

污染防治技術

以厭氣生物法處理紙漿及造紙廢水

徐 瑞 堂*

一、前 言

傳統上紙漿及造紙廢水之二級處理以去除生化需氧量(BOD) 是用喜氣生物法，包括曝氣穩定塘(aerated stabilization basin) 及活性污泥。然而採用厭氣生物法已經增加，到1988年止至少有25座已在商業運轉或建造中，以紙漿及造紙廢水的性質及量來看，以厭氣法來處理比喜氣法經濟。

二、厭氣法之優缺點

在厭氣法中，微生物將有機物分解成二氧化碳(CO_2) 及甲烷(CH_4)。

2.1 厭氣法其優點為：

1. 產生的污泥較少，一般為喜氣法所產生的污泥量的1/3至1/5。
2. 由於所產生的污泥量較少，相對的，無機營養素（氮和磷）需要量就較少。厭氣法產生的污泥通常含11%氮及 2%磷。
3. 不需曝氣，節省很多電。
4. 產生甲烷，通常為去除1 公斤的COD 在標準狀態下可產生 0.35M^3 的甲烷。
5. 常時間（八至十二個月）不餵養，厭氣菌呈休止態，不會破壞其品質。在短時間內（通常一至三天）可使其恢復正常機能。
6. 反應槽中的微生物可到達1%至3%。
7. 可忍受衝擊(shock) 性的高有機物負荷。

2.2 厭氣法其缺點為：

1. 厭氣菌去除污染物的速率較慢，通常是喜氣菌的1/4至1/10。
2. 由於低的污染物去除速率及低的污泥產生，起動(start up)時間較長。一旦出問題，也需較長的時間來復原，通常需一至六個月。
3. 由於污泥產生率低，通常為0.04至0.08kg TSS (總懸浮固體) /kg COD，低濃度的廢液使反應槽中的微生物不易維持高的濃度。
4. 厭氣法需在還原狀況(chemically reduced conditions) 下進行，在這情況下會產生過氧化氫、硫醇(mercaptans)、有機酸及醛(aldehydes)，這些物質很難聞且有腐蝕性。
5. 對一些抑制性及毒性物質敏感，如氧化劑(O_2 ， H_2O_2 及 Cl_2)， H_2S ， HCN ， SO_3 及高濃度的木材萃取物，包括樹脂酸(resin acids)。

三、厭氣法用於紙漿及造紙廢水及其他工業廢水

1950至1970年代嘗試把厭氣法用於紙漿及造紙廢水及其他工業廢水上，但卻沒有得到預期的效果。這是由於對厭氣法的生物化學反應及其微生物不瞭解。如何把這些基本觀念應用到大型處理系統上也沒有經驗。從1970到1980年代早期厭氣處理技術有長足的進步。以厭氣生物技術處理紙漿及造紙廢水終於成功。在1978年，Inland Container Corporation將其處理廢紙回收廠放流的兩座曝氣槽之一改成厭氣塘(anaerobic lagoon)，成為北美(也可能是全世界)第一個成功的例子。在1983年末瑞典成功的以大型厭氣接觸處理系統(anaerobic contact system)處理亞硫酸鹽(sulfite)法紙漿廢水。1984年瑞典另一家公司用相同的系統處理亞硫酸紙漿廠及纖維衍生物(cellulose derivative)製造廠廢水。1986年，Wisconsin 州的Niagar公司採用厭氣接觸法處理其廢水，是北美第一座以高速大型厭氣法處理紙漿及造紙廢水的處理場。

在1983年荷蘭兩家廢紙回收廠首先採用大型的上流厭氣污泥氈(Uppflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)技術。厭氣處理技術被紙漿及造紙工業採用漸漸多起來，在1988年有25座大型處理廠在運作或建造中。

四、厭氣法對紙漿及造紙廢水處理的可行性

4.1 生物化學與微生物的考慮

厭氣生物分解是一多階段的分解程序，至少有三群的細菌參與分解的工作，複雜的有機物經四個步驟被分解成甲烷與二氧化碳(見圖1)。

複雜的高分子有機物(碳水化合物、脂肪及蛋白質)及顆粒在第一階段中被水解(

hydrolyzed)成簡單的有機物（單醣、胺基酸、甘油(glycerol)及脂酸）。這些簡單的有機物被成酸菌變成較高的有機酸（像丙酸及丁酸）及醋酸、氫及二氧化碳（第二階段）。這些比較高的有機酸被醋酸菌變成醋酸及氫（第三階段）。成酸菌及醋酸菌有很多種類，包括兼氣、厭氣菌，那一種群菌比較多由廢水性質來定。

最後一步（第四階段）是產生甲烷，由三種甲烷菌變成：*Methano- bacterium*, *Methanosaicina*及*Methanococcus*。這些厭氣菌能將醋酸、氫、二氧化碳、甲酸、甲醇及一氧化碳變成甲烷。

在厭氣情況下，如廢水中含有無機硫、硫還原菌(*Desulfovibreo*)是很重要的。在酸性亞硫酸鹽法(acid sulfite)、中性亞硫酸鹽半化學法(neutral sulfite semi-chemical,NSSC)及化學熱機械法(chemithermomechanical,CTMP)紙漿廠均用硫酸鋁做平整(sizing)劑以造紙，其排放水中大都含有硫酸鹽或亞硫酸鹽。硫還原菌分解有機物時以硫酸鹽或亞硫酸鹽為氫接受者，而產生最終產物，硫化氫及二氧化碳。在以厭氣法處理紙漿及造紙廢水時，硫的還原有非常重要的影響：1. 硫化氫有毒也有腐蝕性。2. 如圖1所示，硫還原菌和甲烷菌取用相同有機物。

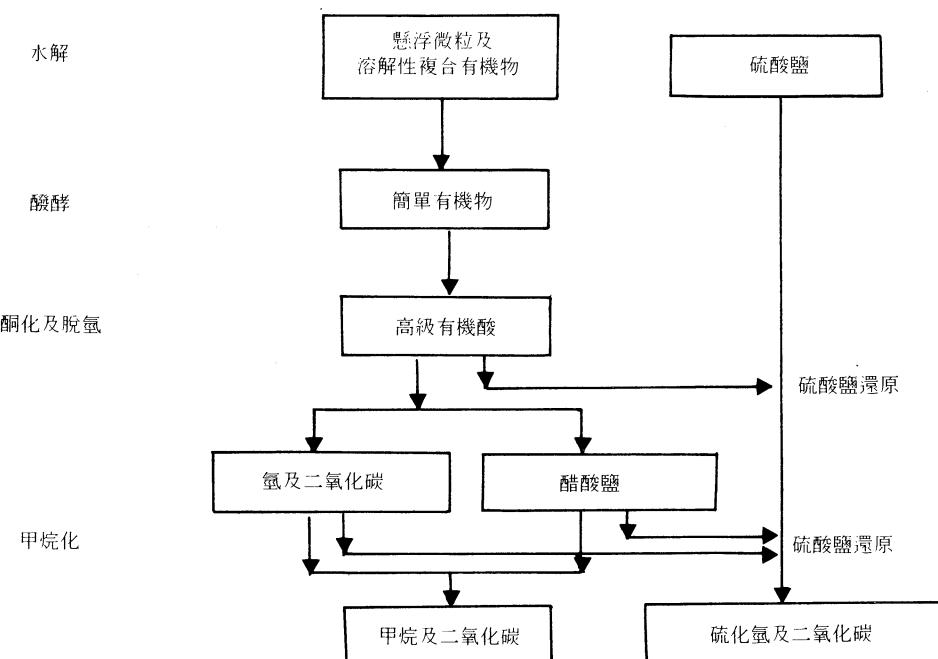


圖 1 四階段的厭氣代謝分解及硫酸鹽之還原

4.2 廢水性質與可處理性

用木頭或其他纖維材料做紙漿，其廢水含有溶解的木質素，各種木頭萃取物，包括碳水化合物、醋酸及其他有機酸、甲醇及其他小分子醇類及少量無機物（灰）。熱機械法(thermomechanical pulping,TMP)製硬紙板(hardboard)的廢水，其化學性質如表1所示。

