

化學機械熱磨漿及機械熱磨漿製程廢液之半纖維素回收 —以膜過濾法配合漆酶處理法

黃庭楨*、蘇裕昌**

Recovery of Hemicellulose From Chemithermomechanical Pulp and Thermomechanical Pulp Process Water —Combined Membrane Filtration and Laccase Enzymatic Treatment

Ting-Chen Huang *、Yu-Chang Su **

Summary

Hemicelluloses with suitable (high) molecular mass could provide an excellent feedstock for the manufacture of renewable barrier films that could replace fossil-based materials in packaging. In this review article, process water from chemithermomechanical pulp (CTMP) and thermomechanical pulp (TMP) mill was divided into many fractions by filtration, membrane filtration and enzymatic treatment with laccase. Suspended matter, extractives, hemicelluloses and lignin was mainly isolated in the retentate from the drum filter, microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration, respectively. Nanofiltration permeate was purified water of fresh water quality. Hemicellulose with higher molecular mass is advantageous in the manufacture of value added products. Increased molecular mass of hemicelluloses by enzymatic treatment with laccase after concentrated and purified hemicellulose fraction with ultrafiltration. And second ultrafiltration step was carried out to separate hemicelluloses with higher molecular mass from those with low molecular mass. The results demonstrated that process water can be fractioned into several potentially valuable products. 90% of suspended solids were retained in drum filtration stage (10 kg/ton). The remaining suspended solids and the extractives were removed in the subsequent MF stage. In the UF stage, hemicellulose was been purified. At last, The remain water was been purified to fresh water quality.

Using membrane filtration combine with laccase treatment can recover hemicelluloses with higher molecular mass. In MF stage, the suspended matter and colloids were been removed efficiently. In UF stage, hemicellulose in MF permeate was been concentrated and purified.

The laccase treatment was found to successfully crosslink hemicellulose molecules with bound lignin moieties. Thus, the average molecular mass of hemicelluloses and lignin and the viscosity of the solution increased significantly. About 90% of hemicellulose were retained in higher molecular mass fraction and can be separated from low molecular mass in second UF stage with ultrafiltration membrane with a nominal molecular weight cut-off of 10 kDa. The hemicellulose recovered by these stage could be used for produce renewable barrier films that could replace fossil-based materials in future packaging. And the lower molecular mass fraction could be used for materials on produce biogas and bioethanol.

Key words: Hemicellulose Process water Membrane filtration Laccase treatment

一、緒言

在熱磨機械漿 (TMP; Thermomechanical pulp) 及化學熱磨機械漿 (CTMP; Chemithermomechanical pulp) 的製程中, 部分的半纖維素及其他木材組成分會被萃出並溶解於製

程水 (Process water) 中, 雖濃度不高 (通常只有 1 g/l), 但紙廠的製程水流量非常大 (每小時幾百立方公尺), 因此其總量相當可觀。木材中的半纖維素極具價值, 可做為多種高附加價值產品的原料, 如阻隔膜 (Barrier film)、塗料 (Coating)、水凝膠 (Hydrogel) 及造紙添加劑 (Paper additive)

等 (Edlund et al., 2010; Gabrielii et al., 2000; Bai et al., 2012) 高附加價值產品的原料。應用半纖維素做為原料的範圍越來越廣，因此將TMP及CTMP製程水中的半纖維素進行回收漸受到製漿造紙業的重視。

紙漿廠的製程水通常是複雜的混合物，其成分包含了木材中的半纖維素、木質素、木材抽出物及有機酸（如果膠酸及乙酸）等，為了獲得純的半纖維素，須將其與其他混合物中的成分分離，膜過濾法 (Membrane filtration) 是一具有選擇性且節能的分離技術，適合用於此類的分離作業，超過濾 (Ultrafiltration) 也已成功用於針葉樹熱水解物及機械漿的半纖維素回收應用上 (Yaich et al., 2012)。本研究將上述技術運用在熱磨機械漿製程水的成分回收，並發展出包含微過濾 (Microfiltration)、及超過濾 (Ultrafiltration) 的多段過濾流程以回收半纖維素。

本過濾程序主要目標為收集適合製造各式高附加價值產品，如阻隔膜、塗料等高分子量的半纖維素。然而，紙漿廠製程水中半纖維素的分子量相對較低、且有較廣的分布，因此，為了獲得高品質的半纖維素，須在回收程序中提高半纖維素分子量。漆酶 (Laccase) 的酵素處理可以增加製漿造紙廢水中酚類汙染物及木質素磷酸鹽的分子量，因漆酶氧化酚類木質素的末端基使自由基形成，而聚合成較大的聚合物，根據最近的專利 (Henriksson et al., 2012)，漆酶亦可增

加與酚類化合物相連之半纖維素的分子量。本研究開發擬出提升CTMP製程水中半纖維素分子量的流程，包含了微過濾、超過濾及漆酶的酵素處理等處理段。

二、材料與方法

(一)、一般過濾處理

1. 製程水

製程水來自瑞典的TMP廠製漿流程，所使用的原料為雲杉，以壓力4 bar、溫度140°C條件下進行機械磨漿，於盤式過濾器中收集920 L之磨漿製程水，製程水於收集及交貨時溫度分別為80°C及50°C、pH值為4.3、半纖維素濃度為1.2 g/L（主要為GGM; Galactoglucomannan; 半乳葡萄甘露聚糖），平均分子量約為10 kDa。

2. 試驗流程

以5段過濾及滲膜過濾進行製程水的處理 (圖1)，三種滲膜過濾段 (NF、UF、NF) 試驗程序類似，MF及UF系統以半批 (Semi-batch) 模式進行，即連續式的將試樣加滿於進料槽 (200 L)，當最後的試樣加入後系統則以批次模式進行，NF系統則採用批次模式。

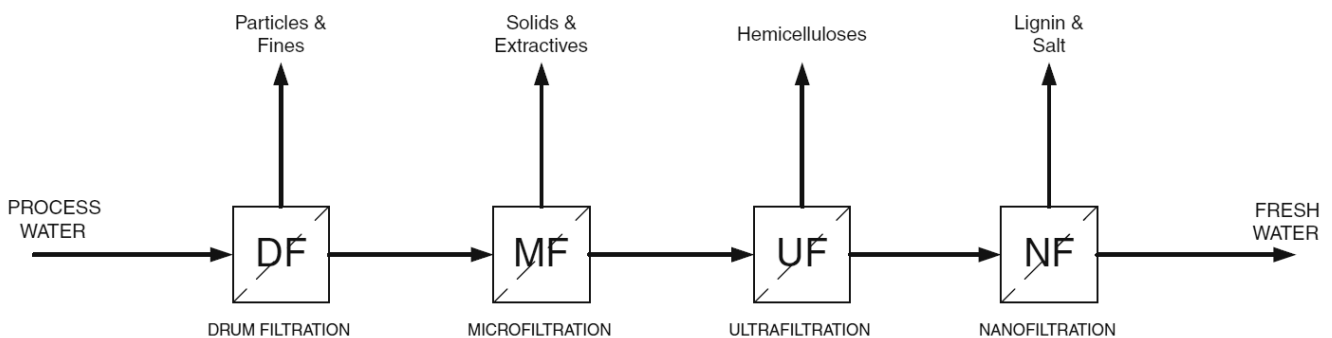


圖1. 試驗流程圖 (Persson et al., 2010)

在膜過濾前，系統在指定操作條件下進行穩定1 h，穩定期間滲餘物 (Retentate) 及滲透物 (Permeate) 皆在進料槽中循環，而開始過濾濃縮時，滲餘物在進料槽循環而滲透物則直接取出收集。

測量在進料入口及出口的壓力，在超過濾設備中，亦測量滲透側的壓力，而超過濾及奈米過濾設備中，則假設滲透側壓力為大氣壓力，跨膜壓力 (Transmembrane pressure) 為

入口壓力與扣除滲透側壓力之出口壓力的差值。微過濾的跨膜壓力依滲餘物管線及滲透物管線做調整，溫度以Pt 100 thermocouple element測定，並以PID regulator進行控制，滲透流量計算時須考慮到重力的作用，壓力、溫度及滲透流速以配有LabView 6.0軟體的電腦紀錄，在不同體積降低量 (Volume reduction) 下於進料槽及滲透物管線取樣。

