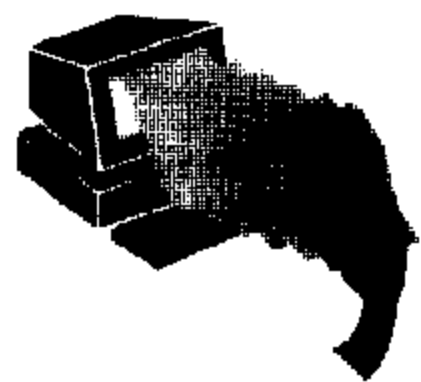




環保衝擊下的 紙漿漂白發展

王益真

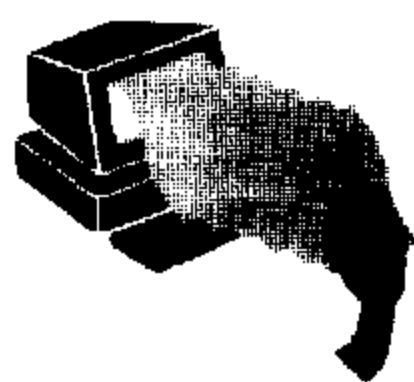
紙漿漂白是製漿整體過程的一個重要環節，傳統漂白法因使用氯氣或氯化物，使廢水中含有機氯化物，尤以戴奧辛與呋喃，因有劇毒而引起注意。在環保與消費運動的壓力下，製漿業近10年中發生重大變革，漂白作業已朝向完全無氯與無氯氣的方向發展，同時為配合新漂白法，蒸煮條件調整，降低紙漿殘餘木質素量。本文把漂白法發生轉變的背景因素以及現今與未來漂白方法的動向作一簡介。這種轉變對製漿工業而言是沈重的壓力與龐大的財務負擔，但也是勢必要走的方向，如果我們對其他國家在非氯漂白上的變革不聞不問，很可能在下世紀會因此碰到貿易壁壘。

前言

製漿工業從植物纖維，特別是木材中獲取分離之纖維，即是紙漿，供造紙等用途。自本世紀起，製漿過程演替的結果，化學漿逐漸趨向以硫酸鹽法為主的紙漿製程，而較早的亞硫酸鹽法則在近年幾近絕跡。硫酸鹽法紙漿，即牛皮漿，具有紙力強韌的優點，且其製程的化學藥劑可幾近完全回收，循環再用，故在藥品成本與環保上有優勢。硫酸鹽漿的特色是製成的紙漿顏色較深，一般視材料特性，為淺棕至深褐色。此種顏色在某些用途可以接受，但在

衛生與印刷等用途上則往往因消費者的偏好，希冀色近純白的紙張，因此，硫酸鹽漿製成後一貫繼以漂白，使產品達到相當高的白度。

硫酸鹽漿的漂白，傳統沿用多年的，是以氯氣作初段處理，再施以燒鹼溶液萃洗，去除氯化木質素，再加二或三段修飾性漂白，使白度提升。氯氣作為漂白劑，一般認為有選擇性高，即對碳水化合物的破壞相對較少，處理簡便等優點，因此自1930年起即成為化學紙漿標準漂白流程的第一段，繼以燒鹼溶液萃洗紙漿中氯化後變為可溶的木質素，稱為鹼萃段；後續常用二氧化氯或次亞氯酸鹽處理，進一步把



