

牛皮漿的無氯元素漂白的應用

蘇裕昌*

Some Aspects and Applications on ECF Bleaching of Kraft Pulps

Yu-Chang Su*

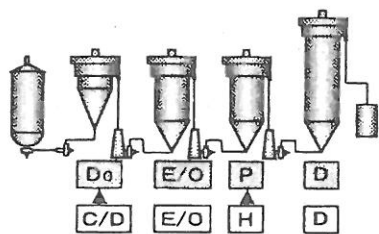
This paper introduces a chlorine-free bleaching process actually used in Japan. Experience of applying a Do-E/O-P-D-Z-Do-EoP-D bleaching sequence to production line kraft pulp was detailed. The paper also discuss the effect of switching to the ECF process on the bleaching effluent and improvement on environmental loading, as well as introducing the factors affecting bleaching performance, the principle of ozone bleaching and practical production line ozonation facilities etc.

一、緒言

地球溫暖化等環境問題趨使各國的造紙技術的研究及應用有共同的方向如：資源的生產及有效利用。能源的有效利用。環境的維護及改善。配合環境之技術開發等。其主要的工作包括造林、廢紙回收利用、工廠廢棄物的零排放、低污染漂白流程的應用及導入、高能源效率生產設備的開發及應用等不勝枚舉，其中低污染漂白技術的開發及應用均已達實際應用之階段。

傳統含氯漂白流程之漂白廢液更是漂白工廠中主要之污染源¹⁾，其中可能含有劇毒性物質如戴奧辛及其他含氯酸性化合物等²⁾，高色度及高 BOD 之廢水等^{3)、4)}，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或 C/D-E₁-H-D 等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。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，有

關無氯元素的漂白評估在國內外已充分的開發^{5)、6)}，實際在應用的實例也不少。本論文介紹二個在日本實際在生產線應用的 ECF 漂白流程^{8)、9)}，牛皮漿的 ECF (Element chlorine free) 漂白流程：將 C/D-E/O-H-D 段漂白流程中的 C/D 段的 D 置換率(一般為 30~35%)，階段式的提升至完全切換至 Do 段(100% 採用 D)，而達到 Do-(E/O)-HD₁之 ECF 漂白流程¹⁰⁾。而且次氯酸鹽(H)漂白段切換至過氧化氫(P)段之先行作業，首先在第二段的 E/O 段添加過氧化氫，而減少第三段的負荷，而順次將第三段切換至 P 段，而達到 Do-(E/OP)-P-D₁之流程。為了慎重調整第二段及第三段過氧化氫的添加比率。比較過氧化氫使用量時，在相同使用量下以(E/O)P 與 (E/O)P，結果顯示以後者之漂白效率較佳。圖 1 為 ECF 漂白流程及漂白條件。有關含臭氧段之 ECF 漂白流程 Z-Do-E/O P- D₁也進行實際應用實例的介紹。



	D ₀	E/O	P	D ₁
溫度 (°C)	55	55	75	75
時間 (分)	30	80	80	120
濃度 (%)	10	10	10	10

圖 1. ECF 漂白流程的漂白條件⁹⁾

二、自含氯漂白流程切換至 ECF 漂白流程

(一) 自 (C/D-E/O-H-D) 切換至 ECF 漂白的 (D₀-E/O-P-D₁) 漂白

1、經 ECF (D₀-E/O-P-D₁) 漂白後紙漿之品質

表 1 之結果顯示 ECF 漂白漿之性質與原有的 C/D-E/O-H-D 漂白流程所得紙漿的性質沒有明顯之差異。其比較特殊之點是紙漿中所含的有機氯化物的含量自原有的 350ppm 降低至 100ppm。

2、ECF 漂白流程對環境負荷量的變化

圖 2 顯示以二種漂白流程自 BKP 漂白工程所排放水的 COD、色度、及其中所含之有機吸附氯化物、漂白系統所發生之三氯甲烷之量的比較。ECF 漂白排放液中以 COD 而言，較傳統漂白流程 (C/D-E/O-H-D) 僅有少許的降低，但色度約減少 60% 吸附性有機氯化物 (AOX; Adsorbed organic halogen) 約減少 65%，而且幾乎沒有排放三氯甲烷。其主要的原因為最主要形成三氯甲烷是在氯氣 (C) 段及次氯酸鹽 (H) 段所生成，ECF 漂白不採用氯氣段 (C 段) 及次氯酸鹽段 (H 段) 段漂白，因而幾乎不形成三氯甲烷¹⁰⁾，顯示此 ECF 漂白能大幅降低漂白流程對環境造成的影響。

