

# 高濃度 COD 廢水氧化處理技術評析

呂冠霖<sup>1</sup>、司洪濤<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 財團法人台灣產業服務基金會專案副理

<sup>2</sup> 財團法人台灣產業服務基金會研究員

## 摘 要

近年來，台灣工業持續的發展，各種有機溶劑及化學合成有機物被大量使用，也因此嚴重的污染了自然環境。因此，如何有效去除這些污染物，已成為現今廢水處理技術的一大課題。在眾多處理方法中，高級氧化處理程序(Advanced Oxidation Process, AOP)具有反應快速、不受污染物濃度限制之優點，成為近來產業界常用之廢水處理方法，而相關之研究報告也相繼發表，成為近年來產學界研究與使用之重要方法。其處理程序主要是利用產生具有高氧化能力之氫氧自由基( $\cdot\text{OH}$ , Hydroxyl Radical)來氧化有機物，以達成去除效果的處理方式。

一般而言，產業界所使用之氧化處理程序，包括有 Fenton 法、光氧化法、臭氧氧化法、高效率電解氧化法、濕式氧化法等。各種方法之原理不同，皆有其適用性、特性、優缺點，故產業界在運用時，應就其廢水特性、水質水量狀況加以評析適當的處理方法，以有效改善其廢水水質。由各種方法比較之結果發現，以 Fenton 法對高濃度 COD 之去除效果較佳，且成本不是很高。另外，光氧化與臭氧法則需較高的技術與設備投資，故目前仍停留在實驗室研究階段，實廠使用案例不多。本文將就各種高級氧化處理程序，加以簡單介紹，以為產業界使用時之參考。

【關鍵詞】高級氧化處理程序、Fenton 法、光氧化法、臭氧氧化法、高效率電解氧化法、濕式氧化法

## 一、前言

化學工業蓬勃發展，一些特殊有機化合物被陸續合成製造生成，其中某些對生物體具有毒性之化合物生產中，產生之廢水難以被生物所分解，故有污染環境之虞。另外，隨著經濟發展，工業產品也被快速研發，造成廢水水質變化歧異度很大，更使廢水處理難以掌握。因此，如何有效處理此等廢水，已成為令人關切之課題。

工業廢水中的難分解污染物通常具有生物毒性或抑制性，故須依賴生物處理以外之其他處理方法來加以改善。因此，如何有效提昇生物處理的效能，並增進難分解化合物之生物可分解性(Biodegradability)，已成為重要的研究方向。

近年來，高效能氧化技術已被廣泛研究與應用，許多產業的廢水處理，也因增設高級廢水處理單元，才能達到 87 年的放流水標準。因此，為因應實際需求，至今已發展出許多高濃度 COD 廢水之高級氧化處理技術，一般包括：臭氧氧化法、活性碳吸附法、薄膜分離法、濕式氧化法及 Fenton 氧化法等。本文將就各種高濃度 COD 廢水高級氧化處理程序(Advanced Oxidation Process, AOP)之原理、特性、優缺點等加以簡單介紹，使產業界在運用時，能充分掌握其重點，以有效改善廢水水質。

## 二、Fenton 化學氧化技術

Fenton 氧化技術乃利用氧化劑之氧化能力，將廢水中有機物氧化成二氧化碳和水，並利用亞鐵離子( $\text{Fe}^{2+}$ )為過氧化氫( $\text{H}_2\text{O}_2$ )的催化劑，使產生高氧化能力的自由基，來氧化廢水中的有機物。Fenton 氧化法的反應式如式(1)，其反應 pH 值一般約在 3~4，所產生氫氧自由基( $\text{OH}$ , Hydroxyl Radical)的氧化能力，在所有氧化劑中排第二，僅次於氟。



影響Fenton法之氧化反應效果與速率的因子，有下列幾項：(1)反應物本身的特性 (2) $\text{H}_2\text{O}_2$ 的劑量、(3) $\text{Fe}^{2+}$ 的濃度、(4)pH值、(5)反應時間及(6)溫度等。

Fenton 氧化法雖有高效率、低操作費用等優點，但因會產生大量的鐵污泥，而成為應用時的一大缺點。工研院於 83 年度起便以傳統 Fenton 氧化法產生氫氧自由基( $\text{OH}$ , Hydroxyl Radical)的原理為基礎，開發改良式低污泥的廢水高級氧化處理技術，其包括：電解氧化-Fenton 法(簡稱 Fenton<sub>1</sub>)、電解還原-Fenton 法(簡稱 Fenton<sub>2</sub>)、至流體化床-Fenton 法(簡稱 Fenton<sub>3</sub>)，其中 Fenton<sub>1</sub> 及 Fenton<sub>2</sub> 之特色為污泥產生量較低，該二法與傳統 Fenton 法之比較如表 1 所示。

