

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

超音波結合芬頓程序處理廢水中難分解有機物：
以化工廠廢水為例

Ultrasound-aided Fenton process for refractory
organics decomposition in wastewater – a case study
on a chemical industry wastewater

研究生：吳采芳

指導教授：黃志彬 教授

中華民國一百零一年七月

超音波結合芬頓程序處理廢水中難分解有機物：

以化工廠廢水為例

研究生：吳采芳

指導老師：黃志彬教授

國立交通大學環境工程研究所

摘要

工業廢水中往往存在大量難分解有機物，而導致生物處理法去除污染物之效率不彰，必須以高級氧化處理程序(Advanced oxidation processes, AOPs)方能有效去除。其中以傳統芬頓程序(Fenton)處理費用較便宜而廣為實場應用，然而其對於污染物處理效率有限，且反應過程伴隨大量污泥生成而造成後續處理負擔。因此本研究利用超音波結合芬頓程序(ultrasound aided Fenton process, US/Fenton)處理廢水中難分解有機物以改善芬頓程序之缺點。實驗中首先與不同氧化處理程序比較，如超音波氧化法、芬頓氧化法、超音波結合亞鐵離子、過氧化氫或二氧化鈦之程序，並以溶解性總有機碳(TOC)及化學需氧量(COD)之去除率評估系統效能。研究結果顯示超音波／芬頓程序對於目標廢水之難分解有機物不僅能有效礦化，並將部分難以礦化之有機物氧化成較高氧化態之中間產物，且減少 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 污泥。本研究之目標污染物為採用合成樹脂、橡膠業之化工廢水，有機污染物定性結果顯示，此股化工廠廢水中難以被微生物分解之有機物主要為鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)及烷類化合物，於經過超音波／芬頓程序反應 180 分鐘能有效將污染物降解成小分子之化合物。

於超音波／芬頓處理程序中，最佳操作條件為添加劑量為過氧化氫 200 mM 及亞鐵離子 5 mM；輸出強度為 35.4 W/cm^2 ；反應時間為 60 分鐘；反應槽半徑 1.25 公分；探頭沒入深度為 2.5 公分，其溶解性 TOC 及 COD 去除率分別可達 55.2% 及 77.0%。在經濟評估方面，比較超音波／芬頓與工業用芬頓程序($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} =$

1), 以其污染物去除率相近為基準, 其處理費用相近, 顯示此程序具有放大規模之可行性。

關鍵字：高級氧化程序、超音波、芬頓、難分解有機物、鄰苯二甲酸二辛酯



Ultrasound-aided Fenton process for refractory organics decomposition in wastewater – a case study on a chemical industry wastewater

Student : Wu Tsai-Fang

Advisor : Prof. Chihpin Hunag

Institute of Environmental Engineering

National Chao Tung University

Abstract

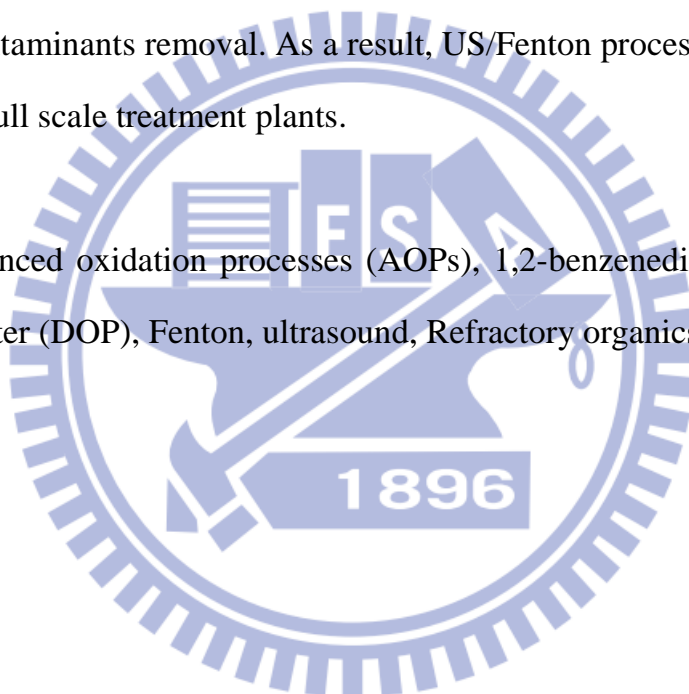
Due to a large amount of refractory organics in the industrial wastewater, biological treatment processes are not effective to degrade the organic pollutants in the industrial wastewater. Therefore, advanced oxidation processes (AOPs) are usually used for degradation of such refractory organic pollutants. Of all AOPs for treating wastewater, traditional Fenton process has been widely used because of the cheaper costs than others. However, excess sludge is produced in Fenton process.

To minimize the sludge production and increase the removal efficiency, we used ultrasound-aided Fenton process (US/Fenton) to treat the refractory organics in wastewater. The TOC and COD removal rates of US/Fenton were compared with those of other oxidation processes, including ultrasound (US) , Fenton, and ultrasound combining with Fe^{2+} , H_2O_2 or TiO_2 . The results showed that US/Fenton process had the best TOC and COD removal efficiency. US/Fenton process can not only increase the mineralization rate of organics but oxidize the refractory organics into intermediate products, as well as reduce the amount of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge. According to the qualitative analysis, the results showed that 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis (2-ethylhexyl) ester (DOP) and alkane compounds were the main refractory organics in this industrial

wastewater and these compounds could be decomposed into smaller molecules after 3 hours by US/Fenton process.

The optimum operating conditions of the US/Fenton are as follows, the $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$, the intensity of ultrasound = 35.4 W/cm^2 ; reaction time = 1 h; radius of reactor = 1.25 cm; the depth of probe immersed = 2.5 cm. Under this optimum operating conditions, the TOC and COD removal rates were 55.2% and 77.0%, respectively. In terms of economy assessment, comparing US/Fenton in this study with Fenton applied in industry ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 1$), the operating costs are similar under similar contaminants removal. As a result, US/Fenton process is feasible to scale up and apply in full scale treatment plants.

Keywords: advanced oxidation processes (AOPs), 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis (2-ethylhexyl) ester (DOP), Fenton, ultrasound, Refractory organics



謝 誌

碩士兩年生涯到此告一段落，在此學習到豐富知識、作研究態度及方法，首先要感謝黃志彬教授對於學生研究上的指導，提供精闢見解及不同觀點，讓實驗設計較能符合現場操作條件；也謝謝袁如馨教授在課前課後都細心指導學生投影片的邏輯編排，讓每次的報告更加順暢；同時謝謝口試委員胡啟章教授及萬騰州副教授對於論文的指導及提出的疑問，都是學生還要改進及努力的方向。

在研究中，謝謝指導我的文彬學長，對於我的問題總是能耐心解釋，且在研究上遇到難題時常鼓勵我，使我有持續前進的動力，甚至離職後仍抽空幫我改論文，也謝謝育俊學長幫忙校稿，讓研究較能完整呈現。在課業或生活上食衣住行都謝謝 OK 熱情幫助，就像實驗室的大姐姐般照顧我們這些小妹妹；SUSU 和大王在課業上的解惑；謝謝有欣茹、念妤、佳卉、煒傑一起奮鬥的戰友，與你們一起在實驗室熬夜念書、做實驗並且互相督促，平時聊天則開心的大笑，生氣的大罵，喜歡這麼真實的你們；也謝謝 Bob 會在二館待很晚，讓我們幾個女生可以安心留很晚做實驗，還有便當外送；另外，阿富，學弟妹們蕙如、冠綸、小佑、士凱、山山也很活潑，讓實驗室更加歡樂，還有所上熱愛運動的排球隊友們，一起經歷各種盃賽，豐富了研究生活。

最後要誠摯謝謝我的家人，一路以來支持著我，尊重我的決定，雖然來新竹離家遠，回家次數變少，但我還是很愛你們！以此論文獻給我最愛的家人、敬愛的師長以及關心我的朋友們。

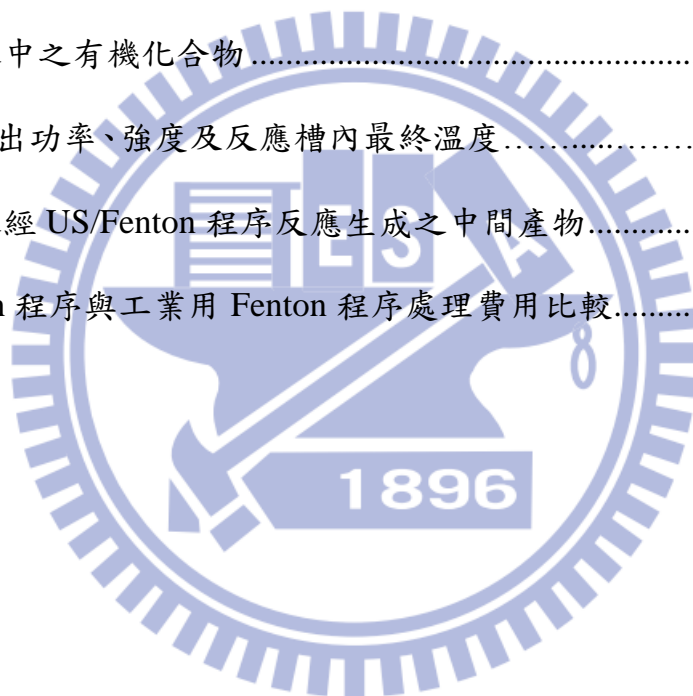
目錄

| | |
|--------------------------------|------|
| 摘要 | I |
| Abstrat..... | III |
| 謝誌..... | V |
| 目錄 | VI |
| 表目錄..... | VIII |
| 圖目錄..... | IX |
| 第一章 前言 | 1 |
| 1.1 研究緣起..... | 1 |
| 1.2 研究目的..... | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2.1 難分解有機物廢水之特性..... | 3 |
| 2.2 難分解有機物之處理技術..... | 4 |
| 2.3 芬頓氧化法..... | 8 |
| 2.4 超音波氧化法..... | 9 |
| 2.4.1 超音波化學理論..... | 10 |
| 2.4.2 超音波發展現況..... | 12 |
| 2.5 超音波結合芬頓程序氧化法..... | 14 |
| 2.5.1 化學反應機制..... | 14 |
| 2.5.2 系統影響因子..... | 15 |
| 第三章 研究方法及實驗材料..... | 20 |
| 3.1 實驗架構..... | 20 |
| 3.2 實驗材料..... | 22 |
| 3.2.1 實驗藥品..... | 22 |
| 3.2.2 實驗設備..... | 22 |
| 3.3 實驗方法..... | 24 |
| 3.3.1 超音波／芬頓程序降解目標廢水可行性試驗..... | 24 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 3.3.2 超音波／芬頓程序操作參數試驗 | 25 |
| 3.4 廢水中污染物定性 | 26 |
| 3.4.1 氣相層析質譜儀 | 26 |
| 3.4.2 感應耦合電漿發散光譜儀 | 27 |
| 3.4.3 離子層析儀 | 27 |
| 3.5 水質分析 | 28 |
| 3.5.1 亞鐵離子定量 | 28 |
| 3.5.2 過氧化氫定量 | 28 |
| 3.5.3 氧化還原電位 | 28 |
| 3.5.4 溶解性有機碳 | 29 |
| 3.5.5 化學需氧量 | 29 |
| 3.6 超音波／芬頓系統效能之評估 | 29 |
| 第四章 結果與討論 | 31 |
| 4.1 目標廢水水質特性 | 31 |
| 4.1.1 目標廢水水質 | 31 |
| 4.1.2 廢水中有機物之定性 | 32 |
| 4.2 超音波／芬頓處理程序之可行性 | 34 |
| 4.3 超音波／芬頓程序最適操作條件 | 36 |
| 4.3.1 芬頓試劑加藥量對於超音波／芬頓程序之影響 | 36 |
| 4.3.2 超音波輸出強度對於超音波／芬頓程序之影響 | 42 |
| 4.3.3 反應時間對於超音波／芬頓程序之影響 | 44 |
| 4.3.4 超音波與反應槽配置對於超音波／芬頓程序之影響 | 47 |
| 4.4 超音波／芬頓程序反應生成之中間產物 | 47 |
| 4.5 超音波／芬頓程序處理費用及能量散失之評估 | 50 |
| 第五章 結論與建議 | 52 |
| 5.1 結論 | 52 |
| 5.2 建議 | 53 |
| 參考文獻 | 54 |
| 附錄 A | 57 |
| 附錄 B | 58 |

表目錄

| | |
|--|----|
| 表 2.1 常見處理難分解有機物處理技術優缺點比較 | 6 |
| 表 2.2 各種高級處理技術處理難分解有機物效率及經濟評估比較 | 6 |
| 表 2.3 超音波結合芬頓程序降解難分解有機物文獻整理 | 7 |
| 表 3.1 超音波／芬頓反應之操作參數 | 26 |
| 表 4.1 目標廢水水質特性 | 32 |
| 表 4.2 目標廢水中之有機化合物 | 34 |
| 表 4.3 超音波輸出功率、強度及反應槽內最終溫度 | 43 |
| 表 4.4 目標廢水經 US/Fenton 程序反應生成之中間產物 | 46 |
| 表 4.5 US/Fenton 程序與工業用 Fenton 程序處理費用比較 | 51 |



圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2.1 不同超音波頻率範圍之應用 | 9 |
| 圖 2.2 流體分子受活塞作用分子疏密分布示意圖 | 10 |
| 圖 2.3 微泡成核、膨脹及崩解示意圖 | 11 |
| 圖 2.4 超音波化學反應區域 | 12 |
| 圖 2.5 超音波在不同溶液中產生聲致發光效應所放射出光譜 (a)為 $C_{12}H_{24}$ 溶液； (b)為 CH_4 溶液 | 13 |
| 圖 2.6 US/Fenton 程序反應機制圖 | 14 |
| 圖 2.7 不同液面高度之反應槽在超音波程序下的氫氧自由基分布 | 18 |
| 圖 3.1 實驗架構圖 | 21 |
| 圖 3.2 反應槽設備圖 (1)超音波發聲器；(2)隔音箱；(3)反應槽；(4)石英玻璃雙層 套杯；(5)低溫恆溫水槽 | 24 |
| 圖 3.3 不同半徑之反應槽示意圖 | 26 |
| 圖 4.1 目標廢水之氣相層析圖 (a)停留時間 30 分鐘的層析圖；(b)停留時間 2.5 至 26 分鐘之層析圖 | 33 |
| 圖 4.2 不同高級處理程序對於此目標廢水之溶解性 TOC 及 COD 去除效率 | 35 |
| 圖 4.3 $[H_2O_2]$ 對於 US/Fenton 系統之影響 (a)系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度； | 40 |
| 圖 4.4 $[Fe^{2+}]$ 對於 US/Fenton 系統之影響 (a)系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度；(b)目標 廢水之溶解性 TOC 及 COD 去除率 | 40 |
| 圖 4.5 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 對於 US/Fenton 系統 ORP 之影響 | 41 |
| 圖 4.6 超音波輸出強度對目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 去除率之影響 | 42 |
| 圖 4.7 US/Fenton 反應時間對於目標廢水中溶解性 TOC、COD 去除率及 pH 之影 響 | 45 |

圖 4.8 US/Fenton 系統殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度隨時間之變化.....45

圖 4.9 US/Fenton 系統中氧化還原電位及氧化態隨著時間變化.....46

圖 4.10 反應槽半徑對 US/Fenton 降解目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 之影響 .47

圖 4.11 探頭沒入深度對於 US/Fenton 降解目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 之影響48



第一章 前言

1.1 研究緣起

隨著工業蓬勃發展，工業製程使用及合成各種化合物，導致其廢水成分複雜，其化合物大都為含羧酸基、偶氮基結構之化合物、芳香族化合物及含氮化合物等，具有生物毒性或抑制性，不利二級生物處理，當其殘存在水體污染到飲用水會威脅到人體健康，甚至具有致癌性，必須仰賴高效率處理設備去除之，如高級氧化程序(advance oxidation processes, AOPs)。

高級氧化程序所產生的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)具有強氧化力，對於難分解有機物處理效率較高，且改善污染物之生物可降解性及生物毒性，其中芬頓 (Fenton) 氧化法具有操作簡單、成本便宜、對於化學需氧量(chemical oxygen demand, COD) 去除效率高等優點，較被工廠廣為應用。然而芬頓氧化法會產生大量污泥，而增加後續處理負擔，同時為因應日益嚴格的放流水標準，必須提升系統效能，提高對污染物的降解效率，目前研究中常利用光芬頓(Photo-Fenton)及聲芬頓(Sono-Fenton)程序，以改善氧化效率或減少污泥產量^(Tores *et al.*, 2008; Son *et al.*, 2006)，其中又以聲芬頓處理效率最高，且能有效減少污泥產量。

單獨使用超音波即能聲解污染物，其原理係在水體中產生負壓形成微泡，在微泡崩解的過程生成氫氧自由基而氧化污染物，包含苯環化合物、紡織染料、有機氯及酚類化合物^(Adewuyi, 2001; Chowdhury and Viraraghavan, 2009)。其優點是不需添加化學藥劑，而且聲波的穿透力強，能克服紫外光易受色度干擾之限制，但反應時間長，能量損耗大，因此常結合其他高級處理程序以提升處理效率。

當提供超音波能量至芬頓系統中，超音波扮演輔助角色以加強芬頓反應效率，不僅增加具強氧化力之物種生成，提高廢水處理效率，更可減少加藥量，同時超音波能量可使反應生成之三價鐵複合物加速分解，亞鐵得以再生，並有效抑制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 污泥產生。當廢水處理效率提高，可增加廢水處理量，進一步縮小污水

廠的佔地面積。而在相關 AOPs 研究中，多用人工配製之單一污染物廢水做為研究，與實場廢水中含多種干擾物質之特性差異大，且處理實場廢水之文獻付之闕如。因此，急需相關研究以做為實場處理之依據。本研究目標廢水為化工廠製程廢水經生物處理程序後之廢水，其廢水初始 COD 高達 10,000 mg/L，經過一系列生物處理程序，包括厭氧處理、兩槽好氧活性污泥處理以及生物網(bionet)過濾後，出流水 COD 降至 608 ± 70 mg/L，因其出流水仍含有高 COD，遠超出放流水標準，且其有機物具有生物難分解之特性，有鑑於此，需再以高效率技術將廢水中難分解有機物有效去除。綜合上述，超音波／芬頓程序可改善傳統芬頓處理法之缺點，對於難分解有機物之去除具有相當大的潛力。因此，本研究利用超音波／芬頓程序處理，以期有效去除目標廢水中之難分解有機污染物。

1.2 研究目的

本研究針對難分解有機物之實場廢水處理，因其廢水存在多種干擾物，必須先評估以超音波／芬頓(Ultrasound/Fenton，簡稱 US/Fenton)程序處理之可行性，接著探討不同操作參數下對於此系統之污染物去除效率之影響，並找出最適操作條件，同時探討有機物是否完全被礦化或以中間產物形式存在；最後計算此系統處理成本及能量散失比例，作為化工廢水處理的參考。本研究的具體目標如下：

1. 評估 US/Fenton 程序處理此目標廢水中難分解有機物之可行性。
2. 探討不同操作參數如過氧化氫及亞鐵離子加藥量、超音波輸出強度、時間效應、反應槽半徑及探頭沒入深度，對於 US/Fenton 程序的影響，並找出 US/Fenton 程序降解廢水中難分解有機物的最佳操作條件。
3. 探討 US/Fenton 程序所能降解的難分解有機物及其生成的中間產物，以做為評估其他難分解有機物廢水處理之依據。
4. 評估 US/Fenton 程序在最佳操作條件下所需之處理成本及反應過程中的能量散失比例。

第二章 文獻回顧

本章闡述難分解有機物廢水來源及特性，並整理其常見處理技術。難分解有機物之廢水處理技術中將兩大重點技術芬頓與及超音波氧化法分兩小節說明其方法機制、優點及應用限制；最後彙整兩種技術處理難分解有機物之反應機制及影響因子。

2.1 難分解有機物廢水之特性

廢水中難分解有機物主要來自工業使用及合成各種化合物所產生之製程廢水，包括製藥廢水、染整業廢水、化工業等廢水，其有機物大都具有生物難分解性及毒性而不利生物處理；或是有機物經生物代謝後而產生毒性副產物，因此這些難分解有機物經過二級處理及過濾後仍然殘存於出流水。其中製藥廢水中存在的非類固醇消炎藥如異丁苯丙酸(布洛芬, Ibuprofen)，雖然可被生物代謝成羧基化(-COOH)或羥基化(-ROH)之副產物，但此副產物卻具有生物毒性，無法再被微生物分解(Méndez-Arriaga *et al.*, 2009)；而染整業廢水中偶氮染料之偶氮鍵(N=N)為吸電子基，難以被好氧生物分解，若是以厭氧消化，則可能生產毒性更強的中間產物如苯胺(Sun *et al.*, 2007)。Kim and Ihm (2011)指出廢水中有機物結構含有羧酸基或含氮及芳香族等化合物難以被微生物分解，常做為研究中之目標污染物。

由以上文獻可知，生物難分解性有機物包括含氮及芳香族化合物、結構中含有羧酸基與偶氮基之化合物或部分生物代謝副產物。典型天然原水與傳統生物處理的放流水中含有約 10^{-9} – 10^{-3} mole/L 之難分解有機物，有賴尋找適當處理技術去除之(Ince *et al.*, 2001)。本研究目標廢水為化工業中合成樹脂及橡膠業之廢水，其製程中合成大量酮類及芳香族化合物，如丙酮、環己酮、異丙苯、酚及雙酚 A 等石油化學工業之中間原料，用以合成樹脂及橡膠之高分子聚合物，並在製程中添加觸媒或塑化劑以增加材料彈性。因此，此廢水具有文獻中指出難分解有機物之特性。

2.2 難分解有機物之處理技術

化工廢水中之有機物具有生物難分解之特性，常見處理技術包括物化處理及高級氧化程序。表 2.1 為常見難分解有機物之處理技術優缺點比較。一般物化處理方式包括混凝、活性炭、超濾。其中混凝程序雖然易於操作，然而對於污染物去除率相對較低，且反應伴隨大量污泥生成，增加後續處理負擔。而活性炭及超濾雖可有效去除污染物，但未能降解有機物，後續有活性炭再生或提濃水處理之問題。

高級氧化程序常見處理包括芬頓、臭氧、超音波及紫外光/二氧化鈦等氧化程序，因其產生具強氧化力之氫氧自由基，標準還原電位為 2.33 V，僅次於氟(2.87 V)，且對污染物無選擇性，故能有效去除難分解有機物。此外，芬頓與超音波氧化法為同相反應較不受質傳限制，在操作上也較簡便，而臭氧及紫外光/二氧化鈦為異相反應^(馮, 1999)。超音波程序的優勢是處理過程不需額外加藥，為對環境無害的處理方法，且不受含水中色度、濁度之影響，而且不需後續處理，但相對成本也較高。芬頓程序則是由於需添加大量藥劑，導致大量污泥生成，但可藉由加入超音波能量抑制污泥生成^(Son et al., 2006)。各種高級處理技術處理難分解有機物效率及經濟評估如表 2.2 所示，污染物去除效率依次為薄膜分離 > 傳統芬頓 > 活性炭吸附 > 臭氧氧化 > 化學混凝；而操作及設備成本依次為活性炭吸附 > 薄膜分離 > 臭氧氧化 > 傳統芬頓 > 化學混凝。

以傳統芬頓法污染物去除率高且符合經濟效應，在實場的可行性較佳^(司, 2002)；而超音波結合芬頓程序在近年來廣被用於降解難分解有機物之研究如表 2.3 所示。使用高頻或低頻超音波對於含苯環結構之化合物 1,4-dioxane 能有效降解，因其超音波系統所生成過氧化氫會隨著時間呈線性增加，因此當添加 Fe^{2+} 至系統中即可發生芬頓反應而加速降解效率。以 US/Fenton 處理技術對於污染物及總有機碳的去除有明顯提升，且優於單獨使用超音波或芬頓反應。^(Beckett and Hua, 2003; Son et al., 2006) 在含有偶氮基之染料研究中，US/Fenton 能有效使染料脫色及去除 COD^(Sun et al., 2007)。

康, 2007); 然而當系統存在某些陰離子會因消耗氫氧自由基而降低 US/Fenton 系統處理效率, 其效率影響順序為 $\text{SO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。其中康, (2007) 研究中結果顯示 US/Fenton 系統處理實場廢水之可行性具有關鍵性結果。作者利用 US/Fenton 程序比較人工配製染料(Reactive Black 5)廢水及實場廢水, 顯示實場廢水之真色色度去除率略遜於人工廢水; 而 COD 去除效率則相當, 表示 US/Fenton 系統在處理複雜性較高的廢水具有可行性。

由此可知提供超音波至芬頓系統中對於難分解有機物在色度去除、礦化率及 COD 去除率能有效提升, 且對於實場廢水處理之可行性, 在未來處理工業廢水應用具有相當大的潛力。芬頓氧化法及超音波氧化法降解污染物的機制將在 2.3 及 2.4 節中分別詳細說明。



表 2.1 常見難分解有機物處理技術優缺點比較^(馬, 1999; 司, 2002)

| | 處理技術 | 優點 | 缺點 | 後續處理 |
|--------|--------------|-------------------------------------|---|---------------------|
| 物化處理 | 混凝 | • 操作簡單、便宜 | • 對污染物去除效率較低 • 生成大量污泥 | 污泥處理 |
| | 活性炭 | • 污染物去除率高 | • 未完全破壞污染物 | 活性炭再生 |
| | 超濾 | • 污染物去除率高 | • 設備貴 | 提濃水處理 |
| 高級氧化程序 | 芬頓 | • 操作簡單、便宜 • 同相反應 | • 需在強酸條件反應 • 生成大量污泥 | 污泥處理 |
| | 臭氧 | • 高氧化力 • 污染物去除率高 | • 處理費用貴 • 異相反應，臭氧於水中 • 溶解度低受質傳限制大 | O ₃ 廢氣處理 |
| | 超音波 | • 同相反應 • 不需添加藥劑 • 不受廢水色度、濁度影響 | • 設備昂貴 | 無 |
| | 紫外光/ 二氧化鈦 | • 觸媒可回收再生 | • 受廢水色度、濁度影響 • 異相反應 | 無 |

