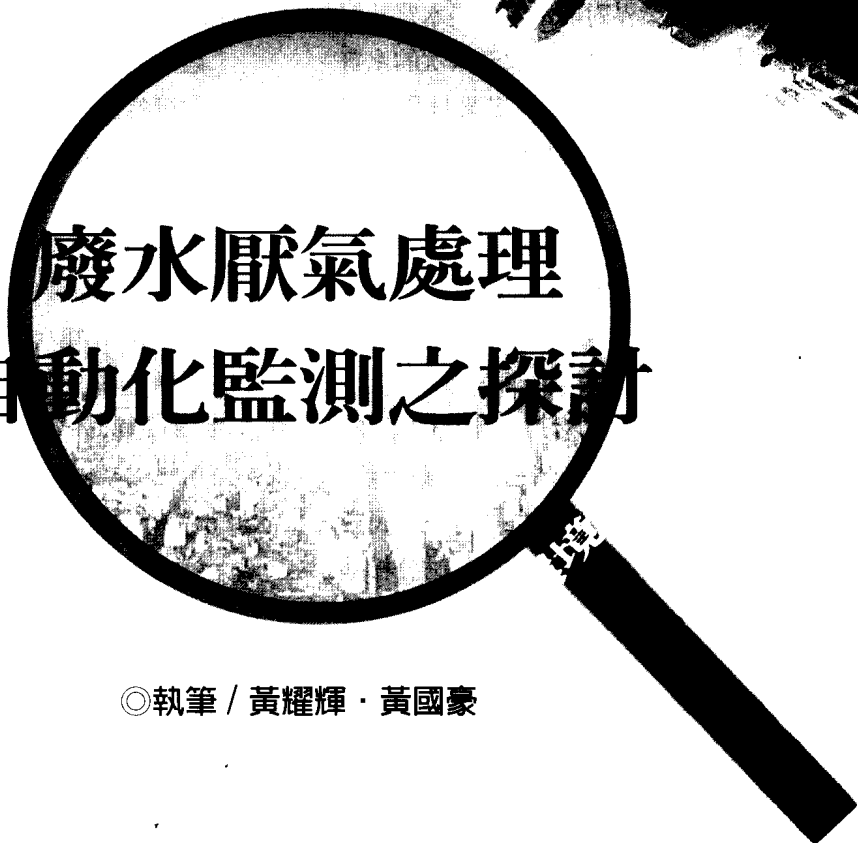




廢水厭氣處理 自動化監測之探討

◎執筆 / 黃耀輝 · 黃國豪

摘要

目前國內廢水處理廠多數均有生物處理單元，廢水處理過程常受景氣、訂單或季節的影響而使水量、水質變動大，使處理系統操作產生不穩定的現象，尤其厭氣生物系統當受到衝擊時，往往需要更長的時間來調整，使操作上倍感困擾，因此尋找可能的解決方案成為業界迫切的需求。工研院環安中心為此進行了廢水厭氣處理自動化之研究開發，期能對工廠操作上常發生異常排放時造成的COD突增負荷、毒性物質之注入或廢水易酸化問題等，提供一即時反應的監測指數，使能立即進行防治措施避免系統惡化。本文主要敘述產氫監測之原理外，並以上流式厭氣污泥床(UASB)處理酯化廢水為例，分別對於突增負荷、毒性物質注入及溫度變化等現象說明產氫監測曲線變化之情形，研究結果說明產氫監測指標比傳統監測指標參數如pH、COD等更具有反映快速且變化明顯之特性，搭配文中提出的產氫監控策略之流程，可提供業者實場厭氣處理自動化操作應用之參考。

關鍵字

氫氣(H_2)、監測指標、上流式厭氣污泥床(UASB)、酯化廢水

前言

一般產業界對廢水處理場水質狀況的了解，大多以每天一次至兩次的水質分析為之，且多數以人工來操作、記錄，限於人力之不足和標準分析方法如 COD 等操作之費時，常無法即時了解水質狀況，對於突發性問題的應變顯得困難，且在問題發生後，需要有經驗的人來找出問題的癥結，尋求因應措施，這對產業界而言通常是一個很大的挑戰。

為了節省人力並即時掌握水質狀況，尤其是困難度最高也是水質最重要指標之一的 COD，國內的一些公、民營單位已開始運用 COD 或 TOC 自動分析儀來取代人工操作，未來更朝向水質自動監測的方向發展。但水質自動監測要做得好，必須從硬體方面監測器的選擇，以至於後續自動採樣、分析、訊號傳輸、訊號接收、資料存取等程序上均要能夠配合才行，否則事倍功半，不但無

法做好污染的管制，反而會造成人力物力的浪費。

廢水處理場所使用的監測儀器很多種，對厭氣系統而言，過去已被學者研究過的線上監測參數可分為液相及氣相兩大類，液相參數包括 pH、揮發酸濃度、碳酸氫鹼度及溶解 H_2 濃度；氣相參數包括氣體產量及組成、氫氣濃度等。圖 1 以 UASB 為例，說明了包括反應槽本體及其進流單元在實廠上及學術上主要探討的監測因子及自動控制條件，監測因子可視為系統中可「變」的參數，而自動控制條件則可視為可「動」的參數，其是將監測設備所測得之數據，利用程序控制理論或最佳化理論加以分析，求得因應系統狀態之最佳操作值，並透過控制設備達到此最佳值的整個程序。一般而言厭氣處理系統自動化控制條件主要包括進水量、迴流量及鹼加藥量三個參數，而自動監控系統組成主要

