FENTON 氧化與化學混處理染整業二級出流水程序組合有之研究

計畫編號:NSC-89-2211-E-032-001
執行期間：88/8/1-89/7/31

主持人：康世芳　淡江大學水資源暨環境工程學系
(E-mail: Kangsf@mail.tku.edu.tw)
計畫參與人員:陳孟春、楊振昇、陳宇陽 淡江大學水資源暨環境工程學系

一、 中文摘要(關鍵詞：Fenton 氧化、鐵鹽混凝、分子量分布、染整廢水)

本研究使用實際及人工染整廢水，以 Fenton 程序與三價鐵(氯化鐵)混凝作為前處理，比較其去除 COD、色度之效果及處理後有機物特性，實驗採瓶杯試驗。研究結果顯示 Fenton 程序中衍生之氫氧自由基(•OH)可有效地達脫色率 90%以上，但 COD(DOC)礦化去除率低於 20%，對色度與 COD 去除機制主要分別為・OH 氧化與鐵鹽混凝。Fenton 程序單位鐵鹽色度去除量為三價鐵混凝 3.6-6.7 倍，故 Fenton 程序於染整廢水處理之應用宜以脫色為主。此外，三價鐵混凝去除 DOC 以高分子量為主，無法去除低分子量 1K 以下之 DOC；Fenton 程序•OH 氧化分解有機物，可提高有機物 BOD/COD 比值及低分子量部分所佔比率，有利於後續生物處理，故 Fenton 程序可取代三價鐵混凝作為前處理。

ABSTRACT (Keywords: Fenton oxidation, iron salt coagulation, textile wastewater)

Using the real and synthetic textile wastewaters, this study compares the removals of color and COD, organic characteristics between the Fenton and ferric coagulation processes. All experiments were conducted by the Jar Test. The results show that the ・OH radicals can effectively decolorize but remove COD. The removals of color and COD were mainly due to ・OH oxidation and iron salt coagulation, respectively. The ratio of color removal efficiency by the Fenton process and ferric coagulation ranged from 3.6 to 6.7. Therefore, the Fenton process is better used for the purpose of color removal. Furthermore, ferric coagulation can remove DOC with high molecular weight (M.W.) but low M.W. (less than 1K). The Fenton process can raise the ratios of BOD/COD and organics with low M.W. Then, it can enhance the followed biological process to degrade the residual organics. Hence, it is concluded that ferric coagulation can replace with the Fenton process as a pre-treatment of textile wastewaters.

二、計畫緣由與目的

Fenton 程序乃亞鐵與過氧化氫於酸性條件下反應，同時兼具氫氧自由基(・OH)氧化與鐵鹽混凝雙重處理功能(Wailling and Kato, 1971)，對染整廢水可去除 COD 85%以上，且色度去除速率大於 COD(Kuo, 1992; Kang and Chang, 1997)，但此程序應用於染整廢水脫色與去除 COD 機制之差異，及作為生物單元前處理時，其對染整廢水中有機物特性之影響及與化學混凝之比較，迄今仍尚未清楚。故本研究使用實際與人工染整廢水，以氧化時間、攪拌速度及過氧化氫與鐵鹽加藥量等為操作參數，(1)比較 Fenton 程序與三價鐵混凝去除有機物、色度效果，與處理後有機物特性，及(2)評估 Fenton 程序於處理染整廢水之應用。

三、 實驗材料與方法

1.實際與人工染整廢水

實際染整廢水採自中壢某染整廠廢水調勻槽，其 COD、DOC 與色度分別為 645、121 mg/L 與 ADMI 值 1035 單位(康，2000)。人工染整廢水則混合漿料 PVA 及反應性染料 R94H 配製之(Kang et. al, 2000)，其 COD、DOC 與色度分別為 228、66 mg/L 與 ADMI 值 1158 單位。

2. 三價鐵混凝與 Fenton 程序之瓶杯試驗

三價鐵混凝實驗採六連式瓶杯試驗機，操作變數為三價鐵(氯化鐵)加藥量。瓶杯實驗操作步驟為 100 rpm 轉速快混 10 分鐘，40 rpm 慢混 30 分鐘，於慢混時加入 2 mg/L 陰離子性助凝劑，靜置 30 分鐘後取上澄液，分析上澄液

