

環境規劃與管理類

廢（污）水生物處理氮轉化過程

林志高*、黃靖修**、劉穎川***、胡振中****、陳文興*****、
黃良銘*****、黎德明*****、藍茜茹*****

摘 要

當前氮的嚴格放流水標準已施行，工業廢水 / 民生污水處理廠必須增加或提升除氮功能。本文介紹廢水生物處理氮轉化過程，如硝化 / 反硝化、亞硝化 / 反亞硝化、和新穎的部分亞硝化 / 厭氧氨氧化。與硝化 / 反硝化相比，部分亞硝化 / 厭氧氨氧化（又稱 deammonification）主要優點有：不需要有機碳、能耗減少約 60%、污泥產量減少約 90%、以及降低溫室氣體（CO₂, N₂O）的排放。隨機 3 次採樣台北市迪化污水處理廠側流水包括濃縮過濾液、厭氧消化液、脫水過濾液，各項水質濃度偏低且變異大，但仍在典型值範圍內。污水處理廠不僅處理原廢水，而且包括含高濃度固體物、有機物、營養鹽的側流水。有鑑於此，為了節能減碳，生物除氮需要從高耗能的硝化 / 反硝化轉變為下一代新穎技術（Deammonification），如此可高效節能除氮，且能穩定操作。目前已有超過 200 座的 Deammonification 污水處理廠，且已成功地應用於側流處理，並有顯著的節能減碳效果；然因一些關鍵差異使主流處理面臨挑戰，但對應用於主流處理仍有莫大的期望，並有積極的作為，目前已有 2 個成功的主流厭氧氨氧化實廠在運行 - 奧地利的 Strass 污水處理廠和新加坡的樟宜污水處理廠。

【關鍵字】側流水、生物除氮、氮循環、硝化/反硝化、亞硝化/反亞硝化、部分亞硝化/厭氧氨氧化

* 國立陽明交通大學	榮譽退休教授
* 滄安研究社股份有限公司	社長
** 美商傑明工程顧問(股)台灣分公司	總經理
*** 美商傑明工程顧問(股)台灣分公司	協理
**** 台北市政府工務局衛生下水道工程處迪化污水處理廠	廠長
***** 國立宜蘭大學	教授
***** 國立成功大學	教授
***** 利德邁環境科技股份有限公司	董事長
***** 利德邁環境科技股份有限公司	經理

一、前言

自工業革命以來，人類的各種行為活動如工業、農業等的無限制發展，導致地球氣候暖化、海洋酸化等 10 項變化有超越地球限界 (planetary boundaries) 之虞 (Rockström *et al.*, 2009)；其中，生物地球化學的氮循環系統，已大大超越了地球可承載的限界。我國身為地球村的一份子，當與世界各國共同維護地球寧靜和諧與互利共生，並使人們居住環境免於遭受污染破壞，致力維持生態體系平衡，追求永續發展。爰此，行政院環境保護署基於河川水體水質氨氮排放消耗水中溶氧影響水體品質，已於民國 106 年 12 月 25 日公告修正放流水標準，增列氨氮、總氮管制項目，以維水體品質。

二、氮循環 (Nitrogen Cycle)

氮循環在自然界和環境生物技術具有重要意義。Kuypers *et al.* (2018) 彙整相關文獻，綜述了當前的氮循環及其中的新發現。圖 1 顯示氮有 8 種氧化態 (oxidation states)，在有機氮 (Org-N) 與氨 (指總氨， NH_4^+ 和 NH_3) 的相互轉化中，氧化還原狀態沒有變化，同為 -3。其他，微生物利用 14 個不連續的氧化還原反應 (圖 1，反應 ① 至 ⑭) 將跨越氧化還原狀態的氮化合物從氨 (NH_4^+ , -3) 轉換為硝酸鹽 (NO_3^- , +5)。其他常見的氧化態是通過硝化或反硝化 (又稱「脫硝」) 反應形成的亞硝酸鹽 (NO_2^- , +3)。另一種為通過次硝酸 (nitroxyl, HNO , +1) 硝化或通過一氧化氮 (NO , +2) 反硝化形成的物種，一氧化二氮 (N_2O , +1)，這是一種強溫室氣體，它造成溫室效應的效果大約是二氧化碳 (CO_2) 的 265 倍 (Stocker *et al.* IPCC 2013)。除此而外，地球大氣大約 78% 是零氧化態的氮氣 (N_2)，這種惰性型式的氮對植物的生長沒有直接作用；然而，許多不同的微生物可以通過固氮過程將 N_2 轉化成氨或硝酸鹽，即可被植物利用。參與固氮作用的固氮微生物，如光合藍細菌 (photosynthetic cyanobacteria) 和固氮菌 (*Azotobacter*) (圖 1，反應 ⑪)，它們主要與豆科植物有關。一些大氣中的氮也可以通過高溫燃燒或通過閃電電擊形成一氧化氮 (NO , +2) 和二氧化氮 (NO_2 , +4)。

