



化學氧化在 廢水處理上的應用

顧 洋

前 言

在進行水與廢水處理時，使用氧化程序的目的在於將一些對健康、環境或使用造成不良影響的污染物，轉化成影響較小甚至沒有影響的成分。通常氧化程序可處理的污染物包括無機和有機兩大類：

1. 無機物質：包括 Mn^{2+} , Fe^{3+} , S^{2-} , CN^{-} 等。
2. 有機物質：包括 phenols , amines , humic acids 等。

從 18 世紀開始，在歐洲即有使用曝空氣方式氧化水中的污染物以淨化水質的經驗，當氧化的原理逐漸被瞭解之後，人類開始嘗試發展使用一些比氧氣更強更有效的氧化劑來進行水及廢水處理。而近年來，環境污染問題日益惡化，許多危害性有機物在水體中傳輸，已對人體健康及環境保護造成極大的威脅，因此這些有機物的有效處理和控制，成為水污染防治工作中極具迫切性的課題。而為了處理不易被生物分解的有機物，許多化學氧化技術不斷的發展，以下即介紹這些氧化程序的原理和使用現況，以作為運用時之參考。

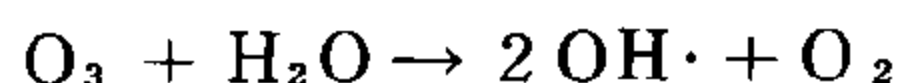
各類氧化程序原理和應用現況

以下所要介紹的程序，主要是以臭氧、過氧化氫及光觸媒等，單獨使用或搭配紫外線或金屬離子而組成的各類氧化程序，分別就其反應原理及應用現況加以說明。

(一) 臭氧氧化程序

1. 反應原理

臭氧氧化程序對污染物的氧化驅動力，除了臭氧本身的氧化能力外，主要亦來自臭氧本身受氫氧根離子催化再經由一連串連鎖反應而生成的氫氧自由基 ($OH\cdot$)。氫氧自由基 (氧化電位 2.80V) 比臭氧更具氧化力。其反應式如下所示：



當溶液中有有機物存在時，具有高氧化性的 $OH\cdot$ ，便會分解有機物，進行一連串的氧化反應。 $OH\cdot$ 可除去有機分子中之氫原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機物產物連鎖自由基反應，使有機物得以迅速分解。在適當的操作條件下，此類有自由基參與之氧化程序 (通稱高級氧化程序) 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。

實驗證實臭氧之分解速率會隨溶液 pH 的增加而增加，且當臭氧之分解速率增加時，有機物被氧化的速率亦隨之增加，因此臭氧化程序中，其主要氧化的路徑可分為臭氧的直接氧化反應及氫氧自由基的間接氧化反應。

2. 應用情形

臭氧氧化程序的應用主要是利用臭氧本身或衍生之氫氧自由基強氧化力去破壞分解反應物，表 1 為臭氧程序的一些應用。

以下分別以臭氧氧化氰化物及有機物為例，來

●
特別企劃



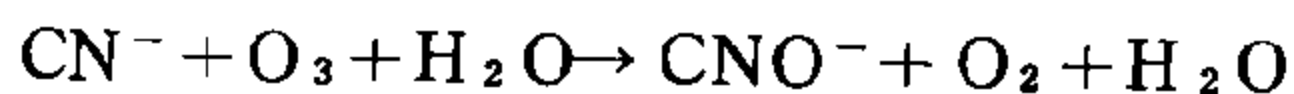
表1 臭氧氧化程序的應用

消毒	去除有機物(氧化)
殺菌	殺蟲劑
氧化溶解性鐵鹽及錳鹽	清潔劑
氧化有機錳化合物	酚類化合物
脫色	去除氰化物
除味	去除懸浮固體
除臭	增加可溶性有機物之生物可分解性
去除藻類	配合活性碳去除氨及溶解性有機物