殘留色度、COD、DOC、BOD、H_2O_2 與分子量布。Fenton 程序操作步驟與三價鐵混凝相同, 於快混階段添加 Fenton 試劑之亞鐵及過氧化氫（Merck）。三價鐵混凝與 Fenton 程序之最適 pH 分別控制於為 5 與 4，Fenton 氧化操作步驟，則不含後續之慢混。

3 水質分析

依 Standard Methods 方法分析上澄液殘留色度、COD、BOD 與 DOC，色度分析採 ADMI 法，以分光光度計(Hitachi U-2000)掃描；DOC 分析採用 TOC 分析儀(O. I. Corporation, Model 700)。分子量分布分析採用 Ultrafiltration（UF）中空纖維分離膜（A/G Technology Corpora-tion），薄膜孔徑分別為 1K、5K、10K 及 30K，薄膜面積為 650cm^2。

四、結果與討論

1.Fenton 程序與三價鐵混凝處理人工染整廢水之比較

(1)色度去除之比較

Fenton 程序於低 H_2O_2 加藥量 20 mg/L，亞鐵加藥量對色度及 COD 去除之影響如圖 1 所示，於低亞鐵加藥量 2.5-5.0 mg/L 時，色度去除率已高達 85%-90%，但 COD 去除率皆低於 10%，顯示 Fenton 程序•OH 自由基可有效地氧化脫色, 但對 COD 之礦化能力差（Kang et al., 2000a,b）。同圖 1 所示三價鐵混凝當 Fe^{3+}於 10-30 mg/L 時，色度去除率為 50.1-83.5%，COD 去除率為 8-14%。Fenton 程序單位鐵鹽色度去除量為 207-396 ADMI 單位/mg-Fe^{2+}，為三價鐵混凝(10 mg/L)單位鐵鹽去除量 58 ADMI 單位/mg-Fe^{3+}之 3.6-6.7 倍，故 Fenton 程序取代三價鐵混凝去除色度，可減少混凝劑加藥量與化學污泥發生量(康，2000)。

(2)分子量分布之比較

人工染整廢水 DOC 之分子量分布如圖 2 所示，高分子量（0.45μm-30K 間）與低分子量（小於 1K）之 DOC 分別佔總 DOC 82 與 7%。經 Fenton 程序於 H_2O_2 與 Fe^{2+}皆 50 mg/L 處理後，總 DOC 去除率 25%，高分子量與低分子量 DOC 殘留量為 3 與 32 mg/L，分別減少 52 mg/L 與增加 27 mg/L，且高分子量 DOC 去除率高達 94%，此乃因 Fenton 程序中•OH 氧化作用將高分子量 DOC 轉換為低分子量 DOC。相對地，三價鐵混凝後高分子量 DOC 去除率為 33%，低分子量 DOC 變化很小，化學混凝對分子量低於 1500 之有機物去除效果不佳（Tambo and Kamei, 1998），故三價鐵混凝去除 DOC 主要為高分子量。Fenton 程序與三價鐵混凝處理後水中殘留 DOC 分子量分佈相異，此乃其去除 DOC 機制不同所致。

(3)去除 COD 之比較

圖 3 為鐵鹽於高加藥量，隨三價鐵加藥量增加 COD 去除率亦增加之趨勢，三價鐵混凝與 Fenton 混凝相似。於鐵鹽加藥量 100 mg/L 時，Fenton 程序與三價鐵混凝 COD 去除率分別為 79 與 66%，兩者相差 13%，顯示 Fenton 程序過程中以混凝去除 COD 約佔總 79%之 84%，且單位鐵鹽去除量比較，Fenton 混凝為鐵鹽混凝之 1.2 倍，故 Fenton 混凝對 COD 去除機制主要為混凝而非氧化。

2. 氧化時間與攪拌強度對 Fenton 氧化脫色人工廢水之影響

人工廢水於 $H_2O_2$10 mg/L、亞鐵 20 mg/L 與快混 100 rpm 時, 氧化時間由 1 分鐘增至 30 分鐘,色度去除率並無顯著增加，且氧化時間低於 5 分鐘,色度去除率已達 95 %，但 COD 去除率僅約 10 %。慢混 40 rpm 之 COD、色度之結果與快混 100 rpm 相似，故 Fenton 混凝可利用既有的快混槽與膠凝槽, 直接進行氧化與膠凝反應, 且色度與 COD 之去除不受攪拌速度影響(Kang et al., 2000)。

