

黑液回收與污染防治

周文彥*

一、廢液回收演變之歷程

(一)化學製漿廢水之基本認識

化學製漿與抄紙最大不同處，在製漿過程中纖維原料約有一半或更多量溶解在蒸解藥液中。溶解在廢液中之有機質及有機鹽類，就是造紙工業中，最主要的污染源。遠比漂白所排出者高出很多倍。所以廢液回收是紙業界防治污染最關心的問題。

溶在水中有機物或鹽類，本身並無明顯之毒性，但有機物在水中並不穩定，可以被細菌分解，分解時所需之氧，消耗了水中之溶氧，而對水產物造成損害。

管制排水的項目很多，但主要的三項（亦即目前對紙業排水管制項目）為 PH, SS 及 BOD。前面兩項比較簡單，困難的是 BOD。BOD 是細菌分解有機物時所需之氧，因此 BOD 之多寡表示有機物之含量或者污染程度，亦就成為排水水質的主要標尺。

(二)廢液回收之功能

廢液回收有幾方面功能，早年着眼於藥品之再利用，其他功能為次要項目，今天情況已不同，藥品之外，能源之回收及防止污染源亦是重要功能。

化學製漿法中，碱法與亞硫酸法等之廢液，雖然 PH 值及色澤有差異，化學結構亦不同，但均有大量溶解有機物或 BOD。

如廢液先經回收，極大部份有機物經焚燒而消失，微量廢液隨紙漿帶出，僅佔原廢液極低百分比。以目前新型紙漿廠採用全密閉之篩選系統及高效率之洗漿設備，由紙漿帶出之廢液僅及原廢液之百分之一或以下。可見廢液回收幾乎將此主要污染源完全擋住，其對污染防治功能之大非常明顯。

(三)亞硫酸法廢液

亞硫酸法廢液從不回收，直到三十多年前，才正式出現鎂基亞硫酸法之回收，由於廢液燃燒後直接可得氧化鎂，用以吸收二氧化硫，是一種完整方法，但亞硫酸鎂法並不流行。

其後鈣基亞硫酸法廢液，亦採用同樣方法處理，除回收二氧化硫之外，鈣鹽成為爐渣而丟棄，此方法祇用於現存亞硫酸法廠解決廢水問題。

(四)鈉基亞硫酸法廢液

鈉基亞硫酸法廢液經濃縮燃燒後，成為硫酸鈉或硫化鈉。因此有中性亞硫酸法工廠將廢液與硫酸鹽法廠合併回收，稱為交叉回收 (Cross Recovery)，但不易平衡，採用者很少。

* 臺灣紙業股份有限公司副總經理

鈉基亞硫酸法廢液單獨回收時，須將燃燒所得之硫化鈉通二氧化碳轉化成碳酸鈉，分離之硫化氫再氧化成二氧化硫，最後再經吸收而成亞硫酸鈉液。目前，有幾種不同方法，但過程均相當繁複。

另外有一種方法不用一般鍋爐燃燒，而用高溫瞬間焦化 (Pyrolysis) 法，使硫化氫直接與碳酸鈉分離，是一項改進，瑞典十餘年前開始使用，其他地區亦有少數廠採用。

(五) 碱法黑液

碱法或硫酸鹽法廢液呈黑色故稱為黑液，與亞硫酸法廢液有別。黑液回收歷史最長，幾乎與燒鹼法歷史相同，已經有一百多年，硫酸鹽法為德國 Dahl 之發明，在1884年得到專利，事實上硫酸鹽法是由燒鹼法演變而來，在回收過程中用芒硝代替純鹼作為補充藥品之損失，即成為硫酸鹽法。可以說先有硫酸鹽之回收法，才有硫酸鹽製漿法。在事實上，硫酸法之回收與製漿一直是一貫作業無法分離。

但直到第二次大戰前，硫酸鹽法並未因為有回收而使亞硫酸法沒落。主要原因有兩點；其一乃由於早年回收設備尚未達完美境界，另一方面硫酸鹽漿比亞硫酸漿難漂得多，而當時漂白方法簡陋。此外，與纖維原料種類有關，早年森林資源豐富，不需要闊葉樹。