漿中木質素發色基除去。傳統後段漂白也有使用過氧化氫等藥劑，行之多年，但是近年卻因環保與消費運動的衝擊，使漂白法發生急遽的變化。

(一)環保運動的矛頭

在所有工業之中，製漿業與氯乙烯 (polyvinyl chloride) 業是最大宗的氯氣客戶，由綠色和平組織策動的反氯聯盟認為所有的有機氯化物都是毒性嫌疑物，而現代工業界生產出來的有一萬多種含氯物質，使管制機構疲於奔命，不可能逐一篩檢管理。環保團體綠色和平組織的立場即認為工業原料不用氯氣，環境即能免於氯害，因此他們企圖禁絕氯氣。在環保與消費運動的結合下，反氯運動已發揮作用，達成一些實績，如歐洲製漿造紙工業已不用氯氣漂白，部分公共建築工程減少採用PVC塑膠管等。挪威政府五年前即委託麻省理工學院 (MIT) 探討完全禁用氯氣的政策影響層面。連一些保守的區域性委員會，如美國與加拿大的五大湖國際聯合委員會也建議逐步大幅淘汰氯氣。反氯的想法在政府最高決策層次都有進展，頗使工業界震驚。工業界認為反氯是一種偏見，是環保團體公關煽風點火造成的，並非根據科學事實及冷靜風險評估的結果，他們認為，氯化物應與其他化學物質同樣待遇，按個別的利害，而非其分子結構上有無氯原子，來接受適當的管制⁽¹⁾。

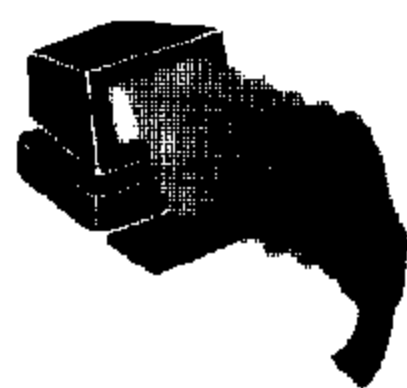
有機氯化物攻防戰已變得和其他環境危害因素的抗爭，像是核能與電磁波對健康有否危害的爭論一般。氯氣有化學工業寶貝及環保人上眼中丑魔的雙重身份是因其化學特性；工業化學家喜歡氯元素的高電子親和性，容易與包括碳原子在內，電子充裕的原子反應，使氯與碳的化合物成為本世紀合成分子結構中最多彩善變的組合。但氯同時也賦予化合物一些麻煩的性質；電子親和性使分子結構穩定，一旦進入環境中即很難分解。氟氯化碳 (CFC)、DDT

、PCB都是如此。令人聞之色變的「世紀之毒」一戴奧辛 (dioxin) 與呋喃 (furan)，也是工業生產有機氯化物部分成分分解後生成的有害物質。反氯勢力認定這些物質只是冰山一角，還有數以千計的其他對健康效應為尚未知的含氯化物，即知一些性質穩定、可溶於油脂的氯化物有害，其他許多性質相近的氯化物就須防範，由危險物質管制的前例來看，全面禁止才是把世界上潛在危險物品去除的保險策略⁽¹⁾。

(二)紙漿漂白受到注目

漿與紙業對環保雖一貫相當重視，公眾從硫酸鹽法產生的臭味與漿廠處理後廢水殘留的色度等極難消除的問題得到的印象是這是一個高污染度的工業。環保團體認為漿與紙業大量砍伐林木，排放含毒性的廢水，又釋放大量二氧化硫與溫室效應氣體，因此頗受側目。1985年美國EPA在幾家威斯康辛與緬因州的漿廠下游河川中發現有戴奧辛殘留，雖為量極微，僅有兆分之幾 (parts per trillion, ppt) 的濃度，但造成甚大的震撼，使環保與紙業的對立急遽升高，爭論不斷。環保團體結合消費運動的人力干預下，加上一些司法案件向漿廠求償索賠的不利判決等因素，促使紙漿漂白在近十年內發生重大變革。

紙漿氯氣漂白所產生的有機氯化物，種類繁多，而最受注目的是2,3,7,8-四氯戴奧辛及呋喃 (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and furan, TCDD and TCDF)，早期的動物試驗顯示這些物質具有強烈致癌性，性質穩定，會在食物鏈中各生物體內脂肪組織累積，並需攝氏800度以上高溫才能分解。戴奧辛的毒名除了實驗室動物呈現的反應外，越戰時大量施用的落葉劑，造成環境中戴奧辛殘留外；1976年義大利Seveso估計約有1.5公斤的戴奧辛在工業意外事件洩漏，另美國紐約州Love Canal、密蘇里州Time Beach都有類似廢棄物累積，導致遷鎮事件。實際上，戴奧辛對人體的臨床毒性不像試驗動物



