

利用UV/H₂O₂光化學 氧化法處理廢水 之理論與應用

前言

有鑑於工業廢水污染環境之問題日益嚴重，環保署公告實施之87年放流水標準更為嚴格，現有廢水處理系統中如活性污泥法為生物程序，易受毒性抑制，難以處理高濃度之有機廢液，且有污泥需再處理或處置之問題（Jardim, et al., 1997; Pelizzetti, et al., 1990）。又如活性碳吸附或化學混凝，是相轉換之處理程序，也面臨使用後之活性碳及化學污泥需再處理或處置之問題（Mills and Hoffmann, 1993）。目前現有之若干廢水處理設施有功能和容量上之不足，與現有設備佔用空間過大擴充不易，及操作複雜，效果不易掌握等事實，因此，基於礦化理由之高級氧化處理程序（advanced oxidation processes，簡稱AOPs）因而受到重視。高級氧化程序常指紫外光加上氧化劑或催化劑（如UV/H₂O₂程序，UV/H₂O₂/Fe²⁺程序等）之處理程序。其原理乃是利用紫外光激發氧化劑或催化劑，使之形成具

高氧化力之中間活性物質（如氫氧自由基，OH·），以攻擊目標污染物及其中間產物，達成「破壞」污染物之目的（Hussain and Serpone, 1988; Davis and Huang, 1990）。高級氧化處理程序（AOPs）被證實可處理多環碳氫化合物（polyaromatic hydrocarbons，簡稱PAH）、酚（phenol）及氯酚（chlorophenol）、含氯聯苯（PCBs）等之工業污染物（Venkatadri, 1993; Minreo, et al., 1995; Jardim, et al., 1997）。

紫外線之特性與光化學反應之原理

（一）紫外線之特性

紫外線於光譜中屬於X光與可見光之間的輻射區域，波長介於100~400 nm。此波長區域在電磁光譜上又區分成：

1. 近一紫外線（near-ultra violet），波長400~300 nm。

表一 化學鍵分解能及所需吸收之最大波長

化學鍵	離解能 (仟卡/克莫耳)	斷鍵所需之最大波長(nm)
Carbon		
C—C	82.6	346.1
C=C	145.8	196.1
C≡C	199.8	143.2
C—Cl	81.0	353.0
C—F	116.0	246.5
C—H	98.7	289.7
C—N	72.8	892.7
C=N	147.0	194.5
C≡N	212.6	134.5
C—O	85.5	334.4
C=O	176.0	162.4
(aldehydes)		
C=O (ketones)	179.0	159.7
C—S	65.0	439.9
C=S	166.0	172.2
Hydrogen		
H—H	104.2	274.4
Nitrogen		
N—N	52.0	549.8
N=N	60.0	476.5
N≡N	226.0	126.6
N—H(NH)	85.0	336.4
N—H(NH ₃)	102.0	280.3
NO	78.0	595.6
N=O	162.0	176.5
Oxygen		
O—O (O ₂)	119.1	240.1
—O—O—	47.0	608.8
O—H (water)	117.5	243.3
Sulfur		
S—H	83	844.5
S—N	115	248.6
S—O	119	240.3

2. 遠—紫外線 (far-ultraviolet)，波長300～200 nm。

3. 極端—紫外線 (extreme-ultraviolet)，波長200～100 nm之間，其物理化學性質或對生物的作用因波長長短而不同。

有機分子中較為常見的化學鍵型式為C—H，C—C，C—O，其鍵能強度為80～100 kcal/mole，一般共價鍵鍵能大小為50～150 kcal/mole，參見表1 (Legan, 1982)，電磁波必需具備至少與此相當之能量，才能將化學鍵打斷分解反應。電磁光譜中，可見光波長範圍 (波長750～400 nm，能量38～71 kcal/mole) 及紫外線波長範圍 (波長400～100 nm，能量71～286 kcal/mole)，具有足夠之能量符合此項要求。

(二)光化學反應之原理

光化學反應一般可以分為兩類 (Zepp, 1988)：直接光解 (direct photolysis) 和間接光解 (indirect photolysis)。直接光解為物質吸收光成激發態後，此物質進行化學之反應。間接光解為系統中某一個物質吸收光能後，再誘使另一種物質產生化學反應。理論上，直接光解和間接光解在反應系統中同時都會發生。

1.直接光解

直接光解在光化學上是最簡單之型式，古典光學大都是指直接光解而言。實際應用上直接光解有下述條件之限制 (Legan, 1982)：

(1)能直接光解之物質在結構上必須含有會吸收光之基團，稱為發色團 (chromophores)。

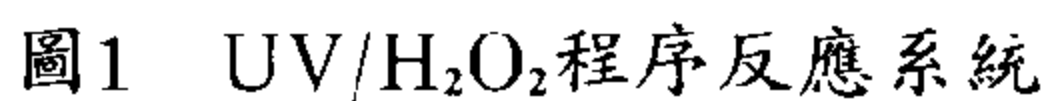
(2)有機和無機金屬錯合物通常遵循以下兩個反應途徑之一進行光化學反應：電荷轉移 (charge transfer) 及配位基交換 (ligand exchange)，其中光波長必須小於290nm。