3、ECF 漂白流程之工程管理

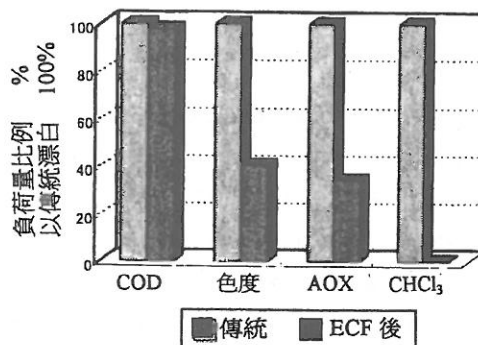
傳統的漂白法非常重視蒸解後紙漿的卡巴值

表 1 漂白漿的品質

	ECF*	傳統漂白*
CSF (ml)	400	400
撕裂強度 (mN·g/m ²)	10.3	10.5
裂斷長 (km)	8.4	8.5
耐摺度 (次)	58	55
內部結合強度 (mJ)	238	237
白度 (dry%)	86.3	86.2
粘度 (mpa·s)	32	30
夾雜物 (mm ² /100g)	0.5	0.6
紙漿中 有機氯化物的含量 (ppm)	140	350

* ECF D₀-E/O-P-D₁

傳統漂白 C/D-E/O-H-D

圖 2. 自傳統切換至 ECF 漂白流程排放液對環境負荷量的變化⁹⁾

(未漂白漿及氧漂段後的卡巴值)，一般常用來做為漂白工程前段的管理指標。但切換至 ECF 工程後則以氧漂段之卡巴值及氧漂段後紙漿的白度做為漂白控制之指標。圖 3 為氧漂段後不同卡巴值，但白度相近的二種紙漿，經不同二氧化氯 (D₀) 添加量漂白後紙漿白度變化的情形，二種漂紙漿白度沒有明顯的白度差。圖 4 則為相同卡巴值，白度差約有 3 度的二種紙漿經不同用量二氧化氯漂白後，以較高

白度氧漂紙漿漂白所得紙漿之白度較高，氧漂漿白度較低的紙漿漂白後有較低的白度。由上述的結果 ECF 漂白流程之白度控制以氧漂後紙漿白度做為控制的指標，較以卡巴值為佳。圖 5 為氧漂後白度與有效氯添加用量的關係圖，顯示氧漂後白度對漂白的藥品需求量有明顯的影響。另外，傳統漂白流程 (C/D-E/O-H-D) 中 E/O 段後卡巴值若太高則後段的漂白性會變差，必須以高頻度每日 3 次的頻度進行。ECF 漂白流程時若 Do 段出口紙漿若有相同的白度，即使卡巴值差 2 度對其漂白性沒有明顯的影響，其管理明顯較為簡單容易。

