

第二章 文獻回顧

生物處理的歷史可以回溯至十九世紀末。1930年代，好氧、厭氧生物程序已被廣泛地應用於生活污水及工業廢水的處理。生物處理程序主要是藉由數十種以上的混合菌體進行異營或自營性代謝作用，分解廢水中的有機物，使其轉換成 H_2O 、 CO_2 、 NH_4^+ 、 CH_4 、 NO_2^- 、 NO_3^- 及微生物。生物處理的出流水水質與污泥沉降性密切相關，如當污泥膨化 (sludge bulking)時，其便遭遇很大之挑戰。近幾年為了維護天然水資源與避免其過度浪費使用，進而提升放流水標準及重視水回收再利用的觀念，因此廢水高級處理已逐漸成為未來之趨勢。MBR即是基於此目標所新興的廢水處理技術(Visvanathan *et al.*, 2000)。

MBR乃是結合了生物處理及薄膜分離之新的處理技術，其在許多先進國家中已快速發展並取代傳統生物處理，如圖2-1。MBR之特點在於以薄膜單元取代傳統沉澱池進行有效之固液分離，使其操作上不為污泥沉降性所限制。由於MBR具有良好的固液分離效果，故可有效提升出流水水質並增加SRT，如此可提高污泥濃度，減少反應槽體積，增加水力負荷。典型MBR之出流水水質，懸浮固體物及 BOD_5 均小於5 mg/L，濁度低於1 NTU。此外SRT的增加，不僅可降低污泥生成量(0 ~ 0.34 kg MLSS/kg COD)，減少後續處理費用，也使得一些生長較慢的自營菌如硝化菌得以培養出，大幅提升生物處理效能，使其處理水具有回收再利用的潛能(Visvanathan *et al.*, 2000 ; Stephenson *et al.*, 2000 ; Chang *et al.*, 2002)。

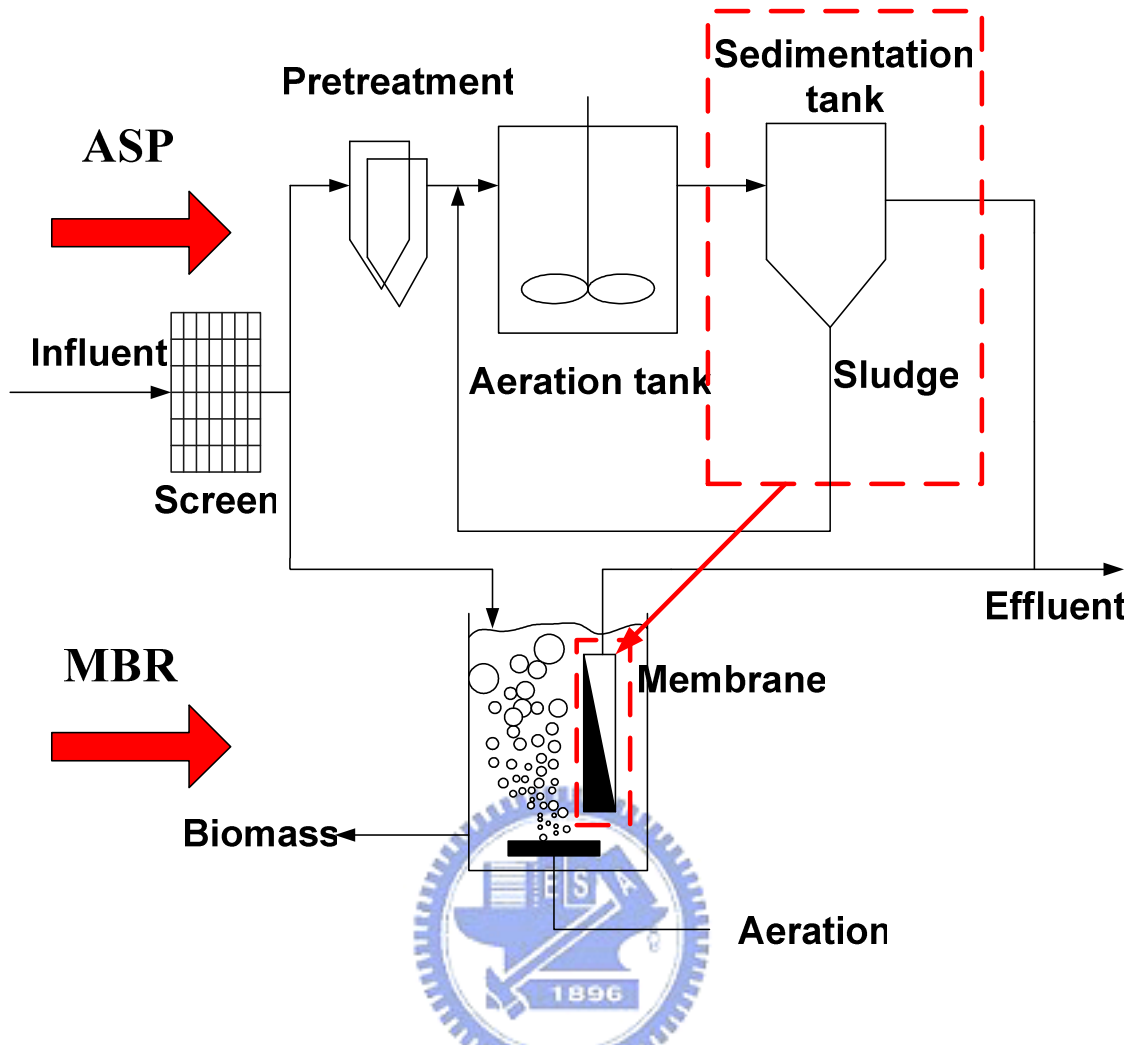


圖 2-1 MBR 取代傳統二級處理程序設施之示意圖

2.1 生物薄膜反應器

2.1.1 歷史沿革

薄膜最早應用到水及廢水處理可追溯到1960年Loeb和Sourirajan發明出以CA (cellulose acetate)為材質的RO膜；許多結合生物處理及薄膜分離的程序，也由此時開始被研究。(Visvanathan *et al.*, 2000)

若以研發歷史來看 MBR，最早是由 Smith 在 1969 年以 UF 薄膜取代傳統活性污泥法之沈澱池開始。緊隨著 1970 年 Hardt 等使用截流式 UF 過濾系統作為活性污泥與處理水之分離單元。Dorr-Oliver Inc 於 1960s 年發展出一平板連續 UF MBR，接著於 1982 年發展出厭氧 UF MBR。此時於英國發展出 MF MBR。側流式 MBR 於 1970 年打入日本市場，至 1993 年已有 39 座應用在衛生及工業方面。日本政府於 1989 年聯合許多公司欲投資發展佔地空間小及出流水水質良好的水回收系統，此時 KUBOTA 公司提出沉浸式 MBR 之概念。由上述之歷史演變中可看出 MBR 由側流式至沉浸式，薄膜種類由 UF 至 MF。(Stephenson *et al.*, 2000)

MBR 因放流水水質要求漸趨嚴格及薄膜技術快速發展而受到重視，北美第一座商業化好氧 MBR 於 1970 年晚期出現，而後日本及加拿大等先進國家也相繼研究、發展出許多不同 MBR，廣泛應用於不同性質污水處理上，如表 2-1。目前世界上有超過 500 座商業化的 MBR，其中有 28 % 應用於工業廢水，27 % 應用於生活污水，24 % 應用於大樓污水處理設施，12 % 應用於都市污水及 9 % 應用於垃圾滲出水；好氧與沉浸式 MBR 大約佔其 98 % 及 55 % (Stephenson *et al.*, 2000)。未來 MBR 將隨著薄膜技術的成熟及價格的降低而提升其競爭力，使其處理水量增加，應用範圍更廣，如：去除飲用水中 NO_3^- 及垃圾滲出水

中環境荷爾蒙 (endocrine disrupting compounds, EDCs) 等 (Yang *et al.*, 2006)。

表 2-1 全球商業化 MBR 之整理 (Visvanathan *et al.*, 2000)

Company	Commercial name	Country	Type of Waste
Kubota	KUBOTA	Japan	Domestic
Mitsui Petrochemical Industries	ASMEX	Japan	Human excreta
Zenon Env Inc.	Zenogem	Canada	Industrial
Membratek	--	S.Africa	Industrial
Grantmij	--	Germany	Landfill leachate
Degrement	--	France	Industrial

