

國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文

指導教授：駱 尚 廉

以光電氧化法處理水中高濃度醋酸之研究

**Treatment of a Highly Concentrated Solution of
Acetic Acid by Photo-electrochemical Oxidation**



研究生：張博銘 撰

中華民國九十一年六月 (Jun, 2002)

第一章 前言

1-1 研究緣起

醋酸可說是今日化學工業上一種非常重要的產品，另外在化學工業程序上以醋酸所製造的中間產物或最終產品隨著逐年進步的工業發展不斷地升級，使得醋酸在近二十年來已躍升為前二十名之工業產品，使其在每年全球產值高達 400 萬噸 (Ray⁽²³⁾ *et al.*, 1998; Yildirim⁽³⁷⁾ *et al.*, 2001)。在醋酸衍生物中，醋酸乙烯酯 (vinyl acetate, VAc) 由於可作為聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)，聚醋酸乙烯酯 (polyvinyl acetate, PVAc) 等熱塑型聚合體，熱熔膠或乳漿漆 (latex paint) 的原料，經由醋酸產製之醋酸酐 (acetic anhydride) 為生產醋酸酐纖維素 (cellulose acetate)、醫藥、投影片或塑化劑等產品之重要中間體，同時也大量使用做為溶劑。而在生產上述產品的過程中所製造的廢水中也常含有醋酸成份。

醋酸為一個相當穩定且難以分解的物質，也是在一些複雜有機物經由氧化分解所衍生之最終穩定中間產物 (Krajnc⁽¹⁴⁾ *et al.*, 1997; Watanabe⁽³⁴⁾ *et al.*, 2001)。而醋酸在工業廢水所含濃度有高有低，且其在廢水有機物含量中佔有絕大部分, Barbier⁽³⁾ *et al.*, (1998) 針對含醋酸工業廢水於不同 COD 濃度範圍下彙整出可行之技術，如表 1-1 所示，由表中可知低濃度之 COD 廢水可以生物程序處理，相當高濃度之 COD 廢水可以焚化或回收方式處理，而介乎此兩者濃度範圍之高濃度 COD 廢水既無法被生物分解，而焚化或回收處理也較不可行，勢必另尋他法，否則不經處理而排放必造成嚴重之環境污染。另外，Yu⁽³⁸⁾ *et al.*, (2000) 也提出醋酸濃度高於 10% 適合以回收處理，

表 1-1 含醋酸工業廢水於不同 COD 濃度範圍下彙整出可行之技術

COD 濃度範圍	可行技術
COD<1000 ppm	<i>Biological process</i>
1000 ppm<COD<100000 ppm	<i>Alternative method</i>
COD>100000 ppm	<i>Incineration or Recycle process</i>

而醋酸濃度於 0.2 - 0.3%則必須以特殊方式處理，若要行回收方式處理則要將醋酸濃度濃縮至 10%才可行，但此做法花費成本甚鉅。是故以另外可行且實用的處理技術來面對如此範圍濃度的醋酸是必須的。

在眾多的高級氧化程序 (Advanced Oxidation Process, 簡稱 AOP) 中，傳統 Fenton 法雖具有強力的氧化有機物能力，但對於醋酸其效果不佳 (水丸隆雄⁽⁴³⁾, 1981; Bigda⁽⁴⁾, 1995; 黃耀輝等⁽⁴⁸⁾, 1998)，所以若能對 Fenton 法加以改良，勢必有不錯之效果。光電氧化法較為不同的是，系統內之過氧化氫 (H₂O₂) 並不以外加方式產生，而是藉由電化學原理以氧氣電解還原形成過氧化氫之反應系統內源產生，而再外加紫外光及亞鐵離子 (Fe²⁺) 加速過氧化氫催化形成氫氧自由基 (OH[•])，以有效地破壞高濃度醋酸為目的。

1-2 研究目的

本研究是以光電氧化法處理高濃度醋酸，研究目的包括以下幾點：

1. 以電流密度、pH、氧氣流量、溫度、極板間距及無機陰離子等條件探討對於系統內源產生過氧化氫之影響。
2. 以 pH 及亞鐵加藥量等條件求出光電氧化法處理高濃度醋酸時之最佳條件，以作為後續研究之基礎。
3. 在最佳處理條件下以溫度條件探討其對光電氧化法處理高濃度醋酸時之影響，並討論 Arrhenius Law。
4. 在最佳處理條件下以無機陰離子條件探討其對光電氧化法處理高濃度醋酸時之影響，來了解無機陰離子對反應系統是否有助益性。

第二章 文獻回顧

2-1 醋酸的性質、應用及處理狀況

2-1-1 醋酸的性質

醋酸的化學式是 CH_3COOH ，是一種澄清無色的液體，有酸性的刺激味，純度高達 99% 以上時又稱為冰醋酸。醋酸的熔點是 16.6°C ，沸點是 118.2°C ，比重 1.0494，能與水、酒精、甘油、乙醚互溶；不溶於二硫化碳中，50% 以上的醋酸接觸皮膚或濺入眼睛會造成灼傷，嚥入喉中或呼吸吸入均會造成嚴重的傷害。醋酸的物化性質詳見表 2-1 (Perry⁽²⁰⁾ *et al.*, 1981)。

2-1-2 醋酸的製造來源

醋酸可由化學合成得到，有時也是其他化學反應的副產品，而用天然的方法也可得到醋酸，方法如下：

(一) 合成法

合成法主要有三種：

甲醇羰化法

乙醛氧化法

正丁烷 / 輕油氧化法

以甲醇羰化法產製醋酸是製程技術的重大突破，美國 1970 年時甲醇羰化法只佔產能的 4%，到 1988 年卻高達 81%；相對的乙醛氧化法的產能逐年降低，1978 年有 41%，至 1988 年只佔 12%；1987 年 11

表 2-1 醋酸的物化性質

月 Hoechst Celanese 的 Pampa 廠爆炸後，正丁烷氧化法的產能驟減，

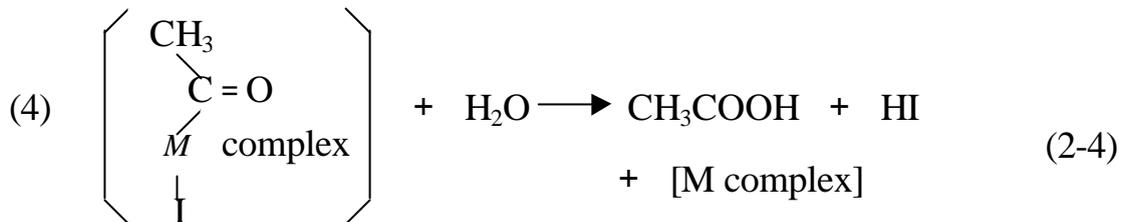
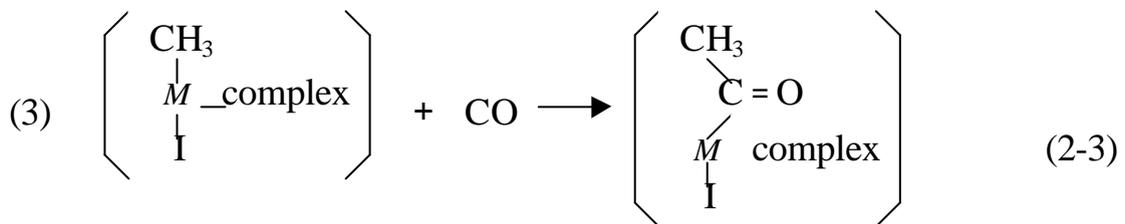
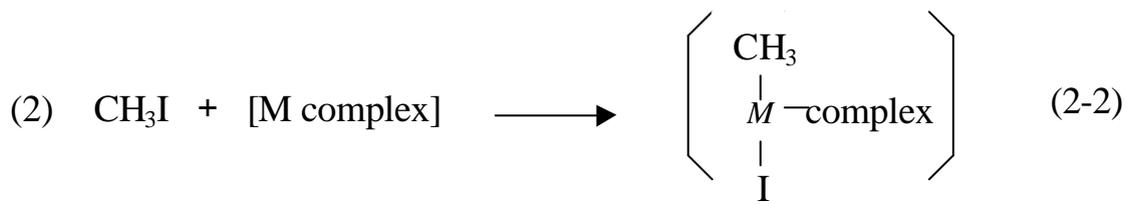
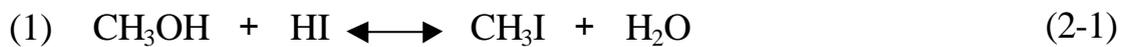
性質	單位	表示或值
化學分子式	-	CH ₃ COOH
分子量	g/mole	60.05
比重	g/ml	1.0494
融點		16.6
沸點		118.2
臨界溫度		321.6
臨界壓力	atm	57.2
臨界密度	g/cm ³	0.351
臨界壓縮係數	-	0.201
黏度	debye	1.3
偏心因子	-	0.454
比誘電率	-	6.15(20)
SP 值	MPa ^{0.5}	20.7
蒸發潛熱	kJ/mol	23.70
定壓比熱	cal/g-	0.485
生成熱	kJ/g-mol	-104.72
生成自由能	kJ/g-mol	-91.24
焓	cal/g-mol K	70.1
燃燒熱	kJ/g-mol	219.82
Antoine 蒸氣壓	溫度範圍()	17.11~117.86
$\log_{10}P = \frac{B}{t+C}$	A	7.55716
	B	1642.54
	C	233.386
熱容量 $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{- C - O - H} \end{array}$	a	1.4055
	b×10 ²	3.4632
	c×10 ⁴	-0.2557
	d×10 ⁶	0.006886

1989 年重新開工後，約佔美國產能的 15%。以下為此三種方法之詳

細介紹：

1. 甲醇羰基化法

1988 年全世界醋酸產能中將近一半採用甲醇羰基化法，其原料是甲醇與一氧化碳，BASF 的高壓羰基化法用鈷為觸媒，產率約 90%，Monsanto 的低壓羰基化法用銦 - 鹵觸媒，產率可達 99.5%，高壓羰基化法成本較高，採用者少；BP Chemicals 以購得 Monsanto 低壓羰基化法的專利，是唯一的專利所有人。其反應步驟如下：

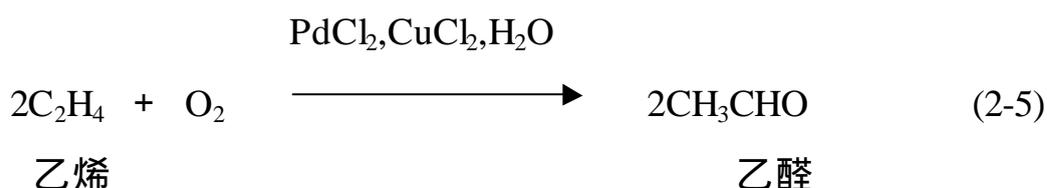


大部份新建的工廠，如印度及中國大陸建廠均採用低壓羰基化法。

2. 乙醛氧化法

Wacker 乙醛氧化法在西歐、日本及加拿大仍有許多廠家使用，

但在美國只佔 10% 的產能。Eastman 只在醋酸來源不足時才用此法生產補充。1987 年 Hoechst Celanese 在德州 Pampa 的醋廠爆炸後，eastman 才將採用此法的工廠全能生產。此法首先將乙炔以 Wacker 法直接氧化成乙醛，然後以醋酸鎂為觸媒，將乙醛氧化成醋酸。反應的溫度約 140 °C，7 大氣壓，反應式如下：



此法對乙醛的產率約 95%，採用此法需掌握足夠的乙醛來源。

3. 正丁烷 / 輕油氧化法

此法是由一連串的反應產生過氧化基 (Hydroperoxide radical)，然後經由過氧化基反應產生多種含氧的產物，反應有下列的步驟



反應是在 160 - 180 °C 及 50 - 57 kg/cm² 的壓力下進行。通常以鈷或鎂為觸媒。主產品為醋酸或丁酮，同時也會產出乙醇、甲酸、甲醇

及其他有機物。產品的比率可以視需要略予調整，已得到較多的主產品。正丁烷氧化法是美國 Hoechst Celanese 公司的專利；輕油氧化法是英國 BP Chemicals 公司的專利。如果只打算生產醋酸，此二種製程的成本無法與甲醇羰化法競爭，只有加上副產物的作價，現有的工廠才略有競爭能力。

(二) 副產醋酸

醋酸也是多種有機物反應的副產品，通常是以酯類或鹽類的形式回收或在製程中循環，有時候也直接使用副產的稀醋酸，或濃縮成冰醋酸再使用。

醋酸酐的反應通常伴隨產生 1 莫耳的醋酸，醋酸酐最主要的用途使製造醋酸纖維素，但在此反應中，醋酸可以回收以產出更多的醋酸纖維素，故不視為是副產品。聚醋酸乙烯水解成聚乙烯醇或以甲醇、乙醇行酯交換時會副產出醋酸、醋酸甲酯或醋酸乙酯。

醋酸也是以丙烯醇 - 過醋酸法製造甘油的副產品（1983 年以前 FMC 公司採用此法），同時也是乙醛氧化成過醋酸的主要副產品（Union Carbide 公司採用此法）。Rhone - Poulenc 公司製造香豆素（Coumarin）；Dow 及 Monsanto 公司製造阿斯匹靈時均回收少量的醋酸。

(三) 天然醋酸

很早以前就有人利用硬木類植物行破壞性蒸餾（或稱碳化）得到少量醋酸，木材加溫到 100 時就會發生熱分解，工業上碳化的方法是將溫度提高到 500，熱分解使植物組織的複雜聚合分子斷裂成碳及一些簡單的分子，這些產品可分為四大類：木炭、木醋酸液（Pyrolizneous acid liquor）、焦油及不凝結之氣體，木醋酸液在經精製

及分餾後可得到水、焦油、木油類 (Wood oils) 及純化學品等。稀醋酸 (5 - 10%) 可由發酵得之，通常用於醃漬食品及作為佐料用。

2-1-3 醋酸的用途探討

醋酸是一種市場相當成熟的大宗化學品，用途十分廣泛，據統計 1987 年美國國內 56% 的醋酸用於製造醋酸乙烯單體 (Vinyl Acetate Monomer , VAM)，8 - 9% 作為溶劑用於生產純對苯二甲酸 (Pure Terephthalic Acid , PTA)，8% 以醋酸酐的型態用於製造醋酸纖維素 (Cellulose Acetate)，其餘 27% 用於製造醋酸酯類、醋酸酐 (醋酸纖維素除外)，還有少量其他的用途。茲分別概述如後：

(一) 醋酸乙烯單體

醋酸最重要的用途是製造醋酸乙烯單體，它是由乙烯與醋酸在氣相反應而得。美國最主要的生產廠商有 Du Pont，Hoechst Celanese，Quantum Chemical 及 Union Carbide。

醋酸乙烯單體可製造醋酸乙烯乳膠與樹脂、聚乙烯醇、聚乙烯縮丁醛、氯乙烯共聚合物、乙烯 - 醋酸乙烯樹脂以及其他用途。這些產品的主要用途在塗料、接著劑及聚乙烯醇方面。1987 年美國醋酸乙烯單體生產 114 萬公噸，約耗用醋酸 83 萬公噸。估計其中約有 9 萬至 10 萬公噸是聚醋酸乙烯轉化成聚乙烯醇及聚乙烯縮丁醛的副產物，Air Products 公司將此副產醋酸出售，而 Du Pont 及 Monosanto 則自行利用回收的醋酸。

(二) 純對苯二甲酸

以 Amoco 法產製對苯二甲酸時，對二甲苯溶於醋酸中，再於液

相中以空氣氧化，醋酸是用於稀釋對二甲苯，可以回收循環使用，但是會有少量的醋酸被氧化，因此需加以補充。Du Pont 法是將對二甲苯先製成粗對苯二甲酸，經由對苯二甲酸二甲酯予以純化，亦需耗用醋酸。由於製程技術不斷改進，每公噸純對苯二甲酸耗用的醋酸已低於 0.05 公噸。1987 年美國有 125,000 公噸醋酸用於純對苯二甲酸生產方面。Eastman 法產製純對苯二甲酸則不需以醋酸為溶劑。純對苯二甲酸及對苯二甲酸二甲酯主要的用途是製造聚酯纖維、薄膜、瓶子及工程塑膠等。

(三) 醋酸酐

由醋酸製造醋酸酐有二種方法，第一種方法是醋酸經由觸媒裂解成乙烯酮(Ketene)，乙烯酮再與醋酸反應成醋酸酐。約 1.25 公噸醋酸可生成 1 公噸醋酸酐。第二種方法只有 Eastman 公司採用，以醋酸與甲醇進行酯化反應生成醋酸甲酯，再經羰化反應得到醋酸酐。理論上以 0.59 公噸醋酸可產出 1 公噸醋酸酐。Hoechst Celanese 只用乙烯酮法生產；而 Eastman 兩種方法都採用。

醋酸酐最主要的用途是製造醋酸纖維素，此外尚有許多其他方面的用途，較重要的有：

- 1.與水楊酸 (Salicylic acid) 起乙醯化反應製造阿斯匹靈及對乙醯氨基酚(Acetamin-ophen , N-acetyl-papa-aminophenol)，後者是醫藥及偶氮染料的中間物，過氧化氫的安定劑及照相化學品。1987 年美國在此方面約耗用 10,000 公噸的醋酸。
- 2.將澱粉乙醯化製成紡織用的上漿劑 (Sizing Agent)。
- 3.金屬的電解光澤劑、半導體加工等。
- 4.製造以醯氯 (Acetylchloride) 作為以醯化試劑、染料、醫藥等。

5.製造維他命 E 的醋酸酯。

(四) 醋酸纖維素

醋酸纖維素是以纖維素與醋酸酐進行乙醯化反應，並以醋酸為溶劑，稀醋酸再予以回收。美國最大的生產廠家是 Hoechst Celanese 及 Eastman Chemical。

1984 年 Eastman Chemical 以醋酸及來自煤的合成氣就地生成醋酸酐的技術成功後，醋酸纖維素耗用的醋酸就大幅減少，自 1983 年的 219,500 公噸降至 1987 年的 136,400 公噸。

片狀的醋酸纖維素可用於製造醋酸纖維素纖維與三聚醋酸纖維、纖維酯塑膠(包括醋酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、乙酸丙酸纖維素)。此述產品可用作薄板及薄膜，或用於成型品、押出品等用途。

1987 年美國醋酸纖維素的產量約 368,000 公噸，其中約 195,400 公噸用於香菸濾嘴；68,200 公噸用於紡織纖維；38,600 公噸用於塑膠；22,700~25,000 公噸用於照相軟片。

(五) 單氯醋酸

單氯醋酸是醋酸觸媒之作用下直接氯化而得。1987 年美國約有 36% 的單氯醋酸用於產製羧甲基纖維素 (Carboxymethylcellulose , CMC)，羧甲基纖維素的用途非常廣泛，可作為增稠劑、安定劑、乳化劑、食品添加劑、懸浮劑、紡織品上漿劑、醫藥及化妝品等，最大量是用於油井鑽探泥漿，單氯醋酸其次是作為除草劑 2,4 - D 的原料，約佔 30%。國內單氯醋酸主要作為生產靛藍 (Indigo) 染料的原料。

(六) 醋酸酯類

主要的醋酸酯類有醋酸乙酯、正丁酯、異丁酯、正丙酯及異丙酯。

這些酯類通常是作為墨水、油漆及塗料的溶劑，是由醇類與醋酸在硫酸觸媒中反應而得。醋酸酯酸也是其他反應所得到的副產品。

1987 年美國有 155,900 公噸醋酸用於製造酯類，其中以醋酸丁酯的量最多，年成長率為 2 - 3%。丙烯系的二醇醚醋酸酯漸漸會取代乙烯系的二醇醚醋酸酯，未來醋酸在此方面的用量仍會維持目前的水準。茲將重要的醋酸酯類概述如後：

1. 醋酸丁酯類

醋酸丁酯類（包括正丁酯及異丁酯）是由相對的醇類與醋酸反應而得，1987 年美國有四家廠商生產（BASF、Hoechst Celanese、Tennessee Eastman 及 Union Carbide），共生產 131,800 公噸，相當於醋酸 70,000 公噸，然而其中有一部分是副產物，實際耗用醋酸約 54,500 公噸，至 1992 年耗用的達到 60,000~62,000 公噸，年成長率為 2~3%，醋酸丁酯類有 80% 用於快乾油漆及塗料的溶劑，其他用於乙烯類樹脂、印刷油墨及化粧品的溶劑。

2. 醋酸丙酯類

醋酸丙酯類(包括正丙酯及異丙酯)是由相對的醇類與醋酸反應而得，美國的生產廠家為 Hoechst Celanese、Tennessee Eastman 及 Union Carbide。

1987 年美國生產醋酸正丙酯 32,700 公噸，耗用醋酸 18,200 公噸，有 70% 的醋酸正丙酯作為印刷油墨的溶劑，醋酸正丙酯同時也是硝基纖維素類噴漆（Lacquers）及其他纖維素酯類及醚類的溶劑。醋酸異丙酯約耗用醋酸 14,500 公噸，是某些合成及天然樹脂的溶劑，尤其是當溶劑揮發速度需要嚴格控制時使用。

3. 醋酸乙酯

醋酸乙酯是由乙醇與醋酸行酯化反應而得，美國 Hoechst Celanese、Texas Eastman 及 Monsanto 用此法生產。除了用乙醇直接酯化，Hoechst Celanese 用丁烷液相氣化成醋酸時亦可得到醋酸乙酯；Eastman 用 Tishchenko 氧化還原反應，將乙醛縮合成醋酸乙酯；Monsanto 的醋酸乙只是產製聚乙烯丁酯的副產物。醋酸乙酯主要的用途是作為塗料與塑膠之溶劑，直接酯化法與其他來源各佔產量的一半。

4. 醋酸戊酯

美國只有 Union Carbide 一家生產醋酸戊酯，它是由戊醇與醋酸反應而得，主要用於硝基纖維素噴漆之溶劑，其他溶劑上的用途包括製造照相軟片、皮革光澤劑、紡織品上漿劑及印刷用化學品等。

5. 二醇醚醋酸酯類

二醇醚是由環氧乙烷或環氧丙烷與無水甲醇、乙醇或丁醇反應而得，二醇醚再與醋酸反應生成醋酸酯，數量最大的三種二醇醚醋酸酯為 ethylene glycol monoethyl ether acetate；ethylene glycol monobutyl ether acetate；propylene glycol monomethyl ether acetate.

這些醋酸酯係作為硝基纖維素及亞克力噴漆的溶劑、亮光漆去除劑、monobutyl ether 的醋酸酯用於表面塗料的溶劑、乳膠接著劑配方中的可塑膠等。據研究報告指出，此類醋酸酯類在動物試驗中會導致生育上的缺陷，因而懷疑其對人類亦有危害，因此某些廠家已停止生產某些產品或改變配方，減少或不用這些醋酸酯類。美國環保署自 1985 年起限制此類產品在某些方面使用。

2-1-4 含醋酸之工業廢水之處理狀況

含醋酸之工業廢水一般都含有高濃度醋酸，一般大部分都以回收的方式處理，而無法以回收方式處理的濃度，則先經由濃縮成高濃度再行回收處理，或者使用較特殊之處理方式。茲將文獻整理後列舉幾種含醋酸之工業廢水其醋酸含量及處理情況等相關整理詳見表 2-2。

2-2 反應理論

2-2-1 紫外線之特性與光化學反應的原理

2-2-1-1 紫外線之特性

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

1. 近 - 紫外線 (near-ultra-violet)，波長 400~300 nm。
2. 遠 - 紫外線 (far-ultra-violet)，波長 300~200 nm。
3. 極端-紫外線 (extreme-ultra-violet)，波長 200~100 nm，又稱真空 - 紫外線 (vacuum-ultra-violet)。

其物理化學性質或對生物的作用因波長長短而不同。近 - 紫外線會使人的皮膚發生單純的色素增加，遠 - 紫外線會使人的皮膚行成紅斑，皮膚不久會黑化。極端-紫外線的影響甚大，對生命有害，會使小老鼠皮膚發生癌症病變，會使微生物突然變異或致死。

有機分子中較常見的化學鍵形式為 C - H，C - C，C - O，其鍵

表 2-2 幾種含醋酸之工業廢水其醋酸含量及處理情況

廢水來源	醋酸含量	處理方式	處理效果	文獻來源
Dilute wastewaters	2000~3000 ppm	Recovery : electrodialysis	先濃縮至 100000 ppm, 70 min 達 70% 回收率。	Yu ⁽³⁸⁾ <i>et al.</i> , Desalination (2000)
Ethyl acetate	5000~6500 ppm	Adsorption on ion-exchange resins	6 hr 達 65% 去除率。	Anasthas ⁽¹⁾ <i>et al.</i> , Reactive & Functional Polymers (2001)
Acetic acid	500000~600000 ppm	Recovery : Carbonylation of methanol	大部分形成甲酸乙酯回收。	Scates ⁽²⁵⁾ <i>et al.</i> , J. Cleaner Prod. (1997)
Cellulose acetate	300000~350000 ppm	Recovery : Esterification in a reactive distillation column	3 hr 達 30% 回收率, 剩餘 70% 中有 58% 轉化成其他產物。	SaHa ⁽²⁴⁾ , Catalysis Today (2000)
Vinyl acetate	2000~5000 ppm	Wet air oxidation	100 min 達 100% 轉化率。	Pierre ⁽²¹⁾ <i>et al.</i> , Journal of Catalysis (1997)
Food industrial wastewaters	48000~54000 ppm	Recovery : Pertraction in a multime-mbrane hybrid system	10 day 達 87.5% 回收率。	Włodzki ⁽³⁵⁾ <i>et al.</i> , Separation and Purification Technology (2000)
PVC	9300~9500 ppm	Fered Fenton	6 hr 達 90% COD 去除率。	黃耀輝等 ⁽⁴⁸⁾ , WTTC (1998)

能強度為 80~100 kcal/mole。一般共價鍵鍵能大小為 50~150 kcal/mole。電磁波必須具備至少與此相當之能量，才能將化學鍵打斷進行分解反應。電磁光譜中，可見光波長範圍（波長 750~400 nm，能量 38~71 kcal/mole）及紫外線波長範圍（波長 400~1000 nm，能量 71~286 kcal/mole），具足夠之能量符合此要求。

被設計用來產生紫外線輻射的汞蒸氣燈（mercury vapor lamp），可分為三種不同型式的輻射源：

1. 低度壓力汞燈（low pressure mercury lamp）

低度壓力汞燈所放射出的波長集中在 253.7 nm 和 184.9 nm（能量為 12 和 154 kcal/mole），輸出的所有的紫外線輻射（波長小於 380 nm）強度大約為 2.5 瓦特/每呎弧長（watt/foot of arclength）。

2. 中度壓力汞燈（medium pressure mercury lamp）

低度壓力汞燈所輸出的所有紫外線輻射強度大約為低度壓力汞燈的 100 倍，即 220 瓦特/每呎弧長。放射出的波常有 578nm（黃色光）、546 nm（綠色光）、436 nm（藍色光）、405~408 nm（紫色光）以及屬於屬於紫外線輻射的 365、334、313、300、280、265、253、238 nm。由於它有較廣的輻射波長及較高的輻射強度，因此被使用的機會增大。

3. 高度壓力汞燈（high pressure mercury lamp）

高度壓力汞燈輸出的所有紫外線輻射約為中度壓力汞燈的十倍。放射出的波長為 265~291 nm 之間的連續波長範圍。放射出的輻射並不項低度壓力汞燈那樣穩定，且使用壽命大約只有 75 小時；比起中度壓力汞燈的 1,000 小時及低度壓力汞燈的 12,000 小時，使用壽

命太短是它的缺點。

2-2-1-2 光分解反應原理

再光照射下，化學鍵產生斷裂現象之程序稱為光分解。在起始的光化學程序中，反應物吸收光能量之後，轉變成具有足夠能量進行化學反應的電子激態，通常為二一基（di-radical）型式。激態分子在光分解處理程序中的效果取決於分子本身之化學結構及所存在之介質特性。

紫外線輻射的應用，涉及目標物對紫外線輻射的吸收或透射。其最大吸收波長 λ_{\max} 和吸收強度皆和分子本身的結構有關。 λ_{\max} 和電子從激態轉移至電子態的能差成反比。

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E} \quad (2-12)$$

其中， h 是蒲郎克常數（ 6.62×10^{-27} 耳格 - 秒）， c 是光速。吸收強度的量測，一般以吸收度表示，依據 Beer-Lambert 定理：

$$A_b = \log\left(\frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{out}}}\right) = C L \quad (2-13)$$

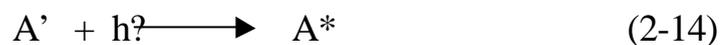
式中， A_b 為吸收強度， I_{in} 為入射光強度， I_{out} 為透射光強度， C 為試樣的莫耳濃度， L 為光穿過試樣的距離。

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

紫外線 - 可見光範圍一樣也只有極弱的吸收；而具有多個共軛鍵結構的物質（包括芳香族）在紫外線輻射波長範圍則有較強的吸收。

Grotthus-Draper 定律（光化學第一定律），光必需被分子吸收才能誘使產生光化學變化。結合光量子理論（quantum theory）修改此陳述的 Stark-Einstein 定律(光化學第二定律)說明分子發生光化學變化必需吸收單一光量子能量，亦即光吸收是一量子程序。分子吸收光能量之後，可能只造成分子的振動及轉動能改變，而無法使吸收光的分子具有化學活性（chemically active），只有分子吸收光之後造成電子轉移的情況下，才能使吸收光的分子具有化學活性。

光化學程序之主要程序（primary process）包括吸收光之起始作用及具化學活性後之緊隨程序（發出螢光、分解、或者因碰撞而失去活性），此緊隨程序決定於起始之激發電子態。幾乎在所有的狀況下，吸收光所造成之主要化學作用為分子分解反應，可以下列的式子表示：



式中，A'為反應分子， $h\nu$ 為光能量，A*為處於電子激態的反應分子，D₁、D₂為分解反應之產物，其可為原子或自由基型態。

光化學反應的效率可定義光量子產率來表示。依程序的不同分別定義三個光量子產率。

$$= \frac{\text{最終被分解或生成之分子數}}{\text{被吸收之光量子數}} \quad (2-16)$$

$$= \frac{\text{主要程序中被分解之分子數}}{\text{被吸收之光量子數}} \quad (2-17)$$

$$\frac{\text{最終被分解或生成之分子數}}{\text{主要程序中被分解之分子數}} \quad (2-18)$$

式中：

- ：整體光量子產率（over-all quantum yield）
- ：主要光量子產率（primary quantum yield）
- ：衍生光量子產率（secondary quantum yield）
- ： /

以整體反應而言，值大於 1 表示為連鎖反應；值小於 1 表示為去活化反應（和反應器必碰撞）或者重組合反應；值等於 1 的整數值表示將起始的激發電子態分解成穩定分子。

