

以 Fenton 法結合 PAC 吸附處理印刷電路板顯影去墨廢液之 可行性評估

A feasibility analysis for Develop-Etch-Strip wastewater of PCB treated by Fenton with PAC adsorption

鄭永富¹、陳錫金²、曾迪華¹、范姜仁茂¹

¹ 國立中央大學環境工程研究所

² 明志科技大學環境與安全衛生工程系

摘要

印刷電路板業(Printed Circuit Board, PCB)的顯影去墨製程中，常排出高濃度的有機廢液。傳統的處理方式，大多以酸化做為前處理，並藉由其他低 COD 濃度的廢水大量混合稀釋後，再進行後續處理，以期符合放流標準。近年來 PCB 業界為配合政府節約用水政策，將可用於稀釋顯影去墨廢液的水量減少，因而使得最終放流水 COD 值往往無法符合放流水標準。有鑑於此，本研究以 PCB 實廠的顯影去墨廢液為對象，評估以 Fenton 法結合 PAC 吸附之處理方法，分別探討 Fenton 及 PAC 操作程序對 COD 處理效能之影響，藉以評估其操作之可行性。研究結果顯示，影響 Fenton 法去除顯影去墨廢液 COD 之因子主要為過氧化氫濃度與亞鐵濃度。PAC 平衡吸附實驗顯示曲線屬單層吸附現象，對 COD 有極高的吸附能力，去除率約在 75%。PAC 的動力吸附試驗顯示吸附 5 分鐘即可得到 92% 吸附量，經 50 分鐘可達吸附平衡。顯影去墨廢液酸化後，再以 Fenton 法與 PAC 吸附法個別進行處理時，單獨 Fenton 法較單獨 PAC 吸附有較佳之處理效果。若顯影去墨廢液經酸化處理後，再以 Fenton 與 PAC 進行組合處理時，發現以 PAC+Fenton 之組合對 COD 之去除效果最佳，COD 濃度可自 1800mg/L 降至 ≤ 120 mg/L 之國家放流標準。

關鍵字：Fenton、PAC、顯影去墨廢液、印刷電路板

一、前言

印刷電路板為電子資訊產業之重要零組件之一，其功能是將電子零組件連接在一起，使其發揮整體功能，因此為所有電子資訊產品不可或缺的基本構成要件。在政府及產業界的大力推動下，我國印刷電路板生產，已躋身成為世界主要的供應國。依據 WECC 世界電子電路理事會全球 PCB 產業統計報告，2006 年全球 PCB 總產值約達 453 億美元，而我國產值約達 71.56 億美元(台灣電路板協會，2007)，約佔全世界 15.8%，全球排名第三，為國內重要產業之一。然而該行業卻是一個高污染高耗水量的產業，每年用水量高達 5000 萬噸，此用水量約佔電子業總用水量 40~50% (水利署，2008)，由於近年水資源日益匱乏，政府積極輔導廠商推動工業節水，經濟部水利署已完成提升用水回收率策略，預計 2011 年工業用水回收率將由 2002 年的 41% 提升至 65%(水資源政策白皮書，2007)，並透過法令及獎勵措施積極推動節水，多數 PCB 廠商，也積極配合政策進行節約用水政策。但隨著節約用水成效的提升，確也衍生了廢水處理後 COD 值無法低於放流水質標準 120mg/L (行政院環境保護署，2008) 之頻率升高的問題。

上述現象之原因，主要為印刷電路板製造業在顯像、剝膜或去墨製程中，所排放出高濃度的有機廢液，如顯像廢液、剝膜廢液及去墨廢液等，這些廢液量雖不多但有機污染濃度極高，其 COD 值可高達數萬至數十萬 mg/L，所造成的 COD 污染量相當可觀，約佔整廠廢水總 COD 污染量的 60~80%，這些廢液儼然是電路板工廠廢水 COD 污染的最主要來源。

大部分的工廠現行處理顯像、去墨/膜廢液的方法是，先以酸化及化學混凝沈澱作為前處理，然後，再導入後續的生物及物化處理系統；雖前段處理能有效去除 60~70% 的 COD，但處理後 COD 值依舊高達數千 mg/L，故大都依靠其他 COD 值較低之廢水大量混合稀釋，以符合放流水標準，然而，當水回收率提升的同時，也相對使預作稀釋之低濃度 COD 廢水減少，因而造成，隨著節水成效的提升，放流水合格率卻呈現下降，廢水處理後之 COD 值不易達到現階段之放流水水質標準(COD 值 \leq 120mg/L)的窘境。

由上述分析可知，印刷電路板廠之顯影去墨廢液經酸化處理後之高 COD 濃度，仍需更進一步之處理。Fenton 法具有氧化反應快，對有機物之氧化較無選擇性，且使用 H₂O₂ 為氧化劑，反應後對環境較少負面影響等優點，被廣泛應用於生物難分解之有機毒性廢水處理，此外，粉末活性碳(PAC)由於具有巨大之吸附比表面積，吸附反應快、操作簡單等優勢。若能將上列技術加以結合應用，相信對處理顯影廢液所遭遇的問題將有所助益。準此，本研究目的乃針對 PCB 廠主要 COD 來源的顯影去墨廢液，選擇以 Fenton 法配合 PAC 吸附處理方式進行研究，探討使該廢液 COD 值可處理至 \leq 120mg/L，從而直接放流。為達上述目的，

本研究內容包括顯影去墨廢液水質特性分析、酸化前處理、Fenton 化學氧化處理、PAC 吸附處理與建立 PAC 吸附處理之最佳參數等，並結合 Fenton 及 PAC 二種處理程序，處理實廠廢水，並驗證其可行性。

二、材料與方法

本研究針對印刷電路板業顯影去墨廢液，先以酸化程序進行前處理，並對酸化程序進行效果評估，以求取較佳之操作方式及控制參數。酸化完成之廢液，採 Fenton 法結合 PAC 吸附法進行實驗，以求取有機物二次降解之最佳去除效率及操作條件，使該股廢液 COD 濃度可直接符合現階段放流水管制值，達成直接放流目的。