3.Fenton 程序與三價鐵混凝處理實際染整廢水之比較

(1)去除色度與 COD 之比較

圖 4 所示 Fenton 程序（H_2O_2=100 mg/L）與三價鐵混凝之 COD、色度去除率皆隨鐵鹽加藥量增加而增加, 且 Fenton 程序之 COD 與色度去除率皆優於三價鐵混凝。此外，鐵鹽於 50mg/L 時之 H_2O_2 殘留量為 10 mg/L, 當 Fe^{2+}由 50 增至 150 mg/L 時，色度與 COD 去除皆無顯著增加，此乃因 H_2O_2 殘留量低，無法衍生•OH 所致。

(2)分子量分布之比較

實際染整廢水於三價鐵 50 mg/L 混凝後殘留 DOC 之分子量如圖 5 所示，高與低分子量 DOC 分別為 71 與 22 mg/L，經三價鐵混凝後其值分別變為 25 與 24 mg/L，高分子量去除率為 65%；低分子量 DOC 混凝前後僅相差 2 mg/L，無顯著去除之現象與前述人工染整廢水相似。此外，Fenton 程序於 H_2O_2 與 Fe^{2+}皆 50 mg/L，處理後之分子量分佈亦如圖 5 所示，高分子量 DOC 由 71 降為 34 mg/L，去除率為 52%，低分子量 DOC 由 22 增至 28 mg/L，約增加 27%，此乃因•OH 將高分子量 DOC 氧化

分解轉化為低分子量 DOC 所致(康，2000)。

4.H_2O_2 加藥量對 Fenton 程序處理實際染整廢水之影響

(1)對分子量分布之影響

Fenton 程序（Fe^{2+}=100 mg/L）處理後 DOC 分子量分布如圖 6 所示，顯示 H_2O_2 於 50 與 150 mg/L 時，高分子量 DOC 濃度由 71 mg/L 分別降至 34 與 21 mg/L，H_2O_2 加藥量愈高，•OH 衍生量愈多，氧化能力愈強；而低分子量 DOC 卻無明顯差別，推測其原因乃•OH 氧化高分子量 DOC 轉化為低分子量 DOC 時, 部分已存在低分子量 DOC 被礦化去除，故低分子量 DOC 未隨 H_2O_2 加藥量增加而增加(康，2000)。

(2)對 DO、BOD/COD 與 COD/DOC 之影響

H_2O_2 加藥量與 DO、BOD/COD 及 COD/DOC 比值之關係如圖 7 所示, 隨 H_2O_2 加藥量增加因殘留之 H_2O_2 在水中發生自行水解反應增加水中 DO。BOD/COD 比值變化，除 H_2O_2 100 mg/L 例外，隨 H_2O_2 加藥量由 50 增至 300 mg/L 時，BOD/COD 比值由 0.11 增至 0.22，顯示可提升生物分解能力（Kitts et al., 1999；Ledakowicz and Gonera, 1999)。實際染整廢水 COD/DOC 比值 5.33，經 Fenton 程序後之 COD/DOC 比值降低，其值範圍為 3.12-3.87；Kitts 亦指出 Fenton 程序氧化界面活性劑時，其 COD/DOC 比值亦下降至 2.5-3.4 範圍（Kitts et al., 1999)。

綜合上述結果，Fenton 程序兼具混凝與•OH 氧化雙重處理功能，其去除染整業中色度、COD 之機制與三價鐵混凝不同，由於•OH 強氧化能力，脫色效果優於三價鐵混凝，且使處理後水中殘留之有機物以低分子量為主，有利於後續生物單元處理，故 Fenton 程序可取代三價鐵混凝作為前處理，且於染整廢水處理之應用以脫色為宜。。

