

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

混凝法與活性碳配合於石化廢水之處理研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV-92-17

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：林秀雄

共同主持人：

計畫參與人員：陳煜斌

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 93 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

混凝法與活性碳配合於石化廢水之處理研究

Combination of different coagulants and activated carbon for the treatment of petrochemical industry wastewater

計畫編號：CNEU-92-17

執行期限：92年1月1日至92年12月31日

主持人：林秀雄 嘉南藥理學院環境工程與科學系 教授

中文摘要

本研究以ABS製程廢水為實驗對象，採用鋁鹽、三氯化鐵為混凝劑進行處理，實驗結果發現，兩種混凝劑對COD去除率只有9%(鋁鹽)與16%(三氯化鐵)，可見廢水中含有大量的COD物質無法以混凝去除。探討原廢水之COD成份分佈，顯示廢水中能通過薄膜孔徑為10K之成份佔總COD之69%，足見廢水中含有大量小分子之有機物。添加粉狀活性碳實驗結果顯示，粉狀活性碳與混凝劑同時進行混凝時，COD去除率可提升至58%~61%。粉狀活性碳對石化廢水之吸附作用符合Freundlich等溫吸附模式理論。在混凝過程中添加粉狀活性碳，可明顯提升COD去除率，但對濁度的去除改善並不顯著，且添加之活性碳劑量越高，混凝沉降後上澄液濁度值越高。固定性固體物實驗顯示，上澄液之高濁度值乃由過剩之粉狀活性碳所造成。本研究顯示COD的去除率與粉狀活性碳加入時間無關。當粉狀活性碳為低劑量添加時，濁度的去除率與粉狀活性碳加入時間無關，但當粉狀活性碳的添加劑量提升至25mg/L時，粉狀活性碳越晚加入，濁度之去除效果越差。

關鍵字：石化廢水、粉狀活性碳、混凝劑、吸附、等溫平衡

Abstract

In this study, coagulation with/no activated carbon were evaluated for the treatment of petrochemical industry wastewater. The purpose of this study is to investigate the removal of suspended solids and COD by using coagulation and activated carbon. The experimental results showed that by using polyaluminium chloride(PAC) and ferric chloride as the coagulants, the turbidity removal efficiency both are exceptionally high but only slightly efficiency in COD removal. By adding powdered activated carbon with coagulation, the COD removal is up to 58% to 61%. Besides, the powdered activated carbon for the ability of adsorption of wastewater is fitted in with Freundlich Adsorption isotherm theory. Furthermore, the result reveals that there is no difference when powdered activated carbon was added.

Key: petrochemical industry wastewater、powdered activated carbon、coagulants、isothermal equilibrium

一、前言

台灣ABS 樹脂原料年產量佔全球年總生產量之28%，其製造工廠廢水水質成份特性分析TKN/COD=0.17~0.22，為一典型之高有機氮廢水。此類廢水往往含有具生物毒性或抑制性之化合物，造成生物處理的困難性，進而影響生物程序之除氮效率，含氮有機污染物或氮化物若被排放於承受水體，將使水質惡化，甚至危害人體健康⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。除傳統處理程序外，相同研究亦積極利用其它技術，處理ABS 廢水及其相同之化合物，張氏⁽⁵⁾利用Fenton 及薄膜程序處理水溶液中丙烯[?]，成效頗佳。廖氏⁽⁶⁾利用似Fenton-like 處理水溶液中丙烯[?]，發現大量丙烯[?]最後以氮氣釋放。陳氏⁽⁷⁾嘗試以混凝結合薄膜處理ABS 廢水。林氏⁽⁸⁾研究不同操作試驗與藥劑添加方式對Fenton 處理ABS 廢水，發現上述二者對效率之影響極大。化學混凝法是廢水處理程序中最常見的一個步驟，特別是國內許多工廠只採化學混凝處理，或是在生物處理前後，所採用化學混凝處理加強去除的效果，使得化學混凝扮演重要角色，化學混凝處理的效果受到混凝劑種類、加藥量、攪拌、溫度、pH 值、水中所含鹽類...等因子所影響，其中以混凝劑種類影響最大⁽⁴⁾。粉狀活性碳是在三級處理廢水中最普遍且有效的方法是採用活性碳吸附處理，由於活性碳具有特殊的孔隙結構和表面官能基，並具有化學穩定性、足夠的機械強度及耐酸鹼等特性，對液體中的有機物質有很強的吸附能力⁽⁹⁾。本研究過去所採用之混凝、薄膜等方法處理石化廢水，其COD 值處理成效有限，為進一步提升COD 之去除率，嘗試結合粉狀活性碳，以不同劑量粉狀活性碳濃度下進行等溫平衡實驗，再利用混凝劑與粉狀活性碳之結合，得知粉狀活性碳的最佳加藥

