

研究報告

硫酸鹽紙漿低污染漂白法之研究*

蘇裕昌^{1,2)} 葉若瑩¹⁾ 陳鴻財¹⁾

摘要

本論文建立一低污染漂白流程，以達到低污染減量之要求，提高紙漿漂白性及減低污染負荷，同時尋求解決難漂性紙漿之問題，使漂白漿達到理想之白度及具相當之白度安定性。以傳統漂白流程(C-E₁-D₁-E₂-D₂)、部份修飾流程(C/D-E₁-D₁-E₂-D₂)、無氯氣漂白流程(Z-E₁-D₁-E₂-D₂)、(Z-E₁-C/D-E₂-D)及全無氯漂白流程(O-Z-E-P-Y)等進行難漂紙漿台灣杉(*Taiwania cryptomerioides*)及紅柳桉(*Shorea albidia*)之硫酸鹽紙漿之漂白。同時探討各漂白流程紙漿之漂白性，並評估漂白廢液中可吸附性有機氯化物(AOX)進行定量，以為檢討建立低污染漂白流程之依據。在C-E₁-D₁-E₂-D₂五段漂白的第一段氯氣漂白以二氧化氯取代部份氯氣的漂白流程中，難漂漿可獲得較好的最終白度(83% ISO以上)及白度安定性(PC值在2.0左右)。白度改善之主因為影響難漂之原因物質，在漂白初期之C/D段已經有部份的除去，因而改善後段的漂白性及漂白漿白度安定性。以臭氧(Z)段取代氯氣(C)段的漂白流程Z-E₁-D₁-E₂-D₂及Z-E₁-C/D-E₂-D，臭氧添加量1%即可達到傳統五段漂白的水平，超過此量則可改善難漂漿的漂白性，但對漂白紙漿的黏度及白度安定性會有影響。全無氯漂白流程O-Z-E-P-Y中以低臭氧消耗量對各紙樣無法漂到理想的白度，將E段改成E₀段可得中白度紙漿。提高臭氧消耗量則可漂白至預期白度值，且漂白漿有良好的白度安定性。各漂白流程廢液中以傳統五段漂白流程有最大的AOX排放量，C/D-E₁-D₁-E₂-D₂次之，可減少45% AOX排放量；而以ECF漂白流程之Z-E₁-D₁-E₂-D₂可減少傳統漂白流程的80%排放量。

關鍵詞：無元素氯漂白流程(ECF)、臭氧漂白、難漂紙漿、可吸附性有機鹵化合物(AOX)。

蘇裕昌、葉若瑩、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。

Research paper

Study on Low - Polluting Bleaching Sequences for Sulfate Pulps*

Yu - chang Su ,^{1,2)} Ruoh - yun Yeh¹⁾ and Horng - tsai Chen¹⁾

【 Summary 】

This study is to establish a low-pollution sequence to serve the needs of pulp mills in reducing pollution problems of conventional bleaching practices. The bleaching of hard-to-bleach wood species to a satisfactory brightness and brightness stability is also discussed. In this study, the conventional bleaching sequence, such as C-E₁-D₁-E₂-D₂, 5-stage bleaching and its modifications, C/D-E₁-D₁-E₂-D₂, and certain

¹⁾台灣省林業試驗所木材纖維系，台北市 100 南海路 53 號 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute. 53 Nanhai Rd., Taipei 100, Taiwan, ROC.

²⁾通訊作者 Corresponding author

1998 年 9 月送審 1998 年 11 月通過 Received September 1998, Accepted November 1998.

*本研究承行政院國家科學委員會 NSC-82-0409-BO54-022 研究計畫經費補助，特予致謝。

potential low-polluting sequences are used. Elemental chlorine-free sequence Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ and total chlorine-free sequences such as O - Z - E - P - Y were used to bleach some hard-to-bleach chemical pulps such as pulps from *Taiwania cryptomerioides* and *Shorea albida*, respectively. Bleaching ability (chemical dosage, yield, brightness gain), bleached pulp qualities (viscosities, PC number), and bleaching effluent produced are compared. Pulps bleached with a modified bleaching sequences, one which uses chlorine dioxide to substitute for part of the elemental chlorine at the chlorination bleaching stage, resulted in better bleaching ability and brightness stability. The resultant pulps from hard-to-bleach wood species achieved brightness above 83% ISO and a PC number of around 2.0. The improved bleachability of the C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ sequence was due to the partial removal of the hard-to-bleach pulp substances in the initial stage of the bleaching sequence. We used elemental chlorine-free bleaching sequences Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ or Z - E₁ - C/D - E₂ - D which substitute ozone for elemental chlorine in the first bleaching stage. At 1% ozone dosage, we achieved better results compared to those of conventional bleaching. Above this dosage, bleachability is improved, but an ozone charge of more than 1.75% results in a reduction of pulp viscosity. Bleaching of sulfate pulp in the total chlorine-free sequence at low ozone dosages of the O - Z - E - P - Y sequence cannot obtain reasonable brightness; with increasing ozone dosage, high brightness and brightness stability can be achieved. Conventional C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ sequences caused the maximum AOX formation; the C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ sequence, reduced its formation by 45%; and elemental chlorine-free sequences, such as the Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ sequence, showed the least AOX formation, with the reduction of AOX being about 80%.

Key words: elemental chlorine-free sequence (ECF), ozone bleaching, hard-to-bleach pulp, adsorbable organic halide (AOX).

Su, Y. C., R. Y. Yeh, and H. T. Chen. 1999. Study on low-polluting bleaching sequences for sulphate pulps. *Taiwan J. For. Sci.* 14(2): 105-117.

緒言

近年來生態保育日趨熱絡，資源擁有國對森林伐採較不熱衷，製漿用材之供需日趨匱乏。為達到充分利用木材，轉以次等材及低等材作為製漿料源，因而導致蒸煮障礙，漂白障礙及品質上之缺陷。一般工廠為達到操作之順暢及維持可接受之品質，因此均用劇烈之蒸煮及漂白條件而導致成本高及增加排放水處理性之負荷。但因含硫製漿法及含氯漂白流程對空氣及排放水污染相當嚴重(Rogers, 1973; Abe, 1991)，因此無硫製漿、無氯漂白為製漿工業之主要目標。無氯漂白法以氧氣漂白、臭氧漂白或過氧化氫漂白代替氯氣及含氯化合物之漂白為主要之改良法。因操作成本，操作性等問題無法充分解決而未趨實用(Hosoya, 1985)。

傳統漂白之漂白廢液更是漂白工廠中主要之污染源(Voss *et al.*, 1981; Martin *et al.*, 1995)，其中含有劇毒性，如戴奧辛及其他含氯酸性化合物等(Abe, 1991)，高色度及高BOD之廢水等(Wong *et al.*, 1978)更是對環境產生重大的衝擊。尤其以傳統之漂白流程，

