國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

受污染地下水之複合式生物脱硝系統開發

Development of A Hybrid Biological System for the Removal of Nitrate from Polluted Groundwater

研

究

生:

指導教授:黄志彬 博士

李茂松

中華民國九十八年十二月

受污染地下水之複合式生物脫硝系統開發

Development of A Hybrid Biological System for the Removal of Nitrate from Polluted Groundwater

研究生:李茂松 Student : Mao-Sung Lee 指導教授:黄志彬 Advisor : Chihpin Huang 交通 **境** 工 程 研 環 博 士論 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 Doctor of Philosophy in **Environmental Engineering** December 2009 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八 年 十二 月

受污染地下水之複合式生物脱硝系統開發

研究生:李茂松

指導教授:黄志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

利用生物異營脫硝技術去除地下水硝酸鹽雖然是一種經濟有效的方法,但處理水中含有殘餘有機化合物、消毒副產物和微生物,對於飲用水 仍有潛在風險。本研究結合多孔性擔體及薄膜生物處理技術,先利用生物 槽中之多孔性擔體進行生物異營脫硝處理,而多餘碳源、消毒副產物前驅 物和微生物,再利用薄膜生物反應槽(MBR)或生物擔體反應槽(BCR) 進行分解及過濾去除。本研究藉由改變生物脫硝程序之碳氮比及體積負 荷,探討去除硝酸鹽、亞硝酸鹽、溶解性有機碳(DOC)、溶解性微生物產 物(SMPs)、總菌落數、大腸桿菌、濁度及粒徑分佈之效能影響。而微生物 之行為表現,如脫硝菌活性、菌相、菌種鑑定及微生物增殖也都被詳細檢 討。此外比較不同 MBR 薄膜之過濾阻力及處理水消毒後副產物之差異;最 後篩選出 BCR 結合 MBR 之最適組合,設立模型設備於淨水場,進行長期 試驗,評估應用之可行性。

研究結果顯示若控制較高碳氮比,其處理水硝酸鹽濃度較低,但 DOC 濃度較高;當提昇硝酸鹽體積負荷時,則處理水硝酸鹽濃度上升。BCR 去

i

除 DOC 之效能,明顯比 MBR 差;而當硝酸鹽氮體積負荷介於 0.25 ~ 0.5 kg/m³d之間, MBR 去除 SMP 之效能比 BCR 為佳, 但在硝酸鹽氮體積負荷 0.75 kg/m³d時,兩者去除 SMP 之效能則相近; MBR 處理水之總菌落數及 大腸桿菌水質指標皆優於 BCR,而 MBR 處理水大腸桿菌及加氯消毒後之 總菌落數皆可符合飲用水管制標準;去除濁度與過濾介質及孔徑相關,優 劣順序為 MBR-G(UF)、MBR-K(MF)及 BCR(多孔性擔體); MBR-K 過濾總 阻力小於 MBR-G,而 MBR 過濾總阻力也會隨 MLSS 濃度下降而降低;脫 硝菌經過馴養後,最大氮氣產氣量增加4倍;採用 nirS 基因之引子將微生 物進行 DNA 萃取及聚合酶連鎖反應(PCR),顯示使用 nirS 引子可快速檢測 處理槽中脫硝菌之菌群;應用螢光染色技術於好氧生物系統,顯示 MBR 及 BCR 微生物活性具佳,而使用變性梯度凝膠電泳(DGGE),可發現 BCR-N、 MBR 及 BCR-C 有不同之優勢菌種;添加次氯酸鈉在處理水中進行消毒試 驗,其三鹵甲烷濃度低於80µg/L符合飲用水之法規規定。

以薄膜生物脱硝技術進行淨水場模型廠試驗,硬體設置於已停用淨水 場,其硝酸鹽氮平均濃度約40 mg/L,出水量達18~36 CMD,造水率達 99.5%,無氧槽之脫硝效率達85%以上。新穎性複合式脫硝除碳系統,當 控制碳氮比為1.5 及硝酸鹽氮體積負荷低於0.8 kg NO₃-N/m³d時,能夠有 效去除硝酸鹽及亞硝酸鹽,且薄膜出水之DOC 濃度及 SMPs 濃度明顯比脫 硝槽低,證實長期操作穩定性佳。

ii

綜上所述,本研究開發處理受污染地下水之複合式生物脫硝系統,藉 由實驗室試驗及模型廠驗證,證實可有效去除硝酸鹽、亞硝酸鹽及分解多 餘碳源,降低消毒副產物之前驅物及微生物含量,進而提昇飲用水安全。 未來可應用於硝酸鹽含量高之表面水及地下水處理,亦可應用於含高硝酸 鹽之工業廢水處理。



Development of A Hybrid Biological System for the Removal of Nitrate from Polluted Groundwater

Student: Maosung Lee

Advisor: Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering National Chiao Tung University

Abstract

Heterotrophic denitrification is an economical means for removing nitrate from groundwater. However, residual organic compounds, disinfection by-products and microorganism contamination in treated water cause potential risks to drinking water supplies. To overcome these problems, system combines with Bio-Carrier Reactor (BCR) for heterotrophic denitrification and Membrane Bioreactor (MBR) for removal of residual organic compounds, precursor of disinfection by-products and microorganisms was studied. The effect on nitrate, nitrite, dissolved organic carbon (DOC), Soluble microbial products (SMPs), total bacteria count, coliforms, turbidity and particle size distribution were investigated by change of carbon to nitrogen ratio and volumetric loading in denitrification process. The performance of microorganisms, like denitrification bacteria activity, microbial community identification and microorganism growth were also studied. Filtration resistance and disinfection by-products were compared for different membranes used in MBR reactor. Finally, combination of BCR and MBR was chosen as a pilot plant for a long-term experiment in field to evaluate the feasibility of application.

The research results showed that the nitrate concentration in effluent was lower by controlling higher C/N ratio; however, the residual DOC concentration was higher too. The nitrate concentration in the MBR effluent was increased when the nitrate volumetric loading in the denitrification tank was increased. MBR showed better performance in DOC removal compared to BCR. Also MBR showed better removal of SMP when nitrate volumetric loading was in the range of 0.25 to 0.5 kg NO₃⁻-N/m³ d. However, the removal of SMP showed no significant difference between MBR and BCR when nitrate volumetric loading was at 0.75 kg NO₃⁻-N/m³ d.

Total bacteria count and coliforms in MBR effluent was lower than those in BCR. Also, Coliforms in MBR effluent and total bacteria count after chlorine addition could comply with drinking water quality standard. The removal of turbidity was related with filter media and its pore size. The performance was decreased in the order of MBR-G(UF), MBR-K(MF) and BCR(porous carrier). The total filtration resistance for MBR-K was lower than that for MBR-G. And, the total filtration resistance for MBR was decreased as the MLSS concentration was decreased.

The maximum nitrogen gas production after 24 hours increased four times after acclimation of denitrification bacteria. Using primer of *nirS* gene in extraction of Deoxyribonucleic acid (DNA) from microorganism and Polymerase Chain Reaction (PCR) showed that primer of *nirS* gene could detect denitrification bacteria in reactor rapidly. Application of fluorescence dyeing technology to aerobic biological system showed that MBR microorganism had similar activity compared to BCR. Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) analysis found that BCR-N, MBR and BCR-C had different dominant microorganisms. Trihalomethanes concentration in the effluent was below 80 μ g/L of drinking water standard after addition of sodium hypochlorite for disinfection.

A pilot plant combining BCR and MBR was installed in the field for long-term test. The groundwater used as influent containing 40 mg NO_3^--N/L nitrate in average. During the long-term test, the treated water was controlled at 18 to 36 CMD, the water productivity was at 99.5% and the denitrification efficiency in anoxic tank was 85%. It shows that the effluent nitrate and nitrite were both removed effectively by controlling carbon to nitrogen ratio at 1.5 (g/g) and volumetric loading of nitrate nitroge below 0.8 kg NO_3 -N/m³d in the influent. It also showed that amounts of DOC and SMPs in membrane permeate are significantly lower than those in the treated water of denitrification reactor.

Therefore, a hybrid biological system was proposed in this study. Bench and pilot experiment results showed it could remove nitrate, nitrite, residual organic compounds, precursors of disinfection by-products and microbial products effectively to improve drinking water safety. Based on the research results, the process could be applied in the treatment of surface water and groundwater for nitrate removal. It was also highly potential for treatment of industrial wastewater with high nitrate concentration.

誌 謝

回首七年來在職進修博士學習之旅, 幸蒙指導教授-黃志彬教授多年來 對於茂松之研究方向、觀念啟迪及架構匡正等指導與教誨, 幫助我由原較 熟悉的物化技術擴展到生物處理領域, 過程雖然辛苦, 但一切值得, 於此 獻上最深的敬意與謝意! 亦要由衷的感謝袁如馨教授, 論文寫作上不厭其 煩的指導及協助, 讓論文更臻完備,獲益匪淺。論文口試期間, 承蒙口試 委員李篤中教授、康世芳教授與吳志超教授對本論文的疏漏不足及謬誤之 處指正, 使得本論文順利完成, 在此謹深致謝忱。

工業技術研究院前後提供了碩博士 兩次在職進修機會,豐富了我在流 體化床結晶與生物 脫硝方面之學識,如此厚愛永銘於心;研究期間感謝環 安中心于樹偉主任及楊致行中心副主任、游惠宋組長、邵信主任、能環所 周珊珊組長、梁德明副組長、超博士、仁陽、誼彰、文源、啟鐘、玉惠、 淑惠、佩姍、玫君、得旭及明玉等同事之協助,以及張王冠經理有形無形 幫忙,洪俊雄教授與同事慧玲和幸德在分子生物技術之開導;同學文彬、 惠玲、育俊及學妹雅茹、于婷在口試期間之幫忙與鼓勵一併感謝。

另外,更應感謝與我結婚恰滿二十週年的妻子-淑芬,女兒亦平及知 芸,在這段時間給我最大的支持與鼓勵,讓我無後顧之憂,順利完成學業。 最後,僅將此論文獻給我的家人、兄弟姊、親戚、同事與朋友、以及在天 堂的父親與母親,因為有您使我有力量面對一切的困難與挑戰,謝謝您們, 我愛您們!

中文摘要		i
英文摘要		iv
誌謝		vii
目錄		viii
表目錄		xi
圖目錄		xii
<i>达</i> 立		1
	· · ·································	1
1.1	縤起	1
1.2	研究目的	3
1.3	論又架構	4
笛一击	十郎口的	7
	上都股出	/ 0
2.1	生物脱酮	0
2.1.1	共宫围及日宫围炕啊	0
2.1.2	影 密	10
2.1.3	水中硝酸鹽脱硝处理	13
2.1.4	做生物困怕分析	14
2.2	生物 擔 膛 久 應 槽 (BCR)之 特 性 與 功 效	13
2.5	海脵生物及應憎(MBK)之海脵切能	17
2.4	建梅生物措置四海腺之後合处理系统	20
2.3	探討飲用水水負女至住	LL
笋二音	研究方法	24
ヤーキ 31	が 九 7 仏	$\frac{2\pi}{24}$
3.1	内不	2 4 26
3.2	上初福旭几何处理	20
3.2.1	王初肌峭处理之贞阙衣且	30
3.2.2	加州 困 ~ 伯 仁 州 毗	31
3.2.5	以受标件多数~貝娜, 观到	32
3.2.4	浦腊牛物及牛物撬腰土险右继进放作及侧牛物行在美男之	52
5.5	停族主初及主初信	33
331	MBR 及 BCR > 實驗裝置	33
337	SMPs 之知此及公離	36
3.3.2	腐枯酸之 SIIVA 值测定	38
334	湖山殿~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	30
5.5.4	11以工177四17171111111111111111111111111111	57

3.3.5	三鹵甲烷生成潛能(THMFP)檢測評估	45
3.4	模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物脫硝處理系統	46
3.4.1	脫硝除碳薄膜生物系統之模型廠裝置	46
3.4.2	系統啟動與操作	50
3.5	實驗分析方法	52
3.5.1	分析設備	52
3.5.2	水質分析方法	54
3.5.3	物理參數之量測	61
第四章	水中硝酸鹽之生物擔體脫硝處理	62
4.1	脱硝菌之活性	62
4.2	改變碳氮比對生物脫硝影響	66
4.3	改變硝酸鹽氮體積負荷對生物脫硝影響	68
4.4	生物擔體之微生物吸附量	74
4.5	生物擔體之微生物菌相觀測	76
4.6	小結	79
第五章	薄膜生物及生物擔體去除有機碳效能及微生物行為差異之	
- I	比較	80
5.1	除碳槽在不同體積負荷下之處理效能	80
5.1.1	對去除 SMPs 值和 DOC 之影響	80
5.1.2	對去除 DOC 和 SUVA 值之影響	82
5.1.3	對去除總菌落數及大腸桿菌之變化	83
5.1.4	對去除濁度及粒徑分佈之效果差異	87
5.1.5	處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛能	91
5.2	除碳槽在微生物菌相表現上之行為差異	95
5.2.1	菌相觀測	95
5.2.2	螢光染色技術應用於微生物 RNA 及 DNA 之比較	98
5.2.3	應用分子生物技術之菌種鑑定	103
5.3	不同 MBR 模組之過濾阻力比較	111
5.4	小結	114
第六章	模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物脫硝處理系統	116
6.1	地下水水質特性	116
6.2	改變碳氮比對生物脫硝之影響	118
6.3	模型廠長期穩定性驗證	120
6.4	模型廠生物擔體之微生物菌相觀測	123
6.5	模型廠及實驗室規模去除 DOC 和 SMPs 之相依性	125

6.6	模型廠處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛能	127
6.7	小結	129
第七章	結論與建議	130
7.1	結論	130
7.2	建議	131
參考文獻		133
简歷		142



表目錄

表 2-1	各種薄膜生物型態進行原水脫硝處理	19
表 3-1	實驗室規模原水之試驗操作條件	29
表 3-2	污泥中微生物 PCR 反應之引子與其序列	41
表 3-3	污泥中微生物 PCR 之條件	41
表 3-4	污泥中脫硝菌 PCR 反應之引子與其序列	42
表 3-5	污泥中脱硝菌 PCR 之條件	42
表 3-6	DNA 序列長度對應所需之膠體濃度	43
表 3-7	南投新街淨水場地下水之模型設備脫硝槽試驗操作條件	51
表 3-8	水質分析方法	54
表 3-9	THMs 氣提補集器之操作條件	58
表 3-10	氣相層析儀分析 THMs 之操作條件	58
表 4-1	不同脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷之監控條件(固定碳氮比1.5)	71
表 4-2	多孔性生物擔體之微生物吸附量	75
表 5-1	MBR 及 BCR 處理水隨不同硝酸鹽氮體積負荷之總菌落數及	
	腸桿菌變化	84
表 5-2	THM7消毒副產物各物種之面積及對應之濃度	94
表 5-3	水樣 TOC、添加氯濃度、THM _{instant} 、THM ₇ 、7 天後餘氯濃度	
	及 THMFP	94
表 5-4	DNA 及 RNA 於 Acridine Orange 作用下之變化	98
表 5-5	BCR-N, BCR-C及MBR微生物之DNA分析	103
表 5-6	BCR-N 程序之優勢菌種鑑定結果	108
表 5-7	MBR 程序之優勢菌種鑑定結果	109
表 5-8	BCR-C 程序之優勢菌種鑑定結果	110
表 6-1	寬口井之地下水水質分析	117
表 6-2	一號深井之地下水水質分析	118
表 6-3	比較 MBR 處理前後之 DOC、蛋白質和多醣類濃度變化	125
表 6-4	模型廠 MBR 處理前後 DOC 與 THMFP 之關係	128

圖 目 錄

圖	1-1	研究架構與步驟	6
圖	3-1	PU 材質多孔性生物擔體相片(單位:公分)	25
圖	3-2	兩種不同之 MBR 薄膜型態	26
圖	3-3	實驗室規模之水中硝酸鹽生物脫硝處理流程	28
圖	3-4	實驗室規模之薄膜及生物擔體除碳處理流程	34
圖	3-5	實驗室規模之複合式生物脫硝除碳處理流程實體裝置	35
圖	3-6	EPSs 和 SMPs 之區分	37
圖	3-7	模型廠之地下水薄膜生物脫硝處理流程	48
圖	3-8	模型廠之地下水生物脫硝實體裝置	49
圖	3-9	模型廠之地下水薄膜生物除碳實體裝置	49
圖	3-10	四種 THMs 物種 (40 µg/L)之氣相層析圖	59
圖	4-1	馴養前後污泥隨不同食微比於24小時後之氮氣產氣量變化	64
圖	4-2	脱硝菌產氣之成分分析	65
圖	4-3	MBR-K及MBR-G處理水隨不同碳氮比之DOC及硝酸鹽氮濃	
		度變化	67
圖	4-4	不同脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷對處理水硝酸鹽氮和亞硝酸鹽	
		氮之影響(C/N=1.5)	72
圖	4-5	不同脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷對處理水硝酸鹽氮和亞硝酸鹽	
		氪之影響(C/N=3) 1896	72
圖	4-6	不同碳氮比脫硝除碳系統之脫硝槽體積負荷對應於 MBR 除碳	
		槽體積負荷	73
圖	4-7	體積負荷為 0.25 kg NO ₃ -N / m ³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)	77
圖	4-8	體積負荷為 0.25 kg NO ₃ -N / m ³ d 之脫硝槽微生物菌相(1000X)	77
圖	4-9	體積負荷為 0.5 kg NO ₃ -N / m ³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)	78
圖	4-10	體積負荷為 0.75 kg NO ₃ -N / m ³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)	78
圖	5-1	MBR及BCR 隨不同體積負荷下之 SMPs 及 DOC 水質差異	81
圖	5-2	MBR 及 BCR 隨不同 TOC 體積負荷之 SUVA 值及 DOC 濃度	
		變化	82
圖	5-3	體積負荷為 0.5 kg NO3-N / m ³ d 之 MBR 及 BCR 處理水總菌	
		落數及大腸桿菌群	85
圖	5-4	MBR及BCR處理水隨不同TOC體積負荷之濁度變化	88
圖	5-5	BCR、MBR-K及MBR-G處理水隨不同脫硝槽硝酸鹽氮體積	
		負荷之平均粒徑變化	89
圖	5-6	固定碳氮比 1.5 及體積負荷 0.4 kg NO3-N/m ³ d 條件下(a) MBR	
		-K (b)MBR-G (c)BCR 處理水之粒徑分佈	90

圖	5-7	MBR 及 BCR 處理水隨不同體積負荷之三鹵甲烷生成潛能及	
		總有機碳之濃度差異	92
圖	5-8	(A)MBR-G (B)MBR-K (C)BCR 之三鹵甲烷物種之層析圖	93
圖	5-9	好氧槽、MBR-K及MBK-G處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷	
		生成潛能 (碳氮比1.5及體積負荷0.64 kg NO3-N / m ³ d)	94
圖	5-10	MBR 除碳槽在體積負荷 146 g TOC / m ³ d 時之菌相(400X)	96
圖	5-11	MBR 除碳槽在體積負荷 266 g TOC / m ³ d 時之菌相(400X)	96
圖	5-12	BCR-C 除碳槽在體積負荷 67 g TOC / m ³ d 時之菌相(1000X)	97
圖	5-13	BCR-C 除碳槽在體積負荷 155 g TOC / m ³ d 時之菌相(400X)	97
圖	5-14	MBR 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片	100
圖	5-15	BCR-C 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片	101
圖	5-16	BCR-N 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片	102
圖	5-17	BCR-N, BCR-C及MBR 微生物採用 968F-GC 和 1392R 引子之	
		聚合酶連鎖反應	104
圖	5-18	BCR-N, BCR-C及MBR 脫硝菌採用 nirS 基因引子之聚合酶連	
		鎖反應	104
圖	5-19	BCR-N, BCR-C和 MBR 微生物之 DGGE 結果與 NCBI 資料庫	
		進行比對後相似度最高之優勢菌種	107
圖	5-20	實驗室規模 MBR-K 及 MBR-G 隨操作時間之薄膜通量變化	112
圖	5-21	實驗室規模 MBR-K 及 MBR-G 隨操作時間之薄膜總阻力變化	113
圖	6-1	模型廠 MBR-K 及 MBR-G 處理水於不同碳氮比隨操作時間之	
		硝酸鹽氮及 DOC 濃度變化	119
圖	6-2	模型廠各處理單元在不同操作時間之硝酸鹽氮濃度變化	121
圖	6-3	模型廠進出流水隨不同操作時間之 pH 值及濁度變化	122
圖	6-4	位相差顯微鏡觀察微生物菌相(100X)	123
圖	6-5	位相差顯微鏡觀察微生物菌相(400X)	124
圖	6-6	比較 MBR-K 和 MBR-G 實驗室與模型廠規模之 DOC 與 SMPs	
		去除率	126
圖	6-7	模型廠 MBR-K和 MBR-G處理水之 DOC 及 THMFP 濃度差異	128

第一章 導 論

1.1 緣起

西元 1940 年學者研究發現水中含有過量硝酸鹽時,會使嬰兒產生變性 血色蛋白質血症(Methemoglobinnema)之疾病,通稱為藍嬰症(Blue baby disease),美國公共衛生協會自西元 1962 年起建議給水硝酸鹽氮的濃度不得 超過 10 mg/L,而國內依據行政院環境保護署於西元 2005 年 5 月 30 日修正 通過的飲用水之水質標準,飲用水含硝酸鹽氮之濃度限制為 10 mg NO₃-N/L (44.3 mg NO₃⁻/L),因此若飲用水水源含硝酸鹽水體過量時,必須調整硝 酸鹽濃度在標準值內,以確保飲用水之品質與安全。 由於台灣中南部農業密集,大量氮肥造成飲用水水源含過量硝酸鹽, 自於飲用水中含過量硝酸鹽,直接影響飲用水之品質,甚至於超過行政院

環境保護署之飲用水含硝酸鹽氣濃度限制,故處理飲用水中過量硝酸鹽之 濃度以符合國內飲用水之標準,已為現階段刻不容緩之研究議題。

目前有許多技術可應用於去除水中之硝酸鹽,這些技術原則上可分為 兩大類:物理化學處理程序(如離子交換、逆滲透與電透析)與生物處理程 序,各有其優缺點。物理化學處理程序通常僅將硝酸鹽分離,處理後之飲 用水雖已符合標準,但會產生高濃度之硝酸鹽廢液,為避免二度污染,硝 酸鹽廢液需回收再處理,處理程序繁複且成本較高。而傳統生物處理程序

1

同時具備去除硝酸鹽及省能源之優點,共分為自營菌脫硝(或稱脫氮)及異營 菌脫硝處理兩種方法,自營菌脫硝處理技術優點為處理水中未產生殘餘碳 源及其他污染物,其缺點為處理速率較低,自然界自營菌種量少取得不易, 且於處理過程中需添加之能量,若為氫氣本身具自燃性會有爆炸疑慮,且 於水中溶解度低、利用率低及耗費能源之問題,而如為元素硫需要相轉換 耗能費藥或直接使用還原性硫化物,不論是元素硫或還原性硫化物於脫硝 過程中,若控制不當皆有產生臭味風險,故於實廠運用時,較難為鄰近居 民所接受;異營菌脫硝處理技術優點為處理速率較高,自然界菌種多取得 較易,缺點為在脫硝處理過程中殘餘碳源、消毒副產物之前驅物及微生物, 需進一步處理與解決,故異營菌生物脫硝處理技術通常運用於一般之廢水 處理,若要運用於水質標準較高之飲用水處理,需結合其他技術進一步開 發設計,方能有效政善飲用水水質,違行政院環境保護署之飲用水標準。

因此本研究提出複合式生物脫硝系統,該系統除能調整水中之硝酸鹽 濃度達飲用水標準外,且在脫硝處理過程中產生之污染物亦能有效分解及 過濾。本研究主要為結合多孔性擔體及薄膜生物處理技術,利用生物槽中 之多孔性擔體進行異營菌生物脫硝處理,而多餘碳源、消毒副產物前驅物 和微生物等污染物,則利用薄膜生物反應槽(Membrane bioreactors, MBR) 或生物擔體反應槽(Bio-Carrier Reactor, BCR)進行分解及過濾,藉由改變 生物脫硝程序之碳氮比及體積負荷,探討去除硝酸鹽、亞硝酸鹽、溶解性 有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)、溶解性微生物產物(Soluble Microbial Product, SMPs)、總菌落數、大腸桿菌、濁度及粒徑分佈之效能影響;而微生物之行為表現,如脫硝菌活性、菌相、菌種鑑定、微生物吸附量也都被詳細檢討;此外比較不同 MBR 薄膜模組之過濾阻力及處理水消毒後副產物之差異。最後篩選出 BCR 結合 MBR 之最適組合,設置模型設備於淨水場,進行長期試驗,評估其可行性。

