

UV/H₂O₂ 系統分解水中二氯苯污染物之研究

The Study of the Decomposition of Dichlorobenzene in Aqueous Solution by UV/H₂O₂ System

農業工程研究中心高級研究助理

國立中央大學環境工程研究所教授

祝 德 杭

曾 迪 華

Te-Hang Chu

Dyi-Hwa Tseng

摘 要

本研究以 UV/H₂O₂ 程序處理水中氯苯類污染物，並探討光強度、溶液 pH 值、H₂O₂ 添加量及污染物初始濃度等操作因子，對於三種二氯苯污染物(1,2-、1,3- 和 1,4-dichlorobenzene, DCB)之處理效果的影響。實驗結果顯示，1,3-及 1,4-DCB 的分解反應速率，隨 pH 的增加而有下降的趨勢，而 1,2-DCB 在 pH=3~9 之間，其分解反應速率反而有隨 pH 增加而上升的趨勢，不過，在高 pH 情況下，系統受到鹼催化作用的影響，均會導致分解速率明顯的下降。當紫外光光強度增強時，可明顯提高 DCB 的去除速率，然而當光強度超過 6.5mW/cm² 時，反應速率增加的趨勢，則有減緩的現象。三種二氯苯均有相同的最適 H₂O₂ 添加量(H₂O₂/C₀=42)，但超過此添加量時，反應速率不再隨 H₂O₂ 添加量的增加而有顯著的增加。此外，1,2-及 1,3-DCB 的初始濃度在 10⁻⁴ M 以下時，對反應速率的影響並無明顯的差異，但 1,4-DCB 的反應速率則會隨初始濃度增加，而有明顯減小的趨勢。本研究結果顯示，三種二氯苯在 UV/H₂O₂ 系統中的分解反應速率大小，依序為 1,4-DCB > 1,3-DCB > 1,2-DCB。

關鍵詞：高級氧化程序，紫外線/過氧化氫系統，二氯苯。

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the efficiency of UV/H₂O₂ system for decomposing 1,2-, 1,3- and 1,4-dichlorobenzene (DCB) presented in aqueous solution. The factors affected the system performance, included UV light intensity, solution pH, H₂O₂ dosage and initial pollutant concentration, were studied. Experimental results revealed that the reaction rate of decomposing 1,3- and 1,4-DCB decreased with the increase of pH and the rate for 1,2-DCB increased with the increase of pH in the range of 3 to 9. However, the degradation rate of DCB was reduced at higher pH due to H₂O₂ was

undergoing a base-catalyzed decomposition. The effect of UV light intensity showed that the decomposition rate of DCB increased with the increase of light intensity, but the effect became insignificant as the light intensity was greater than 6.5 mW/cm^2 . Similarly, the degradation rate of DCB increased with the increase of H_2O_2 dosage up to $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_0 = 42$. Beyond this optimum dosage, however, the increase of degradation rate was negligible. The effect of initial DCB concentration on the decomposition rate was insignificant for 1,2- and 1,3-DCB at the concentration below 10^{-4}M , but the rate was decreased with the concentration increased for 1,4-DCB. In general, the degradation rate of DCB in UV/ H_2O_2 system was in the order of $1,4\text{-DCB} > 1,3\text{-DCB} > 1,2\text{-DCB}$.

Keywords: Advanced oxidation process, UV/ H_2O_2 system, Dichlorobenzene

一、前言

隨科技文明的進步，許多有害的毒性物質不斷被製造與排放，對人類的危害日益增大，而一般傳統的廢水處理方法，如混凝沈澱、活性炭吸附、化學氧化及生物處理法等(Brenner, 1994)，皆無法完全有效地破壞污染物，而且廢水中的毒性物質會影響生物處理的正常操作，所以在應用上均有其限制及缺點，再加上國內民眾環保意識抬頭，法規標準愈趨嚴格，目前有些工廠申請搭排，直接將其廢水排放至灌溉渠道，但在灌溉或放流水質標準中並未針對某些具有毒性且難分解的污染物訂定排放標準，造成廢水雖然符合灌溉水標準，卻會對承受水體中的生物造成毒害，破壞河川原有之生態系統，為減少對環境的衝擊，須對污染物或副產物做進一步的處理，因此具有完全礦化污染物能力的高級氧化程序漸受重視。

一般文獻中常見的高級氧化程序包括 UV/ O_3 、UV/ H_2O_2 、UV/ TiO_2 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 等。這些高級氧化程序可以直接氧化污染物，主要是利用反應過程中所產生具有強氧化力的氫氧自由基，去破壞水中污染物，其中 UV/ H_2O_2 的過氧化氫是液體，可以任何比例與水混合，無質傳之限制且儲藏容易，無污泥產生及光遮蔽的效應等優點，故深具應用發展的潛力。

氯苯類化合物被廣泛用作工業化學品，這是因為它們有溶劑及殺蟲劑的特性，本研究使用

的三種二氯苯(dichlorobenzene, DCB)有鄰、間及對位三種結構，都具有揮發性，輕微可溶性，且為疏水性。在實際用途上，1,2-二氯苯用於製造 3,4-dichloro-aniline、溶劑、染料、殺蟲劑、金屬磨光及工業色度的控制；1,3-二氯苯在工業上並無實際用途；1,4-二氯苯一般作為殺蟲劑、染料中間體、空氣除臭劑或製藥工廠的原料等(林敬二等, 1993)。二氯苯對環境的影響，在水體方面，若直接排放進入承受水體，可能會導致水中生物的死亡，如 1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯對水中魚類(孔雀魚，*Poecilia reticulata*) 的 LC50(Lethal Concentration 50)分別為 5.9、7.4 和 4.0ppm (Karel, 1983)，所以只需少許濃度，便會造成水中魚類、水生昆蟲、蝦蟹類、貝類的死亡，許多物種因而消失，整個農業生態系統被破壞。

