

# 氮氮對於厭氧消化的影響與策略

## 摘要

厭氧消化是廢棄物處理的重要程序，過程中可將有機物分解，產生的沼氣可作為生質能源，同時也降低了廢棄物的臭味及污染性。厭氧消化系統中的微生物對於游離氨(NH<sub>3</sub>)較為敏感，當處理含有高濃度氮氮的廢棄物時(如禽畜糞)，系統中的微生物受到抑制而造成沼氣產量的下降，因此高氮氮濃度是厭氧消化的瓶頸之一。在文獻中有許多去除氮氮的技術，如吹脫法、生物法、稀釋/共消化及超音波/微波技術等，透過上述技術的應用，將厭氧槽中的氮氮移除至合理範圍，穩定系統中的氮氮濃度，將可提升沼氣的生產效率。

## 前言

厭氧消化通常做為廢棄物的第一道處理程序，過程中可將有機物分解並產生沼氣，沼氣中的甲烷可作為發電或產熱應用，是一種優良的生質能源，同時，也降低了廢棄物的臭味及對環境的污染性。然而多數的厭氧系統的穩定性並不佳，其影響原因眾多，如溫度、pH、原料穩定性等，其中原料穩定性包含含水量、氮氮、有機物含量等，其中高濃度的氮氮會降低沼氣的生產量及影響厭氧系統的穩定性。本文將介紹高氮氮抑制沼氣生產的機制及降解氮氮的對策，及應用在沼氣生產的範例。

## 氮氮的來源

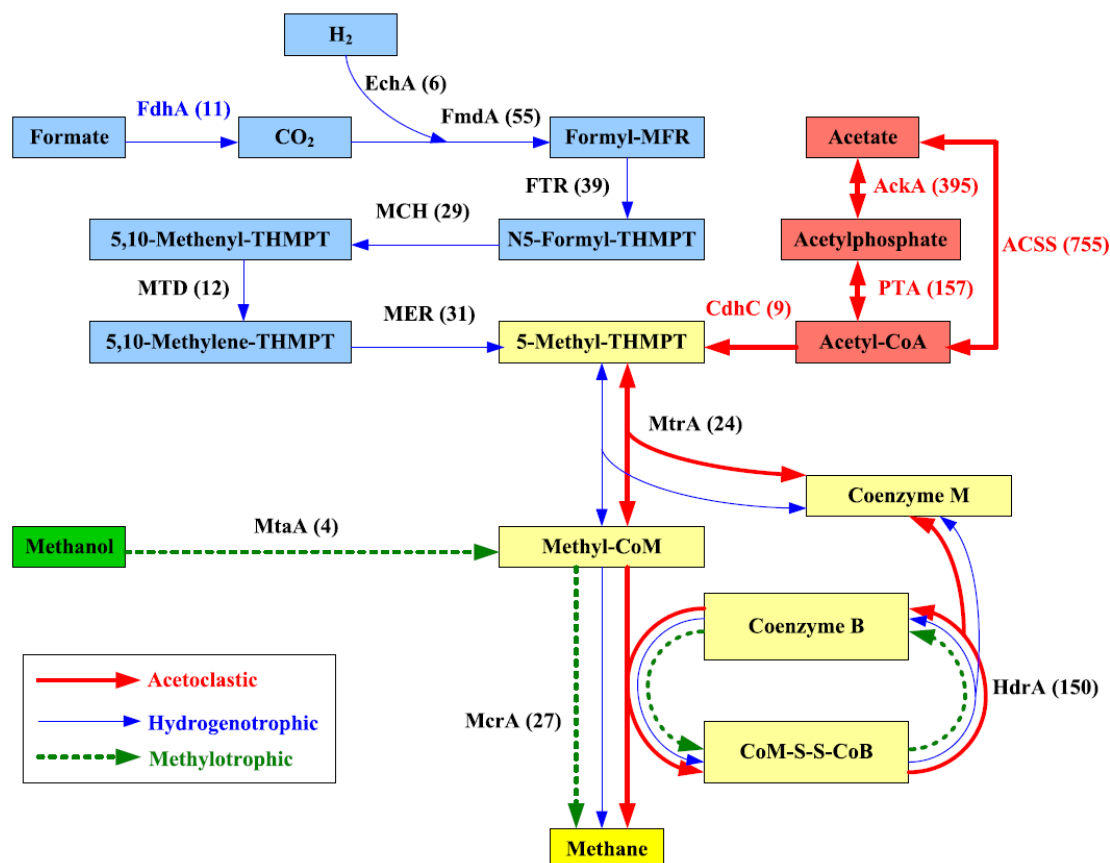
氮源(Nitrogen)是微生物生長必須的營養源，適當的濃度可以維持厭氧系統中微生物的生長與平衡。然而當厭氧系統中加入高氮源的基質時，會影響營養源的平衡，進而抑制微生物的生長，同時也降低沼氣的產量與產率。根據文獻報導，當氮氮濃度高於 3,000 mg/L 時，將會抑制 40%的沼氣產量(Braun 2013)。