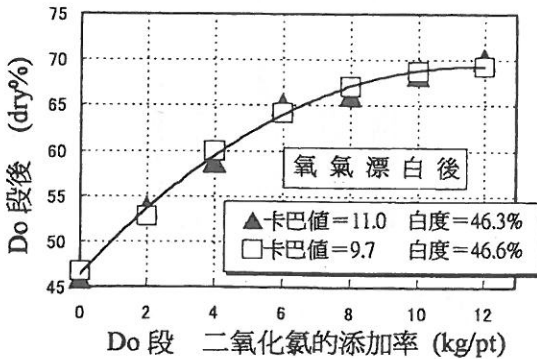


圖 3. 不同卡巴值相同白度紙漿在 Do 段之漂白性⁸⁾

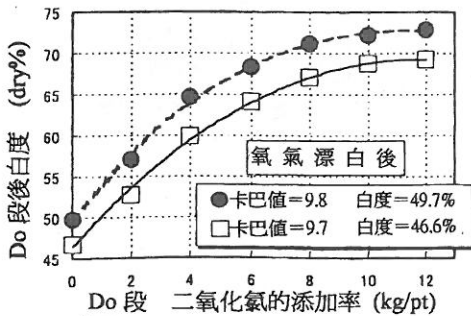


圖 4. 不同白度，相同卡巴值氧漂後紙漿在 Do 段之漂白性⁸⁾

(1) 氧漂後紙漿的卡巴值與白度的關係

傳統的漂白方式不會特別注意氧漂後紙漿的白度，但是如前段，所證實 ECF 漂白流程中氧漂後紙

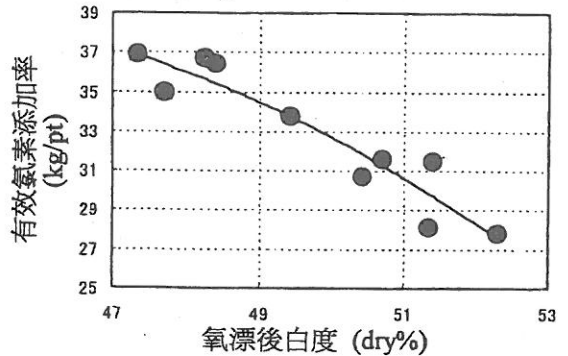


圖 5. 氧漂白度與有效率添加率的關係⁸⁾

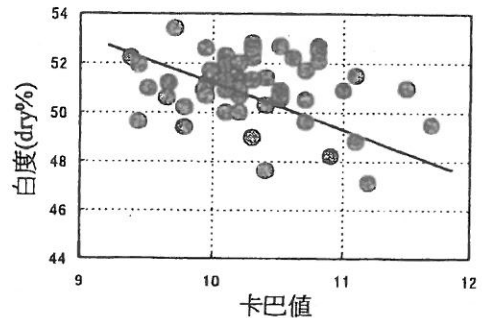


圖 6. 氧漂後卡巴值與白度之關係⁸⁾

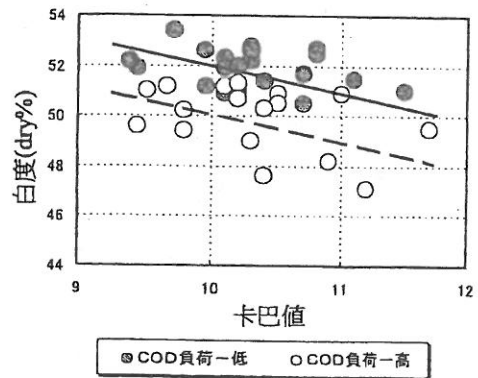


圖 7. 氧漂後卡巴值與白度之關係 (在不同洗淨度條件下)⁸⁾

漿的白度是相當重要的。圖 6 顯示氧漂後紙漿卡巴值與白度的關係，卡巴值與白度呈負的相關。基本而言，以卡巴值管理做為控制因子也是正確的，但是同一卡巴值的紙漿其白度可能有 5 度之差異，在漂白時有效氯的需求量每噸紙漿有高達 10kg 之差

異。

(2) 紙漿洗淨程度之影響

以氧漂前洗滌水的 COD 值的高低來代表紙漿洗滌的清淨度，圖 7 顯示洗淨度較高即洗滌水的 COD 值低的紙漿在氧漂後之紙漿（相同卡巴值下）有較高的白度。約較洗淨度低的紙漿約有白度 2 度之差異。可知清淨度的重要性。以往的漂白方式對洗淨度沒有那麼重要，但在 ECF 漂白流程中洗滌清淨度容易影響紙漿的白度。

(3) 樹種對紙漿白度的影響

以下針對氧漂後紙漿白度差異的主要原因之一，即樹種影響進行討論，即使同為尤加利屬不同樹種，也許其氧漂後紙漿的白度也有差異之產生。圖 8 為五種不同來源的尤加利材蒸解後的卡巴值與紙漿白度的關係。同一卡巴值下紙漿的白度差最高為 7 度。未漂漿白度差異高度影響 ECF 漂白流程中漂白性。因此在切換至 ECF 漂白流程時，木片的評估項目中增加檢討蒸解後的紙漿白度，以做為計算製造 ECF 漂白漿使用樹種之配合率時之重要參考依據。

