

光 Fenton 處理法對廢水處理原理及介紹

一、Fenton 處理法介紹

(1) Fenton 處理法目的是製造 $[\cdot\text{OH}]$ 氫氧自由基 (不是氫氧離子 OH^-)。

(2) $[\cdot\text{OH}]$ 氫氧自由基的特色

i. 目前僅次於氟但比雙氧水、漂白水更強氧化力的物質。見表 1.1 氧化力電位表

OXIDATION REDUCTION POTENTIAL (ORP) (ECOsmarte® Oxidizers in Bold)		
Chemical	Symbol	OPR Relative Value
Fluorine	F	2.25
Hydroxyl Radical	OH	2.05
Atomic Oxygen	O¹	1.78
Ozone	O ³	1.52
Hydrogen Peroxide	H²O²	1.30
Permanganate	KMn ²	1.22
Hypochlorous Acid	HOCL	1.10
Chlorine (Gas)	CL	1.0
Oxygen	O²	.94
Sodium Hypochlorite	NaCL ²	.69
Bromine	Br	.57

表 1.1 氧化力電位表 Relative Oxidation Power(Cl₂=1.0)

- ii. 對處理的污染物沒有選擇性
- iii. 反應速度快
- iv. 氫氧自由基純在生命週期短

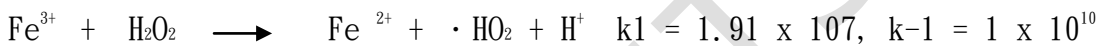
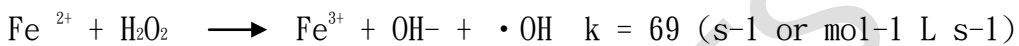
(3)Fenton 處理法的特色

i. 反應過程中可以將污染物徹底無害化。

- ii. 氧化劑 H₂O₂ 參加反應後剩餘物可以自行分解，不會殘留。
- iii. 同時鐵離子水解而產生的鐵的氫氧化物是良好的絮凝劑，可優化處理結果。
- iv. 運行過程穩定可靠，且不需要特別的維護，操作簡單易行。
- v. 反應必須在酸性環境下進行(pH 值在 3~5 之間為佳)。
- vi. 中和溶液需要消耗大量的酸鹼液。
- vii. H₂O₂ 利用率較低，對某些有機物礦化不充分。
- viii. H₂O₂ 價格較高，單獨使用 Fenton 試劑往往成本較高。
- ix. 反應中產生的鐵泥若處置不當易產生二次污染等。

二、Fenton 處理法家族

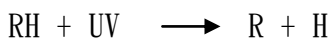
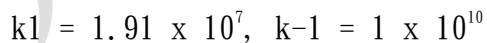
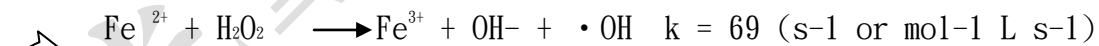
(1)傳統 Fenton 法



(2)Fenton Like (異相反應)法



(3)光分騰 PhotoFenton 法

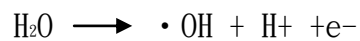
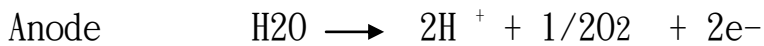


由於三價鐵離子經光源照射可將水體中的離子接收還原成二價鐵離子因此減少亞鐵離子的用

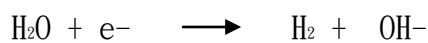
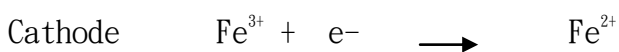
量致污泥減少、效率提高。

(4)電分騰 Electro fenton

例如、EF-H2O2 型式



Anode 電極型式: SnO₂、PbO₂、BDD、Ti net doped RuO₂、Pt



Cathode 電極型式: Graphite Felt、stainless steel carbon nanotubes (CP-CNT 高導體 高比表面積)) carbon based materials—for example: graphite [19-20], reticulated vitreous carbon [21], nitrogen functionalized carbon nanotube [22], carbon sponge [23], activated carbon fiber [24] or granular activated carbon [25] and gas diffusion electrodes [26].