1.2 研究目的

飲用水與廢水脫硝主要差異性為處理水質需要符合標準不同,硝酸鹽 氮濃度限值飲用水是 10 mg/L,而廢水排放限值為 50 mg/L,技術導向亦不 同;由於自營菌生物脫硝速率通常較慢,因此處理水中之硝酸鹽污染物, 採用異營菌生物脫硝之方式進行,但此種方法需要外加有機碳源,產生殘 餘碳源及微生物污染之問題,如何提供一安全有效之處理方式,對系統之 實際應用上相當重要,需要較佳之後處理設計,以確保飲用水水質安全。

本研究先於實驗室進行模擬地下水薄膜生物脫硝可行性之研究,再放 大至模型廠驗證,進行應用性評估,最後依三鹵甲烷生成潛能 (Trihalomethane formation potential, THMFP)等指標評估飲用水質安全,主要 探討項目如下:

(1) 以生物擔體反應槽(BCR)進行水中硝酸鹽生物脫硝處理之實驗室規模

試驗,以高活性脫硝菌進行脫硝試驗,改變碳氮比及體積負荷,並討論 生物擔體上微生物吸附量及菌相分析。

(2) 比較 MBR 及 BCR 多餘有機碳之處理效能及微生物行為變化之差異,探 討去除 DOC、SMPs、比紫外線吸光度(Specific ultraviolet absorbance, SUVA)、總菌落數、大腸桿菌、濁度及粒徑分佈之對有機碳之處理效能 影響;不同 MBR 模組過濾阻力及處理水加氯消毒後 THMFP 之差異, 以及微生物菌相觀測、螢光染色技術應用、菌相分析及菌種鑑定等。
(3) 以實驗室所建立之操作條件,進行模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物 脫硝處理模型廠驗證,並檢測處理水中硝酸鹽、亞硝酸鹽、DOC、SMPs 及 THMs 之飲用水水質,是否達法規標準。

1.3 論文架構

本論文之架構與研究步驟如圖1-1所示,分為第一章緣起和目的;第二 章相關理論基礎,文獻回顧包括生物脫硝影響因子、水中硝酸鹽脫硝處理、 MBR 及 BCR 之除碳系統、建構生物擔體與薄膜之複合處理系統及飲用水 水質安全;第三章研究方法,探討使用材料、方法、分析及裝置;第四章 研討水中硝酸鹽之生物擔體脫硝處理,測定脫硝菌活性、改變碳氮比及硝 酸鹽體積負荷之操作參數對生物脫硝影響、生物擔體微生物吸附量及菌相 分析;第五章討論薄膜生物及生物擔體去除有機碳處理效能及微生物行為

89

差異,探討 DOC、SMPs、SUVA、總菌落數、大腸桿菌、濁度、粒徑分佈、 不同 MBR 模組之過濾阻力、THMFP、菌相觀測、螢光染色、菌相分析及 菌種鑑定;第六章為模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物脫硝處理系統, 以實驗室操作條件進行模型廠驗證,探討系統穩定性;最後第七章提供結 論及建議,供未來相關研究參考。





圖 1-1 研究架構與步驟

第二章 文獻回顧

本研究主要是結合 BCR 及 MBR 系統進行水中硝酸鹽之脫硝除碳,先 於 2.1 章節回顧生物脫硝,有關生物擔體反應槽之特性與功效敘述於 2.2 章 節,接著於 2.3 章節是論述薄膜生物反應槽之薄膜功能,2.4 章節是建構生 物擔體與薄膜之複合處理系統,最後 2.5 章節為探討飲用水水質安全性。

水中硝酸鹽生物脫硝處理系統前半部為多孔性生物擔體之脫硝槽,後 面為 MBR 及多孔性生物擔體之除碳槽;硝酸鹽先經過缺氧脫硝處理,殘餘 之碳源、副產物前驅物和微生物再利用好氧環境薄膜及多孔性擔體做進一 步去除。因此處理受污染硝酸鹽水源生物脫硝需要結合缺氧和好氧兩個階 段,無法直接以 MBR 進行脫硝除碳,而於生物反應槽添加多孔性擔體之目 的為提高表面積供微生物附著和增殖,以累積大量生物膜微生物,有助於 去除各種污染物及提昇有機物降解效能。

多孔性擔體的優點包括(1)多孔性擔體屬開放性孔洞,有助於穩定水流 流況,提高懸浮固體物攔截之機會;(2)多孔性擔體提供較大之表面積供微生 物附著及增殖,可累積大量生物膜微生物,有助於各種污染物之去除;(3) 多孔性擔體上成長大量微生物,讓生物反應槽比傳統活性污泥槽有較高負 荷、效率及穩定性;(4)多孔性擔體採用固定床/膨脹床方式處理,操作較簡 易;(5)多孔性擔體之視密度小於30 kg/m³,充分潤濕後,密度與水相近,有

7

效防止濾材之壓密現象,可大幅降低上流式生物濾床之水頭損失並節省動 力成本。

MBR 槽內曝氣之功能是提供掃流作用,以減少薄膜阻塞及提供喜氣污 泥分解有機物所需的氧氣量,同時考量出水水質與安全性,故採用 MF 或 UF 商業化薄膜進行試驗。

2.1 生物脱硝

2.1.1 異營菌及自營菌脫硝

脫硝技術(硝化脫硝)是廢水高級處理技術之一,Rogalla et al. (1992)指出 1964 年英國人 Downing & Painter 利用活性污泥處理將氨氮轉化成為硝酸 鹽,爾後經過10年之研究發展,藉由生化反應在缺氧環境進行脫硝作用。

脫硝菌依其能量獲得不同,可分為異營菌(Heterotrophs)和自營菌 (Autotrophs)兩類,其中異營菌以有機物如甲醇、乙醇及醋酸等為能量來源, 而自營菌則以無機物如氫氣和元素硫為能量來源及以二氧化碳為碳源。異 營性脫硝菌多適合於缺氧環境下進行代謝,以硝酸鹽或亞硝酸鹽為電子接 受者,而將硝酸鹽或亞硝酸鹽還原成氣態氮。例如使用醋酸當碳源(Drtil et al., 1995)和(van Rijn et al., 2006)如反應方程式(1)和(2)

 $5 \text{ CH}_3 \text{COOH} + 8 \text{ NO}_3^- \rightarrow 4 \text{ N}_2(g) + 6 \text{ H}_2 \text{O} + 10 \text{ CO}_2 + 8 \text{ OH}^-$ (1)

$$5 \text{ CH}_3 \text{COOH} + 8 \text{ NO}_3^- + 3 \text{ H}^+ \rightarrow 10 \text{ HCO}_3^- + 4 \text{ N}_2(g) + 4 \text{ H}_2 \text{O}$$
(2)

每去除1kg 硝酸鹽氮理論量需要1.32kg 碳, 若加上細胞內呼吸作用所 需要的碳量, 推估碳氮比約1.5。

自營菌如 Micrococcus 及 Thiobacillus 分別以氫氣(Kurt et al., 1987)及 元素硫(Mateju et al., 1992)為能源,其如反應方程式(3)和(4)

 $2 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ H}_2 \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ OH}^- + \text{N}_2$ (3)

理論上每去除1kg 硝酸鹽氮需要0.357kg 氫氣,實際上的需要量會略高於理論值,約為0.38~0.4kg。

 $10 \text{ NO}_{3}^{-} + 11 \text{ S}^{0} + 4.1 \text{ HCO}_{3}^{-} + 0.5 \text{ CO}_{2} + 1.71 \text{ NH}_{4}^{+} + 2.54 \text{ H}_{2}\text{O} \rightarrow 0.92$ C₅H₇NO₂ + 11 SO₄²⁻ + 5.4 N₂ + 9.62 H⁺ (4)

理論上每去除1kg 硝酸鹽氮需 2.55 kg 之元素硫(Mateju, et al., 1992)。

TIM

2.1.2 影響脫硝作用之因素

脫硝反應受到許多環境因素影響,常見的影響因子如下:

(1) pH 值

脫硝作用速率和 pH 值相關,最適合 pH 值範圍為 6.5~7.5,且以 pH 7 時最佳(Metcalf & Eddy, 1991),當 pH 小於 6 或大於 8 時,脫硝速率將會受 到抑制。脫硝反應過程,由 Drtil et al. (1995)和 van Rijn et al. (2006)之式(1) 和式(2)得知反應物將會產生驗度,而使得 pH 值上升。

(2)溫度

溫度對脫硝作用亦有影響,其影響關係式如下(Metcalf & Eddy, 1991):

189

5

(5)

 $U'_{DN} = U_{DN} \times 1.09^{(T-20)} \times (1-DO)$

其中U'DN:總脫硝速率

U_{DN}:比脫硝速率(lb NO3-N / lb MLVSS day)

T:廢水溫度(℃)

DO:廢水中之溶氧濃度(mg/L)

脫硝菌對溫度的適應範圍為 0~60℃,最適溫度則為 24~40℃,若於低溫(5~10℃)下亦可進行,但速率較慢。

(3)溶氧

Hernandez & Rowe (1987)研究發現當溶氧存在時, Pseudomonas aeruginosa 利用硝酸鹽作為電子接受者及有機碳為電子提供者,進行脫硝

作用時將受到抑制,當溶氧濃度達 0.2 % 飽和溶液時,抑制作用最大。溫 度對脫硝作用之影響關係式,式(5)顯示當溶氧濃度接近 1 mg/L 時,脫硝速 率線性下降至零。但若將氧移除,脫硝菌既使在沒有氮氧化物存在之環境 下,亦能在 40 分鐘到 3 小時恢復其還原酵素系統(Payne et al., 1971)。 (4)氧化還原電位(Oxidation reduction potential, ORP)

溶氧濃度當低於偵測極限時,應改用量測敏感度較強的 ORP 當控制參 數,進行脫硝反應(Zhao et al., 1999; Fuerhacker et al., 2000)。脫硝反應(NO₃⁻ → NO₂⁻ → NO → N₂O → N₂)每一個步驟皆屬於氧化還原反應,故藉由 量測 ORP 之變化,即可判斷脫硝作用是否發生。氧化還原電位與去除碳氮 化合物間的關係,當 ORP 電位為零 mv 時,表示硝酸鹽進行脫硝作用 (Charpentier et al., 1987)。 1896 (5)碳氮比

因脫硝菌屬於異營菌,故將硝酸鹽還原成氮氟時需要有機碳存在,而 有機碳為脫硝菌主要之能量來源,因此有機碳的分解難易將影響脫硝速 率。脫硝速率受碳源種類影響,在缺氧反應階段,使用醋酸鈉比使用甲醇 或葡萄醣之脫硝速率較快,其他依序為甲醇和葡萄醣(Tam et al., 1992)。通 常 COD/NO₃-N (w/w) 比值為 3 ~ 6 時,才能有效將硝酸鹽還原成氟態氮 (Montieth et al., 1979; Narcis et al., 1979; Skinde & Bhagat, 1982),若碳受到限 制時,將造成中間產物如 NO₂和 N₂O 堆積(van Rijn et al., 2006)。 探討脫硝反應之影響因子及最適條件為 pH 6.5 ~ 7.5、溫度 24 ~ 40 ℃、溶氧濃度小於 0.13 mg/L 及碳氮比(BOD / NO_x - N)通常大於等於 2.3 (Orhon & Artan, 1994)。Walter et al. (2005)論述影響硝化和脫硝因素,包括 水力(雷諾數)、pH 值、基質濃度和生物膜之污泥齡。Wang et al. (2009)探討 脫硝最適操作條件,當進流水硝酸鹽氮濃度約 100 mg/L,控制 pH 為 7 ~ 7.5、以甲醇為碳源、碳氮比是 1.25,以及 HRT 為 8 hrs 之情形下,硝酸鹽 氮濃度去除率大於 99%。由本章節文獻歸納,脫硝反應之影響因子 pH 值、 碳氮比、溫度、溶氧、氧化還原電位、體積負荷、水力及污泥齡等,僅 pH 值及碳氮比皆被提及,顯示兩者為脫硝反應之重要影響因子。

2.1.3 水中硝酸鹽脫硝處理

許多技術可應用於去除水中硝酸鹽,如離子交換、生物脫硝、逆滲透 與電透析等。這些技術可分為兩大類:物理化學處理程序(如離子交換、逆 滲透與電透析)與生物處理程序,各種技術各有其優劣點。物理化學處理程 序通常僅將硝酸鹽進行分離濃縮,因此產生高濃度廢液,需考量後續之處 理問題。例如,離子交換技術使用陰離子樹脂中之氯離子或碳酸氫根與水 中硝酸根離子進行取代反應,以達到去除硝酸鹽的目的。然而樹脂飽和後 需以過量鹽類進行再生,因而產生含高濃度硝酸鹽、硫酸鹽與氯鹽之廢液, 需進一步處理。生物脫硝程序具備去除硝酸鹽及省能源之優點,利用脫硝 菌將水中之硝酸鹽轉化成氮氣,但微生物與碳源通常需要外加至原水中, 因此需較佳之後處理設計,以確保飲用水水質。此外,脫硝過程中,亞硝 酸鹽中間產物之產生,亦為應用此技術之一大疑慮(Gayle et al., 1989; Mateju et al., 1992)。脫硝過程中添加適量基質,可提高處理效率;使用薄膜分離, 可將生物處理程序隔離進行,並得到穩定之出流水(Chang et al., 1993; Buttiglieri et al., 2005 ; McAdam & Judd, 2007) •

2.1.4 微生物菌相分析

傳統微生物菌群分析,主要以顯微鏡觀察或菌種分離培養等方法,因 細菌的外型差異小,菌群相似性高、多樣性的環境樣本,顯微鏡觀察無法 有效地進行區別;而於菌種分離培養時,因培養基具有選擇性,無法反應 實際環境狀況下菌群之組成結構,活性污泥系統中之菌種太多無法順利培 養且分析時間長。Amann et al. (1990)利用 16S rRNA 定序結果顯示自然環境 中的微生物種類遠超過利用傳統培養所知的範圍,因此傳統分離培養方法 較不適於菌群變化分析。

面對微生物學的挑戰,近年來許多分析方法被嘗試用來提高微生物分析的效率、速度和選擇性,目前較常應用於環工之分子生物技術中,本研究運用螢光分析(Fluorescence assays) (Raymond et al., 1994)、聚合酶連鎖反應(Polymerase Chain Reaction, PCR)及變性梯度凝膠電泳法(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE) (Muyzer et al., 1993)等方法。

2.2 生物擔體反應槽(BCR)之特性與功效

由於開孔性泡綿具有大表面積,可提供微生物附著增殖;對於採用泡 綿作為微生物附著擔體之研究,Breitenbucher et al. (1990) 曾進行高效率開 孔性載體相關研究,指出高效率載體需要具備下列特性:(1)對微生物而言, 快速菌落生長速度(High colonization velocity)、提供大面積附著、表面粗糙、 適當大小、大孔洞體積、開孔(阻止擴散限制)、生物與化學穩定性及緩和表 面;(2)對程序工程而言,則含清晰幾何外型、良好的逆洗特性、不易堵塞 及機械強度適中等。致病菌在多孔性介質的滯留和去除之影響因子有物理 張力及吸附(Stevik, et al., 2004),而改變多孔性介質大小、表面構造及負荷 對於吸附影響大(Huysman, 1993),小顆粒擁有太表面積,有利於多點吸附 (Tan, et al., 1992),表面粗造將增加吸附能力及低剪力具備較低脫附速率 (Characklis, 1984)。

Wartchow et al. (1990) 以實驗室和模型廠填充率都以 25% 泡綿反應 槽進行批式及連續試驗,探討污泥齡對懸浮和固定膜混合系統硝化、脫硝 之影響;實驗結果發現混合系統之污泥停留時間比無泡綿之傳統方法增加 30%,泡綿中微生物之硝化能力比懸浮微生物增加 20~30%,且於溶氧濃 度 2~4 mg/L 環境下,硝化與脫氮作用亦可同時發生;該研究提供微生物附 著所使用之泡綿粒徑為長寬高各為 12 mm、孔洞大小為 38~50 ppi (pores per inch),泡棉填充率為 10~40%,結果顯示(1)碳在過程中具提昇 COD 之去

15

除能力(2)適當之碳氮量可同時提昇去除 COD 能力及硝化脱氮作用(Morper & Wildmoser, 1990)。Deguchi & Kashiwaya (1994)利用 27 ppi,長寬高各為 15 mm×12 mm×12 mm之泡綿,探討泡綿生物處理系統之硝化脫硝功能; 以填充率 10% 組裝 A、B 兩組實驗設備,A 設備以單槽輪流交替操作 Anoxic 或 Oxic 條件,B 設備以兩槽分別操作 Anoxic 與 Oxic 條件,其結果顯示 A 組 設 備 中 污 泥 之 硝 化 與 脫 硝 速 率 常 數 分 別 為 50.16 和 33.6 mg NO₃-N/g-VSS-d,此數值是懸浮系統之 1.5 到 1.6 倍,而 B 組設備中污泥之 硝化與脫硝速率常數均約為 69.6 mg NO₃-N/g-VSS-d。



生物除碳系統至少包括有 MBR 及 BCR 兩種,依照薄膜傳送物質種類 及微生物在反應槽之應用方式,演變出數種不同型式之薄膜生物槽,以薄 膜傳送物質種類而言,有處理水傳輸、離子溶質傳輸與分子溶質傳輸等三 種, 第一種是處理水傳輸亦即固液薄膜分離生物處理槽(Solid-Liquid Membrane Separation Bioreactor, SLMSB),利用 UF 或 MF 薄膜分離濃縮生 物污泥,並迴流至生物處理槽,主要是以壓力為驅動力進行過濾操作(Chang et al., 1993; Delanghe et al., 1994; Barreiros et al., 1998; Wasik et al., 2001)。第 二種是離子溶質傳輸,傳輸硝酸鹽之薄膜通常為透析(Dialysis)薄膜,利用 硝酸鹽在薄膜兩端之濃度差,產生濃度梯度以進行硝酸鹽傳輸,而處理水 因與生物反應區域分開,故可避免微生物污染處理水問題(Fuchs et al., 1997; Mansell et al., 1999)。另有學者使用離子交換膜,選擇性通過硝酸離子,以 提昇硝酸鹽氮之傳輸速率(Fonseca et al., 2000)。離子交換薄膜生物處理槽 (Ion Exchange Membrane Bioreactor, IEMB),利用薄膜將水、廢水或廢氣中 特定有機物進行傳輸,送至生物處理槽進行生物分解,此技術不受被處理 相中之無機成份影響(Crespo et al., 2004)。第三種是分子溶質傳輸,使用萃 取式薄膜生物(Extractive Membrane Bioreactor, EMB)處理技術與前述兩者 不同,以無孔隙(Nonporous)薄膜傳輸氫氣、甲醇或乙醇等物質,控制處理

水中有機碳濃度(Lee et al., 2000; Haugen et al., 2002; Nerenberg et al., 2002)。Lee et al. (2006) 先前研究顯示添加擔體能截留懸浮生物污泥及減低薄膜上生物膜生長;萃取式薄膜生物處理技術,提昇滲透通量的反應決定步驟為第一階段酚通過薄膜,而非第二階段微生物對有機物的分解效率。

本論文係考量薄膜通量及硝酸鹽處理水質之成效,而採用薄膜處理水 傳輸方式,綜合 MBR 各種薄膜功能研究結果,如表 2-1 所示,應用 MBR 進行原水生物脫硝處理,以壓力為趨動力時,去除硝酸根陰離子速率為最 大,可達到 3.1~11 g/m² h。兩件離子溶質傳輸案例 TOC 濃度皆低於 0.5 mg/L 偵測極限,可證明運用離子溶質傳輸方式之處理水 TOC 濃度最低。至於分 子溶質傳輸研究案例與處理水及離子溶質傳輸方式比較,不論去除硝酸根 陰離子速率為 0.1~0.8 g/m² h 或 TOC 水質 N.D.~0.9 mg/L 都是效果居於中 等(Crespo et al., 2004)。本研究結果,顯示進流水硝酸鹽濃度 180 mg/L, 處理水小於 25 mg/L 時,換算硝酸根陰離子去除速率為 3.8 g/m² h,其表現 都比離子溶質傳輸及分子溶質傳輸優,而在處理水傳輸之 TOC 濃度 1.5~4 mg/L 表現則較離子溶質傳輸及分子溶質傳輸差,經納入表 2-1 比較,本研 究之結果與第一種處理水傳輸之文獻趨勢相似。

MBR 薄膜功能	薄膜 構造	提供 電子	接受 電子	水質 <u>NO3(</u> 原水	[目標 (<u>mg/L)</u> 處理水	去除 NO ₃ 陰 離子速率 (g/m ² h)	處理水滲 透通量 (m ³ /m ² d)	產水 TOC 水質(mg/L)	參考 文獻
處理水傳輸	中空纖維, 0.01µm	乙醇	硝酸鹽	120	<20	11	2.4	1.5 ~ 2.1	Chang et al., 1993
處理水 傳輸	板式,聚偏二氟乙稀 200 KDa cut-off	,乙醇	硝酸鹽	150	<2	3.1	0.5	5~10	Delanghe et al., 1994
處理水 傳輸	聚楓中空纖維,500 KDa cut-off	醋酸鹽	硝酸鹽	148	S<1	4.5	1.92	1.5 ~2.0	Barreiros et al., 1998
處理水傳輸	板式,CPE,0.4 μm	醋酸鹽	硝酸鹽	180	<25	3.8	0.4	1.5 ~4.0	This study
處理水傳輸	中空纖維,PVDF, 0.036µm	醋酸鹽	硝酸鹽	180	<25	3.8	0.4	1.5 ~3.0	This study
離子溶質 傳輸	板式緻密 陰離子交換	乙醇	硝酸鹽	150	8 ² 96	1.4	0.264	N.D	Velizarov et al., 2002
離子溶質 傳輸	板式緻密 陰離子交換	乙醇	硝酸鹽	60	<3	0.2	0.072	N.D	Velizarov et al., 2004
分子溶質 傳輸	矽膠 纖維	氫氣	硝酸鹽	73	N.D	0.8	0.24	0.5	Haugen et al., 2002
分子溶質 傳輸	中空纖維複合膜	氫氣	硝酸鹽	55	4	0.4	0.192	0.9	Lee et al., 2000
分子溶質 傳輸	中空纖維 複合膜	氫氣	硝酸鹽	12	< 0.14	0.1	0.24	N.D	Nerenberg et al., 2002

表 2-1 各種薄膜生物型態進行原水脫硝處理

結合兩種不同處理技術簡稱複合系統,此複合系統分別說明 如下, Basu & Huck (2004, 2005) 將生物濾床單元放置於薄膜前後 位置,並分析其對腐植酸處理之影響,結果發現生物過濾單元放 置於薄膜之前,對於處理 TOC 和有機酸效果較大,而 SUVA 值效 能減少主要來自於薄膜過濾,薄膜置於生物濾床之後,比薄膜置 於生物濾床前,其積垢速率較慢。Ivanovic et al.(2006)分析顆粒大 小分佈(Particle size distribution, PSD)得知次微米顆粒數目相對較 多,其污泥性質不利於沈降和過濾,若操作條件控制在低有機負 荷,其產生之污泥粒徑較大,有利於脫水、過濾、較低薄膜積垢 和較低清洗頻率;其移動床生物膜反應槽(Moving bed biofilm reactor, MBBR), 擔體材質採用高密度聚氯乙稀(密度 0.95 g/cm^3), 外觀為小圓柱型,內外邊線交錯,長7~15mm,直徑10~15mm, 填充率 60~70%。

Guo et al.(2007)比較生物漂浮擔體過濾-沈浸式薄膜生物反應 槽 (Floating media biofilter-submerged membrane bioreactor, FMR-SMBR)與沈浸式薄膜吸附生物反應槽(Submerged membrane adsorption bioreactor, SMABR),結果顯示 FMR-SMBR 對於 TOC

20

去除率高於 20%; FMR-SMBR 系統在次臨界通量下操作,以 FMR 當 SMBR 之前處理單元,可有效降低薄膜積垢。BF-MBR 系統之 體積負荷為 2~8 kg COD / m³ d、HRT 4 hrs 及薄膜通量約 50 L/m² h, 實驗結果優於 AS-MBR 系統體積負荷 1~3 kg COD / m³ d 、 HRT 4 ~ 10 hrs,以及薄膜通量約 15 ~ 25 L/m² h (Leiknes & Odegaard, 2007)。Ivanovic & Leiknes (2008) 研究指出生物膜薄膜 生物反應槽 (Biofilm membrane bioreactor, BF-MBR)及所有 MBR 系統操作時,為維持掃流條件,充分曝氣是必要的,BF-MBR 系 統對於污泥顆粒分離比 MBR 更容易,曝氣產生之剪應力能防止膠 體顆粒形成,進而獲得最低薄膜積垢
2.5 探討飲用水水質安全性

