

硫酸鹽紙漿漂白的基礎及漂白流程的變遷

蘇裕昌*

Fundamentals of Bleaching for Kraft Pulp and Changes of Bleaching Sequence

Yu-Chang Su*

Summary

The main purpose of chemical pulp bleaching is to remove, or to discolor dark substances, mainly lignin residue, from unbleached pulp. On the contrast, bleaching of mechanical pulp is lignin preserving bleaching. Conventional bleaching sequence for kraft pulps varies, most commonly multi-stage bleaching such as C-E-H-E-D using chlorinated bleaching chemicals namely elemental chlorine, hypochlorite, chlorine dioxide and alkaline extraction stage in between. However, discharge of bleaching effluents causing environmental and ecological impact. From 1990, reducing chlorinated chemicals to elemental chlorine and hypochlorite (H) and switched to as ECF sequence. And further by use ozone, peroxide and per-acetic acid to substitute chlorinated bleaching chemicals in bleaching sequence and totally chlorine-free bleaching process were established.

In this paper, Fundamentals of bleaching, delignification reaction of bleaching stages of bleaching chemicals during bleaching of sulfate pulp, and changes of bleaching sequence for kraft pulp from the 1960's to the present were introduced and discussions from the technological and environmental views were conducted. Some case studies and comparisons of ECF bleaching and TCF bleaching were also mentioned.

Key words : Bleaching of pulp; Conventional Bleaching ; ECF Bleaching ; TCF Bleaching; Sulfate pulp

一、緒言

紙漿漂白的目的隨紙張的最終使用目的的要求有各式各樣的分法進行，其主要目的可歸納以下 5 點。①提高紙漿的白度。②.提高漂白紙漿的白度安定性。③.在漂白製程同時去除夾雜物及雜質等而得到潔淨的紙漿，如去除來自木材的樹皮、樹脂、沙、結晶纖維及其他植物性雜質如木質素及樹脂等、來自製程的碳渣、系統的鏽蝕物、橡膠、及來自外部來源的塑膠、油汗、灰塵等。④. 提高成紙的印刷適性如增加紙張對油墨受理性等。⑤.去除纖維素以外之雜質提高溶解級紙漿之純纖維素比率。

一般化學紙漿的漂白主要是將未漂紙漿中的深色物質去除、或將紙漿中有色物質的無色化，紙漿中主要的深色物質是木質素，化學紙漿的漂白是屬於木質素去除的漂白。與

此相對的，機械紙漿的漂白為木質素保存的漂白，僅將有色物質無色化或淡化化。化學紙漿漂白的關鍵技術為如何在多段漂白流程如 C(Cl₂)- E(NaOH)- H(HClO)-E(NaOH)-D(ClO₂) 中逐段的去除未漂紙漿中的殘餘木質素，藉由多段漂白中各漂白劑的漂白段的與未漂紙漿的殘餘木質素反應，使其可溶化、分解或無色化，接續著在各漂白劑的漂白段之間的鹼萃段被萃取、清洗後將可溶化的木質素溶出去除，而最終得到高白度、高白度安定性、高潔淨度、低樹脂含量的漂白紙漿。

傳統的硫酸鹽紙漿的依據未漂紙漿的種類、製漿法、蒸煮的程度、最終使用目的對白度的要求，所採用的漂白流程有多數多樣，其中，常使用元素氯 (Cl₂)、次氯酸鹽 (HClO)、二氧化氯 (ClO₂)等含氯漂白藥劑進行漂白，在各漂白劑漂白段之間進行鹼萃取段處理將可溶化木質素溶出。另外為了增加木質素的萃取效率有時在萃取段 (E) 段改為添加氧氣的

氧鹼 (Eo) 萃取段以改善漂白效率。以表 1 所示之多段漂白流程如 C-E-H-D1-E-D₂、O-C-E-D1-E-D₂、C-E-H-D1-E-D₂、或 O-C-E-D1-E-D₂ 等以適當的漂白劑、及適當的漂白藥劑使用量進行漂白。但是，若使用傳統的漂白流程進行化學紙漿的漂白，含氯漂白劑段的漂白廢水排放造成嚴重污染已經是眾所週知的事實，如自1980年代起在北歐、加拿大因含氯漂白排放水中漂白段的漂白廢液排放水中的有機氯化物對海洋、河川的污染問題對環境及生態的影響常被輿論提出討論與批判 (Kringstad and Lindstorm, 1984) (Allan, 1986)，導致開發及使用低污染漂白流程的契機 (蘇, 1999) (泥谷, 1994)。

因此，自1990年起在多數國家，逐次降低氯元素使用量的較低污染的漂白流程及完全不使用氯元素(C)及次氯酸鹽(H)作為漂白劑的無氯元素漂白流程 (Elementary Chlorine Free Sequence; ECF)。其變遷進行步驟是 ①. 在多段漂白的第一段氯漂段(C)以二氧化氯部分取代元素氯的漂白的 (C/D) 段(即在氯氣漂白時以二氧化氯部分取代氯)。②. 及以單段或雙段的二氧化氯(D1 or D1+D₂)取代第三段的次氯酸鹽 (H) 段。終至 ③. 以二氧化氯完全取代氯氣漂白段的 (D0) 段。甚至 ④. 以氧氣(O)、臭氧 (Z) 漂白以部分或完全取代含氯漂白劑的使用量以降低含氯污染物的生成 (蘇 et al., 1999)、(蘇 & 陳, 2001)、(蘇 et al., 2002) (蘇, 2002)、(McCubbin, 1994)。

另外，在蒸解後進行氧鹼處理之延伸脫木質素反應，積極的降低紙漿中殘餘木質素量，如或在進入漂白段之前進行1-2段氧氣處理(泥谷, 1994)、(Suss et al., 1997)、(Costa & Colodette, 2007)，以達到降低漂白藥劑使用量、高最終白度的要求、並達到降低排放水及排氣中的氯化物污染的目的 (Hise, 1996)、(大井 & 中俣, 2003)。

全無氯漂白白流程 (Total chlorine free bleaching Sequence; TCF) 則是更進一步在全漂白段終完全轉換成不使用含元素氯及次氯酸鹽等漂白劑，而由臭氧 (Z; O₃) 及過氧化物如過氧化氫 (P; H₂O₂)、及過氧醋酸 (Paa; CH₃COOOH) 等過氧化物取代的全無氯漂白流程，如 Q (螯合劑處理)- OP (氧漂時添加過氧化氫)- O/Z (氧漂時部分以臭氧取代氧氣) - PO (過氧化氫漂時添加氧氣)、O-Q-P-Z-P等漂白流程等 (如表 2) 進行漂白的研究與工業生產應用 (McCubbin, 1994)、(蘇, 1999)、(蘇, 2001)、(內田, 2009)。

本文針對硫酸鹽紙漿用漂白劑之脫木質素反應的機制、及所使用的漂白劑的變遷等為重點說明自1960年代到

目前的硫酸鹽紙漿漂白法，為了因應對環境所進行的的變化趨勢，並比較討論無元素氯漂白法及全無氯漂白法的漂白事例及特性。

表 1. 各種漂白紙漿的用途KP的漂白與目標白度 (Hise, 1996)

漂白流程	白度(%ISO)	漂白紙漿的用途
C-E-H	70	新聞紙、中級印刷用紙
C-E-H-D	86	一貫造紙工場 高級印刷用紙
C-E-H-E-D	87	
C-E0-H-E-D	88	高級印刷用紙
C-E-H-E-D	90	
C-E-H-D-E-D	90	高級印刷用紙
O-C-E-D-E-D	90	

C: 氯化, E: 鹼萃, H: 次氯酸鹽, D: 二氧化氯, O: 氧漂, E0: 鹼萃+氧氣

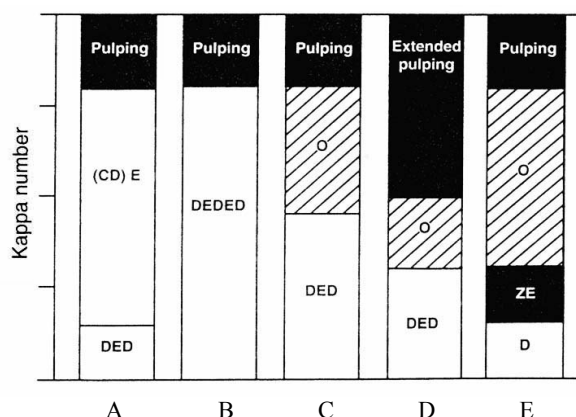


圖 1. 隨著時代的進展漂白流程的變遷及進入漂白劑漂白的前處理 (Hise, 1996)

表 2. 針葉樹硫酸鹽紙漿的TCF漂白流程之漂白條件及各段漂白後紙漿的卡巴值及白度(內田, 2009)

Sequence	Kappa no.	Brightness, %(ISO)
O-Z ^b	9.9a	41.7
O-Qc-P ^d	7.1	71.1
O-Qc-Pd-P ^d	5.9	77.9
O-Zb-Qc-P ^d	3.6	77.5
O-Qc-Pd-Z	2.7	77.6
O-Zb-Qc-Pd-P ^d	2.8	83.9
O-Qc-Pd-Z-P ^d	end	89.9

a : Kappa no. after O stage=15.0, b : Z (O₃), 0.5%,10% consistency,

c : Q (EDTA chelation),at pH=6, d : P (H₂O₂), 2.5% (0.9-1.9% consumed),final pH=11, end : not determined

表 3. 各種需求白度範圍之牛皮漿的常用傳統漂白流程 (Allan, 1986)

需求白度	漂白流程	說明
70 - 80%	C-E-H C-E-H-H C-H-E-H	C/H: 氯漂時以次氯酸鈉取代部分氯
80-85%	C-E-H-E-H C-C/H- E-H-H C-E-D C-E-H-D	C/D: 氯漂時以二氧化氯取代部分氯
85-92%	C-E-H-D C-E-H-D-D C-C/H-E-D/H C-E-D-E-D C/D-E ₀ -D-E-D O-C/D-E-H-D	D/H: 二氧化氯漂白時以次氯酸鈉取代部分二氧化氯 E ₀ : 鹼萃時添加氧氣

二、硫酸鹽紙漿漂白的基礎

(一)、 硫酸鹽紙漿漂白原理、漂白藥劑、及漂白流程

所謂紙漿的漂白主要的目的是提升紙漿的白度，而進行硫酸鹽紙漿漂白時的主要的反應是將扮演著色成分的紙漿中殘餘木質素分解去除、或使發色團變可溶化、或不具發色能力。單段漂白很難去除化學紙漿中殘餘木質素，因此化學紙漿的漂白一般採用多段漂白。牛皮紙漿以單段漂白難將紙漿漂白到理想的白度，有時必須採用加入氧氣預漂段、氯氣(C)段、鹼萃取(E)段、及各種漂白劑處理段等結合之多段漂白流程。各段漂白藥品與前段出口的紙漿，經鹼萃及充分以洗滌後的紙漿反應，階段性的在不影響漂白收率的處理條件下進行木質素反應以提升紙漿白度，圖 1 及表 3 為各種需求漂白白度範圍下之牛皮漿的常用漂白流程。

(二)、 硫酸鹽紙漿漂白時酚性氫氧基的重要性

木質素為具有酚基丙烷 (Phenyl propane) 構造之構成單元骨架所形成之的高分子化合物，單木質醇 (Monolignol) 之松柏醇 (Conferial alcohol)、白芥子醇 (Sinapyl alcohol)、多羥基醇 (p-Coumaryl alcohol) 為起源的單元，經過過氧化酶 (Peroxidase) 的作用形成苯氧游離基 (Phenoxy radical)，再經隨機交聯反應聚合二量體之二木質醇 (Dilignol)，這些二量體再經脫氫反應、形成游離基結合生

成 Quinone methide 再經多數的交聯聚合反應(如圖 2)，最後生成無定形高分子原生木質素 (Protolignin) (內田, 2009) (樋口, 1993)。在木質素的生成階段，單木質醇上的酚性氫氧基的存在是不可缺少的必要條件，換句話說，此酚性氫氧基也可以說是為木質素合成的起點。

如前述，木質素是由單木質醇經過隨機交聯反應之生成產品，在生成過程時多數的酚性氫氧基會因醜鍵結的形成而消失，木材中木質素中幾乎沒有酚性氫氧基存在。因此在硫酸鹽蒸解時隨著木質素的分解的進行，醜鍵結的開裂生成酚性氫氧基，因此隨著蒸解進行在未漂紙漿中的酚性氫氧基量有增加的趨勢 (如圖 3)(內田, 2009) (樋口, 1993)。隨木材的種類、蒸解程度的不同未漂漿的酚性氫氧基的含量也不同，未漂紙漿中之殘留木質素中含有約 30% 的酚性氫氧基，其殘餘的部份為不含酚性氫氧基的木質素。未漂紙漿中含有非酚性氫氧基的木質素佔的比率較高。因此，在進行未漂紙漿漂白時必須採用能分解非酚性氫氧基木質素的漂白劑如氯氣及臭氧等。

(三)、 木質素的構造與漂白劑

圖 4 為在硫酸鹽紙漿漂白的觀點上重要的概念，不同漂白劑如 C(Cl₂)、D(ClO₂)、H(HClO)、Z(O₃)、O(O₂)、P (H₂O₂) 等可以將其分解的木質素構造。未漂紙漿中的殘留木質素可以分類為具酚性氫氧基者(又稱之酚性木質素)與非酚性氫氧基者(又稱之非酚性木質素)等 2 類，針對兩類木質素所相對應使用的漂白劑也分為能將酚性木質素與非酚性木質素兩者都能分解的漂白劑、與僅能分解酚性木質素的漂白劑，前者的代表性例為氯氣、臭氧 (O₃; Z)等，後者的代表例為氧氣 (O₂)、及二氧化氯。未漂紙漿中的木質素主要為具酚性氫氧基，這是為何漂白工程的第一段採用氯氣漂白的理由。除此之外，木質素的芳香核的α-位置上羰基的存在、與共軛雙鍵構造的木質素單元也是使紙漿著色的原因，若只將此部分分解，或改變其構造，即常稱之『脫色漂白』，也可達到相當程度漂白的目的。漂白劑不具將木質素骨架構造分解的能力、而只能將位置上羰基 (α -Carbonyl) 分解的能力者主要有次氯酸鹽 (H)、過氧化氫 (P) 等 (圖 4)、(內田, 2009)。

