



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## Fenton-薄膜過濾程序應用在處理水中 Acrylonitrile 之研究(2/2)

### The Application of Fenton-Membrane Process on The Treatment of Acrylonitrile in Water (2/2)

計畫編號：NSC 90-2211-E-041-015

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：張家源 嘉南藥理科技大學 環境工程衛生系

共同主持人：王振乾 南台科技大學 化學工程學系

#### 一、中文摘要

本研究為兩年度計畫，第一年以丙烯腈溶液為模擬處理對象，本年度以實際石化製程廢水為水樣，以瓶杯試驗機與掃流式微過濾模塊為反應設備，利用批式反應操作，以 COD、濁度及過濾水量等參數為效益評估指標，探討微過濾操作前調整 pH 值或微過濾操作後調整 pH 值、沉澱與否等程序操作方式對 Fenton-薄膜微過濾 (Fenton-Microfiltration, 簡稱 Fenton-MF) 程序效益之影響。研究結果顯示，以過氧化氫或硫酸亞鐵配合薄膜微過濾處理 ABS 樹脂製程廢水，其 COD 之去除均不佳，以硫酸亞鐵配合薄膜微過濾之組別，即使經薄膜微過濾後，其濁度值仍偏高。pH 調整 (pH6 或 pH8) 在本研究中對系統處理效率之影響並不大，而不同之程序操作方式則明顯影響系統之處理效率及其過濾液量。本研究進行四種操作方式共 8 組之實驗，結果顯示以 Fenton 反應→調整 pH 值沉澱→取上澄液利用薄膜微過濾之操作方式為最佳。

關鍵詞：Fenton 法、薄膜過濾、ABS 製程廢水

#### Abstract

A treatment system using the Fenton-microfiltration for an industrial wastewater from an ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) manufactory was evaluated in this study. Four different operating units, namely Fenton reaction, pH adjustment, precipitation and microfiltration, were adopted to study the effect of unit arrangement on removal efficiency. The experiments were conducted in four different operating modes corresponding to various unit-arrangement. Turbidity, COD and quantity

of permeate were used as the parameters for the assessment. The results revealed that, depended on the unit arrangement, the adjustment of the solution's pH levels (6 or 8) after Fenton reaction or microfiltration had no significant effect on efficiency improvement. A better COD removal efficiency, lower turbidity and higher permeate flux were achieved in the unit arrangement as following: Fenton reaction → pH adjustment → precipitation- microfiltration. But using the same arrangement with either ferrous sulfate or hydrogen peroxide, poor COD removal was observed. The performance of membrane microfiltration has been found to be less efficient than expected. Study on pre-treatment unit of microfiltration, for example, adding a coagulation unit before Fenton unit, is currently in progress in our laboratory.

Keywords : Fenton method, Membrane filtration, ABS wastewater

#### 二、緣由與目的

ABS 顆粒之聚合反應後，水溶液中常有高濃度之有機物殘留，此類廢水往往含有具生物毒性或抑制性之化合物，將使水質惡化，甚至危害人體健康<sup>[1]</sup>。近年來，Fenton 試劑因能產生具有強氧化力之氫氧自由基(OH·)且兼具了有機物氧化與膠凝兩種作用，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<sup>[2][3][4][5][6][7]</sup>。事實上，Fenton 試劑亦為一典型之聚合起始劑，以 Fenton 試劑對丙烯腈反應，在適當條件與操作下，除可進行氧化與膠凝兩種作用外，也可導致聚合作用之進行。吾人過去之研究顯示，以 Fenton 試劑配合微過濾程序對溶液中之丙烯腈有良好之去除效果，最佳之 pH 範圍約介於 3~4 之間<sup>[8][9]</sup>，但在實際廢水處理操作中，則須在放流前提高

