

# 生物濾床法處理含氮氧化物廢氣之研究

## The Study of Treatment of Exhaust Gas Containing NO<sub>x</sub> by Biofiltration Method

計畫編號：NSC 87-2218-E-002-009

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：楊萬發 台灣大學環工所教授

### 一、中文摘要

本研究是以自動連續監測系統與生物濾床裝置為主體，模擬處理含一氧化氮之廢氣。主要利用羊糞堆肥與蛇木組成之濾料，以含脫硝菌之水樣植種，使微生物附著於濾料上進行脫硝反應，去除廢氣中之一氧化氮。實驗主要探討不同進流濃度，以及進流氧氣含量、外加碳源與磷酸鹽等條件改變，對於生物濾床處理一氧化氮效率的影響。

研究結果顯示，進流濃度、氧氣濃度升高會降低濾床之效率；添加葡萄糖或磷酸鹽則會提升濾床之效率。厭氧條件下，進流流量 500 ml/min，一氧化氮進流濃度 500 ppm，添加葡萄糖 1 g/day 與磷酸鹽之濾床處理效率為最高，達 99% 以上。進流含氧量若大於 2%，將明顯抑制脫硝反應之進行，使濾床效率降至 60%。添加葡萄糖後，濾床效率可由 21% 提升至 99%。而添加磷酸鹽後，濾床效率則由原本之 54% 提升至 72%。

此外，厭氧生物濾床之實驗並利用反應限制模式加以模擬，在相同進流量條件下，零階反應限制模式中濾床效率隨進流濃度升高而降低，而一階反應限制模式之濾床效率則為一定值，模擬效果相當符合實驗值之趨勢。

**關鍵詞：**自動連續監測、生物濾床、一氧化氮、反應限制

### Abstract

A biofilter combined with an auto-

continuous monitoring system was used to simulate treating waste gases containing nitric oxide (NO) in this study. The filter medium was composed of composts and wood chips, and the wastewater containing denitrifying bacteria was blended into it. So the microorganisms can grow on the surface of filter medium to reduce NO by microbial denitrification. The gas inlet concentration of NO, oxygen level, additional carbon source, and phosphates that would influence the NO elimination rate of the biofilter were discussed in this study.

The results indicate that raising the inlet concentration of NO and the oxygen level decrease the NO removal. However, adding glucose and phosphates increase it. In anaerobic condition, the gas flow rate was maintained at 500 ml/min and the NO inlet concentration was 500 ppm, the NO elimination rate was up to a highest value about 99% when adding glucose 1 g/day and phosphates at the same time. The oxygen level larger than 2% will inhibit the microbial denitrification and the NO elimination rate decreased into 60%. After adding the glucose 1 g/day, the filter effect increased from 21% into 99%, and it also changed from 54% into 72% by adding the phosphates.

Moreover, the anaerobic experiment was simulated using reaction limitation model. Under the condition of a fixed flow rate, the NO elimination rate decreased when NO inlet concentration increased in the zero order reaction limitation model, but it was a constant in the first order reaction limitation model. The trend of anaerobic experiment can be well simulated using this model.

**Keywords:** biofilter, auto-continuous monitoring, nitric oxide, reaction limitation

## 二、緣由與目的

根據環保署統計顯示，民國八十二年國內氮氧化物之自然排放量為 669,186 公噸，至民國八十五年則成長為 741,345 公噸，成長率約為 10%。其中固定污染源約佔排放總量之 44%，主要是由於燃燒行為所產生，以發電廠、鍋爐為主，相關產業依排放量由多至少依序為：發電業、水泥業、磚瓦窯業、玻璃業與瀝青拌合業。由於氮氧化物是造成酸雨、光化學煙霧等環境問題的原因之一，故其排放量之控制技術為一值得探討研究的課題。

利用生物濾床法去除空氣中之污染物質，近年來逐漸受到重視，處理對象主要為惡臭氣體與揮發性有機物（VOC），尤其以歐洲發展較為完備。生物濾床法主要優點為設置成本低、能有效分解去除污染物質，但亦有操作上較困難與較適合低污染濃度等缺點。目前國內外利用生物濾床法處理氮氧化物尚在起步階段<sup>[1-3]</sup>，本研究亦嘗試以生物濾床法，配合自動控制與監測設備，來處理氮氧化物，藉以建立基本之操作資料，以期推廣此法至實廠之應用。

