

臭氧在水中分解及質量傳送之研究

*楊燿名 *童淑珠 **柯雅雯 ***蔣本基

摘 要

臭氧在水中分解之反應動力主要與 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基之存在有關，而pH值愈高時，氫氧根離子也扮演了催化的作用。因此舉凡溫度、pH值、離子強度及緩衝劑種類等水質條件都會影響臭氧自我分解之速率。本研究利用Jose L.(1987)之分解速率方程式，求出不同水溫及pH值下之速率方程式，並加以比較，以對其分解反應動力更加以了解和驗證。

溶液對臭氧的吸收速率，與臭氧質量傳送率及自我分解率有關，質量傳送率的影響因子則包括水質條件如水溫、pH值、離子強度等；以及操作條件如供給氣體中臭氧的濃度、供給氣體之流率和反應器之攪拌程度等，本研究除分析探討臭氧質傳受這些因子影響的主要因素外，並以因次分析及非線性迴歸分析的方法，推導出容積總質傳係數與影響因子之關係式。

* 台大環工所碩士

** 台大環工所碩士班學生

*** 台大環工所教授

第一章 前言

臭氧是很強的氧化劑和消毒劑，早在1906年法國之Nice市水廠即利用臭氧消毒處理水，迄今在歐洲，尤其是瑞士、法國、德國、奧地利、荷蘭等已有許多淨水處理廠使用臭氧於淨水處理，Philip等(1989)指出近年來由於三鹵甲烷的問題，美國已愈來愈重視臭氧的應用，以代替傳統的氯消毒和預氯處理。於1989年時，美國已有近四十個淨水場使用臭氧作為處理單元，並且有增加的趨勢。

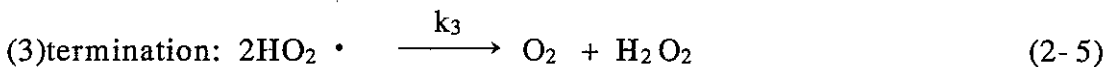
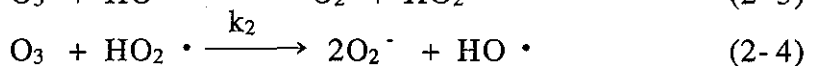
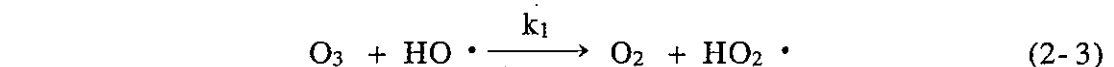
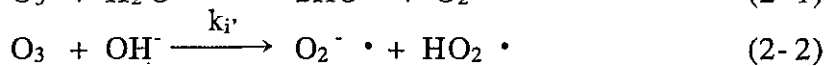
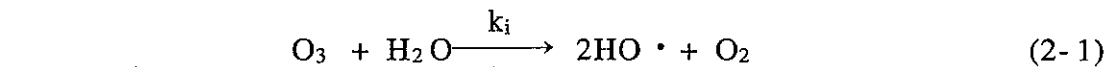
依Rice等(1981)的討論，臭氧在自來水處理的應用可分為消毒、氧化和生物處理的預處理，而依目的不同，加藥點的位置也有所不同，然而臭氧的應用，不管是在氧化或消毒上，臭氧之分解及質量傳送皆扮演了一個很重要的角色，故在本研究中將探討臭氧自我分解的反應動力以及質傳所受的影響因子，以期對臭氧的操作及使用有更多的認識。

Keywords: 溶解臭氧濃度，供給臭氧濃度，平衡溶解臭氧濃度，氣體流率、容積總質傳係數

第二章 文獻回顧

2-1 臭氧分解反應動力

Weiss (1935)提出臭氧於水溶液中的分解機制，將臭氧的分解分為下面三部分：



可見臭氧的分解主要與HO·和HO₂·等由自基存在有關，而pH值愈高時，氫氧根離子則扮演了催化的作用。

Jose L.(1987)等利用上述之分解機制，推導出臭氧分解的反應速率式為：

$$r_{O_3} = \frac{-d[O_3]}{dt} = k_A[O_3] + k_B[OH^-]^{1/2}[O_3]^{3/2} \quad (2-6)$$

其推導過程如下：

由反應式(2-1)至(2-5)可得

$$r_{O_3} = -d[O_3]/dt = k_1[O_3][OH\cdot] + k_2[O_3][HO_2\cdot] \quad (2-7)$$

$$\text{及 } r_{O_3} = 2k_i[O_3] + 2k_2\left(\frac{2k_i + k_i'[OH^-]}{k_3}\right)^{1/2}[O_3]^{3/2} \quad (2-8)$$

既然高pH值時，臭氧的分解速率很快，所以可假設 $2k_i \ll k_i'$ ，因此公式(2-8)可整理為：

$$\begin{aligned} r_{O_3} &= 2k_i[O_3] + 2k_2\left(\frac{k_i'}{k_3}\right)^{1/2}[OH^-]^{1/2}[O_3]^{3/2} \\ &= k_A[O_3] + k_B[OH^-]^{1/2}[O_3]^{3/2} \end{aligned} \quad (2-9)$$

$$\text{其中 } k_A = 2k_i, \quad k_B = 2k_2\left(\frac{k_i'}{k_3}\right)^{1/2}$$

在pH值小於3時，[OH⁻]便很難影響到臭氧的分解速率，因此第二項可以忽略，速率式變為 $r_{O_3} = k_A[O_3]$ ，利用時間對 $\ln([O_3]_i/[O_3])$ 作圖，可求得 k_A 。 k_B 的求法則由公式(2-8)積分並整理為：

$$\frac{1}{[O_3]^{1/2}} = \frac{-k_T}{k_A} + \left(\frac{1}{[O_3]_0^{1/2}} + \frac{k_T}{k_A}\right) \exp\left(\frac{k_A}{2}t\right) \quad (2-10)$$

式中 $k_T = k_B[\text{OH}^-]^{1/2}$ ，利用 $\exp\left(\frac{k_A}{2}t\right)$ 對 $(1/[\text{O}_3]^{1/2})$ 作圖，可求得 k_B 值，此外再利用 Arrhenius 定律，可求得 k_A 與 k_B 之溫度關係式和活化能。

其它關於臭氧分解之研究，根據 Jose L (1987) 及 Mirat (1982) 之文獻整理，可看出反應速率方程式的表示方法有許多型式，但除 Weiss (1935) 外其它均為經驗模式 (Empirical model)，且反應次方 (order)，反應速率常數的級數 (magnitude) 及活化能皆不同。Mirat (1982) 認為造成以上的差別，主要來自 (1) 使用不同，甚至有問題之溶解臭氧分析方法；(2) 數據分析及解釋上的不確定性 (uncertainties)；(3) 水溶液組成的影響；(4) 使用試劑中可能存在的雜質。而普遍為大家所認同的為臭氧分解反應會受到氫氧根離子的催化。

2-2 質傳基本理論

氣液間的質量傳送，在只有物理吸收而沒有化學反應的情況下，其質傳方程式可以表示為： $\bar{R}_a = K_{La}(A_i - A_L)$

其中 A_i 指在氣液界面上與氣體 A 分壓所平衡的濃度， a 為單位液體體積下，氣液之接觸面積； k_L 為液相質傳係數； \bar{R} 為單位面積之平均氣體質傳速率； A_L 為液相本體中氣體 A 的平均濃度。

