

造紙製程白水的加壓空氣浮選處理 - 新藥劑的處理案例

蘇裕昌*、賴婉蓉**

DAF treatments of white water from paper mill — A case study of new treatment chemicals

Yu-Chang Su*、Wan-Rong Lai**

Summary

Some new chemicals, based on the synergistic effect between inorganic polyaluminium salts and organic cationic polyelectrolytes, have been tested for the chemical optimization of a dissolved air flotation (DAF) unit, used as internal treatment of process waters in a paper mill based on 100% recovered paper. Laboratory tests have demonstrated that polyamine modifications of the aluminum salts are the most efficient in the removal of contaminants, the combination of a polyaluminium nitrate sulfate salt and a polyamine being the most efficient. These chemicals have been studied under different conditions, such as different dosages, or in combination with a flocculant for the treatments of waters from different paper grade productions, and the results demonstrated good performances at the laboratory scale. A polyaluminium nitrate sulfate salt combined with a quaternary polyamine has been evaluated in a long-term industrial trial to assess its potential benefits. Results indicated that this new chemical is able to improve the removal of contaminants by dissolved air flotation, especially when the contamination load of the waters is high, allowing a further closure of the water circuits.

一、前言

雖然近年來造紙工業用的清水消耗量已大幅地減少，但造紙業依舊是需要使用水資源的產業。由於嚴厲的環境法規、進水價格及排放處理成本的上升，或單純由於水資源的缺乏而使得減少清水消耗成為近年來重要議題。在白水密閉化的廠中，重複地用水導致增加懸浮、溶解及膠體物質（Dissolved and colloidal material, DCM）的累積。然而懸浮固形分可較輕易地從系統中移除，但 DCM 卻幾乎完全在製程中循環。當 DCM 到達某一個濃度時，會對製程產生障礙如：抄網阻塞、剝落、形成菌泥、斷紙及黏著

物在紙張各部的沉積，並對最終產品產生負面的影響如降低其物理性質或在紙張表面形成汙點、裂縫或是孔洞等。由於回收紙中夾帶較多的汙染物進入系統中，因此 DCM 對以回收纖維為原料的製程特別重要。此外，回收率的成長迫使造紙業須處理品質較差的回收紙，因此，DCM 的凝聚限制了進一步的白水密閉化。

在抄紙過程中最常見的內部處理之一為加壓空氣浮選（Dissolved air flotation, DAF），因其能有效處理大量帶有固形分（300 ~ 5000 mg/L）的白水。在以使用回收紙為原料的廠中，有時會具多達五組的

DAF 系統，如第一 loop、第二 loop、紙機 loop、漿泥處理及廢水處理 (Sarja, 2007)。

基本上，DAF 處理可移除 80 ~ 98% 如印墨粒子及親脂性抽出物等的懸浮固形分。此外，使用適當的藥劑也可將分散及膠體的有機粒子 ($>0.2 \mu\text{m}$) 凝集並移除之。然而，因為化學需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 主要包含小於 $0.2 \mu\text{m}$ 的粒子，因此在測定 COD 時會有限制約 20% 的有機物減少量。根據報告指出 DCM 碎片中的總有機碳 (Total organic carbon, TOC) 含有約 85% 的溶解物質及 15% 膠態物質 (Dunham et al., 2000)，因此 DCM 導致抄紙系統不安定性及其移除效率可說是仍為造紙業面臨的一個瓶頸。

添加於 DAF 系統中的藥劑很多樣化，較常見的包含硫酸鋁 (Aluminum sulfate)、氯化鐵 (Ferric chloride)、鋁聚合物、礦物及有機聚合物等。現今藉由研發所製備的藥劑使 DAF 最適化而獲得很大的利益，因此將傳統使用的藥劑藉由將其特性最適化而進行改質。另一方面有機藥劑與無機藥劑間的相乘效果也逐漸獲得大家的關注，這種相乘效果可由兩種方法獲得：第一類為將兩種或甚至三種以上的成分分別加入水中 (Mehta et al., 2004; Thurley et al., 1997; Sain et al., 2002; Sarja et al., 2004)。第二類為使用含有機及無機成分的單一藥劑。本篇使用第二類方法，不同的鋁鹽已與陽離子性有機聚合物結合後加入水中。

鋁鹽電解質具有 Al^{3+} 的離子可捕捉 DCM，此能力比其他廣泛使用於 DAF 中的處理方式要強 (Sarja et al., 2004)。另一方面，陽離子聚合物藉由電荷中和機制增強陰電荷粒子的凝聚，進而改善 DCM (陰離子垃圾) 的移除效率。雖然有機凝集劑較無機的昂貴，但其在低添加量下能達到去除 DCM 目的，且較能適應較廣的 pH 範圍及形成較少的污渣。

二、材料與方法

1. 實驗室試驗

(1) 用水樣本

本次實驗在西班牙一個使用 100% 回收纖維當作原料的紙廠中進行，此紙廠生產新聞紙及輕量塗布紙 (Lightweight coated paper, LWC)。本實驗所採樣的用水是取自脫墨系統中第二 loop 的 DAF 入口 (如圖 2)。

本文採自新聞紙製程中及 LWC 製程中所取得的不同種類用水進行試驗。Q1：為用來測定何種藥劑為移除新聞紙製程用水中 DCM 最有效的。Q2 和 Q3 為用來進行最有效藥劑進一步的詳細試驗。Q2：用來探討不同的添加量效果，Q3：用來評估與絮凝劑合併 (複合系統) 使用的效果。而 Q4：則用於測定藥劑在 LWC 製程中的效果。

(2) 添加的藥劑

本實驗所使用的藥劑為新產品，藉由直接混合商用鋁鹽與陽離子性電解質而得。使用的鋁鹽包含聚氯化鋁 (Polyaluminium chloride, PAC)、聚氯化鋁硫酸 (Polyaluminium chloride sulfate, PACS) 及聚硝酸鋁硫酸 (Polyaluminium nitrate sulfate, PANS)，其性質列於表 1。這些鹽類藉由添加不同劑量 (0.6 ~ 2.4%) 的陽離子性電解質而改質，如聚丙烯醯胺 (Polyacrylamide, PAM)、聚乙烯胺 (Polyvinylamide, PVA) 及聚胺 (Polyamine, PA)，其電荷密度分別為 12%、12% 及 17%。因其穩定性低，所以不是每個鋁鹽/電解質混合物是都可行的。共十三樣藥劑用來測試：三個鋁鹽基質 (PAC、PACS 及 PANS) 和十個鋁鹽改質藥品 (兩個 PAC 改質藥品、四個 PACS 改質藥品及四個 PANS 改質藥品)。活性成分含量 (在此的定義為加入鋁鹽中的有機聚合物劑量)、鋁濃度及最後產品的乾重列於表 2。

