

嘉義市第 38 屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化 學

組 別：國中組

作品名稱：芬頓反應之變因探討及廢水處理
~以嘉義市下水道水樣為例

關 鍵 詞：芬頓反應、有機廢水、COD

編 號：

目 錄

| | |
|-------------------------------|----|
| 摘要 | 2 |
| 壹、研究動機 | 2 |
| 貳、研究目的 | 2 |
| 參、研究設備及器材 | 3 |
| 肆、研究過程與方法 | |
| 前置實驗 | 4 |
| 第壹部分：芬頓反應變因之探討 | |
| 一、pH 值 | 5 |
| 二、試劑加藥量~硫酸亞鐵與雙氧水 | 7 |
| 三、溫度 | 8 |
| 第貳部分：芬頓反應在有機廢水之應用~以嘉義市下水道污水為例 | 9 |
| 伍、研究結果 | |
| 第壹部分：芬頓反應變因之探討 | |
| 一、pH 值 | 11 |
| 二、試劑加藥量~硫酸亞鐵與雙氧水 | 12 |
| 三、溫度 | 12 |
| 第貳部分：芬頓反應在有機廢水之應用~以嘉義市下水道污水為例 | 13 |
| 陸、討論 | |
| 第壹部分：傳統芬頓法處理有機廢水之研究 | 13 |
| 第貳部分：芬頓反應之延伸應用探究 | 15 |
| 柒、結論 | 16 |
| 捌、參考資料 | 17 |

芬頓反應之變因探討及廢水處理 ~以嘉義市下水道水樣為例

摘要

本研究主要探討芬頓反應在不同變因下，處理有機廢水之成效及實際應用於下水道廢水之處理。我們先針對 pH 值、試劑加藥量比、溫度三個變因進行研究，並利用實驗所得之最佳反應條件處理下水道有機廢水，最後探索芬頓反應之延伸應用。

初步實驗得知 pH 值過高或過低對 COD 的去除都不利，pH 值=4 時效果最佳；FeSO₄ 及 H₂O₂ 之劑量維持一定比例時，才可將 H₂O₂ 做有效利用，FeSO₄:H₂O₂=2:15 之處理效果最佳；溫度越高，反應效果愈佳，根據實驗結果，75°C 反應效果較佳。最佳反應條件實驗結果 COD 去除率達 67.1%。

壹、研究動機

前陣子看見新聞報導，發現現今的水質汙染十分嚴重，不論是工廠或是一般住家都將大量有機廢水排入河川，不僅影響自然生態，對人體的危害也極大。藉由這次實驗，我們希望探討芬頓反應變因對反應之影響，檢測水中有機汙染物濃度，並應用在實際處理污水上，使環境能不再惡化，為環境保護盡一份心力。

貳、研究目的

- 一、瞭解芬頓反應的實驗原理及流程。
- 二、探討芬頓反應的變因對實驗結果造成的影響。
- 三、利用探討出之最佳條件處理家庭廢水並檢測其成效。
- 四、進一步探討芬頓反應的延伸應用。

參、研究設備及器材

雙氧水、硫酸亞鐵、葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、尿素、硫酸、自行調配之有機廢水、COD 分解爐、COD 檢測分光光度計、COD 檢測試劑、玻棒、燒杯、量筒、微量吸管、電子天平、pH 計、加熱器。

| | |
|---|--|
|  |  |
| a. 實驗藥劑 | b. 基本實驗器材 |
|  |  |
| c. pH 計 | d. 電子天平 |
|  |  |
| e. COD 檢測分光光度計 | f. COD 分解爐 |
|  |  |
| g. COD 檢測試劑 | h. 微量吸管 |

圖 1.研究設備及器材

肆、研究過程及方法

一、前置實驗

(一)調配有機廢水

1.實驗步驟：

- (1)取蒸餾水 3L。
- (2)利用電子天平秤得 $C_6H_{12}O_6$ 4.5g、尿素 4.5g。
- (3)加入 $C_6H_{12}O_6$ 及尿素調製有機廢水 3000ppm。



| | |
|--|---|
|  |  |
| a.取蒸餾水 3L | b.秤 $C_6H_{12}O_6$ 及尿素各 4.5g |
|  |  |
| c.加入藥劑調製有機廢水 | d.調製完成之有機廢水 |

