

以高級氧化程序 處理染整廢水之 研發現況

◎執筆 / 申永順

前言

由於染料、染整廢水具有多變性、污染程度高、排放量大等特性，一般在處理染料、染整廢水的方法有化學混凝沉降法、生物處理法、活性炭吸附法、薄膜法、電化學法及濕式氧化法等技術。高級氧化程序因程序本身具有相當快速、良好的去除效率及氧化完全性的優越性，故近年來被應用於染整廢水處理之潛力，已受到相當高的重視，不僅國內外研究成果相當豐碩，其處理效率與經濟性並已獲相當的印證，應用的範圍亦日益廣泛，部分程序(如Fenton法程序)並已有程序設計與模廠、實廠運轉之成果。這些經常應用於處理染整廢水的高級氧化程序之種類主要包括Fenton法、UV/H₂O₂程序、Photo-Fenton程序、臭氧程序、UV/O₃程序、UV/TiO₂程序等；研究顯示，以高級氧化程序不僅可有效處理廢水中之色度問題，更可同時明顯地降低水中之COD量及毒性。

這些以紫外線為激發劑之高級氧化程序，具有高能量之紫外線可將氧化劑激發形成具高氧化能力之中間產物（如 $\text{OH} \cdot$ 等），來對染料進行反應，加速其分解速率。 H_2O_2 由於可與處理溶液形成均相系統，且具易於貯存、價格低廉等優點。故以 H_2O_2 為氧化劑如 UV/ H_2O_2 、Fenton 法等程序，其實用性較 UV/ O_3 程序更具潛力。氧化劑與紫外線光能量二者是以紫外線為主體的高級氧化程序（UV-based AOPs）中，操作成本花費較大的項目，如何有效降低此二者的成本，以進一步增加其應用的潛力，為亟待探討的課題。此課題即涉及所謂光反應器設計之領域，然而在實際進行光反應器模擬與設計時，須同時考慮到光反應器中反應物質的質量守恆、動量守恆、能量守恆及在特定光波長下之輻射光能守恆等四類守恆方程式，才能較真實地模擬實際的反應情形。但這些計算過程常常會牽涉到許多個微分方程式的解析，步驟相當複雜且困難，欲進行客觀的解析工作，較為不易，且目前相關研究並不多。

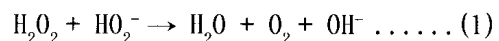
本文旨在介紹以紫外線為主體的高級氧化程序，如 UV/ H_2O_2 程序、Photo-Fenton 程序之基礎理論及研發、應用現況，並以處理反應性染料 Reactive Red 141 染整廢水為例，說明反應系統中之各項操作因素對於染料污染物去除率效率之影響。

各高級氧化程序之學理背景與研發現況

（一）UV/ H_2O_2 光解程序之反應機制與應用

1. UV/ H_2O_2 程序之反應機制

H_2O_2 在常溫下為無色的液體，安定的程度隨液體所在之溫度、壓力、溶液環境及自身之濃度大小而異。能溶於水，為一微酸液體，常作為漂白或消毒之用，亦可作為試劑、脫氯劑和氧化劑等。 H_2O_2 在溶液中會解離成水及氧氣，且愈向鹼性趨近，其解離情形愈大；其酸解離常數（pKa）為 11.6。在鹼性狀態下之鹼催化反應如（1）式所示：



H_2O_2 本身為一強氧化劑，其氧化電位為 1.78V，故在化學處理上能氧化水中許多有機物及無機污染物。紫外線本身對於破壞有機物並無很大效率，但 UV 光與 H_2O_2 相結合時就會造成相當的破壞。當結合紫外線於 UV/ H_2O_2 系統時，可產生具更高氧化能力之 $\text{OH} \cdot$ ，其氧化電位為 2.80V，僅次於氟（3.03V）。UV/ H_2O_2 氧化程序中最基本之化學反應原理為 H_2O_2 受足夠能量之光源（波長低於 300nm 的紫外線）照射激發後，斷鍵形成 2mol 的 $\text{OH} \cdot$ ，如（2）式所示：