C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 五段流程之漂白廢水中含有高濃度之氯離子，因具高腐蝕性而無法有效回收，一般處理法係將其稀釋及排放。此等廢水因具毒性，即使以生物處理法處理，會阻礙微生物之活性而無法達到理想之結果。為減少公害污染及充分達到廢水循環使用，如何開發無氯漂白法及應用為目前重要之課題。

本研究針對無氯漂白中之臭氧漂白的低污染漂白流程，進行探討適合之漂白條件，評估此等漂白對漂白漿性質之影響如黏度、白度、回色等，進而利用臭氧漂白來解決難漂性紙漿之問題，以達到減少污染及廢水回收利用封閉系統之漂白工廠的目的。針葉樹之台灣杉、柳杉(Akimoto *et al.*, 1980; Ku *et al.*, 1987)及闊葉樹之紅柳桉存在難漂性之漂白安定性的問題(Su *et al.*, 1992)，而無法以傳統之五段漂白流程將其漂至理想的白度。針對此二試樣為材料，以傳統五段漂白工程 C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 及部份取代氯氣之漂白流程 C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂; Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂; Z - E₁ - C/

D - E₂ - D 等來檢討各流程之漂白性及漂白後對紙漿之影響，並設法解決難漂性之問題。除此之外，並一併檢討無氯元素漂白 (ECF bleaching) 及全無氯漂白 (total chlorine-free bleaching) 對此類紙漿之漂白性。此外，並評估含氯漂白流程所產生廢水中所含可吸附有機鹵化物量 (AOX) 及各漂白流程對環境污染之程度。

材料及方法

一、試驗材料

選定以針葉樹台灣杉及闊葉樹材紅柳桉，卡巴值約為 20 左右之硫酸鹽紙漿為試樣，並分別以台灣二葉松及雲南石梓二種硫酸鹽紙漿為對照組，其基本性質如 Table 1 所示。

二、試驗方法

(一) 漂白程序

1. 傳統漂白程序：C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 之漂白條件及藥品添加量如 Table 2 所示。
2. 部份取代氯化之漂白工程：C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂。
3. 無氯元素漂白 (Elemental chlorine free; ECF) 之漂白流程：Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 及 Z - E₁ - C/D - E₂ - D。其漂白條件及藥品添加量

如 Table 3，其中 C：氯化，E：鹼萃，D：二氧化氯，Z：臭氧。

4. 全無氯 (Total chlorine free; TCF) 漂白程序：O - Z - E (E₀) - P - Y 其漂白條件及藥品添加量如 Table 4。

(二) 漂白紙漿之性質

1. 紙漿之黏度

依照 CNS 7748 紙張粘度試驗法 Cannon Fenske 毛細管粘度計法，進行漂白及半漂白紙張的銅乙二胺粘度測試並計算紙漿之粘度。

2. 紙漿之白度

依 Table 2、3、4 漂白條件進行漂白所得紙漿，依 CNS 11212 調製光學測定手抄試驗紙，並以 Elrepho 2000 (Data color) 白度測定儀測定紙漿之 ISO 白度。

3. 紙漿之 PC 價 (Post color)

Table 1. Kappa number of pulps

	Species	Kappa no.
Hardwoods	<i>Shorea albida</i>	20.3
	<i>Gmelina arborea</i>	15.9
Softwoods	<i>Taiwania cryptomerioides</i>	28.5
	<i>Pinus taiwanensis</i>	17.4

Table 2. Conditions of the C-E₁-D₁-E₂-D₂ bleaching sequence

	C or C/D	E ₁	D ₁	E ₂	D ₂
Pulp conc. (%)	4	6	6	6	6
Temp. (°C)	Room	70	70	70	70
Time (h)	1	1	2	1	2
	Roe × 1.2% Cl ₂				
	7/10 Cl ₂ , 3/10 ClO ₂	2.5% NaOH	1.0% ClO ₂	1.5% NaOH	1.0% ClO ₂
	1/2 Cl ₂ , 1/2 ClO ₂				

Table 3. Conditions of the Z-E₁-C/D-E₂-D₂ ECF bleaching sequence

Z	E ₁	D ₁ or C/D	E ₂	D ₂
O ₃ : 0.4-2.3%	2.5% NaOH	1.0% ClO ₂	1.5% NaOH	1.0% ClO ₂
O ₃ : 0.4-2.3%		1/2 Cl ₂ , 1/2 ClO ₂		

Table 4. Conditions of the O-Z-E(E₀)-P-Y of bleaching sequence

	O	Z	E	E ₀	P	Y
Pulp conc. (%)	10	35	10	10	10	5
Temp. (°C)	110	Room	60	60	80	60
Time (min)	60	—	60	60	100	20
Chemicals	8kg/cm ² O ₂ 0.1% Mg ⁺⁺ /MgSO ₄ 2% NaOH	1.5-2.0% pH 2	2% NaOH	5kg/cm ² O ₂ 2% NaOH	2-4% H ₂ O ₂ 0.005% Mg ⁺⁺ /MgSO ₄	0.8% Na ₂ S ₂ O ₄ 0.5% NaOH

將漂白漿進行加速老化 (105°C, 24 h) 後，測定老化前後之白度，依下式計算之，所得數值即為 PC 價，以做為評估漂白紙漿黃化即白度安定性的程度。

$$PC = \left\{ \frac{(1 - R_0)^2}{2R_0} - \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \right\} \times 100$$

R_0 , R_∞ 為老化前後紙漿之白度。

4. 漂白廢水中 AOX 之測定

可吸附性有機鹵化物 (AOX) 之測定，以 Euroglas AOX 分析儀，依照 ISO 9652 之試驗法進行測試，將漂白流程各段漂白廢液作適當稀釋後測定之吸附性有機鹵化物之含量。

結果與討論

一、傳統五段漂白 C-E₁-D₁-E₂-D₂ 流程與 C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 流程漂白之比較

製漿後硫酸鹽紙漿中所殘留之木質素，可藉傳統的多段漂白製程去除之，而獲得較高的白度紙漿。早期大部分的漂白工廠一般均採行 C-E₁-D₁-E₂-D₂ 五段甚至有高達六段七段的漂白流程如 C-E₁-H-D₁-E₂-D₂ (Singh, 1979)，因為五段漂白的強度損失嚴重處一般是在氯氣段，而且與有效氯的添加量呈相關關係。直到 1980 年代，以少量的二氧化氯在第一漂白段來取代部分的氯元素，作為減低紙漿粘度下降及提高漂白漿紙力之目的 (Rapson *et al.*, 1979)，後來增加二氧化氯取代量而增加漂白性 (Kramer, 1972)。

