

# 國立中山大學環境工程研究所

# 碩士論文

以Fenton 法及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 結合 Ferrite Process 處理印刷電路板廢水 之研究

Study on the treatment of PCB Wastewater by Ferrite Process

combined with Fenton's Method and  $UV/H_2O_2$ 

研究生:陳進揚撰

指導教授:樓基中

中華民國 九十五 年 六 月

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校環境工程研究所碩士班

研究生陳進揚(學號: M933030009)所提論文

以Fenton法及UV/H202結合Ferrite Process處理印刷電路板廢水之研究

經本委員會審查並舉行口試,符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章:



晋正成、



## 謝 誌

光陰似箭,短短的研究所兩年時光一下就過去了。回首這兩年時 光,經歷種種的事情,酸甜苦辣點滴於心。

承蒙恩師 樓基中教授在研究上細心的指導與教誨及待人處事上 之叮嚀,惠我良多,並使論文得以順利完成,在此致上最深的謝意。 論文復蒙高志明博士、董正釱博士於口試期間給予諸多之寶貴意見使 本論文更趨於周詳及嚴謹,於此特申謝枕之意。

兩年的研究所期間,感謝耀仁、桂哥、永璋、士偉、佳芸、郁仁、 淑婷、建宏等學長姊在實驗上的指導及建議,讓我在研究過程中釐清 正確的方向;感謝同學建二、嘉銘、千祥、局校、漢杰、華逸、書豪、 維霖、一姐、阿娟、家寧、聖偉、劉駿、政瑋等同學於實驗及課業上 的互相幫忙,互相的打氣加油;感謝實驗室的學弟妹朝祥、庭偉、佩 玲於實驗上的關心及協助;還有謝謝海哥在實驗儀器上的幫忙。

最後在此特別感謝親愛的父母親和姊姊,感謝你們這麼多年來在 生活上給予我最好的照顧,並在課業鼓勵我積極向上,才能使我能心 無旁鶩的用心求學,順利完成學業;還要感謝吳叔及主任,在研究所 這兩年的期間給予我眾多的啟示即不一樣的觀感,以及生活上的幫 助。最後謹以此獻給家人及所有關心、幫助過我的親朋好友。

陳進揚 于高雄西子灣 2006 年六月

I

# 摘 要

印刷電路板有機廢液多以物化及生物處理法去除 COD,但當污染物成份過於複雜或較難分解時,其去除效果則不顯著。電路板化 學銅廢液以化學混凝沉澱法處理為主,其缺點為產生大量的重金屬 污泥。

本研究目的為藉由 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 二種組合程序去除 PCB 廢水中之有機物及重金屬,使上澄 液能符合法規標準,且產生之重金屬污泥可視為一般事業廢棄物。

Fenton及UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序主要探討因子為:亞鐵及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥量、 pH值、反應時間與加藥方式等,並尋求較好的操作條件以結合後續 Ferrite Process。結果顯示 Fenton 適合在酸性條件(pH=2),UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統適合在中性條件(pH=8)操作,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥量過多或太少皆會使去 除效率下降。

Fenton 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>程序完成測試後,接續 Ferrite Process 測試 重金屬廢水,其中 Ferrite Process 主要以三段式進行反應,操作條件 為控制溫度、pH 值及 Fe/M 莫耳比。Ferrite Process 在處理銅金屬廢 水,Fe/M 莫耳比率為 10 倍,結合 Fenton、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及 Ferrite Process 成為 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 二種來處理 PCB 實場廢水,其上澄液所含有機物和重金屬皆可符合法規標準, 污泥初步證明為一般事業廢棄物,此污泥粒晶格粒徑皆小於 100 nm 並擁有磁性,可朝後續回收再利用發展。

關鍵字:PCB、Fenton、UV/H2O2、Ferrite Process、有機物、重金屬

# ABSTRACT

Biological and physical chemistry treatment methods always are used to remove COD of organic wastewater contains PCB. The effect is not obvious when the compositions of pollutant are too refractory or complicated. The primary treatment method of wastewater containing copper is chemical coagulation/sedimentation and its disadvantage is producing a large of sludge.

The objective of this study, using two combinative method of  $UV/H_2O_2$ -Ferrite Process and Fenton-Ferrite Process, is to remove organic compounds and heavy metal in real wastewater. Not only supernatant liquid could meet the standard of discharge wastewater but also produce general(non-hazardous) industrial wastes of heavy metal.

The primary operation condition of Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, was ferrous ion and hydrogen peroxide concentration, pH, reaction time, and chemical dosing, searching best operation condition to combine with Ferrite Process. Operation of Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process under acid condition (pH=2) and neutral condition (pH=8) showed the best operation condition of Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The removal decreased when the dose of hydrogen peroxide was added too more or too less.

As Fenton and  $UV/H_2O_2$  process test finished, Ferrite Process is next used for treatment of heavy metal wastewater; Ferrite Process conducted as three stages and the operation conditions were controlled with temperature, pH and the ratio of Fe/M mole. The results showed that the best removal of treatment of copper containing wastewater by Ferrite Process achieved when the ratio of Fe/M mole was at 10. Treatment of PCB industrial real wastewater by Fenton-Ferrite Process and  $UV/H_2O_2$ -Ferrite Process which combined with Fenton,  $UV/H_2O_2$  and Ferrite Process. The supernatant liquid containing organic compounds and heavy metal both could meet the standards of discharge wastewater and the sludge was judged with general(non-hazardous) wastes. The characteristic of the sludge were the diameter lattice less 100 nm and with magnetism and to develop recovery and utilization in a further work.

Keyward : PCB  $\sim$  Fenton  $\sim$  UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\sim$  Ferrite Process  $\sim$  Organic compounds  $\sim$  Heavy metal

謝	誌	••••	••••	•••••	I	
中	文	摘	要	•••••	П	
英	文	摘	要	•••••	IV	r
目	錄	••••			······ VI	[
表	目	錄	••••	•••••	X	•
圖	目	錄	••••	•••••	XI	ľ
第	_	章	į	緒論	· ····· 1-	1
		1-1	[石	开究	源起	1
		1-2	2 石	开究	目的	3
第	-	章		文獻	.回顧	1
		2-1	1 E	卩刷	電路板製造業簡介 2-	1
			2	2-1-1	印刷電路板簡介 2-	1
			2	2-1-2	2-2	2
			2	2-1-3	5 印刷電路板廢水特性2-:	5
			2	2-1-4	- 重金屬廢水處理方法2-:	5
			2	2-1-5	;有機廢水處理方法2-	7
		2-2	2 Fe	ento	n 程序原理與影響因素2-	8

目

錄

	2-2-1 Fenton 之氧化原理2-8
	2-2-2 Fenton 程序去除有機物之影響因素2-10
	2-2-3 Fenton 程序之相關研究
2-3	UV/H2O2反應原理與影響因素2-16
	2-3-1 光化學反應原理 2-16
	2-3-2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 反應原理
	2-3-3 UV/H2O2反應之影響因素2-19
	2-3-4 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 之相關研究
2-4	鐵氧磁體化法原理與相關研究2-23
	2-4-1 鐵氧磁體化法之原理2-23
	2-4-2 鐵氧磁體化法之影響因子2-28
	2-4-3 鐵氧磁體化法之相關研究2-31
第三章	研究方法與實驗設備3-1
3-1	研究架構與實驗流程 3-1
3-2	實驗設備與材料3-4
	3-2-1 Fenton-Ferrite Process 設備
	3-2-2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 設備
	3-2-3 實驗藥品與試劑
3-3	實驗分析項目及方法

3-4	實驗步驟及操作條件	3-11
	3-4-1 原水水質	3-11
	3-4-2 Fenton 操作條件	3-12
	3-4-3 UV/H2O2 操作條件	3-12
	3-4-4 Ferrite Process 操作條件	3-14
	3-4-5 Fenton-Ferrite Process 與 UV/H2O2-Ferrite Process	
	效果評估	3-14
第四章	結果與討論	4-1
4-1	Fenton 法處理 PCB 有機廢水之操作條件探求	4-1
	4-1-1 pH 值之影響	4-1
	4-1-2 亞鐵離子加藥量之影響	4-3
	4-1-3 過氧化氫(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )加藥量之影響	4-5
	4-1-4 反應時間及加藥方式之影響	4-6
	4-1-5 Fenton 法之操作條件	4-11
4-2	UV/H2O2處理 PCB 有機廢水之操作條件探求	4-12
	4-2-1 過氧化氫(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )加藥量之影響	4-12
	4-2-2 pH 值之影響	4-13
	4-2-3 反應時間及加藥方式之影響	4-15
	4-2-4 UV/H2O2系統之操作條件	4-18

4-3	Ferrite Process 處理 PCB 重金屬廢水之操作條件探求4-1	9
	4-3-1 建立 Ferrite Process 操作模式4-1	9
	4-3-2 Fe/M 莫耳比之影響4-2	20
	4-3-3 Ferrite Process 之操作條件4-2	22
4-4	Fenton-Ferrite Process 及 UV/H2O2-Ferrite Process 處理	
	PCB 廢水4-2	23
	4-4-1 處理 PCB 廢水結果4-2	24
	4-4-2 SEM 及 EDS 分析結果4-2	24
4-5	成本效益4-2	28
第五章	結論與建議5-1	
5-1	結論	
5-2	建議	3
參考文篇		-1
附錄一	口試委員意見及回覆	-1

# 表目錄

表 2-1	不同重金屬分離技術之比較表2-6
表 2-2	有機污染廢水處理方法之比較表2-7
表 2-3	以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻(1/2)2-14
表 2-3	以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻(2/2) 2-15
表 2-4	尖晶石型鐵氧磁體可包含之金屬種類2-24
表 2-5	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (1/4) 2-32
表 2-5	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (2/4) 2-33
表 2-5	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (3/4) 2-34
表 2-5	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (4/4) 2-35
表 3-1	印刷電路板廢水水質 3-12
表 3-2	Fenton 操作参數3-13
表 3-3	UV/H2O2操作参数3-13
表 4-1	Fenton-Ferrite Process 及 UV/H2O2-Ferrite Process 操作條件
•••••	
表 4-2	處理 PCB 廢水結果4-24
表 4-3(	a) EDS 分析 Fenton-Ferrite Process4-26
表 4-3(	b) EDS 分析 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ferrite Process4-27
表 4-4	Fenton-Ferrite Process 成本效益4-29

表 4-5 UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ferrite Proces	5 成本效益4-3	30
---	-----------	----

# 圖 目 錄

圖 2-1	電路板種類及用途2-2
圖 2-2	印刷電路板典型多層板製造流2-4
圖 2-3	鐵氧磁體尖晶石結構2-24
圖 2-4	形成鐵氧磁體之氧化條件
圖 3-1	實驗及研究流程圖3-3
圖 3-2	Fenton-Ferrite Process 設備圖 3-5
圖 3-3	UV / H2O2 設備圖3-7
圖 4-1	pH 值對 COD 去除效率之影響4-2
圖 4-2	亞鐵濃度對 COD 去除效率之影響4-4
圖 4-3	H2O2 濃度對 COD 去除效率及殘餘值之影響4-6
圖 4-4	反應時間與加藥方式對 COD 去除效率之影響4-7
圖 4-5	1小時反應 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 殘餘值4-9
圖 4-6	2小時反應 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 殘餘值4-10
圖 4-7	TOC 去除率4-11
圖 4-8	H2O2 濃度對 COD 去除效率之影響4-13

圖	4-9	pH 值對	计COD 去除效率之影響	
圖	4-10	反應問	寺間對 COD 去除效率及殘餘值之影響	4-15
圖	4-11	加藥ス	5式對 COD 去除效率之影響	4-16
圖	4-12	2 小時	F反應 H2O2 殘餘值	4-17
圖	4-13	TOC -	去除率	4-18
圖	4-14	Fe/M	莫耳比對上澄液 Cu 殘餘濃度之影響	
圖	4-15	Fe/M	莫耳比對 TCLP 溶出 Cu 濃度之影響	
圗	4-16(	a) SEM	觀察 Fenton-Ferrite Process 污泥	
圗	4-16(	b) SEM	觀察 UV/H2O2-Ferrite Process 污泥 …	
圗	4-17(	a) EDS	分析 Fenton-Ferrite Process	
圗	4-17(	b) EDS	分析 UV/H2O2-Ferrite Process	

# 第一章 緒論

# 1-1 研究源起

印刷電路板(PCB)業是國內電子工業兩大零件製造業之一,也是 我國近幾年經濟發展的幕後功臣之一。我國印刷電路板工業起始於 1969 年美國安培公司來台設廠生產,發展迄今卻仍締造了總產值與 總產量皆雙雙位居全世界第三位的紀錄。目前,政府已將印刷電路板 工業列為策略性輔導的工業之一,藉以鞏固我國在全世界資訊電子工 業之地位。

電路板工廠在顯像、去墨或剝膜製程中,排放出高濃度的有機廢 液,另外不良的防焊綠漆在剝除過程中,所產生之綠漆褪洗廢液量雖 不多但有機物污染濃度極高,這些廢液約佔廢水場總 COD 污染量的 60-80% 之間,目前這些有機廢液的處理方法多採用傳統的物化處 理及生物處理法來去除 COD,但當污染物成份過於複雜或較難分解 時,其去除效果則不顯著。

電路板化學銅廢液主要由鍍孔製程產生,另外在鍍銅後的清洗過 程,由於槽液不斷地被板子帶出,造成清洗水的污染,這些清水由於 濃度較低,統稱為化學銅廢水。傳統上,此類銅廢液多以化學混凝沉

澱法處理,其缺點為產生大量的重金屬污泥。根據環保署在民國八十 七年統計資料指出,每年此類有害性污泥量約為40萬公噸,不僅處 理成本高且可能造成嚴重的二次污染。(經濟部,2000、周志豪, 2005)。