二次大戰後情況改觀，硫酸鹽法製漿大量增加，而亞硫酸法則很少長成，反而萎縮。今天談回收，自然指硫酸鹽或碱法回收。

(六) 本省黑液回收問題

本省光復前祇有亞硫酸法，及用於蔗漿製造的亞硫酸鎂法，並無回收。本省最先籌劃黑液收回是在民國四十三年，當時實際上有兩個廠幾乎同時進行，而且都不是以木材為主要原料，但規模不同，一套是能量不足一百噸的小型設備，另一套則更小祇有前者三分之一能量，在四十七年前後試車開工，雖然都遭遇困難，但前者問題出於原料中所含矽鹽等原因，而後者之間題重點在於規模太小，設備不理想尤其是回收爐，此外因規模小，沒有專門人才掌理，導致後者開工不久即困難重重，沒有經濟價值，終而被放棄了。幾年前省內又有一家小型回收工場，亦未成功，值得吾人警惕。

本省紙業近二十年來成長雖然迅速，但新設工廠規模小的佔多數，且多自行製漿漂白而無回收設備，污染問題繼續增加，紙業界有識之士在十幾年前即創導，並建議訂定設廠標準，其中黑液回收應是重要一環，但可惜很久沒有迴響。如果當時業者與當局能痛下決心，則今天情形或已改觀。

二、防治水污染之途徑

(一) 對防治水污染應有之認識

防治水污染常與廢水處理混為一談，作同義詞解。這是很嚴重的誤解，防治水污染首在控制污染來源，儘量使其降低，然後才處理以達到排放水準。否則本末倒置，談不上防治了。以上觀念雖然簡單，如能充分體認，則對規劃甚至日常管理均有益處。總之，套用一句保養上名言，「預制」重於「處理」。

(二) 關鍵性之黑液回收

硫酸鹽法或碱法製漿，每噸漂白成品，產生約一噸半黑液固體物。此項固體物造成黑液中高量之 BOD 及 COD，據估計每噸漿之黑液固體物可能造成約三分之二噸或以上之 BOD，相當於有黑液回收漿廠廢水（包括漂白）中之 BOD 量之十幾倍，如用一般二級處理，將發生兩種現象：

1. BOD 濃度太高，必須用大量水沖稀後才能處理，每噸紙漿勢將用水一千五百噸以上，大量浪費水資源。
2. 依估計去除 1kg BOD 之成本在新臺幣 16 元以上，推算處理未回收黑液之費用，已接近紙漿售價，非常驚人。

因此用一般處理完全不可能，若先以化學方法預處理，將木質素大部份沉澱分類，費用或可較低，但需用大量酸鹼，仍比正常處理廢水之負擔高出很多倍。

由於不回收黑液之廢水處理，牽涉問題多，費用龐大，而另一方面黑液回收有甚高之經濟效益（本文後段另行詳述），故當前先進造紙業之碱法製漿廠均設有完整之回收廠。

(三) 其他減少污染之方法

1. 減少紙漿帶走黑液

往常紙漿經過串聯之洗漿機後未洗淨之黑液在篩選過程中沖稀後排出。目前篩選及淨漿部份已少用清水，而幾乎全部密閉，成爲逆流洗滌中浸泡（Soaking）階段，溫度亦昇高，再後之濃縮機亦採用真空式，並採用熱水洗滌，此濃縮機已改稱爲再洗漿機（Rewasher）不但排出之廢水量及 BOD 減少，同時可使漂前紙漿更乾淨對漂白有益。

2. 漂白用水之減少

漂白洗滌多用白水，減少排水量，既省水亦省能源，排水中 BOD 含量亦略有減少。

3. 漂白方法及藥品之改進

用二氧化氯代替氯或漂液，以減少廢水中氯離子含量，對排出與白水復用均有益。近年來，用氧氣在漂前去除木質素，或用氧氣漂白，均可減少氯及鹼之使用，對減少氯離子及碱萃廢水中之 BOD 甚爲有效。此外，用二氧化氫作後段漂白藥品，亦重新引起興趣。

