

# 利用間歇曝氣法及改進碳／氮比去除養豬廢水之氮

## Nitrogen Removal for Swine Wastewater by C/N Ratio Improving and Intermittent Aeration Processes

日本筑波大學農林工學系教授

前川孝昭

Takaaki Maekawa

臺灣大學農業工程學系副教授

廖 中 明

Chung-Min Liao

日本筑波大學農林工學系博士班研究生

馮 興 東

Xing-Dong Feng

### 摘 要

選擇台灣一家養豬場其原廢水之T-N/BOD比大於1進行氮去除處理系統之改進。改進法為藉支管引入原廢水進入活性污泥槽以使得T-N/BOD比變為0.2 (BOD: 1600 mg/l, T-N=200mg/l) 並改為間歇式 (1hr: 1hr) 曝氣程序。結果顯示NH<sub>4</sub>-N, T-P之去除率分別為54~77%, 58~69%及10~60%。在日本亦選擇一家養豬場其BOD, T-N及T-P濃度皆高於台灣養豬場進行氮去除效率改進。改進法為藉添加鎂鹽及磷酸鹽以形成銨結晶沈澱以改進原廢水之C/N比。當達到完全之銨結晶沈澱後, 便以間歇式 (1hr: 1hr) 曝氣法對改進後之養豬廢水 (T-N/BOD比為0.14; BOD=8200 mg/l; T-N=1166mg/l) 進行實驗。結果顯示T-N及NH<sub>4</sub>-N之去除率分別為91%及99%。T-P並未去除, 而若添加3%之CaCl<sub>2</sub>溶液則PO<sub>4</sub>-P之去除率便達60%。

關鍵詞: 硝化, 脫氮, 養豬廢水, 間歇曝氣, 碳／氮比。

### ABSTRACT

An nitrogen removal experiment has been carried out in a swine wastewater treatment system in Taiwan by introducing a part of raw wastewater whose T-N/BOD ratio is greater than 1 into an intermittently (1hr:1hr) activated sludge tank through a by-pass. As a result, T-N/BOD ratio becomes about 0.2 (BOD=1000mg/l, T-N=200 mg/l). The results show that the removal ratios of NH<sub>4</sub>-N, T-N, and T-P are 54-77%, 58-69%, and 10-60%, respectively. A process on crystallized precipitation of ammonium by adding magnesium salt and phosphate also carried out in Japan to improve C/N ratio in swine wastewater where concentrations of BOD, T-N and T-P were much higher than those of in Taiwan. After completion of crystallized precipitation of ammonium, an intermittent aeration process of 1hr:1hr then is used for the improved swine wastewater whose T-N/BOD ratio is 0.14 (BOD=8200 mg/l, T-N=1166 mg/l). The result shows that the removal ratios of T-N and NH<sub>4</sub>-N are 91% and 99%, respectively. T-P is not removed, while PO<sub>4</sub>-P is removed by 60% as 3% of CaCl<sub>2</sub> liquid is added.

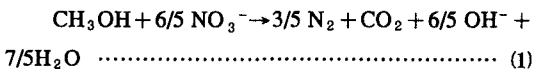
Keywords: Nitrification, Denitrification, Swine wastewater, Intermittent aeration, C/N ratio.

## 一、前言

在台灣及日本為避免湖泊河流優養化，畜牧廢水放流標準中之氮與磷含量在不久的將來會嚴格要求管制，基于此，筆者曾研究以間歇式曝氣法去除養豬廢水中之氮與磷 (Liao et al., 1992; Liao et al., 1993)。此法乃為改進之活性污泥法，並可同時去除低C/N比養豬廢水中之氮與磷。

台灣及日本一般養豬場所採用之活性污泥法及沼氣發酵法能有效地去除BOD及COD，但對氮及磷之去除卻不佳 (Liao et al., 1992)。

間歇式曝氣法 (Osada et al., 1991) 為一批式處理法，即在一確定時段間隔中好氣及厭氣狀況重覆交替。此法特別對氨態氮之氣化有效。然一般養豬廢水之C/N比很低，而造成脫氮時之碳源不足。再者在台灣所採行之沼氣發酵法會將原廢水中之碳源氣化為甲烷及二氧化碳，因此放流之碳源便降低，而氨態氮含量也增加。于是造成間歇式曝氣過程之原廢水C/N比都都很低 (Liao et al., 1992)。在日本，豬舍大都採條狀地面：地面下之豬排泄物都以刮糞機去除做堆肥用，因此，固體中大多氮源量都用做堆肥且已被硝化。分離後之液體便以活性污泥法或直接循環利用于田間 (Maekawa及Yang, 1990)。其中液體之C/N比皆低于5。Osada等 (1991) 及Liao等 (1993) 曾以T-N/BOD或T-N/TOC對氮去除率評估間歇曝氣法。脫氮過程之需碳源乃根據以下之化學計量式，其中以甲醇為碳源 (Timmermans及Van Haute, 1983)：

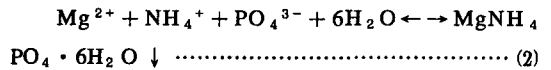


在脫氮過程中，脫氮菌會減低 $\text{NO}_3^-$ -N量。此類菌為嫌氣性菌且需0.1~0.2mg/l之溶氧濃度，很多報告皆證實在各種處理系統中之好氣脫氮性質：活性污泥法中需0.5mg/l DO (Krul及Veenigen, 1977)；在間歇曝氣氧化法則需少於1.0mg/l DO (Murray等, 1975; Ozaki, 1993)；在半批式活性污泥法中需0.3~1.5mg/l DO (Jansen及Behrens, 1980)。

在脫氮過程中，脫氮菌利用 $\text{NO}_3^-$ -N為最終電子接受者。因此，有二種方法可增加間歇曝氣法之氮去除率，一為加入碳源 (甲醇及有機酸) 成為電子接受者，另一則為在原廢水中便先去除氨態氮。