試驗後滲膜以0.5%的鹼性清潔藥劑Ultrasil 10 (Henkel

Chemicals Ltd., Germany) 浸泡1 min, 浸泡期間溫度為50°C, 浸泡後以去離子水洗淨。

3. 鼓式過濾 (Drumfiltration)

以鼓式過濾器 (Model HDF802-1F) 過濾將製程水中的顆粒及微細纖維去除, 其濾網之孔徑為10 μm 、面積為0.9 m^2 , 過濾器會持續轉動使滲透物持續被濾出, 此過濾段在50°C下進行。

4. 微過濾 (Microfiltration)

鼓式過濾後的濾液進一步以微過濾段進行過濾去除殘餘固體及抽出物, 此段使用孔徑0.2 μm 的陶瓷濾膜 (Atech Innovations GmbH, Germany), 其長度為1 m且有7個內徑為6 mm的平行進料通道, 濾膜總面積為0.13 m^2 , 過濾在80°C下進行, 流速為4 m/s、而跨膜壓力為0.7 bar。

5. 超過濾 (Ultrafiltration)

微過濾後的濾液進一步以超過濾段進行過濾以濃縮並純化半纖維素, 以備有48-mil之內間隔網 (Spacers) 的2517 UFX5 螺捲式過濾器 (Alfa Laval Corp., Sweden) 進行過濾, 其公稱阻隔分子量 (MWCO; Nominal molecular weight cut-off) 為5 kDa, 外徑為0.06 m而長度為0.43 m、濾膜面積為0.7 m^2 。過濾在80°C下進行, 跨膜壓力為6 bar而流速為1.5 m^3/h , 系統初始壓力降 (Pressure drop) 為0.3 bar而最終壓力降為0.6 bar (Volume reduction; VR為99%時), 過濾持續到滲餘液體無法進一步濃縮為止。

6. 奈米過濾 (Nanofiltration)

約200 L的超過濾滲透物進一步以奈米過濾回收高品質水, 此過濾段使用的濾膜為備有30-mil之內間隔網 (Spacers) 的2517 NF99HF (Alfa Laval) 螺旋濾膜, 濾膜的面積為1.1 m^2 。因奈米過濾的濾膜對溫度較敏感, 因此過濾流程在50°C條件下進行 (此濾膜的溫度上限), 跨膜壓力為20 bar而流速為1.1 m^3/h 。

7. 作業水滲透物及滲餘物等的分析

(1) 總固形分、懸浮物及溶解物質、灰分

將試樣以105°C烘乾後測定其絕乾重並計算其總固形分 (Total solid; TS)。以1 μm 濾杯 (Whatman GFB) 過濾試樣, 後測定濾杯上的殘餘物重量計算懸浮物的濃度。將試樣再加熱至575°C並持溫24 h, 後將試樣置於105°C烘箱乾燥4 h以上, 秤其絕乾重並計算灰分含量。

(2) 木質素

以分光光度計 (UV-160, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)

測定波長280 nm處的吸光度並計算木質素的濃度。消光係數 (Extinction coefficient) 為17.8 L/g cm, 除了木質素外, 抽出物、醣類衍生化合物在280 nm下也有UV吸光度, 因此, 此類物質的存在可能會導致木質素濃度的高估。

(3) 半纖維素及單醣

根據NREL方法以酸將多醣水解成單醣後測定半纖維素的濃度 (Ruiz and Ehrman., 1996), 水解前試樣先以1 μm 濾杯過濾去除顆粒, 後以備有脈衝安培檢測器之高效陰離子交換層析儀 (High-performance anion-exchange chromatography) 進行單醣的分析, 系統使用Carbo Pac PA10分析管柱, 進料量為10 μL , 以流速1 mL/min、2 mM NaOH的去離子水做為沖提液, 以D-galactose、D-glucose、D-xylose、D-mannose、及L-arabinose等標準品進行比對。

水解前後皆進行單醣含量分析, 並計算寡醣及多醣的含量, 探討水解前後的差異, 五碳醣及六碳醣的脫水校正值分別為0.88及0.90。

(4) 無機離子

以感應耦合電漿原子發射光譜 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP AES) 進行無機陽離子濃度的測定, 使用的儀器為Perkin-Elmer (MA, USA) Optima 3000DV ICP AES instrument。無機陰離子濃度則是由離子光譜進行測定, 使用的儀器為配有Metrosep A Supp管柱的Model 861 Advanced IC (Metrohm, Switzerland)。

(5) 抽出物

根據北歐標準化方案 (Nordic Standardization Programme; NSP; SCAN) 的標準方法SCAN-W 151 XE, 以氣相層析儀 (Gas chromatography; GC) 進行抽出物含量的測定, 使用的儀器為Agilent Technologies GC 6890 N gas chromatograph。

(6) 黏度及濁度

以旋轉流變儀 (StressTech, Reologica Instruments AB, Lund, Sweden) 測定黏度 (Cup-and-bob geometry), 其扭力範圍 (Torque range) 為0.05 $\mu\text{N m}$ 至200 mN m , 剪切速率範圍為1-100 s^{-1} 、溫度為60°C。

以濁度計 (2100P ISO, HACH Co., Loveland, CO) 測量試樣的濁度, 以穩定Formazin標準物 (HACH Co.) 校正儀器的0、20、100、及800 nephelometric turbidity units (NTUs; 濁度單位)。

(二)、結合過濾及漆酶處理

1. 試驗流程

圖2顯示本試驗的流程，首先以微過濾段及超過濾段將CTMP製程水中的半纖維素與其他木材成分分離，後以漆酶

處理濃縮及純化後的半纖維素，使半纖維素分子產生交聯反應，後第二超過濾段將交聯後較高分子量的半纖維素與低分子量半纖維素分離。

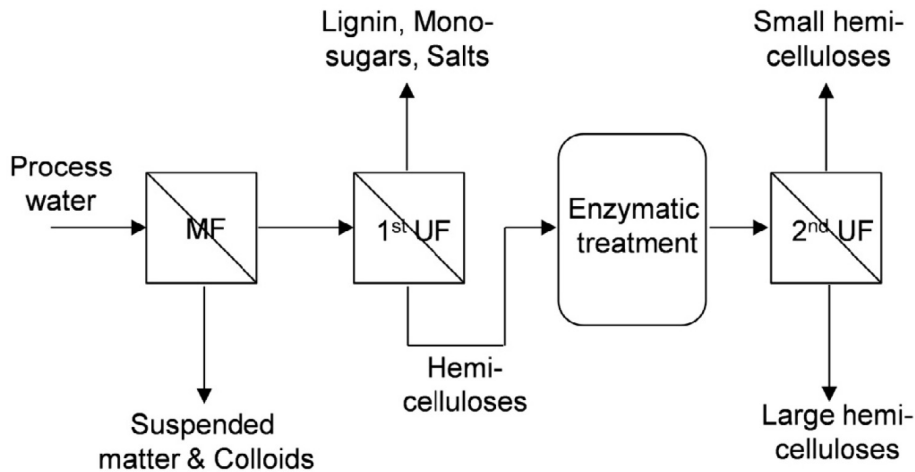


圖2. 作業水的過濾試驗流程圖 (Krawczyk et al., 2013)

2. 製程水

製程水來自瑞典的CTMP廠的製漿流程，漿廠使用的原料雲杉紙漿產品用於包裝紙板，其製程水的流量約為400 m³/h。

3. 微過濾及超過濾的濾膜

表1列出本試驗微過濾及超過濾使用的濾膜，微過濾膜為管狀陶瓷濾膜，由Atech Innovations GmbH公司生產

(Gladbeck, Germany)，此濾膜有7個內徑為25 mm的平行進料通道，濾膜的總長度為1 m且外徑為25 mm，兩次超過濾使用的設備皆為備有48-mil之內間隔網 (Spacers) 的螺捲式過濾器 (Alfa Laval Nordic A/S, Søborg, Denmark)，濾膜的外徑為64 mm而長度為0.43 m，但兩次超過濾設備的公稱阻隔分子量則不同 (MWCO ; Nominal molecular weight cut-off)。表1. 微過濾及超過濾之濾膜規格 (Krawczyk et al., 2013)