表 1 TMP 硬紙板紙漿廠廢水化學性質

化學性質

(以總 百分率表示)

參數	白水		總廠放流水
總木質素	16.1	23.0	17.3
碳水化合物	42.0	46.8	56.1
糖醛酸	7.5	8.3	7.8
乙醯基	2.2	2.6	2.5
灰份	6.0	5.2	2.0
未確定成份	24.0	14.1	23.4

木質素不易被微生物分解。然而碳水化合物、糖醛酸 (uronic acids) (包含木糖(xylose)單元)，及acetyl類 (有機酸) 在喜氣或厭氣情況下均很容易被分解。如表1所示這些化合物共佔40%至60%的總有機量。

Environment Canada's Wastewater Technology Centre 從21家紙漿和造紙廠中研究廠內42種廢水之厭氣處理的可處理性。研究包括測定化學性質(COD,BOD₅,VSS及硫酸鹽) 及用厭氣培養瓶法(serum bottle)來測其生物可處理性。從牛皮紙、亞硫酸鹽、機械及半化學法 (表2) 取得的23種(55%)廢水適合用厭氣法處理。若經馴化及／或把抑制性(inhibitory)的因素消除掉，其他的19種廢水也可以用厭氣法有效的處理。

表 2 適宜厭氣處理之紙漿及造紙廢水

牛皮紙廠	熱機械法紙廠
木漿槽	最終放流水
氣提器進料	洗渣槽
含雜質熱水	沉澱池出流水
蒸發器冷凝液	化學熱機械式紙漿
	熱機械式紙漿
	熱機械式紙漿 漂白板
亞硫酸鹽法紙廠	
中性亞硫酸鹽半化學藥品液	
最終放流水	
沉澱池出流水	
合流式下水道	
放流水	
酸冷凝液(硬木)	非硫半化學法紙廠
洗液(軟木)	控制後出流水
	沉澱池出流水

表3、4及5列了各種紙漿廠廢水的物理、化學及生物性質，這些廢水已成功的用厭氣實驗工廠(pilot plant)或大型處理廠加以處理。這些放流水中的有機成份，大部份為有機酸或醇類。如圖1所示，這些有機物的厭氣分解不需第一及第二階段（水解及成酸）。它們先變成醋酸及氫（第三階段），然後變成醋酸鹽、氫及二氧化碳。然後由甲烷菌變成甲烷。

表3 機械及化學機械(chrmink chemimechanica)紙漿廢水性質

參數	Pulping Process		
	TMP	TMP	CTMP
總化學需氧量	5,600	7,210	6,000-9,000
總生化需氧量	2,800	2,800	3,000-4,000
生化需氧量/化學需氧量	0.50	0.39	0.44-0.50
碳水化合物	1,230	2,700	1,000
醋酸	—	235	1,500
甲醇	—	25	—
總懸浮固體	810	383	500
揮發性懸浮固體	660	—	—
總氮(以氮表示)		12	—
總磷(以磷表示)		2.3	—
總無機硫(表示)	4.2	72	167

*Units of all parameters are mg/l, except pH.

表4 化學紙漿凝結水性質

參數	酸性亞硫酸鹽凝結液		牛皮紙不純物凝結液		
總化學需氧量	4,000-8,000	9,800-27,100	16,000	1,202	10,00-13,000
總生化需氧量	2,000-4,000	3,700-5,110	10,700	568	5,500-8,500
生化需氧量/化學需氧量	0.5	0.19-0.38	0.67	0.47	0.55-0.65
總揮發酸(以HAC表示)	3,650	—	16	5.4	30-300
甲醇	250	—	—	421	7,500-8,500
乙醇	—	—	—	5.8	—
乙-丙醇	—	—	—	18.2	—
糠醛	250	—	—	—	—
丙酮 桐 醚	—	—	—	5.1	—
總懸浮固體	—	—	0	16	0
總氮(以N表示)	—	—	306	—	350-600
總磷(以P表示)	—	—	1.0	—	0.02-1.55
總無機硫(以S表示)	800-850	840-1270	91	5.9	120-375
鹼度(以碳酸鈣表示)	2.5	2.8-5.9	10.2	8.0	9.5-10.5
溫度(℃)	25-50	—	1,060	31	2,130-2,660
			—	—	55-60

*Units of all parameters are mg/l, except pH and temperature.

**Includes acetic and formic acid.

表 5 紙及漂白液 (bleaching liquors) 廢水性質

Parameter*	NSSC Pulpings			Alkaline Semi-Chemical and Wastepaper Recycle Mill Effluent	Bleached Kraft Caustic Extract
	Spent Liquor	Chip Wash	Paper Mill Effluent		
Total COD	39,800	20,600	5,020	11,300-54,700	1,124-1,738
Total BOD ₅	13,300	12,000	1,600	5,300-19,500	128-184
BOD ₅ /COD	0.33	0.58	0.32	0.36-0.47	0.11
Carbohydrates	6,210	3,210	610	—	—
Acetic Acid	3,200	820	54	—	0
Methanol	90	70	9	—	40-76
Ethanol	5	990	—	—	0
TSS	253	6,095	800	200-18,900	37-74
Total Nitrogen (as N)	55	86	11	—	—
Total Phosphorus (as P)	10	36	0.6	—	—
Total Sulfur (as S)	868	315	97	500	—
pH	—	—	—	—	10.1
Alkalinity (as CaCO ₃)	—	—	—	—	275-755
Temperature (°C)	—	—	—	31.5-39.0	—

*Units of all parameters are mg/l, except pH and temperature.

4.3 厳氣生物處理紙漿及造紙廢水所需考慮的因素

以嚴氣生物處理紙漿及造紙廢水所需考慮的因素包括：

1. 處理程序動力學（即食物的去除、微生物的產生、溫度）
2. 所產生氣體的速率及其成分
3. 無機營養素的需要（量、種類）
4. pH及鹼度對處理的影響
5. 抑制性及毒性物質的影響

4.4 處理動力學

食物的去除：食物的去除率（即每天去除多少公斤的BOD, COD, TOC）視活躍的微生物數量及微生物與食物的接觸情況而定。食物與微生物的關係常以食微比(F/M)來表示。如可被分解的食物濃度不大，處理的效率可用下式來表示：

$$\frac{Fr}{Mv} = K \left(\frac{Se}{So} \right) \quad (1)$$

式中：

Fr=食物的去除率(kg/d)

Mv=與食物接觸的微生物量(kg)

K=食物去除率常數(kg/kg-d)

S_e =放流水中溶解性食物(即BOD₅，可被分解的COD的濃度，mg/l)

S_o =總進流食物(即BOD₅，可被分解的COD濃度，mg/l)