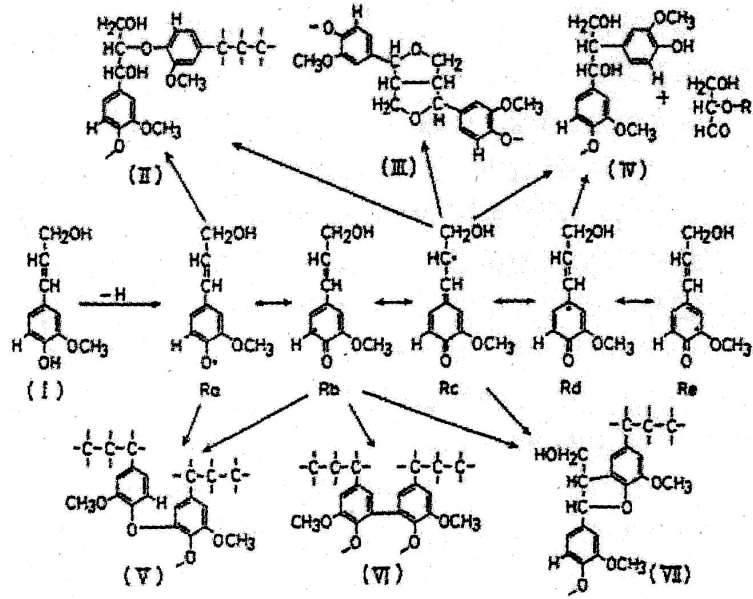


圖 2. 單木質醇的脫氫聚合反應 (內田, 2009)、(樋口, 1993)

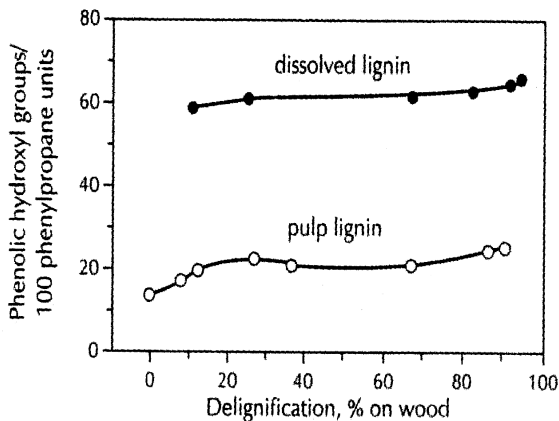
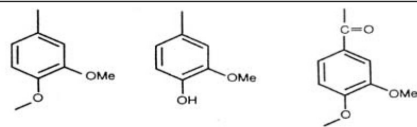


圖3. 隨蒸解的進行紙漿木質素中酚性氫氧基量的變化 (內田, 2009)

三、常用的漂白藥劑

一般化學製漿作業可以溶解約 90% 的木質素(如圖 2)，而不會降解低纖維素纖維，殘餘的脫木質素反應則是藉由漂白來完成。高收率化學紙漿漂白是藉由與氧化劑（與氧結合）的氧化反應、或還原劑（結合氫）的還原反應來實現脫色的目的。氯氣、次氯酸鈉、二氧化氯、氧氣和過氧化氫等皆為氧化劑，亞硫酸氫鈉為還原劑。鹼被用於從纖維素中去除已溶解的木質素。各具的優點、缺點和限制(如表 4 及圖 4)。氧化漂白主要是切斷能形成發色團之鍵結而使發色團去除，或形成不會吸收 UV 的發色團。還原漂白則是將能形成發色團之雙鍵變化成單鍵，以去除能吸收 UV 的發色團。各種漂白劑多具其應用功能業也各具優缺點。自從 1930 年代起，氯氣一直用為未漂紙漿的脫木質素的主要化學藥劑。二氧化氯則用於漂白紙漿而不會破壞纖維素。氧氣是相對較便宜的氧化劑，應用在蒸解後立即處理和進入漂白流程前之脫木質素處理藥劑和在第一鹼萃段的添加輔助處理。過氧化氫是較為昂貴所以用量比其他漂白劑要少得多。



漂白劑		可分解的木質素構造
含氯漂白劑類	C (Cl ₂)	1、2、3
	D (ClO ₂)	2、3
	H (NaClO)	3
含氧漂白劑類	Z (O ₃)	1、2、3
	O (O ₂)	2、3
	P (H ₂ O ₂)	3

圖4. 紙漿中木質素中的官能基構造及可將其分解的漂白劑 (內田, 2009)

在選擇漂白劑的關鍵因素是藥劑的攻擊選擇性。所謂攻擊選擇性是指化學藥劑主要針對木質素的攻擊，而具極少損傷纖維素纖維的特性。未漂紙漿中尚殘留高含量的木質素，因此在漂白流程的初始段可使用低攻擊選擇性的化學藥劑(如氧氣和氯氣)，隨著脫木質素反應的進行、和紙漿中

較低含量的殘餘木質素時化學藥劑會與纖維素發生反應而導致紙漿強度可能會受到影響。二氧化氯和過氧化氫是具高度攻擊選擇性的化學藥劑，因此能選擇性的與木質素反應，但對纖維素影響很小。具高攻擊選擇性的化學藥劑通常用在漂白流程的後段，因紙漿中木質素含量低纖維素因而容易受降解。然而，上述之兩種漂白劑較為昂貴，因此必須謹慎使用。亞硫酸氫鈉是屬於還原性漂白劑和過氧化氫則常用於漂白高木質素含量的機械紙漿漂白上。

(一)、鹼性氧氣漂白

氧氣漂白是在 1952 年在蘇聯被開發應用。在 60 年代後期已經有商業化氧漂，其次是在 1970 年代的置換漂白設備的安裝，建藉由紙漿置換的快速的漂白方式下，在使用鹼性萃取階段以氧氣反應延長脫木質素反應（延伸煮漿過程脫木質素反應），並使用氧氣被用來輔助短漂白流程漂白如圖 1。氧的存在基態是三重態，這是相對的反應性低，需要有的自由基或非常富電子基質，如去質子化的木質素酚

基才能有起始反應。氧氣與這些酚群體化合物的生成以進行脫木質素反應要求在 pH >12 條件下進行。硫酸鹽紙漿的漂白時的主要反應即為紙漿中殘餘木質素的分解反應，其反應常以酚性氫氧基為起點。例如，進行氧氣漂白時在鹼性的條件性下木質素的酚性氫氧基在解離後，氧氣上一個電子被拉走，生成苯氧自由基而起始木質素的分解反應。反應機制主要為單電子（自由基）反應導致芳香環的開環和側鏈脫離、及含氧分子的複雜混合物（圖 5）。過渡金屬化合物，特別是鐵、錳、銅、其中有多個氧化態，有利於許多自由基反應和影響氧脫木質素反應，雖然自由基反應是主要負責脫木質素，但也對纖維素具降解反應。基於含氧的自由基尤其是氫氧自由基〔HO•〕能氧化纖維素鏈的羥基，並且在氧脫木素質反應中使用的強鹼會引起逆醛醇縮合反應 (Retro-grade aldol condensation)，導致纖維素鏈的降解，因此常添加鎂鹽到氧脫木素處理以幫助保護纖維素鏈。如上述，氧漂作業時要將木質素分解時必須使木質素中含有酚性氫氧基的存在才能起始分解反應(內田，2009)。

表 4. 常用的漂白藥劑的功能及優缺點

漂白藥劑	功能	優點	缺點
氧化性漂白劑			
氯	氧化、氯化木質素	有效脫木質素、價廉	處理不當可能損失紙力
次氯酸鈉	氧化、漂白、溶解木質素	容易製備及操作	處理不當可能損失紙力
二氧化氯	氧化、漂白、溶解木質素 與少量氯氣配合可降低對纖維素的降解	得到高白度、 但不損紙漿強度	必須在場內現地製備
氧氣	氧化、溶解木質素	低藥劑成本	可能損失紙力
過氧化氫	機械漿及化學漿的氧化、 漂白、溶解木質素	操作簡單、 低 備成本	高價
還原性漂白劑			
硫化氫(HS-)	降低高收率紙漿及化學漿的木質素量及脫色	操作簡單 低設備成本	容易分解、 提高白度不多
鹼			
氫氧化鈉	氯化木質素的可溶化	有效及經濟性	導致紙漿深色化

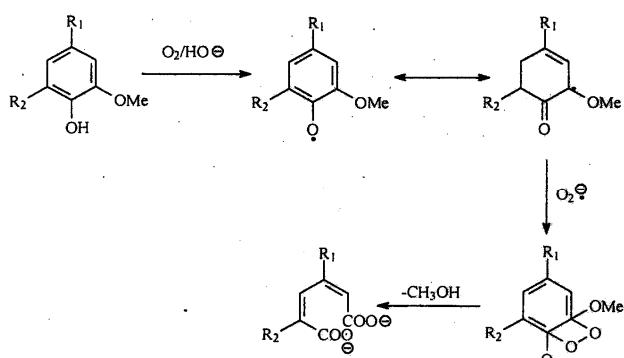


圖 5. 鹼性氧漂時的紙漿中木質素的分解機制(內田，2009)

(二)、紙漿氯化漂白

本漂白段主要是將殘留在未漂紙漿中的殘餘木質素與氯氣反應，使其在後段的鹼萃段 (Alkaline extraction) 可將其溶出、或可萃出。未漂漿中主要木質素碎片之氯化反應可以分為四階段。首先 ①.在芳香環 C-3 或 C-6 位置上的氫氧基會有氯的置換反應，由於置換基的導入使其構造上不安

定化。及 ②.由於氯分子的作用產生分極而使鄰接之醚鍵結的開裂，及鄰接單體間的烷基醚 (alkyl ether) 鍵結的切斷。③. 所生成的鄰苯二酚 (Catechol) 構造更由於氯的氧化作用變換成具有醌 (Quinone) 構造的衍生物而變成黃色或橙色。這種 ④.氯化醌 (Chloroquinone) 構造的化合物再經氧化反應更可能使芳香環開裂，氯的氧化作用也可能使木質素間的 C-C 間鍵結的開裂 (如圖 6) (Hise, 1996)。

氯氣的添加量(以有效氯表示)常與紙漿中殘留木質素的量約成比例的關係(常以 Kappa factor* 作為計算的指標)，雖說沒有嚴格限制，但過在氯漂白段多量的添加有效氯時，漂白的末期時殘留木質素變少時碳水化合物會接暴露在氯氣下，過剩的氯氣會與碳水化合物起氧化反應導致降解反應的發生，而有較低的收率及粘度，一般未漂漿氯氣漂白時氯的添加量，溶解級紙漿用 SP 1%、一般 SP 3-6%、KP 4-8%。

* 註：紙漿氯化漂白時有效氯添加量 = Kappa factor x kappa number of UKP

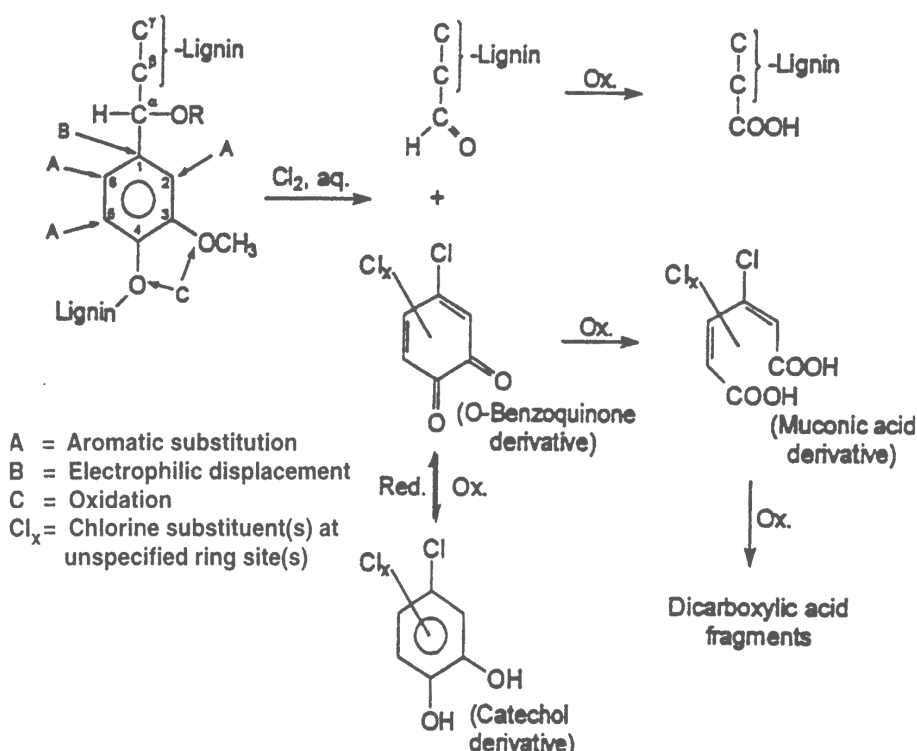


圖 6. 未漂漿氯漂時氯與主要木質素碎片之氯化反應 (Hise, 1996)

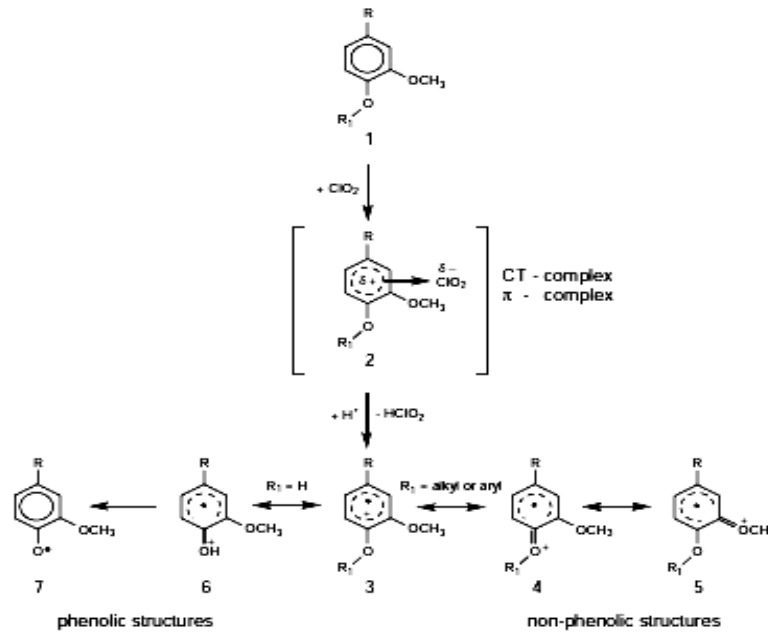


圖 7. 二氧化氯漂白段的初始期二氧化氯與紙漿中木質素的反應機制 (Berge et al.,1991a)(Sixta et al., 2006)

(三)、 二氧化氯漂白及其漂白化學

二氧化氯可以應用在多段漂白流程中的幾個漂白段上應用。例如二氧化氯可作為漂白的第一段用以除去殘餘木質素和活化木質素的反應性，與在最終漂白段使殘餘的發色團脫色，並在最後的漂白階段得到目標白度。