表 1. 鋁鹽性質 (Miranda et al.,2009a)

chemical	Al (%)	Cl (%)	SO ₄ (%)	NO ₃ (%)	Cl/Al	OH	pH	monomeric	oligomeric	polymeric
PAC Al ₂ (OH) ₂ Cl ₂	8.9	22	0	0	2.5	37	<1	20	70	10
PACS Al ₂ (OH) ₂ (Cl) ₂ (SO ₄) ₂	5.4	9.3	3	0	1.7	46	2.7	15	45	40
PANS Al ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂ (SO ₄) ₂	5.4	-	3	15	0	46	2.5	22	35	43

表 2. 測試藥劑的性質 (Miranda et al.,2009a)

chemical family	chemical	active content (%)	Al ³⁺ (%)	dry content (%)
PAC family (polyaluminium chloride)	PAC	-	8.9	34.1
	PAC-PAM	1.5	7.8	33.9
	PAC-PVA	1.5	7.8	33.9
PACS family (polyaluminium chloride sulfate)	PACS	-	5.4	21.7
	PACS-PAM1	0.6	5.1	21.3
	PACS-PAM2	2.4	4.3	19.9
	PACS-PVA	0.6	5.1	21.3
	PACS-PA	1.8	3.2	20.4
PANS family (polyaluminium nitrate sulfate)	PANS	-	5.2	21.7
	PANS-PAM1	0.6	5.1	21.3
	PANS-PAM2	1.2	4.8	20.9
	PANS-PVA	1.2	4.8	20.9
	PANS-PA	1.8	3.2	20.4

^a Note: PAM indicates polyacrylamide; PVA indicates polyvinylamide; PA indicates polyamine.

(3)方法

(a)圖 1 整合了在實驗室評估藥劑效率的方法，DAF 在實驗室進行測試。在這些試驗中不同添加量的藥劑從 1.0 wt% 的原液中加至 1L 的樣本中。在轉速 180 rpm 下攪拌混合五分鐘後，加入 200 mL 含飽和空氣 (約 6.5 bar) 的自來水進行浮選，加入飽和水後十分鐘，取約 250 mL 的澄清液。因考量樣本的稀釋及 DAF 系統本身的效率，空白試驗在不加任何藥劑下進行，此數值當做對照組 (REF)。試驗進行二重複且其平均誤差在 5% 以下，所有試驗皆在室溫下進行。

(b) 以聚焦光束反射測量器 (Focused beam reflectance measurement, FBRM) 來測定粒子大小及分布以決定各種藥劑的最適添加量。藥劑利用自動滴定計從 1.0 wt% 的溶液中以每 30 秒 0.5 mL 的速度加入 100 mL 的樣品中，同時記錄粒子平均尺寸分布 (膠羽大小的測量) 的變化。在低添加量時，粒子平均尺寸隨著聚合物的添加量呈線性增加；但在高添加量時並無此現象。DCM 的分離以離心機進行 15 分鐘離

心，而樣品離心前後的性質皆須測定。

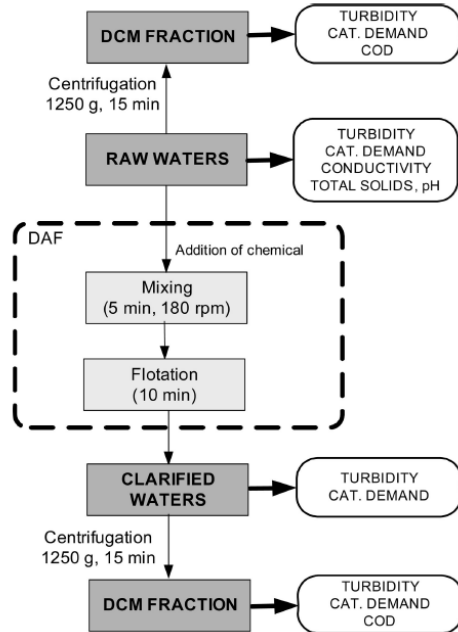


圖 1. 以實驗室評估白水處理藥劑移除 DCM 效率的方法及項目 (Miranda et al.,2009a)

(c) 濁度以 ISO 7027 : 2001 Determinacion de la turbiedad 試驗方法進行測定。陽離子需求量試驗則將樣品加入 0.001 N 聚二烯丙基二甲基氯化銨 (Poly-diallyldimethylammonium chloride , PDADMAC) 後，利用膠體滴定方法測定，滴定終點利用粒子電荷測定儀 (Particle charge detector) 測定。樣品的 COD 以 ISO 15705 : 2002 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method 試驗方法進行測定。總電導度依據 ISO 7888:1985 Water quality - Determination of electrical conductivity 試驗方法測定。

決定最佳的處理方式後，在新聞紙製程中及 LWC 製程中進行詳細的試驗。第一項試驗為為了選擇在工廠試驗中最適的添加量而進行不同添加量的

試驗，第二項為評估最適藥劑與傳統的絮凝劑結合的方便性，以上兩試驗樣本皆取自新聞紙製程。第三項為評估藥劑處理 LWC 製程用水的效率。

2. 工廠試驗

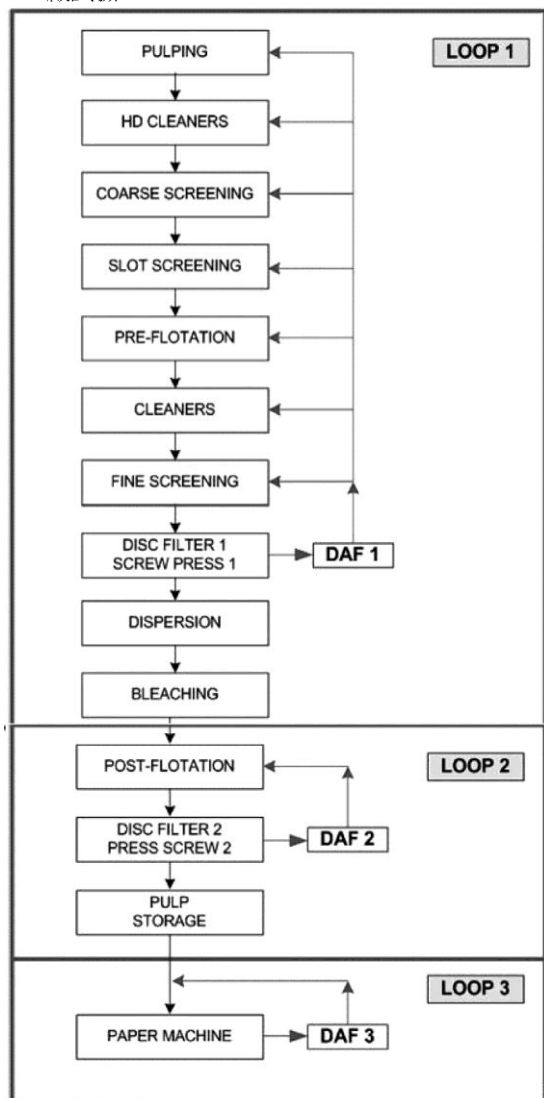


圖 2. 脫墨系統的簡易示意圖 (Miranda et al.,2009b)