表 1 各種 Fenton 法之比較

技術名稱	適用 COD (mg/L)	主要原理	技術特點
傳統 Fenton 法	50~1,000	$H_2O_2 + Fe^{2+}$ $\cdot OH + OH^- + Fe^{3+}$	同相反應，鐵污泥多，且易受雜質干擾
電解還原-Fenton 法 (Fenton <sup>-</sup> , Fered-Fenton)	1,000~50,000	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ , $H_2O_2 + Fe^{2+}$ $\cdot OH + OH^- + Fe^{3+}$	因 Fe( )可循環再利用，鐵污泥減量 80%
流體化床-Fenton 法 (Fenton <sup>-</sup> , FBR-Fenton)	50~1,000	$H_2O_2 + Fe^{2+}$ $\cdot OH + Fe(OH)^{2+}$ ... $FeOOH, H_2O_2 +$ $FeOOH \dots$	同相及異相催化反應，污泥為結晶態，鐵污泥減量 70%

### 三、光氧化技術

光化學氧化法是一種較新的廢水處理技術，光化學氧化分解程序，是以紫外光(UV)的能量使化學鍵斷裂的一種方法，其主要優點是能將污染物在短時間內完全破壞。一般光化學反應可分為直接光解和間接光解兩種；直接光解為有機污染物吸收光能達到激發態後，進行分解性化學反應；間接光解則為 UV 先誘發氧化劑或催化劑，產生具氧化活性之氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)來破壞有機物質。一般而言，在化學氧化過程中所使用之氧化劑以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為主。

近年來，結合 UV 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 O<sub>3</sub> 之高等氧化程序已成為重要的化學氧化處理方法，因其可有效處理引起臭味的硫化物質、控制細菌之生長及降低水中化學需氧量等。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理系統較其他氧化方法有高氧化速率、可適用之水質範圍大及操作設備小等優點；缺點則為操作成本高、消耗能量大及需要特殊的安全設備(因需傳送高化學活性之物質)。另外，該法較傳統生物處理方法有幾項優點：

1. 氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)具有較高活性，可與有機物迅速起反應，分解後之產物易被微生物所消化分解。
2. 後續處理程序較易控制。
3. 可將有機物完全破壞成為最終安定產物。
4. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統所產生污泥較少。

然而，以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統處理水中有機物時，影響其去除效率因素有很多，如紫外光強度、反應時間、水溶液 pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 劑量及有機物濃度等。

## 四、臭氧氧化處理技術

臭氧(O<sub>3</sub>)為無色且不安定之氣體，在自然環境中容易自然分解成氧分子與氧原子。在一大氣壓下，其沸點為 - 112 。臭氧不易完全溶於水，但臭氧卻比氧更容易溶解在水中，其在 0~30 的溶解度為氧的 13 倍。臭氧對人體具有毒性，會引起呼吸道疾病，當空氣中的臭氧濃度達到 0.01~0.05ppm 時，人體即可嗅出刺激性味道。

此外，臭氧擁有極高的氧化能力，其還原電位為 2.07V，僅次於氟(2.87V)與氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)(2.33V)，因具有高氧化力的特性，故臭氧可有效破壞水中有機物。目前臭氧程序對於淨水工程與廢水處理、回收再利用等方面，均被廣泛的研究與應用。

臭氧為一強氧化劑，溶於水中後會維持臭氧分子型態，或經過一連串反應機制，形成氧化能力更高的氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)。因此，不論是臭氧(O<sub>3</sub>)或氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)，均能以其強大的氧化力對水中有機物加以破壞。一般而言，臭氧氧化可分為直接反應與自由基的間接反應兩種，其氧化機制之差異性，如表 2 所示。在臭氧氧化過程中，直接反應與間接反應的氧化機制可能同時發生，然而隨著溶液狀態的不同，則只會有一種作用機制較為顯著。從表 2 中可知，在酸性或中性水溶液環境，臭氧以直接氧化反應為主；在鹼性溶液時則以間接反應為主。另外，臭氧直接反應的速率較慢，而自由基的間接氧化反應，則速率較快且較無選擇性。當水中含有未飽和芳香族、烯類、簡單胺類或是含有 OH、NH<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub> 等官能基之化合物時，則會發生選擇性較高的臭氧(O<sub>3</sub>)直接氧化反應。