般顯著，除引發急性氯痤瘡 (Chloroacne) 外，Seveso事件受暴露民衆(劑量達幾ppm)追蹤結果未見有異常的死亡、癌症或心臟病發生機率⁽²⁾。對戴奧辛致癌的爭議近年轉移到這類物質有模擬生殖激素的作用，稱爲環境激素，認爲會對野生動物及人類的生殖與胚胎發展有干擾作用。

環保人士對所有的有機氯化物採反對態度的一個因素是認爲這些物質均爲人造。但是近年發現，許多有機氯化物是自然生成的，自古大地就不斷大量地製造有機氯化物。因植物體內含氯，林火與炊煮即能生成多達百種的有機氯化物，包括戴奧辛在內，單以加拿大的林火而論，每年產生60公斤的戴奧辛，飄散各地⁽³⁾。瑞典也從垃圾焚化中發現產生大量戴奧辛⁽⁴⁾。相形之下，每年製漿業產生的戴奧辛總量尚不及85g⁽⁵⁾。有機氯化物涵蓋從有益的食品添加劑(人工甘味料)、止痛劑、天然氯化引誘劑、氯化腐植質；到有害的多氯酚化合物、天然氯化抗生素、海藻中的氯化類以至於戴奧辛與呋喃。蚱蜢、扁蟲、微生物、柑橘、海綿、橡實蟲、燈心草等生物體中都產生有機鹵化物，超過兩千種自然發生的有機鹵化物已見諸報導。一些瑞典與加拿大未受污染的河川有相當量的可吸附有機鹵化物 (adsorbable organic halogen, AOX)⁽⁶⁾。顯見問題牽涉極廣，並不單純，更不能完全歸諸工業來負責。

漂白法之變革

(一) 紙漿製程的修改

製漿業受到環保運動衝擊，近十年來改變的腳步甚快，在說明漂白法本身的改變之前，也須提到製漿法的修飾，使未漂紙漿能以較少的漂白劑達到同樣的白度。現今驅策製漿業的一大動力是減少AOX量，氯化段是最糟的污染源，只要能消除氯氣或把用量減到最低就有助益，而最明顯的方法就是減少未漂漿之殘留木

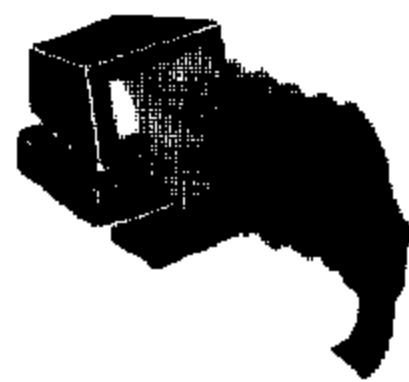
質素量，亦即延長脫木質素反應。

延長脫木質素反應達到兩項目的，(1)減少漂白廠廢水不純物的負荷，(2)減少漂白時化學藥品需耗。延長脫木質素反應，須遵從三項原則⁽⁷⁾：

1. 蒸煮過程中有效鹼濃度應在初期較低並在整個蒸煮中保持均勻。
2. 在初段蒸煮時硫化氫的濃度應越高越好。
3. 在蒸煮末段，蒸煮液中溶解木質素的量應越低越好。

開密爾 (Kamyr) 連續蒸煮系統開發了修飾連續蒸煮製程(modified continuous cooking, MCC)而順智 (Sunds Defibrator) 與貝洛依特 (Beloit) 公司則開發了分批系統的延長脫木質素製程。在MCC製程中，有效鹼的濃度在初期減少而在末期增達到均勻化。蒸煮過程要求蒸煮液在蒸煮罐各點注入與抽出，如此可把針葉樹卡巴值減少 點，闊葉樹減少 4 ~ 5 點而不損及強度性質。使漂白廠減低活性氯氣的用量約達25%⁽⁸⁾。順智開發冷噴法，濃黑液在預定之H-因子時被稀黑液置換，蒸煮末期耗盡的蒸煮液被洗漿濾液置換後再噴漿，使罐內溫度降到100℃以下，以減少閃蒸。能量需耗較傳統蒸煮可減少40~50%⁽⁹⁾。針葉材褐漿的卡巴值可從30降到25，並保有良好的性質與漿料黏度。貝洛依特的快速置換加熱系統(RDH)係在加入木片時以稀黑液填充，增加木片填充密度。隨即以油壓系統注入高硫化度(低活性鹼)，溫度約100℃的熱蒸煮液含浸木片。再以熱白液與黑液置換，以預定的H-因子進行蒸煮。蒸煮末期，廢液用洗漿濾液置換使漿料溫度降至80℃，再用壓縮空氣噴漿。此系統可減少蒸汽用量75~85%，並有與冷噴法相當的卡巴值降低程度⁽⁸⁾。