二氧化氯漂白的初始期的 ClO₂ 與紙漿中木質素的反應顯示圖 7，芳香族基質與二氧化氯的氧化反應是由親電子性氧化劑對芳香核加成反應所啟動，反應導致的不安定的轉移電荷錯化合物 (圖 7 的化合物 2) 的生成，這個錯化合物在酸性介質下被質子化，藉由消除反應生成亞氯酸 (HClO₂)，而提高相對相應的穩定共振化陽離子游離基中間體 (圖 7 的化合物 3、4、5、6、7 構造化合物) 其中包含。在酚性的 (R 1 = H) 與非酚性中間體。在酚類基質的 (R 1 = H) 存在下，這些陽離子自由中間體容易失去一個質子，生成各種消旋形式的苯氧自由基在 (如圖 8 的化合物 8、9、10、11)。在非酚性基質 (R 1 = 烷基或芳基) 的情況下，形成有各個鄰位-和對位-氧鎗 (para- & ortho-oxonium ion) 離子的陽離子性中間體 (圖 9 的化合物 26、27) (Berge et al.,

1991a)、(Sixta et al., 2006)。

1. 二氧化氯與酚性構造木質素的反應(以甲基酚為模式化合物)

甲基酚 (圖 9 的化合物 26) 是一個簡單的酚類化合物，被設定存在於殘餘木質素中的代表性結構的模型化合物。甲基酚被認為代表 α -位置側鏈缺乏游離、或醚化的羥基，雖然在木質素中 α 位置具甲基是極不可能發現的。最初的氧化反應產物苯氧游離基在其鄰位和對位消旋異構物 (8-11) 的形成 (圖 8)，藉有與二氧化氯的偶聯反應，生成鄰位和對位的 quinols (Hydroquinones)，並經由此進行各種反應。該亞氯酸酯中間體 (Chlorous ester intermediate, 14) 的伴隨氧化、脫甲氧基化水解反應得到相對應的鄰位-苯醌 (ortho-Quinone; 15)，和隨後的還原反應而有 4-甲基兒茶酚 (4-Methylcatechol; 16) 的生成。亞氯酸酯 (14) 的異碎裂反應 (Heterolytic fragmentation) 導致芳香環的開環並生成 3-Methylmuconic 酸單甲基酯 (3-Methylmuconic acid monomethyl ester; 18)，以及環化產物 (4-Carbomethoxymethyl-4-methylbutenolide; 19)。

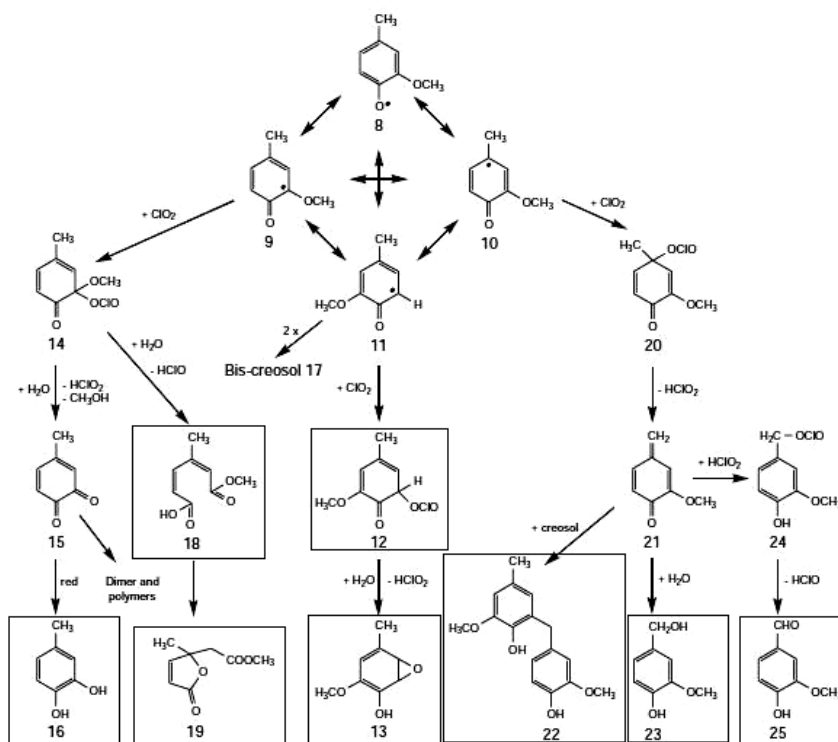


圖 8. 二氧化氯漂白段二氧化氯與紙漿中酚性構造木質素(以甲基酚為模型化合物)的反應機制(Berge et al.,1991a)、(Berge et al.,1991b)、(Sixta et al., 2006)

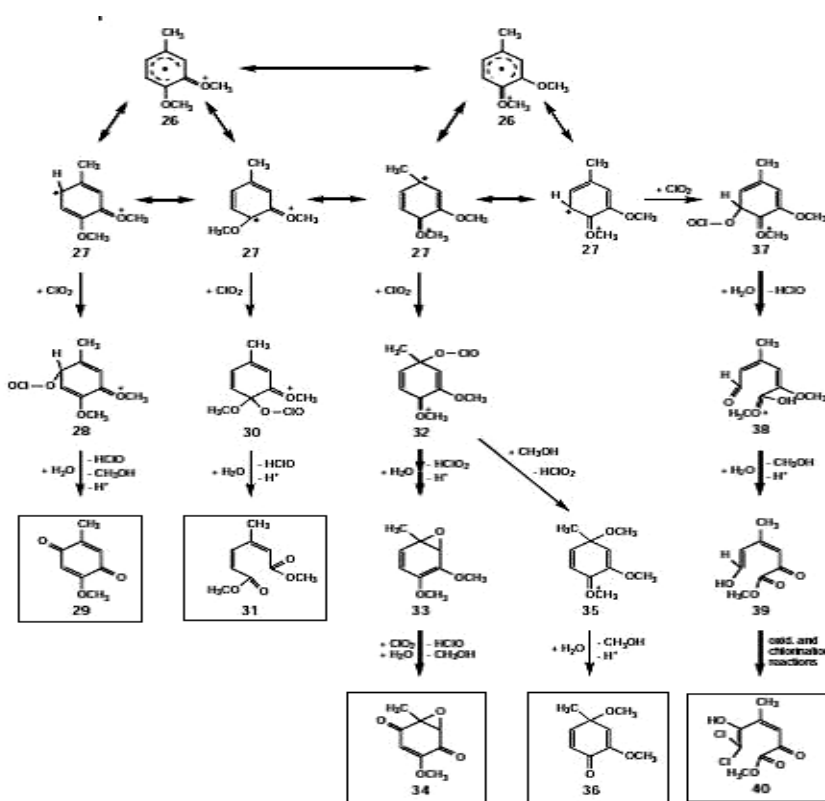


圖 9. 二氧化氯漂白段二氧化氯與紙漿中中性構造木質素(以甲基酚的4-甲基酚為模型化合物)的反應機制 (Berge et al.,1991a)、(Berge et al.,1991b)、(Sixta et al., 2006)

亞氯酸酯 (14) 水解和的異碎裂降解為競爭反應，很難提供定量的化合物 (15、18 和 19) 以顯示之間的定量相關性，因為醌 (化合物 15) 常會進行二偶聚反應和聚合反應，這是醌 (15) 很容易地進行發生二聚化反應和聚合反應除了會降低 (16) 物的收率。亞氯酸酯中間體 (12) 的水解反應暫時性的生成環氧乙烷結構化合物 (13)。在競爭激烈的反應中，兩個游離基(化合物11)可能結合生成雙-甲酚 (β -creosol 17)。二氧化氯除了與對位形式苯氧自由基 (10) 的加成反應，接著亞氯酸的消除反應結果形成醌甲基化物的中間體(21)。

另外，亞氯酸或甲基酚中間體親核水加成反應分別生成了香草醇 (Vanillyl alcohol; 23)，香草醛 (25)與二苯基甲烷 (22)。醌型結構 (例如化合物15) 的形成代表了甲基酚型醌與二氧化氯作用的主要的氧化反應變化。在一般通常採用的條件下這種結構並不穩定，會進行還原成兒茶酚類 (Catechols) 構造，並且還可能與亞氯酸進一步氧化反應 (Berge et al., 1991a)、(Berge et al., 1991b)、(Sixta et al., 2006)。

2. 二氧化氯與非酚性構造木質素的反應 (以 4 - Methylveratrole 為模式化合物)

4 - Methylveratrole (甲基酚的對甲基化衍生物)，是一代表木質素非酚結構中的一簡單模型化合物，較相對的酚類基質以非常低的速率與二氧化氯反應 (速率常數 k ，是大約 7 階以下)，可顯示二氧化氯偏好對對酚類基質的反應性。反應路徑從兩個甲基-氧鎂離子 (26) 開始 (如圖 9) 進行二氧化氯反應。二氧化氯對未取代的對位 (27左側) 相對於甲氧基基團的親電子攻擊，接著次氯酸的消去反應和甲基芳基醚基團的水解能生成醌 (29) 化合物。

二氧化氯攻擊帶甲氧基的碳生成化合物 (30)，在有水存在的亞氯酸酯中間體 (30) 進行異裂反應及開環生成 3 - 甲基己二烯二酸二甲酯 (3-methylmuconic dimethyl ester; 31)。亞氯酸酯中間體 (32) 的水解和重排生成的一環氧乙烷 (33) 再進一步氧化生成環氧乙烷 (34)。另外，化合物(32)的醇解，在含甲醇的溶劑中接著將甲基芳基醚鍵的水解，生成對位-喹啉 (p-quinol) 甲基醚 (36)。二氧化氯的攻擊的未取代的碳原子的鄰位甲氧基 (27右)，接著異裂反應導致開環形成一氧化代羧酸酯 (oxo carboxylic acid ester ; 39)，其中，在一系列的氧化反應和氯化反應後轉換成二氯-羥基- α -酮酯 (Dichloro-hydroxy- α -keto ester ; 40) (Berge et al., 1991a)、(Berge et al., 1991b)。

(四)、次氯酸鹽漂白(Hypochlorite bleaching)

次氯酸鹽早已經常被應用於亞硫酸鹽紙漿的漂白，兩段次氯酸鹽段之間插入鹼萃取段 (H-E-H) 的漂白流程即可將亞硫酸鹽未漂紙漿漂白導可接受的白度，硫酸鹽紙漿比亞硫酸鹽更難以漂白，必須在上述的流程前加入氯氣和鹼萃取段中的預漂白段才能有效的將紙漿漂白如 C-E-H-E-H 流程。直到 1940 年代起二氧化氯與過氧化物被開發應用以前，使用次氯酸鹽的漂白流程可生產最高白度 85% 的白牛皮紙漿，但是這些漂白紙漿有白度安定性差的問題。次氯酸鹽漂白段的漂白與二氧化氯段的漂白特性非常類似，以次氯酸鹽作為增白漂白化學藥劑時可破壞、和去除的紙漿中的殘留木質素和木質素衍生物。但次氯酸鹽不具攻擊選擇性，也會同時攻擊纖維素以及木質素，因此必需要仔細的控制以避免損傷紙漿的強度。

在製漿工程未能除去在紙漿中殘存木質素是未漂白紙漿着色的主要原因。在傳統的硫酸鹽紙漿的漂白流程 C-E-H-E-D，在進行次氯酸鹽漂白的前段，即氯化與鹼萃取反應時，大部分在紙漿中的的殘存木質素的已被去除，另外，在此二漂白段的處理後仍留在紙漿中之木質素及木質素衍生物也具紙漿顏色的形成的能力。次氯酸鹽漂白可將此類殘存木質素及衍生物分解去除而提升紙漿的白度。次氯酸鹽去除未漂漿中木質素去除能力依據所製漿使用的樹種、製漿法、蒸解度等的不同而異。次氯酸鹽漂白因在鹼過剩的條件下進行，反應生成物被溶出，其結果使纖維下層的木質素層溶出至表面，再經藥劑的攻擊而分解。因此，次氯酸鹽的漂白比酸性的氯化反應明顯的較易進行。

次氯酸鹽漂白段去除未漂漿中木質素去除能力依據所製漿使用的樹種、製漿法、蒸解度等的不同而異。次氯酸鹽溶液能與木質素起氧化、及氯化的反應，次氯酸鹽漂白時採用高 pH之故，首先會發生氧化反應，次氯酸鹽與木質素反應主要是攻擊在木質素的苯基丙烷構造的 α 位置、 β 位置結合之苯醚 (Phenyl ether)、或藉由游離之酚性氫氧基進行反應，這類反應對殘存質素的分解作用非常強，大部分的木質素最終被氧化分解為為二氧化碳與水 (Larson and Partridge, 1979)。次氯酸鹽漂白因在鹼過剩的條件下進行時首先的脫木質素反應生成物被溶出，使纖維下層的木質素層溶出至表面，再經藥劑的攻擊而分解。因此，次氯酸鹽的漂白比酸性氯化反應明顯的較易進行。

目前，次氯酸鹽在歐美各國相當罕用，但仍應用於紙漿粘度調節處理。漂白流程如 C-E-H-D、C-E-H-E-D 和

C-E-H-H-D 被廣泛地用於生產白度 86~88% 的留紙漿，C-E-H-D-E-D 用於生產白度 88~90 % ISO (或以上) 的紙漿，以及 C-E-H-D-P 和 C-E-H-E-D-P 用於生產白度 90% 的硫酸鹽漂白紙漿。也有一些工廠使用次氯酸鈉段替換第一鹼萃段以降低在漂白廠廢水的色度 (Larson and Partridge, 1979)。次氯酸鹽漂白的滯留時間、和化學濃度變化取決於應用漂白流程的何段使用。一般的滯留時間從 30 分鐘 ~ 3.5 小時。通常反應溫度為保持較低值 (30~45 °C) 以儘量降低纖維素的降解反應。最近開發出一新次氯酸鹽法被開發僅是使用短滯留時間 (10分鐘)、在比通常使用較高的溫度 (180°F) 下進行時可得到低藥劑成本的高白度紙漿。但由 C-E-H-D 的漂白實驗顯示次氯酸鹽漂白是釋放氯仿到環境中的最大汙染者之一約占全流程的 60% (飯森, 1991)。

(五)、過氧化氫及過氧化物的漂白

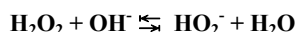
過氧化氫是一種非常有效的纖維素保存漂白劑，非常適用於改善高木質化紙漿的白度，如機械磨木漿、或化學機械紙漿等，不會顯著降低其收率。過氧化氫是一種非常泛用於脫木質素反應及增白的化學藥劑，但是單獨作為牛皮漿的漂白劑則可提升白度不高，在含氯漂白流程中使用時，過氧化氫是一種有效脫木質素及增白用漂白劑，作為取代多段漂白流程中的中間漂白段，可以降低 C、C/D 段的藥劑使用量，也可用於在配合在鹼萃段 (E_p) 使用，由於其藥劑成本高，過氧化氫是也常用的紙漿漂白流程的後修飾段。

