

廢水處理

結合化學氧化及生物氧化程序處理工業 廢水

張秋萍*、盧明俊**、陳重男***

摘要

目前所使用的化學氧化法與生物氧化法各有其優缺點，如何結合這兩種方法有效處理廢水是本文所要探討的。因為廢水的種類繁多且複雜，故將廢水分為四種類型加以說明，第Ⅰ型：含有難分解化合物的廢水，第Ⅱ型：含有生物可分解的化合物但也含有少量不易分解的化合物的廢水，第Ⅲ型：含抑制性化合物的廢水，第Ⅳ型：會形成不分解中間產物的廢水。

【關鍵字】

- 1.結合系統
- 2.化學氧化
- 3.生物氧化

*私立元培醫事技術專科學校環境工程衛生科講師

**私立嘉南藥理學院環境工程衛生系副教授

***國立交通大學環境工程研究所教授

一、前　　言

由於水污染法的要求日漸嚴格，所以大家對於分解和氧化污染物的程序，逐漸注意。廢水處理包含不同物理、化學和生物程序，每一種程序在應用、效率及經濟上有一些先天的限制。物理程序包括沉澱、吸附或氣提等方法，但只是將污染物從液相轉為第二相(固相或氣相)，污染物並未分解。化學氧化可能有兩種情況：(1)反應速率緩慢、穩定且具選擇性；(2)反應快速但沒有選擇性，因此需要更大的反應槽或更多氧化劑。好氧性的生物氧化程序則無法處理生物難分解或對微生物有抑制性或毒性的化合物。其它的處理程序也受限於經濟性、氧化力、進流水特性或形成有害副產物等因素，由於這些限制，若要有效處理特殊廢水，則需要結合可行的程序，利用各個程序的長處，在合理的經濟範圍內，達到要求的處理水質。

理論上，利用結合程序處理難分解或具有抑制性的污染物是可行的。我們可以先用化學前處理將難分解或對微生物群有毒性、抑制性的化合物分解成為生物可分解的中間物。相對地，也可以用生物前處

理先將生物可分解的化合物去除，剩下難分解的化合物，可藉由化學氧化來去除，這種結合程序可以節省氧化劑的用量，以降低成本。

二、結合系統的特性與處理成效

本文主要介紹過去結合化學和生物氧化程序處理有機污染物的特性。由於廢水的種類繁多且複雜，因此分為四種不同型態的廢水加以說明，第Ⅰ型：含有難分解化合物的廢水，第Ⅱ型：含有生物可分解的化合物但也含有少量不易分解的化合物的廢水，第Ⅲ型：含抑制性化合物的廢水，第Ⅳ型：會形成不分解中間產物的廢水。兩階段系統設計的關鍵在於擇可以互補之程序，如此可達到調和的效果，以下就針對這四種型態的廢水說明。

2.1 第Ⅰ型：含有難分解化合物的廢水

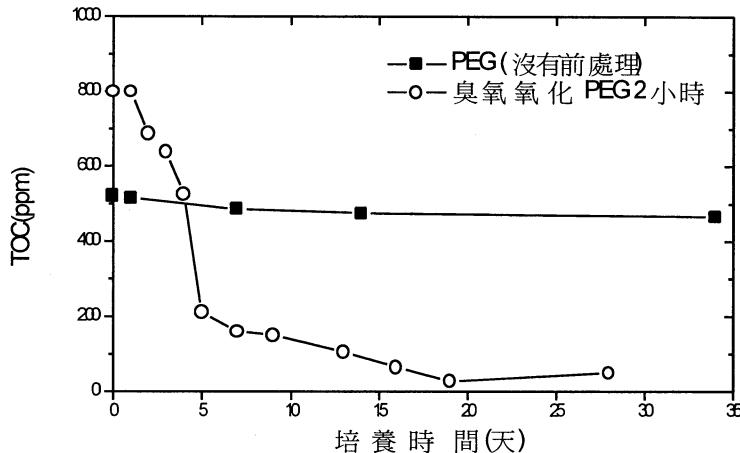
1.高分子量化合物

分子量高的物質，例如：可溶性聚合物，由於分子太大或缺乏作用基，所以微生物難以分解。化學氧化程序可將此化合物的長鏈打斷，縮短鏈的長度，如此可以提高微生物分解活性，進而增加化合物的分解率，以下舉一個例子加以說明。聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)、聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)、聚乙烯吡咯酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚丙烯醯胺(Polyacrylamide, PAA)及聚丙烯酯鈉(Sodium polyacrylate, PANa)皆是可溶性的聚合物，具有分子量大的特性(見表 1)，微生物不容易分解它；在此先利用臭氧處理這些聚合物，再用河床底泥種植培養而得的微生物做進一步的分解⁽¹⁾。

