

## 新技術處理

# 超音波技術處理危害性有機物之研究

林志高\* 馬英石\*\*

## 摘要

由於高級氧化程序具有反應速度快、處理效果良好、反應體積小等優點，因此近年來以高級氧化程序處理水中危害性有機物的研究逐年增多。本文主旨，即為探討以超音波技術對水中危害性有機物之處理。超音波技術具有能量需求低、不受水中色度與濁度之影響、不需考慮質傳因子以及操作容易等優點，因此可適用於各種性質之廢水，並可達到相當良好的分解去除率。本文同時針對不同控制參數對於超音波程序之處理效果進行探討。研究結果發現，溶液之pH值、離子強度、曝氣種類、超音波振幅、催化劑種類、有機物之初始濃度等因子對有機物的分解均會造成影響，其中pH值的變化對於有機物的分解效果之影響最為顯著。

### 【關鍵字】

- 1.超音波程序(ultrasonic process)
- 2.危害性有機物(hazardous organics)
- 3.控制參數(parameters)
- 4.分解率(decomposition ratio)

---

\* 國立交通大學環境工程研究所副教授

\*\* 國立交通大學環境工程研究所博士班研究生

## 一、前　　言

由於目前工業製程所產生之污染物，其性質日趨複雜，濃度也相對提高，尤其是含氯之環類有機物，不但以過去傳統的處理方法不能達到處理效果，同時以單一高級氧化程序對有機物的礦化效果亦不佳；因此針對此一特性，近年來均採用多種高級氧化程序合併處理之方式，以達到縮短反應時間，同時提高有機物去除率之目的；此外並期望藉由此種合併之高級氧化程序，減少反應過程中所產生之中間產物，以提升礦化之效果，並可避免使用高級氧化程序處理有機物時，產生可能具有毒性之中間產物。超音波照射應用於有機化學物質之分解作用，主要是當超音波照射於水體環境時，其高能量的輸出可產生渦旋氣泡，渦旋氣泡中之高溫高壓可以對有機物進行熱裂解反應，同時可將水分子打斷成氫氧自由基，藉由氫氧自由基所具備之強氧化力，對有機物進行氧化反應，使得危害性有機廢棄物分解成其他較簡單的分子，最終礦化為二氧化碳( $\text{CO}_2$ )。

## 二、高級氧化法

近年來國內外對於以高級氧化法(Advanced Oxidation Processes, AOPs)處理水中危害性有機物(hazardous organic compounds)進行了相當多的研究，由於高級氧化法處理有機物所需之反應時間短，且對於危害性有機物的去除效率良好，因此受到廣泛的研究(Glaze, 1987; Glaze et al., 1989a; Lin et al., 1996a; 1996b)。高級氧化法即是能使水體產生氫氧自由基(OH radical)之方法，如 $\text{O}_3$ 、UV、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、ultrasound，或以上各種之結合法，如UV/TiO<sub>2</sub>、UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、UV/ $\text{O}_3$ 、Fenton等方法。

依熱力學觀點而言，有機物相對於氧化電位較高的物質，屬於不安定物質，而高級氧化法較一般氧化還原速率較高的原因，即是由於種種高級氧化法所產生的氫氧自由基具有十分高的氧化還原電位(2.33 V at 25 °C)，與其他常見的氧化劑相比較有相當強的氧化力，較之氯的氧化能力高出2.06倍，僅次於氟

的2.23倍 (Elizardo, 1991)。此外，氫氧自由基對多數的有機污染物，亦具有非常高的反應速率常數 (介於 $10^8 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )，這表示雖然氫氧自由基於平衡狀態下的濃度僅有 $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ M}$ ，但乘上其速率常數後的值相當大，其氧化反應依然有顯著的效應 (Glaze et al., 1989a)。

以環境工程的觀點來說，應用高級氧化法的好處，其實不只是其高氧化能力而已，同時亦可收到其他之效益；例如O<sub>3</sub>兼具有消毒、脫色、除臭、提高生物對溶解有機碳(dissolved organic carbon, DOC)之分解率(Glaze, 1987; 張氏等, 1994; Hoigna', 1995; Chiang et al., 1995)、Fenton兼具有混凝、地下水復育處理(高氏等, 1993; 張氏等, 1993)等功能。另外如能充分的了解各種高級氧化法，並加以結合應用，可使氧化程序的反應加快，去除效果更佳。Glaze (1987)即指出O<sub>3</sub>/UV程序對於含 Cl 的有機化合物，不論是反應速率或破壞效率，皆較單純使用O<sub>3</sub>氧化程序高出許多；Lin et al. (1996b)亦提出以超音波程序處理2-氯酚時，添加硫酸亞鐵或是過氧化氫後之處理效果較單獨使用超音波法增加了數倍；曾氏等(1993)分別以UV/TiO<sub>2</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等程序對垃圾滲出水進行氧化分解反應，發現UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之處理效果最佳，其次為UV/TiO<sub>2</sub>，而UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之處理效果最差；因此，研究各種高級氧化程序之特性，並選擇適當之條件，並結合多種高級氧化法的應用方式，將成為未來水及廢水處理工程之最佳選擇之一。

### 三、超音波程序

超音波在有機物的合成、清潔、粉碎技術或醫學等方面已有相當廣泛的研究與應用 (Berlan et al., 1992)；雖然目前已有超音波洗淨器、超音波粉碎機和超音波探測器等商業化產品，但是對於有機廢棄物之處理仍在實驗階段。在有機合成技術方面，不論是齊次反應 (homogeneous reaction)或非齊次反應 (heterogeneous reaction)，超音波輻射皆具有引發反應和加速反應的功能；一些原本不易發生的反應可經由超音波的作用而發生，並且可縮短其反應時間、

使產率增加(Smith et al., 1992; Tuncay et al., 1992; Ratoarinoro et al., 1992; Goldberg et al., 1993)。此外超音波對於非反應性的物理粉碎作用亦有相當的效用，由於超音波之高輻射能量，可將固體粉碎成較小的顆粒(Mason et al., 1992)；且若固體顆粒是屬於化學反應中的催化劑(catalyst)，粉碎後使得表面積增加，亦可促使反應速率加快，甚至高達10倍之多 (Ratoarinoro et al., 1992)。