在日本加入甲醇及有機酸乃針對工業廢水處理，對畜牧廢水言則因高處理費，在經濟效益言不適用。養豬廢水實際處理法可為，由原廢水提供部分碳源，然會增加處理時之BOD負荷；及加入鎂鹽及磷酸鹽使形成銨結晶，以使得銨在先前便去除以改進其C/N比。前者已在台灣現場做實驗，後者則在日本做批式實驗。本文便討論此兩者實驗結果。

藉加入鎂鹽及磷酸鹽造成 $\text{MgNH}_4 \times \text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之結晶沈澱以使氮去除以下式計量方程式表示之 (Shinjikkenkagakuza, 1977)：



此沈澱物之形成可依溶液中PH值而定：此沈澱物可溶解為酸性 (PH < 6)，亦可形成 $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2$ 之鹼性物 (PH > 10)。因此溶液中之PH值必須調整在6~9之範圍內以造成結晶沈澱。

## 二、材料與方法

### (一)台灣M-III養豬場現況

在台灣嘉義縣選擇一家養豬場 (M-III) 做為本實驗場地，其處理流程及佈置示於圖1首先，所有廢水集中于原廢水槽 (5.5m<sup>3</sup>, 50m<sup>3</sup>/day) 由原廢水槽中再送至旋轉過濾式固液分離機。原水槽中之沈水式泵其能力為3m<sup>3</sup>/h。過濾後之廢水加上初沈池中之多餘污泥便集中于調整池中 (8m<sup>3</sup>)。由調整池再流至4個紅泥塑膠之沼氣發酵槽 (160m<sup>3</sup>)。分離後之固體存于一RC槽內做為堆肥用。約3天之停留後，混合廢液便流入一沈澱槽 (24m<sup>3</sup>)。部分污泥加上回流污泥再流入一間歇式活性污泥槽 (576m<sup>3</sup>)，曝氣機能力分別為1.34(3HP)及2.6(7HP)m<sup>3</sup>/min，接著混合廢液繼續流入3個初沈池 (48m<sup>3</sup>)，初沈池之上層液最後進入一長形終沈池 (220m<sup>3</sup>) 其中表面種植兩耳草 (*Paspalum Conjugatum Berg*)，下層則放置砂及礫石，放流水便由此排出。

#### 1. 實驗目的

- (1) 曝氣池中有機負荷對脫氮率之影響。
- (2) DO濃度及曝氣方式對脫氮能力的影響。

#### 2. 實驗操作

M-III場一般操作狀況為曝氣階段DO濃度維持在0.4~2.6mg/l，其間歇式曝氣時段為1hr：1hr/day (平均溫度為26°C)。取樣點示于圖1：①原水

槽，②沼氣發酵槽出口，③活性污泥槽出口，及④終沈池出口。所有水樣皆量測溫度，pH及DO值。量測法則根據標準方法（APHA, 1985）。DO濃度則以一偏極計量測（KRK KDO-5151，日本）。

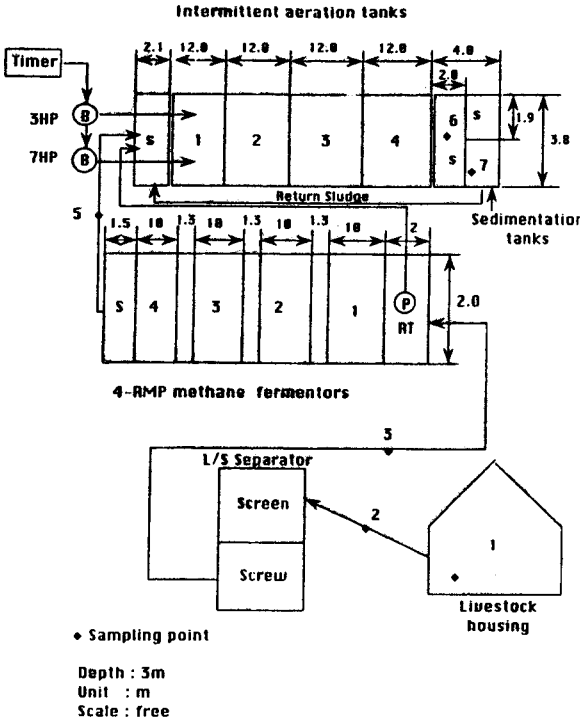


圖1 台灣M-III養豬處理系統佈置圖

(二) 銨結晶實驗

1. 合成廢水

(1) 材料：將  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  以  $110^\circ\text{C}$  烘乾 34 小時後，配成  $0.1\text{mol/L}$  之溶液，且分別配製  $0.1\text{mol/L}$  之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及  $\text{MgCl}_2$  溶液。

(2) 實驗操作：利用 1% 之  $\text{NaOH}$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液在一選擇濃度調整  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液之 pH 值，再將 100ml 前者溶液放入一 500ml 燒瓶中並開始實驗。每個實驗控制因子及選擇程度列于表 1。

利用  $L_{27} (3^{13})$  之試驗設計法分析表 1 中之因子 (Taguchi, 1988)。正交行列表中之線性圖形便用以設定每個因子及其程度之位置，且試驗操作之階次乃利用部分執行及隨機數字表法來決定。

(3) 分析法：反應後溶液皆以 5 號 TOYO 濾紙過濾。溶液中之  $\text{PO}_4\text{-P}$ ， $\text{Mg}$ ，及  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度皆以標準

表 1 合成廢水銨結晶實驗設定之因子及程度

level		1	2	3
Factor	R: Temperature (°C)	15	25	35
	B: Stirring speed (rpm)	125	145	165
	C: pH	9.5	10	10.5
	D: Reaction time (min)	20	40	60