在厭氣處理紙漿與造紙廢水中，在35°C的情況下，K值為2至5 kgBOD₅/kg VSS。以喜氣處理類似的廢水，其K值為7至17之間。要達到相同的效果，厭氣系統微生物的量約需3至4倍於喜氣系統的量。由於這理由，在紙漿與造紙或其他工業中，厭氣法是用來做預先處理以減少有機負荷，而不是只經厭氣系統就放流。接下來以喜氣系統來處理，效率很高，放流水中BOD₅將很低，可達99%去除率。

微生物的產生量：微生物的產生量可由下式表示：

$$VSS_p = a(Fr) - b(Mv) \quad (2)$$

式中

VSS_p =微生物的產生量(kg/d)

a=每單位食物轉化後所生成的微生物的量(kg/kg)

Fr=食物的去除量(kg COD, BOD₅, TOC/d)

b=每單位微生物內代謝所消滅的量(kg/kg-d)

Mv=與食物接觸之微生物的量(kg)

這式子可以污泥齡(sludge age, ϕc)及Fr/Mv來表示：

$$\frac{1}{\phi c} = \frac{VSS_p}{Mv} = a \left(\frac{Fr}{Mv} \right) - b \quad (3)$$

a與b值與食物的成份很有關係。文獻中沒有發現有關紙漿與造紙廢水之a與b的數據。根據其他含有機酸及碳水化合物(木質萃取物的兩種成份)的廢水，a與b值如下：

合成係數，a 內代謝係數，b

(mg VSS_p/mg COD_r)* (mg VSS_a/mg COD_r)*

碳水化合物	0.10~0.18	0.02~0.03
-------	-----------	-----------

醋酸	0.04~0.06	0.011~0.015
----	-----------	-------------

其他有機酸	0.04~0.06	0.015
-------	-----------	-------

*VSS_p=產生的VSS，VSS_a=去除的VSS，COD_r=去除的COD

這些值約為喜氣的1/3，因此以相同的污泥齡情況下操作，厭氣法產生的污泥量約為喜氣的1/3。

溫度：生物系統的代謝速率會受溫度影響，溫度越高生化反應速率就越快。由於厭氣菌分解食物的速率比喜氣菌慢得多，在低於最佳溫度的狀況下操作，厭氣菌比喜氣菌對溫度敏感得多。

很多紙漿及造紙廠廢水溫度很高(50至80°C)，嗜熱厭氣菌的最佳溫度為55至60°C

，但在此高溫操作的系統並沒有成功的例子。所有現在大處理紙漿及造紙廢水的厭氣處理廠均在中溫操作，其最佳溫度為32至36°C。處理效率與溫度的關係，可以Arrhenius式表示：

$$\frac{K_2}{K_1} = \phi_T^{T_1 - T_2} \quad (4)$$

式中：

K_1 及 K_2 = 在溫度為 T_1 及 T_2 (°C) 時食物的去除率係數

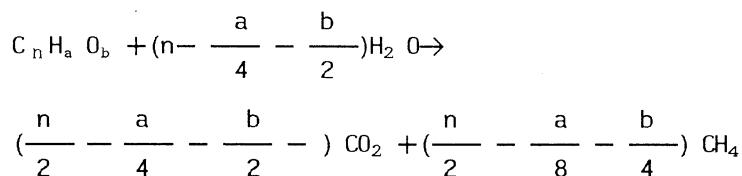
ϕ_T = 溫度係數

並沒有以厭氣法處理紙漿及造紙廢水之 ϕ_T 數據

1937年Fair和Moor研究家庭污泥之厭氣消化，研究氣體的產生量與停留時間及溫度的關係，發現 ϕ_T 為 1.05。用在紙漿及造紙廢水上可假定為 $\phi_T = 1.05$ 。

4.5 氣體產生量與成份

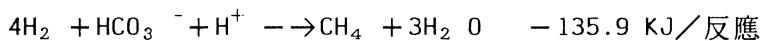
由厭氣分解有機物所產生的甲烷與二氧化碳可由下式估計：



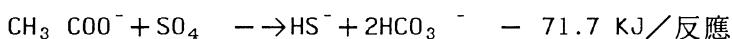
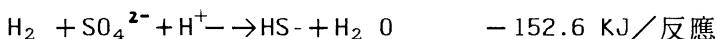
在標準狀況下(273° K 及一大氣壓)，1 公斤COD 的去除會產生 $0.35m^3$ 的甲烷。甲烷不溶於水，但二氧化碳很容易溶於水，如pH高很容易變成氫碳酸鹼度。因此氣體中二氧化碳的含量與食物的化學成份及反應槽中的pH有關，pH高則二氧化碳含量會低。

紙漿廢水中的硫酸鹽及亞硫酸鹽會產生毒性的硫化氫也會減少甲烷的產生。這是由於厭氣菌把硫酸鹽及亞硫酸鹽還原。硫還原菌和甲烷菌爭相同的能源（由成酸菌及醋酸菌產生的醋酸及氫）。從能量觀點上看，硫還原菌比較佔優勢；這可從下列反應式看出：

甲烷的產生



硫酸鹽還原：



相同的食物(H_2 , $CH_3 COO^-$)，硫酸鹽的還原產生較多的能量。還原1 公斤（以S表示）的硫酸鹽及亞硫酸鹽需2 公斤的COD。因此每還原1 公斤的硫，就減少 $0.7m^3$ 的甲烷。

4.6 營養素

無機氮及磷是所有生物處理系統需要量較多的營養素。所產生的微生物越多，營養素就需要越多。根據經驗厭氣菌的成份為 $C_5 H_9 NO_3$ ，氮佔11%，磷為微生物乾重的2%。

紙漿及造紙廢水大都不含氮、磷。厭氣處理系統產生較少的微生物，所需補充的營養素約喜氣系統所需的1/3。除了氮、磷也需要非常少量的其他元素，包括 Fe, Ni (1至5 ppm) , Co, Mo 及 Se (約0.05 ppm)。原水中也許含有足夠的這些元素。管線及設備的腐蝕亦補充了這些元素。然而蒸餾液的放流水必需要加這些元素，厭氣處理系統才會有效。

4.7 pH和鹼度

最佳的pH為7.0至7.5。經過長時間的馴化後，pH不在這範圍也可以。低於pH6.5 至6.8時對甲烷菌有抑制性，因而甲烷產量會減少。低於pH6.0及高於pH8.5至9，甲烷就不產生。

厭氣分解有機物產生二氧化碳，故氫碳酸鹼度為主要之緩衝劑，可維持pH的穩定。如厭氣分解會產生正離子，而這正離子會和二氧化碳反應成氫碳酸緩衝劑，則不需要加鹼。否則需加鹼（石灰、蘇打灰或其他鹼）。有機酸鹽如醋酸鈉分解後會釋出正離子。醇、醛(aldehydes)、及碳水化合物是中性化合物，沒有正離子。當這些化合物被分解成有機酸時，就必須要加鹼。要維持中性的pH，氫碳酸鹼度需維持1,000至1,500mg/l($CaCO_3$)。紙漿及造紙廢水含有有機酸、有機酸鹽、醇、醛(aldehydes)、酮(ketones)及碳水化合物。需不需添加鹼要看製程及厭氣槽中有機酸濃度而定。

4.8 抑制(inhibition)及毒性

以前大家認為厭氣法比喜氣法對環境狀況及抑制性或毒性物質比較敏感。一般來說，喜氣法和厭氣法對毒性的敏感度並沒有明顯的差異。能被喜氣菌分解的化合物，通常也可被厭氣菌分解。經馴化後，厭氣菌相當能適應操作狀況並能適應抑制性或毒性物質。然而，厭氣菌生長速度比喜氣菌慢得多，抑制性或毒性的效應就大得多。

