

廠內改善

蘇打法紙漿廢水處理與鹼減廢之研究

馬健雄*

一、摘要

本文針對台灣常見的蘇打法紙漿廢水（黑液），進行蘇打(NaOH)減廢及處理之研究。實驗中使用酸鹼中和滴定曲線(titration curve)作為黑液中NaOH之殘餘定量，而黑液經適當稀釋後，以接觸曝氣生物程序及化學混凝作為處理之評估。

當生產程序中NaOH使用量減少34.6%時，在調整廢水的pH時，水中單位COD的 H_2SO_4 使用量可減少82%以上，生物處理去除率亦由平均63.1%增加至67.4%，再經添加1,500mg/l的 $FeCl_3$ 混凝後，總COD的去除效率則由未減鹼時的86.8%增至95%。

黑液進流水經稀釋約3,500mg/l，經生物及化學混凝處理後，均可達到COD<200mg/l之82年放流標準，當接觸曝氣生物程序表面積負荷低於0.023kg-COD/m²-day時，經以上過程處理後COD可低至100 mg/l水外觀呈淡黃透明。

二、有關蘇打法黑液處理之方法

原料以木材、蔗渣、稻草、雁樹皮、竹子等主。由生產紙漿所產生之高濃度污染蒸煮液（黑液），一直為各國污染防治關注之焦點，雖然現時國內造紙工廠有90%以上已停止煮漿程序，代之以進口紙漿或以外地分廠輸入原料，但基本上問題仍沒有解決。一般在蘇打法黑液之紙漿處理方法上，有鹼回收法、生物處理法及物化處理等，茲分項說明於後。

2.1 鹼回收法

把黑液蒸發濃縮後，以焚化爐燃燒去其中有機成份，把碳酸鈉加於殘灰內（黑灰），以水萃取，所得之溶液稱為綠液，再以消石灰處理綠液使之變成NaOH溶液，靜置過濾

* 中國技術服務社工業污染防治技術服務團工程師

後得白液，可再做為蒸解液之用途。此外也有使用氧化鐵 (Fe_2O_3) 直接回收黑液中 NaOH 並配合漂白廢水同時處理之方法（請參見圖 1）。

基本上把黑液中有機物以燃燒氧化及回收其中之殘餘 NaOH 是最完整之處理方法，而一般中小型工廠卻無法負擔此類設備之投資與操作費用，除非成立聯合製漿中心，但大多廠商對此願意都不高。

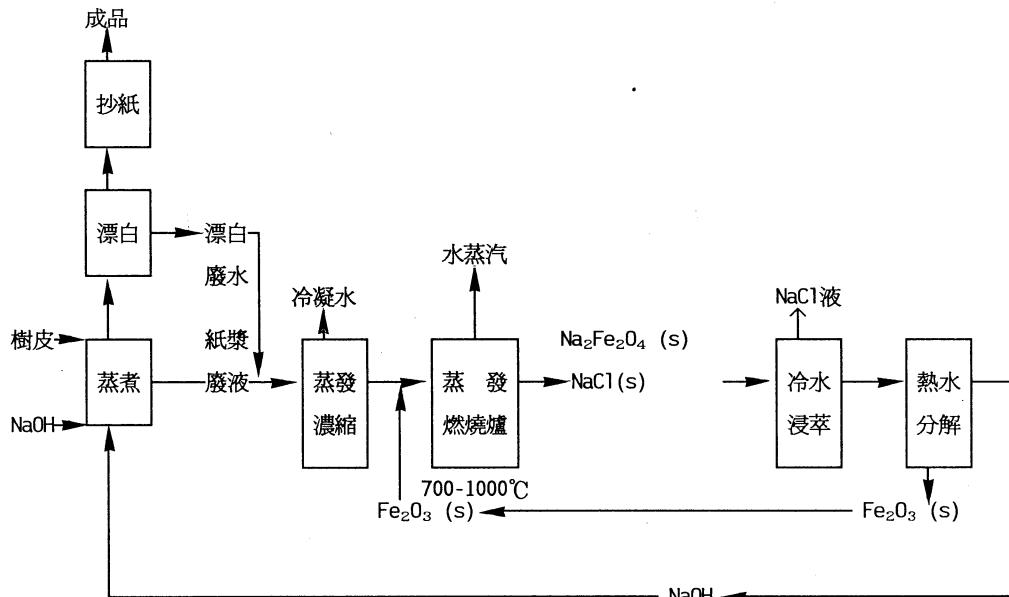


圖 1 直接回收法 (direct alkali recovery system)

在木質素的用途及回收方面，彭氏等做了一些整理，但祇限於亞硫酸鹽法所產生之廢液。

2.2 生物處理法

國內均以生物處理黑液的研究最多。早期研究及設計均使用活性污泥法、滴濾池法或氧化渠法為主。由於生物膜程序有較大的處理體積負荷，故生物接觸曝氣法及旋轉生物圓盤漸受重視。一般來說，以好氧生物處理祇要負荷設計適當及充份之供氧系統，均可達到90%以上之BOD去除率，而使用厭氧生物程序更可提高BOD處理負荷。但生物處理對紙漿廢水中COD及色度或木質素的去除非常有限。Woodard 等利用以木質素馴養過之活性污泥來處理紙漿黑液，當廢水中木質素濃度為 1000 mg/l時，可處理達至80%之COD去除率，而木質去除率可達90%及色度去除98%之功效，但主要的去除機構為生物吸附作用。

對於紙漿廢水中色度問題，可利用特殊之微生物來脫色處理，如Campbell以白腐真菌 (*Phanerochaete chrysosporium*) 配合旋轉生物盤法以處理黑液中色度，當在純氧環境下，在 2天水力停留時間下可去除50%色度。此外利用真菌分解紙漿廢水，其中BOD/COD 比值在處理前後無顯著變化。而據曾氏 等對白腐真菌的研究結果，真菌對紙漿廢

