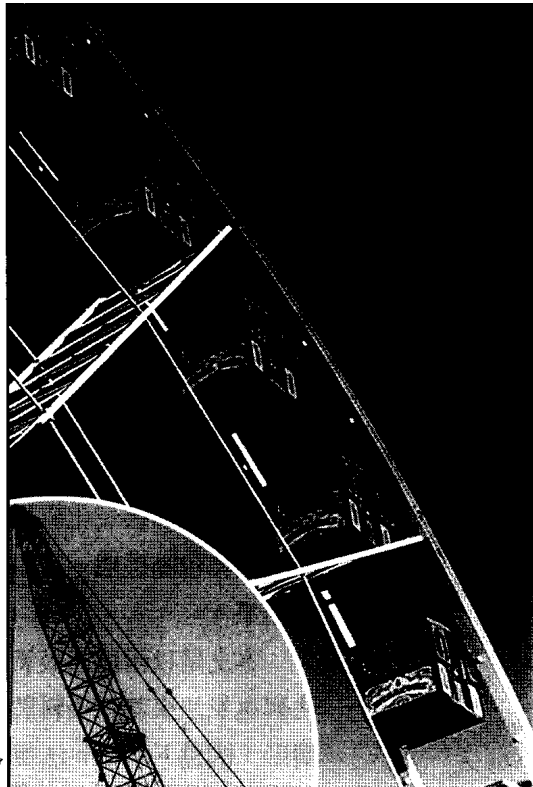


Fenton 法與 臭氧法去除染料 製程廢水色度之 探討

◎執筆 / 朱傑生



JUNE

營運管理
操作維護
專刊

摘要

本文測試兩種高級氧化法—Fenton法與臭氧法，評估兩者對染料製程廢水脫色之效果，測試過程中發現，Fenton法對生物處理後之出流水，在加藥莫耳比($H_2O_2:Fe$)2.0~3.0，及pH=3.0附近，利用環保署公告之真色色度-ADMI法檢測，可得一較佳之脫色效果，但廢水中高濃度氯鹽對脫色作用有明顯之抑制；在臭氧測試方面，後段化學混凝之出流水，脫色效果受酸鹼值及高濃度氯鹽之影響不明顯，就兩者脫色情形，Fenton法及臭氧法對於染料製程廢水脫色皆有一定之效果，從經濟成本而言，Fenton法主要成本在反應藥劑消耗，且後續污泥仍需處理，臭氧法初設成本昂貴，但氧氣與電費成本相對較小，對於染料製程廢水之脫色而言，兩者皆可達到迅速脫色之效果。

關鍵字

Fenton 法、臭氧法、染料製程廢水

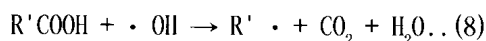
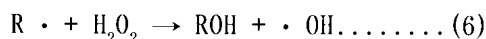
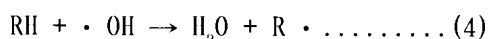
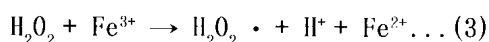
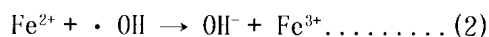
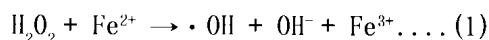
前言

1998年起，許多工廠將面臨放流水色度管制，尤其是染整、染料業在製程中，會產生大量帶有色度之放流水，以目前現有的色度處理技術，傳統化學混凝與生物處理法難以在短時間去除染整、染料廢水中之高色度，比較可行的技術中，以高級氧化直接從有機物之官能基或發色團破壞，可以得到較佳之處理結果。

本文是以兩種高級氧化法—Fenton法與臭氧法來測試染料製程廢水之脫色情形，因為Fenton法與傳統化學混凝操作類似，故以現場生物處理後之出流水為對象，來模擬取代化學混凝法，而臭氧法則是以本公司斥鉅資由德國引進整套的臭氧處理設施，測試以現場後段化學混凝之出流水為主，兩者間測試對象有所不同，是基於兩者之使用特性差異，希望從中了解脫色之優缺點，以供現場廢水處理作最有效的發揮。

原理與基本概念

Fenton法利用亞鐵離子在酸性環境下(pH2-4)與過氧化氫進行反應，亞鐵離子受到過氧化氫氧化成鐵離子，並且產生具有強氧化力之氫氧自由基($\cdot OH$)，氫氧自由基會經由一連串反應，不斷將大分子有機鏈，切斷成細小之有機片段，最後，碳原子被礦化，廢水中COD漸漸降低^[1, 2](如式1-8)。



