

工程實務

檸檬酸製程廢液之實廠規模厭氣生物處理*

阮 國 棟*

摘要

檸檬酸製程廢液的特性為含高有機物濃度及高酸度。原廢液的化學需氧量 (COD) 及揮發性酸 (VA) 各超過 $25,000\text{mg/l}$ 和 $10,000\text{mg/l}$ 。本文為利用上流式厭氣污泥床處理槽 (Upflow Anaerobic Sludge Bed, UASB)，處理上述高濃度廢液。商業運轉 100M^3 級之實廠規模，其起動時間約須 50 天，在此期間內生物活性控制在 $0.4 \sim 0.7\text{kgCH}_4\text{-COD/kg VSS day}$ ，以避免處理槽在起動期間超負荷。經過起動期後，負荷量達到 $20\text{kg COD/m}^3\text{ day}$ ，COD 去除率高達 96%，處理後放流水 COD 濃度可低於 1000mg/l ，再經喜氣處理，可達現行排放水標準。由排放的汙泥量及總 COD 去除量計算，汙泥產率約為 0.06kgVSS/kg COD 去除。氣體產率約為 $0.5\text{M}^3/\text{kgCOD}$ 去除或 $1\text{M}^3/\text{kgVA}$ 去除，氣體中甲烷含量約 $60 \sim 65\%$ 。

前 言

上流式厭氣污泥床處理槽，首先由 Lettinga 教授提出，並且發展成為一種利用厭氣方法可以處理大量工業廢水的突破性方法⁽¹⁾。其所發展的一般型處理槽型式及結構，示於圖 1a；

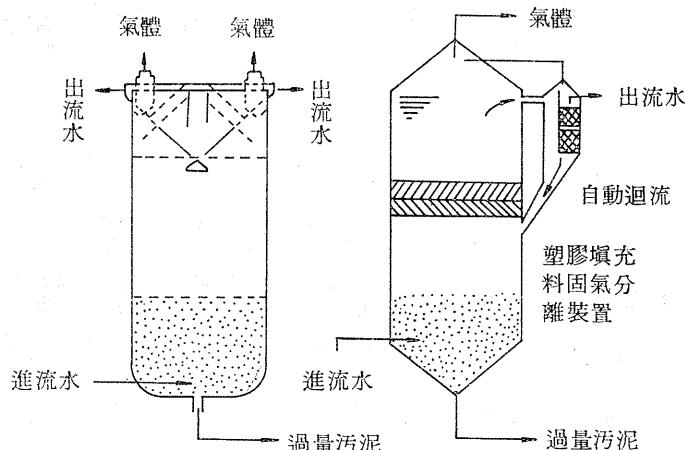


圖 1 一般型和改良型 UASB 處理槽結構之比較

* 本文譯自 Gwo-Dong Roam, "Full Scale Anaerobic Process for Citric Acid Wastewater Treatment", presented at Regional Symposium on Management of Industrial Wastes in Asia and The Pacific, Kuala Lumpur, Malaysiam, Nov. 17-20, 1986.

**工研院化學工業研究所正研究員兼污染防治組副組長。

化工所於1983年將此一般型構造加以改良⁽²⁾，其改良型構造之示意圖如圖1b。這二個型態處理槽在設計上的不同點，比較列於表1。改良型處理槽中固氣分離器之特殊設計，由於材料便宜，且安裝容易，可以比一般型處理槽節省30~40%的費用。改良型處理槽的功能已由各種廢水之實驗室和模型廠規模之研究，得到證明，化工所改良型UASB處理槽在最近三年的性能試驗結果，摘錄於表2。

