及配製方法均不相同，在此不擬加以贅述。

伍、實驗結果及檢討

一、酸性染料廢水

(→) 實驗結果

1. 廢水之 pH = 2.5、5.5、7.4 時及處理後之吸光度與波長關係如下表：

表四 酸性染料廢水吸光度與波長之關係

波長 $m\mu$	pH=2.5 處理前	pH=5.5 處理前	pH=7.4 處理前	O_3 處理後
210	11.4	12.42	23.04	6.15
220	11.4	12.42	23.8	6.0
230	11.4	12.42	23.04	5.7
240	9.3	10.01	14.76	4.5
250	8.4	9.0	10.55	3.75
260	9.21	9.61	10.73	3.12
270	9.9	10.08	11.16	2.61
280	7.8	8.28	8.89	2.15
290	5.22	5.72	6.12	1.76
300	4.2	4.61	4.9	1.44
310	0.129	4.25	4.61	1.194
320	3.84	4.21	4.57	0.984
330	4.29	4.57	5.04	0.795
340	5.7	5.83	6.48	0.66
350	7.8	7.78	8.89	0.54
360	11.34	10.91	12.6	0.45
370	15.75	15.12	17.46	0.372

2. 原廢水 pH = 2.5，反應溫度 T = 20°C

臭氧產量 = 44.247 mg O₃/min

表 五

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD (mg/ℓ)	未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	2.5	9,540		694		100				1,774	1,760
5	2.5	1,600	83	595	14		28.2	193	87.3		
10	2.5	90	99	558.6	19		106.1	336.4	76		
14	2.7	35	99.6	489.8	29	167	163	456.5	73.7	1,690	1,626

3.調廢水 pH=5.5 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 53.8 mg O₃/min

表 六

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	5.5	7,920		645		100				2,664	2,624
9.5	8.5	900	89	411.3	36		1.1	510	99.7		
12.5	8.4	385	95	370.9	42		8.6	664	98.7		
15.5	8.5	305	96	326.6	49		41.6	792	95		
18	8.2	210	97	290.3	55	117	82.4	886	91.5	2,396	2,368

4.調廢水 pH=7.4 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 39.837 mg O₃/min

表 七

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	7.4	9,360		759		100				2,384	2,830
8	7.7	1,890	80	597	21		3.5	315.2	98.9		
15	8.1	675	93	482	36		8.9	588.7	98.5		
19	8.2	360	96	427	44	137	44.5	712.4	94.1		
23	8.1	240	97	403	47		96	820	89.5	2,597	2,578

5.原廢水 pH=2.5 反應溫度 T=45°C

臭氧產量 = 44.7884 mg O₃/min

表 八

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD	未反應	反 應	O ₃ 利用率%	TS	DS
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%	mg/ℓ	O ₃ (mg)	O ₃ (mg)	%	mg/ℓ	mg/ℓ
0	2.5	8,880		648		100				1,760	1,740
4	2.5	1,480	83	560	14		31.5	147.7	82.4		
8	2.6	245	97	524	19		78.1	280.2	78.2		
12	2.7	80	99	456	30	156	136.9	400.6	74.5	1,693	1,672

6. 原廢水 pH=2.5 反應溫度 T=60°C

臭氧產量=49.1167 mg O₃/min

表 九

時 間 (分)	pH	色 度		COD		未反應	反 應	O ₃ 利用率 %
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%			
0	2.5	11,100		668				
3	2.6	2,445	78	632	5	4.4	142.9	97
6	2.6	420	96	556	17	28.6	266.1	90.3
9	2.7	160	99	532	20	63.6	378.5	85.6
13	2.8	50	100	476	29	125.1	513.4	80.4

(二) 討論

- 由表四及圖四可看出原廢水經調整 pH 值後，會使吸光度改變，因為 pH 值會影響助色團的顯色效果。酸度愈大時吸光度愈小，雖然吸光度有所不同，但波型却相當一致，在同一波長處會有相似的波峯波谷出現，可見廢水內含有相同的有機物分子結構。經過臭氧處理後，原有的波型不再出現，染料分子已經完全被破壞了。
- 由表五至表七及圖五可看出雖然 pH 值不同，但單位重量的臭氧所能去除的 COD 值幾乎相等，平均每毫克的臭氧化能去除 0.463 毫克的 COD 值，pH 值對 COD 的去除無甚大影響。由圖六可看 pH 等於 5.5，T=20°C，500 毫克 O₃，可去除 COD 35%。
- 由表三、七、八可看出廢水溫度的高低，對色度及 COD 的去除無甚大影響，由圖七可看出廢水的 pH=2.5，T=45°C 時，300 毫克的 O₃，色度去除率可高達 97.7%。
- 由表四至表八，圖八可看出 pH=5.5 時 O₃ 的利用率最大，T=45°C 比 20°C 時的利用率來得高，但至 60°C 時利用率反而降低。

5.由圖四我們選取吸光度最低點處之波長 $320\text{ m}\mu$ 作為測定酸性染料廢水在不同 pH 及濃度下的 COD 值與吸光度間的關係，由圖九可看出在全對數紙上有一直線的關係，其方程式為

$$\text{COD} = 185(A_{320})^{1.061}$$

A_{320} ：波長等於 $320\text{ m}\mu$ 時的吸光率

COD 的單位為 mg/ℓ

由上式可發現吸光度與 COD 間有一定的比例關係存在，爾後 COD 我們可借吸光度來加以表示，祇須測出吸光度即可在圖上或代入公式求得 COD 值。不但數據精確，且省時省力，可節省大筆分析經費，對廢水濃度的測定有莫大的便利。此種關係僅限於特定的廢水，廢水不同，有機物不同，則直線的方程式亦不同矣。

6.酸性染料廢水經臭氧處理過後則原有的波峯波谷不再出現，而最佳波長的選定則較為困難，經採用幾種不同的波長試驗結果，再利用最小二乘法求出它的迴歸直線，發現 280 、 350 、 $320\text{m}\mu$ 等波長之相關係數 (r) 分別為 0.7465 、 0.9118 、 0.9184 。三者以 $320\text{m}\mu$ 波長之 r 值最接近 1 ，即表示以 $320\text{ m}\mu$ 所求出的 COD 與吸光度值之間最接近直線關係。由圖四亦可看出 $320\text{ m}\mu$ 處的吸光度值不大亦不小，採用較長或較短的波長所測得吸光度不是太小就是太大，則在讀數上容易產生較大的誤差，不同波長時，COD 與吸光度間的關係為（見圖十三）

$$\text{COD} = 535.8(A_{320})^{1.089} \quad r = 0.9184$$

$$\text{COD} = 913.6(A_{350})^{0.9857} \quad r = 0.9118$$

$$\text{COD} = 162.9(A_{280})^{0.82} \quad r = 0.7465$$

A : 表吸光度

r : 相關係數

7.由表四至表八可看出將廢水的 pH 值由 2.5 調至 5.5 及 7.4 時，T.S. 及 D.S. 會有顯著的增加，此部分原因與加入的 NaOH 溶液有關，使得鈉鹽增加；另外一部分原因是由於廢液未攪拌均勻，而使廢液的底層有較多的固體物。但經 O_3 處理後的固體物都會有顯著的減少，可能有一部分的分子被氧化成 CO_2 及 H_2O 而使固體物減少，此為採用臭氧處理的優點之一。而加藥混凝脫色會產生大量的污泥，僅將液體廢物轉變為固體廢物，廢水仍會造成另一種污染，而沒有達到徹底解決污染的目的。

8.由表四至表八可看出當 1 升的酸性染料廢水消耗 200 毫克左右的 O_3 時，色度可由 1 萬單位降至一千五百單位（脫色率 85% ）。如欲將色度再行降低，則所消耗的臭氧量將增加許多，如將色度去除至 120 單位，需 340 毫克的臭氧。參考 Welsbach 臭氧發生器目錄，得知平均每產生 1 磅的 O_3 約需 10.5 kwh （度）的電力，則處理 1 噸的酸性染料廢水需 5.58 元。（依本省工業用電 1 度為 0.71 元估計）