影響光反應器中物質接收紫外線輻射量的因素有：燈與光反應器之間的空間大小、燈輻射強、滯流時間、流動狀態、反射器及反應器的幾何形狀等。

光反應的最大操作成本在於電能的需求，而往往反應溶液所能吸收到的紫外線能量，只為輸入輻射源中能量的一小部分。因此一個合宜的光反應系統設計，應使輸入的能量有最大的使用效率。衡量輸入量的使用效率，通常以三種不同效率值得乘積來考慮，其分別為：

$$1 = \frac{\text{由燈泡所輻射出 UV 波長範圍之能量}}{\text{輸入燈泡之能量}} \quad (2-19)$$

$$2 = \frac{\text{到達反應溶液表面之能量}}{\text{由燈泡所輻射出 UV 波長範圍之能量}} \quad (2-20)$$

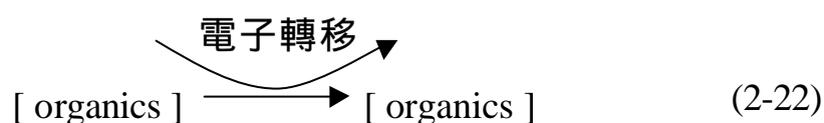
$$3 = \frac{\text{溶液所能吸收到之能量}}{\text{到達反應溶液表面之能量}} \quad (2-21)$$

其中， η_1 與燈泡（輻射源）之特性有關； η_2 與燈泡 - 反射器 - 反應器系統的幾何形狀有關；而 η_3 則與溶液的吸收特性以及吸收物質的濃度有關。通常設計者所能控制的因素為 η_2 ，適當的設計可使 η_2 值提高，降低光分解反應成本。

2-2-2 電解氧化程序之反應原理

廢水電解氧化處理主要是藉陽極上之氧化反應，將廢水中的有機物質予以氧化破壞，其氧化破壞可分為兩種途徑，反應示意圖如圖 2-1 所示。電解氧化主要是電子轉移的程序，再水溶液中，依據電荷平衡原理，電子轉移反應必須是正反方向同時進行，水溶液中才可維持電中性。因此，當電解反應進行時，電子轉移一定同時包括接受電子與釋出電子的反應，且兩者之反應速率必定相同，才不會整個反應過程中，造成電子累積的現象，而有電荷不平衡之情形。在電解反應過程中，一般將接受電子的一方定義為陽極，而釋出電子的一方定義為陰極，因此，陽級可視為電子接受者，陰極則視為電子釋出者。

直接氧化即是有機物直接由質傳吸附在陽極表面上經過電子轉移後被氧化破壞，屬於非均勻系的反應。其氧化過程又可分為兩種，一種為有機物吸附再陽極面板上直接被移轉電子而氧化，另一種為水中 OH^- 吸附在陽極，被移轉電子形成 OH^\cdot 自由基，再與吸附在陽極上的有機物反應氧化之。其反應式如下表示：



間接氧化即是於電解氧化系統中添加某種之輔助電解質，藉陽極

之電化學反應將此輔助電解質氧化成具有氧化力之氧化劑，於溶液中氧化有機物質。因此，陽極材料及輔助電解質為去除效果之重要決定因素。

一般於水溶液中，陽極之主要產物為氧氣，若氧氣在陽極上愈難產生，則有機物在陽極上被氧化破壞之機會愈大。於電解反應中，陽極產生氧氣之量與其氧氣過電位有關，若氧氣過電位愈大，則氧氣愈難產生，相對的有機物被氧化去除之量隨之增加，Kötz⁽¹³⁾ *et al.*, (1991) 即指出使用高氧氣過電為之鈦基二氧化錫電極可有效增進有機物之氧化效率。至於輔助電解質則應選擇具有高氧化鈦形式之離子，且其能經由電化學反應於陽極上形成強氧化劑者。在電化學系統中最常見之輔助電解質為氯鹽，氯鹽在陽極上可被氧化成氯氣，而氯氣則可以溶於水形成強氧化劑次氯酸，可氧化有機物而進行間接氧化效應。其反應如下所示：



除了輔助電解質外，陽極材料於間接氧化系統中為使輔助電解質變成強氧化劑之媒介，故陽極材料之觸媒效應將影響間接氧化效應之成功與否。以氯鹽/次氯酸之間接氧化系統為例，陽極材料為決定氯氣產生多寡之重要因素，故欲提升氯氣之產生率，則必須選擇氧氣過電位高而氯氣過電為低之陽極材料，如此才有利間接氧化反應之進行。

由以上的討論可得知，廢水電解氧化處理之途徑可分為直接及間接兩種，一般而言，間接電解氧化係屬於均勻系之反應，其效率應較直接電解氧化為佳。而進行間接電解氧化效應所需之電解質種類常見的有氯鹽及硫酸鹽，此兩種鹽類亦為廢水中最常見之陰離子鹽類，故

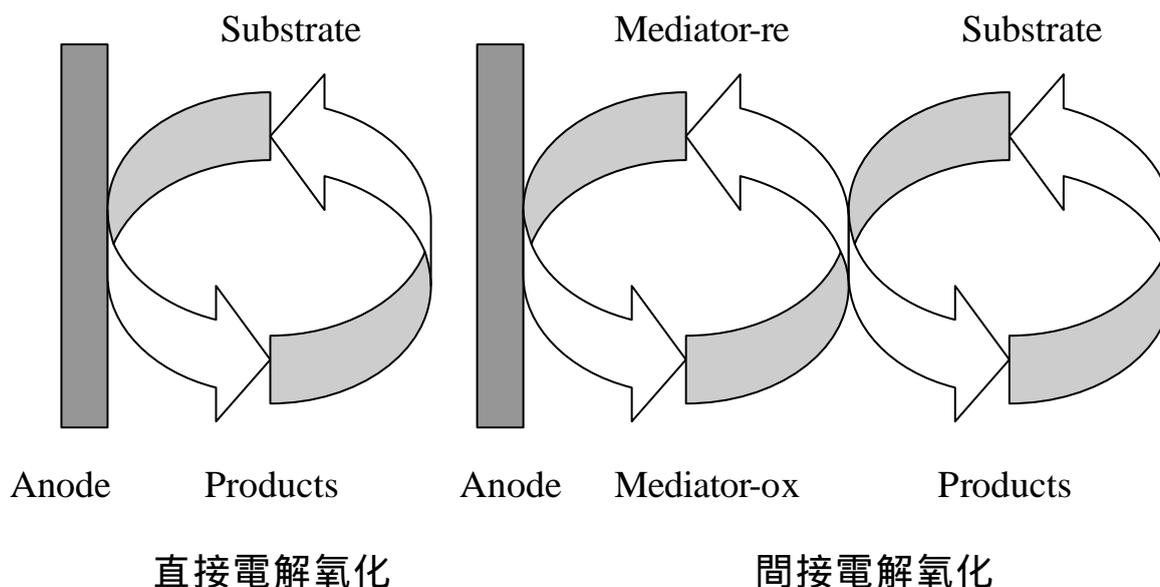


圖 2-1 廢水電解氧化途徑示意圖

如何有效運用此兩種鹽類以在電解期間發揮間接電解氧化效應，應是廢水電解氧化處理程序所應積極努力之方向。

2-2-3 Fenton 法氧化程序之反應原理與應用

2-2-3-1 源起與特性

1894 年 Fenton 發現混合 Fe^{2+} 與 H_2O_2 能夠氧化很多氫氧基有機化合物，其混合物具有強而有效的氧化能力是二者個別作用所沒有的，從此，利用 H_2O_2 與 Fe^{2+} 混合作用為氧化劑之方法不斷為後人研究並稱此法為 Fenton 法。其在廢水處理上有幾個特色：

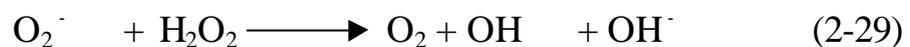
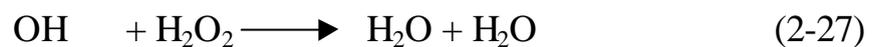
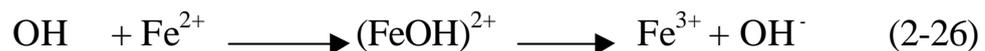
1. H_2O_2 與 Fe^{2+} 混合所產生之氫氧自由基可將氰化物、酚等有毒化合物氧化成無毒性的化合物，或氧化成較易為微生物所分解的化合物。

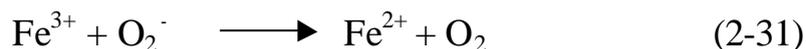
物。

2. H_2O_2 分解後生成 O_2 和 H_2O ，因此它不會造成二次污染，同時它分解所產生的氧可用來供應微生物處理法所需之溶氧。
3. 亞鐵離子被氧化成三價鐵離子具良好混凝效果。
4. H_2O_2 可氧化硫化物，具有除臭效果。
5. 其氧化力可將水中高分子有機物氧化成小分子，增加了 BOD/COD 比例，可配合生物處理。
6. 如以活性污泥法為其後續處理，可抑制絲狀菌，改善生物處理上膨化問題。
7. 無須紫外線光源即可產生氫氧自由基。

2-2-3-2 反應原理與機制

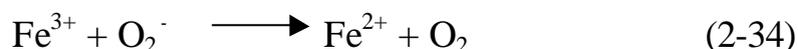
Fenton 法以過氧化氫為氧化劑，亞鐵離子為催化劑之化學氧化法。過氧化氫在無催化物質存在下反應慢，當亞鐵離子存在時其反應激烈並且產生大量之氫氧自由基。具有強氧化力之自由基可氧化水中難分解性之有機物，使其由大分子分解成小分子，並破壞帶色團離子之鍵結。另外，亞鐵離子被氧化成三價鐵離子產生混凝沉澱，將大量有機物凝集而去除。其反應機構如下：





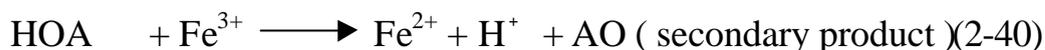
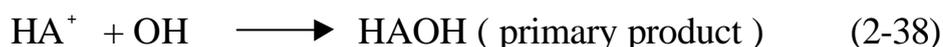
A. 當 $\text{H}_2\text{O}_2 < 10^{-4} \text{ M}$ 以及 Fe^{2+} 初始濃度低時，主要反應為 (2-25) 及 (2-26) 式。

B. 隨著 $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ 比例增高時， OH^- 會提高其競爭力甚至可使 (2-27) 式不予考慮，因此產生了 H_2O ，產生 (2-32)、(2-33) 及 (2-34) 式之反應。



而其中 Fe^{3+} 并未具有與 Fe^{2+} 相同之初始催化效果。

當有有機物存在時，其反應如下：



2-2-3-3 應用

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

類有酚、酸類、醛類及硫化物等，均有相當良好的處理效果。

Fenton 法在應用上由於需將溶液之 pH 調降至 2~3 間，且須加入 Fe^{2+} 離子，因而形成應用上之主要限制。

2-2-4 氧氣於陰極電解還原形成過氧化氫之理論

在酸性溶液中，氧氣於溶液中形成溶氧，而溶氧於陰極經由電化學還原成過氧化氫，化學反應式如下：



SCE 表示飽和甘汞參考電極。於電解過程中，因為隨著增加過氧化氫濃度使初始平衡電位 E_0 連續地上升，造成過電位變得更加負值。在有限的電流範圍中，過氧化氫的產生主要是由溶氧經由陰極溶液擴散層的質量傳送所控制，較不傾向由溶氧與陰極間之電子傳送所控制，故有限電流使用於電解反應系統中溶氧至陰極表面之質量傳送速率為其速率決定步驟。由於在電解過程開始時，陰極表面上的溶氧濃度會快速地接近於零，有限電流在穩定狀態下對於可見的電極來講可表示成下面之式子：

$$I_L = k_m n F A_e C^* \quad (2-42)$$

其中 I_L 表示有限電流 (A)， k_m 為質量傳送係數 (m/s)， n 為電子傳送數， F 為 Farady's 常數 (96,490 C/mol)， A_e 為有效陰極表面積 (m^2)，而 C^* 為溶液中之溶氧濃度 (M)。另外，質量傳送係數 k_m 可定義如下之式子：

$$k_m = D / d \quad (2-43)$$

其中 D 表示氧擴散係數 (m^2/s), 而 d 為擴散層厚度 (m)。有限電流正比於溶液中之溶氧濃度 C^* 及氧擴散係數 D 之乘積, 於 Taylor⁽³¹⁾ *et al.*, (1975) 針對 0.1 M NaOH 溶²⁵ 古算在 25 與 40 中 C^* 及 D 值的研究中, $C_{25}^* = 1.18 \text{ mM}$, $C_{40}^* = 0.91 \text{ mM}$, $D_{25} = 2.20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 及 $D_{40} = 2.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 可得到 $D_{25} \times C_{25}^* = 2.60 \times 10^{-5} \text{ mMcm}^2 \text{ s}^{-1}$ 及 $D_{40} \times C_{40}^* = 2.67 \times 10^{-5} \text{ mMcm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。由此可知, C^* 及 D 之乘積在 25 與 40 之中對於有限電流在過氧化氫的產生過程中可維持接近常數, 兩者之間差距並不大。這也表示過氧化氫經由氧氣於陰極的還原產生反應受制於過氧化氫降解半反應, 也就是說降解速率隨著溫度上升而增加, 故過氧化氫之產生隨溫度的上升而產率減少。

2-2-5 光電氧化法之反應原理

光電氧化法主要的機制包含了紫外光光解、電解氧化、Fenton 法以及氧氣質傳電解還原產生過氧化氫機制等多種反應機制。反應中主要的氧化劑為過氧化氫 (H_2O_2), 並不以外加的形式來作利用, 而是運用電化學原理將氧氣於溶液中形成溶氧, 而溶氧於陰極經由電化學還原成過氧化氫來作為的來源, 化學反應式如下:



當過氧化氫形成之後, 系統由於受到紫外光光解行成之 UV/ H_2O_2 機制及外加亞鐵離子 (Fe^{2+}) 形成之 Fenton 機制, Fenton 機制亦即藉由過氧化氫與亞鐵離子(兩者合稱 Fenton 試劑)之間的化學反應使得氫氧自由基如以下反應式而產生:



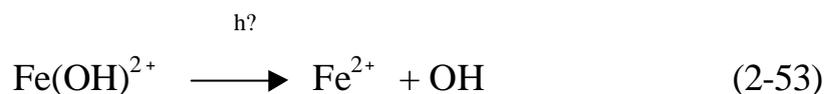
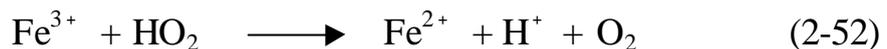
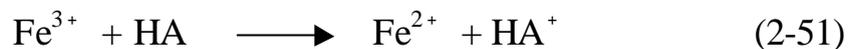
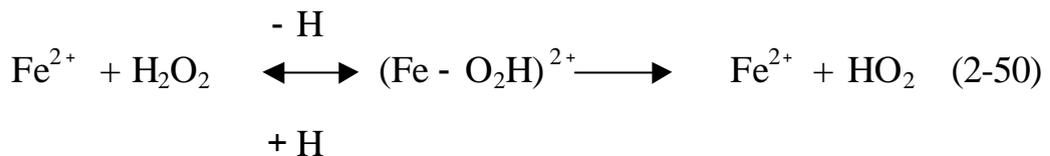
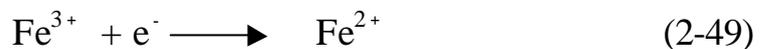
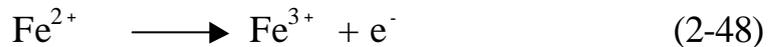
h?



有機物與氫氧自由基產生均相²⁶發生脫氫作用，如以下之反應式：

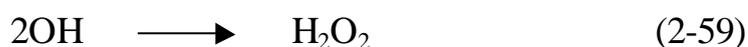
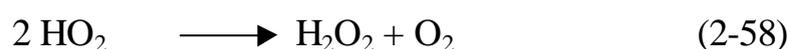


像是反應式 (2-44) 這種催化的 Fenton 反應藉由亞鐵離子再生而持續發生，亞鐵離子再生是由於陰極處發生三價鐵離子 (Fe^{3+}) 這種物質的還原反應 (式 2-49)、隨著與過氧化氫反應式 (2-50)、與有機自由基衍生產物 (HA) 反應式 (2-51) 與過氧自由基 (HO_2) 反應式 (2-52) 以及紫外光將 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 這種物質光解反應式 (2-53) 等等而發生，反應如下所示：



而光電氧化法在紫外光與電解兩方面的機制中也有一些特殊的化

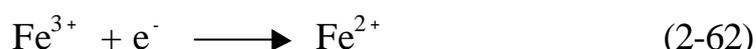
學反應，首先在紫外光機制中，於過氧化氫存在下：



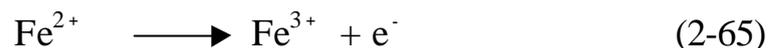
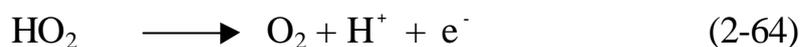
由於 H_2O_2 受到紫外光光解而產生 OH ，另外 H_2O_2 以及 H_2O_2 化學反應衍生之 HO_2^- ，這兩個物質再與 OH 反應產生 HO_2 ，最後 HO_2 會再形成 H_2O_2 ，而兩個 OH 也會反應形成 H_2O_2 。所以由以上反應得知，在紫外光存在下， H_2O_2 事實上會不斷地再生。

另外在電解機制中，於過氧化氫及亞鐵離子存在下：

於陰極板上：



於陽極板上：



於陰極板上，過氧化氫由於氧氣得到兩個電子而電解還原產生，而產生之過氧化氫又會得到兩個電子而電解還原成水，另一方面三價鐵離子會得到一個電子而電解還原成二價鐵離子；於陽極板上，過氧化氫

失去一個電子而電解氧化成過氧自由基，而過氧自由基再失去一個電子而電解氧化成氧氣，並造成 pH 值下降，另一方面二價鐵離子會失去一個電子而電解還原成二價鐵離子。故由這些論點得知，要使整個系統發揮最大功效，勢必要讓陰極反應能力大過於陽極反應能力，所以要以較大面積的陰極板與較小面積的陽極板來作配置即可。

故從以上種種反應式可看出，光電氧化法反應中最主要的氧化物質是氫氧自由基，由於過氧化氫藉由電解反應不斷地源源產生，再加上亞鐵離子的循環再生利用，使得整個系統中氫氧自由基循環產生。由於再加上式 2-1 紫外光效應使得 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 這種物質光解產生更多的氫氧自由基，以及紫外光特殊反應再生過氧化氫，是故此法必定較電催化芬頓法（Electro-Fenton）及傳統芬頓法（Fenton）更具有強大的氧化處理能力。

2-2-6 影響光電氧化法之相關影響因素

因為光電氧化法所需之過氧化氫係由電解產生，故影響光電氧化法的相關因素，除了紫外光因素及影響 Fenton 法的因素外，還包括影響電解反應的因素。總而言之，主要相關影響因素包含：過氧化氫與亞鐵離子濃度、pH 值、電流密度、電極材質、溶氧、無機陰離子、紫外光波長及強度、捕捉劑和溫度等。

2-2-6-1 過氧化氫與亞鐵離子濃度

光電氧化法中，過氧化氫與亞鐵離子扮演著氧化劑與催化劑之角色，主要是為了形成氫氧自由基來氧化破壞污染物，而電解還原產生過氧化氫之濃度與亞鐵離子初始濃度之決定乃為相當重要之因素。在

傳統 Fenton 法中，添加過氧化氫與亞鐵離子這兩者之間要有適當之比例，才能達到經濟且高效率之目的。

Arnold⁽²⁾ *et al.*, (1995) 以 Atrazine 為處理對象，在硫酸亞鐵劑量為 2.69 mM，且 FeSO₄ 與 H₂O₂ 比例為 1:1 時，可得最佳處理效果，並在 30 秒之內將 140 μM 之 Atrazine 完全分解，但當 FeSO₄ 與 H₂O₂ 比例同為 1:1，在 0.73 mM、1.42 mM、2.69 mM 等不同硫酸亞鐵劑量下，結果顯示劑量愈高者，Atrazine 之去除率愈佳，表示 FeSO₄ 與 H₂O₂ 劑量愈多，可產生較多的氫氧自由基，使去除效率提高。另外，Arnold⁽²⁾ 也比較 FeSO₄ 與 H₂O₂ 劑量比，分別在 1:1、1:100 及 2:1 時之差異，結果以 1:1 者，對 Atrazine 之分解效果最佳，過量的過氧化氫，反應傾向 dealkylation 反應，反而使處理效率降低。反之，過量的亞鐵離子，易使 Fe²⁺ 與 OH 作用，而減少 OH 與 Atrazine 作用的機會。

Tang⁽³⁰⁾ *et al.*, (1997) 依 Walling⁽³³⁾ (1975) 所提出之 Fenton 反應方程式的反應速率常數，經理論計算，得知 Fenton 反應速率最快之最佳 H₂O₂/Fe²⁺ 比例為 11，另外以三氯乙烯 (Trichloroethylene) 為對象，實驗求得最佳之 H₂O₂/Fe²⁺ 比為 5~11 (pH = 3.5)，實驗結果與理論相符。

傅氏⁽⁴⁹⁾ (2001) 以電解 Fenton 法處理皮革廢水於生物處理後之終沉池放流水，過氧化氫及亞鐵離子皆以外加式供應，並以 H₂O₂/Fe²⁺ 比例為 2.5:1、5:1、7.5:1、10:1 及 12.5:1 來作比較，實驗結果發現，最佳 H₂O₂/Fe²⁺ 比為 10:1，而 H₂O₂/Fe²⁺ 比為 12.5:1 處理效果最差，顯示過量之過氧化氫對系統處理能力反而導致反效果。

Sudoh⁽²⁷⁾ *et al.*, (1986) 以電解 Fenton 法處理 phenol 濃度為 2.5 M 的溶液，當 pH 為 1、2 及 3 時，三者均隨 Fe²⁺ 濃度增加，而電流效

率降低，且 pH 愈高者，趨勢則愈明顯。由此可知，亞鐵離子之濃度會影響反應槽之電流效率。

Brillas⁽⁶⁾ *et al.*, (1998) 使用相同比例之 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ，並以相同濃度 H_2O_2 及 Fe^{2+} 為 0、0.1、0.5、1.0 及 2.0 M，並外加 2 g/mL 之懸浮相 TiO_2 ，以紫外光照射，處理 100 ppmTOC 之苯胺 (Aniline)，實驗結果以使用 0.1 M 之 H_2O_2 及 Fe^{2+} 時有最快之降解速率，並發現低濃度之過氧化氫並不會影響 TOC 之降解速率，而增加初始亞鐵離子濃度亦不會對系統降解能力有所助益。

Marco⁽¹⁷⁾ *et al.*, (2001) 以電解 Fenton 法處理離子交換樹脂再生時所產生之廢水，外加 0、1、2、3 及 4 mM 之亞鐵離子，發現從不外加亞鐵離子至外加 3 mM 之亞鐵離子，COD 去除率由 51% 提升至 81%，COD 半衰期由 830 min 驟降至 130 min，然而加入 4 mM 之亞鐵離子結果反而不如加入 3 mM 之亞鐵離子之情況。

2-2-6-2 pH 值

光電氧化法與傳統 Fenton 法一樣，在酸性狀態下，較有利氫氧自由基的生成。而 pH 若於 6 以上時，溶液中鐵離子會與氫氧根離子形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之沉澱物(Bigda⁽⁴⁾, 1995)，造成溶液中亞鐵離子減少而影響氫氧自由基之產量；而再高 pH 環境中溶液中之過氧化氫較易分解。一般 Fenton 法最適 pH 值介於 2~4 之間 (Sudoh⁽²⁷⁾, 1986; Bigda⁽⁴⁾, 1995)，而最佳 pH 值則依反應物而異。

在光電氧化法中，pH 亦會影響電流效率。Mastue⁽¹⁸⁾ *et al.*, (1981) 指出，在亞鐵離子濃度同為 0.005 M 之操作條件下，當氫離子濃度為 0.001 M 時，處理甲基苯 (Toluene) 溶液之電流效率為 10%，而當氫離子濃度為 0.2 M 時，電流效率升高至 24%。

Kiwi⁽¹⁰⁾ *et al.*, (1993) 以 pH 等於 2 到 9 來處理 ASS，使用 Fe^{3+} 為 0.3 mM，過氧化氫為 100 ml 31 比較光反應 3 小時之結果。pH 值等於 4 時 TOC 減少 40% 為最佳，被氧化率隨 pH 升高而顯著降低。pH 值低於 4 時被氧化率亦降低。Kiwi 發現在光反應下，pH 大於 4 時有部份三價鐵沉澱，pH 大於 5.6 則產生二價鐵沉澱。此類沉澱可調整對光反應活性高的產生量，因而影響反應速率。

Kuo⁽¹⁶⁾ (1992) 以透視度和 COD 值為指標，比較不同 pH 值對染料廢水的處理效果。在 pH 小於 3.5 的情況下，處理後廢水的透視度均能達到 25 公分以上，COD 值則為每公升數十毫克，而 pH 值在 4 以上則無脫色效果，且 COD 值維持在數百 mg/L。其中 pH 再 5 到 7 時 COD 值特別高，乃因雙氧水大量殘留，提高了 COD 之數值。

Sedlak⁽²⁶⁾ *et al.*, (1991) 處理氯苯時，在不同 pH 值下產生的中間產物氯酚量亦互異，而以 pH 值 2 到 3 範圍內氯酚的產生量最多。

Sudoh⁽²⁸⁾ *et al.*, (1988) 以非分開雙槽式電解槽處理含酚溶液，在亞鐵離子濃度為 20 mol/m^3 之條件下，當溶液 pH 分別控制在 1、2 及 3 時，經電解 100 庫侖後，三者之電流效率分別約為 52%、29% 及 10%。

故由此得知，pH 會影響溶液裡各物質之相狀態，因而間接影響光電氧化法反應時之處理能力及電流效率，為相當重要之影響因子。

2-2-6-3 電流密度

一般而言，再相同電解時間下，電流密度愈大，過氧化氫之產率就愈高，並且污染物處理效果亦愈強。Oloman⁽¹⁹⁾ (1975) 以石墨顆粒填充床材質為陰極之電解反應槽，於鹼性狀態下，將電流密度從 50 mA/cm^2 提高至 150 mA/cm^2 時，過氧化氫之濃度從 0.3 M 提高至 0.7 M，不過電流效率卻從 84% 降至 60%。

呂明和等⁽⁴⁴⁾ (1998) 以電解氧化法處理電鍍廠脫脂廢水，發現在氯鹽濃度為 5000 ppm 下，電流密度由 2.5 A/cm² 增高至 10 A/cm² 時，COD 去除率由 60% 提升至 78%，但電流效率卻降低。

由此可知，電流密度愈高，雖然能使電解功能增強，但卻會降低電流效率，且有可能造成電擊毀損，故適當電流密度之選擇是相當重要的。

2-2-6-4 電極材質

不同電極材質會對過氧化氫的生成產生影響，於表 2-3 (Yeager⁽³⁶⁾, 1984) 列出不同電極材質與溶氧電解還原產生過氧化氫的反應關係。而第一類電極較有利於生成過氧化氫的反應，由於這種電極材質表面具活性之吸附點 (adsorption sites)，有利於過氧化氫之脫附，較不易進一步還原成水；第二類電極則不利於過氧化氫之脫附，故過氧化氫大部分會還原成水，而使過氧化氫產率降低。不過目前一般石墨電極還是會有過氧化氫產率較慢之問題，而針對此缺點目前有兩種改良方式，一種為改善電極表面之狀況，即應用陽極處理法，先將石墨電極表面磨光即洗靜後，以磷酸緩衝液為電解液，經陽極電解處理之，而經過陽極處理後的石墨表面會增加含氧點，來加快氧氣還原速率；另一種為吸附不同觸媒來提高電流密度，以加快過氧化氫生成速度，即再石墨表面上吸附一層有機物，像是 Quinone groups 之化合物或 Metal-porphine 化合物。Quinone groups 化合物同陽極氧化法，以增加含氧點的數目為目的；另外 Metal - porphine 化合物為利用其中心過渡金屬，以提高催化效果，而較常見的過渡金屬為鐵及鈷。

Brillas⁽⁵⁾ *et al.*, (1996) 使用陰陽電極同槽之單槽電解 Fenton 設備，以 carbon-polytetrafluoroethylene O₂-fed 為陰極電極，比較

Ti/Pb/PbO₂ 及 Pt 兩種陽極電極，在相同操作條件下，對 Aniline 溶液

表 2-3 電極材質與溶氧電解還原產生過氧化氫的反應關係

第一類電極：較易生成過氧化氫者。
1. Graphite：most carbons 等。 2. Metals：Au、Hg、Ni、Co 等。 3. Oxides：NiO 等。 4. Transition metal macrocycles：CoTsPc、CoTMPP 等。
第二類電極：不易生成過氧化氫者。
1. Pt、Pt alloys、Pt family metals 等。 2. Metals：Ag、Pd 等。 3. Oxides：lead ruthenate 等。 4. Transition metal macrocycles：FeTsPc 等。

之處理效果，以 Ti/Pb/PbO₂ 為陽極其 TOC 去除率為 84%，而以 Pt 為陽極其 TOC 去除率為 76%，這顯示出陽極電極材質會影響單槽式電解 Fenton 法效果，而發生此現象其原因應與一般電解氧化設備中，大多以陽極來氧化污染物有關，所以如此設備之處理效果受到陽極電極材質影響甚鉅。

2-2-6-5 溶氧

一般來說，提高溶液中之溶氧量，對過氧化氫之產率會有所提升，也會提高過氧化氫生成之電流效率。Oloman⁽¹⁹⁾ (1975) 以石墨顆粒為填充床材質之鹼性電解系統中，將高壓氧氣通入反應槽中，藉

以增加溶氧濃度，實驗發現，氧氣壓力在 12 atm 以內，系統內壓力與過氧化氫生成濃度成正比關係。

2-2-6-6 無機陰離子

電解質通常以無機陰離子最具代表性。背景陰離子對 Fenton 反應之影響探討上，在氯鹽研究之方面，陳重男等⁽⁴⁷⁾ (1994) 控制氯離子強度 0.2 M，以 Fenton 法處理二氯松，發現氯離子的確使二氯松分解速率降低，其主要原因有二：

1. 氯離子與鐵離子產生錯合，阻礙鐵離子與過氧化氫作用。
2. 氯離子與氫氧自由基產生反應，因此降低有機物之分解效率。

潘氏⁽⁵¹⁾ (1994) 研究指出高濃度氯離子會阻礙過氧化氫分解；另外，陳氏⁽⁴⁶⁾ (1994) 以氨水添加不同之氯鹽濃度為水樣，以 Fenton 法處理，其結果顯示氯離子的存在會使氨氮去除降低。

其他鹽類影響方面，陳重男等⁽⁴⁷⁾ (1994) 分別探討過氯酸鹽、硝酸鹽、氯鹽、磷酸二氫鹽等無機鹽類，觀察其對 Fenton 法處理二氯松降解之影響，而由降解效率之順序為過氯酸鹽 > 硝酸鹽 > 氯鹽 > 磷酸二氫鹽，作者認為磷酸二氫鹽會與亞鐵離子或鐵離子形成錯合物，而氯鹽也會與鐵離子形成錯合物，故限制亞鐵離子或鐵離子與過氧化氫之催化反應，而過氯酸鹽與硝酸鹽不會發生此種現象。

