

第三章 實驗材料、設備與方法

本研究目的主要分為兩部份，一為觀察 MBR 於次臨界通量操作下，污泥性質與 TMP 之變化，另一為利用截流式過濾系統，配合取自 MBR 之污泥，模擬 MBR 中積垢行為，進而探討薄膜積垢影響因子及其阻塞成因。本實驗研究架構如圖 3-1 所示。主要實驗材料、設備與方法詳述於後。

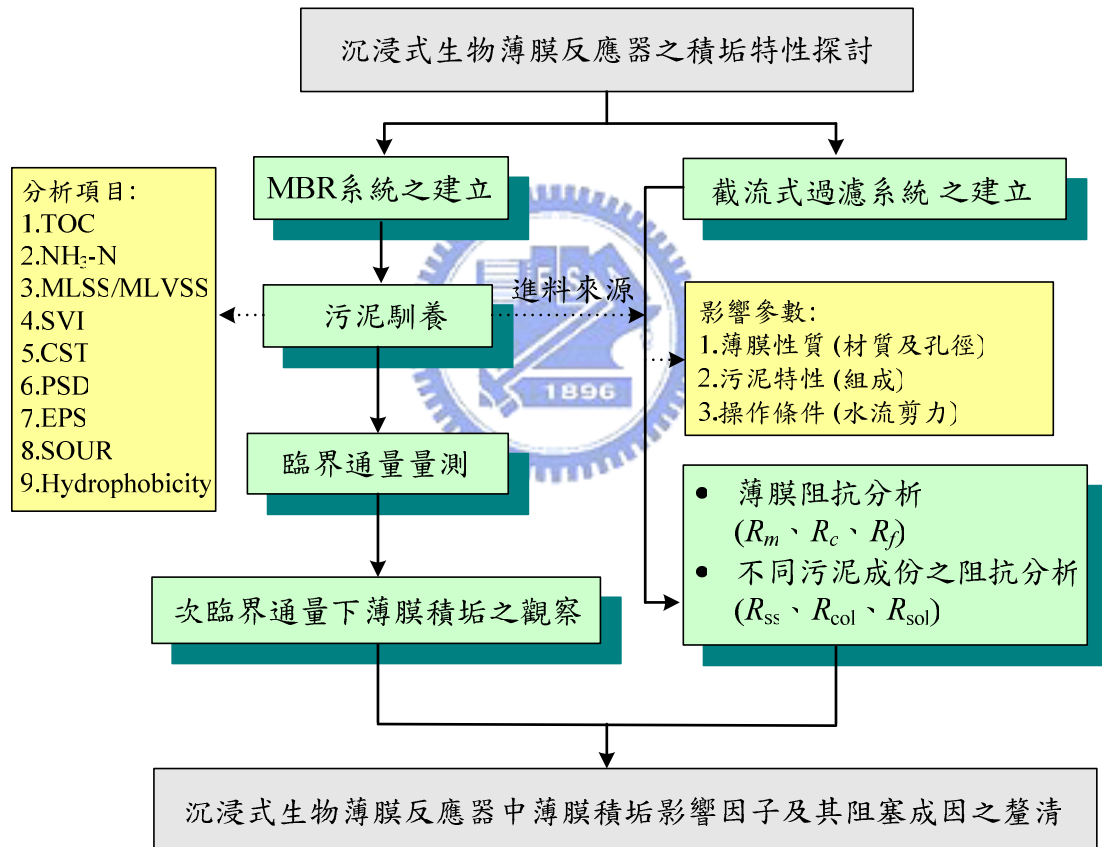


圖 3-1 研究架構

3.1 實驗材料

3.1.1 進流水樣

本實驗所採用之進流水為模擬實際都市污水之人工合成水樣，可提供微生物生長所需之碳、氮、磷及微量元素來源。首先配製一濃縮水樣 (concentrated feed)於 4 °C 冰箱中，在進流入 MBR 前，以自來水稀釋至所需之濃度，其 COD 約為 400 ± 10 mg/L。濃縮水樣之成份如表 3-1 所示。本實驗之進流水成份由於較一般實際污水易生物分解，故在此 MBR 中之污泥特性可能與實際水樣中有所差異。

表 3-1 濃縮合成水樣之組成及濃度

Compound	Concentration (mg/L)
Sodium acetate	2527
Corn starch	150
Beef extract	250
NH ₄ Cl	670
KH ₂ PO ₄	154
MgSO ₄ ·7H ₂ O	355
CaCl ₂	73
FeSO ₄ ·7H ₂ O	87
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.35
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.63
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.66
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.08
H ₃ BO ₃	0.124
KI	0.166

3.1.2 實驗薄膜

本研究中 MBR 所採用的薄膜為日本 KUBOTA 公司所生產的 MF 平板膜。本實驗是將 KUBOTA 薄膜置入曝氣槽中，藉由蠕動幫浦產生之負壓得到經由薄膜過濾之處理水，而經薄膜阻攔之污泥則留於曝氣槽中，達到良好之固液分離效果。

薄膜積垢之預防及清洗有以下幾種方式：(1)提升曝氣量，以增加水流剪力，藉以沖刷附著於薄膜表面之積垢物質 (2)間歇式操作薄膜過濾，經固定間距後，停止薄膜過濾，以消除薄膜內部之負壓，藉以提升水流剪力沖刷薄膜表面之清洗效率 (3)當薄膜積垢嚴重，無法再以物理方式清洗乾淨時，則需將薄膜取出，以 0.5 % 次氯酸鈉進行化學反沖洗及浸泡 2 小時，使得薄膜清水通量得以回復。

