

沉浸式生物薄膜系統(SMBR)之薄膜阻塞機制與清洗方式探討

Membrane Fouling Mechanism and Cleaning in Submerged Membrane Bioreactor

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-009-020

執行期間：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：陳重男教授

共同主持人：詹益欽博士

計畫參與人員：杜松翰

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中華民國 93 年 7 月 31 日

一、中文摘要

本研究利用實廠取得的污泥經馴養成模擬的進流系統，掃流式平板膜快速膜濾裝置為主體設備，透過膜濾的數據分析發現系統中薄膜阻塞係由孔洞阻塞、中間阻塞、濾餅過濾機制所造成，薄膜阻塞階段依序為初始的孔洞阻塞機制，之後過渡至中間阻塞與濾餅過濾機制。阻塞影響因子探討中，實驗結果顯示阻塞物質粒徑分佈與薄膜孔徑間的相關性，將影響主要的阻塞機制；薄膜穿透壓(TMP)於超臨界通量操作下隨其增大將直接影響阻塞前、中段使阻塞更加嚴重；掃流速度(CFV)影響濾餅生成的穩定及特性，因此於阻塞中後段扮演相當重要的角色。薄膜清洗探討中，超音波結果發現其清洗對象隨清洗時間的轉換將視薄膜阻塞程度而異，由阻塞濾餅層轉為孔洞間吸附力較弱的阻塞物質；化學清洗透過中央合成設計法(CCD)可有效得到包括清洗效率的反應曲面、等清洗效率曲線及最佳清洗條件。

關鍵字：沉浸式生物薄膜系統、薄膜阻塞、阻塞影響因子、薄膜清洗

英文摘要

In our study, we use rapid plate membrane instrument as main equipment, the acclimatized sludge got from wastewater plant as feed system. By analyze filtration data, finding membrane fouling occur pore blocking, intermediate and cake filtration mechanism. Fouling stage goes on pore blocking and then transfer to intermediate and cake filtration. In fouling affect factor discussion, Results reveal the relationship between fouling matter's size distribution and membrane average pore size determines main fouling mechanism. The force balance caused by TMP and CFV influence the cake's form stabilization and properties, so it plays an important role in mid and former fouling stage. Ultrasonic cleaning shows its cleaning target transfer from cake to weak attached foulants in membrane pore differ from different fouling degree. Chemical cleaning were carried out in central composite design could effectively got the useful cleaning efficiency information.

Key words : submerged membrane bioreactor ; membrane fouling ; fouling affect factor ; membrane cleaning

二、前言

隨著科技日新月異，各行各業對於水資源的需求與依賴相形越重，然水資源開發不易，因此水回收再利用成為廢水處理新的研究課題。沉浸式生物薄膜程序(SMBR)即為因應此目標的嶄新處理技術，綜合文獻指出^[1,2,3]，其由於利用薄膜單元取代傳統沉澱設備，使操作不再受限於污泥的沉降性，帶來包括提升生物單元處理效能、更佳的處理水質、有效的固液分離、節省用地面積、減少污泥量、更能因應處理水質水量的變化等優點，其中處理水質不僅符合放流水質標準，更

已達如中水道(灌溉、洗滌)及廠房冷卻水使用標準，顯現其提升處理水回收再利用的價值，未來的研究目標在使處理水質達製程回收超純水的標準。

三、研究目的

沉浸式生物薄膜程序由於應用薄膜單元，於操作上就得面臨薄膜阻塞此問題，因此在追求更高處理效能的同時，也得兼顧薄膜阻塞此限制，唯有從中找出雙贏的操作控制條件，才有可能達成最低操作經費的目標。所以，瞭解薄膜阻塞相關課題包括阻塞機制、阻塞階段、阻塞影響因子、薄膜清洗成為本研究主要探討的內容，冀望能作為將來國內實廠推廣時設計與操作的參考。

四、文獻探討

現今薄膜阻塞相關的研究也不乏其數，如淨水處理(自來水工程)中多針對天然有機物(NOM)為模擬物質進行無機性阻塞探討，針對有機性阻塞多以蛋白質(如牛血清蛋白，BSA)來模擬探討，綜合諸多文獻整理^[4,6,7]，薄膜阻塞分為孔洞阻塞(pore plugging)機制，其可再細分為完全(complete)阻塞與逐漸(gradual)阻塞、中間(intermediate)阻塞機制、濾餅過濾(cake filtration)機制；阻塞影響因子的探討可分為薄膜單元、生物單元、操作控制、其它四大類，其中生物單元內的胞外聚合物(EPS)於近年研究備受矚目^[5]，其被視為生物膠羽附著於薄膜表面此擔體的關鍵，亦即決定掃流式操作時生物濾餅層於掃流力與膜穿透壓力平衡間的穩定(stabilization)。

五、研究方法

本研究分為三個方向進行，簡述如下：

- (1.) 污泥馴養：將實廠取得之污泥利用同為採自實廠之製程廢水作為進流基質與沉浸式生物薄膜系統馴養成設定之濃度，作為後續薄膜過濾之進料。
- (2.) 薄膜過濾：使用掃流式平板膜快速膜濾系統進行阻塞機制、階段、影響因子探討。
- (3.) 薄膜清洗：分為物理性的超音波洗淨及化學性的藥劑清洗探討，其中化學清洗部分透過中央合成設計法(CCD, Central Composite Design)進行2因子實驗設計。

研究中污泥馴養係利用沉浸式生物薄膜系統，包含體積各為2 L及8 L之無氧/好氧反應槽，如圖一，各槽並設置pH、ORP、DO監控及加藥系統以控制各槽於最佳之微生物生長環境。薄膜單元置於好氧反應槽中，為中空纖維型式(ZENON ZeeWeed®-1，薄膜總表面積為0.046m²，薄膜孔徑為0.04 μm)。而污泥馴養時之進流基質為採自桃園八德某光電業實廠的製程廢水，性質主要可分為剝離液(striping)、現像液(developer)、清洗溶劑(rinse)三大類，成分與特性如表一所示。

薄膜過濾係利用掃流式平板膜快速膜濾系統，其包含三個單元，分別為外部的油壓加壓裝置、中心的薄膜單元、管線配閥，其為加拿大 ZENON 公司所生產 OSMONICS Sepa CF II Membrane Cell，當中薄膜單元使用平板式(plate)薄膜，規格為 19.1 x 14.0 cm。系統各單元之配置及外觀如圖二所示。

