

污泥同時高溫好氧消化與金屬溶出技術之可行性研究

陳勝一¹、邱建銘²、潘勝賢³

¹ 國立高雄第一科技大學環安系助理教授

² 國立交通大學環境工程研究所博士生

³ 國立高雄第一科技大學環安系碩士生

摘要

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，預計未來每年將有數量龐大之污泥產生，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。存在於污泥中之危害性污染物質則可能是污泥於再利用與資源化過程中重要考量因素之一，污泥中有害物質處理技術之選用，將是污泥再利用與資源化中相當重要之工作。本研究之目的主要在探討利用可回收之顆粒（片狀）硫於污泥同時高溫好氧消化與金屬溶出程序之可行性，藉由高溫硫氧化菌之產酸能力與高溫異營菌之有機物氧化作用，使污泥安定化及無害化，以達污泥資源化及再利用之目標。研究結果顯示，經過 30 天之操作時間後，pH 可降低至 2.5 以下，污泥中固體物及有機物之分解效率可達 50% 以上。另外，在重金屬之去除方面，經此程序處理後，污泥中銅、鋅、錳及鎳之去除效率可達到 80% 以上，而鉛之去除效率較差，約只有 50% 左右。同時亦可發現處理後污泥之脫水特性亦有改善之現象。整體而言，本研究中之片狀硫可適用於污泥同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中，其處理效率與使用表面積較大之硫粉相差不大。

關鍵詞：污泥、生物溶出、重金屬、好氧消化、顆粒硫

一、前言

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，根據資料顯示，預期至民國 98 年台灣地區污水下水道普及率將達 33%，屆時所產生之下水污泥餅量預估達每日 4 萬公噸，年產量相當於 1 千 6 百餘萬公噸（潘等，1998）。預計未來每年將有數量龐大之污泥產生，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。

污泥若未經過妥善的處理與處置，充其量只能以廢棄物的形式加以棄置，而過去均將污泥視為廢棄物，處理方法不外乎直接掩埋或焚化。焚化法為廢棄物減

積的最佳處理方法，但容易造成空氣污染與能源耗損等問題，操作成本亦相當昂貴，且為焚化廠附近民眾接受度最低的方法，因此在推行上所遭遇之阻力較大；掩埋法的應用則受限於台灣地小人稠及衛生掩埋廠址不易選擇等問題，再加上廢棄污泥中之污染物質可能滲入地下水層，直接威脅地下水之使用安全，因此較不適合台灣之環境。事實上，選擇一安全、經濟之污泥處理與處置方式為目前世界各國之重要課題。「廢棄即是垃圾，回收便是資源」，即使是廢棄物也是可以回收成為資源，此觀念才是永續的真義，亦是當前廢棄物處置的主要目標。由於污泥可視為一種相當重要的資源，特別是污泥中所富含之碳氫有機物質與氮磷營養鹽，若經適當之處理，應具有極高之利用價值，將可應用於農地利用或土壤改良之用，此不但能達到資源回收目標，同時對於廢棄污泥之減量有極大助益。因此污泥之有效資源化與其永續利用為近年各國正極力拓展廢棄物管理之最終目標。然而存在於污泥中之危害性污染物質則可能是污泥於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質時，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。以往在處理含過量重金屬污泥時，大都採用萃取法或固化／安定化法等傳統技術，這些技術在使用上之主要缺點，是處理效果不佳及處理成本過高 (Rulkens *et al.*, 1995)。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。

