

## UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理之應用

曾迪華\* 莊連春\*\* 郭家倫\*\*\* 楊志堅\*\*\*

### 摘要

以過氧化氫做為氧化劑處理水中污染物，在過去已有許多應用的實例。近年來，結合紫外光所發展出來的UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均相高級氧化處理程序，因可藉氫氧自由基所具有的高氧化能力，來氧化分解水中頑抗性不易分解的有機污染物，使其達到完全破壞的目的，且此項處理程序不會產生有害的殘留物或污泥，亦不會造成空氣污染等二次公害，故甚具發展潛力。

本文之目的為將UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理技術的研究和應用現況，做一有系統的介紹，特將文獻相關資料加以彙整，除了對過氧化氫的基本特性和於水及廢水處理的應用，加以闡述外，並就UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序的氧化原理，歷年研究和應用的現況及優、缺點，反應系統配置、適用性分析、和操作成本等，分別加以介紹說明，期望可將此項技術，引入並推廣至國內供相關業界參考。

#### 【關鍵字】

- 1.高級氧化處理(Advanced Oxidation Process)
- 2.紫外光(Ultraviolet Light)
- 3.過氧化氫(Hydrogen Peroxide)
- 4.水處理(Water Treatment)

\*國立中央大學環境工程研究所教授

\*\*國立中央大學土木工程研究所博士班研究生

\*\*\*國立中央大學環境工程研究所碩士班研究生

## 一、前 言

幾個世紀以來，人類為了追求更高的物質享受，不斷的耗盡自然資源並製造各類污染物，隨著工業的快速發展，廢水中含有毒性的溶劑或有機污染物日益嚴重，傳統的處理方法(氣提法、活性碳吸附、化學氧化及生物處理)，其處理效率受到許多限制，且隨著法規的日趨嚴格，而必需對其二次污染物或副產物做進一步處理，使得此種處理方式不符需求，而迫切需要發展出一套革新的技術，以處理各類毒性污染物。高級氧化處理技術即在此要求下，被發展出來，其最主要的優點是能將污染物加以完全破壞，使其礦化成最終安定產物，並且可藉由快速的化學氧化反應，縮短操作時程。

傳統上，單獨利用紫外光(UV)或H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均可氧化有機物，且在水及廢水處理應用上，已普遍為工程界所熟悉，但由於反應條件及反應速率之限制，而無法廣泛應用於各種有機污染物的處理。近年來所發展之結合UV光及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>高級氧化處理程序，根據其反應理論，除了可直接氧化污染物外，亦可藉由反應所產生的OH自由基，進行間接氧化反應，大幅提高有機物去除速率，且可廣泛處理各類污染物。此外，利用本程序處理揮發性有機物，將不致產生空氣污染問題，且本法不會產生污泥或需進一步處理與處置之廢棄物質。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統屬於高級氧化處理程序中，均相系統(homogeneous system)中的一種處理方式，為了讓此新技術能提供業界參考，本文經由文獻資料之整理，分別就UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統之原理、研究與實務上的應用現況、反應器之設置、影響適用因素等加以闡述，期望經由本文的介紹，能對UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統獲致充分的認識，以便於未來推廣應用。

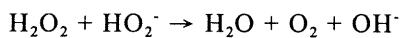
## 二、過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)之特性及在水與廢水處理上的應用

### 2.1 過氧化氫之特性

過氧化氫，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，分子量34，俗稱雙氧水，是一種很強的氧化劑，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。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。過氧化氫在溶液中會解離為水和氧氣，且愈向鹼性趨近，解離的情形愈大；其酸解離常數( $\text{pK}_a$ )為11.6。分解的速率，隨溫度上升而增加，每增加 $10^\circ\text{C}$ ，反應速率將增加2.3倍。在鹼性狀態下之鹼催化分解反應(Base-Catalyzed Decomposition)如下式所示<sup>(1)</sup>：



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，其物理性質如表1所示<sup>(2)</sup>。

## 2.2 過氧化氫在水及廢水處理上的應用<sup>(3)</sup>

過氧化氫在水及廢水處理應用上具有下列優點：

1. 分解反應後生成水和氫，不會造成二次公害。
2. 效果良好，較其他種類化學品更合乎經濟效益。
3. 可做為廢水中溶氧的來源。
4. 對活性污泥的微生物沒有不利的影響。
5. 不會產生有毒或腐蝕性的氣體。
6. 操作簡單，設備投資費低。

因此，近年來過氧化氫使用於都市污水和工業廢水的數量正逐漸增加，其適用的範圍包括：

### 2.2.1 解決臭味問題

一般都市污水在長期性溶氧不足的情況下，會產生 $\text{H}_2\text{S}$ ，硫醇(Mercaptans)等惡臭性化合物，此不僅嚴重影響人體的健康，同時會造成對下水道混凝土、水管的腐蝕。在這種情況下若使用過氧化氫來處理，這些惡臭源的硫化物皆可被處理。過氧化氫與硫化物的反應式如下：

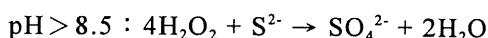
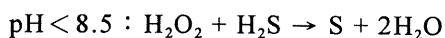


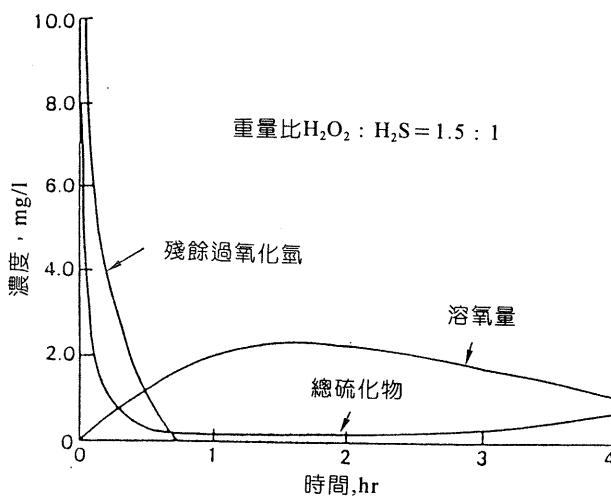
表1 過氧化氫之物理性質<sup>(2)</sup>

物 理 參 數	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 重量濃度比(%)		
	35	50	70
體積濃度，0°C及1大氣壓	130	197	300
活性氧重量比	16.5	23.5	32.9
比重，20°C	1.13	1.2	1.29
密度，kg/m <sup>3</sup> @20°C	1126	1198	1294
沸點，°C	108	114	126
冰點，°C	-33	-52	-40
黏滯度，25°C(mPa/s)	1.0	1.06	1.12
折射率，25°C	1.36	1.366	1.38
介電常數，20°C	83	83	82
總蒸氣壓，30°C(mmHg)	23.3	18.3	10.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分壓，30°C(mmHg)	0.28	0.56	1.17
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 稀釋熱，cal/g-mole，25°C，1大氣壓	-84	-178	-381
表面張力，達因/公分，20°C	74.6	75.6	77.3

外觀：無色無味液體

在pH<8.5時，過氧化氫的理論劑量為1g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/gH<sub>2</sub>S，但在實務上，實際藥劑量應在某種程度上大於此重量比，主要依是否僅為氧化水中現有的硫化物或為防止額外的硫化物生成，若其目的為後者，則加藥率應隨著廢水BOD和溫度的變化而異，同時亦應隨著下水管路的水力特性而異。

過氧化氫和硫化物的反應相當迅速，如圖1所示為H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在廢水中其典型的反應變化，一般而言，大約在10至15分鐘內，90%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>已被反應，在30至45分鐘，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>已完全反應<sup>(4)</sup>。

圖 1 廢水中  $\text{H}_2\text{O}_2$  之典型反應變化<sup>(4)</sup>

### 2.2.2 在生物處理的應用

$\text{H}_2\text{O}_2$  在廢水生物處理的應用主要有：

1. 利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  強氧化性的特性，先將有機性污染物分解成較小分子的化合物，使在曝氣池中較容易被微生物所消化。
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  能有效提供廢水中的溶氧(DO)，以解決沈降池中因溶氧不足而引起的污泥鬆化(Bulking)問題。
3. 在廢水處理設備發生過負荷(Overload)的情況下， $\text{H}_2\text{O}_2$  可以迅速而有效地供應溶氧的不足，以減少擴大設備的費用。

其中以控制絲狀菌(Filamentous Microorganism)所產生的污泥鬆化問題最為普遍應用，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  係以連續式或批次式加藥的方式注入曝氣槽，污泥迴流管線，或由曝氣槽流入終沉池的混合液中，藉  $\text{H}_2\text{O}_2$  攻擊絲狀菌的外鞘(Sheath)，破壞其形狀，進而逐漸防止其成長。表 2 所示為使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  於鬆化控制上之典型的劑量<sup>(5)</sup>。

### 2.2.3 在化學處理的應用

$\text{H}_2\text{O}_2$  為一種強氧化劑，因此能利用其化學氧化能力，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

## 210 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理之應用

合物。根據文獻資料顯示，以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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。茲將H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>化學處理法適用之有機污染物和無機污染物及其操作條件，分別整理如表 3 和表 4 所示<sup>(2,3)</sup>。

表2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>於污泥鬆化控制之應用<sup>(5)</sup>

位址	適當濃度(mg/l)
PETALUMA實廠規模	9~68，平均為31.5
ST.AUGUSTINE實廠規模	12
SAN JOSE實驗室規模	40~200
PRINCETON小型實廠規模	100 <sup>(b)</sup>
WILMINGTON實驗室規模	40~200 <sup>(b)</sup>
WASHINGTON模型廠	20~40 <sup>(b)</sup> ，200~400 <sup>(a)</sup>
紡織染整廠	60

(a)以廢水進流量為基準

(b)以曝氣池及澄清池容積為基準(單一劑量)

## 三、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序之原理與研究應用現況

### 3.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之氧化原理

事實上，根據前節所述可知，過氧化氫本身為一強氧化劑，其氧化電位(Oxidation Potential)為1.78V，故在化學處理上，能氧化水中許多有機或無機污染物，但當結合紫外光於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統，可產生具更高氧化能力的氫氧自由基，其氧化電位為2.80V，僅次於氟(3.03V)。

