

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

迴流式氣泡反應槽臭氧處理程序之動態模式及其模型廠規模試驗(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-069-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：張慶源

計畫參與人員：張慶源、於幼華、陳奕宏、商能洲、申浩民

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 9 月 17 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果  
報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※※

※ 迴流式氣泡反應槽臭氧處理程序之動態模式及其  
模 ※※ 廠規模試驗 (II)

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※※

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-069

執行期間： 91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月

31 日

計畫主持人：張慶源、於幼華

研究人員：陳奕宏、商能洲、申浩民

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國      9 2 年 9 月      日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 迴流式氣泡反應槽臭氧處理程序之動態模式 及其模型廠規模試驗 (II)

第一部份：迴流式氣泡反應槽污染物臭氧化程序之動態模式及實驗

### A Dynamic Model and Pilot-Scale Study for Ozonation in a Recirculating Bubble Column Reactor (II).

Part 1: Ozonation of Pollutants in a Recirculating Bubble Column  
Reactor

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-069

執行期限：91年8月01日至92年7月31日

主持人：張慶源

研究人員：陳奕宏

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

#### 一、中文摘要

本研究建立一迴流式污染物臭氧化氣泡反應槽之動態臭氧傳輸模式。氣泡反應槽已廣泛應用於實廠或實驗室中作為臭氧化液體的接觸設備。臭氧的產生大多是將氧氣通入臭氧化產生機而產生出臭氧及氧氣的混合氣體，再將之導入氣泡反應槽底部的氣體分散設備。此臭氧化液體接觸系統在達到系統濃度穩定前，會經過一段過渡期即非穩定態的過程。目前常見氣泡反應槽的臭氧化傳送模式，大多只能用來描述穩定態時臭氧及污染物質的濃度分佈。此外氧氣的質量傳送通常都被忽略，因此水中所增加的溶氧量較少被探討。然而要適當操作一臭氧化氣泡反應槽，這些資訊應是有必要加以瞭解的。本研究建立適當的模式來描述及探討氣泡反應槽中污染物臭氧化的動態傳送過程並考慮氧氣的質量傳送。所提出的動態軸向延散模式，可用來預測氣泡反應槽中臭氧、氧氣、和污染物質的濃度分佈及變化。研究中並進行相關的污染物臭氧化實驗，將實驗數值與模擬結果做比較來驗證模式的有效性。一般而言臭氧化氣泡反應槽需要2到5個水力停留時間才會趨近於穩定態。本研究另一方面探討當反應槽

中有部分液體迴流時，對於臭氧化氣泡反應槽處理效能所造成的影響。結果發現當有部分液體迴流時，會影響反應槽中臭氧及污染物質的濃度分佈及系統有效的接觸時間( $t_{10}$ )，在接近反應槽的液體進流位置溶臭氧化及污染物質濃度會分別上升及下降，而 $t_{10}$ 會隨著液體迴流量而減小，對於出流水中的溶臭氧化及污染物質濃度則沒有顯著影響。因此本研究所提出之動態臭氧化及污染物質傳輸模式對於預測及模擬迴流式臭氧化氣泡反應槽甚為有用及有效。

**關鍵詞：**臭氧化、污染物質之臭氧化、動態軸向延散模式、迴流式氣泡反應槽

#### Abstract

The dynamic process of ozonation of pollutants in a recirculating bubble column is studied for the model establishment. Bubble columns have been widely used for ozone contacting in plants and laboratories. Ozone is produced by oxygen-enriched gas through an ozone generator, and introduced into the bottom of the column equipped with the gas-diffuser. The ozone contacting system exists a temporary or unsteady period before reaching the steady state. Available ozonation models employed for the

description of the concentration profiles of ozone and pollutant have been commonly developed for the steady state. Moreover, oxygen mass transfer is usually neglected in the preceding ozonation models. However, this information is desirable for the proper operation of ozonation of pollutants in a bubble column. Thus, the objective of this study is to model and investigate the dynamic process of ozonation in a bubble column with oxygen mass transfer. The dynamic axial dispersion model (DADM) is employed to predict the variations of concentrations of ozone, oxygen, and pollutant along the column, and the amount of off-gas. The validity of model is demonstrated by comparing the predicted results with the experimental data. Furthermore, the effects of partial recirculation of liquid on the concentration profiles and effective contact time ( $t_{10}$ ) are investigated. The concentrations of dissolved ozone and pollutant near the liquid inlet of the bubble column increase and decrease with recirculation, respectively. The  $t_{10}$  decreases with the amount of liquid recirculation. However, the effect of liquid recirculation on the effluent concentrations of dissolved ozone and pollutant is found slight. The dynamic ozonation model proposed is useful and referable for the proper prediction of the variables of the ozonation system of pollutants in a bubble column.

**Key words:** ozone, ozonation of pollutants, dynamic axial dispersion model, recirculating bubble column reactor

## 二、計畫緣由與目的

國內對臭氧應用於自來水消毒及廢水處理的相關研究已漸趨成熟，近幾年來也因臭氧機生產技術進步，使得臭氧處理所需成本降低。可預期在未來臭氧的實際應用應會更為普遍與頻繁，將不只侷限於自來水或污水之處理，可能推廣至小型的社區飲用水消毒、製藥工業之無菌水製造、及一般工廠廢水回收與處理等。在實驗室所得的結果通常只是臭氧化之化學反應現象，如化學反應動

力或化學反應機制。對於要應用於實際的臭氧處理廠，仍須要配合其它相關的資訊，如氣液間質量傳送速率及水力條件等。而這兩方面會因處理系統不同而產生相當大的差異。因此有必要提出相關的理論模式及系統參數分析，來配合實驗室所得反應動力資訊，方可說明或預測實廠化的臭氧處理結果。目前氣泡反應槽在實廠或實驗室內都是常見的臭氧化反應器，故本研究以此種反應器作為研究的對象。回顧國內外有關氣泡反應槽臭氧化處理的相關文獻，發現主要有兩點值得研究的方向。

1. 在氣泡反應槽中由開始進行臭氧化至達到穩定態(steady state)需要一段操作時間。這段時間可稱為過渡態(transient state)，使得臭氧或污染物質濃度隨時間變化而漸趨於穩定態。這對於反應槽的設計與間歇性臭氧化操作是極為重要。
2. 探討有部分液體迴流操作的情況，對於污染物質臭氧化系統有何影響。

本研究的內容主要可分為幾個部分：  
(1)理論模式的建立並提出臭氧氣泡反應槽之系統控制方程式，來說明系統中各項物理量之間的關係。(2)用相關的實驗結果與模擬的預測值做比對，來驗證模式的有效性。(3)探討模式中系統參數的敏感度，來說明各項參數所造成的影響。最後所得到的結論包含有效的污染物質臭氧化模式，及臭氧氣泡反應槽操作與工程設計上的建議。

所提出氣泡反應槽之系統動態控制方程式，可描述進行污染物質臭氧化過程中，氣、液相臭氧及水中污染物質濃度分佈及變化情形，同時可探討氧氣質量傳送對臭氧質量傳送的影響。模擬結果包含從臭氧化開始至達到系統穩定態的過程，並討論氣泡槽臭氧化相關的操作參數(如流體混合情況、氣液質量傳送係數和化學反應等)造成的影響。另一方面也考慮部分液體迴流所產生的影響，如對於氣、液相臭氧及水中污染物質濃度分佈和消毒因子( $Ct_{10}$ 值)的影響。

## 三、研究方法

### 3.1 控制方程式

要模式化氣泡反應槽中臭氧動態的傳輸過程，必須將氣液間質量傳輸速率、臭氧的自解速率、及污染物的分解速率加以定量，並且考量系統的水力條件。臭氧及氧氣的傳輸可以用雙膜模式來描述 (Danckwerts, 1970)。臭氧與氧氣的氣相擴散係數約為其液相擴散係數的  $10^4$  倍，因此可知氣液間質量傳送的阻力主要在於液相。

### 3.1.1 增進及延緩因子

由於臭氧的消耗與氧氣的生成反應，臭氧及氧氣的質量傳送速率會因為化學反應分別被增進 (enhanced) 及延緩 (retarded)。臭氧及氧氣的質量傳送速率在考慮化學反應與純物理性質質量傳送速率的比值，可分別以臭氧的增進因子 ( $E_{rA}$ ) 及氧氣的延緩因子 ( $R_{fO}$ ) 加以表示。根據薄膜理論， $E_{rA}$  和  $R_{fO}$  可表示如下。

$$d^2\hat{c}_{ALF}/dx^{*2} = M_A\hat{c}_{ALF} + M_{AB}\hat{c}_{ALF}\hat{c}_{BLF}$$

$$d^2\hat{c}_{BLF}/dx^{*2} = M_B\hat{c}_{ALF}\hat{c}_{BLF}$$

$$d^2\hat{c}_{OLF}/dx^{*2} = M_O\hat{c}_{ALF}$$

$$x^* = 0, \hat{c}_{ALF} = \hat{c}_{AGi}, d\hat{c}_{BLF}/dx^* = 0, \hat{c}_{OLF} = \hat{c}_{OGi}$$

$$x^* = 1, \hat{c}_{ALF} = \hat{c}_{ALb}, \hat{c}_{BLF} = \hat{c}_{BLb}, \hat{c}_{OLF} = \hat{c}_{OLb}$$

$$E_{rA} = -(d\hat{c}_{ALF}/dx^*)|_{x^*=0} / (\theta_{AGi} - \theta_{ALb})$$

$$R_{fO} = -(d\hat{c}_{OLF}/dx^*)|_{x^*=0} / (\theta_{OGi} - \theta_{OLb})$$

$$\text{其中 } M_A = k_d D_A / k_{LA}^0, M_{AB} = \frac{k_{AB} C_{BLb} D_A}{k_{LA}^0}, M_B = \frac{k_{AB} C_{BLb} D_A}{k_{LA}^0}, M_O = \frac{k_{AB} C_{AGi} D_A}{(H_A k_{LA}^0 D_B)}, M_O = \frac{3k_d C_{AGi} H_0 D_A^2}{(2C_{OGi} H_A k_{LA}^0 D_O)}。$$

### 3.1.2 迴流式軸向延散模式

迴流式臭氧氣泡反應槽是指部份出流液體會迴流進入反應槽。一般而言迴流液體在迴流管線中停留的時間相較於水力停留時間都很短。因此為了簡化模式，忽略液體在迴流管線中的停留時間與化學反應。氣相控制方程式的部分應與 Chen et al. (2002 a, b) 所列的方程式相同。氣泡上升速度  $U_G (= u_G/u_{G0})$  為：

$$\frac{dU_G}{dz^*} = \frac{\alpha_p}{\beta_p} U_G - E_{rA} St_{GA} \frac{1+\alpha_p}{\beta_p} y_A (\theta_{AGi} - \theta_{ALb}) - R_{fO} St_{GO} \frac{1+\alpha_p}{\beta_p} y_O (\theta_{OGi} - \theta_{OLb})$$