本實驗除了採用 KUBOTA 薄膜外，還選購其它不同材質或孔徑大小的薄膜，進行薄膜阻抗分析，進而探討其對薄膜積垢之影響。本實驗之薄膜特性如表 3-2 所示。

表 3-2 實驗薄膜之基本特性

Brand	Class	Polymer	Porosity ^b	Rej-Size
KUBOTA ^a	MF	chlorinated polyethylene, CPE	Not available	0.4 μm
MILLIPORE	MF	polycarbonate, PC	5 ~ 20 %	0.4 μm
ADVANTEC	MF	mixed cellulose ester, MCE	65 %	0.1 μm
	MF	MCE	73 %	0.2 μm
	MF	cellulose acetate, CA	66 %	0.2 μm
	MF	MCE	78 %	0.45 μm

^awidth = 226 mm, height = 316 mm, thickness = 6 mm, effective area = 0.1 m²/pc

^bData from membrane manufacturer

3.2 實驗設備

3.2.1 沉浸式生物薄膜反應器

本研究之生物薄膜反應器是以沉浸式操作，其主體為不透水壓克力板製作，主要設備包括曝氣槽、薄膜單元、監控設備、自動酸鹼加藥系統及蠕動幫浦，如圖 3-2。本實驗是將 MF 平板膜置於曝氣裝置上方，以液位控制器 (level sensor) 控制 MBR 的工作體積在 30 L，並將 pH、DO、TMP 及溫度等數值經由偵測器紀錄於電腦中，以控制微生物之最佳生長環境。MBR 以電腦控制固定的操作通量，並觀察 TMP 隨時間的變化，以瞭解薄膜操作通量與 TMP 之關係。圖 3-3 為實際 MBR 操作情況之照片。

