

專題研究題目：Fenton 法用於去除顏料廢水 COD 之研究

專題學生：林展裕、張昱穎



一、摘要

本專題主要是在探討 Fenton 氧化法對於氧化分解顏料廢水 COD 之潛能及限制。研究過程所探討的參數包含 H₂O₂ 之添加量、Fe²⁺/H₂O₂ 之莫耳比、pH 值及反應時間。經由四因素三水準單一指標(COD)之正交實驗可知在適當之操作參數下(pH 4.13, 雙氧水 30 ml, Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比 1/20, 反應時間 0.5 小時), Fenton 法對 COD 之去除率可高達 55%。文中亦對 Fenton 法在實際應用上之優缺點進行一些討論。

二、研究緣起

化工顏料之製程由於多樣化,其所排放之廢水存在間歇性排放及水質水量隨時間變化較大等問題,再加上顏料廢水往往具有下列特徵:(1) 具高濃度的母液廢水(其COD 值可能高達高達 8000 mg/L 以上), (2) 具高鹽度(其水中溶解性鹽類之濃度可達 10000 mg/L 以上,其中氯離子之含量可大於 7000 mg/L), (3) 廢水的可生物降解性較差(BOD/COD 之比值可能小於 0.3), (4) 若含偶氮類顏料,則廢水中氮含量很高,微生物基本營養源之比例會失調,因此往往相當難處理。

針對如何提高難降解有機物之可生化性,可考慮的處理技術有電化學法及高級氧化法等,其中高級氧化技術(Advanced Oxidation Processes, 簡稱AOPs) 是指通過化學或物理化學的方法,使水中的污染物直接礦化為 CO₂ 和 H₂O 及其它無機物,或將污染物轉化為低毒性及易生物降解的小分子物質。在預處理過程中採用高級氧化法的基本考量是除了利用其所產生之 ·OH 來氧化降解有機污染物外,亦希望經由將顏料廢水中所含之氯離子先氧化成氯氣,氯氣再溶於水中形成次氯酸,並利用所形成之次氯酸來對有機物進行氧化分解,以提高此系統對整體 COD 之去除率。綜合言之,使用此法不但可提高 COD 及色度之去除率,亦可使顏料廢水中之氯離子大幅降低,因此對於希望同時降低氯離子及 COD 濃度以符合納管標準或放流標準之廠商而言,應可將此法列入考慮。本專題即是在測試 AOPs 中之 Fenton 法對於去除顏料廢水 COD 之潛能及限制,研究過程採用實際廢水透過正交實驗法尋找最適之操作參數,以供未來廠商實際應用時之參考。

三、研究方法

本專題使用四因素三水準單一指標(COD)之正交實驗(見表4)來決定四因子之優先順序。

表 1 L₃(3⁴)正交設計因素水準表

水準	因素			
	Fe ²⁺ 添加量 (mg/L) (A)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (摩爾比) (B)	pH 值 (C)	反應時間(h) (D)
1	500	1.0	1.0	0.5
2	1000	5.0	3.0	1.0
3	2000	10.0	5.0	2.0

可獲得正交實驗結果。再由正交實驗結果進行下面之單因素實驗。例如:

(1) 最佳 Fe²⁺ 添加量

實驗條件: 參考正交實驗 Fe²⁺ 添加量之結果, 固定 H₂O₂/Fe²⁺ 摩爾比, pH, 反應時間, 改變 Fe²⁺ 的投加量對 COD 去除率的影響。

(2) 最佳 pH 值

實驗條件: 固定最佳 Fe²⁺ 添加量(參考上項之結果), Fe²⁺/H₂O₂ 摩爾比(參考正交實驗之結果), 反應時間(參考正交實驗之結果), 改變 pH 值對 COD 去除率的影響。

(3) 最佳 H₂O₂/Fe²⁺ 摩爾比

實驗條件: 固定最佳 Fe²⁺ 添加量, 最佳 pH 值(參考上項之結果), 反應時間(參考正交實驗之結果), 改變 H₂O₂/Fe²⁺ 摩爾比對 COD 去除率的影響。