(1) 三鹵甲烷生成潛勢(THMFP)

水中殘餘有機碳加氯消毒後,會產生揮發性有機物,而當進流水 THMFP濃度為450µg/L時,應用管狀薄膜模組在水處理時,約有60%去除 率(Ravindran et al., 2009),而分析自來水三鹵甲烷(THMs)濃度,以氯仿濃度 為0.03~98.4µg/L最高(Baytak et al., 2008),趨勢與本論文結果相同。Wang et al. (2007)利用三種組合藥劑研究THMs之致癌風險,藥劑分別為兩段加 氯、氯加上氯胺及臭氧加上後加氯,其結果顯示生命期望值高低順序為兩 段加氯、氯加上氯胺及臭氧加上後加氯。

(2) 溶解性微生物產物(SMPs)

SMPs 於活性污泥系統具抑制硝化作用,但在高濃度狀況下,對於活性污泥之混凝膠羽及污泥沈降性有負面影響 (Chudoba, 1985a, 1985b)。 Ichihashi et al. (2006)研究 SMPs 對活性污泥中氮磷去除影響,操作兩組 厭氧加上喜氣的整合系統,HRT 分別為 48 和 6.4 小時,結果顯示 SMP 會抑制厭氧醋酸鹽代謝及降低硝化脫氮能力,造成處理水硝酸鹽及亞硝 酸鹽濃度過高,影響水質安全。

89

(3) 大腸桿菌群及總菌落數

飲用水水質細菌性標準之分析項目有大腸桿菌群及總菌落數,使用 UV、TiO₂及UV/TiO₂光觸媒都能去除大腸桿菌群(Rizzo, 2009),多層濾料 (Devi et al., 2008)及土壤(Nemade et al., 2009)亦可去除。另一項飲用水水質 是否符合標準之指標為總菌落數(Edberg et al., 1996),水樣於 34 ~ 36°C以 HPC (Heterototrophic Plate Count) 培養基培養 48 小時後,利用肉眼計算異 營 菌 數 目 (APHA, 2005)。能 夠 傳 染 產 生 病 變 之 異 營 菌 種 類 如 下: Acinetobacter, Aeromonas, Flavobacterium, Klebsiella, Legionella, Moraxella, Mycobacterium, Serratia, Pseudomonas 和 Xanthomonas (Rusin et al., 1997; Kudinha et al., 2000)。

第三章 研究方法

3.1 材料

(1) 模擬原水之製備

南投縣名間鄉新街淨水場地下水硝酸鹽氮平均濃度約為41 mg/L,本研 究以此濃度為模擬對象,實驗室試驗是自來水中添加硝酸鈉,配置硝酸鹽 氦濃度約30~40 mg/L,選用醋酸當碳源,營養源則為 KH₂PO₄與 FeSO₄ 7H₂O,控制碳、磷、鐵三者重量比為100:1:0.5,而模型廠則置於新街淨 水場,以該廠之寬口井(淺井)及一號深井的地下水為處理對象,碳源亦選用 醋酸,營養源由於現場地下水已含有微量鐵,且為方便調配故僅添加液態 磷酸,控制碳及磷兩者重量比為100:196

(2) 多孔性擔體

本實驗多孔性擔體材質選用聚氨基甲酸酯(Polyurethane, PU)泡綿, PU 泡綿比重為28 kg/m³,泡綿外觀為扇形狀,如圖3-1所示,每顆泡綿直徑為 2.2 公分,厚度為2 公分,體積為4.5 立方公分,平均單顆重量116.6 mg, 脫硝槽填充泡綿量為槽體約80%,加上扣除上下隔版有效區為70%,孔隙 率為56%。進水初期因泡綿內部孔隙含空氣浮力大,故上浮於槽頂約1/2 處,但連續運轉幾天後,實驗室約一天,模型廠約一週,待水滲入泡綿時,

П

泡綿將充滿於整個槽內。



圖 3-1 PU 材質多孔性生物擔體相片(單位:公分)

5

(3) 薄膜

本研究使用兩種薄膜,如圖 3-2 所示,MBR-G 為加拿大 Zenon 公司開發之薄膜,生產之薄膜為一沈浸式超過濾膜,材質為聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene difluoride, PVDF),平均孔徑約 0.036 µm,薄膜本身為中空纖維膜管,內徑 0.9 mm,外徑 1.9 mm,此薄膜可耐強酸鹼(pH 3 ~ 12)與氧化劑(2,000 mg/L as NaOCI)之腐蝕。MBR-K 為日本 Kubota 公司所開發之薄膜,其生產之薄膜為平板式微過濾膜,材質為氯化聚 乙烯(Chlorinated polyethylene, CPE),平均孔徑約 0.4 µm,薄膜本身為 平板式,內部組件為丙稀腈丁二稀苯乙稀(Acrylonitrile Butadiene

Styrene, ABS) 塑膠,此薄膜可耐強酸鹼(pH 3 ~ 11)及氧化劑(0.5% as NaOC1)之腐蝕。



地下水利用外加碳源之生物脫硝技術去除硝酸鹽雖然較經濟,但處理 水中含有殘餘有機化合物、消毒副產物和微生物污染物,對於飲用水之安 全,仍有潛在風險。本論文研究生物膜脫硝及經過薄膜生物反應槽或生物 擔體反應槽去除殘餘有機化合物和微生物之組合程序,與傳統生物程序比 較,新的組合程序期望較能達到品質較高之飲用水標準。

3.2.1 生物擔體脫硝處理之實驗裝置

BCR與MBR之複合技術,如圖 3-3 所示,主要是應用生物膜技術之生 物脫硝能力及薄膜之固體物截留能力,獲得符合飲用水標準之出流水。實 驗室添加硝酸鈉以配製模擬原水,碳源選用醋酸,同時補充 KH2PO4 與 FeSO4•7H2O 為營養源。原水槽、脫硝槽、中續槽、MBR 除碳槽及 BCR 除碳槽,容積分別為100公升、5公升、20公升、20公升及2.8公升,其 中脫硝槽、中續槽、MBR及 BCR 之有效容積為 3.6 公升、18.8 公升、18.8 公升及 1.9 公升;進水流量 20~120 ml/min, 脫硝槽 HRT 為 0.5~3 小時, 碳氮比分別是 1.5、3 及 7; 中續槽設置溢流孔之目的為當進水速率大於 薄膜過濾速率時,多出來的水量將從溢流孔流出,可有效調整水量。 本實驗先利用 BCR 槽中之脫硝菌進行脫硝處理,殘餘之有機物於後段 利用除碳系統去除。脫硝系統監控 pH 值、溫度、溶氧、氧化還原電位及 流量等,以流量及反應槽容積計算脫硝槽體積負荷,檢測馴養前後脫硝菌 之活性,改變碳氮比和體積負荷去探討對生物脫硝影響,同時以位相差觀 測及分子生物技術進行微生物菌相分析,最後探討生物擔體之微生物吸附 量,推估 BCR 槽中微生物濃度及食微比。規劃從實驗試程一到試程三,

改變碳氮比,其他操作條件如表 3-1。



圖 3-3 實驗室規模之水中硝酸鹽生物脫硝處理流程

操作條件	試	程一	試利	£	試	程三
試驗日期	97022	970513-0715		970716-1112	970716-1112 & 980826-1230	
	脫硝槽	除碳槽	脫硝槽	除碳槽	脫硝槽	除碳槽
碳氮比	7		3		1.5	
反應槽	20 (2/25-3/30)	20	3.6	20	3.6	20^{a}
體積(L)	3.6 (4/2-5/12)					2.8 ^b
進料量	57.6 (2/25-3/30)	22 (2/25-3/30)	43.2 (5/13-6/24)	24-29	172.8 (7/16-8/26)	74.4 -95 (7/16-8/26)
(L/day)	28.8(4/2-4/15)	20(4/2-4/15)	172.8	(5/13-6/24)	43.2-57.6 (8/27-9/4)	60-84 (8/27-9/4)
	43.2	24(4/16-5/12)	(6/25-7/15)	30-51	46.1(9/5-11/12)	56 - 69 (9/5-11/12)
	(4/16-5/12)			(6/25-7/15)	60-144 (8/26-12/30)	44 - 95 (8/26-12/30) ^c
						6 - 14 (8/26-12/30) ^d
水力停留	8.3 (2/25-3/30)	22 (2/25-3/30)	2 (5/13-6/24)	20-16	0.5 (7/16-8/26)	6.5 – 5 (7/16-8/26)
時間(hr)	3(4/2-4/15)	24(4/2-4/15)	0.5(6/25-7/15)	(5/13-6/24)	2-2.1.5 (8/27-9/4)	8-5.7 (8/27-9/4)
	2(4/16-5/12)	20(4/16-5/12)		16-9.4(6/25-7/15)	1.88 (9/5-11/12)	8.6 - 7 (9/5-11/12)
				5	1.4-0.6 (8/26-12/30)	$10.9 - 5.1(8/26 \text{-} 12/30)^{\text{e}}$
						11.2-4.8 (8/26-12/30) ^f
有機物		0.05-0.35		0.1-0.27	8 IE	0.31-0.48 (7/16-8/26)
體積負荷		(2/25-3/30)		(5/13-6/24)	ĬF	0.09 - 1.17 (8/27-9/4)
(kg TOD		0.1-0.35(4/2-4/15)	- 1	0.17-0.53		0.07 - 0.26 (9/5-11/12)
$(m^3 day)$		0.2-0.89(4/16-5/12)		(6/25-7/15)		$0.07 - 0.27(8/26 - 12/30)^{g}$
/III .day)						0.07-0.274 (8/26-12/30) ^h
硝酸鹽氮	0.09-0.13				0.46-2.48 (7/16-8/26)	
體積負荷	(2/25-3/30)		0.36-0.6		0.37-0.56 (8/27-9/4)	
	0.14-0.35		(5/13-6/24)		0.15-0.65 (9/5-11/12)	
(kg NO ₃ -N	(4/2-4/15)				0.25 - 0.75	
/m ³ .day)	0.21-0.47				(8/26-12/30) ⁱ	
	(4/16-5/12)					

表 3-1 實驗室規模原水之試驗操作條件

備註:

a.MBR 總體積, 槽內放置沈浸式 MBR-G 及 MBR-K 模組; b.BCR 體積; c.MBR 出水量; d.BCR 出水量; e.MBR 之 HRT; f.BCR 之 HRT; g.MBR 有機物體積負荷; h.BCR 有機物體積負荷; i.BCR 脫硝槽硝酸鹽氮 之體積負荷。

3.2.2 脱硝菌之活性测試

脫硝菌之活性測試以醋酸為基質測定脫硝菌之最大氮氯產氯率,比較馴 養前後污泥之活性,步驟為(1)先檢測馴養前植種污泥內脫硝菌之最大氮氣 產氣率(2)植種污泥經過脫硝槽馴養後,從脫硝槽中取出生物擔體進行脫硝 菌之淘洗和擠乾,產生的懸浮污泥再經過離心濃縮處理並測量 VSS 含量(3) 污泥及基質溶液配置: 脫硝槽污泥馴養前 F/M 值介於 0~3.0 間, 數值分別 為0、0.1、0.5、1.0、2.0及3.0共6瓶,污泥馴養後F/M值介於0~6.0 間,數值分別為0、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0及6.0共7瓶;添加硝酸 鈉並以醋酸為基質,控制 C/N 比為 1.5,添加營養源,並以 NaOH 調整至 pH 約 6.5~7.0,每瓶均先取 50 mL 污泥,再加上蒸餾水去稀釋調整至 200 ml, 步驟仿效甲烷菌的活性測定實驗(Qmax),藉由觀察鳥型醱酵管液面之變化, 記錄 24 小時後之氮氣產氣量,比較污泥馴養前後每克 VSS 污泥每天氮氣產 氣量,並換算馴養前後不同的 Q_{max}。

3.2.3 改變操作參數之實驗規劃

脫硝反應除了受到 pH 值、溫度、溶氧及氧化還原電位等環境因子影響 外,亦受到操作因子影響,而操作因子包括碳氮比、體積負荷、有機基質 種類。本實驗先監控環境因子在一定範圍內(1)脫硝槽及除碳槽最佳 pH 值皆 為 7.0,故為了兼顧脫硝除碳效果及飲用水安全,需藉由添加不同液鹼量到 醋酸槽,調整酸鹼值去控制脫硝槽 pH 值為 6.5 ± 0.5 及除碳槽 pH 值為 $7.5 \pm$ 0.5 (2)脫硝菌適合生長的溫度範圍為 0~60℃,室內水溫 $25 \pm 5℃$,而模型 廠戶外水溫約 30 ± 5℃,兩個測試場所都合適(3)脫硝槽溶氧是 0.2 ~ 0.4 mg/L,同時監測 ORP 約為 - 100~- 200 mv 是缺氧環境。

改變操作參數(1)實驗室規模時分成碳氮重量比 1.5、3 及 7 三組實驗, 結果重量比為 7 時之出流水總有機碳濃度過高,因此在模型廠試驗時選擇 碳氮重量比 1.5 和 3 兩組試驗而排除重量比 7 (2)實驗室脫硝槽之體積負荷 0.1~1.4 kg NO₃-N/m³d,實驗發現為了符合飲用水 10 mg/L 標準,體積負 荷應低於 0.8 kg NO₃-N/m³d,因此在模型廠試驗時,則調整體積負荷是 0.4 ~0.8 kg NO₃-N/m³d。另為方便記錄實驗操作條件,製作空白記錄表格, 至於有機基質種類,因固定碳源為醋酸,故這項變數可以忽略。

31

生物脫硝作用是利用微生物使硝酸鹽還原為氮氣,即從水或廢水中去 除氮。能夠進行脫硝反應之微生物種類很多,例如:Achromobacter、 Pseudomonas、Thiobacillus、Bacillus、Sprilillum、Minococcus 等。脫硝菌 依其獲得能源方式之不同可區分為自營菌(Autotrophs)和異營菌 (Heterotrophs)兩類,自營菌之碳源為無機物(二氧化碳),而異營菌則以有機 物為碳源。脫硝菌屬於黏滯性物種,容易造成管線和反應槽堵塞,故利用 自動定時定期攪拌和間歇曝氣,如此可大大降低影響。

為獲得新鮮生物擔體之平均重量,取10顆新鮮生物擔體烘乾並稱重; 同時另取BCR 槽中數顆已馴養的生物擔體去計算單顆生物擔體微生物吸附 量,並推估反應槽中微生物濃度及食微比,由於生物擔體屬多孔開放性, 因此微生物除附著表面外也滲入孔內,需利用夾子擠出生物擔體之微生物 後,方能量測 MLSS 體積及分析 VSS 及 SS 濃度。 3.3 薄膜生物及生物擔體去除有機碳效能及微生物行為差異之比較

MBR 槽中主要為懸浮性微生物,而 BCR 槽內則為生物膜微生物附著 於多孔性擔體上,兩者皆具備去除有機化合物效能,故探討處理水質之功 能性比較及微生物之行為差異。由於本論文是複合式生物脫硝系統開發, 於多孔性擔體生物膜脫硝後進行 MBR 除碳,其結果與單獨以 MBR 去除有 機物不同,故需再深入探討。加上 Kubota 是平版 MF 膜,而 GE-Zenon 是 管狀 UF 膜,故同時也比較不同模組及材質之 Fouling 現象及處理水之濁度、 粒徑、SMP、DOC、消毒副產物等水質。

3.3.1 MBR 及 BCR 之實驗裝置

後段 MBR 及 BCR 兩者並聯,薄膜與生物擔體之除碳處理流程,如圖 3-4 及圖 3-5 實體裝置所示,利用微生物進行有機碳生物降解及加上薄膜 或生物擔體進行固體物截留,以得到較優之出流水水質。除碳系統監控 pH 值、流量、曝氣量、薄膜壓力、槽內微生物量及量測排放水總體積等。計 算體積負荷(或水力停留時間)、薄膜阻力、薄膜通量;及檢測 DOC、SMPs、 SUVA、總菌落數、大腸桿菌、濁度、粒徑分佈;同時以位相差觀測菌相、 螢光染色去分辨 RNA 和 DNA 並以分子生物技術進行微生物菌相分析;最 後加氯消毒以檢測三鹵甲烷生成之潛能。薄膜過濾速率則視薄膜壓力狀 況,以定時器控制出水頻率,設定每 15 分鐘停頓 1 分鐘。

33



圖 3-4 實驗室規模之薄膜及生物擔體除碳處理流程



圖 3-5 實驗室規模之複合式生物脫硝除碳處理流程實體裝置

3.3.2 SMPs 之組成及分離

SMPs 是溶解性微生物產物之簡稱,而 SMPs 組成為多醣類、蛋白質、 腐植酸、核酸、有機酸、抗生素及硫醇等多種物質之混合體,主要成分是 多醣類和蛋白質(Liu et al., 2002),本論文所稱分析 SMPs 即為此兩種濃度之 分析。本篇論文後段使用 MBR 去除殘餘有機碳、消毒副產物之前驅物與微 生物污染,由於 SMPs 濃度若為異常時易造成薄膜堵塞,加上分析薄膜前後 SMPs 數值差異可說明 MBR 去除有機物之效能,故可見 SMPs 在本篇論文 之重要性。

Judd (2006)區分活性污泥中之胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPSs)及溶解性微生物產物(Soluble Microbial Products, SMPs) 如圖 3-6 所示, EPS 可細分為 (extracted EPS, eEPS) 與 SMP, 萃取 EPS 以 eEPS 符號表示,活性污泥細胞膜經由水解和擴散到水相稱為 SMP (Laspidou & Rittmann, 2002; Li et al. 2005), SMP 亦是溶解性的生物質 量,在 MBR 系統研究中,曾被證明 SMP 來自於進流基質。本論文實驗 之 SMPs 分離方法比照 Liu & Fang (2002)描述,先以 4,000 rpm 離心 20 分 鐘 (4°C) 後取上澄液,再經過 0.2 μ m 濾膜過濾,即可得到 SMPs。



3.3.3 腐植酸之 SUVA 值测定

相同水樣分別取兩杯以 0.45 µm 濾紙過濾後,一杯分析 DOC 濃度,另 一杯利用分光光度計在波長 254 nm 時測定,紀錄其吸光度,兩者比值即為 SUVA 值。SUVA (L/mg m) = UV_{254mm} × 100 / DOC, UV₂₅₄ 是水中含有不飽 和鍵之有機物在波長 254 nm 時所表達之吸光度,是一種評估水中腐植酸多 寡之指標,當 SUVA 值小於 3 時,表示有機物之性質屬親水性,換言之當 水中腐植酸非常少時是可以忽略的(Edzwald et al., 1990),反之若 SUVA 值大於 4.5 時,則表示有機物性質屬疏水性,代表水中存在腐植酸。

若水中或污泥中含有高濃度之腐植酸,於計算 SMPs 或 EPSs 時,除蛋 白質與多醣類之外,也需要加入腐植酸一併計算。另若水中含有高濃度腐 植酸,容易造成較小孔洞的 RO 或 UF 薄膜阻塞。

3.3.4 微生物菌相分析

1.位相差顯微鏡觀察

本研究透過觀察活性污泥之生物相,瞭解污泥中微生物生長、活動及 菌相之演替情況,由位相差顯微鏡觀察BCR-N、MBR及BCR-C三種反應器 上微生物形態之差異,可輔助判別水處理設施運行狀況及處理效果。

2.螢光染色法

利用螢光標定目標 DNA 及 RNA 之寡核苷酸探針,進行原位染色技術 方法,已廣泛運用於微生物領域,如活性污泥之研究,用以克服傳統培養 方法所造成之偏差。而螢光原位染色係依此特性使用染劑,進一步追蹤目 標生物並定量;螢光原位染色技術可分為固定、染色、顯像等步驟。 3.分子生物常用之實驗方法 1896

本研究之樣品為自BCR-N、MBR及BCR-C 三個生物反應槽取出微生物樣品進行下列實驗。

(1) DNA 萃取

每一樣品取出後,利用套組試劑(UltraCleanTM Soil DNA Isolation Kit) 進行 DNA 之萃取。適量之污泥(約 200 μ L,視污泥濁度於予增減量)以 0.5 ml 之1倍 PBS 清洗離心並重複 3 次,取 pellet 加入 Bead Solution tube 混合均匀,接著加入 60 μ L 溶液 S₁ vortex 數秒後,再加 200 μ L 之溶液 IRS,放置於 bead beater 2500 rpm,震盪 1-2 秒,將蓋子稍微懸鬆之後以 13,000 rpm 離心 30 秒,將上清液 450 µL 移至新的離心管中,接著加入 250 µL 的溶液 S₂ vortex 數秒後置於 4°C冰上 5 分鐘;再以 13,000 rpm 離心 1 分鐘,取上清液 450 µL 至新的離心管,加 900 µL 溶液 S₃ vortex 數秒, 將混合液分批於 spin filter 過濾,以 13,000 rpm 離心後將濾液廢棄,然後 加入 300 µL 溶液 S₄於 spin filter 靜置 1 min,13,000 rpm 離心 0.5 分鐘將 濾液廢棄,以完全除去溶液 S₄,最後把 spin filter 置於新的離心管並以 50 µL S₅ 溶液靜置 1-5 mins,將 DNA 溶出,再以 13,000 rpm 離心 0.5 分鐘, 離心後的濾液 (即 DNA) 於 20°C 保存之。DNA 濃度可經由 UV 吸收光測 定法來正確地定量。樣品中 DNA 的量和 UV 吸光度的讀值呈正比。當利 用波長 260 奈米的 UV 射線所測的吸光讀值為 1.0 時,表示每毫升溶液含 有 50 微克的雙股 DNA。

(2) 聚合酶連鎖反應(PCR)

PCR 之原理係藉由加入適當引子對後(Primer set),進行 dNTP(即為 ATP、TTP、GTP、CTP 等 DNA 的組成成分)、DNA 等聚合酵素(Polymerase) 之反應物及目標序列(Template),經過一連串循環升溫降溫控制,使目標 DNA Template 經變性反應(Denature)、黏合反應(Annealing)及延伸合成反 應(Extension)循環而放大複製目標序列。 A.微生物菌相之檢測

三種生物反應器之污泥中微生物PCR反應之引子及序列如表3-2, PCR反應條件如表3-3所示,95℃ 3分鐘(1個循環),95℃ 45秒,54℃ 45 秒,72℃ 2分鐘(28個循環) 及 72℃ 3分鐘(1個循環)。

Primer	Specificity	Target site		Sequence (5'-3')
968f-gc	Bacteria	16S (968-982)		gc clamp +AAC
			GCGA	AGAACCTTAC
1392r	Universal	16S (1392-1406)	ACGG	GCGGTGTGTAC
	表 3	E S -3 污泥中微生物 PC	R之條件	
Primer s	set	Program	Cycles	Reference
968f-gc & 1392r	& 95°C,4	95°C, 3' 1896 45"; 54°C, 45"; 72°C, 2' 72°C, 3'	1 28 1	Nielsen et al., 1999

表 3-2 污泥中微生物 PCR 反應之引子與其序列

B.脫硝菌之檢測

生物反應器之微生物族群很複雜,但若以分子生物技術則可分析不同菌群之相同功能性基因。本研究如表3-4採用nirS基因引子,從BCR-N、BCR-C、MBR生物反應槽內之微生物萃取DNA,進行聚合酶連鎖反應(PCR),引子對之條件如表3-5,進行脫硝菌群的定性快速檢測。

Primer	Specificity	Target site	Sequence (5'-3')
cd3aF	Bacteria	16S (916-935)	GTS AAC GTS AAG
			GAR ACS GG
R3cd	Bacteria	16S (1322-1341)	GAS TTC GGR TGS GTC TTG A

表 3-4 污泥中脱硝菌 PCR 反應之引子與其序列

表 3-5 污泥中脱硝菌 PCR 之條件

Primer set	Program	Cycles	Reference
cd3aF & R3cd	94°C, 2' 94°C, 30";57°C, 1';72°C, 1' 72°C, 10'	1 30 1	Throback et al., 2004
C .跑膠	1896		

PCR反應結束後,利用瓊脂膠糖明膠 (Agarose gel)進行電泳,以 確定其產物長度並判斷產物是否正確。表3-6依據不同長度之產物配置適 當濃度的膠體,將PCR產物與Loading dye依比例混合後,以100伏特電壓 進行電泳約20分鐘。最後將膠體浸入含0.5 µg/mL之溴乙烯染色10分鐘, 並以紫外光顯像後拍照記錄結果。