表 2 臭氧氧化機制之比較

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O <sub>3</sub> )	氫氧自由基(OH•、HO <sub>2</sub> •)
氧化能力	強	較強
反應 pH 值	酸性(pH < 7)、中性(pH = 7)	鹼性(pH > 7)
反應速率	慢	快
作用機制	電偶極加成反應、親電子反應、親核反應	親電子反應、脫氫反應、電子轉移作用
作用物選擇性	1.未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2.含 OH、NH <sub>2</sub> 、OCH <sub>3</sub> 等官能基之化合物 3.非極性與微極性分子	無
氧化產物	醛類、酮類、羧酸、極性分子	醛類、酮類、羧酸、醇類
一次氧化產物生成	易	不易

就工業廢水之實際應用而言，雖然氫氧自由基在氧化力及生成產物方面，較臭氧具有優勢，但其存在於水溶液中的時間卻僅數分鐘，而且其非選擇性的特徵尚會產生許多額外的氧化反應，故需消耗較多的臭氧，以產生充足的氫氧自由基(OH, Hydroxyl Radical)與目標化

合物反應。然而，僅有少數的工業廢水需以氫氧自由基來破壞難分解化合物。因此，對大部分的工業廢水而言，臭氧分子的選擇性氧化即可達到一定的處理效果。

## 五、高效率電解氧化處理技術

在電化學反應中，最基本的反應即牽涉到電子之轉移，而氧化數增加(失去電子)者，即被定義為氧化反應。電解氧化法乃利用陽極上之兩個基本氧化反應破壞污染物，包括：(1)直接氧化 - 利用陽極上之電化學反應直接氧化破壞有機物；(2)間接氧化 - 利用導入海水或添加食鹽於電解液中，以電解方式產生  $\text{OCl}^-$  或  $\text{HOCl}$  氧化破壞廢水中的污染物，同時亦可消毒殺菌；另外，電解所產生之氯亦可去除水中的  $\text{NH}_3$ ，而產生類似折點加氯之作用。

### 1. 直接氧化：

此氧化機制即氧化還原反應直接發生於電極表面上，透過陽極氧化可使有機物和無機物轉化為無害物或減輕其毒性；而陰極還原則可從水中除去重金屬離子。陽極氧化及陰極還原兩個反應過程會生成  $\text{H}_2$  與  $\text{O}_2$  的副反應，使電流效率降低，但可透過電極材料的選擇和電位控制來加以防止。

在陽極過程中，電壓(電位)高者，易將有毒物質在陽極氧化，但會受到陽極材質和副反應所影響。因此，陽極材料必須採對放氧反應有高過電壓的材料，如  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  等，或是中等過電壓的石墨。但無論所使用的電極為何，直接氧化較適用於高濃度廢水。

在陰極還原過程中，利用其還原電位的特性，將廢水中的重金屬還原，並在陰極板中析出。如印刷電路等工業之廢液，多含有大量重金屬離子，可藉此方法回收；另外，加鹼或硫化物之處理，則較無污泥處理問題。因金屬回收考量，陰極可採用具高的比表面和對氫有高的過電壓的石墨/碳纖維電極。

### 2. 間接氧化：

此法是利用電極氧化中間物質，並由中間物質將污染物氧化，該中間物質包括： $e_s^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{HO}_2^\bullet$ 、 $\bullet\text{OH}$  等自由基。處理原理乃透過電化學反應使  $\text{O}_2$  還原為  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，然後與  $\text{Fe}^{3+}$  還原產物  $\text{Fe}^{2+}$  反應生成氫氧自由基( $\bullet\text{OH}$ , Hydroxyl Radical)，這些氫氧自由基( $\bullet\text{OH}$ , Hydroxyl Radical)可處理苯酚、苯的衍生物、 $\text{HCHO}$  及  $\text{CN}^-$ ；或可加入氯鹽，使之產生  $\text{ClO}^-$  之氧化物，來間接氧化有機物質。

## 六、濕式氧化處理技術

濕式氧化法(Wet air Oxidation, WAO)為一種利用高溫、高壓的環境，熱氧化液相中有機物的方法。一般的操作條件為溫度  $125\sim 320^\circ\text{C}$ 、壓力  $0.5\sim 20\text{MPa}$ ，即在低於水的臨界點下操作。高溫的目的在使液相中的有機物與溶氧反應，進行熱分解；高壓則是為增加液相溶氧值，提

昇氧化分解效果。濕式氧化法適用於處理含高濃度有機物及毒性廢水、廢液，這些污染物會被氧化成低分子量的羧酸(主要是乙酸)，若反應條件足夠，還可進一步氧化成二氧化碳和水。

