

利用電化學法處理工業廢水 之可行性探討與評估

陳見財

前言

國內放流水管制標準日益嚴格，產業界除委由公正團體進行管制標準之合理性探討外，並積極研析經濟可行之處理技術。由於工業廢水種類甚多，傳統處理方式大多採用物化與生物處理法，處理成效亦因廢水種類及採行之方法而異；近年來各界則積極研發或引進可行之處理技術，如Fenton法、光化學氧化法、臭氧氧化法、電聚浮除、電凝浮除法等技術，這些技術有的已相當成熟，有的尚在發展階段。本文介紹四種國內引進或研發之電化學技術之原理與應用狀況，以提供產業界參考。由於相關處理技術之適用性有其一定範圍，故業界在實際執行時，尚需進行有系統之污染源特性調查與分析，並藉由完善之規劃、設計方能達到預期之處理成效。

電化學技術原理

本文所介紹之四種電化學處理技術，分別

為高壓脈衝電凝技術、量子電凝技術、電化浮除技術，以及電化學高級氧化處理技術，各處理技術之原理說明如下：

(一)高壓脈衝電凝技術

高壓脈衝電凝技術乃利用電化學原理，藉助電流作用產生電化學反應把電能轉為化學能，並對廢水中之有機物及無機物質進行氧化、還原反應，再經由混凝、浮除作用將污染物去除、分離。

高壓脈衝設備係以可溶解性金屬（鋁或鐵）為極板，操作時在電解槽中通以高電壓、低電流的直流電，藉廢水中電解質的電子傳導產生一系列的氧化、還原、混凝及浮除作用：

1. 氧化反應

電解時，水溶液中水分子解離成氫離子（ H^+ ）與氫氧根離子（ OH^- ）；在陽極極板上則產生初生態氧分子，其具有很強的氧化能力，可以氧化廢水中之污染物，因而去除COD。

2. 還原反應



在電解的同時，陰極極板產生還原作用，並產生初生態的氫，其具有很強的還原能力；對於許多以氧化態成分為主的色素染料，可將其還原成無色物質，進而降低廢水中之色度。

3. 混凝作用

陽極板使用可溶性鐵板或鋁板，電解時可以解離出離子狀態之 Al^{3+} 或 Fe^{2+} ，並與水溶液中之 OH^- 產生 $Al(OH)_3$ 或 $Fe(OH)_3$ 。 $Al(OH)_3$ 或 $Fe(OH)_3$ 活性比鋁鹽或鐵鹽之混凝劑凝聚效果更強，能與水中有機物和無機物產生膠羽。

4. 浮除作用

在電解過程中，陽極和陰極表面不斷產生氧氣和氫氣，並以微小氣泡逸出，能黏附在膠羽上使其上浮至水面而去除。

(二) 量子電凝技術

量子電凝技術主要利用量子電化學之原理，並應用法拉第定律及歐姆定律達到電荷之轉移，對於廢水中之污染分子與電子及金屬離子作用，產生沉澱物及非污染性分子和 H_2 ，然後再進一步用微泡沫浮除法（或其他過濾法）予以澄清過濾。量子電凝技術之原理如下：

1. 質傳

廢水中之有機物，以擴散、對流、移動之方式（即質傳）至電極板表面，此時電極反應才開始進行。

2. 電壓與電流分佈

電壓影響電子轉移運動，故電極反應速率、電極反應選擇亦受電壓影響。均勻的電壓分佈受廢水濃度、電極表面平滑度二因素影響。

(三) 電化浮除技術

電化浮除技術是利用電子學、流體力學、電化學等相關技術結合而成的處理技術。主要處理原理如下：

1. 電場的建立

利用極板與極板間不同的正負電荷，由外界提供直流電壓，在兩極板包圍的矩形範圍內

產生所需要的電場；電場強度決定於電壓的高低以及極板距離的大小，藉隔板的區隔及流道的設計，使流體中的雜質在一密閉的電場下被誘導而產生作用。

2. 雜質偶極化

在適度的電場強度下，廢水中之雜質受到電場影響，本身產生內部電荷的重新分配， $^+$ 電荷偏向負極板， $^-$ 電荷偏向正極板，新分佈電荷的大小決定於雜質本身的特性；同時包圍雜質的水合力減弱，雜質本身具有較高的自由度，有利於後續作用發生。

3. 雜質的聚合

帶電荷的雜質，在流動的過程中，A雜質的 $^+$ 電荷，與B雜質的 $^-$ 電荷有可能彼此接近，此時 $+$ 、 $-$ 向的磁場彼此產生相吸，使雜質A、B瞬間碰撞結合，成為一顆新的雜質。此新的雜質乃在電場中重新被誘導，此種結合屬於自凝行為。

