

生物程序處理高氮工業廢水整合型研究-子計畫五  
高氮廢水處理程序污泥資源化技術開發 (III)  
RESOURCE RECOVERY FROM SLUDGE GENERATED BY PROCESS  
TREATMENT HIGH NITROGENOUS WASTEWATER (III)

計畫編號： NSC 87-2218-E-009-013

執行時間： 86 年 8 月 1 日至 87 年 7 月 31 日

計畫主持人：林志高博士 國立交通大學 環境工程研究所

一、中文摘要 (關鍵詞：廢棄污泥、厭氧生物程序、資源回收)

我國為 ABS (Acrylonitrile, butadiene and styrene) 原料主要之生產來源，故其廢水量、有機物污染量、及總氮產生量亦相當大。處理此類高氮工業廢水時，可能產生大量、難分解之廢棄污泥。廢棄污泥的處理與處置的最終目標為達成污泥之減量、穩定及資源化。若能利用低成本之生物處理程序如厭氧生物程序，將廢棄污泥資源回收且加以利用，則不但可以解決污泥處理與處置之問題，同時也可節省廢水處理廠運作成本

**Abstract (KEYWORDS : waste sludge ; anaerobic digestion; resource recovery)**

Acrylonitrile, butadiene and styrene (ABS, a petrochemical industry) production in Taiwan is one of the biggest manufactures in the world. Higher the ABS production higher the wastewater generation. The ABS wastewater contains high strength of organic carbon and organic nitrogen. The large quantity of waste sludge, produced from the high nitrogenous wastewater treatment process, contains significantly complex and difficult-biodegraded organics. Thus, this sludge needs to be managed before its ultimate disposal. Anaerobic digestion is often used in the treatment and disposal of waste sludge. This process not only treats the waste sludge but also regards it as resource recovery. It is one of the best methods to reduce the cost of operation.

二、前言+

近年來，HYPRO-concept (Kristensen *et al.*, 1992; Esøry and Ødegaard, 1994) 已在 Denmark、Sweden 和 Norway 等地區被廣泛的提出且進行研究開發，所謂的 HYPRO-concept，即為初沉 (pre-precipitation)、污泥水解 (sludge hydrolysis) 與生物氮移除 (biological nitrogen removal) 等三種不同的物化單元及生物程序組合而成，主要的目的係針對廢水中之有機物，進行較完整的分解並轉變成

有利於回收之副產物。國內對於排放廢水中可允許氮磷濃度之規定日趨嚴格，製程廢水中含有高量氮磷之工業；例如 ABS 樹脂原料生產工廠即首當其衝，為了使產業界能夠在有限的資本下，跟上法規的腳步，加強技術開發以減少處理成本勢在必行。常見的廢水處理方法中，生物處理為一低成本需求之處理程序，且反應中生成之中間產物較不具毒性，故生物處理技術的開發，在未來而言，存在相當高之發展潛能。本研究根據 HYPRO-concept 中之污泥水解部份，以厭氧生物程序水解酸化 ABS 高氮廢水處理廠所產生之廢棄生物污泥，使其產生可溶性且易為生物利用之有機碳源 (如揮發酸)，進行資源回收。主要探討之因子為水力停留時間 (HRT) 及反應溫度，並對有機碳之溶出、揮發酸之生成、氣體之產生及氮磷釋出進行分析及討論。

三、實驗方法

實驗裝置如圖 1 所示。反應的設備包括控制廢棄污泥進出流之馬達 (Masterflex model 7518-10)、攪拌裝置及 4.5 升之密閉 Pyrex glass 水浴反應槽，並利用恆溫裝置控制槽體的溫度，為了進一步了解消化氣體之產量與成份分佈，故於槽體頂端設計一密閉性氣體採樣口，出氣口與集氣裝置連接，於集氣裝置部份，需加入 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之飽和食鹽水溶液，以防止消化氣體溶入現象發生。分析項目包括總固體量 (TS)、揮發性固體量 (VS)、總化學需氧量 (TCOD)、溶解性化學需氧量 (SCOD)、總有機碳量 (TOC)、溶解性有機碳量 (DOC)、氨氮 (NH<sub>3</sub>-N)、有機氮 (org-N)、總磷 (TP)、溶解性磷 (SP)。實驗分析方法參照 Standard Methods 18<sup>th</sup> Edition (APHA *et al.*, 1992)。氣體與揮發酸之組成部分，分別以氣相層析儀/熱導性偵測器 (GC/TCD) 與氣相層析儀/火燄式離子化偵測器 (GC/FID) 進行偵測。