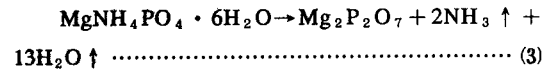
方法分析。結晶沈澱重量乃以一電子天平 (Mettler PE300) 在  $35^\circ\text{C}$  烘乾後 24hr 量測。

2. 豬舍廢水

(1) 材料：原廢水是由位于日本茨城縣岩井市養豬農業合作社收集。先由 3000rpm 離心機離心 3 分鐘後，汲取上層液放于  $4^\circ\text{C}$  之冰箱中。採取 100ml 之上層液後分別準備 10% 之  $\text{kN}_2\text{PO}_4$  及  $\text{MgCl}_2$  溶液用于實驗操作。

(2) 試驗操作條件：(a) 溫度： $25^\circ\text{C}$ ，(b) 攪拌速度：165rpm，及 (c) 上層液量：100ml ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ，2500~2600mg/l； $\text{PO}_4\text{-P}$ ，200~450mg/l)。  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度 (A) 設定為 0.9，0.8，0.7，及 0.6 倍的莫耳數，使其能完全與原廢水中之銨起反應。鎂離子之濃度 (B) 亦做相同設定。(C) PH 值則設定為 7.5，8.0，8.5 及 9.0，利用  $L_{16} (4^5)$  試驗設計法決定因子及程度。表 2 所示為控制因子及試驗程度。

(3) 分析法：同前。高溫下之化學反應則可以以下式表之：



(三) 硝化及脫氮實驗

1. 材料及試驗操作

由東京養豬農業合作社取得之活性污泥乃馴養于 5 升圓柱形反應槽中 (圖 2) 約一個月，其水溫為  $20^\circ\text{C}$ 。原廢水亦由該處取得且以稀釋及結晶分為 4 種水樣：

- (1) 原廢水，
- (2) 稀釋 3 倍之原廢水：加 2 倍于原廢水體積之純水，
- (3) 稀釋 6 倍之原廢水：加 5 倍于原廢水體積之純

水，及

(4)過濾後之結晶處理原廢水之上層液：此上層液之 $\text{NH}_4/\text{PO}_4/\text{Mg}$ 莫耳比為1/0.6/0.9，PH值則為7.5。

表 2 養豬廢水鉍結晶實驗設定之因子及程度

Factors	levels			
	1	2	3	4
$\text{PO}_4\text{-P}^*$	0.9	0.8	0.7	0.6
$\text{Mg}^*$	0.9	0.8	0.7	0.6
pH	7.5	8	8.5	9

\*:Stoichiometric ratio for the ammonium nitrogen

此試驗所用之養豬廢水之特性列於表3

間歇曝氣是以一2.0l/min之空氣泵來操作。曝氣乃由一電子計時器控制，空氣之輸送則是由反應槽底部之氣泡石提供（圖2）。四種操作都在相同之3升容量反應槽中進行，且每週調整一次剩餘污泥量，並量測其MLSS濃度。間歇曝氣時段則為1hr/1hr及1.25hr/0.75hr兩種。每天早上9：45分便由該反應槽中汲取2.5升之上層液後再加入相量之原廢水。反應槽是在一穩定狀態下操作一週後開始做採樣分析。

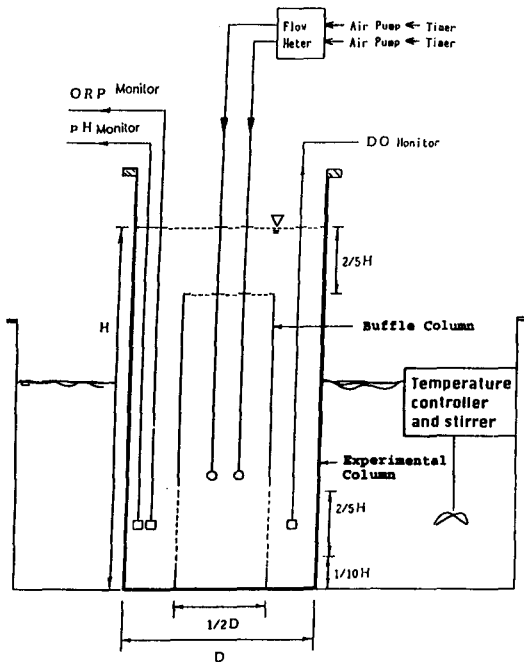


圖 2 間歇式曝氣法批式實驗之監測及控制系統 (H=290mm, D=165mm)

## 2. 分析法

由反應槽採得之放流水以3000rpm之離心機離心5分鐘，且每天分析上層液之 $\text{NH}_4\text{-N}$ ， $\text{PO}_4\text{-P}$ 及PH值。亦監測DO及ORP值， $\text{NH}_4\text{-N}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ，及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之分析是以標準分析法分析，T-N及T-P則以離子層析儀(TRAASL800 Analytical Console)負責量測，TOC則以TOC-5000分析儀量測，所有分析法皆依據標準分析法(APHA,1985)進行分析。

## 三、結果與討論

### (一)M-III 養豬場硝化及脫氮作用

每次實驗的操作狀況列於表4。六次實驗都在均溫23°C及PH3.6下進行。處理過程中DO濃度皆小於2mg/l。每次的操作性能列於表5。在每次試驗中，皆可去除90%以上有機碳及成功完成脫氮，且在放流水中僅發現微量 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度。當比較入流的TKN及放流的T-N濃度時，入流的T-N/BOD比介於0.21~0.29時，氮去除率約60~69%，T-P去除率為30~60%。因 $\text{NO}_2\text{-N}$ 並未量測到，故未列於表5中。

入流的T-N/BOD比對T-N和T-P去除率的趨勢指出養豬廢水入流的T-N/BOD比估計在0.2~0.3時，應用間歇曝氣法對T-N及T-P之去除率可達60%。此結果指出入流的T-N/BOD比在設計與管理上有其重要性。