一般文獻上對二氯苯的去除，較常見的方法為化學氧化，或是使用以苯環類污染物為碳源的微生物分解。使用濕式氧化法，或是一般的觸媒氧化法，並不能於短時間內將二氯苯去除；在生物分解方面，若使用特定微生物分解，則耗時過久，但在一般活性污泥系統或氧化塘中，二氯苯在低濃度下，皆有不錯的去除效率，但濃度過高時，則會有抑制生物作用的現象。所以一般化學氧化或生物處理在分解氯苯類污染物時，有其應用上的限制，而高級氧化程序若能配合適當的操作條件，則可得到不錯的去除效果。

目前國內除了工業區的工廠有集中管理外，有不少工廠是分散在農業用地，這些工廠的

規模不大，沒有能力處理此類難分解的有毒污染物，政府應協助廠商解決此類問題，同時慎防不肖業者私自偷接暗管，排放廢水至農田渠道，污染農田灌溉用水，影響農作物生長，更造成環境上難以回復的破壞。以往農業的發展著重在生產性功能，生態性功能較不受重視，但現今永續發展的政策將是未來的趨勢，因此行政院農業委員會遂在甫訂頒之「邁進二十一世紀農業新方案」即揭示：「今後農田水利建設及管理，須兼顧生物多樣性保育功能，從維護生態環境及農村生活水準之觀點，提升農業水資源品質...」(李訓煌等，2001)，因此未來農田水利之管理，應加強灌溉用水之品質，以維護完整之農田生態。

二、實驗原理、設備與方法

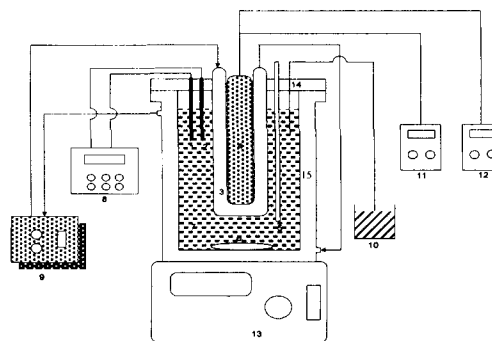
2.1 UV/H₂O₂ 程序之反應原理

一般而言，UV/H₂O₂ 程序分解污染物的主要方式有三：紫外光直接分解、過氧化氫直接氧化及氫氧自由基攻擊污染物，其中又以氫氧自由基的分解能力最強，其氧化電位為 2.8 eV (Schulte, 1995)。UV/H₂O₂ 程序主要是利用其所產生之具強氧化力的氫氧自由基(·OH)與難分解有機物進行化學反應，氫氧自由基為反應快速且氧化能力較一般氧化劑為強的氧化劑之一(Buettner, 1985)，因其選擇性低，可與大部份的有機物反應(Scott, 1995)，而且反應過程中所產生之中間產物可繼續被氧化分解成小分子化合物。

2.2 實驗材料及設備

本研究使用實驗室自行配製之氯苯類水溶液，氯苯類化合物購自 Merck 公司，過氧化氫為 Merck 之 35% 溶液，並利用 NaOH 及 HClO₄ 調整實驗所需之 pH 值。每次進行實驗均採用新配製之溶液，取樣後立刻進行分析。

本實驗所使用之反應器為一批次反應槽，詳細的實驗裝置如圖 1 所示。反應槽內徑為 9.5cm，高 49cm，扣除石英管夾層所佔之空間，有效容積為 2.86L。實驗所使用之紫外光燈源為一低壓汞燈，輸出功率為 15W，主要輸出波長為 254nm，置於反應槽中心的石英管夾層。另



- | | |
|--------------|--------------|
| 1. pH sensor | 9. 恆溫水槽 |
| 2. 溫度偵測計 | 10. pH 調整液 |
| 3. 石英管夾層 | 11. 可變電壓與穩壓器 |
| 4. 紫外光燈管 | 12. 電源控制器 |
| 5. 取樣管 | 13. 磁石攪拌器 |
| 6. 磁石 | 14. 壓克力蓋 |
| 7. 反應槽 | 15. 含水夾層玻璃容器 |
| 8. pH 量測器 | |

圖 1 UV/H₂O₂ 實驗設備圖

外，本系統並利用循環式恆溫水槽，使得反應進行的溫度維持在 30°C。實驗進行的步驟，先將配製好的氯苯類溶液 2.5L 置入反應器中，濃度為 10⁻⁴M，並開啟循環式恆溫水槽，利用磁石攪拌器使溶液混合均勻，同時調整溶液 pH 值，並依不同之實驗條件，加入適量之過氧化氫，混合一分鐘後開啟紫外光燈源，並於固定時間取樣分析。

2.3 分析方法

氯苯類污染物之分析，主要是利用高效能液相層析儀(HPLC)來定量，相關條件如表 1 所示。

表 1 HPLC 之操作條件

項目	條件
Column	C18, Phase ODS2 (length 25cm, inside diameter 4.6mm)
Mobile phase	Acetonitrile 70% Water 29% acetic acid 1%
Flow rate of mobile phase	1.5 ml/min
Detector	UV, 265~272 nm

