

臭氧化程序功能提昇之研究與實際工業廢水之應用(1)(子計畫三)

The Functional Increment of Ozonation Process and Application for Industrial Wastewater Treatment

計畫編號：NSC 87-2211-E-009-027

執行期限：86/8/1~87/7/31

主持人：陳重男 交通大學環境工程研究所 教授

一、中文摘要

本研究以建立一高壓臭氧化反應系統為目的，並藉此高操作壓力企圖增加臭氧在溶液中溶解度，得到在臭氧進流濃度為 8.0 (mg/l)，操作壓力為 1atm、2atm、3atm、4atm，(pH=3)臭氧之溶解度為 1.992、4.008、6.265、7.956 (mg/l)，加速系統反應效率。本實驗中改變操作壓力、pH 值與臭氧流量等變因，找出以上變因對本系統之影響。並對生物難分解性有機物及實際石化廢水廠的臭氧化試驗，分析其反應速率、礦化程度與生物毒性變化等，評估臭氧化系統的效能。

關鍵詞：臭氧化，溶解度，氯酚，礦化，毒性

ABSTRACT

The objective of this study is to build the Pressurized ozonation system. It is attempted to increase both the solubility of ozone in solutions and the reaction efficiency of the system. The effects caused by the operating parameters including the reactor pressure, the hydroxyl ion concentration and the ozone gas flow rate were found. The analysis of reaction rate, mineralization efficiency and toxicity were carried out during the whole experiment. Furthermore, on the basis of the analysis, we made within the system we can evaluate the performance of the system.

After understanding all the results from the ozone solubility and the mass transfer experiments, establish models were established to simulate the behaviors of ozone in solution under different conditions. We also analyze and evaluate the results obtained from the ozonation of the chlorophenols chosen in

this study. After the ozonation tests of the actual petrochemical wastewater, we can get the chemical oxygen demand removal efficiency and the changes on the biodegradability. Finally economic evaluation for the ozonation system was also carry out.

二、計畫緣起與目的

臭氧分子除本身具有強大的氧化力外，尚可和其他誘發物質 (initiator) 產生氧化力極強的氫氧自由基。不僅被應用在飲用水消毒上，更可以氧化微生物難以分解的工業廢水。尤其石化廢水在面對日漸嚴苛的廢水排放標準，生物處理的效能有限，更是急迫需要更有效的物化處理單元的建立與應用。

現行的臭氧化處理單元，常以臭氧曝入欲處理之水中，藉溶在液相中的臭氧分子或其衍生物氫氧自由基將污染物加以氧化，達到破壞其結構並有利於後序程序之

處理。但是臭氧在水中溶解度低，且高效能臭氧產生器之購入成本極高。大大限制了臭氧處理單元的應用推廣。因此如何增加臭氧在水中的濃度及降低產生器的購入成本，已成為目前臭氧應用上的主要難題。

亨利定律告訴我們：臭氧在液相的溶解度與本身氣相的分壓值成正比。為增加臭氧在溶液中的溶解度，嘗試設計一加壓系統，使臭氧分壓值提高，進而提昇其溶解度。突破以往只限於常壓下操作之臭氧化單元。如此可由較低效能之臭氧產生器達到較高之效果。盼能為臭氧化系統找到新的選擇。

三、理論模式

$$P_i = H \cdot X_i \dots\dots\dots(1)$$

Pi=臭氧氣體分壓

xi=溶液中臭氧濃度

H=亨利常數 (atm/mole fraction)

$$K_d(O_{3(l)})^N = K_A[O_3] + K_B[OH^-]^{0.5}[O_3]^{1.5} \dots(2)$$

K_A:酸性之自解常數

K_B:鹼性之自解常數

$$K_A = 3.26 \times 10^5 \exp(-4964/T) (\text{min}^{-1})$$

$$K_B = 5.69 \times 10^{18} \exp(-10130/T) (L/(mol \cdot \text{min}))$$

液相中臭氧的質量平衡，須考慮溶入量，自解量與反應量。可以表示如下式 3。

$$\frac{d[O_{3(l)}]}{dt} = K_L a ([O_3^*] - [O_{3(l)}]) - \dots(3)$$

$$K_d ([O_{3(l)}])^N - \sum K_i [O_{3(l)}] [CPI]$$

O₃₀: 液相臭氧濃度(mg/l)

K_La: 比溶解度係數(m⁻¹)