以往在重金屬生物溶出法之相關研究中所處理目標物大都屬於低有機物含量之物質，如礦渣、礦石及底泥等 (Chen and Lin, 2004; Acar *et al.*, 2005)。同時，其所植入之菌種皆為純種之中溫自營性硫氧化菌，不含有機物異營菌，因此完全偏重於固態物質之重金屬生物溶出方面，對於系統中有機物之氧化皆無著墨。日後，由於有研究以有機物含量較高之污泥進行重金屬生物溶出，而且所植入菌種為經馴養過後之污泥原生混合菌種 (indigenous bacteria)，其中亦包含有機物異營菌，因此逐漸對於污泥重金屬生物溶出程序中有機物分解開始有較多之探討，使得原本專注於重金屬去除之污泥生物溶出法同時具有重金屬溶出及有機物消化作用，如此便有同時污泥好氧消化與重金屬溶出程序之研究。由於上述原因，使得至目前為止有關於同時污泥好氧消化與重金屬溶出程序之研究並不多見。然而，上述之重金屬生物溶出技術或同時污泥好氧消化與重金屬溶出程序之操作溫度大多屬於中溫性之處理技術 (操作溫度介於 20 至 45°C)，對於污泥中有機物之消化分解及金屬去除之效率與速率，甚至於致病菌或病原體之消滅效果而言，有時會處理不佳之情形產生。一般而言，污泥之高溫好氧消化 (thermophilic aerobic digestion) 程序 (操作溫度高於 45°C)，其優點為可同時達到高度穩定化及降低病原體數量之效果，並將污泥轉化為美國聯邦法規所規定之 A 級生質固體物 (Class A biosolids)，使處理後之污泥可運用在其他如農業用途等。本研究之目的在於探討並建立經濟且可行性之污泥高溫同時好氧消化與金屬溶出程序，希望同時利用高溫硫氧化菌之產酸能力與高溫異營菌之有機物氧化作用，使污泥安定化及無害化，以達污泥資源化及再利用之目標。

二、方法與步驟

1. 污泥性質分析

本文中所研究之污泥係採自採取北部某養豬廢水場厭氧處理單元所產生之廢棄厭氧污泥，去除石塊及雜質，再經過 20 mesh 篩網過篩後儲存於 4°C 的冷藏櫃中。取部分樣品進行 pH 值、有機物及重金屬等基本項目分析，以瞭解污泥之組成特性。表 1 為本研究中所取得污泥之基本性質，由表中可看出，污泥中有機物含量 (VS) 相當高，大約佔總固體物的一半；污泥中含量最多之重金屬為鋅，其次為錳及銅，而鎳與鉛含量都相對的較低。

表 1. 污泥之基本性質

Property	Value
TS (% w/w)	6.4±0.1
VS (% w/w)	3.1±0.1
SS (mg/L)	55420±950
VSS (mg/L)	26400±530
Metal (mg/kg)	
Zn	3308±92
Mn	1824±56
Cu	1105±74
Ni	84±7
Pb	47±3

2. 菌種馴養實驗

本研究首先自台南安平污水處理廠取得廢棄活性污泥，然後將廢棄活性污泥本身所含有之嗜高溫微生物經適當之活化程序後作為菌種來源，因此在研究進行之前，須將所取得之污泥加以馴養，藉以活化污泥中高溫硫氧化菌及高溫異營菌，以利往後同時污泥好氧消化與重金屬溶出實驗之進行。在污泥馴養實驗中，污泥中高溫硫氧化菌及高溫異營菌之馴養方法為：各取 5 L 之廢棄活性污泥 (TS = 1%)，分別加入 0.5% (w/v) 之粉末狀硫及 5% (w/v) 之片狀硫 (1 cm (直徑) x 0.5 cm (厚))，在 55°C 之操作溫度、以及 200 rpm 之攪拌速度下，進行馴養。由於硫氧化菌於生長過程中，可將元素硫氧化產生酸，因此試驗中以 pH 值變化當作硫氧化菌生長與否之間接指標。當污泥之 pH 值降至 2.0 以下，即停止馴養。取出 5% 酸化污泥，加入另一含有同量硫粉或硫片之新鮮污泥中，繼續馴養。藉由重複上述步驟幾次後，即可培養出活性較大之高溫硫氧化菌及高溫異營菌，以作為後續實驗混合菌種之來源。另外，在使用硫片之馴養實驗中，將同時回收硫片以為後續實驗之使用。

3. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗

待馴養完成後即進行最主要之同時高溫污泥好氧消化與金屬溶出實驗，首先取 10 L 厭氧污泥樣品 (TS = 0.5%) 置入反應槽 (圖 1)，加入 0.5% (w/v) 之粉末狀硫或 2.75% (w/v) 之片狀硫，再加入經馴養後之 10% (v/v) 植種污泥，於溫度 55°C 及攪拌強度 200 rpm 之操作條件下進行實驗。實驗過程中以各類電極於均勻混合之反應槽中即時監測 pH 與 ORP 值變化，並取出適量之污泥樣品進行污泥有機物含量分析。同時將部份污泥樣品經高速離心作用後，分別檢測分析液相中硫酸鹽含量及重金屬濃度之變化情形。

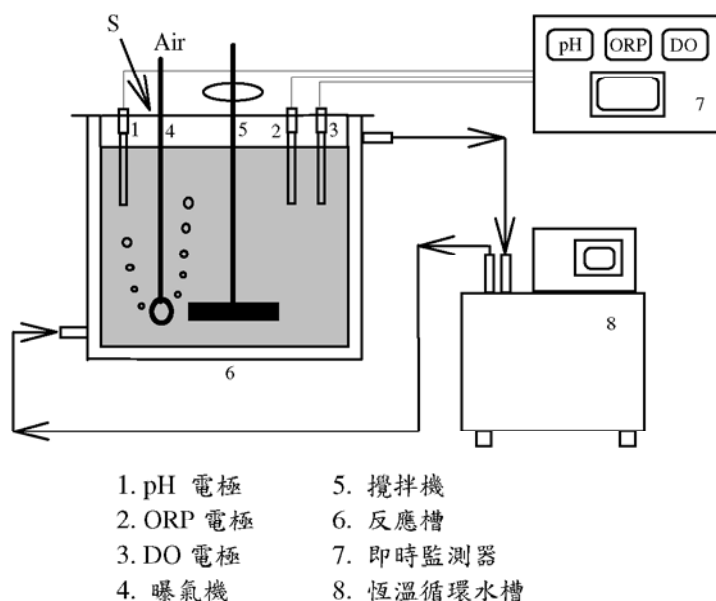


圖 1. 本研究中同時高溫好氧消化與金屬溶出之實驗裝置

三、結果與討論

1. 植種馴養實驗

圖 2 及圖 3 則為馴養實驗中污泥 pH 值之變化情形。由圖 2 中可以得知，在第一次使用硫片之馴養實驗中，經過 12 天之馴養後，污泥 pH 值約下降至 2.0 左右。然而經重覆馴養實驗後，污泥酸化速率有加快之現象，pH 值最快約可在 8 天後下降至 2.0。由此得知高溫硫氧化菌已適合於污泥中生長且可將元素硫或還原態之硫氧化成硫酸。相同的結果亦如圖 3 所示，在第一次使用硫粉之馴養實驗中，經過 12 天後，污泥 pH 值約下降至 2.0。經重覆馴養實驗後，pH 值最快約可在 7 天後下降至 2.0。由此可知，硫片之比表面積雖明顯比硫粉小，但是由於經過前次馴養實驗後所回收之硫片上已經吸附了相當數量之硫氧化菌，利用此硫片再重新進行污泥之馴養實驗時，可使馴養槽之生物濃度增加，縮短反應時間 (Chen *et al.*, 2003)。