4. 膠羽的形成

當雜質與四周圍的雜質碰撞完畢後，由於流體在穩流狀態，不容易再與其他雜質碰撞形成更大的雜質。藉流道的特殊設計，使流體產生擾流狀態，雜質有機會與不同層流的雜質產生碰撞，其粒徑才能繼續成長，當經過反復碰撞拾次後，許多雜質可以成長 $10^3 \sim 10^4$ 倍，可由 $100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ 的粒徑，聚合成 $0.1 \text{ mm} \sim 1 \text{ mm}$ 的膠羽。由於膠羽中充滿了氣泡，膠羽的比重遠小於水，可在極短的時間內，藉浮力使其迅速上浮而與水完全分離。

(四) 電化學高級氧化處理技術

電化學高級氧化處理法主要係利用Fenton反應原理，並配合電化學作用，以鐵離子及過氧化氫反應生成 $OH^\cdot$ 自由基以氧化有機污染物，同時利用鐵的氫氧化物共沉其他有機物與重金屬，其後再經混凝、過濾等處理程序。

1. Fenton反應



Fenton方法係以過氧化氫為氧化劑，在亞鐵離子存在下進行之化學氧化法。當氧化反應發生時， $\text{OH}\cdot$ 自由基迅速生成，此自由基之氧化力甚高，可使廢水中大分子有機物分解為小分子，此時如有毒化合物等可被氧化為無毒性物質或其他易為微生物分解的化合物，並可使染料中具發色團之鍵結斷裂。同時，亞鐵離子氧化生成三價鐵離子並形成氫氧化鐵（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ），從而發生混凝、吸附作用，去除有機物及其他重金屬，過氧化氫本身則分解成水與氧氣。

2. 電化學反應

在電解程序上，鐵離子可有二個不同的來源：即硫酸亞鐵（ FeSO_4 ）之水解或電解鐵板產生正二價鐵離子；陽極形成的 Fe^{2+} 與陰極形成的 OH^- 結合產生氫氧化鐵的沉澱，此沉澱具有活性表面，可吸附重金屬及有機化合物後，再加入少量的離子性聚合物經作用予以固液分離。

操作影響因素與設備特性

電化學處理技術之操作影響因素包括極板材質種類及尺寸、極板間距，以及操作時電流大小、廢水導電度、廢水於電解槽之停留時間等項目；處理時欲得到最佳的處理成效，則需針對個別廢水性質調整最適當之操作參數。以下就各影響因素逐一說明之：

1. 極板材料

極板材料的種類，對廢水處理效果影響很大，如果選用不當，會增加電能消耗量，故實際操作時應根據廢水之特性進行選擇。根據實驗證明，一般電化學處理系統係選用可溶性鋁板或鐵板作陽極，鐵板作陰極；若廢水中含有氰化物，則宜以石墨為陽極，鐵板為陰極；若含有鉻廢水，則以鐵板為陽極和陰極較適宜。

2. 極板間距

極板間距的大小直接影響電能消耗量及廢水於電解槽之停留時間。一般而言，間距愈大，廢水停留時間、電壓和電能消耗都會增大，而且處理效果也會受到影響；間距愈小，電能消耗愈低，廢水停留時間也相對縮短，但所需電極組數將增多，初設成本大，且安裝與維修管理都較困難。

3. 電流密度

陽極電流密度係指陽極板單位面積所通過的電流。陽極電流密度的大小與廢水中污染物的濃度有關。當廢水濃度一定時，電流密度愈大、電壓愈高，反應速度加快，廢水停留時間可縮短，但電能消耗增大，極板壽命縮短。反之，電流密度減小，極板面積增大，初設費增大。

4. 攪拌程度

攪拌可加速廢水中離子的擴散，加速反應速率，並使廢水水質趨於穩定，進而提升處理成效。

5. pH值

廢水之pH值過高將會使陽極板發生鈍化，阻止金屬電極的溶解，使電凝聚失效，影響處理效果；故應控制於適當範圍內。

6. 電解槽停留時間

廢水停留時間直接影響處理效果和電解槽容積大小，通常電解槽停留時間取決於極板間距和電流密度之大小；實際設計時應根據廢水水質特性進行可行性試驗後決定。

7. 導電度

欲處理之廢水的導電度過高，易造成電解槽中陰陽極板間的放電現象，電流於兩極板間迅速通過，未能對廢水內污染物產生適當之電解反應，處理效果將大幅降低。通常廢水導電度愈低，電解效果愈高；惟不同型式之設備導電度之限制情況差異性大，如某類型系統之廢水導電度宜維持在 1 ms/cm 以下，而有的系統則無導電度之限制問題。

