

淨水污泥高分子調理機構之研究

廖于恆* 黃志彬**

國立交通大學 環境工程研究所

摘 要

在修訂放流水標準後，淨水廠污泥不經處理即予排放的作法已不可行。淨水污泥含豐富的水份。通常藉由添加高分子調理劑，可有效地增進淨水廠污泥的脫水性，以利其後的脫水作業。本研究以中性、陽離子性、陰離子性高分子調理劑及界達電位儀，探討高分子調理劑與污泥顆粒之反應機構。其反應機構如下：中性高分子調理劑僅有架橋作用；陽離子性與陰離子性高分子調理劑除了架橋作用尚有電性中和作用。另在探討流導電流儀使用在高分子調理劑量監控可行性的研究中發現，該儀器較適用於監控陽離子性高分子調理劑劑量。

一、前 言

天然水中的微粒，通常帶負電荷。由於彼此間的靜電斥力作用，使微粒穩定地懸浮於水中。傳統自來水廠淨水處理程序以混凝、沈澱、過濾、消毒為主。而混凝劑則用硫酸鋁為多。在適當的PH值與硫酸鋁劑量下，可破壞原本穩定的微粒懸浮系統，使得微粒與微粒得以結合成較大的膠羽（floc），而在沉澱池中沉降下來，達成固液分離的目的。而這些沉積於沉澱池的膠羽顆粒，即所謂的「淨水污泥」。

* 國立交通大學環境工程研究所研究生

** 國立交通大學 環境工程研究所副教授

淨水污泥沉積在沉澱池中一段時間後，就必須要清除。否則將影響淨水功能。以往淨水污泥大都未經處理即予排放，造成承受水體的污染。在日趨嚴緊的環保法令下，此種做法已不可為。淨水污泥的處理已刻不容緩。

於民國 80 年修訂的放流水標準中，將自來水廠廢水歸為「中央主管機關指定之事業廢水」。就自來水廠廢水性質及管制標準而言，其主要須處理項目為懸浮固體，亦即是如何使污泥脫水減積。

淨水污泥的性質隨原水水質、所用混凝劑種類、混凝操作等因素而變。但是其無機元素除鋁之來源為淨水處理過程中所添加之混凝劑外，其餘主要元素成份與流域土壤相似。且原水中鐵、錳、鋅、銅、鉻、鎘等元素在混凝沉澱後會殘留於污泥中。在有機物含量台北直潭淨水場污泥之揮發性成份為 3~5%，長興、公館則約為 8%。遠低於美國之 20~35%。

淨水污泥含水量極為豐富，約佔污泥體積 80% 以上。污泥所含水份，依性質可區分為自由水、氫鍵水、化學結合水等三大類。其中自由水可經由簡單之過濾沉澱，或低壓機械法分離。

一般淨水污泥處理程序為：淨水污泥→重力濃縮→化學調理→機械脫水→最終處置

上述程序中，重力濃縮步驟可將低有機性污泥之固體含量濃縮至 15~17%。化學調理步驟將直接影響到機械脫水之效率，是整個脫水處理之關鍵步驟。

污泥由採樣到實驗分析完成須要一段時間。此期間污泥性質是否會隨時間而變，是值得探討的課題。Knocke 及 Wakeland 認為污泥應在採樣 24 小時內完成分析工作。D'brien 與 Novak 則認為污泥採樣後一星期內須完成實驗。而 Christensen 與 Dick 則認為，為維持氫氧化鋁污泥恆定之脫

水性，應將其置於特定之容器中，定速攪拌3天。國內薛氏之研究指出，在進行實驗前若先將污泥放置2~3天，可維持其穩定性。

淨水污泥脫水性之難易程度，可以過濾比阻加以量化來判定。過濾比阻為過濾時濾液通過單位質量濾餅所產生之阻力。過濾比阻越大，污泥越不易脫水；反之，過濾比阻越小則污泥脫水越容易。在真空下過濾時，污泥脫水之難易程度與過濾比阻之關係如下：

過濾難易度	α_v 值 (m/kg)
非常容易	109
容 易	1010
中 等	1011
困 難	1012
非常困難	1013

α_v 的求法可利用下式

$$\frac{t}{v} = \frac{\mu \alpha_{av} C}{2P} V + \frac{\mu R_m}{P}$$

式中 t : 時間 (Sec)

v : 單位過濾面積之濾液累積體積 (m^3/m^2)

μ : 濾液黏度 (kg/mxs)

P : 過濾壓力 (N/m^2)

α_{av} : 平均過濾比阻 (m/kg)

