

發酵工業廢液之電凝聚分離特性與污泥之 聚電解質調理的研究

Study on the Industrial Fermentation Wastewater by Electroflocculation Method and Its Sludge Conditioning with Polyelectrolytes

陳文章 *

鄭陽助

Wen-Jang Chen *

Yang-Chu Cheng

許琇瑩

陳宗男

Hsiu-Ying Hsu

Tson-Nan Chen

國立臺北科技大學化學工程系

摘要

本文提出利用電凝聚技術來進行發酵工業廢液的固液分離，電凝聚技術包含了電凝聚浮除與電凝聚沉澱兩者合而為一的反應程序。實驗裝置是利用廉價的鐵和不鏽鋼等金屬做成的電極板與隔板構成之連續流動式電化學反應槽，並加入陰性聚電解質凝聚劑來增加電凝聚分離的效果。其中針對電凝聚所產生之上層泡沫與下層沉澱兩種污泥，分別進行批次式之高分子調理，實驗結果顯示攪拌轉速與高分子凝聚劑的劑量，為污泥之過濾與脫水效率優劣的主要因素。而攪拌轉速範圍在200-300rpm之間，高分子凝聚劑濃度範圍在30-50mg/L之間，發酵工業廢液之電凝聚分離及其沉澱污泥之調理效果較佳。因此，電荷中和反應與高分子架橋反應兩種協合機制可能同時發生於本實驗系統中。

關鍵詞：發酵廢液、電凝聚分離、污泥調理、聚電解質。

投稿受理時間：90年 3月 17日

審查通過時間：90年 6月 9日

ABSTRACT

This paper describes the application of an electroflocculation and sludge conditioning method for the treatment of industrial fermentation wastewater. Electroflocculation is a combination of the processes of electroflotation and electroprecipitation. Our electroflocculation unit consists of a

continuous electrolytic cell with the cheapest electrodes such as iron and stainless steel. Anionic polyelectrolytes used as a flocculant were dosed continuously to enhance the removal rate of the impurities in wastewater. The sludges produced either from the electroflotated upper phase or from the electroprecipitated bottom phase were further conditioned with polymers by a jar-test apparatus. The influence of shear rate and polymer dose on the floc strength, filterability and dewatering performance, and average particle size of sludges was investigated. Test results show that the optimum polymer doses fall between 30-50mg/L under corresponding shear rates of 200-300rpm. It is suggested that both charge neutralization and polymer bridging mechanisms operate in the electroflocculation and sludge conditioning process.

Keywords: Fermentation Wastewater, Electroflocculation, Sludge Conditioning, Polyelectrolyte.

壹、前言

國內發酵食品、味精、釀酒及製藥工廠等生化製程，所產生的發酵廢液數量皆極為龐大，其下游生物分離程序，其處理量通常繁複且回收率低，尤其大量稀釋過濾之發酵廢液中，其中COD(chemical oxygen demand)值偏高，並含有菌體及伴隨難以脫除之副產品，例如多醣體、蛋白質及酯質等細胞外高分子(exopolymers) [1]，會吸附於分散雜質的顆粒表面，並於周圍形成電雙層，再加上具有增進分散安定性之立體障礙斥力，使得殘存粒徑小於 $10\ \mu\text{m}$ 之膠體溶液，難以完全脫除。於是我們利用電凝聚(electroflocculation)之固液分離技術，來克服此一問題；加上最近幾年，由於全球水資源受到嚴重的污染，因而電凝聚技術有機會發展成為工業上的用途[2-5]。電凝聚分離技術是包含電凝聚浮除(electroflotation)及電凝聚沉澱(electroprecipitation)，兩者結合為一之固液分離程序，電凝聚浮除是利用水之電解產生氫氣及氧氣之微細氣泡，再結合廢水中之雜質粒子，經由上浮作用力而達到大量固液分離之目的[6, 7]；電凝聚沉澱是利用電極金屬材料之電解腐蝕溶出金屬離子，再與廢水中之雜質粒子結合產

生沉澱物而達到大量固液分離之目的[8, 9]；若兩者分開單獨操作時，其缺點在於太高的耗電成本，將無法應用於處理大量的廢水[10]，故本文所提出的發酵廢液電凝聚分離裝置，是由價廉的鐵、不鏽鋼等金屬電極板所構成之連續流動式電化學反應槽，採用此種固液分離方法之優點，在於電場之處理速度快捷，水體中雜質粒徑迅速成長，再依膠羽之密度大小產生上浮或沉澱，而達到高效率之固液分離目標；另一方面，電凝聚分離所產生污泥的後段調理程序之經濟總成本，尚包括：濃縮減積、機械脫水、乾燥及資源回收等處理程序，如何選用高分子調理劑以增進含有機微生物污泥系統之固液分離？並考量是否為合適且價廉？關於我們所處理之電凝聚膠體粒子，由於外加電場之誘導，而隨流體流動而迅速碰撞結合而引發粒徑成長千倍以上之膠凝作用，生成隨機膠羽(random flocs)，其構成污泥之成份與密度不一，吾人若能對此種電凝聚膠體粒子的特性有多一分的了解，想必對於未來增進高COD發酵廢液或廢水處理之工業技術升級，或降低排放污水對河川之生態影響有所裨益。這是本文探討電凝聚系統之分離特性與高分子對膠羽脫水性的影響之研究目的。

