

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

污泥同時好氧消化及金屬溶出技術之研究(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-009-013-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：林志高

計畫參與人員：陳勝一、王至誠

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

污泥同時好氧消化及金屬溶出技術之研究 (II)

**A feasibility study of simultaneous sludge digestion
and metal leaching process(II)**

計畫類別：■個別型計畫 □整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2211-E-009-013

執行期間：91年8月1日至92年7月31日

計畫主持人：林志高

計畫參與人員：陳勝一、王至誠

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中華民國九十二年十月三十一日

行政院國家科學委員會專題計畫成果報告

污泥同時好氧消化及金屬溶出技術之研究 (II)

A feasibility study of simultaneous sludge digestion and metal leaching Process (II)

計畫編號：NSC 91-2211-E-009-013

執行期間：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：林志高 國立交通大學環境工程研究所

計畫參與人員：陳勝一、王至誠 國立交通大學環境工程研究所

一、中文摘要

本研究之目的在於建立畜牧污泥同時好氧消化及金屬溶出程序，探討固體物濃度對本程序中重金屬溶出與污泥有機物消化之影響。研究結果顯示，當固體物濃度越低時，硫氧化菌能使污泥之 pH 值快速下降。但固體物濃度高於 40 g/l 時，pH 值下降速率則變慢。當固體物濃度高於 40 g/l 時，重金屬溶出速率明顯降低。當固體物濃度低於 20 g/l 時，重金屬溶出效果較佳，而固體物濃度高於 40 g/l 時，則需要較久的時間，才能有效的溶出重金屬。另外，本程序中污泥有機物之分解效率雖隨著固體物濃度增加而降低，但其最佳之有機物分解效率可達 38%，污泥好氧消化之效果顯著。

關鍵詞：畜牧污泥、重金屬、生物溶出、有機物、好氧消化。

Abstract

The simultaneous metal leaching and aerobic digestion process of livestock was investigated into the effect of solid concentration. It was found that the rate of pH reduction decreased with increasing solid concentration. The process with lower solid

concentration had higher rate and efficiency of metal solubilization. On the other hand, 25-32% of organic matters in livestock sludge were reduced for different sulfur concentration and 1-38% for different solid concentration. There was a decrease in organic matter reduction as the sulfur concentration increased and solid concentration decreased.

Keywords: aerobic digestion; bioleaching; heavy metal; livestock sludge; organic matters.

二、緣由與目的

畜牧業污泥含有大量有機物質及氮磷等營養成分，可利用為農地肥料或為土壤改良劑，除可達到資源回收之目的，且亦有畜牧場減廢之功效。但由於畜牧方式的改良，在飼料中添加銅與鋅化學鹽類，以作為豬隻生長之刺激與調理劑，造成養豬廢水及污泥中含有過量的重金屬。現今此畜牧污泥之處理情形，除少部分利用焚化處理外，大部分之畜牧污泥皆作為肥料利用，這些尚未經適當處理的污泥，作為肥料使用時，所衍生的問題相當多，其中以重金屬及致病菌最為嚴重。其中重金屬可能會污染農地、地下水及所種

植之作物；而致病菌將會隨著水體傳播，對於民生問題造成重大影響。

生物溶出法 (bioleaching)，結合生物及化學的作用，多年來已被廣泛利用，其主要是藉由生物之代謝作用，將不溶性之金屬（通常是金屬硫化物或金屬氧化物）轉換為可溶性之金屬硫酸鹽，使得重金屬自固相轉移到液相，再經由化學方法加以收集。生物溶出法的優點在於價格便宜，且對於不易萃取的金屬亦能作有效的溶出，如金屬硫化物。本研究之目的在於建立污泥同時好氧消化及重金屬生物溶出程序 (Simultaneous digestion and metal leaching process, SSDML)，探討固體物濃度對本程序中重金屬溶出與污泥有機物消化之影響。

三、研究材料與方法

(1) 污泥樣品

本研究所採集之厭氧污泥，來自行政院農委會畜產試驗所新竹分所，養豬廢水厭氧消化後所產生之污泥。

(2) 馴養實驗

將 3 l 之污泥（總固體物含量 2.0%），置於馴養反應槽中，加入硫粉 15 g (0.5%)，利用攪拌器使污泥完全混合，並加以曝氣。待 pH 值降低至 2.5 以下。重複上述之步驟，並加入前次馴養污泥 150 ml (5%)，直到污泥具有最快之酸化速率，即完成馴養。

