

資源再利用

紙漿污泥的資源化

鍾俊彬*、蔡春進**、巢志成***

摘要

紙漿及造紙廠每年產生大量的污泥，除了單純視其為廢棄物處理外，有以下幾個更佳的資源化方案：(1)土地利用：初級污泥含有豐富的纖維可幫助植物根部生長，二級污泥含有豐富的 N、P，可作為營養鹽。混合使用比單一利用效果更好。(2)燃料：初級污泥所含的纖維及紙漿以及造紙廠所產生無用的木塊，經過乾燥後，可作為燃料。(3)硬質纖維板：初級污泥添加入木漿中，製成硬質纖維板，並且由於初級污泥的短纖維可以補充原先用於硬質纖維板的長纖維間的空隙，因此，硬質纖維板產品品質會更好。(4)乙醇：利用微生物將纖維水解產生醣類，再經由發酵作用將醣類轉換成乙醇，乙醇燃燒產物簡單，是一種非常乾淨的燃料。以上這些方法都可以有效的利用污泥，取代部分的材料，生產製造出更好的產品。

【關鍵字】

- 1.紙漿及造紙廠污泥(pulp and paper factory sludge)
- 2.土地利用(land application)
- 3.燃料(fuel)
- 4.硬質纖維板(hardboard)

*交通大學環工所碩士班研學生

**交通大學環工所教授

***工業技術研究院環保計畫主持人

一、前　　言

紙漿及造紙廠每年產生大量的懸浮固體物、初級污泥與次級污泥。而政府推行使用者付費的觀念下，於民國 87 年 3 月公佈的廢棄物清理法修正草案中提到，一般事業廢棄物應依生產者付費清理廢棄物，若將造紙污泥視為一般事業廢棄物加以掩埋或焚化處理，可預期的是處理成本將日漸升高。即使完全不考慮金錢的因素，尋找造紙污泥的掩埋地點也將日漸困難。因此，造紙產生的污泥，除單純的視為廢棄物外，在整個生態化體系觀點的產業結構中，是否可作為其他產業的資源，是值得加以討論的課題。

造紙污泥的確切成分隨工廠製程及生產紙種類而異。概略而言，含纖維及製漿、造紙中所添加的各種化學藥劑，及進入生物處理系統中而產生的氮、磷。一般而言，造紙業對於纖維會進行回收，重新加入紙漿中製成紙品，但是纖維具有一定的生命週期，隨著使用次數的增加，纖維長度會越來越短直到無法再用於造紙。因此，造紙污泥中的纖維成分，是與其他工業的廢水污泥的最大差異處。利用這項特性，造紙污泥的資源化方案有以下所述的幾種方案：

二、造紙污泥的資源化方案

2.1 土地利用 (land application)

將造紙場廢棄物中的初級污泥、次級污泥、懸浮固體物及土壤做適當的混合，做為一種土地利用時，可以為貧瘠的土壤提供相當大的幫助，有助於植物生長。如初級污泥包含大量的纖維素及固體沉澱物，會增加土壤的水份涵容能力及減少污泥密度 (bulk density)⁽¹⁴⁾。這會幫助植物根部的伸展及生長及提供土壤中微生物立即可用的碳源。二級污泥 (Secondary sludge)包含的纖維量比初級污泥少，但卻有更豐富的營養物，並且是絕佳的有機肥量⁽⁴⁾。

但這些初級污泥、次級污泥、懸浮固體物若與土壤混合配比不當，對於植物及土壤效用並不佳。例如初級污泥的 C:N 比較高，而二級污泥的 C:N 比較低。高的 C:N (> 30:1) 造成氮源不足而限制植物生長；而低的 C:N (< 20:1) 會造成過量的氮源流失⁽¹¹⁾。適當的混合比，使 C:N 達到 20:1 到 30:1 間，正好適合於植物攝取而不會

影響其生長。

在芬蘭，已經採用相同的方法用於栽種柳木⁽¹⁰⁾。其方法是利用原為緊密而不適合作為植物的基底卻充滿了營養物的地方污水處理廠及造紙廠生物污泥，與沙、樹皮及去油墨的廢棄物等多孔隙卻低營養的物質混合，取代天然土壤，作為柳木的基底進行植林。結果發現利用混合基底的樹木生長速率較芬蘭本土用天然方法生長的柳木快。因此，這種混合肥料可廣泛用於綠化，減少廢棄物棄置量及處理費。

