

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

利用氫氣自營性薄膜生物脫硝反應槽去除水源中硝酸鹽之研究

計畫類別：※個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-002-040-

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：曾四恭

共同主持人：張育傑

計畫參與人員：何俊明

執行單位：台大環境工程學研究所

中華民國91年10月20日

利用氫氣自營性薄膜生物脫硝反應槽去除水源中硝酸鹽之研究

一、中文摘要

傳統之異營生物脫硝反應槽，因有殘留碳源之問題，因此並不適合應用於去除水源中之硝酸鹽。因而以無機碳及乾淨能源氫氣為碳源及能源之氫氣自營性生物脫硝反應槽，遂成為一良好之替代方案。本研究嘗試開發一以矽膠管作為供氣系統之氫氣自營性薄膜生物脫硝反應槽以去除水源中之硝酸鹽。研究結果顯示，本反應槽不但具體可行且深具潛力，於矽膠管中同時通入氫氣及二氧化碳，不但可有效提高氫氣之利用率，且二氧化碳除可作為碳源外，亦可有效中和脫硝過程產生之鹼度，避免反應槽之 pH 值上升，影響脫硝速率。以純菌 (*Alcaligenes eutrophus*) 或民生污水處理廠之迴流污泥作為菌種來源啟動之反應槽皆有良好之脫硝效果。此外，硝酸鹽之去除率與反應槽中之矽膠管長度成正相關亦讓反應槽之設計及操作更具彈性。

關鍵詞：自營脫硝、薄膜生物反應槽、生物膜、硝酸鹽

Abstract

Biological denitrification of wastewater with heterotrophic microorganisms has been a widely applied treatment because of its high efficiency and low cost. However, residual carbon from this process causes many problems in drinking-water treatment. These problems make

autotrophic denitrification by hydrogen oxidizing bacteria a good alternative. In addition to using hydrogen gas, which is harmless to humans and clean as an energy source, the bacteria also draw on inorganic carbon, which removes any problems residual organic carbon may cause. A laboratory-scale autotrophic membrane-attached biofilm reactor was developed to remove nitrate from drinking water. Hydrogen and carbon dioxide flowed together into the lumen side of a gas-permeable silicone tube. The gases diffused through the membrane wall to feed the denitrifying bacteria that formed a biofilm on the surface of the silicone tube for autotrophic denitrification. Hydrogen provided the energy source, and carbon dioxide, besides serving as the carbon source, was employed to neutralize the alkalinity from denitrification. The experimental results indicated that there was no significant difference between using pure culture (*Alcaligenes eutrophus*) or sludge to start the bioreactor. Supplying a suitable amount of carbon dioxide together with hydrogen into the silicone tube solved the problem that alkalinity formation caused during denitrification, and then the nitrogen removal rate was increased. In addition, nitrate removal efficiency had a positive relationship to the length of the silicone tube, made the bioreactor more flexible for actual application.

Keyword: Autotrophy; denitrification;

membrane bioreactor; nitrate;

二、緣由與目的

利用自營性氫氧化菌進行脫硝時，因使用之碳源為無機碳，無殘留碳源之問題，反應所需之能源為氫氣，對人體無害，且反應之最終產物為氮氣與水，無有害副產品，加以自營菌繁殖速率低需廢棄污泥量少，且對環境之選擇性高，可長期維持優勢及穩定，因此極適合運用於去除水源中之硝酸鹽。

近來，由於薄膜製造技術不斷精進，因此常被應用於生物處理系統，稱之為薄膜生物反應槽 (Membrane Biological Reactor)。張、曾氏曾利用矽膠管供應異營脫硝菌所需之基質 (甲醇) 進行脫硝研究，稱為薄膜添加基質之生物反應槽 (Membrane Feeding substrate Bioreactor)，以解決殘留碳源之問題，獲致良好之成果。然而，甲醇對人體有害，因此仍不適合應用於水源之處理上。

