

廢水生物硝化脫氮法之發展趨勢

吳漢松* 阮國棟**

一、前言

近幾十年來，由於社會生活方式的改變，例如化糞池的普及（但並未完善處理其排放的污水），化學肥料的過量使用，更由於家庭和工廠的處理或未處理的排放水，都齊向河川海洋大量排放氮磷的結果，增高自然水域的負荷，無形中引起河川湖泊的優養化，助長了藻類的繁殖，敗壞自然水質，減少了水中的溶氧量，對魚類形成極大的危害。脫氮法有物理、化學及生物等方法，但以生物脫氮法為主⁽¹¹⁻³³⁾。要達到生物脫氮效率的完整，首先對各微生物之特性需要了解，才能設計出高效率的處理系統。本文旨在簡述硝化過程、脫氮過程、活性污泥硝化脫氮程序，專利及處理實例的介紹，亞硝酸型脫氮具有許多好處，頗具發展潛力，為未來硝化脫氮法的發展趨勢，本文特予深入介紹。

二、硝化及脫氮方法介紹

(Biological nitrification and denitrification processes)

茲將有關生物硝化脫氮的反應、菌相、操作條件等列於表1，以供比較。

表1 生物硝化脫氮方法

項目	硝化	脫氮
反應式	硝化過程是先由氯氮轉換為亞硝酸鹽，再由 亞硝酸鹽轉換為硝酸鹽 $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$ 綜合 $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 5(\text{O}) + 2\text{OH}^-$
菌相	Nitrosomonas, Nitrobacters, Nitrosoccus, Nitrospira, Nitrosocystis, Nitrosoctoes。 硝化菌是利用空氣中之 CO_2 為碳源是自營菌	Achromobacter, Alcaligenes, Bacillus, Corynobacter, Hyphomicrobium, Micrococcus, Paracoccus, Pseudomonas, Spirillum, Thiobacillus, Xanthomonas.

工業技術研究院化學工業研究所 *助理研究員 **正研究員

pH	硝化菌之最適 pH 為7.5~8.5範圍。如 pH 下降在7.0以下，所生成物將以 NO_2^- 較多。亦有學者研究的報告最適pH在8.5~8.8 ⁽¹⁾ ，如在硝化過程需中和反應所生成的酸，儘可能將pH控制在7.5左右。在日本的經驗，曾有夏季以低 pH，冬季水溫下降時則用較高 pH進行操作，然pH最好不要超過8.4以上。	脫氮槽之 pH 在 7.0 以下時脫氮效果不良。pH7時脫氮速度最大，pH6或 8 時約為50%而已 ⁽²⁾ 。亦有學者報導最適pH在7.5 ⁽³⁾ 。
溫 度	硝化菌之活性在溫度上升 10°C 時，其活性將上升2.3~2.5倍，如工廠廢水經常在高溫時，反應槽體積可大幅度的減小。然而在旋轉生物圓盤法與活性污泥法固定生物膜相比，受溫度感受性的影響就較低 ⁽⁴⁾ 。	最適溫度為 30°~36°C，脫氮過程溫度與去除率的關係，12°C、17°C、22°C 分別為 77%、82%、89% ⁽⁵⁾ 。
溶 氧	溶氧偏低會抑制硝化菌的活性，Nitrosomonas DO>2，Nitrobacter DO>4，因此曝氣的設計亦應注意。	溶氧 (D.O.) 在 0.2PPM 以上時脫氮反應停止 ⁽⁶⁾ ，於活性污泥系統中，D.O. 在 1PPM 亦能快速脫氮。然一般而言，活性污泥之曝氣槽中DO 在 2PPM 以上時，脫氮效率將顯著下降。脫氮菌通常是屬厭氣性菌，喜氣厭氣兩條件亦可能生長。脫氮速度受氧氣的抑制是因為硝酸及亞硝酸還原酵素抑制了其活性。
菌體停 留時間 (SRT) 及脫氮 碳源	硝化菌增殖速度慢，故在生物反應槽中，必須保持硝化菌能增殖的條件，控制 SRT 生物停留時間以利硝化的進行，普遍 20°C SRT 需2~4天，15°C 時需 8 天，5°C 時則需10天 ⁽⁷⁾ 。	脫氮用之有機物 (BOD) 有使用廢水中的有機物與另外再添加的兩種方式，然必需是溶解性與易分解為原則，普遍最經濟的方法為加甲醇較多。 $5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ <p>化工廠之副產物如有機醇、醇類等也常被利用為碳源。脫氮反應原則上是在厭氣中進行，可用攪拌的方法使污泥不沉降，攪拌的方法有機械式或者利用脫氮槽生成之氣體吹送。以甲醇為碳源之脫氮時甲醇/NO_2^--N 之比為 4，然 McCarty⁽⁸⁾ 之試驗所得值為 2.48，Uebayashi⁽⁹⁾ 則為 2.4，其差別原因在脫氮時間長短。據大阪大學市川邦介⁽¹⁰⁾的試驗結果為 5.3g glucose/g NO_2^--N, 3.1g glucose/g NO_2^--N, 生成菌體為 1.35 及 0.75。</p>