說明臭氧程序在廢水處理上應用的情形。

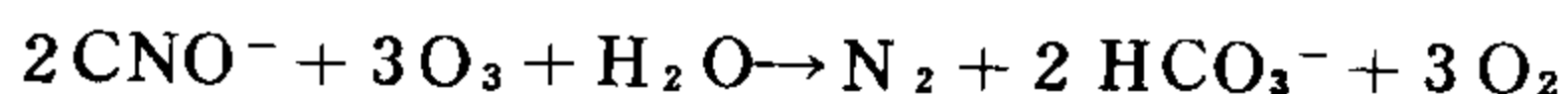
(1) 氰化物

氰化物溶液最早是應用在開採銀、金等礦業上，目的是利用氰化物溶液把銀、金從礦石中溶解出來，後來擴大應用至電鍍工業，鋼鐵工業…等等。首先利用臭氧氧化氰化物的是始於 1933 年，處理的對象是含有氰化鉀 (KCN) 的水溶液，而後有學者著手研究臭氧處理氰化物溶液的動力行為，實驗結果發現化學反應如下：



而當有 Cu^{2+} 離子存在時，反應速率會加倍，並且 Cd^{2+} ， Mn^{2+} ， Ni^{2+} 等陽離子均有催化作用。

Cyanate (CNO^-) 可由 cyanide (CN^-) 和 O_3 反應迅速產生，但 cyanate 和 O_3 反應則變得很慢，而後研究結果發現 cyanate 和 O_3 反應在強鹼性 ($\text{pH} = 12$) 狀況下進行，則分解效果相當良好，其化學反應式如下：



(2) 有機物

苯環類化合物在一般氧化程序和生物處理程序中是難以處理的化合物，但在臭氧程序中卻具有很好的去除效果，表 2 為可用臭氧處理的一些酚類化合物。

(二) 紫外線／臭氧氧化程序

1. 反應原理

臭氧程序最大的應用限制是經濟因素，由於臭氧的製造是一種非常耗能的程序，而且產率也不高，大約為 2～5%，同時臭氧在室溫時溶解度並不高，以致於利用率很差，又由於臭氧的氧化力強不利於儲存等種種因素限制，因此如何有效地利用臭氧（提高利用率），是臭氧程序最大的挑戰。

臭氧可吸收波長 260nm 之紫外線光能，紫外

表 2 可以臭氧氧化程序處理之酚類化合物

酚類	氯酚類
甲酚及二甲苯酚	各類芳香族化合物
多環芳香族化合物	二苯胂，二苯胺
含氯之雜環化合物	多氯聯苯
不飽和脂肪族化合物	醇類(一級及二級醇)
腐植質	氯仿
三鹵甲烷前驅物	農藥(如對硫酮馬拉松等)

線提供的能量不僅催化臭氧產生更多的自由基，並能激發水中的物質成為激發態，加速氧化反應的速率，使其完全氧化成 CO_2 及 H_2O 。

結合紫外線可使臭氧形成更多的氫氧自由基，可藉其強大的氧化力及非選擇性反應來氧化有機物，這方面的研究始自 1970 年代。應用 UV/O_3 來處理毒性物質及難分解物質，如醇、酸、氨基酸和脂肪酸等特別有效。一般而言，醋酸、草酸等是有機物經臭氧單獨作用後的最終產物，但它們會抵抗臭氧進一步的氧化，然而這些抗氧化物質卻能被氫氧自由基破壞而達完全氧化。學者曾應用 UV/O_3 處理一些生物難分解的物質，發現其氧化速率增進了 $10^2 \sim 10^4$ 倍。

2. 應用情形

臭氧化程序中加入 UV 輻射程序可使能被分解的化合物種類增加且速率增快。較易被紫外線／臭氧程序分解的化學物質有：

- (1) 具有顯露且容易被接觸到之鹵素原子的化合物。
- (2) 具未飽和共振環碳結構的化合物。
- (3) 具有容易被攻擊之多鍵碳的化合物。
- (4) 醇類及醚類。

而且有不易被攻擊之多鍵碳、硫及磷原子等化合物較不易被 UV/O_3 程序分解。

在紫外線／臭氧氧化程序中，除了溶液中化學污染物的種類會影響反應程序之效率外，溶液特性及操作條件亦會影響反應的進行，這些影響因子包括了溶液 pH 值、陰離子種類、紫外線光強度及臭氧劑量等。

以紫外線／臭氧氧化程序處理一般有機溶液時，因氫氧根離子的存在會有助於氫氧自由基的生成，故在反應初期，宜在鹼性溶液條件下進行反應，以有效提高反應物之分解效率；而在反應後期則宜在中性條件下進行操作，以避免碳酸氫根或碳酸根離子之累積，阻礙系統之礦化效率。在許多的研究