UV/ H_2O_2 氧化程序屬於高級氧化程序之一，根據其定義，任何氧化程序凡是以 $\text{OH} \cdot$ 為氧化劑者，均屬於高級氧化程序。這些程序包括有 UV/ O_3 、UV/ H_2O_2 、UV/ TiO_2 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 等。高級氧化程序主要優點為具高氧化速率、可適用之水質範圍大及操作設備較小等；缺點則為操作成本高、消耗能量大及需要特殊的安全設備（因需傳送如 O_3 、 H_2O_2 、 $\text{OH} \cdot$ 等高化學活性物質），這些高級氧化程序處理染料之優缺點整理於表 1^[1]。

表 1 高級氧化程序處理染整廢水之優缺點^[1]

處理程序	優點	缺點
Fenton	1.簡易之設備及操作 2.COD 之去除(特別式反應性染料)	1.污泥形成 2.反應時間長 3.鹽類及有毒害廢棄物的形成
FSR system (Fenton Sludge Recycling System)	1.簡易之設備及操作 2.COD 之去除(特別式反應性染料)	1.鹽類形成 2.氣體形成(H_2 、 O_2)
UV/ H_2O_2	1.無污泥及鹽類產生 2.安全及簡易之操作 3.反應時間短 4.COD 之去除	1.無法適用於全部之染料類型 2.需將懸浮物質先行移除
O_3/H_2O_2	1.無污泥及鹽類產生 2.反應時間短 3.對反應性染料有非常短之反應時間	1.無法適用於全部之染料類型 2.無法去除 COD 3.設備成本較高

當溶液中有有機物存在時，具有高氧化性及非選擇性的 $OH\cdot$ ，便會分解有機物，進行一連串的氧化反應。 $OH\cdot$ 可去除有機分子中之氫原子或介入有機分子中之雙鍵。藉著活化有機物使其更易氧化或者與有機產物鍵鎖自由基反應，使有機物得以迅速分解。在適當的操作條件下，UV/ H_2O_2 程序可以將有機污染物分解成水、二氧化碳及一些低分子量之簡單酸。因此高級氧化程序對處理含難分解與毒性有機物工業廢水，被公認為一種相當具有潛力的處理方法，此即因 $OH\cdot$ 之強氧化力之故。

影響 UV/ H_2O_2 程序反應的因素主要為 H_2O_2 之添加量與污染物起始濃度、紫外線光強度及光波長、溶液之 pH 值、溫度及反應時間等； H_2O_2 之添加量有其最適量存在，添加過量反而會使其去除速率降低；此外光強度愈大則反應速率亦愈大為一致之共識。在 UV/ H_2O_2 氧化程序中如有 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 等之無機化合物存在時，會與 $OH\cdot$ 反應生成

活性較低之自由基，而間接地降低 $OH\cdot$ 之反應活性。另外當 H_2O_2 添加量過多及有 HO_2^- 生成時，會造成其對 $OH\cdot$ 之反應性較待處理之污染物為大，與污染物對 $OH\cdot$ 反應相互競爭，故對有機物分解不利。另一方面有機物在 UV/ H_2O_2 氧化程序中之反應速率亦受其它成分存在而可能產生之競爭或遮蔽等作用而造成影響。

當水溶液中之組成成分過於複雜時，並非所有污染物質之反應動力常數都可以得到，因此便限制一般化學動力方程式的應用性。有學者曾對 UV/ H_2O_2 程序提供了一套評估其效率之方法，方法為：求出反應過程中所分析得到的 COD 值及 H_2O_2 消耗值對時間之轉化率，再將此轉化率相互作圖(圖 1)^[2]。假若兩者之初始莫耳濃度比為 1:1，則可由所繪圖形中之直線斜率來判斷效率之高低。若斜率為 1 時，則表示 H_2O_2 及 COD 之轉化率是遵循著起初 H_2O_2 /COD 莫耳比變化的，也就是 H_2O_2 所分解出的氧氣會