	Microfiltration	1st Ultrafiltration	2nd Ultrafiltration
Membrane	7/6	UFX5pHt	UFX10pHt
Membrane material	α -Alumina oxide	Hydrophilized polysulfone	Hydrophilized polysulfone
Filtration area	0.13 m ²	0.7 m ²	0.7 m ²
Pore size/MWCO	0.2 μ m	5 kDa	10 kDa
Range of pH resistance	1-14	1-13	1-13
Maximum temp.	>100 °C	75 °C	75 °C
Maximum pressure	10 bar	15 bar	15 bar

4. 試驗流程

(1) 濾膜的預備處理

本試驗使用的陶瓷微過濾濾膜在使用前皆以0.7 % 的鹼性清潔劑Ultrasil 11 (Ecolab AB, Älvsjö, Sweden) 浸泡60 min，而超過濾膜則以0.4 % 的鹼性清潔劑Ultrasil 10

(Ecolab AB) 浸泡45 min，浸泡期間溫度為50°C，後以去離子水沖洗至無清潔劑殘留，每次試驗前在30°C下以純水流通量測試濾膜的性能。

(2) 微過濾及第一次超過濾段

為了去除可能阻塞微過濾濾膜進料通道的纖維殘渣，先

以網目250 μm的篩網進行漿廠製程水的預過濾，收集約950 L的預過濾水並進行後續微過濾段處理。微過濾時將190 L的試樣加入60°C 的微過濾系統，將橫流速率調整為5 m/s、開啟滲透閥並將透膜壓力 (Transmembrane pressure) 調整為0.7 bar，最初，滲餘物 (Retentate) 及滲透物 (Permeate) 在進料槽循環30 min以穩定系統，後在恆定的操作條件下將滲透物濾出，並持續補充製程水於進料槽以穩定其液位，當添加全部體積的製程水後，可允許進料槽液位下降並直到液位無法再下降為止。因總過濾時間太長 (32 h)，微過濾試驗在夜間總共中斷2次，每次中斷時皆關閉滲透閥、將溫度降低至50°C、並將試樣在系統中循環12 h，中斷期間不清洗濾膜，後以中斷前的條件繼續進行為過濾。微過濾試驗共收集約930 L之滲透物。

進行超過濾時是以UFX5pHt濾膜 (阻隔分子量為5 kDa) 進行，用以濃縮微過濾滲透物中的半纖維素，進料體積為930 L而超過濾最終滲透體積則減少至30 L，超過濾過程中一般程序皆與微過濾相同，其流速及溫度分別為1.3 m³/h及60°C，透膜壓力調整至5 bar，超過濾試驗總時間為16 h且期間並無中斷。

(3) 漆酶酵素處理及第二次超過濾

為了提高溶液中半纖維素的分子量，將約29 L的超過濾

段滲透物進行漆酶酵素處理，酵素處理備有攪拌器的玻璃反應槽內進行 (ReactoMate 30000 CLR, Asynt Ltd., Cambridgeshire, UK)，在漆酶添加前將pH值及溫度分別以稀硫酸及玻璃反應槽的循環溫度調節水調整為6.0及40°C，後加入20 U/g的漆酶 (Sigma 51639, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany) 進行反應，反應時間為3 h且反應期間持續通入氧氣。

漆酶酵素處理後以UFX10pHt濾膜 (阻隔分子量為10 kDa) 進行第二次超過濾段，進料體積為28 L，流速固定為1.2 m³/h、溫度為60、而透膜壓力為3 bar，過濾時間為3 h，進料槽液體最終體積為7 L。

三、結果與討論

(一)、一般過濾處理

由前述的試驗流程成功的將製程水分級，圖3顯示各段流程的水量及各段的滲透物及滲餘物中各種醣類的含量，由圖可得知鼓式過濾段有30 L的濾液被去除，因沒有較有效的方法可以去除鼓式過濾器的剩餘液體。只有部分的UF濾液進行奈米過濾段 (200 L)，各段的滲透物及滲餘物組成成分分析試驗結果顯示於表2。

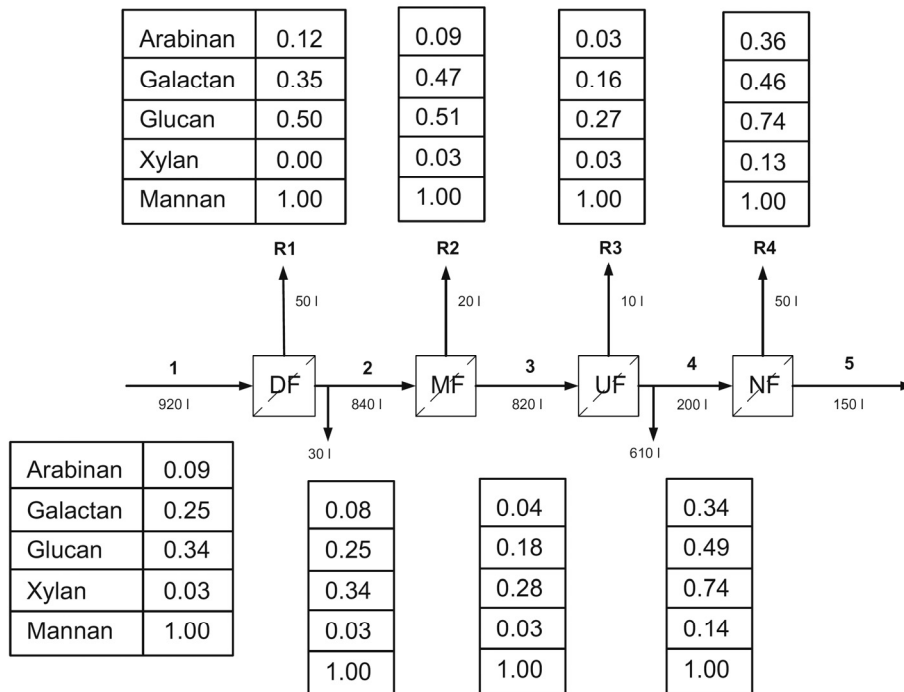


圖3. 各段流程的水量及各段的滲透物及滲餘物中各種醣類的含量 (Persson et al., 2010)

Stream 1為製程水；Stream 5為純化後之高品質水；R代表滲餘物；總處理時間為48 h；DF段為1 h；MF段為23 h；UF段為20 h；NF段為4 h

表2. 各段的滲透物及滲餘物組成成分分析 (Persson et al., 2010)

	In					Permeate		Retentate	
	1	2	3	4	5 ^a	R1	R2		
Stream	1	2	3	4	5 ^a	R1	R2		
Total solids (wt.%)	0.51	0.43	0.40	0.29	0.03	2.10	2.52		
Suspended matter (g/l)	0.90	0.09	–	–	–	12.64	3.22		
Lignin (g/l)	0.73	0.72	0.72	0.61	0.02	0.62	3.85		
Hemicelluloses (g/l)	1.15	1.16	0.83	0.07	–	1.31	11.55		
Monosaccharides (g/l)	–	–	0.04	0.04	n.d.	–	–		
Conductivity (mS/cm)	2.0	–	2.1	2.0	0.2	–	–		
Ash (g/l)	1.76	–	1.76	1.70	n.d.	1.93	1.79		
Al (mg/l)	1.49	–	–	1.37	0.03	–	–		
Ca (mg/l)	37.2	–	–	32.2	0.6	–	–		
Fe (mg/l)	1.23	–	–	2.22	0.04	–	–		
Cl (mg/l)	15.8	–	–	14.2	7.2	–	–		
SO ₄ -S (mg/l)	275	–	–	312	15	–	–		
Purity ^b (%)	28	28	21	–	–	16	52		

n.d. = Not detectable with amount of sample available.

– = Not analysed.

^a At VR = 50%.

^b Hemicellulose concentration/dissolved matter.

