

# 脫氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮 ( $N_2O$ )之初步探討

張鎮南\* 張有義\*\* 吳怜佳\*\*\*

## 摘要

生物脫氮處理主要包括硝化與脫硝兩部分，當硝化反應不完全或受到其它機質抑制時， $NO_2^-$ -N無法順利氧化成 $NO_3^-$ -N而形成 $N_2O$ 逸散於大氣中之脫硝反應不完全或受到其它機質抑制時， $NO_3^-$ -N無法順利還原為 $N_2$ 而形成NO或 $N_2O$ 。 $N_2O$ 為一溫室效應氣體，且會破壞臭氧層，對地球的生態與環境造成嚴重的傷害。本研究應用3.5公升密閉反應槽，以人工操作方式，模擬程序批分式反應槽(SBR)，測量系統中 $NO_2$ ， $NO_2^-$ ， $NO_3^-$ 產生特性，並利用迴歸分析其變化趨勢。

### 【關鍵字】

1. 程序批分式反應槽硝化(sequencing batch reactor(SBR))
2. 脫硝(nitrification, denitrification)
3. 氧化亞氮(Nitrous Oxide ( $N_2O$ )))
4. 溫室效應氣體(Green House Effect)

---

\*東海大學環境科學研究所

\*\*東海大學化學工程研究所院長

\*\*\*東海大學化學工程系研究員

## 一、前　　言

廢水中的氮化合物是造成水體優養化的原因之一，不僅降低了水中溶氧，更破壞了原有的自然生態環境。去除廢水中的氮化合物，可採物理、化學或生物法，其中以生物處理法最為經濟。

生物脫氮技術包括了硝化(Nitrification)與脫硝(Denitrification)兩個部分。而此兩個反應，會受到溶氧量、溫度、pH值…等因素所影響，而有不同的結果。

在硝化與脫硝兩個過程中，若控制不當會產生大量的N<sub>2</sub>O氣體，因N<sub>2</sub>O會吸收由地球所放出的長波輻射，將使得臭氧層被破壞，造成溫室效應，影響整個地球的生態環境。因此，如何減少N<sub>2</sub>O的排放量，已逐漸受到各國重視。

## 二、文獻回顧

### 2.1 SBR

程序批式活性污泥法(Sequencing Batch Reactor,SBR)是目前常用二級生物處理法之一，其操作方式乃是週期性的重複動作，其原理首先將廢水連續進流入反應槽中，直到所設定之進水時間結束或達到最高水位為止，然後再以回分式處理廢水。SBR法每一回操作循環所需要的時間稱為“週期時間(cycle time)”，在每個週期中，通常可包括下列五個不同階段：進水(fill)、反應(react)、沉降(settle)、排水(draw)及靜置(idle)。SBR法係以一個槽反應完成調勻、曝氣、沉降等三個處理單元功能。本研究將傳統五階段單元改良為進水(fill)、曝氣(aeration)、厭氣(anoxic)、再曝氣(reaeration)、沉降(settle)、排水(draw)與靜置(idle)等七階段，藉以將傳統SBR系統提升至去除氮及磷等成份。

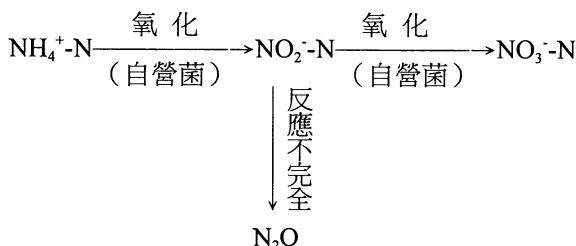
(歐陽氏等，1992)

## 78 脫氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮( $N_2O$ )之初步探討

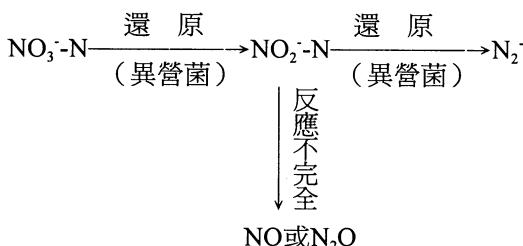
### 2.2 生物脫氮

生物脫氮處理程序中， $NH_3^-N$ 除藉由同化作用去除外，另可藉由硝化及脫硝作用，將 $NH_3^-N$ 轉變成 $N_2$ 加以去除。硝化作用為自營菌於好氧狀態下將 $NH_3^-N$ 先氧化為 $NO_2^-N$ 再氧化成 $NO_3^-N$ 而釋出能量，並以 $CO_2$ 或 $CO_3^{2-}$ 為碳源合成細胞質的過程。但當硝化反應不完全或受其它基質所抑制時， $NO_2^-N$ 使無法順利氧化成 $NO_3^-N$ ，而形成 $N_2O$ 逸散於大氣中造成二次污染，其反應方程式可簡示如下：