水中脫色的效果受水中氮、碳源及溶氧影響，而最佳之操作pH值在4~5之間。

由以上資料可知，生物處理可去除紙漿廢水中BOD，但對COD及色度的去除則屬有限。

2.3 物化處理法

以化學混凝來處理紙漿廢水中色度是最簡易之方法，但由實驗結果顯示，一般常用之混凝劑，沒法有效直接處理蘇打廢液。據蔡氏之研究，以硫酸鋁處理經活性活泥分解後之紙漿廢水，在pH=5.0操作條件下，可得COD 86.3%之去除率。

據廖氏等研究，使用酸化、樹脂吸附及氯氧化程序（請參見圖2）處理紙漿廢液，可把進流7,000~10,000mg-BOD/l之廢水處理達BOD=200mg/l之放流標準。此法雖然簡易，但需大量之添加藥品，操作費用高。

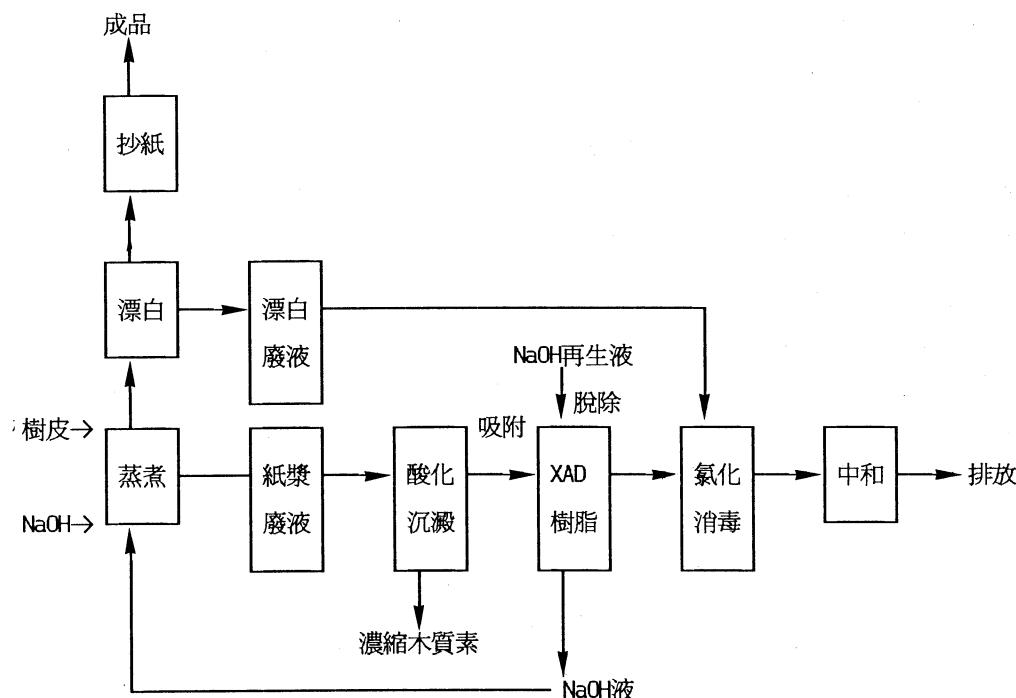
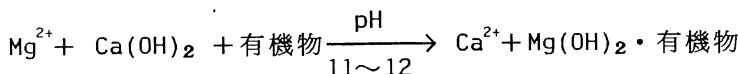
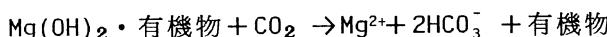
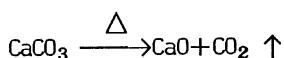
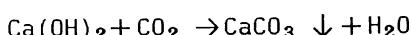


圖2 紙漿廢液物化處理

此外利用石灰及鎂鹽也可有效處理黑液中之色度其基本之反應如下：



經脫色及沉澱後，上層液與沉澱物可以CO₂碳酸化後再回收，即：



上式中CaO及Mg²⁺雖可回收使用，但需經焚化處理，而且回收率只有50%左右。

由以上資料回顧，對於黑液的處理，較經濟及可行的方法為生物處理及化學混凝二者配合使用。

近年政府在工業界大力提倡廠內減廢工作，以減少廢物排出量及資源回收再利用等，而在蘇打製漿過程中，黑液中常殘留大量NaOH，不但增加製程成本，也使廢水在調整pH時耗用大量酸液，使處理費用大增，也因而增加放流水中鹽類濃度。本研究即以位於南投縣內某宣紙製造工廠進行廠內紙漿蒸煮時NaOH之減量及適量化，並以實驗室生物接觸曝氣模型及化學混凝，探討黑液經NaOH減廢後之可處理程度。

三、研究方法

3.1 實驗設備及方法

3.1.1 酸鹼中和滴定

取50~100ml樹皮蒸煮液，以1N或6N之硫酸（視黑液中NaOH的殘餘濃度）滴定至pH低於3.5。在實驗中記錄pH值變化與H₂SO₄之使用量，然後繪成H₂SO₄-pH用量曲線圖，再由酸之用量反算黑液中NaOH之殘餘量。

3.1.2 接觸曝氣生物處理

取蒸煮黑液在實驗中以自來水稀釋至COD=3,500mg/l，並以COD:N:P=200:5:1添加氮(NH₄Cl-N)及磷(K₂HPO₄-P)，pH則以濃硫酸調至6.5~7.5作為進流基質。由於此類黑液在曝氣時會產生大量泡沫，故每公升進流水中加入0.03ml矽系(Silicon COD=413,000mg/l)消泡劑。以上進流水以2~3天更換一次，而每天則測量pH值，以控制在6.5~7.5間。

