

92 1月 9日 修正
補充

I238086

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92135936

※ 申請日期：92-12-18 ※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

含重金屬固態廢棄物之生物處理裝置及方法

Biological treatment apparatus and process for removing metals
from solid waste

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥 / Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國 / R.O.C.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 林志高 / Jih-Gaw Lin

2. 陳勝一 / Shen-Yi Chen

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市建功一路 29 號 16F-1

2. 台北縣三重市大同北路 95 巷 9 號之一

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 中華民國 / R.O.C.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：92年8月14日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 本案未在國外申請專利
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明關於含重金屬固態廢棄物之生物處理裝置，主要為一反應槽，及一排放槽；反應槽係採雙管柱狀，內含循環內管，反應槽之底部連接含空氣分布器之加壓空氣管線。

本發明亦提供含重金屬固態廢棄物之生物處理方法，利用硫氧化菌之生理特性，處理固態廢棄物中之重金屬成分，在室溫及維持一定曝氣量以上且可產生流體化條件下，使固態廢棄物之重金屬與硫元素顆粒獲得充分之氣固接觸效果，該重金屬物經硫氧化菌之氧化及酸化溶出後而可降低至符合環保標準。

陸、英文發明摘要：

A biological reactor mainly comprising a column reactor and an effluent trough is used to remove heavy metals from solid waste. The column reactor is designed as annular tubes containing an inner circulating tube where the compressed air pipe is positioned at the bottom of said inner tube to inject compressed air through a distributor.

A process for removing metals from solid waste is performed, characteristically in using the sulfur-oxidizing bacteria to catalyze the heavy metals from the solid waste. The concentration of heavy metals will be in conformity with the values of environmental requirement after said metals have been oxidized and acidified by the sulfur-oxidizing bacteria and leached out from solid waste at room temperature and a certain fluidization condition with enough amount of compressed air for aerating and maintaining good contact of air and solids, e.g., metals and sulfur particles in solid waste.

柒、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 進料位置
- 2 排放位置
- 3 加壓空氣管線
- 4 取樣口
- 5 支撐環
- 6 循環內管
- 7 含固定化硫氧化菌之硫顆粒

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

玖、發明說明：

(一) 發明所屬之技術領域

本發明係關於一種可應用於大型且低耗能之含重金屬固態廢棄物，包括下水污泥、河川底泥及受污染土壤等之生物處理裝置及其處理方法。

(二) 先前技術

傳統處理含重金屬固態廢棄物，包括下水污泥、河川底泥及受污染土壤等之方法，以化學萃取技術為主，其使用處理裝置為桶槽式（tank）設計，藉著轉動機械之攪拌而使桶槽內之物質均勻，該效果有利於化學溶劑與固態溶質之液固接觸、使固態物質中之重金屬成分進一步地被溶出。然而如此之處理方法存在許多難解之問題，包括首先欲使固態物質中之重金屬成分溶出須將酸鹼值調整至2以下，而須耗用大量的酸鹼藥劑；再者，處理用之藥劑及廢棄物之無害化或安定化中間處理，及其最終處置也是一連串不易克服的困擾。

生物技術被認為是具有相當發展潛力的，其應用於解決上述的問題亦逐漸形成另一種思維。

早期生物處理重金屬之方法係借助可將有害之硫化氫轉化為金屬硫化物之硫酸還原菌，例如日本發明專利JP 62,193,697，該硫酸還原菌於厭氧狀態下之混合槽中進行轉化。

接著，一種由初沉槽或其它含重金屬污泥之連續式生物處理法被提出，例如美國發明專利US 6,066,256所揭示，

可利用原生種之硫氧化菌及以元素硫為能源，可達到防止亞硝酸鹽（nitrite）形成及減少處理後餘泥中硫之殘量等優點，其步驟包括在好氧生物反應器中、於室溫下穩定地進料污泥及元素硫，特徵在於酸鹼值調整至3以下、且氧化還原電位在+400至+600 mV之間。

再者，歐洲發明專利 EP 1 016 633 揭示一種含有重金屬廢水之處理方法，將含硫成分及重金屬生物性地還原為難溶水之金屬態沉澱物，其可輕易地被固液分離。該生物處理裝置實質上為一沙床（sand bed），其中砂礫限定一部分菌種及金屬沉澱物之移動性，而廢水則可藉此去除其金屬成分。