(3)直接光解對大多數物質之降解時間較長 (Zafiriou, et al., 1984)。

2.間接光解：

間接光解是應用氧化劑，如H₂O₂、O₃、Cl₂等，或催化劑如TiO₂、CdS、Fe(II)等，來幫助光化學反應之進行。依催化劑或氧化劑存在之物理相分為異相光催化作用 (heterogeneous photocatalysis) 和同相光催化作用 (homogeneous photocatalysis) 兩種。異相光催化作用反應物和催化劑成不同相，催化劑一般為固態，如UV/TiO₂程序。而同相光催化作用，反應物和催化劑成單一相，通常是液相，如UV/H₂O₂程序。

紫外線輻射的應用，涉及目標物對紫外線輻射的吸收或透射。其最大吸收波長 λ_{max} 和吸


$$\lambda_{\max} = hc / \Delta E \quad (1)$$

$$\lambda_{\max} = hc/\Delta E \quad (1)$$

$$A_b = \log(I_{in}/I_{out}) = \epsilon CL \quad (2)$$

$$A_b = \log(I_{in}/I_{out}) = \epsilon CL \quad (2)$$

物質吸收紫外線輻射之後，電子從較低能量軌域轉移至較高能量之軌域，假如此電子屬於化學鍵上的電子則會造成鍵的斷裂。一般狀況下，飽和的碳氫化合物、簡單的醇類及醚類，以及大部分無機物在極短的波長有極弱的吸收；簡單的有機酸、醛類、酮類、鹵化物等在紫外線一可在紫外線輻射波長範圍則有較強的吸收。

律) 結合光量子理論 (quantum theory) 說明分子發生光化學變化必需吸收單一光量子能量, 亦即光吸收是一量子程序。分子吸收光能量之後, 可能只造成分子的振動及轉動能改變, 而無法使吸收光的分子具有化學活性 (chemically active), 只有在分子吸收光之後造成電子轉移的情況下, 才能使吸收光的分子具有化學活性。

$$A' + h\nu \rightarrow A^* \quad (3)$$

$$A' + h\nu \rightarrow A^* \quad (3)$$

$$A^* \rightarrow D1 + D2 \quad (4)$$

UV / H₂O₂及UV / H₂O₂ / Fe²⁺程序之理論與機制

(一)UV/H₂O₂程序

$$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\lambda \leq 300\text{nm}} 2\text{OH} \cdot \quad (5)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\lambda \leq 300\text{nm}} 2\text{OH} \cdot \quad (5)$$

化工技術第七卷第九期

子或介入有機分子中之雙鍵。藉著活化有機物使其更易氧化或者與有物產物鏈鎖自由基反應，使有機物得以迅速分解。在適當的操作條件下，UV/H₂O₂程序可以將有機污染物分解成水、二氧化碳及一些低分子量的簡單酸。

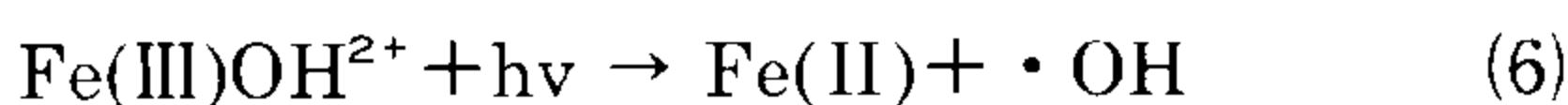
(二)UV/H₂O₂/Fe²⁺程序

Fenton反應 (H₂O₂/Fe²⁺) 雖然在1894年被提出，但直至1960年代才被應用於分解水中有機化合物 (Huang et al., 1993)，而1992年以後更以光照Fenton程序增加其處理效能，以適用於高濃度廢液或縮短反應時間。上述光照反應為photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) 程序 (Safarzadeh-Amiri et al., 1997)，係一高級氧化程序。

相較於photo-Fenton法，Fenton法又可稱為暗反應。雖然暗反應可降解有機污染物，但並不能完全降解之 (Ruppert et al., 1993; Kiwi et al., 1993, 1994)，其因為反應中產生含鐵有機錯合物 (三價鐵) 與原目標污染物競爭自由基。參考資料指出大約有40~60%之礦化貢獻率來自過氧化氫 (Pignatello, 1992; Ruppert et al., 1993)，而亞鐵離子一旦反應生成三價鐵後即無氧化力且易生成含鐵有機錯合物，於是近年來關於Fenton程序分解水中有機物之研究趨向以近紫外光促進其氧化能力 (Ruppert et al., 1993)。

近紫外光促進Fenton程序如下：

1. 紫外光促使Fe³⁺反應為Fe²⁺ (Balzani and Carassiti, 1970; Faust and Zepp, 1993)



