

## 應用高級氧化程序礦化液相中二甲基亞砷之研究

蔡耀輝<sup>1</sup>、孫觀豐<sup>2</sup>、林志忠<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 慧群環境科技(股)公司 副總經理

<sup>2</sup> 慧群環境科技(股)公司 總經理 <sup>3</sup> 慧群環境科技(股)公司 專案經理

### 摘要

本研究旨在利用高級氧化程序中紫外光與臭氧單元，結合成 UV/O<sub>3</sub> 程序進行液相二甲基亞砷(DMSO)之礦化。工業中製程所使用之 DMSO 儘管毒性較低，但其利用生物程序進行處理卻略顯困難，且常衍生臭味問題。本研究利用總有機碳(TOC)作為不同程序高級氧化程序礦化 DMSO 之指標，實驗結果指出以 UV 光強度 37.2mW/cm<sup>2</sup>(波長 254nm)、臭氧劑量 0.5×10<sup>-4</sup>mol/min 下，可於 60 分鐘內礦化 95%之 DMSO 溶液(20mg/L)。於處理時添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、氯離子、鐵離子均會抑制 UV/O<sub>3</sub> 程序之礦化效益。另外改變系統中離子強度以及調整 pH 值(3~10)則對 UV/O<sub>3</sub> 程序進行 DMSO 礦化較無顯著影響。

**關鍵詞：**UV 光、臭氧、DMSO、礦化作用

## Application of Advanced Oxidation Process to Mineralize Dimethyl Sulfoxide in Aqueous Solution

Yao-Hui Tsai<sup>1</sup>, Endy Sun<sup>2</sup>, and Chih-Chun Lin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental Science Corporation, deputy general manager

<sup>2</sup> Environmental Science Corporation, general manager

<sup>3</sup> Environmental Science Corporation, project manager

### Abstract

This study evaluated the performance of a system combined with ultraviolet and O<sub>3</sub>, denoted as UV/O<sub>3</sub>, to mineralize dimethyl sulfoxide (DMSO) in an aqueous solution. Although DMSO itself has low toxicity, the biological treatment of wastewater containing DMSO, is known to be difficult. A concentration of total organic carbon (TOC) was chosen as a mineralization index of the decomposition of DMSO by the UV/O<sub>3</sub> process. The experimental results of this study suggest that ultraviolet irradiation 37.2 mW/cm<sup>2</sup> (254 nm) and O<sub>3</sub> dosages of 0.5 × 10<sup>-4</sup> mol/min provides the best condition for the mineralization of DMSO (20 mg/L), resulting in 95% mineralization, at 60 min reaction time. Adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into the UV/O<sub>3</sub> process will suppress mineralization efficiency. The addition of chloride ions or ferrous ions to the reaction solution will suppress the mineralization efficiency of the UV/O<sub>3</sub> process. Ionic strength and variable pH values (from 3 to 10) in the reaction solution show no effect on the mineralization efficiency of the UV/O<sub>3</sub> process.

**Keywords:** Ultraviolet; Ozone; Dimethyl sulfoxide; Mineralization

## 一、前言

半導體製造業牽涉許多廣泛之製程類別及單元，常需使用大量之水及化學藥品，而按製程的材料不同則可分為氟系廢水、酸鹼無機廢水、有機廢水等；其中有機廢水包含有機溶劑、光阻劑、去光阻劑及顯影劑等，有時亦使用界面活性劑作為製程清洗液[1]。半導體製造業之有機廢水約佔總廢水量三分之一以上，這些有機物質的來源主要是因製程中需使用大量之二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、乙醇胺(ethanolamine, MEA)、氫氧化四甲基銨(tetra-methyl ammonium hydroxide, TMAH)及異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)等有機物質，用以作為顯像液、剝離液及清洗溶劑，故有機廢水中含有高強度有機氮及硫類物質[2]。DMSO 為一種強力溶劑，具無色、熱與化學穩定之有機物質，由於高科技產業之發達，近年來常被作為有機與無機化合物溶合用[3]。儘管 DMSO 本身毒性較低，但其利用傳統之生物程序方式進行廢水處理則顯得困難，起因為 DMSO 並無法有效益地進行降解，且利用生物程序進行處理 DMSO 廢水後則會再產生揮發性及有害性之物質如 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  或  $\text{H}_2\text{S}$ ，而使後續控制程序難以預期[4]。