表3. 自各過濾段滲餘物中回收物質的組成成分 (Persson et al., 2010)

Substance/stream	DF	MF	UF	NF
	retentate	retentate	retentate	retentate
	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)
Suspended matter	76	8	4	0
Hemicelluloses	6	23	63	0
Lignin	5	12	22	72
Ash	6	2	5	79

1. 物質的分級

試驗流程將試樣劃分為5部分，包含4部分被純化及濃縮的物質 (R1、R2、R3及R4) 及純水 (Stream 5)，大部分懸浮物藉由鼓式過濾被回收至R1，約60%的半纖維素藉由超過過濾段回收至R3，而木質素及鹽類主要藉由奈米過濾段回收至R4 (如表3)。

除了奈米過濾段外，各段的總固形分、半纖維素及木

質素的輸入及輸出差異皆小於10%，因NF段溶液濃度低，又因可使用的容積有限，使得總固形分、半纖維素、木質素及灰分的分析困難。

測量製程水、DF濾液及MF滲透物的抽出物濃度，鼓式過濾段的濾液保留了部分的抽出物，其抽出物濃度較製程水低約20%，而MF滲透物則只包含少量抽出物 (表4)，說明大部分的抽出物皆留存於微過濾膜上，因此R2含有大部分的抽出物。

表4. 製程水、DF濾液及MF滲透物中抽出物的濃度 (Persson et al., 2010)

	Process water (stream 1)	DF filtrate (stream 2)	MF permeate (stream 3)
Saturated fatty acids (mg/l)	5	4	0.4
Unsaturated fatty acids (mg/l)	31	25	0.4
Sterols (mg/l)	8	6	0.1
Resin acids (mg/l)	8	6	0.4
Total (mg/l)	52	41	1.3

2. 過濾流程中各劃分的組成

物質的收率不但取決於體積降低量及此物質的留存率也取決於上個階段的體積降低量及留存率 (Persson et al., 2010)。舉例來說，當MF段的VR提高時，MF滲餘物 (Stream R2) 回收的半纖維素含量就會降低，留存率及體積降低量亦會影響此部分的純度，如UF滲餘物 (Stream R3) 的木質素/半纖維素比例在VR = 50%時為0.56、VR = 90%時為0.29、VR = 99%時為0.22。

圖4顯示製程水及各部分的組成分，鼓式過濾的滲餘物主要成分為懸浮物、半纖維素主要於MF及UF的滲餘物中、而無機物 (灰分) 主要於NF滲餘物中。

(1) 鼓式過濾

半纖維素、木質素及灰分不會留存於鼓式過濾段，因此DF滲餘物所回收的這些物質是因體積降低量所致，此段的體積降低量為95%，說明試樣中95%的半纖維素、木質素及灰分回收至DF濾液中。DF滲餘液有極高的懸浮物含量 (如圖4所示)，若能充分降低此部分的抽出物含量，則能將其回收於製漿流程中。

(2) 微過濾

微過濾段半纖維素有一定的留存量，使半纖維素成為MF滲餘物中的主要成分，然而，約75%的半纖維素及90%的木質素被回收至MF滲透物中，且此數值會隨VR提高而提升。

(3) 超過濾

進料中約有95%的半纖維素留存於UF滲餘物中，但木質素則只有25%，說明了半纖維素不只被濃縮，而且還被純化

(圖4)，除了大量木質素外，低分子量物質如單醣、無機離子等在此段亦被去除。UF滲餘物中半纖維素的含量佔其溶解物質60%，雖然可再提高其純度，但須於超過濾段後額外進行純化段，且會降低收率及溶解性 (因去乙酰化)，因此要獲得無芳香結構或其他醣類鍵結的純半乳葡萄甘露聚醣是非常困難的。

(4) 奈米過濾

奈米過濾段的目的是去除漿廠閉鎖循環系統所累積的物質，NF滲餘物主要的成分為鹽類、碳水化合物及木質素 (或其他酚類物質)，NF濾膜可有效留存碳水化合物，而NF滲透物中無機物也較製程水低，其電導度只剩餘1/10、鈣離子、鋁離子及鐵離子分別剩餘1/60、1/50及1/30。

3. 各劃分的碳水化合物組成

如圖3所示，製程水 (Stream 1)、DF濾液 (Stream 2) 及MF滲透物 (Stream 3) 的組成類似，DF滲餘物 (Stream R1)、MF滲餘物 (Stream R2) 及UF滲透物 (Stream 4) 含有較高的半乳醣及葡萄醣，UF滲透物中各醣類 (除了甘露醣) 的相對量提升，因半乳葡萄甘露聚醣在UF段時被留存。

4. 各處理段的功能

(1) 鼓式過濾

鼓式過濾段的目的是去除會阻塞後續過濾段使用之濾膜流動通道的顆粒及微細纖維，試驗結果顯示此段能有效降低懸浮物的含量，其濾液 (Stream 2) 所含的懸浮物只剩10%。此段過濾最大流速約為 31 L/min，當固形分濃度增加時流速隨之下降，平均流速為 29 L/min (2 m³/m²h)。

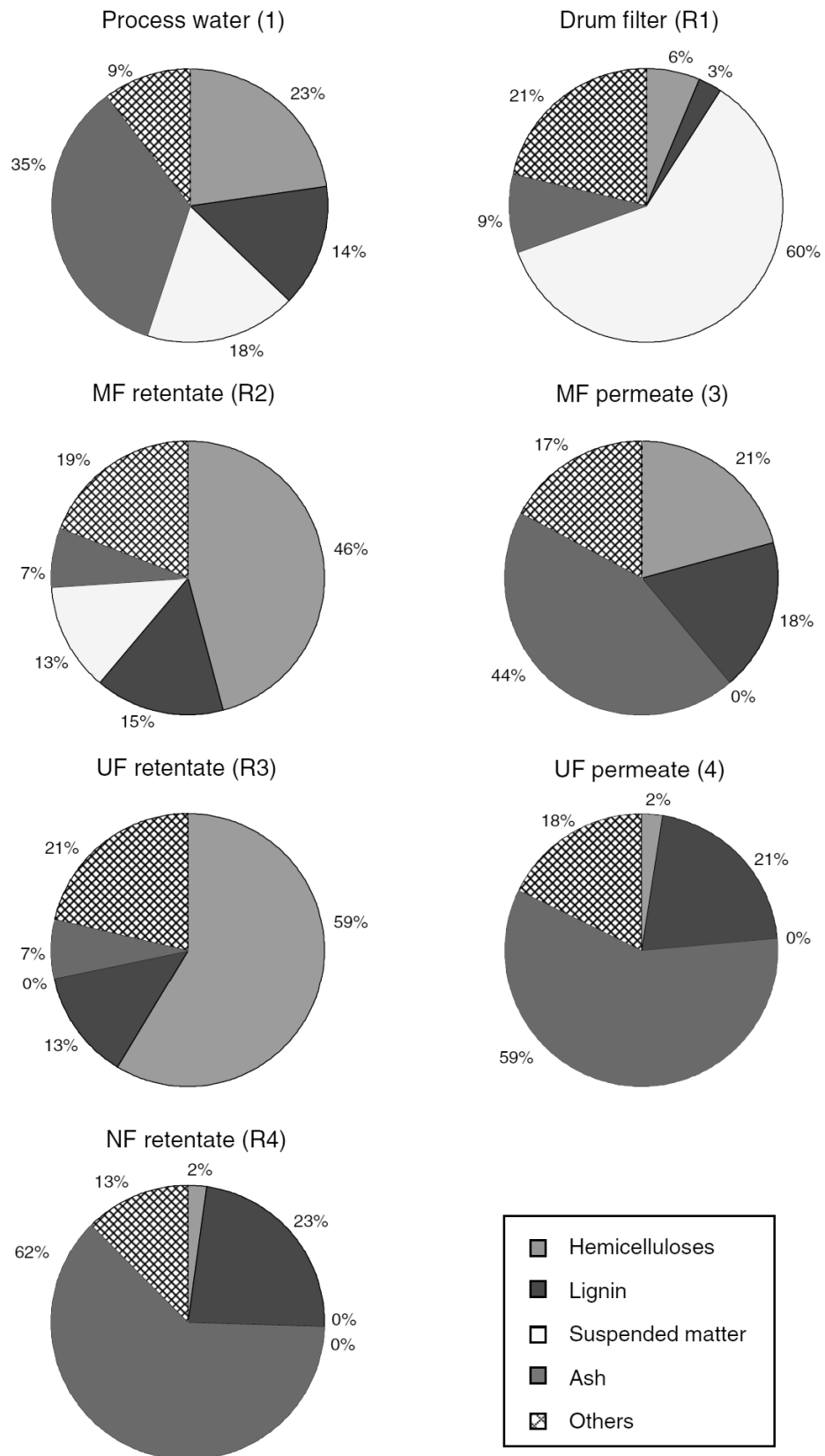


圖4. 過濾流程中各劃分的化學組成 (Persson et al., 2010)