1. 水樣來源

本研究所使用的廢水原液，係採自桃園縣龜山工業區某上市公司之印刷電路板廠，顯影、剝膜廢液。實驗期間，以不定時至該公司廢水處理廠所設置之顯影、剝膜廢液收集槽採取，而顯影、剝膜廢液經酸化後之廢液，則取自該廢水處理廠酸化處理單元之壓濾系統濾液。

2. 顯影廢液酸化實驗

(1) 顯影廢液酸化滴定分析

取 1000mL 顯影去墨廢液置於燒杯中，將燒杯置放於磁石攪拌器上，加入磁石，設定攪拌速度 130 rpm，以滴定管每次添加 1mL 濃度 5N H_2SO_4 ，觀察並記錄其 pH 值及水色變化，至 pH 低於 3 結束，將酸化之顯影去墨廢液以 100 μ m 濾紙過濾，取濾液檢測 COD 濃度，將數據製作成定量曲線。

(2) 顯影廢液酸化操作參數分析

取 1000mL 顯影去墨廢液置於六杯燒杯中，將燒杯置放於攪拌器上，設定攪拌速度 130rpm，將六杯顯影去墨廢液分別設定在 pH (2、3、4、5、6、7) 之操作值，經以硫酸調整 pH 至各設定之 pH 值，經酸化反應完全後，靜置 1 小時。將酸化之顯影去墨廢液以 0.45 μ m 濾紙過濾，取濾液化驗 COD 值。

3. Fenton 化學氧化法批次試驗

(1) 亞鐵種類選用之探討

以定量瓶量取 500 mL 實驗原水二杯，置於 1000mL 圓型燒杯中。將二杯原水分別加入硫酸亞鐵及氯化亞鐵($Fe^{2+}=1000$ mg/L)及過氧化氫($H_2O_2=1500$ mg/L)，以一次添加方式進行。以 130rpm 轉速快混 120 分鐘。反應中控制 pH 於 3 之固定值，其調整 pH 之方法，以加入 1N 之硫酸或氫氧化鈉做為調整。於快混結束後，取

水樣以 0.45 μ m 濾紙過濾其雜質，然後再進行 COD 值分析，以比較其 COD 去除效率。

(2)最佳 Fe²⁺/H₂O₂ 加藥比值探討

實驗原水，以定量瓶量取 500mL 置於 1000mL 圓型燒杯中，加入不同濃度之硫酸亞鐵(2000~6000 mg/L)及過氧化氫(1000~3000 mg/L)，以 130rpm 轉速快混 30、60、120 分鐘，反應中控制 pH 於 2~4，於快混結束後，取 30~50mL 水樣，以 0.45 μ m 濾紙過濾，再進行 COD 分析。取完水樣後，以氫氧化鈉調整 pH 至 8~9 之間。並以 30rpm 轉速慢混 10 分鐘，慢混結束後靜置 1 小時模擬沉澱，取上澄液並經過濾後分析其 COD 濃度。

4.顯影酸化廢液 PAC 吸附處理批次試驗

本研究吸附試驗所採用之活性炭為以理興業有限公司所提供，活性炭型號為 C-202，比表面積 1150m²/g，含水率為 2.5%，灰份 13.05%，可吸附碘值為 918mg/g，可吸附糖蜜值 117 mg/g，粒度分析經 325 號篩通過百分比為 68.2%，pH=8.55。

(1)平衡吸附實驗

分析水樣之最初 COD，加入 1000mL 廢水於各燒杯中，置於攪拌台，精秤重 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9 g 的 PAC，分兩批次放入 12 個 1000mL 的試樣瓶中，進行攪拌吸附。設定攪拌速度為 130rpm，攪拌時間 2 小時，攪拌完畢後，將水樣以 0.45 μ m 濾紙過濾以去除碳粒，取濾液分析 COD 值。

(2)吸附動力實驗

分析水樣之最初 COD 濃度，取 1000mL 預處理之水樣，置於恆溫攪拌器，設定溫度 25°C，攪拌速度 130rpm，加入 5 克粉末活性炭，並開始記時，於反應開始後之 5、10、20、30、50、80、120、150、180 分鐘分別採樣，將水樣以 0.45 μ m 濾紙過濾以去除碳粒，取濾液化驗 COD 值。

(3) pH 對吸附之影響分析

分析水樣之最初 COD 濃度，取 500mL 預處理之水樣六杯，置於攪拌器上，開起攪拌器，並設定攪拌速度為 130rpm，調整各杯水樣之 pH 值(設定 pH 值為 2、3、5、7、9、11)，精秤 2.5 克粉末活性炭，並加入各杯水樣中，反應 120 分鐘後分別採樣，將水樣以 0.45 μ m 濾紙過濾，以去除碳粒，取濾液分析 COD 值，比較不同 pH 值下該粉末活性炭對處理之水樣之吸效果。

5.Fenton 法結合 PAC 吸附實驗

利用先前之 Fenton 法與 PAC 吸附實驗所得之結果，選擇較佳之操作條件，將酸化後之顯影去墨廢液，以 Fenton 法與 PAC 吸附法進行各式串聯組合處理，其串聯組合方式如下：

(1)Fenton 法 + PAC 吸附處理

將顯影去墨/膜/經酸化後之廢液先以 Fenton 法進行第一段處理，處理後之濾液再進行第二段之 PAC 吸附處理。

(2)二段式 Fenton 法處理

將酸化後之顯影去墨廢液先以 Fenton 法進行第一段處理，反應後經回調 pH 值至 8~9，靜置沉澱後，將水樣過濾雜質後，再進行一次 Fenton 法處理。

(3)PAC 吸附 + Fenton 法處理

將酸化後之顯影去墨/膜廢液先以 PAC 吸附法進行第一段處理，處理後之濾液再進行第二段之 Fenton 處理。

6.實驗分析項目及方法

(1)化學需氧量(COD)分析: 文獻中(潘鐘等人,1994)所提之修正過重鉻酸鉀迴流法,與 96 年 8 月環署檢字第 0960058228 號公告之重鉻酸鉀迴流法(W515.54A)之檢測分析方法相同,故亦可克服 Fenton 法,氧化過程中之過氧化氫殘留對 COD 分析干擾之問題。為避免文獻之誤用,故於分析前,先以純水添加定量之過氧化氫作為水樣,以此方法進行過氧化氫對 COD 分析干擾克服之驗證。

