

## 電場膜離生物反應器技術處理硝酸鹽之研究

洪仁陽\*、張王冠\*、鄒文源\*、邵信\*

### 摘要

自來水原水或地下水含有硝酸鹽，若超過法規標準（10 mg NO<sub>3</sub>-N /L）則需要進行去除硝酸氮後，才能做為自來水或飲用水水源。目前處理低濃度硝酸鹽技術包括生物脫氮（自營性及異營性）及物化技術如離子交換等，由於生物處理技術處理費用低，故較受歡迎。然而生物脫氮通常會有微生物及或外加碳源二次污染問題發生，造成操作的困難及增加操作成本。本研究採用電場膜離生物反應槽係電透析膜及生物反應器結合，藉由電場及電透析膜作用能夠快速及有效分離水中污染物如硝酸鹽，經濃縮硝酸鹽可在脫氮槽進行脫氮，故無微生物及或外加碳源二次污染問題，可應用於含硝酸鹽原水或廢水處理，以解決硝酸鹽污染問題。

### 關鍵詞

硝酸鹽、飲用水處理、脫氮、電場薄膜生物反應槽

### 前言

由於人類農業活動如施肥或氮氣經過硝化作用後，日積月累作用使地下水遭受不同程度硝酸鹽污染，由於硝酸鹽被懷疑為致癌物，對人體健康會有不利影響，故做為飲用水用途之原水有硝酸鹽濃度限制（10 mg NO<sub>3</sub>-N /L）。根據資料顯示，目前台灣地區約有30%飲用水水源來自地下水，在枯水期，依賴地下水比例會更高。若地下水遭受污染則需先行處理後，始能做為飲用水水源。目前含硝酸鹽水體處理技術可分為物化及生物脫氮技術兩類。前者採用技術如離子交換或薄膜分離等，但均為硝酸鹽濃縮技術，需有後續處理單元才能完全脫氮效果，且操作成本較高，廠商較不易接受。而後者可分為異營性及自營性兩種生物脫氮技術，均可用於含硝酸鹽地下水處理。雖然生物脫氮操作成本較低，但由於地下水中含有一定濃度溶氧，不易營造無氧（anoxic）環境及硝酸鹽濃度較低（通常小於50 mg NO<sub>3</sub>-N /L）受到水量大與水力停留時間限制，而影響脫氮效果。另外，生物脫氮用於含硝酸鹽地下水微生物及添加額外碳源通常會直接與處



理水接觸，處理水需再經分離、再處理及殺菌程序的以符合飲用水相關法規，而增加處理程序的複雜性。

如上所述，傳統去除硝酸鹽技術無論是物化或生物技術，均會產生一些缺點。結合物化及生物去除硝酸鹽技術是近來發展趨勢，以希望達到提高脫氮效率及避免微生物及外加碳源對處理水二次污染。利用離子交換樹脂與生物處理技術即是其中一例，Hoek and Klapwijk(1987)提出離子交換樹脂與上流式污泥床脫氮程序及 Clifford and Liu(1993) 提出離子交換樹脂與批次生物脫氮程序，著眼於利用離子交換樹脂對硝酸鹽選擇性吸附及異營性生物脫氮技術組合，針對離子交換產生濃縮硝酸鹽廢液再利用異營性生物脫氮技術，將硝酸鹽轉換成氮氣，且脫氮微生物及外加碳源不會對處理水造成二次污染問題。張王冠等（2001）指出近十年來，MBR技術逐漸廣泛應用於污水與工業廢水處理，但直到最近才開始應用於飲用水處理。從1990年代初期，即陸續有學者進行薄膜生物脫氮技術之研究，並演變成多種應用方式，通常使用薄膜生物槽進行原水脫氮處理，具有減少殘餘有機基質、避免後續微生物污染及減少亞硝酸鹽中間產物等優點。目前大部份應用型式均仍處於實驗室或模型廠研究階段，少數則進入實廠階段，雖然應用規模不大，但本技術近年來

