

漿紙技術雜誌

第九卷 第一期

2005 / 3

目 錄

總論

蘇裕昌 硫酸塩製漿的基礎 1

技術論文

彭元興 滑石粉在塗佈紙的應用 29

新知

王益真 譯 紙廠密閉化如何影響添加劑與紙張品質? 41
Alan Rook, Editorial Director 原著

王益真 譯 林產生物煉油廠(biorefinery)：開創嶄新未來的技術 47
Raymond D., and Closset G 原著

Journal of Pulp and Paper Technology

Volume 8, No.1

2004 / 3

Table of Contents

Review Articles

Yu-Chang Su Fundermental of Sulfate Pulping 1

Technical Articles

Yuan-Shing Perng The Application of Talc on Paper Coating..... 29

New Developments

Translator : Eugene I. Wang

Edit by Alan Rook How mill closure affects additives and paper quality. 41

Translator : Eugene I. Wang

Edit by Raymond D., and Closset G

Forest Products Biorefinery: Technology For A New Future. 47

硫酸鹽製漿的基礎

蘇裕昌*

Fundermentals of Sulfate Pulping

Yu-Chang Su*

Summary

This is a seminal paper summarizing the essential aspects of kraft pulping, the most widely used pulping process. The paper provides a brief history of the process, how it's done; the chemistry of kraft pulping; changes in cooking liquor; the delignification reactions; the reactions involving carbohydrate fractions; the peeling reaction; factors affecting cooking; kinetics of the kraft pulping; and several aspects of kraft pulping process modifications etc. The paper provides reader with a concise and insightful immersion on the subject of kraft pulping process.

一、硫酸鹽製漿的歷史

自十八世紀起就有記錄使用鹼液製漿法，1851年Watt及Burgess採用熱鹼液將木質素分解，成功的將纖維分離。1879年C.F. Dahl發明利用苛性鹼(NaOH)與硫化鈉(Na₂S)混合溶液蒸煮木材，藥品的補充以芒硝(Na₂SO₄)進行之，因此稱之硫酸鹽法(Sulfate Process; KP) (岡田，1967)。以此法所製之紙漿因具有高強度亦稱牛皮紙漿(Kraft pulp)。相同是化學製漿法的亞硫酸鹽法(Sulfite Process; SP)，因受限於可採用之樹種漸少及品質的關係日趨減少，牛皮漿為所有紙漿中產量最多的一種，此製漿法不論任何原料樹種均可適用可製備未漂級及漂白級紙漿。

二、硫酸鹽製漿法概說

硫酸鹽法的蒸解液中主要的藥品為苛性鈉(NaOH)及硫化鈉(Na₂S)，其摩爾比為5:2.5 NaOH + 2 Na₂S (pH = 13.0~14.0)，其pH約為13.5~14.0。

一般之蒸解液中除此之外尚包含少量的碳酸鈉，其主要來源為苛性化反應不完全所殘留，但不太影響蒸煮。本製漿法一般在高溫高壓下(170°C，9kg/cm²)將木材以蒸解藥液蒸煮，可以得到高木質素的溶出效果，而且由於蒸解液為強鹼性容易將木材中樹脂皂化，因此無論針、闊葉樹材均適用。製程為將蒸解液(Na₂S, Na₂O, H₂O)加入裝填好的木片之蒸解釜中以蒸氣或電氣加熱，至預定之溫度(通常為160~170°C)後，蒸解釜中壓力隨之增大。首先會餾出精油類等材中易揮發之物質，隨著反應之進行會有有機硫化物的生成、及木質素的溶出，同時纖維素也會有某此程度的降解或溶出。蒸解時以鹼液為主要藥劑，但硫化鈉(Na₂S)溶解於水中所形成之硫氫化鈉(NaSH)也扮演相當重要之角色(高橋，石垣，1967)(Kleppe,1970)(泥谷，1990)(劉，1995)。

三、硫酸鹽法蒸解的化學

化學製漿主要的目的是將纖維素纖維藉由脫木質素反應釋出而分散之，而且儘量不損傷或去除細胞壁中的多醣體。但碱性製漿並非完全對木質素具攻擊選擇性，對纖維素、半纖維素也會有相當程度的降解反應發生。如木材中的果膠質，澱粉等幾乎完全被碱性蒸解液溶解，在紙漿中無法發現此類物質的存在另外，含有相當量的木醣(xylose)及甘露醣(mannose)的半纖維素也會被溶出。蒸解初期時蒸解液的 pH 約為 14，蒸解終了時 pH 變為 10~12，這是由於在蒸解期間，部份碳水化合物被分解所產生之有機酸中和所導致，在中和時相當大多量的碱被消耗。這種 pH 的變化對促進木質素的溶解及抑制纖維素的分解之有部份功效。蘇打法及硫酸鹽法等碱法製漿時，木材成分與苛性鈉起反應的成分主要有 (1)、與木質素反應。(2)、與碳水化合物反應。(3)、中和木材的有機酸及蒸解時所形成的有機酸而消耗有效碱。(4)、皂化樹脂成分。其中以往 (1)、(3) 項為不可少的，通常為整個碱消費量的一半。過多的碱的添加會影響 (2) 反應的進行(高橋，石垣，1967)(泥谷，1990)。

(一)、蒸煮液的化學

碱法製漿蒸煮液中的活性劑為氫氧化鈉(NaOH)，用於硫酸鹽法的活性蒸煮液則為氫氧化鈉與硫化鈉(NaOH + NaSH) 的混合液。一般以 Na₂O 為單位表示活性碱的總量，對絕乾木片的重量百分比稱之為活性碱用量。由於回收蒸煮液苛性化反應的不完全，白液中除活性碱外一定含有一些碳酸鈉(Na₂CO₃)，活性碱與碳酸鈉之總和(NaOH + Na₂S + Na₂CO₃) 稱之總可滴定碱。除此之外蒸煮白液尚含有一些鈉鹽如鋁酸鈉(NaAlO₂)、氯化鈉(NaCl) 及一些含硫的鈉化合物硫酸鈉(Na₂SO₄)、亞硫酸鈉(Na₂SO₃)、硫代硫酸鈉(Na₂S₂O₃) 等。蒸解初期蒸解液的活性碱濃度約為 30~60 kg(Na₂O)/m³，相當於 1~2 mol/L，此時 pH 值約為 13~14。蒸解完了時

活性碱濃度降低為 3~5 kg/m³ 約為初始值的 1/10，而 pH 僅降低到 12~13。圖 1 為 1.0 mole/L NaOH，0.2 mole/L Na₂S 及 0.1 mole Na₂CO₃ 組成的蒸煮液在不同 pH 下所產生各種化合物濃度的關係圖。表 2 為一般常用的硫酸鹽製漿法之技術用語。

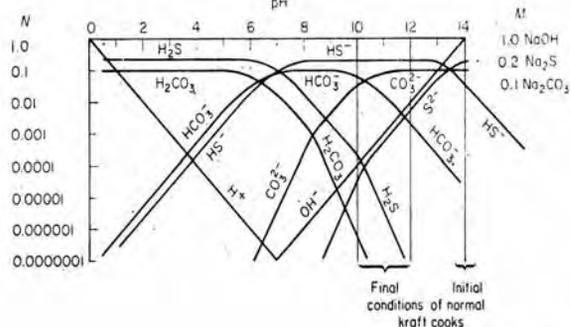


圖 1. KP 蒸煮液在不同 pH 時各種組成成分之濃度(Rydholm,1965)

表 1. 白液的一般組成例

Na ₂ O 化合物	以全碱為 100g (Na ₂ O) 之相當克數
NaOH	59.5
Na ₂ CO ₃	14.8
Na ₂ S	25.5
Na ₂ SO ₄	0.2
合計	100.0

表 2. 硫酸鹽製漿法之技術用語

	亦稱 Spent Liquor。KP 或 AP 等鹼性製漿法，蒸煮完了蒸煮釜內所含之母液。色深紅，遠視發黑，故稱黑液。此液中含有植物體溶出之木質素及蒸煮液之化學品等。此黑液可用濃縮燃燒方式以回收熱量及無機藥品。
黑液 (Black Liquor)	
苛性化度	將碳酸鈉 (Na ₂ CO ₃) 用石灰

硫酸鹽製漿的基礎

(Causticity)	乳[Ca(OH) ₂]苛性化成氫氧化鈉 (NaOH)時, Na ₂ CO ₃ 反應成NaOH 之比例 $\text{NaOH} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3) \times 100\%$ (以NaOH或 Na ₂ O表示。)此數值在KP法及AP 法之綠液鹼化之管理上甚為重要。
活性鹼 (Active Alkali)	鹼法 (AP) 及硫酸鹽法 (KP) 製漿蒸煮液中鹼度表示法之一。活性鹼=NaOH+Na ₂ S以 Na ₂ O或NaOH表示。
全鹼量 (Total Alkali)	蘇打法、硫酸鹽法等鹼法製漿時中, 蒸解液中全鹼化合物 (如: NaOH+Na ₂ S+Na ₂ CO ₃ 等), 用Na ₂ O或NaOH表示之值。
白液 (White Liquor)	硫酸鹽法或蘇打法藥液之綠液經苛化後之透明鹼液, 因其色清故稱白液, 可加入蒸煮液使用。
有效鹼 (Effective Alkali)	KP蒸解法之蒸解作用裡鹼量之一種表示法, 以對木片之%表示。有效鹼=NaOH+1/2Na ₂ S。以 Na ₂ O或NaOH表示。
硫化度 (Sulfidity)	KP法內蒸解液之硫化物量的表示法。即Na ₂ S在活性鹼中所佔之面比。硫化度=Na ₂ S / (NaOH+Na ₂ S) × 100% (以Na ₂ O表示。)
綠液 (Green Liquor)	鹼法製漿藥液回收時, 溶解溶融鈉化合物於水中而形成的鹼性溶液。色成墨綠色, 故稱“綠液”其主要成份在AP法裡為 Na ₂ CO ₃ ; KP法則為Na ₂ CO ₃ 及 Na ₂ S等。這些綠液經過苛性化處理即為白液然後可以再作蒸煮藥

液使用。

(二)、蒸煮時木質素的脫離或低分子化的反應 (anonymous, 1989)

以苛性鹼進行脫木質素反應早已被充分研究, 但不明之點尚很多。由於硫化鈉的作用, 脫木質素反應變快, 其結果為在相同的收率下, 木質素含量變低, 非木質素物質的含量增加, 即在相同木質素含量下紙漿的收率變佳。圖 2 為AP與KP二法蒸解時木質素與纖維素的溶出比較。硫酸鹽法較蘇打法有較好的去木質素效果。對纖維素之降解也較蘇打法為低。硫酸鹽鹼性蒸解時, 苛性鈉主要的功效是分解木質素分子使其低分子化, 圖 3 為硫酸鹽蒸煮時木質素醚鍵結的開裂使木質素低分子化而逐漸溶出。反應機制的第一個路徑 (A) 中, 側鏈 α 位置羥 (-OH) 基受到鹼的攻擊, 而解離導致 β 位置的醚鍵結合斷裂, 形成具 (b) 與 (c) 構造的化合物, 而達到低分子化的目的。第二個路徑為鹼使 α 位置的羥基脫離, 而形成 Quinone methide 構造, 更由於硫氫離子 [SH⁻] 的存在與在 α 位置之碳原子反應, 而導致 β 位醚鍵的脫離而形成低分子化, 形成具 (g) 與 (h) 構造的化合物, 或導入羧酸基或是羥基使其變成更具溶解性而溶出如圖 3。