以厭氣法處理紙漿及造紙廢水所要注意的抑制性或毒性物質及環境情況包括：

- 1.無機硫化合物（硫酸鹽、亞硫酸鹽及硫化物）
- 2.氧化劑，如過氧化氫
- 3.揮發性有機酸
- 4.重金屬
- 5.木質萃取物，如樹脂酸(resin acids)

6. 有機添加物；如DPTA，一種強螯合劑(chelating agent)

無機硫化合物毒性的順序為硫酸鹽≤礦酸鹽(thiosulfates)≤亞硫酸鹽≤硫化物。硫酸鹽可忍受至5 g/l。溶解性的H₂S，濃度大於50mg/l就有抑制性，但經馴化後，可忍受200mg/l的溶解硫化物。

硫化氫在水中分解分兩個步驟。存在水中的物種(species)由pH而定(見圖2)。沒有分解的H₂S是最毒的硫化物。在允許範圍內可提高pH以減少抑制性，因提高pH可使部份的H₂S變成毒性較輕的HS⁻。也可以把無機硫去除掉以減少抑制性。已可證明紙漿及造紙廢水中所含有機硫化合物，尤其是礦酸木質素(lignosulfonates)，在厭氣情況下不會被分解。因此只有無機硫還原成硫化氫才是重要的硫化氫來源。

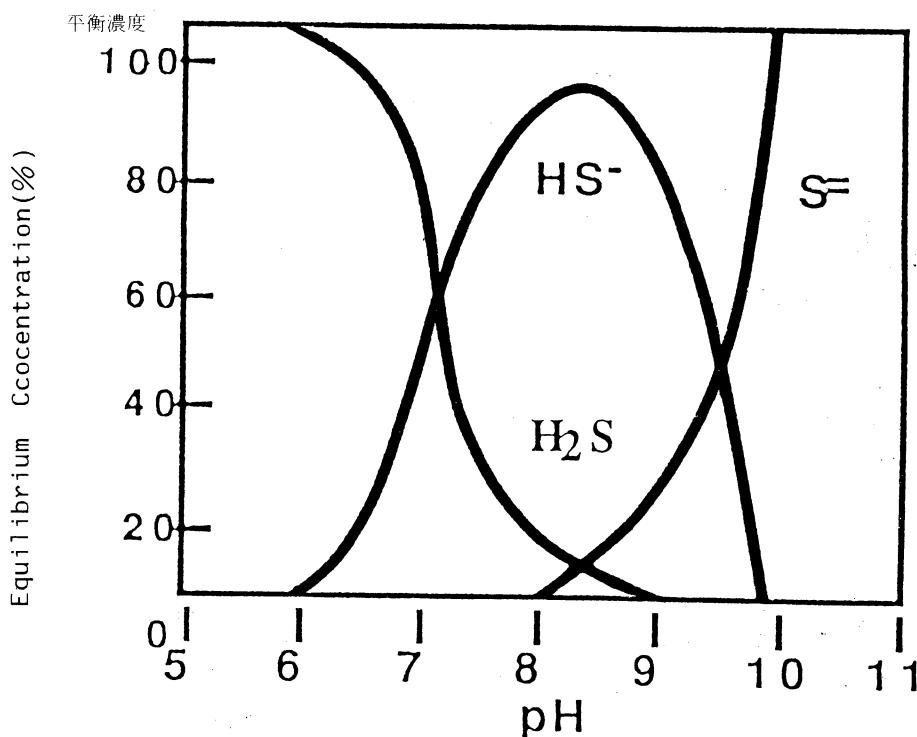


圖2 硫化物的分配與pH的關係

甲烷菌是絕對的(strict)厭氣菌，需還原狀況的環境，其最佳氧化還原電位為低於E_c= -510MV。因此氧及其他氧化劑均對甲烷菌有毒。過氧化氫常常用來漂白機械紙漿，要特別小心。厭氣菌沒有酵素，catalase，來分解過氧化氫，因此甲烷菌對過氧化氫很敏感。

然而兼氣性成酸菌會產生catalase酵素，因此將成酸階段與成甲烷階段分開(圖1)

) 可避免過氧化氫中毒。成酸菌的酵素作用及和還原態的化合物反應，都可使過氧化氫分解。如厭氣處理後用活性污泥處理，廢棄的污泥（裡面含有兼氣性成酸菌）可以和含過氧化氫的廢水混合，以預先處理，然後再到厭氣處理槽處理。

如適宜的pH不能維持，揮發酸超過 $2,000\text{mg/l}$ 時也會有毒性。只要稍加馴化，pH適宜在高濃度的揮發酸中也可以操作。正離子濃度如超過 $4,000$ 至 $7,000\text{mg/l}$ 就有抑制性。

重金屬會和酵素作用而使代謝停止，故對厭氣菌有毒。但在以厭氣法處理紙漿及造紙廢水時，這些重金屬將變成硫化物沉積，故重金屬不須留意。事實上，要常加鐵和鎳以滿足厭氣菌的需要。

高濃度的木頭萃取物（包括樹脂酸），用來穩定過氧化氫的有機螯合劑(chelating agent)如DTPA，對厭氣菌有抑制性或毒性。這些有機物可用鋁、鐵及鈣鹽把它們沉澱。

總之，有幾種方法可消除或減低毒性：(1)在進入生物處理之前把毒物去除，(2)加敵對的(antagonistic)化合物，(3)沖淡至沒有毒的濃度，(4)將微生物馴化。

五、厭氣槽形狀及其在紙漿及造紙工業上的應用

有五種基本形狀的厭氣槽及由這五種基本形狀混合而成的各種形狀的厭氣槽，包括大型或實驗工廠，成功的用在處理紙漿及造紙廠放流水上。這五種厭氣槽是：

1. 厭氣塘(anaerobic lagoon)
2. 厭氣接觸(anaerobic contact)
3. 上流厭氣污泥氈(upflow anaerobic sludge blanket,UASB)
4. 厭氣過濾(anaerobic biofilter)
5. 厭氣流體化床(anaerobic fluidized bed)

5.1 厭氣塘

厭氣塘是最老的厭氣處理法。在1940年代由澳大利食品加工業首先採用，厭氣塘系統如圖3所示。

廢水先加無機營養素並調整pH。厭氣塘通常只有一個反應槽，但也可以好幾個槽；連續式或並行都有。塘通常是土造的，上面蓋塑膠布，以維持沒有氧的狀況並收集產生的氣體，並且包住臭味。厭氣菌在塘裡生長，所產生的氣體有攪拌的作用，但其量不足以充分的攪拌所有的厭氣菌使其懸浮。用低轉速攪拌機及污泥迴流的方法可促進廢水與厭氣菌的接觸。