高PH值則指出硝化活性程度高於脫氮能力 (Murry et al.,1975)。此結果表示活性污泥槽中在低DO與高TS濃度時有較高去除率。因而可注意到活性污泥槽中DO降低且TS增加時，放流水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 明顯減少，同時各型態的T-N去除率增加。

表6顯示不同間歇曝氣時間的活性污泥槽進出口的結果。間歇曝氣槽中之PH值約為7.5~8.4，均溫26°C，DO濃度平均為1.2mg/l。表6亦顯示操作狀況下T-N及T-P的去除率在曝氣：厭氣為1hr：1hr時較3hr：1hr時好。

此結果顯示間歇BOD負荷在厭氣期對脫氮仍為有效。如間歇曝氣期延長，脫氮率降低，但硝化卻可能增加。

表3 鉍結晶實驗用之養豬廢水特性

Items	units	swine wastewater(SWW)	3times diluted SWW	6times diluted SWW	Crystallized SWW
pH		8.48	8.42	8.45	7.51
BOD	mg/l	9500	3200	1600	8200
TOC	mg/l	4540	1648	866	3923
T-N	mg/l	5930	2064	2583	1166
NH4-N	mg/l	2500	930	290	510
NOx-N	mg/l	7.02	2.34	1.2	6
T-P	mg/l	360	130	158	100
PO4-P	mg/l	302	112	115	91

表4 台灣M-III養豬場實驗操作狀況

Run <sup>a</sup>	BOD	T-N	T-P	T-N/BOD	HRT	Flux
	---	mg/l	---	---	(days)	(m <sup>3</sup> /d)
1	1170	296	2.7	0.25	4.2	45
2	1600	331	8.0	0.20	3.1	46
3	1385	294	10.0	0.21	5.4	50
4	1100	322	15.0	0.29	7.6	44
5	1260	350	3.0	0.27	5.6	48
6	1050	273	3.2	0.26	4.7	50

<sup>a</sup>Runs 1,2,3,5: 3HP, and Runs 4,6:3HP+7HP blower.

表5 台灣M-III養豬場操作性能

Run <sup>a</sup>	Effluent							
	TOC	TOC	TKN	NH4-N	NO3-N	T-N	T-P	T-P
	mg/l	Removal	mg/l	mg/l	mg/l	Removal	mg/l	Removal
1	15 (160)	91%	105 (283)	54 (224)	6.2 (13)	61%	3 (2.7)	-10%
2	22 (396)	94%	103 (323)	62 (260)	0.8 (7.7)	69%	5 (8)	38%
3	23 (489)	94%	116 (274)	56 (213)	0.5 (20)	60%	6 (10)	40%
4	45 (430)	90%	108 (295)	64 (244)	4.3 (27)	65%	6 (15)	60%
5	14 (315)	96%	114 (345)	77 (286)	2.1 (5)	67%	2 (5)	54%
6	23 (616)	96%	112 (266)	68 (211)	2.7 (6.5)	58%	3.4 (4.9)	31%

<sup>a</sup>Runs 1,2,3,5: 3HP, and Runs 4,6: 3HP+7HP blower.

<sup>b</sup>Influent concentration is shown in parentheses.

表6 不同間歇曝氣時段曝氣槽進入及放流水操作性能比較

Point	TS	BOD	T-N	T-P	Removal (%)	Operational condition
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	T-N T-P	
input	1606 <sup>a</sup>	240	333 <sup>c</sup>	30 <sup>c</sup>		
output	908	105	277	30	17 0	Reration/ Nonaeration =3hr/1hr
input	595 <sup>b</sup>	336	211 <sup>d</sup>	5.4 <sup>d</sup>		
output	542	149	151	4.8	28 11	Reration/ Nonaeration =1hr/1hr

<sup>a</sup> Number of samples = 5 (Liao et al.,1993)

<sup>b</sup> Number of samples = 6.

<sup>c</sup> Initial T-N = 400 mg/l, Initial T-P = 2 mg/l.

<sup>d</sup> Initial T-N = 311 mg/l, Initial T-P = 7mg/l.

M-III場間歇活性場氣槽的氮平衡可表示如下： $T-N$ 負荷 ( $N_1$ ) = 脫氮反應 ( $N_2$ ) + 放流水中氮 ( $NH_4-N(N_3)$ ) + ( $NO_2 + NO_3$ ) -  $N(N_4)$  + 結合於污泥中有機氮 ( $N_5$ ) (圖3)。所有試驗中， $N_2$ 是總氮去除率之重要部分。因為氮去除可表示為 $N_3 + N_4$ 及 $N_5$ ，實驗結果T-N去除率高於58% (Table5)。底泥中有機氮對T-N去除百分比 ( $N_5 / N_1 - N_3 - N_4$ ) 則低於35%。因此45~90%的總氮去除率是由曝氣槽中的脫氮作用引起。

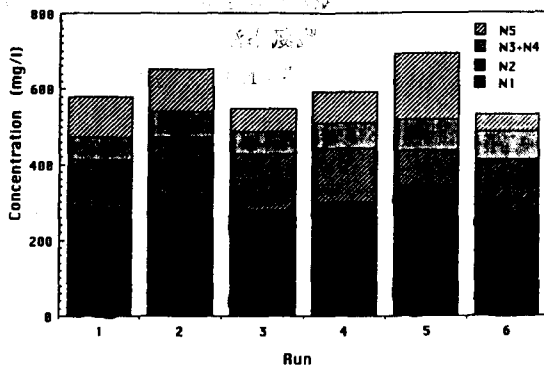


圖3 M-III場六次實驗之氮含量

當膠羽外層氧氣的消耗率大於氧擴散入膠羽的速率時，脫氮作用可在膠羽中的缺氧層中發生，因此曝氣槽中有脫氮作用產生 (Rittmann 及 Langeland, 1985; Osada et al., 1991; Diab et al.,1993)。脫氮需要有機物作為電子捐贈者，另一方面，活性污泥濃度增加使得BOD負荷增加。活性污泥濃度愈高，脫氮及有缺氧區的膠羽愈多，也因此，入流水BOD濃度