二、分散性染料廢水

(+) 實驗結果：

1. 廢水之 $\text{pH} = 4.8, 7.3, 9$ 及處理後之吸光度與波長的關係如下表：

表十 分散性染料廢水吸光度與波長之關係

波長 $m\mu$	pH=4.8 處理前		pH=7.3 處理前		pH=9 處理前		pH=4.8 處理後	
210		18.88		16.85		16.2		2.24
230		18.94		17.28		16.56		2.24
250		5.06		5.0		4.9		1.23
270		3.33		3.28		3.31		0.81
290		3.52		3.46		3.48		0.6
310		2.43		2.41		2.4		0.42
330		1.41		1.44		1.46		0.32
350		0.74		0.83		0.84		0.25
370		0.70		0.83		0.84		0.20

2. 原廢水 pH=4.8 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 51.678 mg O₃/min

表十一

時間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/l	未反應 O ₃ (mg)	反應 O ₃ (mg)	O ₃ 利 用率%	TS mg/l	DS mg/l
		單位	去除率%	mg/l	去除率%						
0	4.8	4,180		528		101				952	938
4	4.6	3,480	17	456	14		57	150	72.5		
8	4.5	2,460	41	444	16		184	229	55.4		
12	4.5	1,740	58	424	20		314	306	49.4		
18	4.4	700	83	400	24		499	431	46.3		
24	4.3	250	94	388	27	183	717	523	42.2	1,014	980

3. 原廢水 pH=7.3 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 50.49 mg O₂/min

表十二

時間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/l	未反應 O ₃ (mg)	反應 O ₃ (mg)	O ₃ 利 用率%	TS mg/l	DS mg/l
		單位	去除率%	mg/l	去除率%						
0	7.3	3,570	6	508		101				974	938
5	5.7	3,000	16	421	17		74	178.5	70.7		
10	5.5	1,750	51	398	22		220	285	56.4		
14	5.3	760	79	382	25		328	379	53.6		
18	5.2	280	92	366	28	173	458	451	49.6	1,008	1,014

4. 原廢水 pH = 9.0 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 47.124 mg O₃/min

表 十三

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	9	1,200		514		101				974	962
5	8.3	3,520	16	427	17		67.7	167.9	71.3		
10	7.1	2,260	46	400	22		158	313.2	66.5		
14	7.0	930	78	367	29		246.7	413	62.6		
18	6.8	340	92	331	36	145	354.3	492.9	58.2	1,024	1,014

5. 原廢水 pH = 7.3 反應溫度 T=45°C

臭氧產量 = 49.777 mg O_3 /min

表 十四

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	7.3	4,000		510		101				926	912
5	5.5	3,070	22	430	16		60.6	188.3	75.7		
9	5.3	1,800	55	414	19		148.5	299.5	66.9		
13	5.1	850	79	375	26		264.5	382.6	59.1		
18	5.0	300	92	348	32	180	414	482	53.8	920	904

6. 原廢水 pH = 7.3 反應溫度 T=60°C

臭氧產量 = 47.025 mg O_3 /min

表 十五

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%						
0	7.3	4,420		513.8		101				992	980
5	5.9	3,125	52	422.9	18		61.8	173.3	73.7		
10	5.3	1,050	76	375.4	27		166.2	304	64.6		
14	5.2	765	83	343.8	33		273.8	384.6	58.4		
18	5.1	340	92	312.2	39	129	393.8	452.7	53.5	984	956

(二)討論

- 由表十一至表十五及圖十二、十三可看出分散性染料廢水 $pH=7.3$, $T=60^{\circ}\text{C}$ 時脫色的效果及 COD 的去除情況最佳，平均每毫克的臭氧可去除 0.5 毫克的 COD 值，450 毫克的 O_3 ，可去除色度 92%，COD 38.5%。
- 如欲將色度去除至 400 單位，由圖十二可看出需 450 毫克 O_3 （此數值的選定因色度再行降低所需 O_3 量增大許多，頗不經濟，爾後的選定色度方法即參照此原則）。每噸廢水所需電費為 7.39 元。
- 由圖二十三，可看出當採用 $270 \text{ m}\mu$ 波長測定廢水的吸光度時，吸光度與 COD 間有如下的關係：

$$\text{COD} = 185(A_{270})^{1.072}$$

A_{270} 表 $270 \text{ m}\mu$ 波長的吸光度

經 O_3 處理後其關係式變為

$$\text{COD} = 577A(A_{270})^{1.069} \quad \text{COD 之單位為 mg/l}$$

- 由圖二十一、二十二可看出高 pH 值，高溫時臭氧的利用率較高，不過溫度的改變不如改變 pH 值的影響來得大。但纖染廢水皆具有極高的溫度，應儘可能在高溫時利用臭氧來處理，一方面因臭氧較不穩定易分解，而有較高的利用率，另方面因高溫使得反應所需的能量減少許多，可使反應加快，增加脫色速度。

三、直接染料廢水

(一) 實驗結果

- 直接染料廢水的吸光度與波長之關係

表 十六

波 長 $\text{m}\mu$	處 理 前 廢 水	處 理 後 廢 水
210	10.64	1.63
230	10.8	1.65
250	8.26	0.83
270	7.94	0.5
290	5.67	0.254
300	5.51	0.19
320	4.54	0.13
330	4.10	0.10
350	5.94	0.08
370	8.48	0.07

2. 原廢水 $pH=3$, 反應溫度 $T=20^{\circ}\text{C}$

臭氧產量 = $42.56 \text{ mg O}_3/\text{min}$

表 十七

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利用率 %	T.S mg/ℓ	D.S mg/ℓ
		單 位	去 除 率 %	mg/ℓ	去 除 率 %						
0	3.0	7,680		246.5		0				4,078	4,038
5	3.0	1,410	92	170.6	31		80.2	132.6	62.3		
8	2.9	300	96	155.5	37		132.3	208.2	61.1		
10.5	2.9	100	99	128.9	48	21	177	269.9	60.4	3,980	3,968

3. 原廢水 pH=10 反應溫度 T=20°C

臭氧產量 = 50.0 mg O₃/min

表 十八

時 間 (分)	pH	色 度		COD		未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利用率 %	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去 除 率 %	mg/ℓ	去 除 率 %					
0	10	14,600		284					4,143	4,115
5	3.9	1,920	87	200	30	101	149	59.6		
8	3.3	440	97	164	42	171	229	57.3		
10.5	3.2	150	99	156	45	234	291	55.4	4,138	4,130

4. 原廢水 pH=12 反應溫度 T=20°C

O₃ 產量 = 46.2 mg O₃/min

表 十九

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O ₃ (mg)	反 應 O ₃ (mg)	O ₃ 利用率 %	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去 除 率 %	mg/ℓ	去 除 率 %						
0	12	17,040		242.7		0				4,426	4,392
5	11.6	3,660	79	159.3	34		37	194	84		
8	11.4	1,550	91	128.9	47		61	308.6	83.5		
13	10.7	230	98	79.6	67	23	155	445.6	74.2	4,420	4,452

5. 原廢水 pH=7.1 反應溫度 T=450°C

O₃ 產量 = 52.12 mg O₃/min

表 二十

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利用率 %	TS mg/ℓ	DS mS/ℓ
		單 位	去除率 %	mg/ℓ	去除率 %						
0	7.1	12,000		256		0				3,994	3,890
5	3.6	615	95	182	29		84.3	176.3	67.7		
8	3.4	100	99	135	47		138.8	278.2	66.7		
10.5	3.3	50	100	124	52	23	191.4	355.9	65	3,966	3,940

6. 原廢水 pH=7.1 反應溫度 T=60°C

 O_3 產量 = 52.718 mg O_3 /min

表 二十一

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/ℓ	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利用率 %	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率 %	mg/ℓ	去除率 %						
0	7.1	12,000		255		0				4064	4038
5	3.7	1,350	89	196	24		105.6	158	60		
8	3.5	550	95	185	28		170.4	251.3	59.6		
10.5	3.5	320	97	149	42	26.2	243.8	309.7	55.9	3996	3922