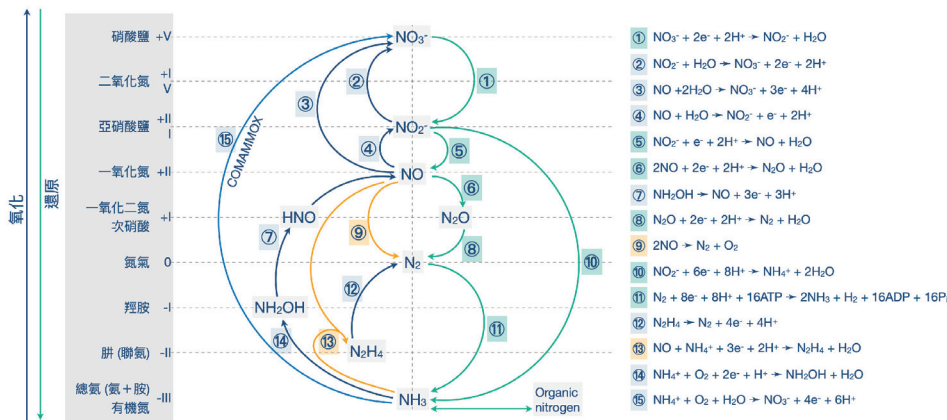


圖 1 氮循環 (參考 Kuypers et al. (2018) 繪製) 氧化反應 ② ③ ④ ⑦ ⑫ ⑭ ⑮ ; 還原反應 ① ⑤ ⑥ ⑧ ⑩ ⑪ ; 反應 ⑨ 為歧化反應 (disproportionation or dismutation); 反應 ⑬ 為反自身氧化還原或歸中反應 (comproportionation); 硝化反應 ⑭ ⑦ ④ ③ 或 ⑮ ; 反硝化反應 ① ⑤ ⑥ ⑧ ; 厭氧氨氧化反應 ⑤ ⑬ ⑫ 。

參與氮循環的氮轉化酶 (nitrogen-converting enzymes) 通常存在於非常多樣化的微生物中 (Kuypers et al., 2018), 其中許多酶最近才被發現。在過去十多年中, 研究發現了 4 種新反應, 分別是:

1. 羰胺 (hydroxylamine, NH_2OH , -1) 為硝化過程中的重要中間產物, 羰胺可氧化成一氧化氮 (NO , +2) (圖 1; 反應 ⑦)。
2. 一氧化氮 (NO , +2) 經「歧化反應」 (disproportionation or dismutation) 生成氮氣 (N_2) 和氧氣 (O_2) (反應 ⑨) (Ettwig et al., 2010)。
3. 肼 (又稱聯氨, hydrazine, N_2H_4 , -2) 的合成, 此合成反應為反自身氧化還原或「歸中反應」 (comproportionation) (反應 ⑬) (Kartal et al., 2011)。
4. 聯氨氧化成氮氣 (反應 ⑫) (Kartal et al., 2011)。

此外, 還發現了許多新的代謝途徑, 如光養型亞硝酸鹽氧化 (phototrophic nitrite oxidation) (Griffin and Schink, 2007) 和完全氨氧化 (complete ammonia oxidation, comammox) 生成硝酸鹽 (反應 ⑮) (Daims et al., 2015, van Kessel et al., 2015); 其他鑑定出新的微生物, 有氨氧化古菌 (ammonia-oxidizing archaea, AOA) (Konneke et al., 2005)、反硝化真核有孔蟲 (denitrifying eukaryotic foraminifera) (Risgaard-

Petersen *et al.*, 2006) 和共生異營型固氮藍藻 (symbiotic heterotrophic nitrogen-fixing cyanobacteria) (Thompson *et al.*, 2012)。

三、主流與側流 (Mainstream and Sidestream)

相較於氮在自然生態系統中的回收和保存，廢水處理廠的生物除氮 (biological nitrogen removal, BNR) 旨在將氮轉化為氮氣，然後排放到大氣中。

現代典型廢水處理廠 (圖 2) 不僅處理廢水，對於因廢水處理產生的污泥亦需進行處理；前者稱為主流 (mainstream) 污水處理，包括前處理、初級處理、二級處理、三級處理等；後者則稱為側流 (sidestream) 污泥處理，包括污泥濃縮、污泥厭氧消化、污泥脫水等。側流處理產生的濃縮液、厭氧消化液、脫水液等，匯集後稱為「側流水」。

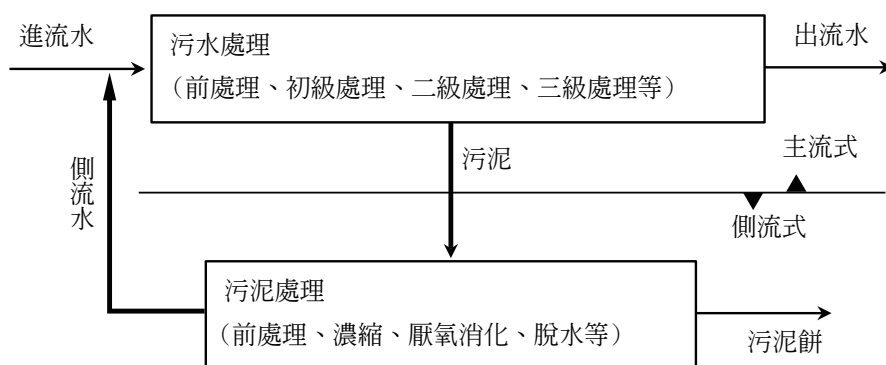


圖 2 典型廢水處理廠示意圖

典型重力濃縮液、厭氧消化液、帶濾式脫水過濾液，水質特性變化範圍大，表 1 顯示其懸浮性固體 (suspended solids, SS) 濃度為數百、數千甚至達萬 mg/L，有機物 (BOD) 濃度為數百至數千 mg/L，氮磷 (N, P) 濃度亦為數百至上千 mg/L。對比原污水 (都市污水)，側流水 (液) 含高濃度固體物、有機物、氮磷，且濃度為原污水的數十倍、數百倍不等，由表 1 可見，典型污水氨氮及總凱氏氮 (total Kjeldahl nitrogen, TKN = 氨氮 + 有機氮) 濃度分別約為 20 mg/L 和 35 mg/L，而側流水分別可達 1,300 mg/L 和 1,800 mg/L。本團隊曾針對迪化污水處理廠隨機進行 3 次側流水採樣，瞭解其為平順