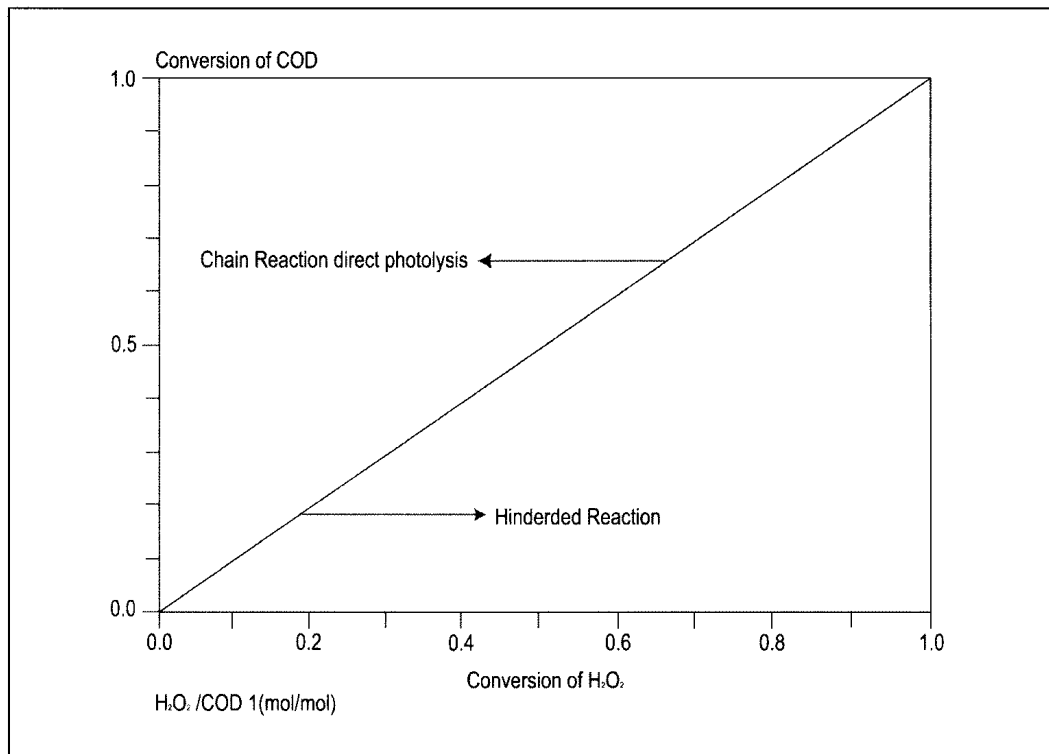


圖 1 UV/H₂O₂ 程序中 COD 與 H₂O₂ 轉化率之理論關係圖^[2]

依照化學計量係數的關係比例，完全提供 COD 作為氧化反應之用。若斜率陡昇，則表示 UV/H₂O₂ 程序的效率被直接光解或由自由基所引發的鏈鎖反應所促進。若斜率小於 1 時，則表示 UV/H₂O₂ 程序所生成的 OH· 被鹽類、過量 H₂O₂、對紫外線有極高吸收度之污染物或沒有同時直接光解的副產物之捕捉劑 (scavengers) 阻礙了正常光氧化反應，而使效率降低。

2. 研發現況

UV/H₂O₂ 程序可有效處理液相有機污染物，包括揮發性有機污染物、各類有機酸、醇類、氯化脂肪族化合物、氯酚、苯環化合物等。目前對於 UV/H₂O₂ 程序之研究大多偏向探討影響處理效率之操作因子、污染物之分解反應動力現象、污染物之分解機制和中間產物的鑑

定等。由文獻回顧可知，光強度愈大則反應速率則愈大，污染物去除時間則愈短，經推測認為當光強度增高時，氧化劑所接受到之能量提高而使其斷鍵生成 OH·，量亦增加，而使反應速率增快；但光強度在系統中亦有其最佳強度，超過此強度則反應速率會無法明顯提升，造成在能量上之浪費。以外在 UV/H₂O₂ 系統中會利用較低光波長之紫外線 (<300nm)，使 H₂O₂ 能接受適當的光能量而激發生成 OH·，以利光氧化反應之進行。表 2 則為近年來以 UV/H₂O₂ 程序處理染料廢水之相關文獻整理。