氮源可來自蛋白質(protein)、胺基酸(amino acid)及動物尿液，經過微生物水解及代謝後會轉化成無機氮(inorganic ammonia)，造成厭氧槽中氮氮的累積。高氮的廢棄物包含動物排泄物、廚餘、屠宰場及食品工廠等。高氮氮不僅影響厭氧消化系統的效率，也會造成環境的污染。當高氮氮廢水排放至環境水域時，會造成水體優養化而降低水中溶氧，使水中生物死亡，引起一連串的河川污染問題。

## 高氮氮影響沼氣生產的機制

厭氧消化分為三個階段，分別為有機物水解、酸化及最後階段甲烷化過程。甲烷化過程主要由甲烷菌進行，甲烷菌可分為三大類，分別為醋酸分解型(aceticlastic)、氫營養型(hydrogenotrophic)及甲基營養型(methylotrophic)(圖一)(Guo *et al.*, 2015)。醋酸分解型甲烷菌主要代謝醋酸產生甲烷；氫營養型甲烷菌主要以二氧化碳為碳源，以氫為還原劑來產生甲烷；甲基營養型甲烷菌主要可代謝甲醇來產生甲烷(Guo *et al.*, 2015)。

有機氮的代謝主要靠生物分解，但僅有部分有機氮可以代謝成無機氮氣 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ )。在水中氮氣會以兩種形式存在，分別為離子型態的  $\text{NH}_4^+$  及游離態的  $\text{NH}_3$ ，兩者在水中的平衡受溫度及 pH 影響，當溫度及 pH 升高時，平衡偏向  $\text{NH}_3$ ，當水中游離的  $\text{NH}_3$  增加時，便會影響厭氧槽的反應效率。在厭氧槽中的微生物相中，甲烷菌(methanogen)是最容易受氮氣濃度影響的微生物(Krakat *et al.*, 2017)。根據文獻指出，氮氣濃度大於 1,800 mg/L，甲烷菌活性就會下降，當總氮濃度高於 5,000 mg/L 時，負責酸化及水解的微生物也逐漸受到抑制(Niu *et al.* 2014)。



圖一、厭氧消化中甲烷化的三種代謝途徑

許多研究探討及推測高氮氣濃度造成的抑制機制，大略可分為下列五種：(1)游離氮直接抑制甲烷生成路徑；(2)游離氮造成蛋白失衡，使得氮進入甲烷菌的細胞體內；(3)游離氮改變細胞內 pH；(4)游離氮增加維持能量的需求；(5)游離氮抑制特定的酵素反應(Krakat *et al.*, 2017)。

關於甲烷菌與氮氣濃度關聯性的研究眾多，但結果仍未十分明確。部分研究指出，醋酸分解型的甲烷菌對於氮氣濃度較為敏感(Calli *et al.* 2005; Niu *et al.* 2013)。也有部分氮營養型甲烷菌對於氮氣耐受度也較差(Karakashev *et al.* 2005; Chen *et al.* 2008; Song *et al.* 2010)。部分研究指出高溫厭氧菌比中溫厭氧菌更耐受氮氣濃度，但另有研究指出，高溫會產生更多游離氮，將使厭氧槽更不穩定。文

獻報導中氨氮濃度的限制從 50~1,500mg/L，然而亦有報導指出雞糞高溫厭氧槽中的氨氮高達 12g/L，厭氧系統仍能運作。有文獻指出，部分菌群可以透過馴化以適應高氨氮的環境，但也有研究指出，當一個穩定的厭氧系統投入大量的氮源之後，是無法恢復原本穩定的產氣量(Krakat *et al.*, 2017)。

