

聚木醣分解酵素在硫酸鹽紙漿漂白上之應用

蘇裕昌*、陳政偉**、沈熙巖***

Application of xylanase to kraft pulp bleaching

Yu-Chang Su*、Cheng-Wei Chen**、Shi-Yen Shen***

Summary

The advent of kraft pulping removed most raw material restriction, shorten process and provide high strength pulp. The pulps, however, are often difficult to bleach. Traditionally, chlorine-containing chemicals allow kraft pulps to reach high brightness but generate adsorbable organic halogen (AOX) compounds, causing environmental pollution. Using hard-to-bleach red lauan (*Shorea* sp.) as an example, traditional bleaching sequences can not achieve good results, however, if the 1st stage chemical charge is modified using chlorine dioxide to replace a portion of chlorine gas, the C/D-E1-D1-E2-D2 sequence can reduce AOX amount by 45%. A chlorine-free sequence of Z-E1-D1-E2-D2 sequence can reduce it by 80%. If enzymatic pretreatment with the X-D-EP-D sequence is employed, the chlorine dioxide charge can be reduced 30% while maintaining similar delignification efficiencies. In particular, the final viscosity of the resulting pulp showed no significant reduction due to the enzymatic treatment. A total chlorine-free bleaching sequence in conjunction with enzymatic and chelating agent pretreatments (X-O-Q-P1-P2) can prevent rapid decomposition of hydrogen peroxide which generates excessive amounts of [HO·] and [O₂⁻·], allowing a higher final brightness than the total chlorine-free bleaching without the pretreatments. Also, the excessive hydrogen peroxide charge can be pared; the drastic reduction in cellulose viscosity can be mitigated. Enzymatic treatment generated pulp fiber with numerous lamellae and fibrils initially. However, with subsequent sequences, the surfaces are stripped clean and to the degrees of delamination and surface cracks.

Key words : xylanase, enzymatic bleaching, adsorbable organic halogens, elemental chlorine-free bleaching; total chlorine-free bleaching.

一、前言

人類自從紙張的發明而有了文明的進步，使得歷史及文明得以記載，時至今日不論製造任何紙張均需纖維做為原料，而製漿的方式除了機械製漿外，鹼性化學製漿法也從 1851 年發現的蘇打法、冷鹼法等，逐漸改良成為目前較為常見的硫酸鹽法及亞硫酸鹽

法。為了應付廣大的紙張需求，製漿造紙業必須尋求較快速、簡便而便宜的製程，並且希望盡可能由廢棄物中回收可再用的資源，最終達到零廢棄 (zero discharge)，如此一來除能節省製造成本外，尚能減少廢棄物的產出及廢棄物處理費用，並減少對環境的污染。目前漂白級紙漿其製漿的材料來源多為木本植

物，為取得纖維必須以藥劑去除植物體中的木質素而使之解纖，並且為了提高抄造後紙張能有廣泛不受過多限制的應用範圍，解纖後多需再經漂白處理以提高紙張白度。然而此些處理過程當中難免產生有害環境的污染物，如硫酸鹽紙漿漂白時產生的吸附性有機鹵化物 (AOX, adsorbable organic halogen)，為此除了尋求分解污染物的方法或使用新的製漿法外，便是針對製程當中可能產生污染物的來源予以改善，因此，本文除了將簡介硫酸鹽製漿法外，並將介紹為減少此種紙漿漂白時吸附性有機鹵化物的產生而改良之漂白法。

二、硫酸鹽法製漿

1851 年 Charles Watt 與 Hugh Burgess 發現高溫下可利用蘇打法製造木漿，1855 年設廠生產。1884 年德國化學家 Carl F. Dahl 發現加入硫化鈉 (Na_2S) 可取代昂貴的純鹼藥品，並可得到強韌有力的紙漿，遂命名為牛皮紙漿 (kraft pulp)。製漿時蒸解藥品之損失以硫酸鈉 (Na_2SO_4) 補充，因此又稱為「硫酸鹽製漿法」。同樣是為化學製漿法的亞硫酸鹽法 (sulfite pulping)，因受限於可採用的樹種較少且製程費時而日趨減少，截至今日，硫酸鹽製漿法廣用程度已佔將近全球的 70%。

硫酸鹽法蒸解液中主要的藥品包含氫氧化鈉 (NaOH) 與硫化鈉 (Na_2S)，其 pH 值約為 13.5 ~ 14。但隨著蒸解的進行，部分碳水化合物被分解時產生有機酸將逐漸與鹼中和，直至蒸解終了時 pH 值約為 10 ~ 12。蒸解後的廢液顏色極黑稱之為黑液 (black liquor, spent liquor)，其內含有植物體溶出之木質素、半纖維素及蒸解藥品。自 1930 年起回收鍋爐中廢液濃縮、霧化設備及鍋爐中傳熱介質等逐漸改良後，成就了蒸解藥品的回收及其回收系統的確立，黑液經過多次濃縮去除水分，使固形份提高至 50 ~ 60% 後便投入鍋爐中燃燒，燃燒所回收的熱能除能提供廠區各項作業使

用之外，燃燒後剩餘的無機爐渣中尚含有碳酸鈉 (Na_2CO_3) 及硫化鈉 (Na_2S)，將此爐渣溶於水中會形成墨綠色的綠液 (green liquor)，藉由與生石灰 (CaO) 在鍛燒爐內的苛化作用 (causticizing) 可將碳酸鈉轉變成氫氧化鈉，成為再生的蒸解藥品，稱為白液 (white liquor)。苛化作用所產生碳酸鈣 (CaCO_3) 的沈澱，送經高溫鍛燒處理將可回收生石灰 (CaO) 再行利用。

