

污泥調理對水份分佈及脫水效率之影響

國科會計劃編號：NSC88-2211-E-002-030

執行期限：87/08/01 ~ 88/07/31

主持人：李篤中

國立臺灣大學化學工程學系 教授

一、中文摘要 (關鍵詞: 水份分佈、水份鍵結能、絮凝調理、陽離子型高分子絮凝劑) 在本研究中，我們透過熱重分析 (TGA) 與微熱分析 (DTA) 測試建構污泥之水份分佈曲線，並探討以陽離子型高分子絮凝劑進行調理時所可能產生的影響。當絮凝劑量增加時，水份鍵結能會先隨之下降，而在達到中和劑量後又會再上升，此一現象顯示出電荷中和機制在污泥絮凝調理中的重要性。另外絮凝調理對壓榨結合水與乾燥結合水的影響也是另一個探討重點。

Abstract (**Keywords:** Moisture distribution, bonding energy, flocculation, cationic polyelectrolyte) We had herein constructed the continuous moisture distribution of two sludges through combined thermal gravitational analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) test, regarding the effects of polymer flocculation. The minimum water-solid bond strength occurs at the point where the surface charge of sludge flocs vanishes, which suggests an important role of charge neutralization in the polymer conditioning of these two sludges. Effects of polymer conditioning on the moisture distribution in sludge, as well as the correlation with the bound water data measured by expression and drying were discussed.

二、計劃緣由與目的

一般評估污泥脫水效率時，由於結合水 (與固體顆粒間存在鍵結的水份，需藉機械力或化學反應移出) 屬於較難脫除的部份，其含量可視為機械脫水的上限，因此可作為污泥脫水性的一種指標。歷年來許多研究者依照不同定義與測試方法，以對存在於固液系統中的水份進行分類，Lee and Hsu 曾對這些方法進行文獻回顧⁽¹⁾；另一方面有些學者則試圖以其它分析方法提出更詳盡的分類，如 Vesilind and Martel 所提出之自由水、間隙水、表面水、結合水⁽²⁾。

實際上當量測結合水方法不同時，所得到之數據與其對應意義均有所不同，Lee and Lee 發現由壓榨法

所求得的結合水鍵結能約為 70 kJ/kg，而以乾燥法、DSC、膨脹計法所測得的鍵結能則為 20 ~ 30 kJ/kg，他們認為結合水為一操作型定義值，會隨操作所施加的能量不同而改變⁽³⁾。Chen et al. 首先利用 TGA/DTA 測試建構污泥中連續水份分佈曲線，發現污泥中水份鍵結能量與殘餘於污泥中之水量 W_w 之間呈一連續函數分佈；因此不同的結合水測量方法則相當於在分佈曲線設定一最低鍵結能量強度，將整個水份連續分佈曲線切割成自由水與結合水兩部份⁽⁴⁾。

對於污泥以高分子絮凝劑調理後內部結合水含量的變化趨勢，由於進行測試的絮凝劑種類、污泥性質、調理方法、對結合水的定義有所不同，而存在許多分歧的意見^(5,6)；Wu et al. 透過膨脹計法、壓榨法、量測膠羽密度等方式計算以高分子絮凝劑調理鋁鹽污泥後其中結合水量的變化；而發現調理會使結合水量先減後增，最小值大約發生於最適劑量處。因而推測高分子會附著於膠羽表面，取代出其上的表面水 (即為物理/化學吸附水份)，且顆粒在凝聚過程中會將膠羽間隙中的水份擠壓而出，此外在小顆粒相結合的過程中所增加間隙也同時會造成結合水量的增加；研究中所測定到的結合水增減即為此兩作用之競爭結果所致。在本研究中即試圖以 TGA/DTA 建構活性污泥與土泥漿水份分佈，並探討以陽離子型絮凝劑調理前後對其造成的改變。

三、實驗方法

樣品與絮凝調理

在此所採用之兩種污泥樣品為英國球土泥漿 (粒徑 4.1 μm ，固體密度 2584 kg/m^3 ，固體重量濃度 5%) 與活性污泥 (取自內壢統一麵包廠，粒徑 102 μm ，乾固體密度為 1450 kg/m^3 ，固體重量濃度 0.83%)。陽離子型高分子絮凝劑為由台灣開廣公司所提供的 T-3052 (主成份為陽離子型聚丙烯醯胺，平均分子量 10⁷ g/mole，電荷密度 20%)，調理方式為先將絮凝劑溶液以適當比例加入污泥中，用 200 rpm 快混 5 分鐘，再以 50 rpm 慢混 20 分鐘，使絮凝劑與污泥膠羽間充份作用並產生絮凝。藉由界達電位儀，可量測調理後所得污泥顆粒之界達表面電位 (ζ potentials)。

