

Fenton 家族技術於 工業廢水上的應用

◎執筆 黃耀輝

摘要

國內業界為使放流水水質符合環保法規要求，無不卯足了勁，尋求各種可能的解決方案，其中生物處理是操作成本最低且為多數業者所接受的技術，但有些工廠受限於部分水質特性，例如具生物毒性而影響了既有生物處理槽的功能，或具生物難分解物質而使放流水難以符合法規要求，故對此類廢水尋找可能的解決方案成為業界迫切的需求。工研院化工所為此開發 Fenton 家族處理技術，具脫色、除臭和去泡沫功能，並可解決 COD 從 50-50,000 mg/L 的生物難分解廢水，為業界所頭痛的有機廢水問題尋找解決的方案。目前 Fenton 家族技術已獲得中、美、日、荷、法五國專利，在國內並有十多個實廠應用實績，本文將筆者多年的研究經驗提出來與大家共享。

關鍵字：毒性、高級氧化、Fenton、電解、流體化床

前言

目前國內廢水處理廠多數均有生物處理單元，廢水處理過程常見的問題有：

1. 水量變動大

主要受景氣、訂單的影響而使水量變動大：

2. 水質變動大

有些行業如染整業，會依不同季節而使用不同染料和助劑，故水質會依季節而有所不同：

3. 生物處理時好時壞

當水質、水量改變，生物本身需有足夠的時間來調整，在尚未適應前會有一段不穩定期，使得水質變壞：

4. 泡沫多

有些行業會使用界面活性劑，這些界面活性劑排入廢水中常造成泡沫，有時生物處理效果不好時也會引起泡沫：

5. 色度不易去除

有些來自於反應產物本身，有些則為製程中添加的染、顏料所造成，這些色度不易由生物處理所去除：

6. COD 不易達放流水標準

生物處理有其極限，某些大分子有機物或具生物抑制性、毒性的物質不易被生物所分解，如抗菌劑、殺菌劑、EDTA 等。

國內尚有些業者在擴廠時常面臨用地不足或水源缺乏的問題，其可能的解決方案有：

- (1) 用地不足的問題可利用高效率、省空間之設備來協助解決；
- (2) 水源缺乏的問題需靠製程節水或廢水回收，例如印刷電路板在生產過程中使用大量的清洗廢水，清洗廢水水質單純、乾淨，適宜作回收；
- (3) 廢水回收後需考慮殘餘廢水處理的問題，以免產生困擾，廢水回收（尤其是清洗廢水回收）技術上已不是問題，但廢水回收後殘餘廢水水質可能變差，導致排放水難以達放流水標準，故廢水回收的同時需一併考慮廢水處理。

