

國立交通大學
環境工程研究所
博士論文



厭氧與兼氧微生物薄膜系統開發
Development of Membrane-Coupled
Methanogenic and Facultative Biosystem

研 究 生：游惠宋

指 導 教 授：黃志彬 博士

共同指導教授：鄭幸雄 博士

中華民國 九十五 年 五 月

厭氧與兼氧微生物薄膜系統開發

研究生：游惠宋

指導教授：黃志彬 博士
共同指導教授：鄭幸雄 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘 要

生物處理技術與薄膜分離技術結合之薄膜生物反應器 (Membrane Bio-Reactor, MBR)，是近代生化工程的一種突破性創舉，在廢水處理領域之 MBR 程序，可分成好氧 MBR (aerobic MBR) 與厭氧 MBR (anaerobic MBR) 兩種，好氧 MBR 目前已取得輝煌之實際應用成果，而厭氧 MBR 之實際應用實績，文獻之記載卻非常稀少。應用好氧 MBR 最大之限制在於薄膜積垢阻塞問題，薄膜積垢會減損薄膜通量、增加薄膜操作壓力，除增加操作成本外，也會影響薄膜使用壽命；厭氧 MBR 除薄膜積垢問題之外，還有因厭氧代謝產生之 CO_2 副產物，所衍生碳酸金屬在薄膜表面導致結垢問題，長期以來一直無法克服，是厭氧 MBR 無法有效推廣應用之主要原因。

厭氧生物處理技術體積效率高，可降低空間需求，且因厭氧微生物生化反應不需曝氣，可節省大量能源，但厭氧微生物產率低，不易顆粒化，在無完善截流設備下容易流失，因此在厭氧生物處理槽中不

易累積大量微生物量，使得厭氧生物處理技術無法完全發揮潛在效率，因此，若能將厭氧生物處理技術與薄膜分離技術有效結合，其經濟效益將高於好氧 MBR。但薄膜要成功應用於厭氧生物處理系統，除必須降低薄膜積垢問題，尚須有效克服薄膜表面結垢問題。

本研究開發一種薄膜應用之新技術，利用厭氧微生物與兼氧微生物為薄膜系統之主要功能性細菌，來達到淨化污染物之功能，此系統稱為厭氧與兼氧微生物薄膜系統 (Membrane-Coupled Methanogenic and Facultative Biosystem, MCMFB)，此系統之特性是利用一組薄膜，同時達到厭氧 MBR 與好氧 MBR 之功能，同時 MCMFB 系統中之薄膜，同時具備高的抗積垢與抗結垢特性。在本論文中，包括建構 MCMFB 處理系統、利用批次試驗探討環境轉換對厭氧微生物與兼氧微生物活性之影響、以及利用 MCMFB 組裝設備探討其長期操作穩定性，並於基質中添加 CaCl_2 方式，進行 MCMFB 處理系統之預防結垢功能研究，最後並將此新技術應用來處理偏光版製程實際廢水，探討其實際可利用性。

實驗中以短期環境轉換與長期環境轉換，對厭氧微生物與兼氧微生物活性之影響研究發現，雖然微生物交替處在厭氧與好氧環境中，但對其活性沒有明顯之影響。在以沒有添加 CaCl_2 之葡萄糖與醋酸混

合基質，進行 180 天 MCMFB 長期操作穩定性探討，發現厭氧槽與好氧槽均能穩定維持其功能，薄膜槽之操作 pH 值介於 8.5~9 之間，MCMFB 之薄膜過濾特性以 TMP 與 Flux 表示，發現在長達 150 天之監測中，Flux 由 11 L/m²-hr 提昇至 18 L/m²-hr，在此實驗期間薄膜並未進行任何反洗與清洗操作，但其 TMP 長期維持在 2 ± 1 kPa 之間，顯示 MCMFB 之薄膜具有高的抗積垢特性。

在以添加 CaCl₂ 之葡萄糖與醋酸混合基質，進行 MCMFB 之薄膜預防結垢之功能研究中，將 MCMFB 處理系統之好氧槽分成，曝氣槽與薄膜槽分開之 external membrane system，與曝氣槽與薄膜槽結合在一起之 internal membrane system，進行對比試驗，Ca 離子濃度介於 50-350 mg/L 之間，薄膜操作之 pH 值介於 8.2~8.5，經過 70 小時之操作發現，internal membrane system 薄膜之過濾行為，其 TMP 由 7 kPa 緩慢增加至 20 kPa；Flux 則由 14 L/m²-hr 緩慢下降 11 L/m²-hr；而後薄膜之 TMP 短時間內陡升至 50 kPa，且 Flux 則急速縮減至 4 L/m²-hr，TMP 之擴增如此迅速，主要是因薄膜無機物結垢所造成；相同操作條件下，external membrane system 薄膜之 TMP 隨時間增加，其 TMP 仍維持穩定，但 Flux 有微幅降低之趨勢。internal membrane system 薄膜上之結垢物，經 X-ray 繞射證實為碳酸鈣，MCMFB 處理系統之預防結垢功能研究證明，當廢水具有結垢潛能時，MCMFB 處

理系統採用曝氣槽與薄膜槽分開，可有效防止薄膜表面結垢發生。

最後 MCMFB 處理系統以偏光版製程實際廢水，進行長期試驗，以驗證其應用可行性，此廢水鈣鎂離子濃度低，無薄膜結垢問題，在 140 天之長期操作下，MCMFB 處理系統證實之厭氧槽具備高度性能穩定性作用，針對偏光版製程實際廢水，厭氧槽之單位體積去除量可穩定達到 $5.0 \text{ kg COD/m}^3\text{-day}$ ，此體積效率為一般傳統喜氣生物處理法之 4~5 倍，薄膜之操作 pH 均維持在 8.0~8.5 之間，在 130 天之監測中，薄膜之 Flux 則 $1 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ 提昇至 $5.0 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ 操作，而薄膜之 TMP 可長期穩定維持在 15~20 kPa 之間，再次證明此 MCMFB 處理系統之薄膜具抗積垢性。

Development of Membrane-Coupled Methanogenic and Facultative Biosystem

Student: Hueysong YOU

Advisor: Chihpin Huang
Co- Advisor: Hsinghsuong Cheng

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Membrane bio-reactor (MBR), combining biological treatment with membrane separation, has recently become an innovative biochemical technology for wastewater treatment. MBR can be grouped into anaerobic and aerobic MBR depending upon the type of the bacteria. Many successful applications of aerobic MBR have been documented. Anaerobic MBR, on the other hand, has rarely been mentioned in the literature. The most limiting factor in operating aerobic MBR is the membrane fouling, which reduces the membrane flux and increases the TMP resulting in increased operation cost and shortened membrane life. As for anaerobic MBR, scaling is one additional problem besides fouling due to the formation of CO₂ which forms the scales of metal carbonates on the membrane surface. This is the main reason that anaerobic MBR is seldom practiced.

Anaerobic biological treatment requires less space because of the high volumetric treatment capacity and low in energy consumption. However, because the production of anaerobic biomass is substantially slow, the granule is difficult to form resulting in biomass loss. The MBR technology can effectively retain the biomass in the reactor and greatly enhance the biological treatment. The only problems left are the fouling and the scaling.

In this study, the Membrane-Coupled Methanogenic and Facultative Biosystem (MCMFB) was invented, in which both anaerobic and

facultative microorganisms were used. In this system, only one membrane module was utilized to serve both the anaerobic and aerobic bioreactors. The effects of environmental parameters on microbial activities and the stability of long-term operation due to potential fouling and scaling were evaluated. The feasibility of the system was evaluated by applying on the wastewater from a polarizer plant.

After 180 days of operation, the system appeared stable and the activities of the microorganisms remained unaffected although they were alternated between anaerobic and aerobic conditions. The flux rose from 11 to 18 L/m²-hr and the TMP remained 2 ± 1 kPa, indicating that the MCMFB was highly resistant to fouling.

Calcium chloride was added in the substrate to test the response of MCMFB to scaling. Both external and internal membrane systems were tested. It was discovered that by using the external membrane system the inorganic scaling on membrane surface was reduced substantially. X-ray diffraction (XRD) identified calcium carbonate as the scale on the membrane of the internal membrane system. Therefore, the aeration tank and the membrane tank of the MCMFB system must be separated if the wastewater is of risk of scaling.

The wastewater from polarizer process contains low concentrations of calcium and magnesium. After 140 days of operation, the MCMFB system remained stable, of which the volumetric removal capacity of the anaerobic tank was maintained around 5.0 kg COD/m³-day which was four to five times that of aerobic biological treatment. The flux was between 1 to 5.0 L/m²-hr and the TMP was between 15 and 20 kPa. The result proved that the MCMFB could effectively prevent membrane fouling.

目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	V
目 錄.....	VII
圖 目 錄.....	IX
表 目 錄.....	XI
第一章 前 言.....	1
第二章 文獻回顧及系統建構.....	5
2.1 薄膜生物處理系統.....	5
2.2 薄膜生物反應槽之形式.....	7
2.3 薄膜積垢之影響因素.....	11
2.3.1 微生物特性.....	13
2.3.2 胞外高分子物質.....	15
2.4 薄膜積垢之防止技術.....	18
2.5 厭氧與兼氧微生物薄膜系統.....	21
2.5.1 厭氧生物處理系統與好氧生物處理系統之比較.....	21
2.5.2 薄膜結垢現象與其預防方法.....	22
2.5.3 建構厭氧與兼氧微生物薄膜系統.....	26
第三章 研究方法.....	30
3.1 材料與分析方法.....	30
3.1.1 材料.....	30
3.1.2 物理化學參數之分析方法.....	30
3.1.3 一般性水質參數分析.....	31
3.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統研究方法.....	31
3.2.1 厭氧與兼氧微生物薄膜系統組裝單元.....	31
3.2.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元.....	34
3.3 結垢預防與過濾特性試驗.....	36
3.3.1 厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗組裝單元.....	36

3.3.2	物理化學清洗設備.....	39
3.3.3	薄膜與薄膜模組.....	41
3.4	光電製程廢水厭氧薄膜生物處理可行性研究方法.....	43
3.5	生物系統之營養源.....	46
第四章	厭氧與兼氧微生物薄膜系統之開發.....	47
4.1	環境轉換對厭氧微生物活性之影響.....	47
4.2	厭氧與兼氧微生物薄膜系統功能長期穩定性測試.....	51
4.3	厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝功能測試.....	57
4.4	厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化.....	62
第五章	厭氧與兼氧微生物薄膜系統結晶預防研究.....	68
5.1	薄膜配置方式對防止結垢之影響.....	70
5.2	薄膜表面特性分析.....	74
5.3	物理化學清洗試驗.....	78
第六章	光電製程廢水厭氧薄膜生物處理可行性研究.....	82
6.1	偏光版製程廢水厭氧分解特性評估.....	83
6.2	厭氧與兼氧微生物薄膜系統之厭氧處理性能評估.....	85
6.3	厭氧與兼氧微生物薄膜系統之兼氧槽處理性能評估.....	91
6.4	厭氧與兼氧微生物薄膜系統污泥濃度分析.....	94
6.5	厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化.....	96
第七章	結論與建議.....	98
7.1	結論.....	98
7.2	建議.....	99
	參考文獻.....	101

圖 目 錄

圖 1-1	本文之研究架構與步驟.....	4
圖 2-1	碳酸系統在不同 pH 值下各物種之百分組成.....	25
圖 2-2	厭氧與兼氧微生物薄膜系統之流程概念.....	29
圖 3-1	厭氧與兼氧微生物薄膜系統組裝單元.....	33
圖 3-2	厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元.....	35
圖 3-3	厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗組裝單元.....	38
圖 3-4	薄膜物理與化學清洗組裝單元.....	40
圖 3-5	厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗使用之薄膜模組.....	42
圖 3-6	厭氧-好氧薄膜生物處理系統 (上) 單元流程 (下) 薄膜試驗 模組.....	44
圖 4-1	厭氧微生物於好氧與厭氧環境中 ORP 之變化.....	49
圖 4-2	曝氣時間對甲烷菌活性之影響.....	50
圖 4-3	厭氧與兼氧微生物薄膜系統各單元 COD 隨操作時間之變化	52
圖 4-4	厭氧與兼氧微生物薄膜系統 pH/ORP/DO 隨操作時間之變化	55
圖 4-5	厭氧槽與兼氧槽污泥環境轉換後對 COD 殘餘與甲烷產量之變 化.....	56
圖 4-6	曝氣槽中之顆粒化污泥 (a) 原始厭氧顆粒化污泥 (b) 曝氣	

38 天後之顆粒化污泥	59
圖 4-7 碳酸鈣顆粒與微生物顆粒在不同 pH 值下界達電位之變化...	60
圖 4-8 兼氧槽中顆粒污泥於不同操作時間下無機灰份含量之變化..	61
圖 4-9 厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化	63
圖 5-1 不同進料 Ca 濃度下薄膜透過液之 Ca 濃度變化.....	72
圖 5-2 兩種 MBR 系統在不同操作時間下薄膜通量與 TMP 之變化 (a) internal membrane system, (b) external membrane system.....	73
圖 5-3 不同 MBR 之薄膜模組表面成分分析	76
圖 5-4 Internal membrane system 薄膜表面之 x-ray Diffraction 分析圖 譜.....	77
圖 5-5 Internal membrane system 之薄膜物理化學清洗期間 TMP 與 Flux 之變化情形	80
圖 6-1 偏光版製程廢水不同濃度下厭氧批次分解產氣之變化.....	84
圖 6-2 厭氧處理槽進出流水 COD 隨操作時間之變化	86
圖 6-3 厭氧處理槽進流水 COD 濃度與去除率之關係	89
圖 6-4 厭氧處理槽體積負荷與與去除率之關係.....	90
圖 6-5 兼氧槽進出流水 COD 隨操作時間之變化	93
圖 6-6 厭氧反應槽不同高度與喜氣槽污泥濃度之變化 (n=21)	95
圖 6-7 長期操作下薄膜之 TMP 與 Flux 之變化	97

表 目 錄

表 3-1 偏光版製程高濃度廢水水質特性.....45

表 5-1 不同 MBR 系統各種因子造成之通量削減率.....81



第一章 前言

將生物處理技術與薄膜分離技術結合之薄膜生物反應器（membrane bioreactor, MBR），是傳統生化工程的一種突破性創舉，在廢水生物處理領域，MBR程序分成好氧MBR（aerobic MBR）與厭氧MBR（anaerobic MBR）兩種，好氧MBR已取得輝煌之實際應用成果，根據Yang *et al* (2006)之報告指出，全世界已超過2,200座好氧MBR在操作運轉中。

厭氧微生物之生化反應與好氧微生物之生化反應相較，具有以下各項優點（Speece, 1996）：

1. 體積效率高，節省空間
2. 污泥產率低，降低污泥處理與處置成本
3. 不需曝氣，節省動力成本
4. 產生甲烷，具能源回收效益

雖然厭氧微生物具備污泥產率低之優點，但在工程應用上卻必須設計複雜之三相分離，有效將微生物截留於厭氧系統中，才能確保厭氧系統之高體積效率，因此若能有效的將厭氧微生物處理技術與薄膜分離技術結合，將擴大MBR之技術效益。以MBR之發展歷史而言，好氧

MBR與厭氧MBR之研究，幾乎同時起步於1970年代(Stephenson *et al.*, 2000) ，但在經過近30年之研究發展後，目前文獻報導之實廠厭氧MBR實績卻非常有限 (Stephenson *et al.*, 2000) ；其主要原因在於厭氧MBR除了存在有機物積垢 (organic fouling) 問題外，還有薄膜表面因無機物造成之無機物結垢 (inorganic scaling) 問題 (Choo and Lee 1996a; Choo *et al.*, 2000) ，一直無法有效控制，是導致厭氧MBR無法有效推廣應用之主因之一。

目前文獻記載厭氧MBR之研究，均是將厭氧槽直接與薄膜結合，雖然型式上可區分為沈浸式 (submerged) 厭氧MBR (Wen *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2001) 與外掛式 (sidestream) 厭氧MBR (Elmaleh and Abdelmoumni, 1998; Fuchs *et al.*, 2003) ，從實際應用之角度觀察，此種方式之厭氧MBR缺乏實用價值，因為除非此種厭氧MBR之出流水直接達到可回收之目標或達到排放標準，否則在厭氧MBR之後均需串接後續處理單元，若後續之處理單元採用好氧MBR，將因為一套程序使用兩組薄膜，使得MBR成本更難被接受；若後續之處理單元採用其他傳統程序，則薄膜出水無顆粒 (particle free) 之特性將被破壞，而降低回收之可能性，因此針對薄膜在厭氧處理技術之應用，必須建立新的使用邏輯。

本文之目的即在應用新的邏輯觀念，建構一種新型態之厭氧與兼氧微

生物薄膜處理系統 (membrane-coupled methanogenic and facultative biosystem, MCMFB)，此厭氧與兼氧微生物薄膜系統應用一組薄膜，同時兼具厭氧MBR與好氧MBR之功能，使其薄膜出水與單獨使用好氧MBR一致，同時使系統中之薄膜具備抗積垢與抗結垢之雙重特性，增加薄膜在厭氧處理系統之應用性。

本文之研究架構與步驟如圖 1-1所示，整體分成理論基礎發展與系統建構、實驗驗證與實用可行性評估三個部份，並根據各項研究結果分章撰寫，各章節主要內容如下：

第一章為前言主要論述本之研究主題與其重要性；第二章為回顧影響MBR系統之相關因子相關文獻，並歸納厭氧MBR無法廣泛應用之因素，並依文獻整理結果，建構厭氧與兼氧微生物薄膜系統之理論基礎；第三章為研究方法，詳細說明本論文使用之材料與設備；第四章為厭氧與兼氧微生物薄膜系統研究，探討厭氧與兼氧微生物薄膜系統之微生物特性與生物膠凝作用；第五章為厭氧與兼氧微生物薄膜系統結垢預防與過濾特性分析，深入探討薄膜結垢之預防策略與結垢薄膜之物理化學清洗特性；第六章為厭氧與兼氧微生物薄膜系統應用於光電廢水之處理可行性評估，並採用國內偏光版製程高濃度廢水，進行實際廢水厭氧與兼氧微生物薄膜系統可行性評估。

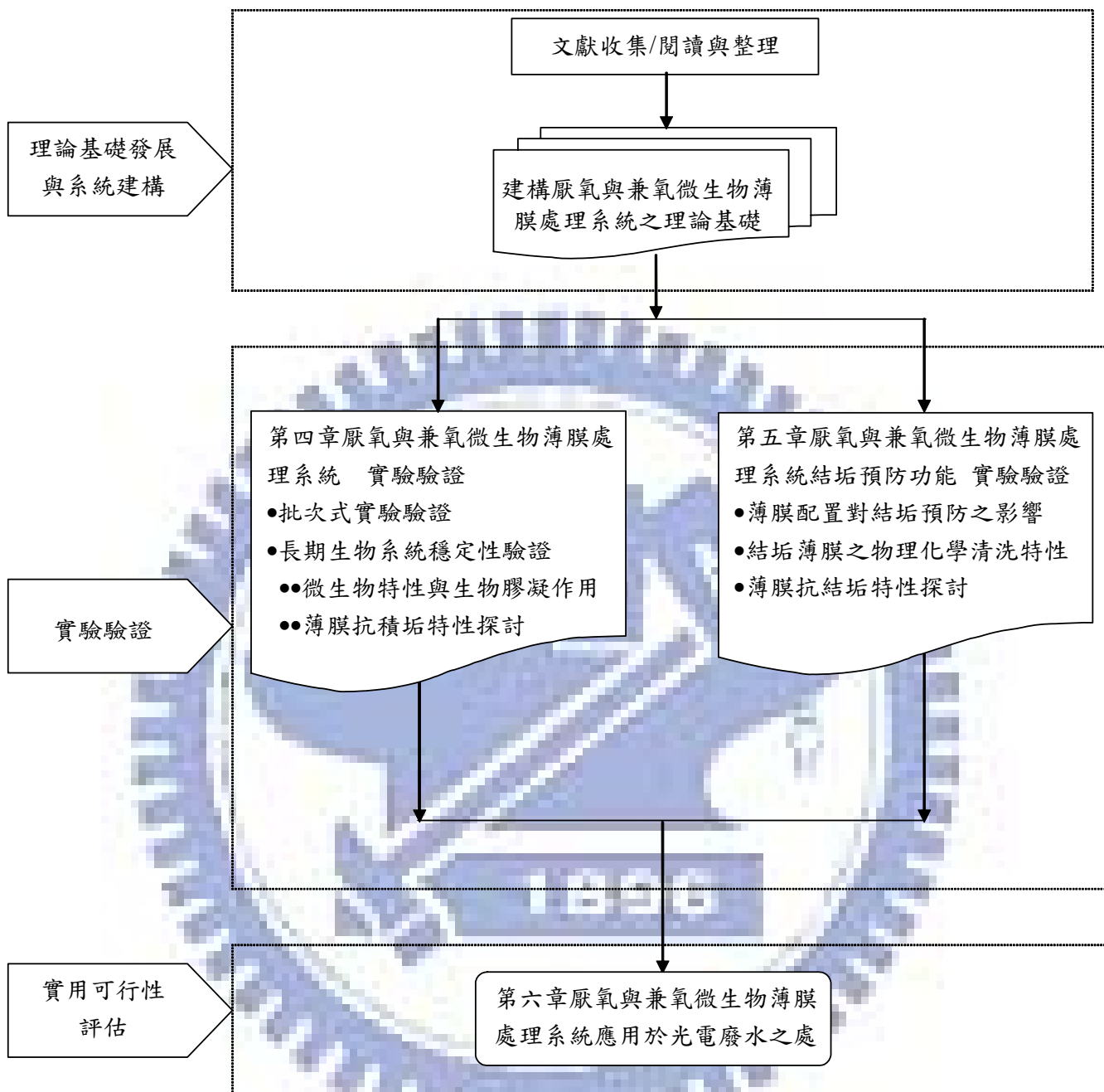


圖 1-1 本文之研究架構與步驟

第二章 文獻回顧及系統建構

2.1 薄膜生物處理系統

都市污水與工業廢水通常利用微生物分解有機污染物，最常使用之方法即為活性污泥程序，活性污泥程序不但需要大的曝氣體積、沈澱池外，同時會產生大量的生物污泥，且活性污泥程序常遭遇污泥膨化（bulking）與泡沫問題。MBR已發展成傳統活性污泥之替代技術。MBR技術之優點已有深入探討，其優點包括（Stephenson *et al.* 2000, Sutton, 2003）：

1. 體積效率較傳統活性污泥法高，節省空間
2. 良好之出水品質
3. 生物系統穩定性高
4. 可處理難分解有機物
5. 易於控制 SRT
6. 較短之起動時間
7. 操作維護人力低
8. 自動化操作程度高

除此之外，MBR亦能提昇氨氮之硝化（nitrification）作用（Fan *et al.* 1996; Kishino *et al.* 1996; Nah *et al.* 2000），且MBR能完全截留微生物

在處理槽中，因此MBR能提供更好的處理水水質（Cote *et al.*, 1998, Jefferson *et al.*, 2000），並可操作較長之SRT（sludge retention times），而可防止低污泥增殖率微生物，如硝化菌與能分解複雜有機物之微生物因水力沖刷（washout）而離開反應槽，因此MBR在較短之HRT下，能提升硝化作用與複雜有機物之去除效率（Muller *et al.*, 1995）。MBR系統為提供生物處理單元短HRT又能維持較長SRT之有效工具，較長SRT有助於提昇生物系統之穩定性，而較短之HRT可以節省反應槽體積，降低初設成本（Hutter *et al.*, 2000）。但由於MBR之過濾特性，會將無機顆粒累積於反應槽中，在長SRT操作條件下，將降低生物活性（Seung and Krishna, 2003）。

縱然MBR有諸多優點，但MBR在廣泛應用上，仍面臨薄膜積垢（membrane fouling）而影響其效率問題（Kim *et al.* 2001）。薄膜積垢導致通量衰減（flux decline）、清洗頻率增加與縮短使用壽命，而增加成本，薄膜積垢主要導因於薄膜與微生物混合液之組成份間的交互作用所造成，其形成原因複雜，因此大部分MBR之研究均聚焦在薄膜積垢的控制上（Chang and Lee 1998; Tardieu *et al.* 1998; Wisniewsky and Grasmick 1998; Defrance and Jaffrin 1999）。

2.2 薄膜生物反應槽之形式

目前薄膜生物反應槽使用之薄膜以微過濾膜與超過濾膜為主 (Sutton, 2003)，MBR依反應槽與薄膜之配置型式可分成兩種，第一種稱為沈浸式MBR (submerged MBR)，薄膜置於反應槽中，以抽真空方式出水 (Chiemchaisri *et al.*, 1993; Yamamoto *et al.*, 1989)；沈浸式MBR近來已朝簡單化與降低能源消耗方向發展，但因使用低透膜壓力 (transmembrane pressure, TMP)，故其通量較低，且若MLSS濃度太高，易導致嚴重之積垢問題 (Seung and Krishna, 2003)。第二種稱為外掛式MBR (sidestream MBR)，薄膜置於反應槽外，依靠迴流泵浦將微生物混合液抽送至薄膜模組，對薄膜而言，外掛式MBR是一個正壓系統，微生物混合液在迴流泵浦抽送過程，於薄膜表面形成很高之掃流速度 (cross flow velocity, CFV) (Urbain *et al.*, 1996; Trouve *et al.*, 1994)，雖然迴流泵浦需要較高之操作動力，但相對外掛式MBR可維持較高之通量。外掛式MBR需有高的液相掃流速度 (典型為3-5 m/sec) 與較高的操作壓力 (典型為280-400 kPa)，相對於外掛式MBR而言，沈浸式MBR之操作壓力低與較低之橫流速度，沈浸式MBR典型之操作壓力為28-56 kPa (Sutton, 2003)，外掛式MBR由於迴流泵浦剪力的關係，致使生物膠羽破碎成更細顆粒，這些顆粒更易於沈積

在薄膜表面成為更緊密之餅層，致使過膜阻力增加（Choo and Lee, 1998）。在掃流過濾（cross-flow filtration）中，迴流泵浦提昇剪力（shear force），導致生物膠羽破碎，而產生細小膠體與細胞，而形成緻密之餅層於薄膜表面（Wisniewski and Grasmick, 1998; Kim *et al.*, 2001）。根據Wisniewski *et al.* (2000)的實驗顯示，膠羽破碎後所形成之顆粒，其主要粒徑在2 μm 左右；一般在沈浸式MBR，膠羽大小介於20~40 μm 之間，大於外掛式MBR顆粒粒徑7-8 μm （Zhang *et al.*, 1997）。Chang *et al.* (2001b)指出膠羽破碎後，膠羽內部之EPS裸露，並增加水中SMP濃度，導致嚴重積垢問題。

MBR依其微生物功能可分為好氧MBR與厭氧MBR，好氧MBR是結合薄膜過濾與好氧生物反應槽，大部分好氧MBR應用於都市污水處理均屬沈浸式，在工業廢水之應用上，則較常用外掛式（Benitez *et al.*, 1995）。曝氣系統是好氧MBR非常重要之設計技術（Gander *et al.*, 2000），生物反應槽之高度與好氧MBR之橫流速度與氧傳效率有關（Kishino *et al.*, 1996）。好氧MBR之操作成本高於傳統活性污泥法，對外掛式MBR而言，20~50 %之動力用於曝氣，其餘用於迴流泵浦，而在沈浸式MBR系統中，大部分用於曝氣操作。

