

豬糞尿廢水鳥糞石結晶動力學與結晶大小之研究

標奕緯，成功大學環境工程學系博士班研究生

鄭東展，成功大學環境工程學系碩士生

陳婉如，成功大學環境工程學系副教授

一、前言

豬糞尿生廢水中富含氮(約數百至數千 mg/L)和磷酸鹽(約數十至數百 mg/L)且由於廢水中亦含有少量鎂離子，氮、磷及鎂常會形成磷酸銨鎂結垢並堵塞於管線及其他廢水處理設備中而導致水處理系統無法順利運行(Parsons & Doyle, 2004)。磷酸銨鎂，又名鳥糞石，富含植物所需氮和磷及少量重金屬，且具肥力釋放緩慢而可降低肥料施灑頻率等特性，被視作環境友善的緩釋肥(Uysal et al., 2010)。若能將豬糞尿廢水中氮及磷在進入廢水處理程序前預先結晶形成鳥糞石，能降低設備因結垢而堵塞的問題，更能產生具經濟價值之肥料。此外，海水淡化副產物，海淡鹵水，其中富含鎂離子，本研究以先前開發由海淡鹵水提取的氫氧化鎂(brine-Mg(OH)₂, 純度>95 %)作為鎂源，以研究合成廢水及豬糞尿廢水中鳥糞石結晶之研究，期望達最大化利用資源物。

鳥糞石結晶方面，其結晶動力學對於槽體設計及操作至關重要，文獻指出溶液中鳥糞石的過飽和度(supersaturation ratio, SSR，即氮、磷及鎂濃度乘積與平衡時鳥糞石溶解度積比率)為影響鳥糞石結晶速率的主要參數(Crutchik & Garrido, 2016)，然而，目前少有文獻探討以 brine-Mg(OH)₂ 作為鎂源的鳥糞石結晶動力學研究。由於實際廢水中磷酸鹽濃度常小於氮數十倍，本研究於合成廢水中藉由調整磷酸鹽與鎂濃度以改變 SSR，探討有限濃度的磷酸鹽或鎂離子下，SSR 與鳥糞石生成速率之關係，實際豬糞尿廢水中則藉由調整磷酸鹽濃度或 pH 值以改變豬糞尿廢水之 SSR，探討豬糞尿廢水中鳥糞石生長動力學是否與合成廢水趨勢一致。

於鳥糞石應用方面，其結晶越大肥力釋放越緩慢(Uysal et al., 2010)，在施作上得減少施灑肥料頻率，因此本研究藉由以不同混合程序(磁石攪拌機或瓶杯試驗機)、攪拌速度及分段添加 brine-Mg(OH)₂ 方式，比較合成廢水與豬糞尿廢水中鳥糞石結晶大小，並且於合成廢水中加入與豬糞尿廢水特性相似之有機物或金屬離子，探討總有機碳或金屬離子的存在是否影響鳥糞石結晶粒徑。

二、實驗與研究方法

1. 實驗水樣來源

本研究所使用之豬糞尿生廢水取自台糖沙崙農場，生廢水經玻璃纖維濾紙(Wharman, GF/C)過濾去除顆粒性物質供後續實驗使用，量測其基本水質特性為 pH = 7-7.8、氮=23.0 ± 6.5 mM、正磷酸鹽=1.6 ± 0.3 mM、Mg²⁺=1.5 mM、

$\text{Ca}^{2+}=49.2 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Na}^{+}=215.7 \text{ mg/L}$ 、 $\text{K}^{+}=225.1 \text{ mg/L}$ ，總有機碳為 $9,012 \text{ mg C/L}$ 。