另外蒽醌(AQ)與類似的化合物在甚低濃度，僅有絕乾木材0.05-0.1%的用量就可增進脫木質素率、漿之得率及強度性質⁽¹⁰⁾。硫酸鹽法添加AQ比傳統硫酸鹽法可獲5%得率改善。AQ在



蒸煮過程中具催化劑之效果，咸認可阻止碳水化合物化合物的剝離反應。其他製漿法如稱為ASAM法的鹼性亞硫酸鹽蒽醌法，除蒸煮需時較久(160min)外，得率與紙漿抗張強度較高；花旗松漿卡巴值僅22，並可用氧、臭氧與過氧化氫段漂至ISO 87%⁽¹¹⁾。

(二) 氯漂方法的改善

漂白化學紙漿最常用的是氯氣、次亞氯酸鹽、二氧化氯、過氧化氫、氧氣與臭氧，且都用於通過式處理，會造成高污染負荷。較早設計的一貫作業漿紙廠所有污染負荷中有40%BOD、25%SS，與70%色質來自漂白。漂白常分段進行以保存漿料強度；業界並習用字母代碼代表各段，如C為氯化、E為鹼萃、D為二氧化氯、O為氧氣、P為過氧化氫、Z為臭氧等；傳統漂白硫酸鹽漿常以CEDED序列為標準法。除氯化段以3%濃度進行外，其他都以超過10%的濃度進行。漿料須在此段汲入汲出大量的水，氯化段因此除了產生有機氯化物外，也成為污染防治的重心。一般可採四種改善作法：1.以氧漂或臭氧段取代氯化段；2.循環氯化段製程水；3.逆向洗漿系統水用於氯化段；及4.高濃度氣態氯化。以結合2、3點的作法最普及⁽⁷⁾。

氯氣漂白本身在配合條件下也可大幅降低特定污染負荷，例如：

1. 提高褐漿洗漿效率，去除夾帶之黑液，則以卡巴因數表示的活性氯氣量即可降低，含氯污染物亦減少。
2. 過氧化氫強化之加氧鹼萃段(Eop)可因萃洗效率改善，使卡巴因數從0.22降至0.17⁽⁷⁾。
3. 緩慢與多點氯氣添加可增加漿料黏度並減少廢水AOX之形成。多段氯化與萃洗節省氯氣與燒鹼用量，並降低氯化酚類含量達50%⁽⁷⁾。
4. 以特選酵素如木醣酶處理褐漿，對漿料卡巴值幾無影響，但氯氣需求量可減少約30%。顯然木醣酶改變半纖維素使氯氣得以去除較多

木質素⁽¹²⁾。

(三) 氧氣預漂的普及

氧氣類脫木質素預漂白段(O_2 、Eo、與Eop)降低漿料漂白前的卡巴值，例如可把針葉樹材硫酸鹽漿卡巴值從30降到16-20的範圍，因此可減少漂白廠廢水負荷(BOD、COD、色質、AOX、氯化酚類、及對魚類毒性)⁽¹³⁾。以氧氣漂白的技術在1970年代就已開發出來，但氧氣脫木質素的能力有其限度，僅適合在漿料有較高殘留木質素時反應，否則對漿料黏度不利。氧氣作為漿料預漂白近年因有機氯化物問題而成長極速，已漸成模式，其機理在於延長脫木質素反應而非漿料白度之提升。