厭氧處理裝置所需處理時間過長、處理效率普遍較好氧處理裝置不佳為習知的；然而，一般好氧生物處理裝置，包括攪拌機械、曝氣設備及分離設備等尚難謂已達理想之操作狀態，包括處理量不大、動力需求高及處理效率不佳等缺點。

(三) 發明內容

針對先前技術的缺點，本發明目的之一，首先在於提供一種可應用於大型且連續地、低耗能的含有重金屬固態廢棄物之生物處理裝置，其同時進行微生物之固定化並可以回收固態營養物質，有效地保持處理系統中微生物之濃度，藉此提升處理固態廢棄物重金屬之實用性、經濟性及處理效率。

本發明之生物處理裝置可處理含重金屬固態廢棄物，

包括下水污泥、河川底泥及受污染土壤等高固體物濃度。其藉使用原生（indigenous）而非純種之硫氧化菌，以元素硫為能源並使其固定生長於大型硫顆粒上形成生物膜而可重複地使用。

該裝置主要為一反應槽，一排放槽（如第1圖所示），排放槽可視需要擴充成具一分離裝置或外接一沉澱槽。反應槽係採雙管柱狀型式，內含一循環內管，反應槽之底部連接一加壓空氣管線；廢水及固態廢棄物，及視需要補充之元素硫等由反應槽之上方管線進料。排放槽則在主要反應槽之上部，處理後之泥漿由此離開此生物處理裝置，其必要時亦可設回流管線。

本發明之生物處理裝置係藉由加壓空氣於雙管柱式反應槽之底部，特別是內循環管之位置下方，經空氣分布器以產生氣泡並注入內循環管中，其加壓空氣之曝氣量可使硫元素顆粒與泥漿呈流體化狀態，由於浮力原理而自然地達到反應槽內流體之均勻性、且循環地流動。

廢水、固態廢棄物、及必要時補充之元素硫等係由反應槽之上方管線同時或分別地進料；首先主要反應槽中加入特定量之元素硫顆粒，該顆粒中係含有經固定化之硫氧化細菌，接著再加入欲處理之廢水及固態廢棄物。

本發明裝置亦可具有連續式操作功能，為使經處理後之泥漿被連續地排出，本發明之排放槽可視需要擴充一分離裝置或外接一沉澱槽。經固液分離後之泥漿，濃稠物部分之泥漿藉回流管線注回反應槽中，而可回收固態營養物

質及硫氧化菌群、並保持數量之恆定。

與習知含有重金屬廢水之處理裝置相較，例如歐洲發明專利 EP 1 016 633，該生物處理裝置實質上為一沙床(sand bed)，或者是美國發明專利 US 6066256 所揭示的一般附有攪拌設備及曝氣設備之桶槽式(tank)設計，本發明之生物處理裝置只須反應槽主體及供氣管線，而省卻習知裝置機械攪拌設備、曝氣設備的設置及操作成本，且無維護方面的困擾。特別是在廢水處理廠設計實務方面，以相同之處理量為準，本發明之處理裝置反應槽本體較小、無須附加機械攪拌設備或化學藥劑之供料、調整及貯存等設施，故設置之空間需求低，且操作維護成本少，係極具實用性及創新性的重要發明。

本發明之另一目的為利用高濃度且固定化之硫氧化菌其特殊之生理特性，在適當之操作條件下，於本發明裝置中，有效且快速地將重金屬自污泥土壤或底泥等固態廢棄物中去除，發揮處理費用低、環境親和力強、處理效率高及實用性佳等特色。

本案發明人先前曾採用純種培養之硫氧化菌，以懸浮式成長且以細粉末之硫粉作為細菌之生長之營養源（詳：陳勝一、林志高『固體物含量對生物溶出法移除受污染底泥中重金屬之影響』，第 12 屆廢棄物處理技術研討會論文集，pp. 321-328, 1997），其中所用之菌種為排硫桿菌(*Thiobacillus thioparus*) 及氧化硫桿菌(*Thiobacillus thiooxidans*)，為購自食品工業研究所菌種保存及研究中