7. 原廢水 pH=12 反應溫度 T=45°C

 O_3 產量 = 51.559 mg O_3 /min

表 二十二

時 間 (分)	pH	色 度		COD		未 反 應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利用率 %	TS mg/ℓ	DS mg/ℓ
		單 位	去除率 %	mg/ℓ	去除率 %					
0	12	13,140		197.6						4,380
4	11.4	3,120	76	142.3	28	48.7	157.5	76.4		
8	11.1	930	93	106.7	46	132.5	280	67.9		
12	10.6	300	98	77.1	61	215.7	403	65.1		
14.5	10.4	155	99	75.1	62	253.9	493.7	66	4,360	4,352

(二) 討論

1. 由表十七至二十可看出直接染料廢水的色度與 pH 值有成正比的關係；pH 增加，色度亦跟著增加，很顯然的助色團在鹼性溶液中顯色性較佳，使得顏色加深。

2.由表十七至二十二 可看出 COD 的去除與廢水的 pH 值、溫度關係不大，平均每毫克的 O_3 可去除0.41毫克的 COD。

3.由表十七至二十二 及圖十九，當廢水的 pH 值愈低，溫度愈高，色度去除效果愈佳。

4.由表十六及表二十可看出原廢水經 O_3 處理後其分子結構完全改變，原有的波峯與波谷不再出現。其 COD 與吸光度的關係可由圖十七看出，原廢水所採用的波長為 330 $m\mu$ ，即圖十八波谷處波長。處理後採用 300 $m\mu$ 波長。

$$\text{原廢水 } COD = 76 (A_{330})^{1.127}$$

$$\text{處理後 } COD = 600 (A_{300})^{1.187}$$

5.當原廢水 pH=7.1，色度由12,000單位降至600單位（脫色率95%時）所需 O_3 量為 175 毫克／每升廢水，則每噸廢水祇需花費 2.87 元電費。

四、反應性染料廢水

(一) 實驗結果

1.原廢水 pH=11.1 反應溫度 T=20°C

O_3 產量=49.96 mg O_3/min

表 二十三

時間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/l	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/l	DS mg/l
		單 位	去除率%	mg/l	去除率%						
0	11.1	21,360		565		27				13,180	13,044
5	10.9	3,420	84	472	16		41.9	207.9	83.2		
9	10.8	1,300	94	456	19		112.5	337.1	74.9		
13	10.7	800	96	411	27	42	212	437.5	67.4	13,198	13,158

2.原廢水 pH=7.7 反應溫度 T=20°C

O_3 產量=47.03 mg O_3/min

表 二十四

時間 (分)	pH	色 度		COD		BOD mg/l	未反應 O_3 (mg)	反 應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/l	DS mg/l
		單 位	去除率%	mg/l	去除率%						
0	7.7	15,400		546.5		27				13,764	13,746
5	9.0	3,990	74	473.6	13		55.5	179.7	76.4		
9	8.7	1,260	92	404.8	26		111.3	312	73.7		
13	8.2	600	96	384.6	30	65	164.3	447.1	73.1	14,266	14,232

3.原廢水 pH=5.5 反應溫度 T=20°C

O_3 產量=52.43 mg O_3/min

表 二十五

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD	未反應	反 應	O ₃ 利用率%	TS	DS
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%	mg/ℓ	O ₃ (mg)	O ₃ (mg)		mg/ℓ	mg/ℓ
0	5.5	14850		558.6		27				15,062	15,136
5	6.9	4750	68	465.6	17		62.9	199.3	76		
9	5.3	2050	86	416.6	25		132.4	339.5	71.9		
13	4.4	1040	93	380.5	32		220.9	460.7	67.6		
17	4.0	780	95	327.9	41	62	298.8	592.5	66.5	15,406	15,456

4. 原廢水 pH=3.5 反應溫度 T=20°C

O₃ 產量=47.334 mg O₃/min

表 二十六

時 間 (分)	pH	色 度		COD		未反應	反 應	O ₃ 利用率 %
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%			
0	3.5	15,150		518				
5	3.6	16,020	-6	498	4	120	116.7	49.3
9	3.4	10,050	34	458	12	241.3	184.7	43.4
13.25	3.3	6,800	55	446	14	354.6	272.6	43.5
17	3.2	6,180	59	438	15	451.8	352.9	43.9

5. 保持原廢水 pH=11.1

O₃ 產量=54.35 mg O₃/min

表 二十七

時 間 (分)	pH	色 度		COD		BOD	未反應	反 應	O ₃ 利用率%	TS	DS
		單 位	去除率%	mg/ℓ	去除率%	mg/ℓ	O ₃ (mg)	O ₃ (mg)		mg/ℓ	mg/ℓ
0	11.1	21,360		565		27				14,030	13,930
5	10.6	1,509	93	474	16		46.3	225.5	83		
9	10.5	680	97	436	23		138.8	350.4	71.6		
13	10.5	360	98	387	32		254.5	452.1	64		
17	10.5	290	99	366	35	58	376.7	547.3	59	14,096	14,014

6. 保持原廢水 pH=11.1 反應溫度 T=60°C

O₃ 產量=50.58 mg O₃/min

表二十八

時間 (分)	pH	色度		COD		BOD mg/l	未反應 O_3 (mg)	反應 O_3 (mg)	O_3 利 用率%	TS mg/l	DS mg/l
		單位	去除率%	mg/l	去除率%						
0	11.1	21,360		565		27				14,050	13,905
5	10.8	1,200	94	420	26		22.2	230.7	91.2		
9	10.7	500	98	405	28		80.1	375.1	82.4		
13	10.6	260	99	358	37		158.8	498.7	75.8		
17	10.5	200	99	323	43	65	238	621.9	72.3	14,136	14,104

(二) 討論

- 由於加入蘇打灰（碳酸鈉）的緣故，廢水的 pH 值高達 11.2，使水成鹼性混濁狀態，濁度相當高。若以 H_2SO_4 將 pH 調至 7，則濁度消失，廢水色度亦有顯著降低，此可能係碳酸鈉被酸化成碳酸氫鈉與碳酸了。
- 由表二十三至二十八可看出當廢水的 pH 值愈高時 O_3 的利用率亦愈高，且廢水的溫度愈高， O_3 的利用率亦會增加。
- 由表二十三至二十六及圖二十一得知當，當 pH=7.7 時色度的去除效果最佳，而 pH 等於 3.5 時其去色效果極差，以臭氧處理時前五分鐘的色度竟然增加，pH 值也相對提高至 3.6，顯見 pH 值的增加使得助色團顯色性良好，顏色加深。
- 由圖二十一、二十二可看出當廢水的 pH=11.1，T=20°C 時 340 毫克的 O_3 可達到 93% 的脫色率，而 COD 級去除了 19%。
- 由表二十三至二十五及圖二十一可看出廢水的色度去除 92% 以後，即使再加入大量的 O 仍不易脫色。故不大經濟。可考慮使用活性碳吸附殘餘色度，據河田健⁽²³⁾ 的資料顯示 1 公斤的活性碳可處理 1.5 噸廢水，其中約有 5% 的損耗，若每公斤活性碳市價為 55 元，相當於每噸廢水需 1.83 元的活性碳費用。廢水的色度去除 93% 時需 O_3 340 毫克，所需電力費為 5.58 元，操作費用合計需 7.41 元。
- 由圖二十三得知廢水的 COD 值與吸光度間有如下之關係。

$$COD = 108(A_{330})^{1.064}$$

五、還原性染料廢水

還原染料廢水含有低亞硫酸鈉（俗名保險粉） $[Na_2S_2O_4]$ ，為一種還原劑，能將所加入的臭氧完全消耗掉，使得臭氧無法分解染料，因此臭氧對還原染料來講不具處理效果。

據筆者初步實驗，還原染料廢水可以硫酸鋁混凝脫色，效果很好。但硫酸鐵的效果就差些，加入後會使廢水由黃轉為黑褐色，沉澱的效果不佳，脫色不理想。採用活性碳吸附色度，處理水亦不如硫酸鋁處理水來得清徹，但效果則較硫酸鐵為佳。