硫酸鹽製漿的優點包含：

1. 強鹼可將樹脂皂化，不受樹種限制，樹脂障礙少。
2. 縮短蒸解時間。
3. 提高紙漿收率。
4. 紙漿獲得較佳紙力。
5. 降低藥品成本。
6. 藥品回收工程中同時將廢液轉為熱能回收。
7. 但此法仍具有一些缺點：
8. 設備成本高，需要巨大投資。
9. 原始白度低且不易漂白。
10. 不易打漿 (打漿時間、動力需求)。
11. 廢氣臭味濃，易造成空氣污染。
12. 不適合製備溶解級紙漿。

製漿過程中，半纖維素與木質素在升溫期間將會被降解溶出，但隨著反應的持續進行，鹼性藥液持續消耗且部分聚木醣側鏈被降解脫離，將導致系統 pH 值有明顯的下降，因此部分被溶出的聚木醣與木質素將沈澱，再次重新附著於纖維表面 (Khandeparkar et al., 2007)。此舉雖能使收率得以稍有保留不致低下，但也將使蒸煮後之 KP 漿性質有所不良，如蒸煮後所得白度不高，紙漿仍帶有較深的褐色、漂白時藥液滲透不良、打漿時動力損耗較大等缺陷。此外，若因紙漿白度不足而將蒸煮時間延長再予以漂白處理，期望溶去更多木質素，如圖 1 所示，將導致收率有顯著的

下降，所以較理想的作法是改在漂白前進行延伸脫木質素反應 (Extended delignification)，不僅能對木質素有進一步的移除作用，亦能使收率得到提升。

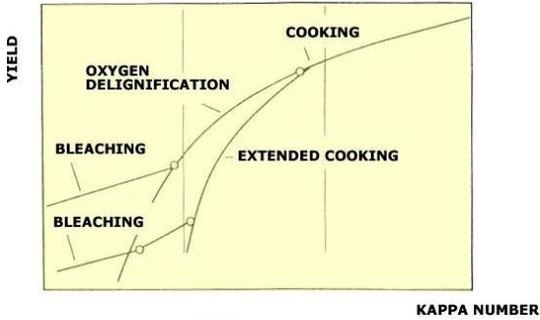


圖 1 不同木質素移除法對收率之影響

三、硫酸鹽紙漿之漂白

高白度的紙張具有高商品價值、利用性較廣泛及

印刷時具較佳之印刷對比等優點，但未經漂白處理之原生漿因木質素殘留而呈現黃褐色，難達所需之高白度性質，倘若以延長製漿時間或提高溫度來降低木質素含量，相對會使纖維的高分子性質低下，取而代之則是使用漂白藥劑去除殘留木質素，得到最高白度以增加其利用性，因此可將漂白作業視為蒸煮的延續。過去常用的漂白流程包括有氯化 (C, chlorination)、鹼萃 (E, sodium hydroxide extraction)、次氯酸鹽 (H, hypochlorite oxidation)、二氧化氯 (D, chlorine dioxide oxidation)、氧氣 (O, oxygen oxidation)、臭氧 (Z, ozone oxidation)、過氧化氫 (P, hydrogen peroxide oxidation) 等各漂白段所組成，其代號及基本應用條件如下表 1 所示。

表 1 各項漂白段代號及基本應用條件 (Bajpai, 2005)

Oxidant symbol	Code/form	Function	Advantages	Disadvantages
C	Cl ₂ gas	Oxidize and chlorinate lignin	Effective, economical	Can cause loss of pulp strength
O	O ₂ gas used with NaOH solution	Oxidize and solubilize lignin	Low chemical cost, provide chloride-free effluent for recovery	Large amount required, expensive equipment, can cause loss of pulp strength
H	Ca(OCl) ₂ or NaOCl	Oxidize, brighten and solubilize lignin	Easy to make and use	Can cause loss of pulp strength if used improperly, expensive
D	ClO ₂	Oxidize, brighten and solubilize lignin	Achieves high brightness without pulp degradation, good particle bleaching	Expensive, must be made on-site
P	Na ₂ O ₂ (2–5%) solution	Oxidize and brighten lignin	Easy to use, high yield and low capital cost	Expensive, poor particle bleaching
Z	O ₃ gas	Oxidize, brighten and solubilize lignin	Effective, provides chlorine-free effluent for recovery	Expensive, poor particle bleaching
E	NaOH (5–10% solution)	Hydrolyze and solubilize lignin	Effective and economical	Darkens pulp

多段漂白可視欲處理的對象予以施做，如表 2 的分類，第一類中的氯氣與臭氧主要係與木質素結構中任何雙鍵及酚性官能基 (phenolic group) 反應。第二類的二氧化氯與氧氣主要係與游離的雙鍵及酚性官能基作用。第三類的次氯酸鈉與過氧化氫則係與結構中的羰基 (carbonyl group) 反應等。因此相較於單段漂白，多段漂白法是應用較為廣泛的，而施做的漂白段數則因應不同紙漿或不同的漂白需求而有不同段數，少則 3 段 (C-E-H) 多則至 7 段 (C-H-H-D1-D2-D3-P) (Bajpai, 2005)。

