

# 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(I) A feasibility study of simultaneous sludge digestion and metal leaching process(I)

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-009-017

執行期間：90年8月1日至91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

中華民國九十一年七月三十一日

# 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(I)

### A feasibility study of simultaneous sludge digestion and metal leaching process(I)

計畫編號：NSC 90-2211-E-009-017

執行期間：90 年 8 月 1 日至 91 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污泥同時好氧消化及金屬溶出程序，探討不同基質硫之添加量對本程序中重金屬溶出與污泥有機物消化之影響。研究結果發現，當元素硫含量愈高時，硫氧化菌具有較高產酸能力而使污泥之 pH 值下降速率愈快，但元素硫含量高於 0.3% 時，pH 值下降速率變慢，其顯示硫氧化菌產酸能力受到抑制；當污泥 pH 值下降至最低時，污泥中重金屬最大溶出效率分別為鋅：34-99%，錳：35-99%，銅：30-85%，鉛：8-16%。污泥中重金屬溶出效率隨元素硫含量增加而增高，若元素硫含量高於 0.3% 時，重金屬溶出效率變差。另外，污泥有機物之分解可達 26-32%，污泥好氧消化之效果顯著。

關鍵字：生物溶出法、污泥、好氧消化、重金屬、元素硫

#### Abstract

An emerging biotechnology called simultaneous sludge digestion and metal leaching process (SSDML) was used for the stabilization and detoxification of metal-containing sludge with indigenous sulfur-oxidizing and heterotrophic bacteria in this study. The effects of sulfur concentration on the SSDML process were examined in a batch bioreactor. It was found that the rates of pH reduction, ORP rise and metal solubilization increased with the increase of the sulfur concentration. Sulfur concentration greater than 0.3% was

found to be inhibitory to bacterial activity and metal solubilization from sludge. High efficiencies of metal solubilization were achieved after 10 d of reaction time. Besides, the efficiencies of degradation of organic matter in this SSDML process were significant (26-32%). An efficient simultaneous sludge digestion and metal leaching process was developed in this study.

**Keywords:** Metal leaching, sludge digestion, SSDML, sulfur

#### 二、緣由與目的

近年來台灣地區工商業蓬勃發展，國民生活水準提昇，下水道普及率逐漸提昇，廢污水處理量增加，預期所產生之下水污泥餅量將大量增加。此外，工業污泥之產生量，可以預見污泥之處理與處置將是未來極為重要之環境保護議題。由於污泥量之增加、處理費用之升高，加上更嚴格之管制要求，未來污泥處理與處置技術必須脫離傳統方法重新調整其處理與處置方式，朝向再利用及資源化技術發展，始能因應實際之需要，以達永續發展之目標。

然而存在於污泥中之危害性物質可能是污泥再利用與資源化過程中最重要的限制因素，當污泥中含有過量之重金屬污染物時，必須先將危害性重金屬去除以符合再利用與資源化之要求，由此可知，污泥中重金屬處理技術之選用，將是污泥再利用與資源化中相當重要之工作。傳統之物化技術處理效果不佳及處理成本過高。有鑒於此，必須研究及建立符合經濟成本且

適合於國內之污泥重金屬處理技術。

近年來已有部份研究利用類似之重金屬生物溶出法 (bioleaching) 回收或移除工業廢棄物、污泥或底泥中之重金屬，效果不錯[1]。然而將重金屬生物溶出法應用於污泥處理之過程中可以發現，除硫氧化菌可進行污泥重金屬生物溶出作用，將重金屬自污泥中去除之外，若同時配合污泥本身中所存在之好氧異營性微生物的新陳代謝進行污泥有機物之好氧消化作用，可有效的分解污泥中的有機物，使得此程序同時具有污泥無害化及安定化之成效。本研究之主要目標為應用生物科技，發展一套同時污泥好氧消化與重金屬溶出程序 (simultaneous sludge digestion and metal leaching, SSDML)[2]，使原本分別為污泥好氧消化與重金屬去除之二個處理程序結合為一，除可以減少設置及操作成本外，亦可縮短污泥達安定化及無害化之流程與時程。