(1) 試驗紙廠

本次實驗在西班牙一使用 100%回收纖維當作原料的紙廠中進行，此紙廠生產新聞紙及輕量塗布紙

(Lightweight coated paper, LWC)。脫墨系統於 1998 年建立，一天可生產 500 噸的紙漿，其回收纖維來源為舊新聞紙 (Old newsprint, ONP)、舊雜誌紙 (Old magazine, OMG) 及辦公室用紙 (Office paper, OP)。圖 2 顯示脫墨系統與其 DAF 系統的製程示意圖。

(2) DAF 系統

工廠試驗在 DAF 2 進行，其處理 loop 2 的盤式過濾，處理 2500 ~ 5000 L/min 的供液，其尺寸為直徑 9.5 m、高為 1.5 m。滯留時間為 20 ~ 40 分鐘，視入口流量而變。PANS-PA 與絮凝劑在幫浦進水至 DAF 前先後加入進水中。

(3) 方法

第一項試驗為一天的短程試驗，其目的在於探討將藥劑添加於 DAF 系統中時可能產生的問題。這次試驗在 LWC 製程中進行，其入口流量為 2500 L/min 且其絮凝劑含量固定為 3.6 mg/L，而凝集劑含量為 100 ~ 300 mg/L。

第二項試驗為長程試驗 (53 天)，在新聞紙製程及 LWC 製程中進行，其生產線流程列於圖 3。新聞紙總共進行 48 天的研究：8 天在 A 段進行 (在工廠試驗前進行以建立背景值)、7 天在 B 段 (試驗頭七天，在轉換至 LWC 製程前) 及 32 天在 D 段 (在為期 3 天的 LWC 製程後並在下一次 LWC 製程前)，共取 21 個樣本。LWC 製程依據正常生產計畫 (一個月進行 2 至 3 天) 共進行 6 天的研究：3 天在 C 段及 3 天在 E 段，共取 7 個樣本 (如圖 3)。

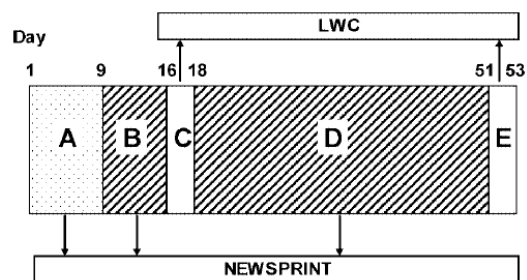


圖 3. 長程試驗的計時圖。A ~ E 段在文中詳述 (Miranda et al.,2009b)

因試驗中每個不同的階段其用水中的污染物含量差異大如表 3，因此須特別注意。例如在 LWC 製

程後的新聞紙製程階段其污染物含量就比一般的新聞紙製程高，這是由於 LWC 製程中的污染物含量較高的原因，因此而影響了後續製程。這也是 D 段試驗的前幾天須加入高添加量的 PANS-PA 才能與 A 段或 B 段加入低添加量的移除效率相同或甚至較低。

DAF 的移除效率在以下情況下測定：(1)無添加任何藥劑。(2)僅添加 3 mg/L 的絮凝劑 (0/3)。(3)僅添加 70 ~ 300 mg/L 的凝集劑 (70/0 ~ 300/0)及(4)添加 70 ~ 300 mg/L 的凝集劑及 3 mg/L 的絮凝劑(70/3 ~ 300/3)。

兩項試驗皆測定濁度、陽離子需求量、COD 及 TOC 等，試驗方法依(一)項實驗室試驗方法進行。

表 3. 工廠試驗中的 DAF 進水中污染物含量 (Miranda et al.,2009b)

stage	paper grade	conductivity range (average) (mS/cm)	cat. demand range (average) (μ eq/L)	COD range (average) (ppm)
A	newsprint	1.20 → 1.40 (1.30)	~400	900 → 1200 (1050)
B	newsprint	1.05 → 1.45 (1.25)	300 → 400 (350)	900 → 1200 (1050)
C	LWC	3.25 → 4.0 (3.75)	2200 → 3000 (2600)	2600 → 3150 (2850)
D	newsprint	2.5 → 1.4 (1.95)	600 → 450 (525)	1900 → 1400 (1650)
E	LWC	3.75 → 4.00 (3.88)	1700 → 2600 (2150)	~2900

^a “→” indicates the contamination load tendency from the first days to the last days of each stage.

註：代號說明

COAG：凝集劑，COD：化學需氧量，DAF：加壓空氣浮選，DCM：溶解及膠體物質，FBRM：聚焦光束反射測量，FLOC：絮凝劑，LWC：輕量塗布紙，PA：聚胺，PAC：聚氯化鋁，PACS：聚氯化鋁硫酸，PAM：聚丙烯醯胺，PANS：聚硝酸鋁硫酸，PVA：聚乙烯胺，TOC：總有機碳

三、結果與討論

1. 實驗室試驗

(1) 最有效藥劑的選擇

首先，以 FBRM 測定藥劑最適添加量，測試範

圍從 220 至 2000 mg/L；而第二項試驗則以相仿的添加量 (700 ~ 800 mg/L) 來確認上述的試驗結果。所有的試驗皆取自新聞紙製程中相同的原水 (Q1)，其污染物量總和在表 4。

表 4. 選擇最有效藥劑試驗所用的水 (Q1) 其各項性質 (Miranda et al.,2009a)

	raw waters	DCM fraction
pH	7.5	7.5
conductivity, 25 °C (mS/cm)	2.70	2.68
total solids (g/L)	4.20	
turbidity (NTU)	1080	90
CD (meq/L)	0.77	0.78
COD (ppm)		1860

1-1. 藥劑在最適添加量時的效率

首先，以 FBRM 測定每項藥劑的最適添加量。

表 5 統整了每項藥劑的最適添加量及其與鋁鹽基質的最適添加量相比之相對減少量。

表 5. 以 FBRM 測量藥劑最適添加量 (Miranda et al.,2009a)

PAC family			PACS family			PANS family		
chemical	O.D. ^a	% red. ^b	chemical	O.D. ^a	% red. ^b	chemical	O.D. ^a	% red. ^b
PAC	800	-	PACS	1700	-	PANS	2000	-
PAC-PAM	220	72.5	PACS-PAM1	800	52.9	PANS-PAM1	700	65.0
PAC-PVA	960	-20.0	PACS-PAM2	400	76.5	PANS-PAM2	550	72.5
			PACS-PVA	1700	0.0	PANS-PVA	1400	30.0
			PACS-PA	800	52.9	PANS-PA	700	65.0

^a O.D. = optimal dosage (mg/L).

^b % red. = the reduction percentage of the optimal dosage of the chemical respect to the base aluminum salt.