地進行污泥處理，操作過程中匯入流量不等的回收水，致使側流水包括濃縮過濾液、厭氧消化液、脫水過濾液各項水質濃度偏低且變異大，但仍在典型值範圍內，也高於初沉池進流水濃度（參見表 1）。如前所述，當厭氧消化污泥經脫水後，所產生的脫水液與污泥濃縮液匯集，是為總側流水，必須返送至主流處理（此時之側流水又可稱為「側流迴流液」），換言之，污水處理廠不僅處理原廢水，而且應包括含高濃度固體物、有機物、營養鹽的側流水。有鑑於此，為了節能減碳，側流水可預先處理再返送，以降低主流處理的負荷。

表 1 側流水（液）水質特性

水質 mg/L	典型污水處理廠 ¹				迪化污水處理廠 ³ (採樣日期 2020 年 3 月 26 日，7 月 7 日，8 月 24 日)									
	原污水	側流水			初沉池進流水	側流水								
		重力 濃縮液	厭氧 消化液	脫水 過濾液		濃縮過濾液	厭氧消化液 ⁴			脫水過濾液 ⁶				
進流量 %	Q	3-5	0.1-0.5	1-2	Q	三次總側流水流量分別為 Q 的 1.15%，1.36%，1.19%								
SS	130-390 (195) ²	100-350	1,000-11,500	100-2,000	163 83 98	100 233 290	26 ⁴	13260 ⁵	26943 ⁵	23	700	25		
BOD ₅	133-400 (200)	60-400	500-5,000	50-500	260 133 116	20 58 40	4670	-	-	-	35	16		
COD	500				467 441 261	3,930 335 300	11,126	521	243	16,640	958	119		
TKN	24-70 (34)	20-70	850-1,800	410-730	28 29 47	77 14 43	859	986	1,075	889	38	763		
NH ₄ ⁺ -N	14-41 (20)	8-45	800-1,300	400-650	26 21 33	14 9 36	853	791	972	876	34	563		
NO _x -N	0	0-8	0	0	<1 <1 <1	<1 <1 2.5	2	2.9	2.1	1.6	2.4	3.7		
PO ₄ ⁻³ -P	5.6	2-7	100-350	50-180	1.6 1.6 2.7	29.7 7.9 13.1	62.9	165	261	49.4	11.4	14.2		

¹ Metcalf & Eddy (2014); ² 平均值; ³ 台北市政府迪化污水處理廠 (2021); ⁴ 厭氧消化液為 C 槽厭氧消化污泥離心後 (6,000 rpm, 10 min) 液體; ⁵ C 槽厭氧消化污泥; ⁶ 3 月 26 日以污泥脫水機進流厭氧消化污泥離心後 (6,000 rpm, 10 min) 液體為脫水過濾液。

許多氮轉化在廢水處理中特別重要，如硝化 / 反硝化 (nitrification/ denitrification)、亞硝化 / 反亞硝化（又稱「脫亞硝」）(nitritation/denitritation)、部分亞硝化 / 厭氧氨氧化 (deammonification)，它們之間的相關性和比較如圖 3 所示。又依據化學計量學 (stoichiometry) 和能量學 (energetics) 可推導出這些轉化的微生物生長的總反應，如表 2 所示，對於定量的基質（如有機物、氨氮），為能夠滿足微生物的能量、營養、和環境需求等，各種氮轉換的總反應式可用於計算其必須提供的化學物質的量（如碳源、氮源、氧）。此外，還可以估算系統中最終產物的量（如污泥產量）。

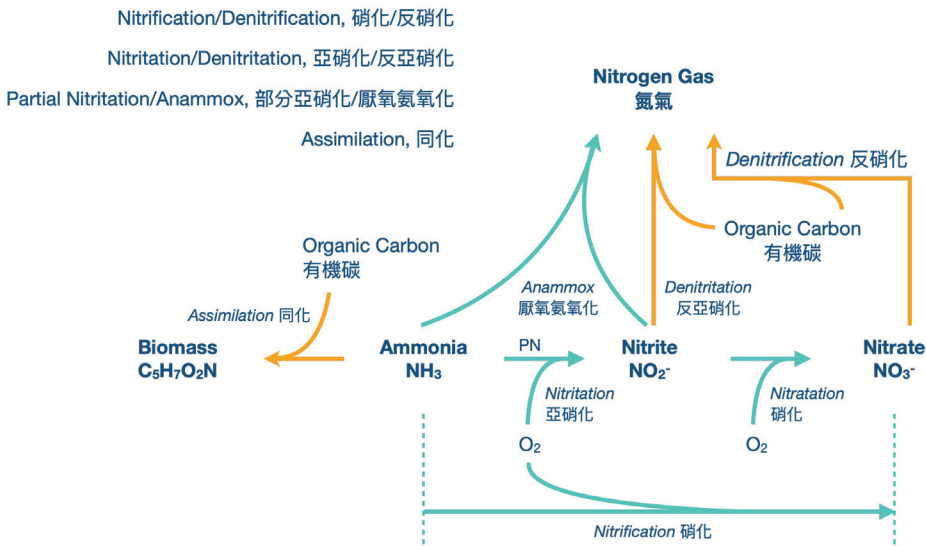


圖 3 應用於生物除氮的氮轉化過程 (參考 Winkler and Straka (2019) 繪製)