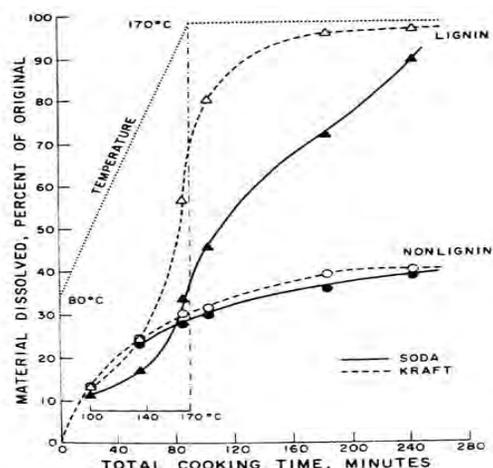


圖 2. AP 法與 KP 法蒸解溶出物質的比較
(anonymous,1989)

硫酸鹽製漿的基礎

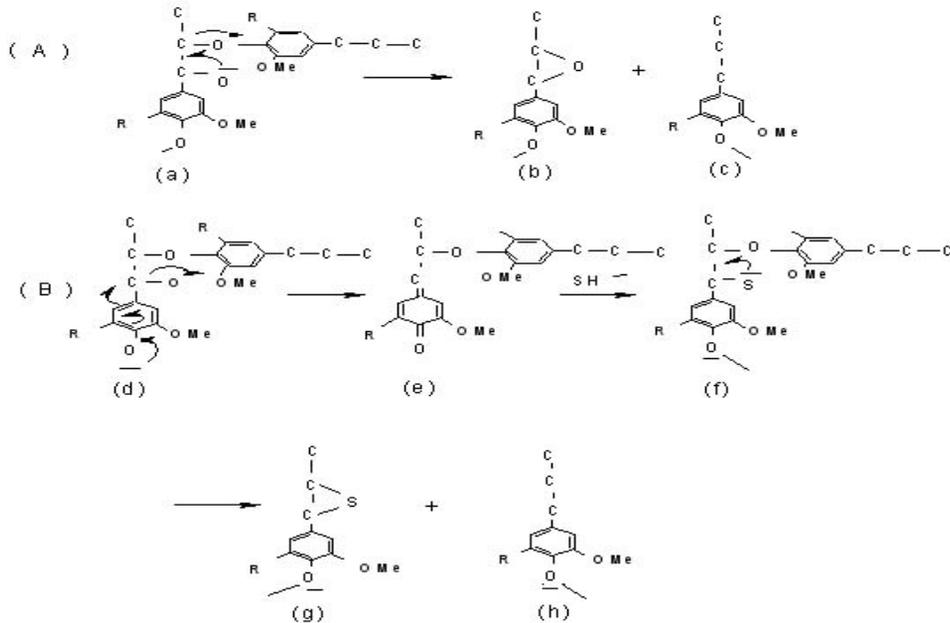


圖 3. 硫酸鹽法蒸煮時木質素醚鍵結的開裂
(R: H 或其他木質素單位)

假設木質素的構造中如香草醇 Vanillin alcohol (I) 殘基，與在蒸解初期則碱的反應使 α 位羥基脫劑生成 Quinone methide (II)。硫化鈉在水中形成硫

化鈉 (NaSH)，Quinone methide 再與硫化鈉反應形成硫醇化合物如 mercaptan (III) 如圖 4。

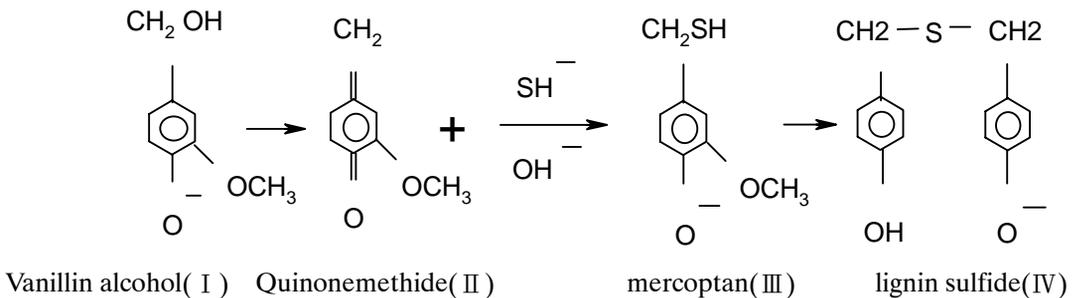


圖 4. [OH⁻] [SH⁻] 在蒸解時與木質素化合物間之反應

假設在沒有硫化物的存在下，則 Quinone methide 與 Vanillin alcohol 之間會有縮合反應的發生，所形成之縮合物 diguaicyl methane (V) 難溶於

碱液如圖 5。相反的有硫的存在 fa 所形成之木質素硫化物較可 dnm 溶於碱液中。

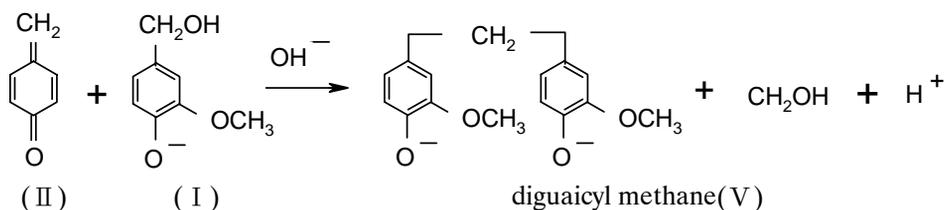


圖 5. 鹼性蒸解時 Quinone methide 與 Vanillin alcohol 間之縮合反應

(三)、蒸解時碳水化合物的反應

化學製漿主要的目的是將纖維素纖維藉由脫木質素反應而釋出纖維，而且不損傷或去除細胞壁中的多醣體。但鹼性製漿並非完全只對木質素具攻擊選擇性，對纖維素、半纖維素也會有相當程度的劣解反應發生。表 3 顯示針、闊葉樹蒸解後各成分組成之變化情形。碳水化合物的損失率高達 20% (對木材)，其中 5% (對木材) 的損失來自纖維素，而且由粘度的降低顯示碳水化合物的聚合度 (DP) 也有顯著隨之降低的現象。圖 6 為蒸解後期木醣量有明顯的下降。圖 7 則為 KP 蒸解後半纖維素的聚合度有急降之現象。表 4 為在蒸解之各階段蒸解初期，脫木質素反應主體相，脫木質素反應殘餘相。木質素及碳水化合物之成分變化之情形。在蒸解初期 (140°C 以下) 碳水化合物即會進行剝皮反應 (Peeling Reaction) 及停止反應 (Stopping Reaction)。除此之外在木質素大量去除

階段 (160°C~170°C 及持溫 1 小時)，碳水化合物含有隨機切斷 (Random cleavage) 之反應發生，產生具新反應性末端基之斷片會再進行剝皮反應。又稱之第二次剝皮反應但通常第二次剝皮反應對紙漿之收率只有 1% 之影響，但分子量的聚合度下降很大。KP 之蒸解較 AP 法之脫木質素反應較迅速乃由於蒸解液中含硫化氫之故，即在 KP 蒸解木質素與硫化氫反應產生較易溶之硫化木質素 (Thiolignin)。由圖 8 為 KP 與 AP 蒸解時木質素的溶出隨蒸解之進行持續的進行，而 AP 法則至木質素溶出一定時則持平，此乃 Na₂S 之有無所導致。同時在蒸解時木質素與非木質素成分 (主要為碳水化合物) 之收率比較顯示。碳水化合物的溶出速度 AP 與 KP 兩法則無明顯之差異，但 KP 法之溶出量較少。

表 3. KP 蒸解後針闊樹材紙漿中成分化學成分百分比 (anonymous,1989)

	Pine		Birch	
Cellulose	35	(39) ^b	34	(40)
Glucomannan	4	(17)	1	(3)
Xylan	5	(8)	16	(30)
Other carbohydrates and various components	—	(5)	—	
Sum of carbohydrates	44	(67)	51	
Lignin	3	(27)	2	
Pitch	0.5	(4)	0.5	
Sum of components (yield)	47	(100)	53	(100)

^aCalculated on a dry-wood basis.

硫酸鹽製漿的基礎

^bFigures in parentheses refer to original wood composition.

表 4. 為在蒸解之各階段中木質素及碳水化合物之成分所發生之反應 (anonymous, 1989)

Phase of Kraft Pulping	Lignin Reaction	Carbohydrate Reaction	Reaction Type
Initial	Cleavage of α -aryl ether bonds in phenolic units	Peeling and stopping reactions	(Vinylogous) β -elimination
	Cleavage of β -aryl ether bonds in phenolic units	—	Intramolecular nucleophilic displacement via thiiranes
Bulk	Condensation reactions	Alkaline hydrolysis of glycosidic bonds, followed by Peeling and stopping reactions	Conjugate addition Intramolecular nucleophilic displacement via oxiranes (Vinylogous) β -elimination
	Cleavage of β -aryl ether bonds in nonphenolic units, followed by Cleavage of α -aryl ether bonds in phenolic units	—	—
Residual	Cleavage of β -aryl ether bonds in phenolic units	Cleavage of carbon-carbon bonds	Intramolecular nucleophilic displacement via thiiranes
	Condensation reactions	Cleavage of carbon-carbon bonds	Conjugate addition
	Cleavage of carbon-carbon bonds	Cleavage of carbon-carbon bonds	Retrograde aldol reaction
	Condensation reactions	—	Retrograde aldol reaction Conjugate addition

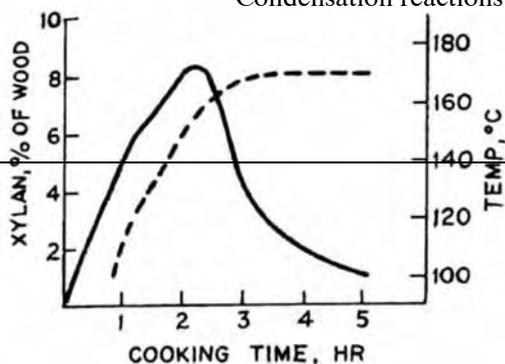


圖 6. 蒸解過程木醣含量之變化 (anonymous, 1989)

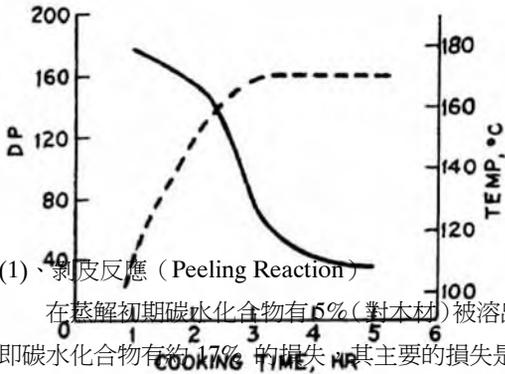


圖 7.蒸解過程木醣聚合度之變化 (anonymous,1989)

(1)、剝皮反應 (Peeling Reaction)

在蒸解初期碳水化合物有約 17% (對木材) 被溶出，即碳水化合物有約 17% 的損失，其主要的損失是由於鹼性條件下的加水分解使碳水化合物引起之剝皮反應。纖維素及半纖維素在鹼性蒸煮下均會有剝皮反應的發生。圖 8 顯示剝皮反應之化學式圖，式中顯示纖維素或半纖維素的還原性末端基受鹼的作用，使碳

水化合物分子之一端進行連續性的剝離。直至相當程度的剝皮反應發生 (約 60-70 個以上的葡萄糖分子被切斷) 後，碳水化合物分子末端基引起分子內轉移，自 isosaccharinic acid 基變成 metasaccharinic acid 基，此反應即為停止反應 Stopping Reaction 後，而安定化碳水化合物，而停止剝皮反應的繼續進行。