O₃^{*}: 臭氧溶解度(mg/l)

K_d: o 臭氧自解反應係數 (min⁻¹)

N: 臭氧自解反應階數，n=1.5

K_i: 臭氧與氯酚反應速率常數 (mol⁻¹min⁻¹) 引用 J. Hoigne and H.Bader (1983)^[5]

K_{cp}: 實驗所得速率常數

四、結果與討論

4.1 臭氧溶解度試驗

圖 4-1 是各示不同操作壓力和時間在 pH=3 的濃度與時間之關係圖。操作壓力分別在 1atm，2atm，3atm，4atm 入口濃度 8.0(mg/l)達平衡濃度約 2 (mg/l)，4 (mg/l)，6 (mg/l)，8 (mg/l)。因為在酸性溶液中，所以接近無臭氧自解的理想狀態，完全符合亨利定律的精神。

4.1.1 亨利常數與壓力、pH 值之關係

根據前人的研究，亨利常數是系統平衡狀態的一種指標。只發現亨利常數跟溫度與 pH 值有關。但吾人發現在中、鹼性環境下，亨利常數與系統的操作壓力亦有關係，並可求出其關係式。由圖 4-2 可以得知，在酸性操作條件下 (pH=3)，並不會改變。根據分析，其偏離的情形可以用指數函數來做一個較佳的表示，並求得如下式：

$$pH = 10 : H = 4423 \cdot e^{0.10146atm} \dots(4)$$

$$pH = 7 : H = 4746 \cdot e^{0.05415atm} \dots(5)$$

4.1.2 臭氧溶解行為模式之印證

修正後模式值與實驗值由圖 4-3 與表示出對亨利常數在高的操作壓力，且非酸性的環境裡所做的修正是合理的。修正後的模式，可以對本系統有相當好的模擬。

4.2 臭氧與氯酚類反應試驗

4.2.1 氯酚在不同壓力、pH 值下之反應常數

不同操作壓力，2-氯酚的去除速率是隨操作壓力的增加而增加的。如圖4-4，分別由1atm的 0.07525 (min⁻¹) 增加到2 atm 的 0.12877(min⁻¹)，與3atm的0.14354 (min⁻¹)。由圖4-5可知2,4-二氯酚的去除速率。分別由1atm的 0.07028 (min⁻¹) 增加到 2 atm 的 0.11097(min⁻¹)，與 3atm 的

0.13394 (min^{-1})。2,4,6-三氯酚可以由圖4-6知道，去除速率是由1atm的 0.17932 (min^{-1})增加到2 atm 的 0.27877(min^{-1})，與 3atm的 0.30302 (min^{-1})。

4.2.2 氯酚在不同壓下之反應動力模式

臭氧分子與氯酚類化合物的反應常數，引用 J. Hoigne and H.Bader 在 1983 所發表。進行伴隨化學反應時，溶液中臭氧濃度變化之模擬，包含 2-氯酚，2,4-二氯酚，2,4,6-三氯酚在酸性條件 ($\text{pH}=3$) 的反應。在操作壓力達到 3atm 時也有相當良好的模擬，趨勢非常吻合，如圖 4-7。

4.3 石化廠廢水臭氧化之試驗

工廠屬石化業，位於桃園縣，以苯乙烯為原料，生產乳膠單體。工廠的廢水處理流程，前段以化學加藥混凝。接著的是接觸曝氣槽。最後經過終沉池再放流。

4.3.1 化學需氧量去除動力之探求

圖4-8是各階段廢水經過臭氧化，化學需氧量的變化情形。原水化學需氧量去除效果只有12.2%。混凝過後的一級水經過臭氧化後，化學需氧量減少了 68.5%。經果接觸曝氣生物處理後的放流水，減少了 67.5%。圖4-9是針對一級處理水進行不同操作壓力的臭氧化實驗，可以發現化學需氧量的去除率仍以高壓 (3atm) 的操作條件比較快，去除率分別是68.5%，72.5%，87.1%。

4.3.2 生物需氧量與生物可分解性分析

由生化需氧量與化學需氧量的比值可以得到生物可分解性的指標。

原水經過臭氧化後，生物可分解性從 1.7%增加到 5.3% (BOD/COD)。經過加藥混凝後的處理水，經臭氧化後從 33%增加到 60%。經過接觸曝氣的二級處理水能從