三、硝化脫氮處理流程

(Nitrification and Denitrification Processes)

大體可分為懸浮生長式（活性污泥型）與附着生長式（生物膜型），生物膜法有如滴濾，旋轉生物圓盤、流動床等。硝化脫氮程序首需 BOD 去除、硝化、脫氮三種生物相（污泥）的組合系統。

1 不用廢水中有機物（BOD）之脫氮程序

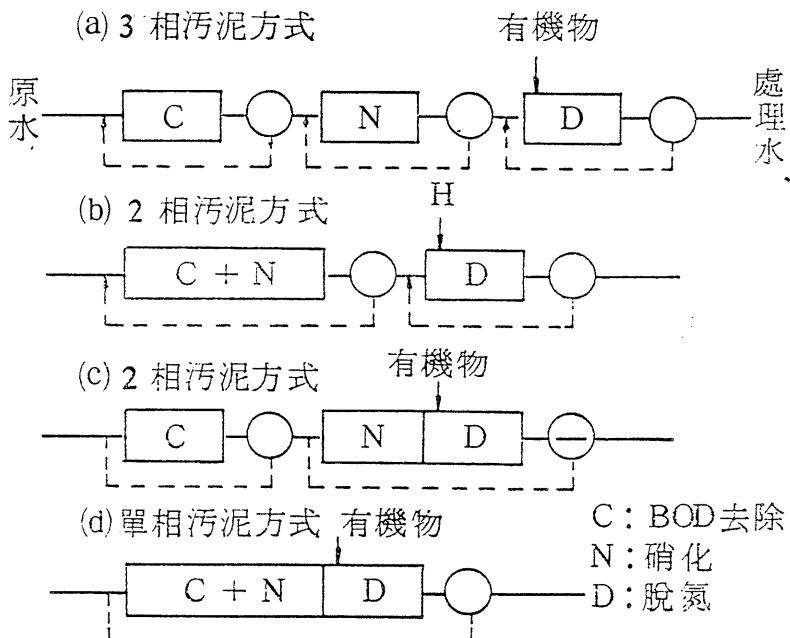


圖 1 不用原水 BOD 之脫氮程序

如圖 1-a 採三相汚泥方式，BOD 去除（C 槽），硝化槽（N），脫氮槽（D）各個單元均分開而組合成一系統。優點：(1)操作管理較易處理，(2)效率高。缺點：沉澱槽數量多，費用較高。

圖 1-b 及 1-c 採二相汚泥處理方式，是任意組配成二部單元；圖 1-b 將 BOD 去除硝化序之污泥混合在一起，其目的在保持硝化菌的 SRT。喜氣槽的體積要比三相汚泥方式的前二槽大（BOD 分解槽及硝化槽），操作管理經費要比三相汚泥方式高，並且因需要長時間的曝氣處理裝置，較不實用。

圖 1-c 將硝化與脫氮系統的污泥混合在一起，較為實用。前段 BOD 分解槽之設立，有利後段硝化脫氮污泥 SRT 的保持，硝化與脫氮槽的組合對在脫氮時生成的碱又可以以迴流污泥的型式，迴流到硝化槽，將可大幅度的節省硝化中和時的用碱量。圖 1-d 採用單相汚泥方式，碱量的回收如同圖 1-c 方式，然對 SRT 的控制是相當困難，須要大體積的處理槽及

高 MLSS 的操作。對不含 BOD 的廢水或二級處理後的不含 BOD 的放流水，以採用圖 1-c 方式的後半部單元進行硝化脫氮即可。

2. 利用廢水中 BOD 之脫氮程序

目前主要的脫氮系統中，以利用原廢水的碳源進行脫氮的佔多數，也較為經濟。依其操作方式可區分為連續法和間斷法。圖 2 為循環法脫氮系統，採用單相污泥方式，因脫氮時不外加碳源，故其槽的體積要比圖 1-d 為小。

