

臭氧前處理生物難分解矽烷有機廢水探討

許坤炎¹、尤建華²

摘要

來自工業的矽烷有機廢水為生物難分解之廢水，如直接排入工廠生物廢水處理，常會造成工廠生物廢水處理上的難題。本研究主要探討以臭氧氧化程序前處理有機矽烷廢水之可行性，希望能藉由臭氧氧化程序能有效破壞斷裂長鏈的矽烷有機化合物，以利廢水直接排放或後續程序的生物處理。由本研究結果顯示；在鹼系環境下臭氧處理矽烷有機廢水，可有效的破壞斷裂廢水中的長鏈矽烷有機化合物，廢水COD值與TOC值的去除率會隨臭氧接觸反應時間之增加而增加，而以在鹼性pH=11去除效果最好，亦COD去除效率可達60.2%；TOC去除率為56.3%。而在反應速率下，矽烷有機廢水是以近似一階反應的方式進行，而以鹼性pH=11反應速率常數 0.1512 hr^{-1} 為最好。

關鍵詞：矽烷有機廢水、臭氧、pH、溫度

1. 研究目的：

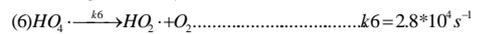
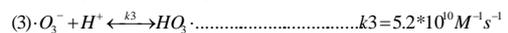
工業目前常以活性污泥生物系統分解處理有機物廢水，然而此系統能承受的有機物最高濃度，都有一定的限量，而且某些有機物對微生物無法有效分解處理，甚至會造成負面的效應，進而降低微生物的分解能力，產生抑制現象。本研究主要探討利用臭氧系統的高級氧化處理，探討處理含有矽烷有機廢水的可行性。

由於臭氧是共振結構，所以非常不穩定性，在水溶液中很容易自解成較穩定的狀態。臭氧溶於水中易與水產生分解反應，會受到水中之氫氧根離子的催化而進行分解，Bruno Langlais 等[1]提出臭氧在水溶液中的自解機制包括了起始步驟、傳播步驟和終止步驟的自由基鏈鎖反應，其分解機構如下：

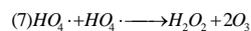
起始步驟



傳播步驟



終止步驟



臭氧會與水中的OH⁻反應而自解，產生氧化力更強的氫氧自由基，並進行鏈鎖反應。而在反應過程中產生OH·及HO₂·等自由基皆含未配對電子，因此活性大且氧化力強，能與水中金屬鹽類及有機物起反應。上述臭氧分解反應，會隨著pH值升高而加速分解，隨著OH⁻增加而加快分解，不過濃度太高反而會有抑制效果。

因此對於生物難分解的長鏈矽烷有機廢水，如能利用臭氧的高氧化能力，預先將其氧化轉換成微生物較能分解的酸類、醛酮類或醇類，再經廢水生物處理將可達有效的去除效果。

1. 長庚大學化工與材料工程學系研究所研究生
2. 長庚大學化工與材料工程學系研究所副教授

因為臭氧的高氧化力，所以常應用於廢水處理中。M.Pen 等[2]指出，在以臭氧氧化蜜糖發酵過後所產生的高分子量的廢水，發現改變 pH 值(5~11)對廢水的脫色、COD 降解與 TOC 礦化並沒有任何幫助與改變，因為在水溶液中含有高濃度的碳酸鈣，而碳酸鈣是一個很強的捕捉劑，會與氫氧自由基產生反應，因此在水溶液中的有機物，只要是以具有選擇性的臭氧產生反應，而不是與氫氧自由基反應。Isil Akmehmet Balcioglu 等[3]以臭氧氧化處理畜牧性的抗生素，pH 值控制在 3、7 與 11。而當 pH=7 時 COD 去除率為 88% 較 pH=11 好(79%)，Isil Akmehmet Balcioglu 認為是因為在 pH=11 時有無機添加劑的存在，去捕捉氫氧自由基，以致於去除率較差。Yin-Sheng Chen 等[4]在改變反應溫度(10°C、20°C、30°C)以臭氧處理酚廢水時發現，在 30°C 時的去除效果最好，且為一階反應，而活化能為 24.71kJ/mol。