(二) Fenton 及 Photo-Fenton 處理程序之反應機制與應用

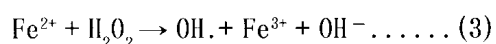
1. Fenton 及 Photo-Fenton 反應機制

Fenton 法是以 H₂O₂ 為氧化劑，Fe²⁺

表 2 以 UV/H₂O₂ 程序處理染料廢水之文獻整理

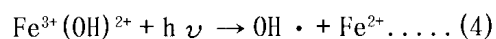
作者	染料種類	反應條件					探討因子 分析方式
		反應器型式	光源種類	[H ₂ O ₂]/ [Dye]	染料濃度	pH	
Marechal 等人 ^[1]	Azo dyes Red 120	批次反應槽	800-1600W	H ₂ O ₂ , 30% 4ml/6L	100mM	3.0-11.5	COD 去除 脫色效率
Ince 等人 ^[3]	Azo dye Remazol Black-B	連續式圓柱 光反應器	1kW 中壓汞燈	0-36.751	35-37.5mM		動力分析 氧化劑量
Colonna 等人 ^[4]	Azo dyes	批次反應器	500W 中壓汞燈	40	1 × 10 ⁻⁵ - 1 × 10 ⁻³ M	3.0-9.0	動力分析 pH 探討 染料種類
Chu 等人 ^[5]	Reactive Blue 19 Black 5 Direct Green 26 Blue 86	批次反應器	400W , 254nm 低壓汞燈		50mg/L	4, 7, 10	反應動力 一階模擬
Galindo 等人 ^[6]	27 種 Azo dyes	流動式雙套 管光反應器	15W , 254nm 低壓汞燈	859/1	1.4 × 10 ⁻⁵ - 5.7 × 10 ⁻⁵ M	2.0-11.0	染料結構對 反應之影響 動力分析
Sillet 等人 ^[7]	Azo dye Yellow B Orange R Red R Black D	迴流連續式 光反應器	45W , 254nm 185nm 低壓汞燈	H ₂ O ₂ , 0.1M for 1g/L COD	200mg/L	4.0	降解率探討 光譜分析

為催化劑之化學氧化法，其基本反應如 (3) 式所示產生 OH·，可氧化水中難分解性之有機物。另外，Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺ 產生混凝沉澱，可將大量有機物凝聚而加以去除。由於 Fenton 法對於多種有機物均有極強之氧化效率，因此被學者廣泛的研究。



近年來研究指出在 Fenton 系統中使用紫外線可大幅提升其氧化力，且亦

比暗反應來得迅速。在 Photo-Fenton 系統中，於 pH=2~3 的條件下，OH· 可與 Fe²⁺ 產生光催化複合物 Fe(OH)²⁺，即：



反應生成之 Fe²⁺ 可再進入 Fenton 反應循環中繼續生成 OH·，使得催化劑與氧化劑之使用效率提高，此即為 Photo-Fenton 法的基本原理。

2. 研發現況

國際間對於 Fenton 法已有多年研究之經驗，研究證實以此法可有效處理之有機物包括酚、酸類、醛類及硫化物等。在處理對象上，對於難分解性有機化合物與染料等工業廢水處理上的成果尤為顯著。Fenton 技術雖較傳統混凝為佳，但對有機物之去除，亦有其瓶頸。即當 Fe^{2+} 與 H_2O_2 加藥量漸增，其處理效率難以提升時，且殘留之有機物具穩定之結構，已不易為氧化所去除，則此時需以 Fenton 法配合活性碳吸附的使用才能有效地提高有機物之去除。由於 Fenton 法在應用上需將溶液之 pH 值調降至 2~3 間，且需加入 Fe^{2+} 離子，因而形成應用上的主要限制。

以 Photo-Fenton 及 Fenton 法處理染料廢水對其脫色及降解之主要因素包括有：亞鐵離子與 H_2O_2 間之濃度比例、染料之初始濃度、溶液之 pH 值、光照強度及光波長等有關。由文獻可知， $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 間之濃度比對於 Fenton 程序而言是影響反應速率之重要因子，一般而言，相對於 Fe^{2+} 而言， H_2O_2 均是以過量的條件來進行反應，以便有足夠之劑量與 Fe^{2+} 反應；然添加過多之 H_2O_2 亦會與 $\text{OH}^\cdot$ 發生反應形成中間產物 $\text{HO}_2^\cdot$ 而和有機物相互競爭，降低處理效率。Fenton 及 Photo-Fenton 程序對染料降解之最佳 pH 值約為 2~3 間，其主要發生機制是由於鐵離子於不同 pH 值會有不同之複合物產生，而導致對 $\text{OH}^\cdot$ 生成速率的影響。一般而言隨著光強度的增加，在適當之操作條件下 Fe^{2+} 會產生光催化複合物 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ，以及提高催化劑與氧化劑之使用效率，而使反應速率增加。表 3 則為近年來以 Fenton/Photo-Fenton 程序處理染整廢水之相關文獻。

