

Application of a Pulsed Electro-Coagulation System on Industrial Paper Mill Wastewater

張安毅、余世宗；彭元興

E-mail: 9417449@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

After the domestic wastewater from the industrial paper mills being processed by the secondary biological treatment, other index for water quality has met the usage standards of the production. However, due to higher level of conductivity ($>2000 \mu\text{s/cm}$) and the amber color of the water, the stability of the wet-end chemical system in the paper machine and the cleanness of the production system will be seriously effected, and result in the nonrecycling and effluence of the processed water. After decades of improvement, although the unit water demand of domestic industrial paper mills has decreased to 6-8 m³/ton which meets international standard, the quantity of the effluent is as high as ten thousand tons because of high production. The designed processing volume of the pilot scale pulsed electro-coagulation system is between 0.5-1 m³/hr, while the hydraulic retention time is between 0.2-0.25 hr. The system consists of main units, such as pulsed electro-coagulation reactor, aerator tank, flocculation tank and settling tank. Central certain paper factory which main product is corrugating medium, and the production is 400 t/d, while the discharge rate of the wastewater is between 3500-4000 m³/d, was selected as the industrial paper mill for the experiment. This is a five-stage research, which probed into the possibility of the recycling, the optimal conditions of operation and the evaluation of the economic benefit, aimed to be the reference applied to the papermaking industry. The experiment in the first stage was analyzing the source of the conductivity in the wastewater, and the effects of the raw material (TOCC and EOCC) as well as chemicals against conductivity in order to build a basic database for strategy development. To analyze the content of the metal ions in the wastewater and understand the fundamental characters of the wastewater, ICP was adopted in the second stage. The results of using iron plates for processing the production wastewater, elementary wastewater and effluent were discussed in the third stage. The influences of results of the electrode plates in the processing, and the selection of different coagulant for observing the flocculation of the floc were discussed in the fourth stage. In the fifth stage, all the above-mentioned operational conditions and parameters were integrated in order to identify the optimal treatment and evaluate its economic benefit. According to the experiments, along with the stronger current and longer retention time, the conductivity, SS, COD, true color and the metal ions were eliminated after the reaction of pulsed electro-coagulation. As to the optimal conditions applied in various wastewater with different retention time and the different consistencies of the coagulant (current: 18 A, wastewater retention time: 16 min, consistency of the coagulant: 10 mg/L), the removal rate of the conductivity of the production wastewater reached to 54.5 %, the removal rate of SS reached to 98.4 %, and the removal rate of COD reached to 66.7 % ; the removal rate of the conductivity of the elementary wastewater was 43.4 %, compared to the 100 % removal rate of the SS, 67.7 % of the COD, and 89.4 % of the true color ; the removal rate of conductivity in the effluent was as high as 50 %, while the SS removal rate was 75 %, COD removal rate was 71.9 %, and the removal rate for true color was 90.7 %. It is obvious that the application of pulsed electro-coagulation method is feasible in the wastewater treatment of the industrial paper mills. The optimal conditions and the numerical regression analysis were used to estimate the models of wastewater treatment in order to be the reference for the system improvement in the future. As to the selection of the coagulant, there were plenty of positive ions in the wastewater, and choosing cationic coagulant in the flocculation assured better result. It was found that after the freeness test, the dehydration property of the mud was outstanding, and the freeness has increased 15 %. Using aluminum plates to substitute iron plates, the removal rate of conductivity、COD and true color was higher. It is proved that the pulsed electro-coagulation method is workable in the wastewater treatment for industrial paper mills, especially for the treatment of effluent. It enables the recycling, and under the optimal processing conditions, the cost for processing was \$22.98/ton. After evaluating the economic benefit, the processing cost was \$4.18/ton under economic feasible conditions (current: 8 A, retention time: 10 min., consistency of the coagulant: 10 mg/L).

Keywords : pulsed electro-coagulation method, electrochemical, conductivity, SS, COD, true color, CV.

Table of Contents

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 xiv 表目錄 xvii 第一章 前言 1-1 研究緣起 1 1-2 研究動機 1 1-3 研究目的 3 第二章 文獻回顧 2-1 造紙廢水處理流程及單元 5 2-1-1 造紙廠廢水水質特性 5 2-1-2 造紙廠之廢水處理單元流程 6 2-2 電化學方法 8 2-2-1 電化學處理法之主要反應作用 9 2-2-1-1 陽極的氧化作用 9 2-2-1-2 陰極的還原作用 10 2-2-1-3 溶液中之凝聚作用 10 2-2-1-4 溶液中的水解作用 11 2-2-1-5 溶液中的氣浮作用 11 2-2-2 電化學在廢水處理之應用

