

臭氧應用於水及廢水處理系統改良之整合型研究-子計畫二:臭氧化程序功能之提升與實際工業廢水之應用(3/3)

計畫編號：NSC 89-2211-E-009-063

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：陳重男 交通大學環工所 教授

一、中文摘要

本研究以建立一套連續式臭氧催化系統來處理 2-氯酚水溶液，於系統中設置異相觸媒填充塔及金屬離子添加系統，試圖藉由異相觸媒及同相觸媒來探討臭氧對污染物氧化及催化的作用情形。本研究亦以 pH 值、TOC 去除率、水力停留時間、觸媒劑量及溶解臭氧濃度作為影響因子，發展出臭氧異相催化及同相催化的動力方程式，並以此動力模式模擬 2-氯酚於臭氧催化過程中污染物礦化的情況。

本研究發現，以沸石為觸媒的異相催化系統對 2-氯酚的去除，於酸性條件下 (pH=3) 可以使 TOC 去除率由 24.48% 增加到 40.34%，增進效率為 67.78%，臭氧消耗率可由 14.02 降至 8.65；若以錳離子為觸媒的同相催化系統對 2-氯酚的去除，發現酸性條件下 (pH=3) TOC 的去除效率會與中性條件下 (pH=7) 相接近，且 TOC 的去除會隨著觸媒劑量的增加而增加，由以上的結果發現：同相催化系統可以克服臭氧於酸性下所產生的反應瓶頸。

在工業廢水的評估上，發現此系統對觀音工業區的廢水可以發揮催化效果，每增加 2.5 ppm 的錳離子於廢水中將增加約 10% 的 DOC 去除率，在臭氧消耗率上可以減少臭氧一半以上的使用量，其節省率約在 55.1~64.3%。

關鍵詞：臭氧催化、2-氯酚、連續流、動力模式、工業廢水

英文摘要

The objective of this study is to establish a catalytic ozonation continuous flow system. A catalyst packing bed and an additional apparatus of metal ion were established to treat 2-Chlorophenol aqueous solution and various industrial wastewater. The influence of pH value, TOC removal rate, catalyst dosage, hydraulic retention time and dissolved ozone concentration were considered as operating factors to process the experiment and develop the models of this system. By using these models, simulation of pollutant mineralization was available.

The TOC degradation of 2-Chlorophenol aqueous solution by heterogeneous catalytic ozonation with zeolites as catalyst could increase

from 24.48% to 40.34% under acid environment. The increasing effect is more than 65%. Furthermore, ozone consumption rate decrease from 14.02 to 8.65 under the same acid environment (pH=3) saving close to 38.3%. In the homogeneous catalytic ozonation system, the degradation of 2-Chlorophenol aqueous solution with manganese ion as catalyst could reach the similar TOC removal rate under acid environmental (pH=3) comparing with that under neutral environment (pH=7). This result proves that catalytic ozonation with manganese ion could overcome the bottleneck even in acid condition.

About the treatment of industrial waste water, more effect was observed for ozonation of wastewater from Guan-Yin Industrial Zone. It could be found that the DOC removal increased with increase of Mn^{2+} dosage. Furthermore, ozone consumption rate saved close to 55.1~64.3%.

Key Word : Catalytic Ozonation , 2-Chlorophenol , Continuous Flow , Kinetics , Industrial Wastewater

二、計畫緣由與目的

臭氧處理程序因具有強大之氧化能力，普遍應用於水及廢水處理，但受限於臭氧低溶解度及臭氧與有機物反應具選擇性等問題，使得處理與礦化效果上往往有所限制。而其他嘗試利用氫氧自由基之處理程序，如臭氧-紫外光、臭氧-過氧化氫程序則亦受原水 pH 值與自由基捕捉劑之影響。

臭氧催化系統(Catalytic Ozonation System)是幾近年來才開始發展的創新處理技術，利用程序中臭氧的高氧化力亦輔以異相觸媒或金屬離子之催化特性，快速分解污染物。如此，可減少臭氧反應之選擇性，並快速達成礦化。另外，亦可充分利用水中臭氧，增加其利用率，達成臭氧化功能提昇與操作成本降低之目的。

本研究設計了一套連續式的催化臭氧反應器(包含異相觸媒填充床及同相金屬離子的添加系統)，於連續流處理下，改變不同操作因子來評估系統對 2-氯酚廢水處理的效果及探討反應動力與原理。並以實際工業廢水的處理來瞭解此系統於實際應用上的可行性。

