

厭氣處理槽流出水之生物脫硫技術

唐高永* 彭明鏡** 張坦卿*** 阮國棟****

摘要

在厭氣性微生物廢水處理槽中，硫酸鹽會轉換成有毒、惡臭的硫化氫氣體。本文利用光合成硫化菌 (photosynthetic sulfur bacteria, PSB) 當做生物催化劑，用以去除厭氣槽流出水中所含之硫化物。利用直徑 1.2 及 4.5 公分的玻璃柱 (pyrex column)，加上紅色及無色的濾光設備，以及鎢絲燈 (50 ~ 400 w / m²) 的光照設備，進行實驗室試驗。根據過去試驗結果 (唐高永等，1987) 以及最近的實驗數據，可以歸納下列結論：

1. 硫化物去除速率與光照表面積成正比。
2. 綠硫菌 (Chlorobium) 在所有試驗反應槽中，均為優勢菌種。
3. 適當的濾光設備，可以加速起動步驟。
4. 若厭氣槽流出水之總硫離子 (TS⁻) 濃度 ≤ 200 p pm ，光合成脫硫反應槽之表面積負荷 ≤ 1.0 g TS⁻ / m² day ，水力停留時 ≥ 0.5 天，光照強度為 500 ~ 1500 lux ， pH 為 7.0 ~ 8.0 。經脫硫後，放流水硫化物濃度可達 1 p pm 以下，符合目前我國之排放水標準。

關鍵字

硫離子，光合成硫化菌 (Photosynthetic Sulfur Bacteria)，綠硫菌 (Chlorobium)，生物脫硫，廢水。

前言

在厭氣性微生物廢水處理槽中，硫酸鹽會轉換成有毒、惡臭的硫化氫氣體。硫化氫之惡

* 工業技術研究院化學工業研究所副研究員。

** 工業技術研究院化學工業研究所助理研究員。

*** 工業技術研究院化學工業研究所研究員。

**** 行政院環保署環境衛生及毒物管理處處長。

臭，往往造成工場附近環境品質的低落，毒性則影響生物處理系統之效率。此外，1莫耳的二價硫相當於2莫耳的COD，二價硫的出現亦增加出流水之COD。傳統上，廢水中硫化氫多以曝氣、化學氧化、加藥沉澱等物化法處理。一般物化法除增加操作費用外，亦可能造成反應槽有效體積的減少（無機汚泥的累積），及毒性物質的產生（如：氯氣的添加）。

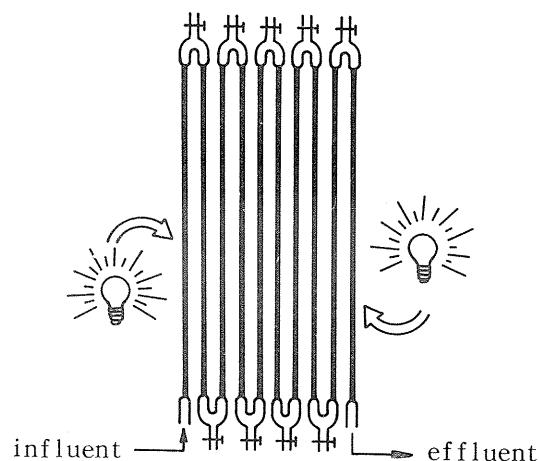
本文主要在探討：利用光合成硫化菌當作生物催化劑，去除厭氣槽流出水中所含硫化物之可行性。在厭氣暨光照條件下，綠硫菌(*chlorobium*)與紫硫菌(*chromatium*)皆可將二價硫氧化成元素硫進而到硫酸根，然綠硫菌將粒狀元素硫儲存於細胞外，而紫硫菌則存在於細胞內。兩者皆可以二氧化碳或簡單之有機酸為碳源，但菌體內色素對光譜的吸收範圍則有明顯差異；紫硫菌菌體內色素之最大吸收光譜在800~900nm，綠硫菌則在700~800nm。Pfenning & Truper, 1981，報導：若欲優勢培養綠硫菌與紫硫菌應提供適當之碳源、能量來源、二價硫、連續之光照、500~2000lux的光照強度，約30°C的培養溫度以及中性之反應PH值。