然而，將造紙廠所產生的廢棄物用於土地利用方面，卻具有污染地下水的潛在問題。對於作為土壤改良劑的造紙廢棄物及污泥，研究其中元素狀態與移動的學者也指出，由於高濃度的 Na 及 NO₃-N，植物中的毒性物質有可能會滲漏到地下水中，造成地下水污染。針對這項問題，Catricala 等人在 1996 年，利用循環纖維紙漿廠的初級污泥與二級污泥、牛皮紙廠的二級污泥 (secondary sludge, SS) 及鍋爐木屑，與在美國的緬因州 (Maine)，賓翰 (Bingham) 附近的一個被廢棄礦區上的砂與礫石混合進行研究，這個礦區之前開採了四十年，並且至今仍無植物能夠在其上生長。實驗所使用污泥為纖維紙漿廠的初級污泥與二級污泥與 SS 以 2:1 的比例加以混合，基底物質為礦區所採集的砂與礫石。研究發現，離子中只有 Cd、NO₃-N 及 Na 會隨著降雨而流失，進而超過緬因州的飲用水標準。但是 Cd 的主要來源是土壤，而非污泥，因此，比較需要注意的是 NO₃-N 及 Na。此外，在額外考慮到土壤中側面的水循環時，離子濃度還會下降。若將混合污泥維持較高的 C:N 比 (例如 30:1)，或較低的污泥/土壤負荷率，也同樣可以達到控制 NO₃-N 滲漏量卻不必犧牲污泥的營養，而幫助植物生長。

造紙污泥的土地利用之前一度因為發現許多處理廠的污泥包含有機氯化物而停止。其中最引人注目的是有機氯化物，其家族包括著名的戴奧辛 (dioxin)，濃度約為數百 ppt。根據美國 EPA 的研究結果，造紙製漿漂白的出流水傾向於將環狀物斷裂接著進行降解 (degradation)，且污泥中 C:Cl 原子比僅約 300:1，具生物持久性 (biological persistence) C:Cl 原子比需達到 20:1，因此較不易具危險性⁽¹⁸⁾。Thiel 等人進一步針對已經利用污泥作為土壤調理劑的地點，對於生活其中的數種動物族群研究時也發現，物種的孵化率、成熟率及族群數目等並沒有受到污泥的影響而有減少的趨勢⁽¹⁹⁾。再加上許多新的漂白方法，例如使用氫或臭氧取代氯漂白，也已開發出

4 紙漿污泥的資源化

來。因此，這方面的考慮因素可以忽略。

除了將污泥作為土壤調理劑外，在美國的 Chequamegon National Forest，也利用紙廠循環再利用時所產生的廢棄污泥，作為道路的穩定劑 (Lidell et al.)。由於森林中的道路建築在冰川沉積平原上，所以主要都是由單一顆粒所構成，行走不便。而污泥中的沉積物以及木質纖維則提供了這些沙礫黏著力並且填滿了由與沙礫不規則形狀所造成的孔隙。沙與污泥混合的結果，使道路在任何天氣下都非常穩定，同樣的，也減少了污泥的廢棄量。

造紙污泥的土地利用，在適當的條件下應用效果良好，且由於實際應用與理論研究的時間已相當長且累積了許多經驗，目前已是一種相當可靠的應用方法，對環境所造成的負面影響也相當低。

2.2 燃料

燃燒造紙廠污泥作為燃料不是一個新的技術。早在 1982 年，International Paper 就成功的利用造紙所產生的污泥作成球形，當作燃料⁽¹⁵⁾。由於造紙廠污泥是纖維物質，含有大量非常短的纖維，不能用的木塊，由活性污泥處理程序所產生的微生物，及造紙過程中殘留下來的各種添加物。污泥中所含的添加物中，重金屬 (如鋁、鈣) 濃度很低，在燃燒時仍在法規規定內，對環境造成影響較小。因此，較值得注意的是 S 與經生物處理過後高濃度的 N。污泥成分中的 S 與 N 在提供充足的氧氣下燃燒時，會生成 SO_x 與 NO_x ，造成空氣污染。由於污泥成分中存在著鈣，它會與 S 結合進而降低排出的 SO_x 量。對於 NO_x 則需考慮加裝如水洗塔等的設備加以去除。