首先，由圖 1 可看出微生物在 37°C，以 PEG 或臭氧處理後的 PEG 做為主要碳源的培養條件下，溶液總有機碳含量的變化。經臭氧前處理的 PEG 溶液，微生物可以在 5 天中將 TOC 從 800ppm 降至 200ppm (TOC去除率 75%)，並且在 20 天後，TOC 會降至 40ppm (TOC去除率達 95%)；如果 PEG 未經臭氧前處理，則溶液中 TOC 並沒有明顯下降的現象。從表 1 也可看出 PEG 分子量約 8,000，經過臭氧氧化 2 小時後，分子量降至 250。

表 1 臭氧處理前後水溶性聚合物分子量之變化⁽¹⁾

聚合物	臭氧氧化時間 (小時)	臭氧消耗量 (mg 臭氧/g 聚合物)	分子量
聚乙二醇(PEG)	0	0	8,000
	2	836	250
聚乙烯醇(PVA)	0	0	28,000
	4	468	460
聚乙烯吡咯酮(PVP)	0	0	27,000
	4	1273	560
聚丙烯醯胺(PAA)	0	0	410,000
	4	860	250
聚丙烯酯鈉(PANa)	0	0	280,000
	4	910	340

圖 1 臭氧前處理對微生物分解 PEG 的影響⁽¹⁾

PVA 和臭氧處理後的 PVA，經微生物處理的分解速率如圖 2；PVA 經 4 小時的臭氧處理，分子量從 28,000 降至 460(見表 1)，所以可以知道臭氧很容易將 PVA 氧化；雖然臭氧處理可以明顯地降低 PVA 的分子量，但是，除了初期有明顯促進生物分解以外，後續並無明顯促進生物分解的效果。

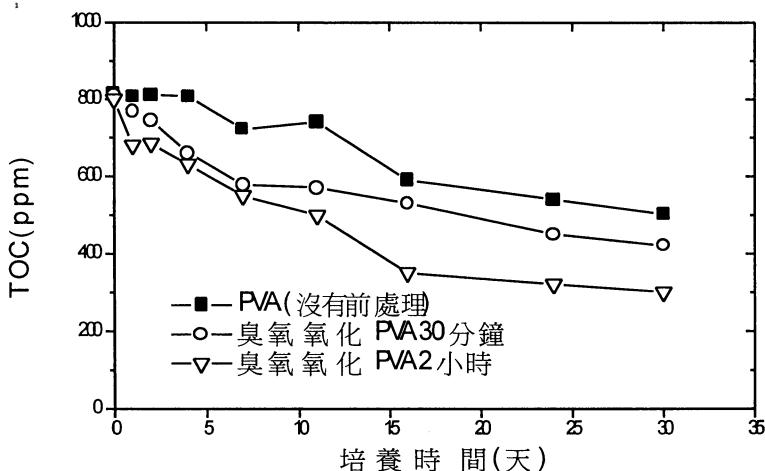
圖 2 臭氧前處理對微生物分解 PVA 的影響⁽¹⁾

圖 3 是 PVP 和臭氧處理後的 PVP，經微生物分解的情形，經臭氧處理的 PVP，在培養的前兩天 TOC 快速降低，但是兩天後的分解速率與 PVP 的分解速率差不多一樣；臭氧處理時間的長短也會影響微生物分解速率，PVP 經臭氧處理 4 小時，初期 TOC 減少量比臭氧處理 2 小時多，前者 TOC 減少量是 200ppm，後者大約 100ppm。

無疑地，從表 1 可看出臭氧處理可以降低 PAA 的分子量，PAA 經臭氧處理 4 小時後，分子量從 28,000 降至平均約 340；但是從圖 4 可看到臭氧處理後的 PAA 和未經臭氧處理的 PAA 比較，其微生物分解速率是差不多，因此臭氧處理對微生物分解 PAA 的能力幾乎沒有影響，原因可能是微生物不易分解 PAA 的理由，不僅是 PAA 具有高分子量，分子結構含有胺基也是其中之一。

