流體化床-Fenton處理技術在染整廢水上的應用

周珊珊、黃森元、林慧玲、黃耀輝

摘　要

本所最近開發了一種新的異相觸媒—負載型 FeOOH，如今並添加 H_2O_2 及 Fe^{2+}在 FeOOH 流體化床中，開發一種低污泥產量的化學氧化廢水處理法：流體化床-Fenton 法，此法係利用流體化床的方式使 Fenton 法所產生之三價鐵大部份得以結晶或沈澱披覆在流體化床之擔體表面上，是一項結合了同相化學氧化（Fenton 法）、異相化學氧化（H_2O_2/FeOOH）、流體化床結晶及 FeOOH 的還原溶解等功能的新技術。這項技術將傳統的 Fenton 氧化法作了大幅度的改良，如此可減少 Fenton 法出流水 60%以上的化學污泥產量，同時在擔體表面形成的鐵氧化物具有異相催化的效果，而流體化床的方式亦促進了化學氧化反應及質傳效率，使 COD 去除率提昇。本技術已在實驗室證明對多種廢水都具有良好的處理效果，可將放流水 COD 處理至 100 mg/L 以下。另外，我們亦在中部的一家染整廠進行現場測試，利用一座直徑 1 米、高 7 米的模型設備進行長期穩定性操作試驗，確認此一新技術可解決放流水 COD 及色度不合格的問題，並可達到達到低污泥化的目的。

【關鍵詞】1. 過氧化氫 2.氧化鐵 3.觸媒 4.氧化 5.流體化床

工業技術研究院化學工業研究所環境科技研究組

Treatment of Dyeing-Finishing Wastewater by FBR-Fenton Method

Shanshan Chou, Sen-Yuan Huang, Hui-Ling Lin, and Yao-Hui Huang

Abstract

In our previous work, a novel supported iron oxyhydroxide (FeOOH) catalyst has been applied to effectively treat benzoic acid by hydrogen peroxide. In this study, a novel process with Fe^{2+} addition in a supported-FeOOH fluidized bed is named FBR-Fenton method, in which Fe^{2+} is the homogeneous catalyst and FeOOH is the heterogeneous catalyst of H_2O_2 to oxidize organic contaminants. This method combines the functions of chemical oxidation, fluidized bed crystallization, and reductive dissolution of FeOOH. It can reduce more than 60% of sludge production of conventional Fenton's method. This novel method has been proven to be effective in treating many kinds of wastewater in our laboratory. Furthermore, we have built a pilot-scale FBR-Fenton reactor (ϕ1m×H7m) to treat the wastewater in a dyeing-finishing plant. The long term operation has proven that this method can not only attain high COD removal but also reduce large amount of Fe sludge.

【**Keywords**】1. Hydrogen peroxide 2.Iron oxide 3.Catalyst 4. Oxidation 5.Fluidized bed

Environmental Technology Division, Union Chemical Laboratories, Industrial Technology Research Institute

一、前　　言

近年來，Fenton 及其相關技術在廢水中難分解有機物的去除，以及受污染土壤的復育等領域漸受重視。Fenton 反應是由過氧化氫及亞鐵離子在反應過程中，產生具強氧化力的 OH•，因此可有效的去除許多難分解的芳香族化合物。但 Fenton 試劑的缺點是在反應過程中會產生大量的氫氧化鐵污泥，還需進一步作固液分離，污泥的處置亦是一大困擾。

最近，有許多學者以過氧化氫為氧化劑，研究以氧化鐵作為異相觸媒來氧化有機物的反應。其中針鐵礦(α-FeOOH)是異相催化氧化法中最被普遍使用的觸媒，而本所也已將 FeOOH 負載在一種顆粒化的陶瓷材料擔體上，証明此擔體可異相催化苯甲酸及 2,4,6-三氯酚的分解反應。如今並添加 H_2O_2 及 Fe^{2+}在 FeOOH 流體化床中，開發一種低污泥產量的化學氧化廢水處理法：流體化床-Fenton(FBR-Fenton)法，此法係利用流體化床的方式使 Fenton 法所產生之三價鐵大部份得以結晶或沈澱披覆在流體化床之擔體表面上，是一項結合了同相化學氧化（Fenton 法）、異相化學氧化（H_2O_2/FeOOH）、流體化床結晶及 FeOOH 的還原溶解等功能的新技術。這項技術將傳統的 Fenton 氧化法作了大幅度的改良，如此可減少 Fenton 法大量的化學污泥產量，同時在擔體表面形成的鐵氧化物具有異相催化的效果，而流體化床的方式亦促進了化學氧化反應及質傳效率，使 COD 去除率提昇。為配合 87 年國家放流水標準中 COD 及色度的嚴格要求，及考慮放流水回收再利用的可行性，工研院為國內業者開發此項經濟有效、節省土地需求、且低污泥的高級廢水處理技術，本篇論文即針對此項新技術在染整廢水上的應用作一介紹。

