

以含有固定化氨氣菌及硫化菌之流體化床式生物反應器進行氨氣及硫化
氫去除之研究

Removal of Ammonia and Hydrogen Sulfide Emissions by the Fluidized-bed Biological Reactor
Packed with Immobilized Ammonia Oxidizer and Sulfur-oxidizing Bacteria

計畫編號：NSC-87-2218-E-009-011

執行期間：86/08/01 - 87/07/31

主持人：黃志彬 交通大學環境工程研究所教授

一、中文摘要（關鍵詞：生物濾床、
固定化菌體、硫化氫、氨氣）

硫化氫及氨氣是一種臭味強、有毒且無色的氣狀污染物。硫化氫與氨氣常由畜殖場、皮革工業、廢水處理廠及紙漿人纖業所產生。生物處理技術已被證實對氣狀污染物去除的成效，不但去除效率高且處理費用相當便宜。本實驗室所發展之除臭系統，係將經硫化氫、氨氣馴化後之除臭菌（*Pseudomonas putida* 及 *Arthrobacter oxydans*），混入褐藻膠鈉製成固定化菌體，填入兩種流體化床式生物反應器，並通入不同混合比例的硫化氫及氨氣進行連續操作。結果顯示高濃度的氨氣及硫化氫皆會降低硫氧化菌 *Pseudomonas putida* 的代謝能力，而高濃度的硫化氫，則會抑制硝化菌 *Arthrobacter oxydans* 代謝氨氣的能力。並於低濃度下(5~10 ppm H₂S及NH₃)生物反應器將可達到100 %的去除效率。本計劃的研究目標乃發展出一套生物反應器，以徹底解決各種產業所產生之硫化氫及氨氣的臭味問題。

英文摘要（Keyword words：biofilter, immobilized cell, hydrogen sulfide, ammonia gas.）

Hydrogen sulfide (H₂S) and ammonia (NH₃) is highly odorous, toxic, and colorless air pollutants. Considerable amounts of hydrogen sulfide and ammonia gas are produced in association with industrial processes, such as livestock farms, leather tannery, food processing, wastewater treatment, as well as paper and pulp manufacturing. Biotreatment has been proven

to be an affective and inexpensive method for removing air pollutants. Hence, we developed a particular degas system. First, two speccies, *Pseudomonas putida* and *Arthrobacter oxydans*, isolated from pig feces acclimated with either hydrogen sulfide gas or ammonia gas or both. Then, we mixed cells with 4 % alginate solution to process immobilization. These immobilized cells were packed into two kinds of the fluidized-bed biological reactors. The reactors were supplied by different ratios of H₂S/NH₃ mixture gas and then were operated continuously. The results show that the H₂S removal efficiency of the biofilter is significantly affected by high concentrations of H₂S and NH₃. The NH₃ removal efficiency of the biofilter is found unaffected by high NH₃ concentration, but it will be hindered by high concentration of H₂S. The aim of this study is to create a biological filter with high efficiency and to establish an economic and practicable way to resolve odor emission.

二、計畫緣由及目的

傳統上處理氣狀污染物的方法有水洗塔、活性炭吸附、化學洗滌塔及焚化法等物理化學方法，一般工業排放的廢氣以傳統的處理方法即可達到不錯的處理效果，但無法兼顧到去除效率及經濟上的平衡。生物濾床結合了活性炭吸附、水洗效果及氧化作用，依臭味物質的化學活性及生物降解性，生物濾床將可達到 80 %~100 %的去除效率，且控制成本較其他處理方式低廉[1]，而且不須再經二次處理。對於

台灣為數眾多的中小企業，如皮革工業、畜殖場、食品加工業等所排放的廢氣，如氨氣或硫化氫，生物濾床法將是兼具效率以及經濟的最佳操作方法。本研究乃針對硫化氫及氨氣兩種臭味氣體進行生物處理，首先，乃將篩選出的除臭菌以硫化氫和氨氣馴養後製成固定化菌體，將之填入生物反應器中，進行去除效率、基質抑制、代謝產物及去除特性等研究，以評估此生物技術應用於除臭之可行性。