表 2 離子層析儀之操作條件

項目	條件
Guard Column	IonPac AG4A
Analytical Column	IonPac AG4A
Eluent	1.8 mM Na ₂ CO ₃ /1.7 mM NaHCO ₃
eluent Flow Rate	2.0 ml/min
Regenerant	50 mN H ₂ SO ₄
Regenerant Flow Rate	8-10 ml/min
Sample Loop Volume	100 μL

表 3 不同背景實驗之操作條件

	C ₀ (M)	溫度(°C)	H ₂ O ₂ /C ₀	光強度 (mW/cm ²)
揮發	10 ⁻⁴	30	0	0
H ₂ O ₂	10 ⁻⁴	30	42	0
UV	10 ⁻⁴	30	0	6.5

氯離子及草酸利用 Dionex series 4500i 之離子層析儀來進行分析，分析條件如表 2 所示；總有機碳則用 O.I. Analytical Model 700 總有機碳分析儀進行分析。

三、結果與討論

3.1 背景實驗

本研究中所探討之氯苯類化合物皆屬於揮發性有機物(蒸氣壓 > 10⁻² KPa 或 7.52 × 10⁻² mmHg)，在實驗過程中可能會因揮發而減少；而過氧化氫是一種氧化劑，氧化電位為 1.78 eV (Schulte, 1995)，另外，紫外光亦可以直接破壞分解污染物，為了確認其分解反應是否大部份都是由光氧化反應所造成，所以在進行各項因子探討之前，需做一些背景實驗，操作條件如表 3 所示，包括了揮發實驗、直接光解實驗及直接氧化實驗，以了解光氧化分解對整個反應之貢獻。

表 4 為二氯苯在不同背景實驗下之去除率，表中發現在經過三小時的反應時間後，因揮發作用而減少的量大約在 20% 以內，而且與亨利常數有一定比例的關係，三種二氯苯的亨利常數依序為 0.198、0.366、0.160 kPa m³/mole (Karel, 1983)，而揮發量的大小與其亨利常數的大小順

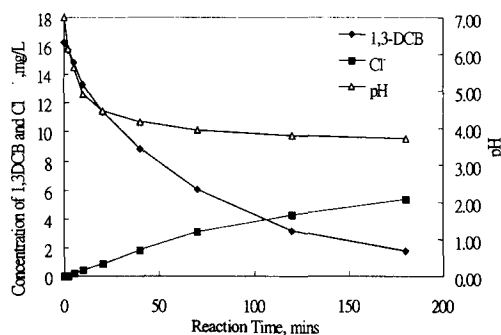


圖 2 1,3-二氯苯、氯離子及 pH 在直接光解實驗中的濃度變化

表 4 二氯苯在不同背景實驗下之去除率

	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB
揮發	15%	20%	14%
H ₂ O ₂	18%	24%	22%
UV	66%	89%	73%

序(1,3-二氯苯 > 1,2-二氯苯 > 1,4-二氯苯)一致。

只用過氧化氫分解二氯苯的去除率，與揮發實驗的結果相當接近，這表示過氧化氫並不能有效地分解二氯苯，而在本實驗中主要減少的量是由於揮發作用所造成，因此過氧化氫對於去除二氯苯的效用是十分有限的。在後續的實驗中，UV/H₂O₂ 系統可將二氯苯於短時間內完全去除，因此在各實驗中這些揮發量的影響相當有限，可忽略不計。

為了解直接光解對苯環上官能基鍵結位置不同的影響，針對鄰位、間位、對位三種二氯苯污染物，做為 UV/H₂O₂ 氧化程序的比較組。二氯苯因其結構的不同，使得直接光解的效能亦不同，經過 180 分鐘的反應後，去除率 1,3-DCB > 1,4-DCB > 1,2-DCB，相較於揮發及過氧化氫直接氧化實驗(去除率僅 14~25%)，效果明顯增加。以 1,3-二氯苯為例，圖 2 為 1,3-二氯苯直接光解的結果，從氯離子的生成來看，在 1,3-二氯苯在吸收紫外光能量後，達到激發態的狀態，化學鍵開始斷裂，進一步釋放出氯離子，因此在二氯苯被緩慢破壞的同時，氯離子的濃度也逐漸上升；而溶液 pH 值變化也由 7 降至 3.7~4 左右，

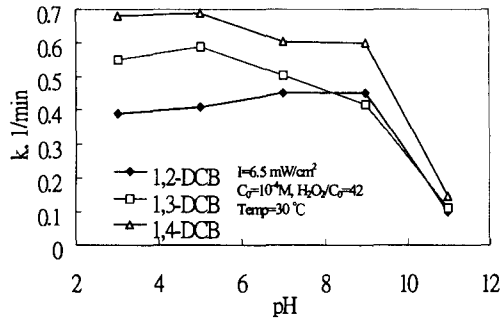


圖 3 二氯苯溶液 pH 與反應速率常數之關係

可見在分解的過程中，有些大分子的有機酸在反應過程中形成，導致 pH 值的下降，在另外二種二氯苯亦有類似情形出現。

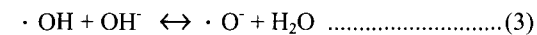
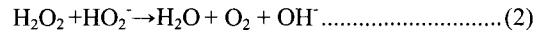
3.2 UV/H₂O₂ 程序分解二氯苯