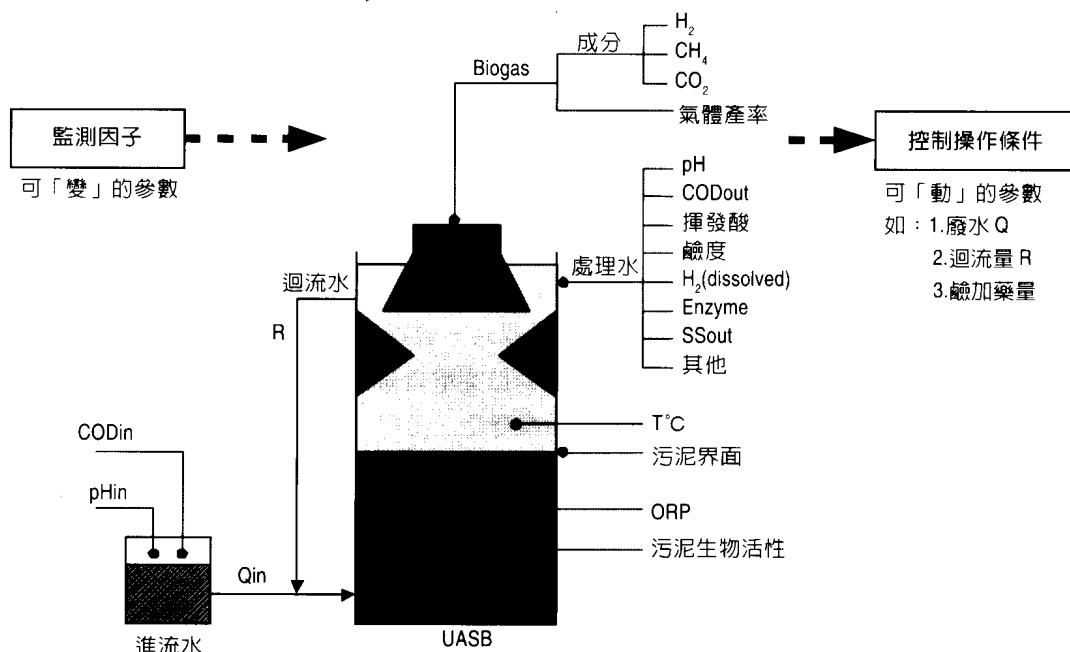


圖 1 厭氣系統監測參數與控制條件示意圖

包括下列四項：

1. 系統本身：即為控制的對象
2. 監測儀器：量測系統特性，轉變為訊號傳送至控制器
3. 控制器：控制策略的推導中樞，並將控制策略轉換為訊號傳送至控制元件
4. 控制元件：接受控制器的輸出，並改變系統的狀態

產氫監測技術原理簡介

目前厭氣生物處理槽的主流是上流式厭氣污泥床(UASB)及厭氣流體化床(AFB)，通常其操作性能是靠COD去除率來判斷，但COD的線上監測儀價格昂貴，因此利用其他監測參數控制厭氣生物處理槽成為重要的研究方向，其中又以氫氣濃度的監測最受重視。

近年來厭氣生物處理的代謝機構多以三段式理論描述^[1]，第1段為醱酵性細菌群，其中包括可分解產生乙酸、丙酸及丁酸等的酸生成菌(acid-forming bacteria)；第2段稱為強制性產氫乙酸菌(obligate H_2 -producing acetogenic bacteria)，分解丙酸、丁酸、長鏈脂肪酸、乙醇及環狀酸等為乙酸、 CO_2 及 H_2 ；最後一段為甲烷菌群，包括氫利用甲烷生成菌(hydrogen-utilizing methanogens)及醋酸化甲烷生成菌(acetoclastic methanogens)，前者可利用其他細菌生成的 H_2 ，還原 CO_2 為 CH_4 ，後者則直接分解乙酸為 CO_2 及 CH_4 。另外，有時尚有第4種菌群存在，能利用 H_2 及 CO_2 產生乙酸及其他酸。

H_2 是甲烷化過程一個重要的中間產物，被認為是整個基質分解利用體系的控制因子。在厭氣系統中醱酵過程及揮

發酸分解時皆有 H_2 產生，其並經由氫利用甲烷生成菌用於還原 CO_2 而產生 CH_4 ^[2]。Lovley et al.^[3]指出甲烷生成菌對於氫的消耗利用有最小界限值之限制，當 H_2 分壓低於6.5Pa時，則無法進行 H_2 的代謝作用。上述各階段反應中的種間氫移轉作用(inter-species hydrogen transfer)被證實為扮演著調節有機物醱酵過程的一個關鍵性角色^[4]。在醱酵性細菌群的反應過程中，其最終產物會受系統中氫氣分壓的影響，以多醱酵類代謝的中間產物丙酮酸而言，當氫氣分壓低時，其最終產物是乙酸、 CO_2 及 H_2 ，當氫氣分壓高時，其最終產物則為丙酸、丁酸及乙醇，會造成系統中揮發酸的累積。

一般氫氣分壓或揮發酸的變動會正常地發生在反應槽中，其主要起因於進料組成或進料速率的改變。對中溫消化槽而言，在穩定狀態下，各揮發酸濃度範圍一般為乙酸0.5~5 mM，丙酸0.1~1 mM，丁酸0.1~1 mM。 H_2 在一個高效能運轉的厭氣消化系統中是幾乎偵測不到的，除非此系統受到突增進料的干擾^[5]，或毒性物質如chloroform及重金屬^[6]的影響才會造成氫分壓上升之現象。