James⁽⁹⁾ *et al.*, (1986) 等針對醇類以 Fe^{3+}/H_2O_2 系統處理，並加入不同濃度之鹽酸、硝酸、及硫酸，當酸濃度增加以醇氧化成醋酸，尤其以硫酸影響最大，其次依序是鹽酸、硝酸。Vella⁽³²⁾ *et al.*, (1991) 以 Fenton 法處理各種取代酚類化合物單獨或混合存在時之去除結果，發現所添加之磷酸鹽及碳酸鹽，有可能成為氫氧自由基之捕捉繼而使氧化效率降低。陳氏⁽⁴⁶⁾ (1994) 發現利用配置之亞硝酸鈉溶液加

入蒸餾水中，亞硝酸氮對於過氧化氫具有極大之消耗能力，其反應能力比亞鐵稍低，但比有機物高，若滲出水中亞硝酸氮濃度非常高時，對於過氧化氫之競爭能力將高於亞鐵。因為部分過氧化氫直接氧化亞硝酸而消耗，導致 Fenton 法之混凝氧化能力均會受影響而降低。

由前述的研究可得之，若水中含有無機鹽物質，將會影響 Fenton 法處理，然而不同無機鹽對 Fenton 反應影響強弱為何，Fenton 反應不受影響之濃度能至多高，則各有不同的影響深度。

2-2-6-7 紫外光波長及強度

光波長必須小於 280 nm 才能將 H_2O_2 激發為 OH ，目前常用的低、中、高壓汞蒸氣燈均能在此波長範圍發射出各種不同比例光能。而由光強度分佈模式可知，介質會對光產生吸收而有特定之衰減係數，故在選用光反應器之燈管夾層時必須特別注意所選材質對紫外光之吸收特性，像是 Pyrex 玻璃會吸收小於 280 nm 波長之光能，而 Vycor 玻璃會吸收小於 220 nm 波長之光能 (Kochany⁽¹²⁾ *et al.*, 1992)。光強度愈強，愈能激發 H_2O_2 形成 OH 以加速反應進行，但仍須視各種不同物質而有不同之促進作用。Ku⁽¹⁵⁾ *et al.*, (1990) 已光強度為 0.32 W/L 光源處理酚、2-氯酚、2,4-二氯酚，發現光強度在反應動力式中冪次分別為 0.20、0.99 及 1.22。其對不同物質處理雖均有促進作用，可見其對不同物質處理雖均有促進作用，但卻有頗大程度之差異。

而在有紫外光光照時均優於一般之暗反應。Kiwi⁽¹⁰⁾ *et al.*, (1993) 採用波長大於 290 nm, 77.5 mW/cm² 之強度的光處理 ASS，於不同溫度及過氧化氫濃度下反應結果均顯示光反應在 ASS 的降解率及反應礦化程度皆優於暗反應。而其於 1994 年時也以相同波長及強度之光處理 2-硝基酚，同樣也發現在光反應系統下 2-硝基酚於 1 小時內可

全部降解，而暗反應則需要 2 小時以上⁽¹¹⁾。

而就目前文獻中可知傳統 Fenton 法配合光照能加強處理效果，但對於光強度與反應結果之間的關係並無詳細討論，此方面亦少有研究發表。

2-2-6-8 捕捉劑

捕捉劑為與 OH 反應程度大於被處理污染物之物種，即會與目標污染物競爭 OH，因而降低反應速率。捕捉劑通常分為無機陰離子及有機物兩類。

在無機陰離子捕捉劑方面，一般常見如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HO_2^- 等，其具有與 OH 產生優勢反應之特性，其他相關者以前述過；而有機物捕捉劑方面，像其他非目標有機污染物或中間有機污染物可能產生對 OH 有競爭或遮蔽作用。Sun⁽²⁹⁾ *et al.*, (1993) 試驗加入甲醇是否會對 2,4-D 處理效率造成影響。溶液中之甲醇濃度為 0.1 M 時， $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 系統的反應速率較 Fe^{3+}/UV 系統慢了許多；而在 Fe^{3+}/UV 系統 2,4-D 處理效率隨著甲醇濃度升高而下降。

因此，傳統 Fenton 法及外加能量催化之 Fenton 法除了要考慮無機陰離子干擾因素外，更要注意影響甚大之有機物，而有機物在混合系統之反應為日後研究之重點項目。

2-2-6-9 溫度

一般來講，溫度升高時由於分子動能增加，而會使反應系統加快反應速率。

Kiwi⁽¹¹⁾ *et al.* (1994) 以 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統，比較 30 和 60 兩種不

同溫度，對 2-nitrophenol 的氧化分解效果，於 2-nitrophenol 濃度為 3.6×10^{-3} M， Fe^{3+} 濃度為 1.4×10^{-4} M 以及 H_2O_2 濃度為 2.5×10^{-2} M 之操作條件下，於 30 和 60 之環境中，2-nitrophenol 濃度完全降解之時間，分別為 180 及 120 分鐘，顯示較高的操作溫度，能促進 Fenton 反應的速率。不過由目前研究文獻看來，升高溫度條件下是否會改變反應機制與中間產物仍有待進一步之探究。

故由以上相關因素得知，光電氧化法必須在這些影響因子中尋找出最適當條件共同配合，以發揮其最大之功效。

第三章 研究方法

3-1 實驗設備及分析儀器

本研究之主要實驗裝置及監測儀器設備如圖 3-1 所示，其中每一個裝置及儀器之材料、規格及用途均於以下條列說明：

(一) 玻璃批次反應槽

本研究使用之批次反應槽為，其內徑為 12.5 cm，外徑為 14.5 cm，槽壁之夾層為 0.5 cm，是恒溫系統水流動之空間，槽高度為 30.5 cm，總容量為 3.3 L，可供裝置陰陽電極、pH 電極、導電度電極、溫度計、酸鹼加藥器及取樣器等，型號 7740，由 Iwaki 製造。

(二) 紫外光燈管

為紫外光供應源，型號 6285 Mercury，主要波長為 254 nm，光強度為 450 Watt，由 Oriol 製造。

(三) 燈管石英夾層

光反應器中軸向位置放置內部燈光套，內部燈光套中放置紫外光源，其內徑約 2.0 cm，外徑約 3.4 cm，夾層厚度約 0.5 cm，高 32 cm，由章嘉儀器公司製造。

(四) 電極材料

- 1.陽極材質為白金板，純度為 99.95 %，長 4 cm，寬 2 cm，厚 0.3 mm，有效面積為 16 cm²，具有不易腐蝕及高過氧氣電位之特性，為一般陽極較常用者，由章嘉儀器公司製造。
- 2.陰極材質為石墨板，長 7.5 cm，寬 6.5 cm，厚 0.3 cm，有效面積為 90 cm²，由偉昌碳業公司製造。

陽極與陰極之有效面積比 = 8 : 45，陰極面積較大是為了使 O₂

於陰極電解還原形成 H_2O_2 之電化學反應更容易進行。

(五) 實驗用直流電源供應器 (laboratory DC power supply)

外加電場之主要所需電源供給，最大輸出電流為 1000 mA，型號 GPR-30H10D，由 Good will instrument co. ltd. 製造。

(六) 導電度計

測定溶液之導電度值，型號 SC-120，由 Suntex 製造。

(七) pH 電極

使用前先以 pH 7 及 pH 4 兩點校正法校正，型號 Electrolyte 9811，由 MettlerToledo 製造。

(八) 溫度計

最小刻度 0.1，型號 1310，由 Tes 製造。

(九) 電磁攪拌器

使反應槽內物質混合均勻，攪拌子長度 6 公分，轉速為 400 rpm，型號 MS-203，由 Fargo instrument ltd.製造。

(十) 取樣器 (high performance laboratory pipettor)

容量 1~5 mL，使用前以去離子水校正，型號 D-65205，由 Human Gmbh 製造。

(十一) 浮子流量計

控制氧氣流量範圍為 0~10 L/min，由 Hsin Chuan instrument co. 製造。

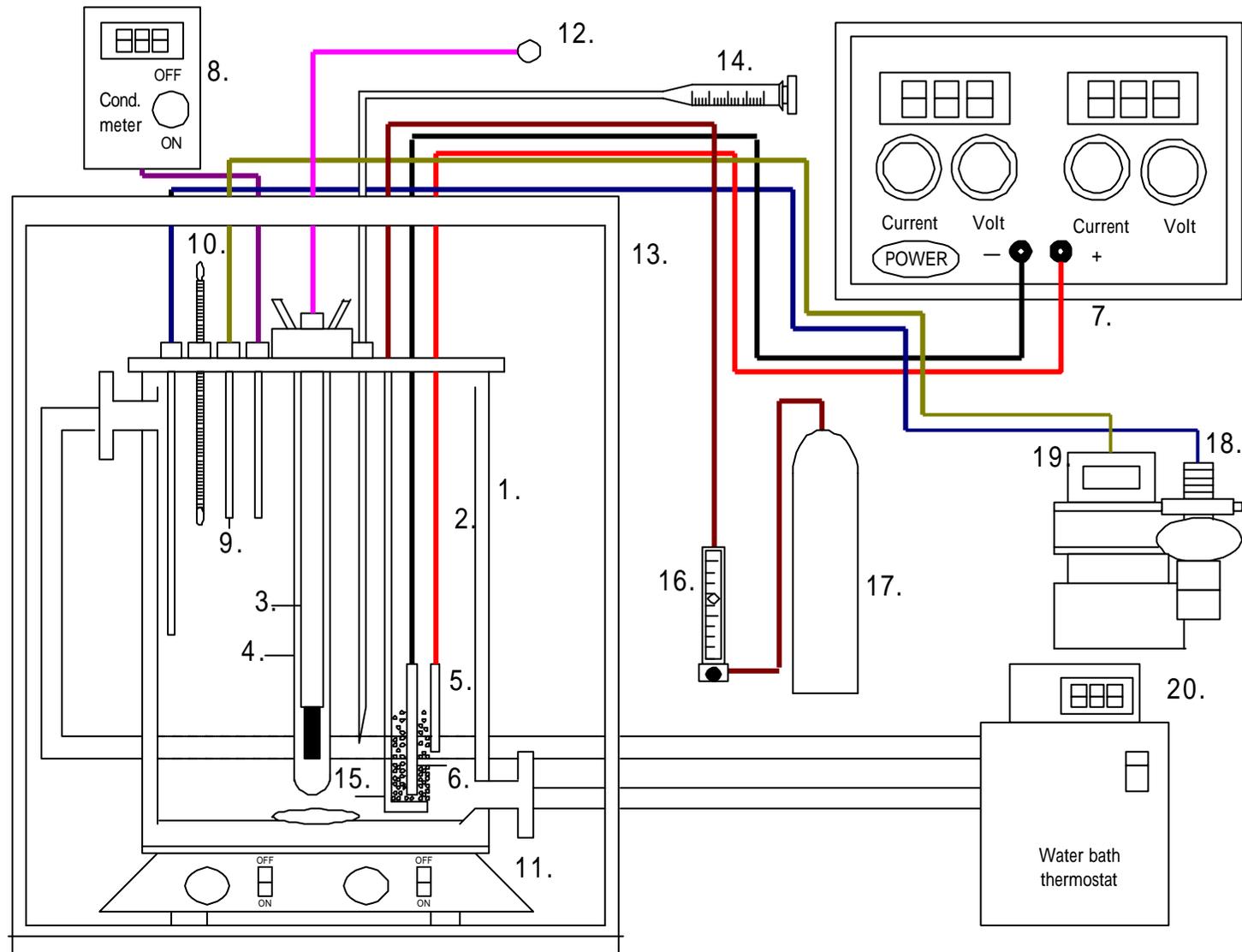
(十二) 氧氣鋼瓶

供應電解還原產生過氧化氫所需之氧氣，由清豐氣體公司製造。

(十三) pH 控制器

自動調整反應槽內 pH 值。具有下列設施：

1.pH自動管理機，控制酸鹼加藥量，型號 EP-2100，由章嘉儀器公司



1. 玻璃批次反應槽
2. 反應槽恆溫夾層
3. 紫外光燈管
4. 燈管石英夾層
5. 陽極電極：白金
6. 陰極電極：石墨板
7. 電源供應器
8. 導電度計
9. pH 電極
10. 溫度計
11. 電磁攪拌器、攪拌子
12. 接穩壓器及電源
13. 遮箱
14. 取樣器
15. 曝氣頭
16. 浮子流量計
17. 氧氣鋼瓶
18. 加酸(鹼)馬達
19. pH 控制器
20. 循環式恆溫槽

圖 3 - 1 實驗裝置

製造。

2. 定量酸鹼幫浦，將酸鹼液加入反應槽之設施。酸液加藥機型號 PET-300，出流量 0~300 mL/min(50 Hz)；鹼液加藥機型號 PET-1000，出流量 0~1000 mL/min(50 Hz)。由章嘉儀器公司製造。

(十四) 穩壓器

用以輸出穩定之紫外光強度，由章嘉儀器公司製造。

(十五) 循環式恆溫槽

控制批次反應槽整體系統之溫度，控制範圍為-20 ~100，型號 BL-20，由 TIT 製造。

(十六) 三用電表

可更精確觀測輸出電壓是否穩定，型號 2201，由 Tes 製造。

(十七) 光輻射測定器

為偵測使用紫外光之波長在 254 nm，型號 Model UVX-25，由 UVX Digital Radiometer 製造。

(十八) 高效能液相層析儀 (High Performance Liquid Chromatograph, 簡稱 HPLC)

分析醋酸濃度。主機型號 Waters 600E，由 Millipore 製造。紫外光偵測器型號 Waters 486，由 Millipore 製造。積分器型號 HP3395，由 HP 製造。分離管柱型號 Synergi 4 μ Polar-RP 80A，由 Phenomenex 製造。

(十九) 總有機碳分析儀 (Total Organic Carbon analyzer)

分析醋酸之 TOC 濃度。型號 700，由 O.I. corporation 製造。

(二十) 可見光分光光度計

分析過氧化氫、亞鐵離子及硫酸根等濃度。型號 20，由 Spectronic 製造。

(二十一) 火焰式原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectrometer , 簡稱 AA)

分析溶解鐵濃度 , 型號 AAnalyst 800 , 由 PerkinElmer instruments 製造。

(二十二) 離子層析儀 (Ionic Chromatograph , 簡稱 IC)

分析氯離子及過氯酸根離子濃度。主機型號 Series , 由 LabAlliance 製造。自動取樣器型號 AS3500 , 由 Spectra System 製造。積分器型號 HP3395 , 由 HP 製造。分離管柱型號 AN300 , 由 Metachem 製造。

3-2 實驗藥品

(一) 反應所需藥品

- (1) 醋酸 (acetic acid , CH_3COOH) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (2) 硫酸亞鐵 (iron() sulfate heptahydrate , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 98.0~102.5% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (3) 亞硫酸鈉 (sodium Sulfite , NaSO_3) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (4) 硫酸 (sulfuric acid , H_2SO_4) : 96.0~98.0% , 由 Sho Pin Chemical 製造。
- (5) 氫氧化鈉 (sodium hydroxide , NaOH) : 96.0% , 由 Yakuri Pure Chemical 製造。
- (6) 氯化鈉 (sodium chloride , NaCl) : 99.9 % , 由 FSA 製造。
- (7) 鹽酸 (hydrochloric acid , HCl) : 35% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (8) 過氯酸鈉 (sodium perchlorate-1-hydrate , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 98.5

% , 由 Sigma 製造。

- (9) 過氯酸 (perchloric acid , HClO_4) : 70.0% , 由國產化學株式會社製造。
- (10) 硫酸鈉 (sodium sulfate anhydrous , NaSO_4) : 99.0 % , 由和光純藥工業株式會社製造。

(二) HPLC 分析所需藥品

磷酸鉀 (tri-potassium phosphate , $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) : 由 Nacalai tesque 製造。

(三) 總有機碳 (TOC) 分析所需藥品

- (1) 過硫酸鈉 (sodium peroxodisulfate , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) : 由 Nacalai tesque 製造。
- (2) KHP (potassium hydrogen phthalate , $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) : 99.0~100.2% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (3) 磷酸 (phosphoric acid , H_3PO_4) : 85.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

(四) 過氧化氫分析所需藥品

- (1) 過氧化氫 (hydrogen peroxide , H_2O_2) : 30% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (2) 硫酸鈦 (titanium() sulfate , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) : 27~33% , 由和光純藥工業株式會社製造。
- (3) 重鉻酸鉀 (potassium dichromate , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) : 99.5% , 由國產化

學株式會社製造。

(4) 硫代硫酸鈉 (sodium hyposulfite , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) : 99.5% , 由 Nacalai tesque 製造。

(5) 碘化鉀 (potassium iodide , KI) : 99.5% , 由 Nacalai tesque 製造。

(五) 亞鐵離子分析所需藥品

(1) 醋酸 (acetic acid , CH_3COOH) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

(2) 醋酸鈉 (sodium acetic , CH_3COONa) : 98.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

(3) 菲羅啉 (1,10-phenanthroline monohydrate p.a. , $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 由 Austranal-Preparate 製造。

(4) 硫酸亞鐵 (iron() sulfate heptahydrate , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 98.0~102.5% , 由 Nacalai tesque 製造。

(5) 鹽酸 (hydrochloric acid , HCl) : 35% , 由 Nacalai tesque 製造。

(六) 硫酸根離子分析所需藥品

(1) 硫酸鈉 (sodium sulfate anhydrous , NaSO_4) : 99.0 % , 由和光純藥工業株式會社製造。

(2) 氯化鎂 (magnesium chloride hexahydrate , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 98.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

(3) 醋酸鈉 (sodium acetic , CH_3COONa) : 98.0% , 由 Nacalai tesque 製造

(4) 硝酸鉀 (potassium nitrate , KNO_3) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

- (5) 醋酸 (acetic acid , CH_3COOH) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (6) 氯化鋇 (barium chloride anhydrous , BaCl_2) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。

(七) 溶解鐵分析所需藥品

- (1) 標準鐵溶液 (iron standard solution) : $1000 \pm \text{mg/L}$, 由石津製藥株式會社製造。
- (2) 硝酸 (nitric acid , HNO_3) : 60% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (3) 鹽酸 (hydrochloric acid , HCl) : 35% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (4) 碳酸鈣 (calcium carbonate , CaCO_3) : 99.0% , 由 Riedel 製造。

(八) IC 分析所需藥品

- (1) 氯離子標準溶液 (chloride standard solution) : $1000 \pm \text{mg/L}$, 由 Merck 製造。
- (2) 過氯酸根離子標準溶液 (chloride standard solution) : $1000 \pm \text{mg/L}$, 由 Merck 製造。
- (3) 碳酸鈉 (sodium Carbonate anhydrous , Na_2CO_3) : 99.0% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (4) 碳酸氫鈉 (sodium hydrogen carbonate , NaHCO_3) : 99.6~100.3% , 由 Nacalai tesque 製造。
- (5) 硫酸 (sulfuric acid , H_2SO_4) : 96.0~98.0% , 由 Sho Pin Chemical 製造。

(九) pH 計校正用緩衝液

pH 7.0 , pH 4.0 , 由藥理化學工業株式會社製造。

(十) 實驗用水

本實驗所有用水均採用 Milli-Q 蒸餾水 , 導電度為 $10\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3-3 實驗步驟

本實驗共分兩部分 , 分別為過氧化氫生成實驗及反應處理最佳化研究實驗 , 另外也有針對背景影響所設計之背景實驗 , 主要之實驗流程如圖 3-2, 詳細之實驗規劃如表 3-1。茲將實驗過程之步驟詳述如下。

(一) 過氧化氫生成實驗

- (1) 將 2000 mL Milli-Q 蒸餾水置入反應槽中。
- (2) 開啟恆溫裝置,待水樣到達預定實驗溫度且平衡,再調整 pH 值。
- (3) 實驗條件有無機陰離子時,要於前一步驟先加入無機陰離子再調整 pH 值。而根據所加入之無機陰離子要以其型態之酸來調整 pH 值,以避免不必要之誤差及干擾。
- (4) 開啟電源供應器並調整電流至所需之電流密度,同時開啟氧氣鋼瓶並以浮子流量器調整氧氣流量,開始計時實驗時間。
- (5) 每隔 10、30、60、90、120 min 以取樣器(每週矯正一次)採水樣 10 mL。
- (6) 再依 3-4 節之測定方法分析過氧化氫濃度,並以此計算電流效率及氧氣利用效率。

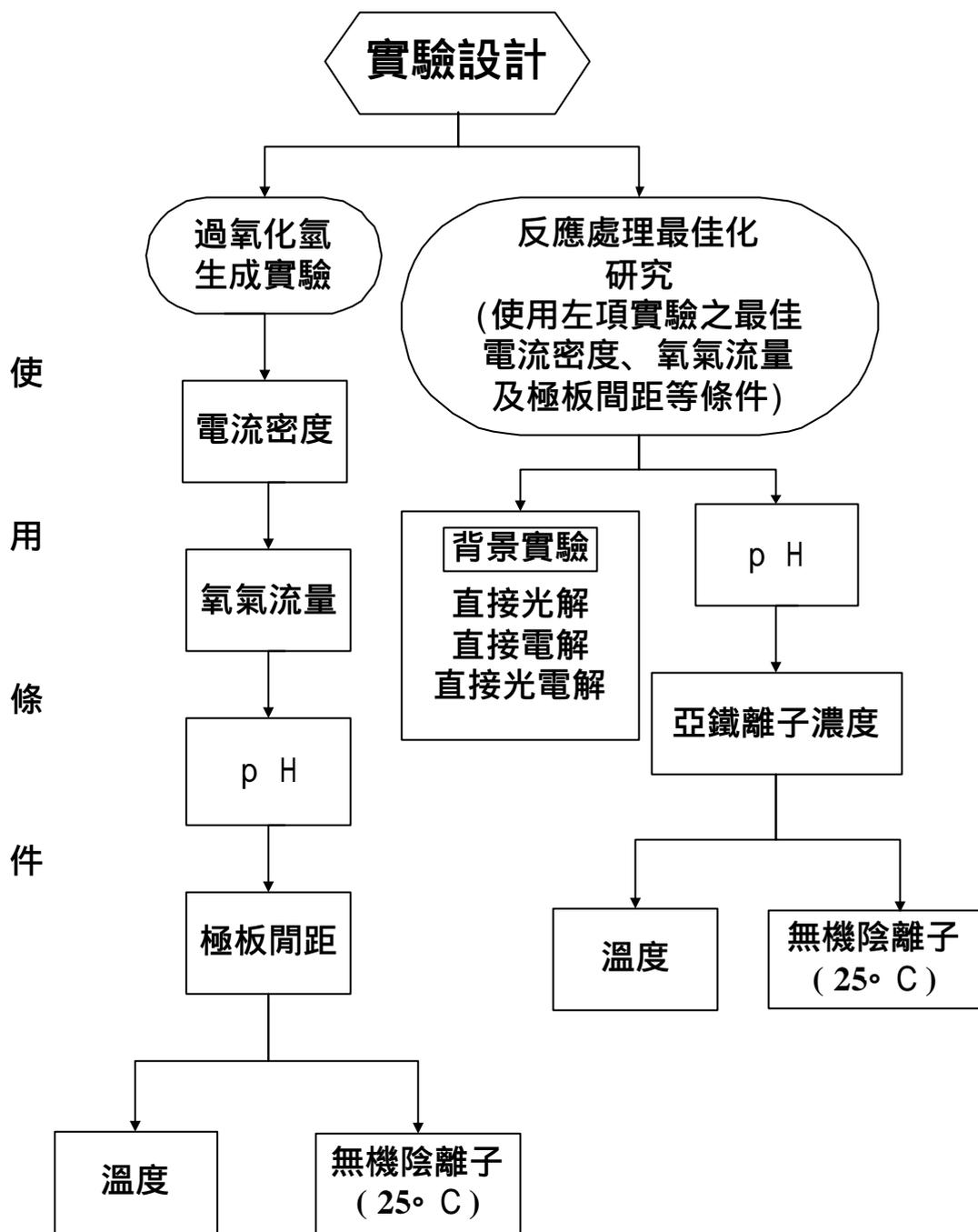


圖 3 - 2 實驗流程

表 3 - 1 實驗規劃

研究項目	操作變因	操作條件							分析項目
		電流密度 (mA/cm ²)	pH	氧氣流量 (L/min)	極板間距 (cm)	溫度 ()	亞鐵離子濃度 (mg/L)	UV 光強度 及波長	
過氧化氫 生成實驗	電流密度	0.22,0.55,0.66,0.77, 0.99,1.1,2.2	3	0.6	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率、氧 氣利用效率
	氧氣流量	0.66	3	0.2,0.3,0.4, 0.6,0.8,1	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率、氧 氣利用效率
	pH	0.66	1,3,5,7, 9,11	0.6	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率
	極板間距	0.66	1	0.6	1,2,3	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率
	溫度	0.66	1	0.6	1	10,25, 40	-	-	過氧化氫濃度、電流效率
	無機陰離子 NaCl	0.66	1	0.6	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率
	0.5M,0.1M, 0.2M,0.3M								
無機陰離子 NaClO ₄	0.66	1	0.6	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率	
0.5M,0.1M, 0.2M,0.3M									

表 3 - 1 實驗規劃(續)

研究項目	操作變因	操作條件							分析項目
		電流密度 (mA/cm ²)	pH	氧氣流量 (L/min)	極板間距 (cm)	溫度 ()	亞鐵離子濃度 (mg/L)	UV 光強度 及波長	
過氧化氫 生成實驗	無機陰離子 Na ₂ SO ₄ 0.5M,0.1M, 0.2M,0.3M	0.66	1	0.6	1	25	-	-	過氧化氫濃度、電流效率
反應處理 最佳化研究	背景實驗 直接電解	0.66	2	-	1	25	-	-	醋酸、TOC 等濃度
	背景實驗 直接光解	-	2	-	-	25	-	450 W 254 nm	醋酸、TOC 等濃度
	背景實驗 直接光電解	0.66	2	-	1	25	-	450 W 254 nm	醋酸、TOC 等濃度
	pH	0.66	1,2,3,4, 5	0.6	1	25	120	450 W 254 nm	醋酸、TOC、過氧化氫、亞鐵 離子、溶解鐵等濃度
	亞鐵離子 濃度	0.66	2	0.6	1	25	0,15,30,60,120	450 W 254 nm	醋酸、TOC、過氧化氫、亞鐵 離子、溶解鐵等濃度
	溫度	0.66	2	0.6	1	10,25, 40	15	450 W 254 nm	醋酸、TOC、過氧化氫、亞鐵 離子、溶解鐵等濃度

表 3 - 1 實驗規劃(續)

研究項目	操作變因	操作條件							分析項目
		電流密度 (mA/cm ²)	pH	氧氣流量 (L/min)	極板間距 (cm)	溫度 ()	亞鐵離子濃度 (mg/L)	UV 光強度 及波長	
反應處理 最佳化研究	無機陰離子 NaClO ₄ 0.2 M(註)	0.66	2	0.6	1	25	15	450 W 254 nm	醋酸、TOC、過氧化氫、亞鐵 離子、溶解鐵、ClO ₄ ⁻ 、Cl ⁻ 等 濃度
	無機陰離子 Na ₂ SO ₄ 0.2 M(註)	0.66	2	0.6	1	25	15	450 W 254 nm	醋酸、TOC、過氧化氫、亞鐵 離子、溶解鐵、SO ₄ ²⁻ 等濃度
<p>註：無機陰離子使用之濃度為在過氧化氫生成實驗中，輔助增加過氧化氫產率及電流效率較高者，而不使用無機陰離子 NaCl 之原因為其在過氧化氫生成實驗中，過氧化氫產率及電流效率反而比不加無機陰離子 NaCl 來的差。</p>									

(二) 反應處理背景實驗

- (1) 調配實驗設計濃度為 2000 mg/L 之醋酸，並取 2000 mL 置入反應槽中。
- (2) 開啟恆溫裝置，待水樣到達預定實驗溫度且平衡，再調整 pH 值。
- (3) 若為直接電解實驗，則開啟電源供應器並調整電流至所需之電流密度，並開始計時實驗時間；若為直接光解實驗，則開啟紫外光燈，並開始計時實驗時間；若為直接光電解實驗，則開啟電源供應器並調整電流至所需之電流密度，同時開啟紫外光燈，並開始計時實驗時間。
- (4) 每隔 10、30、60、90、120、150、180、240、300 min 以取樣器(每週矯正一次)採水樣 10 mL。
- (5) 再依 3-4 節之測定方法分析欲求取之項目。

(三) 反應處理最佳化研究實驗

- (1) 調配實驗設計濃度為 2000 mg/L 之醋酸，並取 2000 mL 置入反應槽中。
- (2) 開啟恆溫裝置，待水樣到達預定實驗溫度且平衡，再加入設計濃度之亞鐵離子，最後調整 pH 值。
- (3) 實驗條件有無機陰離子時，要於前一步驟先加入無機陰離子再調整 pH 值。而根據所加入之無機陰離子要以其型態之酸來調整 pH 值，以避免不必要之誤差及干擾。
- (4) 開啟電源供應器並調整電流至所需之電流密度，同時開啟氧氣鋼瓶並以浮子流量器調整氧氣流量，也同時開啟紫外光燈，開始計時實驗時間。

- (5) 每隔 10、30、60、90、120、150、180、240、300 min 以取樣器 (每週矯正一次) 採水樣 10 mL。
- (6) 取出之水樣馬上加入 0.02 mL 之 1 M 亞硫酸鈉水溶液，以捕捉 OH⁻ 藉以終止反應。(若水樣欲分析過氧化氫、溶解鐵、硫酸根離子、氯離子及過氯酸根離子時則不需加入，以防止分析時之干擾。)
- (7) 再依 3-4 節之測定方法分析欲求取之項目。

3-4 分析測定方法

(一) 醋酸之分析

以高效能液相層析儀 (HPLC) 分析之，在測定實驗取樣溶液之醋酸殘餘濃度前，先以已知濃度之醋酸溶液來製作檢量線，見附錄圖 A-1，以作為換算反應液醋酸濃度之依據。HPLC 分析醋酸溶液時，以 25 μ L 之微玻璃注射器吸取 25 μ L 水樣注入 HPLC 中，偵測完後再將所得之訊號值 (面積) 換算成濃度。分析條件如表 3-2 所示。

(二) 總有機碳 (TOC) 之分析⁽⁴²⁾

(1) TOC 1000 ppm 儲備液之配置

精秤 2.125 g 的 KHP 置於 1000 mL 的定量瓶中，以超純水稀釋至刻度處，其濃度相當於 1000 mg/L 之碳 (C)，以此配置不同濃度製作檢量線，如附錄圖 A-2。

表 3-2 HPLC 之操作條件

項 目	操作條件
層析管柱 (column):	Synergi 4 μ Polar-RP 80A
移動相 (mobile phase):	20 mM K ₃ PO ₄ (pH =2.5)
移動相流速 :	1.0 mL/min
管柱壓力 :	1116psi
偵測器 (detector):	UV/VIS detector
偵測波長 :	220 nm
水樣體積 :	25 μ L
醋酸滯留時間 :	2.67 mins
脫氣裝置流速 :	30 mL/min
積分器設定	
Attenuation :	2048
Chart Speed :	0.5 cm/min
PT :	1000
PW :	6

(2) 氧化劑之配置

秤取 50 g 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 置於 500 mL 的定量瓶中，以超純水稀釋至刻度處，此即為氧化劑。