35%增加到 92%，可以製成圖 4-10。對一級處理水改變操作壓力。常壓增加到 2atm、3atm 時，生物可分解性也分別增加到 80%與 83%。見圖 4-11。

五、計畫成果自評

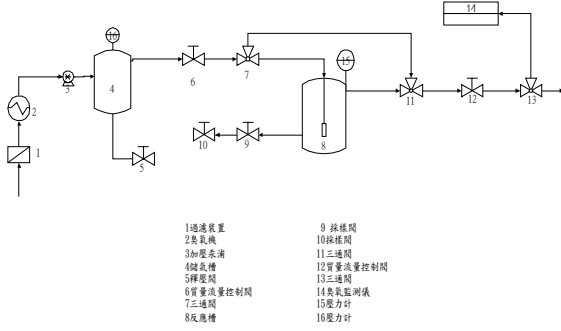
1. 臭氧在高操作壓力的反應器中，溶解度的確能隨其操作壓力升高而提高。操作壓力為提昇 4 倍，臭氧之溶解度亦增加約 4 倍。
2. 臭氧在高於常壓的操作非酸性下，亨利常數跟操作壓力有關，提出新的經驗式加以修正，對臭氧的溶解行為建立良好的理論模式加以模擬。
3. 2-氯酚，2,4-二氯酚，2,4,6-三氯酚的去除速率隨操作壓力增加而加速，礦化率與礦化速度也有類似的結果。對氯酚類化合物與臭氧反應速率的掌握，可以對溶液中臭氧濃度有良好的掌握，並建立模式而獲得不錯的模擬。
4. 實廠廢水經過臭氧化後，化學需氧量的去除效果以加藥混凝後的一級處理水與放流水效果比較好。生物可分解性也隨之提高，效果一樣隨操作壓力增加而提昇。
5. 本系統在高操作壓力時可以增加效果，加速處理速率。如果在系統無法提供高濃度臭氧時，較高壓力的操作系統為一種好的選擇。可以降低設置門檻。

六、參考資料

1. J. A. Roth and D.E. Sullivan, "Solubility of Ozone in Water" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 20, pp. 137-140, (1981)
2. J. L. Sotelo, E. J. Beltran, F. J. Benitez and J. Beltran-Heredia, "Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 39, (1987)
3. A. Quederni, J. C. Mora and R. S. Bes, "Ozone Absorption in water: Mass Transfer and

Solubility”, *Ozone Science and Engineering*, vol. 9, pp. 1-12, (1987)

4. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink, “Ozone in Water Treatment Application and Engineering” *A. W. W. A. Research Foundation* (1991)