六、硫化染料廢水

採用硫化染料染色時，必須加入硫化鈉作為助染劑，而此種廢水用 O_3 處理時，所加入的

O_3 全部被消耗殆盡，而沒有一點脫色效果。處理過程中有白色煙霧產生，此煙霧即為 Na_2S 被 O_3 氧化所產生的 SO_2 。

纖維採用硫化染料染色時，最後須再經過醋酸及雙氧水的再酸化處理。將酸化水與硫化染料混合，即會形成大量膠羽而使染料沉澱，終而得到極清徹的上澄液；但有一極大的缺點，即是硫化鈉與醋酸會生成硫化氫氣體，有惡臭！使人們極難忍受應避免採用此種處理法。可用硫酸鋁加以脫色。

陸、結論

1. 大部分的染料都具有直鏈的非飽和鍵，能够很快的被臭氧分解，而達到脫色的目的，除了部分分散性染料不具有直鏈的雙鍵外，其餘的直接染料、酸性染料、反應性染料均能迅速被臭氧分解。環狀的不飽和鍵雖亦可被臭氧分解，但因反應速率太慢，不經濟沒有實用價值。

2. 四種纖染廢水在臭氧的經濟加量下色度與 COD 之去除效果：

(1) 酸性染料廢水之 $pH = 2.5$, $T = 20^\circ C$, 所加臭氧量為 340 毫克時色度去除率可達 98%，COD 去除率可達 18.5%。每噸廢水之處理費用 5.58 元。

(2) 分散性染料廢水之 $pH = 7.3$, $T = 60^\circ C$, 所加臭氧量為 450 毫克時，色度去除率可達 92%，COD 去除率可達 38.5%。每噸廢水之處理費用 7.39 元。

(3) 直接染料廢水之 $pH = 7.1$, $T = 45^\circ C$, 所加臭氧量為 175 毫克時，色度去除率可達 95%，COD 去除率可達 37%。每噸廢水之處理費用 2.87 元。

(4) 反應性染料廢水之 $pH = 11.1$, $T = 20^\circ C$, 所加臭氧量為 340 毫克時，色度去除率可達 93%，COD 去除率可達 19%。每噸廢水之處理費用 7.41 元。

3. 硫化染料及還原染料廢水不適合以臭氧處理，因其所含的還原劑能將臭氧消耗殆盡。故只能採用混凝沉澱來加以脫色。

4. 纖染廢水原是無法被微生物分解或極難分解的有機物。但經臭氧處理以後，BOD 與 COD 之比即有顯著增加，顯示處理後的有機物已較易為微生物所分解。

5. 原廢水與經臭氧處理過廢水的 COD 與紫外線的吸光度數據可在全對數座標紙上繪出直線關係。其方程式如下：

① 酸性染料廢水

$$COD = 185(A_{320})^{1.061}$$

② 分散性染料廢水

$$COD = 185(A_{270})^{1.072}$$

③ 直接染料廢水

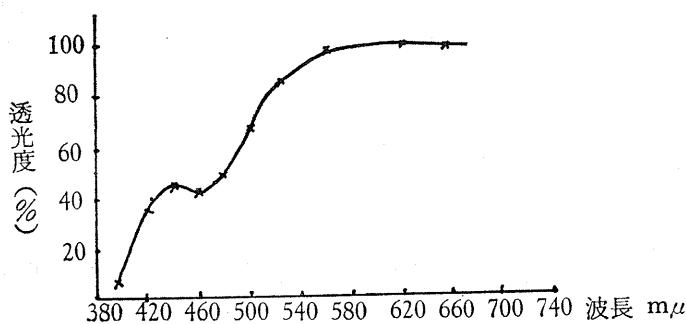
$$COD = 76(A_{330})^{1.127}$$

④ 反應性染料廢水

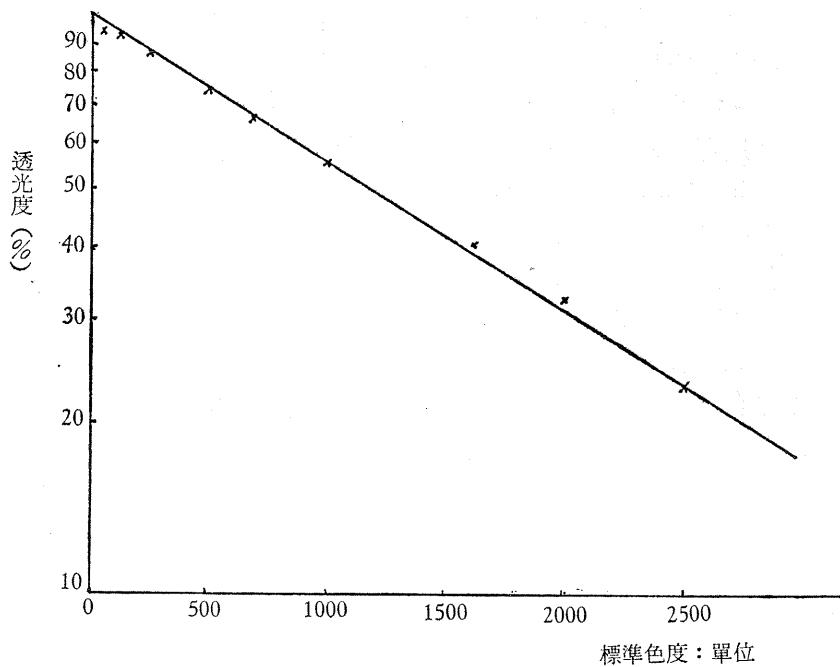
$$COD = 108(A_{330})^{1.064}$$

6. 廢水中色度與 COD 的去除率與分解的臭氧量成正比， O_3 在高溫及高 pH 時較不穩定很

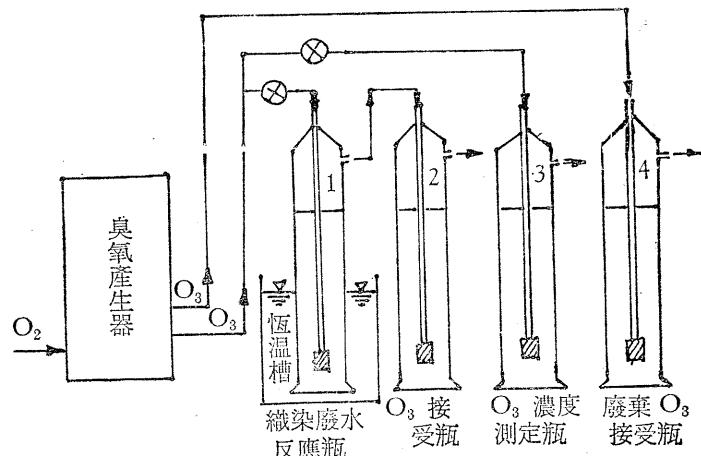
容易就分解成 O_2 ，而有較高的利用率，色度與 COD 的去除效果較佳，故以臭氧處理時應儘可能保持在此種條件下操作。



