



電解技術快速去除廢水中的氮元素成份

劉台徽 譯

三洋電機成功開發出一套電解系統可以快速去除含有稀薄氮離子水溶液中的硝酸態氮的成份。現在已在各種產業的廢水處理及半導體製程中所用的純水製造設備上試用檢討中。本文針對這套電解系統的脫氮機構的特點做一說明。

背景

近年在湖泊沼澤內灣等封閉性水域內由於生活廢水和產業廢水中的氮和磷等營養鹽類使得藻類大量繁殖，是造成紅潮的原因(圖1)。因此，在各項環保法規的規範下，針對大規模集中的污染源以活性污泥

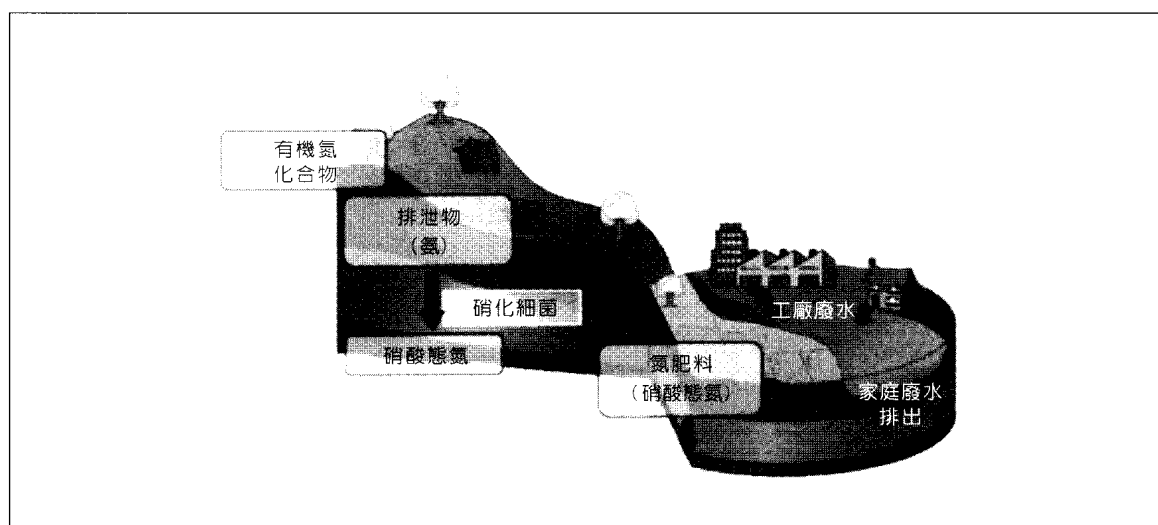
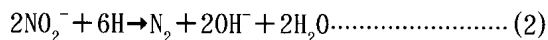
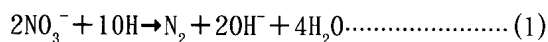


圖1 氮元素源污染的機構

法來做廢水處理。依封閉水域的排放基準，每日排放 50 噸廢水的企業雖有規定，但只是對 BOD（生物化學的需氧量）有所約制。氮元素的排放基準則依一般排放基準，排放水中的全氮量要在 120mg/l 以下。但是，現在正在檢討要將生氮量的排放基準降至 12mg/l 以下。

目前一些小規模的污水處理僅做 BOD 的分解處理，對硝酸鹽等氮元素成份幾乎未做處理。另外，在歐洲地區由於化學肥料和家畜的排泄物中的水溶性硝酸鹽滲入土壤後對地下水的污染是一個很深刻的問題（圖 1）。如果人不慎攝取到這些污染物，有可能會造成神經性障礙、癌症及嬰兒的先天的血液疾病等。因此，大家都希望能早點開發出高性能的硝酸態氮的去除技術。

