

聚氯乙烯製程廢水回收技術之探討

黃健榮、彭元興

E-mail: 321855@mail.dyu.edu.tw

摘要

以懸浮法及乳化法聚氯乙烯(PVC)生產過程中會產生大量廢水，懸浮法PVC製程廢水產生量約4.0 m³/噸PVC，因廢水中SS及COD濃度較低，目前在學術上已有諸多探討及回收案例，但對於廢水中聚乙烯醇(PVA)不易分解、採用薄膜過濾易堵塞、回收率偏低及處理成本過高等問題點並無有效解決；乳化法PVC製程廢水產生量約2.5 m³/噸PVC，但因廢水中SS及COD濃度較高，現況尚無公開的回收案例可供參考。本研究以台灣某PVC廠製程廢水為對象，分為三階段進行，第一階段將PVC製程廢水以固定混合比例(懸浮法22%：乳化法78%)，透過CoIOX生物反應槽及砂濾槽進行廢水初步處理，探討在不同水力停留時間(HRT)對COD、PVA及SS之去除效果。第二階段將CoIOX排放水分別以顆粒狀活性碳及臭氧/紫外光(O₃/UV)等程序進行廢水再生處理，在活性碳試驗中探討活性碳對有機物之吸附效果及吸附飽和之判定，在O₃/UV試驗中探討臭氧注加量、氧化時間對有機物之去除效果。第三階段為探討處理後之再生水是否適用於冷卻水塔之補充用水，並進行處理方案效益分析比較。第一階段CoIOX試驗結果得知，水力停留時間為2 h時去除效率最佳，因此將進流量固定於31.2 L/min、水力停留時間2.0 h條件下進行連續運轉測試，經由CoIOX生物降解後廢水COD由平均104 mg/L降至35 mg/L，COD去除率為66.6%。第二階段由活性碳吸附試驗結果顯示，將進流量(Q)設定為4 L/min、以連續運轉至3個月後活性碳失效，其COD可由進流水平均35 mg/L降至13 mg/L、去除率為62%。活性碳使用64天(約2個月)後其PVA吸附效率逐漸衰退，故活性碳使用2個月後並須更新或再生。O₃/UV試驗將臭氧注加量固定為100 g/h及6組UV燈組條件之試驗結果，廢水經O₃氧化4 min後其COD由平均38 mg/L降至17 mg/L、去除率56%。第三階段為再生水補充冷卻水塔之模廠測試，以固定混合比例(再生水65.7%：其他用水34.3%)，預先投入分散劑、防蝕劑及微生物分散劑等藥劑，將pH值控制7.8~8.2、餘氯0.2~0.5 mg/L條件下，經運轉14天後，得知線上沉積儀平均清潔度為99.8%、碳鋼試片腐蝕率0.299 MPY(標準 < 2 MPY)、銅試片腐蝕率0.017 MPY(標準 < 0.5 MPY)；顯示再生水補充冷卻水塔未造成熱交換器管束結垢及系統之沉積腐蝕，且經由水塔濃縮6倍後之冷卻水皆能控制在管制值內，驗證再生水可作為冷卻水塔之補充用水。就PVC製程廢水再生之處理效果、投資成本及廢棄物產生問題等綜合評估結果，採用CoIOX+砂濾槽+O₃/UV方案較CoIOX+砂濾槽+活性碳方案適用於PVC製程廢水之再生處理。