研發案例介紹

以實驗室型流動雙套管式(長度 40 cm，內外徑為 3cm、5cm)Photo-Fenton 程序處理起始濃度為 50mg/L 之 Red 141 染料水溶液，在 H_2O_2 劑量為 100mg/L， $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 之莫耳比為 1:5，紫外線光波長為 254nm， Fe^{2+} 與 H_2O_2 進料流量比為 (20:80)ml/min，染料溶液之 pH 值為 3.0 之條件下，探討以不同紫外線光強度對染料 Red 141 之反應行為， H_2O_2 之利用效率，並與 UV/ H_2O_2 程序比較相互間之差異，實驗結果如圖 2 所示(個人研究)。由圖中可發現染料 Red 141 之去除效率隨著紫外線光強度之增加而增加，而當紫外線光強度超過 90W/ m^2 時，染料去除效率則有減緩之趨勢，顯示出以 Photo-Fenton 程序處理染料 Red 141 時，紫外線光強度有最適之劑量存在。此外利用 KI 滴定法探討 H_2O_2 之使用率，發現 H_2O_2 之使用率隨著紫光線光強度之增加而有緩慢增加之現象，系統中整體 H_2O_2 之使用率約在 60%~70% 間，相較於 UV/ H_2O_2 系統， H_2O_2 在反應後於染料溶液中之殘餘量少約 2.5~3 倍。

圖 3 為各高級氧化程序在不同 pH 值下之反應速率，由圖可知，在三種程序中，以 UV/ H_2O_2 程序之反應效率最佳。當染料溶液之 pH 值為 3 時，對 Photo-Fenton 及 Fenton 程序而言，染料有最佳之處理效果；隨著 pH 值增加，染料之去除率則有降低之現象，此結果與部分學者所提出之報告相同(Balanosky, 2000)。而當染料溶液之 pH 值小於 3 時，染料之去除率有大幅的降低。

結語

國內目前常見的染整廢水處理程序

表 3 以 Fenton/Photo-Fenton 程序處理染料廢水之文獻整理

作者	染料種類	反應條件					探討因子 分析方式
		反應器型式	光源種類	$[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$	染料濃度	pH	
Tang 等人 ^[8]	Reactive Red 120 Acid dye Blue40 Direct Blue 160	批次反應器		$[0.01-10\text{g/L}] / [0.01\text{M}]$ $[1\text{g/L}] / [10^{-4}-0.1\text{M}]$	10-100mg/L	2.0-4.0	動力分析
Banadara 等人 ^[9]	Azo dye Orange II	圓柱式批次光反應器	90mW/cm ² 290nm 氙燈	0.27	1.45-5.765 mM	3	TOC 去除 動力分析 物種分析
Nansheng 等人 ^[10]	Reactive Red 2, Blue 4, Black 8 Basic Red 13, Yellow 2	批次光反應器	30W, 254nm	0.1-1.0	5-25mg/L	2.3.4.5.6	染料脫色 動力分析
Balanosky 等人 ^[11]	Textile waste-water	批次迴流式光反應器	36W-140W 366nm 140W 420nm	$[74\text{mg/L}] / [75-300\mu\text{L}/\text{min/L}]$		2.8	因子探討 光 / 暗反應數據統合
Feng 等人 ^[12]	Reactive Red 2, Black 8, Basic Red 13, Yellow 2	批次雙套管攪拌光反應器	250W, 313nm	0.083	5-25mg/L	4.0	光 / 暗反應動力分析
Joseph 等人 ^[13]	Azo dye MO, AB, MR, MR	批次雙套管光反應器	50W	—	10 μM	7.0-5.0	動力分析 機制探討
Kang 等人 ^[14]	Reactive R94H	雙套管批次光反應器	0-128W 254nm 汞燈	0-0.4	100mg/L	3.0-7.0	COD 去除率、 Fe^{2+} 殘餘率
Fernandez 等人 ^[15]	Azo dye Orange II	圓柱式批次反應器	80mW/cm ² 290nm	$[1.5\text{g/L}] / [4.85\text{mM}]$	0.1mM	3.0-8.0	降解速率 光譜鑑定