四、結果討論

厭氧生物程序對污泥進行水解酸化時，主要利用生物程序所產生之胞外水解酵素，先將污泥中之

粗大或複雜的有機物轉變成結構簡單之有機物，接著酸化菌對轉變後之有機物，進行生物代謝作用，最終產物為短鏈之揮發酸。因此，本研究希望利用厭氧生物程序，以期在最適時間內，將污泥中之有機物轉變成揮發酸，以期達成資源回收之目標。

#### 4.1. 1% TS 污泥之基本性質

污泥經上澄液調整至 TS 1% 後，其基本性質示如表 1，由於硝化及脫硝菌最適之 pH 值在 7.0 左右，為達較佳之廢水脫硝反應，因此可以發現其 pH 值控制於中性範圍 ( $7.3 \pm 0.1$ )，VS/TS 之比值為 0.69，顯示出污泥中含有大量之有機物質；SCOD/TCOD 之比值僅為 0.034，可說明有機物質幾乎均以顆粒性存在於污泥中；在氮磷方面，TKN 為 602 mg/l，其中有機氮為 546 mg/l， $\text{NH}_3\text{-N}$  為 56 mg/l，故污泥中含氮物質以有機氮占絕大部份，只有較少比例以  $\text{NH}_3\text{-N}$  形式存在；污泥上澄液中僅含有少量磷，幾乎所有的磷均存在於生物體中。

#### 4.2. 經厭氧處理後之污泥有機碳溶出情形

本研究之目的係針對污泥上澄液之有機碳源進行回收，因此，分析上澄液中之有機碳濃度之變化，將有助於了解厭氧水解酸化之效果，圖 2 及圖 3 分別調整 HRT 為 10 或 5 天時，於室溫與 35°C 下有有機碳溶出之變化趨勢。由於室溫條件下，槽體溫度會隨著周遭溫度的變化而改變，因此由圖 2 及圖 3 中可發現，實驗期間槽內之溫度變化範圍均在 15-30°C 之間，根據 Skalsky *et al.* (1992) 所提出之結果，反應溫度在 14°C 至 21°C 時，酸化反應仍能順利進行，因此，於槽內溫度達 15°C 時，應不至於發生抑制現象，此一結果可由圖 2 中之變化趨勢得到印證。比較室溫與 35°C 之 DOC 值達穩定溶出之結果發現，35°C 達穩定溶出所需時間約為 17 天，室溫條件下則為 33 天，可知 35°C 時達到穩定之速度較快。不同溫度與 HRT 對 DOC 之影響示於表 2，原污泥上澄液之 DOC 值為 122 mg/l，於 HRT 10 天，35°C 之條件下，上澄液之 DOC 值增加 167 mg/l，而室溫條件下之 DOC 值僅增加 100 mg/l，因此較高之反應溫度有助於 DOC 溶出濃度的增加。實驗進行時並未進行污泥之迴流程序，因此 HRT 與污泥停留時間 (SRT) 相等，根據 San *et al.* (1995) 之研究，當 HRT 控制於 2 天，SRT 分別為 8 天及 2 天時，SRT 2 天之總產酸量僅為 8 天之 60%，因此當 SRT 即等於 HRT 時，HRT 的選擇就顯得相當重要，故 HRT 之影響為本研究之重點之一。根據表 2，於 35°C HRT 10 天時，DOC 值為 289 mg/l，而降低為 HRT 5 天時，DOC 值亦降低至 163 mg/l，與原污泥上澄液 DOC 值 (122 mg/l) 相較，僅增加 41 mg/l，顯示 HRT 5 天已為此水解酸化反應之最低下限。

#### 4.3. 揮發酸之生成

由表 2 可以發現，HRT 為影響揮發酸生成量之主要影響因子，當溫度為 35°C 時，HRT 10 天之總揮發酸生成量為 177 mg COD/l，HRT 5 天之總揮發酸生成量為 18 mg COD/l，僅為 HRT 10 天時之 10.2%，且在室溫條件下，HRT 5 天之結果亦僅為 10 天時之 2%，故可得知總揮發酸生成量隨著 HRT 的增加而增加。根據 DOC 值與總揮發酸結果可以得知，HRT 以 10 天為較佳之操作參數。揮發酸之分佈狀況示如表 3，在 HRT 為 10 天時，主要以較低碳數之乙酸及丙酸為主，在 35°C 及室溫條件下分別為總揮發酸量之 87% 與 89%，而 HRT 為 5 天時，主要以較高碳數之丁酸、戊酸及異戊酸為主，在 35°C 及室溫條件下分別為總酸之 67% 與 100%。根據 Elefsiniotis and Oldham (1994) 實驗發現，揮發酸之分佈主要受到 SRT 之影響，與 HRT 之相關性較小，但由於在本研究中 HRT 同時具有 SRT 之功能，因此，HRT 的高低對於揮發酸之分佈具有顯著之影響。