表 2.2 各種高級處理技術處理難分解有機物效率及經濟評估比較

| 處理技術 | 技術特點 | COD 去除率 (%) | 設備成本 (萬元/m ³) | 操作成本 (元/噸) |
|-------|------|-------------|---------------------------|------------|
| 化學混凝 | 混凝 | 20-50 | 0.2-0.5 | 3-15 |
| 活性炭吸附 | 吸附 | 20-75 | 0.9-1.5 | 12-40 |
| 傳統芬頓 | 氧化 | 65-85 | 0.2-0.5 | 10-25 |
| 臭氧氧化 | 氧化 | 30-60 | 2-4 | 25-35 |
| 薄膜分離 | 提濃 | 90-95 | 2-4 | 15-35 |

比較基準：廢水水質 COD=200 mg/L 處理至 100 mg/L

資料來源：工研院環安中心^(司, 2002)

表 2.3 超音波結合芬頓程序降解難分解有機物文獻整理

| 污染物 | 操作條件 | 重要內容 | 作者 (年份) |
|---------------------------|--|--|-----------------------------|
| 1,4-dioxane | 205, 358, 618, 1071 kHz, 128 W, 25°C Sparging gas: 75% Ar, 25% O ₂ | <ul style="list-style-type: none"> • 污染物色度和 TOC 去除效率：US/Fe²⁺ > US。 • 超音波系統中過氧化氫生成濃度隨時間呈線性增加，與外加 Fe²⁺ 產生芬頓反應。 | Beckett and Hua (2003) |
| 1,4-dioxane | 20 kHz, 300 W, 25°C | <ul style="list-style-type: none"> • 污染物色度和 TOC 去除效率：US/Fe²⁺ > US > Fenton > Fe²⁺。 | Son <i>et al.</i> (2006) |
| Acid black 1 | 40 kHz, 20、35、50 W, 25°C | <ul style="list-style-type: none"> • 染料脫色：US/Fenton > Fenton • 廢水存在特定鹽類會消耗超音波／芬頓系統中氫氧自由基，使污染去除變差，影響依次為 SO₃²⁻ > CH₃COO⁻ > Cl⁻ > CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻。 | Sun <i>et al.</i> (2007) |
| Reactive Black 5 (RB5) | 20 kHz, 600 W, 20±5°C | <ul style="list-style-type: none"> • 染料脫色及 COD 去除率：US/Fenton > Fenton > US。 • 真色度去除率：實場廢水 < 人工配製 RB5 廢水。 | 康 (2007) |

2.3 芬頓氧化法

芬頓法為利用過氧化氫及亞鐵離子進行同相催化反應，且反應需在 pH 2—3 為佳^(Sun et al., 2007)。其反應能產生氫氧自由基，如式 2.1，氫氧自由基能快速攻擊有機物(RH)，使其破壞氫的鍵結或碳-碳雙鍵，如式 2.2—2.4；當系統有過量 Fe²⁺ 或 H₂O₂，會消耗氫氧自由基，使強氧化力物種減少，如式 2.5—2.6；生成的 Fe³⁺ 則會和 H₂O₂ 結合生成 Fe-OOH²⁺ 複合物，並自發性分解成 Fe²⁺，但反應速率相當慢，如式 2.7—2.8^(Lucas and Peres, 2006)。以芬頓氧化法處理廢水的優點為 (1)不需昂貴設備、操作簡單 (2)藥劑容易取得、便宜。然而，芬頓氧化法需應用到大型反應槽，H₂O₂ 用量大，當添加過量過氧化氫可能導致藥劑浪費及污泥上浮問題，且亞鐵不能再生，大量亞鐵添加伴隨大量 Fe(OH)₃ 污泥生成，必須做後續處理^(陳等, 2008)。此外芬頓反應 pH 範圍小，在 pH > 4 時會以氫氧化鐵型式沉澱，研究上為克服此反應缺點而將鐵以固定化型式添加作為異相催化，使反應 pH 延伸到 2—10 或是以光能、或超音波能量輔助以提升氫氧自由基產生速率，進而減少過氧化氫加藥量。^(Ai et al., 2007)



在高級氧化法中以芬頓法對 COD 之去除較為經濟可行，目前國內已有多家工廠設有芬頓廢水處理設施包括台灣氯乙烯、信立化工、長春石化、晉禾化工等十家工廠，處理水量約為 40—3,000 CMD，廢水 COD 去除率達 65–85%^(司, 2002)。但以傳統芬頓法處理本化工廠廢水仍無法使放流水達到標準，且生成大量污泥之問題。由前述難分解有機物處理法優缺點比較，瞭解超音波輔助芬頓反應，可使系統中強氧化力物種增加而提升處理效率，同時可減少污泥生成量等優點，因此對於此化工廠廢水處理有顯著效益。

2.4 超音波氧化法

超音波是指人耳無法接收的聲波，頻率大於 20 kHz。超音波的應用依頻率而不同分為三個範圍，(1)功率型超音波 20—100 kHz 為物化反應的頻率範圍；(2)高頻率超音波 100 kHz—1MHz 動物飛行及溝通、偵測固體的裂縫、水中回音定位、胎兒掃描、骨盆異常、腫瘤檢測、破壞生物的細胞及都市污泥消化，和 (3)診療用的超音波 1—500 MHz。如圖 2.1 所示。

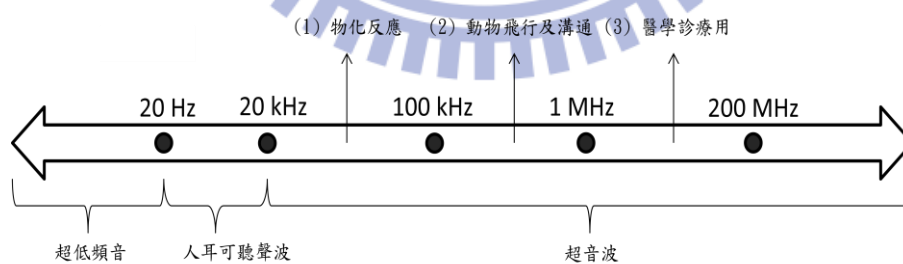


圖 2.1 不同超音波頻率範圍之應用 (改繪自 Leighton, 2007)

2.4.1 超音波化學理論

超音波化學反應三種理論包括熱點理論(hot spot theory)、電理論(electrical theory)、電漿釋放理論(plasma discharge theory)，以熱點理論廣被接受^(Chowdhury and Viraraghavan, 2009)，以此理論說明超音波產生化學反應機制，反應機制如下。

超音波(ultrasound)在液體中震動而產生壓力波，提供正壓、負壓使液體有壓縮、膨脹交替循環^(Suslick, 1990)，如同活塞對於流體分子作用，改變分子疏密分布情形如圖 2.2(a)–(d)^(Hendee and Ritenour, 2002)。圖(a)為分子不受力的分佈；正壓將液體分子壓縮如圖(b)；反之負壓拉開液體分子如圖(c)，當負壓大於液體張力而分子超越臨界距離，即形成充滿蒸氣及壓縮氣體的空穴，稱為微泡(micro bubbles)，生成時間小於 100 μs 。

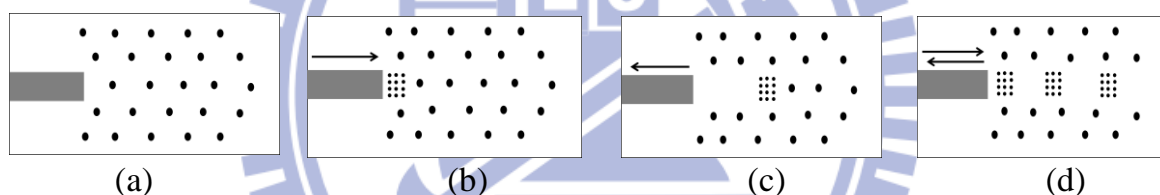


圖 2.2 流體分子受活塞作用分子疏密分布示意圖 (a)分子不受活塞作用；(b)分子受活塞向右施力；(c)分子受活塞向左施力；(d)分子受活塞左右交替作用^(註)

繪自 Hendee and Ritenour, 2002)

微泡歷經成核、膨脹及崩解三個階段產生瞬間高溫高壓，示意圖如圖 2.3^(Suslick, 1989)，藍白區塊分別代表超音波壓縮和膨脹循環。階段一微泡成核，氣體被液體中固體顆粒小裂縫捕捉成核，同時減小液體張力；階段二微泡膨脹，壓縮膨脹循環過程中微泡捕捉更多氣化分子而逐漸膨脹，並吸收超音波所提供的能量；階段三微泡崩解，微泡在膨脹過程中視為絕熱膨脹，直到微泡達到臨界大小 (~100 μm)，產生劇烈崩解。此時會產生高溫高壓的熱點，內部溫度及壓力高達 5,000 K，500 atm，短暫存在 < 10 μs ，同時發生一連串化學反應。

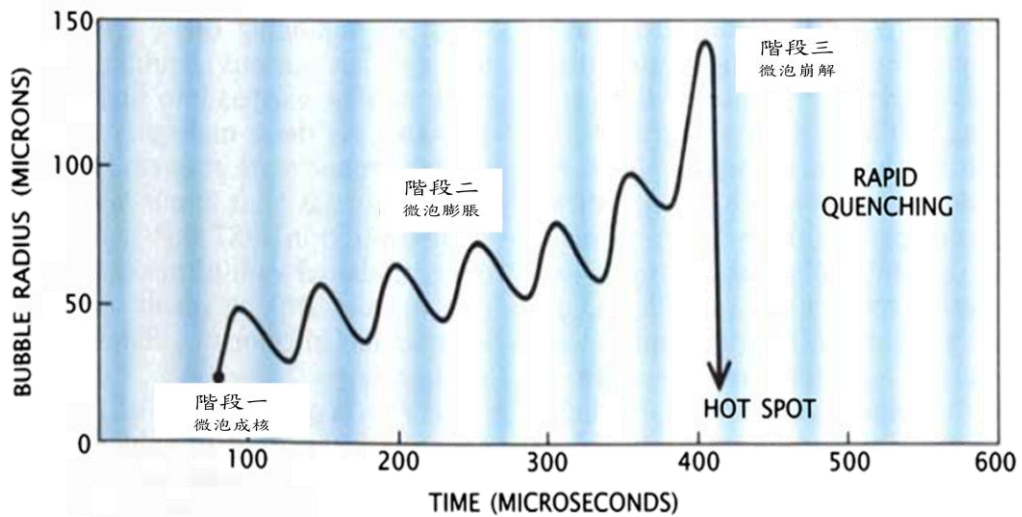


圖 2.3 微泡成核、膨脹及崩解示意圖 (Suslick, 1989)

微泡崩解時提供高熱能，可裂解水分子產生強氧化力的氫氧自由基，氧氣分解成氧原子，並與自由基產生交互作用，當氫氧自由基發生自身結合則生成過氧化氫，化學反應式如式 2.10–2.16 (Petrier, 2010)。在勻相超音波化學反應分為三個區域 (1) 微泡內部；(2) 微泡及液體界面及 (3) 液體溶液中，如圖 2.4 所示。微泡內部的 5,000 K 高溫足以將水分子裂解成氫基和氫氧自由基，而氫氧自由基可擴散到界面和液體溶液中氧化吸附在氣泡表面或溶液中的污染物，而在微泡內部和界面的高溫可將揮發性有機物熱解反應。



而污染物的降解途徑依揮發性及親疏水性而不同。微泡表面為非極性，高揮發性之疏水污染物，容易擴散進入微泡內部或界面而被熱解和氧化；低揮發性親水污染物容易和微泡表面排斥，因此污染物主要透過氫氧自由基而被氧化 (Ince *et al.*, 2001; Laxmi *et al.*, 2010)

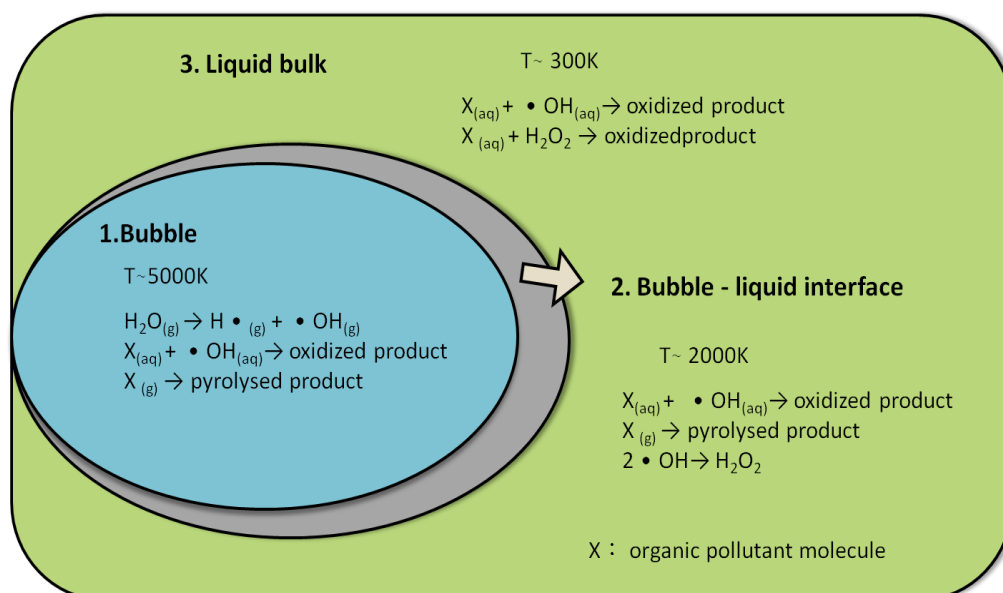


圖 2.4 超音波化學反應區域 (改編自 Asewuyi, 2001)

2.4.2 超音波發展現況

Suslick (1989)說明超音波處理污染物包含熱解、氧化作用，同時伴隨著聲致發光效應。因超音波可激發碳水化合物，使其返回基態放出微光，為可見光為主的連續光譜，因溶液不同而有不同峰值，如圖 2.5 所示。自 1994 年超音波程序研究開始應用在降解有機污染物，探討因子包括超音波頻率、功率及反應槽的設計以提升微泡的產生。Gogate (2008)指出超音波對於有機氯、苯環化合物、紡織染料、酚類化合物、酯類化合物轉換成短鏈有機酸、二氧化碳、無機離子具有相當大的潛力，同時可提升生物可降解性。超音波在水中的穿透力強，對於高色度及濁度上較無限制為此技術的一大優勢。但單用超音波處理的成本較高，且能量散失也是成本的耗損，難以應用在實場工業廢水處理。

為提升處理效率，降低成本，在 2002 年後陸續研究針對超音波結合氧化劑處理有機物，其中以芬頓試劑(H_2O_2 及 Fe^{2+})為主，結果大幅提升有機物去除率(Son *et al.*, 2006; 康, 2007); 2005 年後開始研究超音波結合光觸媒如二氧化鈦處理染料，Wang (2005)研究結果指出超音波的聲致發光效應成功激發二氧化鈦可將甲基橙色度去除，顯示其所放射波長包含小於 375 nm 以下，但目標污染物大部分僅針對染料做色度去除效率討論，而在 TOC 及 COD 去除未做詳細探討，可能是超音波結合光觸媒技術能有效將染料發色團斷鍵，但無法將有機物完全礦化成 CO_2 。

然而本研究的目的期望不只是欲難分解有機物部分斷鍵，更期望能將有機物完全礦化，增加 TOC 及 COD 之去除效率。

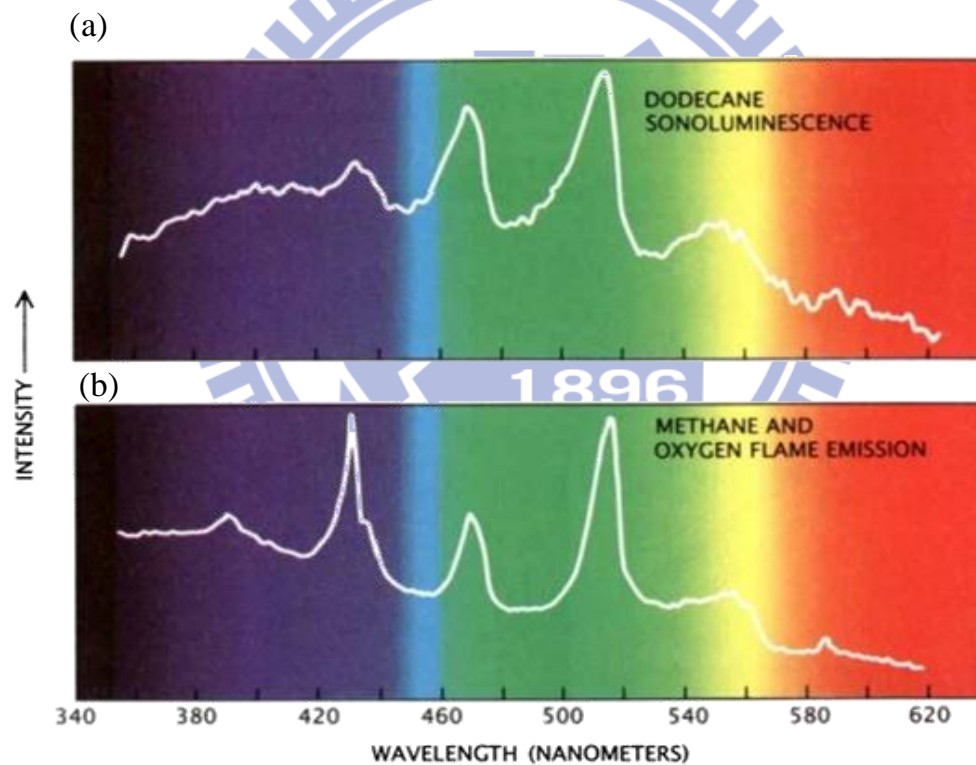


圖 2.5 超音波在不同溶液中產生聲致發光效應所放射出光譜 (a)為 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ 溶液；
(b)為 CH_4 溶液 (Suslick, 1989)

2.5 超音波結合芬頓程序氧化法

本節說明超音波結合芬頓程序之反應機制及在廢水處理上影響效率之操作因子。

2.5.1 化學反應機制

超音波結合芬頓程序(US/Fenton)之反應式如 2.3 及 2.4 節所提及式 2.1-2.16，將其繪製反應路徑，如圖 2.6 所示。芬頓反應是利用亞鐵離子及過氧化氫反應產生氫氧自由基，同時產生三價鐵可與過氧化氫繼續反應生成 Fe-OOH^{2+} 複合物，其可發生自發性分解產生氧化力較弱的 OOH 自由基及亞鐵離子，但反應速率相當慢；然而當系統存在超音波，可提升氫氧自由基產生量，其所提供高能量可使 Fe-OOH^{2+} 複合物加速分解，而使亞鐵再生；同時超音波可裂解水分子產生氫氧自由基，當氫氧自由基發生自身結合可產生過氧化氫，再生亞鐵可與之進行芬頓反應，使系統自由基能持續生成。由 US/Fenton 程序機制說明此系統處理廢水具有優勢為 (1) 氫氧自由基的產生量提升而加速反應速率及；(2) 系統內過氧化氫的生成及亞鐵再生，而減少藥劑添加量及污泥生成量。同時，超音波程序可增加質傳作用 (Adewuyi *et al.*, 2001)、對於含色度廢水能量穿透力強 (Pang *et al.*, 2011)，並可直接熱解揮發性有機物，能有效改善芬頓氧化法處理廢水之缺陷。

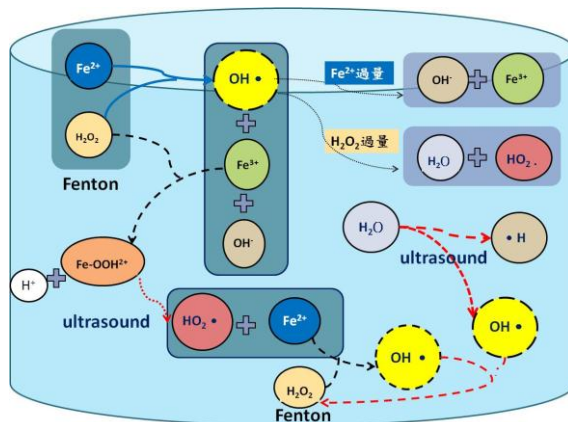


圖 2.6 US/Fenton 程序反應機制圖

2.5.2 系統影響因子

US/Fenton 系統中 $\cdot\text{OH}$ 產量為影響有機物去除效率之重要關鍵，其自由基產量與芬頓試劑比例、微泡生成及崩解速率息息相關。在 US/Fenton 程序中影響反應速率因子分為四類：(1)影響微泡生成及崩解速率如超音波輸出功率、頻率、溫度及溶解氣體；(2)影響芬頓反應為過氧化氫與亞鐵離子濃度之比例；(3)水中無機離子及 (4)反應槽配置，以下詳細說明。

1. 功率

高強度的超音波使微泡快速成長，不能有效吸收能量而快速爆裂；低強度的超音波產生微泡後其膨脹表面積比壓縮表面積較大，使得微泡能有效吸收能量而逐漸膨脹而崩解。Sibakumar and Pandit (2001)發現超音波降解染料 Rodmine B 之輸出強度(W/cm^2)，其最佳值為 $15 \text{ W}/\text{cm}^2$ 。隨著超音波強度增加，染料降解比例增加，超過此臨界值則染料降解效率開始變差。原因是強度太高，發聲器的單位面積產生的微泡多，而合併成較大的微泡，使得崩解壓力變小；另外微泡易在超音波發聲器表面形成微泡層，導致音波衰減。由以上可知超音波聲解程序之強度有其最佳值且隨著設備而不同。同時超音波輸出之功率可能在反應中以熱能散失，利用量熱法可推估超音波實際輸入反應槽之能量，如式 2.17^(Koda et al., 2003)。

$$P_{\text{US}} = MC \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.17)$$

P_{US} : 推估超音波實際輸入能量(W)

M: 溶液的質量(g)

C: 溶液在常溫下的比熱(J)

$\frac{\Delta T}{\Delta t}$: 溫度變化速率($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)

2. 頻率

當氣泡的共振頻率和超音波頻率相等會發生空穴效應而產生微泡，其微泡形成的共振大小與超音波的頻率成反比。Petrier *et al.* (1994)使用 20 和 487 kHz 之不同超音波頻率聲解酚，發現高頻率超音波有助於酚降解速率。其中頻率為 487 kHz 與 20 kHz 之微泡共振半徑分別為 6.6 及 170 μm ；崩解所需時間分別為 4.1×10^{-7} 及 100×10^{-7} 。由此可知，高頻超音波之微泡共振半徑較小，且微泡崩解所需時間較短，能有效釋放氫氧自由基到溶液中氧化污染物。此並利用 luminol (3-aminophthalhydrazide) 捕捉 $\bullet\text{OH}$ 而產生藍色螢光，由螢光分布範圍得知反應槽中之 $\bullet\text{OH}$ 可反應之範圍。結果顯示低頻(20 kHz)超音波產生之 $\bullet\text{OH}$ 靠近發聲器，分布範圍窄；高頻(487 kHz)則會產生方向性的聲波束，並發生對流效應，使 $\bullet\text{OH}$ 能均勻分布在反應槽中。

Beckett and Hua (2000)使用不同頻率超音波降解 1,4-dioxane。研究中發現污染物去除率依頻率排序為 $358 > 618 > 205 > 1071$ kHz，同時與中間產物 methoxyacetic acid 生成濃度多寡有一致性。原因是高頻率超音波質傳效率高，提升自由基產生量，系統效率提升；然而頻率過高，能量用於微泡崩解相對較小，崩解的瞬間溫度及壓力也較低。

因此，從上述研究得知高頻率超音波使系統質傳效率高，微泡可在短時間生成，且生成至崩解時間較短，提升氫氧自由基產生量，且較能均勻分布反應槽中，而當頻率過高，微泡則崩解強度也相對較弱，不利熱解污染物。

3. 溫度

提供超音波能量至芬頓系統中可使系統溫度在反應過程隨時間增加，提升物種質量傳輸而加速反應速率，有助於大部分化學反應，如芬頓反應，然而在超音波／芬頓系統中，當提高溫度，微泡產生的閾值降低，微泡較易形成，產生 $\bullet\text{OH}$ 及 $\bullet\text{OOH}$ 較快。Laxmiet *et al.* (2010)計算不同溫度之超音波系統反應速率為 45°C

$>35^{\circ}\text{C}$ $>25^{\circ}\text{C}$ 。而若溫度過高，過多蒸氣會降低微泡內部溫度，緩衝崩解的強度 (Suslick, 1989)。Thompson and Doraiswamy (1999) 認為超音波在沒有溫度控制的情況下，反應溶液溫度會持續上升，使水溶液的表面張力降低，利於微泡形成，但崩解強度隨著溫度增加而減少。Wang (2006) 研究結果指出反應溫度控制在 $20\text{-}35^{\circ}\text{C}$ 有較佳的污染物去除率，當溫度大於 65°C ，污染物去除效率會因微泡崩解強度變弱而下降。因此，超音波／芬頓反應系統必須使用冷卻設備將系統溫度控制在適當範圍，有最佳化學反應速率。