適用於  $0 \leq z^* \leq h_B^*$ ，其邊界條件為：

$$z^* = 0, U_G = 1.$$

$$\text{對於 } h_B^* < z^* \leq 1, U_G = 0。$$

無因次的氣泡高度 ( $h_B^*$ ) 可由下列方程式計算得到。 $h_B^*$  的最大值為 1。

$$\frac{dh_B^*}{d\tau} = R_{uGL} U_{G,z^*=h_B^*}$$

其初始條件為：

$$\tau = 0, h_B^* = 0$$

氣相中臭氧與氧氣的無因次化控制方程式如下：

$$\frac{\partial \theta_{AGi}}{\partial \tau} = R_{uGL} \left[ \frac{1}{Pe_G} \frac{\partial^2 \theta_{AGi}}{\partial z^{*2}} - \frac{\partial (U_G \theta_{AGi})}{\partial z^*} - E_{rA} St_{GA} (\theta_{AGi} - \theta_{ALb}) \right]$$

$$\frac{\partial \theta_{OGi}}{\partial \tau} = R_{uGL} \left[ \frac{1}{Pe_G} \frac{\partial^2 \theta_{OGi}}{\partial z^{*2}} - \frac{\partial (U_G \theta_{OGi})}{\partial z^*} - R_{fO} St_{GO} (\theta_{OGi} - \theta_{OLb}) \right]$$

液相的控制方程式及邊界條件需作修正，可以得到下列方程式：

當  $s^* = +1$  代表逆流 (countercurrent) 的情況；當  $s^* = -1$  代表順流 (cocurrent) 的情況。

溶臭氧 ( $\theta_{ALb}$ ) 及污染物 ( $\theta_{BLb}$ ) 的控制方程式為：

$$\frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 \theta_{ALb}}{\partial z^{*2}} + s^* (1+r_c) \frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial z^*} + E_{rA} St_{LA} (\theta_{AGi} - \theta_{ALb}) - Da_A \theta_{ALb} - Da_{AB} \theta_{ALb} \theta_{BLb}$$

$$\frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 \theta_{BLb}}{\partial z^{*2}} + s^* (1+r_c) \frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial z^*} - Da_B \theta_{ALb} \theta_{BLb}$$

氣泡反應槽中溶氧 ( $\hat{c}_{OLb}$ ) 濃度的控制方程式，可以表示如下：

$$\frac{\partial \hat{c}_{OLb}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 \hat{c}_{OLb}}{\partial z^{*2}} + s^* (1+r_c) \frac{\partial \hat{c}_{OLb}}{\partial z^*}$$

$$+ R_{fO} St_{LO} (\theta_{OGi} - \theta_{OLb}) + Da_O \theta_{ALb}$$

氣泡反應槽液面上空間中的排臭氧濃度 ( $\hat{c}_{AGe}$ )，可以用下列方程式描述。

$$\frac{d\theta_{AGe}}{d\tau} = R_{LF} U_{G,z^*=1} (\theta_{AGi,z^*=1} - \theta_{AGe})$$

方程式的初始條件如下:

$$\tau = 0, \theta_{AGi} = \theta_{OGi} = \theta_{ALb} = \theta_{AGe} = 0,$$

$$\theta_{OLb} = \theta_{OLb0}, \theta_{BLb} = 1$$

方程式的邊界條件如下:

在氣泡槽底部 ( $z^* = 0$ ):

$$\theta_{AGi} = 1 + \frac{1}{Pe_G} \frac{\partial \theta_{AGi}}{\partial z^*},$$

$$\theta_{OGi} = 1 + \frac{1}{Pe_G} \frac{\partial \theta_{OGi}}{\partial z^*}.$$

在氣泡槽底部 ( $z^* = 0$ ):

$$s^* = +1,$$

$$\frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial z^*} = \frac{\partial \theta_{OLb}}{\partial z^*} = \frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial z^*} = 0,$$

$$s^* = -1,$$

$$\theta_{ALb} = \frac{1}{(1+r_c)Pe_L} \frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial z^*},$$

$$\theta_{OLb} = \theta_{OLb0} + \frac{1}{(1+r_c)Pe_L} \frac{\partial \theta_{OLb}}{\partial z^*},$$

$$\theta_{BLb} = 1 + \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial z^*}.$$

在氣泡上升的高度位置 ( $z^* = h_B^*$ ):

$$\frac{\partial \theta_{AGi}}{\partial z^*} = 0, \frac{\partial \theta_{OGi}}{\partial z^*} = 0$$

$$s^* = +1,$$

$$\theta_{ALb} = -\frac{1}{(1+r_c)Pe_L} \frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial z^*},$$

$$\theta_{OLb} = \theta_{OLb0} - \frac{1}{(1+r_c)Pe_L} \frac{\partial \theta_{OLb}}{\partial z^*},$$

$$\theta_{BLb} = 1 - \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial z^*},$$

$$s^* = -1,$$

$$\frac{\partial \theta_{ALb}}{\partial z^*} = \frac{\partial \theta_{OLb}}{\partial z^*} = \frac{\partial \theta_{BLb}}{\partial z^*} = 0.$$

上列方程式中,  $\theta_{AGi} = C_{AGi} / C_{AGi0}$ ,

$$\theta_{AGe} = C_{AGe} / C_{AGi0}, \theta_{OGi} = C_{OGi} / C_{OGi0},$$

$$\theta_{ALb} = C_{ALb} / (C_{AGi0} / H_A), \theta_{BLb} = C_{BLb} / C_{BLb0},$$

$$\theta_{OLb} = C_{OLb} / (C_{OGi0} / H_O),$$

$$\theta_{OLb0} = C_{OLb0} / (C_{OGi0} / H_O), U_G = u_G / u_{G0},$$

$$h_B^* = h_B / L, t_L = L \varepsilon_L / u_L, \tau = t / t_L,$$

$$z^* = z / L, Da_A = \varepsilon_L k_d L / u_L, Da_{AB} =$$

$$\frac{\dot{a}_L \dot{a}_{AB} k_{AB} L C_{BLb0}}{u_L}, Da_B =$$

$$\frac{\dot{a}_L k_{AB} L C_{AGi0}}{u_L H_A},$$

$$Da_O = 3 \varepsilon_L k_d L C_{AGi0} H_O / (2 u_L C_{OGi0} H_A),$$

$$Pe_G = u_{G0} L / (E_G \varepsilon_G), Pe_L = u_L L / (E_L \varepsilon_L),$$

$$St_{GA} = k_{LA}^0 a L / (u_{G0} H_A),$$

$$St_{GO} = k_{LO}^0 a L / (u_{G0} H_O), St_{LA} = k_{LA}^0 a L / u_L,$$

$$St_{LO} = k_{LO}^0 a L / u_L, R_{LF} = A \varepsilon_L L u_{G0} / (V_F u_L),$$

$$R_{uGL} = u_{G0} \varepsilon_L / (u_L \varepsilon_G), \dot{a}_P = \dot{a}_L \dot{n}_I g L / N_0 P_T.$$

根據以上方程式與 Chen et al. (2002 a, b) 的相關方程式, 即可模擬迴流式臭氣氣泡反應槽中的濃度變化。

### 3.2 *o*-Cresol 臭氣實驗條件

將 *o*-Cresol 在逆流式氣泡槽臭氣化的實驗數據, 與模式的預測結果作比對, 來驗證模式的有效性。逆流式的臭氣氣泡反應槽出流水位置在底部, 一般而言會比順流式的有較高臭氣的質量傳送效率。*o*-Cresol 是一種水中常見的酚類污染物質 (Kamenev et al., 1995)。實驗溶液的 pH 值藉由添加磷酸及氫氧化鈉控制為 2.0, 而總磷酸鹽濃度為 0.01 M, 溶液中對應的離子強度為 0.02 M, 實驗的水溫約為 21°C, 表面液體流速 ( $u_L$ ) 為 4.25 mm/s。*o*-Cresol 的化學式為  $CH_3C_6H_4OH$ , 分子量為 108.14, 實驗溶液中的初始濃度 ( $C_{BLb0}$ ) 為  $10^{-3}$  M, 如此高的 *o*-Cresol 濃度可保證臭氣的消耗主要來自於與 *o*-Cresol 的反應 (Beltrán et al., 1990)。

在模式中的部分參數值是根據先前的研究結果所決定的。根據 Beltrán et al. (1990) 的研究,  $D_B$ 、 $H_A$ 、及  $\dot{a}_{AB}$  的數值分別為  $1.05 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、4.1、及 2。反應速率常數  $k_{AB}$  ( $O_3$  與 *o*-cresol) 及  $k_d$  ( $O_3$  自解) 之值根據 Hoigné 和 Bader (1983) 及 Sotelo et al. (1987) 的研究, 分別為  $12000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  和  $0.00024 \text{ s}^{-1}$ 。而依據 Mariñas et al. (1993) 提出的方程式編號 (6)-(8), 在  $u_{G0} =$

7.40 及 1.33 mm/s 條件下  $k_{LA}^0$  之值計算分別為  $1.95 \times 10^{-4}$  及  $2.11 \times 10^{-4}$  m/s。並且根據表面更新理論 ( $k_{LA}^0/k_{LO}^0 = \sqrt{D_A/D_O}$ ) (Biñ, 1995), 氧氣的  $k_{LO}^0$  值分別為  $2.20 \times 10^{-4}$  及  $2.38 \times 10^{-4}$  m/s。而其他模擬所需要的參數值除了比氣液接觸面積(a, a = 氣液接觸面積/(氣體與液體體積之和))與氣體累積比例( $\hat{a}_G$ )外, 都可用 Chen et al. (2002 a) 所得結果:  $D_A = 1.76 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s,  $D_O = 2.24 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, 在  $u_{G0} = 7.40$  及 1.33 mm/s 時  $E_L$  值分別為 0.03261 及 0.00852 m<sup>2</sup>/s,  $H_O = 30.81$ ,  $Pe_G = 500$ 。