(2).水中氫離子濃度指數測定方法—電極法(W424.51A)

(3).水中導電度測定方法—導電度計法(W203.51B)

(4).水中濁度檢測方法—濁度計法 (W219.52C)

(5).水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法—火焰式原子吸收光法(W306.52A)

三、結果與討論

1.顯影去墨廢液水質特性

本研究中所使用之廢水原液,外觀呈現藍綠色,氣味具輕微刺激性,表層有少許油膜,靜置數分鐘後產生白色沈澱物質。由於廢水是油墨及乾墨與鹼性顯影去墨廢液發生皂化反應,生成有機酸鹽的水溶液,劇烈搖晃下會產生許多細小泡沫。經分析廢水原液之水質如表 1 所示,水質特性中 pH > 13,屬強鹼性, COD 濃度約 4800~5300 mg/L,導電度約 150~200 ms,SS 約 80~100 mg/L,重金屬分析顯示,顯影廢液中含有之重金屬包括銅 3.94mg/L;鉛 0.51mg/L;鎳 0.16 mg/L;鋅 0.07 mg/L;鉻 0.09 mg/L;鎘 0.004 mg/L。

2.顯影廢液酸化處理

(1)顯影廢液酸化反應過程之觀察

以硫酸滴定顯影去墨廢液之實驗過程,可觀察到顯影廢液顏色與化學反應之變

化，滴定曲線示如圖 1。由圖 1 中可觀察到滴定曲線有三個折點，由於顯影去墨廢液之主要成份為顯影液(Na_2CO_3)，屬雙質子弱鹼，與去墨液(NaOH 或 KOH)屬單質子強鹼，當顯影去墨廢液與強酸進行中和時， H_2SO_4 將先與 NaOH 反應生成 Na_2SO_4 與 H_2O ，接著 H_2SO_4 將與 Na_2CO_3 反應，生成 NaHCO_3 ，最後生成 CO_2 與水，所以滴定曲線三個轉折點，其滴定之反應如下：

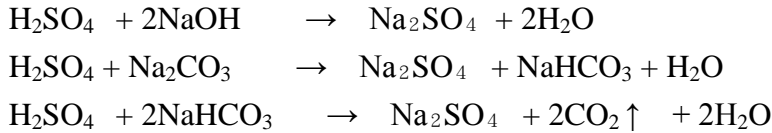


表 1 顯影去墨廢液水樣特性分析

分析項目 採樣日期	pH 值	COD (mg/L)	導電度 (ms)	SS (mg/L)	銅 (mg/L)	鉛 (mg/L)
2008/02/20	13.38	4971	173	87	-	-
2008/03/10	13.56	4845	154	82	-	-
2008/04/20	13.26	5277	198	95	3.94	0.51
範圍	>13	4800~5300	150~200	80~100	3.94	0.51

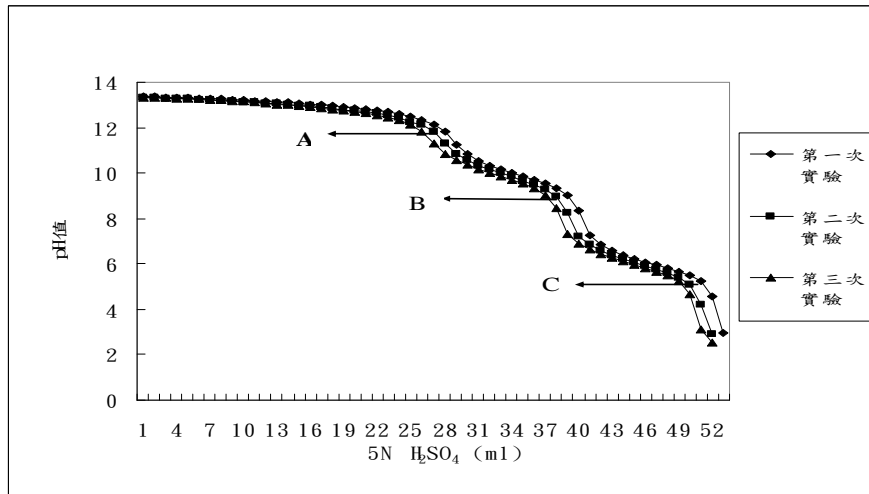


圖 1 顯影去墨廢液之酸化滴定曲線

(2) 滴定曲線之化學計量

該實廠顯影去墨廢液以濃度 60% H_2SO_4 進行酸化處理，酸化 pH 值操作調整至 4，則該實廠每處理 1m^3 之廢水需酸量及處理成本可由圖 1 推算之，其中，把 1 L 廢

水之 pH 調至 4，需要 50ml 之 5N H₂SO₄，此酸當量為 0.25 eq/L，換算為加藥量約為 11.57 L/m³，折算每 m³ 顯影去墨廢液酸化處理成本約 24.3 元。

(3) 顯影廢液酸化效果評估

顯影去墨廢液酸化處理，當 pH 值在 7 以下之酸性環境，可促使溶解於該廢液中的有機性鹽類之溶解度降低，使其析出形成固體狀有機懸浮顆粒，若能有效分離去除該懸浮墨渣，則可大幅降低廢液 COD 濃度。

由酸化沉澱效果可看出酸化 pH 值控制在 2~5，其析出墨渣可得到較好的沉澱效果，而 pH 6~7，酸化後析出之墨渣沉降效果較差，且不同原廢水 pH 酸化後之析出墨渣結構及顏色也有所不同，析出墨渣隨著 pH 值降低，其顏色變化由深藍色趨轉為淺藍色。