4. 溶解氣體

溶解氣體所在代表微泡的成核位置。微泡形成過程中使溶液溫度提升，溶解氣體變少，反而不利微泡產生，其中以曝氣方式增加溶液中不純物含量可降低微泡產生閾值，並增加微泡成核 (Ince *et al.*, 2001)，然而氣體種類亦影響微泡生成及崩解強度，氣體溶解度越大，微泡產生數量增加，微泡崩解後能快速再溶解至液體中，而不被排出；此外，以單原子氣體有較好空穴效應，因氣體比熱大，如 He 及 Ar 比雙原子氣體如 N_2 及 O_2 轉換較多熱量至微泡，導致微泡崩解強度較強 (Thompson and Doraiswamy, 1999)。然而 He 及 Ar 為稀有氣體，且曝氣會額外增加設備及處理成本，因此一般在研究上不一定會曝氣，或以曝空氣或氧氣至系統中為主。

5. 過氧化氫及亞鐵離子濃度比例

系統中過氧化氫及亞鐵離子的不足將導致 $\bullet\text{OH}$ 產生量不足；而過量過氧化氫及亞鐵離子則會消耗 $\bullet\text{OH}$ ，如同 2.3 節提及式 2.5 與 2.6。Sun *et al.* (2007) 於研究中利用超音波結合芬頓程序降解 Acid black 1 染料，其濃度為 0.081 mM ，所添加最適劑量為 $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{ mM}$ 及 $[\text{Fe}^{2+}]=0.05\text{ mM}$ ；Muruganandham and Swaminathan (2006) 於研究中同樣利用超音波結合芬頓程序降解 Reactive Yellow 14 染料，其濃度為 5 mM ，其最適添加劑量為 $[\text{H}_2\text{O}_2]=20\text{ mM}$ 及 $[\text{Fe}^{2+}]=0.1\text{ mM}$ 。由此可知，針

對不同目標廢水，有其不同適當加藥量，因此尋找適當的芬頓試劑比例為 US/Fenton 程序中重要參數之一，且由其所添加濃度比例得知過氧化氫／亞鐵離子濃度比例約為 160–200。

6. 反應槽高度

反應槽配置參數是超音波程序中在設計大規模反應槽的重要依據，如液面高度及可處理的體積範圍。其效率受反應槽中溶液之高度及徑向共振形成之駐波影響而消減聲波能量，其駐波產生與反應槽及發聲器之形狀有關。在超音波反應器中許多研究會加入 luminol 在鹼性條件下和 $\cdot\text{OH}$ 反應產生藍色螢光而瞭解氫氧自由基產生位置以及系統效能。不同頻率或功率的超音波也使螢光分佈範圍不同，然而此項測定方法不適用在超音波／芬頓系統中，原因是芬頓反應在鹼性條件下效率差，而且溶液會轉為三價鐵的紅棕色影響螢光放射。Asakura *et al.* (2008) 在相同頻率 490 kHz 的超音波下改變液面高度 5–50 公分，其液面高度與聲致發光效應關係圖如圖 2.7。由發光的位置可知化學反應接近溶液的表面，計算聲化學反應效率 (Sonochemical Efficiency) 是以反應槽高度 40 公分有最佳效率。

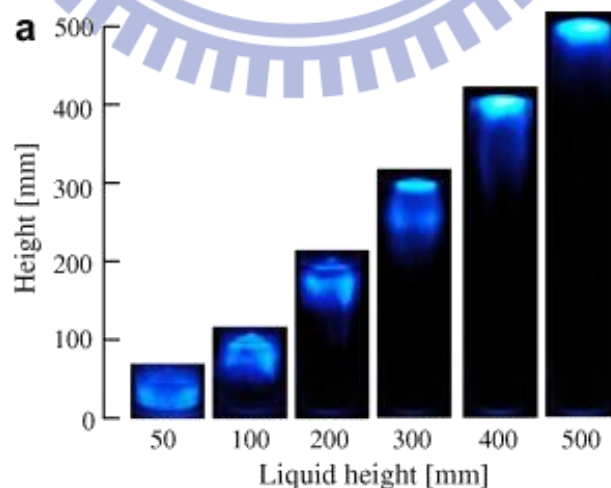


圖 2.7 不同液面高度之反應槽在超音波程序下的氫氧自由基分布

7. 水中無機離子

工業廢水及天然水體中存在多種無機離子如 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{3-} 及 SO_4^{2-} 等，會和污染物競爭氫氧自由基，影響系統的效率。Sun *et al.* (2007) 利用 US/Fenton 程序降解染料中，結果顯示無機陰離子會消耗過氧化氫或氫氧自由基，如式 2.18 及 2.19 至 2.25，而使染料降解效率變差，其結果影響排序如下 $\text{SO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ ，以 SO_3^{2-} 抑制作用最甚，原因為 SO_3^{2-} 同時會與消耗 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ ，使系統內氧化力降低。



Merouani *et al.* (2010) 指出碳酸鹽及碳酸氫鹽會消耗氫氧自由基，同時也生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ，如上式 2.23 至 2.24。然而，因 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 再結合的速率為 $\cdot\text{OH}$ 的 1/275 倍，且 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 在微泡表面生成，其氧化力為 1.78 V^(Petrier *et al.*, 2010) 雖不及於 $\cdot\text{OH}$ ，但卻較易移動到溶液中，有效氧化有機物而加速降解速率。

由以上 US/Fenton 程序影響因子得知，提供過多的能量及過量藥劑反而會使污染物去除效率降低，因此，找出適當操作條件可避免藥劑浪費及不必要能量損耗。反應槽設計參數則是作為大反應槽的設計依據。而當廢水中存在無機離子時會干擾系統之污染物去除效率，因此分析目標廢水中無機離子之種類及濃度是相當重要的。

第三章 研究方法及實驗材料

3.1 實驗架構

圖 3.1 為本研究實驗架構，首先水樣取自化工廢水經過生物處理後之出流水，確認殘餘廢水中之有機物皆為難分解有機物後，進行不同試驗以找出適當處理方法及條件。本研究主要分為四階段。第一階段為難分解有機物之廢水取得後，測定其 pH、溶解性總有機碳(Total organic carbon, TOC)及 COD 等水質，並定性及定量廢水中所含污染物，包括以氣相層析質譜儀(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)分析水中有機物；感應耦合電漿發散光譜儀(inductively coupled plasma-optical emission spectral, ICP-OES)及離子層析儀(ion chromatography, IC)分析金屬及無機離子；第二階段為藉由不同處理程序比較，評估 US/Fenton 程序降解目標廢水之可行性；第三階段為 US/Fenton 程序操作參數之探討，包括輸出功率、芬頓試劑加藥量($[H_2O_2]$ 及 $[Fe^{2+}]$)及反應時間，以期避免不必要能量損失，而探頭沒入深度及反應槽半徑則是作為設計大反應槽之依據。在反應過程中主要利用溶解性 TOC 及 COD 去除率，評估系統效能，並記錄氧化還原電位(oxidation reduction potential, ORP)及有機碳平均氧化態之變化，以找出適當操作條件。第四階段為在本研究中超音波／芬頓的適當操作條件下探討污染物是否被完全礦化或以中間產物形式存在，並推估此最佳操作條件的處理費用及能量散失比例，以總結 US/Fenton 處理程序之放大規模之可行性。

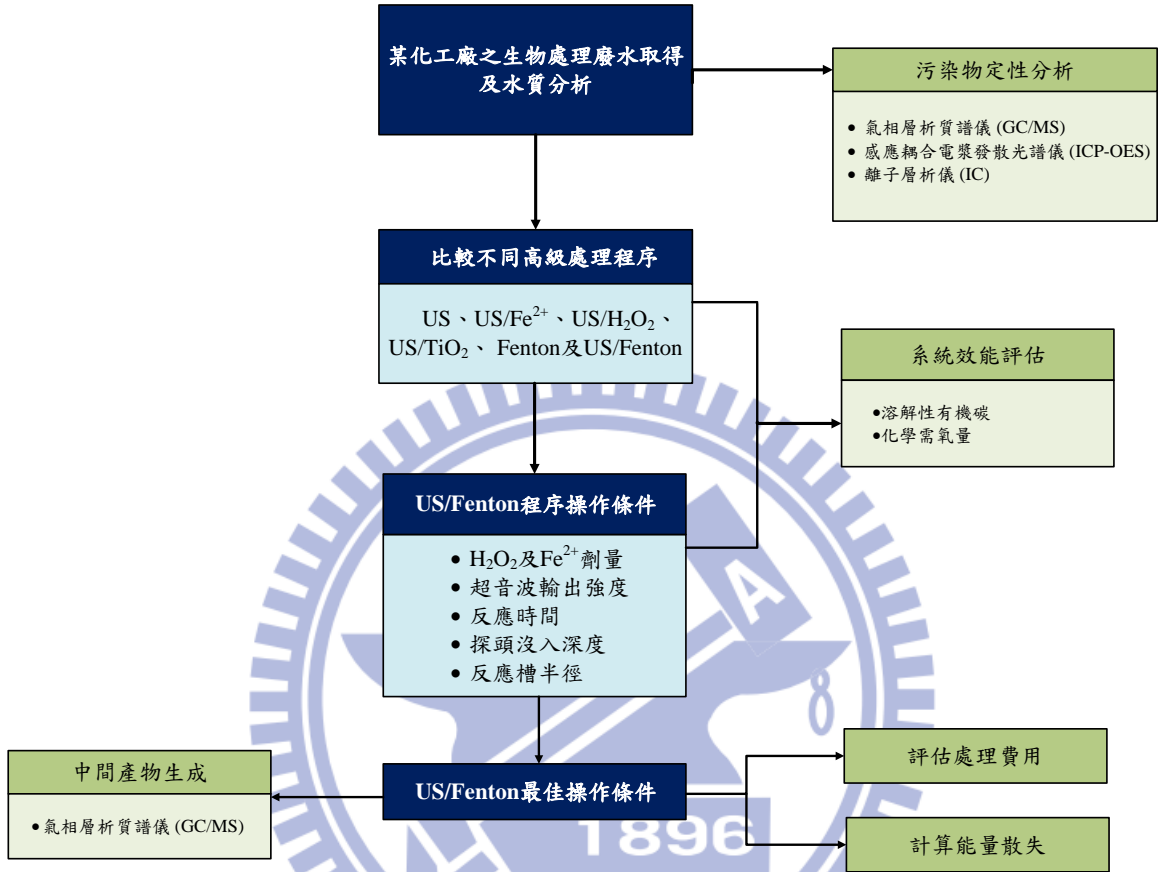


圖 3.1 實驗架構圖

3.2 實驗材料

3.2.1 實驗藥品

實驗藥品分為測定亞鐵離子、過氧化氫之呈色指示劑。

1. 測定亞鐵離子濃度指示劑

(1) 菲羅林試劑: 溶解 1.2 g/L 之 1,10-phenanthroline ($C_{12}H_8N_2$), 並以超純水稀釋至 1,000 mL。

(2) 緩衝溶液: 將 68 g/L 醋酸鈉($CH_3COONa \cdot H_2O$)溶於 500 mL 的超純水中, 並加入 28.8 mL 的冰醋酸(CH_3COOH), 最後以超純水稀釋至 1,000 mL。

2. 測定過氧化氫濃度指示劑

硫酸鈦試劑, 市售硫酸鈦試劑 nacalai tesque, 5 % 配製成濃度 0.0167 M。

3.2.2 實驗設備

實驗設備分為反應槽設備及分析設備。反應槽設備如圖 3.2 所示, 超音波發聲器連接探頭, 探頭有效反應面積為圖 3.2 中前端雙箭號位子, 探頭沒入反應槽中, 而反應槽置於石英玻璃雙層套杯中, 其兩端各連接恆溫水槽的進出水口以達冷卻效果。

1. 反應槽設備

(1) 探針式超音波產生器: 廠牌 Chromtech, 型號 UP-800, 頻率輸出 20 kHz, 最大輸出功率 800 Watts, 探頭表面積為 21.87 cm^2 。

(2) 低溫恆溫水槽: 廠牌 Water Bath, 型號 D 606。

(3) 石英玻璃雙層套杯: 容納體積 500 mL。

(4) 反應槽: 40 mL 玻璃瓶, 半徑 1.25 公分, 高 8 公分。

2. 分析設備

(1) pH/mV/TEMP meter: 廠牌 Clean, 型號 PH500。

- (2) 氟、氯離子電極：廠牌 HACH，型號 Sension 4。
- (3) COD 加熱爐：廠牌 HACH，型號 DRB200。
- (4) 吹氮濃縮儀：廠牌 Chromtech，型號 SC2800D-24。
- (5) 分光光度計
廠牌 HACH，型號 DR/4000U spectrophotometer。
廠牌 Metertech，型號 UV/Vis SP8001 spectrophotometer。
- (6) 總有機碳分析儀
廠牌 Shimadzu，型號 TOC-5000A。
- (7) 氣相層析質譜儀
廠牌 Micromass，型號 TRIO-2000 GC/MS。
- (8) 感應耦合電漿發散光譜儀
廠牌 Agilent Technologies，型號 ICP-OES 700 series。
- (9) 陰離子層析儀(Ion Chromatography, IC)
廠牌 TechMark，型號 Anion-ICS1000
- (10) 電力電費監測器
廠牌翠陽工場，型號 PCM2022B。

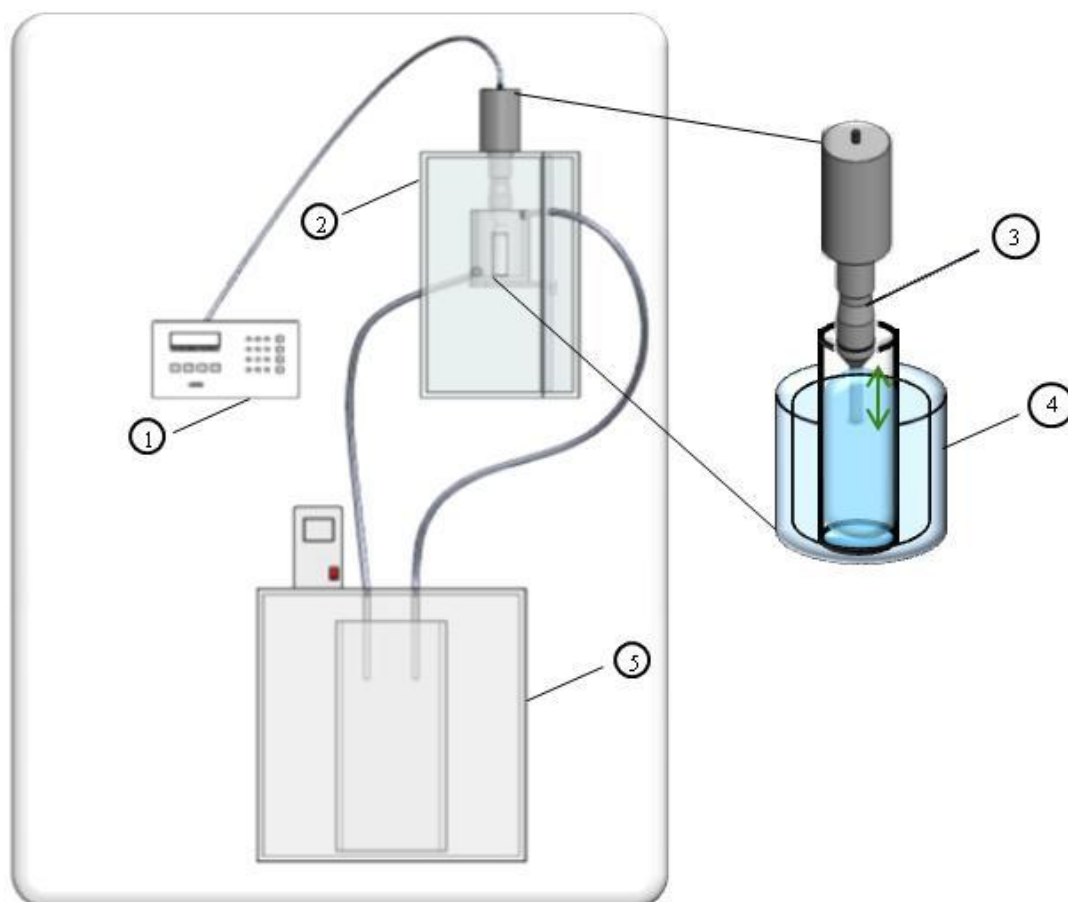


圖 3.2 反應槽設備圖 (1)超音波發聲器；(2)隔音箱；(3)反應槽；(4)石英玻璃雙層套杯；(5)低溫恆溫水槽

3.3 實驗方法

3.3.1 超音波／芬頓程序降解目標廢水可行性試驗

依不同高級氧化程序處理目標廢水之溶解性 TOC 去除效率評估其程序之可行性，處理技術包括超音波氧化法(US)、超音波系統結合過氧化氫程序(US/H₂O₂)、超音波系統結合亞鐵離子程序(US/Fe²⁺)、超音波結合二氧化鈦光觸媒程序(US/TiO₂)、芬頓氧化法(Fenton)及超音波／芬頓氧化法(US/Fenton)。實驗流程首先以硫酸調整水樣至 pH 3，分別加入藥劑後開啟超音波反應 60 分鐘，其中添加 5 mM 之 Fe²⁺；200 mM 之 H₂O₂；1,000 mg/L TiO₂，超音波輸出功率為 400 W，20 kHz。

3.3.2 超音波／芬頓程序操作參數試驗

本研究為減少超音波系統外之能耗及處理費用，而使用輸出頻率為 20 kHz 之低頻超音波，且採用間歇式能量輸出，避免超音波過熱而損壞；除此之外，不提供曝氣且未維持系統內恆溫，僅以 20°C 冷卻水循環，保護探頭，在超音波／芬頓程序之操作參數包括芬頓試劑比例、超音波輸出強度、反應時間、超音波探頭沒入深度及反應槽半徑，如表 3.1 所示。試驗中首先找出最佳芬頓試劑添加比例，首先固定亞鐵濃度為 10 mM，改變過氧化氫濃度 10–500 mM 以找出適當過氧化氫添加濃度，並以此依據，改變亞鐵濃度 2.5–50 mM，找出適當添加比例。再以上述得到之最佳試劑比例添加至反應槽中，改變超音波輸出功率 160–560 W，找出適當操作功率及時間，避免多餘能量損耗。最後改變反應槽配置，包括超音波探頭沒入深度(反應槽半徑為 1.25 公分，沒入深度 1、1.75、2.5、3 及 4 公分)與反應槽半徑大小(沒入深度為 1 公分，反應槽半徑為 1.5、2.1 及 2.75 公分)，如圖 3.3 所示。

實驗操作初始 pH 固定為 3^(Sun et al., 2007)，以避免 Fe(OH)₃ 之產生而降低芬頓反應效率。以超音波／芬頓程序處理目標廢水步驟如下：

1. 待冷藏之水樣回到室溫 15-20°C。
2. 調整水樣 pH 至 3，取 30 mL 置於反應槽中。
3. 開啟 20°C 冷卻循環水。
4. 加入芬頓試劑:H₂O₂ 及 Fe²⁺溶液(每次實驗新配 500 mM 硫酸亞鐵溶液，依實驗所需濃度添加)，固定超音波探頭沒入反應槽深度為 2.5 公分，接著開啟超音波裝置。
5. 隨著時間採點分析水質：pH、氧化還原電位、溶解性有機碳、化學需氧量、及殘餘亞鐵離子和過氧化氫之濃度，反應時間為 60 分鐘。

表 3.1 超音波／芬頓反應之操作參數

| 固定參數 | |
|------------------------------------|---------------------------|
| 廢水體積 | 30 MI |
| 間歇式能量輸出 | Pulse on : 9 s, off : 2 s |
| 循環水浴溫度 | 20°C |
| pH | 3 |
| 操作參數 | |
| H ₂ O ₂ (mM) | 10 – 500 |
| Fe ²⁺ (mM) | 2.5 – 50 |
| 輸出功率 (W) | 160、240、320、400、480、560 |
| 探頭沒入深度 (cm) | 1.00、1.75、2.50、3.00、4.00 |
| 反應槽半徑 (cm) | 1.25、2.10、2.75 |

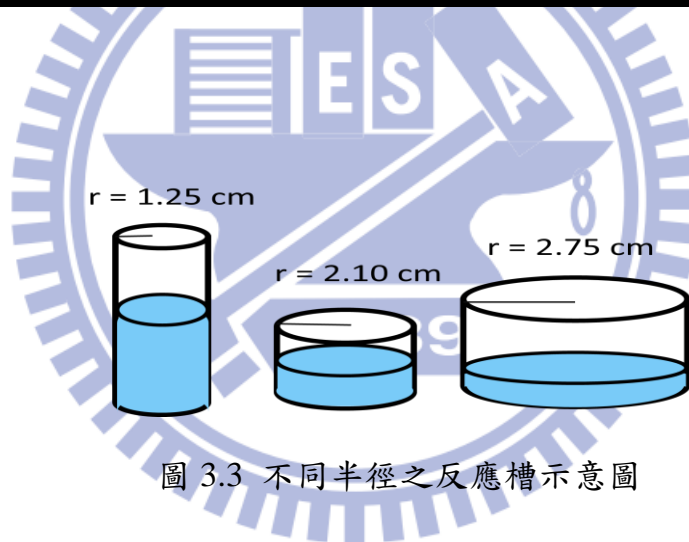


圖 3.3 不同半徑之反應槽示意圖

3.4 廢水中污染物定性

在此目標廢水中含有未知成分，本研究以三種儀器分析廢水中所含有機物及無機物(元素、陰離子)，以瞭解廢水特性。

3.4.1 氣相層析質譜儀

氣相層析質譜儀用於分析目標廢水中揮發性有機污染物及反應過程所產生之中間產物，分析結果可得有機化合物經氣相層析圖譜及化合物之質譜圖，以其對照資料庫之質譜圖可知廢水中所含化合物之結構。水樣需先經萃取及濃縮之前處理後，以氣相層析質譜儀分析，以其停留時間及數個特性離子的相對強度進行

確認。步驟為取水樣 10 mL 及正己烷溶劑 60 mL 進行萃取，接著採用吹氮濃縮加熱裝置，加熱樣品 50°C 將氮氣吹入，達到濃縮效果，有助訊號提升。GC/MS 分析用毛細管柱為 DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm；以 10°C/min 速率由初始 50°C 升溫至 300°C 維持 5 分鐘，樣品注射溫度 300°C；儀器攜帶氣體為氮氣，流洗時間為 30 分鐘。

3.4.2 感應耦合電漿發散光譜儀

利用感應耦合電漿發散光譜儀之定性分析，可偵測週期表大部分元素，並藉由儀器內建檢量線定量，其範圍為 0–5 mg/L。水樣依水中金屬及微量元素檢測標準方法^(NIEA W311.52C)中消化前處理後，被氬氣帶入儀器，並在霧化室霧化成氣體再進入高溫 1,000°C 電漿區域將化合物原子化，並激發原子，當能量散失返回基態則放出光譜，視不同元素而有特定放射波長，進而由偵測器分析出水樣中元素之成分。

3.4.3 離子層析儀

離子層析儀可依陰陽離子層析管柱不同，定性及定量水中陰陽離子，其中水中存在陰離子對於高級處理程序效率影響極大，因而用於本研究之分析，實驗室所用陰離子層析管柱為 ASRS 4 m，可分析水中陰離子 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及 PO₄³⁻ 之離子。水樣中之待測陰離子，隨流洗液流經陰離子層析管柱時，因其與強鹼性陰離子交換樹脂間之親和力不同而被分離，分離後再流經一高容量陽離子交換樹脂抑制裝置，而被轉換成具有高導電度酸之形態，移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。依據陰離子層析之標準方法^(NIEA W415.52B)將水樣經 0.2 μm 過濾後注入儀器，流洗液為 2.7 mM 之 Na₂CO₃ 與 3 mM 之 NaHCO₃，可得隨著時間流洗出來之離子層析圖譜。

3.5 水質分析

3.5.1 亞鐵離子定量

本實驗以比色法^(李, 2002)測定水中亞鐵離子。亞鐵離子在 pH 3-9 的條件下，與菲羅林生成橘紅色絡合離子，其分析步驟如下所示

- (1) 取 10 mL 樣品，分別加入 2.5 mL 的菲羅林試劑與緩衝溶液
- (2) 以超純水稀釋至 50 mL，混合均勻
- (3) 靜置 30 分鐘後以分光光度計於波長 510 nm 測吸收度

同時配置不同濃度之亞鐵離子標準液，依上述步驟製備檢量線。將測得吸收度代入檢量線，可得亞鐵離子的濃度。檢量線濃度範圍 0—20 mg/L，如附錄 A 所示。

3.5.2 過氧化氫定量

四價鈦於酸性環境下會與過氧化氫形成黃色次酸鈦化合物，其反應如下式 3.1，且其色度隨著過氧化氫濃度增加而加深，在波長 400 nm 可測得其吸收度^(李, 2002)。



分析步驟為取 5 mL 樣品，加入 5 mL 硫酸鈦 0.0167 M，混合均勻，靜置 5 分鐘待反應完全，利用分光光度計在波長 400 nm 測其吸收度。檢量線配置方法同上，檢量線濃度線性範圍為 0—7.5 mM，如附錄 A 所示。

3.5.3 氧化還原電位

氧化還原電位是水溶液氧化還原能力的測量指標，單位 mV，其電極之敏感層為惰性金屬材料，常用鉑或金製作，表面進行電子吸收或釋放電極；而參考電

極為銀／氯化銀電極。在工業廢水及天然水體中因存在許多離子，在水體之中會發生氧化還原反應並趨於平衡，而且是多個氧化還原的混合系統，其測值反應也是混合電位，也受 pH 影響，因此測量過程強調其絕對電位沒有意義，而若一系統 ORP 變化越正，則表系統進行氧化反應；反之，越負代表反應進行還原反應。

