

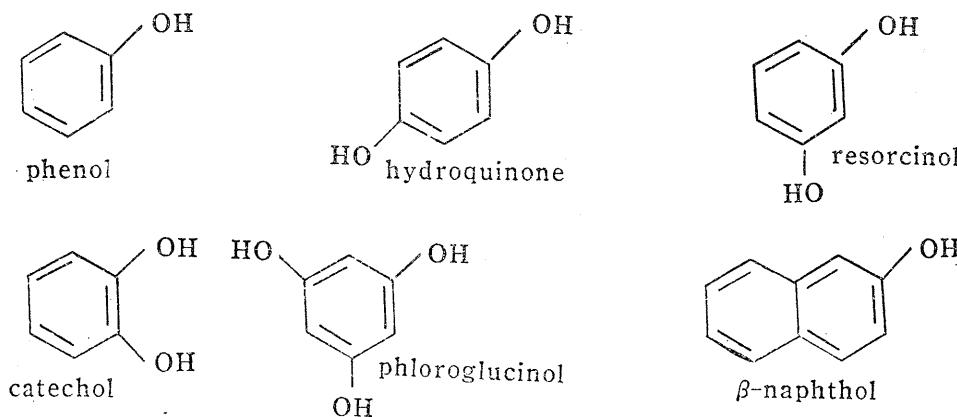
廢水中各種酚類(phenols)去除之理論與實務

阮國棟*

酚類污染物包含的種類很多，其中酚、二氯酚、三氯酚、五氯酚、氯甲酚、2.4二甲基酚、亞硝基酚等均為美國環境保護署列入129種優先管制的毒性污染物名單中，普遍存在於煉油、石化、煉焦、樹脂、染料等工業的廢水中，造成飲用水的污染等問題。本文旨在說明各種污染源及不同處理技術的原理及適用範圍，以供各界先進參考。

一、酚類之性質及污染途徑

酚類(phenols)為苯及其縮核如萘)的氫氧化物。最簡單的即為酚(phenol)，為環狀芳香族有一個氫氧化基取代的有機化合物，一般以 C_6H_5OH 表示，其他尚包括二個以上氫氧化基或縮核衍生物，例如：



雖然在技術文獻上皆以最簡單的酚來代表，事實上廢水含有各種酚類化合物，除上述者外，尚有氯酚(C_6H_4Cl-OH)及苯氧基酚(phenoxyacids)等，在污水或廢水控制的詞彙上以及標準水質分析法均以一般類似化合物之總稱為依據，而非基於特殊鑑定的單一化合物。

酚類為毒性物質，對水源的不良影響尤大，大約 $0.005mg/l$ 的酚即引起不良之臭味，其原因為水中之酚與消毒用的氯作用，形成氯酚類(chlorophenols)所引起的。一般(指不與氯作用)則在 $0.01mg/l$ 時，即可由臭味檢出酚類的存在。

酚類濃度超過 $2mg/l$ 對魚類即有毒害，低於毒害濃度時，也會使魚肉有不好味道⁽¹⁾。酚類亦引起承受水體有高的生化及化學需氧量(理論值為每1公斤酚需2.4公斤氧)。酚類對人類的毒害為嘔吐、痙攣、虛脫、肝、腎障礙。酚具殺菌力，常用為消毒劑，生物處理系統對酚類的馴養

* 工業技術研究院化學工業研究所工程師

及濃度控制（突增負荷）最為重要。

含酚類廢水最主要的來源為：石油煉製、煉焦工業。其他如：化學工廠、樹脂製造、顏料、染料工業，近年新興的煤氣化及煤液化工廠均為酚類之污染源。另外文獻上曾報導廢水中含酚的工廠別列如下：木材蒸餾、羊及牛的浸洗液、相片顯影、炸藥、煤渣蒸餾、殺蟲劑、飛機修護、奧龍(Orlon)製造、橡膠工廠、氯氣工廠、纖維加工廠、塑膠廠等，表一列出主要幾類工業廢水含酚之程度。

美國環境保護局(U. S. EPA)對塑膠及合成工業（包括環氧樹脂及酚樹脂），有機化學工業、石油煉製工業、鋼鐵及鐵工業（包括副產煉焦，鼓風爐煉鐵等）均訂有酚的容許標準（分別為Federal Register的Part 416, 414, 419, 420）。一般而言，1977年目前已有最實用技術(BPCTCA, Best Practical Control Technology Currently Available)的標準是 0.1mg/l ，1983年「經濟可行最佳控制技術」(BACTEA Best Available Control Technology Economically Achievable)的標準是 0.02mg/l ⁽²³⁾。

臺灣省自來水標準最大酚類容許量為 0.001mg/l ，放流水標準省市為 1.0mg/l ，新店溪管制區為 0.015mg/l ，基隆河管制區為 0.5mg/l 。

表一 各種工業廢水之酚含量報告

工業	酚濃度(mg/l)	參考資料
煉焦爐		
弱氨液，未去酚	3350-3900	(2)
弱氨液，去酚後	1400-2500	(3)
	2500-3600	(4)
	3000-10000	(5)
	580-2100	(6)
	700-12000	(7)
	600-800	(8)
弱氨液，去酚後	28-332	(9)
酸水	10	(5)
酸水	10-30	(3)
	4.5-100	(10)
煉油		
酸水	80-185(平均140)	(11)
後吹出塔	80	(12)
催化裂解	40-50	(13)
礦油廢水	100	(10)
API 放流水	0.35-6.8(平均2.7)	(14)
一般廢水	10-70	(15)
一般廢水	10-100	(16)
石化		
一般石化	50-600	(17)

苯精製	210	(10)
氯氣工廠	250	(10)
潛蒸餾廠	300	(10)
飛機修護	200-400	(18)
除草劑製造 (包括氯衍生物及酚氯酸)	210	(19)
	239-524	(20)
其他		
塑膠廠	600-2000	(7)
纖維板工廠	150	(7)
木材炭化	500	(7)
酚樹脂製造	1600	(21)
纖維玻璃製造	40-400	(22)

根據美國標準水質檢驗法，分析酚及鄰位酚、間位酚(ortho-phenols and meta-phenols)，但某些對位酚（如例如 para-cresol）則不被檢出。常用之氨基安替比林法不能檢出烷基、芳香硝基、硝基、苯甲酚基、亞硝基或醛基所取代之對位酚衍生物。因此，工業廢水中常含有之對甲酚就無法檢出。

