

電膠凝技術在製漿造紙廠廢水之應用研究

謝元昌、彭元興

E-mail: 9607856@mail.dyu.edu.tw

摘要

國內大型工業用紙廠廢水經二級生物系統處理後水質指標已符合環保法規，但因電導度偏高($> 2,000 \mu\text{s/cm}$)及水色呈微琥珀色，此將嚴重影響抄紙機濕端化學系統的穩定性及製程系統的潔淨度並且會有菌泥產生的問題，導致處理後的廢水必須放流；當環保署開始徵收水污及水權等費用後，如此大量的放流水無法有效回收必定會造成營業成本上的增加。脈衝電凝系統為0.5-1.0 m³/h的先驅廠級電脈衝電凝系統，停留時間為0.2-0.25 h，系統主要單元有：調勻槽、反應槽、曝氣槽、膠羽槽、沉澱槽。試驗的紙廠選定為：特殊用紙廠選定為埔里某紙廠(A)，主要產品為特殊用紙，生產量為5 t/d，廢水排放量約為1300 m³/d；紙管用紙廠選定為觀音某紙廠(B)，主要產品為紙管用紙，生產量在150 t/d，廢水排放量為1800-2000 m³/d；製漿廠選定為台南某漿紙廠(C)，主要產品為紙漿、文化用紙、化學藥品，生產量為136000、80000、37500 t/yr，廢水排放量為25000 m³/d。實驗室級電凝反應器總容積為3700 mL，以鋁板或鐵板為電極，間距為5 mm，系統主要單元有：調勻槽、反應槽、沉澱槽。實驗的紙廠選定為后里某紙廠(D)，主要產品為紙管原紙、塗佈白紙板、瓦楞芯紙、牛皮紙板、文化用紙、銅版紙，生產量分別為110、115、650、540、300、220 t/d，廢水排放量約為20000 m³/d。本研究分為兩個部份，第一部份為脈衝電凝系統現場試驗，第一階段係利用鐵板及鋁板為脈衝電凝反應器之電極來處理紙廠廢水，第二階段則分別依各廠特性做檢測項目及經濟評估，以探討其處理效果；第二部份為實驗室級電凝反應器實驗室實驗，第一階段係先設計本研究所需的實驗室級電凝反應器，第二階段則利用所設計的實驗室級電凝反應器處理製程廢水，並進行探討其處理效果，第三階段實驗結果利用離子層析儀(IC)及感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP)來分析處理前後廢水中所含的金屬離子濃度變化，並了解其廢水之基本性質，第四階段則綜合實驗室級電凝反應器之操作參數，探討在紙廠廢水的處理成效以及反應機構之建立。實驗結果資料顯示脈衝電凝系統與傳統廢水處理而言來比較，皆可有效提高電導度、SS、COD、真色色度等之去除率，A廠在黑色特殊紙製程白水部分，鋁板去除率電導度為21.4%、SS為97.1%、COD為58.8%及真色色度為58.9%；在白色特殊紙製程白水部分，鋁板去除率電導度為4.3%、SS為98.6%、COD為50.0%及真色色度為0%；B廠鋁板去除率電導度為1.5%、SS為98.4%、COD為25.4%及硬度為48.9%；鐵板去除率電導度為19.6%、SS為93.8%、COD為30.9%及硬度為47.9%；C廠鋁板去除率電導度為63.2%、SS為92.9%、COD為75.7%及真色色度為86.4%；鐵板去除率電導度為70.1%、SS為96.4%、COD為81.1%及真色色度為86.6%。為了降低處理成本的支出，各廠實驗的過程中皆不添加助凝劑，因此在經濟效益評估之後，A廠若不考慮設備折舊、人事成本，以鋁板為電極板，電費，藥劑及電極板之成本約需2.470元/噸水；B廠不考慮設備折舊、人事成本，以鐵板為電極板，電費，藥劑及電極板之成本約需11.600元/噸水；以鋁板為電極板，電費，藥劑及電極板之成本約需12.040元/噸水；C紙廠不考慮設備折舊、人事成本，以鐵板為電極板，電費，藥劑及電極板之成本約需0.720元/噸水；以鋁板為電極板，電費，藥劑及電極板之成本約需1.640元/噸水。實驗結果資料顯示實驗室級電凝反應器可有效提高電導度、SS、COD、真色色度、陰陽離子等之去除率，D廠最佳條件下電導度為21.6%、SS為91.4%、COD為48.2%、真色色度為53.7%、總硬度為49.4%、Cl⁻為12.9%、SO₄²⁻為15.5%、K⁺為9.9%、Na⁺為6.9%、Al³⁺為50.0%及Fe²⁺/Fe³⁺為0%。可能發生的反應機構：1.電場的建立 實驗室級電凝反應器中，通以電流利用電極板間不同的正負電壓來產生電場，以促使廢水中的雜質偶極化，使極板釋放鐵離子，產生了Fe²⁺/Fe³⁺。2.雜質偶極化及聚合 電場的建立讓雜質具有正負電荷，水中的陰陽離子也會被吸附，被偶極化的雜質和具有膠凝作用的Fe²⁺/Fe³⁺離子所吸附或附著，才會造成汙染值的去除。3.膠羽之形成 被極化之雜質在曝氣槽中與活性離子(Fe²⁺/Fe³⁺，Al³⁺)相互碰撞，產生膠凝作用，形成膠羽。