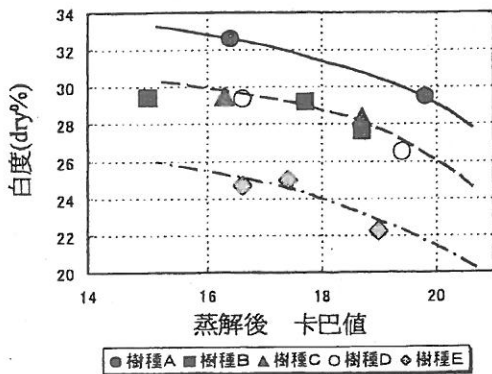


圖 8. 不同樹種蒸解後卡巴值與白度的關係⁸⁾

(4) 己烯己糖醛酸 Hexene uronic acid (Hex A) 對卡巴值及漂白漿白度的影響

卡巴值構成成分已被確認部分由紙漿中己烯己糖醛酸（以下簡稱 Hex A）所由來¹¹⁾，即卡巴值的一

部份來自漿料中的木質素，一部份來自於 Hex A。Hex A 到底在此部份扮演那樣的角色，對白度差的產生的影響進行檢討。

首先檢討在蒸解後的紙漿之卡巴值來自木質素及來自 Hex A 者加以區分，即將紙漿在 pH=3.5, 110 °C 2 小時的酸處理後再進行卡巴值之測定，此值之部分即為來自木質素。比較未處理時紙漿卡巴值測定之值，兩者之差即為來自 Hex A 的卡巴值。圖 9 為來自不同樹種紙漿的卡巴值來源區分，來自 Hex A 的部分佔約 30~50%，不同樹種間的差異很大。

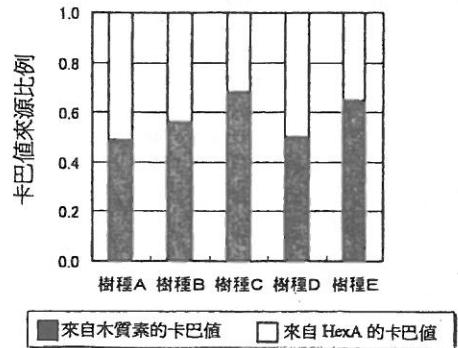


圖 9. 不同樹種蒸解後卡巴值來源的比例⁸⁾

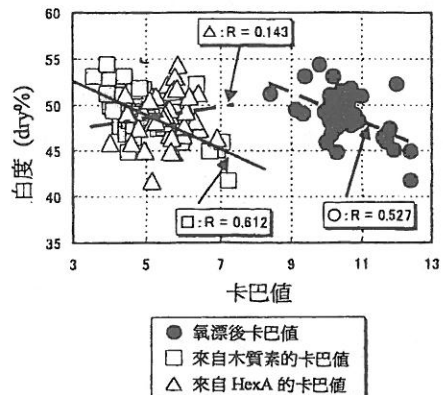


圖 10. 氧漂後卡巴值與白度的關係⁸⁾

圖 10 為氧漂後紙漿白度與卡巴值之關係，與前述處理後白度分別與來自木質素與 Hex A 部分卡巴值的關係。卡巴值與白度呈負的相關，相關係數

0.53。來自木質素部分卡巴值與白度相之關係數為 0.61，比未處理者為大。Hex A 卡巴值部分與白度則不呈明顯的相關。由以上圖的說明了解氧漂後紙漿的白度受木質素影響較大，而 Hex A 則沒有太大的影響。但是 Hex A 仍含消耗二氧化氯等的漂白藥劑，因此在蒸解時或其他操作時 Hex A 的生成量之控制有待進一步探討。

(5) 鍋垢 (Scale) 的生成發生及防止

以往的漂白方式常定期以進行擴散節的藥品清洗，沒有特別鍋垢生成的問題發生。但是切換 ECF 漂白時 D 段的 pH 較 C/D 段為高，由木片帶來的鈣成分排出系統的量較少，且操作條件適於草酸鈣的形成，因此對於形成鍋垢有不利的影響。

鍋垢的防止採用降低 D 段的 pH，但沒有明顯的鍋垢減少的現象，因此採用鍋垢控制劑 (Scale control reagent) 的添加，嘗試利用二種（一種為高分子類，一種為磷酸類的控制劑）評估添加後白水中草酸及鈣的量，並採取漂白後白水管路中的白水，在其中浸入潔淨的不銹鋼網，定期以顯微鏡觀察鍋垢附著的情形，結果顯示磷酸類的控制劑有良好的控制效果。