貳、實驗方法

一、電凝聚分離實驗

本實驗所設計之連續流動式電凝聚裝置，是先決定鐵、不鏽鋼等金屬板以及矽膠絕緣墊片兩者之總數目，其中金屬隔板距離邊緣 10 mm 處有一長方形開口約為 100mm × 15mm，再配合與金屬板約莫相同尺寸及數目的矽膠薄墊片，大小約為 300mm × 200mm × 3mm，中間有一長方形開口約為 200mm × 100mm，金屬隔板與矽膠墊片兩者互相水平穿叉疊置，而構成之連續流動式電凝聚反應槽，可讓流體由下而上於各個水平隔板間之固定縫隙中流通，再將反應槽之第一金屬極板與最後一金屬極板連接至 DC 電源供應器，並組合好進料流體之輸送系統，如圖 1 與圖 2 所示。本實驗所電凝聚處理之懸濁液，取自於國內某味精工廠之高 COD 發酵廢液，水質特性如下：COD 為 3.1×10^5 mg/L，總固含量為 32%，pH 為 3.5，本實驗所添加之聚電解質凝聚劑 PA210 則為國際聚和公司所製之陰性聚丙烯醯胺，各自加水稀釋至固定濃度後，凝聚劑濃度約為 5g/L，經由定量幫浦以 60mL/min 輸入電凝聚設備，並加固定電場的電壓 (90-120V) 後，在固定發酵廢液的稀釋濃度下 (total solid content, TS = 3.7-6.2g/L)，調整進出料之流量 (1-3L/min)，以固定電凝聚時間之間隔分別取樣，並進行環境檢測相關項目之水質分析。

二、水質分析方法

經過電凝聚處理之澄清液，分別取樣再經過濾與離心後，量測 pH、平均粒徑、480nm 波長之吸光度 (absorbance)、總溶解固含量 (TDS)、總有機碳量 (TOC)、化學需氧量 (COD) 及毛細汲取時間 (CST) 等；所使用之儀器分別為 pH Stat 6071 (Jenco)、

SALD 1100 (Shimadzu)、UV/VIS Genesys 2PC (Spectronic)、TDS 101 (Hanna)、WINTOC 1010 (OIA)、COD DR2010 (HACH)、CST 304B (Triton)。

三、污泥調理及檢測方法

經過電凝聚處理後之廢液所產生上浮與沉降之污泥部份，取樣靜置一天後，置入標準的 Jar Tester (Chernghuei)，再添加一系列不同濃度之陰性聚電解質凝聚劑，分別採用固定轉速 100-300rpm 攪拌三分鐘，進行批次式污泥之高分子調理，針對調理後的污泥脫水相關行為，其檢測方法包括：污泥容積指數 (sludge volume index, SVI)、平均粒徑及毛細汲取時間 (capillary suction time, CST) 等。

參、結果與討論

針對發酵工業廢液之電凝聚分離特性與所產生污泥經過聚電解質調理之影響效應，本研究之實驗結果如下列章節所示，並分別討論於後。

一、電凝聚系統之固液分離特性

為了探討發酵廢液經過電凝聚處理的實驗操作特性，包括：發酵廢液的雜質流通質量（即發酵廢液進料濃度 × 體積流量）、電極金屬板材料、電壓及金屬隔板數等四個變數的操作條件範圍，本研究先設計不同組合之篩選實驗，初期暫不考慮高分子凝聚劑之添加，實驗結果顯示：發酵廢液之進料濃度愈高，或流量愈大，或電壓愈高，則電流愈大，電凝聚分離之雜質移除率愈低；但在相同電壓或流量時，隔板之數目愈多或間隔愈大，則電流愈小，雜質移除率愈高；從圖 3 至圖 4 可以發現當操作條件之自變數設定為：發酵廢液的雜質流通質量為 3.7g/min（即進料濃度為 3.7g/L 與流量為 1L/min 的乘積）、