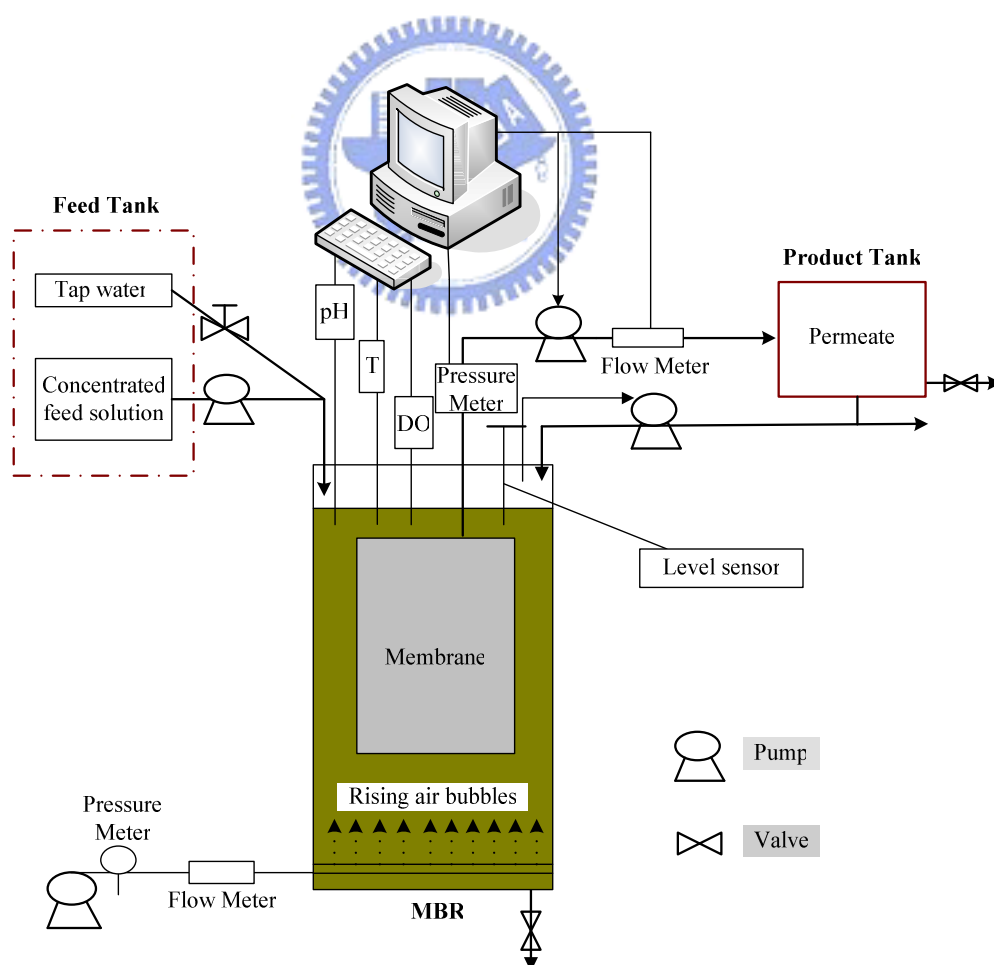


圖 3-2 MBR 之示意圖

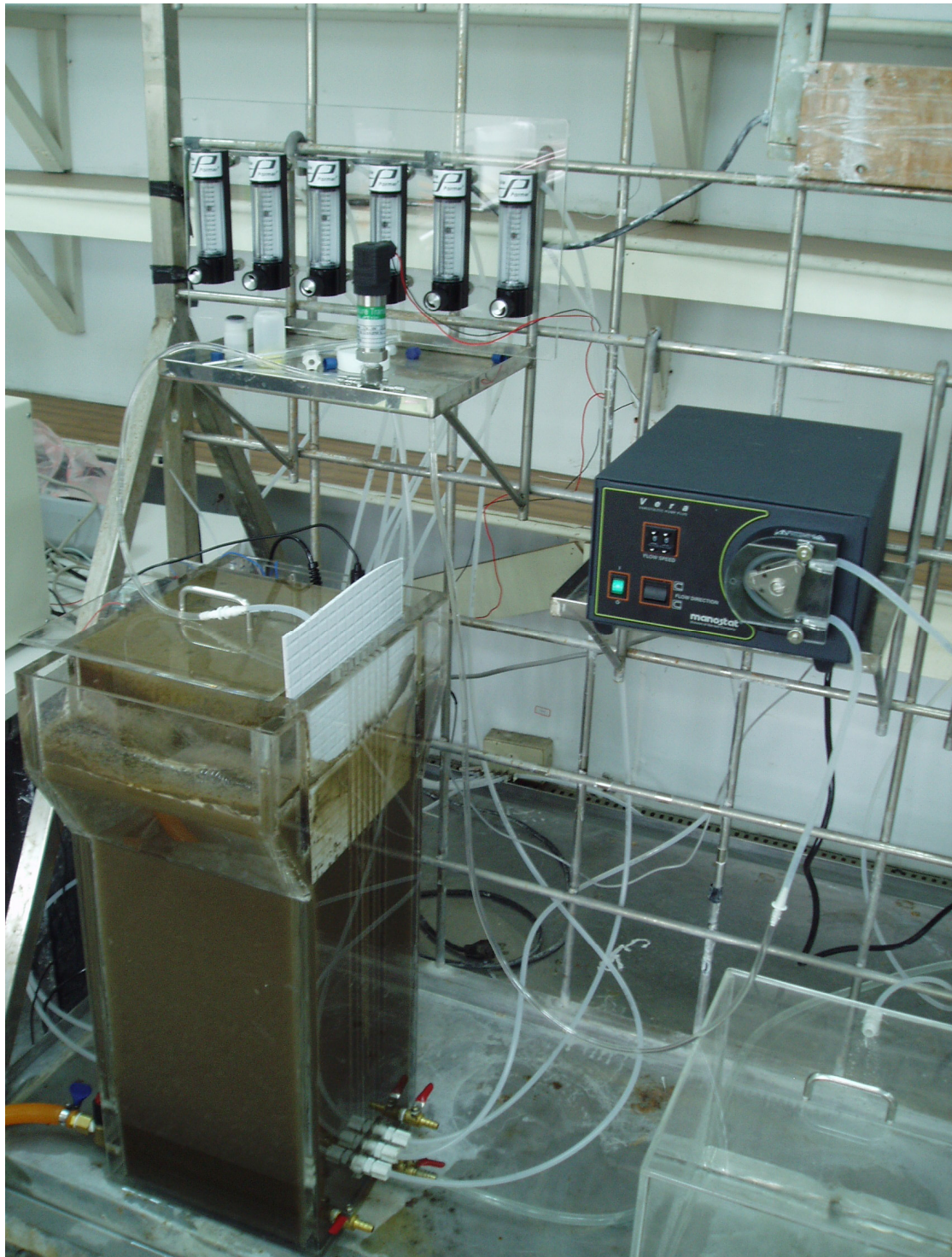


圖 3-3 MBR 系統之實際操作情況^a

^a 本實驗是藉由蠕動幫浦產生之負壓，由外向內的方式得到濾液，此外為了避免薄膜積垢的快速發生，利用 MBR 上方的浮子流量計，有效維持底部之曝氣量在 200 mL/min，氣液比為 10 : 3。

3.2.2 截流式過濾系統

本研究另一項重要的實驗設備為截流式過濾系統，實驗設備如圖3-4。其主要特色在於操作上方便簡易、過濾快速省時且可依需求選擇不同性質之薄膜做測試，同時此系統薄膜易於後續的清洗及表面分析，因此其相當適合用於薄膜積垢之探討。

截流式過濾系統的原理為利用氮氣加壓，將進流液以截流方式通過底部之薄膜，濾液通量以電子天平連結電腦做連續地監測(auto-reading program)。為了模擬MBR中薄膜過濾之情況，此系統於薄膜上方3 mm處設有一磁石，其可藉由調整磁性底座之轉速來改變水流剪力，降低積垢情形的發生。截流式過濾系統所使用之薄膜表面積為 26.42 cm^2 ，操作體積為200 mL，並以氮氣鋼瓶來提供過濾所需之壓力。當此系統之TMP增加、通量衰減至一定程度時，顯示薄膜表面的積垢行為達到一動態平衡狀態，此時便可進行薄膜阻抗之分析。