圖1 為工研院化工所研發的廢水處理改善方案，此方案中包含一系列處理

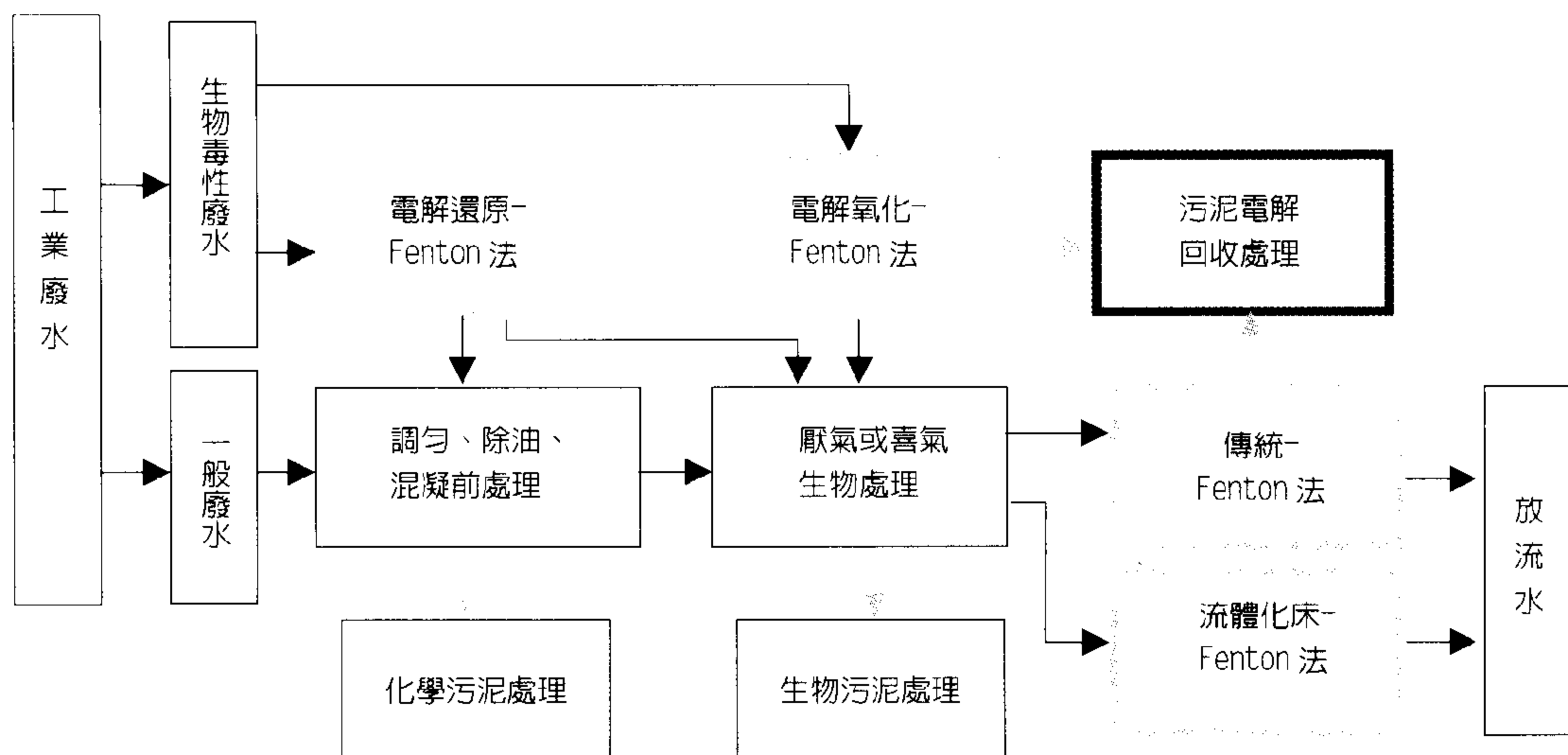


圖1 工業廢水處理廠改善方案

技術，這一系列技術都和 Fenton 法 (H_2O_2 與 Fe^{2+} 反應) 有關，所以稱之為 Fenton 家族 (Fenton Family) 處理技術，其中電解氧化-Fenton 法 (簡稱 Fenton II)^(1,2) 和電解還原-Fenton 法 (簡稱 Fenton III)⁽³⁻⁶⁾ 可作為生物前處理以改善水質，提升後續生物處理能力；流體化床-Fenton 法 (簡稱 Fenton IV)⁽⁷⁻¹⁰⁾ 和傳統-Fenton 法可用於生物後的處理，以加強對放流水水質的把關工作。

國外曾研究以化學氧化法做生物處理前的水質改善，比較其與僅用生物處理間的效果差異，結果在 77 個案例中有 58 個案例是變好或好很多，約有 75%，證實生物處理前的高級處理多數可以提升生物處理的效果，變壞的僅有 5 案例，非常少，且主要來自於臭氧處理，可能是臭氧具有殺菌的功效，若在處理完後尚有殘餘的臭氧，則對後續的生物處理就會造成影響。相對於臭氧，過氧化氫容易溶於水，且分解後產生水和氧氣，故被用來當作喜氣處理槽缺氧時的緊急補充氧氣來源，不過其加藥量亦需適當的控制，否則也會有害於生物處理。

工研院化工所在眾多化學氧化技術中選定 Fenton 技術並做改良，主要原因是 Fenton 法具有以下優點：

- (1) 對環境友善：不像其他化學藥品如漂白水 (次氯酸鈉)，其氧化能力弱、用量多且易產生具毒性的氯化有機物等副產物；
- (2) 佔地空間小：反應速度快，所需停留時間短，約 0.5-1 小時即足夠，而一般生物處理約需 12-24 小時；
- (3) 操作彈性大：可依進流水水質的好

壞和水量來改變操作條件，一般生物處理操作彈性較差；

- (4) 操作簡便：僅需簡單的藥品添加及 pH 控制，對多數操作人員不成問題；
- (5) 初設成本低：Fenton 法與一般化學混凝單元相近，比其他高級處理技術之初設成本較低；
- (6) 氧化力強：可處理多種毒性物質，如：氯乙烯、氯苯、醛類、五氯酚、多氯聯苯與酮類等。