液相質傳係數 k_L 與液相擴散度 D_A 的關係，則因兩相間之質量傳送機構模式的不同而異，通常包括三種理論及模式，分別導出三種不同之關係式即

1. 薄膜理論 (film theory)：

此理論首先由 Whitman 於 1923 年根據 Nernst (1904) 的“擴散層”觀念提出，其認為液相鄰近氣相的表面中有一靜止的薄膜層，厚度度為 δ ，在膜層中沒有對流 (convection) 產生，質量傳送只以分子擴散的形式進行，由於是穩定狀態 (steady state)，故可根據 Ficks' First Law 推導出液相對流質傳係數 k_L 與液相擴散係數 D_A 的關係為： $k_L = D_A / \delta$

2. 穿透理論(Penetration theory)：

穿透理論首先係由Higbie (1935)所提出，應用在氣體被液相吸收的質傳模式，其假設傳送表面的每一個流體單元與氣體的接觸時間為固定，之後即被液相主體(bulk)中新鮮流體所取代，如此不斷地置換，故又稱為表面更新模式(Surface Renewal Model)。可推導出 k_L 與 D_A 之關係式為 $k_L = 2\sqrt{D_A/\pi\theta}$ ，其中 θ 為流體單元與氣體的接觸時間。

3. Danckwerts之表面更新模式：

表面更新模式的另一種型式為 Danckwerts (1951) 所提出，其提出表面流體單元的更換率與接觸時間的長短無關，在一定的紊流情況下為一定值 s ，而接觸時間 θ 並非定值，而是成一指數型式的分布($Se^{-s\theta}$)，而接觸時間 θ (或稱age)則由0到 ∞ ，因此可得： $k_L = \sqrt{D_A s}$ 。

其它質傳理論及模式如 Boundary Layer Theory，其 k_L 與 D_A 的關係為 $k_L \propto D_A$ ，而 Film Penetration theory的預測則為 $k_L \propto D_A^{0.5} \sim D_A$ 視age的長短而定。一般而言，氣液質傳中，質傳係數與分子擴散係數的關係常在order 0.5~1之間，而假若如氣泡式的質傳系統，當氣泡很快由槽底上升至水面時，則由穿透理論所預測的結果較接近實驗數據。

至於臭氧質量傳送之模式可以半批分式操作之方式時，反應器內的溶解臭氧濃度隨時間變化的情形來表現。假設在不合其它可以消耗臭氧的雜質(Impurities)之清水中進行半批分式操作，則完全混合之臭氧反應器內的溶解臭氧濃度隨時間變化的情形可以以式(2-11)表示，即

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{La}([O_3]^* - [O_3]) - r_{O_3} \quad (2-11)$$

式中 k_{La} ：容積總質傳係數(min^{-1})

$[O_3]^*$ ：依亨利定律 $PO_3 = H[O_3]^*$ ，

與臭氧分壓平衡時之水中臭氧濃度(mg/l)

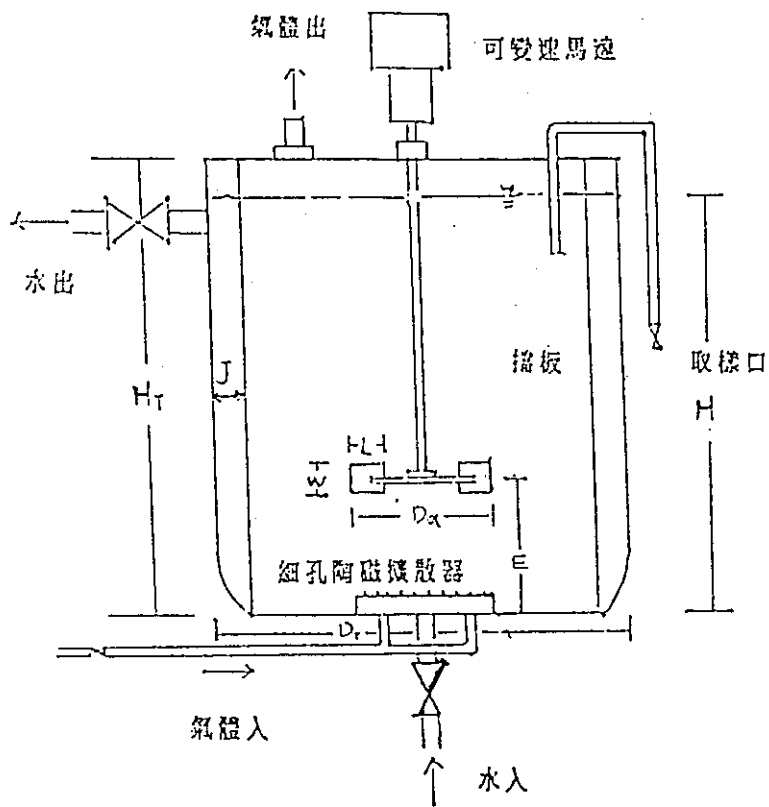
r_{O_3} ：臭氧自我分解速率 $[(\text{mg/l}) \cdot \text{min}^{-1}]$

公式(2-11)很清楚地將臭氧濃度變化之原因分為兩項，前者為質量傳送，後者為臭氧之自我分解(auto-decomposition)，有助於對臭氧質量傳送之了解。

第三章 實驗設備、材料與方法

3-1 實驗設備及材料

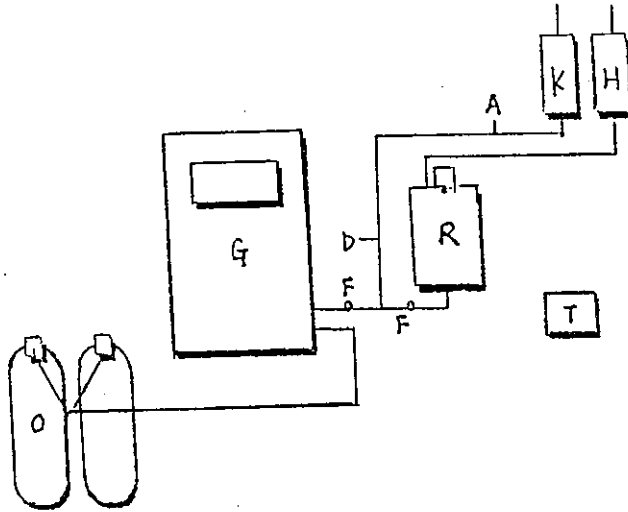
本實驗主要設備有(1)臭氧反應器，依據Rusthon標準六葉渦輪設計，如圖1，材質為SUS 316不銹鋼。(2)臭氧產生器，美國OREC公司出品，型號 #03SP6-0，額定產生量114 GR/HR，濃度2%-4%。(3)溫度控制器，Fargo出品，配合不銹鋼加熱棒控制反應器內之水溫。(4)次氯酸鈉，吸收經反應器逸出之殘餘臭氧，以加速分解。(5)臭氧分解器，不銹鋼製，圓筒狀，直徑15公分，高45公分，內裝分解臭氧用之特殊活性碳（商品名Secard KR），以分解by-pass氣流之臭氧。(6)管線，氣流管為矽膠管，水流管為鐵氟龍管。實驗設備流程圖示如圖2。



- | | |
|--------------------|-----------------------|
| Dt: 攪拌槽直徑 = 270 mm | Da: 渦輪直徑 = 90 mm |
| Ht: 槽高度 = 360mm | H: 水深 = 270 mm |
| J: 檔板寬度 = 22.5 mm | E: 攪拌器距槽底部之高度 = 90 mm |
| W: 攪拌葉片之寬度 = 18 mm | L: 攪拌葉片之長度 = 22.5 mm |