#### 4.4. 氣體產量與成份分佈情形

圖 4 顯示消化之氣體主要由  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$  三種成份所構成，其中以  $\text{N}_2$  為最大量， $\text{CO}_2$  次之， $\text{CH}_4$  量最少，所佔之比重分別為 83%、11.2% 及 5.8%，反應初期  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  之體積比值約為 14，於穩定時期則降低至 1.9，同時當 HRT 改變後，仍維持於 1.9 之比例，顯示氣體成份之比例與 HRT 無關。於 35°C HRT 10 天時，每日之消化氣體產量為 222 ml，降低至 HRT 5 天時，氣體產量亦減少至 20.4 ml，顯示氣體之產量隨著 HRT 之增加而增加。

#### 4.5. 氮、磷營養鹽釋出之影響

由於在污泥之水解酸化過程中，氮、磷釋出之現象非常明顯，因此，氮、磷之釋出是否對後續生物利用造成影響，也是本實驗討論之另一項重點。對於氮磷釋出於上澄液之總量顯示於表 4，生物處理方式之氮可釋出達 36%，但與物化水解方式比較，生物水解之氮溶出對整體氮負荷之影響最小。污泥經生物處理後，氮化合物會被溶出，以 TS 1% 計算，當生物反應為 35°C、HRT 10 天時，其溶出之總氮量為 198 mg/l，而高氮廢水處理廠廢棄污泥每日產量約為  $100 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ ，入流廢水含氮量約為 371 mg/l，流量為  $160 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ，因此可求得入流廢水總氮量為 1,420 kg/d，故當高氮廢水處理廠污泥水解產物 (上澄液)，迴流至脫硝程序以提供碳源時，其迴流之總氮量為 19.6 kg/d，僅佔入流廢水總氮量之 1.4%，故所釋出之氮對整體之影響相當有限。對於磷之釋出方面，在 HRT 10 天時，於室溫條件下有最高之磷釋放量，此一現象

可能為蓄磷菌之存在所造成由於在厭氧反應過程中會產生揮發酸，當揮發酸存在於周遭環境下，蓄磷菌會利用揮發酸而釋出磷，且由表 2 中可以發現，於室溫條件下有較多之揮發酸產量，可以證明室溫條件下確實應有較高之磷釋出量。由於 ABS 製程廢水中，缺乏足夠比例之磷營養鹽類，故脫氮生物程序中需外加足夠之磷鹽，因此廢棄污泥處理所釋出之磷，應用於脫氮程序時，可減少營養鹽添加所需之成本。

## 五、結論

本研究以厭氧生物水解酸化程序，對高氮廢水廠產生之污泥進行處理，並探討 HRT 及反應溫度對污泥處理效果之影響。當 HRT 控制於 10 天時，可獲得較佳之 DOC 溶出量，揮發酸產量及消化氣體產量。溫度的變化對揮發酸之生成與有機物之溶出影響不大，但控制於室溫條件下可減少溫度控制時之成本負荷，污泥水解所釋出之氮僅佔總進流廢水中氮含量之 1.4%，不至造成生物廢水處理之額外負荷，且由於廢水中缺乏足夠比例之磷，因此磷之釋出對於此類廢水之處理，反而具有減少營養鹽添加成本之效益。

## 參考文獻

- APHA, AWWA and WEF (1992) *Standards Methods for Examination of Water and Wastewater*, 18<sup>th</sup> Edn. American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A.
- Elefsiniotis P. and Oldham W. K. (1994), Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time. *Biotechnology and bioengineering*, 44, 7-13.
- Esøy, A. and Ødegaard, H. (1994) Nitrogen removal efficiency and capacity in biofilms with biologically hydrolysis sludge as a carbon source. *Wat. Sci. Tech.*, 30(6), 63-71.
- Kristensen, G. H., Jørgensen, P. E., Strube, R. and Henze, M. (1992) Combined pre-precipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction - a pilot demonstration of integrated nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, 26(5-6), 1057-1066.
- San C., Mata-Alvarez J., Cecchi F., Pavan P., Bassetti A. (1995) Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor. *Bioresource Technology*, 51, 89-96.
- Skalsky, D. S., Freeman R. J., John L., Cameron J. R. and Daaigger G. (1992) Fermentation of primary sludge for volatile acid production. *Water Environment Federation 65<sup>th</sup> Annual Conference and Exposition*, 20-24 September, 331-342.