## 三、實驗架構、設備與分析方法

本研究共分為下述實驗與模式模擬：

### 1. 濾料基本性質實驗

濾料之基本性質與微生物生長有密切的關係，故進行：比重、比表面積、孔隙比、含水率、CHN 元素分析、pH 值測定、濾料吸附特性等實驗，藉以提供濾料基本性質資料，以及調適最佳環境供微生物生長。

### 2. 菌種培養實驗

為了能提高濾床的處理效率，並縮短濾床馴化時間，必須對濾料進行植種。經

採集可能含脫硝菌種之水樣，加以培養測試，先行選出適合的菌種，再加以馴養，然後作為植種之菌種來源。並對培養之菌種以及濾床中植種後之濾料做電子顯微鏡照相（SEM），觀察微生物菌相及其生長附著之情況。

### 3. 生物濾床實驗

生物濾床實驗主要是以向下流方式通入一氧化氮或二氧化氮氣體至生物濾床裝置，每日添加 40 ml 水份以維持濾床潮溼，並以連續監測方式觀察不同條件下，待處理污染物質的去除狀況。實驗設備如圖一所示。

生物濾床本體為直徑為 8 公分，高度 35 公分之壓克力管 4 節，另外加上頂端及底座各 1 節為一組。實驗時裝填兩組，一組與自動監測設備連線，另一組做為測試使用。氮氧化物分析儀（Ishibashi Science Industries Co., Ltd., Japan）由一氧化氮分析儀與二氧化氮轉換器所組成，為實驗中主要使用的分析儀器。氧氣含量之偵測則是利用煙道採樣器（MSI 2000P, USA）偵測。

### 4. 模式模擬

利用 Ottengraf (1986) 所推導之生物膜反應限制模式與脫硝之生物反應動力式（Bitton, 1994），假設主要反應均在堆肥表面進行，故只考慮堆肥之表面積為反應面積。零階與一階之模式解析解如下所示：

零階：

$$y = 1 - \frac{C_{ge}}{C_{g0}} = \frac{A_s u \cdot k_0 H}{C_{g0} u_g} \quad (1)$$

一階：

$$y = 1 - \frac{C_{ge}}{C_{g0}} = 1 - \exp \left[ \left( 1 - 2 \left( 1 + \exp \left( -2u \sqrt{\frac{k_1}{D_c}} \right) \right)^{-1} \right) \cdot \sqrt{k_1 D_c} \cdot \frac{A_s H}{u_g m} \right] \quad (2)$$

模式中將比表面積當作一可調整之參數，調整其值使模式模擬符合實驗趨勢，參數經校正後再以他組數據驗證之。

## 四、結果與討論

### (1) 濾料基本性質與菌種測試

濾料配比與基本性質分析結果分別如表一與表二所示。菌種測試之結果為選擇台大畜牧系附設農場之養豬廢水馴養後，做為濾床中脫硝菌種之植種來源。

### (2) 生物濾床實驗

生物濾床裝置經過約 1 個月之馴養過程後，進行不同條件之實驗，氣體進流流量固定為 500 ml/min，主要討論進流濃度、外加碳源、進流含氧量與磷酸鹽對生物濾床處理一氧化氮去除率的影響。

進流濃度的影響如圖二所示，隨著進流濃度的升高，生物濾床的去除效率則降低。外加碳源的影響則如圖三、圖四與圖五所示。圖三為厭氧條件下，每日添加 1 g 葡萄糖之自動監測記錄，由圖中可明顯發現當添加葡萄糖至濾床時（箭頭處），一氧化氮去除量有明顯的改變，形成起伏的曲線，證實確有生物作用的存在。

圖四與圖五則分別為厭氧與進流含氧 6% 的條件下，添加葡萄糖前後濾床處理效率的變化比較。圖中顯示添加葡萄糖後，處理效率均較未添加前提升，且厭氧條件下去除量提升更多，故知氧氣存在對於濾床效率有不良的影響。