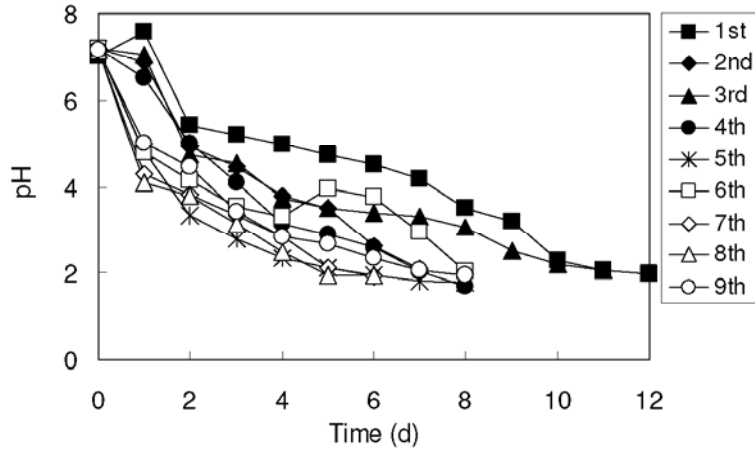


圖 2. 馴養實驗中 pH 之變化情形 (硫片)

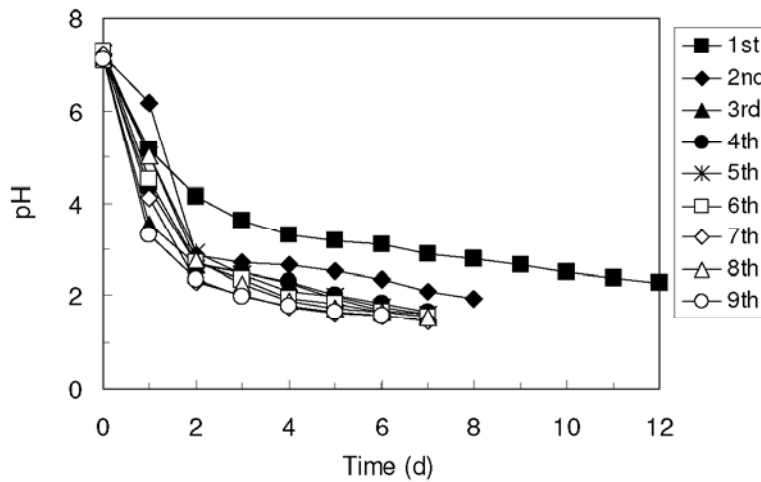


圖 3. 馴養實驗中 pH 之變化情形 (硫粉)

2. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中 pH 之變化

圖 4 為同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中污泥 pH 值之變化情形。同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中污泥 pH 下降，主要是因為硫氧化菌代謝硫化物及元素硫，產生硫酸根離子及氫離子而導致溶液中的 pH 下降。在本研究中，由於硫粉具有較大之比表面積可供硫氧化菌吸附以利硫氧化作用之進行，因此使污泥之 pH 值下降速率較硫片稍快，經 30 天之反應後，可使厭氧污泥 pH 下降至 2.3，而使用硫片之實驗中，厭氧污泥 pH 只下降至 2.6 左右。以上可知，以同時高溫好氧消化與金屬溶出程序處理厭氧污泥所需時間較廢棄活性（好氧）污泥（圖 2 及圖 3）長。大致而言，重覆使用回收之硫片於同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中所呈現之效果與高比表面積之硫粉相差不大。