一般氫氧自由基對有機物的氧化作用可分為下列三種<sup>(6)</sup>：

1. 脫氫反應(Hydrogen Abstraction)：HO<sup>·</sup>經常與不飽和之有機化合物反應而從化合物中帶走一個H。

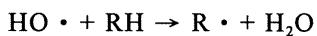


表3  $H_2O_2$ 化學處理法適用之有機污染物<sup>(2,3)</sup>

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 ( $H_2O_2$ /污染物)	反 應 度	反 應 溫 度	pH	適 合 對 象	備 註
醛類 RCHO	$RCHO + H_2O_2 \xrightarrow{100\text{ppm } Fe^{2+}} RCOOH + H_2O$		幾分鐘			油脂類 鑄造業 塑膠成形業 食品處理業	
胺類 $R_2NH$ $R_3N$	$R_2NH + H_2O_2 \xrightarrow{R_3N} R_2NOH + H_2O$ $R_3N + H_2O_2 \xrightarrow{R_3N} R_3N=O + H_2O$		幾分鐘 幾小時			清潔劑業	
甲醛 $CH_2O$	$CH_2O + 2H_2O_2 \xrightarrow{} 3H_2O + CO_2$	(2.27:1)	10分鐘後形成甲酸；再緩慢形成 $CO_2$		pH ≥ 9	合成樹脂業 合板業 傢俱業 消音業	
醣類 $C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4(OH)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{3-100\text{ppm } Fe^{2+}}$				pH 3.5	橡膠類 合成樹脂業	
硫醇 RSH	$RSH + 3H_2O_2 + OH^- \xrightarrow{} RSO_3^- + 4H_2O$	視分子量而定 ；建議莫耳數比 > 5:1	40分 1分鐘	室溫 60°C	pH 2-11	先氧化反應或 $Fe^{2+}$ 催化劑的使用 反應速率視 $Fe^{2+}$ 催化劑的使用 情形而定	
酚 $C_6H_5OH$	$C_6H_5OH + H_2O_2 \xrightarrow{3-100\text{ppm } Fe^{2+}}$		10分鐘至 1小時		pH 3.5	染整業 合成樹脂業 煉油業 殺蟲劑業 製塑料 橡膠添 加劑業	
二亞基硫化物 RSR	$RSR + H_2O_2 \xrightarrow{} R_2SO + H_2O$	視分子量而定 ；建議莫耳數比 > 2:1	40分鐘 2小時	室溫 室溫	pH 2 pH 6	1. 需要 $Fe$ 做催化劑 2. 溫度上升加速反應進行 3. 過多的過氧化物會使 $R_2SO$ 形成 $R_2SO_2$	
對苯二酚 $C_6H_3O_2$	$C_6H_3O_2 + 13H_2O_2 \xrightarrow{} 6CO_2 + 16H_2O$	(4.02: 1)	幾分鐘		pH 4-6	反應先生成二鹽基酸再形成 $CO_2$ ，需要 $Fe$ 做催化劑	

## 212 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理之應用

表 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>化學處理法適用之無機污染物<sup>(2,3)</sup>

污染物	反應方程式	重量比 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /污染物)	反應 速度 幾分鐘	pH	適合對象	備註
亞硫酸氫根 和亞硫酸根 HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ← H <sup>+</sup> + SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O				製紙業 煉油業 造紙業	
六價鉻 CrO <sub>3</sub>	3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2CrO <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 3O <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O		1至4 小時	pH < 1.5	金屬表面處理業	
亞鐵離子 Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2Fe <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> → 2Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O → Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ + 3H <sup>+</sup>			pH ≤ 7	地下水 工業廢水 鋼鐵業 鍍鋅業 礦泉水製造業	
硫化氫及 H <sub>2</sub> S HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O + S HS + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> → 2H <sub>2</sub> O + S	(1.00 : 1) (1.03 : 1)	1-2分鐘 2-6秒	酸或中性溶液 室溫 60°C	都市廢水 硫化物使用業	加入催化劑(如Fe <sup>2+</sup> )會加速反應
硫化物 S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	(4.25 : 1)	幾分鐘	pH ≥ 8	皮革製造業 煉製廠 冶金加工業 紡織工業	
次氯酸根 OCl <sup>-</sup>	OCl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>				氯氣製造業 氯氣加工業 廢水處理	
氯氣 Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + 2HCl	(0.48 : 1)	幾分鐘	pH7-9	水質處理 氯化消毒 毒所引起 氯氣製造業 氯氣加工業	與結合有效氯反應緩慢
二氧化硫 SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(0.53 : 1)	幾分鐘	鹼性	煉鋼業 金屬冶煉業 硫酸製造業 礦物加工業 發電廠	SO <sub>2</sub> 經清洗後形成H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 再進行反應

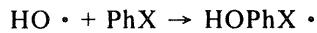
表 4  $H_2O_2$ 化學處理法適用之無機污染物(續)

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 ( $H_2O_2$ /污染物)	反 應 速 度	反 應 溫 度	pH	適 合 對 象	備 註
硝酸銀 $AgNO_3$	$2AgNO_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + O_2 + 2HNO_3$	(0.1 : 1)			pH3-5	相片冲洗業	銀離子可減至 50ppb 以下
硫代硫酸根離子, 海波 $S_2O_3^{2-}$	$H^+$ $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} + S$ $2S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$ $S_2O_3^{2-} + 4H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O$	(0.15 : 1) (1.21 : 1)	幾分鐘 (加催化劑) 幾分鐘 幾秒鐘	室溫 室溫 室溫	pH < 4 pH 4-8 微鹼性 強鹼性 pH 8-14 (20%NaOH)	煉油業 造紙業	如有催化劑(Mo,W,Ti,V,Zr,Th,Ta,Nb)則將氧化成硫酸根
氰化物 $CN^-$	$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O$ $CNO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CO_2 + NH_3$ (酸鹽水解)	(1.31 : 1)	30-60分鐘 需要催化劑		pH 8.5-10	煉油業 煉銅業 電鍍業	需要催化劑(如Cu)
連二亞硫 酸鹽 $S_2O_6^{2-}$	$S_3O_6^{2-} + 4H_2O_2 + 4OH^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + 6H_2O$ $S_4O_6^{2-} + 7H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 4SO_4^{2-} + 10H_2O$ $S_5O_6^{2-} + 10H_2O_2 + 8OH^- \rightarrow 5SO_4^{2-} + 14H_2O$ $S_6O_6^{2-} + 13H_2O_2 + 10OH^- \rightarrow 6SO_4^{2-} + 18H_2O$	(0.71 : 1) (1.06 : 1) (1.33 : 1) (1.53 : 1)	幾分鐘 幾分鐘 幾分鐘 幾分鐘			鹼性	酸性或中性中不反應；在鹼性中能快速氧化
多硫化物 $S_x^{2-}$	$S_x^{2-} + 13H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 4SO_4^{2-} + 16H_2O$ $S_5^{2-} + 16H_2O_2 + 8OH^- \rightarrow 5SO_4^{2-} + 20H_2O$	(3.45 : 1) (3.40 : 1)	幾分鐘			鹼性	pH < 8時會分解成硫化物及元素硫
酸性亞硫酸鹽 $S_2O_4^{2-}$	$S_2O_4^{2-} + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H_2O$	(0.80 : 1)	幾分鐘			鹼性	
重亞硫酸鹽 $S_2O_5^{2-}$	$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^-$ ---- $2HSO_3^- \rightarrow 2H^+ + 2SO_3^{2-}$		幾分鐘			酸性溶液	
亞硫酸鹽 $SO_3^{2-}$	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	(0.43 : 1)	幾分鐘			鹼性	石油煉製業 電鍍廠 造紙廠 金屬加工業 照片製造業

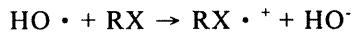
表 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>化學處理法適用之無機污染物(續)

污 染 物	反 應 方 程 式	重 量 比 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /污染物)	反 應 速 度	反 應 溫 度	適 合 對 象	備 註
荒酸鹽 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	(0.43 : 1)	幾分鐘	加熱會增 加反應 速率	鹼性	非常難以氧化
二硫化物 RSSR	RSSR + 5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> → 2RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sub>2</sub> O		視分子量而定； 建議莫耳數比 > 5 : 1	40分鐘 1分鐘	室溫 60°C	造紙業 煉油類 殺蟲劑業 製塑(橡)膠添加 劑業
亞鐵氰化物 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	2Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	(0.16 : 1)			酸性	反應速率視Fe <sup>2+</sup> 催化劑 的使用情形而定
過錳酸鉀 KMnO <sub>4</sub>	2KMnO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> → 2Mn <sup>2+</sup> + 5O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 8H <sub>2</sub> O + 2K <sup>+</sup>	(0.54 : 1)	快速	室溫	酸性	
鉀鹽 Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	(0.05 : 1)	快速	室溫	酸性	硫酸較鹽酸適合使用
次鹵酸鹽 NaOX (X=Cl,Br)	NaOX + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> NaX + H <sub>2</sub> O	視使用鹽類而定	快速	室溫	pH7-9	
亞硝酸鹽 NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O					金屬表面處理 電鍍業 冶鍊業
一氧化氮 二氧化氮 NO <sub>x</sub>	2NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2HNO <sub>3</sub> 2NO + 3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2HNO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O NO <sub>2</sub> + NO → N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>2</sub> HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O				pH < 7 pH < 7	硝酸業 鋼鐵業 發電業
			幾秒至一 分鐘			

2. 親電子加成(Electrophilic Addition)：含有苯環或多鍵之碳的有機化合物，由於碳鍵上含有多量之 $\pi$ 電子雲，將與HO $\cdot$ 進行加成反應。

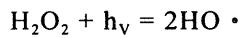


3. 電子轉移(Electron Transfer)：當化合物含有被大量鹵素所取代的官能基或分子本身具有立體阻礙(Steric Hindrance)時，HO $\cdot$ 無法進行脫氫反應或親電子加成，此時有機物質會將HO $\cdot$ 還原成HO $^-$ ，即為一簡單的電子轉移。

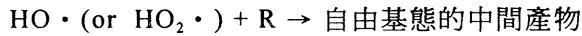
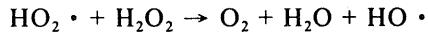
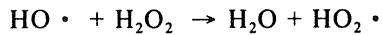


在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理程序中，可將其反應原理分為三個主要步驟：

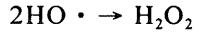
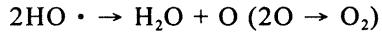
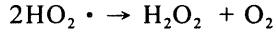
1. 起始反應(Initiators)：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>受到光照射後分解成HO $\cdot$ 。



2. 鏈鎖反應(Promoters)：HO $\cdot$ 可與一穩定的分子作用而引起鏈鎖反應，直到反應物完全消耗或反應性中間產物被破壞而中止。



3. 抑制(或終止)反應(Inhibitor Or Terminal Reaction)：破壞反應性中間產物的旁支反應會降低反應速率或終止反應，降低鏈鎖反應之最可能的末端結合反應有如下：