表1 一般型和改良型 UASB 處理槽結構之比較

化工所專利型，1984	一般型，1980
<p>a.位於處理槽中段位置有一塑膠填充料組成之固氣分離器</p> <p>b.由塑膠浪板狀填充料和靜止區組成之外部生物濾床和自動污泥迴流裝置，使污泥沉降並滑回主處理槽。塑膠浪板狀填充料在此具有生物濾床的作用。</p> <p>c.主處理槽和出流水之間的水封是由以排水管與主處理槽連接之外部生物濾床維持。生物濾床開口與大氣相通使水由出口溢流，同時封住主處理槽產生的氣體。主處理槽的氣壓由呼吸閥維持與大氣壓差100~150mm水柱高度。</p> <p>d.處理槽漏斗狀底部提供過量污泥在排放之前滯留和安定化的空間。</p>	<p>位於處理槽頂部有一個由不銹鋼製成的複雜沉降裝置 在處理槽氣體收集檔板的上面有一靜止區，使污泥顆粒沉降並沿著內部沉降裝置滑回生物分解區。</p> <p>氣液界面由氣體出口中的水封來維持</p> <p>沒有污泥安定化的區域</p>

表2 改良型 UASB 處理槽處理各種工業廢水之性能摘錄^(a)

廢水來源	試驗期間	處理槽規模 (M ³)	COD(進流) (mg/l)	COD負荷 (kg COD/ M ³ r·O)	COD 去除率 (%)	水力停 留時間 (hr)	抑制物質	參考資料
醣酵：								
米酒	1982. 7~1983.7	0.1~0.2	3000~24000 <20000>	10~30 <20>	65~85 <80>	18~24 <24>		(2)
紹興酒	1982. 7~1983.7	0.1~0.2	2680~6960 <5700>	3.6~10 <7.5>	85~94 <90>	12~24 <18>		(2)
高粱酒	1985. 8~1986.3	1.0	8000~20000 <12000>	8~30 <14>	70~90 <80>	12~24 <20>		(4)
水果酒	1985. 1~1985.6	1.0	6000~15000 <8000>	6~15 <12>	70~90 <80>	12~30 <24>		(4)
抗生素	1985. 1~1985.6	3.0	5000~8000 <8000>	5~10.5 <8>	55~70 <60>	12~24 <24>	CTC ^(b) OTC ^(c)	(3)
味精	1984. 4~1985.2	0.1~0.2	8000~30000 <15000>	10~22 <15>	55~70 <60>	12~24 <24>	NH ₃	(5)
檸檬酸	1985.12~1986.3	85	17000~25000	20	>80	27		

(a)<>中數據為處理槽設計建議值

(b)CTC:Chlortetracycline

(c)OTC:Oxytetracycline

改良型 UASB 處理槽，在經過一系列實驗印證後，開始建造一座 $100M^3$ 級的實廠規模處理槽，來處理檸檬酸，製程廢液（含釀酵及精製二部分之混合廢水），此系統的起動操作及性能試驗將在本文中討論。

同樣類似的設計，將應用於臺灣省菸酒公賣局所屬七個酒廠中濃厚廢液的處理，總計約有30個不同大小的處理槽，總體積達 $3000M^3$ 以上，預定於1987年建造試車。

處理方法與設計參數

檸檬酸製程廢液的特性為含高有機物濃度和高酸度⁽⁷⁾。某廢液的化學需氧量 (COD) 和揮發性酸 (VA) 各超過 $25,000mg/\ell$ 和 $10,000mg/\ell$ 。圖 2 為檸檬酸製造之簡單流程圖。