結果均可發現以紫外線／臭氧程序來處理有機廢水時，會比臭氧程序更有效率，而增加紫外線光強度可有效促進系統反應速率。但由於紫外線及臭氧的添加都相當耗費能源，因此如何尋求紫外線／臭氧程序中最適化的操作條件應是日後必然的研究方向。除了上述的一般操作條件外，由於受污染廢水中可能含鐵離子及微生物膠羽，會在石英管或其它光穿透佳的玻璃上積垢，影響光的穿透，進而降低光氧化程序的處理效果，而以上的問題均是在程序操作一段時間後才會逐漸被發現，因此在進行成本估算時經常被忽略，進而造成成本低估之現象。

(三)過氧化氫氧化程序

1.反應原理

過氧化氫，俗稱雙氧水，是一種很強的氧化劑，因此能利用其化學氧化能力（其標準電位約為 1.80 V），將水中有機或無機等毒性化合物，氧化成無毒性的化合物，或氧化成較容易為微生物所能分解的化合物。可以任何比例和水混合，當其分解時生成水及氧，同時放出大量的熱，且不會殘留於水體中造成污染。過氧化氫在常溫下為無色的液體，安定程度隨液體所在之溫度、壓力、溶液環境及自身的濃度大小而異，且愈向鹼性趨近，解離的情形愈大；其酸解離常數（pKa）為 11.6。分解的速率，隨溫度上升而增加，每增加 10°C，反應速率將增加 2.3 倍。

2.應用情形

過氧化氫對皮膚具有腐蝕性，如有微量的雜質（如金屬不純物）共存，即會急刻地分解；能溶於水，為一微酸性液體，常作為漂白或消毒之用，也可用做試劑、脫氯劑和氧化劑等。過氧化氫在市面上常以 35、50、70% 重量比溶液販售，供工業使用。根據文獻資料顯示，以 H_2O_2 化學氧化法處理工業廢水，在美、日等國已普遍受到重視，且其應用範圍亦相當廣泛。

過氧化氫可應用於無機與有機污染物之處理，諸如紙漿與紙之漂白以及利用 H_2O_2 來去除無機污染物包括防止廢水收集處理系統中二氧化硫之臭味，去除亞硫酸鹽、過氯酸、亞硝酸鹽、氰化物和氯氣等。在處理氣相污染上，過氧化氫可以轉化 SO_x ， NO_x 為硫酸，硝酸。其他相關工業之應用包括：含氰化物廢水及濃縮液之氧化、去除地下水中之

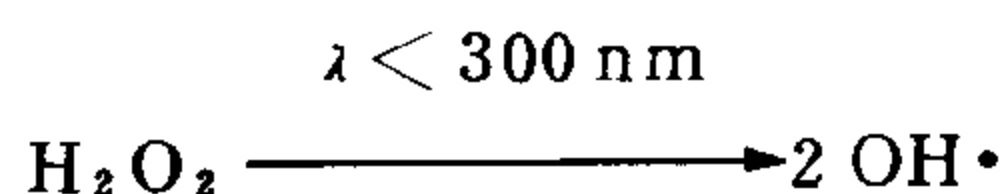
錳、鐵等（將重金屬轉化成非水溶性氫氧化物／氧化物再以化學沉降／沉澱法去除）、與氨溶液配合沖洗以降解尾氣中之有機物、將有機硫化物轉化為元素硫與硫酸達到防止惡臭之目的、將化工製程中排放之 SO_x 及 NO_x 轉化為硫酸與硝酸，以及去除廢水、空氣、漂白紡織品、及紙漿中過剩之氯酸、次氯酸並還原成氯化物等。另 H_2O_2 也常用於表面處理工業如清洗、裝飾、塗裝保護、切割金屬等。在生物處理廠及土壤生物整治上， H_2O_2 可以分解成氧和水以提供微生物之氧源。 H_2O_2 可以被酵素或非酵素途徑分解成水和氧，在一些土壤整治之應用上將 H_2O_2 注入地下水層，已證實可成功地提高了生物降解之速率。

一般而言，無機物對 H_2O_2 之反應較有機物為快，因為質傳限制的關係，極微量有機物最不易處理；對於高濃度頑強性污染物（如含高氯芳香烴）而言，僅使用 H_2O_2 氧化之程序亦難以去除。

(四)紫外線／過氧化氫氧化程序

1.反應原理

過氧化氫本身即具強氧化性，當結合紫外光而成為 UV/ H_2O_2 程序時，可產生具更高氧化能力的氫氧自由基（ $OH\cdot$ ）。UV/ H_2O_2 氧化程序中最基本的化學反應原理為 H_2O_2 受足夠能量的光源（波長低於 300nm 的紫外線）照射激發後，斷鍵形成 2 莫耳的氫氧自由基（ $OH\cdot$ ），如下式所示：