Fig. 1 顯示四種硫酸鹽紙漿 (針葉樹：台灣杉、台灣二葉松；闊葉樹：紅柳桉、雲南石梓)，以二種漂白流程 C-E₁-D₁-E₂-D₂，C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 之漂白結果比較。顯示難漂漿之台灣杉及紅柳桉紙漿在傳統五段漂白之標準條件下，僅能分別漂至白度 73.8% 及 77% ISO 左右。無論針、闊葉樹 (台灣杉、紅柳桉) 之難漂漿，經部份以二氧化氯取代氯氣後之漂白流程中均顯示有相當程度的白度改善，而以針葉樹漿有較大的改善效果，無論難漂漿與對照組的二葉松紙漿均可漂至 85% ISO 左右或以上。紅柳桉漿也可改善至 83% ISO，且對照組的雲南石梓硫酸鹽紙漿甚至可達 87% ISO 以上。Voest (1992) 以山毛榉硫酸鹽紙漿經 C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白製程後，可獲得具 89%-90% ISO 白度之紙漿，與上述四種紙漿有類似之結果。結果顯示硫酸鹽紙漿不論是否具備難漂性之特質，可在漂白製程略加調整，即可獲令人較滿意的結果。

一般傳統之五段漂白，無論針、闊葉樹漿，在氯氣 (C) 段的反應主為氯化反應，對白度較無明顯的改善效果，主要的白度提升為後續的漂白段，如二氧化氯段的 D₁ 及 D₂ 段 (Rapson *et al.*, 1979)。Fig. 2 顯示四種紙漿之白度提升因漂白流程及樹種間而異。在傳統五段漂白流程中，台灣杉及台灣二葉松紙漿之白度提升主要是在 D₁ 段及 D₂ 段且 D₂ 段 > D₁ 段，少數在 E₂ 段，以 D₂ 段的白度提升最明顯，氯氣漂白 (C) 段僅是氯化幾乎沒有白度提升之現象。紅柳桉及雲南石梓紙漿在 C-E₁-

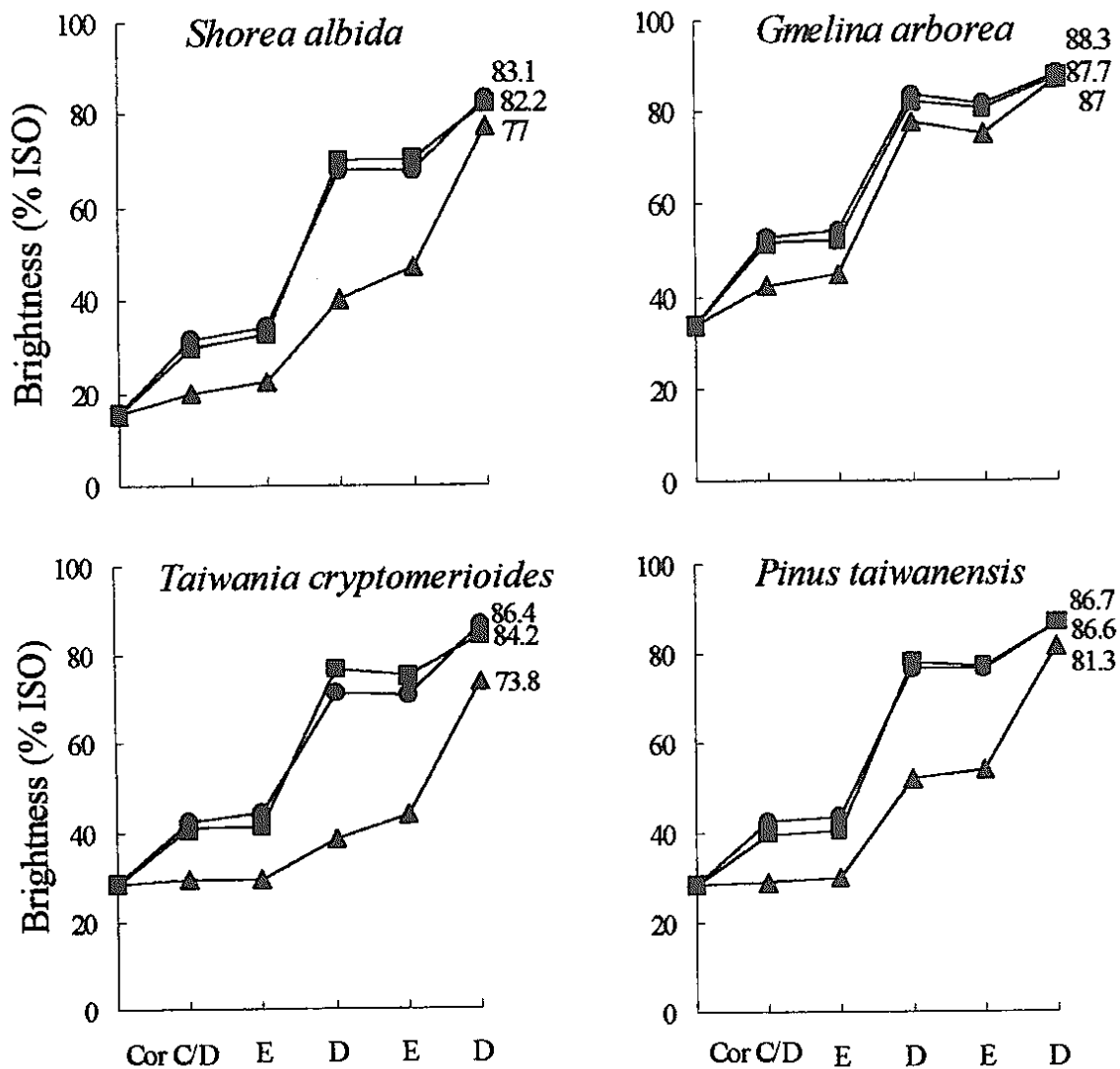


Fig. 1. Bleaching results of 2 bleaching sequences C-E₁-D₁-E₂-D₂ C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ of 4 sulfate pulps. ▲ C-E₁-D₁-E₂-D₂; ■ C/D-E₁-D₁-E₂-D₂; ● C/D(5:5)-E₁-D₁-E₂-D₂.

D₁-E₂-D₂ 的漂白流程中，其白度提升始自 C 段漂白，且各漂白階段皆有某些程度的白度提升。主要的白度提升階段也是在 D₁ 段與 D₂ 段，紅柳桉在 D₂ 段的白度提升大於 D₁ 段，而雲南石梓則為 D₁ 段大於 D₂ 段。一般闊葉樹紙漿在傳統五段漂白其主要白度提升在 D₂ 段，而雲南石梓其白度提升則以 D₁ 為大，此等差異推論為紙漿中之木質素構造的差異所致；即因速生樹種的木質素構造及分子量易導致木質素容易溶出。南洋材之木質素與針葉樹類似 (Salud *et al.*, 1980)，因此推定其氯化及

漂白反應亦與針葉樹材相似。C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白流程中無論針、闊葉樹紙漿其白度提升始自漂白初期(C/D 段)，除紙漿氯化外尚有漂白的的作用，主要的白度提升在 D₁ 段 (白度提升 25 ~ 35%)，D₁ 段對白度的提升大於 D₂ 段，D₁ 漂白完成後紙漿白度對照組均已在 80% ISO 左右，難漂漿 D₂ 段之白度提升僅及 D₁ 的 1/2 左右甚至以下。由此可推論因難漂原因物質在 C/D 段已有部份的被移除，因而改善了難漂漿之漂白性。