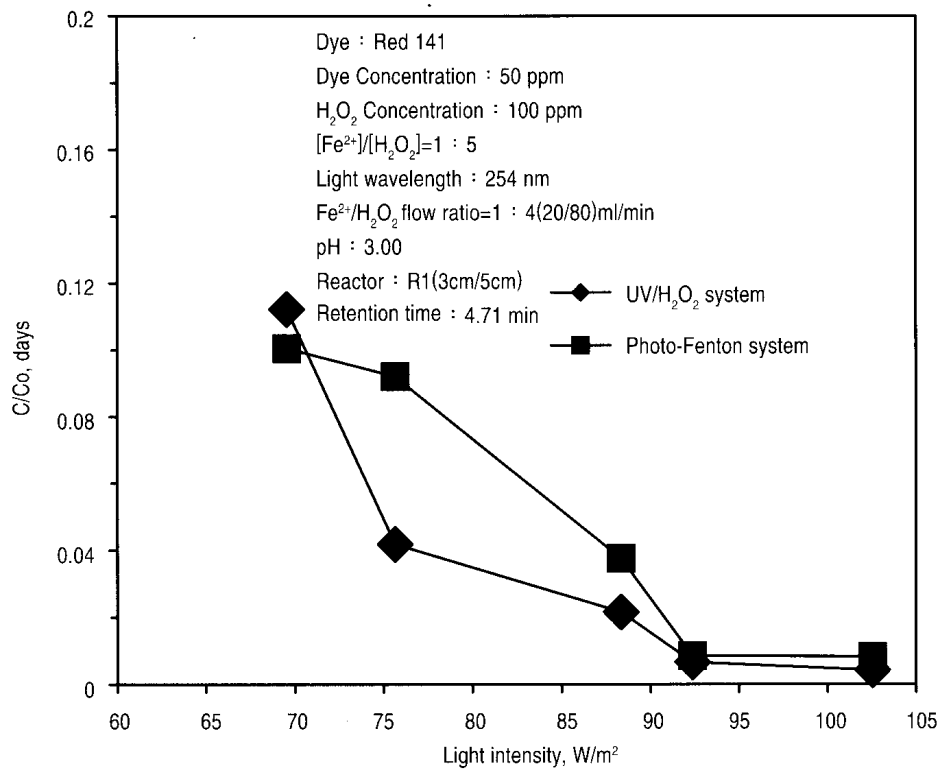


圖 2 不同紫外線光強度下染料 Red 141 之反應速率

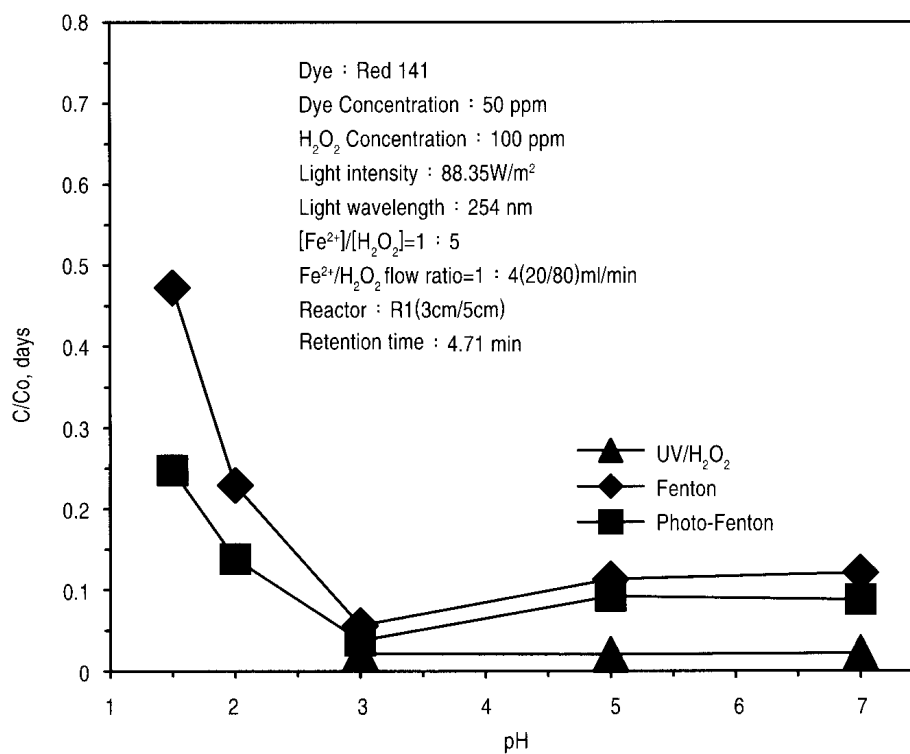


圖 3 不同 pH 值下染料 Red 141 之反應速率

仍是以化學混凝法、化學氧化法、活性碳吸附法、生物處理法為主，不過上述方法都有應用上之限制，無法達到真正去除效果。例如：化學混凝法對於脫除染料廢水色度效果佳，不過COD量去除有限；化學氧化法無法使有機物完全礦化，只適用在高濃度污染物去除才符合成本；活性碳吸附法只有「相轉移」而非「破壞」其結構，造成廢棄吸附劑的二次污染問題；生物處理法可適用的條件範圍太窄且處理速率過慢。雖然目前染整廢水一般可以生物配合化學混凝法來處理，但面對日趨嚴格的排放標準，已不敷使用，故發展新式處理技術，為當前重要的課題。以紫外線為激發能源之高級氧化程序中，具高能量的紫外線可將氧化劑激發形成高氧化能力之中間產物(如OH·等)，可有效對廢水中之染料污染物進行脫色及分解反應，在處理成本上國外已有評估報告指出甚具應用潛力，國內業者可加以重視並參考使用。■

參考資料

1. Marechal, A. M. and Slokar, Y. M., (1997) "Decoloration Of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H₂O₂/UV", *Dyes and Pigments*, 33, 4, 281-298.
2. Hone, H. J. and Schulte, P., (1991) "Evaluation of the UV/H₂O₂ Process for the Oxidation of Hazardous Waste Media on Industrial Effluents and Process Water", *ACS Sym.*, Atlanta, Georgia, Oct., 1-3.
3. Ince, N. H., (1999) "Critical Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation", *Wat. Res.*, 33, 4, 1080-1084.
4. Colonna, G. M., Caronna, T. and Marcandalli, B., (1998) "Oxidative Degradation of Dyes by Ultraviolet Radiation In Presence of Hydrogen Peroxide", *Dyes and Pigments*, 41, 221-220.
5. Chu, W. and Ma, C. W., (1998) "Reaction Kinetic of UV-Decolourization for Dye Materials", *Chemosphere*, 37, 5, 961-974.
6. Galindo, C. and Kalt, A., (1999) "UV/H₂O₂ Oxidation of Azodyes in Aqueous Media: Evidence of a Structure-Degradability Relationship", *Dyes and Pigments*, 42, 199-207.
7. Sillet, A., Touraud, E., Roussy, Bourgois, J. and Thomas, O., (2000) "Colour Removeal of Azo Dyes by Advanced-Oxidation Process", 719-726.