形狀因子(Shape factor), $S_1 = Da/Dt = 1/3$, $S_2 = E/Da = 1$, $S_3 = L/Da = 1/4$, $S_4 = W/Da = 1/5$, $S_5 = J/Dt = 1/12$, $S_6 = H/Dt = 1$ 。

圖1 臭氧反應器之構造



———— 氣流徑
 - - - - 水流徑

- O: Pure Oxygen Tank 純氧鋼筒
- G: Ozone Generator 臭氣產生器
- F: Flow Meter 流量計
- T: Temperature Controller 溫度控制器
- A: Gas Phase Ozone Conc. Analysis 氣相臭氣分析
- H: Sodium Hypochloride 次氯酸鈉
- K: Ozone Killer 臭氣分解器

圖2 實驗設備流程圖

3-2 實驗方法與步驟

1. 臭氧分解速率方程式的建立

以去離子水加上 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 或 H_3PO_4 調整pH值，並維持一定的離子強度(0.015M)，實驗時先以臭氧曝氣至接近飽和，在固定水溫及攪拌器轉速下取不同時間點之水樣，測溶解臭氧濃度。溶解臭氧濃度以Indigo-blue method (H. Bader & J. Hoigne, 1982)測定之，靈敏度可偵測至 $10\mu\text{g/l}$ 。

數據整理以Jose L.(1987)之方法求出反應速率常數 K_A 及 K_B 。操作參數如表1。

2. 臭氧質量傳送影響因子之研究

以半批分(Semi-batch)方式操作，實驗用水如前所述。實驗前先得各控制條件和臭氧產生器之電流穩定後，再打開反應器前的控制閥讓含臭氧之氣流進入反應器，並於不同時間下取樣測定溶解臭氧濃度。實驗名稱和操作參數如表2所示。

氣相中的臭氧以傳統的碘測定法(Iodometric determination)測定濃度，分析裝置則參考Gilbert等(1989)的測定方法，增加一組模擬吸收瓶(Dumpp Towers)以減少誤差。

實驗數據的整理以求容積總質傳係數(k_{La})及與臭氧分壓平衡之溶解臭氧濃度($[\text{O}_3]^*$)為主，方法如下：

- (1)將不同時間之吸收值轉換為臭氧濃度。
- (2)以Macintosh電腦上之Quick Graph軟體作curve fitting得多項式迴歸方程式。
- (3)利用多項式迴歸方程式微分得 $d[\text{O}_3]/dt$ ，以實驗條件之pH、溫度代入分解速率方程式得 r_{O_3} ，故由方程式 $d[\text{O}_3]/dt + r_{\text{O}_3} = k_{La}([\text{O}_3]^* - [\text{O}_3])$ 可知以 $[\text{O}_3]$ 對 $d[\text{O}_3]/dt + r_{\text{O}_3}$ 作圖可得斜率 $-k_{La}$ 截距 $k_{La} \cdot [\text{O}_3]^*$ 之直線而求得 k_{La} 與 $[\text{O}_3]^*$ 。

表1 臭氧分解實驗之操作參數

實驗	pH 值	溫度 (°C)	攪拌速率	分析項目
臭氧分解實驗	2.4	20, 25, 30, 35, 40	200rpm	溶解臭氧濃度
	7.0	25, 30, 35, 40	200rpm	溶解臭氧濃度

表2 臭氧質傳研究之實驗名稱和操作參數

實驗	pH 值	溫度 (°C)	供給臭氧濃度	攪拌速率	氣體流率
pH對質傳及溫度的影響	5.1	20, 25, 30, 35	32.2mg/l	160rpm	10 lpm
	7.2	21, 25, 30, 35, 40	32.2mg/l	160rpm	10 lpm
	2.3	25	32.2mg/l	160rpm	10 lpm
	8.3	25	32.2mg/l	160rpm	10 lpm
供給臭氧濃度的影響	6.98	25	29.2mg/l 43.3mg/l 51.6mg/l	200rpm	10 lpm
攪拌速率對質傳的影響	6.98	25	43.3mg/l	100rpm 200rpm 300rpm 400rpm 500rpm	10 lpm 5 lpm
氣體流率對質傳的影響	7.14	25	43.3mg/l	300rpm	3 lpm 5 lpm 7 lpm 10 lpm 13 lpm

第四章 結果與討論

4-1 臭氧分解反應速率方程式之建立

1. 分解速率方程式的建立

臭氧分解實驗在pH值=2.4，7.0以及不同溫度(20°C~40°C)下進行，結果如表3所示。顯見臭氧濃度隨時間的增加而減少。依第二章2-1節所述之統計分析方法，可求得分解速率常數 k_A 值(如表4)。觀測樣本數除起始值 $[O_3]_i$ 外為4到6個，迴歸分析所得之 k_A 值範圍 $4.39 \times 10^{-3}(\text{min}^{-1})$ 至 $2.436 \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$ ，隨著溫度的升高而升高；將pH值=7的實驗結果與 k_A 值作圖可求得 k_B 值如表5， k_B 值由 $1.22 \times 10^{-4}(\text{M}^{-1}\text{min}^{-1})$ 到 $5.07 \times 10^{-4}(\text{M}^{-1}\text{min}^{-1})$ ，亦隨著溫度的升高而升高，顯示臭氧的分解速率因溫度增加而加快。

k_A 、 k_B 值與溫度之關係可依Arrhenius定律的溫度相關式 $k=k_0 \exp(-E/RT)$ 作圖求得，求得之活化能恰皆為73.46 KJ/mole，而關係式為：

$$k_A = 5.117 \times 10^{10} \exp(-8835.25/T) \quad (\text{min}^{-1})$$

$$k_B = 9.207 \times 10^{16} \exp(-8835.25/T) \quad (\text{M}^{-1}\text{min}^{-1})$$

故得臭氧分解速率方程式為：

$$r_{O_3} = 5.117 \times 10^{10} \exp(-8835.25/T)[O_3] \\ + 9.207 \times 10^{16} \exp(-8835.25/T)[OH^-]^{1/2}[O_3]^{2/3}$$

表3 臭氧分解實驗結果

	水溫 (20°C)		水溫 (25°C)		水溫 (30°C)		水溫 (35°C)		水溫 (40°C)	
	時間 (min)	殘餘臭氧 (mg/l)	時間 (min)	殘餘臭氧 (mg/l)	時間 (min)	殘餘臭氧 (mg/l)	時間 (min)	殘餘臭氧 (mg/l)	時間 (min)	殘餘臭氧 (mg/l)
pH=2.4	0	4.63	0	4.91	0	6.19	0	5.33	0	3.48
	23	4.25	4	4.86	5	5.76	5	4.91	5	2.79
	45	3.92	7	4.71	10	2.54	10	2.02	10	2.38
	56	3.71	10	2.20	20	2.25	15	1.82	15	2.04
	61	3.57	15	2.11	30	2.04	20	1.68	20	1.84
			20	2.09			25	1.46	25	1.66
								30	1.51	
pH=7			0	4.72	0	4.45	0	2.92	0	1.51
			2	4.27	4	2.76	2	2.00	1	1.19
			4	3.73	6	2.45	4	1.51	2	1.06
			7	3.35	8	1.80	6	1.26	3	0.97
			11	2.81	15	1.57	8	1.10	5	0.79
			16	2.36					8	0.53
			21	2.09						

