

二相厭氧消化處理工業廢水介紹

林傳鑑* 傅 壍**

一、介 紹

水污染禍害之存在已成為每一國家所共認且極需解決之問題，咸認工業廢水所排出污染量比都市污水排出者之負荷大了許多。根據客觀估計結果得知，由全國所有工廠排放廢水中之總 BOD₅ 值（五天生物需氧量）超過所有都市所排放者在三倍以上。

由於 BOD 值是表示廢水中含碳性有機物量，故工業廢水中含可回收利用之能量成分一定也相當多，其量遠超過都市下水道所排出廢水中之可回收污泥能量甚多。

從美國商業司所出版之統計數據得知，工業廢水中可回收能量約每年 450 兆 BTU 热值，約相等於美國所有工業每年消耗能量之 4%，雖然從廢水回收能量並不是美國工業所花費能量的主要來源，然而工業廢水中可回收能量值若能利用時，其回收能源可能對某些特殊工業而言是為主要替代能源（尤其是食品工廠）。

這觀點理論實際上可應用於食品及類似食品加工產品或其他醣酵工業上，譬如罐頭和飲料工廠內，理論上整個工廠所需能源均可由此法供應，尤其是能回收能源之罐瓶工廠中廢水處理所衍生可用的能源即可迅速轉移成電力進而取代工廠主要天然氣和油等必須以金錢購買之能源，基於前述理由，乃介紹二相厭氣消化回收沼氣系統供業界加以應用，因此程序所形成能源可供應本身工廠使用，以取代所需購買之能源，可降低操作費用並符合水污染防治之目標。

二、可作為工業廢水處理程序替代方案：

目前大部分工業廢水係排放入公共下水道，河流、湖泊、垃圾掩埋場和其他溝渠中以致造成甚多工廠和社區需再花費很多金錢來處理這些排放水。而依規定廢水排放前須先經過前處理或完全處理以達到符合放流標準之目標，傳統之處理廢水方法是採用沉降，浮除等物理處理或經化學處理（沉澱、凝聚、中和等）以及一種或多種傳統喜氣生物處理法。令人驚奇的是厭氣消化能同時達到含碳 BOD（和 COD）之去除和形成沼氣回收以取代天然氣。而厭氣消化不被普遍用於工業廢水處理，其中最主要是費用龐大。因食品、紙漿和造紙以及其他工業所排出廢水含高濃度之污染物可能致使傳統消化系統發生不良或失敗現象，但此傳統式消化系統的缺點已可利用最新發展並已實際應用之方法克服之，該法將在本文中介紹，它係利用不同微生物成長之醣酵作用來達到處理目的，而使厭氣消化成為完美之廢水處理方法。這種新處理程序不但能進行兩種主要廢水處理目標（即 BOD 降低和沼氣回收），且可輕易

*潔美公害處理股份有限公司工程師

**天穆企業股份有限公司工程師

達到傳統厭氧消化處理所無法達到之目標。

三、主題及實驗目的：

本報告旨在說明採用傳統高率厭氧消化，對高 COD 之工業廢水可能會發生之問題，並顯示新發展之消化處理程序即二相厭氧消化方法，可以提供良好污水處理效果和同時達到能源回收之目標。

本文將就二相厭氧消化系統處理方法之介紹及利用在工廠內設置之模型處理或實體實驗處理廠來處理不同種類廢水之研究。

四、回顧傳統厭氧消化之難題：

處理高 COD 工業廢水，若採用傳統式消化系統處理必須以高負荷和短的水力滯留時間 (HRT) 方能達到經濟效果，但是都會發生系統上不平衡而導致整個系統之失敗，以上之困難可由處理瓶裝飲料工廠之實驗證明（其廢水性質如表一數據所示），方法為將表一所表示性質之廢水在實驗室中以 7 公升完全混合之消化器內滲入 5 公升之菌種，這些消化菌種是從都市之垃圾、下水道污泥中取得（可供給種種適合消化有機體之豐富菌種）且此菌種具有很強活力與繁殖性，所以能供給不同種類之菌體來消化有機體，因此可適合飲料工廠廢水之消化處理。