許多高級處理都具有上述六項優點中的多項，業者最關心的問題主要為操作成本，其次則為上述第五點的初設成本。高級處理比生物處理最大的弱點是其操作成本，生物後續高級處理所需增加的操作成本往往高於既有廢水處理廠的操作成本，要找到一個處理成本低於 10 元/每噸廢水的高級處理技術並不容易，故常令業界裹足不前。最近有些工廠開始採用 Fenton 法，因其可以利用原有的化學混凝單元加以改裝，初設成本增加不大，又可提升色度和 COD 去除率，降低化學污泥產量，是一個可以挑戰每噸廢水處理成本低於 10 元的技術，但 Fenton 法和化學混凝法一樣，都有化學污泥需要處理的問題。

Fenton 家族技術簡介⁽¹¹⁾

化學氧化技術主要利用氧化劑的氧化能力，將廢水中的有機物氧化成二氧化碳和水，其中以能夠生產出氫氧自由基 ($\cdot OH$, Hydroxyl radical) 的高級氧化程序 (AOPs, Advanced Oxidation Processes) 最具效果，因為其氧化能力在所有氧化劑中排第二，僅次於氟。

Fenton 法由 Fenton 這個人於 1894

年所披露，他發現亞鐵離子 (Fe^{2+}) 促進了過氧化氫 (H_2O_2) 對酒石酸 (Tartaric acid) 的氧化能力，後來約經歷了半世紀才提出可能的反應機制，如(1)式所示反應過程中產生氫氧自由基。

Fenton試劑中的過氧化氫對各類有機物的反應，可依有機物結構不同而異，若酚化合物之苯環上另有取代物時，與 H_2O_2 反應的速率隨取代物數目愈多反應速率愈慢；醛類與過氧化氫反應形成酸類，亦可與胺類反應。此外對金屬—EDTA 錯化合物之氧化，EDTA 錯化合物不易用沉澱去除，但是使用 Fenton 試劑可將其破壞，釋出金屬離子如銅、鎘、鋅，再以沉澱法去除金屬離子。

Fenton 法對難分解酚類衍生物（如氯酚與硝基酚等）亦有破壞的功能，這些物質在短時內的破壞，都需消耗相當高劑量的 H_2O_2 ；尤其是五氯酚更是極端的難分解，此種物質常見於殺蟲劑與用於木材保存用途。酚類的衍生物常見於下列的工業廢水中，如煉焦廠、煉油廠、石化廠、樹脂廠與農藥廠等排放廢水，造成廢水處理上許多困難之處。雖然經過良好的處理程序，仍會殘留一些微量的、生物無法分解的成份在放流水中，如欲獲致更佳的水質，則需使用諸如 H_2O_2 等氧化劑來達到目的。

影響 Fenton 法氧化反應效果與速率的因子有下列幾項：(1) 反應物本身的特性、(2) H_2O_2 的劑量、(3) Fe^{2+} 的濃度、(4) pH 值、(5) 反應時間及(6) 溫度等。

反應物的結構不同與 H_2O_2 的反應難易程度是有絕對的關係， H_2O_2 與反應物間要有一定的劑量比才能達到處理的目的

的（即 H_2O_2 的劑量影響到反應的程度與時間快慢）；亞鐵離子的濃度則影響反應速率的大小，亦即反應時間的長短；因此，牽涉到反應槽設計的大小與加藥量間的取舍。Fenton 法反應的 pH 值一般約在 2~4，pH 值超過 4 以上或低於 2 以下效率均會降低；反應溫度愈高反應速率愈快，一般試驗則在室溫下進行。

Fenton 法雖具有上述多項優點，但也有些缺點，主要為產生大量鐵污泥，與生物處理一樣需要後續的污泥處理，故其不太適用處理 COD 高於 1,000 mg/L 以上的廢水；其次是，Fenton 法與生物處理一樣有一定的處理效率，有時候加藥太多反而造成藥品的浪費與污泥處理上的問題，其主要反應是如(1)式所示，若 H_2O_2 加藥太多會造成氧化劑的浪費與污泥的上浮，若 Fe^{2+} 加藥太多會造成 Fe^{2+} 藥劑的浪費與污泥不易混凝，若 pH 值控制不良則易造成處理效果不佳。

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+} \downarrow$$

..... (1)

