

212785

公告本

申請日期	81.8.4
案 號	8110 6078
類 別	C02F/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	紙漿和紙廠廢水顏色的去除
	英 文	PULP AND PAPER MILL WASTEWATER COLOR REMOVAL
二、發明人	姓 名	(1) 克利斯汀 S · 西弗特 (2) 梅尼恩 · 雷米奇 (3) 馬沙 R · 芬克 (4) 千拉雪卡爾 S · 希提
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所	(1) 美國伊利諾州克里特 · 東理查敦路166號 (2) 美國伊利諾州那波維爾 · 菲斯勒道538號 (3) 美國伊利諾州鄉村 · 南布瑞納得道6700號304公寓 (4) 美國伊利諾州李斯爾 · 佛瑞斯特優路6015號1B公寓
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商 · 尼可化學公司
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州納波維爾 · 一尼可中心
	代表人 姓 名	維托 · 維爾

經濟部中央標準局印製

裝

訂

線

五、發明說明 ()

本發明係有關於一種造紙程序，特別是，關於去除源自紙漿及紙材之製造過程中所排放廢水中的所有顏色。

在造紙程序之各樣的階段中需使用大量的水。造紙程序包括數個步驟，例如，樹皮去除，製漿，漂白等等。這些步驟每個皆使用大量的水。雖然在造紙程序中保存及再使用水之方面已有重大改進，但是仍然需要從該系統中排放一定數量的廢水。

從造紙廠出來的排放廢水中污染有木質素，木質素分解物及腐植酸等。這些污染物使該排放廢水呈暗黑色並常被稱之為顏色體。因為各造紙廠會產生大量的這種深色廢水，此廢水排放入附近河流中及水體中會使該水呈受反對的變色。

習知技藝之一般的非生物廢水處理方法係使用石灰來促進懸浮固體的沉澱。高分子電解質聚合物或無機金屬鹽類亦有用於從廢水中去除某些顏色。然而高分子電解質聚合物法由於從商業規模的紙漿及造紙廠產生的廢水數量很多故為非常昂貴的。同樣地，亦需使用大量的無機金屬鹽類用於處理這些大數量的廢水。然而當處理此數量的廢水而使用大量的無機金屬鹽類所衍生的問題為必然形成的最終淤渣。該淤渣的處理費用使得這些鹽類的使用不實用。

在某些情況中，使用某些的無機金屬鹽類不會使懸浮固體在該廢水的PH值之下沉澱。所以，需有降低該廢水的PH值之另外的步驟促使這些鹽類之使用更加不實用。

鑑於前述供造紙廠廢水脫色的各方法之缺陷，此為本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....紫.....訂.....線.....

五、發明說明 ()

發明的一個目的以提供一個有效及實用的方法供廢水脫色。

本發明之進一步的目的為提供一個有效的方法供造紙廢水的脫色而其排放水為有適當的品質可導入自然界的水中而不用再加處理。

本發明提供一個方法將來自一個紙漿廠的排放廢水脫色，其特徵在於添加一有效數量的包含硫酸亞鐵及一水溶性陽離子胺聚合物以從30比1至1比1之分子比例組成的脫色組成物之步驟。

本發明亦提供一個方法將來自一紙漿廠的排放廢水脫色，其特徵在於下列步驟：

- a) 添加一有效數量的水溶性陽離子胺聚合物至該排放廢水中；及
- b) 添加一有效數量的硫酸亞鐵至該排放廢水中，在其中添加至該排放廢水中之硫酸亞鐵對添加至該排放廢水中之水溶性陽離子胺聚合物的分子比例為從30比1至1比1，且該有效數量的水溶性陽離子胺聚合物及該有效數量的硫酸亞鐵結合降低了該排放廢水最少90%的真正顏色。

本發明再進一步提供一個方法供來自一紙漿廠的排放廢水脫色，其特徵在於添加並結合一亞鐵離子及一水溶性陽離子胺聚合物至該排放廢水中使得該添加的亞鐵離子在該排放廢水中的濃度為從60至200 ppm 而該添加的水溶性陽離子胺聚合物在該排放廢水中的濃度為從20至80 ppm，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