高極氧化處理程序(Advance Oxidation Process, AOPs)主要藉由生 成具有強氧化能力的氫氧自由基(OH・)處理生物難分解的有機廢水。 AOPs 主要氧化劑為過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),藉由不同的結合方法可分為: O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等。其 中 Fenton 氧化程序(Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)被認為是簡單且經濟的方法,光化 學反應(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)則是一種能將水中有機物短時間去除且將其礦化成 安定產物的方法。

傳統之重金屬廢液通常採用化學混凝沉澱法,但是產生之污泥量 多且為有害性物質,易對環境造成二次污染,因此需對此類污泥再進 行處理。Ferrite Process 處理重金屬廢水,能使其上澄液達法規排放 標準,生成之鐵氧磁體產物無後續溶出疑慮可視為一般廢棄物處理, 且其顆粒細小具磁性增加後續發展再利用之價值。

# 1-2 研究目的

本研究比較 Fenton 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除 PCB 有機廢水能力,並結合 Ferrite Process 成為 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 二種組合程序,處理含有機物及重金屬之 PCB 廢水,期望能使上澄 液達法規標準,重金屬污泥能達到安定化並成為一般事業廢棄物。主 要研究內容可分為:

- 以 Fenton 處理 PCB 有機廢水,探討在不同參數下的處理效果, 並找出較佳的操作條件。
- 以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理 PCB 有機廢水,探討在不同操作條件下對 COD
   及 TOC 的去除效率,並找出較佳的操作條件。
- 建構 Ferrite Process 操作程序處理銅廢液,使銅離子在鐵氧磁體 內部達到安定化的效果,上澄液亦能符合法規標準。
- 结合 Fenton、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及 Ferrite Process 成為 Fenton-Ferrite Process
   及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 二種組合程序處理 PCB 廢水,探討其 處理效果及經濟效益。

# 第二章 文獻回顧

# 2-1 印刷電路板製造業簡介

#### 2-1-1 印刷電路板簡介

印刷電路板PCB(Printed Circuit Board)是集合光學、電學、化學、 機械、材料與管理科學之綜合工業。隨著國內電子資訊工業近年來在 政府及產業界的大力推動下,舉凡民生機具、通訊器材、電腦及汽車 等設備均需大量採用電路板,作為支撐電子零件彼此間電路相互接續 之組裝基板,因此使的台灣印刷電路板業發展迄今卻仍締造了總產值 與總產量皆雙雙位居全世界第三位的紀錄。圖2-1為印刷電路板之種 類及其用途。

電路板製造業隨資訊工業之發展,產量亦愈來愈大,估計用水 量每年將高達5000萬M<sup>3</sup>,若能適當的減少用水量,對節省水資源有 所貢獻外,還可作為面臨水資源短缺時因應之策,在考慮國家將來 之用水及水污染防治政策,水費及水污費之徵收必定成為業界將來 在用水上之衝擊。



圖 2-1 電路板種類及用途(經濟部工業局,1996)

## 2-1-2 印刷電路版製造方法及流程

印刷電路板在製造方法上,可概分為減除法(subtractive)及加成法 (additive),前者以銅箔基板為基材經印刷或壓膜曝光、顯像的方式在 基材上形成一線路圖案的銅箔保護層,然後將板上線路部份以外的銅 箔溶蝕除去,再剝除覆蓋在線路上的感光性乾墨阻劑或油墨,以形成 電子線路;後者則採未壓覆銅箔的基板,以化學銅沈積的方法,在基 板上欲形成線路的部分進行銅沈積,以形成導體線路,另還有將上述 兩種製造法折衷改良的局部加成(partial additive)法。

國內印刷電路板製造方法目前大多採用減除法,由於各廠大小、 型態、生產方向及硬體規模不盡相同,在製造流程上亦有所差異,但 其產品型態及層次可分為硬質或軟式單面板、雙面板及多層板,以多 層板製成為例,其製程包含內成及外層線路的製作,雙面銅箔薄基板 為多層板主要的內層材料,另配合膠片及銅箔與完成導體線路製作的 內層板進行疊板層壓以形成多層板,其製作流程如圖2-2所示,包含 裁板、疊板層壓、鑽孔、成型裁邊、內層刷磨、內層蝕刻、顯像、黑 /棕氧化、去毛邊、除膠渣、鍍通孔、全板鍍銅、表面處理(刷磨)、抗 鍍阻劑轉移、線路鍍銅、鍍錫鉛、去抗鍍阻劑、蝕刻、剝錫鉛、防焊 處理、鍍鎳鍍金、噴錫、文字印刷、成型、測試及品管、出貨等。(經 濟部工業局,1996)



圖 2-2 印刷電路板典型多層板製造流程

#### 2-1-3 印刷電路版廢水特性

一般電路板排放各類高濃度的廢液及清洗廢水,而其所排出的污 染物主要有金屬離子(來源多為刷磨、電解脫脂、氧化、蝕刻、電鍍 等製程)及有機物(來源多為顯影、去膜、防焊處理等製程)和腐蝕性之 廢酸液等。而高濃度COD的廢液來源通常為:高濃度的蝕刻廢液(氯 化銅蝕刻或氯化銨蝕刻),微蝕廢液(含硫酸/雙氧水,過硫酸鈉, 過硫酸銨),顯像剝膜廢液(含碳酸鈉,氫氧化鈉、油墨及乾膜), 化學銅廢液(含硫酸銅、甲醛或EDTA螯合劑),剝錫鉛廢液(含氟 化銨、硝酸、雙氧水),剥掛架廢液(含硝酸);以及低濃度的酸洗 廢液(含硫酸),水洗廢液(含脫脂劑)和助焊劑廢液等。其中含有 高濃度的金屬離子及有機污染物質,這些廢水佔了全廠80%以上的 COD污染量,一般清洗水屬連續性排水,廢水量大、污染濃度低,其 餘各股廢液皆屬非定期性排放廢液,廢液量小但污染濃度相當高。若 未妥善處理,常會造成放流水COD值過高及重金屬濃度過高。(廖建 治,2002)

## 2-1-4 重金屬廢水處理方法

傳統重金屬廢水處理,包含:化學沈降法(氫氧化物、碳酸鹽、 硫化物等)、離子交換法、溶劑萃取法、電解法、蒸發法、液態膜分 離法等。表2-1為各項處理方法加以比較。

表 2-1	不同重金屬	分離技術之比較	表(鄧婉妤,2004)
-------	-------	---------	-------------

技術名稱	基本原理	 優點	缺點
		* 溶劑之使用量減少	* 分離液相濃
		* 反應器體積小	度極化問題
		* 連續性分離	* 薄膜阻塞造
		* 薄膜特性可依所分	成薄膜壽命
	具金屬選擇之薄膜	離之金屬物質調整	减短
法能时	自進料相補取金屬	* 可與其它分離程序	
风芯床	離子後,在反萃相	相結合	
	將金屬離子釋放。	* 能量需求少	
		* 不須添加其他物	
		質,減少後續處理之	
		困擾	
		* 規模放大容易	
		* 方法簡單	* 產物為有害
	在重金屬廢液中加	* 處理成本低	重金屬污
化學沈隆法	入藥劑,將重金屬		泥,造成二次
	轉變為不溶性固體		污染
	自液相中分離。		* 污泥量過多
	亡いとにおフトル		• • • •
	廢液流經離千交換	* 分離速度快	*成本高
+4 7 + 14 1	樹脂為顆粒或多孔	* 可將低濃度廢液富	
離于父換法	性具有固定之父換	集分離	
	谷重。逞飽和後以		
	<u> </u>	小吧四日子	山石油市市大
	利用重金屬與卒取	* 選擇性局	* 低濃度廢液
溶劑萃取法	劑之间父互結合,	* 分離速度快	第大重卒取
	亚将二首一併目廢		次 N NI 丁目 柳 圳
	来初中分離出來。	小口北十田区州	* pn 个勿控刑
	将酸液中的水分在	*回收有用原料	* 能重 消耗 大
艺改计	<b>然贺奋内卫以</b> 涨		
<b>烝贺</b> 法	留, 而里金屬則經 遭 約 5 日本		
	振縮主相當程度後     西香田制土山。		
	<b>村里凹花</b> 成千。	▶ 回近之舌众屈可西	* 能 导 治 赶 +
	利田岛化温石石	↑ 凹收< ● 一 四 收 ● 里 面 圖 り 丹 利 田 北 鉛 佳	<b>~</b> 肥里 <b>/</b>   杞入
雪解注	77 用 刊 12 逐 尔 尔 理 , 將 全 屬 離 子 濃	1717 1717 1717 1717 1717 1717 1717 171	
电片石	<u>七</u>	· 小沢口門別処止政 借時可古拉雪鼦回	
	亦你 l云 1型上 ~	<b>佣 吮 了 且 按 电 胖 凹</b>	
		12	

## 2-1-5 有機廢水處理方法

環保署 92 年放流水標準,印刷電路板製造業排放廢水之標準 為:BOD 50 mg/L,COD 120 mg/L,其中 COD 常常是成為廢水場處 理效果不佳的問題所在,而在有機污染物廢水處理方法,包含了物化 方式的活性碳吸附法、薄膜分離:逆滲透(RO)、化學氧化:臭氧 (O<sub>3</sub>)、光氧化法(UV)、電解氧化等。表 2-2 為各項處理方法之 比較。

技術名稱	基本原理		優點		缺點
	利用凡得瓦力及化学	*	對於有機屋之	*	活性碳易阻塞
江县世计四时计	钟明幼四司力,四司士		吸附效果極佳	*	需長汰換
估住领公议附公	疑间的次门刀, 次门有	*	去除效果佳		
	機物,達到去除效果	*	價格不貴		
	利用物質通過薄膜的	*	省能源	*	只能去除特定
蒲蚶八離	关思州,办法到八谢、	*	常温下可操作		之物質
<b>将                                    </b>	左共住,不连到万雄、	*	低污染物處理	*	易阻塞
	濃縮的目的	*	操作方便	*	設備昂貴
	臭氧具有高氧化的特	*	建設設備投資	*	設置過於昂貴
			小	*	需處理 O3 廢氣
臭氧(O <sub>3</sub> )	性,故可去除水中之有	*	对大多數有機	*	不易溶於水中
	機物		物都能去除	*	
		*			
	以紫外光的能量使化	*	將汙染物在短	*	設置過於昂貴
米每化注(IIV)	學鍵斷刻的以土险右		時間破壞	*	需注意 UV 是
	于英国农时以公际有	*	污泥量少		否外洩
	機物				
		*	建設設備投資	*	易將有毒物質
			小		在陽極氧化,使
	利田唱场上的领化后	*	處理裝置運行		電擊腐壞
電解氧化	们用汤樫上的乳儿及		管理方便		
<b>U</b> , <b>, u</b>	應破壞污染物	*	操作費低		
		*	處理效果明顯		
		*	陰極可以收集		
			重金屬		

表 2-2 有機污染廢水處理方法之比較表

# 2-2 Fenton 程序原理與影響因素

# 2-2-1 Fenton 之氧化原理

Fenton 氧化原理於 1894 年由 H.J.Fenton 發現當 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及 Fe<sup>2+</sup>共 同存在時,其分解 tartaric acid 能力高於兩者單獨存在時,直至 1934 年由 Haber 及 Weiss 氏證實 Fenton 可用來氧化有機化合物。Fenton 法乃是過氧化氫與亞鐵離子於酸性條件下反應,衍生具強氧化能力的 氫氧自由基 (OH・)氧化有機物,亞鐵離子被氧化成三價鐵離子, 故 Fenton 程序同時兼具氫氧自由基氧化與鐵鹽混凝雙重功能其反應 機制如 (2-1)-(2-4)所示:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH \cdot + OH^-$$
(2-1)

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HOO \bullet$$
 (2-2)

$$HOO \bullet + Fe^{3+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + H^+$$
(2-3)

$$\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{OH} \cdot \rightarrow \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{OH}^{-}$$
 (2-4)

方程式(2-1)式所示,當  $Fe^{2+}$ 與  $H_2O_2$  於酸性條件(低 pH)反應 時,產生具強氧化能力氫氧自由基(OH・),(OH・)氧化能力僅次 於氟,其標準還原電位 E0=2.80 volt。由方程式(2-1)至(2-4)式所示(Kim and Huh, 1997; Kitis et al., 1999),  $Fe^{2+}$ 被  $H_2O_2$  氧化成  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ 與  $Fe^{3+}$ 鐵鹽為化學混凝常用之鐵鹽混凝劑,此外  $Fe^{3+}$ 會與  $H_2O_2$ 反應, 產生·HO2,Fe<sup>2+</sup>亦會與•OH 反應。

廢水處理時,水中會含有一種以上之有機物,當有機化合物存在時,其氧化機制可分為二種:(一)氫氧自由基的加成(Carberry and Yang, 1994; Kaneko 1979),及(二)氫原子奪取,其方程式如(2-5)及(2-6)式所示(Carberry and Yang, 1994);方程式中R、RH<sub>n</sub>及RH・<sub>n-1</sub>分別為參 與反應有機物及中間產物,R'為最終產物。

$$OH \cdot + R \rightarrow (OH \cdot ) \rightarrow RH_n$$
 (2-5)

$$OH \cdot + RH_n \rightarrow (RH \cdot_{n-1}) + H_2O \rightarrow R'$$
 (2-6)

Fenton 混凝則為亞鐵離子反應生成三價鐵離子與氫氧根離子產 生方程式(2-7)及(2-8)式反應(Walling and Kato, 1971)。

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$
 (2-7)

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+$$
 (2-8)