根據文獻敘述之生理特徵，與過去一年來的實驗室經驗，吾等選擇較適當且容易操作之條件，以固定模式反應槽進行一連串之試驗。

材料與方法

(一) 實驗設備

先期研究採用不同直徑(1.2、4.5、9.0公分)之玻璃柱反應槽(唐高永, 1987)，結果以1.2公分之反應槽處理效能最為穩定。本研究延續上年度之試驗裝置，採用1.2公分反應槽(圖一)進行最大負荷試驗，4.5公分反應槽(圖二)進行濾光試驗，

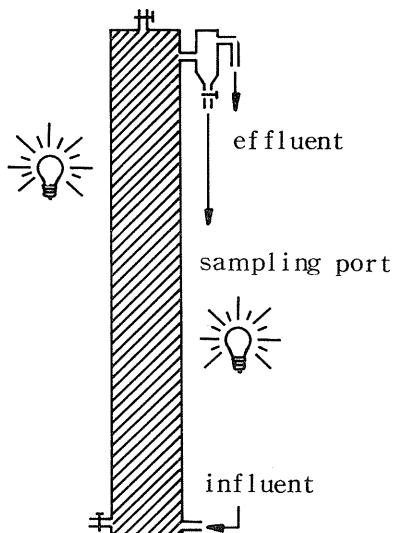


圖一 1.2公分反應槽

毒性試驗採用 50 ml 玻璃瓶平放於恒溫光照振盪箱中進行。光線採用鎢絲電燈泡，強度控制在 500 ~ 1500 lux 之間。當光照強度維持在 500 lux 以上，電力消耗量隨不同型式反應槽表面積而定，一般控制在 50 - 400 w / m² 之間。實驗用反應槽規格與操作條件如表一。

(二) 優勢菌培養

取 20 公升養豬場厭氣塘汚泥，置於 35 公升圓形玻璃缸內。同時利用 40W 鎢絲電燈泡照射二週後，取附着於玻璃表面之菌體，植入先趨研究之各式反應槽內。先趨實驗初期



圖二 4.5 公分反應槽

表一 反應槽規格與操作條件

	1.2 公分反應槽	4.5 公分反應槽
管內徑 (公分)	1.2	4.5
管總長度 (公尺)	7.0	1.5
有效總面積 (公升)	0.7	2.6
反應槽總表面積 (平方公分)	0.264	0.212
鎢絲燈 (瓦)	40 × 2	40 × 2
光照強度 (lux)	500 ~ 1500	500 ~ 1500

之進料，總硫離子濃度控制在 50 ppm，連續培養兩週後，再逐漸提高進料 TS^- 濃度直到實驗設計值。4.5 公分反應槽與毒性試驗之植種皆取自先趨試驗培養10個月之污泥。為提高毒性試驗植種菌體之濃度，污泥經 10,000 rpm 離心10分鐘後，取濃縮液進行試驗。實驗皆以人工合成廢水為基質，其組成分如表二所示。

表二 人工合成廢水基質組成分

藥品名稱	濃度 (g / l)
$K_2H_2PO_4$	0.33
NH_4Cl	0.33
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	0.33
KCl	0.33
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	0.23
Na_2CO_3	1.0
$NaHCO_3$	0.1
Glucose	0.1
Acetic Acid	0.1
$Na_2S \cdot 9 H_2O$	*
Co^{2+}	0.005
Fe^{2+}	0.005
HBO_3	0.005

* 隨所須濃度而定。

(三) 分析方法

1. 總硫離子：(1) $TS^- > 5 \text{ ppm}$ 時：採用碘滴定法。
(2) $TS^- < 5 \text{ ppm}$ 時：採用比色法。
2. 硫酸鹽：採用濁度法 (standard method 1975)。
3. 元素硫：比色法 (Bartlett and Skoog 1954)。
4. 菌體：相位差顯微鏡及吸收光譜觀察鑑定。