圖 2.調配有機廢水實驗情形

(二)嘉義市下水道汗水之採樣

- 1.採樣日期與氣候：109.01.18 14:20、晴天、氣溫 $23^{\circ}C$ 。
- 2.採樣地點：嘉義市下水道總閘門。
- 3.說明：嘉義市下水道為民生用水之主要排放及匯流處。





| | |
|---|--|
|  |  |
| a.水樣採集之器材 | b.以水桶取水過程 |
|  |  |
| c.分裝水樣 | d.取得之水樣 |

圖 3.下水道污水採樣之情形

第壹部分：芬頓反應變因之探討

一、pH 值

(一)實驗說明:探討 pH 值對芬頓反應之影響。

(二)實驗步驟:

- 1.取三燒杯分別加入 500ml 之有機廢水。
- 2.以硫酸分別調整 pH 值=2.5、4、6.6(溶液初始 pH 值)。
- 3.秤量 $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (重量比)=2:15。
- 4.將不同 pH 值之溶液中分別加入等量的 FeSO_4 及 H_2O_2 。
- 5.在室溫下反應三小時後各取 1ml 加入 COD 試劑中。
- 6.將試劑放入 COD 分解爐並以 150°C 加熱兩小時。
- 7.待試劑冷卻後以分光光度計檢測其 COD 值並記錄。
- 8.重複實驗三次並記錄實驗結果。

| | |
|---|--|
|  |  |
| a.取有機廢水 500ml | b.調整溶液 pH 值 |
|  |  |
| c.秤取 FeSO ₄ 之情形 | d.量取 H ₂ O ₂ 之情形 |
|  |  |
| e.反應後取 1ml 至 COD 試劑中 | f.於 COD 分解爐加熱之情形 |
|  |  |
| g.分光光度計檢測 COD 值 | h.反應後之水樣 |

圖 4.芬頓反應變因-pH 值實驗情形

二、試劑加藥量~硫酸亞鐵與雙氧水

(一)實驗說明:探討硫酸亞鐵與雙氧水加藥量對芬頓反應之影響。

(二)實驗步驟:

- 1.取三燒杯分別加入 500ml 之有機廢水。
- 2.以硫酸分別調整 pH 值=4。
- 3.秤量 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (重量比) $S_1=2:15$, $S_2=1:1$, $S_3=15:2$ 。
- 4.將三溶液中分別加入不同比例的 FeSO_4 及 H_2O_2 。
- 5.在室溫下反應三小時後各取 1ml 加入 COD 試劑中。
- 6.將試劑放入 COD 分解爐並以 150°C 加熱兩小時。
- 7.待試劑冷卻後以分光光度計檢測其 COD 值並記錄。
- 8.重複實驗三次並紀錄實驗結果。

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>a.取有機廢水 500ml</p> | <p>b.調整 pH 值=4</p> |
|  |  |
| <p>c.秤取 FeSO_4 之情形</p> | <p>d.量取 H_2O_2 之情形</p> |
|  |  |
| <p>e.反應後取 1ml 至 COD 試劑中</p> | <p>f.於 COD 分解爐加熱之情形</p> |