從上面結果來看，甲烷菌敏感性及氨氮濃度限制的說法不一，可能原因如下：(1)基質不同；(2)不同接種原；(3) 環境差異如 pH、溫度；(4)操作條件差異如進流速率>Loading Rate)、停留時間(Retention Time)及汙泥齡(Sludge Retention Time)(Krakat *et al.*, 2017)。

### 解決氨氮造成抑制現象的策略

為了解決高氨氮造成的抑制現象，主要策略有降低氨氮及強化厭氧微生物。降低氨氮技術方面，目前有氣體吹脫(stripping)、生物法、稀釋/共消化、超音波(Ultrasonication)/微波等技術，其中以吹脫法及生物法為較成熟及具有經濟性的技術。強化厭氧微生物部分，則是利用長時間馴化作用，強化耐受高氨氮環境的厭氧菌相，同時可藉由多孔性材質進行微生物固定化，使沼氣生產效率提升。在本文主要針對降低氨氮的技術進行介紹。

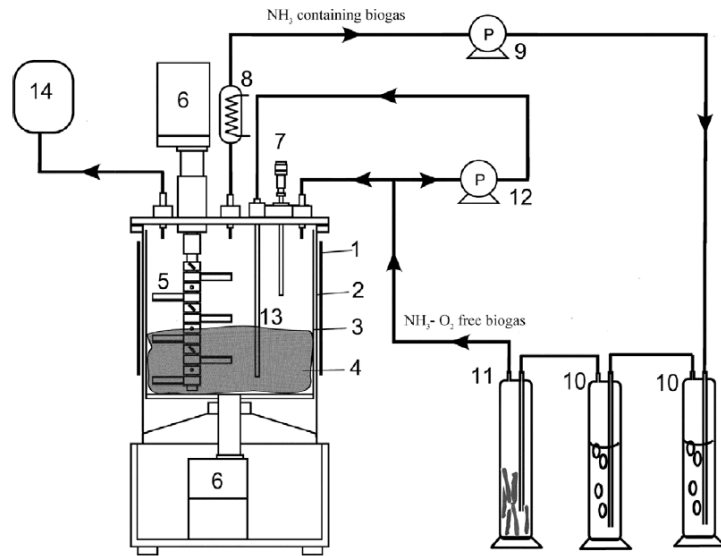
#### 吹脫(stripping)

吹脫技術主要是利用離子氨與游離氨( $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ )在水中平衡的特性，當 pH=7 時，氨氮大部分是以  $\text{NH}_4^+$  存在，當 pH 及溫度升高時，水中的游離氨的比例逐漸增加。當 pH 上升至 11.5 時，氨氮在廢水中 98% 是以游離氨存在。因此透過調整 pH、溫度，可使水中游離氨比例增加，再透過曝氣，使水中氨氮以游離氨氣形式排出，氨氣可再透過過濾設備處理，通常使用 30% 稀硫酸作為中和液，與導入的氨氣生成硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，飽和後的硫酸銨進行再處理，可做為肥料及工業應用。

吹脫法可與厭氧消化系統整合，可再分為前處理、厭氧同步及後處理三種方式。前處理方式是將原廢水先行處理，降低氨氮後再進入厭氧槽。Zhang 等人即利用物理吹脫法，先將豬廢水調整至 pH9.5，再用 1.0 L/L/min 的曝氣量進行氨氮吹脫。結果可將氨氮濃度 4.95 g/L 的原廢水，降低至 838 mg/L，將處理後的廢水進行厭氧消化，其甲烷的生成率從  $0.23\pm0.08 \text{ L CH}_4/\text{L/d}$  提升至  $0.75\pm0.11 \text{ L CH}_4/\text{L/d}$ ，提升了 3.26 倍的甲烷生成量(Zhang *et al.*, 2012)。但此方法須考慮到曝氣過程的溶氧進到厭氧槽之後，因溶氧提高而造成的抑制現象。

