

H₂O₂/UV 氧化結合逆滲透膜程序處理染整業放流水之研究

計畫編號：NSC-89-2211/E-032-020

執行期間：89/08/01-90/07/31

計畫主持人：康世芳 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：顏幸苑、楊火木、姚逸駿、廖志祥

一、中文摘要(關鍵字：H₂O₂/UV 氧化，RO 膜、染整放流水、再利用)

本研究以實際染整放流水為水樣，探討 H₂O₂/UV 氧化與 RO 膜程序組合處理染整放流水以再利用。研究結果顯示染整業放流水(30 組數據)導電度為主 2,340-5,460 μ s/cm，廢水導電度增加原因乃染整製程中使用之各種助劑等化學藥劑所致。H₂O₂/UV 程序可有效地去除 DOC 與色度，但無法去除導電度與硬度，脫色為主時可操作於 pH 4 與 pH 7，若以去除 DOC 為主則需操作於 pH 4。DOC 與色度去除符合一階反應，增加 H₂O₂ 加藥量較增加 UV 照光強度更能提高 H₂O₂/UV 程序處理功能。H₂O₂/UV 氧化先去除有機物，可降低 RO 膜 SDI 值且可提高濾液通量。H₂O₂/UV 氧化結合 RO 膜程序處理染整業放流水，可有效地去除有機物、硬度與導電度，達染整製程用水基準。

Abstract (Keywords: oxidation, Ro membrane, textile effluent, reuse)

This study evaluates the feasibility on the treatment of textile effluents by H₂O₂/UV oxidation combined with reverse osmosis (RO) membrane separation for reuse in the textile dyeing processes. The results of 30 sets of textile effluents show that the conductivity in textile effluents range ranged 2,340-5,060 μ s/cm. The increase of conductivity in textile wastewaters is mainly caused by the addition of auxiliary chemicals in dyeing processes. The H₂O₂/UV pre-oxidation of textile effluents can remove color and dissolved organic carbon (DOC) effectively. However, the removals of conductivity and hardness are poor. The pH controlled within acidic ranges is required to achieve a higher DOC removal, but it is no need to control pH for the removal of color. The removal rates of DOC and color follow first-order reaction. The performance of H₂O₂/UV process can be improved better by increasing H₂O₂ dosages than UV intensities. Pre-oxidation of the textile effluent by H₂O₂/UV can

decrease silt density index (SDI) values and osmotic pressure, and increase permeate flux in the followed-up RO separation. By combining H₂O₂/UV pre-oxidation and RO post-treatment, the textile effluent quality can be improved effectively to meet the reuse water quality criteria for the textile industry. It is concluded that combining H₂O₂/UV pre-oxidation and RO post-process is a promising treatment process of textile effluents for the reuse.

一、前言

一般染整廢水處理併用生物處理與化學混凝，使放流水 COD 與色度符合 87 年放流水標準，其限值分別為 100 mg/L 與 550 ADMI 單位。此外，染整工業為大量用水產業，放流水中殘留之 COD 與色度須經高級處理以符合染整製程用水基準，回收再利用於製程，成為水資源有效利用之重要議題。一般廢水回收再利用處理技術需組合兩種以上高級處理單元，以去除有機物(以 COD 或溶解性有機物 DOC 表示)與無機鹽類(以導電度表示)，去除導電度之技術以逆滲透膜(RO)為主，為降低 RO 膜積垢，必須先降低放流水中有機物濃度(Rozzi et al., 1999a,b)。

H₂O₂/UV 程序因衍生具強氧化能力之氫氧自由基(OH[•])，能氧化或礦化廢水中有機物，具不衍生化學污泥、操作 pH 可控制於酸性與中性等優點(Ince and Goneng, 1997; Galindo and Kalt, 1998)，可作為 RO 薄膜程序之有機物去除前處理單元。此外，H₂O₂/UV 程序應用於處理實際染整業放流水時，因所需 OH[•] 量依氧化去除色度與 DOC 去除率目標而定。本研究以實際染整業放流水為對象，組合 H₂O₂/UV 與 RO 程序分別去除有機物與導電度，研究目的為(1)調查染整業放流水水質特性，(2)探討 H₂O₂/UV 程序處理放流水之功能，(3)評估 H₂O₂/UV 與 RO 程序組合處理放流水再利用。