二、實驗裝置及方法

本篇論文中之實驗分為兩部分-實驗室評估實驗及實廠模型試驗。前者在小型的連續式流體化床(FBR)(2 cm-ϕ × 100 cm-H)中進行，實驗裝置如圖 1 所示，實驗前先將適量的負載型 FeOOH 擔體放入反應槽中(表 1 為負載型 FeOOH 擔體的特性)，再將 H_2O_2、$FeSO_4$ 及廢水由反應槽底部通入。除探討上流速度對系統影響的實驗外，FBR 的迴流比均維持在 1.5-10 之間，且大部份的迴流比均超過 4，其上流速度是利用適當的迴流量維持在 40-60 m/h。進流量及 H_2O_2 濃度則分別依停留時間及所需的 H_2O_2 加藥量而定，反應進行中為保持 pH 的穩定，是在實驗前調整 H_2O_2 進料的 pH，以達所需的

反應 pH。當實驗進行 5 個停留時間後再取出流水分析，以確保系統達到穩態，一部分樣品過濾後分析 H_2O_2、COD 及 Fe(溶解性 Fe, Fe_s)，另取 10 ml 樣品加 3 滴濃硫酸攪拌後分析總鐵濃度(Fe_t)。

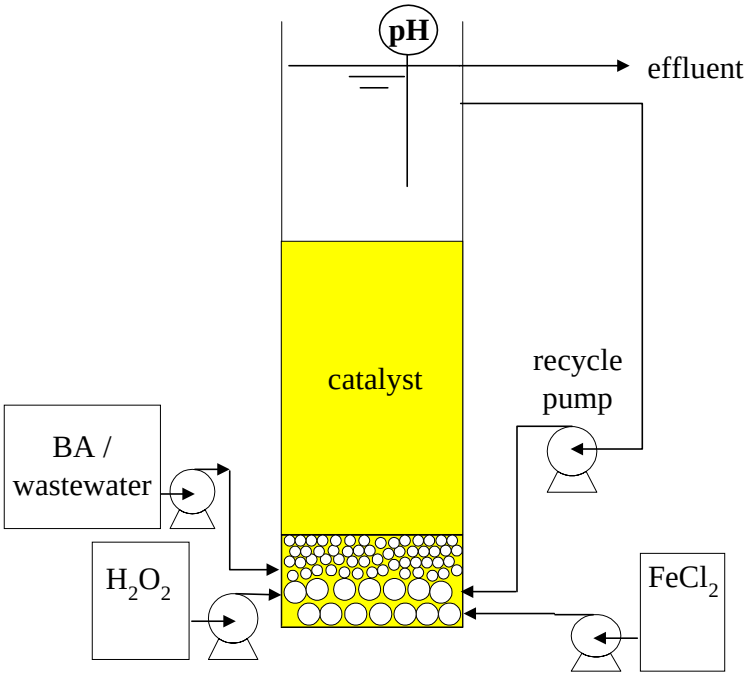


圖 1 流體化床-Fenton 法的實驗室評估實驗裝置

表 1 負載型 FeOOH 擔體的特性

iron content (g/kg)	135
bulk density (kg/m^3)	1.11
average particle size (mm)	0.564
specific surface area (m^2/g)	48.3
average pore size (μm)	0.0036
total pore volume (cm^3/g)	0.0431
shape factor	0.804

FBR-Fenton 模型處理槽為一直徑 1m、高 7m 的流體化床，其外觀如圖 2 所示，此模型廠實驗設備設置在台中一家染整工廠內。我們在現場長期進行操作穩定性研究及驗證處理效率，擬定最適化控制策略並經測試後修正，同時經長期連續性操作後尋求更適當及完善的硬體設計。