(3) 污泥同時好氧消化及重金屬生物溶出實驗

本研究中所使用的反應槽本體為壓克力板，容量為 12 l，以高扭力攪拌器攪拌，使反應槽中呈完全混合之狀態，即時監測 pH 及 ORP 值之變化。首先將 10 l 的污泥樣品，固體物含量分別為 0.5、1.0、2.0、4.0 及 6.0%，置於反應槽中，加入 0.5% (w/v) 已滅菌之粉末狀硫元素，再加入 5% (v/v) 已馴養完成之植種，於 30°C、攪拌強度 300 rpm 下進行同時好氧消化及重金屬生物溶出實驗。本研究中同時進行一組固體物含量為 2.0%，且無添加硫粉之控制組 (Blank) 實驗。

四、結果與討論

(1) pH 值與氧化還原電位 (ORP) 之變化

在 SSDML 程序中，pH 與 ORP 之變化會隨著固體物濃度的不同而有所影響。圖 1 為不同固體物濃度之 pH 值變化情形。由於，較高的固體物濃度會有較高的緩衝能力 [1]，可減緩污泥中 pH 值下降的速度，因此固體物濃度 4.0% 與 6.0% 這二組 pH 值下降之趨勢較為緩和。而在低固體物濃度的部分，可快速降低 pH 值。在控制組的部分，其最終之 pH 值為 4.41。而其他實驗組皆因有硫酸化菌之代謝作用而產生硫酸，降低 pH 值。在圖 2 中，固體物濃度越高，ORP 上升的趨勢越緩和，固體物濃度低的實驗組中，ORP 上升速率相當快，顯示出這三組中的硫酸化菌能快速的適應環境，並開始代謝作用。控制組實驗最終之 ORP 為 300 mV，由此可知 SSDML 程序的氧化能力較強。

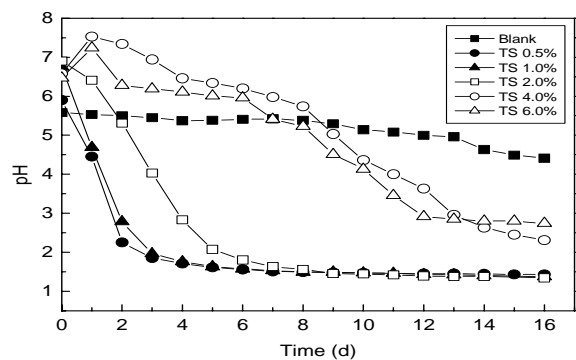


圖 1. SSDML 程序中 pH 之變化情形

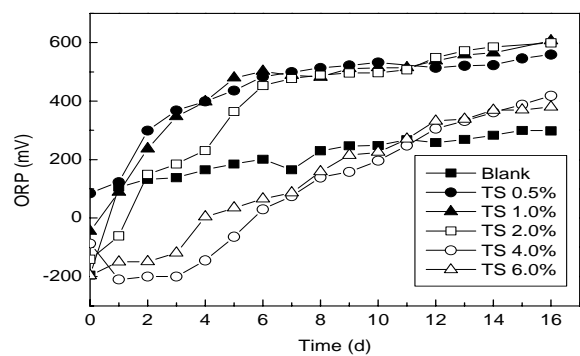


圖 2. SSDML 程序中 ORP 之變化情形

(2) 有機物之降解情形

SSDML 程序中懸浮固體物 (SS) 之降解情形，其中包括生物的分解作用與酸的溶解作用，整個實驗組中降解趨勢大致相同，污泥好氧消化 (控制組實驗) 的降解百分比大約在 30% 左右，而實驗組中以固體物濃度 0.5% 之降解率最高，降解率達 44%，固體物濃度 6.0% 最差，降解率為 20%。以總量的觀點來看，所降解的量以固體物濃度 6.0% 的 11,900 mg/l 最高，最具有經濟效益。SSDML 程序中揮發性懸浮固體物 (VSS) 之降解情形，在 SSDML 程序中 VSS 降解的趨勢與 SS 大致相同，隨著時間的增加而下降，VSS 降解百分比以固體物濃度 0.5% 的 38% 為最佳，其餘皆略遜於控制組的 33%。以總量的觀點來看，所降解的量也是以固體物濃度 6.0% 的 14,000 mg/l 最高，最有經濟效益。由此可見 SSDML 程序中，對有機物的降解，並不遜於污泥好氧消化，甚至在部分的實驗組中，有機物的分解優於污泥好氧消化。