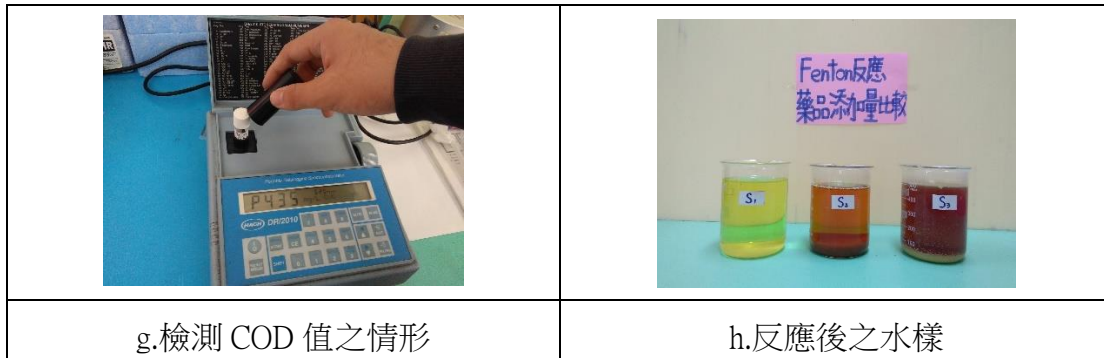


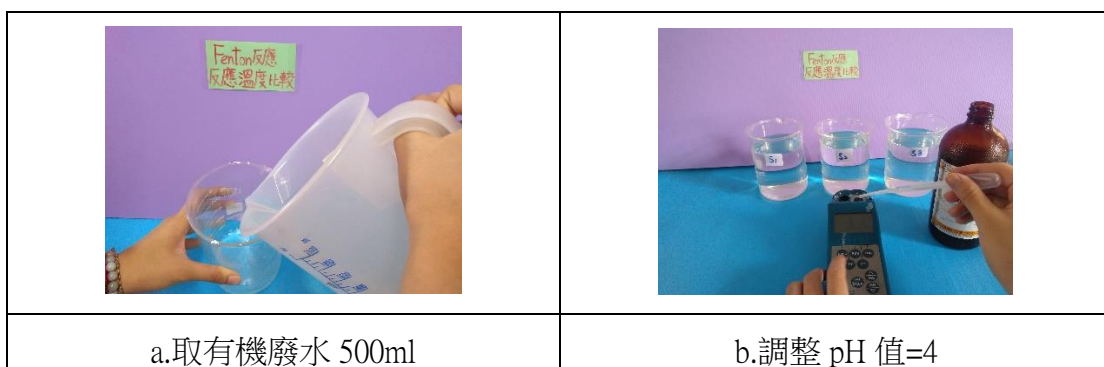
圖 5. 芬頓反應變因-試劑加藥量實驗情形

三、溫度

(一) 實驗說明: 探討溫度對芬頓反應之影響。

(二) 實驗步驟:

1. 取三燒杯分別加入 500ml 之有機廢水。
2. 以硫酸分別調整 pH 值=4。
3. 將溶液以加熱器分別加熱至 15°C(室溫)、45°C、75°C。
4. 秤量 $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (重量比)=2:15。
5. 將三溶液各加入等量的 FeSO_4 及 H_2O_2 。
6. 反應三小時後各取 1ml 加入 COD 試劑中。
7. 將試劑放入 COD 分解爐並以 150°C 加熱兩小時。
8. 待試劑冷卻後以分光光度計檢測其 COD 值並記錄。
9. 重複實驗三次並紀錄實驗結果。



| | |
|--|---|
|  |  |
| c. 秤量實驗藥品 | d. 加熱溶液之情形 |
|  |  |
| e. 反應後取 1ml 至 COD 試劑中 | f. 於 COD 分解爐加熱 |
|  |  |
| g. 檢測 COD 值 | h. 反應後之水樣 |

圖 6. 芬頓反應變因-溫度實驗情形


第貳部分：芬頓反應在有機廢水之應用~以嘉義市下水道污水為例

(一) 實驗說明: 以上述實驗得知之最佳條件處理嘉義市下水道污水，並探討芬頓反應應用在家庭廢水之成效。

(二) 實驗步驟:

1. 取嘉義市下水道水樣 500ml。
2. 以硫酸調整 pH 值=4。
3. 將溶液以加熱器加熱至 75°C。
4. 秤量 $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (重量比)=2:15。

- 5.將溶液加入 FeSO_4 及 H_2O_2 。
- 6.反應三小時後取 1ml 加入 COD 試劑中。
- 7.將試劑放入 COD 分解爐並以 150°C 加熱兩小時。
- 8.待試劑冷卻後以分光光度計檢測其 COD 值並記錄。
- 9.重複實驗三次並紀錄實驗結果。

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>a.取先前採樣之廢水 500ml</p> | <p>b.調整實驗最佳 pH 值</p> |
|  |  |
| <p>c.秤量實驗藥品</p> | <p>d.加熱溶液之情形</p> |
|  |  |
| <p>e.反應後溶液加入 COD 試劑中</p> | <p>f.加熱試劑之情形</p> |