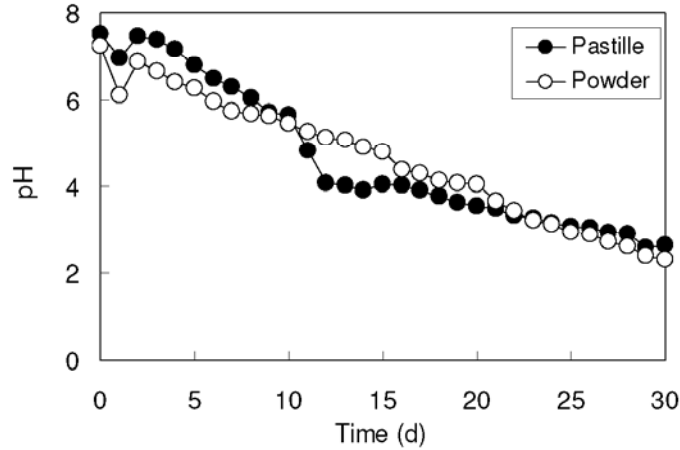


圖 4. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中 pH 之變化情形

3. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中硫酸根離子之變化

圖 5 為同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中硫酸根離子之變化情形。由圖中得知，硫酸根離子隨時間增加而增加，當使用硫粉於同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中，反應終止時溶液中約有 1980 mg/l 之硫酸根離子存在，而使用硫片時，溶液中之硫酸根濃度為 1370 mg/l。自圖 5 也發現使用硫粉時，系統中硫酸根生成速率明顯高於硫片。大致來說，反應後溶液中之硫酸根濃度約略與固體物含量呈現正比之關係 (Chen and Lin, 2001)，其生成速率分別為 46 mg/L/d (硫粉) 及 29 mg/L/d (硫片)。

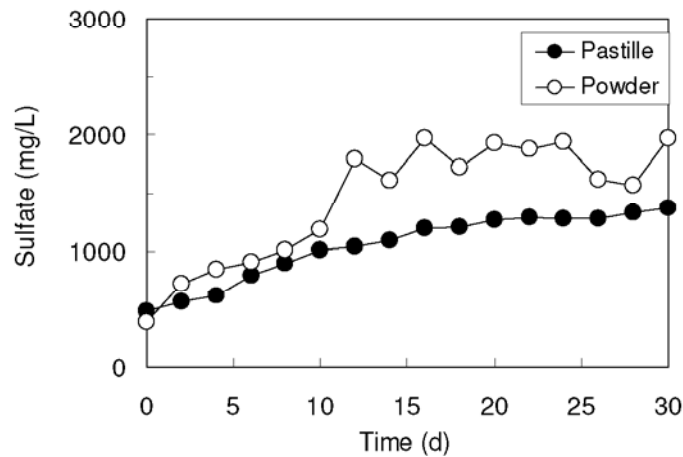


圖 5. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中硫酸根離子之變化情形

4. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中有機物之降解情形

圖 6 為同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中揮發性懸浮固體物 (VSS) 之降解情形，可以看出在同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中 VSS 有一定之降解程度，其中包括生物的分解作用與酸的溶解作用，此二實驗組中降解趨勢大致相同，在使用硫粉之實驗組中污泥 VSS 之降解百分比大約在 60% 左右，而使用

硫片之實驗組中，VSS 之降解百分比達 52%。由此可見同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中，對有機物的降解，並不遜於污泥好氧消化，甚至優於污泥好氧消化。