心之純種菌，然後再加以馴養。而本發明所使用的係經馴養之原生（indigenous）菌群而非原先經純種培養之硫氧化菌，其取得方式更為簡易、減少純種菌對實際環境適應上的問題，且其氧化產酸能力與處理效能，與先前文獻之實施結果相較、其差別並不明顯。

本發明處理方法中發現與重金屬處理效率有關之操作條件，包括固體物含量及硫氧化細菌數量。當底泥之固體物含量愈高時，其具有較高之緩衝能力而使底泥之酸鹼值下降速率較慢，同時亦使底泥之氧化還原電位上升速率變慢，故底泥固體物含量高低不直接影響重金屬之溶出效率，而是硫氧化細菌具有較高之產酸能力；相對地，如果硫氧化細菌數量愈多使產酸速率加快，則底泥之酸鹼值下降而直接影響重金屬之溶出與去除效率。

承上，吾等潛心研究亦發現本發明之裝置，係為一種可同時控制固體物含量及硫氧化菌數量之最合適的生物反應裝置。

另外有關硫氧化菌對於不同重金屬種類之處理效果，本案發明人先前之研究中顯示，除了銀之外、至少包括鋅、錳、鉛、鎳、鉻等，其去除效果與銅之去除效果呈現類近之結果（詳：張佩琳、陳勝一、林志高『不同形態顆粒硫對生物溶出法移除底泥中重金屬之影響』，第13屆廢棄物處理技術研討會論文集，pp.67-74, 1998）。

在本發明裝置中之重金屬處理方法，依硫氧化菌其特殊之生理特性，維持室溫、曝氣量至少為 6 Nl/min 。

($A = 12.6 \text{ cm}^2$) 以上之流體條件下操作，硫氧化細菌數量至少在 10^9 cell/ml 以上，而固體物之含量最大不超過 10%。

(四) 實施方式

本發明揭示如下列之實施例，但不受該實施例所侷限。

實施例 1

以實際含有重金屬之河川底泥為樣本，在底泥含量固定在 2%（重量/容積）的條件下，改變硫氧化菌之數量，有關在本發明裝置中，不同之硫氧化菌數量下對底泥中重金屬之生物處理效率變化，表示如第 2 圖之數據，其顯示底泥中之銅離子經處理 14 天後，如果係未添加額外數量之硫氧化菌，則底泥中銅之去除效率則呈遲滯現象，且最終僅達到 35% 之去除率；相反地，如果額外添加了不等量之硫氧化菌，則金屬去除之遲滯期可明顯地縮短，且其最終去除率亦隨之增加到 45% 至 95%。

實施例 2

以實際含有重金屬之河川底泥為樣本，在本發明裝置中將添加之硫氧化菌濃度固定在 15%（容積/容積）的條件下，改變固體物之含量，而重金屬皆可有效地自底泥中溶出。在不同之總固體物含量下對底泥中重金屬之生物處理效率變化，表示如第 2 圖之數據。經過 14 天之處理與觀察，底泥中銅之處理效率可達 56 至 99%，但不論固體量為何，其處理結果底泥中重金屬含量均可符合環保法規。一般而言，固體含量較低之底泥達到最大處理效率所需之時間較短、即金屬去除效率較快。

(五) 圖示簡單說明

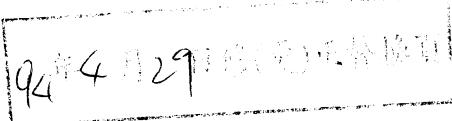
第 1 圖 本發明之含重金屬固態廢棄物生物處理裝置圖

第 2 圖 在不同之硫氧化菌數量下對底泥中重金屬之生物處理效率變化

第 3 圖 在不同之總固體物含量下對底泥中重金屬之生物處理效率變化

元件符號說明

- 1 進料位置
- 2 排放位置
- 3 加壓空氣管線
- 4 取樣口
- 5 支撐環
- 6 循環內管
- 7 含固定化硫氧化菌之硫顆粒



拾、申請專利範圍：

第 92135936 號「含重金屬固態廢棄物之生物處理裝置及方法」專利案

(94 年 4 月 29 日修正)