C : 單位濾液體積所形成之濾餅乾重 (kg/m^3)

R_m : 濾材阻力 ($1/m$)

以 $\frac{t}{v}$ 對 v 作圖，可求得斜率 $\frac{\mu \alpha_{av} C}{2P}$ ，由此可求得 α_{av} 值。

污泥脫水性之實驗室測定方法，通常係採用布氏（Buchner）漏斗，及毛細汲取時間（Capillary Suction Time, CST）儀。

影響化學調理的主要因素有高分子調理劑種類及PH值，分述如下：

- 一、高分子調理劑為長鏈、高分子量、且具有可離子化活性位置之有機物。依其在水溶液中離子化位置所帶電性之種類不同，可區分為非離子性（Nonionic）、陰離子性（Anionic）及陽離子性（Cationic）三大類。高分子調理劑在淨水污泥化學調理之反應機構，主要為電性中和（charge neutralization）及顆粒間之架橋作用（interparticle bridging）。藉由此二種作用，高分子調理劑可與污泥顆粒結合成膠羽。而此結合後的去穩定狀態膠羽，可藉著多顆粒間的架橋作用（Multiparticle Bridging）凝集在一起，而使膠羽成長變大。
- 二、PH值為化學調理的另一重要因素。在O'Brien等人之研究中發現，PH值對高分子調理劑之影響相當大。在PH值大於7時，所須陽離子高分子調理劑之劑量大幅增加，其原因可能是在鹼性系統中，氫氧根（OH⁻）會與鏈上帶陽離子之位置結合，使該位置不再具有與顆粒反應之能力。因此，使用陽離子高分子調理劑時，PH值應在7以下。對非離子性及低電荷密度之陰離子性高分子調理劑而言，建議之PH使用範圍在6.5～8.5之間。對於帶50%電荷密度之陰離子性高分子調理劑而言，則在PH大於8.5時較有效。