熱分析測試與脫水實驗

本研究中的熱分析測試是以 TGA-DTA 分析儀 (SETARAM, 77A-92) 進行。樣品為以真空過濾取得之濕污泥塊狀濾餅，約為 10 毫克重。先將樣品室內之溫度以 20 K/min 的速度升至 80°C，再予以恆溫。以每秒一次的取樣速率，同時記錄樣品重量 (TG)，質量損失速率 (DTG)，以及參考室熱電偶所引起的伏特差 (DTA)；透過這些數據，可建構出污泥內的連續水份分佈曲線以及鍵結能 H_B ⁽⁴⁾。另外我們也將在 240 大氣壓進行高壓壓榨脫水後污泥內所殘餘的水份定義為壓榨結合水 ($W_{W,EXP}$)，而 TGA 測試中 DTG 恆定期 (恆速蒸發) 終了時污泥內的水含量則定義為乾燥結合水 ($W_{W,DRY}$)，藉此與由水份分佈曲線估得之結合水值作一比較。

四、結果與討論

圖 1a 與圖 1b 為活性污泥膠羽與球土泥漿凝集體系表面電位的量測結果。電位逐漸自初始負值上升，在某一臨界劑量範圍內接近於零 (活性污泥約為 25 g/kg DS，球土泥漿約為 2 g/kg DS)，之後則為正值，從結果可發現量測誤差範圍 (樣品不均勻性) 隨著劑量的增加而變大；以超音波對污泥顆粒進行振盪破碎後，可發現界電位因而下降，而幅度則隨著絮凝劑量的增加而變大，活性污泥之電位下降程度也比球土泥漿大；在絮凝過後兩種污泥顆粒的粒徑則都大幅增加。

圖 2a 與圖 2b 分別為原始與絮凝後 (劑量 2 g/kg DS) 球土泥漿的 TA/DTA 測試結果。在測試終了時，兩者的殘餘固體重量百分比均約為 35%；原始球土泥漿的 DTG 恆定期約為 1980 秒，而絮凝劑量為 2 g/kg DS 時為 2650 秒；但當絮凝劑量再增加至 4 g/kg DS 時，此一恆定期又減為 1850 秒。DTG 恆定期較長代表樣品中的自由水含量較多，亦即由乾燥程序所無法脫出的水份較少 ($W_{W,DRY}$ 之值較小)。實驗結果顯示絮凝調理可以使部份的結合水釋放出來成為自由水，但在過量絮凝時，結合水的含量又會增加。活性污泥的測試結果與球土泥漿相近，但前者的 DTG 恆定期與總測試時間之比例 (約 1000 秒 / 6000 秒) 較球土泥漿 (約 2000 秒 / 4000 秒) 小了很多，顯然活性污泥中的「結合水」比例較球土泥漿高。

圖 3a 與 3b 分別為球土泥漿與活性污泥以 TGA/DTA 測試建構所得之水份分佈曲線，樣品中之殘餘水量乃直接從 TGA 數據中求得。結果顯示，水份鍵結能對殘餘水量呈一連續分佈曲線；當 W_W 很高時，其鍵結能幾乎為零，此部份的水可視為自由水。當 W_W 逐漸遞減後， H_B 隨之迅速增加，在 $W_W < 0.1$ kg/kg DS 時， H_B 甚至可高達 800 kJ/kg，此值為一介於物理

吸附與化學反應間的能量範圍。

若依先前提及的破壞能量標準 (乾燥為 40 kJ/kg，高壓壓榨為 80 kJ/kg)⁽³⁾，配合估算 H_B 時可能存在的誤差 (約為 20 ~ 30 kJ/kg)⁽⁴⁾，將能量分佈曲線劃分成「自由」與「結合」兩部份，可發現原始球土泥漿之乾燥結合水 $W_{W,DRY}$ 約在 0.4 ~ 1.5 kg/kg DS 範圍，而壓榨結合水 $W_{W,EXP}$ 測試得到的 0.25 ~ 0.4 kg/kg DS。兩者與實際脫水測試所得到的結果相去不遠，但乾燥所對應之能量因落於 H_B 較低處 (亦即 W_W 較高處)，曲線降低趨勢緩慢而且數據點上下跳動，使得在估計 $W_{W,DRY}$ 時有較大的誤差；而在 H_B 較高處所估得的 $W_{W,EXP}$ 誤差則相對較小。