市售現場測定酚類的檢驗箱 (field test kits) 體積小，易於操作，可以直接測定取樣點，其結果與實驗室結果有良好的相關性。

測定酚類的需氧量，COD 較 BOD 方便且準確性高，重鉻酸鉀 COD 測定法在各種狀況下均很適宜，但生物分解酚類的測定法，則須注意馴養，若分析步驟沒有很小心的予以控制，則測得的 BOD 值差異極大。

二、處理技術

工業上使用化學、物理及生物方法處理含酚廢水均相當成功，但任何特殊的工業體系，在使用特殊的方法處理時，均將碰上某些特殊困難，完全視廢水之性質而定。例如含高濃度重金屬的含酚廢水以生物處理前，需先去除重金屬。含酚廢水經常含有大量其他的污染組成，而需特殊的處理程序，煉油及煉焦工業廢水即為如此，油脂及氰化物等污染質必需先予去除。

處理方法很多，包括回收、焚化、吸附、生物處理及化學氧化，選擇的依據視濃度、廢水組成、經濟性等而定。酚的回收視同收產物的價值與回收成本而定，當然還應該加上減輕污染度的經濟效益。焚化與生物處理之間也可以經濟基礎予以分析來做選擇依據，生物處理可以應用到幾千 mg/l 的酚濃度，費用計算之基礎如下：

生物處理：1 磅酚 = 2.4 磅氧 = 1 馬力小時的曝氣。

焚化處理：1 磅酚(1%) = 99 磅水 = 170,000 Btu。

(每加侖油 = 146,000 Btu.)

粒狀及粉狀活性炭均可用來處理各種負荷的含酚廢水。化學氧化則用來處理小體積高濃度廢水或做為其他處理程序之後的淨化步驟 (polishing step)。

廠內改善及製程改善，使產生酚的廢水分流收集，單獨處理為重要的工作，應在廢水處理之前完成之，通常分流單獨處理在經濟上及技術上均較與全廠廢水合併被混合稀釋後再處理來得可行。

1. 回收法：

當流量大過50加侖／分鐘，酚濃度大於 2,000mg/l 時，通常適用回收法。利用液相溶劑萃取回收法歸納如表二。溶劑回收法皆係基於自不能相溶的有機溶劑中，萃取回收高濃度廢液中的酚，效率可達到98~99%，雖然如此高的效率，但對含高濃度的廢水而言，處理後的殘餘酚仍然甚高。由於微量溶於廢水之溶劑損失，當溶劑費用高時，須與酚的去除回收值達到經濟上的平衡。此外，溶劑溶於廢水中，增加其中的有機物量，為另一種污染負荷。

表二 高濃度含酚廢液之回收法⁽¹⁰⁾

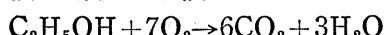
方 法	萃取反應槽型態	進流濃度 (mg/l)	放流濃度 (mg/l)	去除率 (%)
Benzene-	packed column	3000	210-240	92-93
Caustic	podbielniak centrifuge	2000	100	95
	pulsed packed column	2200-2600	30~	98.6-98.8
Phenolsolvant*	Multistage	1570-2465	4.5~	99.6-99.7
(低沸點溶劑)				
Ifawol**	packed column	4000	40	99
(高沸點溶劑)				

* 使用 isopropyl ether 為溶劑，沸點比酚低，經蒸餾回收再用。

**使用溶劑沸點大約 230~250°C 比酚高，不溶於水，脫水後的溶劑經真空蒸餾可以分離出酚類，酚類回收，溶劑再用。

2. 焚化法：

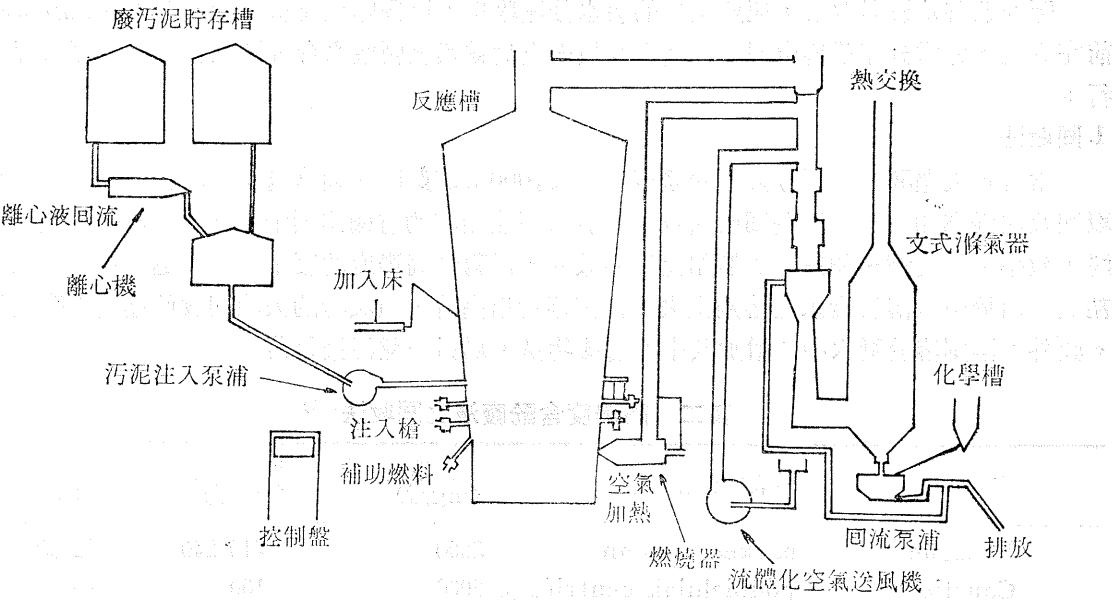
濃縮的含酚廢液可以焚化處理：



理論上，1 磅的酚燃燒熱為 13,300Btu。以 18% 的酚與 82% 的水混合，在 10% 超量空氣及 1,400°F(760°C) 下燃燒，理論上可以自行維持燃燒。但是，在大氣壓下，酚在水中的溶解度僅 10%，所以必須加上機械攪拌以維持二相的混合。由於相的分離，可能引起混合物酚的含量在自然條件以下，所以必須供給燃料。

一座實際操作的液酚焚化爐，大略情形如下。貯存槽：5,000加侖，加裝 2 馬力攪拌機一台。用泵浦將廢液自貯存槽打入二個原子化器(atomizer) 注入壓力為 80psi。原子化氣流則維持在 125psi，焚化爐為水平式燃燒室，每小時處理容量為 250加侖，酚及水混合比例平均為 13.5% 的酚含量，為了維持燃燒溫度在 1600°F(871°C)，必要時須加入補助燃料油。

