

以超音波／過氧化氫法處理石化廢水之可行性研究

劉志皇* 馬英石** 林志高***

摘要

本研究以超音波/ H_2O_2 程序處理純對苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA) 製程廢水。厭氧生物程序處理 PTA 製程廢水具有相當良好的成效，但廢水中的有機物成分可能會影響生物處理的效能，若能經過前處理的程序，使廢水中生物可分解率提高，對於後續的生物處理勢必會有更好的效能；本研究除了探討以超音波法直接處理 PTA 製程廢水之效率，也探討以超音波作為前處理程序的可行性。實驗結果顯示，以超音波法處理 PTA 製程廢水時，總有機碳之礦化率呈現一階反應動力模式，當 pH 控制於 3，初始 H_2O_2 濃度為 500 mg/L 時，反應速率最大； H_2O_2 的添加可使氧化還原電位上升，在相同量的 H_2O_2 下，pH 3 的初始 ORP 最高，其次為 pH 7 及 11； H_2O_2 的分解率與總有機碳的礦化率隨 pH 值的降低而增加，同時隨 H_2O_2 濃度的增加而增加，但消耗單位 H_2O_2 所去除的總有機碳，會隨 pH 值及 H_2O_2 濃度的降低而增加，於 pH 3、 H_2O_2 100 mg/L 時，消耗單位 H_2O_2 所去除的總有機碳量最高；在 pH 3，單獨使用超音波處理 PTA 製程廢水時，生物可分解率會隨著總有機碳的去除量增加而減少，實驗結果顯示，添加 H_2O_2 可使處理後的出流水具有良好的生物可利用性。

【關鍵字】

- 1.超音波/過氧化氫程序 (ultrasound/ H_2O_2 process)
- 2.純對苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA)
- 3.礦化率 (mineralization)
- 4.生物可分解率 (biodegradability)

* 國立交通大學 環境工程研究所碩士班研究生

** 國立交通大學 環境工程研究所博士班研究生

*** 國立交通大學 環境工程研究所副教授

一、前　　言

1.1 研究緣起

石油化學工業對我國的經濟發展具有相當重要的地位，石化產品的種類相當繁多，因此，不同製程所產生的廢水均含有不同種類需優先處理列管的危害性污染物 (priority)，本研究所針對的對苯二甲酸製程廢水即為其中的一種危害性污染物。在台灣，對苯二甲酸為製造多元酯纖維 (polyester fiber) 的主要原料之一，文獻中指出，具有苯環的有機物，對厭氧生物處理具有免疫的效果，其中最典型的就是對苯二甲酸的製程廢水⁽¹⁾。一般傳統的石化廢水處理包含了兩個部份：物化預處理設備，如氣提法 (dissolve air flotation, DAF)⁽²⁾ 或活性碳吸附 (granular activated carbon, GAC)⁽³⁾；第二部份為生物處理，如厭氧生物處理 (anaerobic biological treatment)⁽⁴⁾ 或好氧生物處理 (aerobic biological treatment)；一般傳統的預處理設備無法將生物難分解或具生物危害性的有機物達到有效的移除，導致生物處理設備的負荷過大，進而影響處理效率。

本文將探討以超音波/H₂O₂法應用於實際的石化廢水處理 (對苯二甲酸製程廢水) 的可行性，除了觀察其礦化率，並針對處理後的出流水做生物可利用率的分析，整個實驗的控制條件為，超音波輸出能量 (160 W)、頻率 (20 kHz)、振幅 (120 m)、離子強度(0.1 N)、曝氣 (O₂) 和溫度 (25C)，反應時間控制在 120 分鐘，採樣點數分別為1、2、5、10、15、30、60、90、120分鐘，改變的因子為pH 值和H₂O₂濃度。

1.2 高級氧化法

近年來國內對於水中危害性有機物(hazardous organic)處理方式的研究有許多，其中以高級氧化法⁽⁵⁻⁶⁾ (advanced oxidation process, AOP)較受重視，如O₃、UV、H₂O₂、ultrasonic，或以上之結合法，如 UV/TiO₂、UV/H₂O₂、O₃/H₂O₂、Fenton法等，因AOP的反應時間短且對於一些難分解或具生物毒性的有機物已可被有效的分解 矿化，如 MTBE⁽⁷⁾、PCBs⁽⁸⁾、TCE⁽⁹⁾、PCE⁽⁹⁻¹⁰⁾、quinoline⁽¹¹⁾、2,4-dichlorophenol⁽¹²⁾、pesticide⁽¹³⁾和hexachlorocyclopentadiene⁽¹⁴⁾等，因而逐漸受到重視，Gulyas et al. (1994)⁽¹⁵⁾ 實驗證明，以O₃/H₂O₂或UV/TiO₂程序，確實可將石化廢水中的難分解或具生物毒性的有機物破壞分解成生物可利用的有機物，提高去除效率；

Anderozzi et al. (1995)⁽¹⁶⁾以臭氧處理橄欖油廢水(OMW)中的p-coumaric acid，結果臭氧可將這種含苯酸的有機物分解成易為生物所分解的有機酸；Stockinger et al. (1996)⁽¹⁷⁾以臭氧前處理纖維素的有機溶劑(n-methylmorpholine-n- oxide)，發現經臭氧前處理後，其出流水之生物可分解率較進流水有顯著的提昇。

1.3 超音波程序

超音波處理有機物之程序與影響因子發表於民國86年4月，工業污染防治第16期第2卷「超音波處理危害性有機物之研究」⁽¹⁸⁾。

1.3.1 超音波處理法與各種高級氧化法之比較

以超音波法處理水體環境的污染物，其特點除了保有物化處理效率高的特點之外，且超音波法為同相間的反應，無質傳上的困擾；其振動波長較長，不受物體遮蔽而無法穿透，此點較紫外光法為佳；超音波法對於水中氫氧自由基的產生，並無選擇性，因此只要是水相的污染物，即可使用此種方式處理；另外超音波法不須要添加其它化學物質，對於水中污染物的量不會增大。綜合以上數點優點，超音波法對於環境污染物的處理具有相當大的發展性。對於目前常見的各種高級氧化法的優缺點，與超音波法的比較整理如表1。