進流含氧量的影響則如圖六所示。隨著進流含氧量的提升，濾床的處理效率逐漸地降低，進流含氧量大於 3% 時，濾床之處理效率則降至 60% 左右。

圖七為磷酸鹽對濾床處理效率的影響。添加前一氧化氮之去除率為 54%，添加磷酸鹽後則提升至 72%。

### (3) 模式模擬

模式參數校正後之值如表三所示。參數校正後帶入模式中之模擬結果與原實驗值相比較如圖八與圖九所示，圖八為考慮各節濾床之差異所得之結果，圖九則視為整體考量。圖十與圖十一則是以他組數據之驗證結果，可發現不論是一階或是零階反應之模擬效果均符合實驗值之趨勢。

### (4) 電子顯微鏡觀察

圖十二至圖十五則分別為植種前後濾料之電顯照片，可發現植種後微生物多附著於堆肥顆粒表面。

## 五、結論與建議

1. 本實驗利用羊糞堆肥與蛇木組成之濾料，以含脫硝菌之水樣植種，微生物附著於濾料上進行脫硝反應，去除廢氣中之一氧化氮，獲得良好成效，可由實驗監測值與電子顯微鏡照相獲得證明。
2. 由實驗結果顯示，養豬廢水可為濾床中之脫硝菌植種來源。
3. 實驗結果中，以厭氧條件下，進流流量 500 ml/min，一氧化氮進流濃度 500 ppm，添加葡萄糖 1 g/day 與磷酸鹽之濾床處理效率為最高，達 99% 以上；而在相同進流流量，一氧化氮進流濃度 200 ppm，且進流氧氣含量 6%、無外加碳源的條件下，濾床效率僅 47%。故在固定流量條件下，添加易分解碳源、降低氧氣含量等方式均可提升濾床之處理效率。
4. 添加磷酸鹽與降低進流量亦可提升濾床之處理效率。添加磷酸鹽後，濾床效率由原本之 54% 提升至 72%。
5. 自動監測系統可觀察到濃度之連續變化值，有助於實驗現象之描述，如添加葡萄糖後，一氧化氮濃度明顯下降之現象，處理效率提升；待易分解之葡萄糖碳源用盡，微生物改採堆肥中之有機碳源，則一氧化氮濃度逐漸上升，使濾床去除效率降低。
6. 由實驗結果亦知，堆肥中之有機碳源較難分解，故在厭氧環境下，當提供易分解之葡萄糖為碳源時，效率可明顯提升，以進流流量 500 ml/min，一氧化氮濃度 500 ppm 為例，濾床效率由 21% 提升至 99%。
7. 氧氣的存在會明顯抑制脫硝反應之進行，降低濾床的處理效率。由實驗結果顯示，添加葡萄糖條件下，當氧氣含量達 2% 以上時，濾床效率約降至 60%。
8. 厭氧之生物濾床處理效率與進流關係，

可由反應限制模式模擬，且以各節濾床綜合之模擬值優於以整體濾床平均值的模擬效果。在相同進流量條件下，零階反應限制模式中濾床效率隨進流濃度升高而降低，而一階反應限制模式之濾床效率則為一定值。而由實驗結果可看出，在流量為 500 ml/min 條件下，進流濃度大於 300 ppm 時，一氧化氮去除量與進流濃度呈零階之關係；進流濃度小於 300 ppm 時，一氧化氮去除量與進流濃度則呈一階之關係。

9. 經由生物濾床處理法可去除廢氣中之氮氧化物，濾床之去除效率則與適合微生物進行脫硝反應之條件有關，若提供充分易分解碳源與充足之氮、磷來源，控制廢氣中氧的含量與濾床酸鹼值，則可獲得非常好的處理效率，初步研究應可應用至產生一氧化氮廢氣之工廠，如製造或使用硝酸的工廠或肥料工廠。