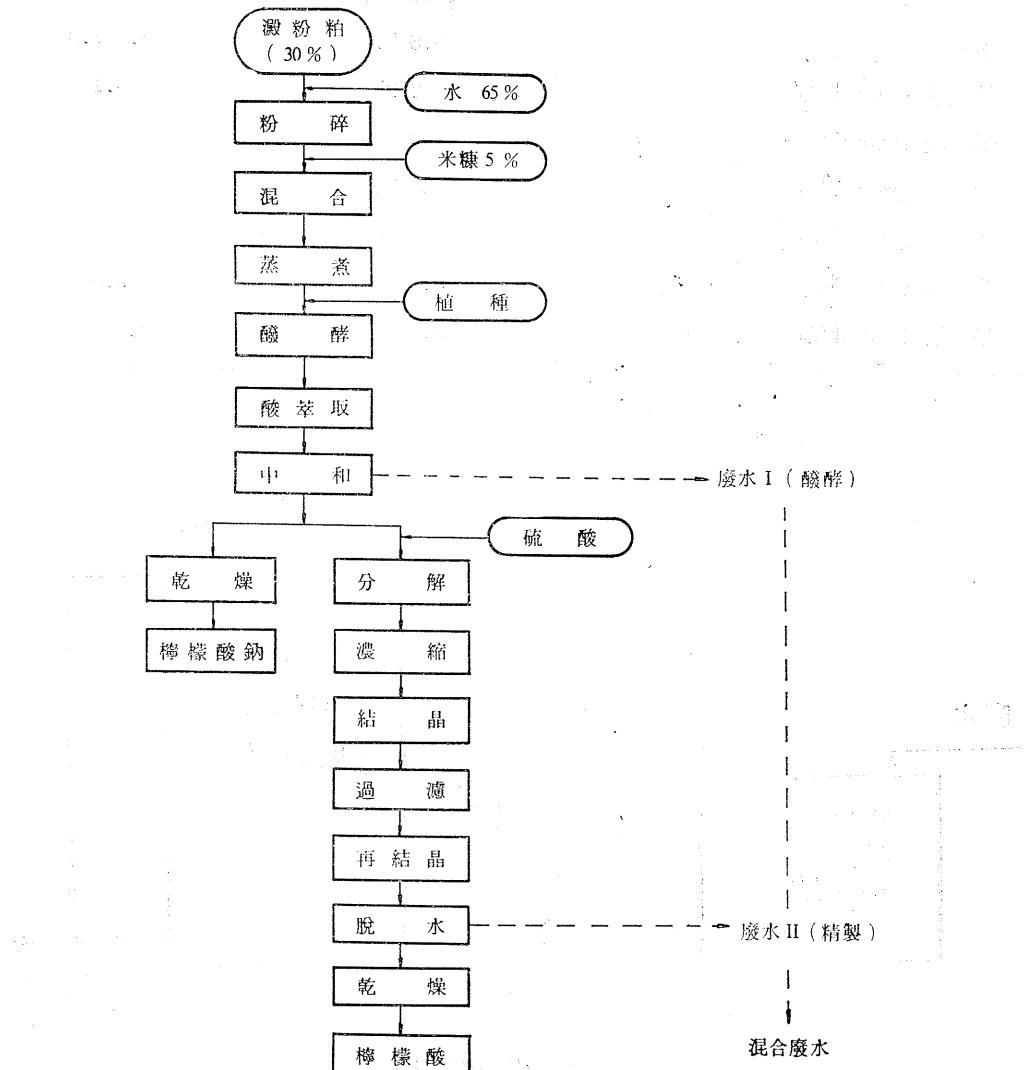


圖 2 檸檬酸製程流程和廢水來源

此製程中每生產 1 噸檸檬酸會產生35-40噸，COD18,000-27,000 mg/ℓ的廢水。混合廢水的組成和濃度示於表 3。雖然有許多處理方法的報告發表，但是由於有機物去除量低且操作費用高，並不實用。改良型UASB處理槽克服前述缺點，成功地用於檸檬酸廢水之處理。圖 3

表 3 檸檬酸廢水由 UASB 處理槽處理之效率

組 成 分	進 流 水	出 流 水
COD (mg/ℓ)	18,000-27,000	1,000-3,000
BOD ₅ (mg/ℓ)	15,000-17,000	800-2,300
pH	6.8-7.5	6.8-7.2
檸檬酸 (mmol/ℓ)	2-25	0.1
醋 酸 (mmol/ℓ)	110-160	<12
丙 酸 (mmol/ℓ)	30-70	<20
丁 酸 (mmol/ℓ)	20-50	trace
葡萄糖 (mmol/ℓ)	0.3-23	0.3
果 糖 (mmol/ℓ)	0.2-3	trace