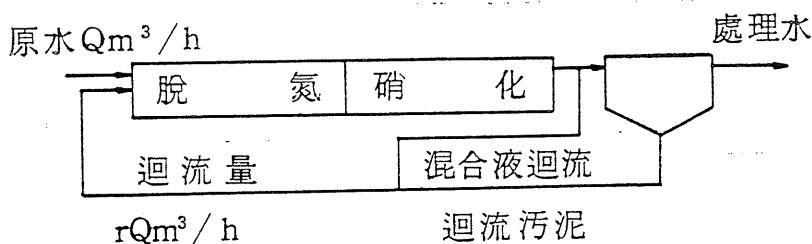


圖 2 循環法脫氮流程

循環法中流入脫氮槽的主要進流液是由硝化槽之混合液及迴流污泥而來。迴流液中的 NO_3^- -N 在脫氮槽中利用原廢水中 BOD 而進行脫氮作用。脫氮槽內的蛋白質等物分解成 NH_4^+ -N，另一方面反應所生的碱流入硝化槽供給氧化 NH_4^+ -N 的中和劑，剩餘的 BOD 亦能在此分解。

優點：(1)不須填加脫氮時的有機物。

(2)脫氮時產生的碱可利用為硝化時的中和劑。

圖 3 為脫氮與硝化的多段組合系統，原廢水由各個脫氮槽分別流入的方式，稱為階梯脫氮法。

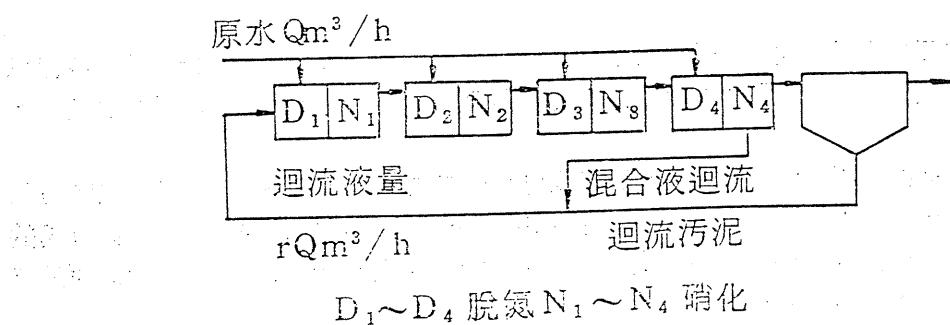


圖 3 階梯式脫氮流程

如圖 2 循環法脫氮及圖 3 階梯脫氮法的系統，可用迴流方式提高系統的脫氮率。圖 4 為脫氮去除率與迴流液量的關係。

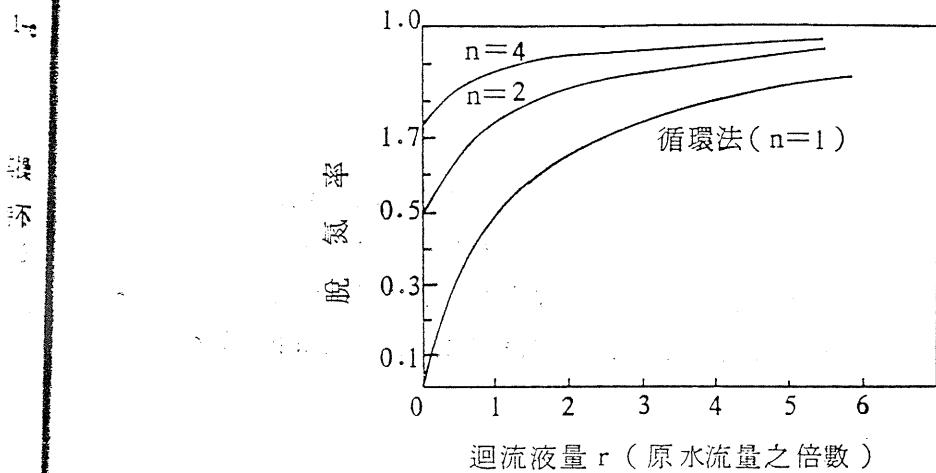


圖 4 回流量與脫氮率的關係

圖 4 中 $n=1$ 相當於圖 2 循環法脫氮系統的情況， $n=4$ 則相當於圖 3，階梯脫氮法將原水分成四處進流的情形。可是在實際的操作中脫氮的效果可能還要高，原因是因污泥的增殖，氮被污泥攝取的關係。我們為求脫氮率的提高而增加迴流液量時，脫氮槽中的溶氧量相對的會增高，如此將無法完全保持脫氮槽的厭氣狀，以致失去脫氮的效率，由下水進行實驗的結果，脫氮去除率約在70~75%，所以要適當的配合控制迴流量。