其 pH 值以達放流水，故 pH 值之調整及調整之時機應為吾人考量之要點。

本研究為兩年度計畫，第一年以丙烯腈溶液為模擬處理對象，處理效果良好，本年度以實際石化製程廢水為水樣，使用瓶杯試驗機與掃流式微過濾模具為反應設備，利用批式反應操作，以 COD、濁度及過濾水量等為效益評估參數，探討微過濾操作前調整 pH 值或微過濾操作後調整 pH 值、沉澱與否等程序操作方式對 Fenton-薄膜微過濾 (Fenton-MF) 程序效益之影響。

### 三、研究設備與方法

#### 1. 實驗設備

本研究中 Fenton 試驗採用瓶杯試驗機進行之。微過濾實驗裝置主要部份為自行設計委製之掃流式薄膜過濾設備，過濾渠道容積大小為  $5.65 \times 0.8 \times 0.1 \text{ cm}^3$ 。過濾薄膜為 Millipore 公司製造之 Durapore 薄膜，薄膜平均孔徑為  $0.22 \mu\text{m}$ 。微過濾部份操作參數固定如下：掃流流速  $1 \text{ m/s}$ ，過濾區操作錶壓為  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ 。

#### 2. 實驗材料

本研究之廢水採自南部某 ABS 製造工廠廢水處理廠調勻池出流水，表 1 為相關水質參數與範圍。

表 1 ABS 製程廢水水質參數與數值範圍

| 參數                                | 數值範圍      |
|-----------------------------------|-----------|
| Turbidity(NTU)                    | 156~173   |
| COD(mg/l)                         | 3052~3296 |
| pH                                | 6.8~7.5   |
| TS(mg/l)                          | 4870~4960 |
| SS(mg/l)                          | 131~152   |
| Toxicity(TU50, 5min)              | 96~117    |
| Temperature( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25~30     |

#### 3. 分析項目與方法

本實驗檢驗之水質項目主要包括：

- (1)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ：草酸鉀鈦法<sup>[10]</sup>。
- (2) pH 值：玻璃電極法 (Suntex SC-170)
- (3) 化學需氧量：NIEA W517.50B
- (4) 濁度：濁度測定計 (HACH 2020 - TURBIDIMETER)

### 四、結果與討論

#### 1. Fenton 反應

圖 1 為 ABS 製程廢水在 pH3 條件下經

Fenton 反應後，COD 與過氧化氫濃度之變化。Fenton 試劑中硫酸亞鐵濃度固定為  $1250 \text{ mg/L}$ ，過氧化氫濃度分別為  $1333.3$  與  $1666.7 \text{ mg/L}$ ，本研究中  $1 \text{ mg/L}$  之過氧化氫會造成  $0.49 \text{ mg/L}$  之 COD 值，故圖中之 COD 值為扣除過氧化氫貢獻值後之 COD 值。實驗結果顯示，在  $1333.3 \text{ mg/L}$  過氧化氫濃度下，廢水在 Fenton 反應 50 分鐘後，COD 濃度下降趨勢漸趨平緩， $1666.7 \text{ mg/L}$  過氧化氫濃度實驗組之 COD 值在 Fenton 反應 20 分鐘後雖仍有持續緩降之趨勢，但下降速度緩慢；而過氧化氫濃度於 60 分鐘時之殘留量分別為  $18.5$  與  $18 \text{ mg/L}$ ，顯示 99% 以上之過氧化氫在 60 分鐘內已反應耗盡。

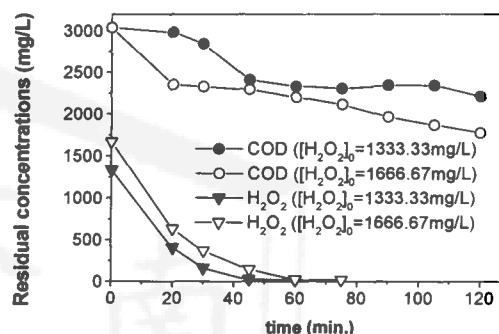


圖 1 Fenton 反應中 COD 與過氧化氫濃度之變化

#### 2. pH 調整與程序操作方式之影響

本研究結合 Fenton 反應與薄膜微過濾處理 ABS 石化廢水，Fenton 反應固定在 pH3 之條件下進行，但在實際廢水處理操作中，則須在放流前提高其 pH 值。為瞭解 pH 調整與程序操作方式對本系統處理效率之影響，本節研究進行以下四種操作方式共 8 組之實驗：