表 2 氮轉換的總反應

氮轉換	反應式	fs^0	b
㉑硝化	$NH_4^+ + 1.904 O_2 + 0.055 CO_2 + 0.014 HCO_3^- \rightarrow 0.014 C_5H_7O_2N + 0.986 NO_3^- + 1.973 H^+ + 0.972 H_2O$	0.08	0.11
㉒反硝化	$C_{10}H_{19}O_3N + 6.509 NO_3^- + 6.509 H^+ \rightarrow 0.873 C_5H_7O_2N + 5.509 CO_2 + 3.254 N_2 + 0.127 NH_4^+ + 0.127 HCO_3^- + 9.382 H_2O$	0.58	0.05
㉓亞硝化	$NH_4^+ + 1.429 O_2 + 0.044 CO_2 + 0.011 HCO_3^- \rightarrow 0.011 C_5H_7O_2N + 0.989 NO_2^- + 1.978 H^+ + 0.978 H_2O$	0.082	0.11
㉔反亞硝化	$C_{10}H_{19}O_3N + 10.409 NO_2^- + 10.409 H^+ \rightarrow 0.939 C_5H_7O_2N + 5.245 CO_2 + 5.204 N_2 + 0.061 NH_4^+ + 0.061 HCO_3^- + 11.266 H_2O$	0.63	0.05
㉕厭氧氨氧化	$NH_4^+ + 1.155 NO_2^- + 0.122 CO_2 + 0.031 HCO_3^- \rightarrow 0.017 C_5H_7O_2N + 0.983 N_2 + 0.172 NO_3^- + 1.948 H_2O$	0.174	0.05
㉖好氧異營化	$C_{10}H_{19}O_3N + 9.02 O_2 \rightarrow 0.696 C_5H_7O_2N + 6.216 CO_2 + 0.304 NH_4^+ + 0.304 HCO_3^- + 6.304 H_2O$	0.6	0.1

註：微生物利用電子供體基質進行合成代謝、基質分配，一部分電子 fe^0 傳遞給電子受體以產生能量，使其他的電子 fs^0 轉化進入微生物細胞以合成新細胞， $fs^0 + fe^0 = 1$ 。合成的細胞 (fs^0) 因代謝 (maintenance) 或被捕食 (predation) 而衰減 (decay)，亦即 fs^0 中的一部分電子傳遞給電子受體再產生能量，剩餘的轉化為沒有生物活性的細胞殘餘物 (cell residual)，微生物衰減速率以 b (d^{-1}) 表示。
假設：電子傳遞效率 $\varepsilon = 0.5$ ，細胞合成的氮源為氨氮，都市污水和合成細胞分子式分別為 $C_{10}H_{19}O_3N$ 和 $C_5H_7O_2N$ ，水溫 $20^\circ C$ ，SRT 20 d。

四、硝化 / 反硝化 (Nitrification/Denitrification)

典型都市污水含氮物質常以 TKN(總凱氏氮含氮 20 mg/L 和有機氮 15 mg/L) 型式存在。傳統污水處理廠如活性污泥法，主要去除有機碳 (BOD, COD)，並僅將 TKN 或氮氮轉化為硝酸鹽氮，無完整除氮功能。當前都市污水廠為了因應氮的嚴格放流水標準，傳統處理廠可升級為「前脫氮處理程序」(pre-denitrification)，即缺氧 / 有氧 (anoxic/oxic, AO) 系統，如圖 4 所示，包括缺氧槽、有氧槽、沉澱池、硝化液迴流、污泥迴流等，以進行生物除氮。AO 程序中的有氧槽行硝化，將氮氧化成硝酸鹽 ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)；然後有氧槽的硝化液迴流至缺氧槽行反硝化，將硝酸鹽還原為氮氣 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$)。近 30 年來，已經開發了許多分離式和整合式 (separate and integrated) 的硝化 - 反硝化程序應用於側流水處理，且已有許多成功的實例。主要的流程有 BAR/R-D-N (bioaugmentation reaeration/regeneration-denitrification-nitrification)、InNitri[®]、ScanDeNi[®]、序批式反應槽 (sequencing batch reactor, SBR)，詳見 Metcalf & Eddy (2014) 表 15-4。

硝化需要大量曝氣，以提供氧氣使氮氧化成硝酸鹽，每氧化 1 單位氮氮需消耗 4.43 單位氧氣 (4.43 g O_2 /g $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 表 2 ㉔)，又硝化菌為自營菌 (autotrophs)，以無機碳 (鹼度) 為碳源，每氧化 1 單位氮氮需消耗 7.14 單位鹼度 (7.14 g CaCO_3 /g $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 表 2 ㉔)，但反硝化反應每還原 1 單位硝酸鹽氮可產生 3.57 單位鹼度 (3.57 g CaCO_3 /g $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 表 2 ㉔)，故 AO 程序處理都市污水每去除 1 單位氮僅需消耗 3.57 單位鹼度 (3.57 g CaCO_3 /g $\text{NH}_4^+\text{-N}$)，一般都市污水鹼度約為 200 mg CaCO_3 /L，故鹼度是足夠的；若廢水鹼度不足，則需添加重碳酸鹽 (bicarbonate) 如碳酸氫鈉 (小蘇打)。

相較於硝化菌，反硝化菌 (denitrifiers) 屬於異營菌 (heterotrophs) 其電子供體和電子受體分別為有機碳和硝酸鹽，每還原 1 單位硝酸鹽氮需消耗 4.41 單位 BOD (4.41 g BOD/g $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 表 2 ㉔)，若進流水 BOD 足夠反硝化菌所需、且有餘，則有氧槽中的好氧異營菌 (aerobic heterotrophs) 可氧化所剩的 BOD；反之，若進流水 BOD/N 太低，致使反硝化反應有機碳不足，則需額外添加有機碳 (如甲醇)，以利硝酸鹽還原為氮氣。AO 程序中硝化液迴流比 R^2 (圖 4) 對出流水硝酸鹽影響極大，但 R^2 的變化對其