Gel Concentration (%)	DNA Size (kb)
0.5	1 ~ 30
0.75	0.8 ~ 12
1.0	0.5 ~ 10
1.25	0.4 ~ 7
1.5	0.2 ~ 3
2 ~ 5	0.01 ~ 0.5

表 3-6 DNA 序列長度對應所需之膠體濃度

(3) 變性梯度凝膠電泳(Denaturing gradient gel electrophoresis, DGGE)

變性梯度明膠電泳分析法,主要目標在於分析序列長度相同而驗 基組成不同的 PCR 產物,其靈敏度最高可區分出一個鹼基差別的 DNA 片段,藉此可判別出屬於不同菌種(species),甚至不同的菌株(strain), 其原理乃在於配製具有變性劑濃度梯度的膠體,藉由不同濃度變性劑 提供能量強弱之不同,打斷構成雙股 DNA 結構能力的氫鍵,即可使 DNA 變性;樣本經 DGGE 分析後,在電泳膠片上所呈現多個不同位置 之亮帶,代表不同的 DNA 序列,藉分析在電泳膠片上之亮帶多寡與位 置的差異,瞭解系統中微生物族群的多樣性。

當配製變性梯度膠時,首先準備變性梯度最高及最低變性劑濃度 (High/Low Denature Density Solution),以 gradient former (Bio-Rad) 配 製變性梯度膠體,並使用變性梯度凝膠電泳槽 (Dcode gene System, Bio-Rad),以 80 伏特電壓及 60°C之條件下進行 12 小時電泳,最後利 用溴乙稀將核酸染色,並以紫外光顯像。 (4) DNA 純化

利用真細菌之引子對 968f-gc 及 1392r 進行聚合酶連鎖反應以增殖 PCR 產物,利用 DGGE 分析後,再將 DGGE 膠體上相異的亮帶分別切 下後置於無菌水中,經"freeze-and-thaw" 過程以獲取目標 DNA 片 段;為檢視切下的亮帶,必須重複進行 PCR-DGGE 與切膠純化的分析, 直至確定為單一亮帶為止。最後,將純化的 DNA 再利用 968f & 1392r 引子對進行 DNA 增殖。

(5)定序-菌種分析

本研究 DNA 序列之定序分析,係委託明欣生物科技有限公司 (Mission Biotech, Taiwan)進行。將取得之序列結果利用 NCBI (National Center for Biotechnology Information) 網站所提供之 Nucleotide Blast 服 務,查詢定序結果,並與已知序列進行比對。 台灣之淨水場一般採用加氯消毒法,以防止水媒傳染病之發生,惟 原水如受有機污染物污染,經加氯消毒後,可能衍生三鹵甲烷 (Trihalomethanes, THMs)、鹵乙酸類(Haloacetic acids, HAAs)、鹵乙腈類 (Haloacetonnitiles, HANs)、鹵化酮類(Haloketones, HKs)、氯化苦味素 (Chloropicrin, CP)等消毒副產物(Disinfection by products, DBP)。而 THMs 是 DBPs 主要成分,不但為最主要之自來水消毒副產物,亦為自來水最 常見之污染物。

THMFP 是三鹵甲烷生成潛能(Trihalomethane formation potential)之 簡稱,而THMs 是三鹵甲烷(Trihalomethanes)之簡稱。由於 MBR 可去除 消毒副產物之前驅物,故藉由分析 THMFP 預測 THMs 之濃度;飲用水 法規要求是 THMs 濃度為 80 µg /L。三鹵甲烷定義為三氯甲烷(CHCl₃, TCM),二氯一溴甲烷(CHBrCl₂, BDCM),一氯二溴甲烷(CHBr₂Cl, DBCM) 與三溴甲烷(CHBr₃, TBM)四項化合物的總濃度。 3.4 模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物脫硝處理系統

依照實驗室測試結果,篩選最適組合進行模型廠放大試驗,配合現場環境,盡可能以相同條件進行操作驗證並尋求系統穩定。

3.4.1 脱硝除碳薄膜生物系統之模型廠裝置

結合工業技術研究院所研發的多孔性可壓縮性擔體,進行硝酸鹽氮脫 硝處理及利用 Kubota 簡稱 K 公司和 GE-Zenon 簡稱 G 公司之商業化 MBR 進行去除多餘碳源與過濾處理,其處理流程如圖 3-7 和生物脫硝實體裝置如 圖 3-8 及生物除碳實體裝置如圖 3-9 所示,模型廠設備位於南投縣名間鄉之 新街淨水場,水廠因硝酸鹽氮濃度過高超過飲用水標準故已停用,目前僅 供模型廠試驗之用。地下水井分別為寬口井和深口井,碳源與實驗室均選 用醋酸,補充之營養源僅有 H3PO4,因地下水已含微量鐵,故無須再添加鐵 營養源。原水槽、脫硝槽、中續槽、好氧槽(除碳槽)、K 公司 MBR 及 G 公 司 MBR,容積大小分別為1m³、2m³、2m³、4m³、1m³及1.5m³,啟動 時脫硝槽與好氧槽的菌種是採用食品公司之污泥,直接植種濃縮污泥至脫 硝槽與好氧槽,體積分別為80公升及40公升。進水流量18~36 m³/dav, 脫硝槽 HRT 為 1.3~2.6 小時,碳氮比 1.5~3 (w/w),中續槽設置溢流孔調 整水量。薄膜通量則視薄膜壓力狀況而調整及清洗,K 公司 MBR 型態屬

於平板式薄膜,定時器設定每操作9分鐘停頓1分鐘,利用釋壓氣體清洗 薄膜表面,薄膜表面積為24m²。G公司 MBR 型態屬於中空纖維式薄膜, 裝置主要分為薄膜、真空抽水幫浦、反沖洗與加藥、鼓風機與排泥等系統; MBR 薄膜表面積為31.5m²,薄膜直接安裝於含活性污泥之好氧槽內,藉由 真空抽水幫浦抽取廢水過濾,其操作壓力僅為2~8psi。過濾後之清水可先 貯存至反沖洗貯桶,定時利用清水進行反洗;全程以透膜壓力(TMP)與流量 自動控制,設定每操作10分鐘後,逆洗薄膜表面35秒,以確保系統操作 之穩定性。

脫硝槽中脫硝菌之生存環境是缺氧兼氣,因脫硝菌屬黏滯性菌,為避 免操作脫硝槽系統因大量脫硝菌造成黏滯堵塞,故將一台慢速攪拌機固定 在脫硝槽之槽頂,以排除生物脫硝槽內累積之產氣量。

m





圖 3-8 模型廠之地下水生物脫硝實體裝置



MBR-K (Kubota)

MBR-G (GE-Zenon)

圖 3-9 模型廠之地下水薄膜生物除碳實體裝置

模型廠設置於南投縣名間鄉之新街淨水場,其地下水之平均硝酸鹽氮 濃度達40 mg/L,啟動時所添加的微生物菌種是來自於某發酵業食品公司的 污泥濃縮池,將污泥倒入脫硝槽與好氧槽。而碳源選用純度為99.9 %之醋 酸,及補充營養源為純度含量85%磷酸,兩種液體都是經過稀釋後透過幫 浦以等比例方式進入生物脫硝槽。MBR 則每週需補充100 毫升10%次氯酸 鈉進行定期清洗薄膜。

為強化系統穩定性,所規劃工作項目如下:

- •設計液位、pH、壓力等自動化控制裝置。/
- ·每天巡視及檢查
- ·定期分析,每週配置醋酸和磷酸,並每週採樣3次,每次採樣5點,
 5點位置分別為原水、脫硝槽出流水、好氧槽槽內水、MBR-K和
 MBR-G之處理水等。
- 採樣瓶存放於現場冰箱低溫保存,每週取樣回實驗室分析。

模型設備之操作條件如表 3-7 所示試程一及試程二。

操作條件 試程一		試程二			
試驗日期	3日期 6/4~7/16		7/17 ~ 9/26		
	脫硝槽	除碳槽	脫硝槽	除碳槽	
碳氮比	3		1.5		
反應槽體積(m ³)	2	4	2	4	
進料量(m ³ /day)	18	16	36 (7/17 ~ 8/18) 18 (8/19 ~ 9/9) 21.6 (9/10 ~ 9/19) 18 (9/10 ~ 9/26)	16 (7/17 ~ 8/18) 15-17(8/19 ~ 9/9) 20 (9/10 ~ 9/19) 	
水力停留 時間(hr)	2.7	6	1.3 (7/17 ~ 8/18) 2.7 (8/19 ~ 9/9) 2.2 (9/10 ~ 9/19) 2.7 (9/10 ~ 9/26)	6 (7/17 ~ 8/18) 6.4 ~ 5.6 (8/19 ~ 9/9) 4.8 (9/10 ~ 9/19)	
有機物體積負荷 (g DOC / m ³ .day)		4 ~ 29		1 ~ 9 (7/17 ~ 8/18) 8 ~ 32 (8/19 ~ 9/9) 8.3 ~ 18.3 (9/10 ~ 9/19)	
硝酸氮體積負荷 (kgNO ₃ /m ³ day)	0.1~ 0.41		$0.60 \sim 0.83$ (7/17 ~ 8/18) $0.38 \sim 0.4$ (8/19 ~ 9/9) $0.43 \sim 0.47$ (9/10 ~ 9/19) $0.37 \sim 0.39$ (9/10 ~ 9/26)		

表 3-7 南投新街淨水場地下水之模型設備脫硝槽試驗操作條件

3.5 實驗分析方法

3.5.1 分析設備

(1) 氣相層析儀 - 電子捕捉偵測器

採用美國水及廢水標準檢驗法中 THMFP 5710 B 章節方法,以檢測處 理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛能(Trihalomethane Formation Potential, THMFP),含揮發性有機物之水樣則以密封瓶採樣後保存在低溫狀態下,再 以注射針取出水樣並注入吹氣捕捉設備中後濃縮。經濃縮後之樣品繼續以 載流氣體導入氣相層析儀作分離測定,並藉由電子捕捉偵測器,檢測樣品 中具揮發性之有機物含量。

(2) 分光光度計

使用 HACH / DR 4000U 型分光光度計,波長範圍在 190~1,100 nm, 測光範圍為吸光度 0~3.0 Abs,透光率為 0.1~100 % T,濃度 0~9,999 mg/L。本試驗分別使用波長 254 nm 偵測水中不飽和鍵有機物、波長 488 nm 偵測水中蛋白質及波長 595 nm 製作葡萄醣標準曲線檢測多醣類。

189

(3) 離子層析儀

使用廠牌 Dionex,型號 ICS-1000 / USA 之離子層析儀,配置 0~20 mg/L 硝酸氮、亞硝酸氮及氨氮濃度,製作標準曲線,利用此部儀器更換陰陽離

子管柱,檢測陰離子硝酸氮及亞硝酸氮濃度,而陽離子則檢測氨氮濃度。 (4) 總有機碳分析儀

採用美國 Sievers 廠牌 TOC M800 型號,方法為過硫酸鹽紫外線氧化 導電度測定法,水樣進入儀器並與 6M 磷酸混合,當 pH 值 <2 時,水中的 碳酸和碳酸氫,將被酸化形成二氧化碳,利用 ICR 裝置將大部份的二氧化 碳抽出,並和 15% 過硫酸胺氧化劑混合,混合後分成 TC、IC 兩個路徑。 TC 路徑經過 UV 反應器,將有機物氧化成二氧化碳,IC 路徑則經過一個延 遲線圈,主要是讓通過線圖的時間和 UV 反應時間一樣 ,TC、IC 所產生 的二氧化碳通過氣透膜 (gas-permeable membrane) 進入 DI Loop, DI Loop 包括 2 Conductivity cell、DI water pump、DI water reservoir 及 resin bed,二 氧化碳溶解於水中形成 H⁺和 HCO₃,再由 Conductivity cell 測量,經公式 計算得到 TC 和 IC 濃度,總碳量扣除無機碳量後為總有機碳量。

(5) 粒徑分佈儀

採用雷射光散射儀(Malvern Zeta Sizer Nano Series),量測範圍 0.6 nm~ 6 μm,濃度範圍為 0.1 mg/mL~40% w/w,開機 30 分鐘並等待氣體雷射穩 定後,再開軟體,將水樣放入石英玻璃中移入樣品室,蓋上後開新檔案進 行量測,數據會自動存取且顯示於 records view 之列表中,關機時需先將軟 體關閉後再關閉儀器。

ΠΠ

3.5.2 水質分析方法

(1) 基本水質分析

各項水質之檢驗方法主要依據環境保護署環境檢驗所之水質檢驗方法 與美國水及廢水標準檢驗法(Standard method)第 20 版本之標準,進行樣品 保存與分析,整理如表 3-8 所示。

項目	分析方法
硝酸鹽氮	美國水及廢水標準檢驗法第 20 版本 Ion Chromatography
$NO_3^ N$	方法
亞硝酸鹽氮	美國水及廢水標準檢驗法第 20 版本 Ion Chromatography
$NO_2^ N$	方法
總有機碳	美國水及廢水標準檢驗法第16版本 TOC 505 B 章節方法
TOC	
UV254 吸光度	美國水及廢水標準檢驗法第20版本 Ultraviolet
	Absorption 方法
pH 值	環檢所水質檢驗方法-電極法(NIEA W424.50A)
三鹵甲烷	環檢所水質檢驗方法,水中揮發性有機物檢測方法-吹氣捕
THMs	捉/填充管柱氣相層析法 (NIEA W780.50T)
三鹵甲烷生成	美國水及廢水標準檢驗法第20版本 THMFP 5710 B 章節
潛能,THMFP	方法
濁度	環檢所水質檢驗方法-濁度計法(NIEA W219.50T)
溶氧	環檢所水質檢驗方法,水中溶氧檢測方法-電極法 (NIEA
	W455.50C)
蛋白質	Bradford method (Bradford, 1976)
多醣類	Phenol - sulfuric acid method (Gerhardt & Murray, 1981)
總菌落數	環檢所水質檢驗方法,水中總菌落數檢測方法-濾膜法
	(NIEA E205.56B)
大腸桿菌	環檢所水質檢驗方法,水中大腸桿菌群檢測方法-濾膜法
	(NIEA E202.53B)

表 3-8 水質分析方法

Bradford (1976)提出分析蛋白質濃度的方法,以 Bovine Serum Albumin (BSA)為標準品,本試驗配置濃度為 0, 25, 50, 100, 250, 500 及 1000 mg/L 與 樣品各取 0.1 mL 加入 3 mL Bradford 試劑於石英管中,均勻混合並於室溫 下反應 20 分鐘後,將 7 個標準品與樣品各別放於分光光度計中,調整波長 於 595 nm 下量測吸光值,最後由製備之 BSA 檢量線求得樣品中蛋白質含 量。

(3) 多醣類

多醣類之分析是參照酚-硫酸方法(Gerhardt & Murray, 1981),以葡萄糖 做為標準品,本試驗配置濃度為0,3.125,6.25,12.5,25,50及100 mg/L 與樣 品各取1 mL 加入1 mL 濃度為5% 酚於 20mL 之玻璃管中,添加5 mL 濃度 為75%(V/V)之濃硫酸後蓋上蓋子,加速均匀混合並於靜置10 分鐘後,將7 個標準品與樣品先放置於25℃水浴15 分鐘,再各別放於分光光度計中,調 整波長於488 nm 下量測吸光值,最後由製備之葡萄糖檢量線求得樣品中多 醣類含量。

(4) 三鹵甲烷生成潛能(THMFP)

三鹵甲烷(Trihalomethanes, THMs)

三鹵甲烷(Trihalomethanes, THMs)定義為三氯甲烷(CHCl₃, TCM)、二氯 一溴甲烷(CHBrCl₂, BDCM)、一氯二溴甲烷(CHBr₂Cl, DBCM)與三溴甲烷 (CHBr₃, TBM)之四項濃度總合。

A. 採樣前處理

將 40 mL 之玻璃採樣瓶 (Supelco, USA) 浸泡於鉻酸洗液中,隔夜取出 後再以實驗室純水沖洗,為確保殘留在瓶內之有機物沖洗乾淨,以鋁箔紙 包封,放置於 400 ℃高溫爐中並持續烘燒 1 小時。至於 PTFE 墊片及瓶 蓋,則置入含實驗室純水之燒杯中,藉由超音波震盪器 (Branson, USA)於 震盪清洗後取出,取出後以鋁箔紙包封,置於 60 ℃ 之定溫烘箱 (Oven Dk-43, Yamato, Japan) 烘乾1天以上。

B. 採樣及分析

採樣前,先秤取 25 mg 維生素 C (Ascorbic acid, Merck, Germany)並置 於採樣瓶內以保持乾燥。採樣時,先以採樣瓶取約八分滿之水樣,並加入4 滴 6 N 之 HCl 溶液 (Merck, Germany),隨後裝滿水樣,蓋上含 PTFE 墊片 之瓶蓋,需確保瓶內不殘留任何氣泡,再送回實驗室分析。

THMFP 之值係由 THM_f 和 THM_{instant} 兩者數值相減,其中 THM_{instant} 指

採樣瞬間水樣所含之 THMs,而 THM_f 試驗所需之水樣與 THM_{instant} 相似, 唯前者不需加入維生素 C 及 4 滴之 6 N HCl 溶液,以微量注射針筒打入適 量之次氯酸鈉溶液,隨即將水樣置於 25℃之恆溫箱中避光培養 7 天,7 天 後取部分水樣測定餘氯量(餘氯量需有 1~5 mg/L 之次氯酸鈉存在),並以 GC 進行分析。至於次氯酸鈉添加量之決定,需考量水中有機及無機之耗氣 物質及所需之自由餘氯量。文獻 (Konno, 1993) 上有下式可供參考:

mg Cl₂/L = 3×TOC+7.6×NH₃+1~5 mg/L 次氯酸鈉。

三鹵甲烷之分析方法,是採用環檢所水中揮發性有機物檢測方法-吹氣 捕捉/填充管柱氟相層析法(NIEA W780.50T)。分析方法如下:使用氟提補集 器 (Model LCS 3100, Tekmar, USA)為前處理裝置,而分析儀器是氟相層析 儀 (HP 6890 Series, Agilent, USA),並以 Electron Capture Detector (ECD)作 為檢測器。氣提補集器及 GC 之重要操作條件整理如表 3-9 及表 3-10 所示。 至於水樣中三鹵甲烷濃度之定量,需先配製一系列不同濃度之 THM 標準 品,並製作濃度及積分面積之標準檢量線,然後即可利用此檢量線求出水 樣中 THM 各物種之濃度,將各物種濃度相加,即可求得 THMs。四種 THM 物種 (40 μg/L)之氣相層析圖譜如圖 3-10 所示。
氣提氣體	高純度氮氯(99.9995%)
壓力	20 psi
氣提時間	11 min
THM 之脫附溫度	225°C
脫附時間	4 min

表 3-9 THMs 氣提補集器之操作條件





亞硝酸鹽氮方法與硝酸鹽氮雷同,製作0~20 mg/L之面積與濃度對應 之標準曲線,原則上採單點校正,實測值誤差約於0.5 mg/L以內。

(7) 溶解性總有機碳(DOC)

先將水樣經過0.45 μm 薄膜過濾後,採用總有機碳分析方法檢測,所分 析的濃度即是溶解性有機碳。 (8) 總菌落數

水中總菌落數檢測採用 NIEA E205.56B 濾膜法,濾膜使用材質為混合 纖維素酯(mixed cellulose esters)有格子記號之無菌濾膜過濾水樣,於35±1 ℃以m-HPC 培養基培養48±3小時後,計算水中好氧及兼氣性厭氧異營菌。

(9) 大腸桿菌

利用濾膜檢測水中好氧或兼性厭氧、革蘭氏染色陰性,不產芽孢之大 腸桿菌群(Coliform group)細菌。該群細菌在含有乳糖的 Endo 培養基上, 於 35 ±1℃培養 24 ±2 小時後會產生紅色色系具金屬光澤菌落。所有缺乏 金屬光澤之菌落,均判定為非大腸桿菌群。

3.5.3 物理參數之量測

(1) 薄膜通量

於 MBR-K、MBR-G 及 BCR-C 之放流水水槽上各別標示體積刻度,量 測通過薄膜之累積量,經以單位時間通過薄膜之累積量除以薄膜表面積, 即為量測期間之薄膜通量,每天收集及更換放流水水槽水量,作為日平均 薄膜通量,單位以m³/m²d表示。

(2) 透膜壓力(Transmembrane pressure, TMP)

利用微壓計連續偵測,每4小時取1點數據,每天取6點數據,計算平

均值,作為當天之平均過膜壓力,單位以 kPa 表示。

第四章 水中硝酸鹽之生物擔體脫硝處理

4.1 脱硝菌之活性

植種污泥取自於食品業污泥濃縮池,將污泥濃縮一倍後分析 VSS 濃度為 6,460 mg/L,固定碳氮比為 1.5,分成馴養前和馴養後污泥,兩批污泥各 調整適當食微比,馴養前污泥食微比為 0~3 (w/w),而馴養後污泥食微比 為 0~6 (w/w),以鹽酸及液鹼調整 pH 值為 6.5~6.7,經過震盪器 24 小時 震盪反應,比較馴養前後污泥中脫硝菌活性 Qmax,結果如圖 4-1 所示,得 知馴養前最大氮氣產氣量為 61 mL N/g VSS day,而馴養後其最大氮氣產 氟量為 480 mL N₂/g VSS day,顯而易見馴養後 Qmax 增加約 4 倍,表示馴養後脫硝菌之活性獲得改善。 **1896**

有關脫硝菌產氣成分分析,其前置作業為先設定 GC 氣體分析,設定值 為每一個循環 100 秒,分別採取 0.5 μL 之 N₂、CH₄及 CO₂標準氣體進行定 性分析,得知 N₂、CH₄及 CO₂氣體之各別滯留時間約 25 ~ 35 秒、36 ~ 50 秒及 85 ~ 95 秒後進行標準氣體分析,先將鋼瓶內高純度 N₂氣灌入空氣採 樣袋,再以抽氣幫浦將袋中氣體排出,上述動作重複三次,接著採樣 0.5 μL 氟體進行 GC 分析結果如圖 4-2 (a)所示,滯留時間在 24 ~ 31 秒之間,最大 強度是 365.3 之波峰;經以針頭採樣產氣試驗,再收集氣鳥型發酵管上方氣 體 0.5 μL 進行 GC 樣品分析,結果如圖 4-2(b),滯留時間在 25 ~ 33 秒之間 最大強度是 363.3 之波峰,並無發現其他波峰,推論無 CH₄及 CO₂等氣體 成分(低於 0.1% 偵測極限),強度和圖 4-2(a)標準氮氣相當,由兩者強度 差推論樣品氮氣含量約 99.5%。最後放大 1 倍採氣量,結果如圖 4-2(c), 滯留時間在 29~48 秒之間最大強度是 760.2 之波峰,無發現其他波峰,強 度約為如圖 4-2 (b)之兩倍,故判斷脫硝槽產氣為高純度氮氣。





圖 4-1 馴養前後污泥隨不同食微比於 24 小時後之氮氣產氣量變化



(a)



(c)



(a) 0.5 μL 氮氣標準品 (b) 0.5 μL 樣品 (c) 1.0 μL 樣品

4.2 改變碳氮比對生物脫硝影響

選用醋酸當碳源,脫硝反應的化學平衡式:

 $8 \text{ NO}_3^+ + 5 \text{ CH}_3\text{COOH} \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ CO}_2 + 8 \text{ OH}^-$ (Mateju et al., 1992; Drtil et al., 1995), 可計算出每去除1kg 硝酸鹽氮理論量需要1.32 kg 的碳, 若加上細胞內呼吸作用所需要的碳量, 推估碳氮比約 1.5。由於本 實驗主要參數為碳氮比及硝酸鹽氮體積負荷,故除了監控 pH 值、溫度、 ORP 值和 DO 值外,並於固定脫硝槽的硝酸鹽氮體積負荷為 0.35 kg/m³•d 時,改變進流水碳氮比從7下降到3和1.5,以測試出流水水質硝酸鹽氮及 溶解性有機碳濃度的變化,結果如圖 4-3 所示,當碳氮比為 7 時,出流水硝 酸鹽氮濃度最低,但溶解性有機碳濃度最高,以MBR-G為例,硝酸鹽氮濃 度和溶解性有機碳濃度分別為 0.05 mg/L 和 8.53 mg/L, 若碳氮比下降到 1.5 時,所獲得結果則相反,出流水硝酸鹽氮濃度最高,但溶解性有機碳濃度 最低, 硝酸鹽氮濃度和溶解性有機碳濃度分別為 4.69 mg/L 和 1.27 mg/L。 另比較 MBR-K 與 MBR-G 於去除硝酸鹽氮及溶解性有機碳的效果,結果顯 示 MBR-G 略優於 MBR-K,可能原因為薄膜孔隙度較小,過濾效果較佳。