三、結果與討論

1. 臭氣異相催化的系統評估

藉由半批次實驗，以沸石作為異相觸媒，於酸性下（pH=3）可以發現隨著填充劑量的增加，對於 2-氯酚的礦化效果會增進，TOC 去除率可由 24.48% 增加到 40.34%。在中性條件下（pH=7）的 TOC 去除增進效率為 25.58 %；至於鹼性條件下（pH=9）因為水體氫氧自由基的作用以很強，因此異相催化的增進效率僅有 4%。整體而言，臭氣異相催化在酸性條件下才能發揮其作用。

將實驗結果建立 2-氯酚礦化的動力式，於連續流下予以模擬並比對實驗值，則得圖二及圖三的結果。發現異相催化的效果於酸性下較佳，每增加 100 g/L 的沸石劑量，將可增加 8 % 的 TOC 去除率。

Kinetics for TOC Degradation

$$r_{total} = r_{O_3(aq)} + r_{heterogeneous} + r_{OH\cdot}$$

$$-\frac{d[TOC]}{dt} = r_{total} = K_{app}[O_3(aq)][TOC] + K_h'[O_3(aq)][X]^{1.2}[TOC] + K_B'[OH^-]^{0.5}[O_3(aq)]^{1.5}[TOC]$$

where

$$\begin{aligned} K_{app} &= 1.08 \times 10^3 \text{ (M}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)} \\ K_h' &= 7.67 \text{ (min}^{-1}\text{M}^{-1}\text{g}^{-1}\text{L)} \\ K_B' &= 2 \times 10^{10} \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)} \text{ as Temp} = 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Kinetics for TOC Degradation in Continuous System

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \{K_{app}[O_3] + K_h[X]^{1.2}[O_3] + K_B'[OH^-]^{0.5}[O_3]^{1.5}\}\theta}$$

where

$$\begin{aligned} K_{app} &= 1.08 \times 10^3 \text{ (M}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)} \\ K_h' &= 7.67 \text{ (min}^{-1}\text{M}^{-1}\text{g}^{-1}\text{L)} \\ K_B' &= 2 \times 10^{10} \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)} \text{ as Temp} = 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

2. 臭氣同相催化的系統評估

一般而言，當水中含有金屬離子時，輔以臭氣的處理將有助於污染物的去除。在本研究中以錳離子作為催化劑，並針對 2-氯酚作處理。由反應機制上我們發現臭氣會使 Mn(II) 轉變成 Mn(III)，Mn(III) 再對有機酸類的物種作反應。因此，由此發展出臭氣同相催化 2-氯酚的動力方程式。

Kinetics for TOC Degradation in Continuous System

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \{K_{app,ho}[O_3] + K_{h,ho}[Mn^{2+}][O_3] + K_{B,ho}'[OH^-]^{0.5}[O_3]^{1.5}\}\theta}$$

Where

$$\begin{aligned} K_{app,ho} &= 347.06 \text{ (M}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)} \\ K_{h,ho}' &= 1.41 \times 10^8 \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)} \\ K_{B,ho}' &= 1.0 \times 10^9 \text{ (M}^{-2}\text{min}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

When $0 \leq \theta \leq 25$ 不考慮錳離子的催化反應； $\theta > 25$ 錳離子加入催化反應

由連續流的實驗可以發現，酸性條件下的 2-氯酚去除會因為錳離子的存在而使其 TOC 去除效果與中性條件相似，顯示臭氣同相催化效應可以克服臭氣一般於酸性下所產生的瓶頸。（如圖四及圖五所示）

3. 工業廢水的處理

以錳離子做為觸媒，對觀音工業區綜合污水處理廠之初沉池廢水作處理。可以發現：同相催化對 COD 及 DOC 的去除效果佳，研究發現：每增加 2.5 ppm Mn^{2+} 可以增加約 10% DOC 去除率。此外，同相催化可以使臭氣消耗率降低，有效節省臭氣劑量。由表二及表三可知：對 COD 去除而言，可節省 3.6 14.54 % 的臭氣劑量；對 DOC 去除，則可以節省 55.1 64.3% 的臭氣劑量。

四、計畫結果自評

本研究乃自行建立一臭氣催化系統，此系統包含異相觸媒填充裝置及金屬離子添加系統，藉由連續處理的操作來瞭解臭氣催化反應對 2-氯酚去除的效果，同時發展污染物去除的動力模式。接著，再以實際工業廢水進行實驗，來瞭解本系統的實用性。