三、研究方法

3-1 硫化菌及氨氣菌的篩選

取風乾豬糞或糞尿處理場污泥、養豬場附近之土壤，加入適量之無菌水混合後離心，抽取懸浮液 1 ml，加入自製培養基並通入硫化氫或氨氣進行馴養，直至優勢菌種出現。

3-2 菌體的固定化

配製 4 % 之褐藻膠鈉溶液，置入滅菌釜中進行滅菌。將篩選出的除臭菌加入已滅菌的褐藻膠鈉溶液中混合均勻。於無菌操作台內將此混合液以針筒或 tip 藉由重力的方式滴入 4 % (w/w) 的氯化鈣溶液中，經五小時的硬化後將其拿出以無菌水沖洗，形成機械強度佳的固定化菌體。

3-3 生物反應器裝置

本研究所使用之生物反應器分成流體化床式及半流體化床式形式兩種形式，如圖一所示。半流體化床式生物反應器是將固定化細胞填入一直徑為 60 mm 之玻璃管柱，並由底部通入進流氣體。玻璃管上開有四個採樣孔（兩兩間隔為 12.5 cm）以方便量測硫化氫及氨氣的濃度。由氣體鋼瓶提供進流硫化氫及氨氣，利用空氣壓縮機混入空氣稀釋至操作濃度，以流量計控制個別出流流量，並於空氣壓縮機出流端接一濾膜，濾除進流空氣中的微生物。利用蠕動幫浦將營養液由儲存槽抽至反應器頂端並灑入反應器內，以提供微生物之營養，並使固定化細胞維持溼潤狀態，最後再迴流至儲存槽。基質將由氣相擴散至固定化細胞中，而予以去除；流體化床式生

物反應器則將適量的固定化細胞填入一高 60 cm 直徑 6 cm 之玻璃管柱，並加入無菌水至一固定高度，通入混合氣體（進流氣體濃度的配製與半流體化床式生物反應器稀釋方式相同），使固定化細胞呈懸浮狀態。基質將傳輸至液相再進入固定化細胞達到去除的目的。

3-4 以流體化床式生物反應器進行氨氣及硫化氫的去除

將馴養完成的硝化菌 *Arthrobacter oxydans* 及硫氧化菌 *Pseudomonas putida* 製成共固定化菌體，並填入流體化床式生物反應器，分別通入 1:1(60 ppm:60 ppm)；2:1(60 ppm:120 ppm)；1:2(120 ppm:60 ppm)之硫化氫/氨氣混合氣體。

3-5 分析方法

硫化氫及氨氣之進出流氣體濃度以 Single Point Monitor(MDA Scientific, USA) 及檢知管量測。以檸檬酸鈉將固定化菌體溶解進行菌數及產物分析。以 IC(Dionex 4500 i)量測溶液中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NO_2^- 的濃度； NH_4^+ 及 S^{2-} 各別以離子電極測得其濃度；總有機氮以凱式法測得；元素硫、 SO_3^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 則以滴定法測定之。

四、結果與討論

4-1 流體化床式生物反應器於連續操作下之去除效率

填充單一菌種的固定化細胞之生物反應器，對於低濃度硫化氫及氨氣(5-10 ppm) 的去除效率將可達到 100 %。以共固定化細胞同時去除硫化氫及氨氣之去除率與時間的關係如圖二所示。操作的前 7 天硫化氫/氨氣混合比例為 1:1，第 8 至 14 天混合比例變成 1:2，第 15 至 21 天混合比例則是 2:1。當混合比例為 1:1 時，硫化氫及氨氣的去除率將隨著時間逐漸增加，其中氨氣的去除效率將可以達到 98.5 %。曾有文獻指出，當硝化菌 *Arthrobacter sp.* 與其它異營性微生物同時存在，則會增進 *Arthrobacter sp.* 的去除能力[2]。於相同的條件下共固定化細胞對於氨氣的去除效率