氣體從塑膠布裡面收集，並使其稍微成負壓，使膠布貼在水面上，如此可避免所產生的氣體把膠布舉起來，而強風來時可能吹壞。

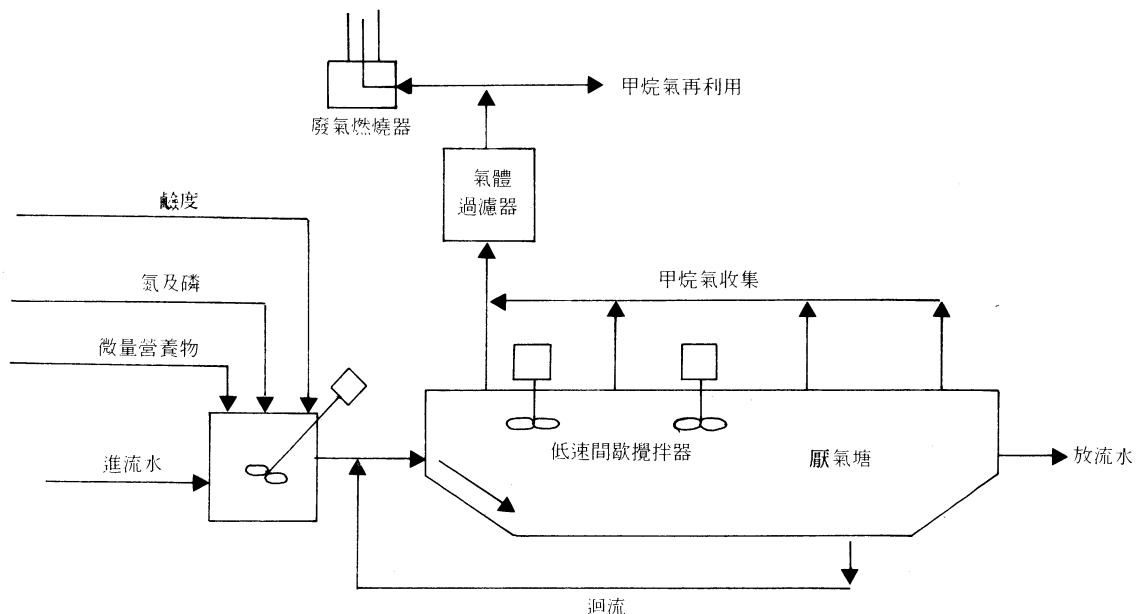


圖 3 厥氣塘系統示意圖

厭氣塘雖很少用在紙漿及造紙工業上，但比起其他型式的厭氣系統，它有一些優點：

1. 厥氣塘可分解懸浮固體，因為沉澱的顆粒待在塘中好幾個月，甚至好幾年，機械及化學法紙漿廢水污染性高並含很多纖維，厭氣塘應該很適宜。
2. 由於厭氣塘體積很大，有調勻廢水的功能。
3. 操作簡單。
4. 如土地費用不計，建造費及操作費比其他形式的厭氣系統低。

主要的缺點為：

1. 需要大片的土地。以厭氣處理紙漿及造紙廢水，最少水力停留時間(hydraulic retention time)需7至10天，才能去除75至90%的BOD₅。
2. 厥氣塘面積大，熱量散失亦快。
3. 需定期清除厭氣塘中的固體粒子。
4. 塘面積大，收集氣體較困難。

美國印第安那州 Inland Container Corporation 在 1979 年開始以厭氣塘處理其廢水，其放流水再以喜氣處理，其操作數據如表 6 所示。這是北美第一座以厭氣系統來處理紙漿及造紙廢水的處理場。美國加州 Sonoco Products Company 的紙回收及紙板廠用類似的處理系統來處理其廢水。最初十個月的操作數據顯示操作繼續在改進，但還沒到達平衡狀況。最後二個月的平均操作數據亦列於表 6。

表 6 大型厭氣塘及下游喜氣處理

廠名	Inland Container Corporation Newport, Indiana	Sonoco Products Company Hartsville, South Carolina
廠址		
開工日期	1979	1987
廢水來源	循環紙	循環紙
厭氣系統體積(mg),	5	24
進流水流量(mgd)	0.69	4
停留時間 (日)	7.2	6
溫度	109-118	90-100
進流水(mg/l)	1,898	667-705
厭氣系統出流水(mg/l)	297	251-318
喜氣系統出流水 (mg/l)	89	21-24
厭氣系統去除率 (%)	84.4	58.5
總去除率 (%)	95.3	96.7
氣體產生量(移除之生化需氧量)	—	0.81
甲烷含量 (%) m ³ /kg	—	65-70
資料日期/參考日期文獻來源	Jan. 1980	Apr./May 1988

5.2 厭氣接觸

厭氣接觸是從厭氣塘改進而成。從放流中把污泥分離並回流至厭氣槽中使厭氣菌濃度增加，可減少厭氣槽體積。這種系統很像活性污泥。

厭氣接觸示意如圖4所示。廢水先加入營養素並調整pH，然後與迴流的污泥流進完全攪拌的反應槽中。有效的攪拌及污泥分離是關鍵所在，可用低轉速的攪拌機或以鼓風機所產生的氣體來攪拌反應槽，反應槽中的氣壓約15至20吋水柱，故槽中液含過飽和的氣體。如要以重力法分離污泥，必須要先將液體脫氣及混擬成膠羽，使容易沉澱。

由於污泥的產生量很少，固粒(厭氣菌)的分離是成敗關鍵，尤其在處理低濃度的污水時更重要。傳統的重力分離或斜板(lamella plate)分離，都可以用。斜板式所需水力停留時間較短，可減少由於所產生的氣體所引起的不良效果；傳統重力法之污泥濃縮較好，可維持厭氣反應槽中較高的污泥濃度。

1959年美國明州最先採用厭氣接觸法於肉品包裝廠。瑞典於1960年代末至1970年代初發展厭氣接觸法以處理甜菜製糖廢水。瑞典於1983年將厭氣接觸法應用於紙漿及造紙工業，是為第一座高速率厭氣法應用於紙漿及造紙工業的處理場。1986年美國威州以厭

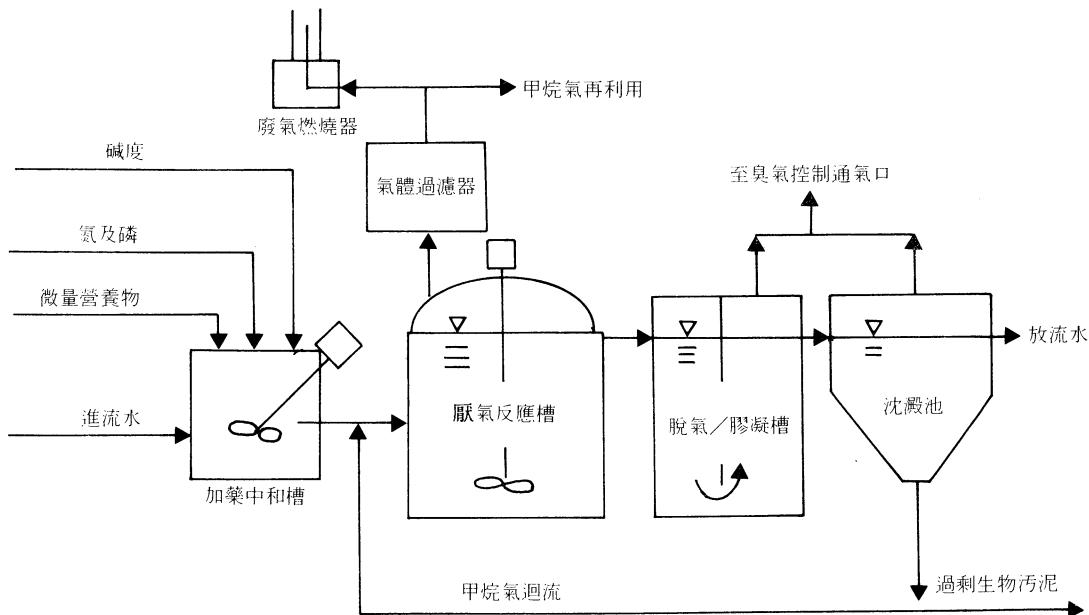


圖 4 厭氣接觸系統示意圖

氣接觸法處理紙廢水，是北美第一座高速率厭氣法應用於造紙廢水的處理場。到1989年止有7座大型厭氣接觸系統應用於處理紙漿及造紙廢水，另有三座在建造中。

由於將懸浮固體及污泥迴流至反應槽，故可以保持較長污泥齡(sludge age)，可以將可分解的有機顆粒水解(hydrolysis)。這點優於其他高速率厭氣系統。特別適合於含高濃度懸浮固體(TSS)的紙漿及造紙廢水，如機械造漿白水。其他的高速率厭氣系統，像UASB、厭氣過濾及厭氣流體化床，其厭氣菌是固定在反應槽內，流進的懸浮固體在反應槽內的時間，和水力停留時間差不多，厭氣菌沒有足夠的時間將纖維水解。