厭氧MBR結合薄膜過濾與厭氧生物反應槽，厭氧MBR之優點在於省能源，並可回收能源與低污泥產率。大部分厭氧MBR屬於外掛式

MBR，主要應用於高濃度之工業廢水（Nagano *et al.* 1992; Anderson *et al.* 1996; Choo and Lee 1998; Fakhrularzi and Noor 1999; Ince *et al.* 2000; Lee *et al.* 2001），如酒精蒸餾工業廢水（Choo and Lee, 1996）與啤酒廢水（Strohwald *et al.*, 1992）。Seung and Krishna（2003）利用MF（microfiltration）組成的外掛式好氧MBR與厭氧MBR，以都市廢水初沈池之出流水進行平行試驗，他們實驗結果顯示，兩系統在相同操作條件下，溶解性COD之去除功能相同，但好氧MBR之薄膜表面顆粒沈積率（solid deposition rate）高於厭氧MBR。

因為厭氧微生物之增殖率低於好氧微生物，因此厭氧系統必須保有一個較長之SRT，以滿足厭氧微生物之較低的增殖率（Lettinga, 1995），因此將微生物有效截留於系統中，是厭氧技術最重要之觀念，而薄膜過濾可有效截留微生物，能促進厭氧處理系統之功能（Anderson *et al.*, 1986b; Nagano *et al.*, 1992）；由於厭氧微生物之可擴散性與絲狀特性（diffusible and filamentous nature）（Elmaleh and Abdelmoumimi 1998），因此厭氧MBR比好氧MBR更能展現薄膜過濾之優點。

Fuchs *et al.*（2003）指出因為厭氧MBR對微生物之良好截留效果，致使植種與增殖之微生物可完全保留於厭氧系統中，且微生物不需顆粒化，使得厭氧MBR得以縮短厭氧系統之起動時間，實驗顯示厭氧MBR可以提昇COD之去除功能，並能快速穩定的提昇體積負荷，並在厭氧

MBR超負荷之後，可以快速恢復穩定的功能。Fuchs *et al.* (2003) 更指出厭氧MBR適用於處理含多量生物分解速度緩慢的顆粒之複雜廢水。

許多研究結果顯示，薄膜特性已被認為是造成厭氧MBR薄膜積垢的主要原因之一 (Imasaka *et al.*, 1989)，在厭氧MBR系統中，除有機性積垢物之外，無機性沈積物亦是一種積垢物，尤其是如磷酸銨鎂 (struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (Choo and Lee, 1996a)。一般而言，厭氧MBR具有比好氧MBR高之薄膜阻力，主要原因是厭氧MBR有較高的體積負荷、較多之微細膠體與無機沈澱物 (Chang *et al.* 2002)。Harada *et al.* (1994) 發現厭氧MBR會累積溶解性物質，而造成薄膜積垢。好氧MBR之積垢物主要來自於胞外高分子物質 (extracellular polymeric substances, EPS) 和其他微生物產物，厭氧系統之積垢會因無機結垢物 (scalants)，如磷酸銨鎂而增加 (Choo and Lee 1996a)。在厭氧MBR處理高濃度工業廢水之操作中，發現無機沈澱物與生物膠體是薄膜積垢之主要因素，厭氧MBR在處理含鎂廢水時，很容易形成磷酸銨鎂沈澱物而沈積在薄膜表面，更加強化生物固體物所形成餅層之強度，造成更嚴重的積垢問題，在厭氧代謝過程，水中粒徑 0.5–10 μm 之膠體比生物膠羽與溶解性有機物更容易形成餅層阻力 (cake layer resistance) (Choo and Lee, 1996a,b)。

無機沈澱物與膠體已知是厭氧MBR最主要之積垢物質，Choo *et al.*

(2000) 使用高分子有機膜與陶瓷無機膜厭氧MBR，探討多種控制薄膜積垢的方法，他們實驗結果證實，以酸性廢水反餉經過薄膜模組，於薄膜孔洞周圍形成酸性環境，可抑制磷酸銨鎂產生，沸石與透析 (dialysis/zeolite) 結合的生物反應槽，可減緩磷酸銨鎂產生，其效果陶瓷無機膜優於高分子有機膜；而在添加粉末活性碳 (PAC) 於生物處理槽中，可控制有機物與膠體於高分子有機膜表面沈積，透過PAC對溶解性有機物之吸附或 (與) 對膠體物質之混凝作用，而減低餅層阻力。經由聚丙烯 (polypropylene, PP) 表面改質，使其表面更具親水性，亦可降低薄膜積垢現象。Aquino and Stuckey (2004) 指出厭氧系統出流水之COD有82~98 %是由SMP所造成，當有毒性物質存在時，SMP濃度會提高。

2.3 薄膜積垢之影響因素

Bowen *et al.* (1995) 對薄膜積垢過程分成連續四個步驟：(1) 小孔徑阻塞，(2) 大孔徑內層表面覆蓋，(3) 大孔徑阻塞，(4) 餅層形成。而MBR中薄膜積垢主要歸因於微生物與薄膜表面之物理化學交互反應，微生物混合液包括基質之組成、細胞、細胞碎片 (cell debris)、微生物代謝物 (microbial metabolites) 如EPS，此生物混合

液性質受廢水組成份與MBR操作條件影響 (Chang *et al.*, 2002)。

薄膜與生物混合液接觸，若由生物固體沈積於薄膜表面成為餅層 (cake layer)，而造成通量衰減，由於餅層只要有適當之物理刷洗 (sparging)，即可由薄膜表面移除，稱為可逆性積垢 (reversible fouling)，另外，有機物吸附於薄膜孔洞所引起之內部積垢 (internal fouling) 和孔洞阻塞 (pore blocking)，一般之物理刷洗不容易移除，則稱為不可逆積垢 (irreversible)，不可逆積垢必須靠化學清洗才能移除 (Chang *et al.*, 2002)。導致薄膜積垢之原因通常包括：孔洞阻塞、濃度極化 (concentration polarization) 與餅層形成 (cake formation) 三種 (Bai and Leow, 2002a; Bai and Leow, 2002b)，對MF而言，因其孔洞直徑較大之故，濃度極化效應可以忽略 (Bai and Leow, 2002a)，Lim and Bai (2003) 進行MF所組成之MBR試驗發現，薄膜積垢之主要型式是初期的孔洞阻塞及接續之餅層形成。

有關薄膜積垢問題雖然很難建立一個通則，但薄膜積垢的特性與程度深受微生物特性 (biomass characteristics)、薄膜特性 (membrane characteristics) 與操作條件的影響 (operating conditions) (Chang *et al.*, 2002)；其中微生物特性包括MLSS、EPS、膠羽結構 (Floc structure)、膠羽大小 (Floc size) 與溶解性有機物 (Dissolved matter)；薄膜特性包括形狀 (Configuration)、疏水性 (Hydrophobicity)、孔隙率

(Porosity) 與孔洞大小 (Pore size)；操作條件包括操作方式，掃流速度、曝氣方式與大小、HRT/SRT 與過膜壓力 (TMP)。

2.3.1 微生物特性

Bai and Leow (2001, 2002a) 指出顆粒粒徑大小會影響薄膜積垢問題，顆粒粒徑小引起薄膜積垢較為嚴重，當顆粒粒徑接近或小於薄膜孔洞尺寸時，可能經由內部或外部孔洞阻塞機制引起薄膜積垢，另有學者認為較小顆粒粒徑於薄膜表面形成的餅層，也會產生較高之過濾阻力 (Muller *et al.*, 1995; Kuberkar and Davis, 2000; Defrance *et al.*, 2000; Chang *et al.*, 2002)。從傳統之餅層形成理論 (conventional cake filtration theory)，MLSS 濃度直接關係到餅層阻力 (cake layer resistance) (Shimizu *et al.* 1993; Chang *et al.* 2001a)。已有許多學者提出 MLSS 濃度對薄膜積垢的影響，Fane *et al.* (1981) 之報告指出薄膜阻力與 MLSS 呈線性正比關係，Yamamoto *et al.* (1989) 也指出沈浸式 MBR 之 MLSS 濃度超過 40000 mg/L 後，通量會急速下降；而 Lubbecke *et al.* (1995) 的實驗顯示，MLSS 濃度在 30,000 mg/L 以下，與薄膜不可逆積垢無明顯之直接關係，而其黏度 (viscosity) 與溶解性有機物對積垢之衝擊較顯著。

微生物之特性與其生長環境有關，微生物之 SRT 長短，會改變污泥組成，直接影響污泥產量與微生物系統之功能 (Urbain *et al.* 1998; Bouhabila *et al.* 2001)，SRT 改變最明顯之影響在於 MLSS 濃度，Xing *et al.* (2000) 的實驗，將 SRT 從 5 天提升至 30 天，則 MLSS 由 2.5 g/L 提高至 15 g/L；已有實驗證實延長 SRT 會微量降低 EPS 濃度 (Chang *et al.*, 1998) 與顆粒之平均粒徑 (Huang, 2001)。Bouhabila *et al.* (1998) 認為延長 SRT 會增加 MLSS 濃度而減低積垢速率 (fouling rates)，但 Ueda *et al.* (1996) 指出 MLSS 濃度高，混合液之黏度增加，將導致嚴重積垢。因此，SRT 對薄膜積垢之直接影響尚未清楚釐清，HRT 與 SRT 很難被考慮成造成薄膜積垢之直接影響因子。

一般情況下，MBR 被操作在短 HRT、長 SRT 與高 MLSS 濃度，不同操作條件下，會影響微生物混合液之組成，Defrance *et al.* (2000) 將微生物混合液分離成懸浮固體物 (SS)、膠體 (colloids) 與溶解性有機物 (solutes) 三部分，分別探討個別成分對薄膜積垢之影響，研究結果顯示，此懸浮固體物、膠體與溶解性有機物對積垢之貢獻度分別為 65、30 與 5%；而 Bouhabila *et al.* (2001) 進行相同研究後得到三種成分對積垢之貢獻度卻分別為 25、50 與 26%；Wisniewski and Grasmick (1998) 將活性污泥混合液分成可沈

降顆粒($>100\ \mu\text{m}$)、不可沈降顆粒($0.05\text{-}100\ \mu\text{m}$)與溶解物質($<0.05\ \mu\text{m}$)，以此三種粒徑進行試驗，結果發現 52 %之阻力來自於溶解物質。Chang *et al.* (1999) 指出薄膜表面餅層阻力之主要影響因素為膠羽之形狀、大小與餅層之孔隙率，而造成薄膜積垢之傾向，膨化污泥 (bulking sludge) 高於微細污泥 (pinpoint sludge) 高於正常污泥 (normal sludge)；薄膜阻力主要由餅層阻力構成，積垢阻力 (fouling resistance) 幾可忽略。

2.3.2 胞外高分子物質

EPS 是微生物細胞所產生之高分子量帶黏性之分泌物，扮演活性污泥膠羽結構形成之主要角色 (Sanin and Vesilind 2000; Liao *et al.* 2001)，EPS 是一種非常複雜的高分子聚合物質，包含多醣體 (polysaccharides)、蛋白質、脂質 (lipids) 與核酸 (nucleic acids) (Frølund *et al.*, 1996; Bura *et al.* 1998; Mikkelsen and Keiding, 2002; Sponza, 2002)。許多學者致力於薄膜生物積垢前，微生物附著與生物膜形成機制研究，微生物分泌產生之 EPS 被認為在微生物附著與生物膜形成機制中扮演重要角色 (Geesay *et al.*, 1992)，近來許多 MBR 之研究已經認同 EPS 是造成積垢之最重要生物因子，有許多研究針對不同生理狀況之活性污泥系統，檢測其 EPS 濃

度，企圖量化 EPS 濃度與薄膜積垢之關係（Nagaoka, et al., 1996, 1998; Chang and Lee, 1998），Chang and Lee（1998）發現薄膜積垢與 EPS 濃度存在線性關係。薄膜之生物積垢可能始於個別細菌細胞沈積於薄膜表面，而後增殖形成生物膜；Ridgeway and Flemming（1996）認為，對一個以 MF 構成之 MBR 而言，可能在薄膜表面或孔洞中形成生物膜（biofilm）而導致薄膜積垢。

EPS 被認為有助於生物膠凝作用（bioflocculation）與促進微生物於薄膜表面之附著作用，並藉由交聯（cross-linking）與穩定化（stabilizing）作用，防止生物膜剝落（Characklis, 1990），雖然活性污泥之混合液包含膠羽細胞、EPS 與溶解性有機物，但 Chang and Lee（1998）認為 EPS 是薄膜積垢之主要貢獻者。Choo *et al.*（2000）引述 Shimizu *et al.*（1989）所進行陶瓷微過濾薄膜之厭氧 MBR 研究指出，帶負電荷薄膜之通量，比不帶電或帶正電荷之薄膜高，其主因為帶負電荷薄膜與積垢物（foulant）間有較強之電荷斥力（electrostatic repulsion）可提昇薄膜之通量。

Noguera *et al.*（1994）與 Barker and Stuckey（2001）之研究指出，在廢水生物處理系統中，微生物並未將有機物完全用完，而是會產生溶解性細胞產物（soluble microbial products, SMP），此處之 SMP 代表溶於水中之 EPS，Aquino and Stuckey（2004）之研

究指出 SMP 之組成份中，蛋白質與醣類總量低於 50 %，但許多成分仍然未知。Namkung and Rittmann (1986) 將 SMP 依其產生方式分成兩類，一類為與基質代謝有關之產物 (utilization associated products, UAP) 及另一類與細胞裂解有關之產物 (biomass associated products, BAP)。Callander and Barford (1983) 之研究顯示，SMP 具有螯合特性，其典型之螯合官能基為羧基 (carboxylates)、羥基 (hydroxyls)、氨基 (amines)、硫基 (sulfhydryls, -SH) 與酚基 (phenols)，可當成配位基 (ligands) 與重金屬錯合。SMP 之產生量與基質之種類有關，Kuo *et al.* (1996) 發現以葡萄糖為基質之好氧系統，SMP 產生量為基質量之 2.7~3.5 %，其研究亦發現，厭氧系統之 SMP 產生量低於好氧系統，厭氧系統之 SMP 產生量為基質量的 0.2~2.5 %；而 Boero *et al.* (1991) 以酚為基質之好氧系統，其 SMP 產生量為基質量之 11.0-18.4 %；Barker and Stuckey (2001) 之厭氧實驗發現 2~9 % 之進流 COD 轉換成 UAP，而小於 1 % 之微生物量轉換成 BAP。Kuo and Parkin (1996) 之研究結果指出，厭氧系統中 SMP 分子量大於 10,000 且 SMP 濃度隨 SRT 增加而增加。

2.4 薄膜積垢之防止技術

如何防止薄膜積垢一直是薄膜發展上最重要的課題，克服薄膜積垢常用的幾種策略包括：

1. 提供薄膜表面剪力強度 (shear stress) 以降低薄膜表面之水力邊界層 (hydrodynamic boundary layer) 的厚度 (Gander *et al.*, 2000) ；
2. 規律性之薄膜清洗 (物理與化學清洗) (Chiemchaisri *et al.* 1992; Baker and Dudley 1998; Scott *et al.* 1998; Cicek *et al.* 1998; Tardieu *et al.* 1998; Kang *et al.*, 2002) ；
3. 利用透液反餉 (permeate backfeeding) (Bouhabila *et al.* 2001; Kang *et al.* 2002; Lim and Bai, 2003) ；
4. 沈浸式MBR採間斷式出水 (Yeom *et al.*, 1999) ；
5. 發展薄膜新材質 (Brink *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 2002) ；
6. 薄膜膜組之更新設計 (Bai and Leow, 2001,2002a) ；
7. 改良飼水方法 (Yamamoto *et al.*, 1989; Chiemchaisri *et al.*, 1992) ；
8. 結合多種清洗方式 (Ma *et al.*, 2000; Parameshwaran *et al.*,

2001) ；

9. 結合不同之策略 (Chiemchaisri *et al.*, 1992) 。

薄膜清洗 (Membrane cleaning) 包含間歇式物理清洗 (通常採用反沖洗, backwashing) 與週期性化學清洗, 化學性清洗目標是完全恢復薄膜之通量, 但會產生有毒或污染之廢水, 因為化學清洗劑可能包含鹼、酸、清潔劑與氧化劑如次氯酸 (Baker and Dudley 1998; Cicek *et al.* 1998b; Tardieu *et al.* 1998) 。實務上中空纖維膜之沈浸式MBR常用週期性反沖洗 (backflush) 薄膜, 如利用泵浦反打透過液 (permeate) 回中空纖維膜, 以去除薄膜之積垢 (Bouhabila *et al.* 2001) , 此種方法之功效與積垢之機制有關, 假如孔洞阻塞與餅層强度高, 可能會失效, 而無機性沈積物於薄膜表面或孔洞中 (如碳酸鈣、磷酸銨鎂) 此種反沖洗方法無效。當薄膜化學清洗時, EPS扮演擴散阻隔 (diffusion barrier) 作用, 阻止清洗藥劑接觸薄膜表面與孔洞 (Geesay *et al.*, 1992), 消毒劑 (Characklis, 1990) 與其他化學藥劑 (Lim and Bai, 2003) 已被用於清洗薄膜, 與預防薄膜積垢, 有些時候化學清洗結合物理方法, 如液體或氣體反沖洗使用, 以提高薄膜通量之回收率 (Chiemchaisri *et al.* 1992; Scott *et al.* 1998; Choo and Stensel 2000) 。

Kang *et al.* (2002) 曾利用有機薄膜 (hydrophobic polypropylene

membrane，孔洞大小為 $0.2\ \mu\text{m}$) 與無機薄膜 (zirconia 氧化鋯，孔洞大小為 $140\ \mu\text{m}$) 所組成之厭氧 MBR，比較材質物化特性、餅層形成、反洗 (backflushing，使用次氯酸 (pH2)，2hr/90 sec)、透液反飼 (permeate backfeeding，2hr/1-2 min) 對過濾特性之影響，他們的研究發現磷酸銨鎂累積在無機膜孔洞內部，是造成通量衰減之主因，對有機膜而言，薄膜表面形成由微生物與磷酸銨鎂組成之厚餅層，是導致阻力增加之主因。使用酸反洗可減緩有機膜通量之衰減，但對無機膜有負面影響；透液反飼操作對兩種薄膜均有減緩通量衰減之作用，但對無機膜而言，6 天以後其通量與無透液反飼操作之通量相同。Lim and Bai(2003) 利用 MF 所組成之 MBR 試驗，探討清水反洗 (clean water backwashing)、超音波 (sonication) 與化學清洗方法 (mixture of 1 M NaOH and 0.05% sodium hypochlorite solution while 1 M HNO₃ solution was used for acid treatment) 之效果，試驗結果發現，造成薄膜積垢之主要機制是餅層形成之後的初期孔洞阻塞，週期性超音波震盪，可有效移除薄膜表面形成之餅層，明顯恢復薄膜之通量，但超音波震盪無法有效恢復由孔洞阻塞所損失之通量，若能結合清水反洗、超音波震盪與化學清洗方法 (使用鹼與酸)，則可完全恢復薄膜之通量。

2.5 厭氧與兼氧微生物薄膜系統

根據Xavier (2003) 的報告，目前世界上主要MBR供應商共有Dow/Filmtec、Enviroquip/Kubota、Hydranautics、Osmonics、Ionics/Mitsubishi、Koch、Pall、Trisep、US Filter與Zenon等公司，以MBR之發展歷史而言，應用於好氧與厭氧之研究，卻幾乎同時起步於1970年代(Stephenson *et al.*, 2000)，但經過近30年之研究發展後，其中以Kubota為例，截至2003年為止，該公司在全世界應用於廢水處理之好氧MBR實績超過1000座(Shino, 2004)，但目前從文獻報導之實廠厭氧MBR實績卻非常有限(Sutton *et al.*, 1983; Knoblock *et al.*, 1994; Stephenson *et al.*, 2000)，導致此種結果主要在於厭氧MBR除有有機物積垢問題外，薄膜表面結垢問題無法有效控制，是導致厭氧MBR無法有效推廣應用之主因。

2.5.1 厭氧生物處理系統與好氧生物處理系統之比較

有機物經好氧微生物分解過程，會產生二氧化碳(CO_2)與水，有機物經厭氧微生物分解過程，除會產生 CO_2 與水外，還會產生甲烷(CH_4)，對生化反應器而言，好氧處理槽一般為開放式設計，以一大氣壓操作，好氧反應槽頂部之氣體組成與空氣相近似， CO_2 所佔比例為0.03%；而厭氧槽一般採密閉式設計，通常操作壓力

為 30~50 公分正水頭（一大氣壓加 30~50 公分正水頭），因此厭氧槽頂部之氣體組成以 CO_2 （佔 30~40%）及 CH_4 （佔 60~70%）為主。由於 CO_2 在厭氧槽中之分壓為 0.3-0.4 大氣壓，增加 CO_2 在水中之溶解量，部份 CO_2 與 H_2 會被利用氫之甲烷菌利用形成 CH_4 ，但大部份 CO_2 存在於水中，為維持厭氧微生物中性 pH 值之生長環境，因此必須加入適量之鹼度，以緩衝 CO_2 超量溶解所產生之酸度，當厭氧系統中加入適量之鹼度後，水中碳酸根濃度將增加，若水中含有金屬離子如鈣、鎂或鐵，即會形成碳酸金屬結晶物，而造成厭氧薄膜結垢現象。因為厭氧與好氧生物處理槽設計型式不同，造成厭氧系統具有高濃度之碳酸根，是造成厭氧 MBR 無機積垢無法克服之主要原因。

2.5.2 薄膜結垢現象與其預防方法

薄膜結垢之形成有兩大機制，即同相(homogeneous)結晶與異相(heterogeneous)結晶（Pervov, 1991; Lee *et al.*, 1999; Lee and Lee, 2000）；所謂同相結晶是陰離子與陽離子在水相中發生有效碰撞形成結晶核，即為同相結晶，此結晶核若再與薄膜表面發生有效碰撞，此結晶核可能沈積（precipitation）於薄膜表面，最後發展成薄膜表面結垢現象；另一種是陰離子與陽離子在薄膜表面發生

有效碰撞，直接在薄膜表面形成結晶核，稱為異相結晶。因此有效預防薄膜表面結垢可採取兩種途徑，一種是降低陽離子濃度，減少陰離子與陽離子之碰撞機會，另一種是降低勻相結晶之結晶核與薄膜表面之發生有效碰撞機會，即在勻相結晶核碰撞薄膜表面之前，即消除其本身特性，使其不會沈積於薄膜表面。

當 CO_2 溶解於水中後，會形成碳酸 (H_2CO_3)，碳酸於水中會解離成 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} ，碳酸於純水中解離，有兩個平衡常數 (k_{a1} 與 k_{a2})， k_{a1} 之平衡常數值為 4.46×10^{-7} ， k_{a2} 之平衡常數值為 4.48×10^{-11} ，假設不考慮其他因數，碳酸在水中依不同 pH 值解離出不同濃度之 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} ，以水中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 之百分比 (H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 分別為分子， $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 為分母) 為縱座標，與 pH 值為橫座標，即可繪製成碳酸系統各物種在不同 pH 值下之百分組成如圖 2-1 所示，當 pH 提高時，水中 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 之比例將增加。

前述厭氧系統具有高濃度之碳酸根，根據實務經驗，厭氧出流水經曝氣後，因 CO_2 之氣提作用 (stripping)，會提高水中之 pH 值，因此水中之金屬離子如鈣、鎂或鐵很容易與碳酸根反應，形成碳酸金屬結晶核，而降低水中陽離子濃度，可減少異相結晶之形成機會，因此只要能有效控制碳酸金屬結晶核與薄膜表面之

發生有效碰撞機會，即可達到結垢預防之功能。

文獻已揭露生物處理系統會產生 EPS，而其成分主要為多醣體 (polysaccharides)、蛋白質、脂質 (lipids) 與核酸 (nucleic acids) (Frølund *et al.*, 1996; Bura *et al.* 1998; Mikkelsen and Keiding, 2002; Sponza, 2002)，其典型之螯合官能基為羧基、羥基、氨基 (amines)、硫基與酚基，可當成配位基 (ligands) 與重金屬錯合 (Callander, and Barford, 1983)，微生物與其 EPS 在中性 pH 值條件下，通常帶有負電荷 (Mozes and Rouxhet, 1990; Urbain *et al.*, 1993)，當水中有多價金屬離子，可扮演微生物表面與 EPS 負電荷位置交互作用之橋樑，此現象被稱為陽離子架橋作用 (cation bridging) (Eriksson and Alm, 1991)。生物膠羽屬網狀結構體，主要由微生物細胞與 EPS 組成，當水中碳酸金屬結晶核形成後，生物膠羽可能藉由疏水性作用、氫鍵鍵結、物理網除 (physical enmeshment) 及靜電力等機制，將碳酸金屬結晶核捕捉進入生物膠羽網狀結構中，使其失去與薄膜表面發生有效碰撞機會，此生物膠羽捕捉無機顆粒之作用稱為生物膠凝作用 (bioflocculation) (Eriksson and Alm, 1991)。

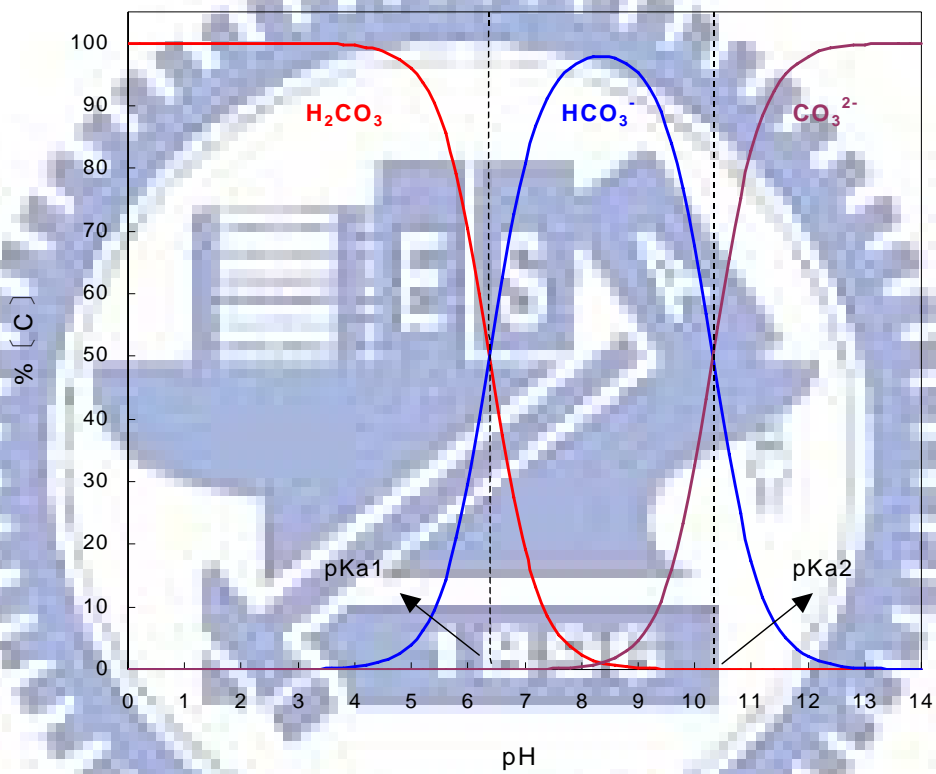


圖 2-1 碳酸系統在不同 pH 值下各物種之百分組成

綜合上述分析，預防薄膜結垢之方法可分成以下步驟來達成：

1. 利用氣提作用提高水中 pH，促使碳酸金屬結晶核形成，降低水中陽離子濃度；
2. 利用微生物表面與 EPS 之負電荷與陽離子形成陽離子架橋作用，再次降低水中陽離子濃度；
3. 利用生物膠羽之網狀結構，透過生物膠凝作用捕捉無機顆粒，使其失去結垢之潛勢。