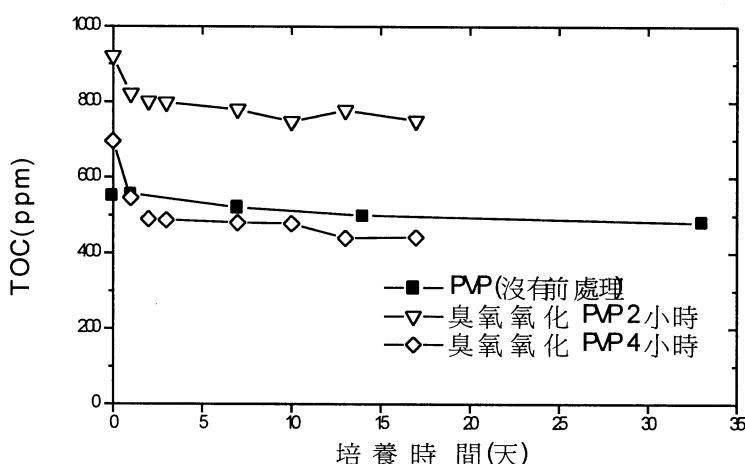


圖 3 臭氧前處理對微生物分解 PVP 的影響⁽¹⁾

由圖 5 可以知道 PANa 經臭氧處理後，微生物的分解速率比未經處理的 PANa 大，因此臭氧處理可以促進微生物分解 PANa 的能力。

總之，單獨利用微生物分解聚乙烯的速度緩慢，對其它四種聚合物幾乎不分解；利用臭氧處理可以促進微生物分解四種聚合物的能力，但是不能促進聚丙烯醯胺的

66 結合化學氧化及生物氧化程序處理工業廢水

分解，不過，臭氧處理可以明顯降低聚丙烯醯的分子量，因此對於生物的分解能力應該有所幫助。

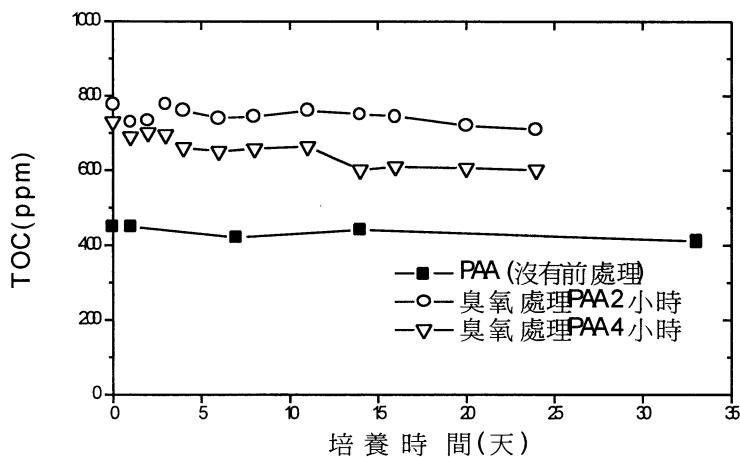


圖 4 臭氧前處理對微生物分解 PAA 的影響⁽¹⁾

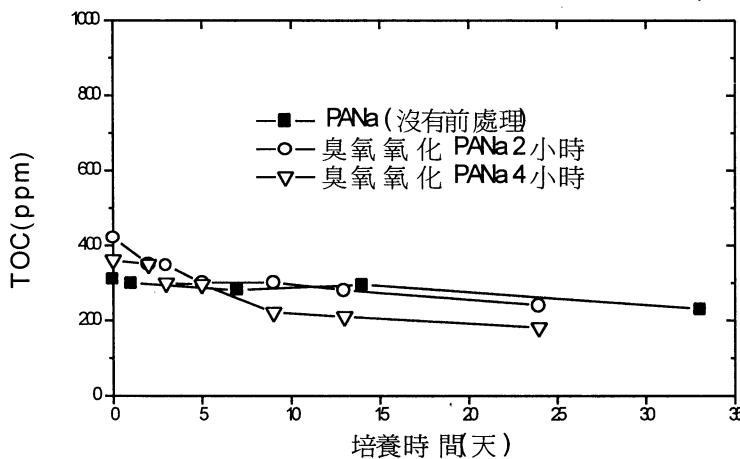


圖 5 臭氧前處理對微生物分解 PANa 的影響⁽¹⁾

2. 不易分解的化合物

一些人工合成化合物也是微生物難以分解，必須先藉化學氧化程序，使其成為生物可以分解的化合物。戴奧辛(Dioxin)是某些有機化學製造過程的副產品，會留在產品中，或者有機物燃燒不當而釋放到空中，其中四氯戴奧辛的毒性很大，尤其是 2,3,7,8-TCDD，為目前所毒性最強的化學藥劑。結合紫外光(波長為 300nm，2 小時/天)和白桿黴菌(*P. chrysosporium*)處理 2,3,7,8-TCDD(以下簡寫為 TCDD)⁽²⁾ 的結果如圖 6 所示，由圖 6 可看出結合系統處理 TCDD，在 40 天後，礦化率可達到 20%，如果單獨紫外光低，僅有 0.27%，完全沒有紫外光及白桿黴菌處理，礦化率是 0.19%。因此可以知道紫外光處理可以破壞 TCDD，提高微生物分解能力。另外，利用 DDT、毒殺芬、TCB 及 TCDD 試驗紫外光及白桿黴菌的相容性是否良好。從表 2 可看到結合紫外光及白桿黴菌對 TCB 及 TCDD 有促進分解的效果；但是對於 DDT 和毒殺芬來說，當紫外光波長是 254nm 時，也有促進分解的效果，當波長是 300nm 時，處理效果反而比單獨用白桿黴菌處理效果差，可見結合系統有時也不能互相配合。