當增加光波長度時，生成自由基或亞鐵離子之量就減少。例如：OH自由基之量子產率在313和360 nm下分別為0.14和0.017 (Faust and Zepp, 1993)。除自由基增加促使反應外

，由光照射所產生之亞鐵離子亦可加入氧化行列中。

2. 紫外光促使含鐵之有機錯合物分解 (Balzani and Carassiti, 1970)



鐵離子容易與水中有機物形成安定之錯合物或利用離子對和碳氧化合物結合，這些結合物或錯合物可利用光的能量將其打開。上述反應中所產生之二氧化碳可證明光促進有機物被氧化，而R自由基可進一步反應並降解，同時產生之亞鐵離子效用同式(6)。

3. 光促進過氧化氫產生OH自由基，反應同式(5)

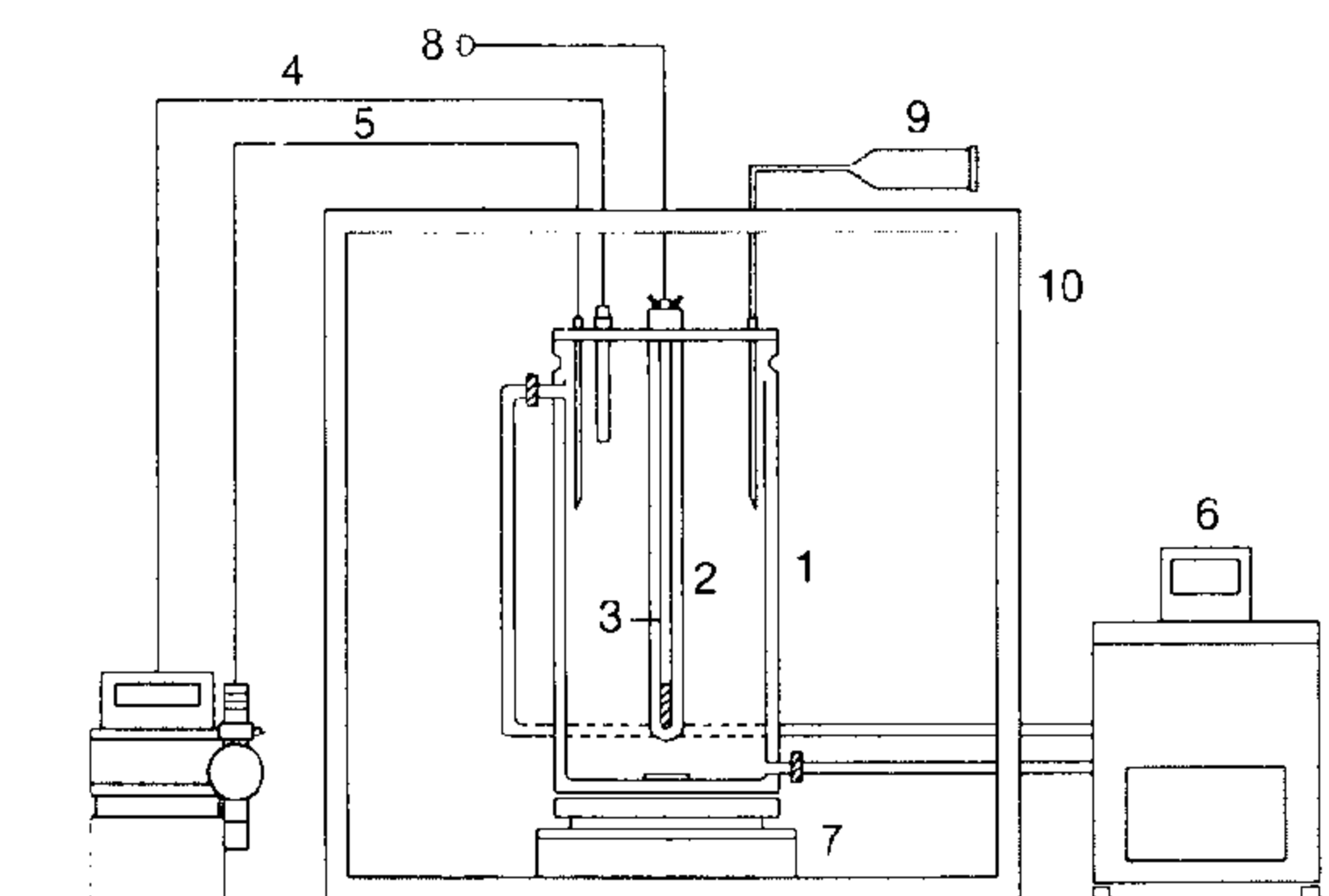
H₂O₂受到波長低於300 nm之紫外線照射激發後，斷鍵形成氫氧自由基，可視為photo-Fenton程序之速率決定步驟。