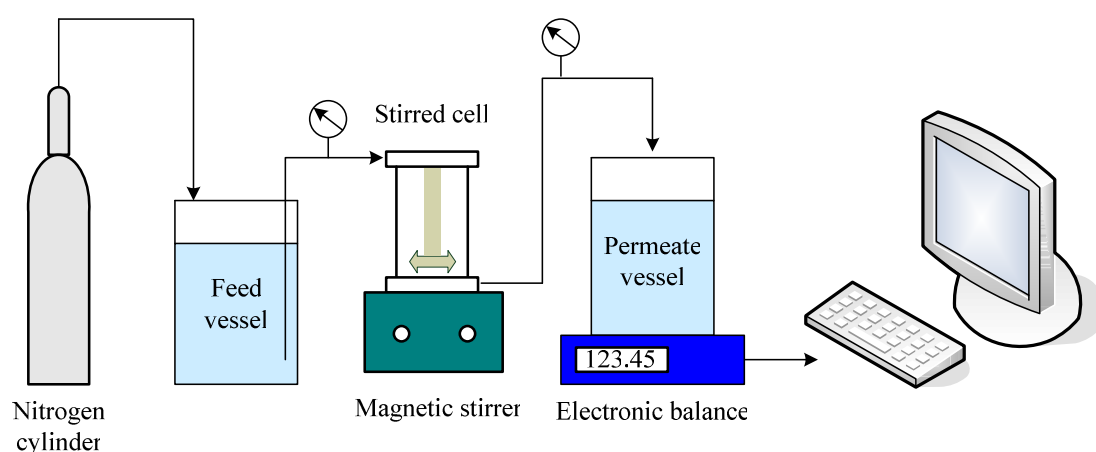


圖 3-4 截流式過濾系統之示意圖

3.3 實驗方法

3.3.1 臨界通量之量測

為了避免薄膜積垢快速發生，以逐步通量增加法來決定此 MBR 系統之臨界通量。此後系統便選擇在次臨界通量下操作，並做一連續性的監測。

逐步通量增加法是於一固定薄膜操作通量下，監測 TMP 變化之方法，首先由較低之通量開始固定操作一段時間，並監測系統 TMP 的變化，完成後，固定增加所施加的通量，並重複上述之操作，最後當系統之 TMP 快速增加時，此時之操作通量即可定義為臨界通量。臨界通量之量測方法如圖 3-5 所示。由圖中顯示在此操作條件下臨界通量之大小為 $20 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ 。本研究所選擇之最低薄膜操作通量為 $12 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ ，固定增加之通量大小為 $6 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ (step height)，固定之操作時間為 15 min (step duration)。

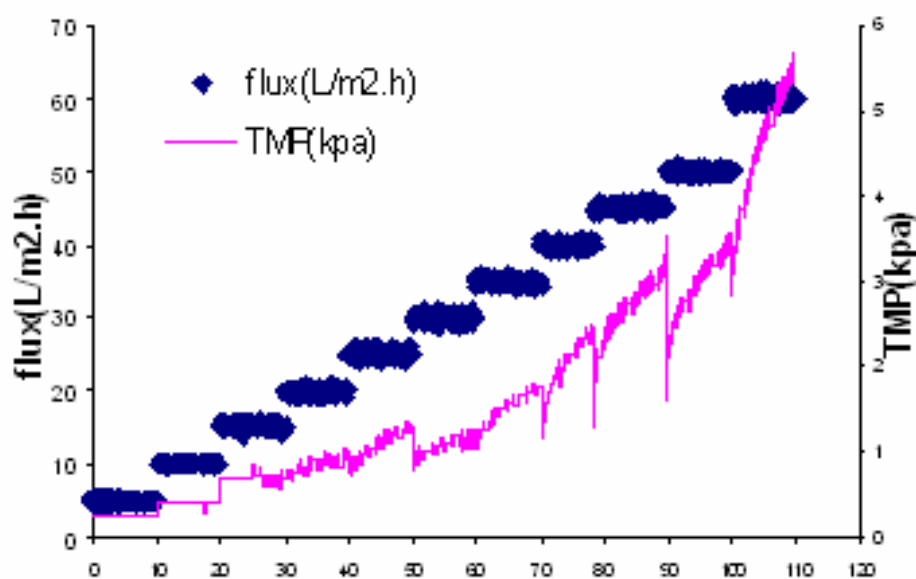


圖 3-5 逐步通量增加法

3.3.2 污泥馴養

植種污泥來源為國立交通大學水質淨化廠，原因在於其處理對象為校區內之生活污水，與人工配製之合成水樣性質較為相近，同時因地理位置之關係，採集較為方便。本實驗中污泥馴養之方式採取直接植種馴養，以新鮮人工合成水樣持續進流至MBR中，使污泥具有一穩定活性。一般來說，污泥馴養至穩定的時間通常需要2~3 SRT。污泥植種馴養之操作條件，如表 3-3 所示。系統之pH控制是藉由配製1%鹽酸及20 g/L碳酸氫鈉做調整。

污泥馴養過程中需分析之項目包括TOC、NH₃-N、MLSS、MLVSS、SOUR、SVI、CST、PSD、EPS、Hydrophobicity。TOC (total organic carbon)以TOC分析儀 (Shimadzu, TOC-5000A)分析；NH₃-N以HACH分光光度計 (DR/4000U)分析；MLSS及MLVSS分析採用過濾性餘留物法；污泥容積指數 (sludge volume index, SVI)之定義為沉降30分鐘後每公克污泥所佔的體積；毛細汲取時間試驗 (capillary suction time, CST)以CST測定儀(Triton-200)分析；PSD採用雷射粒徑分析儀 (Malvern, Mastersizer 2000)測量；比攝氧率 (specific oxygen uptake rate, SOUR)以溶氧電極測定法分析；EPS是以phenol-sulfuric acid method及Bradford method分別針對多醣類與蛋白質兩部份做吸光值分析 (HITACHI, U-3010)；污泥膠羽之親疏水性 (hydrophobicity)則是採用接觸角(contact angle)分析儀 (First Ten Angstroms, FTA-125)來分析。表3-4為本實驗分析項目及方法之整理。

表 3-3 污泥馴養之操作條件

Working volume	30 L
Effective membrane area	0.2 m ²
Organic loading	1.2 kg COD/m ³ day
HRT	8.3 h
SRT	10 day
DO	6 ~7 mg/L
pH	6.8 ~ 7.2
temperature	20 ± 2 °C

表 3-4 實驗分析項目及方法

分析項目	分析方法	備註
TOC (mg/L)	Combustion + NDIR	TOC analyzer
NH ₃ -N (mg/L)	Method 10031	HACH
MLSS (mg/L)	NIEA W210.55A	Standard Method
MLVSS (mg/L)	NIEA W210.55A	Standard Method
SVI (mL/g)	Settleability	--
CST (s)	Filterability test	CST - Triton 200
PSD (μm)	Laser diffraction scattering	Mastersizer 2000
Protein (mg/L)	Bradford method	Spectrophotometer
Polysaccharides (mg/L)	Phenol-sulfuric acid method	Spectrophotometer
SOUR (mg O ₂ /g MLSS h)	Winkler bottle method	DO meter
Hydrophobicity	Contact angle	--