過氧化氫在是一種非常有用的漂白劑，如果在適當漂白條件下進行漂白具有非常寬廣的應用範圍，首先是在現有漂白設備中的任何萃取段時、或萃取後提高白度，也可在最終處理段應用高濃度塔以額外提高紙漿的白度及漂白將的白度安定性。除此之外，過氧化氫段可以降低 ECF 漂白流程最終漂白階段二氧化氯的需求，尤其以在第二鹼萃段時添加過氧化物可得到最大的二氧化氯需求量的降低。過氧化物漂白液，通常的添加範圍是 1%~ 3%，並添加適當量的氫氧化鈉、和其他化學物質如 DTPA 與硫酸鎂以安定化過氧化氫，當與紙漿混合後和用蒸汽加熱到反應溫度 (35~70°C)。在控制的溫度下反應與最佳的時間 (1-5 小時) 反應，當反應完成後將紙漿洗滌並送到下一漂白階段，如果它是最後的漂白階段必須經洗滌、和與二氧化硫中和。

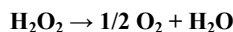
1. 過氧化氫的漂白機制(日下部, 2003)

過氧化氫的解離如下式生成過氧羥基離子 (perhydroxyl ion) 而進行氧化漂白。 $H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$

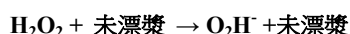
在鹼性的條件下過氧化氫的解離機制如下式，



但在重金屬的存在下過氧化氫會分解如下式，



紙漿漂白時 [H₂O⁻] 與未漂漿的作用如下式，



因此，過氧化氫進行紙漿的漂白時，在鹼性條件下 (pH 約=12~12.5) 下對 HO₂⁻ 的生成較為有利，紙漿中的殘餘木質素經過過氧化氫過、和氧漂的物非常相似，顯示過氧化氫漂白時的脫木質素反應與氧漂的脫木質素過程類是似。在過氧化處理時類負責木質素降解的種類上為十分清楚。過氧羥基陰離子 [O₂H⁻] 無法降解的酚類，過氧化氫的分解產物 [HO·]、[O₂·⁻]、[O₂] 是實際的降解木質素的離子種類 (Agnemo and Gellerstedt, 1979)(Gould, 1985)。超氧陰離子 [O₂·⁻] 最近也被認為是氧漂時負責反應種類，研究的結果顯示與過氧化氫漂白的相同。

另外，過氧化氫漂白時的過氧羥基陰離子 [-O₂H⁻] 的作用主要被限定為消除羰基即對著色基團的破壞。因而可解釋了為什麼白度的發展更好在 P 漂白段而不是在氧漂段。因在 P 漂白段之後紙漿中有較低的羰基含量與該假說一致。因此，在 O 漂白段後加入 P 漂白段的唯一優點是能達到高白度 (Lachenal et al., 1995)。

2. 過氧化氫漂白取代次氯酸鹽漂白

1990 年前後歐洲的硫酸鹽紙漿工廠漸不能使用次氯酸鹽漂白，所取代的漂白劑之一為過氧化氫。利用過氧化氫的不僅能減漂白成本、及環境問題，而且能改善紙漿強度的效果。St. Gaudens D. R. A (Cellulose du Rhone et d'Aquitaine) 工場以過氧化氫漂白取代次氯酸鹽漂白段，生產 500 ton/day 闊葉樹流酸鹽紙漿如表 5 所示，為了提高最終白度與機械的強度提升為目的導入氧氣漂白，接續以過氧化氫及氧氣漂白取代次氯酸鹽漂白作業 (如圖 10)。如表 6 的結果所示，流程最終白度提升 1%，同時紙漿的聚合度提升 13%。漂白成本降低不大，但是由環境面考量其降低氯仿的生成為其主要的成果 (David et al., 1987)。Althous 等人 (Althous et al., 1987) 在針闊葉樹硫酸鹽紙漿的漂白以過氧化氫漂白取代次氯酸鹽漂白段與含次氯酸鹽段的漂白法比較，除環境果以外，在漂白成本面也得到可得到相當程度的節約結果 (表 7)。

3. 使用過氧化氫漂白以抑制有機氯化物發生

製備二氧化氯的設備能力有限時也因在硫酸鹽紙漿漂白 C/D-Eo-D-E-D 流程如加入過氧化氫漂白。由於過氧化氫段導入漂白流程而抑制後段的二氧化氯消費量，C/D 漂白段的二氧化氯因取代部分氯氣而可達到降低有機鹽素化合物如戴奧音類化合物的發生。加拿大 Crestbrook Forest Industries 在 1988 年紙漿生產能為 380 ton/day，計畫在 1991 年增產到 580 ton/day，但該工場二氧化氯發生設備的能力有其極限，無法全面的改用二氧化氯漂白，嘗試加入過氧化氫段的漂白流程、以降低二氧化氯的使用量。由舊漂白流程 C/D-Eo-D-E-D 轉換到新漂白流程 C/D-Eop-D-E-D，即在 Eo 段添加過氧化氫而成 (Eop)，二氧化氯的生產量足以應付增產的需求，除所得紙漿性質差異不大以外，而且能降低全漂白流程的有效氯使用量、紙漿有較高的粘度、且 C/D 段的二氧化氯的取代率自 6% 提升到 33%，也可達到對 AOX 有顯著生成抑制的結果 (表 8、表 9) (英,1998)。

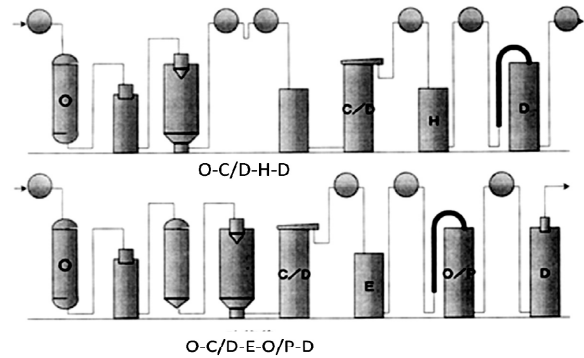


圖 10. C.D.R.A 工場以過氧化氫及氧氣漂白取代次氯酸鹽段前後的漂白流程比較 (英,1998)

表 5. 以 H₂O₂ 漂白段取代 H 漂白段的主要理由 (英,1998)

1. 提升紙漿強度的增加。
2. 漂白藥品成本的降低。
3. 環境問題的考量。
 - a. 使用含氯漂白劑生成戴奧辛類化合物。
 - b. 降低氯仿的生成。

表 6. C.D.R.A. 工場H 漂白段轉換成 P 漂白段時的漂白條件及藥劑添加量 (英,1998)

	NUKP	C/D-E-H-D	C/D-E-P-D
第三 漂白段	H 添加量(%)	1.5%	—
	P 添加量(%)	—	0.4%
	NaOH 添加量(%)	0.4%	0.4%
	初始 pH	11.3	10.5
	溫度(°C)	50°C	50°C
	滯留時間(min)	180 min	180 min
	紙漿濃度(%)	10%	10%
第四 漂白段	ClO ₂ 添加量(%)	0.8%	0.8%
	溫度 (°C)	80°C	75°C
	反應時間 (min)	210 min	210 min
	最終白度	88% ISO	89% ISO
	聚合度的提升		+13%

表 7. 針闊葉樹硫酸鹽紙漿的漂白之 H 漂白段轉換成 P 段的實施結果 (英,1998)

	NaClO (%)	H ₂ O ₂ (%)	ClO ₂ (%)	最終白度 (%)	紙漿最終黏度 (MPa/s)	成本的降低 (US\$/T)
Hardwood						
C-E-H-D	1.2	0	0.5	86.9		
C-E-P-D	0	0.4	0.5	86.6		0.00
C/D-E-H-Ep-D	1.1	0.2	0.5	86.0	13.0	
C/D-E-P-Ep-D	0	0.4	0.5	86.8	19.0	2.00
Softwood						
C-E-H-E-D	2.0	0	0.61	87.3	15.6	
C-E-H-Ep-D	1.4	0.2	0.6	87.4	19.0	0.00
C/D-Eo-H-D	2.25	0.3	0.8	88.6	8.8	
C/D-EOp-D	0	0.3	0.9	89.4	14.8	4.50

4. 過氧化氫漂白在硫酸鹽紙漿無氯元素漂白流程之應用

北歐諸國生產是市場紙漿的主力，已經幾乎完全是以二氧化氯為漂白的 ECF 漂白流程，也被要求漸轉換到 TCF 漂白流程。因此，硫酸鹽紙漿的漂白劑也漸轉換到使用氧氣、臭氧、及過氧化氫等的漂白處理。轉換到 ECF、TCF 流程的目的主要是將環境問題解決。紙漿中殘存的木質素與氯氣具氯化化合物等反應可能會生成在自然界難以分解的有機氯化化合物的疑慮，因而在自然界漸漸的蓄積的氯化化合物再被人類攝取而影響動植物及生態等。特別在對排放水在河川的放流限制，將來對 TCF 可能會有無排放水工場的要

求。含臭氧漂白段已經被數的 ECF、TCF 漂白流程中採用，在最後修飾漂白段所採用的漂白劑之一為過氧化氫。一般過氧化氫的消費量在 TCF 流程一般為 40 kg/ton 左右，ECF 一流程一般為 5 kg/ton 左右。

瑞典 Stora Billerude Skogahl 工場 Q- (P₀)段漂白的實施例介紹如(圖 11)。該此場年間生產 30 萬噸針葉樹硫酸鹽紙漿。其中 10 萬噸液體容器包裝用板紙，考慮使用途及環境問題而多次改善漂白流程。在 1989 年所採用的漂白劑氯氣轉換為二氧化氯，在 1992 年接著導入氧氣漂白並採用臭氧漂白。

表 8. H₂O₂ 加入漂白段的對紙漿品質比較 (英,1998)

	C/D-Eo-D-E-D	C/D-Eop-D-E-D
白度(GE%)	90.9	90.8
夾雜物面積(mm ² /m ²)	2.54	2.45
黏度(cp)	19.6	23.5
破裂強度指數(kPa.m ² /g)	8.6	8.4
撕裂強度指數(mN.m ² /g)	9.8	10.0
裂斷長(km)	11.5	11.0
磨漿轉數(rpm)	4911	5300
嵩度(cm ³ /g)	1.42	1.41
透明度(%)	60	60

表 9. H₂O₂ 加入漂白段對漂白藥品需求的比較 (英,1998)

	C/D-Eo-D-E-D(non H ₂ O ₂)	C/D-Eop-D-E-D
白度(GE%)	90.9	90.8
漂白段入口Kappa No.	31.4	31.2
漂白段入口NaOH量(kg/adt)	8.8	8.1
有效氯使用量(kappa factor)*	0.24	0.184
ClO ₂ 置換量(%)	6.0	33
Cl ₂ (Kg/adt)	69	37.5
C/D段ClO ₂ 量(kg/adt)	14	17
H ₂ O ₂ (kg/adt)	0	3.9
O ₂ (Kg/adt)	6	8
NaOH (kg/adt)	45.5	43.0
蒸氣 (kg/adt)	602	695

*：有效氯使用量=kappa factor x Kappa No

表 10 顯示漂白流程 H₂O₂ 漂白段的有無對排放水性質的影響。ECF、TCF 漂白流程中導入臭氧漂白段在南非、北美及南美的市場紙漿的生產工場。一般採用 ECF、TCF 漂白流程常有成本提高的情形，但依據 T. Gotvers and G. Horner 等人的研究漂白流程中 H₂O₂ 漂白段進入不僅在 TCF 流程，連 ECF 漂白流程中也在採用臭氧漂白場合時也

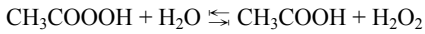
有經濟性的優勢(表 11、表 12)。這些漂白流程中的 Eop 段是指在萃取段加入及過氧化氫，或在加壓氧氣下的過氧化氫漂白 (P₀) 處理(英, 1998)。

5. 過氧化氫的衍生物(日下部, 2003)

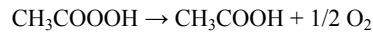
以過氧化氫生成之過氧化衍生物在紙漿漂白上使用可能。

a. 過氧醋酸 (Peracetic acid ; Paa)

過氧醋酸中的過氧化氫攻擊纖維素，近年過氧醋酸應用在紙漿的漂白流程之一漂白段，例如，O-Q-Paa-P、O-Q-P-Paa-P、O-Paa-D、Paa-Q-P (Potùèek and Milichovský, 2000)。過醋酸是 H₂O₂、CH₃COOH、CH₃COOOH、與 H₂O 的平衡組合產物



分解過醋酸生成氧氣



另外，過醋酸平衡組合物中的過氧化氫會分解生成氧。表 13 顯示為過醋酸及經蒸留之過氧醋酸溶液平衡濃度的一例。

表 10. 漂白流程中 H₂O₂ 漂白段的有無對排放水性質比較 (英,1998)

	含 H ₂ O ₂ 段	不含 H ₂ O ₂ 段
3,7,8-TCDD (pg/o.d.g)	4.8	Not detectable
2,3,7,8-TCDF (pg/o.d.g)	49	1.3
AOX (未處理排放水 kg/ton)	4.2	3.1
色度 (kg/ton)	271	244
COD (kg/ton)	45	52.5

表 11. Z-ECF 與 Z-TCF 漂白流程對紙漿性值及排放水性質的影響 (英,1998)

	不含臭氧段 O-D-Eop-D-E-D	Z-ECF O-A-Z-Eop-D-E-D	Z-TCF O-A-Z-Q-Eop-P
脫酸後卡巴值	15	12	11
酸脫後黏度	970	960	900
最終黏度	890	780	730
最終白度	89	89	84-86
AOX	0.83	0.45	0
氯化物	6.8	3.3	0
COD	32.6	29.8	24.5
BOD	6.7	6.4	6.3

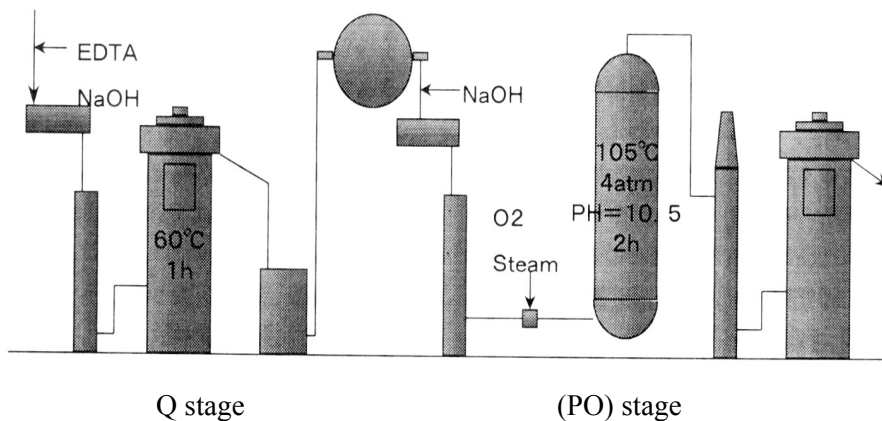


圖 11. 瑞典 Stora Billerude Skogahl 工場 Q-(PO) 段漂白的實施例 (英, 1998)