攪拌器轉速 200 rpm

表4 不同水溫下的臭氧分解速率常數 k_A

溫度(°C)	$k_A * 1000$ (1/min)	觀測樣本數	相關係數
20	4.39	4	0.993
25	5.83	5	0.956
30	11.40	4	0.994
35	22.33	5	0.996
40	24.36	6	0.988

表5 不同水溫下的臭氧分解速率常數 k_B

溫度(°C)	$k_B \times 10^{-4}$ (L/mol × min)	觀測樣本數	相關係數
25	1.22	6	0.992
30	1.99	4	0.961
35	3.20	4	0.991
40	5.07	5	0.999

2. 分解速率方程式與文獻值的比較

與Jose L.(1987)的研究結果(表6)相比較發現兩研究結果未能完全吻合一致，主要係由於離子強度之不同所致。根據Jose L (1987)之報告指出轉速在300rpm以下並不對臭氧分解造成影響，轉速在300rpm以上才可能因臭氧脫附(Ozone desorption)作用使分解速率增加。Jose L.離子強度(0.15M)為本研究(0.015M)之十倍，故離子強度的不同為實驗值不同之主要原因。

表7為Jose L.之研究結果與本研究於水溫25°C，不同溶解臭氧濃度、pH值下，臭氧分解速率之比較。由表中可看出不論是低或高溶解臭氧濃度時，Jose L.之分解速率均大於本研究之臭氧分解速率，但是於pH值為9時則相反。J.L.Sotelo (1989)之臭氧自解實驗說明了離子強度愈大，使氫氧自由基清除者愈少故分解速率愈大。但Johannes (1985)指出磷酸鹽離子(Phosphate ion)在臭氧分解中可以擔任OH·轉化為O₂⁻·的助長者(promoter)或OH·的清除者(Scavenger)，因此當pH愈高時，磷酸鹽離子擔任氫氧根自由基清除者角色的比例也愈大，所以離子強度愈大者反而有分解速率愈小的情形產生。至於臭氧分解機制及速率方程式與離子強度、緩衝劑種類之關係，則有待進一步研究。

表6 臭氧分解速率常數與文獻值之比較

研究者	$k_A(\text{min}^{-1})$	$k_B(\text{M}^{-1}\text{min}^{-1})$	實驗條件
Jose L. (1987)	$3.26 \times 10^5 \times \exp(-4964/T)$	$5.69 \times 10^{18} \times \exp(-10130/T)$	pH值: 2.5, 5, 7, 8, 9 溫度(°C): 10, 20, 30, 40 轉速: 100rpm 離子強度: 0.15M 緩衝劑種類: KH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄
本研究	$5.117 \times 10^{10} \times \exp(-8835.25/T)$	$9.207 \times 10^{16} \times \exp(-8835.25/T)$	pH值: 2.4, 7.0 溫度(°C): 20, 25, 30, 35, 40 轉速: 200rpm 離子強度: 0.015M 緩衝劑種類: KH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄

$$\text{分解速率式: } r_{O_3} = k_A[O_3] + k_B[OH^-]^{1/2} [O_3]^{3/2}$$

表7 文獻與本研究臭氧分解速率之比較

臭氧濃度 (mg/l)	pH 值	Jose L. 之分解 速率 (mol/ min)	本研究之分解 速率 (mol/ min)
1	2	0.040	0.014
1	4	0.041	0.015
1	7	0.070	0.051
1	9	0.335	0.382
3	2	0.119	0.043
3	4	0.124	0.049
3	7	0.272	0.234
3	9	1.653	1.956
5	2	0.199	0.072
5	4	0.208	0.084
5	7	0.528	0.483
5	9	3.499	4.187

註：水溫25°C

4-2 臭氧質量傳送之影響因子

本節係以半批分(Semibatch)操作的方式探討反應器中臭氧質傳之影響因子，諸如：pH值、溫度、供給臭氧濃度、及攪拌器轉速對質量傳送的影響以了解在臭氧吸收(Ozone absorption)過程中，這些因子所扮演的角色。

1.pH值及溫度對質量傳送的影響

臭氧吸收過程中，溶解臭氧濃度隨時間增加而逐漸增高，直到質量傳送速率和分解速率相等時才達到飽和。pH值及溫度對臭氧吸收的影響如圖3、圖4所示，pH值或溫度愈高則臭氧吸收速率和累積吸收曲線愈低，而圖3更顯示操作時間210秒時，pH值2.3的溶解臭氧濃度(4.38mg/l)為pH值8.3(3.01mg/l)時的1.46倍；圖4中則發現水溫20°C(4.61mg/l)為水溫35°C(3.28mg/l)的1.4倍。據J.L.Sotelo等(1989)指出溶解臭氧的吸收隨著pH值及溫度的升高而減少，主因為pH值及溫度

升高會加速臭氣的分解。

pH值對容積總質傳係數(k_{La})及平衡臭氣濃度($[O_3]^*$)的影響在本實驗中並無發現有明顯的趨勢存在。而溫度對容積總質傳係數(k_{La})及平衡臭氣濃度($[O_3]^*$)的影響(表8)則為溫度愈高 k_{La} 值愈大,但 $[O_3]^*$ 愈小。例如pH值為5.1時 k_{La} 值由 20°C 之 0.327min^{-1} 增加至 35°C 之 0.610min^{-1} , $[O_3]^*$ 則由 6.916 下降至 3.967mg/l ; pH值為7.2時, k_{La} 值由 21°C 之 0.427min^{-1} 增加至 40°C 之 0.738min^{-1} , 而 $[O_3]^*$ 則由 4.715mg/l 下降至 2.274mg/l 。