較高將增加脫氮率。

每次實驗之曝氣槽中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率對入流水的BOD濃度關係示於圖4。圖4顯示BOD濃度小於1385mg/l時脫氮作用不明顯。BOD濃度增高至1300mg/l時，脫氮率隨BOD負荷的增加而增加。

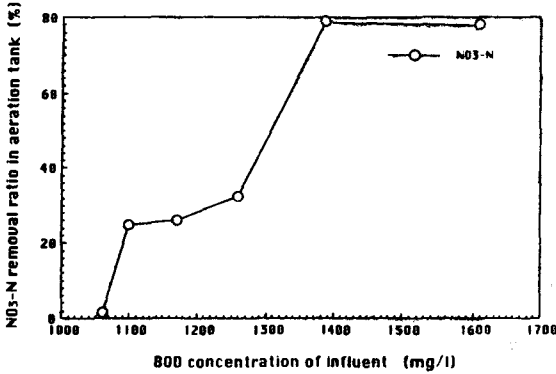


圖4 M-III場間歇曝氣槽入流BOD濃度及 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率關係

間歇曝氣槽中DO濃度的影響亦須加以檢視。實驗4和6同時操作3HP和7HP的曝氣機，而實驗1、2、3、5僅使用3HP曝氣機，其結果列於表7。表7顯示DO濃度高於3mg/l時脫氮率沒有增加，另一方面，平均DO增加到3.2mg/l時， $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率增加。雖然在高DO濃度時(>3mg/l)脫氮並未增加，但在低DO濃度(平均1.5mg/l)時硝化作用則維持在一相對較高的比率。

#### (一) 合成廢水銨結晶實驗

1. 表8顯示採自合成廢水銨結晶中殘餘 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度的分析結果。結果顯示在反應時間(D)，溫度(A)及PH(C)間之交互作用對殘存銨濃度及其去除有很大的影響。當溫度、時間、PH值分別為25°C、60分、10時殘存銨濃度最低。

實驗中發現結晶過程須較長於操作時間的反應時間，此乃因為反應時間愈長則可得到愈多的結晶沈澱及低濃度的銨及磷酸鹽。

#### 2. 養豬廢水銨結晶處理

表9顯示豬舍廢水經銨結晶處理後殘存 $\text{NH}_4\text{-N}$

濃度之分析結果。表8顯示反應後溶液中之起始磷酸鹽，鎂離子和PH值對殘存銨離子濃度有極大之影響。結果顯示當起始磷酸鹽，鎂離子莫耳濃度及PH值分別0.9，0.9及7.5時，殘存銨為最低。

表7 間歇曝氣槽平均溶氧濃度對硝化/脫氮作用之操作性能

Run <sup>a</sup>	Ave. DO mg/l	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ Removal (%)	$\text{NO}_3\text{-N}$ Removal (%)	T-N Removal in effluent (%)
1	1.5	7.8	34	26	61
2	1.5	8.3	41	78	69
3	1.5	8.3	39	79	60
4	3.3	8.4	44	25	65
5	1.8	7.9	38	53	67
6	3.2	8.3	47	12	58

<sup>a</sup> Runs 1, 2, 3 and 5: 3HP blower, Runs 4 and 6: 3HP+7HP blowers

藉顯微鏡觀測結果，豬舍廢水結晶粒徑小於合成廢水。原因在於豬舍廢水含不同有機物且污泥在攪動中互撞將結晶撞破裂。而且在銨結晶處理後養豬廢水中T-N濃度自5930mg/l降至166mg/l，此乃因為有機顆粒被吸入結晶銨沈澱物中。

起始磷的莫耳濃度是0.9時殘存銨濃度最低，而在0.6時殘存磷最低。因廢水中含不同離子，故必須考慮使離子交互作用最有效率，亦即，錯離子通則，一般離子作用和Paneth-Fajans-Hahn定則(Day及Underwood, 1982)，加上原水中一些負離子皆可促進不溶性 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 更加膠結。

#### (二) 養豬廢水的硝化和脫氮作用

圖5指出在養豬廢水中，銨結晶處理後溶氧濃度的時間變化量。好氧性和厭氧性之時間比例為1hr/1hr。在好氧性的情況，開始的溶氧濃度是4.79 mg/l，因原廢水已經結晶處理，在24小時後，它可達到6.05mg/l。在厭氧性的情況，是以0.43mg/l開始，10小時過後，可升至1mg/l，並維持此濃度。

圖6指出，在養豬廢水中，銨結晶處理後，ORP隨時間的變化量。好氧性和厭氧性之時間比例是1hr/1hr。在好氧性的情況，ORP的電量，從57mv開始升起，直到133mv；在厭氧性的情況，由-29mv開始，升到113mv，相較於六倍稀釋後的養豬廢水，此變化量較小。在10小時處理後，在好氧性和厭氧

表 8 合成廢水殘餘銨一氮之變異度分析

Factor	s	f	U	F
A: Temperature	4121	2	2065.5	4.71*
B: Stirring speed	1968.8	2	984.4	2.25
e1 #	1147.7	2	573.5	1.038 < 6.94 (0.05)
C: pH #	647	2	323.5	
D: Reaction time	5446	2	2723	6.224*
A*C: Interaction of A & C	7828.5	4	1755.1	4.01*
B*C: Interaction of B & C	5538	4	1385	3.16
C*D: Interaction of C & D #	1244.6	4	311.15	
e2	2210.6	4	552.5	
# Pooled(e2)	(5249.9)	12	437.49	

