

污染防治技術

含硫酸鹽廢水之厭氧處理

徐瑞堂*

一、前　　言

廢水中之硫酸鹽在厭氧生物處理中會被硫酸鹽還原菌還原成硫化氫，硫化氫對分解醋酸鹽的甲烷生成菌有很大的毒性，使厭氧生物處理程序困難。硫酸鹽還原菌與甲烷生成菌有相同的兩種重要基質；氫和醋酸鹽，從動力學及熱力學判斷，硫酸鹽還原菌將佔優勢。但在厭氧廢水處理中，硫酸鹽還原菌很少分解醋酸鹽，原因尚未完全知道。廢水中如COD與SO₄²⁻之比值大於10~15，則此廢水用厭氧生物法處理將沒有硫化氫毒性問題。如小於此值則需將廢水沖淡至COD少於15g/l，或在pH 7.5~8操作。其他減輕硫化氫毒性的方法有氣提、洗滌、加鐵鹽及採用兩段式厭氧生物處理法等。酸生成菌與硫酸鹽還原菌對硫化氫較不敏感。

厭氧生物分解有機物，其最終產生物除了甲烷、二氧化碳外，尚有硫化氫。厭氧分解過程常常產生難聞的氣味。硫化氫是引致此味道的主因之一。部份的硫化氫來自氨基酸，部份來自無機硫化合物；如硫酸鹽、亞硫酸鹽等。

硫化氫味道雖難聞，但對生物並不會產生大礙。但硫化氫卻會腐蝕混凝土管及金屬。在厭氧生態系統中，硫化氫對各種微生物都有抑制性，尤其對甲烷生成菌的影響最大。

在厭氧生物處理中，硫化氫會引致下列四種麻煩：

- (1)一部份的硫化氫與所產生的沼氣混在一起。如用作內燃機及鍋爐燃料時，將產生腐蝕問題，增加維護費用。
- (2)另一部份的硫化氫隨放流水流出，而產生味道，放流水可能需要再處理。
- (3)硫化氫會抑制厭氧菌而減低了厭氧反應槽的處理能力，或使處理後的水質較差。
- (4)減少甲烷的產生量，故而減少了厭氧系統與好氧系統的競爭性。

含高濃度硫酸鹽或亞硫酸鹽的廢水，在厭氧處理中會產生大量的硫化氫，而使厭氧生物分解的進行產生困難。廢水中含高濃度無機硫化合物的工業有醣酵工業、紙漿與造紙工業、食用油工業及澱粉工業等。

本文將介紹有關於硫酸鹽還原菌、硫酸鹽還原菌與甲烷生成菌間的競爭，無機硫化合物在厭氧處理中的抑制性及含高濃度硫酸鹽廢水之厭氧處理原則。

*私立聯合工專環工科副教授

二、硫酸鹽還原菌

2.1 硫酸鹽還原菌一般特性

硫酸鹽還原菌的特性是在厭氧分解時能利用硫酸鹽做為電子接受者(electron acceptor)。

在厭氧的環境中，硫酸鹽還原菌能將含硫的氨基酸分解而形成硫化物；它們也能將硫酸鹽及亞硫酸鹽還原成硫化氫而嚴重的妨害厭氧處理程序。

和甲烷生成菌一樣，硫酸鹽還原菌也是絕對的厭氧菌(strict anaerobes)並且最適宜的pH及溫度之生活環境也是一樣。在厭氧環境中，這兩類菌群的基質也相同。故在自然界它們常居住在一起，如海岸沉積地、厭氧消化槽、人類及動物的排泄物中。

2.2 在有氧環境中的生存

雖然硫酸鹽還原菌是絕對的厭氧菌(strict anaerobes)，但暫時的曝露在氧中仍舊可以存活，重回厭氧環境中，又會變成活躍。Desulfovibrio型的硫酸鹽還原菌能在有氧且沒有還原劑的培養液中存活好幾小時。如居住環境長時間曝露在氧中，大部份的硫酸鹽還原菌會死亡，只有成孢子形的Desulfotomaculum種能存活。因此環境由有氧變成無氧時，Desulfotomacula 會最先恢復活躍。

如在有氧的沉積層及水域中有豐富的有機顆粒，硫酸鹽還原菌也能活躍於被氧包圍之細小、無氧的空間內(anaerobic microniches) 在好氧活性污泥中，有氧水域中的懸浮顆粒及沉積層的上層，都有硫酸鹽還原菌的存在。細小的無氧空間由兩種程序形成。最初，局部高濃度的有機物被好氧菌分解，而將氧耗盡成無氧環境，有利厭氧菌之生存，厭氧菌之代謝產物又被好氧菌所利用，更多的氧被消耗。其次，硫酸鹽還原菌的最終代謝產物硫化氫，會被氧化，因而消耗氧，使厭氧環境得以維持。