氧化後之鐵離子加入液鹼調至pH7以上時，會形成膠凝狀氫氧化鐵之化合物，此作用相當於膠凝過程中之網除沉澱，大部分之有機污染物會附著於膠凝狀之氫氧化鐵化合物上，形成膠羽，經由重力沉澱後去除，因而，Fenton法可以說兼具了有機物氧化與膠凝兩種作用。

對於染料分子而言，有機物氧化過程中，分子鏈被切斷(由長鏈變成短鏈)，或者是官能基被破壞，致使反應過程中色度不斷被分解，而研究者亦指出，利用Fenton法，色度分解較COD分解快許多^[3]，因而，反應之現象顯示，當Fenton法進行脫色時，會先從發色官能基破壞，進而分解碳鏈結構以致使COD降低。

臭氧與有機物之反應方式可分為下列三種^[4, 5]：

1. 電偶極加成

臭氧與不飽和之有機物反應時，會因電偶極之結構，產生電偶極加成效應，進而有機物上不飽和鍵被分解成醛類或酮類化合物(如圖1)。

2. 親電子反應

主要是與芳香族進行取代反應，如具有供電子之官能基，如OH與NH₂，進行鄰位或對位性取代。

3. 親核反應

主要與有機物之碳鏈上拉電子基作用。

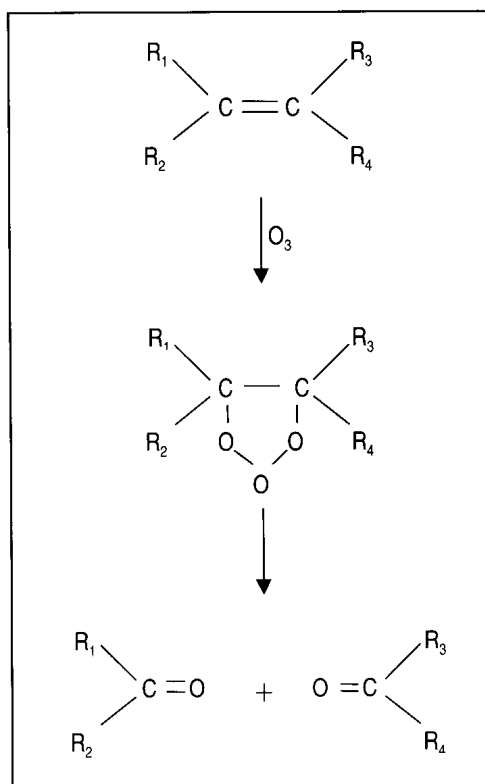


圖1 不飽和有機物與臭氧反應示意圖

雖說，臭氧分解有機物之反應有三種，亦有學者認為，臭氧化之過程，主要來自氫氧自由基之產生^[5, 6]，亦即，臭氧經氫氧根離子催化，再經過其他反應步驟，最後形成氫氧自由基（如圖2），因而，臭氧與有機物之反應型態，基本上可分為臭氧直接反應與自由基反應，在低pH值之狀態（pH<2），較傾向於自由基反應，高pH之狀態則較傾向於直接反應^[6]。

實驗方法

實驗過程可分為兩部分進行，首先是Fenton法試驗，其次是臭氧法試驗，討論之對象中，Fenton法以生物處理後之出流水為測試對象，而臭氧法則是以經化學混凝程序排出之出流水為

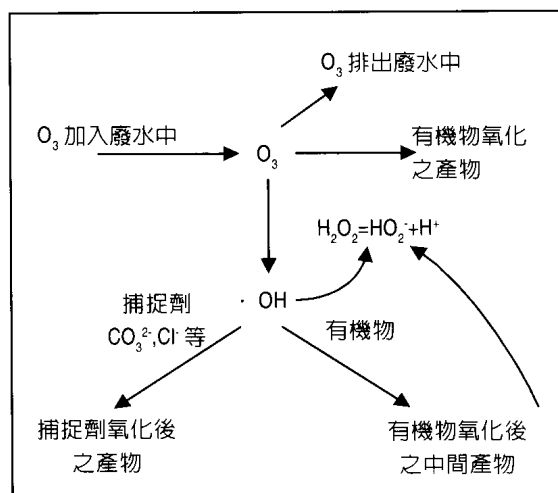


圖2 臭氧在廢水中氧化有機物示意圖

主。

1. Fenton 法試驗

本試驗採取簡單之攪拌加藥測試，實驗流程如圖3所示，取約700 ml之廢水，加入硫酸亞鐵試劑，調整pH至3，再加入過氧化氫，攪拌使之廢水與藥劑均勻混合反應，此階段反應結束後，取出反應後水樣，利用Shimadzu UV-Visble光譜儀（型號UV-1601），依據環保署公告之色度檢測法NIEA W223.50B，量測廢水色度ADMI值。