結果與討論

(一) 毒性試驗

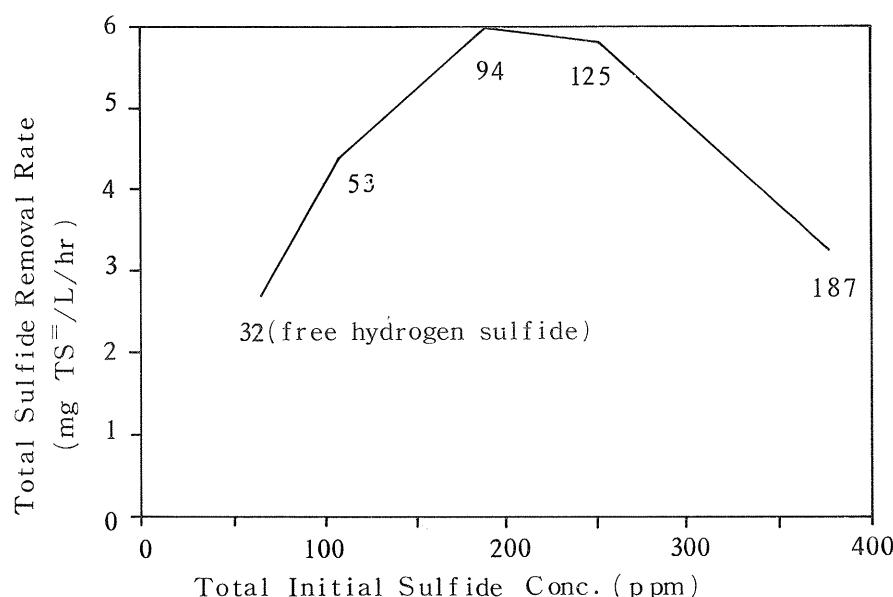
水中自由硫化氫 (free H_2S) 在到達一定濃度時，對一般生物均有毒害現象，適當的控制總硫離子濃度 (TS^-) 與 P.H 值可減少毒害的產生。 (Kroiss, 1983)

取在進料為 150 ppm TS^- 下培養 10 個月之菌體置於 50 ml 玻璃瓶中進行毒性試驗。總硫離子濃度分別控制在 373 , 349 , 187 , 105 及 64 ppm。經過 24 小時培養，在 458 nm 的吸收光度並無顯著變化，可推測菌體的繁殖極有限。圖三中顯示，當總硫離子濃度在 187 ppm 時 (以 TS^- 、 P.H 及 K_a 值可計算出自由硫化氫濃度為 94 ppm)， TS^- 之去除速率最高。當初始總硫離子濃度在 249 ppm (自由硫化氫 125 ppm) TS^- 去除速率較最高者下降約 4 %；然當 TS^- 提升到 373 ppm (自由硫化氫 187 ppm) 時， TS^- 去除速率較最高者下降 46 %。

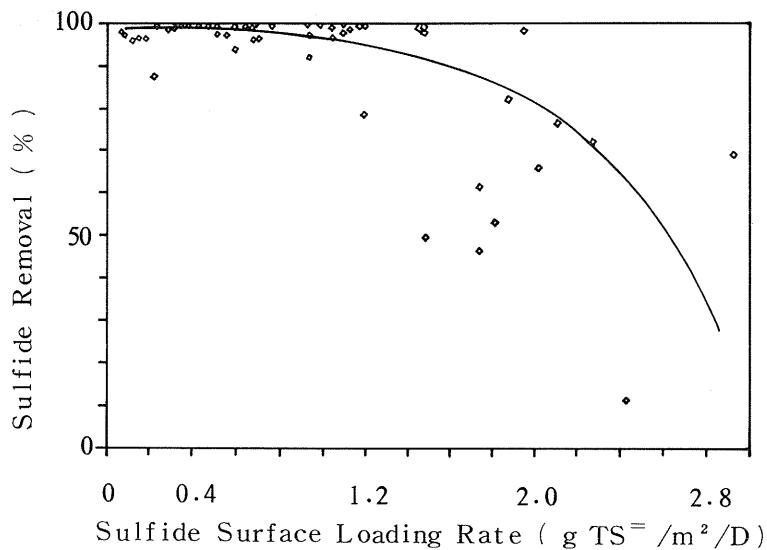
以上結果顯示光合成硫化菌 (綠硫菌為優勢菌) 對自由硫化氫之容忍濃度在 94 ~ 125 ppm。對中性之厭氣流出來 (P.H 7 ~ 8) 而言，光合成硫化菌可容忍之總硫離子濃度在 200 ppm。故以光合成硫化菌處理厭氣流出來水中之硫化物時，其進料總硫離子濃度應控制在 200 ppm 以下，以避免自由硫化氫之毒害。