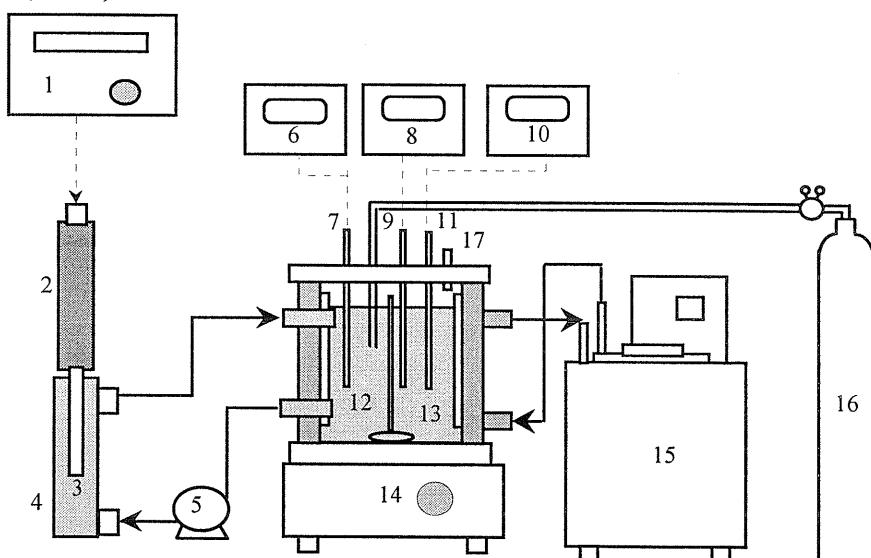
表1 數種高級氧化法優缺點比較

處理方式	優 點	缺 點
UV	· 設備簡單	· 直接光解效率不佳
UV/TiO ₂	· 反應快速 · 催化劑轉換率高	· 受限於光照的 TiO ₂ 粒子產生反應，阻隔光線的部份無法產生反應
UV/H ₂ O ₂	· 同相間反應 · 反應快速	· 添加H ₂ O ₂ 的費用較高 · 須計算添加濃度
O ₃	· 高氧化力反應快速	· 於水中的溶解度較低，受質傳限制較大
O ₃ /H ₂ O ₂	· 產生作用快 · 反應速率快	· 添加費用高 · 設備費用較高
Fenton	· 反應速率可隨加藥量改變 · 同相間反應	· 添加亞鐵離子於反應後尚待去除
Ultrasonic	· 同相反應 · 不需添加藥品 · 水相中超音波不受旋浮微粒阻隔	· 對於實際廢水處理研究較少 · 所需能量密度較高

二、實驗裝置與方法

2.1 實驗裝置

實驗裝置如圖1所示；反應設備主要為超音波產生器(Microson XL-2020, Heat System Ltd., USA)、批式反應槽及流動反應器。操作時由電源供應器供給電能，藉由調整旋鈕控制，並供給固定強度的超音波振幅，此電流經振盪子(horn)於尖端(tip)產生超音波源；批式反應槽為雙層玻璃容器(1 L)，由循環恆溫水槽控制水溫於25°C，以磁石攪拌機及攪拌子攪拌混合水樣，水樣經由幫浦以500 mL/min流速循環抽入流動反應器中，在流動反應器中進行氧化作用。批式反應槽中並接有酸鹼、溶氧及氧化還原電位測定儀，氧氣連續曝氣至批式反應槽，此時水中溶氧處於超飽和狀態(30-32 mg/L)，pH值則經由酸鹼測定儀量測而以控制器自動加藥，使反應時的pH值維持於實驗之設定值，同時並監測反應之氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)。



- 1.超音波產生器 2.超音波震盪子 3.超音波尖端 4.流動反應器 5.幫浦 6.溶氧計量儀 7.溶氧計感測器
- 8.pH計量儀 9. pH感測器 10.ORP計量儀 11.ORP感測器 12.混合反應槽 13.攪拌棒 14.攪拌器
- 15.恆溫迴流器 16.純氧鋼瓶 17.採樣口

圖1 實驗裝置

2.2 實驗步驟及參數

首先監測對苯二甲酸原廢水的有機物組成、總有機碳(Standard Method 5310C)和生化需氧量(環保署標準方法 501.1)；接著將1 L的廢水加入反應槽中，調整溶液之 pH 值及離子強度，pH值以過氯酸(HClO₄)和氫氧化鈉(NaOH)控制於3、7及11，離子強度(ionic strength)以過氯酸鈉(NaClO₄)控制為0.1 N，H₂O₂添加濃度分別為100、200與500mg/L，另做一對照組實驗，將pH控制於3且不加入H₂O₂；超音波之振幅控制於120 μm，其相對功率輸出約為160 W，實驗中並連續曝純氧；溫度控制在25°C。

在120分鐘的反應時間中分別取4和9個採樣點做生化需氧量及總有機碳之定量分析，並在反應過程中分析H₂O₂的剩餘量(參考工業污染防治技術手冊之39)，同時監測氧化還原電位的變化；由以上的偵測判斷超音波氧化法對於有機物分解的效率，和超音波氧化法做為生物前處理的可行性。

2.3 分析項目與方法

2.3.1 對苯二甲酸製程廢水－氣相層析儀/質譜儀 (GC/MS)