圖 2 及 3 為顯影去墨廢液在不同 pH 值酸化處理後 COD 剩餘濃度及 COD 去除率，由圖可看出酸化在 pH 6~7 時，相對 COD 值約為 4200~4300 mg/L，與原液 COD 值 4426 mg/L 比較，COD 去除率約 5% 左右，處理效果偏低，而酸化 pH 值控制在 2~5 處理後，剩餘之 COD 約 1500~1700 mg/L，與原 COD 值比較，COD 去除率可達 62%~66%，有較佳的處理效果。如以酸化之 pH 值對應 COD 去除效果，做為酸化操作最適 pH 值以 pH 3~4 為最佳，COD 去除可達 65% 左右。

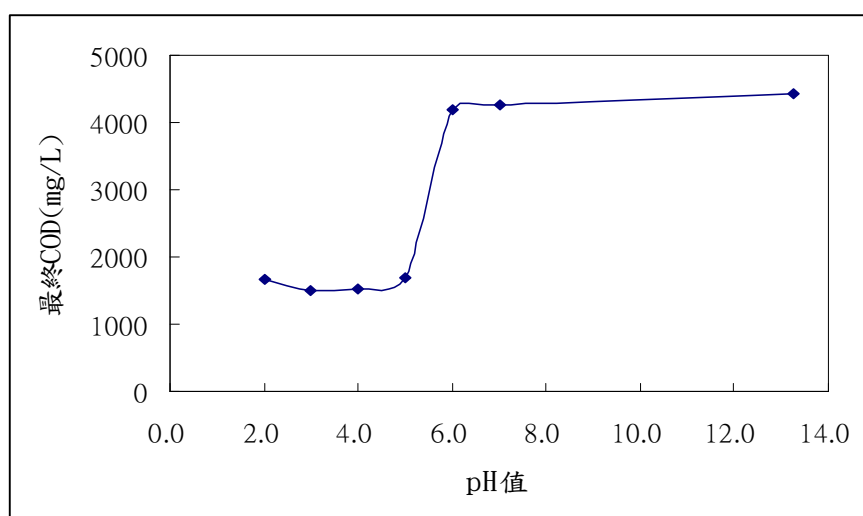


圖 2 不同 pH 值酸化處理後之 COD 剩餘濃度關係

文獻顯示，酸化前處理 pH 控制在 pH 3 時，其 COD 去除率約在 62% (經濟部工業污染技術服務團，1993)，與本研究最適 pH 3~4 之 COD 去除率相近，然而，酸化後加入不同之鹼劑、混凝劑或 polymer，微調 pH 值後，對 COD 去除率確實有所提升，然因效果並不顯著，在方法選用上本研究仍建議以操作簡單為宜。

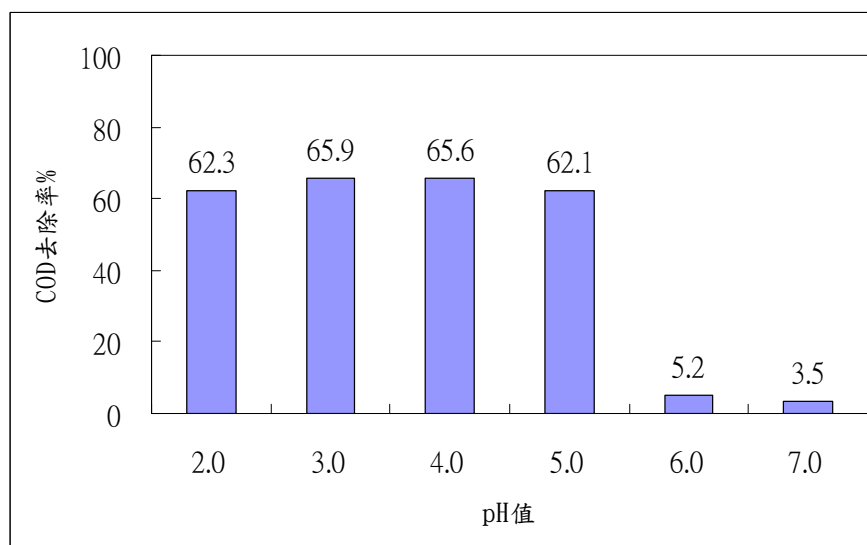


圖 3 酸化 pH 值與 COD 去除率之關係

3.Fenton 化學氧化處理

(1) 亞鐵催化劑之選擇

由表 2 之實驗結果得知，原水 COD 為 1816mg/L，以硫酸亞鐵作為 Fenton 之亞鐵劑進行處理後，COD 可降至 764.3 mg/L，而以氯化亞鐵作為亞鐵劑，則 COD 只可降至 910.5 mg/L。二種不同亞鐵劑對 COD 去除率之比較，可明顯看出以硫酸亞鐵作為 Fenton 之亞鐵劑，其 COD 去除效率約可高出氯化亞鐵 8%，分析上述結果，可能之原因，應為不同之亞鐵化合物，解離後將形成不同之無機鹽類，而不同的無機鹽對 Fenton 法處理有機物產生不同程度之影響，由林氏(1995)研究報告中(林奮宏，1995)指出，無機鹽對 Fenton 處理有機物之影響，主要因素有三：包括(1)無機鹽會與有機物競爭氫氧自由基，使有機物氧化分解量減弱；(2)無機鹽類會與亞鐵錯合，減少氫氧自由基產生；(3)無機鹽類會消耗過氧化氫。

表 2 Fenton 處理程序中不同亞鐵劑對處理效率之影響

Fenton 之亞鐵劑 添加種類	COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	COD/H ₂ O ₂ (mg/mg)
無亞鐵劑	1816	0	-
FeSO ₄	764.3	57.9	0.70
FeCl ₂	910.5	49.9	0.60

文獻中也顯示，在單純有機物系統中，若以 COD 去除效果做為評估的依據，無機鹽存在對 Fenton 處理有機物之效果，亞硝酸鹽>碳酸鹽>氯鹽>硝酸鹽≡硫酸鹽(林奮宏，1995)。在垃圾滲出水之有機物系統中，則氯鹽>亞硝酸鹽>碳酸鹽>硫