我們可看出 PAM 和 PA 的改質藥品是最有效的，PAM 的改質藥品與鋁鹽基質的最適添加量相比，其平均可減少 68% 的用量，而 PA 的改質藥品則減少了 59% 的用量。相反地，PVA 的改質藥品並無顯著的影響，PANS-PVA 比其鋁鹽基質好，但 PAC-PVA 則較差，而 PACS-PVA 則為相同用量。

在實驗室級 DAF 中試驗藥劑對樣本的濁度、陽離子需求量和 COD 減少效率並整合在圖 4 和圖 5。添加藥劑後與 REF 值比較發現濁度和陽離子需求量皆顯示明顯減少，濁度在離心前最多減少了 90 ~ 95 % 而離心後則最多減少了 75 ~ 80 %；陽離子需求量則在離心前後最多減少了約 80 %。離心過的樣本其 COD 減少量較小，僅約 20 %。

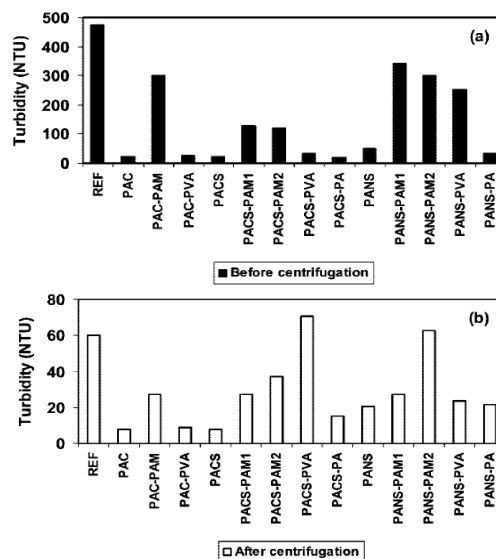


圖 4. 藥劑在最適添加量時對濁度的移除效率 (a) 離心前 (b) 離心後 (Miranda et al.,2009a)

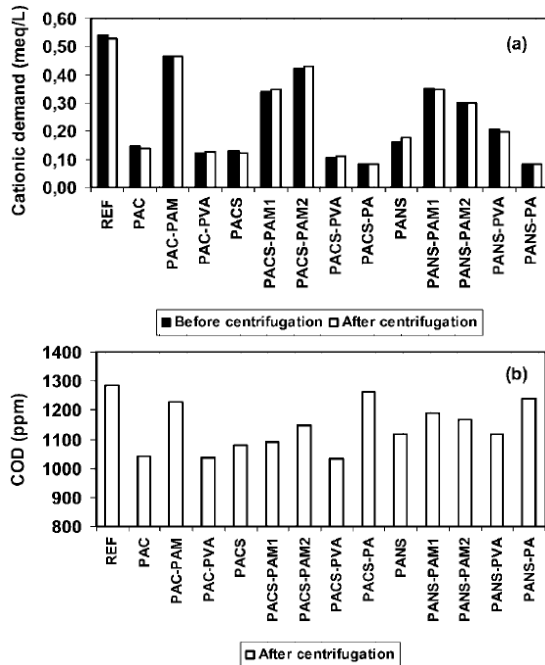


圖 5. 藥劑在最適添加量時的移除效率 (a) 陽離子需求量 (b) COD (Miranda et al., 2009a)

在 PAC 類化合物中，添加 800 mg/L 的 PAC 與添加 220 mg/L 的 PAC-PAM 可得到相似的處理效果。而添加 PAC-PVA 可減少水中污染物的含量至較低的程度，但添加量卻比 PAC 多了 20%。在 PACS 類化合物中，PACS、PACS-PA 和 PACS-PVA 得到最好的處理結果，但值得注意的是雖得到相似的結果，但 PACS-PA 卻只須 PACS 及 PACS-PVA 的一半添加量即可 (800 及 1700 mg/L)。而 PACS-PAM 添加量分別為 400 及 800 mg/L。而在 PANS 類化合物中，PANS 及 PANS-PA 得到最好的結果，但 PANS-PA 卻只須 PANS 三分之一的用量 (700 及 2000 mg/L)。而 PANS-PAM 的測試結果最差，雖然其添加量與 PANS-PA 相仿 (700 mg/L PANS-PAM1 及 550 mg/L PANS-PAM2)。

根據上述結果，PA 系列有最佳效果，尤其是移

除濁度及陽離子需求量的效果最好。然而，第二排名的 PAM 系列其添加量較少 (前者平均為 750 mg/L，後者為 500 mg/L)。在 COD 測試項目中，PA 與 PAM 系列得到相似的結果。PA 中的活性物含量總是比 PAM 及 PVA 來的高，分別為 1.8 wt%、1.26 wt% 及 1.10 wt%。這可能是 PA 系列移除效率較高的原因。因各種藥劑的最適添加量非常不同，從 220 至 2000 mg/L，所以須以相似添加量進行新的試驗 (PAC 和 PANS 為 700 mg/L，PACS 為 800 mg/L)。

1-2. 相仿添加量下之移除效率

為了確認藥劑在最適添加量下做出的結果，額外取相同原水進行相同劑量下不同藥劑的移除效率。濁度、陽離子需求量及 COD 的移除結果整合於圖 6 和圖 7。

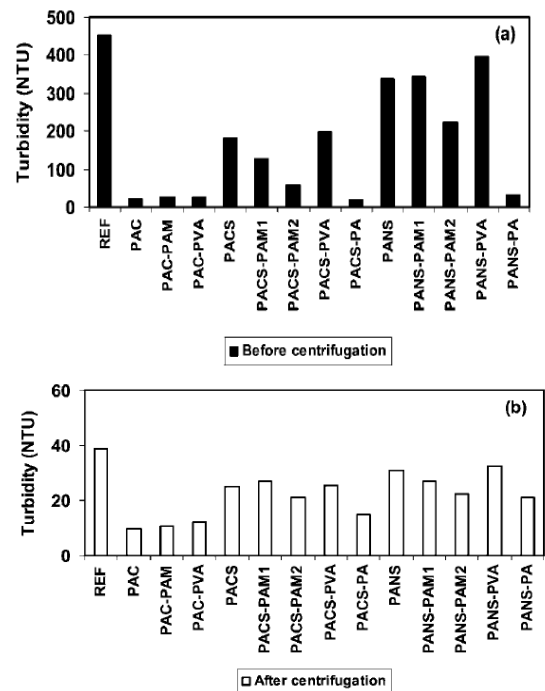


圖 6. 藥劑在相仿添加量時 (700 ~ 800 mg/L) 對濁度的移除效率 (a) 離心前 (b) 離心後 (Miranda et al., 2009a)

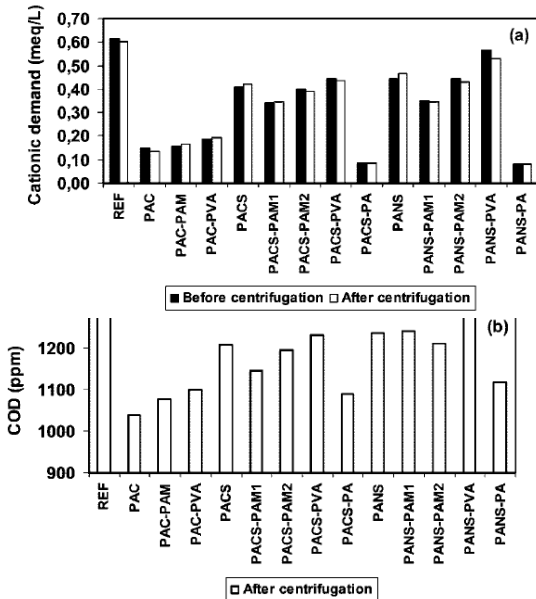


圖 7. 藥劑在相仿添加量時 (700 ~ 800 mg/L) 的移除效率 (a) 陽離子需求量 (b) COD (Miranda et al., 2009a)

