

應用超音波震盪方式提升淨水污泥 之鋁鹽回收效率

鄭文伯

國立聯合大學環境與安全衛生工程學系教授

傅啟華

國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士生

謝盈如

國立聯合大學環境與安全衛生工程學系助理

摘要

由於一般淨水場混凝沉澱程序中常以鋁鹽作為混凝劑，因此混凝後的沉澱污泥中通常會存在大量的鋁鹽，若能將此鋁鹽加以回收再利用，則可以使資源得到更有效的運用。一般而言在酸性條件下，鋁鹽能從污泥中被溶解出來，以往諸多研究結果均顯示溶液在 $\text{pH} < 2$ 下可得到較適的鋁溶出量。這也意味著，如何在最少的酸加入量條件下讓鋁鹽的溶出效率更多、更快，將是此一技術的主要課題。就化學反應動力學觀點而言，反應物粒徑越小，比表面積越大、反應溫度升高等都能使溶出增加及反應速率變快，而這兩項條件均可透過超音波震盪方式得到滿足。因此本研究為提升酸化回收鋁鹽程序的效率，首先將鋁鹽污泥進行酸液滴定，初步選擇污泥樣品之酸添加量，其次對含鋁污泥添加不同酸量後進行超音波破碎，過程中除瞭解顆粒粒徑變化外並比較溫度對鋁溶出率的影響性。研究結果顯示超音波震盪確實能將含鋁污泥破碎，因此得到較佳的鋁溶出量，而且愈大的超音波功率，破碎及鋁溶出速率也會愈快，其次若先將污泥破碎後再加入酸液，結果發現鋁的溶出量也較加酸攪拌方式提升數倍之多，而溶出溫度在 60°C 時，鋁鹽的溶出量也會比溫度在 25°C 下增加大約 0.5-1.5 倍。因此由本研究結果顯示含鋁污泥的鋁鹽回收效率確實能藉由超音波震盪方式加以提升。



關鍵字：混凝劑、鋁鹽回收、超音波、酸化

一、前 言

化學混凝是淨水場重要的處理單元之一，一般包括混凝/膠凝階段，通常會採用大量的硫酸鋁 $[Al_2(SO_4)_3]$ 或聚氯化鋁（PAC）作為混凝劑。顆粒、膠體和可溶性污染物被氫氧化鋁膠羽截留或吸附後形成較大膠羽，然後再進一步藉由沉澱方式進行固/液分離產生淨水。根據環保署事業廢棄物管制資訊網，依物種別統計，九十七年度自來水淨水污泥申報量高達 165,680.62 噸。而一般台灣淨水場污泥中 Al_2O_3 的比例約佔 15-23% (陳, 2004); 且因為淨水廠的進流原水雜質較少，所使用的混凝劑一般均屬較高品質之鋁鹽，因此污泥中重金屬及污染物濃度會較廢水處理低許多。故淨水場污泥中鋁鹽的回收和再利用有其可行性，且這種混凝劑回收再利用也已成爲一個重要的環境議題。

在以往國內外研究報告中，對於淨水場鋁鹽回收有諸多研究，使用的技術包含酸化、鹼化、薄膜分離和離子交換等(俞挺, 等, 2009), 但是由於氫氧化鋁具有兩性的性質，可溶於酸性和鹼性介質中，根據 Panswad and Chamnan(1992) 的研究，以硫酸萃取回收鋁鹽時，溶液 pH 值調整在 1.0 和 3.0 之間可以達到 70-90% 的回收率。若使用鹼性程序進行萃取回收鋁時，分別使用 NaOH 和 $Ca(OH)_2$ ，在 pH 值範圍 11.2-11.8 之間，會出現最高的回收效率。由於方法簡單，因此傳統的酸化和鹼化的研究仍經常被探討。以最近國內的研究結果爲例，污泥酸化與鹼化最適 pH 分別爲 2、12 (彭, 2009); 然而，鹼化時由於淨水場污泥中所含的天然有機物如腐植酸易於在鹼性條件下溶解，因此通常會造成溶解性有機物 (DOC) 溶出濃度高於酸化時之溶出量，所以，酸化污泥會比鹼化污泥具有較佳之鋁鹽回收率與污泥減量效果。

超音波是指音頻在 $16kHz-10^9Hz$ 之聲波，當超音波以高能量加於液體時（對於水而言，指的是超過 $1/3 w/cm^2$ ），即會發生「冷沸」(cold bomng)或稱爲「空化」(cavitation)的現象。空化現象是指氣泡在液體中形成、成長及破裂的現象(陳永增, 等, 2007)。Mason (2002) 根據這些現象做了以下整理：1.音波空泡群爆破時會產生多數量的微噴流(Micro-Jets)及衝擊波(Shock waves) 造成顆粒表面發生點蝕，進而