Fenton 家族處理技術針對 Fenton 法主要的二大缺點，即污泥產量太多與處理效率問題加以改良，利用電場或結晶技術來提升處理效果及降低化學污泥產量，使適用範圍大為增加，可解決 COD 從 50-50,000 mg/L 的大部份有機廢水。

技術重點

Fenton 家族技術設計的重點如表 1 所示，廢水水質如導電度、有機成分和無機成分等是影響處理結果的重要因素。

表 1 Fenton 家族技術設計重點

項目	說明
電解Fenton系列處理槽的設計重點	1. 材料的選擇：陽極、陰極材質 2. 陰／陽極形狀、配置設計 3. 電源供應器的規格 4. 加藥方式、用藥比率 5. 處理槽的體積、形狀、高度、迴流比
流體化床Fenton處理槽的設計重點	1. 擔體材料的選擇：材質、比重、密度和粒徑大小 2. 分配盤設計 3. 上流速度、迴流比 4. 加藥方式、位置和用藥比率 5. 處理槽的體積、形狀、高度

技術應用對象

Fenton 家族技術可應用的行業包括：

1.石化業廢水

主要用於生物前處理。

2.化工業廢水

可用於高 COD 個股廢水如蒸餾廢液的處理，和生物處理後的色度和 COD 去除，使放流水達 87 年標準。

3.人纖、紡織業廢水

可用於生物前處理和生物處理後的水質把關，放流水可達 87 年標準。

4.染整業廢水

主要用於生物處理後的色度、泡沫和 COD 去除，使放流水達 87 年標準。

5.金屬表面處理業廢水

主要用於高 COD 個股廢水如脫脂廢液的處理，以避免對化學混凝單元的混凝效果造成影響。

6.印刷電路板業廢水

可用於高 COD 個股廢水如清洗劑、剝膜顯影廢液的處理和生物處理後的水質把關。

7.IC、半導體業廢水

可用於高 COD 個股廢水如顯影廢

液、阻光廢液的處理。

8.造紙業廢水

主要用於生物處理後的色度和 COD 去除，使放流水達 87 年標準。

9.合成樹脂業廢水

主要用於生物處理後的水質把關。

10.製藥業廢水

主要用於生物前處理。

11.皮革業廢水

主要用於生物前處理。

實驗室規模評估案例

1. Fenton 法和電解氧化 -Fenton 法的評估案例

工研院化工所早在民國 85 年即對國內數十家工廠廢水進行化學氧化評估工作，包括次氯酸(漂白水)法、Fenton 法和電解氧化 -Fenton 法，結果發現次氯酸法效果較差且處理後廢水毒性升高，故捨棄而專注於 Fenton 法及其改良，因 Fenton 法處理效果比次氯酸法佳且可降低廢水毒性。

表 2 是工研院化工所以 Fenton 法評估國內四十家工廠生物出流水的處理結果，其中縱向(欄)為未處理前的水質，

表 2 四十家實廠廢水實驗室評估結果

項 目		廢水處理前 COD 水質			合計家數	百分比(%)
		不符 76 年標準	符合 76 年標準	符合 82 年標準		
廢水 處理後 COD 水質	不符 76 年標準	2	0	0	2	5
	符合 76 年標準	1	0	0	1	3
	符合 82 年標準	3	1	2	6	15
	符合 87 年標準	8	6	17	31	78
合計家數		14	7	19	40	100
百分比(%)		35	17.5	47.5	100	

橫向(列)代表處理後的水質，由表 2 可看出有高達 78% (31 家) 可達 87 年放流水標準，當時有約 1/3 (14 家) 的工廠生物出流水尚未達 76 年標準，至今這些廠已有所改善，故可達 87 年放流水標準的比率應該更高。

這四十家中有十一家為染整業，資料整理如下：

- (1) 評估日期：84 年 10 月至 85 年 1 月
- (2) 評估方式：現場廢水連續處理
- (3) 評估家數：11 家
- (4) 評估前水質：COD=116-871 mg/L
- (5) 評估後水質：COD=24-95 mg/L
- (6) 藥品費用：4-15 元 /m³
- (7) 色度：處理後多數澄清透明

由上述十一家染整業的資料可知其生物出流水可利用 Fenton 法來達到 87 年放流水標準，藥品費用在 4-15 元 /m³ 之間，多數在 5-8 元 /m³，若連同污泥處理費一併考慮當會增加 20-30% 的操作成本，以 25% 計則總操作費約在 6.25-10 元 /m³。