2.3 形態上的適應

當環境不利時，如pH太高或太低，高溫，有機物或鹽份太高，或有毒性物質時，硫酸鹽還原菌會聚集成堆塊(clump)及黏在表面上，形狀會不規則、膨脹，移動的會變成不會移動。成堆塊的好處是較能抵擋氧化還原電位的變化及氧的穿透。另外在爭取基質的場合，堆塊比單獨的細菌個體有效。絲狀硫酸鹽還原菌，能移動且能黏在任何物體的面上。它們能在沉積層及黏性的顆粒間爬行。另外絲狀菌比較能抵擋原生動物的吞食。

2.4 硫酸鹽還原菌的基質

硫酸鹽還原菌之基質(substrates)為低分子量化合物；幾乎都是碳水化合物、蛋白質等物質之厭氧酸酵分解後之產生物。

硫酸鹽還原菌之基質有乳酸、氫、甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、單價醇類、直鏈脂肪

酸、叉鏈(branched-chain)脂肪酸、雙碳氧(dicarboxylic)酸、芳香族化合物、不飽和環狀有機酸(unsaturated cyclic organic acids)、氨基酸、醣類、碳氫化合物等。

硫酸鹽還原菌之基質很多，但根據基質的代謝作用硫酸鹽還原菌可分成兩群，(1)這群只能將基質氧化分解至醋酸鹽，不能再分解下去，(2)這群能將基質完全分解變成二氧化碳。

2.5 其他電子接受者

除了硫酸鹽外，其他硫氧化物，如 SO_3^{2-} ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也能被大部份的硫酸鹽還原菌所還原。元素硫能被 *Desulfovibrio desulphuricans* 利用為電子接受者。

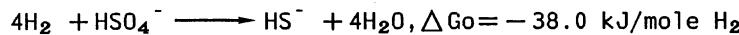
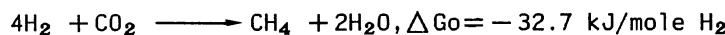
三、硫酸鹽還原菌與甲烷生成菌間的競爭

3.1 硫酸鹽還原菌的優勢

硫酸鹽還原菌與甲烷生成菌的生活環境相似，如溫度、pH、氧化還原電位。硫酸鹽還原菌也能氧化氫及醋酸鹽；而氫與醋酸鹽是甲烷生成菌最重要的基質。這意思是硫酸鹽還原菌與甲烷生成菌將會搶這兩種基質。一般來說，硫酸鹽還原菌是勝利者。此原因為：

- (1)硫酸鹽還原菌對氫及醋酸鹽有較大的親和性(affinity)，即有較小的K_s值。
- (2)硫酸鹽還原菌消耗氫至非常小的濃度，使得甲烷生成菌無法利用。甲烷生成菌所能利用的氫之部份壓力為 6.5×10^{-6} 至 1.2×10^{-5} 大氣壓(Loveley, 1985)。
- (3)硫酸鹽還原菌有較大的最大比生長速率(maximum specific growth rate)。
- (4)在熱力學上，硫酸鹽還原菌也是佔優勢，硫酸鹽反應時產生較多的熱量，其反應式如下：

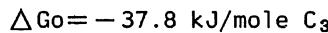
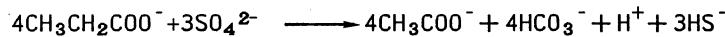
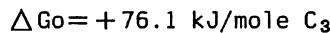
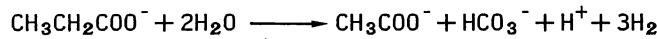
氫