以超音波分解法作為廢棄活性污泥(waste activated sludge, WAS)的前處理程序，可將微生物所不易分解的細胞組分分解為較小的分子，以利於生物的作用，增進處理後污泥的生物處理效果(Stuckey et al., 1978; 黃氏等, 1995)。應用超音波對於油性的有機廢棄物加以處理，疏水性的油性物質表面，經由超音波的作用，改變為親水性的界面特性，此種改變油性物質對於土壤及水份的表面特性作用，可增加土壤生物對於油性廢棄物質的分解度(Rasiah et al., 1992)。文獻中指出，以超音波對水中有機化合物進行氧化分解，例如酚類、醇類、含氯有機物或殺蟲劑等，超音波確能將這些化合物分解 (Kotronarou et al., 1991, 1992a, 1992b; Petrier et al., 1992a; Okouchi et al., 1992; Serpone et al., 1992; Lin et al., 1996a; 1996b)。利用超音波來處理污染物的研究整理如表 1 所示。

### 3.1 超音波之影響因子

影響超音波處理之因子包含有：超音波之輸出功率(強度)、水中之溶解氣體、溫度、pH值、水中存在金屬離子(催化劑)和污染物之初始濃度等，以下分別敘述。

#### 3.1.1 超音波功率(強度)

增加超音波功率表示將有更大的能量輸出至水溶液中，如此將造成渦旋氣泡內的溫度較高，若在相同的頻率下(即有相同的氣泡生成及崩潰時間)，整個系統的溫度亦相對提高；而在溫度升高的情況下，有機污染物(或水)的蒸氣壓亦隨之變大，如此將增加污染物(或水)氣化進入渦旋氣泡內的量；根據 Arrhenius方程式，溫度的增高將增加反應速率，致使反應速率的加快(Mason et al., 1990)。

表 1 超音波分解法處理化學物質之研究

作 者	年份	處理化合物	內 容 重 點
Stuckey	1978	廢棄活性污泥	超音波將細胞分解成較小分子，以利生物利用
Kotronarou et al.	1991	鄰硝酚	初始濃度愈低反應速率愈快，並對反應機制有所描述
Koike	1992	醇	超音波的熱裂解有選擇性，為斷 C-O 鍵，和一般斷 C-C 鍵不同
Kotronarou et al.	1992b	巴拉松	高濃度熱裂解為優勢反應，低濃度自由基反應為優勢
Okouchi et al.	1992	酚	反應成一階動力式，曝 O <sub>2</sub> 效果最好，Fe <sup>2+</sup> 存在會增加反應速率
Petrier, et al.	1992	五氯酚	五氯酚之分解為斷 C-Cl 鍵，但礦化不佳
Rasiah et al.	1992	油性廢棄物	超音波改變油性物質表面特性，以利生物分解
Serpone, et al.	1992	酚	高濃度呈零階，低濃度呈一階反應，有中間產物的出現
Wu et al.	1992	氯仿	超音波將水分解成 ·OH 再與氯化有機物反應，或直接對其熱裂解
陳國益等	1994	鄰氯酚	pH 值，溶解氣體及溫度皆會影響反應
黃維祥等	1995	廢棄活性污泥	以超音波程序配合鹹前處理可有助於廢棄活性污泥的水解速率，並能提高產氣量。
Lin et al.	1996a	鄰氯酚	pH 值偏酸時，鄰氯酚的礦化速率較高，反應物初始濃度較小時，將有助於反應速率的增加。
Lin et al.	1996b	鄰氯酚	催化劑的加入對鄰氯酚的礦化有加速的能力，溶液中離子強度大時，將有助於反應速率的增加。

以超音波氧化 H<sub>2</sub>S 其反應速率常數與超音波功率成正比 (Kotronarou et al., 1992a)；用在酸催化水解 methyl acetate 時，反應速率常數亦正比於超音波功率 (Chen et al., 1967)；用在氧化 FeSO<sub>4</sub> 時，反應速率常數和超音波功率的開根號

成正比(Ionescu et al., 1992)反應速率隨功率的增加而增快，但有一定的限值，超過某個功率時反應速率將不再增加(Ratoarinoro et al., 1992)。Lin et al. (1996a)控制不同之 amplitude 探討超音波輸出功率對2-cp分解之影響，發現當 amplitude由 $24 \mu\text{m}$ 提高至 $120 \mu\text{m}$ ，2-cp的分解率由4%提高至11%，不同超音波振幅對2-cp分解之趨勢圖示於圖 1。根據文獻所提出之結論，提高超音波的功率輸出對於反應的加速進行有絕對的幫助。

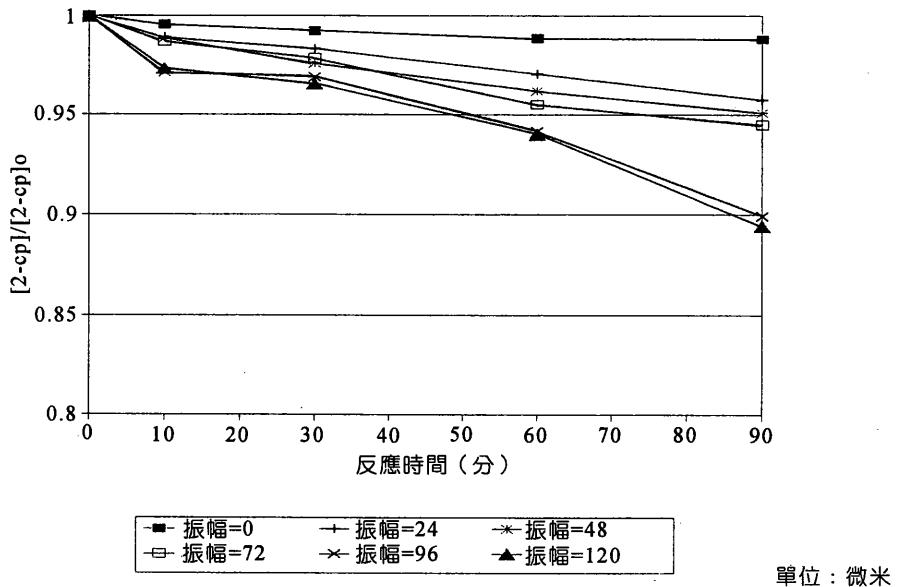


圖 1 以超音波程序處理鄰氯酚時超音波強度對鄰氯酚分解效率之影響  
(Lin et al., 1996a)