經碰撞形成粒子碎片造成比表面積的增加。2.產生衝擊波導致粒子裂開使溶劑以毛細管作用通過裂縫進入粒子內部，增強通過毛孔擴散到反應區。3.聲流導致表面擴散層擾動，由於據有上述特性，因此超音波常被應用於污泥或土壤消化的前處理上 (Grönroos, 2010)。在目前的研究中，應用超音波震盪可有效使懸浮微粒破碎，致使膠羽形成不完整 (廖，2006)；由於，超音波有破碎顆粒的效果，震盪產生之機械力進行脫附並破碎膠羽，會使酸化反應更徹底，得到更好的鋁析出量；因此超音波存在時可以大大提高酸對淨水污泥中鋁鹽的回收率，而且伴隨著超聲波功率的增加污泥中鋁鹽的回收率也會隨之增加 (莊海濤，等，2009)。

在諸多酸化回收鋁鹽的研究中，所使用的酸多為硫酸，其結果均顯示析出量隨加入的酸量增加而增加，一般在 pH2 以下可得最佳效果，然而，就實務面而言，酸的加入通常以固定容量的方式添加較能制定標準作業程序，若以固定 pH 值的方式加酸則需採滴定無法一次加入，在工業製程上較不易控制，加酸量之於溶出量會決定成本高低，如何減少酸加入量又能得到更高的溶出，將是商業化的一大課題；由於以往的研究多使用硫酸為主，為增加鋁離子的溶出量，必須加入大量的硫酸較能有效回收鋁，且回收後的運用也多以單核性的硫酸鋁混凝劑為主 (Xu et al., 2009)，若要進一步製備聚合性混凝劑則因硫酸根的存在會使聚合後的混凝劑本身變得不穩定。因此本文探討使用鹽酸作為酸來源，透過超音波機械力以輔助酸化鋁鹽溶出反應，研究就超音波強度、加入酸量 (pH 值)、反應時間及攪拌等因素，對淨水廠含鋁污泥探討其對鋁鹽回收的影響，以便於未來製備聚合性混凝劑 PACl 之可行性。

二、實 驗

(一)污泥樣品製備

污泥取自苗栗明德自來水淨水場曬乾床之污泥，經過 105°C 乾燥，振動混合後得到均勻的污泥樣品。



(二)酸化曲線建立

取 15g 製備後污泥置入燒杯，加入 500 ml 去離子水(污泥量為 3%W/W) 利用磁石攪拌,以 1N HCl 滴定，紀錄 pH 值與 HCl 添加體積的變化量，直到 pH<2 為止。

(三)污泥酸化

取 15g 的乾燥後含鋁鹽淨水污泥，放入到燒杯中，加入一定量的 1N HCl 溶液，然後改變不同的回收條件，如鹽酸加入量、反應時間、反應溫度、攪拌破碎方式、超音波功率等，並於反應過程中取樣測定鋁鹽回收量，所使用的超音波振盪設備為 SONIFIER 450 (Branson Co. USA)。鋁的分析方法為：

ECR(Eriochrome Cyanine R)分光光度法

1.檢量線製作

- (1)首先將濃度 1000ppm 之 Al 標準品稀釋 1000 倍，分別取 0ml、0.5、1 ml、1.5ml、2.5ml、3.5ml 分別置於 50ml 定量瓶後，加入大約 25ml 之蒸餾水。
- (2)每一個標準品中加入 1ml 0.02N 硫酸混合後，依序加入 1ml 維生素 C 溶液、10ml 緩衝溶液及 5ml 工作染色試劑 (Eriochrome Cyanine R)，充分混合後，立即定量到 50ml 再混合攪拌 5-10 min。
- (3)定波長為 535nm，分別將上述溶液以分光光度計於波長 535nm 下量測吸光值，製作鋁濃度與吸光值之檢量線。

2.水樣測試

- (1)取 25ml 水樣置於燒杯中或取其部份稀釋到 25ml，然後將水樣用 0.45 μm 濾紙過濾。
- (2)加入數滴甲基橙指示劑，以 0.02N 的硫酸滴定至微紅色，再加入 1ml 維生素 C 溶液和 10ml 緩衝溶液，最後加入 5ml 工作染色試劑 (Eriochrome Cyanine R)，經充分混合後，立即定量到 50ml 再混合攪拌 5-10min。
- (3)同樣在波長為 535nm 下，測定吸光值，並依據檢量線求取溶出鋁濃度。