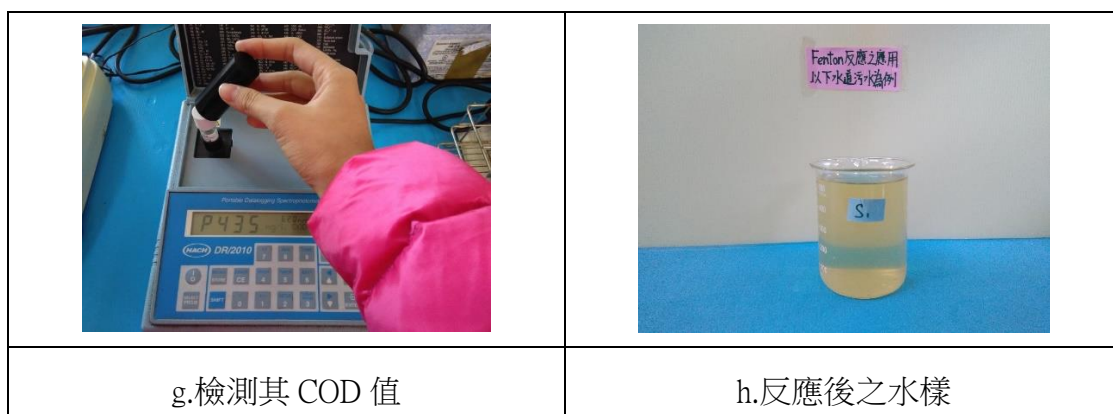


圖 7.以芬頓反應處理下水道廢水之實驗情形

伍、研究結果

第壹部分：芬頓反應變因之探討

一、pH 值

(一)實驗記錄

| pH 值 | COD | | | | 平均 COD | 去除率 |
|------|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
| | 反應前 | 反應後 | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| 2.5 | 500 | 270 | 278 | 280 | 276 | 44.8% |
| 4 | 500 | 179 | 186 | 179 | 181 | 63.8% |
| 6.6 | 500 | 303 | 296 | 290 | 296 | 40.8% |

表 1.Fenton 反應變因探討-pH 值

(二)實驗結果

經實驗得知 pH 值=4 處理效果最佳，pH 值=2.5 次之，pH 值=6.6 最差。

(三)實驗說明

- 1.控制試劑加藥量比例(重量比例)為 2:15，溫度為 15°C。
- 2.以 pH 值為操作變因，重複實驗三次並計算 COD 去除率。

二、試劑加藥量~硫酸亞鐵與雙氧水

(一)實驗記錄

| FeSO ₄ :H ₂ O ₂ | COD | | | | 平均 COD | 去除率 |
|--|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
| | 反應前 | 反應後 | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| 2:15 | 500 | 270 | 273 | 268 | 270 | 46.0% |
| 1:1 | 500 | 337 | 332 | 333 | 334 | 33.2% |
| 15:2 | 500 | 496 | 498 | 500 | 498 | 0.4% |

表 2.Fenton 反應變因探討-藥品添加比例(重量比例)

(二)實驗結果

經實驗得知，S₁(FeSO₄：H₂O₂=2:15)之處理效果最佳，S₂(1:1)次之，S₃(15:2)最差。

(三)實驗說明

- 1.控制溶液 pH 值=4，溫度為 15°C。
- 2.以試劑加藥量為操作變因，重複實驗三次並計算 COD 去除率。

三、溫度

(一)實驗記錄

| 溫度(°C) | COD | | | | 平均 COD | 去除率 |
|--------|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
| | 反應前 | 反應後 | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| 15 | 500 | 257 | 267 | 265 | 263 | 47.4% |
| 45 | 500 | 248 | 256 | 261 | 255 | 49.0% |
| 75 | 500 | 236 | 234 | 237 | 236 | 52.8% |

表 3.Fenton 反應變因探討-溫度

(二)實驗結果：

經實驗得知 15°C 處理效果較差，45°C 效果次之，75°C 效果較佳。

(三)實驗說明：

- 1.控制溶液 pH 值=4，試劑加藥量比(重量比)為 2:15。
- 2.以溫度為操作變因，重複實驗三次並計算去除率。

第貳部分：芬頓反應在有機廢水之應用~以嘉義市下水道污水為例

(一)實驗記錄：

| 下水道廢水水樣 | COD | | | 平均 COD | 去除率 |
|---------|-----|-----|-----|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| 反應前 | 456 | 458 | 454 | 456 | |
| 反應後 | 151 | 149 | 150 | 150 | 67.1% |

表 4.下水道廢水利用 Fenton 反應處理之應用

(二)實驗結果：

以最佳反應條件進行廢水處理，COD 去除率高於單一變因之實驗結果。

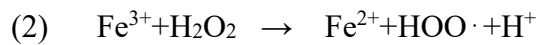
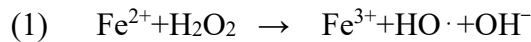
(三)實驗說明：