硝酸態氮的去除方法一般是在厭氣的條件下以脫氮細菌進行生物分解，脫氮反應機構如下所示^[1]：



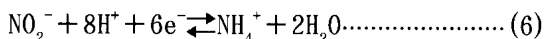
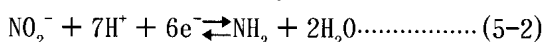
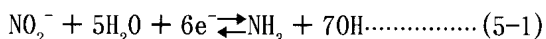
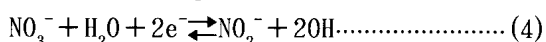
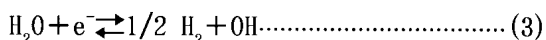
脫氮細菌大多是從屬營養細菌，繁殖時需要有機物質的供應。因此，在處理不含有機物質的無機系廢水時必需要添加甲醇作為氮元素的供應源，並且要設置厭氣型淨化槽才能進行硝酸態氮的生物分解反應。所以，生物分解法首先是設備投資經費的問題，再來是水溫及廢水中其他成分對細菌的影響及硝酸態氮的濃度等問題，都有待解決。生物分解法以外尚有離子交換法^[2]、薄膜分離法^[3]、觸媒法^{[4]~[7]}等物理化學的手法，但也都有經濟性的問題。

用電解法來處理含硝酸態氮廢水製程上比較簡單，設備規模對處理能力也比較大，且不需要補充 BOD 即可處理廢水。關於用電

解法來去除氮素的研究，有利用氨態氮素和次亞氯酸之間的氧化還原反應以電化學方法來脫氮，但是這些研究是在有高濃度的氯離子化合物的溶液中進行^{[8]~[10]}，對一般的排放廢水中低濃度污染物的處理並未有報導。本文所報導的電解法是以低濃度氯離子水溶液為對象，可以設置在現有的生物分解淨化槽的後段，期待將來可以普遍應用到廢水處理上。接下來，本文將針對三洋電機所開發成功的這套電解法去除硝酸態氮的廢水處理系統做說明。

本電解法的脫氮機構和特長

本電解法的脫氮機構如圖 2 所示。脫氮反應在一個電解槽內完成。在陰極上電解生成氫氣（H₂）和氫氧根離子（OH⁻），同時藉由高性能的觸媒反應將硝酸根離子經亞硝酸根離子還原成氨離子。其反應式如下所示：



陽極上電解生成氧氣（O₂）和氯離子（H⁺）

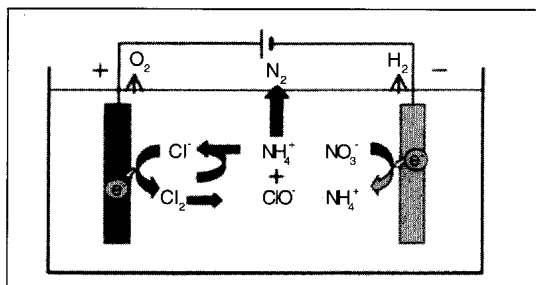
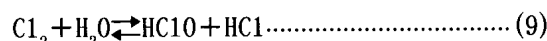
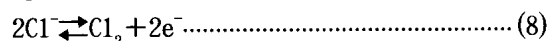
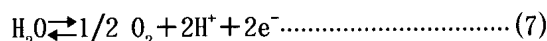
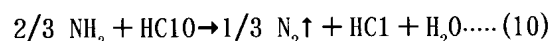


圖 2 電解脫氮的基本機構

如反應式(7)所示，同時也產生氯氣如反應式(8)，氯氣進一步在電極附近產生不均化分解反應，形成次亞氯酸和鹽酸，如反應式(9)所示。



陰極產生的氨氣和次亞氯酸在水溶液中進行氧化反應成 chloroamine 最後如反應式(10)形成氮氣後排放出去。



反應式(10)和不連續點氮處理法一樣，在(10)式反應中所形成的氯離子會在陽極上進行反應式(8)的反應，然後再進行反應式(9)形成次亞氯酸，然後再回到反應式(10)，如此形成一個循環。如(10)式分解去除1莫耳的氨氣需要1.5莫耳以上的次亞氯酸。這即前面所謂的不連續點，要將高濃度的氨水分解成氮氣需要高濃度的次亞氯酸。因此，以往用電解法來處理氨態氮素僅針對如海水內含有高濃度的氯離子的廢水系統為對象[8]~[10]。