實驗設備及流程請參見圖3所示，其中生物接觸曝氣槽係以透明壓克力膠製成，大小為11cmW×16cmL×28cmH，空槽內有效體積為3.65l而填充以5cm之梅花型(tallerette，比表面積為194m²/m³，材質為聚丙烯Polypropene)接觸材，填充體積約1.76l(11cmW×10cmL×16cmH)，總接觸面積為0.342m²。

在每一個試程開始後，經三個以上之水力停留時間後，隔天再以連續方式採取放流水分析COD值，若變異係數(coefficient of variation= STD/AVG×100%)在10%以內，及以顯微鏡觀察槽內生物相，當優勢原生動物或輪蟲等維持穩定時，則假設此試程已達穩定程度，可進行另一試程之實驗。

3.1.3 化學混凝實驗

主要是取生物接觸曝氣程序處理後之放流水，分別加入氯化鐵(FeCl₃)1,000及1,500mg/l或多元氯化鋁(PAC)500及1,000mg/l，再加入1~2mg/l之高分子(Polymer)助凝劑，經快慢混凝及沉澱後，取上層液分析COD。實驗時，若pH低於5.0時，則以6N之NaOH調至pH=5.5，否則不予調整。

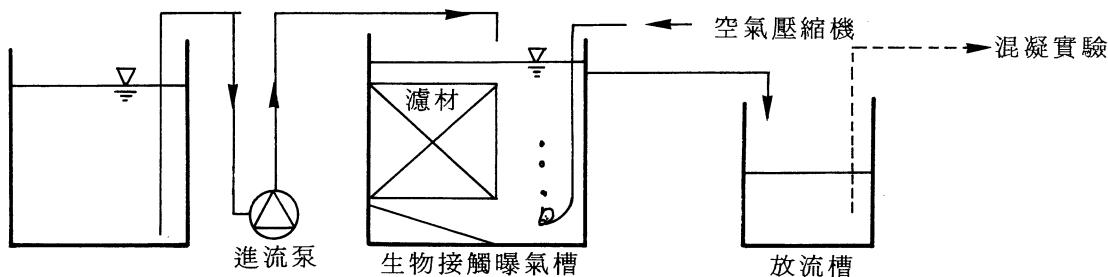


圖 3 生物接觸曝氣實驗設備示意圖

3.2 分析方法

蒸煮原液從工廠取回後，即作其特性分析。所有實驗分析，悉依美國16版之標準方法，其中COD分析採用閉合迴流滴定方法(closesed reflux titrimetic method)。而每次分析樣品時，均以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{KO}_4$ 之標準品 $\text{COD} = 2004.8\text{mg/l}$ ，進行回收率測定，試以確保實驗分析之準確性及精確性。經多次標準品分析後，結果整理如下：平均回收率為： 104.37% ，標準差： 4.97% 。

四、研究結果與討論

4.1 黑液水質分析與NaOH減量之結果

4.1.1 黑液的水質分析結果

黑液取自南投縣某宣紙製造工廠，前後共採樣四次，從第二次開始是直接取自蒸鍋中的蒸煮液，並開始進行NaOH之減量。第一次水樣是取自洗皮廢水，以作為實驗室生物之馴養工作。第二次水樣是一般蒸煮一次後即排放之黑液，而三、四次水樣則分別為連續蒸煮三次及四次並進行蘇打減量蒸煮後才排放之廢液。

四次水樣水質之分析結果參見表1。黑液的pH均在11以上，而BOD/COD比在0.23~0.43之間，SS中所含BOD成份則很低，水樣三、四BOD/COD比值不因蒸煮次數增加及NaOH減少而有明顯之變化規則。據廖氏 等研究台灣宣紙廢水處理，由分析所得，宣紙漿廢液中BOD由 $5,000\sim 15,000$ ，平均 $10,000\text{mg/l}$ ，而COD則由 $10,000\sim 21,000\text{mg/l}$ 平均 15000 mg/l 。據本團調查分之結果，使用蘇打法紙漿廢水中COD隨蒸煮液使用之反覆蒸煮次數而改變，每增加一次蒸煮時，COD約增加 $15,000\sim 20,000\text{mg/l}$ 。黑液可使用之蒸煮次數視廠商對紙質的要求而定，一般重覆使用3~4次後即廢棄，但如粗紙(神紙)業則可能重覆使用達7次以上。此外黑液中SS的變化很大，而與蒸煮時之操作及採樣之方法有關。若能使用篩網包裹樹皮來蒸煮及從蒸煮液中提出樹皮之速度減慢，則可減少黑液中的SS量。

表 1 不同日期所採蒸煮黑液之水質結果

水 樣 說 明	TCOD (mg/l)	SCOD (mg/l)	TBOD (mg/l)	SBOD (mg/l)	SS (mg/l)	TS (mg/l)	殘餘NaOH (mg/l)	
第一 次 水 樣	7380	7301	2912	2875	430	11287	980	
第二 次 水 樣	15350	15154	6580	6423	278	36014	7200	
第三次水樣	蒸煮第一次	28028	----	9885	----	868	38542	12500
	蒸煮第二次	47432	----	14625	----	975	57756	7500
	蒸煮第三次	51744	----	18255	----	1210	76986	7200
第四次水樣	蒸煮第一次	23814	----	8843	----	658	27712	870
	蒸煮第二次	44296	----	10545	----	3845	42080	70
	蒸煮第三次	50176	----	15293	----	1855	61526	4130
	蒸煮第四次	64680	----	18578	----	2560	68482	330