2.5.3 建構厭氧與兼氧微生物薄膜系統

先前文獻有關厭氧 MBR 之研究 (Imasaka *et al.*, 1989; Choo and Lee, 1996a,b; Fuchs *et al.*, 2003)，不管採用沈浸式或外掛式厭氧 MBR，均無法避免薄膜表面結垢問題。另外從實用角度觀之，將薄膜以浸沒或外掛方式與厭氧反應器結合，縱然厭氧 MBR 可穩定操作，但厭氧 MBR 之透過液若無法達到回收再利用標準或達到放流水法規要求，厭氧 MBR 之後必須再經後續處理單元處理，這種厭氧 MBR 設計方式在實用上，未必是經濟的選擇，因此沈浸式或外掛式之厭氧 MBR 從實務角度，不具備有實用性。Stahl *et al.* (2004) 曾探討厭氧處理槽 (UASB) 結合好氧 MBR 之處理程序，該處理程序為厭氧出流水之後接好氧 MBR，此系統之缺點為厭氧

處理槽與好氧處理槽為兩個獨立單元，因此厭氧處理槽必須設立三相分離器，且無法擁有厭氧 MBR 之優點具備良好之微生物截留能力。

有鑑於此，本文開發之厭氧與兼氧微生物薄膜系統，必須揚棄過去 30 年來厭氧 MBR 習用觀念，需另闢新的思考邏輯，在此系統中，必須提供一個曝氣系統，達到氣提 CO₂ 以形成碳酸金屬結晶核，並需同時導入陽離子架橋與生物膠凝作用，達到防止薄膜結垢之功能，為讓厭氧與兼氧微生物薄膜系統具備實用價值，此系統僅能應用一組薄膜，同時兼具厭氧 MBR 與好氧 MBR 之優點，因此在厭氧與兼氧微生物薄膜系統，另外導入兼氧菌 (facultative) 概念，以兼氧微生物取代習用之好氧微生物，使厭氧與兼氧微生物薄膜系統功能更行完整，更具備經濟效益。

利用厭氧微生物與兼氧微生物為薄膜系統之主要功能性細菌，來達到淨化污染物之功能，此系統稱為厭氧與兼氧微生物薄膜系統 (Membrane-Coupled Methanogenic and Facultative Biosystem, MCMFB)，厭氧與兼氧微生物薄膜系統之流程概念如圖 2-2 所示，主要由三個單元構成，依序為厭氧槽、兼氧生物反應槽 (以下簡稱兼氧槽) 與薄膜分離槽，最常用之厭氧生物反應槽為上流式厭氧污泥床 (upflow anaerobic sludge bed, UASB) 處理

槽、厭氧流體化床處理槽與厭氧濾床處理槽，目前實廠應用最多之技術為 UASB 處理槽，但此技術必須配備固氣液三相分離器，當原廢水 COD 濃度高時（如 COD 高於 2,000 mg/L），依據經驗三相分離器佔 UASB 處理槽之 20~30%，但當原廢水 COD 濃度低於 2,000 mg/L 時，三相分離器佔 UASB 處理槽之 40~60%，使得 UASB 處理槽失去其經濟效益。

厭氧與兼氧微生物薄膜系統利用薄膜過濾之特性，因此厭氧生物反應槽不配備三相分離器，主要為甲烷菌生化代謝場所；好氧生物反應槽主要功能性微生物為兼氧菌，其功能在於去除厭氧生物反應槽出流水中殘餘之有機物，並提供作為氣提 CO₂、進行陽離子架橋作用與生物膠凝作用之場所；薄膜分離槽之功能僅為裝置薄膜之場所，不提供生化功能，好氧生物反應槽與薄膜分離槽分開設置之主要目的，在於避免陽離子架橋作用與生物膠凝作用為完全完成前，陽離子、碳酸金屬結晶核與薄膜表面發生有效碰撞之機會。

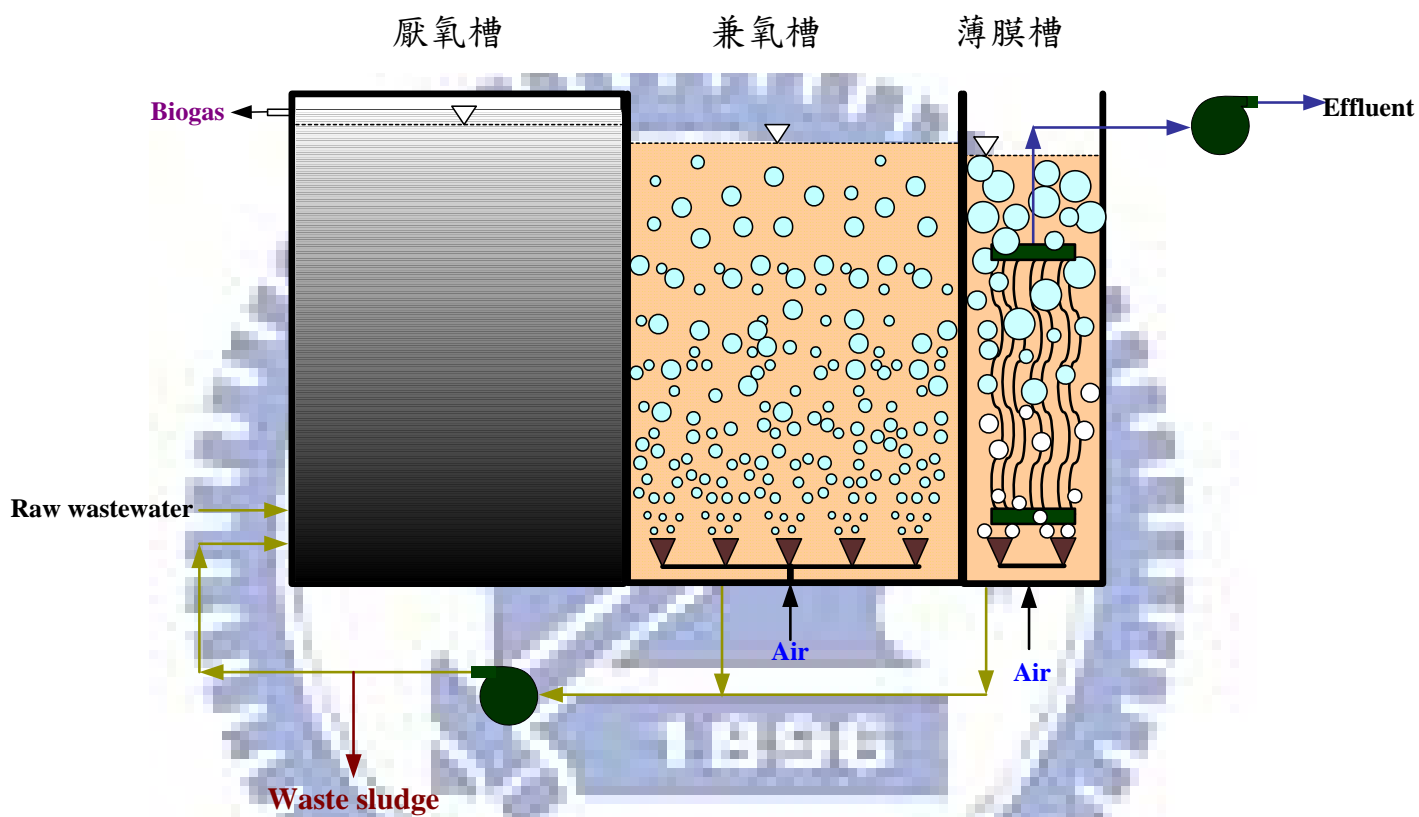


圖 2-2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統之流程概念

第三章 研究方法

3.1 材料與分析方法

3.1.1 材料

本文使用加拿大 Zenon 公司開發之薄膜進行實驗，Zenon 公司生產之薄膜為一沉浸式超濾膜 (ultrafiltration, UF)，材質為聚氟化乙烯 (polyvinylidene difluoride, PVDF) 平均孔徑 (pore size) 約 $0.036\ \mu\text{m}$ ，薄膜本身為中空絲膜管 (hollow fiber)，內徑 $0.9\ \text{mm}$ ，外徑 $1.9\ \text{mm}$ 。此薄膜可耐強酸鹼 (pH 3 -12) 與化學物質與氧化劑 (2000 mg/L as NaOCl) 之腐蝕。

3.1.2 物理化學參數之分析方法

1. TMP 之量測

由微壓計連續偵測，每 4 小時取一點數據，每日取 6 個數據之平均值，當成當日之平均 TMP，單位以 kPa 表示。

2. Flux 之量測

薄膜透過液累積量由電子天平測定之，經由單位時間之薄膜透過液累積量除以實驗用薄膜表面積，即為量測期間之 Flux，每

日取 6 個數據之平均值，當成當日之平均 Flux，單位以 L/m²-hr 表示。

3. 薄膜表面結垢物分析

薄膜表面結垢物檢測委託成功大學環境資源中心分析，將實驗用膜管於實驗結束後，剪下部分膜管，由膜管表面直接以 scanning electron micrographs - energy dispersive spectrometry (SEM-EDS, oxford, isis300) 分析，薄膜表面之無機物結垢則以 x-ray Diffraction 分析 (Bruker AXS:D8 ADVANCE)，分析條件為 2 θ : 10-80 $^{\circ}$, step scan: 0.06 $^{\circ}$ /step, step time: 2 second, 40 kv, 40 mA。

3.1.3 一般性水質參數分析

COD 與 SS 分析以環保署公告之標準方法進行，COD 前先以 5A 濾紙 (ADVANTEC，日本) 過濾後進行分析，5A 濾紙過濾之滯留粒徑為 7 μ m。水中鈣與鎂濃度以 atomic absorption spectrometry (Varian, SpectrAA-220FS) 分析。

3.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統研究方法

3.2.1 厭氧與兼氧微生物薄膜系統組裝單元

厭氧與兼氧微生物薄膜系統組裝單元如圖 3-1 所示，此系統由

厭氧槽、曝氣槽與薄膜槽組合而成。厭氧槽內未設置三相分離器，其有效體積為 10 公升；曝氣槽有效體積為 15 公升，薄膜槽有效體積為 5 公升，薄膜模組安裝其中，薄膜槽之污泥迴流至曝氣槽，其迴流比設定為 3，本實驗採用某食品廢水 UASB 槽中之厭氧顆粒化污泥為植種污泥源，顆粒化污泥先以果汁機打碎後，並同時植入厭氧槽曝氣槽與薄膜槽中，在曝氣槽中具分解有機物功能之微生物，可歸類為兼氣菌。厭氧槽之進料基質為葡萄糖與醋酸組成，為測試本系統之穩定性，厭氧進流水配置之 COD 濃度介於 12,000~16,000 mg/L 之間。

薄膜之抽水管上，安裝一個高靈敏度之微壓力計，以量測模組之 TMP；薄膜之透過液接入電子天平，以計量不同之間之透過液量，據以計算模組之通量 (flux)，高靈敏度之壓力計與電子天平訊號均接至電腦，連續記錄所有數據。厭氧槽中平均微生物濃度維持在 $30,000 \pm 1,000$ mg/L，兼氧槽中 MLSS 濃度控制在 $6,000 \pm 500$ mg/L，兼氧槽中 DO 維持在 2 mg/L 以上，pH 則不控制。

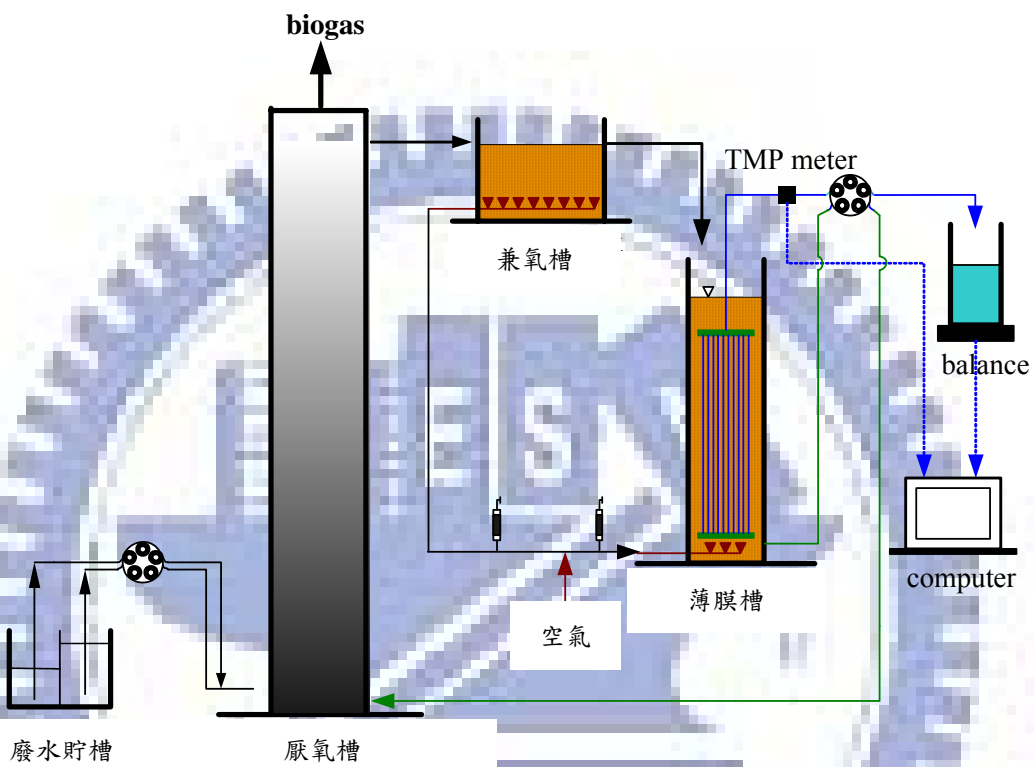


圖 3-1 厭氧與兼氧微生物薄膜系統組裝單元

3.2.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元

於厭氧與兼氧微生物薄膜系統除碳實驗末期，為探討微生物之生物膠凝作用，特別於曝氣槽中分隔出一個簡易沈澱槽，並於曝氣槽中植入厭氧顆粒化污泥，並利用此簡易沈澱槽將顆粒污泥截留於曝氣槽中，使顆粒化污泥能長時間滯留於曝氣槽中，以便測定其無機物含量，厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元如圖 3-2 所示。



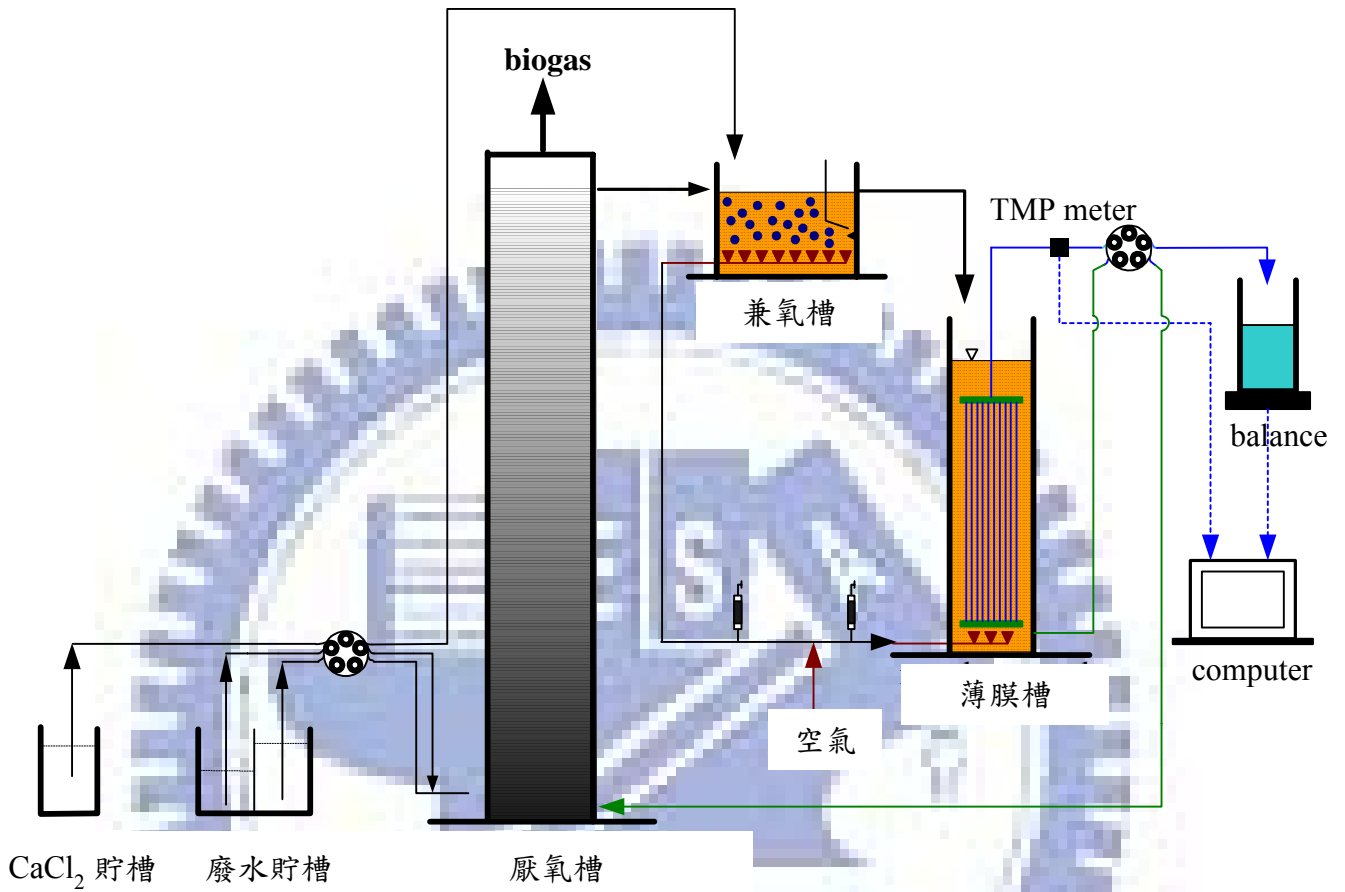


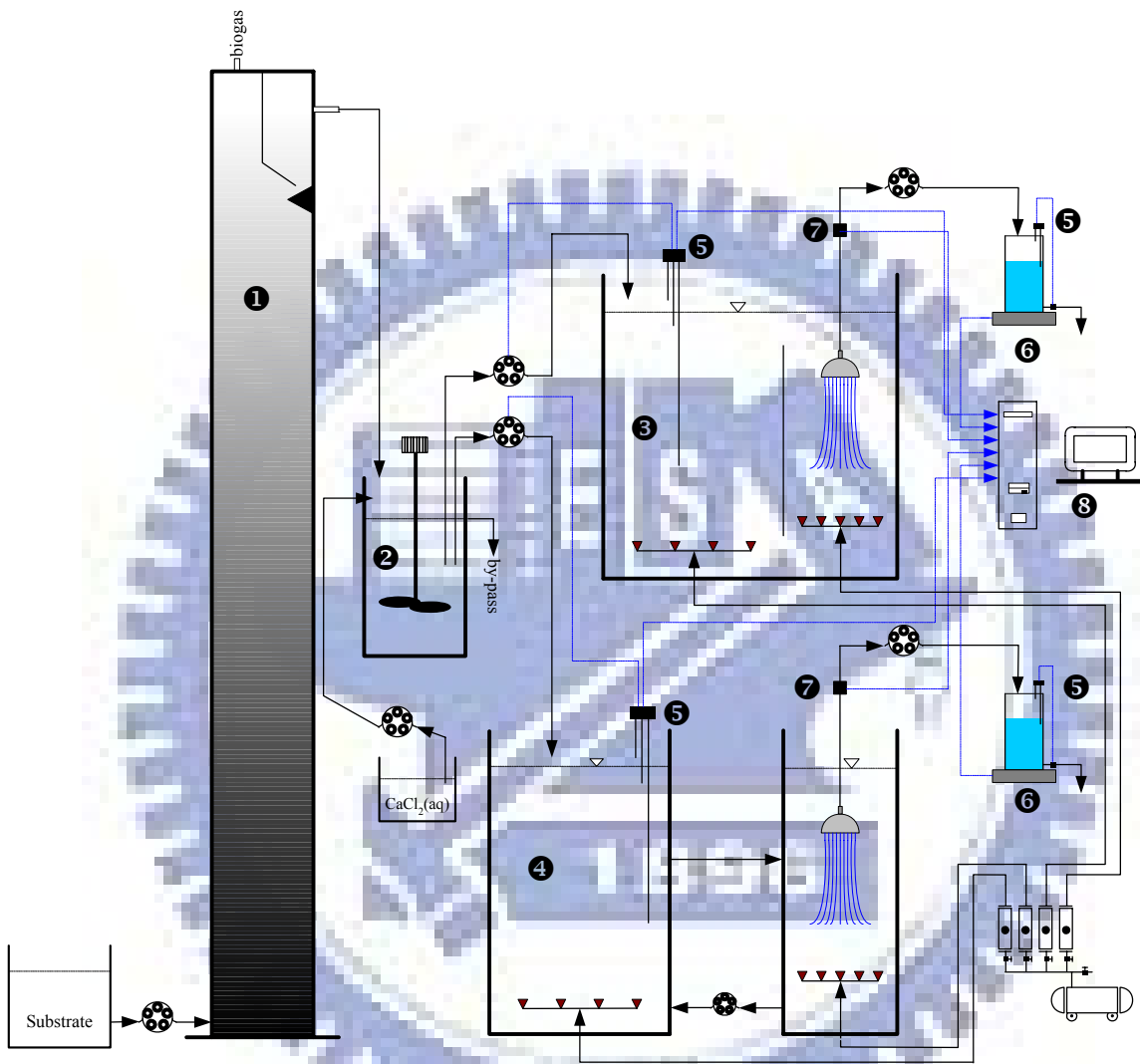
圖 3-2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元

3.3 結垢預防與過濾特性試驗

3.3.1 厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗組裝單元

厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗組裝單元如圖 3-3 所示，厭氧槽之進料基質為葡萄糖與醋酸組成，厭氧出流水之 COD 介於 1,500~2,500 mg/L 之間，pH 介於 6.8~7.2 之間，鹼度介於 1,500~2,000 mg/L as CaCO₃，厭氧槽出流水由一個混合槽承接，混合槽配置一個攪拌機，依實驗需要添加不同濃度之 CaCl₂ 進行試驗，試驗中 MBR 配置分成兩種設計，目的在探討薄膜之安置方式對結垢之影響；一種是薄膜裝置在生物反應器之內，成為 internal submerged membrane bioreactors (簡稱 internal membrane system)，另一種是薄膜裝置在生物反應器之外，成為 external submerged membrane bioreactors (簡稱 external membrane system)，external membrane system 之生物反應器體積為 20 L，薄膜槽體積為 8 L，internal membrane system 總體積為 28 L，中間切割成兩室 (cell)，反應區體積為 20 L，薄膜安置區為 8 L，其尺寸與 external membrane system 之薄膜槽完全相同，參照 Vera *et al* (2000) 之研究結果，Sparging gas 流量採用 1 m/sec，薄膜操作期間無 back-feeding 清洗動作；生物反應器之曝氣量以滿足生化反應為原則。

兩組 MBR 之反應區均設置液位控制器，分別控制 MBR 之管式進料泵，MBR 之薄膜各設置一台管式泵進行抽水，本研究之 MBR 採固定驅動力方式（管式泵固定轉速、固定管徑）操作，故薄膜之 permeate 隨著薄膜阻塞而降低，薄膜之 permeate 累積於貯存桶（設置有液位控制器與電磁閥）中，置於電子天平累計紀錄流量，薄膜之抽水管線設置一個微壓計，電子天平與微壓計之訊號均送至電腦貯存記錄；external membrane system 薄膜槽之迴流量為 3 倍進流量。兩組 MBR 之 MLSS 濃度均控制在 $8,000 \pm 500$ mg/L，其污泥植種來自 bench scale 之 MBR，兩組 MBR 起始操作未添加 CaCl_2 ，操作 70 小時後開始添加 $50 \sim 350$ mg/L as Ca，MBR 之進料量隨薄膜 flux 而變化，因此 MBR 之 HRT 將隨薄膜 flux 降低而延長。



① anaerobic reactor ② mixing tank ③ internal membrane system ④ external membrane system ⑤ level controller ⑥ balance ⑦ TMP meter ⑧ computer

圖 3-3 厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗組裝單元

3.3.2 物理化學清洗設備

本研究於薄膜操作期間並無 back-feeding 清洗動作，因此設定當薄膜之 flux 衰減量達 70% 以上，即結束一個試程 (run)，將薄膜移出 MBR，在裝置於物理化學清洗槽中進行清洗，薄膜清洗槽之組裝單元如圖 3-4 所示，在薄膜清洗過程，薄膜仍以一組管式泵抽水，進行薄膜清洗期間其 TMP 與通量之變化。

薄膜清洗分成物理清洗與化學清洗兩種，物理清洗即使用 air flushing，其 flushing 之空氣為為 Sparging gas 流量之 2 倍為 2 m/sec，其目的在探討薄膜表面是否有 cake 產生；化學清洗使用之藥劑有兩種，第一種使用 EDTA 旨在溶解薄膜之無機結垢物，EDTA 使用濃度為 2,000 mg/L，經 EDTA 清洗後，所回復 (recovery) 之薄膜通量，本研究定義為因薄膜結垢所削減之通量。第二種藥劑為 NaOCl，其使用濃度為 2000 mg/L as NaOCl，使用 NaOCl 旨在溶解薄膜之有機積垢物，經 NaOCl 清洗後，所回復之薄膜通量，本研究定義為因薄膜有機積垢所削減之通量。