模型廠實驗主要分為兩個階段，第一階段實驗的停留時間為 1 小時，並同時進行起動初期的 FeOOH 長晶程序，第二階段實驗的停留時間為 0.5 小

時，在測試不同加藥量下的 COD 去除率及 Fe 結晶比例，FBR-Fenton 處理槽在現場與廢水處理場其他現有單元的組合流程如下：

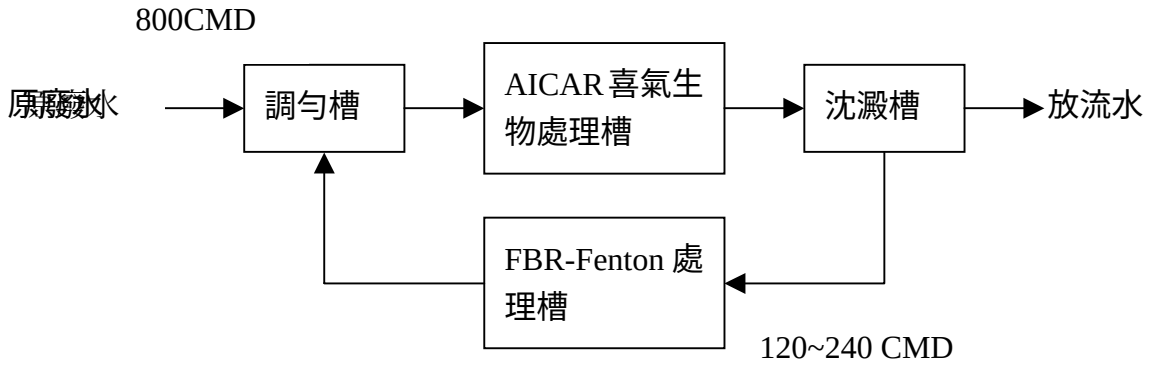




圖 2　FBR-Fenton 模型處理槽的外觀

三、實驗結果與討論

3.1 實驗室評估實驗

由於之前筆者已利用實驗設計法及統計模式計算出 FBR-Fenton 法處理苯甲酸的最適操作條件為：pH 3.86、H_2O_2/COD (w/w)= 1.51、 Fe^{2+}/ H_2O_2 (w/w)= 0.82，因此往後在以各家工廠的實際廢水為處理對象時，是以上述操作條件為基準作調整，來求取各廠廢水 FBR-Fenton 法的最適操作條件。以下除了 A 廠的廢水長晶實驗是 HRT=1 hr 外，其他各廠均是利用已長晶好的 FeOOH 負載式觸媒作為 FBR 槽的擔體，HRT 小於 40 分。

3.1.1 A 廠—廢水長晶實驗

A 染整廠位於工業區內，放流水 COD 約 120~250 mg/L。本實驗以 A 廠染整廢水的喜氣生物出流水為實驗對象，將全新的擔體置入 FBR 槽中，以實際廢水添加 H_2O_2 及 $FeSO_4$ 來長晶進行連續 20 天的起動，圖 3 為其操作條件與實驗結果。pH 設定點及 H_2O_2/Fe^{2+} 加藥量對 COD 去除率與 Fe 結晶比例的影響則分別如圖 4 及圖 5 所示，顯示在 pH 3.6~4.2 之間控制對二者的影響均不大。因此未來在實廠操作時，FBR-Fenton 處理槽可以實際廢水添加 H_2O_2 及 $FeSO_4$ 來長晶進行起動。

3.1.2 B 廠

B 染整廠放流水 COD 約 100~150 mg/L， 我們以 B 廠放流水進行 FBR-Fenton 法及傳統 Fenton 法(控制組, 即不加 FeOOH 擔體)的比較實驗，圖 6 為進口 Fe^{2+} 濃度(Fe_i)對實驗結果的影響，TOC(C)及 color(C) 即分別表示 Fenton 法出流水的 TOC 去除率及色度去除率。在 FBR-Fenton 法實驗中，空白組(Fe_i = 0, pH = 3.3)的 TOC 去除率為 41%，當 Fe_i =21~71 mg/l 時的 TOC 去除率為 56~60%，而色度去除率則由 61% (Fe_i = 0) 提高到 91% (Fe_i = 21~71 mg/l)。處理染整廢水時常會發現色度去除率高於 TOC 去除率，這是因為發色團會最早被破壞，圖 6 亦發現此現象。本圖顯示 FBR-Fenton 法的 TOC 去除率及色度去除率均較傳統 Fenton 法為高, 且 Fe 結晶比例(即 Fe_t 的去除率)可由 35% (Fe_i = 21 mg/l) 提昇至 73% (Fe_i = 71 mg/l)，表示 FBR-Fenton 法可大量減少傳統 Fenton 法所產生的鐵污泥。