就現有文獻整理中，光強度愈大則反應速率亦愈大為一致之共識。在 UV/ H_2O_2 氧化程序中最佳溶液 pH 值之選擇與所處理之物質有關，但主要相關之性質或機制則未有詳細地研究發表，不能作統一性之歸納與推測。可以確定的是當在高 pH（>9）值時反應速率會因鹼催化分解及 HO_2^- 對 $OH\cdot$ 之捕捉作用降低。溫度對低分子量的鹵化脂肪族有機物之反應速率影響較大，而對芳香族化合物之影響並不明顯。在 UV/ H_2O_2 氧化程序中如有 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 等之無機化合物存在時，會與 $OH\cdot$ 反應生成活性較低之自由基，間接地降低了 $OH\cdot$ 之反應活性。當 H_2O_2 添加量過多及有 HO_2^- 生成時，因此時其對 $OH\cdot$ 之反應性均較待處理之污染物為大，故對有機物分解不利。有機物

在 UV/H₂O₂ 氧化程序中之反應速率受其他成分存在所可能產生之競爭或遮蔽等作用而影響甚大。故對有機物在混合系統中之反應特性的研究，應為 UV/H₂O₂ 氧化程序未來必要之研究方向。

2. 應用情形

UV/H₂O₂ 氧化程序在 1986 年以前主要的應用領域在於去除醋酸鹽類、有機酸及炸藥等污染物，以及處理自來水中之有機物及對鍋爐進流水之處理。近年來由於技術運用日益成熟，其應用領域已擴展至下列對象：飲用水地下水、工業廢水、程序用水、冷卻水、垃圾滲出水及污染嚴重之土地和土壤。本氧化程序可在短時間內（一年內）裝設完成開始操作，且具機動性適合污染現址處理應用。

UV/H₂O₂ 氧化程序可有效的分解許多水中毒性有機污染物，包括揮發性有機化合物，各種有機酸、醇類、氯化脂肪族化合物、酚及氯酚、苯及苯環化合物、多環芳香族碳氫化合物、殺蟲劑及除草劑等農藥物質，此外 UV/H₂O₂ 氧化程序已成功的應用於處理自來水中微量有機物、降低鍋爐用水之總有機碳、處理含爆炸物廢水與紙漿漂白廢水和切削油廢水、分解鞣革廢水和角質素溶液廢水（keratin solution），而應用最廣的為處理受污染之地下水。

影響 UV/H₂O₂ 氧化程序反應的因素主要為 H₂O₂ 之添加量與污染物起始濃度、紫外線光強度及光波長、溶液之 pH 值、溫度及反應時間等；H₂O₂ 之添加量有其最適量存在，添加過量反而會使去除速率降低。由文獻整理，發現可用 UV/H₂O₂ 氧化程序處理之有機物濃度範圍很大，可由幾個 mg/l 到 1000mg/l 以上，可見 UV/H₂O₂ 氧化程序本身對污染物濃度之適用性頗佳，但就操作效率而言，UV/H₂O₂ 氧化程序主要仍處理 mg/l 級的低濃度污染物，典型的應用為地下水中的污染物，較不宜直接處理高濃度廢水，除非是以 UV/H₂O₂ 當作前處理，再配合其他方法做為後續處理，如此才可能達到去除高濃度廢水的目的。而 H₂O₂ 的添加量隨處理對象的種類與濃度之不同，可由幾十個 mg/l 至高達 10⁴ mg/l 左右，一般而言，H₂O₂ 之使用量均比理論值要大，且最佳之劑量配比亦隨有機物之性質與相對濃度有關。應用 UV/H₂O₂ 氧化程序時需對紫外線光強度和光波長、照射時間、H₂O₂ / 污染物之莫耳比條件（pH

值等）做最佳化之組合，才能使效率及達到最高。

(五) 紫外線／光觸媒氧化程序

1. 反應原理

單純利用紫外線分解有機反應物，不僅耗時且分解反應物的程度往往有限（如無法有效繼續分解中間產物）。除了添加氧化劑外，加入半導體材料作為光觸媒後，在紫外線的激發下，亦可以大幅度地改善上述缺點。以往，利用固態粉末作添加劑，在光能激發下，可以有效的處理 CO、CN⁻、SO₃²⁻ 等污染物。

