

行政院國家科學委員會專題研究計畫年度成果報告

水產廢棄物回收作為污泥調理劑之可行性探討

Investigations of Feasibility of Using Recycled Fishery Processes Wastes as Sludge Conditioners

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號： NSC-89-2211-E-041-002

執行期間： 88 年 8 月 1 日 至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人： 李得元

共同主持人： 荊樹人、林瑩峰

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位： 嘉南藥理學院環境工程衛生系

中 華 民 國 8 9 年 1 0 月 1 5 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告
水產廢棄物回收作為污泥調理劑之可行性探討

Investigations of Feasibility of Using Recycled Fishery Processes Wastes as Sludge Conditioners

計劃編號：NSC-89-2211-E-041-002

執行期限：88年8月1日至89年7月31日
主持人：李得元副教授 協同主持人：荊樹人、林瑩峰副教授
嘉南藥理學院環境工程衛生系
E-mail: leedy@mail.chna.edu.tw.

中文摘要

在廢水處理廠中，常添加之污泥化學性調理劑是鋁鹽或鐵鹽，但添加後會使整體之pH值下降，造成混凝效果不佳，因此常需配合鹼劑使用。水產廢棄物（如蠔殼、蝦殼、烏賊骨）中含有大量的碳酸鈣，可當鹼劑使用；若於污泥調理同時加入適量蠔殼，不但可調整整體污泥之酸鹼度、也可充當物理性調理劑，如此不但可增加污泥脫水速率、減少混凝劑之添加量，亦可降低廢棄蠔殼之產量。本研究即以廢棄蠔殼、蝦殼、烏賊骨作為物理性調理劑配合化學性調理劑，探討其等對污泥脫水效率之影響，並期達成廢棄物回收再利用之目的。結果顯示，曝氣消化後有利於污泥脫水；單獨添加硫酸鋁、氯化鐵無法使污泥抽濾脫水形成污泥餅；蠔殼、烏賊骨之添加使pH值回升、凝聚效果佳、脫水順暢。兩者混合使用後，硫酸鋁或氯化鐵用量(1-3.5 g/300 ml 污泥)愈多脫水效率愈佳；蠔殼及烏賊骨明顯改善脫水效率、但用量需適宜，而蝦殼僅能發生些微之空間架構劑作用；蠔殼、烏賊骨粒徑（10 mesh 以下-30 mesh 以上）對脫水效率之影響不明顯。

關鍵詞：污泥調理、鹼劑、廢棄物回收、蠔殼、烏賊骨

英文摘要

Alum and ferric chloride are commonly used chemical coagulants for sludge conditioning. However, their addition can result in pH decrease of the bulk liquid and increase of the content of soluble solids. Hence, it is necessary to add the alkaline agent into the sludge, such as carbonate. The seafood waste, such as oyster shell and internal bone of squid, contains large amount of carbonates. The suitable addition of these waste solids will not only adjust the pH value of the bulk liquid, but also can be used as physical conditioners. Therefore, the dose of chemical can be reduced, the dewatering rate would be increased, and the treatment of seafood waste would be decreased. In this study, oyster shell, shrimp shell and internal bone of squid were used as the physical conditioners to investigate the effects on sludge dewatering and to evaluate the applicability of reusing seafood waste. The result showed that adding chemical conditioners alone caused noticeable pH decrease and result in a conditioned sludge with poor filterability. The addition of oyster shell or internal bone of squid to chemically preconditioned sludge could efficiently improve sludge dewatering. This result was due to availability of alkaline solids and skeleton builder provided by these two waste solids. The effect of shrimp shell and various particle size of oyster shell and internal bone of squid on the sludge dewatering was not the obvious.

