

Study on treatments of specific papermaking effluents using electrocoagulation technology

蕭振宗、彭元興

E-mail: 321451@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In pulp and paper industry, the production processes consisted of 2 major parts of pulping and papermaking. The sources of effluents are also different depending on the raw materials, processes, products genres and discharging units. In the production processes, various chemical additives are often applied, such as sizing agents, fluorescent optical brightening agents (OBAs), starches, alum (aluminum sulfate), dyestuffs etc., which cause water quality of the effluent streams to constantly vary. After several cycles of white water recirculation, the chemical variables of papermaking system wet end tend to increase, and harmful pollutants such as stickies also tend to accumulate, causing white water quality to become even more complicated. In this study, we simulated mill process effluents as the treatment targets and used a bench-top electrocoagulation (EC) unit to treat the effluents and make comparisons to traditional chemical coagulation treatments. We applied a factorial experimental design to investigate the effects of 3 different variables: electrical current density, hydraulic retention time, and types of electrode materials, on the treatment efficacies against pollutants such as OBAs, stickies, and dyestuffs using different treatment methods and variable conditions. Morphology of the various flocs formed in the treatment was also observed with a scanning electron microscope (SEM). The experimental results indicated that compared to traditional chemical coagulation methods, the EC system could effectively enhance the removal of electrical conductivity, SS, COD, true color, turbidity, OBAs, and stickies deposits. EC system treatments of the simulated OBA effluents indicated that for the disulfo-OBA (2S-OBA) effluent, the best results of iron and aluminum electrodes could remove 93.5, 90.5, and 35.7%; and 99.9, 97.4 and 36.8% of OBA, SS, and electrical conductivity, respectively. For the simulated tetrasulfo-OBA (4S-OBA) effluent, the iron and aluminum electrodes were capable of removing 89.0, 98.5, and 39.1%; and 83.6, 96.6, and 40.0% of OBA, SS and electrical conductivity, respectively. Overall, removal efficiency of the 2S-OBA was better than that of the 4S-OBA effluents, mainly because it has a higher hygrophobicity. The aluminum electrode set showed a better treatment results than did the iron one under high current densities. Treatment of simulated stickies-containing effluent with the EC system indicated that iron and aluminum electrodes could remove 41.0, 93.1, 83.3, 99.1, and 80.3%; and 33.9, 99.2, 80.0, 98.3, and 92.1% of the electrical conductivity, SS, COD, turbidity, and stickies deposit, respectively. The aluminum electrodes performed better than did the electrodes under higher current densities. As for the treatment of simulated dyestuff effluents, the EC system removed 45.8% electrical conductivity, and 97.4% true color with the iron electrodes; and 22.6% of electrical conductivity and 69.6% true color with the aluminum electrodes. Thus, under higher current densities, the iron electrodes performed better than did the aluminum electrodes. When traditional chemical coagulation methods were applied to treat simulated 2S-OBA effluent, the results indicated that alum could remove 78.8% of OBA; ferric chloride removed 71.0% of the OBA; and ferrous chloride removed 64.4% of the OBA. For the simulated 4S-OBA effluent, the chemicals removed 61.2, 54.7, and 46.6% of the OBA, respectively. In treating the simulated stickies-containing effluent, the 3 chemicals removed 85.1, 83.3, and 79.6% of SS; 54.5, 60.0, and 54.5% COD; and 88.4, 78.9, and 82.5% turbidity, respectively. And in treating simulated dyed effluent, the 3 chemicals were capable of remove 35.8, 64.4, and 31.2% of true color, respectively.

Keywords : electrocoagulation、paper mill effluents、true color、optical brightening agent、stickies