三、結果與討論

(一)酸化曲線建立

於溫度 25°C 下，將 15g 污泥加入 500ml 去離子水中，並以磁石攪拌器攪拌，然後逐次以 2ml 1N HCl 連續滴入溶液中並記錄 pH 變化情形。如圖一所示，當開始滴入酸液時，於反應初期酸與碳酸鹽鹼度作用使得溶液 pH 值快速下降，當 pH 達到 3 以下時，由於開始溶解氫氧化鋁及污泥中金屬氫氧化物，此時 pH 下降趨緩，當加入 30ml 時，溶液 pH 小於 2 達到適合氫氧化鋁溶解酸量，因此隨著酸量的增加 pH 緩慢下降，主要是 H⁺ 不斷被消耗以破壞晶格然後溶出鋁離子。

由於污泥酸化是一連串複雜的化學反應，一般天然水中存在碳酸根系統，可提供鹼度具有緩衝能力，其生成污泥中亦有此功效，當酸滴定時，耗酸以抵銷此能力為首要步驟；再者，污泥中的 CaCO₃ 成分和金屬氫氧化物沉澱都會和 Al(OH)₃ 形成溶解競爭，都有可能消耗酸；根據前人的研究結果顯示，溶液的 pH 值設定在 2 以下將有較好的鋁溶出量；在這些多重因素影響下，添加酸量的決定無法以簡單的化學計量來求得。因此本研究以 1N HCl 作為酸化酸液，取 30ml 溶液 pH < 2 定義為低酸加入量，末段以 60ml 定義為高酸加入量，進行一連串實驗。

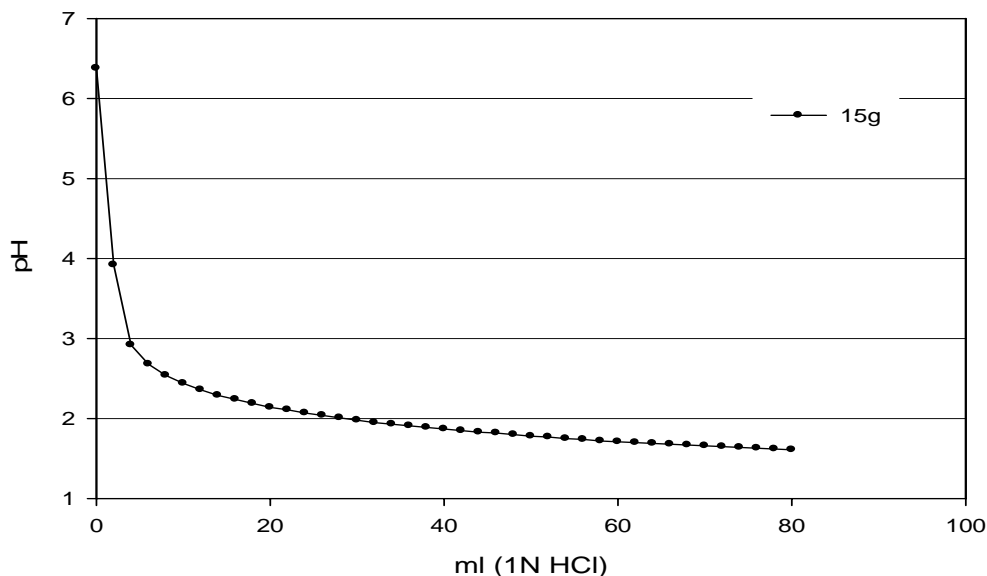


圖 1 污泥中 pH 變化與 1N HCl 加入量的關係



(二) 污泥酸化

1. 有無超音波之差異性

溫度為 25°C 下，配置三個樣品，分別以 15 g 污泥加入 500 ml 去離子水中，並加入 30 ml 1N HCl，然後分別以靜置、磁石攪拌、166 W 超音波震盪的方式進行酸化 120 min；每 10 min 取樣分析溶液中的鋁溶出量。如圖二所示，在同樣的加酸條件下，鋁鹽的溶出量，依照超音波作用 > 磁石攪拌 > 靜置的順序，這是因為超音波的空化現象使污泥顆粒細緻、粒徑更小，使得酸與污泥粒子接觸愈加充分，加速了反應速度，回收量因而增加，因此在實驗進行 10 min 時，超音波方式下鋁的溶出量為 247.41 ppm，較攪拌的溶出量 199.83 ppm 多出 23.8%，更比靜置溶出量 101 ppm，多出 145%，實驗結束 120 min 時，溶出量為 508 ppm，較攪拌的溶出量 295 ppm 多出 72%，比靜置溶出量 217.44 ppm，多出 133.6%，由這些數據顯示超音波的鋁溶出效果比攪拌或靜置明顯為佳；此種現象可由圖三超音波 166W 粒徑分布觀察得到印證，粒徑 5 μm 以下的顆粒數明顯隨超音波時間的增加而增加，且至少比無超音波(0min)多 4 倍，因此，空化作用確實能讓顆粒微小化以利酸化反應。此外，攪拌作用的效果雖然無法如超音波好，但是攪拌作用能增加酸與顆粒的接觸機會，其回收結果亦優於靜置方式。