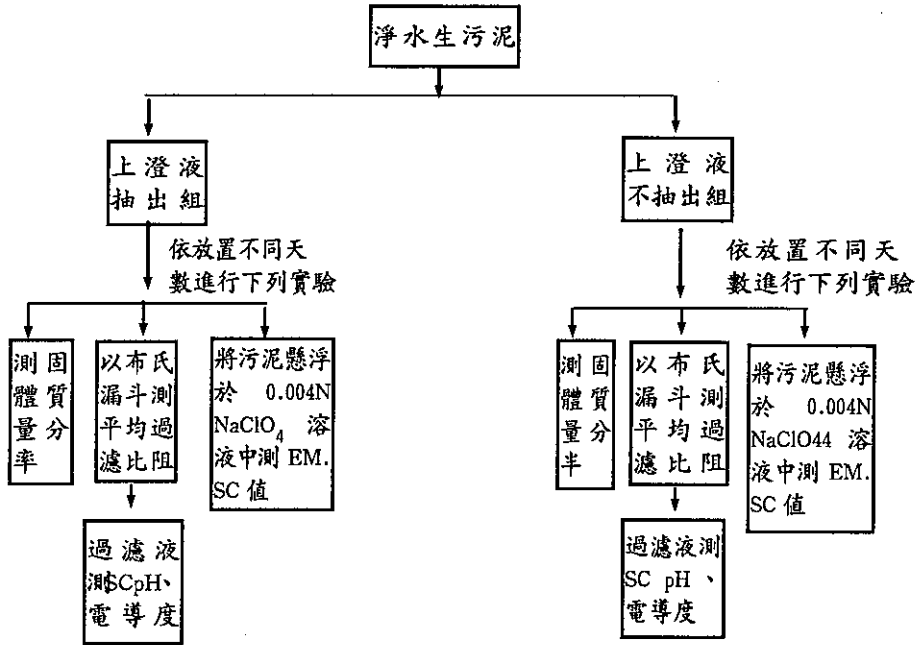
二、實驗方法

本實驗可分為污泥老化及污泥調理兩大部份。淨水污泥採自台北自來水事業處長興淨水場。所用之高分子調理劑其化學結構、分子量、電性、及電荷密度如下表：

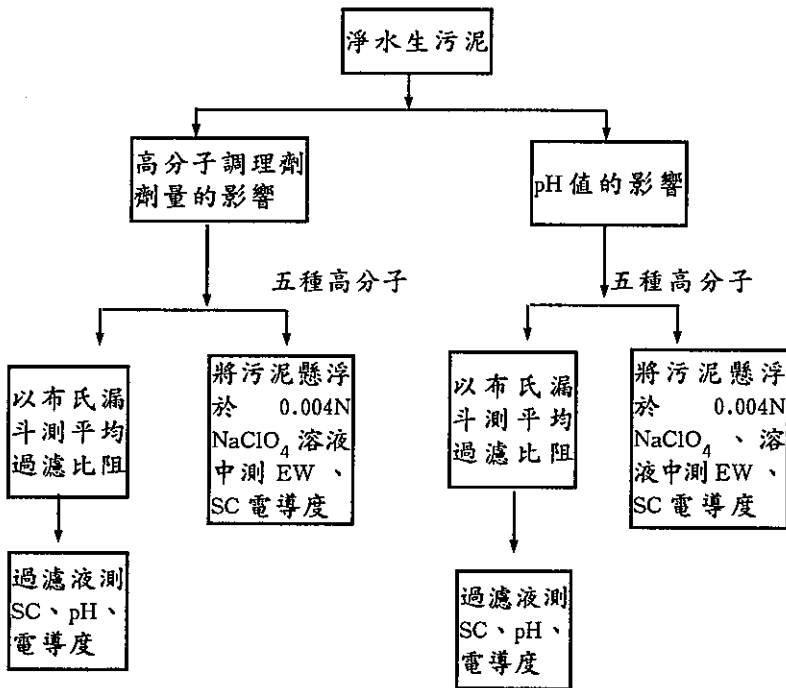
高分子種類	化學結構	分子量	電性	電荷密度
T-91	polyacrylamide	1000-1500 萬	陽	18 %
T-94	polyacrylamaide	1000-1500 萬	陽	50 %
T-1050	polyacrylamide	1000-1500 萬	陰	10 %
T-1300	polyacrylamide	1000-1500 萬	陰	28 %
T-2000	polyacrylamide	1000-1500 萬	中	----

污泥老化實驗流程與污泥調理實驗流程詳如下圖：

污泥老化實驗流程



污泥調理實驗流程



2-1：老化實驗

老化實驗乃將污泥於室溫下貯存在兩加蓋之大型塑膠桶中。在放置 1、2、4、5、7、9、11、13 等天數後，採樣實驗。其中一桶於每次實驗前先將污泥上澄液抽出是為上澄液抽出組。另一桶則不將上澄液抽出做為上澄液不抽出組。污泥採樣後，不加任何藥劑分別測下列項目：

- (1) 固體質量分率：先將污泥取約 100ml 稱重後，置於 105℃ 烘箱烘 24 小時。取出稱重；由二次重量可求出固體質量分率。
- (2) 平均過濾比阻：將污泥放置於裝好塑膠網及濾紙的布氏漏斗中，啟動調好真空壓力之真空泵，記錄濾液體積、時間。並將濾餅以 103℃ 烘乾後稱重。依上述數據作圖可得平均過濾比阻。過濾液則測其 SC 值、PH 值、電導度等項目。（SC 值以流導電流儀測之）
- (3) 污泥之 EM 值：將污泥懸浮於 0.004N NaClO_4 溶液中，以界達電位儀測 EM 值。

2-2：污泥調理實驗

在污泥調理實驗中，分別就五種高分子調理劑劑量及不同 PH 值來探討高分子調理的反應機構。

2-2-1 高分子調理劑劑量影響實驗流程

- (1) 將前述五種不同帶電性高分子調理劑以 50ppm 至 900ppm 之不等劑量添加於污泥中，並以瓶杯試驗機在 G 值 ($1/\text{秒}$) = 686.5 下攪拌 20 分鐘。
- (2) 測平均過濾比阻：將(1)之污泥依老化實驗之(2)測之。
- (3) 測污泥之 E_m 值：將(1)之污泥依老化實驗之(2)測之。

2-2-2 PH 值影響的實驗流程如下：

- (1)將污泥以 1N H_2SO_4 或 1N NaOH 調整 PH 值至 5、6、7、8、9 後，分別加入前述五種不同高分子調理劑 500ppm，並以 $G = 686.5 \text{ l/秒}$ ，攪拌 10 分鐘。
- (2)測平均過濾比阻：將(1)之污泥依老化實驗之(2)測之。
- (3)測污泥之 E_m 值：將(1)之污泥依老化實驗之(2)測之。