一、前言

廢(污)水處理廠之廢(污)水處理過程中產生大量的污泥，由於廢水處理程序中所產生之污泥具體積大、固含量低及含水率高的特性，因此污泥產生後需再加以調理。傳統污泥調理劑是以鋁鹽與鐵鹽為主，但其等加入後，易造成整體溶液之pH值下降，須以鹼劑，如石灰，配合。多醣類高分子的幾丁聚

醣(chitosan)乃由幾丁質(chitin)，普遍存在於甲殼類屬的海水性無脊椎動物（如蟹、蝦等）殼及真菌之細胞壁中，去乙醯基化後露出胺基所形成^[1]，可在pH低於6.5之水溶液中帶正電荷，且具有高密度之陽電性電荷，能迅速、有效地捕捉帶陰電性的有機物質、微生物及懸浮固體，可作為凝集劑（coagulant），已多所應用於廢水處理之物化程序^[2-7]，並且亦使用於污泥調理，使污泥

凝聚顆粒變大，增進污泥脫水之效率^[8、9]。物理性調理劑 (physical conditioner) 在污泥溶液中不會進行化學作用，其作用乃是在污泥中形成堅固、不可壓縮、且可透水性之空隙或間隔，強化污泥結構及增加空隙率，以增進脫水速率，亦可稱為空間架構劑 (skeleton builder)。物理性與化學性調理劑各有不同的作用、特性及優缺點。若將物理性調理劑配合化學性調理劑共同使用，雙效調理 (dual-conditioning)，則預期化學調理劑可幫助污泥形成較大顆粒、物理調理劑可強化污泥空隙結構，增加水的穿透力，因而污泥之脫水效率可能比化學或物理調理劑個別使用時還高；同時，由於此互補增強之效益，可降低彼此之計量，減少化學調理劑之使用成本及減輕使用物理調理劑增重之問題^[10-17]。水產廢棄物 (如蠔殼、蝦殼、烏賊骨等) 為沿海地區到處可見之廢棄物，其中含有大量幾丁質與碳酸鈣，可當物理性調理劑及鹼劑使用，亦可作為骨架性物質與調理劑。本研究即探討幾丁聚醣、硫酸鋁、氯化鐵作為化學性調理劑，配合蠔殼、蝦殼、烏賊骨作為物理性調理劑及鹼劑對污泥脫水效率之影響。

二、 實驗設備與步驟

} 實驗設備計有：總懸浮固體 (TSS) 與污泥容積指數 (SVI) 量測設備、pH 計、杯瓶試驗儀 (Jet test meter)、污泥餅壓製機與污泥比阻抗測試設備、抽風櫃。

} 步驟：

(1) 污泥之基本性質：總懸浮固體 (TSS)、污泥容積指數 (SVI) 與 pH 量測：

實驗前，至台南縣善化鎮成功啤酒廠廢水處理廠，採取好氧消化沉澱池之污泥，當污泥到達實驗室時隨即進行 TSS、SVI 與 pH 等項目之量測。先從桶子中倒出做 SV_{30} 所須的體積 1000ml，倒入測量污泥容積指數專用的倒三角量筒內，至刻度線，開始計時，30 分鐘後記錄污泥沉降的高度值，此值為 SV_{30} ；另取兩個 5ml 之污泥分別進行 TSS 及 MLSS 之量測；並測原污泥之 pH 值，其原污泥性質如表一所示。

(2) 杯瓶試驗 (Jet test)：

取出原污泥 1600ml 倒入 2000ml 的燒杯中，均勻攪拌後，測其原污泥 pH 值，記錄之。以低濃度的硫酸來預調控制之 pH 值，在均勻攪拌中加入，以使整杯的 pH 值達分佈平均且達預計之 pH 值。準備數個 500ml 的燒杯，置於瓶瓶試驗台上，每杯倒入 300ml 上述污泥，加入計劃濃度的調理物質。將此置於杯瓶試驗儀，先以高速攪拌一下，以使

混合均勻，再以 120rpm 攪拌 5 分鐘，隨後以 60rpm 攪拌 10 分鐘，結束後靜置，以利後續之污泥壓製。

(3) 污泥餅壓製與污泥比阻抗測試：

量取 300ml 已調理過之濃縮污泥注入底部附有慮布之圓柱槽內，當開啟真空幫浦抽水時，污泥中之水份會透過慮布排出形成過濾液，記錄抽氣時間與過濾液體積，抽至無法抽出濾液為止。

(4) 污泥餅乾燥率：

污泥餅形成後，稱取濕污泥之重，然後置於抽風櫃中風乾，每日量測剩餘重，記錄水份減少之情形直至污泥餅達恆重為止。

三、 結果與討論

本研究用幾丁聚醣、硫酸鋁、氯化鐵作為化學性調理劑，配合蠔殼、蝦殼、烏賊骨作為物理性調理劑及鹼劑，在不同粒徑及不同克數之蠔殼、蝦殼、烏賊骨實驗條件下，獲得污泥脫水速率及污泥餅乾燥速率，結果如下述：