這些措施僅是改善法，與歐美各國立法旨意要求採取最佳可行技術(Best available technology, BAT)尚有一段距離，進一步的改善勢須放棄使用氯氣或含氯之漂白劑，因此在延長脫木質素、氧漂之後的漂白段有完全無氯(total chlorine free, TCF)與無氯氣(elemental chlorine free, ECF)兩種路線之爭。歐州北歐與德國傾向TCF，即用臭氧、過氧化氫及其他氧化劑如過硫酸、過醋酸與過氧丙酮等取代氯氣與二氧化氯。但這些氧化劑的成本貴、很多對木質素選擇性較差，且臭氧本身在大氣中亦為污染物。美國環保署EPA於1993年創議對漿紙工業施行結合空氣與水排放限度的集合法規(cluster rule)，曾傾向以TCF作為管制基準，引起業界強烈反彈，而開始施行時限也因此延後。1996年EPA再度對漂白造紙級硫酸鹽漿(BPK)與造紙級亞硫酸鹽漿(PGS)提出排放限度指標與標準法之架構。並研擬基於完全以二氧化氯取代氯氣的甲案與配合延長脫木質素(包括氧漂)技術與完全取代的乙案；管制項目除 BOD_5 、TSS外並增加戴奧辛、氯化酚、呋喃、氯仿、AOX與COD等；前兩項不得檢出，呋喃僅容許24.1ppt濃度，甲案每氣乾公噸漿僅容0.488kg、乙案0.162kg之AOX⁽¹⁴⁾。



(四) ECF與TCF漂白法

1. 二氧化氯替代氯氣

原先氯化段增加二氧化氯替代率使(DC)(Eo)DED從50%增加到100%，廢水之氯化酚類化合物、色質、與AOX隨之降低，並消除大部分對魚類之毒性。高二氧化氯替代並不會大幅降低廢水BOD與COD值，完全以二氧化氯取代氯氣導致廢水AOX 70-80%減少，同時減少氯化酚類達95%。但二氧化氯替代會增加卡巴值，使DED段增白後白度降低。在氧化鹼萃段用過氧化氫與使用第二萃洗段可以克服二氧化氯不足之處，同時在Eop與E₂段添加硫酸鎂可保護漿料之黏度⁽⁷⁾。

2. AOX濕氧化

澳洲發展一種氧氣段以濕式空氣氧化AOX，先延長脫木質素，繼以短段漂白方式。MCC製程可將桉樹漿料卡巴值降到7-9，再以(DO)D序列漂白，產生的AOX低於0.1kg/ADMT(氣乾公噸)。D與O段是相連的，D段後不洗漿，中和後即送到氧漂段，氧漂一方面漂白，一方面以濕式空氣氧化AOX，漿料白度與強度頗佳。此製程也適用於放射松⁽¹⁵⁾。

3. 氧-過氧化氫漂白序列

延長脫木質素或氧化脫木質素的硫酸鹽漿可進一步以多段過氧化物漂白達到ISO白度75%。但漿料在氧漂與過氧化物段間須以螯合劑或酸洗處理，劑量則需用對乾漿3-4%之過氧化氫⁽¹⁶⁾。

4. 氧-臭氧-過氧化氫漂白序列

臭氧可將氧漂後之漿處理至卡巴值5~6的程度。OZEPY序列可將硫酸鹽漿漂至ISO白度90%以上而有良好強度保留率。過氧化氫在酸性條件下用於化學漿，漿料即刻以臭氧處理並鹼萃，期間並不洗漿。(PZE)處理的紙漿再加一段過氧化氫可把漿料漂至85-87%。要達到90%白度可在O(ZEP)P後再加另一段過氧化氫或加重亞硫酸(Y)段。紙漿性質與(CD)(Eo)DED漂