處理紙漿及造紙廢水的厭氣接觸槽，其揮發性固體濃度為3,000至5,000mg/l；也有超過10,000mg/l的。容積負荷為1至2kg BOD₅ m³ /d，在35±5°C時，其BOD₅去除率為90%。這容積負荷約為其他形式高效率厭氣系統的20至50%。因此須要較大面積的土地。

5.3 上流厭氣污泥氈(UASB)

荷蘭Lettinga教授在1970年代發展UASB。這是高速率厭氣處理技術的一大進步。在上流的反應槽中，厭氣菌凝結成結實的顆粒，這些顆粒在槽中沉澱並留在反應槽中，形成污泥床(sludge bed)不流出去。污泥床中的懸浮固體濃度一般為8至13% (乾重)，揮發物佔60至90%。

UASB示如圖5。廢水加入所需營養素及調pH後，進入槽底部，然後均勻的往上流。

污泥床通常為1至2公尺。所產生的氣體會產生亂流，使污泥顆粒與溶在水中的有機物有機會接觸。

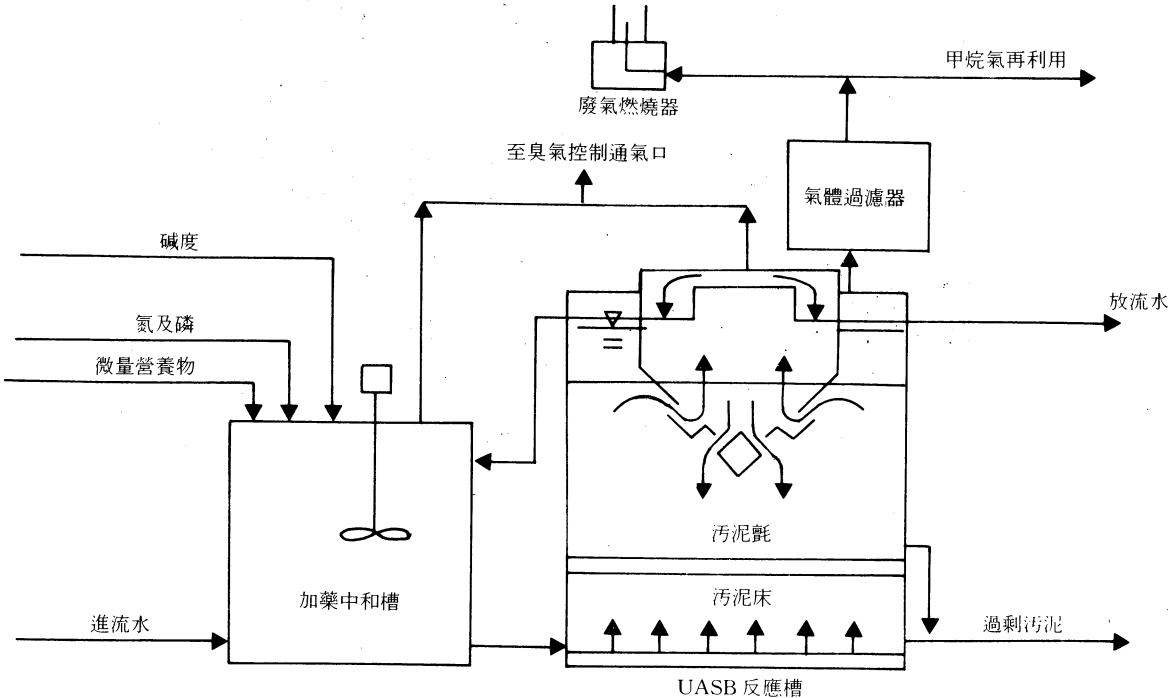


圖 5 上流厭氣污泥氈 (UASB) 示意圖

在污泥床上部會形成膠羽污泥氈 (flocculant sludge blanket)，濃度為3,000至10,000mg/l (乾重)。反應槽的頂部為三相分離器 (three-phase separator)、厭氣菌、氣體及液體在此分離。這三相分離器，各家的設計不同，有時也有迴流以維持一定水力停留時間及稀釋進流水的濃度。

由於污泥顆粒結實，容易沉澱，洗掉流出去的污泥很少。故UASB可以處理濃度很低的廢水—可低到 400mg/l BOD₅。由於污泥濃度高，對有機物及毒性的衝擊負荷 (shock loading) 比較有抵抗力。另外的優點是反應槽不需另外以機械方式來攪拌。污泥形成顆粒與否是成敗所在。如廢水性質使顆粒不能形成或者由於毒性或其他不利於污泥床成長的情況發生，則污泥就會流失，整個系統將失敗。高濃度的懸浮固體對污泥床不利。所產生的氣體如不能將污泥床充分的攪拌，使懸浮固體不能穿過污泥床，問題將更嚴重。一般來說，在廢水中的懸浮固體濃度不應超過總COD 濃度的10%。

自從UASB在1970年代末商業化後，即被各種工業採用，包括紙漿及造紙工業在內。

1983年，荷蘭一家廢紙回收廠首先採用大型UASB處理其廢水。至1989年止全世界最少有八座UASB在運轉；另有七座在建造，在 $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 時，其負荷為 3.5 至 $5.0\text{kg BOD}_5 /m^2 \cdot \text{d}$ 。

5.4 厭氣過濾(anaerobic filter)

厭氣過濾在1960年代開發。第一座大型厭氣過濾由Celanese Corporation建於1977年以處理在美國德州的石化廠廢水。第一座處理紙漿及造紙廢水的厭氣過濾於1987年建於比利時，但至1989年止尚未試車。紙漿及造紙工業不輕易採用厭氣過濾的原因是設備較貴及可能發生堵塞。Celanese的厭氣過濾設備曾經發生堵塞的情形。

厭氣過濾系統示如圖6。微生物長在槽中的固定填料(fixed media)上，相當牢固，不會被水洗掉，故可維持高濃度微生物於反應槽中。微生物膜的厚度及在反應槽中的總量會受反應槽中水流的方向（上流或下流）及填料的性質所影響。