(3) 酸劑之配置

取 29.5 mL 85% 磷酸溶液置於 500 mL 的定量瓶中，以超純水稀釋至刻度處，此即為 5% 酸劑。

(4) 水樣依 O.I. Analytical Model 700 之 TOC 分析儀的操作步驟進行分析。

(三) 過氧化氫之分析⁽⁴⁰⁾

過氧化氫由於具高度活性，溶液自解而產生氧氣及水，所以在使用前以下列 A 方法定量之。不過反應實驗時，所採出之水樣必須立即分析過氧化氫，以免因其繼續反應而造成誤差，所以使用下列 B 方法定量之。

A. 碘化鉀滴定法⁽⁴⁰⁾

a. 製備 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (精稱)。

b. 製備 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

c. 標定：

(1) 用定量吸管吸取 25 mL 之 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，放入 250 mL 之錐形瓶中，再加入 25 mL 之去離子水。

(2) 加入 1 mL 之濃硫酸。

(3) 加入 0.5 g 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，振盪至氣泡(CO_2)消失。

(4) 加入 1 g KI 於上述溶液中，振盪使之溶解。

(5) 以表玻璃蓋住錐形瓶，靜置約三分鐘。

- (6) 將溶液稀釋至 70 mL。
- (7) 以 0.1 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定，至 I_2 之黃色消失時，加入 1.5 mL 的澱粉溶液。
- (8) 繼續以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至藍色消失，溶液呈現 Cr^{3+} 之綠色為止，即為滴定終點。
- (9) 重覆以上實驗步驟。
- (10) 以下式計算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之濃度。

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad (3-1)$$

N_1 : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之濃度

N_2 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之濃度

V_1 : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之體積

V_2 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之體積

求各組實驗之平均值可得 $N_{2, \text{ave}}$

d. H_2O_2 之定量：

- (1) 取含 H_2O_2 之樣本 25 mL(用 pipet)加入於錐形瓶中，加入 8 mL，6 N 之 H_2SO_4 及 10 mL 10% KI，再滴三滴 3% 鉬酸鉍於溶液中。
- (2) 以 0.1 N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至 I_2 之黃棕色快消失時，加入 5 mL 的澱粉溶液。
- (3) 繼續以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至溶液深藍色消失，即為滴定終點。
- (4) 重覆以上實驗步驟。
- (5) 以下式計算 H_2O_2 之濃度。

$$\text{ppm} = (N_1 \times V_2 \times 17000) / (V_2) \quad (3-2)$$

N_1 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之濃度

V_1 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 所耗用之體積

V_2 : 含 H_2O_2 溶液之樣本體積

B. 紫外光分光光度計分析法

在酸性環境下，四價鈦與過氧化氫作用形成黃色次鈦酸化合物，

其反應如下式所示。



隨著過氧化氫濃度增加，該黃色化合物顏色更深，藉此原理，以紫外光分光光度計分析水樣過氧化氫的濃度。實驗步驟如下列：

- (1) 配置濃度分別為 0、8、16、32、64 及 128 mg/L 之過氧化氫標準溶液。
- (2) 將硫酸鈦溶液 50 mL，以去離子蒸餾水稀釋至 250 mL 備用。
- (3) 取 10 mL 過氧化氫標準溶液，加入 1 mL 硫酸鈦試劑，並混合均勻。
- (4) 利用波長為 410 nm 之紫外光分光光度計分析，以建立一標準檢量線，如附錄圖 A-3。
- (5) 取水樣 10 mL(過氧化氫濃度不超過 80 mg/L，若超過則取適當水樣稀釋至 10 mL)。
- (6) 加入 1 mL 硫酸鈦試劑，再利用波長為 410 nm 之紫外光分光光度計測定之，求取之吸光度以檢量線換算求得水樣中過氧化氫之濃度。

(四) 亞鐵離子之分析⁽⁴⁰⁾

(1) 緩衝溶液之配置

配置濃度為 2 M 之 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝溶液 (buffer)，此溶液之 pH 值約為 4.70。

(2) 菲羅琳溶液之配置

秤取 0.3964 g 菲羅琳加入 200 mL 之緩衝溶液中,使其攪拌溶解,即為具緩衝能力之呈色試劑,濃度為 10 mM。

(3) 二價鐵標準溶液之配置

秤取 2.7802 g 之硫酸亞鐵置於 10 mL,濃度為 1 N 之 HCl 中,再將其定容至 1 L, pH 值為 2, 即濃度為 10 mM 之二價鐵標準溶液。

(4) 取適量二價鐵標準溶液,加入緩衝溶液 5 mL 及呈色試劑 1 mL,配置 7.8、15.6、31.2、62.5、125 μ M 五種濃度,並混合均勻。

(5) 以可見光分光光度計測其在波長為 510 nm 之吸光值,建立一標準檢量線,如附錄圖 A-4。

(6) 反應時採樣之水樣其亞鐵離子濃度依上法分析,求取之吸光度以檢量線換算求得水樣中亚鐵離子之濃度。

(五) 硫酸根離子之分析⁽⁴²⁾

硫酸根離子分析方法採用「水中硫酸鹽檢測方法 - 濁度法」,參照環署檢字第 75015 號標準分析方法。

(六) 溶解鐵之分析⁽³⁹⁾

溶解鐵分析方法採用「水中溶解性鐵檢測法 - 原子吸收光譜法」,參照環署檢字第 00540 號標準分析方法。

(七) 氯離子之分析⁽⁴¹⁾

以離子層析儀 (IC) 分析之,在測定實驗取樣溶液之氯離子濃度前,先以已知濃度之氯離子溶液來製作檢量線,見附錄圖 A-7,以

作為換算反應液氯離子濃度之依據。以自動採樣器注入 IC 中，偵測完後再將所得之訊號值（面積）換算成濃度。分析條件如表 3-3 所示。

(八) 過氯酸根離子之分析⁽⁴¹⁾

以離子層析儀（IC）分析之，在測定實驗取樣溶液之過氯酸根離子濃度前，先以已知濃度之過氯酸根離子溶液來製作檢量線，見附錄圖 A-8，以作為換算反應液過氯酸根離子濃度之依據。以自動採樣器注入 IC 中，偵測完後再將所得之訊號值（面積）換算成濃度。分析條件如表 3-3 所示。

表 3-3 操作條件
59

項 目	操作條件
分析管柱 (column) :	
Air Repeated Ralves :	100 psi N ₂
Pressurised Regenerant Reservoirs :	5 psi N ₂
Operating Pressure Range :	1100~1500 psi
流洗液 (Eluent) :	1.8 mM Na ₂ CO ₃ + 1.3 mM NaHCO ₃
再生液 (Regenerant) :	0.025 N H ₂ SO ₄
電導度 (Conduvtivity) :	18~20 μs
流速 (Flow rate) :	1.6 mL/min
滯留時間 :	氯離子 : 2.52 mins 過氯酸根離子 : 7.55 mins
積分器設定	
Attenuation :	2048
Chart Speed :	0.5 cm/min
PT :	1000
PW :	6

第四章 研究結果與討論

本研究共分為兩階段實驗，第一階段為過氧化氫生成實驗，第二階段為反應處理最佳化研究實驗，詳述如下。

4-1 過氧化氫生成實驗

光電氧化法過氧化氫的來源，為利用在酸性溶液下，溶氧於陰極利用電化學原理電解還原產生而得 (Yeager⁽³⁶⁾, 1984)，如以下之化學反應式：



而經由一些相關的文獻研究得知，過氧化氫的產率其電流效率會受到電流密度、氧氣流量、pH、極板間距、溫度及無機陰離子所影響。故本節主要是研究探討在本反應系統中，這些影響因子對過氧化氫生成之影響情形，並以此結果來找出之較佳操作範圍，以為下一階段實驗參考之用。

而本階段實驗所探討的電流效率及氧氣利用效率，分別定義如下：

(1) 電流效率

$$\text{電流效率}(\%) = \frac{n \times F \times C_m \times V}{Q} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中

n：電子傳遞數，n = 2

F：Farady's 常數，96490 coulombs/mol

C_m：H₂O₂ 濃度，單位 mol/L

V：電解液體積，單位 L

Q：總電量，單位 coulombs

在(4-1)式中每兩個單位電子可還原一個單位氧氣分子，生成一個單位分子過氧化氫，故理論上二莫耳法拉第電量，可還原產生一莫耳之過氧化氫。因此，可由實際過氧化氫產生量，推求得所耗用之電量，亦即電子數目，並可進一步算出相較於理論值之電流效率，如式(4-2)。從此式可得生成過氧化氫之耗電量佔實際供電量之百分比。

(2) 氧氣利用效率

$$\text{氧氣利用效率 (\%)} = \frac{2 \times C_m \times V \times R \times T}{0.96 \times (P_1 - P_2) \times G} \times 100\% \quad (4-3)$$

式中

P_1 : 電解初始鋼瓶出口閥壓力值，單位 kg/cm^2 。

P_2 : 電解結束鋼瓶出口閥壓力值，單位 kg/cm^2 。

G : 電解過程所供應氧氣之總體積，單位 L。

R : 氣體反應動力常數， $0.082 \text{ L-atm/mole-K}$ 。

T : 反應溫度，單位 K。

為了產生過氧化氫，而需供應氧氣，其是否能有效運用關係到系統之操作費用。由(4-1)式可知一莫耳氧氣分子可還原生成一莫耳過氧化氫，故可由過氧化氫之產生濃度來推算氧氣之耗用量，就可了解氧氣利用程度，此即為氧氣利用效率，如式(4-3)所示。在此式中， C_m 與 V 之乘積為氧氣利用量， $(P_1 - P_2)/2$ 代表電解過程中氣體鋼瓶出口閥隻平均壓力值，乘上0.96是為了將單位由 kg/cm^2 換算成 atm 。故從此式可得生成過氧化氫所利用之氧氣量佔總氧氣供應量之百分比。

4-1-1 電流密度

以電流效率因子探討其對過氧化氫生成之影響，其條件為pH控制於 3 ± 0.2 ，溫度控制於 25°C ，陽極與陰極間距固定為1公分，氧氣流量控制在 0.6 L/min 。由圖4-1可知在此實驗之電流密度條件下，電流密度於 0.66 mA/cm^2 時過氧化氫可產生 20.1 mg/L ，在設定電流密度範圍中低於或高於 0.66 mA/cm^2 之過氧化氫產率皆有明顯的減少，低於 0.66 mA/cm^2 之電流密度範圍，過氧化氫產率隨電流密度上升而增

加；高於 0.66 mA/cm^2 之電流密度範圍，過氧化氫產率隨電流密度上升而減少。

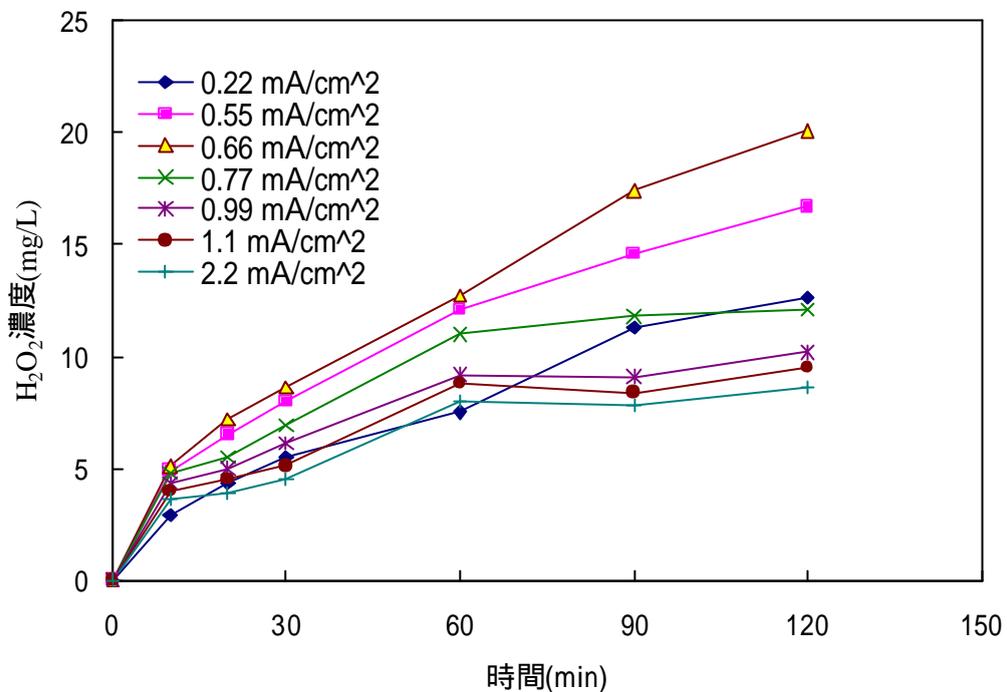


圖 4-1 電解還原產生 H_2O_2 於不同電流密度下隨時間變化之 H_2O_2 產生濃度
($\text{pH} = 3$ ，溫度 = 25°C ，極板間距 = 1 cm ，氧氣流量 = 0.6 L/min)

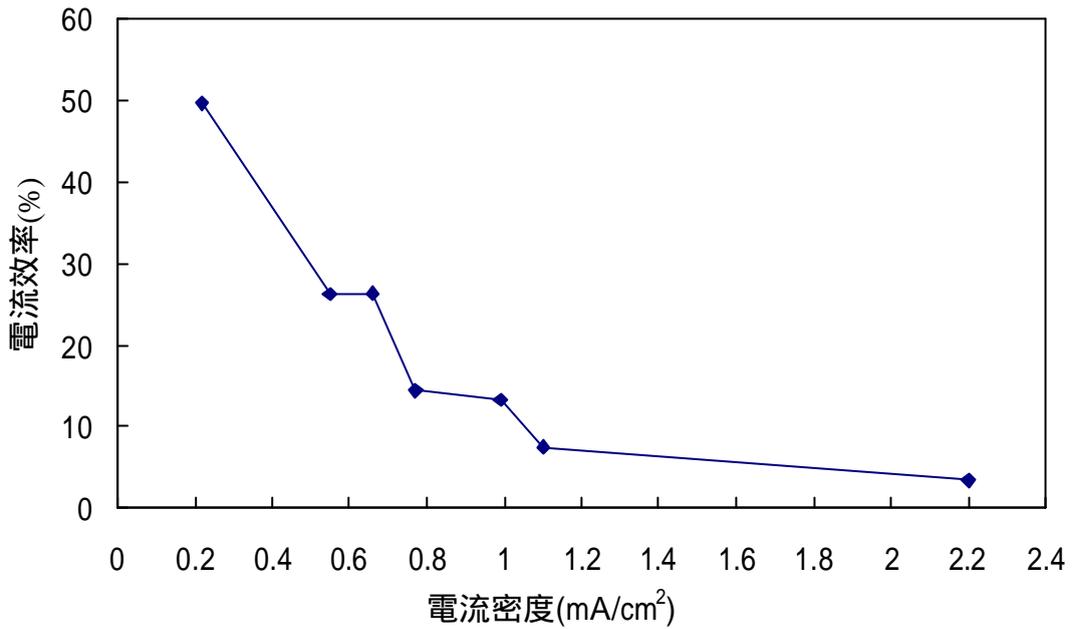


圖 4-2 電解還原產生 H₂O₂ 於不同電流密度下之整體電流效率
(pH = 3, 溫度 = 25.0 C, 極板間距 = 1 cm, 氧氣流量 = 0.6 L/min)

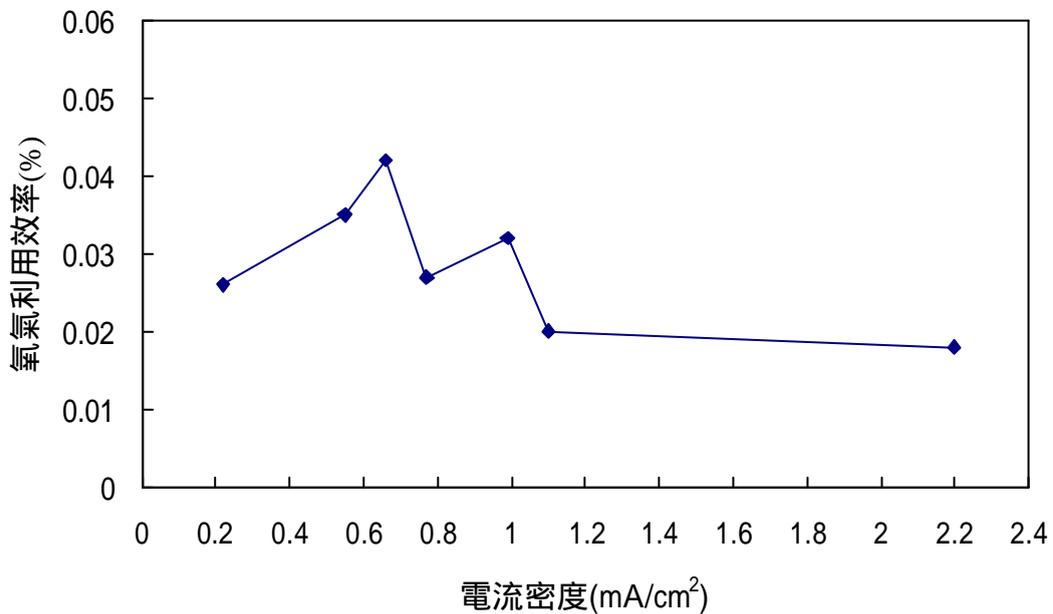


圖 4-3 電解還原產生 H₂O₂ 於不同電流密度下之整體氧氣利用效率
(pH = 3, 溫度 = 25.0 C, 極板間距 = 1 cm, 氧氣流量 = 0.6 L/min)

另外由圖 4-2 可看出電流效率隨著電流密度之改變而受到影響，電流密度愈低則整體（過程為 2 小時）電流效率就愈高。電流密度為 0.22 mA/cm^2 時，整體電流效率為 49.7%；而當電流密度增至 2.2 mA/cm^2 時，整體電流效率為反而降至 3.4%。從歐姆定律 $E = I \times R^2$ 可知，當電流密度增加時，會增加能量耗損，故會使得電流效率降低，增大電阻，而在高電流密度下可能致使電極造成毀損，而使得必須經常更換電極板才能繼續正常操作，造成不必要的浪費及不方便。另外，Huang⁽⁸⁾ *et al.*, (2002) 研究指出於最佳電位範圍下過氧化氫在電解還原產生時才能達到最佳產率；Marco⁽¹⁷⁾ *et al.*, (2001) 也提出使用之電流密度不可使陰極還原電位超過 1 V，在這種環境下過氧化氫產率會驟減，而過低之電流密度並不能有效率地提升過氧化氫產率。由本節實驗結果可看出，電流密度低於及等於 0.66 mA/cm^2 時能達到較佳之過氧化氫產率及電流效率。顯示若要達到極佳效果，必須控制適當之電流密度以達到陰極最佳還原電位。

再由圖 4-3 於各電流密度條件下之氧氣利用效率情況，可看出氧氣利用效率也如同電流效率一般，有著相似之關係，但是整體（過程為 2 小時）氧氣利用效率在此電流密度實驗範圍中以電流密度為 0.66 mA/cm^2 可達較佳之氧氣利用效率 0.042%，而電流效率較低及過氧化氫產率低於電流密度為 0.66 mA/cm^2 時之過氧化氫產率的電流密度條件下，其氧氣利用效率均低於 0.042%，可見本節實驗所探求出之最佳電流密度為 0.66 mA/cm^2 。而由於在各設計之電流密度下其氧氣利用效率均偏低，顯示所提供之氧氣，大部分未能即時溶於水中，已快速溢散至大氣中。

4-1-2 氧氣流量

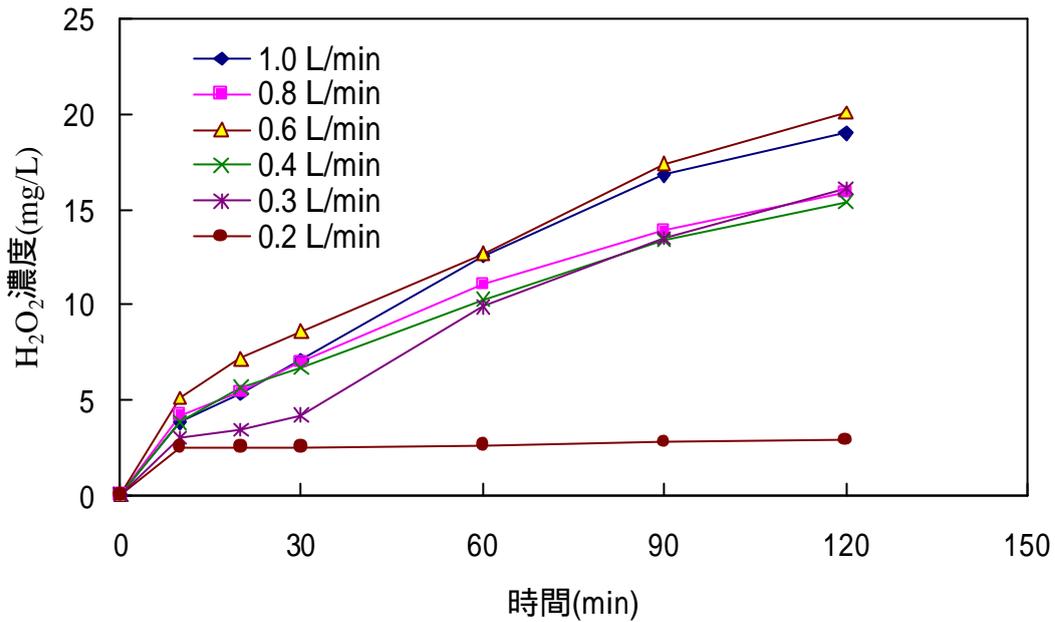


圖 4-4 電解還原產生 H_2O_2 於不同氧氣流量下隨時間變化之 H_2O_2 產生濃度
(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 3 , 溫度 = 25°C , 極板間距 = 1 cm)

由於產生過氧化氫需要提供氧氣，故嘗試以不同氧氣流量來探討其對過氧化氫產生之影響。此時以上一節所求出之 0.66 mA/cm^2 的電流密度，其餘的條件不變，以小於或等於 1.0 L/min 之氧氣流量等數個條件實驗。從圖 4-4 及 4-5 可看出高於 0.3 L/min 之氧氣流量已有較穩定之過氧化氫產率及電流效率。Do⁽⁷⁾ *et al.*, (1993) 在其過氧化氫生成實驗結果指出，當氧氣流量 $>0.3 \text{ L/min}$ ， O_2 從液相到陰極之質傳速率為電解還原產生 H_2O_2 反應之速率決定步驟，過氧化氫之產率及電流效率較高；當氧氣流量 $<0.3 \text{ L/min}$ ， O_2 從氣相到液相之質傳速率為電解還原產生 H_2O_2 反應之速率決定步驟，過氧化氫之產率及電流效率較低。故可知本節實驗結果說明從液相到陰極之質傳速率為本節實驗之關鍵所在。

再從圖 4-6 可得知如同過氧化氫產率及電流效率一般，氧氣利用效率在氧氣流量高於 0.3 L/min 時較高且較為穩定，但若較為微觀去

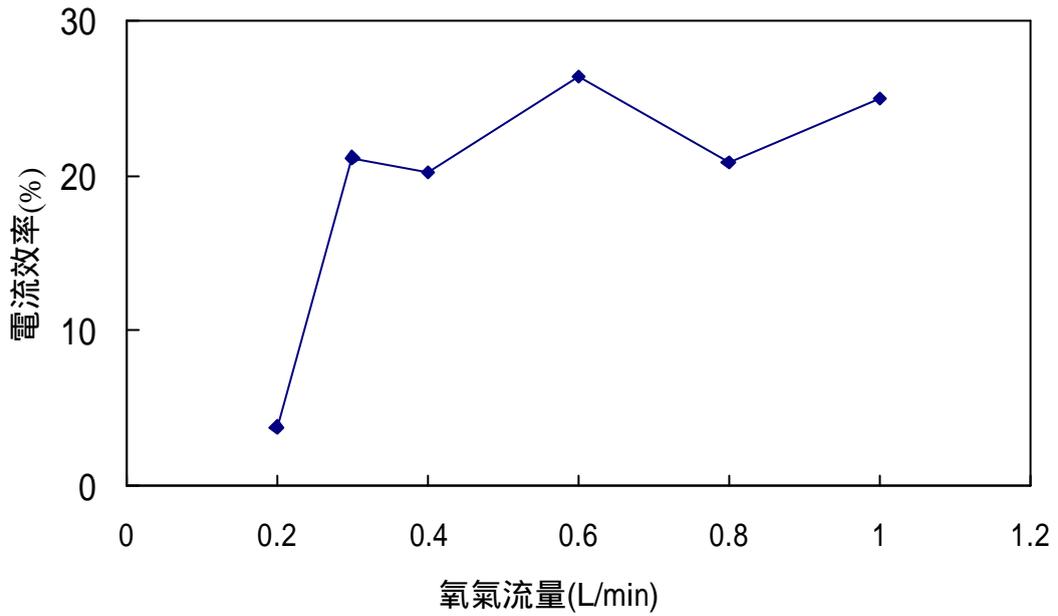


圖 4-5 電解還原產生 H₂O₂ 於不同氧氣流量下之整體電流效率
(電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 3 , 溫度 = 25. C , 極板間距 = 1 cm)

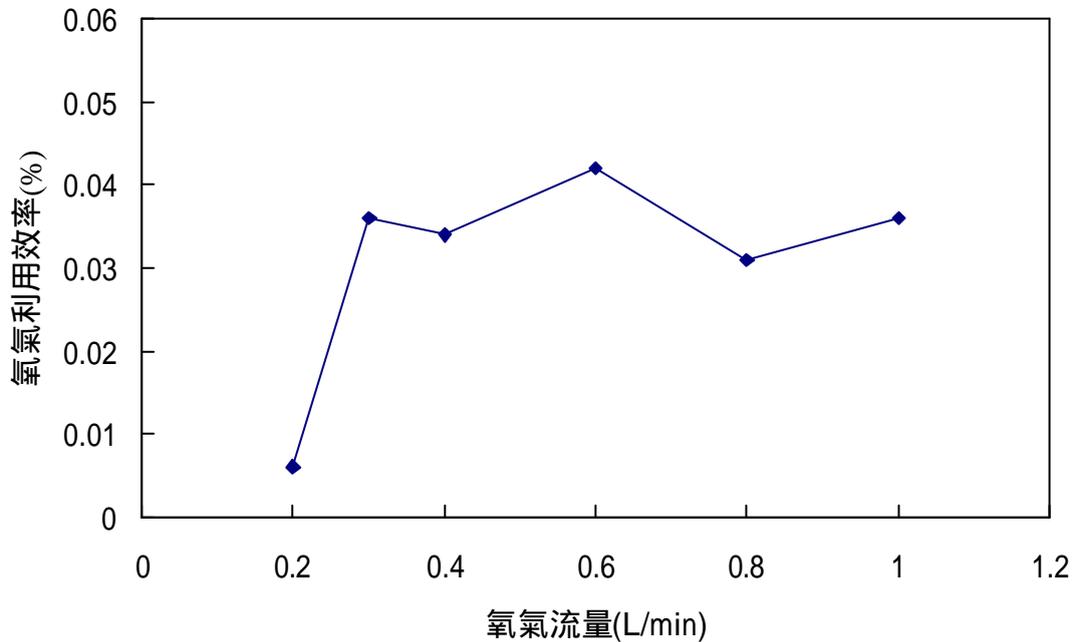


圖 4-6 電解還原產生 H₂O₂ 於不同氧氣流量下之整體氧氣利用效率
(電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 3 , 溫度 = 25. C , 極板間距 = 1 cm)

看可得到氧氣流量為 0.6 L/min 時其氧氣利用效率等於 0.042% 為實驗條件下之最佳處，高於此氧氣流量只是徒增浪費而已。

4-1-3 pH 值

以上一節所求得之較適氧氣流量為 0.6 L/min，來進一步以 pH 條件進行其對過氧化氫生成影響進行測試。pH 設計條件由酸性、中性至鹼性之較廣闊範圍。從圖 4-7 可知在極酸性 (pH = 1±0.2) 以及在極鹼性 (pH = 11±0.2) 皆有比較良好之過氧化氫產率，於二小時後在 pH = 1 時過氧化氫濃度達 46.3 mg/L，在 pH = 11 時過氧化氫濃度達 20.9 mg/L，而越在中偏酸性範圍之 pH 其過氧化氫產率則較低。

再由圖 4-8 可看出電流效率也與過氧化氫產率一樣有相似的結

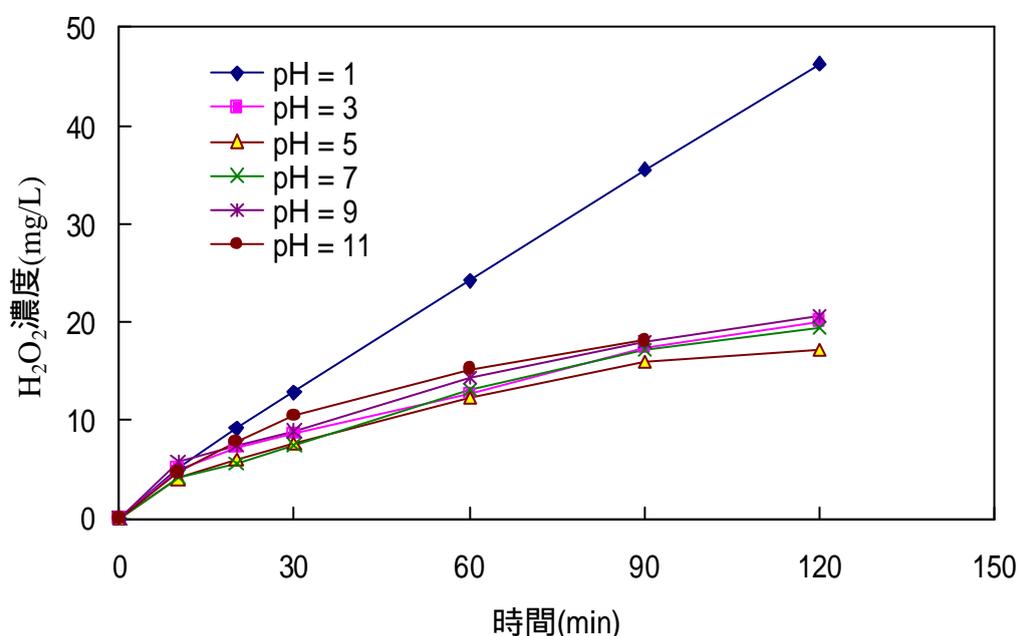


圖 4-7 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 pH 下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度 (電流密度 = 0.66 mA/cm²，溫度 = 25.0 C，極板間距 = 1 cm，氧氣流量 = 0.6 L/min)