他的設計結果影響很小。典型的 R^2 值範圍是 4~6，如此，約有 80%~86% 的氮可被去除 (Rittmann and McCarty, 2020)。

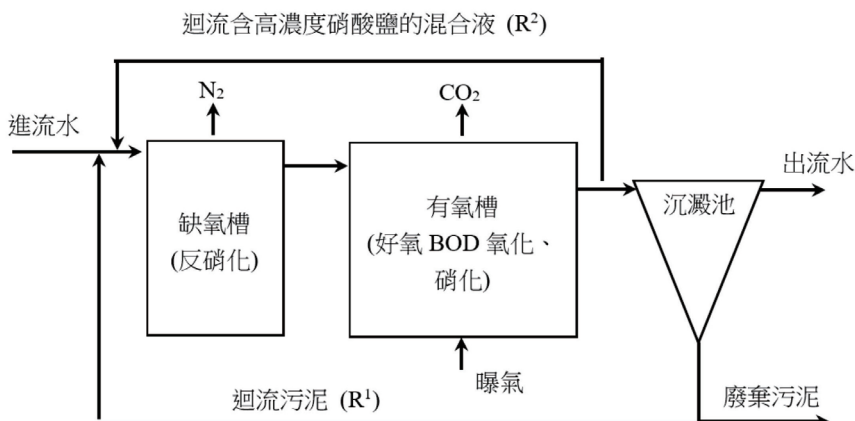


圖 4 AO 系統示意圖

AO 系統不但營運成本高 - 能耗費高 (曝氣、迴流硝化液和污泥)，且需藥品費 (如額外添加碳源)，而且還會產生溫室氣體一氧化二氮 (N_2O)，導致全球暖化更嚴峻。Winkler and Straka (2019) 指出通過監測和控制可優化硝化 / 反硝化，達到降低能耗和藥品的需求；雖如此，新穎的生物除氮技術如低耗能的亞硝化 (nitrification) 反應 ⑭⑦④ / 反亞硝化 (denitrification) 反應 ⑤⑥⑧ 和更節能的部分亞硝化 (partial nitrification) / 厭氧氨氧化 (anammox) 反應 ⑤⑬⑫，為目前最具前瞻性的替代方案。

五、亞硝化 / 反亞硝化 (Nitrification/Denitrification)

反硝化菌以亞硝酸鹽或硝酸鹽為電子受體，如前述，完全硝化需消耗 $4.43 \text{ g O}_2/\text{g N}$ ，而亞硝化只需 $3.27 \text{ g O}_2/\text{g N}$ (表 2 ㉔)；因此，亞硝化可以節省約 25% 的曝氣成本。此外，反亞硝化速率比反硝化快 1.5~2 倍，且有機碳消耗量 ($2.74 \text{ g BOD/g NO}_2\text{-N}$, 表 2 ㉔) 約可減少 40%。在污泥產量方面，亞硝化 ($0.09 \text{ g biomass/g N}$) / 反亞硝化 ($0.73 \text{ g biomass/g N}$) 與硝化 ($0.11 \text{ g biomass/g N}$) / 反硝化 ($1.08 \text{ g biomass/g N}$) 相比，分別減少了 ~21%/~33% (依據表 2 ㉔㉕㉖㉗計算)。

亞硝化 - 反亞硝化程序也已全面開發和實施，主要應用於側流處理，其流程有：BABE[®] (biological augmentation batch enhanced)，序批式反應槽 SHARON[®] (stable reactor system for high ammonia removal over nitrite)；Metcalf & Eddy (2014) 表 15-5 提供了這些程序的流程圖和相關的詳細資料。

亞硝化 / 反亞硝化 (短程硝化 / 短程反硝化) 主要的設計參數是污泥停留時間 (sludge retention time, SRT, d) 和氨氮體積負荷率 (ammonium-N loading rate, ANL, kg N/m³-d)。然而，短程生物除氮的關鍵控制因子為抑制亞硝酸鹽氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 且同時富集氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB)。許多不同策略可達成此目的，包括：交替缺氧和有氧、控制污泥停留時間、階梯式進料和間歇曝氣 (Gu *et al.*, 2018; Erdirencelebi and Koyuncu, 2017)、游離氨抑制、和游離亞硝酸抑制，其中後 2 種抑制效果取決於反應槽的 pH 值。間歇曝氣已廣泛應用於廢水處理廠，與傳統 BNR (硝化 / 反硝化) 相比，除氮效果好且節能效果佳 (Sun *et al.*, 2017)。NOB 活性在從缺氧狀態轉變為有氧條件後，會經歷一遲滯期 (Kornaros *et al.*, 2010)，且間歇曝氣致使溶氧 (DO) 降低，這控制方法可有效抑制 NOB 生長；同時，Blackburne *et al.* (2008) 也指出 AOB 的 DO 親和力大於 NOB，因此在低溶氧條件下操作，可使 NOB 生長最小化。但在低溶氧時，短程生物除氮易產生溫室氣體 N₂O，這溫室氣體的產生抵消了能源消耗減少帶來的優勢 (Massara *et al.*, 2017)。

六、部分亞硝化 / 厭氧氨氧化 (Deammonification)

亞硝化 / 反亞硝化的進一步節能改進是將部分亞硝化與厭氧氨氧化結合使用 (partial nitrification with anammox (PNA)，又稱 deammonification、部分短程硝化 / 厭氧氨氧化)，如圖 5 (a) 所示。厭氧氨氧化菌使用亞硝酸鹽 (亞硝酸鹽由 AOB 產生) 作為電子受體將氨直接氧化為氮氣。在目前的應用中，部分 (大約一半) 的氨被 AOB 氧化成亞硝酸鹽，剩下的一半被厭氧氨氧化菌氧化；故 PNA 僅需消耗 1.75 g O₂/g N，對比 AO 程序，可節省能耗 >60%。厭氧氨氧化菌和 AOB 皆是自營菌，因此 PNA 需要無機碳為碳源。依據表 2 ②和③計算，PNA 每去除 1 g N 需要消耗 2.10 g 鹼度 (2.10 g CaCO₃/g N)。迪化污水處理廠總側流水 TKN 75 mg/L，計算 PNA 需消耗鹼度 158

mg/L as CaCO_3 ，又為緩衝生物處理系統 pH，需要鹼度 ~ 70 mg/L as CaCO_3 ，故總鹼度需要濃度為 230 mg/L as CaCO_3 ，遠低於總側流水鹼度 420 mg/L as CaCO_3 ；以此水質數據推估，則無需額外添加鹼度。