濕式氧化法具有下列之特性：

- 1.產生之殘渣性質穩定、量少，如應用於污泥調理，可減少污泥量，並使之成為易於過濾及濃縮之污泥，提高脫水性。
- 2.對於生物難分解或具有毒性的物質有良好的去除率，可降低水中有機質濃度，並提高BOD/COD之比值，增加生物可分解性。
- 3.有機質濃度高時，可回收熱能。一般COD值高於15,000mg/L時，反應之能量足可供預熱之用；當30,000mg/L時，則可回收能源再利用。
- 4.相較於其他熱處理技術，濕式氧化法不會產生NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、HCl、戴奧辛(Dioxins)、飛灰等。
- 5.使水相中金屬離子沈澱，產生金屬污泥。
- 6.對於低分子量有機酸，如甲酸、乙酸等，需更嚴苛的反應條件或添加觸媒才可進一步被氧化成最終產物CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O。

## 七、結 論

目前，國內對於高濃度COD廢水處理所運用之氧化處理程序，主要還是在化學混凝法、活性碳吸附法、薄膜分離法、臭氧氧化法、Fenton法等。至於其他方法，由於技術性較高，且設備、藥品、操作等費用較高，仍屬於研究室研究階段居多。然而，各種方法皆有其適用範圍、特性及優缺點等，業界在利用時，必須詳加評估自身廢水之水質特性後，選擇適當的處理方法，以發揮最大處理效能。表3為各種處理方法之比較，可供業者選用時之參考。

表3 各高級處理技術之比較

項目	比較基準：COD = 200mg/L 處理至 COD = 100mg/L						
	薄膜分離法	活性碳 吸附法	化學混凝法	臭氧氧化法	傳統 Fenton 法	電解還原 -Fenton 法	流體化床 -Fenton 法
特 點	提濃污染物	吸附有機物	混凝有機物	氧化有機物	氧化有機物	氧化有機物	氧化有機物
COD 去除率 (%)	90-95	20-75	20-50	30-60	65-85	70-90	70-90
設備成本 (萬元/m <sup>3</sup> )	2-4	0.9-1.5	0.2-0.5	2-4	0.2-0.5	0.5-1.5	0.23-0.7
操作成本 (元/m <sup>3</sup> )	15-35	12-40	3-15	25-35	10-25	8-15	8-15
操作成本 (元/kgCOD)	150-350	100-400	30-150	250-350	100-250	80-150	100-150
技術差異性	需處理提濃液	需再生活性碳	需處理污泥	需處理 O <sub>3</sub> 廢氣	需處理污泥	污泥量較傳統 Fenton 少 80%	污泥量較傳統 Fenton 少 70%

在各種高級處理方法中，考量適宜處理成本下，以 Fenton 法處理 COD 是去除效果較佳的選擇，其需使用大量的  $H_2O_2$ ，但整體成本花費仍較其他處理方法為便宜。目前，Fenton 法在國內也有許多成功實例，如：化工業、染整業、印刷電路板製造業、電子業等行業之廢水處理。另外，光氧化法與臭氧氧化法因需較高的技術與設備投資，目前仍多屬實驗室研究階段，實廠使用案例並不多。

## 八、參考文獻

1. 申永順，「以高級氧化程序處理染整廢水之研發現況」，環保月刊，第 2 卷，第 8 期，2002.8。
2. 吳致誠，「UV/TiO<sub>2</sub> 程序中氫氧自由基之生成研究」，中興大學環境工程研究所碩士論文，2002.6。
3. 林世亮，「以觸媒濕式氧化法處理印刷電路板高濃度 COD 廢液之研究」，中山大學環境工程研究所碩士論文，2000.6。
4. 林哲民，「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碩士論文，2001.6。
5. 張晉，「水處理工程與設計」，鼎茂圖書出版有限公司，二版，1999.10。
6. 范姜仁茂，「預臭氧程序提升綜合工業區廢水生物可分解性之研究」，中央大學環境工程研究所碩士論文，2001.6。
7. 黃耀輝、周珊珊、黃國豪，「Fenton 家族廢水高級氧化處理技術」，經濟部工業局，2001 工程實務技術研討會論文集，2001.11。
8. 楊萬發，「水及廢水處理化學」，茂昌圖書有限公司，1987.1。
9. 劉家玲，「預氯程序對粉狀活性碳吸附 2-MIB 之影響」，成功大學環境工程學系碩士論文，2002.6。