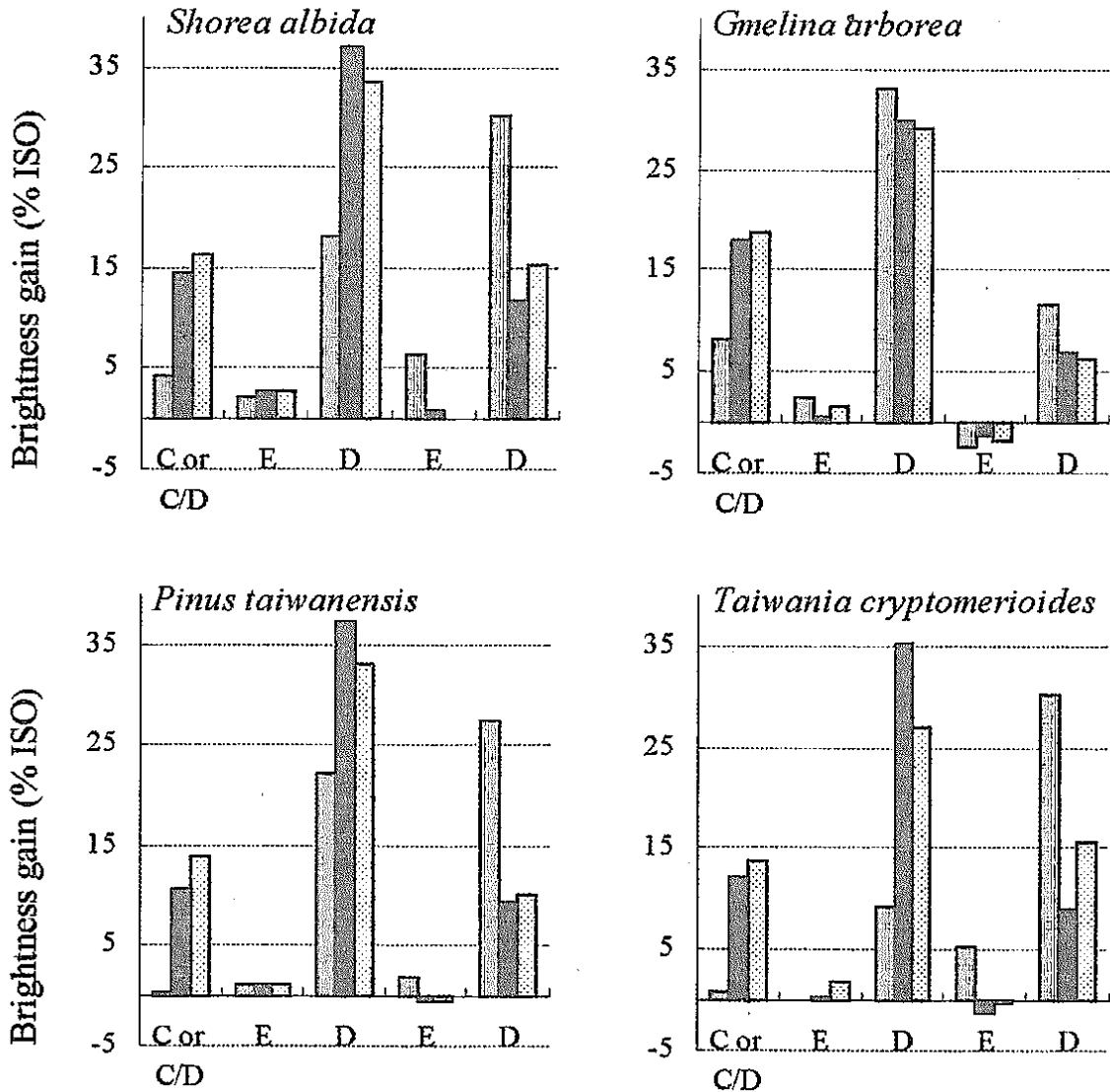


Fig. 2. Brightness gain of 4 sulfate pulps after C-E₁-D₁-E₂-D₂ and C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ multistage bleaching. ■ C-E₁-D₁-E₂-D₂; ■ C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 7:3; ▨ C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 5:5.

二、不同漂白流程對漂白性及漂白安定性的影響

(一) 對白度的影響

以 C-E₁-D₁-E₂-D₂, C/D-E₁-D₁-E₂-D₂, Z-E₁-C/D-E₂-D (Z: 0.4%) 及 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ (Z: 0.4%) 等各種漂白流程進行各種紙漿之漂白, 其最終白度視樹種別而不同。各漿種均以 C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白流程可獲較佳之白度, 如 Fig. 3 所示。以一般的有效氯用量的條件下, 無論針闊葉樹

難漂紙漿均可漂到理想的白度 (85% ISO 以上), 對照組亦漂至 86% ISO 以上。Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 等以低臭氧消耗量 (0.4%) 取代氯氣段之流程, 難漂漿台灣杉紙漿之最終白度可高達 82% ISO 左右, 但紅柳桉紙漿之最終白度為 75% ISO 仍無明顯的改善。若提高臭氧的添加量至 1.89%, 則可達到 81.3% ISO 紙漿白度。推論此原因, 主要為難漂漿的原因物質的不同, 其主要影響回色原因物質存在於熱水萃取部份 (Su *et al.*, 1997)。台灣杉難漂漿性之

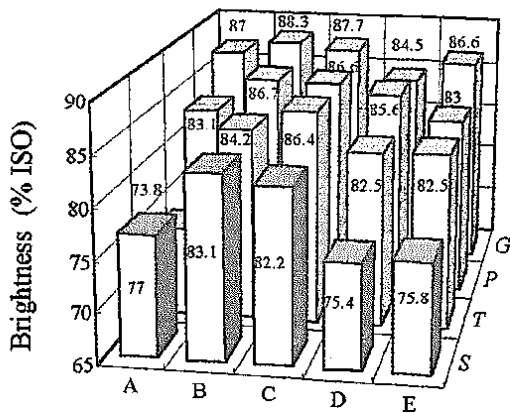


Fig. 3. Brightness of various bleached pulps from different bleaching sequences. A: C-E₁-D₁-E₂-D₂; B: C/D(7/3)-E₁-D₁-E₂-D₂; C: C/D(5/5)-E₁-D₁-E₂-D₂; D: Z-E₁-D₁-E₂-D₂; E: Z-E₁-C/D-E₂-D; S, T, P, and G are the same as in Table 1.