(3) 重金屬之溶出情形

圖 5 (a) 為 SSDML 程序中鉻溶出之情形。由圖中可知其最大溶出效率由 98% 降至 22%，因為鉻屬於較難去除的部分，需要極酸的條件下才可以溶出 [2]。隨著固體物濃度的升高，鉻的溶出效率則降低，固體物濃度升高至 4.0% 時，鉻的溶出效果就不佳。其餘三種金屬 (銅、錳、鋅) 在 SSDML 程序中之溶出情形如圖 5 (b)-(d) 所示。除了銅在高固體物濃度之溶出效果較為不佳之外，其餘最終的溶出效率皆可達到不錯的效果。由於銅與有機物有很強的結合能力 [3]，故在高固體物濃度之實驗中，銅的溶出效果只有 58% (固體物濃度 4%) 及 29% (固體物濃度 6.0%)，比其他二組的最終溶出效率較差。由圖 5 (c)-(d) 顯示，錳與鋅的最終溶出效率皆可達到 100%，所以固體物濃度的高低並不會影響到錳與鋅的溶出效果，但是溶出的時間點有明顯的差別。反觀控制組之實驗中，銅、錳、鋅三種金屬之溶出效果皆無法超越 35%。

表 1 為經 SSDML 程序處理後污泥中重金屬之殘留量。由表中可知含量較多的鋅與錳皆可去除，且表中除了控制組實驗之外，大都可符合

各國污泥農地利用之重金屬限制標準 (表 2)，證明 SSDML 可有效處理畜牧業含有高量重金屬之污泥，且可作為進一步的利用。

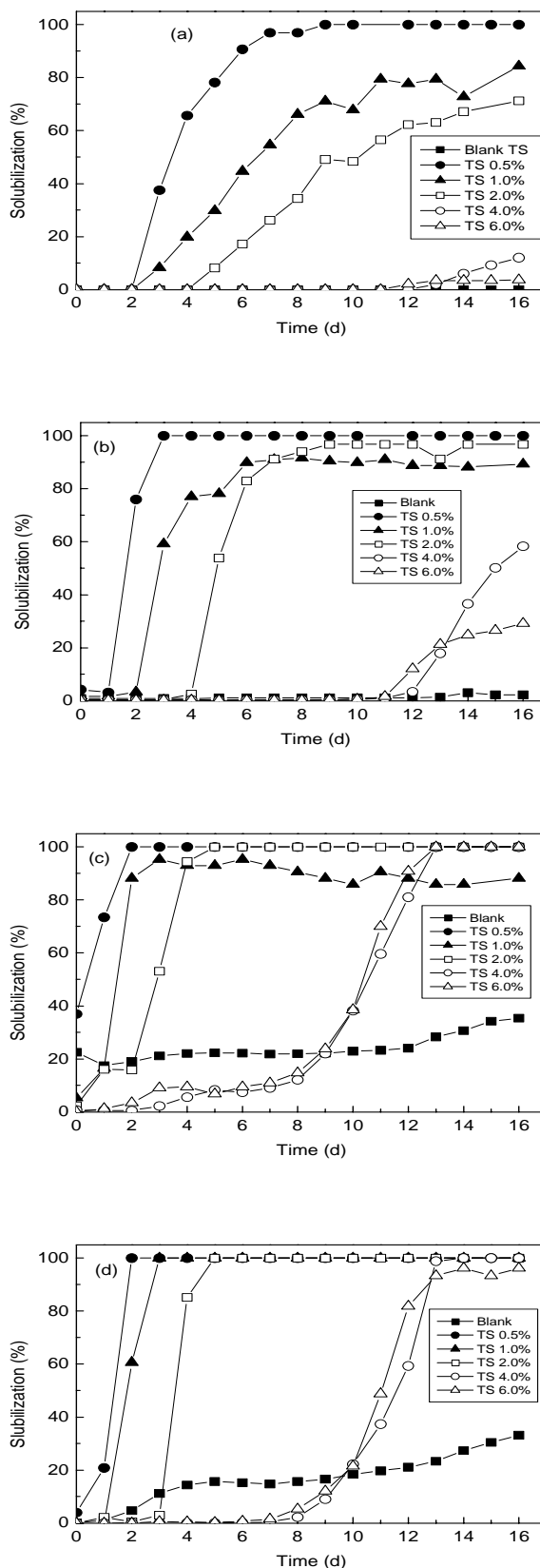


圖 5. SSDML 程序中重金屬之溶出情形 (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Zn.

表 1. SSDML 程序處理後污泥重金屬之殘留量.

	Metal (mg/kg)			
	Cr	Cu	Mn	Zn
Blank	167	485	751	2,050
TS = 0.5%	ND	ND	ND	ND
TS = 1.0%	26	52	137	ND
TS = 2.0%	48	16	ND	ND
TS = 4.0%	147	207	ND	ND
TS = 6.0%	161	351	ND	117

表 2. 污泥農地利用之重金屬限制標準

	Cu	Zn	Mn	Cr
加拿大 ^[4]	600	1750	1500	500
美國 ^[5]	1500	2800	-	1200
德國 ^[5]	800	2000	-	900
丹麥 ^[5]	1000	4000	-	100
瑞典 ^[5]	600	800	-	100
歐聯 ^[5]	1000	2500	-	-
澳洲 ^[6]	140	300	-	200

(4) 重金屬溶出動力模式探討

在 SSDML 程序中，污泥中重金屬溶出過程可利用一階反應模式加以模擬 [7]，其關係式如下：

$$\frac{dM}{dt} = k_m(M_s - M)$$

其中 k_m 為反應速率常數， M_s 與 M 分別為污泥中初始重金屬之含量與反應中液相之重金屬含量， t 則為反應時間。表 3 為 SSDML 程序中污泥重金屬溶出之反應速率常數。由表中可發現重金屬溶出常數大小順序為鋅>錳>銅>鉻。隨著固體物含量的增加，反應速率常數隨之遞減。

表 3. 污泥中重金屬溶出之反應速率常數 (d^{-1})

Metal	TS (%)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
Cr	0.674	0.186	0.120	0.010	0.010