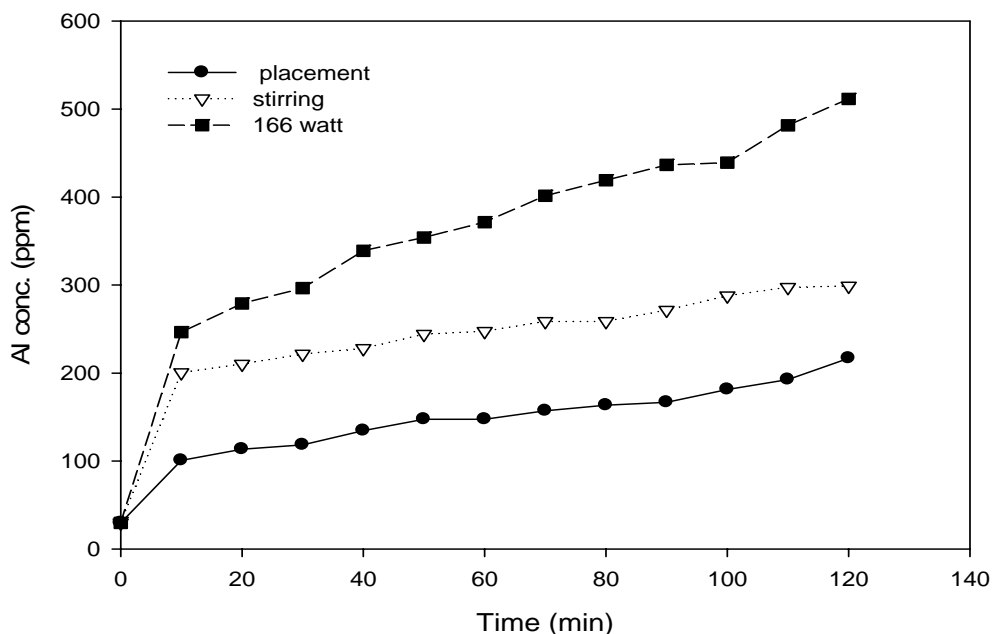


圖 2 以靜置、磁石攪拌、166W、超音波震盪的方式進行酸化 120min

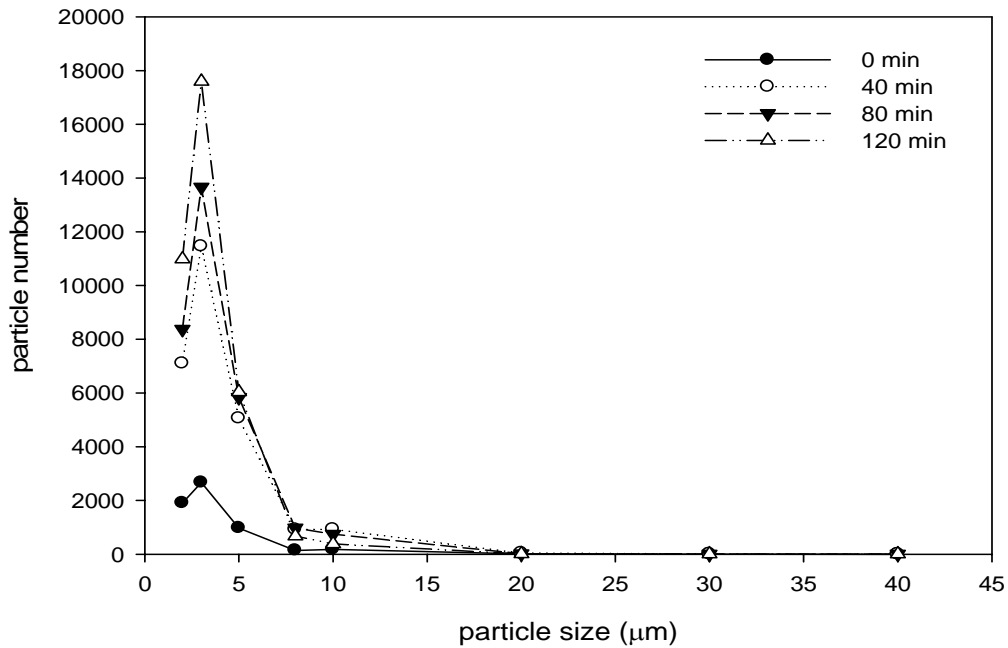


圖 3 超音波 166W 粒徑分布

2. 超音波功率之差異性

溫度為 25°C 下，以 15 g 污泥加入 500 ml 去離子水中，並加入 30 ml 1N HCl，然後分別以 66W、166W 超音波震盪的方式進行酸化 120min，同時做粒徑分佈比較。