三、自 (C/D-E/O-H-D) 切換至含臭氧 ECF (Z-Do-EoP- D₁) 漂白

(一) ECF 漂白流程中採用臭氧漂白的理由

國外約自 10 年前開始採用臭氧漂白，但在亞洲沒有進入任何工廠應用臭氧漂白排入做為生產漂白漿之製程，其主要原因是因為採用臭氧漂白可能導致漂白紙漿力低下的品質問題，及臭氧發生需耗費大量的電力及耗費大量電費之故。但最近經日本製紙等公司的研究，確認將強氧化劑之臭氧導入漂白工程之系列階段之一，在特定的處理條件下（特別是中濃度臭氧漂白）對紙漿性質不會產生損傷。另外有關發生臭氧知費用問題也因最近新銳的臭氧發生器可發生高濃度臭氧，而且發生臭氧所費電力的

下降等的改善。尤其是對自行發電比率高的工廠比較其他漂白流程化學藥品需求量之總成本有較高的競爭力。

以下就針對其採用 ECF 漂白流程臭氧漂白之理由歸納如下四點：

- 1、臭氧段所生產漂白紙漿的品質與含氯氣漂白的漂白漿相等。
- 2、漂白成本較二氧化氯 ECF 漂白有競爭力。
- 3、大幅減低排放水及紙漿中所含有機氯化物。
- 4、漂白廢水中氯離子濃度低可提升漂白廢水的循環利用。

(二) 含臭氧 ECF (Z-Do-Eop-D₁) 漂白設備

臭氧漂白相關設備可大分為以下五類。主要設備包括：1、二氧化氯製造工廠 (3t/日)。2、氧氣發生設備。3、臭氧發生設備。4、臭氧漂白設備等 (圖 11)。

臭氧發生器為水冷式無聲放電型式，其發生能量為 120kg/h，目前為世界最大之發生量。其放電發生臭氧的原理圖示於圖 12。在中濃度臭氧漂白之條件下，為了使臭氧與紙漿能達到均一反應氣液比 (氣體容積/漿液) 在 0.4 以下。所發生之臭氧 12% 利用壓縮機壓縮到 1.2Mpa，釋出臭氧反應塔後再加壓到 0.95Mpa 進行臭氧漂白。臭氧處理後在噴漿槽內紙漿與廢氣分離後，將紙漿稀釋調整至 3% 後送到二氧化氯段。臭氧段的漂白條件如表 2。廢氣中除去纖維後將殘存臭氧完全熱解後，釋放至大氣中，事實上廢氣亦可應用到氧漂段或活性污泥及廢水處理或排放水處理之利用。

表 2. 臭氧漂白的條件

臭氧添加量	4.5~5.5kg/ADt
處理紙漿濃度	10~12%
溫度	50~60°C
pH (添加硫酸)	3.0
臭氧濃度	12wt.%
臭氧漂白塔滯留時間	30sec
臭氧漂白塔頂部壓力	0.8~0.9MPa