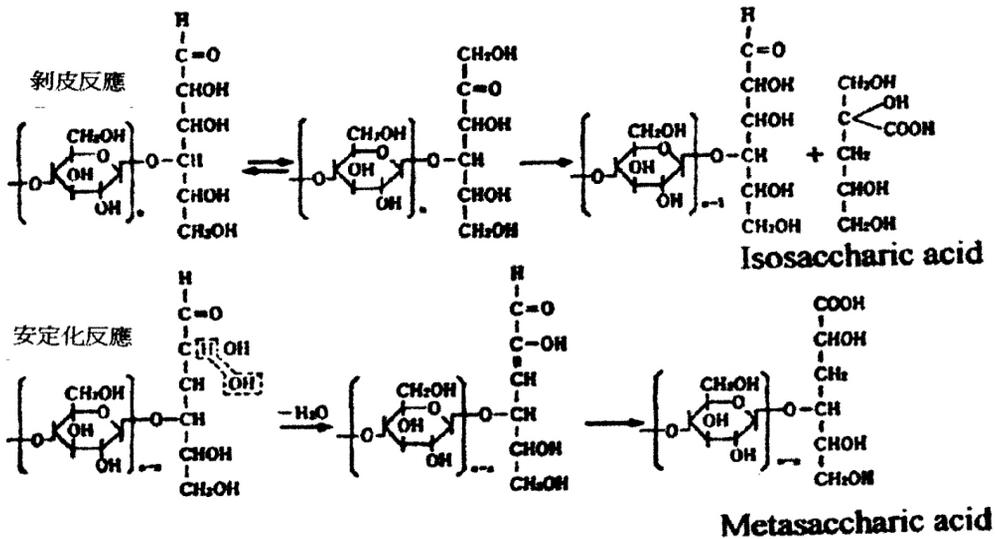


圖 8. 剝皮反應及停止反應之化學反應式 (anonymous,1995)

(2)、隨機加水分解 (Random hydrolysis)

在蒸解高溫階段約 160°C 以上，會因為隨機糖鍵結的開裂 (random cleavage)，使碳水化合物鍵產生新的還原性末端基，因此會產生第二次的剝皮反應，但通常第二次剝皮反應對紙漿收率約只有 1% 的影響，但對分子量 (聚合度) 的影響很大。

(3)、氧化反應導致 C-C 間鍵結的開裂

硫酸鹽法中碳水化合物除剝皮反應外，加水分解反應外也會被氧化，尤其在高溫時而導致分子量之下降，即葡萄糖糖分子 (C₂-C₃間鍵結) 之開裂而使粘度下降，導致紙漿強度降低。

(四)抽出成分的抽出

硫酸鹽製漿的基礎

酸性蒸煮時木材之抽出成分尤其是心材成分，容易阻礙蒸解造成樹脂障礙，在碱性之蒸煮之硫酸鹽法蒸解時樹脂成分易被皂化而溶出，故樹脂障礙較少。近年料源問題，大量南洋材的應用，仍有樹脂障礙發生，此類障礙之發生主要是由於樹脂成分中之非皂化(unsaponifiables)成分所導致。

四、影響蒸煮之因子

影響紙漿的收率、紙漿的品質之蒸解變因很多，其中主要的因子有(1)、原木的種類及品質，(2)、木片的大小及滲透，(3)、藥品的添加量，(4)、藥液的濃度，(5)、藥液的組成(硫化度)及(6)、蒸解溫度及時間等(Wenzi,1967)。

(一) 木材的種類及品質

硫酸鹽蒸解適用的樹種，無論針、闊葉樹材均宜，因此近年來相當普遍，但樹種不同其化學組成亦隨之不同，如木質素含量、抽出物含量均不同，為了有效率之蒸解，因此依不同樹種而採用適宜之蒸解條件。

(二) 木片的大小及滲透

碱性蒸解液可使木片之細胞壁膨潤，藥液之滲透較中性或酸性蒸解要快，故其滲透之因子不若硫酸製漿法(Sulfite pulping)重要，但為求相同品質的紙漿，木片大小須盡量均一。

(三) 藥品的添加量

依原料木片種類及活性鹼的添加量木片木質素含量及紙漿品質一般為15%~25%如表5。針葉樹木質素較高，其藥品添加量較闊葉樹高。製備漂白漿較未漂漿添加量為高。製造漂白級紙漿在蒸解階段儘量去除木質素，而未漂級紙漿則採用較低添加量而求取較高的紙漿收率。添加量過低則有礙木質素的溶出，而導致蒸解不充分。添加量過多則會過量蒸解紙漿之收率低、紙漿品質差。圖9為有效鹼添加量與紙漿收率的關係。

表 5. 硫酸鹽法蒸煮用藥條件

	漂白用紙漿	未漂白用紙漿
活性鹼添加量(%)	20~25	15~20
活性鹼濃度(g/l)	60	50
硫化度(%)	20~30	20~30

(四) 蒸解液的濃度

蒸解液濃度與液比有直接之關係，也是影響蒸解之重要因子之一。濃度高則脫木質素速度快、熱量之效率高，但相對的也會促進纖維素的降解。一般常用的液比為3~3.5 L/kg，藥液的濃度為40~60 g/L。

(五) 蒸煮液的硫化度

硫酸鹽法中硫化度反應影響蒸解很大。蒸解藥液中除苛性鹼與硫化鈉為主成分外另含有碳酸鈉及硫酸鈉等。藥液中之硫化氫與木質素結合成硫化木質素；而可溶於鹼液中。另外，硫化鈉也會抑制碳水化合物之過度的作用，因此達到紙漿的收率及品質的改善。硫化度過低則所得紙漿則與蘇打法紙漿(Soda pulp)相近。硫化度過高則蒸解作用過低。一般硫酸鹽法蒸解的使用硫化度為15~30%。

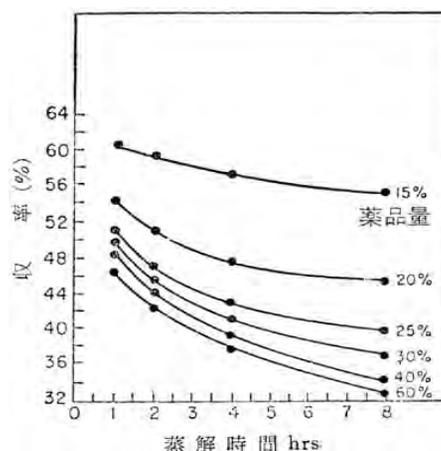


圖 9.有效鹼添加量與紙漿收率的關係(川瀨，1967)

(六) 蒸解溫度及時間

硫酸鹽法製漿的目的是儘量在蒸解的過程中溶出愈多木質素，即是在所得之紙漿中達到低木質素含量，此也可說是蒸煮到紙漿達到卡巴價的目標值 (target kappa number)。以往沒有適切的方法可以評估蒸解過程中紙漿的卡巴值，因此漿廠通常由蒸煮條件來預測紙漿的卡巴值。蒸解之最高溫度為 160°C~170°C 針葉樹材通常較闊葉樹高 10°C，溫度高則反應速率快，但對碳水化合物之降解也變大，導致紙漿的收率及品質均低下。Vroom (1957) 將蒸解時間及溫度合併為一個簡單可變因子而將時間及溫度變成一個簡單的數值，此數值稱之 H factor。即將在 100°C 時處理 1 小時之效率定義為 1。表 6 為在不同溫度時之相對反應速率，計算並累積其值稱之全 H factor。除了 H factor 通常用來做為蒸解釜控制之因

子，也有其他修飾的方法把用碱量 (alkali charge) 及硫化度 (sulfidity) 併入一起考量。H factor 顯示在蒸煮曲線下相同的面積，如圖 10。所採用的木片種類大小、厚薄也常為影響因子之一，不同之木片甚至有 H factor 及碱添加量均相同，也無法達到同一品質的紙漿。其原因主要是木片不是均一的，隨著樹種組成，樹皮率、含水率、木片的大小分佈及劣化程度的不同，木片的品質也隨之不同。木片的品質及碱添加量影響蒸解時碱的濃度，某些工廠對殘碱也進行蒸解終期碱濃度的控制，由此值來補充 H factor 的不足，及木材品質之差異及用碱量的不同。蒸煮採用相同的 H factor 應可得相同之紙漿收率及木質素含量 (圖 11)。即使在不同的溫度下採用相同的 H factor 蒸煮其去木質素效率應為相同的。

表 6. 蒸解製程中 H-factor 的計算 (anonymous,1995b)

Time from start (hrs)	Temp. (°C)	Relative react. rate	Average rel. react. rate	Time period	H-factor contribution
0.0	90	0			
0.25	105	2	1	×0.25	0
0.5	120	9	6	×	1
0.75	135	41	25	×	6
1.00	150	165	103	×	26
1.25	165	608	386	×	97
1.50	180	2057	1332	×	333
2.00	180	2057	2057	×0.5	1028
Total					1491

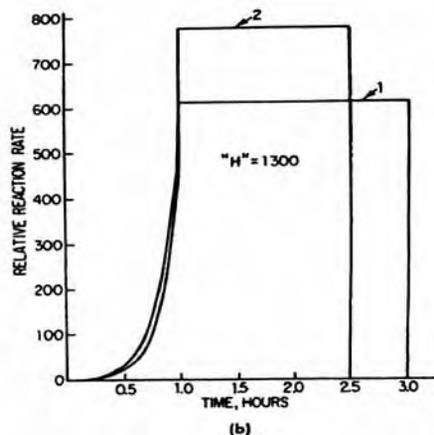
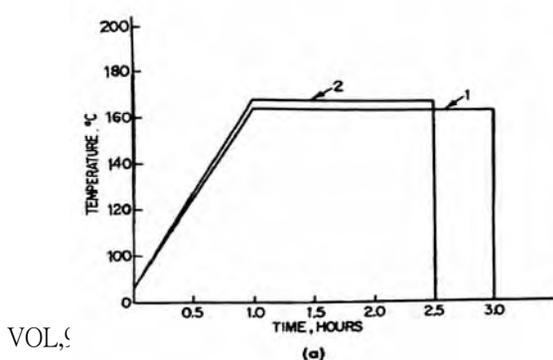


圖 10. 硫酸鹽蒸解之蒸煮程序 (Time schedule) 及 H factor 的示意圖(anonymous,1995b)

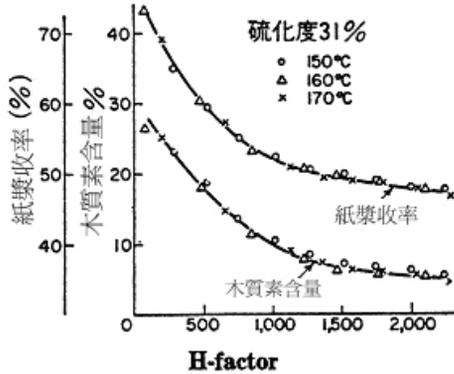


圖 11. 硫酸鹽法製漿 H-factor 與去木質素反應之關係 (川瀨, 1967)

五、硫酸鹽法之製漿動力學

(一)、硫酸鹽法蒸煮時脫木質素的反應階段

一般硫酸鹽法蒸煮時脫木質素的反應歷程可分為三階段，即初始相、主體相脫木質素和殘餘相階段。如圖 12 顯示蒸解過程中三相的去木質素反應時木質素量之變化及有效鹼消耗量。初始相時消耗大量的有效鹼卻只能去除極小部分的木質素，其主要之反應為木質素分子酚型 α -芳香基醚鍵結斷裂 (Cleavage of α -aryl ether bonds in phenolic units) 和酚型 β -芳香基醚鍵結斷裂 (Cleavage of β -aryl ether bonds in phenolic units)。

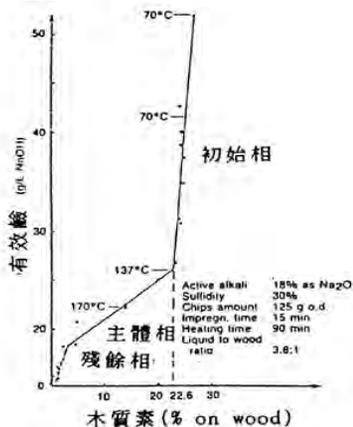


圖 12. 蒸煮過程中有效鹼與木質素之關係 (Mortimer et al, 1984)