二、實驗材料與方法

1 實際染整業放流水

實際染整業放流水(放流水)採至染整廠，廢水處理併用生物與化學混凝，研究期間共計採 30 組水樣，分析 pH、COD、DOC、色度、硬度與導電度。

2 H₂O₂/UV 氧化槽與 RO 膜單元

H₂O₂/UV 氧化反應槽如 Fig.1 所示為外照光反應槽，內置石英材質製圓柱形光氧化反應槽(內徑 9.5 cm，高 35 cm，總容量為 2500 mL)，反應槽外側以對稱排列環繞 16 根低壓汞蒸氣紫外光燈管為 UV 光源，每根燈管輸出功率為 8 Watts，主要輸出波長為 254 nm，以開啟燈管數目表示 UV 強度。RO 膜單元之 RO 膜片乃由 RO 膜管(Film-Tech, TW30-1812-50)切割為直徑 47 mm 之 RO 膜圓薄片，置於多孔隙不銹鋼網片，操作壓力為 50-200 psi，以恆溫循環水槽控制於 25 (Yen et al., 2001a,b)。依所定實驗條件改變操作參數，取一定水樣分析導電度、色度、DOC、H₂O₂、分子量分布與 SDI(silt density index)值。

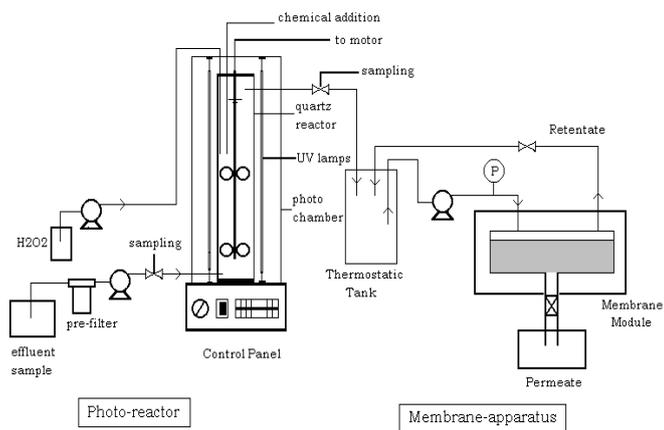


Fig.1 Experimental equipment

3 水質分析

各項水質依 Standard Methods 方法分析之，分子量分布採用中空纖維超過濾(UF)薄膜，薄膜孔徑各為 1K、10 K Daltons，分析原液及 UF 膜分離液之 DOC 值。分子量分布劃分為高、中與低分子量，其相對範圍分別為 0.45 μm-10K，10K-1K 與 1K Daltons 以下。SDI 值之測定依美國材料協會 ASTM 標準 D-4189-82 (Purification products Co., Auto SDI PPC-1000K)。

三、結果與討論

1 染整業放流水水質特性

30 組放流水水質 COD 與色度符合 87 年放流水標準，色度之變化範圍為 62-545 ADMI 單位，Table 1 所示 COD、DOC、硬度與導電度之變化範圍分別為 34-89 mg/L、15.3-31.7 mg/L、38-118 mg/L as CaCO₃ 與

2,340-5,460 μs/cm (平均 3,109 μs/cm)，Ciardelli and Ranieri (1998)亦指出放流水導電度範圍為 3,600-3,900 μs/cm。一般染整製程用水之地下水經離子交換軟化處理以降低硬度與導電度，且該工廠內製程用水與鍋爐用水分別稱為一次與二次軟水，其硬度限值分別為 20 mg/L as CaCO₃ 與 5 mg/L as CaCO₃，導電度限值為 400 μs/cm，放流水導電度較製程用水導電度約增加 2,700 μs/cm。生物與化學混凝皆無去除導電度之功能，故製程綜合廢水增加導電度原因乃染整製程中使用之各種助劑所致。RO 膜主要功能乃去除導電度，為減低 RO 膜之導電度負荷與操作成本，染整廠須於製程中控制化學藥劑之使用。

Table 1. The characteristics of textile effluents (n= 30)

Parameter	COD (mg/L)	DOC (mg/L)	Hardness (mg/L)	Conductivity (μs/cm)
Range	34-89	15.3-30.7	38-118	2,340-4,560
Average	59	21.3	73	3,070
Standard Deviation	14	4.3	18	502