六、結果討論

1. 薄膜阻塞機制之求取

本研究並非自行推導薄膜阻塞模式或提出新的阻塞機制，乃利用先前學者提出的阻塞機制來驗證本研究之混合性阻塞是否相符。在此利用膜濾結果分別以 t/V vs. V 、 e' vs. V 、 t/V vs. t 、 dt/dV vs. t 為 XY 軸做圖，當中的線性線段(linearity)即分別為產生濾餅過濾、孔洞完全、孔洞逐漸、中間阻塞機制，線性線段係以線性迴歸分析後，設定 $R^2 > 0.99$ 來判定之。實驗結果顯示當操作條件於 MLSS=10000 mg/L; TMP=1 bar; CFV=0.406 m/sec 下，上述的四種阻塞機制於本研究系統中皆會發生。圖三為濾餅過濾機制求取示意圖，此僅以其為例說明。

2. 薄膜阻塞階段

所謂薄膜阻塞階段即是將各阻塞機制依其於膜濾過程發生的時間去順序排列稱之，因此將上節求取阻塞機制各圖中線性線段的區域與原始膜濾結果做對照，經整理各阻塞機制的發生時間如表二，將其對應圖四來討論，發現膜濾初始前 5 分鐘內通量急遽下降， $J/J_{0.5\text{ min}}$ 大約降至 0.4 左右，由阻塞的角度解釋其原因為孔洞逐漸、孔洞完全、中間阻塞三種阻塞機制同時發生且皆顯著(dominant)，5~16 分鐘此區間通量下降傾勢趨緩，但此時間區間並無任何阻塞機制的求得，這點就顯得有些不合理，而 20 分鐘~3 小時之間通量變化大約由 0.3 降至 0.1 左右，這個區間更是可發現四種阻塞機制皆發生，差別僅在起始時間不同而已，我想此區間雖然四種機制皆求得，但實際上應該以中間阻塞及濾餅過濾為主要(dominant)的阻塞機制。因此實驗結果顯示的阻塞階段被我歸納成為(孔洞逐漸 \cap 孔洞完全 \cap 中間阻塞) $_{\text{dominant}} \Rightarrow$ (中間阻塞 \cup 濾餅過濾) $_{\text{dominant}} \cap$ (孔洞逐漸 \cup 孔洞完全) $_{\text{minor}}$ 。 \cap 為交集而 \cup 為聯集之意，這樣的結果與推測原則上大致相符但仍有相當差異，可能原因在於阻塞行為就微觀上為阻塞物質間本身或其與薄膜間複雜的交互作用下造成，然典型傳統的阻塞機制或模式在應用上都有相當的限制，即其多為單純的阻塞現象且多為了簡化方便推導而做了許多假設(如阻塞物質具不可壓縮性等)，這在本研究系統不見得成立，尤其生物薄膜程序中的阻塞行為更為複雜，此也顯示很難有一絕對的機制或模式可套用到各種不同的狀況下，僅能供為參考。

3. 阻塞物質粒徑分佈於阻塞之影響

圖五顯示污泥濃度為 10000 mg/L 時進流混合液之粒徑分析結果，可將其區分為 1000~1500nm 的污泥膠羽(sludge)、180~450nm 的類膠體物質(colloid，其可能為微生物的代謝產物)、50~100nm 的小粒徑溶解性物質(DOC)。之後，針對此 3 種不同粒徑分佈的阻塞物質做阻塞影響程度探討。當使用 UF-100 kDa，圖六顯

示三者混合(sludge+colloid+DOC)的起始通量下降速率最快，二者混合(colloid+DOC)次之，單一sludge最慢；同時30分鐘的實驗，三者混合與兩者混合其最終 $J/J_{0.5\text{min}}$ 大約降至0.5左右，而單一sludge降至0.6，此明顯說明中小粒徑分佈的阻塞物質對於膜濾初始的阻塞貢獻程度大於大粒徑物質，當然如果同時共存時影響又更大，這也說明膜濾初始通量的急遽下降主要原因是小粒徑物質造成薄膜孔洞的縮小或完全阻塞，也就是孔洞逐漸及完全阻塞機制為膜濾初始階段的主要影響機制。當使用UF-30 kDa相較UF-100 kDa孔徑更小時，**圖七**的結果顯然與**圖六**不同，此時單一污泥的起始通量下降速率最快，二者混合與三者混合下降速率幾乎一致，由此也顯示出當薄膜孔徑變化時，阻塞物質的粒徑分佈雖不變，但其與薄膜間的相關程度即平移了，簡單的說，當使用100 kDa膜小粒徑的DOC有較多的部分能進入膜當中較大的孔洞造成孔洞阻塞機制，但換為30kDa膜時，同樣粒徑分佈的DOC可能僅剩小部分能進入孔洞中，此時孔洞阻塞機制即非主要的阻塞機制，因此在30kDa實驗中濾餅過濾機制為主要阻塞機制。另外30kDa實驗中最特別的是單一污泥反而較其它兩種情況造成嚴重的初始膜通量衰減，由此另外可證明一般小孔徑薄膜(如30kDa，其孔洞較小但相對單位面積上的開孔數較多，即porosity大)的初始阻塞受被覆蓋的孔洞數目影響較大，相反的，大孔徑薄膜(如100kDa，其孔洞較大但相對單位面積上的開孔數較少，即porosity小)的初始阻塞受孔洞因阻塞而縮小的數目影響較大。

4. 薄膜穿透壓(TMP)於阻塞之影響

圖八中顯示不論30及100 kDa兩種UF膜，當操作於污泥濃度10000 mg/L下，隨者膜穿透壓的增加，初始膜通量衰減速率也隨之增加，同時3小時實驗的最終 $J/J_{0.5\text{min}}$ 也越低，此可合理解釋為本研究中膜穿透壓增大是透過調整濃縮流閥提高回收率達成，此表示單位時間內將有更多阻塞物質需通過薄膜，因此阻塞物質將更快到達其能吸附的位置堆積，造成濾餅過濾的機制提早發生，同時過膜壓力的增大，將造成濾餅層更加穩定(濾餅層的穩定、厚度、孔隙率決定於過膜壓力與掃流剪力間的平衡)而增厚且形成更小的孔隙率，使阻塞由始至終都更加嚴重。此另外表示實驗為超臨界通量(super-critical flux)操作，於超臨界通量操作下，膜穿透壓增加僅使初始通量短暫的增加，之後很快地衰減，乃至最終通量更小。