表 2 依漂白藥劑的作用性分類

Category 1	Category 2	Category 3
Cl ₂	ClO ₂	NaOCl
O ₃	O ₂	H ₂ O ₂

自第一次世界大戰後發展出以氯氣為起始段之多段漂白，由於氯氣價格較便宜且氧化力強，使 KP 漿漂白問題迎刃而解且逐漸盛行。如圖 2 中一般典型針葉樹木片若欲經由硫酸鹽製漿法將木質素殘留量降低至 5% 以下，相對會使紙漿黏度劇烈下降，但若在木質素含量為 5% 之時改以 C-E 兩段進行漂白作業，處理得宜不僅可使木質素含量同樣有效降低，且碳水化合物降解的程度亦較為緩和，因此含氯之漂白法被廣為運用的程度可想而知 (Sjöström, 1993)。

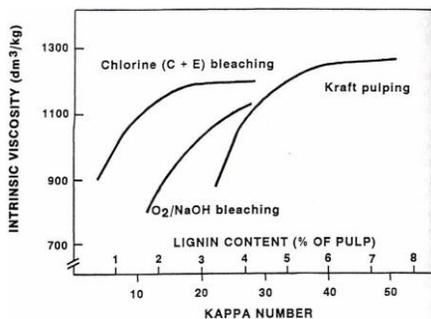


圖 2 KP 製漿與 C-E 段漂白後紙漿卡巴值與黏度之

示意圖 (Sjöström, 1993)

然而，含氯漂白並非全利而無弊，1980 年代瑞典學者 Sodergren 發現境內紙廠將含有有機氯化物的廢液排放至波羅地海後，對當地魚群產生嚴重的影響，引起有關當局的高度重視 (Sodergren et al., 1988; Sodergren, 1989)，自此以後含氯的漂白法逐漸被禁止而使替代的漂白法逐漸崛起 (圖 3)，如改以鹼萃+O₂ (Eo)、鹼萃+ O₂+ H₂O₂ (Eop)、ClO₂ (D) 等去除木質素。

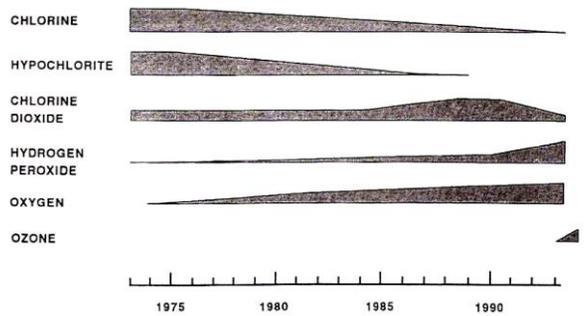


圖 3 各漂白法的演進圖 (Sjöström, 1993)

漂白廢液中這些含氯的有機物被統稱為吸附性有機鹵化物 (AOX, adsorbable organic halogen)，隨著氯漂處理量的增加，AOX 所佔含量便增加，主要可分成高分子量 AOX (mol wt. >1000) 與低分子量 AOX (mol. wt. < 1000) 有機氯化物兩類，低分子量有機氯化物因分子量小且具疏水性，容易滲透進入細胞膜，是為造成基因之突變性 (mutagenicity) 及生物累積 (bioaccumulation) 等增加的主要原因物質，尤其是位於水生生物食物鏈 (aquatic food chain) 中，營養階層 (trophic level) 較高的動物，其體脂肪中多有較高的累積量。高分子量 AOX 則因其生物活性低，所以較少導致毒性及突變性的增加。AOX 依其組成分類與其毒性影響如表 3 所示，共可大略分為苯、連苯、酚、鄰苯二酚、癒創木酚之氯化衍生物，各種氯化衍生物其毒性不甚相同，如暴露於 60 ppm

氯苯類中便可能造成頭痛、眼部發炎、喉嚨潰瘍等症狀發生，慢性暴露已知將造成肺臟病變、腎臟功能退化及紫質症(porphyria)的產生。其中氯苯已知會影響

中樞神經系統造成暈眩、知覺過敏 (hyperesthesia) 及肌肉痙攣 (muscle spasms)；六氯苯則經由動物試驗已知有致癌的可能。

表 3 吸附性有機氯化物各組成成分之毒性影響 (Savant et. al, 2006)

Compound	Toxic effect
Chlorophenols	2,4-Dichlorophenol (DCP), 2,4,5-TCP and PCP are Group 2B carcinogens. PCP is the most toxic chlorophenol. Chronic exposition results in liver and kidney damage, loss in weight, general fatigue and low appetite. In fish, these compounds cause impaired function of liver, enzyme system, metabolic cycle, increase in the incidence of spinal deformities and reduced gonad development
Chlorocatechols	Strong mutagens
Chloroguaiacols	Tetra- and trichloroguaiacols are known to bioaccumulate in fish
Chlorobenzenes	Exposure to 60 ppm is known to cause drowsiness, headache, eye irritation, sore throat. Chronic exposures are known to cause adverse effects on lungs, renal degeneration and porphyria. Hexachlorobenzene is carcinogenic in animal tests. Monochlorobenzenes is known to cause multiple effects on central nervous system—headache, dizziness, cyanosis, hyperesthesia and muscle spasms
Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans	Highly toxic, teratogenic. Acute exposures cause severe skin rash, changes in skin colour, hyperpigmentation, polyneuropathies in arms and legs. Act as endocrine disrupting factors by interfering production, release, transport, metabolism, binding action or elimination of natural hormones in the body weight. They may cause reproductive and immune system disorders and abnormal fetal development. In fish, they decrease growth rate, increase egg mortality and produce histological changes in liver