表 1. TS 1% 之 ABS 污泥基本性質分析。

| 分析項目       |                 | n |
|------------|-----------------|---|
| pH         | 7.3±0.1         | 3 |
| TS         | 10,360±106 mg/l | 3 |
| VS         | 7,152±110 mg/l  | 3 |
| VS/TS      | 0.69            |   |
| TCOD       | 8,823±182 mg/l  | 3 |
| SCOD       | 300±26 mg/L     | 3 |
| SCOD/TCOD  | 0.034           |   |
| TOC        | 3,420±345 mg/l  | 3 |
| DOC        | 122±21 mg/l     | 3 |
| SCOD / DOC | 2.46            |   |
| NH3-N      | 56 mg/l         | 1 |
| Org-N      | 546 mg/l        | 1 |
| TP         | 390±43 mg P/l   | 3 |
| SP         | 3.5±2.1 mg P/l  | 3 |

\*測定次數

表 2. HRT 控制於 10 或 5 天，於 35°C 與室溫下 DOC 與揮發酸之平均濃度。

| HRT (天) | 溫度   | DOC <sup>a</sup> (mg/l) | n <sup>b</sup> | 總揮發酸 (mg COD/l) | n |
|---------|------|-------------------------|----------------|-----------------|---|
| 10      | 35°C | 289±35                  | 14             | 177±33          | 8 |
|         | 室溫   | 222±34                  | 27             | 255±54          | 7 |
| 5       | 35°C | 163±34                  | 39             | 18±15           | 7 |
|         | 室溫   | 138±32                  | 39             | 4±3             | 8 |

<sup>a</sup>進流污泥上澄液之 DOC 濃度為 122 mg/L.

<sup>b</sup>檢測之樣品數目

表 3. 溫度於 35°C，HRT 10 與 5 天時之揮發酸分佈情形。

| HRT (天) | 溫度   | 乙酸 (%) | 丙酸 (%) | 丁酸 (%) | 戊酸 (%) | 異戊酸 (%) |
|---------|------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 10      | 35°C | 40     | 47     | 0      | 7      | 6       |
|         | 室溫   | 89     | 0      | 0      | 0      | 11      |
| 5       | 35°C | 0      | 33     | 0      | 9      | 58      |
|         | 室溫   | 0      | 0      | 57     | 0      | 43      |

表 4. 當 HRT 控制於 10 或 5 天時，於 35°C 與室溫條件下之 TKN 與溶解性磷之平均濃度。

| HRT (天) | 溫度   | TKN (mg/l) | 氮釋出比例 (%) | 溶解性磷 (mg P/l) | 磷釋出比例 (%) |
|---------|------|------------|-----------|---------------|-----------|
| 10      | 35°C | 198        | 33.3      | 25.5          | 13.6      |
|         | 室溫   | 123        | 17.8      | 47.5          | 27.2      |
| 5       | 35°C | 62         | 9.5       | 13.5          | 6.2       |
|         | 室溫   | 82         | 5.4       | 11.2          | 4.7       |