在 pH 為 3-7 之環境下,上述錯合物會產生(2-9)-(2-11)之反應<sup>[12]</sup>

$$2 [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$$
(2-9)

$$[Fe_{2}(H_{2}O)_{8}(OH)_{2}]^{4+} + H_{2}O \rightarrow [Fe(H_{2}O)_{7}(OH)_{3}]^{3+} + H_{3}O^{+}$$
(2-10)

$$[Fe_{2}(H_{2}O)_{7}(OH)_{3}]^{3+} + [Fe(H_{2}O)_{5}OH]^{2+} \rightarrow [Fe(H_{2}O)_{7}(OH)_{3}]^{3+} + H_{2}O^{+} (2-11)^{3+} +$$

#### 2-2-2 Fenton 程序去除有機物之影響因素

由方程式(2-1)是可得知,影響 Fenton 程序之化學因素包括 pH、 亞鐵離子和過氧化氫之添加量,物理因素則包括氧化時間、溫度及攪 拌速度。以下則將對 Fenton 程序之影響因素敘述:

#### (一) pH 值之影響

根據 Lunar 研究顯示,在酸性環境下,水中所釋放出之質子濃度 會利於 Fenton 反應之進行,而以酸性情況 pH 2-4 (Lunar et al., 2000)。另一方面,以氫氧自由基(OH・)生成角度來看,因酸性環 境下反應較為完全,而氫氧自由基濃度會受到影響,而且根據 Lindsey and Tar(2000)研究結果指出純水系統中氫氧自由基生成量,在酸性環 境下之 OH・濃度均較中性環境下為高,其中又以 pH 2-4 時生成量 最多,因此 Fenton 程序常控制在 pH 2-4 之範圍內,以達最佳處理 效果。

此外,pH 值之變化會影響其鐵鹽溶解度和鐵離子在水中存在的 型式,pH 在 4 以上會形成二價鐵複合物,而妨礙反應式(2-1)之反應, 且影響後續生成之 Fe<sup>3+</sup>與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應後,生成 Fe<sup>2+</sup>之機制(Benitez et al, 2001)。相對地,在 pH < 2.5 時,由於會形成鐵鹽複合物 [Fe(II)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>] 此複合物與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應較為緩慢,故影響氫氧自由基

生成效率。

#### (二) 鐵鹽加藥量與種類之影響

過氧化氫與氫氧自由基在 25℃時其氧化電位分別為 1.78 及 2.80 Volt,OH·氧化能力遠比過氧化氫高,因此,如單以過氧化氫來分解 有機物效果並不明顯,但是當添加亞鐵離子後則進行(2-1)式反應,產 生 OH·而有效提高氧化能力。

Kim 氏等以Fenton 法對處理垃圾滲出水進行研究時指出,增 加亞鐵劑量將使COD 和色度去除率提高,氧化反應決定於亞鐵離 子與溫度(Kim and Huh, 1997)。Kang and Chang(1997)以Fenton 法 處理人工染整廢水與實廠二級出流水指出過量亞鐵將於混凝階段 有再溶出現象,使COD 及色度去除率降低。

當 Fenton 試劑系統中[Fe<sup>2+</sup>]>>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]時,此時 Fenton 法產生之 OH·會與二價鐵離子反應,降低氧化能力(Walling and Goosen., 1973),此外,鐵鹽之種類與型式亦會影響 OH·生成效率。

Gallard et al.(2000)研究以三價鐵離子與過氧化氫生成氫氧自由基,其氫氧自由基生成速率較 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應慢,因三價鐵會與過氧化氫形成三價鐵錯合物,進而分解成二價鐵離子,此分解速率較慢,

使得 Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化能力較 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>差,增加三價鐵離子濃度會增加 三價鐵錯合物之形成,並分解成二價鐵離子再進行反應,因此在 Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中增加 Fe<sup>3+</sup>可促進氫氧自由基之生成。

#### (三) 過氧化氫加藥量及添加方式之影響

過氧化氫為 Fenton 程序中(OH・)主要來源,在反應式(2-1)可知 固定亞鐵離子添加量,亞鐵離子與等莫耳過氧化氫反應生成等量 (OH・),當過氧化氫添加量高於亞鐵離子時,殘留過氧化氫可與(2-1) 式所生成之三價鐵進行(2-2)式反應生成亞鐵。當過氧化氫添加過多 時,亦會競爭(OH・)而降低有機物氧化能力。

於 Fenton 系統中[Fe<sup>2+</sup>]<<[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]時, Fenton 法所產生之氫氧自 由基會與過氧化氫反應產生(HOO·)及一系列反應,最後(HOO·)會 被 Fe<sup>3+</sup>氧化而釋出氧分子。

方程式(2-12)所示,過量的過氧化氫殘餘,將消耗COD分析用之 氧化劑重鉻酸鉀(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)造成COD值增加。(Talini and Anderson, 1992; Aldershof et al., 1997)

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O$$
 (2-12)

Liao 等人(2001)以 Photo-Fenton 程序參數對氫氧自由基濃度之影

響可知,氫氧自由基在程序中之穩定濃度,隨著過氧化氫添加量之增 加而增加,但是,當加藥量超過某一臨界值,氫氧自由基之穩定值即 不再增加,換言之,過量之過氧化氫添加量並不必然增加氫氧自由基 之濃度,氫氧自由基達到穩定濃度所需反應時間隨過氧化氫添加量增 加而增加。

# 2-2-3 Fenton 程序之相關研究

目前國內外許多學者著力於以 Fentom 法處理有機物污染之相關 研究,表 2-3 則列出些許相關之標的污染物及研究成果。

表 2-3	以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻	(1/2)
-------	------------------------	-------

研究學者	有機污染物	結 論
Huang,C.P. (1993)	2-溴酚水溶液	在 pH=3、[Fe <sup>2+</sup> ]=1Mm、[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =0.05mM,反應時間 15 分鐘,其 2- 溴酚之去除效率在 99%以上。
Yeh and Novak (1995)	MTBE ETBE	MTBE 及 ETBE 可被過氧化氫氧化為 三級丁醇及丙酮,且此氧化受過氧化 氫濃度及 pH 值所影響,但卻不受鐵離 子濃度影響。
Kang and Chang (1997)	人工合成廢水 實廠二級放流水	<ol> <li>1.亞鐵混凝去除COD與色度最佳pH為 8.0-10.0; Fenton 前氧化則為3.0-4.0</li> <li>2.Fenton 氧化色度去除優先COD。</li> <li>3.Fenton 法可改善亞鐵混凝去除 COD。</li> </ol>
Park et al., (1999)	黃色系顏料廢水 紅色系顏料廢水 顏料二級出流水	<ol> <li>1.當pH3,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>=0.4 時, 放流水 色度去除效45.7%。</li> <li>2. Fenton 前氧化可當顏料廢水前處 理,並可增加COD、色度及生物分 解能力。</li> </ol>
Sheng et al. (1999)	ABS (alkylbenzene sulfonate) LAS(linear alkylbenzene sulfonate)	FeSO <sub>4</sub> = 90 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 60 mg/L, pH= 3, Fenton可去除ABS, LAS效率 超過95%
V.Kavitha, K.Palanivelu (2004)	Phenol	相較於photo-Fenton去除phenol有93% 效率,單純的Fenton只有41%的去除效 率。
董氏等人 (1995) <sup>1</sup>	2-硝酚有機水溶 液	實驗結果顯示,在溶液 pH=3、[Fe <sup>2+</sup> ] =1Mm、[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.3 mM,反應時間 14 分鐘,其 2-硝酚之去除效率在 99% 以上。

表 2-3 以 Fenton 法處理有機污染物之相關文獻 (2/2)

研究學者	有機污染物	結 論
李尚璋 (1999)	TCE DNAPL	在 pH=7.1 、Fe <sup>+2</sup> =2.0mM 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 588.2mM、TCE DNAP = 22.8mM 有最 佳處理效果。
鍾朝琴 (2002)	甲基藍	結果顯示當 Fenton 與甲基藍反映時, 發現其吸收度在短時間內下降,表示 Fenton 確實能將其藍色脫色,去色效 果顯著。
張博荀 (2004)	Black B	<ol> <li>Fenton 反應隨著 Fe<sup>+2</sup> 濃度增加而有 越好的反應效果,再 pH=3 時有最 佳除色效果。</li> <li>Fered-Fenton 的處理效果比單純 Fenton 反應好很多,但是初期的脫 色效果則不比 Fenton 佳。</li> <li>Photo-Fenton 隨著光源強度增加而 加快反應速度,但最終處理效果則 一致,再 pH=3 時一樣有最佳的除 色效果。</li> </ol>
蔡宏志 (2005)	Black B 與酚	<ol> <li>未避免亞鐵再度氧化成三價鐵,操 作條件應在 pH=3。</li> <li>增加〔O<sub>x</sub>〕/〔Fe<sup>3+</sup>〕莫耳濃度比值 可增加鐵還原反應速率。</li> <li>對於 Black B 除色率於 pH=3, 〔Fe<sup>3+</sup>〕= 5 mg/L, 〔H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>〕 =400mg/L 時有最佳值。</li> <li>〔O<sub>x</sub>〕/〔Fe<sup>3+</sup>〕莫耳濃度比值增 加,對 Black B 的降解速率逐漸下 降。</li> <li>Photo-Fenton 對 COD 與 TOC 的去 除效果可達 85%</li> <li>當〔O<sub>x</sub>〕/〔Fe<sup>3+</sup>〕=2 時,降解分之 速率最快。</li> <li>有氧氣存在會加速酚破壞提升去除 效率。</li> </ol>

## 2-3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應原理與影響因素

## 2-3-1 光化學反應原理

光化學氧化法是一種較新的廢水處理技術,其主要優點是能將污染物在短時間內完全破壞,使其礦化成最終安定產物。目前染整廢水 之高級氧化處理不斷被提出討論,尤其是以紫外光(UV)結合 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、 TiO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>之光催化及 Fenton 等高級氧化法最具成效。根據 Grotthus-Draper 和 Einstein-Stark 定律,在光反應下,當分子吸收光 子後,會產生電子轉移現象,促使分子活化。電子由低能階被激發到 高能階的軌道。如電子軌道恰位於化學鍵上,且光能足夠時,則可打 斷化學鍵,並產生 Free radical reactions。式(2-13),(2-14)為簡易之光 反應。

 $A + hv \to A^* \tag{2-13}$ 

 $A^* \to D_1 + D_2 \qquad D_1 \cdot D_2 \operatorname{value} (2-14)$ 

光化學反應一般可分為兩類,直接光解(direct photolysis)和間 接光解(indirect photolysis)。直接光解為物質吸收光能達成激發態 後,此物質本身進行化學反應;間接光解則為系統中某一物質吸收光 能後,再誘使另一物質產生化學反應。理論上,直接光解和間接光解 在反應系統中同時都會發生。

#### 2-3-2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應原理

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 本身即是一強氧化劑,其氧化電位為1.78Valt,在化學處理 上能氧化水中許多有機污染物。而結合紫外光的UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應,更 可產生具高氧化能力的氫氧自由基,其氧化電位為2.80V,僅次於氟 的氧化電位(3.03V)。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統,在反應槽中主要是用自由基 (OH・)與(HOO・)攻擊有機污染物,使有機污染物分解。1993 年Legrini等人提出UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反應機制,一般氫氧自由基對有機物的 氧化作用可分為下列三種:

- 脫氫反應(hydrogen abstraction):OH,與有機化合物反應,而由 有機化合物中帶走一個H。如式(2-15)
  - $OH \cdot +RH \rightarrow R \cdot + H_2O \tag{2-15}$
- 親電子加成(electrophilic addition):具有苯環或多鍵之有機化合物,由於碳鍵上含有多量之π電子雲,將與OH・進行加成反應。
   HO・+PhX→HOPhX・ (2-16)
- 3. 電子轉移(electron transfer):當化合物含有大量鹵素取代的官能基,或分子本身具有立體阻礙(steric hindrance)時,HO·無法進行脫氫反應或親電子加成,此時有機物質會將HO·還原成HO<sup>-</sup>,即為一種簡單的電子轉移型式。如式(2-17)

 $HO \cdot +RX \rightarrow RX \cdot + HO^{-}$ (2-17)

而在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理程序中,可將其原理分為主要的三個部分如式 (2-18) - (2-27)所示

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{ HO} \cdot$$
 (2-18)

$$HO \cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HOO \cdot$$
 (2-19)

$$HOO \bullet + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + HO \bullet$$
 (2-20)

HO• (or HOO•) +R→ 自由基態的中間產物 (2-21)

$$HOO \cdot +HO \cdot \rightarrow O_2 + H_2O \tag{2-22}$$

$$2 \operatorname{HOO} \bullet \to \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 + \operatorname{O}_2 \tag{2-23}$$

$$2 \operatorname{HO} \cdot \rightarrow \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + 1/2 \operatorname{O}_2 \tag{2-24}$$

$$2 \operatorname{HO} \cdot \rightarrow \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \tag{2-25}$$

式(2-18)為起始反應:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 受到光照射後分解成HO・,式 (2-19)-(2-21)為連鎖反應:HO・可與一穩定的分子作用並產生連鎖反 應,直到反應物完全消耗或被反應性中間產物破壞為止,式 (2-22)-(2-27)為抑制反應:中間產物的旁支反應會降低反應速率或終 止反應。

## 2-3-3 UV/H2O2 反應之影響因素

影響UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的因素如:UV光強度、反應時間、水溶液之pH值、 H H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的的劑量濃度等,以下則對UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的影響因素敘述(喻家 駿,2001):