用以取代過去污染性較嚴重的漂白流程名為無氯元素漂白 (ECF, elemental chlorine free bleaching sequence) 與全無氯漂白 (TCF, total chlorine free bleaching sequence) 漂白流程。ECF 漂白流程係以二氧化氯取代氯氣作為主要的漂白藥劑，而各漂白段中完全不以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處理，將可有效減少含氯化合物之漂白廢液。比較兩種方法在全球使用的比例，ECF 漂白流程的使用率 (約 75%) 遠大於 TCF (約 5%) (Bajpai, 2005)。圖 4 為蘇裕昌等人針對紅柳桉 (Shorea albidia)、雲南石梓 (Gmelina arborea)、台灣杉 (Taiwania cryptomerioides)、台灣二葉松 (Pinus taiwanensis) 等四種樹種所製得之硫酸鹽紙漿，分別以傳統及 ECF 等共 5 種的漂白程序進行處理後，測

定其漂白廢水中 AOX 的排放量 (蘇裕昌, 1999)。

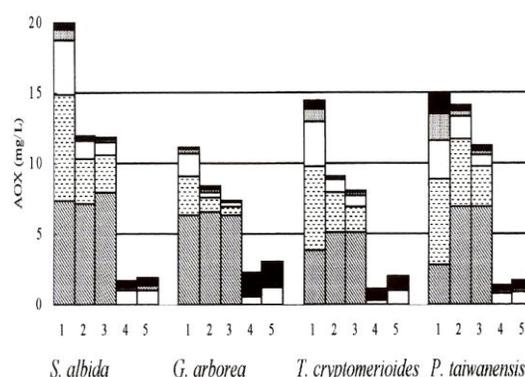


圖 4 不同漂白流程 AOX 之生成量。

傳統流程為 1 : C-E1-D1-E2-D2 ; 2 : C/D(7:3)-E1-D1-E2-D2 ; 3 : C/D(5:5)-E1-D1-E2-D2 ; 5 : Z-E1-C/D(5:5)-E2-D2 。

ECF 流程為 4 : Z-E1-D1-E2-D2。(蘇裕昌, 1999)

各樹種漂白紙漿所排放之 AOX 量大小依序為紅柳桉 > 台灣杉 > 台灣二葉松 > 雲南石梓。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(5:5)-E2-D2, Z-E1-D1-E2-D2。第一段氯漂使用較少的氯氣有較低的 AOX 生成量, 以紅柳桉為例, 第一段以二氧化氯取代部分氯氣的流程可減少 AOX 生成量約 45%, ECF 漂白流程(Z-E1-D1-E2-D2) 則可減少約 80%。氯化有機物質隨著元素氯消耗而多量形成, 但當氯氣被二氧化氯取代時, 可降低總有效元素氯的使用量, 此時氧化反應將會逐漸多於取代反應, 因而降低含氯有機物質的形成。

然而 ECF 漂白法仍有造成污染的可能存在, 為此則有學者提出以酵素搭配 ECF 漂白法處理紙漿, 期望能在處理結果相近的前提下減少二氧化氯的使用量。Torres 等學者(2000) 選用兩種已經經過氧漂後的硫酸鹽紙漿, 分別為 pulp A 與 pulp B, A 紙漿為混合藍桉 (Eucalyptus globulus) 與雪梨藍桉 (Eucalyptus saligna) 兩樹種經過工廠氧漂後之硫酸鹽紙漿, 卡巴值為 7.7, 白度為 59.5% ISO, 黏度為 940 cm³/g。B 紙漿為藍桉經實驗室氧漂後所製成之硫酸鹽紙漿, 卡巴值為 8.1, 白度為 50.7% ISO, 黏度為 920 cm³/g。兩種紙漿分別以 Xi-Dn-EP-D 與 Dn-EP-D 兩種漂白流程進行漂白處理, 漂白處理條件如表 4 所示。

表 4 酵素與漂白處理之條件 (Torres et al., 2000)

	X _i	D _n	Ep	D
Temperature (°C)	45	70	90	85
Time (min)	120	90	45	150
Consistency (% odp)	10	10	10	10
Enzyme (XU/g)	1-2	-	-	-
pH	7	2.4	11	4
ClO ₂ (kg/t (Cl ₂ act.))	-	10, 15, 20, 30, 35, 40	-	20
NaOH (kg/t odp)	-	-	15	-
H ₂ O ₂ (kg/t odp)	-	-	2	-

^a X_i: xylanase treatments with variation in the amount of enzyme; D_n: chlorine dioxide stage with different chlorine dioxide charges as active chlorine on oven-dry pulp; Ep: alkaline extraction stage reinforced with hydrogen peroxide at fixed conditions; D: chlorine dioxide stage at fixed conditions; odp: oven-dry pulp; XU: xylanase units of activity.