(二) 最大表面積負荷試驗

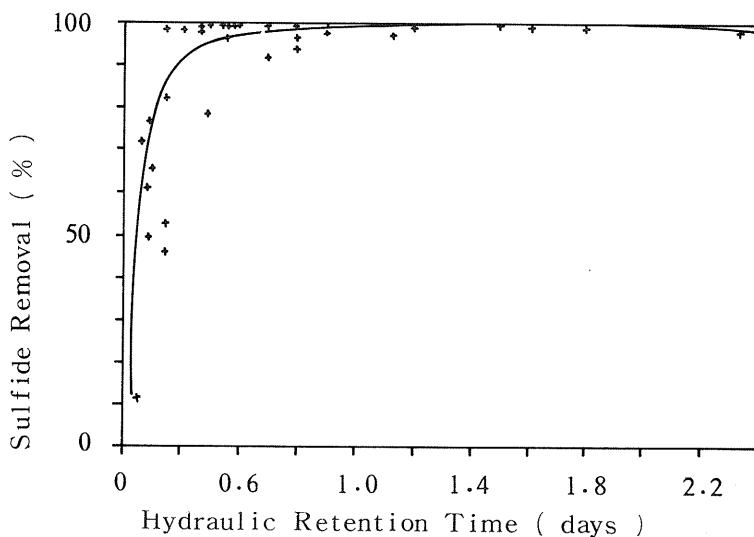
實驗利用操作 1 年的柱狀反應槽 (直徑 1.2 公分) 進行。負荷量主要以總硫離子濃度 (最高達 200 ppm) 及水力停留時間 (最低達 8 小時) 來控制。實驗結果顯示，當表面總硫離子負荷量在 $1.0 \text{ g } TS^- / m^2 / D$ 以下時，總硫離子去除率可達百分之九十五以上 (圖四)。而當水力停當時長降到 0.4 天以下時，總硫離子去除率有顯著下降趨勢 (圖五)。