在其中該排放廢水的全部顏色為降低了最少 80%。

在本發明的一個較佳具體實施例中，該水溶性陽離子胺聚合物為由表氯醇與二甲胺反應所形成的。在本發明的另一個較佳具體實施例中，該水溶性陽離子胺聚合物為一種具有分子量從約 10,000 至 150,000 之聚二烯丙基二甲基氯化氨聚合物。依照本發明另外的一個較佳具體實施例，該水溶性陽離子胺聚合物為聚二烯丙基二甲基氯化氨及丙烯醯胺的共聚物。

圖 1 為一個典型的紙漿廠之代表性廢水處理系統的結構圖。其排放廢水 1 離開紙漿廠後流注到沉澱槽 3 中。注入槽 3 中之廢水的 pH 值一般為從 pH 9 至 10。

一旦其懸浮固體已在槽 3 中沉澱後，該排放廢水流經溝渠 5 進入生物分解槽 7 及 9。進入該生物分解槽 7 及 9 中的水流之 pH 值必須介於 pH 7 至 8 之間以防止損害到在該槽中的微生物。通常，進入槽 7 及 9 中的水流之 pH 值為由注入二氧化碳氣體到正流經溝渠 5 之該水流中以降低至 pH 7 - 8。注入二氧化碳的費用在一大型紙漿廠中可能高至每年數十萬美元。然而在另一方面，若在槽 3 中的排放廢水 pH 值已降至低於 pH 7 時，使得金屬鹽類，諸如亞鐵鹽，可做為沉澱劑，則必須升回至 7 或 8。但是，若無機金屬鹽類，諸如三價鐵鹽，為在槽 3 中用於沉澱該懸浮固體，則這些金屬鹽類必須在該排放廢水進入生物分解槽 7 及 9 之前予以去除，因為高濃度的金屬離子在槽 7 及 9 中對於微生物為有毒的。該排放廢水在離開生物分解槽 7 - 9 後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 ()

經由溝渠11進入沉降池13及15中，然後接著排到湖，河流或市鎮下水道中。

在一般造紙程序中，從程序中排放的廢水含有大量的顏色體。這些顏色體一般為木質素，木質素分解物或腐植酸等。此顏色以Pt-Co單位表示並當做其真實顏色。供測量真實顏色的方法已由紙漿及造紙工業的空氣及河流促進國家審議會(NCASI)予以標準化。供測量真實顏色的此方法為在此中使用以展示本發明的效果。此方法全部述於An Investigation of Improved Procedure for Measurement of Mill Effluent and Receiving Water Color，1971年12月號之 NCASI 技術公報第 2538號，在此中參考引用。通常，供測量真實顏色的該 NCASI方法為如下列。取得一排放廢水的樣本並調整其pH值至pH 7.6。然後經由一片 0.8微米的濾紙過濾該樣本以去除絮凝的或懸浮的固體。然後在一隻分光光度計中以 465 nm 光源測量此樣本的吸收度。此吸收度對照以Pt-Co單位表示的校正曲線。此樣本的真實顏色即可從此吸收度曲線讀出其Pt-Co單位值。

該排放廢水的顏色亦可表示為"視顏色"。測定視顏色通常可不用如同測量真實顏色所需之處理該樣本。作為本發明之用途，視顏色為在未調整pH值下之排放廢水的混濁度之函數。混濁度通常為由 Hach 吸收度方法測量 FTUs (Formazin Turbidity Units)。此方法在一隻分光光度計中測量在 450 nm光的消失度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

一個供處理紙漿廠之排放廢水的典型程序為示例於圖 1 中。如以上所述者，在該排放廢水進入生物分解槽 7 及 9 之前，該排放廢水的 pH 值必須調整至介於 pH 7 至 8 之間。此經常由在溝渠 5 中注入高價的二氧化碳到該排放廢水中來達成。本發明的一個重大優點為本發明的組成物實質降低了該排放廢水的視顏色及真實顏色，且同時降低了該排放廢水的 pH 值從 pH 9 - 10 至供生物分解槽所需之約 pH 7 - 8 的 pH 值。本發明的此項優點排除了須注入高價的二氧化碳到溝渠 5 中以降低其 pH 值之需要。