前處理取樣5mL加過氯酸 (perchloric acid, HClO₄, FEARK Art.-Nr.19935)使pH值降至2以下，加入1mL無水醋酸(acetic anhydrous, (CH₃CO)₂O, 片山化學)和少許無水碳酸鉀 (potassium carbonate, K₂CO₃, 片山化學)，最後加入1mL正己烷 (n-hexane, C₆H₁₄, Riedel-de Haen 32293)萃取30分鐘(振盪速度：150rpm)，繼而做GC/MS(HP GCD 1800A, DB5 column, Length 30 m, ID 0.25mm)分析。

2.3.2 總有機碳 (TOC)－總有機碳分析儀(Standard Method 5310C)

分析儀器：

Astro model 2001 system 2 (persulfate-ultraviolet oxidation method)

Carrier gas : pure O₂，300 mL/min at 30 psig

Reagent : 1.5 M Na₂S₂O₃ (35.7%)

2.3.3 生化需氧量 (環保署標準方法 501.1)

植種：菌種來源為 ABS 石化業廢棄活性污泥。

稀釋倍數：3000 倍

2.3.4 過氧化氫－KI 滴定法 (參考工業污染防治技術手冊之39)

1.精稱重鉻酸鉀(potassium dichromate, K₂Cr₂O₇, 林純藥工業株式會社160-03475)配

製0.1N溶液，標定0.1N之硫代硫酸鈉溶液。

- 2.取樣25mL，加入8mL之濃硫酸(H₂SO₄, 6N)及10mL之碘化鉀(potassium Iodide, KI, 島久)，再加入3滴之鉬酸銨(ammoniummolybdat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, Riedel-de Han 31402)。
- 3.以0.1N之硫代硫酸鈉滴定至黃棕色快消失時，加入5mL之澱粉溶液，繼續滴定至深藍色消失。

三、結果與討論

3.1 對苯二甲酸製程廢水中的有機物種類

文獻中指出生產對苯二甲酸的製程廢水，成份相當複雜，至少含有十二種以上的有機物質，如 paratoullic acid、trimellitic acid、4-carboxybenzaldehyde、isophthalic acid等⁽¹⁾，廢水的pH值約為4.00-4.50；Cheng et. al. (1996)⁽¹⁹⁾分析對苯二甲酸製程廢水，分析結果其廢水主要由 terephthalic acid、benzoic acid、p-toluic acid 及 acetic acid 等四種有機物組成，其中更以 terephthalic acid 佔大多數；而本研究所取得之對苯二甲酸製程廢水，經分析發現，主要成份由四種有機物組成，分別為 benzoic acid、4-methyl benzaldehyde、phenyl acetic acid及 4-methyl benzoic acid。

3.2 ORP變化

氧化還原電位在化學氧化還原反應中為一個重要指標，氧化還原電位越高則氧化作用越容易發生，反之則還原作用越容易發生；超音波氧化程序，顧名思義為一偏向氧化作用的反應，氧化還原電位越高越利於此程序；影響氧化還原電位的因素有很多，如pH值、氧化劑和還原劑等，本文中影響氧化還原電位的因素為pH與氧化劑H₂O₂。圖2顯示，pH控制於3，未加H₂O₂的ORP值為454mV，但加入H₂O₂後，ORP上升約650mV，這代表H₂O₂的加入有助於ORP值的提高，但相同pH值下所加入的量對ORP不會造成太大的變化，主要原因在於反應槽的大小⁽²⁰⁾，本研究使用批次反應槽，體積為一公升，當加入100mg/L的H₂O₂時，其氧化能力已達飽和，而加入200或500mg/L已無法增加其ORP值，而且，因超音波的作用，使得ORP值不會因為時間的增加而降低；由圖2可觀察出，當初始H₂O₂加入量相同時，pH3的初始ORP值最高(601-631mV)，其次為pH7(274-290mV)及11(43-58 mV)，經過120分鐘

的反應時間，ORP在不同pH值與 H_2O_2 濃度下的變化情形如表2，當pH值相同時，ORP隨著 H_2O_2 濃度增加而增加，但增加的量小於50mV，增加的倍數約為0.04倍；當 H_2O_2 濃度相同時，ORP隨pH值的降低而升高，增加量大於600mV，增加倍數約為5.88倍，由前面兩個增加量或增加倍數可知，在本研究中pH值影響ORP的能力遠大於 H_2O_2 的影響程度，而由此圖我們也可以發現，pH值控制在3的條件下，經過120分鐘後仍有相當高的氧化還原電位，即控制在pH3時，超音波氧化程序有較良好的氧化能力，與我們之前所提出超音波處理2-chlorophenol有相同的結果⁽²¹⁻²³⁾。