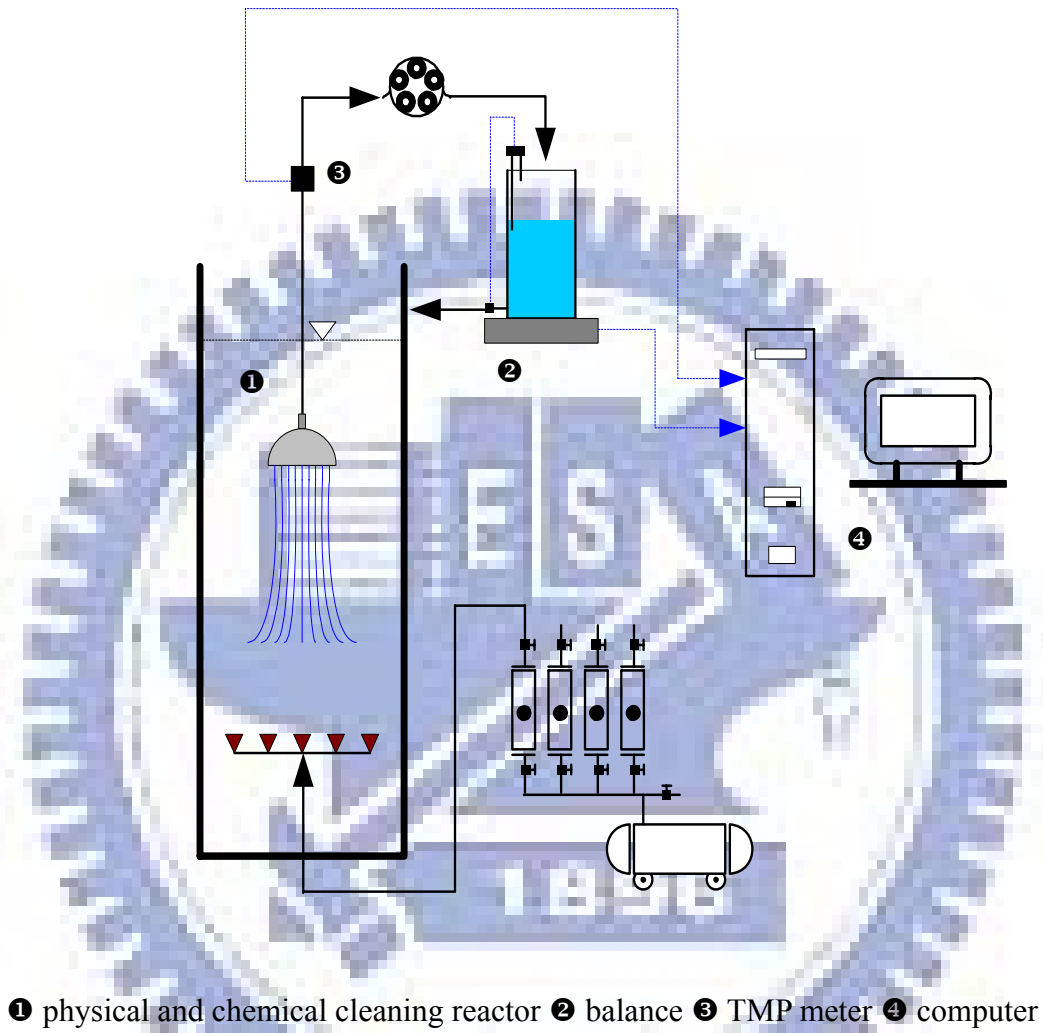


圖 3-4 薄膜物理與化學清洗組裝單元

3.3.3 薄膜與薄膜模組

本文應用 Zenon 公司之 ZW-1 模組，薄膜面積為 0.046 m^2 ，產水量約 $0.01 \sim 0.02 \text{ L/min}$ ，因 ZW-1 使用時微生物易嵌於膜管之間，造成阻塞，因此將 ZW-1 膜組進行改裝，如圖 3-5 所示，本研究設定之薄膜起始通量為 $14 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ (相當於產水量 0.01 L/min)，經實驗室以自來水進行實驗發現，薄膜通量為 $14 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，ZW-1 膜本實驗前之 TMP 為 4 kPa 。





圖 3-5 厭氧與兼氧微生物薄膜系統防垢試驗使用之薄膜模組
(左：ZW-1 模組，右：改裝模組)

3.4 光電製程廢水厭氧薄膜生物處理可行性研究方法

本文採用國內著名偏光版供應商之製程高濃度廢水進行研究，高濃度製程廢水分為水膠廢水與染料廢水兩股，水膠廢水COD濃度介於10,000~31,000 mg/L之間，染料廢水COD濃度介於2,000~4,000 mg/L之間，廢水中金屬離子濃度分別為30~50 mg Ca/L與10~20 mg Mg/L，不至構成薄膜表面結垢問題，其他水質特性如表 3-1所示。

本案例廢水中僅含微量之金屬離子，故本研究採用厭氧-好氧薄膜生物處理系統為兩段式設計，厭氧槽內未設置三相分離器，其有效體積為10公升，有效高度100公分；兼氧槽有效體積為20公升，薄膜模組安裝於好氧槽中。厭氧反應槽設置多個採樣口，其中距底部22公分稱為底層，距底部52公分稱為中層，距底部88公分稱為頂層。本研究使用Zenon公司UF薄膜，平均孔徑（pore size）約0.036 μm ，薄膜之表面積為0.1 m^2 ，厭氧與兼氧微生物薄膜處理系統與自行組裝之薄膜之形狀如圖 3-6所示。厭氧槽植入某食品廠UASB之厭氧顆粒化污泥，兼氧槽以此厭氧顆粒化污泥利用果汁機打碎後，當成植種污泥，在兼氧槽中具分解有機物功能之微生物，可歸類為兼氧菌。本研究使用之組裝設備配置三台管式泵，分別用於抽送原水、消泡劑、兼氧槽迴流污泥與薄膜出流水，迴流污泥量控制與進水量相同。

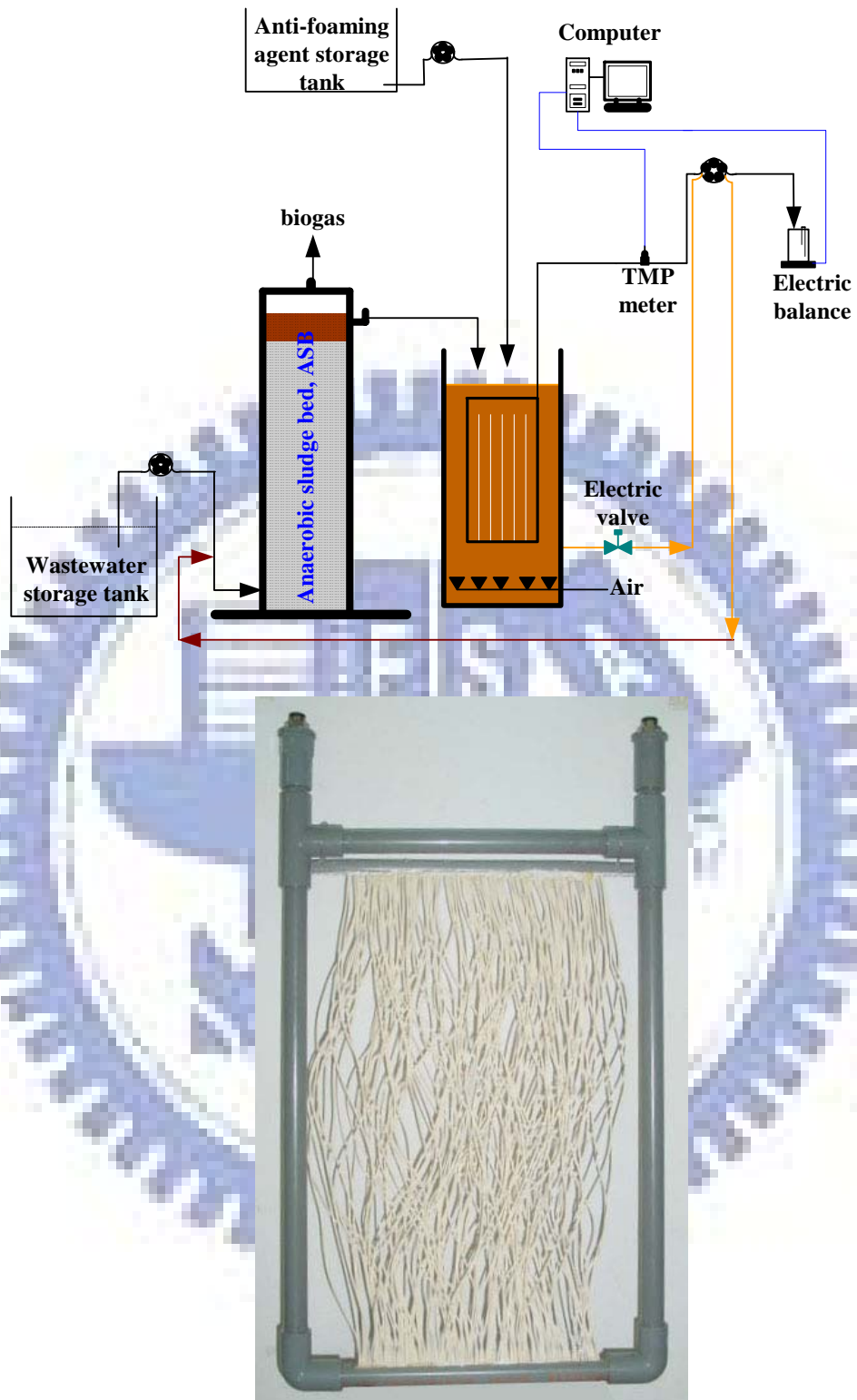


圖 3-6 厭氧-好氧薄膜生物處理系統（上）單元流程（下）薄膜試驗模組

表 3-1 偏光版製程高濃度廢水水質特性

Parameters	Glue wastewater	Dye wastewater
pH	5.7-6.2	5.2-5.6
COD (mg/L)	10,000-31,000	2,000-4,000
BOD5 (mg/L)	5,500-15,300	--
SS (mg/L)	20-50	20-40
TN (mg/L)	ND*	ND
Ca(II) (mg/L)	30-45	30-50
Mg(II) (mg/L)	10-17	10-20
Viscosity (m Pa s)	11.5-88.6	1
Flowrate (m ³ /day)	55	45

* Not detectable

3.5 生物系統之營養源

微生物生長除了需碳源外，尚需氮源、磷源、鐵鹽及一些微量元素 (micro element)，如鈷、鎳、鎂等，營養鹽的含量會影響反應速率及處理效果，適當量的營養鹽有促進微生物活性的功能。本研究採用人工基質與光電產業廢水，因此必需仰賴人工添加式補足各樣之營養源。COD 與主要營養源 (N、P、Fe) 之添加量之比值為 200 : 5 : 1 : 0.5，微量元素以每公斤 COD 為基準，其添加量分別為 MgSO_4 : 6g、 NiSO_4 : 0.2g、 CoCl_2 : 0.5g。

第四章 厭氧與兼氧微生物薄膜系統之開發

厭氧與兼氧微生物薄膜系統之組裝單元如圖 3-1所示，厭氧槽未裝置三相分離器，因此厭氧微生物會被水流帶出 (carry over) 進入曝氣槽，並經由薄膜槽之迴流泵迴流至厭氧槽，雖然已有研究者證實，甲烷菌可存活於好氧環境 (Kiener and Leisinger, 1983; Lens *et al.*, 1995)，但由於研究系統不同，造成微生物生長環境互異，因此厭氧與兼氧薄膜生物處理系統之穩定性仍須予以確認，本章利用環境轉換、長期操作性能來評估厭氧與兼氧微生物薄膜系統除碳功能之穩定性，並於實驗後期，以添加CaCl₂方式，模擬結晶產生條件以探討厭氧與兼氧微生物薄膜系統防止薄膜結垢之功能。

4.1 環境轉換對厭氧微生物活性之影響

為確認厭氧與兼氧微生物薄膜系統之可行性，首先必須瞭解厭氧微生物在環境轉換下之行為表現，環境中之ORP變化，是討論甲烷化之重要依據，圖 4-1為厭氧微生物強制曝氣與有機物脫氧過程水中ORP之變化情形，如圖 4-1所示，厭氧污泥之初始ORP為-320 mV，在強制曝氣下，ORP在10分鐘內急速上升至-60 mV，顯示大部分原存於水中之還原態物質，能快速被氧化或氣提 (stripping) 出系統，導致環境

之ORP能急速升高；爾後雖強制曝氣之條件不變，但持續曝氣6小時，環境中之ORP僅上升至-30 mV，顯示強制曝氣所造成之氧化能力與厭氧微生物所產生之還原能力約維持平衡。當停止強制曝氣加入碳源後，發現環境中之ORP於1.5小時內快速由-30 mV下降至厭氧微生物原有之環境-320 mV，由此實驗可證明，厭氧微生物在經過4小時之曝氣過程，仍具有恢復ORP之能力，但此試驗無法確認其甲烷菌之甲烷化功能是否存在。

為確認甲烷菌在暴露於有氧環境後之甲烷化活性變化情形，必須進行以醋酸為基質之甲烷活性試驗，為甲烷菌在不同強制曝氣時間後進行甲烷活性試驗之產氣情形，圖 4-2橫座標為產氣時間，縱座標為累計甲烷產氣量，由圖 4-2實驗結果顯示，空白組（未經強制曝氣）之24小時產氣量為80 mL，強制曝氣時間為0.5、1.0、2.0、3.0小時後，進行甲烷活性試驗之產氣結果發現其24小時產氣量分別為75、75、73、72 mL，雖然不同曝氣時間下其24小時產氣量與空白組雖然有些差異，但都在可接受之誤差範圍內。

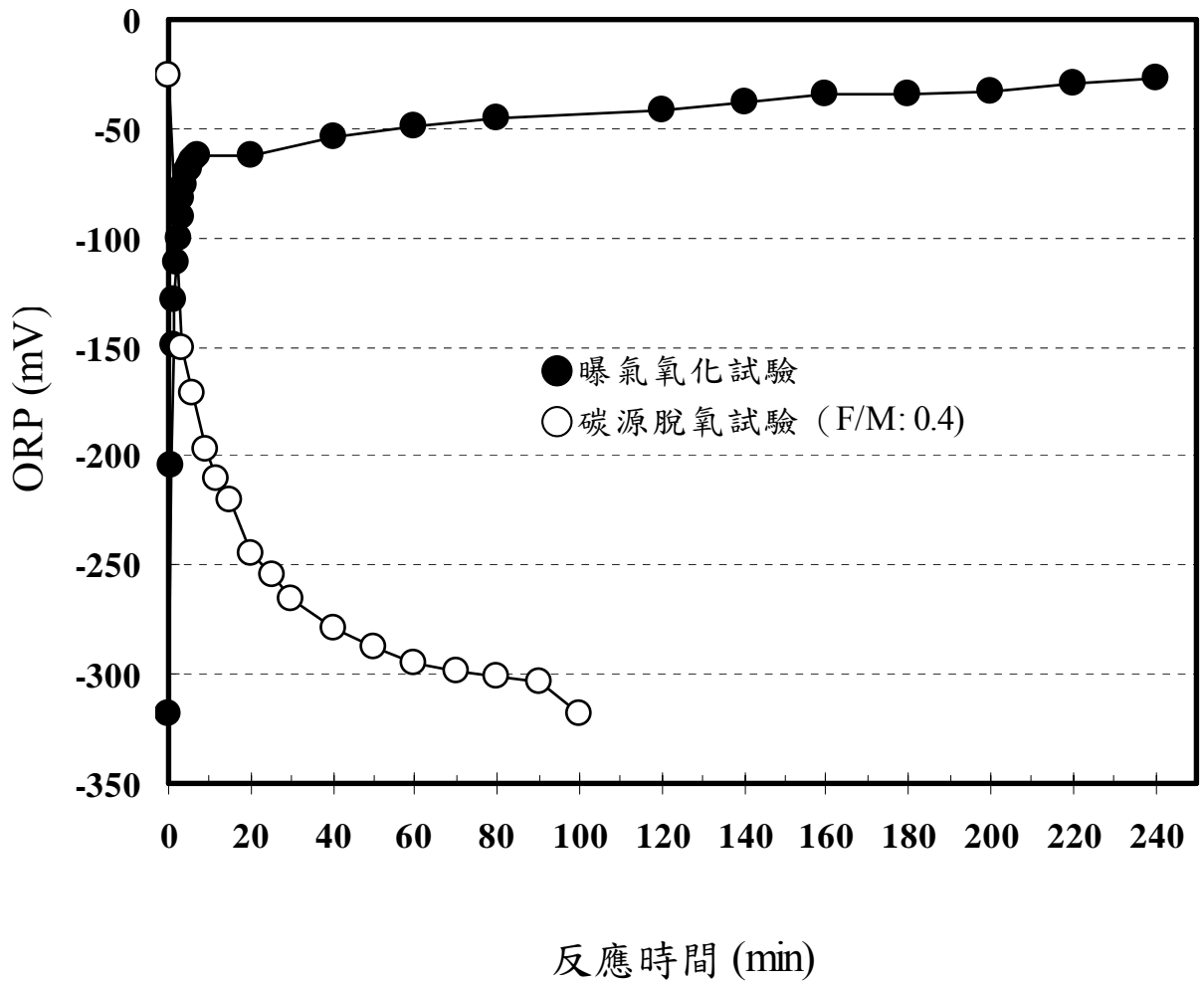


圖 4-1 厭氧微生物於好氧與厭氧環境中 ORP 之變化

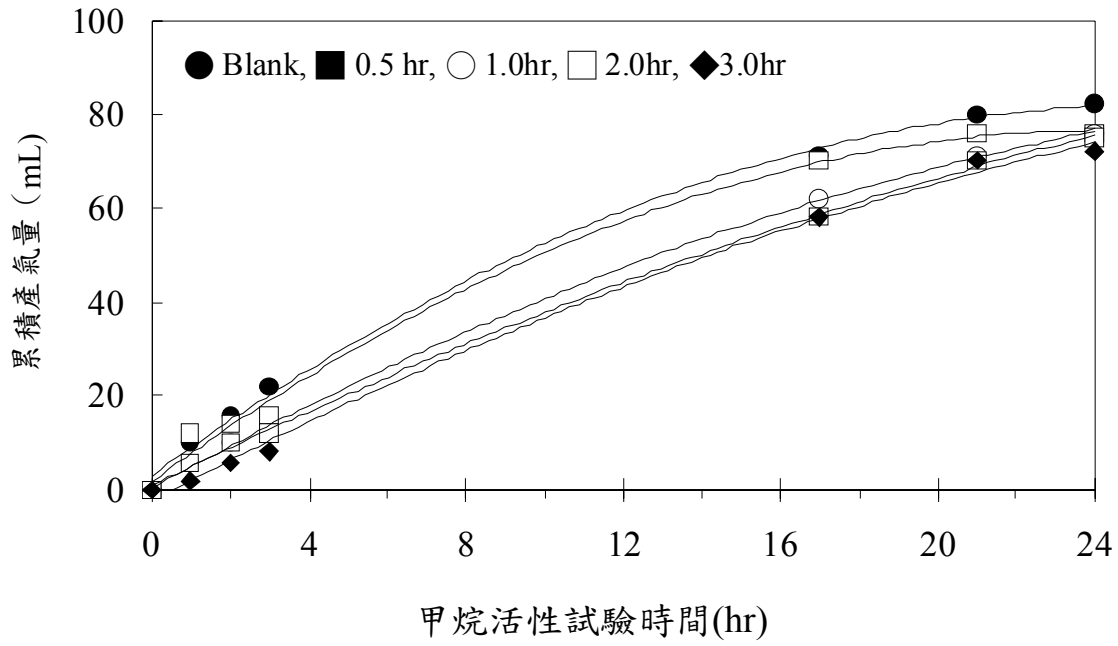


圖 4-2 曝氣時間對甲烷菌活性之影響

4.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統功能長期穩定性測試

將取自實廠UASB顆粒化厭氧污泥（處理食品廢水），經果汁機分別植入圖 3-1之厭氧槽、兼氧槽與薄膜槽中，並以葡萄糖為基質，進行長達6個月之生物穩定性實驗，於實驗期間採集厭氧槽進流水、厭氧槽出流水與薄膜出流水（membrane effluent）進行COD分析（厭氧槽進、出流水以5A濾紙過濾），厭氧與兼氧微生物薄膜系統穩定性實驗結果如圖 4-3所示，橫座標為操作時間，主縱座標為厭氧進流水之COD濃度，次縱座標為厭氧出流水與薄膜出流水之COD濃度，如圖 4-3所示，厭氧槽進流水COD濃度介於12,000~18,000 mg/L 之間，厭氧槽出流水COD濃度介於1,000~2,100 mg/L之間，薄膜出流水之COD濃度則介於50~70 mg/L之間，實驗結果顯示，在長達180天之連續操作中，薄膜出流水能穩定維持COD在70 mg/L以下，顯示厭氧與兼氧薄膜生物處理系統運轉功能穩定。

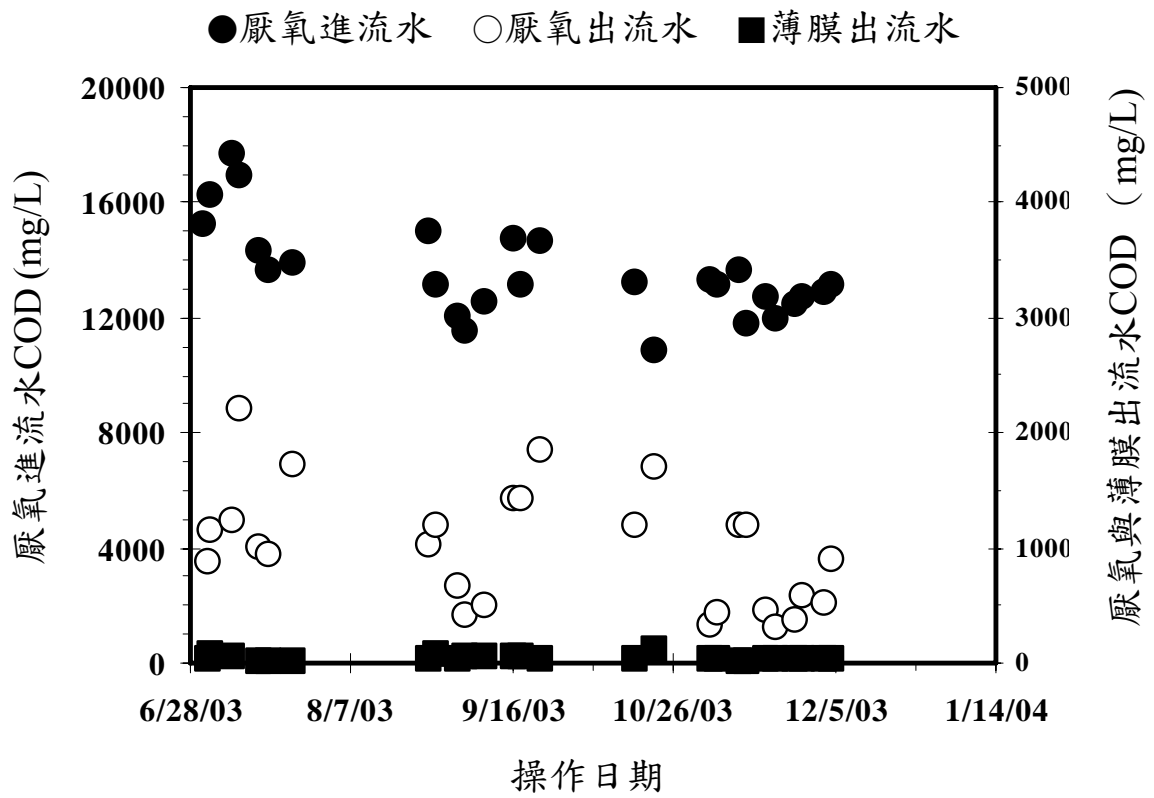


圖 4-3 厭氧與兼氧微生物薄膜系統各單元COD隨操作時間之變化

為確認微生物在厭氧槽與兼氧槽所處之環境條件，針對厭氧槽出流水區之pH與ORP，兼氧槽中之pH、DO與ORP進行例行性監測，其結果如圖 4-4所示，由圖 4-4(a)顯示厭氧槽之pH穩定維持在7.3~7.6之間，ORP則維持在-220 ~ -320 mV之間，雖然ORP值略有變動，但仍屬絕對厭氧環境；兼氧槽中DO控制在2~4mg/L之間，應可滿足兼氧微生物代謝所需，兼氧槽中首先必須注意pH值的變化，因厭氧槽出流水中含有1,500~2,000 mg/L as NaHCO₃之碳酸氫鹼度，在兼氧槽曝氣過程所產生氣提作用，將過量溶存於水中之CO₂氣提出去，而使水中之pH值升高，由圖 4-4(b)顯示兼氧槽之pH由厭氧出流水介於7.3~7.6之間上升至8.6~8.9之間，約提昇1-1.5個單位。兼氧槽中ORP之變化非常大，雖然兼氧槽水中DO達2~4mg/L，但ORP值仍介於-10~-120 mV之間，顯示兼氧槽中仍有旺盛之還原反應在進行。

經連續操作兩個月後之污泥，重新測定微生物在環境轉化下之活性變化情形；為證實厭氧槽中之污泥，在好氧環境下仍具備好氧代謝功能，從厭氧槽頂部取出5.5克之污泥，置入1 L之血清瓶中，並加入適量基質後持續曝氣，並測定初始與不同時間下之殘餘COD（以5A濾紙過濾），稱為喜氣分解試驗；為證實兼氧槽中之微生物仍具備厭氧甲烷化之功能，從兼氧槽中取出8.3克之污泥置入血清瓶中，並加入適量醋酸基質後，密封並以磁石攪拌，以鳥型瓶加入1 N之NaOH收集

甲烷氣體量，稱為厭氣甲烷試驗，實驗結果如圖 4-5所示，厭氣槽污泥之喜氣分解試驗初始（零小時）COD濃度為3,374 mg/L，曝氣反應26小時後，COD降解至1,693 mg/L，曝氣46小時後，殘餘COD降至995 mg/L；兼氧污泥厭氣甲烷試驗初始COD為2,260 mg/L，反應22小時之產氣量為212 mL，反應63小時試驗終止，產氣量為670 mL，換算成甲烷菌代謝之COD分解量為1,900 mg/L，此實驗結果顯示，厭氣與兼氧微生物薄膜系統中之微生物，經兩個月操作反覆變換環境條件下，微生物仍具氧化與還原有機物之功能，厭氣槽污泥在好氧環境中微生物之活性為0.23 g CODrem/gSS-day，兼氧槽中污泥在厭氧環境下，其甲烷化之活性為0.09 g CODrem/gSS-day。