3.5.4 溶解性總有機碳

透過總有機碳的分析可以測定有機物是否完全礦化成 CO_2 。儀器分析之原理為使注入水樣經高感度 TC 觸媒之高溫爐，於 680°C 下氧化有機碳生成 CO_2 ，攜帶氣體將 CO_2 帶至非分散性紅外線偵測器定量，所得即為非氣提溶解性有機碳。本研究分析總有機碳之水樣均經過過濾、酸化、曝氣前處理，以非氣提溶解性有機碳(NPDOC)方式測定。儀器所使用之攜帶氣體為零級空氣，亦即 $\text{N}_2:\text{O}_2$ 為 4:1，流速控制在 130 mL/min ，氣體壓力 200 Kpa 。分析步驟為水樣先以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 濾膜過濾，並添加 2N 之 HCl 酸化水樣，使之 pH 值小於 2，使無機碳變成 CO_2 ，經由曝氣去除溶解於水中的 CO_2 即完成水樣前處理，最後抽取 $50\text{ }\mu\text{L}$ 分析。

3.5.5 化學需氧量

化學需氧量測定採用 HACH Method 10047。將水樣 2 mL 加入配置好的重鉻酸鉀等試劑以 150°C 加熱 2 小時，再以 UV-Vis HACH DR/4000 分光光度計測色度得化學需氧量，呈色線性範圍為 $0-150\text{ mg/L}$ 。

3.6 超音波／芬頓系統效能之評估

在環境調查分析上常以總有機碳、生化需氧量及化學需氧量作為水中有機物含量多寡之綜合性指標，其中總有機碳直接顯示有機物含量多寡之簡便有效方法，為判斷水中有機物之污染程度。而化學需氧量為水體中所含還原性物質之綜合性指標，主要衡量水體中有機物相對含量。水中還原性物質主要是有機物，而組成有機化合物的碳、氮、硫、磷等元素往往處於較低氧化價態，較易被氧化，若長期監測可得總有機碳及化學需氧量之關係。而生化需氧量測定時間長，且在不易

被生物分解之工業廢水中測定中分析數據誤差大^(黃, 2003)，因此 US/Fenton 系統之各參數探討，主要藉由溶解性總有機碳及化學需氧量之去除率做為評估最佳操作參數之依據，再以氧化還原電位、及反應中有機碳平均氧化態之變化輔以說明。其有機碳平均氧化態範圍為-4 的 CH₄ 到 CO₂ 的+4，有機碳平均氧化態越接近+4 表示系統中有機碳被氧化較完全，其計算如式 3.2^(Stumm, 1996)。

$$\text{平均氧化態} = 4 \times [1 - (\text{COD}/\text{TOC})] \quad (3.2)$$

COD : mol O₂/L

TOC : mol C/L



第四章結果與討論

4.1 目標廢水水質特性

4.1.1 目標廢水水質

本研究目標廢水來自化工廠製程廢水，其初始 COD 高達 10,000 mg/L，經過生物處理程序包括厭氧處理、兩槽好氧活性污泥處理以及生物網過濾後，所得出流水仍含有 608.5 ± 70.3 mg/L COD 難以被微生物分解，而此殘餘在廢水中之有機物皆為難分解有機物，因此選用此廢水做為目標水樣。

表 4.1 為目標廢水水質特性。由於廢水已經過生物厭氧及好氧程序處理，水中 pH 偏中性，具高導電度，水溶液呈黃色。廢水含有大量難分解有機物，總溶解性有機碳和化學需氧量分別為 182.5 ± 12.9 mg/L、 608.5 ± 70.3 mg/L。以陰離子層析法檢測出水樣具有磷酸鹽、氯鹽及氟鹽訊號，同時以維生素丙法^(NIEA W443.51C)測得磷酸鹽濃度為 4.25 ± 0.01 mg/L；氯鹽電極分析法^(NIEA W413.52A)測得其濃度為 $1,627.50 \pm 25.69$ mg/L 及氟鹽電極分析法測得其濃度為 0.09 ± 0.01 mg/L，如表 4.2 中所示，以 ICP-OES 檢測出水中金屬主要有 Na、Mg、Ca 及 K 元素，其中含量最高為 Na，其濃度為 235.2 ± 34.8 mg/L，其次為 K，濃度為 1.33 ± 0.02 mg/L，而其餘金屬元素濃度皆小於 1 mg/L，經由上述分析結果推測高導電度來自水中離子及金屬。綜合以上結果，目標廢水所面臨的問題為經生物處理後仍含有大量難分解有機物，且 COD 遠超過放流水標準(100 mg/L)，必須再以適當的方法以去除殘餘之有機污染物。

表 4.1 目標廢水水質特性

| 項目 | 水樣 | 單位 |
|--------------|-------------------------------|-----------------|
| pH | 7.0 ± 0.2 | - |
| Conductivity | 36.7 ± 0.4 | ms/cm |
| TOC | 182.5 ± 12.9 | mg/L |
| COD | 608.5 ± 70.3 | mg/L |
| 陰離子 | F ⁻ | 0.09 ± 0.01 |
| | Cl ⁻ | 1627.50 ± 25.69 |
| | PO ₄ ³⁻ | 4.25 ± 0.01 |
| 金屬 | Na | 235.19 ± 34.76 |
| | Ca | 0.04 ± 0.00 |
| | Mg | 0.01 ± 0.00 |
| | K | 1.34 ± 0.02 |
| | P | 0.62 ± 0.01 |

4.1.2 廢水中有機物之定性

由於工業廢水已經過生物處理，除了存在難以被微生物分解之有機物，同時部分有機物可被微生物代謝形成有機酸及小分子形式而存在廢水中。為瞭解本研究目標廢水中所含難以被生物分解之有機物結構，因此利用 GC/MS 做為定性之分析。如圖 4.1 (a)所示為目標廢水之氣相層析圖，因萃取溶劑不易與管柱作用先被流洗出來而在前 2.25 分鐘流洗出來之較大訊號為萃取溶劑—正己烷；在 2.25 分鐘後放大之圖譜，如圖 4.1 (b)所示，由於廢水成分複雜，其有機物隨著時間層析之波峰易互相干擾使圖譜重疊，因而難以積分波峰面積而定量，只能以質譜圖

對照資料庫定性廢水所含有機物，以相似度大於 70% 之較為可信。表 4.2 為氣相層析質譜相似度大於 70% 之有機物，化合物結質譜圖及構詳見附錄 B。

GC/MS 由分析出廢水中主要含有八種難分解有機物，並將其分為三大類：(一) 芳香族化合物：鄰苯二甲酸二辛酯(1,2-benzenedicarboxylic acid, bis (2-ethylhexyl) ester, DOP)；(二) 烷類化合物：甲基環戊烷(cyclopentane, methyl-)、正辛烷(octane)、4-甲基辛烷(octane, 4-methyl-)、7-甲基庚烷(heptane, 2,2,3,3,5,6,6,- heptamethyl-)、5,6-二甲基癸烷(Decane, 5, 6-dimethyl-)、三十二烷(dotriacontane)及(三) 酯類化合物：己二酸辛酯(hexanedioic acid, dioctyl ester)。由檢測出廢水中的有機物證明生物難分解有機物除了芳香族化合物及含羧酸基化合物^(Kim and Ihm, 2011)，在本研究發現烷類化合物亦較難以被微生物分解。

而在此目標廢水之難分解有機物中以鄰苯二甲酸二辛酯較為重要，簡稱 DOP 或 DEHP，為工業上應用最廣泛之塑化劑，常用於提升高分子材料的柔軟度，如合成樹脂、橡膠業，此外，也添加於黏著劑、塗料、油墨中。此外，鄰苯二甲酸二辛酯用於化粧品中，做為溶劑或香水、髮膠、沐浴乳等含香味化粧品的香料固著劑(定香劑)，以避免添加的香料快速釋出，讓香水氣味能夠持久，因而普遍存在於各工業廢水中，具有苯環及羧酸基，難以被生物所分解。而此化合物被世界衛生組織(World Health Organization, WHO)公告為一種環境荷爾蒙，具有雌性荷爾蒙作用，在體內會干擾人體的內分泌系統，且會造成動物肝臟腫瘤，具有致癌性。

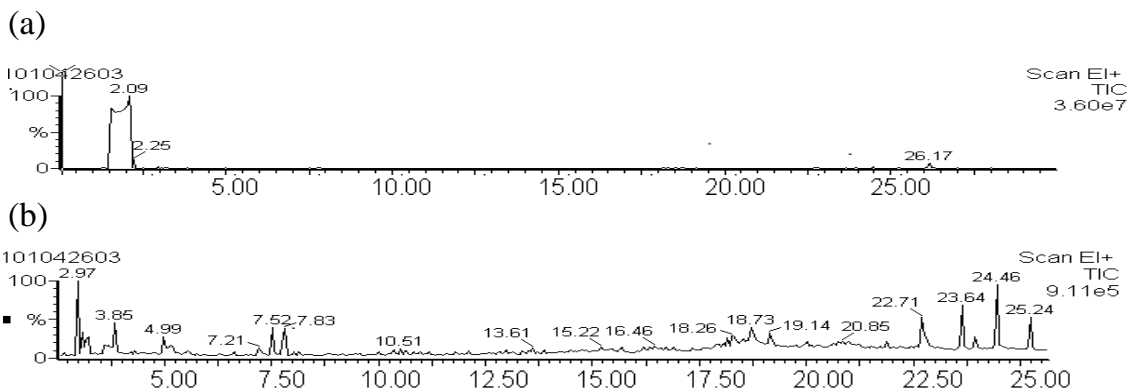


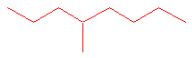
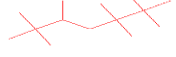
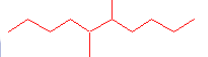

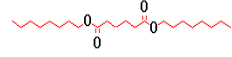
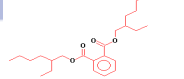


圖 4.1 目標廢水之氣相層析圖 (a)停留時間 30 分鐘的層析圖；(b)停留時間 2.5 至 26 分鐘之層析圖

表 4.2 目標廢水中之有機化合物

| 停留時間 (min) | 化合物 | 化學結構 | 相似度(%) |
|---------------|-----------|--|--------|
| 2.247 | 甲基環戊烷 |  | 85.0 |
| 2.970 | 正辛烷 |  | 82.9 |
| 3.849 | 4-甲基辛烷 |  | 85.0 |
| 4.314 | 7-甲基庚烷 |  | 71.0 |
| 7.517 | 5,6-二甲基癸烷 |  | 79.4 |
| 20.021 | 三十二烷 |  | 81.8 |
| 22.707 | 己二酸辛酯 |  | 84.3 |
| 23.948 | 鄰苯二甲酸二辛酯 |  | 77.1 |

4.2 超音波／芬頓處理程序之可行性

由 4.1 節廢水水質分析結果可知，本研究所用的實場廢水同時存在多種難分解有機物及無機鹽干擾物，因此為確認超音波／芬頓降解此廢水中難分解有機物之可行性，並比較不同高級氧化程序對於目標廢水之處理效率。處理技術包括超音波氧化法(US)、超音波系統結合過氧化氫程序(US/H₂O₂)、超音波系統結合亞鐵離子程序(US/Fe²⁺)、超音波結合二氧化鈦光觸媒程序(US/TiO₂)、芬頓氧化法(Fenton)及超音波／芬頓氧化法(US/Fenton)。操作條件為超音波輸出功率為 400 W；頻率為 20 kHz；過氧化氫加藥量為 200 mM；亞鐵離子為 5 mM；TiO₂ (P-25)為 1,000 mg/L 懸浮顆粒；分別反應 60 分鐘，以溶解性 TOC 去除率評估系統處理廢水的效率。結果如圖 4.2 所示，溶解性 TOC 去除率大小依序為 US/Fenton > Fenton >

US/Fe²⁺ > US/TiO₂ > US > US/H₂O₂；結果顯示，US/Fenton 程序對於污染物的溶解性 TOC 為 55.2%，且比傳統 Fenton 程序提升 12.1% 之去除效率，表示提供超音波能量至 Fenton 系統能有效提升難分解有機物之去除率。

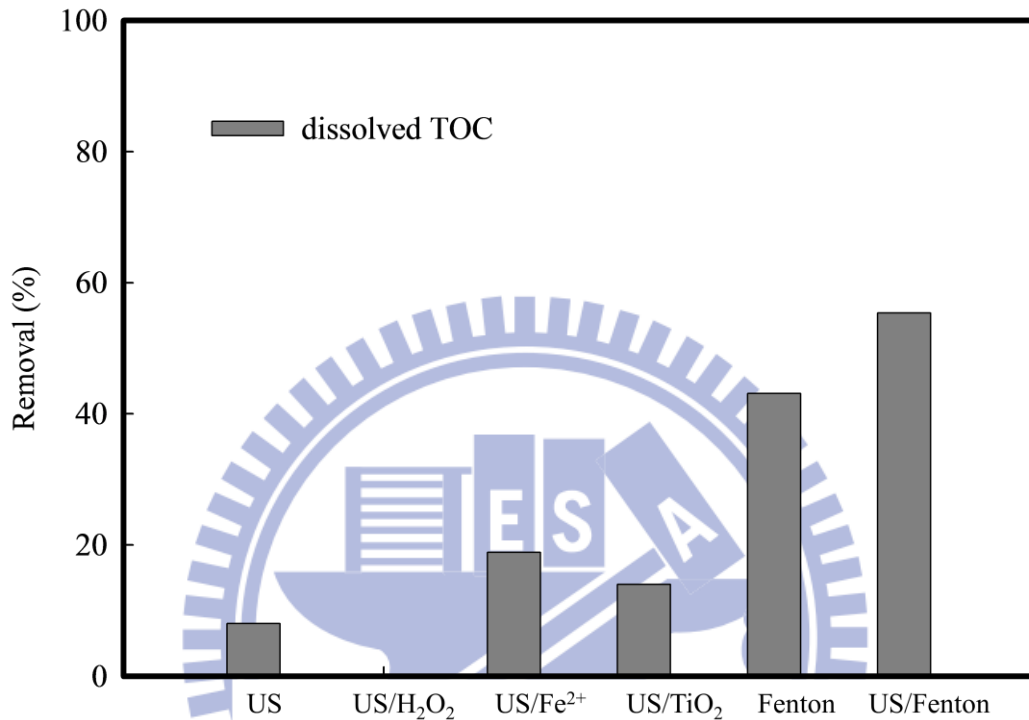


圖 4.2 不同高級處理程序對於此目標廢水之溶解性 TOC 去除率 (US = 400 W, 20 kHz; [H₂O₂] = 200 mM; [Fe²⁺] = 5 mM; P-25 TiO₂ = 1000 mg/L; pH = 3; time = 60 min)

而圖 4.2 中發現單獨使用超音波對於污染物溶解性 TOC 去除效率不到 10%，表示系統中氫氧自由基不足，無法有效礦化污染物，與 Chowdhury *et al.* (2009) 整理超音波水處理研究中指出超音波能有效降解難分解有機物之結果不同，其使用超音波頻率範圍涵蓋 20—1,078 kHz。本研究於 20 kHz 之低頻率超音波，微泡共振半徑較大，產生速率慢，導致氫氧自由基產量不足，無法有效去除本目標廢水中之難分解有機物，若能提高超音波輸出頻率，則可提升氫氧自由基產生量，進而提昇降解速率 (Petrier *et al.*, 1994)。

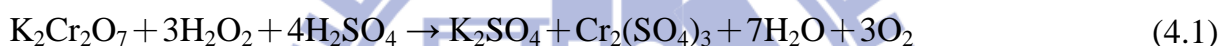
超音波添加過氧化氫之氧化劑程序中，一般認為超音波可將過氧化氫分解成氫氧自由基 (Pang *et al.*, 2011)，但在本研究結果顯示超音波無法有效分解過氧化氫進而去除此難分解有機物；反而是添加亞鐵離子可使溶解性 TOC 去除 18.9%。根據 Beckett and Hua (2000) 使用 205 及 358 kHz 超音波系統反應 60 分鐘內會產生 500 及 1,500 mM 之過氧化氫與外加亞鐵離子發生 Fenton 反應，推測本研究之超音波系統中會產生微量過氧化氫與亞鐵離子發生 Fenton 反應，而生成氫氧自由基去除污染物。此外，在超音波結合二氧化鈦光觸媒之程序中，礦化率只有 14%，顯示對於此目標廢水之難分解有機物無法有效去除。

4.3 超音波／芬頓程序最適操作條件

4.3.1 芬頓試劑加藥量對於超音波／芬頓程序之影響

適當添加 H_2O_2 及 Fe^{2+} 藥劑對於芬頓反應相當重要，且有其最適加藥量。當添加劑量不足，反應中無法產生足量 $\cdot\text{OH}$ 以降解有機物；而過量 Fe^{2+} 或 H_2O_2 皆會消耗 $\cdot\text{OH}$ ，導致污染物降解效率變差。因此，本研究測定反應後 US/Fenton 系統中所殘餘之 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度，以瞭解系統中是否為過量加藥，並以溶解性 TOC 及 COD 去除率多寡作為系統加藥量之評估。本試驗固定超音波輸出功率及頻率分別為 400 W 及 20 kHz，初始溫度 15–20°C，反應 60 分鐘，即在固定超音波輸出能量下探討 H_2O_2 及 Fe^{2+} 加藥量對於 US/Fenton 系統之影響。實驗中首先固定 $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ ，改變 H_2O_2 濃度， $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10、125、200、250$ 及 500 mM， H_2O_2 濃度對於 US/Fenton 系統之影響結果如圖 4.3 所示，(a) 為目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 去除率；(b) 為 US/Fenton 系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 之濃度。圖 4.3 (a) 顯示 US/Fenton 系統中添加 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 20$ 時，其目標廢水中之溶解性 TOC 及 COD 去除率皆隨著 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 增加而提升，亦即 H_2O_2 添加濃度為 10 至 200 mM 時，由於 Fenton 反應之 $\cdot\text{OH}$ 產量增加而使廢水之溶解性 TOC 去除率由 21.9% 逐漸增

加至 55.8%，而 COD 去除率由 25.2% 增加至 64.8%；然而，當 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 20 - 50$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 - 500 \text{ mM}$)，廢水之溶解性 TOC 及 COD 去除率趨於穩定，溶解性 TOC 去除率為 55–57%；而 COD 去除率為 59.1–64.8%。圖 4.3 (b) 可知，隨著 H_2O_2 劑量增加，於 US/Fenton 系統反應 60 分鐘後之殘餘 H_2O_2 濃度明顯隨之增加，而 Fe^{2+} 則已幾乎被反應完畢而使得系統殘餘濃度皆小於 0.1 mM，其結果顯示 H_2O_2 添加量大於 250 mM 時為過量加藥，並可能導致 US/Fenton 系統中 $\cdot\text{OH}$ 產量之消耗。此外，Lee *et al.* (2011) 指出若水樣存在 H_2O_2 會導致 COD 測定干擾，是因為 H_2O_2 會被重鉻酸鉀氧化而高估廢水中 COD 值，且每 mg H_2O_2 理論貢獻 0.47 mg/L COD，如式 4.1 所示，因此反應後之 COD 必須扣除 H_2O_2 之貢獻。



綜合以上溶解性 TOC 及 COD 去除率與系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度之結果得知，於 $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ 之條件下，以添加 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$ 對於目標廢水有最佳溶解性 TOC 及 COD 去除率。

固定上述得出 H_2O_2 之適當加藥量 200 mM，改變 $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 - 50 \text{ mM}$ ，亦即 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 分別為 80、60、40、20、10 及 4，如圖 4.4 為改變 $[\text{Fe}^{2+}]$ 對於 US/Fenton 系統之影響，(a) 為目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 去除率；(b) 為 US/Fenton 系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度。如圖 4.4 (a) 所示，顯示在相同 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 條件下， Fe^{2+} 有其最佳添加劑量，過多或過少皆會使系統中 H_2O_2 或 Fe^{2+} 任一方殘留而導致 $\cdot\text{OH}$ 消耗，進一步降低 US/Fenton 程序降解有機污染物之效率。以 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 40$ 之條件 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$)，能最有效去除此目標廢水之溶解性 TOC 及 COD，去除率分別為 55.2、81.8%。由圖 4.4 (a) 可知，隨著添加 Fe^{2+} 劑量越高 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 40$)，使得 US/Fenton 系統中 Fe^{2+} 未能反應完全而導致殘餘濃度增加，並且消耗系統中 $\cdot\text{OH}$ 之產量；而在低劑量之 Fe^{2+} 添加時 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 40$)，

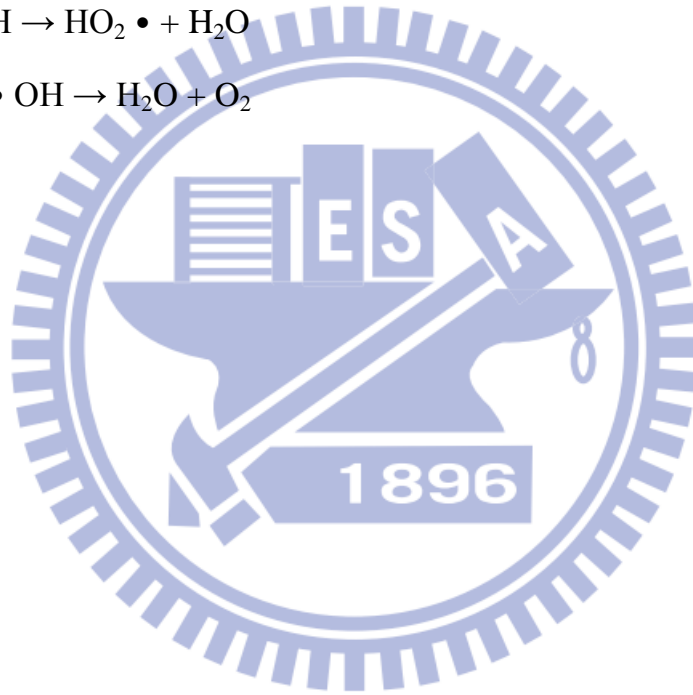
不足以與 H_2O_2 完全反應，使得 H_2O_2 殘留於系統中較為顯著而導致系統中 $\cdot\text{OH}$ 之消耗，此現象反應於 US/Fenton 系統對於目標廢水中之溶解性 TOC 及 COD 去除率，

由上述結果可知適當地添加 H_2O_2 及 Fe^{2+} 劑量可能使系統中強氧化力之 $\cdot\text{OH}$ 產量最多，而提升 US/Fenton 系統氧化反應速率，進而有效降解有機污染物。因此，本研究更進一步探討 US/Fenton 系統於不同 H_2O_2 及 Fe^{2+} 添加劑量之氧化還原電位變化，結果如圖 4.5 所示。當固定 $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ ，足量或過量的 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 添加可使 ORP 由起始的 450 mV 上升至 590–620 mV，其中當 H_2O_2 加藥量為 200 mM 所測得之 ORP 相對較高，其值為 617 mV，推測此時 $\cdot\text{OH}$ 產量最多，系統中所進行氧化反應速率快，使得廢水之溶解性 TOC 及 COD 去除率最佳，反應後之系統中 ORP 相對較高；而在固定 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$ 條件下，隨著 $[\text{Fe}^{2+}]$ 添加劑量增加，其 Fe^{2+} 可與 H_2O_2 反應產生 $\cdot\text{OH}$ 量相對較多，使得系統中氧化力較高，ORP 跟著升高；當 $[\text{Fe}^{2+}]$ 添加至 50 mM，其 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 4$ 時，反應後之系統中 ORP 最高，但其溶解性 TOC 及 COD 去除率分別只有 43.7 及 55.9%，且由圖 4.3 (b) 可知其反應後仍有些許 Fe^{2+} 殘留於系統中，因此，推測 US/Fenton 系統中 H_2O_2 反應的量多，使得 $\cdot\text{OH}$ 產量越高，氧化力越強，系統中 ORP 相對較高，但有其適當加藥比例。

統整以上不同加藥比例與有機物去除率及 ORP 變化之結果可知，在 US/Fenton 系統中 Fenton 試劑加藥量對於廢水中有機污染物之降解有顯著影響，在本節結果中找出最適添加劑量為 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$ ； $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$ ，其藥劑能反應較為完全，殘留劑量最低，同時有效產生 $\cdot\text{OH}$ 而氧化污染物，使 ORP 於反應後上升，其溶解性 TOC 及 COD 去除率分別為 55.2、81.8 %。以此做為後續添加劑量之依據。

此外，本研究更發現降解此股難分解有機物之化工廢水所添加之 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 及 $[\text{Fe}^{2+}]$ 劑量與文獻中處理人工配製染料廢水相較之下較高 (Sun *et al.*, 2007; Muruganandham and Swaminathan, 2006)，推測可能原因為水中含有高濃度 Cl^- 及其他干擾物而消耗系統中

•OH，或有機物濃度及種類有關，因此在本研究中以高濃度添加可得較佳處理廢水處理效果。另一方面，高濃度 H₂O₂ 添加可能對系統有增加溶氧之額外效應，利於微泡生成及•OH 生成。原因是 US/Fenton 系統反應過程溫度逐漸升高，導致溶解氣體量減低，微泡產生閾值升高，不利•OH 產生^(Ince et al., 2001)，Muruganandham and Swaminathan (2006)指出 Fenton 系統中過量 H₂O₂ 雖然會消耗•OH，但反應伴隨 O₂ 生成而增加溶解氣體，反應式如式 4.2 與 4.3。因此，高濃度 H₂O₂ 產生之溶氧具有曝氣效果而加速微泡成核，以增加•OH 產量，進而提升污染物之去除率。