當蒸煮溫度高於 150°C 時則去木質素反應進入主體相，無論去木質素量及去木質素速率有明顯之增加，此階段有效鹼的消耗較慢，但去木質素速率快，約可脫除 60~70% 的木質素，此階段主要是木質素非酚型 β -芳香基醚鍵結的斷裂 (Cleavage of β -aryl ether bonds in nonphenolic units) 和酚型 β -芳香基醚鍵結的斷裂以及碳-碳鍵的斷裂 (Cleavage of carbon-carbon bonds)。

在最高溫度持溫的末段會出現殘餘相，在此一階段有效鹼的消耗量持續擴大，但木質素僅有少量的溶出，去木質素之反應主要為碳-碳鍵結的斷裂。殘留在紙漿中的木質素若要以蒸解方式完全去除將造成碳水化合物強烈的降解外，還會影響到未漂紙漿的性質。因此殘餘相也就成為控制紙漿強度的重要階段，最後殘留於紙漿中的木質素則以漂白方式去除。

製漿反應屬於非均一相反應，而其反應程序可大略分為以下五個步驟如圖 13：①.蒸解液中之 (OH^-) 、 (HS^-) 離子由蒸解液傳至木片表面。②.藉由擴散作用由木片表面進入裡層。③.離子與木片成分產生化學反應。④.反應後的產物再度藉由擴散作用傳至木片表面。⑤.反應產物由木片表面溶出至蒸解液 (Rydholm,1965)。

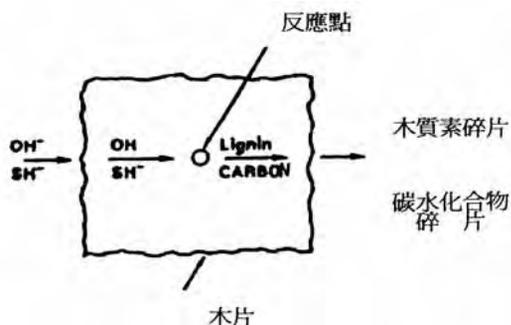


圖 13. 硫酸鹽蒸煮時蒸解液的輸送與反應步驟

因而使用薄木片在蒸解反應進行前浸漬於蒸解液中，利用鹼達到膨潤，儘可能達到均一相。全部反應中，五個步驟中最慢的步驟決定了整體反應的速率，成為速率控制 (Rate controlling) 的因子。前面五項中，①.和⑤.步驟較不重要，而②.和④.步驟則扮演著重要的角色。

在硫酸鹽法製漿動力學探討中一般儘量降低質傳 (Mass transfer) 的重要性，通常將木片磨成木粉或者極薄的木片，如此可結合擴散作用及用藥濃度對製漿速率的影響。當輸送現象 (Transfer phenomena) 問題解決時，由於蒸煮過程中蒸解液中的成分不斷地變化，使得動力學的發展並非如此簡單。且由於木質素本身並非一單純化合物，因此對蒸解液有不同的反應性，更增加了製漿動力學的複雜性。

(二)動力學研究之回顧

Vroom (1957) 是最早企圖對硫酸鹽法蒸煮速率提出解釋者，他在 1957 年提出 H-factor 的觀念，將蒸煮時間和溫度結合為一變數作為蒸煮的控制。Vroom 假設硫酸鹽法蒸煮木片反應活化能為 32kcal/mol，並以 100°C 時的反應速率常數為基準，以在 100°C 時相對速率常數為 1 為基準，利用各溫度時之相對反應速率則可以 Arrhenius 方程式計算出，即假設在 100°C 以前脫木質素反應並未開始，如圖 11 所顯示。

$$H = \int kr dt$$

$$kr = k / k_{100} = \exp(43.2 - 16113/T)$$

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

其中 kr = 相對反應速率常數； k = 速率常數； A = 頻率因子； Ea = 活化能； $R = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{°K}$ ； T = 絕對溫度 (°K)

在蒸煮過程中可利用 H 因子來調整溫度和時間以確保一定的蒸煮得率和去除木質素效果 (Wilder and Han, 1962)，如果蒸解釜突然斷電，可利用 H 因子估計升溫時間和保溫時間加以調整。

Wilder 和 Han 在 1962 年以化學反應的觀點提出的動力學方程式嘗試解釋到脫木質素的問題，以實驗的方法求出脫木質素反應的反應級數。

$$r = -dL/dt = KL^l$$

其中 r = 反應速率； L = 木質素含量； l = 反應級數

到了 1965 年 Wilder 和 Dalesk (Wilder and Dalesk, 1965) 再度提出的脫木質素反應動力學中將鹼液的成分 $[OH^-]$ 離子和 $[HS^-]$ 離子納入反應速率程中，至於製漿動力學的模式已成為一較固定的型式。

$$r = -dL/dt = [OH^-]^m \cdot [HS^-]^n \cdot L^l$$

n, m, l 反應級數

(三)製漿動力學方程式之推導

製漿動力學必需分成不同相予以探討，因為各相的條件並不盡相同，實驗的變數主要為持溫溫度、 $[OH^-]$ 濃度和 $[HS^-]$ 濃度等三項。因為在蒸煮的初期可萃出成分 (extractable substance) 會消耗大量的鹼，故實驗之前必需將木片磨成木粉並以醇苯混合液萃取木粉中的可萃物，並將木片磨成木粉排除滲透和擴散作用影響速率控制因素。且蒸煮必需以高液比進行，如此才能維持固定的反應藥品濃度，因為傳統批式的蒸煮條件會使實驗過程中用藥濃度一直

硫酸鹽製漿的基礎

在遞減，而無法達到控制變數的目的。因此高液比可達到下面四項要求：(1)降低蒸煮過程中蒸解藥品濃度的變化。(2)消除蒸解液濃度梯度的問題。(3)同時確保去木質素反應的恆溫環境。(4)降低蒸解液對試材滲透問題。

蒸煮過程必需保持恆溫，並且盡量縮短昇溫和蒸解完成時降溫的大約時間，因為溫度的高低和時間的長短會影響到蒸煮的結果進而影響實驗的精確性。

1、木質素級數之推導

以化工上動力學推導動力方程式的慣用方法，即是將各個反應變數 (Variables) 固定，每次只改變一反變數，觀察反應速率變化情形，然後求出各個反應級數 (Order)，而求得反應動力學方程式。

對製漿動力學而言，由於木質素的複雜性對其結構並非完全了解，所以尚未有人真正了解其反應機構 (Reaction mechanism) 且以為斷定其反應步驟 (Reaction steps) 和瓶頸步驟之基礎，再加上製漿反應為一非均一相反應，更增加反應的複雜性，也就無法推導出真正的動力學方程，只能就所有的反應物 (Reactants) 來表示，導出動力學方程式(1)，如下式：

$$r = -dL/dt = k[OH^-]^m \cdot [HS^-]^n \cdot L^1 \dots \dots \dots (1)$$

其中 r=反應速率； L=木質素含量； m,n,1=反應級數； k=反應速率常數； t=保溫時間

反應速率以上述的程式表示時，當 [OH⁻] 和 [HS⁻] 的濃度固定時，式 (1) 可表成

$$-dL/dt = k'L^1 \dots \dots \dots (2)$$

積分式 (2) 可得式 (3) 式

$$L^{1-1} - L_0^{1-1} = (1-1) \cdot k't \quad | \quad \neq 1 \dots \dots \dots (3)$$

$$k' = k [OH^-]^m \cdot [HS^-]^n \dots \dots \dots (4)$$

此時木質素 (L) 則成為時間的函數，則其反應級數 (1) 可用試誤法 (Trial and error) 求得，如圖 14。

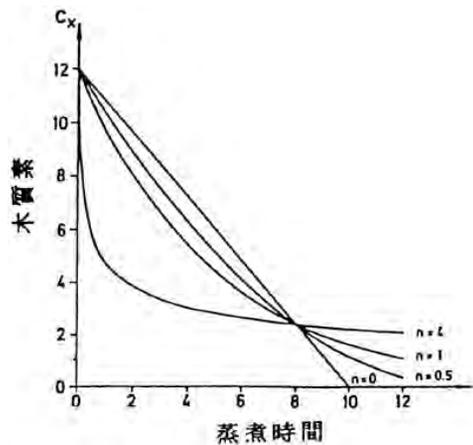
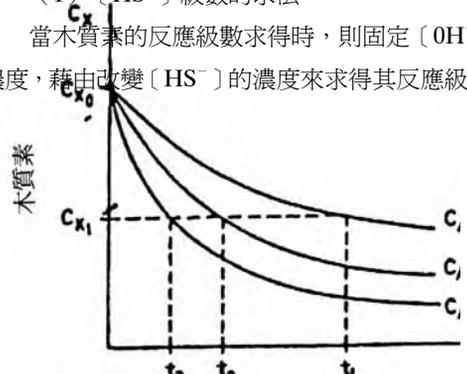


圖 14. 不同木質素反應級數之蒸解過程

2、蒸解液濃度的效應

(1)、[HS⁻] 級數的求法

當木質素的反應級數求得時，則固定 [OH⁻] 的濃度，藉由改變 [HS⁻] 的濃度來求得其反應級數 n。



(2)、同理，固定〔HS⁻〕的濃度藉由改變〔OH⁻〕濃度亦可求得〔OH⁻〕的反應級數m，若木質素的反應級數為1(即1=|)時，(3)式則改寫為

$$\ln L_r - \ln L_o = k' t \dots\dots\dots(8)$$

圖 15. 不同蒸解液濃度對木質素蒸解情形

圖 15 為不同的〔HS⁻〕濃度蒸解的情形，殘留的木質素和保溫時間的關係，當固定木質素時，由式(3)得到(5)

$$\Delta L = L_r^{1-n} - L_o^{1-n} = k_1 [HS^-]^n \cdot t \dots\dots\dots(5)$$

$$k_1 = (n-1)k [OH^-]^m \dots\dots\dots(6)$$

由於Lr和〔OH⁻〕為固定，則ΔL和k1為常數，取對數後

$$\log(1/t) = n \log [HS^-] + C \dots\dots\dots(7)$$

$$C = \log k_1 - \log \Delta L$$

由log(1/t)和log〔HS⁻〕作圖求其斜率，即為〔HS⁻〕的反應級數n，如圖 16。

則ln Lr和持溫時間 t成線性關係，如圖 18。由圖 17 可作為主體相和殘餘相的判別，因為當相不同時(8)式的斜率k' = k〔OH⁻〕^m · 〔HS⁻〕ⁿ，會有所不同，因為相的改變m、n值和k值皆會改變，而k (=Ae^{-Ea/RT})值的改變亦即活化能和頻率因子的不同所致。