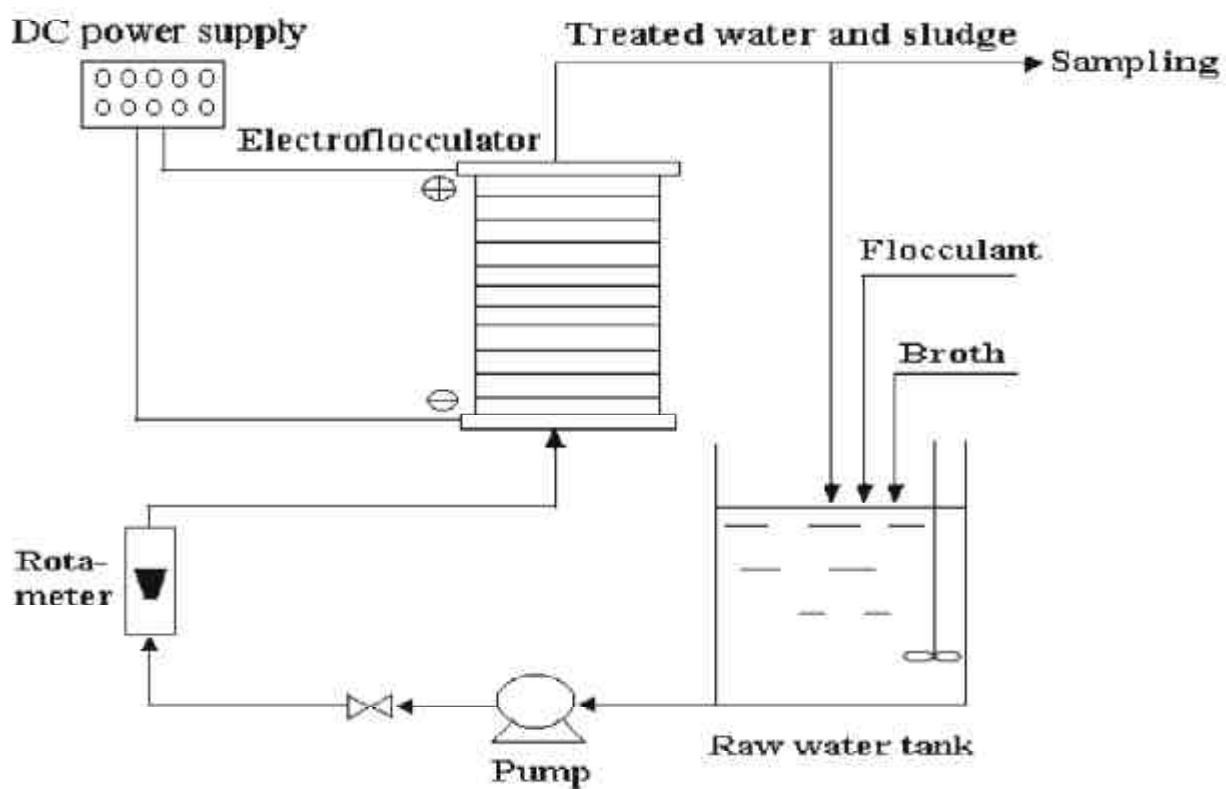


圖1 連續流動式電凝聚裝置

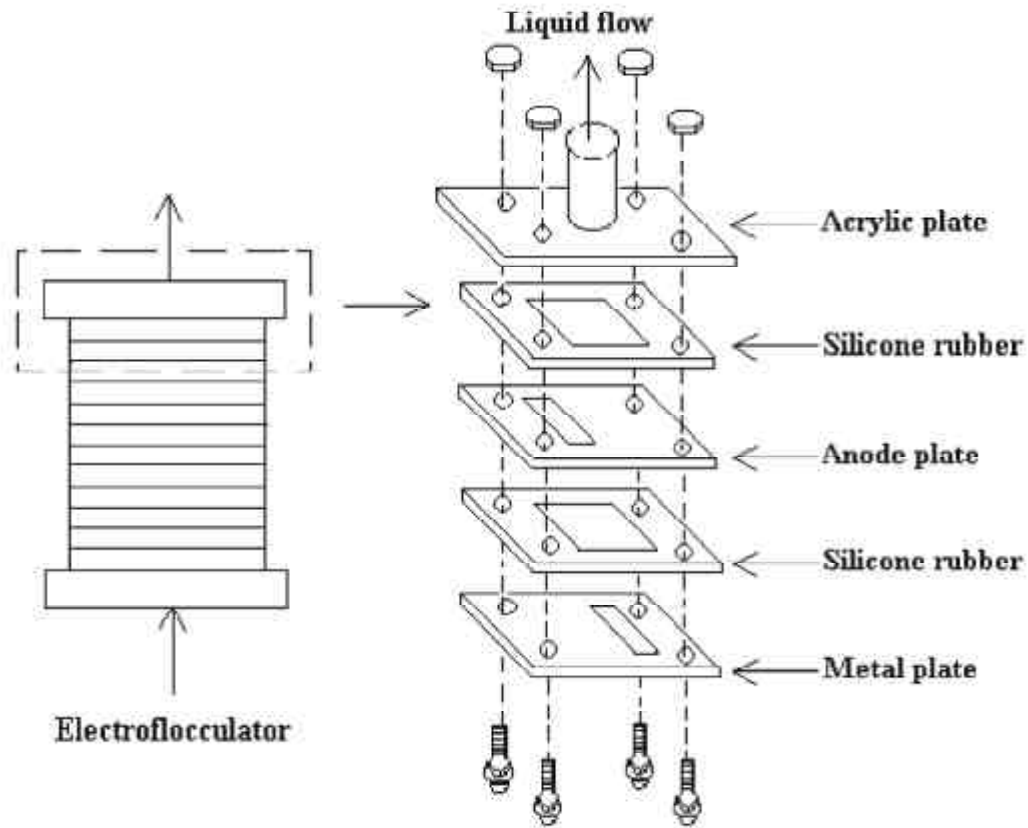


圖2 電凝聚反應槽內部構造

電壓為 120V、電流密度為 $0.02\text{A}/\text{cm}^2$ 、電極板為不鏽鋼、及鐵隔板為 18 板數時，連續流經過電凝槽處理後的發酵廢液輸出水質之應變數顯示：澄清液的殘餘懸浮雜質之平均粒徑(如圖 3)、TDS(如圖 4)、TOC 及 COD(如圖 5)等皆隨電凝聚處理時間之增長而降低，其中懸浮平均粒徑自 $20\ \mu\text{m}$ 降至 1.2nm 、TDS 自 $3300\text{mg}/\text{L}$ 降至 $2530\text{mg}/\text{L}$ 、TOC 自 $3000\text{mg}/\text{L}$ 降至 $942\text{mg}/\text{L}$ ，COD 自 $4200\text{mg}/\text{L}$ 降至 $1320\text{mg}/\text{L}$ ；另一方面，電凝聚沉澱分離之膠羽平均粒徑(如圖 3)、澄清液的 pH 值(如圖 4)及污泥的沉澱體積(數據未繪圖)等皆隨電凝聚處理時間之增長而增加，其中膠羽平均粒徑自 $20\ \mu\text{m}$ 增