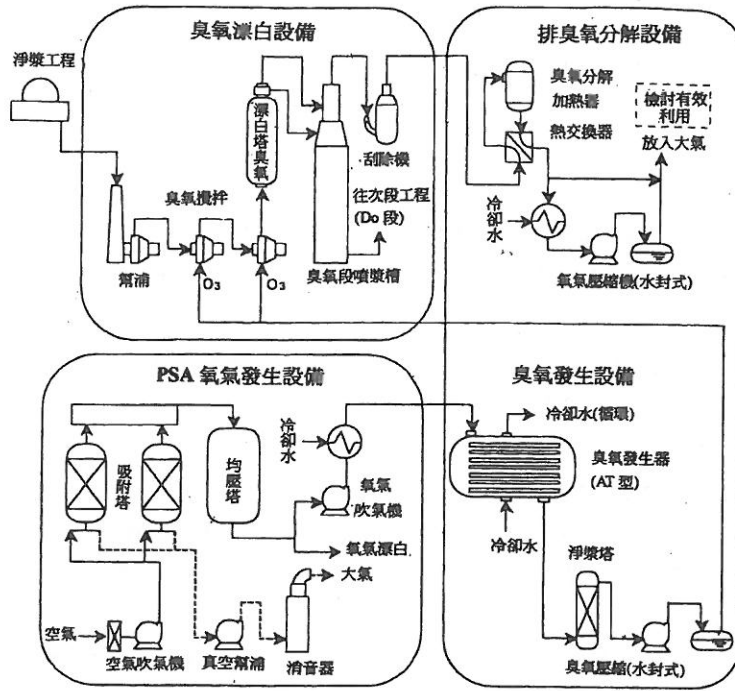


圖 11. 臭氧 ECF 漂白相關設備⁹⁾

氧氣注入電極間後加高電壓放電則產生臭氧

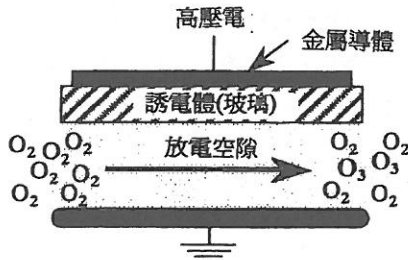
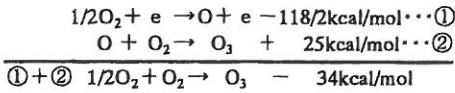


圖 12. 無聲放電式臭氧發生器的原理⁹⁾

廢氣中所殘存臭氧濃度約 2000ppm 左右，臭氧的消費率為 97%。臭氧的單位電力消費量約 13.5kwh/kg O₃（其中臭氧發生器 10.5kwh/kg O₃，臭氧壓縮機 2.0 kwh/kg O₃，其他補充設備 1.0 kwh/kg O₃）

(三)、漂白漿品質藥品成本及對排放水的改善

圖 13 為含臭氧 ECF 漂白流程漂白漿的品質，以含氯漂白流程 (C/D-Eop-D) 漂白漿之強度性質及其

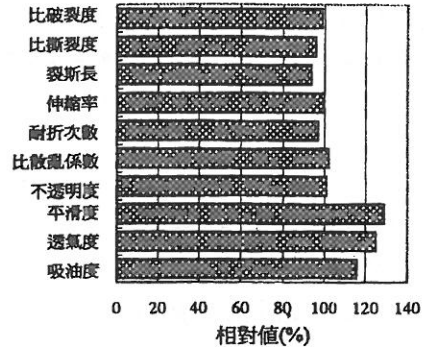


圖 13. 紙張品質的相對變化 (手抄紙)⁹⁾

他性質之值為 100 之漂白結果顯示 Z-Do-Eop-D₁ 漂白之紙張性質在水準以上。圖 14 為不同漂白流程所採用藥品之藥品成本比較，含臭氧 ECF 漂白流程 (Z-Do-Eop-D₂) 雖較含氯漂白流程 (C/D-Eop-D) 為高，但遠較主要以二氧化氯為主的 ECF 漂白流程 (Z-D₁-Eop-D₂) 為低。圖 15 為漂白段中各段漂白後紙漿的卡巴值及白色度的變化情形，其最終漂白漿白度可高達 90% 附近。圖 16-17 為排放水中 AOX 的

發生量及漂白廢水、廢氣中所產生之三氯甲烷發生量變化之情形，明顯顯示較含氯漂白流程有 98% 左右的削減。

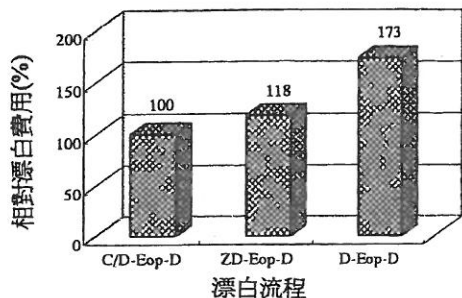


圖 14. 藥品費用的相對比較值⁹⁾

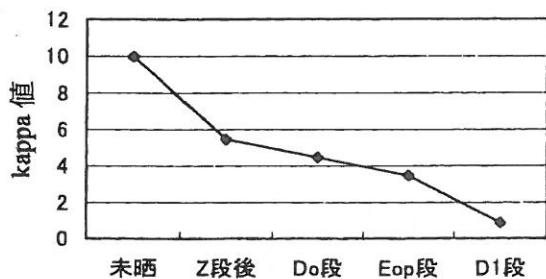


圖 15. 各漂白段的卡巴值及白度⁹⁾

四、結論^{8, 9)}

- 1、 切换傳統 (C/D-E/O-H-D) 漂白流程至 ECF 漂白流程系統如 (Do-E/O-P-D₁) (Z-Do-Eop-D₁) 等所生產之紙張，諸物性及印刷適性均能達到可接受的品質之要求。
- 2、 自含氯漂白流程切换成 ECF 漂白流程，AOX 及三氯甲烷的生成量遠較含氯漂白流程為少，另外對排放水之 COD 等之環境負荷量均有大幅度的減少。
- 3、 Do-E/O-P-D₁ 漂白流程中對氧漂後紙漿的白度較氯元素漂白系統要求較高。
- 4、 氧漂後紙漿的白度較易受樹種、紙漿洗淨度、卡巴值的影響。

