

生物處理廢水新技術

徐瑞堂*

一、前　　言

工業廢水中如煉焦碳、煉油、石化、農藥、染料、電鍍及紙漿等放流水，含有毒性或韌性(recalcitrant)有機物，傳統的生物處理系統。不能有效的分解這些污染物，需要其他的技術來協助，本文將介紹活性碳、臭氧、過氧化氫、光化學、基因工程、生物製劑在廢水處理上的應用以及從廢棄物中回收金屬元素的生物技術。

二、活性碳粉(PAC) 與活性碳粒(GAC)

將PAC (粒徑小於150 節號) 直接加於活性污泥槽中可以增加COD及BOD 的去除。如廢水中含有韌性有機物則效果更好。PAC 的細孔可以生長細菌，也可以吸附污染物，細菌可以就近把污染物分解，使PAC再生(生物再生)。

某製漆廢水含丙烯乙二醇(propylene glycol)、丙酮(acetone)、苯乙烯(styrene)、及二甲苯(xylene)，將活性碳加進活性污泥槽中，增加了TOC 的去除，減少了污泥容積指數(sludge volume index, SVI)，也消除了泡沫問題。一製藥廠廢水如以活性污泥加上PAC其去除毒性物質的效果比延長曝氣好。一染料廠廢水以活性污泥法加此PAC 則處理效果增加：COD 從55.8提高至75.6%，BOD 從78至98.5%，也增加了硝化－去硝(nitrification-denitrification) 的效果。

活性碳粒比活性碳粉更有效。GAC 的表面可長微生物，其孔隙更可長喜氣、兼氣及厭氣性的微生物。GAC 提高四種常用染料：直接藍106(Direct Blue 106), 酸性黑26A(

* 聯合工專化工科副教授

Acid Black 26A), 分散藍3(Dispersed Blue 3)及反應紅3(Reactive Red 3)之廢水在活性污泥槽中的效果，其COD去除率提高很多⁽⁹⁾。

有報告發表PAC可促進厭氣消化槽操作，改善硝化之進行，能在曝氣槽中壓制泡沫，改善污泥的沉澱性質，並減少污泥的鬆化。

三、臭氧與過氧化氫

臭氧能改變韌性有機物的結構而變成生物可分解的化合物，臭氧可使有機物完全氧化或部份氧化成生物可分解的化合物；或改變化合物的結構，變成較不穩定的化合物。臭氧可增加溶解氧，有助活性污泥操作。

水中溶質和臭氧的反應可能以下列三種方式進行(Hoigne, 1982)：

1. 直接和臭氧反應。2. 被臭氧分解所產生的基(radicals)所氧化。3. 溶質引起的氧化反應。臭氧可有效的去除自然界的染料及引起色、味的化合物，臭氧對有機磷農藥比對有機氯農藥具破壞力⁽⁵⁾。Bourbigot 和 Dore⁽⁴⁾ 發現臭氧會破開芳香核(aromatic nuclei)，裂開雙鍵，增加有機物被生物分解的可能性，使有機物更極化，但極化增加有負面影響，會減低對活性碳的吸附。

La Tarean和Rovelli⁽⁵⁾研究以臭氧處理煉油廢水時，發現每一公斤的酚需7.5公斤的臭氧才能達到放流水中酚的含量不超過0.2mg/l，臭氧對飽和及不飽和脂肪(aliphatic)碳氫化合物無效，但對芳香碳氫化合物有效，能破壞致癌物，如⁽⁸⁾研究工業染料廢水加臭氧前後的情形，發現加臭氧使染料廢水更容易被微生物分解。

Fraser和 Simns⁽¹⁰⁾報告煉油和皮革廢水中的硫化物在pH4.85時過氧化氫可將其氧化成硫，其用量為1：1分子比。垃圾掩埋場的滲出液(leachate)可用過氧化氫有效的去除硫化物及臭味。也有報告用過氧化氫去處理含氯的廢水。

四、基因工程

在理論上，有可能將一些在別的細菌裡的酵素活動(enzyme activities)移植至某一細菌而做成一種能分解毒性或韌性有機物的菌種。近幾年來新的技術，像質體轉化(plasmid transformation)，基因營養系(gene cloning)及傳體突變(transposon mutagenesis)等，被用來製造具有雙棲新陳代謝(hybrid metabolic)機能的菌種以操縱其對有機物的分解性，分解PCB的質體已被分離⁽⁷⁾。分解甲苯(toluene)，二甲苯(xylene)，正辛烷(n-octane)，柳酸鹽(salicylate)，氯苯(chlorobenzene)，烷苯磺酸鹽(alkyl benzene sulfonate)等機能的質體號碼已被辨識⁽⁹⁾。有人擔心，以基因工程製造出的“超級蟲(super bug)”會對人類造成大害，但有兩個理由使我們不必太擔心：