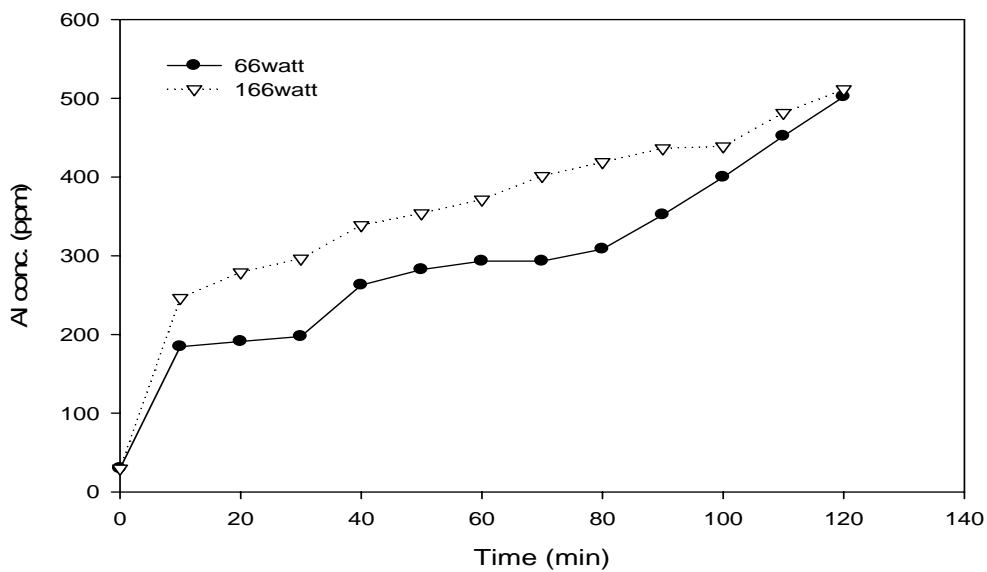


圖 4 以 66W、166W、超音波震盪的方式進行酸化 120min



由圖四所示，在同樣加酸條件下，因超音波功率高低不同，在初始階段鉛鹽的溶出，在反應時間 10 min 時，166W 為 247.4 ppm，66W 為 182.2 ppm，兩者相差 35.8%，然而到反應末期，在反應時間 110 min 時，功率 166W 時鉛溶出 481.9 ppm，功率 66W 時鉛溶出 455.5 ppm，兩者相差 5.8%，在反應 120 min 時，166W 時鉛溶出 510.2 ppm，66W 時鉛溶出 501.4 ppm，兩者僅相差 1.8%，幾乎達到同樣的溶出量，這個結果可以由圖五、圖六粒徑分佈來說明，當反應初始期，166W 大功率超音波將污泥顆粒粉碎的程度超過 66W，由圖五中明顯顯示，此時 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒徑數 166W 遠大於 66W，因此，細小的微粒得以快速與酸反應，所以鉛鹽溶出量差異頗大；到了後期，由圖六所示，166W、66W 的粒徑分佈曲線幾乎重疊，表示兩者顆粒大小相當，所以溶出量亦相仿，其中的意涵在於 166W、66W 超音波的空化作用都足以粉碎顆粒，兩者差別僅於完成的先後，166W 在初始期就能讓污泥細緻化，而 66W 確要在中後期才可達到，因此這效果會顯現在圖四上，當反應 10 min 166W 已溶出 250 ppm，之後以和緩的趨勢上升，斜率幾乎無太大起伏，而 66W 只溶出 180 ppm，其後和緩上升，到了 80 min 後顆粒粉碎程度接近完成，此時曲線斜率增大，溶出量漸漸接近 166W 時的溶出量。