與厭氧同步處理部分，通常是利用厭氧消化產生的沼氣作為吹脫氣體。Abouelenien 等人設計一套沼氣循環系統(圖二)，他們利用幫浦將產出的沼氣打回厭氧槽中進行曝氣，將產生的氨氣/沼氣再通過稀硫酸槽，通過稀硫酸的氨氣會反應成硫酸銨，沼氣部分則再循環進入集氣裝置。此厭氧槽中的 pH 在 8~9 之間，溫度 55°C，經過 4 天反應後，可去除 82% 的氨氮(Abouelenien *et al.*, 2010)。

後處理方式與一般廢水處理相似，將排放出的高氨氮廢水透過吹脫法去除水中氨氮，但此方式僅解決排放的問題，厭氧槽沼氣生產效率的問題仍未解決。



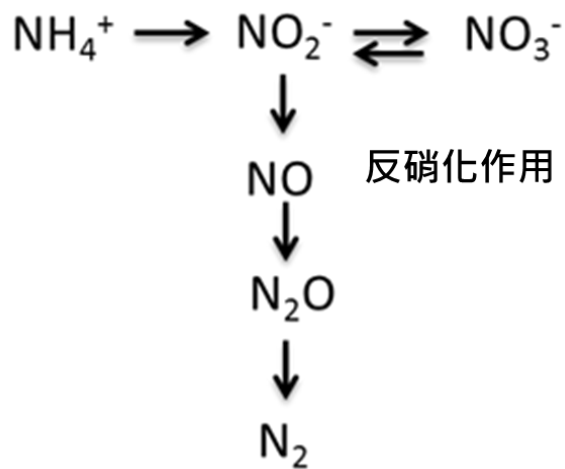
圖二、厭氧消化與沼氣吹脫氨氮設計

### 生物法

在自然界中氮的代謝主要靠硝化 (nitrification) 作用及反硝化 (denitrification) 作用來將氮轉化成氮氣(圖三)。硝化作用為兩個氧化反應，第一反應為由氨氧化細菌(AOB)把氨氮( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ )氧化為亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )。第二個反應是由亞硝酸氧化細菌 (NOB) 把亞硝酸鹽氧化成硝酸鹽( $\text{NO}_3^-$ )。反硝化作用包含四個還原反應，分別為硝酸鹽( $\text{NO}_3^-$ )還原為亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )、亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )還原為一氧化氮( $\text{NO}$ )、一氧化氮( $\text{NO}$ )還原為一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )及一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )還原為氮氣( $\text{N}_2$ )。

結合硝化與反硝化作用來處理含氮氮的廢水已被廣泛應用於全世界的廢水處理場。然而上述方法並無法應用於高氮濃度的廢水，為了解決這個問題，已有幾項技術被開發，如 SHARON、ANAMMOX 及 CANON 技術。

### 硝化作用



圖三、硝化與反硝化作用途徑

SHARON 全名為 single reactor system for high ammonia removal over nitrite process，是一個硝化反應的設計。SHARON 程序包含將部分氨氮轉化成亞硝酸氮的硝化作用，並大幅降低曝氣的成本，其反應可在單一連續式的攪拌槽中進行，適合應用於氨氮濃度大於 0.5 g/L 的廢水(Jetten *et al.*, 1997; van Dongen *et al.*, 2001)。為了保持部份硝化作用，反應槽須維持穩定的操作條件(溫度、pH、HRT、進料濃度及溶氧)，然而為了維持上述操作條件，也使得 SHARON 技術在放大過程中受到一些限制(Khin *et al.*, 2014)。

在以往認知上氨氮的氧化必須在有氧的環境下進行，1995 年 Mulder 等人開發了實驗室規模的厭氧氨氧化系統(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)，他們觀察到大量的氨氮消失，同時消耗了硝酸氮及氮氣得產生，因此 ANAMMOX 被認為是具有潛力解決廢水中氨氮的新技術，其可能的代謝途徑如圖四(van de Graaf *et al.*, 1997)。ANAMMOX 由一群尚未完全解析的細菌進行，目前已發現 ANAMMOX 菌屬於浮黴菌門，至今尚未能成功分離得到純菌株，因此未獲得正式命名和分類。這群細菌可以在無氧的環境下，利用亞硝酸鹽作為電子接收者，及利用二氧化碳做碳源，將氨氧化成氮氣，反應過程有聯氨(hydrazine)及羥胺(hydroxylamine) 中間產物產生。ANAMMOX 比有氧氨氧化的速率慢且 ANAMMOX 菌對於氧氣、亞硝酸氮及磷十分敏感，當氧氣濃度達 2 $\mu$ M 及亞硝酸氮濃度在 5~10mM 時，ANAMMOX 反應完全受抑制，但幸好此抑制現象是可逆的(Jetten *et al.*, 2001)。