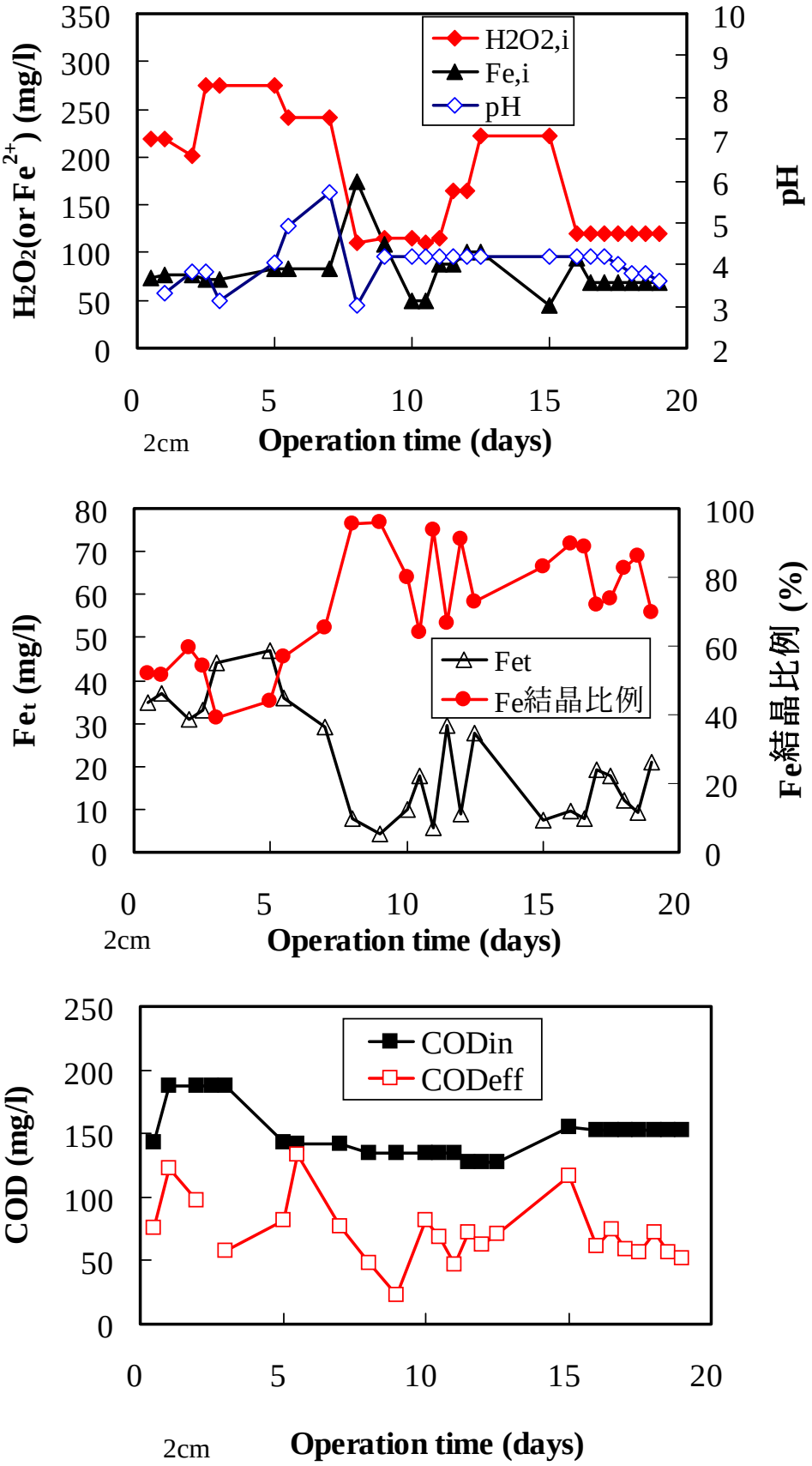


圖 3　A 染整廠廢水長期長晶操作條件與實驗結果

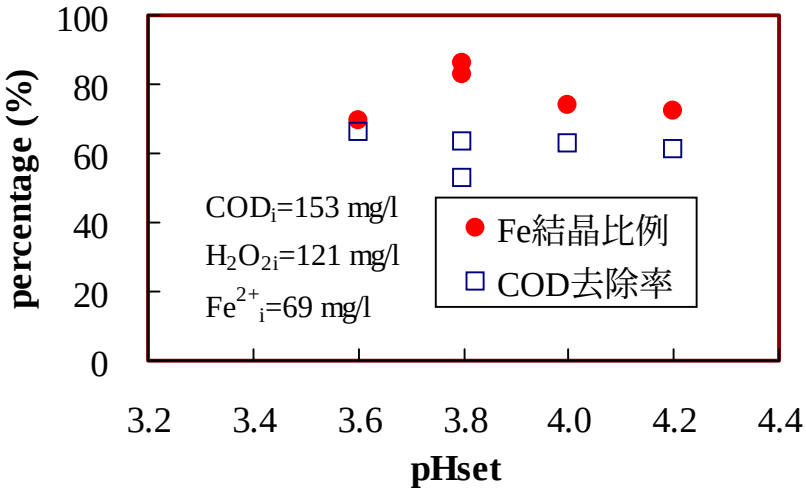