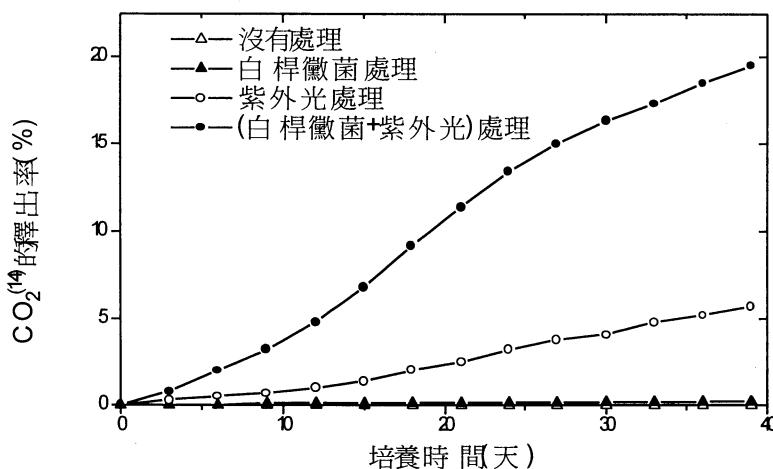


圖 6 紫外光前處理對白桿黴菌分解 TCDD 的影響⁽²⁾

表 2 短波長和長波長的紫外光的結合系統的影響⁽²⁾

污染物	處理時間(天)	污染物殘餘率(%)		
		無*	254nm	300nm
DDT	7	24±2	0.2±0.1	42±6
毒殺芬	7	91±6	79±3	93±2
TCB	7	73±7	47±10	24±8
TCDD	4	44±19	41±14	3±3

*單獨用白桿黴菌處理。

Steber 及 Wierich⁽³⁾ 發現 1- 氰 氧 乙 烷 -1,1- 二 磷 酸 (1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, HEDP)如果沒有經光化學的前處理(在光反應物存在的條件下照光)，微生物無法分解這種化合物。Kiwi 等人⁽⁴⁾利用 Fenton's reagent(H₂O₂與鐵鹽) 處理難分解的蒽 昆-2-磺酸鈉鹽(anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt)，發現可以明顯促進微生物分解活性。Kearney 等人^(5,6)結合化學及生物氧化程序來分解農藥、殺蟲劑及其它難分解之化合物，Yocum 等人⁽⁷⁾利用臭氧氧化生產甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate)、乙二醇(ethylene glycol)、苯乙烯單體(styrene monomer)及二氯乙烷(ethylene dichloride)製程的廢水，均發現經化學前處理，可以提高後續生物處理的能力。

2.2 第 II 型：含有大量生物可分解的化合物但也含有少量不易分解的化合物的廢水

家庭污水和一些工業廢水含有大量生物性可分解之有機物及少量的難分解有機物。難分解有機物雖少，如果沒有特殊處理，可能會不符放流水標準。在這種情況下，結合生物和化學處理程序便可解決問題；因為生物處理將大量的生物可分解物質礦化，有效地減少水中化學需氧量，而後續的化學程序把水中難分解的有機物分解。生物前處理可以減少化學氧化中競爭化合物的種類與濃度，如此，可以增加整體的處理效率及降低處理成本。