2. 鳥糞石生成動力學實驗

鳥糞石生成動力學實驗以批次式並於磁石攪拌機 $1,000 \text{ rpm}$ 持續攪拌下進行實驗。反應器中首先加入所需濃度之氮氣與磷酸鹽，隨後加入特定濃度的 brine-Mg(OH)_2 開始反應，於特定時間點採樣，樣品經 $0.45 \text{ um PVDF filter}$ 過濾並加入 $\sim 10\%$ 硝酸終止反應。合成廢水實驗共計 6 組，過程中 pH 皆維持在 8.7，反應瓶中初始氮：磷：鎂濃度=① $17 \text{ mM} : 0.18 \text{ mM} : 17 \text{ mM}$ 、② $17 \text{ mM} : 0.36 \text{ mM} : 17 \text{ mM}$ 、③ $17 \text{ mM} : 0.90 \text{ mM} : 17 \text{ mM}$ 、④ $17 \text{ mM} : 17 \text{ mM} : 0.17 \text{ mM}$ 、⑤ $17 \text{ mM} : 17 \text{ mM} : 0.34 \text{ mM}$ 、⑥ $17 \text{ mM} : 17 \text{ mM} : 0.85 \text{ mM}$ 。豬糞尿廢水實驗亦共計 6 組，其中 3 組實驗過程中 pH 維持在 8.7，其初始氮：磷：鎂濃度=① $10 \text{ mM} : 0.86 \text{ mM} : 10 \text{ mM}$ 、② $10 \text{ mM} : 1.32 \text{ mM} : 10 \text{ mM}$ 、③ $10 \text{ mM} : 2.09 \text{ mM} : 10 \text{ mM}$ ，另外 3 組實驗則分別維持其反應過程 pH 於④ 7.7、⑤ 8.0、⑥ 8.5，其初始氮：磷：鎂濃度則皆為 8.5 mM 。

3. 探討鳥糞石結晶粒徑實驗

鳥糞石結晶粒徑實驗亦以批次式進行，實驗過程 pH 皆維持在 8.7，反應瓶中初始氮、磷和鎂濃度則皆為 17 mM ，首先藉由不同操作條件比較於合成廢水中其是否影響鳥糞石結晶粒徑，實驗共計 3 組：①比較磁石攪拌機於 $1,000 \text{ rpm}$ 和瓶杯試驗機於 200 rpm 攪拌下之影響、②比較瓶杯試驗機於 200 rpm 與 30 rpm 攪拌下之影響、③比較於反應初始時即加入 $17 \text{ mM brine-Mg(OH)}_2$ 和將 $17 \text{ mM brine-Mg(OH)}_2$ 分為 8 次於反應過程中添加之影響。

探討水質對結晶大小影響部分則使用合成廢水進行實驗並與豬糞尿廢水中鳥糞石結晶大小比較， brine-Mg(OH)_2 皆於實驗過程中分 8 次加入，實驗共計 2 組：①考慮到有機物組成特性，茶水被選作總有機碳來源，於反應瓶中加入與豬糞尿約等同濃度的總有機碳($10,000 \text{ mg C/L}$)比較其對結晶之影響②參照豬糞尿廢水金屬離子組成，於反應瓶中加入莫耳濃度比 $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^{+} : \text{K}^{+}=0.3:1.63:1$ 之金屬離子溶液將調整至接近實際豬糞尿廢水導電度(約 35.5 mS/cm)。

4. 水質分析

氮氣及磷酸鹽的含量以環檢所公告標準方法進行分析(NIEA W448.52B、W311.53C)，金屬離子則以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES, ULTIMA-2000, Jobin Yvon Horiba)定量，總有機碳使用總有機碳分析儀(Shimadzu TOC-LCSH/CSN)定量，鳥糞石結晶大小則以高解析熱場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7001)進行分析。

三、 結果與討論

圖 1 為不同 SSR 下於合成廢水與豬糞尿廢水中鳥糞石結晶動力學，圖 1(a)顯示於合成廢水中藉由調整初始磷酸鹽濃度(實心記號)或調整初始鎂離子濃度(空心記號)以改變 SSR 下磷酸鹽或鎂離子隨時間變化圖，圖 1(b)則為於豬糞尿