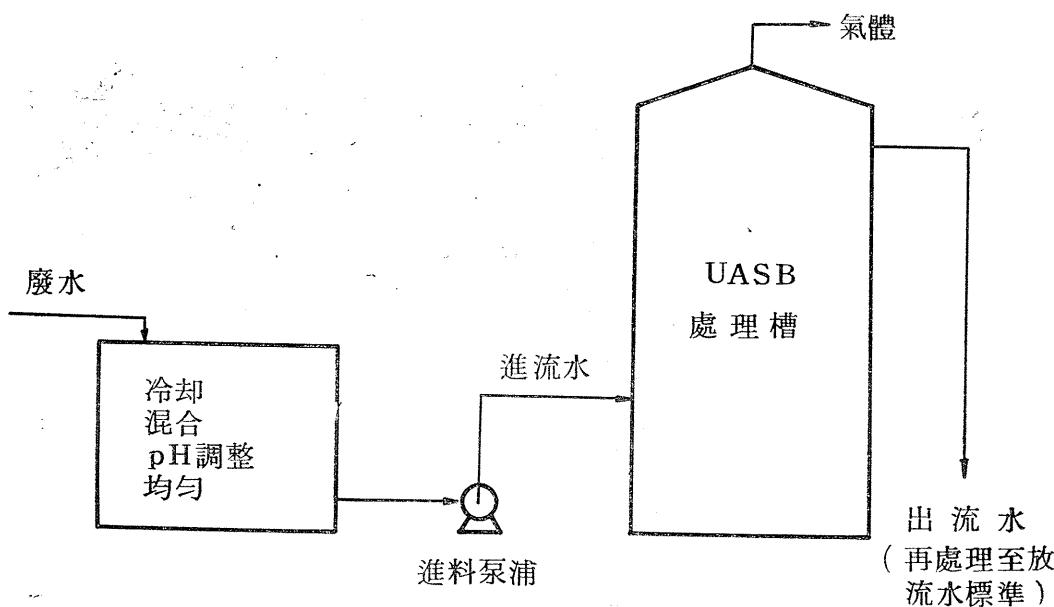


圖 3 處理程序圖

顯示整個處理場程序，圖4（照片）顯示厭氣處理槽外觀。整個處理流程由一個高 6M，直徑 5M，容量 100M^3 的圓形厭氣槽和一個 300M^3 的鋼筋混凝土槽做為廢水均勻和 pH 調整之用。厭氣處理槽上每間隔 50cm 高度配置一個取樣口。溫度 $50-55^\circ\text{C}$ 的製程廢水先排入一個池子，然後抽送到均勻槽，並且循環通過冷卻塔降低溫度到 35°C 。廢水由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， NaOH 和 NaHCO_3 中和，並增加緩衝能力，然後打入 100M^3 UASB 處理槽。設計參數是：

進流水：流量 $80-100\text{M}^3/\text{D}$

COD $20,000-30,000\text{mg}/\ell$

BOD_5 $15,000-20,000\text{mg}/\ell$

UASB處理槽：負荷： $20-25\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{day}$

體積： 100M^3 (有效體積： 85M^3)

COD去除率： $>80\%$

BOD_5 去除率： $>90\%$

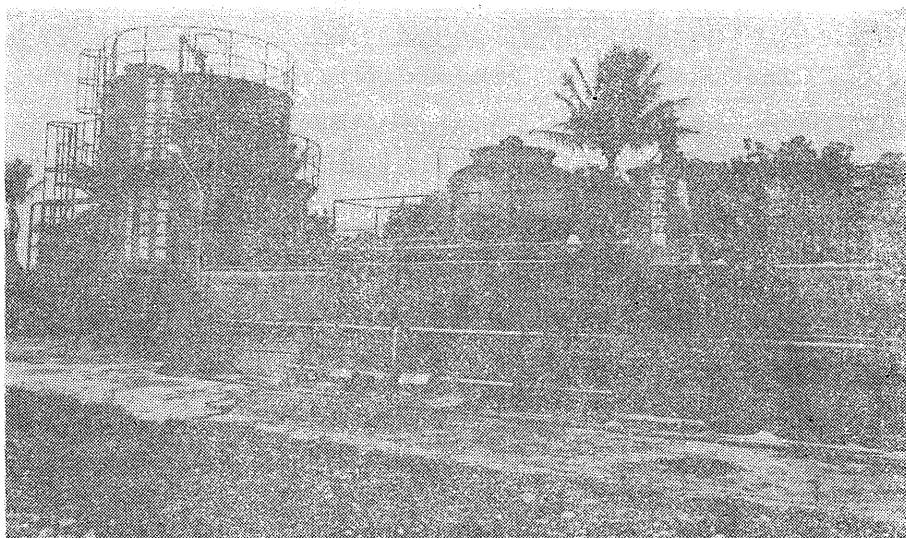


圖 4 厭氣處理槽

結果與討論

起動試驗

處理槽起動，意指處理槽用未馴化污泥種植後的第一個步驟。起動期的實用定義為 UASB 處理槽達到設計基準所需的时间。但在經驗或實驗意義上，起動期也可以定義為污泥顆粒成長到直徑 1mm 左右所需的时间。為了使各種研究中的起動期能便於比較，本文採用