紙漿及造紙廠排放的廢水中，含有具有毒性的氯酚化合物和難分解的木質素(高分子量)，因此在處理上有些困難；流體化的生物反應槽可以把廢水中的有機物去

除，去除率可達 20~30%；通常臭氧可以氧化紙漿廢水中未飽和的有機化合物，但是成本太高了，因此，可以藉由生物前處理將廢水中有機物濃度降低，再利用臭氧的作用脫氯及分解高分子量的化合物，後續再用生物處理，便可降低成本和提高生物分解力⁽⁸⁾。

圖 7 為廢水處理流程，首先用生物處理後，再經臭氧氧化，然後用厭氣-好氧生物膜處理，表 3 和圖 8~10 是生物-臭氧-生物處理後所得到的結果；在第一階段的生物處理(A-B)，COD 明顯減少(20~30%)，再經第 II 階段的臭氧處理(B-C)，COD 也明顯減少，如果第 II 階段沒有加入臭氧，則 COD 沒有減少。第 I 組實驗中，COD 總去除率是 187 g/m^3 ，第 II 組實驗中，COD 總去除率是 332 g/m^3 ，第 III 組的 COD 總去除率是 883 g/m^3 (見圖 8)；第 II、III 組實驗，估計臭氧的效率是 1.92 和 3.02 g COD/g O_3 ，這個數值比單純用臭氧處理的效率高($\Delta \text{COD}/\Delta \text{O}_3 = 0.79 \text{ g/g}$)。

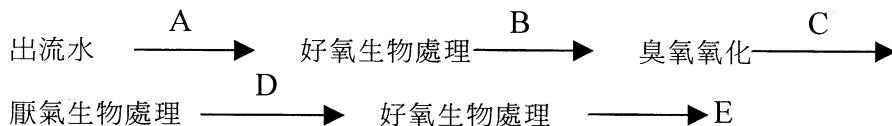


圖 7 紙漿廢水處理流程⁽⁸⁾

由圖 9 可看出 TOC 的去除並不明顯，第 I 組實驗中，總共去除 53.7 g/m^3 的 TOC，第 II 組實驗中去除 84.1 g/m^3 ，第 III 組去除 125.3 g/m^3 ，II、III 組實驗的臭氧效率分別是 0.49 和 0.43 g TOC/g O_3 。圖 10 是 AOX 值的變化，可以明顯看出臭氧促進分解的效果，臭氧氧化可以顯著增加 AOX 的去除，使 AOX 值降至很低。

表 4 是綜合比較臭氧和生物-臭氧-生物處理的效率，由表中可看出單純利用臭氧去除 100mg 的 COD 必須消耗 130mg 臭氧，如果利用生物-臭氧-生物的方式處理僅需 70mg 臭氧；其它無論是 TOC 或 AOX 的降低，也有相同的現象。

單純用臭氧處理必須消耗較多的臭氧才可以去除等量的 TOC 或 AOX；因此，微生物若能在合理的停留時間內進行分解，則生物-臭氧-生物處理的成本將比單純

臭氧處理便宜。

表 3 生物-臭氧-生物處理之結果⁽⁸⁾

分析項目	採樣點*	臭氧消耗量(ΔO_3) , g/m ³		
		第 I 組(O)	第 II 組(173)	第 III 組(292)
COD	A	595	595	1,888
	B	436	474	1,393
	C	436	344	1,174
	D	430	225	1,083
	E	408	263	1,005
TOC	A	225.6	225.6	633.5
	B	183.3	188.3	618.9
	C	183.3	207.5	536.2
	D	181.8	137.4	515.0
	E	171.9	141.5	508.3
AOX	A	48.8	48.8	120.0
	B	36.6	36.6	90.6
	C	36.6	21.1	42.0
	D	28.5	17.4	40.7
	E	25.0	14.4	37.9