1.這“超級蟲”把適合它的特定食物消耗掉後就不能生存。2.營養素(*nutrients*)的量也許不足以供其大量繁殖。

五、生物製劑(*bioreagents*)與生物添加技術(*bioaugmentation*)

在生物處理系統中，反應槽中的微生物需適合其生存環境(pH、水溫、營養素(N、O、K、P、礦物質)、毒物、食物等)方能生存且活躍。如生存環境不適合，則活力降低甚至死亡，不能在反應槽中生存。微生物種類複雜，各品種的微生物有其適宜的生存環境。在操作良好的生物處理系統中，如活性污泥中的微生物是經過自然的適應、選擇而成的混合群體(*community, consortium*)，這過程環境工程師叫馴化(*acclimation*)。如廢水中的成份很複雜，則反應槽中微生物的品種也會很複雜。每單一微生物有其自身的機能而能在群體中生存，為群體出力，以共同去除污染物。也就是說這些微生物很適宜於此環境，最能搶到食物，所以能在反應槽中很活躍的生存下來。因此，這群體中各品種微生物的多少將由污染物的種類及生存環境來決定。如廢水中污染物及環境有變化，則這群體中各品種的微生物也會變化。在生物處理中，植種(*seeding*)是非常重要的，如植種中不含合適的菌種，則在馴化過程中將無法培養出合適的微生物群體來有效的處理廢水。

我們常常假定細菌到處都有，在生物處理系統中任何菌種無論何時都存在，經馴化後會獲得最佳的微生物群體來有效的分解污染物，也假定每一類菌種都有足夠的數目能有效的分解廢水中的污染物。如某菌種長得太慢，而使得某種毒性污染物不能被分解至臨界濃度(*threshold toxicity*)以下，則這毒性物質會破壞生物處理系統的正常運作。一部份的微生物會被消除，而具有抵抗能力的菌種將不活躍，而呈休止狀態。只有在這菌種數目夠多的情況下，整個生物群體才能正常運作。新的生物處理系統開始操作時需植種(*seeding*)，植種需有一段的時間以培養足夠的、有用的菌種。這段時間叫反應時間(*response time*)，反應時間與下列因素有關：1.該菌種的最大比生長(*maximum specific growth*)。2.可資利用的營養素濃度。3.該菌種在植種中的濃度。4.反應槽中毒物的濃度。

一般相信採用馴化的、突變的(*mutated*)、或以基因工程製成的菌種，即所謂的生物製劑，做植種可縮短反應時間。舉兩個以突變菌種解決煉油廢水處理的例子(5)。1.兩段活性污泥處理系統，第一段是為了減少BOD，第二段是為了硝化。在第一段加了生物製劑Biochem 1003FG，使MLSS增加，第二段加Biochem 1004TX，氨因而減少。2.使用另一種突變生物製劑，使酚濃度降低。

國外一些顧問公司稱馴化或突變生物製劑對家庭污水及各種工業廢水有驚人的效果。他們從自然界中搜集菌種，加以培養及馴化使適合某種污染物，再從中把好的菌種分

離出來，有時也使其突變。然後醣酵大量生產並保存。各種特殊菌種混合起來，再加上其他的添加物就成最後的成品，即為生物製劑。據說這些生物製劑含有一些菌種能夠快速分解脂肪(aliphatic) 及芳香(aromatic) 碳氫化合物、鹵化酚(halogenated phenols)、氯化物及其他污染物。有些生物製劑可用在很廣泛的污染物上：能分解苯及酚類，包括氯化酚類(chlorinated phenols) 、碳氫化合物、氯化物及醇類。

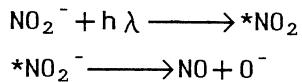
六、光化學

光化學反應包括三個步驟：1.分子吸收光。2.分子內發生反應（一次反應）。3.與別的分子發生反應（二次反應）。分子吸收光後，其內部電子即處在激發狀態 (electronically excited state) ，其所吸收的能量等於所吸收的光子(photon)，其能量可由Plank 公式表示：

$$E = N h \nu = N h c / \lambda$$

式中，E為一分子所吸收的能量，N是Avogadro數(6.02×10^{23})，h是Plank 常數(1.58×10^{-37} KCals) ，c是光速(3.00×10^8 m/s) ， ν 及 λ 分別為光的頻率及波長。

一旦光被吸收後，分子即在電子激發狀態。此能量有幾種方式可消散。其一是使內部發生反應，如：



式中，“*”表示激發狀態。其他方式的能量消散為發螢光、磷光、產生熱及能量傳至別的分子(可能引發光化學反應)。一次光化學的產生物非常活躍，常引致二次光化學反應，上式的光化學產生物，NO和O⁻和水中的其他物質反應，在奈秒(nano seconds)內O⁻和水反應產生OH基：