本發明提供一個方法藉由添加包含硫酸亞鐵及一水溶性陽離子胺聚合物之脫色組成物供排放廢水脫色。這些組成份可預混合為現成組成物或可個別地添加至排放廢水中。然而，其為本發明的一個重要面為這些組成份同時地存在於排放廢水中使得它們可相乘地反應以降低排放廢水的全部及視顏色。

依照本發明的一個具體實施例，該有效數量的硫酸亞鐵及該有效數量的水溶性陽離子胺聚合物為製成為包含該硫酸亞鐵及該水溶性陽離子胺聚合物以從 30 比 1 至 1 比 1 之分子比例組成之預包裝的現成品。更佳為，其分子比例為從約 20 比 1 至約 5 比 1。作為本發明之用途，這些分子比例視為代表 Fe^{++} 對該有活性的水溶性陽離子胺聚合物的分子比例。

依照本發明的另一個具體實施例，該硫酸亞鐵及水溶性陽離子胺聚合物為分開準備地添加至該排放廢水中。依

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

照本發明的這一個具體實施例，添加這些組成份使它們與包含在排放廢水中的顏色體同時地反應。較佳為所添加入排放廢水中的硫酸亞鐵為包含在一 60 至 200 ppm Fe^{++} 的濃度中且該所添加入排放廢水中的水溶性陽離子胺聚合物的濃度為從 20 至 80 ppm 的活性聚合物。

依照本發明的試驗，本發明的組成物當以上述之分子比例或濃度添加時呈現另人驚奇地及意外地降低了該排放廢水的真實顏色高至 95%。這是供降低排放廢水中的全部顏色勝過習知技藝組成物之一個重大的改良。

硫酸亞鐵組成份以添加硫酸亞鐵七水合物為佳。硫酸亞鐵七水合物提供了 20% 的 Fe^{++} 並由 Van Water & Rogers 化學公司以商業級乾粉末供應。在此中所述之例子為使用此形式之硫酸亞鐵。準備供本發明使用之有用的硫酸亞鐵亦可為提供 5% Fe^{++} 之硫酸亞鐵溶液及提供 17.5% Fe^{++} 之硫酸亞鐵七水合物溼餅。

在本發明的組成物中包含硫酸亞鐵提供了數項優點。其第一個及最戲劇化的優點為該硫酸亞鐵與該水溶性陽離子胺聚合物相乘地反應以降低該排放廢水的真實及視顏色至另人驚奇地低程度。此戲劇化及未意料到的效果註記在此中所述之例子中。硫酸亞鐵亦提供了在從 9 至 10 之 pH 值下保時其脫色活性之另外的優點。其他的金屬鹽類，諸如亞鐵鹽，在此 pH 值之下並不會使顏色體沉澱且在述於圖 1 之排放水處理系統中並不會有作用或活性。為了使一亞鐵鹽有活性，排放廢水的 pH 值必須低至約 pH 4 - 5。再者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

如上所述，其 pH 值必須接著再回升以供該排放廢水進入生物分解槽中。

本發明的水溶性陽離子胺聚合物類稱之為凝集劑或凝聚劑。有一較佳等級之水溶性陽離子胺聚合物為聚二烯丙基二甲基氯化氨聚合物類其適於供本發明之用途者為具有最少 3,000 的分子量而上至不超過 1,000,000 之平均分子量者。一更佳的分子量範圍為 10,000 至 150,000 平均分子量。這些分子量為重量平均分子量。聚二烯丙基二甲基氯化氨聚合物類及它們的製備方法已述於美國專利公報第 3,288,770 號文中，所揭露者為在此中參考引用。依照本發明的另一個較佳具體實施例，該聚二烯丙基二甲基氯化氨聚合物為與丙烯醯胺的行共聚合。此種類的共聚物及它們的製備方法已述於美國專利公報第 3,920,599 號文中，所揭露者為在此中參考引用。較佳為，這些共聚物為具有最少 3,000 的分子量而上至不超過 1,000,000 之平均分子量者。一更佳的分子量範圍為 10,000 至 150,000 平均分子量。這些分子量為重量平均分子量。