關鍵詞：聚氯乙烯、聚乙烯醇、CoIOX生物反應槽、砂濾槽、活性碳、臭氧、紫外光

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	ABSTRACT	vi	誌謝	viii	目錄	ix	圖目錄	xiii	表目錄	xv	第一章 前言	1	1.1 研究動機	1	1.2 研究目的	2	第二章 背景資料	3	2.1 PVC聚合方法及製程廢水特性	3	2.1.1 PVC聚合方法	3	2.1.2 PVC製程廢水特性	4	2.2 懸浮法PVC廢水處理及回收案例之探討	5	2.2.1 現況PVC廢水回收再利用方式	5	2.2.2 PVC廢水及再生處理研究之回顧	9	2.3 乳化法PVC廢水處理案例之探討	18	第三章 文獻回顧	19	3.1 廢水生物膜法處理之技術研究	19	3.1.1 生物膜法基本原理	19	3.1.2 影響固定式生物膜反應器處理效果之因素	19	3.1.3 CoIOX 生物反應系統	21	3.2 活性碳吸附法技術研究	23	3.2.1 活性碳介紹	23	3.2.2 活性碳吸附理論	23	3.2.3 影響活性碳吸附因子	24	3.2.4 脫附原理	25	3.3 臭氧高級氧化處理技術研究	26	3.3.1 臭氧(O ₃)氧化法	28	3.3.2 臭氧/紫外光(O ₃ /UV)法	29	3.3.3 臭氧/雙氧水(O ₃ /H ₂ O ₂)	30	3.3.4 臭氧/活性碳	30	第四章 實驗設計與方法	31	4.1 實驗流程	31	4.2 實驗設備	33	4.2.1 廢水再生處理模廠測試系統	33	4.2.2 冷卻水塔模廠測試系統	37	4.3 實驗方法與步驟	39	4.3.1 水質調查及再生用水標準之建立	39	4.3.2 CoIOX測試方法	40	4.3.3 活性碳吸附測試之方法	40	4.3.4 臭氧處理系統運轉操作及測試方法	41	4.3.5 冷卻水塔模廠測試之方法	42	4.4 分析項目與方法	44	4.4.1 分析項目	44	4.4.2 廢水中PVA含量之檢測	45	第五章 實驗結果與討論	47	5.1 廢水處理系統之試驗結果	47	5.1.1 CoIOX最適水力停留時間之探討	47	5.1.2 CoIOX連續運轉測試	50	5.2 廢水再生系統之試驗結果	53	5.2.1 活性碳吸附系統	53	5.2.2 臭氧處理系統	56	5.3 冷卻水塔模廠測試結果	59	5.3.1 補充水量摻混比例設定	60	5.3.2 冷卻水塔模廠測試結果	60	5.4 經濟效益評估與討論	63	5.4.1 操作成本分析	64	5.4.2 投資成本分析	65	5.4.3 投資回收年限評估	66	第六章 結論與建議	70	6.1 結論	70	6.2 建議	71	參考文獻	73	附錄	78
------	-----	-----	-----	------	----	----------	----	----	------	----	----	-----	------	-----	----	--------	---	----------	---	----------	---	----------	---	--------------------	---	---------------	---	-----------------	---	------------------------	---	----------------------	---	-----------------------	---	---------------------	----	----------	----	-------------------	----	----------------	----	--------------------------	----	--------------------	----	----------------	----	-------------	----	---------------	----	-----------------	----	------------	----	------------------	----	------------------------------	----	-----------------------------------	----	--	----	--------------	----	-------------	----	----------	----	----------	----	--------------------	----	------------------	----	-------------	----	----------------------	----	-----------------	----	------------------	----	-----------------------	----	-------------------	----	-------------	----	------------	----	-------------------	----	-------------	----	-----------------	----	------------------------	----	-------------------	----	-----------------	----	---------------	----	--------------	----	----------------	----	------------------	----	------------------	----	---------------	----	--------------	----	--------------	----	----------------	----	-----------	----	--------	----	--------	----	------	----	----	----

參考文獻

- 1.王樹成，2009，聚氯乙烯離心母液的雙膜法處理及回用，中國氯鹼A7:41~44。
- 2.王權，2001，臭氧氧化法在聚氯乙烯離心母液處理中的應用，中國氯鹼A5:42~43。
- 3.王權、劉志鵬，2007，生物接觸氧化法在懸浮法聚氯乙烯母液處理中的應用，聚氯乙烯，12:43~45。
- 4.王欣澤、王寶貞、王琳，2001，臭氧-紫外線深度氧化去除水中有機污染物的研究哈爾濱建築大學學報，34(2):70~73。
- 5.代莎莎、