2.1.2 操作型式



Yamamoto (1994) 指出，MBR 依薄膜單元與生物單元連接位置可分側流式及沉浸式兩種，如圖 2-2。

1. 側流式 MBR (side-stream or external MBR)：

具有一循環系統，可將混合液由生物單元經壓力幫浦送入薄膜單元中，濾液直接放流而經薄膜阻隔之生物體再迴流至生物單元中，以維持污泥濃度。此系統中由於壓力幫浦之作用，導致薄膜表面會產生一高的掃流速度，如此可抑制薄膜積垢的發生。

2. 沉浸式 MBR (submerged MBR, SMBR)：

無循環系統，薄膜於生物單元中完成固液分離作用，濾液直接放流，薄膜阻隔生物體於生物單元中以維持污泥濃度。此薄膜之穿透壓力取決於薄膜上之水頭壓力，故此系統大多需藉由真空幫浦

(suction pump)來增加TMP。MBR底部之曝氣裝置，不僅可提供微生物充足氧氣，增加生物分解能力外，還可於薄膜表面產生水流剪力，降低薄膜積垢的速率。

Yamamoto *et al.*, (1989) 首先提出沉浸式MBR之概念，並指出其較側流式節省能源。Ueda *et al.*, (1996) 指出沉浸式薄膜單元之真空幫浦所需壓力較側流式小，故所需能源亦較小。Gander *et al.*, (2000) 指出沉浸式與側流式MBR之能源消耗最大可差至 10^2 。由於沉浸式MBR較節省能源，因此近3年已成為目前研究重心，如圖2-3^(Yang *et al.*, 2006)。

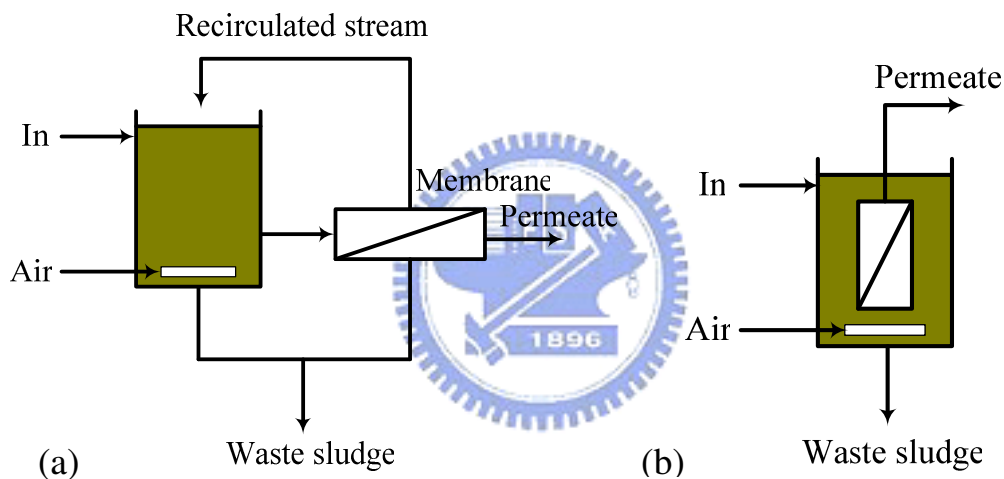


圖 2-2 MBR之操作型式 (a)側流式 (b)沉浸式

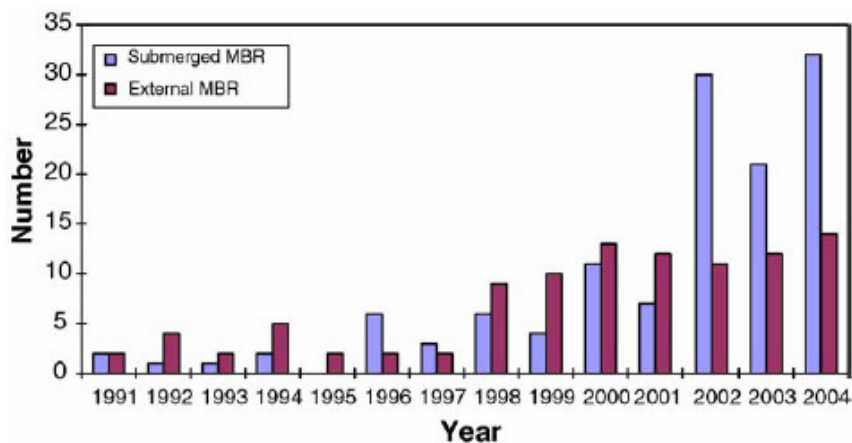


圖 2-3 沉浸式與側流式MBR之研究數量變化^(Yang *et al.*, 2006)

2.1.3 優點

1. 優良的出流水水質

傳統活性污泥法操作上面臨最大的難題就是污泥沉降性不佳，其可能是因為生物膠凝作用差或絲狀菌過度繁殖所致。在MBR中由於懸浮固體物及膠體物質可完全地被薄膜截流，因此污泥沉降性不影響出流水水質，使系統易於操作及維持。典型MBR之出流水水質，懸浮固體物及BOD₅均小於5 mg/L，濁度低於1 NTU，已達到放流水水質及再利用水質標準，除可用於一般洗滌灌溉水外，若於MBR後再加上高級氧化處理，如：臭氧、光催化或逆滲透等，將可達到水回收再利用之目標。(Visvanathan *et al.*, 2000 ; Stephenson *et al.*, 2000)

2. 靈活的操作彈性

由於薄膜單元的使用，使得MBR之水力停留時間 (hydraulic retention time, HRT)及SRT可完全獨立控制，其可操作在短的HRT及長的SRT下，而無污泥溢流問題 (washout)的產生。MBR由於操作在長的SRT下，故污泥濃度可維持在10 ~ 20 g/L，有的甚至可至50 g/L，較活性污泥法高的多，因此其所能承受之體積負荷也相對提高，以好氧MBR處理都市污水來說，其體積負荷可從1.2 ~ 3.2 kg COD/m³ d，去除率可達90 %以上(Stephenson *et al.*, 2000)。此外MBR之處理效能也不易受到HRT或SRT的改變而有所影響。Cote *et al.*, (1997) 指出，儘管MBR之SRT改變5倍之多，出流水COD仍可維持小於16 mg/L，較活性污泥法之40 ~ 50 mg/L，效果穩定。Wen *et al.*, (1999) 結合厭氧生物反應槽與薄膜過濾來處理都市污水，發現系統並不因有機負荷劇烈變動而影響出流水水質，此系統較傳統程序具忍受四倍以上之有機負荷。

3. 增加生物單元之處理效能

Rosenberger *et al.*, (2002) 指出，在相同有機負荷下，活性污泥法之 COD 去除率僅在 75 ~ 85 %，但 MBR 卻可達到 90 ~ 98 %，此原因為 MBR 之薄膜單元能有效地將一些懸浮狀及大分子有機物完全截留在生物反應槽中，有效提升去除率。此外由活性污泥法及 MBR 污泥膠羽大小分析結果發現，MBR 之污泥膠羽大小大多小於 100 μm ，且集中在一小範圍，而活性污泥法之污泥膠羽大小分佈較廣，從 0.5 ~ 1000 μm ；較小的污泥膠羽其溶氧及基質傳輸效率較快，因而活性較高 (Visvanathan *et al.*, 2000)。Ng *et al.*, (2005) 提出，高水流剪力會造成 MBR 中污泥膠羽顆粒較小，降低有機物的質傳阻力，使得其處理效果通常要優於活性污泥法。

4. 提昇氮、磷營養物質及難分解有機物之去除效率

MBR 由於能有效延長 SRT，不僅可提升難分解有機物之去除，也有利於自營菌如硝化菌之生長，如再搭配無氧槽的脫硝菌種 (A/O process)，將大幅提高氮營養物質的去除率。MBR 之硝化作用發生在 SRT 為 5 ~ 72 天，有機負荷從 0.05 ~ 0.66 $\text{kg BOD}/\text{m}^3 \text{d}$ 。(Stephenson *et al.*, 2000)