表 12. 含 H₂O₂ 漂白段之 ECF、TCF 漂白流程漂白藥品的成本比較 (英, 1998)

藥品價格	ClO ₂	NaOH	O ₂	O ₃	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	EDTA	MgSO ₄	合計*
漂白流程	1.19	0.38	0.065	1.14	0.9	0.06	1.0	0.5	
ECF 漂白流程 漂白藥劑使用量									
D-Eop-D-E-D	36.7	33.3	7.8	—	6.7	—	—	—	62.8
O-D-Eop-D-E-D	24	41	23	—	6.5	8	—	2	53.0
O-D-Eop-D-E-D	23	45	23	—	3	—	—	2	49.7
O-A-Z-Eop-D-E-D	13	45	23	4.5	3	10	—	2	44.2
O-A-Z-Q-Eop-D-E-D		45	23	5	30	15	3	2	57.0
TCF 漂白流程									
O-Q-Po-Z-Po	—	45	15	7.8	25	10	4	4	57.3
O-Q-Eop-(ZQ)-(PO)	—	47	23	4	18	10	2	2.5	44.6
O-(ZQ)-Q-(PO)	—	35	20	6	15	20	4	2.5	42.4
O-Q-Eop-Q-(PO)	—	45	23	—	45	—	4	5	65.6

*合計 = 藥品使用量 × 單價之總和

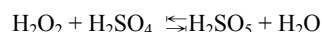
表 13. 過氧醋酸及經蒸留之過氧醋酸溶液平衡濃度(日下部, 2003)

過氧醋酸	CH ₃ COOOH 24%, CH ₃ COOH 40%, H ₂ O ₂ 10%, H ₂ O及其他26%
蒸留之過氧醋酸	CH ₃ COOOH 35%, CH ₃ COOH4%, H ₂ O及其他61%

6. 其他的過氧化氫衍生物

其他的過氧化氫衍生物如過氧硫酸、過氧硫酸鉀等的生成反應式如下。

(1). 過氧硫酸



(2). 過氧硫酸鉀



7. 臭氧漂白 (Ozone bleaching)

臭氧是最強的氧化漂白劑，是氧藉由電流的放電產生，一般，氧原子通常成對，由於電流的放電使三個原子彼此相聯，從而導致臭氧具極高的氧化性能。當漂白後其分解為氧，既不產生殘留物，也不生成無機副產物。含有臭氧漂白與過氧化氫的漂白流程可產生高白度的紙漿。臭氧已經應用在商業上的紙漿漂白流程。臭氧與預先的氧脫木質素反應結合，可降低漂白流程中之預漂白作業之氯漂和次氯酸鹽漂白中使用漂白劑即增白劑的使用量。臭氧漂白特別適合亞

硫酸鹽漿的漂白，因為有較低殘餘木質素含量(Nutt et al.,1993)。

闊葉樹牛皮紙漿可以通過使用臭氧漂白做漂白流程的第一階段(如，Z-E-P，Z-E-Z-P 和 Z-E-D)以生產高品質、高白度的漂白紙漿，因為它是一個非常強且不具攻擊選擇性的化學品，通常是僅限於早期漂白階段使用(蘇 et al.,2002)。硫酸鹽針葉樹木漿用臭氧漂白之前必須優先選用氧氣或通過延長脫木素反應，以降低在預漂階段進行氯化，低卡巴值硫酸鹽針葉樹木漿使用 O-Z-E-P 漂白流程生產的紙漿可以與來自C-E-H-E-D 五段漂白流程漂白漿的白度和紙力相媲美(Chirat and Lachenal, 1995)、(蘇 et al.,2002)。取得更白的針葉樹牛皮紙漿可在氧-過氧化物和/或二氧化氯漂白流程(例如 O-Z-E-P·O-Z-EP-P)，生產需要最高白度(> 90% ISO)漂白漿時，一般需要二氧化氯做為最後的漂白段(例如 O-Z-E-P-D，O-Z-E-D，O-Z-EP-D 等)進行最終修飾。

三·硫酸鹽紙漿漂白的變遷

表 14 為北歐諸國的硫酸鹽紙漿的漂白流程之變遷。參考此表討論1960 年代到目前的漂白趨勢及變遷，以漂白劑的使用趨勢為中心進行說明。

(一)、1960 年代

C-E-H-D-E-D 為當代硫酸鹽紙漿漂白的的基本漂白流程。首先，將未漂紙漿中的木質素的大部分之非酚性木質素以氯氣氧化分解之。接著，再以次氯酸鹽、二氧化氯等漂白劑高效率的分解酚性木質素、及 α -羰基木質素等的概念進行之。當時進入漂白段時常使用較高卡巴值紙漿如表14，若不

表 14. 北歐各國硫酸鹽紙漿漂白流程的變遷 (大井，2006)

	芬蘭		瑞典	
	未漂漿卡巴值	漂白流程	未漂漿卡巴值	漂白流程
1960年代	L:24,N:32	C-E-H-D-E-D	L:24,N:35	C-E-H-D-E-D
1970年代前半	L:24,N:32	C/D-E-H-D-E-D	L:24,N:18	C-E-H-D-E-D (O)-C-E -D-E-D
1970年代後半	L:24,N:32	D/C-EO-H-D-E-D	L:14,N:18	(O)-C/D-EOP-D-E-D
1980年代後半	L:24,N:32	C-EO-P/D-EP-D	L:14,N:18	(O)-D/C-EOP-D-E-D
1990年代以後	ECF&TCF 的時代			

(三)、1980 年代

進入 1980 年代，後在北歐，紙漿漂白排放水與波羅地海環境污染的因果關係常被與論批評與議論，多段漂白中的氯氣及次氯酸鹽段漂白段被認為可能會生成戴奧辛的可能因此因此開始提出許多降低 AOX 的對策。AOX 發生的主要原因被歸為主要發生在氯氣漂白段，為了降低 AOX 為目的的對策而將氯漂的導入、強化鹼萃段 (例如在鹼萃段與氧氣 (EO)、過氧化氫 (Ep) 等併用)、在氯氣 (C) 漂白段以二氧化氯 (D) 部分取代 (C/D)、或全部取代氯氣等，被進行以降低含氯漂白劑的使用量，也就是在此時期建立轉換為無元素氯漂白法 (Elementary chlorine free ; ECF)漂白的先期作業。換句話說自傳統的硫酸鹽紙漿的漂白流程自 C-E₁-H-E₂-D 或 C-E₁-D₁-E₂-D，轉換為 (C/D)-E₁-D₁-E₂-D₂，

經 5、6 段漂白流程的漂白無法漂白到希求的白度。

(二)、1970 年代

C/D-E-D-E-D 漂白流程為當代硫酸鹽紙漿漂白的的基本漂白流程，在第一段的氯氣漂白段時與二氧化氯併用之作業大約是從此時期開始。以氯氣將非酚性木質素分解形成酚性木質素，再使用二氧化氯將其分解之，達到氯氣與二氧化氯並用的相乘效果，因而可達到降低氯氣的使用量。降低氯氣的使用量主要是為了抑制在漂白流程中可吸附性有機鹵化物 AOX (Absorbable organic halides ; AOX) 的發生量、也降低對纖維素的損傷、提升紙漿的強度性質等為其主要的目的 (蘇，1999)、(泥谷，1994)。

O-(C/D)-E₁-D₁-E₂-D₂，接續的再轉換到完全不使用氯元素的無元素氯漂白流程如 D₀-E₁-D₁-E₂-D₂，O-D₀-E₁-D₁-E₂-D₂ (Johnson et al., 1996)。

在日本，王子製紙的苦小牧工廠早一步甚至在進行傳統漂白時就在進入漂白劑的多段漂白流程之前導入二段或三段氧氣漂白，以更進一步降低未漂紙漿中的木質素含量，在此時期也完成了使用生產設備的三段氧氣漂白的效果，其結果如 圖12 所示，第一次的氧氣處理卡巴值降低量為 36%，第二次為 58%，已經達到處理的目標卡巴值，在進行第三次處理則卡巴值降低量可達 71%，但可能有紙漿強度降低的餘慮，再加上考量設備以處理二次的方法最適宜，13 為兩段氧氣漂白流程的排列(內田，2009)(岩崎，2011)。

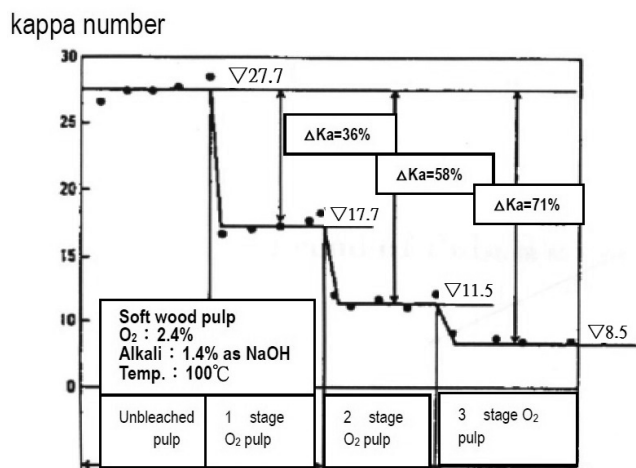


圖 12. 多段氧氣預漂的時機試驗結果 (岩崎, 2011)

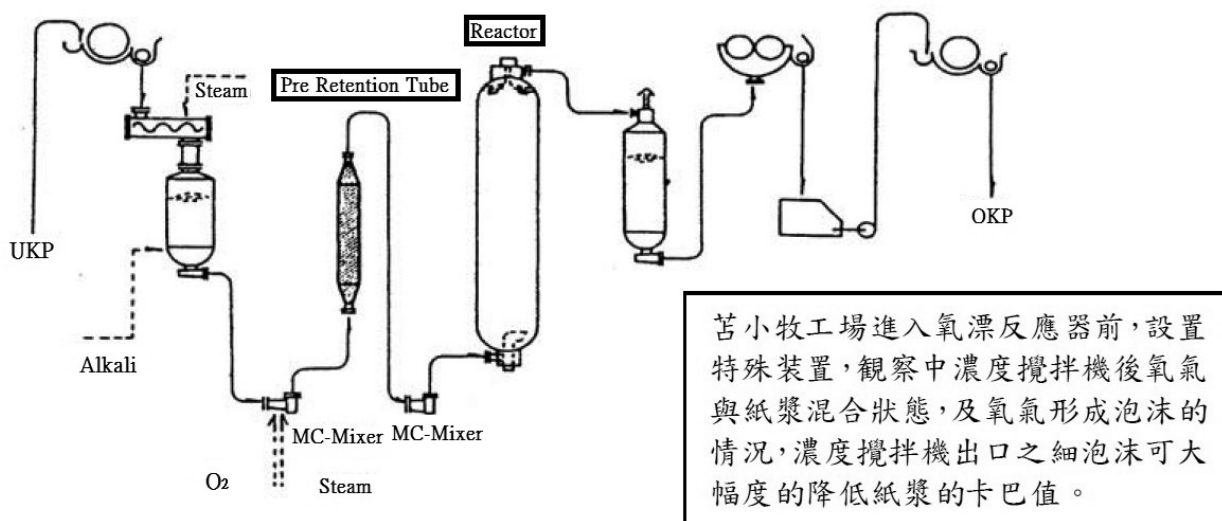


圖 13. 兩段氧氣漂白流程的排列(岩崎, 2011)(內田, 2009)

除此之外，為了降低漂白作業的氯氣使用量為目的也開始進行木醣酶前處理的研究。木醣酶前處理與以往的酵素的漂白不同，不是以分解木質素為目的而是堅接的輔助木質素的分解反應，其作用為將未漂紙漿表面上再吸著的木糖、或細胞壁結構中中的木糖去除、使木質素得到物理性的輔助而達到較與漂白劑接觸而容易漂白、或是切斷紙漿中木質素-木醣間的鍵結 (LCC linkage)，而使紙漿中殘餘木質素較易被反應、或容易被溶出 (Vidal et al.,1997)、(岩崎, 2011)。

闊葉樹材硫酸鹽未漂漿在氧氣漂白後的紙漿經木醣分解酵素處理的方法 (蘇 et al., 2008)。採用木醣分解酵素處理降低元素氯使用量的機制，如圖 14 所示，隨著在蒸解末期 pH 的下降蒸解中所分離出的聚木醣被紙漿纖維吸著，抑制

漂白藥品滲透入纖維與木質素反應，因而需要較多的漂白藥品。因此，如採用木醣分解酵素去除紙漿表面殘留的聚木醣，因而可以降低傳統漂白流程漂白藥品特別是初段氯氣的添加及 AOX 的發生量 (岩崎, 2011)，甚至在 ECF、TCF 漂白流程中也可應用以節省化學藥品、漂白操作性、降低對紙漿性質的影響 (Gronberg,1993)。實際工業上應用時採用的木醣分解酵素處理因市售酵素價格高，而且其中幾乎均含有來自菌的來纖維素分解酵素活性，因而可能導致強度或收率降低。因此，有必要自製不含纖維素分解活性的木醣分解酵素，此時，必須有因預漂的氧氣漂白處理後，在中性到弱鹼領域，60°C 左右的條件下高活性的酵素，因此自篩選出種類有望菌的菌株，製出高活性的木醣分解酵素，不含纖

纖維素分解活性、且在高温下作用，且酵素生產量高。且較市販酵素非常價廉、且容易操作 (岩崎，2011)。

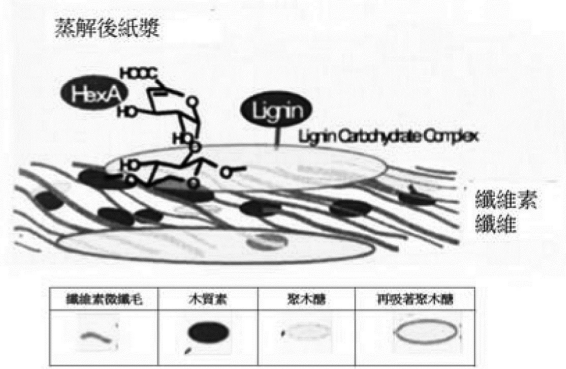


圖 14 應用木糖酶促進漂白之機制 (岩崎，2011)