4. 汚冷凝水之改善

蒸發罐排出之污冷凝水帶有硫化物，如 MERCAPTAIN 等。若直接排出亦造成相當量之 BOD。爲減少硫化物之含量，可以採用蒸汽脫除法（Stripping），自冷凝水中分離，排出之氣體可引導至石灰窯，經燃燒後被吸收。由於能源昂貴，爲節省耗用蒸汽量，此項設備常置有複什之熱交換器，因此需要相當投資。蒸解釜噴漿時之廢汽常挾帶有微量黑液，熱回收後污冷凝水利用熱交換器製成乾淨熱水供洗漿或漂白。多餘之污冷凝水無法應用於製程中，祇能排出，亦造成若干量 BOD。連續蒸解釜廢汽中，所帶黑液質點甚少，不成問題，間歇式蒸解釜所引起之間題較大，有兩種方式可減少黑液挾帶量，改善廢汽之分離器爲一途徑，此外降低噴漿時尖峯量亦有幫助。

5. 防止溢流或漏失（Spill）

黑液尤其是濃縮後之黑液，如因操作不正常而排出，常招致 BOD 負擔瞬間劇增。如無

適當控制，甚至導致廢水處理廠中活性污泥中細菌死亡，引起嚴重困難。補救辦法在設備上避免濃黑液直接流入水溝，並使用儀器監視黑液逸失，並添置收回之輸送設備。

三、能源回收與現代化之回收系統

(一) 黑液回收以往均稱為藥品回收 (Chemical Recovery)

實際上除了藥品外，能源回收佔甚重要地位，尤其能源危機以後，對回收能源之要求提高。

前段提到每噸漂白漿產生一噸半左右黑液固體物，此固體物之發熱量約在 3600 Kcal/kg，視原料不同，在 3400 至 3700 Kcal/kg 範圍內變化。由燃燒黑液所得之蒸汽可以供應全廠蒸汽之約百分之五十五至六十七，視產品黑液濃度與廠內能源耗用情形而異，目前已有實例，紙廠僅靠黑液回收爐及樹皮廢材鍋爐，供應全廠蒸汽，不需用油煤或瓦斯輔助，而成為能源自給自足之工廠。

(二) 能源節約，污染防治與設備

能源節約與污染防治關係密切，在若干場合是一致的，例如：以染污冷凝水替代清水，有一舉兩得之功能。但亦有對立的，例如洗漿時之洗滌水，為求洗漿效果好，操作人員喜歡多用洗滌水，結果多用之熱水雖然耗能有限，但黑液稀釋必須用蒸汽加以濃縮，其費用就很貴。在此種情形下，就得衡量利弊得失。如再進一步探討就牽涉到投資與設備。

近年來節省能源及防治污染之方法及設備發展很快，有許多項目值得採用，特別是節省能源之設備，投資能很快的得以收回，在一年多收回很普遍，一年以內即可收回者亦不少。至於控制污染有關設備，有必要之基本項目不能缺，否則處理費用增高，長期負擔不合算。反之如果設定標準過高，則成為祇增加支出而無收益之投資。綜言之，為求節約能源及控制污染，回收及製漿設備不能太簡陋。

(三) 現代化之回收系統

所謂回收系統應包括洗漿機及蒸解設備在內，亦就是全部藥液圈 (Liquor Cycle)。現代化之回收系統內各主要設備應達到之水準，除前段所述者外，尚有下列數項：

1. 蒸解釜應備有可靠之間接加熱器，由於間歇式蒸解釜溫度昇降週期多而快，加熱器易發生滲漏等問題而停用。此時如使用直接加熱，不但蒸解不均勻，而蒸汽冷凝水混入黑液，增加蒸發罐之負荷及蒸汽耗用量。如蒸發罐能量不足，則更將招致其他困難。
2. 洗漿機之效率直接影響回收率及帶往漂白廠之殘餘黑液。一般均以洗淨後之紙漿所含鈉鹽量判斷洗滌之效果，折合成芒硝每噸漿在 6 公斤或以下時，可稱良好。
洗漿機除了面積應充裕外，本身構造、安裝高度，以及濾液槽與泡沫之防止均甚重要。
此外前段已提到篩選系統密閉，尤屬必要，因此篩選機等應採用適合密閉系統者。
3. 蒸發罐應有足夠之效用罐，以節省蒸汽耗用量。在黑液之濃度必須達到可以直接燃燒之程度，以適應當前新型回收爐之要求。