1. 一種生物處理裝置，主要為一反應槽，及一排放槽；反應槽係採雙管柱式，內含循環內管，反應槽之底部連接含空氣分布器之加壓空氣管線；排放槽在反應槽之上部，處理後之泥漿由此離開該生物處理裝置；其中，含重金屬之廢水、固態廢棄物、及補充之營養物質等由反應槽之上方管線進料，藉由加壓空氣於雙管柱式反應槽之底部，經空氣分布器產生氣泡並注入內循環管中，在維持一定曝氣量以上且可產生流體化條件下，使固態廢棄物之重金屬與硫元素顆粒獲得充分之氣固接觸效果，該硫元素顆粒係含有經固定化之硫氧化菌；再者，排放槽可擴充一分離裝置或外接一沉澱槽，經固液分離後之泥漿，濃稠物部分之泥漿藉回流管線注回反應槽，而可回收固態營養物質及硫氧化菌群、並保持數量之恆定。
2. 如申請專利範圍第 1 項之生物處理裝置，其中進行含重金屬廢棄物生物處理之菌種為馴養後之原生種硫氧化菌。
3. 如申請專利範圍第 1 項之生物處理裝置，其中固態廢棄物中所含之重金屬至少包括銅、鋅、錳、鉛、鎳、鉻其中一種。
4. 一種含重金屬固態廢棄物之生物處理方法，利用硫氧化

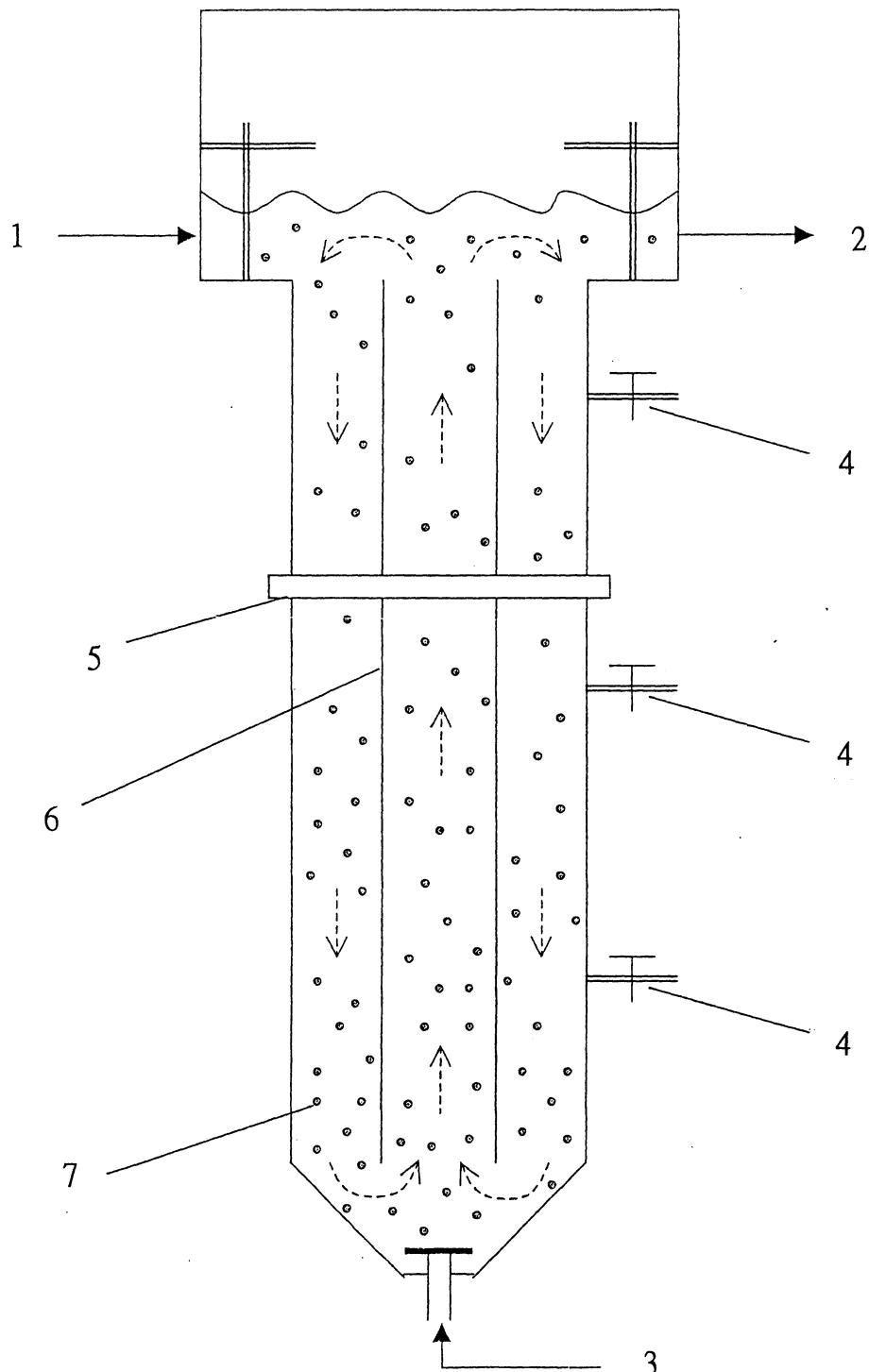
菌之生理特性，處理固態廢棄物中之重金屬成分，其特徵在於：利用如申請專利範圍第1項之生物處理裝置，在維持室溫、曝氣量至少為 6 Nl/min. ($A=12.6\text{ cm}^2$) 以上之流體條件下操作，硫氧化細菌數量至少在 10^9 cell/ml 以上，而固體物之含量不超過 10%。