(一) 原污泥之性質

由成功啤酒廠的沉澱槽所取回之污泥，其原始污泥性質，會影響到後段調理，所取回之污泥狀況很多，如連續數日下雨、脫水機故障多天、底泥已完全厭氧化等，pH 值分佈在 6 至 7.5 間、TSS 分佈於 10000 與 30000 間、SVI 則在 25 至 80 之間；又所取回之污泥於實驗室曝氣，pH 值與 TSS 會下降，而 SVI 提昇，其中所含有機物仍有部分會消化分解，造成固含量會下降，污泥性質很不穩定，因此實驗結果之比較與評估均以當天為主，即所要觀察之參數改變之關係，僅以同一批次之實驗結果作比較與討論。

(二) 蠔殼為物理性調理劑

(1) 不同蠔殼添加量

固定污泥預調 pH(4)、鋁鹽添加量 (2g)、蠔殼粒徑 (30mesh 以下)，不同蠔殼添加量之各項實驗結果為：鋁鹽加入後，pH 值會下降；但添加不同量之蠔殼後，pH 值可回升，視所加蠔殼量而定，愈多回升愈大。蠔殼用量 (3~4g/300ml 污泥) 有較好之脫水速率，但如果再增加蠔量，則有反效果，但仍比不加蠔殼之脫水效率要好；對污泥餅乾燥速率之影響不大，但有加仍比不加好。因此可知，蠔殼與鋁鹽混合使用，蠔殼若不使用過量，可成為良好的鹼劑，使鋁鹽的混凝效果更加顯著。又未加蠔殼濾出前後之濾出液之 pH 值並無變化、濾出液體積較多、純濕污

泥餅較輕；而有添加蠔殼者，其濾液之 pH 值較抽濾後之 pH 值為高、濾出液體積較少、純濕污泥餅較重，其原因為鋁鹽已離開水體，不再使 pH 值下降、蠔殼的加入具有吸水作用，因濾出液重與純濕污泥餅重之和及最後之純污泥餅乾重，各樣品間相差不大。

(2) 添加不同蠔殼粒徑

蠔殼與鋁鹽用量固定、添加不同蠔殼粒徑對 pH 值的影響依之顆粒大小而有別，即粒徑較小者(30 mesh 以下), pH 值回升較多外，其餘粒徑較大者(大於 30 mesh 者), pH 值回升相對較小，此乃因粒徑大，蠔殼中之鈣鹽解離較小，無法發揮鹼劑作用；而對污泥脫水效率與污泥餅乾速率之影響並不明顯，但仍比不加蠔殼之脫水效率要好；濾出液 pH 值，除粒徑小者(30 mesh 以下)會上升外，其餘粒徑較大者及未加蠔殼均無大變化；濾出液體積與純乾污泥餅重亦無明顯差異、但純濕污泥餅重隨粒徑之變大而減輕，此可能為大顆粒存在於污泥間，其相對的孔隙變大、又蠔殼本身之孔隙也多，在真空抽濾時發揮濾水的功能。

如前文所述，污泥經由長時間曝氣後，其中所含固含量會下降，對污泥脫水速率及污泥餅乾速率之影響不大，但脫水時間則會縮短許多，由此可知，經由曝氣消化後有利於污泥脫水及污泥餅乾燥。

(3) 不同化學性調理劑

本研究中所選用之化學性調理劑有幾丁聚醣、硫酸鋁、氯化鐵，其中幾丁聚醣是取其天然聚合物之特性，另配合傳統調理劑硫酸鋁與氯化鐵作比較。

A. 添加幾丁聚醣

選用幾丁聚醣是取其天然聚合物之特性，使用後不但不會造成污泥受污染，後續應用更為寬廣；而其來源是取自海產甲殼類屬之殼，海產廢棄物中亦含有該類物質，因此同時加入可能會有加成效果。