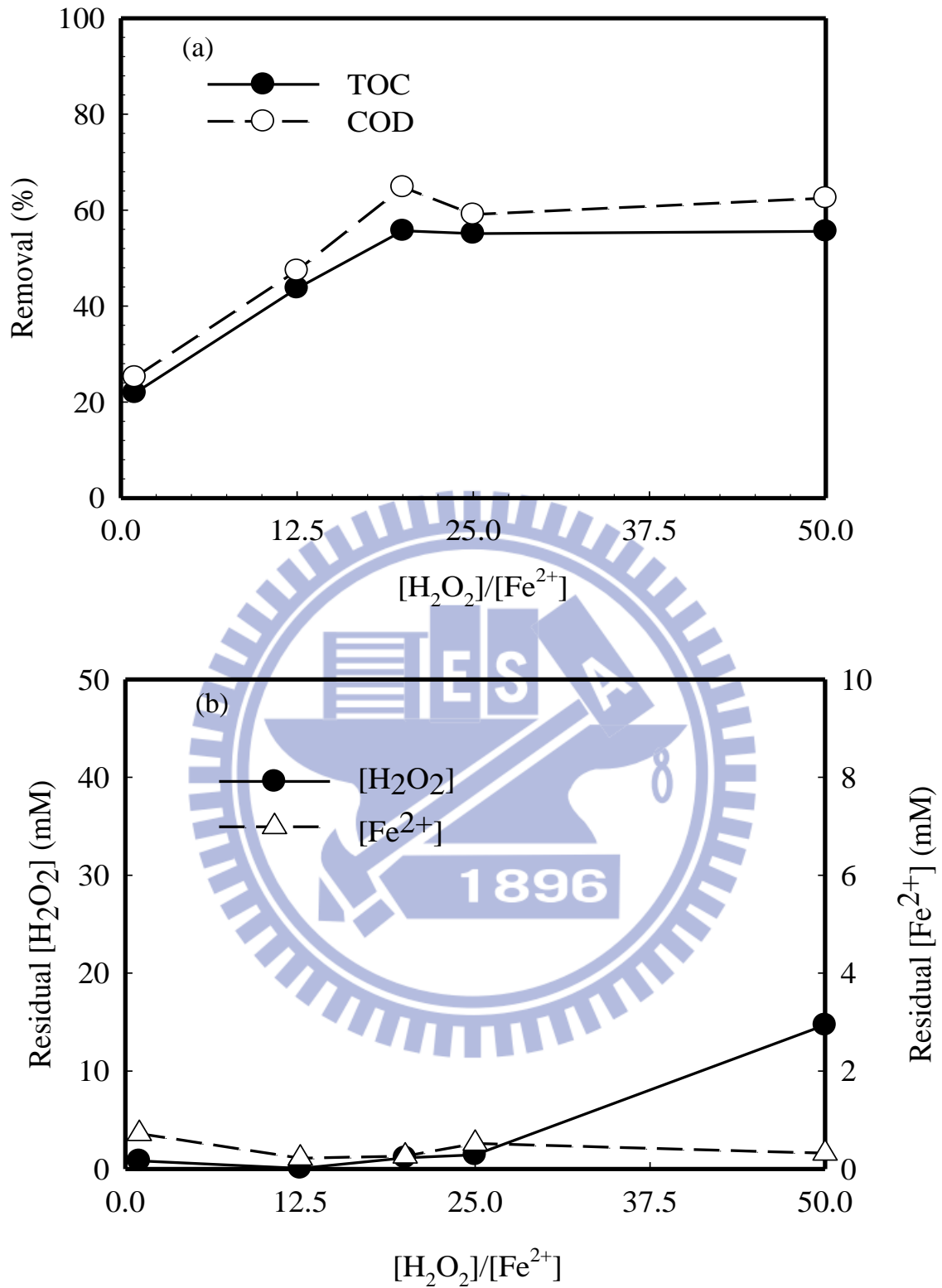


圖 4.3 $[H_2O_2]$ 對於 US/Fenton 系統之影響 (a) 目標廢水中之 TOC、COD 去除率；
 (b) 系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2]$ = 10 - 500 mM; $[Fe^{2+}]$ = 10 mM; pH = 3; time = 60 min)

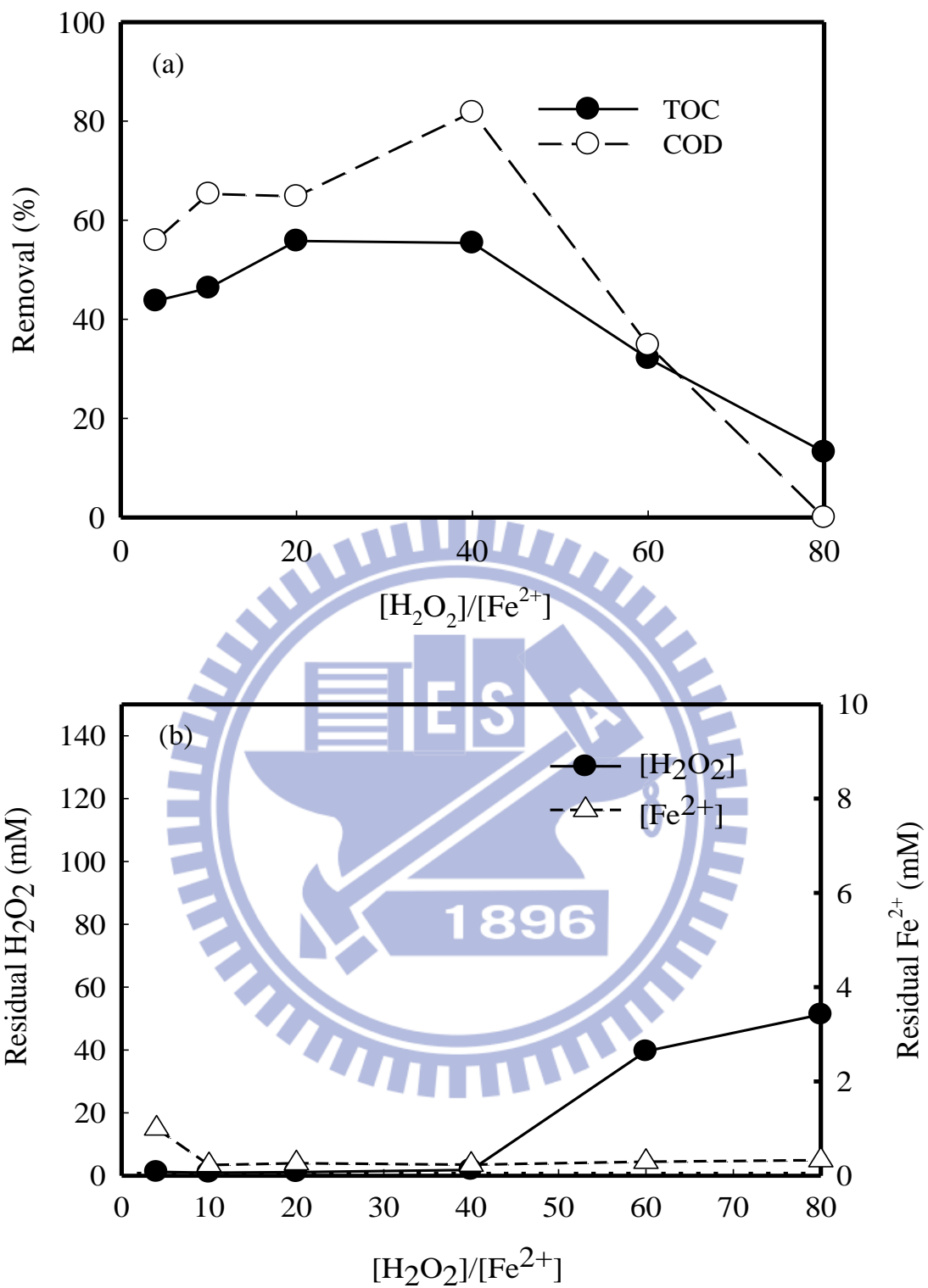


圖 4.4 $[Fe^{2+}]$ 對於 US/Fenton 系統之影響 (a) 目標廢水之溶解性 TOC 及 COD 去除率；(b) 系統中殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2] = 200$ mM; $[Fe^{2+}] = 2.5 - 50$ mM; pH = 3; time = 60 min)

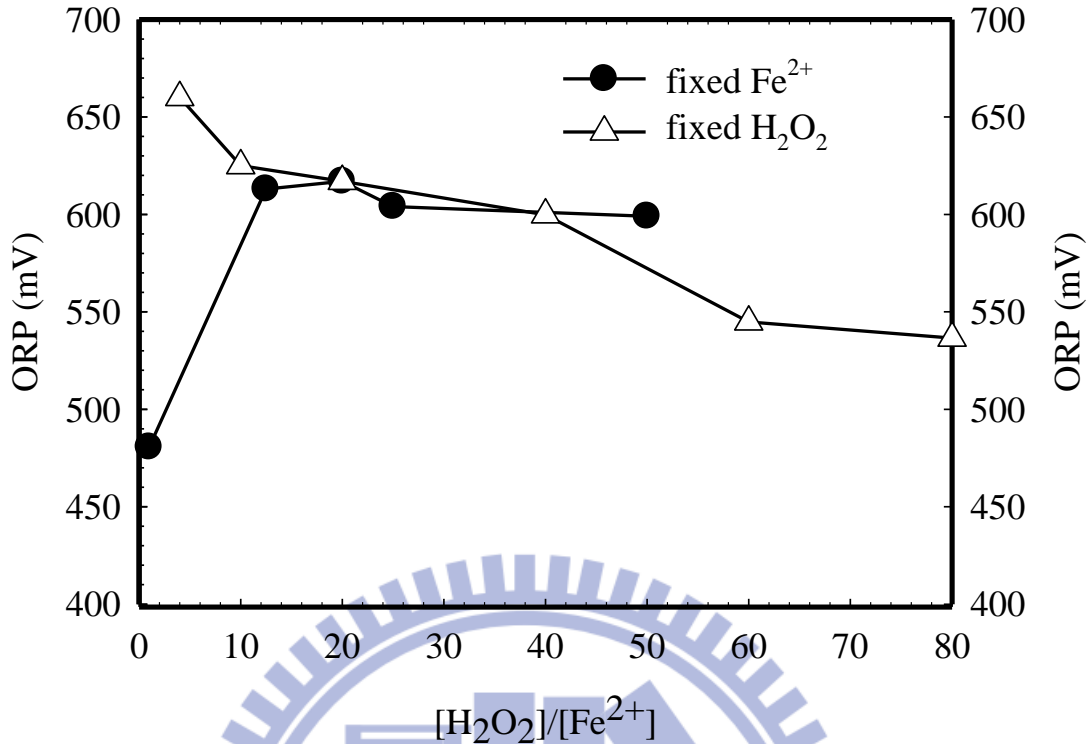


圖 4.5 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 對於 US/Fenton 系統 ORP 之影響 (US = 400 W, 20 kHz; pH = 3; time = 60 min; fixed $[Fe^{2+}] = 10$ mM; $[H_2O_2] = 10 - 500$ mM; fixed $[H_2O_2] = 200$ mM; $[Fe^{2+}] = 2.5-50$ mM;)

4.3.2 超音波輸出強度對於超音波／芬頓程序之影響

超音波輸出強度在超音波系統中佔有很重要角色，因此在 US/Fenton 系統中以最適加藥量添加 200 mM H_2O_2 及 5 mM Fe^{2+} 為基準，即在固定 Fenton 反應之添加劑量之條件，探討超音波所提供之強度對於降解此目標廢水之影響。其中強度值(I)為超音波輸出功率(W)除以探頭沒入之表面積(11.3 cm^2)得出。由於本研究 US/Fenton 系統僅利用 20°C 循環水冷卻反應槽，反應過程中溫度仍會緩慢提升，因此，超音波輸出強度不僅影響 US/Fenton 系統中微泡生成速率及崩解強度，同時間接提升系統之溫度，其超音波輸出功率、強度及反應最終溫度關係如表 4.3 所列。而其超音波輸出強度對於 US/Fenton 程序處理目標廢水之影響如圖 4.6 所示，其結果顯示當超音波提供強度增加，使得廢水中有機污染物之溶解性 TOC 及 COD 去除率而增加；而當超音波強度大於 35.4 W/cm^2 ，污染物去除效率反而

略為降低。在此將結果分為兩部分做討論，其一為 $I \leq 35.4 \text{ W/cm}^2$ 之階段，其二為 $I > 35.4 \text{ W/cm}^2$ 之階段。當 $I \leq 35.4 \text{ W/cm}^2$ 時，此階段由於提供能量增加，超音波致使微泡能有效吸收能量而快速成長及崩解產生 $\bullet\text{OH}$ ，其次是強度間接導致反應槽最終溫度提高至 $28\text{-}36^\circ\text{C}$ ，有助於提升 Fenton 反應速率，進而提升降解目標廢水中難分解有機物之速率，此外，由 Wang (2006) 研究中指出超音波系統中，反應槽內溫度維持在 $25\text{-}35^\circ\text{C}$ ，對於 methyl parathion 去除率較高，然而當溫度過高 ($> 35^\circ\text{C}$) 則可能由於微泡崩解強度變弱，瞬間溫度及壓力較低而未能有效去除污染物。

另一方面，當 $I > 35.4 \text{ W/cm}^2$ 導致反應槽中溫度超過 40°C ，使微泡崩解作用變弱，反不利反應。此外，輸出強度過高，可能在超音波探頭表面形成微泡層而阻礙聲波傳遞，反而使污染物去除率下降。在 Sivakumar and Pandit (2001) 及 陳(2010) 研究中分別利用超音波降解 Rhodamine B 及酚的研究中也發現有此現象，依超音波發聲器的不同，有不同最佳輸出強度。本研究中超音波在強度為 35.4 W/cm^2 下有最佳去除效率，而其反應最終溫度在 35°C 左右，此時輸出功率為 400 W 。

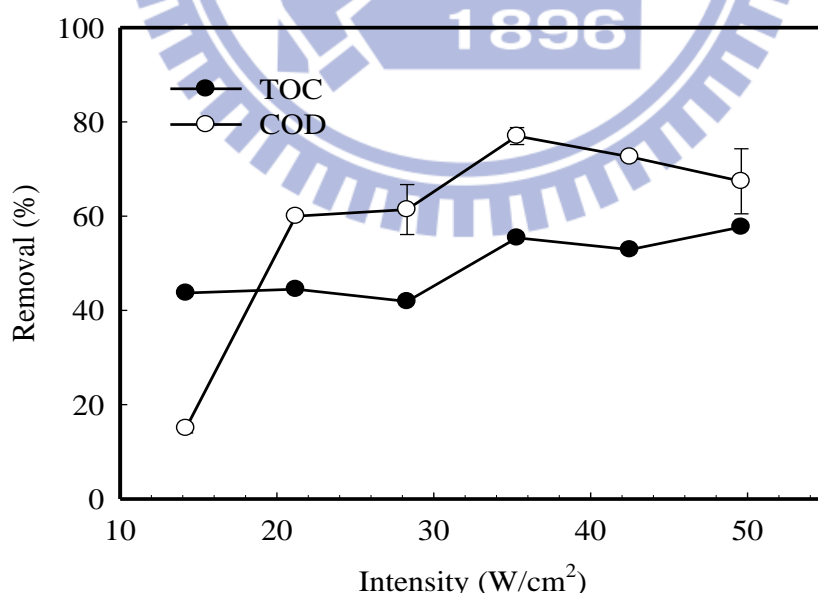


圖 4.6 超音波輸出強度對目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 去除率之影響 (US = 20 kHz; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$; pH = 3; time = 60 min)

表 4.3 超音波輸出功率、強度及反應槽內最終溫度

| | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 輸出功率(W) | 160 | 240 | 320 | 400 | 480 | 560 |
| 輸出強度(W/cm ²) | 14.2 | 21.2 | 28.3 | 35.4 | 42.5 | 49.6 |
| 最終溫度(°C) | 28 | 29 | 31 | 36 | 43 | 46 |

4.3.3 反應時間對於超音波／芬頓程序之影響

本節主要探討反應時間對於 US/Fenton 程序之影響，實驗條件為其最佳加藥量： $[\text{H}_2\text{O}_2]=200\text{ mM}$ ； $[\text{Fe}^{2+}]=5\text{ mM}$ ；反應初始 pH 為 3.00 ± 0.01 ；超音波輸出功率 400 W，探討廢水之溶解性 TOC 及 COD 隨著反應時間 10、30、40、50、60、120 及 180 分鐘之變化，如圖 4.7。反應在起初前 30 分鐘最為劇烈，溶解性 TOC 及 COD 去除率急劇上升至 45.9% 及 69.7%，反應 60 分鐘後之 H_2O_2 及 Fe^{2+} 幾乎被消耗完畢使得污染物去除率趨於平緩，此時，溶解性 TOC 及 COD 去除率分別為 55.2% 及 77.0%，且反應過程中可能產生有機酸之副產物使得 pH 於反應 60 分鐘後降至 2.85。反應過程中氧化還原電位及有機碳平均氧化態之變化，如圖 4.8 所示。其中在前 30 分鐘之系統中氧化還原電位逐漸升高，US/Fenton 系統持續進行氧化反應，使得有機物被氧化，而平均氧化態也隨著時間上升，反應 10 分鐘時為 -1.7，而反應至 60 分鐘後升至 1.7，表示 US/Fenton 難以完全礦化之有機物，主要以小分子有機酸中間產物存在^(張及黃, 2002)。在反應 60 分鐘後，氧化還原電位漸漸下降，推測原因為系統中過氧化氫量不足，無法有效產生氫氧自由基而降解污染物，必須再額外加藥或提供額外能量，然而在考量處理成本效益反應時間為 60 分鐘即可。而其溶解性 TOC 及 COD 難去除的原因可能為降解過程產生高親水性的脂肪酸，使這些化合物具有高溶解性，而不會累積在微泡界面，大部分的 $\cdot\text{OH}$ 在和有機物作用前就結合成過氧化氫^(Torres et al., 2007)。

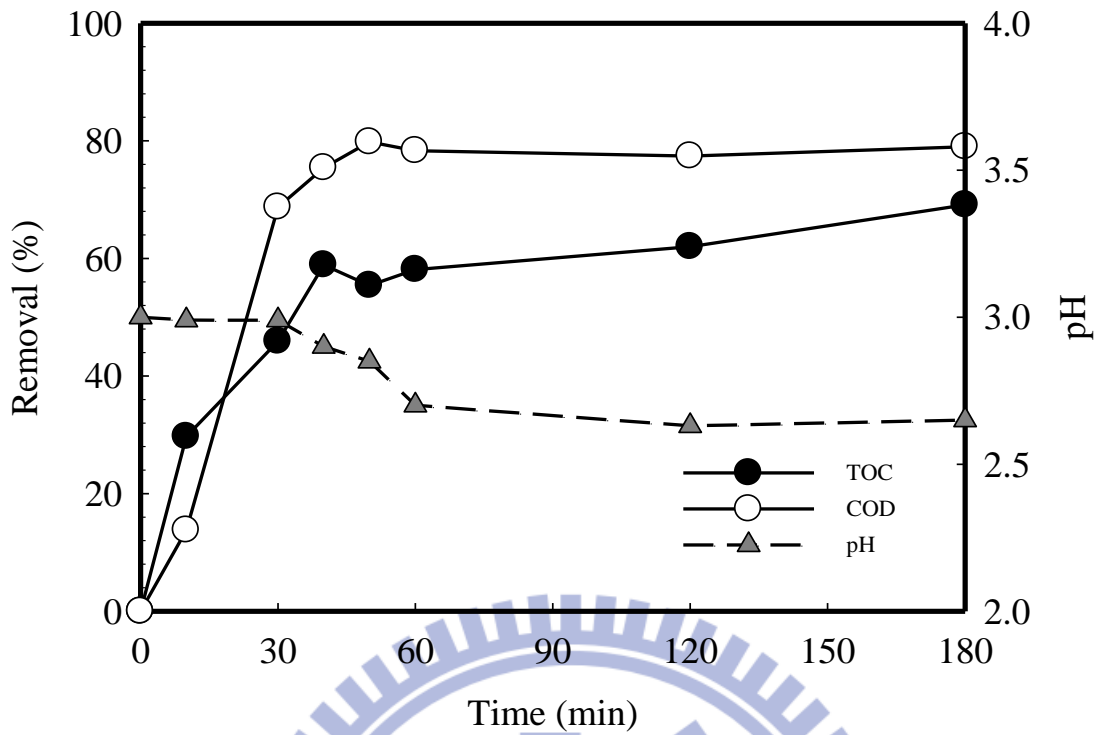


圖 4.7 US/Fenton 反應時間對於目標廢水中溶解性 TOC、COD 去除率及 pH 之影響 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2] = 200$ mM; $[Fe^{2+}] = 5$ mM; pH = 3)

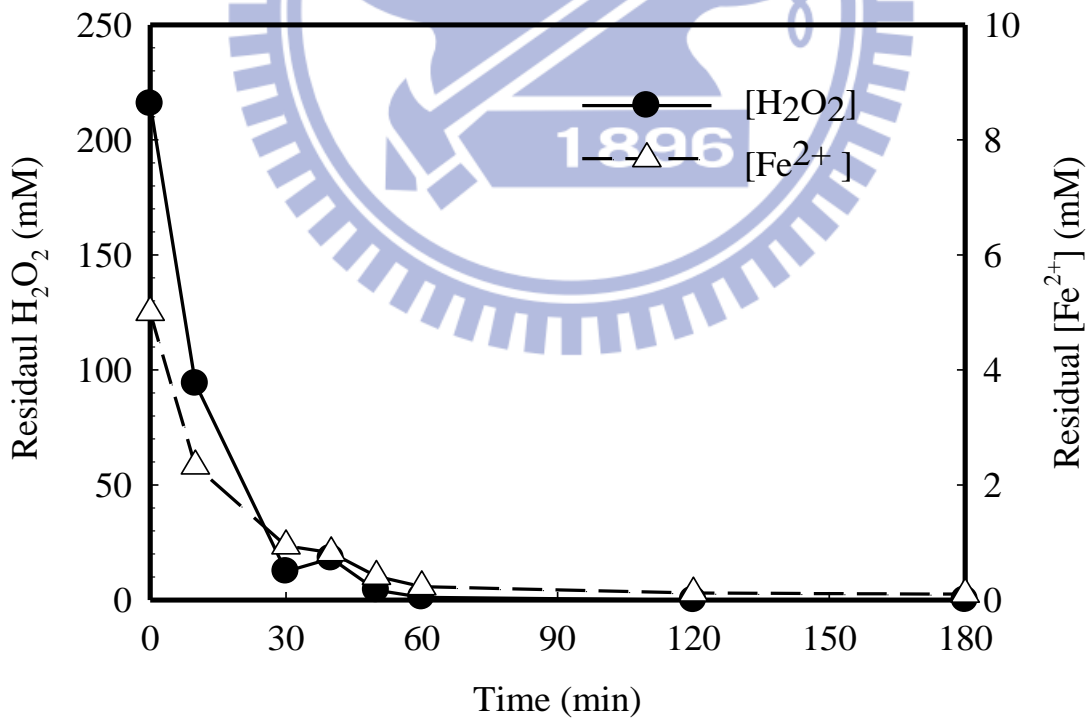


圖 4.8 US/Fenton 系統殘餘 H_2O_2 及 Fe^{2+} 濃度隨時間之變化 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2] = 200$ mM; $[Fe^{2+}] = 5$ mM; pH = 3)

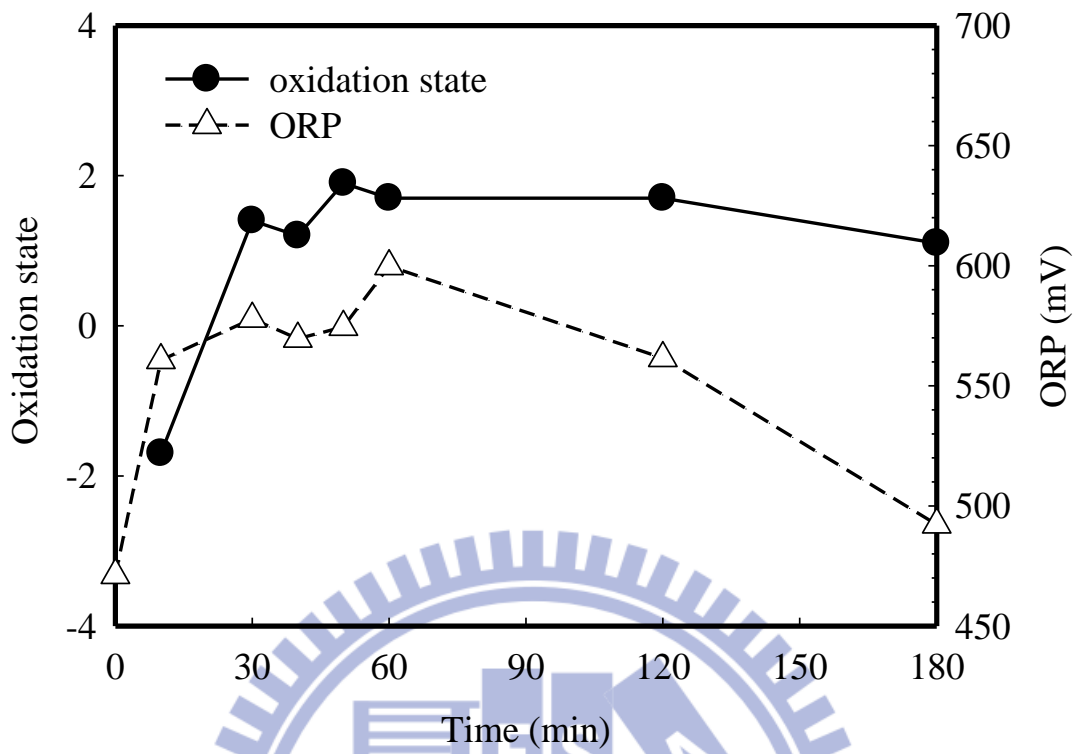


圖 4.9 US/Fenton 系統中氧化還原電位及氧化態隨著時間變化 (US = 400 W, 20 kHz; [H₂O₂] = 200 mM; [Fe²⁺] = 5 mM; pH = 3)