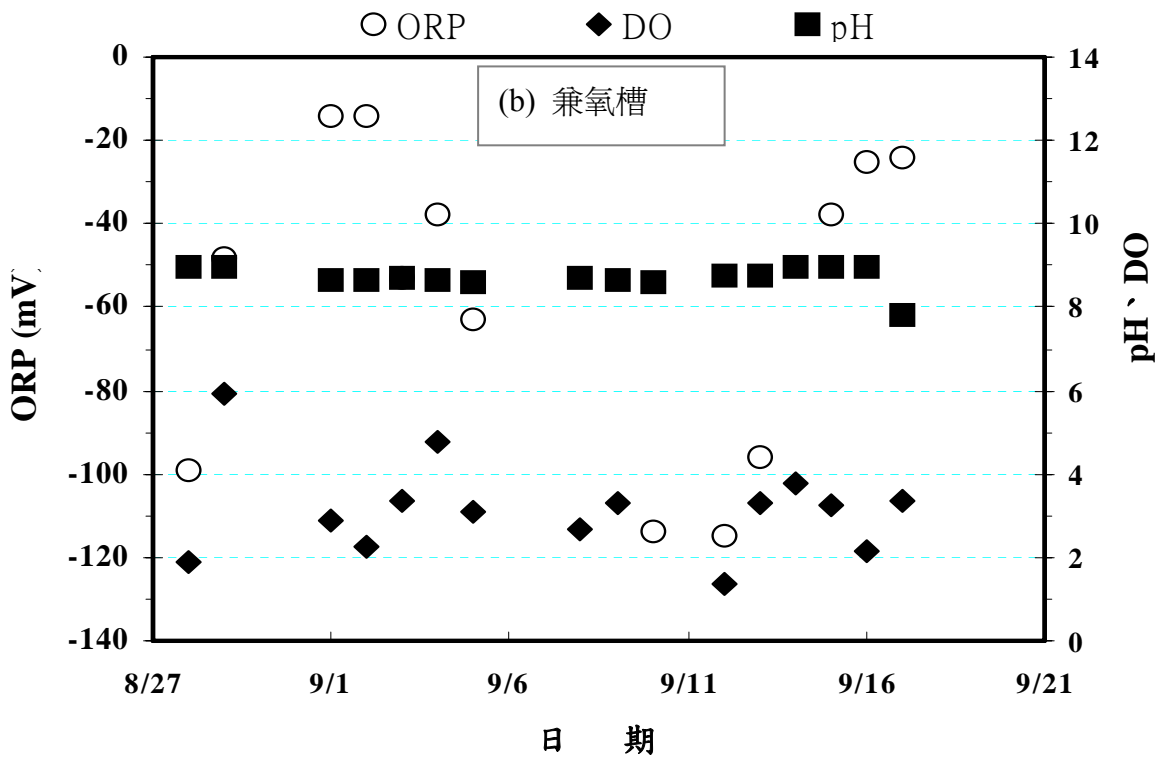
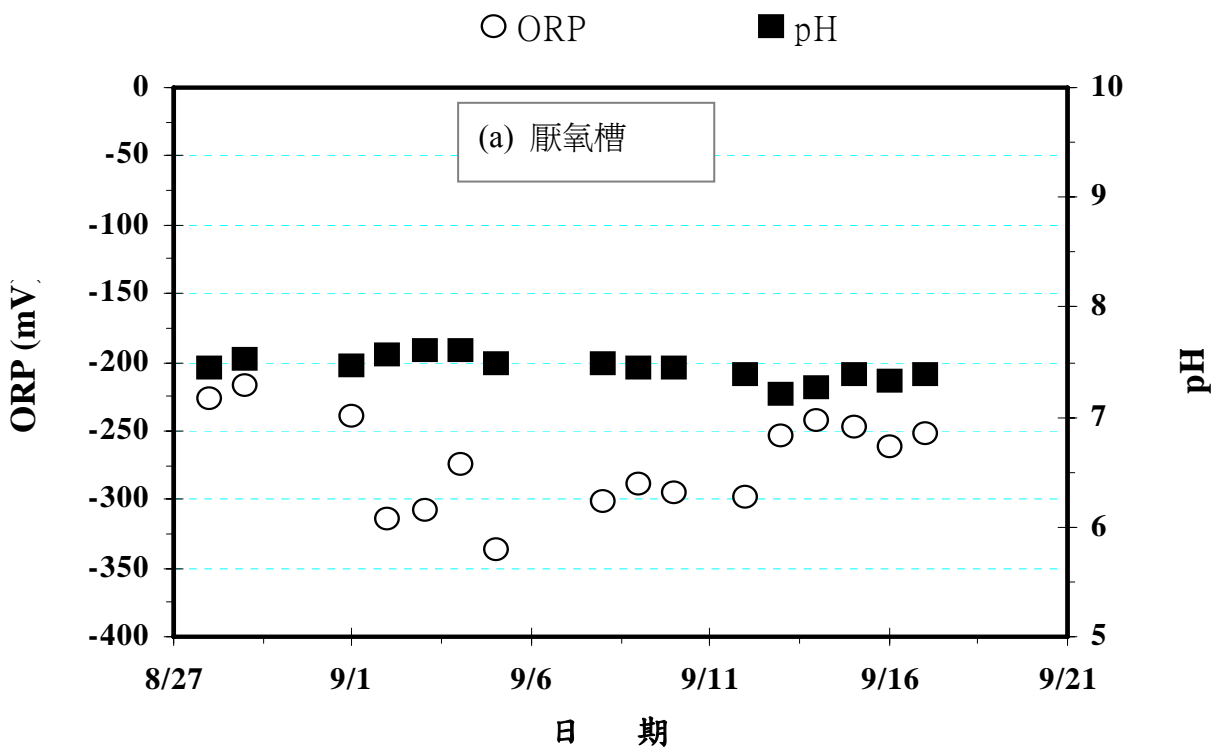


圖 4-4 厭氧與兼氧微生物薄膜系統 pH/ORP/DO 隨操作時間之變化

(a) 厭氧槽, (b) 兼氧槽

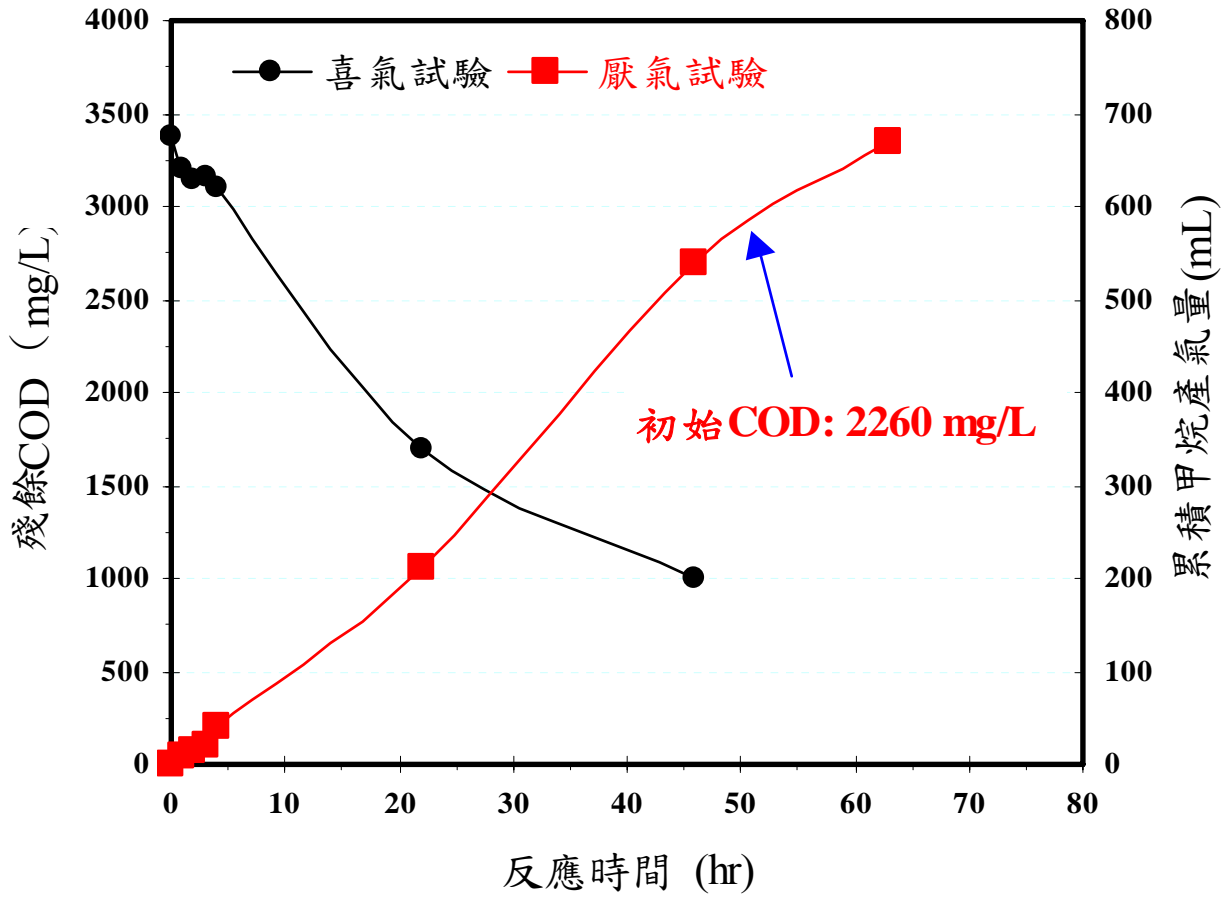


圖 4-5 厭氣槽與兼氧槽污泥環境轉換後對 COD 殘餘與甲烷產量之變化

4.3 厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝功能測試

為證實微生物具備生物膠凝作用達到防止薄膜結垢之功能，將圖 3-1 之厭氧與兼氧微生物薄膜系統之組裝單元進行改裝，於原有兼氧槽中加裝一個簡單之沈澱槽，為維持穩定之結垢潛能，增設一組CaCl₂加藥系統，添加Ca⁺²於兼氧槽中。並於兼氧槽中添加厭氧顆粒化污泥(如圖 4-6所示)，厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物膠凝試驗組裝單元如圖 3-2所示，連續操作時，兼氧槽中植入之厭氧顆粒化污泥(如圖 4-6 (右))，透過簡易沈澱槽使顆粒化污泥能長時間滯留於兼氧槽中進行生物膠凝作用，此生物膠凝作用以測定顆粒化污泥之無機灰份比來表示。厭氧與兼氧微生物薄膜系統生物防垢試驗進流之COD控制在12,000 mg/L，Ca⁺²之添加濃度則控制在200 mg/L。

取未添加Ca⁺²之前薄膜出流水200 mL，加入CaCl₂配製成含鈣濃度為200 mg /L之溶液，使Ca⁺²與CO₃⁻²形成CaCO₃顆粒(CaCO₃-particle)；另取兼氧槽中之SS混合液為生物顆粒(bio-particle)，以0.1N之NaOH與HCl調整兩者之pH值，在不同pH值下測定溶液中顆粒之界達電位(zeta potential, ZP)，其結果如圖 4-7所示，溶液之pH值介於6~10之間時，CaCO₃-particle)為正值，表示CaCO_{3(s)}顆粒帶正電荷，而bio-particle呈現負值，表示微生物顆粒表面帶負電荷，而兩種顆粒之

ZP值均隨pH值之增加而降低，表示 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 顆粒表面所帶之正電荷隨pH上升，顆粒表面所帶之正電荷減少，相反的，微生物顆粒表面帶負電荷隨pH上升，顆粒表面所帶之負電荷增加。由圖 4-4 (b) 顯示兼氧槽之pH因曝氣之氣提作用，兼氧槽之pH上升至8.6~8.9之間，因此水中之鈣離子會形成碳酸鈣顆粒，由圖 4-7可知碳酸鈣顆粒帶正電荷，而微生物膠羽帶負電荷，因此微生物可藉電荷中和作用，將碳酸鈣顆粒捕捉進生物膠羽中。

厭氧顆粒化污泥於兼氧槽中長期操作後如圖 4-6 (b) 所示；圖 4-8 為添加於兼氧槽中之顆粒微生物，在不同操作時間下，其無機灰份比之變化情形，厭氧顆粒化污泥於10/13/03加入兼氧槽中，其初始無機灰份比值為17%，在兼氧槽中經過29天操作至11/11/03時，兼氧槽中顆粒污泥之無機灰份比值增高為40%，操作時間延長至11/20/03共38天後，顆粒污泥之無機灰份比值更增為57%，此結果證實，兼氧槽中之碳酸鈣顆粒能藉生物膠凝作用被微生物膠羽捕捉。



圖 4-6 曝氣槽中之顆粒化污泥 (a) 原始厭氧顆粒化污泥 (b) 曝氣 38 天後之顆粒化污泥

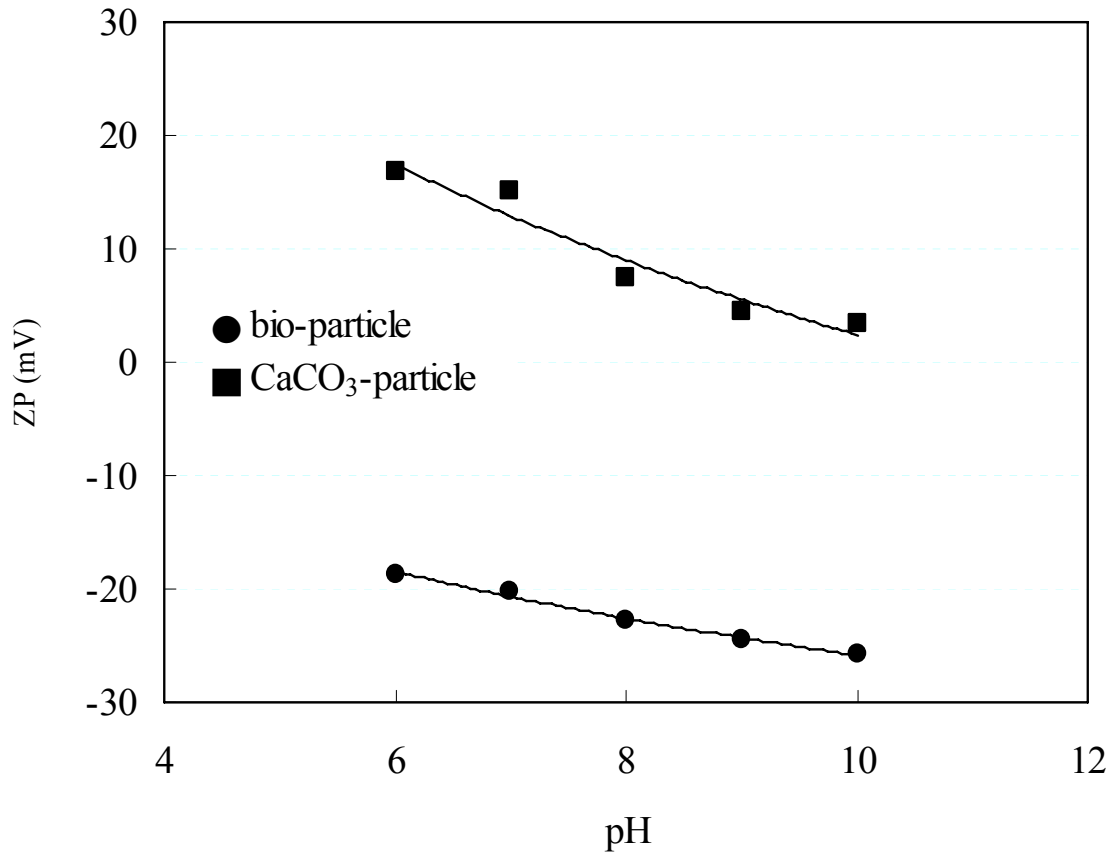


圖 4-7 碳酸鈣顆粒與微生物顆粒在不同 pH 值下界達電位之變化

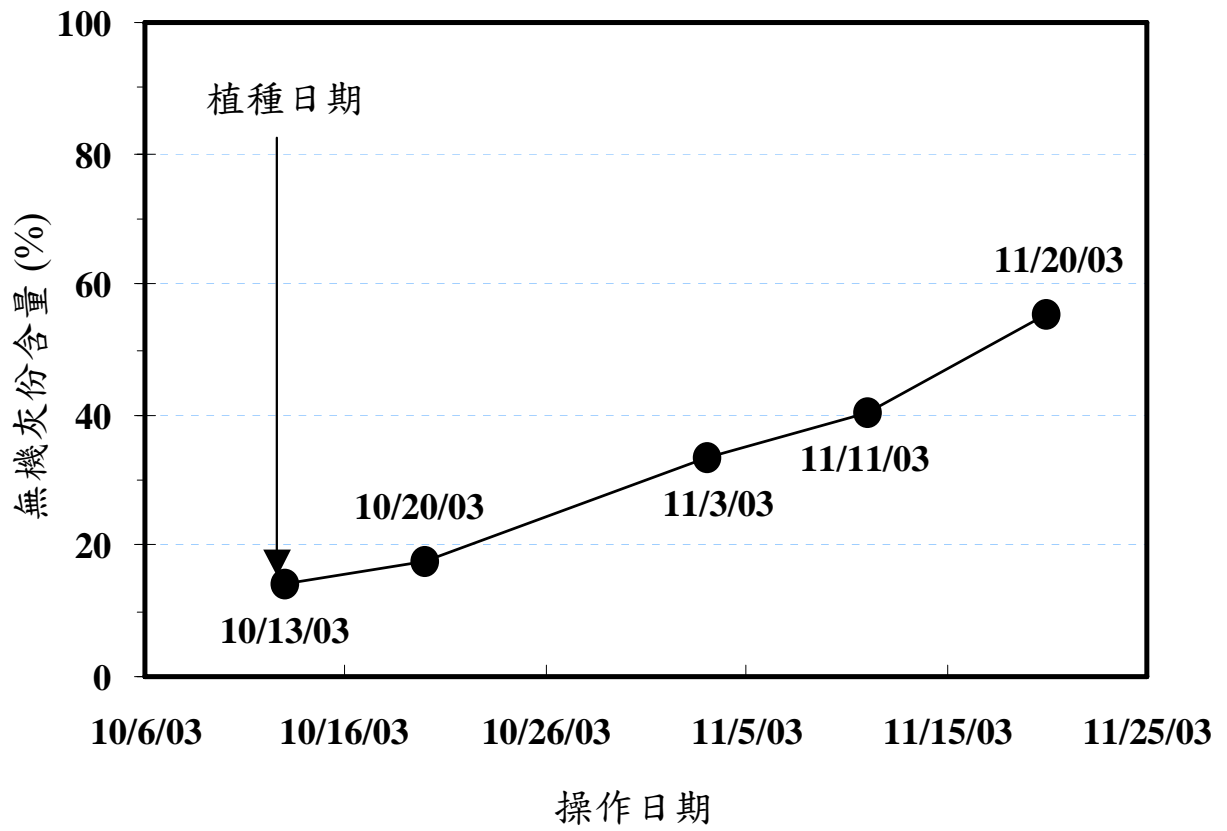


圖 4-8 兼氧槽中顆粒污泥於不同操作時間下無機灰份含量之變化

4.4 厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化

厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下其TMP與Flux之變化如圖4-9所示，實驗分兩階段進行，第一階段之Flux 設定為 $11 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，第二階段之Flux 調高為 $18 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，在此實驗期間薄膜並未進行反洗，經過150天之操作記錄顯示，其TMP長期維持在 $2 \pm 1 \text{ kPa}$ 之間，顯示厭氧與兼氧微生物薄膜系統之薄膜具有抗積垢之特性，可能與厭氧與兼氧微生物薄膜系統有關，其原因有三：

1. 厭氧與兼氧微生物薄膜系統具有低EPS 濃度之特性

Defrance *et al.* (2000) 將微生物混合液分離成懸浮固體物、膠體與溶解性有機物三部分，並認為與薄膜積垢有絕對之關係；Noguera *et al.* (1994) 與 Barker and Stuckey (2001) 之研究指出，此溶解性有機物包含原廢水中不可分解之殘存有機物、有機物之代謝中間產物與微生物細胞分泌產物，即所謂之 EPS；許多文獻證明薄膜積垢與 EPS 有關 (Nagaoka, *et al.*, 1996, 1998; Chang and Lee, 1998; Chang *et al.*, 1998)，Chang and Lee (1998) 認為 EPS 是薄膜積垢之主要貢獻者；EPS 是一種非常複雜的高分子聚合物質，包含多醣體 (polysaccharides)、蛋白質、脂質 (lipids) 與

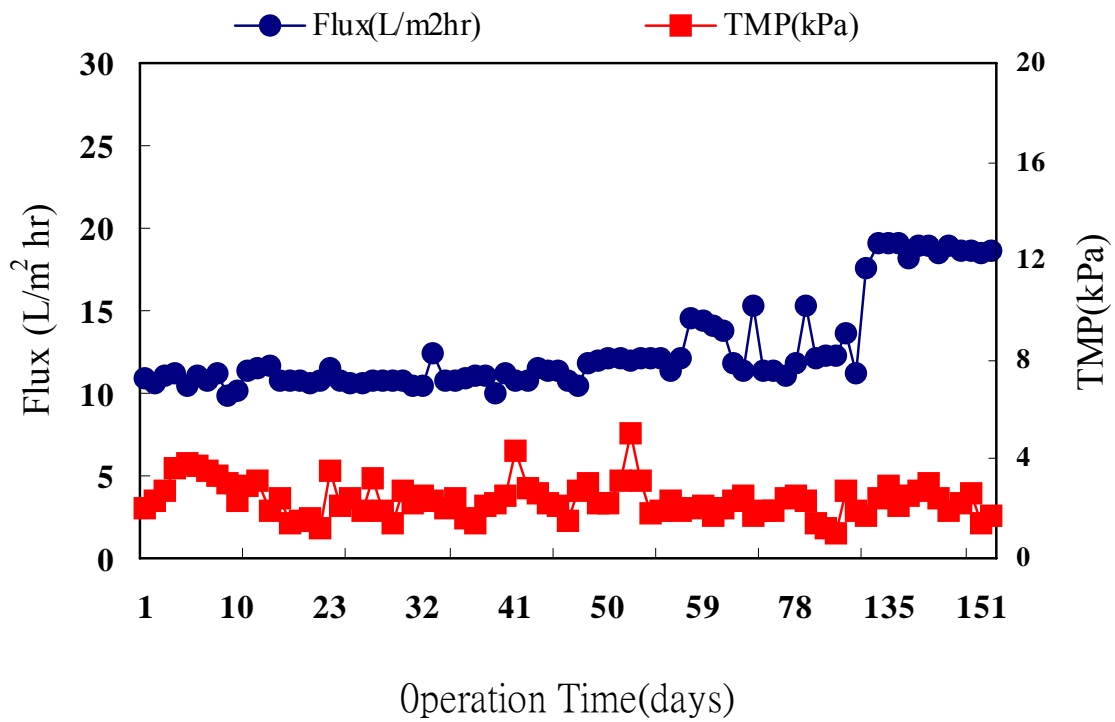


圖 4-9 厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化

核酸 (Frølund *et al.*, 1996; Bura *et al.* 1998) 。而 Kuo *et al.* (1996) 之研究發現，厭氧代謝之 EPS 產生量低於好氧代謝，且厭氧代謝所產生之 EPS，有可能在好氧環境下被分解代謝；而好氧代謝所產生之 EPS 因迴流回厭氧槽，也有可能是在厭氧環境下被分解代謝，因此本質上厭氧與兼氧微生物薄膜系統，具有低 EPS 之特性，是導致厭氧與兼氧微生物薄膜系統之薄膜具有抗積垢之特性。

2. 厭氧與兼氧微生物薄膜系統具有低膠體數量之特性

造成薄膜積垢之另一個因子為膠體，許多學者研究均發現，膠體與薄膜積垢有關 (Wisniewski and Grasmick, 1998; Defrance *et al.*, 2000; Bouhabila *et al.*, 2001) ，但是研究結果顯示，其造成薄膜積垢之影響程度不一，這與其試驗系統及方法有關。膠體顆粒在一般過濾系統之行為表現，已有許多研究，在這些研究中發現：在過濾系統中，可以透過截留 (interception)、碰撞吸附 (collision adsorption) 與擴散 (diffusion adsorption) 等機制，而達到去除水中膠體顆粒之功能 (Levine *et al.*, 1985; Kaminski *et al.*, 1997; Landa *et al.*, 1997) ；Mahmoud *et al.* (2003) 亦指出上流式厭氧反應器同樣具備上述之機制。在厭氧與兼氧微生物薄膜系統之厭氧生物反

應槽為污泥床式反應器，薄膜槽中之混合液，透過連續迴流進入厭氧生物反應槽，透過厭氧污泥床之截留與吸附作用，降低後續薄膜槽中之膠體數量，導致厭氧與兼氧微生物薄膜系統之薄膜具有抗積垢之特性之第二個原因。

3. 厭氧與兼氧微生物薄膜系統具有高電荷斥力之特性

薄膜積垢表現在外之行為是通量降低，導因自薄膜阻力增加；導致薄膜積垢之原因通常包括：孔洞阻塞、濃度極化與餅層形成三種（Bai and Leow, 2002a; Bai and Leow, 2002b），Choi *et al.* (2005) 指出不可逆之積垢（irreversible fouling）導因於這些積垢物質（foulant）具有很強之附著力（strong attachment），採用物理之控制方法不易清除，因薄膜表面孔洞吸附積垢物質，逐步造成孔洞窄化（pore narrowing）最後導致孔洞阻塞，積垢物質與薄膜表面因發生有效碰撞，使積垢物質與薄膜表面接觸而達成吸附作用；因此若能有效防止積垢物質與薄膜表面發生有效碰撞，即可控制薄膜之積垢作用。

在厭氧與兼氧微生物薄膜系統中之兼氧槽與薄膜槽，由於CO₂之氣提作用，使水中之pH值提高至8~9之間(如圖4-4(b)所示)，由於生物膠凝作用而無結垢之困擾，此薄膜槽之pH值高於一般文

獻好氧 MBR 之操作 pH 值 2 個單位，因而造成積垢之 EPS 所帶之羧基、氨基、與硫基等官能基帶更多之負電荷（Callander and Barford, 1983）。就前所述（圖 4-7）厭氧與兼氧微生物薄膜系統之生物顆粒之 ZP 值（絕對值），隨 pH 值之增加而增加，顯示在高 pH 值，生物顆粒與 EPS 帶有更高之負電荷。相同的，許多有機性薄膜在中性 pH 值下亦帶負電荷，且其表面特性與生物顆粒一樣，其 ZP 值（絕對值）隨 pH 值之增加而增加（Schaep and Vandecasteele, 2001; Tay, et al., 2002; Jonathan and Amy, 2002）。根據 Choo et al. (2000) 引述 Shimizu et al. (1989) 所進行陶瓷微過濾薄膜之厭氧 MBR 研究指出，帶負電荷薄膜之通量，比不帶電或帶正電荷之薄膜高，其主因為帶負電荷薄膜與積垢物間有較強之靜電斥力（electrostatic repulsion），而可提昇薄膜之通量，此為導致厭氧與兼氧微生物薄膜系統之薄膜具有抗積垢特性之第三個原因。

經由各個環境轉換對微生物功能之影響試驗，與長達6個月之長期穩定實驗，證實厭氧與兼氧微生物薄膜系統可穩定操作，並確認在此系統中之厭氧槽可不必設置三相分離器；並於後續兼氧槽中添加顆粒化污泥之試驗亦可證實當廢水具有結垢潛能時，微生物可利用生物膠凝

作用捕捉碳酸金屬結晶物。由於厭氧與兼氧微生物薄膜系統處於低EPS、低膠體數量與高pH值環境下，致使厭氧與兼氧微生物薄膜系統之薄膜具有抗積垢特性。



第五章 厭氧與兼氧微生物薄膜系統結晶預防研究

薄膜有機物積垢 (membrane organic fouling) 導致通量衰減 (flux decline) 而影響其效率，需增加清洗頻率與縮短使用壽命而增加成本 (Chang and Lee 1998; Tardieu *et al.* 1998; Wisniewsky and Grasmick 1998; Defrance and Jaffrin 1999a; Kim *et al.* 2001)，因此大部分好氧 MBR 之研究均聚焦在薄膜積垢的控制上；但在厭氧 MBR 系統中，由於有機物分解過程，所產生二氧化碳 (CO_2)，因厭氧反應器採密閉式，導致大量 CO_2 溶解於水中形成高濃度之碳酸系統，若水中含有金屬離子如鈣、鎂或鐵，且碳酸氫鹼度高，容易形成碳酸金屬結晶物，而造成薄膜結垢問題，因此對厭氧薄膜系統而言，除有有機物積垢之外，另有無機結垢 (inorganic scaling) 問題須待克服。

在第四章中本文已證實微生物膠羽具有捕捉碳酸金屬顆粒之功能，但尚未證實其具有防止薄膜結垢之功能。結垢的形成是一個複雜的程序，文獻已證實，結垢包含結晶 (crystallization) 與流體動力輸送 (hydrodynamic transport) 兩個現象，而薄膜表面之結垢則包含在溶液中之勻相結晶 (homogeneous crystallization) 與薄膜表面之異相結晶 (heterogeneous crystallization) 兩種機制 (Pervov, 1991; Lee *et al.*, 1999; Lee and Lee, 2000)。因此厭氧薄膜系統之結垢現象，除與反應