本節將針對文獻中 UV/H₂O₂ 程序常見之操作因子，包括溶液 pH 值、紫外線光強度、過氧化氫添加量以及污染物初始濃度等，對三種結構不同的二氯苯進行討論。

3.2.1 溶液 pH 效應

假設污染物的分解均為一階的反應，簡化其複雜的反應式，本節討論之反應速率均為二氯苯的擬一階分解反應速率常數 k 值。圖 3 為氯苯類污染物在不同 pH 值下，於 UV/H₂O₂ 系統中之擬一階分解速率常數，其中二氯苯(DCB)的操作條件為 C₀ = 10⁻⁴M, I = 6.5 mW/cm², H₂O₂/C₀ = 42。由圖中可發現 1,3-及 1,4-二氯苯的分解反應速率，隨 pH 的增加而有逐漸下降的趨勢，而 1,2-二氯苯在 pH=3~9 之間，其分解反應速率反而有隨 pH 增加而上升的趨勢，不過，在高 pH 情況下，系統受到鹼催化作用的影響，均會導致分解速率明顯的下降，其原因為 H₂O₂ 的酸解離常數 (pKa) 為 11.6，在高 pH 的情況下，大部份是以 HO₂⁻ 的形式存在，文獻中指出 HO₂⁻ 對 UV 光的吸收度是 H₂O₂ 的 20 倍 (Beltrán et al., 1996)，所以在溶液中會與 H₂O₂ 競爭 UV 光，而且只能產生一莫耳的 ·OH；而且 HO₂⁻ 會捕捉溶液中的 ·OH，形成氧氣及水，此稱之為鹼催化分解反應 (base-

catalyzed decomposition) (Weir et al., 1987)，如 (1)、(2) 式所示，間接減少 ·OH 的數目，進而降低系統的氧化力；另一方面，在強鹼溶液中，·OH 會與氫氧離子發生反應，如 (3) 式所示，使得 ·OH 會快速地轉換到其共軛鹼 ·O⁻。



另一方面，本研究發現三種二氯苯在分解過程中，皆會產生 Oxalic acid 此種中間產物，莊連春 (1997) 在一氯苯的實驗中，亦鑑定有 Oxalic acid 的生成。圖 4 為 1,3-二氯苯在光氧化反應中生成 Oxalic acid 的情形，由圖中發現在不同 pH 值下均有 Oxalic acid 的生成，只是濃度比例不同，D' Oliveira (1990) 提出溶液 pH 值僅會影響中間產物生成的濃度比例，但對其所生成中間產物的種類則不受 pH 值的影響。pH < 9 時，Oxalic acid 的濃度在反應後 40 分鐘達到最大值，之後濃度便開始下降，逐漸礦化成二氧化碳及水；而在 pH=11，Oxalic acid 的濃度緩慢地增加，但達到最大值後卻無被礦化分解的趨勢，Oxalic acid 的第一酸解離常數 (pKa₁) 為 1.23、第二酸解離常數 (pKa₂) 為 4.19，所以 1,2-二氯苯在溶液初始 pH 值小於 9，經光氧化反應後，所生成的 Oxalic acid 在此水溶液中之分佈幾乎以 HC₂O₄⁻ 離子態的形式存在；在溶液初始 pH=11 時，其最後的 pH 值僅會降至 10.7 左右，此時 Oxalic acid 大部份以 C₂O₄²⁻ 的離子態存在於水溶液中。在 Leihner 和 Doré (1997) 的研究中指出，Oxalic acid 在 UV/H₂O₂ 系統中會被礦化為水及二氧化碳，而且 ·OH 與 HC₂O₄⁻ 的反應速率為 8.6 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹，·OH 與 C₂O₄²⁻ 的反應速率為 7.7 × 10⁶ M⁻¹s⁻¹；在高 pH 值下，系統中所產生的氫氧自由基較少，而且 C₂O₄²⁻ 與 ·OH 間的反應速率比較慢，Oxalic acid 濃度在生成後並無減少的趨勢，所以在高 pH 值的條件下，不利開環後中間產物的分解。