這部分實驗證實超音波的空化作用可以將顆粒粉碎，而顆粒大小左右反應溶出量，這個結果推展了下一個實驗，先將污泥施以超音波細緻化，再予以酸化，以確認超音波震盪之功效。

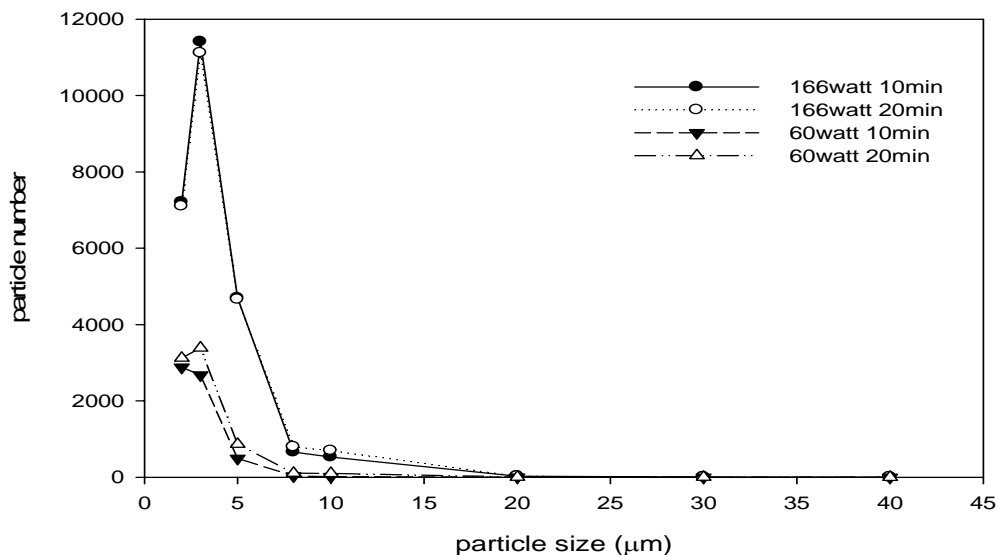


圖 5 超音波 66W、166W 操作 10min、20min 粒徑分布

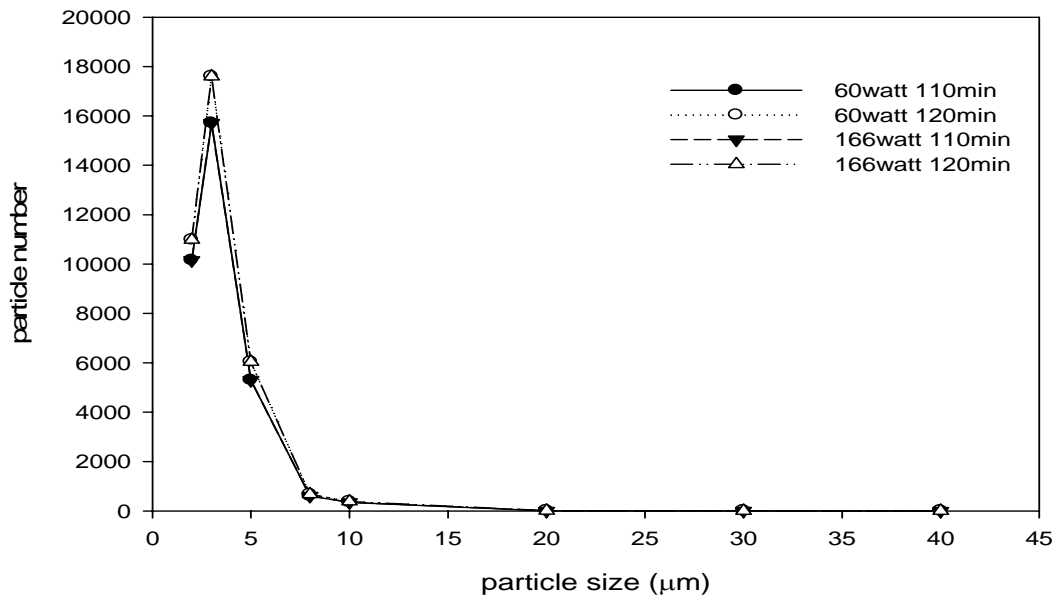


圖 6 超音波 66W、166W 操作 110min、120min 粒徑分布

3. 超音波預先震盪再進行酸化步驟

配置 4 個均為 15 g 污泥加入 500 ml 去離子水中的樣品，其中 2 個樣品以 166W 超音波預先震盪 1 小時，之後分別加入 30 ml 1N HCl (low acid) 及 60 ml 1N HCl (high acid) 進行攪拌，另兩組樣本則純粹以相同的酸加入量在未經超音波預先震盪條件下，直接以磁石攪拌的方式進行酸化 300 min。