當含酚廢液或廢物以污泥或泥漿形式存在時，可以利用流體床焚化爐系統處理此類有機污染，圖一為焚化系統之組合圖示⁽³⁸⁾，廢物沿流體床之周邊均勻注入，操作溫度接近飛灰的融合溫度(fusion temp)，使最終燒結固體為粒狀物。



圖一 流體化床焚化爐處理含酚濃廢液或污泥

3. 生物處理法：

利用生物氧化酚類的方法應用的範圍很廣，成功的例子多。進流水含酚濃度自 $7\sim 10\text{mg/l}$ 至數千 mg/l ，在適當的控制條件下，微生物均能逐漸適應。所以設計及操作良好的生物處理系統是很有效的方法，進流水 1000mg/l 的廢水可以處理到 0.1mg/l 的放流水⁽²⁾。通常含酚濃度低於 500mg/l ，就經濟觀點而言，不值得回收，而酚濃度從 $50\sim 500\text{mg/l}$ ，通常認為適於用生物方法處理。生物法包括氧化塘、滴濾池及活性汚泥等，以活性汚泥法效率高且易於控制⁽¹²⁾。

處理含酚廢水成敗的關鍵在於：廢水中其他組成是否對微生物產生毒害，是否在操作上控制穩定的環境條件，包括 pH 及溫度等以維持處理槽性能（生物活性）。處理系統中均勻槽的設計很重要，須能使流量、濃度及溫度均能達到調節均勻的目的，也唯有此三者均能維持一定，處理系統才能揮發最大功能。當工廠修護停工或較長時間的休假日，須以合成廢水補充微生物的食物需求。延長曝氣法或氧化溝渠等用來處理低濃度的廢水時，其設計的停留時間較長，則均勻槽及補充食物對整個系統的影響則較高率活性汚泥法等沒有那麼顯著。其他方面須注意者尚有：

反應槽設計：完全混合式較柱流式為佳。

pH 控制：最佳在 8 左右， $7\sim 9$ 均可。

溫 度：維持常定， $30\sim 37^\circ\text{C}$ 較佳。

氧的供給：理論上氧化 1 公斤酚需 2.4 公斤氧氣。

營養成分：磷、氮元素必需。

$$\text{N:phenol} = 1:10^{(24)}$$

$$\text{P:phenol} = 1:70^{(25)}$$

$$\text{NH}_4^+ < 2000\text{mg/l}$$

酚的負荷：當混合液懸浮污泥濃度在 $5000\sim 6000\text{mg/l}$ 時，酚負荷 $4\sim 5$ 公斤／立方公尺／天。

之下，許多模型廠均有99.8%的去除率，但泡沫問題相當嚴重，負荷在2~4公斤／立方公尺／天時，則泡沫問題易於控制⁽²⁾。

F/M應在0.2~0.3⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾，0.1也有許多工廠使用。

停留時間：水力停留時間12~24小時。

污泥停留時間20~50天。

茲將各種生物處理法列於表三，以供比較。

4. 活性炭吸附法：

活性炭可以用來處理較低濃度的含酚廢水，對環狀、非極性、高分子有機物均有效。粒狀活性炭用在煉焦爐、煉油廠等廢水處理，最後放流水濃度可達 1mg/l 左右。使用化學法再生，可以回收濃縮的含酚液，或用熱再生則破壞酚化合物。吸附等溫線試驗指出活性炭處理能使酚濃度降至 0.1mg/l 以下⁽³⁰⁾。粒狀活性炭較常用，吸附槽可以是重力式或壓力式，向上流或向下流均可，流率大約設計在每平方呎活性炭吸附床表面積流過 4~10gpm，接觸時間30~200分鐘⁽³¹⁾。前處理很重要，在向下流式吸附床進流水中，懸浮固體應低於 60mg/l，油濃度低於 20mg/l，向上流式要求濃度更低，通常吸附床之前先經過濾處理。每公克活性炭吸附容量約 0.4~0.09 公克酚或1.79~0.42公克 COD。活性炭吸附床的負荷是所有有機物（可以被吸附者）的函數，不僅僅是酚而已，所以前處理徹底，有助於增加活性炭吸附酚的容量。

決定活性炭是否適用於某一特殊廢水，須做等溫線試驗。除了基本對數座標作圖所需在平衡狀況下，單位活性炭的去除量與吸附後殘餘濃度的縱橫座標外，尚須包括使用活性炭的種類及 pH 值。可能由於生物作用的關係，現場實際經驗上對所需活性炭量比經由等溫線計算得到的需要量低。當決定採用活性炭後，須做管柱試驗 (Column testing) 以決定水力負荷，碳消耗率，停留時間，處理水的性質以及再生系統的選擇。

活性炭處理含酚廢水之結果，列於表四⁽³¹⁾。

表三 含酚廢水各種生物處理法之性能

處理方法	廢水來源	酚濃度(mg/l)			參考資料
		進流	放流		
氧化塘(pond)	煉油	30	1		(27)
曝氣塘(lagoon)	市鎮及消毒劑	0.8-1.65	0.2-0.45		(20)
	廢水 (含苯氧基酚)	2.15-4.14	1.51-1.73		(20)
穩定塘(pond)	上述放流水 (含苯氧基酚)	0.2-0.45 1.51-1.73	0.06-0.13 1-10-1.48		(20)
氧化溝渠(ditch)	煉焦爐	990(平均)	8.5(平均)		(6)
滴濾池	煉油	30-40	0.5-0.7		(9)
	煉油	—	0.04		(28)
	煉油	9-25	0.6-3.8		(11)
	煉油酸水及污水 機場保養廢水	15(平均)	1.8(平均)		(18)

活性污泥法	煉焦爐	400-700	10	(8)
	煉焦爐	6.5	0.008	(29)
	煉焦爐	9-10	0.9	(10)
	煉焦爐	890	0.65	(9)
	煉焦爐	110-200	0-11	(7)
	煉焦爐除酚後	135	7	(7)
	煉焦爐未除酚	1400	15	(7)
	煉油	80	<0.5	(12)
	玻璃纖維製造	40-400	0.1-2.6	(22)
	煉油及石化	10-100	<1	(16)
活性污泥模型廠	煉焦爐	3350-3900	0.2-0.8	(2)
	火藥	10000	100*	(7)