5. 掃流速度(CFV)於阻塞之影響

圖九中顯示掃流速度0.407及0.132 m/s於膜濾初始10分鐘有相似的通量衰減率，而掃流速度0.217 m/s的通量衰減率最小，但於20分後直至180分鐘， $J/J_{0.5\text{min}}$ 的變化趨勢則隨掃流速度增大而越大，最終 $J/J_{0.5\text{min}}$ 由掃流速度大至小排列，分別為0.45、0.25、0.15。由此結果表示掃流速度於膜濾中後段有明顯的影響，突顯出掃流速度對濾餅生成及累積的影響，亦即掃流速度大提供更大對抗膜穿透壓的剪力，使得濾餅生成厚度較薄且濾餅的孔隙率也較大。

6. 超音波清洗

圖十中當薄膜阻塞程度 $MFI \approx 15000 \text{ s/L}^2$ 時，超音波振盪5min即有近80%的通量回復率，當振盪時間增長到30min，回復率大約再提升10%至90%左右，由

此可看出大約 30min 的振盪已接近極限。另外經由掃描式電子顯微鏡(SEM)分析超音波振盪清洗前後的薄膜表面情況，**圖十一**顯示振盪 5min 時膜表面團狀的濾餅層似乎被震掉了，但仍看不見膜的孔洞，然 30min 振盪的膜表面形態已相當接近乾淨的膜表面，且部分膜孔洞也可看到了，由此觀察大膽推論：超音波清洗對象將因薄膜阻塞程度不同於不同的時間由膜表面的濾餅層轉為孔洞內吸咐力較弱的阻塞物質。

7. 化學藥洗

由於本研究薄膜阻塞為無機、有機、生物混合性阻塞，為了解何種為薄膜清洗通量回復的限制，故分別進行檸檬酸(針對無機性阻塞較有效)與次氯酸鈉(針對生物性阻塞較有效)兩批清洗實驗，實驗進行採中央合成設計法(Central Composite Design, CCD)，以清洗劑濃度及清洗時間做 2 因子實驗設計以求清洗反應曲面、等清洗效率曲線、最佳清洗條件等訊息。**圖十二**顯示清洗效率的趨勢為：檸檬酸濃度由小到大，清洗時間由短到長，清洗效率反應曲面分別由左向右、由外向內昇高，但由外向內昇高的趨勢不如由左向右來的大且明顯，此即表示於我設定的水準值下檸檬酸濃度於清洗效率的影響大於清洗時間；**圖十三**中等清洗效率曲線分佈由左向右效率越佳，換言之，欲達 90% 清洗效率，檸檬酸濃度在 0.7 左右以下就算清洗時間拉再長也不可能達成。因此，欲達某清洗效率皆可藉由調整濃度及時間完成，而如何調整即視考量點(如操作成本)為何所決定。將上述反應曲面經迴歸分析，可得一迴歸式，式中包含因子間的交絡項，在此檸檬酸濃度為因子 X，清洗時間為因子 Y，清洗效率為 Z，如下式所示：

$$Z = 0.87260 + 0.05590X + 0.02441Y - 0.02505X^2 - 0.01230Y^2 + 0.00225XY$$

將其分別對 X 及 Y 偏微可得：當操作於檸檬酸濃度 0.921M 及清洗時間 163min，可得最佳清洗效率 91.86%，此與超音波振盪 30min 相近。於次氯酸鈉清洗結果中顯示，當操作於相同檸檬酸清洗實驗的阻塞條件(阻塞程度 $MFI = 15000 \text{ s/L}^2$)下，清洗時間成為清洗效率的決定因子，此與檸檬酸清洗結果恰好相反，此也間接映證了兩種不同清洗劑的清洗對象及機制有所差異。而當操作於次氯酸鈉濃度 0.765% 及清洗時間 150min，可得最佳清洗效率 95.75%，此較檸檬酸及超音波振盪 30 分鐘更佳，也表示於 SMBR 程序中針對生物性薄膜阻塞作清洗考量，可獲得較高的通量回復率，但這樣仍不足以證實生物性阻塞為此程序清洗的關鍵決定因素。

七、結論

1. 沉浸式生物薄膜程序中薄膜阻塞的現象係由孔洞完全阻塞、孔洞逐漸阻塞、中間阻塞、濾餅過濾四大機制造成，薄膜阻塞階段以初始的孔洞阻塞與中間阻塞為主，中後段以中間阻塞與濾餅過濾為主。
2. 阻塞物質粒徑分佈於阻塞的影響與其和薄膜平均孔徑間的相關性有非常大的關係，將決定阻塞過程中主要的阻塞機制；薄膜穿透壓與掃流速度間的平衡主要影響阻塞後段濾餅生成的特性，進而影響阻塞程度。

3. 超音波清洗對象於清洗過程中的轉變，視薄膜阻塞程度而異，本研究以 MFI 值的大小表示。SMBR 程序中針對生物性阻塞使用次氯酸鈉清洗可得較佳的清洗效率，但仍無法證實生物性阻塞即為關鍵決定因素。

八、參考文獻

1. Tom S., S. Judd, B. Jefferson and K. Brindle. "Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment" , IWA, London., 2000.
2. Yamamoto K. "Membrane Filtration in Rapid Filtration, Biological Filtration and Membrane Filtration" , Gihodo Shuppan, pp.255., 1994.
3. Berthold et al., "Replacement of Secondary Clarification by Membrane Separation-Results with Tubular, plate and Hollow Fibre Modules" , Wat. Sci. Tech. Vol.40, No.4-5, pp.311-320, 1999.
4. Michael E. Clarke and Joseph Zahka, "Understanding Membrane Plugging Mechanisms" , Mykrolis, Applications Notes.
5. A. L. Lim, Renbi Bai, "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater" , Journal of Membrane Science, 216, 279-290, 2003.
6. Hermia, J., "Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non- Newtonian Fluids" , Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Vol.60, p.183-187, 1982.
7. Georges Belfort et al., "Review,The behavior of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration" , Journal of Membrane Science, 96, 1-58, 1994.