X1、X2 表示聚木醣分解酵素預處理之添加量為 1~2 U/g o.d. pulp, EP 為鹼萃時配合過氧化氫同時處理, Dn 為第一段二氧化氯漂白處理, n 表示所添加的藥劑量為 10~40 kg/t, 第二段二氧化氯漂白則均以 20 kg/t 的添加量處理。各段漂白處理完成後, 依據 ISO 320、ISO DIS-2470、ISO 5351/1 等標準, 分別測定紙漿之卡巴值 (kappa number)、白度 (brightness)、黏度 (viscosity) 等性質, A、B 兩種紙漿處理後測定結果分別如表 5 及表 6 所示。

表 5 pulp A 漂白處理後之紙漿性質 (Torres et al., 2000)

Bleaching sequences	Kappa number			Viscosity (cm ³ /g)	Brightness (% ISO)			
	X _i	D _n	Ep		D	X _i	D _n	Ep
X _i D ₁₀ EpD	6.54	3.72	3.57	815	65	77.4	83	88
X _i D ₁₅ EpD	6.38	3.83	3.55	850	64	77.8	82.3	88
D ₁₀ EpD	-	4.57	4.05	825	-	76	81.3	87
D ₁₅ EpD	-	3.74	3.3	800	-	77.2	84	88
X _i D ₂₀ EpD	6.64	2.26	2.12	835	65	80.5	85.7	89
D ₂₀ EpD	-	3.29	3.03	815	-	78.7	84.6	88.5
D ₃₀ EpD	-	2.2	1.83	840	-	81	86	89
D ₄₀ EpD	-	1.29	0.96	820	-	82	87.3	90.5

表 6 pulp B 漂白處理後之紙漿性質 (Torres et al., 2000)

Bleaching sequences	Kappa number			Viscosity (cm ³ /g)	Brightness (% ISO)			
	X _i	D _n	Ep		D	X _i	D _n	Ep
X _i D ₂₀ EpD	6.82	2.1	1.92	820	57.7	78.3	82.6	88.8
D ₂₀ EpD	-	2.95	2.47	835	-	76.4	80.7	87.7
D ₃₀ EpD	-	2.07	1.84	820	-	78.7	83.2	88.5
D ₃₅ EpD	-	1.15	0.87	815	-	79	82	88.8

兩種紙漿經過酵素處理 (X1、X2) 後, 卡巴值分別由 7.7、8.1 下降至 6.54、6.82, 約降低 16%, 白度亦提升至 57.7~65% ISO。第一段二氧化氯漂白同樣以 10 kg/t 的添加量處理, pulp A 中有經酵素預處理者 (X1-D10-EP-D) 卡巴值可降至 3.72, 約降低 50%。而未經酵素處理者 (D10-EP-D) 僅下降至 4.57, 約降低 40%。若提高二氧化氯添加量至 20 kg/t, 兩種紙漿亦發生同樣的傾向, X1-D20-EP-D 可使卡巴值

降至 2.1~2.26 (71%~74%)，而 D20-EP-D 則僅降至 2.95~3.29 (57~63%)，多增加酵素量可提升去木質素效率。比較鹼萃 (EP) 後酵素處理與未處理兩組的卡巴值，可發現若增加一段酵素預處理，即使二氧化氯添加量減少 30% (15~30 kg/t 降至 10~20 kg/t) 亦能得到相近之去木質素效率。最終白度接近者亦有相同情形，且紙漿最終黏度並不因為受到多一段的酵素處理而有明顯的下降，反而可能會因為酵素添加量提高，促使低分子量物質被移除而造成黏度的提升，

如 X2-D10-EP-D (850 cm³/g) 此組黏度較 D10-EP-D (825 cm³/g) 高。

紙漿經過酵素及第一段二氧化氯漂白處理後，將紙漿進行水解並以 HPLC (管柱為 Aminex HPX-87C) 分析其葡萄糖與木糖含量，結果如圖 5 所示，酵素處理後木糖所佔含量減少，但葡萄糖含量並無減少的現象，顯示此木糖水解酵素的攻擊選擇性。

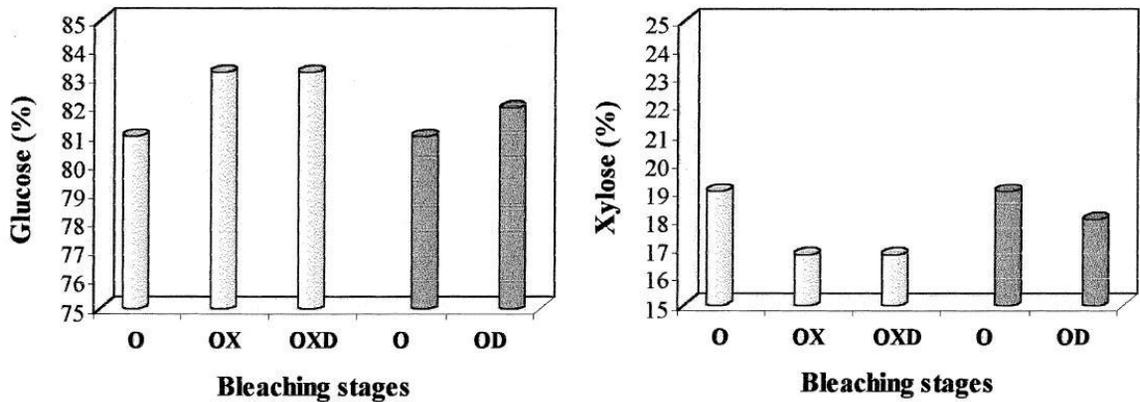
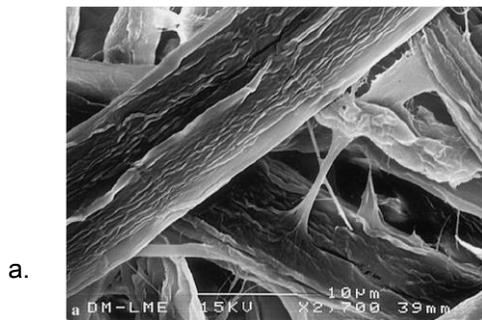
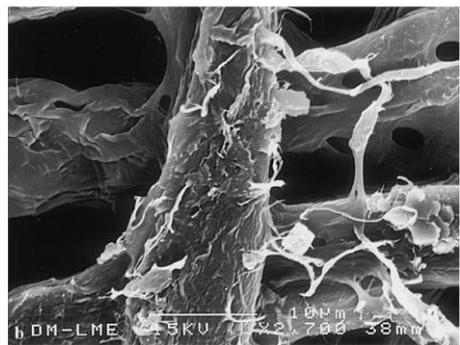