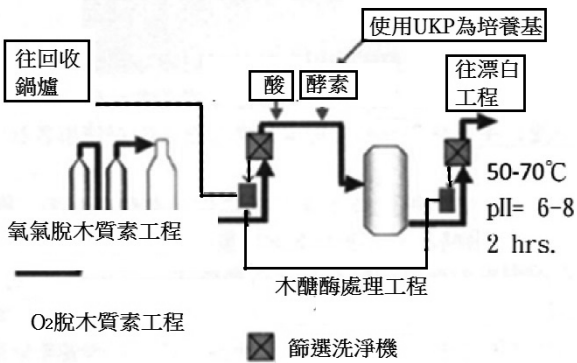


圖 15. 王子製紙工廠生產酵素及其後的酵素處理流程 (岩崎，2011)

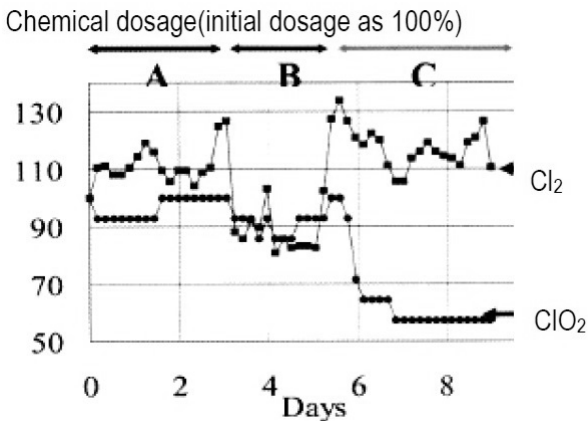


圖16. 木糖酶處理對漂白劑使用量的降低試驗結果 (岩崎，2011)

- A: Blank
- B: 酵素添加對Cl₂ 的減量效果
- C: 酵素添加對ClO₂ 的減量效果

圖 15 為日本製紙米子工廠生產酵素及其後的酵素處理流程，圖16為探討木糖酶分解酵素處理的效果，經過後續的多段傳統漂白流程氯氣添加率可降低 25% 以上，二氧化氯添加量的降低量更高，因此排放水中的 AOX 也同樣的降低效果。在日本，這類木糖酶的處理，經過數家工廠的實機試驗後，王子製紙的米子工廠在現廠一邊生產木糖酶、一邊進行木糖酶前處理作業，在1998 年世界上第一家實施本項處理作業 (岩崎，2011)。

(四)、1990 年代

進入 1990 年代後，不只北歐諸國世界上多數的國家及地域，均積極的檢討並採用 ECF 漂白流程。 ECF 漂白流程時到底要將用何種漂白劑取代氯氣是最大的課題，比較合理的是變更為可以分解非酚性木質素的漂白劑。 臭氧雖是具有能有效的分解非酚性木質素的能力，但是臭氧同時也會分解纖維素導致紙漿的強度的降低，而且，臭氧的發生設備的高價格及高耗能導致高經濟負擔、臭氧的處理操作也較難等原因，以上諸點都是臭氧漂白段不易導入在製程中的原因。但是， 美國的 Union Champ 、Franklin 等工廠的高濃度臭氧漂白的成功 (泥谷， 1994) 臭氧與二氧化氯的併用 (Z/D) 漂白的成功開發 (Patrick,1993) 等因素漸漸增加導入應用的案例 (圖 17)。

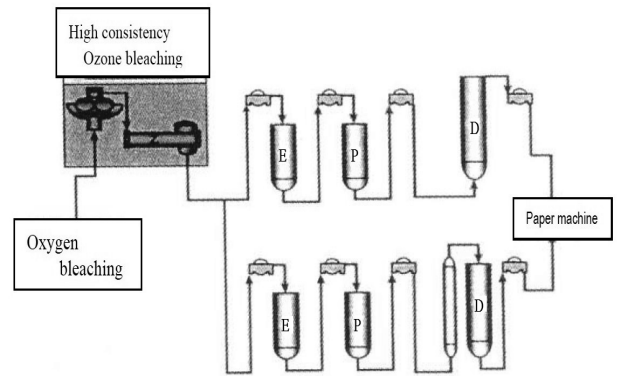


圖 17. 含高濃度臭氧漂白的全無氯漂白流程(Z-E-P-D) (內田，2009) (岩崎，2011)

檢索除臭氧以外的具有能分解非酚性木質素的藥品中，二氧化氯在高温、低 pH 值的條件下反應可分解非酚性木質素)，而且，二氧化氯漂白屬於過往的多段漂白流程中的一段，其製備、使用、控制技術等對廠方技術人員而言均為熟稔，氯氣漂白設備也大約能不經變更即可轉用之故，轉換為 ECF 漂白流程時能在最小限度的設備改造即可達到等

重要的理由，因此導入以二氧化氯代替氯氣的漂白的案例為最多。過氧醋酸等過氧化物也具有對非酚性木質素的分解能力，但是，漂白設備必須新設、或必須進行相當的改造，而且藥品本身的反應性低、漂白處理相關技術有相當的難度等原因，顯然不易取代氯氣段。

除此之外，如酵素漂白的領域也進行酵素對非酚性木質素分解的探索，探討木質素過氧分解酵素 (Lignin peroxidase)、或漆酶 (Laccase)+媒介物質 (Mediators)等對非酚性木質素分解能力等課題之長期間研究有持續的進行，但是尚未達到實用化。推論其主要原因為酵素的大量生產難、酵素與紙漿中殘留木質素、或媒介物質 (Mediators)之間的物理性接觸不易，反應無法迅速完成等 (蘇 et al., 2008)。

次氯酸鹽漂白在漂白時會有多量的三氯甲烷副產物生成 (大井, 2003)、(大井, 2006)，其應用對環境的影響的問題被重視，約在同時期，多數的工廠次氯酸鹽漂白段被中止，取代次氯酸鹽的漂白藥品是與次氯酸鹽漂白約略有相同的漂白機制的過氧化氫，或由也能將 α -羰基分解的二氧化氯所取代。

另外，由於對能分解酚性木質素的藥品也被詳細研究，發現容易取得之藥品過氧化氫在高溫下反應可以賦予其對此類木質素的分解能力而開發出稱之為高溫加壓過氧化氫漂白的漂白方法。另外，過氧化酸如過硫酸等也具對本類木質素的分解能力，同時在此時期也進行酵素漂白對酚性木質素的分解能力的評估，發現漆氧化酶 (Laccase)、錳過氧化酵素 (Mn-peroxidase) 對本類木質素具有分解能力，但由於與前述酵素對非酚性木質素的分解能力有同樣的理由未達實際工業化應用 (大石, 2003)。

(五)、2000 年以後

日本延續北歐及北美在 2000 年後積極的轉換成 ECF 漂白流程，事實上在 1990 年代後半已經有北越製紙、日本製紙、王子製紙的一部分工廠進行 ECF 漂白的轉換，進入 2000 年代後急速的轉換為 ECF 漂白。在日本轉換成 ECF 漂白時，替代氯氣的漂白藥品壓倒性的以採用二氧化氯為最多。其原因與其他國家相同，二氧化氯的白技術以往就有使用，使用之設備幾乎可由氯氣漂白設備直接應用等，再加上在日本漂白紙漿的目標白度較北美及北歐海外者低，使用少量的二氧化氯就可達到漂白的目標值也是原因之一。目前由於輕 ECF (Light ECF) 概念的盛行，使用較少量的二氧化氯的使用量進行 ECF 漂白，已期達到更進一步降低

AOX 的生成。但是，在日本以二氧化氯為主體漂白劑的 ECF 漂白，因二氧化氯使用量過低之故，漂白紙漿常發生回色 (漂白漿白度安定性) 的問題。一般的回色是起因於木質素的光變色反應，ECF 漂白紙漿的回色，主要是因在蒸煮時己烯糖醛酸 (Hexauronic acid) 的生成之故 (Gellerstedt, 1979) (Sevastyanova et al., 2006) (Kawae, 2005) (河江 & 內田, 2010a) (河江 & 內田, 2010b)。己烯糖醛酸是由於木材中的木聚糖側鏈上存在的 4-O-甲基葡萄糖醛酸 (4-O-methylglucouronic acid) 在蒸解工程中轉換生成 (如圖 18)。以往使用氯氣漂白時會將 4-O-甲基葡萄糖醛酸分解之故，因此不致發生此類的紙漿回色的問題，但是進行 ECF 漂白流程的漂白時二氧化氯對己烯糖醛酸的分解能力較低，再加上又如前述降低二氧化氯的使用量之故，因而無法完全去除殘留在漂白紙漿上導致漂白紙漿回色的問題發生。使用前處理段，如預先使用能去除己烯糖醛酸的酸處理段、或導入過硫酸處理段等作為因應對策，而對回色有明顯的改善。除此之外，己烯糖醛酸由來的褪色反應也會在酸性下發生，因此也有中性紙化的因應改善事例 (內田, 2009)。

四、無氯元素漂白流程與完全無氯漂白漂白流程的特色及所面對的問題

(一)、ECF 漂白的特色及問題點

1990 年以後用漂白漿製造工廠採用如 (O)-D/C-E_{OP}-D-E-D 之漂白流程取代過去污染性較嚴重的漂白流程如 C-E-D-E-D，使用單段或多段的二氧化氯取代氯氣段、次氯酸鹽段作為主要的漂白藥劑，自含氯氣的漂白流程切換至不含氯元素的漂白流程，以降低在漂白時、及漂白後其廢液對環境及對紙張性質的衝擊。有時也會在第一鹼萃段單獨添加氧氣 (E_O)、或過氧化氫 (E_P)、或同時添加兩者 (E_{OP}) 以提升脫木質素反應及木質素的溶出，最終能去除所有的殘餘木質素得到全漂白紙漿。

1. 採用二氧化氯 (ClO₂) 漂白未檢出戴奧辛類化合物

實驗室的模式的試驗顯示採用二氧化氯 (ClO₂) 進行紙漿的漂白不會有戴奧辛類化合物的生成，即使以大過剩的二氧化氯添加也不會有問題。如表 15 所示，所檢出的戴奧辛類化合物遠較來自農藥由來汙染物、或在工廠的工程廢水中戴奧辛類化合物的含量極低，廢水處理後的工廠排放水中的戴奧辛類化合物的濃度甚至比工廠用水低 (大井&中俣，

2003)、(Nakamaya et al.,2003)、(大井, 2006)。

無法迴避氯仿 (CHCl₃)等可吸附有機氯化物 (AOX) 的生成。ClO₂漂白無法迴避有機氯化物 (AOX) 的生成,其生成量約略為氯氣類(Cl₂、HClO) 漂白的 1/20,表 16 為實驗室試驗結果的一例,同樣的約略只生成 1/5 ~ 1/10 的 AOX,但無法避免的 AOX 生成。

KF: kappa factor, kappa factor X kaepa no.= effective chlorine dosage

*ClO₂ dosage 5 times of residue lignin

2. ClO₂ 的價格的問題

在日本 製備 ClO₂ 的原料藥品依賴輸入,其 ClO₂ 的3. ClO₂ 的價格的問題

在日本 製備 ClO₂ 的原料藥品依賴輸入,其 ClO₂ 的價格較 O₃ 為高。因此,自轉換為ClO₂時生產闊葉樹硫酸鹽紙漿 (LUKP) 漂白工廠,採用 ClO₂ 與 O₃ 併用的工廠也呈增加的趨勢。相反的,重量單位 H₂O₂ 的價格較 ClO₂ 與 O₃ 的價格雖然更低,但在紙漿漂白時的反應機構及結果完全不同。

3. 己烯糖醛酸 (Hex-A) 的殘留對漂白安定性的影響

闊葉樹材中的主要成分之一的葡萄糖醛聚木醣 (Glucouroxylan) 是可以發揮對紙漿收率與強度具正面效果的成分之一。但是,在鹼性的蒸解條件下被分解、溶出時發生變質,部分的以具 Hex-A 構造聚木醣殘留 (如圖 18) (河江 & 內田, 2010a)。在漂白段時使用氧漂 (O₂)、過氧化氫 (H₂O₂) 等鹼性的漂白條件下,要將 Hex-A 分解、去除有其難度,但以鹽酸硫酸或有機酸等的酸性處理條件下處理則可以將 Hex-A 去除分解 (內田, 2009)、(河江& 內田, 2010b)。

表 16. 不同漂白劑處理時 CHCl₃ 生成量的比較 (大井, 2006)

漂白	pH	生成 CHCl ₃ ppm
Cl ₂ 處理	1.15	檢出範圍以下
Cl ₂ +NaOH處理	12.10	280
NaClO 處理	10.70	450
ClO ₂ 處理	4.01	20.2

在漂白段,以 Cl₂、ClO₂、H₂O₂ 等處理雖可以提升紙漿的白度,但漂白紙漿中仍殘留有較多量的 Hex-A。相反的, ClO₂ 漂白雖除了可以將紙漿中的著色物質及導致黃變 (影響漂白紙漿的漂白安定性) 的物質分解,同時也會分解一部分的 Hex-A。因此,常因未充分使用 ClO₂ 之 ECF 漂白的漂白紙漿中常尚殘留 Hex-A 與其他導致回色的物質等。為了解決漂白紙漿的黃變問題,在日本常以酸性處理預先去除 Hex-A,再以 O₃ 漂白將 Hex-A、著色物質、導致黃變(回色)物質等分解的方法進行之。使用這類的方法即使在使用低 ClO₂ 添加量的漂白方法,也可以達到將著色物質或黃變物質等分解 (Oji, 2012)。

表 15. ClO₂漂白時戴奧辛類的定量結果 (大井, 2006)

	KF=2.3	5.0*
LOKP	40 g	47 g
殘留木質素	42 mg	50 mg
ClO ₂	3.43 g	2.5 g
1368 TCDD	0.35 pg/g	ND
1379 TCDD	0.20 pg/g	ND

4. 己烯糖醛酸去除新漂白藥品的開發及在解決回色問題上的應用

己烯糖醛酸在傳統漂白流程中的氯氣段容易被分解可完全自紙漿中去除,但在轉換為不使用氯氣段極低 ClO₂ 使用量的 ECF 漂白流程漂白後容易在紙漿中殘留。己烯糖醛酸在因空氣中的濕度、與紙漿中的酸性成分反應形成黃色弗蘭 (Fran) 構造的化合物導致漂白將發生回色的現象 (大井, 2006)。目前應用在 ECF 的漂白藥品中以臭氧具有對己烯糖醛酸高分解能,但是在製造臭氧時需要高昂的設備、且要消耗大量的能量。因此,日本王子紙製紙集團開發電力消費量少、又可簡單製造具己烯糖醛酸的分解藥品。發現單過硫酸 (H₂SO₅; monopersulfate)具又有強己烯糖醛酸去除能及解決回潮的問題,如圖19 為其應用對去除效果及紙漿的回色比較 (Oji, 2012)。