- 1.以各變因實驗所得之最佳反應條件處理有機廢水，重複實驗三次並計算去除率。

陸、討論

第壹部分:傳統芬頓法處理有機廢水之研究

一、芬頓反應中的二價鐵離子扮演催化劑的角色，與一個過氧化氫分子反應使其生成氫氧根自由基，二價鐵離子則被氧化形成三價鐵離子且與另一個過氧化氫分子反應並使其生成過氧氫根自由基，三價鐵離子還原成二價鐵離子回到循環中再與下一個過氧化氫分子反應，因此二價鐵離子只需要催化量便可。Fenton 試劑中使用的二價鐵離子來源通常為硫酸亞鐵 (ferrous sulfate, FeSO_4)。其反應機制如下：



淨反應為過氧化氫的自身氧化還原反應（或稱歧化反應，disproportionation），形成兩種不同的含氧自由基以及副產物水分子（ $\text{OH}^- + \text{H}^+$ ）。另外值得一提的是此法會產生鐵汙泥，也就是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



反應式 (1) 是由弗里茨·哈伯 (Fritz Haber) 和他的學生韋斯 (Joseph Joshua Weiss) 提出的哈伯—韋斯反應 (Haber — Weiss reaction) 中而來。自由基接著會與有機物反應；由於自由基是反應性強烈的物質，例如氫氧根自由基是無選擇性的強氧化劑。芬頓反應生成的自由基與排放水中的有機物進行的是反應速率極高且放熱的氧化反應，與有機物反應後主要生成二氧化碳和水，因而降低排放水中的有機物含量。

二、Fenton 試劑的影響因素

1. 反應 pH 值

一般 Fenton 試劑的反應 pH 值控制在 4 左右，不同的 pH 值其效果區別極大，且不同的廢水類型所對應的最佳 pH 值是不固定的。

2. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Fe^{2+} 與 H_2O_2 的投加量比例，一定需要實驗室小試確定後才能運用於現場，不同的廢水類型所採取的投加比例是不固定的，且比例變化值較大，比例控制不當，不僅不能起到氧化的效果，甚至還會造成雙氧水過量，導致 COD 上升的情況出現。

3. 溫度

溫度越高，分子之間布朗運動越劇烈，反應效率更快。

4. 反應時間

Fenton 試劑需要一定時間的反應才能達到預期的處理效果，反應時間不夠將會導致反應不充分，造成雙氧水反應殘留，從而導致污泥上浮等情況發生。

5.攪拌強度

攪拌強度直接關係 Fenton 反應是否充分，傳質是否均勻，直接關係到反應效率。

三、芬頓試劑的主要藥劑是硫酸亞鐵與雙氧水。硫酸亞鐵與雙氧水的投加順序會影響到廢水的處理效果。先通過正交實驗將硫酸亞鐵與雙氧水的投加比例得出(一旦控制不好便容易返色)，再按照芬頓試劑投加順序投加藥品，先以硫酸調整 pH 值，接著投加硫酸亞鐵，再投加雙氧水。在硫酸亞鐵投加後反應 15 分鐘左右，再進行雙氧水的投加，反應處理效果更佳。

四、由於芬頓反應過程中硫酸亞鐵的大量投加，使得硫酸亞鐵中鐵離子的大量沉澱，產了大量的鐵泥。甚至會造成大量的污泥懸浮物在廢水中難以沉降。出現這種情況的原因大多數是因硫酸亞鐵與雙氧水的投加比例沒有控制好，或雙氧水投加過量、反應不徹底導致。出現這種情況後可以通過投加絮凝劑(聚丙烯酰胺)進行強化絮凝沉澱。或者通過投加石灰粉進行 pH 值調節及助凝對懸浮物進行凝聚沉澱。

第貳部分：芬頓反應之延伸應用探究

一、工研院環安中心研究團隊於 83 年度起，以 Fenton 氧化法產生·OH (Hydroxyl Radical) 的原理為基礎，開發一系列改良式低污泥的廢水高級氧化處理技術，統稱為 Fenton 家族 (Fenton Family) 高級處理技術。其中電解還原—Fenton 法利用電解還原的方法，使 Fe^{3+} 於陰極再還原為 Fe^{2+} 催化劑，反應 pH 值約操作在 1.5 左右，特別適合處理高 COD 且難生物分解的有機廢液。在反應過程中幾乎不會產生含鐵污泥。