量，評估粉狀活性碳加入混凝程序的時間，並利用固定性固體量來探討活性碳的劑量增加是否會影響濁度的去除率

二、實驗材料與方法

1、實驗材料

- (1) 混凝劑：三氯化鐵 FeCl_3 (試藥級)、硫酸鋁 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)\cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ (試藥級)。
- (2) 鹼度： NaHCO_3 (Merck, 試藥級)。
- (3) 硫酸 H_2SO_4 (Merck, 試藥級) 與 6MNaOH (Merck, 試藥級)：調整pH值。
- (4) 粉狀活性碳 (Merck, 試藥級)

2、儀器設備

- (1) 攪拌混凝試驗設備 (Cherng Huei, Jar tester)
- (2) 濁度測定計 (HACH 2020 - Turbidimeter)
- (3) 水浴式恆溫震盪器 (BT-350)
- (4) 高溫烘箱 (DENG YNG, DF-40)

3、實驗方法

3-1 化學混凝單元

(1) 最佳混凝劑量：

於室溫下，取數個燒杯內裝500ml 之廢水水樣，放置於瓶杯(jar test)試驗機，加入不同的混凝劑量，調整pH=7，以100rpm 快混2 分鐘，再以30rpm 慢混28 分鐘，混凝後靜置30 分鐘，再取上層液，分析其濁度、COD 與pH 值，以分別求出兩種混凝劑(硫酸鋁、三氯化鐵)的最佳劑量範圍。

(2) 最佳混凝pH 值：

於室溫下，取數個燒杯內裝500mL 之水樣放置於瓶杯試驗機，以最佳劑量與相同攪拌時間條件下操作，於慢混時調整不同pH 值混凝，混凝後靜置30 分鐘，再取上層液，分析其濁度、COD，以找出兩種混凝劑(硫酸鋁、三氯化鐵)之最佳pH 值範圍。

(3) COD 值去除效率：

根據上述(1)及(2)之實驗步驟，分別測試在不同混凝劑劑量與不同pH值下之COD值，除探討混凝過程之COD值之去除效率外，也評估廢水之濁度去除率與COD去除率之關聯性。

3-2 恆溫吸附效能之實驗

粉狀活性炭劑量為1、5、10、15、25g/L 各別投入1L的廢水中(在pH7、pH7.5或pH8)，攪拌速度為130rpm，反應時間為6、18或24小時，實驗溫度為室溫，經由以上的數據可推導吸附等溫線之經驗公式。

3-3 活性炭加藥量之影響

經由實驗3-1(2)的最佳劑量與最佳pH值進行混凝試驗，在快混過程中投入0、0.1、0.4、0.7、1、5、10、15、20或25g/L粉狀活性炭入廢水1L中，檢測上層液之COD值。

3-4 粉狀活性炭投入時機

經由上述實驗最佳混凝劑量進行混凝試驗，於混凝過程中投入1、10或25g/L之粉狀活性炭，投入時間為0、1、2、5或15分鐘，以研究不同投入時間對COD與濁度去除率之影響。

3-5 上層液FS實驗

經由3-4實驗的上層液取5ml加入已稱重的乾鍋為B，放入105°C烘箱蒸乾，稱重後得到A，繼續以高溫烘箱550°C烘乾後得到D。公式如下：

$$\text{固定性固體量}(\% (W/W)) = \frac{(D-B) \times 100}{A-B}$$

A：樣品乾燥後之固體及乾鍋之重(g)

B：乾鍋之重(g)

D：樣品經550°C燃燒後剩餘固體及乾鍋之重(g)