4.3.4 超音波與反應槽配置對於超音波／芬頓程序之影響

由於超音波反應具有一定有效範圍，因此本節將探討超音波探頭於反應槽配置位置以及其反應有效範圍之影響。實驗操作條件分別為不同反應槽半徑及不同探頭沒入深度，固定加藥量為 $[H_2O_2]=200\text{ mM}$ ； $[Fe^{2+}]=5\text{ mM}$ ；反應初始 pH 為 3.00 ± 0.01 ；超音波輸出功率 400 W，反應 60 分鐘。在反應槽半徑影響試驗中，固定反應溶液體積為 30 mL，僅改變反應槽半徑，在探頭沒入相同深度 1 公分條件下做比較。結果如圖 4.10 所示，以半徑 2.75 公分有較佳污染物去除率，其溶解性 TOC 及 COD 去除率分別為 51.4% 及 74.6%，而縮小反應槽至半徑 1.25 及 2.10 公分，污染物去除效率變差，但並非負相關。然而在反應槽半徑固定為 1.25 公分，改變探頭沒入深度，如圖 4.11 所示，發現隨著沒入深度越深可提升污染物去除效率，以沒入 2.5 公分有最佳效率，但沒入至 4 公分，去除效率反而變差，可能原因為聲波容易被反應槽底部或側邊反射形成高壓駐波而干擾行進波，導致聲波衰減，使反應效率變差 (Asakura *et al.*, 2008)，而聲波受槽壁形成駐波干擾程度不一，雖然反應槽半徑 1.25 公分聲波削減程度較大，但藉由增加探頭沒入適當深度可提升污染物去除率。

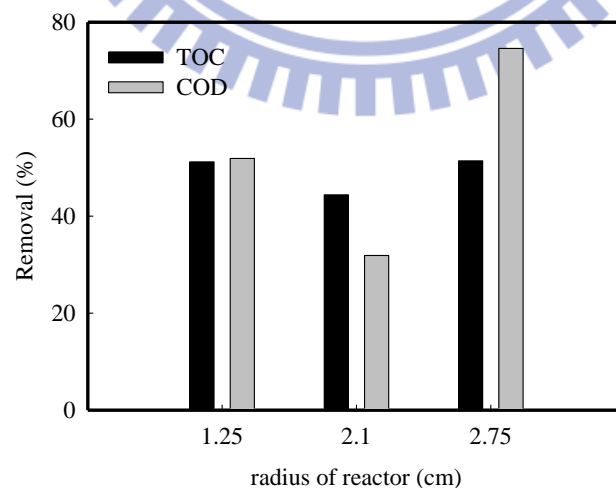


圖 4.10 反應槽半徑對 US/Fenton 降解目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 之影響 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2] = 200\text{ mM}$; $[Fe^{2+}] = 5\text{ mM}$; pH = 3; time = 60 min; depth of probe immersed = 1 cm)

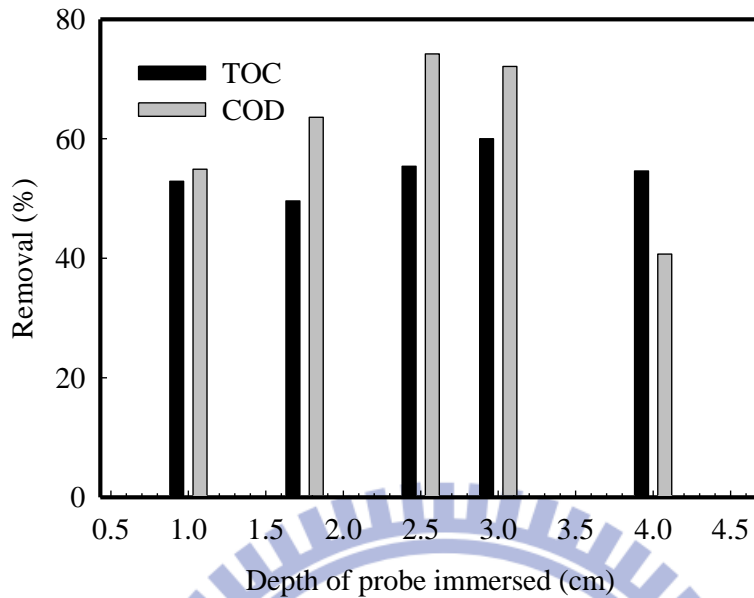


圖 4.11 探頭沒入深度對於 US/Fenton 降解目標廢水中溶解性 TOC 及 COD 之影響 (US = 400 W, 20 kHz; $[H_2O_2] = 200$ mM; $[Fe^{2+}] = 5$ mM; pH = 3; time = 60 min; radius of reactor = 1.25 cm)

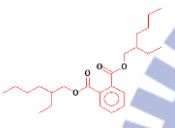
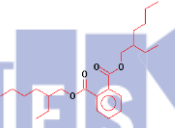
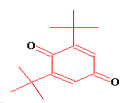



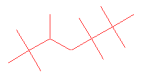

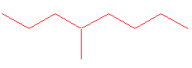
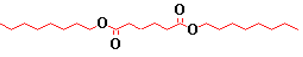

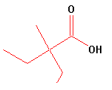

4.4 超音波／芬頓程序反應生成之中間產物

為瞭解目標廢水中所含之難分解有機物經過本研究 US/Fenton 系統處理後是否被完全降解或轉換成有機酸副產物，因此利用 GC/MS 分析經由 US/Fenton 反應 60 分鐘及 180 分鐘後廢目標廢水殘存有機物，結果如表 4.5 所示，目標廢水於 US/Fenton 反應 60 分鐘後生成 1-Heneicosyl formate、正十二醇、己二酸二辛酯、鄰苯二甲酸二辛酯、5-環己基十二烷；反應 180 分鐘後生成 4-甲基-2-戊醇及 2-甲基 2-乙基丁酸及 2,6-雙 (1,1-二甲基乙基)-2,5-環己二烯-1,4-二酮。

由以上之反應生成物推測，鄰苯二甲酸二辛酯必須利用 US/Fenton 程序反應 180 分鐘才能將其苯環上的碳鏈及 C=O 斷鍵。而其餘烷類或酯類化合物則在 US/Fenton 反應 60 及 180 分鐘後，轉成較短鏈或簡單的結構存在，但難以對含眾多干擾物之廢水中有機物定量，只能從反應時間效應之結果得知在反應 60 分鐘

後溶解性 TOC 及 COD 去除率大幅增加，表示廢水中有機物已有大部分被礦化。而在反應 60 至 180 分鐘中仍有些微溶解性 TOC 被去除，可能來自鄰苯二甲酸二酯化合物的部份礦化，而降低生物毒性，並減少廢水中環境荷爾蒙。由上述結果可知 US/Fenton 程序不僅有效去除廢水中溶解性 TOC 及 COD，並可將有機物降解成生物可降解性小分子及生物毒性。

表 4.5 目標廢水經 US/Fenton 程序反應生成之中間產物

| 目標廢水存在之化合物 | US/Fenton 反應 60 分鐘後存在廢水中 之化合物 | US/Fenton 反應 180 分鐘後存在廢水 中之化合物 |
|---|---|--|
| 鄰苯二甲酸二辛酯  | 鄰苯二甲酸二辛酯  | 2,6-雙(1,1-二甲基乙基)-2,5-環己二烯-1,4-二酮  |
| 三十二烷  | 正十二醇  | 4-甲基-2-戊醇  |
| 7-甲基庚烷  | 5-環己基十二烷  | 4-甲基-辛烷  |
| 己二酸二辛酯  | 己二酸二辛酯  | 2-甲基-2-乙基丁酸  |
| | 1-heneicosyl formate  | |

4.5 超音波／芬頓程序處理費用及能量散失之評估

使用超音波結合 Fenton 處理程序無可避免用電量大，但相對可使系統對於污染物去除效率提升，本研究找出 US/Fenton 程序處理目標廢水之最適操作條件為超音波輸出功率 400 W，並添加 200 mM 之 H_2O_2 及 5 mM 之 Fe^{2+} ，試劑比例為 40:1，反應時間 60 分鐘，其溶解性 TOC 及 COD 去除率分別為 55.2 及 77%。以此最適操作條件計算每毫升所需處理費用，再推算至處理 1 噸水並達到相同去除率所需處理費用，並與工業常用 Fenton 處理程序做比較，其試劑比例為 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 1$ ，濃度皆為 50 mM。Fenton 試劑費用中，工業級 H_2O_2 為每公斤 53 元； $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為每公斤 500 元，電費依 101 年 5 月 15 日經濟部公告每度為 3.51 元，而污泥處理費用為每公斤 4.5 元，費用計算如表 4.6，以下詳細說明。

本研究 US/Fenton 系統在反應 60 分鐘，耗電 0.07 度，用電量相當於 0.00233 度/mL，推估處理 1 噸廢水之用電量為 2,330 度，其所需電費為 8178 元；過氧化氫用量為 6.8×10^{-6} kg/mL，硫酸亞鐵用量 2.8×10^{-7} kg/mL，計算每噸廢水所需藥劑費用為 500 元；同時產生污泥量為 180 mg/L，相當於 0.18 kg/噸，污泥處理費用為 0.81 元，總處理費用為 8,678 元/噸。而工業用 Fenton 處理法用電來自攪拌器在 1,000 rpm 條件下，每小時用電 0.02 度，即 0.00067 度/mL，相當於 2345 元/噸，過氧化氫用量為 2.8×10^{-6} kg/mL；硫酸亞鐵用量為 1.7×10^{-6} kg/mL，計算藥劑費用為 1,490 元/噸，亞鐵添加量高伴隨大量污泥生成，污泥量為 2,310 mg/L，相當於 2.31 kg/噸，處理費用 10.4 元/噸，總處理費用為 3845 元/噸。

兩個程序對照下，顯然 US/Fenton 程序之電費花費大，但此程序優勢為亞鐵添加量低，同時提升 3% 之礦化率及 26.9% 之 COD 去除率，有機物可被氧化成較氧化態之中間產物。又從時間效應得知，US/Fenton 系統中前 30 分鐘反應最為快速且適當的反應槽設計會使 US/Fenton 系統去除率提升，每減少操作 10 分鐘，即可減少 1,363 元電費，若能將反應時間縮短至 30 分鐘，處理費可降至 4,589 元/噸。其中若降低超音波輸出功率 240 W，以相近溶解性 TOC 去除率與 Fenton 做

比較，每小時用電降至 0.02 度，與 Fenton 程序相同，因此可在相近的處理費用下，使其溶解性 TOC 及 COD 去除率達 44.5 及 60.8%。因此，由以上處理費用比較結果，推測 US/Fenton 程序應用至大反應槽或實場處理具有可行性，在相近處理費用下 COD 去除率較高，而若欲使污染物去除更完全，則必須改善反應槽設計使處理費用降低。

在 US/Fenton 系統操作中除了避免額外能耗以降低處理費用，同時反應過程中超音波能量散失亦相當重要。估算此程序能量轉換比例如下，由每小時用電度數 0.07 度(仟瓦小時)可知，雖然超音波顯示輸入功率為 400 W，但實際用電只有 70 W，而其輸出能量為 252,000 焦耳，而實際作用到反應槽能量以量熱法計算，其中在 US/Fenton 系統不控溫情況可在 5 分鐘內使溫度由 20 上升至 67°C，得出 1 小時中超音波提供至反應槽的功率為 19.7 W，能量為 70,920 焦耳，其能量轉換比率為 28.1%，故當放大反應槽規模時需考量能量散失之問題，以減少能耗。

表 4.6 US/Fenton 程序與工業用 Fenton 程序處理費用比較

| 方法 | 溶解性 TOC 去除率 | COD 去除率 | 污泥 | 藥劑費用 | 電費 | 污泥處理費 | 總費用 |
|-----------|-------------|---------|------|-------|-------|-------|-------|
| 單位 | % | % | mg/L | 元 | | | |
| Fenton | 52.0 | 50.1 | 2310 | 1,490 | 2,345 | 10.4 | 3,845 |
| US/Fenton | 55.2 | 77.0 | 180 | 500 | 8,178 | 0.81 | 8,678 |

註 1. 操作條件

(1) Fenton 程序: $[H_2O_2]=50 \text{ mM}$ ， $[Fe^{2+}]=50 \text{ mM}$ ，攪拌 1,000 rpm

(2) US/Fenton 程序: $[H_2O_2]=200 \text{ mM}$ ， $[Fe^{2+}]=5 \text{ mM}$ ，超音波 400 W

2. 各藥劑、電費及污泥處理單價

(1) 工業級 H_2O_2 (35%) 為 53 元/kg (友和)

(2) 工業級 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (95%) 為 500 元/kg (友和)

(3) 電費 3.51 元/度 (經濟部公告 101.5.15 實施)

(4) 污泥處理費用：4.5 元/kg

3. 以處理 1 噸廢水做為比較基準

第五章 結論與建議

本研究中證明超音波／芬頓程序降解此難分解有機物廢水具有可行性，並且反應 180 分鐘後將廢水中主要存在的難分解有機污染物－鄰苯二甲酸二辛酯去除，實驗中找出此程序之最佳操作參數及評估此程序應用到大規模反應槽之可行性，其研究結果綜述如下。

5.1 結論

1. 對於難分解有機物廢水處理技術以 US/Fenton 程序最佳，其能有效氧化及部分礦化有機污染物，對於目標廢水中之難分解有機物之降解具有可行性。且系統中有機碳平均氧化態高於傳統 Fenton 處理程序，表示 US/Fenton 對於此廢水中有機物氧化程度較高，且優於其餘處理技術，其污染物去除效率依序為 $US/Fenton > Fenton > US/TiO_2 > US/Fe^{2+} > US > US/H_2O_2$ 。
2. US/Fenton 系統中，最佳操作條件為 $P=400\text{ W}$ ， $pH=3$ ，反應 60 分鐘，最適加藥量： $[H_2O_2]=200\text{ mM}$ ； $[Fe^{2+}]=5\text{ mM}$ ，溶解性 TOC 及 COD 去除率分別為 55.2 及 77.0%。
3. 針對此目標廢水處理中過氧化氫添加量比大多數文獻研究結果高，其原因在本研究中過量添加過氧化氫會增加溶氧，以降低微泡產生閾值，增加氫氧自由基產量，而提升去除效率。
4. US/Fenton 程序可降低亞鐵加藥量而達到污泥減量，同時可將難分解有機物分解成較簡單的結構。在 US/Fenton 反應 180 分鐘可將鄰苯二甲酸二辛酯完全去除，且可降低廢水中生物毒性，減少環境負荷，因此可應用於合成樹脂、橡膠、黏著劑、塗料、油墨及化妝品業廢水中。

5. 在反應槽配置中，反應槽半徑大小及探頭沒入深度不同，導致駐波干擾超音波之行進波，聲波衰減程度不同，而有不同污染物去除率，因此於本研究發現反應槽半徑 1.25 公分，探頭沒入 2.5—3 公分有最佳污染物效率。
6. 根據 US/Fenton 及 Fenton 程序處理費用比較上，顯示 US/Fenton 程序在放大反應槽規模或實場處理難分解有機物之廢水具有可行性。當超音波輸出功率為 240 W，與工業用 Fenton 試劑 1:1 有相近的處理費用，且 US/Fenton 比 Fenton 系統達較高 COD 去除效率。

5.2 建議

本研究利用超音波／芬頓程序降解實場廢水，因此在避免額外能耗之操作條件下進行實驗，即未提供曝氣及維持系統中恆溫，然而在提供超音波能量具有升溫之效果，且過氧化氫產生之氧氣則有增加溶氧之效果，未來有尚待釐清之處，可往以下幾方面著手研究：

1. 本研究對於 US/Fenton 系統之溫度影響未做探討，因在小反應槽中難以在反應過程維持恆溫，僅引用文獻說明系統中溫度過高，不利反應。若研究加入溫度控制可驗證其結果，建議以大規模反應槽測試。
2. 針對此目標廢水處理中過量添加過氧化氫使得系統存在曝氣效果，建議評估曝氣及過氧化氫運送之成本，決定合適之操作方式。
3. 本研究目標廢水為高濃度難分解有機物，文獻指出高濃度有機物會影響反應速率，若將廢水稀釋至適當倍數再以 US/Fenton 處理可能有助於降解效率的提升。
4. 在處理效率相當下，本研究中推測 US/Fenton 系統在放大規模中處理一噸廢水可與 Fenton 處理費用相近，未來可詳細探討大規模反應槽之效應，如改變液面高度。

參考文獻

- Adewuyi, Y. G. (2001) "Sonochemistry: environmental science and engineering applications" *Industry & Engineering Chemical Research*, 40, 4681-4715.
- Ai, Z., Lu, L., Li, J., Zhang, L., Qiu, J. and Wu, M. (2007) "Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. 1. efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process" *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 4087-4093.
- Asakura, Y., Nishida, T., Matsuoka, T. and Koda, S. (2008) "Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors" *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 244-250.
- Beckett, M. A. and Hua, I. (2003) "Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron" *Water Research*, 37, 2372-2376.
- Chowdhury, P. and Viraraghavan, T. (2009) "Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - a review" *Science of the Total Environment*, 407, 2474-2492.
- Gogate, P. R. (2007) "Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward" *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 1-15.
- Grčić, I., Šipić, A., Koprivanac, N. and Vrsaljko, D. (2012) "Global parameter of ultrasound exploitation (GPUE) in the reactors for wastewater treatment by sono-Fenton oxidation" *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 270-279.
- Hendee, W. R. and Ritenour, E. R. (2002) "Ultrasound waves- medical imaging physics" Fourth edition, John Wiley & Sons Inc, America.
- Ince, N. H., Tezcanli, G., Belen, R.K and Apikyan, İ. G. (2001) "Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications" *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 167-176.
- Kim, K. and Ihm, S. (2011) "Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review" *Journal of Hazardous Materials*, 186, 16-34.
- Koda, S., Kimura, T., Kondoc, T. and Mitomed, H. (2003) "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system" *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 149-156.

Laxmi, P. N. V., Saritha, P., Rambabu N., Himabindu, V. and Anjaneyulu, Y. (2010) "Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO₂ and H₂O₂." *Journal of Hazardous Materials*, 174, 151-5.

Leighton, T. G. (2007) "Review what is ultrasound ? " *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 93, 3-83.

Lucas, M. S. and Peres, J. A. (2006) "Decolorization of the azodye Reactive Black5 by Fenton and photo-Fenton oxidation" *Dyes and Pigments*, 71, 236-244.

Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M. and Pétrier, C. (2010) "Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of rhodamine B in aqueous phase" *Journal of Hazardous Materials*, 175, 593-599.

Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R.A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. and Pulgarin, C. (2009) "Mineralization enhancement of recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes" *Water Research*, 43, 3984-3991.

Muruganandham, M. and Swaminathan, M. (2006) "Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study" *Separation and Purification Technology*, 48, 297-303.

Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. and Bhatia, S. (2011) "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater" *Desalination*, 277, 1-14.

Pétrier, C., Lamy, M., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V. and Gondrexon, N. (1994) "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz" *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 10514-10520.

Pétrier, C., Torres-Palma, R., Combet, E., Sarantakos, G., Baup, S. and Pulgarin, C. (2010) "Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions" *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 117-115.

Sivakumar, M. and Pandit, A.B. (2001) "Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B : optimization with power density" *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 233-240.

Son, H., Choi, S., Khan, E. and Zoh, K. (2006) "Removal of 1,4-dioxane from water using sonication: Effect of adding oxidants on the degradation kinetics" *Water Research*, 40, 692-698.

Stumm, W. and Morgan, J. (1995) *Aquatic Chemistry* (3rd ed) John Wiley & Sons Inc, America.

Sun, J., Sun, S., Sun, J., Sun, R., Qiao, L., Guo, H. and Fan, M. (2007) "Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation" *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 761-766.

Suslick, K. S. (1990) "The Chemical Effects of Ultrasound", *Scientific American*, 260, 80-86.

Thompson, L. H. and Doraiswamy, L. K. (1999) "Sonochemistry: science and engineering" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1215–1249.

Torres, R. A., Sarantakos, G., Combet, E., Pétrier, C. and Pulgarin, C. (2008) "Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 197-203.

Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J. and Wu, J. (2005) "Sonocatalytic degradation of methylorange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase" *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 331-337.

Wang, J., Pan, Z., Zhang Z., Zhang, X., Wen, F., Ma, T., Jiang, Y., Wang, L., Xu, L. and Kang P. (2006) "Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities" *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 493-500.