隨著絮凝劑劑量的增加，球土泥漿與活性污泥的能量分佈曲線均會先往左下移動，顯示出整體鍵結能量的降低；當施加劑量超過中和劑量後，曲線又會往右上方回移。這表示當污泥顆粒的界電位接近於零時，將可使固體與水份間的鍵結能達到一最低點，同時也再一次顯示電荷中和作用機制在此兩種樣品的絮凝調理與脫水效果中扮演了重要角色。如前所述，由於透過鍵結能曲線去估計能量較低的 $W_{W,DRY}$ 時有較大的誤差，在圖 4a 與 4b 中僅顯示以鍵結能曲線以及高壓壓榨操作所求得之 $W_{W,EXP}$ ，結果顯示兩者十分相近，變化趨勢亦約略一致，代表以鍵結能曲線估計不同方法所測得結合水含量為一可行概念。

以上結果均顯示出 $W_{W,EXP}$ 會先隨絮凝劑量的增加而降低，在中和劑量處達到最小值，之後再反轉上升；許多研究均得到類似的實驗結果^(5, 6, 7)。由圖 3a 與 3b 中的鍵結能曲線可發現，絮凝劑的存在對於擁有 400 ~ 800 kJ/kg 以上的高鍵結能量水份並無太大影響，但卻明顯影響介於 40 ~ 400 kJ/kg 此一中等範圍能量的水份分佈，這可能就是 Vesilind and Martel 所定義的「表面水」，亦即以物理/化學吸附的水份。對照於先前對絮凝調理改變水分佈的研究，例如 Katsiris and Kouzeli-Katsiri 與 Smollen 的報告中曾提出相反的結合水 vs. 絮凝劑變化趨勢，但他們均認為此一受絮凝調理而產生變化的部份主要就是物理/化學吸附水份^(8, 9)，因此與圖 3a 與 3b 之結果並無抵觸之處，同時也部份驗證了在 Wu et al. 所提出的作用機制^(5, 10)；對於因絮凝顆粒聚集而被擠出的間隙水份，由於其屬於較低鍵結能量部份，並無法清楚地自圖 3a 與 3b 中判斷出其變化情形。

另一方面，在過度絮凝時所增加的水量同樣也是在表面水份，此與 Wu et al. 所認為的間隙水增加有所出入。不過由於在其它壓榨實驗中發現濾餅組成粒子的蠕動係數會在過度絮凝區下降 (不易交互錯位與摩擦移動)，而數量級分析之推估則顯示由過量絮凝劑所親和的水份以及間隙變大所增加的水份均十分微

小⁽¹⁰⁾，因此這些增加的水量很可能與與蠕動係數下降有很大的關係，亦即因立體障礙與靜電排斥的影響，使得濾餅顆粒蠕動不易，無法進一步脫除部份吸附於顆粒上的表面水，導致殘餘水量也因此增加。

五、結論

本研究以 TGA/DTA 測試建構污泥內水份分佈曲線，並探討以陽離子型絮凝劑調理前後水份鍵結能的改變。絮凝調理使污泥內具有中等鍵結能範圍的物理/化學吸附水份分佈發生改變，也就是所謂的表面水部份；在達到中和劑量之前，推測因絮凝劑可以有效取代污泥顆粒表面的吸附水份，使得污泥內的結合水下降；達到中和劑量時有一最低結合水量與鍵結能，但過度絮凝時反而因大顆粒間所造成的立體障礙，使得水份脫除阻力增加，使得結合水量反轉上升。另一方面，由水份分佈曲線所估得之結合水值與由乾燥或壓榨測試所測得之值十分相近，這也顯示以此方法去描述污泥內水份分佈情形時具有相當的可行性。