2-3：污泥上澄液鋁含量之測定

- (1)污泥添加不同高分子 500ppm 後，以 G 值 ($1/\text{秒}$) = 686.5 攪拌 10 分鐘。靜置 30 分鐘後，取上澄液用離心機離心，然後取澄清液 30 毫升，並加入 0.6 毫升之 5N HCl 溶液酸化之。
- (2)檢量線之製備：取標準鋁液 (濃度為 $1.0 \mu\text{gal}/1\text{ml}$) 0、1.5、3.0、5.0、10.0、15.0 毫升各三組，分別置於 50 毫升陞 (共 18 支) 之 PP 定量瓶中，再分別加入 0.1N HCl 溶液，使每支 PP 瓶中之體積皆達 30 毫升。然後依(3)之步驟測其吸光度，並將吸光度與濃度作圖，而得一檢量線。
- (3)取酸化後之水樣各 3.0 毫升，以 0.1 N HCl 溶液稀釋至 30 毫升，置於 50 毫升之 PP 定量瓶中，再加入 1.0 ± 0.1 毫升 1-10 phenanthroline、 2.00 ± 0.05 毫升 Pyrocatechol Violet 溶液、及 10.0 ± 0.1 毫升 Hexamine / Ammonium 緩衝溶液，再的去離子水稀釋至 50 毫升，混合均勻後靜置 15 -20 分鐘，置於 1 CM 石英 cell 中，以分光光度計在 587.2nm 波長下測其吸光。(此波長之選定為，先經 scanning，所得之最佳吸光波長)

三、結果與探討

3-1：污泥老化現象

圖 3-1 為上澄液抽出組污泥老化實驗結果，在圖上可看出污泥因上澄液被抽出，固體質量分率在 14 天後約可達 40 % 左右。 α_{av} 、EM、PH、SC 等項目隨時間變化不大。而 FSC 值變化較大，可能因污泥經布氏漏斗過濾時受前力影響有部份物質溶入過濾液中，造成電導度改變而影響 FSC 值。圖 3-2 為上澄液不抽出組實驗結果，圖中固體質量分率略有上昇，可能因取樣時攪拌不均所致。其餘 α_{av} 、EM、PH、SC 等項目隨時間變化不大，而 FSC 值受過濾液電導度影響致變化較大。

3-2：高分子調理劑之反應機構

表 3-1 為生污泥及調理後污泥上澄液鉛含量表，由表上數據可知生污泥四週含鋁量很高，且污泥之 PH 在 6.6 ~ 6.9 之間，由氫氧化鋁溶解圖可知所加入的硫酸鋁係以 $Al(OH)_3$ 為主要產物。 $Al(OH)_3$ 顆粒可沉積在原水帶負電之粒子上。故可中和粒子之電性，甚而使整體電性變為正電。

由圖 3-3 中性高分子調理劑 T-2000 劑量在 300ppm 以下時， α_{av} 值無明顯下降。劑量在 400ppm 以上時， α_{av} 值則呈明顯下降。EM 值隨劑量變化不大，可能是因中性高分子調理劑不帶電，僅有架橋作用，因而對帶電性沒有影響。

添加陽離子性高分子調理劑；欲達相似的 α_{av} 值，T-91 劑量須 300ppm，而 T-94 劑量則須 400ppm。二圖中 EM 值皆有上昇的情形（見圖 3-4 及 3-5）。且由表 3-1 可看出上澄液中，添加 T-91 或 T-94 皆有鋁含量下降的情形。因此可推論其反應機構為：當加入陽離子性高分子調理劑時，其帶陽離子活化部位將取代 $Al(OH)_3$ 而與負電粒子結合，此為電

性中和作用。而不帶電部位亦有吸附 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及污泥粒子的架橋作用。

圖 3-6 及 3-7 分別為添加陽離子性高分子調理劑 T-1050 及 T-1300 之結果。欲得相似的 α_{av} 值，T-1050 劑量須 500ppm 而 T-1300 則須 400ppm。T-1300 EM 值皆劑量下降較 T-1050 明顯，這是因 T-1300 帶負電密度較高所致。T-1050 劑量在 800ppm 時及 T-1300 劑量在 700ppm 時，EM 值皆有從正變負的情形。可推論其反應機構為陰離子性高分子調理劑會將整個環繞著正電荷的污泥顆粒包覆起來且帶陰電部位亦可與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相吸行中和作用。另外高分子不帶電部份亦有吸附污泥顆粒的架橋作用。EM 值由正變負可能因劑量過量而有電性逆轉的情形。

3-3 PH 值的影響

圖 3-8 及 3-9 為 PH 對 α_{av} 值及 EM 值的影響圖，由二圖可看出生污泥隨 PH 值上昇 EM 下降並向零趨近。而 α_{av} 值亦呈下降趨勢。中性高分子調理劑因不帶電，與污泥粒子僅具架橋之吸附作用，故其 EM 值變化趨勢與生污泥相似。陽離子性調理劑 α_{av} 值隨 PH 值上昇而上昇，EM 值則隨 PH 值上昇而下降。這可能因 PH 高時 OH^- 會與陽離子性調理劑之活化部位反應，而減低陽離子性調理劑的電性中和能力。同理在低 PH 值 H^+ 較豐富， H^+ 會與陰離子調理劑活化部位反應。致低 PH 值時陰離子調理劑之 α_{av} 值、EM 值較高。

