

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

外加碳源對生物薄膜反應器
處理低碳氮比高科技業廢水之影響

**Effect of supplementary carbon addition in the
treatment of low C/N High-technology industrial
wastewater by MBR**

研究生：李珮芸

指導教授：林志高 教授

中華民國 一 百 年 十 一 月

外加碳源對生物薄膜反應器處理低碳氮比高科技
業廢水之影響

Effect of supplementary carbon addition in the
treatment of low C/N High-technology industrial
wastewater by MBR

研究生：李珮芸

Student : Pei-Yun Lee

指導教授：林志高

Advisor : Jih-Gaw Lin

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis
Submitted to Institute of Environmental Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Environmental Engineering

November 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 年 十 一 月

外加碳源對生物薄膜反應器處理低碳氮比高科技業廢水之影響

研究生：李珮芸

指導教授：林志高 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

隨著科技的進步，人們生活越來越便捷，然而在隱藏在絢麗的高科技產品背後，是資源的枯竭與龐大的廢棄物，其中，與人們生活息息相關的水資源，正是所有高科技業製程中不可或缺的一環。高科技產業不僅對水資源有龐大的需求，其製程中所產生的廢水更是一項重要議題。近年來台灣環保意識日漸高漲，對於高科技產業的廢水排放標準也越趨嚴峻，環保署更計畫將來將氮氮納入管制。

本研究乃探討外加碳源對薄膜生物反應器 (MBR) 處理高科技業廢水之影響。MBR 模型廠在不同 C/N (BOD_L/NH_4^+-N) 比下進行 346 天的操作，其碳氮比分別是：第 1-20 天，0.9；第 21-42 天，1.6；第 43-82 天，2.9；第 83-141 天，3.6；第 165-233 天，4.9；第 240-302 天，9.6。實驗結果顯示不論 C/N 如何變化，SS 及 BOD_5 之去除效率皆達 95% 以上，而 COD 可達 80% 以上。另外，在全部實驗階段裡皆可達到完全硝化，但脫硝作用及總氮去除效率則明顯受到 C/N 比之影響。脫硝比率與總氮去除效率隨 C/N 增加而上升，在 C/N 為 9.4 時達到完全脫硝，總氮之去除效率則在 C/N 為 8.1 時達到最大值 98%。而雖然硝化作用表現良好，但實驗中發現在較低之 C/N 比時有較高之硝化速率。由即時聚合酶鏈鎖反應的結果顯示，氨氧化菌 (Ammonia oxidizing bacteria, AOB) 佔活性污泥微生物的比例在低 C/N 比 (0.9) 時為高 C/N 比 (9.6) 之 10 倍，推測較高的 C/N 比因對異營菌較有利，進而影響了硝化菌在污泥中所佔的比例。脫硝菌在不同 C/N 比下則無明顯變化。另外發現污泥中之硝化菌 (Nitrite oxidizing bacteria, NOB) 以 *Nitrospira* 為主要菌種。

關鍵字：薄膜生物反應器、補充碳源、廢水處理、脫硝作用、碳氮比

Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N High-technology industrial wastewater by MBR

Student: Pei-Yun Lee

Advisor: Dr. Jih-Gaw Lin

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Along with the technical progress, the people live are getting more and more convenient, however, behind the gorgeous high tech product there is depletion of resources and huge waste. The water resource, which people are closely linked, is indispensable for the producing processes of high-technology industry. The high-technology industry not only has the huge requirement to the water resources, the wastewater produced from producing processes is an important topic. In recent years, with the environmental consciousness upward in Taiwan, the wastewater emission standard of high-technology industry is sterner, and the ammonia nitrogen in the wastewater will be limited in the future.

The effect of supplementary carbon addition for the treatment of high-technology industrial wastewater in a membrane bioreactor (MBR) was investigated. The MBR was operated for 346 days under different C/N ($\text{BOD}_L/\text{NH}_4^- \text{-N}$) ratios, i.e. 0.9, ~ 1 to 20 days; 1.6, ~ 21 to 42 days; 2.8, ~ 43 to 82 days; 3.6, ~ 83 to 141 days; 4.9, ~ 165 to 233 days and 9.6, ~ 240 to 346 days. Irrespective of the C/N ratios investigated, SS and BOD_5 removal efficiencies were above 95%. Also, above 80% COD removal efficiency was observed in the entire C/N ratio investigated. In addition, complete nitrification was observed throughout the investigation. However, denitrification and total nitrogen removal efficiencies reached their maximum values at the highest C/N ratio i.e. 9.6 investigated. Real-time PCR analysis revealed 10 times higher ammonia oxidizing bacteria to total bacteria ratio under the highest C/N ratio condition (9.6) compared to the low C/N ratio condition (0.9). In addition, *Nitrospira* is the main nitrite oxidizing bacteria (NOB).

Keywords: Membrane bioreactor; Supplementary carbon; Wastewater treatment; Denitrification; C/N ratio

致謝

光陰飛逝，已經到了要下筆寫致謝的時候，卻不知如何開啟這篇短短的文章，因為心中的五味雜陳。想起這短暫的兩年多碩士生涯，太多要感謝的人了。

首先要感謝的是我的指導教授林志高老師，謝謝您願意帶領學生從領域外進入並從基本知識細心教導，從老師身上，學生不只學到做論文所需的嚴謹，還有做事應有的態度。以及三位口試委員，黃良銘老師、張家源老師及陳重元老師，感謝你們對學生論文上的指導與建議，始學生獲益良多。

另外感謝實驗室學姊維芬在 MBR 研究方面的指導，那些我們一起在模廠風吹日曬雨淋的時光，真的令人非常難忘！同學茜茹、怡君和維倫，感謝你們在實驗分析上的分擔，以及碩士生涯的陪伴；學弟南維，那些我回台北及出遊的無數六日，感謝你對模廠的照顧，讓我能夠無後故之憂；學弟信翰，謝謝你在實驗上的幫忙，你對實驗的品質要求，讓我對你的實驗數據絕對有信心！學弟妹佳珊、念慈、毅謙、銘益與瑛彰，謝謝你們在我實驗最後階段的幫忙，有機會再一起打羽球，將對方殺個片甲不留！另外要特別感謝成功大學黃良銘老師實驗室的怡儒等人，在 qPCR 實驗上的幫忙與解惑。

能夠順利完成 MBR 模廠的研究，還要感謝松喬環保科技的副總周厚志先生及經理吳崇賢先生提供的模組及幫忙；以及水礦科技的副總羅欽鍾先生及呂智偉先生，同樣提供模組與技術問題上的幫忙；還要感謝中欣工程行的流程組組長張紹欽先生和曾敬堯先生，在模廠所有大小問題上的協助，以及機械組的所有巡廠人員，感謝你們全天候 24 小時的巡查，始 MBR 模廠得以運作順利，即使在凌晨三點仍能接到你們的模廠異常通知電話，你們盡責的態度令我十分感激。

最後感謝我家人的支持與付出，不論是在精神或經濟上，你們永遠是我最溫暖且強大的支柱，若我有任何的成就，那都必須歸功於我親愛的家人；以及男友勢棠，謝謝你這將近八個年頭的陪伴，在我最感到無助時，給予我最有力的支持。

謹以此文獻給我最敬愛的父親

珮芸

2011.11.16

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究架構	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 高科技產業	3
2.1.1 高科技業廢水特性.....	3
2.1.2 科學園區污水處理廠簡介.....	6
2.1.3 科學園區污水處理廠之成效.....	6
2.2 生物除氮.....	8
2.2.1 水中含氮污染物.....	8
2.2.2 硝化作用	10
2.2.3 脫硝作用	12
2.3 外加碳源對生物除氮系統之影響.....	14
2.3.1 不同碳源的比較.....	14
2.3.2 外加碳源於各生物除氮系統之表現.....	16
2.4 薄膜生物反應器介紹	17
2.4.1 薄膜生物反應器之優缺點.....	17

2.4.2 應用現況與未來趨勢.....	19
第三章 材料與方法.....	20
3.1 實驗材料.....	20
3.1.1 模廠型薄膜生物反應器之設置.....	20
3.1.2 廢水特性.....	22
3.2 實驗方法.....	23
3.2.1 模廠型薄膜生物反應器之操作與維護.....	23
3.2.2 碳氮比對脫硝影響實驗.....	24
3.2.3 採樣及分析項目之方法.....	24
3.2.4 污泥中微生物之定量分析.....	24
第四章 結果與討論.....	27
4.1 MBR 模型廠之運作狀況.....	27
4.1.1 pH 及溫度變化.....	27
4.1.2 DO 變化.....	27
4.1.3 TMP 及 Flux 變化.....	27
4.2 外加碳源對 MBR 處理高科技業廢水之影響.....	29
4.2.1 污泥濃度變化.....	29
4.2.2 C/N 對污染物去除率之影響.....	30
4.2.3 C/N 對硝化及脫硝作用之影響.....	39
4.2.4 污泥菌種之定量分析結果.....	41
第五章 結論與建議.....	42
5.1 結論.....	42
5.2 建議.....	43
第六章 文獻參考.....	44

圖目錄

圖 1.1 研究架構圖.....	1
圖 2.1 科學園區污水處理廠流程示意圖.....	6
圖 2.2 氮在環境與廢水中之循環.....	9
圖 2.3 不同碳源下的脫硝作用表現.....	15
圖 3.1 MBR 模型廠示意圖.....	18
圖 3.2 模廠配置圖.....	19
圖 4.1 pH 及溫度變化.....	26
圖 4.2 反應槽中之溶氧濃度變化.....	26
圖 4.3 透模壓力及通量之變化.....	27
圖 4.4 反應槽中之污泥濃度變化.....	28
圖 4.5 進流水之 SS 與 VSS 濃度變化及 VSS/SS 比值.....	29
圖 4.6 進流水與出流水之 SS 濃度變化及去除效率.....	29
圖 4.7 進流水之 COD 與 BOD ₅ 之濃度變化及比值.....	30
圖 4.8 進流水與出流水之 COD 濃度變化及去除效率.....	30
圖 4.9 進流水與出流水之 BOD ₅ 濃度變化及去除效率.....	31
圖 4.10 進流水 TNK、NH ₄ ⁺ -N、NO ₂ ⁻ -N 及 NO ₃ ⁻ -N 之濃度變化.....	32
圖 4.11 出流水 NH ₄ ⁺ -N、NO ₂ ⁻ -N 及 NO ₃ ⁻ -N 之濃度變化.....	33
圖 4.12 進流水與出流水之 NH ₄ ⁺ -N 之濃度變化及去除效率.....	33
圖 4.13 進流水與出流水 Total nitrogen 之濃度變化及去除效.....	34
圖 4.14 各污染物去除效率對 C/N 之關係圖.....	36
圖 4.15 硝化速率及脫硝比率與 C/N 之關係圖.....	38
圖 4.16 硝化速率及脫硝比率與 C/N 之關係圖 (Day1-302).....	38

表目錄

表 2.1 高科技業六大產業所產生之廢水.....	4
表 2.2 新竹科學工業園區下水道可容納排入之水質標準.....	5
表 2.3 科學園區污水處理廠設計規模與操作成效彙整表.....	7
表 2.4 NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 對水體造成的影響.....	8
表 2.5 各文獻中不同碳源對脫硝作用效果之比較.....	15
表 2.6 各文獻中不同 C/N 對總氮去除率之比較.....	16
表 3.1 MBR 模廠各單位數量與尺寸.....	19
表 3.2 廢水特性.....	20
表 3.3 模型廠操作參數表.....	21
表 3.4 水質分析項目表.....	22
表 3.5 本實驗所使用之 Primers.....	24
表 4.1 SRT 20 天在不同 C/N 下之出流水水質及去除效率.....	35
表 4.2 各菌種於不同 C/N 中於活性污泥裡所佔比例.....	41

第一章 前言

1.1 研究緣起

台灣自 1980 年創建第一座科學園區以來，成功將國內產業升級並帶動國內經濟發展，創造每年逾百億美元的產值，培育出台灣半導體、光電及資訊等國際級的大企業。由於首座科學園區的成功，帶動台灣各地方科學園區的發展，然而高科技產業所帶來的另一項隱憂則是製程產生之廢水。高科技產業廢水與一般都市污水之特性不盡相同，其廢水之生化需氧量濃度 (Biochemical oxygen demand, BOD₅) 約在 50 mg/L，氨氮濃度約 50 mg/L，碳氮比約為 1，比起都市污水來的低。目前廢水的處理方式，多使用活性污泥法來去除水中的有機物與營養鹽，相較之下，如要利用生物法來去除水中之氨氮，每去除一克硝酸氮所需之 BOD_L 理論值為 4，那麼高科技產業廢水的有機物則明顯不足。目前法規對於高科技產業之放流水 SS、BOD₅ 及 COD 排放標準分別為 30、30 及 100 mg/L，未來更將提高標準至 10、10 及 100 mg/L，並將氨氮納入管制項目。

薄膜生物反應器 (Membrane bioreactor, MBR) 為結合傳統活性污泥法及薄膜單元之一項技術，其薄膜單元可取代二級沈澱池與三級處理之砂濾單元。這項技術不僅使佔地面積大幅縮小，其有機負荷較傳統處理方式更大，甚至能作為高級處理單元，去除廢水中之細菌、氮、磷及難降解之有機物，並且有效將污泥阻留在反應槽內，避免污泥流失的問題。然而 MBR 存在其他挑戰，如何在長時間操作下降低薄膜積垢速率，及薄膜通量與操作條件之相互關係為何，是目前仍待研究的議題。現今許多國家，如中國、南韓及歐洲等，已廣泛應用此一技術於處理廢、污水上，其未來發展不可限量。

由我們先前的研究中顯示，利用 MBR 處理高科技業廢水，在 SS、COD、BOD₅ 及 NH₄⁺-N 皆有良好的去除效率，其中 BOD₅ 及 NH₄⁺-N 之去除率皆可達到 90% 以上，而 COD 也有 80% 的去除效率，唯 NO₃⁻-N 濃度仍高，顯示反應槽中有硝化作用但無脫硝反應發生。雖然反應槽前端設有一兼氧槽作為脫硝反應所用，好氧槽之污泥也迴流至兼氧槽以提供脫硝作用所需之 NO₃⁻-N，但結果發現脫硝效果有限，因此推估可能造成之原因有：1. 進流水之有機碳源不足，使脫硝菌無法進行脫硝反應。2. 原本 1.92 h 之水力停留時間 (Hydraulic retention time, HTR) 過短，污染物負荷過大。

廢水中之碳氮比為影響脫硝作用的重要因素之一。考慮活性污泥之生合成，廢水中每克硝酸氮轉成氨氮所需之理論 BOD 值為 4 克，實際

值則通常更高。本研究即針對高科技業廢水之特性，以不同比例碳氮比作為參數，並將原本的 HRT 從 1.92 h 提高至 2.7 h，探討各個污染物去除的效率。

1.2 研究目的

根據先前的研究結果顯示，在本實驗模型廠的系統裡，雖然有硝化作用發生，但出流水中硝酸氮濃度仍高，表示系統未達到完全脫硝，導致出流水總氮濃度無法降低，因此本研究主要目的為

1. 添加醋酸鈉於兼氧槽中作為脫硝菌之有機碳源，觀察脫硝作用之變化，並探討各碳氮比 (C/N ratio) 對廢水中有機物去除效率之影響。
2. 探討硝化與脫硝作用在不同碳氮比下之表現。

1.3 研究架構

本研究以低碳氮比之高科技產業廢水為對象，探討兼氧/好氧 MBR 在不同碳氮比下，生物硝化脫硝之效率情況。圖 1.1 為本研究之架構圖。

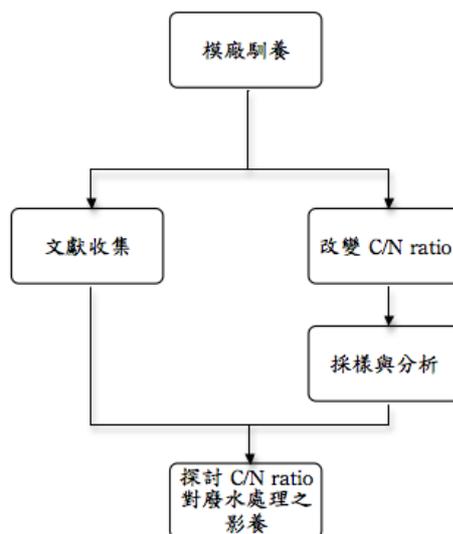


圖 1.1 研究架構圖

第二章 文獻回顧

2.1 高科技產業

台灣現有三座科學工業園區，由北往南依序為新竹、中部及南部科學工業園區。園區內以高科技產業為主，其所產生之廢水特性會因製程的不同而有所差異。其中又可分為積體電路、電腦及週邊、通訊、光電、精密機械及生物科技六大項產業，各產業所產生之廢水特性如表 2.1 所示。