3.3.3 胞外聚合物分析

活性污泥中 EPS 之來源主要可分為兩部份，第一部份為藉由 4000 rpm 離心 20 分鐘 (4 °C) 所得到之溶解性 EPS，第二部份為藉由污泥萃取所得到之 EPS，其萃取方法如圖 3-6 所示^(Fang and Liu, 2002)。EPS 的組成會隨著污泥之來源及萃取方法不同，而有所差異，不過在此研究中，主要針對多醣類與蛋白質做為主要 EPS 之分析對象。多醣類之分析是參照 phenol-sulfuric acid method，其是以葡萄糖做為標準品，方法如圖 3-7 所示^(Gerhardt and Murray, 1981)。而蛋白質之分析則是參照 Bradford method，其是以 bovine serum albumin (BSA) 做為標準品，方法如圖 3-8 所示。

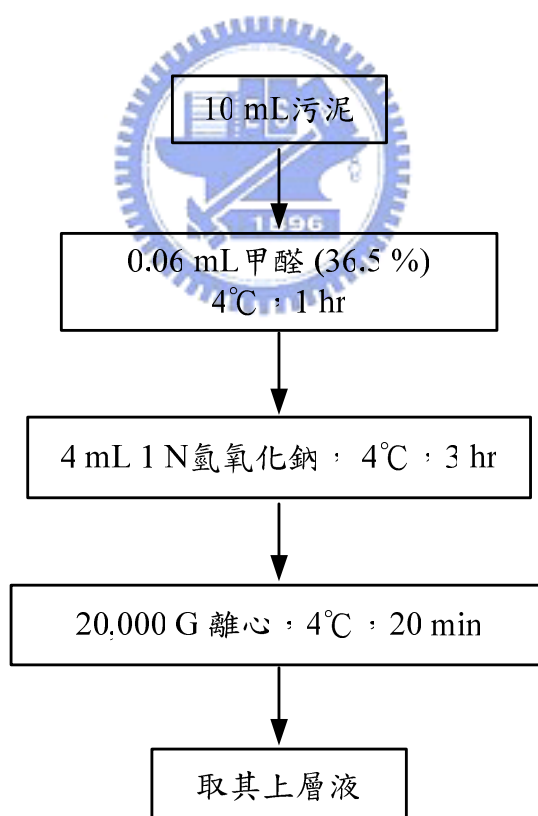


圖 3-6 EPS 之萃取流程^(Fang and Liu, 2002)