Nancy 及 Thomas 於 1988 年利用造紙污泥，其成分如表 1 中的造紙污泥 A，將其作成磚狀取代一般煤礦。主要的利用順序是提高固體物濃度，磚化，乾燥及焚化利用。圖 1 為固體物在所製成磚塊中所佔比例與對應的熱值圖形，由圖一可以明顯的看出，製成的磚塊熱值與固體物濃度成正比。但是，製成磚後再進行乾燥需要很長的時間。因此，在磚化前必須提高固體物濃度。至於乾燥所需的熱能，則可利用造紙公司中原有的廢熱，如回收鍋爐中的廢氣來進行。除此之外，因為 NO_x 在爐床(stoker bed)中燃燒產生率較在懸浮相 (suspension phasse)中少，因此，污泥製成磚塊後再作為燃料燃燒， NO_x 的產生量可以降低。另外一點要注意的是，將造紙污泥製成磚塊長期存放時，含水率必須降低，以避免微生物生長。(Nancy & Thomas,

1988)。

表 1 造紙污泥中與地方下水污泥稀有元素含量比較表(Blosser, 1984)

項目	造紙污泥 A		地方下水污泥
成分	範圍, %	中間值, %	中間值, %
N	0.81-1.31	1.06	3.3
K	0.20-0.23	0.21	0.3
Ca	2.81-3.49	3.15	3.9
Mg	0.55-0.82	0.69	0.45
S	0.48-0.62	0.55	1.1
Al	2.1246-2.8500	2.49	0.4
As	...	0.00862	0.001
Cd	...	0.00053	0.0015
Hg	...	< 0.00032	0.0006
Na	0.0779-0.0880	0.083	0.24
Pb	...	0.00144	0.05
Fe	0.6987-1.1190	0.9089	0.17

2.3 硬質纖維板

建築用的硬質纖維板的基本生產程序如圖 2 所示，主要是利用低品質的木料，用機械及熱處理方法使纖維平整，再加入化學物質調理硬度、對溼度的阻抗及均勻度，接著壓製生成硬質纖維板。而造紙污泥中的初級污泥含大量的短纖維，在硬質纖維板生產程序中，木料處理成木漿後，額外加入初級污泥，可減少原木漿用量及造紙廢棄污泥量。不過與作為燃料相反的是，污泥含水率必須增加，因為在工廠中，污泥需配合原始木漿的含水率之故，因此，污泥不需要很高的脫水率。

6 紙漿污泥的資源化

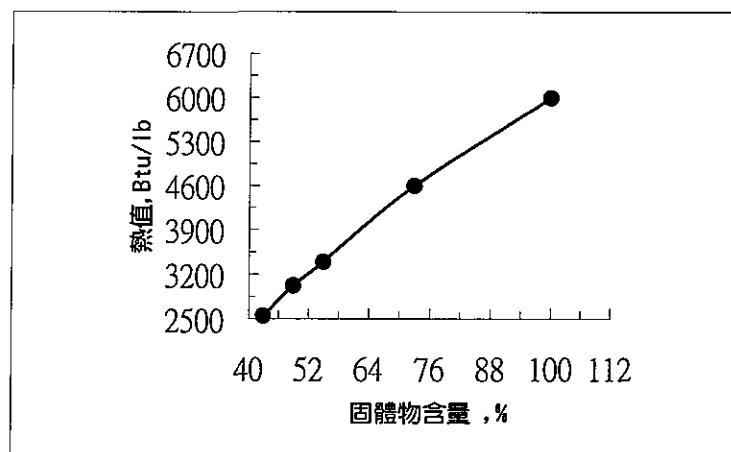


圖 1 紙漿及造紙污泥熱值圖(Nancy & Thomas, 1988)