#### (一) UV 光強度之影響

由式(2-18),HO,是由UV光催化分解之產物,理論上UV強度愈高愈容易催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>產生更多之氫氧自由基(HO,),因此可以提高廢 水去除效率。而呂仁明等 (1993) 在文章中提出以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化系 統處理廢水中含氯酚類化合物,以不同紫外光強度進行反應,其結果 顯示,含氯酚類化合物之廢水反應速率隨著紫外光強度之增加而增 大。

(二)反應時間之影響

在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統中,反應時間愈長,氫氧自由基愈能與有機物 分子充分反應,有機物就能被分解愈完全。如果要達到完全礦化的程 度,則因各個物種不同而有不一樣的反應時間。

#### (三) pH 值之影響

pH 值會影響光化學氧化系統之反應速率,蘇弘毅等(1998)提
出,調整pH 值實驗中,發現pH 值在鹼性環境下,其反應速率反而 降低,原因可能為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在鹼性環境中會自行分解成氧和水,造成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 被UV 光激發所產生的(HO・)濃度減少。而在酸性範圍中 (pH=3-6),反應速率有緩慢上升現象,但是當pH 值低於3 時,反 應速率反而又降低。因此可知,當水溶液初始pH在中性或酸性條件 下時,不需再另在調整pH值,除非尋求最佳操作參數。

#### (四) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度之影響

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統是以UV光催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,使之產生氫氧自由基 (HO·),因此H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的濃度為處理污染物的重要參數之一。林憶芳(1994) 使用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統來處理含酸性染料的廢水,當H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度在 0.071g/L-1.127g/L之間,反應速率隨著濃度上升而變大,但將H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 劑量在往上提高至2.254g/L-4.508g/L時,反應速率並未隨著劑量的 增加而增大,反而下降。蘇弘毅等(1998)提出之研究中指出,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃 度為3.54mM-21.24mM之範圍時,反應速率隨著濃度增長而變快, 但將H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度提高至21.24mM時,反應速率隨著濃度增長而變快, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度提高時,反應速率則開始下降。這種現象在林憶芳中有提 出可能是因自由基(HO·)反應快速,過高的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度反而造成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和有機物互相爭取消耗自由基(HO·)之現象,或者是在光照反應過程 中,其中間產物也會消耗自由基(HO·)。因此可知以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化有機

物時,H2O2 之最佳反應濃度有一定範圍,範圍因各物種不同而改變。

# 2-3-4 UV/H2O2 之相關研究

O.Legrini 等人(1993)及R.Venkatadri and Peters(1993) 文章中, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統可有效的分解許多水中具生物毒性之有機污染物,包括揮 發性有機化合物,各種有機酸、醇類、氯化脂肪族化合物、酚及氯酚、 苯及苯環化合物、多環芳香族碳氫化合物、殺蟲劑及除草劑等物質, 此外UV/H2O2 系統已成功的應用於處理自來水中微量有機物,降低 鍋爐用水之總有機碳,處理含爆炸性之排出廢水(explosive-containing wastewater)、紙漿漂白廢水和切削油廢水,分解鞣革廢水和角質素 溶液廢水 (keratin solution), 而應用最廣的為處理受污染的地下水。 至1992 年止,在美國已至少有40 處運轉中之UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理系 統,其商業化名稱為Perox-pure<sup>™</sup> Chemical Oxidation Technology (Peroxidation System, Inc.),大約可處理64種不同的有機物和去除 BOD、COD、色度和TOC。由前述資料,可知影響UV/ $H_2O_2$ 系統的 操作因子包括系統容積、均相反應系統其氫氧自由基產率、消耗電 能、基質濃度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加量、pH值及無機離子等。(王偉信,2000)

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使用上之優缺點如下(曾迪華,1995)

優點:

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>與反應溶液均屬於液相系統,無質傳限制。

2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有熱穩定性,可儲存於操作現場。

3. 處理的污染物不會逸散至空氣中

4. 產生之污泥量少。

5. 操作設備小。

缺點:

- 1. 操作成本高,需消耗能量大
- 2. 需特殊的安全設備
- 不適合處理高濃度廢水,除非以此程序為前處理,再配合後續處理,才可達到去除高濃度廢水之目的。
- 無法穿透土壤、水中有無機鹽類,其沉澱物會附著於燈管上, 使UV光的效率降低,水中懸浮物、濁度過高,進流水需前處 理,控制pH值以避免金屬氧化物沉澱。

## 2-4 鐵氧磁體化法原理與相關研究

鐵氧磁體法 (Ferrite Process)為目前有效處理含重金屬廢水、實驗室廢液、礦區廢水等處理方法之一,其於1959年Feitkenecht首次提出有關Fe(OH)2懸浮液通入空氣氧化形成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之報告,使鐵氧磁體 製造法由乾式法逐漸轉移到濕式法,為濕式製造磁鐵化尖晶石開拓了 研究基礎。

#### 2-4-1 鐵氧磁體化法之原理

鐵氧磁體之結晶結構和天然尖晶石  $MgAl_2O_4$  相同,如圖 2-3 所 示,其中二價鎂離子 $(Mg^{2+})$ 可被其他二價金屬離子取代 $(M_a^{2+})$ ,而鋁 離子 $(Al^{3+})$ 可為其他三價離子  $(M_b^{3+})$ 或三價鐵取代而形成類似尖晶石 型構造物,其分子通式為  $M_a^{2+}(M_b^{3+})_2(O^{2+})_4$ 。其結晶單位晶胞是由 32 個  $O^2$ 所構成的面積最密堆積為主,8 個  $M_a^{2+}$ 及 16 個  $M_b^{3+}$ 分別佔據  $O^2$ 所形成之四面體空隙及八面體空隙。當二價的  $M_a^{2+}$ 離子進入四面 體位置,三價的  $M_b^{3+}$ 進入八面體位置之時,稱為正尖晶石結構(Normal spinel structure)。一般可進入鐵氧磁體之金屬元素如表 2-4 所示,其 差幾乎已涵蓋所有常見之金屬種類。

$Li^+$ , $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^+$
$Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Sn^{2+}$
$Al^{3+}$ , $Ti^{3+}$ , $V^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $In^{3+}$ , $Sb^{3+}$
$Ti^{4+}$ , $V^{4+}$ , $Mn^{4+}$ , $Ge^{4+}$ , $Sn^{4+}$ , $Mo^{4+}$ , $W^{4+}$
$V^{5+}$ , $As^{5+}$ , $Sb^{5+}$
$Mo^{6+}$ , $Cr^+$ , $W^{6+}$

表 2-4 尖晶石型鐵氧磁體可包含之金屬種類



圖2-3 鐵氧磁體尖晶石結構

鐵氧磁體之反應機構,在含 Fe<sup>2+</sup>及 M<sup>2+</sup>金屬離子之水溶液中,加 入鹼液,使其產生非磁性之 M(OH)<sub>2</sub>與 Fe(OH)<sub>2</sub>沈澱物,當溶液在平 衡時,會有 M<sup>2+</sup>及 Fe<sup>2+</sup>之金屬羥基複合物(hydroxyl complex)存在,如

# 式(2-28) - (2-30)之反應: $M^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow M(OH)_{2}$ (2-28) $2Fe^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Fe(OH)_{2}$ (2-29)

$$M(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 \rightarrow [M(OH)]^+ + 2[Fe(OH)]^+ + 3OH^-$$
 (2-30)

在含 M<sup>2+</sup>及 Fe<sup>2+</sup>之金屬羥基複合物水溶液中,通入空氣,空氣中 之氧溶於溶液中,可形成溶氧[O]將 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>並將與羥基金屬 複合物反應形成 ferrosic complex,反應如式(2-31)-(2-32):

$$\frac{1}{2}O_2 \to [O] \tag{2-31}$$

$$[M(OH)]^{+} + 2[Fe(OH)]^{+} + H_{2}O + [O] \longrightarrow Fe^{3+} M^{2+} Fe^{3+} + OH^{-}$$

$$OH \qquad OH \qquad (2-32)$$

生成之 ferrosic complex,再與鹼進行反應,可生成鐵氧磁體,如式(2-33):



總反應式可寫成式(2-34)之形成:  

$$xM^{2+} + (3-x)Fe^{2+} + 6OH^{-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow M_xFe_{(3-x)}O_4 + 3H_2O$$
 (2-34)

上述理論,Kiyama 等人對濕式氧化法製造鐵氧磁體做一系列之 研究,瞭解含 Fe 離子水溶液添加鹼液在不同反應溫度所生成之沈澱 物與生成條件之相關性,其結果如圖 2-4 所示。由相圖中可明瞭欲合 成鐵氧磁體必須適當控制溫度及 R 值(2OH/SO4<sup>2-</sup>),在低溫時 R 值過 高或過低時,易有 α-FeOOH 及 γ-FeOOH 之雜相共同形成,因此必須 控制 R 值在 1 附近且溫度高於 50℃才會形成鐵氧磁體單一相之產物。

不同鹼液對所生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的磁性有相當之影響,其結果以氨水為 最佳,氫氧化鋰次之,氫氧化鈉再次之,而以氫氧化鉀之效果為最差。 由於氫氧化鋰價格昂貴,不符合經濟效益,而氨水有刺鼻之味道,故 通常還是以使用氫氧化鈉居多。在相同反應條件下,使用氫氧化鈉所 得之 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的強度為 66.32 emu/g,使用氫氧化鉀時為 53.40 emu/g。



 $\Delta$ : A mixture of  $\alpha$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH.

圖2-4 形成鐵氧磁體之氧化條件

一般含鐵離子之水溶液添加鹼液在適當溫度下進行濕式氧化,可 形成安定性高之鐵氧磁體物。利用鐵氧磁體處理重金屬廢水,係以添 加二價鐵離子([Fe<sup>2+</sup>]/[M]=4-40,M表示溶液中重金屬離子總 濃度)於含重金屬廢水中,並加入適當的鹼(pH=8-11)中和使重金屬 離子形成氫氧化合物沈澱,在攪拌(200-560 rpm)、加溫(50-90℃)條件 下,通入空氣(0.1-60 L/min)進行氧化反應,使氫氧化物沈澱由非結晶 型轉變成尖晶石結構之鐵氧磁體,將廢水中所含重金屬離子嵌入鐵氧 磁體結晶構造中成為安定的物質。此法亦對於實驗室之含高濃度重金 屬廢水及焚化爐煙氣清洗廢水之處理非常有效,不僅可將廢水處理達 到放流水標準,亦可將處理所得之沈澱產物做為安定的尖晶石型鐵氧 磁體,因此鐵氧磁體法相較於中和沈澱法,可將凝集處理所產生之污 泥由有害事業廢棄物轉變成為一般事業廢棄物,如此可將含重金屬廢 水的處理與污泥的處置問題一併解決,而且所獲得之鐵氧磁體產物具 有磁性,可當作磁性材料,如導盲磚、磁性標誌、電波吸收體、觸媒、 吸附劑等再加以利用,使廢水鐵氧磁體化處理資源化。

#### 2-4-2 鐵氧磁體化法之影響因子

影響鐵氧磁體程序的因子如:硫酸亞鐵添加量(亞鐵離子/金屬離子比例)、溶液 pH 值、溫度及通氣速率對磁化反應所造成之影響, 分別簡述如下:

#### (一)亞鐵離子/金屬離子比例(Fe/M)

鐵氧體之形成需要有足夠之鐵離子,且和二價鐵離子與三價鐵離子比例有關。亞鐵離子添加量最少是廢水中除鐵以外所有重金屬離子

的莫耳濃度的2倍。處理重金屬廢水過程中,加入的鐵鹽之最小值與 欲去除之重金屬類型有關,對於易轉換成鐵氧體之重金屬如:鋅、錳 及銅等,鐵鹽加入量為廢水中重金屬離子莫耳濃度之2倍即可,對於 那些不易形成鐵氧體的金屬如鉛,則需增大鐵鹽添加量。

# (二) Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>莫耳數比

依據 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分子式可知, 欲生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子, 理論上需有 1 莫 耳二價鐵離子, 2 莫耳三價鐵離子和足量的鹼來參與反應, 但經研究 結果發現共沈反應時溶在水中之空氣會使部分 Fe<sup>2+</sup>離子轉變成 Fe<sup>3+</sup> 離子,所以若以 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=1/2 的莫耳配比來進行反應, 則因 Fe<sup>3+</sup>離子 過剩之緣故,將使得所產生之產物性質變差。

(三) pH 值

影響鐵氧體形成之條件很多,其中 pH 值影響較大,如果 pH 值 控制不當,形成鐵氧體就不完全,結構就不緊密,或根本無法生成鐵 氧體,而是形成尚未完成鐵氧體之氫氧化物。一般而言 pH 值控制乃 根據溶液中金屬離子之濃度而決定,水溶液中含高濃度金屬離子時所 控制之 pH 範圍稍高。 (四)溫度

溫度對於磁鐵礦Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之形成亦具有相當大之影響,根據 Tamaura(1991)研究指出合成鐵氧磁體產物最佳溫度範圍在65℃以 上,當溶液溫度範圍在40-65℃之間會形成á-FeOOH而抑制Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之生 成。另外,由Perez及Yoshiakl (2000)提出在鐵氧磁體生成步驟中,脫 水過程為生成鐵氧磁體之限制步驟,故提高溶液溫度將有助於脫水過 程所需消耗之時間。

(五) 通氣速率

氫氧化鐵可經由空氣進一步氧化形成磁鐵礦Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,但須先經水 解形成基複合物的總表面積大小就成為反應之重要因素。若通氣速率 太慢,則因Fe(OH)<sub>2</sub>之凝集而減少基複合物層的總表面積;若通氣速 率太大,則使基複合物層的總表面積厚度減少,而使表面積減少,故 通氣速率大於或小於100-400 L/hr 並不適合鐵氧磁體之形成。因此適 當增加空氣供應量可使得質子釋放效率增加,而造成ORP上升加速反 應進行縮短反應所需時間,但隨著空氣量快速增加,對磁化反應後之 產物卻造成負面之影響,其產物由具磁性黑色固溶體轉變成由非磁性 橙固溶體色所取代。