3-4 布氏漏斗濾液 SC 值與 α_{av} 值之關係

由圖 3-10 可知，T-200 過濾液之 SC 與 α_{av} 值變化無關，可能因 T-2000 不帶電之故。由圖 3-11 及 3-12 可知 T-91 與 T-94 過濾液之 SC 值則有由負變正之趨勢，且在 SC 值為零時， α_{av} 值已有顯著之改善。其 SC 值由負變正，可能是因高分子調理劑超量所致。圖 3-13 及 3-14 顯示，T-1050 與 T-1300 過濾液之 SC 值皆有明顯的轉折下降，此可能因劑量過量所致。

四、結論與建議

4-1 結論

1. 生污泥之 EM、SC、PH 等值受污泥老化之影響不大； α_{av} 值則略有起伏，但其指數項均相同，顯示可濾性受老化之影響亦不大。FSC 因過濾剪力影響而有較大變化。
2. 中性高分子調理劑僅具架橋作用。陽離子性調理劑除有取代性之電性中和作用，亦有架橋作用。陰離子性調理劑則有包覆性電性中和作用與架橋作用。
3. 陽離子性高分子調理劑在 PH 為 7 或小於 7 時，其調理效果較 PH 大於 7 時為佳；對陰離子性高分子調理劑而言，PH 在 7~8 之間有較佳之調理效果。而中性高分子調理劑則在 5~7 時有較佳之調理效果。
4. 若欲利用流導電流儀量布氏漏斗濾液之 SC 值來監控調理劑劑量時，以添加陽離子性高分子調理劑較為可行，陰離子性高分子調理劑較為困難，中性高分子調理劑則無法使用。

4-2 建議

- (1) 本研究僅以台北自來水事業處長興淨水場之生污泥為研究對象，如能以人工配製不同混凝條件下所產生之淨水污泥，或含有機物之污泥為研究對象，應能更進一步瞭解調理之反應機構。
- (2) 污泥調理脫水時由於其所脫之水中鋁含量頗高，可視為另一種污染物，如何選擇高分子調理劑，適當之調理條件以及調理後污泥之脫水方式等，以減少脫水程序中鋁之含量亦為重要之探討課題。

五、參考文獻

- (1) Novak, J.T., and J.F. Prencetville, "Mixing Intensity and Polymer Performance on Sludge Dewatering," ASCE, J. Envir. Eng. 114(1), 190-198 (Feb. 1988).
- (2) Bugg, H.M., P.H. King, and C.W. Randall, "Polyelectrolyte Conditioning of Alum Sludge," J. AWWA, 62(12), 792-795 (Dec. 1970).
- (3) Cornwell, D.A., Bishop, M.M., Gould, R.C., and Vandermeiden, C., "Water Treatment Plant Waste Management," AWWA, June, (1987).
- (4) Schmitt, C.R., and J.E. Hall, "Analytical Characteristics of Water Treatment Plant Sludge," J. AWWA, 67(1), 40-45 (Jan. 1975).
- (5) Knocke, W.R., and D.L. Wakeland, "Fundamental Characteristics of Water Treatment Plant Sludge," J. AWWA, 75(10), 516-523 (Oct. 1983).
- (6) O'Brien, J.H., and J.T. Novak, "Effect of PH and Mixing on Polymer Conditioning of Chemical Sludge," J. AWWA, 69(11), 600-605 (Dec. 1977).
- (7) Dentel, S.J., and K.M. Kingen, "Theoretical Principles of Streaming Current Detection," Wat. Sci. Tech. Vol. 21, Brighton, PP. 443-453 (1989).
- (8) Christensen, G.L., and R.I. Dick, "Specific Resistance Measurements: Non Parabolic Data," ASCE, J. Envir, Eng., 111(3), 243-257 (June 1985a).
- (9) 葉宣顯, "改進污泥砂床脫水效率及實驗室規模污泥機械脫水性之研究," 國立成功大學, (1991)。
- (10) 林月娟, "淨水廠污泥特性及污染負荷研究," 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, (1982)。
- (11) 薛志宏, "淨水廠污泥脫水處理特性研究", 碩士論文, 國立台灣大學, 台北, (1991)。