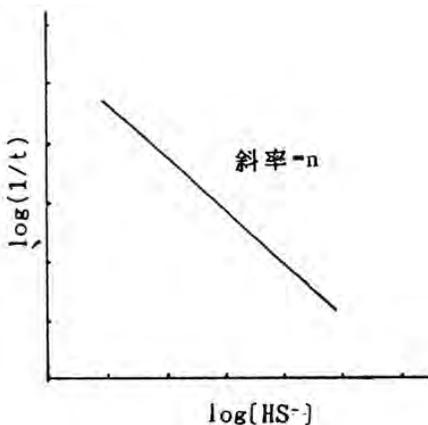


圖 16. 〔HS⁻〕濃度與蒸解時間之關係

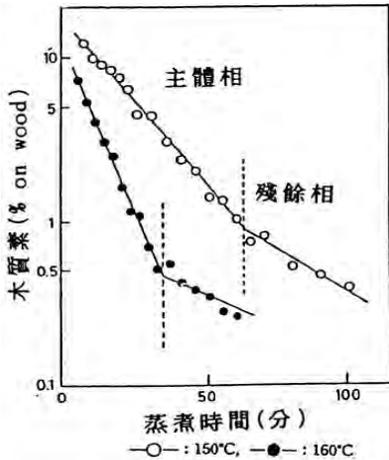


圖 17. 主體相與殘餘相蒸煮過程

3、溫度效應

由 (1) 式得知欲求得反應速率常數中的活化能和頻率因子，則可藉由固定 [OH⁻] 和 [HS⁻] 的濃度，改變蒸解溫度以求得不同溫度的反應速率常數 k，由 (8) 式可求得 k'，

$$\text{而 } k' = k [OH^-]^m [HS^-]^n \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{k}{Ea/RT} = \frac{Ae}{B} \dots\dots\dots(11)$$

$$\ln k' = \ln A - Ea/RT + \ln B \dots\dots\dots(12)$$

$$B = [OH^-]^m [HS^-]^n$$

將(12)式重排，

$$\ln k' - \ln B = \ln A - Ea/RT \dots\dots\dots(13)$$

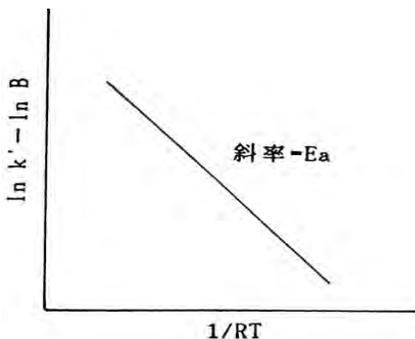


圖 18. 活化能與頻率因子之求得

由 $\ln k' - \ln B$ 和 $1/RT$ 作圖求得斜率即為活化能，截距則為 $\ln A$ ，可求得頻率因子 A 。

五、製漿動力學之應用

(一)、蒸煮之控制 (Wells and Baily, 1988,1989)

最早應用於蒸煮控制操作應算是 H 因子，藉由 H 因子的控制達到所要求的蒸解度，但畢竟 H 因子不算是個很完備的方法，它忽略了樹種的差異性及蒸解用藥的重要性，但由於它的簡單與方便而受到廣泛的使用。如今發展出更精緻的製漿動力學，則可做更準確的控制與預測。例如利用有效鹼偵檢器對蒸解釜中的蒸解液進行偵檢，利用動力學方程式做有效的控制。另外可以導出如 (14) 式的鹼消費動力學方程式，

$$-dc/dt = \alpha \exp(-Ac - Bc/T)L^1C^c \dots\dots\dots(14)$$

其中 Ac = 鹼消費頻率因子

Bc = 鹼消費活化能

C = 有效鹼濃度

α = 常數

c = 有效鹼反應級數

利用 Newton-Raphson 方程式

$$C_{n+1} = C_n - \frac{F(C_n)}{F'(C_n)} \dots\dots\dots(15)$$

預測蒸煮過程鹼濃度的變化，代入脫木質素動力學方程式中做蒸解結果的預測與設計。

(二)、連續式蒸解釜之設計 (Wilsom and Kerr,1976)

連續式蒸解釜的設計可利用質量平衡 (Mass balance) 來達成，如圖 19。

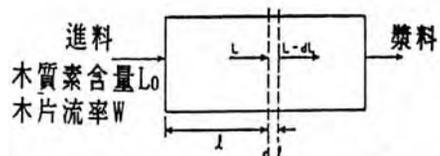


圖 19. 連續蒸解釜之圖示

$$r = -dL/dt \rightarrow dt(-dL)/r$$

$$t = \int (-dL)/r$$

其中 r = 反應速率； L = 木質素含量； t = 保溫時間

如果 W 為單位時間進入蒸解釜木材的質量， L_0 為進料時單位質量，木材中木質素的質量， L 為進入反應器深度 l 時之木質素含量，得到下式(16)：

$$V_r / W = \int_{L_0}^L (-dL / \rho r) \dots \dots \dots (16)$$

其中 V_r = 反應器體積 = $A \cdot l$ ； A = 反應器截面積； ρ = 木材比重；

單位體積填充之木材質量含液體及反應產物
如此即可求得連續式蒸解釜的體積 V_r 。

六、改良式 KP 蒸解法

牛皮漿蒸解度愈高則不僅漂白藥品費用、漂白廢水之負荷也能減輕，但實際上紙漿的卡巴值若不維持一定的水準，則紙漿的粘度，甚至紙漿的強度會有下降的現象。北歐開發改良的 KP 製漿法稱之延伸脫木質素法 (Extended delignification)(Mera and Chanberlrin,1989)，已經實際在運作，以本法製漿較一般 KP 法之卡巴值低，而且能維持紙漿的粘度及強度。另外，為了改善 KP 法之低收率法尚有很多方法也被開發，其中以 MOXY 法及蔥醌類添加法已被實際應用。

(一)、延伸脫木質素法 (Extended delignification)

延伸脫木質素法又稱 MCC (Modified Continuons cooking) 或稱 (Modified Kraft Process)，蒸煮途中調整鹼之濃度，使蒸解後段之黑液中溶解木質素降低，而維持其紙漿粘度，與常法之 KP 相若，而 Kappa 值較常法製漿為低。具體的作法是 ①、在整個蒸煮過程中鹼的濃度維持在較低的水準且能平均，因此在蒸解初期降低鹼的濃度，而在蒸煮後期提升鹼的濃度。②、在蒸煮反應最盛的時期，即在去木質素反應的主體相 (bulk delignification) 的初期，儘量提高蒸解液的硫化度。③、儘量在蒸解後期降低溶解木質素及 Na 的濃度。④、降低在蒸解初期及蒸解後期之蒸解溫度。上述幾種處理均是增加蒸解時對木質素攻擊選擇性的作法。此法應用在芬蘭的 Varkaus 工廠的實際運用結果顯示如圖 20，圖中顯示其 Kappa 值由常法的 32 降到改良法的 25。紙漿的極限粘度則與常法相同維持在 1100dm³/kg (32.5CP)。由於卡巴值的降低當然可以減少漂白藥品的使用量。表 7 為後續漂白段對漂白液及漂白藥品成本之差異。

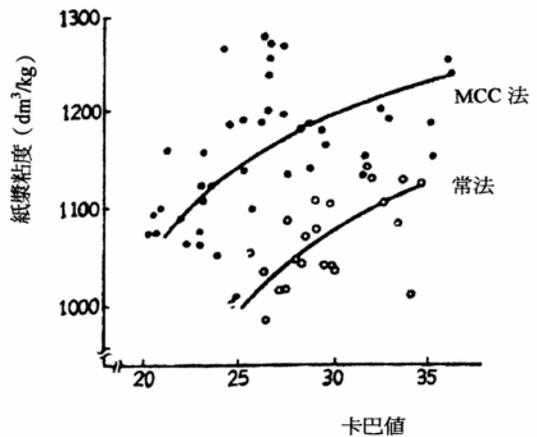


圖 20. 常法硫酸鹽法及 MCC 法之脫木質素選擇性之比較

硫酸鹽製漿的基礎

表 7 MCC 法與氧漂組合漂白流程之效果
(漂白流程 O (DC) EDED, 白度 90%)

蒸 解 法	卡巴值		BKP 粘 度 dm ³ /kg	全 收 率 %	漂 白 藥 品		氯 使 用 量 kg Cl/t*
	蒸解段	O2 段			消 費 量 kg act Cl/t	成 本 價 差 SEK/t	
通常法	32.6	16.5	890	44.0	51	—	2.4
Mod. (MCC)	25.4	12.0	900	43.6	35	-20*** (-600)円	1.6
Mod. * * (MCC)	29.0	12.0	—	44.0	—	-30	1.6

有機氯使用量由 C,D 段之藥品消費依以下程式計算。

$$Cl \equiv 0.07 \left(Cl_2 + \frac{Cl}{2} + \frac{ClO_2}{5} \right)$$

**理輪值

粘度的單位：dm³/kg = 29.5 mPa•s

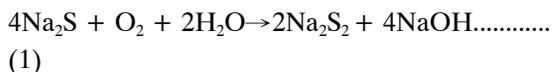
(二)、多硫蒸解 (MOXY) 法

以多硫 (Polysulfide) 蒸解法，製漿可得較高的紙漿得率，已經為製漿人員周知之事實。因藥品的回收法未能完全確立，因此未能較早實用化。多硫化物能將半纖維素末端的醛基氧化而使其安定化，而使半纖維素的剝皮反應 (Peeling Reaction) 得以抑制，而達到提升紙漿收率的目的。MOXY 法為美國 Mead 公司開發成功的，將白液以接觸氧化法，即經

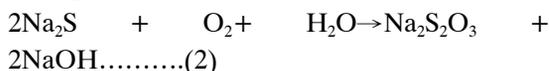
耐水處理的活性炭上通過白液與空氣製成蒸解液 (orange liquor)。

白液氧化

主反應：



副反應：



比較 MOXY 法與 KP 法之蒸解顯示在同一鹼添加率同一蒸解過程時約有相同之蒸解速率。多硫法較常法有稍高之收率，漂白後也維持相同之收率差。MOXY 法之紙漿較 KP 容易打漿，抗張力相若，但有較低之撕裂強度。表 8 為使用日本針、闊葉樹材之試驗例。

表 8. MOXY 法與 KP 法之蒸解•漂白試驗比較 (紙ノ技協誌，1992)

蒸解法	國產闊葉樹		國產針葉樹		備註
	KP	MOXY	KP	MOXY	
活性鹼添加率(%)	18	18	18	18	最高溫度：165°C
多硫化物添加率(%)	0	1.4	0	1.4	持溫時間：120min
卡巴值	14.6	14.3	21.8	21.6	昇溫時間：55min
未漂紙漿收率*(%)	49.0	50.1	47.3	49.0	
未漂紙漿收率差*(%)	—	1.1	—	1.7	
漂白收率(%)	88.9	89.5	90.0	90.1	

漂白紙漿收率(%)	43.6	44.8	42.6	44.1	CEHPED
漂白紙漿收率差(%)	—	1.2	-6.1	1.5	
相對粘度	6.0	5.9	91.2	5.9	
白度(%ISO)	92.6	92.4		92.0	
未漂紙漿性質					
PFI 轉數	7.100	6.600	9.500	8.000	游離度 300mL.C.S.F.
比破裂度	5.5	5.4	8.9	8.8	
比撕裂度	87	84	113	97	
裂斷長(km)	7.7	7.7	10.1	10.1	
耐摺強度(次)	460	570	3.500	3.100	

* 未漂紙漿收率 = 未漂精選收率 + 0.5 × 含渣率

(三)、蒽醌類添加蒸煮法 (Algar et al;1979)

蒽醌類添加之蒸煮效果，早在 1972 年由東德人發現，添加蒽醌磺酸鹽於鹼性蒸煮，可以有有效的抑制碳水化合物之降解，促進脫木質素反應之進行而有提升紙漿收率。其後之研究者在 KP 法(Kotani et al,1983)、蘇打法、多硫製漿法、中性或鹼性亞硫酸蒸解法中添加微量的 anthraquinone, anthrohydroquinone, 1,4,hydro-9,4,dihydroxyanthracene (Tetrahydro

anthroquinone) 等明顯的改善蒸解速率，減少鹼的添加量，而且有增加收率、改善品質之明顯功效，已常被應用。圖 21~圖 26 為商業之製漿法。添加蒽醌改善收率其主要原因為促進脫木質素反應及緩和蒸解條件而使碳水化合物損傷較少。更由於蒽醌對碳水化合物末端基的氧化反應而抑制剝皮反應的效果 (表 9)。另外，添加蒽醌在不影響紙漿品質條件下也可採用低硫化度硫酸鹽及蘇打蒸解，也是抑制蒸煮臭氣之方法。