#### 四、結果與討論

本研究監測出流水中殘餘的 *o*-cresol 濃度( $\theta_{BLb}$ )、溶氧值( $\theta_{OLb}$ )及尾氣中的臭氧濃度( $\theta_{AGe}$ )並與模擬值做比較。同時亦預測水中溶臭氧濃度( $\theta_{ALb}$ )、臭氧質量傳送的增進因子( $E_{rA}$ )、氧氣質量傳送的延緩因子( $R_{fO}$ )、及尾氣的排放量( $U_{G,z^*=1}$ )。在  $u_{G0} = 7.40$  及 1.33 mm/s 時, 實驗得到氣體累積比例( $\hat{a}_G$ )分別為 0.0445 及 0.0113。代入適當的比氣液接觸面積值(a), 可適當模擬出流水中溶氧濃度( $\hat{e}_{OLb}^* = (\hat{e}_{OLb,eff} - \hat{e}_{OLb0})/(1 - \hat{e}_{OLb0})$ )如圖 1 所示。因此可以決定在  $u_{G0} = 7.40$  及 1.33 mm/s 時, a 值分別為 341 及 95 m<sup>-1</sup>, 而求出相對應的  $k_{LO}^0 a$  值分別為 0.075 與 0.023 s<sup>-1</sup>, 其  $k_{LO}^0 a$  值明顯大於在去離子水中曝氧氣的  $k_{LO}^0 a$  值 ( $k_{LO}^0 a = 0.017$  及 0.007 s<sup>-1</sup>,  $\hat{a}_G = 0.0285$  及 0.0044)。造成較大  $k_{LO}^0 a$  值的原因為較高的  $\hat{a}_G$  值, 及在比較高的溶液離子強度下會產生較小粒徑的氣泡(Feng and Aldrich, 1999)。因此可以計算出當  $u_{G0} = 7.40$  mm/s 時,  $Da_A = 0.072$ ,  $Da_{AB} = 7177$ ,  $Da_B = 699.6$ ,  $Da_O = 0.014$ ,  $M_A = 1.11 \times 10^{-5}$ ,  $M_{AB} = 1.11$ ,  $M_B = 0.181$ ,  $M_O = 1.71 \times 10^{-6}$ ,  $Pe_G = 500$ ,  $Pe_L = 0.181$ ,  $R_{LF} = 20.7$ ,  $R_{uGL} = 37.4$ ,  $St_{GA} = 2.92$ ,  $St_{GO} = 0.439$ ,  $St_{LA} = 20.9$ ,  $St_{LO} = 23.6$ ,  $\hat{a}_P = 0.123$ 。而當  $u_{G0} = 1.33$  mm/s 時,  $Da_A = 0.074$ ,  $Da_{AB} = 7426$ ,  $Da_B = 603.2$ ,  $Da_O = 0.012$ ,  $M_A = 9.46 \times 10^{-6}$ ,  $M_{AB} = 0.946$ ,  $M_B = 0.129$ ,  $M_O =$

$1.21 \times 10^{-6}$ ,  $Pe_G = 500$ ,  $Pe_L = 0.671$ ,  $R_{LF} = 3.84$ ,  $R_{uGL} = 27.3$ ,  $St_{GA} = 4.88$ ,  $St_{GO} = 0.733$ ,  $St_{LA} = 6.26$ ,  $St_{LO} = 7.07$ ,  $\hat{a}_P = 0.127$ 。

#### 4.1 *o*-Cresol 臭氧化試驗及模擬

圖 2 描述出流水中殘餘的 *o*-cresol 濃度( $\theta_{BLb,eff}$ )對無因次時間( $\tau$ )的變化, 可以發現預測值與實驗數據相當符合,  $\theta_{BLb,eff}$  會隨著  $\tau$  之增長而減小並漸漸達到穩定。當  $\tau$  大於 5.0 時,  $\theta_{BLb,eff}$  在  $u_{G0} = 7.40$  和 1.33 mm/s 下會分別為接近於穩定值 0.335 和 0.896。而且在  $u_{G0} = 7.40$  和 1.33 mm/s 的條件下供應的臭氧莫爾分率( $y_A$ )分別為 0.0172 及 0.0143, 其相對供應的臭氧劑量( $= C_{AGi0} \times u_{G0}/u_L$ )分別為 66.9 及 10.0 O<sub>3(g)</sub>/L。可計算出去除的 *o*-cresol (mg/L)與供應的臭氧劑量(mg/L)的比值, 在  $u_{G0} = 7.40$  和 1.33 mm/s 分別為 1.08 與 1.12。故在較小的  $u_{G0}$  值下會有較好的臭氧利用率, 這結果與 Schulz 和 Prendiville (1993) 的說法相符合。此外, 圖 3 所預測的  $\theta_{ALb,eff}$  值都小於 0.01, 顯示本系統為快臭氧化反應(Beltrán et al., 2000)。在  $u_{G0} = 7.40$  mm/s 時  $\theta_{ALb,eff}$  的變化隨  $\tau$  增加從 0.0035 上升到 0.0082, 而在  $u_{G0} = 1.33$  mm/s 時  $\theta_{ALb,eff}$  的變化並不明顯且其平均值約為 0.0011。

根據本研究所提出的模式, 可同時預測氣液質量傳送中臭氧的增進因子( $E_{rA}$ )與氧氣的延緩因子( $R_{fO}$ )。因為 *o*-cresol 的臭氧化為快速反應, 故  $E_{rA}$  大於 1。圖 4 中顯示在  $z^* = 0$  位置(槽底) $E_{rA}$  值的變化, 在  $u_{G0} = 7.40$  mm/s 時  $E_{rA}$  的初始值為 1.33 並會隨著  $\tau$  下降到一定值(1.12)。其變化較顯著的原因為  $\theta_{BLb}$  及  $\theta_{ALb}$  隨著  $\tau$  會分別明顯的減少及增加。而在  $u_{G0} = 1.33$  mm/s 時  $E_{rA}$  值變化較小會從 1.29 下降到 1.26。此外  $E_{rA}$  值的變化可反映在污染物的 Hatta number ( $Ha_B$ )上( $Ha_B = \sqrt{k_{AB} C_{BLb} D_A / k_{LA}^0}$ )。對於  $u_{G0} = 7.40$  和 1.33 mm/s 的情況, 在  $z^* = 0$  處  $Ha_B$  會分別從 0.74 下降到 0.25 及從 0.69 下降到 0.62。另外關於  $R_{fO}$  值都會很接近於 1, 因為有關臭氧自解的 Hatta number ( $Ha_A$ ) 很小( $Ha_A = \sqrt{k_d D_A / k_{LA}^0}$ ), 在本研究中其數值大約為 0.003。

圖 5 顯示出實驗所得尾氣中臭氧濃度



( $\theta_{AGe}$ )與預測值有很好的符合性。 $\theta_{AGe}$  值在  $\tau < 0.5$  時會增加很快，而後逐漸達到穩定值。於  $u_{G0} = 7.40$  和  $1.33$  mm/s 時， $\theta_{AGe}$  分別為  $0.038$  及  $0.002$ 。圖 5 亦顯示  $\theta_{AGe}$  的曲線變化與  $\theta_{ALb,eff}$  類似。 $U_{G,z^*=1}$  值可以表示尾氣的排放量，其變化情況如圖 6 所示。此外， $U_{G,z^*=1}$  值也可用來計算臭氧傳送效率( $\eta_{OTE}$ )及比臭氧傳送劑量( $m_{STOD}$ )。此處， $\eta_{OTE} = 1 - U_{G,z^*=1} \theta_{AGi,z^*=1}$ ， $m_{STOD} = (u_{G0} C_{AGi0} / u_L) \times \eta_{OTE}$ 。根據預測的結果，在穩定態時  $\eta_{OTE}$  及  $m_{STOD}$  對於  $u_{G0} = 7.40$  和  $1.33$  mm/s 分別為  $0.959$  及  $64.1$  mg/L 和  $0.998$  及  $9.99$  mg/L。有 *o*-cresol 臭氧化反應時之  $\eta_{OTE}$  值明顯比只有臭氧自解反應時高出很多，因為 *o*-cresol 的水溶液對臭氧有很高的反應性。另外值得一提是  $C_{BLb0} \times (1 - \theta_{BLb,eff}) / m_{STOD}$  的值在  $u_{G0} = 7.40$  和  $1.33$  mm/s 條件下分別為  $1.12$  及  $1.13$  兩值幾乎一樣。

另外，本研究亦探討忽略氧氣質量傳送( $k_{LO}^0 = 0.0$ )的影響。結果顯示考慮氧氣質量傳送與否對於  $\theta_{ALb,eff}$ 、 $\theta_{AGe}$ 、 $\theta_{BLb,eff}$ 、和  $E_{rA}$  的預測值影響都小於 3%。因此對於計算  $\theta_{ALb,eff}$ 、 $\theta_{AGe}$ 、 $\theta_{BLb,eff}$ 、和  $E_{rA}$  的模擬值而言，氧氣的質量傳送可以被忽略。但是如果氧氣的質量傳送被忽略，則水中的溶氧濃度就無法從模式中得到預測。

依據一般氣泡槽的水力條件，其  $Pe_L$  值大約為  $10.0$  (Martin et al., 1995)，因此模擬時，其  $Pe_L$  值定為  $10.0$ ，而其他的條件都與  $u_{G0} = 7.40$  mm/s 的情況相同。圖 7 為  $\theta_{ALb}$ 、 $\theta_{AGi}$ 、 $\theta_{BLb}$ 、和  $E_{rA}$  在不同位置( $z^*$ )及時間( $\tau$ )的變化。結果顯示在過渡態( $\tau = 0.1, 0.3, 0.5$ , 和  $1.0$ )的圖形曲線與穩定態時相似。 $\theta_{ALb}$  和  $\theta_{AGi}$  都是隨著  $z^*$  單調遞減。因此最大濃度的  $\theta_{ALb}$  和  $\theta_{AGi}$  值是出現在反應槽底部，而且  $\theta_{AGi}$  會比  $\theta_{ALb}$  快達到穩定。另一方面， $\theta_{BLb}$  和  $E_{rA}$  的數值都是隨著  $z^*$  往上增加，而  $\theta_{BLb}$  值在接近於反應槽底部會下降特別顯著，因為反應槽底部的溶臭氧濃度較高而反應較快，故最低濃度的  $\theta_{BLb}$  值會出現在出流水中。而  $E_{rA}$  的分佈曲線與  $\theta_{BLb}$  相似，說明了  $E_{rA}$  與  $\theta_{BLb}$  有

很直接的關係。由以上結果可知要清楚說明臭氧化氣泡反應槽，就必須描述  $\theta_{ALb}$ 、 $\theta_{AGi}$ 、 $\theta_{BLb}$ 、和  $E_{rA}$  對於時間及位置的關係。

#### 4.2 無因次參數數值對臭氧化的影響

探討無因次參數數值對臭氧化系統的影響時，本研究依據前節 *o*-cresol 臭氧化在  $u_{G0} = 7.40$  mm/s 的模擬條件，改變不同的  $Pe_L$ 、 $D_{AB}$  和  $k_{LA}^0$  的數值以求解。所得系統變數在穩定態的數值整理在表 1 中。當  $Pe_L$  增加時， $\theta_{ALb,eff}$ 、 $\theta_{OLb,eff}$ 、 $E_{rA}$ 、和  $\eta_{OTE}$  的數值都會增加，而  $\theta_{ALb,avg}$  和  $\theta_{BLb,eff}$  值會下降。這表示當系統接近於柱塞流時( $Pe_L$  值較大)， $\theta_{ALb}$  和  $\theta_{BLb}$  在槽中的分佈會有較高的濃度梯度，這是有利於氣液間的質量傳送和污染物的去除，這結果與 Le Sauze et al. (1993) 研究在不同液體混合程度下對臭氧質量傳送效率影響的結論相同。而對於調整  $k_{AB}$  值而造成  $Da_{AB}$  的變化，可以發現除了  $\theta_{OLb,eff}$  以外其他所有變數都會有顯著改變。當  $Da_{AB}$  值增加時  $\theta_{ALb,eff}$ 、 $\theta_{ALb,avg}$ 、和  $\theta_{BLb,eff}$  值會減少而  $E_{rA}$  和  $\eta_{OTE}$  值會增加。可知臭氧化的反應速率是評估臭氧化系統之處理效率的重要因素。加大反應速率常數可以提高臭氧利用率及增加污染物的去除效率。而 Stanton number ( $St_{GA}$ ,  $St_{GO}$ ,  $St_{LA}$ ,  $St_{LO}$ ) 的影響可以用  $k_{LOa}^0$  來表示。根據表 1 可發現當  $k_{LOa}^0$  增加時， $\theta_{ALb,eff}$  和  $\theta_{OLb,eff}$  會明顯地增加並伴隨較高的  $\eta_{OTE}$  值及污染物的去除率。