* 經特殊馴養之微生物處理，稱為 Nocardia Process。

表四 活性炭處理含酚廢水⁽⁸¹⁾

污染來源	酚濃度(mg/l)		去除率 (%)
	處理前	處理後	
化學品製造	36.0	0.001	99+
染料	6.0	0.01	99+
有機化學品	0.52	0.05	99+
	0.12	0.003	99+
	0.315	0.001	99+
	12.8	0.001	99+
無機化學品	5325.0	0.25	99+
塑膠	9.75	0.013	99+
	8.5	0.006	99+
	26.5	0.005	99+
火藥	16.6	0.023	99+
煉油	44.0	0.001	99+

5.化學氧化法：

用化學氧化法去除酚，可以分為許多方面，例如：

(1)批式排放的廢水，含酚濃度特高而其他有機物較低時，一般認為化學氧化法較焚化法及生物法便宜。

(2)做為生物處理的前處理，尤其當均勻槽中出現高濃度酚廢水的突增負荷時，利用化學氧化法處理到均勻的一定程度，然後再引到生物曝氣槽中。

(3)做為最後一步的再淨化(polishing)處理，當酚的濃度已降至5~10mg/l而且其他有機物濃度也很低時適用。

氧化劑包括過氧化氫、臭氧、二氧化氯及高錳酸鉀等。化學氧化轉換酚類為各種中間化合物，此時雖然酚類已被破壞，廢水中的 COD 可能沒有明顯降低，須用高劑量氧化劑繼續氧化或用其他處理方法去除 COD。酚類可以被氧化，但並不意味著很容易完全氧化為二氧化碳及水。在水及廢水處理條件下，尤其在供給不算足夠多的氧化劑情形下，酚類氧化在環狀破壞之後，常停留在某些中間產物上，並非所有有機碳皆能轉換成二氧化碳，因此有必要了解氧化中間的可能產物。同時須注意的是，一般文獻上化學氧化法破壞酚類的報導數據，分析方法（前已述及）僅針對酚的化合物或環狀氧化產物，但並不概括一些直鏈、環已經被破壞的氧化產物等。

• 臭氧化酚、氯化酚及其他酚化合物

臭氧的氧化能力大約是過氧化氫的二倍，如前所述，雖然臭氧有能力完全氧化酚為二氧化碳及水，但實用上均只氧化到產生的中間產物為不具毒性及生物可以分解的程度。此種實用法，所需臭氧與酚之比例約1.5~2.5份，當酚的濃度低時，所需臭氧的濃度比反而較高，如表五所示。

表五 各種不同的臭氧與酚之比例

來 源	酚濃度 (mg/l)	臭氧濃度 (ppm)	臭氧／酚	殘餘酚 (ppm)
煉焦廠A	1240	2500	2.0	1.2
B	800	1200	1.5	0.6
C	330	1700	5.2	1.0
D	140	950	6.8	0.1
E	127	550	4.3	0.2
F	102	900	8.8	0.0
G	51	1000	20.0	0.4
H	38	700	18.0	0.1
化學品工廠	290	400	1.4	0.3
煉油廠A	605	750	1.3	0.3
B	11600	11000	1.0	2.5

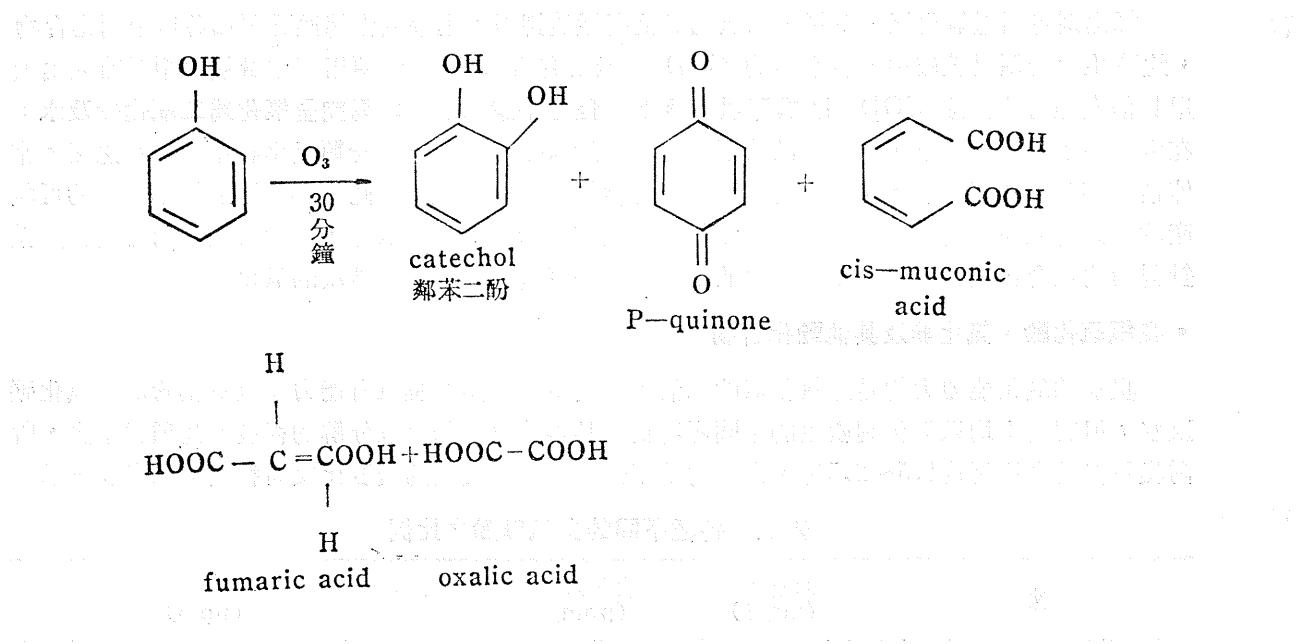
臭氧化酚最佳pH=11.5~11.8，但適用的pH範圍很廣，例如某一廢水含酚濃度2500ppm，以每磅酚加1.7磅臭氧的比例，要破壞99%的酚，在pH=11時接觸時間60分鐘，在pH=8.1時，則須5.3的重量比例及接觸時間200分鐘⁽³⁰⁾。