而OH又迅速的和其他物質如溶解有機物(DOC)反應：



從以上的反應，可知光化學有三個重要的特性：1.主要為單一電子傳送的氧化還原反應。2.具暫留狀態、高能量的化合物，其反應非常快。3.會引起連鎖反應，使不能吸收光能的物質也可能產生反應。

光化學反應大部份為物質吸收可見光或紫外線而引起。Bulla 和Edgerty(3)研究光

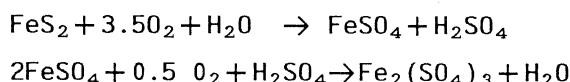
化學對韌性有機物的分解時，發現以2537A 電磁波照射水溶液中的阿特靈(aldrin)，雙亞特靈(dieldrin)及安特靈(endrin)時，會使其分解。Mosier和Gueni⁽¹⁾發現純固體的DDT或溶在己烷(hexane)中的DDT經紫外線(2573A)照射後會分解。Chang和Zaleik⁽²⁾報告，以紫外線照射皮革廢水2分鐘，TOC減少90%。Gurol和Woodman(1989)報告紫外線照射使水產生OH而可以氧化自由氯，紫外線和氯或臭氧可以有效的氧化氯鐵錯合物(iron-complexed cyanide)。

七、從廢棄物回收元素的生物技術

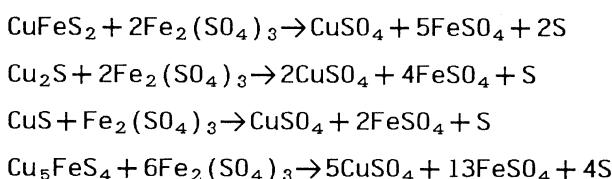
由於環保因素，近年來以微生物溶解工業廢棄物以產生滲出液(Leachate)再從滲出液中回收元素之技術漸受重視。很多金屬硫化物可被硫氧化菌溶解，且以微生物溶解銅及鉻氧化物已經商業化。微生物的溶解作用可分直接的和間接的，以硫化物為例：

7.1 間接產生滲流(indirect leaching)

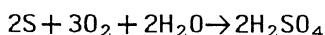
鐵氧化菌氧化FeS₂成硫酸鐵：



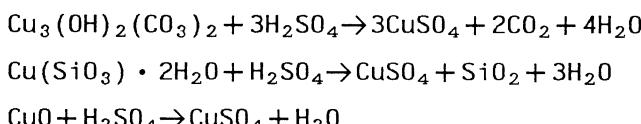
硫酸鐵是強氧化劑，可以溶解很多硫化物：



以上的反應不需氧及細菌，故稱為“間接”，元素硫S，可被*T. ferrooxidans*氧化成硫酸

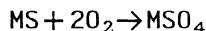


這硫酸使pH保持低並溶解銅氧化物。如



7.2 直接產生滲流(direct leaching)

鐵氧化菌也可以“直接”的溶解金屬硫化物，而不需先產生硫酸鐵。這作用可簡單的以下面的反應式來表示：



式中M 表示兩價金屬。

雖然以微生物溶解、回收元素，只有銅及鈾商業化。但這技術可推廣至硫化物、氧化物及含金屬廢棄物。從開礦、金屬提煉、火力發電廠及焚化爐的固體及半固體廢棄物，通常含有毒性重金屬，如這些廢棄物沒有適當的處置，這些金屬可能被微生物溶解而滲出污染土壤及地下水。

微生物能溶解金屬，也能將金屬從製程或廢水中沉積出來。如嗜熱藻可將鎳變成硫化物而沉積，某些細菌可使銀沉積，汞離子能被變成氣態汞元素而被回收(2)。

微生物能從含量僅十億分之一的水域中收集金屬。微生物最少有兩種機能可收集金屬：1.金屬吸附在微生物表面。2.新陳代謝所需的金屬——在微生物細胞內，藻類有收集金屬的能力，已有用藻類來處理廢水，如鉛礦放流水（含鉛、鋅、銅及錳），鋅礦放流水（含鋅、鎘及銅）(1)。

八、結論

由於工業的發展，有毒及韌性有機物的量及種類不斷的增加，要提高工廠製程效率以減少原料及能源的消耗，改變製程以減少廢棄物，如盡量使資源回收利用，獎勵採用低污染的製程技術。

如改進製程增加設備花費頗鉅，韌性或毒性廢水可試用臭氧、過氧化氫或紫外線照射預先處理，或試用活性碳加於生物處理系統中。近年來基因工程看好，製造出的菌種可分解有毒及韌性污染物。

九、參考資料

- (1)Brierley,J.A., "Biological Accumulation of Some Heavy Metals-biotechnological Application", in Biomimetication and Biological Metal Accumulation, P.Westbroek and E.W. de Jong, eds., Reidel New York, 499, 1983.
- (2)Brinckman, F.E. and Olson,G.L., "Chemical Principles Underlying Bioleaching of Metals from Ores and Solid Wastes, and Bioaccumulation of Metals from Solutions ", in Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal Refining and Fossil Fuel Processing Industries, 1986, Ehrlich, H.L.and Holmes, D.S. ,Eds., John Wiley & Sons, New York, 36.