冷凝器不能採用大氣式 (Barometric Condenser) 必須用表面式，以減少污染之擴散，節省用水，並使廢熱能被利用。此外汚冷凝水系統之設計，亦必需能便於脫除硫化物之

Stripping 操作。

4. 回收爐應採低嗅味 (Low Odor) 式，即不用煙道氣蒸發器 (Flue Gas Contact Evaporator)。採用此型爐，不但可減少煙道氣中硫化物之含量，減少討人厭之臭味，亦提高發汽量，節省燃料之耗用，減少電氣收塵器之腐蝕。

最近為進一步節省能源，回收爐之吹灰系統之控制亦有相當進展，使吹灰工作達最適當情況。其他與能源有關之方法及設施，正繼續發展中，值得嘗試。

5. 電氣收塵器之效率，應使煙氣達到合乎排放標準，以目前本省之標準言收塵效率應達 98.5%。若干國家標準，規定電氣收塵器需有兩室 (Two Chambers)，在保養時至少須經過一室處理。

6. 考化設備近若干年無顯著變化，目前雖有替代白液澄清之新型過濾設備，但與污染及能源無甚關係。

在石灰窯方面有兩種新趨勢，廢氣中含石灰泥微粒，以往多採用濕式除塵器 (Wet Scrubber)，由於濕式除塵之效果有限度，近年來逐漸由電氣收塵器代替，收塵效率較高。

另一方面石灰窯之能源節約，近年來有進展，一是斷熱火磚之應用，減少熱損失，另一方面利用出窯石灰之顯熱 (Sensible Heat) 加熱燃燒空氣，二者對燃料節省均有具體貢獻。

7. 在能源節約方面，將低勢位之能源提昇 (Up Grade) 到較高之勢位，是一重要課題。在回收系統中，亦有此可能，如充分發揮此原則，對能源之節約亦有裨益。

四、黑液回收之經濟價值評估

1. 茲先以較為經濟單位，每日回收四百噸漂白紙漿之黑液系統為例：

藥品之回收	
每噸紙漿蒸解所需之活性碱	348 kg/ADT
折算成燒碱	449 kg/ADT
假設回收率	96%
回收碱量	431 kg/ADT
價 值	NT\$4,488/ADT
全年回收所得藥品之價值	NT\$610,368,000.00
剩餘之蒸汽	
每小時發汽量 (以 12 kg/cm ² 飽和蒸汽計)	98 T/H
回收部門耗用量	54 T/H
淨出汽量	44 T/H
蒸汽價值	NT\$650/T
全年剩餘蒸汽之價值	NT\$233,376,000.00
投資估計	
設備及安裝	NT\$510,000,000.00
利息負擔及攤費	80,000,000.00
合 計	NT\$590,000,000.00

操作費用及負擔	
燃料、藥料等	NT\$ 90,560,000.00
電 力	44,980,000.00
人 工	9,420,000.00
保 養	12,980,000.00
攤 費	7,420,000.00
折舊與利息	118,000,000.00
全年操作費用及負擔	NT\$282,340,000.00
淨 收 益	
回收藥品及蒸汽總值	NT\$843,744,000.00
費用及負擔	282,340,000.00
全年淨收益	NT\$561,404,000.00
投資報酬率	
年 收 益	NT\$561,404,000.00
投 資 額	NT\$590,000,000.00
投資報酬率	95.15%

2.如產量低於上述 400 T/D，而設備維持相同水準，則估計之結果如下：

	日產 200T	日產 100T
回 收 藥 品 所 得	NT\$302,033,000.00	NT\$147,837,000.00
剩 餘 之 蒸 汽 價 值	113,098,000.00	53,856,000.00
投 資 額 估 計	410,000,000.00	300,000,000.00
操 作 費 用 及 負 擔	177,920,000.00	118,883,000.00
全 年 淨 收 益	NT\$237,211,000.00	NT\$ 82,860,000.00
投 資 報 酬 率	57.86%	27.62%