4.1.2 NaOH之減量結果

廢水中NaOH量是由酸鹼滴定曲線來決定，圖4是第三次水樣，連續蒸煮三次蒸煮黑液滴定之結果。由圖中曲線之斜率變化可決定出NaOH的酸中和量，再換算成廢水中蘇打的殘餘量。此外也可以用下公式來推估：

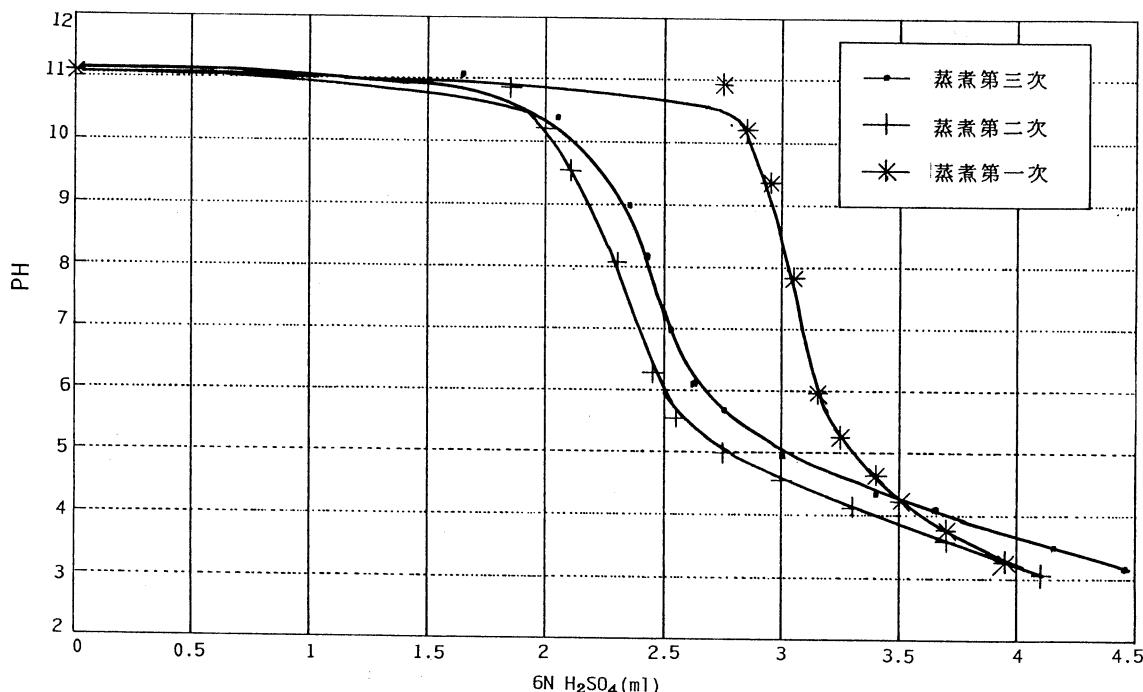


圖 4 第三次黑液水樣之酸鹼滴定曲線

$$\text{NaOH鹼度} = \text{總鹼度} - 2 \times \text{碳酸鹼度} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

總鹼度是以滴定到pH = 4.6之酸量為準，而碳酸鹼度則以pH=8.3 的為滴定終點。雖然本黑液中並沒有加入碳酸鹽，但由滴定曲線及以上簡單計算，兩者之結果相差不遠，為節省滴定時間，只需在滴定過程中取pH=8.3 及4.6 兩點之數據來計算即可。表1 中NaOH的殘餘量是由式(1)所得之結果。

黑液中之鹼殘餘量跟製程中蘇打使用量，樹皮添加量及蒸煮時間有關。由第二次的黑液水樣，經分析後，NaOH殘餘量在7.2g/l，消耗量祇佔添加量之60%左右，表示有部份鹼可予再利用。經與廠內工程師商討後，由兩方面來減少NaOH用量，即增加蒸煮液之使用次數另外在增煮時減少蘇打之使用量。初時在不影響產品質下嘗試在第一次減量中，使NaOH每天的使用量減低了16.7%，而水質之結果參見表1 水樣三。很明顯的，在蒸煮過三次後的黑液排放時，NaOH的殘餘量仍有7.2g/l可供使用，但結果對紙質並無不良影響。在第二次試驗中，把每天蘇打的使用量降低為原來的34.6%，結果排放廢液中NaOH含量祇有0.33 g/l，經廠內分析結果，如此做法並不影響紙張的性質，故此部份之生產程序，改使用最後一次之結果作為操作條件。

當在生產製程中NaOH每天減用34.6%後，對排出之廢水而言，可節省大部份調整廢水pH時所使用之H₂SO₄ 量。在實驗室中，當COD稀釋成3500mg/l時，酸用量可減少約42%。一般來說，處理這類高pH及高 COD濃度之廢水，大部份費用均花在酸鹼中和上，除非可以買到適合之廢酸。故減少廢水中NaOH就製程用藥節省、廢水處理費用及減少放流水離子濃度均有很大之效益。

雖然經過四次蒸煮後之黑液濃度較高，但每天的排出容量卻減少。綜合蒸煮黑液及洗皮廢水中COD做質量平衡計算，發覺在減少NaOH之前後，每天排出之COD量沒有很明顯的差別，這個結果也可以在紙質無改變下驗證得到。

4.2 生物接觸曝氣程序處理黑液之結果

4.2.1 操作條件與COD去除率

整個研究分成七個試程，共使用四種水樣。表2是所有實驗研究結果之整理。進流水條件為COD濃度由2539至4350mg/l，而表面積負荷則由0.0155至0.0308Kg-COD/m²·day，水力停留時間都超過1.35天。經生物接觸曝氣處理後，COD的去除率除了在第一試程中達到76.0%外，其餘皆在63.1%至68.5%之間。據高氏 以生物接觸曝氣法處理蘇打法紙漿廢液，在較短之水力停留時間下(3 ~ 16小時)，COD的去除率最低29.9%而最高則達60.0%，這結果是由於使用較大比面積之接觸材料。