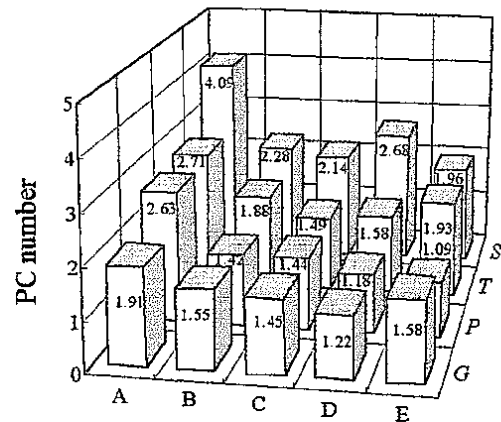


Fig. 4. PC number of various bleached pulps from different bleaching sequences. A: C-E₁-D₁-E₂-D₂; B: C/D(7/3)-E₁-D₁-E₂-D₂; C: C/D(5/5)-E₁-D₁-E₂-D₂; D: Z-E₁-D₁-E₂-D₂; E: Z-E₁-C/D-E₂-D; S, T, P, and G are the same as in Table 1.

Table 5. Viscosity¹⁾ of 4 sulfate-resulting pulps in different bleaching sequences

	<i>S. albida</i>	<i>G. arborea</i>	<i>T. cryptomerioides</i>	<i>P. taiwanensis</i>
Blank	8.31	14.40	11.22	10.06
C-E ₁ -D ₁ -E ₂ -D ₂	5.00	6.50	5.00	6.00
C/D-E ₁ -D ₁ -E ₂ -D ₂ 7: 3	6.30	12.70	14.50	10.50
C/D-E ₁ -D ₁ -E ₂ -D ₂ 5: 5	5.10	6.20	5.10	6.20
Z-E ₁ -D ₁ -E ₂ -D ₂ (O ₃ : 0.4%)	4.10	8.00	4.40	3.70
Z-E ₁ -D ₁ -E ₂ -D ₂ (O ₃ : 1.89%)	2.93	5.67	3.62	3.85
Z-E ₁ -C/D-E ₂ -D 5: 5 (1.89%)	3.80	7.30	4.20	3.50
O-Z-E-P-Y (Z: 0.4%)	3.78	6.75	3.89	3.90
O-Z-E ₀ -P-Y	4.54	7.36	6.80	5.88
O-Z-E-P-Y (Z: 1.89%)	3.80	6.80	3.90	3.90

¹⁾ mpa · s.

原因物質主要來自醇苯抽出成份 (Akimoto, et al., 1980; Su et al., 1997)；紅柳桉除了抽出成份、殘存木質素或其他成份亦可引起 (Su et al., 1992, 1997)。難漂漿中的抽出成份雖以較低臭氧添加者，可藉臭氧完全去除之，但來自木質素或其他成份者則要以高添加量的臭氧或其它漂白劑才能有效去除。

(二) 對紙漿粘度的影響

臭氧漂白對木質素移除雖具良效，但臭氧為一強氧化劑，高劑量時，對纖維素之降解則不能忽視。一般紙漿在臭氧漂白時，紙漿木質

素含量愈低，則纖維素的降解愈快速 (Patt et al., 1991; Chirat et al., 1994)。在臭氧漂白時，纖維素受臭氧氧化後纖維素分子之剝落反應或開環反應而有羰基 (carbonyl) 衍生物產生 (Godsay et al., 1984)，其中羧基 (carboxyl) 則形成較少。這種羰基、羧基甚至醛基等官能基之形成對鹼較具敏感性，較易劣化或導致在熱作用下呈現較低的白度穩定性 (Sjöström, 1968)。

(三) 對紙漿漂白安定性的影響

Table 5 為各種不同漂白流程所得漂白漿

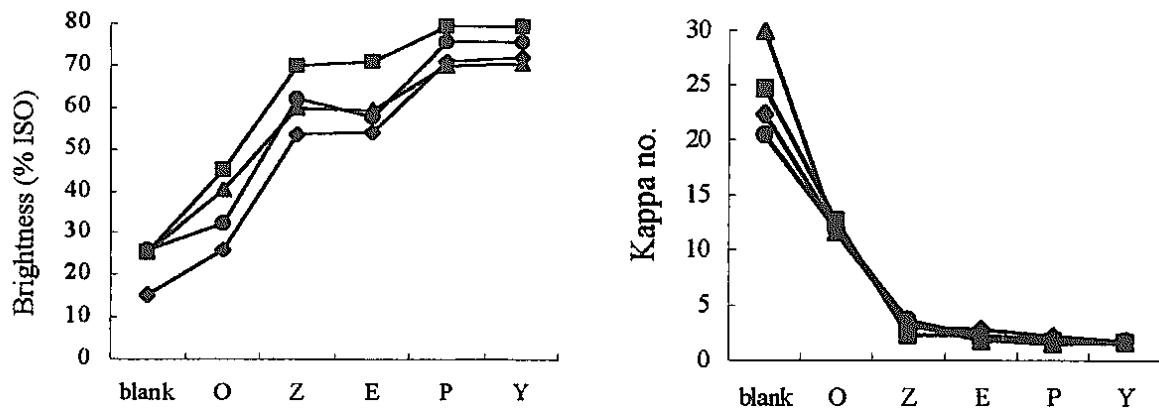


Fig. 5. Brightness and Kappa no. of 4 sulfate pulps in the O-Z-E-P-Y bleaching sequence. ◆ *Shorea albida*; ● *Taiwania cryptomerioides*; ■ *Gmelina arborea*; ▲ *Pinus taiwanensis*.

黏度，其中顯示以 C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ (C/D: 7/3) 漂白流程之紙漿黏度損失為最少。無論針闊葉樹紙漿均可維持相當高的黏度。以臭氧做為第一段的漂白流程，黏度損失最大。雖在部份以 ClO₂ 取代 Cl₂ 之流程下紙漿有較佳之黏度，但 ClO₂ 取代率在 50% 時其黏度卻有下降的現象。

影響紙漿漂白安定性因子可分內在與外在因子，就樹種紙漿本身而言，如化學成分、各項抽出物等及爾後漂白製程變化因子均佔極重要角色。漂白紙漿回色之情形如 Fig. 4 所示，視各樹種及漂白流程而異。四種樹種硫酸鹽紙漿的 C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 傳統漂白紙漿有最大的回色變化，其中以紅柳桉紙漿最大。

其餘各漂白流程如 Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 所得紙漿之 PC 價則近似，均顯示漂白漿之白度安定性已有相當程度的改善。紅柳桉紙漿在 C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 漂白流程之氯化段以部分二氧化氯取代氯氣 (Cl₂/ClO₂ = 7/3, 5/5)，其漂白性則有相當程度的改善。除紅柳桉外，各樹種之 PC 價在各漂白流程中漂白漿之白度安定性均可控制在 2.0 左右。

三、無氯元素 (Elemental chlorine free, ECF) 漂白

在 1990 年代，全無氯漂白流程就被引進以回應市場對無氯漂白漿之需求。氧氣、臭

氧、過氧化氫及酵素等很多漂白劑或處理劑等均用來代替氯氣及二氧化氯漂白。第一座以硫酸鹽紙漿之商業化臭氧漂白工廠在 1992 年成立於美國及瑞典。受制於市場需求及環境壓力等因素，製漿及造紙工業必需從傳統的氯元素漂白轉換為無氯製程。時勢所趨，全世界各地紙漿漂白工廠進而採取所謂無氯元素漂白流程 (ECF) 及全無氯漂白流程 (Total chlorine-free bleaching, TCF)。