資料（如表二）顯示消化系統係以所謂負荷率提高和 HRT 降低之高率消化條件下實驗操作，但為了獲得穩定消化作用，故必須加入無機營養鹽和有機氮，其加入量為 0.11 gvs/進料 gvs，以克服營養不良現象，當消化作用平衡時，則會具有低濃度殘餘揮發性酸，在負荷率高達 0.08lbvs/ft³-day 前仍可產生之瓦斯含高成分之甲烷和產生高沼氣率之效率，其最短之停留時間為 10 天 HRT（如表三所示），當達 10 天 HRT 時揮發性酸增加所產生瓦斯和甲烷即會急遽下降，此時負荷率已提升至 0.125lbvs/ft³-day，相對進料中之 vs 和 COD 濃度各為 20g/l (2wt%) 和 26,000mg/l。因所形成沼氣菌比酸形成菌之成長緩慢，

表一 飲料工廠所排放廢水水質

PH		2.5
揮發性固體 (vs) wt%		99.2
總懸浮固體 (ss) mg/l		<100
固體成分分析 wt%		
碳		51.6
氫		5.36
氮		<0.5
硫		0.07
鉀		0.03
鈣		0.10
鎂		0.004
熱值 Btu/lb		8533

因而發生了動力不平衡現象。因其產酸形成菌所產生之酸和高濃度 26,000mg/l COD 廢水在 10 天 HRT 操作條件下會使其中之沼氣形成菌失勢。此種不平衡現象之程度會因提高由 0.125 至 0.21 及 0.27 至 0.42lbvs/ft³-day 負荷率之增加而遽增。同時如滯留時間也會因由 10 降低至 7.1 甚至 4.5 天時，會使揮發性酸濃度和氫氣濃度上升至各為 12,000mg/l 及 50mol%，此時進料之 COD 濃度為 38,000mg/l 而負荷率高達 0.27lbvs/ft³-day。如以 HRT 為 7.1 天作為實驗，則實際操作之消化系統將無法形成沼氣。由此可知飲料工廠廢水以高率消化處理，其負荷應為 0.125lbvs/ft³-day 或低於 0.125lbvs/ft³-day，而 HRT 為 10 天或高於 10 天時，這所謂高率消化處理系統方能勉強達到操作上之平衡。

表二 傳統高率消化系統處理污泥性質

		試 驗	變	化	值
vs 負荷率	lbvs/ft ³ -day	0.04	0.08	0.125	
COD 負荷	kg/m ³ -day	0.8	1.7	2.6	
滯流時間	days	15	10	10	
進料之 vs 濃度	g/l	9.6	12.8	20.0	
化學需氧量 (COD)	g/l	12	17	26	

五、二相厭氧消化系統：

由上面報導中知對傳統高率消化過程而言，其主要問題是在相同環境之消化槽中會形成兩種不同生物性質之消化有機體即酸形成菌和沼氣形成菌。實驗亦證實傳統高率消化系統導致失敗之主要原因為 vs 負荷率升高至超過上限，或 HRT (水力滯留時間) 低於臨界低值。由多次實驗觀察此失敗原因不外乎由於高負荷和短水力滯留時間之環境下較適合酸形成菌的繁殖而阻礙了沼氣菌之形成。

因高負荷率或進入高 COD 濃度之廢水會促進厭氧消化器中揮發性酸生成菌形成，故合理解決方法為在消化池中分段處理廢水，將酸化反應作為系統之第一階段消化，在該階段中酸菌達到最佳狀況而成長。此改善不但能使工業廢水中酸化反應良好，且不會使其排放水中之酸影響到沼氣酵菌之反應。從第一階段酸消化池處理水再進入第二階段沼氣相消化池中進行氣化和去除廢水中 COD 之作用。所以 POHLAND 和 GHOSH 等專家曾提出多階段二相消化過程確實可應用於高負荷和短的滯留時間之操作條件，並可降低消化池建造費用和增加能源回收效果。