此外，本研究亦探討這些無因次參數對達到穩定態所需時間的影響。結果發現當  $Pe_{lect}$ 、 $Damköhler$ 、及 Stanton numbers 的數值較大時，達到穩定態所需的時間會縮短。例如出流水中  $\theta_{BLb}^*$  ( $= (C_{BLb} - C_{BLb,ss}) / (C_{BLb0} - C_{BLb,ss})$ ) 值在不同  $Pe_L$  值情況下隨  $\tau$  的變化如圖 8 所示。 $\theta_{BLb}^*$  的初始值為  $1$  而穩定值為  $0$ ，可發現在較大  $Pe_{lect}$  number 下達到穩定態所需時間較短。這情形與只有臭氧自解的氣泡反應槽系統相同，只是有污染物反應下達到穩定態需要  $2$  到  $5$  個水力停留時間( $t_L$ )，比只有

臭氣自解的系統所需的時間(1.5 到 3 個  $t_L$ )(張等, 2002)較長。

### 4.3 在迴流式氣泡槽中的臭氧化

根據 4.2 節模擬氣泡反應槽處理 o-cresol 臭氧化的條件, 模擬當有液體部分迴流時對於臭氧化處理的影響。由圖 9 可發現有液體迴流時對臭氣氣泡反應槽排出之污染物濃度沒有顯著的影響, 但在接近液體進口處污染物的濃度會明顯下降, 而使得反應槽中污染物的整體平均濃度降低。相對地, 有液體迴流亦會使得水中的溶臭氣濃度略為增加, 但在接近液體出口處影響也較小(圖 10)。這是因為進流水與迴流液體混合, 會稀釋水中污染物的濃度和增加溶臭氣濃度; 但也使得液體停留在反應槽的時間變短, 而使得出流水中污染物及溶臭氣的濃度變化不大。此外, 當氣泡反應槽有液體迴流時, 逆流式的  $\theta_{BLb}$  值和順流式的  $\theta_{ALb}$  值的變化, 會相對比順流式的  $\theta_{BLb}$  值和逆流式的  $\theta_{ALb}$  值的變化顯著。且隨著迴流率( $r_c$ )值增加,  $r_c$  的影響程度會減少, 如  $r_c$  從 0.2 增加到 0.4 的影響會比  $r_c$  從 0.0 增加到 0.2 的影響來得小。

圖 11 與 12 描述有液體部分迴流對出流水中殘餘污染物( $\theta_{BLb}^*$ )與臭氣( $\theta_{ALb} / \theta_{ALb,ss}$ )濃度達到穩定態所需時間的影響。可發現若有液體部分迴流, 會使得氣泡反應槽中污染物與臭氣濃度達到穩定態所需的時間增長。因為有液體迴流會使反應槽中的混合效應增強而類似於 Pelect number 值變小, 根據前面的研究結果亦可知會增加達到穩定態所需的時間。

## 五、結論與建議

### 5.1 結論

1. 本研究所提出的動態軸向模式比已知研究所提者更完整。此模式同時考慮了水力情況、臭氣及氧氣的質量傳送、及污染物臭氧化反應。應用本模式可以預測臭氣、污染物、及氧氣的濃度分佈從開始到達到穩定的動態過程。
2. 當臭氧化開始, 溶臭氣、溶氧、及尾氣的排放量都會隨臭氧化的時間增加而增加。在本研究中氣泡反應槽需要 2 到 5

個水力停留時間來達到穩定。

3. 對於逆流式臭氧化氣泡槽, 氣液相的臭氣濃度會隨反應槽的軸向高度( $z$ )增加而減少, 而污染物與增進因子會隨著  $z$  值增加而增加。且過渡態的濃度分佈曲線與穩定態相似。
4. 較大的 Pelect、Damköhler、及 Stanton numbers 值有利於臭氣的利用及污染物的去除, 並且可以減少達到穩定態所需的時間。
5. 在污染物臭氧化氣泡反應槽中有液體迴流時, 對於出流水之污染物濃度沒有顯著的影響, 但在接近液體進口處污染物的濃度會明顯下降, 而使得反應槽中污染物的整體平均濃度降低。

### 5.2 建議

1. 未來可將模式延伸至其他高級氧化系統。

## 六、誌謝

研究期間承蒙蔣本基教授教授鼎力相助, 特此感謝。

## 七、參考文獻

1. Beltrán F. J., J. F. Garcia-Araya, F. J. Rivas, P. Álvarez and E. Rodríguez, "Kinetics of Competitive Ozonation of Some Phenolic Compounds Present in Wastewater from Food Processing Industries," *Ozone Sci. Eng.*, 22(2), 167-183 (2000).
2. Beltran, F. J., J. M. Encinar and J. F. Garcia-araya, "Ozonation of o-Cresol in Aqueous Solution," *Wat. Res.*, 24(11), 1309-1316 (1990).
3. Biñ, A. K., "Application of a Single-Bubble Model in Estimation of Ozone Transfer Efficiency in Water," *Ozone Sci. Eng.*, 17(5), 469-484 (1995).
4. Chen, Y. H., C. Y. Chang, C. Y. Chiu, W. H. Huang, Y. H. Yu, P. C. Chiang, Y. Ku and J. N. Chen, "A Dynamic Model of Ozone Contacting Process with Oxygen Mass Transfer in a Bubble Column," *J. Envir. Eng.*, ASCE, 128(11), November, 1036-1045 (2002 a).
5. Chen Y. H., C. Y. Chang, C. Y. Chiu, Y. H. Yu, P. C. Chiang, Y. Ku and J. N. Chen,

- “A Dynamic Model of Ozone Disinfection in a Bubble Column with Oxygen Mass Transfer,” J. Chin. Inst. Chem. Eng. (Taiwan), 33(3), 253-265 (2002 b).
6. Danckwerts, P. V., Gas-Liquid Reactions, 1st ed., McGraw-Hill, New York (1970).
  7. Feng D. W. and C. Aldrich, “Effect of Fluid Properties on Two-phase Froth Characteristics,” Ind. Eng. Chem. Res., 38(10), 4110-4112 (1999).
  8. Hoigné J. and H. Bader, “Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water,” Wat. Res., 17, 173-183 (1983).
  9. Kamenev, S., J. Kallas, R. Munter and M. Trapido, “Chemical Oxidation of Biologically Treated Phenolic Effluents,” Waste Manage, 15(3), 203-208 (1995).
  10. Le Sauze, N., A. Laplanche, N. Martin and G. Martin, “Modelling of Ozone Transfer in a Bubble Column,” Wat. Res., 27(6), 1071-1083 (1993).
  11. Mariñas, B. J., S. Liang and E. M. Aieta, “Modeling Hydrodynamics and Ozone Residual Distribution in a Pilot-Scale Ozone Bubble-Diffuser Contactor,” Research and Technology, J. Am. Water Work Assoc., 85(3), 90-99 (1993).
  12. Martin, N., V. Boisdon, A. Laplanche and P. Uhlig, “Modelization of Industrial Ozonation Tanks: A Useful Tool for the Design of 2000s Ozone Reactor,” Wat. Supply, 13(2), 57-74 (1995).
  13. Schulz, C. R. and P. W. Prendiville, “Designing High-concentration Ozone Contactors for Drinking-water Treatment Plants,” Ozone Sci. Eng., 15(3), 245-266 (1993).
  14. Sotelo, J. L., F. J. Beltrán, F. J. Benítez and J. Beltrán-Heredia, “Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study,” Ind. Eng. Chem. Res., 26(1), 39-43 (1987).
  15. 張慶源、於幼華、陳奕宏、陳辰菘、商能洲、楊伊萍、林依璇, 「迴流式氣泡反應槽臭氣處理程序之動態模式及其模型廠規模試驗 ( I )」, 國科會報告, NSC 90-2211-E-002-039 (2002).

## 八、圖表說明

Figure 1.  $\theta_{OLb,eff}^*$  vs.  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Symbols, lines: experiments, prediction.  $\bigcirc$  and  $- \cdot -$ ,  $\triangle$  and  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40$  mm/s<sup>a</sup>, 1.33 mm/s<sup>b</sup>;  $R^2 = 0.993, 0.996$ .  
 $\theta_{OLb,eff}^* = (\hat{\epsilon}_{OLb,eff} - \hat{\epsilon}_{OLb0}) / (1 - \hat{\epsilon}_{OLb0})$ .

Figure 2.  $\hat{\epsilon}_{BLb,eff}$  vs.  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Symbols, lines: experiments, prediction.  $\bigcirc$  and  $- \cdot -$ ,  $\triangle$  and  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40, 1.33$  mm/s;  $R^2 = 0.992, 0.985$ .

Figure 3.  $\hat{\epsilon}_{ALb,eff}$  vs.  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Lines: prediction.  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40, 1.33$  mm/s.

Figure 4. Variations of  $E_{rA}$  at  $z^* = 0$  with  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Lines: prediction.  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40, 1.33$  mm/s.

Figure 5.  $\hat{\epsilon}_{AGe}$  vs.  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Symbols, lines: experiments, prediction.  $\bigcirc$  and  $- \cdot -$ ,  $\triangle$  and  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40, 1.33$  mm/s.

Figure 6.  $U_{G,z^*=1}$  vs.  $\hat{\delta}$  for *o*-cresol ozonation in countercurrent bubble column. Symbols, lines: experiments, prediction.  $\bigcirc$  and  $- \cdot -$ ,  $\triangle$  and  $- \cdot -$ :  $u_{G0} = 7.40, 1.33$  mm/s.

Figure 7. Variations of concentrations and  $E_{rA}$  with  $z^*$  at different  $\hat{\delta}$  for ozonation in countercurrent bubble column.  $Pe_L = 10.0$ , while other conditions are the same as those for  $u_{G0} = 7.40$  mm/s. Lines: prediction.  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ , and  $-$ :  $\tau = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ , and steady state. (a)  $\hat{\epsilon}_{ALb}$ , (b)  $\hat{\epsilon}_{AGi}$ , (c)  $\hat{\epsilon}_{BLb}$ , (d)  $E_{rA}$ .

Figure 8. Effluent  $\theta_{BLb}^*$  vs.  $\hat{\delta}$  at various values of  $Pe_L$  for ozonation in countercurrent bubble column. The conditions are the same as those for  $u_{G0} = 7.40$  mm/s except the  $Pe_L$  value. Lines: prediction.  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ ,  $- \cdot -$ , and  $-$ :  $Pe_L = 0.181, 1.0, 2.5, 10, 100$ .  
 $\theta_{BLb}^* = (C_{BLb} - C_{BLb,ss}) / (C_{BLb0} - C_{BLb,ss})$ .