H₂O₂ 需另外添加 以微量反應到流程結束，但雙氧水量和傳統分騰一樣。

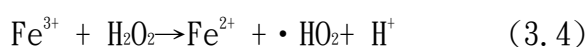
三、Fenton 法影響的條件

(1)H₂O₂ 添加量

在添加量過低時，無法產生足夠的·OH 使有機物充分降解，因此可以很明顯地觀察到反應中 COD 之去除率都是隨著 H₂O₂ 添加量的增多而增大的，當添加量增加到某值時，COD 達到最大去除率，再增加 H₂O₂ 的添加量，去除率不一定會增加。對於處理高濃度廢水還有一種狀況當雙氧水投入太多時會造成溫度上升過快而導致突沸的問題，對高濃度廢水 H₂O₂ 的加藥方式需注意。

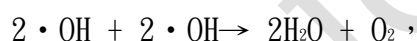
(2) pH 值

隨著 pH 由酸轉鹼，COD 的去除率逐漸降低，換句話說，酸性條件相對鹼性條件處理效果較好，這是因為 Fenton 試劑在酸性條件下的氧化性最強，在中性和鹼性的環境中，不能催化產生 $\cdot\text{OH}$ 。pH 值過高或過低對 COD 的去除都不利；pH 值過高時， Fe^{3+} 易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠體或 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 無定形沉澱，導致體系的催化活性和光化學活性下降或消失，不利於 $\cdot\text{OH}$ 的產生。同時， Fe^{2+} 的濃度降低也不利於式(3.3)向正方向進行。反之，pH 值過低時， H^+ 是 $\cdot\text{OH}$ 的清除劑，對於式(3.4)來說，由於 H^+ 的濃度增加，使反應向左進行， Fe^{2+} 的再生受到抑制， $\cdot\text{OH}$ 的生成也受到影響。



(3) Fe^{2+} 添加量

一般說來，隨著 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加量的增多，反應的 COD 去除率是增大的，這是由於當 Fe^{2+} 濃度很低時，雙氧水分解的反應速度很慢，產生的 $\cdot\text{OH}$ 量少，故其去除率也比較低，當隨著 Fe^{2+} 濃度的增加，反應速度加快，其去除率也會升高；但是當添加量達到一定值後，COD 的去除率隨著 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 濃度的進一步增加呈下降的趨勢，這可能是由於在較高催化劑濃度下，在反應開始時，從 H_2O_2 中非常迅速地產生大量的 $\cdot\text{OH}$ ，單位時間內產生的 $\cdot\text{OH}$ 過多，來不及與有機物反應，使未消耗的游離 $\cdot\text{OH}$ 聚集， $\cdot\text{OH}$ 相互反應生成水和氧氣：



致使一部分最初產生的 $\cdot\text{OH}$ 消耗掉，生成的氧氣釋放出來，發生無效分解，從而使 COD 的去除率下降。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的濃度除了影響 COD 去除效果外，也影響氧化的速度，氧化速度隨著 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的濃度上升而升高，所以在保證 COD 去除量不變的前提下，適當增大 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的添加濃度可以減少反應時間，這在工程上有較大意義，可以減少反應器的體積，但同時會增加添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 藥劑成本，也增加了後續處理的難度，因此，必須綜合考慮上面各因素決定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的最佳添加濃度。

(4) 反應時間

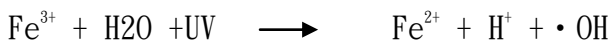
一般來說，剛開始加入 H_2O_2 時，COD 的去除率隨時間的延長而增大，當時間超過某個值以後，COD 去除率基本維持穩定，但對處理廢水濃度高時因作用時間會變長所以反應時間會長達 12 - 36 小時不等。

(5)反應溫度

有研究發現，在利用 Fenton 法處理垃圾滲濾液時，溫度從 15°C 升高到 35°C 後，COD 的去除率可以增加 10% 以上。溫度升高，COD 去除率增加，表明·OH 的生成反應應當是吸熱的。另有研究指出當溫度低於 80°C 時，溫度對 COD 的去除具有正作用，當溫度高於 80°C 時，則不利於 COD 的去除，其原因可能是對 Fenton 試劑反應體系來說，適當的溫度啟動了自由基，而過高的溫度就會出現 H₂O₂ 分解為 O₂ 和 H₂O。