三、結果與討論

1. 最佳劑量實驗

圖1與圖2是廢水在不同的混凝劑量下，

濁度去除率與COD去除率之變化趨勢。由實驗結果發現使用FeCl₃在700mg/l的劑量下有較高的濁度去除率(96.77%)，對濁度去除而言，三氯化鐵比硫酸鋁的效果較佳且其劑量範圍較為廣泛；在COD去除方面由圖2顯示三氯化鐵比硫酸鋁佳，但兩者的去除率皆很接近(三氯化鐵600mg/L與硫酸鋁400mg/L)，實驗顯示，本研究中所使用之混凝劑對ABS廢水之COD去除效果不佳，兩者最高去除率皆不超過6%。

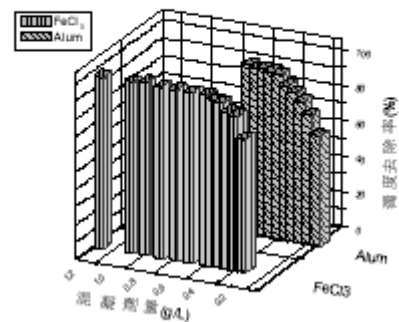


圖1 硫酸鋁、氯化鐵的最佳劑量濁度去除率(pH7)

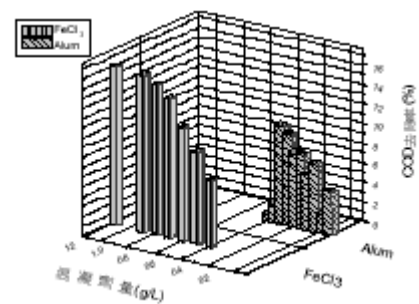


圖2 硫酸鋁、氯化鐵的最佳劑量COD去除率(pH7)

2、最佳pH值實驗

觀察圖3發現廢水混凝後具較佳之濁度去除率的pH值分別為三氯化鐵(pH=3~13)

與硫酸鋁 (pH=5~12)，由此可知前者的 pH 值較廣泛，且去除效果也較好。圖4 顯示三氯化鐵pH=7 與硫酸鋁pH=8 最佳pH 值，兩種混凝劑針對COD去除之適合pH 範圍不若濁度來得廣泛，且去除效果也不如濁度之去除效果來得好。

3、分子量分佈與COD 值之比例

上述混凝試驗結果顯示，大部份COD 物質無法以混凝去除，吾人推測廢水中含有大量小分子物質，為瞭解廢水中物質成份大小之概略分佈，故進行簡易之濾篩實驗。過濾的程序是先以裝有直徑90mm，孔徑1.0 μm濾紙之漏斗過濾器，用重力沉降之方式濾除上層液之懸浮物質，再將濾液通過0.45 μm孔徑之掃流薄膜過濾系統，當所有貯液桶之待濾液過濾完畢後，此時過濾液所含皆小於0.45 μm粒徑之物質，取部分濾液分析COD 值，再將過濾液置入貯液桶，更換過濾薄膜，以0.1μm孔徑之濾膜重複上述之掃流微過濾程序，當所有待濾液過濾完畢，再以MWCO (Molecular Weight Cut-off)為10K Daltons的薄膜再過濾先前之過濾液。所有過濾實驗之過濾壓力皆藉由閥門之開關控制在20psi。

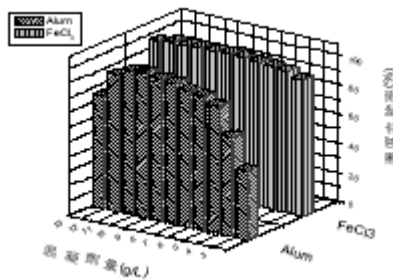


圖3 硫酸鋁300mg/L、氯化鐵700mg/L 的最佳pH值之濁度去除率

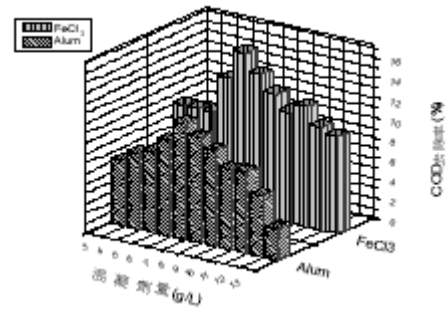


圖4 硫酸鋁300mg/L、氯化鐵700mg/L 的最佳pH之COD 去除率

依序使用0.45 μm、0.1 μm及10K Daltons等三種不同薄膜來進行分子量大小的分離，分離之次序由大分子量開始，直到分子量10K Daltons的薄膜分離完成。由圖5可知原廢水中能通過薄膜孔徑為0.45μm者，其COD 總量佔總COD 之15%，然而介於0.1μm與0.45 μm間之COD 約佔總COD 之7.6%，介於0.1 μm與10K 間之COD 約佔總COD 之8.2%，而能通過10K 薄膜之COD 物質約佔總COD 之69%，可見造成廢水COD 值之成份主要為小分子物質，因而嘗試改採粉狀活性碳與混凝劑作結合，加以去除其COD值。