圖 5 紙漿經酵素及第一段二氧化氯漂白處理後葡萄糖與木糖剩餘含量 (Torres et al., 2000)

以 SEM 觀察酵素與各段漂白處理後纖維的表面，如圖 6，未經酵素處理者 (O、D-EP、D-EP-D) 纖維表面多屬較平滑的結構。增加酵素處理之各段紙漿的纖維表面將產生許多薄片及絲狀物，而後隨著漂白程序的進行，纖維表面逐漸被剝除，甚至被觀察到有脫層 (delamination) 及崩裂 (cracking) 的現象。



b.



四、聚木醣分解酵素於紙漿 TCF 漂白之應用

目前木質素與半纖維素間的結合方式雖仍不甚確定，但較廣為被接受的是以共價鍵形成木質素-碳水化合物複合物（LCC, lignin-carbohydrate complex），兩者之間被推論多以酯鍵或醚鍵所連結，如圖 7 所示（Sjöström, 1993）。針葉樹聚木醣主鏈可經由側鏈上 4-O-methyl glucuronic acid 或阿拉伯糖等作為與木質素相連的位置。聚甘露糖則是以半乳糖作為連結的橋樑與木質素結合，這些相連的酯鍵或醚鍵均容易在鹼存在的條件下而斷裂。

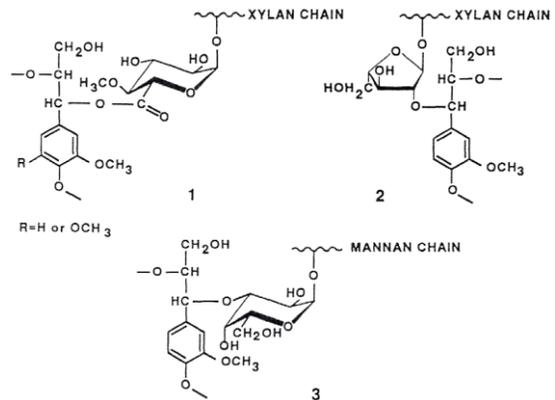


圖 7 木質素-碳水化合物之複合物其鍵結示意圖（Sjöström, 1993）

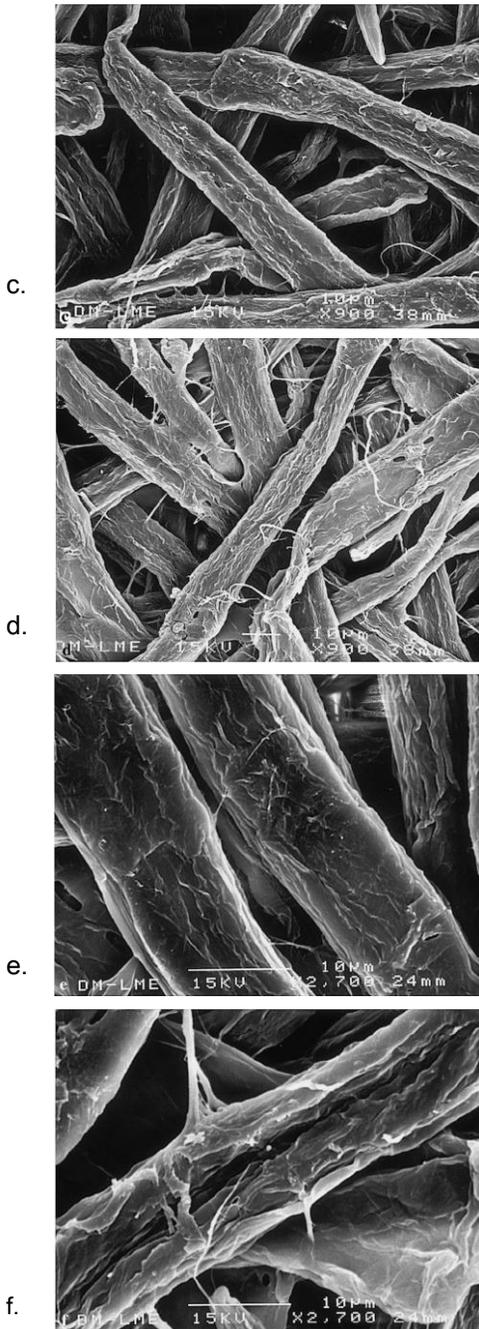


圖 6 以 SEM 觀察纖維之表面(a. O; b. X; c. D20EP; d. XD20EP; e. D10EPD; f. XD10EPD) (Torres et al., 2000)

由於製漿過程中溶出之半纖維素有部分會再沈澱附著於纖維表面，紙漿半纖維素中又以聚木醣殘存量較高，且可能尚有以 LCC 之複合物的存在，因此若選用聚木醣分解酵素作為漂白之前處理應較為妥當且有效，期望藉由水解部分的聚木醣而使木質素殘基脫離。