至 $50\ \mu\text{m}$ 再降至 $13.5\ \mu\text{m}$ ，pH 自 4.4 增至 5.7。由於經過電凝聚處理的發酵廢液之總固含量(TS)增加率約為 20-35%；因此，可推論本實驗所使用電凝聚系統之電化學處理方法，足以使鐵隔板感應發生陽極氧化反應，產生數目眾多的氧化鐵溶膠粒子(iron hydrosol)[8]，釋放於發酵廢液中，而引發化學混凝作用，促進雜質之固液分離效果，因此達到相當可觀之 COD 移除率約為 60-70%。

二、高分子凝聚劑之影響

由於未添加高分子凝聚劑之電凝聚反應生成隨機膠羽，其形成污泥之組成與密

度不一，在承受較高剪切速率時，經由鍵結之部份斷裂，其黏度可能隨剪切速率之增加而減少，而呈現所謂擬塑性[11]；依此類推，則經過高分子調理之電凝聚污泥的膠體結構，若得到鍵結強化後，足以在濃縮、過濾、脫水及乾燥等不同後段污泥處理程序中，抵抗不同剪切流場之機械能強度的破壞，因而提昇固液分離之總效率。據此思維，於是本研究再利用連續流動式加入陰性高分子凝聚劑來增加固液分離的效果，圖6之電凝聚實驗結果顯示：當電壓為120V及鐵隔板為18板數時，將每組實驗所取澄清液試樣的480nm吸光度(absorbance)，與未電凝聚處理前之發酵廢液進料試樣做比較，可進而估算出試樣中殘餘雜質百分率，由Exp1之曲線可發現當發酵廢液的雜質流通質量為3.7g/min（即進料濃度為3.7g/L與流量為1L/min的乘積）時，高分子凝聚劑之添加劑量(polymer dose)為30-50mg/L，雜質移除率增加至最大值約為80%；當劑量太多時，移除率反而降低，此項結果與本實驗室從前之類似研究結果大致相符合[12]，吾人曾經以攜帶相同電荷密度之陰性聚電解質添加於鐵元素總含量為200mg/L之陽性氧化鐵溶膠懸濁液中(pH為6、界他電位為+23mV)，當時高分子凝聚劑之最佳混凝劑量範圍約為20-30mg/L；另一方面，吾人曾嘗試添加陽性高分子凝聚劑以探討對電凝聚分離效率的影響，實驗結果顯示其中雜質的移除率並未明顯優於未加高分子者，有時反而變差；由此可證明，電凝聚反應槽內所生成的氧化鐵溶膠粒子表面攜帶正電荷，所以無法與具相同電荷的陽性高分子產電荷中和反應(charge neutralization)，因此凝聚作用亦不明顯。換言之，Exp1的雜質移除率之所以特別明顯最高達80%，可歸因於本實驗所使用陰性高分子增進電凝聚系統之固液分離機制，乃是同時發生陰性高分子與

陽性氧化鐵溶膠粒子間的電荷中和反應與高分子架橋反應(polymer bridging)的兩者協合作用，增進雜質粒子間交互吸引力，再加上剪切流場之促進碰撞速率，而引發流體擾向混凝作用(orthokinetic flocculation)，雜質粒徑迅速成長，再依膠羽之密度大小產生上浮或沉澱，故得到添加陰性高分子凝聚劑之固液分離效果明顯較優於未添加者。至於圖6之另外兩組電凝聚實驗結果，則顯示較差的雜質移除率：其中Exp2之曲線可發現當發酵廢液的雜質流通質量提高為11.1g/min（即進料濃度為3.7g/L與流量為3L/min的乘積）、電壓降低為90V時，雜質移除率之最大值只有15%，其原因可能是流速太快，因而停留於電化學反應槽之時間太短，或是剪切流場太強，膠羽結構受到部份斷裂所致；而Exp3與Exp1之操作條件大致相同，僅提高發酵廢液的雜質流通質量為6.2g/min（即進料濃度為6.2g/L與流量為1L/min的乘積）時，降低電壓為90V時，雜質移除率則減低為60%，其原因可能是生成氧化鐵溶膠粒子的數目太少，或是相對地進料雜質粒子的濃度太高所致。

三、高分子劑量、剪切速率與污泥脫水之關聯性

經連續流動式電凝聚系統於電壓為120V雜質流通質量為3.7g/min及未添加高分子凝聚劑之操作條件下通過發酵廢液90kg，其排出的處理廢液靜置一天後，將澄清液及上層泡沫膠體吸除後得到22.4kg沉澱污泥。為了量測污泥過濾與脫水的容易度，則由毛細汲取時間(CST)來決定，即測量兩個電極間污泥濡濕恒定長度之濾紙所需的時間[13]，CST值愈短，污泥愈容易過濾與脫水。圖7顯示經由Jar Tester批次式高分子調理後污泥之CST值受到高分子劑量與剪切速率之影響，一開始添加高分子時，CST值有小幅增加，當攜帶負