由表五知，欲得到很低的放流水水質，需添加高比例的臭氧量，為達高水準水質所付出的代價須與其他方法比較評價之。臭氧產生器為一種耗用大量能源的設備，亦為其缺點。

Eisenhauer(1968)⁽³³⁾利用臭氧化酚的水溶液，接觸時間30分鐘（分析測定證實酚已被「破壞」），並鑑定中間生成物如下圖：

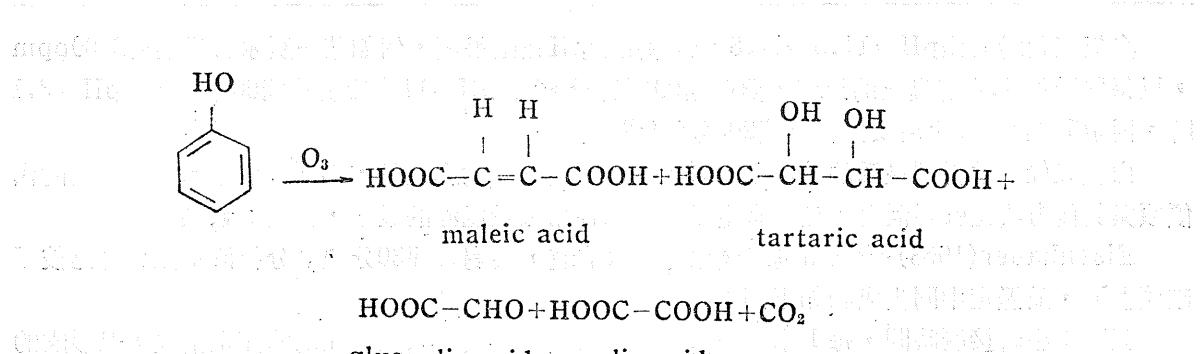
經過1小時接觸時間，每1摩爾酚消耗4摩爾臭氧之後，原先存在的酚完全消失，但形成的CO₂却很少。若接觸時間只有10分鐘，僅有70%的酚被破壞，而所產生的鄰苯二酚僅20%。

溫度對臭氧化亦有影響。Eisenhauer(1971)⁽³⁴⁾處理50~300mg/l酚溶液，pH=3~9。在20°C時，當反應開始時，雖然溶液的 TOC（總有機碳）降低，但須達到1.5摩爾臭氧／1摩

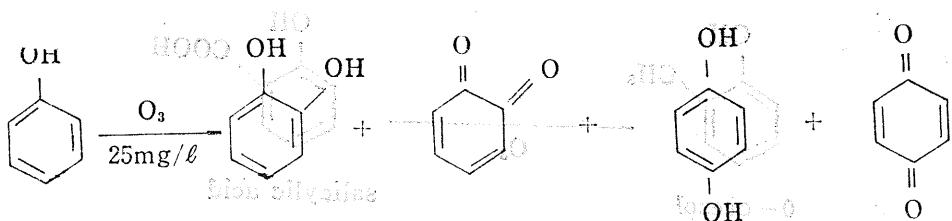


爾酚的使用量時，才有 CO_2 形，且當 CO_2 達到理論值的33%即告中止，但在 50°C 時，同樣情況下， CO_2 量可以達到理論值的65%。若把「破壞」酚的環狀部分做為第一階段的處理，使用5摩爾臭氧／1摩耳酚的劑量可達到98%的破壞，但水溶液中尚留有原來存在的溶解性有機碳的67%，只不過以其他有機氧化產物形式出現。Eisenhauer(1971)⁽³⁵⁾同時指出，每形成1摩爾的 CO_2 須消耗約7.3摩爾的臭氧。所以單獨以臭氧完全氧化酚類並不符經濟原則。臭氧氧化的最佳速率發生在 pH 為11及溫度為 50°C 時，但此時的氧化產物，在同樣條件下，並沒有很高的反應性(reactive)。

Bauch 及 Burchard(1970)⁽³⁶⁾臭氧氧化酚的水溶液並鑑定產物為：

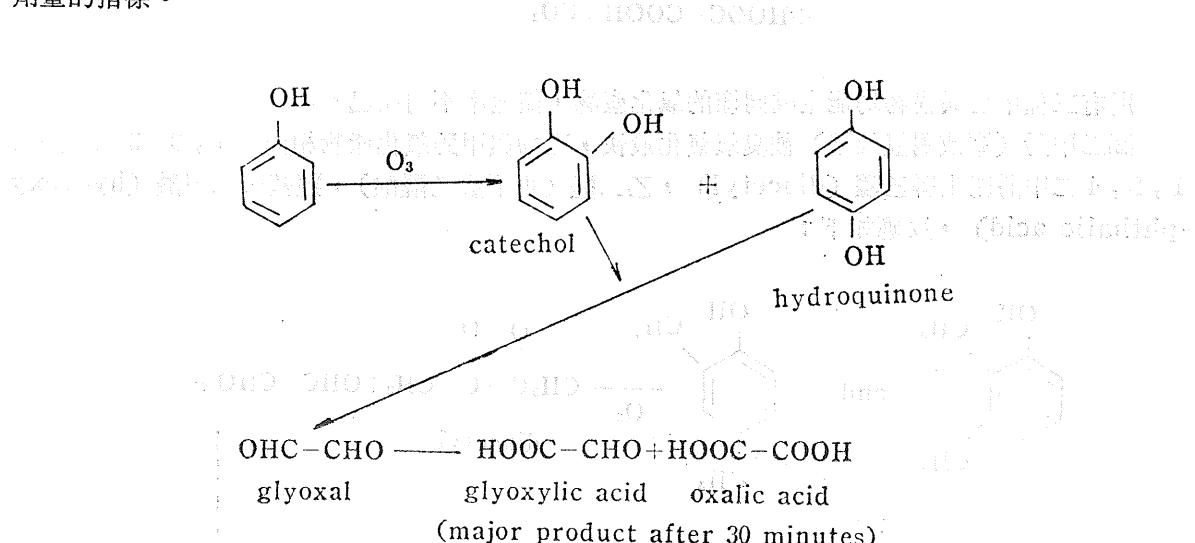


Mallevialle(1975)用25mg/l 臭氧氧化100~200mg/l 酚的溶液，鑑定產物為：



同時指出自然界生成的腐殖酸 (humic acids) 經臭氧化後產生酚化合物的中間產物，然後再進一步氧化。所以水中若含腐殖酸物質 (自來水水源)，經臭氧 (不完全足量) 處理後，可能會增加其中的酚類含量。