針對這一點，新的電解法在陽極上持續電解注入次亞氯酸，陰極上進行氮的還原反應($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$)，然後兩電極上所形成的生成物進一步反應將廢水中的硝酸態氮分解去除。反應中使氮的氧化數在(8)、(9)、(10)三個反應式之間循環改變是靠觸媒的作用，結果可以將稀薄氯離子溶液中的硝酸態的氮元素轉變成氮氣由廢水中去除。本電解法的特點如下所示：

- (1) 利用電化學分解方式來進行分解反應，所以可以達到小型化的目的，可以搭配現用的合併淨化槽和單獨淨化槽，期待可以普遍應用到各種的廢水處理設備上。

- (2) 採用電解方式系統的維護管理簡單。不需要像生物分解的系統要補充BOD來源，另外對廢水的負荷變動及溫度變化等處理能力的對應上，系統的維護管理上比較簡單。

- (3) 不需要處理氨態氮氣，突破傳統的電解方式的困難點，可以處理低濃度的硝酸態氮素也可以處理有機態氮素。

主要技術

三洋電機的電解開發技術的突破是使用具有優良活性的觸媒的陰極材料，藉此可以提升硝酸態氮的還原特性，藉由電極構造的改良也可以促進次亞氯酸和活性氧所進行的氨態氮的脫氮反應。

提升硝酸態氮的還原性質

1B族和2B族的金屬對於硝酸離子的還原具有特別的活性[14]~[17]。圖3是銅電極的循環伏塔曲線圖的CV曲線，其中支持電解

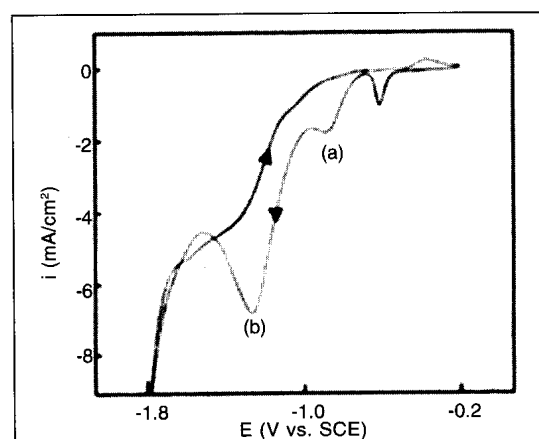


圖3 銅電極的循環伏塔曲線圖

(電解液 10mM- KNO_3 + 0.25M- Na_2SO_4)

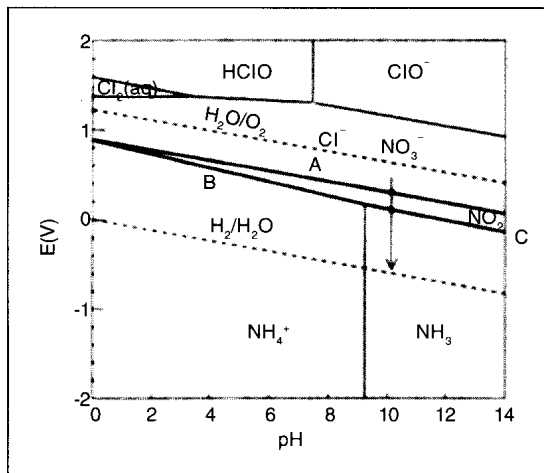
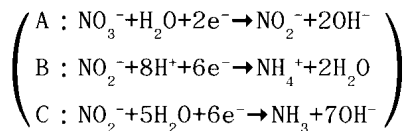