### 三、研究材料與方法

#### (一) 污泥來源

本研究中污泥來源為畜產試驗所新竹分所之養豬廢水處理場中厭氧處理單元之廢棄污泥。採樣所得到的污泥樣品，儲存於 4℃ 的冷藏櫃中。部分樣品經自然風乾後，分析污泥的重金屬含量 (NIEA S331.60B)。

#### (二) 植種馴養

將 3 l 的原始污泥，固體物含量 2%，置於馴養槽中，加入 0.5% (w/v) 的粉末狀硫，在 30°C、250 rpm 的條件下加以馴養。當馴養槽中的 pH 降至 2.5 以下，再將已酸化後的馴養污泥，以 5% (v/v) 的比例加入另一批次的馴養槽中，繼續馴養。在相同的操作條件下，相同的步驟重複數次，以培養出活性較大的硫氧化菌，作為後續實驗植種來源。

#### (三) 污泥同時好氧消化及金屬溶出實驗

取 5% (v/v) 已經馴養後之植種加入 10 l 之污泥，再加入滅菌後的之元素硫，添加量分別為 0.1%、0.2%、0.3% 及 0.5% (w/v)，於溫度 30°C、攪拌強度 200 rpm 下

進行實驗。實驗進行過程中，取出適量之污泥，分析重金屬、硫酸根濃度、有機物 (VSS) 及微生物菌相 (螢光原位雜交法，FISH)。本實驗進行中同時即時監測污泥中 pH 及 ORP 的變化。

### 四、結果與討論

#### (一) pH 值之變化

圖 1 為實驗中污泥 pH 值的變化，在所有實驗中以 0.3% (w/v) 最終 pH 值為最低，顯示硫粉的添加量有一定的限度，並非添加越多的硫粉，污泥酸化的情形越佳。其次，硫粉添加量為 0.2% (w/v) 實驗組中，最終 pH 值為 2.17，在此組實驗中，由於硫氧化菌所能利用的硫粉不足，導致污泥的 pH 值無法到達 2 以下。所以最佳的硫粉添加量為 0.3% (w/v)，過多的硫粉並不能增加污泥酸化的速度，且可能在污泥最終處置之過程中，導致土壤酸化的情形；另外，過多的硫粉添加量也會增加污泥處理的成本。在此程序中 pH 與 ORP 的變化情形，主要與硫氧化菌產生硫酸有關[2]，圖 2 為污泥中 ORP 的變化，圖中可見到最初的遲滯期，ORP 下降至一最低點之後會成直線上升，可對照圖 1 中的 pH 值變化，當 ORP 呈直線上升時，pH 值恰好呈直線下降，而最終的 ORP 以 0.3% (w/v) 的硫粉添加量為最高，可高達 535 mV。

#### (二) 重金屬溶出之情形

圖 3 為 SSDML 程序中重金屬之溶出情形。由圖中可知，大部分的重金屬皆以 0.3% (w/v) 實驗組溶出效果最佳，因為此組的最終 pH 值最低。因此，硫粉的添佳量亦為 0.3% (w/v) 最佳。在此程序中因為鉛與硫酸根離子形成溶解度較低的硫酸鉛 ( $K_{sp}=1.62 \times 10^{-8}$ )，再加上鉛易與有機物結合成難溶性之錯合物，通常鉛之溶出效率皆不會很高，尤其是有機物含量較高之污泥[3]，在本研究中所使用的污泥為畜牧業污泥，其有較高之有機物含量，以致鉛的溶出的情況不好，溶出效果只有 8-16%。另外，從本研究之結果中得知，錳與鋅有極佳之溶出效率。由於錳與鋅為較容易溶出的金屬，在微酸的狀況下即可溶出，但