(4) 最佳反應時間

實驗條件: 固定最佳 Fe²⁺ 添加量, 最佳 pH 值, 最佳 H₂O₂/Fe²⁺ 摩爾比。改變反應時間對 COD 去除率的影響。

四、結果與討論

表 2 原水之性質

COD (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
6682	8828.46

表 3 Fenton 反應之四因素三水準單一指標(COD)之正交實驗結果

序號	H ₂ O ₂ 添加量 (ml)	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ 莫耳比	pH	反應時間 (hr)	COD 去除率 (%)
1 ₍₂₎	20	1/2	1	0.5	27.66
2 ₍₁₎	20	1/10	3	1	47.41
3 ₍₃₎	20	1/20	5	2	37.43
4 ₍₁₎	25	1/2	3	2	39.85
5 ₍₃₎	25	1/10	5	0.5	0
6 ₍₂₎	25	1/20	1	1	26.06
7 ₍₃₎	30	1/2	5	1	21.80
8 ₍₂₎	30	1/10	1	2	31.80
9 ₍₁₎	30	1/20	3	0.5	50.00
K ₁	1.13	0.89	0.86	0.68	
K ₂	0.57	0.70	1.37	0.95	
K ₃	1.04	1.13	0.50	1.09	
k ₁ (=K ₁ /3)	0.38	0.30	0.29	0.23	
k ₂ (=K ₂ /3)	0.19	0.23	0.46	0.32	
k ₃ (=K ₃ /3)	0.35	0.38	0.17	0.36	
R	0.19	0.15	0.29	0.14	

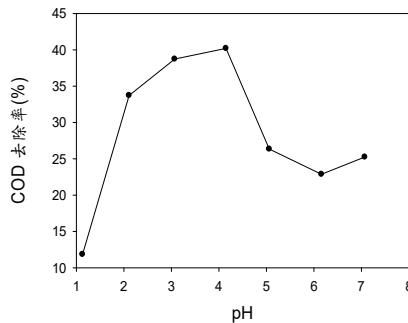


圖 1 COD 去除率隨 pH 值之變化情形反應條件: 雙氧水 20 ml, Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比 1/20, 反應時間 2 小時

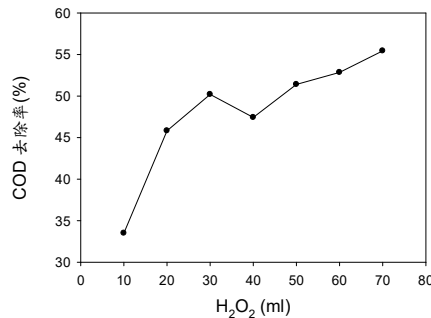


圖 2 COD 去除率隨雙氧水添加量之變化情形。反應條件: pH 4.13, Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比 1/20, 反應時間 2 小時

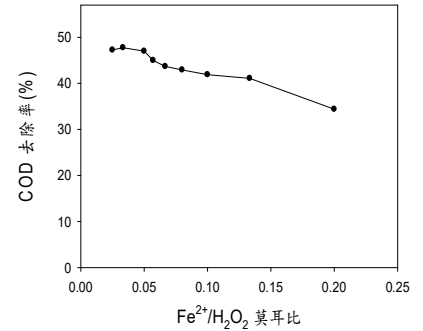


圖 3 COD 去除率隨 Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比之變化情形反應條件: 雙氧水 30 ml, pH 4.13, 反應時間 2 小時

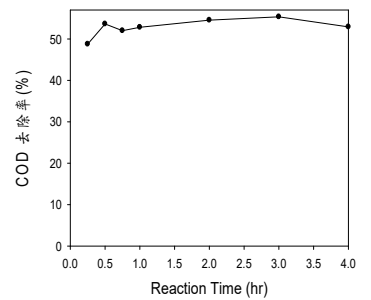


圖 4 COD 去除率隨反應時間之變化情形反應條件: 雙氧水 30 ml, pH 4.13, Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比 1/20

五、結論

經由四因素三水準單一指標(COD)之正交實驗可知在適當之操作參數下(pH 4.13, 雙氧水 30 ml, Fe²⁺/H₂O₂ 莫耳比 1/20, 反應時間 0.5 小時), Fenton 法對顏料廢水 COD 之去除率可高達 55%。雖然此法有下列缺點:(1) 反應必須在酸性環境下進行(pH 值在 3-5 之間為佳), 因此反應完成後, 中和溶液需要消耗大量的鹼液;(2) H₂O₂ 的利用率不高, 對某些有機物礦化不完全;(3) H₂O₂ 價格較高, 單獨使用 Fenton 試劑往往成本也較高;(4) 反應過程會產生大量之鐵污泥, 但由上述之實驗結果可知對於具高色度、高有機物含量、高懸浮物、高鹽度及生物難降解等特徵之顏料廢水而言, Fenton 法仍是一個不錯之選擇。