硝化反應



脫硝反應



### 2.3 $N_2O$ 排放之研究

$N_2O$ ，氧化亞氮(Nitrous Oxide)，分子量44.1。俗稱笑氣，為一無色氣體，有甜味，可縮合為無色液體。比重：氣體0.937，液體1.530；熔點：液體為 $-102^\circ C$ ，沸點：液體為 $-89.8^\circ C$ ，溶於乙醇及濃硫酸，稍溶於水， $N_2O$ 氣體對水的溶解度約為0.63L/L(Zheng et al, 1994)。大氣中的 $N_2O$ 與 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $CH_4$ 等會吸收由地球所放出的長波輻射，使地球溫度逐漸升高，導致溫室效應。 $N_2O$ 會破壞臭氧層，嚴重危害地球的生態環境。因此， $N_2O$ 產生途徑與排

放量，逐漸受到科學家的重視，且其對溫室效應的影響為CH<sub>4</sub>的10~100倍，CO<sub>2</sub>的100~1000倍(kimcohi et al, 1994)。

### 三、研究設備與方法

本研究以人工合成廢液注入反應槽中，研究N<sub>2</sub>O產生量之變化情形。

人工廢液成分主要碳源為Glucose與Peptone（比例為1：3），有機氮為Peptone、無機氮來源為NH<sub>4</sub>Cl，以磷酸鹽為緩衝液，並為微生物生長所需磷之來源。實驗分析項目包括MLSS、MLVSS、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N與N<sub>2</sub>O，實驗分析項目與方法均為標準方式(Stand method)，N<sub>2</sub>O的分析則參考Schulthess et al.(1994)，以GC/TCD(China Chromatography 89.00型，並附積分儀AQUA Formula Chromatocorder 21)加以偵測，以氮氣為Carrier gas，Column填充材質為Poropak Q.Injector及column的溫度為70°C，Detector current 120mA。

人工操作SBR構造如圖1所示，反應槽體積為3.5L，反應槽中置入pH、DO、ORP meter以監測各項參數值。反應槽之操作程序分為7個階段。1.進水期：添加適量人工廢液，直到水位為3.5L為止。2.曝氣期：進行硝化反應，並分解水中的有機物質；持續約3~4hr。3.曝Ar氣期：將曝氣機關閉，通入Ar氣，曝氣至DO=0後再持續2min；通入Ar氣主要為將水中與Head space的N<sub>2</sub>O置換出來，以利脫硝期N<sub>2</sub>O產生量的計算；並且可置換水中的溶氧，使脫硝速率增加。4.厭氧期：將Ar與排氣口關閉，以進行脫硝反應；此時反應槽為一密閉系統，脫硝反應產生之N<sub>2</sub>O，部分累積於反應槽之Headspace中，部分則溶解於水中；厭氧時期僅開磁石攪拌機，使反應槽中之污泥混合均勻，並持續從排氣口採氣加以分析N<sub>2</sub>O，直到N<sub>2</sub>O濃度無持續增加之趨勢。5.後曝氣期：約30分鐘。6.沉降與排水：將曝氣機與磁石攪拌機關閉，使污泥靜置30min後，打開排水閥門，排出上澄液2.5L。7.靜置期：排水結束與下一批實驗開始前，此一時期稱為靜置期，反應槽僅剩約1L的沉降污泥與上澄液；持續時間約30min~1hr。