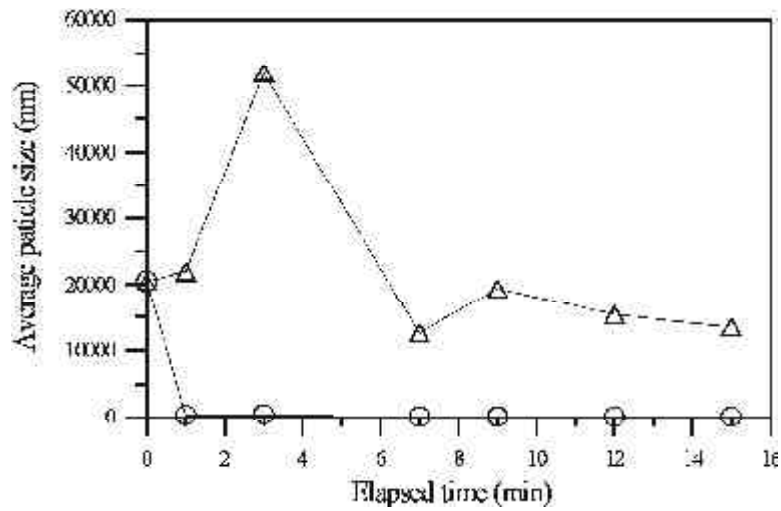


圖3 以雜質流通質量為3.7g/min之發酵廢液，操作條件為濃度TS=3.7g/L，流量1L/min，電壓120V，電極上下兩板為不鏽鋼與18板鐵隔板。經電凝聚處理一段固定時間後，取樣以6000rpm離心20分鐘，所得之上澄液中殘餘懸浮粒徑(○)及下層沉澱污泥的平均粒徑(△)對電凝聚處理時間之變化。