圖 5 為批式硝化脫氮法，原理同連續法。對高濃度廢水的處理，實質上與階梯脫氮法相同，將脫氮槽作數十段的設立，同樣可得到高的效率。對低濃度水量大的廢水，可另建一組切換使用，並要有沉澱槽的設備效果較好。

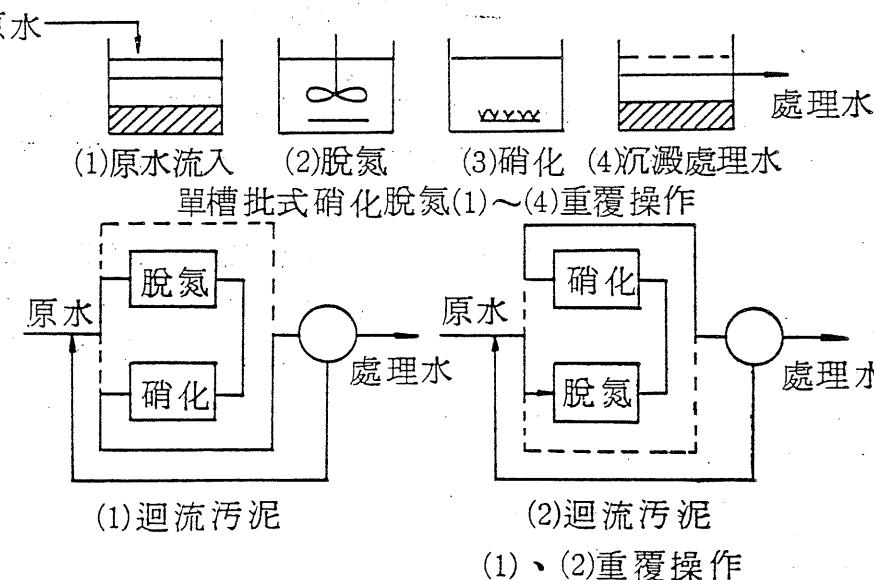


圖 5 批式硝化、脫氮流程

四、專利及處理實例介紹

1. 亞硝酸型脫氮專利：

因脫氮是經由亞硝酸氮，所以硝化反應至亞硝酸鹽的方式即行脫氮，亦被考慮。其優點為(a)可節省25%的氧氣量。(b)可以較高的pH及處理高濃度的氨氮，減少迴流比，硝化槽HRT短，脫氮槽體積較小。(c)脫氮反應速率比 NO_3^- 脫氮時快，且生成的污泥量較少。今特簡介日本1985年獲得專利權的以亞硝酸型進行硝化脫氮的生物處理法如下圖6。

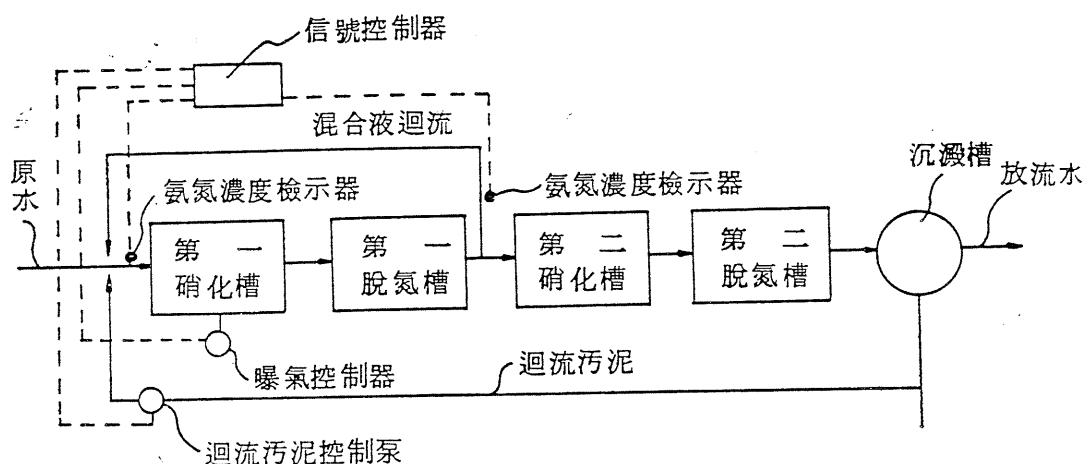


圖 6 亞硝酸型硝化脫氮專利簡介

原水與迴流污泥及第一脫氮厭氣槽迴流之脫氮出流水，均進入第一硝化槽，並控制保持槽內 $60\text{mgNH}_3\text{-N/l}$ 之硝化，因固定氨氮的存在可以抑制硝酸菌的活性而行亞硝酸之硝化氮。