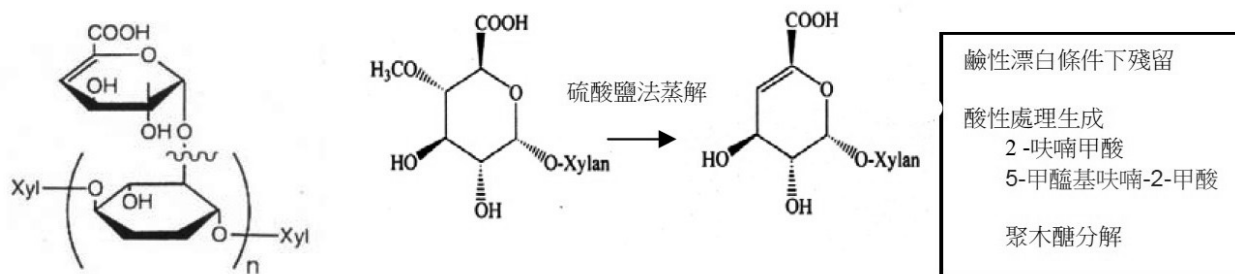


圖 18. 己烯糖醛酸化學構造及在蒸解時己烯糖醛酸的生成及漂白時的變化 (大井, 2006)

(二)、TCF 漂白的特色及問題點

完全無氯漂白流程之所有漂白段中，完全不包含任何含氯的化學藥劑進行漂白處理者則稱之為 TCF，此法多以氧氣 (O)、臭氧 (Z)、過氧化氫 (P) 或其他過氧化物等進行漂作業如 Z-E-P-D 流程，以此流程漂白可有效減少含氯化物之漂白廢液。臭氧較過氧化氫有較佳脫木質素的能力，但是，有時以過氧化氫配合臭氧可能得到較高白度的漂白硫酸鹽紙漿，但漂白漿中具有較高的殘餘木質素。臭氧對水的溶解度低必須採用高價的特殊設備，同時又不易儲存，必須進行現場製備之缺點。

1. 需要在 H₂O₂ 漂白的硫酸前處理段以預先以螯合劑去除金屬離子 (Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺)

H₂O₂ 容易在 Mn⁺⁺、Fe⁺⁺、Cu⁺⁺ 等觸媒的存在下進行自我分解。觸媒作用機構複雜，因此在進行 H₂O₂ 漂白前，先進行酸處理、或螯合劑處理將 Mn⁺⁺ 等金屬離子如能有效的去除，則在後續的 H₂O₂ 漂白時顯示有較佳的漂白結果 (Brelidet al., 1997)。表 17 顯示變化酸前處理條件的 pH 對金屬離子的去除率的影響、及處理後紙漿中金屬離子的殘留量。硫酸鹽紙漿漂白時為了降低卡巴值採用 H₂O₂ 漂白的時候是在 90-120°C 時處理紙漿。處理條件及結果的一例如表 18 中所顯示，DTPA 添加處理可將金屬離子去除，因而有較佳的木質素去除效果及較高的 H₂O₂ 殘留率。

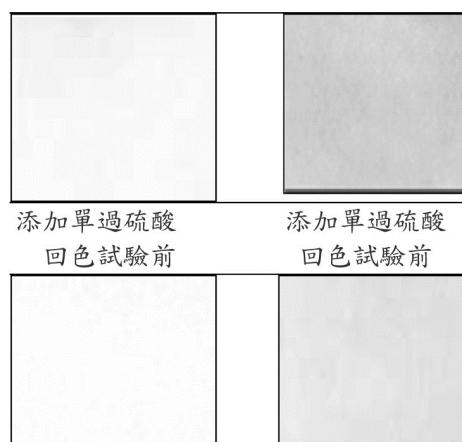
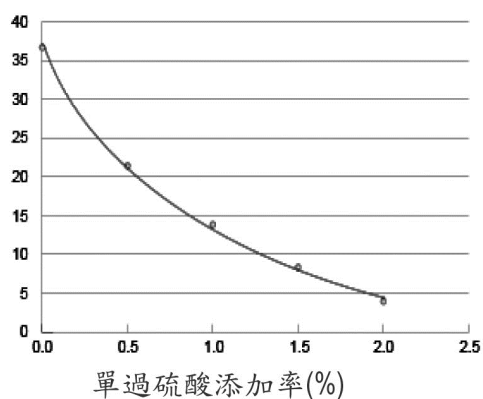


圖 19. 漂白時使用單過硫酸處理對的去除效果及漂白漿白度安定性的影響 (Oji, 2012)

表 17. LUKP 酸處理對紙漿中金屬離子的去除效果 (大井, 2006) (處理條件: 紙漿濃度10%, 70°C, 30min.)

	卡巴值	殘留比率(%)						
		Mn	Fe	Cu	Na	K	Ca	Mg
未處理	18.3	100	100	100	100	100	100	—
pH=7.8	—	88	76	—	13	4	100	100
pH=6.8	—	85	70	86	13	4	100	95
pH=3.7	—	69	—	—	13	5	100	84
pH=3.2	17.8	24	68	55	6	2	62	55
pH=2.5	17.6	6	58	78	5	1	37	46
pH=2.0	17.4	4	53	38	9	4	32	43
pH=1.5	17.2	3	48	42	9	5	26	38
對紙漿的含有比率, ppm								
		Mn	Fe	Cu	Na	K	Ca	Mg
pH=2.3		2.4	11.0	0.9	—	—	—	—

表 18. LUKP 酸(A)處理對金屬離子的去除效果及後續過氧化氫段的漂白結果 (大井, 2006)

卡巴值	酸處理(70°C, 30 min)					H ₂ O ₂ 處理(105°C, 120 min.)					卡巴值
	硫酸 pH	含有率 ppm			Mg %	DTPA %	NaSiO ₃ %	H ₂ O ₂ %	NaOH %	殘留 H ₂ O ₂ %	
		Mn	Fe	Cu							
19.4	2%				0.1	0.2	-	2.0	1.6	10.6	7.7
	pH2.3	2.6	18	0.9	0.1	-	2.0	2.0	1.6	10.5	9.5
14.4	1.5%				0.1	0.2	-	1.5	1.2	21.2	6.7
	pH2.3	2.7	46	1.3	0.1	-	1.0	1.5	1.2	2.3	8.3

2. 需要在臭氧 (O₃) 漂白後進行酸處理以去除金屬離子

進行在低 pH 下的 ClO₂ 漂白, 可以同時去除 Ca 等金屬, 但在鹼性的 O₃ (Z) 漂白時則容易產生草酸鈣的結垢問題 (田辺, 2003), 雖然不甚大但是 LUKP 的漂白流程以在臭氧漂白後接續進行酸處理會有較佳的作業性及漂白結果。

3. TCF 漂白段廢水密閉化的可行性高

ECF 漂白廢水中的氯化物的離子, 如果帶到蒸解工程中則會導致有很多難解決的問題。因 TCF 漂白廢水中不含氯化物的離子, TCF 漂白排放水密閉化可能性很高 (Ristolainen and Allen, 1998)。目前 TCF 漂白排放水還未完全密閉化, 但前述的瑞典漂白紙漿工廠的洗淨水利用概

要如圖 20。進行紙漿的洗淨使用四種洗淨水, 如果液濃縮時之凝縮水 (CON)、砂濾之工廠用水 (MPW)、硫酸鋁處理去除金屬後的水 (CPW)、甚至可使用漂白紙漿篩洗工程的排放水(BSF) 等, 如此, 可節約到廢水量為 18 m³/min, 每 1 噸紙漿使用 13 m³ (大井, 2006)。

4. 漂白紙漿的黃變性質

與 ECF 紙漿相同, 將 TCF 漂白紙漿加熱、或以光照射則容易降低白度 (容易發生回色)。回色的機制或黃變物質的構造已經非常明確, 雖然 O₃ 也會分解 Hex-A, 為了將紙漿中著色物質或黃變物質有效的分解, 預先將 Hex-A 去除會有較佳的漂白結果。雖然使用切斷在較糖苷鍵 (Glucosidic linkage) 結合的酸加水分解、或切斷木質素與碳水化合物間的苄醚 (Benzyl ether) 結合的酸加水分解的條件, 更

弱的條件下就可將 Hex-A 分解。但是，為了同時將金屬離子的去除，因此必須採用比去除金屬離子更強的條件進行酸處理，最佳的處理條件105°C、pH=3，處理 3小時可去除 96% 的 Hex A (圖 21)(Ikeda & Ohi 2003)。

5. 瑞典的 TCF 漂白紙漿工廠的實施實例

Sodra Cell公司在 2001年3月時，年產 200萬噸的全漂紙漿，是當時生產市場紙漿世界第一位。在瑞典國內有 Varo、Monsteras、Marrum 等 3 工廠製造針葉樹高白色度 TCF 紙漿，Varo 工廠是世界上最早 (1993年) 製造針葉樹高白色度 TCF 紙漿的工廠，年產 35萬噸的 TCF紙漿。Monsteras 有 1 條生產線生產針葉樹與闊葉樹 TCF 紙漿。兩工廠目前雖然繼續生產 TCF 漂白漿，Marrum 有 2 條生產線，製造針葉樹、闊葉樹的 TCF 與 ECF 紙漿。依據漂白後的最終白度及使用之漂白藥劑有各種漂白流程如 A-Z-E-P、O-Q-P-P、O-Z-Q-P、O-Q-P-Z、O-Z-Q-P-P、O-Q-P-Z-P

等。

以下針對 O-O-Q-OP-Q +Paa-PO 流程進行詳細說明。為了降低漂白的負荷一般在進行 TCF 漂白由時常在漂白前進行二段氧氣處理以降低進入流程中紙漿得卡巴值。表 19 為氧漂條件、及表 20 為TCF漂白流程各漂白段的漂白條件及各漂白段紙漿白度及最終漂白漿白度。在氧氣漂白第一段的去木質素反應將為漂漿的卡巴值自 30 降低至 13-14，隨後在在氧氣漂白第二段卡巴值在降低至10左右。針葉樹經氧漂之硫酸鹽紙漿 (NOKP) 在經 TCF 漂白流程 Q-OP-Q+Paa-PO的多段漂白流程，其中(Q)：金屬離子螯合段，(OP)：氧漂添加過氧化氫漂白段，(Q+Paa)：金屬離子螯合+過醋酸漂白段，(PO)：過氧化氫添加氧氣漂白段。漂白段 Q 段出口紙漿白度為 48%，再經 OP 段 (70%)，最後得到 PO 漂白段出口紙漿白度為 89.5%。

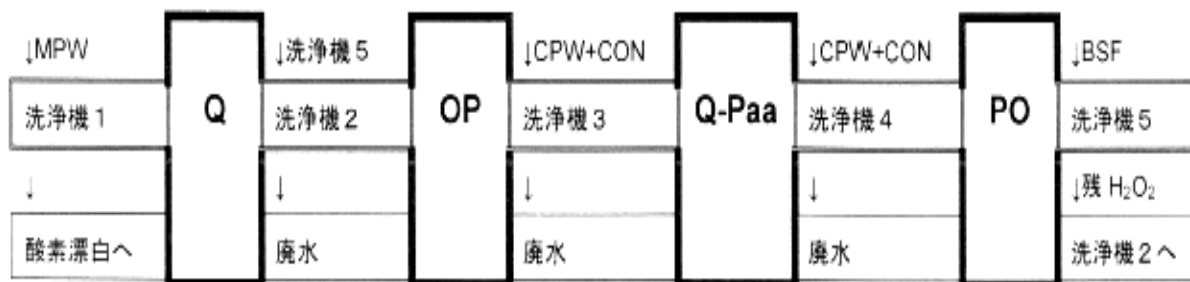


圖 20. NOKP 的TCF 漂白工程洗淨水利用的實例 (大井，2006)

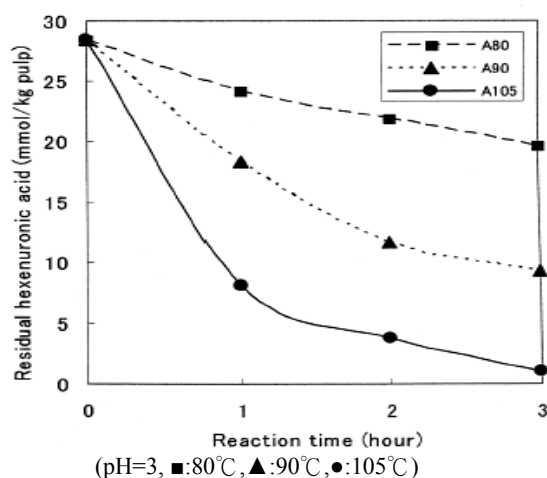


圖 21. 酸處理對 LOKP中HEX-A 的去除效果(大井，2006)

6. 闊葉樹材經氧氣預漂硫酸鹽紙漿 (LOKP) 的 TCF 紙漿的漂白事例

表 21 是以最為推薦的 TCF 漂白流程 Z (臭氧) - E (鹼萃) -P (過氧化氫)、與 A (酸處理) -Z-E-P 流程進行 LOKP 漂白的試驗結果。酸處理條件 (A) pH= 2.5 ~ 3, 105°C, 1 小時。Z (0.4%) 處理 與 Z (0.8%) 處理：分別以臭氧 (O₃) 添加率 0.4%、0.8%，在 pH= 3, 25°C，紙漿濃度 10%。E 處理：NaOH 添加率0.8%，60°C，1 小時，P 處理：H₂O₂ 添加率 1%，NaOH 添加率 0.8%，70 °C，1 小時。結果顯示，經過酸預先酸處理的紙漿(A - Z (0.4) - E - P)的漂白流程，雖然粘度有降低的傾向，但因在酸處理可將 Hex-A 有效的去除，紙漿中的 Hex-A 殘留量僅 0.4 mmol/kg，而得到

最終白度84.6%，及經熱劣化處理後白度降低值僅 1.2% 的高白度安定性的漂白紙漿。

(三)、ECF 及 TCF 漂白廢液的特性的比較

本節章根據美國紙漿技術協會 (TAPPI)環境/安全衛生相關國際會議 (2001)， ECF 及 TCP 漂白廢液的毒性評價與廢液處理的幾項報告。

1. 尤加利 LOKP

尤加利 LOKP在實驗室以 TCF [Q-(OP-O/Z-(PO))]，及 ECF [D-O-Eop-D] 漂白流程進行漂白。漂白後將廢液劃分成 3 分子量。去除高分子部分再經活性污泥處理後的 BOD

去除率 TCF 與 ECF 約略相同，但是 COD 去除率則以 TCF 者較高。廢液的 Microtox 試驗* 顯示經處理後已無毒性。對藻類的慢性毒性雖有降低但仍殘存。TCF 廢液中以生分解性高的高分子部分較 ECF 含量較多。因此，在活性污泥段的負荷較低，推論 ECF 廢液中含有較多量較難分解性的高分子有機物之故。