SHARON-ANAMMOX 是整合上述兩種程序，是一種雙反應槽的設計，SHARON 程序先將部分氨氮氧化成亞硝酸氮，透過控制氨氮與亞硝酸氮的比例，將氨的氧化過程控制在氨氧化階段，後續再結合 ANAMMOX 程序，產生氮氣。SHARON-ANAMMOX 程序的主要微生物群分別為好氧及厭氧氨氧化菌，因此需要在兩個槽體中分別進行，兩者均為自營菌，無須外加碳源。

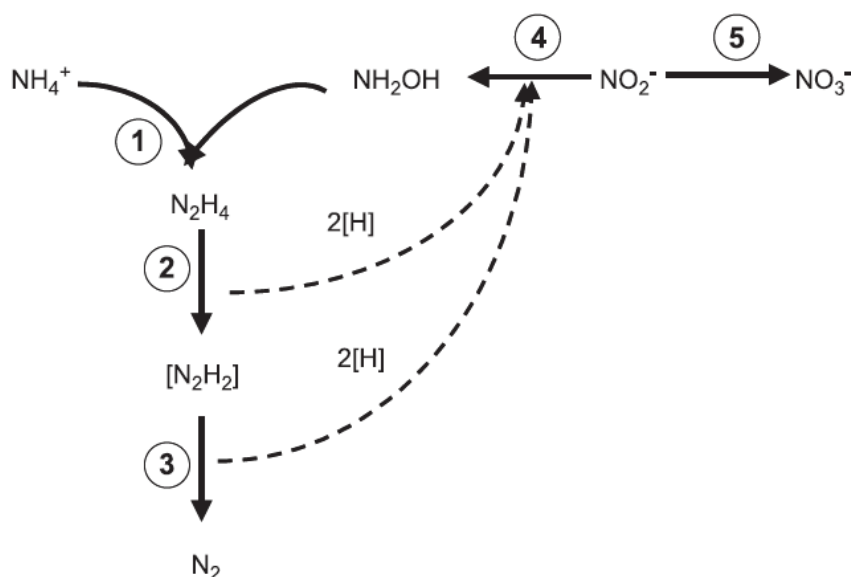
CANON 全名為 Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite，該程序是在限氧條件下，於單一槽體中進行部分硝化及厭氧氨氧化反應。透過限制氨氮進流的濃度及槽中溶氧濃度，使好氧的氨氧化菌(AOB)及厭氧氨氧化菌達到平衡。

## 稀釋/共消化

為了降低高氨氮造成的抑制現象，最簡易的做法為稀釋。稀釋法不需要添加任何設備，但在經濟上可行性較低，因為稀釋的同時也降低了水中含碳量，沼氣的單位產量降低，同時排放的廢水量也增加，必須花費更多的時間與廢水處理的成本。雖然稀釋法無法作為長期運作的方法，但可做為定期的操作程序，適時調節厭氧槽中的氨氮濃度。

另外有研究結果顯示，調整碳氮比可以解決氨氮的抑制現象。Kayhanian 指出，碳氮比在 27~32 之間對於厭氧消化反應之效率較佳(Kayhanian 1999)。Siles 等人亦提到，他們利用葡萄糖作為碳源進行碳氮比的測試，當碳氮比小於 4.2 時，

沼氣的生產會明顯的降低(Siles *et al.* 2010)。因此，當厭氧槽中的氨氮濃度過高時，可添加其他低含氮量的廢水或原料進行共消化，也可以算是稀釋的一種策略。另外，加入高碳的基質如稻稈、麥稈與木片等農林廢棄物，增加厭氧槽中的碳氮比，以增加沼氣的產量。Mei (2016)等人利用雞糞與稻稈進行共消化，沼氣產量可提升至  $2.1\sim 3.5\text{ m}^3/\text{m}^3/\text{day}$ 。