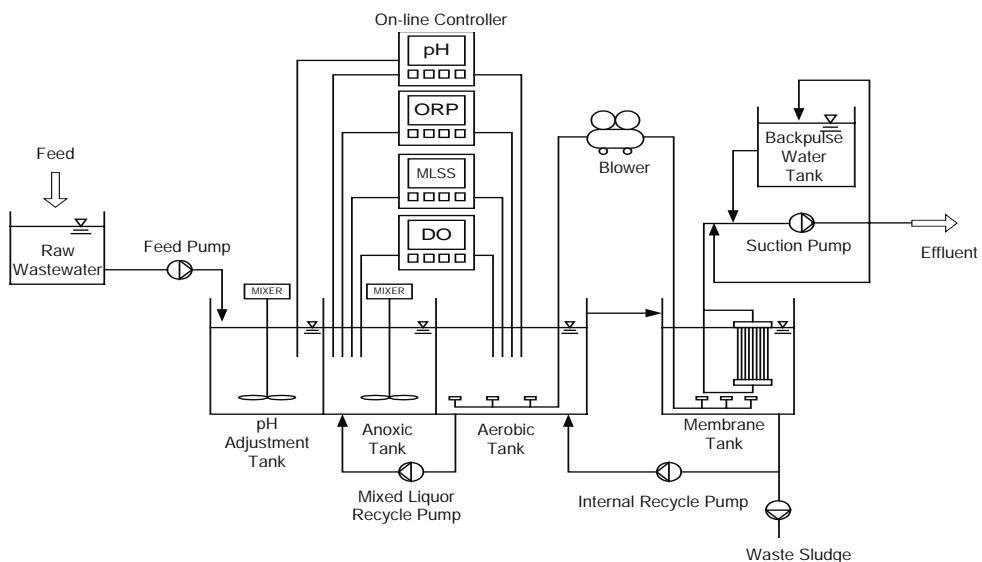
九、計畫成果自評

由上述的研究成果，針對本研究上的不足之處提出以下幾點作為後續研究之參考：

1. 沉浸式生物薄膜系統中薄膜阻塞為包含無機、有機、生物性的混合性阻塞，其中於生物阻塞的部分，近年有學者提出胞外聚合物(EPS)為關鍵影響因子的推論，但並未有較具體的成果來驗證此推論，本研究也曾嘗試以沸騰水浴萃取法來進行 EPS 於阻塞影響貢獻度探討，但受限於其難以量化且分析上再現性不佳，因而未能有所結果呈獻，後續的研究可以胞外聚合物作為生物阻塞的重點影響因子，利用其它實驗設計及萃取方法(如陽離子樹脂交換)來更有效探討。
2. 薄膜阻塞機制的探討，本研究也曾利用粒徑分析儀與高效能液相層析儀，進行進流系統與不同時間的膜出流液分析，欲藉此來驗證前人提出的阻塞模式及機制，但同樣受限於儀器分析上的再現性不佳且分析所得的 peak 過於繁多，難以有效辨識，因而也未能有所成果展現，後續的研究建議不妨以更微

觀的角度，亦即以阻塞物質間的作用及阻塞物質與薄膜間的交互作用此角度來進行阻塞機制、阻塞行為的探討，例如，濾餅層特性包括厚度、孔隙率等的分析、原子力顯微鏡(AFM)的觀測、流導電位(stream potential)等的加入探討。

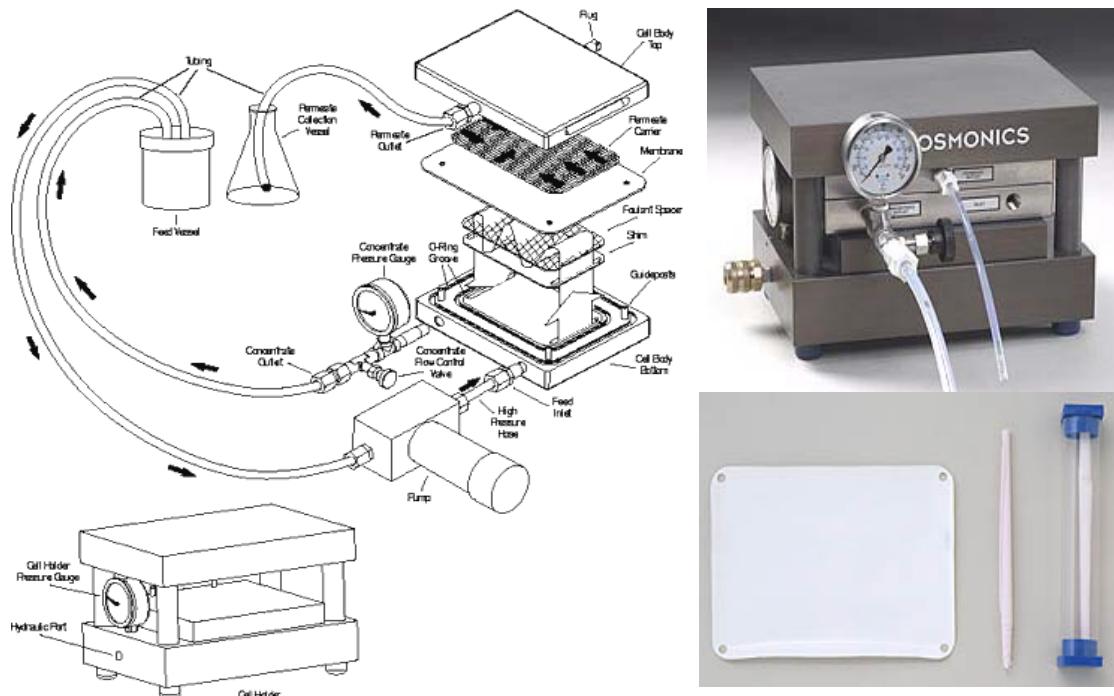
3. 薄膜清洗的探討，本研究以中央合成設計法進行固定薄膜阻塞程度下的清洗效率影響因子探討，但未進行更多組不同阻塞程度下的清洗探討，因此建議後續的研究如能有效的控制薄膜阻塞程度(以 MFI 值大小來量化)，可將此因子再加入，形成以薄膜阻塞程度、清洗劑濃度、清洗時間進行 3 因子實驗設計探討，此將使清洗的探討更形完整。