(1) 微過濾

超過濾段所使用之螺捲式過濾器易受顆粒及懸浮物阻塞，因此，微過濾段的目的是生產適合螺捲式過濾器的進料，並同時將抽出物分離至滲餘物中。

半批次操作模式下流速極高且相對穩定，當轉換為批次模式則迅速降低（圖5 a），半批次操作模式及整個流程的平均流速分別為 330 L/m²h及300 L/m²h。

半批次操作模式下相對穩定的流速說明了沒有明顯的結垢（Fouling）發生，此外，經清潔後可以成功恢復流速。雖然流速仍非常高，MF在體積降低量達到98%時終止，因為此時過少的體積使溫度無法恆定。

超過濾段進料中半纖維素含量越高則越有益，因達到終端產品濃度所需去除的水分因此而降低，微過濾段半纖維素的低留存率因而有利。然而，本試驗留存率相對偏高，初始留存及最終留存分別為55%及90%，使滲透物半纖維素濃度由1.2 g/L降低至0.8 g/L，然而增加VR可以增加滲透物半纖維素的濃度（如圖5 b）。

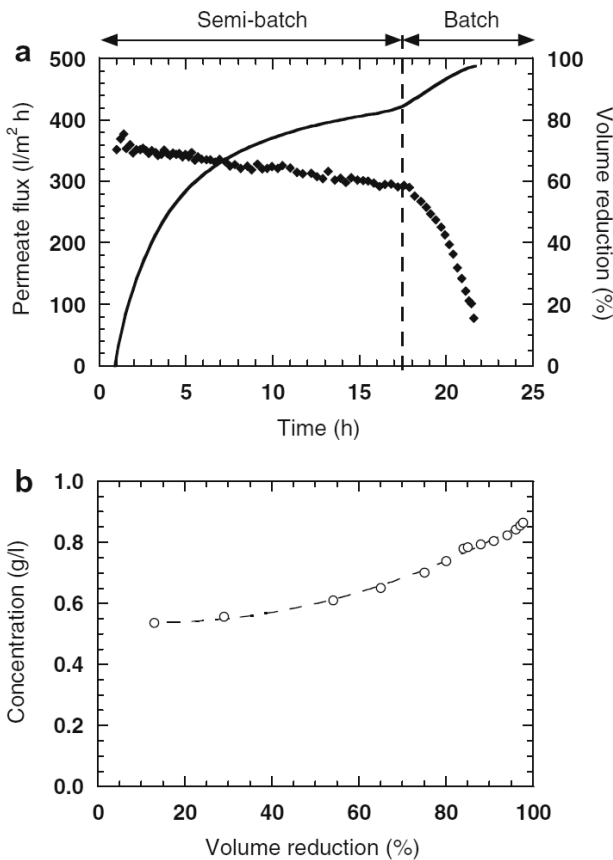


圖5. 在微過濾時(a) 滲透物流速及體積降低量及(b) 滲透物半纖維素濃度與體積降低量的相關 (Persson et al., 2010)

半纖維素分子量足夠通過MF濾膜，因此，此高留存率是不被期望的，可能因為半纖維素與固體結合、或被留存固體所形成的濾餅（Filter cake）所包埋。

(2) 超過濾

超過濾段的目的是濃縮及純化半乳葡萄甘露聚糖，此段可獲得極高的半纖維素濃度（64 g/L），但由於進料的濃度非常低，因此須提高體積降低量（99%）以達到此濃度，此段的留存率極高且隨濃縮過程增加（由93%至99%）。

UF滲餘物（Stream R3）的半纖維素濃度遠高於製程水（圖4），UF滲透物主要物質為鹽類，半纖維素只佔少量的總固形分，懸浮物及抽出物已在前兩段被去除（鼓式過濾及微過濾），因此不會存在於後續的部分（即stream 3、4等）。

圖6為此段的流速與半纖維素濃度的相關圖，半纖維素的初始濃度為0.8 g/L、半批模式終點時（VR = 80%）為3.6 g/L、VR = 95% 時為9.7 g/L而終點時（VR = 99%）為64.2 g/L，如圖所示流速隨濃度增加而降低，可能是由於從半批模式轉換為批次模式後發生了結構。

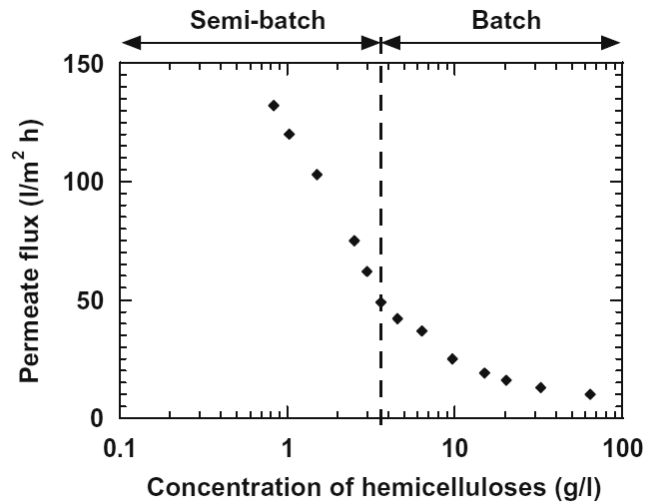


圖6. 超過濾時半纖維素濃度與滲透物流速的相關圖 (Persson et al., 2010)

如圖7所示，試驗期間流速大幅降低，半纖維素濃度達到33 g/L及64 g/L之平均流速分別為60 L/m²h及58 L/m²h，與微過濾不同，超過濾中半批模式段流速明顯下降，流速下降四戶是由於結垢發生而非濃度上升，因VR小於95%時濃度並不會急劇上升。試驗後以鹼性清潔藥劑Ultrasil 10或酸性清潔藥劑Ultrasil 70清潔濾膜皆無法恢復其純水流速，而先前報告

以Ultrasil 10即可成功清潔 (Persson et al., 2009), 然而, 本試驗的體積降低量較大, 且大部分結垢皆在最後的VR時觀察到, 然而, 生產廠在流速降低一定量時即必須進行清潔, 因此可避免濾膜大量結垢。

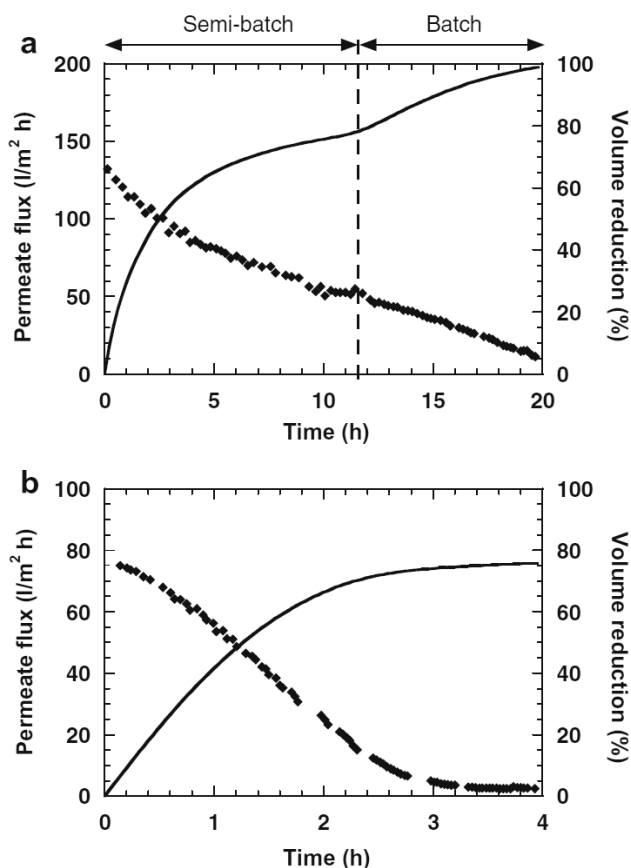


圖7. 經(a) 超過濾及 (b) 奈米過濾段時滲透物流速及體積降低量與時間的相關圖 (Persson et al., 2010)