# 2-4-3 鐵氧磁體化法之相關研究

在相關文獻中,陸續有學者研究 Fe(OH)2之氧化機構,並改變鐵 氧磁體之操作與控制條件,其中包括反應初始 pH 值、反應溫度、空 氣供應量、反應藥劑及鐵鹽初始濃度等...,以下就各學者之研究報告 分別針對各項影響因子做一文獻彙整如表 2-5 所示。 表 2-5 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (1/4)

影響因子	研究學者	處理污染物	結 論
	Hamada (1976)	模擬廢水	$pH=5-13之間的操作條件下,結果顯示磁鐵礦Fe_3O_4最佳pH生成範圍在8.0-9.5之間,當pH控制在9.5以上主要物種以α-FeOOH為主;pH控制在8.0以下主要物種以α-FeOOH及\tilde{a}-FeO(OH)為主。$
pH 值	Kaneko (1979)	模擬廢水 (Cd 系統)	在鹼性環境中pH=10、11時形 成 Cd-bearing ferrite 晶 相 較 pH=7、8時明顯,溶液pH在7 及8範圍時晶相呈現一平坦的 波峰,主要物種以α-FeOOH 為主,將pH 控制在10溫度在 650C為Cd-bearing ferrite生成 之最佳條件。
	Tamaura (1991)	實驗室廢液 (Cd、Mn、 Fe、Cu、 Pb、Zn、 Cr、Co、 Ni、Hg 系 統)	若將pH控制在9-10.5,溫度65 ℃可有效將廢水中重金屬離 子嵌入鐵氧體結構,形成產物 可作為磁性材料再利用。pH在 7-10範圍之間生成綠色非磁 性中間產物green rust,pH 在 10.5-11 範圍之間生成中間 產物ã-FeO(OH)。
	Mandaokar (1994)	模擬廢水 (Cu 系統)	根據其結果顯示pH值大於8以 上才足以生成ferrite產物,最佳 pH值範圍在9-10.5之間,反應 系統pH值的控制隨溶液金屬 濃度而異,高濃度金屬範圍需 較高pH值範圍以利於反應進 行。

影響因子	研究學者	處理污染物	結 論
	Kiyama (1974)	模擬廢水	當溫度維持在70℃以上為生成 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 最佳範圍,溫度低於70℃ 生成之物種則主要以α-FeOOH 及Fe(OH) <sub>2</sub> 為主。
	Hamada (1976)	模擬廢水	磁鐵礦 $Fe_3O_4$ 最佳溫度之範圍 在40℃以上,當溫度控制在 30-40℃時主要物種則以 $\alpha$ -FeOOH為主;溫度在30℃以 下其主要物種則以ã-FeO(OH) 為主。
溫度	Tamaura (1991)	模擬廢水	報告結果顯示當中間產物 Green rust ÉÉ進一步轉換成 Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 時,其反應速率隨溫度上 升而提高。
	涂耀仁 (2002)	模擬廢水 (十種重金 屬廢液)	結果顯示當溫度控制在90℃、 pH值在9.0時可發現較高反應 溫度所產生之污泥顆粒較大, 污泥品質較佳。

表 2.-5 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (2/4)

影響因子	研究學者	處理污染物	結 論
空氣 供應量	Kiyama (1974)	模擬廢水	由研究中可之適當的提供空氣 供應量有助於磁鐵礦Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 之 生成,其在無空氣供應狀態 下,會有白色沈澱物產生;反 之,若提供過量之空氣,則會 使最終反應生成黑色磁性產物 轉變成帶黃褐色產物,最佳空 氣供應量範圍在100-400 L/hr。
	Mandaokar (1994)	模擬廢水	一般溶液中重金屬濃度越高所 需空氣量相對地提高,但若空 氣量過量,則會使得黑色產物 轉變成橙色或黃色產物,故系 統中空氣需求量會隨溶液中金 屬濃度不同而異。
R值 $\left(\frac{NaOH}{FeSO_4}\right)$	Kiyama (1974)	模擬廢水	研究中指出R=1.0左右,溫度在 50℃以上可生成黑色磁性沈澱 物;當R<0.6時,生成非磁性 α-FeOOH產物;R介於0.6 <r &lt;1時,則會生成非磁性 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最終產物。</r 

表 2-5 鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻 (3/4)

衣 2-3 蚁轧燃脸儿広影音凶丁人相懒又厭 (5	表 2-5	鐵氧磁體化法影響因子之相關文獻	(4/4)
--------------------------	-------	-----------------	-------

影響因子	研究學者	處理污染 物	結論
M/Fe <sup>2+</sup> 莫 耳比 (M:金屬離 子)	Kaneko (1979)	模擬廢水	<ul> <li>(1)在初始Cd<sup>2+</sup> / Fe<sub>total</sub>控制在0.1 時,生成之物種主要是以尖晶 石結構沈澱物為主。</li> <li>(2)當初始Cd<sup>2+</sup> / Fe<sub>total</sub>控制在0.15 - 0.2 時,其沈澱物以 α-FeOOH、尖晶石化合物及氫 氧化鈣為主。</li> <li>(3)當初始Cd<sup>2+</sup> / Fe<sub>total</sub>控制在0.3 時,所生成之物種以非結晶型 化合物為主。</li> <li>(4)在初始Cd<sup>2+</sup> / Fe<sub>total</sub>控制在0.4 以上生成物種是以氫氧化鈣 及尖晶石化合物為主。</li> </ul>
	Mandaokar (1994)	模擬廢水 (Cr <sup>3+</sup> 、 Cu、Pb)	針對銅系鐵氧磁體生成所需金 屬離子與亞鐵離子莫耳比控制 在2時,即可生成具磁性固溶 體;而鉻、鉛系鐵氧磁體生成所 需金屬離子與亞鐵離子莫耳比 則較銅系鐵氧磁體所需亞鐵添 加比例來的高。

# 第三章 研究方法與實驗設備

本研究採用 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 結合 Ferrite Process 程序,藉由 COD、TOC、TCLP 等分析,以探討其對印刷電路板業(PCB)廢水之 有機物及重金屬汙染物之去除效果,並期許能建立出一套應用於實場 之程序。其研究架構及實驗流程如圖 3-1 所示。

# 3-1 研究架構及實驗流程

- 蒐集國內外有關目標污染物特性分析與其處理技術與反應機制
   等資訊的研究著作。建立和組裝儀器設備;確定實驗方法和分析
   物種。
- 採集印刷電路板實廠之廢水,分析水樣之有機物、重金屬物種及 其濃度。
- 3. 反應器及實驗方法相關操作條件確立
  - Fenton 法:主要控制參數為亞鐵加藥量、pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 及加藥方式。
  - UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:主要控制參數為 pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度及反應時間。
  - Ferrite Process:主要研究參數為反應時間、pH 值及亞鐵加藥

量。

 評估 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Ferrite Process 各個反應最佳操作參 數,再以 Fenton-Ferrite Process 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 二種 組合程序處理實廠廢水,確立此2種方法之操作模式及條件。



#### 圖 3-1 實驗及研究流程圖

# 3-2 實驗設備與材料

# 3-2-1 Fenton-Ferrite Process 設備

本實驗為批次反應,主要設備如圖 3-2 所示。由玻璃反應槽、攪 拌器、加熱控制板、pH Meter、蠕動幫浦及空氣泵浦所組成,各項實 驗儀器如下:

- pH Meter(EUTECH PH5500):主要用於監控及調整整體反應 pH 值,並輔以溫度校正。
- 2. 恆溫控制裝置(Heidolph MR3001K):用於加溫並維持實驗所需之 溫度。
- 3. 空氣泵浦(AIR PUMP 8000):用於提供實驗所需之氧氣。
- 蠕動幫浦(MasterFLex easy-Laoad):用於控制 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥速度及加藥量。
- 攪拌器(WISDOM):連接攪拌葉片,用以控制攪拌速度,使溶液 充份混合。
- 6. 玻璃反應槽:容量為 2L 玻璃反應槽。



圖 3-2 Fenton-Ferrite Process 設備圖

### 3-2-2 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 設備

本實驗亦為批次反應系統,主要設備如圖 3-3 所示。由不銹鋼反應槽、磁石攪拌器、pH Meter、蠕動幫浦及 UV 燈管所組成,各項實驗儀器如下:

- pH Meter(EUTECH PH5500):主要用於監控及調整整體反應 pH 值,並輔以溫度校正。
- 磁石攪拌器(Heidolph MR3001K):用於攪拌實驗之溶液,其充分 混合。
- 3. 不銹鋼反應槽體:為防止 UV 光外洩,因此採用不銹鋼反應槽並加上蓋,蓋中有一 UV 燈管插入孔,pH 電極插入孔及用於調整 pH 值和添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥孔。
- 蠕動幫浦(MasterFLex easy-Laoad):用於控制 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥速度及加藥量。
- 5. UV 燈管(VONDETCU UV LIGHT):14 W UV Light 提供反應之所 需之 UV 光,加上石英玻璃管外套,防止溶液直接接觸燈管並避 免 UV 光被玻璃管外套吸收。



圖 3-3 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 設備圖

#### 3-2-3 實驗藥品與試劑

- 1. 濃硫酸(Sulfureic acid): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98.0%, 聯工化學試藥。
- 2. 氫氧化鈉(Sodium Hydroxide): NaOH,日本工業株式会社。
- 3. 硝酸(Nitric acid): HNO3, 日本工業株式会社。
- 4. 過氧化氫(Hydrogen Peroxide): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35.0%, 島久藥品会社。
- 5. 冰醋酸(Acetic acid): CH<sub>3</sub>COOH, 島久藥品株式会社。
- 硫酸亞鐵(Ferrous Sulfate): FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, 98.0%, 島久藥品
   株式会社。
- 7. 銅標準液(Copper): Cu, 1000 μg/L, J.T.Baker
- 8. 硫酸汞(Mercury(Ⅱ) Sulphate): HgSO<sub>4</sub>, AJAX
- 9. 重鉻酸鉀(Potassium Dichromate): K2Cr2O7, 99%, Panerac Quimica
- 10. 硫酸銀溶液(Silver Sulphate solution): Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 g/L, Panerac Quimica
- 11. 硫酸亞鐵銨(Ammonium Iron(Ⅱ) Sulphate Hexahydrate):
   (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O , 99.0% , Panerac Quimica
- 12. 菲羅林示劑(Ferron Solution):C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S,0.025 mol/L,Panerac Quimica
- 13. 沸石(Pumice Stone): Panerac Quimica
- 14. 草酸鉀鈦(Titanium potassium oxalate dihydrate): K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> •
  2H<sub>2</sub>O, 95.0%,林純藥工業株式会社。
- 過氧硫酸鈉(Sodium persulfate) : Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 98.5 %, 日本昭和 化學株式会社。
- 16. 磷酸(Phosporic acid) :H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85.0 %, 德國 Riedel-deHaen。
- 17. 磷苯二甲酸氢鉀(Potassium Hydrogen Phthalate): C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>, 99.0
   %, HSE PURE CHEMICAL。

# 3-3 實驗分析項目及方法

(一) COD 值檢測方法:環檢所公告方法-「水中化學需氧量檢測 方法-密閉迴流滴定法 (NIEA W517.50B)」檢測。

酸化之水樣加入過量之重鉻酸鉀溶液迴流煮沸,剩餘之重 鉻酸鉀,以硫酸亞鐵銨溶液滴定;由消耗之重鉻酸鉀量,即可 求得水樣中之化學需氧量,以表示水樣中可被氧化有機物之含 量。

(二) 重金屬檢測方法:環檢所公告方法-「水中銀、鎘、鉻、銅、 鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法-火焰式原子吸收光譜法 (NIEA W306.52A)」檢測。

水樣前處理(消化)量適當體積水樣於燒杯中,加入5mL濃 硝酸,置於加熱板上加熱至近沸騰(不可沸騰)或使蒸發至接 近可能產生沉澱前之最小體積(10-20 mL)(不可蒸發乾)。然 後冷卻加入 5 mL濃硝酸,以表玻璃覆蓋加熱迴流至近乾,並 重複此步驟至溶液呈無色、淡黃色或澄清且顏色不再變化。再 以試劑水淋洗表玻璃及燒杯內壁,再加入 2 mL濃硝酸,加熱 使殘渣全部溶解。冷卻後過濾,濾液再以試劑水稀釋至100 mL。

(三) TCLP:鐵氧磁體程序產生之污泥,依環保署公告方法-「事業 廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.13C)」固體廢棄物重金 屬溶出程序部分進行實驗。溶出液過濾酸化後利用火焰式原子 吸收光譜儀。

平取適當之樣品並決定萃取液,以1:20比率加入萃取液,
將萃取瓶置於旋轉器(CHFRNG HUEI)中以每分鐘30±2rpm之
轉速旋轉18±2hr,萃取完後收集濾液,再將濾液進行消化處
理以接著做AA分析重金屬濃度。

- (四) 過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)分析法: Seller 氏(1980)建議以草酸鉀鈦
  (K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)・2H<sub>2</sub>O)溶液會與H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 產生 Ti<sup>4+</sup>黃色錯合物,再
  利用分光光度計於 400 nm 波長測其吸收度,再由H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>檢量線
  求水樣 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度。在 300 ml 純水中加入 272 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及 35.4 g
  草酸鉀鈦(K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)・2H<sub>2</sub>O)稀釋至 1L,與水樣以1:1之比
  例稀釋並充份混合,利用分光光度計 400 nm 測其吸收度(Abs)。
- (五)總有機碳(TOC)分析法:其原理是將水中無機碳先酸化成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 再氣提趕出。之後利用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在高溫下將有機碳快速 氧化成二氧化碳。最後用紅外線偵測器分析二氧化碳的產生量 以換算成總有機碳的濃度。