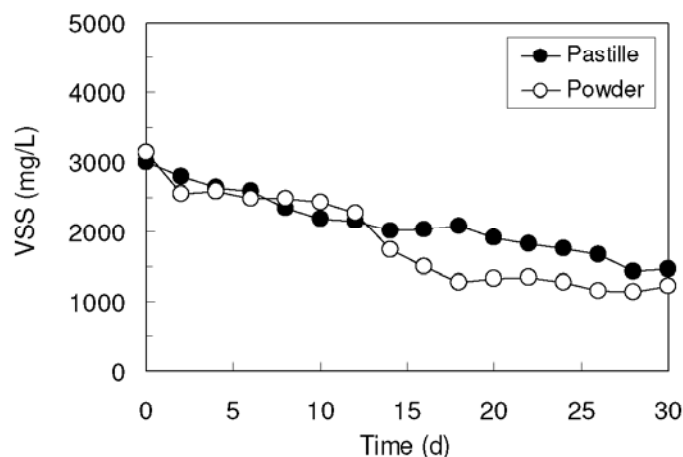


圖 6. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中揮發性懸浮固體物之變化

5. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中重金屬之溶出情形

圖 7 為同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中鋅之溶出情形。由圖中可知，經 30 天之反應時間後，對使用硫粉之實驗組而言，污泥中鋅之最大溶出效率為 89% 左右。而使用硫片之實驗組中，在實驗開始前 8 天內，鋅溶出有明顯之遲滯現象，但在實驗終了時，鋅最大溶出效率仍可達 80%，由此可知使用硫粉或硫片於同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中，二者間所造成污泥中鋅溶出之最大效率相差不大。另外從圖 8 至圖 10 中可知，在使用硫粉或硫片之同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中，錳、銅及鎳等三種金屬之溶出情形與鋅之溶出結果相類似。錳、銅及鎳之溶出效率皆可達 80% 以上，其中以錳之溶出效率最高 (94%)。另一方面，由於污泥中銅之溶出效率易受 pH 值影響，尤其是在低 pH 值時 (Chen and Lin, 2001)，因為使用硫粉及硫片之高溫好氧消化與金屬溶出實驗中最終 pH 值之差異 (圖 2)，污泥中銅之最高溶出效率因而呈現明顯之差異 (圖 9)，其分別為 96% 與 80%。另外，污泥中鉛之溶出情形如圖 11 所示，由於在同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中因為鉛與硫酸根離子形成溶解度較低之硫酸鉛 ($K_{sp}=1.62 \times 10^{-8}$)，通常鉛之溶出效率皆不佳 (Mercier *et al.*, 1996)，約只有 50% 左右。