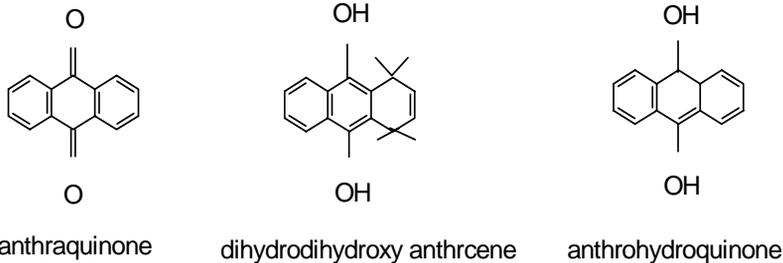


圖 21. 蒽醌添加蒸解所採用之化合物

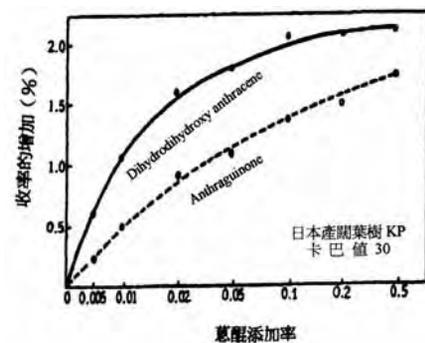


圖 22. 蒽醌硫酸鹽法之蒸解收率的改善
(紙パ技協會，1992)

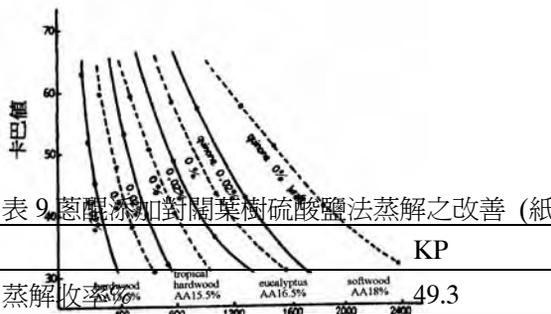


圖 23. 蒽醌硫酸鹽法之蒸解速度的改善
(紙パ技協會，1992)

表 9. 蒽醌添加對闊葉樹硫酸鹽法蒸解之改善 (紙パ技協會，1992)

	KP	KP 添加 0.02% 蒽醌
蒸解收率%	49.3	51.0
篩選殘渣率%	0.5	0.2
卡巴值	21	20
漂白流程	CEHED	
白度%	88.5	88.7
漂白收率%	94.1	94.5
粘度 cPs	14	17
漂白漿品質	(游離度 450mL C.S.F.)	
比破裂強度	5.0	5.5
裂斷長	5.9	6.2
比撕裂強度	95	98
不透明度%	640.2	64

(1)、蒽醌添加蒸解的工廠實際運用

A、Quinone 類蒸解助劑世界之製漿造紙工業主要採用之蒽醌類化合物有 Anthraquinone (AQ) 及 Dihydro dihydroxyanthracene 的二鈉鹽 (DDA)，SAQ (soluble anthraquinone) 即為 DDA 的水溶液。DDA 為 tetrahydro-9,10-Qntra quinone (THQ；商品名稱之 SAQ；soluble anthraquinone) 以 NaOH 中和得到之紅色鈉鹽。AQ，DDA，THAQ 的化學構造式如圖 24。

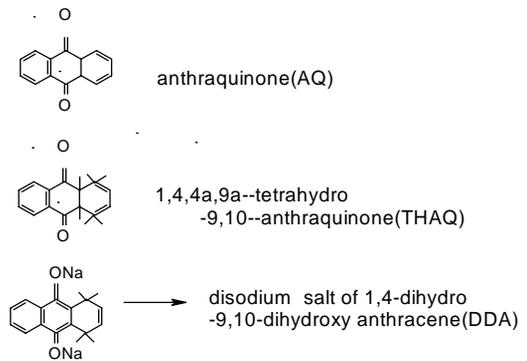


圖 24. 蒽醌化合物的化學構造式

硫酸鹽製漿的基礎

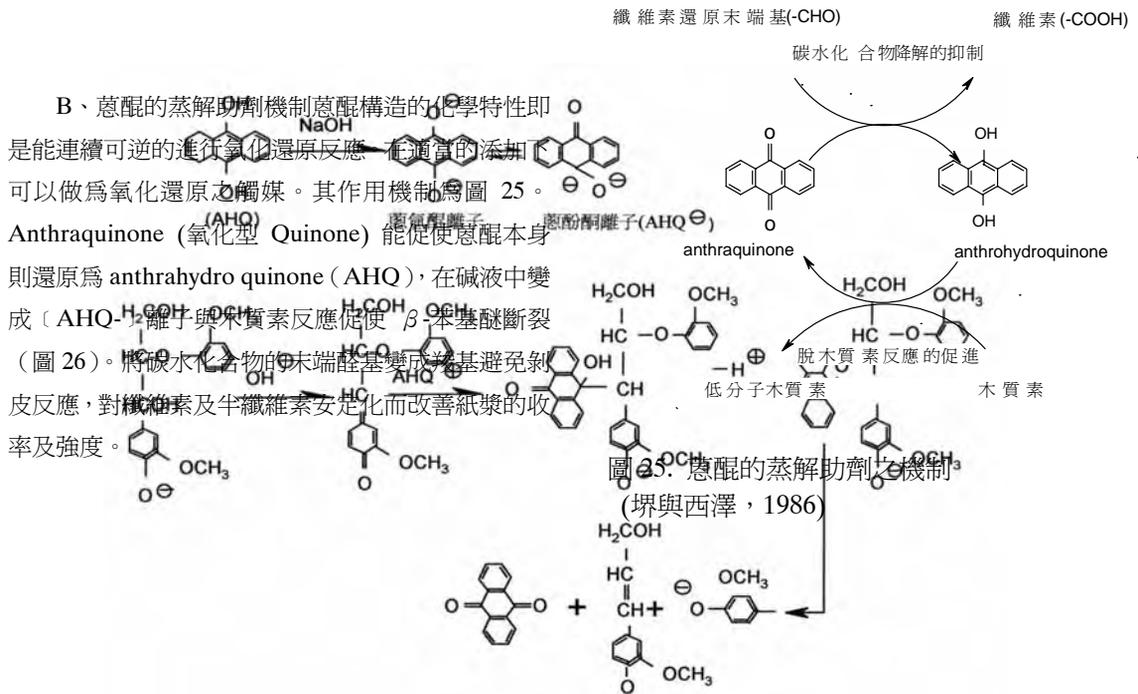


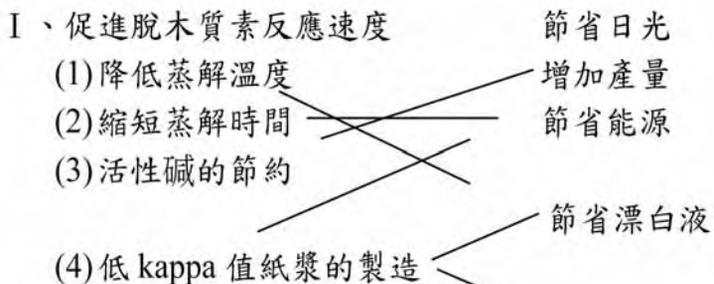
圖 26. 木質素 β-苯基醚與蒽醌的反應

C、蒽醌蒸解助劑效果

如上所式 Quinone 類化合物做為蒸解助劑之效果有二點，(1)、促進脫木質素反應之進行 (促進 β-phenyl ether 結合的開裂)。(2)、纖維素類的安定

化(糖類)末端醛基的氧化。其做為蒸解助劑對蒸個蒸煮之改善效益如下並整合如表 10。

表 10 Quinone 的作用效果



(a)、活性鹼需求量的降低，收率的改善

大約在 SAQ 0.03% (對 O.D. Chip) 的添加量下活性鹼約可減少 1~1.5% (圖 27,28)，在 Kappa 值 60~70 左右時收率有約 5% 的改善。在低卡巴值製漿時有效鹼之減少率則最大更化減至 10%。

(b)、蒸解溫度的下降

AQ 的添加可降低蒸解溫度，當然可減少加熱之高壓蒸氣。光此點即可抑制糖鍵的分解反應。大約在 0.03~0.05% 的添加量下可降低蒸解溫度 1.5~5°C。

(c)、蒸解時間的短縮

在 SAQ (0.03%) 的添加量下，H-factor 可減少 200-350，在 0.05% 的添加率下或縮短蒸解時間 35%。

(d)、紙漿收率的改善

AQ 添加量 (0.05%) KP 蒸解，卡巴值與收率之關係顯示如圖 27。在製造紙箱級硫酸鹽紙漿，明顯顯示收率改善 1.0~1.5%。

(e)、紙漿明度的改善

DDA 所添加之 KP 紙漿，在同一卡巴值下明度約有 1~2% 的改善。在製造紙板級 KP 則明度改善更高，即製造較高卡巴值紙漿 (收率較高) 即可達到應用之需求。

(f)、降低紙漿之卡巴值即可減少漂白工程之負荷。

(g)、低硫化度的蒸解

目前使用 KP 因採用多量之硫化氫，因此在製程中會產生具有臭之硫化物，臭氧亦為製漿公害之一，添加 AQ 之 KP 蒸解臭氧有明顯之抑制效果。表 11 蒽醌添加蒸解效率的改善 (堺與西澤，1986)

(a) 收率之改善

	DDA 添加	Labo , Mill	條件
1	0.02%	1.5%	Kamyr,soft,3°C down
2	0.02%	1.8% 2.1%	Batch,soft,AA 10%減
3	0.05%	1.0% 1.5%	Batch,hard,AA G%減

(c) 蒸解時間之降低

	DDA 添加	Labo , Mill	條件
10	0.05%	35% 35%	hard , Batch
11	0.03%	20% 17%	hard , Batch
12	0.05%	25% 30%	soft , Batch
13	0.03%	25% 27%	hard , Batch

(b) 蒸解溫度之降低

	DDA 添加	Labo , Mill	條件
6	0.02%	3°C 3°C	Hard, Kamyr
7	0.02%	2°C 2°C	1.5~ Soft , Kamyr
8	0.05%	5°C 5°C	hard , Batch
9	0.02%	3°C 4°C	hard , Batch

表 12. 為添加 AQ 有無之 KP 臭氣發生量之比較

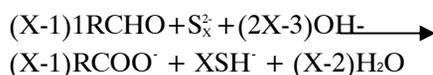
蒸 解 法	蒸解釜	濃縮設備	回收鍋爐	計	對 KP 減少率
KP (硫化度 30%)	0.113*	0.727	33.25	34.09	—
KP (硫化度 5%) + DDA 0.02%	0.045	0.036	1.530	1.611	95%
Soda 蒸解 + DDA 0.05%	0	0	0	0	100%

*H₂S, CH₃SH 的發生量以 g/公斤絕乾紙漿 ODkg 表示之。

四、多硫化物的蒸解

鹼性製漿時為了減少鹼對碳水化合物化合物的降解反應，常添加硫和多硫化物，硫化物能將聚醣分子的末端醛基轉變成羧基，減少了聚醣分子的降解，與硫酸鹽法比較，在相同之蒸解度下提升了 2~6 % 的收率。硫酸鹽法製漿時為了探討硫化物的添加對碳水化合物化合物的影響，進行在相同的有效鹼下提升硫化度的條件下進行蒸煮，比較結果其結果顯示紙漿具高聚合度的分子增加，且平均聚合度及黏度也有提升之結果。但實際在工業上的應用，過度提升硫化度為導致蒸煮

液具腐蝕性，且在排氣時會有大量的揮發性甲基硫的發生而產生不良之氣味。



(一)、多硫化鈉的化學

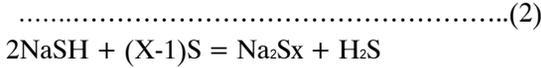
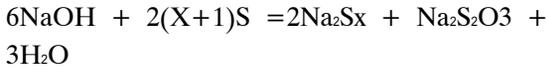
多硫化鈉 (Sodium polysulfide ; Na₂S_x ; PS) 是由硫化鈉 (Na₂S) 添加硫黃在 80~90°C 的條件下加熱溶解所生成之黃紅色溶液。