劉建廣、宋武昌，2007，臭氧氧化法在深度處理難降解有機廢水中的應用，水科學與工程技術，17(7):24。6.呂志昇，2008，PVC製程廢水中微量PVA處理方法，長春石化公司苗栗廠研究報告。7.李雪輝，2002，油田採出水過濾器的原理與應用，石油機械，30(11):56~58。8.李茂雙、張龍、田正菊、呂軍，2001，聚氯乙烯廢水處理及回用研究，齊魯石油化工，29(3):211~214。9.李宗憲，1998，缺氧/好氧生物濾床法去除汙水中氮磷之研究，淡江大學水資源及環境工程研究所碩士論文，台北淡水。10.李靜、劉國榮，2007，臭氧高級氧化技術在廢水處理中的應用，污染防治技術，20(6):55~57。11.余素林，2003，厭氧-好氧組合工藝處理PVC化工離心母液廢水的試驗研究，南開大學環境科學與工程管理學院碩士論文，天津。12.林正芳，1993，工業污染防治技術手冊 - 工業廢水活性碳處理，中國技術服務社，台北。13.周?Q，2004，內循環式好氧生物膜反應器處理PVC化工心母液試驗研究，南開大學環境科學與工程管理學院碩士論文，天津。14.周長波、李永定、張振家，2005，聚氯乙烯離心母液的處理及回用，中國給水排水，21(4):82~84。15.吳振昇，1985，以熱與化學處理法再生活性碳之技術研究，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，台北。16.唐受印、戴友芝、汪大翬等人，2004，廢水處理工程(第二版)，化學工業出版社，北京。17.馬立民，2009，PVC離心母液膜法回收利用技術，聚氯乙烯，37(7):41~43。18.高衛平，2004，膜生物反應器(MBR)處理聚氯乙烯工業廢水的研究，華東理工大學化工所碩士論文，上海。19.高潔，2002，光化學氧化技術去除水中有機污染物的試驗研究，環境污染與防治，24:272~273。20.黃國強，2001，應用固定式生物膜反應器處理煉油廢水之研究，高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系碩士論文，高雄。21.陳文、熊正為、婁金生、黃仕元，2003，臭氧在水處理中副產物的論述，懷化學院學報，22(2):37~40。22.華兆哲、曹揚、陳堅，2006，Fenton法氧化降解聚乙烯醇的機制，化工環保，26(1):1~4。23.喬彤森，1997，? “ 璉N和電解氧化技術在廢水處理中的應用，環境保護，15(4):265~268。24.張彭義，2002，臭氧高級氧化技術在廢水處理中的研究進展，石油技術與應用，20(4):278~280。25.蔡銘祥，2003，好氧生物氧化系統技術介紹，台灣環保產業雙月刊，17:6~7。26.潘祖仁、邱文豹、王貴恆主編，1999，塑料工業手冊 - 聚氯乙烯，化學工業出版社，北京。27.劉勇先、耿宏霞、王廷英，2009，膜法處理PVC離心母液水在生產中的應用，聚氯乙烯，37(7):45~46。28.劉安東，2010，生化法處理並回用PVC離心母液技術，聚氯乙烯，38(2):40~42。29.劉輝堂，2004，臭氧製造與應用簡報，愛樹科技公司。30.歐陽嶠暉，1980，旋轉生物原板法污泥特性，中國文化學院實業計劃(工學組)研究所博士論文，台北。31.薛衛東、董前程，2008，母液水的處理和利用，聚氯乙烯，36(11):42~44。32.謝坤龍，2008，Jelcleer廢水處理系統操作手冊，美商奇異台灣分公司。33.鐘離，胡孫林，詹懷宇，2000，氯乙烯污水AOPs過程及其反應動力學。化工科技，8(5):20~22。34.行政院環保署網站，<http://www.niea.gov.tw/analysis/method/ListMethod.asp>，環境檢驗所，桃園中壢，2010。35.Eckenfelder, W.W., Argaman, Y., Miller, E., 1989, Process selection criteria for the biological treatment of industrial waste water, Environmental Progress, 8(1):40~45。36.Friedman B.A., 1969, Structure of exellular polymers and their relationship to bacterial flocculation, Journal Bacterial, 98:1238 ~ 1334。37.Feng J. and Johnson D.C., 1994, Electrocatalysis of anodic oxygen- transfer reactions: evolution of ozone, Electrochemical Society, 141(10):2708。38.Huang. J.C., Batees, V.T., 1980, Comparative performance of rotating biological contactors using air and pure oxygen, Journal of the Water Pollution Control Federation, 52(11):2686~2703。39.Mulder M., 1996, Basic principles of membrane technology, 2 nd, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht。40.Rittmann, B.E., McCarty, P. L., 1981, Substrate flux into biofilm of any thickness, Journal of the Environmental Engineering, 107(4):831~ 849。41.Sotelo J.L., Beltran F.J., 1989, Henry ' s law constant for the ozone-water system, Water Research, 23:1239~1246。42.宮本靖，2001，生分解性 ? 堯璉璉N，(株) 出版，東京