PAC 類化合物及 PA 系列 (PACS-PA 及 PANS-PA) 對移除濁度的效果最好，離心前約移除 90%，離心後則移除 50 ~ 70%。殘餘濁度大約為 20 ~ 30 NTU。在陽子需求量方面，PA 系列比 PAC 類化合物的移除效果好，可得到 87% 的移除量而 PAC 則為 73%。而 COD 方面，PAC 類化合物及 PA 系列的移除效果最好，可減少 15 ~ 20%。

考量到 PA 系列與 PAC 類化合物對陽離子需求量的移除效率，PA 系列被選為最有效的藥劑。而選擇 PANS-PA 而非 PACS-PA 的原因為兩者可獲得相似的處理結果，但 PANS-PA (700 mg/L) 的添加量比 PACS-PA (800 mg/L) 要少。此外，進一步的以較高含量汙染物的水 (LWC 製程) 進行測試確認 PAC 的移除效率比 PANS-PA 及 PACS-PA 低。添加 250 mg/L 的 PANS-PA 及 PACS-PA 可使濁度從 10100 NTU 減少至 210 ~ 230 NTU，但 PAC 在高添加量 1000 mg/L 的情況下卻只能減少至 590 NTU。

(2) 工廠試驗的初步測試

工廠試驗的初步測試從新聞紙和 LWC 製程中所得不同種類的水進行實驗，以評估 PANS-PA 在不同情況下的移除效率。第一項試驗，測定不同添加量對移除汙染物效率的影響。第二項試驗為評估 PANS-PA 與絮凝劑 (Flocculant) 結合的潛在效益及與目前在紙廠中所使用的凝集劑 (Coagulant) 其效率進行比較。以上兩試驗以新聞紙製程中的水進行試驗。第三項試驗則測試 PANS-PA 處理高污染含量的水 (LWC 製程中) 其效率。這些測試用的水其性質整合於表 6。

2-1. 添加單一藥劑於新聞紙製程中用水

PANS-PA 的添加量從 50 至 350 mg/L，而對濁度、陽離子需求量及 COD 的移除效率顯示於圖 8。離心前的濁度與空白試驗值比較，依 PANS-PA 的添加量減少了 13 ~ 86%。中等添加量 (200 mg/L) 顯示已可獲得良好的澄清程度 (移除 72% 的濁度，剩餘濁度為 108 NTU)。用水的 DCM 碎片其濁度隨添加量增加僅些微減少，而且最大減少量僅 20% (數據未顯示於文中)。PANS-PA 的添加量與陽離子需求量呈線性關係，在最高劑量時可得最大 70% 的移除量，而在中等添加量時可減少 46% 的陽離子需求量。COD 的減少也與 PAN-PA 的添加量呈線性關係，但在最大添加量時僅能移除 7%，而中等添加量時則移除 3 ~ 4%。

另外也測量這些樣本中的總固形分、懸浮固形分及溶解固形分。DAF 入口的固形分主要為溶解固形分。總固形分為 3.66 g/L，懸浮固形分為 1.15 g/L (31%)，而溶解固形分為 2.51 g/L (69%)。不添加任何藥劑時，DAF 本身可將總固形分從 3.66 至 2.47 g/L，移除掉大部分的懸浮固形分。在添加最高劑量的 PANS-PA 後可減少總固形分至 2.0 g/L，移除掉一些剩餘的懸浮固形分 (0.17 g/L) 及溶解固形分 (0.30 g/L)。PANS-PA 並不會影響電導度，由此顯示並無移除溶解鹽類也無增加電導度。

表 6. 工廠試驗的初步測試中所用的水 (Q2、Q3 及 Q4) 其性質 (Miranda et al.,2009a)

sample symbol	paper grade	water type	pH	conductivity, 25 °C (mS/cm)	total solids (g/L)	turbidity (NTU)	cationic demand (meq/L)	COD (ppm)
Q2	newsprint	raw waters	7.4	1.90	3.66	897	0.61	1716
		DCM fraction	7.4	1.95		107		
Q3	newsprint	raw waters	7.6	2.95	4.90	1420	0.57	1648
		DCM fraction	7.6	2.96		95		
Q4	LWC	raw waters	8.5	3.60	8.66	12200	0.56	2967

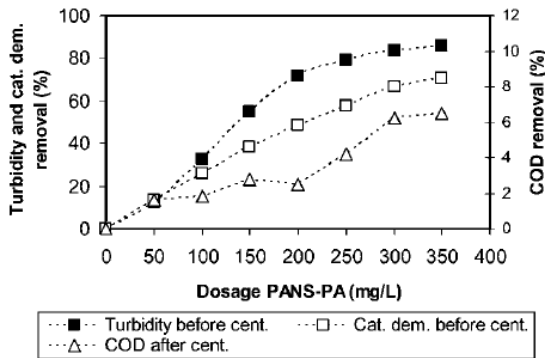


圖 8. 不同添加量的 PANS-PA 對濁度、陽離子需求量及 COD 的移除效率 (Miranda et al.,2009a)

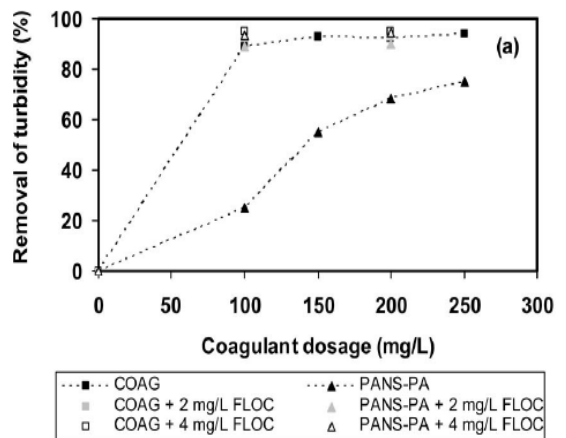
2-2. 添加複合系統於新聞紙製程用水中

此試驗為評估 PANS-PA 與絮凝劑的複合系統其相乘效果，以及與廠中使用的凝集劑做比較。本試驗用的水來自新聞紙製程中 (Q3)。PANS-PA 與凝集劑 (COAG) 在四個濃度下單獨測試 (100、150、200 和 250 mg/L) 以及在兩個濃度下 (100 和 200 mg/L) 與絮凝劑 (FLOC) (2 和 4 mg/L) 進行複合系統測試。本文中所使用的絮凝劑 (FLOC) 是在廠中用於淨化 DAF 中的用水，在新聞紙製程中是單獨使用的，但在高污染物含量的 LWC 製程中，須與凝集劑 (COAG) 一起使用。