表5. 奈米過濾中進料、VR為50% 時之滲透物、及VR為76% 時之滲透物及滲餘物的化學組成 (Persson et al., 2010)

	Feed	Permeate at VR = 50%	Permeate at VR = 76%	Retentate at VR = 76%
Lignin (g/l)	0.61	0.03	0.29	2.08
Carbohydrates (g/l)	0.12	n.d.	0.02	0.32
Conductivity (mS/cm)	2.0	0.2	0.7	5.0
Al (mg/l)	1.37	0.03	0.56	4.42
Ca (mg/l)	32.2	0.6	12.4	127.6
Fe (mg/l)	2.22	0.04	0.97	7.09
Cl (mg/l)	14.2	7.2	7.2	28.2
SO ₄ -S (mg/l)	312	15	152	835

(3) 奈米過濾

本段的體積降低量可達76%, 以電導度測定此段留存了85-94% 的離子, 而滲透物的碳水化合物濃度低於檢測極限, 當VR為50% 時, 滲透物為具有低離子濃度的高品質水, 然而, 當VR為76% 時, 滲透物的離子濃度顯著上升 (表5)。此外, 當VR為76% 時, 滲餘物的離子濃度已經達到具產生水垢或石膏風險的等級, 因此, 應用於工業上時, VR不宜超過50-60%。如圖7所示, 流速穩定下降且濃縮終點時非常低, 達到VR 50% 及76% 時, 平均流速分別為63 L/m²h及27 L/m²h。

(二)、結合過濾及漆酶處理

1. CTMP製程水的化學組成

表6顯示本試驗CTMP製程水的主要成分, 包括懸浮物、灰分、木質素及半纖維素, 半纖維素的濃度約0.8 g/L、約佔固形分10%, 半纖維素主要的組成單糖為甘露醣、葡萄糖及半乳糖, 說明了製程水的主要半纖維素為半乳葡聚甘露醣 (Galactoglucomannan) (與雲杉富含的半纖維素種類相同), 木材抽出物、果膠、乙酸及甲醇亦會釋放到CTMP廠的製程水中, 其中木材抽出物的濃度相當高, 此類物質可溶解並分散而形成0.1-2 μm的膠體, 因此可以假設本試驗製程水之固形分有部分為此類物質。

表6. 試驗使用CTMP製程水的化學組成 (Krawczyk et al., 2013)

	Concentration (g/l)	Percentage of total solids (%)
Total solids	8.01	-
Suspended matter	3.25	40.6
Ash	1.85	28.7
Lignin	1.30	16.2
Hemicelluloses	0.79	9.9
Mannose ^a	0.46	
Glucose ^a	0.22	
Galactose ^a	0.13	
Arabinose ^a	0.04	
Xylose ^a	0.03	

^a Concentration after acid hydrolysis.

2. 懸浮物及膠體的去處

表6顯示CTMP製程水的組成分析結果，由表可知為了回收半纖維素做為其他產品的原料，須去除許多其他物質，其中尺寸大於半纖維素的成分為懸浮物及膠體，這些雜質在最初的預過濾段 (Prefiltration) 及微過濾段 (Microfiltration) 就會被分離，在預過濾段通過250 μm的篩網時，懸浮物的濃度由3.3 g/L降至1.0 g/L，而殘留的懸浮物及膠體則在後續微過濾段有效的被去除。微過濾滲透物中並無測量到懸浮物的存在，液體的濁度由200 NTU降低至3 NTU，前人報告 (Käyhkö et al., 2002) 指出去除懸浮物後紙廠製程水的濁度與木材中的樹脂有關。因此，微過濾滲透物的低濁度說明了部分木材抽出物留存在微過濾濾膜上。

除了懸浮物及膠體外，部分半纖維素亦會留存於濾膜上，使半纖維素在微過濾段有所損失，半纖維素的初始留存約30%，且當液體體積逐漸減少時半纖維素的留存會提升至約80%，儘管如此明顯的留存率，75%以上的半纖維素仍可被回收至滲透物中，達成此高收率之原因為微過濾時滲透物體積非常高 (約98%)，微過濾段的平均流速相當高約為260 L/m²h，如圖8所示，在體積降低小於90%時，流速僅些微降低，但當體積降低大於90%時，流速則急遽下降，其原因為在此時滲餘物之懸浮物濃度的上升。

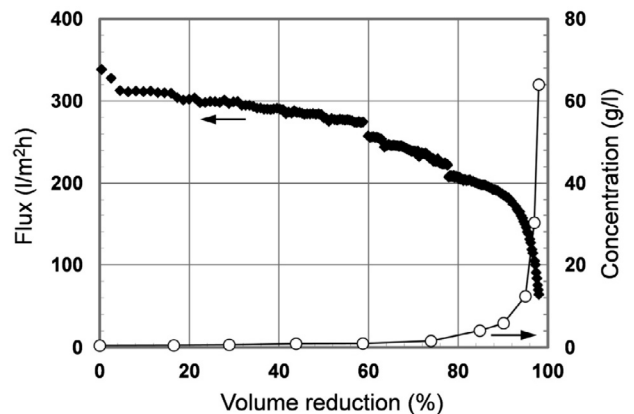


圖8. CTMP製程水經微過濾段處理時流速及懸浮物濃度與體積降低量的相關 (Krawczyk et al., 2013)

3. 微過濾滲透物的半纖維素含量

去除懸浮物及膠體後，可假設半纖維素是製程水殘餘成分中分子量最高者，因此，可以超過濾段將半纖維素分子濃縮，而選擇阻隔分子量小於半纖維素分子的濾膜可將半纖維素與其他成分分離，初步試驗 (數據未顯示) 結果顯示阻隔分子量5 kDa(UFX5pHt)濾膜較阻隔分子量10 kDa (RC70PP and ETNA10PP, both from Alfa Laval) 濾膜的半纖維素留存率高，因此，後續試驗皆以5 kDa濾膜進行過濾。

圖9顯示以UFX5pHt濾膜濃縮時測試半纖維素及木質素 (雜質) 的留存，半纖維素的留存範圍是70-96%，而木質素

的留存率則明顯較低，因此，儘管半纖維素濃度明顯的提升（由0.6至14.0 g/L），但木質素濃度的增加量較低（0.8至7.4 g/L），其原因可能是雲杉的部分半纖維素與木質素間以共價鍵結合形成木質素碳水化合物錯合物（LCC；Lignin-carbohydrate complexes），儘管有此類錯合物的存在，超過濾後最終滲出物包含了74% 的半纖維素及28% 的木質素分子，顯示了超過濾段成功純化半纖維素且達到可接受的產率。

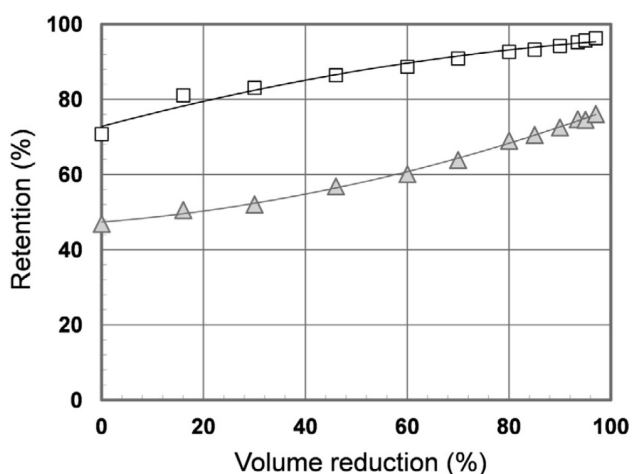


圖9. 以UF5pHt濾膜(cut-off 5 kDa)進行超過濾時，半纖維素及木質素留存率與體積降低量的相關 (Krawczyk et al., 2013)