研究瓶裝飲料工廠廢水消化處理效果和酸菌最佳培養操作條件之實驗時，即做出不同實驗數據，如表四為酸消化池在數種不同負荷率和 HRT 的試驗結果。在二相消化過程為酸相消化池串聯酵相之上流式厭氧反應槽，可將揮發酸轉移成沼氣。這二相消化系統為廢水連續注入完全混合式之酸相消化池 (2.5 公升菌種)。廢水經處理後再連續送入厭氧反應池內，其組合為具有共 5.5 升菌種和約 90% 孔隙之過濾池後再排放。高比率迴流水循環至與進流水混合如表五為二相系統操作結果數據，此數據顯示大部分皆能理想的使酸形成作用和沼氣酵作用在不同階段中發生，而在第一階段內不需考慮沼氣菌生成，可將酸度改變至最大程度，而讓其第二階段中產生高濃度沼氣，故對整體而言二相系統操作非常穩定甚至在進料

表三 35° 飲料廢水於穩定狀況之高率消化

		試驗	變化	值
vs 負荷	lb vs /ft ³ -day	0.04	0.08	0.125
COD 負荷	kg COD/m ³ -day	0.8	1.7	2.6
HRT	days	15	10	10
產生沼氣				
SCF/lb vs		6.28	6.99	0.95
std m ³ /kg COD		0.31	0.33	0.045
產生瓦斯率 (GPR)				
std vol/vol-day		0.41	0.9	0.26
瓦斯成分 mol%				
甲烷		61.1	61.7	45.1
氫		0.0	0.0	0.6
揮發酸 mg/l HOAC		18.0	11.0	2480
排放 PH		6.8	6.4	5.0

表四 瓶裝飲料廢水之酸相消化池操作條件

		試驗	變化	值
滯留時間 days		7.1	4.5	2.2
進水中 vs 濃度 g/l		29.1	28.8	35.2
進水 COD g/l		38	37	45
vs 負荷率 lb vs/ft ³ -day		0.26	0.40	1.00
COD 負荷率 kg/m ³ -day		5.4	8.2	20.5

廢水中 COD 濃度高達 45,000mg/l 時，從其操作結果顯示，還是能在短的 HRT 和高負荷下產生高率沼氣，且沼氣含量高，並達到降低 COD 濃度之目標。

六、二相消化作用優點：

二相消化處理系統之優點可由表六所列數據顯示。表六為二相消化與傳統高率消化之比較。兩種方法皆能產生高率之沼氣率及有高率 COD 去除效果，而二相消化過程中所產生可燃瓦斯或沼氣為傳統消化系統者七倍以上。而且二相消化系統中沼氣相消化池產生瓦斯率與其中甲烷含量（熱值）比傳統消化池者更能產生高能量沼氣及降低了放流水 COD 濃度，此種優點表示可降低工廠投資成本，並可回收其所產生能源作為燃料替代品。

這些瓶裝飲料工廠廢水，通常皆以液態瓦斯或 2 號燃料油作為其主要動力來源，依統計此類工廠中平均消耗飲料計為 86,000 箱／天，而所需熱量為 17 百萬 BTU/day，若廢水經二相消化系統處理可以形成低值及高 BTU 瓦斯之熱量共計達 21 百萬 BTU/day，如表七所示假設由二相消化系統所排放瓦斯約有 65% 回收利用率，則從消化過程仍有將近 14 百萬 BTU/day 剩餘能量可利用回收，所以此類工廠若利用上述方法來實際處理廢水，即可從廢水中回收沼氣量約可節省 82% 購買日常所需燃料油之費用。

表五 中溫 (35°) 二相消化系統處理飲料廢水所產生瓦斯和進水量

		酸 相	沼氣相	系 統
HRT	days	2.2	5.2	7.4
vs 負荷率	lb vs/ $\text{ft}^3\text{-day}$	1.00	0.40*	0.30
進料 vs 濃度	g/l	35.2	—	35.2
COD 負荷率	kg COD/ $\text{m}^3\text{-day}$	20.5	—	6.1
進水 COD	g/l	45	—	45
瓦斯產生率	std vol/vol-day	1.03	3.68	2.90
瓦斯成分	mol%			
甲烷		0.2	70.5	63.1**
氫		27.2	0.0	2.9*
產生沼氣				
SCF/lb vs		0	6.66	6.16
std $\text{m}^3/\text{kg COD}$		0	0.42	0.30
總 COD	mg/l	31,800	1,900	1,900
過濾後 COD	mg/l	18,380	455	455
可揮發酸	mg/ HOAC	7,880	450	450
乙醇	mg/l	3,540	33	33
排放 PH		4.7	7.5	7.5