之後將pH值調整至7.0，加入陰離子高分子凝集劑，慢混約30分鐘，靜置使膠羽沉降後，取出上層澄清液，再進行色度檢測。

2. 臭氧法試驗

試驗使用臭氧產生率10 kg/hr之臭氧產生機，調整不同之廢水加藥量，進行批次式及連續式臭氧測試，反應後之廢水同樣利用Shimadzu UV-Visble光譜儀（UV-1601），同上依據環保署公告之色度檢測法NIEA W223.50B，量測廢水色度值，實驗設備示意如圖4所示。

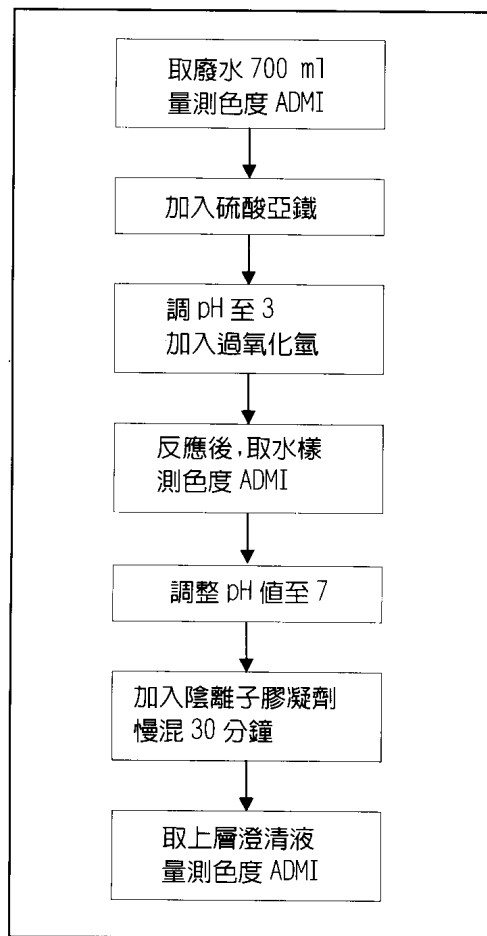
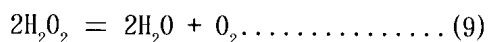


圖 3 Fenton 法試驗流程

結果討論

1. Fenton 法

將過氧化氫加藥量固定，改變亞鐵離子添加量，使兩者藥劑莫耳比 ($H_2O_2 : Fe$) 改變，測試中發現，過小莫耳比會造成亞鐵離子加藥過量，色度上升 (如圖5)，膠凝過程中也因過多鐵離子，形成大量污泥；莫耳比超過 5 時，反應因不完全，色度去除不佳，並且，過量未反應之過氧化氫在膠凝過程中因 pH 調高產生自解，分解出氧氣 (如式 9)，致使原會沉降之污泥發生上浮，同樣之情形亦曾在染整業之廢水處理出現^[3]。



於圖 5 所觀察到之結果，Fenton 法在藥劑使用上，對於生物池出流水，莫耳比 2.0~3.0 有較佳之脫色效果，而一般染整業或者是人工染料廢水研究中^[7]，莫耳比控制在左右 0.20~0.25，意即，亞鐵之加藥濃度大於過氧化氫甚多，