圖 4 脫氮反應的電位-pH 關係圖

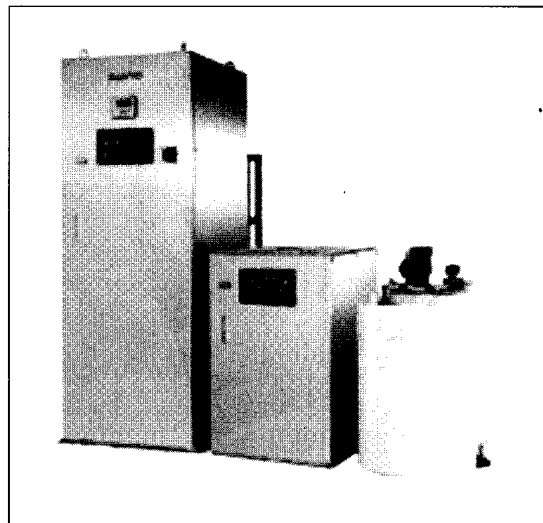


質是用 10m mol/l 的硝酸鉀溶液再添加一些調整液的電解溶液。如圖所示，其中的 (a) 和 (b) 點分別代表是反應式 (4) 和 (5) 的硝酸離子和亞硝酸離子還原反應，這兩個反應的還原電位和氫氣的形成電位之間的關係是決定硝酸離子還原反應的關鍵。圖 4 是脫氮反應的電位和 pH 值的關係圖，其中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-] = 10^2$ 及 $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_3] = 10^2$ 。

由上述的結果得知銅系的電極可以抑制氫氣的形成來進行電解還原反應，並且是一種高效率的還原觸媒。三洋電機新開發成功的銅系多元合金的觸媒活性大幅超越了傳統的金屬，進一步並將電解法快速去除氮元素的技術推向實用化的階段^{[11]、[12]}。

提升陽極的反應特性

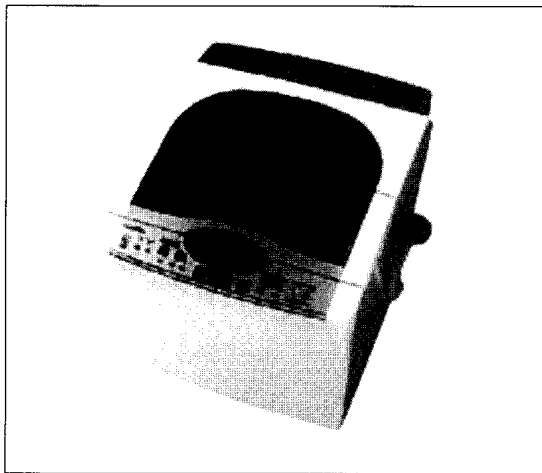
三洋電機已成功開發出一套可以產生次亞氯酸和活性氧的電解式水處理系統，



照片 1 游泳池水電消毒系統

(Aqua Clean System)

應用在游泳池的水淨化具環保概念且對於游泳的人沒有傷害的池水消毒的高度電解除菌系統，如照片 1 所示。一般的游泳池的消毒是用氯系的化學藥劑（次亞氯酸鈉等）或臭氧來殺菌。但是使用化學藥品要確保具有殺菌效果的濃度時，會造成游離的殘氯濃度上升，結果對於游泳者會造成眼睛痛或皮膚的刺激等問題。另一方面用臭氧的消毒系統，雖然臭氧的瞬間殺菌力比化學藥品強，但是比較不能持久，結果還是要和化學藥品配合使用，所以大家期待一種不要使用化學藥品的殺菌消毒系統。因此，三洋電機針對這個需求開發出這套可以使游泳者安心不必添加化學藥品的電解消毒殺菌系統。這套系統的特色是用小型高性能電極，配合可以連續準確測量水中游離殘氯濃度的量測功能，量測結果可以回饋到系統藉此控制游離殘氯濃度，於是用這套系統可以有次亞氯酸的殺菌效果，並可以將游離氯的殘留濃度控制在日



照片 2 電解水洗衣機

本厚生勞動省所訂定的合格基準值以下。

這套電解系統所使用的電極構造是用鈦金屬板做為基材，表面上覆蓋有白金和 Ir 等貴重金屬其特點是反應性強且耐腐蝕性特別好。自來水中含有稀薄的氮化合物離子在陽極上被反應氧化成氯氣後和水反應成次亞氯酸，如反應式(8)、(9)所示。覆蓋有貴重金屬元素的電極對於產生次亞氯酸的效果非常特殊，但是由於使用 Pt 和 Ir 之貴重金屬在成本上尚有問題，今後如何降低觸媒量和如何降低成本是今後的課題。這個技術除了游泳池的殺菌消毒之外，也可應用來做為不用清潔劑的洗衣機(照片 2)。期待這個電解技術能朝更高性能化來發展。