2. 實驗與材料：

本實驗利用 O₃ 進行半批次的實驗，進行實驗之前，需將反應槽先以去離子水洗淨後，再將配至矽烷有機廢水(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane)濃度 COD=1000mg/L 的廢水 5 公升放置入反應槽，之後蓋上反應槽上方不銹鋼蓋，並打開攪拌裝置溶液呈混合均勻狀態、且打開臭氧，空氣壓縮機，乾燥機及恆溫迴流裝置。

量測及調配原水樣溶液之 pH 值，將流量固定之壓縮空氣(6450~6550c.c./min)通入乾燥機，經過乾燥機除水後再流入臭氧產生機，並開始調整臭氧產生機之電流，讓氣相臭氧濃度控制在實驗之操作濃度下(8500ppm/min)，待氣態臭氧濃度值穩定後，再將固定流量及濃度之氣態臭氧通入反應槽之中進行有機物氧化分解反應。在實驗的過程中，依不同時間取樣分析反應且記錄溫度調配 pH，反應後水樣使用重鉻酸鉀迴流法、總有機碳分析儀(TOC)等方析。

3. 結果與討論：

3-1 溶液 pH 值對矽烷有機廢水氧化反應影響：

針對以 O₃ 氧化處理矽烷有機廢水，控制在不同的初始 pH 值下，反應時間為 6 hr 半批式反應操作處理，且每 1 hr 添加 3M NaOH 維持反應槽裡水溶液的 pH 值及取樣分析。其廢水經臭氧前處理後，各條件樣品的 COD 值與 TOC 值變化，經整理分析後，實驗結果見圖-1 至圖-2，由圖-1 及圖-2 知：廢水 COD 值與 TOC 值的去除率會隨臭氧接觸反應時間之增加而增加。由臭氧程序 pH 值對矽烷有機廢水分解的影響可知：當 pH=11 時，矽烷有機廢水經過 6 hr O₃ 接觸反應後，矽烷有機廢水可被臭氧有效的氧化分解，其 COD 與 TOC 的去除效果為最好，COD 去除率約達 60.2%；TOC 去除率達 56.3%，pH=9 次之，且其 COD 去除率為 51.9%；pH=7 其 COD 去除率為 34.3%；而 pH=5 與 pH=3 的 COD 去除率分別為 37.2% 與 46.7%，而 TOC 與 COD 的去除效果相差不大。臭氧在水中會自解產生氫氧自由基(OH·)，相對於臭氧分子直接反應所具有的高度選擇性，由於氫氧自由基有著非常高的氧化力(E₀=2.80V)，自由基與化合物的反應便不具有太大的選擇性，因此在鹼性環境中由於具有較多的氫氧根(OH⁻)，而氫氧根可以誘發臭氧產生一連鎖反應而產生氫氧自由基(OH·)，所以在鹼性環境中 pH=11 有較好的去除效果。而在矽烷有機廢水主要的反應路徑是直接以臭氧氧化，且因為臭氧在 pH 值與溫度的關係下，使得臭氧在水溶液中的溶解度不同在 25°C 時水溶液臭氧溶解度：pH=3 > pH=5 > pH=7，所以在水溶液 pH=7 時，臭氧在液相的濃度較低，而且氫氧自由基也沒相對的增加，所以去除效果最差。