表 2 七次試程中各操作條件及處理後平均 COD去除結果

水樣次序	一			二			三			四		
	試程編號	1	2	3	4	5	6	7				
進流COD (mg/l)	3,930.1	3,862.5	4,350.0	3,365.8	3,397.6	2,538.5	3,615.4					
生物處理結果												
水力停留時間(天)	2.71	1.59	1.51	1.39	1.35	1.35	1.38					
表面積負荷kg-COD/m ² -day	0.0155	0.0260	0.0308	0.0259	0.0269	0.0226	0.0280					
放流COD土標準差 (mg/l)	944.0 ±33.9	1,293.8±93.8	1,605.6±85.4	1,190.7±22.6	1,069.7±53.9	910.4±8.9	1,179.5±18.1					
COD去除率(%)	76.0	66.5	63.1	64.6	68.5	64.1	67.4					
FeCl ₃ 1,000mg/l混凝結果												
處理後平均COD(mg/l)	----	----	8516.6±68.9	614.1±71.9	558.8±13.5	195.9±65.7	661.5±0.0					
COD去除率(%)	----	----	47.0	48.4	50.0	67.5	43.9					
COD總去除率(%)	----	----	80.4	81.8	83.6	88.3	81.7					
FeCl ₃ 1,500 mg/l混凝結果												
處理後平均COD(mg/l)	----	216.8±68.9	9	575.3±0.0	9	387.3±3.2	9	187.7±20.29	98.7±16.4	153.9±21.79		
COD去除率(%)	----	83.2	64.2	67.5	86.3	89.2	87.0					
COD總去除率(%)	----	94.4	86.8	88.5	94.5	91.6	95.7					
PAC 500mg/l混凝結果												
處理後平均COD(mg/l)	379.0±0.0	825.0±0.0	934.3±138.1	616.9±38.1	500.2±72.1	295.9±16.4	438.5±7.7					
COD去除率(%)	59.9	36.2	41.8	48.2	55.7	67.5	62.8					
COD總去除率(%)	90.4	78.6	78.5	81.7	85.3	88.3	87.9					
PAC 1,000mg/l混凝												
處理後平均COD(mg/l)	294.0±0.0	----	361.1±0.0	384.1±0.0	258.7±13.8	156.2±8.3	210.3±7.3					
COD去除率(%)	68.9	----	77.5	67.7	79.3	82.8	82.2					
COD總去除率(%)	92.5	----	91.7	88.6	92.4	93.8	94.2					

由本實驗中 COD 的去除量均大於進流水之 BOD，表示此類廢水應設計以低生物負荷或延長曝氣之處理方法。由蔡氏之研究，經 24 小時之活性污泥曝氣處理後，COD 由 1,200 mg/l 降至 710 mg/l，去除率祇有 40.8%，而 BOD 也有 61.4% 之去除效果，顯示曝氣時間不足，應延長水力停留時間或降低生物負荷。當試程 4 完成後，曾經停止進流而繼續多曝氣了 30 小時，發現 COD 由可原先 1,228.1 mg/l 降至 841.5 mg/l，去除率 75.0% 與試程 1 接近顯示較長之水力停留時間可得較高之 COD 去除率，另一方面 75.0% 左右的 COD 去除率可能是此類廢水以好氧生物分解的極限。

4.2.2 不同負荷與 COD 去除

COD 面積負荷在 $0.015 \sim 0.03 \text{ kg/COD/m}^2 \cdot \text{day}$ 之間與 COD 的面積去除量成線性關係。圖 5 是六組數據的迴歸結果，與高氏的結果：當 BOD 面積負荷在 $350 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下時跟 BOD 面積去除量為線性關係的結果類似。由圖中，試程 6 的數據偏離曲線，可能由於該次進流水調至較低之濃度，若由 Monod 模式來解釋時，試程 6 應在零階之線性範圍前，而其餘試程則在零階之變化內。