單位：微米

### 3.1.2 水中溶解氣體

熱點理論 (hot-spot theory) 指出，當充滿渦旋氣泡內的氣體為單原子分子 (monatomic)或雙原子分子(diatomeric)時，將會使氣泡絕熱崩潰時的溫度高於充滿多原子分子(polyatomic)時；例如氣泡內充滿 Ar 時，溫度可高達 13,000K，但若是 $\text{C}_2\text{H}_6$ 時，則僅有4700K(Lepoint et al., 1992)。而此溫度和氣體的定壓定容比熱之比值( $C_p/C_v$ )及熱傳導係數(g)有非常大的關係， $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  和 $\text{CO}_2$ 都有助於提高絕熱崩潰時的溫度 (Petrier et al. 1992a)。因此反應中有否曝氣以及曝氣的種類及流量皆為超音波處理程序之重要因子。

以ESR實驗發現，當渦旋氣泡內充滿Ar時，OH及H radicals都會存在於水溶液中，且都可和有機物反應；但若是充滿O<sub>2</sub>時，卻只有OH radical會出現於水溶液中，因為此時H radical會和O<sub>2</sub>反應而生成OH radical，如式1所示(Petrier et al.1992a)。



此外因超音波的輻射作用生成的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>也會因曝氣的種類不同，而有不同的產量，曝O<sub>2</sub>會生成最多的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，空氣次之，He和N<sub>2</sub>最少。而曝氣的結果對於反應的快慢也有很大的影響，以超音波來氧化分解酚(phenol)，反應速率因曝氣的種類不同而有差異，其反應速率常數為O<sub>2</sub>>Air>He>N<sub>2</sub>，圖2為以超音波處理phenol時，不同曝氣種類對反應速率常數之影響(Okouchi et al., 1992)。由圖中可以看出，當pH值為6時，曝O<sub>2</sub>，Air，He以及N<sub>2</sub>之分解常數之比值約為9:7.5:2:1。

○：氯氣, ●：空氣, △：氮氣, ▲：氮氣 (Okuchi et al., 1992)

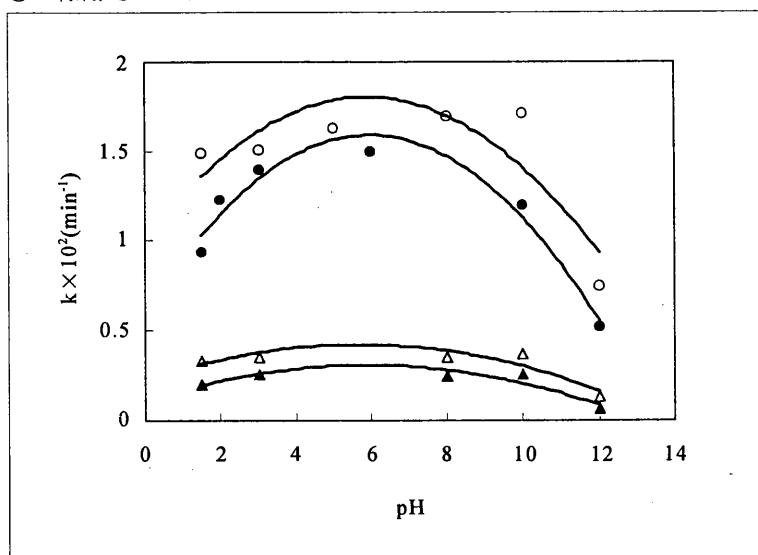


圖 2 不同曝氣種類及 pH 值對酚類分解速率之影響 (超音波頻率為 200 千赫)

### 3.1.3 催化劑

水溶液中若存在某種物質而能增進反應，則稱此種物質為催化劑；以超音波反應程序而言，最可能成為催化劑者莫過於是金屬離子或金屬化合物。

Okouchi et al. (1992)曾指出，若水溶液中存在亞鐵離子( $\text{Fe}^{2+}$ )或二氧化錳( $\text{MnO}_2$ )能增加超音波分解酚的反應速率，但是銀離子( $\text{Ag}^+$ )、鎳離子( $\text{Ni}^{2+}$ )或銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )則對反應較沒有幫助；相反的，若水中存有醇類(alcohol)物質將會降低超音波對酚的反應速率。Lin et al. (1996b)提出以超音波程序分解2-cp，添加 $\text{FeSO}_4$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等氧化劑作為催化劑時，可提高2-cp的分解效果，但 $\text{FeSO}_4$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的添加較加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 之效果為差，於反應360分鐘後，2-cp之去除率分別為40, 46, 99% (圖3)。

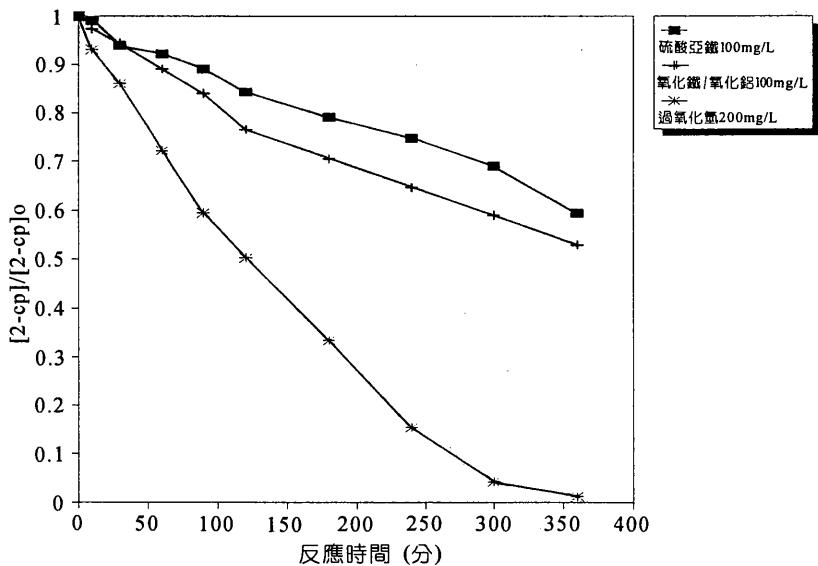


圖 3 以超音波程序處理鄰氯酚時不同催化劑對鄰氯酚分解效率之影響

(Lin et al., 1996a)