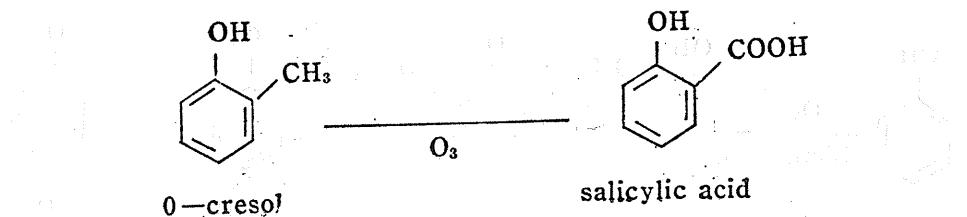
Gould and Weber⁽³⁷⁾研究酚臭氧化發現，早期氧化產物為鄰苯二酚 (catechol) 及對苯二酚 (hydroquinone) ，進一步氧化生成乙二醛 (glyoxal) ，但在氧化繼續進行中其濃度亦很低，在30分鐘的臭氧化處理後，主要產物為乙醛酸 (glyoxylic acid) 及少量的乙二酸 (草酸，oxalic acid) ，如下所示。每摩爾酚加入24摩爾的臭氧，能降低77%的 COD，但若要再降低3%的 COD 值，則還需額外的24摩爾的臭氧，所以要除去90%的 COD，每一摩爾的酚約需添加大過150摩爾的臭氧。因此，在破壞環狀結構之後再以臭氧化是相當不經濟的。也因此，可以利用 COD 或 TOC 的偵測來判斷環狀結構破壞的折點 (breakpoint) 做為臭氧最佳劑量的指標。



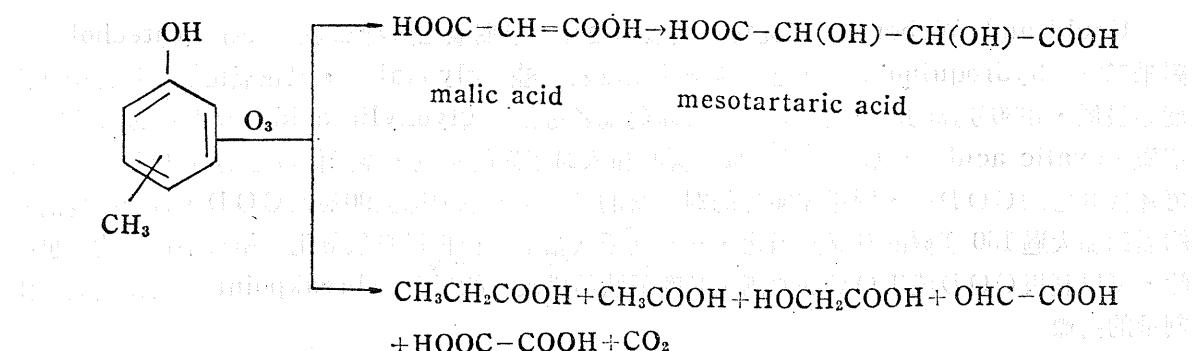
• 臭氧化其他酚類

(1) 甲酚的三種異構物 (鄰、間、對) 被臭氧分解的速率均較酚為快，其中又以間甲酚最快。甲酚在酸性溶液中較在鹼性溶液中被臭氧氧化為快。每摩爾甲酚約需2摩爾臭氧 (每100克甲酚加85克臭氧) 可分解甲酚80%左右。

氧化之初，甲酚中的甲烷基被氧化為酸基，例如鄰甲酚氧化生成水楊酸，反應如下：

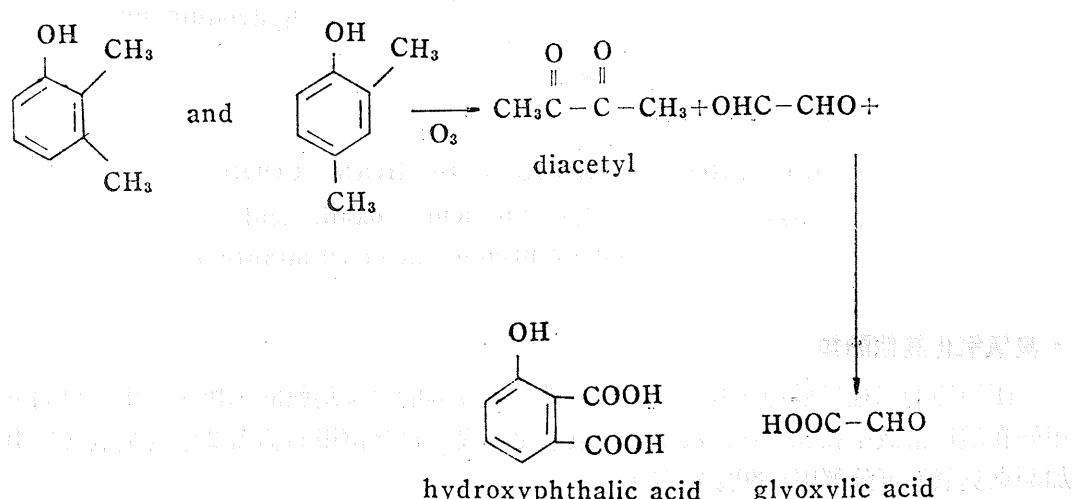


繼續氧化甲酚，則環狀破壞，產生順丁烯二酸 (maleic acid，可以進一步氧化為不旋酒石酸，meso-tartaric acid。)、醋酸、丙酸、乙醇酸、乙醛酸、草酸及 CO_2 等，反應如下：

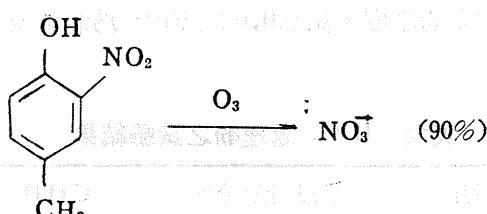


所有三種甲酚異構物均能生成同樣的氧化產物，僅速率不同而已。

(2)二甲酚 (鄰或對氫氧基) 被臭氧氧化最快，產物與甲酚氧化產物相同。 $1,2,3$ 二甲酚及 $1,2,4$ 二甲酚產生聯乙醯 (diacetyl)，乙二醛 (再形成乙醛酸)，羥基苯二甲酸 (hydroxy-phthalic acid) ，反應如下：