溫度提高使 k_{La} 值增加可由擴散度的觀點解釋, 而使 $[O_3]^*$ 下降主因為水溫升高則亨利常數增加之故。

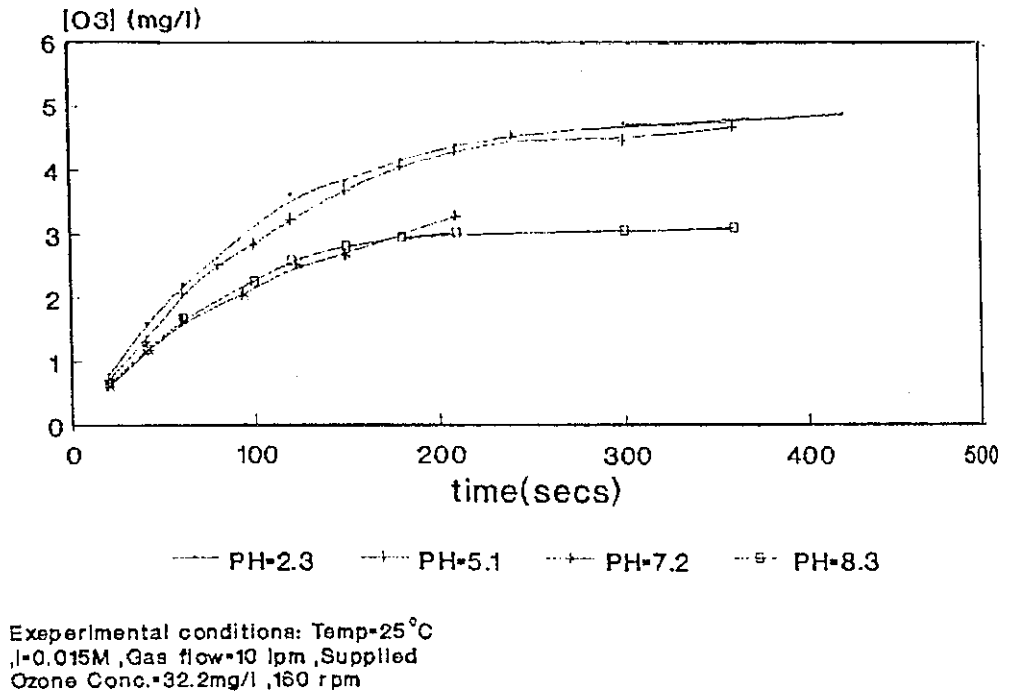


圖3 pH值對臭氣吸收的影響

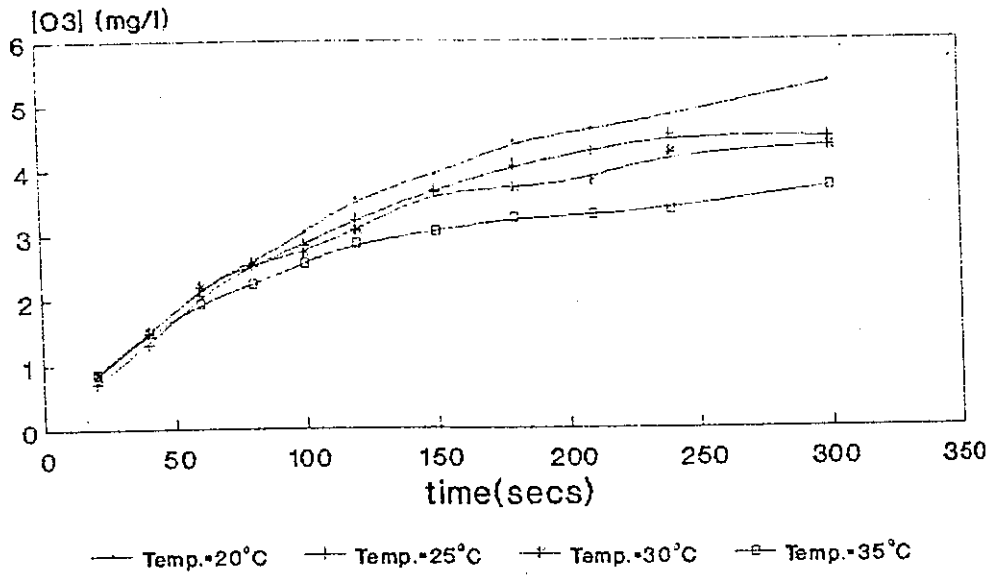


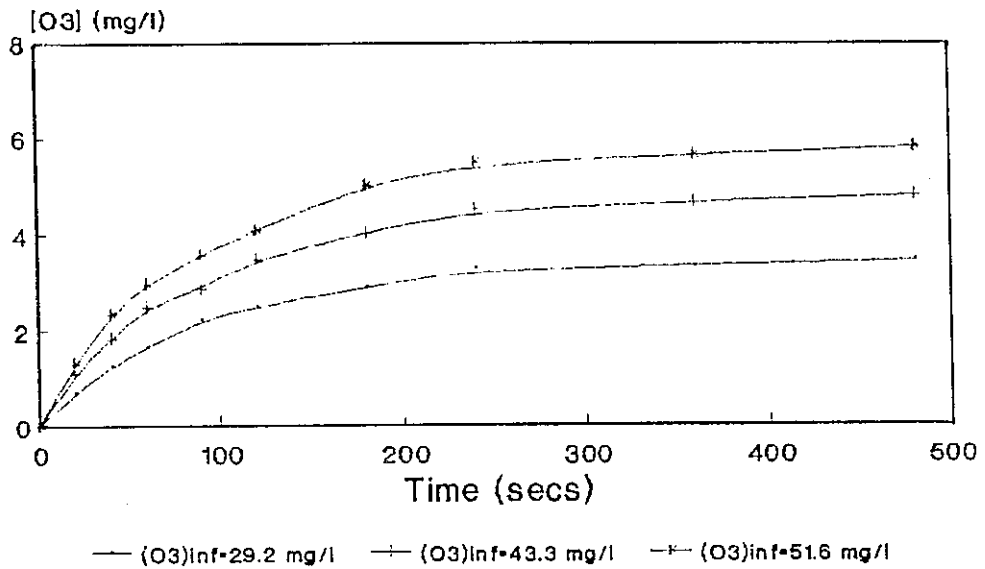
圖4 水溫對臭氧吸收的影響

表8 不同水溫對 k_{La} 及 $[O_3]^*$ 的影響

pH	水溫(°C)	k_{La} (l/min)	$[O_3]^*$ (mg/l)	(n)	相關係數
5.1	20	0.327	6.916	9	0.993
	25	0.422	5.671	9	0.993
	30	0.509	4.913	9	0.995
	35	0.610	3.967	9	0.994
7.2	21	0.472	4.751	9	0.992
	25	0.565	3.701	8	0.995
	30	0.655	3.620	9	0.997
	35	0.675	3.081	9	0.996
	40	0.783	2.274	8	0.981

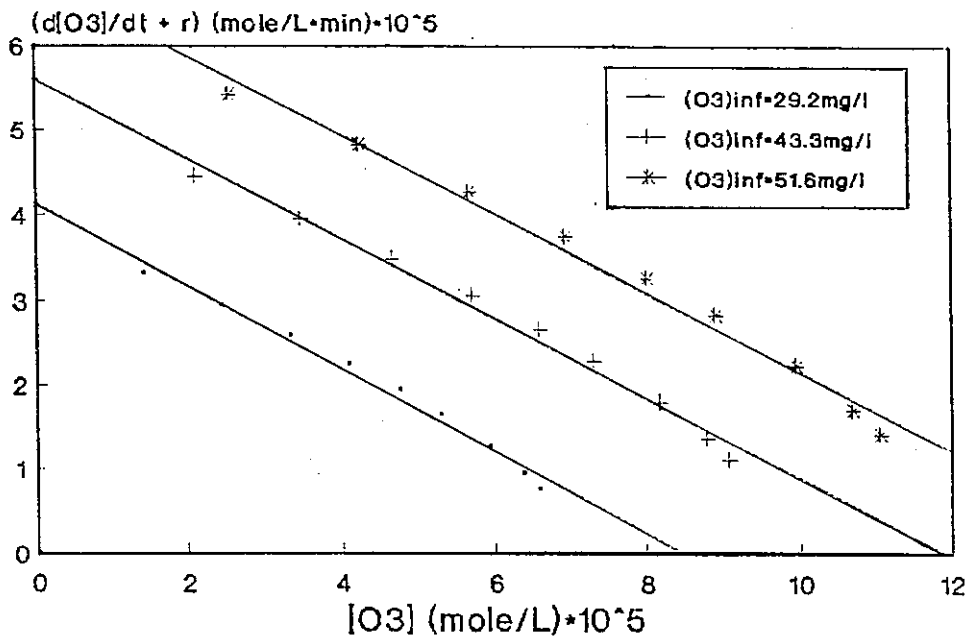
2. 供給臭氧濃度對質量傳送的影響

以三種不同供給臭氧濃度(29.2mg/l, 43.3mg/l及51.6mg/l)及pH6.98下之批分式臭氧質傳實驗的結果如圖5。由圖中可看出供給臭氧濃度之增加顯然可提高臭氧的吸收, 比如達到即將穩定之溶解臭氧濃度分別為3.46mg/l, 4.81mg/l及5.81mg/l, 後者約為前者之1.68倍。此因供給臭氧濃度增加, 所提高臭氧在氣相中的分壓, 使平衡臭氧濃度($[O_3]^*$)增加, 故質量傳送之驅動力(Driving force)亦增加, 使得淨吸收速率($d[O_3]/dt$)及累積吸收曲線提高, 因此達到穩定狀態之臭氧濃度也會增加。然而改變供給臭氧濃度並不會改變 k_{La} , 此可由圖6中三條幾乎平行的直線看出, 圖6為 $[O_3]$ 與 $d[O_3]/dt + r_{O_3}$ 的作圖, 斜率的負數為 k_{La} 。而J.L.Sotelo (1989)亦得同樣的結果。