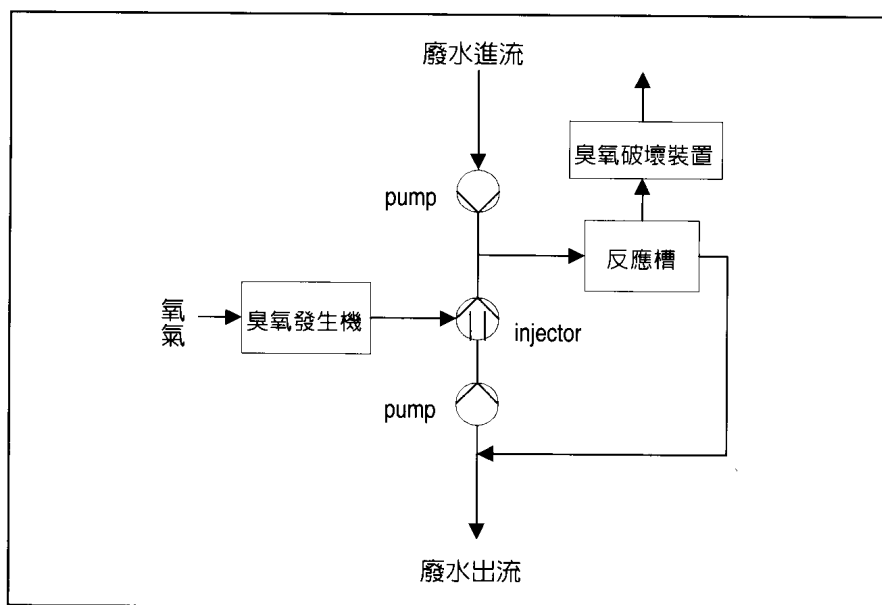


圖 4 臭氧試驗設備簡圖

其中之差異，可能源自於染整業與染料業別間廢水性質不同，染料製程廢水之COD濃度一般比染整製程廢水高出甚多，欲將染料分子斷鍵，甚至達到礦化，所需要氫氧自由基之供給較多，亦即過氧化氫之加藥量，應會有較高之濃度。

根據上述結果，選擇將莫耳比控制

於2.25，改變過氧化氫與硫酸亞鐵之加藥劑量，初始加藥劑量增加，氧化效率與膠凝效率皆有上升，一旦加藥至某種程度後，色度去除率上升變緩，這與許多Fenton法處理染整業^[3, 7, 8]與染料業^[11]之研究結果相同。從圖6所觀察到之測試情形，色度總去除率在加藥至