此系統裝設有信號控制器，控制氨氮濃度檢示器，檢示第一硝化槽及第一脫氮槽出流水的氨氮，為達到第一硝化槽 $60\text{mgNH}_3\text{-N/l}$ 之硝化，信號控制器可同時或各別控制迴流污泥量或者第一硝化槽的曝氣量。此項專利控制第一及第二硝化槽之 NO_2^- -N為 251mg/l 及 300mg/l 就行脫氮。進料氨氮 $1,500\text{mg/l}$ ，MLSS $4,021\text{mg/l}$ ，操作pH 8.1。放流水pH 8.0， NO_2^- -N 0.2mg/l 。

亞硝酸型硝化脫氮的廢水處理實例有：

- (a)日本茨城縣深芝廢水處理場 (1977)。
- (b)日本廣島水肥處理場 (1977)。

2. 階梯式水肥處理：

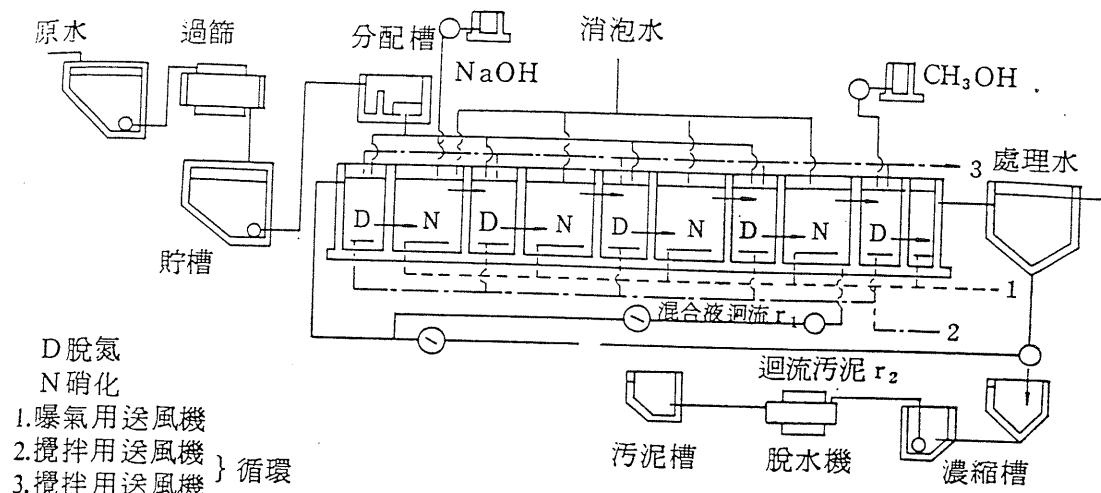


圖 7 水肥階梯脫氮處理流程

圖 7 為主要階梯式水肥處理流程，首先由搬運車運入的水肥先行過篩濾除雜物，在分配槽中分成四路進入各脫氮槽。在第五段的脫氮厭氣槽才加甲醇。第四段將混合液迴流至第一段厭氣槽，以補充前段之污泥量（同時亦迴流沉澱槽之部份污泥）。脫氮槽之攪拌以脫氮生成的氣體經送風機吹送循環。原水之 $\text{NH}_3\text{-N}$ 為 $2,790\text{mg/l}$ ，經稀釋 3.5 倍實際處理之氨氮為 800mg/l ，處理水之 $\text{NO}_x\text{-N}$ 在無添加甲醇時為 40.9mg/l ，添加甲醇時為 3.2mg/l 。硝化槽 $1,012\text{m}^3$ ，脫氮厭氣槽 934m^3 。

3. 批式活性污泥小規模污水處理：

日本下水事業團大富理事長所提小規模污水處理之批式活性污泥法已受技術評價委員會認定，此法因不須沉澱池及污泥迴流的設備，與傳統活性污泥法比較其設備簡單，且維護管理費用低。事業團將進行批式活性污泥法之設計及完成操作指導手冊。下水道之整治將期待用此方式由大城市逐漸向中小城市進行。

批式活性污泥法與傳統的連續式活性污泥法不同，它是在一個反應槽中，依靠各單元機能時間的順序，進行下水進流、曝氣、沉澱及上澄水的排放工作。目前採用此項系統或正規範中的處理場共有三家，其中一處理場正運轉中。因此項技術評價，操作管理學說還未建立，故同事業團在去年八月委託學者專家組成技術評價委員會進行系統評價。