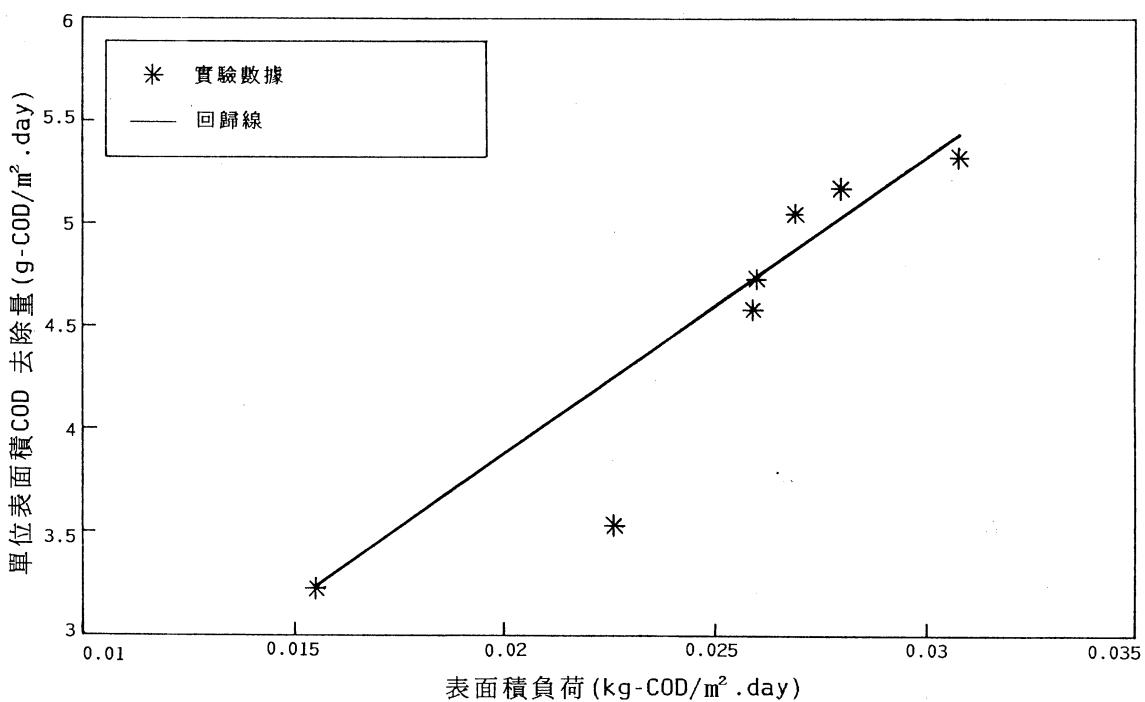


圖 5 接觸曝氣程序表面積負荷與面積 COD 去除量的關係

當水力停留時間較長時，除了有較高之COD去除率外，泡沫的產生量較少，如在試程1時，不用加入消泡劑，泡沫也不會從槽內溢出，但當轉入試程2時，有大量泡沫產生，必須使用消泡劑才能抑制。由某實廠操作經驗，增加槽內MLVSS量或降低生物負荷時，可減低泡沫的產生量。

4.2.3 不同蒸煮程度之黑液對生物處理之影響

從第二次到第四次所採之蒸煮廢水，分別是經蒸煮一，三及四次後及經NaOH定量控制下之排放黑液。若取試程4、5、7三次操作條件較接近的來比較，經生物曝氣接觸後，COD的平均去除率分別為64.6%，68.5%及67.4%，故經多次蒸煮後之紙漿廢液，有較多可被微生物所分解之有機物，但這種關係無法在水質檢驗中BOD/COD比值中發現（詳見表2）。從以上實驗之結果，有機物經較長時間蒸煮後可提高生物的去除效率。

從實驗觀察，三次廢水經生物處理後，pH及色度都會增加。pH值一般情況下由進流6.5～7.0增至出流水的8.5左右。而整個研究過程中生物相達到穩定後，以輪蟲(*Rotifers*)，線蟲(*Nematoda*)及水蚤佔優勢，而沉澱槽壁內，污泥可發現V型的鐘形蟲及*Aspidisca*等原生動物，表示放流水BOD值很低，而殘餘COD主要是黑液中未被分解之木質素有機物。

4.3 化學混凝實驗結果

4.3.1 黑液化學混凝結果

取800ml未經稀釋之黑液(TCOD=18800mg/l)，分別以 FeSO_4 ， $\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ，PAC及 FeCl_3 作為混凝劑，在固定加藥量2000mg/l混凝劑乾重下及不同之pH條件，比較COD的去除率，以選擇適合的混凝劑，作為日後生物接觸曝氣後之處理。表3整理四種混凝劑的實驗結果。

四種混凝劑中，以PAC及 FeCl_3 的處理效果較佳，但去除率均在35%內。而由廖氏實驗結果，則以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的效果最佳。當pH越低時，去除效率則愈高，此因為黑液中腐植質在酸性條件(pH低於4)下自然沉澱，但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在低pH溶解，此與垃圾滲出水之結果類似。但操作在低pH下除了腐蝕情況較嚴重外，所產生的膠羽沉降性差，而一般高分子助凝劑在pH5以上才能有顯著之助凝效果。此外，在本實驗中， FeCl_3 的膠羽沉降性較PAC的好。

表 3 四種混凝劑對黑液之處理效果 (水樣量=800ml)

加藥種類 (2,000mg/l)	混凝前 pH值	混凝後 pH值	污泥量 沉降量 (ml)	殘 餘 TCOD (mg/l)	TCOD 去除率 (%)
FeSO_4	12.85	12.77	50	17200	8.51
	9.10	7.84	100	16800	10.64
	5.70	6.03	75	17040	9.36
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	12.85	12.71	少量	18000	4.26
	9.30	5.70	50	16400	12.77
	6.10	4.92	50	17200	8.51
PAC	12.85	12.62	100	18400	2.13
	9.01	5.50	360	14667	21.98
	5.83	4.70	420	14400	23.40
FeCl_3	12.85	12.72	50	13600	27.66
	8.83	5.16	120	13600	27.66
	5.3	4.24	260	12400	34.04

4.3.2 經生物接觸曝氣之混凝結果

七個試程中，經生物處理之後續混凝結果參見表 2。在加藥 FeCl_3 1,500mg/l或PAC

1,000mg/l乾重量下，均可得到最佳之混凝結果，而COD的混凝去除率均可達到64%以上。

若取黑液經稀釋後之生物接觸曝氣槽進流水，直接以 FeCl_3 1,500mg/l混凝再比較經生物處理後再混凝之結果，可得如表 4 之結果。

表 4 生物處理前後混凝之結果

項目	進流COD (mg/l)	進流水混凝後	生物處理後	生物處理後混凝
COD (mg/l)	3,398	2,675	1,157	159.0
去除率(%)	---	21.3	66.0	86.3
總去除率(%)	---	---	---	95.3

由上表之結果，明顯單以混凝難以達到放流水標準，但經生物處理後再混凝可得淡黃而清徹之放流水。而蒸煮液經生物處理後色度會增加，故在設計時應把混凝單元置於生物處理後。

雖然本節實驗之結果，在相同之去除率下， FeCl_3 的加藥量要比PAC 多，但 FeCl_3 的成本較低，而且所產生的污泥沉降性較佳。就杯瓶實驗觀察，在30分鐘沉降後， FeCl_3 污泥約佔燒杯的1/4 容積，而PAC 則佔1/2 以上之容積，此情況是已經加入1~2mg/l高分子助凝劑的結果。但 FeCl_3 會使pH降至 4以下，需較多鹼液來調整。