2.1.1 高科技業廢水特性

高科技業因其製程之步驟繁複，所產生之廢水也極為複雜。園區內所產生之廢水又以半導體及光電產業為最大宗，若依照廢水特性分類，大致上可分為酸鹼廢水、研磨廢水及含氟廢水三大類，處理時須分流收集，其廢水所含物質如下：

1. 酸鹼廢水：含有 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 HCl 、 HN_4F 、 HF 、 NH_4OH 、 HAC 、 HNO_3 及 H_3PO_4 等成分，污染物質為 pH、COD、SS 及微量 F^- 。
2. 研磨廢水：金屬層研磨廢液、介電層（氧化層）研磨廢液、研磨後清洗廢液，污染物質為 pH、COD。
3. 含氟廢液：高濃度 HF ，污染物質為 pH、COD 及 F^- 。

園區內污染源分為事業污染源及一般污染源，一般污染源為家庭與研究及服務機構所產生之廢污水。事業污染源為進駐園區之產業所排放之廢污水。依「科學工業園區污水處理及污水下水道使用管理辦法」規定，園區事業單位所生產之廢污水在排出廢水至園區下水道系統前，廠商應行前處理管制，至水質符合園區下水道之納管標準，得排入園區污水下水道，再進至園區污水處理廠處理。其管制之水質標準如表 2.2 所示。

表 2.1 高科技業六大產業及所產生之廢水

產業別	製程內容	使用化學藥劑	產生之廢水特性
積體電路產業	光罩製作、晶片製造、測試服務、封裝製造及晶圓製品等。	有機溶劑	酸鹼、氟係、研磨及含銅廢水
電腦及週邊產業	電腦系統產品、輸入輸出設備、儲存設備、網路設備之開發、製造及銷售等工作。	酸、鹼及有機溶劑	酸鹼、研磨及鎳係廢水
通訊產業	通訊終端機、數據機、光纖通訊系統、行動電話通訊設備及其元件設計、製造及銷售。	硫酸、丙酮、氨水及砷化氫	酸鹼、研磨及砷係廢水
光電產業	光電半導體之晶片與其零件二極體、電晶體、多媒體系統產品、液晶銀幕(LCD)、太陽電池產品、雷射印表機等產品之研究、開發、生產、生產、製造及銷售。	光阻液、顯影劑、氫氟酸、硫酸及異丙醇	酸鹼、研磨、砷係、氟係、含銅及鉻係廢水
精密機械業	生產程序自動控制設備、精密儀器設備、精密原組件、機器手機系統、光儲存媒體、各類精密塑膠鋼模等產品之研究、開發、生產、製造及銷售。		生活污水
生物科技產業	疫苗製劑、檢驗試劑、醫療器材、農業應用、生醫檢驗服務、生化製品及人工關節、骨板等生物技術產品之研究、開發、生產、製造及銷售。	有機溶劑	酸鹼及有機廢水

表 2.2 新竹科學工業園區下水道可容納排入之水質標準

項目	最大容許限值	項目	最大容許限值
水溫	35 ℃	鋅	5.0 mg/L
氫離子濃度	5-10	總鉻	2.0 mg/L
生化需氧量	300 mg/L	溶解性錳	10.0 mg/L
化學需氧量	500 mg/L	氰化物	1.0 mg/L
懸浮固體	300 mg/L	氟化物	15.0 mg/L
陰離子界面活性劑	10.0 mg/L	硫化物	1.0 mg/L
油脂（正己烷抽出物）	25.0 mg/L	硼	1.0 mg/L
酚類	1.0 mg/L	甲醛	3.0 mg/L
銀	0.5 mg/L	硝酸鹽氮	50 mg/L
砷	0.5 mg/L	總有機磷劑	0.5 mg/L
鎘	0.03 mg/L	總氨基甲酸鹽	0.5 mg/L
六價鉻	0.5 mg/L	有機汞	不得檢出
銅	3.0 mg/L	多氯聯苯	不得檢出
溶解性鐵	10.0 mg/L	有毒物質	不得檢出
總汞	0.005 mg/L	易燃或爆炸性物質	不得檢出
鎳	1.0 mg/L	放射性物質	完全禁止
鉛	1.0 mg/L	動物羽毛	大於 1 毫米孔徑所 篩出之動物羽毛， 不得超出 85 mg/L
硒	0.5 mg/L		

2.1.2 科學園區污水處理廠簡介

科學園區內之污水處理廠目前以生物處理(活性污泥或接觸曝氣)搭配化學處理之二級程序，且為提昇放流水品質，處理水於放流前皆需經過過濾單元處理，確保懸浮固體能有效被去除。圖 2.1 為科學園區污水處理廠流程示意圖。

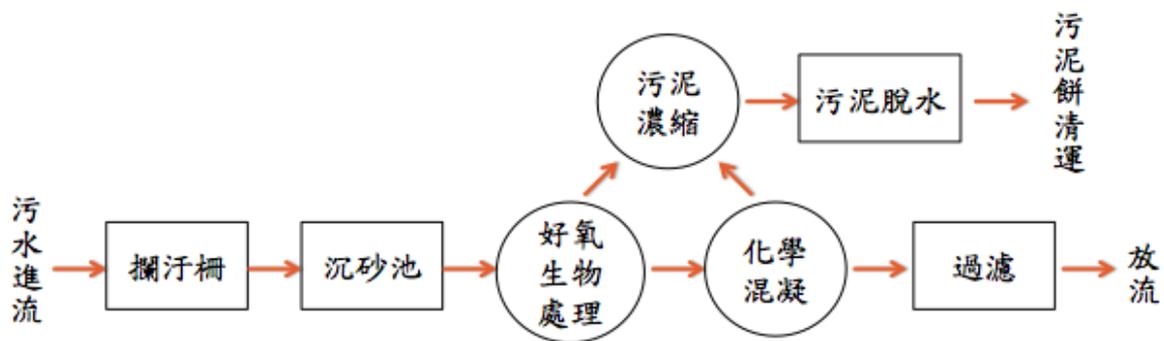


圖 2.1 科學園區污水處理廠流程示意圖 (歐陽嶠暉等，2008)

2.1.3 科學園區污水處理廠之成效

台灣三座科學園區雖皆以高科技業為主要之產業項目，但其開發規模仍有所差異，細分其產業也不盡相同。表 2.3 為科學園區污水處理廠設計規模與操作成效彙整表。其 SS、COD 與 BOD₅ 之處理皆可達到目前的放流水標準，COD 之出流水濃度可降至 37 mg/L 以下，BOD₅ 也可降至 10 mg/L 以下。然而隨著環保意識的高漲，未來環保署將提高放流水標準，而目前尚未管制的氨氮也將納入管制項目。另外從表中看出園區內近流水的有機碳濃度偏低，其 BOD₅ 除了南科台南園區超過 100 mg/L 以外，其餘皆在 61 mg/L 以下。

表 2.3 科學園區污水處理廠設計規模與操作成效彙整表 (歐陽嶠暉等, 2008)

園區	設計最大處理量 (CMD)	目前營運處理量 (CMD)	平均進流水質 (mg/L)	平均放流水質 (mg/L)	放流水標準 (mg/L)
竹科新 竹園區	185,000	106,883	BOD ₅ =50.6 COD=169.0 SS=131.0	BOD ₅ =6.4 COD=21.4 SS=4.6	
竹科竹 南園區	20,000	11,654	BOD ₅ =25.9 COD=97.9 SS=11.1	BOD ₅ =9.0 COD=37.5 SS=ND	
竹科龍 潭園區	6,500	228	BOD ₅ =21.6 COD=54.0 SS=30.0	BOD ₅ =4.4 COD=14.7 SS=4.5	
中科台 中園區	64,000	31,388	BOD ₅ =61.0 COD=109.9 SS=92.5	BOD ₅ =7.6 COD=22.7 SS=14.5	BOD ₅ <30 COD<100 SS<30
南科台 南園區	90,000	66,512	BOD ₅ =116.0 COD=202.0 SS=88.0	BOD ₅ =2.4 COD=36.6 SS=4.0	
南科高 雄園區	45,000	1,382	BOD ₅ =17.2 COD=21.3 SS=16.9	BOD ₅ =3.2 COD=11.4 SS=2.0	
備註	1. 資料來源為環保署水污染管制資料管理系統 (統計時間: 96 年 1-6 月) 2. 中科台中園區設計最大處理量為二期擴建完成之規模				

2.2 生物除氮

傳統生物除氮係利用微生物經硝化與脫硝作用將氨氮轉為氮氣之程序。其硝化作用與脫硝作用所需之條件與作用之微生物均有不同，茲分以下章節說明。

2.2.1 水中含氮污染物

圖 2.1 為氮在環境中至廢水處理系統之循環。環境中之氮氣，經附著在根瘤植物根部的固氮細菌行固氮作用 (Nitrogen-fixing) 後，被轉化成離子態的銨，再被植物經同化作用轉成如胺基酸或蛋白質等大分子有機氮，最後以尿素的形式由生物體排泄進入環境中。這些尿素等有機氮化合物再經過水解 (Hydrolysis) 與去胺作用 (Deamination)，形成銨離子而進入廢水處理系統。

水體中含氮的污染物質，以銨 (NH_4^+)、硝酸鹽 (NO_3^-) 及亞硝酸鹽 (NO_2^-) 為主，這些含氮的污染物質會消耗水中溶氧，造成水體優養化，並對水中生物具有毒性。若嬰兒飲用被硝酸鹽污染的地下水源，硝酸鹽會在嬰兒消化道內被換轉化成亞硝酸鹽，亞硝酸鹽會與紅血球或血紅素上的鐵緊密鍵結，使其喪失氧氣輸送的功能，此即為藍嬰症 (Methemoglobinemia)，嚴重情形將導致死亡。為降低放流水對環境的衝擊，含氮物質的排放需加以管制。其含氮污染物在水中造成的影響，整理如表 2.3 所示。

表 2.4 NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 對水體造成的影響 (Gerardi, 2002)

Nitrogenous ion	Pollution concerns
NH_4^+	Overabundant growth of aquatic plants Dissolved oxygen depletion Toxicity as NH_3
NO_2^-	Overabundant growth of aquatic plants Dissolved oxygen depletion Toxicity
NO_3^-	Overabundant growth of aquatic plants Dissolved oxygen depletion Toxicity Methemoglobinemia

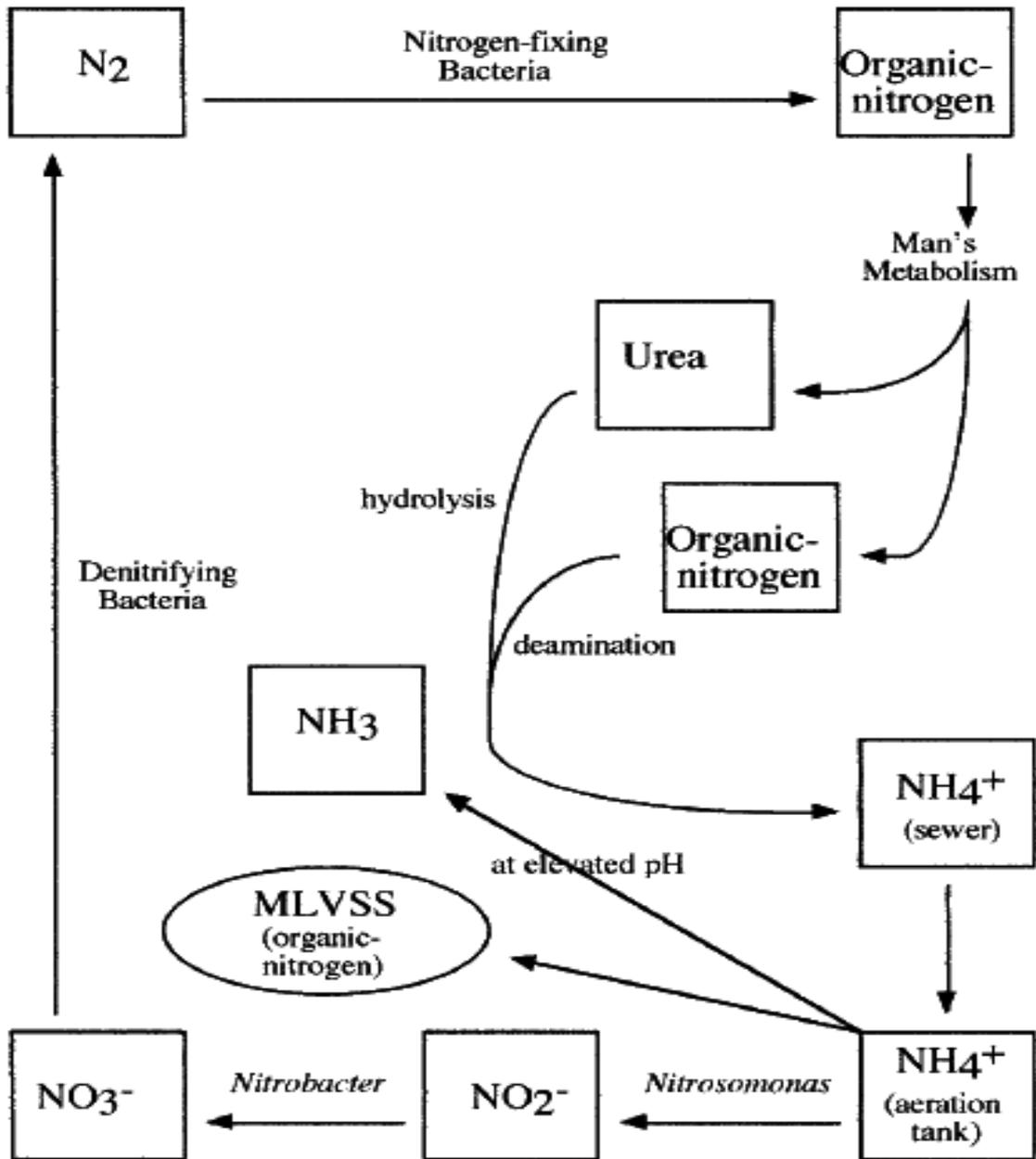


圖 2.2 氮在環境與廢水中之循環 (Gerardi, 2002)

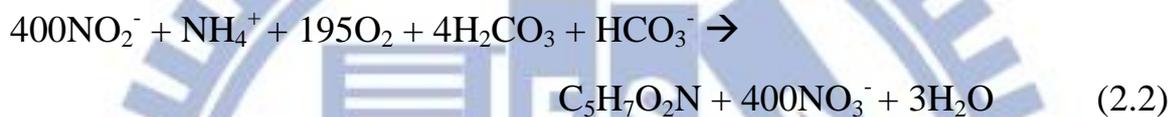
2.2.2 硝化作用

硝化作用 (Nitrification) 係指氨氮在好氧狀態下分別被 AOB (Ammonia-oxidizing bacteria) 及 NOB (Nitrite-oxidizing bacteria) 兩種硝化菌依序氧化為亞硝酸鹽及硝酸鹽，此為兩個步驟之反應，其化學反應式如下所示：

Ammonia oxidation



Nitrite oxidation



Overall equation for nitrification



反應式 2.1 為 AOB 氧化氨氮為亞硝酸鹽之過程，反應式 2.2 為 NOB 氧化亞硝酸鹽為硝酸鹽之過程。反應式 2.3 則為硝化作用之總反應式。依據總反應式，氧化 1g 氨氮需約 3.16g 氧氣且消耗 7.07g CaCO_3 鹼度。由於硝化菌為化學自營菌，生長速率較化學異營菌緩慢，因此延長污泥齡 (Sludge retention time, SRT) 有助於硝化作用進行。

影響硝化作用之因子有溫度、溶氧、污泥停留時間與碳氮比等等，茲分以下幾點說明。

1. 溫度

硝化作用之最適溫度在 24-38 °C，溫度越低，生長速率越慢。當溫度低於 5 °C 或高於 40 °C 時，硝化菌將失去活性。Komorowska-Kaufman et al. (2006) 指出，當溫度低於 15 °C 時，在 SRT 小於 20 天的系統其硝化作用將被抑制。

2. pH 值

硝化菌之最適 pH 值在 7.5 到 8.0，另外 pH 值也影響水中 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 的比值。當 pH 值大於 9 時，水中氨氮大部分為分子態，而分子態氨氮將抑制硝化作用發生。

3. 溶氧 (Dissolved oxygen, DO)

硝化作用為一好氧的反應，因此一般將溶氧控制在 2 mg/L 以上。而又 AOB 對氧氣的親合力較 NOB 為高。Ruiz et al. (2003) 指出，當 DO 在 1.7-5.7 mg/L 時，硝化作用不受影響，當 DO 在 1.4 mg/L 時則亞硝酸開始有累積現象，且隨 DO 越低，亞硝酸累積越顯著，當 DO 為 0.5 mg/L 時，氨氮也出現累積的現象，Wang and Yang (2004)、Ciudad et al. (2005) 和 Guo et al. (2008) 也出現相似的結果。另一文獻指出，溶氧在 0.8 mg/L 時氨氮去除率亦可達 92.09-94.52%，而溶氧在 2.0 mg/L 時，氨氮去除率可達最佳 97% (He et al., 2009)。