在反應過程中， H_2O_2 直接連續添加於電解還原槽並與電解產生的 Fe^{2+} 反應，用以氧化廢水中的有機物。而反應產生的 Fe^{3+} 又可直接於陰極還原成 Fe^{2+} ，並持續參與反應，以提高 H_2O_2 的氧化效率，且降低 H_2O_2 的加藥量及操作成本。此外，在陽極發生之電極氧化作用中，亦可去除部份有機物，而反應完成後的 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 混合溶液，則可做為鐵系混凝劑使用。

二、目前聯電公司平均每天產生 1m^3 ，COD 平均值 $18,000\text{ mg/L}$ 的高濃度有機廢水。經由電解還原—Fenton 法處理後，可去除 90% 以上的 COD。可分成原廢水收集系統、電解還原—Fenton 系統及混凝沉澱系統 3 部份。電解還原—Fenton 處理系統是整個處理流程的核心，主要包含批次反應槽 (2m^3)、電解槽 (0.8m^3)、電源供應器、控制系統及加藥系統等部份。在處理時，首先將有機廢水在批次反應槽中加入適量的硫酸亞鐵催化劑，並添加硫酸以調整 pH 值至 1.8 後，由循環抽水機抽送進入電解槽中。在啟動電源供應器的同時，定量加入 H_2O_2 以進行電解氧化作用。經過 22.5 小時電解還原反應後，廢水再打入混凝沉澱系統，調整 pH 值至 7 左右，使 Fe^{3+} 沉澱分離，分別排出上層廢水及底部的鐵污泥，即完成整個處理流程。而該系統之處理，均以 PLC 自動操作全程控制。

三、電解還原 Fenton 法 (FentonIII, Fered-Fenton)，適用 COD 範圍介於 $1,000\text{mg/L}$ 至 $50,000\text{mg/L}$ 之間之高濃度有機廢水，COD 去除率較高，一般介於 80%-99% 之間，此技術除了提升傳統 Fenton 法的處理效率，且減少 50% 以上的傳統 Fenton 法產生的污泥量，降低處理場操作費用。

四、流體化床 (Fenton IV, FBR-Fenton) 法，為結合均相化學氧化 (Fenton 法)、異相化學氧化 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeOOH}$)、流體化床結晶及 FeOOH 的還原溶解等功能的新技術，其適用範圍為 $\text{COD} < 500\text{mg/L}$ ，可降低亞鐵使用量，並降低傳統 Fenton 法所產生之污泥達 60% 以上，使處理場操作費用大為減少。

柒、結論

近年來廢水汙染問題嚴重，其中家庭排放之有機廢水更對環境造成不良影響。芬頓反應來處理有機廢水，並有處理方式簡單、所需藥品較易於取得等優點，值得推廣。

由本研究得知 pH 值過高或過低對降低 COD 值都不利；當硫酸亞鐵劑量太少時，會無法將過氧化氫有效利用，催化產生·OH；而當添加過多的 Fe^{2+} ，雖可維持反應速率，但亦會發生捕捉·OH 之情形；溫度越高，分子之間運動越劇烈，反應效果愈佳。

捌、參考資料

- 一、郭重吉，國民中學自然與生活科技第四冊，民國 108 年 2 月，南一出版社。
- 二、國立臺灣師範大學化學系碩士班洪嘉駿，芬頓反應與廢水處理 (Fenton's Reaction & Waste Water Treatment)，科學 Online，2016 年 8 月 10 日。
- 三、鞏義市大千淨化材料有限公司，Fenton 硫酸亞鐵與雙氧水的比例，2018 年 10 月 23 日。
- 四、廖文彬，高偉哲，以光芬頓程序處理抗生素氯四環素廢水之研究 p.57~59, 93~105，國立中興大學環境工程學系碩士學位論文，民國 104 年 7 月。
- 五、李中光，劉新校，陳昱峰，吳孟昌，劉佳雯，Fenton 氧化法在處理生物難降解有機廢水上之應用，萬能科技大學環境工程系。
- 六、徐淑芳，周珊珊，魏信和，徐明烽，電解還原—Fenton 法處理半導體業高濃度有機廢水案例介紹，技術報導。
- 七、有機廢水電解還原 Fenton 化學氧化處理技術，萬年清環境工程股份公司。