發展快速，未來應用潛力相當大，受到國內外許多專家學者重視，進行薄膜與生物處理技術結合脫氮效果之研究。在國內方面，曾四恭等（1999）及何俊明等（2000）分別應用無氣泡式（bubbleless）及萃取式（extractive）薄膜生物處理技術，使用無孔隙(Nonporous)的薄膜傳輸氫氣、甲醇或乙醇等物質，可有效使用基質及控制處理水中有機碳濃度。在國外方面，Fuchs et al.（1997）及 Mansell et al.（1999）採用透析(dialysis)薄膜，利用硝酸氮在薄膜兩端之濃度差，產生濃度梯度以進行硝酸氮之傳輸，處理水因與脫氮生物反應區域分開，可避免微生物污染處理水之問題；Fonseca et al.(2000)及 Velizarov et al.(2001)亦使用離子交換膜，僅選擇性通過硝酸離子，以提昇硝酸氮之傳輸速率。由於上述採用薄膜均利用薄膜兩端硝酸鹽濃度梯度之差異，以達到分離水體中硝酸鹽目的，但由於處理原水時，處理水量大且硝酸鹽濃度低，以濃度梯度機制分離硝酸鹽效率較低之缺點。本研究目的係採用電解膜離生物反應槽以處理含硝酸氮原水或地下水，以電場為趨動力，可同時達到提高硝酸氮濃縮速率、異營性生物脫氮及無需再二次處理（殺菌）等目的。

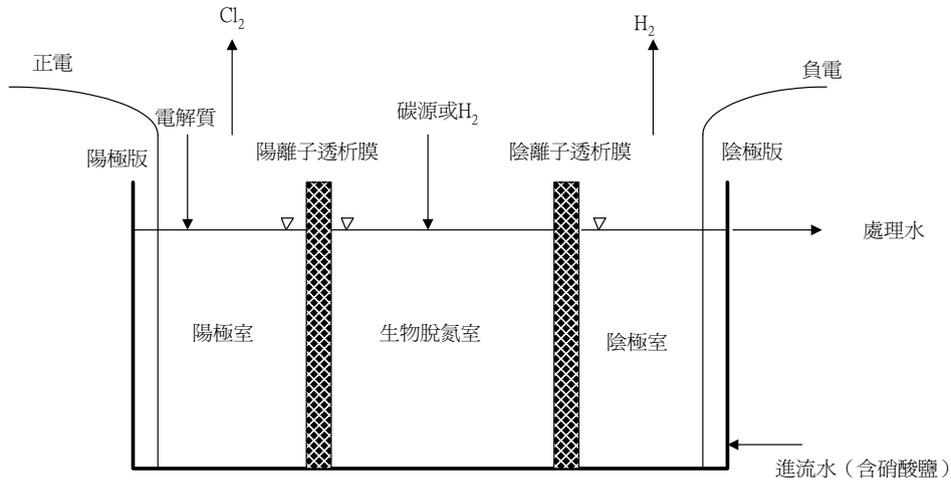
## 研究方法

本實驗採用電解膜離生物反應槽共有



陽極室、脫氮室及陰極室等三室組合而成，反應槽構造如圖一所示，陰極室及生物脫氮室之間以陰離子性選擇膜隔離，而陽極室與生物脫氮室之間以陽離子性選擇膜隔離，其中陽極室、生物脫氮室及陰極室的尺寸大小分別為4 cm (W) \* 18 cm (L) \* 16 cm (H)、6 cm (W) \* 18 cm (L) \* 16 cm (H)及5 cm (W) \* 18 cm (L) \* 16 cm (H)，它們的有效體積分別為0.864L、1.296L及1.08L。陽離子電透析膜的膜面積為216 cm<sup>2</sup>，陰離子電透析膜的膜面積亦為216 cm<sup>2</sup>，此兩種膜均為Dupont公司生產。陰極板為不銹鋼材質，陽極板為包

覆鈦金屬之不溶性極板。實驗採用直流電流，以定電壓方式操作，其電壓為0.1 伏特及電流維持在0.2至0.5 (安培)之間變化。陽極室定期添加電解質NaCl，每週添加1g方式操作。進流水為由自來水及硝酸鈉進行人工配置，其進流水濃度介於25~45 (mg NO<sub>3</sub>-N /L)之間變化。生物脫氮槽微生物濃度維持在2500~3500mg/L之間變化，微生物以異營性脫氮菌為主，提供碳源為甲醇，並以機械攪拌方式維持微生物懸浮於反應槽中。為維持生物脫氮過程中，pH值上昇，以一組pH控制器控制生物脫氮槽pH值維持在7~8之間。