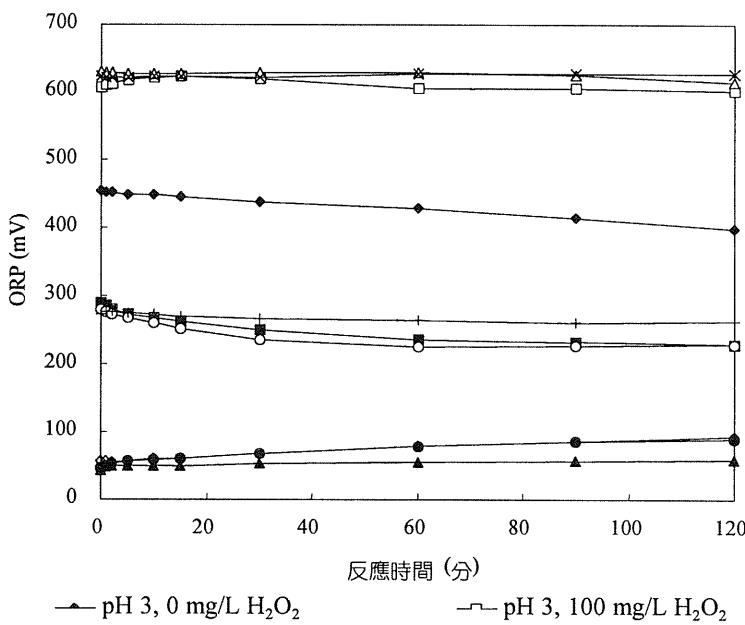


圖2 不同控制條件下，氧化還原電位 (ORP)之時間變化圖

3.3 H_2O_2 消耗量

本研究中， H_2O_2 的消耗量會隨時間的增加而增加，最終消耗量如圖3所示，當 H_2O_2 濃度固定時， H_2O_2 的總消耗量會隨pH值降低而增加，但變化量在10%以內，而pH相同時，所添加的 H_2O_2 濃度越大，最終消耗量也越大，其平均消耗率於 H_2O_2 濃度100、200和500mg/L時，分別為79.7%、91.2%與96.9%。在不同條件下，所消耗 H_2O_2 之機制會有所不同⁽²¹⁻²³⁾，當pH控制在3時， H_2O_2 會作用形成氫氧自由基($\cdot OH$)，當溶液控制在鹼性條件下，如(2)式， H_2O_2 ($pK_a = 11.6$)會解離成不具氧化能力的離子(HO_2^-)。

表2 超音波處理對苯二甲酸製程廢水，不同 pH 值與 H_2O_2 加入量下，最終氧化還原電位 (ORPf) 變化。(反應時間 120 分鐘)

pH值	初始 H_2O_2 濃度 (mg/L)	ORPf (mV)
3	0	398
3	100	601
3	200	615
3	500	627
7	100	229
7	200	229
7	500	263
11	100	93
11	200	89
11	500	92

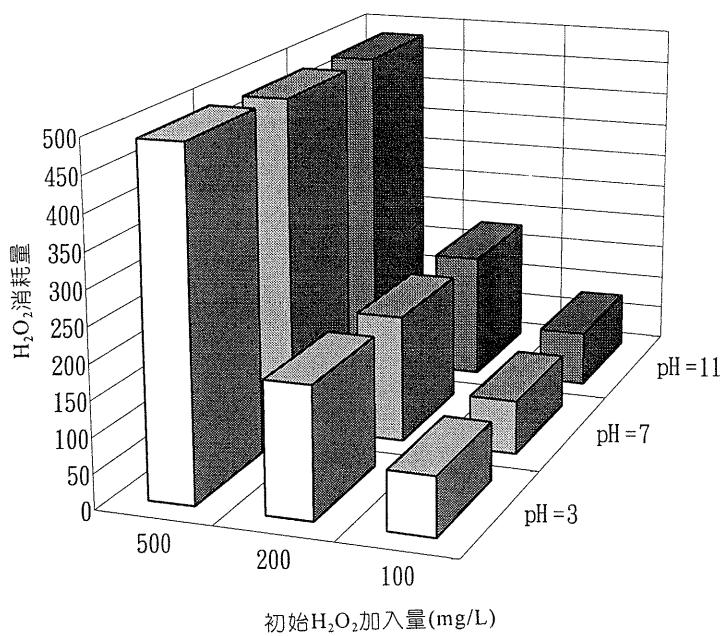


圖3 不同控制條件下的最終 H_2O_2 消耗量，反應時間為120分鐘

3.4 矿化率

本研究以矿化率作为超音波/ H_2O_2 處理對苯二甲酸製程廢水可行性的探討，並以總有機碳的去除率作為礦化效率的依據，原廢水中的總有機物濃度為 $6,385\text{ mg/L}$ ，而本研究中所能影響礦化效率的因子為pH值和 H_2O_2 的初始添加量，圖4為反應過程之總有機碳變化，總有機碳的去除可用一階反應動力模式表示，其反應速率常數與R2值列於表3，因為本實驗所處理的廢水為實廠廢水，其組成成分相當複雜，所以R2值介於0.50至0.80，雖然較實驗室配製之廢水所得結果低，但仍具有相當之代表性。由表3可知，同一pH值下， H_2O_2 的加入有助於反應速率的提昇，當pH控制於3或7時，反應速率會隨初始 H_2O_2 濃度的增加而增加，當pH控制於11時，反應速率亦隨初始 H_2O_2 的增加而增加，但最大的反應速率，出現於 H_2O_2 初始加入量為 200 mg/L 的條件下，加入 500 mg/L 時，反應速率下降，由圖2的ORP變化可比較出，雖然ORP的差距不大明顯，但ORP較高，其反應速率亦會提高，而未加入 H_2O_2 條件下的ORP值，雖較其他pH值條件下的ORP值高，其反應速率卻低於有加入 H_2O_2 的反應速率；當初始 H_2O_2 加入量相同時，反應速率會隨著pH值的降低而升高。