將優於以純菌 *Arthrobacter oxydans* 來去除氨氣。圖三為操作 7 天後共固定化細胞以掃描式電子顯微鏡 (SCM) 觀察的結果。當混合比例變成 1:2 時，高濃度的氨氣 (120 ppm) 將會降低硫化菌的活性，而使得硫化氫的去除率在第 14 天降至 90%，並量測系統的 pH 值，發現有酸化的情形 (pH 值為 5.8)。由於 *Pseudomonas putida* 的活性降低，而使得代謝硫化氫的能力變差。當混合比例變成 2:1 時，高濃度的硫化氫 (120 ppm) 將會抑制硫化菌及硝化菌的代謝能力。由於異營性硫化菌代謝硫化氫僅只是一種解毒過程[3]，因此高濃度硫化氫將會影響硫化氫的去除效率。若要同時有效去除硫化氫及氨氣，就必須將硫化氫的進流濃度控制在 120 ppm 以下。

4.2 產物分析

於各種混合比例下其代謝產物如表一及表二所示。於表一中，當氨氣的進流濃度為 120 ppm，其中 SO_3^{2-} 的百分比將由 10.0% 增加至 20.9%。由於此時系統有些微的酸化情形 (pH 值為 5.8)，減低了 *Pseudomonas putida* 去除硫化氫的活性，因而造成了 SO_3^{2-} 的累積。當硫化氫/氨氣混合比為 2:1 時，高濃度的硫化氫將抑制 *Pseudomonas putida* 的活性，而造成系統中 S^{2-} 的累積 (由 9.4% 增至 20.0%)，而過多 S^{2-} 的累積將進一步抑制 *Arthrobacter oxydans* 的活性，導致氨氣去除率的降低。從表二可看出氨氣進流濃度為 60 ppm 時，各項代謝產物的比例及濃度大致相同，可是當進流濃度提高至 120 ppm 時，大量的 NO_2^- 將累積在系統中，而此酸性代謝產物的累積，會造成系統的酸化，而抑制硫化菌的活性，導致硫化氫的去除效率下降。

4.3 動力分析

由圖四可看出低濃度的氨氣 (60 ppm) 並不會影響硫化氫 (5-60 ppm) 的去除效率，但是高濃度的氨氣 (120

ppm) 則將會抑制硫化菌的活性。從圖中迴歸直線的斜率及截距，進流 0 或 60 ppm 之氨氣其飽和常數 (K_s) 為 45.7 ppm，最大去除效率 (V_m) 為 1.36 (g-S/day/kg-bead)；而進流 120 ppm 之氨氣其 K_s 及 V_m 分別為 49.6 ppm 及 1.36 (g-S/day/kg-bead)。一般來講飽和常數 (K_s) 越小，基質與酵素的親和力將越高[4]，由此可知高濃度的氨氣將會影響系統的去除效率。

五、結論及建議

5-1 結論

1. 填充單一菌體 *Pseudomonas putida* 或 *Arthrobacter oxydans* 之流體化床式生物反應器分別對低濃度硫化氫及氨氣 (5-10ppm) 之去除率可達 100%。
2. 填充 *Pseudomonas putida* 之生物反應器，其主要代謝產物為元素硫。而元素硫不會造成系統的酸化，乃最大的優點。而此硫化菌代謝硫化氫乃是一種解毒過程，故此系統可有效地去除低濃度的硫化氫。
3. 共固定化菌體 (*Pseudomonas putida* 及 *Arthrobacter oxydans*) 反應器去除硫化氫及氨氣時，氨氣的存在並不會影響硫化氫的去除效果，但高濃度的硫化氫及氨氣將會影響硫化氫的去除效果，且高濃度的硫化氫亦會降低氨氣的去除效率。
4. 半流體化床式生物反應器填充共固定化菌體，可以同時有效去除硫化氫及氨氣，為一高效率且經濟的處理方法。