司洪濤、呂冠霖、黃香玫，氧化技術在高濃度 COD 廢水處理之應用，民國 91 年。

李怡賢，以 Fenton 法與 Fered-Fenton 法處理螢光顯影廢水之研究，淡江大學水資源及環境工程學所碩士論文，民國 91 年。

馬英石，超音波程序應用於鄰氯酚以及腐植酸處理之研究，國立交通大學環境工程所碩士論文，民國 87 年。

陳孝行、張添晉、鄭亦玢、邱煌銘及李明憲，兩段式還原/氧化技術處理壬基苯酚前驅物之研發計畫，行政院環保署，民國 97 年。

陳長傑，超音波應用於廢水中酚之去除：鹽類效應，雲林科技大學與材料工程所碩士論文，民國 99 年。

康惠傑，利用奈米鐵/費頓/超音波組合技術處理偶氮染料之研究，中臺科技大學放射科學研究所碩士論文，民國 96 年。

張暉、黃金寶，Fenton 法處理垃圾滲濾液的影響因素分析，*China Water & Wastewater*, 18, 14-17。

黃春蘭編著，水質學，藝軒圖書出版社，台北，民國 98 年。

鄭振東編譯，超音波工程，全華科技圖書股份有限公司印行，台北，民國 88 年。

賴耿陽譯，超音波工學，復文圖書有限公司，台南，民國 94 年。

附錄 A

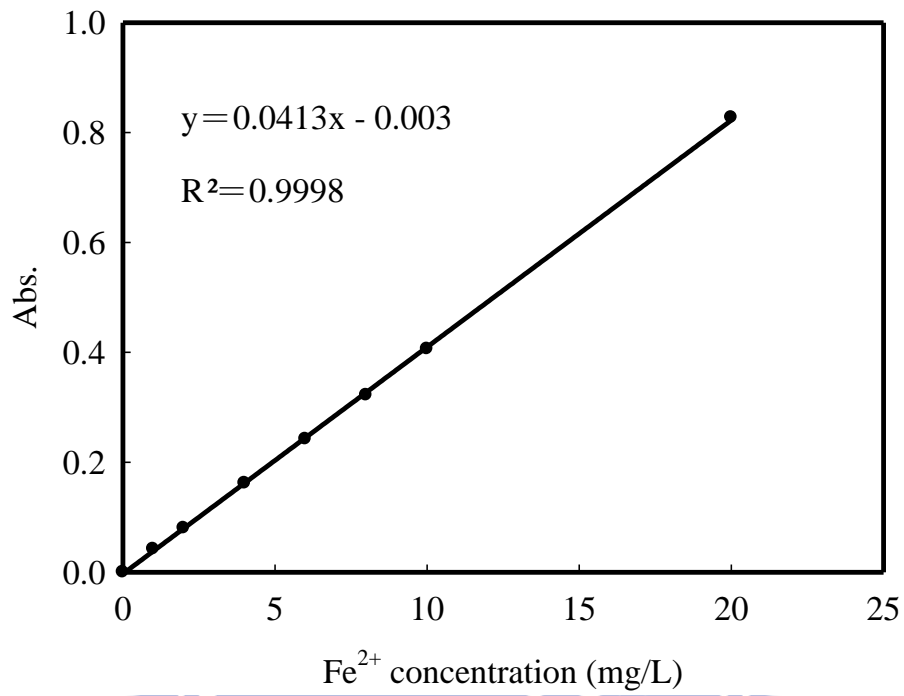


圖 1 亞鐵離子濃度檢量線

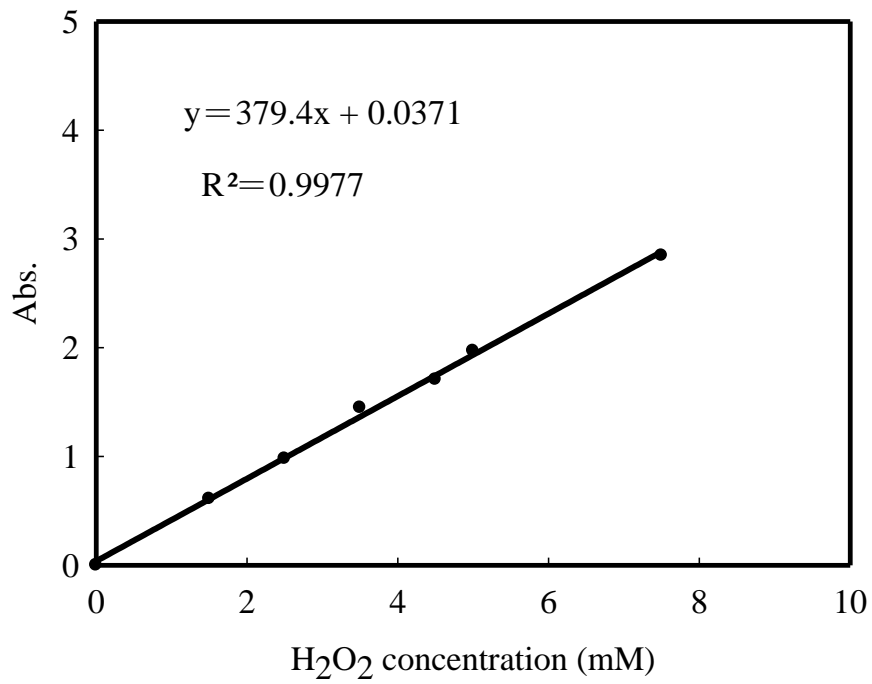


圖 2 過氧化氫濃度檢量線

附錄 B

1. 目標廢水中所含有機物

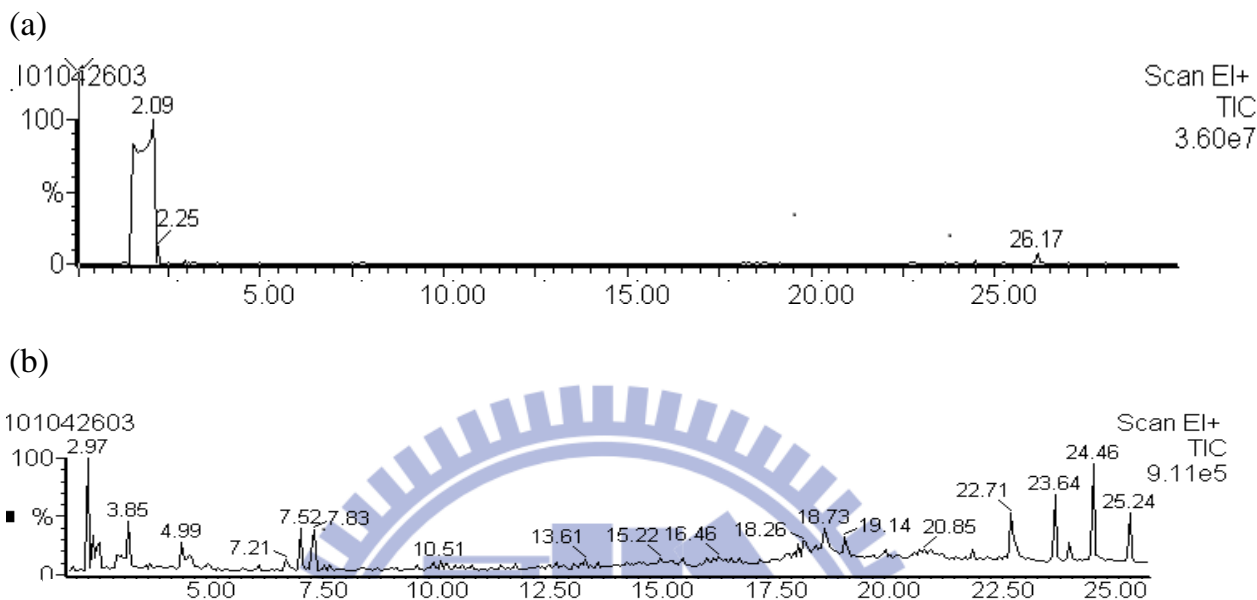


圖 1 目標廢水之氣相層析圖 (a)流洗時間 30 分鐘內之氣相層析圖；(b)停留時間 2.5 至 26 分鐘之層析圖

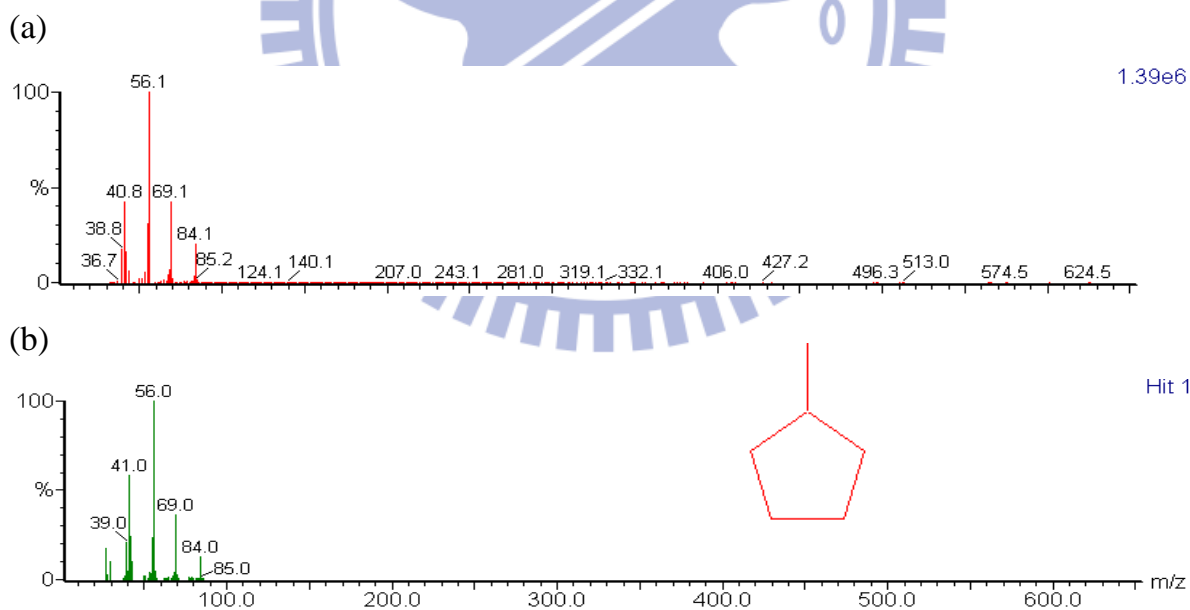


圖 2 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 2.247 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中甲基環戊烷質譜圖及其結構

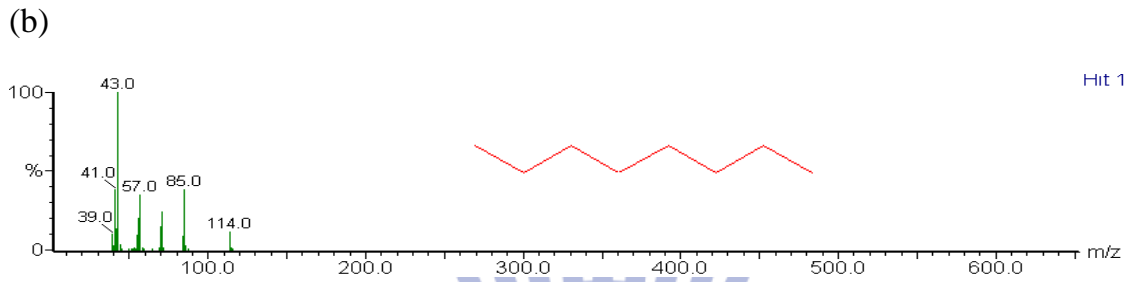
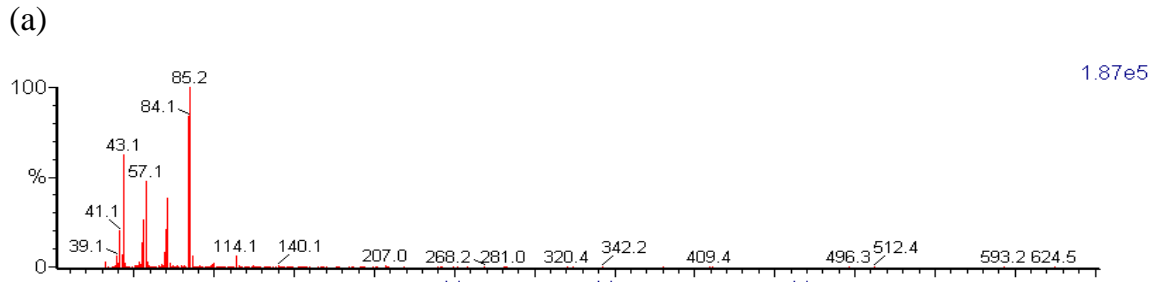


圖 3 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 2.97 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中正辛烷質譜圖及其結構

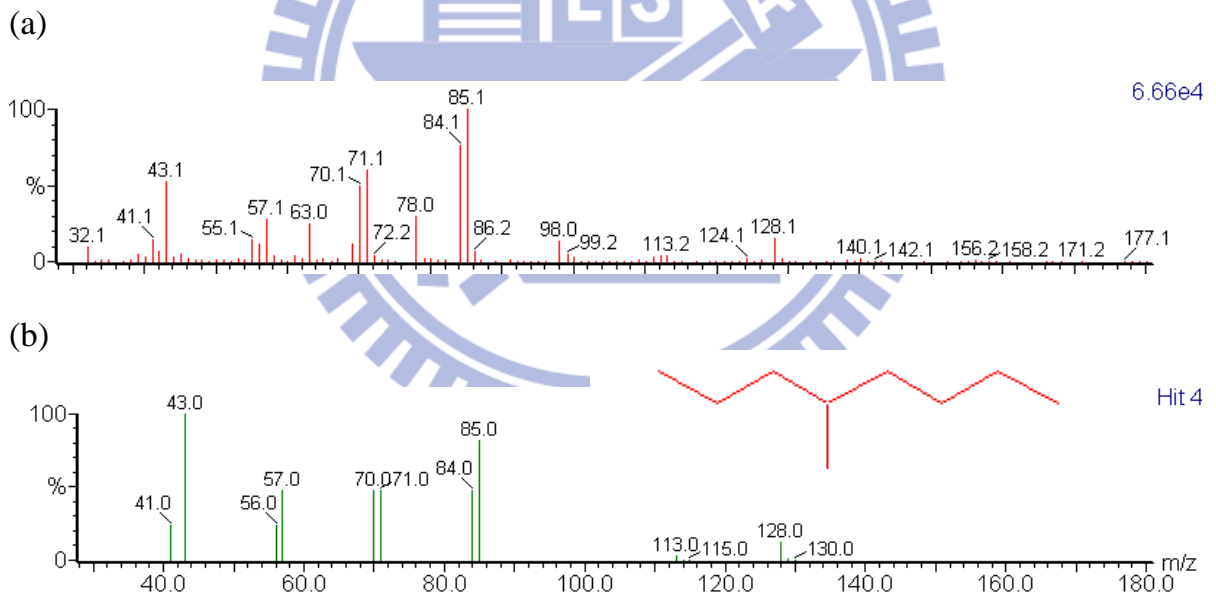
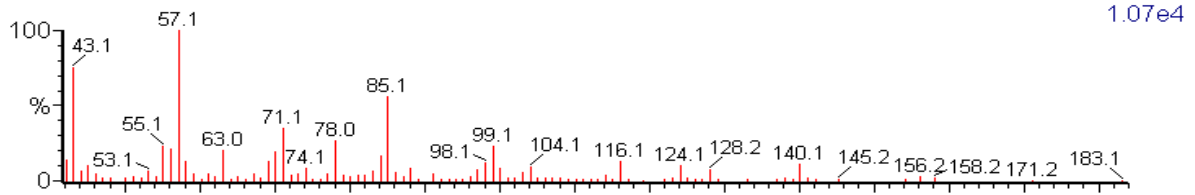


圖 4 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 3.849 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 4-甲基辛烷質譜圖及其結構

(a)



(b)

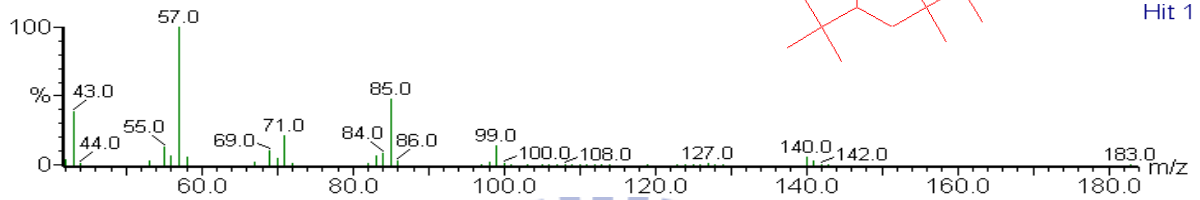
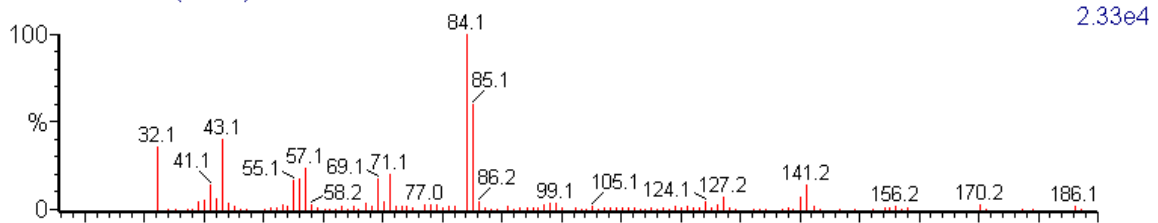


圖 5 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 4.314 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 7-甲基庚烷質譜圖及其結構

(a)



(b)

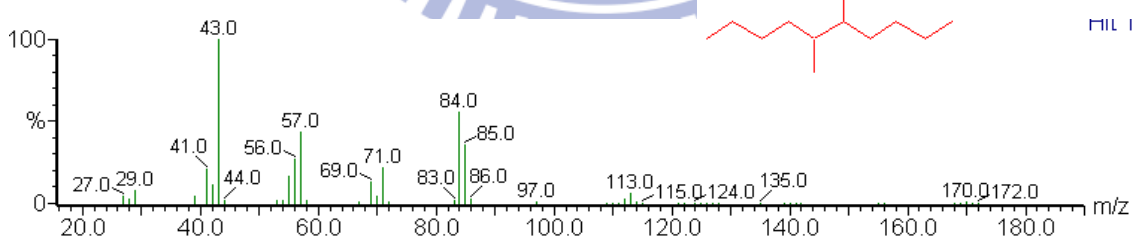


圖 6 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 7.517 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 5,6-二甲基癸烷質譜圖及其結構

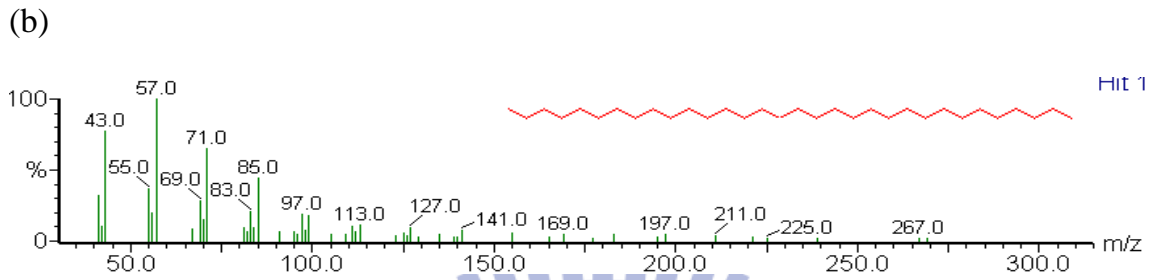
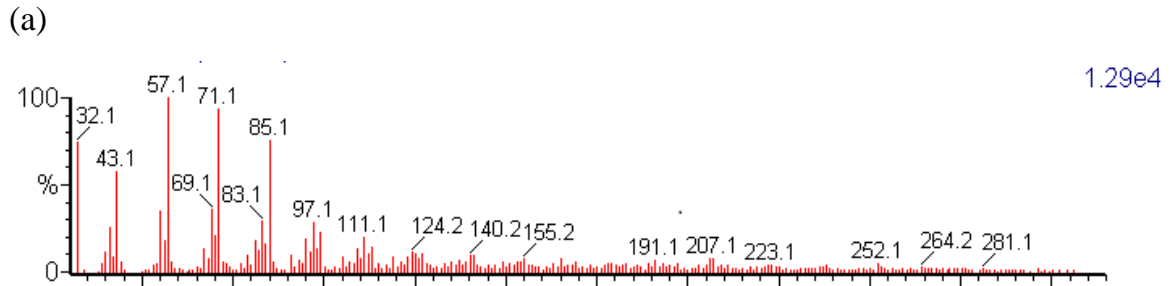


圖 7 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 20.021 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中三十二烷質譜圖及其結構

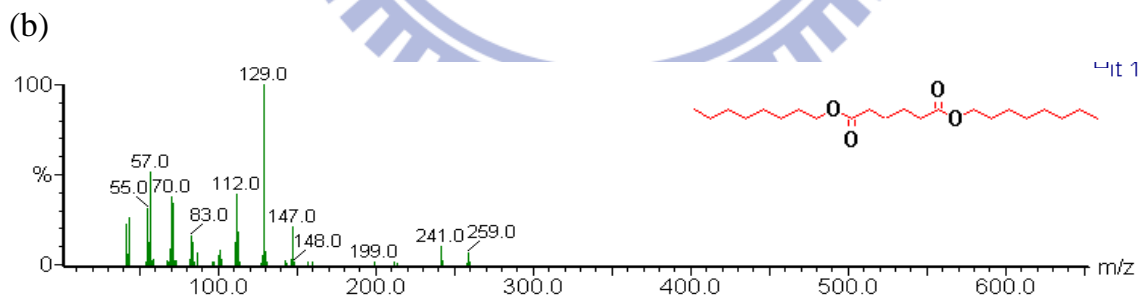
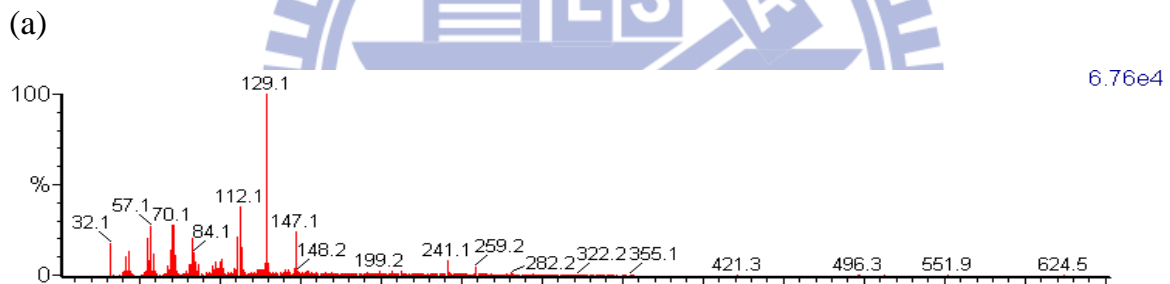


圖 8 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 22.707 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中己二酸辛酯質譜圖及其結構

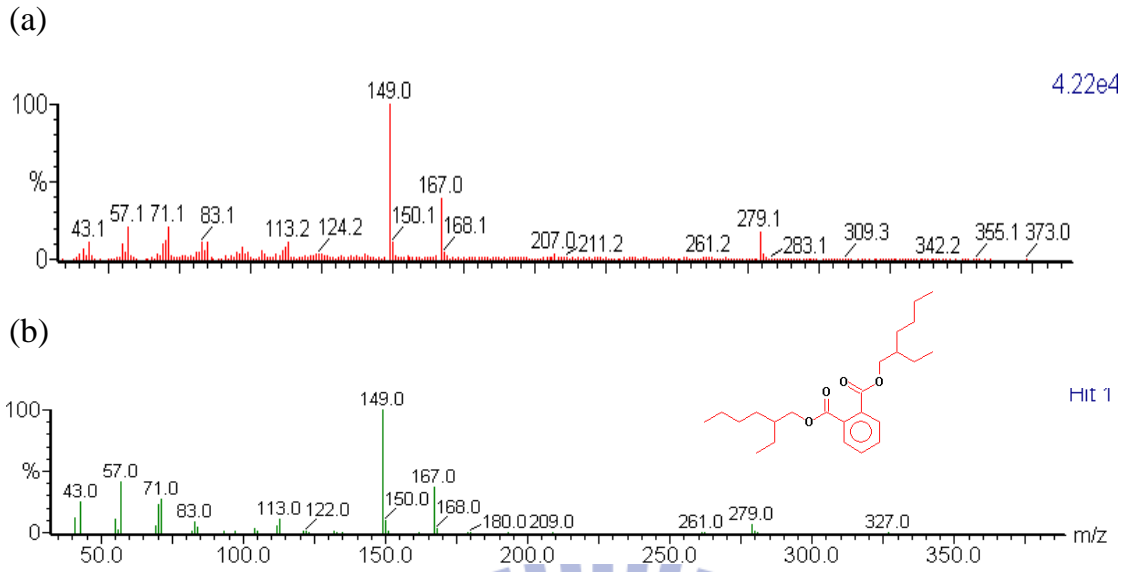


圖 9 目標廢水之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 23.948 分鐘之化合物質譜圖；(b)鄰苯二甲酸二辛酯質譜圖及其結構



2. 超音波／芬頓程序反應 60 分鐘後之廢水所含有機物

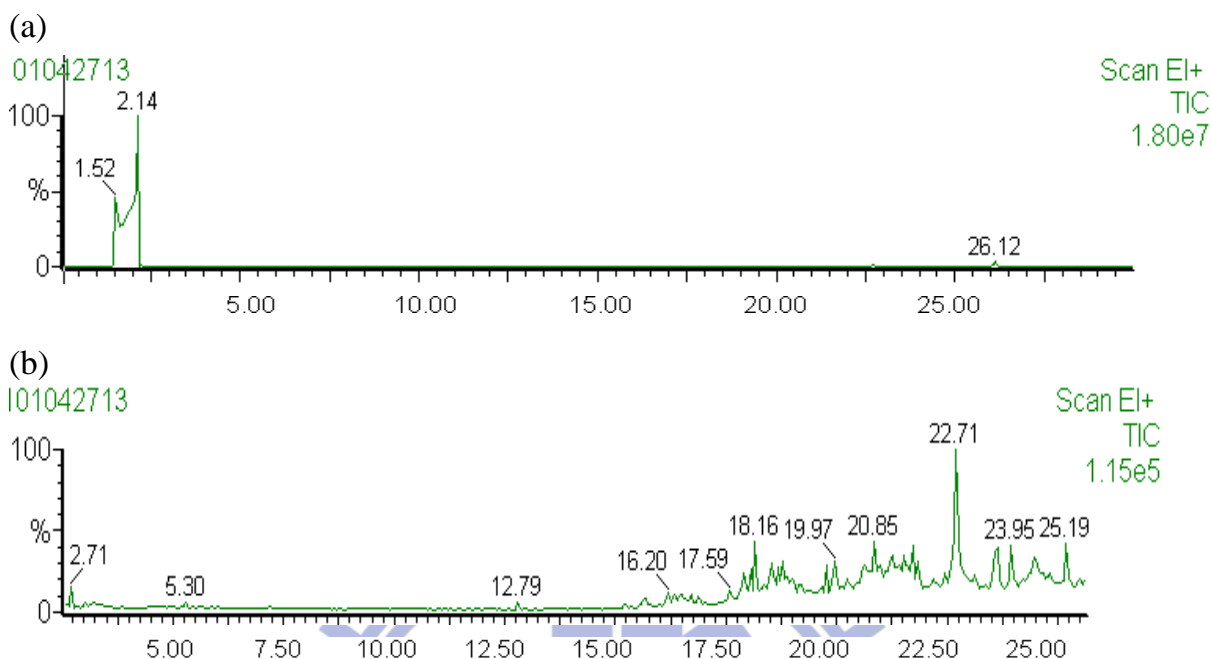


圖 10 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析圖 (a)流洗時間 30 分鐘內之氣相層析圖；(b)流洗時間 2.5 至 26 分鐘之氣相層析圖

表 1 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之化合物

| 停留時間 (min) | 化合物 | 化學結構 | 相似度 (%) |
|------------|----------------------|------|---------|
| 20.847 | 1-Heneicosyl formate | | 72.0 |
| 21.726 | 正十二醇 | | 75.1 |
| 22.708 | 己二酸二辛酯 | | 77.6 |
| 23.948 | 鄰苯二甲酸二辛酯 | | 72.0 |
| 24.464 | 5-環己基十二烷 | | 72.2 |

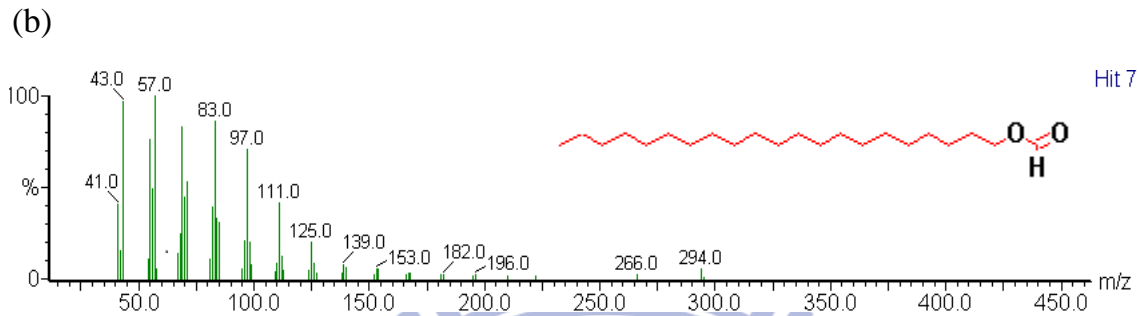
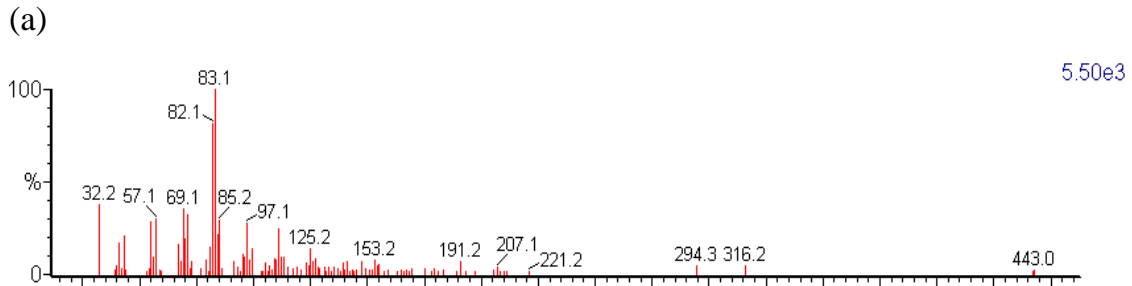


圖 11 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖
(a)停留時間為 20.847 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 1-Heneicosyl formate 質譜圖及其結構