11 2-2-2-1 電解氧化法 14 2-2-2-2 電解浮除法 17 2-2-2-3 電解膠凝法 25 2-2-2-4 電聚浮除法 29 2-3 電化學分析儀 38 2-4 脈衝電集法 40 2-4-1 脈衝電集法之原理 40 2-4-2 脈衝電集法之處理流程 41 第三章 實驗設計及方法 3-1 實驗設計 43 3-1-1 操作條件及參數 45 3-1-2 系統設備及反應 46 3-2 實驗方法 53 3-2-1 實驗步驟及流程 53 3-2-2 分析項目及方法 54 3-2-3 實驗設備 55 3-2-4 實驗材料 56 第四章 實驗結果與討論 4-1 廢水基本資料 58 4-1-1 原物料分析 58 4-1-2 原水之水質分析 59 4-2 各操作參數之變化 63 4-2-1 操作電流及助凝劑濃度之影響 63 4-2-1-1 與導電度之關係 64 4-2-1-2 與SS之關係 71 4-2-1-3 與COD之關係 78 4-2-1-4 與真色色度之關係 85 4-2-2 操作電流及停留時間之影響 90 4-2-2-1 與導電度之關係 90 4-2-2-2 與SS之關係 97 4-2-2-3 與COD之關係 104 4-2-2-4 與真色色度之關係 111 4-3 各操作參數之模式推估 118 4-3-1 導電度之模式推估 118 4-3-2 SS之模式推估 121 4-3-3 COD之模式推估 124 4-3-4 真色色度之模式推估 127 4-4 污泥之游離度 131 4-5 電極板之選擇 133 4-5-1 鐵板之處理效果 133 4-5-2 鋁板之處理效果 136 4-5-3 電極板材質之金屬離子濃度變化 138 4-5-4 電極板材質之CV變化 143 4-4-5 電極板之選擇 149 4-6 助凝劑之選擇 149 4-7 反應機構之證明 157 4-7-1 假設反應機構 157 4-7-2 假設之證明 158 4-8 處理成本估算 162 4-9 技術可行性 165 第五章 結論與建議 5-1 結論 167 5-2 建議 170 參考文獻 .171 附錄 177