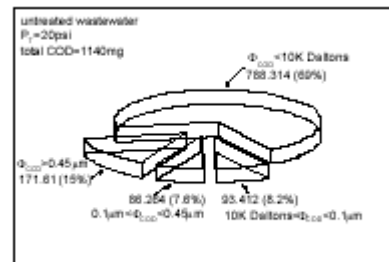


圖5 廢水中不同物質成份所佔之COD 比例

4、恆溫吸附效能之實驗

經由實驗步驟3-2 之結果繪圖如表1，實驗數據顯示，在不同pH 值下，粉狀活性碳在pH8 時對COD 之吸附效果較pH7 與pH7.5 為佳，而以粉狀活性碳的劑量來看，25g/L 有較佳的COD 吸附效果。根據

表1吸附平衡之數據，帶入吸附理論公式(如式(1)與式(2))，驗證本實驗之結果符合Freundlich等溫吸附模式，如圖6所示。粉狀活性碳在反應速率與吸附效能，可從Freundlich等溫吸附模式來探討，當K值越大，代表反應速率與吸附效能越快，由表3顯示得知在pH7.5有較佳的反應速率與吸附效能。表1.不同粉狀活性碳在廢水之COD影響

		pH		
		7	7.5	8
吸附平衡(小時)	1	1897.233	2049.012	1783.399
	5	1328.063	1460.87	1328.063
	10	1233.202	1252.174	1043.478
	15	1119.368	1195.257	1005.534
	25	929.6443	986.5613	872.7273
原廢水		2978.7	2978.7	3263.2

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (2)$$

表 2. 粉狀活性碳在不同 pH 時 K 值

	pH		
	7	7.5	8
K 值	4.56×10^{-10}	2.98×10^{-9}	1×10^{-9}

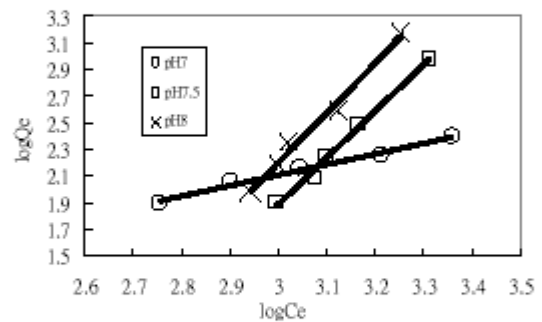


圖 6 等溫曲線

pH7	$\log Q_e = 3.7723 \log C_e - 9.3412$
pH7.5	$\log Q_e = 3.4703 \log C_e - 8.5216$
pH8	$\log Q_e = 3.7331 \log C_e - 8.998$

5. 活性碳加藥量之影響

由於圖5顯示在10K 薄膜過濾後之COD值顯示佔總整體的70%，可見廢水中含有大量小分子之有機質，而嘗試加入粉狀活性碳進行吸附試驗，其結果如圖7所示，實驗中的三氯化鐵結合粉狀活性碳對COD去除之效能，可分為三階段，第一階段在0至1g/l之間COD去除率相差8%，第二階段在1g/L至20g/l之間COD去除率相差37%，第二階段在20g/L至25g/l之間COD去除率相差無幾，由圖中可知1g/L至20g/L有良好的COD去除效果，1g/L以下與20g/L以上，COD去除效果並不明顯。然而硫酸鋁結合粉狀活性碳

對COD 去除之效能，在1g/L 至15g/L 時，硫酸鋁比三氯化鐵COD 去除率來得好，而粉狀活性碳添加劑量為20g/L 以上時，三氯化鐵對COD之去除效能較硫酸鋁為佳。由圖7 顯示不論使用三氯化鐵或硫酸鋁，粉狀活性碳添加劑量少於1g/L 時，其COD 去除效果皆不顯著。