Table of Contents

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 iii 中文摘要 iv 英文摘要 vi 誌謝 ix 目錄 x 圖目錄 xv 表目錄 xxvii 第一章前言 1 1.1 研究緣起 1 1.2 研究動機 2 1.3 研究目的 4 第二章 研究內容及背景 5 2.1 造紙廠廢水水質特性 5 2.2 OBA介紹 6 2.2.1 OBA之應用原理 9 2.3 黏著物介紹 9 2.3.1 黏著物的分類 9 2.3.2 黏著物的危害 10 2.4 染料廢水介紹 11 2.4.1 染劑染料應用特性 12 2.5 電化學方法及優點 13 2.5.1 電化學處理反應主要機制 14 2.5.2 陽極之氧化作用 15 2.5.3 陰極之還原作用 15 2.5.4 溶液中之凝聚、水解、浮除作用：16 2.6 電化學處理技術 17 2.6.1 電解氧化法 17 2.6.2 電解浮除法 18 2.6.3 電聚膠凝法 19 2.6.4 電解沉降法 19 2.6.5 電解膠凝法 19 2.6.5.1 原理 19 2.6.5.2 電解膠凝之應用 20 2.7 場發式掃描電子顯微鏡 22 第三章 文獻回顧 23 3.1 電解膠凝法處理技術 23 3.2 電化學處理技術 35 第四章 實驗設計及方法 46 4.1 實驗目的 46 4.2 實驗設計 47 4.2.1 操作參數及檢測項目 51 4.2.1.1 電解膠凝系統 51 4.2.1.2 傳統加藥化學混凝法 52 4.2.2 實驗設備 53 4.2.2.1 電解膠凝系統 54 4.2.2.2 傳統化學加藥混凝法 61 4.3 實驗方法 61 4.3.1 實驗步驟 61 4.3.1.1 電解膠凝系統 62 4.3.1.2 傳統加藥化學混凝法 65 4.3.2 檢測方法 68 4.3.3 實驗設備 69 4.3.4 實驗材料 71 4.3.5 實驗藥品 71 第五章初步實驗結果與討論 72 5.1 廢水水質分析 72 5.2 鐵板或鋁板為電極處理模擬製程廢水 75 5.2.1

各模擬廢水電解膠凝法操作參數之變化	75	5.3 階乘設計分析	77	5.4 電流密度及停留時間之影響	78
5.4.1 電流密度及廢水流量對於OBA濃度的影響	79	5.4.1.2 電流密度及廢水流量對於SS的影響	94	5.3.1.3 電流密度及廢水流量對於電導度的影響	104
5.3.1.4 電流密度及廢水流量對於PCD的影響	114	5.3.1.5 電流密度及廢水流量對於pH值的影響	124	5.4.2 模擬黏著物廢水實驗結果	136
5.4.2.1 電流密度及廢水流量對於電導度的影響	136	5.3.2.2 電流密度及廢水流量對於SS的影響	147	5.3.2.3 電流密度及廢水流量對於COD的影響	152
5.3.2.4 電流密度及廢水流量對於濁度的影響	157	5.3.2.5 電流密度及廢水流量對於pH值的影響	162	5.3.2.6 電流密度及廢水流量對於沉積物的影響	167
5.3.2.7 電流密度及廢水流量對於pH值的影響	172	5.4.3 模擬染料廢水實驗結果	179	5.4.3.1 電流密度及廢水流量對於電導度的影響	179
5.3.3.2 電流密度及廢水流量對於真色色度的影響	186	5.3.3.3 電流密度及廢水流量對於pH的影響	191	5.5.1 各模擬廢水傳統化學混凝法操作參數之變化	197
5.6 混凝劑濃度及攪拌速率之影響	197	5.6.1 模擬OBA廢水實驗結果	198	5.6.1.2 混凝劑濃度及攪拌速率對於電導度的影響	202
5.6.1.3 混凝劑濃度及攪拌速率對於PCD的影響	206	5.6.1.4 混凝劑濃度及攪拌速率對於pH值的影響	210	5.6.2 模擬黏著物廢水實驗結果	216
5.6.2.1 混凝劑濃度及攪拌速率對於電導度的影響	216	5.6.2.2 混凝劑濃度及攪拌速率對於SS的影響	218	5.6.2.3 混凝劑濃度及攪拌速率對於COD的影響	220
5.6.2.4 混凝劑濃度及攪拌速率對於PCD的影響	222	5.6.2.5 混凝劑濃度及攪拌速率對於濁度的影響	223	5.6.2.6 混凝劑濃度及攪拌速率對於pH值的影響	226
5.6.3 模擬染整廢水實驗結果	229	5.6.3.1 混凝劑濃度及攪拌速率對於電導度的影響	229	5.6.3.2 混凝劑濃度及攪拌速率對於真色色度的影響	231
5.7 試比較電膠凝系統與傳統混凝結構之異同	235	5.7.1 電解膠凝反應4S OBA膠羽圖	236	5.7.2 電解膠凝反應黏著物膠羽圖	239
5.7.3 電凝反應染料廢水膠羽圖	244	5.7.4 傳統化學加藥混凝法黏著物膠羽圖	247	第六章 結論與建議	255
6.1 電解膠凝系統	255	6.1.1 模擬OBA廢水	255	6.1.2 模擬黏著物廢水	255
6.1.3 模擬染料廢水	256	6.2 傳統化學混凝加藥	256	6.2.1 模擬OBA廢水	256
6.2.2 模擬黏著物廢水	256	6.3 議議	257	參考文獻	259
		附錄		265