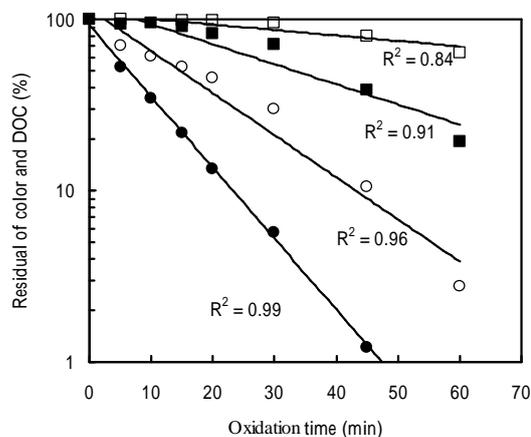


Fig. 2 Comparison of the performance of H₂O₂/UV process

between pH 4 and pH 7 (H₂O₂=100mg/L, UV=64Watts)

pH 4 : Color DOC ; pH 7 : Color DOC

2 H₂O₂/UV 程序處理染整業放流水之功能

(1) pH 之影響

放流水於 H₂O₂ 加藥量 100 mg/L、UV 照光強度 64 Watts 及氧化時間 60 分鐘，H₂O₂/UV 程序處理功能於 pH 4 與 pH 7 之比較如 Fig. 2 所示，以氧化時間 30 分鐘為例，pH 4 時色度與 DOC 殘留率分別 5% 與 71%；相對地，pH 7 時則分別為 60% 與 96%。此乃因 OH⁻ 衍生量於 pH 4 大於 pH 7，故色度與 DOC 去除率於 pH 4 較佳。H₂O₂/UV 程序應用於改善染整業放流水水質時，其操作條件依色度或 DOC 去除目標而異，處理目

的以脫色為主時，則 pH 可控制於 4 與 7；相對地，若以去除 DOC 為主時，則 pH 控制於 4 較佳。此外，色度、DOC 殘留率與氧化時間之關係顯示為一階反應，色度與 DOC 去除一階反應常數 K_C 與 K_D ，於 pH 4 時分別為 $9.50 \times 10^{-2}/\text{min}$ 與 $2.70 \times 10^{-2}/\text{min}$ ；於 pH 7 時分別為 $5.70 \times 10^{-2}/\text{min}$ 與 $0.74 \times 10^{-2}/\text{min}$ ，色度去除速率大於 DOC 去除速率，此乃因氧化破壞發色團以脫色所需 OH 量低於礦化 DOC 所需 OH 量(康，2001)。

H_2O_2 加藥量 100 mg/L 所示氧化時間 30 分鐘之 DOC 殘留率於 pH 4 及 pH 7 分別為 71% 與 96%，其相對 DOC 分子量分布變化如 Fig. 3 所示，放流水高 (0.45 μm -10KD)、中(1KD -10KD)、低分子量(1KD 以下)之 DOC 分別佔殘留 DOC 57.4%、14.7%、27.9%，經 H_2O_2/UV 程序氧化後高分子量 DOC 佔殘留 DOC 由 57.4% 減至 13.5-23.1%，同時低分子量 DOC 佔殘留 DOC 則由 27.9% 增加至 54.9-75.7%，顯示殘留 DOC 以低分子量為主。故 H_2O_2/UV 程序 OH 氧化可有效地將高分子量 DOC 分解為低分子量 DOC。

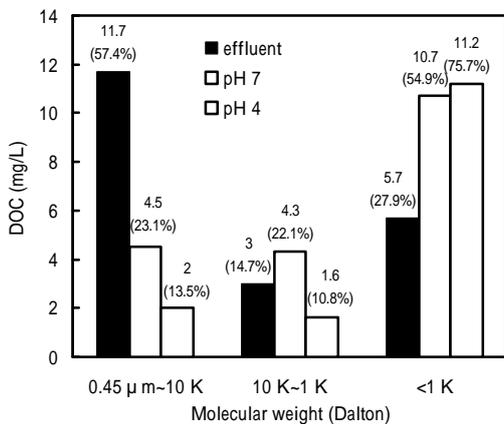


Fig. 3 Comparison of molecular weight distribution between pH 4 and pH 7 ($H_2O_2=100\text{mg/L}$, $UV=64\text{Watts}$, Oxidation time =30mins)

(2) UV 照光強度之影響

H_2O_2 加藥量 100 mg/L、UV 照光強度 128 Watts、pH 4 之一階反應常數 K_C 、 K_D 與 K_H (H_2O_2 分解)分別為 $13.5 \times 10^{-2}/\text{min}$ 、 $4.64 \times 10^{-2}/\text{min}$ 與 $10.0 \times 10^{-2}/\text{min}$ ，皆較 UV 照光強度 64 Watts 時之一階反應常數大。此乃依(1)式所示 UV 照光強度愈強分解 H_2O_2 愈多，OH 生成量亦愈多，故 DOC 殘留率愈低。此外， H_2O_2 加藥量 100mg/L，當 UV 照光強度由 64Watts 增至 128Watts 時， K_C 比值、 K_D 比值與 K_H 比值分別為 1.42 倍、1.71 倍與 2.7 倍，顯示增加 UV 照光強度可提高色度與 DOC 去除率。