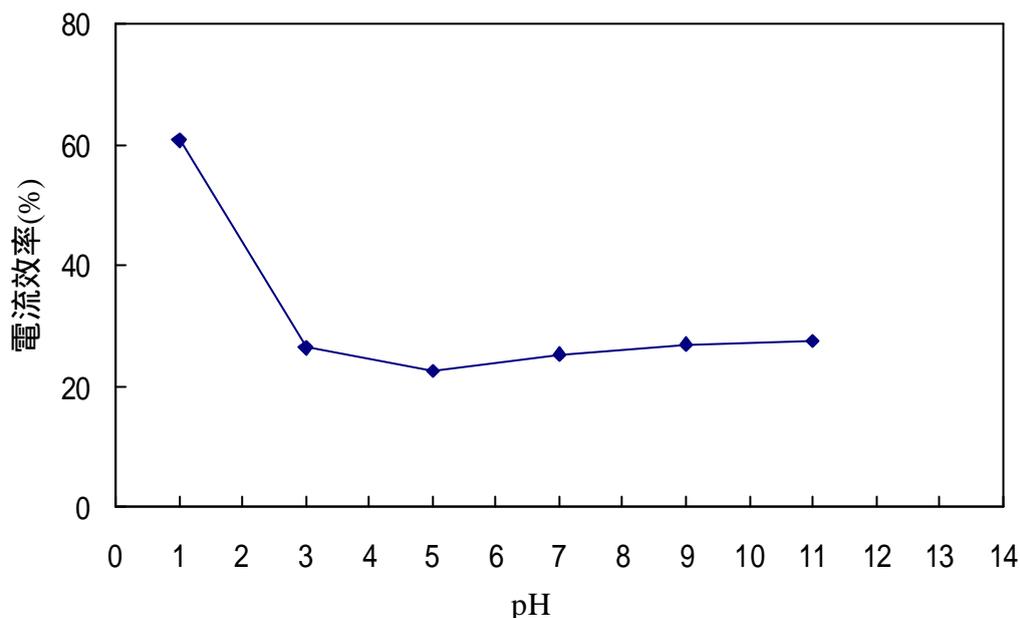


圖 4-8 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 pH 下之整體電流效率

(電流密度 = 0.66 mA/cm² , 溫度 = 25. C , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min)

果，而會造成如此結果之原因則可能為系統在酸性或鹼性狀態下，氧氣於陰極上之電化學反應有較為不同之性質。在 pH 為偏鹼性之範圍下，會有如下之化學反應式：



氧氣於偏鹼性狀況下會形成 HO₂⁻，而會進一步再形成過氧化氫。而在 pH 為偏酸性之範圍下，氧氣則會如同式 (4-1) 之反應式而還原成過氧化氫。故在微酸性至中性之範圍，式 (4-1) (4-4) 及 (4-5) 之反應較不明顯，故 H₂O₂ 產量較少，電流效率也較差。另外，由酸性範圍與鹼性範圍的比較下，顯然過氧化氫產率與電流效率在酸性範圍

下之則明顯比在鹼性範圍下佔有優勢，故以設計 pH 範圍下之 $\text{pH} = 1 \pm 0.2$ 時為後續過氧化氫生成實驗之固定 pH 條件。

4-1-4 極板間距

由於溶液本身即具有電阻，故通入電流時，因此電阻會造成能量損耗，而使產生之電壓下降。而一般電極板間之距離，即會影響電壓。

在本節實驗極板間距條件使用 1 cm、2 cm 及 3 cm，從圖 4-9 及 4-10 可看出，極板間距對於過氧化氫產率與電流效率之影響並不十分明顯，然而，由圖 4-11 來看，隨著極板間距的擴大，系統電壓則愈來愈大，顯示出在定電流下，電阻有隨著極板間距的擴大而上升之趨勢。趙⁽⁵⁰⁾ (1989) 以極板間距條件探討電解氧化法處理氰系電鍍廢液

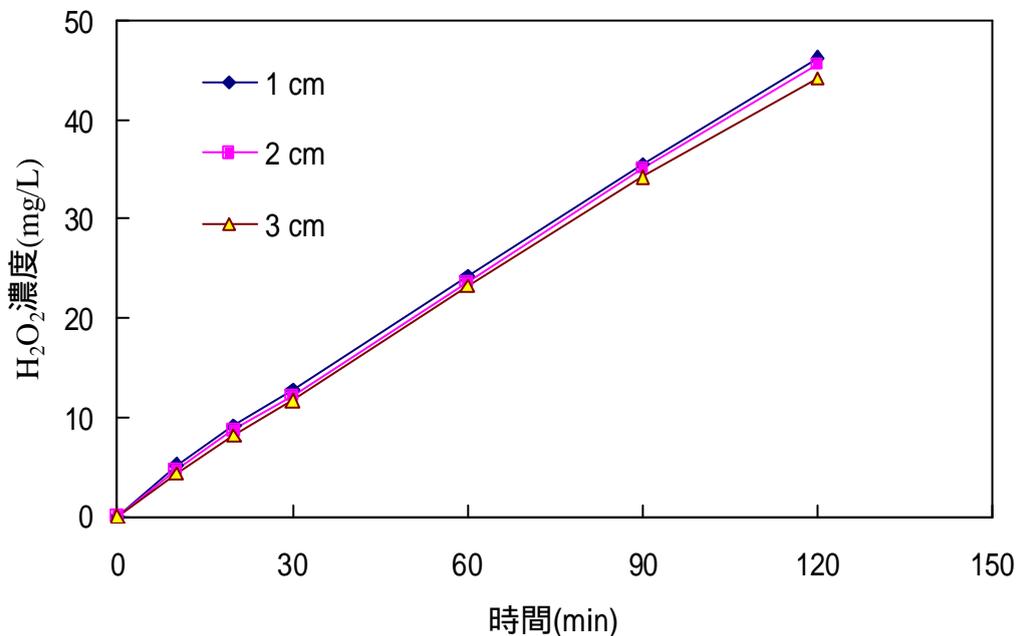


圖 4-9 電解還原產生 H₂O₂ 於不同極板間距下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度
(電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 1，溫度 = 25.0 C，氧氣流量 = 0.6 L/min)

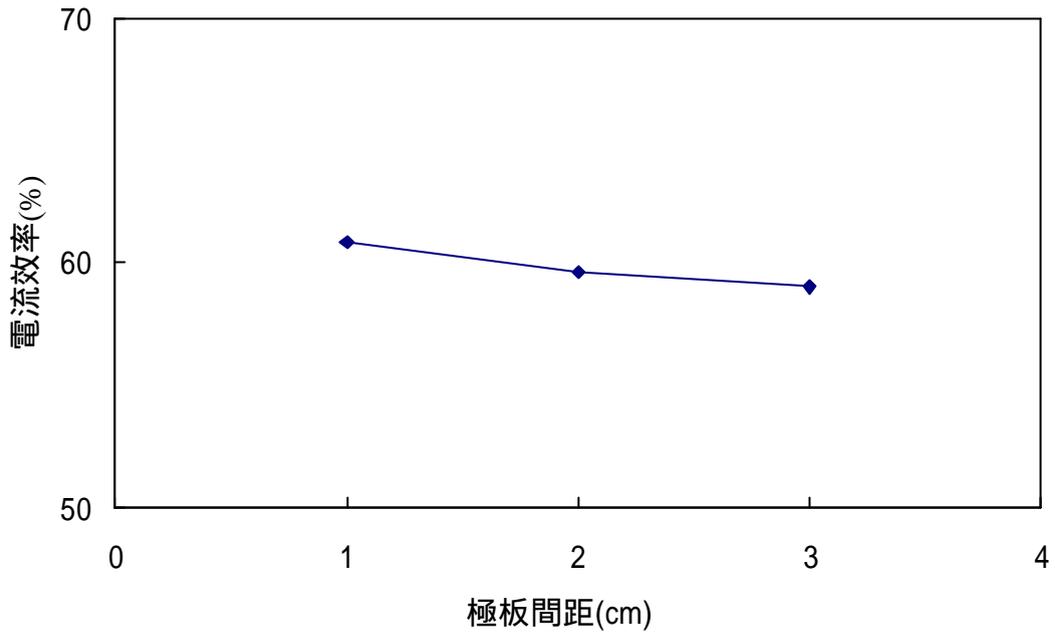


圖 4-10 電解還原產生 H₂O₂ 於不同極板間距下之整體電流效率
 (電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 1 , 溫度 = 25. C , 氧氣流量 = 0.6 L/min)

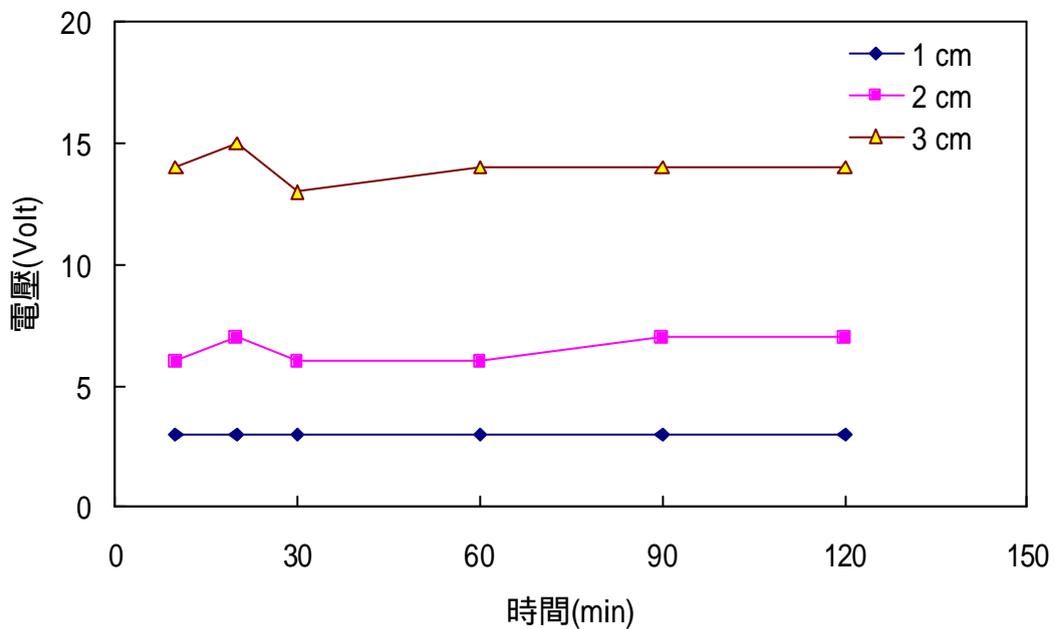


圖 4-11 電解還原產生 H₂O₂ 於不同極板間距下隨時間變化之系統電壓
 (電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 1 , 溫度 = 25. C , 氧氣流量 = 0.6 L/min)

之研究中，隨著極板間距之增加，系統電阻也增加，因而造成能量之消耗。故為了減少不必要的能量損失，選擇極板間距為 1 cm 之條件以為較良好之條件。

4-1-5 溫度

綜合以上較佳之操作條件，探討在 10、25 及 40 等不同溫度下對過氧化氫生成之影響。由圖 4-12 及 4-13 可看出，在 2 小時反應過程中，溫度 10、25 及 40 時其過氧化氫濃度分別為 53 mg/L、46.3 mg/L 及 3.6 mg/L，而整體電流效率分別為 70%、60.8% 及 4.7%，可見過氧化氫產率及電流效率接隨著溫度上升而降低。

一般來說，溫度高低會影響氧氣溶解度，溫度愈高，氧氣溶解度

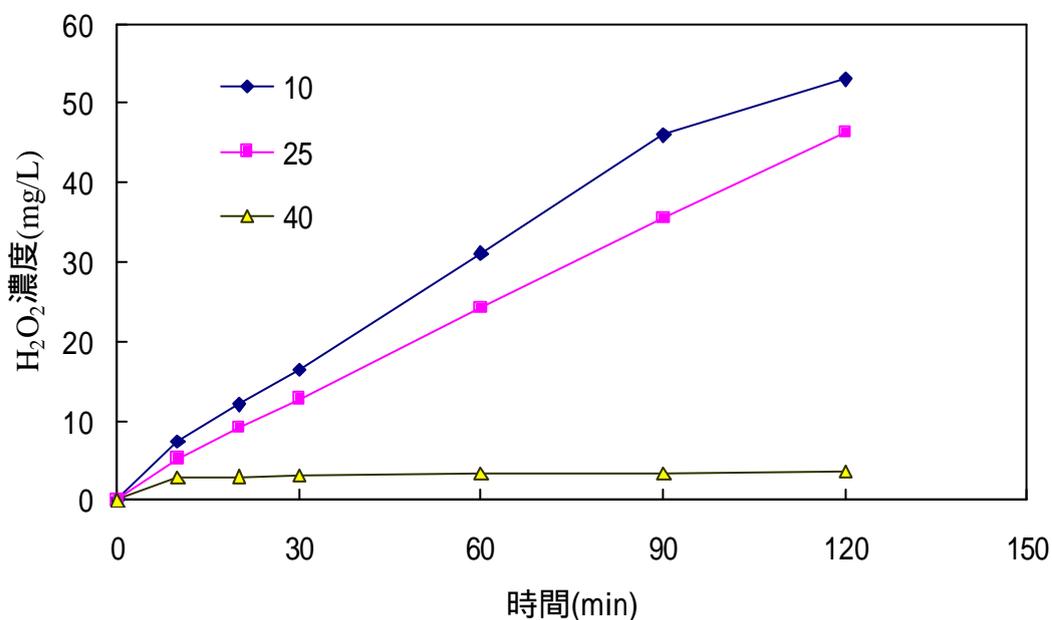


圖 4-12 電解還原產生 H₂O₂ 於不同溫度下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度 (電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 1，極板間距 = 1 cm，氧氣流量 = 0.6 L/min)

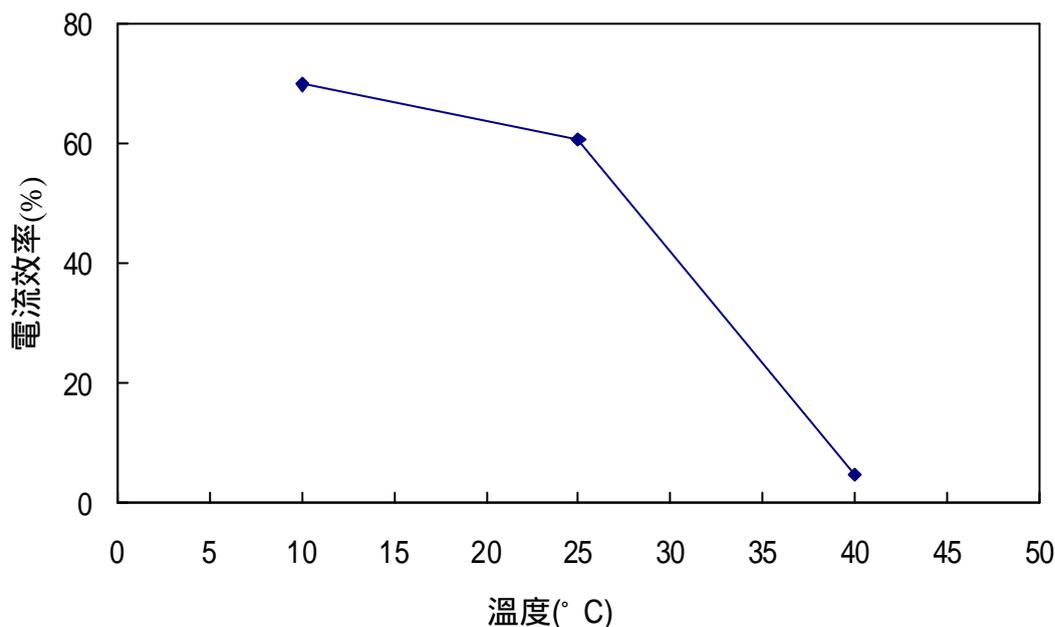


圖 4-13 電解還原產生 H₂O₂ 於不同溫度下之整體電流效率

(電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 1 , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min)

愈低，因而間接減少了過氧化氫的產率，並也使電流效率變差。Taylor⁽³¹⁾ *et al.*, (1975) 針對溶氧電解還原形成過氧化氫之質傳現象，探討溫度對此現象之影響，指出溫度事實上並不影響過氧化氫之增加量，但由於 H₂O₂ 於電解還原產生時也會由於電解反應及自然衰減而減少產量，且此效應隨溫度升高而增強，故致使溫度在較高之狀況下過氧化氫產率由於已產生之過氧化氫迅速破壞而減少。Do⁽⁷⁾ *et al.*, (1993) 在過氧化氫電解產生實驗中，分別在不同溫度下測量其系統之電流密度，由其結果顯示電流密度會隨著溫度上升有微幅改變，然而這微幅改變會致使系統無法達到適當之陰極還原電位，因而造成電流效率降低。

4-1-6 無機陰離子

無機陰離子一般在電解系統中大部分屬於電解質，具有降低系統電阻而提高導電度之功用，使得輸入之電能使用效率提升。本節實驗為在溫度 25 °C，在最佳條件下以氯鹽、過氯酸鹽及硫酸鹽等無機陰離子探討其對系統中過氧化氫之生成及電流效率之影響，而分別以 0.05 M、0.1 M、0.2 M、0.3 M 等濃度之 NaCl、NaClO₄、Na₂SO₄ 作為無機陰離子的來源，另外分別以 HCl、HClO₄、H₂SO₄ 來調整系統之 pH 至 1。

圖 4-14 及 4-15 顯示出四個不同濃度之 NaCl 添加下，對系統過氧化氫產率及電流效率並沒有有效助益，反而還有抑制作用。另外可以看出不同濃度之 NaCl 添加下對於系統過氧化氫及電流效率較無明顯的影響。圖 4-16 及 4-17 四個不同濃度之 NaClO₄ 添加下，對系統過氧化氫及電流效率之影響情形，可以由此看出當 NaClO₄ 添加濃度在 0.1 M 以上時，其過氧化氫 2 小時累積濃度及電流效率比未加任何

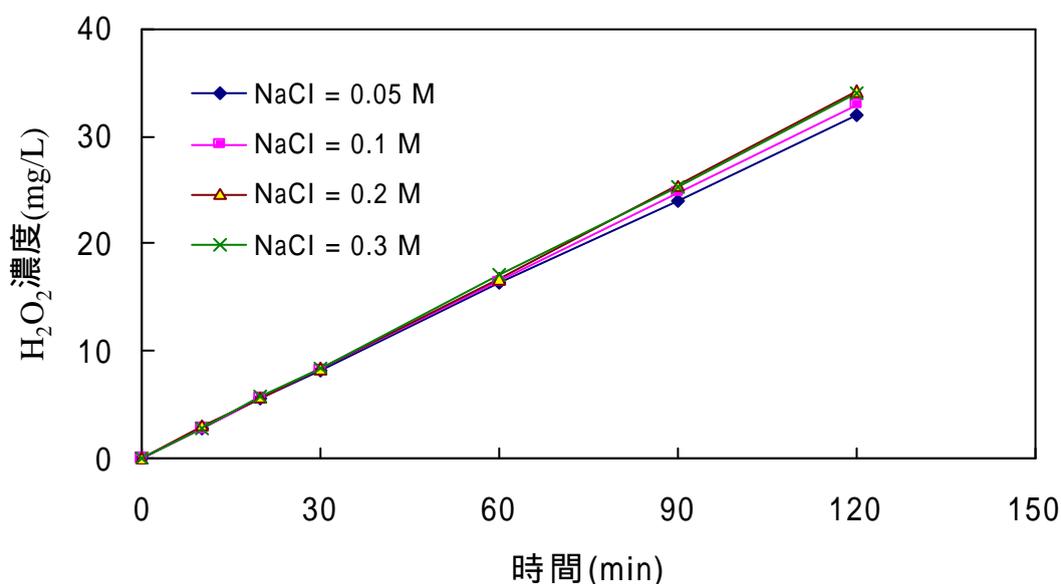


圖 4-14 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 NaCl 濃度下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度 (電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 1，極板間距 = 1 cm，氧氣流量 = 0.6 L/min，溫度 = 25 °C)

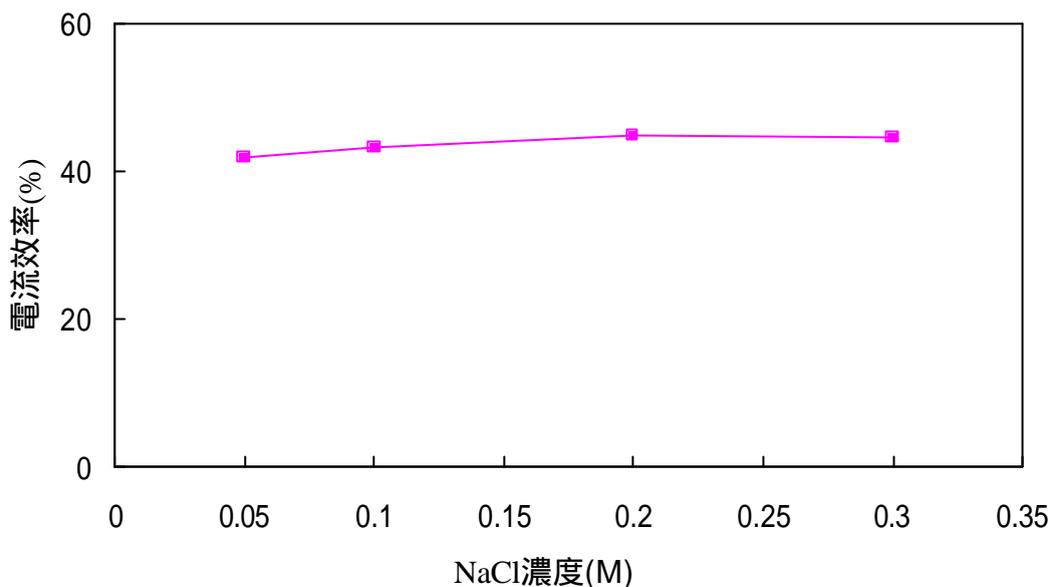


圖 4-15 電解還原產生 H_2O_2 於不同 NaCl 濃度下之整體電流效率
(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 1 , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , 溫度 = 25. C)

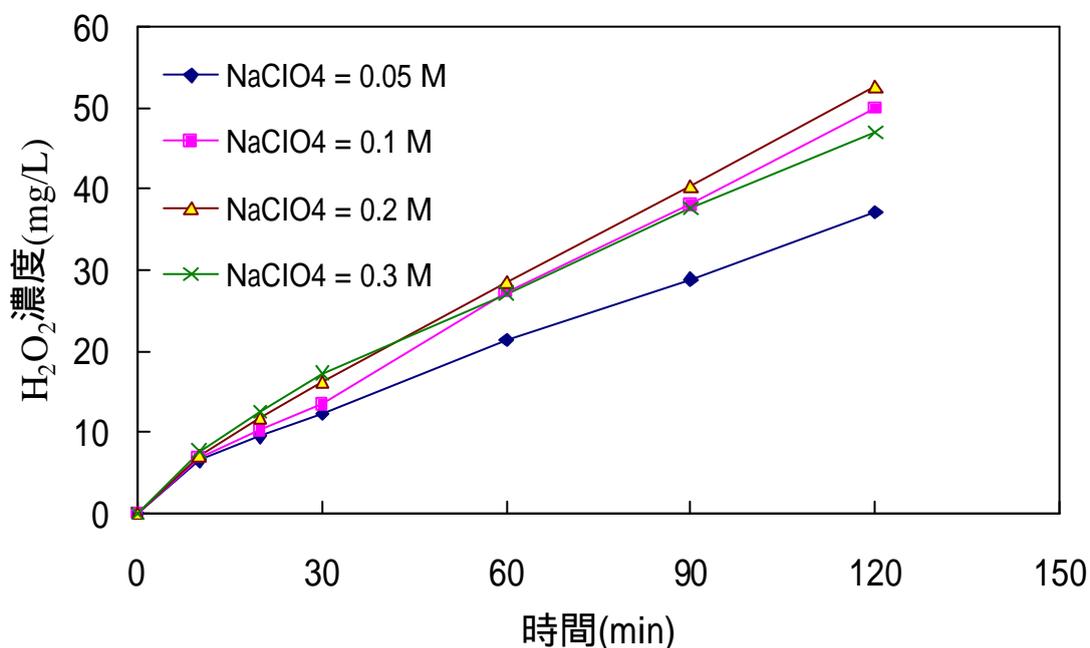


圖 4-16 電解還原產生 H_2O_2 於不同 $NaClO_4$ 濃度下隨時間變化之 H_2O_2 產生濃度
(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 1 , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , 溫度 = 25. C)

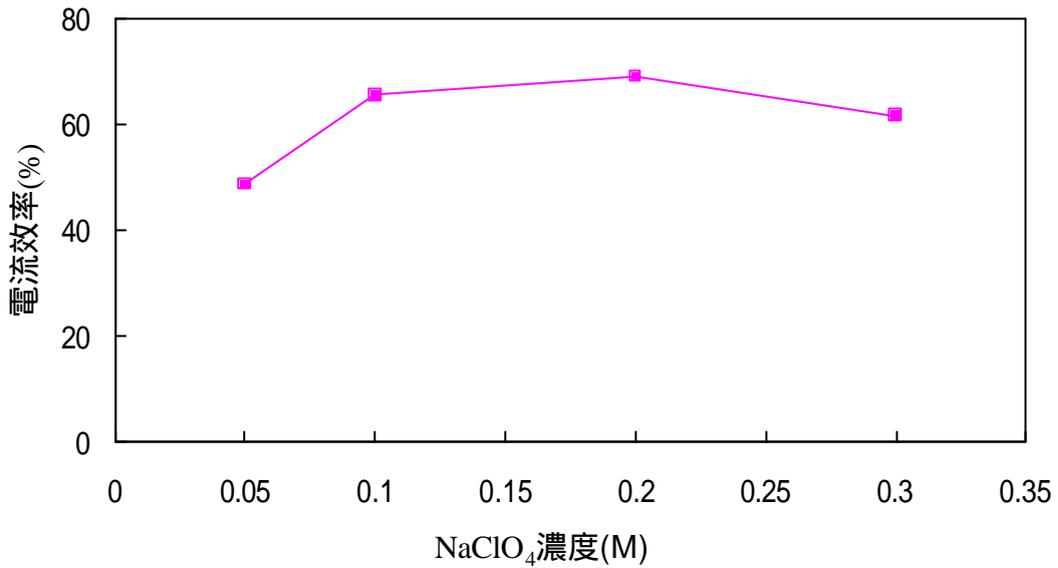


圖 4-17 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 NaClO₄ 濃度下之整體電流效率
(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 1, 極板間距 = 1 cm, 氧氣流量 = 0.6 L/min, 溫度 = 25.0 C)

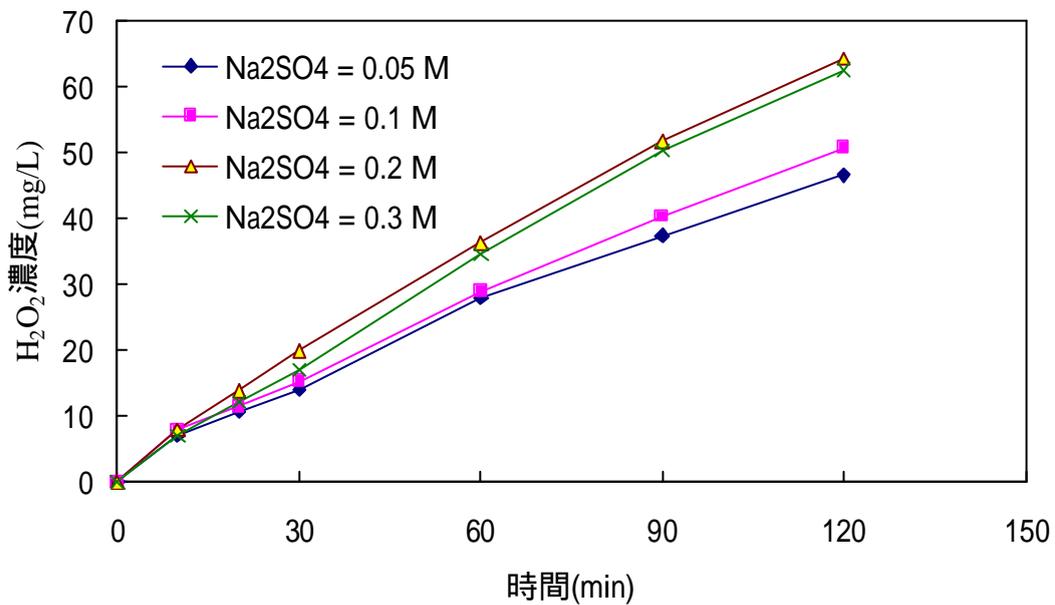


圖 4-18 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 Na₂SO₄ 濃度下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度
(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 1, 極板間距 = 1 cm, 氧氣流量 = 0.6 L/min, 溫度 = 25.0 C)

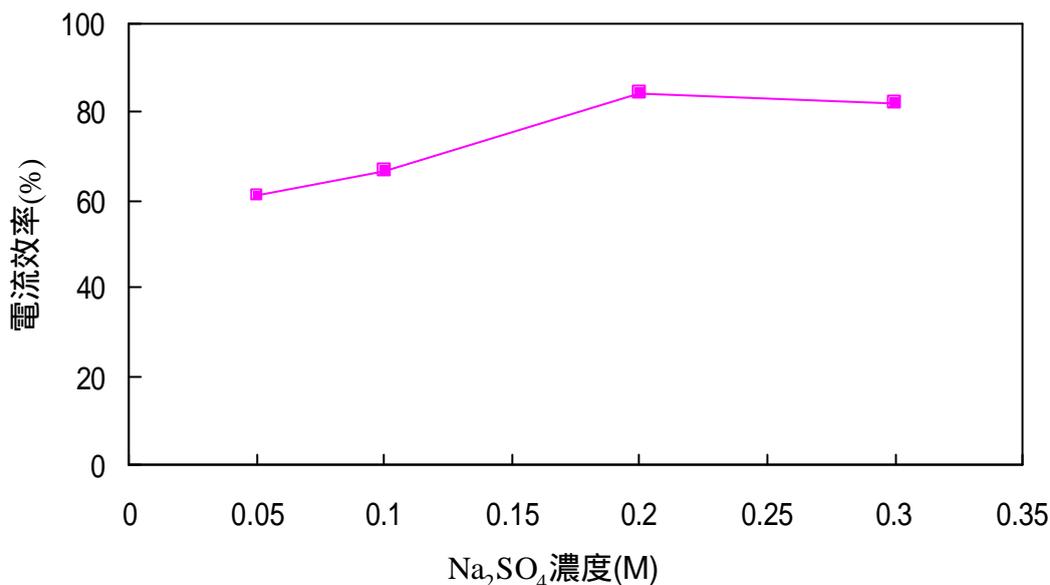


圖 4-19 電解還原產生 H₂O₂ 於不同 Na₂SO₄ 濃度下之整體電流效率
(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 1, 極板間距 = 1 cm, 氧氣流量 = 0.6 L/min, 溫度 = 25. C)

無機陰離子時高了一些，但若濃度加至 0.3 M 時比起濃度加至 0.2 M 過氧化氫產率及電流效率來的略低一些。另外從圖 4-18 及圖 4-19 不同濃度之 Na₂SO₄ 添加下對於系統過氧化氫產率及電流效率也有與 NaClO₄ 添加時有相似之情況，但當 Na₂SO₄ 添加濃度達 0.2 M 以上時則有較明顯之助益。