5. 低的污泥產生量

由於 MBR 之 SRT 較長，故污泥濃度高，使系統可操作在低有機負荷下，食微比 (F/M ratio) 維持在 0.05 ~ 0.15 d^{-1} (Stephenson *et al.*, 2000)。低有機負荷使 MBR 之污泥產量較活性污泥法少了一倍多。Muller *et al.*, (1995) 指出，MBR 之進流基質已完全被用來維持微生物細胞生存，而不用來生長。一般來說 MBR 之污泥產量介於 0 ~ 0.34 $\text{kg MLSS}/\text{kg COD}$ 。(Stephenson *et al.*, 2000)

6. 消毒及臭味的減少

MBR可不用添加化學藥劑就能有效地去除細菌與病毒，即使當薄膜孔徑大於生物體時，仍可達到高的去除率。此外由於MBR之設備緊密，因此不會有臭味擴散的現象發生^(Stephenson *et al.*, 2000)。Udea and Horan (2000) 發現，藉由薄膜積垢的發生，可使薄膜有效孔徑變小，進而提升細菌及病毒之去除率。

7. 節省用地面積，提高使用土地效率

MBR 有效的固液分離性質，將取代傳統生物處理中大部分的固液分離設施，如：沈澱池、砂濾池及消毒池等，大幅節省用地面積。此外 MBR 可利用現有之污水處理設施加以提昇，而不需另外擴充土地，提高了土地之利用效率。

由於薄膜單元在 MBR 中扮演極為重要的角色，因此對其基本原理與性質需有正確之瞭解，2.2 節便對薄膜分類、材質特性與功能做一簡介。

2.2 薄膜單元

薄膜主要功能為將廢水中之污染物阻留，僅讓純水通過，具有良好的選擇性。由於薄膜種類眾多，故需依原水水質狀況及水回收用途才能選定適當薄膜。由於 MBR 之特點在於以薄膜單元取代沉澱單元，因此對其基本原理與性質需有正確之瞭解，茲以薄膜分類與功能、薄膜操作影響因子與應用和薄膜使用的限制及缺點等分述如下。

2.2.1 薄膜孔徑及材質

一般常用於水及廢水處理之薄膜，分為MF、UF、NF、RO，依孔徑大小，可分成多孔性薄膜 (porous membrane)及非多孔性薄膜 (nonporous membrane)兩種，孔徑最大為MF，最小為RO。多孔性薄膜的作用機制是靠表面過濾，較接近傳統的過濾程序，此類的薄膜過濾型式包括有微過濾 (microfiltration, MF)及超過濾 (ultrafiltration, UF)，MF用來阻隔粒徑大小在0.05 ~ 10 μm 的懸浮粒子，而UF則用以去除膠體顆粒及溶解性的大分子物質，通常不以物理性的孔徑大小來區分，而是以分子量選篩 (molecular weight cut-off, MWCO)區分，單位為道爾吞 (Daltons)。非多孔性薄膜的作用機制則是利用薄膜材質與過濾物間的物化作用來達到分離目的，有較高的選擇性，此類的薄膜過濾型式包括有逆滲透 (reverse osmosis, RO)及奈米過濾 (nanofiltration, NF) 等，可去除水中之離子。MBR中較常被使用的薄膜為MF和UF，主要可將生物處理所需之污泥隔絕在系統內，達到生物分解及薄膜分離的雙重作用^(Stephenson *et al.*, 2000)。

依薄膜材質區分，常用的有CA及PS (polysulfone)兩種薄膜。CA材質由於為親水性 (hydrophilic)，因此不易產生積垢，但其所能承受

之環境條件較低，如：溫度、pH 及氯離子濃度等，不易保存。PS即是改善這些缺點而發展出目前最廣為應用的薄膜材質，其較大的問題是此薄膜屬於疏水性 (hydrophobic)，較易產生積垢^(呂等, 1994)。選擇薄膜材質時，需依水樣性質之不同而有所區別。在MBR中，由於針對分離的大部分是微生物，因此具有較高的蛋白質成份，屬於疏水性，此外由於其多半帶負電，故選用之薄膜最好是親水性且帶負電或不帶電之材質，如此可降低薄膜積垢的發生^(Jorand et al., 1994 ; Shimizu et al., 1989)。

2.2.2 薄膜模組型式

不同薄膜模組型式對於系統過濾效率有很大的影響，好的薄膜模組通常具備以下幾點：(1)大的比表面積 (2)進流端具有高度紊流 (3)低耗能 (4)價錢便宜 (5)易清洗、擴充。薄膜模組一般可分為平版式、管狀式、螺旋捲式及中空纖維式四種，主要藉由單元本身型式及填充方式不同而做區分。此四種薄膜模組於應用操作、阻塞、能量消耗皆有不同性能展現，分述如下^(杜, 2004 ; Stephenson et al., 2000)。

1. 平板式 (flat plate, FP)

如圖2-4(a)，其優點在於低能量消耗且易於拆除清洗，但因每一片薄膜 (flat sheet)均需個別的支撐體，故使其填充密度較低，一般多用於電透析 (electrodialysis, ED)、MF、RO及MBR。

2. 螺旋捲式 (spiral wound)

如圖2-4(b)，兩層薄膜以一網狀物作支撐，薄膜的三邊均密合，僅開口端接於模組中間的收集管，再纏繞於收集管而成。其具有高的填充密度，且透膜壓損較小，但不易清洗，若無良好的前處理，不適合處理高濁度的進流水，一般多用於RO及NF。

3. 管狀式 (tubular)

如圖2-4(c)，過濾用的薄膜批覆在多孔細管表面，進流水呈平行薄膜表面流過，濾液 (permeate)係經壓力使其垂直過膜再由管壁流出，未過膜的濃縮液 (concentrate)則由另一端流出。由於採掃流式操作 (cross-flow)，較不易為懸浮固體物所阻塞，因此可在高壓下操作，適用於MBR。但由於其單位面積薄膜所佔空間甚大，且透膜壓損高，使其能量消耗較其它三種高，此也使操作成本相對提高。

4. 中空纖維式 (hollow fiber, HF)

如圖2-4(d)，將薄膜製成如髮絲般的中空纖維狀，再集束於壓力元件內，其由於不需薄膜的支撐體，因此填充密度高，且又因具有大的比表面積，故設備費用低，此模組常使用於MBR。其操作方式是採用由內向外或由外向內產生濾液，易於反沖洗 (backwash)。