(6)參與水分子的比例

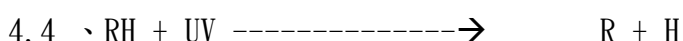
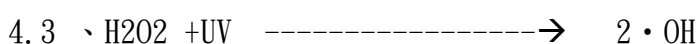
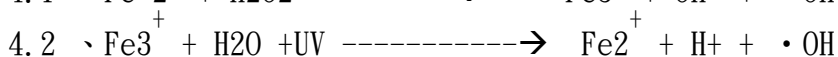
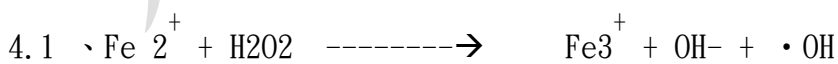
由於分騰反應進行逆反應進行時需要水分子的參與，水分子可提供價電子給 3 價鐵離子若是沒有足夠的水分子將不能順利將 3 價鐵離子還原成 2 價鐵離子如下述反應式



四、光 FENTON 反應介紹

傳統的 FENTON 氧化法是針對高濃度廢水很好的處理方法，其主要作用方式(反應式參考“二-FENTON 法”)利用硫酸亞鐵及雙氧水的作用產生具強氧化分解力的自由基(OH·)將廢水中雙鍵、三鍵或環狀化合物給予斷鍵，進而將汙染物氧化成易分解的產物。但反應水體需處在 PH 在 3 左右的環境才能讓上述的處理效果達到最佳狀態。反應後須將酸性調回至 PH > 9 結束反應。最後析出的汙泥進入沉澱槽沉澱，上澄液流至下一單元做最終處理。但此方法需投入大量的亞鐵離子於是會析出太多汙泥，以致增加汙泥處理的問題。因為 OH· 自由基存在的時間非常短暫所以反應為求效果會將反應參與的作用的藥物投入最大，於是加藥量會比實際需求高出甚多造成操作成本過高。

於是後續研究者陸續推出不同 FENTON 改良法來解決傳統的 FENTON 問題，本公司採用的是“光芬騰-PHOTOFENTON”是 FENTON 氧化法的一種新式改良，“光芬騰-PHOTOFENTON”作用差異為增加紫外線藉由光電效應還原經反應後的三價鐵離子水合物成二價鐵離子水合物其簡單反應式如下：



如上述反應式可看出光 FENTON 反應將亞鐵變三價鐵離子水合物，透過紫外光的還原三

價成二價鐵的作用可以使用少量硫酸亞鐵的藥量就可達到處理效果，因此可將汙泥過多的情形給予改善。

又光 FENTON 反應 在氧化還原過程都會生成 $\cdot\text{OH}$ 所以它比其他 FENTON 法反應更有效率。

高濃度有機廢水多為雙、三鍵的化合物它們多可被紫外線產生能量置換作用造成分子在非高溫環境變的不穩定以致容易斷鍵分解。反應後僅須將酸性調回至 PH 於 7 多一點減少加鹼量。此改良方法各有其特長分別但由於受限紫外光的照射量對 SS 太高或濃稠廢水效果是不太理想，又反應過程也需調 PH 酸鹼用藥量也不少。

因為本公司專精於光化學及紫外線殺菌相關產品對紫外線衍生的效能比較專精因此我們會較推薦”光芬騰-PHOTOFENTON”。相關流程圖及設備規格內容請參考附件 1 及附件 2。如今這個處理方法在台灣我們選擇一代表性的案例概略介紹 如下

五、採用 “光芬騰-PHOTOFENTON” 範例

範例 1:

本公司針對 該公司的廢水採行 “光芬騰-PHOTOFENTON” 處理水背景情況

(1). 廢水主要物質:含有機清洗廢液及生產原料廢液

(2). 處理方式: 批次式，由於該廠每日生產不同濃度廢水高低變化很大特別設計一 大的反應槽以平均廢水濃度同時亦可因應製程中倒槽大批廢水一次處理。

(3). 處理量: 150 噸/批次

廢水濃度: 試車期間 進流濃度 COD 介於 10,000 mg/L ~ 75,000mg/L 平均濃度: COD 介於 10,000 mg/L ~ 45,000mg/L 預估處理效率: 70%COD 去除
處理流程詳附圖