環境有關之外，應與薄膜系統之薄膜配置有直接之關係，為證實厭氧與兼氧微生物薄膜系統之防垢功能與探討其過濾行為。其組裝單元如圖 3-3所示，此厭氧與兼氧微生物薄膜系統係由一個厭氧槽與一組兼氧槽組成，兼氧槽裝設於厭氧槽之後，兼氧槽型式分成兩種設計，目的在探討薄膜之配置方式對結垢預防之影響；一種是薄膜裝置在兼氧生物反應器之內，成為內掛沈浸式MBR (internal submerged membrane bioreactors, 簡稱internal membrane system)，internal membrane system 總體積為28 L，中間切割成兩室 (cell)，一為反應區體積為20 L，另一為薄膜安置區體積為8 L；另一種是薄膜裝置在兼氧生物反應器之外，成為外掛沈浸式MBR (external submerged membrane bioreactors, external membrane system)，external membrane system 之兼氧生物反應器體積為20 L，薄膜槽體積為8 L，兩種配置之兼氧MBR生物反應器體積與薄膜槽體積均相同，具有相同之HRT；厭氧槽之進料基質由葡萄糖與醋酸組成，厭氧進流水COD濃度介於10,000-12,000 mg/L之間，厭氧出流水之COD介於1,500~2,500 mg/L之間，pH介於6.8~7.2之間，鹼度介於1,500~2,000 mg/L as CaCO₃，生物反應器之MLSS維持在8,000 ± 500 mg/L。

5.1 薄膜配置方式對防止結垢之影響

兩組好氧MBR系統起始之通量均設定為 $14 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，COD介於 $1500\sim 2500 \text{ mg/L}$ 之間，pH介於 $6.8\sim 7.2$ 之間，曝氣後因除去 CO_2 ，故兩組MBR之pH值均升高至 $8.2\sim 8.5$ ，整個試程兩組MBR之薄膜透過液之COD濃度維持在 $50\sim 100 \text{ mg/L}$ 之間。MBR操作70小時後，開始添加 CaCl_2 ，不同進料Ca濃度下，薄膜透過液之Ca濃度變化如圖 5-1所示，進流水Ca離子濃度介於 $50\sim 350 \text{ mg/L}$ 之間，薄膜透過液的Ca濃度隨進流水濃度增加而增加，但兩個MBR系統之薄膜透過液的Ca濃度相近，維持在 $20\sim 80 \text{ mg/L as Ca}$ ，表示兩種配置之好氧MBR其去除Ca之效能相當。

薄膜透過液在不同累積時間下可計算出不同間隔時間之平均Flux，並從微壓計之量測可獲得當時之TMP，兩個MBR系統不同操作時間下，薄膜通量與TMP之變化如圖 5-2所示，圖 5-2 (a)為internal membrane system 之薄膜通量與TMP隨時間之變化，當系統未加 CaCl_2 之前，其Flux與TMP維持穩定，但加入 CaCl_2 之後，薄膜之過濾特性呈現兩階段不同之變化，由圖 5-2(a)顯示，當 CaCl_2 加入後，其TMP隨即由 7 kPa 開始緩慢增加至 20 kPa ，而Flux則由 $14 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ 緩慢下降 $11 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ；而後薄膜之TMP在短時間內陡升至 50 kPa ，Flux則急

速縮減至 $4 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，依前70小時之薄膜過濾特性，TMP之擴增如此迅速，應屬薄膜表面產生無機物結垢的現象。圖 5-2 (b)為 external membrane system 之薄膜通量與TMP隨時間之變化情形，當系統加 CaCl_2 之後，其TMP維持穩定，但Flux有微幅降低之趨勢。由於 internal membrane system之薄膜通量由 $14 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ 下降至 $4 \text{ L/m}^2\text{-hr}$ ，薄膜通量衰減超過70 %以上，需進行化學清洗。

文獻證實同相結晶與異相結晶是薄膜結垢之兩大機制 (Pervov, 1991; Lee *et al.*, 1999; Lee and Lee, 2000)；兼氧槽曝氣過程，一直氣提 CO_2 ，導致pH上升，同時也增加水中碳酸根 (CO_3^{-2}) 之濃度，因此在曝氣攪拌中， CO_3^{-2} 與 Ca^{+2} 碰撞即產生 CaCO_3 結晶。若 CO_3^{-2} 與 Ca^{+2} 在薄膜表面發生碰撞，則較溶液產生異相結晶於薄膜上，最後發展成薄膜表面結垢現象；若 CO_3^{-2} 與 Ca^{+2} 在水相中碰撞，即形成同相結晶之結晶核，若此結晶核有機會與薄膜表面發生碰撞，此結晶核就可能沈積 (precipitation) 於薄膜表面，最後發展成薄膜表面結垢現象，因此有效預防薄膜表面結垢可採取兩種途徑，一種是降低鈣離子濃度，減少 CO_3^{-2} 與 Ca^{+2} 碰撞之碰撞機會，另一種是降低 CaCO_3 結晶核與薄膜表面之碰撞機會，即在 CaCO_3 結晶核碰撞薄膜表面之前即消除其結晶特性，使其不會沈積於薄膜表面。

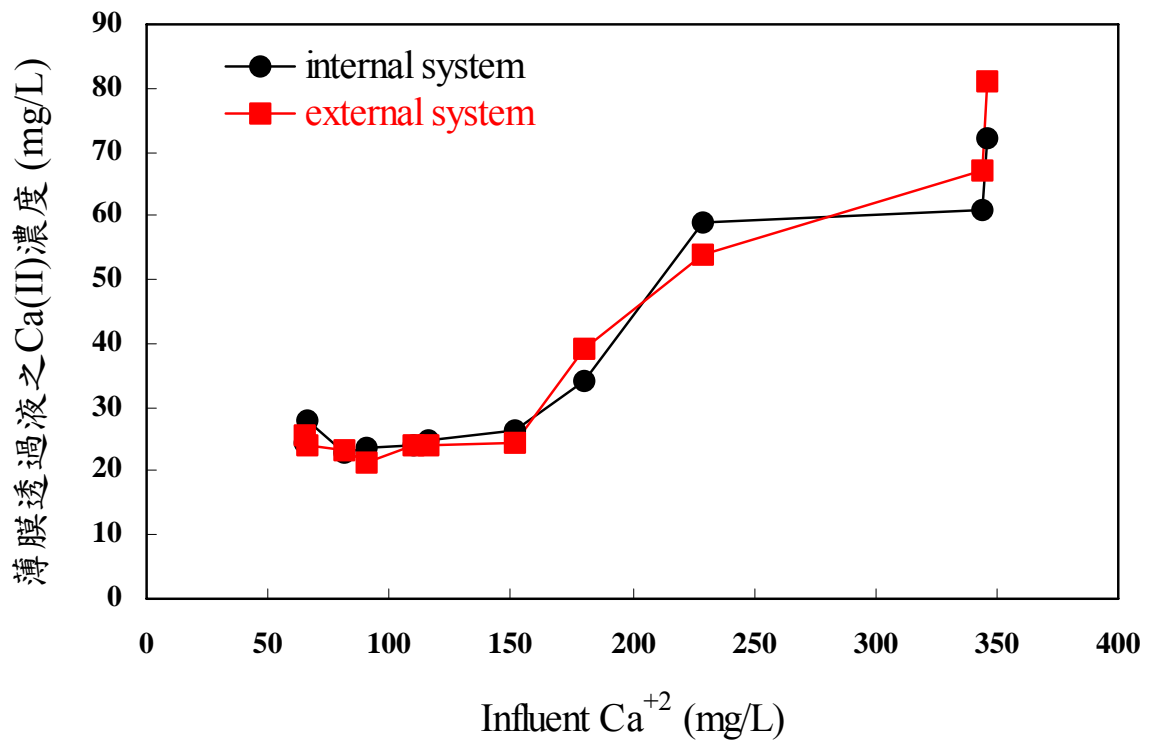


圖 5-1 不同進料 Ca 濃度下薄膜透過液之 Ca 濃度變化

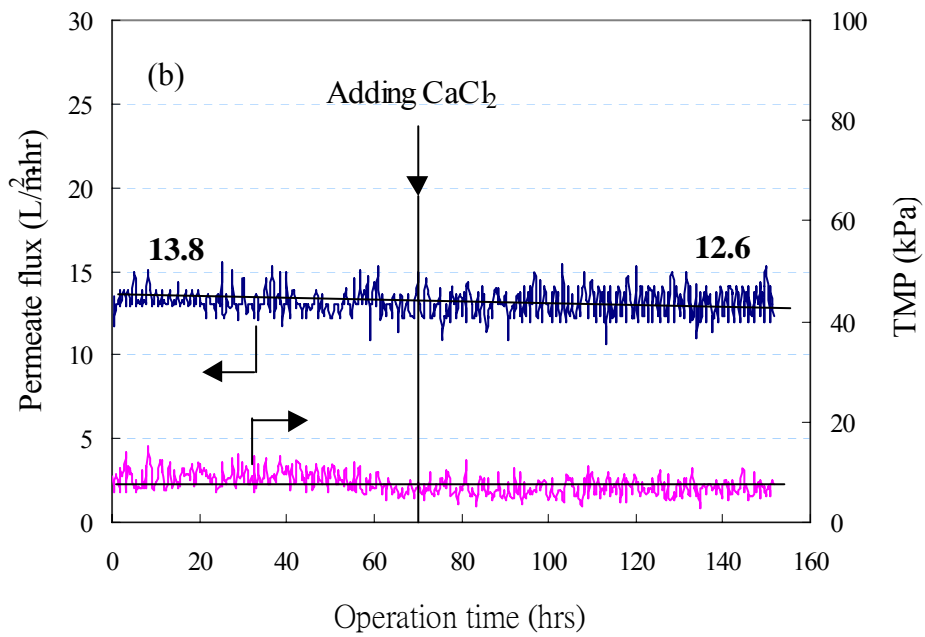
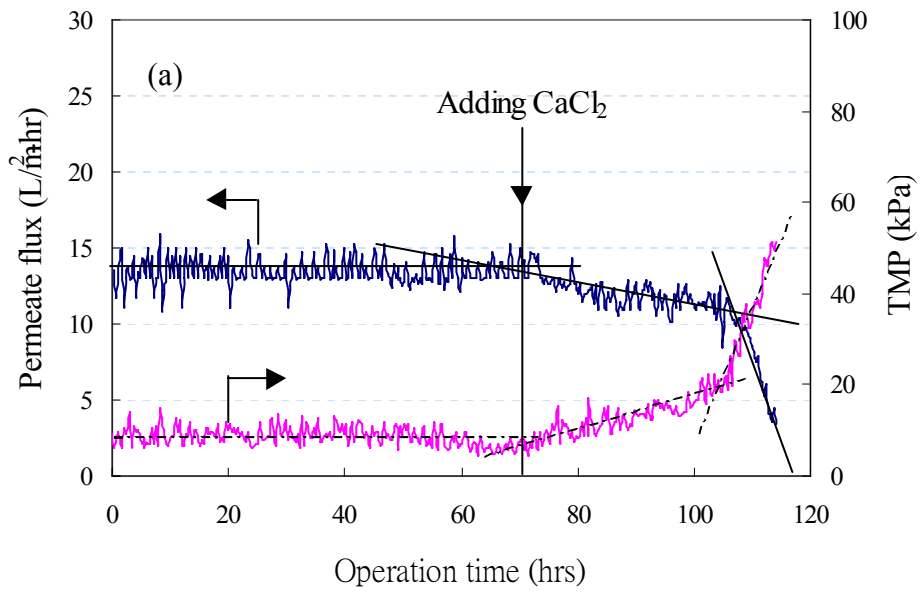


圖 5-2 兩種 MBR 系統在不同操作時間下薄膜通量與 TMP 之變化 (a) internal membrane system, (b) external membrane system

在internal membrane system中，反應區與薄膜裝置區在同一個槽體中，而薄膜裝置區之Sparging gas之曝氣強度遠高於反應區供氧所需之曝氣強度，因此在internal membrane system中形成強勁之內循環水流，造成CaCO₃結晶核尚未完全與生物膠羽充分碰撞，被吸附包埋於生物膠羽結構之前，即進入薄膜裝置區，而有機會與薄膜表面發生碰撞。在external membrane system其反應區與薄膜裝置區分置成完全獨立之兩個槽，CO₃⁻²與Ca⁺²碰撞產生之CaCO₃結晶核，在反應區中有較長之滯留時間，使其能與生物膠羽充分碰撞而被捕捉，而失去結晶的特性，使得external membrane system較internal membrane system具有較強防垢功能之主因。

5.2 薄膜表面特性分析

在兩個不同MBR之薄膜模組中剪下部分膜管進行薄膜表面照相與無機物成分分析，其結果如圖 5-3所示，由圖 5-3(a-1)為一般相機拍攝之相片，可清楚顯示internal membrane system之薄膜表面長滿結晶物，由SEM-EDS分析結果發現（如圖 5-3(a-2)），SEM-EDS圖譜有一個明顯之Ca 尖峰，顯示internal membrane system之薄膜表面為鈣之結晶物，external membrane system之薄膜表面使用一般相機拍攝之相片，如圖 5-3(b-1)呈現表面光滑，圖 5-3 (b-2)之SEM-EDS圖譜

亦僅呈現背景元素，證明external membrane system之薄膜表面未產生無機結垢現象。internal membrane system之鈣離子因處在碳酸系統中，其薄膜表面之結垢物應為碳酸鈣，圖 5-3為internal membrane system之薄膜表面之x-ray Diffraction分析圖譜，證實其結垢物為碳酸鈣。



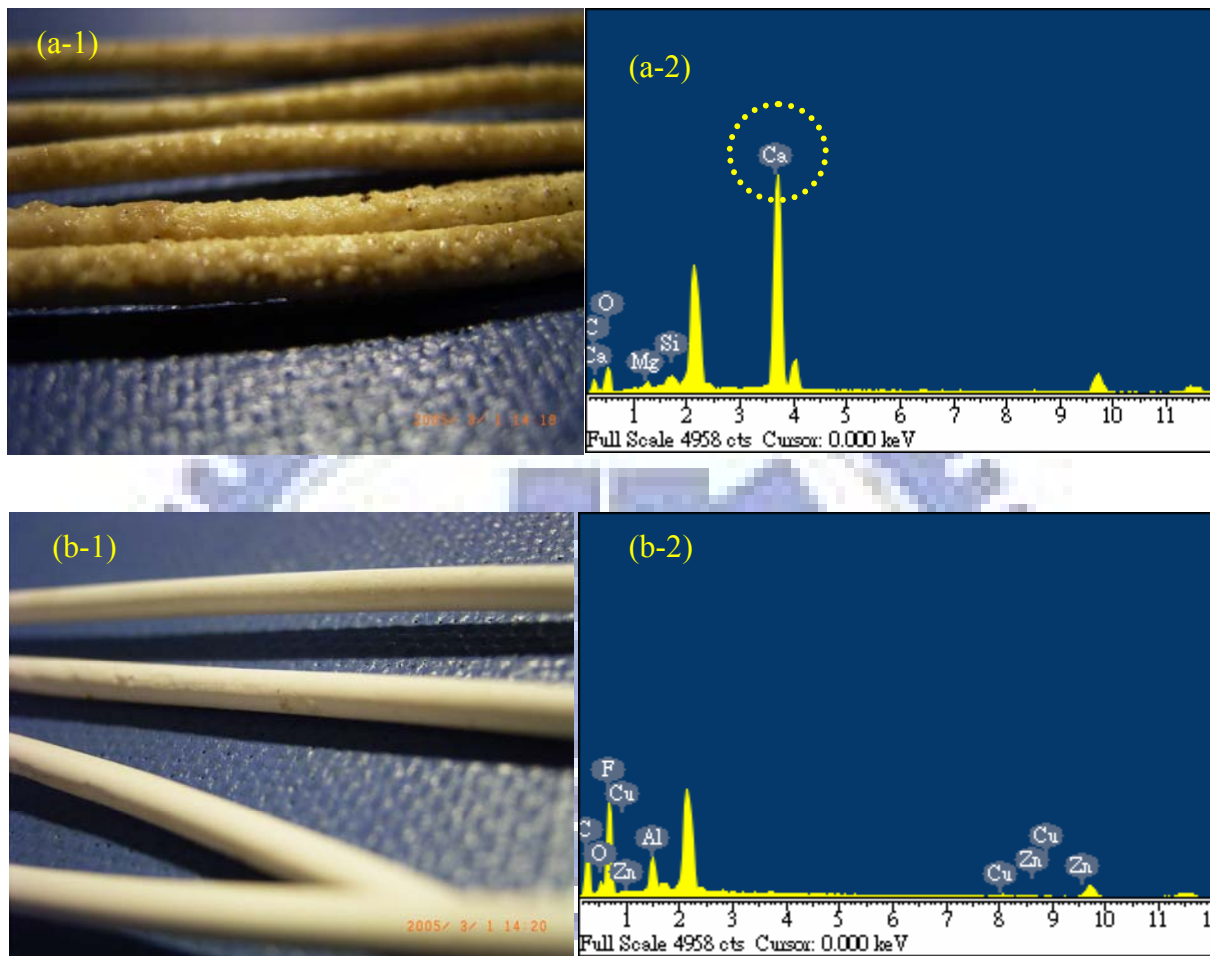


圖 5-3 不同 MBR 之薄膜模組表面成分分析

(a) internal membrane system, (a-1) 一般相片 (a-2) SEM-EDS
 (b) external membrane system, (b-1) 一般相片, (b-2) SEM-EDS

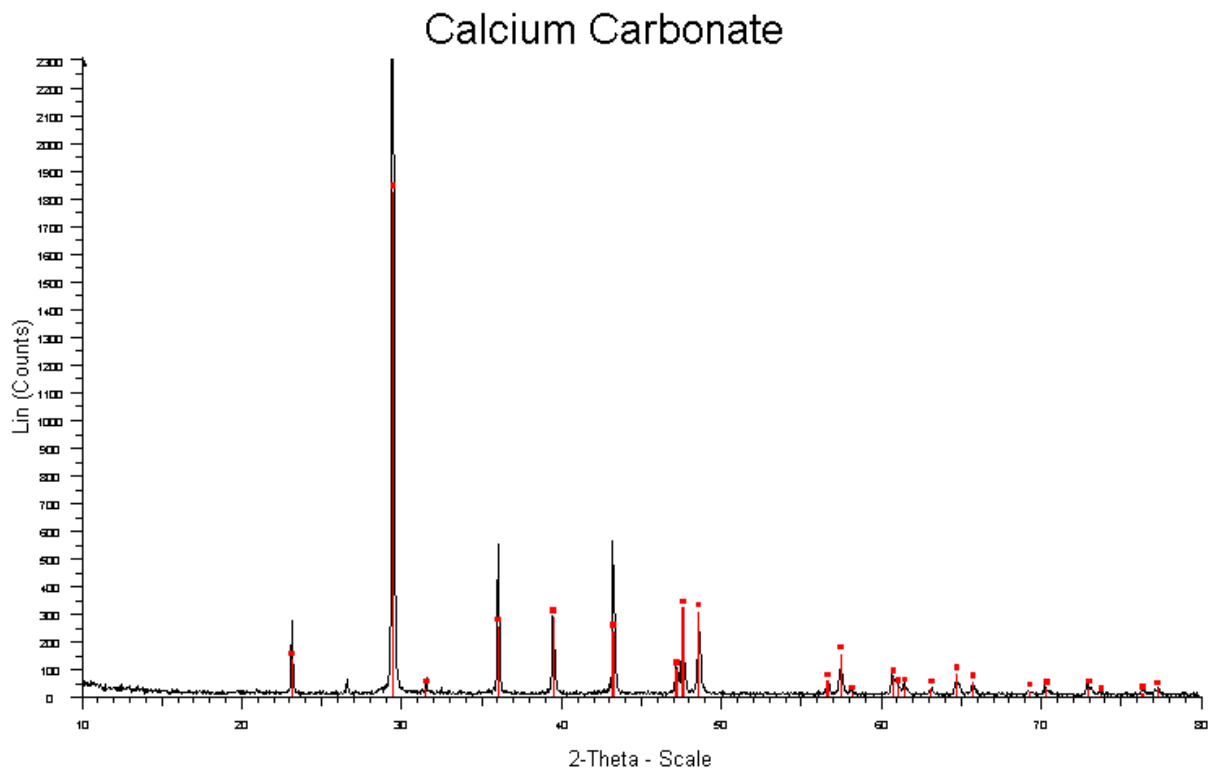


圖 5-4 Internal membrane system 薄膜表面之 x-ray Diffraction 分析圖
譜(分析條件: 2θ : $10-80^\circ$, step scan: 0.06° /step, step time: 2 second, 40 kv,
40 mA)

5.3 物理化學清洗試驗

許多研究者以resistance-in-series model 研究薄膜過濾行為，他們將sludge sample分離成suspended solids, colloids and solutes，個別探討薄膜之cake resistance 與fouling resistance (DeFrance, *et al.*, 2000; Bouhabila, *et al.*, 2001; Lee, *et al.*, 2003)，這些研究方法忽略其間之交互作用 (interaction)，本文嘗試用反洗之方法來探討薄膜過濾行為。圖 5-5為external membrane system之薄膜進行物理化學清洗期間，TMP與Flux之變化情形，物理清洗之清洗氣體量為sparging氣體量之2倍，由圖 5-5顯示經過6小時物理清洗，其TMP與Flux並無變化，表示利用1 m/sec之sparging氣體量，薄膜表面無餅層阻力 (cake resistance) 沈積，清洗過程在6~16小時期間，以2,000 mg/L之EDTA清洗，由

圖 5-5顯示EDTA清洗6小時，薄膜之TMP急速下降，flux則可快速恢復，EDTA清洗後期之4小時，TMP與Flux並無變化，表示薄膜表面之無機結垢物已被EDTA對金屬之螯合反應所清洗乾淨，清洗過程第16小時開始，改以2,000 mg/L as NaOCl清洗，以NaOCl清洗之前6小時，薄膜之TMP緩慢下降，Flux則可緩慢回升，經過完整清洗過程後，最後薄膜之通量恢復為13.2 L/m²-hr，以初始通量14 L/m²-hr 計算，清洗

過程通量之回復量為94%。利用EDTA配合NaOCl之化學清洗，可有效清除薄膜表面之無機結垢與有機積垢現象。

由圖 5-5物理化學清洗過程Flux之變化情形，可計算出薄膜無機結垢與有機積垢對通量削減之貢獻度，整理其結果如表 5-1所示，在 internal membrane system 中由無機物結垢所導致之通量削減率達 77.8%，有機積垢所造成之通量削減率佔14.1%，所有通量損失中，有8.1%屬不可逆阻塞，化學清洗也無法回復。由於external membrane system之通量損失未達70%，故未進行化學清洗，由圖 5-3得知其薄膜表面並無結垢現象，故將其通量損失均視為有機積垢所造成，由圖 5-2(b)顯示，經過150小時操作，其通量由13.8 L/m²-hr下降至12.6 L/m²-hr，通量之減損率為8.7%。

從以上試驗結果證實，薄膜之配置方式顯著影響其防止結垢之功能，以防止薄膜結垢之功能而言，external membrane system優於internal membrane system，將生物反應區與薄膜過濾區分開之external membrane system，可有效控制薄膜表面之結垢作用；利用EDTA配合NaOCl之化學清洗，可有效清除薄膜表面之無機結垢與有機積垢現象。

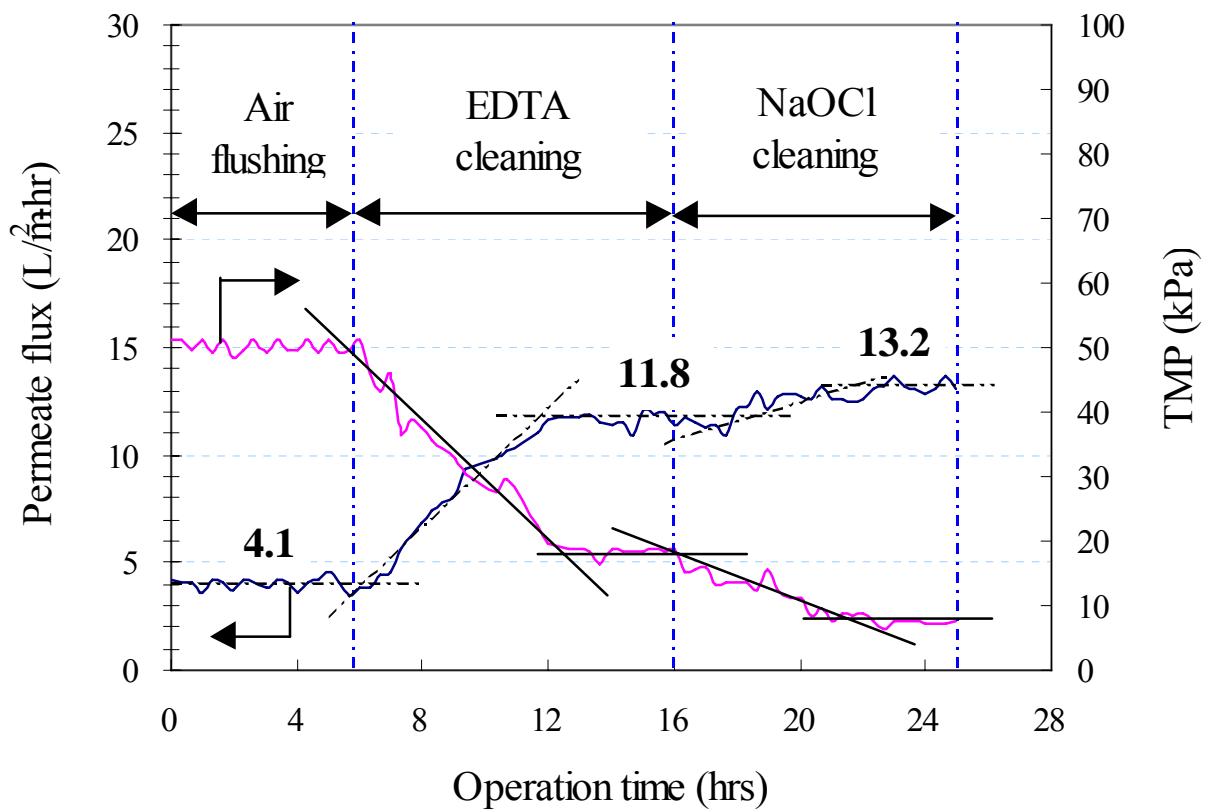


圖 5-5 Internal membrane system 之薄膜物理化學清洗期間 TMP 與 Flux 之變化情形 (air flushing: 2 m/sec, EDTA cleaning: 2,000 mg/L, NaOCl cleaning: 2,000 mg/L as NaOCl)

表 5-1 不同 MBR 系統各種因子造成之通量削減率

(%)	Total	Cake deposition	Organic fouling	Inorganic scaling
Internal membrane system *	100 (14 to 4.1)	negligible	14.1 (13.2-11.8)	77.8 (11.8-4.1)
External membrane system *	100 (13.8 to 12.6)	negligible	100 (13.8-12.6)	negligible