本研究嘗試結合氫氣自營性脫硝及薄膜添加基質生物反應槽之理念，以矽膠管供應氫氣自營脫硝菌所需要之二氧化碳及氫氣，開發一「氫氣自營性薄膜生物脫硝反應槽」以去除水源中之硝酸鹽。

三、研究內容

先前之研究顯示，利用透氣性良好之矽膠管作為氫氣自營性生物脫硝反應槽之供氣系統除可增加供氣之安全性外，並可有效提高氫氣之利用率。因此本研究嘗試於矽膠管內同時通入二氧化碳氣體及氫氣供應自營脫硝菌所需之碳源及能源，二氧化碳及氫氣藉由擴散作用穿透矽膠管供應附著於矽膠管壁生物膜所需之

碳源及能源，二氧化碳除可作為碳源外，亦可中和脫硝過程產生之鹼度，避免反應槽之 pH 值上升，影響其脫硝速率。而硝酸鹽則同樣藉由反向擴散進入生物膜進行脫硝作用 (如圖一所示)。本研究反應槽之配置如圖二所示。

本研究將比較以純菌 (*Alcaligenes eutrophus*) 或一般污泥 (民生污水處理廠之迴流污泥) 啟動反應槽之可行性，並進一步探討不同碳源 (HCO_3^- 及 CO_2) 添加方式對反應槽脫硝速率之影響。最後，並評估矽膠管中二氧化碳濃度、反應槽之硝酸鹽負荷及不同矽膠管長度對反應槽脫硝之影響。

四、結果與討論

1、不同菌種來源啟動反應槽之可行性

圖三分別為馴養期間，反應槽中硝酸鹽之去除率之變化情形，由圖中可以發現，由於 *Alcaligenes eutrophus* 經過長時間之保存且未經活化，因此馴養初期並無明顯之脫硝能力，反應槽中硝酸鹽及氫氣濃度亦無明顯變化，經過約 40 天左右之馴養後，*Alcaligenes eutrophus* 逐漸恢復其自營脫硝之能力，使得反應槽反應槽中硝酸鹽之去除率逐漸增加，而氫氣濃度則因被利用作為脫硝之能源而逐漸下降，而以民生污水處理廠之迴流污泥為植種之反應槽，則約經過十天左右的馴養後即具有良好之脫硝能力。

2、不同碳源添加方式對脫硝之影響

圖四為以 CO_2 通入矽膠管作為碳源或將 $\text{NaHCO}_3(2\text{g/L})$ 加入人工合成廢水中當作碳源時， NO_3^- -N、 NO_2^- -N 及反應槽 pH 值之變化情形。比較兩者可以發現，當反應槽以 NaHCO_3 為碳源時，脫硝過程產生之鹼度，會使反應槽之 pH 值上升，

抑制亞硝酸鹽還原酶，造成 NO_2^- -N 累積之現象。而將 CO_2 通入矽膠管供應碳源則可有效克服此問題。因為矽膠管中之 CO_2 藉由擴散作用穿過矽膠管除可作為碳源外，亦可有效中和脫硝過程產生之鹼度，避免反應槽之 pH 值上升而使硝酸鹽累積，影響其脫硝速率。

3、矽膠管中不同二氧化碳濃度對反應槽脫硝效率之影響

圖五為於矽膠管中通入不同二氧化碳濃度時，反應槽脫硝速率之變化情形。結果顯示，通入不同二氧化碳濃度對脫硝速率有一定之影響，矽膠管中二氧化碳濃度太高或太低對反應槽之脫硝速率皆有不良之影響，因二氧化碳係與脫硝所需之能源氫氣一起流入矽膠管中，若矽膠管中之二氧化碳濃度太高（氫氣濃度低）時，會降低矽膠管內與附著於矽膠管表面生物膜間之氫氣濃度梯度，減低氫氣之擴散速率。如此，可能會造成能源供應不足而影響其脫硝速率，且過量之二氧化碳亦會使反應槽之 pH 值下降而影響其脫硝速率。相反地，若矽膠管中二氧化碳濃度過低（甚至不通入二氧化碳），將可能會使碳源不足，或無法完全中和脫硝過程產生之鹼度，使反應槽之 pH 值上升，影響其脫硝速率。實驗結果顯示，當二氧化碳濃度在 20~50% 時，其脫硝速率較佳，約為 4.63~4.52 g/m²/day。