將欲分析之水樣稀釋至 40 mg/L 濃度以下,再以 0.45 μm 濾紙過濾水樣,並製作檢量線。TOC 儀器型號(O.I.C.USA Model 700 TOC)

- (六) 掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM):掃瞄 式電子顯微鏡是利用高能量的電子聚焦光束,掃瞄分析物之表 面。利用正偏訊號收集器將二次電子產生之低能量,轉換成可 顯示於陰極管之訊號,如此便能產生影像而加以觀測。進行 SEM 觀察之前,必須先將試體表面鍍碳,使電子束打在試體後 能導電。SEM 儀器型號(JSM-6330TF)
- (七) 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectra, EDS):可探測分析物之化學元素組成。分析原理是利用電子束打到分析物上, 使之激發放出 X-ray,再藉由 X-ray 之能量與強度大小來鑑定觸 媒的元素成分。本實驗所用之能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)附加於 SEM 上,並將其用於定 量鐵氧磁體之物種。

# 3-4 實驗步驟及操作條件

#### 3-4-1 原水水質

實驗初期為採取印刷電路板(PCB)實廠廢水,並分析水樣中有機

物濃度及重金屬濃度,下表 3-1 為實廠廢水之水質。

表 3-1 印刷電路板廢水水質

	分析物種	濃度 (mg/L)
有機污染物	COD(mg/L)	406
	TOC(mg/L)	134
重金屬汙染物	Cu	524

#### 3-4-2 Fenton 操作條件

本研究部分主要是藉由 Fe<sup>+2</sup>與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在酸性條件下,產生強氧化 能力的氫氧自由基(OH・)來氧化有機物,以達到去除有機物的效果, 因此在研究部分探討的參數為(反應時間、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥放式及添加量、 pH 值、亞鐵加藥量),藉由改變不同參數,確立較佳之操作條件,後 續結合 Ferrite Process 去除重金屬汙染物。設計參數如表 3-2 所示。

#### 3-4-3 UV/H2O2 操作條件

本研究部分主要是藉由 UV 光激發 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成氫氧自由 基(OH・)來氧化有機物,以達到去除有機物的效果,其中 UV 光亦有 分解有機物的效果,因此在研究部分探討的參數為(反應時間、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量、pH 值),藉由改變不同參數,確立較佳之操作條件,後續結 合 Ferrite Process 去除重金屬汙染物。設計參數如表 3-3 所示。

影響參數	参		數設定值
рН			1 - 7
亞鐵加藥量(mg/L)	50 - 500		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加藥量(mg/L)	2000 - 7000		
	連續式		3000 mg/L- 1 hr 3000 mg/L- 2 hr
用 <sub>2</sub> O₂加藥方式 及反應時間	批次式	1次加藥	3000 mg/L- 1 hr 3000 mg/L- 2 hr
		2段式加藥	3000 mg/L- 1 hr 3000 mg/L- 2 hr

表 3-2 Fenton 操作參數

表 3-3 UV/H2O2 操作参数

影響參數	參數設定值
рН	2 - 12
$H_2O_2$ 加藥量(mg/L)	0 - 5000
反應時間 (min)	15 - 120
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加藥方式	1次及連續式加藥

# 3-4-4 Ferrite Process 操作條件

Ferrite Process 主要是使溶液在鹼性條件下添加亞鐵並通入空 氣,讓溶液中溶氧增加,使亞鐵與氧氣形成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石結構,過程 中重金屬取代中間 Fe<sup>+2</sup> 以達到去除重金屬效果。根據涂耀仁(2002)研 究結果,將 Ferrite Process 分成 3 段操作每階段反應 40 min,反應程 序為① 70℃,pH=9.0 ② 90℃,pH=9.0 ③ 80℃,pH=10.0。操作參 數為改變 Fe/M 莫耳濃度比(5-30)。

# 3-4-5 Fenton-Ferrite Process 與 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 效

# 果評估

確立上述3個實驗之操作參數,結合處理同時含有機物及重金屬 汙染物廢水,分析其處理過後是否達廢水排放法規標準並評估其經濟 效益。

# 第四章 結果與討論

# 4-1 Fenton 法處理 PCB 有機廢水之操作條件探求

Fenton 法處理有機物之研究已相當成熟,根據其原理可知 pH 值、亞鐵濃度及過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)濃度都是影響 Fenton 程序效果的重要 參數。藉由不同樣操作參數,探求 Fenton 程序處理 PCB 有機廢水的 之操作條件,其中 PCB 廢水有機物部分以 COD 及 TOC 為代表。原 水水質如表 3-1 所示。在分析 COD 過程中,殘餘 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 會干擾 COD 的分析,如式 2-12 所示,因此在 Fenton 程序之後在水樣中添加 NaOH 並加熱至 40 ℃,使殘餘的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解為水及氧氣,如式 4-1 所示。 (Jaime 等 1999 及 V. Kavitha and K. Palanivelu,2004)

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \tag{4-1}$$

#### 4-1-1 pH 值之影響

由文獻中可知 pH 值對過氧化氫及亞鐵離子存在之型態有很大的 影響,因此不同 pH 值對(OH・)的生成速度及量有顯著的影響。在高 pH 值情況下過氧化氫易分解成水與氧氣,而失去了氧化污染物之作 用,如式 4-1 所示。在 Lindsey and Tar(2000)的研究中顯示 Fenton 法 適合在低 pH 值中反應,以 pH 2 - 4 最佳,此 pH 條件下產生的氫氧

自由基(OH・)量亦最多。過低的 pH 值會因高濃度 H<sup>+</sup>離子與汙染物 同時競爭(OH・),因而降低有機物的去除效率。pH 值大於 4,亞鐵 離子會形成氫氧化鐵致使氧化作用減弱。圖 4-1 為不同 pH 值下對 COD 去除效率的影響圖。



圖 4-1 pH 值對 COD 去除效率之影響

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 50 ppm、反應時間: 1 hr、Temp: 25℃、 連續加藥 由圖 4-1 可知在 pH 值 2.0 的情況下有最佳的 COD 去除效率 (43%),結果與其他學者相似,如:蔡宏志(2005)研究以 Photo-Fenton 處理 Black-B 及酚的最佳處理效果為 pH = 2.0,Kuo 等(1978)研究染 整廢水之氧化分解發現最佳操作 pH 值為 3.0。董正鈦等(1994)以亞鐵 離子催化過氧化氫處裡 2-硝酚水溶液反應在 pH = 3.0 或 3.55 情況 下,2-硝酚溶液去除率 90% 以上。可能是因為在 pH 介於 2.0-4.0 情 況下,有機污染物與三價鐵離子形成錯和物:

$$Organic + Fe^{3+} complex \rightarrow Organic + Fe^{2+}$$
(4-2)

此錯和物在經由電子傳輸行成二價鐵離子:

Organic - 
$$Fe^{3+}$$
 complex  $\rightarrow$  Organic +  $Fe^{2+}$  (4-3)

形成之亞鐵離子可再進行式 2-1 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應再次形成(OH・)。

#### 4-1-2 亞鐵離子加藥量之影響

過氧化氫本身氧化電位為 1.78 Volt 比氫氧自由基(OH・)的氧化 電位為 2.80 Volt 低,因此需添加 Fe<sup>2+</sup>與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應形成(OH・)以增加 氧化能力。所以 Fe<sup>2+</sup>的添加在 Fenton 程序中極為重要,如反應中若 是增加亞鐵離子的濃度,將持續使得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應形成(OH・),使 Fenton

氧化反應效果提高。Kang(2002)等研究處理酚與氯酚時,較高的亞鐵 離子濃度(Fe<sup>2+</sup>)處理效果亦較佳。Bishop(1968)等研究亦指出過氧化氫 添加量一定時,同濃度的鐵離子情況下,亞鐵離子(Fe<sup>+2</sup>)與三價鐵(Fe<sup>+3</sup>) 之間只有反應速率差異,並不影響其最終處理效果。下圖 4-2 為不同 亞鐵加藥量下對 COD 去除效率的影響圖。



圖 4-2 亞鐵濃度對 COD 去除效率之影響

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、pH = 2、反應時間: 1 hr、Temp: 25℃、 連續加藥

由圖 4-2 可知亞鐵加藥量愈高 COD 去除效率亦愈佳,與文獻相

符,在亞鐵濃度 500 ppm 條件下 COD 有最佳的去除效果可達 78 %。

#### 4-1-3 過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)加藥量之影響

過氧化氫添加量多寡會影響 Fenton 程序形成(OH・)速率及量, 如 Moon 等(1991)研究,過氧化氫濃度低時,反應速率隨過氧化氫濃 度增加而上升;當過氧化氫添加過量時,反應速率則下降,原因為當 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 過多時 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 會與汙染物競爭(OH・),使得反應速率下降;而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>與(OH・)反應,如式 4-4 所示,形成 HOO・,氧化電位為 1.70 Volt(Parsons,2004)比(OH・)低,此反應亦會造成處理效果下降。

$$OH \cdot + H_2O_2 \rightarrow HOO \cdot + H_2O$$
 (4-4)

在圖 4-3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>與 COD 去除率及 COD 殘餘值關係圖中可發現, 當 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>愈多時, COD 去除效率亦變差變慢,此種過氧化氫量過多而 使的反應變慢現象稱為 scavening effect(Hsush et al.,2005)。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃 度為 2000 ppm 時有 71%去除效率,然而其殘餘 COD 值為 117 mg/L, 雖有低於法規標準(120 mg/L),在考量往後法規修改愈來愈嚴格故不 採用;濃度 4000 ppm 時有 73%去除效率,殘餘 COD 值 105 mg/L, 但其去除效果比 3000 ppm 低,顯出其為過量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應;當因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度為 3000 ppm 時有 78%去除效率,殘餘的 COD 值為 89 mg/L,因 此現階段 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥量選用 3000 ppm 作為最佳操作條件。



圖 4-3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度對 COD 去除效率及殘餘值之影響

反應條件: [[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、反應時間: 1 hr、Temp: 25℃、 連續加藥

# 4-1-4 反應時間及加藥方式之影響

前面部分選出之操作條件為:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>]:500 ppm、 pH=2、反應時間:1 hr、反應溫度:25℃,其中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥方式為連 續式,現改變加藥方式為:1次加藥及2段式加藥,並改變反應時間, 觀察其對 COD 去除率之影響,反應結果如圖 4-4 所示。


圖 4-4 反應時間與加藥方式對 COD 去除效率之影響

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、Temp: 25°C

由圖 4-4 可知, 在反應時間為 1hr 情況下,連續式或批次式加藥 對去 COD 除效率並無顯著影響(77 - 79 %),結果皆符合法規標準 (89 - 81 ppm),反應時間為 2hr 時,2 段式加藥 COD 去除效果可達 85%,殘餘 COD 值也只剩 57 ppm,1 次加藥 COD 去除效果 83 %, 殘餘 COD 值 66 ppm,連續式加藥 COD 去除率 81 %,殘餘 COD 值 77 ppm。由此可知連續式加藥方式,增加反應時間的雖會使 COD 去 除效果上升但不顯著,去除效率亦皆比批次式的差,可能是因為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 每時間點加入量過於稀少,使得 Fenton 效果不如批次式的佳。

由圖 4-5 一小時 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>殘餘值可知,1 次加藥被分解的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>約 400 ppm,2 段式加藥被分解的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>約 700 ppm,由此可推估 2 段式加藥 在 Fenton 過程中產生的(OH • )應比 1 次式的多,所以其去除效果亦 比 1 次式佳。

2 段式加藥 Fenton 去除效果及產生較多(OH・)之原因,推估 2 段式加藥各個階段 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>總反應量皆比 1 次式加藥低, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>與亞鐵 反應生成(OH・)的速率及量亦較迅速且多,使得污染物能更與(OH・) 反應達到去除效果。

1 小時反應效果中,2 段式與 1 次式加藥 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗量相差約
 300ppm, COD 去除效率差異卻不多,可能為2段式加藥生成之部份
 (OH・)被其他物質消耗未與汙染物反應。

由圖 4-6 為 2 小時 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>殘餘值可知,1 次加藥在 2 小時反應中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗 800 ppm,其降解速率約保持一定,2 段式加藥在 2 小時反 應過程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗 1100 ppm。反應中 2 段式加藥產生(OH・)亦比 1 次式多的原因為參與反應的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 總量比較少,減少(OH・)與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應,使(OH・)能與有機物充分反應,達到較佳去除效率。

4-8

Lin氏等(1997)研究以Fenton 兩段加藥處理退漿廢水,結果顯示 亞鐵與過氧化氫兩段加藥只些微提高COD 去除率,因此Fenton 程序 加藥為以一段加藥較為方便。





反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、反應時間: 1 hr、 Temp: 25℃





反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、反應時間: 2 hr、 Temp: 25°C

圖 4-7 顯示,  $\overline{a}[H_2O_2]$ : 3000 ppm、 $[Fe^{+2}]$ : 500 ppm、pH = 2、 反應時間: 2 hr、Temp: 25°C操作條件下, Fenton 法去除 TOC 的效 果與圖 4-4 結果相似。1 小時與 2 小時反應結果皆顯示, 2 段式加藥 效果最佳其次為 1 次式加藥。