本研究以 TOC(Total Organic Carbon)作為礦化 DMSO 前後濃度之指標，並結合  $\text{O}_3$ 、UV 光及  $\text{H}_2\text{O}_2$  以個別氧化單元及整合程序來探討其處理效率。本實驗另調整不同 DMSO 初始濃度，利用 UV/ $\text{O}_3$  程序探討其濃度變化與水中 pH 值、反應動力之關係，其他離子如 $(\text{Cl}^-)$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 之強度是否影響 UV/ $\text{O}_3$  程序之處理效率則一併加以探討。

## 二、研究方法與材料

Dimethyl sulfoxide(DMSO,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ，MW=70，Aldrich USA)為本研究之主要化合物，實驗中將利用注入器注入 35% $\text{H}_2\text{O}_2$  以作為氫氧自由基反應，其它藥品皆由各供應商購得且皆為實驗等級。以高級氧化程序進行 DMSO 之礦化效益，則利用 TOC 分析儀(Tekmar, Dohrmann Phoenix 800)分析。本實驗利用一 2.3L 玻璃製反應器，由上方裝置兩盞包覆石英管之 UV 燈(8W，254nm)，實驗期間 UV 光強度為  $18.6\text{mW}/\text{cm}^2$ ，臭氧產生機(Triogen)可提供最大 10g/hr 之臭氧，試算提供 4L/min 之一般空氣，其所產生之臭氧濃度相當於 26mg/L，另實驗期間調整 pH 值(利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 NaOH 控制)， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 及離子強度實驗則於 UV/ $\text{O}_3$  程序期間投入固定劑量，藉以比較其對於 DMSO 之礦化影響。

## 三、結果與討論

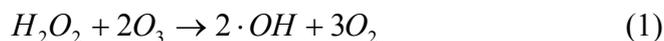
### 1、不同高級氧化程序下之 DMSO 礦化效益

為了解  $\text{O}_3$ 、UV 及  $\text{H}_2\text{O}_2$  單獨或併用程序在礦化 DMSO 所扮演的角色，本實驗利用六種氧化條件加以進行比較，其中 DMSO 濃度為 20mg/L，反應時間皆設定為 60 分鐘，無控制 pH 值，並以 $\eta\text{TOC}_{\text{DMSO}}=(\text{TOC}_0-\text{TOC})/\text{TOC}_0$ 表示礦化效益。

條件(a)表示反應僅利用 UV 光進行，其光強度為  $37.2\text{mW}/\text{cm}^2$ (波長 254nm)。

條件(b)表示反應僅利用臭氧進行，前述兩者之 $\eta$ TOC,DMSO 皆小於 5%。

條件(c)利用  $H_2O_2/O_3$  程序進行反應，最佳實驗結果 $\eta$ TOC,DMSO 為 36.4%， $H_2O_2/O_3$  程序可說明  $H_2O_2$  扮演觸媒角色使臭氧形成氫氧自由基( $\cdot OH$ )，而間接對於 DMSO 之礦化能力。一般理想之  $H_2O_2/O_3$  添加比率為莫耳比 0.5~1，以使  $H_2O_2$  作為水中臭氧之提升者(promoters)與掠奪者(scavengers)之角色，另由於  $H_2O_2$  本身即是誘使者(Initiators)與掠奪者，故決定  $H_2O_2/O_3$  添加比率是相當重要的[5]。