自由基態的中間產物 + HO $\cdot$  → 矽化產物

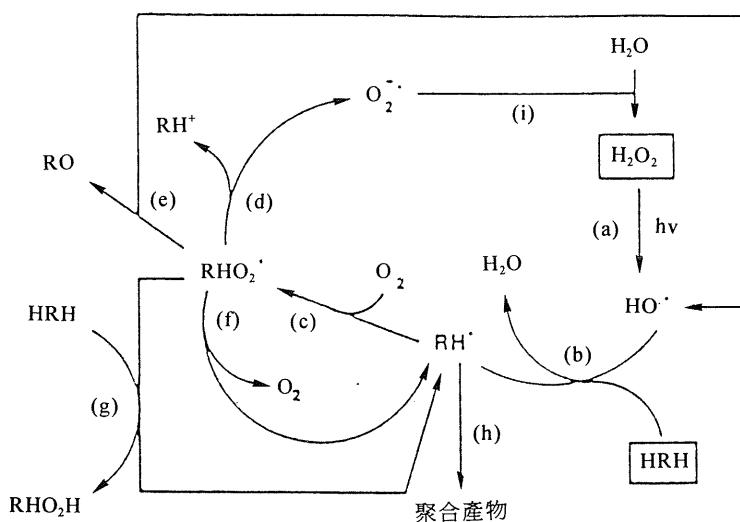
HO $\cdot$  + 抑制劑(Cl $^-$ , SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ...) → 終止鏈鎖反應

將上述三個步驟加以結合，圖2所示即為UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統於氧化有機物之鏈鎖反應的簡化過程<sup>(6)</sup>。圖中(a)為起始反應，藉由光解過氧化氫產生氫氧自由基(HO $\cdot$ )，當其與有機物(HRH)反應，如(b)之脫氫反應，生成自由基態的有機物(RH $\cdot$ )，此自由基再迅速與溶氧作用，如(c)生成有機過氧化自由基(RHO<sub>2</sub> $\cdot$ )，進而導引出後續鏈鎖的氧化反應。Peyton等人指出，過氧化自由基

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化反應機理

可能產生三種不同的反應路徑：(1)異質分解(Heterolysis)即生成有機陽離子(RH<sup>+</sup>)和過氧化陰離子(O<sub>2</sub><sup>-·</sup>)，如(d)反應所示；(2)1,3氫異位(1,3-Hydrogen Shift)和同質分解(Homolysis)，生成氫氧自由基和羰基化合物(Carbonyl Compounds)，如(e)反應；(3)反應回RH<sup>·</sup>和O<sub>2</sub>，如(f)所示。此外，如圖中(g)反應，RHO<sub>2</sub><sup>·</sup>的脫氫反應，可視為起動一串鏈鎖反應的過程；而在水溶液系統中，有機陽離子可進一步被溶解分解(solvolysis)，同時過氧化陰離子能迅速不均衡(Disproportionate)生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，如圖中(i)所示。另在缺氧的情況下，自由基態的有機物將產生聚合作用(Polymerization)，將反應中所出現的非飽和有機物轉化成聚合產物，如(h)所示。

綜合上述，當溶液中存有有機物時，具有高度活性的HO<sup>·</sup>便會攻擊有機物，進行一連串的氧化反應。HO<sup>·</sup>可抽取有機分子中之氫原子或介入有機分子中之雙鍵，形成活化的有機自由基，使其更易氧化其他有機物或產生鏈鎖自由基反應，使有機物得以迅速分解成水、二氧化碳及一些低分子量的簡單有機酸。

圖2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序之反應系統<sup>(6)</sup>

### 3.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統之研究與應用現況

自1980年代以後，歐美等先進國家的環保法規中，對於水中毒性物質，尤其是頑抗不易分解之有機毒性物質，增加其管制要求，而傳統的物化或生物處理方式，並無法有效的處理此類毒性污染物，因此替代的創新技術遂受到重視。高級氧化處理程序，因可藉由氫氧自由基對不易分解的有機毒物產生有效的破壞作用，故自80年代以後，有關高級氧化的研究與應用，有如雨後春筍，大量在文獻中出現。Legrini等人<sup>(6)</sup>及Venkatadri和Peters<sup>(7)</sup>曾將近年來有關光化學氧化程序的研究，做過相當詳盡的文獻整理，本文特將此兩篇文章中，有關UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統的資料，再重新彙整如表5所示。

從表5的資料顯示，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統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(Explosive-Containing Wastewater)、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地下水。至1992年在美國已至少有40處運轉中之UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化處理系統，其商業化名稱為Perox-pure<sup>TM</sup> Chemical Oxidation Technology (Peroxidation System, Inc.)，大約可處理64種不同的有機物和去除BOD、COD、色度和TOC。表6所示即為Perox-pure<sup>TM</sup> Technology之部份應用實例<sup>(8)</sup>。

又從表5的資料可知，影響UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統的操作因子有處理系統的容積、均相反應系統之氫氧自由基的量子產率、消耗的電能、基質濃度的變化、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加量、pH及無機離子等。一般而言，目前對於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統的研究，大多偏向探討影響處理效率的操作因子、污染物之分解反應動力現象、污染物破壞機制和中間產物的鑑定等。根據作者過去幾年的研究經驗顯示，影響UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統的顯著因子包括光照強度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加量、pH、污染物種類和初始濃度及溫度等<sup>(9)</sup>，而對於不同污染物其分解反應速率亦均不同，不過其反應動力現象、皆很適合以簡單二階段反應(Simple Two-Step Reaction)表示，其中以最終的完全礦化反應為速率限制的階段，換言之，污染物在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中很容易被氧化分解，但其中間產物要完全礦化，則需較長的反應時間<sup>(10)</sup>。

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／產物 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
製革廠廢水	-	COD: 3600 mg/L 8分鐘(照射UV 射線2分鐘)		COD減少90%	模廠處理系統, 流量: 0.2 gpm, 550w 汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 500 mg/L, 金屬離子 催化劑: 20 mg/L, pH: 12	Chang and Zaleiko , 1981
紙漿及漂白廢水	環形光 反應器	色度:3288mg Pt/L COD: 1721 ppm	3 h	色度去除70%	中壓汞蒸氣燈 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.339 M pH: 11	Prat et al., 1988
蒸餾水中之溶解性有機物	-	TOC: 46 ± 13 ppb	4 h	TOC減少88%, 產物 :12%無極性有機物	反應器體積 : 500或5000mL, 450W中 壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1%, 溫度 : 40-45 °C	Malaiyandi et al., 1980
自來水中之溶解性有機物	-	TOC: 3117~3765 ppb	4 h	TOC 減少 98%		
放流水之污染物 Trichlorophenol 3,3-Dichlorobenzidine 2,4-Dichloro-4-nitroaniline	-	0.6 ppm 1.4 1	停留時間 30 min - 2	10 ppb 10 ppb 0.01 ppm	UV照射 : 2.31 KW/gallon, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加 率 : 340 mg/L-min	Yost, 1989
在最佳條件操作下之估 計放流水濃度分別為: 0.30, 1.0, 0.25 ppm					測試最佳條件之操作參數 : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.00084 lbs/gal, UV: 0.75 KW/gallon, 流量: 400 gpm (平均值)	
Trimsol (工業切削油): hy- drocarbons, glycols, chloro- methyl phenol 和 sulfona- ted compound	環形循 環式反 應器	6 g/L(水中)	350 min	經過前 60 分鐘後, TOC 減少率為: 4 ppm/min	反應器體積: 3.5 L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 30 wt %, 溫 度: 40 °C, pH 從 8.3 降至 2.2, 但往 後實驗之pH值則利用緩衝溶液控制 在 9 和 10 之間	Gray et al., 1992

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
地下水污染物 <sup>(4)</sup>						Cheuvront et al., 1990
1,1,1-Trichloroethane		20000 ppb		200 ppb	流量: 22 gpm, 費用:\$3.23/m <sup>3</sup>	
TCE		5,000		5		
1,1-Dichloroethylene		2,000		6		
PCE		500		4		
1,1-Dichloroethane		250		20		
Benzene		500		1		
Ethylbenzene		500		30		
地下水污染物 <sup>(5)</sup>					流量:125 gpm 費用 : \$0.67/m <sup>3</sup>	Cheuvront et al., 1990
Toluene		7,000 ppb		100 ppb		
Total xylenes		3,500		100		
Naphthalene		900		100		
s-Butyl benzene		900		100		
1,3,5-Trimethyl benzene		600		100		
Ethylbenzene		500		5		
Benzene		5,000		0.7		
1,2,4-Trimethyl benzene		300		100		
Bromoform		250		5		
Chloroform		200		5		
n-Butyl benzene		175		100		
n-Propyl benzene		78		50		
Methylene chloride		20		5		
1,2-Dichloroethane		10		5		
地下水污染物 <sup>(6)</sup>					流量:100 gpm 費用 : \$50,000/每一年	Cheuvront et al., 1990
TCE	-	70 ppb	-	1 ppb		
PCE		30		1		

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際鹽水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物 <sup>(4)</sup>	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
地下水污染物 <sup>(4)</sup>		500 ppb		1 ppb	流量: 15 gpm 費用: \$50,000/每一年	Cheuvront et al., 1990
Vinyl chloride		50		1		
1,1-Dichloroethylene		90		2		
trans 1,2-Dichloroethylene	-	16,000	-	40		
cis 1,2-Dichloroethylene		45,000		50		
TCE		1,500		2		
Toluene		100		1		
PCE		275		150		
1,1,1-Trichloroethane						
地下水污染物 <sup>(5)</sup>		100 ppb		5 ppb	流量: 350 gpm 費用: \$0.39/m <sup>3</sup>	Cheuvront et al., 1990
TCE		50		4		
PCE		10		10		
trans 1,2-Dichloroethylene	-	10	-	1		
1,2-Dichloroethane		20		20		
1,1,1-Trichloroethane		5		5		
Methylene chloride		5		5		
cis 1,2-Dichloroethylene		150		100		
Chloroform						
地下水污染物 <sup>(6)</sup>		7.6 ppm		100%分解(所有濃度值均低於偵測極限)	實驗處理系統	Froelich, 1992
Benzene		24				
Toluene		8.8				
Chlorobenzene	-	3.3	-			
Ethyl benzene		46				
Xylenes						

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
地下水污染物 <sup>(7)</sup> Methylene chloride 1,1,1-Trichloroethane	- FR (flow reactor) TS(technical scale)	903 ppb 60	-	11 ppb 6	實驗處理系統	Froelich, 1992
地下水污染物 <sup>(8)</sup> PCE 1,1-Dichloroethylene	- 704 ppb 263	2.5 min	100% 100%	流量:400 gpm(平均值) 中壓汞蒸氣燈, UV照射:160 W/L	Yost, 1989	
Freon-TF TCE	71 54		75 ppb, 0% 100%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7 mg/min pH: 7.5		
地下水污染物 <sup>(9)</sup> Tetrachloroethylene 1,1-Dichloroethylene Trichloroethylene	- 704 μg/L 263 54	2.5 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7 mg/L-min pH: 7.5	Hager et al., 1987	
地下水污染物 <sup>(10)</sup> Trichloroethylene 1,2-Dichloroethylene	- 1924 μg/L 198	4 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 mg/L-min pH: 7.1	Hager et al., 1987	
地下水污染物 <sup>(11)</sup> Chloroform 1,2-Dichloroethane Methylene chloride	- 8200 μg/L 16,000 2,060	45 min	100% 分解	UV 照射: 160 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 150 mg/L-min pH: 8.1	Hager et al., 1987	