5. 如申請專利範圍第4項之生物處理方法，其中進行含重金屬廢棄物生物處理之菌種為馴養後之原生種硫氧化菌。

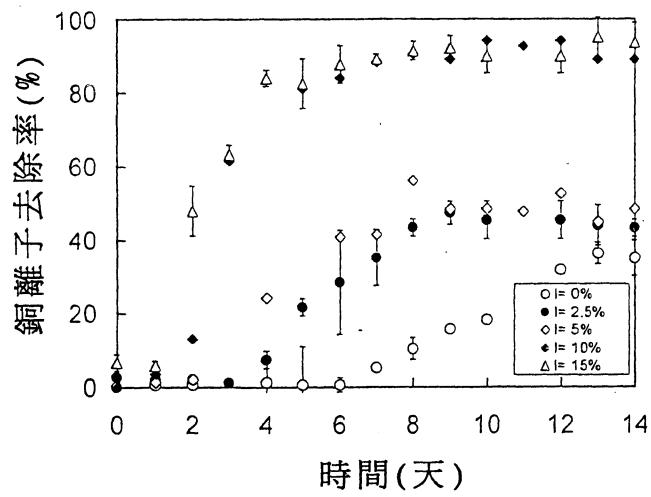
6. 如申請專利範圍第4或5項之生物處理方法，其中固態廢棄物中所含之重金屬至少包括銅、鋅、錳、鉛、鎳、鉻其中一種。

I238086

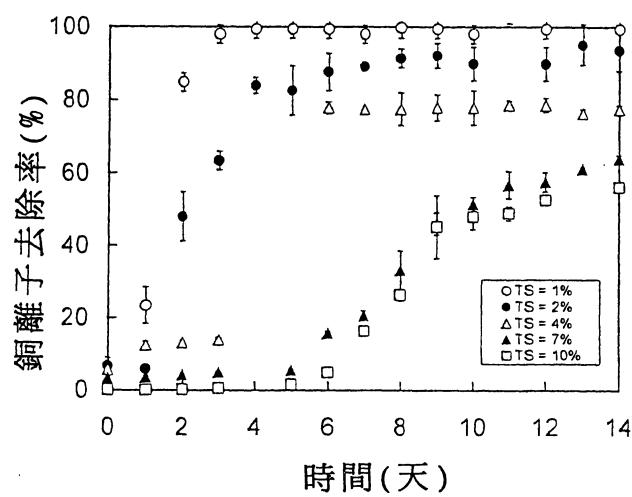
拾壹、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