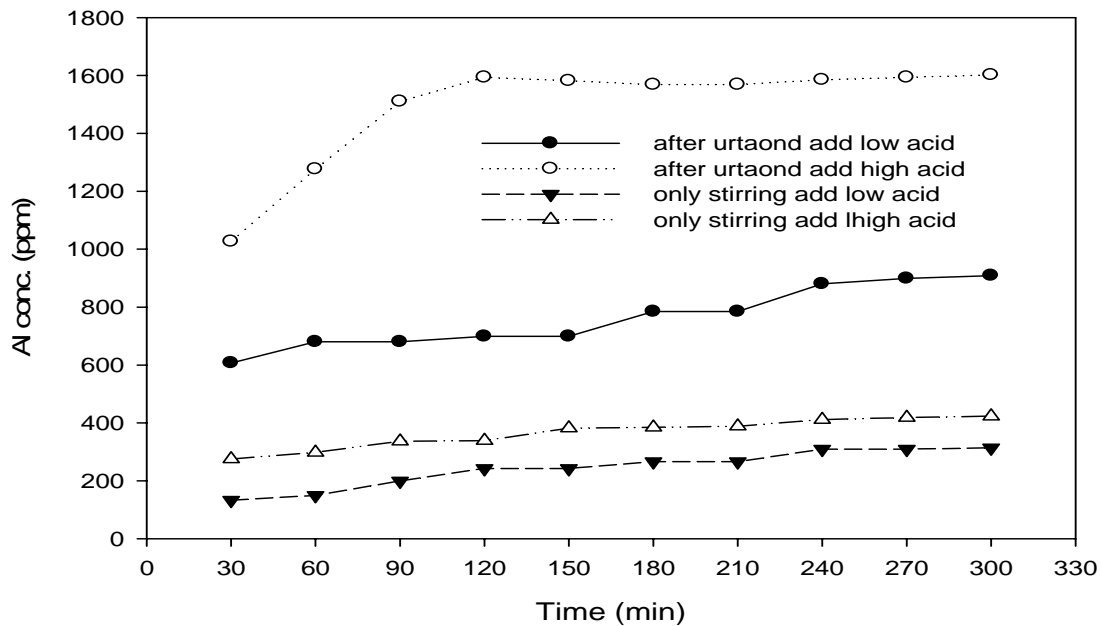


圖 7 不同酸量下，超音波預先震盪與純攪拌溶解關係圖

由圖七所見，污泥中鋁鹽回收量，不論加入高酸或低酸量，經過超音波震盪後的樣品都比純粹攪拌來的高，這是由於先前所描述，破碎的小顆粒污泥使酸與污泥接觸更加充分，酸化反應加快所致；而且在高酸的情況下，比較是有無超音波前處理，則發現高酸均比低酸量溶出較多的鋁鹽。其中值得注意的是，經過震盪的污泥加入高酸量，其初期 30 min 溶出量就可達 1026.67 ppm，且 120 min 回收量就達到高點，之後曲線呈持平走勢，顯示此時酸化反應已完成，最後 300 min 時，鋁鹽回收 1601.07 ppm，效果最好。另外，經過震盪的污泥加入低酸量，其初期 30 min 溶出量為 606.67 ppm，為高酸量以攪拌酸化溶出量 275 ppm 的 2.2 倍，最後 300 min 時，震盪低酸污泥回收量為 908.57 ppm 為高酸攪拌的 2.15 倍，此結果表示，只要以超音波預先震盪污泥，可減少酸的消耗量並且增加鋁鹽的溶出量。

4.溫度對酸化的影響

配置 4 組樣品，均以 15 g 污泥加入 500 ml 去離子水中，其中 2 個樣品在溫度為 25°C 下，分別加入 30 ml 1N HCl (low acid)及 60 ml 1N HCl (high acid)，另外 2 個樣品則在溫度 60°C 下，分別加入 30 ml 1N HCl (low acid)及