水溶性陽離子胺聚合物類之另一個較佳等級為那些由鹵醇化反應所形成的聚合物，諸如表氯醇與低級烷基二胺類反應。此種類的產物已述於美國專利公報第 3,738,945 號文中，所揭露者為在此中參考引用。由此專利公報所述之最佳的聚合物族為由表氯醇與二甲胺的反應所形成者 (Epi-DMA)。

依照本發明的一個具體實施例，本發明的脫色組成物

五、發明說明 ()

較好為在其進入溝渠 5 之前加至含有顏色體的紙漿廠廢水中。其下藥量為基於存在於廢水中的總懸浮固體量及硫酸亞鐵所使用的數量而定。因此，有作用的水溶性陽離子胺聚合物的下藥量可少至 1 - 2 ppm 高至 200 ppm。較佳的下藥量為約 50 ppm。在以下的例子中，下藥量為由使用 Epi/DMA 的例行實驗所決定。

下列各例子為展示說明各較佳的具體實施例及本發明的應用但並不打算限制本發明的範圍除非在此所附之各申請專利範圍中有另外陳述。

例子 1

各個廢水樣本皆由某些或全部的下列分析記述其特徵

:

pH值 - 以一玻璃 / 參考電極的組合測量；真實顏色 - 由 NCASI 方法使用 - Hach DR2000 型分光光度計測量；比電導或電導度 - 以一電導池 / 計 (以 微歐姆 / 公分 表示) 測量；總懸浮固體量 - 依照述於 Stand Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 208D, APHA-AWWA-WPCF, 14th Ed., 1975, p94 中的方法在過濾混合良好的廢水樣本之後測量其殘留在一標準玻璃纖維過濾盤上的總殘留量；總有機碳 - 在預處理廢水樣本以除去碳酸鹽類及由氧化有機物成二氧化碳所產生之二氧化碳後以適當的儀器測量；總可溶鐵量 - 由 Hach 化學 TPTZ 方法測量；混濁度 (視顏色) - 由使用 Hach 吸光計方法在 450 nm 波長的光消失下測量其 FTUs (Formazin Turbidity)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

Units)。所使用的 Epi-DMA 聚合物溶液為得自 Nalco 化學公司, Naperville, Illinois, 該聚合物溶液包括 50wt% 的線性, 作用聚合物具有一從 0.08 - 0.12 dL/g 的極性粘度。商業級乾粉末的硫酸亞鐵七水合物, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20% Fe^{++} 為得自 Van Waters and Rogers 化學公司。水合的石灰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 為得自 Nalco 化學公司。

列於下面之表 1 的試驗 1 - 30 皆依如下進行。將一個得自一紙漿廠排放水的廢水樣本 1200 ml 置入一只 1500 ml 的燒杯中。再將一只兩吋的鐵弗龍包覆的攪拌棒置入該燒杯中。該樣本以一電磁攪拌器攪拌。持續監測該樣本溶液的 pH 值。在一秤重盤上秤乾硫酸亞鐵的重量。再將此硫酸亞鐵倒入混合中廢水的漩渦中。迅速溶解。600 ppm 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之典型的 pH 降低值為 1.5 - 2.0 pH 單位。一些適當數量的水合石灰以 2% 泥漿加入到該廢水中以調整 pH 到 9 - 10。用於供 pH 10.2 的廢水以 600 ppm 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 處理的典型石灰為 120 ppm 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。然後加入 Epi-DMA 到廢水中。加快攪拌速度以快速混合 15 秒鐘然後降慢以慢速混合 5 分鐘。在慢速混合時間終了時, 將攪拌速度提升以使凝液混合完全。以一支大吸管抽出 60 ml 的液體; 此樣品為用來做總懸浮固體量的測量。再抽出另外的 140 ml 並移至一個小燒杯中。待靜置 10 分鐘之後測量其 pH 值, 混濁度, 電導度及真實顏色。剩下的 1000 ml 的處理過廢水移至一只 Imhoff 錐瓶中供沉降研究。此錐瓶留置了 24 小時的沉降時間。然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 ()