由 W. J. de Zeeuw 在1984年所提出的起動期定義，即甲烷產率達到 $10\text{kgCH}_4\text{-COD/m}^3\cdot\text{day}$ 時所需的時間。

本研究中，起動期的討論係以 de Zeeuw 的定義為基礎。圖 5 顯示在檸檬酸廠實際商

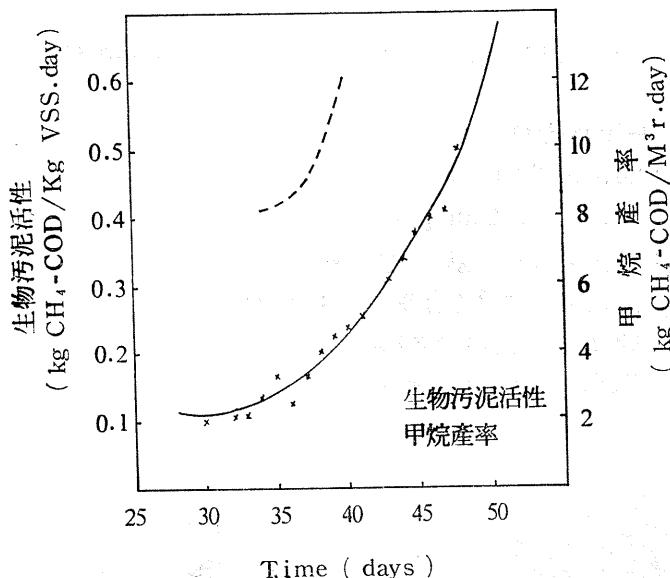


圖 5 檸檬酸廢水處理起動期間生物污泥活性和甲烷產率之間的關係

業運轉的 UASB 系統，起動期大約為50天。此期間內，生物活性控制在 $0.4\text{--}0.7\text{kgCH}_4\text{-COD/kg VSS}\cdot\text{day}$ 範圍內，以避免處理槽在起動期間超負荷。