*:8% irreversible fouling , () membrane flux, L/m²-hr

第六章 光電製程廢水厭氧薄膜生物處理可行性研究

在2006年我國有可能成為全球大尺寸薄膜電晶體顯示器（TFT-LCD）之第一大供應國，伴隨著TFT-LCD量產之提高，其周邊產業例如偏光版（Polarizer）亦將蓬勃發展。偏光版作用在於能將自然光轉換成直線偏光的元件，其機能是將入射光直交而將偏光的成分加以分離，其中一部份是使其通過，另一部份則是吸收、反射和散射等作用使其遮蔽；偏光版主要結構包含PET離形模、PSA感壓性黏著劑、TAC三醋酸纖維素、PVA聚乙烯醇、WV（Wide View）Film、EVA熱融膠與PET離型模等。本文即以國內著名偏光版供應商之製程廢水進行批次厭氧分解試驗與連續長期穩定性試驗，偏光版製程廢水之特性如表3-1所示，高濃度水膠廢水COD介於10,000~31,000 mg/L之間，染料廢水COD介於2,000~4,000 mg/L之間；此兩股廢水之鈣濃度分別介於30~45 mg/L與30~50 mg/L之間，由圖5-1顯示薄膜出流水之鈣濃度高於50 mg/L，判斷偏光版製程廢水應用MCMFB處理，並無無機結垢之顧慮，因此本實驗之組裝單元，將兼氧槽與薄膜槽結合在一起如圖3-6所示；厭氧槽植入某食品廠UASB之顆粒化污泥，將此UASB顆粒化污泥以果汁機打碎後，當成兼氧槽之植種污泥，迴流污泥量控制與進水量相同，兼氧槽反應後之pH均維持在8.0~8.5之間。

6.1 偏光版製程廢水厭氧分解特性評估

將水膠與染料兩股廢水依製程排水比例混合成綜合廢水，綜合廢水經調配成四種不同之COD濃度，分別為1,000、3,000、5,000與7,000 mg/L，以食品廠之UASB顆粒化污泥做為測試污泥源，進行批式厭氧分解試驗；在水浴溫控 $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、連續震盪反應下，進行170小時之產氣試驗，厭氧分解所產生之biogas以1%之NaOH吸收 CO_2 、 H_2S ，集氣瓶中累計之氣體即為 CH_4 。厭氧批次分解試驗之結果如圖 6-1所示，試驗開始即開始產氣，沒有遲滯期，表示厭氧微生物可立即分解偏光版製程廢水所含之有機污染物。由圖6-1之累計產氣量顯示，COD濃度1,000、3,000與5,000 mg/L之170小時累計產氣量分別為40、150與210 mL（3,000與5,000 mg/L扣除空白產氣20 mL），配置廢水之COD濃度由1,000 mg/L提昇至5,000 mg/L時，累計產氣量呈現增加趨勢，此數據顯示配置廢水之COD濃度小於5,000 mg/L時，沒有抑制現象。但當廢水之COD濃度提昇至7,000 mg/L時，以170小時之累計產氣量下降為180 mL（扣除空白產氣20 mL），而其累計產氣量低於COD濃度5,000 mg/L時，此結果顯示，偏光版製程廢水COD濃度達7,000 mg/L時，對甲烷菌會產生抑制作用。因此後續MCMFB處理系統之連續試驗，其綜合廢水厭氧之進料COD濃度必須控制在7,000 mg/L之下。

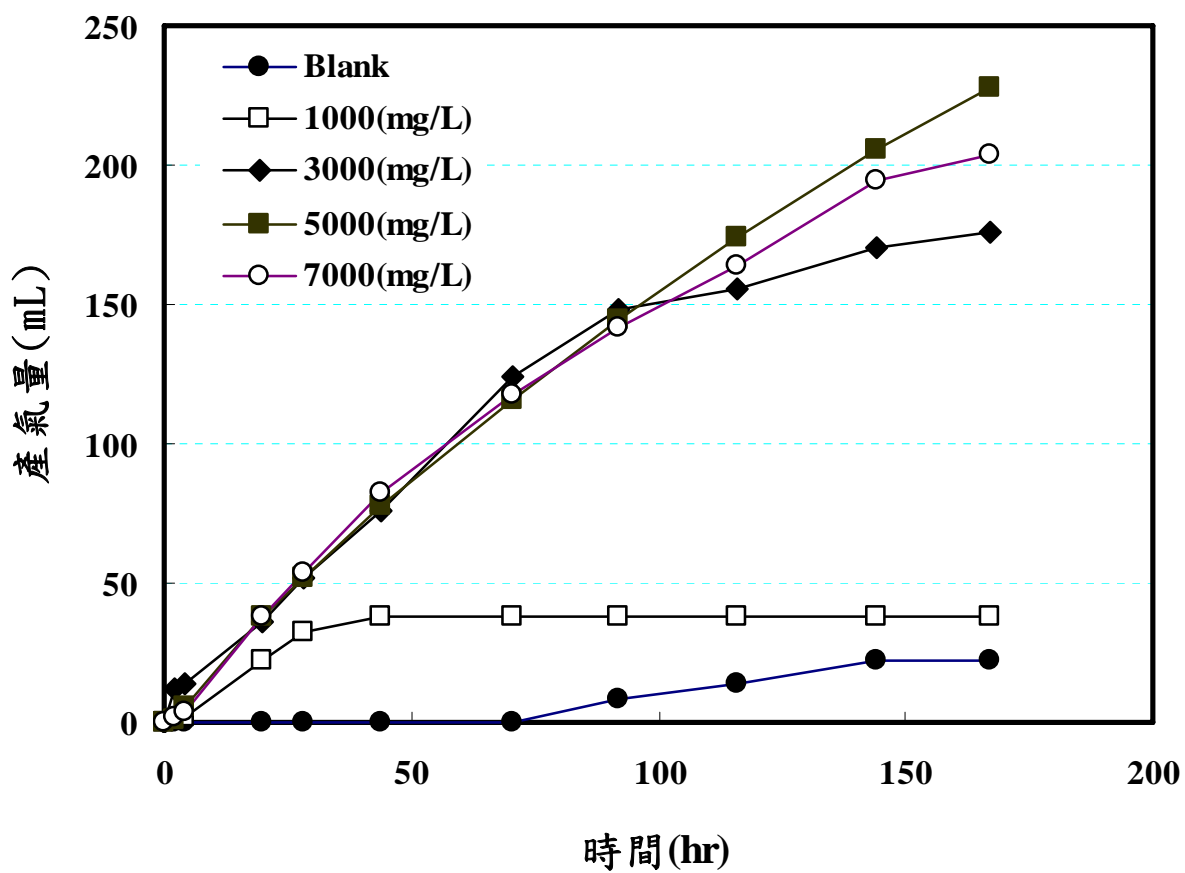


圖 6-1 偏光版製程廢水不同濃度下厭氧批次分解產氣之變化

6.2 厭氧與兼氧微生物薄膜系統之厭氧處理性能評估

水膠廢水與染料廢水以製程產量依比例調配，並以自來水調整至實驗所需之COD濃度（實廠應用時以低濃度廢水進行調整），水中加入足量之碳酸氫鈉作為pH之緩衝藥劑，起動期COD控制在3,000 mg/L以下，並以低流量開始進行微生物馴養，實驗過程MCMFB系統厭氧槽進流水與出流水COD濃度變化之如圖 6-2所示。於試車期60天以後，厭氧槽出流水之COD逐漸趨於穩定，可視為MCMFB系統用於處理偏光版製程廢水，其厭氧之馴養期為60天；而後逐次提昇進流水COD濃度，同時提高進流量，經過馴養期之後，厭氧槽進流水COD濃度提升至3,500~5,500 mg/L之間，而厭氧槽出流水COD濃度則可穩定維持在800~1,200 mg/L之間，其結果顯示雖然厭氧槽進流水COD變化幅度高達2,000 mg/L，但厭氧槽出流水COD濃度可維持在 $1,000 \pm 200$ mg/L，此結果證明MCMFB之厭氧槽處理效能具有高度穩定性。

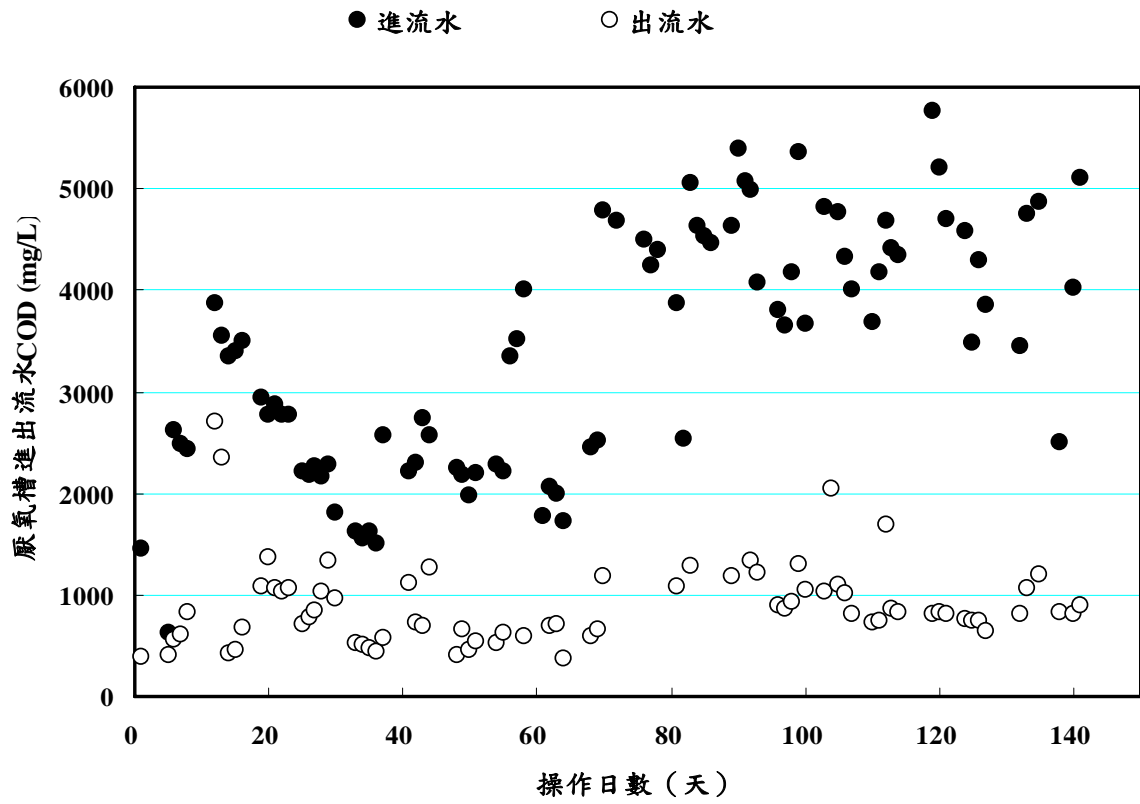


圖 6-2 厭氧處理槽進出流水 COD 隨操作時間之變化

圖 6-3為MCMFB厭氧槽進流水COD與去除率之關係，在馴養期雖然COD控制在3,000 mg/L以下，但厭氧槽呈現出來之COD去除率並不非常穩定，介於35~85%之間，此顯示實廠應用時，MCMFB系統微生物馴養期之調控非常重要，可能因偏光版製程廢水中難分解物質之含量變異度高，導致馴養期之COD去除功能不穩定；但馴養完成之後，縱然COD之濃度變化在3,500~5,500 mg/L之間，其COD之去除效率可維持在75~85%。

目前全世界尚未有有關偏光版製程廢水厭氧處理文獻報導，厭氧技術亦是首次應用於光電產業製程廢水，因此厭氧槽單位體積之COD去除效率，為厭氧技術應用之重要指標。偏光版製程廢水厭氧處理實驗結果，其厭氧槽體積效率如圖 6-4所示，橫座標為厭氧槽進流之體積負荷，縱座標為厭氧槽之單位體積去除量，其斜率即為厭氧槽之COD去除率。圖 6-4所示厭氧槽進流之體積負荷在2 kg COD/m³-day以下時，去除效率較不穩定，此為MCMFB處理系統之起動期，因微生物馴養還沒完成，導致系統較不穩定；在起動馴養後期（圖6-2顯示在120天），厭氧槽進流之體積負荷高達5 kg COD/m³-day以上，MCMFB處理系統之COD去除率維持在80 ± 5%。延長操作時間後，偏光版製程廢水以MCMFB系統進行處理，其厭氧槽進流之體積負荷達7 kg COD/m³-day 以上，而其單位體積去除量可穩定達到5

kgCOD/m³-day，此體積效率為一般傳統喜氣生物處理法之4~5倍。

一般厭氧系統應用於工業廢水處理，厭氧槽進流之體積負荷高5 kg COD/m³-day以上，其起動試車期需4~6個月，本實驗應用MCMFB處理系統處理偏光版製程廢水，其厭氧槽進流之體積負荷達7 kg COD/m³-day，起動試車期僅需四個月。其主要原因在於薄膜可完全截留厭氧微生物，在起動試車期間，厭氧微生物不會流失，在足量厭氧微生物進行起動試車，可縮短試車時間。



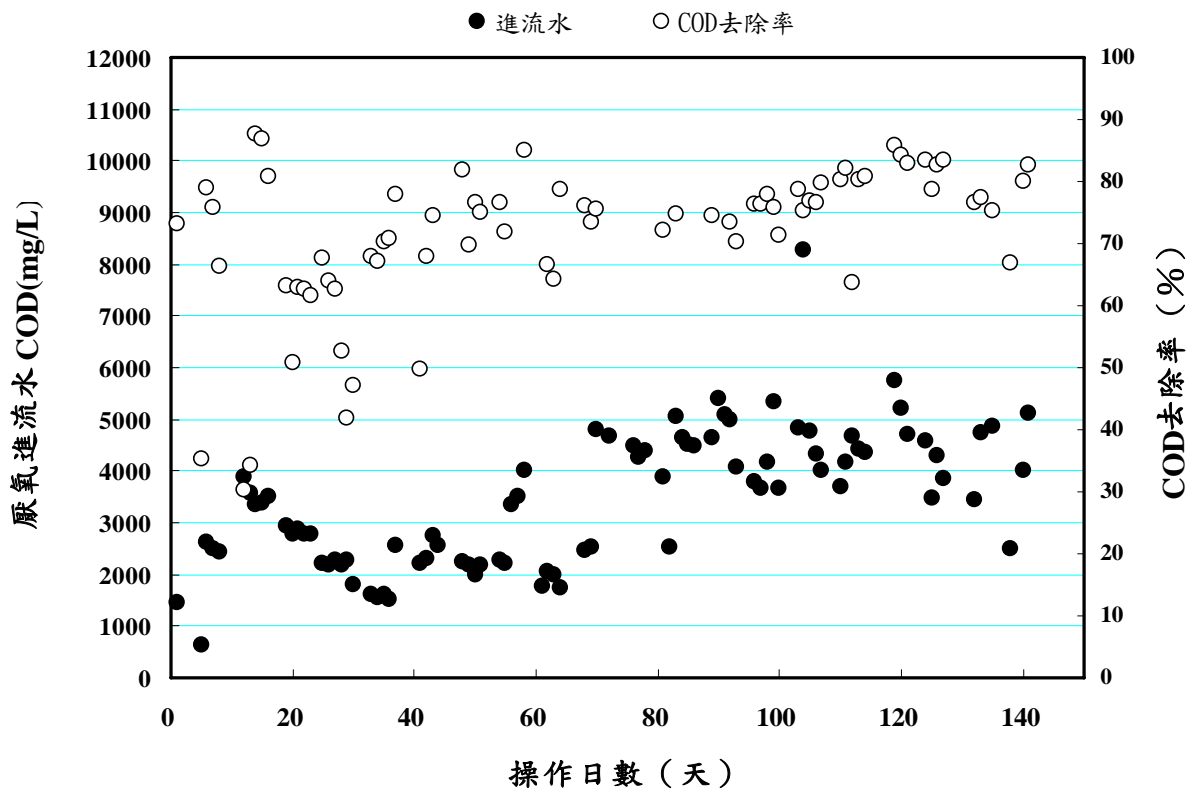


圖 6-3 厭氧處理槽進流水 COD 濃度與去除率之關係

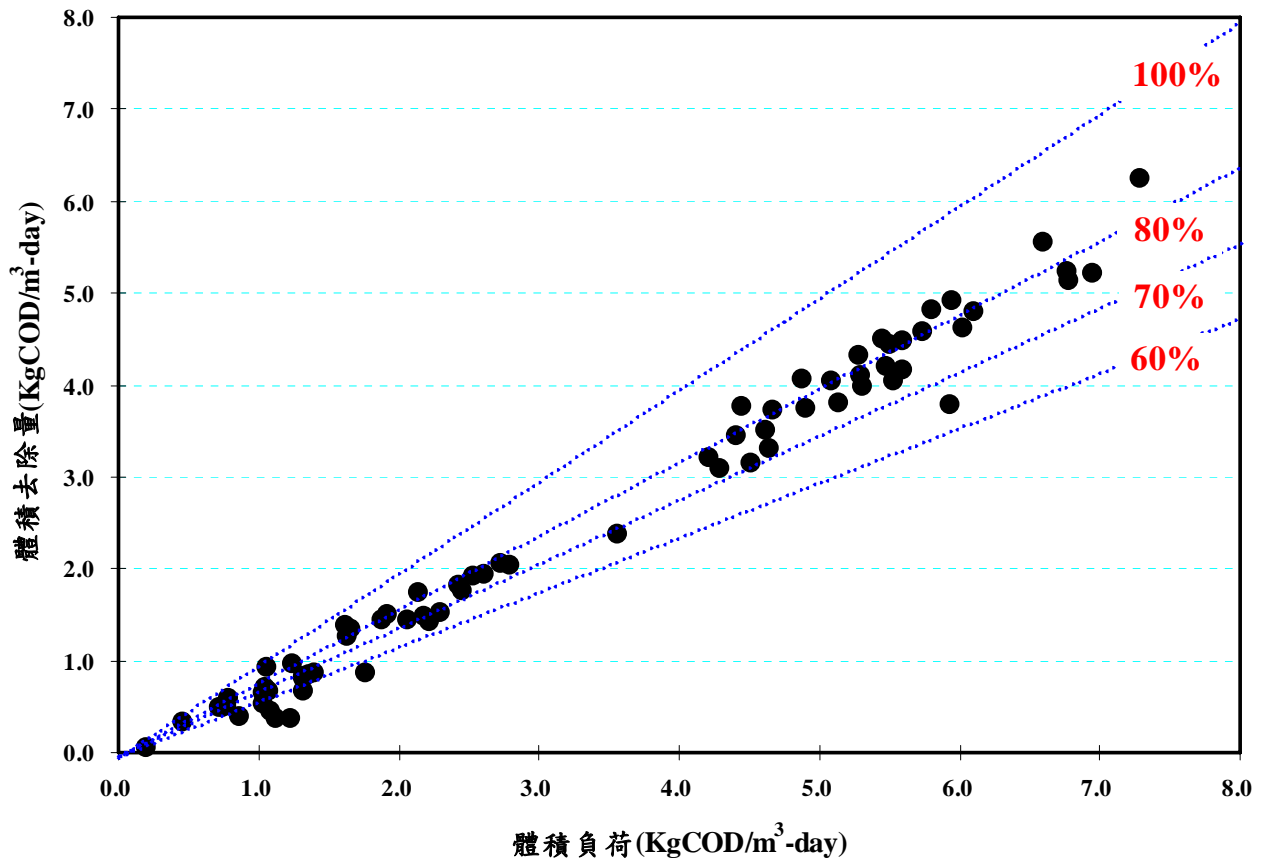


圖 6-4 厭氧處理槽體積負荷與與去除率之關係

6.3 厭氧與兼氧微生物薄膜系統之兼氧槽處理性能評估

本研究使用之薄膜裝置在兼氧槽中，而兼氧槽以經果汁機打碎之厭氧污泥進行植種，MCMFB之兼氧槽在長期操作下，兼氧槽進出流水COD之變化如圖 6-5所示，於MCMFB系統起動初期，厭氧槽出流水COD濃度介於500~1,500 mg/L之間，薄膜之出流水COD濃度在300-1,000 mg/L之間變化（偶有超過1,000 mg COD/L），但於厭氧微生物馴養完成後（操作60天以後），兼氧槽之處理功能亦隨之穩定，此現象可視為MCMFB系統之厭氧槽與兼氧槽之微生物馴養同時達到穩定狀態，這是MCMFB系統之重要特色之一，與傳統厭氧槽與好氧槽各自獨立之處理系統不同；此乃因為厭氧槽與兼氧槽植種相同之污泥源，且系統開始運轉後，兼氧槽中之微生物經由迴流泵抽送，經由厭氧槽流回兼氧槽中，使厭氧槽中之污泥毯層微生物得以與兼氧槽中之微生物充分混合，而同時達到穩定狀態。起動試車操作60天以後，同時提昇厭氧槽之進流量與進流COD濃度，圖 6-5顯示厭氧槽負荷提昇初期，厭氧槽出流水（即兼氧槽進流水）急速升高至2,000 mg COD/L，然後逐漸下降至800 mg COD/L，但薄膜之出流水可控制在500 mg COD/L以下，維持在150~400 mg COD/L。薄膜之出流水無法再降低其中原因之一，是因為偏光版製程廢水含有很高濃度之介面活

性劑，於兼氧槽中產生大量的泡沫，會將污泥帶出兼氧槽外，為維持兼氧槽中污泥濃度，需添加消泡劑加以控制，在小型實驗設備中，微量之消泡劑量無法有效的穩定控制，因此均採過量添加方式控制泡沫問題，因而提高兼氧槽中薄膜出水COD濃度，將來實廠應用時，可精確控制消泡劑量將可再降低薄膜出水之COD值。



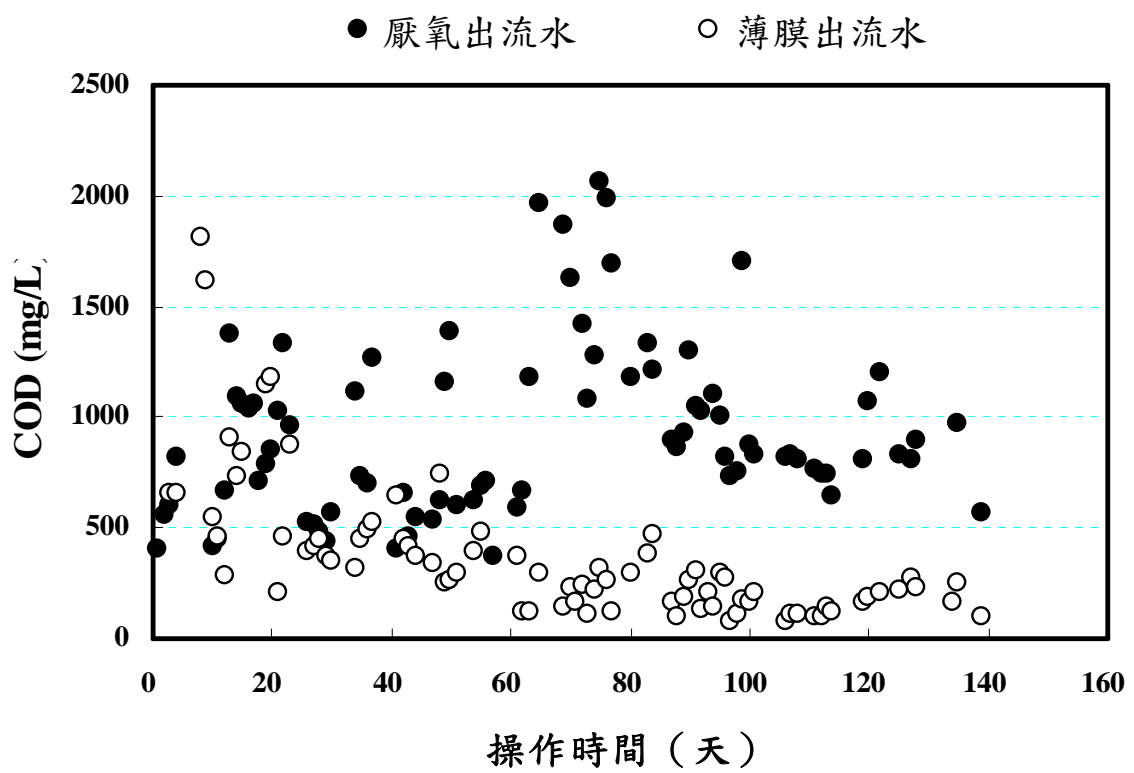


圖 6-5 兼氧槽進出流水 COD 隨操作時間之變化

6.4 厭氧與兼氧微生物薄膜系統污泥濃度分析

MCMFB厭氧槽與好氧槽之迴流比為100%，厭氧槽之有效高度為100公分，並於厭氧槽距底部22、52與88公分處裝設採樣口，取厭氧槽之底層（距底部22公分），中層（距底部52公分），頂層（距底部88公分）與兼氧槽分別進行21次採樣進行濃度分析，其平均值示於圖6-6，厭氧槽之底層污泥濃度可達50,000 mg SS/L，中層污泥濃度亦可達45,000 mg SS/L，而厭氧槽之頂層污泥濃度與兼氧槽相近，其濃度為7,000 mg SS/L，將厭氧槽各斷面污泥濃度取其平均值，厭氧槽之平均污泥濃度高達38,000 mg SS/L。根據MCMFB之操作模式，理論上兼氧槽中污泥濃度應高於厭氧槽頂層之污泥濃度，但因本實驗之消泡劑量無法有效的穩定控制，導致兼氧槽中污泥因起泡而有流失現象，影響兼氧槽污泥濃度。

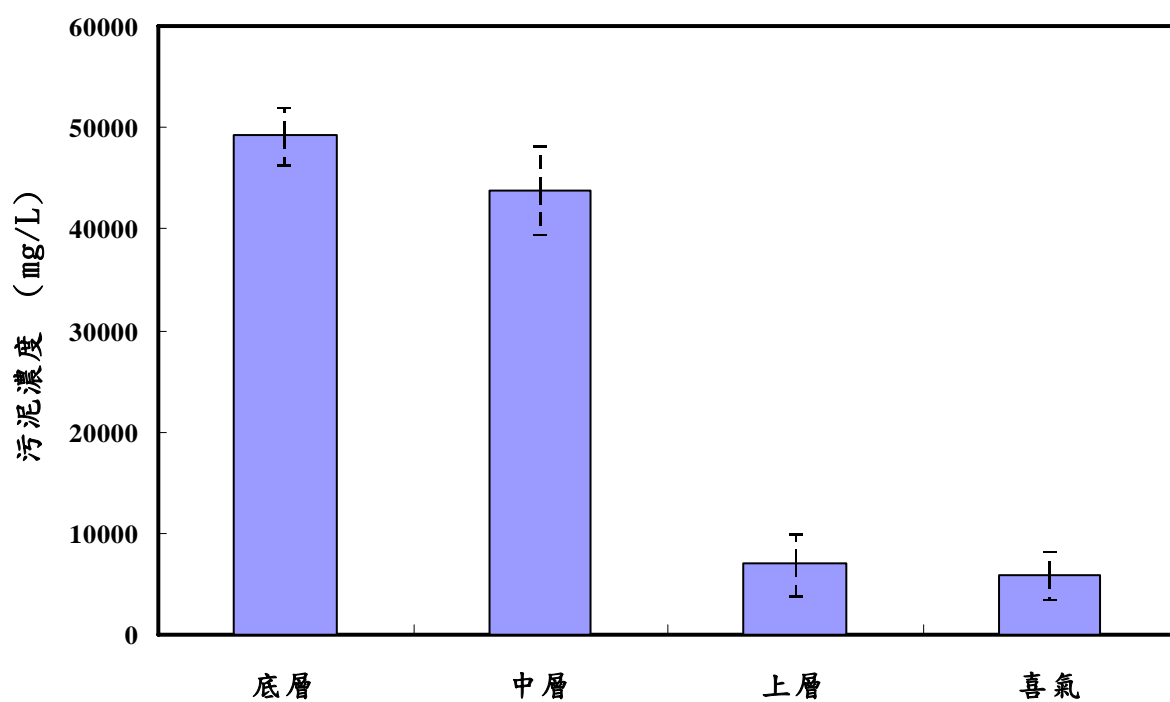


圖 6-6 厭氧反應槽不同高度與喜氣槽污泥濃度之變化 (n=21)