硫酸鹽製漿的基礎



或可由下式之反應所形成。



多硫化物 Na_2S_x 的 x 值為 2~5，硫呈游離狀，隨 x 值愈大，則溶液由淡黃色往紅色變化，這是由於形成PS時2價的硫陰離子為中心形成錯離子的結果，此時 $(X-1)S$ 稱之多硫化物 / 硫 polysulfide-sulfur(PS-S)。PS溶液在室溫下為一安定之物質，但隨溫度之上升而變不安定如圖。

PS 溶液遇空氣中之氧氣則被氧化而形成 $Na_2S_2O_3$ ，游離出硫(S)元素而分解。而且PS在過剩的碱存在下會變化成 Na_2S 與 $Na_2S_2O_3$ 。表13為各種蒸解液(NaOH, NaOH+ Na_2S , Na_2S)中所形成之PS之狀態，硫化鈉(Na_2S)濃度愈高則所形成之PS愈多。

表 13. 各種蒸解液(NaOH, NaOH+ Na_2S , Na_2S 存在下PS之分析結果

分析值 碱	Na_2S g/l		$Na_2S_2O_3$ g/l		Na_2SO_3 g/l		Polysulfide sulfur	
	as Na_2O	as S	as Na_2O	as S	as Na_2O	as S	as S g/l	ratio to 1%
(Na_2S)	60.2	31.0	2.1	2.1	0.6	0.3	114.1	100
($Na_2S+NaOH$)	49.9	25.7	20.0	20.5	8.0	4.1	78.6	69.9
($Na_2S+NaOH$)	48.4	25.0	23.3	24.5	9.4	4.8	71.4	62.6
(NaOH)	47.8	24.7	28.8	29.3	11.5	5.9	71.1	62.3

1、硫化鈉，2、蒸煮液(NaOH+ Na_2S , 硫化度 30%)，3、蒸煮液(NaOH+ Na_2S , 硫化度 15%)，4、苛性鈉(NaOH)

(二)、蒸煮法

PS蒸煮法即為碱性蒸解液中含有PS的蒸煮法，其方法幾乎與硫酸鹽法相同。紙漿的收率依PS-S之使用量而改變，與蒸煮液硫化度幾乎沒有差異。圖28為針葉樹蒸煮PS-S添加量對收率的改善。但PS蒸煮法較KP蒸解法需要較多的活性碱需求。這是因為PS會在高溫下解離而消耗碱之故，如(4)(5)式，游離

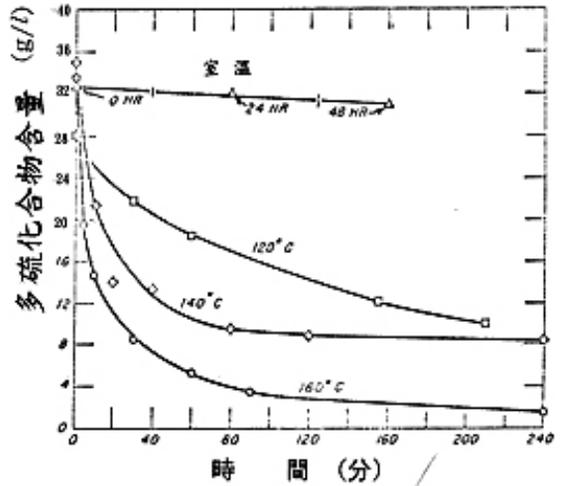


圖 27. 溫度對蒸解液中PS-S的分解速度的影響 (丸尾, 1967)(Na_2O 62.5g/l, 硫化度 30%)

的硫會與碱反應形成 Na_2S 或 $Na_2S_2O_3$ 。當然其中另有一部份碱在蒸解時與PS一起與木材反應時消耗。

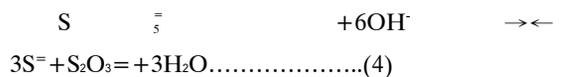


圖 29 為 PS 在蒸煮木材時與單純 PS 在各加溫階段時其中 PS 藥液濃度的變動情形。木材存在與否的條件下加溫 PS-S 之變動很小，有此可證明木材反應的 PS-S 之量極微量。而加溫到 120°C 以上時有相當量的 PS-S 會變化成 Na₂S。

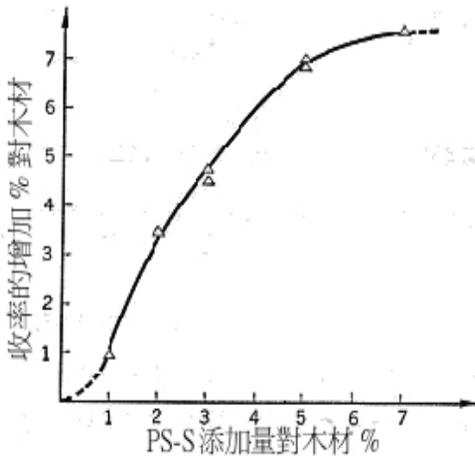


圖 28. 多硫化物-硫添加量對紙漿收率的改善 (Kapper.no.36.5,液比 1 : 3.6 雲杉)

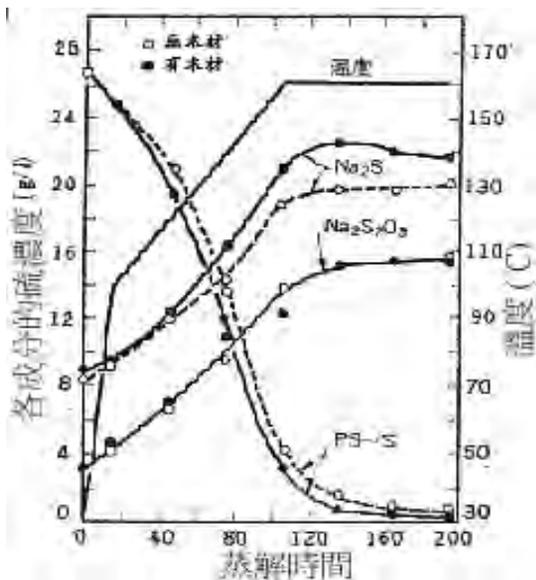


圖 29. Loblolly Pine 多硫化物蒸解時 PS 溶液之

硫黃組成之變化

(無木材蒸解液同樣與蒸解木材以同樣之蒸解程序處理。12%PS-S, 活性碱 25%, 硫化度 28%, 液比 4:1)(丸尾, 1967)

另外與木材反應的 PS 約自 80°C ~90°C 開始而到 140°C 反應大約會完成。PS 在高溫會分解游離，因此最適蒸解溫度應在 130°C ~140°C，雖在低濕蒸煮可增加收率但需時較久，因此工業上之實用性較差。因此可由調整蒸解升溫曲線，一方面抑制 PS 的分解，一方面促進 PS 與木材較為完全的反應，即採用慢慢的升溫方式的蒸解可以達到增加收率的效果。另外日本研究人員採用第一段 100% PS 反應後第二段再進行鹼性蒸解而所得到較單段蒸煮法改善收率的 2 倍。

PS 法之脫木質素反應之速率較 KP 法為快。圖 30 為以兩法蒸煮雲杉之脫木質素反應之速率。PS 蒸解有較佳之收率，其主要是針葉樹漿顯示有較佳的葡萄甘露糖 (glucomannom) 含量 (圖 31)。另外對闊葉樹材 PS 蒸煮則紙漿中主要的增加量為木醣 (Xylan)(圖 32)，纖維素與葡萄甘露糖僅有些微的收率改善 (圖 33)。如上述 PS 蒸煮半纖維素，纖維素的收率增加主要是由於下述 (6)(7) 式中 PS 離子之故導致多醣類的反應性末端基，即醛基被氧化而生成羧基，而導致多醣類剝皮反應的安定化作用的發生。

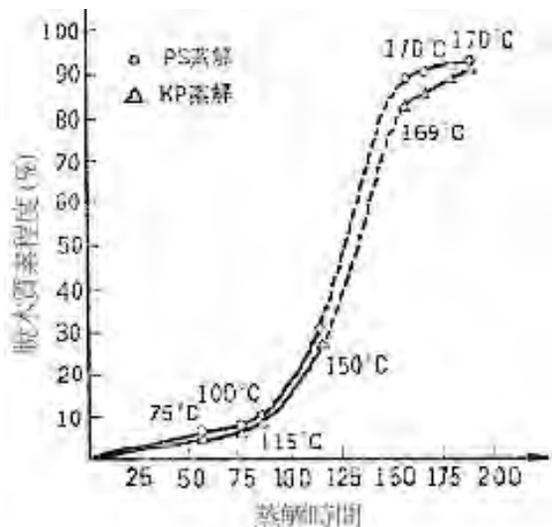


圖 30. PS, KP 法進行雲杉蒸煮時蒸煮時間與脫木質素之關係

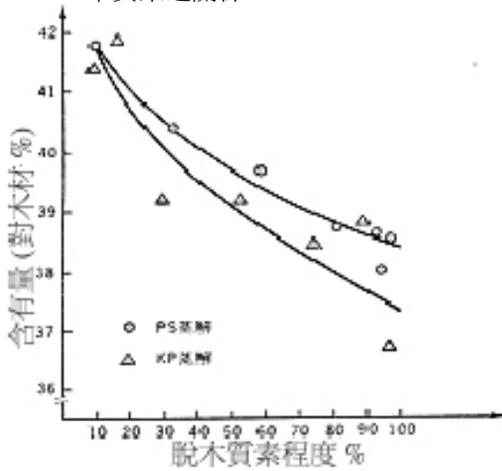


圖 31. PS, KP 法蒸煮時纖維素(葡萄糖)的含有量變化 (丸尾, 1967)

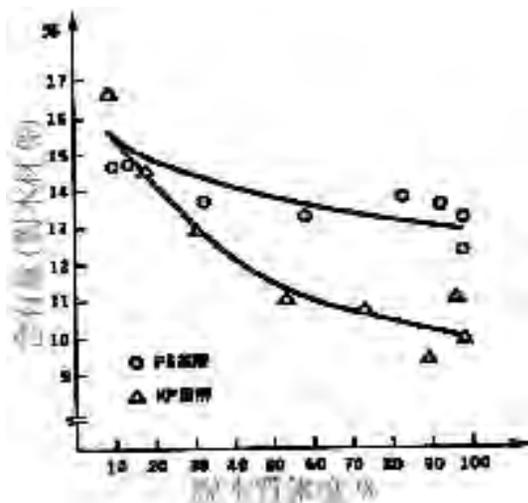


圖 32. PS, KP 法蒸煮時聚木醣 (Xylan) 的含有量變化 (丸尾, 1967)

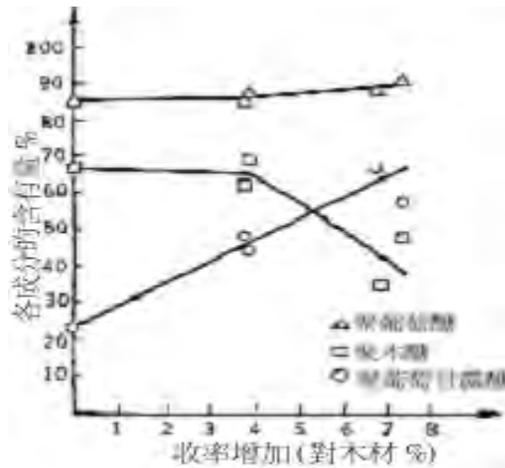
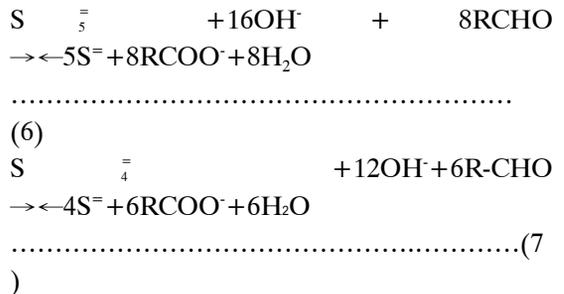