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際鹽水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
地下水污染物 <sup>(12)</sup>		4254 $\mu\text{g/L}$	45 min	100% 分解	UV 照射: 590 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 300 mg/L-min pH: 7.6	Hager et al., 1987
Methylene chloride		1,843				
Chloroform		1,217				
Carbon Tetrachloride						
Freon		674				
1,1,1-Trichloroethane	-	195				
1,1-Dichloroethylene		167				
Trichloroethylene		75				
Toluene		49				
Tetrachloroethylene		29				
1,1-Dichloroethane		20				
Vinyl chloride		15				
Malathion	-	150 ppm		100分鐘內100% 分解, 初期分解速率 : 0.36 mmol/L·s	反應器體積: 1.62 L, 125 W 水蒸氣燈 光量子流量: 2.04 $\times 10^6$ Einstein/s, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.19 M, pH: 3.6	Aires et al., 1992
Dimethylaminomethyl substituted phenols (DMP)	-	50 ppm	60 min	0.05 ppm (使用125 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV照射: 254 nm, 平均強度: 1200 mW/cm <sup>2</sup>	Borup and Middlebrooks, 1986
Isophorone		50		0.05 ppm (使用250 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		
Atrazine	-	50 ppm	12 min	90% 分解, 最終產物: cyanuric acid	反應器體積: 500 mL, 中壓水蒸氣燈, 強度: 0.7 W/L, 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.06 g/L, 溫度: 25 °C pH: 4.7	Chan et al., 1992

表 5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際盤水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
TCE Dichloroethylene	-	-	-	-	實驗處理系統, 反應器和UV產生效率已經過改良, 流量:150 gpm, 主要花費:\$100,000, 操作費用:\$0.25/1000 gal (蓄設備主要花費:\$150,000, 操作費用:\$0.97/1000gal)	Froelich, 1992
Hydrazine EDTA Iron	-	150 ppm 450 15	-	<0.1 ppm <10 15	實驗處理系統, 保持pH值低於4 (防止金屬鹽類沉澱和效率損失)	Froelich, 1992
EDA EDTA Copper	-	1400 ppm 50 5	-	<100 ppm <10 5	實驗處理系統, 保持pH值低於4 (防止金屬鹽類沉澱和效率損失)	Froelich, 1992
Ethylene glycol	環形循環式反應器	1 wt% (重量百分率)	210 min (10 wt % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )70 min (30 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	100% 分解, 中間產物: formic acid, 最終產物: CO <sub>2</sub>	反應器體積: 3.5 L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 和 30 wt%, pH值從 7.5 降至 2.5	Gray et al., 1992
4-Chloronitro benzene	-	90 μM	40 min 60~80 min	100% 分解 100% 無機性氣化合物 形成, 產物: Inorganic chloride, nitrate, CO <sub>2</sub> >95% 分解	反應器體積: 4 L, 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1 mM, 溫度: 16 °C, pH: 7.5, 批式循環流量: 60 L/h, 運續式流量: 60 L/h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.12 mM	Guittonneau et al., 1990
Methylene chloride	-	25 μM	水力停留時間: 4 min	25	83%	反應器體積: 1.8 L, 15 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.15 mL
2,4-Dinitrotoluene	-	75.8 ppm 204.9	30 min 90	兩者皆 100% 分解, 中間產物: 1,3-dinitrobenzene, hydroxynitrobenzene, carboxylic acids 和 aldehydes, 最終產物: CO <sub>2</sub> , water 和 nitric acid	450W 中壓汞蒸氣燈, 各種不同 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度以 13, 26, 52 moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mole dinitrotoluene 最佳, 溫度: 27~35 °C	Ho, 1986

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／產物 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Phenol	-	1 mM	15 min	100% 分解且 COD 和 TOC 亦 100% 減少, 無 機性產物	反應器體積: 1 L, 400W 高壓汞蒸氣 燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 14 mM, 溫度: 30 °C	Kawaguchi, 1992
Methanol		10.75 ppm	180 min	減少 38.5%	125W 高壓汞蒸氣燈 $17 \times 10^3$ molequanta/h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : pH:	Mansour, 1985
Allyl alcohol		13.5	180	41.8	0.53 M	5.3
Benzene		5.85	240	58.6	0.49	5.9
Toluene	-	9	300	45.4	0.57	6.3
p-Cresol		17.5	300	60.3	0.62	6.5
Phenol		14	180	49.7	0.51	5.2
Dimethylphthalate		14.35	300	25.4	0.42	5.9
Metoxuron		20 ppm	150 min	>90% 被去除, 產 物: hydroxylated 和斷環 產物, 初產物 : hydroxy-carbetamide	125 W 高壓汞蒸氣燈 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.17 ppm, 溫度: 20~25 °C	Mansour et al., 1992
Carbetamide	-					
2-Chlorophenol		12.5 ppm	3 h	去除率及產物分別為 80%, catechol 和 chloro- benzo-quinone	125 W 高壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 55 ppm	Mozza et al., 1988
2,4-Dichlorophenol	-	11.3		95%, chlorohydroquinone 和 hydroquinone		
2,4,6-Trichlorophenol		10		100%, 4,6-dichloro- catechol		
				直接光解所佔去除率分 別為 13.2 和 15%		

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Aliphatic acids: acetic acid	-	0.304 M	15 h	去除率: 96.3%, CO <sub>2</sub> 產量: 104%, 產物: methane, formic acid, glycolic acid, tartaric acid 和 CO <sub>2</sub>	60W低壓汞蒸氣燈 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1.34 或 1.27 M, 溫度: 20 °C	Ogata et al., 1981
propionic acid	0.404	15		去除率: 97.3%, 產物: methane, ethane, acetic acid, formic acid, lactic acid, b-hydroxy-propionic acid, malonic acid, glycolic acid 和 CO <sub>2</sub>		
1,2-Dichlorobenzene	-	25 ppm	180 min	55%	反應器體積: 4.6 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /dichlorobenzene 莫耳比: 7 (以 1450 W 強度改善去除率)	Pinto and Rickabaugh, 1991
TCE	-	58 ppm	50 min(20°C)	1 ppm, 每一種化合物皆可 100% 轉化成 chloride 一階反應速率常數: 0.0903 min <sup>-1</sup>	反應器體積: 1.5 L, 石英低壓汞蒸氣燈, 強度: 2.5 W, 254 nm, 光源之 55% 浸入水中, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TCE 比率: 4.5, 其它非 TCE 的化合物由化學計算所需之 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 量	Sundstrom et al., 1986
PCE	-	-	-	0.0921		
Tetrachloroethane	-	-	-	0.00374		
Dichloromethane	-	-	-	0.00856		
Chloroform	-	-	-	0.0166		
Carbon tetrachloride	-	-	-	0.00331		
Ethylene dibromide	-	-	-	0.00387		

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Benzene	循環式反應器 (每一種皆是)	0.2 mM		去除率: >90% 有中間產物(將處理時間延至4小時可將中間產物分解) 一階反應速率常數: $0.085 \text{ min}^{-1}$	反應器體積: 330 mL, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /污染物莫耳比: 7, UV燈表面溫度: 40°C, 溶液溫度: 25°C,	Sundstrom et al., 1989
Chlorobenzene				0.063		
Toluene				0.094		
Phenol				0.082		
2-Chlorophenol				0.05		
2,4-Dichlorophenol				0.081		
2,4,6-Trichlorophenol				0.100		
Dimethylphthalate				0.045		
Diethylphthalate				0.047		
Benzene	循環式反應器	0.2 mM	90 min	99%, 中間產物: phenol, catechol, hydroquinone, resorcinol 和其它未確定之化合物	反應器體積: 285 mL, 流量: 1.8 gpm, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /benzene 莫耳比: 6.6, 溫度: 25 °C, pH: 6.8	Weir et al., 1987
Trichloroethylene	連續流反應器	500 $\mu\text{g/L}$	25 min	84%	反應器體積: 70 L, 3 $\times$ 13 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 mg/L	Glaze et al., 1987

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Hexachlorobenzene	循環式反應器	$1.4 \times 10^{-7}$ M	60 min	50%	反應器體積:4L, 低壓汞蒸氣燈, 強度:15W, 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; $5 \times 10^{-3}$ pH: 7.5	Guittonneau et al., 1988
Chlorobenzene		$8 \times 10^{-5}$	4	90		
1,2,4-Trichlorobenzene		$7 \times 10^{-5}$	6	90		
Nitrobenzene		$10^{-4}$	36	90		
Phenol		$10^{-4}$	7	90		
4-Nitrophenol		$10^{-4}$	18	90		
Chlorobenzene		$8 \times 10^{-5}$	30	$\geq 98$		
1,3-Dichlorobenzene		$7.5 \times 10^{-5}$	35	$\geq 98$		
1,2,4-Trichlorobenzene		$7 \times 10^{-7}$	40	$\geq 98$		
Chlorobenzene		$8.4 \times 10^{-5}$	5	$\geq 98$		
Nitrobenzene		$8.5 \times 10^{-5}$	8	$\geq 98$		
4-Chloronitrobenzene		$8 \times 10^{-5}$	10	$\geq 98$		
Methanol	-	200 mg/L TOC: 75 ppm	30 min	TOC去除率: 84%	反應器體積: 2 L, 15 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 0.7 mL	Zeff et al., 1988
Dimethylhydrazine (UDMH)		5,000	180	60	反應器體積: 2 L, 15 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 76 mM	
1,2-Dibromoopropane	(石英管)	$1.14 \times 10^{-4}$ M	115 min	100%	100W 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; $8.24 \times 10^{-1}$ M	Milano et al., 1988