圖 4　pH 設定點對 COD 去除率與 Fe 結晶比例的影響 (A 廠)

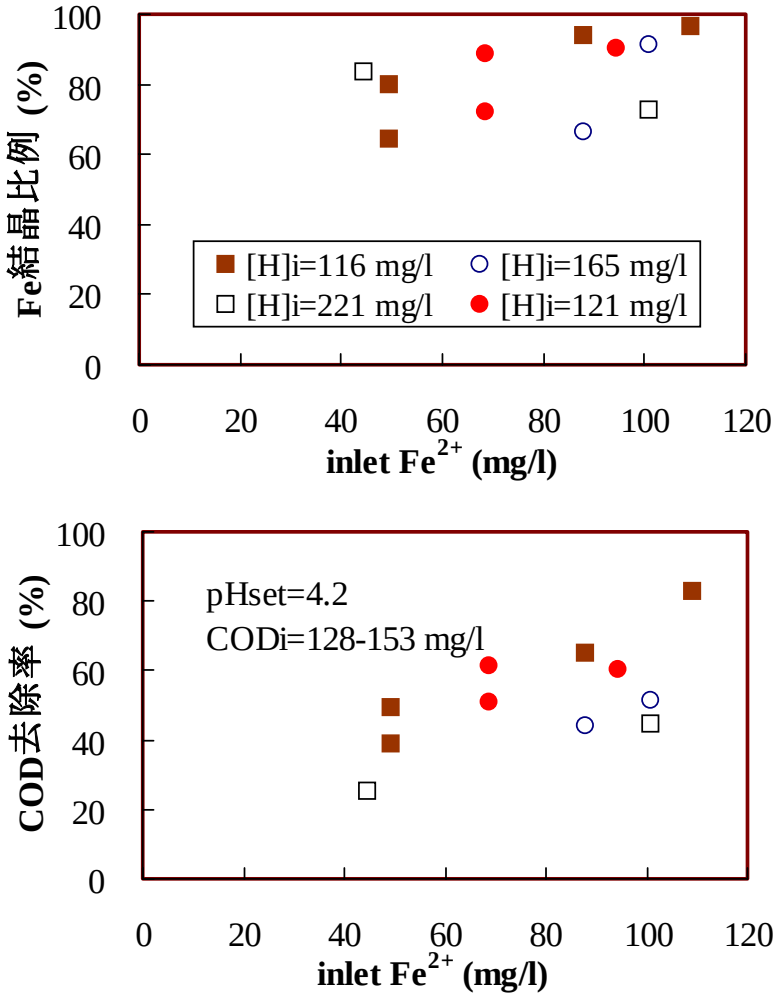


圖 5　H_2O_2/Fe^{2+}加藥量對 COD 去除率與 Fe 結晶比例的影響 (A 廠)