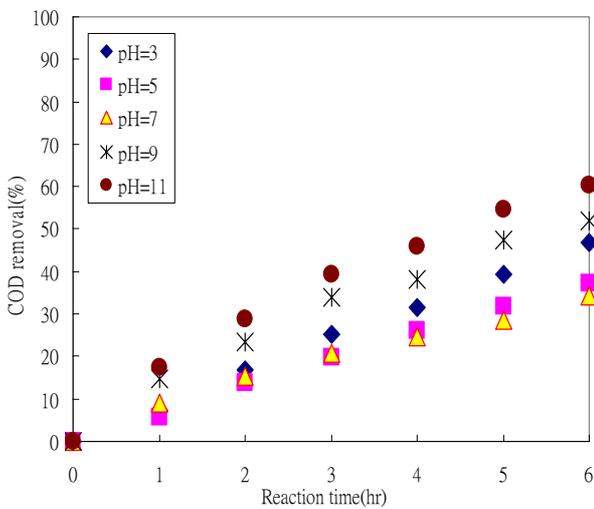


圖-1 矽烷有機廢水在不同pH值，COD去除率與O₃反應時間的關係

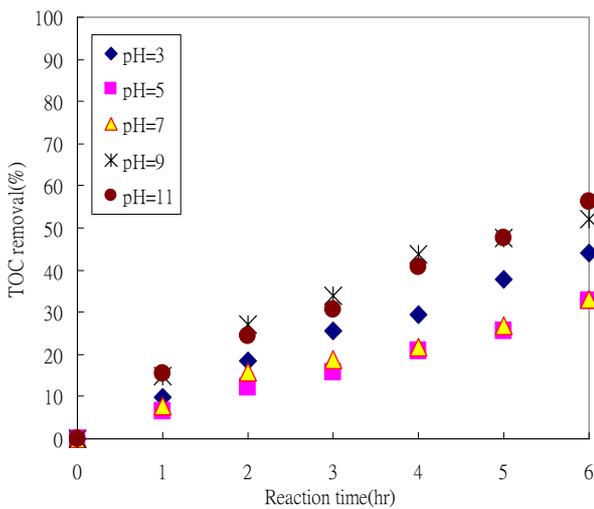


圖-2 矽烷有機廢水在不同pH值，TOC去除率與O₃反應時間的關係

3-2 反應溫度對矽烷有機廢水氧化反應影響：

針對以O₃氧化處理矽烷有機廢水，水溶液控制在不同反應溫度(15、25、35及45°C)且控制pH=11下，反應時間為6hr，反應溫度對矽烷有機廢水氧化結果見圖-3至圖-4。由圖-3發現在15~45°C不同反應溫度下處理矽烷有機廢水時，其COD去除率效果在不同溫度下都差異不大，分別為67.88%、60.24%、64.87%及60.58%，而其

TOC去除率效果由圖-4可知，分別為68.89%、56.35%、64.35%及61%，而其中以15°C時的反應溫度，其COD與TOC的去除效果為最好，但由COD與TOC結果顯示改變反應溫度(15、25、35、45°C)對臭氧氧化矽烷有機廢水的效果影響不大，雖然水溫越底，其臭氧的溶解度越高，但臭氧分解有機物速率隨溫度上升而增大，所以改變溫度對反應速率影響不大，處理效果也不明顯，其實驗結果必沒有預期的成效。