#### 3.1.4 pH值

由於有機物本身的酸鹼解離常數( $\text{pK}_a$ )，使得 pH 值的高低會對於有機物的存在形態有相當的影響。陳氏等(1994)提出超音波的聲解架構，指出超音波聲解程序之反應位置可能包含有氣相區、膜區以及溶液區，於此三區分別進行熱

裂解及自由基之反應(圖4)；而在酸性條件下，分子態之2-氯酚會經由擴散進入膜區，並經由揮發進入氣相區，分別進行熱裂解及氫氧自由基之反應；而鹼性條件下，離子態之2-氯酚無法進入氣相區，只能在膜區進行反應，故pH值影響反應甚大。Lin et al. (1996a)提出 pH 值控制在3,5,7,9以及11時，以超音波程序處理2-cp其分解速率隨 pH 的降低而提高。Fig.5為不同pH值時，以超音波/ $H_2O_2$ 程序處理2-cp，反應360分鐘後之去除率之比較。2-cp之去除率在pH 3, 5, 7, 9, 11時分別為 99, 87, 43, 21, 12%。陳氏等(1994)所提出之研究結果亦發現當溶液之 pH 值較低時，2-cp 的聲解反應效率較佳。

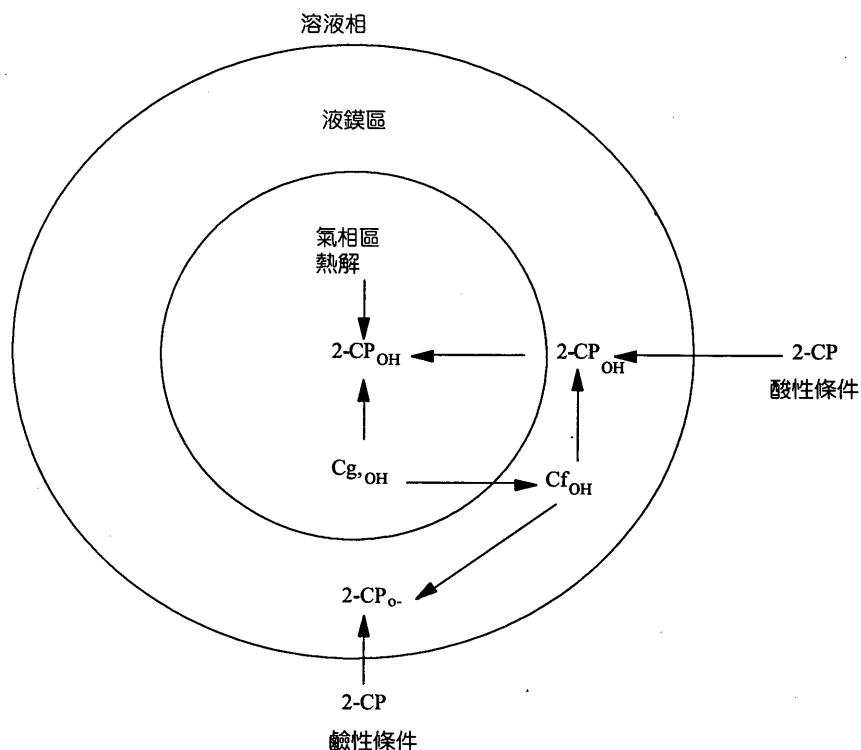


圖 4 鄰氯酚聲解反應架構圖 (陳氏等, 1994)

不同的pH值造成不同的反應途徑；以超音波分解phenol 所生成之中間產物，於pH控制為3時生成 catechol、hydroquinone和p-benzoquinone等三種中間

產物，但在pH 5.4~pH 5.7之間僅有 catechol 和 hydroquinone 兩種中間產物的生成，然而在鹼性的條件下(pH 11)則未偵測到中間產物的生成(Serpone et al., 1992)。此外 pH 值對於反應速率也有影響，在不同的pH值下，以超音波分解 *p*-nitrophenol，反應速率常數於pH 3時為最高，反應常數值隨pH值的增高而減少，大約在pH 10時降到最低 (Kotronarou et al., 1991)。

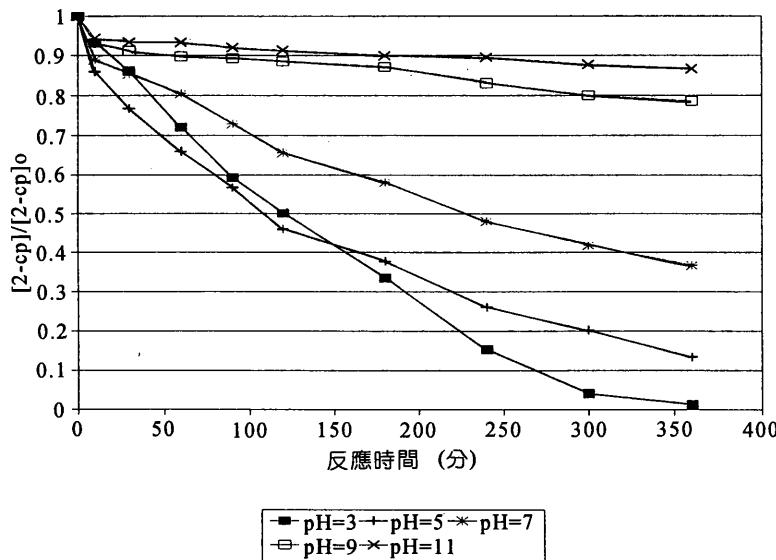


圖 5 以超音波程序處理鄰氯酚時不同 pH 值對鄰氯酚分解效率之影響  
(Lin et al., 1996a)