後記錄下在該 Imhoff 錐瓶中的泥渣體積。抽出 60ml 的上浮液接著做總懸浮固體量試驗。再抽出另外 50ml 的上浮液並測量其 pH 值，混濁度，真實顏色，電導度，可溶鐵量及總有機物含量。上浮液的 pH 值典型為降低了 0.5 單位，混濁度降低了很多，但真實顏色之讀數與前一天所取樣者相同。

表 1 (略)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

修正
212785. -7 B

A6
B6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

表 1

試驗	原藥水性質		腐蝕深度 mm	處理		腐蝕水之測試結果		經濟度 m3
	PH	原顏色 Pt.Co.Units		溫度 (PPM)	ESD. 4.7H.0	原顏色 Pt.Co.Units	終點顏色 FTU. Turb.	
1	9.9	961	1.93	0	600	399	1.92	1.92
2				0	600	97	2.23	2.23
3	19.9	1600	2.45	0	000	590	60	7.61
4				0	600	96	60	7.61
5	9.19	1120	1.90	0	600	401	101	1.90
6				0	600	84	41	2.07
7	10.15	1009	2.27	0	500	475	203	2.27
8				0	500	123	70	2.44
9	9.87	986	2.08	0	700	459	190	2.08
10				0	700	87	46	2.20
11	10.13	1053	1.95	0	50	429	190	1.95
12				0	700	79	42	2.06
13	8.7	1085	1.03	0	50	401	140	1.03
14				0	600	96	140	2.01
15	9.59	1226	1.94	0	50	270	102	1.94
16				0	600	85	62	2.04
17	9.07	942	2.46	0	50	392	107	2.46
18				0	700	82	141	2.42
19	10.01	966	2.26	0	50	342	108	2.26
20				0	600	77	99	2.21
21	0.53	1103	2.02	0	50	401	179	2.02
22				0	600	96	224	1.99
23	9.5	1023	1.05	0	50	434	221	1.95
24				0	600	67	57	2
25	9.06	991	1.94	0	50	345	170	1.94
26				0	600	73	103	2.01
27	9.6	919	1.04	0	50	270	59	1.04
28				0	600	80	59	2.04
29	10.05	1027	2.34	0	50	420	104	2.34
30				0	700	85	62	2.36

四、中文發明摘要(發明之名稱： 紙漿和紙廠廢水顏色的去除)

本發明提供一種方法將來自一個紙漿廠的排放廢水脫色，此方法包含添加一有效數量的一種包括硫酸亞鐵及水溶性陽離子胺聚合物的脫色組成物之步驟。

英文發明摘要(發明之名稱：)

The invention provides a method for decolorizing an effluent stream from a pulp mill plant comprising the step of adding an effective amount of a decolorizing composition including a ferrous sulfate and a water-soluble cationic amine polymer.