4. 污泥停留時間 (Sludge retention time, SRT)

由於硝化菌生長速率較異營菌緩慢，因此在理論上延長污泥停留時間有助於硝化作用進行。Lee et al. (2008) 指出當 SRT 大於 8.2 天時，可達到完全硝化，於 5.9 天時則硝化作用不完全。亦有文獻指出，硝化作用並不受 SRT 長短的影響 (Ng et al., 2006; Ersu et al., 2010)。Choi et al. (2008) 指出，在 SRT 20 天以上時，SRT 的變化對硝化作用影響不大。另外，維持 SRT 在 20 天以上，硝化作用受溫度和碳氮比的影響較低 (Komorowska-Kaufman et al., 2006)。

5. 水力停留時間 (Hydraulic retention time, HRT)

水力停留時間決定微生物分解反應槽內廢水中有機物的可用時間，並與有機負荷有關。若水力停留時間太短，生物去除率會下降，因為基質負荷與食微比增加，而細菌消耗基質的時間不足，造成出流水質較差。Song et al. (2010) 指出若 HRT 低於 6.5 小時，太高的含氮負荷 (Nitrogen loading rate) 與族群小的硝化菌會導致硝化作用不完全。

6. 碳氮比 (C/N)

碳氮比越高，對化學異營菌越有利，可使異營菌大量增殖，此時硝化菌必需與異營菌競爭其他資源，如 DO 和生長空間，因此碳氮比越高對硝化菌越不利 (Kim et al., 2009)。另外，碳氮比亦會影響異營菌與硝化菌的比例，因為在相同環境之下，硝化菌的生長速率較緩慢。當 $\text{BOD}_L/\text{TKN} > 25$ 時，不利硝化作用進行 (Rittmann and McCarty, 2001)。

亦有文獻指出當 SRT 小於 20 天，碳氮比在 4 以下硝化作用較穩定，其氮氣去除率可達 95% 以上 (Komorowska-Kaufman et al., 2006)。

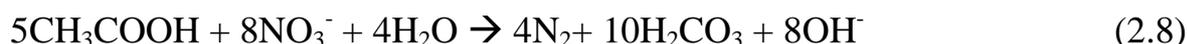
2.2.3 脫硝作用

脫硝作用 (Denitrification) 係指在兼氧狀態下脫硝菌將硝酸鹽還原為氮氣之過程，脫硝作用乃經過一連串之還原反應，最後將硝酸鹽還原成為氮氣。其反應式及該反應中所用到的酵素如下表示



脫硝菌在進行一連串的還原反應時，需經過四種酵素作用，包括 nitrate reductase (*NaR*)、nitrite reductase (*NiR*)、nitric oxide reductase (*Nor*) 及 nitrous oxide reductase (*Nos*)，這四種酵素受到氧氣與氮氧化物兩項因子的調控。氧氣調控的方式有二，首先是抑制氮還原酶的基因，第二是抑制還原酶的活性。當 NO_2^- 的濃度累積過高時，也會抑制 *NaR* 與 *NiR* 的活性。

脫硝菌廣泛存在於自然界中，其中包含自營菌與異營菌。所有的脫硝菌皆屬於兼性好氧細菌 (Facultative aerobes)，氧氣足夠時以氧作為電子接受者行呼吸作用，當氧氣不足時便可以硝酸或亞硝酸鹽作為電子接受者，將之還原為氮氣的形式。反應式 2.8 與 2.9 分別為異營菌與自營菌將硝酸還原為氮氣的過程。異營菌所利用的電子提供者非常廣，凡有機碳者大多可被異營菌利用，在這裡以醋酸為例。自營菌則能以 H_2 或 S 等無機物作為電子提供者，這裡以 H_2 為例。由下列反應式可得到不管異營菌或自營菌，每還原 1 g 硝酸氮皆會產生 3.57 g CaCO_3 鹼度。



影響脫硝作用的因子，茲分下列幾點說明。

1. 溫度

脫硝作用在 5-35 °C 之下可發生，而一般將溫度維持在 20-35 °C 使脫硝速率保持一可接受值。

2. pH 值

一般 pH 值維持在 6 至 7，以利脫硝作用進行。Shen et al. (2009) 指出當 pH 小於 6.5 或大於 9.5 時，亞硝酸鹽有明顯累積現象，表示脫硝菌受到抑制，其最佳之 pH 值為 7.5-8.5。

3. 溶氧

脫硝菌在缺氧情況下才進行脫硝作用，一般將溶氧維持在 0.2 mg/L 以下。但 He et al. (2009) 指出，在 SND (Simultaneous nitrification and denitrification) 系統中，當溶氧為 0.8 mg/L 時，總氮去除率可達到 86.58%。

4. 污泥停留時間 (Sludge retention time, SRT)

雖然一般認為屬異營菌的脫硝細菌不受 SRT 的影響，但不少文獻指出越長的 SRT，脫硝作用越好 (Ng et al., 2006; Lee et al., 2008; Ersu et al., 2010)。

5. 水力停留時間 (Hydraulic retention time, HRT)

水力停留時間會影響脫硝菌消耗水中硝酸鹽氮的時間，因此較長的水力停留時間對脫硝菌較為有利。Shen et al. (2009) 以兼氧/好氧 MBR (A/O MBR) 處理高氮廢水，其 C/N 控制在 1.56，HRT 控制在 30 小時以上時，能達到完全脫硝。

6. 碳氮比

碳氮比為脫硝反應一個非常重要的參數，因脫硝菌以有機碳作為能量來源。若考慮微生物的生合成，每克硝酸鹽氮全部轉化為氮氣所需之 BOD_L 理論值約為 4 克 (Rittmann and McCarty, 2001)，視不同碳源其理論值也有些微差異，而實際操作時尚有其他菌種存在，如異營菌和磷積蓄菌等，也會消耗水中有機物，因此要達到完全脫硝所需之碳氮比值會比理論值來的更高。另外，Almeida et al. (1995) 指出， NaR 與 NiR 對電子提供者的競爭會造成 NO_2^- 的累積，因為 NO_2^- 還原速率較緩慢。而太高的 NO_2^- 會抑制 NaR 與 NiR 的活性，所以為使脫硝作用順利進行，碳源必須足夠。

2.3 外加碳源對生物除氮系統之影響

要評估傳統活性污泥法是否適合用來處理廢、污水時，廢、污水的水質特性為一項重要的指標。一般認為碳氮磷的比值在 100 : 5 : 1 最適合微生物生長。然而廢、污水通常含高氮或磷，常使得水中之有機碳不足以提供微生物來處理多餘的氮或磷，因此在以傳統活性污泥法處理廢、污水時，額外添加碳源為必要之手段。

2.3.1 不同碳源的比較

常添加的有機碳源有甲醇 (Methanol)、乙醇 (Ethanol)、醋酸 (Acetic acid) 及葡萄糖 (Glucose) 等。基於成本考量，甲醇為最常用的補充碳源，若有適當的有機廢水，也可當做額外補充的碳源，像是食品加工業及飲料製造業的廢水，如此不僅可減少外加碳源的成本，也可同時處理高濃度的有機廢水。已有報告指出添加適當碳源可活化脫硝酵素 (Nitrite reductase, NiR)，進而增進脫硝效率 (Isaacs and Henze, 1994; Adav et al., 2010)。一般來說，越容易降解的物質，脫硝速度也越快。表 2.4 為不同文獻中比較各種碳源對脫硝作用影響的比較。

甲醇，最常用於額外添加的碳源，除了因為本身為微生物易降解的含碳物質，價格較為便宜也是其優點，因此廠商基於經濟上的考量，通常會選擇甲醇作為外加碳源。然而有報告指出甲醇添加過量時有抑制脫硝作用的現象。Her and Huang (1995) 在報告中指出，當甲醇添加量達 15 g C/g NO_3^- -N 或 15 g C/g NO_2^- -N 時，脫硝作用會被抑制。Shen et al. (2009) 也有類似的情形，圖 2.2 為文獻中三種不同碳源對脫硝作用的表現。另外，加藥過量時也會造成出流水中出現殘餘碳 (Her and Huang, 1995)。葡萄糖也常作為補充之碳源，然而在一些文獻中指出使用葡萄糖碳源有亞硝酸累積的現象 (Her and Huang, 1995; Shen et al., 2009)。醋酸為另一常見之補充碳源，在許多文獻中皆指出，其脫硝速率優於其他碳源，且無加藥過量而抑制脫硝作用或出流水殘餘碳的現象 (Her and Huang, 1995; Lee and Welander, 1996; Peng et al., 2007; Shen et al., 2009; Adav et al., 2010)。

表 2.5 各文獻中不同碳源對脫硝作用效果之比較

Process	Denitrification enhancing capacity	Maximum denitrification rate	References
Sequencing batch reactor (SBR)	Methanol>acetate>ethanol (on molar basis) Acetate>ethanol>methanol (on added weight basis)	Acetate: 2.07 Ethanol: 1.61 Methanol: 1.2 (mg NO ₂ ⁻ -N/g VSS h)	Adav et al. (2010)
Continuous stirred tank reactors (CSTR)	Acetate>glucose>methanol	-	Shen et al. (2009)
Batch study	Acetate> Crude syrup >methanol> Hydrolyzed starch	Acetate: 76 Crude syrup: 48 Hydrolyzed starch: 42 Methanol: 30-45 (mg NO ₃ ⁻ -N/g TSS h)	Lee and Welander (1996)
Nitrates utilization rate (NUR) batch test	Acetate>ethanol>methanol	Acetate: 12 Ethanol: 9.6 Methanol: 3.2 (mg N/g VSS h)	Peng et al. (2007)

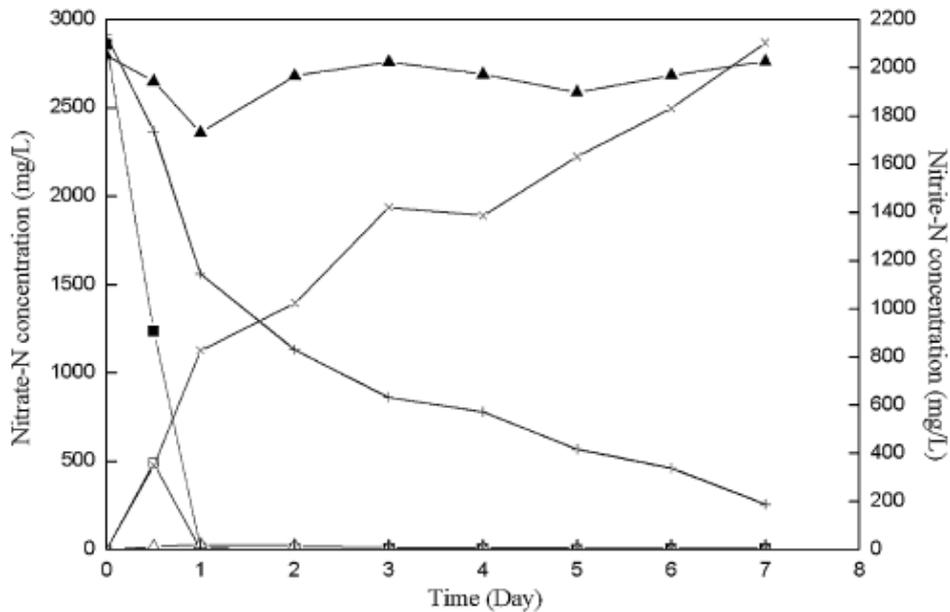


圖 2.3 不同碳源下的脫硝作用表現。▲：碳源為甲醇時的硝酸氮濃度；△：碳源為甲醇時的亞硝酸氮濃度；■：碳源為醋酸時的硝酸氮濃度；□：碳源為醋酸時的亞硝酸氮濃度；+：碳源為葡萄糖時的硝酸氮濃度；×：碳源為葡萄糖時的亞硝酸氮濃度 (Shen et al., 2009)

2.3.2 外加碳源於各生物除氮系統之表現

要達到傳統生物除氮，必須經過硝化與脫硝兩作用。硝化菌屬於自營菌，以無機碳作為碳源；脫硝菌屬異營菌，以有機碳作為碳源。兩菌種對於碳源之需求不同，另外還須考慮好氧污泥中之異營菌與硝化菌之間的競爭關係，因此不少文獻便以 C/N 對生物除氮來做探討。表 2.5 為在不同系統操作下，總氮去除率與碳氮比之比較。在 A/O MBR 系統中，碳氮比為 8 以上時，總氮去除率可達 80% (Fu et al., 2009)；Tan and Ng (2008) 的研究中說明 COD/NO₃⁻ 在 5.3-11 時，可達到完全脫硝；在前置脫硝 (Pre-denitrification) 系統裡，當碳氮比為 7 時，可達到完全脫硝 (Carrera et al., 2008)；以間歇式曝氣 MBR 處理廢水時，當碳氮比在 7 時，總氮去除率為 89.1% (Choi et al., 2008)，而碳氮比為 10 以上時，總氮去除率可達 90% 以上 (Yeom et al., 1999; Choi et al., 2004)。綜合以上各學者之研究結果，若要達到 80% 以上的總氮除效率，C/N 需維持在 7 以上。

表 2.6 各文獻中不同 C/N 對總氮去除率之比較

Process	C/N	SRT (d)	TN removal efficiency (%)	Reference
A/O MBR (Anoxic/oxic MBR)	5.3 (COD/NH ₄ ⁺ -N)	Infinity	71.2	Fu et al. (2009)
	9.3		80.3	
	8.05 (COD/TN)	33.3	80	Tan and Ng (2008)
Pre-denitrification	7.1 (COD/NH ₄ ⁺ -N)	25	Completely denitrification	Carrera et al. (2004)
IAMBR (Intermittently aerated MBR)	4.5		62.4	Choi et al. (2008)
	7 (COD/TN)	-	89.1	
	10		92.2	
	11.6 (BOD ₅ /NH ₄ ⁺ -N)	very long SRT	90.7	Yeom et al. (1999)

2.4 薄膜生物反應器介紹

薄膜生物反應器 (Membrane bioreactor, MBR) 乃傳統活性污泥法與薄膜單元結合之一廢水處理技術。傳統活性污泥法因具有經濟性之優點，因此在處理廢污水上是常見之處理程序，然而微生物容易受到環境的影響而改變污泥內菌相的分佈情形，造成污泥膨化或壓實的現象，使沈降性或生物處理效率變差，出流水品質因此降低。薄膜生物反應器結合傳統活性污泥程序與薄膜單元，透過薄膜單元，可提高污泥及滲透液的分離效率，除了節省了沈澱池的建造之外，出流水質也更為優秀。

2.4.1 薄膜生物反應器之優缺點

MBR 之優點茲分以下幾點說明

1. 出流水品質優良

透過薄膜過濾可有效將水中懸浮粒子分離，並將污泥截留在反應槽中，出流水質不受污泥沉降性的影響。透過較小孔徑之薄膜，更可將致病菌分離，達到一般傳統程序之消毒效果。

2. SRT 與 HRT 可獨立操作

一般傳統活性污泥程序，需等污泥成長至足夠沉降之粒徑 ($> 50 \mu\text{m}$) 才可沈澱並去除水中懸浮粒子，而這需要極長之 HRT 以利微生物生長，然太長的 HRT 處理廢水量便減少。在 MBR 中，污泥只需比孔徑大即可有效被分離，如此一來 SRT 可彈性控制，並維持較長之 SRT，以利生長較為緩慢之硝化菌增殖，進而在處理營養鹽時效率提高。

3. 可維持高 MLSS 濃度

濃度高之 MLSS 可減小反應槽所需體積，並利於硝化菌的生長，加強氨氮的去除率。

4. 污泥產量低

由於 MBR 可維持較長之 SRT，而越長之 SRT 其污泥排放量就越少，如此更可節省後續污泥處置費。

5. 節省佔地面積

將薄膜單元應用在傳統活性污泥法中，取代了後續的沈澱池與砂濾池，而只需將薄膜放至於原有的生物反應槽中，如此大大節省了佔地空間。

MBR 雖然可提高出流水之品質，但仍有可改善的地方，將分敘如下幾點

1. 模組設備及操作成本較高

MBR 的薄膜模組價格在其設備當中較為昂貴，且薄膜有一定的使用壽命，當薄膜因長期使用導致通量下降或透膜壓力 (Trans-membrane pressure, TMP) 上升，且經化學藥洗仍無法回復，則需更換新的膜組。

曝氣亦為 MBR 主要的花費之一，特別是沉浸式 MBR。曝氣率為 MBR 重要的一項操作參數，適當的曝氣可將薄膜上的附著物予以刮除 (Scouring)，進行簡單的物理性清洗，如此可維持薄膜的通透性。另外，曝氣可提高反應槽內的溶氧，提供微生物所需之氧氣。