\*  $F_{12}^2(0.05) = 3.98$  ,  $F_{12}^4(0.05) = 3.26$

\*\*  $F_{12}^2(0.01) = 6.93$  ,  $F_{12}^4(0.01) = 5.41$

表 9 養豬廢水殘餘銨一氮之變異度分析

Factor	S	f	U	F
A: concentration of phosphate ion, $PO_4^{3-}$	14181.5	3	4727.17	42.63**
B: concentration of magnesium ion, $Mg^{2+}$	52435.2	3	17478.4	157.6**
C: pH	2460.2	3	820.07	7.394*
e	665.4	6	118.9	
Total	69742.3	15		

\*  $F_6^3(0.05) = 4.76$

\*\*  $F_6^3(0.01) = 9.78$

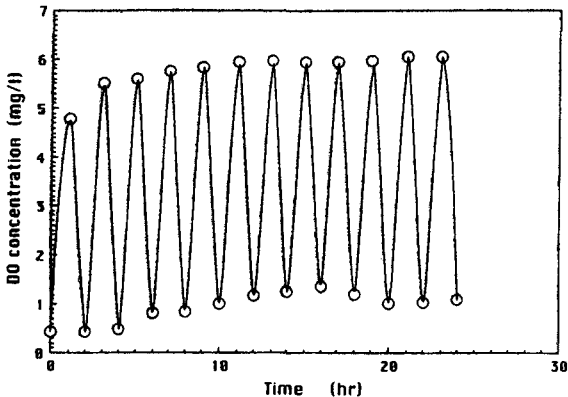


圖 5 間歇時段為1hr/1hr之養豬廢水結晶實驗溶氧濃度時間變化關係

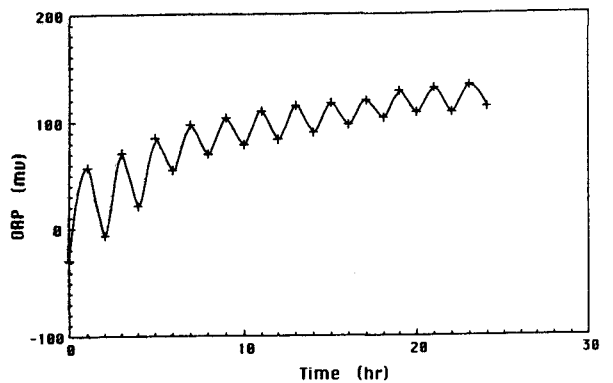


圖 6 間歇時段為1hr/1hr之養豬廢水結晶實驗ORP時間變化關係

性的情況中，ORP的變化量，則維持在27mv到33 mv之間。

圖7指出，在養豬廢水中，鉍結晶處理後，剩餘的T-N， $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NOx-N}$ 濃度轉變情形。好氧性和厭氧性時間比例是1hr/1hr。剩餘T-N平均去除率是44.3mg/1/h，且所佔的比例是99.6%。 $\text{NOx-N}$ 的濃度也從7.75mg/1降至1.32mg/1，此顯示脫氮作用是成功的。此結果在同樣情況涉及有關家畜廢水的硝化和脫氮作用中為最好結果。

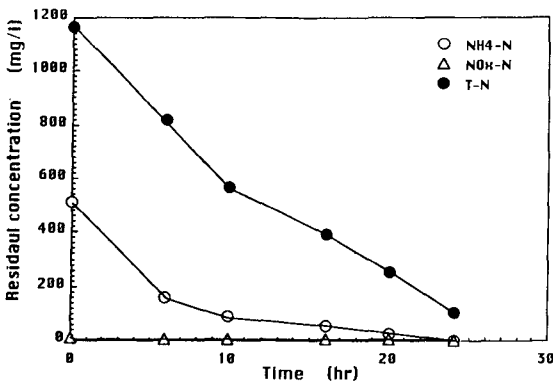


圖7 間歇時段為1hr/1hr之養豬廢水結晶實驗T-N， $\text{NH}_4\text{-N}$ ，及 $\text{NOx-N}$ 殘量濃度之時間變化

圖8指出，在養豬廢水中，鉍結晶處理後，T-P和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度的轉變情形。好氧性和厭氧性之時間比例是1hr/1hr。在7小時後，T-P從109mg/1降到98.5 mg/L，但過了 24 小時，它卻逐漸上升至 142mg/1。在 7 小時後， $\text{PO}_4\text{-P}$  從 91.0mg/1 降到 51mg/1

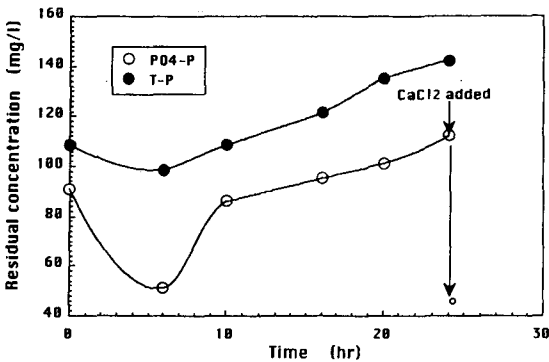


圖8 間歇時段為1h/hr之養豬廢水結晶實驗加入45ml(3%) $\text{CaCl}_2$ 溶液後之T-P及 $\text{PO}_4\text{-P}$ 殘量濃度之時間變化

，在 24小時後，又逐漸升至112mg/1。在厭氧性的情況，當沈澱物中的磷溶入處理水中，溶氧的濃度升高到超過1mg/1，脫氮菌使用了氧，並直接消耗碳源。此時放流水中的 $\text{NOx-N}$ 濃度升高。同時，因磷酸鹽菌的聚積超過磷的吸收力，磷酸也維持在未用盡的情況。若將45mg/1氯化鈣(3%)加入處理水中，磷酸的濃度會降到41mg/1，此反應乃因 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的沈澱而發生。

圖9指出養豬廢水中，鉍結晶處理後，TOC/T-N比與所有鉍和氨態氮的去除率之時間變化關係。TOC在前6小時中，迅速地從3923mg/1降到1105mg/1，全部處理水的TOC/T-N也暫時降到1.35。此後，TOC緩慢地下降，TOC/T-N也因T-N的減少，而開始升高至5.05。