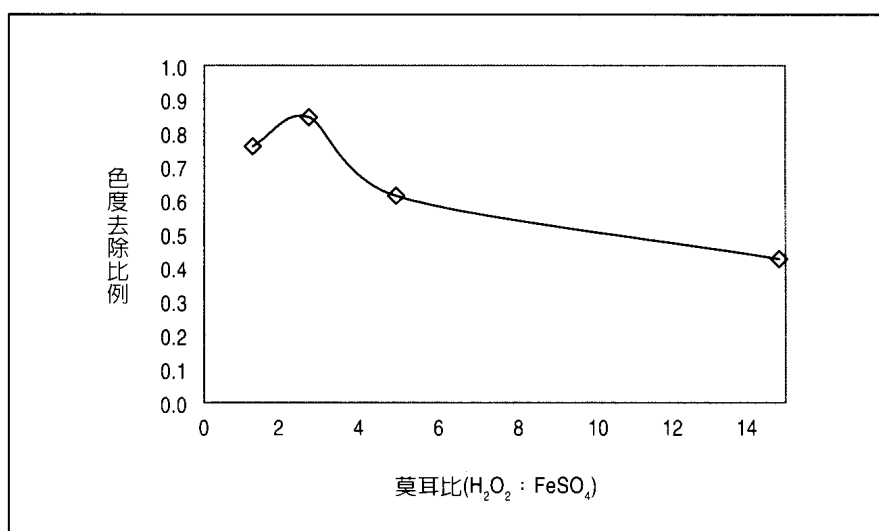


圖 5 在固定硫酸亞鐵加藥下，變動莫耳比對色度去除之影響

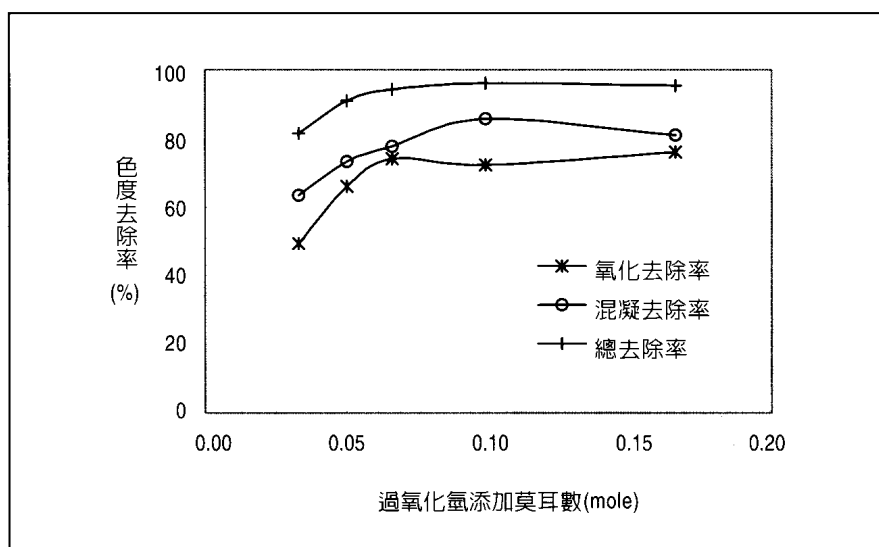


圖 6 固定莫耳比 2.25 下，改變加藥劑量對色度去除率之影響

某種程度後，不再隨著加藥上升，因而對染料廢水而言，應有一最經濟之加藥點，過量之加藥對於脫色助益不大。

其他影響因子方面，由於染料製程中使用鹽析程序，因而在製程廢水中，氯鹽濃度幾乎在2~3萬mg/l之間，高濃度氯鹽一直被懷疑為是干擾化學混凝與生物處理功能之因素^[10]，而根據人工廢水所進行Fenton法測試結果發現，廢水中的氯鹽存在的確會對傳統Fenton法氧化程序造成嚴重干擾，氯鹽濃度越高，干擾情形越嚴重。

如圖7，實驗配製3種人工染料廢水(Blue-HER、3RS和Yellow GR)發現，20,000 mg/l以下之氯鹽濃度，反應後殘餘色度和氯鹽濃度幾乎呈線性關係，氯鹽濃度越高，Fenton法處理後殘餘之色度也會大幅升高，原先之三種人工染料廢水在不含氯鹽之情況下，對於固定之加藥皆可將色度幾乎完全去除，加了氯鹽脫色效率則明顯受到抑制。

其次，就測試過程所觀察到之現象，沒有加氯鹽之實驗組在反應過程中，反應非常迅速，幾乎在數分鐘內反應就完成，但含有氯鹽之人工廢水卻發現，反應速率明顯亦遭到抑制，氧化後調高pH值準備進行混凝時亦發現，當pH>7時，就會有大量微細氣泡生成，甚至於混凝過程中造成污泥上浮。

可能之原因是大量硫酸亞鐵受到氯鹽抑制而未反應完全，使得未反應之過氧化氫在高pH之環境下形成自解，產生細小氧氣泡，導致污泥上浮現象。

2. 臭氧法

後化學化混出流水進行臭氧測試結果發現，批次反應初始，色度分解非常快速(如圖8)，後隨著臭氧加入量增大而漸漸變慢，針對臭氧加入量而言，加入150 g/m³(每噸廢水投入150 g臭氧)以上，才能使色度降至80%以上，另外，從色度降解趨勢來看，如同Fenton處理結果，加入過量臭氧，色度去除增加變緩。

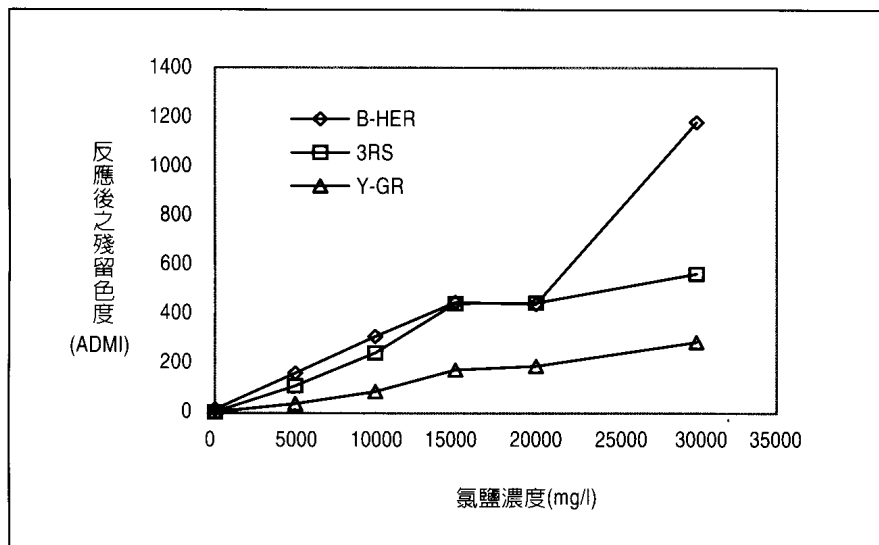


圖7 氯鹽對Fenton反應之干擾

影響反應因子方面，Fenton 法會受到氯鹽抑制，但在臭氧反應中，反應受氯鹽影響較小(如圖 9)，加入更多量之氯化鈉以提高廢水中氯鹽濃度，並沒有很明顯之抑制出現；在 pH 值方面，理論上，低 pH 值較適合臭氧自由基反應，而在高 pH 環境，則適合臭氧直接