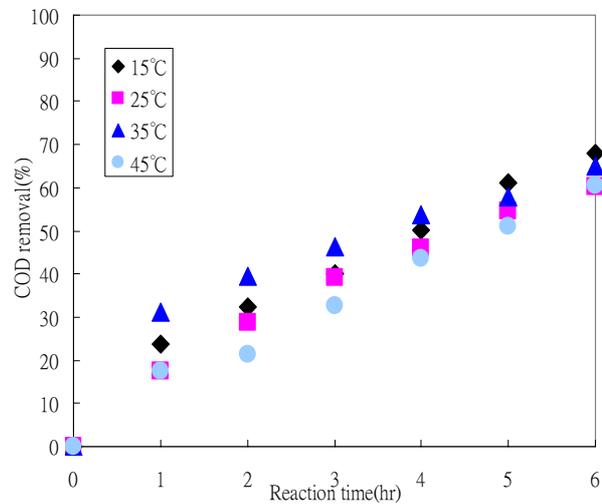


圖-3 矽烷有機廢水在不同反應溫度，COD去除率與O₃反應時間的關係

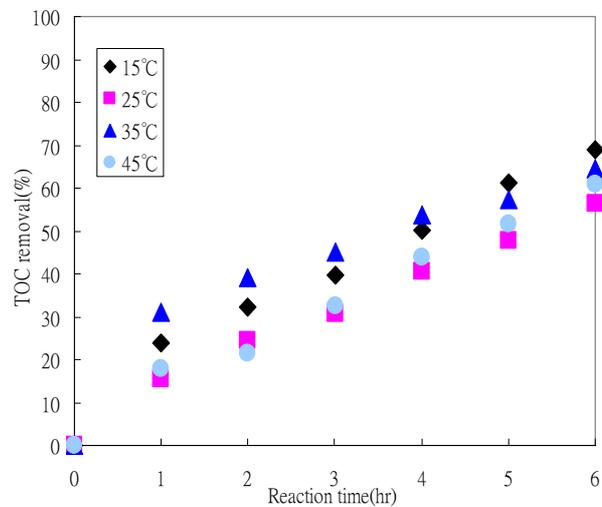


圖-4 矽烷有機廢水在不同反應溫度，TOC去除率與O₃反應時間的關係

3-3 矽烷有機廢水氧化反應速率常數

3-3-1 不同pH值下的影響

為瞭解矽烷有機廢水在臭氧處理下的反應動力機制，假設實驗為定容定溫下以臭氧反應6hr，進行矽烷有機廢水分解反應動力式的推測。依實驗所得的矽烷有機廢水COD與TOC值，由化學動力學知：設矽烷有機廢水的分解反應的速率方程式如(1)，其中 $[C]^n$ 為矽烷有機廢水COD與TOC的濃度(mg/L)，而 $[O_3]^m$ 為實驗液相中臭氧的濃度。

$$-r = -\frac{d[C]}{dt} = k[O_3]^m[C]^n \quad (1)$$

假設實驗中液相臭氧濃度為一定值，而得一n階速率方程式(2)：

$$-r = -\frac{d[C]}{dt} = k_1[C]^n \quad (2)$$

將臭氧反應後所得到的矽烷有機廢水濃度，利用微分法(3)求得反應級數(n)與反應速率常數(k_1)，其中斜率為反應級數n，而截距為反應常數 k_1 ，繪圖於圖-5、圖-6，迴歸的結果整理於表-1、表-2。

$$\ln(r) = \ln k_1 + n \ln[C] \quad (3)$$

由圖-5與表-1結果可以發現：單獨以 O_3 處理矽烷有機廢水，水溶液控制在以不同pH值反應下，顯示該反應以近似一階反應的方式進行。從表-1得知，pH值=3、5、7、9及11其反應速率常數值分別為 $0.1047hr^{-1}$ 、 $0.0786hr^{-1}$ 、 $0.0665hr^{-1}$ 、 $0.1204hr^{-1}$ 及 $0.1512hr^{-1}$ ，可以發現在改變pH值的實驗中，在酸性範圍中pH值從5至3時，反應速率常數漸漸上升；而在鹼性範圍中pH值從7至11時，反應速率常數越來越大，其結果顯示在越高的pH值下則反應常數越大，反應常數以廢水控制操作在pH=11時的結果最好為 $0.1512hr^{-1}$ 。

此矽烷有機物反應只要是直接以臭氧氧化，而也因為臭氧在pH值與溫度的關係所下，使得臭氧在水溶液中的溶解度不同在 $25^\circ C$ 時水溶液臭氧溶解度，所以在水溶液pH=7時，臭氧在液相的濃度較低，所以去除效果最差，反應數率常數為最

小。而在鹼性環境下，臭氧較易自解形成氫氧自由基而與矽烷有機廢水反應，所以反應常數較大。

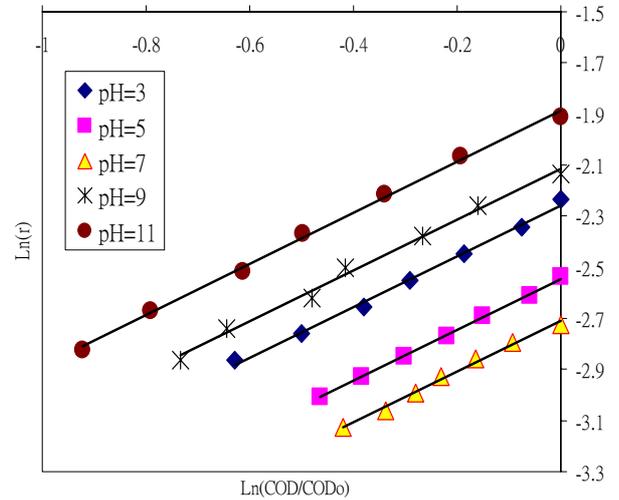


圖-5 矽烷有機廢水在不同 pH 值其 COD 的反應速率圖

表-1 以 O_3 處理在不同pH值的COD反應速率常數(hr^{-1})