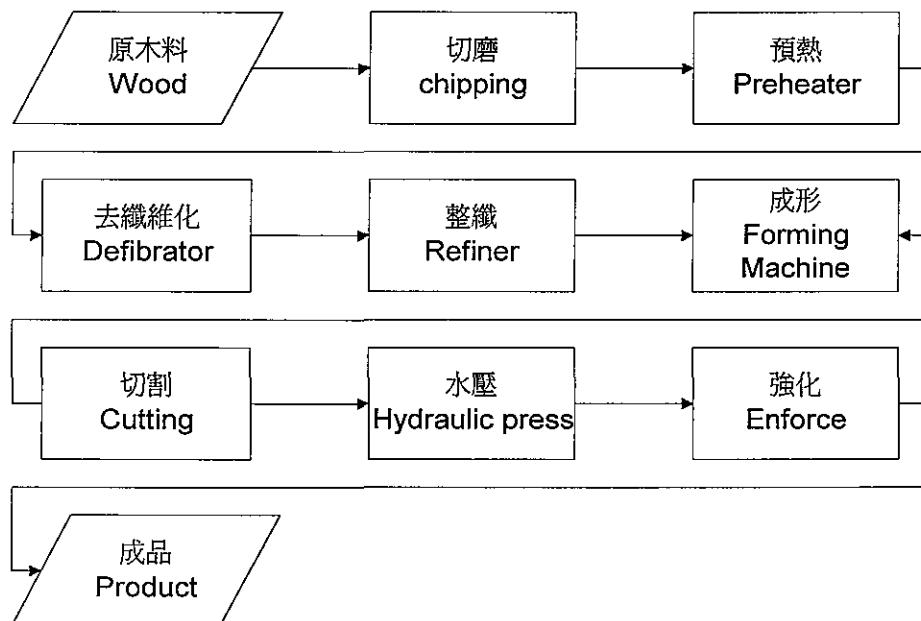


圖 2 硬質纖維板生產流程圖(Eroglu et al, 1993)

Eroglu 於 1992 年實驗性的在 SEKA Bolu Hardboard and Formica factory 生產中加入 SEKA Izmit 造紙廠所產生的初級污泥。SEKA Izmit 造紙廠利用亞硫酸鹽-硫酸鹽法及機械-硫酸鹽法利用於生產紙漿，產生的廢水利用活性污泥法處理，並產生污泥；SEKA Bolu 硬質纖維板生產工廠所用的木材原料是利用附近的松樹林。經過一年的實驗後發現，添加不同比例的初級污泥，所得的硬質纖維板性質如表二所示，發現在加入四分之一的初級污泥時，彎曲強度(bending strength)最強。污泥的短纖維加上木漿的長纖維是使硬質纖維板彎曲強度增加的主要原因，因為短纖維會填滿長纖維之間的空隙，增加整體的密度。不過，當加入過多的短纖維時，卻會降低產品的彎曲強度 (Eroglu et al., 1993)。

由於 1992 年的實驗結果非常良好，因此在 1993 年，SEKA Bolu 硬質纖維板生產工廠正式以四分之一的比例，在木漿中加入 SEKA Izmit 造紙廠所產生的初級污泥生產硬質纖維板，如表二所示，加入污泥的產品性質與原來不加污泥時相近或者更好。這項措施，大量減少了初級污泥的量，解決缺乏地點廢棄污泥的問題，同時降低生產硬質纖維板的原料成本、電費等。

表 2 添加與不添加造紙污泥的硬質纖維板性質比較(Eroglu et al., 1993)

性 質	添加 1/4 的污泥	不添加污泥的產品
厚度 (Thickness), mm	3	2.9
吸水度 (Water Absorption), %	63.1	59.1
膨脹度 (Swelling), %	33.3	29.9
密度 (Density), kg/m ³	1,046	1,037
彎曲強度 (Bending Strength), kg/m ³	455	450

2.4 乙醇

近年來利用木質纖維素來產生乙醇技術不斷的進步與發展。主要程序可分為兩個步驟，第一是利用兩種酵素 (endo- 及 exo-) glucanases 與 β -glucosidase 共同作用，將纖維素水解成糖類。第二是利用發酵菌種，將糖轉成乙醇。其中木質纖維素

8 紙漿污泥的資源化

的來源，可分為板材、農作物、廢棄物等。農作物的來源主要是人工種植的樹林或灌木，近年來由於遺傳工程應用於植物品種的改良，生長週期縮短，因此農作物化成乙醇仍具經濟性 (Cherney et al., 1989)。廢棄物的來源種類繁多，分為傳統工業 (如森林與農業)、家庭、商業和工業活動所產生的木質纖維素廢棄物。木質纖維素的來源雖有以上所述的不同，但是都可作為生產乙醇的原料。尤其利用工業廢棄物作為木質纖維素來源，成本比其他來源便宜甚至不需成本 (Sheldon & Willian, 1995)。

利用廢棄物生產乙醇，除了降低固體廢棄物之掩埋量外，並且產生清潔之能源。乙醇燃燒只會產生少量的非甲烷有機氣體，這些氣體不會起光化學反應而產生目前各都市都可發現的臭氧。使用乙醇為燃料，在產生相同的能量基準下與汽油相比，乙醇的 CO₂ 排放量比汽油低 12% (Chang et al., 1991)。且乙醇燃燒雖然會產生乙醛，但可降低毒性氣體如甲醛、苯的排放量，且乙醛可利用觸媒轉化器去除。