氫分壓的上升抑制了由揮發酸分解成更多 H_2 及醋酸產物之反應，如丙酸、丁酸之降解，以致於有機酸無法被去除，除非有機酸濃度比醋酸濃度高出許多，然而當醋酸的去除成為速率限制步驟時，則消化槽將因酸化而失敗；另有研究^[7]認為 H_2 的增加還會抑制醋酸分解甲烷生成菌之作用，造成醋酸之累積。

Chung et al.^[8]認為 H_2 濃度的增強會抑制產氣微生物的生長並且會改變電

子流向，導致更多還原態產物的形成（如 lactate, butyrate 或 ethanol），而取代原來的醋酸產物。

總之醋酸形成的過程及其利用需要對氫具有高親和力的氫利用菌的配合，不斷將產生的氫轉換，維持很低的氫濃度，才有利於整個有機物的分解順利進行。

H_2 是厭氧系統中一個快速反應之因子，一般分為液相溶解氫與氣相氫分壓之測定，氣相的偵測設備較簡單便宜，作為實廠應用之可行性高，大部分學者亦均利用此類設備進行研究。

案例介紹

(一)廢水水質特性

本案例以聚酯纖維廠酯化廢水處理為對象，聚酯 (Polyester) 之主要原料為純對苯二甲酸 (PTA) 和乙二醇 (EG)，可用於製作保特瓶、服飾、地工織物等，合成原理係利用過量之乙二醇和純

對苯二甲酸先行酯化反應再聚合凝縮而成。

酯化廢水為聚酯纖維廠產生之高濃度廢液，是廠內主要之污染來源，製成中酯化廢水產生源如圖 2 所示，COD 一般介於 35,000~45,000 mg/L 之間，主要成分含原料中之乙二醇及製程副產物乙醛。

以 UASB 處理時由於廢水容易酸化，致操作穩定性不佳，加上異常排放時 COD 常超出 2~3 倍而造成突增負荷，使操作上更感困擾，由於目前只採用 pH 值來控制，因此如何選擇對突增負荷快速感應之參數作為監測指標，成為現場操作人員迫切的需求。

(二)產氫監測系統評估設備

實驗設備為體積 10 升的 UASB 反應槽，如圖 3 所示。電腦監控系統含 pH、ORP、 H_2 、氣體產率之監控設備及電腦、Windows 中文作業系統、PLC 軟體、

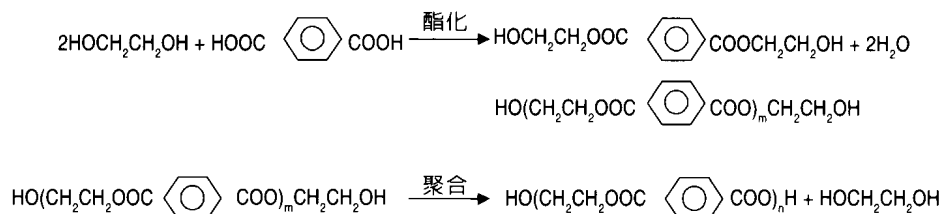
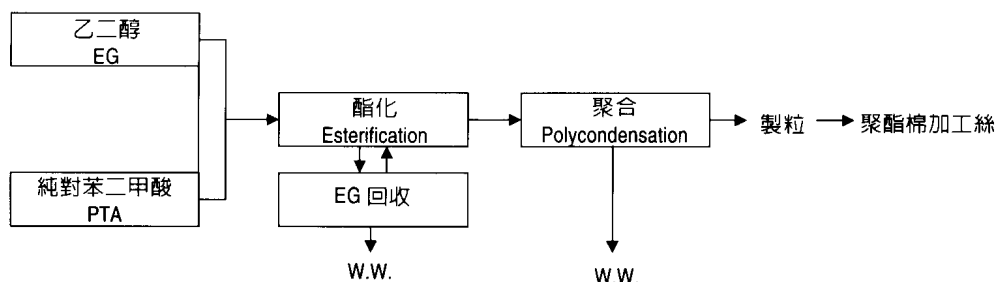