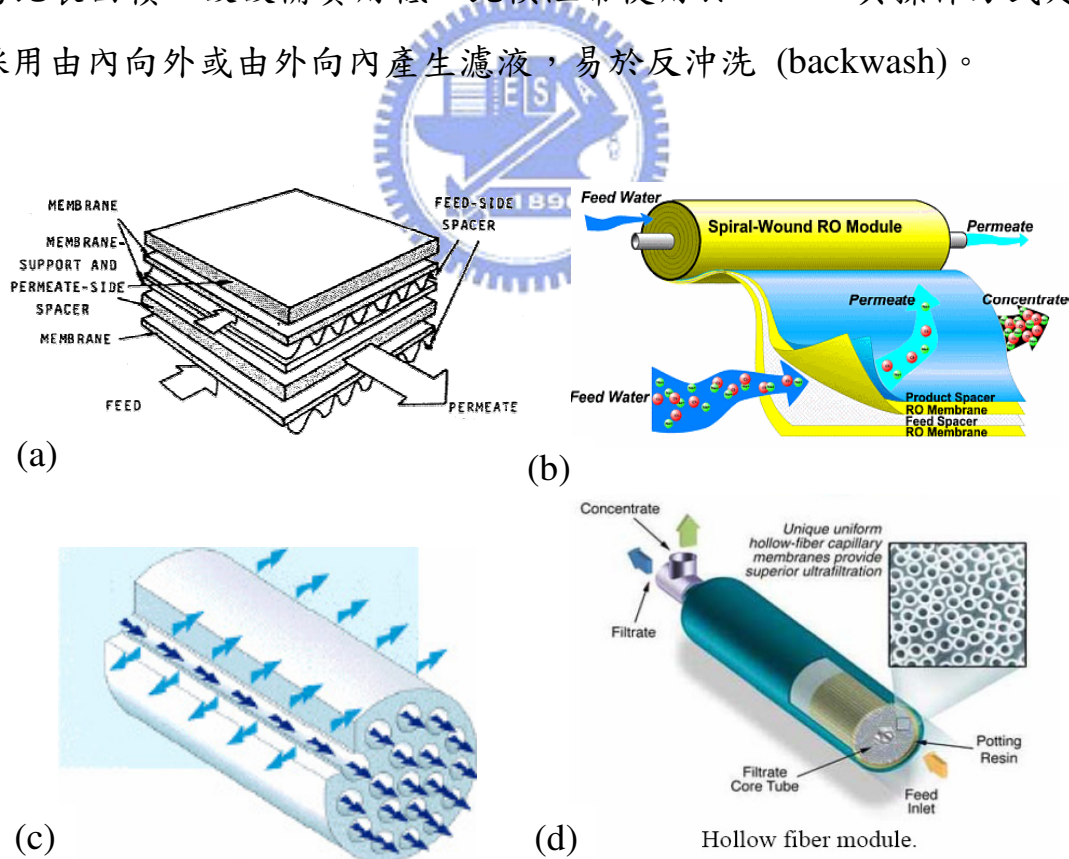


圖 2-4 薄膜模組型式 (a)平板式 (b)螺旋捲式 (c)管狀式
(d)中空纖維式

2.2.3 截流式與掃流式過濾

薄膜程序可因水流流況的不同將之區分為截流式 (dead-end)與掃流式 (cross-flow)過濾兩種。截流式過濾是一種進流水與出流水方向相同的過濾方式，隨著過濾的進行，被阻擋的粒子會累積在薄膜表面，形成另一阻力，導致過濾無法持續進行，如圖2-5(a)。掃流式過濾是一種進流水與出流水方向垂直的過濾方式，其主要設計概念是利用高速流平行流過薄膜表面，而在其上形成水流剪力 (shear stress)，藉此掃除可能附著的粒子，使濾餅層 (cake layer)長到很薄的厚度時即停止成長，此時濾速就不再明顯降低，如圖2-5(b)。掃流式過濾可維持在高濾速下連續操作相當長的時間。(呂等, 1994 ; 杜, 2004 ; Visvanathan *et al.*, 2000 ; Stephenson *et al.*, 2000)

掃流式過濾有濃縮液與過濾液兩股水流，不似截流式過濾僅有過濾液一股水流 (Stephenson *et al.*, 2000)。掃流式過濾可藉由調整掃流速度 (cross flow velocity, CFV)以控制薄膜積垢的情況，同時可調整程序回收率以控制出流水水質，使其操作上較截流式過濾有更大的彈性。MBR中薄膜單元便是以掃流式過濾來操作，使其能有效抑制薄膜積垢速率，增加於相同操作壓力下所得到的濾液通量 (Strohwald and Ross, 1992)。

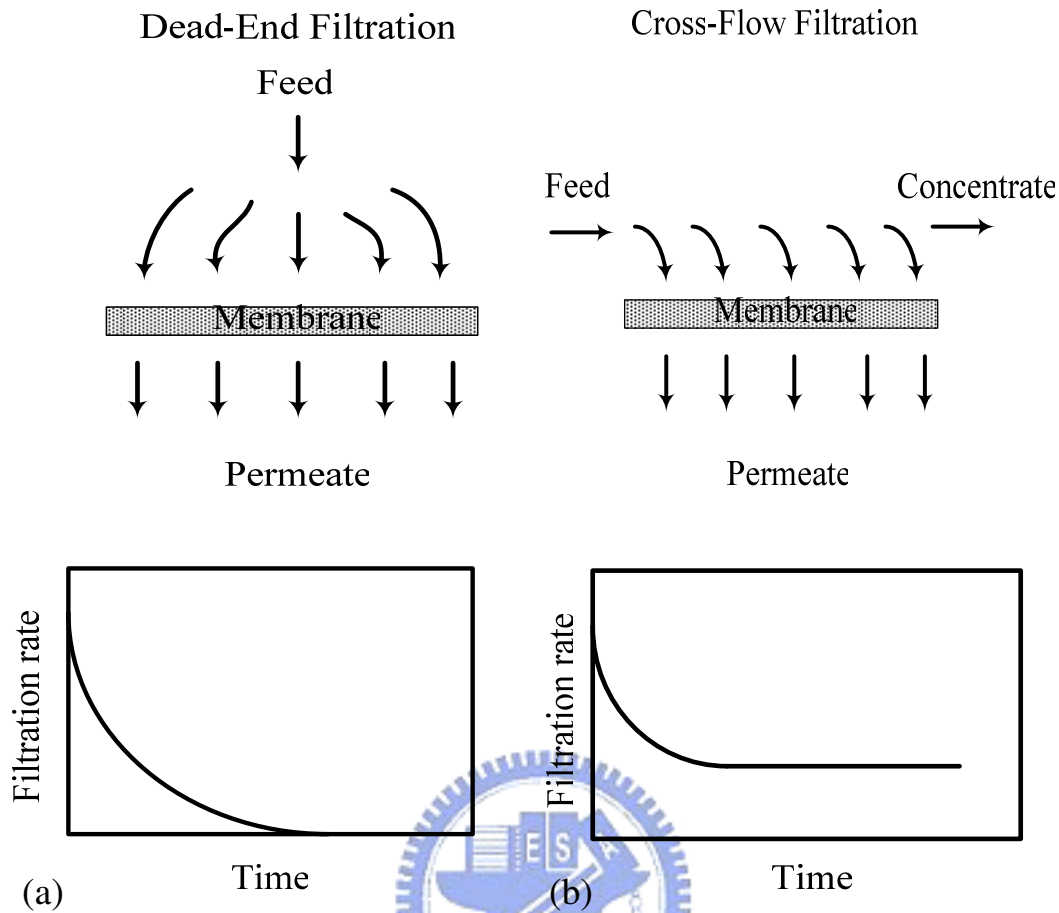


圖 2-5 薄膜過濾型式 (a)截流式 (b)掃流式 (呂等, 1994)

2.2.4 薄膜積垢

薄膜過濾之驅動力通常來自於壓力梯度。大多數的水處理系統便是以壓力作為動力來源，以得到高的產水率及良好的阻擋率。薄膜通量為一重要的設計及操作參數，其指薄膜在單位時間、面積下的濾液總量，可作為薄膜效能的指標。由於薄膜通量與TMP有一相關性，因此在設計或操作處理流程時，多半會固定其中一參數，以達到所要之目的。一般水廠通常是選擇固定通量的操作方式，可藉由觀察TMP的變化，來評估此系統的穩定性。(Stephenson *et al.*, 2000)

薄膜通量大小是由操作驅動力 and 過濾阻抗 (resistance) 所決定。薄膜阻抗應為定值，除非進流水中的某些物質將薄膜堵塞，如：懸浮顆粒、膠體及溶解性物質等。濃度極化現象 (concentration polarization, CP) 是描述溶解性物質累積於薄膜及溶液介面中邊界層 (boundary layer) 的情況，由於薄膜過濾時會使得薄膜表面溶質濃度較原進流液中高，根據擴散理論，其會產生向後擴散的潛勢 (back diffusion)，造成薄膜通量衰減。為了能有效抑制濃度極化現象的發生，可從增加薄膜表面水流剪力或降低薄膜通量下手 (Stephenson *et al.*, 2000)。

薄膜積垢的發生是指存在於水中的物質以(1)吸附於薄膜孔洞內 (pore constriction) (2)完全阻塞薄膜孔洞 (pore blockage) (3)吸附或沉積 (deposit) 於薄膜表面 (cake layer formation) 三種機制使薄膜阻抗上升的現象 (Stephenson *et al.*, 2000)，如圖 2-6 所示。薄膜積垢發生之順序通常是由水中物質先吸附或阻塞於薄膜孔洞後，再於薄膜表面形成濾餅層，若是以掃流式過濾操作，最後系統可達到穩定狀態 (呂等, 1994; Visvanathan *et al.*, 2000)，如圖 2-7 所示。

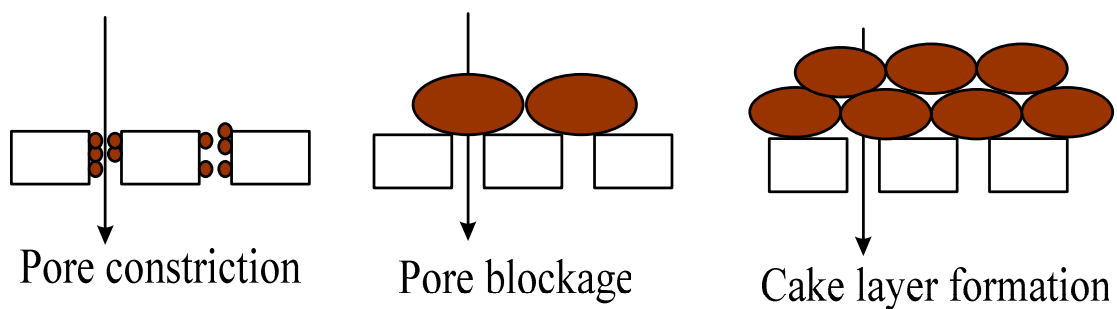


圖 2-6 薄膜阻塞機制 (呂等, 1994)