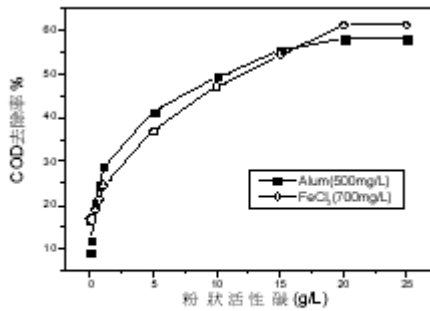


圖 7 粉狀活性碳劑量對混凝效果之影響

6、粉狀活性碳投入時機

為瞭解粉狀活性碳加入時機之影響，本節實驗嘗試改變粉狀活性碳在混凝過程中之加入時間。在濁度去除方面，其結果如圖8 及圖9 所示，由圖8 可知，當鋁鹽為混凝劑時，粉狀活性碳劑量為1g/L 或10g/L 時，濁度的去除效果良好且二者有相近之去除率，二者之去除率均與粉狀活性碳加入時間無關，但當粉狀活性碳劑量提升至25g/L 時，濁度的去除效率隨加入時間之後移而降低，顯示當加入粉狀活性碳劑量較多時，越晚加入粉狀活性碳，則濁度去除效果越差。由圖9可知，當三氯化鐵為混凝劑時，粉狀活性碳劑量為1g/L 或10g/L 時，二者濁度的去除效果顯著且有較使用鋁鹽時為佳，二者之去除率大致與粉狀活性碳加入時間無關，但當粉狀活性碳劑量提升至25g/L 時，濁度的去除效率隨加入時間之後移而降低，但最低仍維持92%之去除效果。除上述結果外，吾人發現，粉

狀活性碳1g/L時，在任何時間加入，濁度去除率均較10g/L 或25g/L 為佳，亦即過多粉狀活性碳的加入不但無法促進濁度的去除，反會影響處理水質之濁度，增加後續處理或放流之困難。

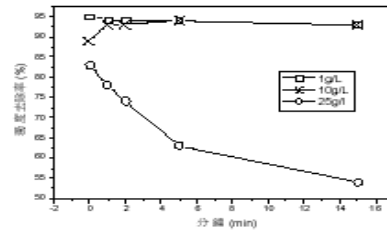


圖 8 粉狀活性碳加入時間對濁度去除之影響(鋁鹽)

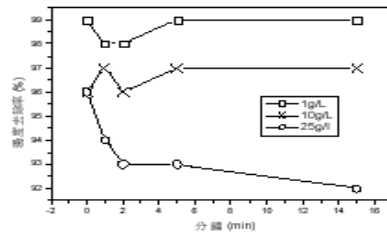


圖 9 粉狀活性碳加入時間對濁度去除之影響(三氯化鐵)

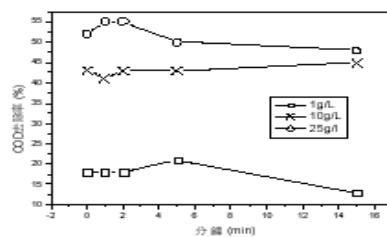


圖 10 粉狀活性碳加入時間對COD去除之影響(鋁鹽)

粉狀活性碳加入時機對 COD 去除之影響如圖 10 與圖 11 所示，整體而言，不論混凝劑為鋁

鹽或三氯化鐵整體而言，不論混凝劑為鋁鹽或三氯化鐵，本研究所施行之粉狀活性碳劑量範圍內，COD 之去除效果大致均與粉狀活性碳加入時間無關，但COD 之去除率隨著粉狀活性碳劑量之增加而增加，此結果與圖7 所述結果相符。但若比

較混凝劑之效果，則由圖10 與圖11 可知三氯化鐵系統對COD 之去除稍優於鋁鹽之系統。

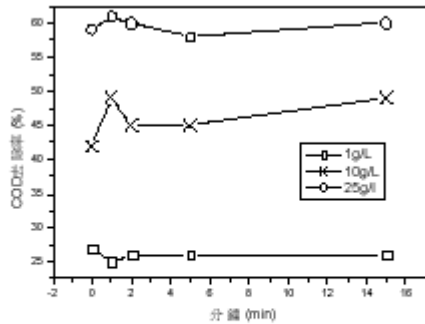


圖 11 粉狀活性碳加入時間對COD去除之影響(三氯化鐵)