圖 2 聚酯纖維廠酯化廢水來源示意圖

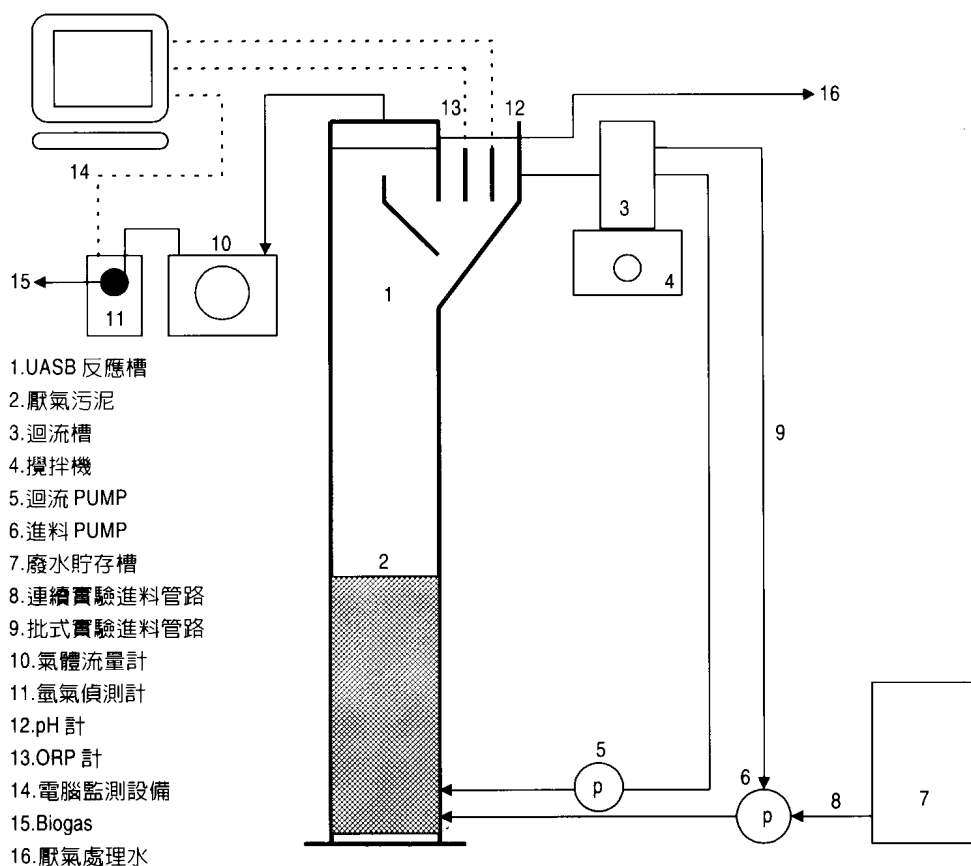


圖3 UASB 產氫監測系統實驗室評估裝置

VSCADA圖控軟體。其中氫氣濃度以WIN-TER gas-wamanlagen TH2W200 型之 H_2 -detector 測定，氣體產率以 SHINAGAWA SEIKI DC-1 型氣體流量計測定。

(三)產氫監測指標探討

1. 突增負荷對產氫之影響

本實驗為探討突增負荷監測參數之比較，進流量及迴流量分別為 15 l/d 及 45 l/d，水力停留時間約 0.67 天，上流速度則為 6 m/d。進流水質分別為 COD = 8,944 mg/L、乙二醇 = 2,473 mg/L、乙醛 = 3,247 mg/L、乙酸 = 181 mg/L、丙酸 = 113 mg/L、丁酸並未發現，並添加鹼度調整 pH=7.63，負荷突

增的方式為提高進流 COD 濃度約 3 倍左右，而其他條件不變，即體積負荷突增 3 倍左右下監測各參數之變化。

本實驗結果發現，於突增負荷時 H_2 濃度會迅速累積，突增後 H_2 濃度於 1 小時內由 22 ppm 迅速增加到 163 ppm，變化率約 641%，並持續上升至 H_2 濃度達 254 ppm，如圖 4 所示。此與 Whitmore^[9]在中溫厭氣消化槽的實驗中加入葡萄糖、丙酸或丁酸之基質造成溶解 H_2 濃度的快速上升現象有相似的情形。

另外利用 HPLC 儀器分析揮發酸成分變化，結果顯示突增負荷後揮發酸成分有明顯累積的現象，以乙酸之變化最明顯，丙酸之累積趨勢與乙酸相近，變

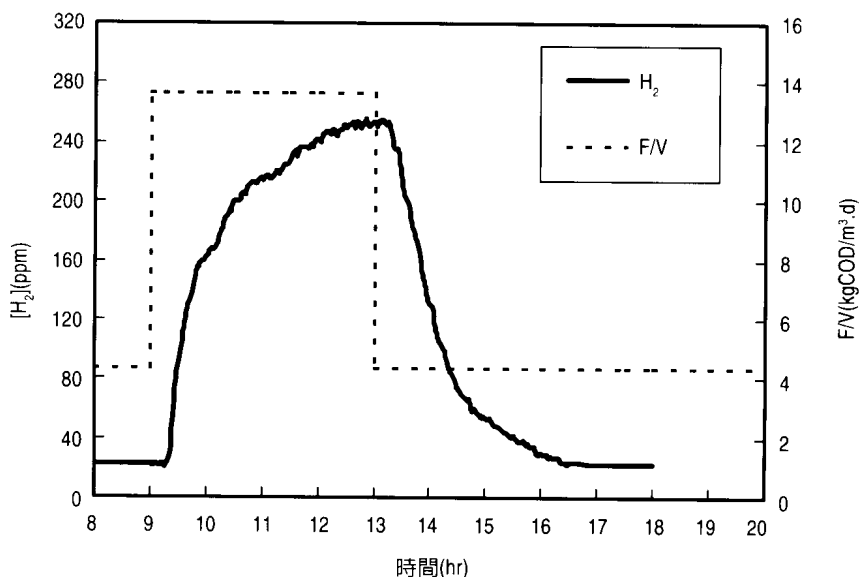


圖 4 UASB 突增負荷與 H_2 濃度變化之關係

化幅度較乙酸為小，且停止突增負荷後之恢復速率較遲緩，有關丁酸方面，其於原水中並未測得，於突增負荷初期亦未出現，至突增負荷後期才被檢測出。

實驗中各成分累積濃度可達乙酸 374 mg/L、丙酸 263 mg/L、丁酸 17 mg/L，皆較進流水的揮發酸濃度高出許多。可見厭氣生物處理系統於突增負荷時，揮發酸的累積速率關係為：乙酸 > 丙酸 > 丁酸，而即使原水中無丁酸存在（未檢出），丁酸於突增負荷下亦會產生。而此乙酸、丙酸及丁酸的累積，亦可能來自厭氣微生物受氫分壓之增加抑制其分解而造成殘留。

H_2 的產生是由厭氣系統中多種不同的微生物種類在不同階段反應而來，並由 CO_2 還原甲烷生成菌 (CO_2 -reducing methanogenic bacteria) 代謝消耗。 H_2 濃度雖隨突增負荷而迅速反映出變化，並與 COD、揮發酸及其他氣相參數同具有持續累積的現象，但 H_2 濃度於停止突增負荷後 0.5 小時左右即又迅速下降，