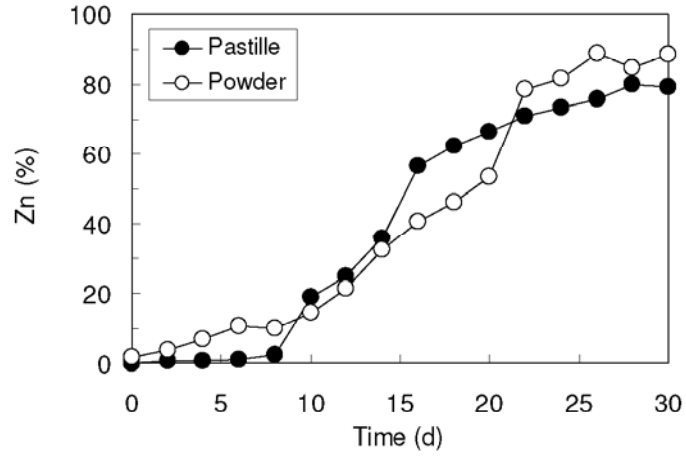


圖 7. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中鋅之溶出情形

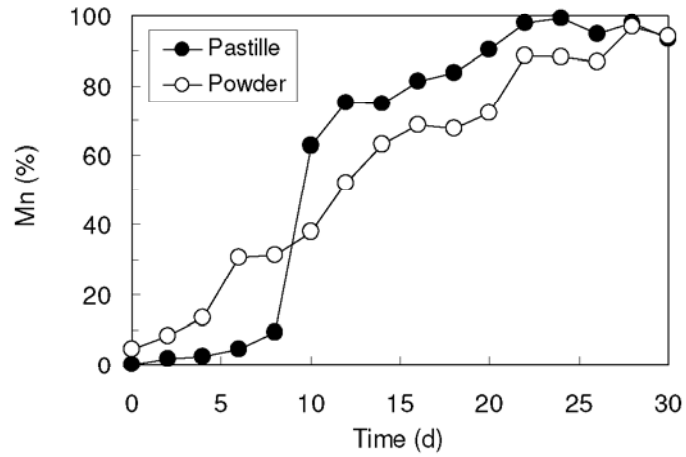


圖 8. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中錳之溶出情形

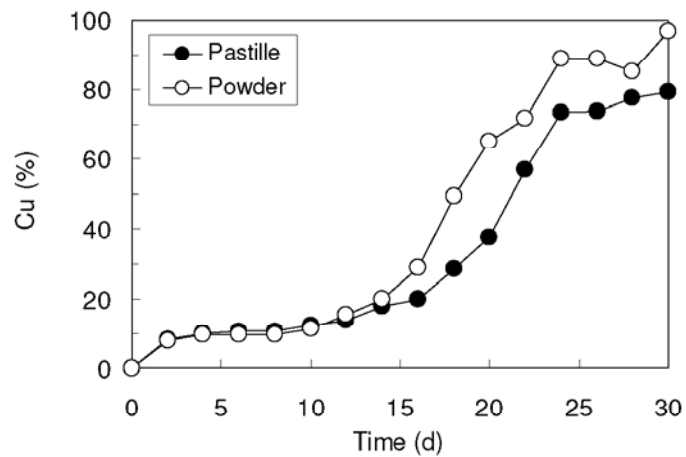


圖 9. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中銅之溶出情形

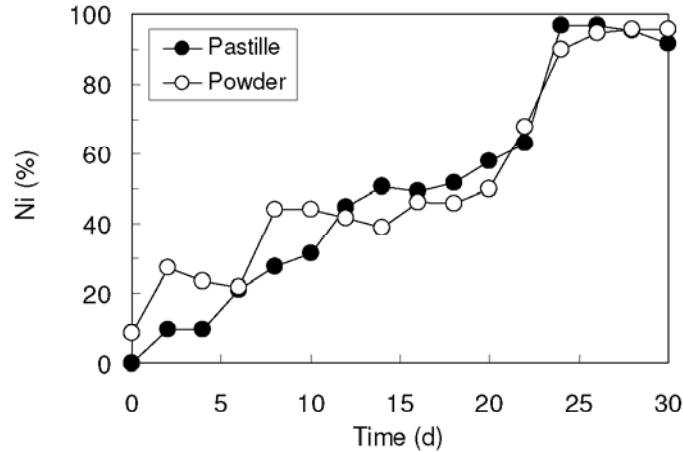


圖 10. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中鎳之溶出情形

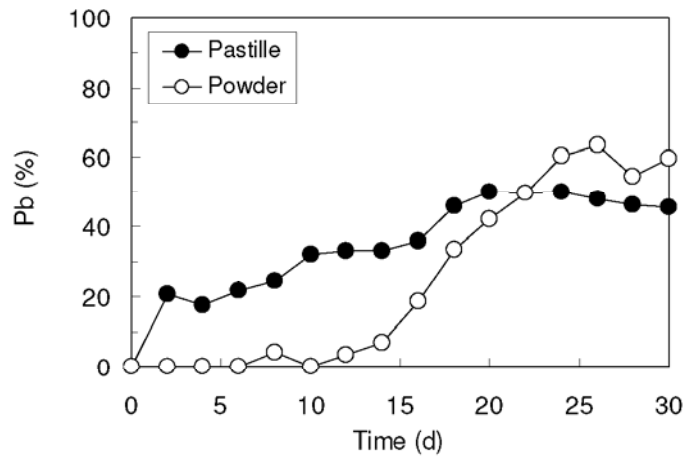


圖 11. 同時高溫好氧消化與金屬溶出實驗中鉛之溶出情形

四、結論

經由本研究之實驗結果可以得到以下之結論：

1. 經反覆之馴養實驗，可培養出活性較高之高溫硫氧化菌，以利後續高溫同時好氧消化與金屬溶出實驗之進行。
2. 本程序除可有效將污泥中之重金屬去除外，好氧消化亦有不錯之效果。
3. 除鉛外，污泥中銅、鋅、錳及鎳皆可有效溶出，溶出效率可達到 80% 以上。污泥中重金屬溶出效率高低依序為錳 > 鎳 > 鋅 > 銅 > 鉛。
4. 利用硫片於同時高溫好氧消化與金屬溶出程序中除可當作高溫硫氧化菌基質外亦可作為高溫硫氧化菌固定化之擔體，且可以反覆利用，可大幅減少污泥中硫之殘留量，減少操作成本。