P.S. $[O_3]$: dissolve ozone conc. in water
(O_3) $_{inf}$: applied ozone conc. in gas
& PH=6.98, 200rpm, I=0.015M, G=10ipm

圖5 供給臭氧濃度對臭氧吸收的影響

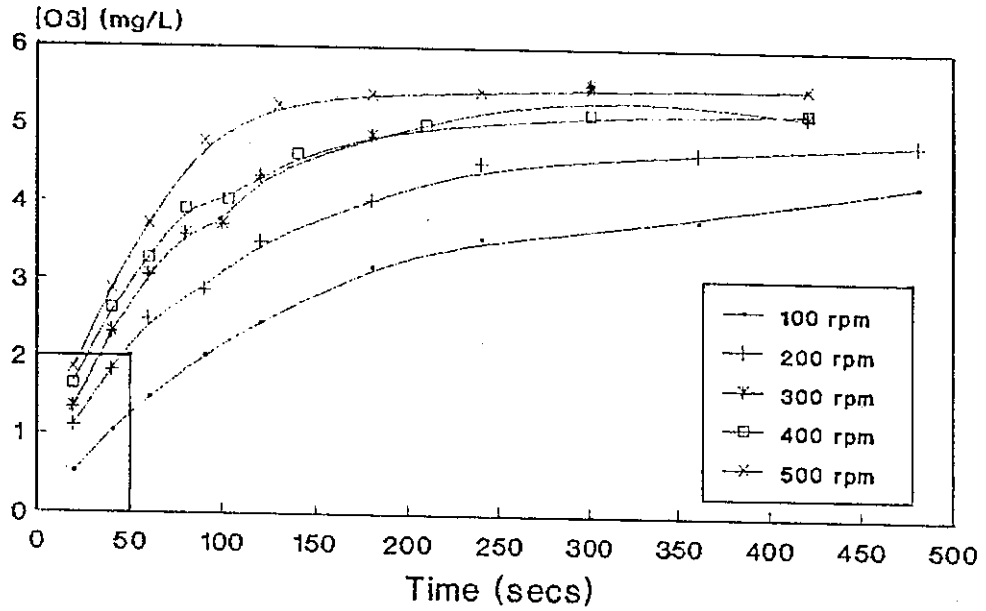


Eqn.: $d[O_3]/dt + r = K_L a ([O_3]_{\infty} - [O_3])$
 slope = $-K_L a$, intercept = $K_L a [O_3]_{\infty}$

圖6 供給臭氧濃度對 k_{La} 的影響

3. 攪拌器轉速對質量傳送的影響

供給臭氧濃度43.3mg/l，攪拌器轉速100至500rpm的實驗結果如圖7，顯示轉速愈高則吸收速率和累積吸收曲線亦愈高，比如圖7中，吸收時間240秒時，轉速500rpm的溶解臭氧濃度(5.43mg/l)為轉速100rpm (3.55mg/l)之1.5倍。攪拌速率增加而提高臭氧的吸收，主要是因藉著液膜阻力的打破或氣液接觸表面更新率的增加而使容積總質傳係數增加，比如圖8為不同攪拌器轉速下容積總質傳係數之變化情形，與另一組氣流速51pm的實驗結果相同，皆可發現 K_{La} 隨轉速增加而增加。



Experimental Conditions: PH=6.98, I=0.015M
 Temp.=25°C, Gas Flow=10 lpm, Supplied
 Ozone Conc.=43.3 mg/L

圖7 不同攪拌速率下之臭氧吸收情形

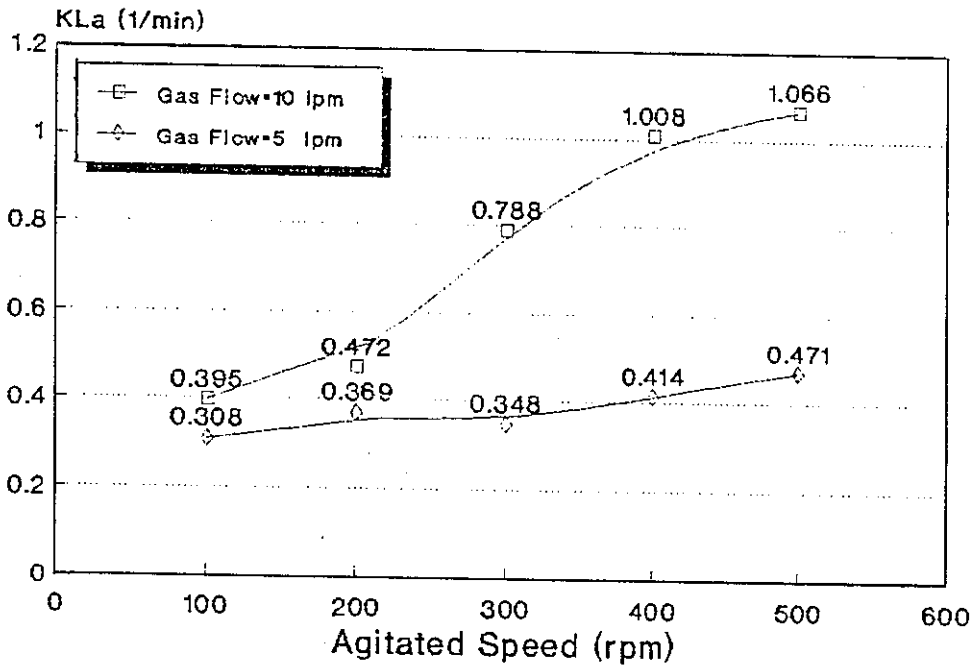


圖8 不同攪拌速率下之容積總質傳係數

4. 氣體流率對質量傳送的影響

氣體流率愈大，則臭氧吸收速率及累積吸收曲線愈高的現象如圖9所示，其原因主要是因為氣流率增大可以使容積總質傳係數增加，例如圖10為不同氣流率下之容積總質傳係數 K_{La} 值，可發現 K_{La} 由氣流率3 lpm之 0.442min^{-1} 增加至13 lpm之 1.506min^{-1} 。

氣體流率增加而使 K_{La} 增加的原因依Ivan Stankovic (1988)的實驗結果可知氣體流率增加雖然會使氣泡平均直徑(d_s)增加，(d_s 正比於表面氣體速度的0.2次方)但因氣體留置量(Gas holdup, ϵ_g)亦增加(ϵ_g 正比於表面氣體速度)而使比界面面積($a=6\epsilon_g/d_s$)提高，故提高容積總質傳係數 K_{La} 值。