添加單獨的藥劑或複合系統的測試結果顯示於圖 9。在單一系統中，COAG 對濁度及陽離子需求量的移除效率似乎比 PANS-PA 高一點。在測試範圍內，唯一增強的影響為當添加較多的凝集劑時對於陽離

子需求量的減少。無論是濁度、COD 和 TOC 皆無隨著凝集劑的添加量增加而明顯的減少。添加量為 100 ~ 150 mg/L 時似乎最適合處理此類用水，雖然因實驗室級 DAF 的流體力學較差而使得在實驗室實驗得到的最適添加量在廠內試驗時可能明顯的減少。如所預期的，只使用 FLOC 可顯著減少樣本的濁度但無法降低陽離子需求量、COD 及 TOC。

在複合系統中，COAG 與 PANS-PA 的效率幾乎相同。單獨使用 COAG 得到稍微好一些的效果 (主要是指濁度的移除) 是藉由 PANS-PA 與 FLOC 間的相乘效果而得到補償。這也就是說在場中試驗時建議將 FLOC 與 PANS-PA 一起使用。絮凝劑額外的花費可藉由 PANS-PA 與 COAG 間的差價補差額，尤其是根據需要的絮凝劑低添加量而定。



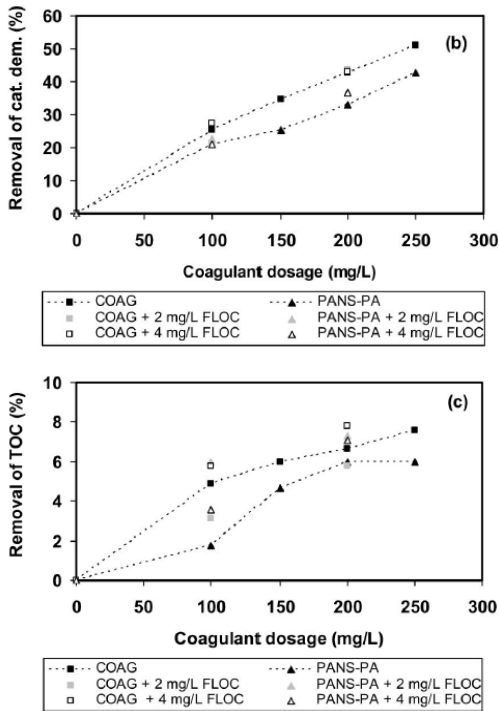


圖 9. PANS-PA 與 COAG 的移除效率比較 (a) 濁度 (b) 陽離子需求量 (c) TOC (Miranda et al.,2009a)

2-3. LWC 製程中用水的測試

LWC 產品在製造時所產生的污染物比製造新聞紙時還多是眾所皆知的，圖 10 顯示 LWC 用水經 PANS-PA、PACS-PA 和 COAG 處理後其濁度及陽離子需求量。與空白試驗值相比其濁度最大移除量約為 97%，使用 300 ~ 350 mg/L 的 COAG、400 mg/L 的 PANS-PA 和 PACS-PA 可得到此效果。COAG 的移除效率比 PANS-PA 或 PACS-PA 稍佳，但如在新聞紙製程中發現的結果，加入絮凝劑可顯著增強 PANS-PA 或 PACS-PA 的效果。在陽離子需求量方面，三者的試驗結果相似，在添加 350 ~ 400 mg/L 時可減少約 50%。在 COD 方面，三者的試驗結果也非常相似，與空白試驗組相比約減少 4 ~ 6%。

綜合以上結果，要獲得移除濁度、陽離子需求量或 COD 相似的結果，COAG 的添加量為 300 ~ 350

mg/L，而 PANS-PA 和 PACS-PA 則為 400 mg/L。然而，取代 COAG 的可行性則可視 PANS-PA 的價格而定。

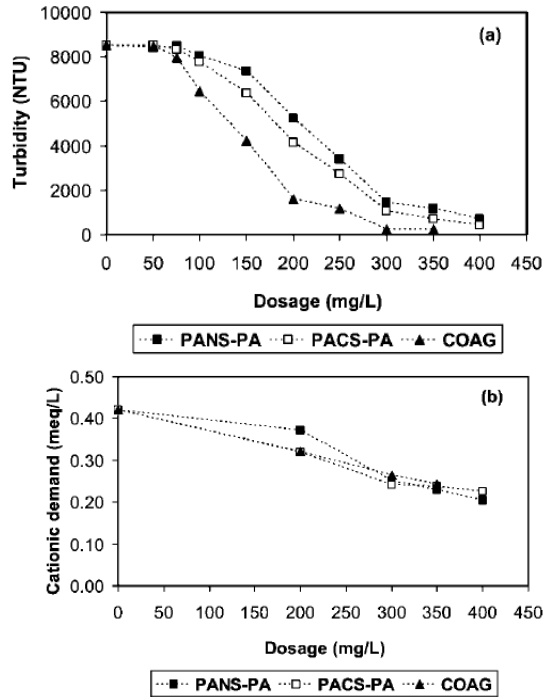


圖 10. PANS-PA、PACS-PA 與 COAG 的移除效率比較 (a) 濁度 (b) 陽離子需求量 (Miranda et al.,2009a)

(2) 工廠試驗

(a) 一天的短程試驗

進行一天的試驗以避免新的藥劑添加於 DAF 中所可能造成的問題並且進行添加量的調整。用水及其 DCM 碎片的各項性質整合於表 7。

表 7. 短程試驗中用水其各項性質 (Miranda et al.,2009b)

sample	pH	conductivity 25 °C (mS/cm)	TS (g/L)	turbidity (NTU)	cat. demand (meq/L)	COD (ppm)
inlet waters	8.4	3.75	6.45	5200	1.69	
DCM fraction	8.4	3.75		63	1.67	2904

首先，先添加 300 mg/L 進行試驗，如所測試的用水夠乾淨的話，第一階段將減少用量至 200 mg/L 而第二階段為 100 mg/L。主要的試驗結果列於圖 11。如只添加絮凝劑，可減少濁度 13%，但 PANS-PA 搭配相同劑量的絮凝劑，則可移除 96% (100 mg/L PANS-PA) 甚至到 98% (200 或 300 mg/L PANS-PA)。若我們考量到 DCM 碎片，只單獨使用絮凝劑時無法降低濁度，但搭配 PANS-PA 則可移除 42%，由此指出移除 DCM 碎片時凝集劑是必要的。不同添加量的 PANS-PA 對離心後的濁度具些微的差異。在陽離子需求量方面，只單獨添加絮凝劑並無移除效果 (僅減少 2%)，搭配 PANS-PA 時則可移除 20% (100 mg/L)、30% (200 mg/L) 和 35% (300 mg/L)。離心前後對陽離子需求量的移除並無太大差異性，其移除量與 PANS-PA 的添加量呈線性關係。相同的情形也發生在 COD 與 TOC 試驗結果，單獨添加絮凝劑時並無減少，隨著 PANS-PA 的增加可達成少量的移除，2% (100 ppm)、4% (200 ppm) 和 6% (300 ppm)，TOC 也大致相同 (減少 1~7%)。