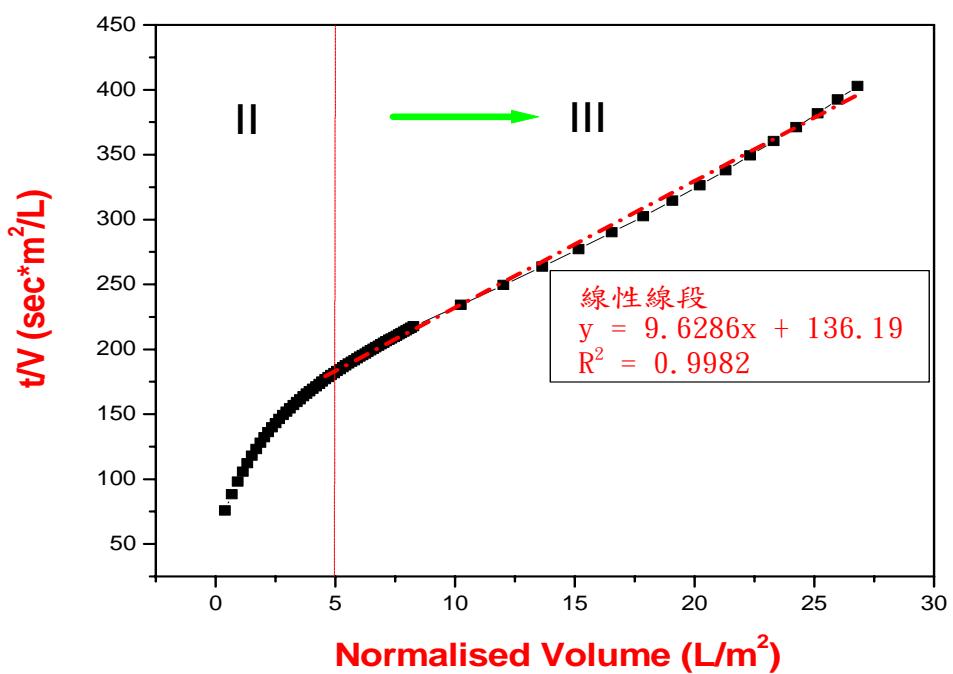
圖一 沉浸式生物薄膜系統(SMBR)示意圖

表一 TFT-LCD 製程廢水性質

項目	剝離液	現像液	清洗溶劑	平均值
成份	$(CH_3)_2SO$			
	(DMSO)	$(CH_3)_4NOH$	$CH_3CHOOHCH_3$	----
	$C_2H_5OHNH_2$	(TMAH)	(IPA)	
	(MEA)			
pH	9- 11	10 - 13	4 - 10	10 - 11
SS (mg/L)	<10	<10	<10	<10
COD (mg/L)	800 - 2000	100 - 600	500 - 3700	800 - 2000
TKN (mg/L)	70 - 200	60 - 90	90 - 240	100 - 200
NH_3-N (mg/L)	0 - 15	2 - 15	0.1 - 10	2
NO_x-N (mg/L)	0.1 - 0.4	0 - 0.3	0.1 - 1.3	0.2



圖二 掃流式平板膜快速膜濾系統配置及單元外觀圖

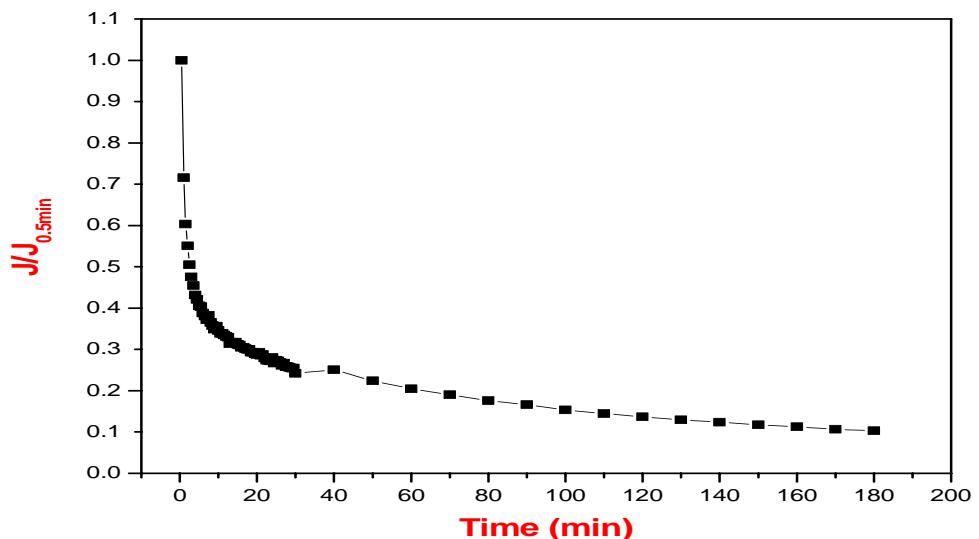


圖三 濾餅過濾機制之求取示意圖

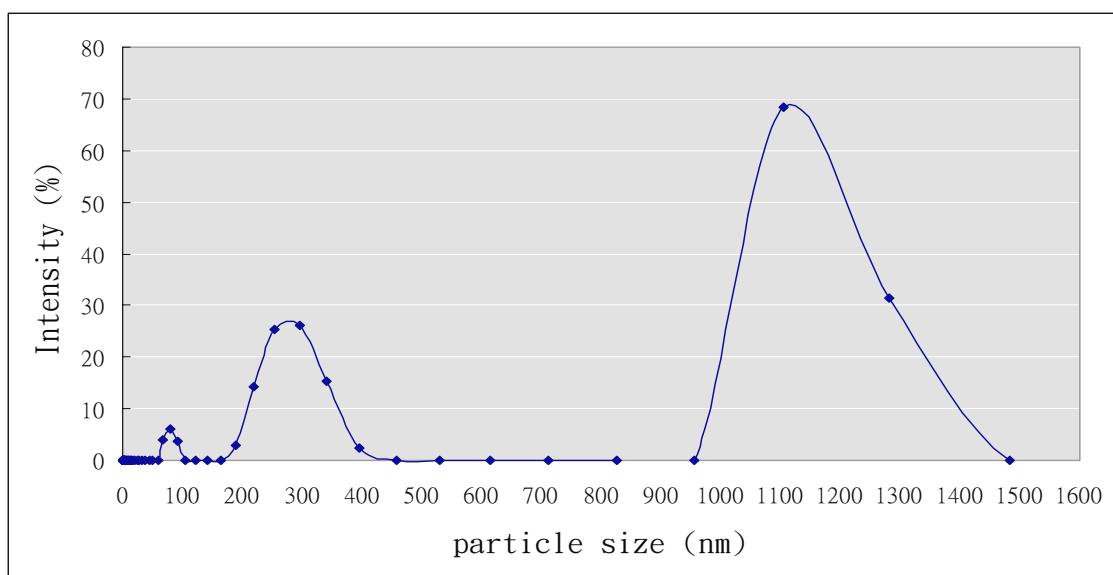
操作條件: MLSS= 10000 mg/L ; TMP= 1 bar
 cross-flow velocity(CFV)= 0.406 m/sec