*填充床總體積

**假設從兩種消化池排放瓦斯為混合

表六 二相中溫消化處理飲料廢水之優點

		傳統高率消化	二相消化
負荷	kg COD/ $\text{m}^3\text{-day}$	0.8	6.1
HRT	days	15	7.4
GPR	std vol/vol-day	0.4	2.90
甲烷	mol%	61.1	70.5
氫	mol%	0.0	2.9
產生沼氣			
SCF/lb vs		6.3	6.2
std $\text{m}^3/\text{kg COD}$		0.50	0.48
排出可揮發酸	mg/l	180	450
排放 PH		6.8	7.5
排放vs降低率	%	72	64
排放 COD %		84	96

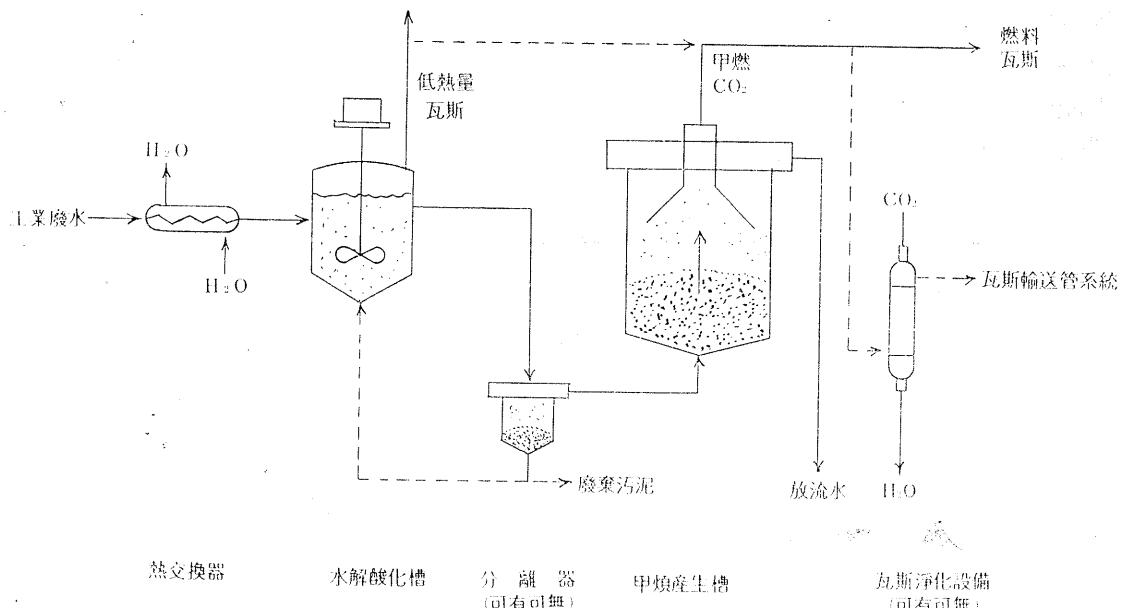
表七 傳統和二相消化處理飲料廢水其所產生淨能量

	傳 統 消 化	二 相 消 化
負荷率 kg COD/m ³ -day	2.1	6.1
HRT days	15	7.4
消化池體積 ft ³ × 10 ³	198	66
產生沼氣能量 10 ⁶ BTU/day	125	125
具有操作能量 10 ⁶ BTU/day		
進水污泥熱量	56.3	38.0
消化池混合率	12.1	1.3
消化池熱消耗	6.7	3.9
抽水率	0.5	0.5
總 計	75.6	43.7
產生淨能量 (NEP) 10 ⁶ BTU/day	49.4	81.3
消化池沼氣量 (NEP) %	39.5	65.0