關鍵詞：脈衝電凝法、電膠凝、電氧化、紙廠廢水、實驗室級電凝反應器、經濟效益評估

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	vii
謝.....	x	目錄.....	xi	圖目錄.....	xvi
錄.....	xx	第一章 前言.....	1	1.1 研究緣起.....	1
機.....	2	1.3 研究目的.....	4	1.2 研究動.....	1
性.....	6	第二章 研究內容及背景.....	6	2.1 造紙廠廢水水質特.....	6
廠.....	10	2.2 造紙廠之廢水處理單元流程.....	7	2.2.1 A廠.....	7
.....	10	2.2.3 C廠.....	13	2.2.2 B.....	7
.....	17	2.2.4 D廠.....	15	2.3 循環伏安法(CV, cyclic.....	17
.....	20	2.4 電化學方法及優點.....	19	2.4.1 電化學處理反應主要機制.....	20
.....	20	2.4.1.1 陽極之氧化作用.....	20	2.4.1.1.1 陽極之氧化作用.....	20
.....	20	2.4.1.2 陰極之還原作用.....	21	2.4.1.2 陰極之還原作用.....	21
.....	20	2.4.1.3 溶液中之凝聚、水解、浮除作用.....	21	2.4.1.3 溶液中之凝聚、水解、浮除作用.....	21
.....	20	2.5 電化.....	21	2.5 電化.....	21