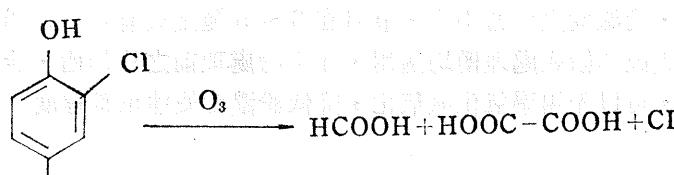
(3) 2—硝基—對甲酚 (2-nitro-p-cresol) 用臭氧氧化約90%的氮均形成硝酸根離子，顯示環狀結構以及碳—氮鍵 (C—N) 的破壞。反應如下：



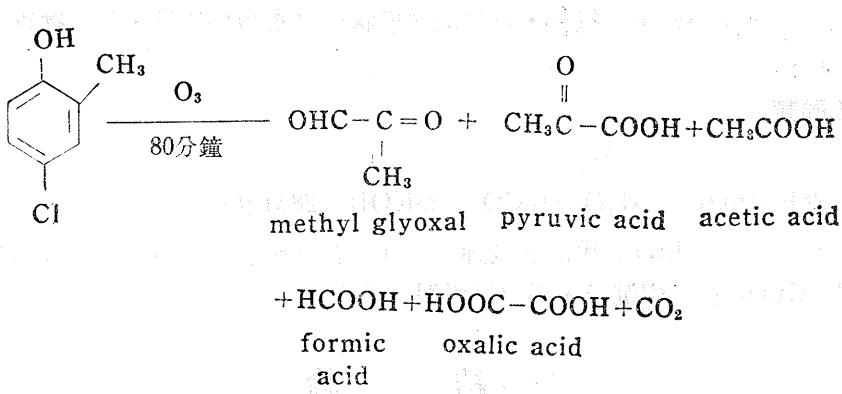
• 臭氧化氯化酚類

(1) 鄰一氯酚 (o-chlorophenol) 的水溶液用臭氧氧化，能破壞環狀結構的 C—C1 共價鍵，使環狀上的氯轉換成氯離子。在氧化初期，鄰一氯酚逐漸減少，但溶液中的氯離子尚無法測得，須待鄰一氯酚完全消失後，繼續臭氧氧化，然後氯離子才逐漸出現，此顯示活性氧化劑首先侵犯環上不含氯的位置，先切斷環狀結構，然後再氧化直鏈上的氯。

(2) 多氯酚：臭氧化速率隨著一氯酚、二氯酚、三氯酚的增加而增加。4 氯酚 (4-chlorophenol) 能在一開始氧化時即測得氯離子，而 2—氯酚須在 40% 的 2—氯酚被分解後才能測得氯離子。2,4 二氯酚 (2,4-dichlorophenol) 經臭氧氧化產生甲酸及乙二酸等，反應如下：



(3) 4 氯化鄰甲酚 (4-chloro-o-cresol) 經臭氧 (每摩爾使用 800 克臭氧) 氧化 80 分鐘後，所有氯均 100% 轉換為氯離子，起始的甲酚也不再存在，生成丙酮醛、甲酸、乙二酸、CO₂ 等，反應如下：



• 過氧化氫氧化酚類

過氧化氫 (H_2O_2) 在微量鐵鹽存在下，是酚類有效的氧化劑。亞鐵或硫酸亞鐵是最佳的催化劑，鐵鹽或 Al^{+3} , Cu^{+2} 等亦可用做氧化觸媒。大約 1 磅的過氧化氫可以氧化 1 磅的酚，達到

98%的酚去除率。若使用二倍的量，則可達99%的去除率，但甲酚、氯酚等其他酚類存在時，則須2~4倍的重量比。

用過氧化氫處理2,000mg/l 酚濃度，添加0.02% Fe^{+2} 為催化劑，pH=6.5時之處理結果，如表六所示⁽³⁹⁾。

表六 H_2O_2 處理酚之試驗結果

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 重量比	酚去除百分率	COD去除率 (%)
0.3	86	28
0.4	94	32
0.6	99	40
0.7	99.8	44
0.8	99.9	52
1.0	100	69

廢水中其他污染質也同時消耗過氧化氫，例如硫化物、硫醇、胺類等，均使得過氧化氫用量增加。

以過氧化氫處理酚，受溫度之影響不大，pH在3~5範圍最有效，超過5效率略降，但低過3則效率急降。分批式或連續式處理槽均適用，在生物處理前之均勻槽，若遇到突增負荷時，為保護生物系統之功能，可以先用過氧化氫氧化，降低酚濃度使達正常程度。

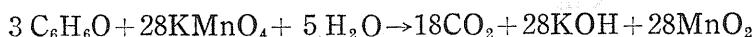
• 二氧化氯氧化酚類

二氧化氯的氧化能力約為氯的2.5倍（氯不能用來氧化酚類）。在pH=7.0~8.0時， ClO_2 可以將酚化合物氧化為苯二酮醌（benzoquinone, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ ），理論需量為酚的1.5倍量。當pH>10時， ClO_2 可以將酚化合物氧化為順丁烯二酸（maleic acid, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ ）及乙二酸（oxalic acid, $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ ），此時理論需量約為酚的3.3倍量。

以二氧化氯氧化，並不會產生氯酚，並且破壞環狀後之產物為無臭、無味物質，同時亦能氧化氯酚。

• 高酚酸鉀氧化酚類

高錳酸鉀氧化酚的化學反應式為：



理論劑量為每公斤酚需15.7公斤高錳酸鉀。但通常在6~7倍時即有效。反應pH在7~10較佳。產物中的 MnO_2 為固體沉降，必須以污泥方式去除。

三、結論

含酚廢水濃度高時值得回收，含酚廢物或污泥可以焚化處理，由於含酚廢水具有毒性及臭味，故標準要求甚嚴，處理方法的選擇應依技術可行、整體彈性操作、經濟可行等因素考慮之。