經委員會評價結果：(1)其 BOD 符合二次處理排放水的標準。(2)進流水質不受時間性的變動影響，活性污泥沉澱性良好，有機物之去除安定。(3)不需終沉池及污泥迴流與傳統法相

比設施簡單性能相同，設備費低。

去年一月已完成運轉的批式活性污泥法的有日本舞鶴市野原終末處理場。（處理能力為每日 660 噸）。規劃中的有愛知縣日進町北部淨化中心（1988年10月運轉）。高知縣伊野町野終末處理場。（預定1989年運轉）

4. 日本大豐式 Touchron (タッチロン) 廢水處理專利製品

1980年日本開發之產品，可供二級處理設施及更高級的水處理用。Touchron 之圓筒形外周面和內周面，能形成各種細菌、藻類、原生動物等之微生物而生成生物膜，以泵進流控水流流動比率，並視廢水濃度變更處理組合。因 Touchron 外周與內周面生長之硝化菌及脫氮菌會形成複雜的食物鏈，可將喜氣層生成的亞硝酸鹽及硝酸鹽在厭氣層行硝酸呼吸而放出氮氣。種類如圖 8。

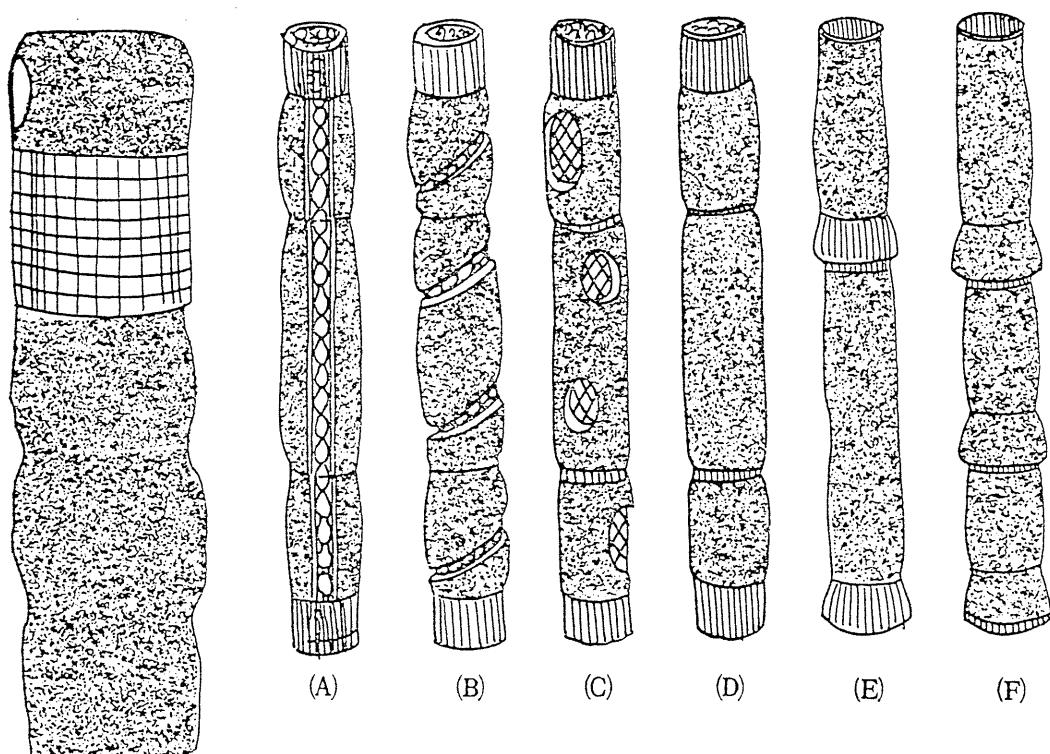


圖 8 專利製品 Touchron 及其種類

Touchron 為直徑 90mm，內徑 65mm，長度 2m 之圓筒濾材，裝置在曝氣槽中每區 100~200mm，有效水深 3m，圓筒內之水流稍微會旋轉，筒外則流速比較快，形成筒內外

DO 值的差別，筒內將會以厭氣菌佔優勢。通常厭氣菌有脫色作用，喜氣處理水之脫色則要靠化學或物理法，而 Touchron 筒內生成之厭氣菌能將偶氮染料 (azo dye) 及有機性染料快速脫色。可用於生物膜厭氣喜氣之脫氮法。