實驗結果發現，固定幾丁聚醣用量，蠔殼的加入會微提高 pH 值，添加量愈多，pH 值僅會微量上升；脫水效率會因加入蠔殼而加快、但受添加量影響較小。固定幾丁聚醣與蠔殼用量，蠔殼粒徑的改變，對 pH 值與脫水效率影響不大。

B. 添加硫酸鋁

添加鋁鹽量愈多，pH 值會微量下降，但仍在 5 左右，適合鋁鹽之污泥調理範圍；而濾出液 pH 值亦微量下降；濾出液體積不受影響；在所選用量範圍(1~3.5g/300ml 污泥)，

鋁鹽用量愈多，污泥脫水效率越佳；污泥餅乾速率則是添加較多鋁鹽，其污泥餅有些微呈現較高的乾燥速率，但整體而言差異不大。

C. 添加氯化鐵

只添加氯化鐵，pH 值會明顯下降，接近於 2(1 - 4g FeCl₃/300ml 污泥)，添加量愈多，pH 值會下降愈大，混凝效果很差，抽濾幾乎不能成餅；在所選用量範圍，氯化鐵用量超過 1g，對污泥脫水效率無明顯影響，氯化鐵用量可能不夠。加入蠔殼雖然會提高 pH 值，但不同蠔殼用量與粒徑對污泥脫水效率之影響無法得到順序關係。

(三) 蝦殼為物理性調理劑

目前幾丁聚醣絕大部份是由蝦殼提煉，因此兩者之類似性會較高，但加入 5 g 不同粒徑之蝦殼，pH 值無明顯改變，污泥脫水效率有比沒添加好、但與粒徑大小無關，仔細觀看蝦殼之外觀，其為一膠質透明體，乾燥以後不易溶於水，故在實驗過程不起化學作用，只能當物理性調理劑之填充作用，因而才有上述結果。

(四) 烏賊骨為物理性調理劑

烏賊骨為另一類之海產廢棄物，其白色之骨幹易於折斷及壓碎成粉末狀，主要成份以石灰為主，除作為物理性調理劑外，亦可當成鹼劑使用。

添加不同烏賊骨量之各項實驗(300ml 之污泥添加鋁鹽 3 克、烏賊骨粒徑為 30mesh 以下、預調 pH 為 4，烏賊骨量 0 至 8 克)結果指出：烏賊骨的加入確實提高 pH 值，對污泥脫水效率改善許多，但其添加量之多寡對整體污泥脫水無明顯作用。

添加不同烏賊骨粒徑之各項實驗(300ml 之污泥添加鋁鹽 3 克、烏賊骨量 3 克、預調 pH 為 4，烏賊骨粒徑為 10 至 30mesh 以下)結果指出：除 30mesh 以下之烏賊骨加入會明顯提高 pH 值外，其餘各粒徑之烏賊骨只提高些微 pH 值；但對污泥脫水效率之影響則不明顯。

上述結果可藉觀看烏賊骨之外觀得到解釋：烏賊骨為一板型，其中一面為膠質層被覆，特別硬，當進行破碎時，此層不易破裂，其他部分以手指抽揉即可成為粉末，以粉碎機破碎後篩分，發現 30mesh 以上之顆粒大部份均含此膠質層，此為不溶於水者，因此加入污泥後，pH 值只些微提高；但對污泥脫水效率之影響則不會因顆粒大小而有所差

異，此乃因大顆粒存在於污泥間，其相對的孔隙變大，在真空抽濾時發揮濾水的功能，而將無法提高 pH 值而造成混凝不良之效果抵消，故呈現之污泥脫水效率影響不明顯。

添加不同鋁鹽量之各項實驗(300ml 之污泥添加鋁鹽 1-3.5 克、烏賊骨量 4 克、預調 pH 為 4 及 5，烏賊骨粒徑為 30mesh 以下)結果指出：添加鋁鹽量愈多，pH 值逐漸下降，但仍維持在 6 左右，適合鋁鹽之污泥調理範圍；濾出液體積均在 210ml 左右；鋁鹽用量愈多，污泥脫水效率越佳；預調 pH 為 5 之污泥脫水效率較佳。