66



配製實驗室進流水濃度是參考模型廠現場濃度,第一組配製硝酸鹽氮 濃度為 40 mg/L,固定碳氮比 1.5,改變進流水流量 20~47 mL/min, MBR 薄膜通量 0.2~0.4 m³/m²d, 改變 MBR 出流水流量 14~36 mL/min, 相同 HRT 改變 BCR 出流水流量 2~10 mL /min。兩股進流水分別添加由液鹼與 醋酸混合而成之醋酸鈉藥劑及氮磷鐵混合藥劑後,流入脫硝槽進行脫硝處 理;為探討諸多操作條件,讓系統趨向穩定並減少誤差,規劃由低負荷往 高負荷操作,相同條件操作7天,前兩天水質尚未穩定故不採樣,直到第3 天、第5天及第7天方進行採樣,最後取3次之平均值為此條件之水質,7 天後再更換另一條件,本試驗結果為假穩定,其誤差值應可接受;主要參 數除了碳氮比之外,另一參數為硝酸鹽氮體積負荷,同時監控脫硝槽之其 他影響因子, pH 值、温度、ORP 值和 DO 值如表 4-1 所示, 脫硝槽有 83% pH 介於 6.5~7.5、100% 温度介於 24~26℃、93% ORP 介於 -100~-200 mv和 77% DO 介於 0.2~0.4 mg/L 屬於正常值。藉由改變脫硝槽之體積負 荷,探討不同階段處理水硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之濃度變化,結果如圖 4-4 所示,除了當體積負荷為 0.25 kg/m³d 時, BCR 出流水偵測到 0.1 mg/L 亞 硝酸鹽氮濃度之外,其他體積負荷 BCR、MBR-K、MBR-G 之亞硝酸鹽氮 濃度都低於檢測值,至於硝酸鹽氮濃度分佈,當脫硝槽在體積負荷介於0.25 ~0.75 kg/m³d 時, 脫硝槽處理水為 1.2~3.8 mg/L, MBR-K 和 MBR-G 處理

68

水低於 6 mg/L, BCR 處理水則介於 2 ~ 5.6 mg/L 時, 即表示進流水硝酸鹽 氮濃度 40 mg/L,固定碳氮比 1.5 及當硝酸鹽氮體積負荷為 0.25 ~ 0.75 kg/m³ d 時,不論是 MBR-K、MBR-G 或 BCR 都可以有效處理,使出流水硝酸鹽 氮濃度控制在 6 mg/L 以下,計算脫硝速率 58 ~ 88 mg NO₃-N/g-VSS-d 比相 同 PU 擔體文獻之脫硝速率 34 ~ 70 mg NO₃-N/g-VSS-d 快(Deguchi & Kashiwaya, 1994)。

實驗室第二組試程配製進流水硝酸鹽氮濃度 30 mg/L,固定碳氮比3, 改變流量 20~120 ml/min,即由改變脫硝槽的體積負荷,探討脫硝槽處理 水之硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮濃度變化,結果如圖 4-5 所示,進流水硝酸鹽氮 與醋酸碳源混合後進行脫硝反應,會先由硝酸鹽氮轉變成亞硝酸鹽氮,接 著轉變成一氧化氮、氧化亞氮(Nitrous oxide)及氮氣(McAdam et al., 2007), 碳源同時也會轉變成二氧化碳及水,當體積負荷為 0.22 kg/m³d 時,硝酸鹽 氦及亞硝酸鹽氮濃度均低於檢測極限,當緩慢增加體積負荷至 0.35 kg/m³d 時,處理水硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮濃度分別為 2.7 mg/L 及 0.3 mg/L,若再 增加體積負荷到 0.54 kg/m3d,處理水硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮濃度分別為 4.3 mg/L 及 3.8 mg/L,最後增加體積負荷到 1.43 kg/m³d 時,則處理水硝酸鹽 氮及亞硝酸鹽氮濃度則分別上升到 10.1 mg/L 及 9.7 mg/L, 當負荷較高且 HRT 較短時,脫硝反應不完全,造成硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮濃度較高。當 體積負荷高到 1.43 kg NO₃-N/m³ d 時,由於亞硝酸氮濃度高,在後段 MBR 反應槽中受到氧化,故薄膜出流水硝酸鹽氮濃度比脫硝槽處理水濃度高。 本系統若考量 MBR 出流水需符合台灣飲用水標準,硝酸鹽氮 10 mg/L 及亞 硝酸鹽氮濃度 0.1 mg/L 之要求,由圖 4-4 及圖 4-5 結果歸納不論是碳氮比 1.5 或 3,均需要控制脫硝槽的體積負荷約小於 0.8 kg/m³d。圖 4-6 能夠由 不同脫硝槽體積負荷操作條件,預測除碳槽所對應之體積負荷,另也顯示 脫硝槽體積負荷越高,相對應除碳槽體積負荷則越高。由碳氮比 7 和 1.5 結 果比較,脫硝槽高碳氮比,剩餘的有機物較多,造成除碳槽有較高有機負

荷。



$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		BCR-N tank	Influent nU	Influent nU				
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Day	kg NO ₃ -N/m ²	$(\mathbf{U} \wedge \mathbf{C} + \mathbf{N} \circ \mathbf{O} \mathbf{H})$	$M_{\rm N}$, pH [Гemp(° ℃)	DO(mg/L))ORP(mv)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		d	(IAC+NaOII)	(InalnO ₃ +P+re	;)			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	0.250	5.21	7.53	6.61	25	0.1	-168
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	0.250						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	0.250	4.53	7.56	6.71	24	0.2	-146
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	0.250	5.12	7.54	6.51	25	0.2	-196
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	0.250	5.12	7.54	6.61	24	0.2	-180
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	0.250	5.25	7.58	6.68	25	0.2	-175
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	7	0.250	5.43	7.60	6.62	25	0.2	-148
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	8	0.400	5.18	7.51	6.60	25	0.5	-191
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	9	0.400						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10	0.400	5.40	7.64	6.51	25	0.4	-188
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	11	0.400	4.99	7.54	6.23	25	0.3	-174
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12	0.400	5.44	7.61	6.21	25	0.2	-163
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	13	0.400	4.86	7.60	6.51	25	0.6	-163
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	14	0.400	5.40	7.56	6.88	25	0.7	-145
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15	0.500	5.06	7.60	7.11	26	0.3	-135
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	16	0.500			()			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	17	0.500	5.18	7.57	6.97	25	0.3	-124
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	18	0.500	5.61	7.54	7.70	25	0.2	-148
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	19	0.500	4.98	7.55	7.30	25	0.4	-101
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20	0.500	4.94	7.54	7.39	25	0.4	-118
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21	0.500	4.71	7.53	6.70	25	0.4	-134
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22	0.625	5.80	7.56	7.35	25	0.4	-132
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23	0.625						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	24	0.625	5.88	7.53	8.06	25	0.2	-110
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	25	0.625	5.80	7.56	8.01	25	0.3	-124
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	26	0.625	5.26	7.57	7.05	25	0.3	-166
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	27	0.625	5.97	7.55	6.93	25	0.7	-127
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	28	0.625	5.33	7.57	7.20	26	0.7	-120
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	29	0.750	5.88	7.56	6.97	25	0.5	-136
310.7505.867.546.53240.4-141320.7504.787.595.73250.5-60330.7505.997.576.75250.3-97340.7505.847.586.61250.3-103	30	0.750						
320.7504.787.595.73250.5-60330.7505.997.576.75250.3-97340.7505.847.586.61250.3-103	31	0.750	5.86	7.54	6.53	24	0.4	-141
330.7505.997.576.75250.3-97340.7505.847.586.61250.3-103	32	0.750	4.78	7.59	5.73	25	0.5	-60
34 0.750 5.84 7.58 6.61 25 0.3 -103	33	0.750	5.99	7.57	6.75	25	0.3	-97
	34	0.750	5.84	7.58	6.61	25	0.3	-103
35 0.750 5.83 7.53 6.76 25 0.4 -116	35	0.750	5.83	7.53	6.76	25	0.4	-116

表 4-1 不同脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷之監控條件(固定碳氮比 1.5)



圖 4-5 不同脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷對處理水 硝酸鹽氮和亞硝酸鹽氮之影響(C/N=3)



4.4 生物擔體之微生物吸附量

由於生物擔體之微生物吸附量是一種累積量,故每間隔一週在反應槽 中段相似位置採樣一次,當碳氮比1.5及脫硝槽體積負荷分別是0.25、0.4、 0.5 及 0.75 kg NO3-N/m³ d 時,以及碳氮比分別是 3 及 7 和當脫硝槽體積負 荷是 0.4 kg NO3-N/m3 d 時,各別從脫硝槽中取出 5 顆潤濕 PU 生物擔體, 放入採樣管加入 25 mL 蒸餾水,為避免蒸餾水溢出,需套上上蓋,先經過 淘洗震動,接著利用夾子將剩餘微生物擠出,再經103℃烘箱烘乾並於乾燥 器回溫稱重,量測 VSS 濃度及換算每顆生物擔體上微生物重量(VSS)及重量 百分比,多孔性生物擔體之微生物吸附量結果如表 4-2。脫硝槽單顆生物擔 體微生物吸附量分別為 9.25、16.7、21.6、16.7、8.04 及 8.49 mg,平均單顆 生物擔體微生物吸附量是 13.5 mg, 10 顆新鮮多孔性生物擔體平均單顆重量 為116.6 mg,相當於微生物吸附量重量百分比約12%;脫硝槽有效體積為 3.6 L,生物擔體體積為 4.5 cm³, 孔隙率約 80%,計算脫硝槽槽內填充 640 顆生物擔體,換算成反應槽中微生物濃度為2,393 mg/L,此時的食微比(F/M) 是 0.9 Kg TOC/kg VSS,相當於 2.25 kg COD/kg VSS (60 mg/L TOC 經過分 析平均濃度是 150 mg/L TOC)。

多餘有機碳再經 BCR-C 除碳槽處理, 體積負荷從 67 到 274 g TOC / m³ d 之間,相同方法量測單顆生物擔體微生物吸附量分別為 19.5、11、9.0、7、 13.8 及 17.3 mg, 平均單顆生物擔體微生物吸附量是 12.9 mg, 10 顆新鮮多

74

孔性生物擔體平均單顆重量為 116.6 mg,相當於微生物吸附量重量百分比約 11%;除碳槽有效體積為 1.9 公升,生物擔體體積為 4.5 立方公尺,孔 隙率約 80%,計算除碳槽內約填充 338 顆生物擔體,換算成反應槽中微生物濃度為 2,302 mg/L,此時的食微比(F/M)是 0.19 kg TOC/kg VSS,相當於 0.5 kg COD/kg VSS。雖脫硝槽及除碳槽之生物擔體微生物吸附量相近,但 由於兩個槽體主要處理對象不同,故不適合相互比較食微比。

BCR 型態	脫硝槽(BCR-N)	除碳槽(BCR-C)
脫硝槽體積負荷 (kg NO ₃ -N/m ³ d)	0.25 ~ 0.75	
除碳槽體積負荷 (g TOC /m ³ d)		67 ~ 274
單顆生物擔體	9.3 • 16.7 • 21.6 • 16.7 •	19.5、11.0、9.0、7.0、
微生物吸附量(mg)	8.0及8.5	13.8 及 17.3
單顆生物擔體微生物吸附量 (mg)取 6 次平均	13.5	12.9
微生物吸附量(%) w/w	12	11
反應槽填充生物擔體顆數	640	338
反應槽中微生物濃度(mg/L)	2,393	2,302
食微比(F/M) kg TOC/kg VSS	0.9	0.19
食微比(F/M) kg COD/kg VSS	2.25	0.5

表 4-2 多孔性生物 擔體之微生物吸附量

4.5 生物擔體之微生物菌相觀測

水處理系統運行過程中,可以利用物理及化學分析來測定活性污泥性 質外,亦可以觀察及鑑定污泥中生物相來監控水處理的操作狀態,及早發 現異常情況,適時改變操作策略,提高處理效果保持穩定水質。

固定碳氮比 1.5,觀察脫硝槽體積負荷 0.25~0.75 kg NO₃-N/m³ d 之菌 相變化,如圖 4-7、圖 4-8、圖 4-9 及圖 4-10 所示,圖 4-7 No.1 為白硫絲菌 (Beggiatoa)是厭氧或微好氧狀態之菌相; No.2 為前管蟲(Prorodon)係自由遊 動的纖毛蟲:游泳時常匍匐爬行於膠羽周邊,經常游入膠羽中與膠羽緊密 靠近。圖 4-8 No.1 為草履蟲(Paramecium)是微好氧狀態菌相,由出現的環境 中可同時觀察到白硫絲菌。圖 4-9 No.1 絲狀菌雖稍微增加但仍屬正常範圍, 可形成結構緊密之膠羽,其沉降性良好。圖 4-10 隨著體積負荷提升到 0.75 kg NO₃-N/m³ d,絲狀菌的種類及數量雖增加,但乃屬正常範圍,仍可形成緊 密結構之膠羽,污泥沉降性良好。



圖 4-7 體積負荷為 0.25 kg NO3-N / m³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)





圖 4-8 體積負荷為 0.25 kg NO₃-N / m³ d 之脫硝槽微生物菌相(1000X)

No.1 草履蟲(Paramecium) 是微好氧狀態菌相



圖 4-9 體積負荷為 0.5 kg NO₃-N / m³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)

No.1 絲狀菌仍屬正常範圍,可形成緊密結構之膠羽,沉降性良好



圖 4-10 體積負荷為 0.75 kg NO₃-N / m³ d 之脫硝槽微生物菌相(400X)

馴養後脫硝菌之活性,經24小時反應後,其最大氮氣產氣量約增加 4 倍,證明活性獲得改善,進一步以空氣集氣袋採取鳥型發酵瓶上方氣 體,經過氣相層析儀分析,由波峰強度比較,可推論氮氣純度約99.5%。 透過操作參數監控,探討改變碳氮比及體積負荷對生物脫硝影響,顯示 碳氮比介於 1.5~7 之間,控制較高碳氮比,其處理水硝酸鹽氮濃度較低, 但溶解性有機碳濃度較高;當提高硝酸鹽體積負荷時,則處理水硝酸鹽 濃度將上升,若為符合現行台灣飲用水標準,硝酸鹽氮濃度10 mg/L 及 亞硝酸鹽氮濃度 0.1 mg/L 之要求, 則適合控制脫硝槽之硝酸鹽氮體積負 荷低於 0.8 kg NO3-N / m3 d。雖脫硝槽及除碳槽之生物擔體微生物吸附量 相近,但由於兩個槽體主要處理對象不同,故不適合比較食微比。進流 水硝酸鹽氮濃度 40 mg/L,固定碳氮比 1.5 和硝酸鹽氮體積負荷為 0.25~ 0.75 kg/m³d時,出流水硝酸鹽氮濃度低於 6 mg/L,計算脫硝速率 58~88 mg NO3-N /g-VSS-d 略優於相同 PU 擔體文獻之脫硝速率 34 ~ 70 mg NO₃-N/g-VSS-d °

第五章 薄膜生物及生物擔體去除有機碳效能及微生物行為差異 之比較

MBR 槽中微生物為懸浮性屬於流動床,而 BCR 槽中微生物則為附 著及滲入多孔性擔體中,屬於生物膜固定床,兩者都具備去除有機物及微 生物效能,因此接續於第四章脫硝槽脫硝處理後,進行並聯之除碳單元比 較。

5.1 除碳槽在不同體積負荷下之處理效能

5.1.1 對去除 SMPs 值和 DOC 之影響

固定碳氮比 1.5,MBR 及 BCR 在不同脫硝槽體積負荷和不同 MBR 及 BCR 除碳槽之體積負荷去除 SMPs 和 DOC 效能不同,結果如圖 5-1 (a) BCR 之脫硝槽硝酸鹽氮體積負荷介於 0.25~0.5 kg NO₃-N/m³ d之間和如 圖 5-1 (b) MBR 及 BCR 之除碳槽總有機碳體積負荷介於 0.07~0.155 kg TOC/m³ d之間,BCR 去除 DOC 效能上明顯比 MBR 差,但卻在高負荷 0.75 kg NO₃-N/m³ d 脫硝槽體積負荷和在 0.274 kg TOC/m³ d 體積負荷 下,去除 SMPs 效能上與 MBR 相近,高負荷下 MBR 對於多醣類及蛋白 質降低優勢下降,相反在中負荷以下則具備較好去除能力,推論是 0.75 kg NO₃-N/m³ d 高負荷時,薄膜通量 0.4 m³/m² d,水力停留時間 4.7 小時對 於處理 40 mg NO₃-N/L 進流水而言,對分解較大分子之反應時間過短。



(b)

圖 5-1 MBR 及 BCR 隨不同體積負荷下之 SMPs 及 DOC 水質差異

(a) BCR 脫硝槽體積負荷介於 0.25~0.75 kg NO₃-N/m³ d 之間
(b) MBR 及 BCR 除碳槽體積負荷介於 0.07~0.274 kg TOC / m³ d 之間

5.1.2 對去除 DOC 和 SUVA 值之影響

分別從 MBR 及 BCR 除碳槽中取出懸浮微生物及多孔性擔體,懸浮微 生物進行固液分離和利用蒸餾水溶出多孔性擔體微生物,取液體離心採取 上澄液經 0.45 μm 濾紙過濾後進行 SUVA 值分析,其結果如圖 5-2 所示,當 MBR 及 BCR 除碳槽體積負荷介於 67~274 g TOC/m³ d 之間,其 DOC 濃 度為 1.68~3.14 mg/L,而 SUVA 值 0.99~2.8 都小於 3。SUVA 值小於 3 其有機物性質屬於親水性,表示腐植酸量少,反之,SUVA 值大於 4~5 有機物性質屬於疏水性,腐植酸量多(Edzwald et al., 1990)。



圖 5-2 MBR 及 BCR 隨不同 TOC 體積負荷之 SUVA 值及 DOC 濃度變化

5.1.3 對去除總菌落數及大腸桿菌之變化

以滅菌瓶收集 MBR-K、MBR-G 及 BCR 處理水各 2 瓶,另各別收集 3 種處理水1瓶並加氯消毒,氯離子劑量為1.2 mg/L,大腸桿菌經過培養基 24 小時培養,而總菌落數則經過培養基48 小時培養,測試結果如表5-1 及 圖 5-3 所示,舉例說明當體積負荷 0.5 kg NO3-N/m³ d 及碳氮比 1.5 下,原液 之總菌落數不論是 BCR 或 MBR-K 及 MBR-G 皆因為數量太多而無法檢測 (TNTC),但若將原液稀釋 50 倍,則發現總菌落數 MBR-K 為 2 CFU / mL, 而 MBR-G 為 3 CFU / mL, 至於 BCR 處理水, 甚至將原液稀釋至 2,000 倍 或於原液加氯 1.2 mg/L 消毒,其總菌落數仍為 TNTC。而 MBR-K 及 MBR-G 同樣加氯 1.2 mg/L 消毒,則總菌落數皆小於 1 CFU / mL,符合總菌落數 100 CFU / mL 之飲用水標準。另比較原液中大腸桿菌含量, MBR-G 為5 CFC /100 mL 優於 MBR-K 為 7 CFC /100 mL, 其中 MBR-G 符合低於 6 CFC /100 mL 飲用水標準,而 BCR 原液中大腸桿菌含量為 TNTC,若加氯 1.2 mg/L 消毒,仍然是 62 CFC /100 mL,高於飲用水標準甚多,而 MBR-K 及 MBR-G 以相同加氯 1.2 mg/L 濃度消毒,則大腸桿菌都小於 1 CFU / 100 mL。從上 述總菌落數及大腸桿菌水質綜合評論,處理水總菌落數及大腸桿菌之表現 與體積負荷無明顯關係, MBR-K和 MBR-G 兩項水質指標都優於 BCR, 而 MBR-K和 MBR-G水質相近,兩者大腸桿菌皆接近飲用水標準,總菌落數 加氯消毒後可符合飲用水標準。

83

0.25 kg NO ₃ -N/m ³ d 及碳氮比 1.5		總菌落數 CFU / mL				
BCR	原液	TNTC				
	diluted 1000X		TNTC			
MBR-K	原液	TNTC				
	diluted 500X	<1				
MBR-G	原液	TNTC				
	diluted 500X	5				
0.5 kg NO ₃ -N/m ³ d 及碳氮比 1.5		總菌落數 CFU / mL		大腸桿菌群 CFU / 100 mL		
DCD	diluted 2000X	TNTC		原液 TNTC		
DCK	加Cl ⁻ 1.2mg/L	TNT	C	62		
	原液	TNT	С	7		
	diluted 50X					
MBK-K	diluted 100X					
	加Cl ⁻ 1.2mg/L	<1		<1		
	原液	TNT	С	5		
	diluted 50X	3				
MBR-G	diluted 100X	<1	396	<u> </u>		
	加Cl ⁻ 1.2mg/L	<1		<1		
0.625 kg N 及碳氢	NO3-N/m ³ d 氰比1.5	總菌落數C	FU/mL	大腸桿菌群CF	U / 100 mL	
		diluted 2000X	TNTC	原液	TNTC	
BCR		加Cl ⁻ 1.2mg/L	TNTC	加 Cl ⁻ 1.2mg/L	17	
		diluted 50X	1	原液	7	
MBR-K		加Cl ⁻ 1.2mg/L	<1	加 Cl ⁻ 1.2mg/L	<1	
		diluted 50X	4	原液	3	
MB	SR-G	加Cl ⁻ 1.2mg/L	1	加 Cl ⁻ 1.2mg/L	<1	
飲用水水質材	票準	總菌落數 100	CFU/ mL	大腸桿菌群6CI	FU / 100 mL	
TNTC 表示數量太多, 無法檢測						
總菌落數培養48小時;大腸桿菌群培養24小時菌落結果						

表 5-1 MBR 及 BCR 處理水隨不同硝酸鹽氮體積負荷之總菌落數及大腸桿菌變化



大腸桿菌群



圖 5-3 體積負荷為 0.5 kg NO₃-N/m³ d 之 MBR 及 BCR 處理水之總菌落數及 大腸桿菌群(續)

5.1.4 對去除濁度及粒徑分佈之效果差異

水中的濁度顆粒來源有生物性顆粒(原生動物 protozoans、病毒 Viruses、藻類 Algae、細菌 Bacteria 等)、有機顆粒(NOM)和無機顆粒(二氧 化矽、碳酸鈣、黏土、氧化鐵及鋁氧化物等), MBR 及 BCR 處理水結果如 圖 5-4 所示,當第一階段低體積負荷介於 120~146 g TOC/m³ d 之間, MBR 及 BCR 處理水濁度 0.56~0.72,污染物少且差異小,但當提高體積負荷約 大於第二階段 200 g TOC/m³ d 以上時,則 BCR 處理水濁度介於 1.6~2.5 明顯比 MBR 處理水濁度介於 0.5~0.8 差,可能原因是 BCR 是多孔性生物 擔體僅能去除大顆粒,例如:懸浮固體和藻類,而 MBR-K 薄膜孔徑為 400 nm 屬於 MF 薄膜,可以去除黏土、部分膠體顆粒、細菌及病毒等,至於 MBR-G的薄膜孔徑為36nm屬於UF薄膜,可以進一步去除膠體顆粒及大 分子,雖 MBR-K 與 MBR-G 效能接近,但大部分情形 MBR-G 略優於 MBR-K。由第一階段體積負荷介於 120~146 g TOC/m³d 間,到達第四階 段體積負荷介於 266~274 g TOC/m³ d 之間, MBR-K 及 MBR-G 之濁度表 現與體積負荷無明顯關係。