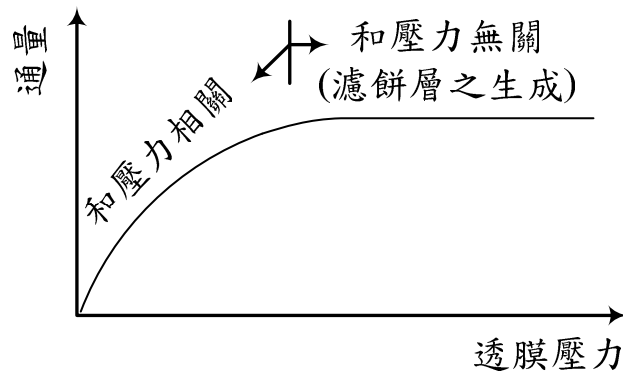


圖 2-7 薄膜通量與 TMP 之關係 (Visvanathan *et al.*, 2000)

TMP 對於固定通量下操作的系統極為重要，因為 TMP 會隨薄膜積垢的增加而變大，故可藉由觀察其隨時間之變化，代表薄膜積垢之速率 ($dTMP/dt$) (Howell *et al.*, 2004)。一般薄膜過濾系統均希望能維持在低 TMP 下操作，如此有低耗能及薄膜壽命較長等優點。薄膜積垢的發生會導致通量的衰減，因此需增加清洗與更換薄膜的次數，這些將會提高操作成本 (Bae and Tak, 2005)。薄膜積垢的產生可歸咎於薄膜與溶液中物質物理/化學性及生物性的反應。薄膜積垢的原因包括：分子的親疏水性、薄膜的特性、自然有機物交互作用及靜電引力等 (Adham *et al.*, 1993)。若單純從物化性的觀點切入，懸浮顆粒及膠體物質是造就薄膜積垢的主因，然而在 MBR 中主要影響薄膜積垢的因子則是微生物及其代謝產物如 EPS (Stephenson *et al.*, 2000)。活性污泥的膠羽結構、粒徑分佈及 EPS 含量皆已被證實是控制薄膜積垢的重要因素 (Chang *et al.*, 2002)。薄膜積垢一般可分為可逆積垢 (reversible fouling) 和不可逆積垢 (irreversible fouling)。可逆積垢，如薄膜表面之濾餅層，其通量是可經由物理性清洗而回復的，如反沖洗；不可逆積垢造成的通量衰減則無法用物理性清洗來回復，其多半是由於溶解性或膠體物質吸附於薄膜孔洞中所造成的，需藉由化學清洗來回復。

2.2.5 薄膜積垢解決方法

薄膜積垢之解決可藉由：(1)前處理 (pretreatment)或現地處理 (*in situ*)如薄膜清洗 (2)增加薄膜表面紊流的強度，抑制邊界層厚度 (3)降低操作通量 方式來達成^(Stephenson *et al.*, 2000)。在 MBR 中欲以前處理來移除積垢物 (foulant)較不可行，因為其成份便是一些生物欲分解的有機物，因此無法先行去除，但對於一些會傷害薄膜的物質，如油脂及清潔劑等，則需加以屏除，確保薄膜不受損壞。

文獻指出 MBR 之薄膜單元需裝設於曝氣裝置上方，使產生的水流剪力能有效去除附著在薄膜孔隙之粒狀物，如此不僅能提供 MBR 中充足溶氧，以利生物代謝，並能有效移除薄膜表面附著物，保持薄膜穩定通量^(Visvanathan *et al.*, 2000; Stephenson *et al.*, 2000)。除了利用曝氣的方式能有效去除附著在薄膜表面的積垢外，也可利用間歇式操作 (intermittent operation)薄膜過濾的方式來延長薄膜的操作時間。間歇式操作薄膜過濾之理論為當抽水停止時薄膜內部之負壓會消失，此時附著在薄膜表面的污泥膠羽附著力降低，有利於水流剪力將其沖離，以此方式操作能有效避免薄膜積垢，對薄膜單元之操作更為經濟有效^(Liu *et al.*, 2000; Howell *et al.*, 2004)。Bouhabila *et al.*, (2001) 指出薄膜積垢的去除若僅藉由曝氣產生的水流剪力，其效果並不理想，因為氣泡擾動所產生的去除機制只限於薄膜表面，較深層的積垢無法有效去除，其研究中建議以每操作 5 分鐘即利用出流水反沖洗 15 秒之方式來去除薄膜內部深層的積垢，提升通量回復率。

當 MBR 長期操作後，薄膜孔隙附著較難利用物理清洗去除之懸浮微粒與有機物，造成操作壓力與初始壓力有一段差距，此時需利用化學清洗的方式將這些污染物去除，通常使用次氯酸鈉或檸檬酸進行

分解^(MBR focus, 2005)。然而過度利用化學清洗會造成環境的二次污染，因此適當地結合物理及化學清洗，才是最有效的薄膜清洗程序。Lim *et al.*, (2003) 提出了結合反沖洗、超音波震盪 (sonication) 及化學清洗的方法，其可達到幾乎完全的通量恢復率。

2.2.6 薄膜阻抗分析

目前有許多以實驗 (empirical) 或理論 (theoretical) 為基礎的模式，被用來探究薄膜積垢之程度，其中最簡單的方法便是採用 “resistance-in-series model” (Chang *et al.*, 2002)：

$$R_t = \frac{\Delta P_T}{\mu J} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (2)$$

J 為薄膜通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$)； ΔP_T 為 TMP (Pa)； μ 為濾液黏度 (viscosity, Pa s)； R_t 為總過濾阻抗 (m^{-1})； R_m 為薄膜本身阻抗 (m^{-1})； R_c 為濾餅造成的可逆阻抗 (m^{-1})； R_f 為溶解性或微小顆粒物質吸附於薄膜表面及孔洞中所造成的不可逆阻抗 (m^{-1})。

薄膜阻抗分析可利用一固定壓力操作下之截流式過濾系統，並藉由一連串的過濾實驗求得系統中 R_m 、 R_c 和 R_f 所佔之比例，找出主要積垢機制，加以探討。薄膜阻抗分析結果與不同的實驗條件有關，如：污泥特性 (濃度及膠體顆粒大小)、薄膜性質 (孔徑大小及薄膜材質) 與操作條件 (ΔP_T 及 CFV) 等^(Bai and Leow, 2002)，如表 2-2。Chang *et al.*, (2005) 發現，當污泥濃度從 0.09 增加到 3.7 g/L 時， R_c 所佔之比例從 57.7 提升到 82.3 %。Bae and Tak (2005) 指出， R_c 隨著薄膜滲透率 (permeability, $J/\Delta P_T$) 增加而變大，而 R_f 則反之，可能原因為 UF 薄膜

表面形成之濾餅相當於一保護薄膜表面及孔洞的屏障，使得溶解性物質不易吸附於薄膜表面或孔洞裡，進而降低 R_f 。Fang *et al.*, (2005) 指出， R_f 所佔比例之大小受薄膜構造、孔徑大小及親疏水性所影響；PC (polycarbonate) 薄膜之 R_f 為 0 %，而 PES (polyethersulfone) 薄膜則為 86 %。不同作者對於 R_c 和 R_f 之定義不盡相同，因此目前對於不同文獻之結果難以比較 (Chang *et al.*, 2002)。

表 2-2 不同 MBR 系統之薄膜阻抗分析 (Chang *et al.*, 2002)

MBR 型式	阻抗大小 (10^{11} m^{-1})	薄膜性質	廢水來源	微生物類型
Sub ^a -HF ^b	$R_m = 2.3$ $R_c = 24$ $R_f = 1$	MF (0.2 μm) Polymeric	生活污水	無氧+好氧
SS ^a -FP ^b	$R_m = 13$ $R_c = 1230$ $R_f = 5$	UF Polyacrylonitrile	合成廢水	好氧
Sub ^a	$R_m = 3$ $R_c = 2890$ $R_f = 12$	MF (0.5 μm) Mixed esters of cellulose	養豬廢水	厭氧