7、上層液FS

由圖8 與圖9 之實驗結果得知，添加粉狀活性碳劑量越多，處理後之濁度值越高升高。為瞭解處理水中殘留活性碳對濁度值之影響，本節實驗乃進行上層液FS 實驗，其結果如圖12 所示。

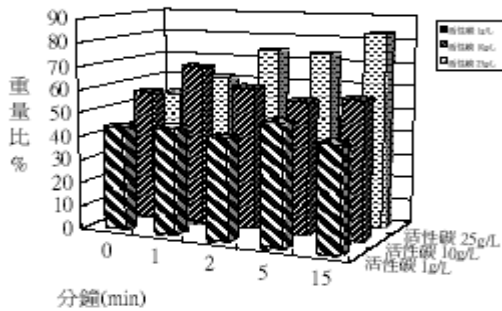


圖 12 上層液 FS 結果比較(三氯化鐵)

由圖12 可知，添加粉狀活性碳劑量越多，上層液中固定性固體量越多，且當粉狀活性碳劑量為1g/L 或10g/L 時，上層液中固定性固體量大致與粉狀活性碳加入時間無關，但當粉狀活性碳劑量提升至25g/L 時，上層液中固定性固體量則隨著加入時間之後移而增加。由上述結果，吾人可初

步推論圖8 與圖9 中上層液濁度值的提高乃由過多粉狀活性碳的添加所造成。

四、結論

本研究主要是探討粉狀活性碳與混凝劑之結合處理石化廢水之效益，以混凝劑最佳劑量與最佳pH 值做為實驗之基礎，在配合不同粉狀活性碳劑量來降低廢水中的有機物質及其濁度，初步獲得以下結論：

1. 硫酸鋁混凝劑的最佳劑與最佳pH 值在500mg/L、pH8，三氯化鐵混凝劑的最佳劑與最佳pH 值在700mg/L、pH7。
2. 本研究所採用之粉狀活性碳，對石化廢水之吸附作用，符合Freundlich 等溫吸附模式理論。
3. 硫酸鋁、三氯化鐵混凝劑分別於粉狀活性碳最佳劑量20g/L，但是COD 去除率比原本只加混凝劑高出約高出50%左右。
4. 混凝劑與粉狀投入時間方面，濁度去除率因為粉狀活性多寡而影響濁度去除率，但是COD 去除率會隨著劑量增加而增加，但是粉狀活性碳劑量高於20g/L 時，去除效率的提升並不顯者。
5. 在固定性固體量實驗結果顯示上層液濁度值的提高乃由過多粉狀活性碳的添加所造成。

參考文獻

1. 鄭幸雄，林泓胤，鍾志宏，“高氮樹脂製程廢水之高溫厭氧分解特性之探討”，第二十四屆廢水處理技術研討會論文集，第15-20 頁，新竹市(1999)。
2. 王俊欽，李季眉，“ABS 製程廢水中以己內醯胺為基質之脫氮菌的分離及特性”，第二十五屆廢水處理技術研討會論文集，第117-122頁，高雄市(2000)。
3. Chen, W. C. and Cheng, S.

- S., "Characterization of immobilized cells in biodegradation of ABS resin wastewater," *Water Science and Technology*, Vol. 34, No. 10, pp. 51-58 (1996).
- 4.張柏成，林義城，"新型混凝劑XP 與傳統混凝劑PAC 對工業廢水COD去除效率比較之研究"第十九屆廢水處理技術研討會論文集，第748-753 頁，台南市(1994)。
 - 5.C. Y. Chang., S. H. Chen., J. S. Chang. and C. C. Wang., "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 .
 - 6.廖正宇，利用似Fenton 法處理丙烯? 水溶液氯化物生成之研究，嘉南藥理科技大學環境工程衛生系碩士論文，2003.7.
 - 7.陳煜斌，張家源，陳必祥，劉晏君，" 混凝--薄膜過濾系統程序處理石化業廢水之研究" 第二十八屆廢水處理技術研討會論文集，台北市(2003)。
 - 8.林曜文、張家源、陳煜斌，程序組合與操作方法對Fenton-微過濾程序處理ABS 製程廢水之影響，第28 期嘉南學報，第174~185 頁。
 - 9.工業污染防治，經濟部工業污染防治技術輔導小組編印，1994 年4 月。