圖 4-7 TOC 去除率

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、反應時間: 1、2 hr、 Temp: 25°C

#### 4-1-5 Fenton 法之操作條件

經由上述各個參數實驗及探討後,即為使實驗操方便、節省時間 Fenton 法選用之操作條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3000 ppm、[Fe<sup>+2</sup>] = 500 ppm、pH = 2、反應時間:1hr、Temp: 25℃,1次式加藥。後續再以此操作條 件結合 Ferrite Process 處理含有機物及重金屬之 PCB 廢水。

# 4-2 UV/H<sub>2</sub>O2處理 PCB 有機廢水之操作條件探求

依 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 原理可知影響其效果的參數為:pH 值、過氧化氫濃 度(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、反應時間等。藉由改變不同參數,以探求 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之操作 條件。其中為防止分析 COD 時被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 干擾,在分析 COD 前在水樣 中添加 NaOH 並加熱至 40 ℃,使殘餘的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解為水及氧氣。

# 4-2-1 過氧化氫(H2O2)加藥量之影響

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中產生(OH・)主要來源,因此H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥量 是UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統中重要參數之一。林憶芳(1994)研究中指出以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>處理酸性染料沸水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度範圍適當時,處理效果隨 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度增加而上升,當H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度過高時,效果並未隨劑量濃度增 加而上升反而下降。圖4-8為H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度對COD去除效率之影響。

由圖 4-8 可知 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 4000 ppm 時有最佳去除效果,當 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 5000 ppm 時去除效果下降,與林憶芳(1994)與蘇弘毅等(1998) 研究成果相似,其中林憶芳指出此種現象可能是因過多的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與有 機物同時競爭氫氧自由基(OH・)或光照反應過程中,其中間產物消耗 氫氧自由基(OH・)所造成。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度為 0 時,此反應為直接光解, 可發現其去除率(27%)。



#### 圖 4-8 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度對 COD 去除效率之影響

反應條件:pH=8、反應時間:30 mim、Temp:25℃,連續加藥

# 4-2-2 pH 值之影響

蘇弘毅等(1998)提出,在鹼性環境下,反應速率會下降,酸性條件下反應速率有隨pH值增加而上升之趨勢,但是當pH值過低時反應 速率則又下降。圖4-9為pH值對COD去除率之影響關係圖。

由圖4-9可知,pH值6-8之間有最佳去除效果,過低(2-4)或過高 (10-12)對COD的去除效果不佳。原因可能為過低的pH值,過多的H<sup>+</sup>

4-13

離子與有機物競爭(OH・),過高的pH值使的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>自行分解成氧和水, 造成(OH・)生產量下降。在本次實驗中pH=6去除率(81%)比pH=8去 除率(80%)高,其中原水pH=8,考量去除率差異及操作方便,選用pH=8 作為後續實驗之操作參數。



圖 4-9 pH 值對 COD 去除效率之影響

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、反應時間: 30 mim、Temp: 25℃,連續加藥

### 4-2-3 反應時間及加藥方式之影響

經由上述實驗選出 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 操作參數為: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4000 ppm、
pH=8、反應溫度 25 ℃,現改變反應時間,觀察其堆 COD 去除率之
影響,如圖 4-10 所示。





反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、pH = 8、Temp: 25℃, 連續加藥

由圖 4-10 可知, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統在反應 30 min 即可將原水水樣處 理至法規標準以下, 30 min 後之反應去除效率緩慢上升,考量反應時 間、去除率差異和法規標準,選用反應時間 30 min 為後續 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統之操作參數。

由圖 4-11 所示,改變 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥方式對 COD 去除率之影響並不顯 著,其結果與 Fenton 法中圖 4-4 相同,批次式加藥皆比連續式加藥反 應效果佳,但差異不大。為使實驗操作方便,因此選用 1 次式加藥作 為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加藥方式。



時間(min)

#### 圖 4-11 加藥方式對 COD 去除效率之影響

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、pH = 8、反應時間: 30 min、Temp: 25℃

圖 4-12 為 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 係統中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 殘餘值對應時間之關係圖,由圖

可知反應 30 min H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解約 800 ppm,顯示 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 係統在短時間內能產生大量(OH・),並且能在短時間內達到去除 COD 的效果。



#### 圖 4-12 2 小時反應 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 殘餘值

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、pH = 8、Temp: 25℃、1 次加藥

圖 4-13 為 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統在[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、pH = 8、Temp: 25 ℃、1 次和連續加藥的操作條件下對去除 TOC 效率之關係圖,其 圖形與圖 4-10 結果相似,皆在反應 30 min 內有大幅度的去除效果, 因此也顯出 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統能再短時間內去除大量有機物。



#### 圖 4-13 TOC 去除率

反應條件: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4000 ppm、pH = 8、Temp: 25℃、1 次加藥

# 4-2-4 UV/H2O2 系統之操作條件

經由上述各個參數實驗及探討後, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統選用之操作條件:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4000 ppm、pH=8、反應時間:30 min、Temp:25℃, 1 次式加藥。後續再以此操作條件結合 Ferrite Process 處理含有機物 及重金屬之 PCB 廢水。

# **4-3 Ferrite Process 處理 PCB 重金屬廢水之操作條件** 探求

Ferrite Process 被用於處理重金屬廢水已有許久之歷史,但因其 所費成本較一般化學沈澱法為高,且操作技巧亦較化學沈澱法困難, 因此沒有成為廢水處理技術的主流。根據許多研究學者的研究指出經 Ferrite Process 處理過之重金屬廢水不僅上澄液可以符合現今環保法 規標準外,其所產生之尖晶石污泥會因其穩定性高,被獲判為一般事 業廢棄物,而其所附加之回收價值亦是此法重點所在。故在此一章節 主要從建立 Ferrite Process 操作模式及建立 Fenton / Ferrite Process 串 連處理操作模式來確立整個反應的最適操作參數,並評估尖晶石污泥 回收再利用之可能性。

#### 4-3-1 建立 Ferrite Process 操作模式

Ferrite Process 中,其主要引響因素為:pH值、亞鐵離子加藥量 (Fe/M 莫耳比)、溫度及反應時間等。在涂耀仁(2002)及張健桂(2002) 研究中顯指出,Ferrite Process 處理不同重金屬離子其 pH值、亞鐵加 藥量(Fe/M 莫耳比)、溫度、反應時間皆有不同的處理條件,TCLP 程 序中 Cu 因較易形成 CuO 而造成超過法規標準(15 mg/L)。 综合涂耀仁(2002)及張健桂(2002)研究結果可得到以下 Ferrite Process 較佳操作條件:

- 1. 温度 70 °C, pH = 9.0 下, 最有例 Ferrite Process 形成尖晶石。
- 温度 90 ℃, pH = 9.0 下, 產生污泥之顆粒較大, 沉降速度較快, 可縮短沉降時間。
- 3. 溫度 80 °C, pH = 10.0 下, Cu 的最佳操作條件。

故本研究中採用三段式反應進行 Ferrite Process,在三段式反應 中,反應程序為① 70℃, pH=9.0 ② 90℃, pH=9.0 ③ 80℃, pH=10.0。曝氣量固定為 3L/min。

#### 4-3-2 Fe/M 莫耳比之影響

本階段以改變 Fe/M 莫耳比,探討重金屬廢水經 Ferrite Process 後上澄液及 TCLP 溶出液之重金屬是否符合法規標準,並尋求最佳 Fe/M 莫耳比做為後需操作條件。

由圖 4-14 可知 Fe/M 莫耳比對上澄液之影響不大,圖中顯示經 Ferrite Process 處理後重金屬廢水上澄液均在法規標準(3 mg/L)以下。

由圖 4-15 可知, Fe/M 莫耳比 10 的時候 Cu 有最佳的處理效果, 其他比例 15、20、30 溶出 Cu 離子隨著比例增加而上升,其原因可 能為過多的 Fe<sup>+2</sup>與 Cu<sup>+2</sup>競爭 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中間位置,使原本應形成 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

4-20

尖晶石結構被  $Fe^{+2}$ 取代為  $Fe_3O_4$ , Cu 離子則與氧結合形成 CuO,降低 Ferrite Process 污泥穩定性, Fe/M 莫耳比 5 時,因  $Fe^{+2}$ 濃度不足使 Ferrite Process 產生之污泥穩定性不足,造成  $Cu^{+2}$  易被溶出。



圖 4-14 Fe/M 莫耳比對上澄液 Cu 殘餘濃度之影響



圖 4-15 Fe/M 莫耳比對 TCLP 溶出 Cu 濃度之影響

# 4-3-3 Ferrite Process 之操作條件

經由上述實驗及探討後, Ferrite Process 選用之操做條件為: Fe/M 莫耳比 = 10, 三段式反應,曝氣量 3 L/min,後續分別結合 Fenton 或 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統,處理含有機物及重金屬廢水之 PCB 廢水。

# 4-4 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 處理 PCB 廢水

確立 Fenton、UV/H<sub>2</sub>O 及 Ferrite Process 之操作條件後,將 Fenton、 UV/H<sub>2</sub>O 及 Ferrite Process 結合成 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 操作系統,處理同時含有機物及重金屬之 PCB 廢水,表 4-1 為各方法之操作條件。

操作系統	去除有機物	去除重金屬	
	Fenton	Ferrite Process	
Fenton- Ferrite Process	<i>pH</i> : 2.0 <i>Fe</i> <sup>+2</sup> : 500 ppm <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>2</sub> : 3000 ppm 反應時間: 60 min 溫度: 25 ℃ 加藥方式: 1 次加藥	<ul> <li>Fe/M 莫耳比:10</li> <li>曝氣量:3 L/min</li> <li>三段式反應:</li> <li>① 70℃, pH=9.0</li> <li>② 90℃, pH=9.0</li> <li>③ 80℃, pH=10.0</li> </ul>	
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ferrite Process	
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ferrite Process	<i>pH</i> :8.0 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>2</sub> :4000 ppm 反應時間: 30 min 溫度:25 ℃ 加藥方式:1 次加藥	Fe/M 莫耳比:10 曝氣量:3 L/min 三段式反應: ① 70℃,pH=9.0 ② 90℃,pH=9.0 ③ 80℃,pH=10.0	

表 4-1 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H2O2-Ferrite Process 操作條件

#### 4-4-1 處理 PCB 廢水結果

以Fenton-Ferrite Process 及UV/H2O2-Ferrite Process 系統處理PCB 廢水其結果如表 4-2 所示。

操作系統有機物重金屬(Cu)Fenton-<br/>Ferrite ProcessCOD: 81 mg/L<br/>TOC: 60.17 mg/L上層液: 0.24 mg/L<br/>TCLP: 3.12 mg/LUV/H2O2-<br/>Ferrite ProcessCOD: 76 mg/L<br/>TOC: 58.49 mg/L上澄液: 0.18 mg/L<br/>TCLP: 2.72 mg/L

表 4-2 處理 PCB 廢水結果

由表 4-2 可知,有機物及重金屬經 Fenton-Ferrite Process 或 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 系統處理後,皆可達廢水排放標準。Ferrite Process 產生之污泥可視為一般事業廢棄物處理或應用於導盲磚、觸 媒等。

#### 4-4-2 SEM 及 EDS 分析結果

圖 4-16(a)及圖 4-16(b)分別為以 SEM 觀察 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 系統產生之污泥,其晶格粒徑皆小於 100 nm。



圖 4-16(a) SEM 觀察 Fenton-Ferrite Process 污泥



圖 4-16(b) SEM 觀察 UV/H2O2-Ferrite Process 污泥

圖 4-17(a)及表 4-3(a)為 Fenton-Ferrite Process 產生之污泥 DES peak 圖及化學組成比例。



圖 4-17(a) EDS 分析 Fenton-Ferrite Process

Element	Weight (%)	Atomic (%)
С	4.05	9.9
0	29.79	54.72
Na	0.93	1.18
Fe	63.28	33.29
Cu	1.95	0.91

表 4-3(a) EDS 分析 Fenton-Ferrite Process

圖 4-17(b)及表 4-3(b)為 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 產生之污泥 DES peak 圖及化學組成比例。



圖 4-17(b) EDS 分析 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process

由圖 4-17(a)、(b)及表 4-3(a)、(b)可知, Fenton-Ferrite Process及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 產生之污泥成份皆有鈉,推估應為進行 Ferrite Process 調整 pH 時殘餘之鹼液(NaOH)所造成。比較表 4-3(a)、(b)可知 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 比 Fenton-Ferrite Process 所抓取之銅離子多, 因此其上澄液中銅離子濃度較低。

Element	Weight (%)	Atomic (%)	
С	15.81	31.12	
0	30.89	45.65	
Na	1.38	1.42	
Fe	48.8	20.66	
Cu	3.11	1.16	

表 4-3(b) EDS 分析 UV/H2O2-Ferrite Process

# 4-5 成本效益

研究結果顯示以Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 系統處理 PCB 廢水,其放流水和 TCLP 實驗結果皆可達法定標準, 產生之尖晶石結構具有回收效益。以Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 系統處理 PCB 廢水其經濟效益如表 4-4、4-5 所示。初步估算以Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 系統處理 PCB 每公升廢水所需成本分別為 6.6 及 6.52 元,由於經濟 效益評估為實驗室階段操作結果估算而得,因此未來應用於較大規模 或實場時,則須另外估算。

處理方法	項目		費用(元)
動 Fenton- Ferrite Process 藥	動力成本	<ol> <li>溫度控制:</li> <li>△ H =m*S*△t =1000*1*(90-25) =65000 cal</li> <li>電量 = 65 kcal*1.16*10<sup>-3</sup> = 0.0754 kwh</li> <li>攪拌器:</li> <li>電量 = 50 W*0.001 kW*3 hr = 0.15 kwh</li> <li>總電費 = (0.0754+0.15)*2 NT/kwh = 0.4508 NT</li> </ol>	0.45
	藥劑成本	<ol> <li>Fe<sup>+2</sup> = 370 NT/kg*0.001*15.5 = 5.735 NT</li> <li>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 136.8 NT/kg*0.001*3 = 0.4104 NT</li> <li>調 pH = 34 NT/kg*0.001*2 = 0.007 NT</li> </ol>	6.15
Fenton-Ferrite Process 總成本(1L)		6.6	