由圖9亦可得知半纖維素及木質素分子的留存率隨著液體體積降低量而增加，其原因為兩者的平均分子量增加。圖10顯示液體體積降低量0%、70% 及97% 時，半纖維素及木質素分子的分子量分布，由圖可看出濃縮前（液體體積降低量0%）大量的分子皆為低分子量（1 kDa），而當液體體積降低量至97%時，此粒徑的分子則只保留少部分，此結果說明了大多數不適合附加價值應用的小分子皆流失於滲透物中，在最終的滲餘物中，半纖維素分子量範圍主要為2-20 kDa 而木質素則為1-4 kDa。

超過濾段的初始流量約為170 L/m²h，且沒有阻塞的現象（圖11），因此，可在中途不清洗濾膜下直接達到97% 體積降低量。

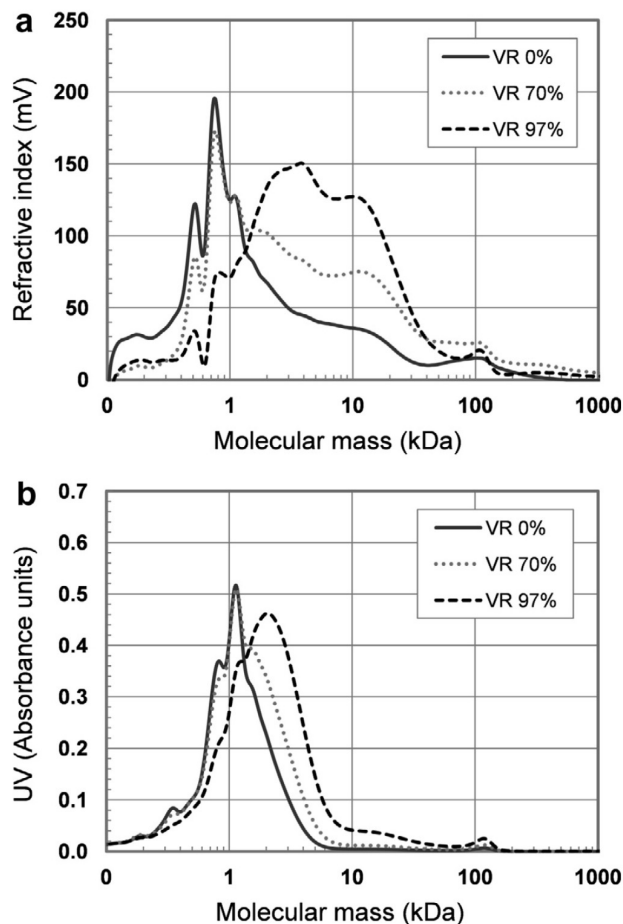


圖10. 超過濾滲餘物在VR為0%、70% 及97% 時，(a) 半纖維素及 (b) 木質素的分子量分布 (Krawczyk et al., 2013)

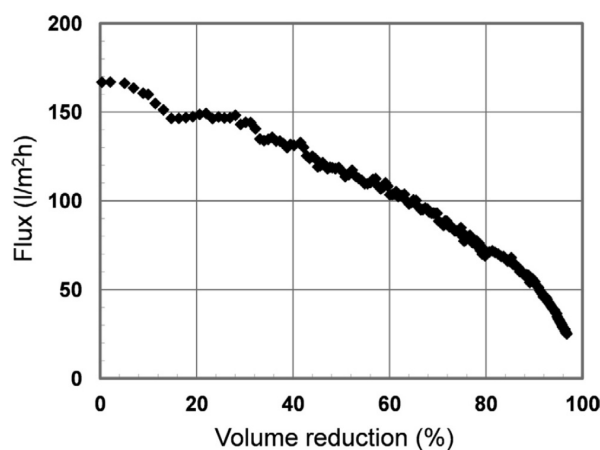


圖11. 以UF5pHt濾膜(cut-off 5 kDa)進行過濾時流量與體積降低量的相關 (Krawczyk et al., 2013)

4. 酵素處理增加分子量

如前述，半纖維素的高分子量對製造高附加價值產品是有利的，酵素處理在實驗規模上可以提升雲杉中與酚類物質鍵結之半纖維素的分子量，本研究探討此原理是否能運用在大規模CTMP製程水的半纖維素回收上。圖12顯示漆酶處理前後超過濾段處理之半纖維素及木質素分子的分子量分布，由圖中可以看出初始半纖維素分子量的峰值在4 kDa，而酵素處理後增加至12 kDa。此外，漆酶處理對木質素分子量峰值亦有極大的影響，此結果支持了半纖維素與木質素間交聯的論點。此外，本研究亦發現酵素處理後溶液的黏度小幅上升（1.3至1.7 mPa s），可推論為交聯使分子量增加並改變分子結構所致。

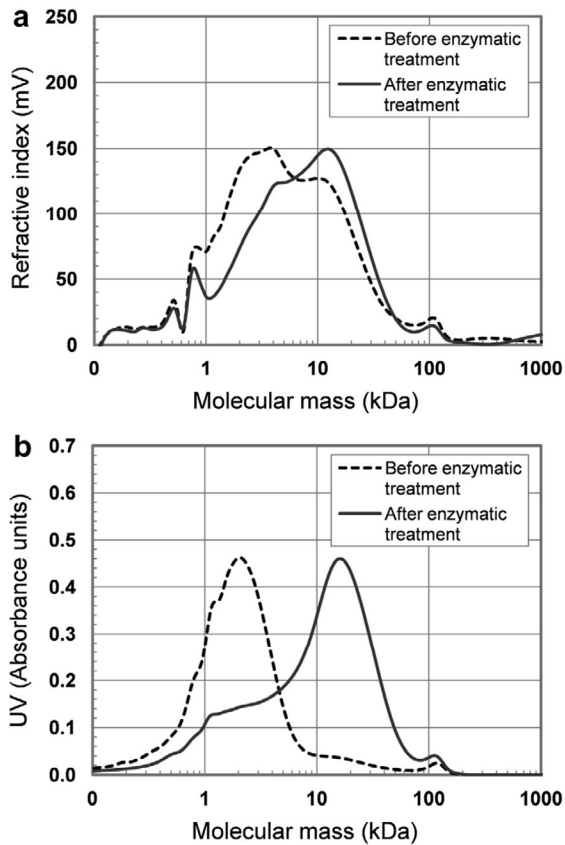


圖12. 漆酶處理前後超過濾滲餘物中(a)半纖維素及(b)木質素的分子量分布 (Krawczyk et al., 2013)

5. 高分子量半纖維素的純化

漆酶的酵素處理只能使與木質素鍵結的半纖維素進行交聯反應，酵素處理後亦會有分子量相對較低的半纖維素存

在，因此，必須以超過濾段將交聯半纖維素與低分子量半纖維素分離，使交聯半纖維素能夠得到濃縮的效果、並純化以利後續的利用。

交聯反應後以10 kDa濾膜進行超過濾可留存約90%半纖維素及木質素分子，說明了分子量小於10 kDa的分子數量只佔小部份。如圖13所示，半纖維素及木質素的初始濃度分別為14及7.5 g/L，而最終滲餘物則分別為53.5及27 g/L，體積降低量為75%。除了濃度外，黏度也有所提升，最終滲餘物的黏度為27 mPa s（水的55倍），其原因可能是酵素處理使半纖維素分子量增加所致。

圖14顯示流速隨著滲餘物中半纖維素濃度上升而下降，當半纖維素濃度超過50 g/L時，流速會降低至10 L/m²h以下，說明了本試驗中半纖維素很難達到更高的濃度。

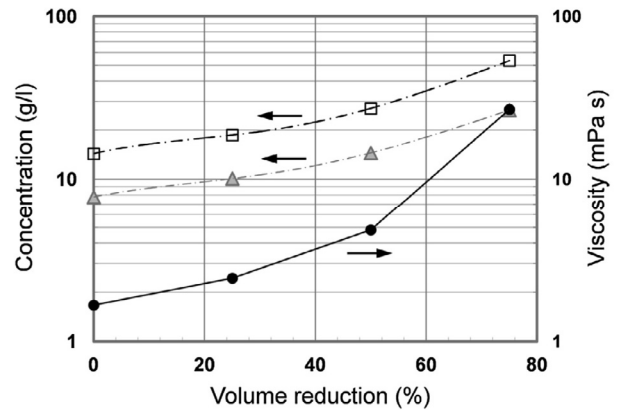


圖13. 以UF_X10pHt濾膜(cut-off 10 kDa)純化半纖維素分子時，半纖維素及木質素的濃度、及滲餘物黏度與體積降低量的相關 (Krawczyk et al., 2013)