由圖 6 可以看出，甲烷產量和揮發性酸負荷量之間有著密切的關係。在35天的操作後，

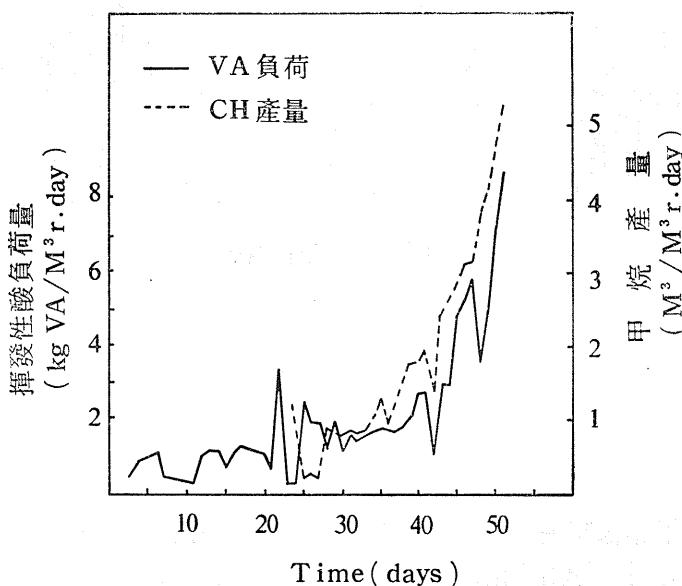


圖 6 三福化工公司檸檬酸廢水處理中，VA 負荷和甲烷產量之間的關係

揮發性酸負荷量開始由 $1.7\text{kgVA/m}^3\text{r}\cdot\text{day}$ 急劇地增加到 $9.4\text{kgVA/m}^3\text{r}\cdot\text{day}$ ，而系統性能不受影響。35天操作後能夠快速增加負荷量，也可以說明處理槽內微生物的馴養完成。圖7顯示，累積生物汙泥量對馴養時間的曲線在第35天時有一轉折點（breakpoint）。在這時間之前稱為篩選期。由於未馴化的生物汙泥流失和低有機負荷（約 $3\text{kgCOD/m}^3\text{r}\cdot\text{day}$ ）造成微生物量減少。但過了篩選期後，馴化汙泥的生長速率大於流失速率，處理槽中的馴化汙泥量開始顯著地增加。所以，在35天操作後，即可快速的增加負荷量。

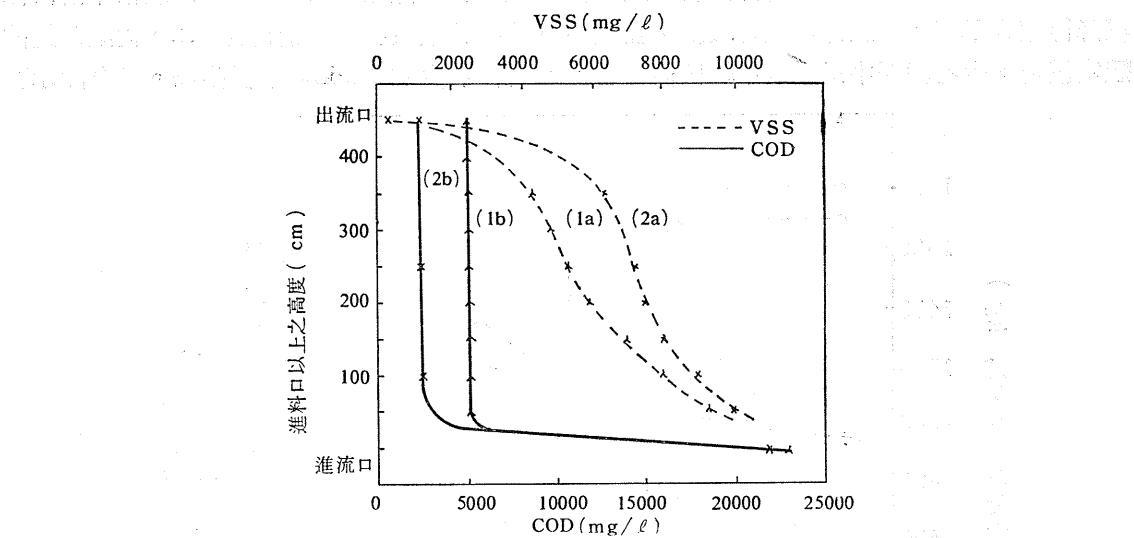


圖7 檸檬酸廢水處理槽內 COD 負荷和總生物汙泥量

由處理槽進流口到出流口之間不同高度取樣，並測定其揮發性固體（VSS）和 COD 含量。圖8顯示處理槽中不同高度之 COD 和 VSS 之分佈。汙泥床 VSS 超過 $6,000\text{mg/l}$