另以臭氧做為第一段的漂白如 Table 5 中之 Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 或 Z - E₁ - C/D - E₂ - D₂ 等流程，因臭氧對漂白的選擇性較低，同時會對纖維素起氧化反應而有較高的黏度損失現象。為防止紙漿黏度不致嚴重下降，對臭氧漂白的各項操作條件及各影響因子，均應加以控制。如在臭氧漂白中添加甲醇、有機酸等或保護劑來保護碳水化合物的降解 (Kawashima, 1983; Libergott *et al.*, 1984)。

四、全無氯漂白流程 O - Z - E - P - Y 的漂白

Fig. 5 顯示四種樹種紙漿在 Table 3, Table 4 的漂白條件及漂白劑用量，以完全無氯漂白流程之 O - Z - E - P - Y 及在低臭氧消耗量 (0.4%) 之流程的漂白結果。單獨使用臭氧作為紙漿之漂白劑在低臭氧使用下，單獨以臭氧段 (Z) 為首段，在低添加量下不能獲得理想的高白度；在高添加量下則引起紙漿黏度下

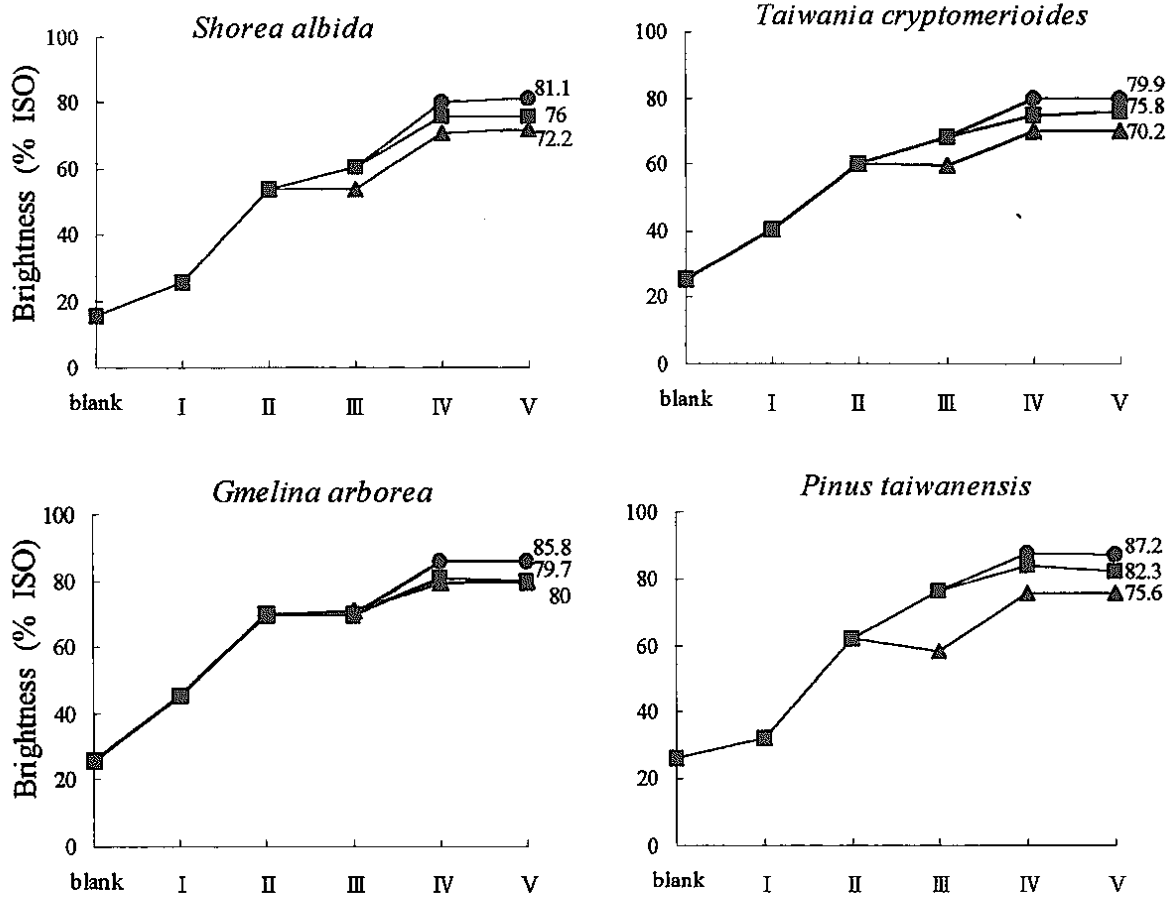


Fig. 6. Brightness of 4 sulfate pulps in the TCF bleaching sequence at the 0.4% ozone level. ▲O-Z-E-P-Y; ■O-Z-Eo-P-Y; ●O-Z-Eo-P¹-Y.

降。因此在低臭氧添加量下，必須搭配其他漂白劑如氧鹼、過氧化氫等來搭配使用才能達到所要求之白度值。本試驗先以氧鹼漂將各紙漿之卡巴值降至 11-12 左右，再行後續之漂白。Table 5 中顯示提高臭氧消耗量則會使紙漿粘度下降之情形。Fig. 5 說明採 O-Z-E-P-Y 漂白流程及在低臭氧消耗量(0.4%)下，各漂白階段漂白漿的白度均未能達理想白度(低於 80% ISO)。其中難漂之紅柳桉漿及台灣杉紙漿漂白漿白度僅在 70% ISO 左右，E 段以 Eo 取代，雖難漂紙漿最終白度僅有些微的提升，但對照組紙漿(雲南石柞，台灣二葉松紙漿)的最終白度可提升至白度 80% ISO 即以上(Fig. 6)。顯示此法適用一般紙漿的漂白，為可應用之流程。此乃 Eo 處理有促進卡巴值減

少之效應，此結果與 Hart 等氏(1991)的試驗結果有相同傾向。其漂白漿白度改善的原因主要是經過臭氧漂白後的紙漿，含有相當量可易溶出之木質素，在 Eo 段會比 E 段更容易的被移除出來，白度有些提升，但各漂白紙漿均有不同程度的黏度損失。紅柳桉脫脂紙漿經 O-Z-E-P-Y 漂白處理無法改善漂白效果，增加過氧化氫用量由 2~4% 亦無法有效的提升，因此增加反應時間至 240 分鐘，則白度可提升 5.5% 左右。增加 Z 段的添加量至 1% 以上白度等即有所改善，再增加至 1.89%，則其漂白漿之白度可達預期理想值。Table 6 乃 O-Z-E-P-Y 漂白紙漿之白度，不若以 Z 段為首段之漂白流程，但有較小的回色現象。Table 5 及 Table 6 顯示 Z-E₁-D₁-E₂-

Table 6. Comparisons of properties of ECF and TCF pulps in various bleaching sequences from 4 species¹⁾

sequence	brightness (% ISO)			PC number			Viscosity (mPa · s)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<i>S. albidia</i>	75.8	87.1	81.3	2.68	1.72	1.39	4.10	2.93	3.80
<i>G. arborea</i>	86.6	92.0	82.7	1.22	1.28	1.17	8.00	5.67	6.80
<i>T. cryptomerioides</i>	82.5	89.2	81.7	1.58	1.05	0.71	4.40	3.62	3.90
<i>P. taiwanensis</i>	87.6	89.4	87.6	1.18	1.05	1.80	3.70	3.85	3.90

¹⁾ I: Z-E₁-D₁-E₂-D₂ Z(0.4%), II: Z-E₁-D₁-E₂-D₂ Z(1.89%), III: O-Z-E-P-Y Z(1.89%).