反應，然而在實廠測試過程中，pH2.72、pH7.17 及 pH9.81，色度去除並無明顯之差別(如圖 10)，可以看出臭氧受到廢水酸鹼值影響並不大。

爲了能進一步促進有機物分解，在批次反應系統中嘗試加入過氧化氫(如圖 11)，以增強氧化分解，然而，測試

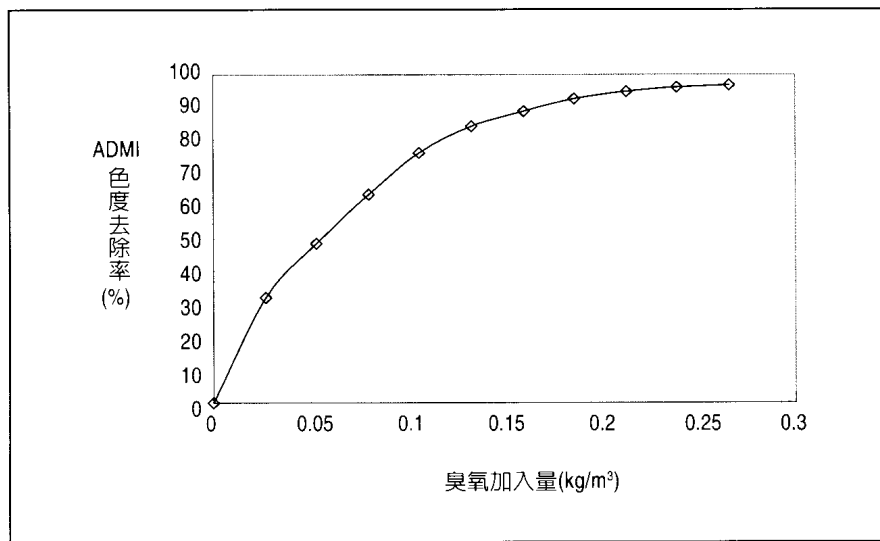


圖 8 臭氧對化學混凝出流水之色度降解情形

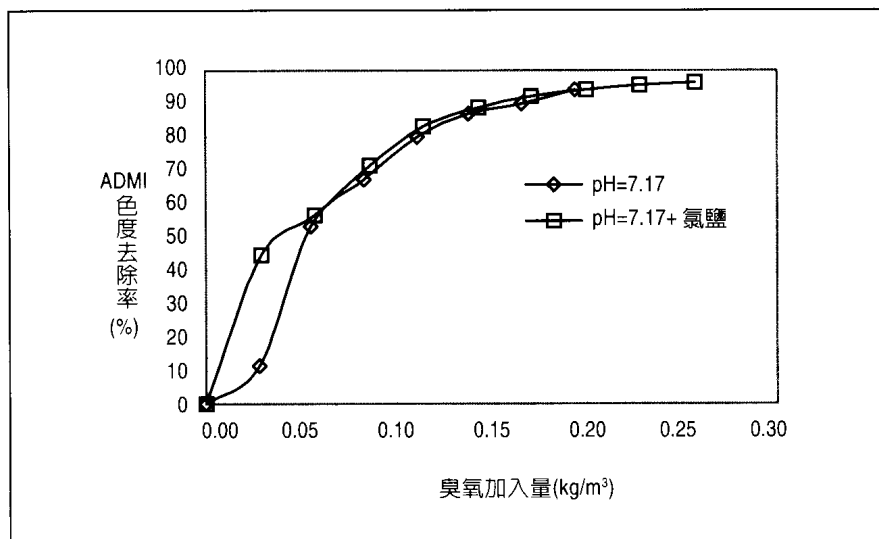


圖 9 氯鹽對化學混凝出流水色度降解之影響

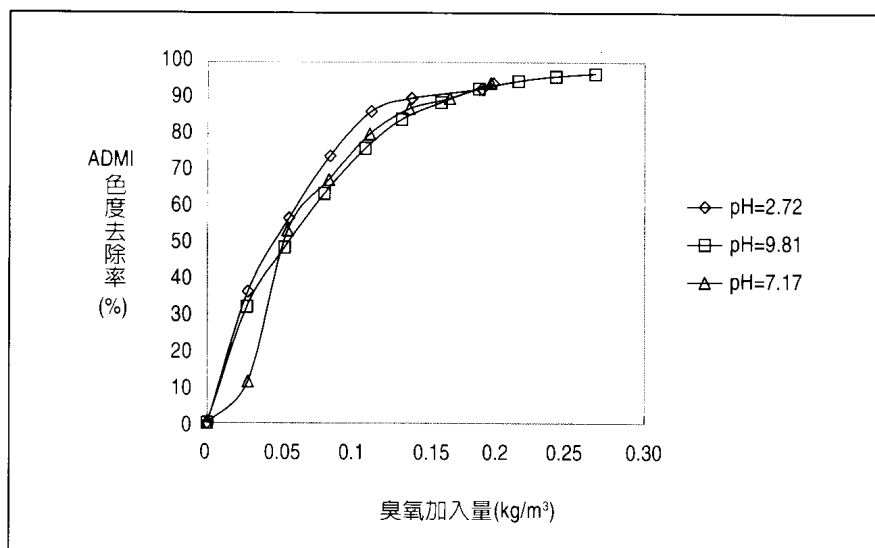


圖 10 不同 pH 對化學混凝出流水色度降解之影響