與其他參數仍持續上升 1~2 小時後再平緩下降之現象有所不同，此與 Guwy^[4] 的研究指出 H_2 的濃度與丙酸的累積並無線性關係的說法相符。

厭氣系統監測參數一般可分為氣相及液相監測參數，氣相監測參數指標對突增負荷之反映速率較液相監測參數指標為快，綜合各監測參數之變化結果，以突增負荷前為基準進行變化率之分析，如圖 5 所示，由圖中可知 H_2 濃度對突增負荷時感應快速且變化顯著，與其他參數比較，其可作為厭氣生物反應槽突增負荷時之快速監測指標。

2. 毒性物質對產氫之影響

乙醛經證實於低濃度進料時，可以進行生物分解反應，當以高濃度進料時則產生抑制現象，乙醛對厭氣微生物之半數活性抑制濃度 (50% activity remaining) 僅 10 mM，約為 440 mg/L。本實驗進流水質分別以乙醛與原廢水配製不同大小之等量 COD 值，如表 1 所示，批次注入後觀察產氫曲線恢復至原點

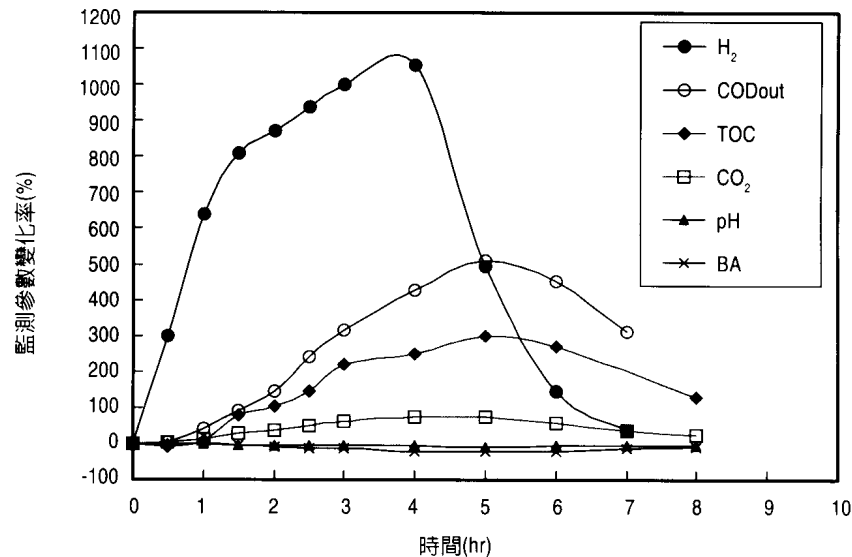


圖 5 UASB 突增負荷各監測參數變化率之關係

表 1 產氫監測實驗進流水之乙醛含量

實驗項目	換算等值 COD 大小之批次注入量					
原廢水(ml)	16.4	24.6	32.8	65.6	98.4	197
乙 醛(g)	0.5	0.75	1	2	3	6
COD(g/次)	0.77	1.15	1.53	3.06	4.59	9.18

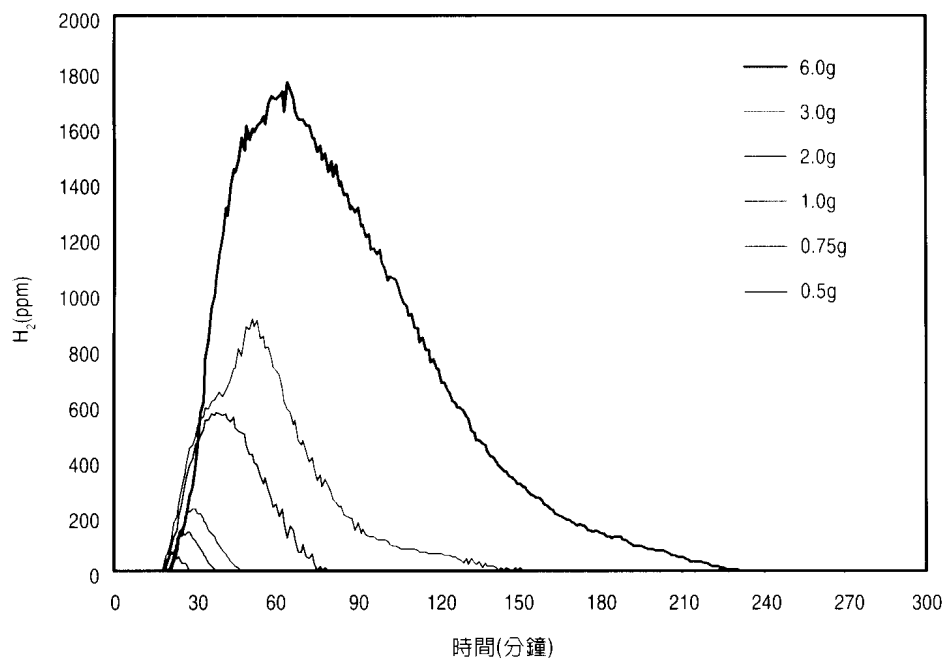
之變化過程。

實驗結果如圖 6 所示，當乙醛注入後 20 分鐘左右即產生明顯的氫濃度累積現象，使產氫曲線快速陡升，隨注入量增加，產氫量增加，產氫曲線圖形增大，兩組結果比較，又以乙醛注入實驗組之上升、下降斜率較大，成陡尖之形狀，原廢水注入實驗組其原廢水含有部分乙二醇及乙醛之組成，雖總 COD 與乙醛注入實驗組一樣，但產氫趨勢卻較為平緩。