Figure 9. Variations of  $\hat{e}_{BLb}$  profile with different  $r_c$  for ozonation in bubble column.  $Da_A = 0.072$ ,  $Da_{AB} = 7177$ ,  $Da_B = 699.6$ ,  $Da_O = 0.014$ ,  $M_A = 1.11 \times 10^{-5}$ ,  $M_{AB} = 1.11$ ,  $M_B = 0.181$ ,  $M_O = 1.71 \times 10^{-6}$ ,  $Pe_G = 500$ ,  $Pe_L = 10.0$ ,  $R_{uGL} = 37.4$ ,  $St_{GA} = 2.92$ ,  $St_{GO} = 0.439$ ,  $St_{LA} = 20.9$ ,  $St_{LO} = 23.6$ ,  $\hat{a}_P = 0.123$ . Lines: prediction.  $\cdots$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ , and  $---$ :  $r_c = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2,$  and  $0.0$ . (a) countercurrent, (b) cocurrent.

Figure 10. Variations of  $\hat{e}_{ALb}$  profile with different  $r_c$  for ozonation in bubble column. The conditions are the same as those in Fig. 9. Lines: prediction.  $\cdots$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ , and  $---$ :  $r_c = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2,$  and  $0.0$ . (a) countercurrent; (b) cocurrent.

Figure 11. Effluent  $\theta_{BLb}^*$  vs.  $\hat{o}$  at different  $r_c$  for ozonation in bubble column. The conditions are the same as those in Fig. 9.  $\cdots$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ , and  $---$ :  $r_c = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2,$  and  $0.0$ . (a) countercurrent; (b) cocurrent.

Figure 12. Effluent  $\theta_{ALb} / \theta_{ALb,ss}$  vs.  $\hat{o}$  at different  $r_c$  for ozonation in bubble column. The conditions are the same as those in Fig. 9.  $\cdots$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ ,  $-\cdot-$ , and  $---$ :  $r_c = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2,$  and  $0.0$ . (At  $\tau = 0$ ,  $\theta_{ALb} / \theta_{ALb,ss} = 0$ ) (a) countercurrent; (b) cocurrent.

Table 1. Summary of values of system variables at steady state with various levels of  $Pe_L$ ,  $Da_{AB}$  and  $k_{LO}^0 a$ .

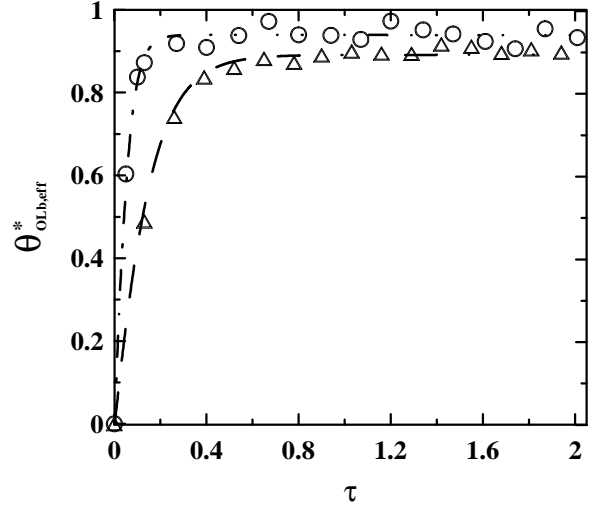


Figure 1

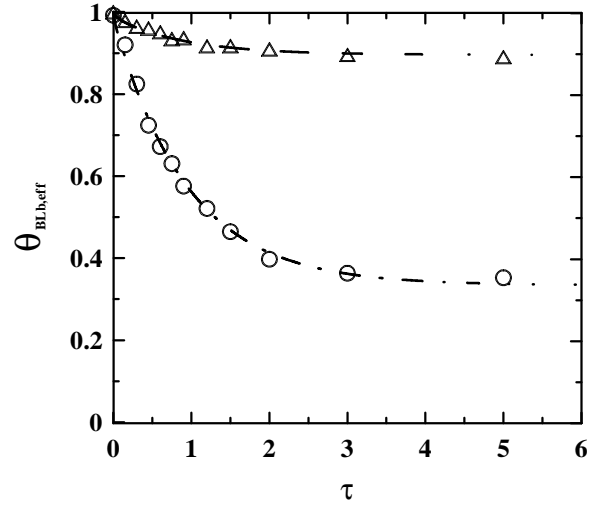


Figure 2

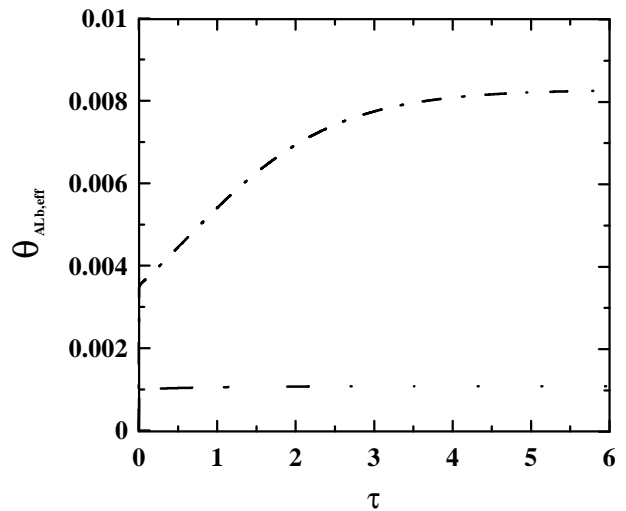


Figure 3

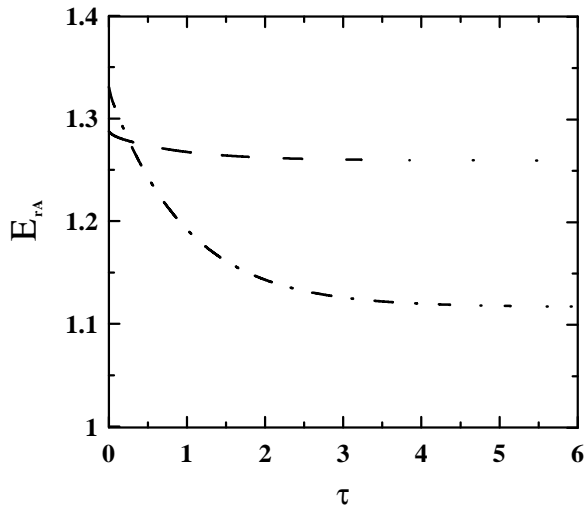


Figure 4

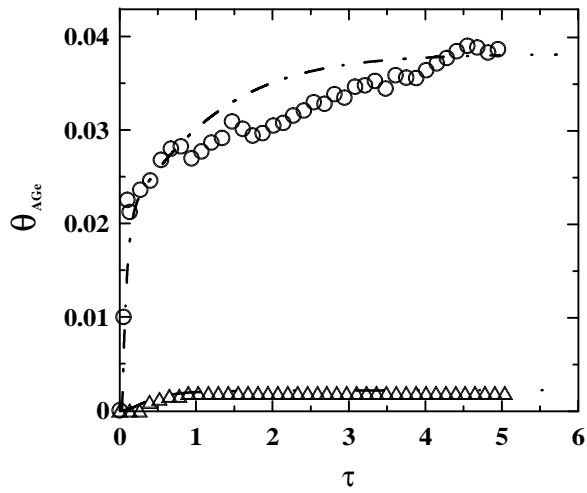


Figure 5

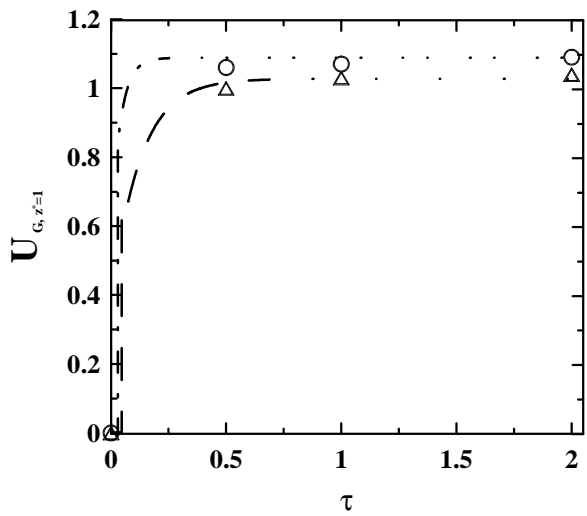
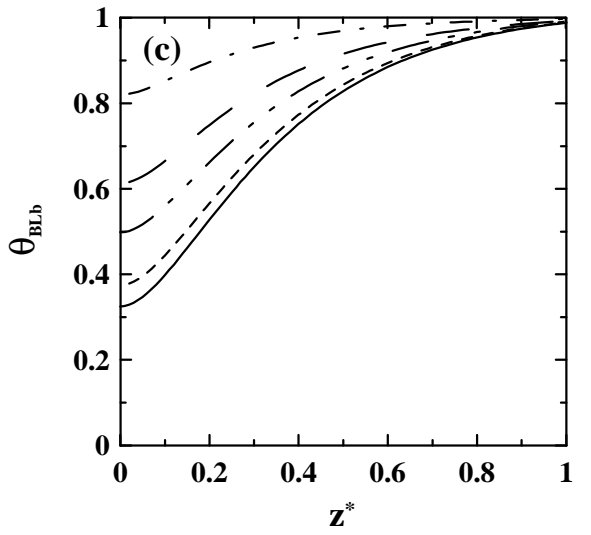
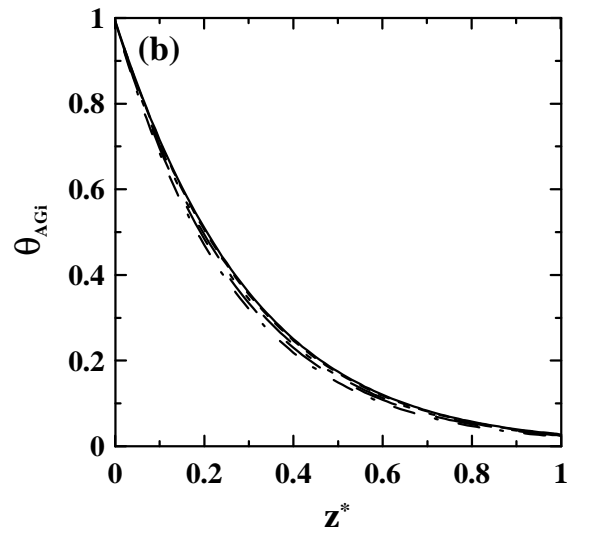
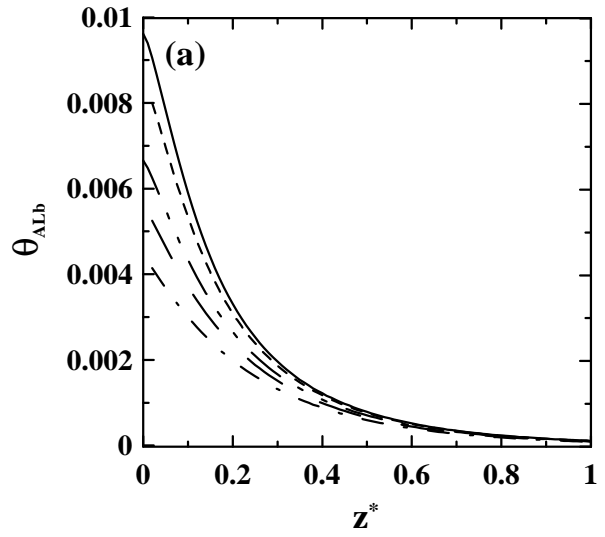