8. Tang, W. Z. and Chen, R. Z., (1996) "Decolorization Kinetic and Mechanisms of Commerical Dyes by H₂O₂/Iron Power System", *Chemosphere*, 32, 5, 947-958.
9. Banadara, J., Morrision, C., Kiwi, J., Pulgarin, C. and Peringer, P., (1996) "Degradation/Decoloration of Concentrated Solutions of Organe II, Kinetic and Quantum Yield for Sunlight Induced Reactions Via Fenton Type

- Reagents", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 99, 57-66.
10. Nansheng, D., Fneg, W., Fan, L. and Mei, X., (1998) "Ferric Citrate-Induced Photodegradation of Dyes in Aqueous Solutions", *Chemosphere*, 36, 15, 3101-3112.
 11. Balanosky, E., Herrera, F., Lopez, A. and Kiwi, J., (2000) "Oxidative Degradation of Textile Waste Water, Modeling Reactor Performance", *Wat. Res.*, 34, 2, 582-592.
 12. Feng, W., Nansheng, D. and Yuegang, Z., (1999) "Discoloration of Dye Solutions Induced by Solar Photolysis of Ferrioxalate in Aqueous Solutions", *Chemosphere*, 39, 12, 2079-2085.
 13. Joseph, J. M., Destailats, H., Ilung, H. M. and Hoffmann, M. R., (2000) "The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements Via Fenton's Reactions", *J. Phys. Chem.*, 104, 301-307.
 14. Kang, S. F., Liao, C. H. and Po, S. T., (2000) "Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology", *Chemosphere* 41, 1287-1294.
 15. Fernandez, J., Bandara, J., Lopez, A., Buffat, P. and Kiwi, J., (1999) "Photoassisted Fenton Degradation of Nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-Free Solutions Mediated by Cation Transfer Membranes", *Langmuir*, 15, 185-192.

作者簡介

申永順—

現職：大葉大學環境工程學系助理教授

學歷：台灣科技大學化學工程學博士

經歷：經濟部標準檢驗局國家標準起草委員

專長：化學工程、環境工程、環境管理