2. 流體化床 -Fenton 法的評估案例

由於國內廢棄物的環保法規越來越嚴，使業者對廢棄物的運棄均感頭痛，故廢棄物的減量工作更加重要，Fenton 法最令業界詬病的缺點為化學污泥量太

多，污泥減量工作成為此技術的重點，為此工研院化工所特地花了數年研發低污泥產量的 Fenton 法，稱為流體化床 -Fenton 法。

流體化床 -Fenton 法實驗是在室溫下，以連續式流體化床反應槽進行，實驗室評估實驗裝置如圖 2 所示，在 6.1 升(直徑 6.8 cm，高 170 cm)的流體化床結晶槽中進行反應。反應槽的 pH 控制在 3.0-4.0 之間，如此鐵氫氧化物結晶在擔體上，晶體成長後即可明顯的看到擔體由原有的橘紅色轉變為紫紅色。

本研究以實際染整廢水的生物出流水為實驗對象，以了解未來在實廠的操作上，流體化床 -Fenton 處理槽可否在實際廢水中添加 H₂O₂ 及 Fe²⁺ 來長晶，並探討廢水中的各種雜質對 FeOOH 長晶的影響。流體化床 -Fenton 法至今已有十多個實廠廢水評估案例，以下僅取一染整廠廢水評估案例加以說明：

染整廠廢水經過生物處理後放流的 COD 仍約有 350 mg/L，評估實驗分為二組，第一組是直接進行放流水的流體化床 -Fenton 實驗，第二組是將放流水先在實驗室以 SBR 喜氣生物處理後(出流水 COD=170~200 mg/L)，再進行生物出流水的流體化床 -Fenton 實驗，並同時