當操作參數進流水硝酸鹽氮濃度為 40 mg NO₃-N/L, 脫硝槽之硝酸鹽氮 體積負荷 0.25 ~ 0.5 kg NO₃-N/m³ d 、碳氮比 1.5 (w/w)、薄膜通量 0.2 ~ 0.3 m³/m² d,比較不同除碳槽處理水之粒徑分佈,結果如圖 5-5 所示,由於體 積負荷高導致形成污泥顆粒粒徑高,使得 BCR 平均粒徑分佈皆大於 MBR, 而 MBR-G 與 MBR-K 差異較小。當操作參數脫硝槽體積負荷 0.4 kg NO₃-N/m³-d、碳氮比 1.5 (w/w)、薄膜通量 0.25 m³/m² d和 HRT 7.5 hrs,比 較不同除碳槽處理水之粒徑分佈,結果如圖 5-6 所示,BCR 粒徑分佈介於 32.7 ~ 342 nm,平均粒徑為 261.1 nm,MBR-K 之平均粒徑為 164.2 nm, MBR-G 粒徑分佈介於 141.8 ~ 164.2 nm,平均粒徑為 153.2 nm,從處理水平 均粒徑比較結果,由小到大為 MBR-G、MBR-K 及 BCR,推論是由於薄膜 污泥泥餅量低影響小,攔截懸浮固體能力由原始孔洞決定,大到小順序為 UF、MF 和多孔性擔體。



圖 5-4 MBR 及 BCR 處理水隨不同 TOC 體積負荷之濁度變化 (碳氮比 1.5, Stage I~ IV 硝酸鹽氮體積負荷分別 為 0.4, 0.5, 0.625 及 0.75 kg / m³ d)









(c) BCR

圖 5-6 固定碳氮比 1.5 及體積負荷 0.4 kg NO₃-N/m³ d 條件下 (a)MBR-K (b)MBR-G (c)BCR 處理水之粒徑分佈

5.1.5 處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛能

MBR及BCR處理水經過加氯消毒後之飲用安全性結果如圖 5-7 (a)和(b) 所示, MBR-K 及 MBR-G 在碳氮比 1.5、 脫硝槽體積負荷介於 0.5~0.64 kg NO₃-N/m³d 之間及 MBR 除碳槽之體積負荷介於 0.155~0.250 kg TOC/m³ d 之間,能夠符合飲用水現行 80 µg/L 之法規標準,而 BCR 處理水水質是無 法满足,必須經過進一步處理。另外也發現 THMFP 與 TOC 相關,當 TOC 濃度增加時,則 THMFP 濃度也會增加,推測理由為剩餘醋酸碳源或微生物 代謝有機碳產物皆有可能與氯反應,形成揮發性的三鹵甲烷有機化合物。 碳氮比 1.5、 脫硝槽 體積負荷 0.5 kg NO3-N/m³d 及 MBR 除碳槽之體積 負荷 0.225 kg TOC/m3d 為例,水樣 THMs 物種之氣相層析圖譜圖見圖 5-8, 對照檢量標準圖,樣品中含消毒副產物各物種積分面積及換算濃度,整理 於表 5-2 , 樣品 THMs 測定所需添加自由餘氯濃度(mg Cl₂/L) = 3 × TOC+ 7.6×NH₃+3 mg/L,而TOC、THM_{instant}、THM₇、7 天後自由餘氣及THMFP 之計算結果,分別整理於表 5-3。

圖 5-9 碳氮比 1.5、脱硝槽體積負荷 0.64 kg NO₃-N/m³d 及 MBR 除碳槽 體積負荷 0.250 kg TOC/m³d 為例,當好氧槽、MBR-K 及 MBR-G 之 TOC 濃度為 3.72 mg/L、1.63 mg/L 及 1.12 mg/L 時,其對應的三鹵甲烷分別為 65.3 μg/L、46.1 μg/L 及 51.6 μg/L,表示 MBR 可去除 21% ~ 29%。另氯仿為 三鹵甲烷之主要污染物,其 MBR-K 及 MBR-G 之氯仿約佔 73%。



圖 5-7 MBR 及 BCR 處理水隨不同體積負荷之三鹵甲烷生成潛能及 總有機碳之濃度差異

(a) 脫硝槽體積負荷介於 0.5~0.75 kg NO₃-N/m³d 之間
(b) 除碳槽體積負荷介於 0.155~0.275 kg TOC/m³d 之間



(體積負荷 0.64 kg NO3-N / m³ d 及碳氮比 1.5)
表 5-2 THM7 消毒副產物各物種之面積及對應之濃度

水樣	CHCl ₃		CHCl ₂ Br		CHClBr ₂		CHBr ₃	
	Area	μg/L	Area	μg/L	Area	μg/L	Area	μg/L
MBR-G	7763	39.9	7424	2.2	2121	0	N.D.	N.D.
MBR-K	11686	61.3	10822	4.6	2734	0	N.D.	N.D.
BCR	18908	101.8	8005	2.6	1257	0	N.D.	N.D.

表 5-3 水樣 TOC、添加氯濃度、THM_{instant}、THM₇、7 天後餘氯濃度及 THMFP

水樣	TOC	添加次氯酸鈉	7天後餘氯濃	THM _{instant}	THM_7	THMFP
	(mg/L)	濃度(mgCl ₂ /L)	度(mgCl ₂ /L)	$(\mu g/L)$	(µg/L)	$(\mu g/L)$
MBR-G	0.94	8	N.D.*	1.5	42.1	40.6
MBR-K	0.67	7	N.D.*	N.D.	65.9	65.9
BCR	2.2	12	N.D.*	N.D.	104.4	104.4

*取 THMs 瓶中 20 mL 進行分析





圖 5-9 好氧槽、MBR-K及MBK-G處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生 成潛能(碳氮比 1.5 及體積負荷 0.64 kg NO₃-N/m³ d)

5.2 除碳槽在微生物菌相表現上之行為差異

5.2.1 菌相觀測

污泥中的微生物在條件發生變化時,微生物的種類、數量及其活性也 同時會產生變化,因此藉由活性污泥的生物相觀察來瞭解污泥中的微生物 生長、繁殖和代謝活動以及它們之間的演替情況,可直接反映廢水處理設 施的運行狀況及處理的效果。

除碳槽分成 MBR 及 BCR 並聯操作,首先先探討 MBR 槽體之菌相, 依圖 5-10 No.1 為輪蟲(Rotaria)顯示 SRT 較長; No.2 為盾纖蟲(Aspidisca)為 正常活性污泥生物相,表示污泥沉降、凝聚能力好。圖 5-11 自由遊動的纖 毛蟲隨著負荷提升,絲狀菌的種類及數量增加,但仍是屬正常範圍,可形 成緊密結構之膠羽,污泥沉降性良好,與 MBR 污泥特性相同。另探討 BCR 槽體之菌相,依圖 5-12 生存環境為低負荷,No.1 為下毛目纖毛蟲(Chaetopira) 和 No.2 為絲狀菌,下毛目纖毛蟲(Chaetopira) 分類上屬標準活性污泥微生 物,以細菌作為食物來源,對於化學物質的敏感度很高,可當作毒性指標。 圖 5-13 生存環境為中負荷,No.1 為鞭毛蟲屬於氣球屋滴蟲(Oicomonas rocialis) 和 No.2 為小型纖毛蟲屬於膜帶蟲(cyclidium),泳動時常常匍匐爬行 在膠羽周邊攝食,大量氣球屋滴蟲出現於受重污染和有機物很多的水域, 膜帶蟲則出現於較高負荷的環境。



圖 5-10 MBR 除碳槽在體積負荷 146 g TOC / m³ d 時之菌相(400X)

No.1 為輪蟲(Rotaria)顯示 SRT 較長 No.2 為盾纖蟲(Aspidisca)屬活性污泥生物菌相,表示污泥沉降能力好



圖 5-11 MBR 除碳槽在體積負荷 266 g TOC / m³ d 時之菌相(400X)



圖 5-12 BCR-C 除碳槽在體積負荷 67 g TOC / m³ d 時之菌相(1000X)

- No.1 為下毛目纖毛蟲(Chaetopira) 屬標準活性污泥微生物,以細菌作為食物來源,對於化學物質的敏感度很高,可當毒性指標。
- No.2 為絲狀菌。



圖 5-13 BCR-C 除碳槽在體積負荷 155 g TOC / m³ d 時之菌相(400X)

- No.1 為鞭毛蟲是氣球屋滴蟲(Oicomonas rocialis) 出現於受重污染和有機物 多的水域。
- No.2 為小型纖毛蟲是膜帶蟲(cyclidium),常常匍匐爬行在膠羽周邊攝食,出現於較高負荷的環境。

5.2.2 螢光染色技術應用微生物 RNA 及 DNA 之比較

利用核酸染劑本身帶正電及核酸帶負電結構之變化,藉由靜電吸引力 和 DNA 或 RNA 之結合,為核酸選擇性因光異色之一種染色測定方法。螢 光染色法應用於測定樣品中微生物之存活率,表 5-4 將微生物 DNA 及 RNA 螢光染色結合在一起,Acridine Orange (AO)之螢光激發波長為 480 nm,而 AO 與微生物之 DNA 及 RNA 結合之後所發射的螢光分別為綠光 (λ max ~ 525 nm) 和紅光 (λ max > 630 nm)。螢光染色技術之所以可以用來區分活 細胞和死細胞,係因細胞在死和活的狀態下,細胞壁之完整性不同,死細 胞之細胞壁不具有完整性。Acridine Orange 分子可以快速穿透任何細胞壁 與 DNA 之結合,但由於 AO 與 RNA 有更大的親和力,導致螢光顯微鏡下 活細胞(RNA)呈紅橘色,死細胞(DNA)則呈黃綠色。兩種顏色之光線強度比 與樣品中細胞的存活率間有線性關係,換言之,紅橘色光強與黃綠色光強 之比也可推測某種細胞的存活率,屬於非破壞性之鑑別方法。

	Emission	螢光下呈現顏色	存活狀態
AO-DNA	525 nm	黄綠色	受傷或死細胞
AO-RNA	大於 630 nm	紅橘色	活細胞

表 5-4 DNA 及 RNA 於 Acridine Orange 作用下之變化

備註:AO之螢光激發波長為480 nm

螢光染色法應用於好氧生物系統,用以測定微生物樣品中之微生物之 存活率,結果如圖 5-14 所示,(a)圖為已加入 AO 染劑之位相差,而(b)圖為 螢光圖,以激發雷射光穿透濾光片,產生紅橘色光及黃綠色光,紅色和橘 色表示活菌(AO-RNA),而黃色和綠色則為受傷或死亡細菌(AO-DNA),由 圖 5-14 可辨識 MBR 槽內微生物活性佳。而圖 5-15 與圖 5-14 具相似結果, 說明 BCR-C 槽內微生物活性也呈現優異。為了獲得對照組並驗證受傷或死 亡細菌是否會呈現黃綠色,因此從缺氧槽取出脫硝異營菌於空氣中拍攝, 脫硝異營菌之 DNA 細胞會因接觸空氣而受傷甚至死亡,結果如圖 5-16 所 示,圖 5-16 (b)螢光圖,與圖 5-14 與圖 5-15 完全不同,呈現黃綠色,表示 微生物活性變差,證明可由顏色辨別得知微生物活性之優劣。



(b)

圖 5-14 MBR 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片



(b)

圖 5-15 BCR-C 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片



(b)

圖 5-16 BCR-N 槽內微生物(a)位相差相片與(b)螢光相片

5.2.3 應用分子生物技術之菌種鑑定

由於分子生物實驗採樣時間為固定碳氮比 1.5 及硝酸鹽氮體積負荷 0.4 kg/m³d操作一個月後採樣,故預測系統已漸趨穩定。針對 BCR-N、 MBR 及 BCR-C 三種反應槽總計進行兩組 PCR 實驗,分別為微生物菌相 PCR (968-GC & 1392 primer)及脫硝菌相 PCR(*nirS* 基因 primer),而微生 物菌相 PCR 依結果進行 DGGE。

A.微生物菌相之分子生物鑑定

以分子生物技術分析 BCR-N、MBR 及 BCR-C 微生物之菌種,如 DNA 萃取、PCR、DGGE 及定序。先各別將 BCR-N、BCR-C 及 MBR 生 物反應槽微生物進行 DNA 萃取分析,如表 5-5 所示,之後進行聚合酶 連鎖反應(PCR),結果如圖 5-17 所示。

表 5-5 BCR-N, BCR-C 及 MBR 微生物之 DNA 分析

Sample ID	$DNA(ng / \mu L)$	260/280	260/230
BCR-N	11.9	1.89	0.25
BCR-C	10.65	1.97	0.35
MBR	8.97	1.88	0.46

微生物菌相測試結果:

Primer : 968F-GC & 1392R





m: Marker N : BCR-N C : BCR-C M: MBR

圖 5-17 BCR-N, BCR-C 及 MBR 微生物採用 968F-GC

和 1392R 引子之聚合酶連鎖反應

B. 脫硝菌群之快速分析

先各別萃取 BCR-N、BCR-C 及 MBR 生物反應槽中之微生物 DNA

後,進行聚合酶連鎖反應(PCR),同時加入nirS基因之引子(Throback et al.,

2004),以快速檢測定性脫硝菌群。PCR 結果:

有 gc





m : Marker N : BCR-N C : BCR-C M : MBR B : Blank

圖 5-18 BCR-N, BCR-C 及 MBR 脫 硝菌採用 nirS 基因引子之聚合酶連 鎖反應 結果如圖 5-18, BCR-N、BCR-C 及 MBR 生物反應槽以 nirS 基因 primer 分析,結果發現均有強弱不同之訊號反應(產物長度約> 400 bp),顯示樣本 中之菌種有脫硝效果之功能性基因。無論是否加上-gc 端之 primer, BCR-N 生物反應槽均呈現最強訊號,顯示 BCR-N 生物反應槽含最多脫硝效果之功 能性基因,可對應說明脫硝槽前後之硝酸鹽水質差異最大之原因,符合脫 硝槽具備優良去除硝酸鹽效果說法,因此證明使用 nirS 基因引子可快速檢 測處理槽中脫硝菌之菌群。

利用微生物菌相 PCR 結果進行 DGGE, 如圖 5-19 所示,將定序後之序 列與 NCBI 資料庫進行比對,發現 BCR-N 的優勢菌種如表 5-6 為 Gulbenkiania mobilis 、 Aquaspirillum sp. 、 Bdellovibrio bacteriovorus 、 Thermomonas sp.及 Desulfonispora thiosulfatigenes strain,其中 Gulbenkiania mobilis 適合生長在 15 ~ 45°C、 pH 5.5 ~ 9、1% NaCl 及硝酸鹽之厭氧環境 (Moreira et al., 2007)。

I 19 相似度若是 91%則為 Uncultured,但改成相似度是 82%則微生物為 Desulfonispora thiosulfatigenes, Denger et al. (1999) 鑑定 Desulfonispora thiosulfatigenes 屬於桿菌,以親源關係而論,此株菌與 Clostridium 同源,其 菌株名為 GKNTAU^T,此菌株可產生醋酸、氨和硫代硫酸鹽。

MBR 的優勢菌種如為表 5-7 Bacterial species、Zoogloea sp.、 Planctomycete GMD14H07、Bdellovibrio bacteriovorus 及 Thermomonas sp., 而 BCR-C 的優勢菌種如表 5-8 為 Gulbenkiania mobilis、Bacterial species、 Zoogloea sp、Thermomonas sp.及 Desulfonispora thiosulfatigenes strain;由於 MBR 的菌相較 BCR-C 多元化,因此推論其去除有機碳能力較強,與水質 分析結果雷同。表 5-6 至表 5-8 之菌種相似度較低(80% ~ 94%),可能原因 為發現新菌種或混合菌太多樣化或 DGGE 跑膠濃度差異太大,所造成之實 驗誤差,建議未來可朝培養分離純菌或 DGGE 局部放大跑膠濃度進行改善。



DGGE 結果:

6% (梯度 30~65%), 80V, 720 min, 60℃

Primer: 968F-GC & 1392R



圖 5-19 BCR-N, BCR-C 和 MBR 微生物之 DGGE 結果與 NCBI 資料庫進行比對後相似度最高之優勢菌種

ID	organisms	score	Identities (%)	Taxonomy
Ι3	<i>Gulbenkiania</i> mobilis 16S rRNA gene, type strain E4FC31T	394	89	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Neisseriales; Neisseriaceae; Gulbenkiania.
I 4	Aquaspirillum sp. 411 16S rRNA gene, partial sequence	472	91	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Neisseriales; Neisseriaceae; Aquaspirillum.
I 13	<i>Bdellovibrio</i> bacteriovorus partial 16S rRNA gene, strain DSM 50705	442	S A 90 0	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Bdellovibrionales; Bdellovibrionaceae; Bdellovibrio.
I 18	<i>Thermomonas</i> sp. ZY008 16S rRNA gene, patrial sequence	503	90	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Thermomonas.
I 19	Desulfonispora thiosulfatigenes strain 16S rRNA, partial sequence	302	82	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Peptococcaceae; Desulfonispora.

表 5-6 BCR-N 程序之優勢菌種鑑定結果

ID	organisms	score	Identities (%)	Taxonomy
Ι6	Bacterial species 16S rRNA gene	339	91	Uncultured Acidobacteria bacterium. Bacteria; Acidobacteria; environmental samples.
Ι7	Zoogloea sp. EMB 357 16S rRNA gene, partial sequence	651	94	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales; Rhodocyclaceae; Zoogloea.
I 11	<i>Planctomycete</i> GMD14H07 small subunit rRNA gene, partial sequence	267	S 80 8	Bacteria; Planctomycetes; Planctomycetacia; Planctomycetales; Planctomycetaceae.
I 13	<i>Bdellovibrio</i> bacteriovorus partial 16S rRNA gene, strain DSM 50705	442	90	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Bdellovibrionales; Bdellovibrionaceae; Bdellovibrio.
I 18	<i>Thermomonas</i> sp. ZY008 16S rRNA gene, partial sequence	503	90	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Thermomonas.

表 5-7 MBR 程序之優勢菌種鑑定結果

ID	organisms	score	Identities (%)	Taxonomy
Ι3	<i>Gulbenkiania</i> mobilis 16S rRNA gene, type strain E4FC31T	394	89	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Neisseriales; Neisseriaceae;
Ι6	Bacterial species 16S rRNA gene	339	91	Uncultured Acidobacteria bacterium. Bacteria; Acidobacteria;
				environmental samples.
I 7	<i>Zoogloea</i> sp. EMB 357 16S rRNA gene, partial sequence	651	94 8	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Rhodocyclales;
	E	1	896	Rhodocyclaceae; Zoogloea.
I 18	<i>Thermomonas</i> sp. ZY008 16S rRNA gene, partial sequence	503	90	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Xanthomonadales; Xanthomonadaceae; Thermomonas.
I 19	Desulfonispora thiosulfatigenes strain 16S rRNA partial sequence	302	82	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Peptococcaceae; Desulfonispora.

表 5-8 BCR-C 程序之優勢菌種鑑定結果

5.3 不同 MBR 模組之過濾阻力比較

設定薄膜通量先由小往上上升,最後下降到穩定值,其操作條件共分 成三個階段,分別是第一階段 C/N (g/g) 7.0 和 MLSS 是 3,905 ~ 4,085 mg/L,第二階段 C/N (g/g) 3.0 和 MLSS 是 2,573 ~ 2,745 mg/L,第三階段 C/N (g/g) 1.5 和 MLSS 是 1,290 ~ 1,427 mg/L,三個階段之薄膜通量如圖 5-20 所示,第一階段和第二階段在 MLSS 濃度界於 2,573 ~ 4,085 mg/L 時, 由於薄膜上泥餅低,故推論因 MBR-K 孔洞較大,造成薄膜過濾之滲透通 量高於 MBR-G。而第三階段 MLSS 濃度界於 1,290 ~ 1,427 mg/L 時,MBR-K 和 MBR-G 薄膜週濾之滲透通量高於第一階段和第二階段,推論由於前段 脫硝槽之碳氮比值較低,導致後段 MBR 有機碳負荷較低,基質少、微生 物增殖少、MLSS 濃度相對低及阻力小,同時雖只是利用空氣掃流曝氣方 式,降低薄膜積垢現象,不過薄膜阻力仍然可長期維持穩定,MBR-K 和 MBR-G 薄膜過濾之滲透通量相近。

依照薄膜過濾阻力公式 $R_t (m^{-1}) = \Delta P / \mu J = \langle Z (cm Hg) \times atm / 76$ cm Hg × 101,325 Pa/ atm $\rangle \div \langle 0.001 Pa \cdot sec \times A (m^3/m^2 d) \times d / 86,400$ sec $\rangle = 1.1519 \times 10^{11} \times Z (cm Hg) / A (m^3/m^2 d), 填入壓力錶 TMP 數值及$ 渗透通量計算值,換算出薄膜過濾總阻力 $R_t (m^{-1})$,結果如圖 5-21 所示, 由於脫硝後殘餘有機碳濃度不高,因此薄膜上 Cake 少,透膜壓力 TMP 長 期小於 5 cm Hg,主要阻力來自於薄膜原始性質。MBR-K 使用 MF 薄膜,

111

而MBR-G使用UF薄膜,薄膜孔徑相差約10倍,故薄膜總阻力R_t值MBR-K 小於MBR-G;一般MBR薄膜總阻力約為10¹²m⁻¹,而本研究MBR-K薄 膜總阻力約為10¹¹m⁻¹,阻力減少數十倍,推論主要為前段脫硝槽採用多 孔性擔體能有效攔截大部分微生物,降低後段MBR 固體負荷之功效。另 結果顯示第一階段到第三階段MLSS 濃度持續下降,導致薄膜過濾總阻力 R_t亦隨著遞減。



圖 5-20 實驗室規模 MBR-K 及 MBR-G 隨操作時間之薄膜通量變化

(MLSS 濃度 Stage I 3,905 ~ 4,085 mg/L, Stage H 2,573 ~ 4,085 mg/L, Stage III 1,290 ~ 1,427 mg/L)



圖 5-21 實驗室規模 MBR-K 及 MBR-G 隨操作時間之薄膜總阻力變化

(MLSS 濃度 Stage I 3,905 ~ 4,085 mg/L, Stage И 2,573 ~ 4,085

mg/L , Stage III 1,290 ~ 1,427 mg/L)

除碳槽在不同體積負荷下之處理效能(1) BCR 去除 DOC 之效能,明顯 比 MBR 差;而在硝酸鹽氮體積負荷介於 0.25~0.5 kg/m³ d 之間, MBR 去 除 SMP 之效能比 BCR 佳,但在硝酸鹽氮體積負荷在 0.75 kg/m³ d 時,兩者 去除 SMP 之效能則相近 (2)當 MBR 及 BCR 在不同體積負荷下,其 SUVA 值介於 1~2.8,表示有機物之性質屬於親水性,腐植酸量小故可忽略 (3)MBR 之總菌落數及大腸桿菌之水質指標皆優於 BCR,而 MBR 處理水大 腸桿菌及加氯消毒後之總菌落數皆可符合飲用水管制標準 (4)去除濁度效 果與體積負荷無明顯相關,而與過濾介質及孔徑有關,其優劣順序為 MBR-G、MBR-K及BCR,相當於UF、MF及PU多孔性擔體 (5)比較不同 MBR 之過濾阻力,由於薄膜泥餅量低,故原始薄膜孔徑決定了阻力大小, MBR-K之MF 孔徑大於MBR-G之UF,故過濾總阻力較小,一般MBR 薄膜總阻力約為 10^{12} m^{-1} , 而本研究 MBR-K 薄膜總阻力約為 10^{11} m^{-1} , 阻力 減少數十倍,推論主要為前段脫硝槽採用多孔性擔體能有效攔截大部分微 生物,降低後段MBR固體負荷之功效。而薄膜過濾總阻力(R_t)也會隨著MBR 槽中 MLSS 濃度下降而降低 (6)處理水經過加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛 能, MBR-K 及 MBR-G 在碳氮比 1.5、 脫硝槽體積負荷 0.5~0.64 kg NO3-N /m³d及MBR 除碳槽之體積負荷 155~250 g TOC/m³d之間,能夠符合低 於飲用水現行 80 µg/L 之法規標準,而 BCR 處理水水質則是不符合標準,

114

必須經過進一步處理。

微生物菌相在除碳槽之行為表現差異(1)MBR 菌相出現輪蟲顯示 SRT 較長、盾纖蟲則生長在正常的水處理活性污泥中,而 BCR 菌相出現滴蟲及 膜帶蟲,則是生長在有機物質較多的環境 (2)有關運用螢光 AO 染色技術於 好氧系統之研究,可由螢光圖觀察 MBR 及 BCR-C 槽內之微生物存活率, 顯示之紅橘色 AO-RNA 含量比黃綠色之 AO-DNA 含量多,證明 MBR 及 BCR-C 兩組反應槽之微生物活性具佳 (3)將微生物進行 DNA 萃取及 PCR 並加入nirS基因之引子,發現BCR-N、MBR及BCR-C三組反應槽中,BCR-N 有最強訊號,顯示樣本中具備脫硝效果之功能性基因,因此使用 nirS 引子 可快速檢測處理槽中脫硝菌之菌群。另將微生物進行 DNA 萃取、PCR 及 DGGE, 可發現 BCR-N、MBR 及 BCR-C 有不同之優勢菌種, 由於 MBR 菌 相較 BCR-C 多元化,故推論其去除有機物之能力較強,與水質分析結果有 相同趨勢;BCR-N的5株優勢菌種中,其中文獻報導 Gulbenkiania mobilis 菌 種適合生長在 15~45℃、pH 5.5~9、1% NaCl 及硝酸鹽之厭氧環境與本系 統之脫硝環境相似。