大豐式タッチロン的商業廣告特別提示其特性如下：

- (1)可在短時間內培養出多量微生物，pH 範圍廣 3.1~11.8。放流水 pH 能在 7.0 左右。
- (2)適合高低濃度廢水的處理，無臭氣發生。
- (3)不需迴流污泥。
- (4)剩餘污泥量少；原廢水 BOD 在 300mg/l 以下時無污泥，300mg/l 以上則為活性污泥法的 1/300~1/350，處理污泥的機會少。
- (5)操作管理簡單，可適用在大小廢水處理。

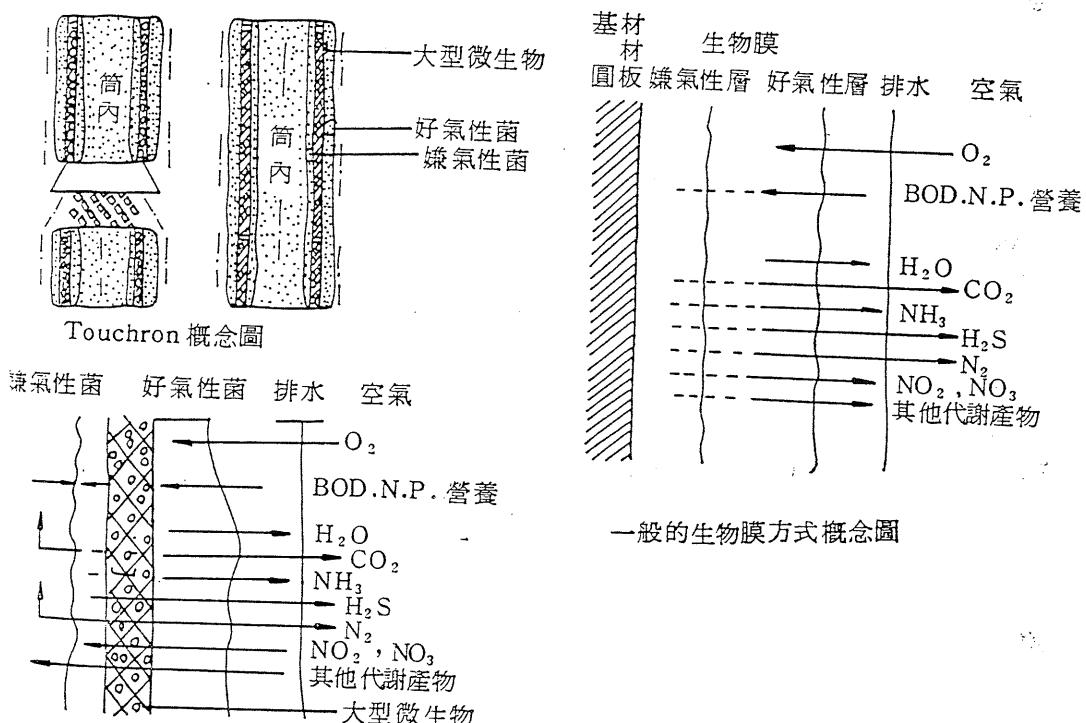


圖 9 一般生物膜與 Touchron 概念圖

5. 固定膜濾材：

日本三菱樹脂開發之生物膜濾材，應用於硝化脫氮上有如下三種，如圖10中之 a、b、c 三種。接觸曝氣法 (FAH 型) ~ 適用於處理家庭及工廠廢水之 BOD 處理，硝化脫氮。生物膜濾床法 (FM 型) ~ 適用於家庭污水及工廠廢水 BOD 處理、硝化。厭氣濾床法 (FJN 型) ~ 適用於厭氣、喜氣硝化脫氮系統組合。