學處理技術.....	22	2.5.1 電解氧化法.....	22	2.5.2 電解浮除法.....	23	2.5.3 電解膠凝法.....	24
2.5.4 電解沉積法.....	25	2.5.5 其他電化學技術.....	25	2.6 脈衝電凝法.....	30	2.6.1 脈衝電凝法之原理.....	30
2.6.2 脈衝電凝法之處理流程.....	31	第三章 文獻回顧.....					
3.1 電氧化處理技術.....	33	3.2 脈衝電凝系統.....	44	3.2.1 脈衝電凝法之反應.....	44	3.2.2 假設反應機構.....	45
3.3 實驗室級電凝反應器.....	47	第四章 實驗設計及方法.....					
4.1 現場試驗及實驗室實驗紙廠介紹.....	49	4.1.1 脈衝電凝系統.....	49	4.1.2 電凝反應器.....	50	4.2 實驗設計.....	51
4.2.1 操作參數及檢測項目.....	54	4.2.1.1 脈衝電凝系統.....	54	4.2.1.2 實驗室級電凝反應器.....	55	4.2.2 實驗室級電凝反應器.....	56
4.2.2.1 脈衝電凝系統.....	56	4.2.2.2 實驗室級電凝反應器.....	62	4.3 實驗方法.....	67	4.3.1 實驗流程及步驟.....	67
4.3.1.1 脈衝電凝系統.....	67	4.3.1.2 實驗室級電凝反應器.....	70	4.3.2 檢測方法.....	72	4.3.3 實驗設備.....	72
4.3.3.1 脈衝電凝系統.....	72	4.3.4 實驗材料.....	74	第五章 實驗結果與討論.....			
4.3.3.2 實驗室級電凝反應器.....	74	5.1 廢水基本資料.....	75	5.1.1 廢紙種類及化學藥劑分析.....	75	5.1.2 廢水水質分析.....	76
5.2 以鐵板或鋁板為電極處理製程廢水.....	78	5.2.1 各廠操作參數之變化.....	79	5.3 電流密度及停留時間之影響.....	80	5.3.1 A廠實驗結果.....	80
5.3.1.1 對電導度之影響.....	81	5.3.1.2 對SS之影響.....	83	5.3.1.3 對COD之影響.....	86	5.3.1.4 對真色色度之影響.....	89
5.3.2 B廠實驗結果.....	94	5.3.2.1 對電導度之影響.....	94	5.3.2.2 對SS之影響.....	96	5.3.2.3 對COD之影響.....	98
5.3.2.4 對硬度之影響.....	100	5.3.3 C廠實驗結果.....	104	5.3.3.1 對電導度之影響.....	104	5.3.3.2 對SS之影響.....	108
5.3.3.3 對COD之影響.....	112	5.3.3.4 對真色色度之影響.....	116	5.4 經濟效益評估及處理成本估算.....	122	5.4.1 A廠.....	123
5.4.2 B廠.....	125	5.4.3 C廠.....	128	5.5 實驗室模擬廢水基本資料.....			
5.5.1 實驗室模擬的廢水水質分析.....	135	5.5.2 加壓浮除後的廢水水質分析.....	136	5.6 以鐵板或鋁板為電極處理製程廢水.....	138	5.6.1 D廠操作參數之變化.....	138
5.7 預備實驗.....	139	5.7.1 D廠預備實驗結果.....	139	5.7.1.1 對電導度之影響.....	139	5.7.1.2 對SS之影響.....	140
5.7.1.3 對COD之影響.....	141	5.7.1.4 對真色色度之影響.....	142	5.7.1.5 對總硬度之影響.....	143	5.8 實驗室模擬實驗.....	
5.8.1 變異數分析.....	146	5.8.2 實驗模擬結果.....	157	5.8.2.1 對電導度之影響.....	157	5.8.2.2 對SS之影響.....	160
5.8.2.3 對COD之影響.....	162	5.8.2.4 對真色色度之影響.....	164	5.8.2.5 對總硬度之影響.....	166	5.8.2.6 對Cl ⁻ 之影響.....	168
5.8.2.7 對SO ₄ ²⁻ 之影響.....	170	5.8.2.8 對K ⁺ 之影響.....	172	5.8.2.9 對Na ⁺ 之影響.....	174	5.8.2.10 對Al ³⁺ 之影響.....	176
5.8.2.11 對Fe ²⁺ /Fe ³⁺ 之影響.....	178	5.9 反應機構.....		182	第六章 結論與建議.....		
6.1 結論.....	197	6.2 建議.....	199	參考文獻.....			
200	附錄.....						
205							

參考文獻

- 丁洸屏 (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。
- 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。
- 台灣區造紙工業同業公會統計資料 (2003)。
- 李士安、王擁軍、王治國、張守健 (2002) 鐵床在高色度有機廢水處理中的應用，環境污染治理技術與設備，3(8):88-90。
- 林逸汎 (2006) 電氧化法應用在工業用紙廠廢水處理之探討，碩士論文，大葉大學環境工程學系。
- 胡啟章 (2002) 電化學原理與方法，五南圖書出版股份有限公司。
- 陳見財 (2003) 排放水電導度相關管制法規與控制原理，排放水電導度控制技術講習會，台北，中技社。
- 陳彥旻 (2003) 半導體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。
- 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，台北，中技社。
- 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，台北，中技社。
- 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，中壢，中華民國環境工程學會。
- 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，台北，經濟部工業局。
- 彭元興 (1992) 電化學在製漿造紙的應用，漿與紙，13(6):5-25。
- 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。
- 張安毅 (2005) 脈衝電集法在工業用紙廠廢水之應用，碩士論文，大葉大學環境工程學系。
- 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。
- 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。
- 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。
- 趙春霞、邱熔處、趙旭濤、劉發強 (2004) 鐵碳微電解法處理拉開粉廢水的研究，環境污染治理技術與設備，5(4):73-75。
- 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。
- 歐陽玉祝、傅偉昌 (2003) 鐵屑微電解-共沉澱法處理屠宰場廢水的研究，環境污染治理技術與設備，4(8):37-40。
- 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。
- 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。
- Abuzaid NS, Alaadin AB, Zakariya MAH (2002). Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes.