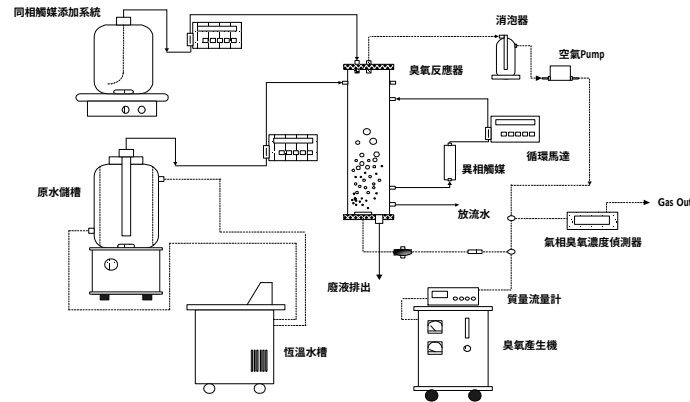
本研究除了對 2-氯酚污染物作臭氣催化反應的基礎研究；亦對實際廢水作評估，希望可以將臭氣催化系統做廣泛的應用。基於此，也建議在未來嘗試其他廢水的處理，以瞭解此系統的適用範圍為何。

五、參考文獻

1. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. and Tufano V., "Kinetic Modeling of Pyruvic Acid Ozonation in Aqueous Solution Catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) Ions", *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 1, pp. 109-120, 2001
2. Legube B. and Leitner N.K.V., "Catalytic Ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment", *Catalysis Today*, 53, p61-72, 1999

3. Danis T.G., Albanis T.A., Petrakis D.E. and Pomonis P.J., "Removal of Chlorinated Phenols from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina Pillared Clays and Mesoporous Alumina Aluminum Phosphates." *Wat. Res.* Vol.32, No.2, pp.295-302, 1998
4. 魏資穎, 「異相催化性臭氧化系統分解水

- 溶液中 2-氯酚之研究」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文, 1999
5. 楊平義, 「金屬離子對臭氧化分解 2-氯酚效能增進之探討及研究」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文, 2000

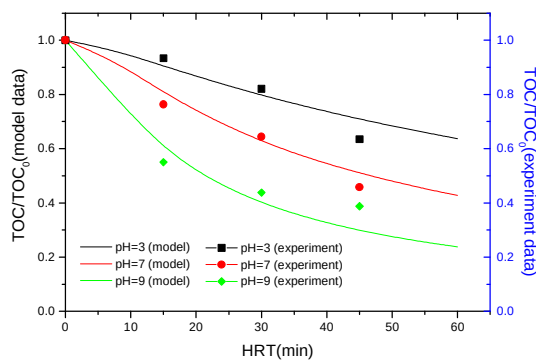


圖一 臭氧催化系統實驗裝置圖

表一 TOC 去除率與臭氧消耗率的比較

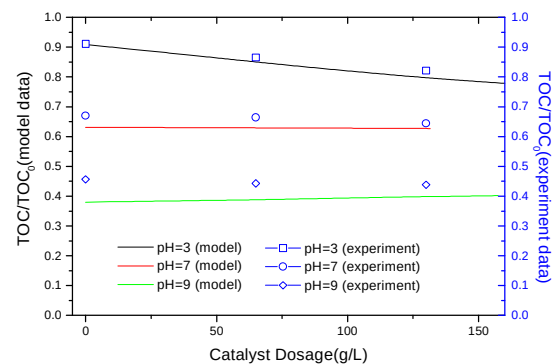
	pH=3		pH=7		pH=9	
	O ₃ alone	Catalytic Ozonation	O ₃ alone	Catalytic Ozonation	O ₃ alone	Catalytic Ozonation
TOC 去除率 (%)	24.48	40.34	39.21	49.24	52.18	54.3
臭氧消耗率 ($\Delta O_3 / \Delta TOC$)	14.02	8.65	12.15	10.0	9.34	8.85

操作條件: 2-CP=100 mg/L, $O_{3(in)}$ =10 mg/min, $X=130$ g/L, $V=1.54$ L



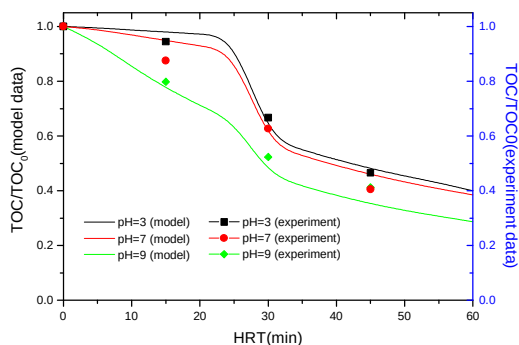
操作條件: $T=25^\circ\text{C}$, $O_{3(in)}$ =10 mg/min
 $X=130$ g/L, 2-CP=75 mg/L