- (3)Bulla, C.D. and Edgerty, F.,Jr., "Photochemical degradation of refractory organic compounds", J.Water Pollut Control Fed.,40, 547,1968.
- (4)Bourbigot, M. and Dore, M., "Influence of ozonization on the structure of organic matter and biodegradability within activated carbon" , in Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment, Massacheleim, W.J., Ed., John Wiley & Sons, New York, 83,1982.
- (5)Christiansen, J. A., " Improving effluent quality of petrochemical waste waters with mutant bacterial culture " , in Proc. 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, Bell, J. M., Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 567,1982.
- (6)Chang, I. L. and Zaleiko, N. S., " Ultraviolet oxidative degradation of Protein containing tannery unhairing waste ", Proc. 36th Industrial Waste Conference,Purdue University,Ann Arbor Science,Ann Arbor, Mich., 814,1982.
- (7)Chatterjee,D.K. and Chakrabarti, A. M., "Plasmids in the biodegradation of PCBs and chlorobenzoates",in Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds, (FEMS Symp. Ser.12), Leisinger, T., Cook,A.M., Hutter, R., and Nuesch, J.,Eds., Academic Press, New York, 2B, 1981.
- (8)Fraser,J.L.A. and Simns, A.F.E."Hydrogen peroxide in municipal landfill and industrial effluent treatment" Effluent Water Treat.J.,24,184,1984.
- (9)Franklin,O.F., Bagdazarien,M., and Timmis, K.N.,"Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds(FEMS Symp.Ser. 12), Leisinger, T., Cook,A.M., Hutter, R., and Nuesch, J.,Eds., Academic Press,New York, 109, 1981.
- (10)Gurol, M.D.and Woodman, J.H., "Removal of iron cyanide by photolysis and chemical oxidation ", in Proceedings of the Twenty-First Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Cole, C.A. and Long, D.A., Eds.,1989.
- (11)Hsu,J.T., "Nutrional Requirements and Bioavailability of Metal Precipitates of a Methanosaerina Enrichment Culture", Ph.D. dissertation, Drexel University, Philadelphia, PA.,1989.
- (12)Kincannon,P. F. and Esfandi, A., " Performance comparison of activated sludge,PAC activated sludge, granular activated carbon and a resin column for removing priority pollutants from a phamaceutical wastewater", n Proc. 35th Industrial Waste Conference,Purdue Universith, Ann Arbor Science, Ann

- Arbor, Mich., 476, 1981.
- (13) Kumaran, P. and Shivaraman, N., "Biological Treatment of Toxic Industrial Wastes", In Biotreatment Systems, Vol.1, Wise, D.L., Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 277, 1988.
- (14) Laplanche, A. and Martic, G., "Action of ozone on various organic compounds", in Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment, Massachelein, W.J., Ed., John Wiley & Sons, New York, 73, 1982.
- (15) La Tureau, P. and Rovet, J.M. "Some examples of ozone use in industrial wastewater treatment", in Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment, Massachelein, W.J., Ed., John Wiley & Sons, New York, 253, 1982.
- (16) Mosier, A.R. and Guenzi, W.D., "photochemical decomposition of DDT by a free radical mechanism", Science, 164, 1083, 1969.
- (17) Morel, F.M.M., "Principles of Aquatic Chemistry", Wiley -Interscience, New York, 1983.
- (18) Netzer, A. and Miyamoto, H.K., "The biotreatability of dye wastes before and after ozonization and hypo chlorination-dechlorination", Proc. 30th Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 804, 1976.
- (19) Rodman, C.A., Shunney, E.L., and Perrothi, A.E., "Biological regeneration of activated carbon", in Carbon Adsorption Handbook, Cheremisinoff, P.C. and Ellerbusch, F.E., Eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 449, 1978.
- (20) Speechia, V. and Gianetto, A., "Powdered activated carbon in an activated sludge treatment plant", Water Res., 18, 133, 1984.
- (21) Wu, Y.C. and Mahmud, Z., "Biological treatment of paint industry waste water activated carbon", in Proc. 35th Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 220, 1981.