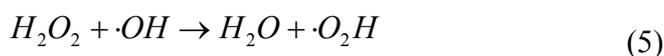
條件(d)為利用 UV/ $H_2O_2$  程序進行實驗(UV 光強度為  $37.2mW/cm^2$ (波長 254nm)， $H_2O_2$  濃度為  $2.5 \times 10^{-4} mol/min$ )，實驗結果 $\eta$ TOC,DMSO 為 62.6%，由式(2)得知學理上 1mole $H_2O_2$  經光裂解反應可轉成 2mole  $\cdot OH$ ，而其所產生之  $\cdot OH$  則對於礦化 DMSO 有相當大的效益。



條件(e)利用 UV/ $O_3$  程序進行實驗，經實驗後 $\eta$ TOC,DMSO 為 94.6%，此一程序較前述所有單一或併用程序皆佳。以臭氧在光裂解之消滅係數  $\varepsilon$  而言，其為  $3,300M^{-1}cm^{-1}$ (波長 254nm)，顯見 UV 光對於臭氧之降解率遠高於  $H_2O_2$ ，約達一千倍之多[6]。式(3)及(4)說明了前述反應之  $\cdot OH$  產生原理。



條件(f)利用 UV/ $H_2O_2/O_3$  程序進行實驗，經實驗後 $\eta$ TOC,DMSO 為 71.7%，較 UV/ $O_3$  程序之礦化效益低，由於 UV/ $O_3$  程序中臭氧殘餘在水中之濃度小於 UV 光降解臭氧之速率，而條件(f)連續添加  $H_2O_2$  將使原本應與等比率之臭氧反應而成為  $\cdot OH$  之過程，轉為式(5) $H_2O_2$  與現存之  $\cdot OH$  反應而使  $\cdot OH$  濃度降低，此過程中  $H_2O_2$  由原本之提升者成為掠奪者之角色。



有關前述之單一及併用程序實驗結果如圖 1 所示，對於不同條件之 DMSO 礦化效益依次為  $UV/O_3 > UV/H_2O_2 > UV/H_2O_2/O_3 > H_2O_2/O_3 > O_3 > UV$ 。

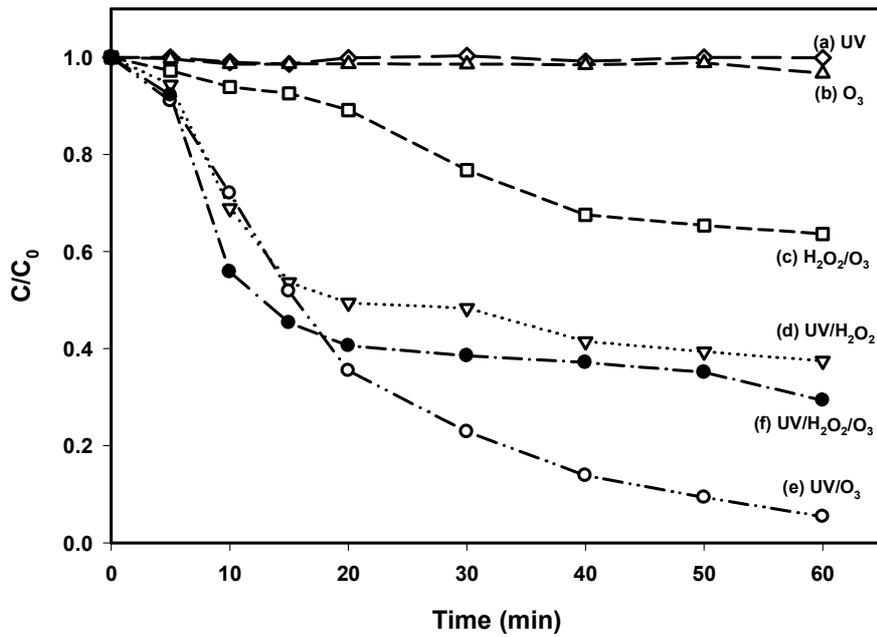
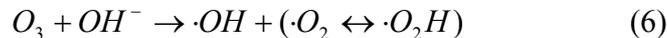