MBR 乃利用泵浦將滲透液透過薄膜抽出，此處便有動力費用產生。另外污泥的迴流亦為另一動力花費。而與沈浸式 MBR 相比，旁流式在動力花費上較高。

2. 較複雜的操作程序

雖然適當的曝氣可刮除薄膜表上的一些積垢，但當 MBR 操作一段時間後，仍會發生通量下降或透膜壓力上升，此時薄膜需要進行化學藥洗。化學藥洗為 MBR 操作時必要的一項程序，固定的藥洗可延長薄膜使用的壽命。

在薄膜阻塞的控制及改良，Judd (2006) 提出幾點建議：1. 進流水作適當的前處理。2. 薄膜作適當的定期物理及化學清洗。3. 降低通量。4. 增加曝氣量。5. 使用化學或生物方式改善污泥性質。

2.4.2 應用現況與未來趨勢

MBR 技術首次實際應用在廢水處理始於 1969 年。爾後，歐洲各國及美國等陸續有 MBR 的實廠建立。從 1998 到 2008 短短十年之間，全歐洲 MBR 設廠已從不到一百間的數量上升到近六百家，其中工業廢水又比都市污水多出一倍以上。目前全球 MBR 市場預計每年有 10.5% 的成長率，其產值將由 2008 年的 2.96 億美元增加至 2013 年的 4.88 億美元 (Kraume and Drews, 2010; Santos and Judd, 2010)。

近年來，為了使 MBR 去除效能更為提昇，除了傳統活性污泥法外，許多其他廢水處理技術也與 MBR 作結合，例如生物膜 MBR (Biofilm MBR, BF-MBR) (Leiknes and Odegaard, 2007; Sun et al., 2010)；好氧顆粒性污泥 MBR (Aerobic granular sludge MBR, AGMBR) (Tay et al., 2007)；間歇曝氣式 MBR (Intermittently aerated membrane bioreactor, IAMBR) (Yeom et al., 1999; Choi et al., 2008)；薄膜蒸餾反應器 (membrane distillation bioreactor, MDBR) (Phattaranawik et al., 2008) 及滲透壓薄膜反應器 (Osmotic membrane bioreactor, OMBR) (Cornelissen et al., 2011) 等。



第三章 材料與方法

3.1 實驗材料

3.1.1 模廠型薄膜生物反應器之設置

本研究之薄膜生物反應器模廠 (MBR pilot) 設置於國內北部某科學園區之廢水處理廠內，並於 2009 年 2 月開始運作，採沉浸式操作。MBR 系統包含兼氧槽 576 L 及好氧槽 1344 L，薄膜模組設置於好氧槽中。其中好氧槽污泥迴流至兼氧槽以提供兼氧槽內脫硝菌所需之硝酸氮。圖 3.1 為 MBR 模廠示意圖。

薄膜模組採用 PVDF (Polyvinylidene difluoride) 中空纖維膜，其平均孔徑 $0.05 \mu\text{m}$ ，膜絲面積 3 m^2 ，共設置 17 片框版式中空纖維膜於槽內。其他設備尚有進流水儲存槽、緩衝槽、出流水暫存槽、碳酸氫鈉藥槽、醋酸鈉藥槽及現地清洗儲存槽，表 3.1 為各單位數量及尺寸，圖 3.2 為模廠配置圖。

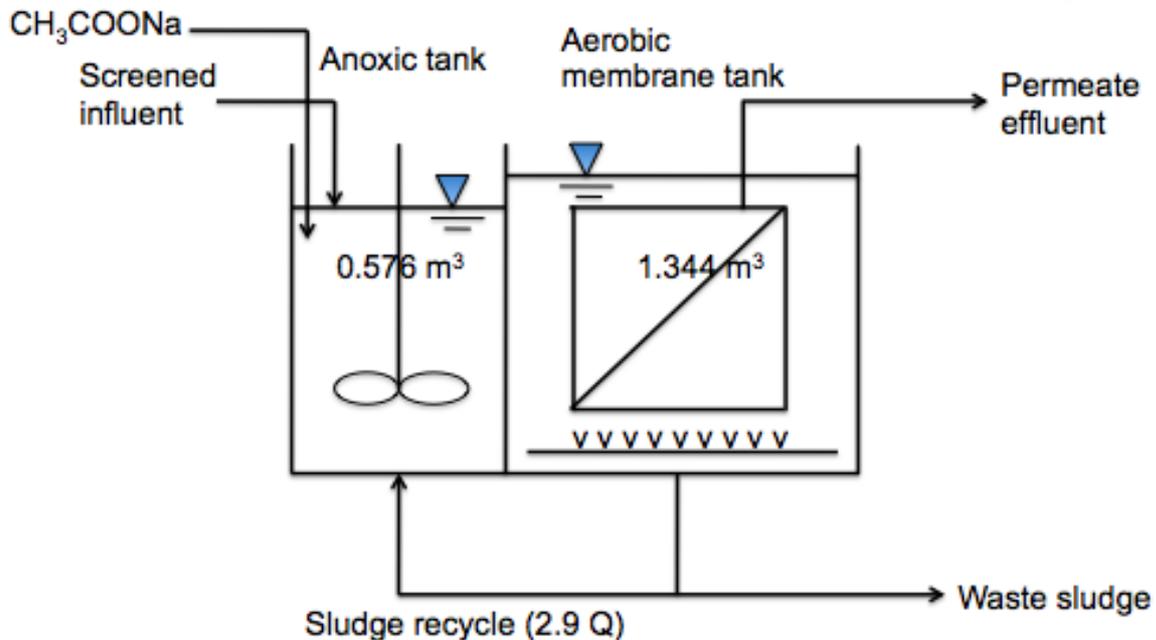


圖 3.1 MBR 模型廠示意圖

表 3.1 MBR 模廠各單位數量與尺寸

單元程序	數量	尺寸
兼氧槽	2	1.0 m (L) × 0.3 m (W) × 1.92 m (H)
好氧槽	2	1.0 m (L) × 0.7 m (W) × 1.92 m (H)
進流水儲存槽	1	1 m ³
進流水緩衝槽	1	1 m ³
出流水暫存槽	2	1 m ³
碳酸氫鈉藥槽	2	0.2 m ³
醋酸鈉藥槽	2	0.5 m ³
現地清洗儲存槽	1	1.5 m ³

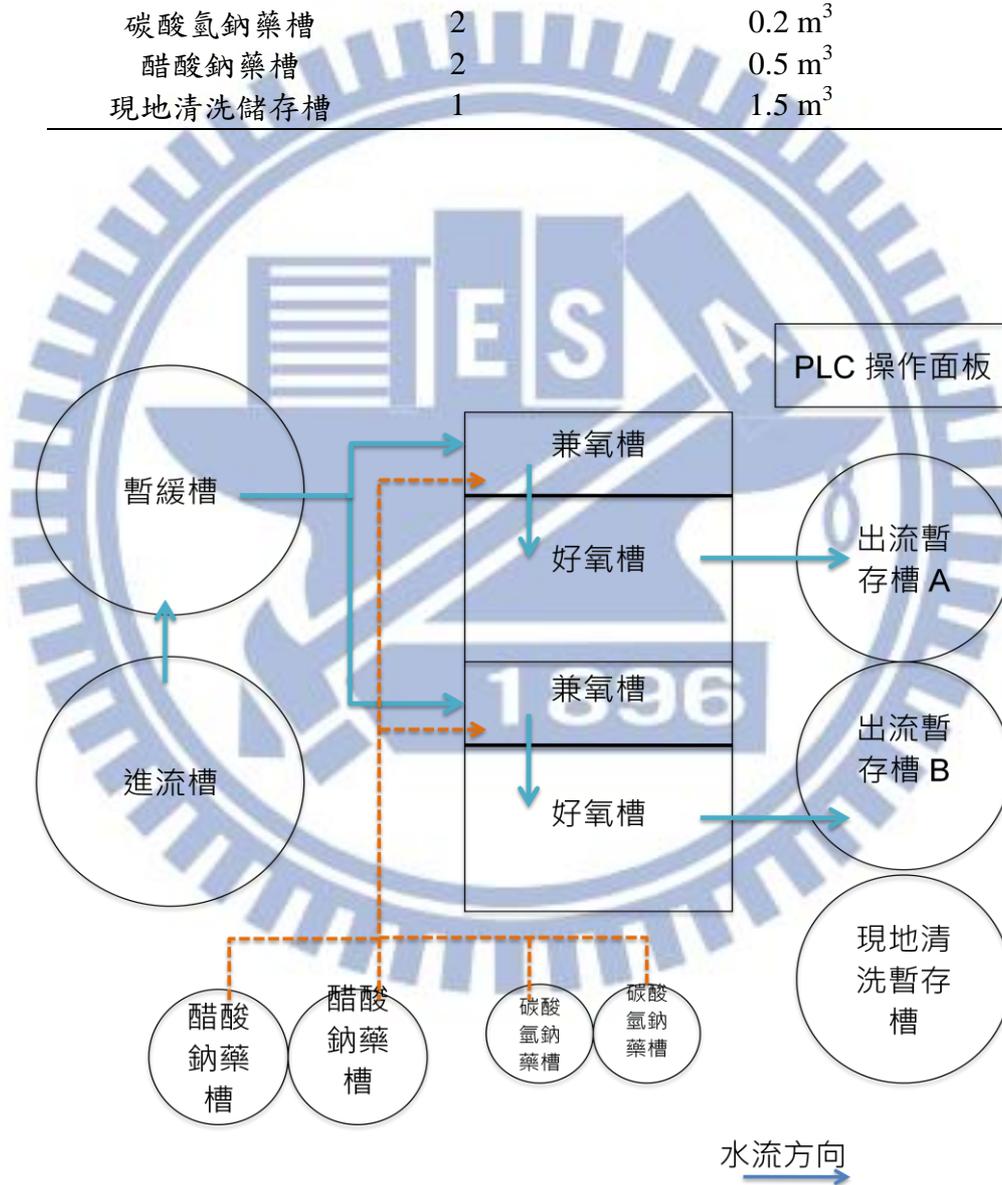


圖 3.2 模廠配置圖

3.1.2 廢水特性

本研究所採用之進流水為國內北部某高科技產業科學園區之廢水處理廠廢水，其廢水之特性如表 3.2 所示。其廢水濃度波動頗大，其中 SS 最高與最低濃度差距可達 10 倍以上，COD 與 BOD₅ 也有 3 倍，而 NH₄⁺-N 則幾近 2 倍。另外 NH₄⁺-N 與 TKN 濃度非常相近，因此在計算 TN 時可忽略有機氮。本研究所使用之植種污泥為某垃圾滲出水處理場之廢棄污泥，其具有硝化及脫硝菌種，並已在本模型廠經過一年半之馴養。

表 3.2 廢水特性

Parameters	Range	Mean
	mg/L	
SS	18-196	81±25
VSS	2-74	33±11
COD	21-117	64±13
BOD ₅	20-73	40±8
NH ₄ ⁺ -N	45-86	63±7
NO ₂ ⁻ -N	0-4	0.5±0.2
NO ₃ ⁻ -N	0.5-18	7.4±2.3
TKN	47-124	67±11
TN ^a	47-95	71±7

^a The sum of NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and NO₂⁻-N

3.2 實驗方法

3.2.1 模廠型薄膜生物反應器之操作與維護

本研究 MBR 模型廠所採用之進流水為高科技產業園區廢水處理廠前處理 (包括攔污柵及沉砂池) 後之原水。進流水儲存於進流水儲存槽，利用泵浦將原水送入兩套 MBR 系統，分別為 A 及 B，滲透水經由薄膜泵浦產生負壓抽出至出流水儲存槽。系統在滲透水出流 15 分鐘後，靜置 1 分鐘再反沖洗 1 分鐘，整個循環過程由 PLC (Programmable logic controller) 控制，pH、溫度及 TMP 等數值可由偵測器紀錄於 PLC 中。當 TMP 大於 10 cmHg 時可進行化學藥洗。

MBR 在操作一段時間後，因薄膜表面的積垢物沈積使 TMP 逐漸上升，無法藉由曝氣及反沖洗方式回復 TMP 時，便可進行化學藥洗。本研究以 TMP 大於 10 mmHg 為一指標進行化學藥洗。化學藥洗之清洗步驟如下：

1. 將 MBR 槽之污泥抽至現地清洗暫存槽。
2. 以清水沖洗槽內數次並將清水補滿至掩沒過薄膜模組。
3. 加入次氯酸鈉，其濃度約在 10-12%，並浸泡一天。
4. 結束次氯酸鈉的浸泡後，再次沖洗槽內數次，並將清水補滿至掩過薄膜模組，加入檸檬酸，並使其 pH 小於 3，浸泡一天。
5. 結束檸檬酸的浸泡後，用清水沖洗槽內數次，使槽內無殘留之化學藥物，再將污泥抽回槽內，化學藥洗工作便完成。

為了解在低碳氮比廢水中生物除氮的情況，每套系統包括兼氧槽以及好氧槽，好氧槽內之混合液以 2.9Q 之比例迴流至兼氧槽中，以提供脫硝菌所需之硝酸鹽。另外以 1M 之 NaHCO_3 調整 pH 值，使 pH 值維持在 7-7.5； CH_3COONa 以蠕動泵浦補注至兼氧槽中，以提供廢水不足之有機碳源。表 3.3 為模型廠之操作參數表。

表 3.3 模型廠操作參數表

Parameters	Value
SRT (d)	20
HRT (h)	3.3
Q (CMH)	0.58
Flux (LHM)	12.86-19.88
pH	7.0-7.5
C/N ($\text{BOD}_L/\text{NH}_4^+\text{-N}$)	0.9-12

3.2.2 碳氮比對脫硝影響實驗

為了解碳氮比對脫硝作用之影響，每日以固定濃度及加藥量，在兼氧槽裡注入醋酸鈉以提供脫硝菌之碳源，每星期採樣二到三次，分析進出流水中之氨氮，硝酸氮濃度，探討 C/N 對各污染物去除的效率。

3.2.3 採樣及分析項目之方法

本研究之水質分析項目、採樣點及採樣頻率如表 3.4 所示，採樣方法與水樣保存原則以環保署所公告之水質檢測方法總則 (NIEA-PA102) 為準，如表 3.5 所示。

表 3.4 水質分析項目表

分析項目	檢驗方法	採樣點	採樣頻率
SS	重量法	進流水、出流水、好氧槽	2-3 次/週
VSS			
COD	重鉻酸鉀迴流法		
BOD ₅	電極法		
SBOD ₅			
NH ₄ ⁺ -N	分光光度計法	進流水、出流水	
NO ₃ ⁻ -N			
NO ₂ ⁻ -N			
TKN	分光光度計法		
PO ₄ ³⁻			

3.2.4 污泥中微生物之定量分析

本研究在 C/N=0.9 及 9.6 之兩階段分別採兼氧與好氧槽中之活性污泥，採樣後於 -20°C 下保存，以即時聚合酶連鎖反應 (Real-time quantitative Polymerase Chain reactor, qPCR) 進行微生物定量分析。本實驗以 FastDNA SPIN Kit for Soil 萃取 DNA，並以 NanoDrop ND-2000 spectrophotometer 測得濃度。其標的基因如表 3.5 所示。Bacterial *amoA* gene 的定量結果代表活性污泥中細菌的氨氧化功能性基因數；Archaeal *amoA* gene 可表示古細菌之氨氧化功能性基因數；Nitrospira 16S rRNA 與 Nitrobacter 16S rRNA 分別為兩種污泥系統常見之亞硝酸氧化菌核糖體 RNA 基因數；*nirS* gene 則為脫硝反應所需的一種功能性基因，可代表活性污泥中之脫硝菌；Bacterial 16S rRNA 則代表活性污泥中所有細菌核糖體 RNA 基因數。由 PCR 結果所測得之基因 Copy number 可概略轉換成 Cell number，參考各文獻資料後，本研究轉換比率分別為：

Bacterial *amoA* gene 為 2 copy number/cell , Archaeal *amoA* gene 、 Nitrospira 16S rDNA 、 Nitrobacter 16S rDNA 及 *nirS* gene 皆為 1 copy number/cell , 而 Bacterial 16S rDNA 為 3.6 copy number/cell 。 (Degrange and Bardin, 1995; Philippot, 2002; Harms et al., 2003; De Corte et al., 2008).