除了選用酵素輔助漂白外，由於漂白的方式從 ECF 轉向 TCF 後，過氧化物如 H₂O₂ 等的用量變得相對較多，有時搭配鹼萃，亦有單獨使用，但不論如

何只要用到過氧化物，螯合劑 (chelating agent) 所扮演的角色則變得極為重要。

一般而言，鹼性下使用過氧化氫漂白至高白度需要 (1) HOO^\cdot 的存在與木質素結構中的羰基結合，(2) 藉由 $[\text{HO}^\cdot]$ 、 $[\text{O}_2^{\cdot-}]$ 的自由基與木質素的芳香環 (aromatic ring) 反應將其氧化降解，可增加木質素分子的親水性和溶解性。但 $[\text{HO}^\cdot]$ 、 $[\text{O}_2^{\cdot-}]$ 兩者對木質素的反應性僅稍稍高於纖維素，因此當過氧化氫分解速率過快時， $[\text{HO}^\cdot]$ 、 $[\text{O}_2^{\cdot-}]$ 兩者的濃度便過高，而原本對於木質素有較高選擇性的反應便相對降低，對纖維素的降解也會同時進行。鹼性下過氧化氫分解的平衡式如式 1 所示。



若能使過氧化氫的分解保持在較緩慢的速率下，而使紙漿存在於 HOO^\cdot 較多的環境中，便能得到較佳的白度。然而未漂漿中多含有金屬的存在，將導致過氧化氫快速分解 (式 2)，即便是鹼性條件下僅有少量的金屬存在，亦會促使其快速分解。所以當過氧化氫應用於紙漿漂白時，若未添加螯合劑而使金屬存在於紙漿中，過氧化氫快速分解而使 $[\text{HO}^\cdot]$ 、 $[\text{O}_2^{\cdot-}]$ 兩者的濃度過高，可想見的是將會造成紙漿中纖維素降解的程度劇烈增加，便會測得較低的黏度。

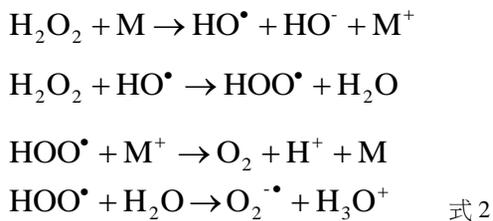


表 7 為 Abrantes 等人 (2007) 所使用的各段漂白條件，其中同時包含了 ECF 與 TCF 兩種類別，酵素 (X)、氧漂 (O)、螯合劑 (Q)、過氧化氫 (P) 及二

氧化氫 (D) 等處理，各段反應後其黏度、卡巴值及白度等結果如表 8 所示。

表 7 各段漂白法之反應條件 (Abrantes et al., 2007)

	X	O	Q	P ₁ /P ₂	D ₁ /D ₂ /D ₃
Consistency (% on o.d.p. ^a)	10	10	10	10	12
Temperature (°C)	70	90	70	80	70
Reaction time (min)	120	45	60	120/180	120
Reagent charge (% on o.d.p.)	^b	-	-	4	1.56/1.48/2.16 ^c
O ₂ pressure (bar)	-	5	-	-	-
NaOH (% on o.d.p.)	-	3	-	2.5	-
pH	5 ^d	-	5 ^d	-	-
MgSO ₄ ·7H ₂ O (% on o.d.p.)	-	0.5	-	0.2	-
DTPA (% on o.d.p.)	-	-	0.3	0.2	-

^a Oven-dry pulp.

^b A 250 g of commercial enzyme solution/tonne of pulp, as it was suggested by the supplier.

^c As active chlorine (g/L of active chlorine = 2.63 × ClO₂ concentration in g/L).

^d Adjusted with H₂SO₄.

表 8 各段漂白後紙漿之性質 (Abrantes et al., 2007)

	Intrinsic viscosity (mL/g)	Kappa number	ISO brightness (%)
Unbleached	1171	18.5	35.9
X	1227	16.8	36.5
XO	1053	11.4	42.0
XOP ₁	923	8.5	60.4
XOP ₁ P ₂	740	5.8	72.1
XOP ₁ D ₁	892	3.8	70.1
XOQ	1093	11.6	42.7
XOQP ₁	998	8.0	63.3
XOQD ₃	1088	5.4	54.7
XOQP ₁ P ₂	954	6.2	72.4
XOQP ₁ D ₂	954	3.9	72.3
XOQD ₃ P ₂	1035	2.9	80.0

未漂前紙漿黏度為 1171 cm³/g，經過 X-O-P₁ 處理後黏度值為 923 cm³/g，而 X-O-Q-P₁ 則為 998 cm³/g。若再增加一段過氧化氫漂白，添加螯合劑與未添加者差異將更明顯，雖然經過 X-O-P₁-P₂ 及 X-O-Q-P₁-P₂ 處理後兩者白度接近，但 X-O-P₁-P₂ 漂白漿之黏度為 740 cm³/g 遠小於 X-O-Q-P₁-P₂ 的 954 cm³/g，由此可知螯合劑處理的重要性。此外，如圖 8 所示，經過螯合劑處理後再行過氧化氫漂白之組別，滴定測得剩餘過氧化氫含量均較高。

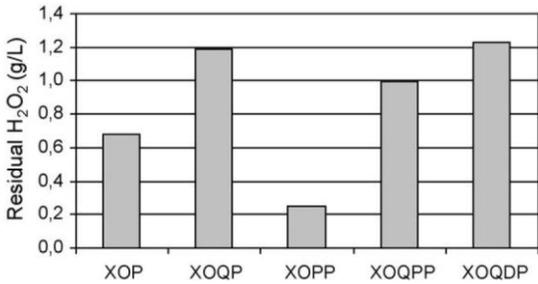


圖 8 過氧化氫漂白後漂液中過氧化氫殘餘量 (Abrantes et al., 2007)