酸鹽>硝酸鹽(林奮宏, 1995)。根據此實驗結果, 本研究後續將以的硫酸亞鐵作為 Fenton 的亞鐵劑進行相關實驗。

(2) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳比值探討

圖 4 為 Fenton 程序(氧化)在固定 H_2O_2 改變 Fe^{2+} 加藥量之不同比值下, COD 之去除率, 由圖中可看出固定 H_2O_2 添加濃度下, 隨著 Fe^{2+} 加藥量增加, COD 去除率呈現遞減的趨勢, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比值以最低比值 0.5, 所處理後之 COD 去除率可達 74.5% 為最高。

圖 5 為 Fenton 程序(氧化+凝結絆除)在固定 H_2O_2 改變 Fe^{2+} 加藥量之不同比值下, COD 之去除率, 由圖中可看出固定 H_2O_2 添加濃度下, 改變 Fe^{2+} 加藥量, COD 去除率以不同高低方式呈現。比值中以 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=0.7$, COD 去除率達 82.3% 最高。

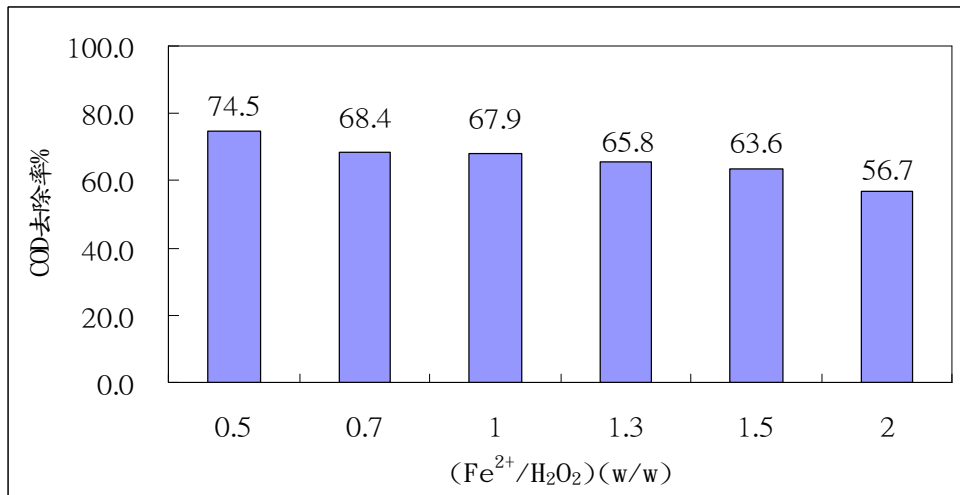


圖 4 Fenton 程序(氧化)中, 不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比值加藥量之 COD 去除率

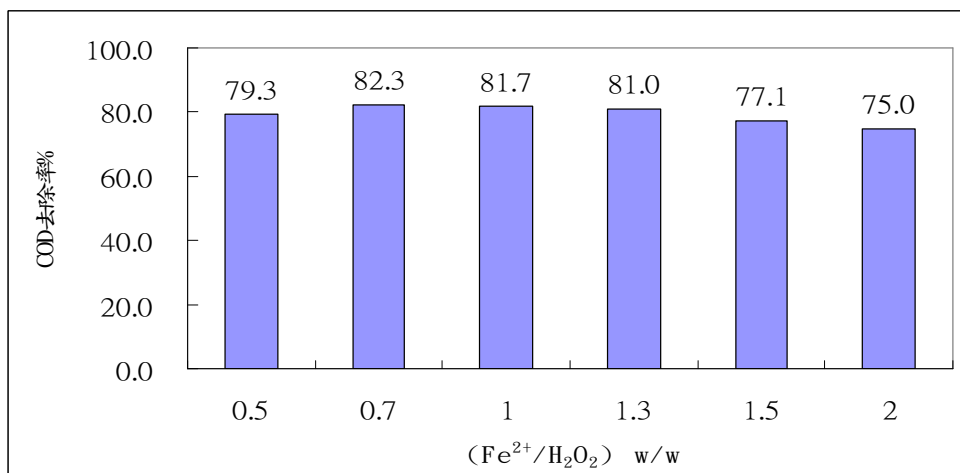


圖 5 Fenton 程序(氧化+凝結絆除), 不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ 比值加藥量之 COD 去除率

(3) 固定 Fe^{2+}/H_2O_2 比值改變 H_2O_2 加藥量對 COD 去除率之影響

由 6 圖及圖 7 可看出，在 $Fe^{2+}/H_2O_2=0.7$ 固定比值下，隨著加藥量的增加，COD 去除率隨之升高，而殘餘 COD 濃度隨加藥量增加而降低，就 COD 去除率而言，當 COD 去除率達 75%~80% 後，若繼續增加藥量，其所得之 COD 去除率將趨平緩，故要以 Fenton 法直接將顯影酸化後之廢水處理至符合國家規定之放流標準 $COD \leq 120 \text{ mg/L}$ 以下，單靠 Fenton 法進行氧化處理，是有困難的，本研究據此推測，若要達成顯影去墨廢水放流之目的，應結合其他處理程序，才能達成預期之效果。