REFERENCES

- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine. A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. Chemical Engineering and Processing 44: 461 – 470. Azarian , G.H., Mesdaghinia , A.R ., Vaezi , F ., Nabizadeh , R., Nematollahi , D. (2007). Algae removal by electro-coagulation process, application for treatment of the effluent from an industrial wastewater treatment plant. Iranian J Publ Health.36(4) : 57-64. Balasubramaniana, N., Toshinori Kojimab., Ahmed Bashac, C., Srinivasakannan, C. (2009). " Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation. J. Haz. Mat. 167: 966 – 969. Bejankiwar R.S. (2002). Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater:feasibility study. Wat. Res. 36:4386-4390. Bektas Nihal, Hilal Akbulut, Hatice Inan, Anatoly Dimoglo. (2004). Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. J. Haz. Mat. 106B: 101 – 105. Bukhari, A.A. (2007). Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. Bio Technology. 99: 914 – 921. Chen G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Pur. Tech. 38:11-41. Chiang L.C., Chang J.E., Wen, T.C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. Wat. Res. 29(2):671-678. Erdem Yilmaz, A., Recep Boncukcuo G., Muhtar Kocakerim, M. (2007). A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. J. Haz. Mat. 149: 475 – 481. Feng C., Sugiura N., Shimada S., Maekawa T. (2003). Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. J. Haz. Mat. B103:65-78. Gao P, Chen X, Shen F, Chen G (2005). Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. Sep Pur Technol 43 : 117-123 Inan, H., Anatoly Dimoglo., Sek, H., Karpuzcu, M. (2003). Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Sep Pur Technol. 36: 23 – 31. Juttner K., Galla U., Schmieder H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. Elec. Acta 45:2575-2594. Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. (2003). Anodic oxidation with doped diamond electrodes : a new advance oxidation process. J. Haz. Mat. B7103:247-261. Lai C.L, Lin S.H. (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. Chemical Engineering Journal 95: 205 – 211. Lai C.L, Lin S.H. (2006). Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wasterwater trated by electrocoagulation. J .Haz. Mat. B136:183-187 Matteson, M.J., Doboson, R.L., Glenn, R.W., Kukunoor, N.S., Waits, W.H., Clayfield, E.J. (1995). Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. Colloids and Surfaces 104: 101-109. Nabil S.A., Alaadin A.B., Zakariya M.A., (2002). Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes, Advances in Environmental Research 6: 325-333. Pouet, M.-F., Grasmick, A. (1995). Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. Wat. Res. Technol. 31(3-4):275-283. Savas Koparal, A., Ulker Bakir O ?g utveren. (2001), Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, J. Haz. Mat. B89: 83 – 94. Tak-Hyun K., Chulhwan P ., Eung-Bai S ., Sangyong K. (2002). Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. Desalination 150: 165-175. Yang, C.L. (2000). Removal of chromium from abrasive blast media by leaching and electrochemical precipitation. J. Air Waste Manage. 50(4): 536-542. Xu X., Zhu X. (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation, Chemosphere 56:889-894. Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E. (2005). Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. J. Haz. Mat. B131: 73 – 78 丁涴屏 (2002) , 以電-芬頓程序處理含苯環類化合物廢水 , 私立嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 , 碩士論文。 水污染防治法規 (2003) , 行政院環保署環境保護人員訓練所編印。 王文義 (2001),利用電聚浮除法處理工業綜合廢水之研究 , 逢甲大學土木及水利工程研究所 , 碩士論文。 王哲煒 (2009) , 以比較化學混凝、電化學混凝及Fenton法去除乳膠造紙廢水 , 淡江大學水資源及環境工程學系 , 碩士論文。 林美蕙 (2006) , 以Electro-Fenton程