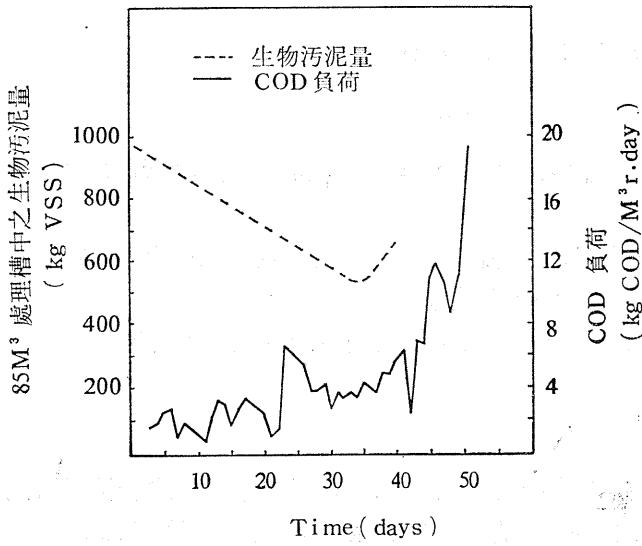


圖8 UASB 處理槽中 VSS 和 COD 之分佈

的區域稱為高密度污泥床，有幾乎90%的 COD 在此區域被去除。在圖 8 中曲線1a可看出高密度污泥床大約 2M 高。在未予排放污泥情況下，經 1 週之操作，高密度污泥床的高度升高至 3.5M (曲線2a)。污泥產率可以由排放的污泥量和總 COD 去除量來估算，得到大約 6 % 的值，與我們以往試驗的結果相符合⁽²⁾。

再起動試驗

由於工廠歲修，處理槽暫停大約 3 週。在此 3 週中，氣溫約 10-20°C。處理槽中的污泥沉降得相當緊密，一些污泥顆粒破裂，並使 VS/TS 比值於再起動前降至 0.2，從顯微鏡的觀察發現，生物污泥中以桿狀甲烷菌佔優勢，另外還有少數 *sacina* 狀微生物。圖 9 顯示再

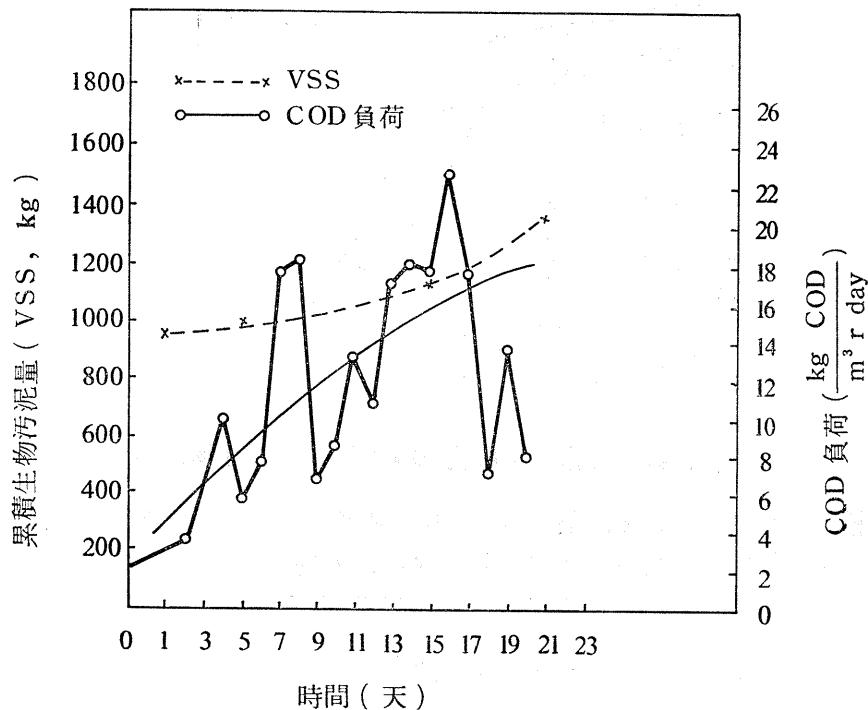


圖 9 處理槽 3 週末進料後，再起動期間處理槽中 VSS 累積量和 COD 負荷

起動於低溫下 (10-20°C) 費時約 10 天，處理槽負荷量即可達到 $20 \text{ kg COD/m}^3 \text{r day}$ 相信若氣溫較高時，再起動僅需 5 ~ 7 天的時間即足夠。

UASB 處理槽再起動時，建議要做污泥中微生物的顯微鏡觀察和 VS/TS 比值的測定。

系統性能試驗

欲使 UASB 處理槽的起動操作成功，則必先掌握廢水和種植污泥之特性。表 3 顯示檸檬酸製造廢液含有數種高濃度揮發性有機酸，如醋酸、丙酸和丁酸。廢水中並不含特殊有毒成分。但是文獻指出檸檬酸濃度在 50 mol/l 時，將造成抑制⁽⁷⁾。厭氣分解後放流水中僅