由圖 4-14 至圖 4-19 可看出在 NaCl、NaClO₄、Na₂SO₄ 等無機陰離子皆添加 0.2 M 時，系統之過氧化氫產率及電流效率有較良好之表現，分別為添加 NaCl 時 2 小時過氧化氫濃度達 34.2 mg/L，電流效率達 44.9%；添加 NaClO₄ 時 2 小時過氧化氫濃度達 52.6 mg/L，電流效率達 69.1%；添加 NaCl 時 2 小時過氧化氫濃度達 64.3 mg/L，電流效率達 84.5%。再以各無機陰離子添加濃度 0.2 M 時與不添加無機陰離子之 2 小時過氧化氫濃度及整體電流效率比較之，如圖 4-20 及圖 4-21 所示，顯示出添加 NaCl 時反而比不添加無機陰離子時來的差，可能

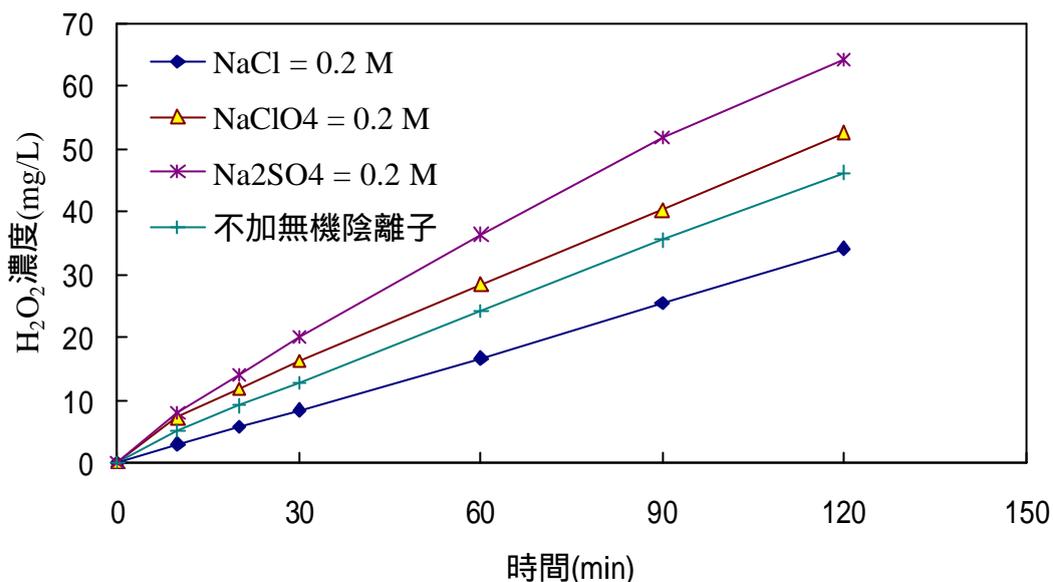


圖 4-20 電解還原產生 H₂O₂ 於最佳無機陰離子濃度與不加無機陰離子下隨時間變化之 H₂O₂ 產生濃度

(電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 1 , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , 溫度 = 25. C)

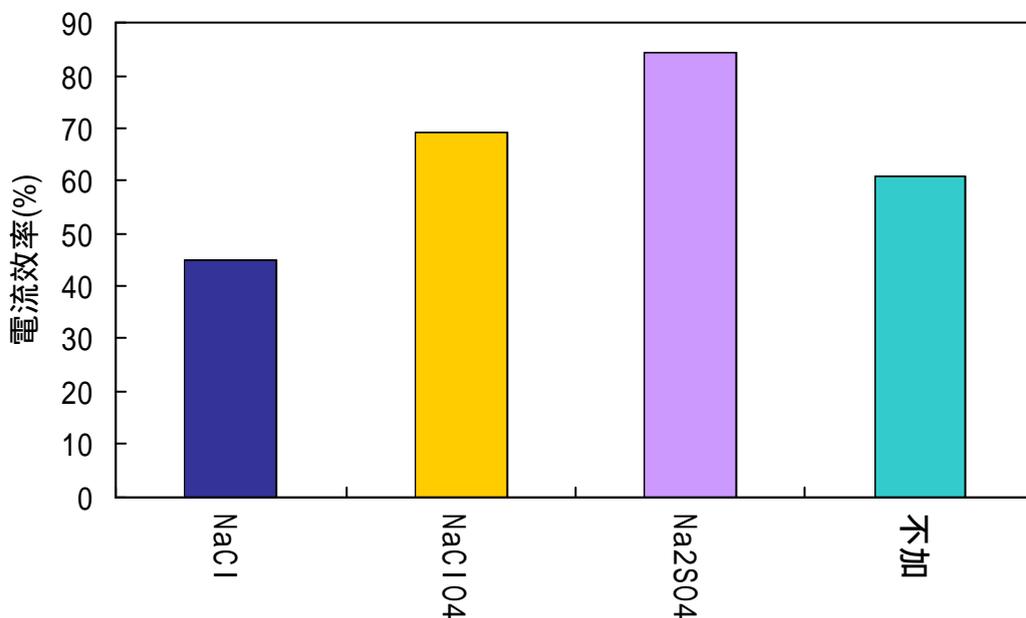


圖 4-21 電解還原產生 H₂O₂ 於最佳無機陰離子濃度與不加無機陰離子下之整體電流效率

(電流密度 = 0.66 mA/cm² , pH = 1 , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , 溫度 = 25. C)

是由於氯鹽會消耗過氧化氫（陳氏⁽⁴⁶⁾, 1994），另外氯鹽於陽極的氧化能力也會降低系統之電流效率。添加 NaClO₄ 時則有較不添加任何無機陰離子明顯地提昇能力，主要是由於過氯酸鹽能夠輔助系統電位到達最佳電位（Huang⁽⁸⁾ *et al.*, 2002），且過氯酸鹽本身並不會消耗過氧化氫，然而，如圖 4-15 及 4-16，若添加濃度為 0.3 M 時，效果反而略為降低，原因可能是若以還原電位觀點來看，過氯酸根本身之標準還原電位為 1.19 V，如式（4-6）所示，已高於氧氣生成過氧化氫之還原電位為 0.695 V，如式（4-1）所示，意謂過氯酸根競爭系統所供應電子的能力，高於生成過氧化氫者，故當溶液中過氯酸鹽濃度愈高時，勢必造成過氧化氫的生成趨勢下降，致使整體濃度降低。



而添加 Na₂SO₄ 時則除了有較不添加無機陰離子明顯地提昇能力，也比添加 NaClO₄ 來的加強多了，原因可能除了擁有與過氯酸鹽之相當功能外，硫酸鹽也會經由電解氧化生成過氧二硫酸氫鹽，再水解生成過氧化氫（Do⁽⁷⁾ *et al.*, 1993），使得過氧化氫產率及電流效率更加提升，而硫酸鹽濃度高時也與過氯酸鹽情形類似。故從本節實驗之整體結果看來，選用適當物種及濃度之無機陰離子確實能使系統在溫度 25 之下有明顯地增進效能的功用。

4-2 光電氧化法反應處理最佳化研究實驗

本光電氧化法系針對高濃度醋酸進行反應處理最佳化研究實驗，而有關實驗處理醋酸之基本條件如表 4-1。

表 4-1 反應之醋酸條件

醋酸濃度	2000 mg/L
TOC 濃度	940~970 mg/L
COD 濃度	2100~2140 mg/L
水樣體積	2000 mL
pH	2.55~2.60
導電度	0.25~0.30 ms/cm

首先探討在直接光解、直接電解及直接光電解等背景實驗下對於水中醋酸之降解狀況，再來探討光電氧化法。而光電氧化法所使用之控制變因，沿用第一階段實驗之部份條件，分別是電流密度為 0.66 mA/cm^2 、氧氣流量為 0.6 L/min 及極板間距為 1 cm 等條件，並以波長 254 nm 、強度 450 W 之紫外光為光源，而溫度條件則除了探討溫度影響反應系統情況外一律於 25°C 下來恆溫反應。以這些條件來探討 pH 值及亞鐵離子添加濃度等條件對反應系統影響之研究，並在設計條件下尋找出最佳 pH 環境及最佳亞鐵離子添加濃度，而後分別對溫度條件及常溫下添加過氯酸鹽及硫酸鹽等無機陰離子加以探討更進一步之結果。

4-2-1 背景實驗

由於光電氧化法使用到紫外光及電兩種能源，故分別以直接光解及直接電解探討對醋酸之降解情形，另外也合併兩種能源的使用謂之直接光電解來討論之。由圖 4-22 顯示直接電解、直接光解及直接光電解在 5 小時反應過程中對醋酸之轉化率分別為 12.5%、18.4%及 22%；而圖 4-23 為此三種反應在 5 小時反應過程中對醋酸之 TOC 礦化率分別為 4.4%、15.4%及 21%。由此結果顯示直接光解、直接電解及直接光電解對於醋酸並無有效之破壞，且轉化率及礦化率兩者差距

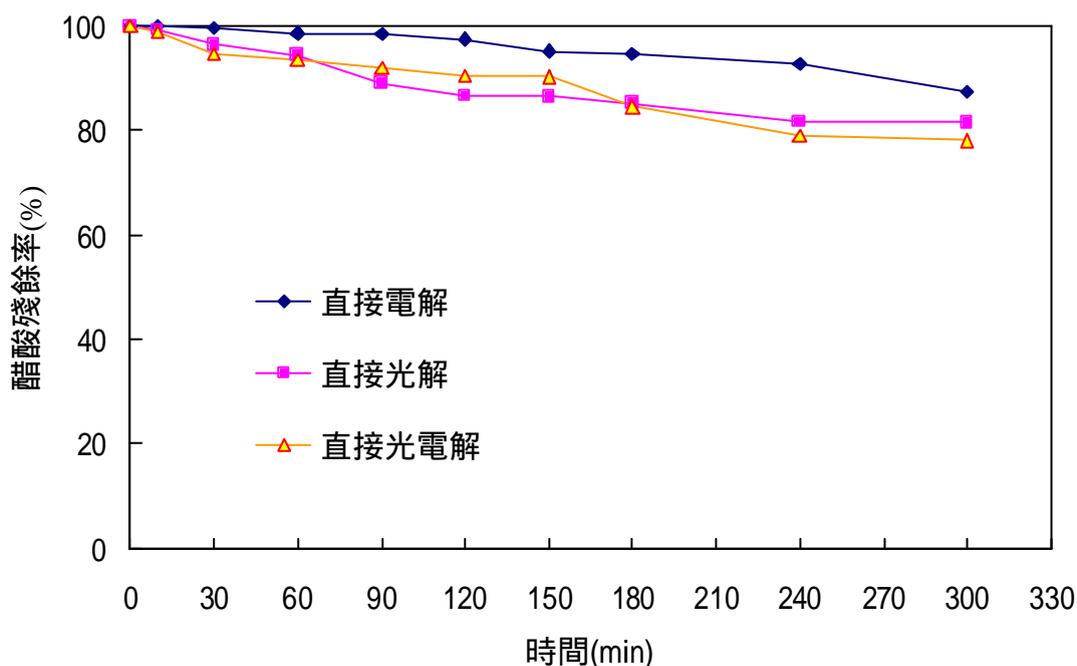


圖 4-22 背景實驗下之醋酸殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2 , 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25°C , 紫外光強度 = 450 W , 紫外光波長 = 254 nm)

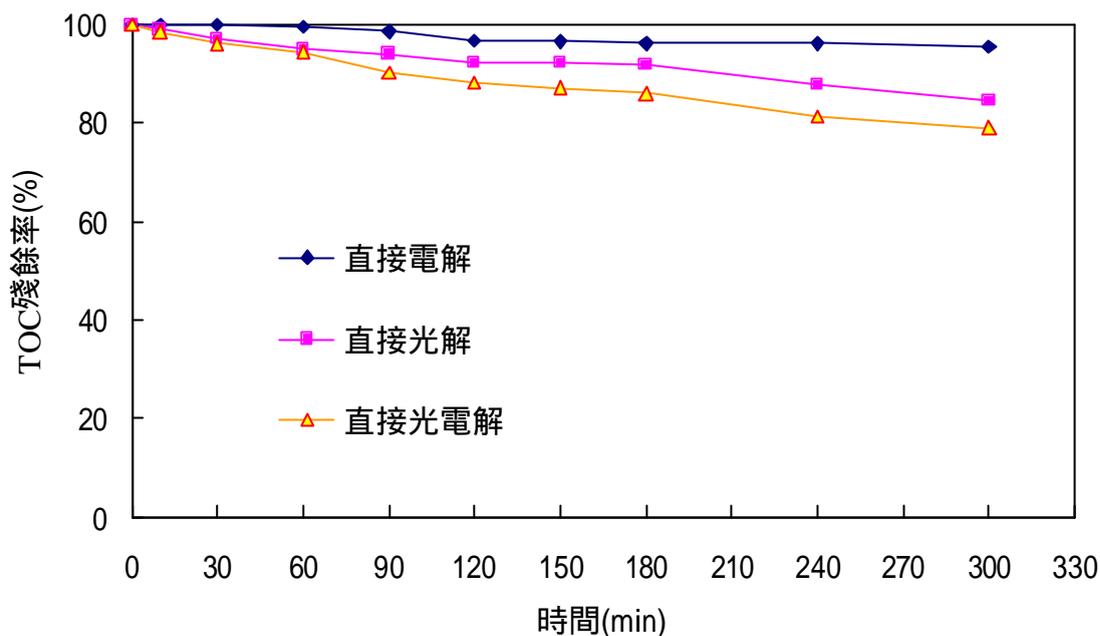


圖 4-23 背景實驗下之 TOC 殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2 , 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25 , 紫外光強度 = 450 W , 紫外光波長 = 254 nm)

並不大，顯示此三種反應對於醋酸及其衍生之中間產物並無有效的降解。另外由此三者反應之去除效率可看出，直接光解加上直接電解對去除程度有加成作用，顯示在較高能量下對醋酸有加速降解之作用，但對整體去除效率來講仍然助益不大。

從醋酸之礦化方面來探討，可假設其 TOC 之遞減可使用擬一階反應 (pseudo first-order kinetics) 來表示，而其反應速率式可由下式表示之：

$$\frac{dC_{TOC}}{dt} = -k C_{TOC} \quad (4-7)$$

其中， k 為反應速率常數 (reaction rate constant)。將所得數據以一階反應動力模式模擬，如圖 4-24 所示，求得之 k 值與 R^2 值如表 4-2 所示。由表 4-2 之結果得知，反應速率常數 k 於各條件之情況與實驗結

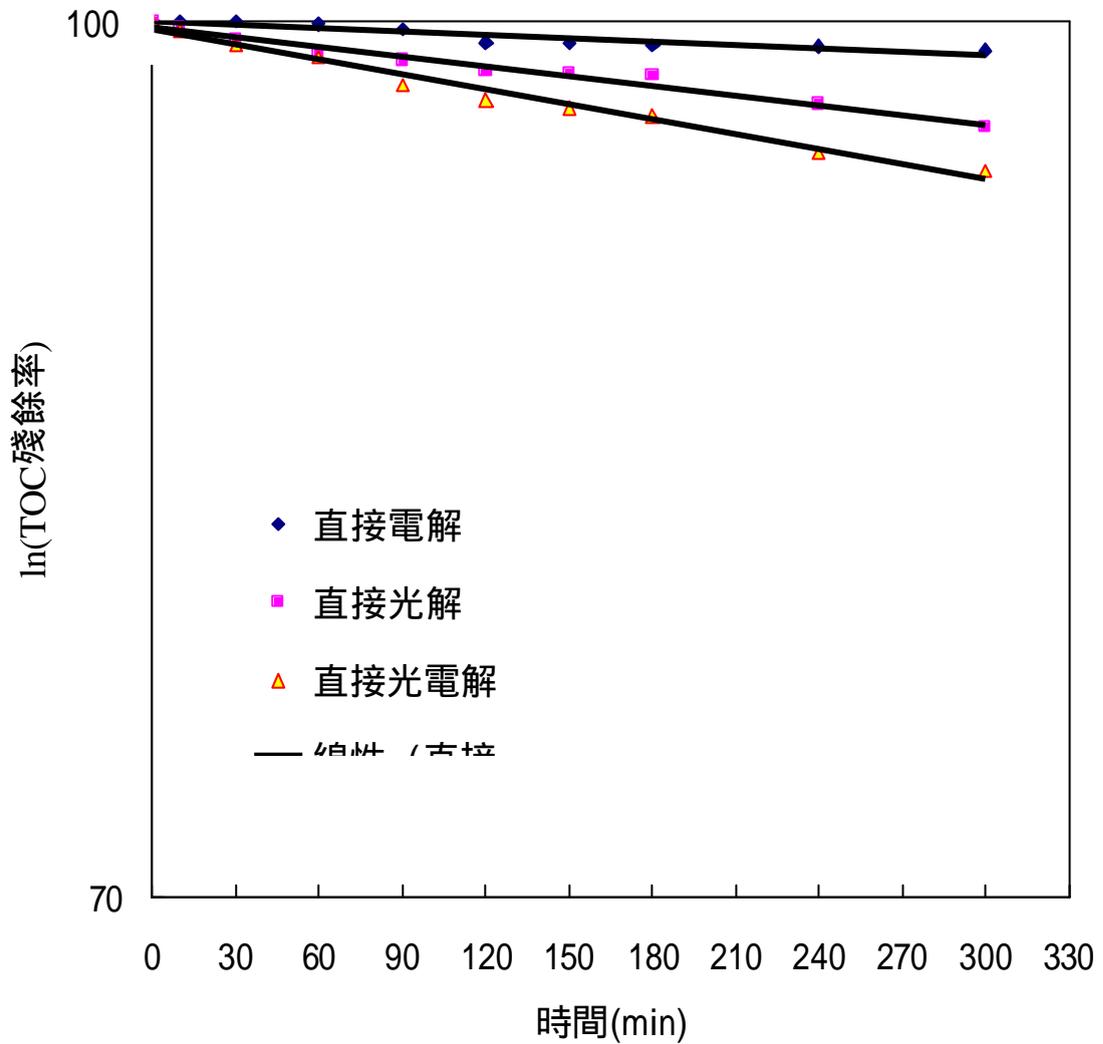


圖 4-24 於不同背景實驗下醋酸之 TOC 殘餘率一階動力模式模擬

$$\text{直接電解} : y = 100.24e^{-0.0088x}, R^2 = 0.9275$$

$$\text{直接光解} : y = 99.55e^{-0.0158x}, R^2 = 0.9149$$

$$\text{直接光電解} : y = 99.82e^{-0.0181x}, R^2 = 0.9613$$

表 4-2 醋酸之 TOC 於不同背景實驗下反應之 k 值與 R² 值

背景實驗	直接電解	直接光解	直接光電解
TOC			
k(min ⁻¹)	0.0088	0.0158	0.0181
R ²	0.9275	0.9149	0.9613

果有一致之趨勢。而從 R² 來看，直接光電解之 R² 在 0.95 以上，而直接電解及直接光解之 R² 則稍微低於 0.95，可見直接光電解之 TOC 降解可以擬一階反應動力模擬。

4-2-2 pH 值之影響

pH 值一般影響傳統 Fenton 法甚鉅，而面對系統更為複雜之本光電氧化法，似乎更有影響力。將 pH 調整為 1、2、3、4、5 來尋求這範圍內之最適 pH 值環境，另外各實驗條件皆添加了濃度 120 mg/L 之亞鐵離子，在紫外光照及較適過氧化氫產生之電解條件下來處理醋酸。

圖 4-25 及圖 4-26 顯示在此條件下醋酸及其 TOC 濃度之處理程度，在 pH 值為 1、2、3、4 及 5 時，其醋酸 5 小時之轉化率分別為 28%、70.6%、45.4%、26% 及 12.5%，其 TOC 5 小時之礦化率分別為 37.7%、72.9%、46.5%、35.3% 及 8%，由此結果可以看出反應在此五個 pH 值中，pH 值為 2 時有較不錯之表現，而當 pH 值提高至 5 時則

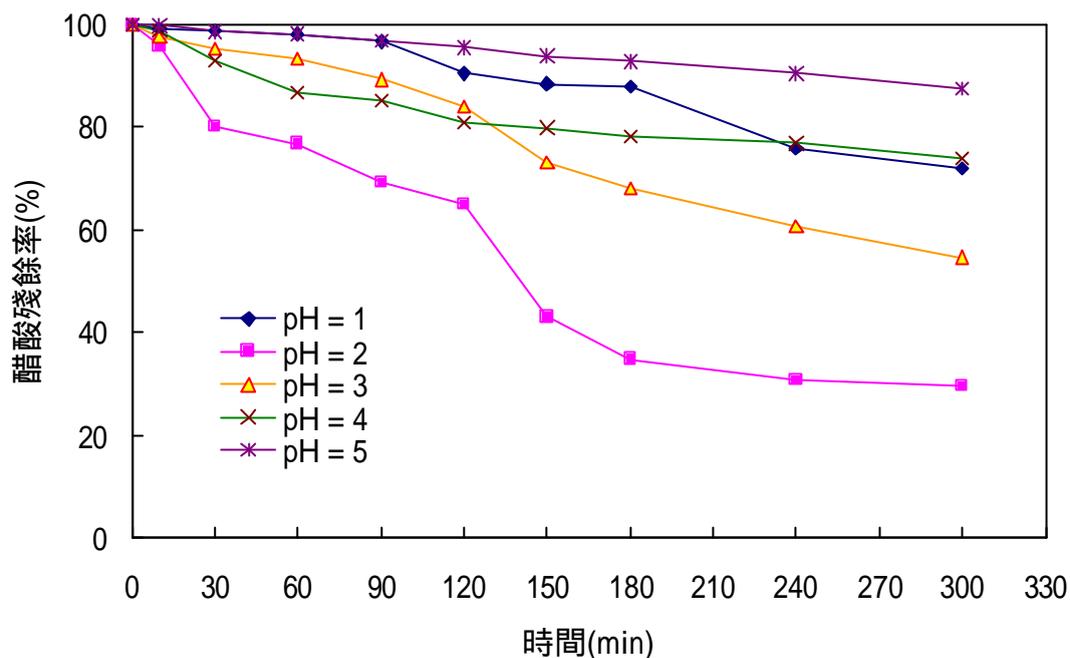


圖 4-25 光電氧化法於不同 pH 下之醋酸殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{Fe}^{2+} = 120 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25° C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

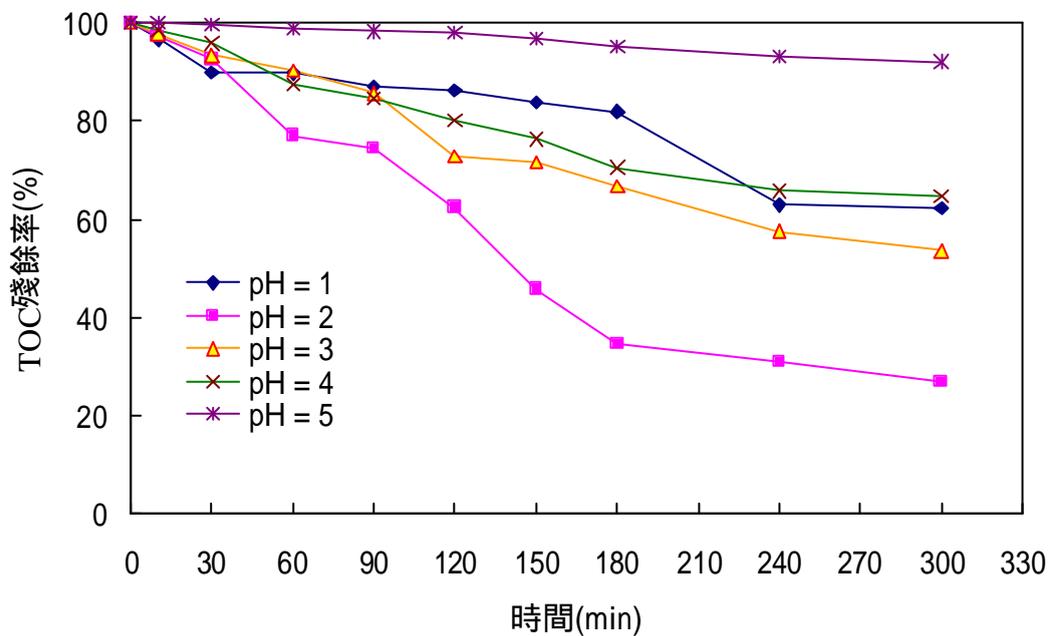


圖 4-26 光電氧化法於不同 pH 下之 TOC 殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{Fe}^{2+} = 120 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25° C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

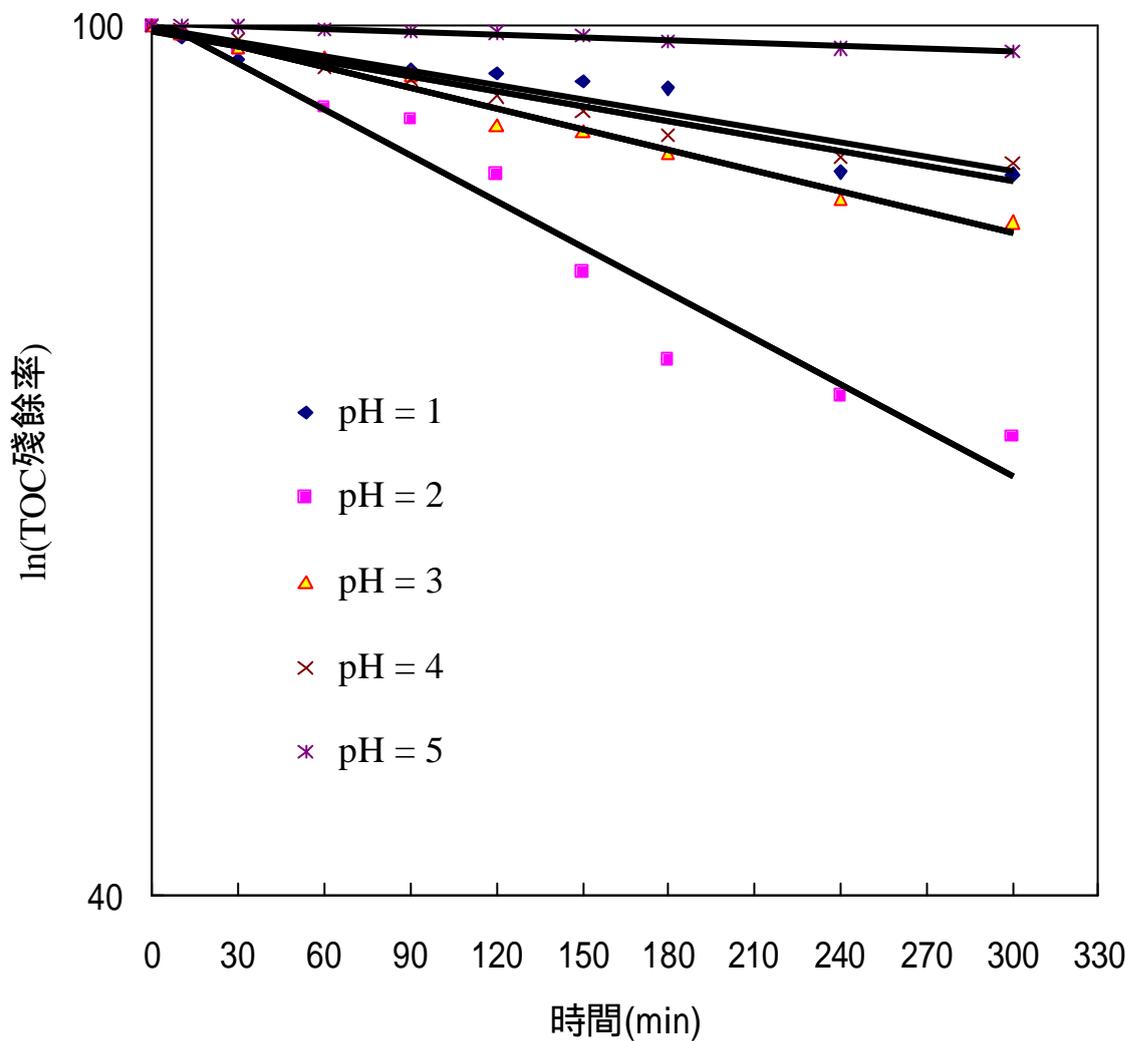


圖 4-27 於不同 pH 值下醋酸之 TOC 殘餘率一階動力模式模擬

$$\text{pH} = 1 : y = 99.89e^{-0.0331x}, R^2 = 0.9005$$

$$\text{pH} = 2 : y = 100.62e^{-0.1056x}, R^2 = 0.9593$$

$$\text{pH} = 3 : y = 100.04e^{-0.0478x}, R^2 = 0.9835$$

$$\text{pH} = 4 : y = 99.61e^{-0.0344x}, R^2 = 0.9666$$

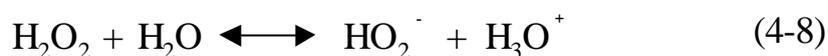
$$\text{pH} = 5 : y = 100.12e^{-0.0063x}, R^2 = 0.9723$$

表 4-3 醋酸之 TOC 於不同 pH 值下反應之 k 值與 R² 值

pH	1	2	3	4	5
TOC					
k(min ⁻¹)	0.0331	0.1056	0.0478	0.0344	0.0063
R ²	0.9005	0.9593	0.9835	0.9666	0.9723

整體去除效率則降低許多。另外以此結果來與背景實驗比較，顯示系統之 OH⁻ 仍為最主要破壞醋酸之氧化物，而中間產物也能更進一步的降解。將所得數據以一階反應動力模式模擬，如圖 4-27 所示，求得之 k 值與 R² 值如表 4-3 所示。由表 4-3 之結果得知，反應速率常數 k 於各條件之情況與實驗結果有一致之趨勢。而從 R² 來看，pH 值為 2、3、4 及 5 時之 R² 在 0.95 以上，而 pH 值為 1 時之 R² 則稍微低於 0.95，可見 pH 值為 2、3、4 及 5 時之 TOC 降解可以擬一階反應動力模擬。

從圖 4-28 可明顯觀察出，在紫外光及亞鐵離子雙重催化過氧化氫形成 OH⁻ 時，於低 pH 值下，過氧化氫在系統內殘留之濃度較高，而隨著 pH 值上升，過氧化氫在系統內殘留之濃度隨之減少，與前階段過氧化氫生成實驗也相當符合，另外也由於過氧化氫在高 pH 環境下，會有如式 (4-8) 之反應發生，而使過氧化氫濃度遞減。