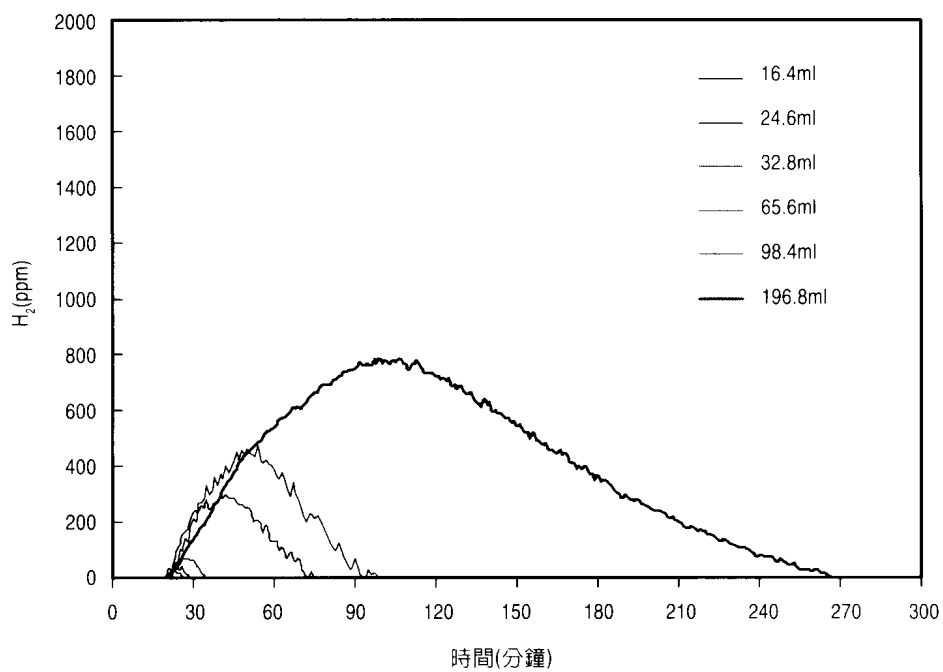
由上述結果可知，產氫曲線變化與 COD 濃度有關，更直接受毒性物質組成成分之影響，而各單一成分所造成之突增負荷更易造成氫分壓之上升，使曲線呈

現陡尖形狀。

另外，經由計算各實驗組單位 COD 之產氫量可知，其變化很大並非定值，以乙醛注入實驗組為例，於實驗範圍測得單位 COD 產氫量為 515~14,932 ppm/gCOD，隨 COD 注入量之增加而增加，且成線性關係，如圖 7 所示。兩項實驗中以乙醛注入實驗組之斜率較大，即單位 COD 產氫量較大，可見單一毒性成分之影響有較大之單位 COD 產氫量。另外就方程式而言，當 $Y=0$ 時，可得乙醛及原廢水之 X 值分別為 0.13 及 0.64g COD，以乙醛注入實驗組之截距較小，可知本系統對乙醛之涵容能力最小，微量的乙醛注入即開始造成影響，此與乙醛有較



(a)基質：乙醛



(b)基質：酯化廢水

圖6 加入(a)乙醛、(b)酯化廢水基質對 H_2 濃度變化之影響

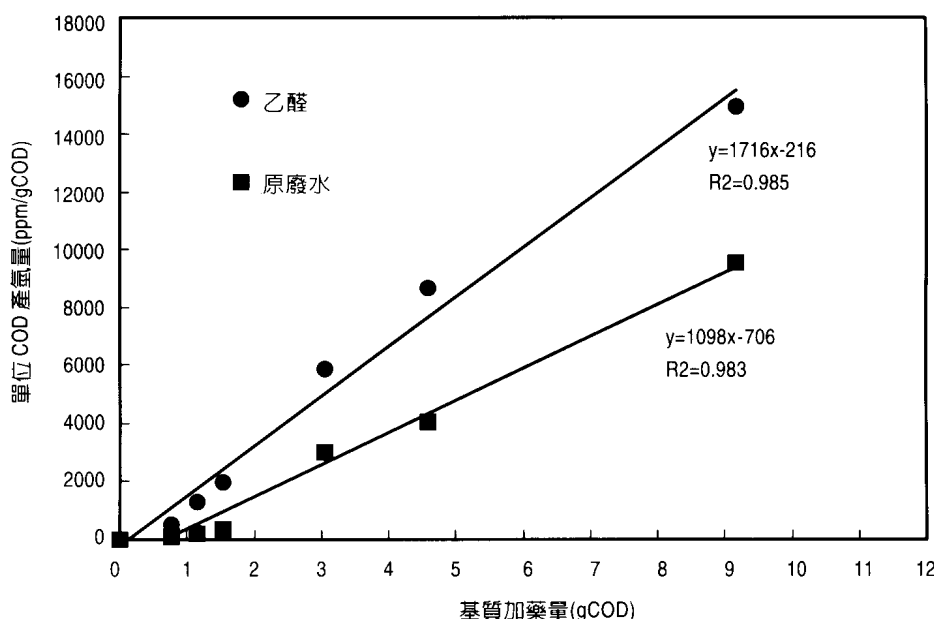


圖 7 乙醛與單位 COD 產氣量變化之關係

大之毒性有關。

3. 溫度變化對產氣之影響

溫度的變化也是實場操作上常遇到的經驗，例如季節變化或寒流來襲，常會有高達 10°C 上下之變化，對厭氣系統而言，溫度的下降明顯影響處理效能，進而會影響操作負荷之調整。本實驗在體積負荷 $2.2\text{ kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ 下進行測試，以逐步降溫再升溫 (step-down and step-up) 之方式探討產氣濃度變化情形。溫度變化之策略為 UASB 系統由 25°C 下逐步降低溫度至 12°C 左右再回復至原來之 25°C 左右，每一溫度變化階段停留時間為 24 小時，實驗監測結果如圖 8 所示，由圖可以發現當溫度降低時，產氣曲線隨溫度之降低而降低。而降溫過程之初期產氣曲線先急遽下降，之後再微微上升。反之亦然，當溫度升高階段，產氣曲線隨溫度之升高而升高。而升溫過程之初期產氣曲線有先上升之反