由上述3種近紫外光促進Fenton程序來看，光照確實可以強化Fenton法產生自由基之能力也就是增強處理有機污染物之能力。Safarzadeh-Amiri等人 (1997) 以受污染之地下水與工業廢水為目標污染物，發現在反應30分鐘內photo-Fenton比Fenton程序增加2-7倍之處理效率。故photo-Fenton程序之反應時間可縮短，有利於實廠設計。

實驗規模之處理效能

(一)實驗設備

光反應槽分為內部燈光套及外部反應容器二部分。內部燈光套為石英夾層 (玻璃會吸收紫外光，降低光能量)，其內徑約57 mm，外徑36 mm，光反應槽中軸向位置放置內部燈光套，內部燈光套中放置紫外光源，紫外光源為Oriol 6285 Mercury，主要波長為254 nm。外部反應容器為玻璃夾層，其內徑約10 cm，外徑12 cm，高23 cm (Iwaki，訂製)，其為



1. 玻璃反應槽
2. 石英夾層
3. UV燈
4. pH控制器
5. 加酸（鹼）馬達
6. 恆溫水浴槽
7. 電磁攪拌器
8. 穩壓器及電源供應器
9. 採樣口
10. 不鏽鋼外殼

圖2 UV/H₂O₂及UV/H₂O₂/Fe²⁺反應設備之示意圖

放置待處理之水樣。光反應槽之內外夾層均連接恆溫循環水槽，外部反應容器上方設活動孔，使溫度計、pH控制電極、酸鹼加藥管線及取樣管線通入光反應槽中，其他週邊設備見圖2所示。

(二)實驗結果

UV/H₂O₂及UV/H₂O₂/Fe²⁺系統處理水中含氯聯苯之暗反應與光反應之比較由圖3和圖4所示。其中4-單氯聯苯為4-CBP，4,4'-雙氯聯苯為4,4'-CBP，在暗反應（H₂O₂和H₂O₂/Fe²⁺）與光反應（UV/H₂O₂和UV/Fe²⁺/H₂O₂）兩種不同條件下，目標污染物降解百分比與反應時間之關係中，在暗反應下，4-CBP和4,4'-CBP之降解速率顯著低於光反應之結果，經20分鐘後，殘留百分率已經有1.5倍之差距。