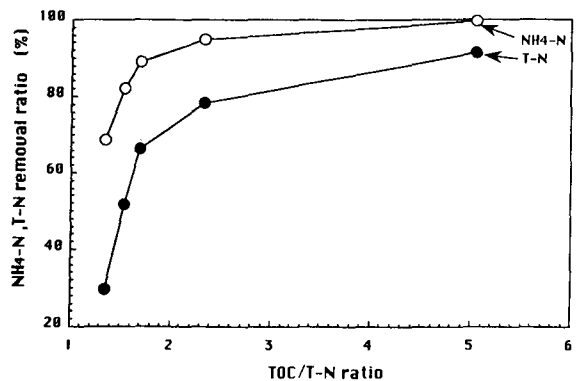


圖9 間歇時段為1hr/1hr之養豬廢水結晶實驗TOC/T-N比與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及T-N去除率關係

圖10指出每個廢水中TOC/ $\text{NH}_4\text{-N}$ 比，及間歇性曝氣處理後，總氮和氨態氮的去除速率之時間變化關係。在原廢水，三倍稀釋養豬廢水，六倍稀釋養豬廢水及鉍沈澱處理後之養豬廢水中之TOC/ $\text{NH}_4\text{-N}$ 比分別由1.86，1.98，2.98，8.76起升。因此，T-N的去除率也同樣分別可達28.63%，31.2%，48.7%及91.2%。相同地， $\text{NH}_4\text{-N}$ 的去除率也分別提高至32%，45%，57%，及99%。在二十四小時間歇性曝氣後，檢視處理水中沈澱物上層液的透明度，按下列依次排列其高低；原廢水，三倍稀釋廢水，及結晶處理廢水。

由以上結果可知，在養豬廢水間歇性曝氣過程，必須考慮下列幾點：



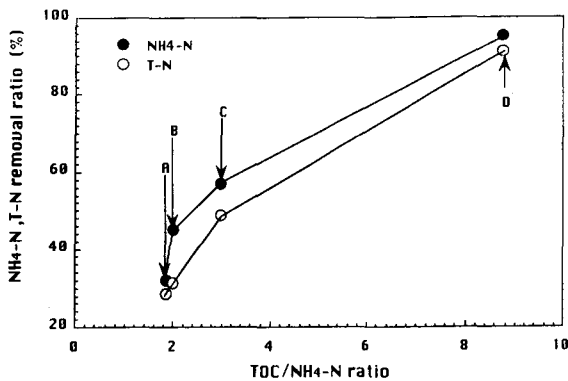


圖 10 不同養豬廢水 TOC/NH<sub>4</sub>-N 比與 T-N 及 NH<sub>4</sub>-N 去除率關係

- A: swine wastewater
- B: 3 times diluted swine wastewater
- C: 6 times diluted swine wastewater
- D: crystallized swine wastewater.

1. PH: 在處理期間，固定 PH 值非常重要。因硝化作用和脫氮菌，有它們自己適當的 PH 值 (Murata et al., 1977a; 1977b)：一般的亞硝酸菌為 0~8.5，硝酸菌則為 6.5~8.3。PH 值的改變不只影響硝酸和亞硝酸菌，也影響氮的減少。當 PH 值上升到超過 9 時，脫氮作用效率大為降低。Delwiche (1985) 指出，對於脫氮作用，最好的 PH 值是在大於 7.3 時會產生較多的氮氣，而小於 7.3 時產生 N<sub>2</sub>O。Warner 等 (1986) 及 Osada 等 (1991) 指出穩定 PH 值及鹼度對好氧性或厭氧性之消化剩餘污泥過程很重要。在結晶處理後，再以間歇性曝氣處理的一實驗中，溶液中的 PH 值顯示了相同的結果。

2. DO: 在廢水處理中，觀察溶氧濃度和它的變化量非常重要。Dowing 等 (1964) 指出，在硝化作用過程中，至少 0.5mg/l 的溶氧是必需的。Toya (1970) 指出，在硝酸之硝化作用中，溶氧必須維持在 3~4mg/l，以得到硝化作用的 90% 速率或更多；而氮的硝化作用需 DO 在 1.5~2.0mg/l。這次實驗結果，符合此項要求。如圖 11 所示，當溶氧濃度上升，氮態氮的去除率也提高。

3. 氮的去除：藉著養豬廢水的間歇性曝氣處理，C/N 的比例已改善，同樣地，T-N 和 NH<sub>4</sub>-N 的最高去除比例分別是 91% 及 99%。此結果與 Liao 等 (1993) 和 Osada 等 (1991) 之實驗結果是相同的。

4. 廢水結晶處理後，污泥再以間歇性曝氣處理其磷去除之抑制：在間歇曝氣活性法中，磷酸鹽濃度在液體中會降低，因保持好氧性和厭氧性狀況的廢水中，磷酸鹽細菌會過度地吸進磷酸，磷就被儲存於活性污泥中，當污泥過量時，它最後就被帶走。

當葡萄糖或醋酸的有機物並無包含於廢水中時，在厭氧性情況，溶氧，硝酸及亞硝酸也應不包含在廢水中。當廢水不符合上述情況時，磷的去除會被抑制。

圖 11 指出，在間歇曝氣過程，結晶後的廢水中，PO<sub>4</sub>-P 的濃度隨時間的變化過程，及在厭氧性情況中，溶氧和 NO<sub>x</sub>-N 的濃度變化情形。圖 11 顯示直到前六小時，溶氧濃度低於 1mg/l，脫氮作用漸有成效。正如 NO<sub>x</sub>-N 濃度下降，PO<sub>4</sub>-P 濃度也減低，在溶氧濃度上升後，因 TOC 下降，溶氧的消耗也減少。因脫氮菌消耗一部分溶氧，脫氮作用也減