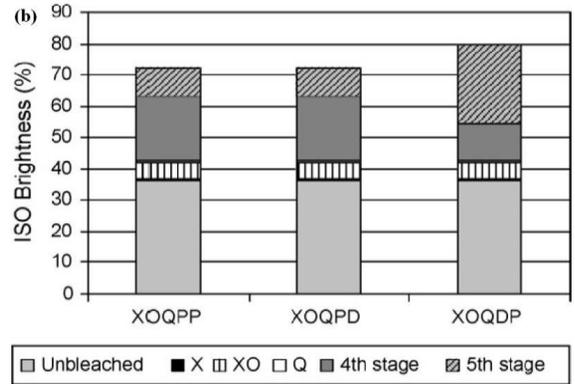
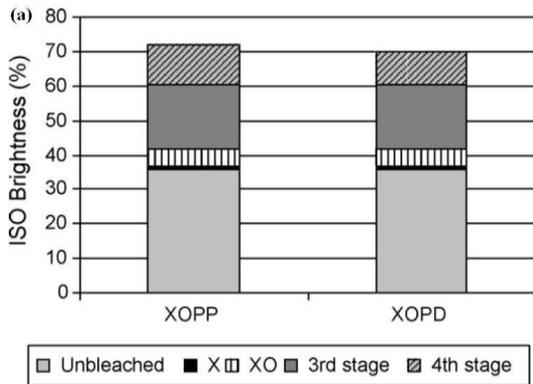


圖 9 紙漿經各段漂白處理後之白度(a)無螯合劑處理；(b)經螯合劑處理 (Abrantes et al., 2007)

五、結論

酵素促進漂白效率可能的機制有三：(1) 部分水解纖維的表面，提高纖維膨潤性 (swelling)，使纖維較具彈性易壓潰而可成形性較佳，甚至可提供如同精鍊過的結構，相對增加纖維間結合面積可使成紙物理性質提升或改善。(2) 藉由酵素將 LCC 中木質素與碳水化合物間的鍵結破壞，可直接或間接提高去木質素效率。(3) 聚木醣分解酵素水解聚木醣後，或許造成纖維或細胞壁表面孔洞的產生，藉此提高漂白藥劑的滲透，以利藥液能有效進行反應。

整體而言，酵素處理增進了纖維對漂白藥劑的可接觸性，同時降低了纖維細胞壁對降解後木質素向外移除的擴散阻抗 (diffusion resistance)，使木質素的

白度方面如圖 9 (a)所示，經過 ECF 與 TCF 兩種漂白流程處理，兩者白度均相近 (X-O-P-P：72.1；X-O-P-D：70.1)，增加螯合劑處理(圖 9 b)後的白度亦是相同情形 (X-O-Q-P-P：72.4；X-O-Q-P-D：72.3)，因此若以 X-O-Q-P-P (TCF 漂白流程) 作為主要漂白程序，不僅白度可略勝 ECF 漂白程序，亦有剩餘的過氧化氫可回收再行利用或可作為減量添加之參考，同時更能完全避免排放會造成環境污染的 AOX。

碎片或片段得以脫離，而增進了木質素溶解及萃取程度。含氯漂白法逐漸減少使用的同時，過氧化物的使用逐漸增加，隨之應配合螯合劑處理，減低金屬造成過氧化物急遽分解所導致紙漿黏度下降的缺點。

六、參考文獻

- 蘇裕昌、葉若璽、陳鴻財 (1999) 硫酸鹽紙漿低污染性漂白法之研究。台灣林業科學 14(2)：105-117
- Abrantes, S., E. Amaral, A.P. Costa, A.A. Shatalov and A.P. Duarte (2007) Hydrogen peroxide bleaching of Arundo donax L. kraft-anthraquinone pulp – Effect of a chelating stage. Industrial Crops and Products 25：288-293

3. Bajpai, Pratima (2005) Environmentally benign approaches for pulp bleaching. Elsevier Science. p.11-18
4. Khandeparkar, R. and N.B. Bhosle (2007) Application of thermoalkalophilic xylanase from *Arthrobacter* sp. MTCC 5214 in biobleaching of kraft pulp. *Bioresource Technology* 98 : 897-903
5. Savant, D.V., R. Abdul-Rahman and D.R. Ranade (2006) Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology* 97 : 1092-1104
6. Sjöström, Eero (1993) *Wood chemistry : Fundamentals and applications*. Academic Press. p.178
7. Sodergren, A., B. E. Bengtsson, P. Jonsson, S. Lagergren, A. Larson, M. Olsson and L. Renberg (1988) *Water Science and Technology* 20(1) : 49
8. Sodergren, A. (1988) Biological effects of bleached pulp mill effluent. National Swedish Environmental Protection Board Report. p.3558
9. Torres, A.L., M.B. Roncero, J.F. Colom, F.I.J. Pastor, A. Blanco and T. Vidal (2000) Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps. *Bioresource Technology* 74 : 135-140

*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.

**陳政偉 國立中興大學森林學系研究生

**Cheng-Wei Chen, Master student, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.

***沈熙巖 國立中興大學森林學系講師

***Shi-Yen Shen, Lecturer, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.