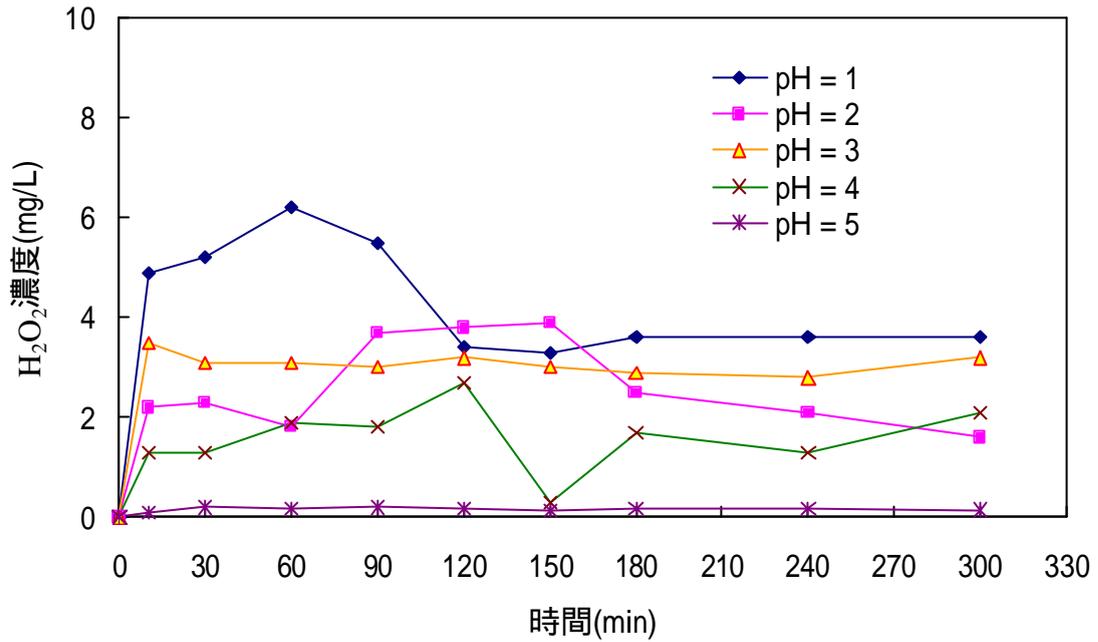


圖 4-28 光電氧化法於不同 pH 下 H₂O₂ 之濃度變化

(電流密度 = 0.66 mA/cm², Fe²⁺ = 120 mg/L, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25.0 C, 氧氣流量 = 0.6 L/min, UV 光強度 = 450 W, UV 光波長 = 254 nm)

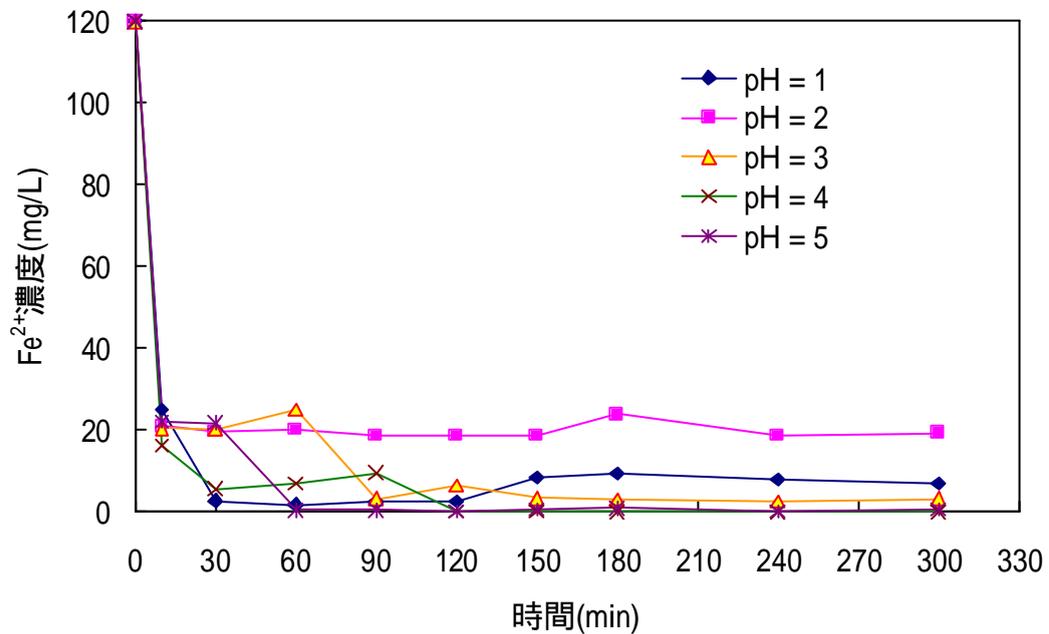


圖 4-29 光電氧化法於不同 pH 下亞鐵離子之濃度變化

(電流密度 = 0.66 mA/cm², Fe²⁺ = 120 mg/L, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25.0 C, 氧氣流量 = 0.6 L/min, UV 光強度 = 450 W, UV 光波長 = 254 nm)

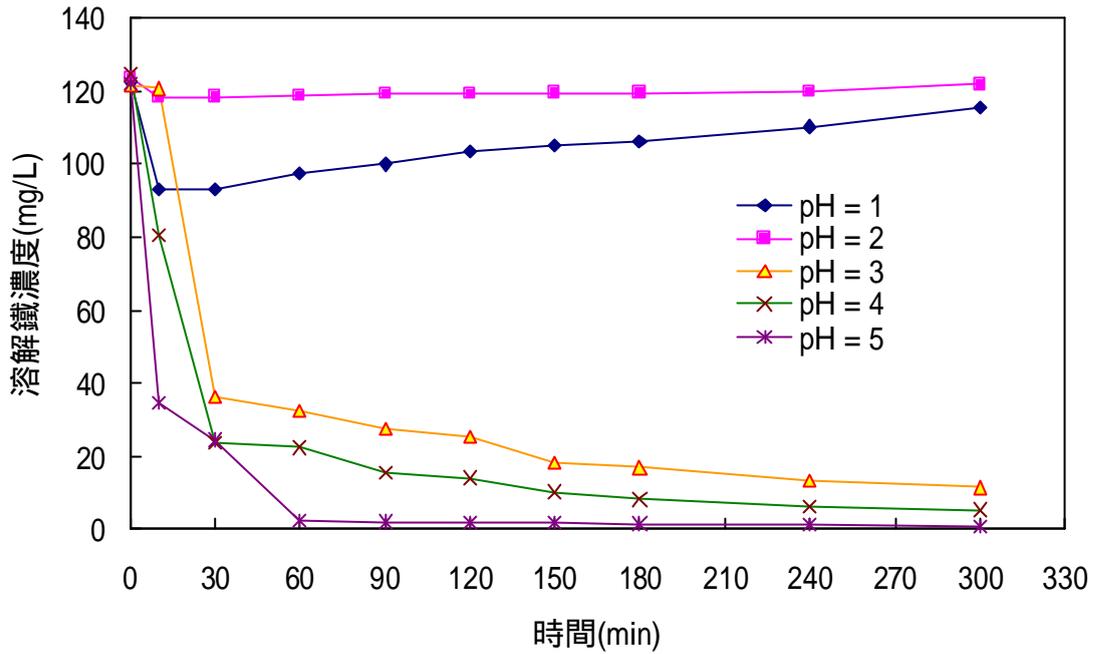


圖 4-30 光電氧化法於不同 pH 下溶解鐵之濃度變化

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{Fe}^{2+} = 120 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25° C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

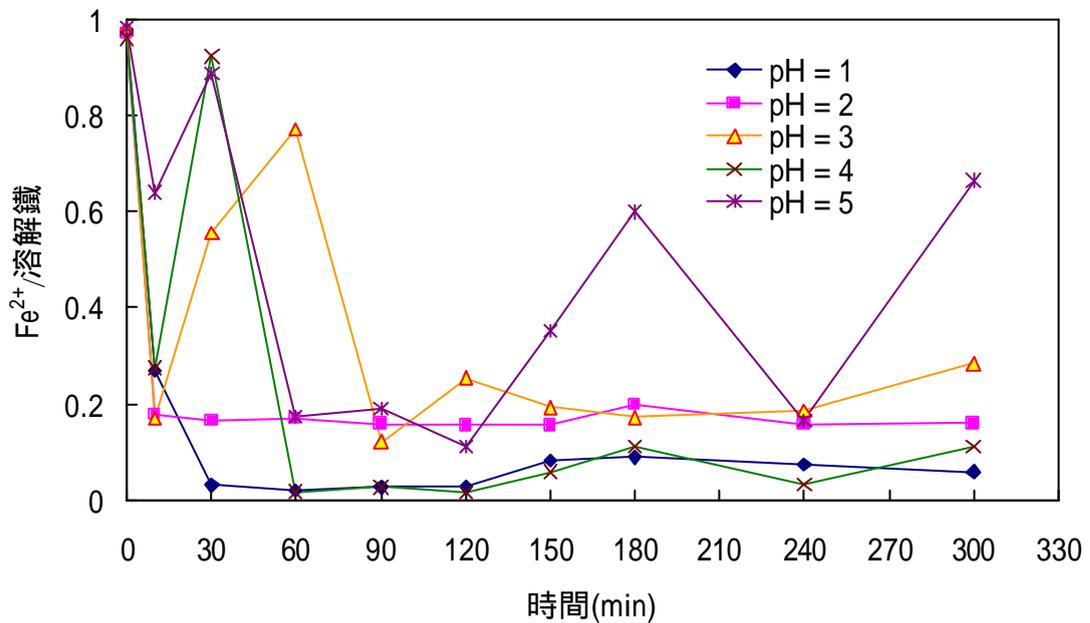


圖 4-31 光電氧化法於不同 pH 下亞鐵離子/溶解鐵之比值

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{Fe}^{2+} = 120 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25° C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

由式 (2-44) 及式(2-45) 之反應式而言，較高濃度過氧化氫能產生更多之 OH^\cdot ，進行較有效之氧化作用。然而，在 pH 值為 1 時，雖然過氧化氫濃度再 5 小時反應中一直維持高量，但由於高濃度過氧化氫會形成 OH^\cdot 之捕捉劑，因而抑制 OH^\cdot 之生成，造成去除能力降低。康世芳等⁽⁴⁵⁾ (1992) 以 Fenton 法處理染整廢水在 pH 值於 2 至 4 間有較佳之處理效果；Sedlak⁽²⁶⁾ *et al.*, (1991) 以 Fenton 試劑在 pH 值為 2 至 4 間對氯苯有最佳之降解效率。故本實驗與文獻提到之結果大致相符。

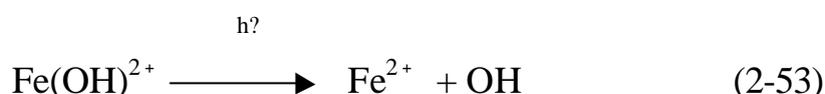
再由系統中亞鐵離子及溶解鐵濃度來探討，由圖 4-29 及 4-30 中，在 pH 值為 3 以上時，亞鐵離子及溶解鐵濃度有明顯大幅減少之趨勢。Kiwi⁽¹⁰⁾ *et al.*, (1993) 發現在光反應下，pH 值大於 4 時會有三價鐵沉澱，pH 值大於 5.6 時則有二價鐵沉澱產生，故系統中所減少之溶解鐵濃度皆成為沉澱物質，而連帶使得亞鐵離子濃度減少，使催化反應之進行較為不利。而在 pH 值為 2 以下之狀況下，亞鐵離子較不會形成沉澱之鐵型態，故溶解鐵濃度較高，而在 pH 值為 2 ± 0.2 時其溶解鐵濃度在實驗範圍內為最高，而如圖 4-31，在 pH 值為 2 ± 0.2 時 Fe^{2+} /溶解鐵之比值趨於穩定，是故亞鐵離子在溶液中分布較高且穩定，使得 OH^\cdot 之產生較其他 pH 條件下為穩定，使得去除效果較高。故由此結果發現，雖然有紫外光之催化反應，但添加亞鐵離子的輔助催化下應該有所助益，故在下一節探討不同亞鐵離子添加濃度對反應系統之影響。

4-2-3 不同亞鐵離子添加濃度之影響

由 2-2-5 節之反應理論所談到亞鐵離子在光電氧化法扮演了催化劑之角色，因此亞鐵離子添加濃度直接影響到反應系統對醋酸之氧化

能力。故以上一節得到 pH 值為 2 之較適 pH 環境下，以 0、15、30、60 及 120 mg/L 之亞鐵離子添加濃度來進行測試。

由圖 4-32 及 4-33 中，可以看出除了添加 120 mg/L 之亞鐵離子濃度條件外，其餘條件皆能再 5 小時內使醋酸達到 100% 之轉化，另外在添加 30 mg/L 以下之亞鐵離子濃度條件下也能在 5 小時內使醋酸礦化率達到 90% 以上。由於光電反應中，會有如 (2-54)、(2-44) 及 (2-53) 之化學反應：



在完全不添加亞鐵離子時，只有式 (2-54) 之反應，若有添加亞鐵離子時，則皆有式 (2-44)、(2-53) 及 (2-54) 等反應，而其中最大差別在於式 (2-53) 之反應， $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 經由紫外光照射加速產生更多之 OH 幫助氧化醋酸。而由圖示中也可看出，在完全不加亞鐵離子下 5 小時能達到相當高之去除效率，但若添加 15 mg/L 之少量亞鐵離子，則 3 小時就可達 90% 以上之醋酸礦化率，表示亞鐵離子的催化作用下可使處理時間縮短，能降低紫外光照射之時間，減少成本。另外在此條件中，由醋酸轉化率及礦化率的大幅差距可看出醋酸轉化成中間產物之速度更加快速，而這些中間產物也能被有效破壞。

將所得數據以一階反應動力模式模擬，如圖 4-34 所示，求得之 k

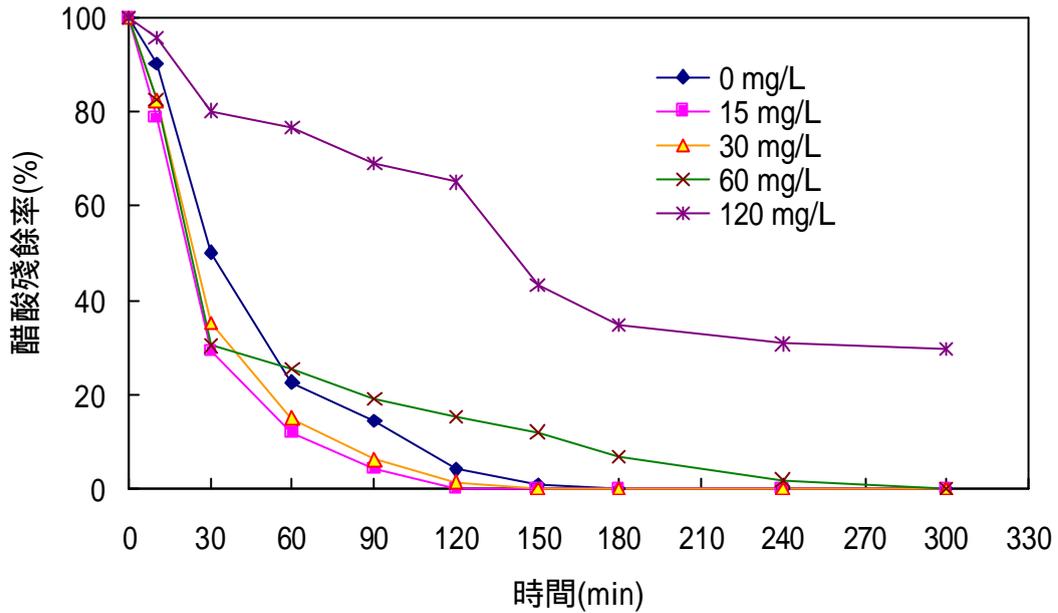


圖 4-32 光電氧化法於不同亞鐵離子濃度下之醋酸殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25°C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

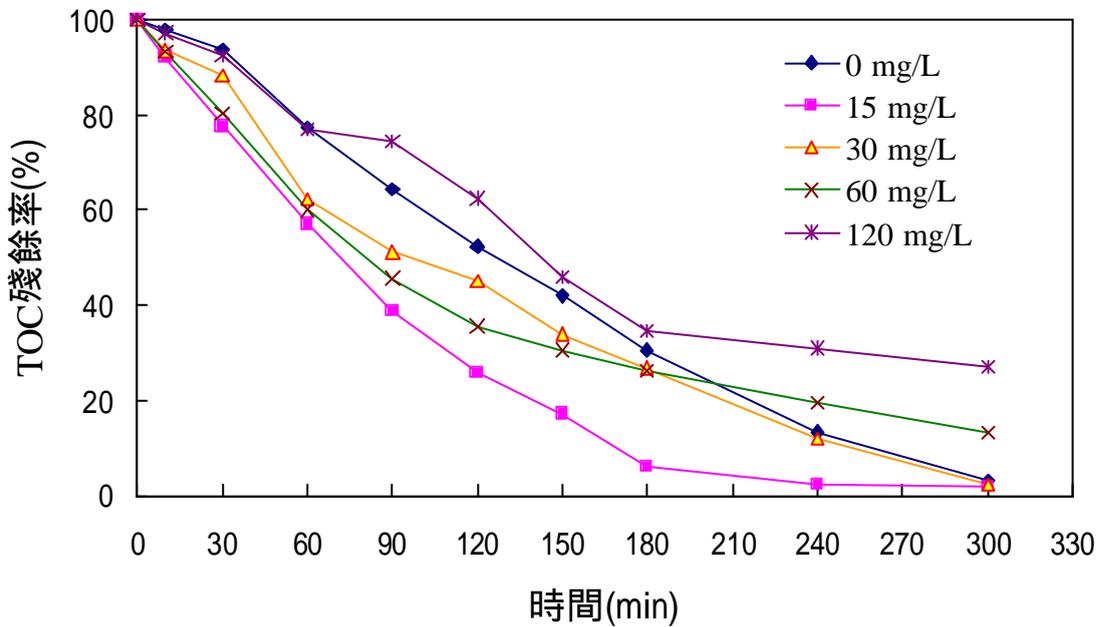


圖 4-33 光電氧化法於不同亞鐵離子濃度下之 TOC 殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25°C , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

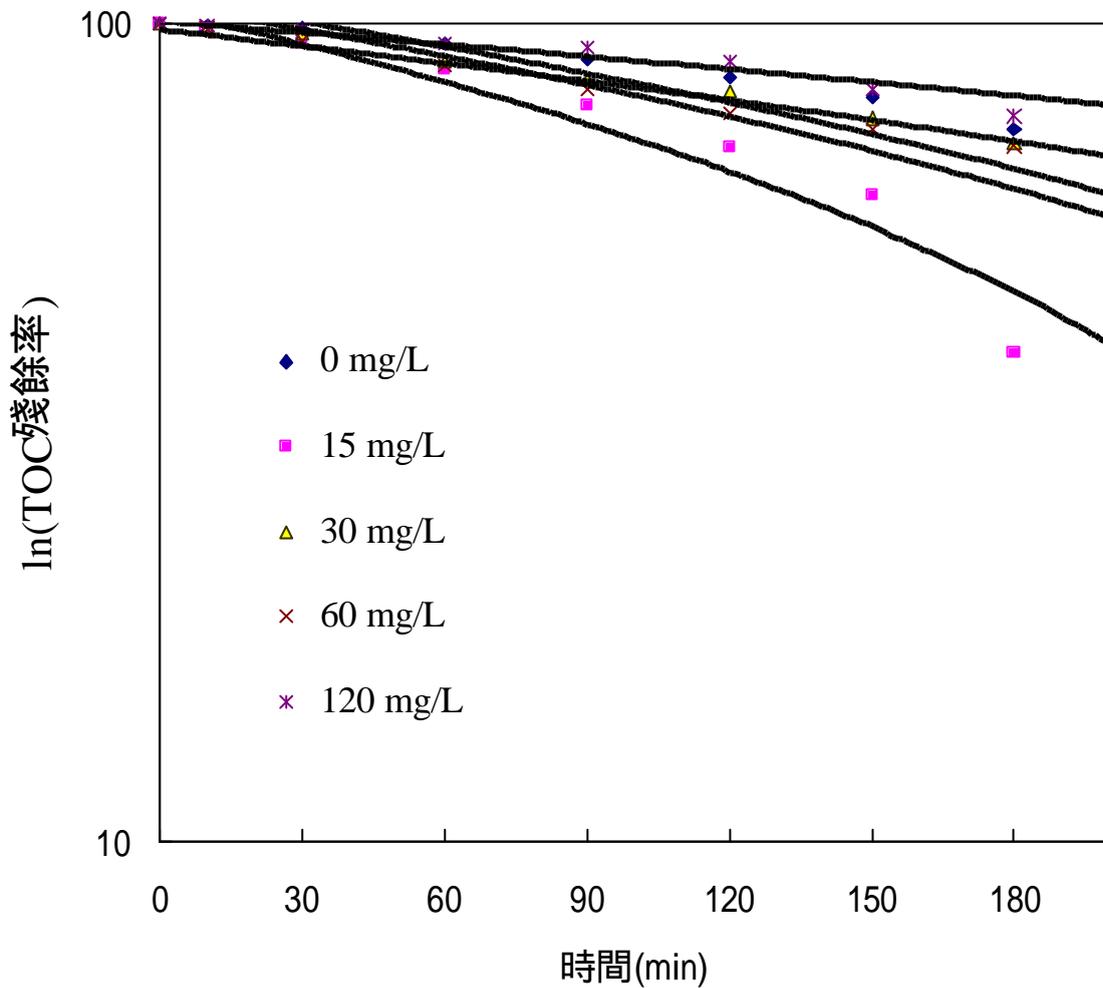


圖 4-34 於不同亞鐵離子濃度下醋酸之 TOC 殘餘率一階動力模式模擬

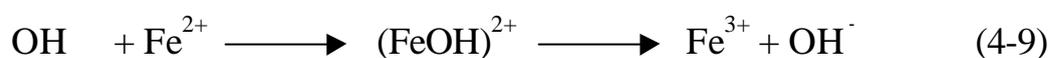
$$\begin{aligned}
 \text{Fe}^{2+} = 0 \text{ mg/L} : y &= 107.33e^{-0.2271x}, R^2 = 0.9052 \\
 \text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L} : y &= 103.79e^{-0.3158x}, R^2 = 0.9717 \\
 \text{Fe}^{2+} = 30 \text{ mg/L} : y &= 105.51e^{-0.2374x}, R^2 = 0.9177 \\
 \text{Fe}^{2+} = 60 \text{ mg/L} : y &= 98.26e^{-0.1471x}, R^2 = 0.9838 \\
 \text{Fe}^{2+} = 120 \text{ mg/L} : y &= 100.62e^{-0.1056x}, R^2 = 0.9593
 \end{aligned}$$

表 4-4 醋酸之 TOC 於不同亞鐵離子濃度下反應之 k 值與 R² 值

Fe ²⁺ (mg/L)	0	15	30	60	120
TOC					
k(min ⁻¹)	0.2271	0.3158	0.2374	0.1471	0.1056
R ²	0.9052	0.9717	0.9177	0.9838	0.9593

值與 R² 值如表 4-4 所示。由表 4-4 之結果得知，反應速率常數 k 於各條件之情況與實驗結果有一致之趨勢。而從 R² 來看，亞鐵離子濃度為 15、60 及 120 mg/L 時之 R² 在 0.95 以上，而亞鐵離子濃度為 0 及 30 mg/L 時之 R² 則稍微低於 0.95，可見亞鐵離子濃度為 15、60 及 120 mg/L 時之 TOC 降解可以擬一階反應動力模擬。

Kuo⁽¹⁶⁾ (1992) 以 Fenton 法處理染整廢水時，發現亞鐵離子有一最佳添加量，超過此量其去除效率不再改變，甚至變差，而此最佳添加量會隨著染料種類不同而異。由圖 4-35 可看出，除了完全不加亞鐵離子之條件外，添加愈少量之亞鐵離子則系統中過氧化氫濃度愈高，使得 OH[·] 之產量較多且穩定，故在此條件下會有較佳之過氧化氫與亞鐵離子濃度比例。然而，若添加愈多之亞鐵離子，除了系統中過氧化氫濃度會愈低之外，當亞鐵離子濃度愈高時，會造成 (4-9) 之反應式：



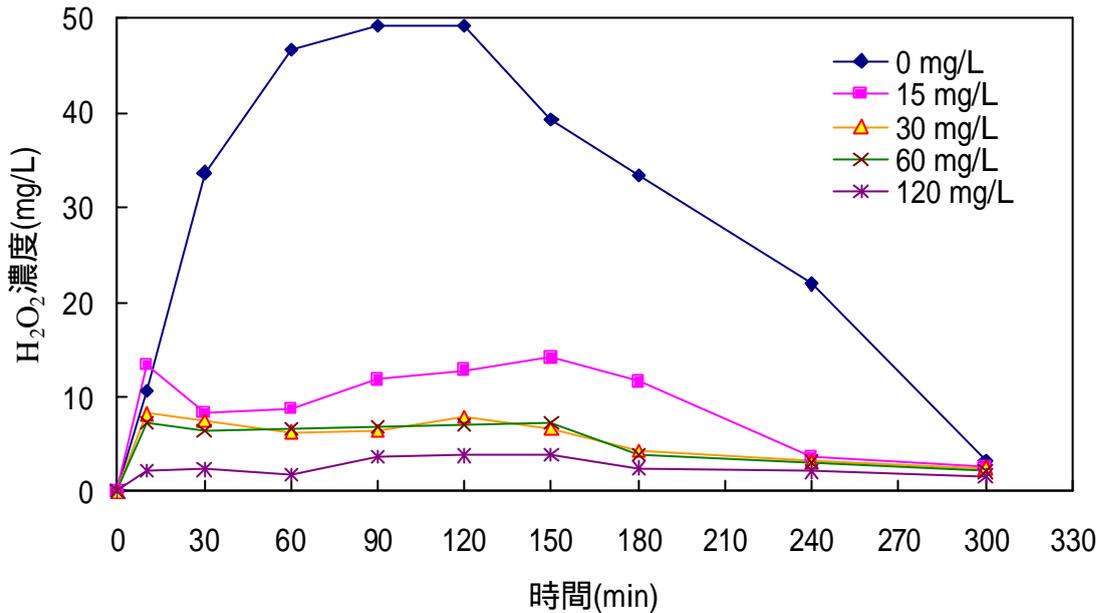


圖 4-35 光電氧化法於不同亞鐵離子濃度下 H₂O₂ 之濃度變化

(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 2, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25°C, 氧氣流量 = 0.6 L/min, UV 光強度 = 450 W, UV 光波長 = 254 nm)

顯示出高亞鐵離子濃度下，亞鐵離子會形成 OH 之捕捉劑，因而降低整體去除能力。故由此結果得知，亞鐵離子的添加量表現在成本效益上是相當重要的。

4-2-4 溫度之影響

探討溫度對光電氧化法之影響，分別於溫度為 10、25 及 40 予以進行測試，其對醋酸之轉化率及礦化率之結果如圖 4-36 及圖 4-37。由圖顯示，在溫度為 10 上升至 25 時，反應 1.5 小時後之醋酸轉化率由 40.7% 遽升至 95.9%，反應 5 小時後之醋酸礦化率由 57.8% 躍升為 98.1%；而溫度從 25 增高至 40 時，反應 1.5 小時後之醋酸轉化率由 95.9% 緩增至 97.6%，反應 5 小時後之醋酸礦化率由 98.1% 略升為 98.2%。由此結果看來，從 10 至 25 時，醋酸之降解明顯

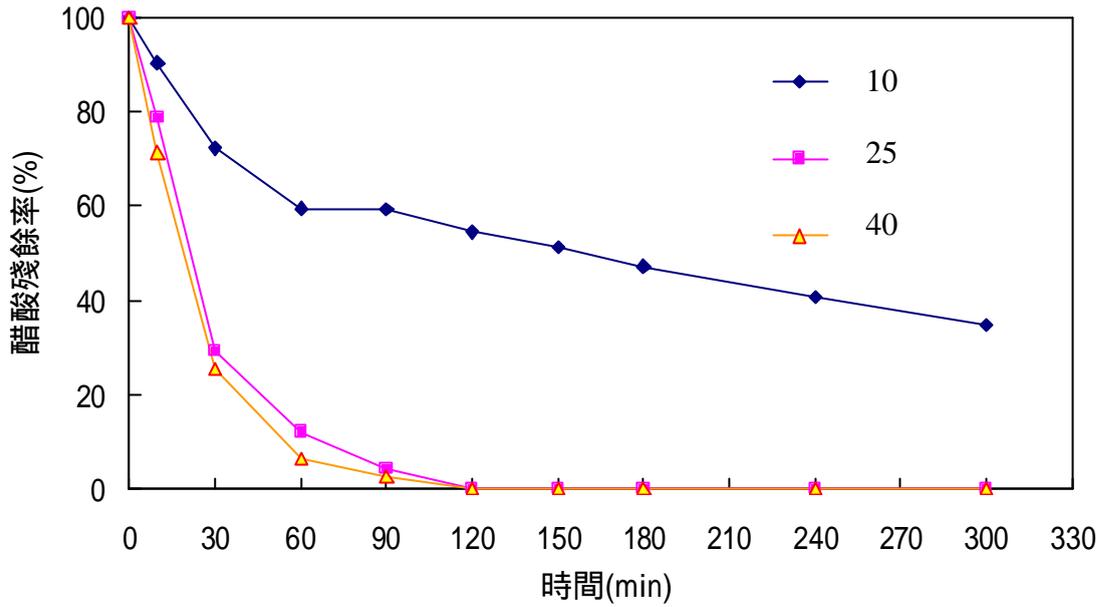


圖 4-36 光電氧化法於不同溫度下之醋酸殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2 , Fe^{2+} = 15 mg/L , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 , UV 光波長 = 254 nm)

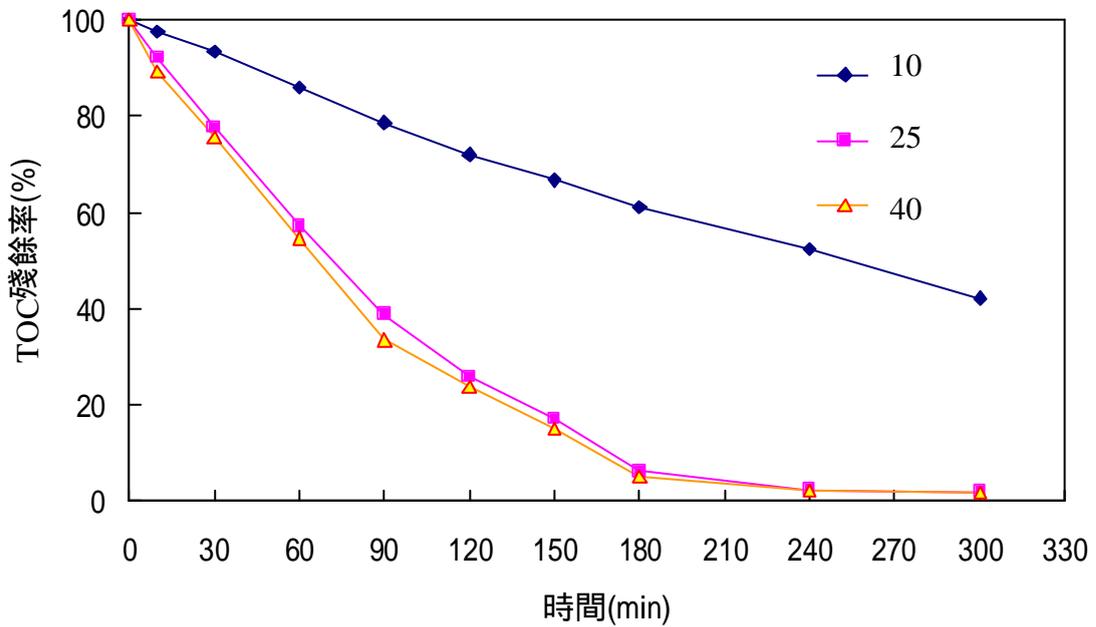


圖 4-37 光電氧化法於不同溫度下之 TOC 殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , pH = 2 , Fe^{2+} = 15 mg/L , 極板間距 = 1 cm , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm)