因為最終 pH 值影響到溶出效果，所以 pH 值越低溶出效率越好[1]，其中以 0.3% (w/v) 最佳，溶出效率接近 100%。而銅在本研究中的溶出亦有不錯之效率，但由於銅與有機物有很強的結合能力[4]，所以銅的溶出效果不及錳及鋅的溶出效果；銅在硫粉添加量 0.3% (w/v) 中溶出高達 85%，結果相當理想，雖然銅易與有機物結合，但在 pH 值低於 2 的環境下，且銅又是一種易於溶出的金屬，因此溶出的效果不錯。

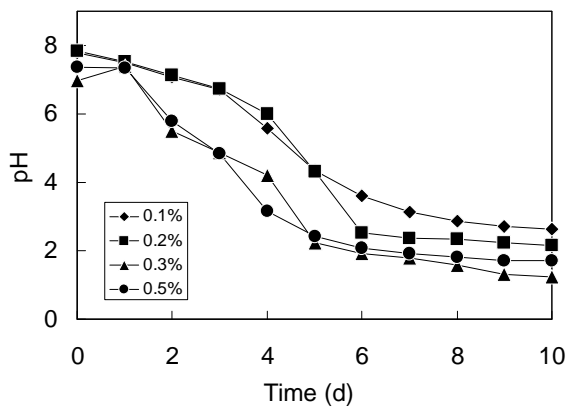


圖 1. SSDML 程序中 pH 值之變化情形

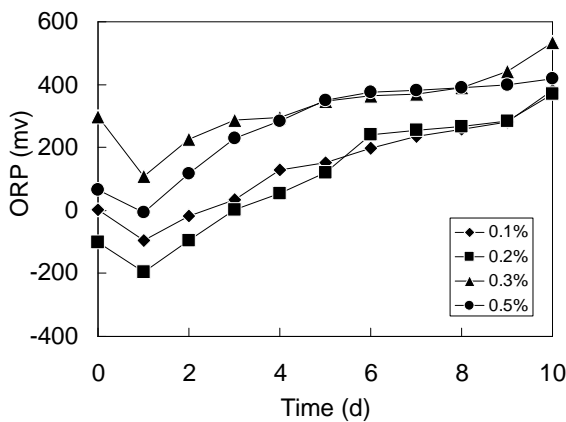


圖 2. SSDML 程序中 ORP 之變化情形

### (三) 有機物分解之情形

圖 4 為 SSDML 程序中污泥有機物分解之情形，由圖中可知，當元素硫添加濃度增加，污泥中有機物之分解效率隨之減少。當元素硫濃度增加時，pH 值降低速率變快，污泥中異營菌之活性與數量受到抑制，因而使有機物之分解受到影響，但在本程序中有機物分解之差異並不太大 (26-32%)。一般來說，下水污泥好氧消化之有機物分解效率可達 30% 左右[5]。