圖四、ANAMMOX 代謝氮氮途徑

### 超音波/微波

超音波技術已被廣泛應用在廢水有機物的處理。利用超音波在液體中形成微細氣泡，當這些氣泡破裂時會產生瞬間的熱與壓力，形成自由基與高速剪切力，可將有機物質分解。在降解氨氮的應用方面，游離氨氣可被超音波造成的微細氣泡包覆，在氣泡破裂時被裂解成氮跟氫。Luste 與 Luostarinen (2011)等人利用超音波將牛畜牧廢水進行前處理，降低氨氮濃度，提升約 20%的甲烷生產效率。利用超音波降解氨氮是透過游離的氨氣進入氣泡，因此氨氮在水中的平衡顯得十分重要，如前所述，高溫及高 pH 有利於平衡走向游離氨，因此超音波技術必須搭配有效的溫度與 pH 的控制。

微波技術降解氨氮的前提與超音波相似，都需要水中的平衡條件偏向游離氨，在以特定功率的微波進行，游離氨就會揮發至空氣中，降低水中氨氮的濃度。然而，微生物會受到微波的影響，且目前的經濟性來說並不太適合放大應用。

### 結論

目前有許多研究及技術可以降解廢水中的氨氮，不過廢水種類眾多，其中的成分也多變，廢水處理的條件也不一，因此需針對現場環境選擇一項最適合的處理方式。目前在實際應用上，仍以氣體吹脫及生物法為主流，原因在於其經濟性及放大可行性，也期待新技術能持續演進，提升處理效率。

## 參考文獻

- Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., & Nakashimada, Y. (2010). Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresource Technology*, 101(16), 6368-6373.
- Braun, R. (2013). *Biogas—Methangärung organischer Abfallstoffe: Grundlagen und Anwendungsbeispiele*. Springer-Verlag.
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 1285-1292.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 4044-4064.
- Guo, J., Peng, Y., Ni, B. J., Han, X., Fan, L., & Yuan, Z. (2015). Dissecting microbial community structure and methane-producing pathways of a full-scale anaerobic reactor digesting activated sludge from wastewater treatment by metagenomic sequencing. *Microbial cell factories*, 14(1), 33.
- Jetten, M. S., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrecht, M., Kuenen, G., & Strous, M. (2001). Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Current opinion in biotechnology*, 12(3), 283-288.
- Jetten, M. S., Horn, S. J., & van Loosdrecht, M. C. (1997). Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Water science and technology*, 35(9), 171-180.
- Kayhanian, M. (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environmental technology*, 20(4), 355-365.
- Karakashev, D., Batstone, D. J., & Angelidaki, I. (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(1), 331-338.
- Khin, T., & Annachatre, A. P. (2004). Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology advances*, 22(7), 519-532.
- Krakat, N., Demirel, B., Anjum, R., & Dietz, D. (2017). Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review. *Water Science and Technology*, 76(8), 1925-1938.
- Luste, S., & Luostarinen, S. (2011). Enhanced methane production from ultrasound pre-treated and hygienized dairy cattle slurry. *Waste management*, 31(9-10), 2174-2179.
- Mei, Z., Liu, X., Huang, X., Li, D., Yan, Z., Yuan, Y., & Huang, Y. (2016). Anaerobic mesophilic codigestion of rice straw and chicken manure: effects of organic loading rate on process stability and performance. *Applied biochemistry*

*and biotechnology*, 179(5), 846-862.

- Niu, Q., Qiao, W., Qiang, H., & Li, Y. Y. (2013). Microbial community shifts and biogas conversion computation during steady, inhibited and recovered stages of thermophilic methane fermentation on chicken manure with a wide variation of ammonia. *Bioresource technology*, 146, 223-233.
- Niu, Q., Hojo, T., Qiao, W., Qiang, H., & Li, Y. Y. (2014). Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure. *Chemical Engineering Journal*, 244, 587-596.
- Van De Graaf, A. A., De Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S., & Kuenen, J. G. (1997). Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of <sup>15</sup>N studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 143(7), 2415-2421.
- Van Dongen, U. G. J. M., Jetten, M. S., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2001). The SHARON® -Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water science and technology*, 44(1), 153-160.
- Song, M., Shin, S. G., & Hwang, S. (2010). Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater. *Bioresource Technology*, 101(1), S23-S28.
- Zhang, L., Lee, Y. W., & Jahng, D. (2012). Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 199, 36-42.