操作方式一 (type I)：

- (1) Fenton 反應 120 分鐘 → 調至 pH6 → 微過濾 60 分鐘 (以下簡稱 pH6 直接微過濾 60 分鐘)。
- (2) Fenton 反應 120 分鐘 → 調至 pH8 → 微過濾 60 分鐘 (以下簡稱 pH8 直接微過濾 60 分鐘)。

操作方式二 (type II)：

- (3) Fenton 反應 120 分鐘 → 調至 pH6 → 微過濾 90 分鐘 (以下簡稱 pH6 直接微過濾 90 分鐘)。
- (4) Fenton 反應 120 分鐘 → 調至 pH8 → 微過濾 90 分鐘 (以下簡稱 pH8 直接微過濾 90 分鐘)。

操作方式三 (type III)：

- (5) Fenton 反應 120 分鐘 → 調至 pH6 沉澱 30

分鐘→取上澄液微過濾 60 分鐘(以下簡稱 pH6 沉澱後微過濾)。

(6) Fenton 反應 120 分鐘→調至 pH8 沉澱 30 分鐘→取上澄液微過濾 60 分鐘(以下簡稱 pH8 沉澱後微過濾)。

操作方式四 (type IV) :

(7) Fenton 反應 120 分鐘→微過濾 60 分鐘→調至 pH6 沉澱 30 分鐘(以下簡稱微過濾後 pH6 沉澱)。

(8) Fenton 反應 120 分鐘→微過濾 60 分鐘→調至 pH8 沉澱 30 分鐘(以下簡稱微過濾後 pH8 沉澱)。

上述 8 組實驗之 Fenton 反應部份，硫酸亞鐵與過氧化氫濃度分別固定在 1250 與 1666.7 mg/L，而任一組實驗皆可概分為 3 個步驟，第一步驟皆為 Fenton 反應，第二與第三步驟則為調整 pH 值、沉澱或微過濾之組合，吾人在每個步驟結束後均採樣進行 COD 與濁度分析，並於薄膜微過濾過程中量稱其過濾液量。根據上節實驗顯示，因過氧化氫在 60 分鐘內幾乎已耗盡，故在 120 分鐘之 Fenton 反應後，不再量測過氧化氫殘留濃度。

圖 2a 至 d 為 pH 調整與程序操作方式對 COD 去除之實驗結果。由圖 2a (直接微過濾 60 分鐘) 顯示，Fenton 反應完後，廢水調整至 pH6 或 pH8 對總 COD 去除率之影響不大，但廢水調整至 pH8 對增進微過濾單元之去除效果較調整至 pH6 為佳，前者微過濾單元對 COD 之去除率約佔總 COD 去除率之 21%，後者則僅為 9%。

吾人比較圖 2a (直接微過濾 60 分鐘) 與圖 2b (直接微過濾 90 分鐘) 之結果顯示，Fenton 反應後進行微過濾之操作方式下，增加微過濾之操作時間並無法增加總 COD 之去除率 (pH6, 44%→45%; pH8, 43%→44%)，故未來實驗可進行小於 60 分鐘之微過濾操作，以瞭解此操作方式之最小微過濾時間。

圖 2c 顯示，Fenton 反應後先經沉澱再進行微過濾，對總 COD 之去除有提升之效果 (pH6, 55%; pH8, 53%)，二者總 COD 去除率較圖 2a 與圖 2b 之操作方式約提升 10%，由圖 2c 之實驗得知，pH6 條件下之微過濾操作對 COD 之去除率約佔總 COD 去除率之 13%，pH8 條件下之微過濾操作對 COD 之去除率約佔總 COD 去除率之 25%，吾人可歸納沉澱之操作對總 COD 之去除約有 10~15% 之貢獻。