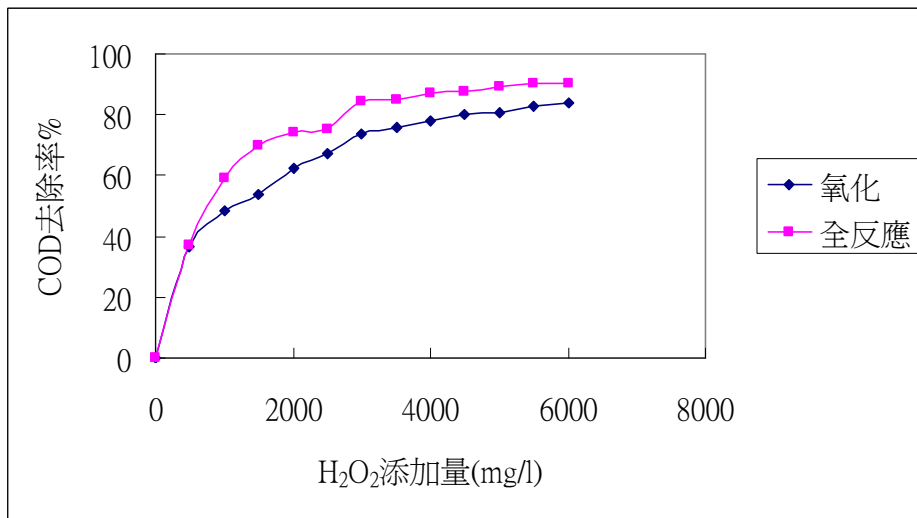


圖 6 固定 Fe^{2+}/H_2O_2 比值，改變加藥量之 COD 去除率關係($Fe^{2+}/H_2O_2=0.7$)

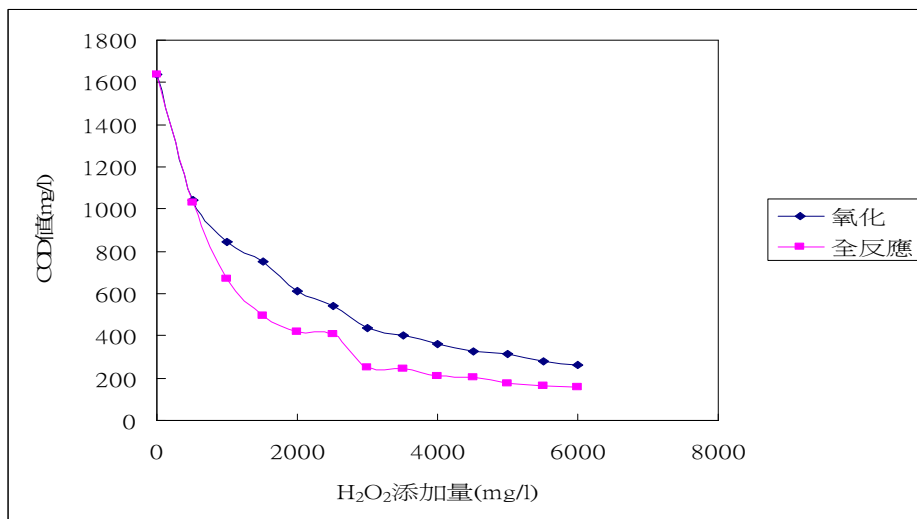


圖 7 固定 Fe^{2+}/H_2O_2 比值，改變加藥量之 COD 濃度關係($Fe^{2+}/H_2O_2=0.7$)

4.PAC 吸附處理

(1) 顯影酸化廢液之 COD 平衡吸附

顯影去墨廢液經酸化後之 COD 為 1727mg/L，如欲處理至放流最低濃度 120mg/L，由吸附試驗結果得知，顯影去墨之酸化廢液 1L 經 0~9000mg 的 PAC 進行吸附處理，依然無法達到放流限值 120mg/L。將實驗結果繪成 Freundlich isotherm 等溫吸附圖 $x/m = kC^{(1/n)}$ (圖 8)，以 $\log(C)$ 為 x 軸， $\log(x/m)$ 為 y 軸做圖，得迴歸趨勢方程式為 $Y = 1.0528X - 3.746$ ，以此推算 $1/n = 1.0528$ ，因此 $n = 0.9498$ ， $\log k = -3.746$ ，所以 $k = 0.0005$ 。

Freundlich isotherm 等溫吸附方程式之學理顯示，當 $n > 1$ 為不利吸附， $n = 1$ 為直線吸附， $n < 1$ 為有利吸附，以粉末活性碳 C-202 之 Freundlich isotherm 等溫吸附方程式求得之 $n = 0.949$ ，表示粉末活性碳 C-202 有利做為吸附酸化後之顯影去墨廢液後續之吸附處理。

依上式求得之 Freundlich isotherm 等溫方程式 (Faust and Denton, 1987)，推算顯影去墨酸化後 COD 為 1727 mg/L，以粉末活性碳 C202 吸附至放流限制 120mg/L，所須之活性碳添加量為 20130 mg/L。