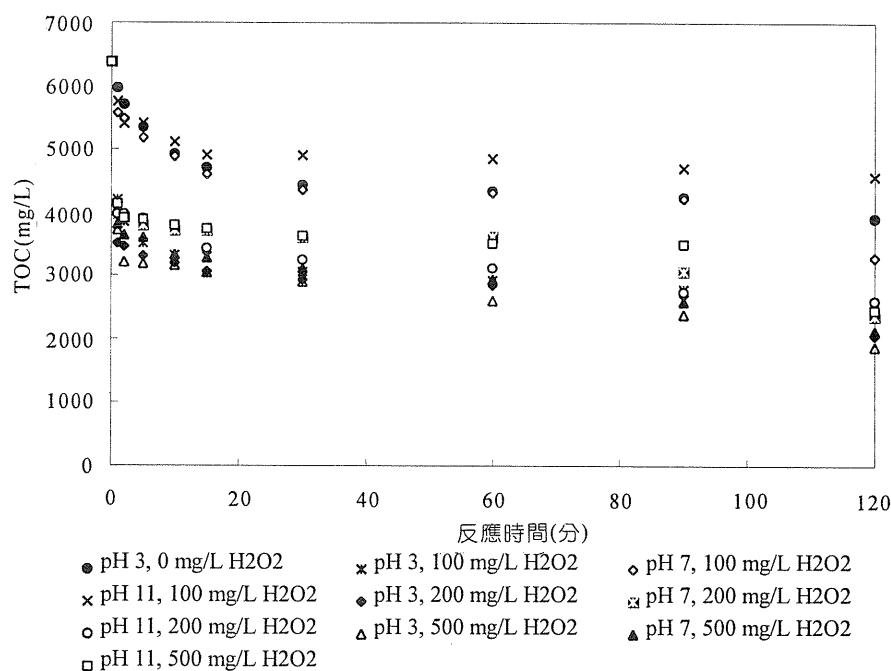


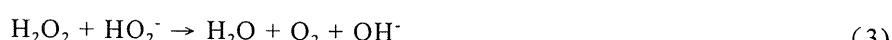
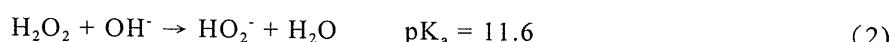
圖4 不同控制條件下，總有機碳之時間變化圖

表3 不同控制條件下，去除總有機碳的反應速率常數與 R^2 值，去除反應符合一階反應動力模式。 $(d\text{TOC}/dT = -k \times \text{TOC})$

pH	初始 H_2O_2 (mg/L)	R^2	反應速率常數 $\times 10^{-3}$ (1/分鐘)
3	0	0.71	3.2
3	100	0.52	4.4
3	200	0.52	4.9
3	500	0.6	5.8
7	100	0.79	3.9
7	200	0.6	4.5
7	500	0.63	5.3
11	100	0.57	1.8
11	200	0.61	4.6
11	500	0.55	4

表4為不同條件下之最終礦化率，相同 H_2O_2 濃度下，礦化率隨 pH 值下降而有增加的趨勢，而 pH 值固定時，增加 H_2O_2 的濃度亦可提高礦化率；當 pH 值控制於 3 時，超音波與 H_2O_2 的作用為最佳狀態，因為 H_2O_2 在酸性條件下與超音波反應易生成氫氧自由基如(1)、(2)式所示，初始 H_2O_2 加入量愈多則氫氧自由基的生成量愈多，此時反應速率亦隨著增快(表3)，礦化率愈高，如 pH 控制於 3，初始 H_2O_2 分別加入 100、200 與 500 mg/L 時，礦化率分別為 60%、68% 與 70%，反應速率常數分別為 4.4×10^{-3} 、 4.9×10^{-3} 與 5.8×10^{-3} ，而另一方面，有機物會以分子形態存在當 pH 值小於有機物之酸鹼解離常數(pK_a)，因此，有機物進入超音波的熱裂解區的量也會大增，即使 H_2O_2 的濃度不高，有機物的礦化也有不錯的效果，但 pH 上升至中性甚至鹼性時，礦化率會隨 pH 的上升而有下降的趨勢，超音波的熱裂解功能隨 pH 上升而減低，這是因為有機物解離成離子狀態，無法進入渦漩氣泡中，同時， H_2O_2 在高 pH 值時會解離成不具氧化能力的離子(HO_2^- 、 OH^-)如(2)式(H_2O_2 之 $\text{pK}_a = 11.6$)，此時的礦化率，一部份是由超音波所提供的能量與有機物反應所造成的，另一部份應是超音波的能量與 HO_2^- 作用形成氫氧自由基如(3)式所示，在鹼性條件下， H_2O_2 的添加量越大則氫

氫自由基生成量也越大，相對的礦化率也會有增加的趨勢，高pH值下氫氧自由基生成量大並不代表反應速率快(表3)，如表4所示，pH控制於11、初始 H_2O_2 加入量為100 mg/L時，礦化率為28%，反應速率常數為 1.8×10^{-3} ，當 H_2O_2 加入量分別為200、500 mg/L時，礦化率分別增加為59%和61%，而反應速率分別為 4.6×10^{-3} 和 4.0×10^{-3} ，初始 H_2O_2 加入量高， H_2O_2 的消耗量也高，因此，作用形成自由基的量也較高(圖3)；根據上述結果，在高pH值下有機物礦化，除了氫氧自由基的生成對有機物進行氧化分解，持續曝氣亦為一重要因素，其關係式如(2)、(3)和(4)式。



如(3)式，當溶液中的溶氧飽和時， HO_2^- 與 H_2O_2 的反應就會被抑制，超音波就可將 HO_2^- 作用生成氫氧自由基，而且 H_2O_2 會與 OH^- 持續作用生成 HO_2^- 。因此，在本研究中不考慮pH值的高低， H_2O_2 濃度低，則超音波為主要礦化的因子， H_2O_2 濃度高，則 H_2O_2 為主要礦化的機制。

表4 不同控制條件下，超音波/ H_2O_2 程序處理純對本二甲酸製程廢水的最終礦化率，反應時間為120分鐘

pH 值	初始 H_2O_2 (mg/L)	礦化率(%)
3	0	39
3	100	60
3	200	68
3	500	70
7	100	48
7	200	63
7	500	66
11	100	28
11	200	59
11	500	61