醋酸鹽



丙酸鹽



熱量的多寡會影響細菌的產生量及酵素的親和性。但是單從熱量產生的多寡來推測是不夠的，尚須考慮熱力學效率，動力學因子(kinetic factors)等。

(5)由硫酸鹽還原而成的硫化物對甲烷生成菌有較大的毒性，硫化物的毒性在下段說明。

3.2 甲烷生成菌與硫酸鹽還原菌並存的可能原因

1. 在實驗室、酵母廠及食用油廢水厭氧處理中發現硫酸鹽還原菌並不能有效的利用醋酸鹽，雖然廢水中含有夠量的硫酸鹽。原因之一可能是礦物質不夠。研究顯示硫酸鹽還原菌需高量的鐵和鎂(Middleton and Lawrnce, 1977)。另一原因可能是能在淡水中生長且能利用醋酸鹽為基質的硫酸鹽還原菌種類比海水中少，且生長得比較慢，故不易與甲烷生成菌競爭。在海岸邊沉積地，硫酸鹽還原菌幾乎利用了全部的氯及醋酸鹽，甲烷產生量很少。
2. 在厭氧反應槽內，各類微生物聚合成膠羽(floc)，雖有過量的硫酸鹽存在，但大部份的有機物仍會轉化成甲烷(Isa et al., 1986)但所產生的沼氣含高量的硫化氫，證明硫酸鹽還原菌仍舊存在，但甲烷生成菌佔上風。這可能是甲烷生成菌較易附在膠羽上而硫酸鹽還原菌黏在膠羽上不緊，容易被沖失，使得硫酸鹽還原菌不能保持高濃度。而在膠羽外的硫酸鹽需經滲透才能進入膠羽之內部。

四、無機硫化合物的抑制性

很多種物質，如金屬離子、代謝產物、毒性有機物、硫化物、氨等，在厭氧生物反應中都具有抑制性(inhibition)，這段將說明硫化合物的抑制性。

4.1 硫化物的抑制性

硫化物是甲烷生成菌所必需的營養素。Speece(1983)認為 11.5mg S/L 之硫化氫為甲烷生長之最佳濃度，而最高濃度限制為 145mg S/L 之硫化氫。因此在厭氧生物處理中所允許的硫化氫濃度範圍是很窄的。

pH值對硫化物毒性的影響很大。一般認為沒有分解的 H_2S 才真正有抑制性，其他 HS^- ， S^{2-} 沒什麼毒性。沒有分解的分子才容易穿過細胞壁，因此細胞內硫化物的含量是由細胞外沒有分解的硫化氫濃度而定。pH越低， H_2S 就越多，而 HS^- ， S^{2-} 越少，毒性越大；反之 pH越高， H_2S 越少，毒性亦越小。

1. 甲烷生成菌

一般認為甲烷生成菌比酸生成菌及硫酸鹽還原菌對硫化物敏感。而金屬硫化物對甲烷生成菌及甲烷之產生並沒有不良影響。硫化氫濃度很低(< 50mg H_2S/L)對分裂醋酸鹽的甲烷生成菌會有影響。利用氯的甲烷生成菌較能抵擋硫化氫，在一實驗中發現能忍受硫化氫至 380mg S/L(Bryant et al., 1977)。

2. 酸生成菌與醋酸生成菌

酸生成菌與醋酸生成菌對硫化氫較不敏感。Gummarsson和Ronnow(1982)發現了180 mg H₂S/L對酸生成菌沒有抑制性。Boone 和Bryant(1980)報告醋酸生成菌 *Syntrophobacter wolinii* 在130~190mg H₂S/L有51%的抑制性。

3. 硫酸鹽還原菌

硫酸鹽還原菌對硫化氫較不敏感。由於硫化物能使金屬離子沉積，而硫酸鹽還原菌對金屬有高的需要量，故硫酸鹽還原菌對硫化氫所能忍受濃度不容易測出。

4.2 亞硫酸鹽的抑制性

亞硫酸鹽對甲烷產生量的影響還沒被定量測出。新近發展出來的高速率厭氧反應槽在污泥馴化後對亞硫酸鹽不太敏感(Yang et al, 1979)。厭氧過濾(anaerobic filter)在800mg SO₃²⁻/L及6kg COD/m³·day的情況下可去除95% COD(Elsetal, 1983)。

4.3 硫酸鹽的抑制性

硫酸鹽的抑制性很少被研究。

五、厭氧生物處理的原則

先測定廢水中COD與S的濃度，如COD對S之比值大於10~15，則此廢水用厭氧生物處理將不會有困難。如小於此比數，硫化氫的毒性將顯示出來。可用下列六種方法來減少硫化氫的毒性：

1. 去除廢水中的SO₂，如紙漿廠蒸發釜凝結水中高濃度的SO₂，以蒸汽氣提(stripping)可將1,500mg SO₂/L減少至10~30mg SO₂/L(Lee et al, 1989)。
2. 沖淡原廢水至COD少於15g/l或(及)保持較高的pH，以減少H₂S 的濃度(Rinzema and Lettinga, 1988)。
3. 加金屬以去除硫化物；通常加二價或三價鐵鹽。然金屬硫化物的累積可能危害厭氧濾池(anaerobic filter)，上流厭氧污泥床(UASA) 及厭氧接觸槽(anaerobic contact process)等之操作，金屬硫化物會減低微生物在系統中的量，因而減少了有機負荷。
4. 以氣提(stripping)法去除部份放流水之硫化氫，並迴流至厭氧反應槽，流程圖如圖1所示。
5. 以洗滌法(scrubbing)去除沼氣中之硫化氫並迴流部份洗滌後之沼氣至厭氧反應槽。瑞典一紙漿廠將兩座厭氧接觸槽所產生的沼氣經洗滌塔以去除H₂S，洗滌液含硫化鈉及碳酸鈉。二氧化碳也會被吸收。硫化氫及二氧化碳都可被回收利用，因此不會增加操作費用，此流程圖如圖2所示。