228 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化程序於水處理之應用

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Carbon tetrachloride		63×10 <sup>-8</sup> M	50 min	0%	反應器體積4L, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 15W, 254 nm, 溫度: 16°C, pH: 7.5	Guittouneau et al., 1988
Chloroform		75×10 <sup>-8</sup>	50	100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 19.7×10 <sup>-5</sup> M	
1,1,1-Trichloroethane		38×10 <sup>-8</sup>	50	75	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 19.7×10 <sup>-5</sup>	
1,1,2-Trichloroethane		50×10 <sup>-8</sup>	20	>95	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 19×10 <sup>-5</sup>	
Pentachloroethane	-	79×10 <sup>-8</sup>	50	70	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 96×10 <sup>-5</sup>	
Hexachloroethane		80×10 <sup>-8</sup>	50	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 96×10 <sup>-5</sup>	
1,1,2,2-Tetrachloroethane		100×10 <sup>-8</sup>	50	≥90	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 96×10 <sup>-5</sup>	
1,1,2-Trichloroethane		50×10 <sup>-8</sup>	50	85	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 94×10 <sup>-5</sup>	
Pentachloroethane		65×10 <sup>-8</sup>	50	92	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 94×10 <sup>-5</sup>	
1,1,2,2-Tetrachloroethane		58×10 <sup>-8</sup>	50	>98	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 94×10 <sup>-5</sup>	
1,1,2-Trichloroethane		10 <sup>-6</sup>	60	≥98	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 15×10 <sup>-5</sup>	
Trichlorophenol	FR (flow reactor), 模擬規模	0.6 mg/L 1.4	2 min 2	50% >30	流量: 7.6 L/min, 198 W/L 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L	Yost et al., 1989
2,4-Dichloro-4-nitroaniline		1	2	75		
3,3-Dichlorobenzidine		-	2.5	0		
1,1,1-Trichloroethane						
Benzene	循環式反應器	2×10 <sup>-4</sup> M	90 min	>98%	反應器體積: 3.3 L, 低壓汞蒸氣燈, 強度: 5.3 W, 254 nm, 溫度: 25°C, pH: 6.8, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1.4×10 <sup>-3</sup> M	Sundstrom et al., 1989
Phenol		2×10 <sup>-4</sup>	50	≥98		
Toluene		2×10 <sup>-4</sup>	60	99		
Chlorobenzene		2×10 <sup>-4</sup>	60	95		
2-Chlorophenol		2×10 <sup>-4</sup>	60	95		
2,4-Dichlorophenol		2×10 <sup>-4</sup>	40	96		
2,4,6-Trichlorophenol		2×10 <sup>-4</sup>	40	>98		
Dimethylphthalate		2×10 <sup>-4</sup>	120	>98		
Diethylphthalate		2×10 <sup>-4</sup>	120	>98		

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率／產物 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Phenol	-	TOC: 60 ppm	180 min	TOC去除率: 95%	反應器體積: 0.1 L, 16 W 低壓汞蒸氣燈,	Yue et al., 1989
Catechol	-	TOC: 60 ppm	180	TOC去除率: 95%	溫度: 16°C, pH: 6.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1 mL	Yue et al., 1992
Trichloroethylene	-	TOC: 2.5 ppm	180	TOC去除率: ≥80%		
Trichloroethylene	-	$2 \times 10^4$ M	40 min	>99%	反應器體積: 0.25L, 15W 低壓汞蒸氣 燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 24 × 10 <sup>-3</sup> M, 溫度: 20°C, pH: 6.8	Weir et al., 1989
Phenol	FR (flow reactor), TS(techni cal scale)	100 mg/L	5 min	100%	1000W 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1000mg	Hager et al., 1990
Trichloroethylene	FR (flow reactor), 模擬規模	3700~4000 $\mu$ g/L	0.833 min	>99%	流量: 227 L/min, 30 kW 中壓汞蒸氣 燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 50 mg/L	Koppke et al., 1991
1,2-Dichloroethane	-	0.4 mg/L	20 min	51%	反應器體積: 1 L, 中壓汞蒸氣燈, UV 照射強度: 0.0375 W/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1 mg/L, 溫度: 22°C, pH: 2	Hager et al., 1988
Carbon tetrachloride	連續流 反應器	0.5 mg/L	45 min	30%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣 燈, UV照射強度: 5.76 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1.55 mg/L	Masten et al., 1986
1,2-Dichloroethane	-	0.5	60	≥99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2.16 mg/L	Symmons et al., 1989
Trichloroethylene	-	0.58	45	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1.97 mg/L, 溫度: 23°C, pH: 5.8	Symmons et al., 1990
1,1,2,2-Tetrachloroethylene	-	0.32	30	≥99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1.81 mg/L	
Benzene	-	0.53	30	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2.22 mg/L	
1,1,1-Trichloroethane	-	0.53	15	83	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2.62 mg/L, 溫度: 23°C, pH: 5.9	
1,4-Dichlorobenzene	-	0.82	20	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.53 mg/L, 溫度: 24°C, pH: 6.4	

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	作者及年份
Carbon tetrachloride	-	39.2 mg/L	125 min	41%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, UV照射強度: 5.54 W/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 215.4 mg/L	Symmons et al., 1989
1,2-Dichloroethane	-	31	168	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 215.4	
Trichloroethylene	-	36.2	120	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 224.1	
Benzene	-	43.4	63	95	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 451.7	
1,1,1-Trichloroethane	-	33	185	85	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 224.8	
1,1,1-Trichloroethane	-	33.0 mg/L	25 min	40%	反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 224.8 mg/L 反應器體積: 1 L, 100 W 中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 212.8 mg/L	Symmons et al., 1989
Phenol	-	10.0 mg/L	16 min	94%	反應器體積: 12 L, 8 支 51.7 W 低壓汞蒸氣燈	Castrantas and Gibilisco, 1990
m-cresol	-	11.5	60	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 30.0 mg/L, 濃度: 22°C, pH: 4	
2-Chlorophenol	-	13.6	40	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 25 mg/L, 濃度: 22°C, pH: 8	
2,5-Dimethylphenol	-	13	30	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 20 mg/L, 濃度: 22°C, pH: 8	
2,5-Dichlorophenol	-	17.3	30	>99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 20 mg/L, 濃度: 24°C, pH: 8	
4-Chloronitrobenzene	FR (flow reactor)	2.5×10 <sup>-6</sup> M	4 min	75%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 5×10 <sup>-5</sup> M, 濃度: 16°C, pH: 7.5	Guittonneau et al., 1990
4-Chloronitrobenzene	-	9×10 <sup>-5</sup> M	35 min	95%	反應器體積: 4 L, 90 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 <sup>-3</sup> M, 濃度: 16°C, pH: 7.5	Guittonneau et al., 1990
Phenol	-	28×10 <sup>-5</sup>	80 min	≥85%	反應器體積: 0.1440L, 5.8W 中壓汞蒸氣燈, UV照射強: 0.32W/L, 253.7nm, pH: 6.3	Ku and Ho, 1990
2-Chlorophenol	-	46×10 <sup>-5</sup>	80	80	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 42×10 <sup>-4</sup> M	
2,4-Dichlorophenol	-	20×10 <sup>-5</sup>	120	70	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 69×10 <sup>-4</sup> M	
					H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 98×10 <sup>-4</sup> M	

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率／最終濃度／產物	操作條件	參考文獻
	模擬規模(Ultron)				反應器體積: 567 L, 24 支 65 W 低壓 汞蒸氣燈	Zeff et al., 1990 Barich et al., 1990
Methylene chloride		100 mg/L	25 min	83%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 13.0 mg/L	
Methanol		75	30	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 13.0 mg/L	
Trichloroethylene		1.3	16	100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 48.0 mg/L	
Benzene		4.4	30	96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 88.77 mg/L	
Toluene		3.8		97		
Ethylbenzene		0.19		60		
Xylene		3.2		97		
Fatty acids	-	TOC: 33300 ppm	480 min	TOC去除率: 62%	溫度: 80°C	Zeff et al., 1990
Naphthenic acids		430 ppm	120	TOC去除率: 90%	溫度: 80°C	
1,1-Dichloroethylene		0.14 mg/L	90 min	>99%	反應器體積: 1 L, 100 W	Symmons et al., 1990
Trichloroethylene	-	61.5	90	99	中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 88 mg/L	
1,1,2,2-Tetrachloroethylene		0.06	90	>99	溫度: 20°C, pH: 7	
Benzene	FR (flow reactor) (perox pure)	6.850 mg/L	5 min	>99%	中壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 88 mg/L	Bernardin et al., 1991
Toluene		50.9	5	>99		
Chlorobenzene		22.5	5	>99		
Ethylbenzene		6	5	>99		
Xylenes(p,m-)		36	5	>99		
o-Xylene		45.7	5	>99		
4-Chlorophenol	石英管	6.4 × 10 <sup>-4</sup> M	900 ms	>80%	2 支 100 J 鈍燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.07 M, pH: 4.7	Bolton et al., 1992
Dioxane	-	100 mg/L	60 min	88%	反應器體積: 10 L, 25 W 低壓汞蒸氣 燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
Dioxane	-	100 mg/L	60 min	94%	反應器體積: 200 L, 中壓汞蒸氣燈, 強 度: 200~400 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991

232 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理之應用表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	參考文獻
BTX(benzene, toluene, xylene)	-	8 mg/L	60 min	70%	反應器體積: 200 L, 中壓汞蒸氣燈, 強度: 200~400 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 30 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
Benzene		7				
Toluene		4				
Xylene						
Trinitrotoluene(TNT)	-	93 mg/L	60 min	79%	反應器體積: 200 L, 1000 W 中壓汞蒸氣燈, 強度: 200~300 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 400 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
TNT	-	109 mg/L	60 min	24%	反應器體積: 10 L, 25 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 400 mg/L, pH: 3	Caten et al., 1991
Atrazine		TOC: 1.5 ppm	180 min	TOC去除率:<80%	反應器體積: 0.100 L, 16 W 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 2.5% v/v (0.24 M), 溫度: 16°C, pH: 6	Yue and Legrini, 1992
1,2-Dimethyl-3-nitrobenzene	-	120~130 mg/L	40 min	TOC去除率:>90%	反應器體積: 0.220 L, 125 W 中壓汞蒸氣燈(Phillips HPK), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 1% v/v (0.05 M), 溫度: 40°C, pH: 6.5	Legrini et al.
Nitro-o-xlenes					反應器體積: 0.220 L, 125 W 中壓汞蒸氣燈(Phillips HPK), 溫度: 50°C, pH: 2	Jakob et al., 1992
	-	TOC: 800 ppm	120 min	TOC去除率:>90%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 1% v/v	
		TOC: 4500 ppm	475 min	TOC去除率: 90%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 10% v/v	
Diethylmalonate	連續流反應器	3 × 10 <sup>-5</sup> M	50 min	100%	反應器體積: 8.5 L, 5.5 W 中壓汞蒸氣燈, 強度: 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 35 × 10 <sup>-5</sup> M, 溫度: 23°C, pH: 5.5	Penton et al., 1989

表5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理實際廢水及化合物的文獻彙整(續)