### 3.1.5 污染物的特性及初始濃度

污染物的特性如官能基(function group)、鍵結強度(bonding)、酸解離常數(pKa)、蒸氣壓(vaporized pressure)等都與反應的發生有關。此外參與反應的有機物濃度和反應速率亦息息相關，許多文獻指出污染物的初始濃度愈低反應愈快，即反應速率常數愈大(Kotronarou et al., 1991; Ionescu et al., 1992; 陳氏等, 1994)。Lin et al. (1996)以不同初始反應物濃度對分解速率之影響進行研究，發現反應物之初始濃度較低時，將有助於反應速率的提升。圖6為以超音波/ $H_2O_2$  程序處理2-cp時，不同有機物初始濃度對去除率之影響。由圖中可以看出，2-cp之初始濃度為10,20,50,80,100mg/L時，反應進行240分鐘後，2-cp之

去除率分別為 100, 99, 96, 86, 84%，但反應達 360 分鐘時，2-cp 之去除率均達 99% 以上，顯示以超音波/ $H_2O_2$  程序處理 2-cp 時，確實有良好的效果，同時有機物的初始濃度越低，分解速率亦越快。

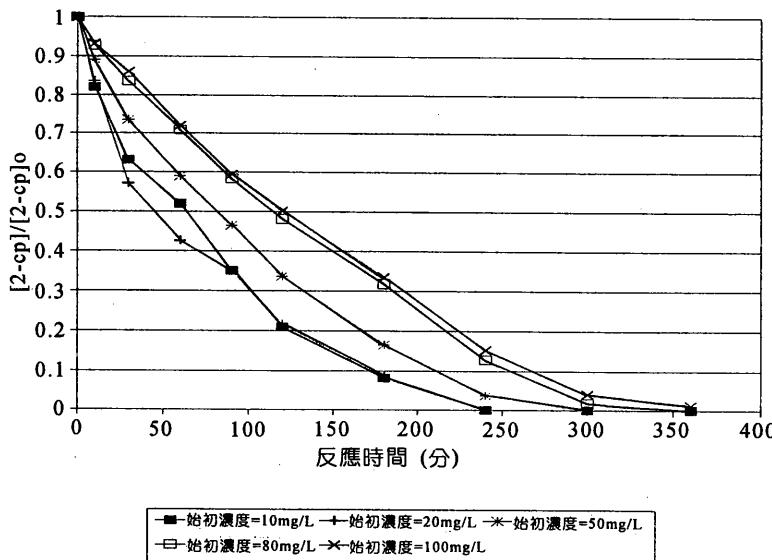


圖 6 以超音波程序處理鄰氯酚時不同初始濃度對鄰氯酚分解效率之影響  
(Lin et al., 1996b)

### 3.1.6 其它因子

除了以上所提較容易確定、有理論基礎作背景，且已經過多位學者證實的因子之外，其它諸如攪拌(Chen et al., 1967)、溶液溫度(Chen et al., 1967; Mason et al., 1990)，探針(probe)截面積(Kotronarou et al., 1992a)、超音波的型式(horn、cuphorn、cell or cleaner) (Ratoarinoro et al., 1992)，甚至反應槽的體積(Mason et al., 1990)等對於超音波對有機物的處理效果均將產生影響；此類因子對反應結果之影響較不明顯，但在使用或設計超音波系統時，卻是不得輕忽的變數。Lin et al.(1996b)提出溶液中不同之離子強度對有機物的分解亦會造成影響。離子強度的影響與 pH 值相近，不同大小之離子強度使得有機物存在於溶液中的型態有所不同，而離子強度越高，有機物的去除效果越好。圖 7 為以超音波/ $H_2O_2$  程序於 pH 3 時，2-cp 分解之趨勢圖。由圖中可以看出，當離子強度

越高，有機物的去除效果越佳，於離子強度為 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1M 時，2-cp 之去除率分別為 75, 79, 81, 86, 99 %。

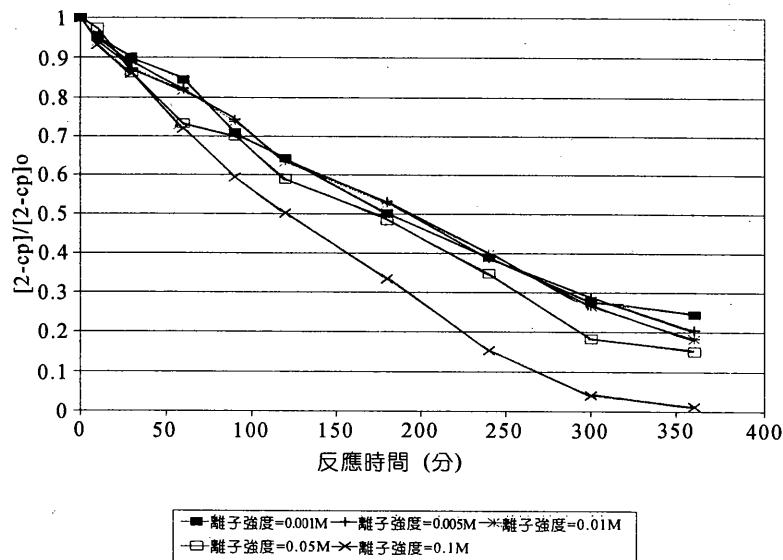


圖 7 以超音波程序處理鄰氯酚時不同離子強度對鄰氯酚分解效率之影響  
(Lin et al., 1996b)

#### 四、反應動力模式

文獻中對超音波的氧化反應之動力模式的推導，大多數的結果均以一階反應動力模式來模擬(Chen et al., 1967; Kotronarou et al., 1991, 1992a; Okouchi et al. 1992; 陳氏等, 1994; Lin et al., 1996a; Lin et al., 1996b)；此外亦有以零階反應動力模式進行模擬之研究(Ionescu et al., 1992)，或同時使用零階以及一階反應動力模式同時進行探討(Serpone et al., 1992)，因此可以推估，超音波的氧化反應動力應該為零階或是一階反應。Serpone et al. (1992) 研究以超音波分解 phenol，模擬其反應動力如下：