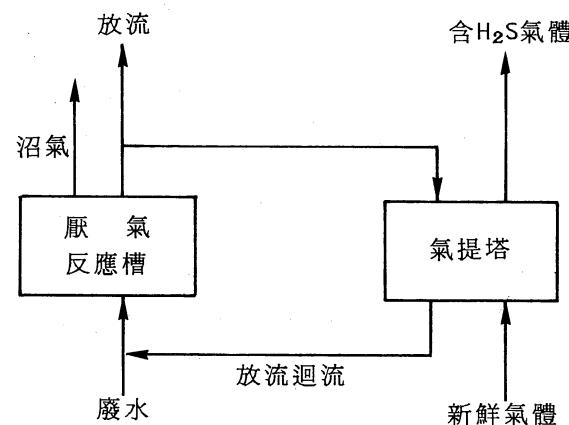


圖 1 氣提法去除硫化氫流程圖

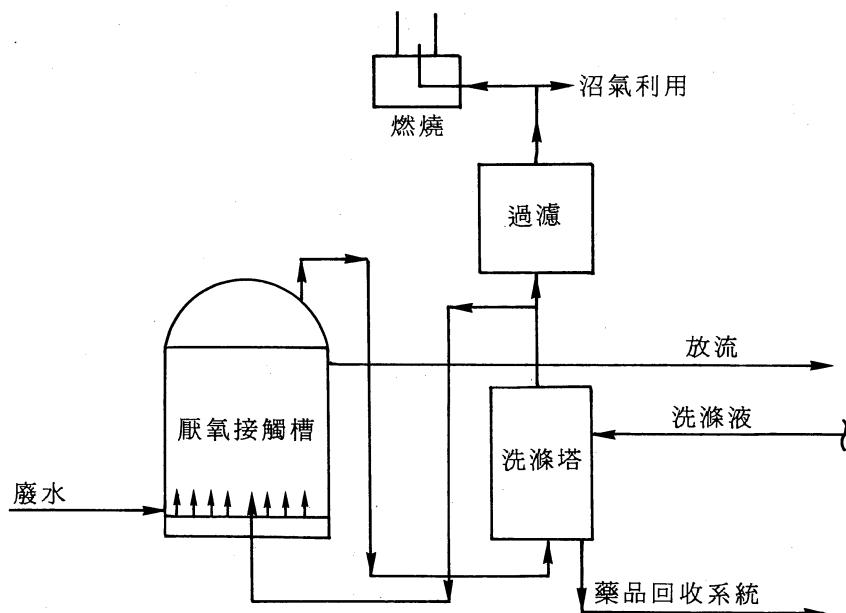


圖 2 洗滌法去除硫化氫流程圖 (紙漿廠廢水)

6. 採用兩階 (two-stage) 厭氧處理法，在第一階段將硫化合物還原成硫化氫，而去除之。因而能保護第二階段的甲烷生成菌，酸生成菌及硫酸鹽還原菌較甲烷生成菌能忍受硫化氫之毒性。另將厭氧處理系統分成兩階段，理論上能使每一階段都能控制在最佳情況下操作，其流程圖如圖 3 所示。