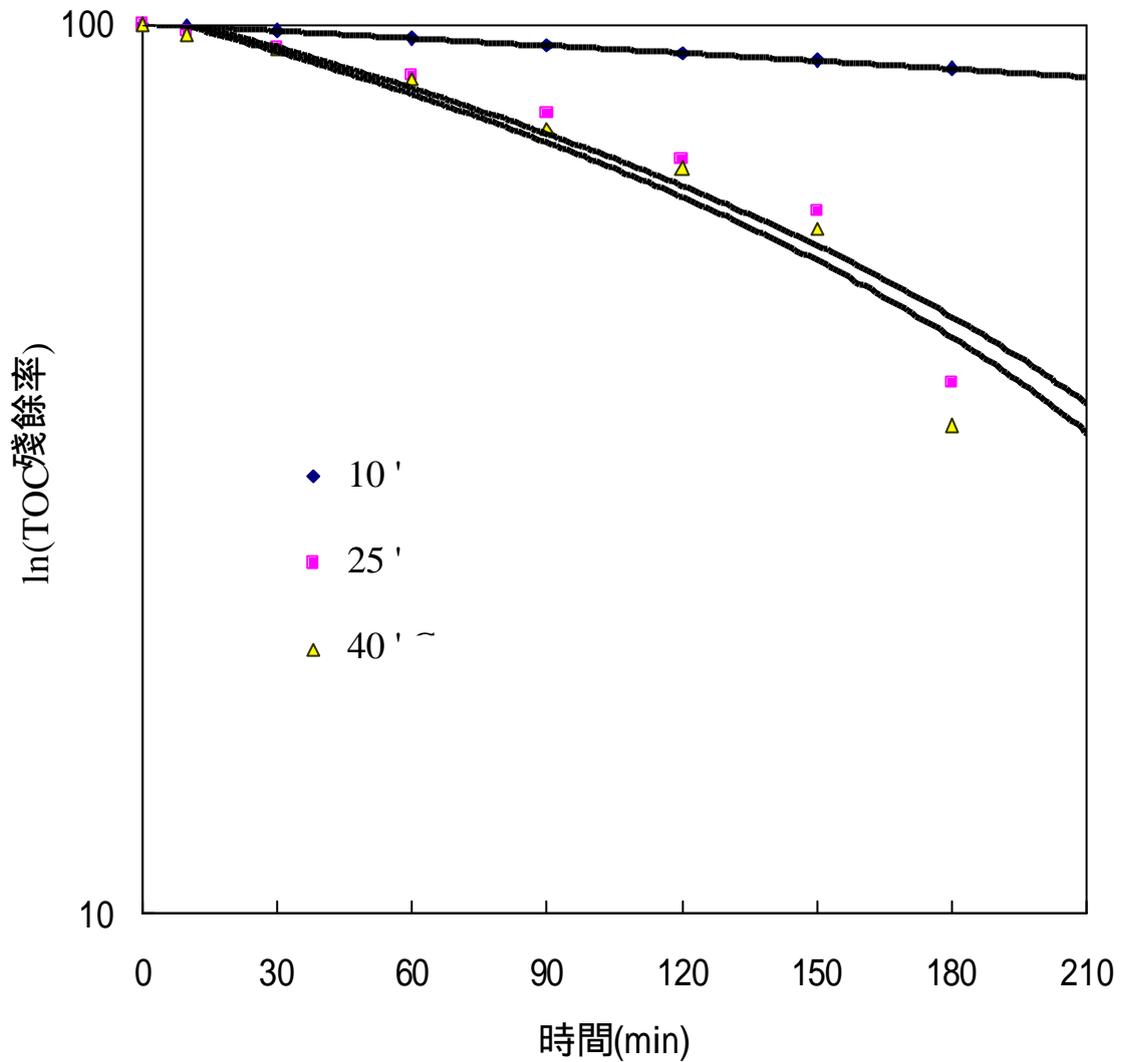


圖 4-38 於不同溫度下醋酸之 TOC 殘餘率一階動力模式模擬

$$10 : y = 100.27e^{-0.0615x}, R^2 = 0.9980$$

$$25 : y = 103.79e^{-0.3158x}, R^2 = 0.9717$$

$$40 : y = 102.95e^{-0.3247x}, R^2 = 0.9706$$

表 4-5 醋酸之 TOC 於不同溫度下反應之 k 值與 R² 值

溫度	10	25	40
TOC			
k(min ⁻¹)	0.0615	0.3158	0.3247
R ²	0.9980	0.9717	0.9706

受到溫度之影響；而從 25 至 40 時，雖然處理效率仍有提升，但可以看出影響有限。Brillas⁽⁶⁾ *et al.* (1998) 以 Photoelectro-Fenton 法對 100 ppm 苯胺進行礦化實驗，發現溫度從 25 提升至 40 時，礦化率有小幅度提升。雖然如此，但仍證明提高溫度可增加反應速率，加強污染物之處理程度。

若以反應動力模式觀點來看，將所得數據以一階反應動力模式模擬，如圖 4-38 所示，求得之 k 值與 R² 值如表 4-5 所示。由此結果可看出，溫度從 10 增加至 25，反應速率提升有 5 倍之多；而溫度由 25 增加至 40，反應速率只提升 1.03 倍，故事實上反應於 25 以上之溫度已無有效之助益。另外從 R² 值可看出，在三個溫度條件下，反應以一階動力模式模擬可以說合理度高。

根據 Arrhenius' s Law，k 值與反應活化能的關係如下：

產生大於 E_a 之能量的比例可用波茲曼分佈 (Boltzmann distribution, $e^{-E_a/RT}$)來敘述，然而溫度愈高，碰撞能量大於 E_a 的機會愈大，反應速率因此上升。因為光電氧化法反應相當複雜，同一時間則進行多種反應，所以計算出之活化能並不是單一反應所需要的能量，而是屬於整體的反應。

4-2-5 無機陰離子之影響

由 4-1-6 節之結果得知，以 0.2 M 之 NaClO_4 及 Na_2SO_4 加入電解系統中有助於過氧化氫之生成，而 0.2 M 之 NaCl 由於會破壞過氧化氫，反而比不加任何無機陰離子來的差。所以在本節選擇 0.2 M 之 NaClO_4 及 Na_2SO_4 此二種無機陰離子加入光電氧化系統中，而溫度在 25 °C 下，觀察其對醋酸降解之影響。

由圖 4-39 可觀察出，醋酸不加無機陰離子時 2 小時即達 100% 轉化，加入過氯酸鹽時要 4 小時才達 100% 轉化，而加入硫酸鹽時 5 小時卻只有 53.9% 之轉化率；另外在礦化率方面，由圖 4-40 可知，醋酸於不加無機陰離子、加入過氯酸鹽及加入硫酸鹽時 TOC 5 小時礦化率分別為 98.1%、97.1% 及 52.3%。由此結果可看出，不加無機陰離子與加入過氯酸鹽時礦化率不相上下，但加入過氯酸鹽時卻使得醋酸轉化的速率減緩，可能是過氯酸鹽與醋酸形成有機錯合物而導致醋酸不易轉換成中間產物；而加入硫酸鹽時反而有弊無利，就整體而言，本系統不加無機陰離子時反而經濟且具高效率。Pignatello⁽²²⁾ (1992) 指出，高濃度陰離子存在時會影響 Fenton 法處理效率，其中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 PO_4^{3-} 易與三價鐵形成錯合物，或與有機物依樣捕捉氫氧自由基，降低系統內氧化能力。其又以三價鐵催化過氧化氫，分解 2,4-D，結果發現 4 種不同背景離子存在，分解情形為 ClO_4^- 、 NO_3^-

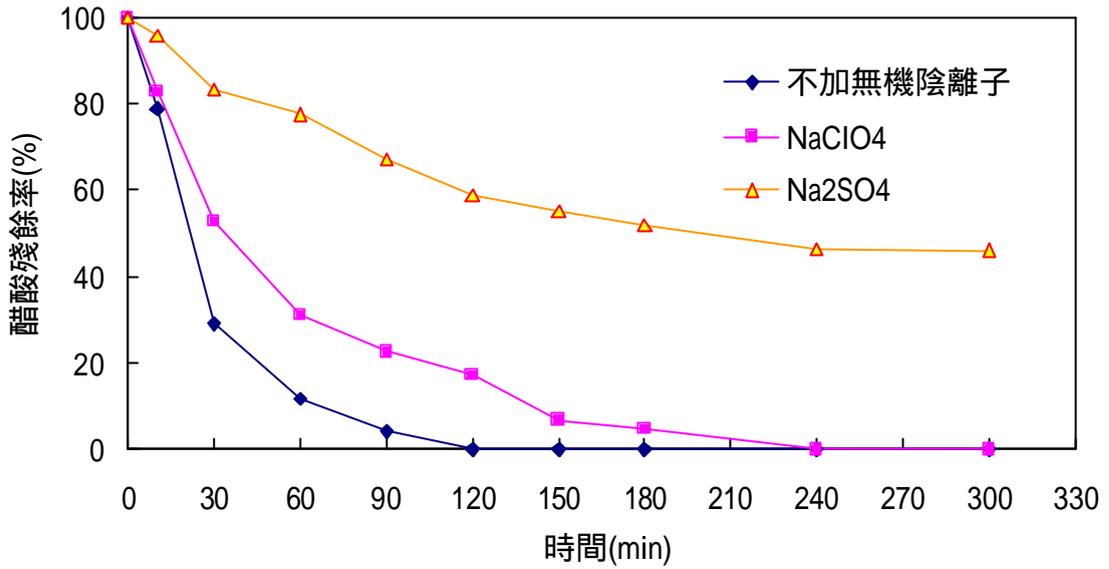


圖 4-39 光電氧化法於不同無機陰離子下之醋酸殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{pH} = 2$, $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25 , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm , 無機陰離子濃度 = 0.2 M)

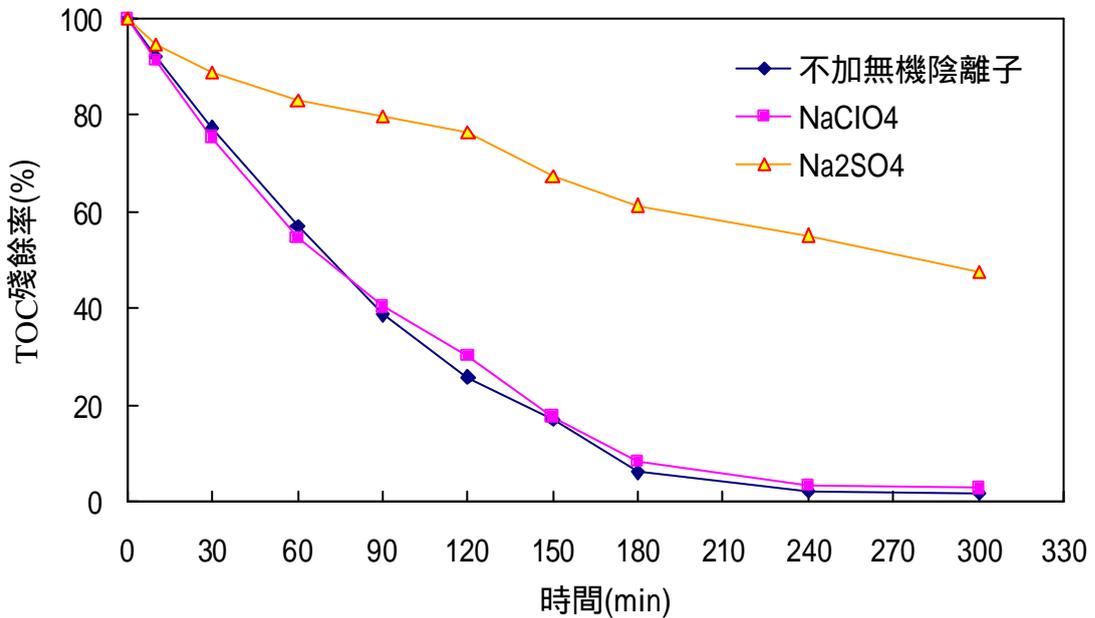


圖 4-40 光電氧化法於不同無機陰離子下之 TOC 殘餘率

(電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{pH} = 2$, $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25 , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm , 無機陰離子濃度 = 0.2 M)

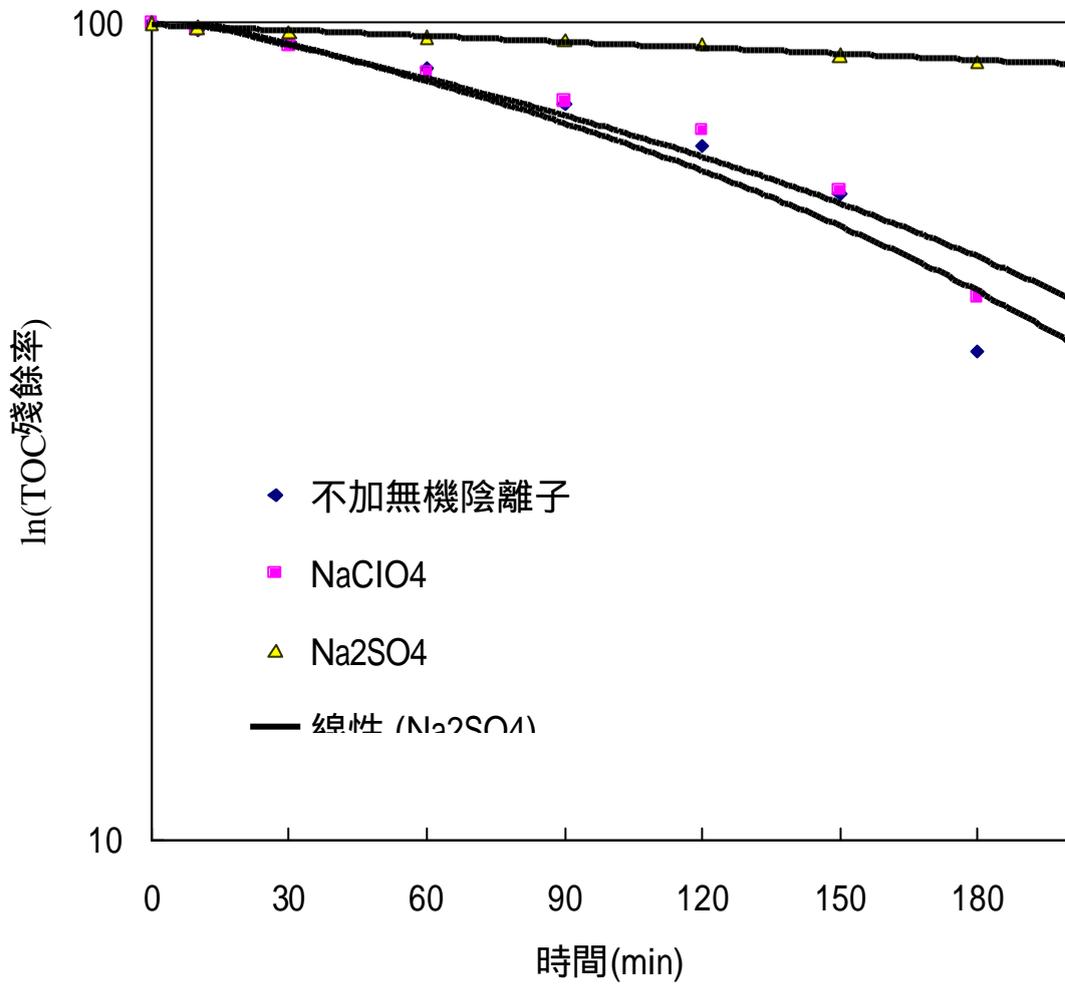


圖 4-41 於不同無機陰離子下醋酸之 TOC 殘餘率一階動力模式模擬

$$\text{NaClO}_4 = 0.2 \text{ M} : y = 102.4e^{-0.2817x}, R^2 = 0.9761$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.2 \text{ M} : y = 99.51e^{-0.0522x}, R^2 = 0.9912$$

$$\text{不加無機陰離子} : y = 103.79e^{-0.3158x}, R^2 = 0.9717$$

表 4-7 醋酸之 TOC 於不同無機陰離子下反應之 k 值與 R² 值

無機陰離子	NaClO ₄	Na ₂ SO ₄	不加無機陰離子
TOC			
k(min ⁻¹)	0.2817	0.0522	0.3158
R ²	0.9761	0.9912	0.9717

> Cl⁻ SO₄²⁻。

將所得數據以一階反應動力模式模擬，如圖 4-41 所示，求得之 k 值與 R² 值如表 4-7 所示。由表 4-7 之結果得知，反應速率常數 k 於各條件之情況與實驗結果有一致之趨勢。而從 R² 來看，每個條件之 R² 皆高於 0.95，故此三個條件之 TOC 降解可以擬一階反應動力模擬。

圖 4-42 顯示在此三種條件下過氧化氫隨時間之變化，可以看出，加入硫酸鹽時過氧化氫濃度一直維持較高濃度，而可能導致如 4-2-2 節所討論之情況，使處理效率降低，而另外兩個條件反而差異性不大，但反應約莫在 90 分鐘後過氯酸根系統中之過氧化氫卻有明顯之遞減，而導致其在 90 分鐘後之處理效率略不及不加無機陰離子系統。

圖 4-43 為在此三種條件下系統中亞鐵離子濃度及溶解鐵濃度之比例，從此結果可看出，在過氯酸根系統中，由於亞鐵離子濃度及溶解鐵濃度之比例較高於其他兩條件，顯示系統中亞鐵離子在整個鐵狀態中佔有極高比例，又因為 ClO₄⁻ 並不會與 Fe²⁺ 形成錯合物 (Pignatello⁽²²⁾, 1992)，故亞鐵離子濃度並不會快速衰減，而能有效參與系統中催化反應，但由於在過氯酸根系統中部分鐵可能有如式

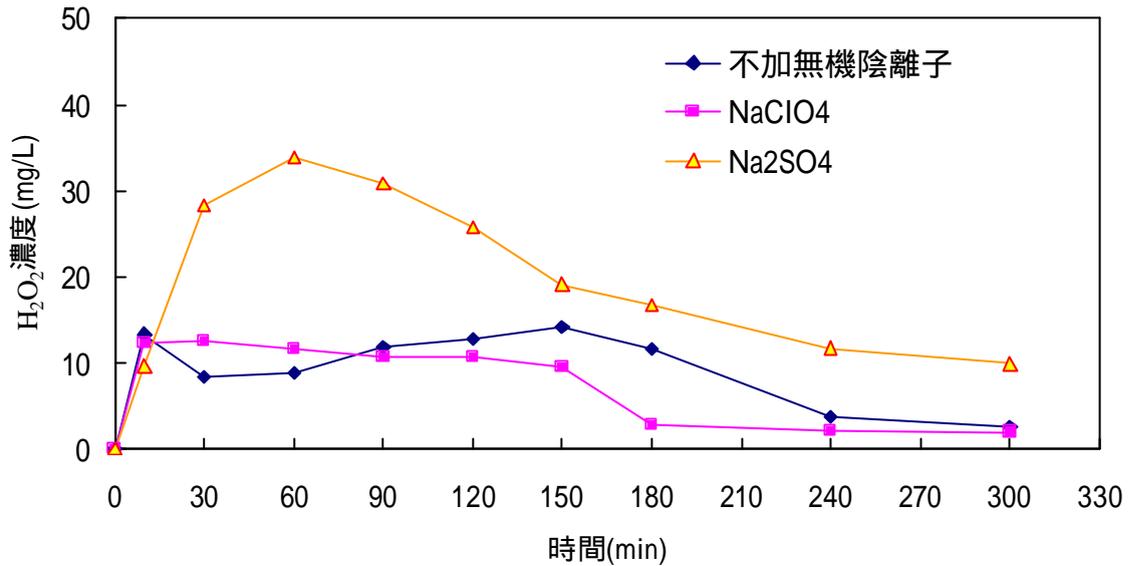


圖 4-42 光電氧化法於不同無機陰離子下 H₂O₂ 之濃度變化

(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 2, Fe²⁺ = 15 mg/L, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25, 氧氣流量 = 0.6 L/min, UV 光強度 = 450 W, UV 光波長 = 254 nm, 無機陰離子濃度 = 0.2 M)

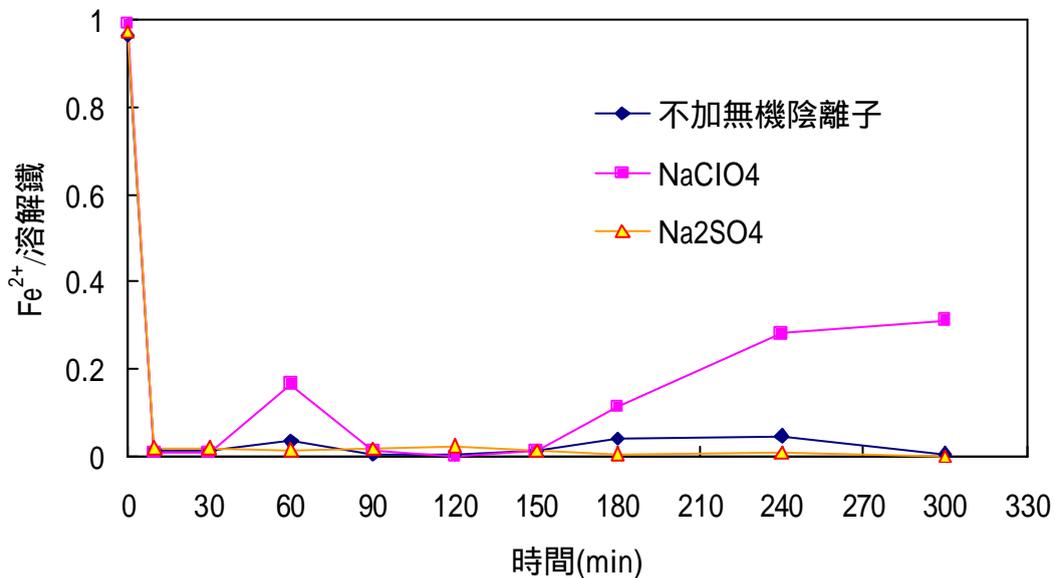


圖 4-43 光電氧化法於不同無機陰離子下亞鐵離子/溶解鐵之比值

(電流密度 = 0.66 mA/cm², pH = 2, Fe²⁺ = 15 mg/L, 極板間距 = 1 cm, 溫度 = 25, 氧氣流量 = 0.6 L/min, UV 光強度 = 450 W, UV 光波長 = 254 nm, 無機陰離子濃度 = 0.2 M)

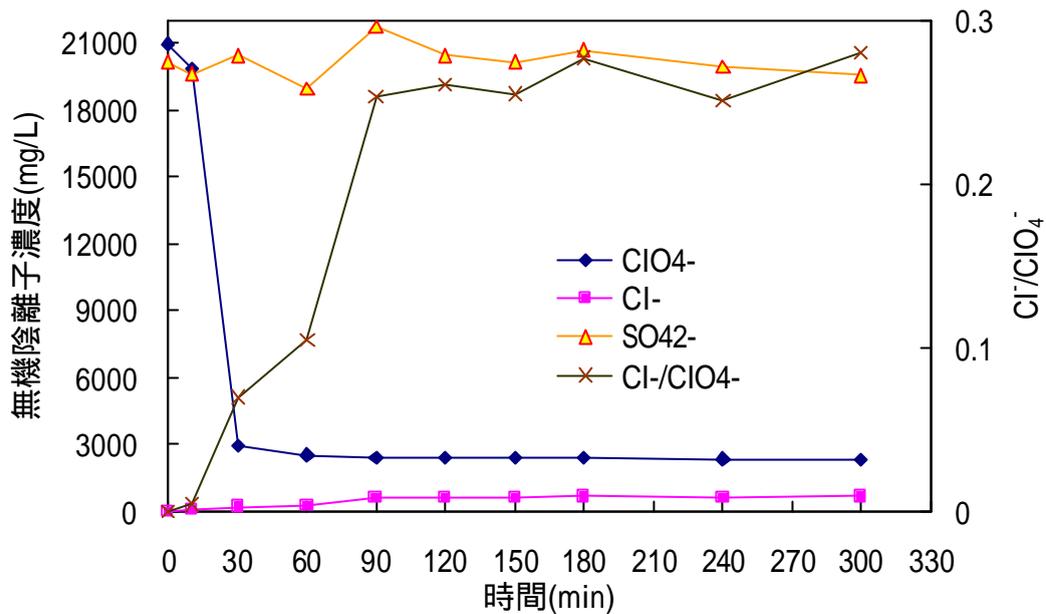
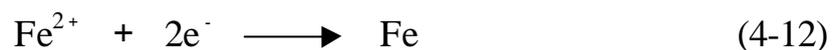


圖 4-44 光電氧化法於不同無機陰離子下各無機陰離子濃度及 $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$ 之變化 (電流密度 = 0.66 mA/cm^2 , $\text{pH} = 2$, $\text{Fe}^{2+} = 15 \text{ mg/L}$, 極板間距 = 1 cm , 溫度 = 25 , 氧氣流量 = 0.6 L/min , UV 光強度 = 450 W , UV 光波長 = 254 nm , 無機陰離子濃度 = 0.2 M)

(4-12) 之反應，形成固體物，使溶解鐵濃度降低：



在硫酸根系統方面，亞鐵離子濃度及溶解鐵濃度之比例在反應過程中與其他兩個條件相較下顯然偏低，可能是由於 SO_4^{2-} 會與 Fe^{2+} 形成錯合物，造成亞鐵離子濃度快速衰減，而使得並無足量之亞鐵離子來催化過氧化氫，而有如圖 4-42 過氧化氫高濃度殘留，結果讓亞鐵離子與紫外光不能有效地配合催化過氧化氫而使光電氧化法不能發揮其最大之能力來處理醋酸。

一般來說， ClO_4^- 會經由式 (4-6) 形成 ClO_3^- ，再逐步形成 Cl^- ：



所以在過氯酸根系統中，常會有 ClO_4^- 及 Cl^- 共同存在，由圖 4-44 中， ClO_4^- 於反應 30 分鐘後即有快速衰減，而 Cl^- 也在 30 分鐘後有明顯累積之傾向，再由 Cl^- 與 ClO_4^- 濃度比例來看， Cl^- 在反應 60 分鐘後快速增加其從 ClO_4^- 形成之比例，而在 90 分鐘後趨於穩定，而 Cl^- 由於會消耗過氧化氫（陳氏⁽⁴⁶⁾, 1994），這也印證了圖 4-42 在過氯酸根系統中其殘餘過氧化氫濃度在反應 90 分鐘後會有明顯之衰減；另外再由 SO_4^{2-} 濃度變化中可看出，其隨著反應時間並沒有非常明顯之變化，一直保持穩定，然而高濃度之 SO_4^{2-} 會形成對氫氧自由基之捕捉劑，使得光電氧化系統中最主要之氧化劑驟減，這可能是造成硫酸鹽系統處理效果大打折扣之主要原因。

第五章 結論與建議

5-1 結論

1. 過氧化氫之生成實驗中，在較佳控制條件為電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 1，氧氣流量 = 0.6 L/min，極板間距 = 1 cm 等條件下，電解還原 O₂ 產生 H₂O₂，考慮 10、25 及 40 等不同溫度狀況下，以 10 時有較好的結果，在實驗 2 小時後 H₂O₂ 之濃度達到 53 mg/L，其電流效率為 70%。
2. 過氧化氫之生成實驗中，在較佳控制條件為電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 1，氧氣流量 = 0.6 L/min，極板間距 = 1 cm 等條件下，以氯鹽、過氯酸鹽及硫酸鹽等無機陰離子探討對過氧化氫生成之影響，結果顯示使用濃度為 0.2 M 之硫酸鹽在溫度為 25 下有較好之結果，實驗 2 小時後 H₂O₂ 之濃度達到 64.3 mg/L，其電流效率為 80.3 %。
3. 於光電氧化反應中，於溫度為 25，光電氧化反應較佳控制條件為電流密度 = 0.66 mA/cm²，pH = 2，氧氣流量 = 0.6 L/min，極板間距 = 1 cm，亞鐵離子濃度 = 15 mg/L，UV 光強度 = 450 W 及 UV 光波長 = 254 nm 等條件下，初始濃度為 2000 ppm 之醋酸於 2 小時後達 100 % 轉化，其 TOC 礦化率也於 3 小時後達 90 % 以上。
4. 於光電氧化反應中，於 pH = 2 之條件下可使反應系統達到較良好效果，可見在此條件下系統中亞鐵離子的穩定存在將有助於 OH 自由基穩定產生，使其能發揮最大功效。
5. 光電氧化反應系統之亞鐵離子濃度要適當，使其與紫外光之催化

作用有最適當之配合，以達較佳反應能力。而本實驗之較佳亞鐵離子濃度為 15 mg/L 之下可使 Fenton 程序為之詬病之污泥問題得以降至最低。

6. 在溫度影響方面，光電氧化反應系統隨溫度上升而處理效率上升，顯示提高溫度會增加反應速率，但 25 與 40 之差異已非常小，兩者狀況下之 TOC 礦化率相差不到 1%。整體活化能 $E_a = 41.5 \text{ KJ/mol}$ 。
7. 在過氯酸鹽及硫酸鹽等無機陰離子影響光電氧化系統處理效率方面，由於硫酸根系統中 SO_4^{2-} 會與 Fe^{2+} 形成錯合物而導致系統中亞鐵離子濃度減少，且在反應過程中高量的 SO_4^{2-} 會形成對氫氧自由基之捕捉劑，使處理效率大打折扣；而過氯酸根系統方面，由於反應後期氯離子之累積而致使過氧化氫濃度減少，使得其反應後期之處理效果略差於不加過氯酸鹽及硫酸鹽系統。故從研究結果中顯示，光電氧化法於不加過氯酸鹽及硫酸鹽時反而具有較佳之處理能力，也較具經濟性。

5-2 建議

1. 由於電解還原產生過氧化氫之氧氣利用率低，在經濟角度考量上，未來應針對如何提高氧氣利用效率來深入探討，以提升光電

氧化法之實用性。建議可將反應槽設計為雙槽式，陰陽極板各分置兩槽，防止過氧化氫在產生時又遭受到陽極電解破壞，以增加過氧化氫之產率。

2. 雖然以硫酸鹽及過氯酸鹽等兩種無機陰離子進行其對光電氧化法之測試，但結果卻發現處理效果不如預期，可針對其中反應機制作一深入探討。另外使用其他無機陰離子應用於光電氧化法應為相當有趣之課題。
3. 由於光電氧化法中，紫外光為此系統最耗電之處，進而影響經濟成本，故可將光電氧化程序後面再加一個生物處理程序，即先經由短時間之光電氧化前處理後，使污染物有機負荷降低而較易為生物分解，可減短紫外光之使用時間，以提高經濟性。另外可對本研究進行成本效益分析，以作為未來此系統改善之基礎。
4. 建議可針對醋酸於反應過程中產生之中間產物予以鑑定，所獲得之結果或許可對本研究解釋不足之處（如 pH、氧氣流量及無機陰離子等條件之影響方面）加以釐清。另外對各項因子之干擾狀況及重要性可於後續研究加以探討。