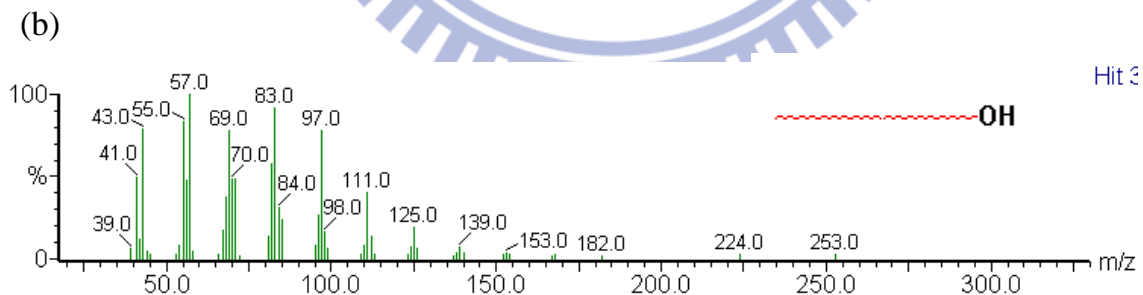
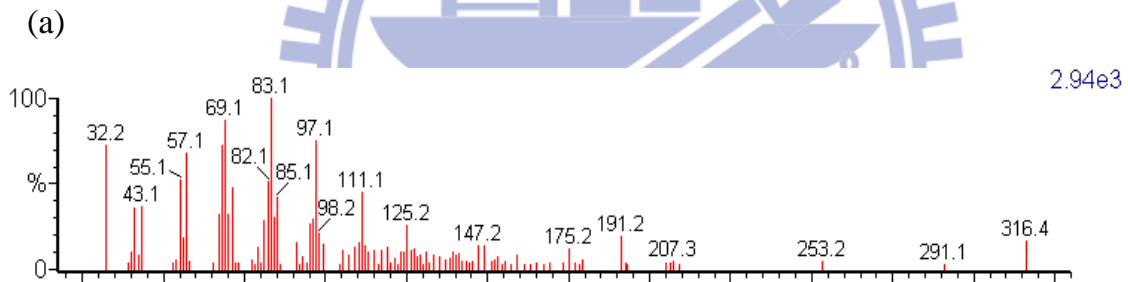


圖 12 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖
(a)停留時間為 21.726 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中正十八醇質譜圖及其結構

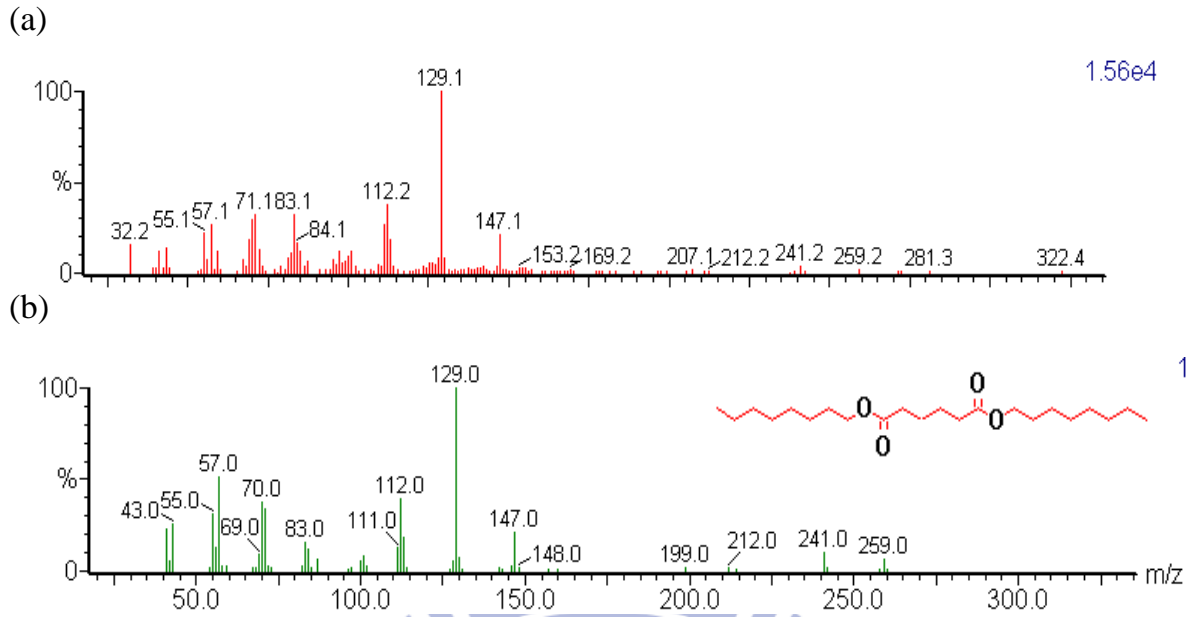


圖 13 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖
 (a)停留時間為 22.708 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中己二酸二辛酯質譜圖及其結構

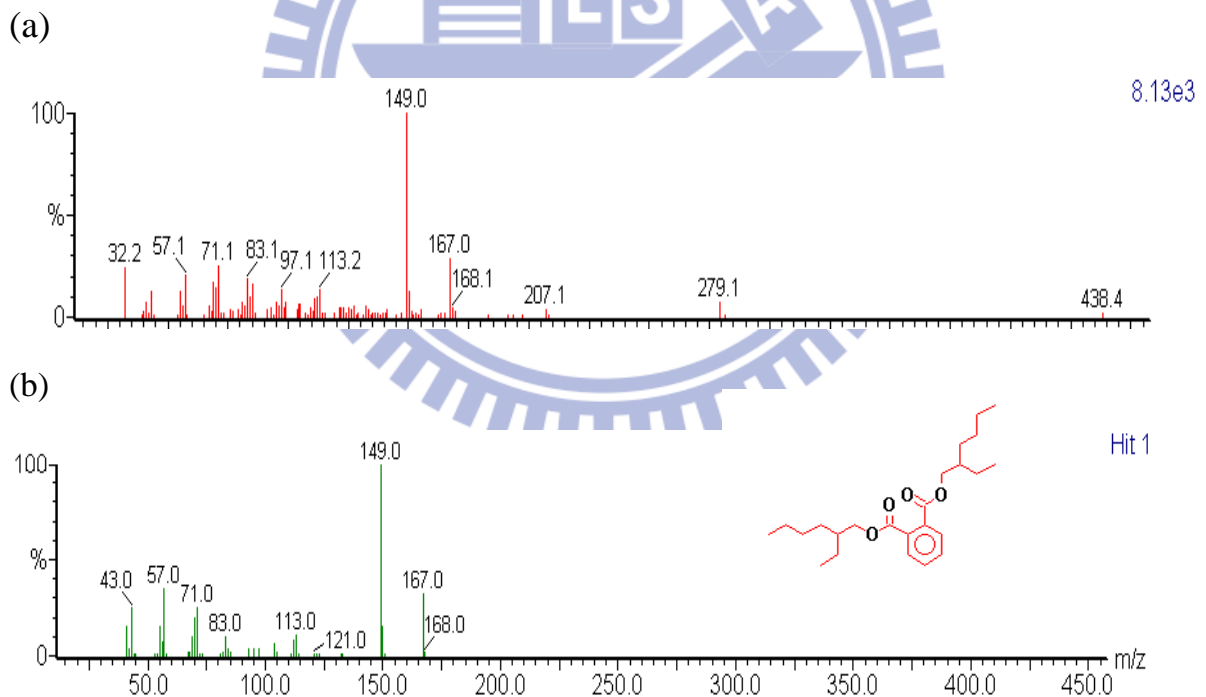
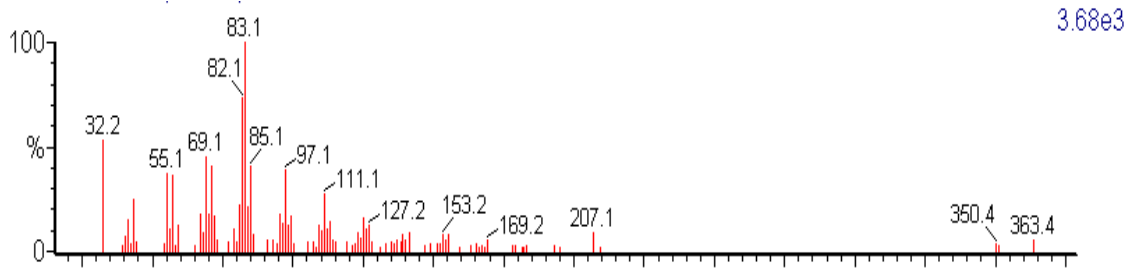


圖 14 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖
 (a)停留時間為 23.948 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中鄰苯二甲酸二辛酯質譜圖及其結構

(a)



(b)

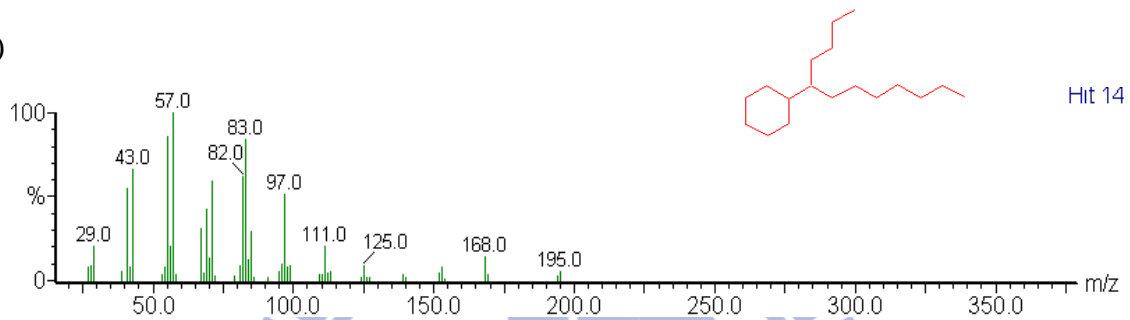
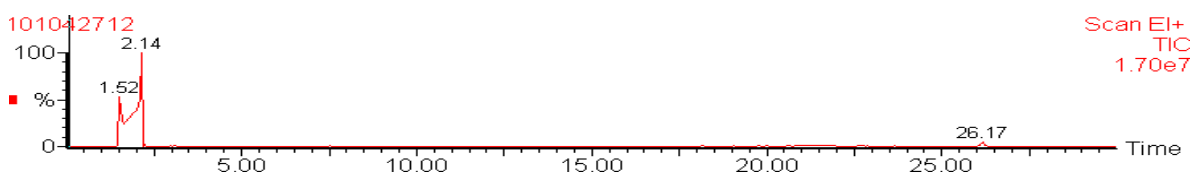


圖 15 目標廢水經超音波／芬頓反應 60 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖
(a)停留時間為 24.464 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 5-環己基十二烷質譜圖及其結構

3. 超音波／芬頓程序反應 3 小時後之廢水所含有機物

(a)



(b)

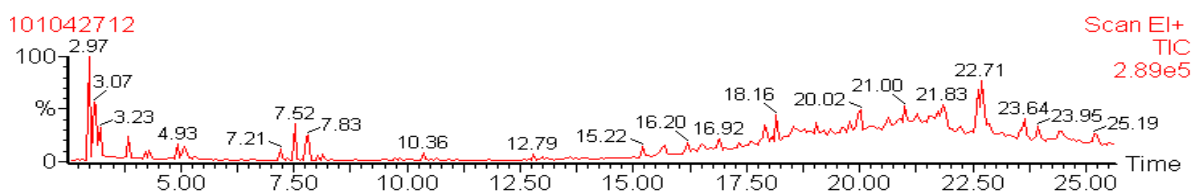
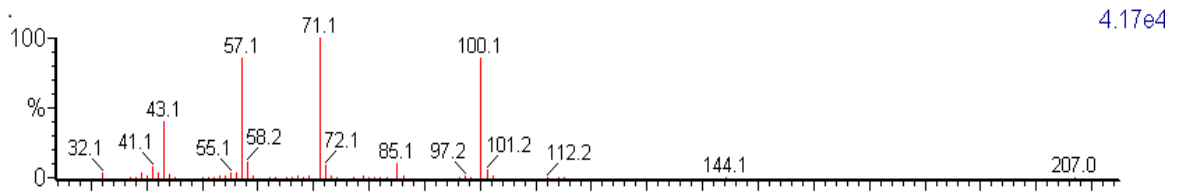


圖 16 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析圖(a)流洗 30 分鐘內之氣相層析圖；(b)流洗 2.5 至 26 分鐘之氣相層析圖

表 2 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之化合物

| 停留時間 (min) | 化合物 | 化學結構 | 相似度 (%) |
|------------|----------------------------------|---|---------|
| 3.074 | 3-環己酮 | <chem>CC1CCCCC1=O</chem> | 72.9 |
| 3.229 | 4-甲基-2-戊烷 | <chem>CC(C)CC(C)C</chem> | 80.5 |
| 3.849 | 4-甲基辛烷 | <chem>CCCC(C)CCCC</chem> | 72.9 |
| 5.089 | 2-甲基-2-乙基丁酸 | <chem>CCC(C)(C)C(=O)O</chem> | 74.8 |
| 7.517 | 5,6-2-甲基癸烷 | <chem>CCCC(C)C(C)CCCC</chem> | 78.3 |
| 12.787 | 2,6-雙(1,1-二甲基乙基)-2,5-環己二烯-1,4-二酮 | <chem>CC1(C)C(=O)C(C(C)C)=C(C(C)C)C1=O</chem> | 79.9 |

(a)



(b)

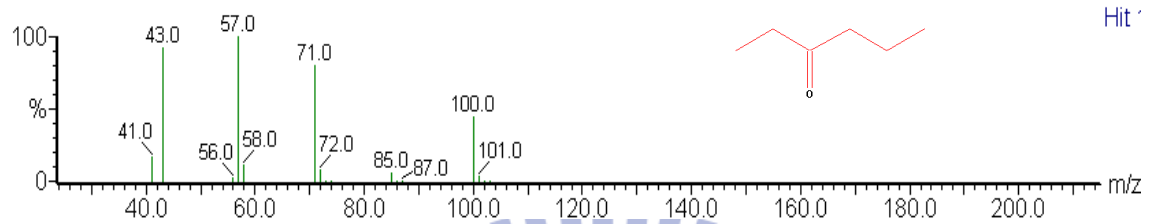
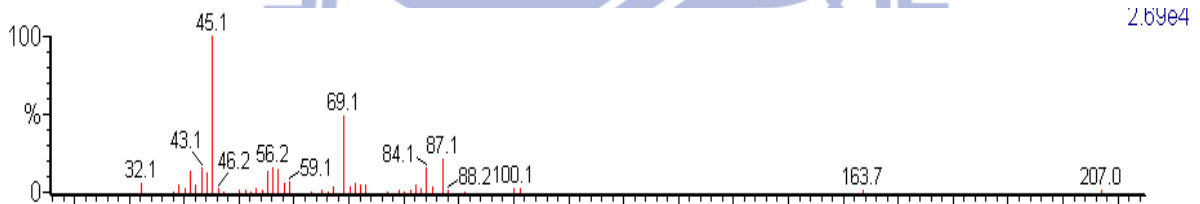


圖 17 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 3.074 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 3-環己酮質譜圖及其結構

(a)



(b)

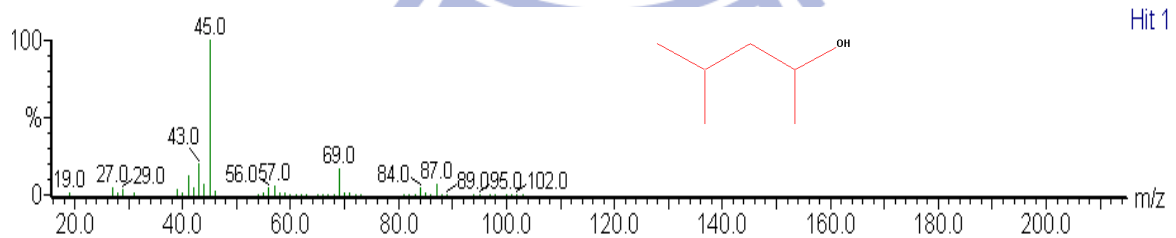


圖 18 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 3.229 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 4-甲基-2 戊醇質譜圖及其結構

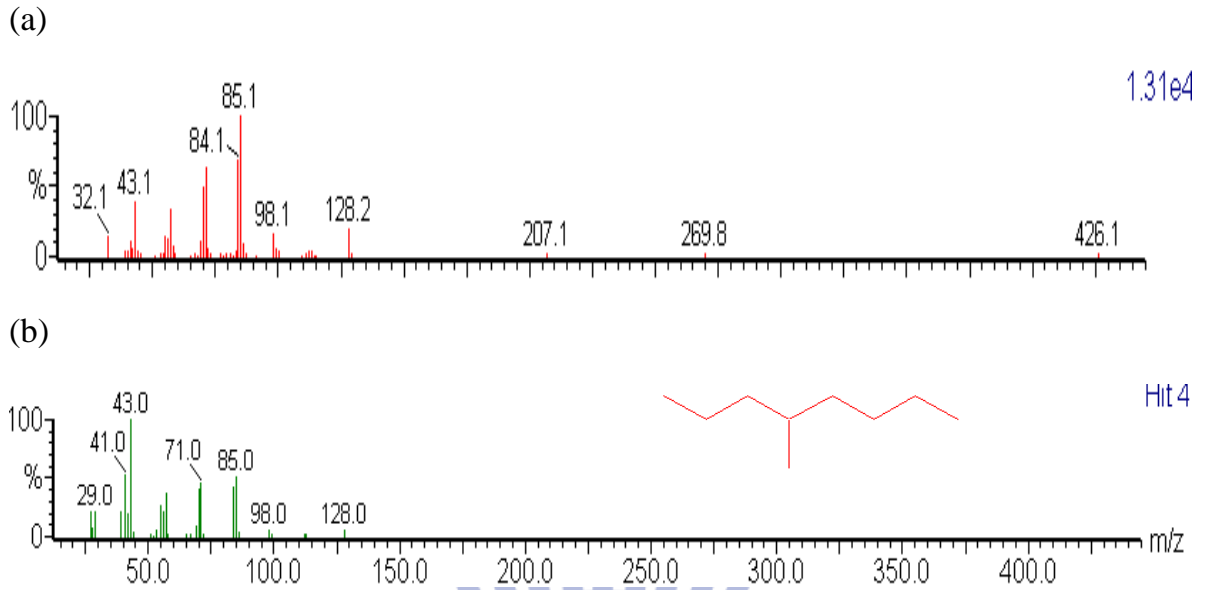


圖 19 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 3.849 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 4-甲基-辛烷質譜圖及其結構

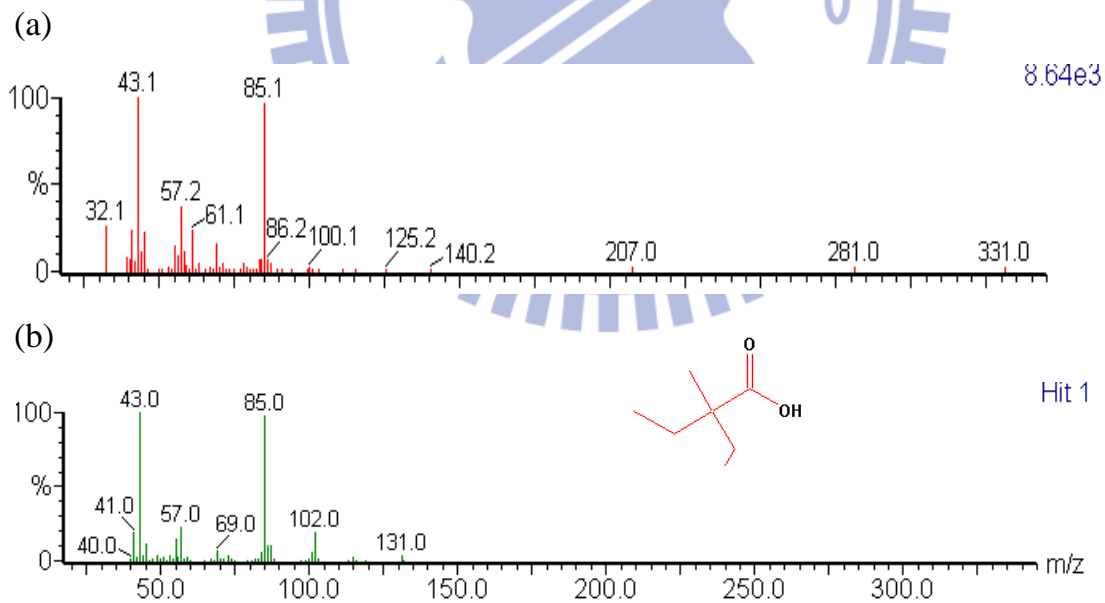


圖 20 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 5.089 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 2-甲基-2-乙基丁酸質譜圖及其結構

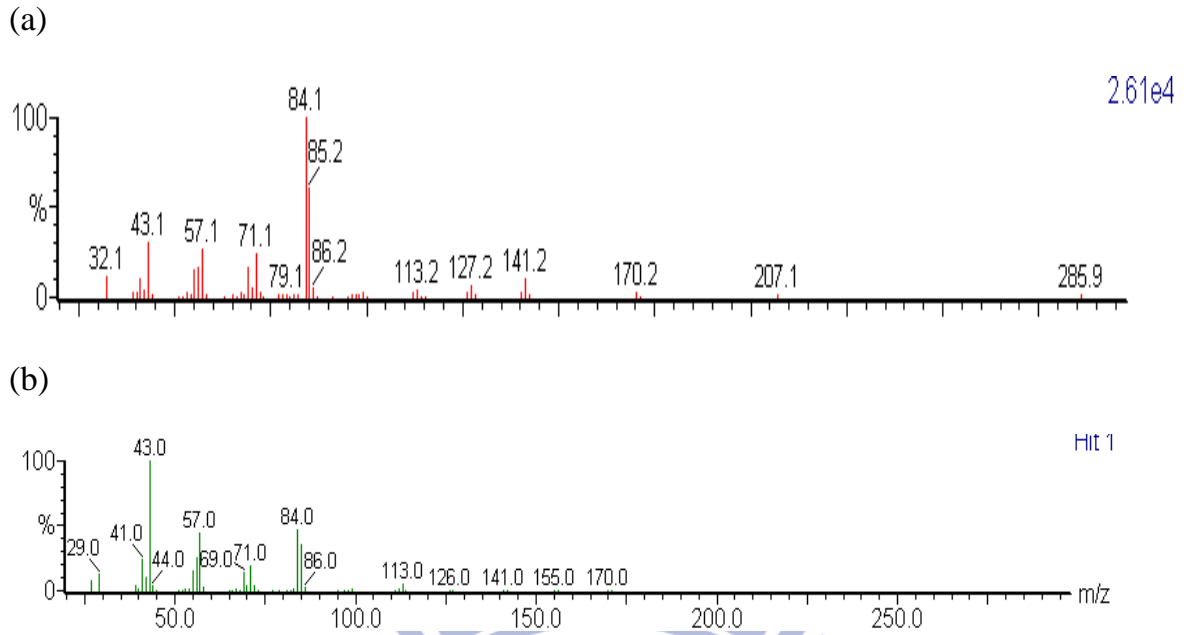


圖 21 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 7.517 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 5,6-二甲基癸烷質譜圖及其結構

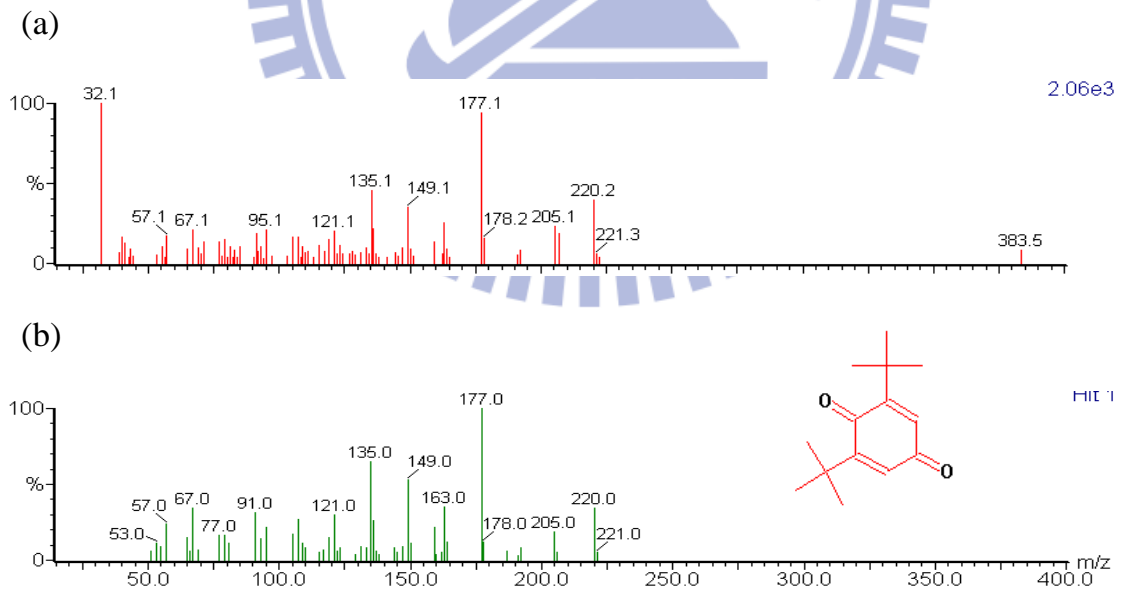


圖 22 目標廢水經超音波／芬頓反應 180 分鐘後之氣相層析質譜圖及資料庫質譜圖 (a)停留時間為 12.787 分鐘之化合物質譜圖；(b)資料庫中 2,6-雙 (1,1-二甲基乙基)-2,5-環己二烯-1,4-二酮質譜圖及其結構