廢水種類／化合物	反應器	初濃度	反應時間	分解或礦化效率或速率 ／最終濃度／產物	操作條件	參考文獻
Chloroform	FR (flow reactor)	20 mg/L	80 min	97%	反應器體積: 230 L, 流量: 75 L/min, 5000 W 中壓汞蒸氣燈	Bolton et al., 1992
Trichloroethylene		40	-	-		
Chloroform		40	-	-		
Benzene		20	16	≥99		
Trichloroethane		50	50	≤40		
Trichloroethylene		$3 \times 10^4$ M	40 min	>90%	反應器體積: 1 L, 低壓汞蒸氣燈, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9 × 10 <sup>-4</sup> M, 溫度: 25°C, pH: 6.8	Sundstrom et al., 1989
Benzene	-	$10^4$	50	>90	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9 × 10 <sup>-4</sup> M, 溫度: 25°C, pH: 6.8	
Benzene		$2 \times 10^4$ M	186 min	50%	125 W 中壓汞蒸氣燈 (Phillips HPK), >290 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.025 mg/L	Beyerle-Pfleiderer et al., 1989
Toluene		$2 \times 10^4$	108	50		
o-Xylene	-	$2 \times 10^4$	102	50		
m-Xylene		$2 \times 10^4$	66	50		
p-Xylene		$2 \times 10^4$	114	50		
Cumene		$2 \times 10^4$	24	50		
Nitrobenzene	AOP 反應器	50 mg/L	120 min	80%	4 支 25 W 低壓汞蒸氣燈, 每支UV照射強度: 0.48 W/L, 254 nm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 408 mg/L, 溫度: 15~20°C	Glaze et al., 1990
m-Xylene	FR (flow reactor), TS(Peroxide Exposure Model SQ-5)	56.7 mg/L	4 min	50%	5000 W 中壓汞蒸氣燈 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 115 mg/L, 溫度: 52~57°C, pH: 5.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 115 mg/L, pH: 5.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 115 mg/L, pH: 5.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L, 溫度: 35°C	Peterson et al., 1990
Captan		1	1.4	50		
Chlordane		1	3.9	50		
Pentachloronitrobenzene		1	1.3	50		

表6 Perox-pureTM技術應用實例<sup>(8)</sup>

廢水種類	主要污染物*	位址
生物排放水	Chlorobenzene	康乃狄格州
浚渫廢水	Polychlorinated Biphenyls	麻薩諸塞州
排放廢水	BTX	加利福尼亞州
	Phenol	新澤西州
	MeCl, Phenol, PAH	北上羅來納州
	Nitrated Esters	賓多瓦尼亞州
	Phenol	賓多瓦尼亞州
	Phenols,Nitrophenols	德克薩斯州
	IPA,TOC,TCA,DCE,MEK	猶他州
地下水	Acrylic Acid, ButylAcrylate	亞歷桑那州
	BTEX	亞歷桑那州
	TCE	亞歷桑那州
	BTX	加利福尼亞州
	BTX	加利福尼亞州
	TCA, Freon, MeCl, BTX	加利福尼亞州
	TCA, TCE	加利福尼亞州
	TCE, PCE, BTX, TCA	加利福尼亞州
	TCE, PCE, DCE, MeCl, Chloroform	加利福尼亞州
	TCE, PCE, TCA, DCE	加利福尼亞州
	TCE, TCA, CCL4, MeCl	加利福尼亞州
	TCE, PCE, TCA, DCE	加利福尼亞州
	Tetrahydrofuran	加利福尼亞州
	BTX	科羅拉多州
	TCE, PAHs	路易西安那州
	TCE, PCE, TCA, DCE	馬里蘭州
	BTX	麻薩諸塞州
	MeCl, TCA	麻薩諸塞州
	TCE, DCE, PCE, MeCl	新澤西州
	TCE, PCE, TCA, DCE	紐約州
	Pentachlorophenol	華盛頓州
滲出水	Mixed Organic Acids, Ketones, and VOCs	新罕布捨爾州
都市用水	Humic Acid/Color Control	加利福尼亞州
回收水	Chemical Oxygen Demand	亞歷桑那州
	Bacteria, Phenol, Formaldehyde	俄亥俄州
其他	Hydrazine	科羅拉多州
	Hydrazine, DIMP	科羅拉多州

\*污染物符號縮寫如下：

BTEX	Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene	MEK	Methyl ethyl ketone
BTX	Benzene, toluene, and xylene	PAH	Polynuclear aromatic hydrocarbon
CC14	Carbon tetrachloride	PCE	Tetrachloroethene
DCE	Dichloroethene	TOC	Total organic carbon
DIMP	Diisopropyl methylphosphonate	TCE	Trichloroethene
IPA	Isopropyl alcohol	TCA	Trichloroethane
MeCl	Methylene chloride	VOC	Volatile organic compound

### 3.3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序之優缺點

根據UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序的應用經驗指出，於大部分情況下，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統能夠完全氧化污染物質成為無害的產物，不會產生有害性的殘留物(因H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分解產物為H<sub>2</sub>O及O<sub>2</sub>)，也不會生成污泥，因此，此種破壞污染物的方法，優於僅將污染物從一相中轉化到另一相的傳統處理方法，同時此系統應用範圍廣，可處理相當多不同種類的污染物，並可在短時間內(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。此外，本系統亦具有下列幾項優點：

- 1.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具熱穩定性且可直接貯存在操作現場。
- 2.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可與水無限互溶，無質傳限制。
- 3.本系統處理的污染物不會傳遞到空氣中。
- 4.不需外加任何鹽類進入溶液中。
- 5.成本花費較低。
- 6.HO·產生效益高。
- 7.操作程序簡單。

雖然UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統有上述的優點，但若欲以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理工業廢水，應考慮如下的幾項缺失，或配合其他處理方法改善其缺點：

- 1.由於UV光無法穿透土壤顆粒，對於受污染土壤的處理效果不佳。
- 2.以UV處理某些無機物(如鈣及鐵的鹽類)時，這些離子將生成沉澱物而覆蓋在燈管上，降低了UV光的照射強度(欲改善此缺點，進流水需進行預處理或先經過軟化處理)。
- 3.溶液中若有懸浮固體物(SS)、無機物及某些會呈色的有機物時，將影響UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的處理效果，使操作成本增加，其改善方法乃利用過濾和沉澱等預處理方法降低SS和濁度。此外，欲克服無機及有機物的干擾，需結合其他處理方法，才可達到預期的處理效果。
- 4.在某些情況下，必須控制pH值以防止生成金屬氫氧化物的沉澱，減少系統的處理效率，如pH<6時，可防止金屬氫氧化物的沉澱，高pH值時，由於H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的鹼催化分解使HO·產生速率降低。

5.UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序主要為處理ppm級的低濃度污染物，典型的應用為地下水中的污染物；然而此程序並不適合直接處理高濃度廢水，除非是以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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。

6.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>對254nm紫外光的吸收度約為20 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>，其值僅為溶解性O<sub>3</sub>的0.7%。

7.高級氧化程序皆受限於HO·的反應力，且HO·會被Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>及CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等陰離子捕捉而降低其效率。

#### 四、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序之反應設備

光氧化程序因牽涉到光化學反應，在反應場所內，溶液分子吸收幅射能的多寡將影響到系統之處理效率，因此反應器的設計是否得當，相當重要。一般在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中，光源通常採用低壓或中壓汞燈，光反應器受光面的材質以選用石英較為恰當。反應器的操作方式可分為批式式(Batch)或者連續式(Continous)。光源放置的方式，依其位置分為四類：(1)下照式：光源置於反應器上方，由上往下照射至溶液表面。(2)上照式：光源置於反應器下方，由下往上照射。(3)沈浸式：光源沈浸於反應器中間，分向四周溶液照射。(4)環繞式：由數支汞燈圍繞環狀反應器。目前已商業應用的Perox-Pure™之UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化處理系統，其設備配置如圖3所示，而其光反應器的構造則如圖4所示，係以沈浸式UV燈作為光源。

#### 五、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序之適用性分析<sup>(8)</sup>

根據國外實際應用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理程序的經驗，影響其適用性的因素包括：處理效率、設置地點特性、產生廢污處置的要求及大眾風險等，茲摘要分述如下：

## 5.1 影響處理效率之因子

### 5.1.1 進流水特性

如前所述，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理技術可處理水中許多有機污染物，包括VOCs、SVOCs、殺蟲劑、PAH、PCBs及石油碳氯化合物。然而在一定的操作條件下，污染物的去除效率，將依該污染物的化學結構而定。一般來說，含有雙鍵的有機污染物(如TCE、PCE及氯乙烯)與芳香族化合物(酚、苯、甲苯、二甲苯)，由於容易被氧化，因此這些有機污染物的去除效率較高。至於不含雙鍵的有機污染物(TCA和氯仿)，則因不易氧化而處理效率較差。

此外污染物的濃度亦會影響處理效率。利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統處理濃度在500 mg/L以下之污染物，通常是最有效率的，至於濃度在500 mg/L以上，則可結合其他的處理方法(如氣提法)來進行處理工作。另外欲處理水中高濃度有機污染物，亦可將處理水再循環至UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統，藉重覆循環處理的方式增進其處理效率。

由於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理技術是藉著化學氧化作用來分解水中有機污染物，因此當進流水中含有其他的化合物，亦會消耗氧化劑時，將抑制系統的處理負荷，這些化合物即所謂的捕捉劑。一般捕捉劑包括碳酸氫根離子、碳酸根離子、硫化物、亞硝酸鹽、溴化物及氰化物等陰離子；此外一些還原態的金屬離子如三價鉻離子、亞鐵離子及錳離子等，亦可以被氧化而成爲捕捉劑，而且在鹼性的環境下，更會造成其他的問題，例如當三價鉻離子被氧化至六價時，將會更具毒性，而亞鐵離子及錳離子被氧化之後，將更不易溶於水，而形成沈澱物沉積於反應器內，或堆積在石英管表面而遮蔽紫外光；另外一些天然的有機物，如腐質酸，也可能在處理過程中成爲捕捉劑。