(3) H_2O_2 加藥量之影響

H_2O_2 加藥量範圍 30-100 mg/L、UV 照光強度 128Watts、pH 4 及氧化時間 60 分鐘時，Fig.4 所示一

階反應常數 K_C 、 K_D 、 K_H 數值皆隨 H_2O_2 加藥量增加而增加，UV 光強度為 128Watts， H_2O_2 加藥量 50 mg/L 與 100 mg/L 之 K_C 比值、 K_D 比值與 K_H 比值分別 3.6 倍、6.3 倍與 4.5 倍，UV 照光強度 64Watts 時則分別為 2.7 倍、3.7 倍與 5.2 倍。換言之，當 H_2O_2/UV 程序操作於同一照光強度時，增加 H_2O_2 加藥量一倍，色度與 DOC 去除率可分別增至 2.7-3.6 倍與 3.7-6.3 倍。此結果與前述增加 UV 照光強度之結果比較，顯示增加 H_2O_2 加藥量較增加 UV 照光強度更能提高 H_2O_2/UV 程序處理能力。

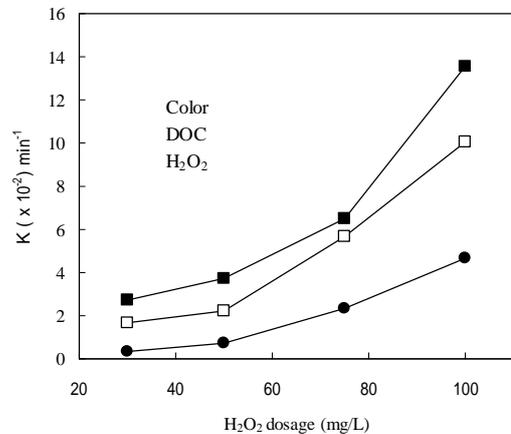


Fig. 4 Relations between reaction rate constants and H_2O_2 dosage ($UV=128\text{Watts}$, $pH=4$)

3 H_2O_2/UV 結合 RO 膜程序處理染整業放流水之功能

該染整廠製程用水水質基準為 COD、硬度與導電度分別為 10 mg/L、15 mg/L as CaCO_3 與 400 $\mu\text{s/cm}$ ， H_2O_2/UV 氧化對硬度與導電度無去除功能。一般以 SDI 值表示 RO 積垢程度，RO 膜進流水之 SDI 值須控制於 4-5 以下(Bates et al., 1988)。實驗用放流水之 SDI 值為 7.1， H_2O_2/UV 於 H_2O_2 50 mg/L、氧化時間 60 mins 且 UV 照光強度 64-128 Watts 條件下，處理後之 SDI 值由 7.1 降至 6.1-4.4，顯示 H_2O_2/UV 氧化 DOC 可降低放流水 SDI 值與 RO 膜積垢問題。

Fig.5 所示 RO1 test 與 RO2 test 分別表示未經過與經過 H_2O_2/UV 前氧化處理(於 H_2O_2 100 mg/L、氧化時間 60 mins、UV 照光強度 128 Watts)，結果顯示隨操作壓力提高 RO 膜過濾液通量(flux)隨之增加，且兩者間具良好的線性關係。此外，當操作壓力為 50 psi 時，RO1 與 RO2 之濾液通量分別為 9.5 $\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ 與 15.1 $\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ ，兩者濾液通量差為 5.6 $\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ ，濾液通量差隨操作壓力增加而增加，經 H_2O_2/UV 氧化先去除有機物，可降低 RO 膜 SDI 值且可提高濾液通量，此與 Reimann (1997)指出降低 RO 膜進流 COD 可提高濾液通量之結果相似。

Fig.6 所示 RO 膜進流水導電度為 2520 $\mu\text{s/cm}$ ，操作壓力範圍為 50-200psi，經 RO1 與 RO2 test 處理後之

導電度去除率範圍分別為 94-98%與 97-99%，亦即導電度範圍分別為 152-40 μ s/cm 與 75-23 μ s/cm，顯示 H₂O₂/UV 前氧化處理可提高 RO 膜去除導電度，相對地，當操作壓力為 50psi 時，經 RO1 與 RO2 test 處理後硬度去除率皆已達 99%，故 H₂O₂/UV 前氧化處理對 RO 膜去除硬度無顯著影響。綜合上述，H₂O₂/UV 氧化結合 RO 膜程序處理染整業放流水，可有效去除有機物、硬度與導電度，達染整製程用水基準。