Figure 6



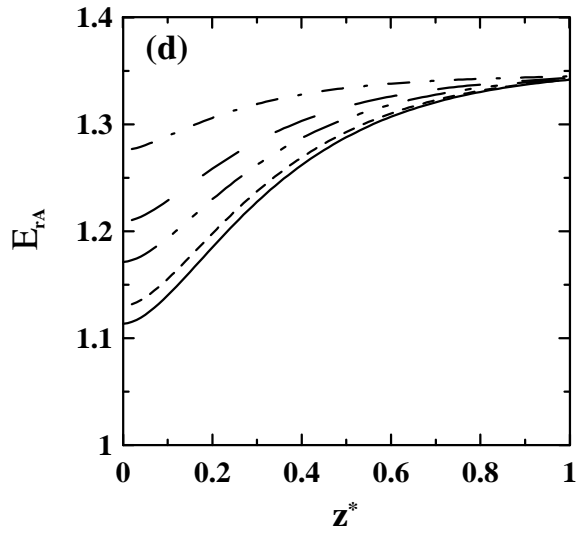


Figure 7

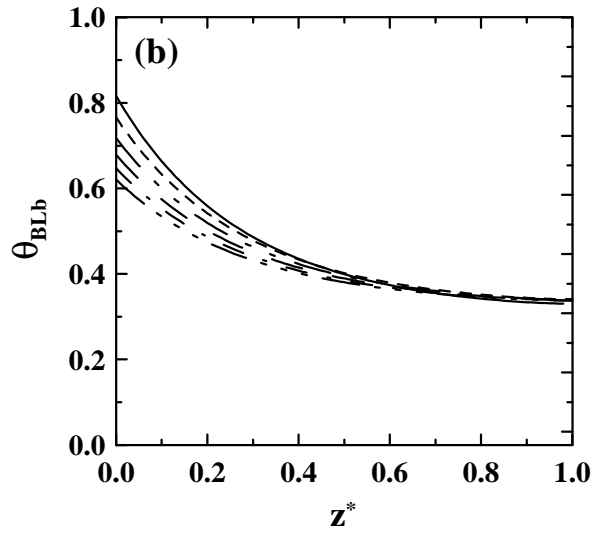


Figure 9

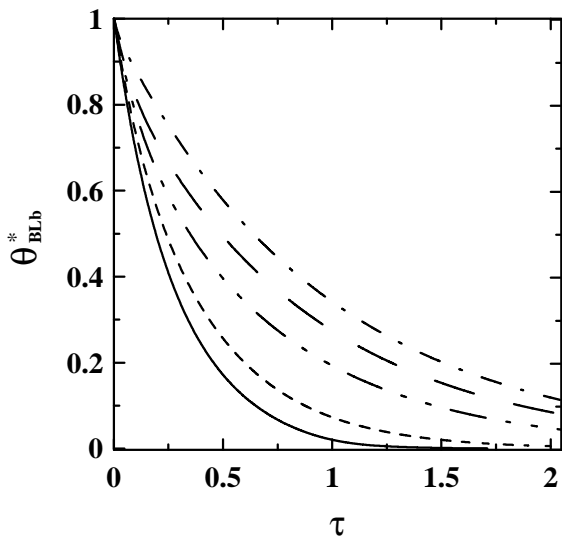


Figure 8

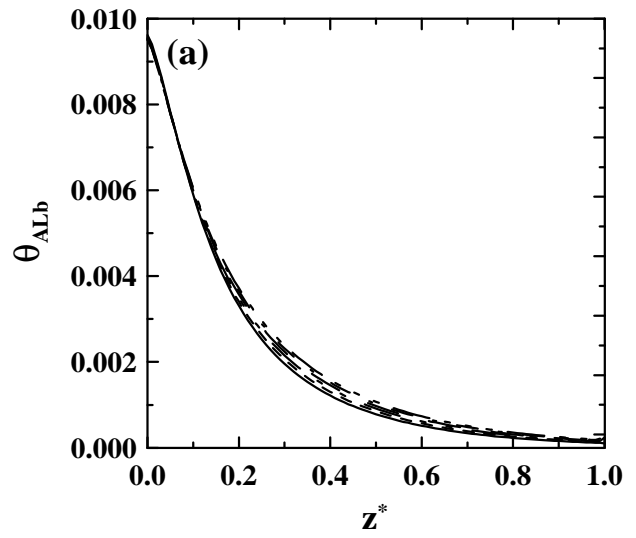
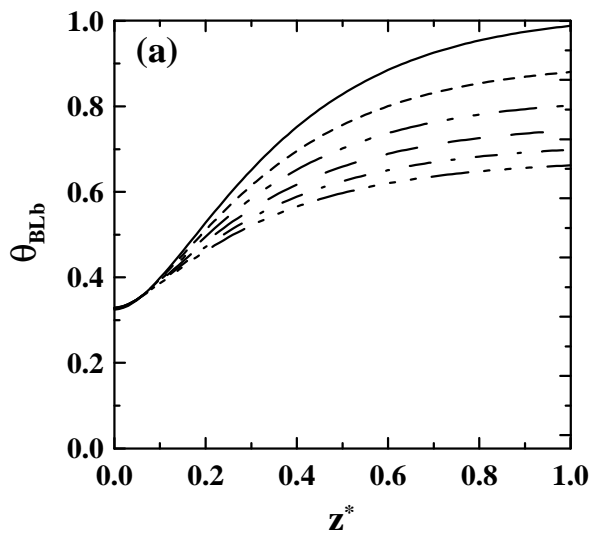


Figure 10



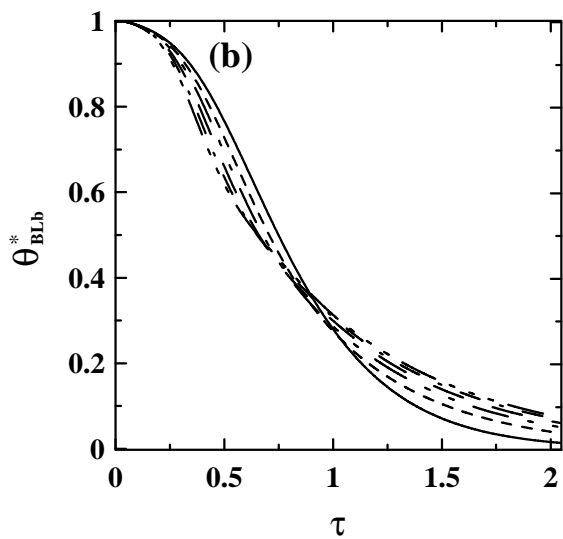
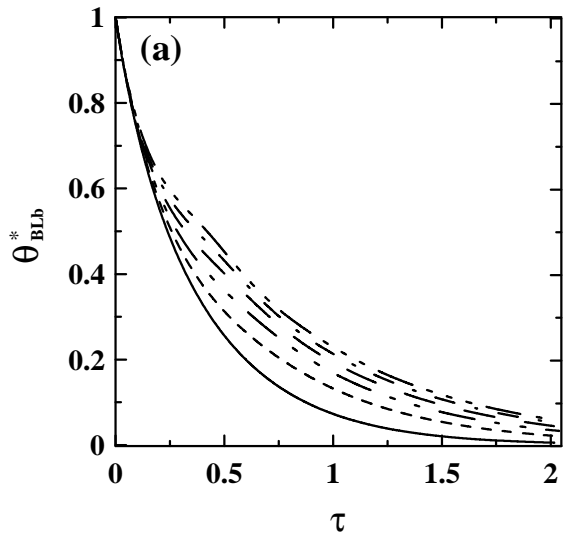


Figure 11

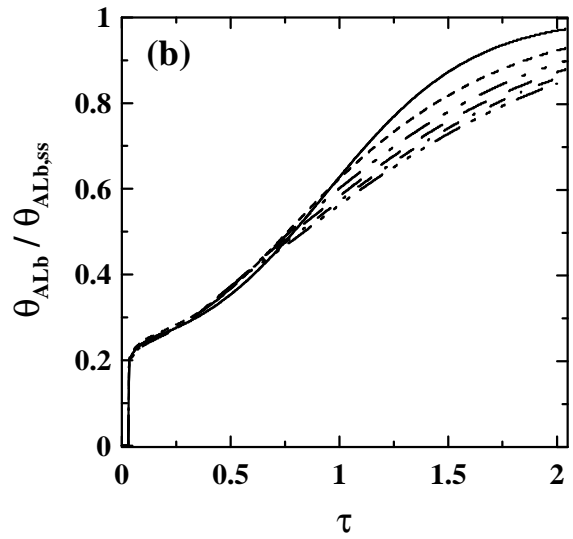
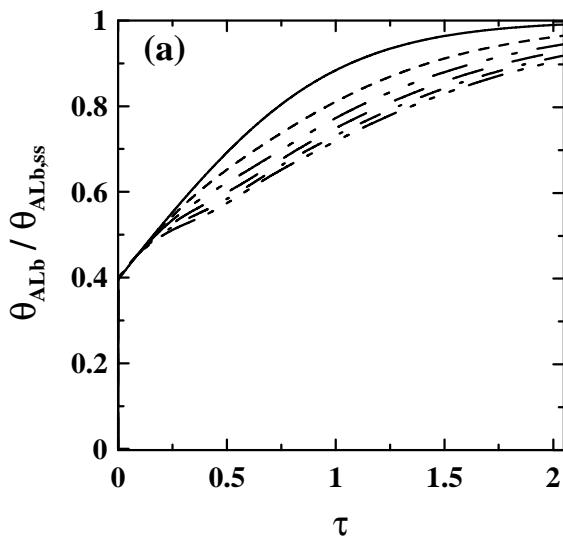