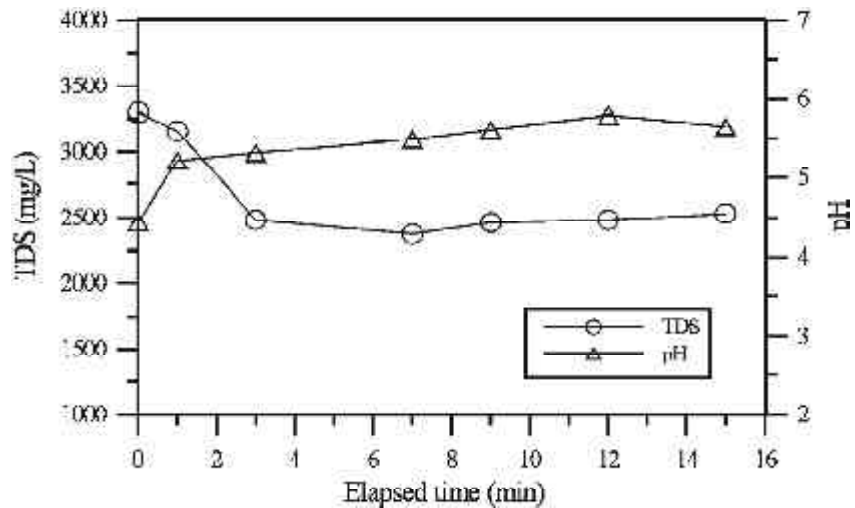


圖4 實驗操作條件如圖3說明，所量測上澄液中的pH值(△)及TDS(○)對電凝聚處理時間之變化。

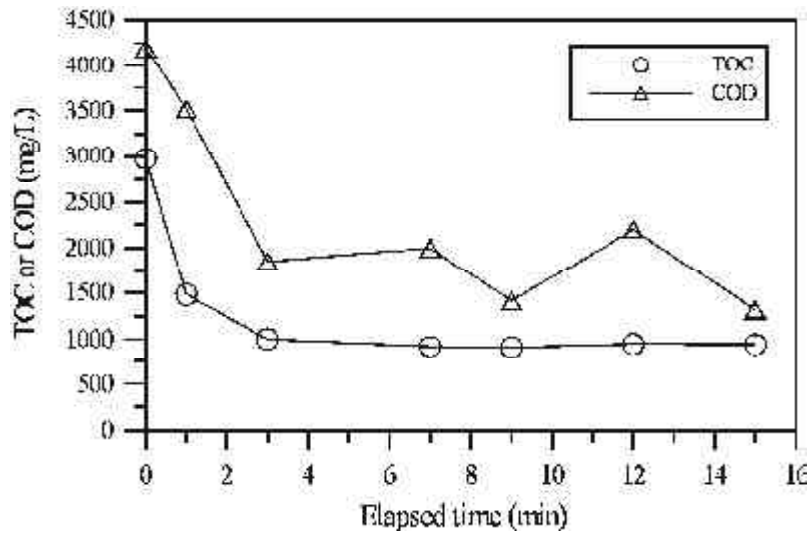


圖 5 實驗操作條件如圖 3 說明，所量測上澄液中的 TOC(○)及 COD(△)值對電凝聚處理時間之變化。

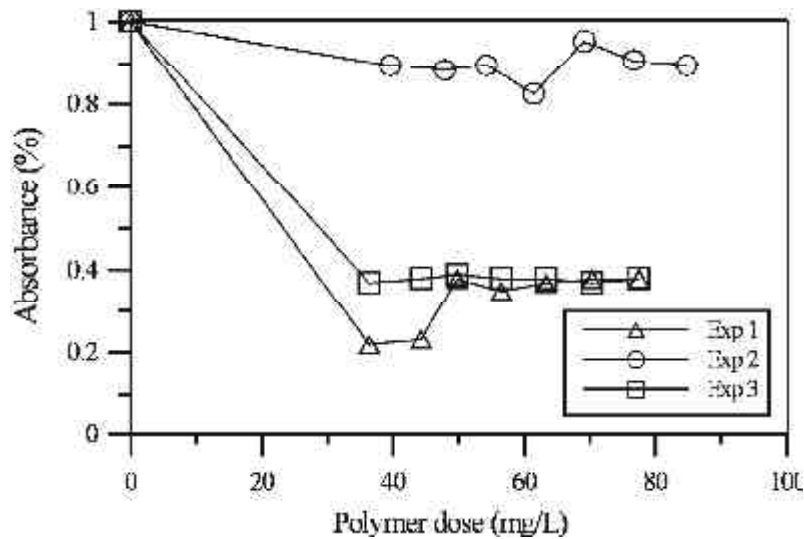


圖 6 Exp1、Exp2、Exp3分別是以雜質流通質量為3.7g/min、11.1g/min、6.2g/min 之發酵廢液，操作條件為濃度TS=3.7g/L、TS=3.7g/L、TS=6.2g/L；流量1L/min、3L/min、1L/min；電壓120V、90 V、90V；高分子皆為PA-210；高分子進料流量皆為0.06L/min；電極上下兩板為不鏽鋼與18板鐵隔板；經電凝聚處理一段固定時間後，以6000rpm離心20分鐘，所得之上澄液中以480nm波長所量測吸光度百分率對高分子劑量之變化。

電荷且為長鏈型高分子隨濃度之增加而吸附愈多攜帶正電荷的含鐵膠質污泥時，CST值則逐漸下降至15-20秒，最後趨向水平，其中攪拌轉速為200-300rpm時污泥之CST值又略小於100rpm者，再由圖8所示之污泥平均粒徑可知，隨高分子濃度之增加而污泥平均粒徑增加至60-75 μm ，與圖7之污泥CST變化趨勢對照下，顯示最佳攪拌強度：約為轉速200rpm及攪拌三分鐘，則有助於高分子吸附及強化污泥的膠體結構，因而逐漸增加調理後污泥之平均粒徑、過濾與脫水的容易度，使CST達到最小值(15-20秒)時所需添加高分子之劑量約為30-50mg/L，此項結果與前述之最佳電凝聚的劑量範圍(30-50mg/L)大致相符合。

另一方面，將收集之電凝聚浮除的泡沫膠體，以噴霧器灑水去除電解所產生之氣泡，讓膠體沉降於水中而得到之污泥，依前述轉速攪拌之，進行批次式高分子調理，再與電凝聚沉澱污泥之特性比較，發現前者之污泥容積指數(SVI)約為245mL/g，遠大於後者之140mL/g；再者，比較圖9與圖10所示污泥之CST及平均粒徑變化趨勢，則完全異於前述之圖7與圖8，吾人提出合理的解釋，可能是殘留於污泥中攜帶負電荷的微細氣泡[14]，與陰性高分子互相競爭吸附至攜帶正電荷的含鐵膠質污泥表面之結果，故使CST達到最小值(15-20秒)時所需添加高分子之劑量較低約為5-20mg/L，此時污泥之平均粒徑亦達最大值約為65-8 μm ；當添加劑量過高時，以致於存在太多未吸附的高分子於水中，測量污泥之CST時，反而較易堵塞濾紙之孔洞，使CST值大幅爬升，如圖9所示，尤其在轉速為100-200rpm時之爬升幅度比300rpm時更為突出，顯示較大攪拌強度：約為轉速300rpm及攪拌三分鐘，則有助於高分子的界面吸附及污泥的膠質結構強化；以上解釋及推論仍需未來經由更多

的污泥吸附研究與實驗加以深入探討。

綜合以上對於發酵工業廢液之電凝聚分離及其沉澱污泥之高分子調理的研究結果，發現電凝聚分離方法比起傳統廢水處理上所使用的物理法、化學法及電化學法等各種技術，兼具設備體積小不佔空間、可連續操作、固液分離迅速、低成本及耐腐蝕等優點；針對後段污泥程序包括：濃縮減積、機械脫水、乾燥及資源回收等處理之總操作成本，我們可預期的是因高分子調理後而降低，目前的污泥調理研究文獻大都以添加陽性高分子電解質居多[15, 16]，本研究則以添加陰性高分子電解質為主，發現在外加電場下，其增進雜質粒子表面之吸附、凝聚、浮除及沉澱作用之分離效果佳，相信未來的電凝聚分離程序可以在工業廢水處理與水資源回收工程設計中扮演重要之角色。

肆、結論

1. 尚未加入高分子凝聚劑之電凝聚實驗結果顯示發酵廢液濃度愈高，或流量愈大，或電壓愈高，則電流愈大，電凝聚分離百分率愈低；但在相同電壓或流量時，隔板數目愈多或間隔愈大，則電流愈小，電凝聚分離百分率愈高。
2. 採用連續方式加入陰性聚電解質凝聚劑，可促進電凝聚浮除及電凝聚沉澱作用，而引發化學混凝作用，增加雜質之固液分離效果。
3. 針對電凝聚所產生之上層泡沫與下層沉澱兩種污泥，分別進行批次式之陰性高分子調理，實驗結果顯示攪拌轉速與高分子凝聚劑的劑量，為污泥之過濾與脫水效率優劣的主要因素。而攪拌轉速範圍在200-300rpm之間，高分子凝聚劑濃度範圍在30-50mg/L之間，此時發酵工業廢液之電凝聚分離及其沉澱污泥之調理效果較佳。