四、結論

1. Fenton 程序脫色與 COD 去除主要機制分別為氧化與混凝，於染整廢水處理之應用以脫色為宜。
2. 攪拌速度不影響脫色，Fenton 程序可利用即有化學混凝單元脫色。
3. Fenton 程序單位鐵鹽色度去除量為三價鐵混凝之 3.6-6.7 倍。
4. 三價鐵混凝去除 DOC 以高分子量為主，無法去除低分子量 1K 以下之 DOC。
5. Fenton 程序•OH 可氧化高分子量 DOC 轉換為低分子量 DOC，殘留之 DOC 以 1K 以下低分子量為主。
6. Fenton 程序於脫色、去除 COD 與低分子量有機物比例皆比三價鐵混凝高，故 Fenton 程序可取代三價鐵混凝做為前處理。

參考文獻

1 康世芳、陳宇陽、楊振昇，〝Fenton 程序改善染整廢水有機物特性之研究〞，第二十五屆廢水處理技術研討會論文集，2000年(印刷中)

2 Kang S. F. and Chang H. M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent" ***Wat. Sci. Tech.***, 36(12), 215-222 (1997)

3 Kang S.F., Liao C.H. and Chen M.C., "Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by Fenton Process", in the Proceedings of IAWQ Specialty Conference of he Chemical Industry Group Beiging'2000-Critical Technologies to the World in 21st Century: Pollution Control and Reclamation in Process Industries, Beijing, China, September (2000)

4 Kitts M., Adams C.D. and Daigger T., "The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonoic Surfactants" ***Wat. Res.,*** 33(11), 2561-2568 (1999)

5 Kuo, W.G., "Dcolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent" ***Wat. Res.***, 26(7), 881-886 (1992)

6 Ledakowicz S. and Gonera M., "Optimisation of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biological Treatment of Textile Wastewater", ***Wat. Res.***, 33(11), 2511-2516 (1999)

7 Tambo N. and Kamei T., "Coagulation and Flocculation on Water Quality Matrix", ***Wat. Sci. Tech.***, 37(10), 31-41 (1998)

8 Walling C. and Kato S., "The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: the Effect of Copper Ion", ***J. Am. Chem. Soc.***, 93, 4275-4281 (1971)

註:參考文獻 1 及 3 為本計畫研究成果之發表論文

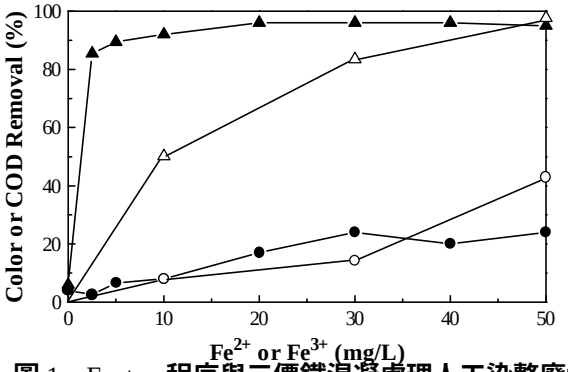

圖 1 Fenton **程序與三價鐵混凝處理人工染整廢水之比較**（H_2O_2=20 mg/L，COD_0=228 mg/L，Color=1158 ADMI）

ª COD (Fenton) ß COD (Ferric Coagulation)

Color (Fenton) Ĩ Color(Ferric Coagulation)

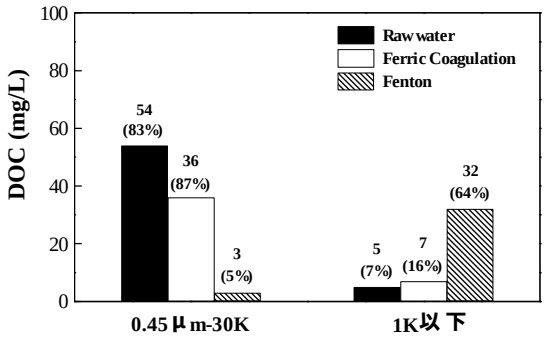

圖 2　Fenton 程序（H_2O_2=50 mg/L，Fe^{2+}=50 mg/L）與三價鐵混凝（50 mg/L）處理人工染整廢水 DOC 分子量分布之比較