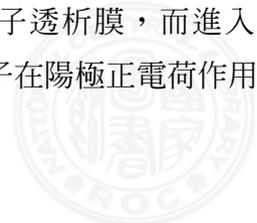
圖一、反應槽構造示意圖

## 結果與討論

### 硝酸鹽移轉機制

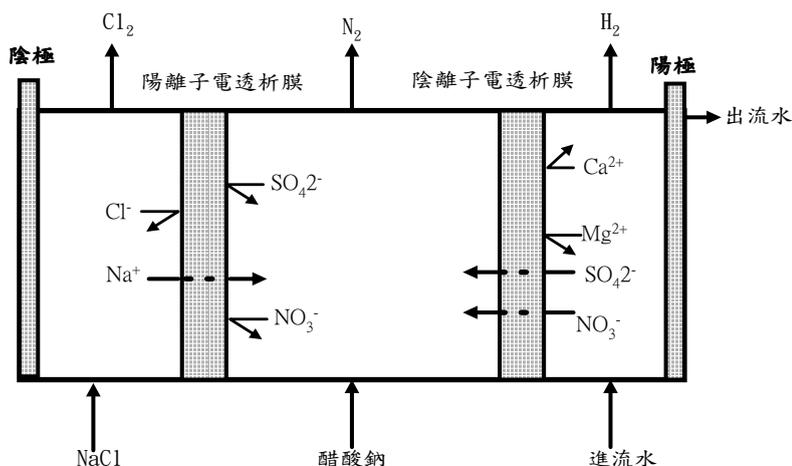
圖二中所示為硝酸鹽透過電透析膜之

移轉機制，含硝酸鹽原水透過電透析膜，進入生物脫氮室，其作用機制是帶負電硝酸根離子，在陽極正電荷驅動下，硝酸根離子會經過陰離子透析膜，而進入脫氮室。而硝酸根離子在陽極正電荷作用下會



繼續往陽極室方向移動，但陽離子室與生物脫氮室之間以陽離子透析膜，故可以阻隔硝酸鹽繼續往陽極室移動，而停留在生物脫氮室中。表一中所示為本研究與其他薄膜生物處理技術硝酸鹽轉換機制之比

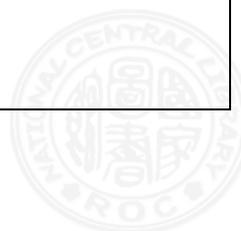
較，在薄膜材質方面，本研究採用離子透析膜，硝酸根離子轉換機制為電解透析，故可以加速硝酸鹽透過速率，而縮短反應時間，對大水量低濃度原水處理具有優勢。



圖二、硝酸鹽透過電透析膜之移轉機制

表一本研究與其他薄膜生物處理技術硝酸鹽轉換機制之比較

篇名	本研究	Fonseca et al., (2000)	Fuchs et al., (1997)	曾世恭等 (1999)
薄膜材質	離子透析膜	離子交換膜	透析膜 (nitrate-permeable membrane)	透氫氣矽膠膜
機制	電解透析 (electro dialysis)	Donnan dialysis	dialysis	Solution/ diffusion
微生物污染	無	無	無	會
碳源二次污染	無	無	無	無 (使用氫氣)
轉換速率	快	中	中/慢	---
反應槽體積	小	中	中/大	大
副產物	氫氣可用於自營性脫氮 氯氣可用於自來水消毒	無	無	無



## 處理效果

如下表二中所示，進流水流量為10 L/day，其進流硝酸鹽濃度介於25至45 mg NO<sub>3</sub>-N/L之間變化。水力停留時間（HRT）為2.5小時左右，處理後出流水硝酸鹽濃度介於6~9 (mg NO<sub>3</sub>-N /L)之間變化，可符合飲用水水質標準。濃縮於生物脫氮室的硝酸根離子則採用異營性生物脫氮菌，污泥濃度約3000 mg/L，使用的碳源為醋酸钠，其劑量係以C/N 比值3為基準，較理論值C/N 為2.7稍高，主要係能夠達到較高脫氮效率為考量。生物脫氮室反應槽用稀硫酸維持pH值在7~8之間，以利脫氮菌生長，硝酸根經過生物脫氮後，轉換成氮氣，殘留硝酸根濃度介於3~8 mgNO<sub>3</sub>-N/L之間變化。