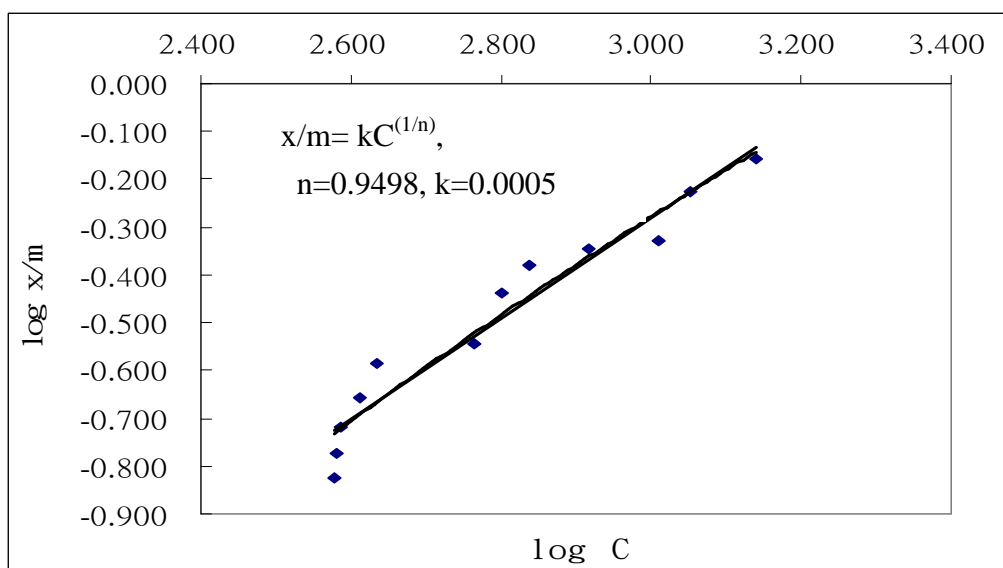


圖 8 粉末活性碳 C-202 Freundlich isotherm 等溫吸附圖

(2) 吸附動力分析

以 5000mg 粉末活性碳對 1L 顯影去墨廢液經酸化後之濾液，進行動力吸附試驗，所得之數據結果整理如圖 9。由圖得知，酸化廢液初始 COD 為 1651mg/L，約經 50 分鐘可達到吸附平衡，平衡後之最終 COD 為 385mg/L，COD 去除率約為 77%。從圖 10 吸附時間與 COD 去除率關係中，更可觀察到，在 5 分鐘內的曲線約呈 85 度上升，過 5 分鐘後曲線斜率趨緩，由此可知，該 PAC 對顯影去墨廢液酸化後之吸附速率，於 5 分鐘內既可達 92%，吸附速率約 3.24mg/s，而完整吸附

平衡約於 1 小時內可完成。

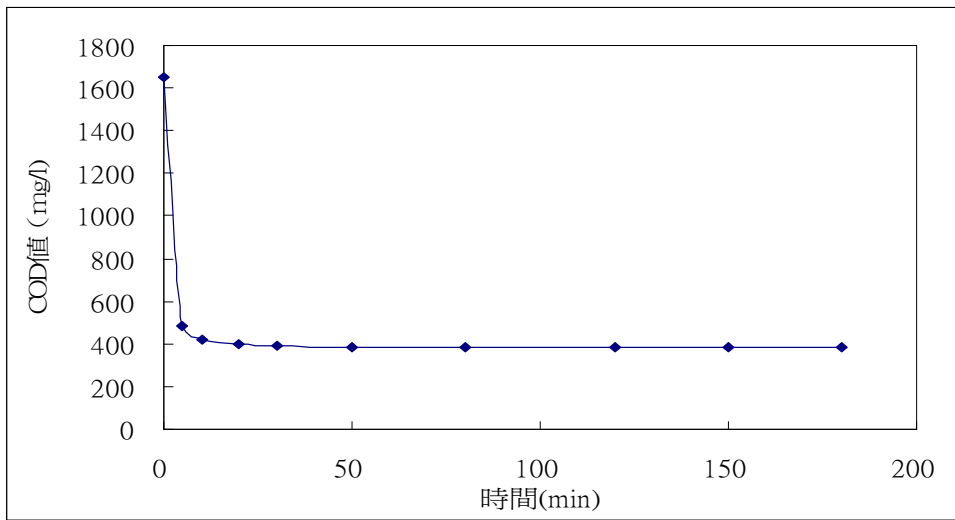


圖 9 活性碳吸附時間與最終 COD 濃度關係(註:吸附溫度為 26.3°C , pH 為 3.82)

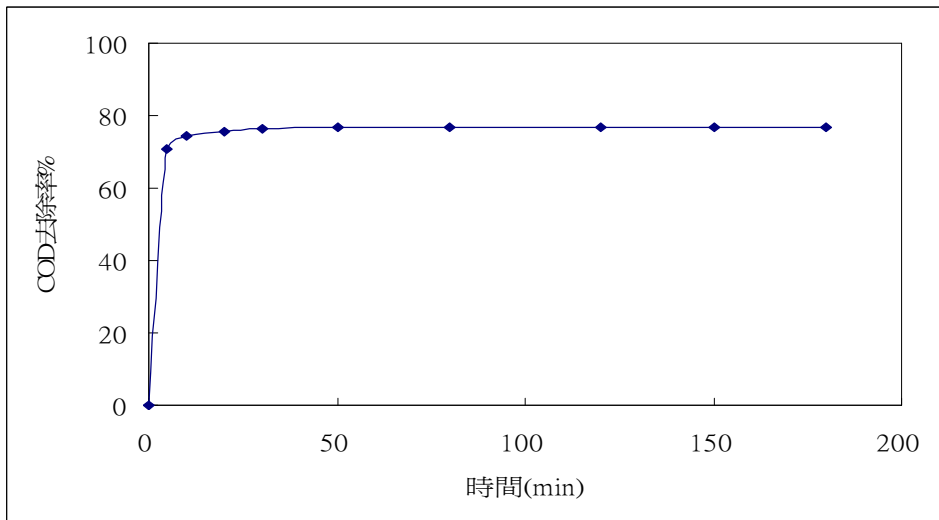


圖 10 活性碳吸附時間與 COD 去除率關係(註:吸附溫度為 26.3°C , pH 為 3.82)

5. Fenton 與 PAC 吸附組合處理之可行性探討

(1)Fenton 法 + PAC 吸附組合

由表 3 Fenton 法 + PAC 吸附組合試驗結果, 可得知若以 Fenton 法進行第一段處理, 原水 COD 為 1823mg/L, 處理後之剩餘 COD 為 357.4mg/L, COD 去除效率 80.4%, 結果可符合預期, 然而, 若將第二段之 PAC 吸附處理效率與第一段相比較, 效果明顯降低, 處理後 COD 值為 319mg/L, COD 處理效率只有 10.7%, 尚無法達到放流標準之 120 mg/L 以下。無法達到預期處理效果之主因, 主要為第二段之 PAC 吸附處理效率較低, 分析其原因可能為 Fenton 處後之溶液中, 含

過高之鐵系離子、鐵系化合物及無機鹽類，上述物質與有機物競爭吸附位置，導致吸附效果降低。

(2)二段式 Fenton 處理

將酸化後之顯影去墨廢液，先以 Fenton 法進行第一段處理反應後，經回調 pH 至 8~9，靜置沉澱後，將水樣過濾後，再進行一次 Fenton 法處理，實驗過程為取 1L 水樣加入 2100mg/L 亞鐵及 3000mg/L H₂O₂，pH 調整在 3，快混 60min，後將 pH 回調至 8~9 之間，將水樣過濾並分析 COD；後續取 500ml 過濾後，加入 1050mg/L 亞鐵及 1500mg/L 之 H₂O₂，pH 調整為 3，快混 60min，後將 pH 回調至 8~9 之間，將水樣過濾並分析 COD 濃度。