紙漿與造紙廠每年產生大量富含木質纖維素污泥，具有生產乙醇時成本上的優點。除此之外，若紙漿廠採取化學製漿時，產生的初級污泥中的纖維已經經過預處理去除木材中不需要的木質素與半纖維素，可提高纖維素與酵素作用的表面積，此時使用的初級污泥不需要進行脫水就可以利用。對於紙漿與造紙廠更有利的一個優點是工廠本身便具有材料處理設備、熟練的人才、甚至具有完整的發酵與蒸餾處理能力與技術，在乙醇生產時的原料與技術方面都深具優勢 (John et al., 1996)。

目前利用纖維素產生乙醇的主要問題，是在水解與發酵兩方面。水解是利用微生物，將纖維素水解產成糖類，當產物累積時，會抑制反應的進行。機械運轉或攪拌時造成的剪力，可能會造成水解酵素的變性。酵素被非反應物捕捉，使酵素利用率降低。隨著反應的進行，酵素難分解基質的比例持續增加。以上所提都會造成產率的降低以及經濟成本提高。

產物累積會造成水解降低，因此為了要維持高生產率，需要高濃度的纖維素水解酵素或適時將水解所產生的醣類移除。根據研究顯示，醣類在到達抑制濃度前就去除的話，在相同的產率下，纖維素水解酵素的需求量將近減少為原來的五分之一 (Wright, 1988 a: b)，經濟效益大幅提高。因此，必須適時將所產生的醣類移除以維持高產率及低成本，以下是兩種可行的方法：(1)利用超濾 (ultrafiltration) 將醣

類移除 (Ishihara et al., 1991)，可避免乙醇的抑制效應，且防止污染物侵入系統中，但是由於提早將未分解完全的纖維物質及參與作用的纖維素水解酵素分離，造成生產效率降低。(2)同時水解及發酵 (Simultaneous saccharification and fermentation；SSF)，在 SSF 中，利用發酵性的微生物將剛水解產生的醣類立即發酵成酒精，而達成減低醣類對水解速率的抑制。研究發現 10%的纖維素可以達到 88%的醣類產率，進而發酵得到 4.5%的乙醇總產 (Wyman et al., 1986)。

但是 SSF 法也有缺點，主要是發酵和水解各自最適合的反應溫度並不相同，發酵的最適合溫度約在 20-40°C 而水解約在 45-50°C，所以兩者都無法以其最佳的反應速率進行，水解速率因此降低，為了降低這項缺點，菌種的選擇因此相當重要。另外，由於操作程序不當，可能會引入它種微生物，造成微生物的污染，因此將微生物生長環境如溫度及 pH 值，調整到最適合發酵及水解微生物的條件，可以抑制其他微生物的生長。另一個 SSF 所衍生的問題便是產物酒精對纖維素水解酵素的抑制作用，抑制現象雖然沒有醣類所造成的抑制作用嚴重，但是當酒精累積時，確實會造成纖維素水解速率緩慢(Abe & Takagi, 1991)。因此，適時的移除酒精也可增進產率。

將木質纖維素轉化為酒精時是得到低酒精濃度的發酵液 (fermentation broths)，因此必須提高酒精濃度到可供利用的程度。傳統將酒精回收的方法是利用蒸餾法，當酒精濃度越低，所需能源也越高，經濟效益降低，並且不能連續進行 (Dzenis & Mcnab, 1984)。為改善這缺點，目前有許多的新的技術開發出來，可將乙醇移出反應槽且可連續操作，如真空發酵法 (vacuum fermentation)，在低壓下，將乙醇低溫蒸餾取出 (Cysewski & Wilke, 1977)。薄膜技術 (a variety of membrane technologies)，利用各種分子在膜中的擴散係數不同。有機溶劑萃取 (extraction with organic solvents) 等方法。

紙漿及造紙廠利用富含纖維素的造紙污泥生產乙醇，成本及經濟價值會隨著整體技術的提昇而降低。將來更可利用生物科技，進行微生物篩選或改良，來提高產率，並對水解及發酵過程更進一步的了解，從而降低酵素的成本。

三、結論與建議

全球資源有限，原料成本逐年上升，對廢棄物進行再利用所需的成本隨著科技發展、利用效率提高而逐年下降，因此，對於各種工業產生廢棄物再利用，是可行且具經濟效益的。紙漿及造紙廠所產生的廢棄物量大，進行再利用，便可解決了尋找掩埋場地及處理費用的問題，並且根據其所具有的特性：富含纖維素，成為其他工業的原料，甚至提高產品品質。