Table 7. Effects of resin extractive treatment on bleachability from *T. cryptomerioides*

	Kappa no.		Brightness (%)		Viscosity (mPa · s)	
	A	B ¹⁾	A	B ¹⁾	A	B ¹⁾
Blank	29.9	29.9	25.5	25.5	11.2	11.2
O	11.6	11.6	38.9	38.9	9.4	9.4
Z	3.3	3.2	57.2	68.2	6.8	4.5
E	1.8	2.23	59.4	69.3	7.0	6.1
P	1.5	2.15	70.1	81.3	6.2	5.4
Y	1.7	1.67	70.2	81.1	6.8	5.6

¹⁾ Extractive treatment (CNS 4714).

D₂ 漂白之各紙漿白度均較 O-Z-E-P-Y 多數漂白之紙漿白度為高。究其因為 TCF 流程中之過氧化氫會破壞羧酸基或羰基(C=O)而形成有色物質，在白度方面會有些損失，但在後段的熟成階段就會較為安定(Rapson *et al.*, 1979)。

Table 7 為台灣杉紙漿脫脂後再進行漂白，其最終段紙漿之卡巴值為 1.7，白度為 81% ISO，較經處理紙漿之白度提升白度 10% 左右，顯示抽出成份的存在影響漂白性。此表顯示的意義為在低添加量之臭氧消耗量下，以 O-Z-E-P-Y 的多段漂白條件無法解決難漂漿的問題。過氧化氫漂白雖非一有效的去木質素劑，但卻為一很有效的增白劑，為獲得最高的白度，對於過氧化氫漂白條件之使用及控制是非常重要的，如溫度、pH、漂白時間、去除金屬離子等因素。無元素氯漂白流程及全無氯漂白流程中之 PC 價與黏度，雖因最終漂白漿之白度不一，不易比較，但 O-Z-E-P-Y 之漂白流程似乎無論 PC 價或漂

白漿黏度均較 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 流程為佳 (Table 6)，或將 E 段改為 Ep 段則能改善其漂白性。

五、漂白流程對漂白廢水中有機鹵化物量的影響

環境影響為製漿造紙工業所極需面臨的一項重要課題，以含氯化合物來漂白紙漿會釋放出氯化有機物至環境中而引起毒性及誘導有機體突變的物質。為減低氯化有機物之釋出，可以改變漂白製程如使用氧去木質素或以 ClO₂ 來取代 Cl₂。Graves 等指出 (1993) 以 90% ~ 100% ClO₂ 取代 Cl₂ 時，BOD 可減少 20 ~ 30%，色澤可減少 50 ~ 80%，亦會降低有毒性的 AOX 對環境的影響。有機氯化物是官性相當高的化學物質，亦有學者認為 AOX 與戴奧辛(dioxins)的形成中有相關關係 (Morita, 1991; Ikuta, 1995)。Fig. 7 顯示各種紙漿於各漂白階段的漂白廢水中 AOX 的排放量。各樹種漂白紙漿所排放之 AOX 量大小依序為紅柳

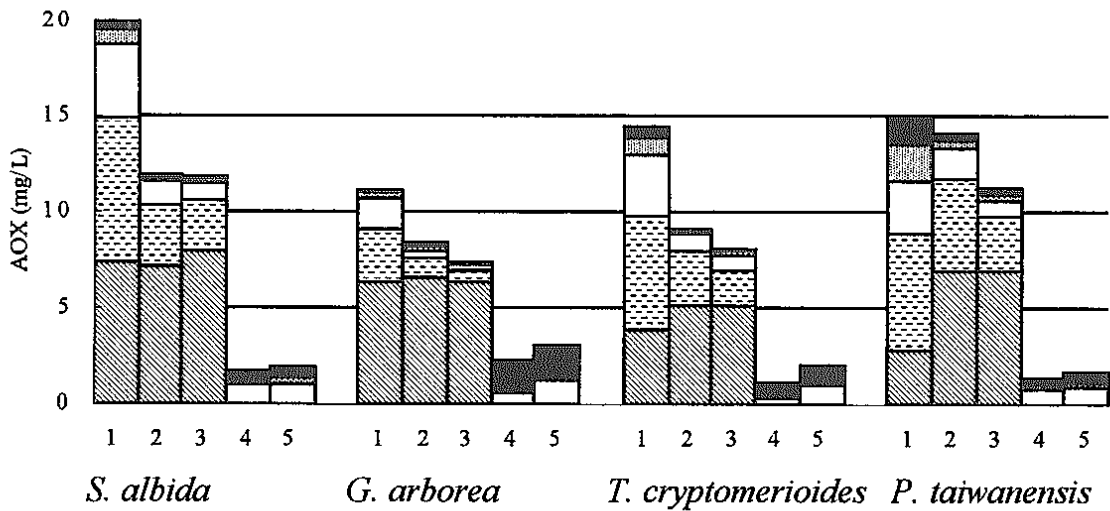


Fig. 7. AOX formation at every stage of bleaching of different sequences. 1: C-E₁-D₁-E₂-D₂; 2: C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 7: 3; 3: C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 5: 5; 4: Z-E₁-D₁-E₂-D₂; 5: Z-E₁-C/D-E₂-D 5: 5. ▨ : I; □ : II; □ : III; ▩ : IV; ■ : V.

桉>台灣杉>台灣二葉松>雲南石櫟。各漂白流程之排出量大小則依序為 C-E₁-D₁-E₂-D₂, C/D(7/3)-E₁-D₁-E₂-D₂, C/D(5/5)-E₁-D₁-E₂-D₂, Z-E₁-C/D-E₂-D, Z-E₁-D₁-E₂-D₂。

較低的 Cl₂ 使用量有較低的 AOX 生成量。各樹種間之差異是來自有效氯添加量不同所致。以紅柳桉為例，第一段以 ClO₂ 取代部份 Cl₂ 之流程可減少 AOX 45% 左右，ECF 漂白之 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 流程則可減少 80% 左右。氯化有機物質直接隨著元素氯消耗而多量形成。當 Cl₂ 被 ClO₂ 取代時，降低總有效元素氯(Cl₂)使用量，相對的有機物氯化質量會降低。因此改變傳統漂白之各項製程，明顯的對排放物之各種性質如 BOD、COD、AOX、色度、TOC、及毒性均會降低，且不會影響到排放水處理之效能。以二氧化氯取代氯元素下，有利於氧化反應(oxidative reactions)，而不利於取代反應(substitution reactions)，因而導致減低含氯有機物質(chloro-organic substance)之形成。