四、參考資料

1. "Quality Criteria for Water," U. S. EPA.
2. Kostenbader, P. D. and J. W. Flecksteiner. "Biological Oxidation of Coke Plant Weak Liquor," *J. Water Poll. Cont. Fed.* 41, 199-207 (1969).
3. Fisher, C. W. "Coke and Gas," In *Chemical Technology Volume 2, Industrial Wastewater Control*, F. Fred Gurnham, Ed. (New York: Academic Press, Inc., 1965).
4. Carbone, E., R. N. Hall, H. R. Kaises and C. G. Bazell. "Commercial Dephenolization of Ammonical Liquors with Centrifugal Extractors," *proc. 5th Ontario Ind. Waste Conf.* 42-58 (1958).
5. Resource Engineering Associates. *State of the Art Review on Product Recovery* (Washington, D. C.: U. S. Dept. of the Interior, 1969).
6. Biszysko, J. Suschka. "Investigations of Phenolic Wastes Treatment in an Oxidation Ditch," In *Advances in Water Pollution Research*, Munich Conference, Vol. 2 (Elmsford, New York: Pergamon Press, Inc., 1967).
7. Noack, Werner (Formal Discussion to Biszysko and Suschka). "Investigations on Phenolic Wastes Treatment in an Oxidation Ditch," In *Advances in Water Pollution Research*, Munich, Conference, Vol. 2 (Elmsford New York: Pergamon Press, Inc. 1967), pp. 285-295.
8. Clough, G. F. S. "Biological Oxidation of Phenolic Waste Liquor," *Chem. Proc. Eng.* 42 (1), 11-14 (1961).
9. Lesperance, T. W. "Biological Treatment of Phenols," *Proc. 8th Ontario Ind. Waste Conf.* 59-66 (1961).
10. Wurm, H. J. "The Treatment of Phenolic Wastes," *Proc. 23rd Purdue Ind. Waste Conf.* 23, 1054-1073 (1968).
11. Graves, B. S. "Biological Oxidation of Phenols in a Trickling Filter," *Proc. 14th Purdue Ind. Waste Conf.* 14, 1-6 (1959).
12. Benger, M. "The Disposal of Liquid and Solid Effluents from Oil Refineries," *Proc. 21st Purdue Ind. Waste Conf.* 21, 759-767 (1966).
13. Steck, W. "The Treatment of Refinery Water with Particular Consideration of Phenolic Streams," *Proc. 21th Purdue Ind., Waste Con f.* 21, 783-790 (1966).
14. Peoples, R. F., P. Krishnan and R. N. Simonsen. "Nonbiological Treatment of Refinery Wastewater," *J. Water Poll. Cont. Fed.* 44, 2120-2128 (1972).
15. Mohler, E. F., Jr., H. F. Elkin and L. R. Kumnick. "Experience with Reuse

and Biooxidation of Refinery Wastewater in Cooling Tower Systems," J. Water Poll. Cont. Fed. 36, 1380-1392 (1964).

16. Carnes, B. A., J. M. Eller and J. C. Martin. "Reuse of Refinery and Petrochemical Wastewaters," Ind. Water Eng. 9, 25-29 (1972).
17. Dickenson, B. W. and W. T. Laffey, "Pilot Plant Studies of Phenol Waste from Petrochemical Operations," Proc. 14 th Purdue Ind. Waste Conf. 14, 780-799 (1959).
18. Reid, G. W.; R. Daigh and R. L. Wortman, "Phenolic Wastes from Aircraft Maintenance," J. Water Poll. Cont. Fed. 32, 353-391 (1960).
19. Henshaw, T. B. "Adsorption/Filtration Plant Cuts Phenols from Effluent," Chem. Eng. 78, 47-49 (1971).
20. Sidwell, A. E. "Biological Treatment of Chlorophenolic Wastes," U. S. EPA Report 12130 EGK 06/71 (1971).
21. The Cost of Clean Water, Vol. III, Industrial Waste Profile No. 10, Plastics Materials and Resins (Washington, D. C.: U. S. Dept. of the Interior, 1967).
22. Fletcher, G. W., S. H. Thomas and D. E. Cross. "Development and Operation of a Closed Wastewater System for the Fiberglass Industry," Presented at the 45th Annual Water Poll. Cont. Fed. Meeting C(1972).
23. "Development Document for Effluent Limitations Guidelines for Petroleum Refining, U. S. EPA, EPA 440/1-74-014-a April (1977).
24. Radhakrishnana, I. and Ray, A. K. S. "Activated Sludge Studies with Phenol Bacteria," J. WPCF, Vol. 43, No. 11, (1971).
25. Adams, C. E., "Treatment of Two Coke Plant Wastewaters to Meet Guidelines Criteria, 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1974).
26. Adams, C. E, "Treatment of a High Strength Phenolic and Ammonia Wastestream by Single and Multi-Stage Activated Sludge Processes." 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1974).
27. Wigren, A. A. and F. L. Burton, "Refinery Waste Water Control," J. Water Poll. Cont. Fed. 44, 117-128 (1971).
28. Sample, G. E. and R. D. Rea. "Floats Away Refinery Wastes, Oil, Phenols Reduced 98%," Chem. Proc. 32 (12), 41-42 (1969).
29. Pinkstaff, E., C. A. Leahu and G. F. Gurnham. "Phenol Removal from Coke Plant and Petroleum Refinery Wastewaters by Municipal Treatment," Water Poll. Abstr. 40, No. 632 (1967).
30. Kroop, R. H., "Treatment of Phenolic Aircraft Paint Stripping Wastewater," 28th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2, (1973).

31. Hager, D. G., "Industrial Wastewater Treatment by Granular Activated Carbon." Industrial Water Engineering, Jan-Feb. (1974).
32. K. H. Lanouette, "Treatment of Phenolic Wastes" Chemical Engineering /Deskbook Issue/Oct. 17 (1977).
33. Eisenhauer, H. R., "The Ozonation of Phenolic Wastes" J. WPCF. 40: 1887-1899 (1968).
34. Eisenhauer, H. R., "Increased Rate and Efficiency of Phenolic Waste Ozonation," J. WPCF 43(2): 200-208 (1971).
35. Eisenhauer, H. R., "Dephenolization by Ozonolysis," Water Research, 5:467-472 (1971).
36. Bauch, H., et al., "Ozone as an Oxidative disintegrant for phenols in aqueous solutions," Gesundheits Ingenieur, 91(9):258-262, Abstr. will be found in EPA 600/2-80-142 (1970).
37. Gould, J. P. & W. J. Weber, Jr., "Oxidation of Phenols by Ozone" J. WPCF. 48(1): 47-60 (1976).
38. Bulletin, Dorr-Oliver Inc., Stamford Conn.
39. Kibbel, W. H. et al., "Hydrogen Peroxide for Industrial Pollution Control," 27th Annual Purdue Industrial Waste Conf. Part 2, (1972)
40. Edward J. Keating. et al., "Phenolic Problems Solved with Hydrogen Peroxide Oxidation." Proc. 33rd Industrial Waste Conf. Purdue Univ. 464-470 (1978).
41. John Ball and V. R. Wilson, "Aerated Lagoon and Hydrogen Peroxide Treatment for the Effluent from a Pentachlorophenol Wood Processing Plant," Proc. 35th Industrial Waste Conf. Purdue Univ. 48-56 (1980).