## 薄膜面積負荷

Fonseca et al(2000)採用離子交換膜，面積負荷為6 g NO<sub>3</sub>-N/m<sup>2</sup>.day，而Fuchs et al.(1997)選用透析膜做為分離硝酸鹽薄膜，其面積負荷為5 g NO<sub>3</sub>-N/m<sup>2</sup>.day左右。依據表二進流水硝酸鹽濃度得到，本研究採用電透析膜，薄膜面積負荷可以提昇至11.6~20.8 g NO<sub>3</sub>-N /m<sup>2</sup>.day之間變化，故可以大幅減少所需膜材使用面積或減少反應槽水力停留時間，以節省薄膜初設成本及佔地面積需求或反應槽體積，對於大水量低濃度原水/地下水處理具有優勢。另外，電解時在陰極室及陽極室分別會有氫氣及氯氣產生，則可以用於脫氮之電子供應者及自來水消毒用，以節省藥品使用量，而降低操作成本。

表二、電場膜離生物反應槽各試程對硝酸鹽去除之結果

試程	進流水 (mg NO <sub>3</sub> -N /L)	處理水 (mg NO <sub>3</sub> -N /L)	脫氮室出流水 (mg NO <sub>3</sub> -N /L)
1	30	8	3
2	35	8	5
3	40	9	4
4	32	7	4
5	45	9	5
6	25	7	5
7	28	7	6
8	38	6	8

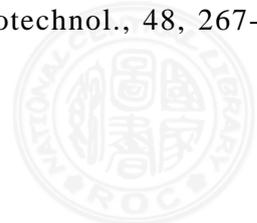


## 結論

久旱不雨或地表水受到污染，造成水源不足時，地下水成爲應急或替代水源，然從國內外許多資料顯示，地下水受到硝酸鹽污染情形日益嚴重，若硝酸鹽問題無法有效解決將無法直接使用地下水或增加水處理成本，因此投入許多研究。在許多研究中發現無論使用物化或生物處理技術（包含自營性及異營性脫氮菌）均會衍生一些問題如濃縮液、微生物或碳源等二次污染及溶解效率低（以氫氣做爲能量來源）及儲存安全等，對使用者造成一些困擾。生物薄膜技術應用於地下水硝酸鹽脫氮則可以解決上述許有問題，使此技術受到相當重視。但由於利用生物薄膜技術處理地水水源常受硝酸鹽濃度較低及水量大等因素影響，無法有效提高硝酸鹽轉換效率，而影響此技術在實廠方面應用。本研究在生物膜離反應器中以電場爲趨動力，並應用正及負極電透析膜，使離子能夠順利通過或阻絕功能，可快速及有效分離硝酸鹽污染物。從薄膜面積負荷而言，可以將目前相關文獻中得到 $5-6\text{ g NO}_3\text{-N /m}^2\cdot\text{day}$ 提昇至 $11.6\sim 20.8\text{ g NO}_3\text{-N /m}^2\cdot\text{day}$ 之間，效率提昇2至4倍，故在相同污染量下，對薄膜面積需求亦可減少2至4倍，對此種系統初設成本降低有顯著影響，亦會直接影響業者使用意願。

## 參考文獻

1. 張王冠、洪仁陽、張敏超、邵信，薄膜生物技術應用於飲用水處理之探討，自來水會刊，第二十卷第三期，22-32，2001。
2. 曾四恭、張育傑及何俊明，改變外加碳源方式之生物脫硝反應研究，第二十四屆廢水處理技術研討會論文集，67-72，1999。
3. 何俊明、張育傑、鄒文博、呂婉瑜及景惠鈴，利用薄膜添加基質之氫氣自營性生物脫硝反應槽去除水源中硝酸鹽之研究，第二十五屆廢水處理技術研討會論文集，935-939，2000。
4. Clifford, D. and X. Liu, Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor, *Water Research*, 27,9, 1477-1484, 1993.
5. Fonseca, A. D., Crespo, J. G., Almeida, J. S., and M. A. Reis, Drinking water denitrification using a novel ion-exchange membrane bioreactor, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1557-1562, 2000.
6. Fuchs, W., Schatzmayr, G., and R. Braun, Nitrate removal from drinking water using a membrane-fixed biofilm reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 48, 267-274, 1997.



7. Hoek, J. P. van der and A. Klapwijk, Nitrate removal from ground water, *Wat. Res.*, 21, 989-997, 1987.
8. Mansell, B. O. and E. D. Schroeder, Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor, *Wat. Res.*, 33, 1845-1850, 1999.
9. Velizarov, S., Rodrigues, C. M., Reis, M. A. and J. G. Crespo, Mechanism of charged pollutants removal in an ion exchange membrane bioreactor: drinking water denitrification, *Biotechnology and bioengineering*, Vol. 7, No.4, 245-254, 2001.