表二 SMBR 程序之各阻塞機制的發生時間

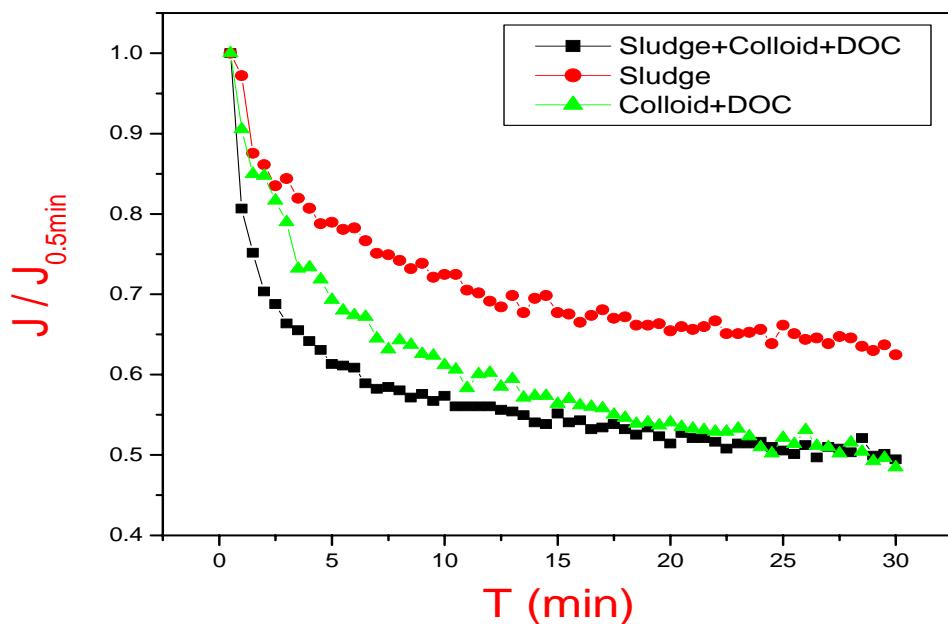
阻塞機制	發生時間
Gradual pore plugging	0~2 min 及 50~180 min
Complete pore plugging	1.5~4 min 及 26.5~180min
Intermediate blocking	1.5~3.5 min 及 16~180min
Cake filtration	16~180 min