## 80 脫氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)之初步探討

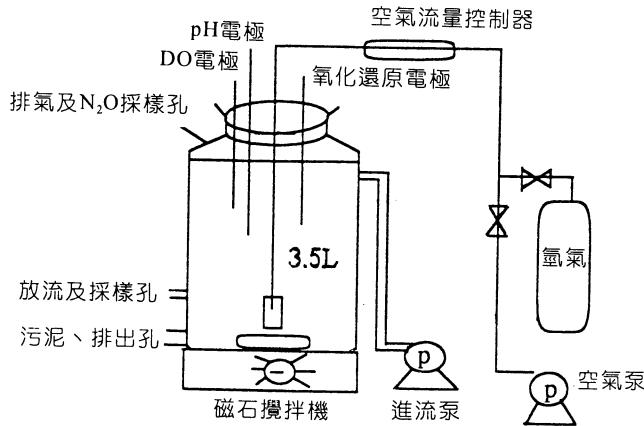


圖1 人工操作密閉SBR反應槽

## 四、結果與討論

### 4.1 含氮物質在水中之濃度變化關係

本研究反應過程中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及N<sub>2</sub>O之濃度變化關係如圖2~5。由於NH<sub>4</sub><sup>+</sup>為主要含氮物質，故是被分解態。整個好氧反應段，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度(mg/L)與反應時間t(min)呈現對數關係：

$$[\text{NH}_4\text{-N}] = -16.7384 \ln t + 113.986 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

由於NO<sub>2</sub><sup>-</sup>為好氧反應之中間產物，故濃度相對於NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>即十分低，最高僅發現有3.3mg/l並在好氧期最末端出現。當遇厭氧期、則全部被迅速地消耗掉了。

好氧段[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] (濃度mg/L)與反應時間t(min)關係如下：

$$[\text{NO}_2^-] = 6.95 \times 10^{-4} t + 0.1384 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

缺氧段[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] (濃度mg/L)與反應時間t(min)呈：

$$[\text{NO}_2^-] = -1.175 \times 10^{-3}t + 0.548 \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

由缺氧段之消耗速率遠大於好氧段產生率、可瞭解厭氣段 $\text{NO}_2^-$ 被利用率甚高。

$\text{NO}_3^-$ 則亦在硝化期最終點達到最高值(24mg/l)、在厭氣期、由於異營菌的利用，亦被快速分解、而降至3~4mg/l之低值。

在好氧硝化期， $\text{NO}_3^-$ 與反應時間、有下列關係：

$$[\text{NO}_3^-] = 7.563\ln t - 17.194 \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

在缺氧段， $\text{NO}_3^-$ 被利用亦獲得下列分解關係：

$$[\text{NO}_3^-] = -0.1202t + 55.5 \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

$\text{N}_2\text{O}$ 係在脫硝反應不完全時，所衍生的中間產物，而在再曝氣段開始時，迅速逸散至大氣當中、本研究所獲 $[\text{N}_2\text{O}]$ （濃度mg/L）與反應時間t(min)、在缺氧反應階段呈下式關係。

$$[\text{N}_2\text{O}] = 1.035 \times 10^{-2}t - 2.900 \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