	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
反應級數n	0.9958	0.9991	0.9923	0.9931	0.9972
反應常數 $k_1(hr^{-1})$	0.1047	0.0786	0.0665	0.1204	0.1512
R^2	0.9957	0.9986	0.9923	0.993	0.9971

由圖-6與表-2結果可以發現：單獨以 O_3 處理矽烷有機廢水，水溶液控制在不同pH值反應下，其TOC顯示該反應以近似一階反應的方式進行。從表-2得知，pH值=3、5、7、9及11其反應速率常數值分別為 $0.094hr^{-1}$ 、 $0.062hr^{-1}$ 、 $0.0622hr^{-1}$ 、 $0.1216hr^{-1}$ 及 $0.1319hr^{-1}$ ，可以發現在改變pH值的實驗中，在酸性範圍中pH值從3至5時，反應速率常數漸漸下降；而在鹼性範圍中pH值從7至11時，反應速率常數越來越大，其結果顯示在越高的pH值下則反應常數越大，反應常數以廢水控制操作在pH=11時的結果最好為 $0.1319hr^{-1}$ 。其TOC與COD相異不大。

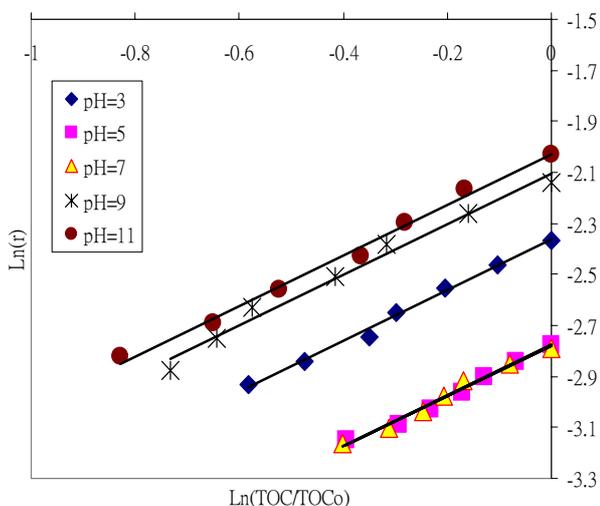


圖-6 矽烷有機廢水在不同 pH 值其 TOC 的反應速率圖

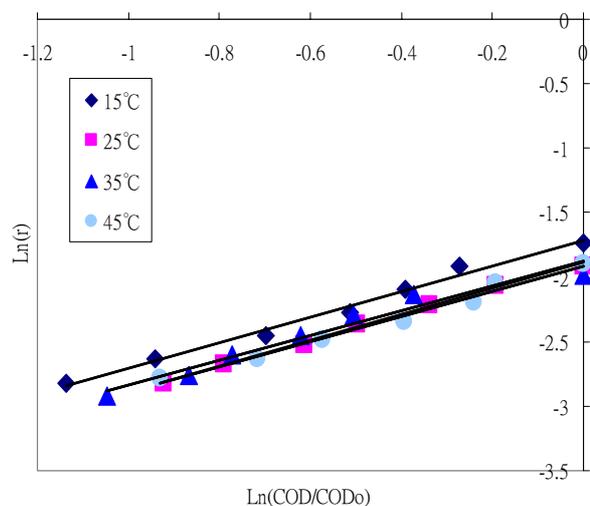


圖-7 矽烷有機廢水在不同溫度 COD 的反應速率圖

表-2 以O₃處理在不同pH 值TOC反應速率常數(hr⁻¹)

	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
反應級數 n	0.9946	0.9886	0.9943	0.9945	0.9925
反應常數 k ₁ (hr ⁻¹)	0.094	0.062	0.0622	0.1216	0.1319
R ²	0.9945	0.9888	0.9936	0.9949	0.9925