10. 實驗過程中有測試以二氧化氮 (NO<sub>2</sub>) 為濾床處理對象，發現出流二氧化氮濃度會降低，且濾床中會有一氧化氮氣體產生，而進流端則偵測不到一氧化氮，顯示濾床的確會對二氧化氮產生去除之效果，且經由微生物之作用產生一氧化氮。然而由於二氧化氮水溶性高，加上會產成一氧化氮氣體，故須做更多的輔助實驗以確定其被微生物去除之量。

## 六、計畫成果自評

計畫達成之具體成果有：

1. 獲得有關兼氣或厭氧生物濾床法之操作技術。
2. 對於廢氣中所含的 NO<sub>x</sub>，尋求以生物處理法還原為氮氣。
3. 落實污染物控制技術之本土化及回收再利用。
4. 實廠設置操作前對 NO<sub>x</sub> 處理之經驗累積。
5. 國內外相關技術文獻之整合與本土化。

## 七、符號說明

$A_s$	比表面積	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$C_{g0}$	氣體進流濃度	g/m <sup>3</sup>
$C_{ge}$	氣體出流濃度	g/m <sup>3</sup>
$C_{in}$	氣體進流濃度	ppm
$C_{out}$	氣體出流濃度	ppm
$D_c$	擴散係數	m <sup>2</sup> /s
$h$	至反應器頂端的距離	m
$H$	反應器高度	m
$k_0$	生物膜零階反應常數	g/m <sup>3</sup> s
$k_1$	生物膜一階反應常數	s <sup>-1</sup>
$k_0^*$	濾床零階反應常數	g/m <sup>3</sup> s
port $i$	第 $i$ 個採樣口	
$Q$	氣體流量	ml/min
sec. $i$	管柱第 $i$ 節	
$u_g$	表面流速	m/s
	生物膜厚度	m
	去除效率	-
	$=h/H$	-

## 八、參考文獻

- [1] Apel, William A., Joni M. Barnes, and Karen B. Barrett, "Biofiltration of Nitrogen Oxides from Fuel Combustion Gas Streams", *88<sup>th</sup> Annual AWMA Meeting & Exhibition*, 95-TP9C.04 (1995).
- [2] Barnes, J. M., W. A. Apel and K. B. Barrett, "Removal of Nitrogen Oxides from Gas Streams Using Biofiltration", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 41, pp. 315-326 (1995).
- [3] Nagase, H., K. Yoshihara, K. Eguchi, Y. Yokota, R. Matsui, K. Hirata and K. Miyamoto, "Characteristics of Biological NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas in a *Dunaliella tertiolecta* Culture System", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol. 83, No. 5, pp. 461-465 (1997).
- [4] Bitton, G., "Wastewater Microbiology", John Wiley & Sons, Inc., pp 57-61 (1994).
- [5] Ottengraf, S. P. P., "Exhaust Gas Purification" in *Biotechnology*, H.-J. Rehm and Eds G. Reed, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, Vol. 8, Chapter 12, pp. 426-452 (1986).

表一 濾料配比

項目	重量	百分比
堆肥	300 g	27 %
蛇木	100 g	9 %

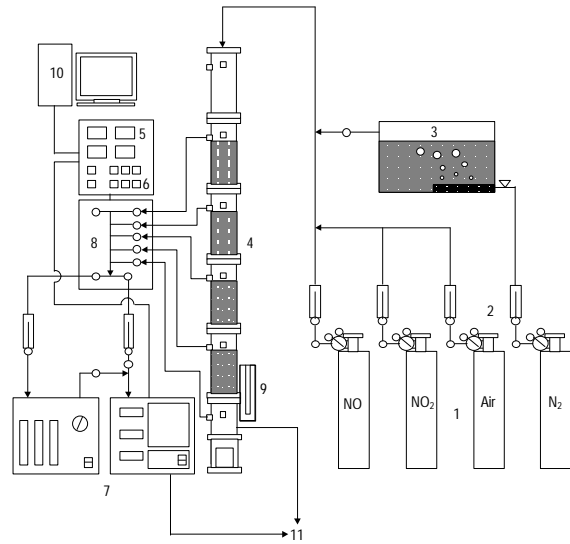
植種水樣	700 g	64 %
合計	1100 g	100 %
每節管柱以 400 g 乾濾料調製後填充，共四節		