第六章 模型廠含硝酸鹽地下水之複合式生物脫硝處理系統

第五章比較 MBR 及 BCR 去除有機化合物及微生物之效能,得證 MBR 在去除 DOC、SMPs、大腸桿菌、總菌落數、濁度及 THMs 能力上皆優於 BCR,故選擇 MBR 作為後段去除多餘碳源之技術,生物脫硝除碳處理系統 以實驗室相同組合方式進行模型廠放大試驗,前段為 BCR,後段則採用兩 套不同 MBR 模組進行並聯比較,分別是 MBR-K 為 Kubota 0.4 μm 平版薄 膜及 MBR-G 為 GE-Zenon 0.036 μm 中空纖維薄膜。

6.1 地下水水質特性

彰化田中及二水,雲林斗六及古坑,屏東建興及萬巒,台中和南投一 帶地下水中的硝酸鹽氮都有日漸增加的趨勢,係因為這些地區的地層以礫 石層為主,其透水性佳且缺乏泥層隔絕,污染物很容易滲入地下水。本試 驗場所設置於南投縣名間鄉新街淨水場,此淨水場因地下水水源硝酸鹽氮 平均濃度高於飲用水 10 mg/L 標準約 4 倍而停用。附近居民供水問題改由 集集引水管提供 7,000 CMD 水量加上仁和第一號井及第二號井提供的 2,500 CMD 水量,混合水量共為 9,500 CMD。

採樣分析新街淨水場地下水寬口井(淺井)和一號深井之水質,採樣日期分別自2008年6月3日到2008年8月28日和自9月2日到9月21日,

水質依各項 pH、TOC (mg/L)、NH₃-N (mg/L)、NO₃-N (mg/L)、NO₂-N (mg/L) 及濁度(NTU)說明,結果如表 6-1 所示,得知寬口井硝酸鹽氮平均濃度 40.6 mg/L(因淺井易受颱風天影響,最低硝酸鹽氮濃度 9.62 mg/L)、亞硝酸鹽氮 平均濃度 0.08 mg/L、氨氮平均濃度 0.16 mg/L、TOC 平均濃度 1.15 mg/L、 pH 平均值 6.66 及平均濁度 0.81 NTU,至於 1 號深井之地下水水質如表 6-2,對照寬口井水質,由於水井深度較深,除較不受颱風天影響外,其他 分析值都類似,硝酸鹽氮平均濃度 43.21 mg/L、亞硝酸鹽氮平均濃度 0.06 mg/L、氨氮平均濃度 0.01 mg/L、TOC 平均濃度 0.75 mg/L、pH 平均值 6.63 及平均濁度 0.55 NTU。

項目	最小值	最大值	39 個水樣平均值
рН	5.75	7.62	6.66
TOC (mg/L)	0.22	2.27	1.15
NH ₃ -N (mg/L)	N.D.	0.38	0.16
NO ₃ -N(mg/L)	9.62	48.6	40.6
NO ₂ -N(mg/L)	N.D.	0.24	0.08
濁度(NTU)	0.48	2.24	0.81

表 6-1 寬口井之

項目	最小值	最大值	12 個水樣平均值
рН	6.2	7.21	6.63
TOC (mg/L)	0.29	1.94	0.75
NH ₃ -N (mg/L)	N.D.	0.07	0.01
NO ₃ -N(mg/L)	42.38	44.44	43.21
NO ₂ -N(mg/L)	N.D.	0.19	0.06
濁度(NTU)	0.47	0.65	0.55

表 6-2 一號深井之地下水水質分析

6.2 改變碳氮比對生物脫硝之影響

影響脫硝參數中,先監控操作參數(1)脫硝槽槽內 DO 濃度界於 0.2~0.4 mg/L 和 pH 7 ± 0.5 (2) MBR 槽內 pH 8 ± 0.5 和 DO 濃度大於 5 mg/L (3)監 測水溫 25~35℃。模型廠啟動前期,當控制進流條件之 C/N 為 3 (w/w) 及 0.4 kg NO₃-N / m³d 時,以 MBR-G 為例,最終處理水 NO₃-N 濃度可達到 N.D. ~ 0.2 mg/L,與後期當控制 C/N 為 1.5 (w/w) 及 0.4 kg NO₃-N / m³d 時作比較,最終處理水 NO₃-N 濃度只能達到 0.8 ~ 3.8 mg/L,得知對於硝 酸鹽氮去除,控制進流條件 C/N 為 3 (w/w)優於控制 C/N 為 1.5 (w/w);不 過若對於 DOC 濃度的去除上,剛好相反,控制進流條件 C/N 為 3 (w/w) 時,DOC 濃度只能達到 0.9 ~ 6.3 mg/L,比控制 C/N 為 1.5 (w/w),DOC 濃度可達到 0.9~4.0 mg/L 差; 推論為控制進流條件 C/N 比值低,最終處理 水剩餘 DOC 相對較少,所以為了兩者兼顧,如圖 6-1 所示,選擇控制 C/N 為 1.5 (w/w) 及 0.4 kg NO₃-N/m³d 時,讓最終處理水同時能夠符合 TOC 濃 度小於 4 mg/L 之飲用水水源水質標準及 NO₃-N 濃度低於 10 mg/L 之飲用水 水質標準。





隨操作時間之硝酸鹽氮及 DOC 濃度變化

C/N 3 (w/w) 及 0.4 kg NO₃-N / m^{3} d C/N 1.5 (w/w) 及 0.4 kg NO₃-N / m^{3} d

6.3 模型廠長期穩定性驗證

當系統開始啟動,前段脫硝槽處理水量約18~19 CMD,後段 MBR-K 設備處理水量約8 CMD 加上 MBR-G 公司設備處理水量約10 CMD,兩套 模型設備合計處理水量約18 CMD,在系統穩定之後再提昇水量到36 CMD。模型廠試驗期間,每週取樣3次,採樣點規劃分為5點,分別為原 水、脫硝槽出水、除碳槽出水、Kubota 公司設備出水及GE-Zenon 公司設 備出水,現場屋內放置一台小冰箱,以暫時存放樣品,每週補充醋酸及磷 酸一次,並檢查系統及收集一週樣品回實驗室一併分析。

排除颱風天影響,地下水磷酸鹽氮濃度變化約介於 33~47 mg/L,處理 單元如圖 6-2 所示,依序是脫硝槽、好氧槽及薄膜生物反應槽,脫硝槽是主 要的硝酸鹽處理單元,可去除硝酸鹽濃度約 85%以上,而好氧槽主要功能 則在降低多餘的有機碳,最後的薄膜生物反應槽則是進一步去除有機物 質。經過此程序後終端處理水硝酸鹽氮常態濃度小於 4 mg/L,可符合目前 飲用水低於 10 mg/L 以下之水質標準。針對後段硝酸鹽之處理上,由結果 顯示 MBR-K 比 MBR-G 效果穩定,可能原因是系統設計上比較簡單,進水 條件限制少。圖 6-3 地下水之原始 pH 值約 6.5~7.5 及濁度約 1 NTU,經過 模型廠處理後,由於脫硝反應過程產生鹼度,導致處理水之 MBR-K 及 MBR-G 之 pH 值上升至約 7.5~8.5,而濁度約為 0.5~1 NTU,符合飲用水

120

未來設計上可利用線上儀器所偵測之硝酸鹽氮濃度,立即回饋控制變 頻幫浦,改變轉速啟動醋酸加藥機,精確控制加藥量以因應實廠進流水水 質之濃度變化。



圖 6-2 模型廠各處理單元在不同操作時間之硝酸鹽氮濃度變化



6.4 模型廠生物擔體之微生物菌相觀測

模型場約操作一個月後,打開脫硝槽上蓋手孔,取出生物擔體觀察, 發現生物擔體上附著黏滯性高的微生物,符合脫硝菌之特性。接著利用夾 子將生物擔體擠壓,取出液體利用位相差顯微鏡觀察,分別放大 100 倍如 圖 6-4 及放大 400 倍如圖 6-5,可以發現絲狀菌及纖毛蟲等。



圖 6-4 位相差顯微鏡觀察微生物菌相(100X)



6.5 模型廠與實驗室規模去除 DOC 及 SMPs 之相依性

表 6-3 編號 K 為 Kubota 和 G 為 GE-Zenon 之 MBR 公司代號, P 和 L 則分別表示模型場和實驗室,當最終處理水 DOC 濃度約 0.9 ~ 1.5 mg/L 時,多醣類約 8.7 ~ 10.9 mg/L 與蛋白質約 0.03 ~ 0.07 mg/L, 由於 SUVA 值 皆小於 2,故忽略腐植酸,總計多醣類和蛋白質之 SMPs 約 8.7 ~ 11 mg/L; 參考圖 6-6,顯示地下水經過 MBR 處理後, DOC 和 SMPs 明顯下降。

		MBR-]	K tank	FS		MBR- K	effluent	
No			Polysac-	-0			Polysac-	
	DOC	Protein	charides	SMPs	DOC	Protein	charides	SMPs
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
KP	8.49	0.08	-13.4	13.5	1.1	0.07	9.8	9.9
KL	2.52	0.05	11.2	11.2	1.5	0.03	10.9	11.0
	_	MBR-	G tank			MBR- G	effluent	
No			Polysac-				Polysac-	
110	DOC	Protein	charides	SMPs	DOC	Protein	charides	SMPs
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
GP	7.32	0.10	13.1	13.2	0.9	0.04	8.7	8.7
GL	2.52	0.05	11.2	11.2	1.4	0.03	10.9	11.0

表 6-3 比較 MBR 處理前後之 DOC、蛋白質和多醣類濃度變化



圖 6-6 比較 MBR-K 和 MBR-G 實驗室與模型廠規模之 DOC 與 SMPs 去除率

實驗室 C/N 1.5 (w/w), 0.4 kg NO₃-N/m³ d, KL 0.29 m³/m² d, GL 0.26 m³/m² d 模型廠 C/N 1.5 (w/w), 0.4 kg NO₃-N/m³ d, KP 0.30 m³/m² d, GP 0.33 m³/m² d

6.6 模型廠處理水經加氯消毒後之三鹵甲烷生成潛能

為了瞭解模型廠薄膜生物脫硝處理後之水質安全性,分別對系統後段 MBR-K 處理水及 MBR-G 處理水進行採樣,添加次氯酸鈉進行消毒試驗, 數據整理如表 6-4 所示,發現 DOC 與 THMFP 濃度呈現比率關係,且經過 薄膜處理後之濃度下降,足以證明具備處理效果。MBR-G 處理水之 THMFP 濃度為 21.6 µg/L,比 MBR-K 處理水之 THMFP 濃度為 6.9 µg/L 高,兩者皆 符合低於現行飲用水 80 µg/L 的標準,也符合美國環保署第三階段飲用水三 鹵甲烷 40 µg/L 之標準。

McAdam & Judd (2007) 於實驗室自來水進行 MBR 脫硝研究,使用乙 醇當碳源,控制 C/N 為 1.35~1.52,當 DOC 約為 I mg/L 時,其 THMFP 濃度約 72 μg/L,而本研究結果由表 6-4 得知控制 C/N 為 1.5,當 DOC 約 1.0~1.3 mg/L 時,其 THMFP 濃度為 N.D.~1.4 μg/L,較文獻結果佳。圖 6-7 為模型廠 MBR 處理水經加氣消毒後水質,得知三鹵甲烷之污染物,以 氯仿含量最多和溴仿最少,其結果與實驗室試驗數據如圖 5-9 趨勢相同。

Run	C/N	MBR	tank	MBR-K	effluent	MBR-0	MBR-G effluent	
	(w/w)	DOC	THMFP	DOC	THMFP	DOC	THMFP	
	(w/w)	(mg/L)	$(\mu g/L)$	(mg/L)	(µg/L)	(mg/L)	(µg/L)	
1	3			6.5	6.9	8.6	21.6	
2	1.5	3.18	8.83	1.33	1.35	1.04	N.D.	

表 6-4 模型廠 MBR 處理前後 DOC 與 THMFP 之關係



圖 6-7 模型廠 MBR-K 和 MBR-G 處理水之 DOC 及 THMFP 濃度差異

C/N 3.0 (w/w), 0.28 kg NO₃-N/m³ d, KP 0.27 m³/m² d, GP 0.29 m³/m² d

模型廠驗證 (1)模型廠設置於新街淨水場,此處因硝酸鹽濃度過高而停 用。地下水寬口井(淺井)之硝酸鹽氮平均濃度 40.6 mg/L 及亞硝酸鹽氮平均 濃度 0.08 mg/L,而深井之硝酸鹽氮平均濃度 43.2 mg/L 及亞硝酸鹽氮平均 濃度 0.06 mg/L (2)模型廠改變碳氮比評估對生物脫硝影響,其結果趨勢與實 驗室相似,得知對於硝酸鹽氮去除,於控制進流條件 C/N 為 3 (w/w)優於 控制 C/N 為 1.5 (w/w); 不過若考量 DOC 濃度之去除,結果剛好相反 (3) 處理水量介於18~36 CMD時,若排除颱風天正常硝酸鹽氮濃度介於33~ 47 mg/L,經過長時間測試,脫硝槽可去除硝酸鹽氮濃度達 85%以上,而 MBR 處理水常態硝酸鹽氮濃度小於 4 mg/L,得證具備長期穩定性 (4)模型 廠與實驗室在去除 DOC 及 SMPs 之趨勢相同,顯示經過 MBR 處理後, DOC 及 SMPs 濃度明顯下降 (5)當控制碳氮比為 1.5 時, MBR 處理水之殘餘有機 碳經過加氯消毒後,得知三鹵甲烷之污染物中,以氯仿含量最多和溴仿最 少,而THMs 濃度將符合低於 80 µg /L 之飲用水標準。
第七章 結論與建議

7.1 結論

有關 BCR 生物膜脱硝及 MBR 除碳處理之複合系統所進行研究之結論 分述如下:

- 本研究為新穎性之複合式生物脫硝系統,於控制碳氮比 1.5 及硝酸鹽氮 體積負荷低於 0.8 kg/m³d 時,能夠有效去除硝酸鹽及亞硝酸鹽,且證實 具有長期操作之穩定性。
- 透過複合式生物脫硝系統處理硝酸鹽氮濃度為40 mg/L之進流水,處理 後硝酸鹽氮濃度低於6 mg/L,換算硝酸根陰離子去除速率為3.8 g/m²h, 表現比離子溶質傳輸及分子溶質傳輸優,其結果與處理水傳輸之文獻趨 勢相似。
- 3. 進流水硝酸鹽氮濃度 40 mg/L,固定碳氮比 1.5 和硝酸鹽氮體積負荷為
 0.25~0.75 kg/m³d時,出流水硝酸鹽氮濃度低於 6 mg/L,相當脫硝速率
 為 58~88 mg NO₃-N/g-VSS-d,優於文獻報導使用相同 PU 擔體之脫硝
 速率 34~70 mg NO₃-N/g-VSS-d。
- 4. 一般 MBR 薄膜總阻力約為 10¹² m⁻¹,而本研究 MBR-K 薄膜總阻力約為 10¹¹ m⁻¹,阻力減少數十倍,是否為前段脫硝槽採用多孔性擔體攔截了大 部分微生物,降低後段 MBR 固體負荷之功效尚待證實。

- 5. BCR 在去除濁度之表現比 MBR 差,而 MBR-K 及 MBR-G 兩者之出流水 在濁度及顆粒粒徑上表現差異則較不明顯。
- 6. MBR-K及MBR-G出流水大腸桿菌含量接近飲用水標準,而總菌落數於

加氯消毒後才能符合標準,兩項指標與體積負荷高低並無明顯關係。

7. 螢光 AO 染色技術於好氧系統之研究,顯示紅橘色 AO-RNA 含量比黃綠

色之 AO-DNA 含量多,證明 MBR 及 BCR-C 兩組反應槽之微生物活性

- 具佳。
- 8. 應用聚合酶連鎖反應及 nirS 基因引子,顯示可快速檢測處理槽中脫硝菌 之菌群。
- 模型廠與實驗室結果顯示經過 MBR 處理後,DOC 及 SMPs 濃度明顯下降,其不同試驗規模在去除 DOC 及 SMPs 之趨勢相同。
 10 本 各 依 徑 以 描 刊 座 進 伝 長 即 地 下 水 虔 理 試 驗, 路 實 道 人 式 开 物 盼 瑞 各 依

10.本系統經以模型廠進行長期地下水處理試驗,證實複合式生物脫硝系統 具備應用價值。

7.2 建議

BCR 生物膜脱硝及 MBR 除碳處理之複合系統,雖然已經證實具備長期操作穩定性,但此技術上仍屬新開發之系統,應用上尚有許多相關問題值得投入研究,包括:

1. 處理高硝酸鹽地下水,不論任何處理技術,成本上皆相對高,故未來需

要研究相關整合技術,例如:生產可信度高之線上監測硝酸鹽氮儀器, 可迅速回饋並精準控制添加有機碳加藥量,如此可做到降低藥劑成本目 的。

- 未來若現有水源供水不足時,仍需要使用高硝酸鹽水源,則本研究可提供參考。
- 目前 SMPs 污染管制濃度尚未有一明確標準值,建議後續繼續研究並追 蹤對人體健康影響。



參考文獻

Amann R. I., Binder B. J., Olson R.J., Chisholm S. W., Devereux R. and Stahl D. A. (1990) Combination of 16s ribosomal RNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 1919-1925.

APHA, Standard method for the examination of water and wastewater (1998). 20th ed., Formation of trihalomethanes and other disinfection by products/ 5710, American Public Health Association/American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

APHA, Standard method for the examination of water and wastewater (2005). 21st ed., Section 9215D, American Public Health Association/American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

Barreiros A. M., Rodrigues C. M., Crespo J. P. S. G. and Reis M. A. M. (1998) Membrane Bioreactor for drinking water denitrification, *Bioprocess Engineering*, 18, 297-302.

Basu O. D. and Huck P. M. (2005) Impact of support media in an integrated biofilter-submerged membrane system, *Water Research*, 39, 4220-4228.

Basu O. D. and Huck P. M. (2004) Integrated biofilter-immersed membrane system for the treatment of humic waters, *Water Research*, 38, 655-662.

Baytak D., Sofuoglu A., Inal F. and Sofuoglu S. C. (2008) Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by – products in IZMIR and associated human health risks, *The Science of the Total Environment*, 407, 286-296.

Bessarabov D. G., Jacobs E. P., Sanderson R. D. and Beckman I. N. (1996) Use of nonporous polymeric flat-sheet gas-separation membrane in a membrane-liquid contactor: experimental studies, *Journal of Membrane Science*, 113, 275-284.

Bradford M. M. (1976) A rapid and sensitive for the quantitation of microgram quantitites of protein utilizing the principle of protein-dye binding, *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.

Breitenbucher K. (1990) Open – Pore in sintered glass as a high efficiency support medium in bioreactors: new results and long-term experience achieved in high-rate anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 22, 25-32.

Buttiglieri G., Malpei F., Daverio E., Melchiori M., Nieman H. And Ligthart J. (2005)

Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor, *Desalination*, 178, 211-218.

Chang J., Manem J. and Beaubien A. (1993) Membrane Bioprocesses for the denitrification of drinking water supplies, *Journal of Membrane Science*, 80, 233-239.

Characklis W. G. (1984) Biofilm development: a process analysis, In: Marshall K. C., editor, Microbial adhesion and aggregation, Berlin: Springer, 137-157.

Charpentier J., Florentz M. and David G. (1987) Oxidation – reduction potential (ORP) regulation : a way to optimize pollution removal and energy savings in the low load activated sludge process, *Water Science and Technology*, *19*, *645-655*.

Cho J., Song K. G., Yun H., Ann K. H., Kim J. Y. and Chung T. H. (2005) Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, 51, 9-18.

Chua H. C., Arnot T. C. and Howell J. A. (2002) Controlling fouling in membrane bioreactors operated with a variable throughput, *Desalination*, 149, 225-229.

Chudoba J. (1985a) Inhibitory effect of refractory organic compounds produced by activated sludge micro-organisms on microbial activity and flocculation, *Water Research*, 19, 197-200.

Chudoba J. (1985b) Quantitative estimation in COD units of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms, *Water Research*, 19, 37-43.

Crespo J. G., Velizarov S. and Reis M. A. (2004) Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water, *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 463-468.

Deguchi H. and Kashiwava M. (1994) Study on nitrified liquor recycling process operation using polyurethane foam spong cubes as biomass support medium, *Water Science and Technology*, 30, 143-149.

Delanghe B., Nakamura F., Myoga H., Magara Y. and Guibal E. (1994) Drinking water denitrification in a membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, 30, 157-160.

Denger K., Stackebrandt E. and Cook A. M. (1999) *Desulfonispora thiosulfatigenes* gen.nov., sp.nov., a taurine – fermenting, thiosulfate-producing anaerobic bacterium, *International Journal of Systematic Bacteriology*, 49, 1599-1603.

Devi R., Alemayehu E., Singh V., Kumar A. and Mengistie E. (2008) Removal of fluoride, arsenic and coliform bacteria by modified homemade filter media from

drinking water, Bioresource Technology, 99, 2269-2274.

Doig S. D., Boam A. T., Livingston A. G. and Stuckey D. C. (1999) Mass transfer of hydrophobic solutes in solvent swollen silicone rubber membrane, *Journal of Membrane Science*, 154, 127-140.

Drtil M., Nemeth P., Kucman K., Bodik I. and Kasperek V. (1995) Acidobasic balances in the course of heterotrophic denitrification, *Water Research*, 29, 1353-1360.

Edberg S. C., Gallo P. and Kontnick C. (1996) Analysis of the virulence characteristics of bacteria isolated from bottle, water cooler and tap water, *Microbial Ecology in Health and Disease*, 9, 67-77.

Edzwald J. K. and Van Benschoten J. E. (1990) Aluminum coagulation of natural organic matter, In: Hahn H. H. and Klute R, editors, *Chemical Water and Wastewater Treatment, Berlin: Springer*, 341-359.

Fonseca A. D., Crespo J. G., Almeida J. S., and Reis M. A. (2000) Drinking water denitrification using a novel ion-exchange membrane bioreactor, *Environmental Science & Technology*, 34, 1557-1562.

Fuchs W., Schatzmayr G., and Braun R. (1997) Nitrate removal from drinking water using a membrane-fixed biofilm reactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 267-274.

Fuerhacker M., Bauer H., Ellinger R., Sree u., Schmid H., Zibuschka F.and Puxbaum H. (2000) Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification / denitrification in activated sludge reactors, *Water Research*, 34, 2499-2506.

Gayle B. P., Boardman G. D., Sherrard J. H. and Benoit R. E. (1989) Biological denitrification of water, *Journal of Environmental Engineering*, 115, 930-942.

Gerhardt P. and Murray R.G. E. (1981) Manual of mthods for gneral bacteriology, American Society for Microbiology, Washington, D.C.

Guo W. S., Vigneswaran S., Ngo H. H. and Xing W. (2007) Experimental investigation on acclimatized wastewater for membrane bioreactors, *Desalination*, 207, 383-391.

Haugen K. S., Semmens M. J. and Novak P. J. (2002) A novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, *Water Research*, 36, 3497-3506.

Hernandez D., Rowe J. J. (1987) Oxygen regulation in denitrifying *Pseudomonas* aeruginosa, Applied and Environmental Microbiology, 53, 745-750.

Hoek J. P. van der and Klapwijk A. (1987) Nitrate removal from ground water, Water

Research, 21, 989-997.

Hosseini S. H. and Borghei S. M. (2005) The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor, *Process Biochemistry*, 40, 1027-1031.

Huysman F. V. (1993) Effect of cell surface characteristic on the adhesion of bacteria of to soil particles, *Biological Fertility Soil*, 16, 21-26.

Ichihashi O., Satoh H. and Mino T. (2006) Effect of soluble microbial products on microbial metabolisms related to nutrient removal, *Water Research*, 40, 1627-1633.

Ivanovic I. and Leiknes T. (2008) Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR), *Desalination*, 231, 182-190.

Ivanovic I., Leiknes T. and Odegaard H. (2006) Influence of loading rates on production and characteristics of retentate from a biofilm membrane bioreactor (BF-MBR), *Desalination*, 199, 490-492.