3.5 H₂O₂利用效率

H₂O₂的利用效率，即單位 H₂O₂消耗量所去除的總有機碳量，此利用率直接影響到處理成本，雖然 H₂O₂濃度越高，礦化率越高（表4），但H₂O₂的消耗量也相對的增加（圖3），相對的，加入低濃度的H₂O₂時，礦化率下降（表4），但H₂O₂的利用率卻增加（圖5），最高的H₂O₂利用率為45，如圖6所示，pH值越低，初始H₂O₂加入量越少，H₂O₂的利用率越高；H₂O₂的加入量多寡與處理成本有關，由氧化還原電位的關係可知（圖2），本次所加入的H₂O₂量，已超過反應槽的最佳條件，過多的H₂O₂加入量並無正面的效果，所以找出最佳處理條件，勢必為將來主要研究的目標。

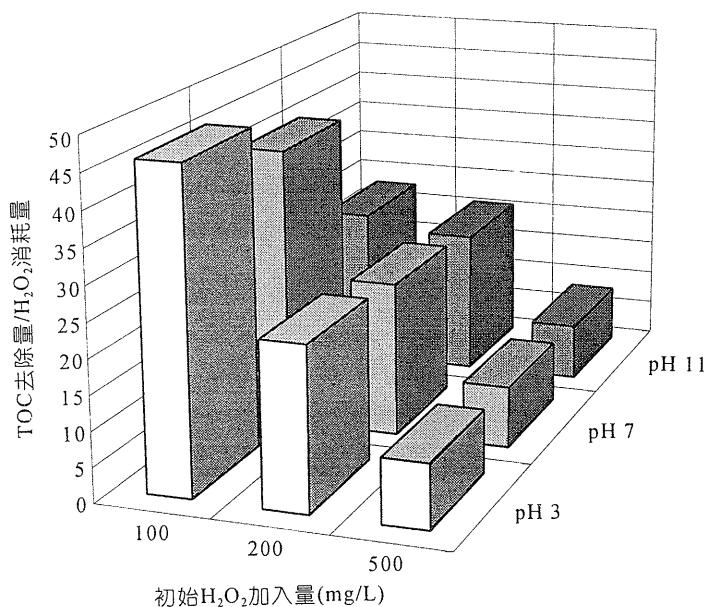


圖5 不同控制條件下的(總有機碳去除量)/(單位 H₂O₂ 消耗量)，反應時間為120 分鐘

3.6 生物可利用率

前述結果均針對以超音波/H₂O₂ 程序為最終處理進行研究，雖然超音波/H₂O₂ 程序可使用於實廠廢水的最終處理，但傳統石化廢水都是以生物處理為主要處理步驟，因此，本研究也針對以超音波/H₂O₂程序做為預處理步驟進行探討，而重點為，處理過後之出流水是否可增加其生物可分解性，使後續的生物處理更易進行，亦即研究超音波/H₂O₂程序是否可使原廢水中生物難分解的有機物，作用形成為易被生物

所分解的有機物，原廢水中BOD₅的濃度為13,200mg/L；為了探討超音波/H₂O₂處理後生物可分解性的變化，我們以式(5)表示，其中k若為正值，即表示出流水易為生物所利用，因為 k 為 (實際BOD₅剩餘量)/(理論BOD₅剩餘量) 與總有機碳去除量(TOCr)的關係係數(斜率)，其中，理論BOD₅剩餘量可由(6)式求得；當k大於零，即表示總有機碳去除量越大，其出流水中的實際BOD₅越大，則生物可分解率越好，相反的，若k為負值，則處理後的出流水不易為生物所分解，由圖6可知，單純使用超音波未加H₂O₂時，k值為 -3.48×10^{-4} ，即未加H₂O₂的處理步驟不會提高處理後廢水的生物可分解性，而加入H₂O₂後的k值為 2.69×10^{-4} ，表示H₂O₂的加入有助於提高處理後廢水的生物可分解性，因此，超音波/H₂O₂程序確實有提高生物可分解性的能力，且總有機碳去除量越高，出流水的生物可分解率越好；由圖7可看出，不考慮初始H₂O₂濃度的影響時，k值於pH3時為最高，且隨pH值的升高而減少，從圖8可發現，不考慮pH值影響時，k值會隨初始H₂O₂濃度的增加而增加，但增加到200mg/L時已達到一穩定狀態；本實驗設備(批次)預處理對苯二甲酸製程廢水的最佳處理參數，pH值應控制在3，而H₂O₂的初始濃度為200 mg/L(圖7)，k值為 4.37×10^{-4} 。

其中 $(BOD_5)_r$ ：實驗過程中實際測得之生物需氧量 (mg/L)

$(BOD_5)_t$ ：去除總有機碳後的理論剩餘生物需氧量 (mg/L)

(TOC)_r：實驗過程中實際測得的總有機碳去除量 (mg/L)

k : 常數 (L/mg)

A : 常數

其中 $(BOD_5)_t$ ：去除總有機碳後的理論剩餘生物需氧量 (mg/L)

(BOD₅)_i：進流水的原始剩餘生物需氧量 (13,200 mg/L)

(TOC)_r：實驗過程中實際測得的總有機碳去除量 (mg/L)

四、結論與建議

在一般石化工廠實際廢水中，由於所含的有機物成分相當複雜，常含有具生物危害性或不易為生物所分解的有機物，一般傳統的物化前處理較不易將這些有機物做有效的處理，以至於其後續的生物處理受到相當大的威脅，所以研究新式的前處

理或是作為最終處理的物化處理技術已是一項世界的趨勢。本研究即利用超音波/ H_2O_2 氧化程序，作為石化(PTA)廢水最終處理或前處理單元，以探討本技術的可行性。作為最終處理程序的指標為礦化效率，以超音波/ H_2O_2 程序處理純對苯二甲酸製程廢水時，最大可達到70%的礦化率，最差也有28%的礦化率；而作為前處理單元的可行性，以其出流水的生物可分解性為指標，本實驗結果顯示，只要在超音波程序中加入 H_2O_2 ，都可以提高其廢水的生物可分解性。