Phenol 之去除速率可表示為

$$\frac{-d[\text{phenol}]}{dt} = k_4 [\cdot \text{OH}][\text{phenol}] \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

假設在平衡狀態 (steady state) 下，則 OH radical 的平衡濃度為

$$[\cdot \text{OH}]_{ss} = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{O}]P}{k_1[\text{H} \cdot] + k_2[\text{OH} \cdot] + k_3[\text{phenol}]} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

其中P表示超音波強度

由於  $k_{-1} < k_3$  及  $k_4$ ，則上式中之  $k_{-1}[H]$  項可忽略不計，則酚之去除速率可表示為

$$\frac{-d[\text{phenol}]}{dt} = \frac{k_1 k_4 [\text{phenol}] P}{k_1 [\cdot \text{OH}] + k_4 [\text{phenol}]} \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

若  $k_2[\cdot\text{OH}] > k_4[\text{phenol}]$ ，則 phenol 之反應速率成一階反應動力，若  $k_4[\text{phenol}] > k_2[\cdot\text{OH}]$  則為零階反應；而實驗數據驗證大部份都呈現出零階及一階反應的結果。

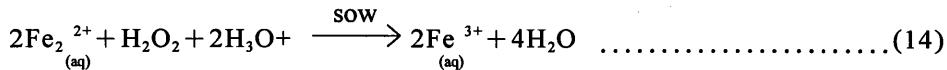
Ionescu et al.(1992)以超音波氧化 $\text{FeSO}_4$ 產生 $\text{Fe}^{3+}$ 做研究，以 $\text{Fe}^{3+}$ 產量做動力分析，得到以下的結果：



其中 $P_0$ 為超音波功率



## 92 超音波技術處理危害性有機物之研究



$\text{Fe}^{3+}$  的產率可表示為

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]_{\text{(aq)}}}{dt} = K_2 [\text{Fe}^{2+}]^a [\text{OH} \cdot] \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

平衡狀態下

$$\frac{-d[H^+]}{dt} = kP_o - k_1 \cdot [OH][H^+] = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

得到

控制超音波功率 $P_0$ 為定值，並由其實驗得之 $a=0$ ，是為零階反應。

表2(Lin et al., 1996b)列出在不同控制條件以超音波程序處理2-cp之擬一階反應常數。由表中可以發現，以擬一階反應動力機制模擬2-cp以及TOC的去除時，其R<sup>2</sup>值多在0.9以上，顯示以擬一階方程式進行模擬時，與有機物實際之變化趨勢非常接近。2-cp之分解常數會受到不同pH值、離子強度、催化劑種類以及有機物初始濃度之影響；隨著pH值以及有機物初始濃度的降低，反應常數值會隨之上昇；當溶液中之離子強度越大，反應常數值亦越高；於不同種類催化劑添加之比較上，添加過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)可大幅提高反應之常數值。不同參數對TOC的去除上，其結果與2-cp分解常數相近。

表 2 以超音波/過氧化氫程序處理鄰氯酚之擬一階反應速率常數 (Lin et al. 1996b)

項 目	2-cp decomposition		TOC removal	
	$k, \text{min}^{-1}$	$R^2$	$k, \text{min}^{-1}$	$R^2$
<u>pH</u>				
3	$1.17 \times 10^{-2}$	0.92	$3.04 \times 10^{-3}$	0.98
7	$2.70 \times 10^{-3}$	0.99	$2.56 \times 10^{-3}$	1.00
11	$3.70 \times 10^{-4}$	0.92	$1.75 \times 10^{-4}$	0.84
<u>Ionic strength</u>				
0.1 M	$1.17 \times 10^{-2}$	0.92	$3.04 \times 10^{-3}$	0.98
0.01 M	$4.50 \times 10^{-3}$	0.98	$3.07 \times 10^{-3}$	0.99
0.001 M	$3.97 \times 10^{-3}$	1.00	$2.79 \times 10^{-3}$	0.99
<u>Catalyst</u>				
Blank	$8.02 \times 10^{-4}$	0.99	$8.09 \times 10^{-4}$	1.00
FeSO <sub>4</sub> (100 mg/L)	$1.33 \times 10^{-3}$	0.98	$8.66 \times 10^{-4}$	0.89
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (200 mg/L)	$1.17 \times 10^{-2}$	0.92	$3.04 \times 10^{-3}$	0.98
<u>Initial concentration</u>				
100 mg/L	$1.17 \times 10^{-2}$	0.92		
10 mg/L	$1.36 \times 10^{-2}$	0.91		

## 五、反應機制

以超音波氧化有機污染物的反應相當的複雜，其可在渦旋氣泡內高溫高壓下產生熱裂解反應，或者是種種自由基(尤其是OH radical)所引發之反應，這些自由基的反應可能為取代反應(substitution)、加成反應(addition)或去除反應(elimination)。以醇類(alcohol)水溶液進行超音波的分解為例，依照熱力學理論，由化學鍵能的比較上，C-C鍵(356 kJ/mol)較C-O鍵(377 kJ/mol)之鍵能為低，亦即經由超音波能量之供給，使得C-C鍵的斷鍵應較C-O之斷鍵為易，其熱解反應機制如下：





故以  $\text{CH}_3\text{OH}$  或  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  為反應物其產物應為  $\text{CH}_4$ ，而  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  為反應物其產物應為  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$ ；但實際結果與推估之結果略有不同。以  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  為反應物，發現產物中有  $\text{C}_2\text{H}_4$  的生成，而  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  分解後之產物偵測出  $\text{C}_3\text{H}_6$  的存在。因此推測超音波對有機物的熱裂解有選擇性，並不遵照一般的熱力學理論，斷 C-C 鍵未必比斷 C-O 鍵佔優勢，超音波之熱裂解應是如下的反應 (Koike, 1992)。