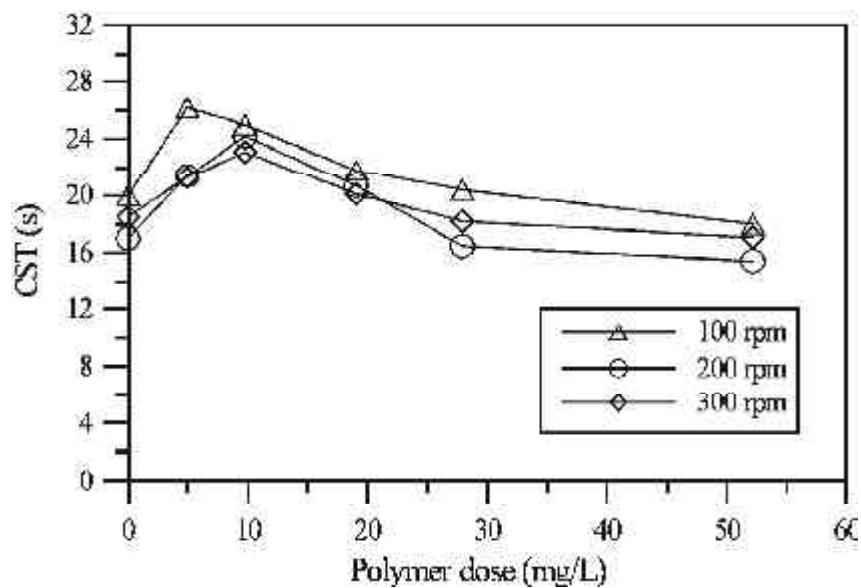


圖7 不同高分子劑量與不同轉速攪拌三分鐘後，電凝聚沉澱污泥之 CST 值變化。

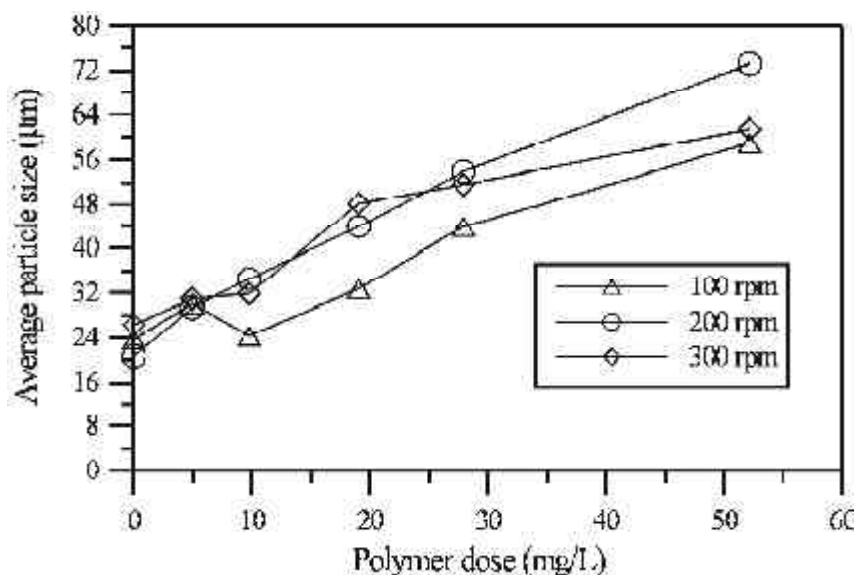


圖8 不同高分子劑量與不同轉速攪拌三分鐘後，電凝聚沉澱污泥之平均粒徑變化。

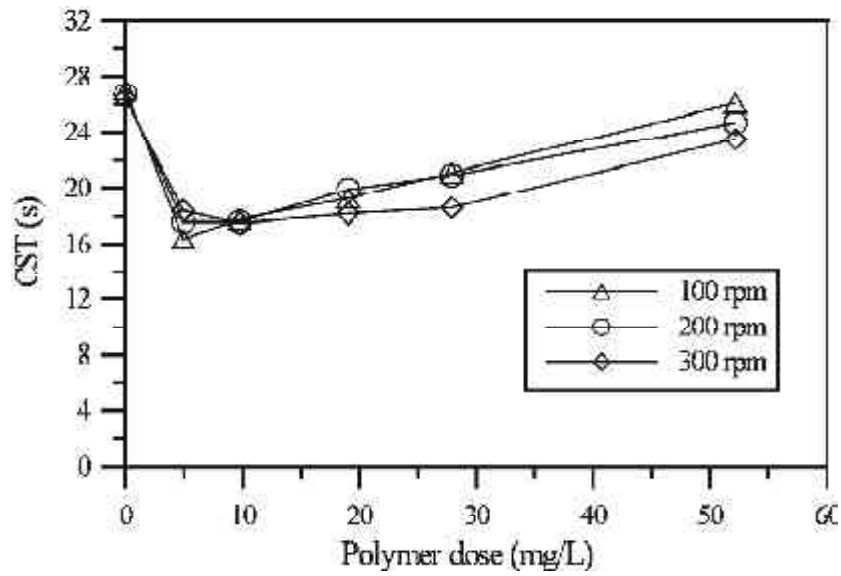


圖9 不同高分子劑量與不同轉速攪拌三分鐘後，電凝聚浮除污泥之 CST 值變化。

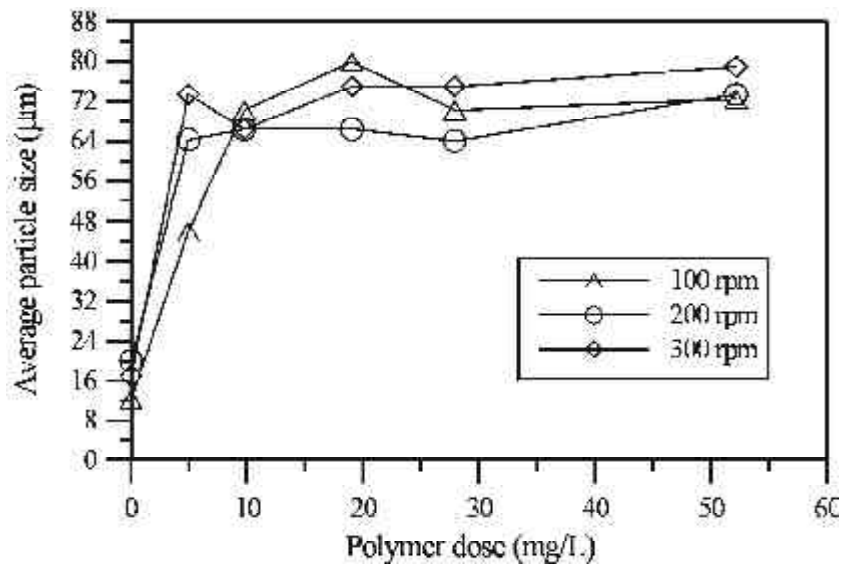


圖10 不同高分子劑量與不同轉速攪拌三分鐘後，電凝聚浮除污泥之平均粒徑變化。

謝誌

本研究承蒙國科會 NSC89-2214-E027-010 經費補助，特此誌謝。

參考文獻

- [1] Mayer, C., R. Moritz, C. Kirschner, W. Borchard, R. Maibaum, J. Wingender, and H.-C. Flemming, "The Role of Intermolecular Interactions: Studies on Model Systems for Bacterial Biofilms," *Int. J. Biol. Macromolec.*, 26, 3 (1999).
- [2] Matteson, M., R. L. Dobson, R. W. Glenn, Jr., N. S. Kulkarni, W. H. Waits III, and E. J. Clayfield, "Electrocoagulation and Separation of Aqueous Suspensions of Ultrafine Particles," *Colloids Surf. A*, 104, 101 (1995).
- [3] Koren, J. P. F. and U. Syversen, "State-of-the-Art Electroflocculation," *Filtr. Sep.*, 32, 153 (1995).
- [4] Rubach, S. and I. F. Saur, "Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation," *Filtr. Sep.*, 34, 877 (1997).
- [5] Chen, X., G. Chen, and P. L. Yue, "Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation," *Sep. Purif. Technol.*, 19, 65 (2000).
- [6] Fukui, Y. and S. Yuu, "Removal of Colloidal Particles in Electroflotation," *AIChE J.*, 31, 201 (1985).
- [7] Burns, S. E., S. Yiaccoumi, and C. Tsouris, "Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations," *Sep. Purif. Technol.*, 11, 221 (1997).
- [8] Ibanez, J. G., M. M. Takimoto, R. C. Vasquez, S. Basak, N. Myung, and K. Rajeshwar, "Laboratory Experiments on Electrochemical Remediation of the Environment: Electrocoagulation of Oily Wastewater," *J. Chem. Educ.*, 72, 1050 (1995).