表 4-4 Fenton-Ferrite Process 成本效益

處理方法	項目		費用(元)
動力成 UV/H2O2- Ferrite Process	動力成本	<ol> <li>温度控制:</li> <li>△H=m*S*△t =1000*1*(90-25) =65000 cal</li> <li>電量 = 65 kcal*1.16*10<sup>-3</sup> = 0.0754 kwh</li> <li>UV 燈管: 14 w*0.5 hr = 7 wh = 0.007 kwh</li> <li>攪拌器:</li> <li>電量 = 50 W*0.001 kW*2.5 hr = 0.125 kwh</li> <li>總電費: (0.0754+0.007+0.125)*2NT/kwh= 0.4148NT</li> </ol>	0.42
	藥劑成本	<ol> <li>Fe<sup>+2</sup> = 370 NT/kg*0.001*15 = 5.55 NT</li> <li>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 136.8 NT/kg*0.001*4 = 0.5472 NT</li> <li>調 pH = 34 NT/kg*0.001*2 = 0.007 NT</li> </ol>	6.1
UV/H2O2-Ferrite Process 總成本(1L)		6.52	

表 4-5 UV/H2O2-Ferrite Process 成本效益

# 第五章 結論與建議

本研究分別討論 Fenton、UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Ferrite Process 最佳操作 條件,再結合成 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 處 理 PCB 廢水。

#### 5-1 結論

- pH 值對 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 皆有影響, Fenton 適合在較低 pH 下 操作, UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 則適合在中性環境下。
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥量對 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系統皆會造成影響,過低的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>產生的(OH・)不足使得去除效率降低,過高則會造成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與汙染物同時競爭(OH・),因而造成去除效果降低。
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加藥方式亦會影響 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除有機物效果,批 次式皆比連續式加藥效果佳,但差異不大,為使操作方便皆採用
   1次加藥為操作參數。
- 4. Fenton 法中亞鐵加藥量愈多去除效果愈佳。
- Fenton 在 1 小時反應時間中對 TOC 去除率為 55 %, UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
   半小時反應時間對 TOC 去除率為 63 %, 顯示 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統短時間內去除 TOC 效果較 Fenton 佳。

- 6. 增加 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反應時間去除效果皆會上升,但 Fenton 在 60 min, UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在 30 min 皆可將 COD 值處理至達法規標 準,為節省操作時間並可再短時間內處理大量廢水,因此 Fenton 及 UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分別以 60 及 30 min 為反應時間。
- Ferrite Process 中,改變 Fe/M 莫耳比對上澄液影響不顯著,5-30
   倍加藥量皆可使上澄液達放流水標準(3 mg/L)。
- 8. Ferrite Process 中,當 Fe/M 莫耳比 10、15 倍時,TCLP 皆可達法 規標準,為減少成本選用 10 倍為操作條件。15 – 30 倍條件下 TCLP 溶出銅離子隨加藥量上升而增加,推估可能為過多的 Fe<sup>+2</sup> 與 Cu<sup>+2</sup> 競爭 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中間位置,使 Cu<sup>+2</sup> 與氧結合形成 CuO,降低 Ferrite Process 生成之污泥穩定性,Fe/M 莫耳比 5 時,因 Fe<sup>+2</sup> 濃度不足 使 Ferrite Process 產生之污泥穩定性不佳,造成 Cu<sup>+2</sup> 易被溶出。
- 9. Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 處理 PCB 廢水, 處理過後放流水皆可達法規標準,生成之污泥經 TCLP 檢驗結果 顯示,內部銅離子穩定,可將此污泥是為一般事業廢棄物。
- SEM 觀察可知經 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 產生之污泥晶格粒徑皆小於 100 nm。
- EDS 分析結果可知 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 生成之污泥銅離子含 量較 Fenton-Ferrite Process 生成之污泥高,顯示其抓取銅離子效

果較佳。

# 5-2 建議

- 本研究以Fenton及UV/H<sub>2</sub>O2處理有機物,後續研究上則可更換成其他高級氧化處理(AOPs)比較其對 PCB 廢水去除效果及經濟效益。
- 以 Fenton-Ferrite Process 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ferrite Process 處理 PCB 廢水皆可達法規標準,故後續研究上可以此方法處理其他類別含有機物及重金屬之廢水。
- 本研究處理之重金屬類別只有銅離子,可嘗試處理其他類別之重 金屬或同時含不同類別之重金屬廢水。
- Ferrite Process 產生之污泥晶格粒徑皆小於 100 nm,在後續研究 上可將此污泥朝觸媒方向發展,使其能有更佳的利用效果並且降 低成本。

# 參考文獻

# 英文文獻

- Aldershof B. K., Dennis R. M. and Kunitsky C. J., "Study of Decomposition of Four Commercially Available Hydrogen Peroxide Solutions by Fenton's Reagent", *Wat. Environ. Res.*, 69(5), pp.1052-1059, 1997
- Benite F. J., Acero J. L., Real F. J. and Leal A. I., "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-Hydroxy Phenylacetic acid in aqueous solutions", *Wat. Res.*, Vol.35, No. 5, pp.1338-1343,2001
- Bishop, D. F, G. Stem, M. Fleischman, "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", I & Ec Process Design and Development, Vol.7, pp.110,1968

Feitknetch, W. and Elektrochem, Z., Vol.63, pp.34-43,1959

- Fenton, H. J. H., "Oxidation of tartaric acid in presence of iron." *Journal* of Chemical Society, 65, pp.889-910, 1894
- Gallard H. and Latt J., "Kinetic modeling of Fe(Ⅲ)/H<sub>2</sub>O oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound", *Wat Res.*, Vol. 34, NO. 12, pp.3107-3116,2000
- Hamada S and Kuma Kenshi., "Preparation of  $\gamma$ -FeOOH by Aerial Oxidation of Iron(II)Chloride Solution", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 49, No. 12, pp.3695-3696,1976
- Hsueh C.L., Huamg Y.H., Wang C.C., Chen C.Y., "Degration of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system", *Chemosphere*, 58, 1409,2005

- Huang, C.P. and Dong, C.D., "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Feture in Hazardous Waste Treatment", *Waste Management.*, Vol. 13, pp.361-377,1933
- Jaime Rodr, David Contreras, Carolina Parra, Juanita Freer, Jaime Baeza and Nelson Dur., "Pulp mill effluent treatment by Fentontype reactions catalyzed by iron complexes." *Water Sci. Technol.* 40, No 11-12 pp 351–355,1999
- Kaneko K, Takei K., Tamaura Y., Kanzaki T., and Katsura T., "The Formation of the Cd-bearing Ferrite by the Air Oxidation of an Aqueous Suspension", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 52, No. 4, pp.1080-1085,1979
- Kang S. F. and Chang H. M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent", *Wat. Sci. Tech.*, 36(12), pp.215-222, 1997
- Kang N., Lee S.D., Yoon J.Y., "Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols", *Chemophere*, 47,915,2002
- Kim Y. K. and Huh I.. R., "Enhancing Biological Treatability of Landfill Leachate by Chemical Oxidation", *Environ. Engr. Sci.*, 14(1),pp.73-79,1997
- Kitis M., Adams C. D. and Daigger G. T., "The Effeces of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants", *Wat. Res.* 33(11), pp.2561-2568,1999
- Kiyama M, "Condition for the Formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the Air Oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub> Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan.*, Vol. 47, No. 7, pp.1646-1654,1974
- Kuo et al., "Identification of End Products Resulting from Ozonation of Compounds Compounds Commonly Found in water", *in*

Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials, Rice, R. G. and Cotruvo, J. A. Ed., Inst., Cleveland, Ohio, pp.153-166,1978

- Liao C. H., Kang S.F. and Wu F. A., "Hydroxyl radical scavenging role of chloride and Bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process",*Chmosphere.*, Vol. 14, pp.1193-1200,2001
- Lindsey M. E. and Tarr M. A., "Quantiation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide", *Chemosphere.*, Vol. 41, pp.409-417,2000
- Lin S. H. and Lo C. C., "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater.", *Wat. Res.*, 31(8),pp. 2045-256,1997
- Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. and Nickel U, "Degradation of photographic developers by Fenton reagent: comdition optimization and kinetics for metol oxidation", *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 6, pp.1791-1802,2000
- Mandaokar S. S., Dharmadhikari D. M., "Retrieval of heavy metal ions from solution via Ferritisation", *Environmental Pollution.*, Vo191. 83, pp.277-282,1994
- Moon, D.K., T. Mauyama, K. Osakada, and T. Yamamoto, "Chemical Oxidation of Polyamilime by Radical Generating Reagents, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  FeCl<sub>3</sub> Catalyst, and Dobenzoyl Peroxide", *Chemistry Letters*, pp.1633-1636,1991
- Muruganandham M., Swaminathan M., "Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology", *Dyes and Pigments*, 63,315, 2004
- O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for

Water Treatment", Chem. Rev., 93, 671-698,1993

- Park T. J., Lee K. H., Jung E. J. and Kim C. W., "Removal of Refractory Organic and Color in Pigment Wastewater with Fenton Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 39(10-11),pp. 189-192,1999
- Parsons S., "Advance Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment", *IWA Publishing*, UK, pp4, 2004
- Perez O P., Yoshiaki., "ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperayures", *Hydrometallurgy*, Vol. 55, pp.35-56,2000
- R.Venkatadri, and R. W. Peters, "Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 10, 107-149,1993
- Sellers R. M. "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium (IV) oxalate", *Analyst*. Oct. 105, pp.950-954,1980
- Sheng HL, Chi ML, HORNG G L., "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation". *Water Research*, 33(7) ,pp.1735-1741,1999
- Talinli I. and Anderson G. K., "Interference of Hydrogon Peroxide on the Standard COD Test", *Wat. Res.*, 26(1), pp.107-110,1992
- Tamaura. Y., Katsura T., and Rojarayanont S., Yoshida T and Abe H,
  "Ferrite process ; Heavy metal ions treatment system", *Water.Sci.Tech*, Vol. 23,pp.1893-1900,1991
- V. Kavitha, K. Palanivelu., "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol", *Chmosphere*

參-4

Vol. 55, pp.1235-1243,2004

- Walling C. and Kato S., "The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: the Effect of Copper Ion", *J. Am. Chem. Soc.*, 93, pp.4275-4281,1971
- Walling, C., and Goosen, A., "Mechanism of the. ferric ion catalyzed decomposition of hydrogenperoxide.Ef-.fect of organic substrates." J. Am. Chem. Soc. 95, pp.2987–2991,1973
- Yeh, C.K. and J.T. Novak. "The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl. and ethyl tert-butyl ether in soils". Water Environment Research, Vol. 67, No.5, pp. 828-834,1995

# 中文文獻

- 王偉信,「以光氧化技術處理半導體製成有機廢水」,國立清華大學 原子科學研究所,2000。
- 李尚章,「Fenton法氧化TCE DNAPL之探討」,屏東科技大學環境 工程與科學系,1999。

呂仁明、顧洋、李崑池,「以紫外線/二氧化鈦程序處理2-氯酚溶液反應行為之研究」,第十八屆廢水處理技術研討會論文集,1993。

- 林憶芳,「利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化學氧化法處理含酸性染料廢水之研 究」,國立中興大學環境工程學研究所,1995。
- 周志豪,「利用超音波與電化學法處理螯合性含銅廢水」,朝陽科技 大學環境工程與管理系碩士論文,2005。

喻家駿,「利用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>及UV/O<sub>3</sub>光化學氧化法處理反應性染料 廢水之研究」,逢甲大學環境工程與科學研究所,2001。

曾迪華、莊連春、郭家倫、楊志堅,「UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化程序於水處理 之應用」,工業污染防治第14 卷第4 期, 205-247, 1995

- 張健桂,「以鐵氧磁體程序處理含重金屬實驗室廢液之研究」, 國 立中山大學環境工程研究所,2002。
- 張博荀,「H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>化學氧化法處理反應性染料-Black B之研究」, 國立成功大學化學工程研究所,2004。

經濟部工業局,「印刷電路板製造業廢棄物資源化」,1996。 經濟部工業局,「印刷電路板業環保工安整合性技術手冊」,2000

參-6

董正釱、陳秋玟、王玟驊,「利用亞鐵離子催化過氧化氫處理二硝酚 水溶液反應行為之研究」,第19 屆廢水處理技術研討會論文集, 第185~195 頁,1994。

- 廖建治,「電路板剝蝕廢液之化學及生物處理」,元智大學化學工程 學系碩士論文,2002。
- 涂耀仁,「以多段式磁鐵化法處理重金屬系實驗室廢液」,國立中山 大學環境工程研究所碩士論文,2002。
- 鄧婉好,「以Fenton法結合Ferrite Process處理含EDTA與重金屬之廢 水」,國立中山大學環境工程研究所,2004。
- 蔡宏志,「Photo-Fenton法處理反應性偶氮染料Black B與酚之研究」, 國立成功大學化學工程研究所,2005。
- 鍾朝琴,「利用費頓試劑來氧化甲基藍染料之可行性及動力學的研究」,國立高雄師範大學化學系,2002。
- 蘇宏毅、黃姿蓉、李伯亨,以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化學反應器處理偶氮染料 AcidBlack 1 與Direct Ye llow 4 脫色之研究,第二十三屆廢水處理 技術研討會論文集,1998。