圖 2d 為 Fenton 反應後先經微過濾操作，再調整 pH 值進行沉澱。實驗結果顯示，此種操作方式之總 COD 去除率為最低，調整至 pH6 與 pH8 沉澱後之總 COD 去除率均不到 40%

(pH6, 35%; pH8, 37%)。

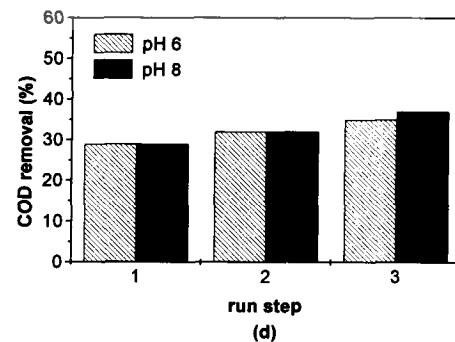
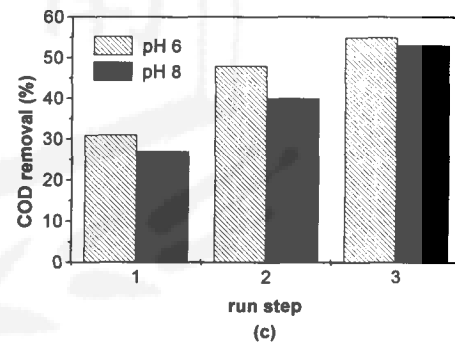
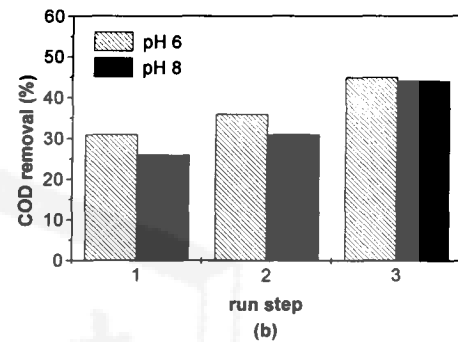
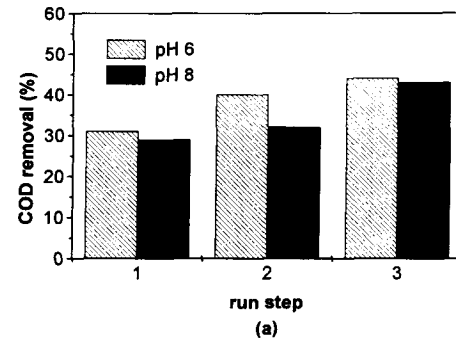


圖 2 pH 調整與程序操作方式對 COD 去除之影響

圖 3 為 pH 調整與程序操作方式對過濾液量之影響，圖中顯示，第三種操作方式可獲得最大之過濾液量，第四種操作方式則次之。

表 2 與表 3 則為程序操作方式對濁度之影

響，由表中得知，第一、二與第三種操作方式都可獲得極低之濁度值，第四種操作方式在微過濾後雖有極低之濁度值，但在 pH 調整後卻造成濁度之增加，吾人推測此濁度值升高之現象乃由於 pH 調高後，過濾液經鐵鹽混凝沉澱後，上澄液膠羽沉降性不佳所致。

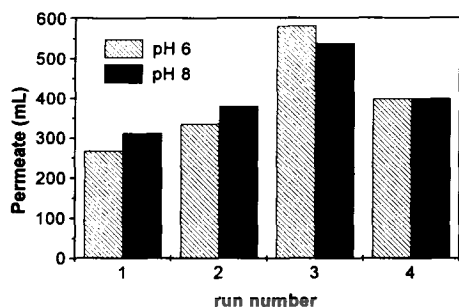


圖 3 pH 調整與程序操作方式對過濾液量之影響

表 2 程序操作方式對濁度之影響 (pH6)

| 濁度值<br>實驗組 | pH 6  |       |      |
|------------|-------|-------|------|
|            | 步驟 1  | 步驟 2  | 步驟 3 |
| 操作方式一      | 773   | >1000 | 1.68 |
| 操作方式二      | 826   | >1000 | 1.73 |
| 操作方式三      | 754   | 254   | 0.4  |
| 操作方式四      | >1000 | 0.73  | 36.2 |