結論

一、在 C-E₁-D₁-E₂-D₂ 五段漂白中第一

段氯氣漂白以二氧化氯取代部份的氯氣之漂白，難漂漿(台灣杉、紅柳桉)可獲得較好的最終白度及白度安定性，各種紙漿白度可提升至 83% ISO 以上，PC 價可降至 2.0 左右。

二、C/D-E₁-D₁-E₂-D₂ 漂白流程可改善難漂漿之漂白性，主要是由於影響難漂之原因物質在漂白初期 C/D 段已經有部份的被除去，因而改善流程後段的漂白性。

三、以臭氧(Z)段取代氯氣(C)段的漂白流程 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 及 Z-E₁-C/D-E₂-D，臭氧添加量 1% 即可達到傳統五段漂白的標準，超過此量則可改善難漂漿的漂白性，但對漂白紙漿的黏度及白度安定性均有影響。

四、低臭氧消耗量之 O-Z-E-P-Y 漂白流程，對硫酸鹽紙漿無法有效漂至理想的白度，但提高臭氧消耗量則可漂至預期白度值。經高添加量臭氧處理則可提升紙漿白度，但其粘度損失甚多。O-Z-E-P-Y 流程之漂白性較 Z-E₁-D₁-E₂-D₂ 為低，但漂白漿有較佳之白度安定性。

五、各漂白流程廢水中以 C - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 五段漂白流程有最大的 AOX 排放量，C/D - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 爲次之，含臭氧之無元素氯 (ECF) 漂白流程 Z - E₁ - D₁ - E₂ - D₂ 爲最少，可減少較傳統漂白流程的 80% 排放量。全無氯 TCF 漂白流程因不添加任何氯化物，無 AOX 生成之虞。

引用文獻

- Abe, Z.** 1991. Dioxins from manufacturing of bleaching pulps - problems and analysis. *Appita* (5): 47 - 55.
- Akimoto, H., and M. Sumimato.** 1980. Extractives from temperate wood species in pulping and papermaking Part I. Extractives decreasing the brightness of bleached sulphate pulp from sugi *Cryptomeria japonica*. *Mokuzai Gakkaishi* 26 (5): 347 - 357. [in Japanese with English summary].
- Chirat, C., and D. Lachenal.** 1994. Effect of ozone on pulp component application to bleaching of Kraft pulp. *Holzforschung* 48 (suppl): 133 - 139.
- Godsay, M. P., and E. M. Pearce.** 1984. Physico-chemical properties of ozone oxidized Kraft pulps. *Proc. TAPPI Oxygen Delignification Symp. San Francisco.* pp. 55 - 69.
- Graves, J. W., T. W. Joyce, and H. Jamel.** 1993. Effect of chlorine dioxide substitution, oxygen delignification, and biological treatment on bleach-plant effluent. *Tappi J.* 76 (7): 153 - 158.
- Hart, P. W., and J. S. Hsieh.** 1991. Reducing AOX by increasing oxidation potential in the first caustic extraction stage. *Tappi J.* 74 (11): 117 - 121.
- Hosoya, S.** 1985. Bleaching of chemical pulp with pollutant-free ozone bleaching. *Jpn. J. Paper Technol.* 28(11): 38 - 46. [in Japanese].
- Ikuta, K.** 1995. Environmental problems and Japanese pulp and paper industry. *Jpn. J. Paper Technol.* 38(5): 33 - 39. [in Japanese with English summary].
- Ku, Y. C., H. T. Chen, and Z. T. Chen.** 1987. Wood fiber characteristics and pulping experiment of fast-growing tree species (I) - - *Trema orientalis*, *Albizia falcataria* and *Cunninghamia lanceolata*. *Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series* 2(4): 319 - 332. [in Chinese with English summary].
- Kawashima, H., T. Fujili, and I. Akamatsu.** 1983. Factors affecting the carbohydrate protection of methanol during ozone of UKP. *Jpn. Tappi J.* 29(7): 474 - 480. [in Japanese with English summary].
- Kramer, J.** 1972. Delignification of Kraft pulp with chlorine, chlorine dioxide, and their mixture. *Tappi J.* 55(6): 944 - 971.
- Liebergott, N., B. V. Lierop, and A. Skothos.** 1992. A survey of the use of ozone in bleaching pulp, part I. *Tappi J.* 75(1): 145 - 151.
- Martin, V. J., B. K. Burnison, H. Lee, and L. M. Hewitt.** 1995. Chlorophenolics from high molecular weight chlorinated organics isolated from bleached Kraft mill effluents. *Holzforschung* 49(5): 453 - 461.
- Morita, M.** 1991. Dioxins, their chemistry and toxic effects. *Jpn. Tappi J.* 45(8): 887 - 901. [in Japanese with English summary].
- Patt, R., M. Hammann, and O. Kordsachia.** 1991. The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung* 45(suppl): 87 - 92.
- Rapson, W. H., and G. B. Strumila.** 1979. Chapter 6. Chlorine dioxide bleaching. Pages 117 - 121 in R. P. Singh, ed. *The bleaching of pulp.* Tappi Press, Atlanta, GA.
- Rogers, I. H.** 1973. Isolation and chemical identification of toxic compounds of Kraft mill wastes. *Pulp Paper Magaz. Can.* 74(9): 121 - 125.
- Salud, E. C., and O. Faix.** 1980. The isolation and characterization of lignins of *Shorea* species. *Holzforschung* 34(4): 113 - 121.

- Singh, R. P. 1979.** Chapter 11. Bleaching practice for different pulp types. Pages 297 - 326 in R. P. Singh, ed. The bleaching of pulp. Tappi Press, Atlanta, GA.
- Sjöström, E., and E. Eriksson. 1968.** The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. Jpn. Tappi J. pp. 16 - 18.
- Su, Y. C., Y. C. Ku, and P. D. Lo. 1992.** Pulping potentials of tropical woods Part I. Pulping potentials and occurrence of pitch problems. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series 7(3): 273 - 289. [in Chinese with English summary].
- Su, Y. C., C. N. Nien, and H. T. Chen. 1997.** Pulping potentials of tropical woods Part II. Bleachability and brightness stability of Kraft pulps from *Shorea* woods. Taiwan J. For. Sci. 12 (1): 81 - 93. [in Chinese with English summary].
- Voest, A. 1992.** Reducing chlorine in pulp bleaching. Pulp Paper Intl. March: 72.
- Voss, R. H., J. T. Wearing, and A. Wong. 1981.** Effect of softwood chlorination condition on the formation of toxic chlorinated compounds. Pulp Paper Can. 82(2): T65 - T71.
- Wong, A., M. Lebourhis, R. Wostradowski, and S. Prahacs. 1978.** Toxicity, BOD and color of effluents from novel bleaching process. Pulp Paper Can. 79(7): T235 - T241.