電化學設備特性比較

高壓脈衝電凝法、量子電凝法、電化浮除法及電化學高級氧化處理法，基本上均為電化學原理之應用，並藉由電解時產生之氣體進行膠羽之浮除，以達到降低廢水污染濃度及固液分離之作用。實際應用時，四種處理技術各有其不同之特性，其特性綜合比較如表1。

實廠評估

1. 高壓脈衝電凝法

國內已有實廠化之高壓脈衝電凝設備應用於合纖公司。該公司之廢水原採用活性污泥及化學裂能／壓浮兩種方法處理，但成效均不佳，故改用高壓脈衝電凝法進行改善工程，處理量為2,400 CMD。改善後之處理流程如圖1所示，電凝主機處理量為30 m³/hr，五台主機並聯操作，以每天16小時運轉。

經多年之運轉操作，該公司之平均處理水質如表2所示，顯示處理水質狀況良好。

正常操作狀況下，電凝主機平均電壓、電流為330V、40A。以每天16小時操作下，總處理設施所須動力約為240KW。藥品費用主

表1 不同電化學法之操作因素與設備特性比較

項 目	高壓脈衝電凝法	量子電化學法	電化浮除法	電化學高級氧化法
主要原理	電解化學	量子電化學	電場建立	電解、氧化
導電度限制	< 3 ms/cm	無	1 μ s/cm~254 ms/cm	無
pH	5~7	0~14	0~14	2~5
溫度	愈高愈好	無	無	無
COD濃度	1,000mg/L以下	—	0~10 ⁵ mg/L	—
SS	不可太低以增加粒子間之碰撞	—	不可太低	—
極板材料	依廢水特性選用，大部分採用鐵、鋁板	鐵、鋁板	—	鐵
極板間距	間距大小影響處理成效	有影響	—	有影響
攪拌	需要	需要	需要	需要
停留時間	經測試決定	經測試決定	10分鐘	經測試決定

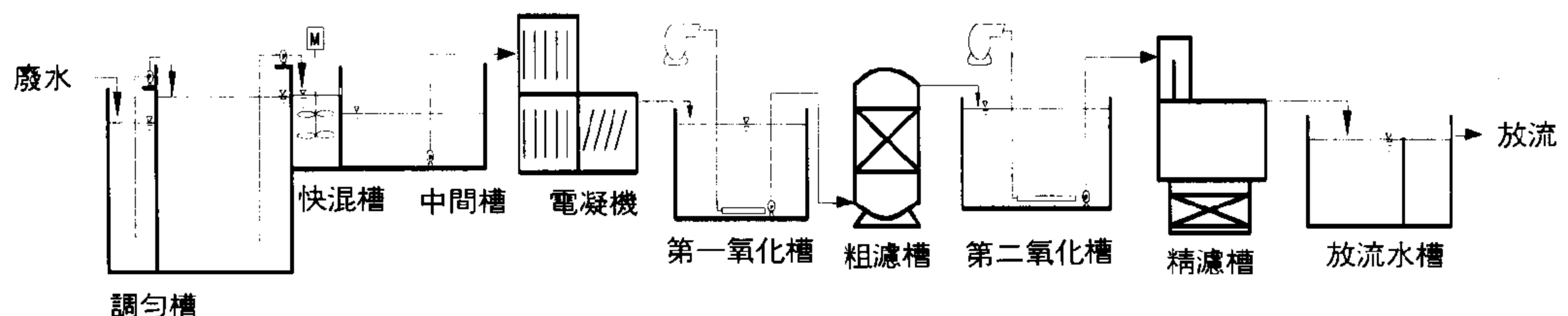


圖1 高壓脈衝電凝法之處理流程圖

表2 高壓脈衝電凝法處理成效

項 目	原廢水	電化浮除後	砂濾後
COD(mg/L)	414	105(85.9)	49.7
累積去除率(%)	—	75	88

註：() 內表溶解性COD

要將廢水pH調整至5~6左右，其與傳統化學處理方法之操作成本比較如表3所示。

2. 量子電凝法

實廠案例為染整廢水處理，工廠原採用化學混凝及活性污泥法處理，其處理成效雖佳，但對於色度之去除則相當有限。因此公司採用量子電凝處理設備；處理水量約300 m³/日。

實廠案例之進流廢水COD平均濃度為649 mg/L，處理水COD平均濃度為239 mg/L，平均去除率為62.1%；處理水質尚無法符合管制標準，但對於整體廢水處理成效已有大幅度之提升（表4），尤其對於處理水之色度幾乎完全去除。