(4)、處理效果 本公司廠於請俾期針對實際廢水 COD 經 3 個月操作記錄如下表

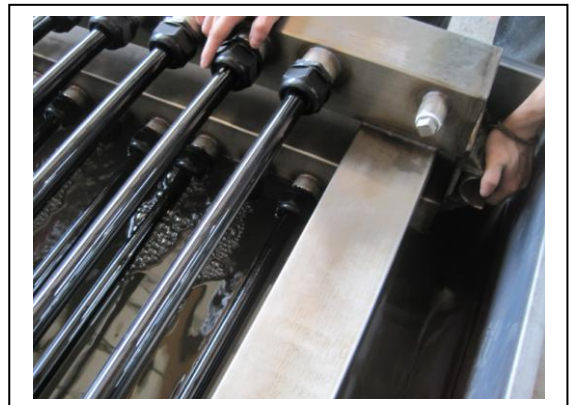


表 5.1: 經實廠運作處理效果分析表

項次	廢水名稱 說明	A	B ₂	C ₂	D
1	原水 COD	52,000	5,040	12,160	50,800
1.1	原水 pH	9.45	12.25	5.76	6.09
2	經高級氧化 3hrs	38,400	2,280	2,280	-
2.1	去除率%	26.2	54.8	76.3	-
3	經高級氧化 24hrs	4800	768 (22hrs)	1120	25,600
3.1	去除率%	90.8	84.8	90.8	49.6
4	經高級氧化 24hrs 之 BOD	3000	420	500	8,000
4.1	BOD:COD 比值	0.625	0.54	0.45	0.31

範例 2

該公司的廢水採行“光芬騰-PHOTOFENTON”處理水背景情況

- (1). 廢水主要物質:含有染整染料殘廢液及倒槽原料廢液
- (2). 處理方式:連續式。
- (3). 處理量:2.5 噸/小時

廢水濃度:試車期間 進流濃度 COD 介於 2,000 mg/L ~ 25,000mg/L 預估處理效率:
70%COD 去除 處理流程詳附圖

- (4). 處理效果 達放流水排放標準 COD < 150mg/L 該廠至今已運行 3 年多效果穩定。

“光芬騰-PHOTOFENTON”的應用

- (1) 染整廢水處理。
- (2) 具有危害人體的有機廢氣處理。
- (3) 製藥業、電鍍業、化工業有機廢水處理。

六、結論

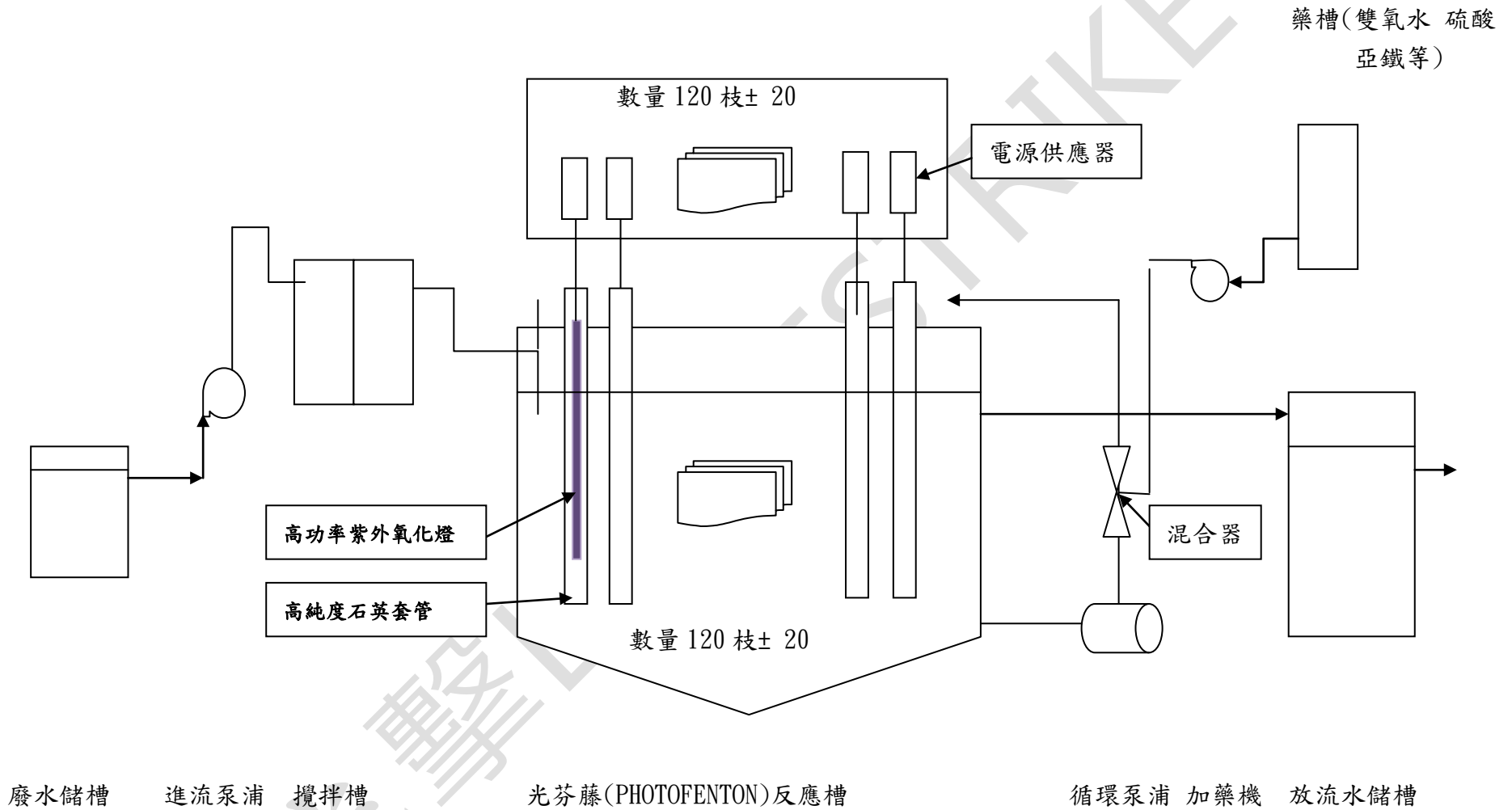
經由上述實驗操作結果可確認 “光芬騰-PHOTOFENTON” 去除 COD 為 1 萬以下廢水效果會