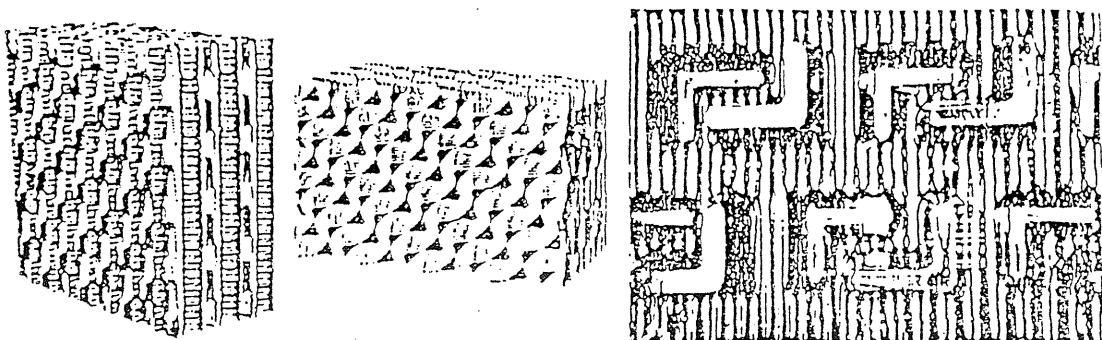


圖10 日本三菱樹脂開發之生物膜濾材

五、結論

- (1)防止河川湖泊的優養化，應重視含氮廢水的處理。
- (2)氨氮廢水的處理，固定膜操作管理較穩定。
- (3)亞硝酸型的脫氮可以較高 pH 及處理高濃度的氨氮，減少迴流比，縮短 HRT，效率高，值得探討。
- (4)硝化脫氮系統的組合，需視廢水性質而定，國內固定膜濾材的開發創新，將有助於提高廢水處理的效率。
- (5)活性污泥之硝化菌增殖緩慢，必須控制SRT以利硝化之進行。

參考文獻

- (1)Meyerhof, O.: Pfluegers arch. gesamte physiol. Menchen Tierl, 166, 240 (1917).
- (2)Dawson, R. N., Murphy, K. L.: Water Res., 6, 71 (1972).
- (3)Dodd, D. J. R.,: Water Res., 9, 323 (1975).
- (4)Murphy, K. L.,: J. WPCF., 49, 549 (1977)
- (5)Bailey, D. A., Thomas, E. V.: Progress in Water Technology, 7, 329 (1975).
- (6)Skerman, V. B. D.,: Can. J. Microbiol., 3, 215 (1957).
- (7)Sutton, P. L.,: J. WPCF., 47, 2665 (1975).
- (8)McCarty, P. L.,: Proc. 24th Ind. Waste Conf., purdue university, 135, 1271(1969).
- (9)Uebayashi, M.: J. Ferment. Technol., 54, 885 (1976).
- (10)Shimizu, T., Furuki T.,: J. Ferment. Technol., 56, 207 (1978).
- (11)關川泰弘，「生物的窒素除去プロセス」造水技術 (1980)。
- (12)木村耕川，森裕照「生物的脫窒，脱リレフロセス」造水技術 (1983)。

- 13 鈴木隆幸，「循環式硝化脫窒素法」造水技術 (1980)。
- 14 市川邦介，「生化學的脫窒素法」醣酵工學 (1978)。
- 15 山崎輝明等「波板平行板型接觸材を用いた生物膜法」PPM (1987)。
- 16 植田岩雄，「余剩汚泥を搬出しない經濟的生物處理法」PPM (1986)。
- 17 鈴木隆幸等「アンモニア含有廢水の生物學的脱窒素法」日日特許廳昭60-15399案 (1985)。
- 18 曾四恭「懸浮生長及流動床系統內 pH 值對硝化作用之影響」，第一屆廢水處理技術研討會，1976.9。
- 19 曾四恭、倪勝年「生物旋轉盤處理糞便污水之研究」，第二屆廢水處理技術研討會，1977.9。
- 20 李俊德、黃夏平、姜祖農「以水中帶狀系統裝置處理家庭污水之研究」，第六屆廢水處理技術研討會，1981.9。
- 21 陳秋揚、張聖德「懸浮生長式單一污泥系統脫氮處理之研究」，第六屆廢水處理技術研討會，1981.9。
- 22 陳重男「附著生物膜之硝化作用」第七屆廢水處理技術研討會，1982.9。
- 23 歐陽嶠暉「塑膠濾材滴濾法之設計」工業污染防治③1982.7。
- 24 李公哲「工業廢水處理技術四」工業污染防治④1982.10。
- 25 廖學賢「氧化深渠之简介及其應用」工業污染防治⑩1984.4。
- 26 陳秋揚「滴濾法在廢水處理之應用」工業污染防治⑩1984.4。
- 27 曾四恭「流動床生物膜反應槽」工業污染防治⑩1984.4。
- 28 張柏成、鄭清宗、吳振昇「以生物轉盤系統作二級生物處理之研究」第九屆廢水處理技術研討會1984.9。
- 29 洪永哲、于忠民「當代日本都市污水處理的特點」工業污染防治⑯1985.7。
- 30 洪永哲、于忠民「投菌活性污泥法的研究及其應用」工業污染防治⑰1986.1。
- 31 陳秋揚「工業廢水生物處理及應用」工業污染防治⑯1986.4。
- 32 鄭幸雄、姚俊宇「比攝氧率鑑定硝化菌活性之研究」第十一屆廢水處理技術研討會 1986.9。
- 33 鄒文源、吳漢松、阮國棟「電解呼吸儀及硝化菌活性測定應用」科儀新知，第九卷、第一期，1987.7。