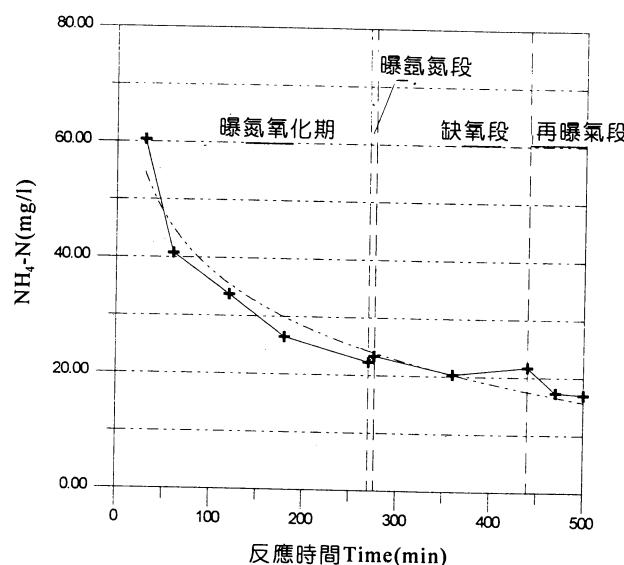


圖2 氨氮( $\text{NH}_4\text{-N}$ )之濃度變化圖

## 82 脱氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮( $N_2O$ )之初步探討

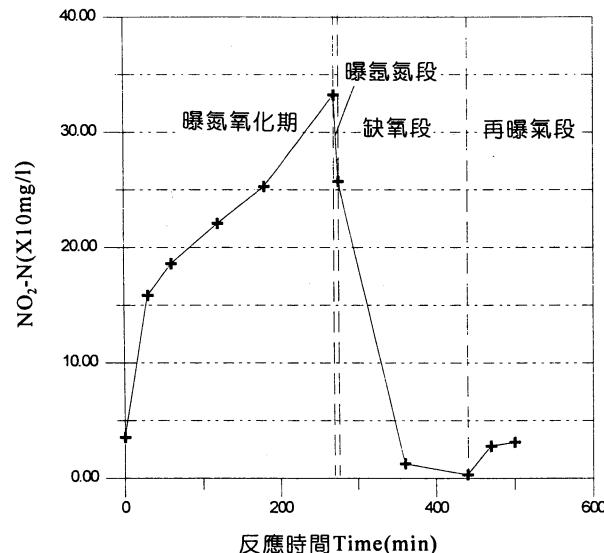


圖 3 亞硝酸鹽( $NO_2^-$ )濃度變化圖

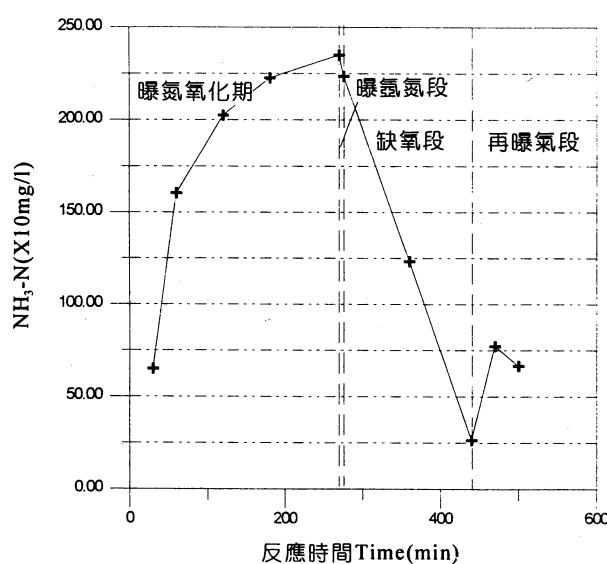


圖 4 硝酸鹽( $NO_3^-$ -N)濃度變化圖

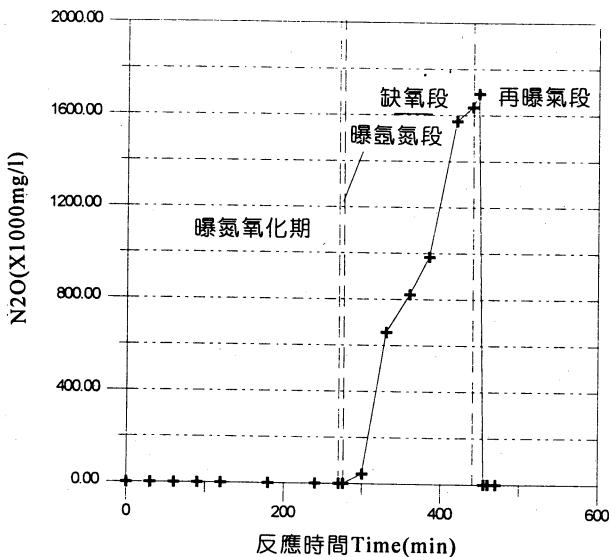


圖 5 氧化亞氮( $N_2O$ )濃度變化圖

## 4.2 N<sub>2</sub>O轉化率之計算

依據Schultheiss et al. (1994)，及Zheng et al (1994)，提出脫硝反應中 $\text{N}_2\text{O}$ 轉化率(X)之定義為：

$$X = \frac{N_2O\text{中N重}}{NH_4\cdot N\text{中N重}} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

轉化率愈高，表示脫硝反應愈不完全、生成N<sub>2</sub>O比率愈高。

(1) 在好氧狀態

$N_2O$ 的總量 =  $\int [N_2O] \cdot \text{空氣體積流量} \cdot dt$

## (2) 在缺氧狀態

$N_2O$ 的總量 =  $[N_2O]_{max}$ 、土層體積

∴在本研究中整個程序， $N_2O$ 總共產生

$$[\text{N}_2\text{O}]_{\text{ave}} \cdot 3\text{L/min} \cdot \times 276 + 1.635 \times 1.5(\text{L}) + [\text{N}_2\text{O}]_{\text{ave}} \cdot 3\text{L/min} \cdot 7 = 20.2547(\text{mg})$$

## 84 脫氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)之初步探討

N<sub>2</sub>O的轉化率

$$X = \frac{20.2547 \times \frac{28}{44}}{83.2 \times 3.5(L) \times \frac{14}{17}} = 5.3\%$$