4、不同硝酸鹽負荷對反應槽脫硝速率之影響

圖六為進流不同濃度之硝酸鹽時，反應槽脫硝速率之變化情形，基本上反應槽之脫氮速率會隨著反應槽硝酸鹽負荷之增加而增加，因為進流之硝酸鹽濃度增加會提高反應槽中廢水與生物膜間硝酸鹽之濃度梯度，增加硝酸鹽擴散至生物膜之速率，進而增加反應槽之脫氮速率。然

而，當硝酸鹽濃度較高時，反應槽之脫硝速率即不再增加，此乃因影響反應槽脫硝速率之因素，除了硝酸鹽之擴散速率外，還包括氫氣（能源）之擴散速率，而本反應槽中氫氣及硝酸鹽係藉由反向擴散（如先前所述）進入生物膜，而氫氣於反應槽中之擴散速率應為定值（因矽膠管中之氫氣濃度在試驗過程中維持一定），因此，當反應槽中之硝酸鹽濃度較高時，氫氣之擴散速率會成為一影響脫硝速率之限制因子，而使脫硝速率無法再增加。

5、矽膠管長度對硝酸鹽去除率之影響

圖七為於反應槽中纏繞不同矽膠管長度對脫硝速率及硝酸鹽去除率之影響，圖中可以發現，纏繞不同長度之矽膠管對反應槽之脫硝速率並無明顯之影響，而對進流水硝酸鹽之去除率則有明顯之影響，當反應槽中之矽膠管長度較長時，附著於矽膠管表面之微生物量增加，因此可有效提高硝酸鹽之去除率，纏繞 10 公尺矽膠管之反應槽其硝酸鹽之去除率約為纏繞 5 公尺矽膠管反應槽之兩倍。此實驗結果證明，改變矽膠管之長度可改變進流水硝酸鹽之去除率，換言之，反應槽中矽膠管之纏繞長度可依進流水之水質狀況加以調整，此將使反應槽之操作更具彈性。

五、結論

- 一、以純菌 (*Alcaligenes eutrophus*) 或一般污泥 (民生污水處理廠之迴流污泥) 作為本反應槽之菌種來源，皆可有效啟動反應槽，使其有良好之脫硝效果。
- 二、研究結果顯示，二氧化碳可藉由擴散作用通過矽膠管壁提供附著於矽膠管表面脫硝菌所需之碳源，亦可有效中和脫硝過程產生之鹼度，避免反應槽

之 pH 值上升，影響其脫硝速率。

- 三、 通入矽膠管中之二氧化碳濃度會影響反應槽之脫氮速率，當二氧化碳濃度在 20~50% 時，反應槽之脫硝速率較佳，約為 4.63~4.52 g/m²/day。
- 四、 反應槽之硝酸鹽負荷會影響反應槽之脫硝速率，當反應槽之硝酸鹽氮面積負荷在 3.67~14.68 g/m²/d 時，其脫氮速率介於 2.0~5.0 g/m²/d。
- 五、 進流水硝酸鹽之去除率與反應槽中殘繞之矽膠管長度成正相關，因此反應槽中矽膠管之纏繞長度可依進流水之水質狀況加以調整，此將使反應槽之操作更具彈性。

六、計畫成果自評

本研究開發出之氫氣自營性薄膜生物脫硝反應槽不但可以有效去除水源中之硝酸鹽，且操作容易具彈性，因此深具應用之潛力，可應用於水源硝酸鹽之去除上。此外，本研究結果並已整理發表於 SCI 之國際學術期刊（*Letters in Applied Microbiology*）中，研究成果具學術及應用價值，已達預期之研究目標。