註*：Microtox test 是以具發光微生物作為試劑，用以評估飲料水、藥品、廢水、工業用水、雨水等毒性，即是偵測螢光菌光損失量的一種生物毒性檢測方法具高再現性的試驗系統。是常見急毒性分析的毒性評估指標，包括有效濃度 (Effective Concentration 50%)、有效劑量 (Effective Dosage 50%)、致死濃度 (Lethal Concentration 50%)、致死劑量 (Lethal Dosage 50%) 等。

表 19. NU KP進入TCF 漂白流程前的兩段氧氣預漂漂白的條件 (大井，2006)

	氧氣漂白第一段	氧氣漂白第二段
入口卡巴值	30	14-13
時間 (分)	30	60
溫度°C	85-93	90-99
壓力 (氣壓)	7.5	3.5
NaOH (%)	3.0-3.5X 93%	3.0-3.5X 7%
MgSO ₄ (%)	0.3	--
O ₂ (%)	2	--
洗淨後卡巴值	--	10

表 20 .NOKP 的TCF 漂白流程 Q-OP-Q+Paa-PO 的漂白條件及漂白漿白度 (大井，2006)

	Q	OP	Q+Paa	PO
時間 (h)	4	2	4	2
溫度°C	75	85	85	110
氧氣氣壓 (大氣壓)	--	2	--	--
pH	5.7	--	6.5	--
過醋酸 (%)	0.1	--	0.25	--
EDTA (%)	0.1	--	0.04	--
O ₂ (%)	--	0.20	--	--
H ₂ O ₂ (%)	--	0.05	--	0.05
MgSO ₄ (%)	--	0.05	--	0.05
白度	48	70	--	89.5
Fe (ppm)	30	4.5		

(Q)：金屬離螯合，(OP)：氧漂添加過氧化氫

(Q+Paa)：金屬離子螯合+過醋酸漂白

(PO)：過氧化氫添加氧氣， NOKP： NUKP經過 兩段氧氣預漂的紙漿

表 21. 闊葉樹未漂硫酸鹽紙漿經兩段氧氣預漂白紙漿 (LOKP) 的 TCF 漂白流程漂白的紙漿白度與漂白漿的白度安定性 (大井, 2006)

漂白流程	白度 (% ISO)	紙漿粘度 (cp)	紙漿中殘留 Hex-A(mmol/kg)	加熱劣化白度降低 (Δ % ISO)
Z - (0.4) - E - P	75.0	21.5	15.1	1.8
Z - (0.4) - E - P	78.2	18.8	7.9	1.9
A-Z(0.4) - E - P	84.6	16.3	0.4	1.2

2. 使用山毛榉 LOKP 與 NUKP 進行實驗室漂白比較

工廠 TCF 漂白工程中的〔Z/Q- (PO) - (Z/Q)〕與〔Do-E-Op-D〕多段漂白工程的廢液是採用進行循環使用的方式。本試驗依據使進行實驗室循環使用廢液之調製，全工程的漂白廢液循環使用可實現無排放水漂白。毒性評估採用發光性微生物檢測法 (KCL 迅速法*)。D₀ 處理廢液的毒性較 Z 處理與鹼性過氧化氫處理的廢液明顯較高。TCF 漂白廢液被確認幾乎沒有毒性。整體而言，ECF 廢液的毒性較 TCF 廢液高。另外，針葉樹 ECF 廢液的毒性較闊葉樹 ECF 廢液的毒性高。

五、全無氯漂白(TCF漂白)與二氧化氯漂白 (ECF) 無氯元素氯漂白的今世界性趨勢

在 1990 年代初期歐洲的紙漿市廠開始有 TCF 漂白紙漿的需求，因此在北歐有 TCF 漂白紙漿生產的擴大，但是在 2001 年以後 TCF 紙漿與 ECF 紙漿的需求比率則有降低的趨勢。近年，無論由生產操作面、及市廠面觀察 TCF 的需求均有停滯的現象，進行 TCF 漂白作業的工廠漸漸有轉移回到轉換到 ECF 漂白流程 (大井, 2006)。其自 TCF 漂白又傳回為 ECF 漂白的第一個理由為，進行 TCF 漂白漿生產時期單位藥品、能耗的原單位均高，導致價格競爭力低之故。尤其是生產市廠紙漿的紙漿工廠，為了製得白度 90% 以上的紙漿必需使用相當量的藥品不可。第二個理由為，ECF 漂白流程早已經擴散到全世界性，已經是近年製造漂白紙漿的標準漂白流程，由營業面的觀點觀察似乎對 TCF 紙漿的熱衷已經有衰退的現象。

在亞洲很多國家大約已經實際應用自含氯氣漂白轉換為二氧化氯的 ECF 漂白，大量降低硫酸鹽紙漿漂白時所生成 AOX 量，其工廠排放水的品質有顯著的改善，但是其排水量仍較歐美各國高，今後可能應會被要求降低排水量。為了降低工廠排水量主要非降低漂白排水量不可，即所謂漂白排放水的密閉化，其密閉程度必需超越目前者。漂白排放水的密閉化中以將漂白排放水回收蒸解至黑液

系統中為最簡單，一般，氯離子的存在對蒸解黑液的回收系統不良的影響。

在漂白工程中去除二氧化氯段形成 TCF 漂白的流程、或將二氧化氯段殘留，但是必須使用氯離子去除技術將漂白排放水中的氯離子去除。其前提為在蒸解時的脫木質素反應必須延伸以降低漂白負荷。日本的紙與紙漿產業已經開始白水的密閉化，日本製紙已經新進行並擁有電解法多硫化物製造與其相關技術，如北越製紙使用離子交換膜脫鉀、脫氯技術，王子製紙的過硫酸漂白技術等均屬其相關技術。另外，各公司各自進行新技術的開發積極進行漂白排水密閉化，得以使紙與紙漿產業往對環境負荷少之產業的方向進行，降低排水量甚至往完全無排出之 TEF (Totally Effluent Free)等密閉化技術方向進行。

六、參考文獻

- 蘇裕昌、葉若璽、陳鴻財 1999 硫酸鹽紙漿低污染漂白法之研究。台灣林業科學 14(2): 105-117。
- 蘇裕昌、陳鴻財 2001 含酵素-臭氧漂白之無氯漂白及臭氧漂白漿之回色。台灣林業科學 16(2): 93-102。
- 蘇裕昌、葉若璽、陳鴻財 2002 難漂化學紙漿的臭氧漂白。台灣林業科學 17(1): 67-74。
- 蘇裕昌 2002 牛皮漿的無氯元素漂白的應用。漿紙技術 6(1): 1-8。
- 蘇裕昌、陳政偉、沈熙巖 2008 聚木醣分解酵素在硫酸鹽紙漿漂白上之應用。漿紙技術 12 (4): 1-11。
- 泥谷直大 1991 紙パルプ製造の基礎知識(15) VII 漂白。紙パルプ技術タイムス 34(5): 35-49。
- 英和男 1998 歐米の紙パルプ産業における過酸化水素利用の動向。紙パ技協誌 52(5): 639-646。
- 日下部良 1998 過酸化水素の製造と性質、取り扱い。紙パ技協誌 52(5):608-615。

9. 飯森武志、岩瀬幸彦、辻 洋二 1999 クロロホルム発生量に及ぼす漂白条件の影響。紙パルプ技術タイムス 53(10) : 98-104。
10. 大石孝 2003 酵素晒の操業経験。紙パ技協誌 57(7) : 1005-1010。
11. 田辺寛和 2003 ECF 漂白におけるスケール対策。紙パ技協誌 57(7) : 1042-1047。
12. 大井洋、中俣恵一 2003 ECF 漂白の環境改善効果—モデル実験および工場における実例。紙パ技協誌 57(7) : 985-991。
13. 大井洋 2006 完全非塩素系によるパルプ漂白技術。紙パ技協誌 60 (11) : 1659-1663。
14. 内田洋介 2009 硫酸鹽紙漿漂白の変遷。紙パ技協誌 63(5) : 507-512。
15. 河江綾乃、内田洋介 2010a 広葉樹ECF漂白パルプのヘキセンウロン酸と褪色との関係 (第1報)。紙パ技協誌 64(2) : 170-179。
16. 河江綾乃、内田洋介 2010b 葉樹ECF漂白パルプのヘキセンウロン酸と褪色との関係(第 2 報) : ヘキセンウロン酸の褪色機構とサイズプレス処理による褪色抑制。紙パ技協誌 64(10) : 1212-1222。
17. 岩崎誠 2011 パルプの漂白今と昔。紙パ技協誌 65 (9) : 866-872。
18. 樋口隆昌 1993 木質生化学 IV・木材成分の生合成 -5. リグリンの生合成。文永堂出版社発行 Pp.83-106。
19. David E., J. Estbe, C. Dulion, M. Muguet, C. Castagnetbe (猪 股衛訳) 1987L-BKP の新漂白シーケンス。紙パ技協誌 41 (6) : 474-478。
20. Agnemo, R. and Gellerstedt, G., 1979 The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. Part II. Factors Influencing the Decomposition of Phenolic Structures”, Acta Chem. Scand. B 33(5) : 337-342.
21. Allan M. Springer, 1986 Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry (New York, NY: John Wiley & Sons), Pp. 161.
22. Alphan, C.; Andersson, E.; Andersson, S.; Hook, J. E. 1977 High temperature peroxide bleaching of sulfate pulp. Svensk Papperstidn., 80, 480-482.
23. Althous E. B., J. H. Bostwick, D. k. Jain 1987 Using hydrogen peroxide and oxygen to release hypochlorite in chemical pulp bleaching. Tappi J. 70(6) : 13-117.
24. Brage, C., T. Eriksson and J. Gierer 1991 Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulps Part II. Holzforschung 45(2) : 147-152.
25. Brage, C., T. Eriksson and J. Gierer 1991 Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulps Part I. Holzforschung 45 (1) : :23-30.
26. Brelid H., T. Friberg and R. Simonson 1997 TCF bleaching of softwood kraft pulp. Part 3. Ion exchange of softwood kraft pulp prior to oxygen delignification. Nordic pulp and paper research journal 12(2) : 80-85.
27. Chirat C. and D. Lachenal 1995 Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences including an ozone stage. Journal of pulp and paper science 21(9) : J316-J320.
28. Costa M. M. and , J. L. Colodette 2007 The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. Braz. J. Chem. Eng. 24(1) : 61-71.
29. Gould J. M. 1985 Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. Biotechnology and Bioengineering. 27, (3) : 225-231.
30. Johnson A. P., D. W. Herschmiller, Robert E. Trepte, C. Augusto, S. D. A. Santos, Mac J. Palmiere, and D. Purdie 1996 Successfully producing elemental Chlorine-Free pulp in the Americas now and in the future. 79(7):61-70.
31. Göran Gellerstedt The chemistry of bleaching and post-color formation in kraft pulps <http://www.eucalyptus.com.br/icep03/40Gellerstedt.text.pdf>
32. Ikeda T. and H. Ohi 2003 Brightness stability and Hexauronic acid content of totally chlorine free hard wood bleached pulp. The 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vol. 1, Madison, 2003, p 219-222.
33. Hise R. 1996 Chapter IV chlorination in “Bleaching principle and practice “ Edited by C.W. Dence and D.W.Reeve, and published by TAPPI press Pp. 241-260.
34. Kringstad K. and K. Lindström 1984 Spent liquors from

- pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.* 18(8) : 236A-248A.
35. Kawae A. 2005 Heat and moisture-induced yellowing of ECF-light bleached hardwood kraft pulp. *Appita J.*58(5) : 378-381.
36. Larson and Partridge, 1979 Chapter IV Hypochlorite bleaching in "The bleaching of pulp 3rd edition" edited by R.P. Singh TAPPI press Atlanta, GA, Pp.240
37. Lachenal D., J.C. Fernandes and P. Froment 1995 Behaviour of Residual Lignin in Kraft Pulp During Bleaching. *Journal of pulp and paper science*: 21(5) : 173-177.
38. Lachenal, D.; Choundens, C.; Monzie, P. Hydrogen peroxide as delignifying agent. *Tappi* 1980, 63, 119-122.
39. Ljunggren, S. and Johansson, E. 1990 The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching part III the reactivity of 4-n-propylguaiacol and 4,4'-di-n-propyl-6,6'-biguaiacol. *Holzforschung* 44, 291-304.
40. McCubbin N. 1994. Bleaching revolution is in progress. *Pulp & Paper Canada* 95(4) : 12-16.
41. Nakamaya I., T. Yokoyama, T. Ikeda, H. Ohi and K. Nakamadae 2003 Residue lignin from hardwood oxygen-bleached kraft pulp as possible precursor of 2,3,7,8-tetrachloro-benzofuran. The 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vol.3, Madison, 2003, p 5-8.
42. Nutt W. E., B. F. Grim, S. W. Eachus, and M. A. Pikulin 1993 Developing an ozone bleaching process. *Tappi Journal* 176 (3) : 115-123.
43. Oji Holdings Corporation TECH NEWS-VO11 2012 世界初、高品質紙漿の漂白法を實用化。
http://www.ojiholdings.co.jp/r_d/tech_news/011.html
44. Patrick K. 1993 Union Camp Expands Ozone Pilot Plant with Q, P, MC-Z Non-Chlorine Options. http://www.risiinfo.com/db_area/archive/p_p_mag/1993/9311/93110113.htm
45. Potùèek F. And M. Milichovský 2000 Kraft Pulp Bleaching with Hydrogen Peroxide and Peracetic Acid* *Chem. Papers* 54(6a) : 406-411.
46. Ristolainen M. and R. Alen 1998. Characterization of effluents from TCF bleaching of hardwood kraft pulp. *Journal of pulp and paper science* 24(4) : 129-133.
47. Sixta H., H-U. Suss, A. Potthast, M. Schwanninger, and A. W. Krottscheck 2006 7 Pulp Bleaching-7.4-Chlorine Dioxide Bleaching. In "Handbook of Pulp" Edited by Herbert Sixta Copyright ©WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Pp.734-776.
48. Suss H. U., N. F. Nimmerfroh and O. mambrim, Filho 1997 TCF bleaching of Eucalyptus kraft pulp: The selection of the sequence and the best conditions. *Journal of pulp and paper science* 23(11) : 517-521.
49. Sevastyanova O., J. Liand G. Gellerstedt 2006 On the reaction mechanism of the thermal yellowing of bleached chemical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21(2) : 188-192.
50. Vidal T., A. L. Torres, J. F. Colom and J. Siles 1997 Xylanase bleaching of eucalyptus kraft pulp - an economical ECF process. *Appita* 50(2) : 144-148.

* 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