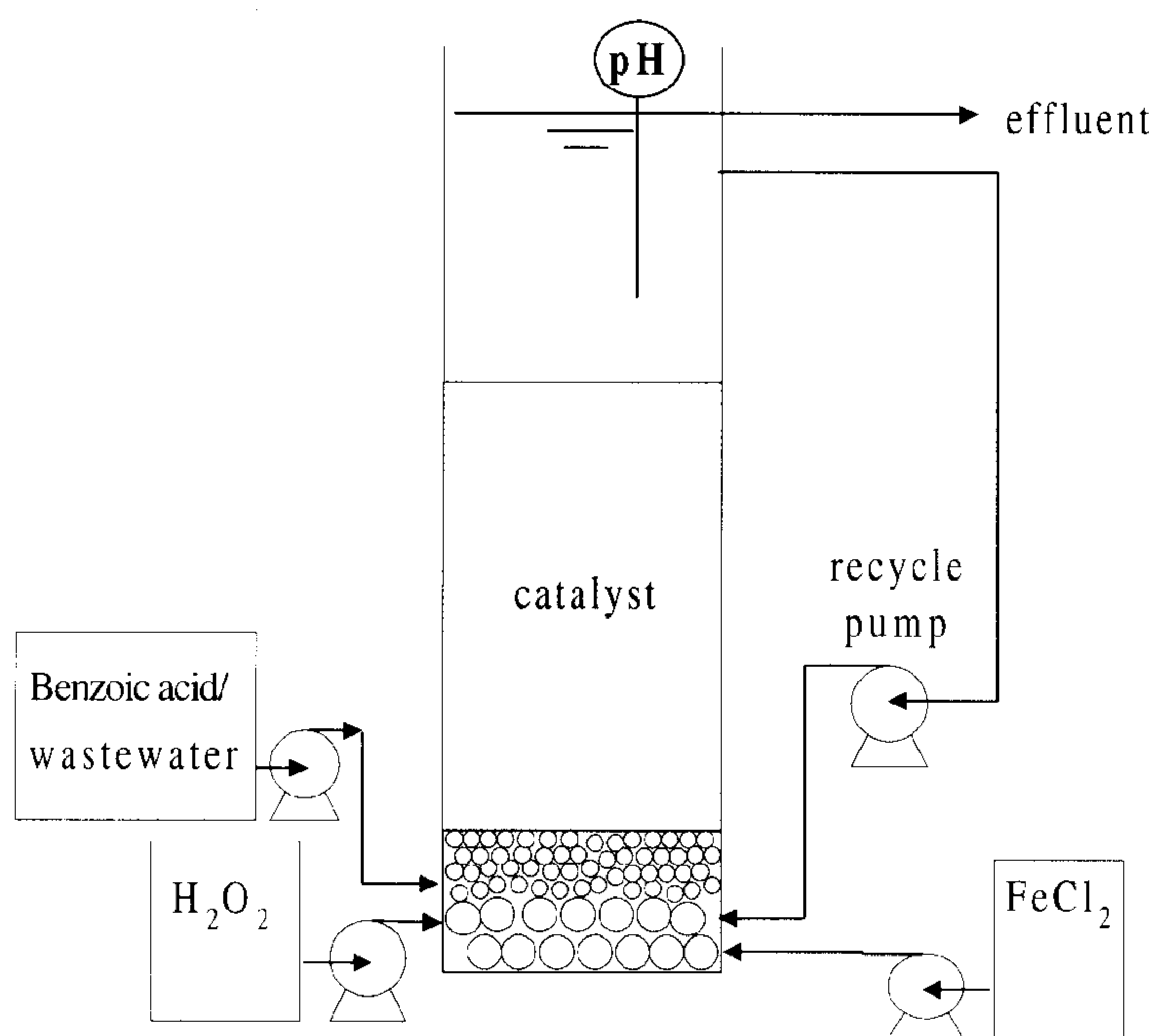


圖 2 流體化床-Fenton 法的實驗室評估實驗裝置

進行傳統 Fenton 法的實驗以比較其差異。

表 3 為染整廠廢水進行流體化床-Fenton 法 (方法 A) 與傳統 Fenton 法 (方法 B) 的操作條件與實驗結果，第一組實驗顯示流體化床-Fenton 法於 208 mg/L 的過氧化氫以及 109mg/L 亞鐵加藥量下，使 COD 自 235 mg/L 降至 80 mg/L，且有 66% 的鐵去除率，傳統 Fenton 法則沒有鐵的去除效率；第二組實驗顯示流體化床-Fenton 法可以在 102 mg/L 的過氧化氫及 100 mg/L 亞鐵加藥量下，使 COD 自 125 mg/L 降至 46 mg/L，且有 46% 的鐵去除率，傳統 Fenton 法則在相同的加藥量下，COD 可自 176 mg/L 降至 89 mg/L，但沒有鐵的去除效率。整體處理結果顯示流體化床-Fenton 法不僅可達到相當好的 COD 去除效果，且鐵的去除效率也很高。

模廠規模評估與實廠案例

流體化床-Fenton 模型處理槽設置在一家染整工廠內，現場長期進行操作穩定性研究及驗證處理效率，模型廠實驗主要分為兩個階段，第一階段實驗的停留時間為 50~55 分，並同時進行起動初期的長晶程序，第二階段實驗的停留時間為 27 分，為測試不同 H_2O_2 及 Fe^{2+} 加藥量下的 COD 去除率及 Fe 結晶比例，每試程至少 3 天的連續操作測試流體化床-Fenton 處理槽的穩定性，其操作條件與實驗結果如表 4 所示。

在全程的操作中，我們考慮現場的操作方便性及穩定性，陸續作了一些硬體的改良、維修與軟體自動控制策略的調整，實驗結果可發現大部分實驗的出流水 COD 均較理論 COD 值為低，顯示處理效果相當好，而 pH 控制異常時的出流水 COD 雖較理論 COD 值高，卻仍有些

表 3 流體化床-Fenton 法(方法 A)與傳統 Fenton 法(方法 B)的操作條件與實驗結果

第一組實驗水樣：放流水 (HRT=40 min)								
	槽內進流口濃度			處 理 結 果				
方法	COD (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	pH	Fet (mg/L)	Fe去除率 (%)	COD (mg/L)	COD去除率 (%)
A	235	92	81	3.2	22	72.8	119	49.3
A	235	208	109	3.2	37	66.1	80	65.9
B	352	100	100	3.5	100	0	210	40.3
B	352	150	150	3.5	150	0	179	49.1
B	352	200	200	3.5	200	0	166	52.8
第二組實驗水樣：SBR喜氣生物出流水 (HRT=40 min)								
	槽內進流口濃度			處 理 結 果				
方法	COD (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	pH	Fet (mg/L)	Fe去除率 (%)	COD (mg/L)	COD去除率 (%)
A	129	111	79	3.2	16	79.7	37	71.2
A	125	102	100	3.2	54	46.0	46	63.3
B	176	100	100	3.5	100	0	89	49.4
B	176	150	150	3.5	150	0	67	61.9