剩微量揮發性酸，且證明 UASB 處理槽具有約90%之 COD 去除率。

爲縮短 UASB 處理槽的起動時間，可以用碳水化合物濃厚廢液培養的厭氣污泥植種。另外，添加少量經 UASB 處理槽馴化過的污泥（破裂的污泥顆粒）或者添加一些特殊有機成分或無機藥劑，也有相同的促進效果（化工所目前正進行有關研究）。

在起動期間若氣溫低於15°C，污泥的馴化將趨緩慢。

如表4所示，檸檬酸廢水處理之氣體產率約為 $0.5\text{M}^3\text{biogas/kgCOD removal}$ 或 $1\text{M}^3\text{ biogas/kg VA removal}$ 。

氣體中甲烷含量60-65%。

表4 檸檬酸廢水處理中氣體產率

有機負荷 kgCOD/m ³ r·day	去除量		氣體產量 M^3/day	氣體產率	
	kgCOD/day	kgVA/day		M^3/kg CODremoval	M^3/kg VAreomval
6.8	539	222	285	0.53	1.28
6.9	544	220	266	0.49	1.21
8.7	654	361	440	0.67	1.21
10.5	747	439	381	0.51	0.87
10.8	830	382	476	0.57	1.24
10.9	790	334	316	0.40	0.95
11.8	786	355	339	0.43	0.95
15	1107	550	529	0.48	0.96

結論

- 由操作結果可以看出檸檬酸製程廢水用厭氣處理，效果相當好。
- 體積負荷可達 $20\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{day}$ ，且 COD 去除率約90%。
- 完成起動約需 1 ~ 2 個月。
- 欲使改良型 UASB 處理槽成功的起動操作，必須先掌握廢水和植種污泥之特性。
- UASB 處理槽再起動時，建議要做污泥中微生物之顯微鏡觀察和 VS/TS 比率的測定。若 VS/TS 比率小於0.2時，可以再植種方式，補充污泥到處理槽。

致謝

本研究工作乃集合化工所許多同仁的智慧與力量而成。特別感謝建廠期間邱作基副組長、張有義博士、林獻銘先生的協助，試車操作期間廠方的支持、協助與配合，以及工作同仁

張坦卿、黃愛倫、鄒文源、邵信、彭明鏡、劉有清、陳誼彰諸位女士、先生的優越技術支援，同心協力工作，才能圓滿達成此一任務，在此謹致衷心的謝忱。

參考資料

1. G. Lettinga, A. F. M. Velsen, S. W. Houluna, W. de Zeeuw and A. Klapwijk, "The use of the UASB reactor concept for biological wastewater treatment" Biotechnol & Bioeng. 22, 699-734(1980).
2. 阮國棟、葉玉芸、張坦卿、吳萬煌、鄒文源、彭明鏡，「改良型厭氣汚泥床法處理酒廠廢水」第8屆廢水處理技術研討會論文集，395-412(1982)
3. 鄒文源、張坦卿、黃愛倫、阮國棟、吳東峰、楊賜春，「抗生素廢水厭氣生物處理之放大試驗」，第10屆廢水處理技術研討會論文集，147-161(1985)。
4. 阮國棟、鄭幸雄等，「高粱酒及水果酒釀酵廢液厭氣處理試驗」，化學工業研究所研究報告 (1986)。
5. 楊建俊、阮國棟等，「二種厭氣生物法處理味精廢醪之比較」第10屆廢水處理技術研討會論文集，551-560 (1985)。
6. W. J. de Zeeuw "Acclimatization of anaerobic sludge for UASB-reactor start-up", PhD. Thesis (Sept. 1984).
7. H. J. Koepp, S. M. Schobert and H. Sahm "Evaluation of the anaerobic digestion of an effluent from citric acid fermentation" Proc. of Anaerobic Wastewater Treatment in Netherlands 13-29(Nov. 1983).
8. Chemical Abstract: 117054r(1965);24375p(1969);175708m(1971);158321n (1974);87:188841y(1974);88:27310e(1975);92:28072y(1979);92:185410z(1979); 92:168640g(1980);98:21685r(1982);99:42881(1983);102:172016a(1984);102 (190397e(1985).
9. F. Sanchez Riera, P. Cordoba and F. Slneriz "Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses" Biotechnol & Bioeng. 27, 1710-1716 (1985).