60 ml 1N HCl (high acid)，所有的樣品均以 166W 超音波震盪方式進行酸化 80 min。

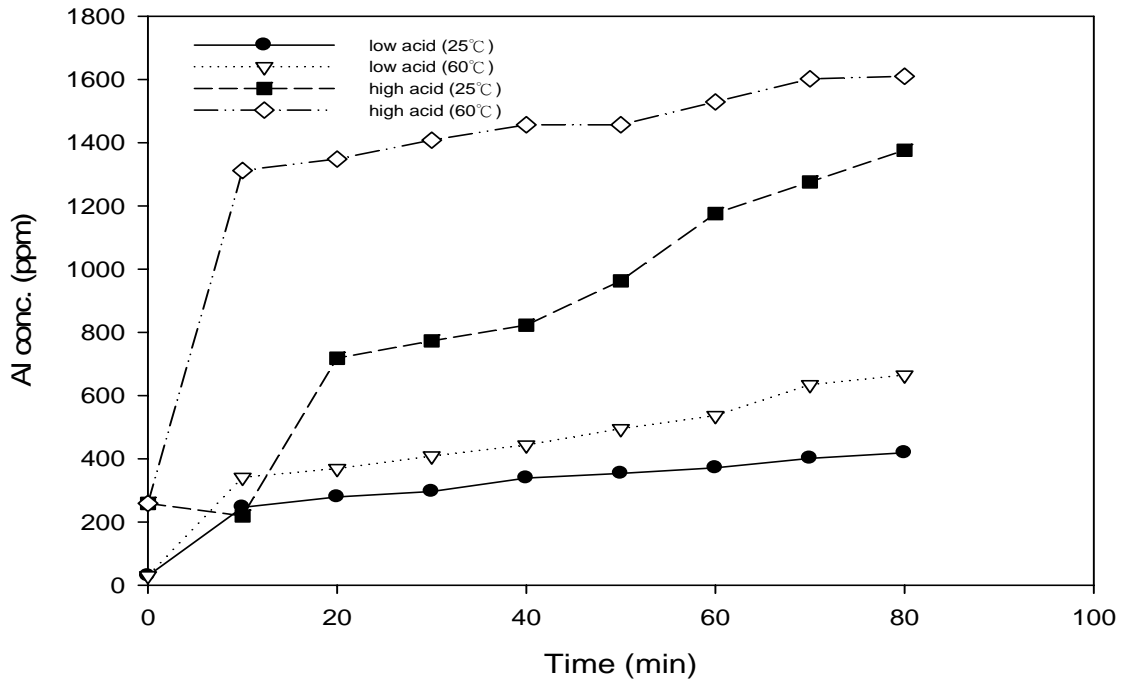


圖 8 不同溫度下，高、低酸量溶解關係圖

在熱力學的觀念中，鹽類的溶解決定於溶解度積 K_{sp} 的大小，溫度改變則會影響 K_{sp} 值。大部份物質其 K_{sp} 會隨溫度升高而增大，主要是因溫度升高可以提供熱量，用以打破沉澱晶格而增加溶解度。由圖八顯示，在低酸量條件下(30 ml 1N HCl)經 80 min 酸化後，25°C 時鋁鹽回收 419 ppm，60°C 時鋁鹽回收 664.78 ppm，60°C 的回收量約為 25°C 時的 1.5 倍，符合溶解度隨溫度升高而增大的觀念，表示溫度確實可以增加鋁的溶出。除此之外，在高酸量條件經 80 min 酸化後，25°C 時鋁鹽回收 1376 ppm，優於低酸量的溶出，而 60°C 時鋁鹽回收量為 1610 ppm，也比 25°C 時有較多的溶出量，且由 60°C 的溶出曲線發現，當酸化 10 min 鋁鹽溶出量達到 1312 ppm，接下來呈現緩慢增加趨勢，表示在酸量足夠的情形下，溫度升高加速了反應速率，使污泥內的大部分鋁鹽在短時間內得以溶出。



四、結 論

本研究採用酸化法回收水廠鋁鹽污泥，並使用超音波震盪方式以增加鋁鹽的回收量。超音波的空化作用足以粉碎污泥顆粒使酸化反應更完全，若預先震盪再加酸更可縮短溶出時間。而溫度升高能提供熱量，來打破膠羽結構以增加鋁鹽溶解度。當超音波對污泥進行破碎時，若不控制溶液溫度，則超音波釋放的能量能產生溶液溫度升高的現象，對鋁鹽的回收會產生加乘作用。實驗結果發現含鋁污泥確實能被超音波震盪破碎，因而得到較佳的鋁溶出量，且超音波的功率愈大，破碎及鋁溶出速率也會愈快，如果先將污泥經超音波破碎後再加入酸液，結果發現鋁溶出量會較加酸攪拌方式提升數倍之多。除此之外，反應溫度上升鋁溶出量也增加，在 60°C 之下鋁溶出量比溫度在 25°C 下增加大約 0.5-1.5 倍的鋁溶出量。因此由本研究結果顯示淨水污泥的鋁鹽回收效率確實能透過超音波震盪方式加以提升。

參考文獻

1. Grönroos, A. Ultrasonically Enhanced Disintegration. Polymers, Sludge, and Contaminated Soil. 2010, VTT Publications 734.
2. Panswad, T. and Chamnan, P., Aluminum recovery from industrial aluminum sludge. *Water Supply*, 1992, 10 (4), 159-167.
3. Xu, G. R., Yan, Z. C., Wang, Y. C. and Wang, N., Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, 663-669.
4. Mason, T. J., *Ultrasound in Environmental Engineering II* (Ed. Neis, U.), 2002, 35, 1.
5. 陳永增、鄧惠源、魏百盛、董彥臣「超音波在液體中空泡行為的監測與分析」，*先進工程學刊*，2007，2(3)，157-161.
6. 廖惜敏「超音波對晶背研磨廢水快混處理程序影響之研究」，碩士論文，雲林科技大學，2006.
7. 彭文良「酸化/鹼化對淨水場污泥減量與脫水性之影響」，碩士論文，淡江大學，2009.
8. 陳宜晶「利用添加劑提昇淨水污泥燒結之材料品質研究」，碩士論文，逢甲大學，(2004).
9. 俞挺、沈東旭、楊程、邵欽、宋平三、何麗娜、潘文秀、畢樹平「鋁鹽污泥回收研究進展」，*中國，環境監測管理與技術*，2009，21(2)，45-52.
10. 莊海濤、尹啓超、丁仕瓊、王東田「淨水沉澱污泥中鋁鹽混凝劑的回收研究」，

- 中國，渤海大學學報(自然科學版)，2009，30(3)，202-206.
11. 陳奕睿「影響鋁鹽污泥酸化回收鋁成效之研究」，碩士論文，逢甲大學，(2009)