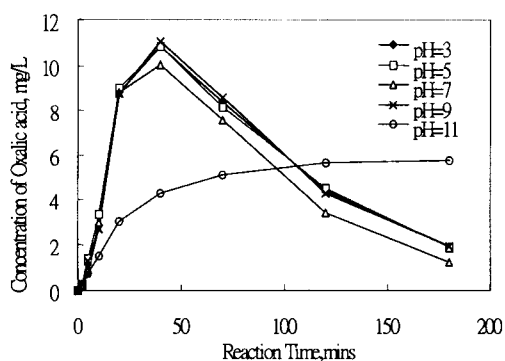


圖 4 不同 pH 值時，Oxalic acid 隨 1,3-二氯苯反應時間之濃度變化

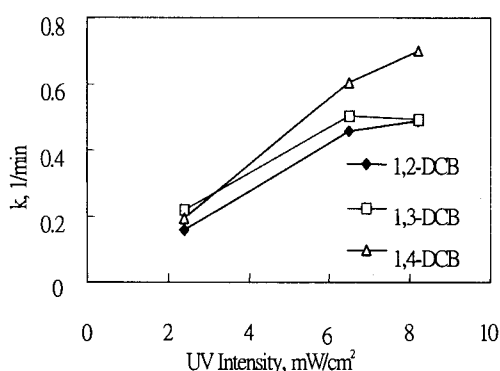


圖 6 光強度與反應速率常數之關係

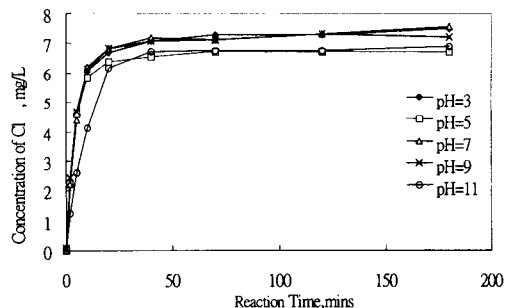


圖 5 不同溶液 pH 值，氯離子隨 1,3-二氯苯反應時間之濃度變化

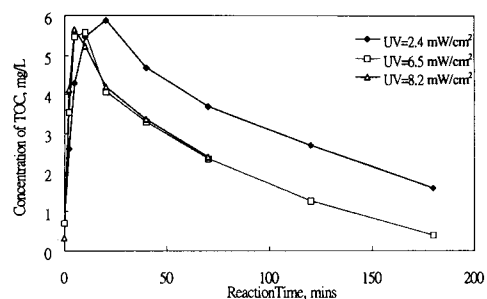


圖 7 1,3-二氯苯在不同光強度下，其中間產物隨反應時間之濃度變化

此外，圖 5 為氯離子在不同溶液 pH 下，於 1,3-二氯苯分解過程中的生成情形。由圖中可看出氯離子的生成速率，受 pH 值影響之趨勢與二氯苯之去除及 Oxalic acid 的生成情形等所產生的影響相同。三種二氯苯的脫氯情形大致相同，在溶液 pH=3 ~ 9 時氯離子的生成速率並無太大分別，大約在 40 分鐘內可完全脫氯，但在 pH=11 時反應速率較慢，約需 70 分鐘才能完全脫氯。由其氯離子釋出的情形，可以得知二氯苯個別的脫氯速率分別為 1,2-二氯苯 > 1,3-二氯苯 > 1,4-二氯苯。

3.2.2 紫外線光強度效應

Ince(1998)指出，光強度愈強，其所能提供的能量也就愈大，即單位時間內提供參與光反應

的光子數愈多，可提高過氧化氫的光解效率，產生更多具強氧化力的氫氧自由基，進而提昇污染物的去除效率，另一方面污染物被直接光解的機會也增大。本研究利用三種不同的光強度(8.2、6.5、2.4 mW/cm²)進行實驗，其它操作條件 C₀ = 10⁻⁴M，H₂O₂/C₀ = 42，pH=7。圖 6 為二氯苯在不同光強度下擬一階反應速率常數的比較。圖中顯示在低光強度下(2.4 mW/cm²)，氧化速率較慢，需要較多的時間方能將氯苯類污染物去除，當光強度提升至 6.5 mW/cm²時，反應速率很明顯地提高許多，至少增加了一倍，但在光強度提高到 8.2 mW/cm²時，則都有減緩上升的趨勢，其中 1,3-二氯苯的氧化速率與光強度在 6.5 mW/cm² 的速率差不多，與廖志祥等人(1997)的研究有相同之趨勢。

二氯苯分解後所產生之中間產物濃度，以總

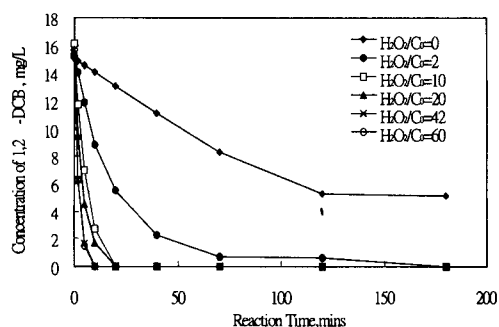


圖 8 不同過氧化氫添加量下，1,2-二氯苯隨反應時間之濃度變化

有機碳來表示。從圖 7 中發現二氯苯受光強度之影響，其總有機碳濃度之生成與消耗的趨勢，與 Oxalic acid 的趨勢相同，三種二氯苯的情形大致一樣。在光強度大於或等於 6.5 mW/cm^2 時，其中間產物濃度(以總有機碳表示)於 5 分鐘左右時可達最大值，此時二氯苯大部份已被去除，且兩者的曲線重疊性相當高，表示其反應行為相近，5 分鐘後由於中間產物繼續被礦化為二氧化碳與水，因此濃度開始逐漸下降，只是此時的反應速率較慢；而在光強度為 2.4 mW/cm^2 時，大約也是在二氯苯接近分解完畢時，其總有機碳濃度達到最大值，且最後殘留的濃度也較高。

根據 Borup 等人(1987)研究指出，原因可能是當光強度提高時，由 H_2O_2 所產生的 $\cdot\text{OH}$ 也就愈多，因此反應速率常數 k 值就隨之上升，但當溶液中 $\cdot\text{OH}$ 太多時，系統中的 H_2O_2 、 $\text{HO}_2\cdot$ 與 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{OH}$ 本身連鎖反應發生的機會增大，此結果減少一些 $\cdot\text{OH}$ 的數目，使得 k 值並沒有明顯提昇。

3.2.3 過氧化氫添加量效應

由於三種二氯苯的趨勢相似，故本小節以 1,2-二氯苯為主要進行討論的對象。圖 8 為 1,2-二氯苯在不同 H_2O_2 添加量下濃度隨反應時間之變化情形，其操作條件： $\text{pH}=7$ ， $\text{UV} = 6.5 \text{ mW/cm}^2$ ， $C_0 = 10^{-4}\text{M}$ 。在未添加 H_2O_2 時，1,2-二氯苯的消失係由紫外光直接光解與揮發所造成，其擬一階反應速率常數 k 僅為 0.0125 min^{-1} ，