應，之後再微微下降的現象，發現逐步降溫再升溫過程溫度與 H_2 濃度成正比關係。每一階段變化都有類似情形，此可能是一連串接力分解的微生物群生態受衝擊後再慢慢恢復平衡之現象。

產氣監測之應用策略

就實廠應用而言，要能提供現場操作人員即時的狀況，其關鍵在於各監測參數實際反應時間的快慢，由於系統變化結果須加上儀器的檢測時間才是真正獲得監測參數指標之反應時間，因此，比較各監測指標之快慢則有不同之結果，其中 $|\text{H}_2|$ 指標屬即時反應且變化率非常明顯， $\text{CO}_2\%$ 之 GC 分析時間為 2 分鐘，需有較昂貴的 GC 搭配且變化率較不顯著，COD 及 VA 之檢測分別以 2 小時及 30 分鐘計算，TOC 需 15 分鐘之檢測時間，揮發酸經 HPLC 分析時以 30 分鐘估算。

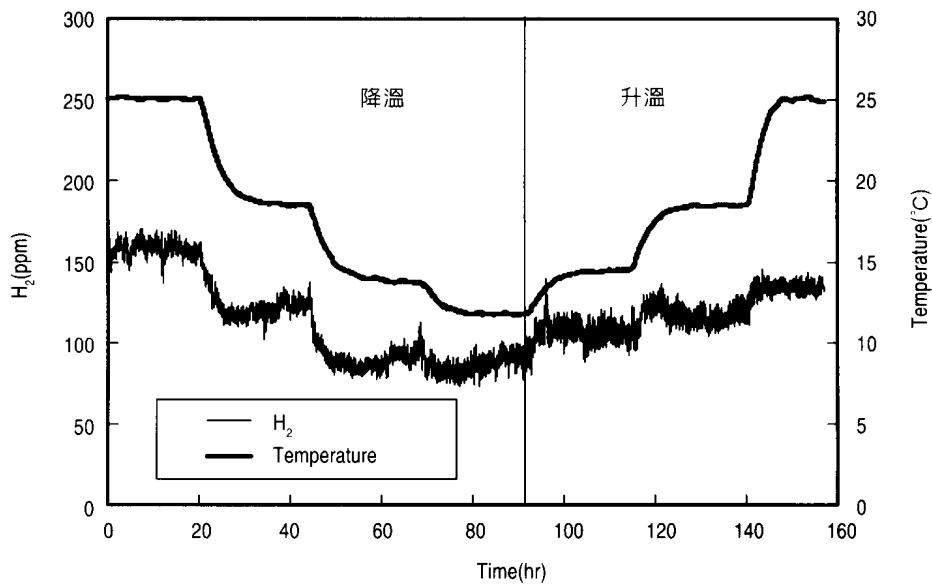


圖 8 溫度變化對產氫曲線的影響

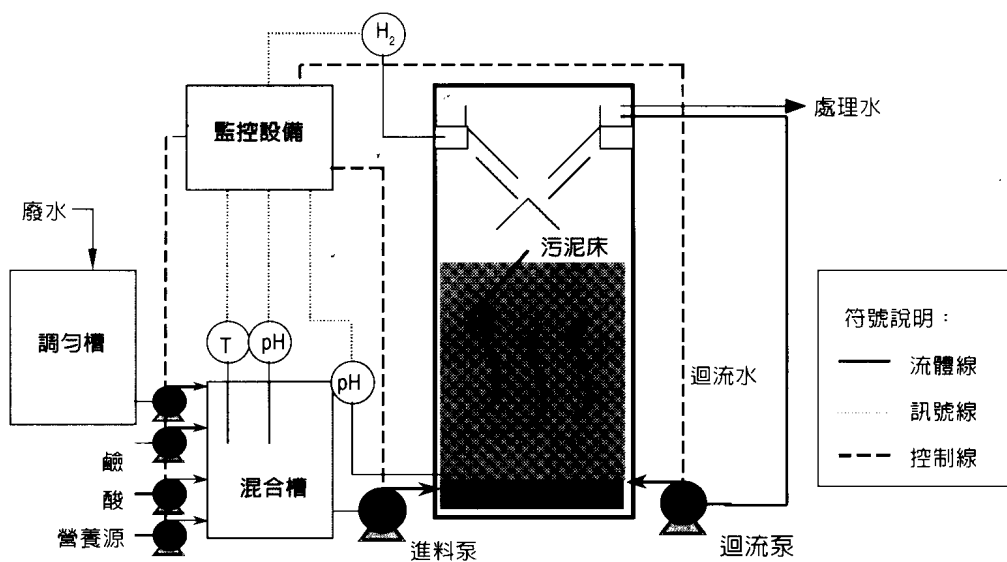


圖 9 厭氣處理產氫自動監控系統示意圖

評估結果發現產氫參數指標比其他傳統參數指標感應快且變化明顯，作為監測指標是相當可行的，而如何利用 H_2 監測指標並配合其他參數建立監測參數族群關係，是作為厭氣生物處理系統程