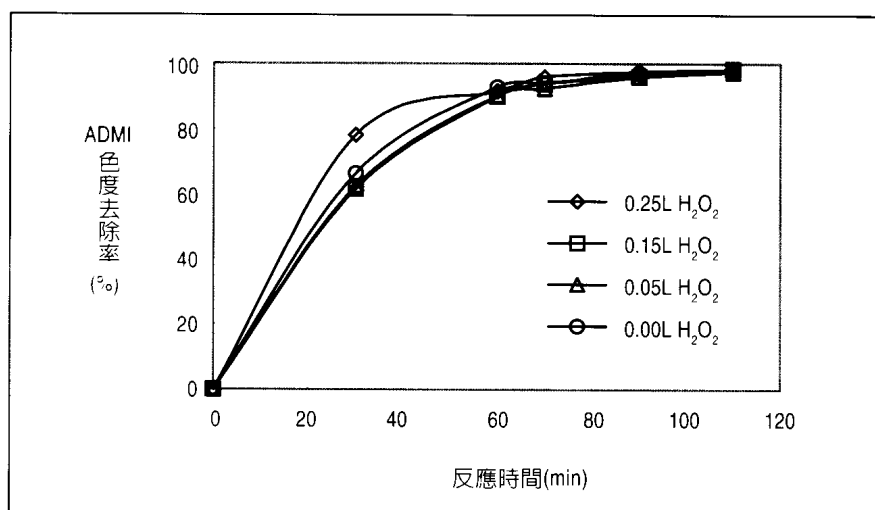


圖 11 臭氧系統添加過氧化氫對色度去除之影響

觀察到色度去除並無明顯增加，除此，實驗中亦發現，不管有無加入過氧化氫，臭氧反應後懸浮固體物(SS)均會大量生成(如圖12)，生成量都為原廢水之數倍以上。

成本評估

由 Fenton 法及臭氧法測試結果，

Fenton法及臭氧法皆可以達到一定程度之脫色效果，不斷提高藥劑量，就能達到更高之脫色效果。

除了效果外，就成本考量而言，Fenton法之主要成本包括藥劑使用及硬體建設部分，使用過氧化氫及硫酸亞鐵要達到90%以上之色度去除率，每噸廢水之藥劑費用在40元左右，尚不含硬