圖 33. 紙漿

對多糖類含有量的影響 (丸尾, 1967)



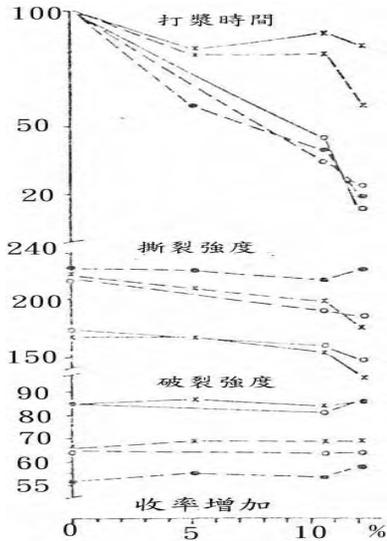
另外由表 14 之結果可看出 PS 蒸解在蒸解初期有效鹼的作用較 KP 蒸解高，蒸解末期則顯示有效鹼量遠較 KP 法低，因此有防止防止多糖類的過分溶出之結果。

表 14. 蒸解前後及途中有效鹼的變化

	蒸解前	90	160	蒸解後
PS 蒸解	18.7	11.1	3.1	1.8

KP 蒸解	17.6	11.6	6.1	3.2
-------	------	------	-----	-----

(三)、PS 法所製之紙漿



未漂 PS 蒸解紙漿之顏色較 KP 法紙漿顏色稍深，但兩法紙漿之漂白性則無明顯之差異，但 PS 漿有易打漿之特性，所得紙漿之機械性質稍遜於 KP 紙漿 (圖 34)。

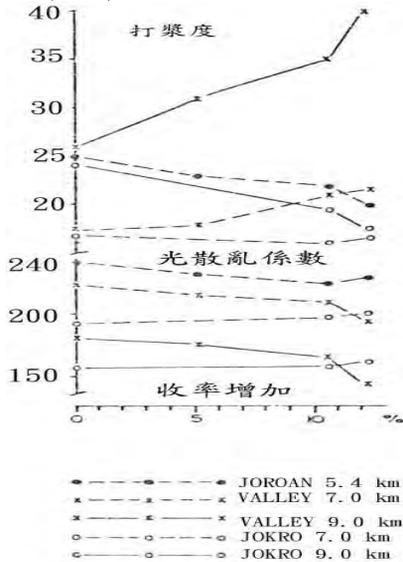


圖 34. 一定裂斷長時收率增加對 PS 紙漿的製紙特性

(四)、多硫化物蒸煮配合 AQ 蒸煮之改善的效果 (Li et al,1998)

● 蒸煮條件：

活性碱 18% ($a_2 Na_2O$)，液比：5 □/kg，硫化度：30% (KP, KP + AQ) 15% (PS, PS+AQ)，多硫化物添加，添加元素硫 1.6%。蒸煮溫度與時間則與一般硫酸鹽法相同。圖 35 顯示酸鹽法，硫酸鹽法 + AQ，多硫化物蒸解，多硫化物 + AQ 蒸煮時，紙漿的收率與卡巴值之關係。在製備漂白級紙漿 (Kappa 值 = 25)，AQ 法及多硫化物 PS，PS + AQ 明顯改善了收率分別為 1%，2% 及 4% (圖 36)。

由圖 37 效率的卡巴值與 H factor 之關係圖說明 KP 蒸解與 PS 蒸解到紙漿一定的卡巴值，兩法約需相同的 H factor。說明多硫化物並不能影響或增加脫木質素的速率，而 AQ 的添加則由蒸煮所需 H-factor

有明顯的下降說明 AQ 添加能促進去木質素的反應速率。圖 38 則計算各種蒸煮在不同 H factor 下的碳水化合物收率，說明了由於多硫化物的存在碳水化合物收率有明顯的增加。

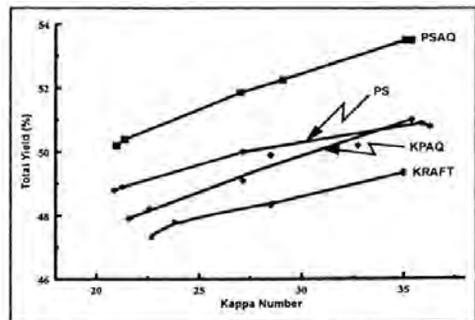
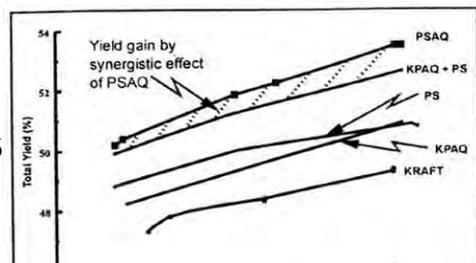


圖 35. 三種 KP 修飾法與 KP 法之收率及卡巴值之比較 (Li et al,1998)



參考文獻：

- 1.蘇裕昌，郭晏桐，游漢明 1995 速生樹種雲南石梓 (Gmelina arborea) 之研究 (第三報) 硫酸鹽法製漿動力學之研究。林業試驗所研究報告季刊。10(4)：525~534。
- 2.劉長恩 1995 硫酸鹽法製漿—第一章硫酸鹽漿蒸煮理論。中國輕工業出版社出版 1~66。pp1~3。
- 3.川瀨 馨 1967 クラフトパルプ・非木材パルプ—III. クラフト蒸解工程。日本紙パルプ技術協編集與出版，東京 pp.32~55
- 4.丸尾敏雄 1967 クラフトパルプ・非木材パルプ—IV.クラフト蒸解のいろいろ。日本紙パルプ技術協編集與出版，東京 pp.57~76
- 5.岡田辰己 1967 クラフトパルプ・非木材パルプ—I.クラフトパルプ—緒論。日本紙パルプ技術協編集與出版，東京 pp.1~5
- 6.紙パルプ技術協会 1992 紙パルプ技術便覽，7-7 クラフト法の改良。pp.123~127
- 7.高橋昭之介，石垣昭 1967 クラフトパルプ・非木材パルプ—I.クラフトパルプ—クラフトの蒸解機構。日本紙パルプ技術協編集與出版，東京 pp.10~31
- 8.泥谷直大 1990 紙パルプ製造の基礎知識。紙パルプ技術タイムス(4):58-73；(5):78-90；(6):65-75
- 9.堺 和昭，西澤 進一郎 1986 キノン添加蒸解の現況。紙パルプ技術タイムス(3):16-22
- 10.anonymous 1989 Pulp and paper manufacture 3rd Editions Vol V .-alkaline pulping. Prepared and published by TAPPI and CPPA pp.15~22
- 11.anonymous 1995 Kraft pulping:a compliation note editedand published by TAPPI press. pp.56-59
- 12.anonymous 1995 Kraft pulping:a compliation note editedand published by TAPPI press. pp.69~70

圖 36. PS 及 AQ 同時添加之 KP 修飾法對收率改善之相乘效果 (Li et al,1998)

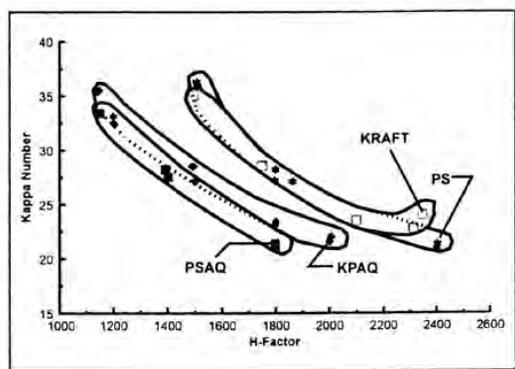


圖 37.KP 修飾法對蒸煮時之 H 因子及卡巴值之改善效果(Li et al,1998)

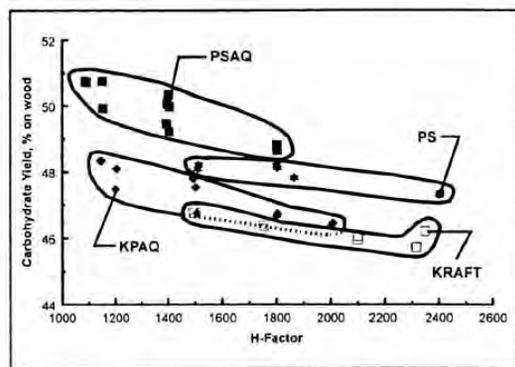


圖 38. KP 修蒸法中蒸煮 H 因子對碳水化合物收率之改善效果 (Li et al,1998)

13. CNS Standard 4790-1 紙漿與紙詞彙— chapter III chemical Reactions of wood constituents. 紙漿製造名詞
14. Genco J.M., Busayasakul N., Medhora H.K., Robbins W. 1990 Hemicellulose retention during kraft pulping. Tappi Journal. 73(4):223-233
15. Hartler N. 1978 Extended delignification in kraft cooking—a new concept. Svensk papperstidning nr 15:483-484
16. Kleppe P.J. 1970 Kraft Pulping. Tappi. 53(1):35-47
17. Kotani E.K., Hatton J.V., Hunt K. 1983 Improved kraft pulping of white spruce bark/wood mixtures with anthraquinone. Paperi ja Puu-Papper och Trä. (9):542-545
18. Li Z., Ma H., Kubes G.J., Li J. 1998 Synergistic Effect of Kraft Pulping with Polysulphide and Anthraquinone on Pulp-Yield Improvement. Journal of pulp and paper science. 24(8):237-241
19. Mortimer R.D., Fleming B.L. 1984 The interrelationship of residual and initial alkali concentrations for kraft and soda pulping at constant H-factor. Tappi Journal. 67(4):120-12
20. Mera F.E., Chamberlin J.L. 1989 Extended delignification, an alternative to conventional kraft pulping. Tappi Journal. 71(1):19-24
21. Rydholm S.V. 1965 Pulping Process—part II Chemical pulping. Edited by Rydholm. Pp.583~590
22. Vroom K.E. 1957 The H-factor: a means of expressing cooking time and temperature as a single variable. Pulp Paper Mag. Can. (58):228-231
23. Wilder H.D., Han S.T. 1962 A comparison of the kinetics of the neutral sulfite and kraft pulping processes. Tappi Journal. 45(1):1-9
24. Wilder H.D., Daleski E.J. 1965 Delignification rate studies—part 2. of a series on kraft pulping kinetics. Tappi Journal. 48(5):293-297
25. Wilsom C.A., Kerr A.J. 1976 The kinetics of kraft pulping—industry evaluation of a proposed batch digester control method. Appita. 30(1):55-58
26. Wells C.H., Baily B. 1988 Adaptive kappa control in batch digesters. 1988 Pulping conference, Tappi Proceeding. PP.545-553
27. Wells C.H. 1989 Effect alkali sensors for batch digester control. 1989 Pulping conference, Tappi Proceeding. pp.261-269
28. Wenzel H.F.J. 1967 kraft pulping theory and practice. Chapter 4 Influence of reaction parameter in pulping Published by Lackwood publishing co. N.Y. pp.36~50
29. Wilder H.D., Daleski E.J., Jr. 1964 Kraft Pulping Kinetics I. Literature Review and Research Program. 47(5):270-275
30. Wandelt P. 1984 The effect of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy-anthracene on soda and kraft cooking of pine. Paperi ja Puu-Papper och Trä(11):673-681

*蘇裕昌 行政院農業委員會林業試驗所木材纖維組 研究員

*Dr. Yu-Chang Su, Senior Scientist and Head of Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, Council of Agriculture.

硫酸鹽製漿的基礎