與傳統 BNR 相比，PNA 的主要優點是：1. 不需要有機碳；PNA 完全自營除氮，2. 曝氣能量減少約 60%，3. PNA 污泥產量 0.11 g biomass/g N，與 AO 程序相比，污泥產量減少約 90%（依據表 2 ㉔㉕㉖㉗計算），以及 4. 降低 CO_2 和潛在的 N_2O 排放，因為這 2 種氣體都不會在厭氧氨氧化代謝中產生 (Kartal *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2016)。

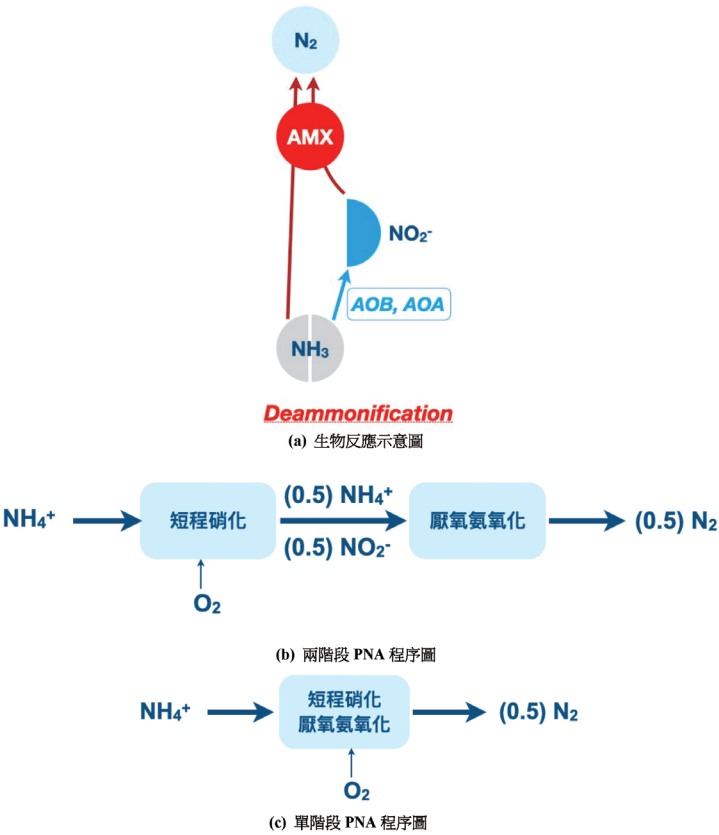


圖 5 部分短程硝化厭氧氨氧化 (PNA)

Cao *et al.* (2017) 和 Lackner *et al.* (2014) 統計指出，有超過 200 座的污水處理廠已成功地使用 PNA，主要是針對水溫 $>25^{\circ}\text{C}$ 、低 COD/N (<1 g COD /g N) 且高氨氮

濃度 (500~1500 mg N/L) 的污水。PNA 程序可以設計為單階段或 2 個階段。在 2 階段程序 (圖 5 (b))，約一半的氨被 AOB 氧化成亞硝酸鹽，所得亞硝酸鹽和剩餘的氨進入 anammox 反應槽。第一階段是一個亞硝化反應槽，由於側流水溫度較高，致使 AOB 比 NOB 有更高的生長速率 (Lackner *et al.*, 2014; Hellinga *et al.*, 1998)。在隨後的厭氧氨氧化反應槽中，由於缺氧，有利於 anammox 菌生長，而不利於 AOB 和 NOB 生長。單階段 PNA (圖 5 (c))，亞硝化和厭氧氨氧化結合在一個反應槽中，條件因生物膜梯度而異，例如：移動床生物膜反應槽、顆粒污泥和旋轉生物接觸槽 (Lackner *et al.*, 2014)，生物膜的外層含有產生亞硝酸鹽的 AOB，內層為缺氧或厭氧狀態，致使 anammox 在內層中進行厭氧氨氧化反應。側流 PNA 是一種低能耗方法，應用於側流處理可以減少氮迴流至處理廠前端。然而，由於側流水氨氮和磷酸鹽濃度高，亦適合通過物理 / 化學方法或微生物電化學電池回收氮。

由於 PNA 成功地應用於側流處理，且有顯著的節能減碳效果，雖然因一些關鍵差異使主流處理面臨挑戰，但人們對 PNA 應用於主流處理仍有莫大的期望，並有積極的作為。針對主流處理的差異和挑戰，Winkler and Straka (2019) 整理了相對應之解決方法：

1. COD/N 比率較高，導致異營菌生長過度，因此不選擇生長較慢的厭氧氨氧化菌。針對此，可以在 PNA 處理之前預先除碳，以降低 COD/N 比例。
2. 氨負荷太低，限制了厭氧氨氧化菌和 AOB 的生長和富集，這可以使用膜生物反應槽或生物膜 / 顆粒系統以貯留更多的生物質，以解決因低水溫及低氨氮濃度致使厭氧氨氧化菌活性降低的問題 (Laureni *et al.*, 2016)。
3. 溫度較低時，較不利於厭氧氨氧化菌和 AOB 的生長，但利於 NOB 的生長，可以通過不涉及溫度的機制來抑制 NOB 生長，如控制 DO、多段進水和間歇曝氣 (Erdirencelebi and Koyuncu, 2017)。
4. 主流處理氨的排放標準值遠低於側流處理的排放值 (Cao *et al.*, 2017)；採用嚴謹的程序控制可以克服此障礙 (Jiang *et al.*, 2018)。