再由圖5和圖6描述分解過程中總有機碳（TOC）之降解量與反應時間之關係。TOC量在光／暗反應初期即快速生成，但有UV光照

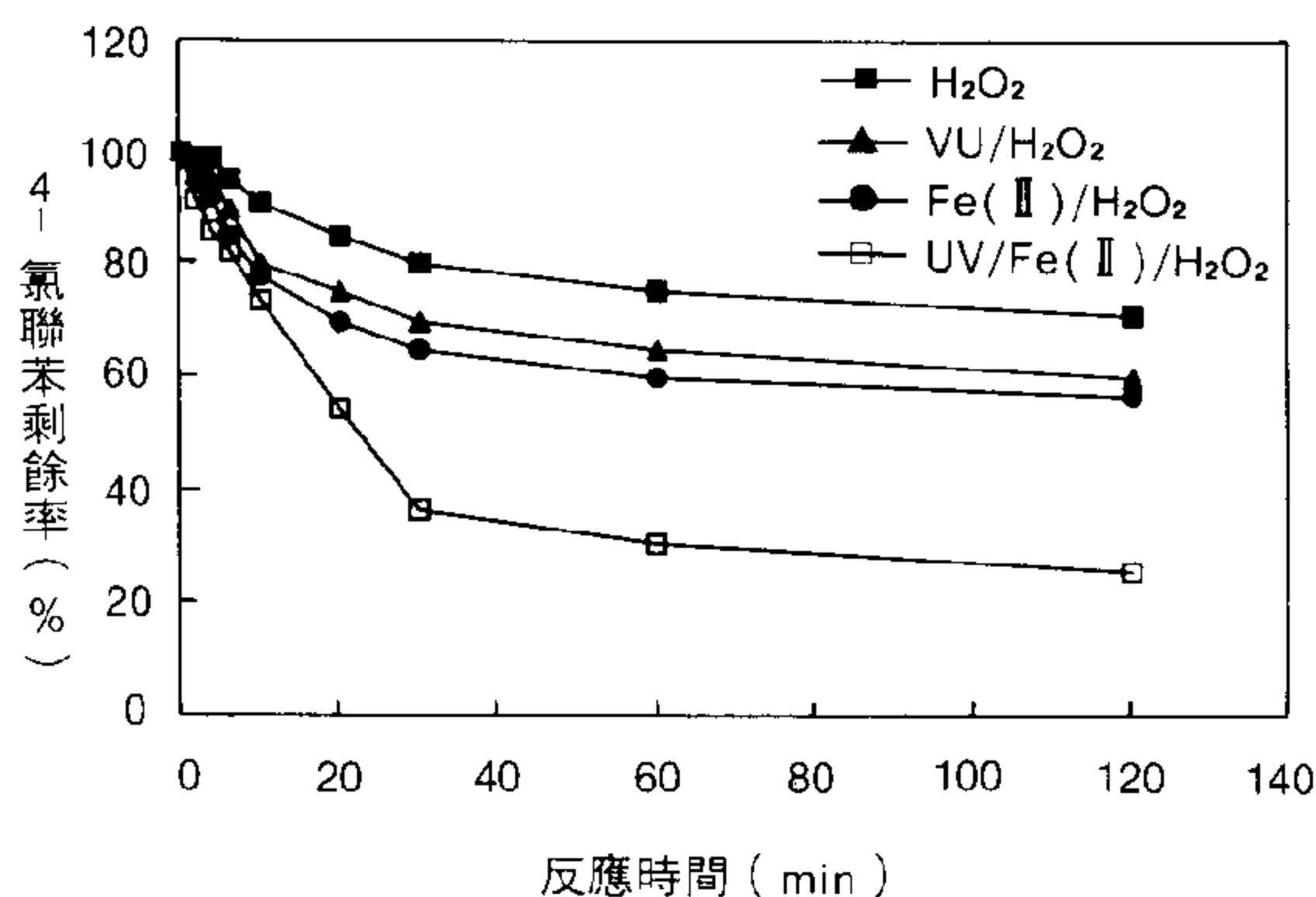


圖3 4-單氯聯苯之分解情形

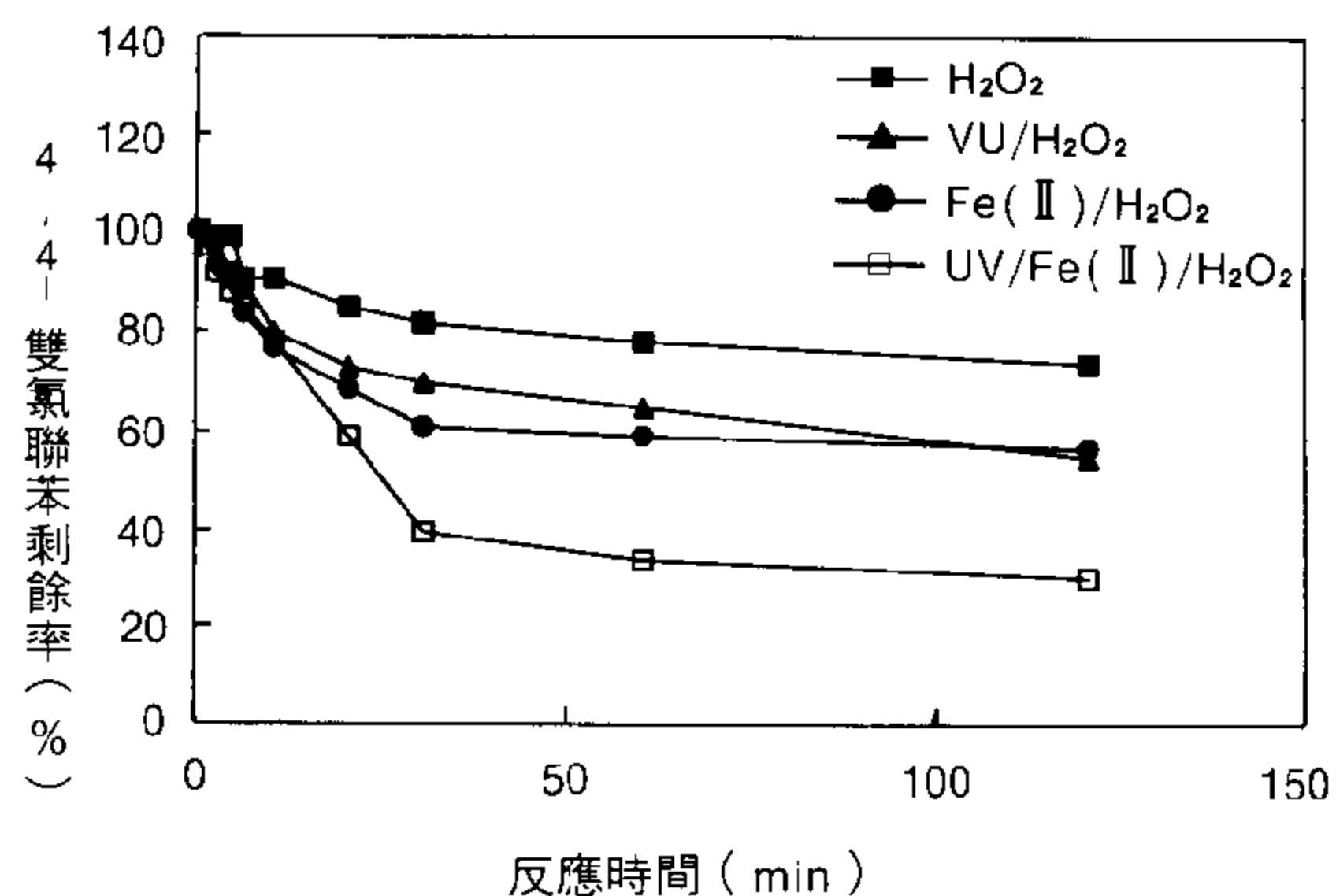


圖4 4,4'-雙氯聯苯之分解情形

的條件下，TOC分解較快，而暗反應之TOC不僅產生量多，分解速率亦較之緩慢甚多。

由於越來越多之參考資料指出由光化學處理有機物時，往往中間產物比原目標污染物更毒（Jardim et al., 1997; Mills and Hoffmann, 1993; Manilal et al., 1992）。由此可看出UV光照對於反應物之分解有相當大之助益。