七、參考文獻

- Brindle, K. and Stephenson, T. (1996). Mini-Review: The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 49, 601-610.
- Brindle, K. and Stephenson, T. (1996) Nitrification in a Bubbleless Oxygen Mass Transfer Membrane Bioreactor, *Wat. Sci. Tech.* 34, 261-267.
- Brindle, K; Stephenson, T.; and Semen, M. J. (1998). Nitrification and oxygen utilization in a membrane aeration bioreactor. *Journal of membrane science*. 144, 197-209.
- Chang, Y. J., and Tseng, S. K. (1998) A new method for carbon addition in an anoxic denitrification bioreactor. *Biotechnology Techniques*, 12, 367-371.
- Chang, Y. J., and Tseng, S. K. (1999) A novel double-membrane system for simultaneous nitrification and denitrification in a single tank. *Letters in Applied Microbiology*, 28, 453-456.
- Clapp, L. W., Regan, J. M., Ali, F., Newman, J. D., Park, J. K. and Noguera, D.R. (1999) Activity, structure, and stratification of membrane-attached methanotrophic biofilms cometabolically degradation trichloroethylene. *Water Science and Technology*, 39(7),153-161.
- Chang, C. C., Tseng, S. K., and Huang, S. K. (1999). Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment. *Bioresource Technology*, 69, 53-58.
- Debus, O.(1995) Transport and reaction of aromatics, O₂ and CO₂ within a membrane bound biofilm in competition with suspended biomass. *Water Science and Technology*, 31(1), 129-141.
- Dries, D., Liessens, J., Verstraete, W., Stevens, P., de Vos, P., and de Ley, J. (1988). Nitrate removal from drinking water by means of hydrogenotrophic

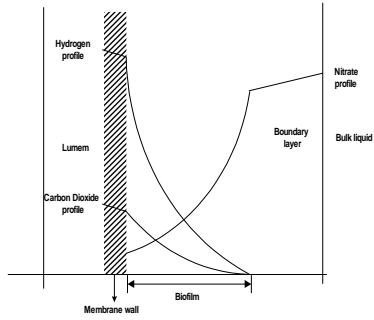
denitrifiers in a polyurethane carrier reactor. *Water Supply*, 6, 181-192.

Germonpre, R., Liessens, J., Verstraete, W., and Beernaert, S. (1992). Methylotrophic and hydrogenotrophic denitrification at the blankart plant. *Water Supply*, 10, 53-64.

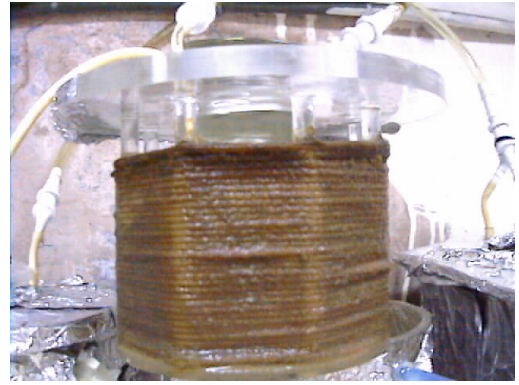
Kurt, M., Dunn, I. J., and Bourne, J. R. (1987). Biological denitrification of

drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 29, 493-501.

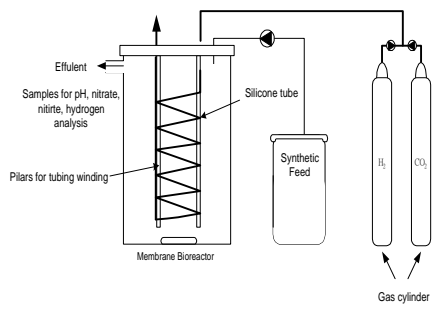
Rutten, P., and Schnoor, G. (1992). Five year's experience of nitrate removal from drinking water. *Water Supply*, 10(3), 183-190.