4.3.3 不同蒸煮液對混凝之影響

圖 6 是三種不同蒸煮程度之黑液對生物及化學混凝之影響。很明顯觀察得到蒸煮過三及四次後之漿液可提高化學混凝14.5~19.5%之COD去除效率。據 Joyce 等以石灰去除經活性污泥處理後之牛皮紙漿黑液(kraft black liquor)，石灰之加量對去色的效果與活性污泥操作之水力停留時間及細胞停留時間(mean cell residence time)無關，表示生物處理對黑液中呈色體無明顯之化學改變，此情況與試程3,4及5,6的結果類似。但當黑液經過多次蒸煮及減少NaOH用量後，則可增進混凝之效果。

由以上實驗研究證明，經NaOH減量及多次蒸煮後，生物及化學混凝對紙漿廢液之處理效果都提高，而化學混凝的COD去除率提高幅度較生物的大。

經過NaOH減廢後之黑液，以生物及化學混凝後，均可達到82年的放流水標準(COD \leq 200mg/l SS \leq 50mg/l)，在較低進流水濃度下，處理水可由25,385mg/l降至平均98.7mg/l 之COD值（參見表 2）更可符合87年預定之標準。

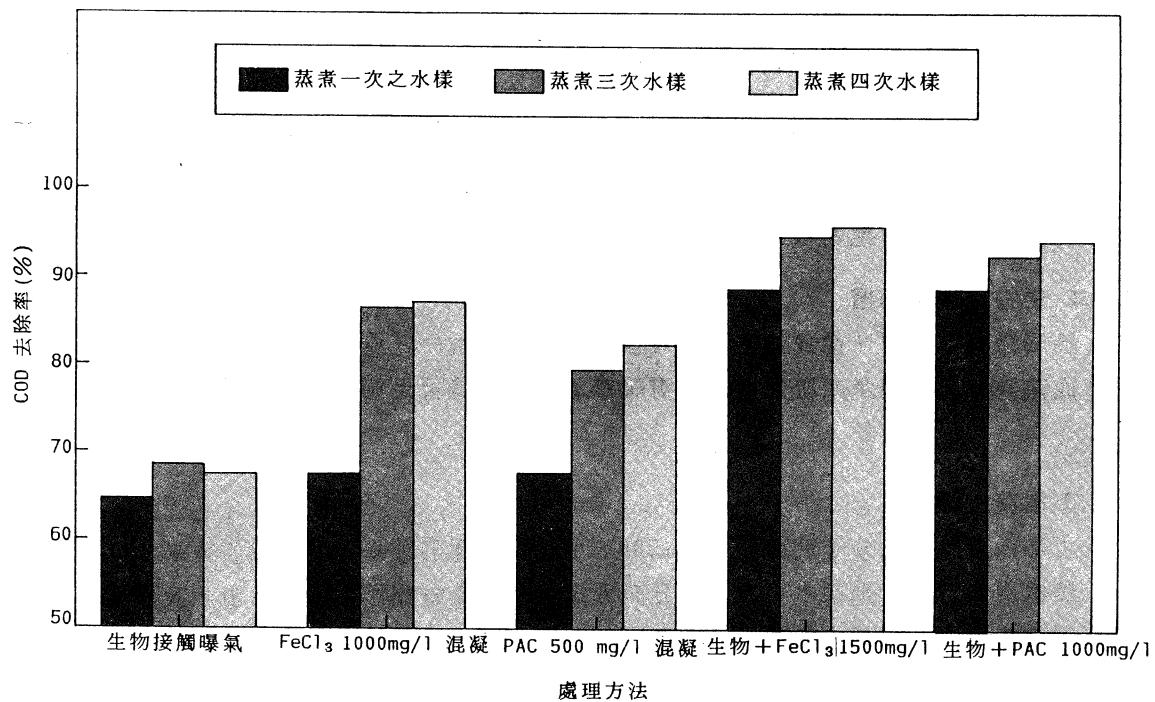


圖 6 黑液減NaOH前後以生物、化學混凝處理後之結果

4.4 紙漿廢水處理規劃之建議

由以上研究結果所得的除可供此類廢水的處理規劃設計參考，也可給正在生產中的工廠一個NaOH量減用及提升廢水處理效果的例子，對蘇打紙漿廢水之處理規劃歸納及處理流程建議請參見圖7。

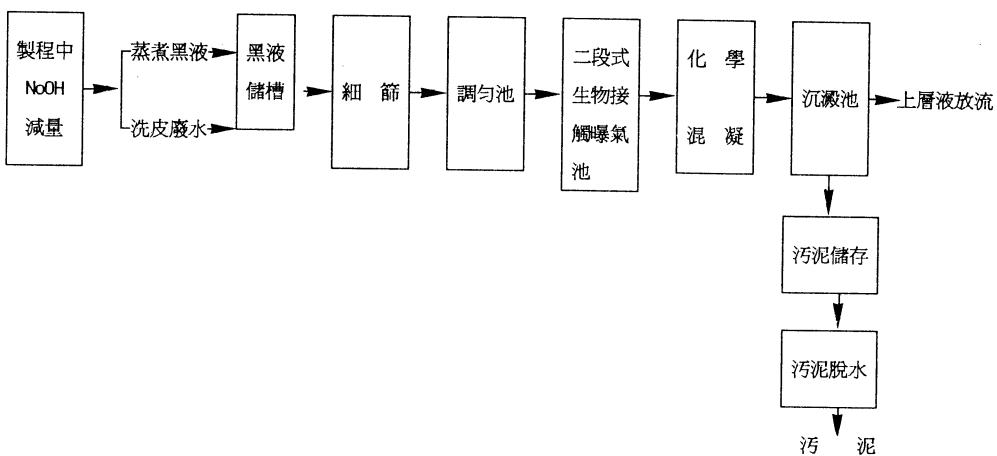


圖 7 黑液之規劃及處理流程

在設計時一般要注意之項目：

4.4.1 廢水之收集及調勻

由於蒸煮黑液增加蒸煮次數後，可能變成數天才排出之情況，故應先分開收集後，再定量排入調勻池，此設計可減小調勻池的容積。而洗皮廢水中應注意沖洗方法，盡量在洗滌最後一次時才攪動纖維，此時會產生大量褐皮及雜質，若此部份之水中COD濃度不高時，可直接排入化學混凝槽，以減低生物之處理量及阻塞的問題。