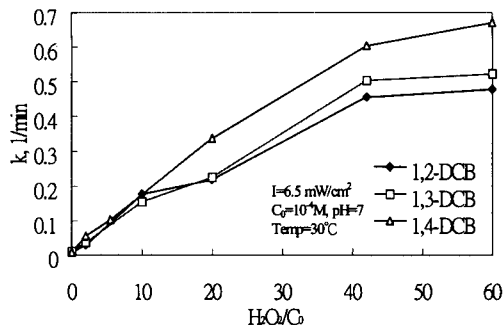


圖 9 過氧化氫添加量與反應速率常數之關係

一旦添加了 H_2O_2 ，其 k 值會急速上升，由圖中可明顯觀察到在未添加 H_2O_2 時，經 3 小時的光分解後，仍無法將二氯苯全部分解，當 H_2O_2 添加的莫耳比為 2 時，約需 2 小時的反應時間才能完全去除二氯苯，而 H_2O_2 添加的莫耳比大於 10 時，大約只需 20 分鐘便可反應完畢，因此隨著 H_2O_2 添加量的增加，二氯苯被完全去除所需的時間也就愈短，這是因為氫氧自由基主要是由 H_2O_2 光解所產生，所以當 H_2O_2 濃度增加時，氫氧自由基的生成速率及濃度也隨之增大。因此在 H_2O_2 與 1,2-二氯苯之莫耳比為 10 與不添加 H_2O_2 時相比較，由其二氯苯的濃度變化，明顯看出間接光解的貢獻。

圖 9 為 1,2-二氯苯在反應速率常數與 H_2O_2 添加量的關係。在 H_2O_2 添加莫耳比小於 42 時，反應速率幾乎是隨添加量的增加成線性的增加，但在添加的 H_2O_2 與二氯苯之莫耳比大於 42 時，反應速率並無明顯的增加，此現象與莊連春(1997)處理 monochlorobenzene、nitrobenzene、o-cresol 所得到的結果相同，推測此現象可能是因 H_2O_2 添加量過多時，由於系統所提供之光強度固定，並無法有效使 H_2O_2 光解產生氫氧自由基，反而溶液中過多的 H_2O_2 會捕捉氫氧自由基，減少系統的氧化能力，致使在高 H_2O_2 添加量時無法有效提昇去除速率。

3.2.4 污染物初始濃度效應

為了解污染物不同濃度對 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 程序分解速率之影響，在本研究中以 10^{-5}M 、 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 、

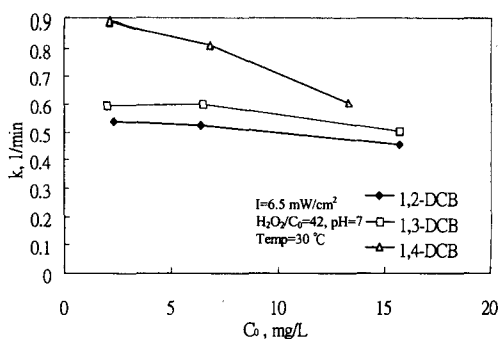


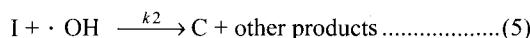
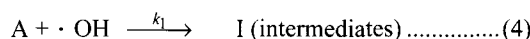
圖 10 污染物濃度與反應速率常數之關係

10⁻⁴M 三種不同濃度的 1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯，固定 H₂O₂/C₀=42、pH=7、UV=6.5 mW/cm² 進行實驗，結果分別如圖 10 所示。發現擬一階分解速率常數隨污染物濃度的增加而降低，以 1,2-二氯苯為例，分別為 0.5371、0.5241 及 0.4541 min⁻¹，此與 Sundstrom 等人(1990)及莊連春(1997)所得到的趨勢相同，此現象可能有三：(1)反應物濃度愈低，在分解過程中所釋出的氫離子濃度亦較低，使得抑制能力降低，因而反應速率增加；(2)反應物濃度愈低，光子在溶液中的路徑較長，增加光子與 H₂O₂ 碰撞的機會，產生較多的·OH，亦可增加反應速率；(3)初始濃度高之反應物在分解後會產生較多之中間產物，進而與原污染物競爭·OH，造成污染物之去除速率較低。

圖 10 顯示，1,2-DCB 及 1,3-DCB 在本實驗中所選定的濃度範圍中，反應速率並未隨濃度改變而有明顯的下降，而且兩者間的趨勢是蠻相似的，同樣的情形也發現在 H₂O₂ 添加量及光強度的影響中，表示這兩種污染物的性質較為相近，而 1,4-DCB 的反應速率則隨濃度的增加而有明顯下降的傾向，這明顯地與最初假設不同，若 1,4-DCB 在 UV/H₂O₂ 中為擬一階反應，則其分解速率應不會隨濃度而有太大的變化，所以 1,4-DCB 在此以擬一階反應速率表示並不恰當，應利用其它方式求之。在污染物濃度效應方面，二氯苯間的反應速率大小次序：1,4-DCB > 1,3-DCB > 1,2-DCB。

3.2.5 兩階段光反應速率

由於化合物被光解後的小分子有機物，仍可繼續被氧化分解，最後礦化為二氧化碳及水，因此本研究將以兩階光反應模式為理論基礎，以有機碳及無機碳濃度的變化，加以推導求 k_{1C}(以 TOC 為計算依據的化合物分解速率)及 k_{2C}(以 TOC 及 TIC 為計算依據的化合物礦化速率)，而其兩階段光反應模式則修正如下(莊連春，1997)：