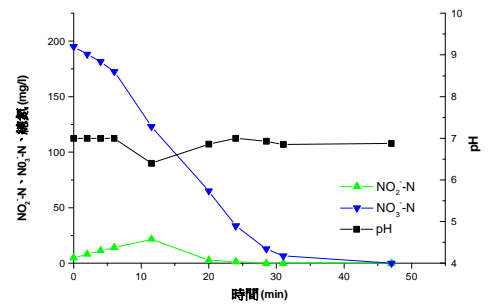
圖一反應槽之原理



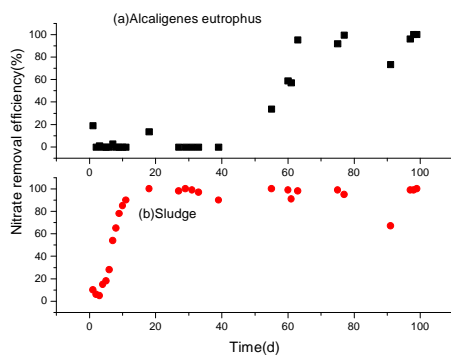
圖四附著於矽膠管表面之生物膜



圖二反應槽之配置

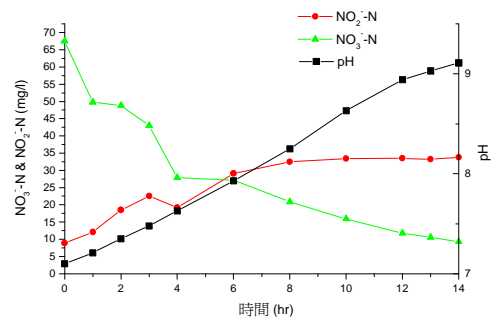


圖五以 CO₂ 通入矽膠管作為碳源，反應槽中水質變化情形



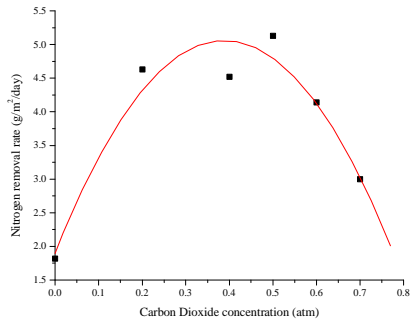
圖三以(a) *Alcaligenes eutrophus* 或一般污泥(b)啟動反應槽

硝酸鹽氮除效率之變化情形

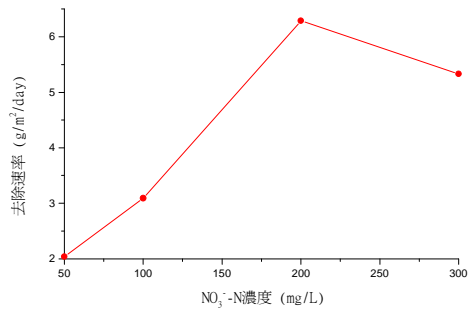


圖六以 NaHCO₃ 作為碳源，反應槽中水質變化情形

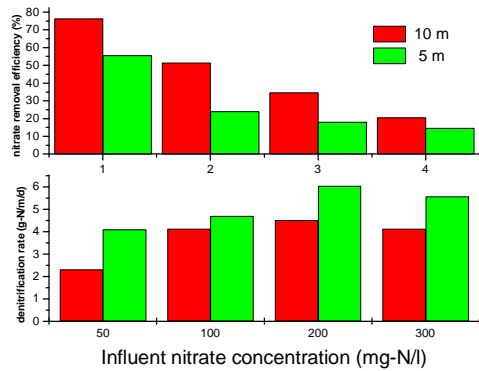
圖七矽膠管中 CO₂ 濃度對反應槽脫硝速率之影響



圖七砂膠管中 CO₂ 濃度對反應槽脫硝速率之影響



圖八進流不同硝酸鹽濃度對反應槽脫硝速率之影響



圖九為於反應槽中繼續不同砂膠管長度對脫硝速率及硝酸鹽去除率之影響