序與ZVI-Fenton系統、ZVI-H₂O₂系統相互比較處理染料廢水效率，淡江大學水資源及環境工程學系，碩士論文。林逸汎(2006)，電氧化法應用在工業用紙廠廢水處理之探討，大葉大學環境工程學系，碩士論文。邱梅欣(2008)，多元性可拋棄式網版印刷電極分析技術平台之建立與應用，國立中興大學環境工程學系，碩士論文。姚開元(2008)，黏粒修飾鍍銅電極之電化學分析研究，國立中興大學環境工程學系，碩士論文。胡啟章(2002)，電化學原理與方法，五南圖書出版股份有限公司。周世彬(2009)，工業用紙製程黏著物抑制方法之研究，大葉大學環境工程學系，碩士論文。許瑋娟(2005)，以離子配對高效液相層析儀檢測OBA在不同基質中之研究，國立中央大學化學研究所，碩士論文。彭振洋(2006)，造紙工業用水之水量、水質需求及廢污水處理再生利用。彭元興、王益真、余世宗、史濟元、謝元昌、楊逸婷(2006)，先驅廠級脈衝電凝系統在紙管用紙廠廢水回收在利用探討，第三十一屆廢水技術研討會:57，中華民國環境工程學會，台中。彭元興(2004)，"造紙產業用水管理"，漿紙技術:19-41。彭元興、王益真、余世宗、史濟元、林逸汎、陳威存(2005)，電氧化法應用在工業用紙廠廢水之探討，第三十屆廢水技術研討會:136，中華民國環境工程學會，中壢。彭元興、王益真、史濟元、張安毅、林逸汎(2004)，工業用紙廠廢水回收再利用探討 - 先驅廠及脈衝電集系統的應用，清潔生產暨永續發展研討會，經濟部工業局，台北。黃順興(1999)，電聚浮除法處理氯苯之探討，淡江大學水資源及環境工程系與安全衛生工程系，碩士論文。詹佩珍(2002)，製紙廠廢水處理單元最適化操作條件之建立 - 利用田口品質工程評，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系，碩士論文。陳岱伯(2004)，以電氧化法處理水中含有硝酸鹽汙染物，朝陽科技大學環境工程與管理學系，碩士論文。陳晏旻(2003)，半導體業化學機械研磨廢水回收處理再利用技術研究，國立成功大學環境工程系，碩士論文。陳恆揚(2005)，以載體嵌合技術改善造紙廢水活性污泥沈降性之研究，朝陽科技大學環境工程與管理學系，碩士論文。楊文成(2006)，OBA在高白紙的討論-配料及塗料輔助接著劑的效應，大葉大學環境工程學系，碩士論文。曾柔瑜(2006)，利用電聚法處理印刷油墨廢水之研究，淡江大學水資源及環境工程學系，碩士論文。曾馮宏(2006)，電化學與化學程序去除染整廢水色度之比較研究，淡江大學水資源及環境工程學系，碩士論文。張安毅(2005)，脈衝電集法在工業用紙廠廢水之應用，大葉大學環境工程學系，碩士論文。張博雅(2004)，高級淨水程序應用於造紙工業二級放流水回收再利用之研究，逢甲大學環境工程與科學學系，碩士論文。張志銘(2000)，電聚浮除配合逆滲透法處理石化廢水之研究，淡江大學水資源及環境工程學系，碩士論文。張慶隆、蔡守昌(2007)，彰化二林紙廠沉積物控制試驗方案，汽巴精化股份有限公司內部資料。郭貴順(2006)，以電聚浮除法處理化妝品工業廢水，淡江大學水資源及環境工程學系，碩士論文。薛穆榮(2007)，電聚浮除技術處理煉油廢水之實例探討，國立中央大學環境工程研究所，碩士論文。蔡守昌(2008)，"特殊加工藥劑"，經濟部工業局工業技術人才培訓計畫:148-177。廖紋蘭(2005)，石化工業廢水二級處理出流水再生利用技術之可行性研究，國立成功大學環境工程系，碩士論文。賴振立(2006)，電解混凝沉澱程序處理半導體化學機械研磨廢水之研究，元智大學化學工程與材料科學研究所，博士論文。鄭華安(2000)，工業區廢水二級處理放流水回收再利用技術研究，國立成功大學環境工程系，碩士論文。盧文俊，杜培欣(1996)，台灣地區工業用水現況調查分析。謝元昌(2007)，電膠凝技術在製漿造紙廢水之應用研究，大葉大學環境工程學系，碩士論文。蘇拾生(1997)，EPN電聚浮除法處理技術介紹，工業污染防治，62:168-183。蘇裕昌(1999)，樹脂或黏著物的監測及簡易控制法，漿紙技術3(1):29-30。蘇裕昌(2005)，黏著物的分析及其對策，造紙技術研討會: 132-158，中華製漿造紙技術協會，11月29-12月1日，台中。