### 4.3 硝化速率(KN)及脫硝速率(KDN)

$$\begin{aligned} KN(\text{mgNH}_4\text{-N/gvss} \cdot \text{hr}) &= \frac{\text{NH}_4\text{-N mg/L} \cdot \text{hr}}{3413.33\text{g/L}} \quad (\text{好氧狀態}) \\ &= 3.96 \\ KDN(\text{mg NO}_3^-\text{-N/gvss} \cdot \text{hr}) &= \frac{\text{NO}_3^-\text{-N mg/L} \cdot \text{hr}}{3413.33\text{g/L}} \quad (\text{缺氧狀態}) \\ &= 2.16 \end{aligned}$$

### 4.4 除氮參數與其他文獻比較

其他文獻所提的實驗結果參數與本研究之比較，如表 1 及表 2 所示。

本研究所獲SBR之KN與KDN在研究文獻之中、尚屬正常範圍，而由於本研究使用低氮人工廢水、比其他文獻採用高濃度氨氮成份之N<sub>2</sub>O轉化率(19%及16%)略為偏低(約5.3%)但仍屬較有效控制範圍。

## 五、結論

1. 脫硝反應作用不完全、可能產生溫室效應氣體 - N<sub>2</sub>O；藉由SBR階段反應控制而清楚發現，各項含氮成份之消長情況。
2. 最大N<sub>2</sub>O產生係發生在厭氣脫硝階段，本研究經由液相、氣相之N<sub>2</sub>O累計而求得總N<sub>2</sub>O產生量，進而可獲得N<sub>2</sub>O較化率，轉化率愈高表示脫硝反應愈不完全，生成N<sub>2</sub>O愈多。
3. 本研究利用SBR操作硝化、脫硝反應，以各項參數及轉化率與其它文獻成果比較，尚屬正常範圍，證明SBR操作硝化脫硝技術應屬可行。

## 誌謝

本文之完成特別感謝東海環科所研究生許峰賓協助相關實驗與指導計算工作。

## 參考文獻

- 1.陳鴻烈，“廢水中高濃度氨氮之硝化作用”，工業污染防治，第51期，P41～66(1994)。
- 2.張鎮南、陳婉如，“以ORP作為連序式活性污泥法(SBR)去除含碳、氮及磷化合物自動控制之初探”，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，P217～226(1994)。
- 3.曾建勳、蘇沼郎、歐陽嶠暉，“氧好氧RBC及活性污泥法併同去除BOD，氮一磷最適操作之研究”，城市污水生物脫氮除磷技術研討會資料集，P191～198(1994)。
- 4.張鎮南、許峰賓、林志高，SBR脫氮程序中N<sub>2</sub>O產生特性之研究”，論文投至“第二屆兩岸環保研討會”，（已接受作業中），1995北京。
- 5.Zheng H.,K. Hanaki and T.Matsuo, "Production of Nitrous Oxide Gas During Nitrification of Waste water", WQI 94 17th Biennia International Conference Book5, PP103～111(1994).
- 6.Zheng H.,K. Hanaki and T.Matsuo, "Production of Nitrous Oxide Gas During Nitrification of Waste water", Wat. Sci. Tech., Vol. 26, NO.5～6 P1027～1036(1992).
- 7.Burton, C.H.; Seath, R.W., Farrent, J.W "Emission of Nitrogen Oxide Gases during Aerobic Treatment of Animal Slurries" Bioresource Technology, Vol. 45, No.3, P233～235(1993).

## 86 脱氮反應中產生溫室效應氣體氧化亞氮( $N_2O$ )之初步探討

- 8.Bortone. G, S.Gemelli, A.Ram babaldi and A.Tilche, "Nitrification, Denitrification and Biological phosphate Removal in Sequencing Batch Reactors Treating Piggyback Wastewater", Wat. Sci. Tech., Vol.26, NO.5 P977~985(1992).
- 9.Kimchi Y., Terunuma H. and Inamori Y., "Relationship between Removal of Nitrogen and Emission of Green House Effect Gas in Intermittent Aeration Active Sludge process" WQI'94 17th Biennial International Conference Book5, P123~130(1994).
- 10.Schulthess, R.Vow, D.Wild & W.Gujer "Nitric and Nitrous Oxide From Denitrifying Activated Sludge at Low Oxygen Concentration" WQI'94 17th Biennial International Conference Book5, P90~98(1994).