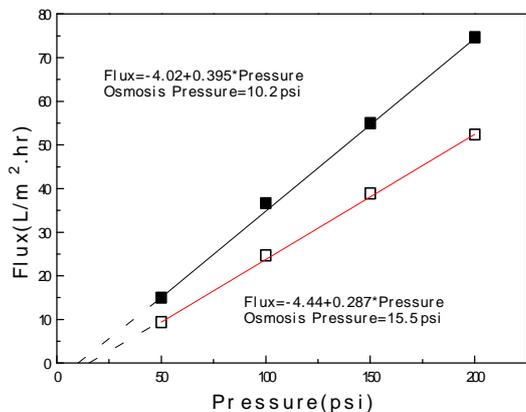


Fig. 5. Effect of pressure on permeate flux (RO 1 test ; RO 2 test)

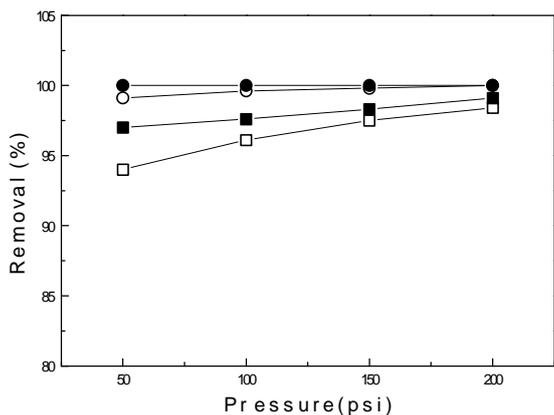


Fig. 6. Effect of pressure on the removal of inorganic salts (hardness, conductivity, RO 1 test ; hardness, conductivity, RO 2 test)

四、結論

1. 整業放流水導電度範圍為 2,340-5,460 μ s/cm，增加

導電度原因乃染整製程中使用之各種助劑所致。

- H₂O₂/UV 程序於 pH 4 時之 DOC 與色度去除率皆較 pH 7 時佳，以脫色為主時可操作於 pH 4 與 pH 7，若以去除 DOC 為主則需操作於 pH 4。
- 一階反應常數皆隨 H₂O₂ 加藥量與 UV 照光強度增加而增加，增加 H₂O₂ 加藥量較增加 UV 照光強度更能提高處理功能。
- H₂O₂/UV 氧化先去除有機物，可降低 RO 膜 SDI 值且可提高濾液通量。
- H₂O₂/UV 氧化結合 RO 膜程序處理染整業放流水，可有效去除有機物、硬度與導電度，達染整製程用水基準。

參考文獻

- Bates W.T., Coulter B.L. and Thomas D.J. (1988) "Pretreatment guidelines for reverse osmosis", *Ultrapure water*, 5(4), 34-41
- Ciardelli G. and Ranieri N. (1998) Water recycling in the textile industry: several Case studies", in *Proceedings of Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Milano, Italy, 847-854
- Galindo C. and Kalt A., (1998) "UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study", *Dye and Pigment*, 40, 27-35
- Ince N.H. and Goneng D.T., (1997) Treatment of azo dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology*, 19, 179-185.
- Rozzi A., Antonelli M. and Arcari M. (1999a) Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Wat. Sci. Tech.*, 40(4), 409-416
- Rozzi A., Malpei F., Bonomo L. and Bianchi R. (1999b) Textile wastewater reuse in northern Italy (Como), *Wat. Sci. Tech.*, 39(5), 121-128
- Reimann W. (1997) Influence of organic matter from waste water on permeability of membranes", *Desalination*, 109, 51-55
- Yen H.Y., Kang S.F. and Yang M.H., (2001a) Separation of textile effluents by polyamide membrane for reuse. *Polymer Testing* (Accepted)
- Yen H.Y., Kang S.F. and Yang M.H., (2001b) Treatment of textile effluents by UV/H₂O oxidation combined with RO separation for reuse. 第 26 屆廢水處理技術研討會論文集，高雄縣
- 康世芳、廖志祥、姚逸駿(2001) 程序處理染整業放流水之研究，第 26 屆廢水處理技術研討會論文集，高雄縣

註:參考文獻 8-10 為本計畫之成果發表