^aSub = submerged MBR, SS = side-stream MBR

^bHF = hollow fiber, FP = flat plate

2.3 生物薄膜反應器之積垢因子

MBR 目前操作上最為人所詬病的便是薄膜積垢問題。薄膜積垢的產生會使得薄膜通量衰減或 TMP 增加，導致薄膜清洗的次數增加而縮短薄膜壽命，提高操作及維護成本。目前 MBR 之研究已由早先探討其處理效能轉變成探究、控制及運用模式模擬薄膜積垢之問題。

薄膜積垢的發生是由於薄膜本身與污泥中不同成份反應所造成的，其會隨著進流基質、微生物狀態與系統操作環境之改變而有所影響。目前雖然有許多關於薄膜積垢的文獻被發表，但礙於系統操作條件、進流基質的不同與對污泥成份有限之了解，難以建立起薄膜積垢的通則。薄膜積垢主要的特性和程度受以下三種因素影響：薄膜性質、污泥特性及操作條件，如圖 2-8^(Chang et al., 2002)。以下便針對常被探討的細部影響因子做一討論。

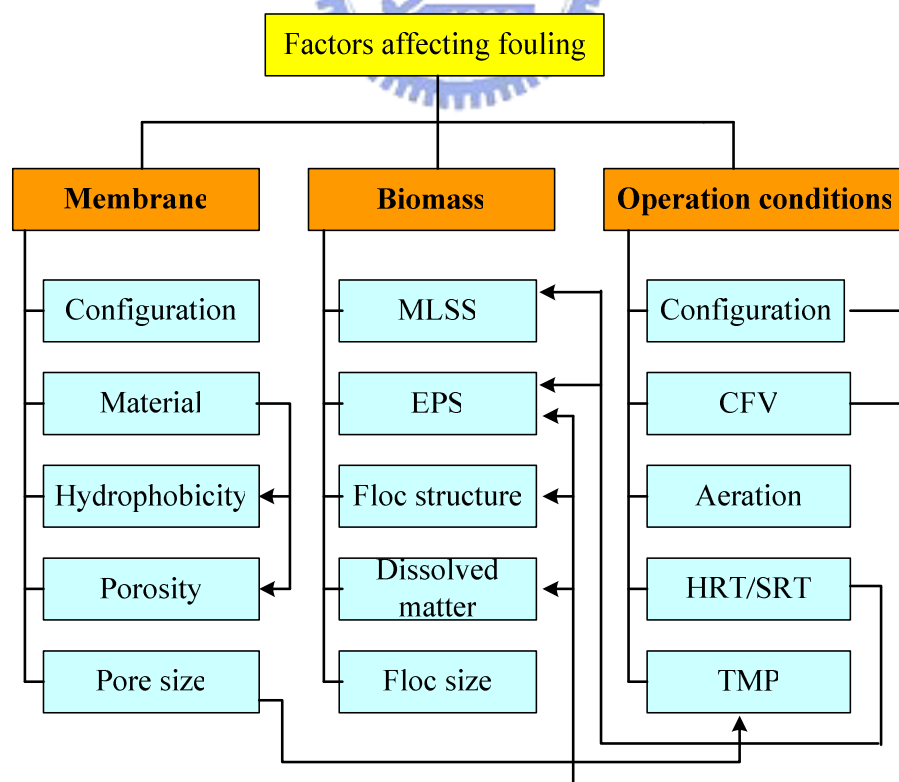


圖 2-8 薄膜積垢因子^(Chang et al., 2002)

2.3.1 薄膜性質

薄膜性質，如：孔徑大小、孔隙率、表面能量、帶電性、粗糙度和親/疏水性等，皆會直接影響薄膜積垢的產生。薄膜孔徑大小影響薄膜積垢之因素主要取決於進流水中顆粒粒徑分佈範圍 (particle size distribution, PSD)^(Chang et al., 2002)。Shimizu et al., (1990) 於一側流式 MBR 中發現，在 0.01 ~ 1.6 μm 薄膜孔徑範圍中，以 0.05 ~ 0.2 μm 孔徑大小的薄膜有最大的通量；較大孔徑的薄膜不一定會有較大的通量，有時會因薄膜孔洞的阻塞而使其變小。Chang et al., (1994) 指出，0.05 μm 孔徑大小的薄膜其通量較 0.4 μm 的來得高。上述的研究報告均強調細微顆粒於薄膜過濾時造成薄膜孔洞阻塞之重要性。

薄膜本身的結構對於薄膜積垢的影響極為重要。一些研究結果指出，薄膜材質的親疏水性對於通量大小有很大之影響。MBR 中親水性薄膜能產生較高之通量，這是由於疏水性薄膜較易與生物體間產生交互作用，導致薄膜積垢的發生^(Chang et al., 1999)。目前大部分使用之聚合膜 (polymeric membrane) 材質，多為疏水性，為了使其於 MBR 中達到較高的出水量，常於薄膜表面加上一些親水性的官能基，進行改質 (modified)^(Wang et al., 2000)。Pieracci et al., (1999) 指出，經由親水性處理的薄膜能有效降低 49 % 生物積垢的發生。Fang and Shi (2005) 指出，薄膜的微結構 (microstructure) 對積垢的影響很重要，具有單一且圓柱狀孔徑的薄膜 (track-etched) 較海綿狀 (sponge-like) 結構的薄膜不易有薄膜孔洞阻塞現象的發生。由於 MBR 欲分離的對象大部分為微生物，因此多半帶負電，故選用之薄膜最好是表面帶負電或不帶電之材質，如此也可降低積垢發生^(Shimizu et al., 1989)。

2.3.2 污泥特性

活性污泥為一複雜(heterogeneous)且具有變化性的懸浮液，其包含進流基質、微生物細胞及其代謝產物等。活性污泥中，從懸浮顆粒至溶解性物質，各種不同成份均可造成薄膜積垢的產生。

2.3.2.1 污泥濃度

早期許多學者將注意力放在污泥濃度對薄膜積垢的影響。Fane *et al.*, (1981) 指出，薄膜積垢的程度與污泥濃度成一線性關係且 Yamamoto *et al.*, (1989) 更發現，當污泥濃度超過 40 g/L 時，薄膜通量會急遽減少。好氧 MBR 之污泥濃度通常維持在 3 ~ 31 g/L，當其超過 30 g/L 時，會因為黏度和溶解性物質的關係，對通量造成極大的影響 (Brindle and Stephenson, 1996 ; Lubbecke *et al.*, 1995) 。Ueda *et al.*, (1996) 也觀察到，當黏度增加時，系統之 TMP 會上升，導致 MBR 操作失敗。一些研究指出，污泥濃度的增加對薄膜過濾有負面影響，有些則有正面影響，另外一些則是無任何影響。綜合整理發現，在較低的污泥濃度時 (< 6 g/L)，薄膜積垢的程度會隨污泥濃度的增加而降低；在中等污泥濃度時(8 ~ 12 g/L)，污泥濃度對薄膜積垢無影響；在較高的污泥濃度時(> 15 g/L)，薄膜積垢的程度會隨污泥濃度的上升而增加 (Defrance *et al.*, 2000 ; Madaeni *et al.*, 1999 ; Sato and Ishii, 1991 ; Hong *et al.*, 2002) 。

2.3.2.2 溶解性物質

許多研究團隊已廣泛地探究不同污泥成份對於薄膜積垢的影響。一般在探討污泥中不同成份對於薄膜積垢造成之影響時，常簡單地將污泥分成：懸浮固體物 (suspended solids)、膠體物質 (colloids)

及溶解性物質 (solutes)。Wisniewski and Grasmick (1998) 將活性污泥懸浮液分為可沉降顆粒、supracolloidal-colloidal 和溶解性物質，其中發現溶解性物質佔了總阻抗的 52 %。Defrance *et al.*, (2000) 指出，懸浮固體物、膠體物質和溶解性物質分別佔了總阻抗的 65 %、30 % 及 5 %。類似的研究，Bouhabila *et al.*, (2001) 則指出，懸浮固體物、膠體物質和溶解性物質對於薄膜積垢貢獻分別為 24 %、50 %、26 %。Fan *et al.*, (2006) 發現，污泥懸浮液中膠體顆粒為造成薄膜積垢之主要成份。上述不同結果與系統之進流基質、污泥來源、薄膜材質與分類定義的不同有關。