七、示範之先驅模型及整體模型實驗廠：

(一)先驅模型實驗：

二相厭氣消化過程已成功應用於模型和實體實驗工廠中以處理多種高 COD 和低 SS (懸浮固體) 之工業廢水如表八實驗數據所示，這些二相消化處理實驗廠包括有一上流厭氧污泥層完全混合之酸相消化池及隨後產生沼氣之消化，其流程圖池如圖一所示。並且所有實驗處



理廠皆操作控制在中溫操作範圍。第一個模型處理廠建立於1977年，用於處理比利時某酒廠排出之酵素及醇廢水，其處理量 180kg COD/day。其後又有五個相似性質之模型處理廠，其處理水量設計從 45 到 170kg COD/day，這些二相模型處理廠進流廢水之 COD 濃度從 10,000 到 32,000mg/l 不等處理負荷率為 4 至 12kg COD/m³-day 間且 HRT 在 0.5 至 2.8 天之間，所得之瓦斯產生率可高達每天 8 倍 (60°F 及 32inHg 壓力) 於每單位體積之培養量，COD 和 BOD₅ 去除率達 90% (如表九)，因此使用二相消化模型處理廠操作成果顯著比小型實驗室之實驗處理者成效高些 (如表九表示)。相對的原先在研究室所提出二相消化過程設計是以完全混合和填充濾床反應器進行其沼氣醣酵作用，而在本報告中之先驅模型處理廠卻使用如本刊物第六期所提出 UASB 反應器 (本刊物 6 期於 72.4 出版) 這種反應器其設計不需機械攪拌和填充濾牀，並且能達到整個二相過程之沼氣醣酵作用。

典型之 UASB 沼氣反應器包括在其底部進水口處設有可形成高率沼氣菌之污泥床，在此床中之 SS 濃度約為 30kg/m³，而高於其上 SS 濃度為 5~7kg/m³ 範圍間，此污泥中之沼氣產生菌高於傳統厭氧消化池之十倍活力，當已酸化之廢水流過 UASB 污泥床後，再慢慢送入內沉降區，此區位於反應器頂部而在排放管之前，此污泥床包含有非沼氣菌和產沼氣菌之微生物，且能迅速結合而在頂部沉降反應器中沉澱之，UASB 沼氣消化池其詳細構造介紹及操作使用說明請詳見本刊物第六期 (A Pilot Scale Anaerobic Upflow Reactor Treating Distillery Wastewater)

(二) 實體實驗處理廠：

第一個實體處理廠於 1980 在比利時裝設，以處理野生動物之廢水以及 30°C 造麻纖維工廠之浸麻廢水。由 The Association of Flax Manufactures 所贊助此浸麻過程會分離從天然腐朽木頭上之纖維，在浸漬過程和在調節池儲存廢水可產生揮發性脂肪酸，將其由 UASB 沼氣消化池底部送入，麻繩工廠其操作有季節性，故此工廠一年之中只有 6 個月運轉進行生產，因而消化池之操作僅兩季而已，故處理工廠在每季節開始時即進行運轉廢水，均不會發生問題。表八和九中表示實體處理廠為在兩季處理過程中能力和平均使用率，此外消化系統產生之瓦斯亦可供給浸麻廠中浸漬過程之使用。

表八 二相先驅模型和實體實驗處理廠

建廠年份	工業	地區	形 式	處理量 kg COD/day
1977	蒸餾廠 (酵素和酒精)	比利時	先驅模型	180
1980	甜菜糖廠	西 德	先驅模型	45
	蒸餾廠 (酵母和酒精)	比利時	先驅模型	135
1981	甜菜糖廠	比利時	先驅模型	170
	檸檬酸廠	西 德	先驅模型	120
	甜菜糖廠	西 德	先驅模型	45
1980	浸麻工廠	比利時	實體實驗	350
1982	澱粉類及葡萄糖	西 德	實體實驗	20000