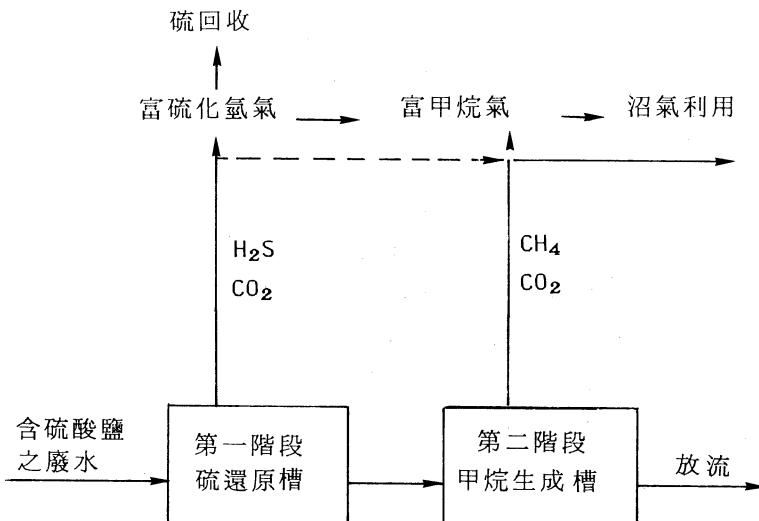


圖 3 兩階厭氣處理系統去除硫化氫流程圖

六、結論

本文討論厭氧生物法處理含硫化合物的可行性。硫酸鹽還原菌會與甲烷生成菌競爭相同的基質。在熱力學與動力學上硫酸鹽還原菌都佔優勢，這現象在海岸沉積地最明顯。然而厭氧處理廢水中，硫酸鹽還原菌幾乎沒有分解醋酸鹽，原因尚不完全清楚。

硫化氫的毒性很明顯。分解醋酸鹽的甲烷生成菌對硫化氫非常敏感：根據文獻報告， $60\text{mg H}_2\text{S/L}$ 會減低甲烷生成菌 50% 的活躍性。硫化氫對酸生成菌及硫酸鹽還原菌的抑制性則較小。新式高速率厭氧反應槽能在 $150\sim 200\text{mg H}_2\text{S/L}$ 的情況操作良好。亞硫酸鹽及硫酸鹽之毒性很小。

根據文獻報告，如廢水之 COD 與 SO_4^{2-} 之比大於 10，硫化氫的毒性不會影響厭氧處理。如此比值小於 10，而廢水 COD 超過 $10\sim 20 \text{ g/L}$ ，則可將廢水沖淡或在 $\text{pH}=7.5\sim 8$ 間操作，以減少硫化氫。其他減少硫化氫的方法有氣提、洗滌、加鐵鹽及利用兩階段的厭氧處理法等。

只要用心的控制硫化氫的濃度，含高濃度硫化合物的廢水，如造紙與紙漿廠廢水、醣酵工業廢水、食用油及澱粉工業廢水，還是能用厭氧生物法處理，比喜氧生物法經濟。然而，所產生的沼氣中含有硫化氫，而厭氧處理後的放流水中含有硫化物，因此研究便宜的方法以回收硫是我們應努力的目標。

參考資料

1. Bryant,M.P.,Campbell,L.L.,Reddy,C.A.,and Crabbill,M.R. Growth of Desulfovibrio in lactate and ethanol media low in sulfate and in association with H₂-utilizing methanogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 33,1,162,1977.
2. Boone,D.R.and Bryant,M.P., Propionate-degrading bacterium *Syntrophobacter Wolinii* sp.nov.,gen.nov.,from methanogenic ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.*,40,626,1980.
3. Eis,B.J.,Ferguson,J.F.,and Benjamin,M.M.,The fate and effect of bisulfate in anaerobic treatment,*J.Water Pollut. Control Fed.*,55,1355,1983.
4. Gannarson,L.A.H.and Ronnow,P.H.Interrelationships between sulfate reducing and methane producing bacteria in coastal sediments with intense sulfide production. *Mar.Biol.*,69,121,1982.
5. Isa,Z.S.Grusenmeyer and W.Verstrate, Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion:technical aspects, *Appl. Environ. Microbiol.* 51,572,1986.
6. Lee,J.W.,Peterson,D.L.,and Stickmey,A.R., Anaerobic treatment of pulp and paper mill waste waters, *Environ. Prog.*,8,73,1989.
7. Liveley,D.R.,Minimum threshold for hydrogen metabolism in methanogenic bacteria.*Appl. Environ.* ,49,1530,1985.
8. Middlton,A.C.and Lawrence,A.W.Kinetics of microbial sulfate reduction. *J. Water Pollut. Control Fed.*,49,1659,1977.
9. Rinema,A, and Lettinga,G.,Anaerobic treatment in sulfate- containing waste water. in *Biotreatment Systems*,vol.3,Wise,D.L.,ed., CRC Press,Boca Raton, pp65~109,1988.
- 10 Speece,R.E.,(1983) Anaerobic Biotechnology for industrial Wastewater Treatment, *Environ.Sci.Technol.*,17,416A,1983.
- 11 Widdel,F.Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria .in *Biology of Anaerobic Microorganisms*,Zehnder,A.J.B,ed.John Wiley & Sons ,New York,pp469~585,1983.
- 12 Yang,J.,Parkin,G.F.and Speece,R.E.Recovery of anaerobic digestion after exposure to toxicants. Final Report,Contract No. EC-77-s-02-4391,U.S.Department of Energy,Washington,D.C,1979.