一般來說，懸浮固體物是造成薄膜積垢之最主要成份，但由於其可被系統中水流剪力所抑制，因此隨著時間的增加，可達到穩定的狀態。而溶解性物質往往於過濾初期便快速地沈積或吸附於薄膜表面或孔洞中，形成不可逆的積垢，此種現象發生的速率極為快速，且不受系統水利條件的影響，因此即使增加水流剪力仍無法避免其發生 (Bae and Tak, 2005)。溶解性物質的吸附不僅會阻塞薄膜孔洞，造成通量衰減，還有助於生物膜 (biofilm) 之生長，產生更嚴重的薄膜積垢問題。 (Rosenberger *et al.*, 2005)

2.3.2.3 顆粒粒徑分佈

活性污泥之顆粒大小與濾餅阻抗有一密切關係，當顆粒愈小時，所形成的濾餅阻抗愈大 (Carman, 1938)。一般活性污泥之膠羽顆粒大小通常在 1.2 ~ 600 μm (Jorand *et al.*, 1995)。若系統於掃流式過濾操作下，幫浦產生的水流剪力會破壞生物膠羽，使其顆粒變小，形成之濾餅阻抗變大 (Wisniewski and Grasmick, 1998)。Wisniewski *et al.*, (2000) 指出，經水流剪力破壞後之污泥懸浮液造成薄膜通量衰減的主要顆粒大小約在 2 μm 。

Cieck *et al.*, (1999) 發現，側流式 MBR 之顆粒平均粒徑約在 $3.5 \mu\text{m}$ ，其中有 97% 是小於 $10 \mu\text{m}$ ，而活性污泥法之顆粒大小分佈則在 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ ；藉由真空過濾求出 MBR 之污泥比阻抗為 $2.4 \times 10^{15} \text{ m/kg}$ ，較活性污泥法之 $2.1 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ 明顯大的多。Zhang *et al.*, (1997) 指出，沉浸式 MBR 之水流剪力較側流式小，因此其膠羽大小 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 較側流式的 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ 來得大。生物膠羽的破壞不僅會因為顆粒變小而使得濾餅阻抗變大，還會因膠羽內部 EPS 的洩出，產生較嚴重的薄膜積垢 (Chang *et al.*, 2001)。

2.3.2.4 胞外聚合物

EPS 為微生物於生物分解及合成時，分泌於細胞外的高分子聚合物，其組成隨著不同的污泥來源及萃取方法，而有所差異。大致上認為多醣類 (polysaccharide) 與蛋白質 (protein) 為 EPS 主要成份，且蛋白質/多醣類比例介於 $0.2 \sim 5$ ，另外還有小部分的脂質 (lipid)、核酸 (nucleic acid) 及腐質物質 (humic compound) 存在 (Bura *et al.*, 1998)。

早期在生物處理的研究中，EPS 對於膠羽的形成扮演著重要角色，因為其可與二價陽離子鍵結，並與污泥顆粒間疏水性成分交互作用，使污泥顆粒聚集形成三維的膠羽結構。EPS 除了影響污泥膠羽化的形成外，同時也決定膠羽本身的物化特性，包括其結構、電荷、沉降性及脫水性等，這些膠羽特性的改變將影響生物處理效率，乃至後續污泥的處理與處置，如：沉降性將決定終沉池的固液分離效率；脫水性則決定污泥經濃縮、脫水程序後之體積，由此可見 EPS 的影響力 (Frolund *et al.*, 1996)。

EPS 可分為兩類^(Rosenberger *et al.*, 2002)：(1)萃取性 EPS (extractable)，其位於微生物細胞之外圍，如同莢膜一般，包圍著微生物，此種 EPS 會增加膠羽的凝聚 (2)溶解性 EPS (soluble)，其懸浮於溶液中，為一具有黏性之聚合物 (slime polymer)。大部份對於薄膜積垢之研究，都是探討萃取性 EPS，但眾多研究結果顯示，溶解性 EPS 對薄膜積垢的關係較為顯著^(Huang *et al.*, 2000 ; Rojas *et al.*, 2005 ; Fan *et al.*, 2006)。

在 MBR 中，EPS 提供了高度含水的凝膠基質，使微生物包埋在其中，造成薄膜過濾時很大的阻力^(Chang *et al.*, 2002)。Hodgson *et al.*, (1993) 以薄膜過濾海洋菌 SW8 為例子，提出 EPS 和細胞是共沉降在薄膜表面上，而 EPS 會去填滿細胞間的空洞形成很高的阻抗。在沉浸式 MBR 中，薄膜通量的下降是因為薄膜表面形成一生物膜，其主要是由微生物細胞及其代謝產物如 EPS 所組成^(Lim and Bai, 2003)。許多研究已證實，EPS 為造成薄膜積垢的主要生物性因子，並指出薄膜積垢之程度與其含量呈一線性關係^(Chang and Lee, 1998)。不同蛋白質/多醣類比例，可形成不同大小之阻抗^(Chang *et al.*, 2002)。Mukai *et al.*, (2000) 發現，當 EPS 中蛋白質含量增加時，通量有下降的趨勢。Rojas *et al.*, (2005) 更指出，濾餅阻抗會隨著溶解性 EPS 中蛋白質含量的增加而變大。Rosenberger *et al.*, (2005) 與 Fan *et al.*, (2006) 皆指出 EPS 中多醣類含量與薄膜積垢有關。Meng *et al.*, (2006) 指出，EPS 於 MBR 中絲狀細菌增生時，會異常大量地增加，如此使得污泥膠羽表面電位下降及其疏水性提高，並造成污泥黏滯性提升，產生較嚴重的薄膜積垢。

2.3.3 操作條件

2.3.3.1 掃流速度或曝氣強度

在側流式 MBR 中，幫浦產生之掃流速度會影響濾餅層厚度。Defrance *et al.*, (1999) 發現，系統最大之穩定通量，會隨著掃流速度的增加而呈線性的提升；然而提高掃流速度同時，會伴隨著 TMP 的增加，因而導致低的薄膜滲透率。Madaeni *et al.*, (1999) 指出，掃流速度的增加對於高污泥濃度或小孔徑薄膜的系統有較大之影響。然而 Kim *et al.*, (2001) 發現，過大的水流剪力會破壞生物膠羽，導致系統中溶解性或膠體物質的增加，進而於薄膜表面生成緊密的濾餅層。

沉浸式 MBR 之薄膜表面會因底部之曝氣作用而產生一股上昇的水流剪力，有助於減少積垢物的累積^(Visvanathan *et al.*, 2000; Stephenson *et al.*, 2000)。曝氣強度的增加，可使水流剪力變大，進而降低薄膜積垢情形，使系統臨界通量變大。但 Howell *et al.*, (2004) 指出，薄膜積垢速率並不會隨著曝氣強度的增加而持續改善，其有一最佳值存在。此外曝氣強度的增加也會消耗能量，提高系統操作成本。

2.3.3.2 水力停留時間及有機負荷率

Visvanathan *et al.*, (1997) 發現，在沉浸式中空纖維 MBR 中，當 HRT 增加時，薄膜積垢現象會減緩。由於短的 HRT 可提供給微生物較多的營養源，因此系統中污泥濃度相對提高，導致薄膜阻抗的增加。污泥濃度同時也會受到系統中有機負荷率 (organic loading rate, OLR) 的影響。Howell *et al.*, (2004) 與 Kimura *et al.*, (2005) 分別於實驗室 (lab-scale) 和模廠 (pilot-scale) 規模之 MBR 指出，當系統中食微比較小時，薄膜積垢速率較為緩慢。

2.3.3.3 污泥停留時間

SRT 的改變會產生不同之污泥產量及組成，其可決定系統的生物處理效率 (Urbain *et al.*, 1998 ; Bouhabila *et al.*, 2001) 。SRT 的長短直接影響到系統中污泥濃度，當 SRT 增加時，污泥濃度會隨之上升，而 SRT 的增加會些微降低污泥中 EPS 含量及平均顆粒粒徑大小 (Chang *et al.*, 1998 ; Huang, 2000) 。