圖三 硫化氫之毒性試驗



圖四 最大表面積負荷試驗



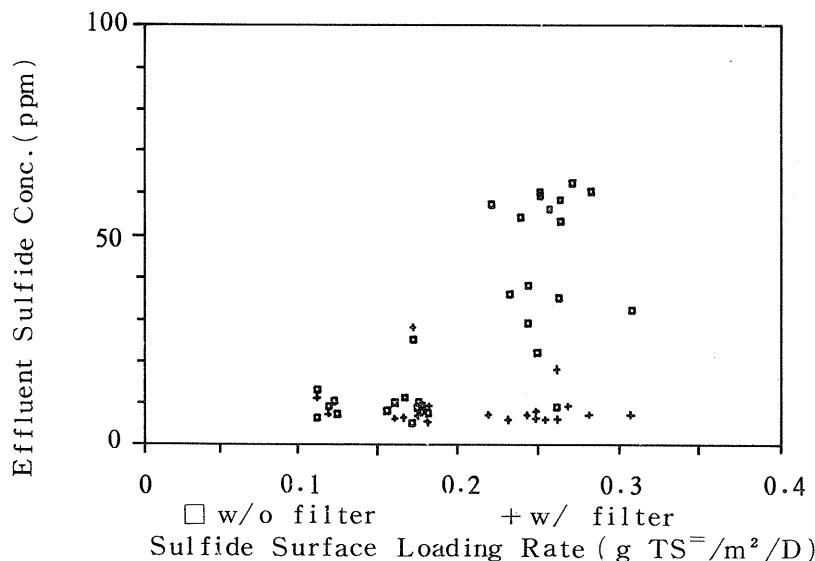
圖五 最小水力停留時間試驗

(三)濾光設備試驗

根據光合成菌之吸收光譜，吾等選擇適當之濾光設備以增進選擇性培養效果。實驗以兩支柱狀反應槽（內徑4.5公分）進行，其中一支並裝有紅色濾光設備，可濾除620 nm以下的光波。兩支反應槽皆以馴養10個月之汚泥為種植。

種植後45天，兩反應槽之處理效果出現明顯差異。當進流水總硫離子濃度在85 ppm

時，無濾光設備之反應槽僅能去除 50 % 的硫離子，然具紅色濾光設備者可去除 88 % 的總硫離子（圖六）。雖然由於操作的失誤，濾光試驗僅進行 45 天。但實驗數據顯示，濾除短波光有助於適當光合成硫化菌之培養。在實際應用時，適當的濾光設備將可加速反應槽起動時間。此外，短波光的濾除可避免雜菌之生長，增加處理系統之穩定性。



圖六 濾光設備試驗

結論

根據實驗結果，在下列操作條件，生物脫硫技術處理厭氣槽流出水，可符合目前我國之排放水標準 ($TS^- < 1 \text{ ppm}$)。

- 進料總硫離子濃度在 200 ppm 以下。
- 單位表面積總硫離子負荷量小於 $1.0 \text{ g TS}^- / \text{m}^2 / \text{D}$ 。
- 水力停留時間在 0.5 天以上。
- 光照強度在 $500 \sim 1500 \text{ lux}$ 。
- 反應 P H 在 7 ~ 8 之間。

實驗數據亦顯示，反應槽加裝適當之濾光設備，濾除小於 620 nm 之短波光，可減少起動所需之時間。顯微鏡觀察與吸收光譜鑑定顯示本實驗所有反應槽中優勢菌種皆為綠硫菌（根據菌體大小與外觀，推測為 *chlorobium limicola*）。

未來生物脫硫實際應用之可行性，將決定於反應槽設計適當與否。目前一特殊設計的生物光反應器尚在化工所作進一步之研究。

參考資料

1. APHA (1975). Standard Method, 14th Edition, American Public Health Association, Washington, DC .
2. Barlett, J.K. and Skoog, D.A. (1954) Colorimetric determination of elemental sulfur in hydrocarbon. Analyst. chem. 26, 1008-1011 .
3. Kobayashi, H.A., Stenstrom, M., Mah, R.A. (1983). Use of photosynthetic bacteria for hydrogen sulfide removal from anaerobic waste treatment effluent. Water Resource, 17, No. 5, 579-587.
4. Kroiss, H. (1983). Sulfide toxicity with anaerobic waste water treatment. Proc. Anaerobic Waste Water Treatment, Netherlands, 72-85.
5. Pfenning, N. and Truper, H.G. (1981). Isolation of members of the families Chromatiaceae and Chlorobiaceae. In: The Prokaryotes, Mortimer, P.S. (Eds). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 279-289.
6. 唐高永、彭明鏡、邵信、陳誼彰、張坦卿、阮國棟，(1987)。光合成硫菌處理廢水中硫離子之研究，中國土木水利工程學會第十二屆廢水處理技術研討會論文集，187-197。
7. Truper, H.G. and Pfenning, N. (1981). Characterization and identification of the anoxygenic phototrophic bacteria. In: The Prokaryotes, Mortimer, P.S. (Eds). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 303-312 .