應用探討

由於過氧化氫和亞鐵可與處理溶液形成均

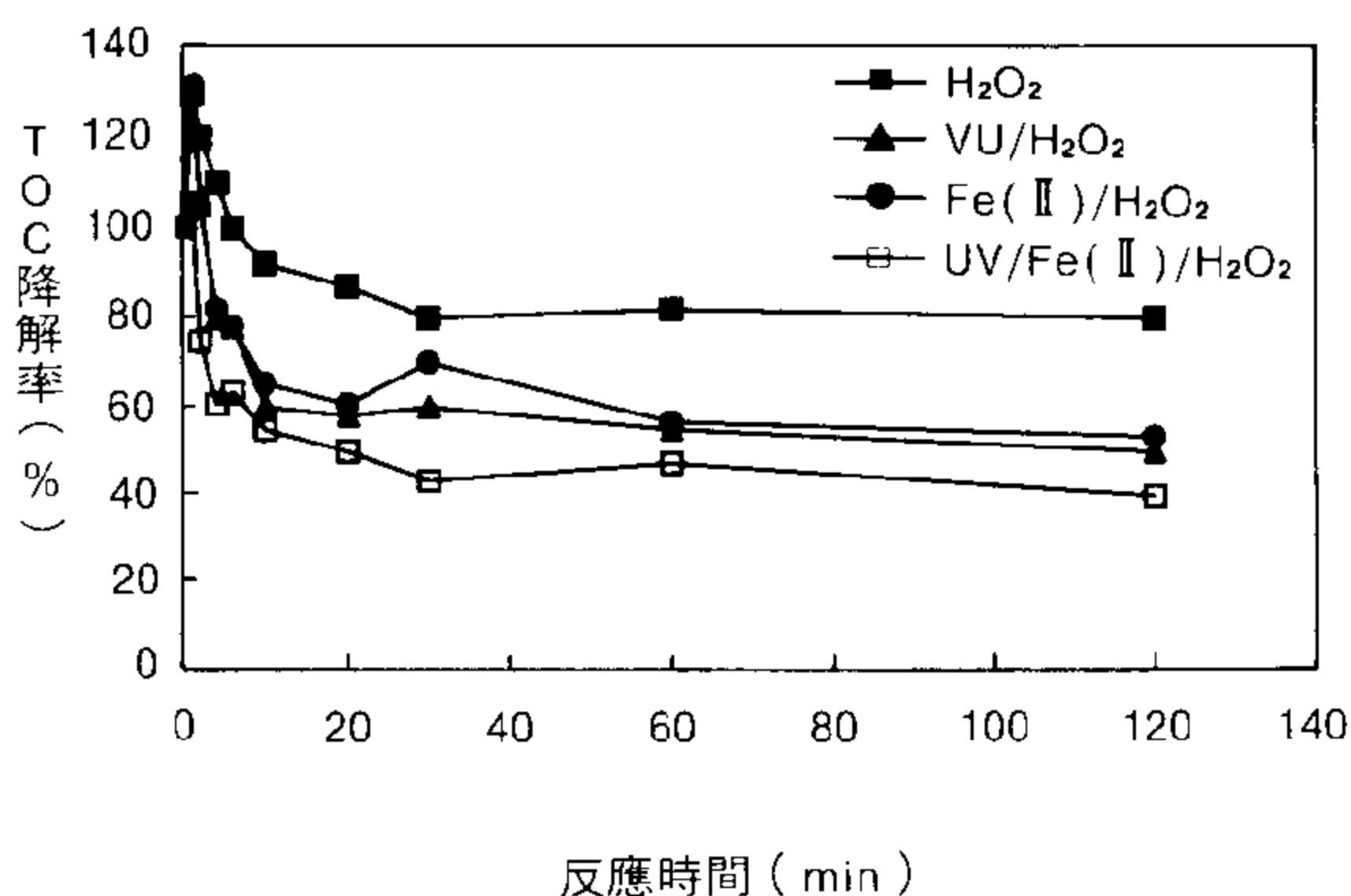


圖5 總有機碳 (TOC) 之降解情形 (4-單氯聯苯被分解)