由於反應機制的推斷不容易，目前的研究大多採取偵測反應現象來推斷；例如前述，藉由偵測氣體的產生來推論熱裂解的反應機制 (Koike, 1992)，藉由  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的產量來判斷礦化效果 (氧化反應) (Petrier et al., 1992a)，藉由官能基的偵測來判斷是否有去除反應 (如水中氯離子之濃度增加，可推斷為 C-Cl 鍵之破壞) (Petrier et al., 1992a; Kotronarou et al., 1992b)，或經由中間產物的分析來推論。依照上述原則，Okouchi et al. (1992) 指出以超音波分解 phenol 其反應機制和用  $\text{O}_3$  相似，為 OH radical 的氧化作用 (圖 8)。

Serpone et al. (1992) 亦以超音波對 phenol 進行分解，以 HPLC 偵測並加以定量，得到 catechol、hydroquinone 以及 benzoquinone 等三種中間產物的生成，並對其反應機制做了以下的推論 (圖 9)。酚類首先與氫氧自由基反應，若 OH radical 攻擊苯環上之鄰位 (ortho-position)，則會生成 catechol；若 OH radical 攻擊苯環之對位 (para-position)，生成 hydroquinone 以及 benzoquinone，之後可再與 OH radical 進行反應，分解為其他產物。

Kotronarou et al. (1992b)利用超音波分解 Parathion，以 IC 及 UV 量測  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}^{2-}$  等離子的濃度，推斷出反應機制(圖10)。

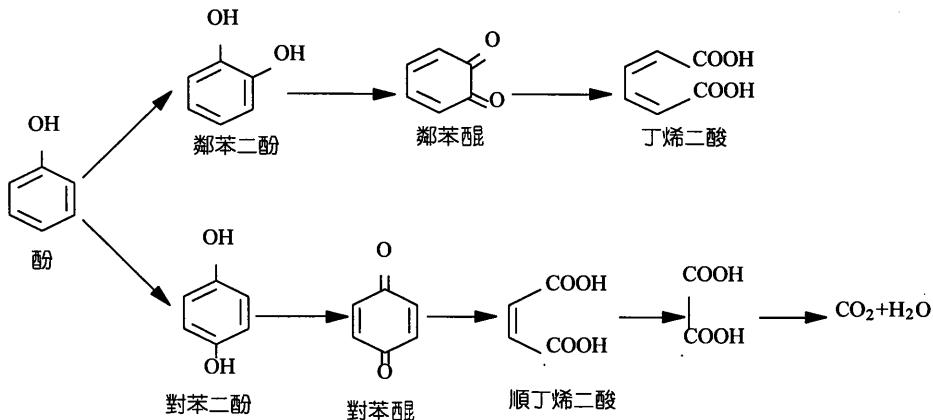


圖 8 以超音波程序處理酚時之反應途徑 (Okouchi et al., 1992)

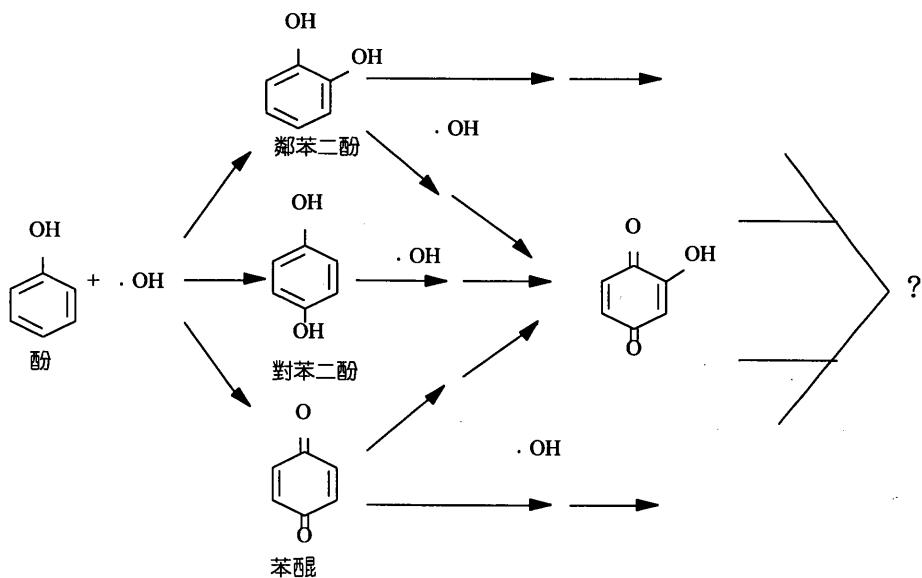


圖 9 以超音波程序處理酚時之反應途徑 (Serpone et al., 1992)

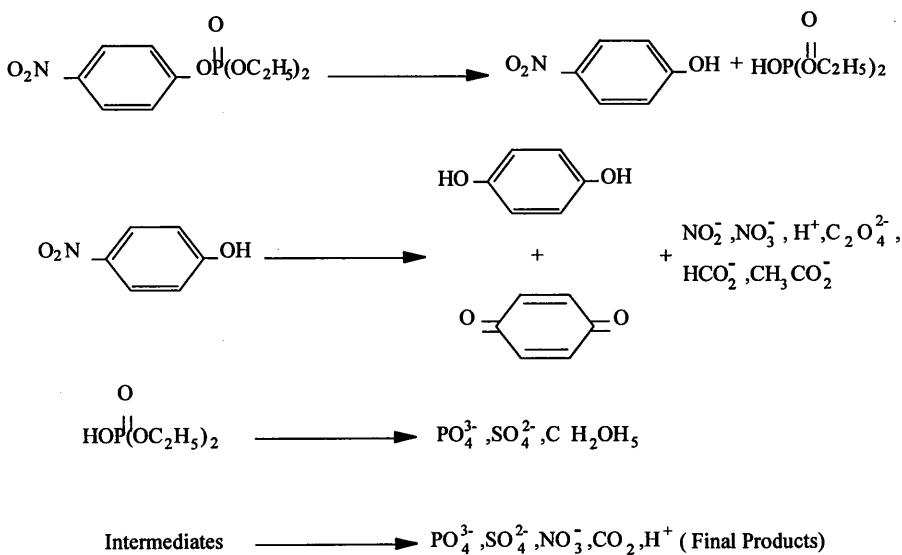


圖 10 以超音波程序處理巴拉松酚時之反應途逕 (Kotronarou et al., 1992b)