圖四 阻塞階段實驗之通量變化

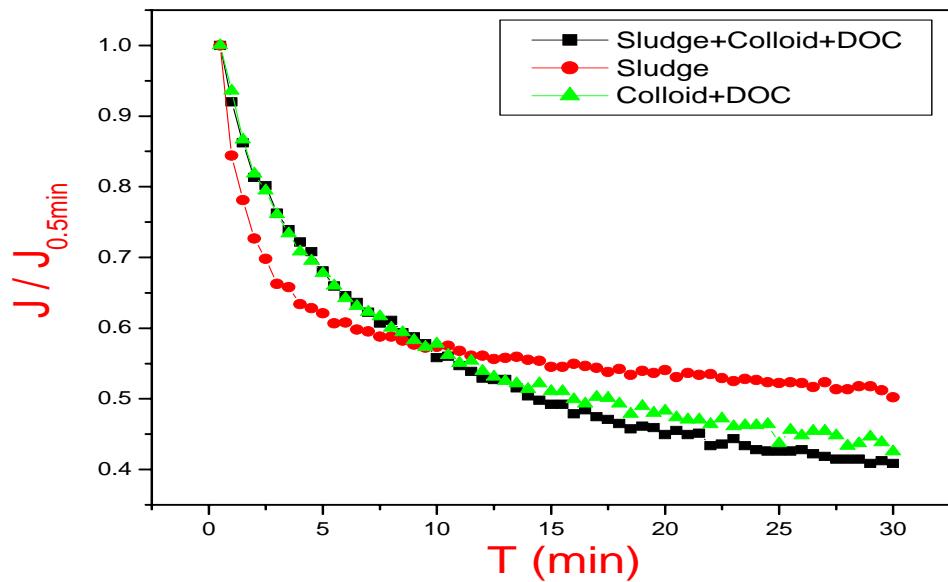


圖五 生物槽混合液之粒徑分佈



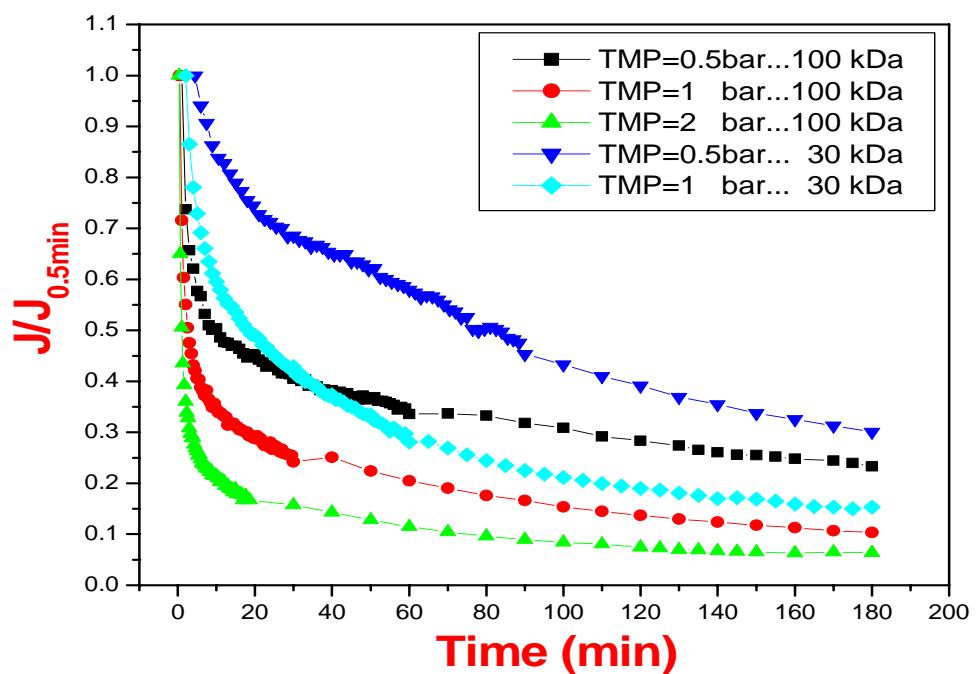
圖六 阻塞物質粒徑分佈於孔徑較大薄膜之影響

操作條件: MLSS= 10000 mg/L ; TMP= 0.5 bar
 CFV= 0.276 m/sec ; MWCO= 100k Da



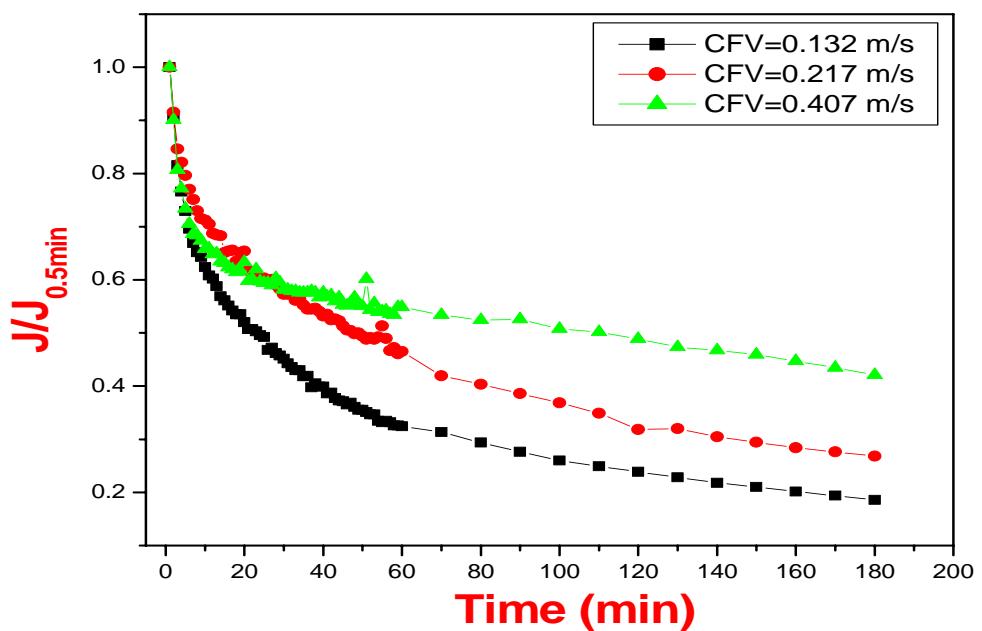
圖七 阻塞物質粒徑分佈於孔徑較小薄膜之影響

操作條件: MLSS= 10000 mg/L ; TMP= 1 bar
 CFV= 0.276 m/sec ; MWCO= 30k Da



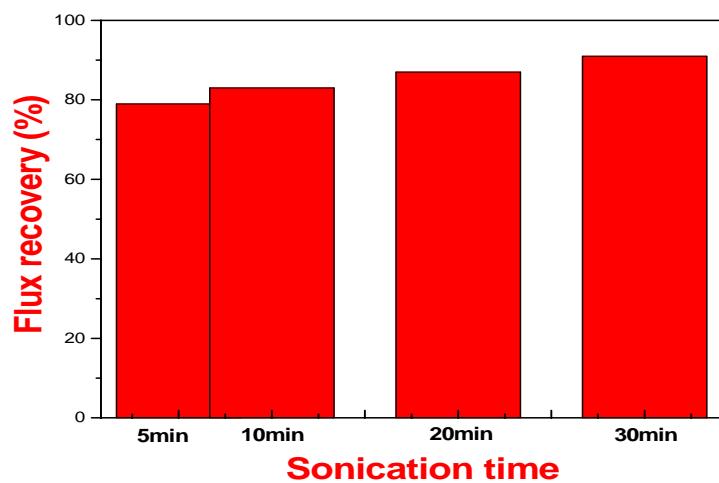
圖八 不同膜穿透壓於薄膜阻塞之影響

操作條件: MLSS= 10000 mg/L ; CFV= 0.276 m/sec