有 8 成左右的處理效率，可見“光芬騰 -PHOTOFENTON”處理方式有很明顯的破壞作用。高級氧化對用藥成本是並不便宜的，但因為去除 COD 愈高用藥一定會高，不能用處理 COD 只有 6-700mg/L 的情況來比較。但高級氧化不一定要處理達高效率只要將生物不易分解的物質將其斷鍵以求後續接下來做生物單元進一步處理就可，由於經斷鍵後進生物單元多為可食物質因此生物處理效率更好，也就是說我們僅需使用處理 30-40% 的用藥量使 bod/cod 的比值增加就可讓此套流程達到最佳處理效果同時又節省操作運轉費。

操作成本是光 FENTON 不易廣泛採用的原因，但另外近年光 FENTON 也獲取突破，我們正努力兩方面一是由於光 FENTON 反應借助光的照射加強反應，所以我們亦在開發藉由太陽光來取代人造的紫外燈的替代流程。如此操作成本更省又可發展綠能 二是 酸鹼調控問題我們也導入新式鐵離子觸媒來配合紫外光的反應此方法不管在去除率或反應時間更有效率同時在中性環境就可操作，減少調 PH 的用藥成本且此流程亦可運用在空氣汙染問題。

光 FENTON 處理法具有更遠的前瞻性其高處理能力會是未來環境保護很重要的方法，藉此經驗我們希望介紹給有難去除廢水的廠商多一個可參考方案。

附件 1 光 FENTON 廢水處理設備流程圖



附件 2 光 FENTON 廢水處理設備內容及規格

1. 進流泵 數量乘 1 (馬力依實際使用處理量而定)
2. 攪拌槽 數量乘 4 (容積依實際使用處理量而定)
3. 反應槽 數量乘 1 (容積依實際使用處理量而定)
4. 高功率紫外氧化燈，數量 120 枝± 20 型號 GPH1148T5L/HO 或 GPH1554T5L/HO 或其他相關反應用紫外燈。
5. 高純度石英套管，高穿透率可讓紫外線穿透達 80%以上 數量 130 枝± 20 型號 EN08 或 EN07 或其他相關玻璃套管 EN08 型。
6. 電源供應器，數量 60 組± 20 型號 SHS15-UNV-H 或其他相關可啟動反應用紫外燈之電源供應器。
7. 加藥機 隔膜式(PFA 膜片)
8. 雙氧水儲槽 PP 或不銹鋼材質
9. 循環泵 數量乘 1 (馬力依實際使用處理量而定)
10. 放流水槽 數量乘 1 (容積依實際使用處理量而定)
11. 攪拌用鼓風機 魯式(馬力依實際使用處理量而定)