半導體材料，例如 TiO₂，ZnO，CdS 其共價帶（valence band）與導電帶（conduction band）之間的能量障壁（forbidden region or band gap of energy, E_g），往往只有數個電子伏特（electron volts），如 TiO₂，CdS 等 n 型半導體（n-type semiconductor）其 Fermi level（E_f）能階比較接近導電帶。當液固界面受到光能（其能量大於 E_g）的照射下，共價帶電子受到激發，躍升至導電帶，產生了電子／電洞對（electron/hole pairs）。space charge region 中多量的電子必須流向半導體粒子內部，而電洞則向粒子表面移動。當電洞造成的有效勢能（effective energy）足夠時，粒子表面的電洞即可將溶液的物質氧化，稱為光氧化（photo-oxidation）。光觸媒反應的原理即是使吸附在半導體表面的污染物產生氧化還原反應，進而分解成無害的物質。

2. 應用情形

在光觸媒氧化程序之應用中，TiO₂、ZnO 及 CdS 是三種最常被選用的光觸媒，因為這三種光觸媒具有較佳的光學活性。就有關光觸媒程序的研究報告加以整理，發現可用光觸媒氧化程序有效加以處理的化合物包括：VOCs（如 CHBr₃、CHCl₃，CH₂Br₂，CH₂Cl₂，CCl₄ 等）、氯苯有機物、氯酚化合物、氰化物、CCl-CH(OH)、苯甲酸（benzoic acid）、水楊酸、酚、硝基苯、甲醇、乙醇、乙酸、甲酸、二氯松及金屬離子等。

影響光觸媒氧化程序處理效果的因素包括光觸媒種類、溶液 pH 值、光強度及光觸媒添加量等。一般而言，二氧化鈦的添加量均有一最適範圍，而

且充分的氧氣供應是必須的，處理效果隨光強度的增加而增加，太陽光已被證實可做為反應的光源。就光觸媒的種類分析， TiO_2 較常被使用，一般而言，其分解有機化合物的速率也較其它光觸媒快。此外，pH 值與取代基的多寡也影響了有機化合物的分解速率，但是並沒有一定的規則可循。

(六)Fenton法氧化程序

1.反應原理

1984 年 Fenton 發現混合 Fe^{2+} 與 H_2O_2 能夠氧化很多氫氧基有機化合物，其混合物具有強而有效的氧化能力是二者個別作用所沒有的，從此，利用 H_2O_2 與 Fe^{2+} 混合作為氧化劑之方法不斷為後人研究並稱此法為 Fenton 法。

Fenton 法是以過氧化氫為氧化劑，亞鐵離子為催化劑之化學氧化法。過氧化氫在無催化物質存在下反應慢，當亞鐵離子存在時其反應激烈並且產生大量之氫氧自由基。其反應式如下所示：



具有強氧化力之自由基可氧化水中難分解性之有機物，使其由大分子分解成小分子，並破壞帶色團離子之鍵結。另外，亞鐵離子被氧化成三價鐵離子產生混凝沉澱，將大量有機物凝集而去除。

2.應用情形

Fenton 法在日本及西方各地已研究多年，如日本針對難分解性有機化合物與染料作有系統之研究並將其運用在工業廢水處理上。德國、蘇俄、中國大陸等對此方法也積極研究中。美國方面利用此法在各類廢水處理上已有多年歷史；國內除少許工業有應用外，亦有學者將此法應用於垃圾滲出水及染整廢水之處理。以此法處理的有機物種類有酚、酸類、醛類及硫化物等，均有相當良好的處理效果。

Fenton 技術雖較傳統混凝為佳，但對有機物

之去除，亦有其瓶頸，即當加藥量漸增，處理效率難以提升時，因殘留之有機物具有穩定的結構，已不易為氧化所去除，故此時以 Fenton 法配合活性炭吸附的使用才有效提高有機物之去除，其原因有二，其一為 H_2O_2 的氧化作用可改變原有有機物之型態，使有機物傾向易於被活性炭吸附；另一原因是 H_2O_2 可氧化被吸附之有機物，發揮再生活性碳之功能，提高其吸附能力，此可有效降低操作成本。