表二 濾料基本性質

項目	乾堆肥	乾蛇木	乾濾料	濕濾料
粒徑	1~4 mm	-	-	-
比重	1.96	1.14	1.43	-
比表面積	3.79 m <sup>2</sup> /g	-	-	-
孔隙比	0.52	0.92	0.79	0.41
含水率	8 %	5 %	10 %	70 %
pH	-	-	6.5 ~ 7.0	
C	28.74 %	45.32 %	34.53 %	-
H	4.11 %	5.34 %	4.70 %	-
N	4.73 %	3.57 %	3.96 %	-

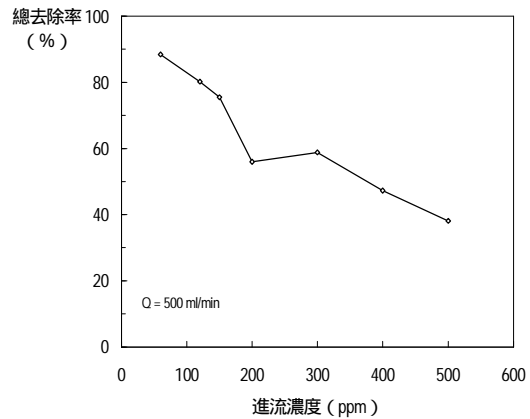
表三 模式參數值

符號	參數名稱	參數值	單位	
$A_s$	比表面積	sec.1	140	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>
		sec.2	139	
		sec.3	110	
		sec.4	129	
		total	144	
$C_{g0}$	進流 NO 濃度	300 ppm	0.402	g/m <sup>3</sup>
		400 ppm	0.536	
		500 ppm	0.670	
$D_c$	擴散係數	$2.4 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	
H	濾床高度	0.25/節	m	
$k_0$	零階反應常數	sec.1	0.027	g/m <sup>3</sup> s
		sec.2	0.018	
		sec.3	0.017	
		sec.4	0.022	
		total	0.021	
$k_1$	一階反應常數	sec.1	325	1/s
		sec.2	290	
		sec.3	312	
		sec.4	327	
		total	246	
$m$	分布係數	21.6	-	
$u_g$	表面流速	0.004	m/s	
	生物膜厚度	0.00035	m	
	孔隙比	0.41	-	

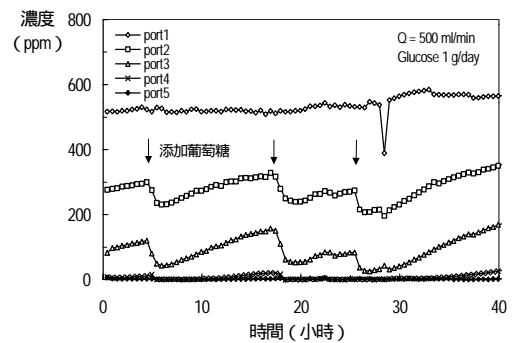


- 1 供氣裝置
- 2 穩流裝置
- 3 調濕槽
- 4 生物濾床本體
- 5 主電路板
- 6 次電路板
- 7 氮氧化物分析儀
- 8 採樣管線
- 9 壓損U形管
- 10 個人電腦
- 11 抽氣罩