六、參考文獻

- (1) Lee, D. J. and Hsu, Y. H., "Measurement of bound water in sludge: a comparative study," *Wat. Environ. Res.*, Vol. 67, p. 310 (1995).
- (2) Vesilind, P. A. and Martel, C. J. "Freezing of water and wastewater sludge," *J. Envir. Eng. ASCE*, Vol. 116, p. 854 (1990).
- (3) Lee, D. J. and Lee, S. F. "Measurement of bound water in waste activated sludge: use of differential scanning calorimetry (DSC)," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 62, p. 359 (1995).
- (4) Chen, G. W., Chang, I. L., Hung, W. T. and Lee, D. J. "Continuous moisture distribution in waste activated sludge," *J. Envir. Eng. ASCE*, Vol. 123, p. 253 (1997).
- (5) Wu, C. C., Huang, C. and Lee, D. J. (1997) Effects of polymer dosage on alum sludge dewatering characteristics and physical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 122, 89.
- (6) Wu, C. C., Huang, C. and Lee, D. J. (1998) Bound water content and water binding strength on sludge floc. *Wat. Res.*, 32, 900.
- (7) Chang, I. L., Chu, C. P. and Lee, D. J. "Filtration followed by expression characteristics of polymer flocculated clay sludge," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 185, p. 335 (1997).
- (8) Katsiris, N. and Kouzeli-Katsiri, A. "Bound water content of biological sludge in relation to filtration and dewatering," *Wat. Res.*, Vol. 21, p. 1319 (1987).
- (9) Smollen M. "Evaluation of municipal sludge drying and dewatering with respect to sludge volume reduction," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 22, n. 12, p. 153 (1990).
- (10) 朱敬平, "污泥膠羽結構、脫水性、水份分佈、與熱分解特性之研究". 國立臺灣大學化學工程研究所碩士論文, 臺北(1999).

所碩士論文, 臺北(1999).