*採樣點位置見圖 7

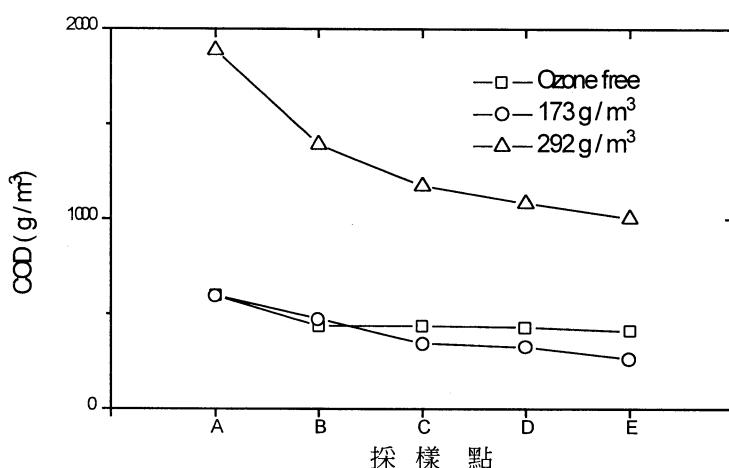


圖 8 生物-臭氧-生物處理程序各採樣點的 COD 值⁽⁸⁾

(採樣點的位置見圖 7)

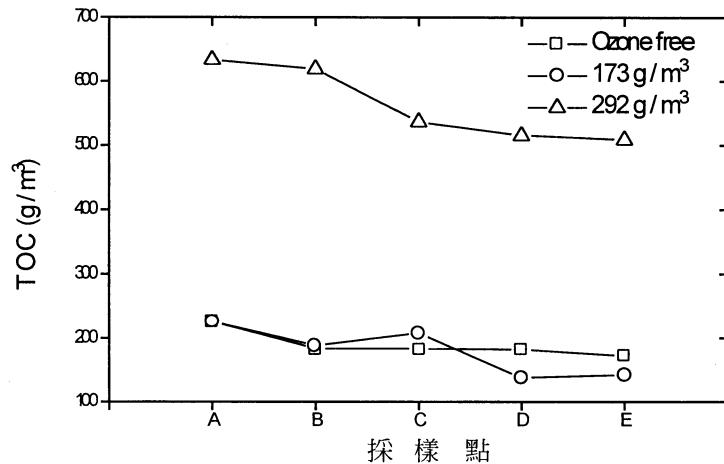


圖 9 生物-臭氧-生物處理程序各採樣點的 TOC 值⁽⁸⁾

(採樣點的位置見圖 7)

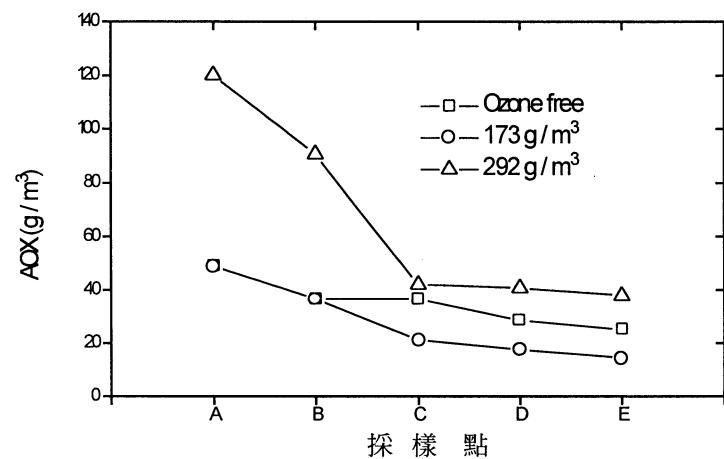


圖 10 生物-臭氧-生物處理程序各採樣點的 AOX 值⁽⁸⁾

(採樣點的位置見圖 7)

表 4 比較不同臭氧處理程序的效率⁽⁸⁾

分析項目	預定減少量(mg)	ΔO_3 (mg)	
		臭氧氧化(無生物處理)	生物-臭氧-生物處理
COD	100	130	70
	200	280	150
	400	660	310
TOC	50	800	140
	100	1,600	280
	150	2,400	420
AOX	20	200	100
	40	450	230
	60	740	355

Haberl 等人⁽⁹⁾也認為紙漿漂白廢水中有 50%是生物可分解的有機物，因此經生物處理可以減輕化學氧化處理的負荷。Adams 等人⁽¹⁰⁾用含有 1,4-二氫陸園(1,4-dioxane)的廢水來試驗生物前處理，1,4-二氫陸園微生物難以分解，但化學氧化法容易分解它，尤其是會產生氫氧游離基的化學氧化法。有些研究利用厭氧生物處理做為前處理，處理後會產生一些代謝副產物，例如：甲酸、乙酸、丙酸。另外利用臭氧/過氧化氫分別處理含有 1,4-二氫陸園之厭氧處理後廢水及清水，結果顯示厭氧化副產物的存在並不會明顯妨礙 1,4-二氫陸園的分解。另外也可以利用好氧氧化法做為前處理，後續的化學氧化程序可將反應副產物做進一步地礦化。