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
1991,8,12 744,172

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

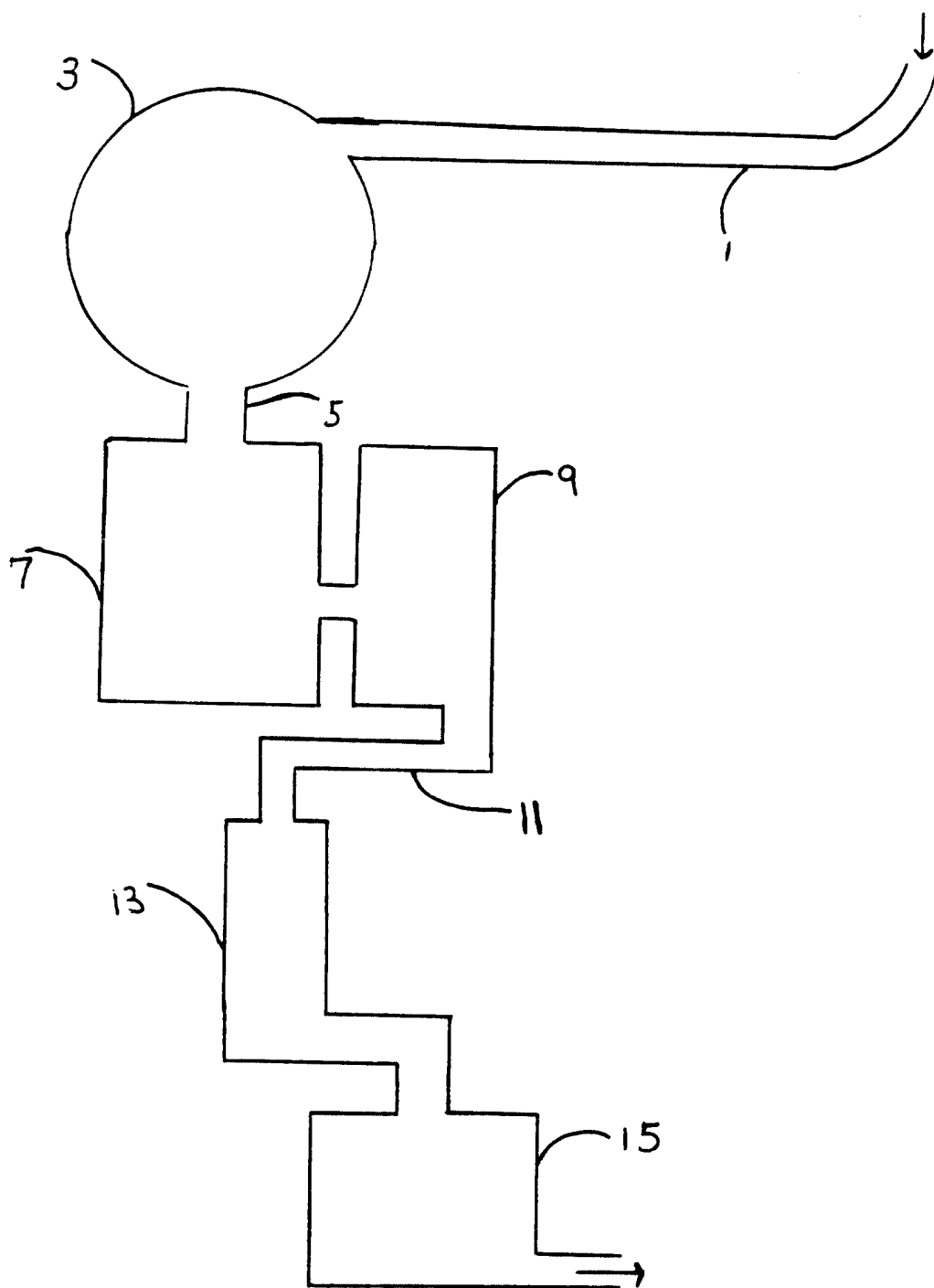
裝

訂

線

212783 本

81106078



第 1 圖

六、申請專利範圍

第 81106078 號申請專利範圍修正本

修正日期：82年6月

1. 將來自一個紙漿廠的排放廢水脫色的一種方法，其特徵在於添加一有效數量的包含硫酸亞鐵及一水溶性陽離子胺聚合物以從30比1至1比1之分子比例組成的脫色組成物之步驟。
2. 依據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該水溶性陽離子胺聚合物為由表氯醇與二甲胺反應所形成的。
3. 依據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該水溶性陽離子胺聚合物為具有從10,000至150,000之分子量的聚二烯丙基二甲基氯化氨聚合物類。
4. 依據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於其莫耳比例為從20比1至5比1。
5. 將來自一個紙漿廠的排放廢水脫色的一種方法，其特徵在於下列步驟：
 - a) 添加一有效數量的水溶性陽離子胺聚合物至該排放廢水中；及
 - b) 添加一有效數量的硫酸亞鐵至該排放廢水中，在其中添加至該排放廢水中之硫酸亞鐵對添加至該排放廢水中之水溶性陽離子胺聚合物的分子比例為從30比1至1比1，且該有效數量的水溶性陽離子胺聚合物及該有效數量的硫酸亞鐵結合降低了該排放廢水最少90%的真正顏色。
6. 將來自一個紙漿廠的排放廢水脫色的一種方法，其特徵在於添加並結合一亞鐵離子及一水溶性陽離子胺聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

212783

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

合物至該排放廢水中使得該添加的亞鐵離子在該排放
廢水中的濃度為從 60 至 200ppm 而該添加的水溶性
陽離子胺聚合物在該排放廢水中的濃度為從 20至 80
ppm，在其中該排放廢水的總顏色為降低了最少80%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線