Bouhabila *et al.*, (1998) 研究指出，MBR 在長的 SRT 下操作，其薄膜積垢速率會下降，但過高的污泥濃度會導致污泥黏滯度增加，加速薄膜積垢的產生 (Ueda *et al.*, 1996) 。不同長短的 SRT 會影響污泥中 EPS 的多寡及其組成，當系統 SRT 增加時，儘管蛋白質含量穩定不變，但其多醣類含量有減少的趨勢，如此推論出當系統 SRT 較長時，薄膜積垢速率較為減緩 (Pollice *et al.*, 2005) 。綜合上述，污泥濃度、顆粒粒徑和 EPS 含量及其組成，才是造成薄膜積垢的主要因素，HRT 和 SRT 僅能作為間接影響薄膜積垢的參數。

2.4 臨界通量與次臨界通量

在所有條件中，操作通量或 TMP 之大小為影響薄膜操作成敗最重要的因素^(Nagaoka et al., 1998)。Field et al., (1995) 定義臨界通量 (critical flux, J_c) 為 MF 於掃流式過濾時存有之一通量，當操作通量小於 J_c 時，無衰減的情況發生，反之，若大於 J_c 時則有積垢產生；臨界通量的大小和系統水力條件 (hydrodynamics) 及眾多因素有關。臨界通量之定義可分為兩類^(Field et al., 1995)：(1) $J/\Delta P_T$ (permeability, K) 等於清水操作之值 (strong form) (2) $J/\Delta P_T$ 維持一常數 (weak form)。一般在薄膜過濾的程序中，以後者之定義較易被達到。

後續有許多學者提出臨界通量不同的概念，如：Howell (1995) 指出，在臨界通量下操作，膠體物質不會沉積在薄膜上；Chen et al., (1997) 指出，在臨界通量下操作，其值之增大或減小，TMP 均可回復；Li et al., (2000) 指出，在用顯微鏡觀察下，物質開始沉積於薄膜表面之通量稱為臨界通量；Chan et al., (2002) 指出，以 TMP 與通量做圖，斜率快速增加的那點即為臨界通量。臨界通量最簡單的操作定義：為了使系統有效地運作，所施加的最大通量，且於此情況下很少或幾乎沒有薄膜積垢發生^(Choi and Dempsey, 2005)。臨界通量之量測可用來做為水廠決定操作通量的依據，相當於傳統淨水程序中瓶杯試驗 (jar test) 之功能^(Choi and Dempsey, 2005)。理論上來說，當溶液中顆粒受力達平衡時，此時之通量稱為臨界通量。在過濾系統中，顆粒移動之方向主要受兩力影響，一是過濾所產生的拉力 (permeation drag)，當操作通量或顆粒越大時，受力越大，另一為顆粒脫離薄膜之力量 (back-transport)，其是由濃度梯度或掃流式操作所產生的，當掃流速度或顆粒越大時，受力越大^(Bae and Tak, 2005)，如圖 2-9 所示。

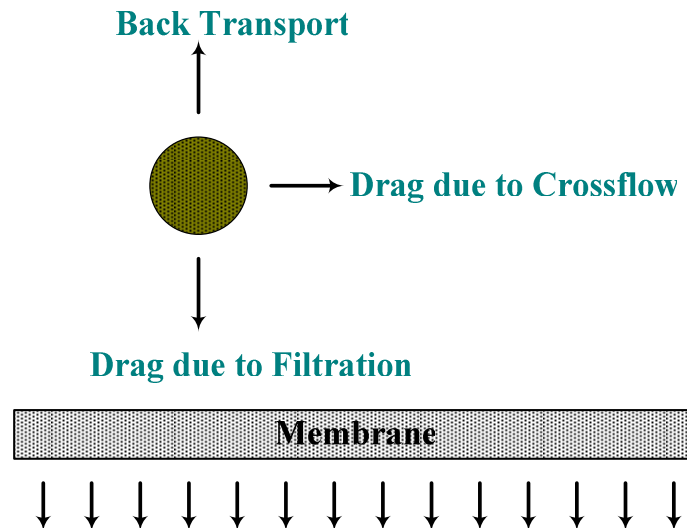


圖 2-9 顆粒質量傳輸示意圖 (Zydney, 2005)

臨界通量的量測有以下幾種方式：(1)DOTM (direct observation through membrane)法：由顯微鏡直接觀察是否有物質沉積於薄膜表面 (2)力平衡法：溶液中顆粒有無達到力平衡 (mass transport balance) (3)逐步通量增加法 (flux step method)：固定時間內，逐步地增加通量，觀察 TMP 之變化，其整理如表 2-3。上述(1)、(2)種方法由於均涉及到理論模式的運算，故較無法真實模擬出 MBR 中情況，為了完整考慮溶質吸附及顆粒沉積對臨界通量之影響，可採用逐步通量增加法。逐步通量增加法若搭配上一些參數的使用，如：TMP 增加量 (ΔP_0)、 $dTMP/dt$ 之大小及 TMP 平均值 (P_{ave})，可更準確求出 MBR 中臨界通量之大小 (Le-Clech *et al.*, 2003a)。逐步通量增加法目前並無統一之標準方法，其具有許多操作變數，如：操作間距 (step duration)、通量增加量 (step height)、薄膜狀態、進流水特性及系統水利條件等，均會影響實驗結果，使其無法比較 (Le-Clech *et al.*, 2003a)。逐步通量增加法於初始條件之選擇，以小的通量增加量及適中的操作間距 (15 ~ 30 min) 最為理想 (Le-Clech *et al.*, 2003a)。

表 2-3 各種臨界通量定義及其量測方法比較 (Le-Clech *et al.*, 2003a)

定義	量測方法	限制
長時間穩定操作	觀察 TMP 與通量之關係	無法考慮初始通量下降
介於與壓力相關及無關之通量間	觀察 TMP 對通量之影響	適用於短時間操作
薄膜表面無物質沉積	DOTM	溶質沉積不明顯
薄膜表面無物質沉積	力平衡	溶質沉積不明顯
穩定操作	逐步通量增加法	適用於短時間操作

一般薄膜過濾時，通常會選擇在次臨界通量 (sub-critical flux, $< J_c$) 下操作，以避免沉積物於薄膜表面生成。但研究指出，即使在次臨界通量下操作，經過一段時間後 (t_{crit})，TMP 仍舊會快速地增加，這是因為一些大分子有機物如 EPS，其脫離薄膜之力量並不會因為掃流速度之增加而有所提升，仍舊極易吸附或沉積於薄膜孔洞或表面，造成薄膜孔洞逐漸縮小或阻塞，導致局部通量 (local flux) 大於臨界通量，使 TMP 快速地上升 (Kaichang *et al.*, 2003 ; Ognier *et al.*, 2004 ; Pollice *et al.*, 2005)。Ognier *et al.*, (2004) 研究指出，MBR 於次臨界通量操作下，薄膜積垢的生成可分為兩階段，第一階段為溶質及膠體物質快速地吸附或沉積於薄膜孔洞或表面，使得 TMP 緩慢地上升，此階段是屬於不可逆積垢；第二階段為生物膠羽持續累積於薄膜表面，造成 TMP 集遽地上升，此階段是屬於可逆積垢。為了防止系統 TMP 集遽地上升，一些預測 t_{crit} 之模式被發展出來，可有效找出薄膜最佳清洗時機 (Ognier *et al.*, 2004)。

臨界通量的大小和許多參數有關，如：薄膜性質（孔徑大小、孔隙率及材質）、污泥特性（顆粒粒徑及濃度）與水力狀況（掃流速度）（Ognier *et al.*, 2004）。Le-Clech *et al.*, (2003b) 指出，薄膜孔徑僅在很小時或污泥濃度很低時，才會影響臨界通量。Howell *et al.*, (2004) 發現，當污泥濃度低時，臨界通量較小，食微比低時，臨界通量較大。此外雷諾數 (Reynolds's number) 或掃流速度的增加，也可提高臨界通量，但有一極限值存在 (Wu *et al.*, 1999 ; Howell *et al.*, 2004)。在固定壓力的掃流式過濾系統中，也存在一類似臨界通量的限制通量 (limiting flux)。限制通量的定義：增加 TMP 時，所能達到最大的穩定通量，依據一些假設結果推導出，臨界通量約為限制通量的 2/3 (Bacchin, 2004)。