Figure 12

Table 1

System variable	Pe <sub>L</sub>					Da <sub>AB</sub>					k <sub>LOa</sub> <sup>0</sup> (s <sup>-1</sup> )				
	0.181	1	2.5	10	100	10	100	1000	7177	10 <sup>5</sup>	0.01	0.02	0.05	0.075	0.1
$\theta_{ALb,eff}$	0.0083	0.0090	0.0093	0.0096	0.0099	0.702	0.298	0.054	0.010	0.001	0.0007	0.0016	0.0057	0.0096	0.0132
$\theta_{ALb,avg}$	0.0028	0.0025	0.0023	0.0019	0.0017	0.446	0.102	0.013	0.002	0.000	0.0004	0.0008	0.0016	0.0019	0.0021
$\theta_{BLb,eff}$	0.334	0.331	0.328	0.325	0.319	0.658	0.412	0.350	0.325	0.302	0.737	0.577	0.373	0.325	0.310
$\theta_{OLb,eff}$	0.951	0.979	0.988	0.994	0.997	0.992	0.993	0.994	0.994	0.996	0.907	0.970	0.990	0.994	0.996
E <sub>rA,avg</sub>	1.13	1.17	1.21	1.26	1.28	1.00	1.01	1.04	1.26	3.43	1.29	1.27	1.25	1.26	1.27
$\eta_{OTE}$	0.958	0.963	0.967	0.971	0.972	0.602	0.889	0.942	0.971	1.000	0.383	0.612	0.904	0.971	0.991



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期末報告

## 第二部分：臭氧化氯酚類化合物之中間產物與生物毒性的關係研究

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-069

執行期限：91年8月01日至92年7月31日

主持人：張慶源 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

協同主持人：於幼華 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

研究人員：商能洲、申浩民

### 一、計畫中文摘要

本研究選擇 2-chlorophenol (2-CP) 為初步的研究對象，以 Microtox、生化需氧量 (BOD) 與微生物攝氧率 (OUR) 來討論臭氧化對於生物分解性與生物毒性的關係。研究結果可明顯看出 Microtox EC<sub>50</sub> 與 Specific OUR 的趨勢接近，顯示臭氧化初期會發生毒性或微生物抑制性較高的現象，表示臭氧化 2-CP 溶液對於不同的微生物來源之急毒性風險，趨於接近。5 天與 20 天的 BOD 試驗，可明顯看出臭氧化有助於提升 BOD/COD 值，即有利於生物可分解性的增加。另外研究指出中間產物是造成水中毒性增加的主要原因；同時我們亦發現 3-chloro-1,2-benzenediol 與 2-chloro-2,4-hexadienedioic acid 的濃度變化，與水中毒性增加有甚為密切的關係，指出臭氧化初期的 hydroxylation 產物，應該是扮演毒性增加的主要角色；假設 chloro-intermediates 是造成毒性大幅增加的可能原因，應該是具有低濃度高毒性的特性，因此類似 dimer 結構這類物質將可能是造成毒性大幅增加的首要對象。

關鍵詞：臭氧化、生物毒性、生物分解性、2-氯酚。

### ABSTRACT

This study investigates the variation of toxicity and biodegradability during ozonation of 2-chlorophenol (2-CP) under neutral conditions in a semi-batch reactor. The results of Microtox assay and Specific Oxygen Uptake Rate (SOUR) showed that

ozonation of 2-chlorophenol induced new toxicity during the early period of reaction. Moreover, Microtox toxicity and OUR inhibition test exhibited similar trend in the ozonated 2-CP solution, the highest toxicity and the largest percentage of inhibition both occurred at one minute of ozonation. The BOD/COD values of 5-day and 20-day BOD increased with the reaction time imply ozonation of 2-CP could promote the biodegradability for the unacclimated activated sludge.

Keywords: Ozonation; Toxicity; Microtox; Oxygen Uptake Rate; 2-chlorophenol.

### 二、計畫緣由與目的

隨著化學工業的發展，各種類型的有機化合物不斷的流佈到環境中，這些化學合成出來的有機化合物，通常不容於自然的法則，無法以傳統的生物、物理和化學方法作有效的處理，因此發展各種可能的處理技術，是近年來環境學者所致力研究方向，這其中高級氧化處理程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 是處理毒性化學物質最重要的研究方向之一 [1-3]。

在臭氧化氯酚類有機化合物的研究議題上，對於中間產物生物毒性與生物分解性的特質研究，一直以來甚少有相關的研究報告來說明這些結果；因此本研究的主題將設定在臭氧化處理氯酚類有機化合物的過程當中，針對中間產物對生物毒性的影響，作一探討研究，以建立這方面議題上的研究方法與初步的結果，以為將來應用於工業廢水的處理時，得到更為詳細的理

論背景。[4-9]。

### 三、實驗設備與方法

#### 1. 臭氧反應實驗

實驗室臭氧產生設備包括PSA氧氣發生機及臭氧產生機兩大部分，是日本住友 (Sumimoto) 精密工業公司製造。實驗室臭氧化反應方式採用半批分式反應槽-bubble column reactor (327 mm high and 70 mm diameter)，反應體積為1公升，進流氣體流量為976 ml/min，進流臭氧濃度為77.0 mg/l。而在整個進行反應的期間，設計一組pH值連續監測系統，用來即時控制溶液pH值的變化，其原因為本臭氧化試驗不使用具緩衝pH值功能的無機鹽類，而是利用即時連續式pH值監控來添加酸或鹼以達到試驗欲控制的條件；連續式pH值監控系統設備可分為兩個單元，酸鹼度測量控制器 (SUNTEX，pH/ORP Controller PC-310) 及微量蠕動pump(ATTO，perista pump SJ-1211H)。

#### 2. Microtox 生物毒性測定

臭氧化後之生物毒性測試，採用 Microtox 生物毒性測定，及使用 *Photobacterium phosphoreum* 發光菌來分析讀取樣品之毒性測值  $EC_{50}$ ，有關其定義為當試劑加入有毒之待測樣品，使微生物發光的能力受到抑制，當檢測器檢出螢光強度降到原有之 50% 時，此時之毒物濃度即定義為  $EC_{50}$ ；進行 Microtox 毒性測試之待測樣品必須先以 NaOH 及 HCl 溶液調整酸鹼值至 pH 6.8-7.2 之間，以避免溶液酸鹼值影響 Microtox 毒性測試結果。在本研究中  $EC_{50}$  值的表示方式，在溶液中只有單一成分時，其為該成分濃度的單位 (mg/l)；當溶液為多種化合物成分混合或經過反應後的多種中間產物時，其經過 Microtox assay 所得到的  $EC_{50}$  值為溶液的稀釋單位，以稀釋百分率為計算單位 (%)。

除了以  $EC_{50}$  值作為毒性的表達方式以外，Toxicity Units (TU) 的毒性定義亦用來分析溶液成分對毒性的貢獻程度，TU 值的定義如下所示：

$$TU_i = C_i / EC_{50, i}$$

$C_i$  : concentration of component i

$EC_{50, i}$  :  $EC_{50}$  value of component i

在本研究討論中假設臭氧化中間產物 (包括未反應完全的起始化合物) 對於毒性的貢獻，具有加成的特性 (simple additivity)，因此  $TU_{total} = \sum TU_i$  [10]；按照這樣的定義，針對臭氧化後各化合物成分對於毒性的貢獻，將可分為中間產物與起始反應化合物之分類，即  $TU_{total} = TU_{initial\ compounds} + TU_{intermediates}$ 。

#### 3. 中間產物分析

中間產物的分析，使用高壓液相層析儀 (HPLC)；Pump (Xper-Chrom 400)；自動採樣器 (Bio-Rad AS-100)；UV/Vis 偵測器 (Bio-Rad 1706)；積分儀 (HP3396A)；分離管柱 (BDS-C18, Phenomenex)。

#### 4. 微生物攝氧率抑制試驗與生化需氧量

微生物攝氧率 (oxygen uptake rate, OUR) 抑制試驗與生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 的測量，其所使用的微生物來源，取自民生污水處理廠之回流污泥，實驗所使用的活性污泥，沒有經過任何的馴養程序，僅使用去離子水清洗 3 次後，曝氣備用，同時測量活性污泥的 MLSS 值 (mixed liquor suspended solid)，作為控制 OUR 實驗活性污泥種的體積，以及 BOD 實驗種量的參考；有關 MLSS 與 BOD 的實驗方法，遵照公告的標準方法實施。而有關微生物攝氧率測定方法參照 Standard methods for the examination of water and wastewater：2710B. Oxygen Consumption Rate。

將 DO 值與反應時間作圖，其斜率即為微生物攝氧率，單位為 (mg/l),  $O_2$ /min；若將 OUR 值除以 MLSS 值，則稱之為 specific OUR，其定義如下：

$$SOUR = OUR/MLSS = (mg\ O_2/hr) / g\ MLSS$$

另外利用 glucose 作為非抑制性化合物，使其 OUR 值作為基準來比較其他樣品之

OUR 抑制率 (%), 相關定義如下:

$$\text{Inhibition \%} = \frac{(\text{OUR}_{\text{samples}} - \text{OUR}_{\text{glucose}})}{\text{OUR}_{\text{glucose}}} \times 100$$
$$= [1 - (\text{OUR}_{\text{samples}} / \text{OUR}_{\text{glucose}})] \times 100$$

#### 四、結果與討論

##### 1. 臭氧化 2-chlorophenol 之生物毒性與生物分解性之相關性研究

對於 Microtox 生物毒性的增加, 是否意味著生物分解性的抑制, 關於這方面的研究, 本研究選擇 2-chlorophenol (2-CP) 為初步的研究對象, 以生化需氧量 (BOD) 與微生物攝氧率 (OUR) 試驗來討論臭氧化對於生物分解性與生物毒性的關係。BOD 與 OUR 試驗所使用之微生物種的來源, 乃取自生活污水處理廠之活性污泥, 而且未經過任何馴養的程序。

圖一列出 Microtox EC<sub>50</sub>、BOD/COD 與 Specific OUR 隨臭氧化的變化情況; 首先可明顯看出 Microtox EC<sub>50</sub> 與 Specific OUR 的趨勢接近, 其結果顯示臭氧化初期會發生毒性或微生物抑制性較高的現象, 其原因可能是由於兩者的實驗條件接近, 即測試樣品與微生物的接觸時間, 均為 15 min, 顯示臭氧化 2-CP 溶液對於不同的微生物來源之急毒性風險, 趨於接近, 而此 OUR 試驗, 若是以 OUR<sub>glucose</sub> 作為比較對象, 更可明顯看出臭氧化對攝氧率抑制的現象 (圖二)。而至於 5 天與 20 天的 BOD 試驗, 則可明顯看出臭氧化有助於提升 BOD/COD 值, 即有利於生物可分解性的增加, 這個現象說明了具有毒性之中間產物的產生, 雖然對微生物具有急毒性的傷害, 但若是經過時間的馴養與適應的步驟, 則微生物會發展出代謝這些毒性物質的途徑; 關於這方面的研究, 值得將來進一步的討論。

##### 2. 臭氧化 2-chlorophenol 之毒性變化與中間產物變化的關聯性

以 HPLC 定性定量分析中性條件臭氧化 2-CP 的中間產物分布, 分析的結果顯示 3-chloro-1,2-benzenediol (3-chlorocatechol)、

2-chloro-2,4-hexadienedioic acid 與 muconic acid 是目前可被偵測出的中間產物, 其濃度的變化如圖三所示。其中 3-chloro-1,2-benzene-diol 與