## 六、結語

水中危害性之有機物以超音波程序處理，確可達到良好之成效，同時若能控制適當之操作條件，如調整 pH 值、添加催化劑等，不但能提高反應速率，縮短反應時間，亦可達成提昇分解率之效果；同時以超音波程序處理時，不會受到廢水中色度、濁度等影響，對廢水之性質並不具選擇性，因此可將超音波此一高級氧化程序推廣至實廠廢水處理程序中，不論是作為前處理程序並與生物處理程序結合或是直接對廢水進行分解去除，應可達到相當好之效果。

## 誌謝

本研究承蒙國科會計畫支持 (NSC 84-2211-E-009-052)，特此誌謝。

## 參考文獻

- 1.Chen, J. W. and Kalback, W. M. Effect of ultrasound on chemical reaction rate. *I&EC Fundamentals*, Vol. 6, No. 2, pp. 175~178, 1967.
- 2.Elizardo, K. Fighting pollution with hydrogen peroxide. *Pollution Engineering*, pp. 106~109, 1991.
- 3.Glaze, W. H. Drinking-water treatment with ozone. *J. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 3, pp. 224~230, 1987.
- 4.Glaze, W. H. and Kang, J.-W. Advanced oxidation process. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, pp. 1573~1580, 1989a.
- 5.Glaze, W. H. and Kang, J.-W. Advanced oxidation process. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compound with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, pp. 1580~1586, 1989b.
- 6.Goldberg, Y. Sturkovich R. and Lukevics, E. A simple sonochemical synthesis of (3-thienyl)trimethylsilane. *Synthetic Communications*, Vol. 23, No .9, pp. 1235~1238, 1993.
- 7.Ionescu, S. G. and Popa, N. Kinetics of  $\text{FeSO}_4$  sonolytic oxidation in aqueous solutions. *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 37, No. 7, pp. 747~753, 1992.
- 8.Lepoint, Th., Mullie, F. and Voglet, N. Perfluorocarbons as inert gases in homogeneous sonochemistry. *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, No. 8, pp. 1055~1056, 1992.
- 9.Lin, J. G., C. N. Chang, J. R. Wu, "Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process", *Wat. Sci. & Tech.*, Vol. 26, No. 8, pp. 75~81, 1996a.

10. Lin, J. G., C. N. Chang, J. R. Wu, Y. S. Ma, "Enhancement of decomposition of 2-chlorophenol with ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process", *Wat. Sci. & Tech.* (in process), 1996b.
11. Koike, T. Sonolysis studies of alcohol in aqueous solutions by gaseous products analysis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 65, pp. 3215~3217, 1992.
12. Kotronarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M. R. ultrasonic irradiation of *p*-nitrophenol in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, pp. 3630~3638, 1991.
13. Kotronarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M. R. Oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 26, pp. 2420~2428, 1992a.
14. Kotronarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M. R. . Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 26, pp. 1460~1462, 1992b.
15. Mason, T. J., Lorimer, J. P. and Bates, D. M. Quantifying sonochemistry : casting some light on a "black art". *Ultrasonics*, Vol. 30, No. 1, pp. 40~42, 1992.
16. Okouchi, S., Nojima, O. and Arai, T. Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasound. *Wat. Sci. & Tech.*, Vol. 26, No. 9-11, pp. 2053~2056, 1992.
17. Petrier, C., Micolle, M., Merlin, G., Luche, J.-L. and Reverdy, G. Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound. *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 26, pp. 1639~1642, 1992a.
18. Petrier, C., Jeunet, A., Luche. J.-L. and Reverdy, G. Unexpected frequency effects on the rate of oxidative process induced by ultrasound. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, pp. 3148~3150, 1992b.
19. Rasiah, V., Voroney, R. P. and Kachanoski, R. G. Bioavailability of stabilized oily waste organics in ultrasonified soil aggregate. *J. Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 63, pp. 179~186, 1992.

- 20.Ratoarinoro, N., Wilhelm, A. M., Berlan, J. and Delmas, H. Effects of ultrasound emitter type and power on a heterogeneous reaction. *J. Chem. Eng.*, Vol. 50, pp. 27~31, 1992.
- 21.Serpone, N., Terzian, R., Colarusso, P., Minero, C., Pelizzetti, E. and Hidaka, H. Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone, and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects. *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 18, pp. 183~202, 1992.
- 22.Smith, K. and Jones, D. A superior synthesis of diaryl ethers by the use of ultrasound in the ullmann reaction. *J. Chem. Soc. Perkin trans.*, Vol. 1, pp.407~408, 1992.
- 23.Stuckey, D. C. and P. L. McCarty, Thermochemical pretreatment of nitrogenous materials to increase methane yield. *Biotechnology and Bioengineering*, No. 8, pp. 251~258, 1978.
- 24.Tuncay, A., Dustman, J. A., Fisher, G. and Tuncay, C. I. Ultrasound promoted hypervalent iodine reactions: a-tosyloxylation of ketones with [Hydrogen(Tosyloxy)Iodo]Benzene. *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, No. 50, pp. 7647~7650, 1992.
- 25.Wu, J. M., Huang, H. S. and Livengood, C. D. Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution. *Environmental Progress*, Vol. 11, No.3, pp.195~201, 1992.
- 26.高思懷和詹益臨。Fenton法處理染整原廢水之研究。第十八屆廢水處理技術研討會論文集，pp. 851~861，1993。
- 27.陳國益，顧洋和李崑池。以超音波聲解氧化程序分解2-氯酚溶液之研究。第十九屆廢水處理技術研討會論文集，pp. 14~21，1994。
- 28.黃維祥，張鎮南，邱應志。以超音波及鹼前處理廢棄活性污泥之特性，第二十屆廢水處理技術研討會論文集，pp. 5-1~5-8，1995。