其中 A：表示 1,2-、1,3-、1,4-DCB 經換算所得的有機碳濃度

I：中間產物之有機碳濃度

C：最終產物之無機碳濃度(TIC 分析濃度及 CO₂ 的碳濃度之和)

$$d(A)/dt = -k_1(\cdot OH)(A) \dots\dots\dots(6)$$

$$d(I)/dt = k_1(\cdot OH)(A) - k_2(\cdot OH)(I) \dots\dots\dots(7)$$

$$d(C)/dt = k_2(\cdot OH)(I) \dots\dots\dots(8)$$

k₁：A 的二階速率常數

k₂：I 被氧化成離子的二階速率常數

在本系統中，假設氫氧自由基之濃度始終保持一定(k_{1C} = k₁(·OH)，k_{2C} = k₂(·OH))，因此可將二階反應(second order reaction)簡化為擬一階反應，將(6)、(7)和(8)式簡化並推導可得(9)、(10)和(11)式。

$$(A) = (A)_0 \exp(-k_1 C t) \dots\dots\dots(9)$$

$$(I) = (A)_0 \frac{k_1 C}{k_2 C - k_1 C} (e^{-k_1 C t} - e^{-k_2 C t}) \dots\dots\dots(10)$$

$$(C) = (A)_0 \left(1 + \frac{k_2 C}{k_1 C - k_2 C} e^{-k_1 C t} + \frac{k_1 C}{k_2 C - k_1 C} e^{-k_2 C t} \right) \dots\dots\dots(11)$$

(9)式可以利用線性回歸的方式，求得化合物之總有機碳濃度之分解速率 k_{1C} 值後，再以實驗數據比對(9)、(10)和(11)式所模擬之曲線，由模擬最

表 5 兩階段光反應之 k_{1c} 與 k_{2c} 值

化合物	k_{1c} (min^{-1})	R^2	k_{2c} (min^{-1})
1,2-DCB _{TOC}	0.3912	1.0000	0.0116
1,3-DCB _{TOC}	0.5909	0.9972	0.0140
1,4-DCB _{TOC}	0.6897	0.9911	0.0165

操作條件： $C_0=10^{-4}\text{M}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/C_0=42$ 、 $\text{pH}=5$ 、 $\text{UV}=6.5$
 mW/cm^2 、水溫= 30°C

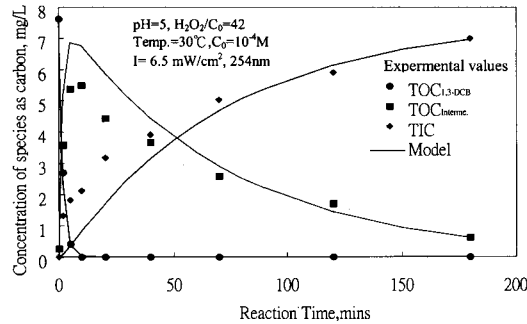


圖 11 以兩階段連續動力模式，模擬 1,3-二氯苯與其
 中間產物動力行為

佳之曲線求得 k_{2c} ，並將 1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯之 k_{1c} 及 k_{2c} 計算結果整理於表 5。由於本研究並未實際偵測化合物被礦化後，所產生二氧化碳之含量，因此以質量守恆定律計算 CO_2 的含碳量(以 $t=0$ 之總有機碳－中間產物的有機碳濃度－離子碳濃度求得)，再利用兩階段光反應動力模式模擬，可成功的模擬化合物碳濃度的平衡關係。由表 5 中也可明顯觀察出，二氯苯的分解速率明顯大於中間產物的礦化速率，表示礦化反應在本系統中，為二氯苯分解成最終安定產物之速率限制步驟。

圖 11 為 1,3-二氯苯的兩階段反應動力模式之濃度變化圖，結果可得到良好的模擬效果，另外在 1,2-與 1,4-二氯苯上(詳見圖 12 及 13)，亦可得到類似的效果，因此經修正後的公式，可以成功模擬二氯苯在反應過程中，分解成中間產物及最終離子態產物的碳濃度變化趨勢。

此外，圖中亦顯示 1,3-二氯苯經光分解後的中間產物，於 180 分鐘後約有 93% 被礦化為二氧

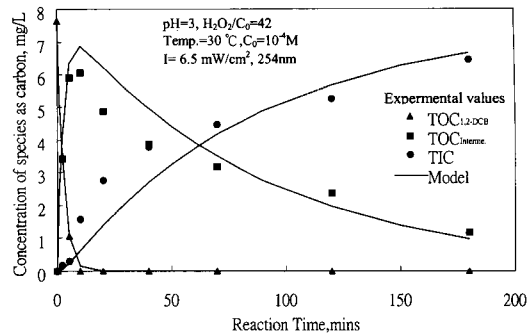


圖 12 以兩階段連續動力模式，模擬 1,2-二氯苯與其
 中間產物動力行為

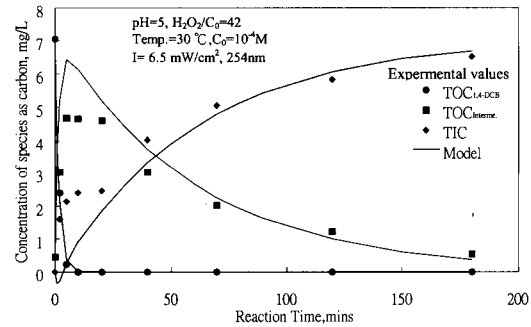


圖 13 以兩階段連續動力模式，模擬 1,4-二氯苯與其
 中間產物動力行為

化碳及離子碳，所以這表示 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 程序若能利用較佳的操作條件，一般物化處理方法難分解的二氯苯，都能有不錯的礦化效果。

四、結論

本研究利用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 程序，分解水中氯苯類污染物，在不同的操作因子下，觀察污染物與中間產物濃度變化，歸納整理如下：