Jiang T., Kennedy M. D., Guinzbourg B. F., Vanrolleghem P. A. and Schippers J. C. (2005) Optimising the operation of MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism, *Water Science and Technology*, 51, 19-25.

Judd S. (2006) The MBR book – principles and applications of Membrane Bioreactors in water and wastewater treatment, Elsevier Ltd, Oxford, UK.

Kim J. and Kang B. (2008) DBPs removal in GAC filter-adsorber, *Water Research*, 42, 145-152.

Konno H. (1993) Settling and coagulation of slender type diatoms, *Water Science and Technology*, 27, 231-240.

Kudinha T., Tswana S. A. and Simango C. (2000) Virulence properties of *Aeromonas* strains from humans, animals and water, *The Southern African Journal of Epidemiology & Infection*, 15, 94-97.

Kurt M., Dunn I. J. and Bourne J. R. (1987) Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotechnology and Bioengineering*, 29, 493-501

Kweon J. H. and Lawien D. F. (2005) Investigation of membrane fouling in ultrafiltration using model organic compounds, *Water Science and Technology*, 51, 101-106.

Kwon d. Y., Vigneswaran S., Fane A. G. and Aim R. B. (2000) Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and Purification*

Technology, 19, 169-181.

Laspidou C. S. and Rittmann B. E. (2002) A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products and active and inert biomass, *Water Research*, 36, 2711-2720.

Lee K. C. and Rittmann B. E. (2000) A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohyogenotrophic denitrification of drinking water, *Water Science and Technology*, 41, 219-226.

Lee M. S., Huang C. P., Pan J.R., Shiau B. L. and Chang W. K. (2006) Combination of extractive membrane and bio-carriers to treat wastewater containing phenol and high strength NaCl, *Membrane Science and Technology Conference*, Singapore.

Lee W. N., Kang I. J. and Lee C. H. (2006) Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactor, *Water Research*, 40, 1827-1835.

Lee J., Ahn W. Y. and Lee C. H. (2001) Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor, *Water Research*, 35, 2435-2445.

Leiknes T. and Odegaard H. (2007) The development of a biofilm membrane bioreactor, *Desalination*, 202, 135-143.

Liu H. and Fang H. H. P. (2002) Extraction of extracllular polymeric substances (EPS) of sludges, *Journal of Biotechnology*, 95, 249-256.

Liu R., Huang X., Fan B., Fijimoto M. and Qian Y. (2002) Progress of studies on soluble microbial products in a membrane bioreactor, *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 3, 1-7.

Li H., Yang M., Zhang Y., Liu X., Gao M. and Kamagata Y. (2005) Comparison of nitrification performance and microbial community between submerged membrane bioreactor and conventional activated sludge system, *Water Science and Technology*, 51, 193-200.

Liu W., Howell J. A., Arnot T. C. and Scott J. A. (2001) A novel extractive membrane bioreactor for treating biorefractory organic pollutants in the presence of high concentration of inorganics: application to a synthetic acidic effluent containing high concentration of chlorophenol and salt, *Journal of Membrane Science*, 181, 127-140.

Mansell B. O. and Schroeder E. D. (1998) Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor, *Water Science and Technology*, 38, 9-14.

Mansell B. O. and Schroeder E. D. (1999) Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor, *Water Research*, 33, 1845-1850.

Mateju V. S., Cizinskaa J. and Janoch T. (1992) Biological water denitrification-a review, *Enzyme and Microbial Technology*, 14, 170-183.

McAdam E. J. and Judd S. J. (2007) Denitrification from drink water using a membrane bioreactor: chemical and biochemical feasibility, *Water Research*, 41, 4242-4250.

Metcalf and Eddy (1991) Wastewater Engineering-Treatment, Disposal and Reuse, 3rd ed, McGraw Hill, Inc., New York, U. S. A.

Montieth H. D., Bridle T. R. and Sutton P. M. (1979) Evaluation of industrial waste carbon sources for biological denitrification, No. EPS 4-WP 79-9.

Moreira I. V., Nobre M. F., Nunes O. C. and Manaia C. M. (2007) *Gulbenkiania* mobilis gen. nov., sp. nov., isolated from treated municipal wastewater, *International* Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 57, 1108-1112.

Morper M. and Wildmoser A. (1990) Improvement of existing wastewater treatment plants efficiencies without enlagement of tankage by application of the linpor-process-case studies, *Water Science and Technology*, 22, 207-215.

Muyzer G., Dewaal E. C. and Uitterlinden A.G. (1993) Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16s rRNA, *Applied and Environmental Microbiology* 59, 695-700.

Myers R. H. and Montgomery D. C. (2002) Response Surface Methodlogy : process and product optimization using designed experiments, John Wiley and Sons, New York.

Narcis N., Rebhun M. and Scheindorf C. (1979) Denitrification at various carbon to nitrogen ratio, *Water Research*, 13, 93-98.

Nemade P.D., Kadam A. M. And Shankar H. S. (2009) Removal of iron, arsenic and coliform bacteria from water by novel constructed soil filter system, *Ecological Engineering*, 35, 1152-1157.

Nerenberg R., Rittmann B. E. and Najm I. (2002) Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane reactor, *Journal of the American Water Works Association*, 94, 103-114.

Nicolella C., Garcia A. I. C., Zhang S. F. and Livingston A. G. (2000) Control of membrane-attached biofilms in extractive membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, 41, 227-234.

Nielsen A. T. and Liu W. T. (1999). Identification of a novel group of bacteria in sludge from a deteriorated biological phosphorus removal reactor, *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 1251-1258.

Nuhoglu A., Pekdemir T., Yildiz E., Keskinler B. and Akay G. (2002) Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor, *Water Research*, 36, 1155-1166.

Orhon D. and Artan N. (1994) Modeling of activated sludge system, Technomic, Pennsylvania, U.S.A.

Payne W. J., Riley P. S. and Cox C. D. (1971) Separate nitrite, nitric oxide and nitrous oxide reducing fractions from *Pseudomonas Perfectomarinus*, *Journal of bacteriology*, 106, 356-361.

Ravindran V., Tsai H. H., Williams M. D. and Pirbazari M. (2009) Hybrid membrane bioreactor technology for small water treatment utilities: process evaluation and primordial considerations, *Journal of Membrane Science*, 344, 39-54.

Raymond L., Kepner J. R. and James R. P. (1994) Use of Fluorochromes for Direct Enumeration of Total Bacteria in Environmental Samples: Past and Present, *Microbiological Reviews*, 58, 603-615.

Rodriguez M. J., Serodes J-B. and Levallois P. (2004) Behavior of trihalomethanes and haloacetic acid in a drinking water distribution system, *Water Research*, 38, 4367-4382.

Rogalla F., Badard M., Hansen F and Dansholm P. (1992) Upscaling a compact nitrogen removal process, *Water Science and Technology*, 26, 1067-1076.

Rizzo L. (2009) Inactivation and injury of total coliform bacteria after primary disinfection of drinking water by TiO₂ photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 48-51.

Rusin P. A., Rose J. B., Haas C. N. and Gerba C. P. (1997) Risk assessment of opportunistic bacterial pathogens in drinking water, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 152, 57-83.

Rusten B., Johnson C. H., Devall S., Davoren D. and Cashion B. S. (1999) Biological pretreatment of a chemical plant wastewater in high- rate moving bed biofilm reactors, *Water Science and Technology*, 39, 257-264.

SABS (2001) Specification: drinking water, South African bureau of Standard, Pretoria, 241.

Seo G. T., Jang S. W., Lee S. H. and Yoon C. H. (2005) The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPAC-MBR, *Water Science and Technology*, 51, 77-84.

Shin D. Chung Y., Choi Y. J. and Kim Y. and Kum H. (1999) Assessment of disinfection by-products in drinking water in Korea. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 9, 192-199.

Shon H. K., Vigneswaran S., Kim In S., Cho J. and Ngo H. N. (2004) Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent, *Journal of Membrane Science*, 234, 111-120.

Skinde J. R. and Bhagat S. K. (1982) Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 54, 370-377.

Sombatsompop K., Visvanathan C. and Aim R. B. (2006) Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems, *Desalination*, 201, 138-149.

Stevik T. K., Aa K., Ausland G. and Hanssen F. (2004) Retention and removal of pathogenic bacteria in wastewater percolating through porous media: a review, *Water Research*, 38, 1355-1367.

Tam N. F. T., Wong, Y. S., Leung G. (1992) Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process, *Water Research*, 26, 1229-1236.

Tan Y., Bond W. J. and Griffen D. M. (1992) Transport of bacteria during unsteady unsaturated soil water flow, *Soil Science Society America*, 56, 1331-1340.

Tardieu E., Grasmick A., Geaugey V. and Manem J. (1998) Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 147, 1-12.

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.

Urbain V., Benoit R. and Manem J. (1996) Membrane bioreactor: a new treatment tool, *Journal of the American Water Works Association*, 88, 75-86.

US EPA (1989) National primary drinking water rules and regulations, US EPA surface water rule, *Federal Register*, 54, 27486-27541.

Van Rijn J., Tal Y. and Schreier H. J. (2006) Denitrification in recirculating system: theory and applications, *Aquacultural Engineering*, 34, 364-376.

Velizarov S., Crespo J. G. and Reis A. M. (2002) Ion exchange membrane bioreactor for selective removal of nitrate from drinking water: control of ion fluxes and process performance, *Biotechnology Progress*, 18, 296-302.

Velizarov S., Matos C, Crespo J. G. and Reis A. M. (2004) Removal of perchlorate and nitrate from drinking water in an ion exchange membrane bioreactor, *Proceedings of the European Symposium on Environmental Biotechnology, Oostende, Belgium*, 99-102.

Ventosa A. and Nieto J. J. (1995) Biotechnological Application and Potentialities of Halophilic Microorganisms, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 11, 85-94.

Walter B., Haase C. and Rabiger N (2005) Combined nitrification / denitrification in a membrane reactor, *Water Research*, 39, 2781-2788.

Wang W., Ye B., Yang L., Li Y. and Wang Y. (2007) Risk assessment on disinfection by – products of drinking water of different water sources and disinfection processes, *Environment International*, 33, 219-225.

Wang Q., Feng C., Zhao Y. and Hao C. (2009) Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor, *Bioresource Technology*, 100, 2223-2227.

Wartchow D. (1990) Nitrification and denitrification in combined activater sludge system, *Water Science and Technology*, 22, 199-206.

Wasik E., Bohdziewicz J. and Blaszczyk M. (2001) Removal of nitrate ions from natural water using a membrane bioreactor, *Separation and Purification Technology*, 22-23, 383-392.

You H. S., Huang C. P., Cheng H. S. and Pan, J. R. S. (2005) Effect of biofiltration on particle characteristics and flocculation behavior, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 705-711.

Zhao H. W., Mavinic D. S., Oldharm W. K. and Koch F. A. (1999) Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two stage intermittent aeration process treating domestic sewage, *Water Research*, 33, 961-970.

一、 基本資料

中文名字	李茂松	英文名字	Mao Sung Lee
性別	男	出生年月日	1962年7月11日
聯絡電話	(O) 03-5732639 (H) 03-5426349	手機	0918385706
傳真	(O) 03-5732349	E-mail	MaoSungLee@itri.org.tw mslee57@gmail.com
 二、 學歷 ・大學 中房 ・飛利浦(1) ・工研院化 ・工研院化 ・工研院環 ・博士班 3 ・工研院能 	及經歷 家化學系 74.9~76. 上學工程師 76.8~76 工所 污防組 助理工 原化學所 80.9~8 工所 環科組 副工程 工所 環科組 副工程 安中心 環科組 工程 電子學環工所 91.9 環所 資源組 工程	E S 5.10 5.10 5.10 5.10 5.10 5.10 82.6 26 26 82.6 26 86.1~89.12 26 86.1~89.12 26 9~迄今 7 95.1~95.12	82.6 12
• 工研院能	環所 水環組 工程的	币 96.1~迄今	

三、 國內外期刊論文、研討會論文及專利統計

種類	篇 數
國外期刊論文	2
國外(際)研討會論文	14
國內期刊論文	7
國內研討會論文	18
國外專利	13
國內專利	7
合 計	61

- 四、 國內外期刊論文、研討會論文及專利
- •國外期刊論文
- 1. Lee M.S., Huang C.P., Lee, K.R. and Pan J.R. (2008) Factors affecting phenol transfer through polydimethylsiloxane composite membrane, Desalination **234**, 416-425.
- 2. Huang C.P., Pan J.R., Lee M.S. and Yen S.M. (2007) Treatment of high-level arsenic-containing wastewater by fluidized bed crystallization process, Journal of the Chemical Technology and Biotechnology 82, 289-294.
- 國外 (際) 研討會論文
- 1. Lee M.S., Huang C.P., Chen, I.J. and Chang W.K. (2009) Removal of nitrate from groundwater with a hybrid membrane biological system , IWA-ASPIRE Conference, Taiwan. (accepted as oral presented paper).
- 2. Lee M.S., Huang C.P., Chen, I.J. and Chang W.K. (2008) Denitrification of groundwater by a hybrid membrane bioreactor, Membrane in Drinking water, France.
- 3. Lee M.S., Chang W.K., Shiau, B.L., Huang C.P. and Pan J.R. (2007) Enhancement of phenol transfer through dense membrane in an extractive

membrane bioreactor, The 4th IWA Internaional Membrane Conference, UK. (accepted as oral – presented paper).

- 4. Lee M.S., Huang C.P., Lee, K.R. Shiau, B.L and Chang W.K. (2007) Factors affecting phenol transfer through polydimethylsiloxane composite membrane, AMS4 Conference, Taiwan.
- 5. Lee M.S., Huang C.P., Pan J.R. Shiau, B.L and Chang W.K. (2006) Combination of extractive membrane and bio-carriers to treat wastewater containing phenol and high strength NaCl, MST Conference, Singapore. (accepted as oral – presented paper).
- Lee M.S., Huang C.P., Yen S.M. and Chang W.K. (2003) Evaluation of using fluidized bed crystallization to treat wastewater containing arsenic, IWA 4th World Water Congress.
- Lee M.S., Chang W.K., Liao C.C. and Liu P.S. (2002) Resource Recovery of Fluoride the High Concentration Fluoride-Containing Wastewater, IWA 3rd World Water Congress, Australia.
- 8. Lee M.S., Chang W.K., Liao C.C. and Shao H. (2001) Resource Recovery from Calcium Containing Wastewater in a Petrochemical Plant, 8th IWA Asian Waterqual, Fukuoka, Japan, 951-956(accepted as an oral presentation paper).
- 9. Lee M.S., Chang W.K., Shao H. and Liao C.C. (2001) Volume Reduction and Resource Recovery of Fluoride -Containing Wastewater, IWA Sludge Management Entering the 3rd Millennium, Taipei, Taiwan, 733-739. (accepted as an oral presentation paper)
- 10. Lee M. S. (1999) Fluidized Bed Crystallization Technology for Water Treatment, MOEA.
- Lee M.S., Shao H., Liao C.C., You H.S. and Chion C.F. (1997) The Reclamation by Crystallization Technology for Semiconductor Fluoride -Containing Wastewater Treatment, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Seoul, Korea, 573-579. (accepted as an oral presentation paper)
- 12. Lee M.S. (1996) Crystallization Technology for Semiconductor Wastewater Treatment, ITRI Today Winter.
- 13. Tai C.Y., Tsao T. M., Chen P.C. and Lee M. S. (1994) Crystal Growth Rate of Calcium Fluoride in a Fluidized-Bed Crystallizer, Taipei-Kyushu Joint

Symposium of Chemical Engineering, Taipei, Taiwan, 12-13. (accepted as an oral presentation paper)

14. Lee M.S., You H.S. and Hwang C.H. (1994) The Treatment and Reuse Technology fir Nickel Plating Waste Water, Water and Wastewater Treatment Proceedings of International Conference, Beijing, China, 12-16. (accepted as an oral presentation paper)



・國內外專利

Item	Patent Name	Location	Patent Number	Patent Right Period	Inventors
1	Apparatus Provided with	Taiwan	TW088519	1997.7.11~ 2015.6.29	Mao-Sung Lee Shinshin Chou
	Fluidized Bed	Thailand	TH 19042	2006.3~2026.3	Sen-Yuan Hwang Lian-Guey Tsaur
	Crystallization for Treating	Malaysia	MY134598	2008.11.4~202 8.11.3	
	Wastewater	XX 1 1 1	NH 1004-01	100411.05	
2	Flow	Netherlands	NL1004621	1996.11.27~	Hsin Shan
	Distributor			2016.11.26	Mao-Sung Lee
		Taiwan	TW122668	1997.3.21~200	Heuy-Song You
				8.7.10	Chi-Chung Liao
		China	ZL96213888.6	1997.6.26~	
				2006.6.25	
3	Crystallization	USA	056.235.203	2001.5.22~	Mao-Sung Lee
	Process for	T. ·	TW1 420 42	2001 0 11 201	Chi-Chung Liao
	Removing	Taiwan	1 W 143243	2001.9.11~201	Ren-Yang Horng
	Fluoride from		1896	8.0.22	
	waste water	Netherlands	NL1011698	1999.3.30~	
	Duccess for		1156 210 590	2019.3.29	Maa Suna Laa
4	Process for Domoving	USA	030,210,389	2001.4.3~	Chi Chung Lieo
	Fluorido from	Taiwan	TW161506	2010.3.23	Unin Shan
	Wastewater	Talwall	1 W 101390	2002.7.21~201	Wang Kuan
	waste water	Netherlands	NI 101/101	2000 1 26~	Chang
		Inculturus	NL1014171	2020 1 25	Chang
5	Method for	Taiwan	TW 189832	2020.1.25	Mao-Sung Lee
U	Removing	i ui vi uii	1 1 10,002	356	Wang-Kuan
	Arsenic from	China	ZL	2006.3.29~202	Chang
	Water		0330727.2	6.3.28	Chinpin Huang
		USA	US 7.045.066	2006.5.16~202	Shin-Ming Yen
			B2	6.5.15	-0
		Korea	Kr 0543775	2006.1.10~202	
				3.1.9	

Item	Patent Name	Location	Patent	Patent Right	Inventors
			Number	Period	
6	Method for	Taiwan	TW (ITRI		The-Ming Liang
	reducing		P55970023)		Mao-Sung Lee
	silica from	China	CN (ITRI		Chi-Chung Liao
	water		P55970023)		Chin-ChunChen
					Shwu-Huey Pern
7	強化廢水中	Taiwan	TW (ITRI		李茂松
	有機物質之		P59670089)		張王冠
	薄膜傳輸速				李魁然
	率與處理方				黄志彬
	法				
• 🗾	內期刊論文 人				
1.	李丁來、李茂林	公、邵信、蘇	.怡婷,莿桐淨	水場水質改善試	驗研究,中華
	民國自來水會	刊,第23卷	第4期,中華日	民國九十三年一	月。
2.	李茂松、賴慶利	3、黃耀輝,	光碟片製造業	氟化醇廢水處理	技術之研究,
	環保月刊,中	華民國九十一	年个月96		
3	李 苌 松 , 白 水 ,	水流融化床站	上且虚理注雇田	州研究,由 莊民	园白灰水合
5.	刊,第20 关策	4期,中華	民國九十年-1		
	11 71 20 10 17	1 7/1 1 7		1	
4.	李茂松、邵信、	廖啟鐘、張	王冠,含鈣廢水	結晶資源化案例	1, 環保月刊,
	中華民國九十年	年。			
5.	李茂松,半導骨	澧工業中含氟	廢水處理技術	發展.化工技術	,中華民國八
	十八年。				. ,
6	李茂松, 無機 1	盛水資源同的	「在利用處理站	術-FBC 塞甸,	工業污染防治
0.	丁八個 m(M) 期刊,中華民	國八十六年。	CILITIN DE LE 1X		一 示 () 示 () (1
_				1 .	
7.	李茂松、廖啟銷	〕 、邵信、游点	惠宋,領先全球	之半導體含氟廢	水處理技術,
	化工資訊月刊	,中華民國ハ	、十五年。		

・國內研討會論文

- 李茂松、張王冠、陳誼彰、林慧玲,應用薄膜生物技術進行自來水脫氮 處理,第八屆深圳港珠澳供水界交流會暨第五屆海峽兩岸水質安全控制 技術與管理研討會,中華民國九十八年十月。
- 李茂松、鄒文源、陳誼彰、張王冠,飲用水薄膜生物脫氮技術研究,中華民國自來水協會第25屆自來水研究發表會,中華民國九十七年十一月十四日。
- 李茂松、王子奇、陳立杰, 探討莿桐淨水場水質結晶軟化處理之長期 操作,中華民國自來水協會第22屆自來水研究發表會,中華民國九十 四年十一月十七日。
- 李茂松、陳瓊龍,銅鎳廢水流體化床結晶處理技術之實廠應用,第三屆 重金屬污泥減量/減容及資源化關鍵技術研討會暨說明會,中華民國九 十四年三月十日。
- 李丁來、李茂松、邵信、蘇怡婷,流體化床結晶技術應用於硬度去除之 探討,第一屆海峽兩岸飲用水安全控制及管理研討會,中華民國九十三 年十二月七日。
- 李茂松、陳癸宏、張王冠、蕭碧蓮,實例探討剝錫鉛廢液的回收及減廢, 2004 產業環保工程實務技術研討會,中華民國九十三年十一月十一日。
- 李茂松、鍾美華、蔡振球,製革業廢水處理特性評析,2003 環境污染 控制與評估研討會,中華民國九十二年五月七日。
- 李茂松、黄志彬、顏士閔、張王冠,含砷廢水流體化床結晶處理技術評 估,2003 產業環保工程實務技術研討會,中華民國九十二年十一月二 十七日。
- 李茂松、顏士閔、黃志彬、袁如馨,光電業含砷廢水處理—鈣鹽化學固 定法及流體化床結晶法之評估,第28屆廢水處理研討會,中華民國九 十二年十一月二十九日。
- 10. 李茂松、賴慶智、張王冠、陳致君、黃耀輝,電解還原 Fenton 及結晶 組合資源化技術之應用,2002 產業環保工程實務技術研討會,經濟部 工業局,中華民國九十一年十一月。
- 李茂松、賴慶智、黃耀輝,光碟片製造業氟化醇廢水處理技術之研究, 環保月刊,中華民國九十一年八月。

- 12. 李茂松、賴慶智、吳漢松,輔導工廠改善臭味及有機廢氣污染之執行現 況與檢討,第18屆空氣污染控制技術研討會,中華民國九十年十二月。
- 13. 李茂松、邵信、廖啟鐘、張王冠,石化廢水處理之案例介紹.中美石化 業廢水處理技術研討會,中華民國九十年十二月。
- 14. 李茂松,無機廢水結晶化之實廠技術,2001 年廢水處理技術研討會, 中華民國九十年十月。
- 15. 李茂松、邵信、廖啟鐘、洪仁陽、張王冠、吳漢松,冰晶石流體化床結 晶處理技術之開發,化工所技術論壇,中華民國八十九年。
- 16. 李茂松、廖啟鐘、張王冠、邵信 ,積體電路產業氫氟酸廢水結晶處理 整合回收技術, 1998 工業污染防治工程實務技術研討會,中華民國八 十七年。
- 17. 李茂松、廖啟鐘、邵信、游惠宋、周珊珊、黄森元,氟系廢水流體化床結晶資源回收技術,1996 工業污染防治工程實務技術研討會,中華民國八十五年。
- 18. 李茂松, 晶體成長在廢水處理上之應用, 台大結晶技術講習會, 中華民國八十四年。

1896

- ・ 奬勵與榮譽
- 1. 2007 工研院推廣服務金牌獎-廢水處理技術海外行銷推廣。
- 2. 2005 工研院成果貢獻銅牌獎—光電業高效能廢水處理技術。
- 3. 2005 績優中小企業輔導及服務人員表揚活動入圍決賽。
- 2003 工研院環安中心衍生加值績優獎亞軍—莿桐淨水場水質改善工程 技術。
- 2003 產業環保工程實務技術研討會演講論文優良—含砷廢水流體化床 處理技術評估。
- 2002 工研院研究成就銅牌獎—流體化床結晶之廢水處理及資源回收技術。
- 2001 工研院優良創新應用研究獎—高濃度氟廢水及水中矽化物的流體 化床結晶處理新技術。
- 8. 2000 工研院化工所年度技術論壇壁報論文亞軍—高濃度氟廢水處理之

冰晶石結晶技術。

- 1998 全國工業污染防治工程實務技術研討會演講論文亞軍—積體電路 含氟廢水整合性處理技術。
- 10.1996 全國工業污染防治工程實務技術研討會演講論文冠軍—氟系廢水 流體化床結晶資源回收技術。