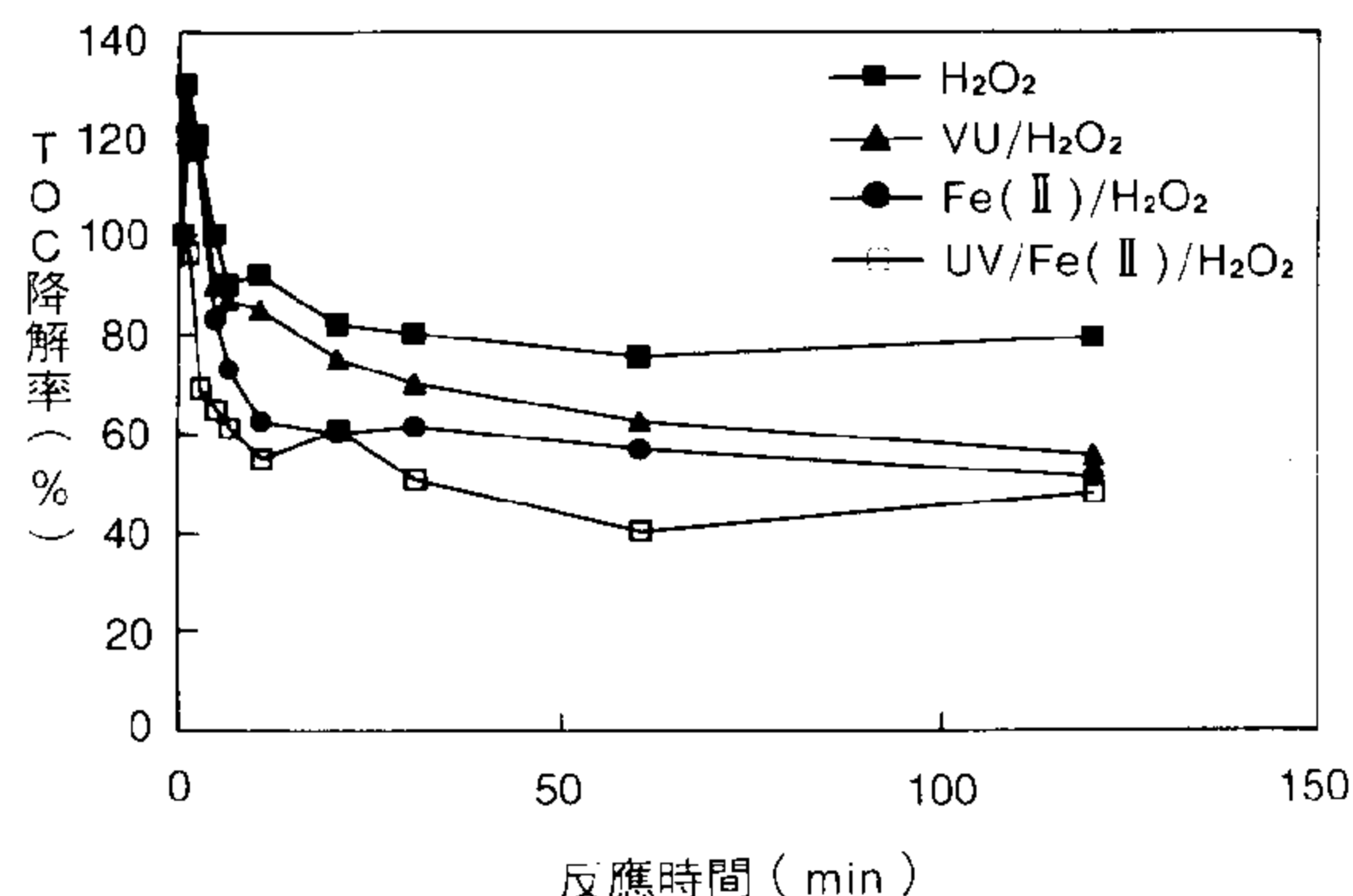


圖6 總有機碳 (TOC) 之降解情形 (4,4'-雙氯聯苯被分解)

相 (homogeneous phase)，且具易於貯存、價格較低等之特點，實用性應較UV/O₃更具潛力。以UV/H₂O₂及UV/H₂O₂/Fe²⁺程序來處理污染物，至少有以下幾點優點：

1. 可去除高度穩定性之污染物，以礦化方式使有機物在水體中進行破壞。
2. 不會將污染物傳遞至空氣中 (如氣提或熱處理)。
3. 硬體初設成本低，約0.75~1.5萬元/噸，模組化設計可移動式零組件少。
4. 佔地面積小，以二萬噸/日之水量為例僅需約200坪地。
5. 可接電腦中控，省人力，滯留時間通常為20~40分鐘，縮短處理時間。

而主要缺點則在於H₂O₂對紫外線之吸光性不佳 (對254 nm UV吸收度約為20 mol⁻¹cm⁻¹)，僅為溶解後之臭氧的0.7%，此為程序本身需克服之處。

以UV/H₂O₂及UV/H₂O₂/Fe²⁺程序來處理工業廢水，適合用於造紙、紡織染整、電鍍、石化、航太、金屬表面處理、油漆塗料、印刷電路版、塗裝等業等，可有效降低COD、BOD、TSS、TDS及色度且處理成本不貴。