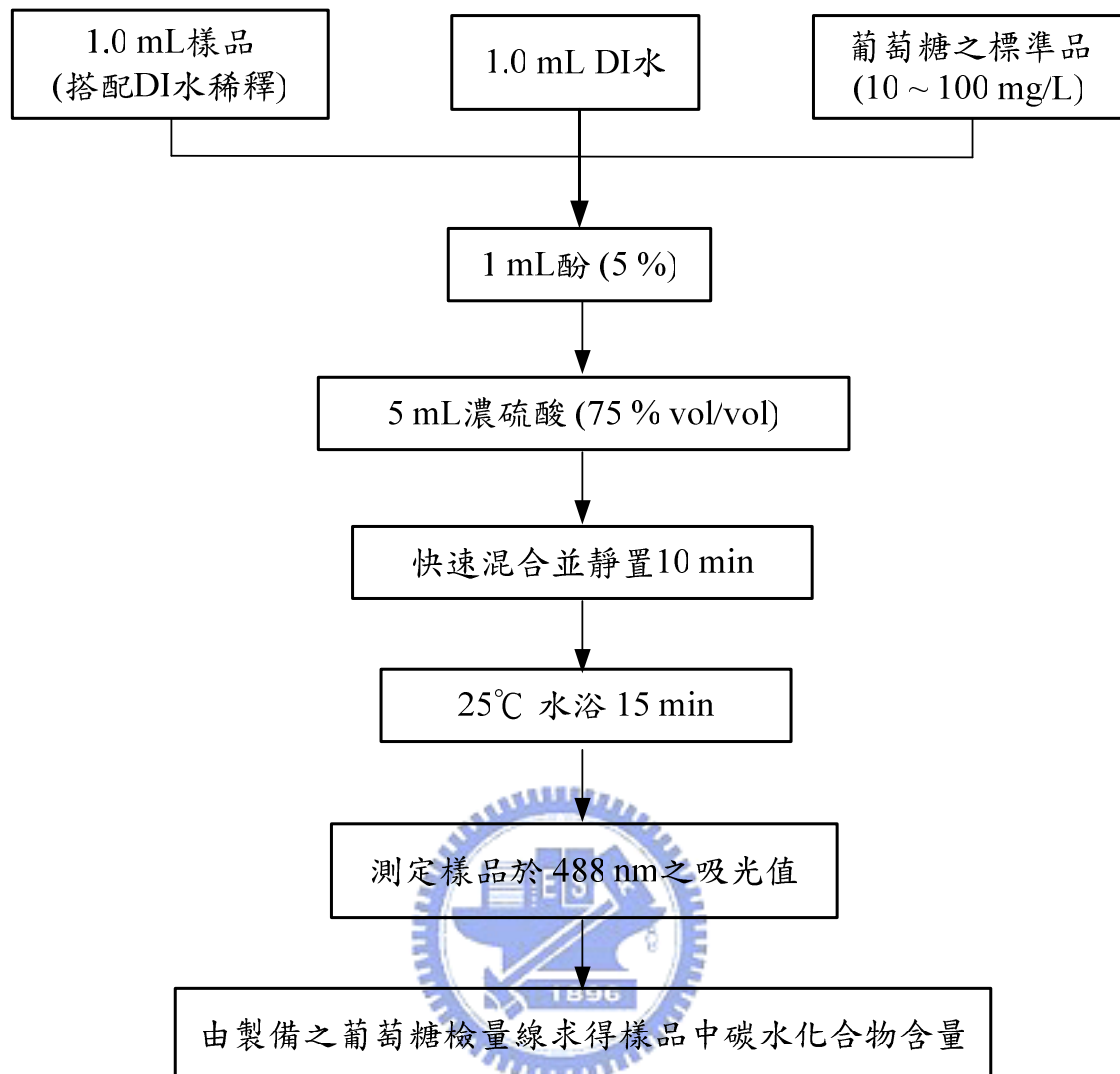


圖 3-7 Phenol-sulfuric acid method^(Gerhardt and Murray, 1981)

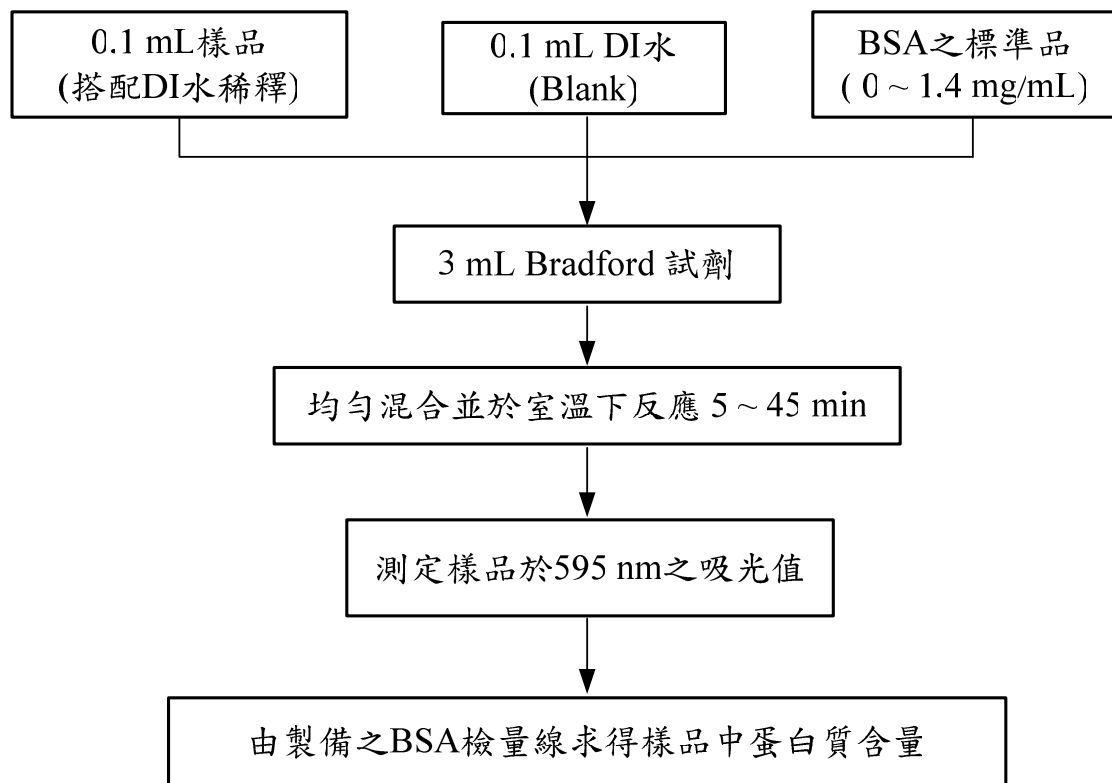
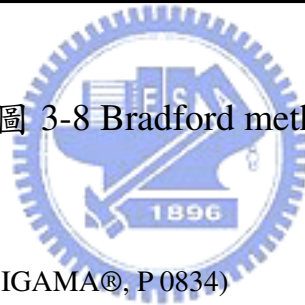


圖 3-8 Bradford method



*BSA : bovine serum albumin (SIGAMA®, P 0834)

*Bradford reagent: Brilliant blue G in phosphoric acid and methanol. (SIGAMA®, B 6916)

3.3.4 親疏水性分析

為瞭解不同材質薄膜表面及污泥膠羽親疏水性之程度，可利用接觸角分析儀測定。接觸角之定義為：液滴接觸點切線與表面之夾角。一般而言，接觸角為黏著力 (adhesive, liquid-to-solid) 與內聚力 (cohesive, liquid-to-liquid) 之間的關係，角度範圍為 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ 。當 θ 愈大時，此材料對於液滴愈疏水；相反地， θ 愈小時，此材料對於液滴愈親水，如圖3-9所示。

本實驗欲瞭解不同材質薄膜表面之親疏水性程度對於積垢特性之影響。此外可藉由比較不同活性污泥性質與污泥膠羽親疏水性程度之變化，找出其相關性。污泥膠羽之親疏水性測定，首先需過濾15 mL 污泥於一薄膜 (PALL, Supor[®]-450) 上，之後將其置於45 °C烘箱中24小時乾燥，即完成樣品之製備。本實驗中受測試的薄膜應盡可能的平坦，將其裁成1cm × 1cm大小，以雙面膠貼附於載玻片上，之後將其置放於影像攝影機前的平台上，以注射器控制蒸餾水量為1 μL滴在試樣上，盡快地將液滴影像固定並以電腦量測其接觸角大小，每一薄膜需取3 ~ 5個值，以求其平均值。