圖 1 不同條件之 DMSO 礦化效益

## 2、不同 pH 值對於 UV/O₃ 程序礦化 DMSO 之效益

臭氧在水中可以利用直接或間接方式與化合物反應，直接反應係利用臭氧分子直接氧化化合物，其機制可分為電偶極加成(Criegee mechanism)、親電性反應(Electrophilic reaction)與親核反應(Nucleophilic reaction)，直接臭氧反應對於芳香族、不飽和脂肪族及特定官能基有較高之反應性與選擇性[7]，間接反應則利用臭氧降解產生之氫氧自由基來氧化化合物，並利用水中特定基質扮演誘使者 Initiators(如甲酸、HO₂⁻、OH⁻、腐植質或 UV 照射)、提升者 Promoters(如甲酸、臭氧)及抑制者 Inhibitors(如碳酸根離子、t-butanol)等角色[8]。前述直接反應多半發生於酸性與中性(pH 值 ≤ 7)之條件下，而間接反應則於鹼性(pH 值 > 7)之環境中發生，且產生之 ·OH 無選擇性地攻擊污染物。許多學者提出在以臭氧為基礎之氧化程序下，提升 pH 值將有助於更多 ·OH 的產生如式(6)所示，其破壞有機物之效果遠勝於臭氧直接分解作用[9,10]。



在 UV/O₃ 程序中 pH 值對於礦化 DMSO 其影響較為複雜，1998 年 Muller 等人發現調整 pH 值在酸性或鹼性狀態下，UV/O₃ 程序降解效率較連續操作於中性之酸鹼度為佳[11]。為探討 pH 值其效益影響與動力學關係，本研究控制 pH 值於 3.0 到 10.0 之間，並假設其為擬一階反應，經實驗與計算結果，由表 1 可說明 pH 值於 3.0~7.5 間對於程序反應之影響是可被忽略的，另由式(6)可看出在高 pH 值時將有利於 ·OH 產生，並加速礦化 DMSO。

表 1 UV/O₃ 程序中不同 pH 值對於 DMSO 之礦化效益

pH	$k_{obs}$ (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
----	-------------------	-----------------	-------

3.0	0.051	13.59	0.986
5.0	0.056	12.38	0.966
7.5	0.054	12.83	0.965
10.0	0.021	33.00	0.901

### 3、不同 DMSO 初始濃度對於 UV/O<sub>3</sub> 程序之礦化效益

污染物的濃度將是決定高級氧化程序礦化效益之重要因素，因此本研究調整 DMSO 進流濃度由 20mg/L 至 100mg/L，並於 60 分鐘內進行反應，以探討其對本程序之影響。研究結果整理如圖 2，以圖 2 中之 DMSO 進流濃度與礦化效益而言，則 DMSO 進流濃度越高其礦化效益越低， $\eta$ TOC,DMSO 效益變化由 DMSO 進流濃度 20 至 100mg/L，其效益為 94.6%至 67.8%。