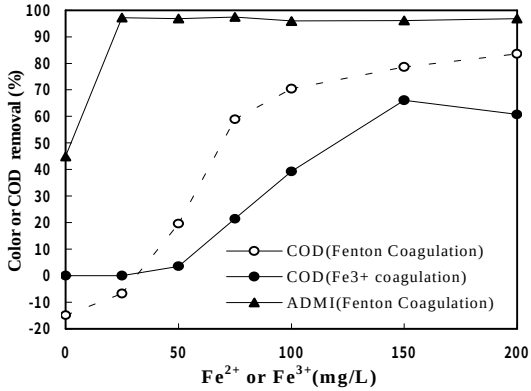

圖3 Fenton混凝與三價鐵處理人工廢水COD之比較
(H_2O_2=100 mg/L)

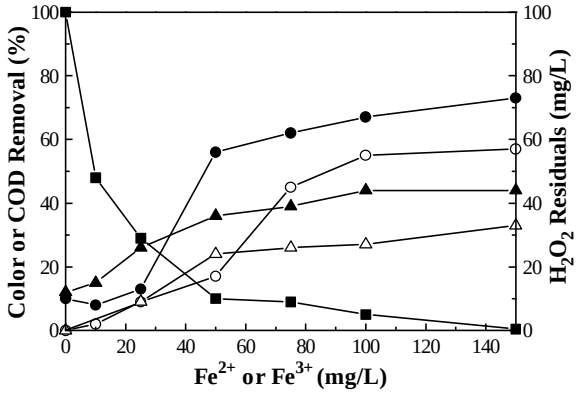

圖 4　Fenton 程序與三價鐵混凝處理實際染整廢水之比較（H_2O_2=100 mg/L，COD_0=645 mg/L，Color=1035ADMI）

ª COD(Fenton)　ß COD (Ferric Coagulation)
Color(Fenton)　Ĩ Color(Ferric Coagulation)
¬ H_2O_2

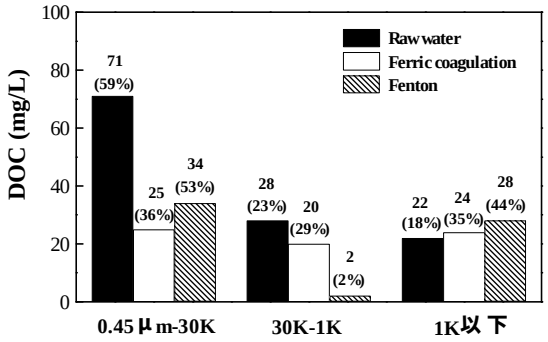

圖 5　Fenton 程序(H_2O_2=50 mg/L，Fe^{2+}=50 mg/L)與三價鐵混凝(50 mg/L)處理實際染整廢水之 DOC 分子量分布比較

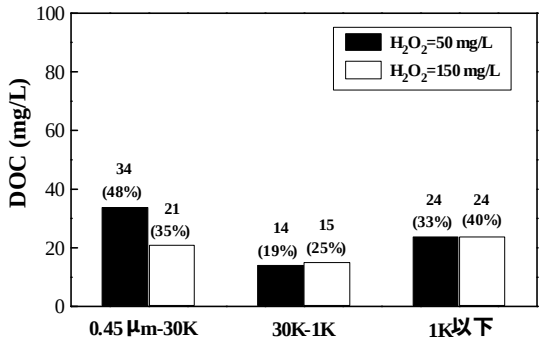

圖 6　H_2O_2 加藥量對 Fenton 程序處理後 DOC 分子量分布之影響(Fe^{2+}=100 mg/L)

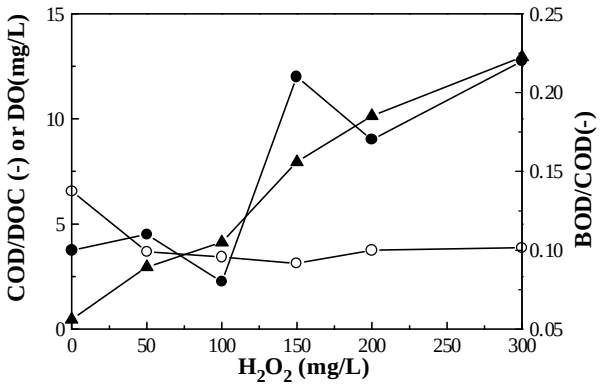

圖 7　H_2O_2 加藥量對 Fenton 程序處理後 DO、BOD/COD 與 COD/DOC 比值之關係（Fe^{2+}=100 mg/L）

ª BOD/COD　ß COD/ DOC