(七)各氧化程序之比較

以下茲就上述所提各類氧化程序之成本、操作難易度、污染物濃度適用範圍及對廢水中干擾性物質承受能力等之優缺點加以整理比較，如表 3 所示，供讀者應用時參考。

在各氧化程序中，臭氧或紫外線／臭氧程序雖然具有較佳的氧化效果，但由於臭氧製造相當耗能，且因對水的溶解度不高，在進行水體中有機物反應時會有質傳阻力，降低臭氧利用率，進而增加操作成本，且在操作及維修上亦較困難。

過氧化氫及紫外線／過氧化氫氧化程序最大的優點在其可與待處理的水及廢水形成均相系統，在操作及維修上較為容易，且氧化劑的成本亦較臭氧為便宜。缺點則在於過氧化氫本身氧化能力較臭氧為低，且對紫外線的吸收度僅為液相臭氧的 0.7%，紫外線的利用率較低，故在紫外線／過氧化氫氧化程序中光源的成本會相對增加。

光觸媒氧化程序最大的發展優勢在於其可使用太陽光作為反應光源，且光觸媒的成本極低，因此在整體的成本考量上極具競爭潛力。紫外線／光觸媒程序欲進入實際應用時主要的限制在於反應系統設計與操作尚無大型、長期的成功先例與經驗，較之其他高級氧化技術在應用的潛力上較為遜色。

Fenton 法在應用上成功的案例已逐漸增多，

表 3

程序	氧化劑成本	紫外線成本	操作及維修之容易度	污染物濃度適用範圍	對廢水中干擾性物質承受能力
O_3	高	無	難	中高	中
UV/ O_3	高	中	難	中高	中
H_2O_2	中	無	易	中低	小
UV/ H_2O_2	中	高	易	低	小
光觸媒氧化程序	非常低	中高	中	低	中
Fenton 法	中	無	難	中高	高

顯見其在廢水處理上應用的潛力亦十分看好。但由於實際操作時須將溶液之 pH 值調降至 2~3 間，且需外加入 Fe^{2+} 離子，因而形成應用上的主要限制，如何開拓更廣的應用範圍，則有待後續針對本程序特性的研究與開發。

結 論

化學氧化程序可以有效分解多種污染物，就整體水及廢水處理程序而言，化學氧化程序可以被用

來作為最終處理的操作 (polishing) 或預處理 (pretreatment) 之操作。化學氧化程序的優點為具高氧化速率、可適用之水質範圍大及操作設備較小等；但主要的缺點包括操作成本高、消耗能量大及需特殊的安全考慮 (因需使用及輸送如 O_3 、 H_2O_2 等高活性物質)。面對環境保護的要求日益嚴格，化學氧化程序在水及廢水處理技術發展中漸受重視。基於處理效率及經濟效益的考量，化學氧化程序非常值得投入更多的研究與開發，以開拓其在水污染防治方面的實際運用。 

(顧先生現任職於國立台灣工業技術學院化學工程研究所)

廠商熱訊

研華公司 6 月新紀事

◆'96台北國際電腦展——亞洲區最大展覽盛事「台北國際電腦展」將於6/6~6/10假台北世貿展覽館1F舉辦。研華公司將於本次展覽中，領導產業，依以下三大主題展示最新的產品及應用：

1. Embedded Computer：包含最新嵌入式應用的單板電腦系統，有功能齊全、體積超小、應用便利的Biscuit PC，全功能單板電腦等。
2. Industrial Automation：包含遠端遙測信號模組、信號隔離處理模組、分散式資料擷取控制模組等。
3. Telecom：包括最新工業級電腦及單板電腦。

◆PC-based自動化監控研習營——國內的專業技術教育朝PC控制發展，許多專科學校專業科目老師深覺得PC-based監控是產業自動化需求，故研華特別舉辦「PC-based自動化監控研習營」，提供各專業科目老師進階使用。歡迎報名參加。

◆資料擷取／控制產品校園優惠專案——即日起至6月底止，研華公司特別針對大專院校推出「資料擷取／控制產品」特惠專案，多項優惠絕無僅有，機會相當難得，歡迎洽詢。

◆自動化徵文活動——研華即將推出自動化徵文活動，凡是運用PC及控制界面卡或遠端監控模組ADAM系列，整合成自動化的應用文章皆可投稿。凡入選者，研華將頒發獎金並表揚於媒體，歡迎各位先進老師擁躍投稿。

詳情請洽研華公司：

台北縣新店市民權路108-3號4F TEL:(02)219-4848 FAX:(02)219-1277