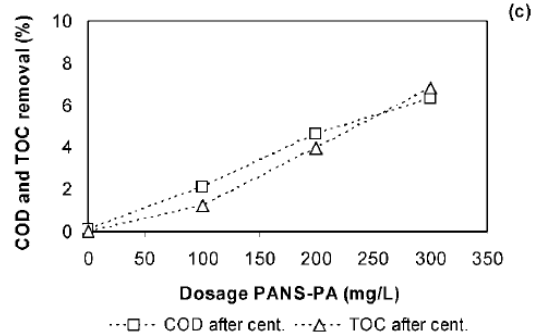
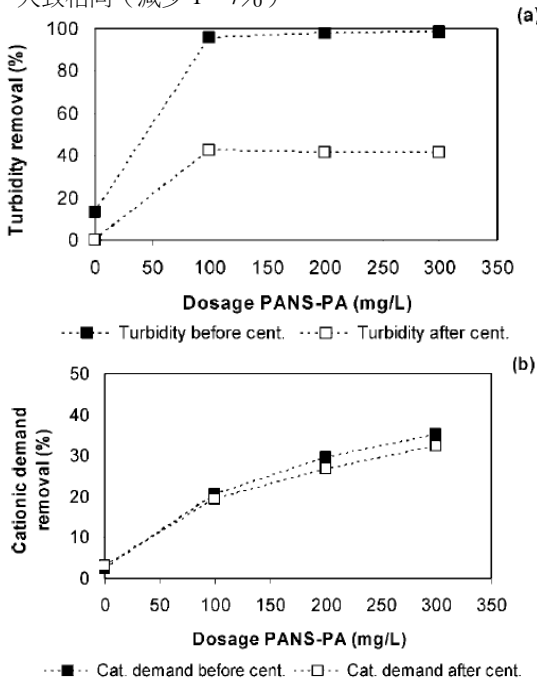


圖 11. 短程試驗中移除污染物的效率 (a) 濁度 (b) 陽離子需求量 (c) COD 及 TOC (Miranda et al., 2009b)

如上述實驗室的試驗結果，PANS-PA 的添加量對於移除陽離子需求量、COD 及 TOC 非常重要，對於濁度的差異性則非常低。若只須降低濁度，僅添加 100 mg/L 或更少即可達到效果，另外若只添加絮凝劑則無法有效淨化 LWC 製程用水。若必須移除 DCM 碎片時，添加凝集劑使 DCM 因不安定化而凝集是必要的。

在實驗室試驗中，從 LWC 製程中所取的用水與一天短程試驗中的用水具相似的電導度及 COD，但具有較高的濁度 (12200 NTU) 及較低的陽離子需求量 (0.56 meq/L)。在實驗室試驗所得到的結果顯示，添加 300 mg/L 的 PANS-PA 時比短程試驗結果降低較少 COD (4%) 和濁度 (83%)，這可能是由於其用水較高的濁度，而陽離子需求量 (40%) 則比短程試驗降低較多，這可能是由於在實驗室試驗時用水具較低的陽離子需求量。

(2) 長程試驗：新聞紙製程

總共取 21 個樣本進行本試驗：七個無添加任何藥劑 (0/0)、兩個僅添加凝集劑 (130/0)、四個僅添加絮凝劑 (0/3)、八個添加複合藥劑 (70/3、80/3、100/3、100/3、110/3、110/3、130/3 及 230/3)。

主要的試驗結果顯示於圖 12。在新聞紙製程中，僅採用 DAF 處理 (無添加任何藥劑) 即可移除濁度

70% (七個樣本平均), 添加 3 ppm 的絮凝劑可增加移除效率至 80% 以上 (四個樣本平均), 而單獨添加絮凝劑並不會增加移除濁度的效率。當添加 PANS-PA 與絮凝劑時, 移除效率隨添加量增加而增加 (97 ~ 99%), 殘留濁度僅為 20 ~ 40 NTU。最低添加量與最高添加量對於降低濁度的效率差異不大。在總固形分方面也得到相同的結果, 在未添加藥劑或僅添加絮凝劑時可大量降低總固形分含量 (98% 以上)。因此對於移除濁度及固形分而言, 凝集劑的添加並非必要的。

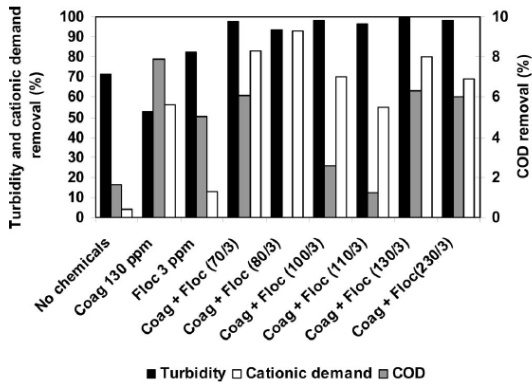


圖 12. 長程試驗：新聞紙製程 (Miranda et al., 2009b)

不過在陽離子需求量及 COD 方面則得到不同的結果。在陽離子需求量方面, 若無添加藥劑時並無法減少, 僅移除 4% (七個樣本平均), 而僅使用絮凝劑可增加移除量至 12% (三個樣本平均), 若只添加凝集劑則可發現明顯的移除效果, 添加 130 ppm 的 PANS-PA 可減少 56% 的陽離子需求量 (兩樣本平均)。然而, 為達到高的移除效率須將凝集劑與絮凝劑一起加入, 移除效率可達 70 ~ 90%。在一般情況下 (300 ~ 400 $\mu\text{eq/L}$) 最低添加量可減少 80 ~ 90% 的陽離子需求量, 若用水的陽離子需求量較高則須添加較多的凝集劑 (200 mg/L 以上) 才能達到相同效果。

另一方面, COD 的移除效率則與用水本身的 COD 值有很大的關係, 本身的 COD 值愈低, 移除效率愈高, 雖然不會減少超過 16% 且移除效率的平均值

約 8%。因此若須移除 COD 則凝集劑的添加是必要的。

(3)長程試驗：LWC 紙製程

總共取了九個樣本進行試驗：C 段取了七個樣本 (0/3、70/3、130/3、170/3、270/3 和 300/3) 以及 E 段取了兩個樣本 (0/0 和 0/3)。在此試驗中, 因 C 段與 E 段用水的性質相似, 因此實驗結果可直接比較。LWC 製程中的電導度及 COD 約為新聞紙製程中的三倍, 而陽離子需求量及濁度約為六倍。LWC 製程中用水具較多的粒子 (圖 13) 及較小的粒徑 (圖 14), 使得用 DAF 移除較為困難。此外, LWC 製程中的用水有 82.4% 的粒子小於 10 μm , 而新聞紙的則為 59.3%, 如實驗方法所述, 小於 1 μm 的粒子並無法被 FBRM 偵測到。