除了上述之外，其他影響進流水特性的因素還包括懸浮微粒及油脂，因這些物質會堆積在石英管表面而遮蔽紫外光，影響紫外光的傳輸效果，而使處理的效率降低。

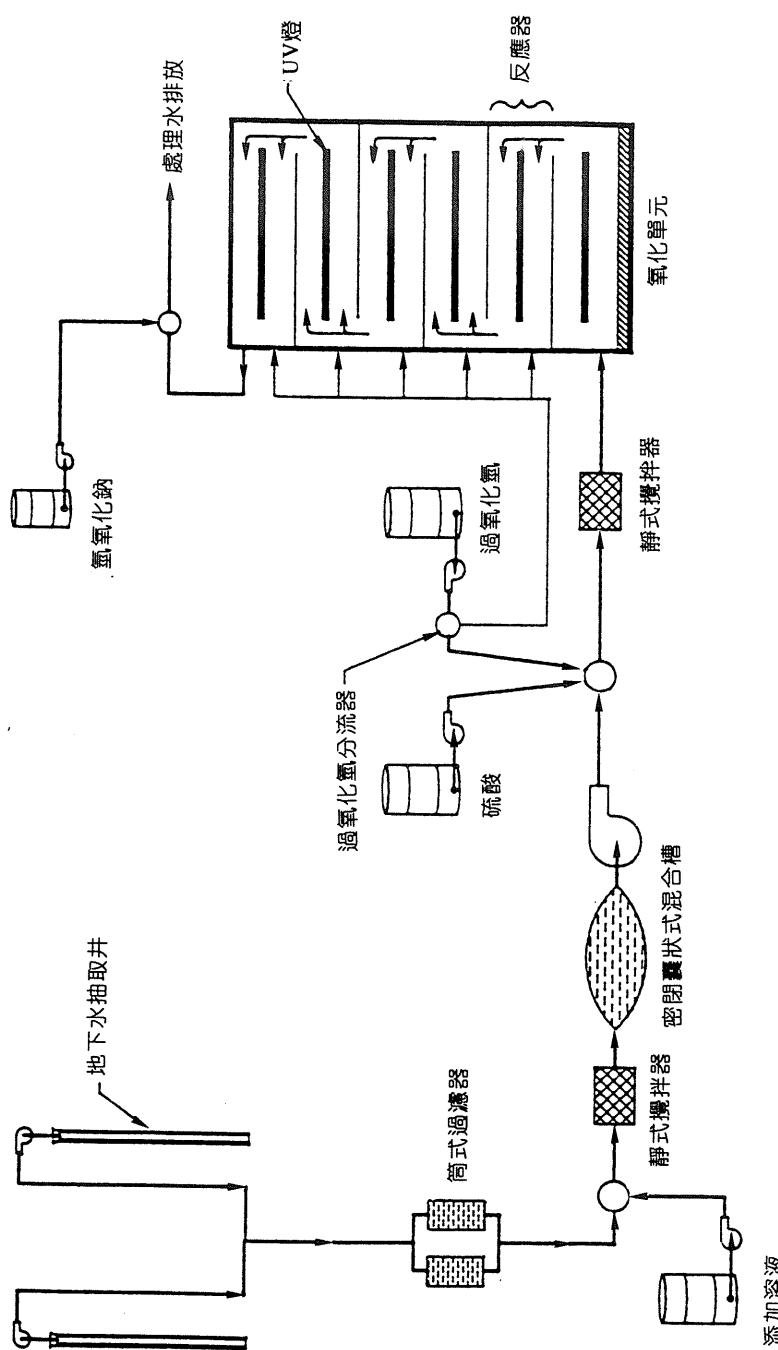


圖 3 Perox-pure™化學氧化處理系統之配置圖<sup>(8)</sup>

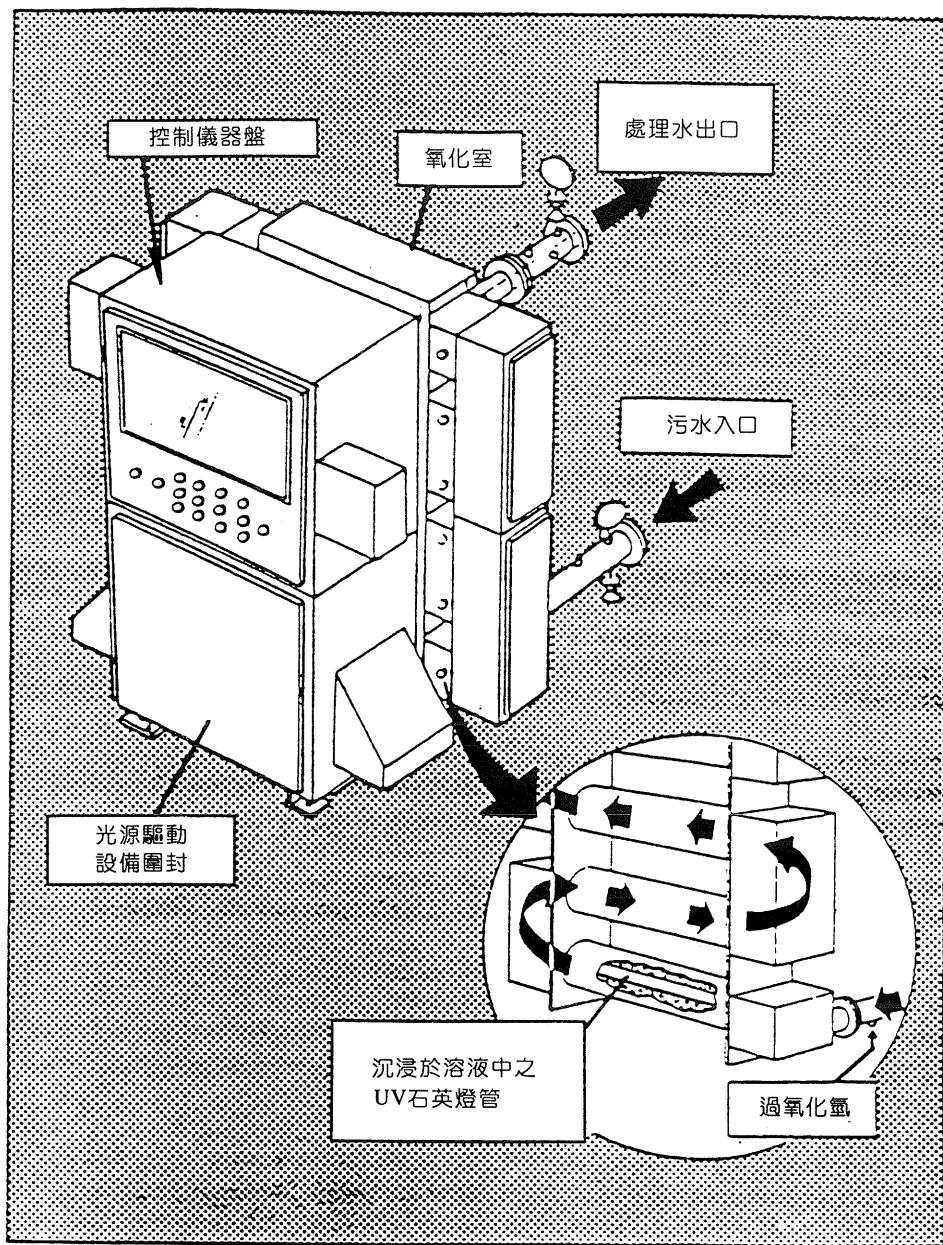


圖 4 Perox-pure™反應器構造圖<sup>(8)</sup>

### 5.1.2 操作參數

在處理的過程中改變操作參數將會影響污染物的去除效率，而主要的操作參數包括過氧化氫的劑量、進流水pH值及進流量大小。其中過氧化氫劑量的選擇將視處理單元的構造、進流水的化學性質及污染物被氧化的速率而定。在理想的情況下，每一莫耳的過氧化氫將會被直接光分解成兩莫耳氫氧自由基，此氫氧自由基即為系統中主要的氧化劑。然而過氧化氫於低壓汞燈，主要輻射波長為253.7nm時的莫耳吸光係數(Molar Extinction Coefficient)只有19.6L/mole-cm，致使於光化學反應中無法成為主要的吸光物質。因此雖然藉著過氧化氫的光分解可形成許多的氫氧自由基，但過低的莫耳吸光係數導致需要較高濃度的過氧化氫，但過多的過氧化氫亦會成為氫氧自由基的捕捉劑，反而降低處理效率，所以過氧化氫的添加量有一最佳劑量。另一方面如使用中壓汞燈則可克服上述一些限制。

由於氫氧自由基存在的時間很短，因此除了過氧化氫的劑量之外，所注入過氧化氫於反應器中的分佈情形亦是另一重要的操作參數。假如所有的過氧化氫都是於反應器的第一個單元加入，則可能使得反應器後端單元的氫氧自由基濃度為零，而使最後一個單元的去除效率大為降低。因此UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統如在進流處及每個反應單元，均裝設有過氧化氫注入口，以便過氧化氫能均勻分佈於反應器的每個單元，則可確保各個發生氧化作用的反應單元，均能保持相同濃度的氫氧自由基。

進流水的pH值影響碳酸、碳酸根與碳酸氫根的平衡濃度，而為一重要的操作參數。由於碳酸根與碳酸氫根均為氫氧自由基的捕捉劑，因此當碳酸根與碳酸氫根的濃度約超過400 mg/L as CaCO<sub>3</sub>時，pH值即需調整至4至6，使碳酸根與碳酸氫根成為碳酸而不再為捕捉劑，進而提高處理效率。

至於進流量大小的重要性在於其決定水力停留時間。較長的水力停留時間將使污染物有足夠的時間被分解，而提高處理效率。不過從理論的觀點，當反應趨於平衡時，增加水力停留時間，將不再明顯的提高處理效率，亦即水力停留時間有一適當的範圍。

### 5.1.3 設備維護要求

為了使UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統能夠順利的操作，必須有訓練有素的操作人員，做定期設備維護工作。在主要設備中只有紫外線汞燈組件需要定期的維護，其維護工作包括定期清理包裹在紫外線汞燈外的石英管，及定期更換紫外線汞燈。其中清理石英管的頻率，決定於進流水和水中所形成之懸浮顆粒的濃度及種類，一般約為每個月至每三個月清理一次，而清理的方式可以將石英管移出進行人工清理，亦可在操作期間利用自動刷子做清理的工作，不過這些自動刷子必須視使用的頻率定期替換，一般約為每三個月至六個月。至於中壓寬帶紫外線汞燈所需要的維護原則和一般的低壓汞燈相似。

而紫外線汞燈的使用壽命需視其使用情況，如果每次使用循環時間為8小時，則在良好的維護下，其使用壽命可達7500小時，並且隨著使用循環時間的減少及開關紫外線汞燈的頻率增加，將使其使用壽命減短。另一方面尚有許多因素會使紫外線汞燈老化，包括汞電鍍至燈管內壁的情形，以及燈管包裹材料的變黑(Blacking)與過度曝光(Solarization)，因而減低紫外光的傳輸能力，並使其在有效的波長所輸出能量逐漸受到破壞，至使用壽命將終了時，輸出能量約會減少40%至60%，而使汞燈的更換頻率必須增加。不過這種老化現象一般在使用至3000小時之後才可能發生。

除此之外，位於紫外線汞燈與反應器之間的墊料(Gasket)，也需定期維護，此墊料是用來防止反應器有漏水的現象，一般約每一年須更換一次。至於其他需要維護的設備包括水閥、流量計、管線及過氧化氫、酸及鹼輸送裝置，其必須每月檢查一次是否有漏損情形，此外輸送進流水、過氧化氫、酸及鹼之抽水機，也需每月定期檢查，以維持其正常操作與維護。

## 5.2 設置地點特性

以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統，進行污染場址復育工作時，對於場址特性必須加以考慮，其包括：

### 5.2.1 周邊支援系統

當清理受污染地下水時，其周邊支援設備包括抽水井及地下水收集與輸送系統。此外處理系統也應包括調勻池，使處理水量與污染物濃度的變動性減至

最低，以利操作，另一方面處理系統也需考慮前處理設備，一般前處理設備的目的為移除油脂、懸浮物質及金屬離子。至於前處理或週邊支援設備的槽體，均應設置蒸氣控制設備(如浮蓋)，以防止VOCs的散失。