表-3 不同溫度之COD反應速率常數(hr⁻¹)

	15°C	25°C	35°C	45°C
反應級數n	0.9878	0.9972	0.9561	0.9845
反應常數 k ₁ (hr ⁻¹)	0.1792	0.1512	0.1527	0.148
R ²	0.9877	0.9971	0.956	0.9843

3-3-2 不同溫度下的影響

由圖-7、圖-8與表-3、表-4結果可以發現：單獨以O₃處理矽烷有機廢水在以不同溫度反應下，pH值控制在11時，其COD與TOC濃度我們以微分法求得，顯示該反應以近似一階反應的方式進行。從表-3與表-4得知在反應溫度15、25、35及45°C下，COD反應速率常數值分別為0.1792hr⁻¹、0.1512hr⁻¹、0.1527hr⁻¹及0.148hr⁻¹；在反應溫度15、25、35及45°C下，TOC反應速率常數值分別為0.1826hr⁻¹、0.1319hr⁻¹、0.1502hr⁻¹及0.1493hr⁻¹。由以上的結果得知改變反應溫度對反應速率常數並沒有太大的影響，而其中以15°C時的反應溫度，其反應速率常數為最好。

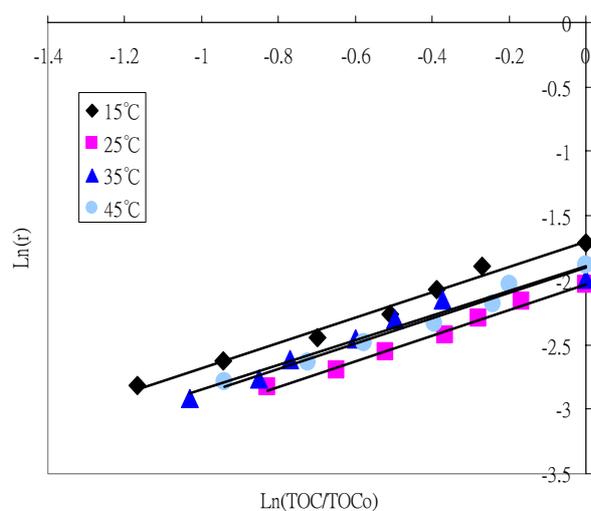


圖-8 矽烷有機廢水在不同溫度 TOC 的反應速率圖

表-4 不同溫度的TOC反應速率常數(h^{-1})

	15°C	25°C	35°C	45°C
反應級數n	0.985	0.9925	0.9544	0.983
速率常數 $k_1(hr^{-1})$	0.1826	0.1319	0.1502	0.1493
R^2	0.9852	0.9925	0.9544	0.983

4. 結論與建議：

針對臭氧氧化前處理矽烷有機廢水，在鹼系環境下臭氧處理矽烷有機廢水，可有效的破壞斷裂廢水中的長鏈矽烷有機化合物，廢水COD值與TOC值的去除率會隨臭氧接觸反應時間之增加而增加，而以在鹼性pH=11去除效果最好，亦COD去除效率可達60.2%；TOC去除率為56.3%。而在反應速率下，矽烷有機廢水是以近似一階反應的方式進行，而以鹼性pH=11反應速率常數 $0.1512hr^{-1}$ 為最好。

5. 參考文獻：

1. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R., "Ozone in water treatment: application and engineering," Lewis publishers. inc (1991)
2. M. pena, M. Coca, G. Gonzalez, R. Rioja, M. T. Garcia "Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone", Chemosphere 51, 893-900, (2003)
3. Isil Akmehumet Balcioglu, Merih Otker "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes" Chemosphere 50, 85-95, (2003)
4. Yin-Sheng Chen, Xin-Sheng Zhang, Yin-Chun Dai, Wei-Kang Yuan. "Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution" Separation and Purification Technology 34, 5-12, (2004)

5. Rui Wang, Chen-Loung Chen, Josef S. Gratzl "Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 e. uents by advanced oxidation processes" Bioresource Technology 94 267-274, (2004)
6. N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent" Chemosphere 55, 35-43, (2004)