5-2 建議

1. 於未來的研究方向應朝如何增進反應器的去除效率方面著手，並解決各項工程上的問題，減低設備費、操作費以及縮小用地面積等問題。
2. 本計劃對於反應器的各項處理效率評估為期太短，未來應對此反應器作一年以上的長期的測試，以滿足實場連續操作的需要。

3. 由於此計劃乃於實驗室中完成，使用的菌種為經過篩選的純菌，對於所產生的問題較單純且易於控制，然而於實際的處理廠中可能無法一直維持單一菌種，可能受其它的菌種或真菌污染，因此未來的研究必須考慮到雜菌對去除效果的影響，以混合培養的方式營造實場的環境，進行去除效率的評估。

參考文獻

- [1] Bohn, H., "Consider Biofiltration for Decontaminating Gases," *Chem. Eng. Prog.*, **88**, 35-40. 1992.
- [2] Prosser, J. I. "Autotrophic nitrification in bacteria." *Adv. Microb. Physiol.* **30**, 125-181. 1989.
- [3] Cho, K.S., Hirai, M., and Shoda, M. "Degradation of Hydrogen Sulfide by *Xanthomonas* sp. Strain DY44 Isolated from Peat." *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 1183-1189. 1992.
- [4] Chung, Y.C., Huang, Chihpin, and Tseng, C.P. "Removal of Hydrogen Sulphide by Immobilized *Thiobacillus* sp. Strain CH11 in a Biofilter." *J. Chem. Technol. Biol.* 1997 (in press)

圖表

表一 硫化氫的代謝產物

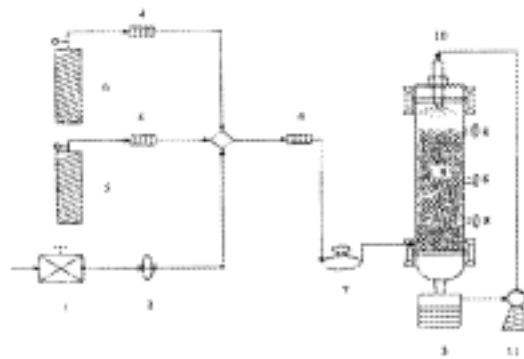
Mixture Ratio (ppm/ppm)	SO ₄ ²⁻ Produced (g-S/kg-bead)	SO Produced (g-S/kg-bead)	SO ₃ ²⁻ Produced (g-S/kg-bead)	S Produced (g-S/kg-bead)
1:1*	0.29 (20.9%)	0.83 (59.7%)	0.14 (10.0%)	0.13 (9.4%)
1:2	0.16 (11.9%)	0.75 (56.0%)	0.28 (20.9%)	0.15 (11.2%)
2:1	0.37 (12.5%)	1.49 (50.2%)	0.51 (17.2%)	0.60 (20.0%)

*1:1 equals 60:60 (ppm/ppm)

表二 氨氣的代謝產物

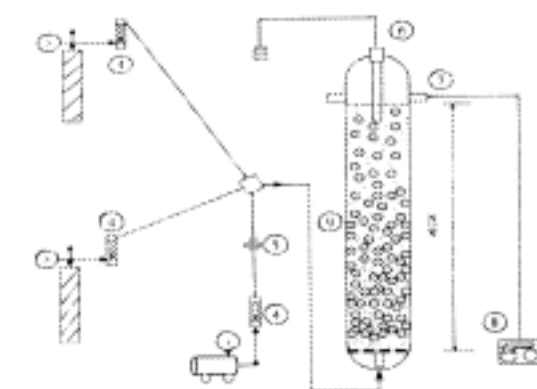
Mixture Ratio (ppm/ppm)	SO ₄ ²⁻ Produced (g-S/kg-bead)	SO Produced (g-S/kg-bead)	SO ₃ ²⁻ Produced (g-S/kg-bead)
1:1*	0.02 (2.3%)	0.78 (90.7%)	0.06 (7.0%)
1:2	0.05 (3.0%)	1.50 (89.3%)	0.13 (7.7%)
2:1	0.02 (2.4%)	0.75 (90.4%)	0.06 (7.2%)