表九 二相先驅模型和實體實驗處理廠使用數據

	先驅模型	實體實驗		
	酵素和酒精	甜菜糖	酵母和酒精	浸麻飲料
COD mg/l	10,000	6,000	32,000	7,000 45,000
負荷率 kg COD/m ³ -day	4.1	10.8	11.6	10.0 6.1
HRT hr	58	13.3	66	17 178
GPR std vol/vol-day	1.68	7.16	8.43	4.22 2.90
產生瓦斯 stdm ³ /kg COD	0.41	0.66	0.73	0.42 0.48
去除 COD 率 %	79	90	72	87 96
去除 BOD 率 %	88	93	88	93

八、結論：

本報告旨在顯示傳統高率厭氧消化過程已不適合於處理及穩定高濃度 COD 工業廢水，在高負荷率下，由實驗室證實其沼氣產生率，能源回收去除率及穩定性均差且無法達到放流水標準，甚至即使在低負荷和長滯留時間條件下操作亦會失敗。

二相消化系統實驗中顯示能成功的在總負荷低於 12kg COD/m³-day 和 HRT 低於 13 小時下進行操作有良好而圓滿處理效果，而傳統之方法若欲產生與之相同沼氣量時，傳統方法處理所需之 HRT 需要 10 倍於本法所需之停留時間，其操作方能達到相同效果。以上二相消化系統之優點已在本報告中之模型處理廠和實體實驗處理廠以處理數種高濃度工業廢水實驗中證實其為可靠及具有高效率。

此種新法處理是採用完全混合之首階段酸化池操作並串聯一系列之 UASB 當作第二階段沼氣消化槽來作實驗，此消化系統主要優點為可降低工廠投資成本和操作費用並提高整個處理系統之可靠性，高能量回收和在短期內回收投資費用。

二相消化系統處理廢水之安定和氣化之高效率已無從置疑，故可大量降低建造下水道處理系統之費用，但此節省費用之多寡和廢水之負荷高低有關，由此系統所產生瓦斯可作為取代大量工廠目前常用燃料，因而可節省許多初期建造費用及能源費用。

參考文獻：

1. Ghosh, S., "Alleviation of Environmental Problems of Waste Disposal with Production of Energy and Carbon Dioxide," Paper presented at the 28th Ann. Meeting, Society of Soft Drink Technologists, Colorado Springs, Colorado, April 26-29, 1981.
2. Ghosh, S. and Henry, M.P., "Stabilization and Gasification of Soft-Drink Manufacturing Waste by Conventional and Two-Phase Anaerobic Digestion," Proc. 36th Ann Purdue Ind. Waste Conf, Lafayette, Ind., May 12-14, 1981.

3. Ghosh, S., Conrad, J. R., and Klass, D. L., "Anaerobic Acidogenesis of Sewage Sludge," *Jour. Wat. Pollut. Control Fed.*, 47, 1,30 (1975).
4. Pohland, F. G. and Ghosh, S., "Developments in Anaerobic Treatment Processes," in R. P. Canale, Ed., *Biological Waste Treatment* (Biotechnol. Bioeng. Symp. No. 2), 85, 106. New York: Interscience Publishers, 1971.
5. Ghosh, S. and Pohland, F. G., "Kinetics of Substrate Utilization and Product Formation in Anaerobic Digestion," *Jour. Water Pollut. Control Fed.*, 46, 4, 748 (1974),
6. Ghosh, S., "Energy Production Efficiencies in Anaerobic Gasification Processes," *Process Biochemistry*, 2, June/July (1981).
7. Lettinga, G., et al., "Anaerobe Zuivering van Beitsuiker Afvalwater op Semitechnische Schaal," *HO*, 10, 526 (1977).
8. Lettinga, G., et al., "Anaerobe Gistuig Voor de Zuivering van Afvalwater," *Extern VI*, 6, 379 (1977).
9. Pipyn, Verstraete, W., and Ombregt, J. P., "A Pilot Scale Anaerobic Upflow Reactor Treating Distillery Waste-waters," *Biotechnol. Letters*, 1, 495 (1979).
10. 林傳鐙，「上流式嫌氣反應法處理釀造廢水模型實驗」，工業污染防治第二卷第二期，161~165頁。