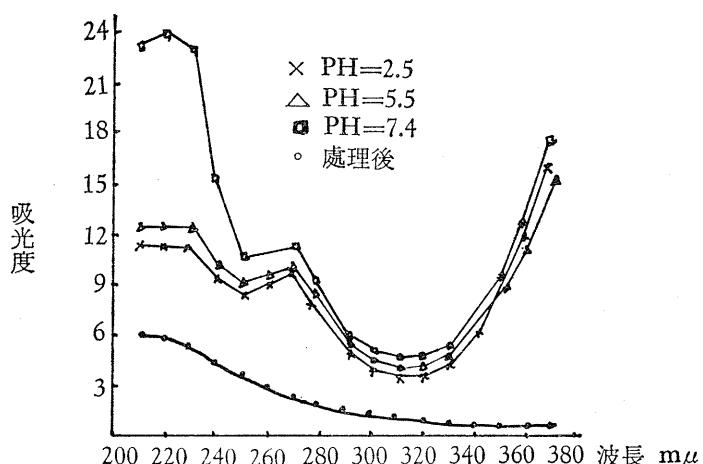
圖一 波長與標準色度之透光度關係



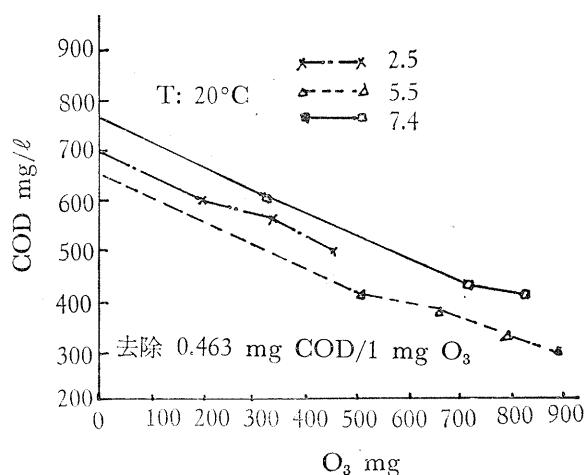
圖二 標準色度檢量曲線



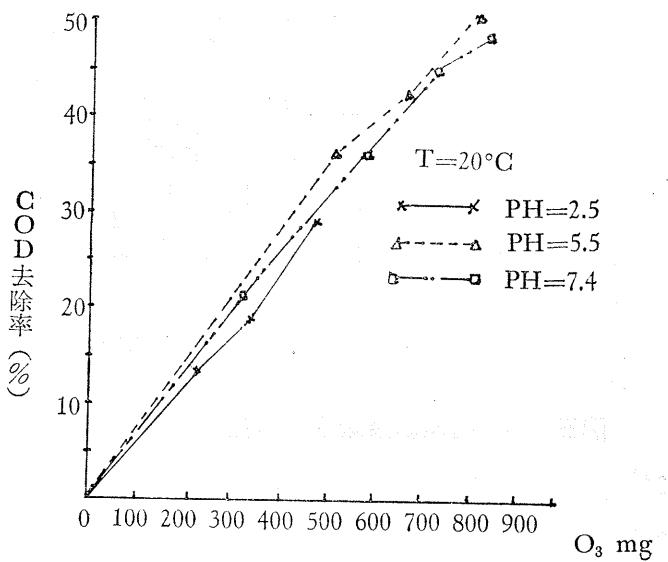
圖三 O_3 處理織染廢水之裝置



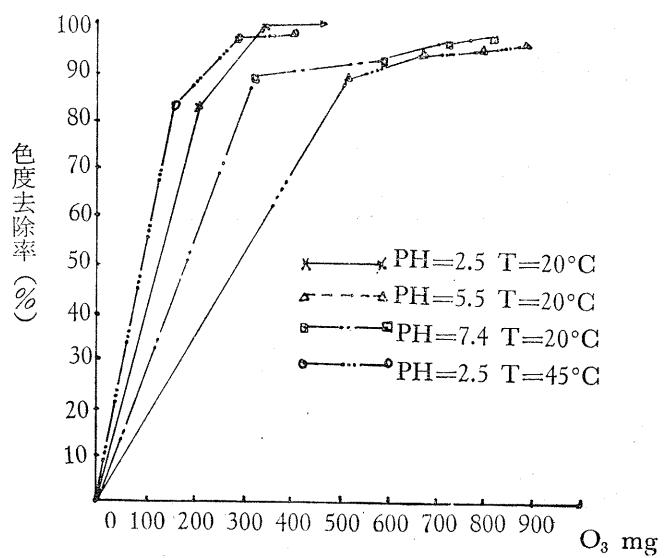
圖四 酸性染料廢水吸光度與波長之關係



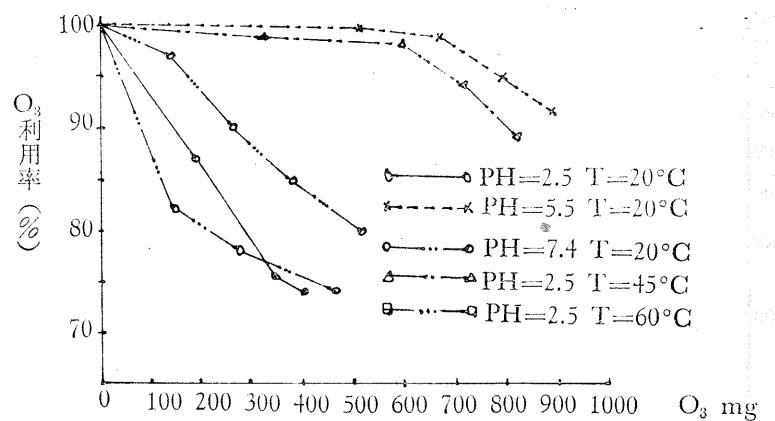
圖五 酸性染料廢水在不同 pH 值時 COD 的改變與 O_3 之關係



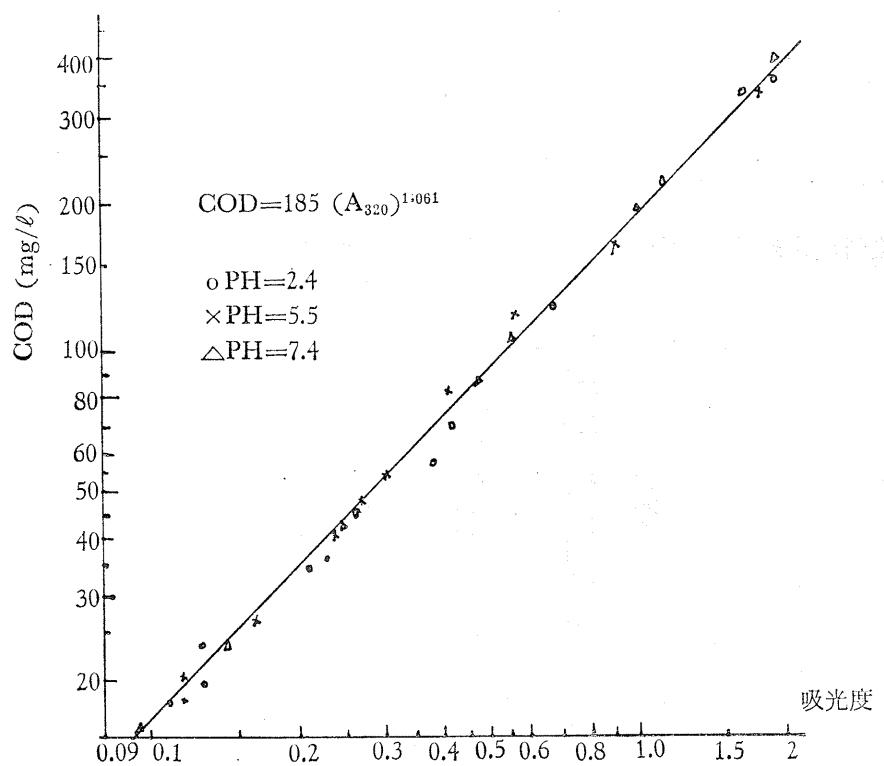
圖六 酸性染料廢水 COD 去除率與 O₃ 之關係



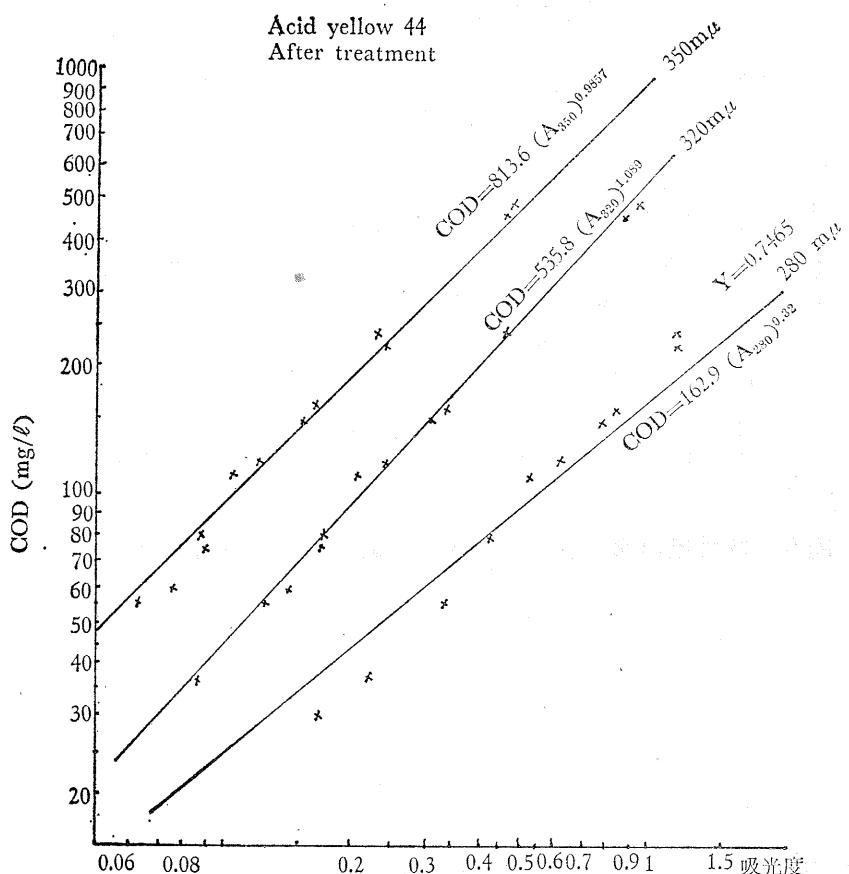
圖七 酸性染料廢水色度去除率與 O₃ 之關係



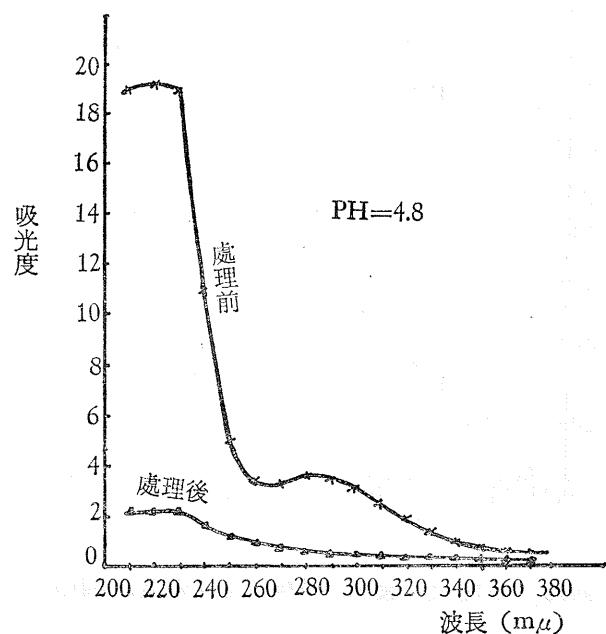