此外漂白廢液不應進入生物槽，以免造成氯過高而抑制微生物。

4.4.2 生物接觸曝氣槽

接觸濾材之選擇，從實驗室研究觀察，使用本文所用之填充物或15mm之蜂巢管均容易造成阻塞。此外曝氣系統之選用及需確定氧傳速率是否足夠（粗氣泡無法滿足需氧量）。

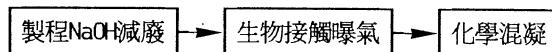
4.4.3 混凝沉澱

可加入中陰性高分子助凝劑如SS-500，可有效使膠羽沉降，增加脫水效率。

黑液應與廠內抄紙廢水（白水）分開處理，除可節省操作費用外，白水及水中纖維均可回收使用，並可減少各項設備的容量。

五、結論

1. 本研究利用簡易之酸鹼滴定方法，求取蒸煮過程中NaOH的最適使用量，由實驗配合操作的結果，可把蘇打紙漿製程中的NaOH使用量減掉34.6%而不影響紙張的品質。經NaOH減廢後，黑液廢水的酸調整量可減少約42%用量。而黑液中NaOH的減廢工作可由減少蒸煮製程中蘇打添加量及經3~4次蒸煮後才排放。
2. 當黑液進流水稀釋至3,500mg/l左右時，以生物接觸曝氣法處理後，COD的去除率均在63%以上；而經NaOH減廢及多次蒸煮後之紙漿黑液，生物處理效率可提高，生物處理後廢水中色度及pH均會提高。
3. 在生物處理後再加化學混凝，可有效去除廢水中色度，而單用化學混凝或生物處理均無法達到排放標準。
4. 經減廢後之黑液經生物處理後，可提高化學混凝之去除率14.5至19.5%，而經蒸煮四次後的黑液較三次的混凝後有更高之COD去除率。而這種經多次蒸煮後之黑液廢水經生物及化學混凝後均可達到82年的放流水標準。
5. 由研究可得蘇打紙漿廢液之處理規劃基本原則為：



6. 本研究所得之結果可供此類廢水之處理規劃設計作參考，另外也可供類似的工廠一個節省NaOH使用量的簡易方法及提升現有處理設備的效果。

六、參考文獻

- (1) Campbell Jr. A.G. and Joyce T.W., Removal of Color from Pulp and Paper Mill Effluents by Biological Processes, Proceedings of the 36th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., PP350-355, 1981.
- (2) Gehm H.W. and Gellman I. Practice, Research, and Development in Biological Oxidation of Pulp and Papermill Effluents, J.WPCF, Vol.37, No. 10, PP. 1392-1398, 1965.
- (3) Gillespie W. J., Marshall D.W. and Springer A.M., A Pilot Scale Evaluation of Rotating Biological Surface Treatment of Pulp and Paper Mill Wastes, , Proceedings of the 29th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., PP.1026-1037, 1974.
- (4) Lee Jr. J.W., Peterson D.L. and Stickney A.R., Anaerobic Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewaters., Environ. Prog., Vol 8, No.2, PP.73-87, 1989.
- (5) Oldham W. K and Rush R. J., Color Removal in Kraft Mill Wastewater With Magnesium, J.WPCF Jan. PP40-45, 1978.
- (6) Woodard F. E., Sproal O.J. and Atkins Jr. P.F., The Biological Degradation of Lignin from Pulp Mill Black Liquor , J.WPCF, Vol.36, No.11, PP1401-1410, 1964.
- (7) 甘禮後，一個新而無污染漂白紙漿廠之擬議，工業污染防治第一卷，第四期，PP.94-103, 1982。
- (8) 林宏端、黃振隆，淺談現有造紙工業廢水處理，工業污染防治第三卷，第四期, PP157-173, 1984。
- (9) 高肇藩，莊臺寶，迴轉生物盤處理蘇打法紙漿廢水之研究，第三屆廢水處理技術研討會，PP,290-315, 1978。
- (10) 高肇藩、張懷德，鎂鹽及石灰處理蘇打紙漿廢水脫色之研究，第三屆廢水處理技術研討會，PP,20-35, 1978。
- (11) 高肇藩、康世芳，接觸曝氣法處理蘇打法紙漿廢水之研究，第七屆廢水處理技術研討會，PP,389-410, 1982。
- (12) 彭耀寰、洪家隆，紙漿廢水中木質素之回收與利用，科學發展月刊，第七卷，第十一期，PP.1083-1090, 1979。
- (13) 曾四恭、鍾如真，利用白腐真菌去除紙漿廢水色度之可行性研究，第十五屆廢水處理技術研討會論文集，PP,341-353, 1990。
- (14) 廖文達、林信一，台灣宣紙棉紙工廠廢水處理方法之研究，中央大學土木工程學研究所報告，1983。
- (15) 蔡國鈞，台灣省紙漿廢水處理法之研究，成功大學土木工程學系衛生工程試驗室，研究報告第一號，1971。