藉由以上所述的解決方法，已有研究實驗證明 PNA 程序可成功地應用於主流處理 (Cao *et al.*, 2017)。

目前奧地利的 Strass 污水處理廠和新加坡的樟宜污水處理廠已運行 PNA 程序於主流處理 (表 3)。Strass 污水處理廠進流水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 15~40 mg/L、COD/N 9.2 以 DEMON 側流處理的厭氧氨氧化顆粒植種於主流處理系統，並以水力旋流器選擇厭氧氨氧化顆粒將其保留在系統；應用間歇曝氣可穩定抑制 NOB (Wett *et al.*, 2015)。樟宜污水處理廠採用多段進水活性污泥法 (step feeding activated sludge)，進流水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 31 mg/L、COD/N ~7，以交替有氧 / 缺氧條件來抑制 NOB，雖然該廠因氣候緣故，污水溫度可維持在 30℃ 左右，且污泥富含厭氧氨氧化菌，但經由氮平衡分析，發現厭氧氨氧化比反硝化僅多占 10.4% (曹 2017)。表 3 顯示 Strass 污水處理廠和樟宜污水處理廠應用 PNA 程序所得操作參數，水力停留時間分別為 5.6 和 5.7 h、氮體積負荷率 (nitrogen loading rate, NLR) 分別為 0.19 和 0.17 kg N/m³/d、總氮去除率則分別為 82 和 88%。Winkler and Straka (2019) 指出這些處理廠證明了主流 PNA 的潛力，但其為特例，仍然需要進一步了解才能廣泛應用。

表 3 PNA 程序應用於實廠的設計操作參數及結果

污水處理廠	Strass (奧地利)	樟宜 (新加坡)
PNA 程序	單段 one stage	多段進水
池體積 (m ³)	10,460	56800
HRT (h)	5.6	5.7
水溫 (°C)	9-15	30
pH	NA	6.5-7.3
進流水 (mg/L, C/N)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 15-40 COD/N 9.2	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 30.8 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 0.4 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 0.7 COD/N ~7
NLR (kg N/m ³ /d)	0.19	0.17
NRR (kg/m ³ /d)	0.15	0.15
總氮去除率 (%)	82	88
出流水 (mg/L)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 2.7 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 2.0 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 1.9	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 1.7 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 1.2 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 1.1

註：NLR: 氮體積負荷率 (nitrogen loading rate)。NRR: 氮體積去除率 (nitrogen removal rate)

七、完全氨氧化 (COMAMMOX)、厭氧甲烷氧化 (N-damo)、硫酸鹽還原自營反硝化硝化一體化 (SANI)

Daims *et al.* (2015) 和 van Kessel *et al.* (2015) 同時發現了能夠完全氧化氨的微生物 ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$; complete ammonia oxidation, COMAMMOX), Dimitri Kits *et al.* (2017) 指出完全氨氧化菌對氨表現出極高的親和力, 若 comammox 產生硝酸鹽, 則不利於 PNA 程序。然而, Dimitri Kits *et al.* (2017) 也指出其早期研究結果顯示 Comammox 在亞硝酸鹽氧化方面效率不高, 其功能如氨氧化菌, 此外, 推測 Comammox 可以將硝酸鹽異化還原為亞硝酸鹽, 這有利於 Anammox 系統。

最新研究顯示, 主流厭氧氨氧化可與氨氧化古細菌 (ammonium oxidizing archaea, AOA) 或硝酸鹽依賴型厭氧甲烷氧化 (nitrate-dependent anaerobic methane oxidizing, N-damo) 古細菌結合。AOA 功能和 AOB 一樣, 可將氨氧化成亞硝酸鹽, 但它們對氨和氧具有更高的親和力 (Limpiyakorn *et al.*, 2013), 因此, 可能更適用於主流 PNA。N-damo 可以用甲烷作為電子供體將硝酸鹽還原為亞硝酸鹽, 這可能為 Anammox 提供比 AOB 更可靠的亞硝酸鹽供應, 並且不需要抑制 NOB (van Kessel *et al.*, 2018)。N-damo 所需甲烷可以來自有機物的污水厭氧處理或污泥厭氧消化, 如此將減少能量回收; 但如果與厭氧氨氧化結合使用, 與傳統 BNR 相比, 曝氣能量仍會降低。此外, 甲烷的純化處理和氣提 (將溶解的甲烷轉化為氣體) 是成功應用的潛在瓶頸 (Winkler *et al.*, 2015)。除了亞硝酸鹽外, 研究發現小分子有機物、硫酸錳和鐵 (III) 亦可為厭氧氨氧化的電子受體 (Li *et al.*, 2017), 使得厭氧氨氧化的應用更寬廣。

除厭氧氨氧化外, 另一種自營除氮技術是硫酸鹽還原、自營反硝化、硝化一體化 (sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated, SANI)。SANI 技術已在香港實施, 其中因廁所用海水沖洗, 導致污水中硫酸鹽濃度高 (500 mg S/L)。有機碳以硫酸鹽為電子受體氧化 (而不以能耗密集型曝氣), 因此形成的硫化物用於將硝酸鹽 (來自硝化反應槽) 還原為氮氣 (Wang *et al.*, 2009)。

八、結語

所有生物除氮技術都有其優點和缺點，它們不是相互排斥的，如處理高氮廢水的程序可以依序串連接低氮廢水處理程序。若僅以一程序（如 AO 程序 - 圖 4、PNA 程序 - 圖 5）生物除氮系統通常會節省初設成本（capital cost），但它可能不如結合 2 種或以上不同程序（如 PNA 程序串連 AO 程序）那麼省能或穩定。展望未來，生物除氮需要從高耗能的硝化 / 反硝化轉變為下一代新穎技術。污水處理以「部分短程硝化 / 厭氧氨氧化」Deammonification 程序，可高效節能除氮，且能穩定操作，符合環保法規更嚴格的氮排放標準。

參考文獻

- 曹業始 (2017) 200,000 m³/d 主流部分短程硝化和氨氮厭氧氧化：反應器構型，運行和與傳統的生物脫氮工藝的比較。污水處理廠提標改造高級研討會 9 月 16-19 日 2017。鑫江溫德姆酒店，青島。
- Cao, Y., M.C.M. van Loosdrecht, G.T. Daigger (2017) Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies. *Appl Microbiol Biotechnol*, 101:1365-1383.
- Blackburne, R., Z. Yuan, J. Keller (2008) Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, 19:303-312.
- Daims, H. *et al.* (2015) Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria. *Nature*, 528:504-509.
- Dimitri Kits, K. *et al.* (2017) Kinetic analysis of a complete nitrifier reveals an oligotrophic lifestyle. *Nature*, 549:269-272.
- Erdirencelebi, D., S. Koyuncu (2017) Operational strategies and environmental conditions inducing aerobic denitrification in short-cut biological nitrogen removal at side-line treatment. *J Environ Sci Heal Part A*, 52:607-615.