圖八 酸性染料廢水在不同 pH 及溫度時 O_3 的利用率



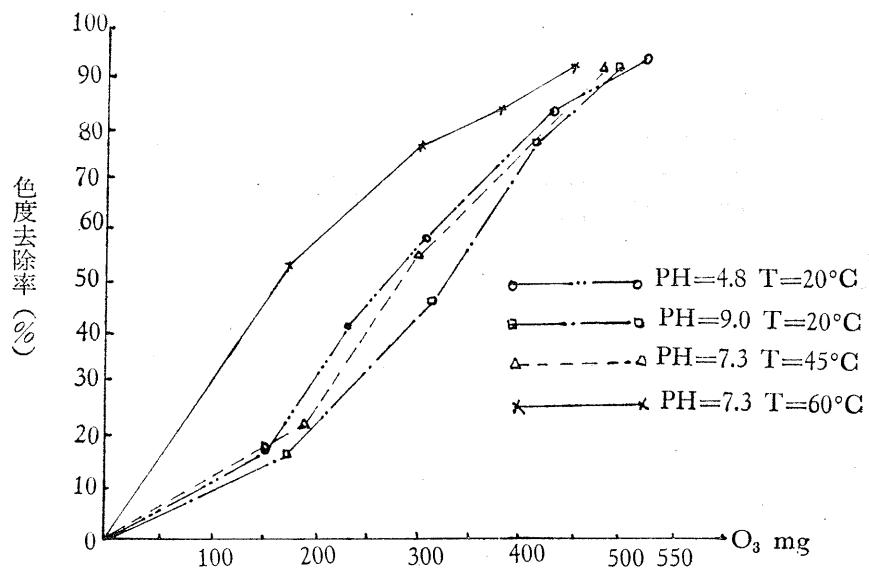
圖九 酸性染料廢水 COD 與吸光度之關係



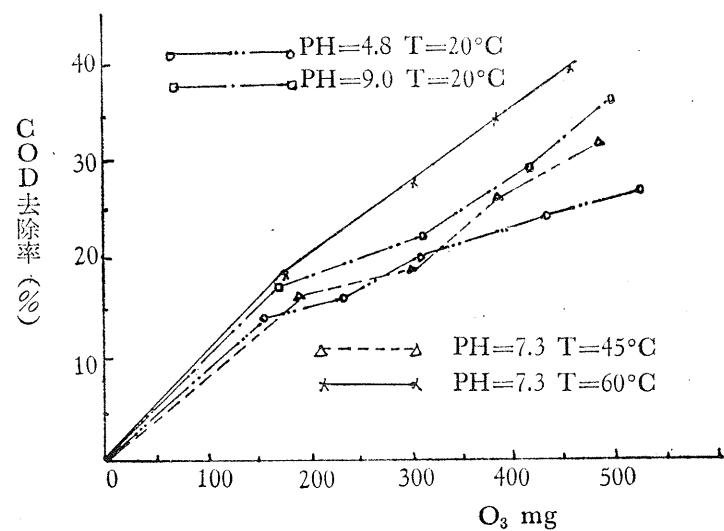
圖十 酸性染料廢水經 O_3 處理後 COD 與吸光度之關係及相關係數值



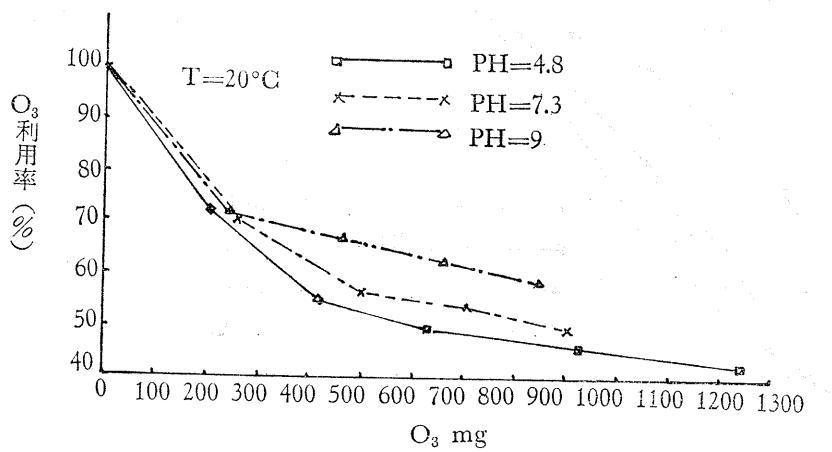
圖十一 分散性染料廢水吸光度與波長之關係



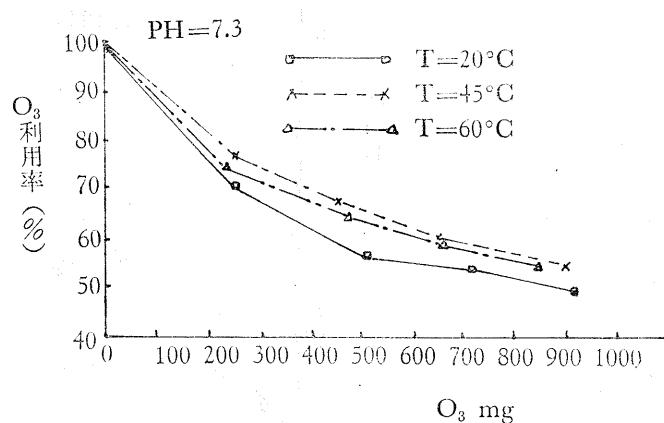
圖十二 分散性染料廢水色度去除率與 O_3 之關係



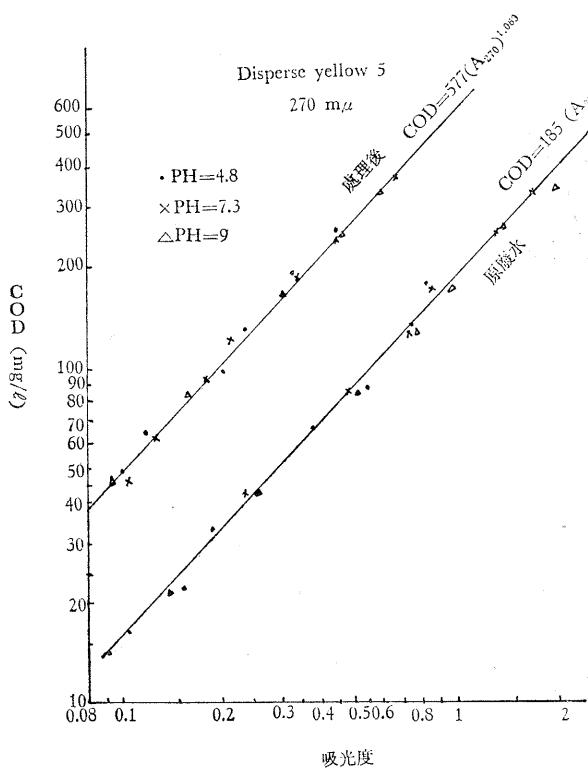
圖十三 分散性染料廢水 COD 去除率與 O_3 之關係



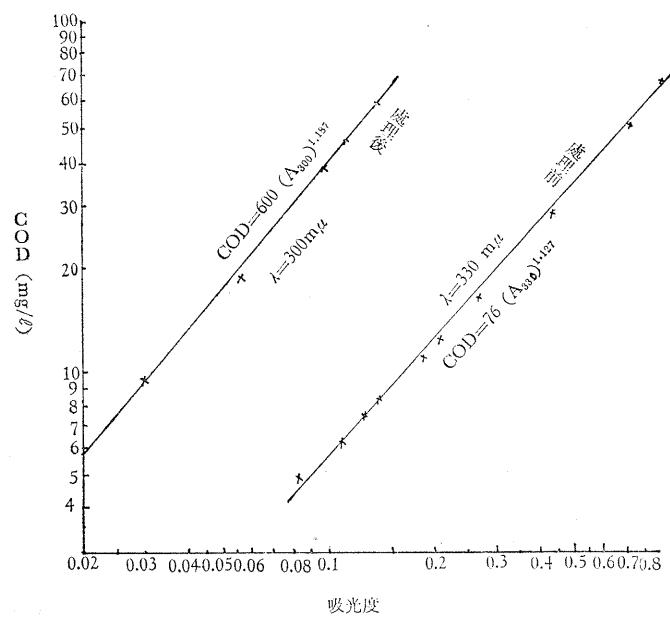
圖十四 分散性染料廢水 $T=20^{\circ}\text{C}$ 不同 pH 值時 O_3 的利用率