6.5 厭氧與兼氧微生物薄膜系統長期操作下 TMP 與 Flux 之變化

廢水中金屬離子濃度分別為30~50 mg Ca/L與10~20 mg Mg/L，經厭氧與兼氧處理後，薄膜出流水中Mg之濃度幾乎沒有變化，而Ca之濃度約降低10 mg/L（數據未顯示）。若從薄膜之TMP與Flux之變化觀察，兼氧槽之pH均維持在8.0~8.5之間，此薄膜在130天之操作下，其TMP與Flux之變化如圖 6-7所示，其顯示在130天之操作中，Flux由初期1 L/m²-hr，逐漸提昇至以5.0 L/m²-hr操作，而薄膜之TMP仍可長期穩定維持在15~20 kPa之間，證明此薄膜具抗積垢性，且顯示薄膜分離之操作性能相當良好，其具抗積垢性之原因同於第四章4.4節所述。

根據上述各項實驗證實，偏光版製程廢水應用MCMFB處理系統進行處理，在MCMFB處理系統之厭氧槽，其進流水COD控制在5,500 mg/L以下，厭氧槽之單位體積去除效率可穩定達到5.0 kg COD/m³-day，其單位體積效率比傳統喜氣生物處理法高4~5倍；在有效控制消泡劑量下，兼氧槽可穩定操作；厭氧槽進流水鈣濃度在50 mg/L之下，本實驗證實，兼氧槽與薄膜槽結合在一起，在沒有反餉（back feeding）清洗，與化學清洗操作下，本試驗再次證實MCMFB系統之薄膜具抗積垢特性。

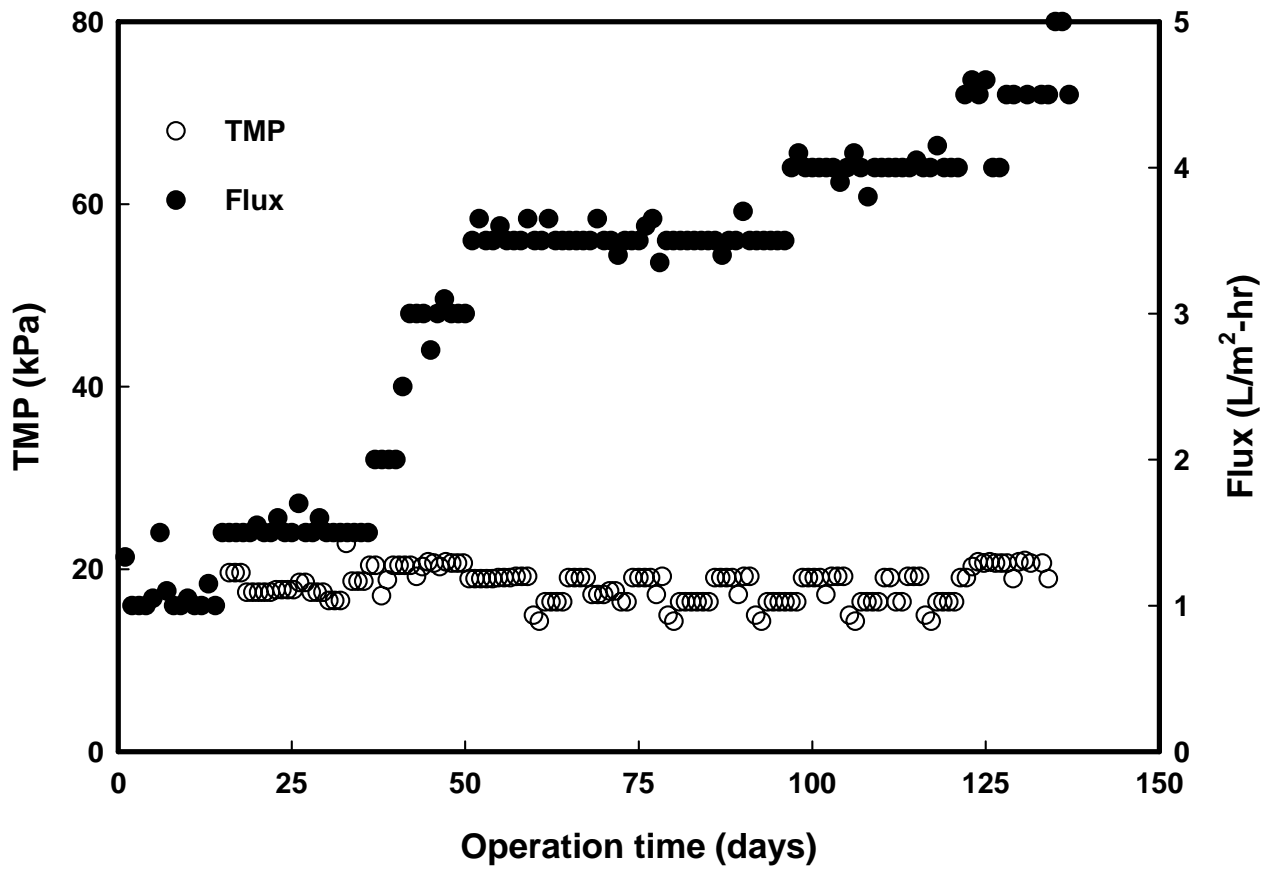


圖 6-7 長期操作下薄膜之 TMP 與 Flux 之變化

第七章 結論與建議

7.1 結論

根據第四至六章之結果與討論，可以得到以下各項結論：

1. 本研究所開發之新穎厭氧與兼氧微生物薄膜系統，經證實具有長期操作穩定性。
2. 本系統經以偏光版製程實際廢水長期實驗驗證結果，證實厭氧與兼氧微生物薄膜系統具備實用價值。
3. 本系統利用生物膠凝作用搭配薄膜之配置方式，可有效預防薄膜表面之結垢問題。
4. 本系統中之薄膜表面結垢屬碳酸鈣結晶造成，可以 EDTA 配合次氯酸鈉進行化學清洗，有效降低 TMP 與回復 Flux。
5. 厭氧與兼氧微生物薄膜系統，具備以下各項特性，使其薄膜具有抗積垢功能：
 - (1) 採用厭氧微生物與兼氧微生物組合之生化反應作用，可促進廢水中有機物之完善分解功能，因此胞外生化代謝物質 (EPS) 之產生量低；
 - (2) 系統中之厭氧槽採污泥床方式操作，以及從兼氧槽迴流適

量懸浮固體物，經由厭氧污泥床之截留、慣性碰撞與擴散吸附等機制，使水中膠體數量低；

- (3) 系統中之兼氧槽在曝氣作用中氣提大量之 CO_2 ，使有機薄膜在高 pH 值下操作，因靜電斥力之效應，在無反飼 (back feeding) 清洗與化學清洗操作下，仍具有抗有機積垢之特性。

7.2 建議

厭氧與兼氧微生物薄膜系統雖然已被證實具有長期操作穩定性，且具備應用價值，但此技術屬新開發系統，尚有許多關鍵技術值得繼續投入研究，包括：

1. 在第 4.4 節與第 6.5 節中雖已證實，厭氧與兼氧微生物薄膜系統中之薄膜具有高的抗積垢特性，但因本研究使用之薄膜為孔洞直徑為 $0.04 \mu\text{m}$ 之 PVDF 材質，若薄膜之高抗積垢特性與水中 EPS 及膠體數量有關，則厭氧與兼氧微生物薄膜系統之厭氧槽操作特性與薄膜特性 (材質與孔洞直徑) 間之關係，值得再深入研究。
2. 在第五章中已證實本系統中之薄膜具高抗結垢特性，主要利用微生物與金屬間之生物膠凝作用，而使兩價陽離子與碳酸失去結晶潛能，而達到預防薄膜結垢結垢之功能，有關兩價陽離子 (如

Ca) 在薄膜過濾系統所扮演之角色，在用水與廢水回用領域已有許多研究，譬如，Ca 與腐植酸或 EPS 之螯合反應行為，鈣與膠體顆粒之反應行為，及其對薄膜過濾之影響。但在 MBR 系統中系統化之研究仍付之闕如，因 MBR 系統中含有高濃度之 MLSS，因此鈣離子參與生物質體間螯合吸附反應之行為表現，與用水與廢水回用之薄膜過濾應決然不同，因此，兩價陽離子在 MBR 中之反應行為，值得深入研究，對於擴大薄膜生物處理系統之使用，是重要且關鍵的課題。



参考文献

- Ahn J., Daidou T., Tsuneda S. and Hirata A. (2002) Characterization of denitrifying phosphate-accumulating organisms cultivated under different electron acceptor conditions using polymerase chain reaction-denaturing gradient gel electrophoresis assay. *Water Res.* **36**(2), 403-412.
- Anderson G., Saw C., and Fernandes M. (1986) Application of porous membranes for biomass retention in biological wastewater treatment processes. *Proc. Biochem.*, **21**(6), 174-182.
- Anderson G. K., Kasapgil B., and Ince O. (1996) Microbial kinetics of a membrane anaerobic reactor system. *Environ. Technol.*, **17**(5), 449-464.
- Aquino S. F. and Stuckey D. C. (2004) Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compound. *Water Res.*, **38**(2), 255-266.
- Bai R. B. and Leow H. L. (2001) Microfiltration of polydispersed suspension by a membrane screen-hollow fiber composite module. *Desalination*, **140**(3), 277-287.
- Bai R. B. and Leow H. F. (2002a) Microfiltration of activated sludge wastewater —the effect of system operation parameters. *Sep. Purif. Technol.*, **29**(2), 189-198.
- Bai R. B. and Leow H. F. (2002b) Modeling and experimental study of microfiltration using a composite module. *J. Membr. Sci.*, **204**(1-2), 359-377.
- Baker J. S. and Dudley L. (1998) Biofouling in membrane systems. *Desalination*, **118**(1-3), 81-89.
- Barker D.J. and Stuckey DC. (2001) Modeling of soluble microbial products in anaerobic digestion: the effect of feed strength and composition. *Water Environ. Res.*, **73**(2), 173-185.
- Benitez J., Rodriguez A. and Malaver R. (1995) Stabilization and dewatering of wastewater using hollow fiber membranes. *Water Res.*, **29**(10), 2281-2286
- Blackwell C. M. and Turner J. H. (1978). Microbial Metabolism of Amino Alcohols. *J. Biochem.*, **176**, 751-757.
- Boero V. J., Eckenfelder Jr. W. W. and Bowers A. R. (1991) Soluble microbial product formation in biological systems. *Water Sci. Technol.*, **23**(4-6), 1067-1076.
- Bouhabila E. H., Aim R. Ben. and Buisson H. (1998) Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling. *Desalination*, **118**(1-3), 315-322.
- Bouhabila E. H., Aim R. B. and Buisson H. (2001) Fouling characterization in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.*, **22-23**, 123-132.

- Bowen W. R., Calvo J. I. and Hernandez A. (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *J. Membr. Sci.*, **101**(1-2), 153-165.
- Brink L. E. S., Elbers S. J. G., Robbertsen T. and Both P. (1993) The anti-fouling action of polymers preadsorbed on ultrafiltration and microfiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, **76**(2-3), 281-291.
- Bura R., Cheung M., Liao B., Finlayson, J., Lee B. C., Droppo I. G., Leppard G. G. and Liss S. N. (1998) Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge matrix. *Water Sci. Technol.*, **37**(4-5), 325-333.
- Callander I. J. and Barford J. P. (1983) Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion: (I) Methodology. *Biotechnol. Bioeng.*, **25**(8), 1947-1957.
- Cantor J., Sutton P.M., Steinheber R. and Novachis L. (2000) Industrial biotreatment plant capacity expansion and upgrading through application of membrane biomass-effluent separation. *Proceedings of the WEF 73rd Annual Conference & Exposition*, Anaheim, CA, CDROM.
- Chang I. S. and Lee C. H. (1998) Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system—the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination*, **120**(3), 221-233.
- Chang I. S., Lee C. H. and Ahn K. H. (1999) Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system—the effect of floc structure on membrane fouling. *Sep. Sci. Technol.*, **34**(9), 1743-1759.
- Chang I. S., Bar S. O. and Lee C. H. (2001a) Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. *Proce Biochem.*, **36**(8-9), 855-860.
- Chang I. S., Kim J. S. and Lee C. H. (2001b) The effect of EPS on membrane fouling in a MBR process. *Proc., MBR3 Conf.*, pp19.
- Chang I. S., Clech P. L., Jefferson B. and Judd S. (2002) Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *J. Environ. Eng. ASCE*, **128**, 1018-1029.
- Characklis W.G. (1990) *Microbial Fouling Control* (W.G. Characklis, K.C. Marshall, Eds.), Biofilms, Wiley, New York, pp. 585–634.
- Chiemchaisri C., Wong Y.K., Urase T. and Yamamoto K. (1993) Organic stabilisation and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. *Filtr. Sep.*, **30**(3), 247-252.
- Chiemchaisri C., Yamamoto K. and Vigneswaran S. (1993) Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment, *Water Sci. Technol.*, **27**(1), 171-178.
- Choi H., Zhang K., Dionysion D.D., Oerther D.B. and Sorial, G.A. (2005) Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, **45**(1) 68-78
- Choo K. H. and Lee C. H. (1996a) Membrane fouling mechanisms in the

- membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Res.*, **30**(8), 1771-1780.
- Choo K. H. and Lee C. H. (1996b) Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability. *Water Sci. Technol.*, **34**(9), 173-179.
- Choo K. H. and Lee C. H. (1998) Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Res.*, **32**(11), 3387-3397.
- Choo K. H., Kang I. J., Yoon S. H., Park H., Kim J. H., Adiya S. and Lee C. H. (2000) Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors. *Water Sci. Technol.*, **41**(10-11), 363-371.
- Cicek N., Dionysiou D., Suidan M. T., Ginestet P. and Audic J. M. (1999) Performance deterioration and structural change of a ceramic membrane bioreactor due to inorganic abrasion. *J. Membr. Sci.*, **163**(1), 19-28.
- Cote P., Buisson H. and Praderie M. (1998) Immersed membranes activated sludge process applied to the Treatment of the municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, **38**(4-5), 437-442.
- Defrance L. and Jaffrin M. Y. (1999) Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: Application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, **152**(2), 203-210.
- Defrance L., Jaffrin M. Y., Gupta B., Paullier P. and Geaugey V. (2000) Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technol.*, **73**(2), 105-112.
- Elmaleh S. and Abdelmoumni L. (1998) Experimental test to evaluate performance of an anaerobic reactor provided with an external membrane unit. *Water Sci. Technol.*, **38**(8-9), 385-392.
- Eriksson L. and Alm B. (1991) Study of flocculation mechanisms by observing effects of a complexing agent on activated sludge properties. *Water Sci. Tech.*, **24**(7), 21-28
- Fakhrulrize A. and Noor M. J. M. M. (1999) Treatment of palm oil mill effluent with the membrane anaerobic system. *Water Sci. Technol.*, **39**(10-11), 159-163.
- Fane A. G., Fell C. J. D. and Nor M. T. (1981) Ultrafiltration/Activated sludge system---development of a predicted model. *Poly. Sci. Technol.*, **13**, 631-658.
- Fan X. J., Urvain V., Qian Y. and Manem J. (1996) Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, **34**(1-2), 129-136.
- Frølund B., Palmgren R., Keiding K. and Nielsen P.H. (1996) Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Res.*, **30**(8), 1749-1758
- Fuchs W., Binder H., Mavrias G. and Braun R. (2003) Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Water Res.*, **37**(4), 902-908.

- Gander M. A., Jefferson B. and Judd S. J. (2000) Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. *Water Sci. Technol.*, **41**(1), 205-211.
- Geesay G.G., Stupy M.W. and Bremer P.J. (1992) The dynamics of biofilms. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **30**(2-3), 135-154.
- Grethlein H.E. (1978) Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewater. *J. Water Pollut Contr. Fed.*, **50**(4), 754-763.
- Harada H., Momonoi K., Yamazaki S. and Takizawa S. (1994) Application of anaerobic UF membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics. *Water Sci. Technol.*, **30**(12), 307-319.
- Huang X., Liu R. and Qian Y. (2000) Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. *Proc. Biochem.*, **36**(5), 401-406.
- Hutter M., Kramer-Schafhalter A. and Mayr B. (2000) Integration of membrane technology in communal wastewater treatment: operation and cost analysis. *Eur Water Manage.*, **3**(3), 33-42.
- Imasaka T., Kanekuni N., So H. and Yoshino H. (1989) Cross-flow of methane fermentation broth by ceramic membrane. *J. Ferment. Bioeng.*, **68**(3), 200-206.
- Ince B. K., Ince O., Salls P. J. and Anderson G. K. (2000) Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. *Water Res.*, **34**(16), 3943-3948.
- Jefferson B., Laine A. L., Judd S. J. and Stephenson T. (2000) Membrane bioreactors and their role in wastewater reuse. *Water Sci. Technol.*, **41**(1), 197-204.
- Jonathan A.B. and Amy E.C. (2002) Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics. *J. Membr. Sci.*, **203**(1-2), 257-273
- Kaminski I., Vescan N. and Adin A. (1997) Particle size distribution and wastewater filter performance. *Water Sci. Technol.*, **36**(4), 217- 224.
- Kang I. J., Yoon S. H. and Lee C. H. (2002) Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Res.*, **36**(7), 1803-1813.
- Kayawake E., Narukami Y. and Yamagata M. (1991) Anaerobic digestion by a ceramic membrane enclosed reactor. *J. Ferment. Bioeng.*, **71**(2), 122-125.
- Kim J. S., Lee C. H. and Chang I. S. (2001) Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor. *Water Res.*, **35**(9), 2137-2144.
- Kiner A. and Leisinger T. (1983) Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.*, **4**(3), 305-312.
- Kishino H., Ishida I. and Nakano I. (1996) Domestic wastewater reuse sing a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, **106**(1-3), 115-119.
- Kuberkar V. T. and Davis R. H. (2000) Modeling of fouling reduction by secondary

membranes. *J. Membr. Sci.*, **168**(1-2), 243-258.

Kuo w. c. and Parkin G. F. (1996) Characterization of soluble microbial production from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties. *Water Res.*, **30**(4), 915-922

Kuo W. C., Sneve M. A. and Parkin G. F. (1996) Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment. *Water Environ. Res.*, **68**(3), 279-288.

Landa H., Capella A. and Jimenez B. (1997) Particle size distribution in an effluent from an advanced primary treatment and its removal during filtration. *Water Sci. Technol.* **36**(4), 159-165.

Lee S. M., Jung J. Y. and Chung Y. C. (2001) Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Water Res.*, **35**(2), 471-477.

Lee D. S., Jeon C. O. and Park J. M. (2001) Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. *Water Res.* **35**(16), 3968 - 3976

Lee S. and Lee C. H. (2000) Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. *Water Res.* **34**(15), 3854-3866

Lee S. H., Kim J. H. and Lee C. H. (1999) Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules. *J. Membr. Sci.*, **163**(1), 63-74.

Lens P. N., De Poorter M. P., Cronenberg C. C. and Verstraete W. H. (1995) Sulfate reducing and Methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment systems. *Water Res.*, **29**(3), 871-880.

Lettinga G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, **67**(1), 3-28.

Levine A. D., Tchobanaglou G. and Asano T. (1985) Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *J. Water Pollut. Control Fed.* **57**(7), 805- 816.

Liao B. Q., Allen D. G., Droppo I. G., Leppard G. G. and Liss S. N. (2001) Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water Res.*, **35**(2), 339-350.

Lim A. L. and Bai R. (2003) Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *J. Membr. Sci.*, **216**(1-2), 279-290.

Lubbecke S., Vogelpohl A. and Dewjanin W. (1995) Wastewater treatment in a biological high performance system with high biomass concentration. *Water Res.*, **29**(3), 793-802.

Ma H., Bowman C. N. and Davis R. H. (2000) Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification. *J. Membr. Sci.*, **173**(2), 191-200.

Mahmoud N., Zeeman G., Gijzen H. and Lettinga G. (2003) Solids removal in upflow anaerobic reactors: a review. *Bioresource Technol.*, **90** (1), 1-9

- Mikkelsen L. H. and Keiding K. (2002) Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water Res.* **36**(10), 2451-2462.
- Mozes N. and Rouxhet P. G. (1990) Microbial Hydrophobicity and Fermentation Technology. in *Microbial cell Surface Hydrophobicity* Edited by R.J. Doyle and M. Rosenberg, American Society for Microbiology Washington, D.C.
- Muller E. B., Stouthamer A. H., van Verseveld H. W. and Eikelboom D. H. (1995) Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. *Water Res.*, **29**(4), 1179-1189
- Nagano A., Arikawa E. and Kobayashi H. (1992) The treatment of liquor wastewater containing high-strength suspended solids by membrane bioreactor system. *Water Sci. Technol.*, **26**(3-4), 887-895.
- Nagaoka H., Ueda S. and Miya A. (1996) Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, **34**(9), 165-172.
- Nah Y. M., Ahn K. H. and Yeom I. T. (2000) Nitrogen removal in household wastewater treatment using an intermittently aerated membrane bioreactor. *Environ. Technol.*, **21**(1), 107-114.
- Namkung E and Rittmann B. E. (1986) Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. *Water Res.*, **20**(6), 795-806.
- Noguera D.R., Araki N. and Rittmann B. E. (1994) Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats. *Biotechnol. Bioeng.*, **44**(9), 1040-1047.
- Parameshwaran K., Fane A. G., Cho B. D. and Kim K. J. (2001) Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent. *Water Res.*, **35**(18), 4349-4358.
- Ridgeway H. F. and Flemming, H. C. Membrane biofouling, in: J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner (Eds.), *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996, pp. 6.1–6.62.
- Pervov A. G. (1991) Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation. *Desalination* **83**(1), 77-118
- Sanin D. and Vesilind P. A. (2000) Bioflocculation of activated sludge: The role of calcium ions and extracellular polymers. *Environ. Technol.*, **21**(12), 1405–1412.
- Schaep J. and Vandecasteele C. (2001) Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **188**(1), 129–136
- Scott J. A., Neilson D. J., Liu W., and Boon P. N. (1998). A dual function membrane bioreactor system for enhanced aerobic remediation of high strength industrial waste. *Water Sci. Technol.*, **38**(4-5), 413-420.
- Seung H. B. and Krishna P. (2003) Comparison of Aerobic and Anaerobic Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment. *Proceedings of the WEF 76th Annual Technical Exhibition & Conference*, Los Angeles, CA, CDROM.

- Shimizu Y., Shimodera K. I. and Watanabe A. (1993) Cross flow microfiltration of bacterial cells. *J. Ferment. Bioeng.*, **76**, 493-500.
- Shino H. (2004) Kubota submerged flat sheet membrane application and its future direction to be headed. Kubota presentation document.
- Speece R.E. (1996) Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archase Press, USA, p3-8.
- Sponza D.T. (2002) Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-state activated sludge systems. *Proc. Biochem.* **37**(9), 983-998.
- Stahl N., Tenenbaum A. and Galil N. I. (2004) Advanced treatment by anaerobic process followed by aerobic membrane bioreactor for effluent reuse in paper mill industry. *Water Sci. and Technol.*, **50**(3), 245–252
- Stephenson T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K. (2000) *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, IWA, London.
- Strohwald N. K. H. and Ross W. R. (1992) Application of the ADUF process to brewery effluent on a laboratory scale. *Water Sci. Technol.*, **25**(10), 95-105.
- Sutton P.M., Li A., Evans R. R. and Korchin S. (1983) Dorr-Oliver's Fixed Film and Suspended Growth Anaerobic Systems for Industrial Wastewater Treatment and Energy Recovery. *Proceedings 37th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p667.
- Sutton, P. M. (2003) Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: the state-of-the-art based on full scale commercial applications. *Proceedings of the WEF 76th Annual Technical Exhibition & Conference*, Los Angeles, CA, CDROM.
- Tardieu E., Grasmick A., Geaugey V. and Manem J. (1998) Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, **147**(1), 1-12.
- Tay J.H., Liu J. and Sun D. D. (2002) Effect of solution physico-chemistry on the charge property of nanofiltration membranes. *Water Res.* **36**(3), 585-598
- Trouve E., Urbain V. and Manem J. (1994) Treatment of municipal wastewater by a membrane bioreactor: results of a semi-industrial pilot-scale study. *Water Sci. Technol.*, **30**(4), 151.
- Ueda T., Hata K. and Kikuoka Y. (1996) Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.*, **34**(9), 189-196.
- Urbain V., Block J. C. and Manem J. (1993) Bioflocculation in Activated Sludge: An Analytic Approach. *Water Res.*, **27**(5), 829-838.
- Urbain V., Mobarry B., De Silva V., Stahl D. A., Rittmann B. E. and Manem J. (1998) Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, **37**(4-5), 223-229.
- Vrijenhoek E. M., Hongb S. and Elimelech M. (2001) Influence of membrane surface

properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **188**(1), 115-128.

Wang P., Tan K. L., Kang E. T. and Neoh K. G. (2002) Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane. *J. Membr. Sci.*, **195**(1), 103-114.

Wen C., Huang X. and Qian Y. (1999) Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration. *Proc. Biochem.*, **35**(3-4), 335-340

Wisniewski C. and Grasmick A. (1998) Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Coll. surf., A*, **138**(2-3), 403-411

Wisniewski C., Grasmick A. and Cruz A. L. (2000) Critical particle size in membrane bioreactors case of a denitrifying bacterial suspension. *J. Membr. Sci.*, **178**(1-2), 141-150.

Xavier F. (2003) The current status of the use of membranes for wastewater treatment. *Proceedings of the WEF 76th Annual Technical Exhibition & Conference*, Los Angeles, CA, CDROM.

Xing C. H., Tardieu E., Qian Y. and Wen X. H. (2000) Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *J. Membr. Sci.*, **177**(1-2), 73-82.

Yamamoto K., Hissa M., Mahmood T. and Matsuo T. (1989) Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Sci. Technol.*, **21**(4-5), 43-49.

Yang W., Cicek N. and Ilg J. (2006) State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J. Membr. Sci.*, **270**(1-2), 201-211.

Yanagi C., Sato M. and Takahara Y. (1994) Treatment of wheat starch waste water by a membrane combined two phase methane fermentation system. *Desalination*, **98**(1-3), 161-170.

Yeom I. T., Nah Y. M. and Ahn K. H. (1999) Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor. *Desalination*, **124**(1-3), 193-204

Zhang B., Yamamoto K., Ohgaki S. and Kamiko N. (1997) Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small scale wastewater treatment/reclamation. *Water Sci. Technol.*, **35**(6), 37-44.

Zhang Z., Zhu J., King J. and Li W.H. (2006) A two-step fed SBR for treating swine manure. *Proc. Biochem.*, **41**, 892-900