表4 流體化床-Fenton模型處理槽各試程的操作條件與實驗結果

試程	HRT (min)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	pH	CODi (mg/L)	CODe (mg/L)	理論CODe (mg/L)	Fe結晶 比例 (%)
1	50	175	134	3.6	182	35	95	63
2	55	174	157	3.4	173	29	86	58
3	55	96	55	3.8	155	42	107	48
4	27	127	92	3.5	195	39	132	58
5	27	127	92	4.5	198	57	135	66

微 COD 去除效果，可能是 Fe⁰OH 進行異相催化的功效。

此外，表5所示為 Fenton 家族於國內應用情形，多數工廠均正常運作中，有部分工廠在完成試車起動後，因生物處理後已達 87 年放流水標準，故 Fenton

家族設備在生物處理系統異常、水質不佳時才使用。

結語

工研院化工所為協助業界解決具生物毒性和生物難分解廢水問題，在高級

表5 Fenton家族於國內工業廢水處理應用情形

項次	公司名稱	主要產品及 設計水質、水量	Fenton 家族處理槽規模 (長×寬×高，直徑×高)
1	信立化工公司	合成皮 水量：2000 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 3m×3m×3.5m 沈澱槽 10m×10m×4m
2	公賣局花蓮酒廠	全米酒 水量：1300 CMD COD：150 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 5.5m×2.5m×3 m 浮除槽 3.9m (φ) ×0.5m
3	寶協化工公司	酚醛樹脂 水量：150 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 1m×1.3m×3m 沈澱槽 4m×4m×3m
4	麗嘉染整公司	PU 基布樹脂 水量：500 CMD COD：600 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 2.5m×2.5m×3.5m 沈澱槽 10m×10m×4m
5	長春化工公司	石化下游產品 水量：2700 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 6m×6m×3.5 m 浮除槽 5.5m (φ) ×0.5m
6	晉禾化工公司	螺絲鍍鋅 水量：600 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 3m×1m×1.5m 沈澱槽 6m (φ) ×3m
7	民環染整公司	PU 基布染色 水量：500 CMD COD：300 mg/L	方法：E-Fenton 法 電解槽 5m×1.8m×4m 沈澱槽 8m (φ) ×3.5m
8	中影製片公司	沖片 水量：40 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 1.5m×0.5m×0.5m 沈澱槽 2m (φ) ×3m
9	華通電腦公司 蘆竹廠	PCB 業 水量：500 CMD COD：300 mg/L	方法：E-Fenton 法 電解槽 6.3m×1.8m×2.5m
10	高銀化工公司	化工原料 水量：250 CMD COD：200 mg/L	方法：E-Fenton 法 電解槽 4m×2.3m×2m 沈澱槽 7m×7m×4m
11	楠梓電子公司	PCB 業 水量：50 CMD COD：2000 mg/L	方法：Fered-Fenton 法 電解槽 1m×1m×2m 反應槽 5m (φ) ×4m
12	華隆公司 頭份分廠	人纖業 水量：3000 CMD COD：200 mg/L	方法：Fenton 法 氧化槽 2.5m×2.5m×2.5m 浮除槽 5m (φ) ×2m

BioNET[®]

高級生物處理技術之應用

◎執筆 洪仁陽•張王冠•邵信•張敏超

摘要

BioNET 乃是以「多孔性生物擔體」為反應槽介質之新型生物處理系統，可提高懸浮固體物攔截之機會，並提供廣大表面積作為微生物附著、增殖之介質，以縮短啟動期，並累積大量及特定族群之生物膜微生物，有助於達到去除各種污染物之目的。技術發展重點包含提昇產業如化工業、鋼鐵業及造紙業等二級處理水之水質，以降低廢水處理成本或符合現行放流水、原水氨氮去除、PVC 製造業及養殖業水回收再利用、地下水硝酸鹽去除、埤塘整治、含硫化氫廢水處理等方面，技術發展能力從實驗室規模、現場模型廠（5m³級）至實廠規模（800m³級）。以化工業二級放流水為例，研究結果顯示本處理程序可有效提昇二級生物處理出流水之水質，並具有良好且穩定之效果，可替代部分三級化學處理單元，以節省化學藥品添加成本及後續污泥處理費用。

關鍵字：BioNET、生物處理、多孔性擔體、COD 去除、二級處理出流水