2.3 第 III 型 :含抑制性化合物的廢水

工廠廢水通常含有生物可分解之化合物，但也含有一些對微生物有毒性或抑制性之化合物。這些化合物可藉由微生物群的共同代謝行為來分解，或者藉由微生物中具有特殊分解能力之菌種來分解。利用特殊的微生物菌種處理含有毒性或抑制性的廢水，固然很好，但是這些微生物群通常比較不健康，而且對系統的突發狀況較不能適應。化學前處理可以將這些化合物氧化或毒性降低，使抑制性化合物變成微生物可分解的中間產物，再利用健康的微生物群處理廢水，如此效果較好。

有一些芳香族的化合物是生物容易分解的，但是，經過臭氧氧化後的產物，生

物分解力會改變。從圖 11 可以看到 1,2,4-苯三甲酸(1,2,4-benzenetricarboxylic acid)的 BOD_5/COD 值是 0.8，表示此化合物微生物容易分解，但是經臭氧化後，其生物分解力隨著 COD 釋出率的增加而降低；對 1,2-苯二甲酸(1,2-benzedicarboxylic acid)來說，本身和臭氧化後的產物， BOD_5/COD 值相差不大，都在 0.6~0.7 之間；以 4-氨基苯甲酸(4-aminobenzoic acid)來看，此化合物本身微生物相當容易分解 (BOD_5/COD 值=0.7)，然而，臭氧化的初始產物，微生物卻不容易分

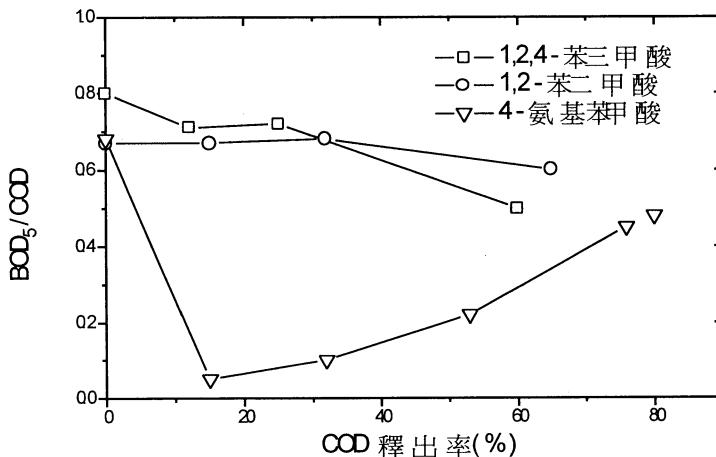


圖 11 臭氧化對芳香族化合物的生物分解力的影響⁽¹¹⁾

解(BOD_5/COD 值=0.3)，隨著 COD 釋出率的增加， BOD_5/COD 值也隨之增加，原因可能在氧化 4-氨基苯甲酸的過程中，形成具有毒性的中間產物，若再進一步氧化，即可去除其抑制性⁽¹¹⁾。

2.4.第 IV 型：含不分解中間產物的廢水

有些代謝產物會累積並抑制微生物，結合處理程序可以有效地分解這些代謝產物。如果微生物群是由一些特殊菌種所組成(尤其是純菌種)，上述情況比較容易發

生，因為污染物要完全礦化，必須藉著很多酵素，經由代謝或共代謝的過程才可以，而特殊菌種或者純菌種，其酵素並不完整。

Kearney等人⁽¹²⁾發現 *Flavobacterium* SP ATCC 27551 S₂ 分解殺蟲劑潤馬磷(coumaphos)的效果比 UV/O₃ 之化學處理好；但是，代謝的中間產物(chlorferon)微生物無法分解，於是利用 UV/O₃ 或臭氧處理代謝中間產物，結果顯示，可以迅分解成微生物可分解的成分，再利用土壤微生物做進一步處理。

Bexter 和 Suthenland⁽¹³⁾用分離出來的 *Pseudomons* 菌種分解 2,4-二氯聯苯(2,4-dichlorobiphenyle)，再利用人工的陽光進一步分解其中間產物；雖然微生物可以分解 2,4-二氯聯苯的中間產物，但經過光的照射，可以開闢另一條分解路徑，使中間產物的分解更完全。