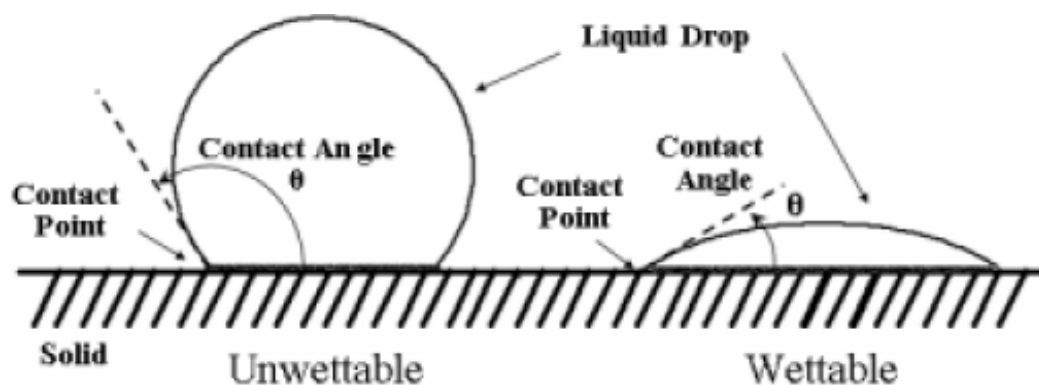


圖 3-9 親疏水性之接觸角比較^(陳, 2003)

3.3.5 比攝氧率分析

比攝氧率代表之意義為：單位質量菌體於單位時間內，代謝基質所消耗之溶氧量，其可表示單位質量菌體之活性大小。比攝氧率之實驗步驟方法：

1. 取20 mL之活性污泥，置入300 mL之BOD瓶內，此時同時進行MLSS濃度之量測，以得知菌體含量。
2. BOD瓶內加入曝氣已達飽和之進流基質，輕敲瓶壁以去除附著瓶壁上之氣泡，以免干擾溶氧量之測定。
3. 將校正後之DO測定儀的探測棒插入BOD瓶內，調整攪拌器之轉速，使其穩定攪拌。
4. DO測定儀之讀數，在一開始不穩定，待DO讀數開始穩定下降後，再予以計時測定。
5. 每隔30秒紀錄一次DO值，當DO值至1 mg/L以下時，或測定時間超過10分鐘，便停止紀錄。
6. 製作時間對溶氧變化之關係圖，並求其線性回歸的斜率，此斜率即為攝氧率 (oxygen uptake rate, OUR)。
7. 將所求出的攝氧率除以反應槽中菌體之質量，此值即為比攝氧率 (mg O₂/g MLSS h)。

3.3.6 SEM & EDS分析

掃描式電子顯微鏡 (scanning electronic microscope, SEM)分析的原理為:電子束集中在薄膜樣品的某一小塊面積上，然後利用一組偏向線圈，使電子束的集中點緩慢移動而照遍整個樣品。凡是被電子束照射的部分，就會在陰極射線管上被放大而且顯示出來，因此將薄膜樣品所放出的電子加以收集，並且加強後，使其電流通過掃瞄線圈，再通過陰極射線管上的偏向線圈，就可以用來調整陰極射線管上的明亮點。簡單的說，其成像原理即是利用一束具有5 ~ 30 KV之電子束掃描試片的表面，並將表面產生的訊號 (包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X射線等)加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管，顯現試片圖形之影像。利用SEM時，由於薄膜樣品不具導電性，因此需電鍍上一層金，以做為導電層，之後採用捷克Vega©公司的Tescan-5136LS來觀測薄膜表面的微觀形態。

電子顯微技術中，電子束的放射會激發第二層電子，也就是所謂的歐傑電子 (auger electrons)，因此理論上定性的X-光照射，同樣可用來分析在SEM照片上觀察到的薄膜相關特性。X射線能量散佈分析儀 (energy dispersive x-ray spectrometer, EDS)是利用SEM觀測技術時所打出的X-光射線電子束來撞擊薄膜樣品，使各不同原子層的光電子被激發出來，再根據被激發出來的電子強度高低，顯現出一能量散佈圖譜。定性分析元素乃尋求波峰所對應的元素，以軟體蒐尋比較，必須完全符合元素所該存有的峰值。EDS技術除了定性外，亦能做到半定量的技術，元素的定量分析乃與元素在EDS能譜特徵X射線強度呈正比。在本實驗中於SEM觀察時同步進行EDS分析，使得將更加了解薄膜表面及積垢物質的相關特性。

3.3.7 FTIR分析

在給定一欲分析分子一紅外光輻射時，此分子會吸收紅外光中某些頻率下產生的能量並引起分子本身某些振動或振動-轉動能量的變化，藉由之後紅外光的分析可知被吸收的光能及頻率因而得知分子振動、轉動的頻率及所佔的量，進而得出分子的成份；一般紅外光的範圍分為近紅外光區域 ($12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)，此部份區域可觀測分子某些振動的倍頻 (overtone)、組合譜帶 (combination band)的吸收，尤其是-OH、-NH伸縮振動的頻率及-CH伸縮振動與烴基變形振動的組合譜帶；而中紅外光譜區域為 ($4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$)，即一般的紅外光譜區域，若再細分可再分為兩種：(1)特性頻率區 (Characteristic - group frequency region : $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$)，主要顯示分子的一些特性官能基 (functional group)的吸收頻率 (2)在 1300cm^{-1} 以下的指紋區(Finger - print region)可顯示分子結構的微細差異。

傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)可同時將範圍內的紅外光同時分析並以電腦程式經傅立葉轉換成頻譜圖，其具有以下優點：(1)能量輸出較大，因其具較少的光學元件且無狹縫造成限制強度 (2)頻率的準確度較高，具多次重複掃瞄及平均可使訊號/雜訊比的增大 (3)因光源發出的幅射波長全部同時到達偵測器，故可在一秒內就能得到單次掃瞄的全光譜。本實驗採用的FTIR是加拿大Bomem公司的DA 8.3，藉此可分析得薄膜表面及其積垢物主要的官能基種類，推測得知造成薄膜積垢的主要物種。

3.3.8 薄膜阻抗分析

探討薄膜積垢程度最簡單的方法便是採用 “resistance-in-series model”。本實驗是利用截流式過濾系統搭配 “resistance-in-series model”，以 3-step 過濾實驗模擬出 MBR 中過濾阻抗之來源。

本研究中將過濾系統之水力阻抗分為三部份，第一為薄膜本身具有之阻抗 (R_m)，第二為薄膜表面濾餅形成之阻抗 (R_c)，此阻抗是可藉由物理清洗方式移除的，因此也稱為可回復性之積垢，第三則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阻抗 (R_f)，此阻抗僅可藉由化學清洗方式所移除，因此也稱為不可回復性之積垢。在本實驗中欲藉由選擇不同孔徑、材質之薄膜或水流剪力，幫助了解 R_m 、 R_c 及 R_f 之相對重要性及其變化。薄膜阻抗分析之實驗步驟方法：

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

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{iw}} \quad (2)$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{fw}} - R_m \quad (3)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (4)$$

J 為薄膜通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$)； ΔP_T 為 TMP (Pa)； μ 為過濾液黏度 (viscosity, Pa s)； R_t 為過濾總阻抗 (m^{-1})； R_m 為薄膜本身的阻抗 (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})； J_{iw} 為乾淨薄膜以 DI 水過濾所得到的穩定通量； J_{fw} 為去除濾餅後薄膜以 DI 水過濾所得到的穩定通量。

Step 1：首先將乾淨薄膜置於過濾系統中，以 DI 水過濾，利用(2)式求得薄膜本身阻抗。

Step 2：求得 R_m 後，將定量之活性污泥注入系統中過濾，等通量穩定後，以(1)式求得 R_f 。

Step 3：將薄膜從系統中取出並以物理方式清洗，在移除表面濾餅後放回系統中，再注入 DI 水過濾，以(3)式求得 R_f 。

最後將所求得之 R_m 、 R_f 、 R_f 值代回(4)式中，便可得知 R_c 之大小。

3.3.9 不同污泥成份之阻抗分析

本研究假定活性污泥之組成包括三部份，分別為溶解物質、膠體物質及懸浮微粒，而薄膜積垢產生之原因則可各別歸咎於此三部份，忽略兩者間之作用。因此活性污泥過濾時所造成之總阻抗，可視為污泥中溶解物質、膠體物質及懸浮微粒所造成阻抗之總和。

活性污泥中溶解及膠體物質之取得是藉由以 4000 rpm，離心 5 分鐘 (4 °C) 所得到之上層液，而溶解物質與膠體物質之區分則是將其再以 0.45 μm 薄膜 (ADVANTEC MFS, A045A047A) 過濾來達成。本研究中可將活性污泥之過濾阻抗分為三部份，第一為溶解性物質吸附於薄膜孔洞中所造成的阻抗 (R_{sol})，第二為膠體物質吸附或沉積於薄膜孔洞及表面所造成的阻抗 (R_{col})，第三則為懸浮微粒沉積於薄膜表面所造成的阻抗 (R_{ss})。此外還可藉由控制系統中不同大小之水流剪力，來幫助了解其對 R_{sol} 、 R_{col} 及 R_{ss} 之影響。一般可將 R_{sol} 、 R_{col} 視為不可逆之積垢，而 R_{ss} 視為可逆之積垢。

不同污泥成份之薄膜積垢分析實驗步驟方法：

$$R_{AS} = R_t - R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{AS}} - R_m \quad (5)$$

$$R_{col} + R_{sol} = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{sup}} - R_m \quad (6)$$

$$R_{sol} = \frac{\Delta P_T}{\mu J_{sol}} - R_m \quad (7)$$

$$R_{AS} = R_{ss} + R_{col} + R_{sol} \quad (8)$$

R_{AS} 為活性污泥造成之總阻抗 (m^{-1})； R_{ss} 為懸浮微粒造成之阻抗 (m^{-1})； R_{col} 為膠體物質造成之阻抗 (m^{-1})； R_{sol} 為溶解物質造成之阻抗； J_{sup} 為乾淨薄膜以 4000 rpm，離心 5 分鐘後之上層液過濾所得到的穩定通量； J_{sol} 為乾淨薄膜以溶解性物質過濾所得到的穩定通量。

Step 1：首先將乾淨薄膜置於過濾系統中，以 DI 水過濾，利用(2)式求得薄膜本身阻抗。

Step 2：求得 R_m 後，將定量之活性污泥注入系統中過濾，等通量穩定後，以(1)式減掉(2)式，相當於(5)式，以求得 R_{AS} 。

Step 3：將以 4000 rpm，離心 5 分鐘得到之污泥上層液用乾淨薄膜過濾，利用(6)式求得溶解及膠體物質造成之阻抗。

Step 4：將上述得到之污泥上層液再以 0.45 μm 薄膜過濾，其濾液以乾淨薄膜過濾，利用(7)式可求得溶解物質造成之阻抗。最後將(6)式減掉(7)式，即可得膠體物質所造成之阻抗。

最後將所求得之 R_{sol} 、 R_{col} 值代回(8)式中，便可得知 R_{ss} 之大小。