*1:1 equals 60:60 (ppm/ppm)



1. Air compressor; 2. Air flow; 3. Stirrer tank; 4. Flow meter; 5. H₂S gas cylinder; 6. NH₃ gas cylinder; 7. Inlet chamber; 8. Sampling port; 9. Glass column; 10. Spray nozzle; 11. Peristaltic pump.

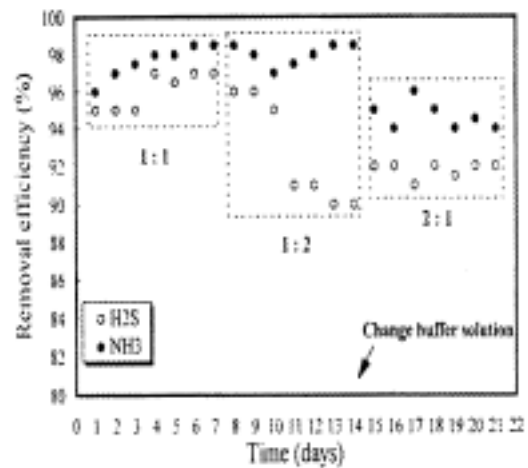
半流體化床式生物反應器



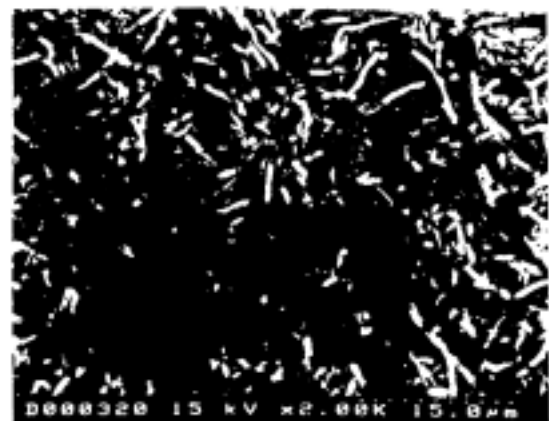
1. Air compressor; 2. H₂S gas cylinder; 3. NH₃ gas cylinder; 4. Flow meter; 5. Air flow; 6. pH meter; 7. Sampling port; 8. Detector; 9. Glass column.

流體化床式生物反應器

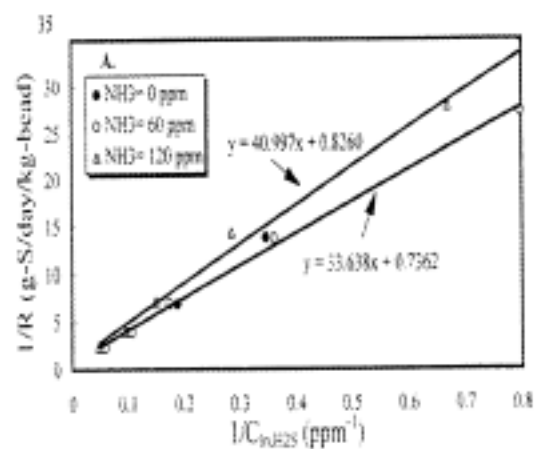
圖一 實驗裝置圖



圖二 各種比例的混合氣體之去除率與時間的關係



圖三 操作七天後其固定化細胞內之菌相示意圖



圖四 硫化氫降解之 1/R 與 1/Cin 關係