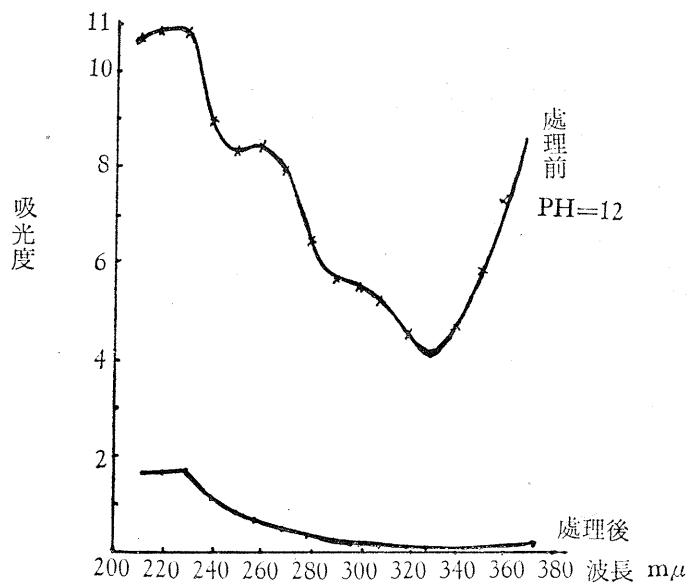
圖十五 分散性染料廢水 pH = 7.3 不同溫度時 O_3 的利用率



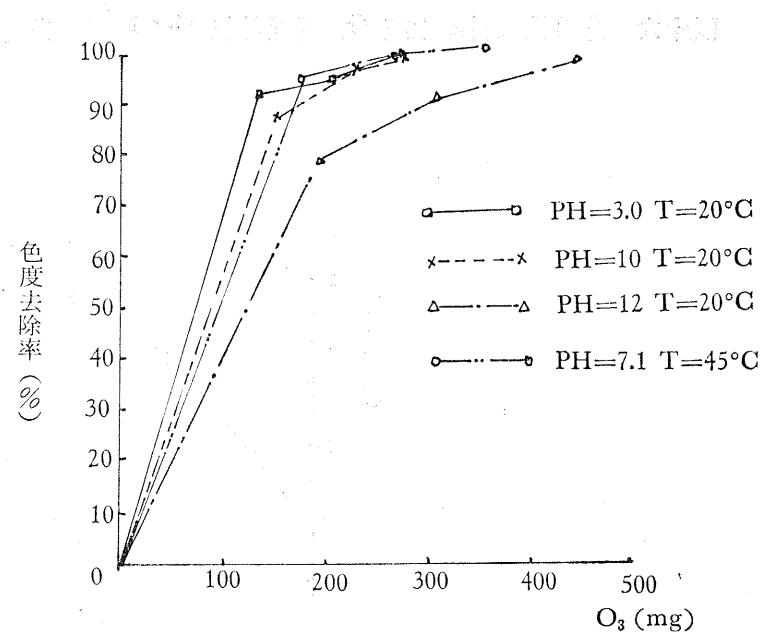
圖十六 分散性染料廢水經 O_3 處理前後 COD 與吸光度之關係



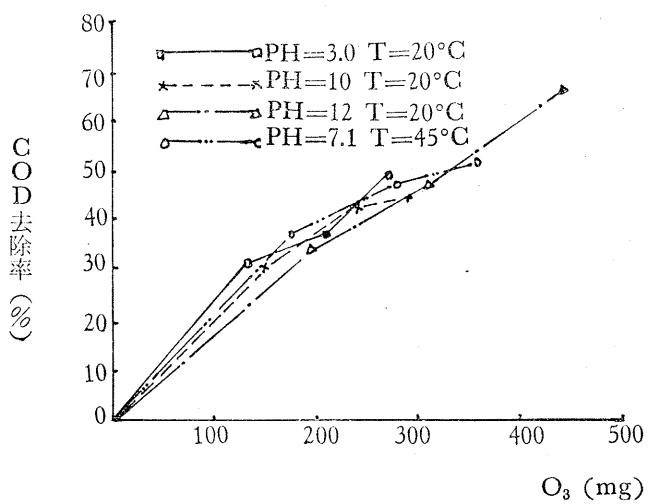
圖十七 直接染料廢水經 O_3 處理前、後之 COD 與吸光度之關係



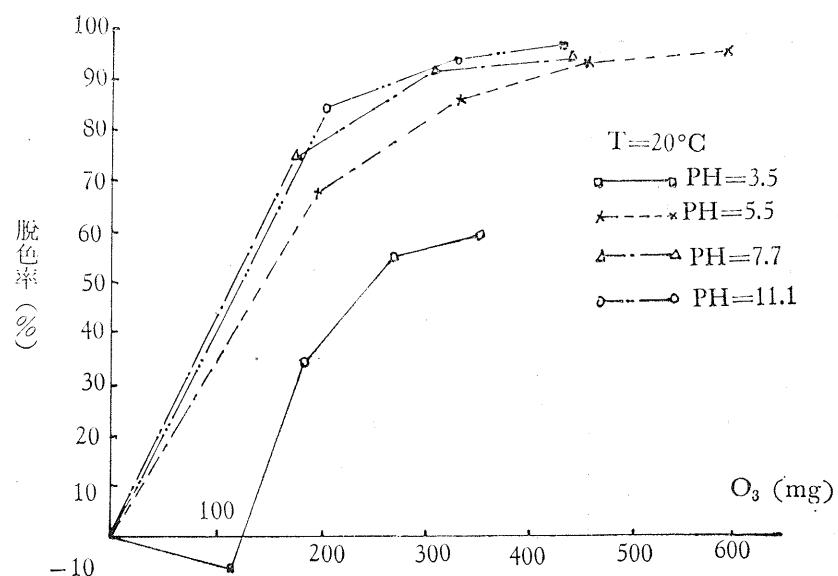
圖十八 直接染料廢水吸光度與波長之關係



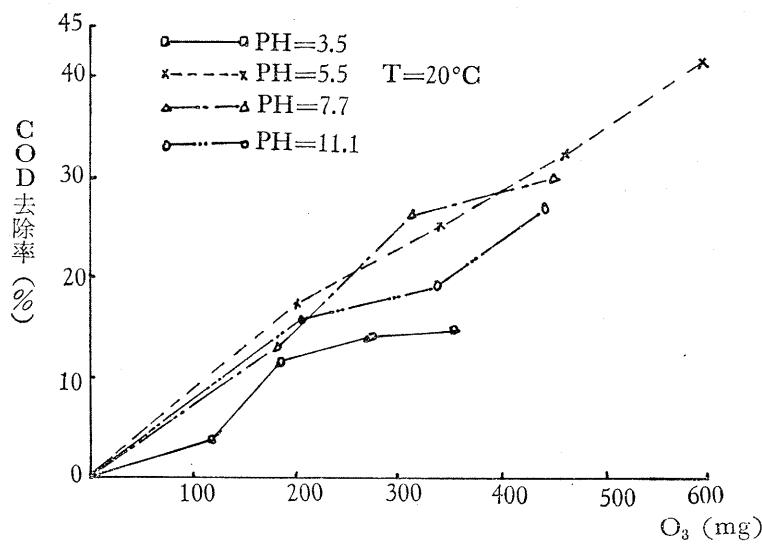
圖十九 直接染料廢水色度去除率與 O_3 之關係



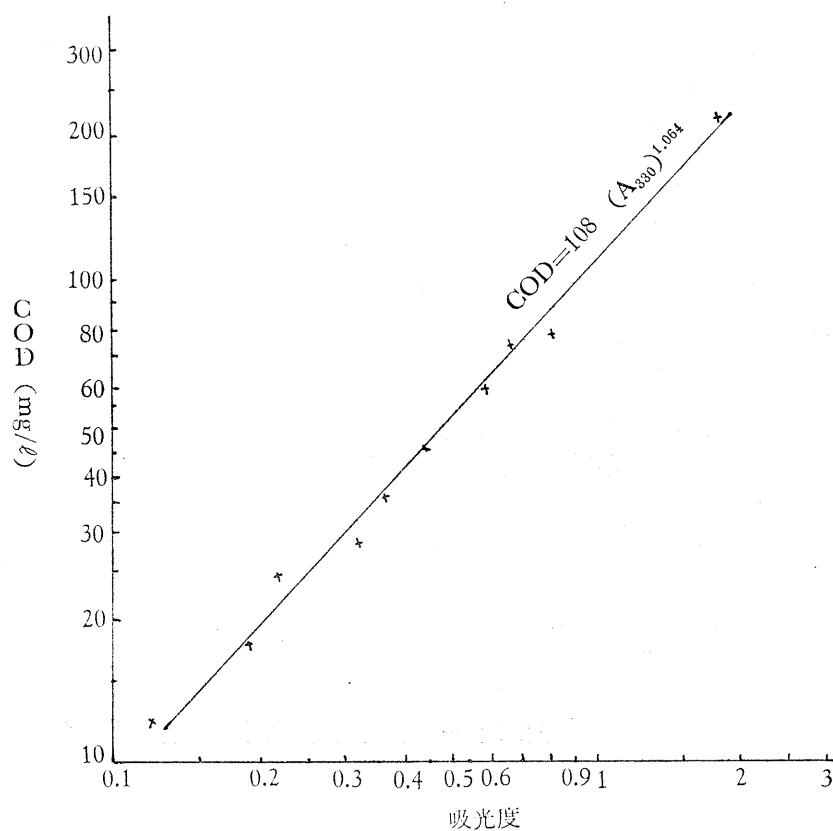
圖二十 直接染料廢水 COD 去除率與 O_3 之關係



圖二十一 反應性染料廢水脫色率與 O_3 之關係



圖二十二 反應性染料廢水 COD 去除率與 O₃ 之關係



圖二十三 反應性染料廢水 COD 與吸光度之關係

參 考 文 獻

1. 李俊德，「織染廢水處理之初步研究」，工程，Vol. 37, No. 9，民國53年。
2. 彭正中，「染料與染色」，中華書局
3. 王敏泰，「染料化學」，五洲出版社
4. C. F. Gurnham, "Principles of Industrial Waste water Control", p. 384, Academic Press Inc. 1965.
5. N. L. Nemerow, "Textile Dye Wastes", p. 284, Proc. 7th Purdue Ind. Waste Conf., 1952.
6. Joint Report of Research Committee on Coagulation & Research Committee on Color Problems, "Coagulation and Color Problems", p. 311, JAWWA, May, 1970.
7. N. L. Nemerow, "Color & Methods for Color Removal", p. 586, Proc. 11th Purdue Ind. Waste Conf., 1956.
8. R. H. Souther, "Mixture of Sewage & Cotton Mill Dye & Finishing Waste", Proc. Amer. Soc. Civil Engineers, Sep. 81, 750, July, 1955.
9. R. H. Souther & T. A. Alspaugh, "Textile Waste-Recovery & Treatment", p. 804. JWPCF, Aug. 1957.