廢水中藉由調整初始磷酸鹽濃度(實心記號)或調整 pH 值(空心記號)以改變 SSR 下磷酸鹽隨時間變化圖，其中以磷酸鹽或鎂離子隨時間變化作為鳥糞石結晶動力學指標。結果顯示，不管於低濃度磷或低濃度鎂實驗中，鳥糞石生成潛勢皆隨 SSR 提高而上升，於豬糞尿廢水中藉由調控 pH 以改變 SSR 實驗組亦有相同趨勢，而其中當 SSR 小於 30 時(圖 1(a)實心與空心圓圈、圖 1(b)實心與空心圓圈)，鳥糞石結晶會有延遲現象，猜測延遲原因可能為在相對低過飽和度情況下，鳥糞石成核速度較慢所致。為了評估 SSR 與鳥糞石結晶速度之關係，本研究將圖 1 中的磷酸鹽與鎂離子隨時間變化以一階反應動力學模型計算，並將其結果整理於圖 2；由圖 2 可觀察到反應速率常數 k (h^{-1}) 與 SSR 間有高度正相關性($R^2=0.9172$)，且合成廢水(空心圓圈)或豬糞尿廢水(實心圓圈)中鳥糞石結晶數據點皆落於回歸線 95%信賴區間內，顯示 SSR 為主要影響鳥糞石結晶速度之因子，廢水中雜質(如有機物、金屬離子等)對鳥糞石結晶速度影響與 SSR 相比較不顯著。

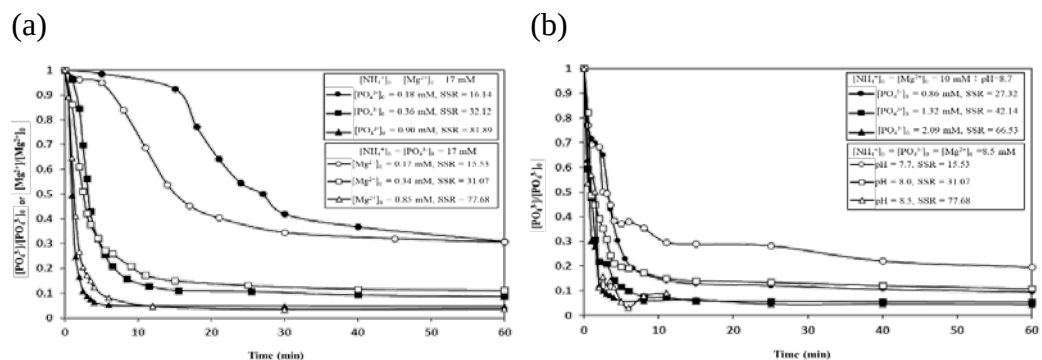


圖 1 調整不同 SSR 於(a)合成廢水(b)豬糞尿廢水中鳥糞石結晶動力曲線

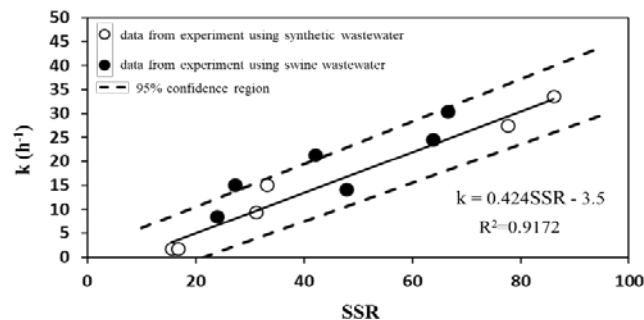


圖 2 反應速率常數與過飽和度相關性作圖

圖 3 為於合成廢水中比較各操作參數對鳥糞石結晶大小影響之結果，反應過程中以磁石攪拌機攪拌所得之鳥糞石結晶粒徑(圖 3(a), 24 - 41.7 μm)僅為以 jar test 攪拌器攪拌的 1/4 (圖 3(b), 132 - 159 μm)，其原因可能為位於底部攪拌的磁石會將產生的沉澱物擊碎導致較小的結晶。而同樣以 jar test 方式攪拌，將 brine- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分為 8 次添加則可提升結晶粒徑約 1.25 倍至 157 - 203 μm (圖 3(c))，且同樣將 brine- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分為 8 次添加而降低 jar test 攪拌速度則可再提升鳥糞石結晶粒徑至 227 - 519 μm (圖 3(d))。