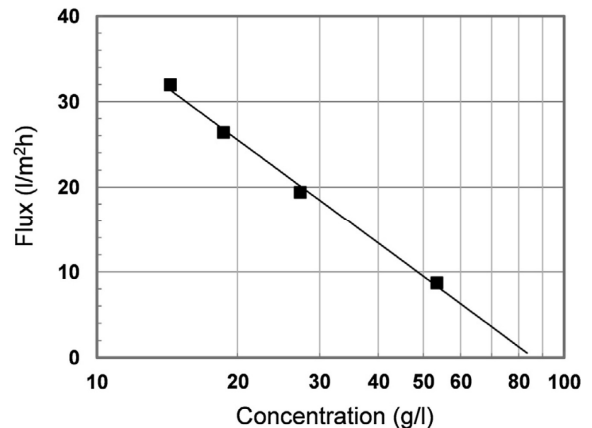


圖14. 以UF_X10pHt濾膜(cut-off 10 kDa)純化半纖維素分子時，流速與半纖維素濃度的相關 (Krawczyk et al., 2013)

超過濾後獲得的半纖維素及木質素的結構、純度及分子量皆有所改變，兩者在超過濾滲餘物中的濃度極高（分別為53.5 g/L及27 g/L），且分別佔43%及21%的固形分。此外，由圖15可知滲餘物中半纖維素與木質素分子有相若的分子量分布，說明了木質素大部分皆附著在半纖維素上，而滲透物中兩者的濃度相對較低（分別為3 g/L及1.5 g/L，分別佔固形分22%及11%），滲透物之半纖維素及木質素的峰值分別為2kDa（圖15）。此部分可做成生質氣體、或生質酒精，而滲餘物中較高分子的半纖維素則非常適合用於製造食物包裝的阻隔膜（Barrier film），初步試驗結果顯示滲餘物部分可製成具有低氧氣滲透性的非脆性阻隔膜，且不須額外添加大量的塑化劑，但應用前仍需進一步分析評估滲餘物的適性及製成產品的性質（Krawczyk et al., 2013）。

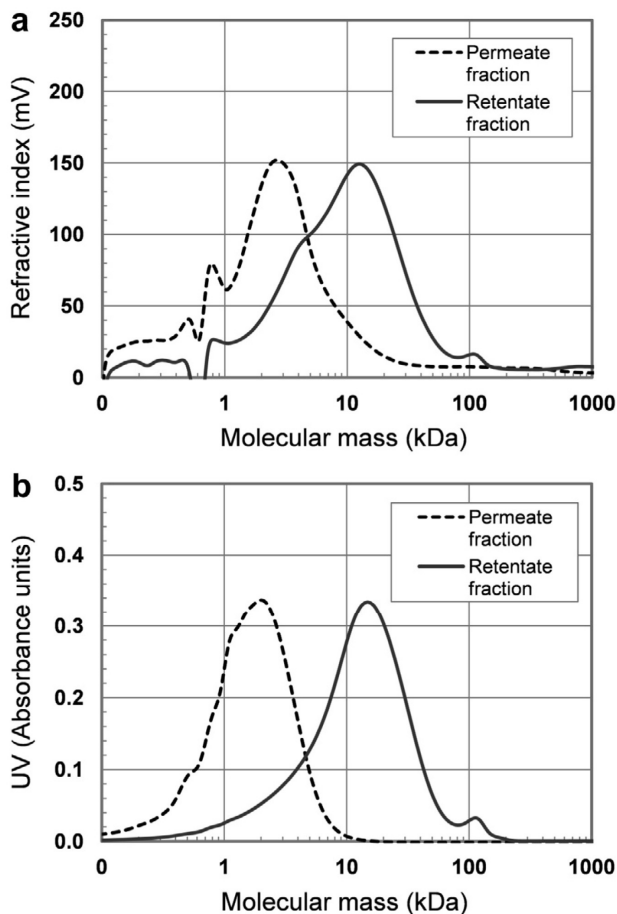


圖15. 超過濾處理後滲透物及滲餘物中(a)半纖維素及(b)木質素的分子量分布（Krawczyk et al., 2013）

四、結論

試驗結果顯示TMP廠的製程水可被分成許多製造高附

加價值產品的原料，90% 的懸浮固體（10 kg/ton）在鼓式過濾段被去除，而剩餘的固體及抽出物（0.3 kg/ton）則在MF段被去除，UF段濃縮並純化半纖維素（11 kg/ton），而NF段則是將製程水純化成高品質的水（收率約40%）。

利用滲膜過濾及酵素處理可將CTMP製程水中高分子量半纖維素回收，微過濾段能要去除製程水中的懸浮物及膠體，本文確認以超過濾為適合濃縮及純化微過濾滲透物中半纖維素的方法，兩種過濾段的流量皆非常高且降低趨勢小，說明以此方法回收漿廠的半纖維素是具預期成本效益的。

漆酶的酵素處理可有效的使與木質素鍵結之半纖維素分子成功的進行交聯反應，因此，半纖維素分子及木質素分子的分子量、及溶液的黏度皆有顯著的增加，試驗結果顯示酵素處理後，以阻隔分子量 10 kDa的滲膜進行超過濾處理可將高分子量及低分子量半纖維素分離，約90% 的半纖維素會保留於高分子量部分，使其濃度（約54 g/L）及溶液黏度（約27 mPa s）提升。此部分回收的半纖維素做為製造再生阻隔膜非常優良的材料，並能在未來包裝材料上取代化石原料，而較低分子量的部分則可應用為生質氣體及生質酒精的原料。

五、參考文獻

- Bai, L., H. Hu and J. Xu (2012) Influence of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects. *Carbohydrate Polymers* 88: 1258-1263.
- Etlund, U., Y.Z. Ryberg and A.-C. Albertsson (2010) Barrier films from renewable forestry waste. *Biomacromolecules* 11: 2532-2538.
- Gabriellii, I., P. Gatenholm, W. G. Glasser, R. K. Jain and L. Kenne (2000) Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate Polymers* 43: 367-374.
- Henriksson, G., D. Areskog and P. Oinonen (2012) A method to increase the molecular weight of wood mannans and xylans comprising aromatic moieties. Patent Application PCT/WO2012071004.
- Käyhkö, J. (2002) The influence of process conditions on the destination efficiency in mechanical pulp washing, PhD thesis, Lappeenranta University of Technology, Department

- of Chemical Technology.
6. Krawczyk, H., P. Oinonen and A.-S. Jönsson (2013) Combined membrane filtration and enzymatic treatment for recovery of high molecular mass hemicelluloses from chemithermomechanical pulp process water. *Chemical Engineering Journal* 225: 292-299.
 7. Persson, T., A.-K. Nordin, G. Zacchi, A.-S. Jönsson (2007) Economic evaluation of isolation of hemicelluloses from process streams from thermo-mechanical pulping of spruce. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 136 (140): 741-752.
 8. Persson, T., H. Krawczyk, A.-K. Nordin and A.-S. Jönsson (2010) Fractionation of process water in thermomechanical pulp mills. *Bioresource Technology* 101: 3884-3892.
 9. Ruiz, R. and T. Ehrman (1996) Dilute Acid Hydrolysis Procedure for Determination of Total Sugars in the Liquid Fraction of Process Samples. *Laboratory Analytical Procedure-014*.
 10. Yaich, A.I., U. Edlund and A.-C. Albertsson (2012) Wood hydrolysate barriers: performance controlled via selective recovery. *Biomacromolecules* 13:466-473.
-
- * 黃庭楨, 中興大學森林系碩士班研究生
* Ting-Chen Huang, Master student, Dept. of Forestry, National Chung-Hsing University.
** 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