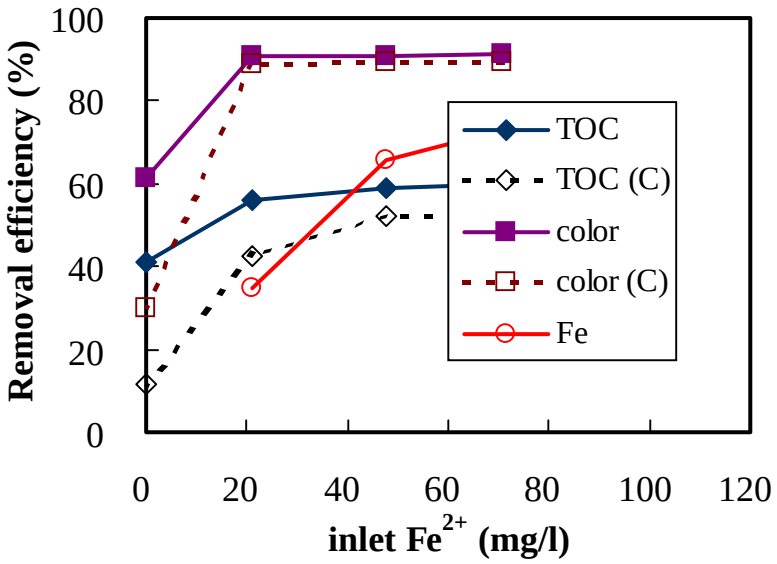


圖 6 進口 Fe^{2+}濃度(Fe_i)對 FBR-Fenton 實驗結果的影響 (B 廠)

COD_i = 121 mg/l, C_{Hi} = 200 mg/l, HRT = 15 min, pH = 3.30~3.77.

3.1.3 C 廠

C 廠經過生物處理及化學混凝處理後放流的 COD 仍約有 350 mg/L 左右，我們的評估實驗分為 2 組，第一組是直接進行放流水的 FBR-Fenton 實驗，第二組是將放流水先在實驗室以 SBR 喜氣生物處理後(出流水 COD=170~200 mg/L)，再進行生物出流水的 FBR-Fenton 實驗，並同時進行傳統 Fenton 法的實驗以比較其差異，表 2 為 C 廠廢水進行 FBR-Fenton 法與傳統 Fenton 法的操作條件與實驗結果，顯示 FBR-Fenton 法不僅可達到相當好的 COD 去除效果，且 Fe 結晶比例也非常高。

3.2 實廠模型試驗

模型廠實驗主要分為兩個階段，第一階段實驗的停留時間為 1 小時，並同時進行起動初期的長晶程序，第二階段實驗的停留時間為 0.5 小時，為測試不同 H_2O_2 及 Fe^{2+}加藥量下的 COD 去除率及 Fe 結晶比例，我們以每試程至少 3 天的連續操作測試 FBR-Fenton 處理槽的穩定性，其操作條件與實驗結果如表 3 所示。

表 2 FBR-Fenton 法(A)與傳統 Fenton 法(B)的操作條件與實驗結果(C 廠)

第一組實驗水樣：放流水 (HRT=40 min)								
	槽內進流口濃度			處　　理　　結　　果				
方法	COD_{in} (mg/L)	H_2O_{2in} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH	Fet (mg/L)	Fe去除率 (%)	COD (mg/L)	COD去除率 (%)
A	235	92	81	3.2	22	72.8	119	49.3
A	235	208	109	3.2	37	66.1	80	65.9
B	352	100	100	3.5			210	40.3
B	352	150	150	3.5			179	49.1
B	352	200	200	3.5			166	52.8
第二組實驗水樣：SBR喜氣生物出流水 (HRT=40 min)								
	槽內進流口濃度			處　　理　　結　　果				
方法	COD_{in} (mg/L)	H_2O_{2in} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH	Fet (mg/L)	Fe去除率 (%)	COD (mg/L)	COD去除率 (%)
A	129	111	79	3.2	16	79.7	37	71.2
A	125	102	100	3.2	54	46.0	46	63.3
B	176	100	100	3.5			89	49.4
B	176	150	150	3.5			67	61.9

表 3 FBR-Fenton 模型處理槽各試程的操作條件與實驗結果

試程	HRT (min)	H_2O_2 (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH	COD_i (mg/L)	COD_e (mg/L)	理論COD_e (mg/L)	Fe結晶比例 (%)
1	50	175	134	3.6	182	35	95	63
2	55	174	157	3.4	173	29	86	58
3	55	96	55	3.8	155	42	107	48
4	27	127	92	3.5	195	39	132	58
5	27	127	92	4.5	198	57	135	66

四、結論與建議

藉由實驗室的評估實驗及實廠的模型設備進行長期穩定性的實驗結果，我們確認流體化床-Fenton 處理技術可解決放流水 COD 及色度不合格的問題，並可達到低污泥化的目的。同時，經過流體化床-Fenton 法處理後的出流水，因為有機物已大部分轉變為簡單有機酸的型態，若再將部分出流水迴流至生物處理槽，將可提高生物分解效率。因此，為了達到低污泥化及經濟可行的目的，流體化床-Fenton 法與生物處理槽的整合將會成為未來廢水三級處理的一項重要技術。