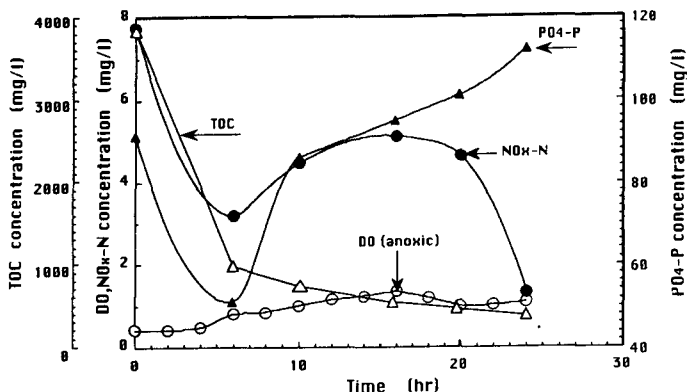


圖 11 間歇時段為 1hr/1hr 之養豬廢水結晶實驗 TOC, NO<sub>x</sub>-N, DO 及 PO<sub>4</sub>-P 濃度之時間變化

慢下來，NO<sub>x</sub>-N濃度便上升。這些都說明了磷鹽聚集細菌吸收液體中的PO<sub>4</sub>-P會抑制脫氮作用。

5. 養豬廢水處理在經改善C/N比例後，並以間歇性曝氣法處理，其中需要物理、化學和生物的反應，而此過程受溫度，PH及氧氣等所影響。這些過程異常複雜，故它需要更多的經驗，並精確地分析生化反應的機構。

## 四、結 論

### (一) M-III 養豬場實驗

在台灣養豬場利用沼氣發酵及間歇式活性污泥法的去氮實驗已被廣泛地研究，其結果如下：

1. 每一個實驗皆顯示超過90%的有機碳被去除。於放流水中，只有極小濃度的NO<sub>3</sub>-N被發現。間歇式曝氣槽中超過60%的T-N被去除。

2. 每一試驗中，均計算氮平衡關係。間歇式曝氣槽中，氮的去除率約佔T-N去除的45%~90%。氮的去除率隨著BOD濃度(>1300mg/l)增加而加大。

3. T-N的去除百分比為進流水中T-N/BOD比例的函數。當入流水中T-N/BOD比為0.2~0.3時，應用間歇式曝的T-N去除率可超過60%。所以，在設計及管理的過程中，T-N/BO D是一個很好的指標。

4. 間歇式曝氣的操作中，曝氣/不曝氣的時間以1hr:1hr比3hr:1hr佳。實驗結果如下：T-N及NH<sub>4</sub>-N的去除率分別為30%及40%。在間歇曝氣槽中，氮的去除率達到70%。雖然高濃度的DO(>3mg/l)沒有增加氮去除率，氮去除率於低濃度的DO(平均1.5mg/l)環境下，仍維持在一高去除比例。

### (二) 銨結晶實驗

銨結晶沈澱主要是分別於合成廢水及養豬廢水中，加入鎂鹽及磷酸鹽，結果如下。

#### 1. 合成廢水中

實驗結果明白地顯示出，溫度(25°C)，時間(1hr)及溫度和PH間的交互作用對於結晶沈澱量及NH<sub>4</sub>-N的去除率有極大的影響。

#### 2. 養豬廢水中

當PH值為7.5，NH<sub>4</sub>-N:PO<sub>4</sub>:Mg=1:0.9:0.9時，結晶沈澱量增加，NH<sub>4</sub>-N的去除率超過90%而C/N比則從1.98上升至8。

#### 3. 間歇式曝氣法處理之養豬廢水

(1) 經過24小時間歇曝氣處理後，排放水的透明度順序為：原始廢水，3倍稀釋廢水，6倍稀釋廢水及經過銨沈澱處理的廢水。

(2) 當結晶過的放流水再利用間歇曝氣處理後，NH<sub>4</sub>-N的濃度由519mg/l下降至2mg/l，去除率達到99%。T-N濃度由1166mg/l下降至102mg/l，去除率為91%。

(3) 間歇曝氣過程中，PO<sub>4</sub>及T-P的去除率減低順序為：原始廢水，3倍稀釋廢水，6倍稀釋廢水及經銨沈澱處理的廢水。當結晶的廢水利用間歇曝氣處理的過程中，磷並未被去除，但PO<sub>4</sub>P的去除率達60%；此乃因膠羽形成及加入CaCl<sub>2</sub>造成之沈澱結果。

(4) 當銨結晶處理做為一養豬廢水前處理，再加上間歇式曝氣法，則放流水之硝化及脫氮的改善乃預料中事，此則因為C/N比已受改善。

## 五、誌 謝

本研究承農委會82農建-10.1-牧-18(3)及83農建-10.1-牧-16(3)計劃補助，謹此致謝。

## 六、參考文獻

1. American Public Health Association. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater. (16th Edition). APHA, Washington, D.C.
2. Day, R. A. and Underwood, A. L. 1982. Quantity analytical chemistry. Baifukan, Tokyo. P. 207. (in Japanese)
3. Delwiche. 1956. Denitrification, A symposium of inorganic nitrogen metabolism (Mc Elroy Glay Ed.), John Hophins press, New York.
4. Diab, S., Kochiba, M. and Avnimelech, Y. 1993. Nitrification pattern in a fluctuating anaerobic-aerobic pond environment. Water Res. 27(9): 1469-1475.
5. Dowing, A. L., Painter, H. A. and Knowles, G. 1964. Nitrogen in the activated sludge process. J. Inst. Sew. Purif. PP. 130-158.
6. Jansen, J. L. C. and Behrens, J. C. 1980. Periodic parameter variation in a full scale treatment plant with alter-natiog operation. Prog. water Technol. 12:521-532.
7. Krul, J. M. and Veenigen, P. 1977. The syntheses of