四、 參考文獻

1. Knorr, D. (1986) Nutritional Quality, Food Processing, and Biotechnology Aspects of Chitin and Chitosan: A Review. *Process Biochemistry*, June, 90-92.
2. Selmer-Olsen, E., Ratnaweera, H. C., and Pehrson, R. (1996) A Novel treatment Process for Dairy Wastewater with Chitosan Produced from Shrimp-Shell Waste. *Wat. Sci. Tech.*, **34**(11), 33-40.
3. Ganjidoust, H, Tatsumi, K., Yamagishi, T., and Gholian, R. N. (1997) Effect of Synthetic and Natural Coa-gulant on Lignin Removal from Pulp and Paper Wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(2-3), 291-296.
4. Yoshida, H, Fukuda, S., Okamoto, A., and Kataoka, T. (1991) Recovery of Direct Dye and Acid Dye by Adsorption on Chitosan Fiber – Equilibria. *Wat. Sci. Tech.*, **23**(9), 1667-1676.
5. Deans, J. R., and Dixon B. G. (1992) Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by Novel Bio-polymers. *Wat. Res.*, **26**(4), 469-472.
6. Guibal, E., Saucedo, I., Jansson-Charrier, M., Delanghe, B., and Cloirec, P. Le (1994) Uranium and Vanadium Sorption by Chitosan and Derivatives. *Wat. Sci. Tech.*, **30**(9), 183-190.
7. Sun, W. Q., Moas, M. S., and Wallace, K. K. (1992) Tyrosinase Reaction/Chitosan Adsorption for Removing Phenols from Wastewater. *Biotechnol. Progress.* **8**. 179-186.
8. Bough, W. A., "Chitosan—A Polymer from Seafood Waste, for use in Treatment of Food Processing Wastes and Activated Sludge. *Process Biochemistry*", Jan/Feb, 13-16. (1976)
9. 李得元，"啤酒廠污泥再利用之探討"，嘉南藥理學院專題研究期末報告，CNEN-87-001，1998

10. Jaime Benitez, Abraham Rodriguez and Alejandro Suarez, "Optimization Technique for Sewage Sludge Conditioning with Polymer and Skeleton Builders", *Wat. Res.*, **28**(10), 2067-2073(1994)
11. Jonathan Zall, Noah Galil, and Menahem Rehbum, "Skeleton Builders for Conditioning Oily Sludge", *J. WPCF*, **59**(7), 699-706(1987).
12. 荊樹人，"對成功啤酒廠廢水處理後污泥脫水效率改進之探討"，國科會專題研究計畫成果報告，NSC-84-2211-E-041-002，1995.
13. Tay Joo Hwa and S. Jeyaseelan, "Conditioning of Oily Sludges with Municipal Solid Wastes Incinerator Fly Ash.", *Wat. Sci. Tech.*, **35**(8), 231-238(1997)
14. M. Smollen and A. Kafaar, "Investigation into Alternative Sludge Conditioning prior to Dewatering", *Wat. Sci. Tech.*, **36**(11), 115-119(1997).
15. 李祈煌、劉志成，1998，"雙重調理劑對污泥脫水行為之研究"，第十三屆類棄物處理技術研討會論文集，第 55-61 頁
16. 李得元指導，"物理性調理劑的顆粒大小對污泥脫水效率影響之探討"，八十八年度大專學生參與專題研究計畫，NSC-88-2815-C-041-011-E.
17. Jing, S. R., Lin, Y. F., Lin, Y. M., Hsu, C. S., Huang, C. S. and Lee, D. Y. Evaluation of Effective Conditioners for Enhancing Sludge Dewatering and Subsequent Detachment from Filter Cloth. *J. of Environmental Science and Health Part A*, **A34**(7), 1517-1531(1999)

五、 計劃成果自評

研究計劃中所選擇數種水產廢棄物蠔殼、蝦殼、烏賊骨物質磨碎之粉粒，作為物理性調理劑可提昇脫水效率、降低調理成本、強化污泥結構、可有效再利用水產加工業所產生的廢棄物、並可提昇脫水後污泥之再利用性(如堆肥、土壤改良劑等利用)，達成污泥與水產加工廢棄物共同處置的目的。

本年度之成果，初步完成一篇論文投稿於廿五屆廢水處理技術研討會。

六、 誌 謝

感謝行政院國家科學委員會之經費補助(計劃編號：NSC-89-2211-E-041-002)，使計劃工作得以順利完成，特此致謝。