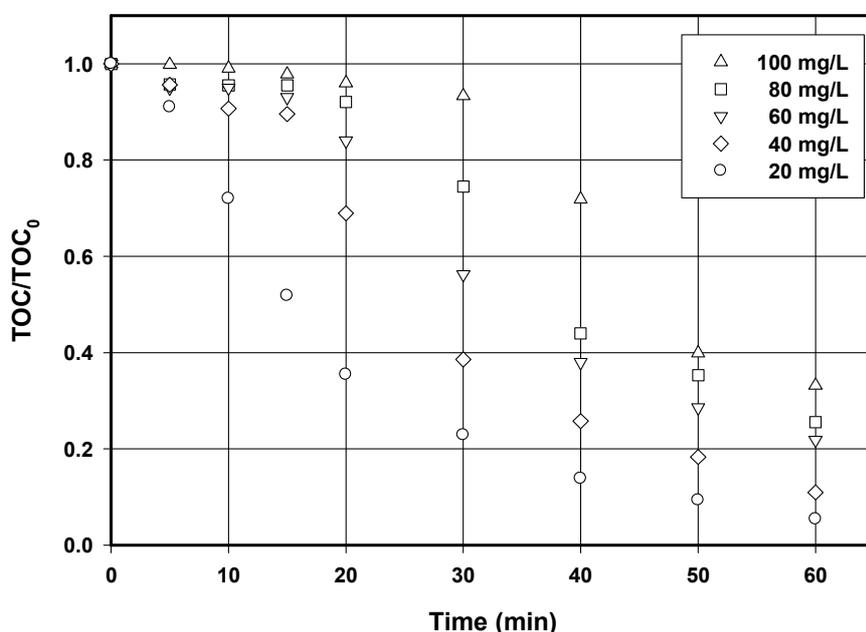


圖 2 不同 DMSO 初始濃度對於 UV/O<sub>3</sub> 程序之礦化效益

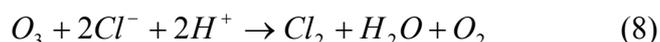
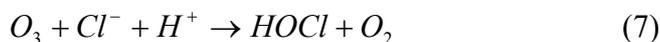
### 4、氯離子與離子強度對於 UV/O<sub>3</sub> 程序之礦化效益

工業廢水中經常測出氯離子，有鑑於氯離子之濃度是否將影響 UV/O<sub>3</sub> 程序對於 DMSO 礦化效益部分，本實驗之結果歸納如表 2，由於添加不同濃度之氯離子後(0~50mg/L)，結果顯示隨著氯離子添加濃度升高，則 $\eta$ TOC,DMSO 效益越低。

表 2 UV/O<sub>3</sub> 程序中不同濃度之氯離子對於 DMSO 之反應動力

$Cl^-$ (mg/L)	$k_{obs}$ (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
0	0.048	14.44	0.990
10	0.041	16.90	0.971
20	0.035	19.80	0.968
30	0.033	21.00	0.956
50	0.013	53.31	0.993

氯離子於UV/O<sub>3</sub>程序中會與·OH競爭並且被臭氧氧化，而導致臭氧量減少(如式(7)、式(8))，氯離子被氧化後產生ClO<sup>-</sup>及Cl<sub>2</sub>[12,13]，因此臭氧濃度將隨著氯離子濃度多寡而變化，進一步的說則氯離子亦扮演著·OH掠奪者之角色，並可由式9說明[14]。

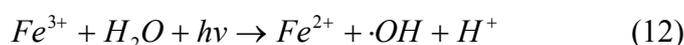


### 5、二價鐵離子對於UV/O<sub>3</sub>程序礦化DMSO之效益

許多學者研究顯示·OH之產生可藉由二價鐵作為觸媒與臭氧作用形成[15,16,17]，事實顯示O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>程序牽涉了二價鐵與臭氧之直接氧化，進而形成中間產物FeO<sup>2+</sup>，而在與水結合之反應後則釋放出·OH[18]，前述反應式如式(10)、(11)。



亦有學者結合UV光與二價鐵離子以光反應程序產生·OH[18,19]如式(12)。在式(12)、(13)可見其反應具連續性及無需再添加化學品之優勢，其能經由三價鐵離子還原成二價鐵離子，而進行循環性反應。式(13)中之FeO<sup>2+</sup>亦會使二價鐵氧化為三價鐵，因此過高之二價鐵濃度將會抑制·OH之產生[18]。



在本研究探討二價鐵離子對於UV/O<sub>3</sub>程序礦化DMSO之效益中，以調整pH值為3，二價鐵離子添加則由5至15mg/L，實驗結果分別歸納於表3。計算二價鐵離子與DMSO之molar比為0.36至1.08。

表3 UV/O<sub>3</sub>程序中不同濃度二價鐵離子濃度對於DMSO之反應動力

Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	k <sub>obs</sub> (1/min)	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
0	0.048	14.44	0.990
5	0.026	26.65	0.992
10	0.023	30.13	0.997
15	0.016	43.31	0.986