### (四) 菌相分析

在元素硫添加量 0.1% 時，由 Bacteria

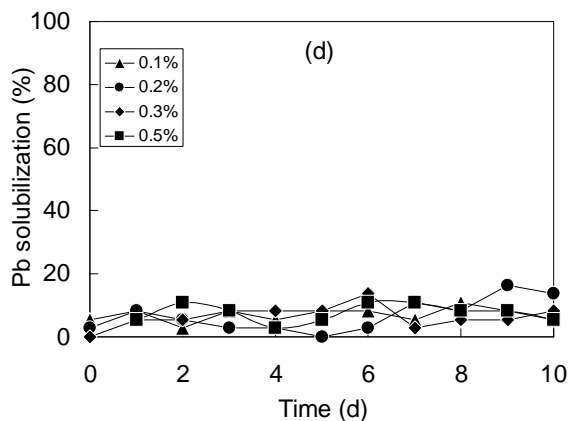
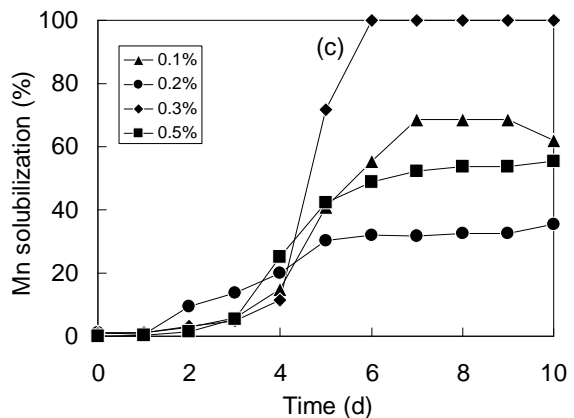
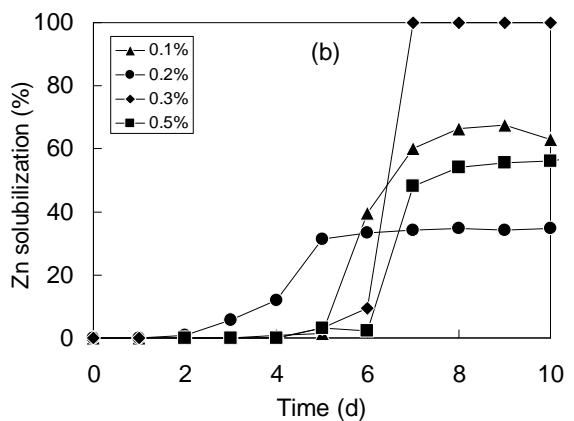
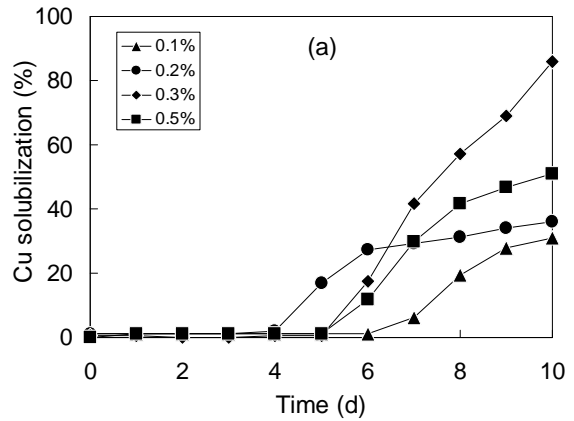


圖 3. SSDML 程序中重金屬之溶出情形

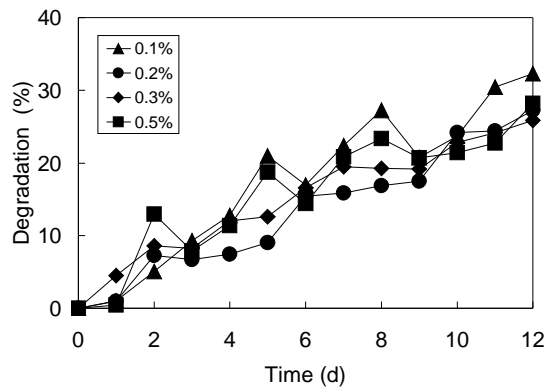


圖 4. SSDML 程序中有機物之分解情形 domain 菌數 (圖 5) 監測值可發現在此條件下 Bacter adomain 變化並不大, 介於 40-60%間。元素硫添加量 0.5%時, Bacteria domain (圖 6) 介於 35-55%間, 並未有大量生長, 但就菌群分佈而言確有大幅度的變動, 如 *T. thiooxidans* 和 *T. ferrooxidans* 第 0 天為  $3.2 \pm 1.0\%$  及  $3.6 \pm 1.0\%$ , 到反應結束時, 變為  $24.6 \pm 3.8\%$  與  $38.6 \pm 6.2\%$ 。在元素硫添加量為 0.1%時異營菌監測方面 (圖 5),  $\alpha$  subclass of Proteobacteria 在第 0-8 天時數目介於 8-12%間, 並未有大幅度的生長現象, 在第 8 天後隨 pH 值下降而逐漸減少, 在反應結束時約佔系統總菌群的  $4.6 \pm 1.2\%$ 。  $\beta$  subclass of Poteobacteria 在第 4 天後由於 pH 值下降至不適合中性異營菌生長之環境, 使得此菌群逐漸減少, 反應結束時約佔系統總菌群的  $1.7 \pm 0.2\%$ 。  $\alpha$ 、 $\beta$  subclass of Proteobacteria 大多屬於異營菌。而 *Acidiphilium* genus 在本系統中所有監測值皆小於 1%, 顯示此一菌群並非主要菌種 *T. thioparus* 在第 6 天後因 pH 值下降至不適合此菌生長而使得數目逐漸減少。在元素硫添加量 0.5%異營菌監測方面 (圖 6),  $\alpha$  subclass of Proteobacteria 在第 2 天後隨 pH 值下降而有逐漸減少的現象, 到反應結束約佔系統總菌群的  $1.0 \pm 0.4\%$ 。  $\beta$  subclass of Proteobacteria 並未有發現有大幅度的生長現象, 到反應結束僅佔系統總菌群 1%以下。由此可知, 並非  $\alpha$   $\beta$  subclass of Proteobacteria 菌群對有機物行分解作用而達到污泥好氧消化目的。 *Acidiphilium* genus 也並未發現其生長現象。元素硫添加量 0.5%時, pH 值下降迅速, 到第 3 天已