化學氧化的過程中也有可能形成不分解的中間產物。Hapeman⁽¹⁴⁾等人發現利用臭氧分解阿特靈(Atrazine)會形成 2-氯-4,6-二胺-s-三氮 苛(2-chloro-4,6-diamino-s-triazine，CATT)，這種中間產物不會進一步分解，但是特殊的菌種— *Klebsill terragena*，可以分解 CATT。

三、結論

廢水處理包含不同物理、化學和生物程序，每一種程序在應用、效率及經濟上有一些先天的限制。結合化學和生物程序處理廢水，可使有機污染物分解較多及較完全。而從廢水中有機物的生物分解性或難分解性，可以決定用何種特殊的程序或順序來處理。前處理通常可以促進下一個程序的分解，開始先用化學處理可以把限制生物處理效率的化合物破壞，並且產生的中間產物可以在生物單元進一步分解。但是，由於前處理而造成後續處理有不良影響的例子也有，通常是形成具毒性的副產物或不易分解的化合物，另外，化學氧化物的殘留也會降低微生物的分解力，如果發生這種情形，單獨利用生物處理效果會比較好。相對地，如果以生物處理作為前處理，則生物處理會將生物可分解的物質分解，如此可減少競爭氧化劑的化合物，並提高化學處理效率。

總而言之，使用結合系統必須考慮廢水中有機物的性質，充分利用化學處理和生物處理的優點，如此兩種程序才能相輔相成，既可提高處理效率又可降低操作費用。

參考文獻

- 1.Suzuki, J., Hukushima, K. and Suzuki, S., Effect of Ozone Treatment upon Biodegradability of Water-Souble Polymers, Environmental Science and Technology, Vol.12 (10), pp.1180-1183, 1978.
- 2.Katayama, A. and Matsumura, F., Photochemically Enhanced Microbial Degradation of Environmental Pollutants, Environmental Science and Technology, Vol.25(7), pp.1329-1333, 1991.
- 3.Steberm ,J. and Wierich, P., Properties of Hydroxyethane Diphosphonate Affecting its Environmental Fate : Degradability, Sludge Adsorption, Mobility in Soil, and Bioconcentration, Chemosphere, Vol.15(7), pp.929-945, 1986.
- 4.Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. and Gratzel, M., Beneficial Effects of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Waste Water Treatment, Appl. Catal. B., Vol.3(1), pp.85-99, 1986.
- 5.Somich, C.J., Muldoon, M.T. and Kearney P.C., On-Site Treatment of Pesticide Waste and Rinsate using Ozone and Biologically Active Soil, Environmental Science and Technology, Vol.24, pp.745-749, 1990.
- 6.Kearney, P.C., Zeny, Q. and Ruth, J.M., Oxidative Pretreatment Accelerates TNT Metabolism in Soils, Chemosphere, Vol.12(11/12), pp.1583-1597, 1983.
- 7.Yocum, F.H., Mayes, J.H. and Myers, W.A., Pretreatment of Industrial Wastes with Ozone, AIChE Symp. Ser., Vol.74(178), pp.217-227, 1978.

76 結合化學氧化及生物氧化程序處理工業廢水

- 8.Heinzle, E., Geiger, F., Fahmy, M. and Kut, O.M., Integrated Ozonation-Biotreatment of Pulp Bleaching Effluents Containing Chlorinated Phenolic Compounds, Biotechnol. Prog., Vol.8, pp.67-77, 1992.
- 9.Haberl, R., Urban, W., Gehringer, P. and Szinovatz, Treatment of Pulp-Bleaching Effluents by Activated Sludge, Precipitation, Ozonation and Irradiation, Water Science and Technology, Vol.24(3/4), pp.229-239, 1991.
- 10.Adams, C.D., Scanlon, P.A., Secrist, N.D., Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone, Environmental Science and Technology, Vol.28(11), pp.1812-1818, 1994.
- 11.Gilbert, E., Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances, Water Research, Vol.21(10), pp.1273-1278, 1987.
- 12.Kearney, P.C., Karns, J.S., Muldoon, M.T., Ruth, J.M., Coumaphos Disposal by Combined Microbial and UV-Ozonation Reactions, J. Agric. Food Chem., Vol.34, pp.702-706, 1986.
- 13.Boxter, R.M., and Sutherland, D.A., "Biochemical and Photochemical Process in the Degradation of Chlorinated Biphenyls, Environmental Science and Technology, Vol.18(8), pp.608-610, 1984.
- 14.Scott, J.P. and Ollis, D.F., Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment : Review and Recommendations,, Environmental Progress, Vol.14(2), 1995.