- [9] Konsricharonern, N. and C. Polprasert, "Electrochemical Precipitation of Chromium Ions from An Electroplating Wastewater," *Wat. Sci. Technol.*, 31(9), 109 (1995).
- [10] Donini, J. C., J. Kan, J. Szykarczuk, T. A. Hassan, and K. L. Kar, "The Operating Cost of Electrocoagulation," *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 1007 (1994).
- [11] Campbell, H. W. and P. J. Crescuolo, "The Use of Rheology for Sludge Characterization," *Water Sci. Technol.*, 14(6-7), 475 (1982).
- [12] Chen, W.-J., D.-P. Lin and J.-P. Hsu, "Contribution of Electrostatic Interaction to the Dynamic Stability Coefficient for Coagulation-Flocculation Kinetics of Beta-Iron Oxyhydroxides in Polyelectrolyte Solutions," *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 722 (1998).
- [13] Baskerville, R. C. and R. S. Gale, "A Simple Automatic Instrument for Determining the Filtrability of Sewage Sludges," *J. Inst. Water Pollution Control*, 67, 233 (1968).
- [14] Brandon, N. P., G. H. Kelsall, S. Levine, and A. L. Smith, "Interfacial Electrical Properties of Electrogenerated Bubbles," *J. Applied Electrochem.*, 15, 485 (1985).
- [15] Chang, M.-C., H.-L. Lin, C.-L. Huang, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan, "Conditioning Characteristics of Kaolin Sludge with

- Different Cationic Polyelectrolytes,”
Colloids Surf.A,139,75(1998).
- [16] Bache,D.H.and E.N.Papavasiliopoulos,
“Viscous Behavior of Sludge Centrate in
Response to Polymer Conditioning,”
Water Res., 34(1),354 (2000).