3. 電化浮除法

電化浮除案例工廠為一家汽車零件公司，廢水主要來源為機械加工製程廢水（含太古油、切削油、防銹油、柴油及少量金屬離子）及生活污水。該公司之廢水原採用化學混凝方法處理，但成效不佳，故改用電化浮除設備處理。

改善工程係利用原有調勻槽及週邊設施，經重新評估設計，新設置處理系統一套。原有調勻槽仍舊使用，以調整水質水量，廢水經電化浮除法前處理機處理後，添加藥劑（助凝劑、催化劑）並調整pH至6~7之間後進行處理。

實廠案例之處理水質經採樣分析結果顯示，原廢水之COD為935 mg/L，處理水為121 mg/L，去除率為87.1%，但因處理過程中添加化學藥劑故導電度因而提高（表5）。

4. 電化學高級氧化法

目前在國內尚未設置實廠，以下就可行性試驗結果做一摘要說明：

- (1)各類型造紙廢水之COD平均進流濃度為191 mg/L，處理水為54 mg/L，去除率為71.7%。
- (2)染整廢水經生物處理後平均COD為423 mg/L，經電化學高級氧化後COD為87 mg/L，平均去除率為79.4%。

5. 處理設備成本評估

前述四種電化學處理技術之設備設置成本、操作成本以及維修需求彙整如表6所示。

表3 高壓脈衝電凝法與傳統化學處理法操作成本比較

項目 \ 處理方式	高壓脈衝電凝法	傳統化學處理法
電費成本	3.42元/m³	2.08元/m³
藥品費用成本	酸液0.41元/m³	6.22元/m³
鐵板電極	0.76元/m³	—
合 計	4.59元/m³	8.3元/m³

表4 量子電凝設備處理成效

序號	處理前COD(mg/L)	處理後COD(mg/L)	去除率(%)
1	774	200	74.2
2	660	260	60.6
3	600	255	57.5
4	561	240	57.2
平均值	649	239	62.4

結 論

電解技術應用在工業廢水處理方面，其原理面及實務面均屬可行，惟不同系統之適用範圍有很大差異，因此業界選用時應配合既有之處理系統及可行性試驗結果加以全面性之分析，並妥善應用政府之相關輔導資源，以確保處理成效。應用電解技術處理工業廢水具有相當高之處理效能，並具有佔地面積小、低操作成本與操作彈性佳的三大優點，是一極具發展潛

表5 電化浮除設備處理成效

項目	pH	COD(mg/L)	導電度(μs/cm)	COD去除率(%)
進流水	6.4	935	357	—
放流水	7.4	121	553	87.1



表6 四種類型電化學技術成本評估

項 目	設置成本	操作成本	維修需求
高壓脈衝電凝法	1.5~2萬元/m ³ 廢水	耗電量：0.15~1.5度 / m ³ 廢水 耗鐵量：20公克 / m ³ 廢水	定期保養
量子電凝法	1.5~2萬元/m ³ 廢水	耗電量：約6元 / m ³ 廢水 極板消耗量：尚無法評估	定期保養
電化浮除法	2萬元/m ³ 廢水	耗電量：0.5~1.0度 / m ³ 廢水 藥劑添加量為傳統之 1/3	定期保養
電化學高級氧化法	0.6~1.5萬元/m ³ 廢水	耗電量：0.15~0.18度 / m ³ 廢水 藥劑添加量（包括耗鐵費）：2.4~8.0元 / m ³ 廢水 污泥產生量：約0.35~1.2kg/m ³ 廢水 總計：約3.3~13.2 元 / m ³ 廢水	定期保養

力之廢水處理新方法；期望該技術能不斷改良與研發，以提供產業界參考應用。■

部工業局工業污染防治技術服務團，民國87年6月。

參考文獻

1. 工業污染防治技術服務團，全興工業區內工廠污染防治輔導專案綜合報告，民國86年6月。
2. 蘇拾生，EPN電聚浮除處理技術介紹，工業污染防治第62期，pp169~183，經濟部工業局。
3. 林德法，紡織染整廢水高壓脈衝電凝聚法處理工程實例，能源環保工業雜誌，pp46~55，NO.5，1995。
4. 陳見財、林冠嘉、張資穎，利用高電壓低電流電解法處理染整廢水之可行性評估，1997工業污染防治工程實務技術研討會，中國技術服務社工業污染防治中心。
5. 楊倩、陳見財，利用量子電化學電凝技術處理工業廢水之可行性，工業污染防治報導119期，pp7~8，民國87年2月。
6. 詹德炬，高級氧化暨電化學程序處理工業廢水處理技術介紹，工業污染防治報導123期，pp10~11，民國87年6月。
7. 電化學廢水處理技術與設備評估推廣，經濟

（陳見財現任職中國技術服務社工業污染防治中心組長）