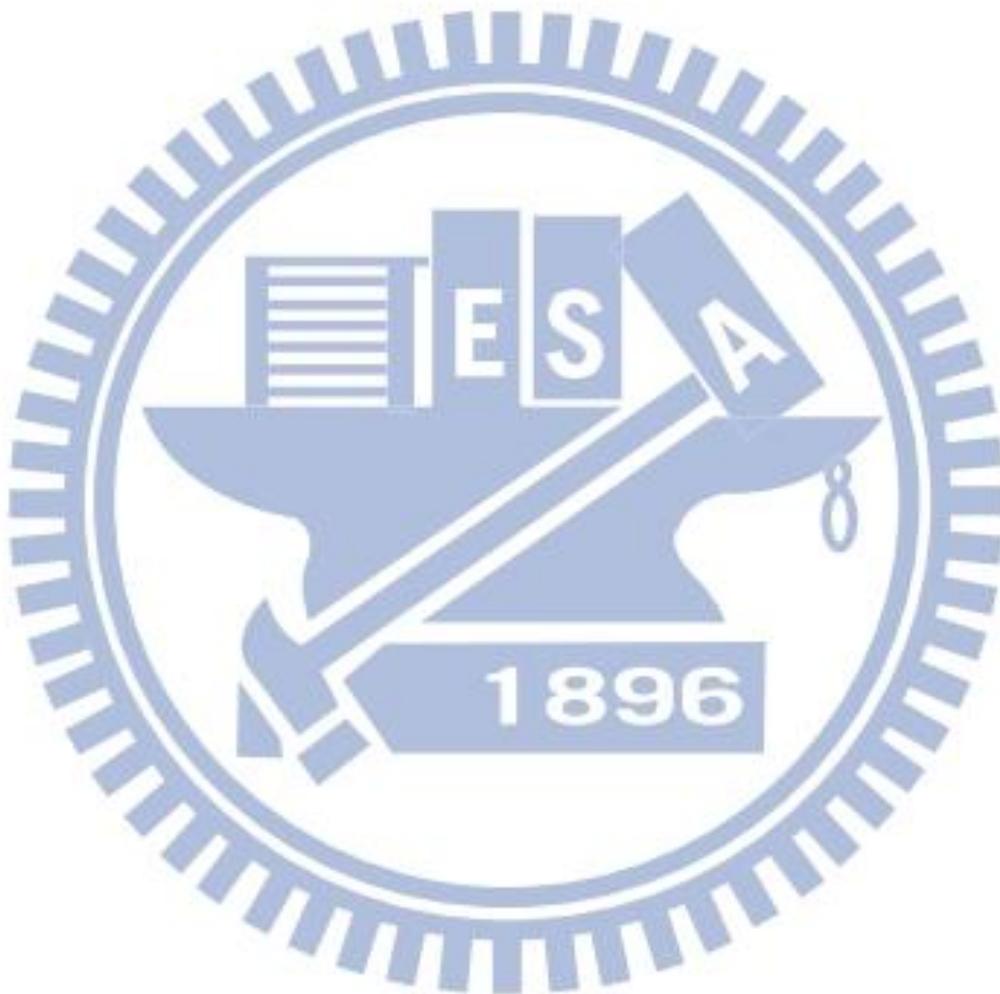


表 3.5 本實驗所使用之 Primers

Target gene	Primer	Nucleotide sequence (5'-3')	Reference
Bacterial <i>amoA</i> gene	amoA-1F	GGGGTTTCTACTGGTGGT	(Rotthauwe et al., 1997)
	amoA-2R	CCCCTCKGSAAAGCCTTCTTC	
Archaeal <i>amoA</i> gene	Arch-amoAF	STAATGGTCTGGCTTAGACG	(Francis et al., 2005)
	Arch-amoAR	GCGGCCATCCATCTGTATGT	
<i>Nitrospira</i> 16S rRNA gene	EUB338f	ACTCCTACGGGAGGCAGC	(Regan et al., 2002)
	Ntspa0685 M	CGGGAATTCCGCGCTC	
<i>Nitrobacter</i> 16S rRNA gene	EUB338f	ACTCCTACGGGAGGCAGC	(Regan et al., 2002)
	NIT3	CCTGTGCTCCATGCTCCG	
<i>nirS</i> gene	cd3aF	G TSAACGTSAAGGARACSGG	(Throback et al., 2004)
	R3cd	GASTTCGGRTGSGTCTTGA	
Bacterial 16S rRNA gene	Eub338	ACTCCTACGGGAGGCAGCAG	(Fierer and Jackson, 2005)
	Eub518	ATTACCGCGGCTGCTGG	

第四章 結果與討論

4.1 MBR 模型廠之運作狀況

4.1.1 pH 及溫度變化

反應槽內之 pH 及溫度變化如圖 4.1 所示。pH 在 PLC 控制下皆能維持在 7.0-7.5 的範圍內，當 pH 低於 7.0 時，碳酸氫鈉會自動補注至兼氧槽內，當 pH 達 7.5 便停止補注。溫度則隨氣候而變化，最低溫度約 12°C，最高溫度可達 35°C。

4.1.2 DO 變化

DO 在好氧槽與厭氧槽中的變化如圖 4.2 所示。好氧槽在曝氣狀況下 DO 大多可維持在 2 mg/L 以上，少數幾天低於該值主要為溶氧計出現問題，換過新的溶氧計後測值則回覆正常。兼氧槽在完全不曝氣的情形下 DO 維持在 0.3 mg/L 以下。

4.1.3 TMP 及 Flux 變化

本研究的 MBR 模型廠乃採固定通量 (Constant flux) 模式操作，其通量為 12.86 LHM ($L/m^2/h$)。然而薄膜模組在實驗最後階段發生破損的狀況，因此關閉 1 至 5 片模組，因此在該期間 TMP 有急速上升的趨勢。在第 297 天至第 316 天，通量上升到 13.67 LHM；第 317 到 320 天，通量上升至 18.22 LHM；第 321 至 346 天，通量上升至 19.88 LHM。在整個實驗過程，共經過兩次化學藥洗，每次皆經過約 120 天的操作。在通量 12.86 LHM 時，TMP 從 5 cm-Hg 緩慢且穩定地上升至 13 cm-Hg，然後進行化學藥洗，經過化學藥洗後，TMP 都能回復至起初的數值。唯通量升高後，TMP 也驟然上升，最高值為 23.58 cm-Hg。圖 4.3 為 TMP 在整個實驗期間的變化。

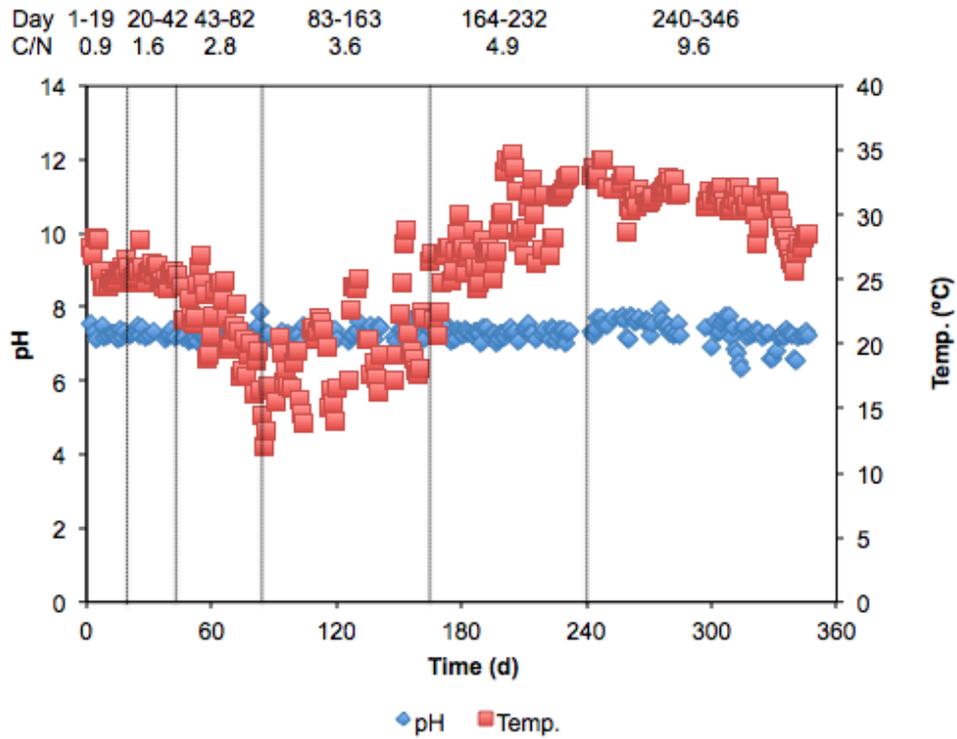


圖 4.1 pH 及溫度變化

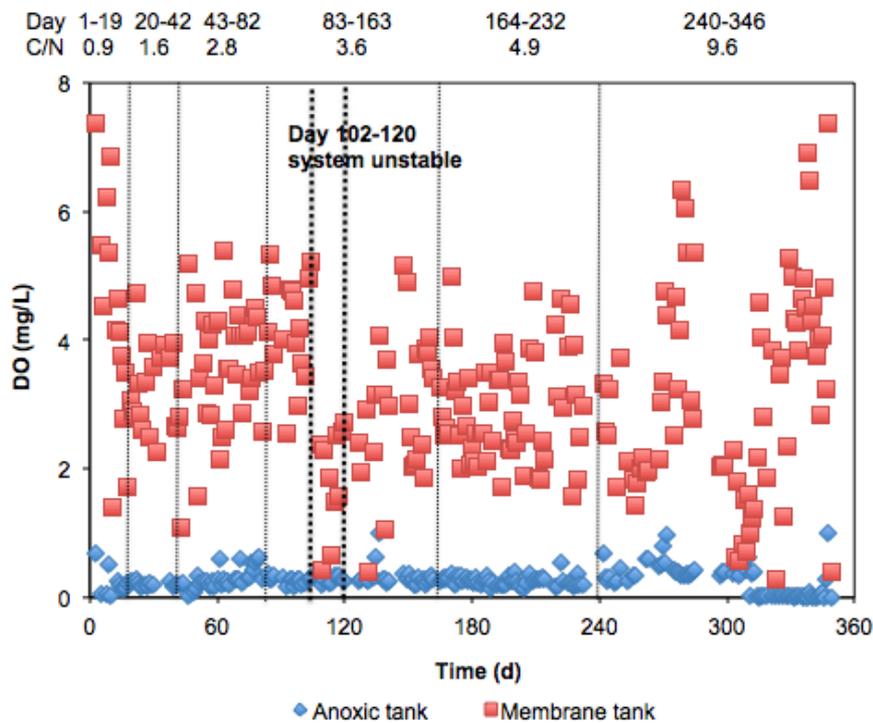


圖 4.2 反應槽中之溶氧濃度變化

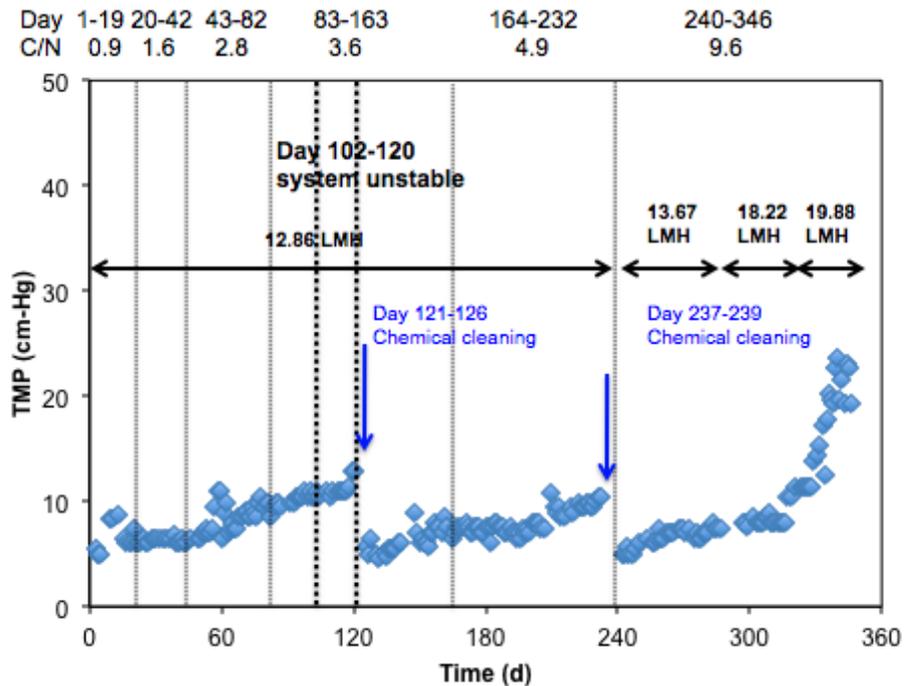


圖 4.3 透膜壓力之變化

4.2 外加碳源對 MBR 處理高科技業廢水之影響

4.2.1 污泥濃度變化

污泥變化如圖 4.4 所示。在第 1 到 102 天時，MLSS 及 MLVSS 平均濃度分別為 6600 及 2600 mg/L。在第 102 到 120 天的期間，因模型廠出現問題，系統呈現不穩定狀態，其中幾天暫停排泥。在第 127 到 233 天，MLSS 及 MLVSS 濃度上升，分別為 8500 及 4200 mg/L。期間第 195 天系統出現異常，導致污泥濃度突然下降，但在之後污泥又逐漸回復至原有的濃度且趨平穩。第 240 天之後，C/N 增加至平均 9.6，MLSS 及 MLVSS 濃度出現快速上升的現象。在第 296 天，MLSS 與 MLVSS 達最高濃度 16000 及 9000 mg/L，而後緩慢下降，平均濃度分別為 9000 及 5500 mg/L 且趨於穩定。此現象與 Hu et al. (2008) 相似，文獻中指出當 C/N 提高到 8.82 時，污泥濃度明顯上升。

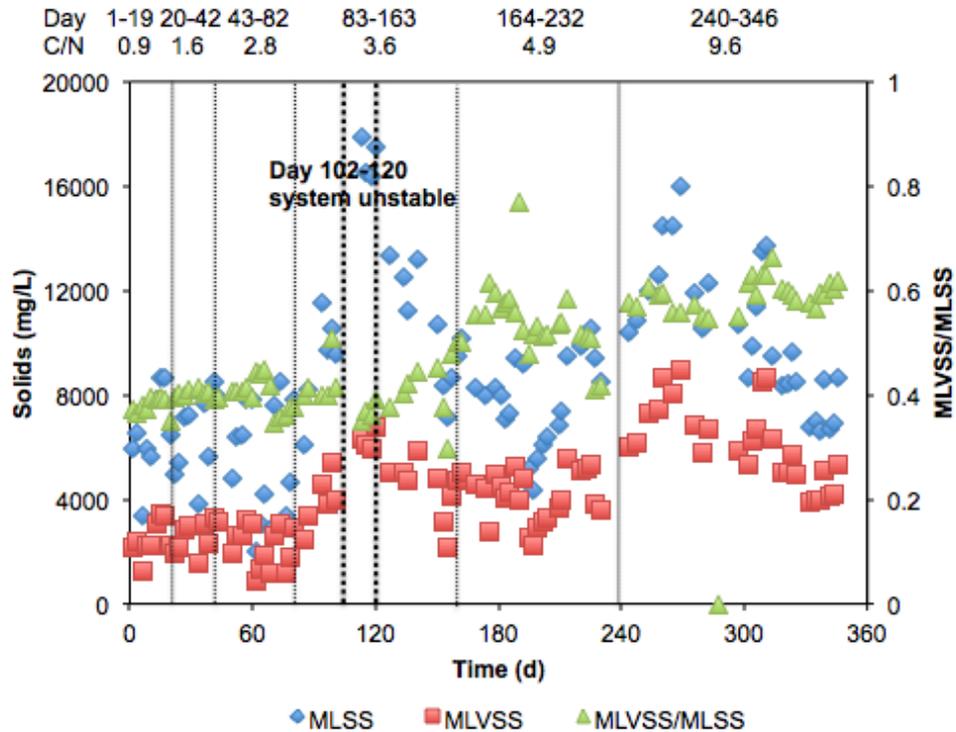


圖 4.4 反應槽中之污泥濃度變化

4.2.2 C/N 對污染物去除率之影響

1. Solids 之去除效率

圖 4.5 顯示進流水之 Solids 濃度變化及其 VSS/SS 之比值。進流水 Solids 濃度範圍相當廣泛，其中 SS 大多分布在 70-100 mg/L，VSS 大多分布在 30-50 mg/L。雖然進流水的變化很大，經過薄膜過濾後的出流水 SS 濃度在每一階段皆可降到平均 2 mg/L 以下 (表 4.1)，去除效率皆在 90% 以上，顯示 C/N 對 Solids 的去除沒有影響。圖 4.6 為進、出流水之 Solids 濃度及其去除效率。

2. Organic 之去除效率

進流水的 COD 與 BOD₅ 濃度範圍分別在 36-108 及 27-73 mg/L (表 3.2)，雖然波動頗大，但大部分濃度皆落在 60 與 40 mg/L 上下。圖 4.7 顯示進流水與出流水的 COD 與 BOD₅ 濃度變化及 BOD₅/COD 之比值，BOD₅/COD 比值多分布在 0.6 上下，顯示此廢水適合以生物方式處理。

即使進流水質變化非常大，出流水之 COD 在每個實驗階段都可穩定地維持在 10 mg/L 以下，其去除效率幾乎全部維持在 80% 以上 (圖 4.8)。出流水 BOD₅ 濃度在整個實驗過程當中皆不超過 5 mg/L，平均濃度則小於 1 mg/L，其去除效率全部維持在 95% 以上 (圖 4.9)。此結果顯示額外添加的碳源不影響 MBR 系統對有機物的去除效率，去除效率在不同 C/N 比之下皆可維持在穩定且良好的狀態。