序控制策略上迅速且正確之參考依據。

圖 9 和圖 10 分別為厭氣處理產氫自動監控系統提出的操控示意圖和操作策略圖，其主要方式是在偵測氫氣濃度異常時，配合其他參數共同判定厭氣處理

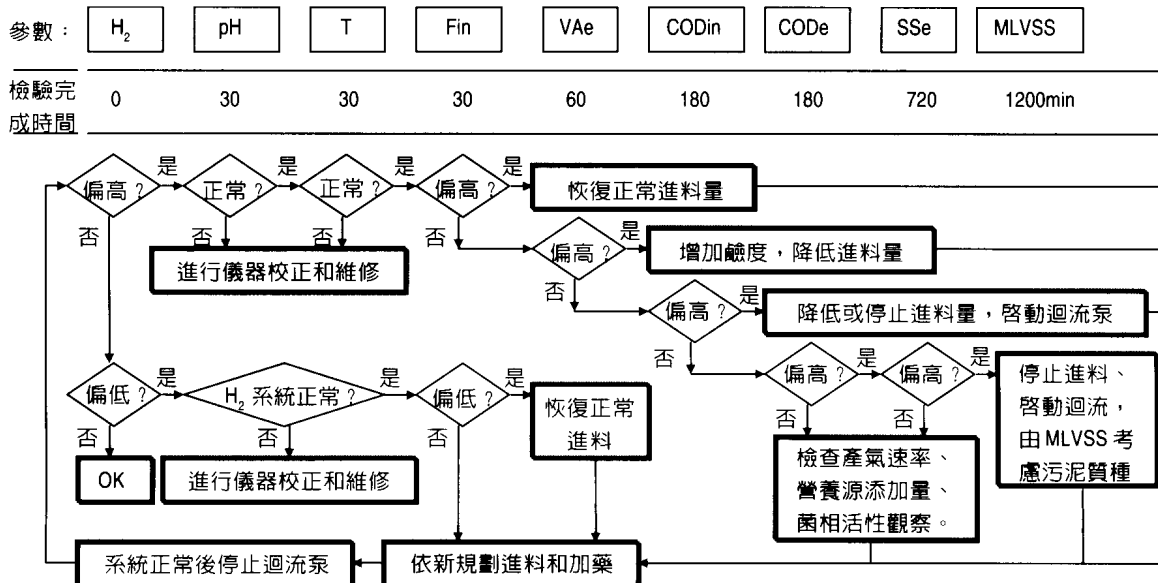


圖 10 厭氣處理產氫自動監控策略圖

系統的操作狀況，並在確定系統異常時進行處理措施以穩定厭氣處理系統之正常操作。

結語

厭氣生物處理系統已廣泛運用於廢水處理上，工研院環安中心為協助業界解決現場操作上之困擾問題，在自動監測技術中篩選監測參數，找到對系統突增負荷或毒性物質影響等反映快速且變化明顯之產氫監測指標加以研究，並提供應用上之策略，希望能對業界有所助益。

參考資料

1. Archer D. B. (1983) The microbiological basis of process control in methanogenic fermentation of soluble wastes. *Enzyme Microb. Technol.* 5 (5), 162-170.
2. Gujer W. and Zehnder J. B. (1983).

Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.*, 15(8/9), 127-167.

3. Lovley D. R. (1985) Minimum threshold for hydrogen metabolism in methanogenic bacteria. *Appl. and Environ. Microbiol.* 49, 1530-1531.
4. Wolin M. J. and Miller T. L. (1982) Interspecies hydrogen transfer: 15 years later. *ASM News* 48, 561-565.
5. Guwy A. J., Hawkes F. R., Hawkes D. L. and Rozzi A. G. (1997) Hydrogen production in a high rate fluidized bed anaerobic digester. *Wat. Res.* 21(6), 1291-1298.
6. Hickey R. F., Vanderwielen J., and Switzenbaum M. S. (1989) The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and

- carbon monoxide during batch anaerobic sludge digestion. Wat. Res. 23, 207-218.
7. Ferguson T. J. and Man R. A. (1983) Effect of H_2 - CO_2 on methanogenesis from acetate or methanol in *Methanosarcina* SPP. Appl. Environ. Microbiol. 46(2), 348-355
8. Chung K. T. (1976) Inhibitory effects of H_2 on growth of *Clostridium cellobioparum*. Appl. Environ. Microbiol. 31(3), 342-348.
9. Whitmore T. N., Lazzari M. and Lloyd D., (1985) Comparative studies of methanogenesis in thermophilic and mesophilic anaerobic digesters using membrane inlet mass spectrometry. Biotechnology Letters 7 (4), pp.283-288.
10. 黃國豪、黃耀輝等(1998), 「UASB處理酯化廢水對突增負荷監測參數之研究」, 第五屆海峽兩岸環境保護學術研討會, 南京, 1349-1354。
11. Huang Y. H., Chou S. S., Huang G. H. and Cheng S. S. Hydrogen, An Important Parameter For Organic Shockloads In UASB. 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, 1999.
12. Huang Y. H., Chou S. S., Huang G. H. and Cheng S. S. (2000), Hydrogen as a quick indicator of organic shock loading in UASB. Water Science and Technology, 42(3) pp43-50.

作者簡介

黃耀輝

現職：成功大學化工系助理教授

學歷：成功大學化工博士

經歷：成功大學化工助教、工業技術研究院化工所研究員、工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心研究員

專長：廢水處理、高級氧化處理技術

黃國豪

現職：工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心環科組研究員

學歷：成功大學環境工程碩士

經歷：工業技術研究院污防中心副研究員、工業技術研究院化工所研究員、工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心研究員

專長：廢水處理、化學氧化