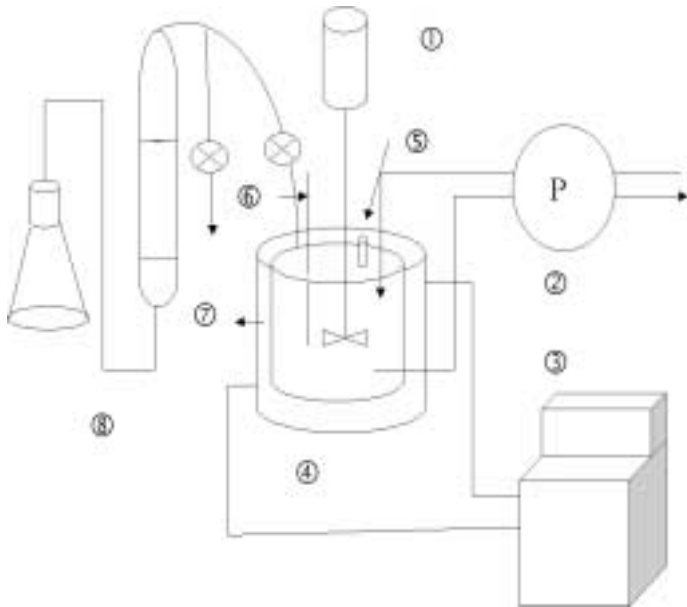


圖 1. 實驗裝置設備圖

① 完全攪拌馬達 ② 基質進出馬達 ③ 恆溫水槽  
 ④ 密閉槽體 ⑤ 採氣口 ⑥ 溫度計 ⑦ 水浴區 ⑧  
 排水集氣裝置 (5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 飽和食鹽水)。

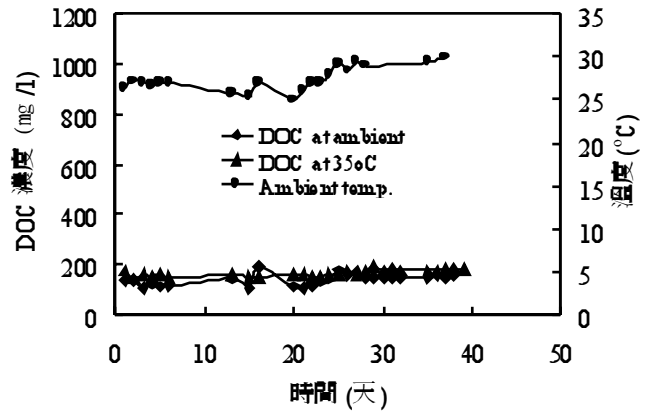


圖 3. HRT 5 天，不同溫度 (35°C 與室溫) 對 DOC 穩定溶出之影響圖。

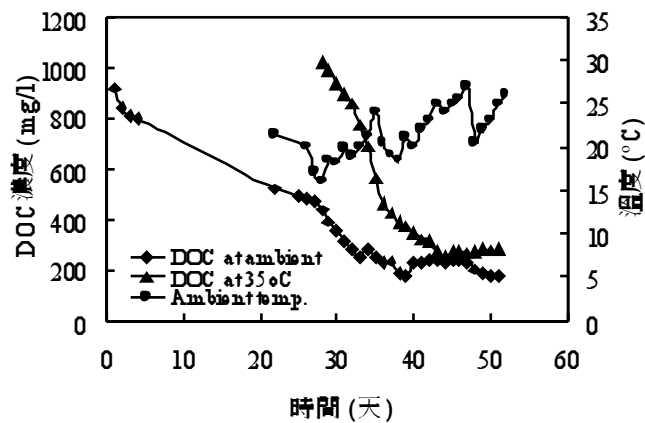


圖 2. HRT 10 天，不同溫度 (35°C 與室溫) 對 DOC 穩定溶出之影響圖。

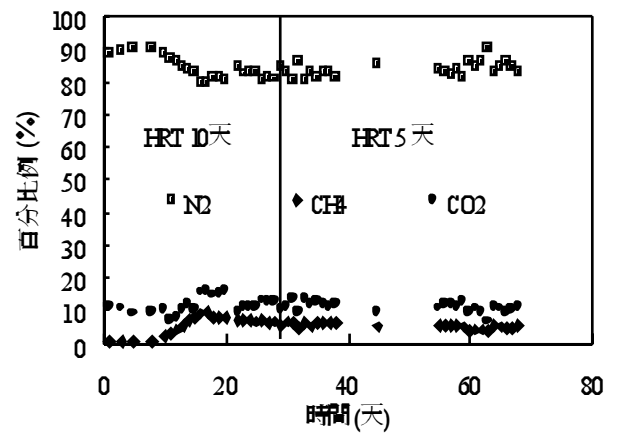


圖 4. 溫度 35°C，不同 HRT (10 與 5 天)，對氣體成份分佈情形之影響圖。

Publications:

Ke, C.-T., Lin, J.-G., Chang, C.-N. and Ma, Y.-S. Anaerobic fermentation of the waste sludge containing high-strength nitrogenous compounds. Submitted to the 5<sup>th</sup> Latin-American Workshop/Seminar on Wastewater Anaerobic Treatment Conference, Chile, 27-30 October 1998. (Accepted).