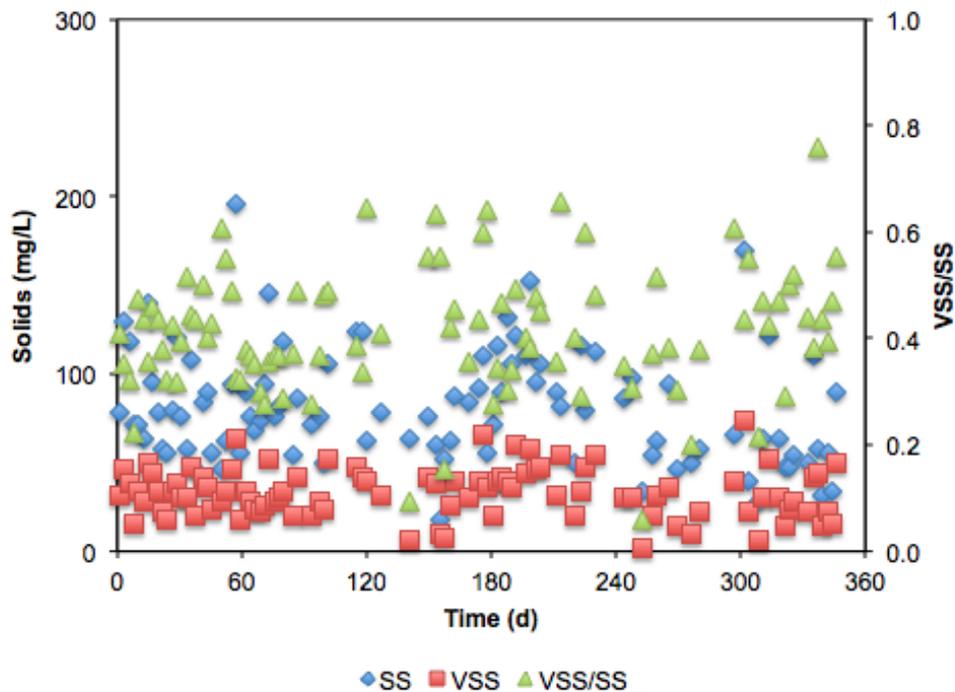


圖 4.5 進流水之 SS 與 VSS 濃度變化及 VSS/SS 比值

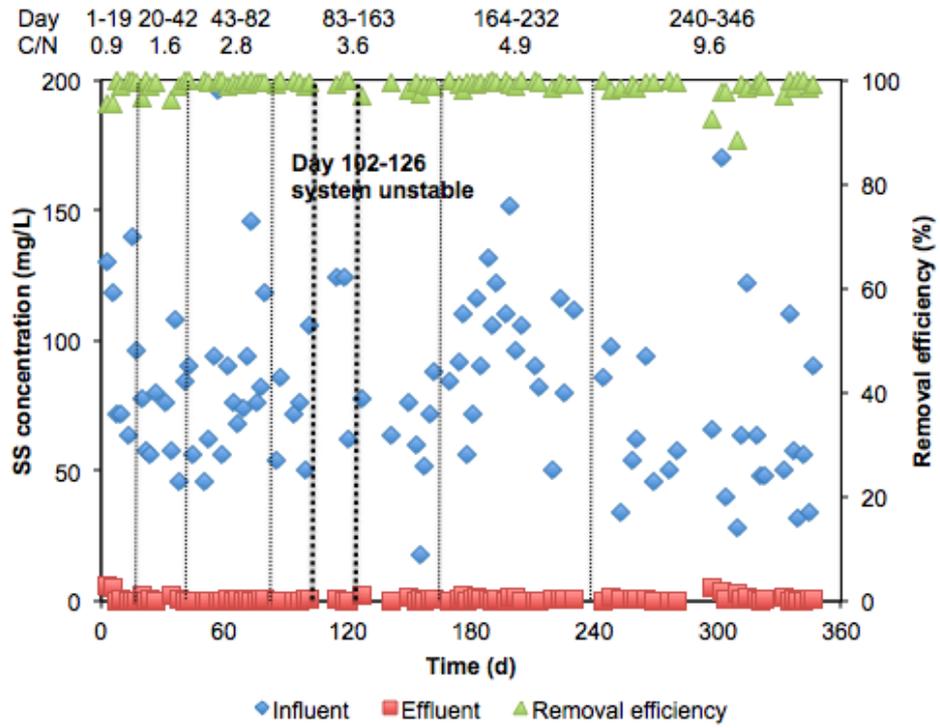


圖 4.6 進流水與出流水之 SS 濃度變化及去除效率

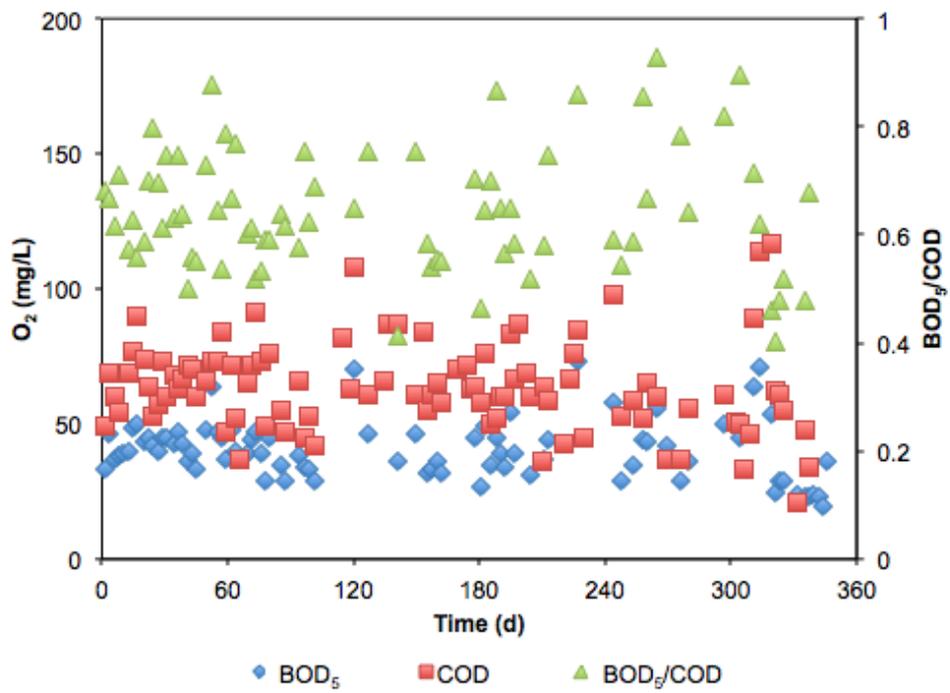


圖 4.7 進流水之 COD 與 BOD₅ 之濃度變化及比值

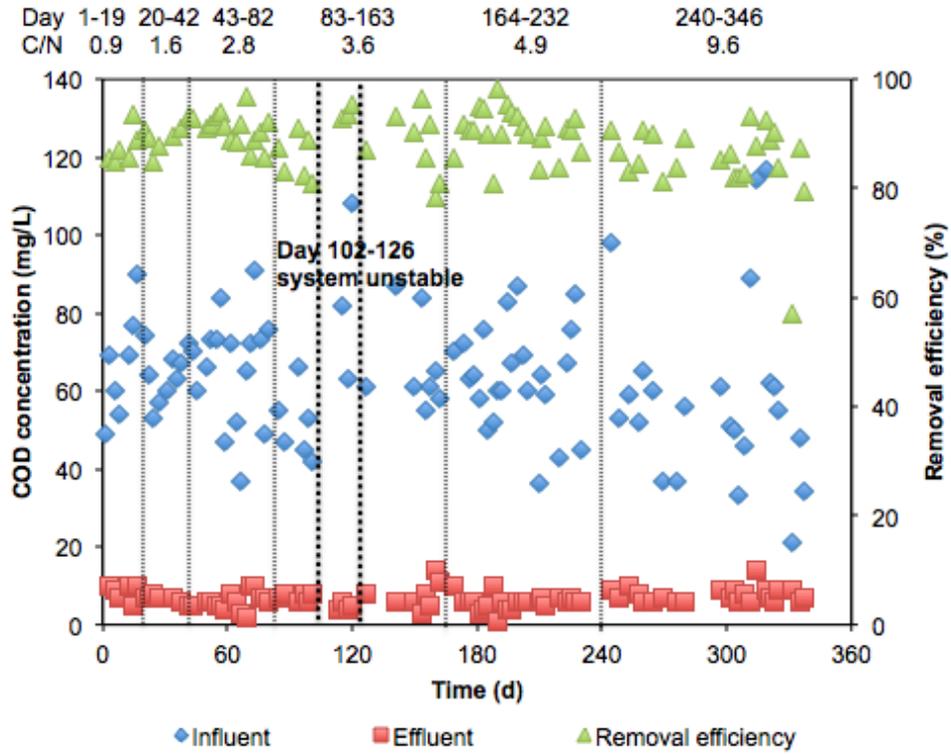


圖 4.8 進流水與出流水之 COD 之濃度變化及去除效率

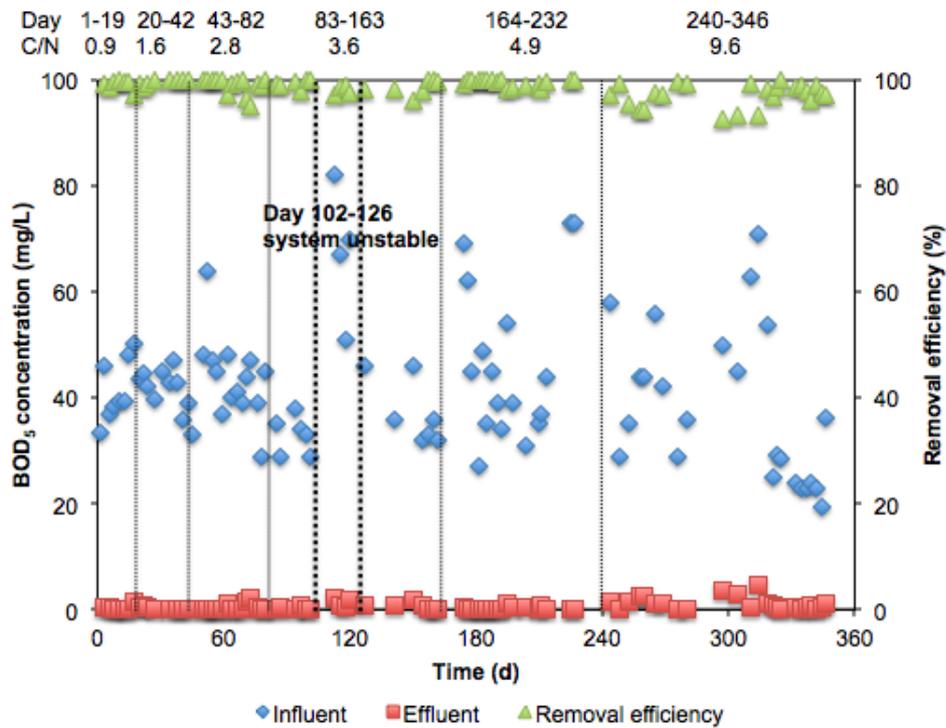


圖 4.9 進流水與出流水之 BOD₅ 濃度變化及去除效率

3. Nitrogen 之去除效率

圖 4.10 為進流水各項 Nitrogen 的濃度變化。分析結果顯示進流水中之 NO_2^- -N 及 NO_3^- -N 之濃度平均值分別為 0.5 及 7 mg/L， NH_4^+ -N 濃度介於 40-90 mg/L，TKN 濃度介於 40-100 mg/L，由此可知有機氮在該廢水中濃度很低，廢水中 Nitrogen 污染物以 NH_4^+ -N 為主。圖 4.11 為出流水的各項 Nitrogen 濃度變化。出流水中 NO_2^- -N 濃度在每個實驗階段皆低於 1 mg/L 或無檢出， NH_4^+ -N 平均濃度也全部低於 6 mg/L (表 4.1)。 NO_3^- -N 濃度隨著 C/N 的增加，有明顯降低的趨勢，在 C/N=9.6 的階段可達到出流水中完全無 NO_3^- -N 殘留。唯第 302 天之後，系統出現異常狀況，污泥在此期間有泡沫 (Foaming) 產生之現象，之後出流水中 NO_3^- -N 濃度又上升至接近 60 mg/L，因此推測污泥的菌相可能產生變化，使原本脫硝菌活性降低， NO_3^- -N 無法順利轉化成 N_2 ，於是廢水中有 NO_3^- -N 累積。

NH_4^+ -N 濃度於廢水中波動頗大，然出流水之殘留濃度平均皆低於 6 mg/L，其所有階段平均去除效率皆維持在 90% 以上，顯示本系統之硝化作用相當良好。而在 C/N=9.6 之實驗階段，去除效率略有波動，尤其 306 與第 309 天，去除效率降到 50% 以下，推測原因為此期間的污泥異常，硝化細菌受到影響，且此階段之 C/N 高達 9.6，而較高的有機碳對異營菌有利，造成同樣為好氧菌的硝化細菌競爭力相對下降 (Rittmann and McCarty, 2001; Komorowska-Kaufman et al., 2006)。進流水與出流水之 NH_4^+ -N 之濃度變化及去除效率如圖 4.12 所示。

本研究之總氮 (Total Nitrogen, TN) 以 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 及 NO_3^- -N 之總和計算，廢水中之 TN 濃度範圍介於 47-95 mg/L。出流水的 TN 去除效率在 C/N 於 0.9、1.6 及 2.8 時不明顯，皆低於 30%。當 C/N 大於 3.6 時，TN 的去除效率隨著 C/N 的增加，有明顯升高的趨勢。在 C/N=9.6 的實驗階段，得到最高去除效率 98%。然而第 302 天之後，受到系統異常的影響，出流水中 NO_3^- -N 濃度上升，TN 濃度也因此升高，其去除效率皆低於 60%。圖 4.13 為進流水與出流水 TN 之濃度變化及去除效率。此結果顯示 C/N 對 TN 之去除效率有影響，且當 C/N 大於 3.6 時，TN 去除效率隨 C/N 的增加而上升。此結果與 Kim et al. (2009)、Fu et al. (2009) 和 Tan and Ng (2008) 相近。由表 4.1 不同 C/N 比之出流水水質及去除效率中可發現，造成出流水 TN 濃度上升或下降的主要項目是 NO_3^- -N。出流水的 NH_4^+ -N 與 NO_2^- -N 濃度在各 C/N 比下皆非常低，而當 NO_3^- -N 濃度上升時 TN 濃度也隨之上升。因此可推論造成 TN 去除效率隨 C/N 比增加而上升的主因，為脫硝作用隨 C/N 比增加而增強。