Adv Env Res 6:325-333. Adhoum N, Monser L, Bellakhal N, Belgaied JE (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Zn(VI) by electrocoagulation. *J Haz Mat B*112:207-213. Bejankiwar RS (2002). Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study. *Wat Res Technol* 36:4386-4390. Brillas E and Casado J (2002). Aniline degradation by Electro-Fenton^R and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere* 47:241-248. Chen G (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Pur Technol* 38:11-41. Costaz P, Miquel J, Reinbold M (1983). Simultaneous Electro-Flotation and Disinfection of Sewage. *Wat Res Technol* 17(3):255-262. Chiang LC, Chang JE, Wen TC (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Wat Res Technol* 29(2):671-678. Feng C, Sugiura N, Shimada S, Maekawa T (2003). Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *J Haz Mat B*103:65-78. Fockedey E and Van Lierde A (2002). Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Wat Res* 36:4169-4175. 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. Hu KH, Hu PY, Hu PC (2001). Electrolytic Wastewater Treatment Method and Apparatus. US Patent 6,274,028 B1. Hu KH, Hu PY, Hu PC (2003). Electrolytic Wastewater Treatment Apparatus. US Patent 6,554,977 B2. Holt P, Barton G, Mitchell C (1999). Electorcoagulation as a weasewater treatment. The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 23-26 November Castlemaine, Victoria. Hansen HK, Nunez P, Grandon R(2006). Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering* 19:521-524. 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 B*7103:247-261. Lai CL, Lin SH (2006). Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewater treated by electrocoagulation. *J Haz Mat B*136:183-187. Monica MD, Agostiano A, Ceglie A (1980). An electrochemical sewage treatment process. *J Appl Electrochem*, 10:527-533. Mollah MYA, Morkovsky P, Gomesc JAG, Kesmez M, Parga J, Cocke DL (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J Haz Mat B*114 199 – 210. Oloman, CW (1992). Electrochemical synthesis and separation technology in the pulp and paper industry. The Sixth International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry, Fort Lauderdale, Florida. Pouet M-F and Grasmick A (1995). Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Wat Res Technol* 31(3-4):275-283. Pouet M-F, Persin E, Rumeau M (1992). Intensive treatment by electrocoagulation-flotation-tangential flow microfiltration in area of high seasonal population. *Wat Sci Technol*, 25(12):247-253. Pokhrel D and Viraraghavan T (2004). The treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. *Sci Total Environ* 333:37-58. Perng YS, Oloman CW, James BR (1993). The effect of metal complexes in the electrochemically mediated oxygen bleaching of wood pulp. *Tappi J*, 76(10):139. Robinson V (1999). Electrofloatation in the treatment of polluted water. Australian Water Wastewater Association, 22-24 November Wodonga, Victoria. Saracco G, Solarino L, Specchia V, Maja M (2001). Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation process. *Chem Eng Sci* 56:1571-1578. Sukanto JH, Rassat SD, Josephson GJ, Lawrence WE, Mendoza DP, Viswanathan VV, Hallen RT, Orth RJ, Lilga MA (1999). Electrically Switched Ion Exchange (ESIX) for the removal of potassium to enhance water recycle opportunities. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington. Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bio Technol* 77:275-286. Xu X and Zhu X (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation. *Chemosphere* 56:889-894. Xiong Y, He C, Karlsson HT, Zhu X (2003). Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in Simulated wastewater-containing phenol. *Chemosphere* 50:131-136. Yang, CL (2000). Removal of chromium from abrasive blast media by leaching and electrochemical precipitation. *J Air Waste Manage* 50(4):536-542.