圖二 臭氧異相催化系統, 水力停留時間對 2-CP 礦化的影響 (模擬值與實驗值的比較)



操作條件: $T=25^\circ\text{C}$, $O_{3(in)}$ =10 mg/min
 $HRT=30$ min, 2-CP=75 mg/L

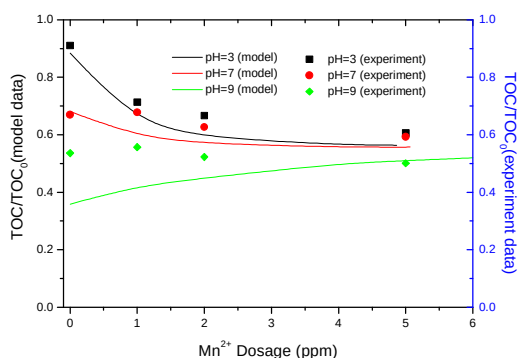
圖三 臭氧異相催化系統, 觸媒劑量對 2-CP 礦化的影響 (模擬值與實驗值的比較)



操作條件： $T=25^{\circ}\text{C}$, $O_3(in)=10\text{ mg/min}$

$Mn^{2+}=2\text{ ppm}$, $2\text{-CP}=75\text{ mg/L}$

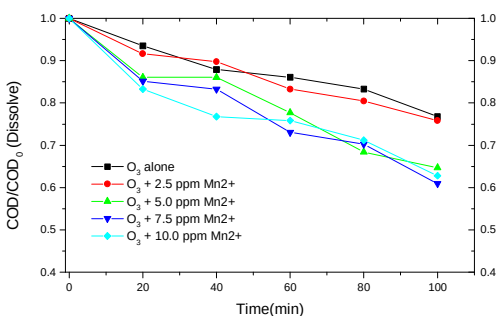
圖四 臭氧同相催化系統，HRT 對 2-氯酚礦化的影響（實驗值與模式值的比較）



操作條件： $T=25^{\circ}\text{C}$, $O_3(in)=10\text{ mg/min}$

$HRT=30\text{ min}$, $2\text{-CP}=75\text{ mg/L}$

圖五 臭氧同相催化系統， Mn^{2+} 劑量對 2-氯酚礦化的影響（實驗值與模式值的比較）



操作條件： $T=\text{室溫}(23\sim 26^{\circ}\text{C})$, $pH=7.45$,

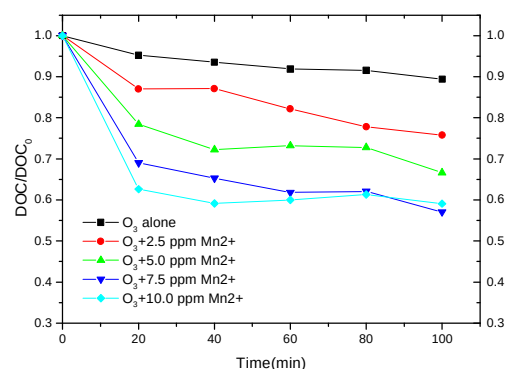
$O_{3(in)}=37.2\text{ mg/min}$, $COD_{dissolve}=215.2\text{ mg/L}$,

$V=1.28\text{ L}$

圖六 臭氧同相催化系統對工業廢水 COD 的處理情形

表二 臭氧消耗率 ($\Delta O_3 / \Delta COD$) 的比較

Mn^{2+} (ppm)	$\Delta O_3 / \Delta COD$
0	14.6
2.5	12.48
5	13.4
7.5	14.11
10	12.53



操作條件： $T=\text{室溫}(23\sim 26^{\circ}\text{C})$, $pH=7.45$,

$O_{3(in)}=37.2\text{ mg/min}$, $DOC=124.3\sim 125.5\text{ mg/L}$,

$V=1.28\text{ L}$

圖七 臭氧同相催化系統對工業廢水 DOC 的處理情形

表三 臭氧消耗率 ($\Delta O_3 / \Delta DOC$) 的比較

Mn^{2+} (ppm)	$\Delta O_3 / \Delta DOC$
0	54.61
2.5	21.25
5	24.54
7.5	23.04
10	19.49