REFERENCES

1. 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, 碩士論文, 國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系 2. 水污染防治法規 (2003), 行政院環境保護署環境保護人員訓練所編印 3. 台灣區造紙工業同業公會統計資料 (2003) 4. 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—先驅廠級脈衝電集系統的應用, 清潔生產暨永續發展研討會, 台北 5. 黃順興 (1999), 電聚浮除法處理氯苯之探討, 碩士論文, 淡江大學水資源及環境工程系 6. 劉世灃 (2000), 電聚浮除法處理受污染感潮河段河水之能力, 碩士論文, 淡江大學水資源及環境工程系 7. 呂明和 (1994), 電解泡沫浮除重金屬反應機制之研究, 博士論文, 國立成功大學環境工程系 8. 龐熙華 (2001), 利用電聚浮除法處理廢水中Cu-EDTA之研究, 碩士論文, 私立淡江大學水資源及環境工程系 9. Chiang, L. C., J. E. Chang and T. C. Wen (1995), Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Res.*, 29 (2): 671-678 10. Chiang, L. C., J. E. Chang and T. C. Wen (1995), Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater, *J. Environ. Sci. Health*, 30 (3): 753-771 11. Lin, S. H. and C. L. Wu (1996), Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture, *Water Res.*, 30 (3): 715-721 12. Chiang, L. C., J. E. Chang and S. C. Tseng (1996), Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants, *Water Sci. and Tech.*, 36 (2-3): 123-130 13. 陳鴻烈、鄭慧玲 (1995), 電解氧化法去除飲用水源中有機物影響因子之研究, *農林學報*, 44 (4): 57-69 14. 丁浣屏 (2002), 以電-芬頓程序處理含苯環類化合物廢水, 碩士論文, 私立嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 15. 謝長原 (2002), 電解催化氧化氯酚之研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 16. Costaz, P., J. Miquel and M. Reinbold (1983), Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage, *Water Res.*, 17(3): 255-262 17. Srinivasan, V. and M. Subbaiyan (1989), Electroflotation studies on Cu, Ni, Zn and Cd with ammonium dodecyl dithiocarbamate, *Sep. Sci. & Tech.*, 24 (172): 145-150 18. 洪志雄 (1982), 油脂食品廢液電解處理之研究評估, 碩士論文, 國立成功大學化學工程系 19. 楊秀真 (1991), 電解浮除法處理黃豆油脫酸製程廢水之研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 20. 許正德 (1992), 電解浮除 (電化膠凝) 處理含油脂之肉品市場廢水, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 21. 翁崑沅 (1992), 電解浮除 (電化膠凝) 處理粗紙製漿黑液之可行性, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 22. 孫忠偉 (1993), 電解浮除處理豬皮製革廢水, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 23. 李冠世 (1993), 電解浮除處理魚市場廢水, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 24. 呂明和、張祖恩 (1999), 電解法處理含重金屬垃圾滲出水之可行性研究, 第二十四屆廢水處理技術研討會, 中壢 25. Pouet, M. F. and A. Grasmick (1995), Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Tech.*, 31 (3-4): 275-283 26. Tsai, C. T., S. T. Lin, Y. C. Shue and P. I. Su (1997), Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Res.*, 31 (12): 3073-3081 27. Yang, C. L. (2000), Removal of chromium from abrasive blast media by leaching and electrochemical precipitation, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50 (4): 536-542 28. 朱國雄 (1992), 以電解膠凝法處理養豬廢水之研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 29. 林家慶 (1995), 電解Fenton法處理難分解性污染物之可行性研究, 碩士論文, 私立淡江大學水資源及環境工程系 30. 柯建成 (1997), 電聚膠凝法處理染整廢水之研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 31. 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, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 32. 陳彥旻 (2003), 半導體業化學機械研磨廢水回收處理再利用技術研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 33. 呂冠霖、高思懷 (1997), 利用電聚浮除法處理染整工業區廢水之研究, 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 台中, pp. 561-568 34. 劉敬彪、高思懷 (1997), 比較電聚浮除法、電凝法、Fenton法改善染整工業區廢水之研究, 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 台中, pp. 553-560 35. 張子蕙、高思懷 (1998), 利用電聚浮除法處理生活污水能力之探討, 第二十三屆廢水處理技術研討會論文集, 高雄, pp. 358-365 36. 詹世鴻 (1998), 製漿及造紙廢水再生利用技術之可行性研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 37. 何祖霆 (1998), 抄紙廢水再生利用技術研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 38. 連文良 (1998), 食品廢水回收處理再生利用技術之可行性研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 39. 張家倫 (1998), 利用電聚浮除法處理乳化液中油脂之研究, 碩士論文, 國立台灣大學環境工程系 40. 李宗哲 (1998), 利用電聚浮除法處理染料廢水能力之探討, 碩士論文, 私立淡江大學水資源及環境工程系 41. 張志銘 (1999), 電聚浮除法配合逆滲透法處理石化廢水之研究, 碩士論文, 私立淡江大學水資源及環境工程系 42. 王文義 (2000), 利用電聚浮除法處理工業綜合廢水之研究, 碩士論文, 逢甲大學土木及水利工程系 43. 李奇樺 (2000), 啤酒廢水二級出流水之回收處理再利用, 碩士論文, 國立成功大學環境工程系 44. 林進榮 (2000), 電膠羽浮除法回收建築物雜排水之可行性研究, 碩士論文, 國立台灣大學環境工程系 45. 劉冠池 (2001), 利用電聚浮除釋鐵量之推估探討垃圾焚化廠廢水處理之最適

條件，碩士論文，私立淡江大學水資源及環境工程系 46. 李啟旻（2002），添加界面活性劑於電聚浮除法處理化學機械研磨（CMP）廢水之研究，碩士論文，國立臺灣大學環境工程系 47. 陳冠霖（2002），以電聚浮除法處理高濃度氯鹽含鉛廢水之研究，碩士論文，私立淡江大學水資源及環境工程系 48. 謝祥麟（2004），利用網版印刷碳電極探討不同處理對土壤有效性鉛的影響，碩士論文，國立中興大學土壤環境科學系 49. 陳見財、張資穎、林冠嘉（1997），利用高電壓低電流電解法處理染整廢水之可行性評估，工業污染防治工程實務技術研討會 50. 陳見財（1997），利用高壓脈衝電凝法處理染整廢水之可行性評估，中技社 51. 陳宏昌（2002），MEEP及PAN奈米複合高分子電解質之製備、性質及其在鋰二次電池之應用研究，博士論文，私立中原大學化學研究所 52. 方賢秀（1995），粒子電荷偵測器的應用及固著劑的介紹，漿紙技術，（1）1:43-48 53. 彭元興（1992），電化學在製漿造紙的應用，漿與紙，13(6):5-25 54. 「傑世脈衝電集廢水全自動處理系統」型錄（2004），傑世環保科技工程有限公司 55. 李俊德、何祖靈（1997），各種用水合理化研究－造紙廢水再生利用技術研究（1），行政院國家科學委員會八十七年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫，NSC 86-2621-P006-016