4-3 容積總質傳係數預測模式之建立

1. 容積總質傳係數與溫度之關係

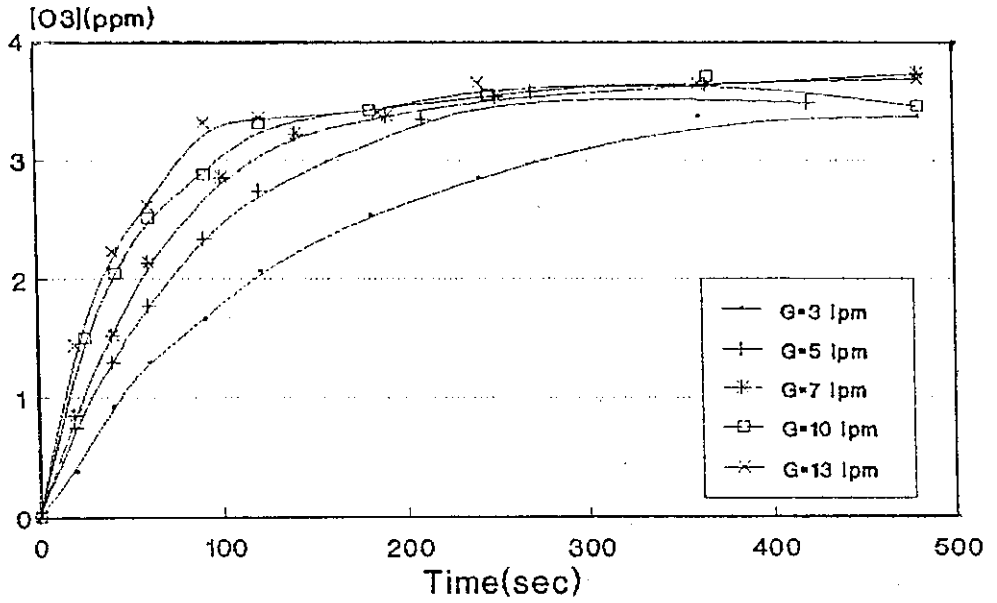
溫度提高會使 K_{La} 值增加，此可由擴散度的觀點解釋。因為水溫增加會使臭氧分子在水中的擴散度(D_v)增加，而依穿透理論的推導(第二章2-2節)，臭氧在水中的液相質傳係數 k_L 與臭氧在水中之擴散度的0.5次方成正比，假設氣液接觸的比界面面積(Specific interfacial area, a)並非溫度的函數，則可推得：

$$k_{La} \propto D_v^{0.5} \quad (4-1)$$

因為臭氧屬於難溶性氣體(Sparingly soluble gas in water, Li & Kuo, 1980)，故依兩阻抗定律(Two Resistance Law)可推得臭氧之整體質傳係數(K_L)約等於液相對流質傳係數(k_L)，故由公式(4-1)可得：

$$K_{La} \propto D_v^{0.5} \quad (4-2)$$

為證明此關係式是否適用，將表8的 K_{La} 值與臭氧於不同水溫下的擴散度(表9)之0.5次方作線性迴歸，發現於pH=5.1時，兩者之線性關係有0.997之可信度，於pH=7.2則有0.945之可信度。



Experimental Conditions:
 PH=7.14 ,Temp.=25°C ,I=0.015 M ,
 300 rpm ,& Supplied O₃ Conc.=43.3 mg/l

圖9 氣體流率對臭氧吸收的影響

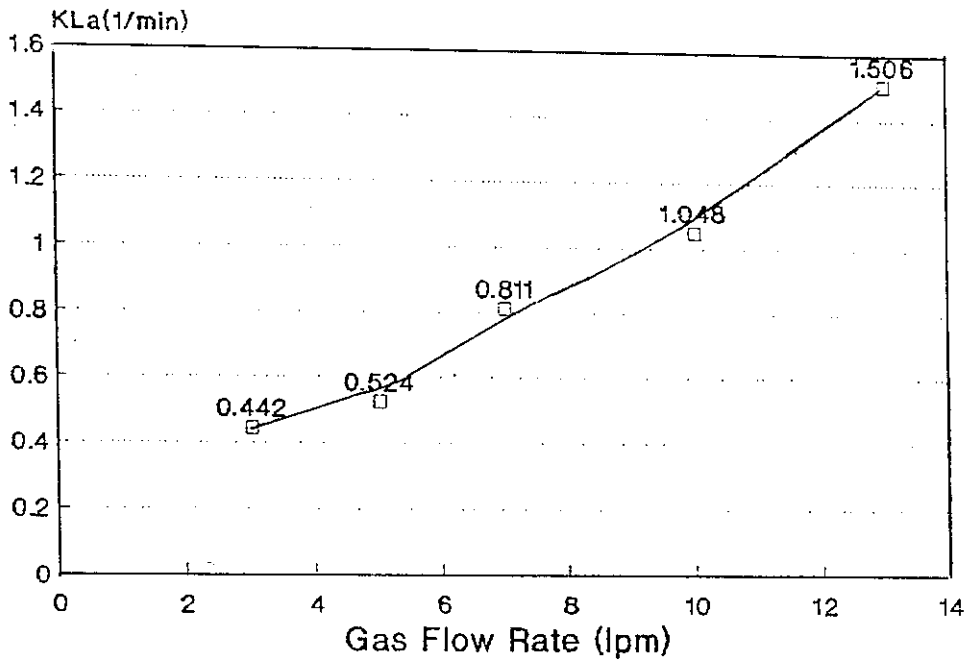


圖10 不同氣體流率對 K_{La} 的影響

表9 臭氧於不同水溫下的擴散度

水溫 (°C)	黏滯係數(c. p.)	擴散度(cm ² s ⁻¹)
20	0.993	1.7404*10 ⁻⁴
21	0.976	1.7767*10 ⁻⁴
25	0.909	1.9336*10 ⁻⁴
30	0.825	2.1655*10 ⁻⁴
35	0.741	2.4484*10 ⁻⁴
40	0.658	2.8064*10 ⁻⁴

註：依Wilke & Chang修正式計算(Wilke, 1955)

2.K_{La}預測模式之建立

由第四章4-2節的討論，可知K_{La}主要與溫度(T)，攪拌器轉速(n)和氣體流率(G)有關，即K_{La}= f(T、n、G)，為方便模式之推導，先作以下假設：

- (1)質傳係數和擴散度之關係適用穿透理論
- (2)質傳係數(k_L或K_L)與氣體流率無關
- (3)比界面面積(a)與溫度及攪拌器的轉速無關

因此可得K_L= f₁(T, n)及a= f₂(G)，而K_{La}= f(T、n、G)= f₁(T,n) × f₂(G)，首先以因次分析的方法找出質傳係數與溫度，轉速之關係，再代入Ivan Stankovic (1988)之經驗式a= f₂(G)= CG^x而建立模式，模式之推導如下：

由質量傳送的機構可知液相對流質傳係數(k_L)與擴散係數(Dv)，控制流體流動特性的變數如質量速度(G)、黏度μ、密度ρ，以及一些線性因次D有關；對於攪拌器中的流體質量速度考慮以攪拌器葉輪尖端的速度(π·n·Da)代替一般的流體速度，故可得攪拌曝氣槽中與k_L有關之變數如表10。