在 pH 5 以下, 在此 pH 下不適合 *T. thioparus* 生存, 所以 *T. thioparus* 逐漸減少, 在第 10 天已經小於 1%。

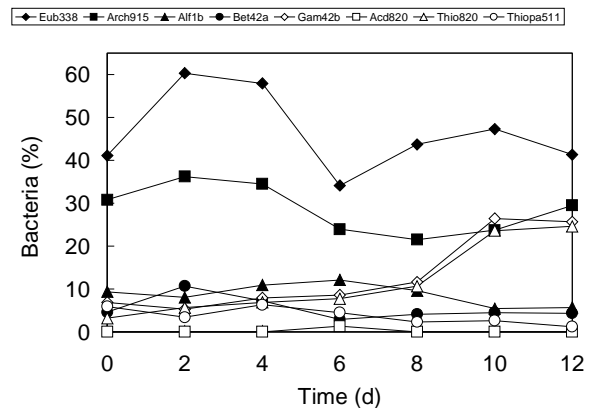


圖 5. SSDML 程序中菌相之分析 (S = 0.1%)

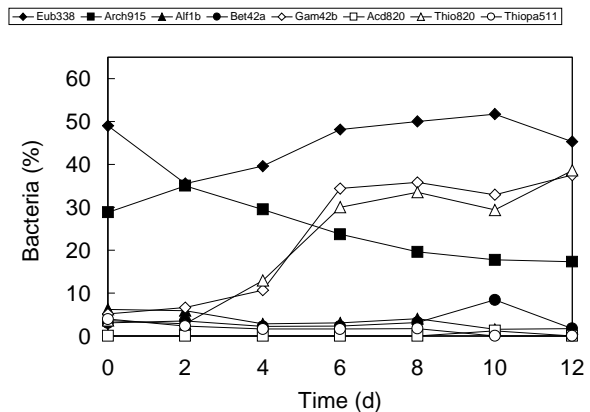


圖 6. SSDML 程序中菌相之分析 (S = 0.5%)

## 五、參考文獻

- [1] Chen, S. Y., and J. G. Lin, "Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH," *Chemosphere*, 44, pp. 1093-1102(2001).
- [2] Tyagi, R. D., J. F. Blais, N. Meunier, and H. Benmoussa, "Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of sludge solids concentration," *Water Research*, 31, pp. 105-118(1997).
- [3] Tyagi, R. D., J. F. Blais, B. Boulanger, and J. C. Auclair, "Simultaneous municipal sludge digestion and metal leaching," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 28, pp. 1361-1379(1993).
- [4] Tyagi R. D., "Microbial Leaching of Metals from Municipal Sludge: Effects of sludge Solid Concentration," *Process Biochemistry*, 27, pp. 89-96(1992).
- [5] Tyagi R. D., N. Meunier, and J. F. Blais, "Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching-effect of temperature," *Applied Microbiology and Biotechnology*, 46, pp. 422-431 (1996).