除上述之外，現址設施尚須有小型建築物以供辦公室及實驗工作，且建築物需配置足夠電力設施，以供實驗設備和空調使用，且實驗室應配置可做簡易物理與化學特性分析之實驗設備，包括pH值、過氧化氫劑量及溫度等之測定，藉以監測處理效率。

#### 5.2.2 場址面積與準備工作

所需場址面積視UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>設備大小而定，通常30KW，總容量15 gallons的Perox-Pure™設備並包括化學藥品輸送裝置，佔地3×6平方公尺面積已經足夠，而場址面積亦需考慮進流水與放流水儲存槽所需佔地面積，其大小與貯槽大小和數目有關。此外，尚須一4.5×6平方公尺的面積以供辦公室及實驗室之建築物使用。至於容納處理設備及儲存槽的場地，必須平整並以壓實的土壤層或砂礫層鋪蓋。

#### 5.2.3 場址對外交通

處理設備場址所需的對外交通，其要求度並不高，一般只要能使標準尺寸與重量的卡車自由進出，且路基可承受車輛運送處理設備及儲存槽即可。

#### 5.2.4 氣候

一般而言，氣候對處理設施的影響不大，但如設備會長期處理冰點以下溫度一段時間，則進流水、化學藥品儲存槽及其相關配管設施，應考慮保護措施，如暖氣設備或設置於建築物之內。此外供應UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>設備的高壓電力系統，應有防止大雨的保護設施。

#### 5.2.5 水電供應

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統需有自來水及電力的供應，自來水主要用於安全淋浴、洗眼臺、去除工作人員身上污染物及清洗現場採樣設備。至於電力供應方面，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統及化學藥品輸送裝置需要三相480volt電力，而單相110volt的電力則可供應於抽水機、辦公室和實驗室的燈光以及其他辦公室和實驗室的設備。此外電話線也應具備，以供聯絡補給、緊急聯繫及一般通訊。

### 5.3 廢污處置的要求

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統並不會產生如污泥、無用的媒介物等殘餘廢棄物，因此無需針對廢棄物做進一步的處置工作。至於處理系統本身和化學藥品輸送裝置等則因是密閉式，而不致有空氣逸散的問題。因此，在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中，對於廢污的處置，僅須針對前處理和處理水的部份加以注意。

#### 5.3.1 前處理部份

一般而言，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統對於前處理的需求較少，主要根據進流水的性質，前處理的工作包括去除油脂、懸浮固體物及金屬離子，以及調整pH值降低碳酸根與碳酸氫根的濃度。

當水中含有看得見、自由或乳化油則必須前處理予以分離去除，否則其將會積垢在燈管上，而減低紫外光的傳輸能力，進而降低氧化效率。所分離的油脂廢污，必須加以適當貯存和分析，以決定其最終處置方式。

懸浮固體物亦會減低紫外光的傳輸能力，因此當其含量超過30mg/L時，必須加以適當的前處理。前處理的方式，依懸浮固體物濃度的高低，可分別採用筒狀過濾器、砂濾池及沉澱池。藉沉降、過濾或沈澱等方式從進流水中所去除的固體物，必須加以脫水、貯存和檢測，以決定其是否依一般廢棄物或有害廢棄物的方式做最終處置。

當水中含有溶解性金屬離子，例如鐵與錳時，前處理有時亦是必須的，因這些金屬離子很容易於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中被氧化，而於鹼性的環境下，形成不溶性懸浮固體物，而造成紫外燈管積垢的現象。評估是否需要前處理以去除金屬離子，主要決定於水中金屬離子的濃度，並就在不去除金屬離子的情況下，比較其對污染物氧化效率減低的程度，燈管清洗和更換頻率增加對成本的影響。當然以沈降法所移除的沈澱物，必需加以貯存和分析，決定其為有害廢棄物或一般廢棄物，而做適當的最終處置。

由於碳酸根與碳酸氫根均為氫氧自由基的捕捉劑，因此當原污水中碳酸根與碳酸氫根的濃度約超過400 mg/L as CaCO<sub>3</sub>時，即需進行pH值調整。通常pH調整係採用線上控制加入酸或鹼，而此種操作方式，一般均不會產生廢污，而需做進一步處置。

### 5.3.2 處理水部份

處理水通常可現址處置或場外排放。若以現址處置，處理水可做地下水補注，或暫時儲存供做衛生用水使用；而場外處置，則處理水可直接排入附近表面水體、雨水下水道或污水下水道。此外，處理水在排放之前，除了應進行傳統物理與化學性質監測分析外，並依實際需要，進行生物監測(Bioassay Tests)，同時視排放許可及操作條件，處理水在排放前，可能亦需加以調整pH值。

### 5.4 大眾風險

由於UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理系統不會產生化學或粒狀空氣污染物的排放，因此，操作人員或鄰近社區曝露於空氣污染物的風險極低。此外，即使系統設備發生故障，亦可藉警報裝置，自動停止操作，同時控制面板亦可連接至進流抽水機，使一旦發生緊急狀況，亦可自動停止抽水機的運作，減少含污染物的地下水或欲處理的原污水，流出處理系統的可能性。

至於過氧化氫溶液因屬於反應性高的物質，故具有很大的化學危害性，但只要妥善的使用，過氧化氫對於操作人員的曝露風險，危害極低。此外，過氧化氫、酸、鹼通常儲存於聚乙烯的容器中，並以金屬支架加以固定。因此在並非大量使用過氧化氫的UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中，只要妥善的貯存化學藥劑，則過氧化氫對鄰近社區的危害風險，亦極為低微。

## 六、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序之操作成本

隨著UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理技術的發展日益成熟，利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序已可處理水中許多不同種類的污染物質，但在應用此程序時，除了需考慮污染物的處理效率外，操作成本的高低也是一重要因子。然而，欲正確估計所需實際成本，並非容易，因為影響操作成本的因素相當多，可能包括：

1. 污染物是否容易被氧化分解。
2. 污染物濃度的高低。
3. 水溶液組成中，是否含有HO·之捕捉劑。

4. 欲處理之污水流入量。

5. 所要求之處理目標及處理效果。

因此，在計算成本時，需對上述因素分別進行探討，瞭解其對成本的影響程度，以做為成本計算的基本資料。理論上而言，上述因素均直接影響反應所需時間，亦即影響光照所需時間和能量消耗，同時亦影響過氧化氫的添加量。而能量的消耗和化學藥劑用量的多寡為影響操作成本的最主要二個因素。

以個案而言，影響UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序所需成本的因素，除了上述之外，仍有許多其他因素，包括設置地點的狀況及地理條件等，因此在實際應用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序時，其處理成本的計算將更為複雜。Peroxidation Systems公司指出<sup>(8)</sup>，採用Perox-Pure™化學氧化技術，於整治受超級基金(Superfund)或其他有害廢棄物場址污染之含有機化合物的地下水或其他廢水，其成本分析項目，至少包括：(1)場址準備成本(2)排放許可與規範要求所需成本(3)設備投資成本(4)運轉訓練成本(5)人事費用(6)耗材與補給品所需成本(7)水電費(8)放流水處理及處置費用(9)殘餘廢棄物運送與處理費用(10)水樣水質分析費用(11)設備維護與修理成本(12)場址與設備復員費用。

從文獻資料顯示<sup>(7)</sup>，以Perox-Pure™系統處理含氯溶劑污染之地下水，在四個案例廠中，成本費用範圍為\$1.37至\$58.51/1000gal的地下水；實廠規模處理地下水中含芳香族污染物的案例指出，流量為600gal/min的系統，其年操作成本為\$2.59/1000gal。在EPA的案例報告中<sup>(8)</sup>，當處理地下水含有Chloroform, DCA, TCA, TCE及PCE等五種污染物，處理流量為10、50及100gpm時，其地下水整治所需總成本分別為\$36/1000gal、\$11/1000gal和\$10/1000gal，而其中UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統的直接成本分別為\$19/1000gal、\$5/1000gal和\$5/1000gal。

## 七、結論

根據文獻資料和國外實務經驗顯示，過氧化氫為一強氧化劑，於水及廢水處理的應用上，可藉化學氧化作用，解決廢水臭味問題，增加水中溶氧，控制污泥鬆化，並可氧化許多有機和無機污染物，使成無害或無毒的物質，其應用

## 246 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理之應用

早已為業界所熟悉。近年來，結合紫外光，所發展出來的UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均相高級氧化處理技術，除可直接氧化水中難分解的污染物，更可藉光解作用，將過氧化氫轉化成具更高氧化能力的氫氧自由基，以加速分解水中頑抗不易分解的污染物，縮短其反應所需時間。

由文獻資料的彙整可知，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理程序可有效的分解水中許多毒性有機污染物，包括揮發性有機物、各種有機酸和醇類、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，且在自來水和工業廢水處理方面，已有一些應用實例，但以國外經驗而言，目前應用最多的為整治受有機物污染的地下水，且其處理技術已相當成熟，並有許多商業化運轉成功的實例。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理技術雖具有許多的優點，但不可否認的，亦具有許多的缺點，而國內對於此項技術，尚在研發階段，且應用的實例並未普遍，展望未來，學界應加強對UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應機制、中間產物鑑定、處理效率提升和反應器改良等方面加以研究，而業界可針對不同事業廢水或受污染水質，進行模場實驗操作研究，以瞭解各種操作實務上的盲點和缺失，並建立適當的經濟性評估，以落實本項技術的本土化應用。

## 參考文獻

- 1.顧洋,高級氧化程序在廢水處理上的應用,工業污染防治技術手冊之39,經濟部工業污染防治技術服務團,中國技術服務社編印,民國82年6月.
- 2.Industrial Waste Treatment with Hydrogen Peroxide, FMC Corporation Industrial Chemical Group.
- 3.過氧化氫(雙氧水),長春石油化學股份有限公司.
- 4.U.S.EPA, Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants, EPA/625/1-85/018, Oct., 1985.
- 5.U.S.EPA, Summary Report : The Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, EPA/625/8-87/012, July, 1987.

- 6.Legrini, O., E., Oliveros and A.M., Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment", Chemical Reviews, Vol.93, No.2, pp.671-698, 1993.
- 7.Venkatadri, R. and R.W. , Peters, "Chemical Oxidation Technologies: Ultra-violet Light/ Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol.10, No.2, pp.107-149, 1993.
- 8.U.S.EPA, Perox-Pure™ Chemical Oxidation Technology, Peroxidation Systems, Inc., Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/501, July, 1993.
- 9.Juang, L.C. and D.H., Tseng, "Study on Factors Affecting Photo-Induced Oxidation of Chlorobenzene," Proc. of 26th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf., Supplementary Volume, Delaware Univ., pp.41-49, 1994.
- 10.莊連春,曾迪華,"光催化分解水中1-氯苯之反應速率研究",第十九屆廢水處理技術研討會論文集, pp.766-776,民國83年11月。