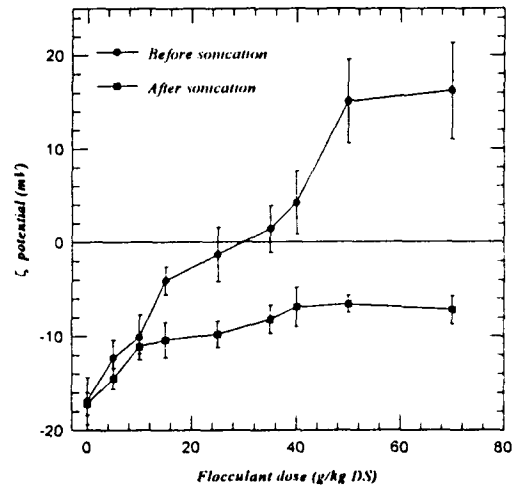


圖 1a 活性污泥膠羽界達電位對絮凝劑量的變化

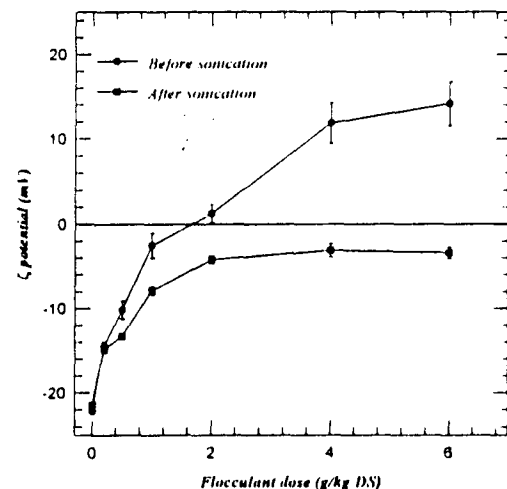


圖 1b 球土泥漿凝集體膠羽電位對絮凝劑量的變化

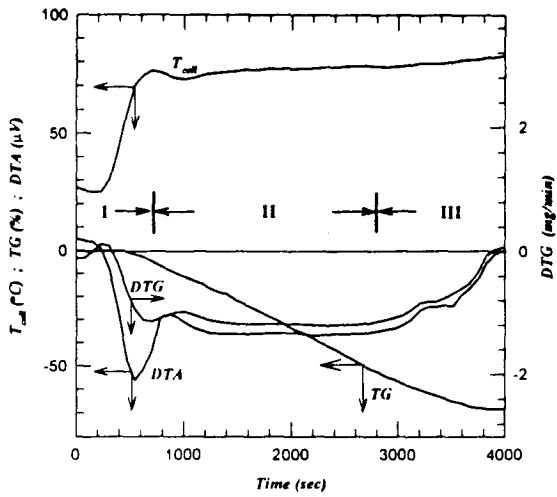


圖 2a 原始球土泥漿的 TGA/DTA 測試結果

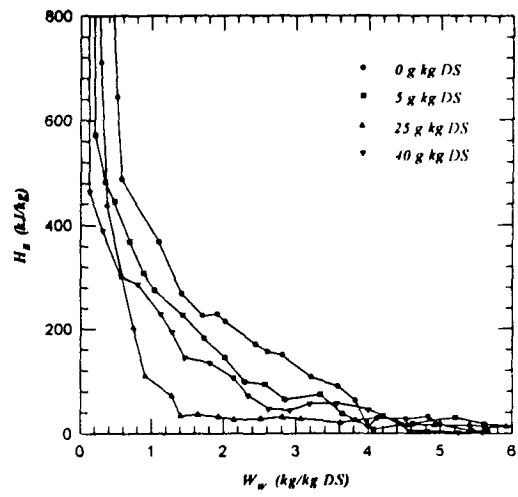


圖 3b 絮凝前後活性污泥之連續水份分佈曲線

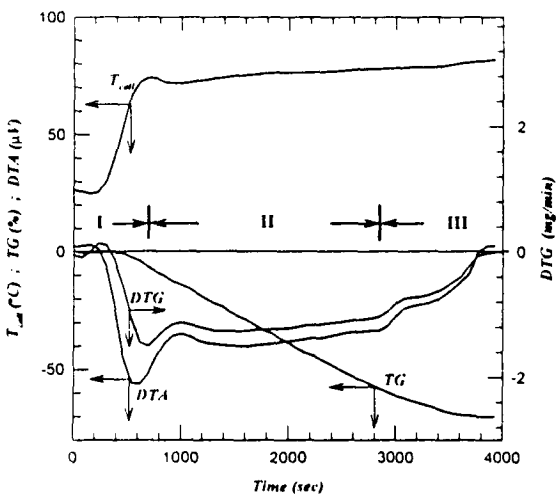


圖 2b 絮凝球土泥漿 (劑量 2g/kg DS) 的 TGA/DTA 測試結果

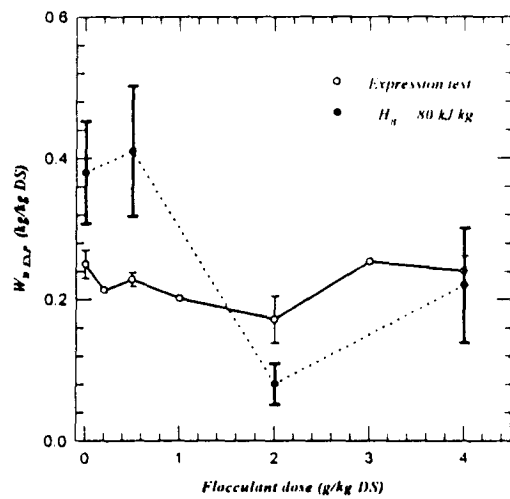


圖 4a 球土泥漿壓榨結合水對絮凝劑量的變化

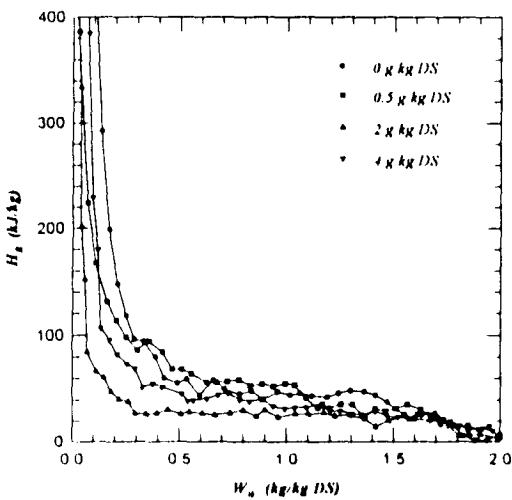


圖 3a 絮凝前後球土泥漿之連續水份分佈曲線

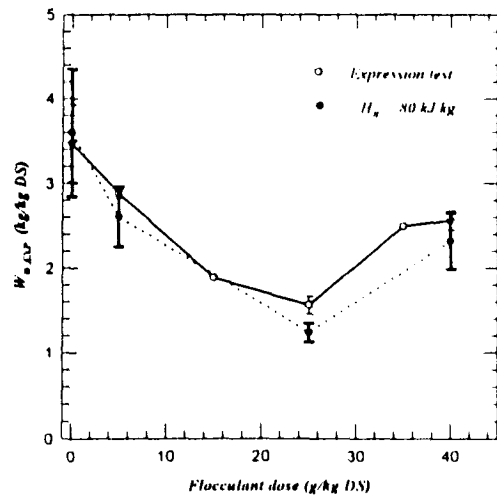


圖 4b 活性污泥壓榨結合水對絮凝劑量的變化