以超音波為最終處理程序時，最佳的控制條件為pH3、 H_2O_2 500 mg/L，此時的礦化率可達到70%，若需提高礦化率時，只需再添加 H_2O_2 ；以超音波為預處理程序時，pH值也控制在3，但 H_2O_2 僅需加入200mg/L，因為超過這個量後，其所能提高的生物可分解率已達最大極限。

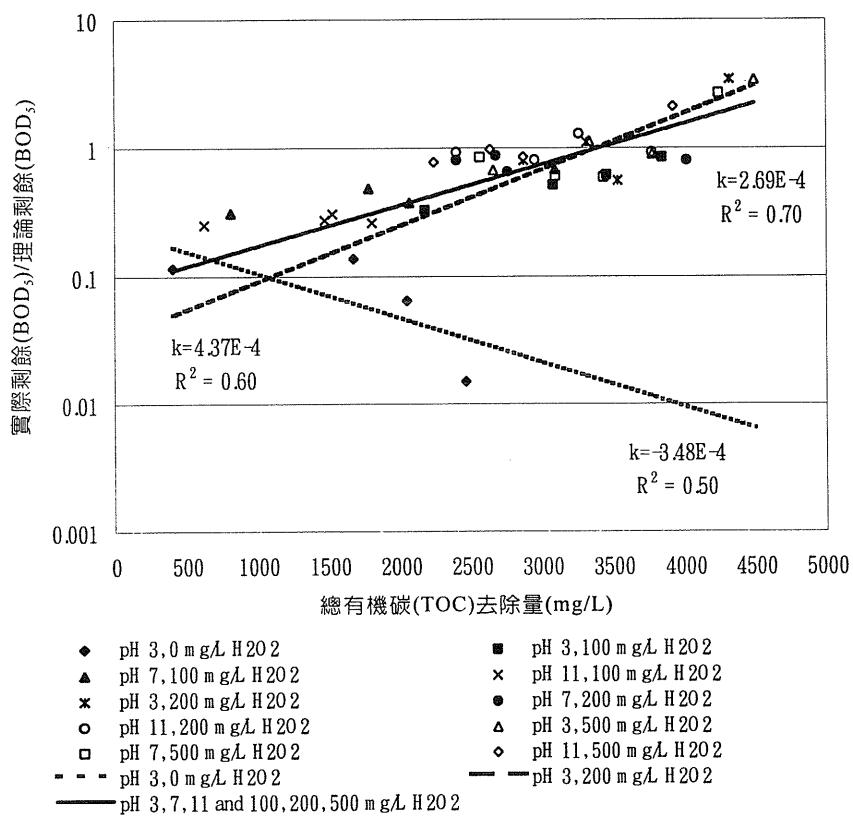
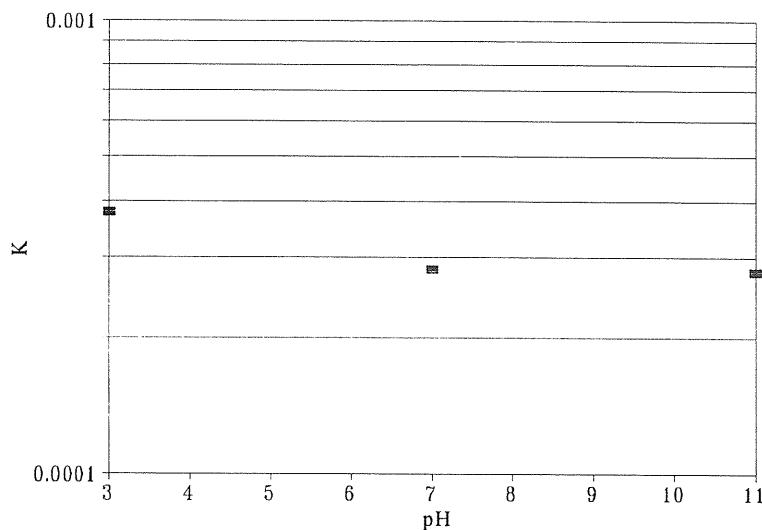
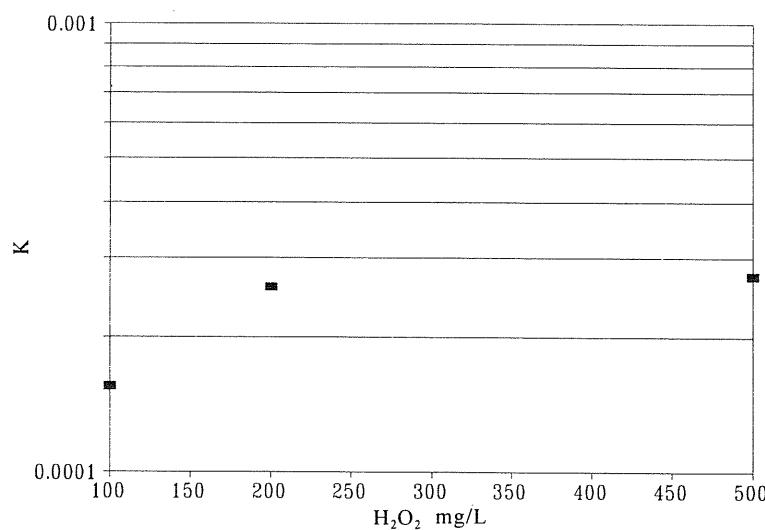


圖6 不同控制條件下，實際剩餘生物需氧量/理論剩餘生物需氧量與總有機碳去除量之關係。 $(BOD_5)_r/(BOD_5)_t = A \times \exp(k \times (TOC)_r)$