2-chloro-2,4-hexadienedioic acid 並無法直接定量分析, 而是分別以 catechol 與 muconic acid 來間接定量之。除了上述的中間產物外, 利用質譜儀分析的結果顯示, compound-I (MW 251.5, M=M<sup>+</sup>-23, 圖五) 是較為明顯的中間產物結果, 這個由 LC/MS 分析出的分子量所得到的 dimer 物質, 首先根據 Hirvonen et al. [11] 的研究指出, 臭氧化 chlorophenols 會造成兩個苯環透過 C-C 鍵結而形成 dimers 物質, 而且有 hydroxylation 的現象; 另外根據 Chrostowski et al. [2] 的研究推論, 這兩個苯環的結構, 亦可能是由 C-O-C 鍵結而成的, 因此 compound-I 的結構, 有兩種的可能性。另外從 HPLC 的圖譜可以觀察到 2-CP 的 hydroxylation 產物, 即 3-chloro-1,2-benzenediol 的形成, 而由這個 chloro-catechols 繼續氧化的產物, 從兩個 OH 取代基之間的苯環位置開環氧化而形成的 2-chloro-2,4-hexadienedioic acid, 亦可從 HPLC 圖譜可以觀察到, 這個步驟的氧化機制如圖四所示。

臭氧化 2-chlorophenol 化合物, 其中間產物與原始化合物之毒性貢獻的變化趨勢, 如圖三所示, 其中由於中間產物無法提供 EC<sub>50</sub> 值, 因此以整體中間產物的 TU 值來表示; 從圖中的結果顯示, 在 pH 7 的條件下, 2-CP 化合物隨著臭氧化的進行, 在水中濃度快速的下降, 也造成了對水中毒性的貢獻降低, 而一開始臭氧化, 中間產物的毒性值已是水中毒性的主要貢獻者, 以臭氧化 1 分鐘及溶液出現最高毒性時, 此時中間產物的 TU 值約為 2-chlorophenol 所貢獻 TU 值的 13.4 倍 (TU<sub>2-chlorophenol</sub>=4.0, TU<sub>intermediates</sub>=53.4); 可明確指出中間產物是造成水中毒性增加的主要原因; 同時我們亦發現 3-chloro-1,2-benzenediol 與 2-chloro-2,4-hexadienedioic acid 的濃度變化, 與水中毒性增加有甚為密切的關係,

這個結果指出臭氧化初期的 hydroxylation 產物，應該是扮演毒性增加的主要角色；根據毒理學的資料指出，通常含有 Cl-C 鍵結的有機化合物，其生物毒性有較高的特性，當溶液出現最高毒性時 (1 分鐘的臭氧化)，chloro-intermediates 不超過 20%，假設 chloro-intermediates 是造成毒性大幅增加的可能原因，應該是具有低濃度高毒性的特性，因此類似 compound-I 這類物質將可能是造成毒性大幅增加的首要對象。

## 五、計劃成果自評

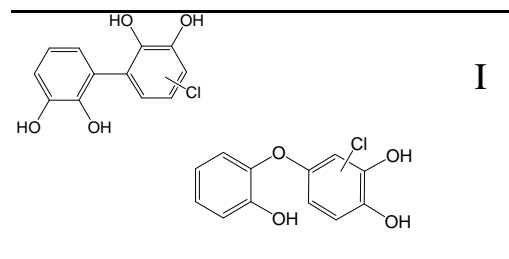
1. 臭氧化氯酚類化合物中間產物之生物毒性與生物分解性研究，是判斷臭氧化時機的重要參數，本研究已建立了其在生物毒性與生物分解性變化趨勢，可應用來判斷臭氧化時機的選擇。此現象結果已發表於國際期刊上。
2. 臭氧化氯酚類化合物之中間產物，其與生物毒性的關聯性，本研究透過對 TU 值的貢獻度計算，已可初步討論出其關聯性，並針對中間產物的結構及毒性特徵，指出生物毒性增加的原因與其規律性。

## 六、參考文獻

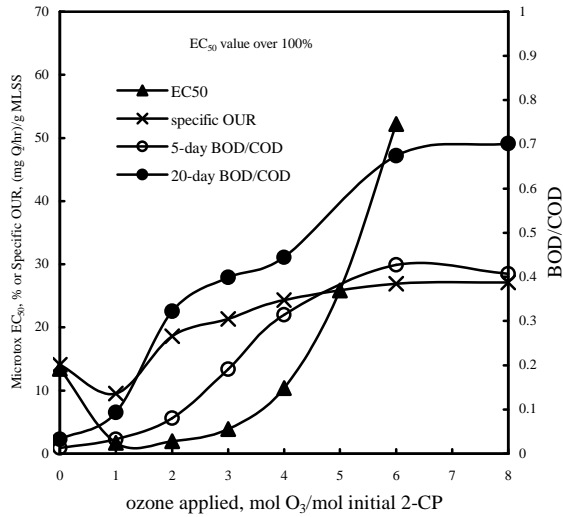
- [1] Adams, C. D., Cozzens, R. A., and Kim, B. J., (1997). Effects of Ozonation on the Biodegradability of Substituted Phenols. *Wat. Res.*, 31(10), p2655-2663
- [2] Chrostowski, P. C., Dietrich, A.M., and Suffet, I. H., (1983). Ozone and Oxygen Induced Oxidative Coupling of Aqueous Phenolics. *Wat. Res.*, 17, pp1627-1633
- [3] Yu, Y. H., and Hu, S. T., (1994). Preoxidation of Chlorophenolic Wastewater for Their Subsequent Biological Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 29(5), pp313-320.
- [4] Hu, S.T., and Yu, Y.H., (1994). Preozonation of Chlorophenolic Wastewater for Subsequent Biological Treatment. *Ozone Science & Engineering.*, 16(5), pp13-28.
- [5] Langlats, B. et al., (1989). Improvement of Biological Treatment by Prior Ozonation. *Ozone. Sci. & Eng.*, 11, pp155
- [6] Stockinger, H., Heinzle, E., and Kut, A. M., (1995). Removal of Chloro and Nitro Aromatic

Wastewater Pollutants by Ozonation and Biotreatment. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), pp2016-2022

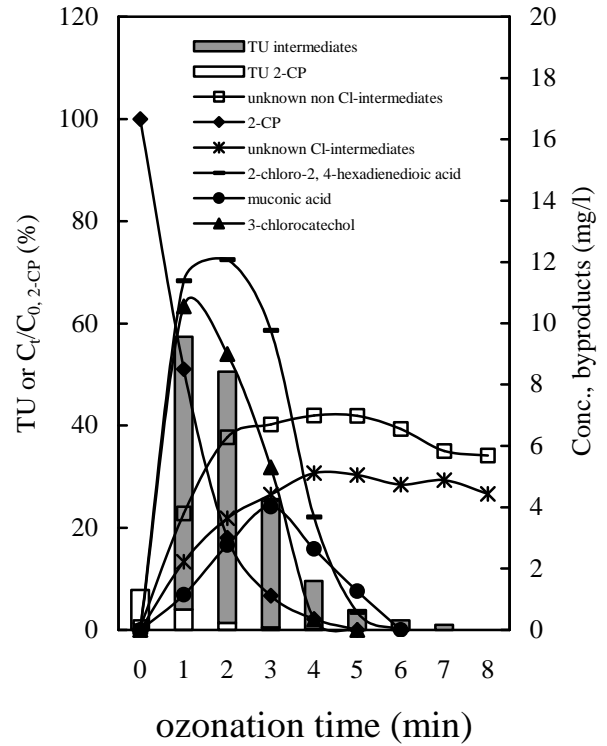
- [7] Takahashi, N., Nakai, T., Satoh, Y., and Katoh, Y., (1994). Variation of Biodegradability of Nitrogenous Organic Compounds by Ozonation. *Wat. Res.*, 28(5), pp1563-1570.
- [8] Shang, N.C.; Yu, Y.H. The Biototoxicity and Color Formation from Ozonation of Wastewater Containing Phenol and Aniline. *J. Environ. Sci. Heal. A.*, A36 (3), 383-393 (2001).
- [9] Shang, N.C., Yu, Y.H., Ma, H.W. Variation of Toxicity during the Ozonation of Monochlorophenolic solutions, *J. Environ. Sci. Health.*, A37(2), 261-271 (2002).
- [10] Brown, V.M. (1968). The calculation of the acute toxicity of mixtures of poisons to rainbow trout. *Wat. Res.*, 2, 723-733.
- [11] Hirvonen, A., Trapido, M., Hentunen, J., Tarhanen, J., (2000). Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. *Chemosphere*, 41, 1211-218.



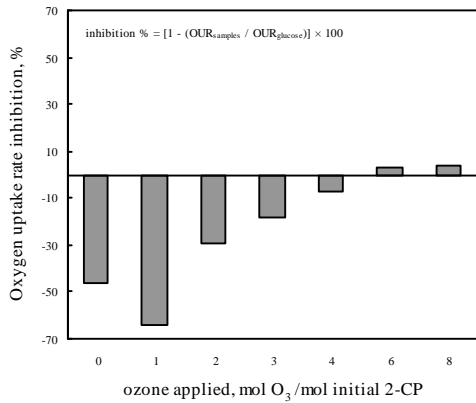
圖五、中性溶液條件臭氧化 2-chlorophenol 所產生之 dimers 化合物結構。



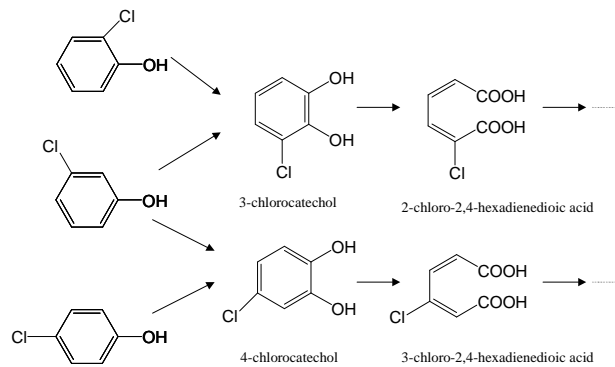
圖一、臭氧化 2-CP 化合物在 pH 7 條件下，Microtox EC<sub>50</sub>、BOD/COD 及 Specific OUR 之變化趨勢；[2-CP]<sub>0</sub> = 200 mg/l。



圖三、臭氧化 2-CP 化合物在 pH 7 條件下，2-CP 及各中間產物之濃度與 TU 值變化趨勢；[2-CP]<sub>0</sub> = 200 mg/l。



圖二、在 pH 7 條件下，臭氧化 2-CP 化合物之微生物攝氧率抑制率變化趨勢； $\text{Inhibition \%} = \frac{[\text{OUR}_{\text{samples}} - \text{OUR}_{\text{glucose}}]}{\text{OUR}_{\text{glucose}}} \times 100$ ；[2-CP]<sub>0</sub> = 200 mg/l。



圖四、中性溶液條件臭氧化 chlorophenols，產生 chloro-catechols 與 chloro-muconic acids 兩類化合物之機制圖。