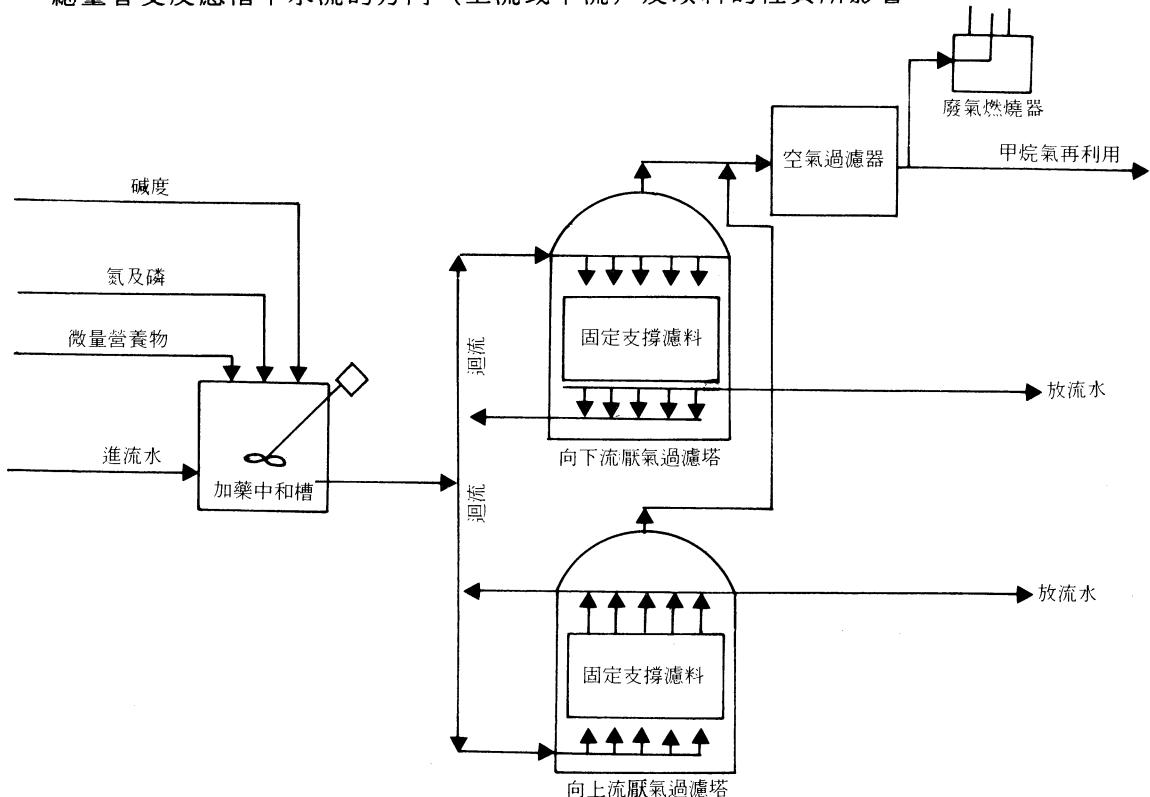


圖 6 向上流及向下流厭氣過濾示意圖

厭氣過濾的水流方向有上流及下流(upflow, downflow)兩種。原先的 Celanese 厭氣過濾為上流型。主要優點為可以維持較高的微生物濃度，因為除了生物膜外，懸浮的微生物也會在填料間的空隙中生長。與向下流型比較試車會比較快，且容積負荷比較高。

微生物或廢水中的顆粒會困在間隙中，會堵塞並使水流短路 (hydraulic short-circuiting) 這是上流型最大的缺點，上流型水流分佈也較不易均勻。

向下流的設計大大的減少了堵塞的問題，因微生物主要是長在填料上形成生物膜 (biofilm)。Bacardi 公司的一座向下流厭氣過濾系統 ($9,200\text{m}^3$) 處理含 $8,000 \text{ mg/l}$ 懸浮固體的廢水，操作了七年，沒有堵塞的現像發生。像喜氣滴濾池方式用旋轉桿 (rotating arm) 的方式將廢水注入反應槽中，水流分佈就會均勻。

向下流型厭氣過濾，有另一個特殊的優點，這系統可以處理含高濃度無機硫及低 COD／無機硫比 (少於 10 至 15) 的紙漿及造紙廢水。長得快的硫還原菌會佔據反應槽的上層填料上，而長得慢的甲烷菌會在下層滋長。下層所產生的氣體能帶走硫化氫，可保護對毒性較敏感的甲烷菌。因此向下流型有二段式反應槽的功能，比其他厭氣系統，更能忍受含量高的無機硫。

向上流型或向下流型都需要有迴流。迴流的功能有(1)減少反應槽內 pH 的變化，(2)維持一定的水力情況，使水流均勻，減少短流；(3)沖淡毒物濃度。

在生物處理系統中毒性的嚴重程度和毒物的濃度，暴露時間及適應性有關。微生物通常比較能忍受短時間暴露於高濃度的毒物；而比較不能忍受常時間暴露於低濃度的毒物，因此附著生物膜系統 (attached biofilm) 像厭氣過濾對衝擊負荷的抵抗力比懸浮生長 (suspended growth) 系統，如厭氣接觸的抵抗力高。

在紙漿及造紙廢水之大型及實驗廠處理系統中，厭氣過濾系統的容積負荷達 4 至 15 $\text{kg BOD}_5 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 。

5.5 厭氣流體化床 (Anaerobic fluidized bed)

厭氣流體化床也是一種固定膜方法 (fixed film process)，生物膜 (biofilm) 長在砂或其他的惰性 (inert) 顆粒上。由於水力原因，這些顆粒是在懸浮狀態。實驗室及實驗廠證明這系統適於很多種工業，包括紙漿及造紙工業。厭氣流體化床示如圖 7。廢水加上無機營養素，並調 pH，然後平均的加於反應槽底部，流量以能使槽中顆粒懸浮為準。迴流的目的是使流量一定，減少 pH 的變化及沖淡毒性物質濃度。有機物在流體化的顆粒中被分解，反應槽中的粒床不斷的膨脹。為了控制床的膨脹及厭氣菌量，當床高達到預定高度時，一定量的長有生物膜的顆粒要被抽出。這些長有生物膜的顆粒，經過一種分離器把生物膜和砂粒 (或其他種顆粒) 分開，清潔的砂回到反應槽再用，分離出的污泥則到下游處理。

厭氣流體化床的容積負荷是所有厭氣系統最高的。在實驗廠處理紙漿蒸發之凝結液的研究中，在 BOD_5 去除效率為 80 至 90% 時，容積負荷：厭氣流體化床為 17 至 $40 \text{ kg BOD}_5 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ ，UASB 為 3.0 至 $3.3 \text{ kg BOD}_5 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ ，而厭氣過濾為 $10 \text{ kg BOD}_5 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。