白結果相當，但是廢水性質則大幅改善。無氯漂白的廢水色度低了80%，且廢水中無AOX⁽¹⁷⁾。

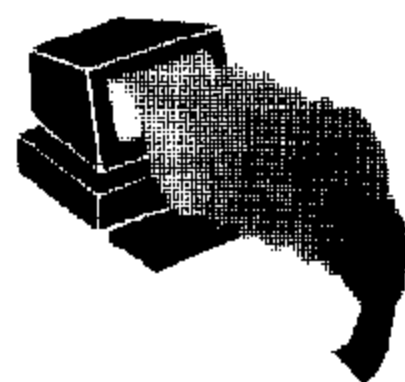
5. 臭氧漂白整廠商業應用案例

Union Camp在維州法蘭克林廠建一座用其開發的臭氧漂白新製程，每日處理九百氣乾公噸紙漿的漂白木漿廠。新廠專注漂白有難漂之名的南方松漿，採四段漂白，標準批式蒸煮的硫酸鹽松漿於高濃度脫木質素後，繼以臭氧段、氧氣增補的鹼萃段，最後是低劑量二氧化氯段。採用OZEOD序列可使D段前之所有廢水再循環進入硫酸鹽漿黑液回收系統，因而大減漂白廠的排放。新製程可消除戴奧辛；減少氯仿98-99%；漂白廢水幾乎無色(色度減少96-99%)；漂白廢水BOD減少80-95%；漂白廢水排放量減少50-85%；以及降低漂白費用達30-70%⁽¹⁸⁾。

結 論

在蒙特婁公約，即國際廢止氟氯化碳協議之後，一些要求漿與紙業逐步廢除以氯氣為基礎的漂白的法案也相繼提出。美國EPA對漿與紙業擬具的集合法規草案對漂白廢水就擬嚴格管制。雖然戴奧辛引起的恐慌已使紙漿業努力改善，法案一旦實施，卻將建立禁止氯氣作特定用途之前例。業界反彈，認為新法將造成每年29億美元工資、115億資本支出的損失，導致貿易赤字83億、經濟產值減少63億，同時將造成33家廠關閉、20000餘工人失業的重大衝擊⁽¹⁹⁾。歐洲紙業聯盟(Confederation of European Paper Industries)即認為綠色和平組織的反氯化物運動僅是為了可疑的環保利益而迫使紙業花費數以億萬計的投資與運轉費用，徒增產業的風險及不確定因素，難以無怨⁽²⁰⁾。

國內漿紙業宜注意這些新發展的趨勢，及早調整因應，以免在他國施行新標準後對國內尚未能符合條件的產品，包括包裝材料在內，實施貿易制裁措施，使進出口貿易遭遇重大障礙。



參考資料

1. Amato, I. 1993. Science 261: 152-154, July 9, 1993.
2. Stinson, S. 1989. C&EN, July 24th, p. 28.
3. Abelson, P. H. 1994. Science 265: 1155, Aug. 26, 1994.
4. Anon. 1989. Paper Technology 30(4): 41.
5. Cooper, J. S. 1994. Tappi J. 77(12): 14.
6. Fleming, B. I. 1995. Organochlorines in perspective. Tappi J. 78(5): 93-98.
7. Springer, A. M. 1993. In Industrial Environmental Control Pulp and Paper Industry, 2nd Ed., TAPPI Press, Atlanta. pp. 274-304.
8. Bowen, I. J., and J. C. L. Hsu. 1990. Tappi J. 73(9): 205.
9. Pettersen, B., and B. Ernerbeldt. 1985. Pulp and Paper 59(11): 90.
10. Holton, H. H., and F. L. Chapman. 1977. Tappi J. 60(11): 121.
11. Zimmerman, M., R. Patt, O. Kordsochia, and W. D. Hunter. 1992. Proc. TAPPI Environ. Conf. pp. 1077-1083.
12. Reid, I. D., and M. G. Paice. 1993. In Industrial Mycology, Springer-Verlag Publ., New York.
13. Liebergott, N., B. van Lierop, A. Nolin, M. Faubert, and J. K. LaFlamme. 1990. Proc. CPPA Tech. Section Ann. Mtg. p. 229.
14. Vice, K., R. Trepte, T. Johnson, and B. Carroll. 1996. Tappi J. 79(12): 41-46.
15. Cook, R. A. 1992. Proc. TAPPI Environ. Conf. pp. 1055-1063.
16. Eka Nobel AB: 1990. The lignox Process Brochure.
17. Liebergott, N., B. van Lierop, and A. Skathos. 1992. Proc. TAPPI Environ. Conf. pp. 1055-1063.
18. Nutt, W. E. 1991. Proc. 1991 Intl. Pulp Bleaching Conf. Vol. 1, p. 9.
19. Clark, D. 1994. Tappi J. 77(7): 28.
20. Cooper, J. S. 1994. Tappi J. 77(8): 12.

(王先生現任職於台灣省林業試驗所副研究員)