在全球推行的 5R (reduce、reuse、recycle、recover、residual management)的趨勢下，對製造過程所產生廢棄物只想到處理後拋棄是不智的。提高原料利用率減少廢棄物量後所產生的廢棄物，經過評估後，將廢棄物再回收與循環使用於其他工業，是單純再使用於工廠中的另外一種選擇。

參考文獻

- 1.Abe, S. & Takagi, M., Simultaneous saccharification and fermentation of cellulose to lactic acid, Biotechnol. Bioengng., 37, pp. 93~96, 1991.
- 2.Blosser, R. Q., National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Tech. Bul. 439, 1984.
- 3.Chang, T. Y., Hammerle, R. H., Japar, S. M. & Salmeen, I. T., Alternative transportation fuels and air quality, Envion. Sci. Technol., 25, pp.1190~1197, 1991.
- 4.Catricala, C. E., Bowden, W. B. , Smith, C. T., & McDowell, W. H., Chemical characteristics of leachate from pulp and paper mill residuals used to reclaim a sandy soil, Water, Air, and Soil Pollution, 89, pp.167~187, 1996.
- 5.Cherney, J.H., Lowenberg-Deboer, J., Johnson, K. D. & Volence, J. J., Evaluation of grasses and legumes as energy resources, In Energy from Biomass and Wastes XII, ed. D. L. Klass. Institute of Gas Technology, Chicago, pp. 289-325, 1989.
- 6.Cysewski, G. R., & Wilke, C. R., Rapid ethanol fermentations using vacuum and cell recycle, Biotechnol. Bioengng, 19, pp.1125-1143, 1977.
- 7.Dzenis. A. & McNab. J., Commercial recovery processes for ethyl alcohol, In Proc.

- VI International Symp. Alcohol Fuels Technology, 2, pp. 128-131, 1984.
8. Eroglu et al., Sludge utilization and Reduction experiences in the pulp and paper industry, *Water Sci. Tech.*, 26(9-11), pp. 2105-2108, 1992.
9. Eroglu et al., Reuse of sludge from pulp and paper industry pilot and full scale applications, *Water Sci. Tech.*, 28(2), pp.17-26, 1993.
10. Ettala, Matti O., Revegetating industrial waste disposal sites, *Waste Management & Research*, 9(1), pp. 47-53, 1991.
11. Henry, C.L., Nitrogen dynamics of pulp and paper sludge amendment to forest soils, *Water Sci. Tech.*, 24, pp. 417, 1991.
12. Ishihara. M., Uemura, S., Hayashi, N. & Shimizu, K., Semicontinuous enzymatic hydrolysis of lignocelluloses, *Biotechnol. Bioengng.*, 37, pp.948- 954, 1991.
13. John W. M. & Sheldon J. B. D., Ethanol production from spent sulfite liquor fortified by hydrolysis of pulp mill primary clarifier sludge, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57, pp.689-698, 1996.
14. Khaleel, R., Reddy, K. R. and Overcash, M.R., *J. Environ. Qual.*, 10, pp.133. 1981.
15. Kilborn, J. F. & Weaver, J. R., Environmental Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, pp.259, 1984.
16. Nancy J. S., & Thomas, H. M., Technical and economic feasibility of briquetting mill sludge for boiler fuel, *Tappi Journal*, 3, pp. 135-139, 1988.
17. Richard, B. L. & John, K. Bowman., Use of paper mill sludge to stabilize sand roads, *Transportation Research Record* , 1106. V 1. Publ by Natl Research Council, Washington, DC, USA pp.65-70.
18. Sherman, W. R., A review of the Maine "Appendix A" sludge research program," *Tappi Journal*, 76(6), pp.135-150, 1995.
19. Thiel, D. A., Martin S. G., Duncan J. W., & Lance, W. R., The effects of a sludge containing dioxin on wildlife in pine plantations, *Tappi Journal*, July, 94-99, 1989.
20. Wyman, C. E., Spindler, D. D., Grohmann, K. & Lastick, S. M., Simultaneous saccharification and fermentation of cellulose with the yeast *Brettanomyces*

12 紙漿污泥的資源化

- clausenii*, Biotechnol. Bioengng Symp., 17, pp.221-238, 1986.
21. Wright, J. D., Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis, Chem. Engng. Prog., 8, pp. 62-74, 1988a.
22. Wright, J. D., Ethanol from lignocellulose: an overview, Energy Prog., 8, 71-78, 1987.