由於厭氣流體化床很高的容積負荷，故反應槽體積小，是為優點，其缺點為：耗能

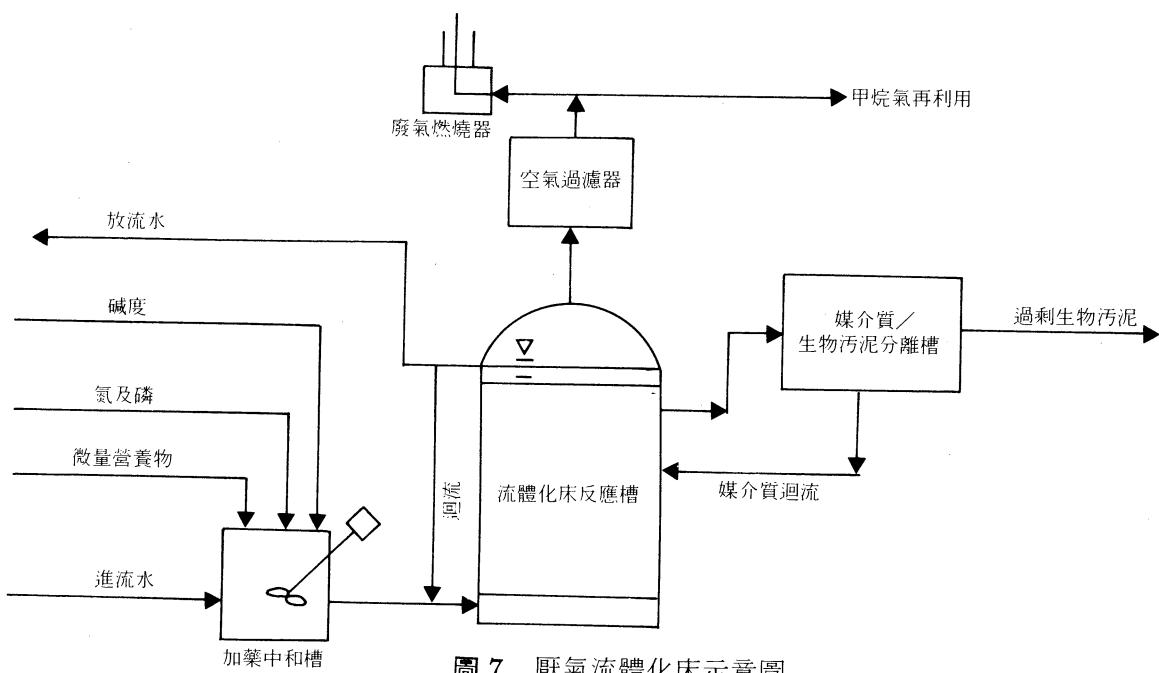


圖 7 厥氣流體化床示意圖

由於厭氣流體化床很高的容積負荷，故反應槽體積小，是為優點，其缺點為：耗能較大，故操作費用較高；看起來（也許不是實際）比較複雜，需較高水準的操作員；總按裝費較高。

5.6 混合型(hybrid)與兩段厭氣型(two-stage anaerobic configuration)

包含兩種或兩種以上的基本厭氣型式而成的混合型厭氣反應槽已有實驗廠及大型廠在開發中。圖8為(UASB／固定填料)混合系統示意圖。混合型是取各型之優點而成。例如：如沒有已馴化的顆粒污泥，(UASB／固定填料)混合型試車比單獨的UASB快。顆粒污泥沒有長在填料上的生物膜及膠羽狀污泥長得快。

(UASB／固定填料)的其他優點為：

1. 總微生物量比單獨的UASB為高，體積比較小。
2. 由於有顆粒及固定膜微生物，對突發短暫的毒性物質抵抗力較強。
3. 由於填料價錢貴，混合型比單獨厭氣過濾按裝費便宜。

主要的缺點為：

1. 向上流過濾有可能堵塞。
2. 不易設計出最佳狀況的混合形厭氣系統以適應不同的流量及負荷。

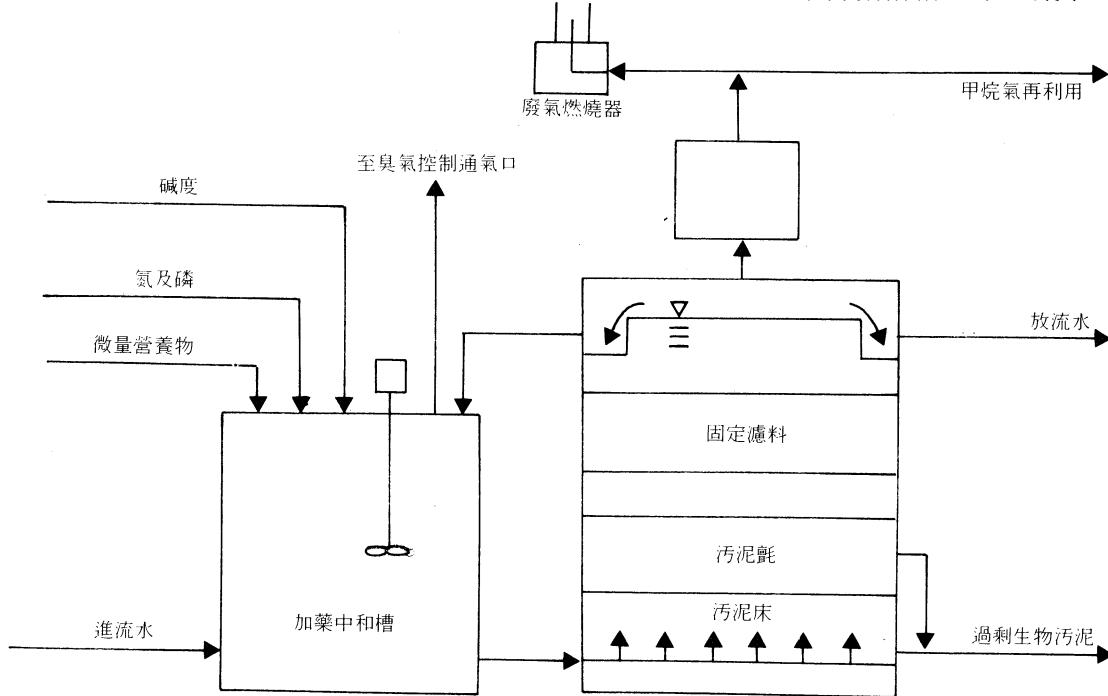


圖 8 (UASB／填料) 混合系統示意圖

至少有兩座混合型系統在建造中，以處理紙漿及造紙廢水，一在芬蘭，一在紐西蘭。這兩系統都是兩段系統(two-stage system)，成酸及成甲烷階段是分開的，Tampella公司的TAMAN方法在1980年代早期先設實驗廠，1985年建大型廠以處理機械紙漿及樹皮廠廢水（芬蘭），結果數據沒有發表。

紐西蘭Caxton Paper Mill 新建二段厭氣系統以處理新建CTMP廠之廢水。第二段厭氣槽為UASB及高空隙率的Polyurethane foam 而成的混合型。這polyurethane foam 是荷蘭Biotim N.V. 所發展。這UASB/polyruethane Carrier Reactor(PRC)系統使試車快，且穩定性較好。1989年開始試車，結果尚不知。

成酸與成甲烷階段分開，在理論上，可使各階段在最佳狀況下操作。在第一段比較活躍的兼氣性成酸菌，可以保護比較敏感的厭氣性甲烷菌。如廢水含有像過氧化氫的氧化劑，效果更明顯。

六、結論

厭氣生物處理在紙漿及造紙廢水的應用已迅速的增加。自從1983年第一座高速率厭氣生物處理系統試車操作後，至1989年止，全世界至少有16座大型厭氣處理廠在操作，9座在試車或建造中。

很多紙漿及造紙廢水的性質適合以厭氣生物技術來處理。這些廢水溫度高，含低分

子有機酸、醇及糖類，很容易被厭氣菌分解成甲烷。

無機硫、樹木萃取物及一些有機、無機添加物具有抑制性或毒性，在設計及操作時要考慮。

好幾種形式的厭氣系統用於紙漿及造紙廢水處理上，包括厭氣塘、厭氣接觸、UASB、厭氣過濾、厭氣流體化床及混合型。每一種型式各有其優、缺點。處理目標、廢水性質、場地、技術及經濟等為考量選擇那一種型式的因素。

本文摘譯自：

Lee, J. W., Peterson,D.L.and Stickney,A.R., "Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters", Environmental Progress, 8, no.2, PP.73~87, 1989