### 四、結論

本實驗主要探討應用高級氧化程序礦化液相中二甲基亞砷之研究，實驗結果歸納如下：

1、對於不同條件之高級氧化程序，其DMSO礦化效益依次為UV/O<sub>3</sub>>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$>UV/H_2O_2/O_3 > H_2O_2/O_3 > O_3 > UV$ 。

- 2、實驗結果指出以 UV 光強度  $37.2\text{mW/cm}^2$ (波長 254nm)、臭氧劑量  $0.5 \times 10^{-4}\text{mol/min}$  下，可於 60 分鐘內礦化 95% 之 DMSO 溶液(20mg/L)。
- 3、添加氯離子或二價鐵離子將造成 UV/O<sub>3</sub> 程序對於 DMSO 礦化效益之降低。

## 五、參考文獻

1. 廖威智，“薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)製程有機廢水處理與回收再利用之研究”，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所，新竹市，2003 年。
2. Chen, T. K., Ni, C. H., Chen, J. N. Nitrification-Denitrification of Opto-electronic Industrial Wastewater by anoxic/Aerobic Process. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* A38(10):, pp.2157-2167, (2003).
3. Simo, R. Trace chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters. *Journal of chromatography* A807: pp.151-164, (1998).
4. Park S J, Yoon T. I, Bae J. H, Seo H J, and Park H. J.. Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry. *Process Biochemistry*, 36, pp.579-89, (2001).
5. Gottschalk C., Libra J. A. and Saupe A. *Ozonation of water and waste water*. Wiley-VCH, New York.,(2000).
6. G.R. Peyton and W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 22, pp. 761, (1988).
7. Langlais, B., D.A. Reckhow, and D.R. Brink (editors). *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*. AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, FL,(1991).
8. Staehelin, J., R.E. Bühler, and J. Hoigné.. “Ozone Decomposition in Water Studies by Pulse Radiolysis. 2 OH and HO<sub>4</sub> as Chain Intermediates.” *J. Phys. Chem.* 88, pp.5999-6004, (1984).
9. Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M. and Nawrocki J.. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, pp.639-669, (2003).
10. Tong S. P., Xie D. M., Wei H. and Liu W. P. Degradation of Sulfosalicylic Acid by O<sub>3</sub>/UV O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, and O<sub>3</sub>/V-O/TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study. *Ozone Sci. Eng.*, 27,(2005).

11. Muller T. S., Sun Z., Kumar G. M. P., Itoh K. and Murabayashi M. The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyacetic acid polluted water. *Chemosphere*, 36, pp.2043-2055, (1998).
12. Yeatts L. R. B. and Taube H. The kinetics of the reaction of ozone and chloride ion in acid aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, pp.4100-4105, (1949).
13. Zimmerman G. and Strong F. C. Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (9), pp.2062-2066, (1957).
14. Joseph D. L. and Truong G. L. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Appl. Catal. B: Environ.*, 66, pp.137-146, (2006).
15. Conocchioli T. J., Hamilton Jr. E. J. and Sutin N. The formation of iron(IV) in the oxidation of iron(II). *J. Am. Chem. Soc.*, 87, pp.926-927, (1965).
16. Lfgager T., Holeman J., Sehested K. and Pedersen T. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions. *Inorg. Chem.*, 31, pp.3523-3529, (1992).
17. Sedlack D. L., Hoigné J., David M. M., Colvile R. N., Seyffer E., Acker K., Wiepercht W., Wolfgang L., Lind J.A. and Fuzzi S. The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U.K.. *Atmos. Environ.*, 31, pp.2515-2526, (1997).
18. Wu F. and Deng N. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. a minireview. *Chemosphere*, 41, pp.1137-1147, (2000).
19. Chiou C. S., Chen Y. H., Chang C. T., Chang C.Y., Shie J. L. and Li Y. S. Photochemical mineralization of di-n-butyl phthalate with  $H_2O_2/Fe^{3+}$ . *J. Hazardous Materials*, B135, pp.344-349, (2006).