- (1) 相較於傳統的廢水處理， $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 程序可以在短時間(10 分鐘)內完全分解三種二氯苯異構物，避免有毒廢水破壞河川的生態系統，影響灌溉用水水質。
- (2) 溶液 pH 值愈大時，一方面會發生 HO_2^- 對 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉作用，另一方面 H_2O_2 發生解離的情形愈嚴重，所以隨著水溶液 pH 值的增

- 加，1,3-及 1,4-二氯苯的分解速率常數愈小，而 1,2-二氯苯在溶液為中性的情況下，分解速率最快；但在溶液 pH=11 時，三種二氯苯的反應速率皆急速下降，且對中間產物的氧化速率也變慢，顯示系統在高 pH 值下，對反應的影響具一致性。
- (3)光強度在 6.5 mW/cm² 以下時，隨著光強度的增加，均可提高 1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯的分解速率，超過此光強度時，則都有減緩上升的趨勢。
- (4)在 H₂O₂ 添加量與二氯苯的莫耳比為 42 時，1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯皆可獲得較佳的去除效速率，這是因為苯環上鍵結的 Cl 基為活性基，所以 H₂O₂ 會有最適合的添加量，起過此添加量時，反應速率不再隨 H₂O₂ 的增加而有顯著的增加。
- (5)污染物初始濃度愈低時，可提高 1,2-、1,3-及 1,4-二氯苯的去除效速率。
- (6)從溶液 pH 值、UV 光強度、H₂O₂ 添加量及污染物濃度等四方面來比較，可以得到在 UV/H₂O₂ 系統中，三種二氯苯異構物的反應速率大小：1,4-二氯苯 > 1,3-二氯苯 > 1,2-二氯苯。
- (7)在 Oxalic acid 的濃度變化上，隨反應時間的增加而增加，當達到最大值時，表示二氯苯已完全開環，之後便隨反應時間而逐漸減少，但在溶液 pH=11 時，Oxalic acid 濃度達到最大值後，並無減少的趨勢。
- (8)二氯苯的分解速率明顯大於中間產物的礦化速率，表示礦化反應在本系統中，為二氯苯分解成最終安定產物之速率限制步驟。
- (9)將兩階段光反應模式修正，改以 TOC 及 TIC 濃度作為模擬之依據，經由與實測值之濃度變化進行模擬後，可成功地表示二氯苯在光氧化系統中，被分解成中間產物及最終離子態產物的濃度變化趨勢。
- “Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in water. 3. UV radiation Combined with Hydrogen Peroxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, No. 4, pp. 883-890. (1996)
2. Borup, M. B. and E. J. Middlebrooks, “Photocatalyzed Oxadation of Toxic Organics”, *Wat. Sci. Tech*, Vol. 19, No. 4, pp. 381-390. (1987)
3. Brenner, A., S. Belkin and A. Abeliovich, “Development of A Pretreatment Program to Improve Biological Treatability of High Strength and Toxic Industrial Wastewater”, *Wat. Sci. Tech*, Vol. 29, No. 9, pp. 29-37. (1994)
4. Buettner, G. R., “Spin Trapping of Hydroxyl Radicals”, Ed. R. A. Greenwald, CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research. CRC Press, Boca Raton, pp. 151-155 (1985).
5. D’Oliveira, J. C., G. Al-Sayyed and P. Pichat, “Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 7, pp.990-996. (1990)
6. Ince, N. H., “Light-enhanced Chemical Oxidation for Tertiary Treatment of Municipal Landfill Leachate”, *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 6, pp. 1161-1169. (1998)
7. Karel, V., Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2th edition, New York (1983).
8. Leihner, N.K.V. and M. Doré, “Mechanism of the Reaction Between Hydroxyl Radicals and Glycolic, Glyoxylic, Acetic and Oxalic Acids in Aqueous Solution: Consequence on Hydrogen Peroxide Consumption in the H₂O₂/UV and O₃ / H₂O₂ Systems”, *Water Research*, Vol. 31, No. 6, pp. 1383-1397. (1997)
9. Schulte, P., A. Bayer, F. Kuhn, T. Luy and M. Volkmer, “H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV And H₂O₂/Fe⁺² Processes for The Oxidation of Hazardous

五、參考文獻

1. Beltrán, F.J., G. Ovejero and J. Rivas,

- Wastes”, *Ozone Science & Engineering*, Vol. 17, No. 2, pp.119-134. (1995)
10. Soctt, J. P. and D. F. Ollis, “Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations”, *Environ. Prog.*, Vol. 14, No. 2, pp. 88-103. (1995)
 11. Sundstrom, D. W. and B. A. Weir, “Destruction of Mixtures of Pollutants by UV-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide”, *ACS Symp. Series*, Vol. 422, pp. 67-76. (1990)
 12. Weir, B. A. and D. W. Sundstrom, “Rate of Destruction of Trichloroethylene by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide”, Paper 52B, AIChE National Meeting, San Francisco (1989).
 13. 李訓煌，莊明德，「農田水利工程與自然生態環境關係」，農業工程研究中心三十週年學術研討會-廿一世紀農業工程新展望，中壢，pp.68-79(2001)。
 14. 林敬二等人，「化學大辭典」，高立，台北(1992)。
 15. 莊連春，「紫外光/過氧化氫程序分解水中毒性污染物之研究」，博士論文，國立中央大學環境工程研究所，中壢(1997)。
 16. 廖志祥，康世芳，洪鴻斌，柏雪翠，「使用 H_2O_2/UV 高級氧化程序處理難分解染料製程廢水」，第二十二屆廢水處理技術研討會論文集，pp. 163-170 (1997)。

收稿日期：民國 90 年 8 月 1 日

修正日期：民國 90 年 11 月 2 日

接受日期：民國 90 年 11 月 7 日