以紙廠為例，傳統廢水之水質狀況pH值為6~7.5，COD為163~220 mg/L，顏色為黃褐色。以處理放流水至60 mg/L估計，人力、工時、折舊不計，操作成本約為2.8元/噸，處理後COD為10~92 mg/L。以染整廠為例，傳統廢水之水質狀況pH值為4~9.5，COD為170~230 mg/L，顏色為深紫色。以處理放流水至70 mg/L估計，人力、工時、折舊不計，操作成本約為3元/噸，處理後COD為20~85 mg/L。若以生物池水COD從475 mg/L處理至70 mg/L為估算基準，則操作成本則約為4.5元/噸 (詹德炬，1998)。

結 論

紫外線確實對廢水之降解 (分解率)、中間產物之降解 (礦化率) 及礦化時間之縮短助益相當大，為處理大量廢水之新方向。利用光化學處理廢水之技術在美國已有商業化運轉之產品，若能引進並進階改善，對國內廢水處理確有一定之功能與效果，且系統操作採自動化與電腦化設計，對節約人力、物力，助益環境保護，減低因人類發展衍生之環境污染程度。■

參考資料

- Balzani, V. and Carassiti, V., *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic press, London, Chapter 10, p. 145, (1970).
- Davis, A. P. and Huang, C. P., "The Removal of Substituted Phenols by a Photocatalytic Oxidation Process with Cadmium Sulfide," *Wat. Res.*, 24, 543, (1990).
- Faust, B. B. and Zepp, R. G., "Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes of Atmospheric and Surface Waters," *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517, (1993).
- Huang, C. P., Dong, C. and Tang, Z., "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment," *Waste Mgmt.*, 13, 361, (1993).
- Hussain, A. E. and Serpone, N., "Kinetic studies in Heterogenous Photocatalysis. 1. Photocatalysis Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on a Glass Matrix," *Journal Phys. Chem.*, 92, 5726, (1988).
- Jardim, W. F., Moraes, S. G. and Takiyama, M. K., "Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compound Using TiO_2 : Toxicity of Intermediates," *Wat. Res.*, 31, 1728, (1997).
- Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. and Gratzel, M., "Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, 85, (1993).
- Kiwi, J., Plgarin, C. and Peringer, P., "Effect of Fenton and Photo-Fenton Reactions on the Degradation and Biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in Water Treatment," *Applied Catalysis B: Environ.* 3, 335, (1994).
- Kuo, C. Y., Lo, S. L. and Chan, M. T., "Oxidation of Aqueous Chlorophenols with Photo-Fenton Process," *J. of Environ. Sci. and Health (Part B)*, B33, 723, (1998).
- Legan, R. W., "Ultraviolet Light Takes on CPI Role," *Chem. Eng.* 25, 173, (1982).
- Manilal, V. B., Harida, A., Alexander, R. and Surender, G. D., "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products," *Wat. Res.*, 26, 1035, (1992).
- Mills, G. and Hoffmann, M. R., "Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on TiO_2 Particles: Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction,"

Environ. Sci. Technol., 27, 1681, (1993).

Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., Sega, M. and Vincenti, M., "Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic Degradation of Dichlorophenols on TiO_2 ," *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2226, (1995).

Oillis, D. F. Delizzetti, E. and Serpone, N., "Destruction of Water Contaminants," *Environ. Sci., Technol.*, 25, 1523, (1991).

Pignatello, J. J., "Dark and Photoassisted Fe^{3+} -Catalysed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944, (1992).

Pelizzetti, E., Macrino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbini, O., and Tosano, M. L., "Photocatalytic Degradation of Ateazine and Other s-Triazine Herbicides," *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1559, (1990).

Ruppert, G., Bauer, R. and Heisler, G. J., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 73, 75, (1993).

Sarfarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., "Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water," *Wat. Res.*, 31, 787, (1997).

Zafirov, O. C., Zepp, R. G. and Zika, R. G., "Photochemistry of Natural Water," *Environ. Sci. Technol.*, 18, 358, (1984).

Zepp, G., "Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste," *Environ. Sci. Technol.*, 22, 256, (1988).

詹德炬，工業污染防治報導第123期「高級氧化暨電化學程序處理工業廢水處理技術介紹」，(1998)。

經濟部工業污染技術團編著，高級氧化程序在廢水處理上的應用，pp. 40~50，(1994)。

作者簡介：

駱尚廉先生，國立臺灣大學土木工程學博士。曾任國立臺灣大學環境工程學研究所副教授，教授21年。現任職於國立臺灣大學環境工程學研究所所長。主要專長為水及廢水處理、地下水污染，環境數學模式。

郭昭吟小姐，國立臺灣大學環境工程學博士。現任職於內政部建築研究所博士後研究。

責任編輯／成貴理