3-1 實驗裝置圖

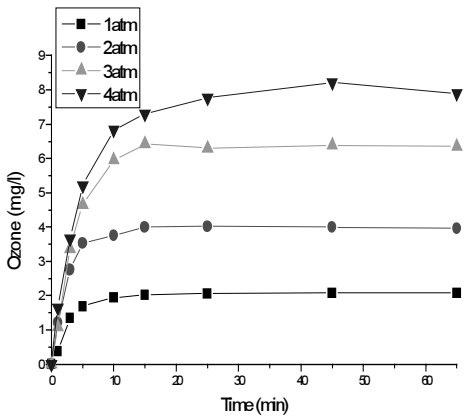


圖 4-1 不同操作壓力 pH=3 的濃度與時間之關係圖

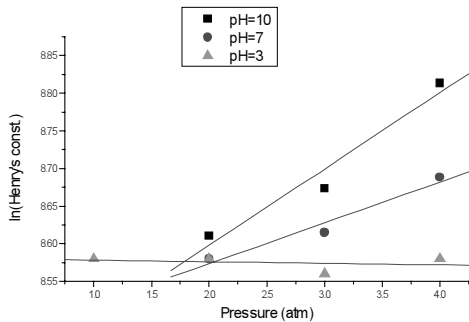


圖 4-2 不同壓力和不同 pH 值亨利常數變化情形

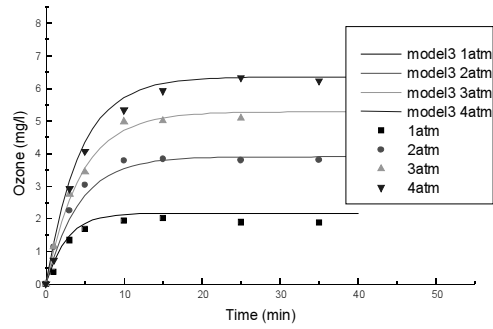


圖 4-3 且非酸性的環境裡引入修正經驗式，數值解與實測值之比較

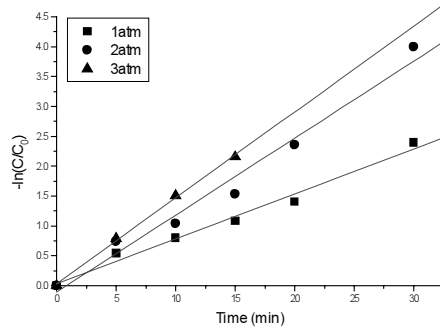


圖 4-4 2-氯酚在不同操作壓力之下去除速率常數之求取

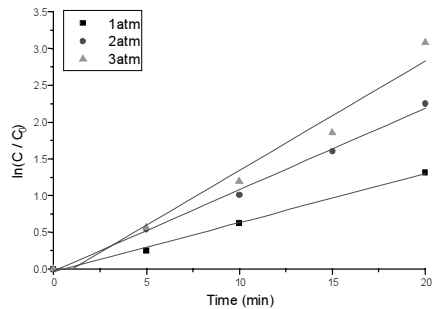


圖 4-5 2,4-二氯酚在不同操作壓力之下去除速率常數之求取

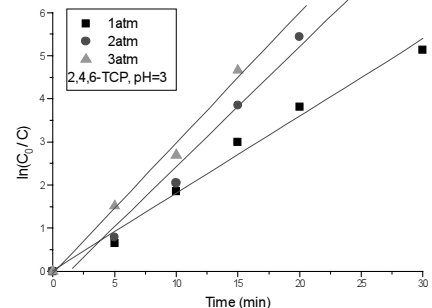


圖 4-6 2,4,6-三氯酚在不同操作壓力之下去除速率常數之求取

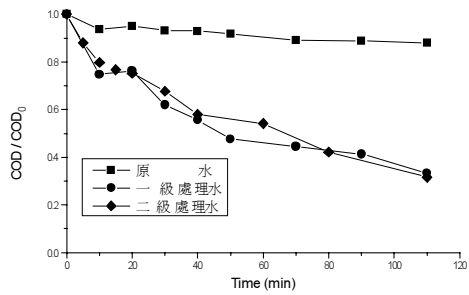


圖 4-8 不同階段的廢水經臭氧化處理後化學需氧量的變化情形

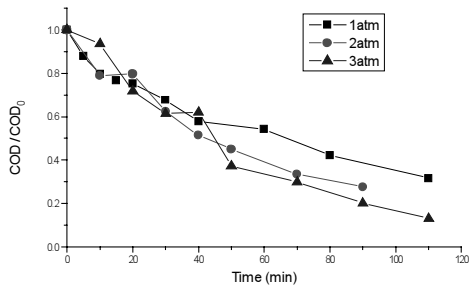


圖 4-9 一級處理水在不同臭氧化操作壓力之化學需氧量的變化情形

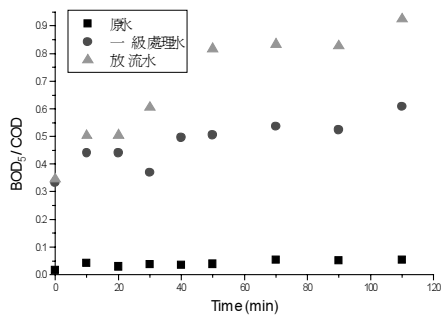


圖410 各階段廢水臭氧化過程中生物可分解性的變化之比較

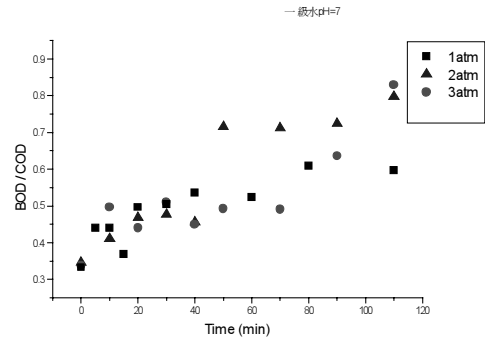


圖4-11 一級處理後廢水不同操作壓力下臭氧化過程中生物可分解性的變化之比較