- 5、 D₁ 篩網上易附著草酸鈣鍋垢，但以磺酸類鍋垢控制劑有好的去除效果。
- 6、 Z-Do-Eop-D₁ 漂白流程之漂白成本雖稍較 C/D-E/O-P-D₁ 流程為高，但遠較 Do-E/O-P-D₁ 為低。

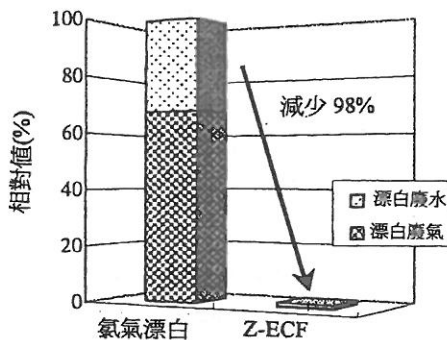


圖 16. 三氯甲烷發生量的相對比較⁹⁾

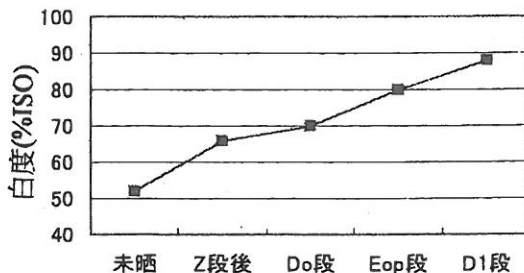
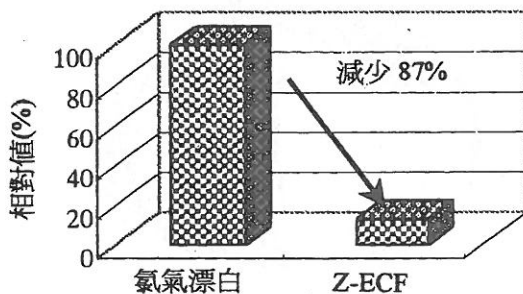


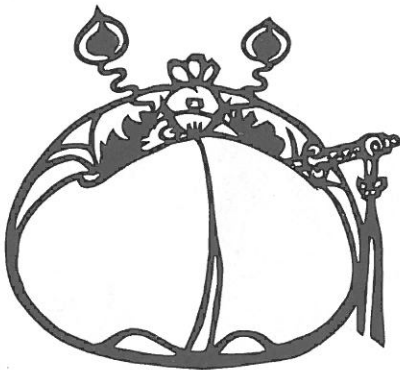
圖 17. AOX 發生量的相對比較⁹⁾



五、參考文獻

- 1、 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
- 2、Abe, Z. 1991 Dioxins from manufacturing of bleaching pulps-problems and analysis . *Appita* (5):49~55
- 3、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
- 4、Morita. M. 1991 Dioxins, their chemistry and toxic effects. *Jpn. Tappi J.* 45(8):887-901.
- 5、蘇裕昌，葉若璿，陳鴻財 1999 硫酸鹽紙漿低污染漂白流程。台灣林業科學 14 (2) : 105~117。
- 6、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的回色。台灣林業科學 16 (2) : 93~102。
- 7、蘇裕昌，葉若璿，陳鴻財 2002 難漂化學紙漿的化學漂白。台灣林業科學 17 (1) : p. 67~74。
- 8、永尾伸尚 2001 ECF 漂白工程の操業經驗。紙パ技術協誌 56 (1) : 72~77。
- 9、伊藤等，橋場峰夫 2001 オゾン ECF 漂白の操業經驗。紙パ技術協誌 56 (1) : 64~65。
- 10、Hastachy J-C, Cudelou J., and Larnicol P. 2001 From Hypochlorite bleaching to an ECF Sequence-A step by step approach. *Jpn Tappi Journal* 55(4):479-483。
- 11、Jiang Z-H., Lierop B. V. and Berry R. 2000 Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching Chemistry. *Tappi J.* 83 (1) : 167-174。
-
- * 蘇裕昌 行政院農業委員會林業試驗所 木材纖維系系主任
- * Dr. Su,Yu-Chang Head of Division, Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute. C.O.A.



剪紙---歐逸群 提供