- Ettwig, K. F. *et al.* (2010) Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature*, 464:543-548.
- Griffin, B. M., J. Schott, B. Schink (2007) Nitrite, an electron donor for anoxygenic photosynthesis. *Science*, 316:1870-1870.
- Gu, J., Q. Yang, Y. Liu (2018) A novel strategy towards sustainable and stable nitrification-denitrification in an A-B process for mainstream municipal wastewater treatment. *Chemosphere*, 193:921-927.
- Jiang, H., G. Liu, Y. Ma, X. Xu, J. Chen, Y. Yang, X. Liu, H. Wang (2018) A pilot-scale study on start-up and stable operation of mainstream partial nitrification-anammox biofilter process based on online pH-DO linkage control. *Chem Eng J*, 350:1035-1042.
- Hellenga, C., A. Schellen, J. Mulder, M.C.M. van Loosdrecht, J. Heijnen (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci Technol*, 37:135-142.
- Kartal B., J.G. Kuenen, M.C.M. van Loosdrecht (2010) Sewage treatment with Anammox. *Science*, 328:702-703.
- Kartal, B. *et al.* (2011) Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. *Nature*, 479:127-130.
- Konneke, M. *et al.* (2005) Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon. *Nature*, 437:543-546.
- Kornaros M, S.N. Dokianakis, G. Lyberatos (2010) Partial nitrification/ denitrification can be attributed to the slow response of nitrite oxidizing bacteria to periodic anoxic disturbances. *Environ Sci Technol*, 44:7245-7253.
- Kuypers, M.M.M., H.K. Marchant and B. Kartal (2018) The microbial nitrogen-cycling network. *Nature Reviews Microbiology*, 16:263-276.

- Lackner, S., E.M. Gilbert, S.E. Vlaeminck, A. Joss, H. Horn, M.C.M. van Loosdrecht (2014) Full-scale partial nitrification/Anammox experiences - an application survey. *Water Res*, 55:292-303.
- Laureni, M., P. Falås, O. Robin, A. Wick, D.G. Weissbrodt, J.L. Nielsen, T.A. Ternes, E. Morgenroth, A. Joss (2016) Mainstream partial nitrification and anammox: long-term process stability and effluent quality at low temperatures. *Water Res*, 101:628-639.
- Li, X., Y. Huang, H. Liu, C. Wu, W. Bi, Y. Yuan, X. Liu (2017) Simultaneous Fe (III) reduction and ammonia oxidation process in Anammox sludge. *J Environ Sci*, 64:42-50.
- Limpiyakorn, T., M. Fühacker, R. Haberl, T. Chodanon, P. Srithep, P. Sonthiphand (2013) AmoA-encoding archaea in wastewater treatment plants: a review. *Appl Microbiol Biotechnol*, 97:1425-1439.
- Ma, B., S. Wang, S. Cao, Y. Miao, F. Jia, R. Du, Y. Peng (2016) Biological nitrogen removal from sewage via Anammox: recent advances. *Bioresour Technol*, 200:981-990.
- Massara, T.M., S. Malamis, A. Guisasola, J.A. Baeza, C. Noutsopoulos, E. Katsou (2017) A review on nitrous oxide (N₂O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water. *Sci Total Environ*, 596-597:106-123.
- Metcalf & Eddy (2014) *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition, McGraw-Hill, New York.
- Risgaard-Petersen, N. et al. (2006) Evidence for complete denitrification in a benthic foraminifer. *Nature*, 443:93-96.
- Rittmann, B.E., P.L. McCarty (2020) *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. Second Edition, McGraw-Hill, New York.
- Rockström, J. et al. (2009) A safe operating space for humanity. *Nature*, 461:472-475.
- Stocker, T. F. et al. IPCC (2013) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Cambridge Univ. Press, 2013).

- Sun, Y., Y. Guan, M. Pan, X. Zhan, Z. Hu, G. Wu (2017) Enhanced biological nitrogen removal and N_2O emission characteristics of the intermittent aeration activated sludge process. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 16:761-780.
- Thompson, A. W. et al. (2012) Unicellular cyanobacterium symbiotic with a single-celled eukaryotic alga. *Science*, 337:1546-1550.
- van Kessel, M.A. et al. (2015) Complete nitrification by a single microorganism. *Nature*, 528:555-559.
- van Kessel, M.A.H.J., K. Stultiens, M.F.W. Slegers, S.G. Cruz, M.S.M. Jetten, B. Kartal, H. Op den Camp (2018) Current perspectives on the application of N-damo and anammox in wastewater treatment. *Curr Opin Biotechnol*, 50:222-227.
- Wang, J., H. Lu, G. Chen, G.N. Lau, W.L. Tsang, M.C.M. van Loosdrecht (2009) A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment. *Water Res*, 43:2363-2372.
- Winkler, M.H., K.F. Ettwig, T.P.W. Vannecke, K. Stultiens K, A. Bogdan, B. Kartal, E.I.P. Volcke (2015) Modelling simultaneous anaerobic methane and ammonium removal in a granular sludge reactor. *Water Res*, 73:323-331.
- Winkler, M.K.H., L. Straka (2019) New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. *Curr Opin Biotechnol*, 57:50-56.