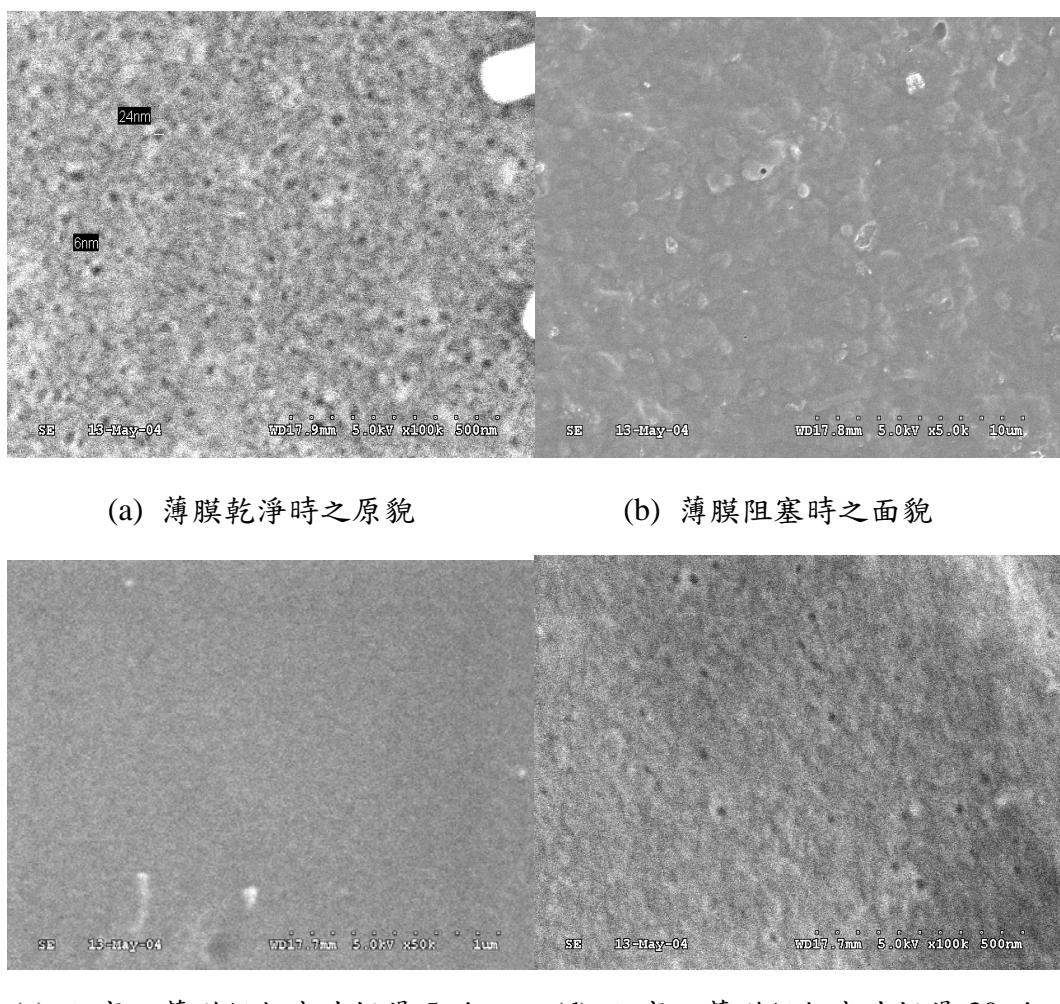


圖九 不同掃流速度於薄膜阻塞之影響

操作條件: MLSS= 10000 mg/L ; TMP= 0.5 bar ; MWCO= 30k Da

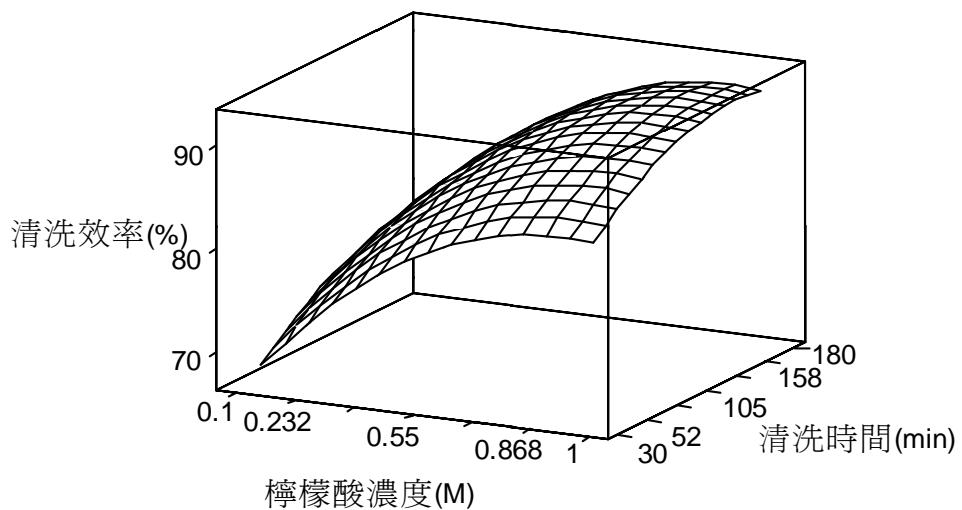


圖十 薄膜阻塞程度 $MFI \approx 15000 \text{ s/L}^2$ 下超音波振盪時間與通量回復之關係



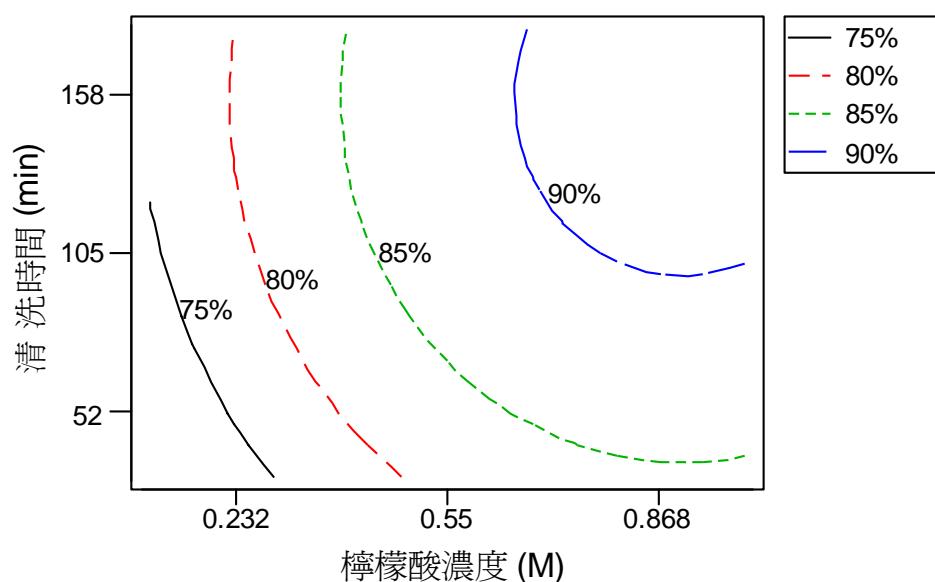
圖十一 超音波清洗實驗之 SEM 分析

Surface Plot of OptPoint



圖十二 檸檬酸清洗之清洗效率反應曲面

Contour Plot of OptPoint



圖十三 檸檬酸清洗之等清洗效率曲線

操作條件：薄膜阻塞程度 $MFI=15000 \text{ s/L}^2$