表 3 Fenton 法 + PAC 吸附試驗結果

原廢水	第一段 Fenton 處理		第二段 PAC 處理	
	COD (mg/L)	去除率%	COD (mg/L)	去除率%
1823	357.4	80.4	319	10.7

由表 4 二段 Fenton 法之處理結果可知，將第一段 Fenton 處理後之濾液，繼續進行第二段 Fenton 處理，處理後 COD 為 125 mg/L，處理效率 65%，處理後之水質，雖無法達放流標準，但已相當接近本研究所設定之目標值 COD ≤ 120 mg/L。

表 4 Fenton 法 + Fenton 法之二段式處理試驗結果

原廢水	第一段 Fenton 處理		第二段 Fenton 處理	
	COD (mg/L)	去除率%	COD (mg/L)	去除率%
1823	357.4	80.4	125	65

(3)PAC + Fenton 處理:

由於前述之二種組合，都無法達到預定效果，本研究改採以 PAC + Fenton 串聯之組合，進行可行性試驗。將酸化後之顯影去墨廢液先以 PAC 吸附進行第一段處理，處理後之濾液再進行第二段之 Fenton 處理，其處理程序乃取 1L 水樣加入 5000mg 的 PAC，快混 60min 後，將水樣過濾並分析 COD；過濾後之水樣取 250ml 數杯，進行後續之 Fenton 處理，將各水樣加入不同濃度範圍之 Fe²⁺ (210~700 mg/L)

及 H_2O_2 (500~1300mg/L)， $Fe^{2+}/H_2O_2=0.7$ ，於 pH 3 的環境，快混 30min，後將水樣 pH 回調至 8~9，靜置 10min 後，取上澄液過濾並分析 COD 濃度。實驗結果如表 5 所示，酸化後之顯影去墨廢液以 PAC 吸附法進行第一段處理，原廢水 COD 為 1833mg/L，處理後之剩餘 COD 為 364.5mg/L，COD 吸附去除率達 80.4%，顯示 PAC 做為第一段處理對該廢液之 COD 吸附效果良好。經處理後之濾液再以 Fenton 進行第二段處理，Fenton 對於 PAC 吸附處理後之濾液有更高的氧化去除效果，COD 的氧化去除率可達 82~90%，處理後 COD 值遠低於放流標準 120 mg/L。

表 5 PAC+Fenton 組合試驗數結果

第一段:PAC 處理							
原廢水 COD (mg/L)		最終 COD (mg/L)		去除率 (%)		藥劑成本 (元/m ³)	
1833		364.5		80.1		140	
第二段:Fenton 處理							
組數	原廢水 COD (mg/L)	COD (氧化) (mg/L)	去除率 (%)	COD (全反應) (mg/L)	去除率 (%)	藥劑成本 (元/m ³)	串聯組合成本 (元/m ³)
1	364.5	78.11	78.6	65.04	82.2	10.6	150.6
2	364.5	54.8	85.0	50.91	86.0	14.9	154.9
3	364.5	48.09	86.8	39.26	89.2	21.3	161.3
4	364.5	43.14	88.2	36.32	90.0	27.6	167.6

四、結論

1. 顯影去墨廢液以 H_2SO_4 進行酸化處理，酸化 pH 值之操作控制在 3~4 之間時，可得到較高 COD 去除率，約可達 65.5%。
2. Fenton 化學氧化法之亞鐵劑的選用，以硫酸亞鐵做為過氧化氫之催化劑的 COD 氧化效果，較氯化亞鐵為佳。
3. 酸化後之顯影去墨廢液以 Fenton 進行處理，以 $Fe^{2+}/H_2O_2=0.7$ 固定比值條件，在改變不同 Fe^{2+} 及 H_2O_2 劑量時，可發現，當劑量 $Fe^{2+}=2100mg/L$ ； $H_2O_2=3000mg/L$ 時，其 COD 去除率較為顯著(約 75%)，持續提高 Fenton 藥劑量，COD 去除率提升現象趨緩。

4. 顯影去墨酸化廢液以 PAC 進行平衡吸附試驗結果顯示，PAC 吸附 COD 的效果約 75%，COD 去除率欲提高至 95%，使處理水質可達 $\leq 120\text{mg/L}$ 之放流水標準，需 3~5 倍之 PAC 添加量，方能達成。
5. 顯影去墨廢液先經酸化處理後，再以 Fenton 與 PAC 進程序組合時，以 PAC+Fenton 之組合對 COD 之去除效果最好；其中 COD 濃度可由 1800mg/L 降至 $\leq 120\text{mg/L}$ 之國家放流水標準，顯示該組合為處理顯影去墨廢液極為可行之程序組合。

參考文獻

- TPCA 台灣電路板協會，WECC 全球 PCB 產業統計報，2007 年 10 年。
- 經濟部工業污染技術服務團，印刷電路板製造業水污染防治技術手冊，1993 年 3 月。
- 水利署：PCB 產業缺限水緊急應變措施，節水資源網，2008 年 4 月。
<http://www.wcis.itri.org.tw/policy/crashprogram-4.asp>
- 水資源政策白皮書，經濟部水資源局<http://www.wrb.gov.tw/window/index.html>，2007 年。
- 行政院環境保護署，環保护法規，2008 年 4 月。
<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>
- 潘鐘，高思懷，張芳淑，「COD 分析上過氧化氫影響之克服」，第八屆環境分析化學研討會論文集，17-21 頁，1994 年 6 月。
- 林奮宏，「無機鹽對 Fenton 處理有機物之影響」，淡江大學水資源及環境工程研究所，碩士論文，1995 年 6 月。
- 蔡木川，「石化污泥吸附劑對苯之吸附、脫附影響研究」，國立成功大學環境工程研究所，碩士論文，2001 年。
- Faust, O. M. and Denton, S. "Adsorption Process for Water Treatment" Boston Butterworth, pp.16-22, pp.185-191,1987.