電解脫氮特性^{[11]、[12]}

本電解法可以在無隔膜電解槽內進行電解脫氮的廢水處理。陰極是採用新開發的銅系多元合金電極，陽極是用容易產生氯氣的 Pd 合金/Ti 電極。

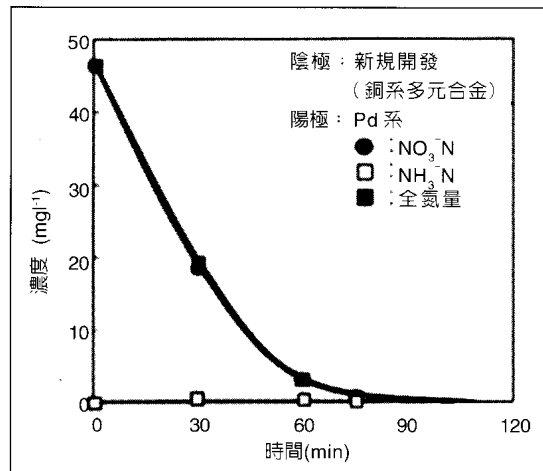
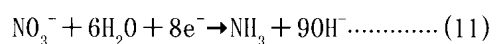


圖 5 電解脫氮特性

(電流 600mA, 容積 300cc)

圖 5 是以人工廢水做為電解液，在定電流(600mA)下進行電解反應，其中各種離子濃度和全氮量的經時變化的實驗結果。所謂全氮量是指硝酸離子，亞硝酸離子和氨的莫耳濃度的總合。試驗用的人工廢水是模擬一般生活廢水其全氮量(T-N)約 30mg/l，在自來水中添加硝酸鉀 3.2m mol/l(T-N45mg/l)和氯化鉀 10m mol/l配製而成的(0.3l)。

如圖 5 所示，在陰極上硝酸根離子被還原成氨，陽極上氯離子化合物被氧化成次亞氯酸，進一步這兩個反應物藉氧化還原迅速進行脫氮的反應，約 50 分鐘可將 90% 以上的全氮量去除，約 75 分鐘時幾乎所有的硝酸根離子都被分解掉了。在電解試驗過程中各階段所測得的氨和氯化氨及亞硝酸根離子濃度大約都在 1mg/l 左右。陰極上形成氨的反應假設是由反應式(4)和(5)1 對 1 反應得到，兩式相加等於反應式(11)，藉此計算電流效率為 33%。



今後的方向

以上是針對含有稀薄氯離子和硝酸態氮的廢水以電解法高速去除硝酸態氮的方法。今後將進一步針對下列的用途儘快提出解決方案，首先以BOD/N比值低的小規模工廠的排水為目標，現在正積極進行場試驗(field test)，期儘速達到商品化的階段。

- (1) 電鍍廠的酸洗工程的廢水，
- (2) 離子交換樹脂再生時的廢水，
- (3) 農業畜牧業相關的各種廢水，
- (4) 水族館、養魚場的水處理設備，
- (5) 各種廢水的處理設備等。■

(本文譯自日文「電子材料」2002年1月號，
作者廣直樹、樂間毅、瀧澤貴久男)



電機月刊

十二月號 144 期精彩內容介紹

電線電纜 專輯

～徐清榮 先生 主編～

- 無線通信用低損失同軸電纜
- 特殊漆包線之認識與發展
- 特高壓交連PE電纜之布設接續工法
- 認識環保型電子線
- 通訊系統傳輸幹線－
非零色散(NZ-DSF)單模光纜
- 聚烯烴(Polyolefin)系材料熱分解油化
系統之開發
- CV電纜之規格與絕緣設計
- 超高速區域網路電纜

專 欄

- 【人生偶拾】
醫院的永續經營
- 【電力系統穩定度專欄】
區域電網安全調度
- 【變壓器與電容器的維護保養12】
有載分接頭切換裝置
- 【高速鐵路供電實務(46)】
變壓器之冷卻材料
- 【居家能源實驗12】
熱與電的實驗

報 導

- 海外電力研究試驗機構營運模式之探討
- 功因修正技術在家電產品之應用
- 太陽光發電系統設計指南(一)系統模組篇
- 電機月刊第十二屆金筆獎入圍文章公佈