Cu	2.287	0.514	0.626	0.068	0.081
Mn	2.072	1.099	0.913	0.590	0.537
Zn	2.282	2.303	2.288	1.995	0.807

五、參考文獻

1. Sreekrishnan, T.R., R.D. Tyagi, J.F. Blais, and N. Meunier, "Effect of Sulfur Concentration on Sludge Acidification during the SSDML Process," *Water Research*, 30(11), pp. 2728-2738(1996).
2. Lin, J.G., C.Y. Chen, and S.Y. Chen, "Effects of pH on Metals Specification in a Contaminated Sediment. *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*, 9, pp. 49-56(1999).
3. Tyagi, R.D., "Microbial Leaching of Metals from Municipal Sludge: Effects of Sludge Solid Concentration," *Process Biochemistry*, 27, pp.89-96(1992).
4. Benmoussa, H., R.D. Tyagi, and P.G.C. Campbell, "Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching Using an Internal Loop Reactor," *Water Research*, 31, pp. 2638-2654(1997).
5. Sauerbeck, D. "Effect of Agricultural Practices on the Physical, Chemical and Biological Properties of Soils: Part II- Use of Sewage Sludge and Agricultural Wastes," *In Soil Protection*. Elsevier(1993).
6. Xiang, L., L.C. Chan, and J.W.C. Wong, "Removal of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge by Isolated Indigenous Iron-Oxidizing Bacteria," *Chemosphere*, 41, pp. 283-287(2000).
7. Chen S.Y., and J.G. Lin' "Influence of Solid Content on Bioleaching of Heavy Metal from Contaminated Sediment by *Tiobacillus* Spp," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, pp. 649-656(2000).