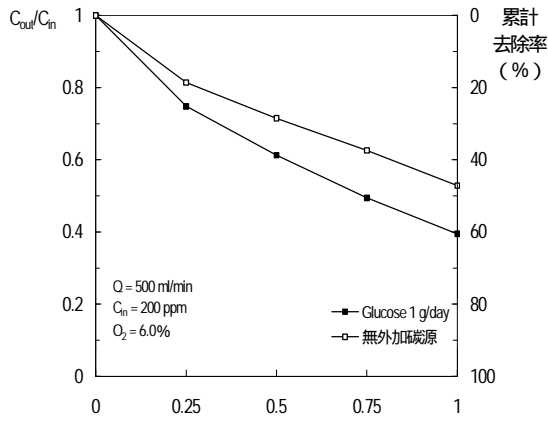
圖一 生物濾床實驗設備圖



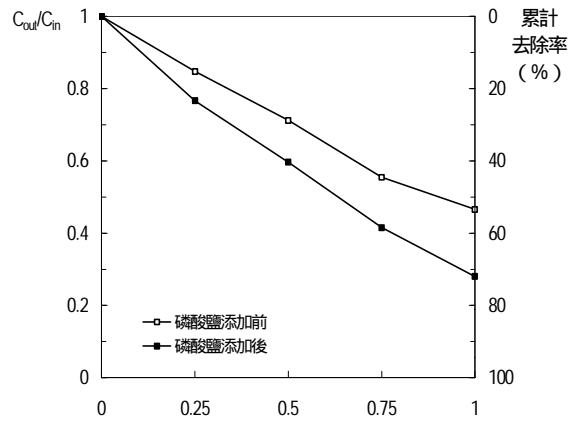
圖二 進流濃度的影響



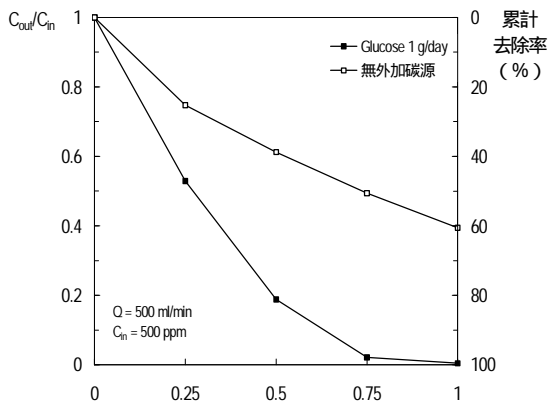
圖三 自動監測記錄 (外加碳源)