10. 楊萬發，曾四恭，「染色廢水之處理研究」，工程科學研究中心六十一年度研究報告。
11. 高肇藩，「活性污泥法處理染織廢水之研究」，工程科學研究中心五十九年度研究報告。
12. R. H. Souther & T. A. Alspaugh, "Textile Waste Treatment Studies", p. 695, Proc. 13th Purdue Ind. Waste Conf. 1958.
13. L. C. Leatherland, "The Treatment of Textile Wastes", p. 895, Proc. 24th Purdue Ind. Waste Conf. 1969.
14. E. H. Snider & J. J. Porter, "Ozone Treatment of Dye Wastes", p. 886, JWPCF, May 1974.
15. E. K. Rideal, "Ozone", Constable & Company LTD, London, 1920.
16. R. F. Layton, "Analytical Methods for Ozone in Water & Waste water Treatment" Francis L. Evans III, 1972.
17. Manley & Niegowski, "Ozone" p. 40, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd ed., 1967.
18. Philip S. Bailey, p. 30, Chap. III, "Organic Groupings Reactive Toward Ozone Mechanism in Aqueous Media", F. L. Evans III, 1972.
19. Riley N. Kinman, p. 124 Chap. VII, "Ozone in Water Disinfection", F. L. Evans III.
20. J. J. McCarty & C. H. Smith, "A Review of O₃ & its Application to Domestic Wastewater Treatment", p. 718, JAWWA, Dec. 1974.
21. 稽本賢，「臭氧處理紙漿廢液中所含木質素之研究」，成大土木研究所64年碩士論文。
22. APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater", 13th ed.
23. 合用健等，「オゾン處理 (III)」，水處理技術，p. 1, Vol. 16, No. 3, 1975.