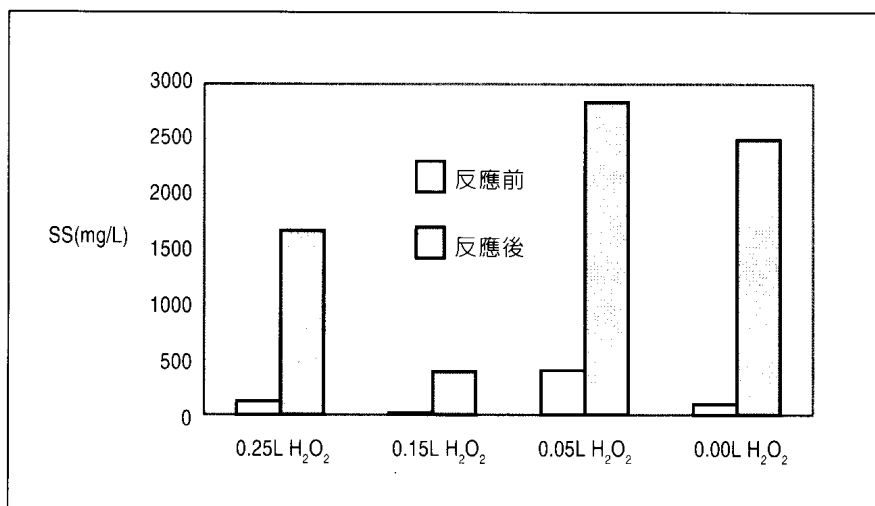


圖 12 臭氧反應前後懸浮固體物變化

體處理建設及污泥後續之處理費用，此與其他研究 Fenton 氧化法之操作成本 10~25 元/m³ 高出許多^[1]。

臭氧初設成本較昂貴，氧氣與電費對後化混廢水處理而言，每噸成本約在 27 元左右(不含初設成本)，就整體成本而言，如加上臭氧之設置成本及使用折舊再加以評估，約為 65 元上下。

因而，Fenton 與臭氧之應用選擇，應視現場情形決定，如經費考量及干擾問題之去除等(Fenton 法需解決氯鹽干擾問題，臭氧法之初設成本高與後續維修之技術問題)。

結語

本公司基於「珍惜地球資源，遵守環保規定」之承諾，不斷致力污染處理能力之提昇，面對環保要求日益嚴苛之際，不惜斥下鉅資從德國引進全自動臭氧處理設備，使用迄今，不僅有效達成迅速脫色之目的，且其產生之氫氧根自由基，更可以破壞染料及其中間體之分子結構，以利後續之生物處理，對於降

低處理成本，提高生物處理效率，有著莫大的貢獻，又由於臭氧產生的污泥量極少，因此可以大幅降低廢棄物之產生量。對於整體環境的衝擊，減到最低。而較大的缺點則為設置成本較高，需要耗用純氧及電力，且維修保養的技術層次較高。相較之下，Fenton 法有類似的除色效果，設置成本也低廉許多，且可以與化學混凝的處理單元相搭配，但缺點則在於污泥產生的量大，需要後續處理。因此兩種高級氧化法各有其適用之範圍，端視當時之需要而決定。^[6]

參考資料

1. 1998 年廢水處理技術研討會，工研院化學工業研究所，1998 年 12 月。
2. 張芳淑，Fenton 法最適化操作因子之探討，淡江大學水資源及環境工程研究所博士論文，1995。
3. 許聖哲、康世芳、張惠民、何致良，Fenton 法處理染整業二級出流水之研究，中華民國第十九屆環境工程學會廢水處理技術研討會論文集，pp.



- 155-161, 1994。
4. Joseph P. Gould and Walter J. Webber, Jr., "Oxidation of phenyl by ozone", *Journal WPCF*, vol. 48, no. 1, January 1976.
5. 高級氧化程序在廢水處理上的應用，工業污染防治技術手冊，經濟部工業局印編，1998年6月。
6. Yung-Chien Hsu, Chao-His Yen and Hsing-Chao Huang, "Multistage treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, no. 71, pp 71-76, 1998.
7. 高思懷、詹益臨，Fenton 法處理染整原廢水之研究，中華民國環境工程學會第十八屆廢水處理技術研討會論文集，pp.851-861，1993。
8. 康世芳、林宜宏、莊璧全，Fenton 處理染整廢水中難分解性有機物之研究，中華民國環境工程學會第十七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.715-723，1992。
9. 高思懷、鄭義雄、張芳淑、鍾賜洋、劉松增，以 Fenton 法處理染整廢水之實廠評估，中華民國環境工程學會第十七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.705-713，1992。
10. 高思懷，Fenton 法中無機鹽之影響，中華民國環境工程學會第二十屆廢水處理技術研討會論文集，pp. (6-121)-(6-126)，1995。
11. 朱傑生，永光化學廢水處理廠物化功能改善計劃期末報告，1997年6月。

作者簡介

朱傑生

現職：台灣永光化學工業股份有限公司環工處處長

學歷：美國 Delaware 大學環境工程博士

經歷：台灣永光化學工業股份有限公司工程師、專案經理

專長：廢水處理、高級氧化、環境管理系統建置