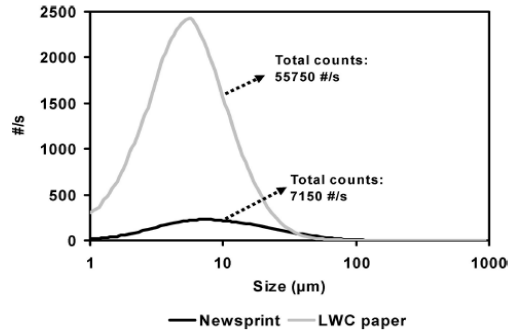


圖 13. 比較新聞紙製程及 LWC 製程中 DAF 的進水其粒徑分布 (Miranda et al., 2009b)

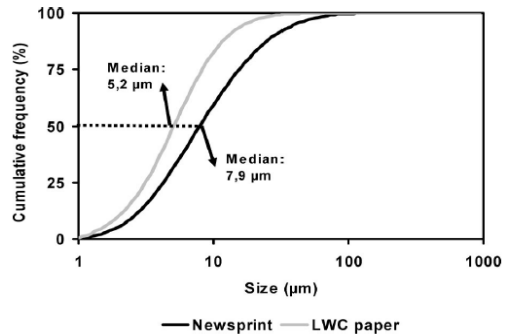


圖 14. 比較新聞紙製程及 LWC 製程中 DAF 的進水其粒子聚積頻率 (Miranda et al., 2009b)

LWC 製程中用水的試驗結果顯示於圖 15。對於此類製程，為達到最佳的濁度移除，凝集劑及絮凝劑兩者皆需要。未添加藥劑時並無降低濁度，而僅添加絮凝劑 (0/3) 時僅減少 25%，但僅添加凝集劑 (70/0) 時可減少約 55%。為達到較高的移除效率須添加較多的凝集劑：70/3 時可減少 75% 濁度而到 300/3 時可減少 99% 以上 (殘餘濁度約 100 ~ 200 NTU)。固形分方面也獲得相似的結果 (為顯示於文中)，為達到最佳的移除效率須添加 PANS-PA 250 g/L 以上。僅添加絮凝劑可達到 55% 的總固形分移除效率，而 PANS-PA 與絮凝劑搭配時可改善移除效率達 95% (270/3) 和 99% (300/3)。

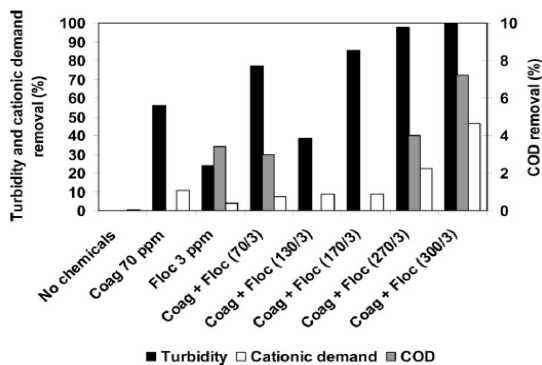


圖 15. 長程試驗：LWC 紙製程 (Miranda et al.,2009b)

若無添加藥劑或僅添加絮凝劑 (僅能減少 4%) 無法減少陽離子需求量。若只添加凝集劑可減少 10%，並隨著添加量的增加可減少更多的陽離子需求量，在最高添加量時可減少 45%。添加大約相同含量的凝集劑，在 LWC 製程用水中的陽離子需求量僅能減少新聞紙製程用水中的一半，這是由於 LWC 製程用水具較高的陽離子需求量。在 COD 方面也獲得相似的結果，在無添加藥劑時或僅加入絮凝劑時僅能分別減少 0% 及 3%，在加入最高添加量的 PANS-PA 時可增加至減少 7%。

四、結論

本文探討三種鋁鹽與三種陽離子電解質不同的組合用於測試有機及無機凝集劑間的相乘效果，其凝集劑為用於移除新聞紙製程及 LWC 製程中用水的污染物。實驗室測試結果發現 PACS-PA 與 PANS-PA 可有效地改善移除效率。PA 系列 (實驗室試驗添加量為 700 ~ 800 mg/L) 改善污染物的移除效率：離心前移除濁度 90%，離心後移除 50%、移除陽離子需求量約 90% (離心前後) 及離心後移除 COD 約 15%。在測試藥劑中 PANS-PA 被選為最有效的產品，在進行工廠試驗前，須先進行初步試驗以得知在不同狀況下的移除效率及最適添加量。初步試驗的結果顯示 PANS-PA 須與絮凝劑配合才能達到最好的效果。

工廠試驗以 PANS-PA 進行測試移除的效率。在新聞紙製程中僅添加絮凝劑 (3 ppm) 已可得到很高的濁度及總固形分移除效率 (約 80%)，如須得到更好的移除效率，添加低含量的 PANS-PA (70 ~ 80 ppm) 即可增加移除效率至 97 ~ 99%。而陽離子需求量及 COD 則呈現相反趨勢，如僅添加絮凝劑並無顯著的移除效率，若須獲得較高的陽離子需求量移除效率，則必須添加 PANS-PA。凝集劑的添加量視進水的陽離子需求量而定。在降低 COD 方面，即使使用高添加量並無法得到 15% 以上的移除效率。

在 LWC 製程方面，因其污染物含量較高，所以添加 PANS-PA 是必要的。在此試驗中顯示高添加量對於移除陽離子需求量、COD 及濁度都是必要的條件。不過即使使用高添加量也無法達到與新聞紙製程相同的移除效率。凝集劑的最適添加量為 200 ~ 300 mg/L，可使濁度移除效率從 80% 增加至 99%，且陽離子需求量移除效率也從 10% 增加至 45%。不過即使在高添加量的情況下，COD 的移除效率依舊很低只有 7% 左右。

五、參考文獻

National Chung-hsing University.

1. Dunham A. J., K. R. Tubergen, S. T. Govoni and J. C. Alfano (2000) The effects of dissolved and colloidal substances on flocculation of mechanical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 26:95.
2. Mehta A., M. Sain, Y. Ni and D. Morneau (2004) Chemical additive optimization program: short-cycle clarification of deinking mill alkaline water loop. *Pulp and Paper Canada* 105:43.
3. Miranda R., C. Nergo and A. Blanco (2009 a) Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air flotation with newly developed chemicals. 1. laboratory tests. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48:2199-2205.
4. Miranda R., C. Nergo and A. Blanco (2009 b) Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air flotation with newly developed chemicals. 2. field trials. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48:3672-3677.
5. Sain M., H. Li and D. Morneau (2002) Chemical-Pretreatment of deinking mill waste water prior to DAF. *Progress in Paper Recycling* 12:13.
6. Sarja T., M. Zabihian and J.N. Kourunen (2004) New method for measuring potential secondary stickies in deinked pulp filtrates. *Water Science and Technology* 50:207.
7. Thurley D., B. Niemczyk and G. Turner (1997) Use of dissolved air flotation to clean process water. *Appita Journal* 50:109.

*蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授

*Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.

**賴婉蓉 國立中興大學森林學系研究生

**Wan-Rong Lai, Master student, Dept. of Forestry,