R^2 分別為 0.68、0.71 和 0.81，pH 值分別控制於 3、7 和 11

圖7 控制於不同 pH 值下，k 值的變化趨勢圖



R^2 分別為 0.80、0.60 和 0.60，初始 H_2O_2 加入量分別為 100、200 和 500 mg/L

圖8 控制於不同初始 H_2O_2 濃度下，k 值的變化趨勢圖

參考文獻

- 1.陳明仁，亞美和化學公司厭氧生物處理廢水系統簡介，環境工程會刊，第三卷，第四期，pp. 93-96，民國81年11月。
- 2.Rebhun, M. And Galil, N., Technological Strategies for Protecting and Improving the Biological Treatment of Wastewater from a Petrochemical Complex, Wat. Sci. & Tech., Vol. 29, No. 9, pp.133-141, 1994.
- 3.Al-Muzaini, S., Khordagui, H. and Hamouda, M. F., Removal of VOCs from Refinery and Petrochemical Wastewaters Using Dissolved Air Flotation, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 3, pp. 79-90, 1994.
- 4.Stewart, J. M., Bhattacharya, S. K., Madura, R. L., Marson, S. H. and Schonberg, J. C., Anaerobic Treatability of Selected Organic Toxicants in Petrochemical Wastes, Wat. Res., Vol. 29, No. 12, pp. 2730-2738, 1995.
- 5.Glaze, W. H., Drinking - Water Treatment Ozone, Environ. Sci. & Technol., Vol. 21, No. 3, pp. 224-230, 1987.
- 6.Glaze, W. H. And Kang J.-W., Advanced Oxidation Process. Test a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compound with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, J. Ind. Eng. Chen. Res., Vol. 28, pp. 1580-1586, 1989.
- 7.Barreto, R. D., Gray, K. A. and Anders, K., Photocatalytic Degradation of Methyl-Tert-Butyl Ether in TiO_2 Slurries: A Proposed Reaction Scheme, Wat. Res., Vol. 29, No. 5, pp. 1243-1248, 1995.
- 8.Carberry, J. B. And Yang, S. Y., Enhancement of Pcb Congener Biodegradation by Pre-Oxidation with Fenton's Reagent, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 7, pp. 105-113, 1994.
- 9.Hirvonen, A., Tuhkanen, T. and Kalliokoski, P., Treatment of TCE- and PCE-contaminated Groundwater Using UV/ H_2O_2 and O_3/H_2O_2 Oxidation Processes, Wat. Sci. & Tech., Vol. 33, No. 6, pp. 67-73, 1996.
- 10.Takemura, Y., Seno-O, K., Mukai, T. and Suzuki, M., Decomposing Organic Chlorine Compounds in Dry Cleaning Wastewater by Fenton's Reaction on Reticulated Iron, Wat. Sci. & Tech., Vol. 30, No. 3, pp. 129-137, 1994.
- 11.Miller, C. M. And Valentine, R. L., Hydrogen Peroxide Decomposition and Qui-

- noline Degradation in the Presence of Aquifer Material, Wat. Res., Vol. 29, No. 10, pp. 2353-2359, 1995.
12. Sun, Y. and Pignatello, J. J., Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Environ. Sci. & Technol., Vol. 27, No. 2, pp. 304-310, 1993.
13. Pignatello, J. J. & Sun Y., Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction, Wat. Res., Vol. 29, No. 8, pp. 1837-1844, 1995.
14. Nubbe, M. E., Adams, V. D. and Morre, W.M., the Direct and Sensitized Photo-Oxidation of Hexachlorocyclopentadiene, Wat. Res., Vol. 29, No. 5, pp. 1287-1293, 1995.
15. Gulyas, H., Bockelmann, D., Hemmerling, L., Bahnemann, D. and Sekoulov, I., Treatment of Recalcitrant Organic Compounds in Oil Reclaiming Wastewater by Ozone/Hydrogen Peroxide and UV/Titanium Dioxide, Wat. Sci. & Tech., Vol. 29, No. 9, pp. 129-132, 1994.
16. Andreozzi, R., Caprio, V., Damore, M. G. and Insola, A., P-Coumaric Acid Abatement by Ozone in Aqueous Solution, Wat. Res., Vol. 29, No. 1, pp. 1-6, 1995.
17. Stockinger, H., Kut, O. M. and Heinzle, E., Ozonation of Wastewater Containing N-Methylmorpholine-N-Oxide, Wat. Res., Vol. 30, No. 8, pp. 1745-1748, 1996.
18. 林志高、馬英石，超音波技術處理危害性有機物之研究，工業污染防治，第62期，pp. 79-99，民國86年4月。
19. Cheng, S.-S., Wu, J.-H., Tseng, I.-C. and Hwang, P.-C, Performance of Anaerobic Fluidized Bed Reactor Treatment PTA Manufacturing Wastewater and Characteristic of Bioparticles, Proceeding 21th Wastewater Treatment Technology Conference, pp. 15-21, 1996.
20. Martin, P. D. and Ward, L. D., Reactor Design for Sonochemical Engineering, Trans IchemE, Vol. 70, pp. 296-303, 1992.
21. Lin, J.-G., Chang, C.-N., Wu, J.-R. and Ma, Y.-S., Treatment of Wastewater Containing 2-Chlorophenol Using Ultrasound/ H_2O_2 Process. Proceedings in Conference on Environmental Technology and Business Opportunities, Malaysia, Sep, 1995.

22. Lin, J.-G., Chang, C.-N. and Wu, J.-R., Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution by Ultrasound/H₂O₂ Process. Wat. Sci. & Tech., Vol. 33, No. 6, pp. 75-81, 1996A.
23. Lin, J.-G., Chang, C.-N. and Ma, Y.-S., Enhancement of Decomposition of 2-Chlorophenol With Ultrasound/H₂O₂ Process. Wat. Sci. & Tech., Vol. 34, No. 9, pp. 41-48, 1996B.