然而以上述優化過的程序(jar test 方式攪拌且將 brine-Mg(OH)₂ 分為 8 次添加)於豬糞尿廢水中生成鳥糞石結晶僅約 14 - 38.8 μm(圖 4(a))，我們將合成廢水中添加與實際廢水組成相似之有機物，其結晶粒徑(圖 4(b))與圖 3(c)相比亦僅有原先的 1/10 (8 - 14.4 μm)，合成廢水中添加與實際廢水組成相似之金屬離子亦導致鳥糞石粒徑減小約 1/3 至 43- 70.7 μm (圖 4(c))，顯示廢水中有機物及金屬離子的存在會阻礙鳥糞石結晶大小的生長，且有機物的存在較金屬離子的影響顯著。廢水中有機物與金屬離子的存在雖會影響鳥糞石粒徑，但其對於結晶的產率則無顯著影響(數據未顯示)。

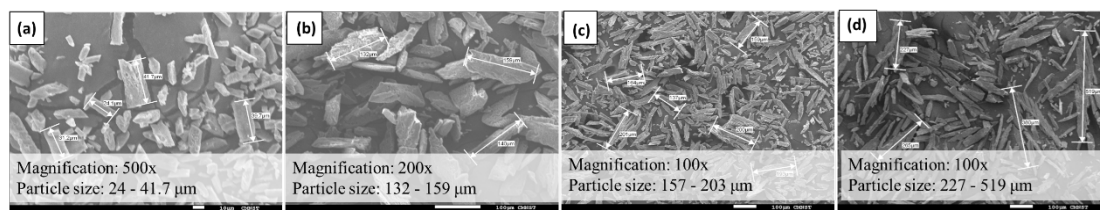


圖 3 合成廢水中以(a)1,000 rpm 磁石攪拌機攪拌、(b)200 rpm Jar test 攪拌器攪拌、(c) 200 rpm Jar test 攪拌器攪拌並將 brine-Mg(OH)₂ 分為 8 次添加、(d)30 rpm Jar test 攪拌器攪拌並將 brine-Mg(OH)₂ 分為 8 次添加之鳥糞石結晶大小

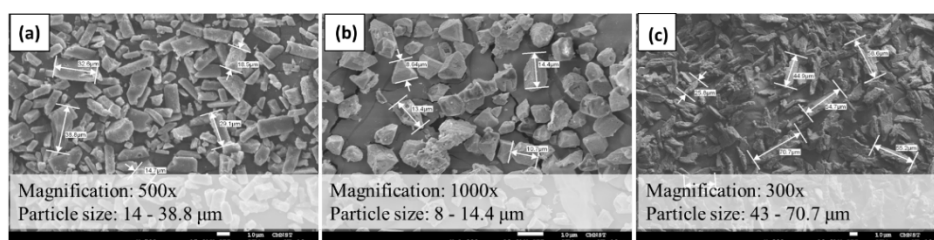


圖 4 以 200 rpm Jar test 攪拌器攪拌並將 brine-Mg(OH)₂ 分為 8 次添加於(a)豬糞尿廢水中、(b)合成廢水中添加 10,000 mg C/L 總有機碳、(c) 合成廢水中添加 Ca²⁺、Na⁺和 K⁺

四、 結論

本研究使用 brine-Mg(OH)₂ 作為鎂源，探討含有限濃度磷酸鹽或鎂離子下鳥糞石結晶動力學，發現於合成廢水與豬糞尿廢水中 SSR 與速率常數 k (h⁻¹) 具顯著正相關，即 SSR 為影響鳥糞石結晶速度之主要因子。而於合成廢水中以 jar test 方式慢速攪拌和將 brine-Mg(OH)₂ 分次添加與以磁石攪拌方式相比可提升鳥糞石結晶粒徑約 10 倍(227-519 μm)，然而廢水中存在的有機物或金屬離子雖對鳥糞石結晶產率無顯著影響，但其會抑制鳥糞石結晶尺寸生長使豬糞尿廢水中鳥糞石結晶粒徑僅約 14-38.8 μm。

五、 參考文獻

1. Crutchik, D., & Garrido, J. M. (2016). Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. *Chemosphere*, 154, 567-572.
2. Parsons, S. A., & Doyle, J. D. (2004). Struvite scale formation and control. *Water Science and Technology*, 49(2), 177-182.
3. Uysal, A., Yilmazel, Y. D., & Demirel, G. N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 248-254.