表 3 程序操作方式對濁度之影響 (pH8)

| 濁度值<br>實驗組 | pH 8  |       |      |
|------------|-------|-------|------|
|            | 步驟 1  | 步驟 2  | 步驟 3 |
| 操作方式一      | >1000 | >1000 | 0.59 |
| 操作方式二      | >1000 | >1000 | 0.5  |
| 操作方式三      | >1000 | 266   | 0.43 |
| 操作方式四      | >1000 | 0.73  | 35.7 |

綜合上述之結果，吾人得知，pH 調整 (pH6 或 pH8) 在本研究中對系統處理效率之影響並不大，而不同之程序操作方式則明顯影響系統之處理效率及其過濾液量。

## 五、計畫成果自評

本研究主要利用 Fenton-微過濾程序處理 ABS 樹脂製程廢水，嘗試探討 pH 調整與程序操作方式對本系統處理效率之影響，獲得結論如下：

(1)pH 調整 (pH6 或 pH8) 在本研究中對系統處理效率之影響並不大，而不同之程序操作方式則明顯影響系統之處理效率及其過濾液量。

(2)本研究進行四種操作方式共 8 組之實驗，結果顯示以 Fenton 反應→調整 pH 值沉澱→取上澄液利用薄膜微過濾之操作方式為最佳。

未來若採 Fenton 反應→調整 pH 值沉澱→取上澄液利用薄膜微過濾之操作方式實際應用於廢水處理，則可朝縮短 Fenton 反應時間及薄膜微過濾濾程為研究與設計之考量，以減少處理空間、增加廢水處理容量。下階段本研究亦將針對多階段 Fenton 反應操作、混凝-Fenton 操作等方式進行研究，探討省略沉澱步驟之可行性。本計畫本年度之執行結果可做為未來計畫繼續執行與實際廢水處理之參考。

## 六、參考文獻

1. 鄭幸雄、李季眉，“丙烯晴氧化及脫硝分解功能評估”，第二十二屆廢水處理技術研討會論文集，第 448~455 頁，1997。
2. Walling, C., “Fenton’s reagent revisited” *Accounts Chem. Res.*, 8, pp.125-131, 1975.
3. Sedlak D.L. and Andren A.W., “Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent” *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp.777-782, 1991.
4. Ewa, L.K., “Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction” *Chemosphere*, 22, pp.529-536, 1991.
5. Kuo, W. G., “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent” *Water Res.*, 26, pp.881-886, 1992.
6. 高思懷、詹益臨，“Fenton 法處理染整原廢水之研究”，中華民國環境工程學會第十八屆廢水處理技術研討會論文集，pp.851-861，1993。
7. 張芳淑，Fenton 法最適化操作因子之探討，淡江大學水資源及環境工程研究所博士論文，1995。
8. Chang, C. Y., Wang, C. C., and Lin, S. S., Effect of  $Fe^{2+}/H_2O_2$  Ratio on the Removal of Acrylonitrile by a Combined Fenton Process and Microfiltration, 第二十四屆廢水處理技術研討會，國立交通大學，中壢，1999。
9. Chang, C. Y., Chen, S. H., Chang, J. S., and Wang, C. C., The removal of acrylonitrile from aqueous solution by Fenton’s reagent and membrane filtration, *Water Science and Technology*, Vol. 41, No. 10-11, pp.143-148, 2000.
10. Sella R.M., “Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide Using Potassium (IV) Oxalate”, *Analyst*, Oct., 105, pp. 950-954, 1980.