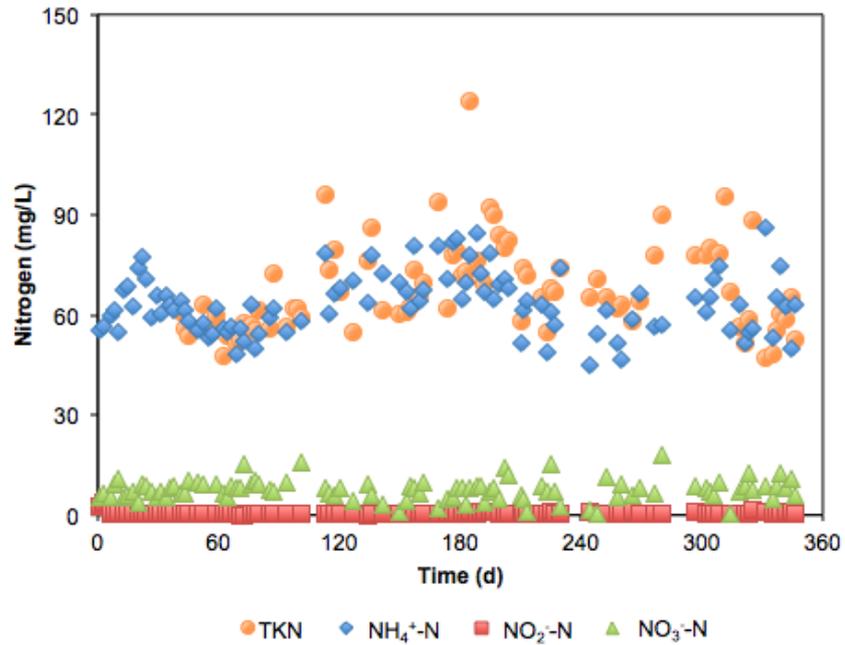


圖 4.10 進流水 TKN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之濃度變化

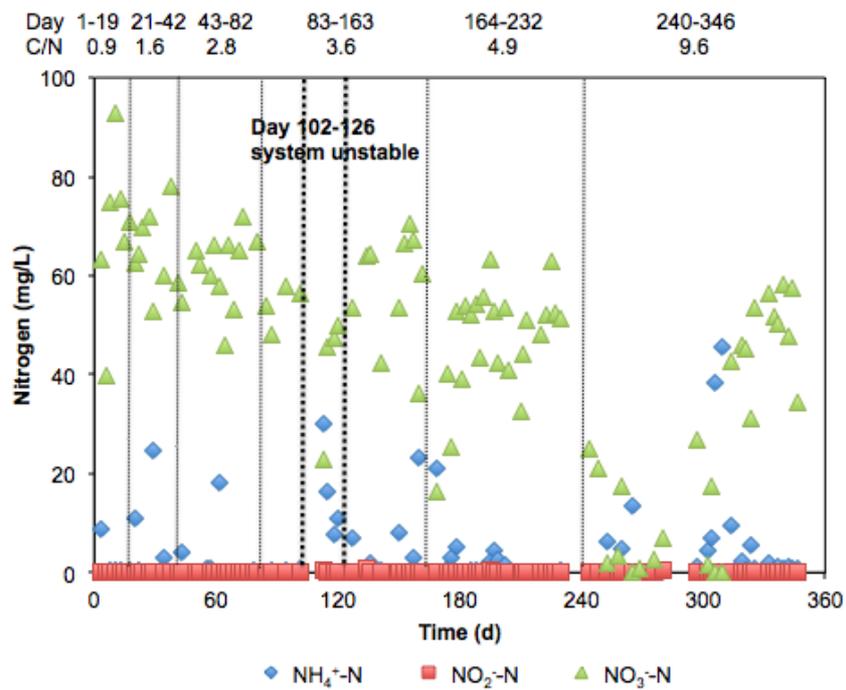


圖 4.11 出流水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之濃度變化

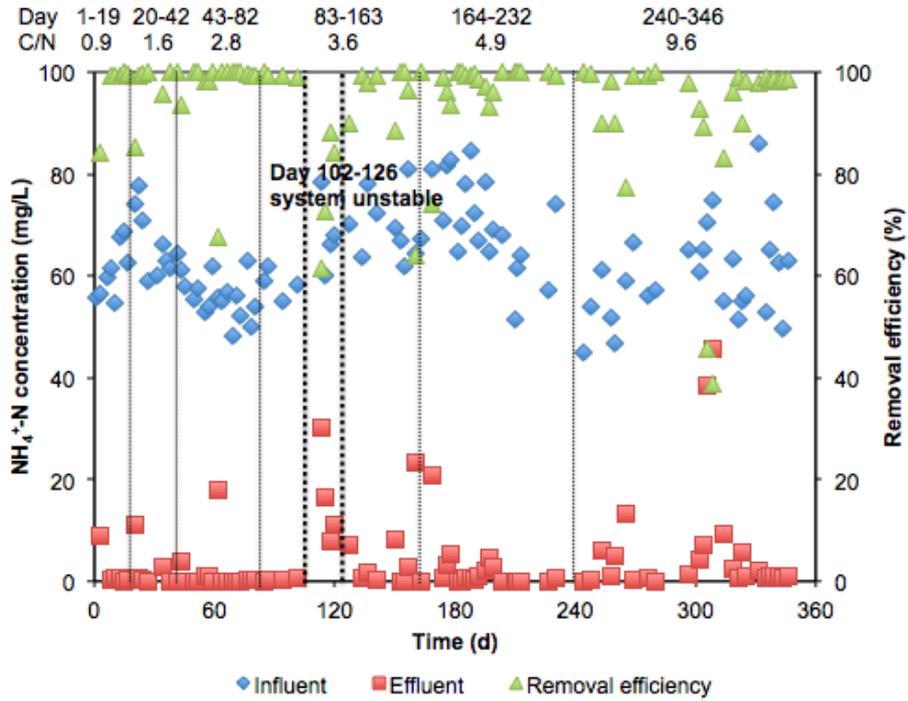


圖 4.12 進流水與出流水之 NH₄⁺-N 之濃度變化及去除效率

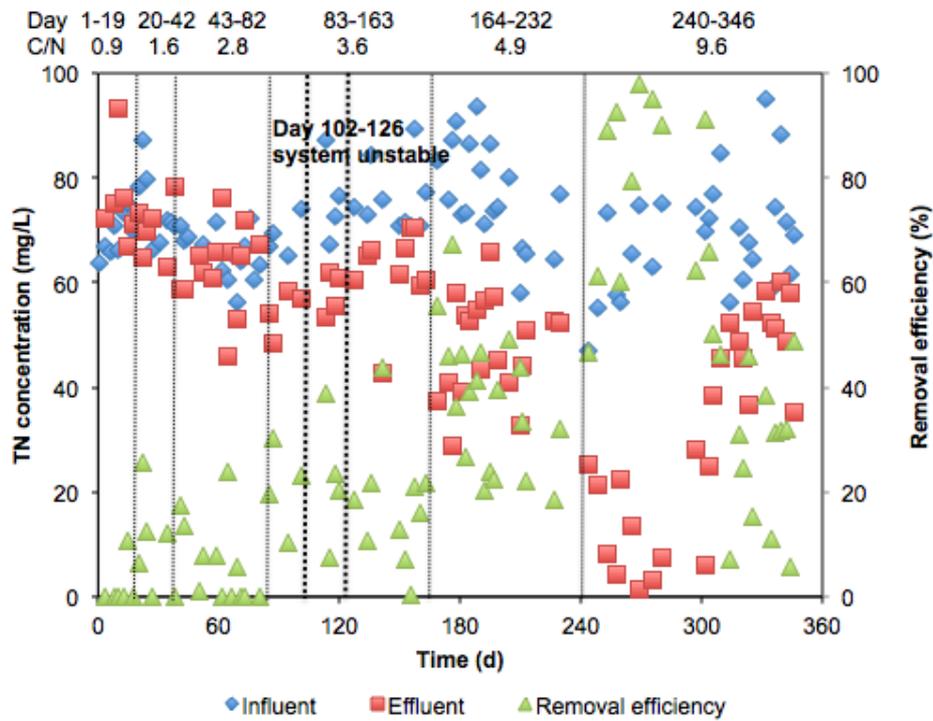


圖 4.13 進流水與出流水 Total nitrogen 之濃度變化及去除效率

表 4.1 不同 C/N 比之出流水水質及去除效率

C/N ^a	Period (d)	Item ^b	SS	COD	BOD ₅	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN-N
0.9	1-19	Influent	99±26 (7) ^c	68±10 (8)	42±5 (9)	62±4 (8)	1±1 (8)	7±2 (8)	69±3 (8)
		Effluent	2±2 (7)	8±2 (7)	0.4±0.3 (8)	2±2 (6)	ND	74±7 (6)	76±6 (6)
		Removal efficiency	98 (7)	88 (7)	99 (8)	97 (6)	-	-	1.8 (6)
1.6	20-42	Influent	72±15 (9)	64±5 (9)	43±3 (8)	66±5 (9)	0.4±0.1 (9)	7±1 (9)	74±5 (9)
		Effluent	0.9±0.9 (7)	7±1 (7)	0.2±0.1 (6)	2±2 (7)	ND	66±6 (7)	69±5 (8)
		Removal efficiency	99 (7)	89 (7)	100 (6)	97 (7)	-	-	11 (8)
2.8	43-82	Influent	89±26 (16)	66±11 (16)	43±6 (16)	56±3 (16)	0.4±0.1 (14)	9±2 (14)	65±3 (14)
		Effluent	0.4±0.3 (14)	6±2 (15)	0.4±0.5 (15)	2±2 (15)	ND	61±6 (12)	63±6 (12)
		Removal efficiency	100 (14)	91 (15)	99 (15)	97 (15)	-	-	5 (12)
3.6	83-164	Influent	74±19 (17)	64±12 (17)	43±12 (17)	67±6 (18)	0.3±0.1 (18)	7±2 (18)	74±5 (18)
		Effluent	0.6±0.4 (17)	7±2 (18)	0.6±0.5 (17)	6±7 (18)	0.1±0.1 (18)	53±9 (18)	60±5 (18)
		Removal efficiency	99 (17)	88 (17)	99 (17)	91 (18)	-	-	19 (18)
4.9	165-233	Influent	99±20 (19)	64±10 (23)	47±12 (17)	71±7 (19)	0.5±0.2 (19)	6±2 (19)	77±8 (19)
		Effluent	0.7±0.4 (19)	6±1 (23)	0.2±0.2 (17)	2±3 (19)	0.1±0.1 (19)	45±9 (19)	48±8 (19)
		Removal efficiency	99 (19)	90 (23)	100 (17)	97 (19)	-	-	37 (19)
9.6	240-346	Influent	66±24 (25)	59±17 (23)	38±12 (24)	60±7 (26)	0.7±0.2 (26)	8±3 (26)	69±8 (26)
		Effluent	1.1±0.9 (25)	8±1 (23)	1.2±0.9 (24)	8±7 (26)	ND	27±19 (26)	33±17 (26)
		Removal efficiency	98 (25)	85 (23)	97 (24)	91 (26)	-	-	52 (26)
9.6	240-302	Influent	74±27 (11)	58±11 (10)	42±8 (10)	56±5 (10)	0.5±0.1 (10)	7±4 (10)	64±8 (10)
		Effluent	1.3±1.2 (11)	7±1 (10)	1.5±0.9 (10)	3±3 (10)	0.1±0.1 (10)	11±10 (10)	14±9 (10)
		Removal efficiency	98 (11)	87 (10)	97 (10)	95 (10)	-	-	77 (10)

^a C/N ratio is based on the average value; ^b The unit is mg/L for influent, effluent and % for efficiency; ^c Mean±standard deviation (n).

若直接將污染物之去除效率對 C/N 作一關係圖，可得到圖 4.14 之結果。其結果顯示 COD、BOD 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之去除效率在 C/N 範圍 0.9-12 皆維持穩定狀態。其 COD 與 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之去除效率大多維持在 80% 以上，BOD 去除效率皆在 90% 以上。TN 之去除效率則隨 C/N 增加而上升，並在 C/N=8.1 時得到最高之去除效率 98%，此與 Tan and Ng (2008) 之結果相似。然而當 C/N 繼續增加至 9-12 時，TN 之去除效率開始下降且變動之大，極為不穩。造成此一現象之可能原因，推測在 C/N 大於 8 的期間，系統發生異常狀況且污泥有產生泡沫的現象，污泥中原本的優勢菌種發生更替，而脫硝細菌即為其中之一。而由此圖可以得到確定的結果為 C/N 對 COD、BOD 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之去除效率沒有顯著影響。

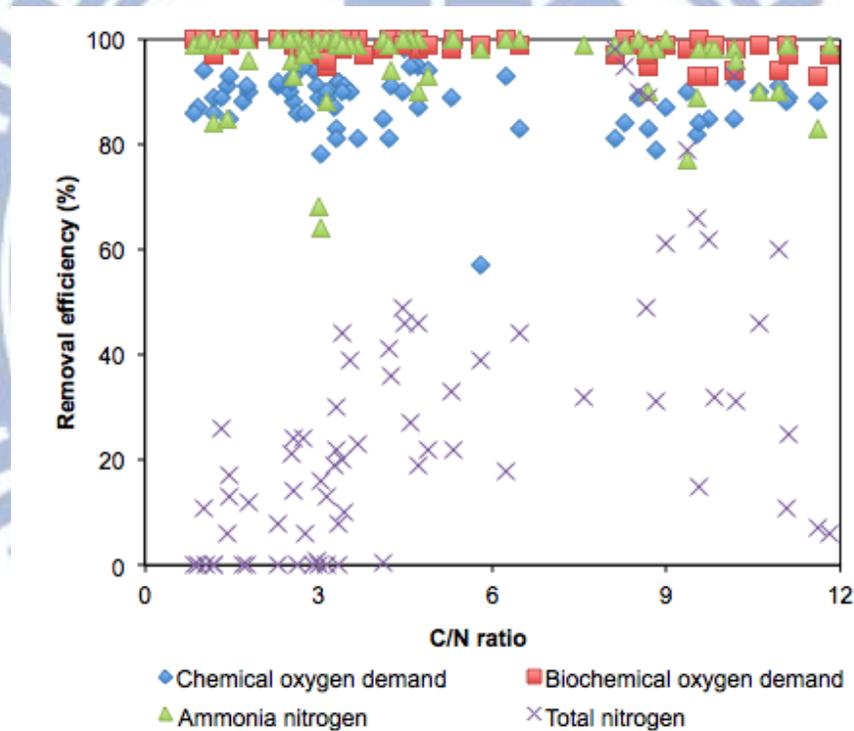


圖 4.14 各污染物去除效率對 C/N 之關係圖

4.2.3 C/N 對硝化及脫硝作用之影響

圖 4.15 為硝化速率及脫硝比率與 C/N 之關係圖，硝化速率及脫硝比率之計算方法如公式 4.1 及 4.2。

$$R_{\text{Nitrification}} = Q_{\text{in}} ([\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{in}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{out}}) / [\text{VSS}]_{\text{reactor}} V_{\text{reactor}} \quad (4.1)$$

Denitrification (%) =

$$\frac{\{([\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{in}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{out}}) - ([\text{NO}_3^-\text{-N}]_{\text{out}} - [\text{NO}_3^-\text{-N}]_{\text{in}})([\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{in}} + [\text{NO}_3^-\text{-N}]_{\text{in}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{out}})\}}{100\%} \quad (4.2)$$

硝化速率在 C/N 小於 4 時相對較高，在 C/N=2.5 時得到了最大脫硝速率 0.59 g N/g VSS d。當 C/N 大於 5，硝化速率皆低於 0.2 g N/g VSS d。整體而言，硝化速率隨著 C/N 增加而遞減，然而廢水並無額外增加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之濃度，且出流水之 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率皆可達 80% 以上；換句話說，雖然硝化速率隨著 C/N 比的增加從 0.59 g N/g VSS d 降至 0.2 g N/g VSS d，但從 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效率來看， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除並不受 C/N 比的影響。若從圖 4.4 反應槽中之污泥濃度變化來看，則可發現 MLVSS 在低 C/N (<3.6) 時的平均濃度為 2600 mg/L，在高 C/N (9.6) 時平均濃度上升至 5500 mg/L。由此便可說明為何 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效率不受 C/N 比變化的影響，但硝化速率在高 C/N 比時會卻下降。下節之污泥菌種定量分析結果說明 AOB 在 C/N 為 0.9 時佔全部微生物總量之 0.5%，在 C/N 為 9.6 時則佔 0.05%，換算為濃度則分別為 13 mg/L 及 2.75 mg/L，因此在進流水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度維持在一定範圍的情況下，硝化速率在低與高 C/N 比無太大的差異。

脫硝作用在 C/N 小於 3 時並不顯著，而當 C/N 大於 3 時，脫硝比率隨著 C/N 的增加開始逐漸上升，造成此現象之原因應為廢水中供脫硝菌使用的有機碳源不足，脫硝菌無足夠的電子提供者以進行脫硝作用。在本實驗中，當 C/N=9.4 時達到完全脫硝。此結果與 Fu et al. (2009) 十分相近，該文獻中指出，在 A/O MBR 系統中，當 C/N=9.3 時系統達完全脫硝。在最後的實驗階段 (C/N 平均 9.6 之後期)，脫硝效果變的不穩定，其脫硝比率範圍廣達 4-49%，推測為系統異常及污泥菌種優勢族群改變所導致，而真正原因需待進一步的分析。若後期系統異常之部分不納入結果分析 (即數據分析至第 302 天為止)，則可得圖 4.16，並對脫硝比率做線性迴歸，可得 R^2 值為 0.74。

以上之說明並未考慮其他微生物之生合成，由於系統內之污泥濃度在

實驗過程中有明顯增加，廢水中之 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 必定有一部份被微生物拿來做生合成使用，因此推測實際硝化速率與脫硝作用應比上述之值為低。