表10 因次分析之量、符號及因次

量	符 號	因 次
液相質傳係數	k_L	LT^{-1}
臭氣在液體中的擴散係數	D_v	L^2T^{-1}
液體的黏度	μ	$ML^{-1}T$
液體的密度	ρ	ML^{-3}
攪拌器轉速	n	T^{-1}
攪拌器葉輪直徑	Da	L

$$k_L = \psi(D_v, \mu, \rho, n, Da)$$

由於變數為6，基礎量(Primary quantities)為3，依白金漢定理(π Theory)，可產生 $6-3=3$ 個無因次群。 k_L 為 D_v 、 μ 、 ρ 、 n 、 Da 的函數，即 $k_L = \psi(D_v, \mu, \rho, n, Da)$ ，函數 ψ 中的所有項之因次必須與方程左邊相等，故任意項必須應於因次公式

$$[k_L] = [D_v]^f [\mu]^b [\rho]^c [n]^d [Da]^e \quad (4-3)$$

故可得

$$LT^{-1} = L^{2f} T^{-f} M^{-b} L^{-b} T^b M^c L^{-3c} T^{-d} L^e \quad (4-4)$$

因左邊基礎量單位的指數必須等於右邊，故整理得：

$$1 = 2f - b - 3c + e \quad (4-5)$$

$$-1 = -f + b - d \quad (4-6)$$

$$0 = b + c \quad (4-7)$$

由公式(4-5)至(4-7)整理可得

$$c = -b \quad (4-8)$$

$$d = b - f + 1 \quad (4-9)$$

$$e = -2f - 2b + 1 \quad (4-10)$$

代入公式(4-3)得

$$k_L = Dv^f \mu^b \rho^{-b} n^{b-f+1} Da^{-2f-2b+1} \quad (4-11)$$

兩邊各乘Da/Dv，並可整理為

$$\begin{aligned} \frac{k_L Da}{Dv} &= \left(\frac{Dv}{n Da^2} \right)^{f-1} \left(\frac{\mu n}{\rho Da^2} \right)^b \\ &= \left(\frac{\mu}{n Da^2} \cdot \frac{Dv \rho}{\mu} \right)^{f-1} \left(\frac{\mu}{n Da^2} \right)^b \cdot n^{2b} \\ &= \left(\frac{n Da^2 \rho}{\mu} \right)^{1-f-b} \left(\frac{\mu}{Dv \rho} \right)^{1-f} \cdot n^{2b} \end{aligned} \quad (4-12)$$

因此產生了三個無因次群，其中 $(k_L Da/Dv)$ 為Sherwood Number， $(n Da^2 \rho / \mu)$ 為攪拌器的Reynolds Number，而 $(\mu / Dv \rho)$ 為Schmidt Number。依穿透理論 k_L 正比於 Dv 的0.5次方，並且公式(4-12)兩邊因次必須相同，故得 $f=1/2$ ， $b=0$ 。所以公式(4-12)可整理為：

$$k_L = Dv^{1/2} n^{1/2} \quad (4-13)$$

公式(4-13)恰與表面更新模式中 $k_L = Dv^{1/2} S^{1/2}$ 相符合，可推得表面更新率(s)正比於轉速(n)，此推論極為合理。此外再代入 $K_L = k_L$ 及 $a = CG^x$ 之關係式可得。

$$K_L a = CDv^{1/2} n^{1/2} G^x \quad (4-14)$$

將第四章4-2節pH值中性時的 $K_L a$ 值與操作變數（溫度、轉速、氣體流率）之實驗數據（共20組）代入公式(4-14)中，並以統計分析系統(Statistical Analysis System, SAS)軟體中之非線性迴歸分析的方法求出之經驗式(Empirical correlation)為：

$$K_L a = 0.21 Dv^{0.5} n^{0.5} G^{1.18} + 0.027 \quad (4-15)$$

其中 $K_L a$ 單位為 min^{-1} ，而其它因子之單位皆為C.G.S.制。

第五章 結論與建議

1. 臭氧自我分解速率與溫度、pH值、離子強度及緩衝劑種類等水質條件有關，本研究於不同水溫，pH值下求得的臭氧分解速率方程式為：

$$r_{O_3} = \frac{-d[O_3]}{dt} = 5.117 \times 10^{10} \exp(-8835.25/T)[O_3] + 9.207 \times 10^{16} \exp(-8835.25/T)[OH]^{1/2}[O_3]^{3/2}$$

2. 臭氧質量傳送之影響因子包括pH值、溫度、供給臭氧濃度、攪拌速率和氣體流率等，其中pH值主要使臭氧分解速率加快，而溫度除使分解速率加快外，也會增加容積總質傳係數及降低平衡臭氧濃度；供給臭氧濃度的影響為增加驅動力；而攪拌速率和氣體流率則為提高容積總質傳係數。
3. 容積總質傳係數主要受溫度、攪拌速率及氣體流率影響，利用因次分析推導以及非線性迴歸的方法可求出其關係式為：

$$K_{La} = 0.21 Dv^{0.5} n^{0.5} G^{1.18} + 0.027$$

4. 本研究提供一利用臭氧作淨水處理方式之研究參考，不管是預臭氧的前氧化步驟或過濾水的消毒等皆可依此作更進一步的研究。此外，宜加入最佳化設計的考量及經濟分析的觀點，以期更能實際運用於飲用水處理之技術發展上。

誌 謝

本研究感謝國科會之贊助，謹此致謝。

參考文獻

1. Boyd, A.W., et al., "Determination of stoichiometry of the Iodometric Method for Ozone Analysis at pH7." Analytical Chemistry, 42, 670, 1970.
2. Byers, D.H., and Saltzman, B.E., "Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodine Procedures" Ozone Chemistry and Technology, 1959.
3. Gilbert Gordon, et al., "Limitations of the Iodometric Determination of Ozone" J.AWWA, June, 972, 1989.
4. H. Bader and J. Hoigne, "Determination of Ozone in Water By The Indigo Method" Wat. Res. Vol.15, pp.449 to 459, 1981.
5. H. Bader and J. Hoigne, "Determination of Ozone in Water By The Indigo Method; A Submitted Standard Method", Ozone Sci and Engineering, Vol.4, pp.169-176, 1982.
6. Ivan Stankovic, "Comparison of Ozone And Oxygen Mass Transfer In A Laboratory And Pilot Plant Operation", Ozone Sci & Engineering. Vol.10, pp.321, 1988.
7. J.L. Sotelo, et al., "Henry's Law Constant for The Ozone-Water System", Wat. Res. Vol.23, No.10. pp.1239-1246, 1989.
8. Johannes Staehelin and Jurg Hoigne, "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions", Environ. Sci Technol, 19, 1206-1213, 1985.
9. Jose L. Sotelo, et al., "Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 39-43, 1987.
10. Kopczynski, S.L. & Bufalini, J.J., "Some Observations on the Stoichiometry of Iodometric Analyses of Ozone at pH7.0", Analytical Chemistry, 43, 1126, 1971.

11. Mirat D. Gurol, "Kinetics of Ozone Decomposition: A Dynamic Approach", Environ. Sci. Technol., vol.16. No.7, 1982.
12. Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition, Mei Ya, 1986.
13. Perry R.H. & Chilton C.H. (1973) "Chemical Engineers Handbook, 5th Edition. McGraw-Hill, Kogokushai.
14. Philip C. et al., "Impact of Ozone on the Removal of Particles, TOC, and THM Precursors", AWWA RESEARCH REPORT, 1989.
15. Rice, R.G., et al. "Uses of Ozone in Drinking Water Treatment", J. AWWA, 73(1): 44-57, 1981.
16. Shmuel S. and G.L. Esterson, "Mass Transfer And Reaction Kinetics in the Ozone/TAP Water System", Wat. Res. Vol.16, pp.383, 1982.
17. Weiss, J. Trans. Faraday Soc., 31, 688, 1935.
18. 蔣守銘，"固定容器中曝氣、曝氧及曝臭氧之傳輸效果初研"，台大環工所碩士論文，1990。