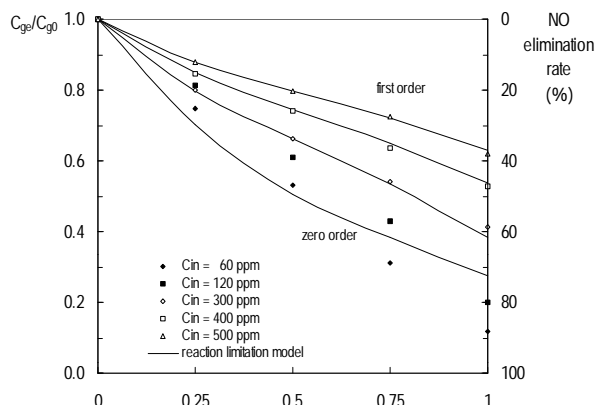
圖四 外加碳源的影響



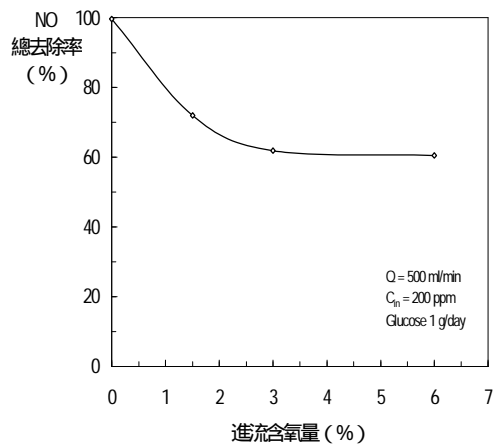
圖七 磷酸鹽的影響



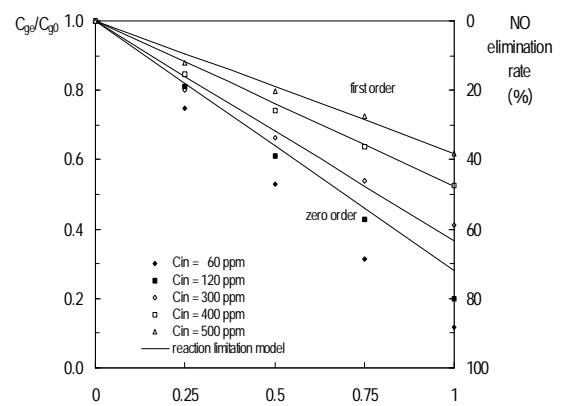
圖五 外加碳源的影響



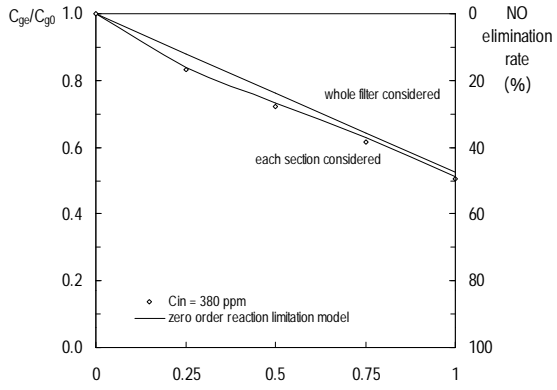
圖八 模式模擬 (濾床各節)



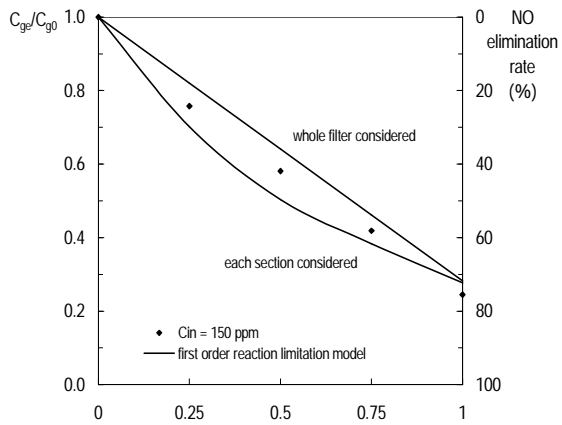
圖六 進流含氧量的影響



圖九 模式模擬 (整體濾床)



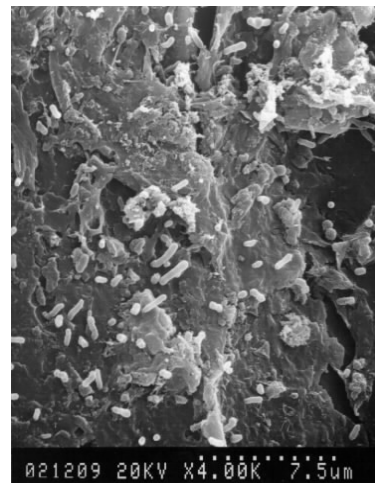
圖十 模式驗證



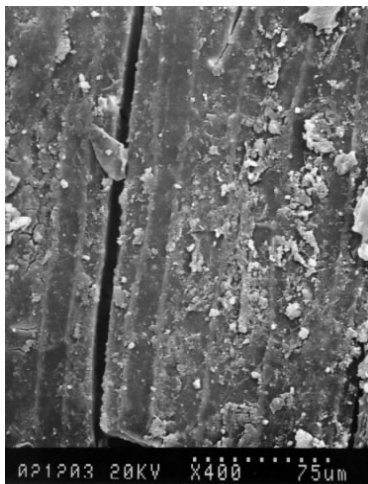
圖十一 模式驗證



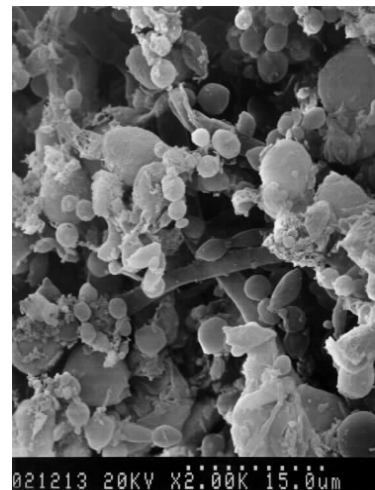
圖十三 未植種風乾堆肥 (400倍)



圖十四 濾床蛇木表面 (4000倍)



圖十二 未植種蛇木 (400倍)



圖十五 濾床堆肥表面 (2000倍)