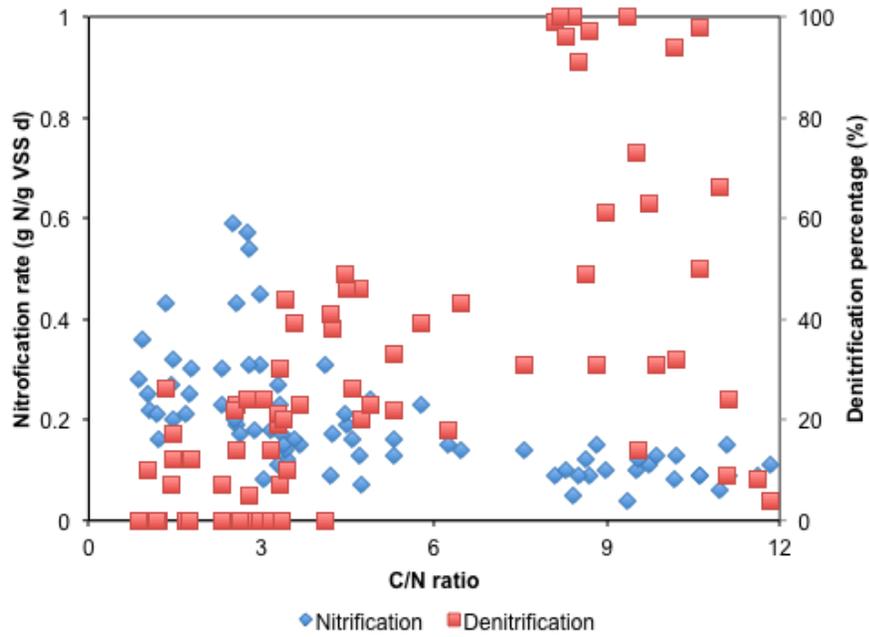


圖 4.15 硝化速率及脫硝比率與 C/N 之關係圖

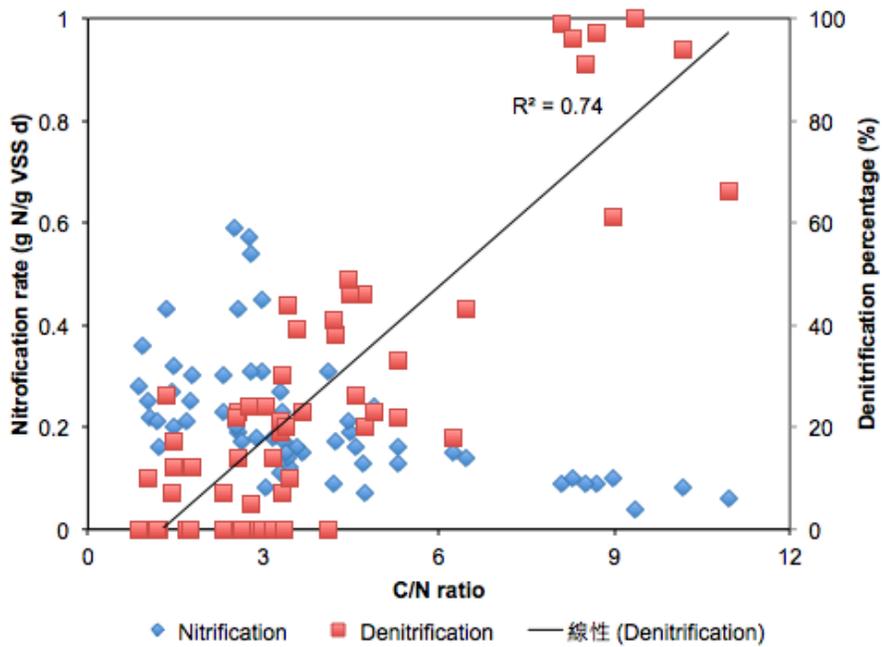


圖 4.16 硝化速率及脫硝比率與 C/N 之關係圖 (Day1-302)

4.2.4 污泥菌種之定量分析結果

由 Real-time PCR 分析結果顯示，當 C/N 為 9.6 時，AOB 約佔微生物總量的 0.05%，而在 C/N 為 0.9 時則約佔 0.5%，為前者的 10 倍之多 (表 4.2)。推測造成此差別之原因為在較高 C/N 下，廢水中碳源充足有利於異營菌之生長，而生長速率相較緩慢的硝化菌，在此條件下失去競爭優勢，因此生長受到些微抑制。一般文獻指出 *Nitrobacter* 為 NOB 主要菌種，然而在本研究之污泥，*Nitrospira* 為主要 NOB 菌種，且為 *Nitrobacter* 的 10^2 倍。推測原因為在 MBR 系統中， NO_2^- -N 的濃度皆維持在低於 4 mg/L 以下，而與 *Nitrobacter* 相比，*Nitrospira* 在此條件下對基質有較高的親合性，使 *Nitrospira* 較利於在低 NO_2^- -N 的濃度下生存，成為優勢菌種 (Schramm et al., 1999; Maixner et al., 2006)。Dytczak et al. (2008) 也指出當基質濃度與溶氧較低時，*Nitrospira* 會成為優勢菌種，因為該菌種對基質與溶氧的親合性高於 *Nitrobacter*。而在本研究中，高 C/N 比時污泥濃度也相對較高，MLVSS 在 C/N=9.6 時約為 5500 mg/L，此時硝化菌要與其他異營菌競爭有限的溶氧，*Nitrospira* 自然較 *Nitrobacter* 佔優勢。另外，Hwang et al. (2000) 研究 Alkalinity/ NH_4^+ 介於 4.1-9.4 時對 *Nitrobacter* 的影響，發現當 Alkalinity/ NH_4^+ 較低時對 *Nitrobacter* 較為有利。而在本研究中廢水之 Alkalinity 平均濃度為 154 mg/L as CaCO_3 ，在 C/N=9.6 時額外加入濃度 1 M 之 NaHCO_3 的量平均為 22.6 L/d，以槽體體積 1920 L 計算反應槽內之 Alkalinity 應為 589 mg/L as CaCO_3 ，可得本研究之 Alkalinity/ NH_4^+ 約為 9，從 Hwang et al. (2000) 報告可佐證本研究之 *Nitrobacter* 為非優勢菌的結果。另外，不論在高或低 C/N 之條件下，脫硝菌族群在污泥中所佔比例皆無明顯變化。

表 4.2 各菌種於不同 C/N 中於活性污泥裡所佔比例

Percentage of total bacteria (%)	Anoxic tank		Oxic tank	
	C/N=0.9	C/N=9.6	C/N=0.9	C/N=9.6
AOB	0.46	0.05	0.33	0.03
AOA ^a	-	0.01	-	-
<i>Nitrospira</i>	3.03	35.81	3.55	4.7

Nitrobacter	0.02	0.03	0.02	0.03
nirS	6.61	8.9	10.16	1.71

^aAmmonia-oxidizing archaea (氨氧化古菌)

第五章 結論與建議

本研究以 MBR 處理高科技業之低碳比廢水，並探討外加碳源對污染物去除之影響，在不同 C/N 比下研究各污染物之去除效率，結果與建議可歸納為下列幾點：

5.1 結論

1. 在整個實驗中，不同之 C/N 下，SS、COD、BOD₅ 及 NH₄⁺-N 之去除效率皆能良好且穩定地維持，因此以上污染物之去除不受廢水 C/N 之影響。
2. TN 之去除效率隨 C/N 增加而上升，當 C/N=8.1 時，TN 去除效率可達最大 98%。
3. 脫硝比率隨 C/N 比增加而上升，且在 C/N=9.4 時達到完全脫硝。但本研究未考慮生物攝氮的部份，因此實際脫硝比率應比本研究之計算值低。
4. 硝化速率隨 C/N 比增加而下降乃是因為污泥濃度隨 C/N 比增加而上升，若以 qPCR 之硝化菌比例結果計算，高或低 C/N 比之硝化速率應差異不大，如此便符合 NH₄⁺-N 在整個實驗中良好的去除效率結果。
5. 硝化細菌在低 C/N 比時佔污泥總量的比例為在高 C/N 比時的 10 倍，顯示較高的碳源對硝化細菌有負面的影響。而本研究中之 NOB 以 *Nitrospira* 為主要菌種，主要原因為廢水中之 NO₂⁻-N 濃度非常低，始 *Nitrospira* 成為優勢菌種，而非 *Nitrobacter*。

5.2 建議

1. 在實驗的最後階段，疑似受到污泥異常的原因而導致脫硝作用變差，建議可進一步分析脫硝菌的活性是否有變化，以及其他菌種在污泥中的分布情況為何。
2. 本研究之 C/N 最高為 12，雖然硝化效率有減低的趨勢，但水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之去除效率仍非常良好，建議可繼續研究更高之 C/N 對系統之去除效率有何影響。
3. 磷的去除效率於本研究中沒有進一步探討，一般 MBR 對磷的去除乃以氯化鐵或鋁鹽等化學藥劑等化學方法處理，建議可朝同時脫氮除磷的方向來研究，提昇生物處理的效能。
4. 本研究未比較不同 SRT 對 MBR 系統之影響，建議可以 SRT 作為一參數進行比較。

第六章 文獻參考

- Adav, S.S., Lee, D.J. and Lai, J.Y. (2010) Enhanced biological denitrification of high concentration of nitrite with supplementary carbon source. *Environmental Biotechnology* 85, 773-778.
- Almeida, J.S., Reis, M.A. and Carrondo, J.T. (1995) Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens*. *Biotechnology and Bioengineering* 46, 476-484.
- Carrera, J., Vicent, T. and Lafuente, J. (2004) Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochemistry* 39, 2035-2041.
- Choi, C., Lee, J., Lee, K. and Kim, M. (2008) The effects on operations of sludge retention time and carbon/nitrogen ratio in an intermittently aerated membrane bioreactor (IAMBR). *Bioresource Technology* 99, 5397-5401.
- Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., Vergara, C. and Jeison, D. (2005) Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry* 40, 1715-1719.
- Cornelissen, E.R., Harmsen, D., Beerendonk, E.F., Qin, J.J., Oo, H., de Korte, K.F. and Kappelhof, J.W.M.N. (2011) The innovative osmotic membrane bioreactor (OMBR) for reuse of wastewater. *Water Science and Technology* 63, 1557-1565.
- De Corte, D., Yokokawa, T., Varela, M.M., Agogue, H. and Herndl, G.J. (2009) Spatial distribution of *Bacteria* and *Archaea* and *amoA* gene copy numbers throughout the water column of the Eastern Mediterranean Sea. *The ISME Journal* 3, 147-158.

- Degrange, V. and Bardin, R. (1995) Detection and counting of nitrobacter populations in soil by PCR, *Applied and Environmental Microbiology* 61, 2093-2098.
- Dytczak, M.A., Londry, K.L. and Oleszkiewicz, J.A. (2008) Nitrifying genera in activated sludge may influence nitrification rates. *Water Environment Research*, 80, 388-396.
- Ersu, C.B., Ong, S.K., Arslankaya, E. and Lee, Y.W. (2010) Impact of solids residence time on biological nutrient removal performance of membrane bioreactor. *Water research* 44, 3192-3202.
- Fierer, N. and Jackson, J.A. (2005) Assessment of soil microbial community structure by use of taxon-specific quantitative PCR assays. *Applied and Environmental Microbiology* 71, 4117-4120.
- Francis, C.A., Roberts, K.J., Beman, J.M., Santoro, A.E. and Oakley, B.B. (2005) Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing archaea in water columns and sediments of the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, 14683-14688.
- Fu, Z., Yang, f., An, Y. and Xue, Y. (2009) Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR). *Biochemical Engineering Journal* 43, 191-196.
- Gerardi, Michael H. (2002) *Nitrification and denitrification in the activated sludge process*. John Wiley & Sons, Inc.
- Guo, X., Kim, J.H., Behera, S.K. and Park, H.S. (2008) Influence of dissolved oxygen concentration and aeration time on accumulation in partial nitrification process. *International journal of Environment Science and Technology* 5, 527-534.
- Hwang, B.H., Hwang, K.Y., Choi, E.S., Choi, D.K. and Jung, J.Y. (2000) Enhanced nitrite build-up in proportion to increasing alkalinity/ NH_4^+ ratio of influent in biofilm reactor. *Biotechnology Letters* 22, 1287-1290.
- Harms, G., Alice C. Layton, A.C., Dionisi, H.M., Gregory, I.R., Garrett, M.G., Hawkins, S.A., Robinson, K.G. and Sayler, G.S. (2003) *Real-Time PCR*

Quantification of Nitrifying Bacteria in a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science and Technology* 37, 343-351

He, S.B., Xue, G. and Wang, B.Z. (2009) Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* 168, 704-710.

Her, J.J. and Huang, J.S. (1995) Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource Technology* 54, 45-51.

Hu, J., Li, D., Tao, Y., He, X., Wang, X. and Li, X. (2008) Effect of acetate on nitrite oxidation in mixed-population biofilms. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 106, 580-586.

Isaacs, S.H. and Henze, M. (1994) Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. *Water Research* 29, 77-89.

Judd, S. (2006) *The MBR book : Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment* (First edition) Elsevier.

Judd, S. (2008) The status of membrane bioreactor technology. *Trends in Biotechnology* 26, 109-116.

Kim, D., Kim, K.Y., Ryu, H.D., Min, K.K. and Lee, S.I. (2009) Long term operation of pilot-scale biological nutrient removal process in treating municipal wastewater. *Bioresource Technology* 100, 3180-3184.

Komorowska-Kaufman, M., Majcherek, H. and Klaczynski, E. (2006) Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. *Process Biochemistry* 41, 1015-1021.

Kraume, M. and Drews, A. (2010) Review: Membrane bioreactors in waste water treatment-status and trends. *Chemical Engineering Technology* 33, 1251-1259.

Lee, J.K., Choi, C.K., Lee, K.H. and Yim, S.B. (2008) Mass balance of nitrogen, and estimates of COD, nitrogen and phosphorus used in microbial synthesis

as a function of sludge retention time in a sequencing batch reactor system. *Bioresource Technology* 99, 7788-7796.

- Lee, N.M. and Welander, T. (1996) The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment. *Journal of fermentation and bioengineering* 82, 277-285.
- Leiknes, T. and Odegaard, H. (2007) The development of a biofilm membrane bioreactor. *Desalination* 202, 135-143.
- Maixner, F., Noguera, D.R., Anneser, B., Stoecker, K., Wegl, G., Wagner, M. and Daims, H. (2006) Nitrite concentration influences the population structure of *Nitrospira*-like bacteria. *Environmental Microbiology* 8, 1487-1495.
- Ng, H.Y., Tan, T.W., Ong, S.L., Toh, C.A. and Loo, Z.P. (2006) Effects of solid retention time on the performance of submerged anoxic/oxic membrane bioreactor. *Water Science and Technology* 53, 7-13.
- Peng, Y.Z., Ma, Y. and Wang, S.Y. (2007) Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process. *Journal of Environmental Sciences* 19, 284-289.
- Phattaranawik, J., Fane, A.G., Pasquier, A.C.S. and Bing, W. (2008) A novel membrane bioreactor based on membrane distillation. *Desalination* 223, 386-395.
- Regan, J.M., Harrington, G.W. and Noguera, D.R. (2002) Ammonia- and nitrite-oxidizing bacterial communities in a pilot-scale chloraminated drinking water distribution system. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 73-81.
- Rittmann, B.E. and McCarty, P.L. (2001) *Environmental biotechnology: principles and applications* (First edition) McGraw-Hill.
- Rotthauwe, J.H., Witzel, K.P. and Liesack, W. (1997) The ammonia monooxygenase structural gene *amoA* as a functional marker: molecular fine-scale analysis of natural ammonia-oxidizing populations, *Applied and Environmental Microbiology* 63, 4704-4712.

- Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R. (2003) Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research* 37, 1371-1377.
- Santos, A. and Judd, S. (2010) The commercial status of membrane bioreactors for municipal wastewater. *Separation Science and Technology* 45, 850-857.
- Schramm, A., de Beer, D., van den Heuvel, J.C., Ottengrah, S. and Amann, R. (1999) Microscale distribution of populations and activities of nitrosospira and nitrospira spp. along a macroscale gradient in a nitrifying bioreactor: quantification by in situ hybridization and the use of microsensors. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 3690-3696
- Shen, J.Y., He, R., Han, W.Q., Sun, X.Y., Li, J.S. and Wang, L.J. (2009) Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR). *Journal of Hazardous Materials* 172, 595-600.
- Song, K.G., Cho, J., Cho, K.W., Kim, S.D. and Ahn, K.H. (2010) Characteristics of simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a pilot-scale sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor at various conditions. *Desalination* 250, 801-804.
- Sun, C., Leiknes, T., Weitzenbock, J. and Thorstensen, B. (2010) Development of a biofilm-MBR for shipboard wastewater treatment: The effect of process configuration. *Desalination* 250, 745-750.
- Tan, T.W. and Ng, H.Y. (2008) Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors. *Water Research* 42, 1122-1132.
- Tay, J.H., Yang, P., Zhuang, W.Q., Tay, S.T.L. and Pan, Z.H. (2007) Reactor performance and membrane filtration in aerobic granular sludge membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 304, 24-32.
- Throback, I.N., Enwall, K., Jarvis, A. and Hallin, S. (2004) Reassessing PCR primers targeting *nirS*, *nirK* and *nosZ* genes for community surveys of denitrifying bacteria with DGGE, *FEMS Microbiology Ecology* 49, 401-417.

Wang, J. and Yang, N. (2004) Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry* 39, 1223-1229.

Yeom, I.T., Nah, Y.M. and Ahn, K.H. (1999) Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor. *Desalination* 124, 193-204.

歐陽嶠暉，莊順興，曾淳錚 (2008) 科學園區污水處理之展望。中華技術，第 42 期，42-49。

范姜仁茂，莊連春，曾迪華，廖述良，游勝傑，梁德明 (2009) 薄膜生物反應器 (MBR) 於廢水處理之技術評析。工業污染防治，第 109 期，49-96。

科學工業園區管理局網站：<http://www.sipa.gov.tw/>

園區環境保護資訊網：<http://saturn.sipa.gov.tw/SPA/EPI/index.jsp>

