

## 結合厭氧氨氧化與薄膜過濾程序之生物反應槽進行廢水生物除氮之研究

何俊明，東南科技大學環境與安全衛生工程系助理教授

劉乃元，東南科技大學防災科技研究所研究生

黃啟豪，東南科技大學環境與安全衛生工程系學生

張人介，東南科技大學環境與安全衛生工程系學生

胡家瑜，東南科技大學環境與安全衛生工程系學生

江逸群，東南科技大學環境與安全衛生工程系學生

計畫編號：98-2221-E-033-004

### 摘要

本研究結合薄膜過濾及厭氧氨氧化程序進行生物除氮之研究，研究結果顯示利用薄膜過濾之方式可有效將生長速率極慢之厭氧氨氧化菌留置於反應槽中達成生物除氮之目的。反應槽中之厭氧氨氧化菌濃度隨時間之增加而逐漸增加，反應槽中之批次及連續流試驗顯示反應槽去除氨氮及亞硝酸鹽氮之效率亦隨之增加。當反應槽之微生物濃度（MLSS）約為 2,830 mg/L，水力停留時間（HRT）約為 4.4 天，氨氮濃度及亞硝酸鹽氮進流濃度約為 25 mg/L 及 25 mg/L 時，反應槽氨氮及亞硝酸鹽氮之去除率均可達 90% 以上，但由於反應槽中有部份硝酸鹽氮產生，故其總氮（氨氮+亞硝酸鹽氮+硝酸鹽氮）之去除率約 60%。此外，研究結果亦顯示造成薄膜積垢之主要原因為過濾過程微生物附著於薄膜表面形成濾餅，其可藉由定期反沖洗或曝氣之方式降低透膜壓力（TMP）。研究結果亦顯示薄膜之臨界通量約 1.5 L/m<sup>2</sup>/H (LMH)，於此條件下長期操作薄膜，配合適當之反沖洗可有效降低薄膜積垢之可能性。此外，由進、出流水總有機碳（TOC）之分析顯示，厭氧氨氧化菌降解氨氮及亞硝酸鹽氮之過程似乎沒有產生太多之胞外聚合物（EPS），可減低薄膜產生不可逆積垢之可能性，有效延長薄膜之壽命，降低操作成本。

關鍵字：厭氧氨氧化、薄膜積垢、生物脫氮、生物反應槽、胞外聚合物

### 一、研究背景

自厭氧氨氧化菌被發現後，愈來愈多有關厭氧氨氧化菌應用於低碳高氨氮廢水生物除氮之程序被開發出來，例如 OLAND（oxygen-limited autotrophic

nitrification/denitrification)、ANAMMOX (anaerobic ammonium oxidation)、

CANON (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) 等程序 (Ann et al., 2007; Chou et al., 2005; Li et al., 2005), 其主因為厭氧氨氧化菌為自營菌, 於無氧之狀態下可以氮為電子供給者, 亞硝酸鹽為電子接受者, 將氮及亞硝酸鹽轉變成氮氣 ( $1 \text{ NH}_4^+ + 1.32 \text{ NO}_2^- + 0.066 \text{ HCO}_3^- + 0.13 \text{ H}^+ \rightarrow 1.02 \text{ N}_2 + 0.26 \text{ NO}_3^- + 0.066 \text{ CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15} + 2.03 \text{ H}_2\text{O}$ ), 達成生物除氮之目的。此類程序可減少曝氣且不需外加碳源, 因此可大幅節省操作成本 (Furukawa et al., 2006; Li et al., 2005; McAdam et al., 2007)。然而, 由於厭氧氨氧化菌馴養期長且生長非常緩慢, 因此, 如何避免該菌自反應槽流失, 增加厭氧氨氧化菌之濃度, 以提升反應槽之脫氮速率為該菌在實際應用時需克服之問題。

利用薄膜來區隔生物酵素與反應物, 以使產物純化或保留珍貴的酵素的作法, 在近年來頗受歡迎, 有學者稱之為薄膜生物反應槽 (Membrane Biological Reactor, MBR), 其原理係利用薄膜將反應物與生物分離, 如此可得到較高純度的產物, 並可免於生物流失 (Nagaoka, 2002)。在水處理技術中, MBR 的發展應用上主要可分為下列幾類: 薄膜分離生物反應槽、薄膜生物供氧系統、萃取式薄膜生物反應槽及薄膜式基質添加生物反應槽等。薄膜生物反應槽一般可應用於工業廢水及生活污水之處理上, 大致上可分為 external cross-flow (side-stream)、internal submerged 及 external submerged 等, 其處理之水量及操作方式稍有不同, 一般而言以 external 處理之水量較大, 為避免積垢大多採用管狀薄膜而 internal 則較為經濟, 因不需迴流馬達, 操作較平順且操作壓力低, 通常使用中空纖維管 (Nielsen et al., 2005; Pynaert et al., 2003; Shin et al., 2005)。薄膜以往價格昂貴, 故形成發展之障礙, 現今價格較以往便宜, 且可有較長之使用年限、更換便宜、能量損失減少、處理水可回收再利用、薄膜選擇性高及可使用特殊之薄膜等, 因而使其更具競爭性。惟薄膜之積垢 (fouling) 問題仍可能會造成薄膜生物反應槽發展之障礙, 造成薄膜積垢之原因, 主要有於薄膜表面形成積垢層 (layer) 或餅 (cake), 或分子、膠體等侵入薄膜孔隙中或選擇性吸附等造成。一般而言, 積垢 (fouling) 越嚴重, 過濾通量越小, 因此需定期清洗薄膜以維持一定之過濾通量。不幸地, 積垢形成之原因複雜, 因生物作用研究之進展有限。薄膜積垢與薄膜化學性質及操作參數有關, 其形成之阻力主要由微生物、無機物或有機物 (含胞外聚合物), 其中以胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS) 最重要。研究顯示, 薄膜表面愈粗造, 愈易被膠羽附著, 愈易形成積垢 (Strous et al., 1998; Third et al., 2005; Van der Star et al., 2007)。原子力顯微鏡之影像分析顯示, 許多顆粒累積於孔隙中, 形成積垢。然而, 也有研究顯示, 粗糙之薄膜表面會增加過濾之通量。此外, 亦有研究顯示, 親水性之薄膜較疏水性之薄膜為佳, 因為通量之減少較慢。有些研究顯示若操作低於臨界通量 (critical flux) 則不需清洗薄膜, 因積垢之情形可忽略, 因此須選擇適當之薄膜穿透量或穿透壓力, 避

免積垢之產生。此外，不同生物處理條件亦會造成不同之積垢。臨界通量主要與水力條件、膠羽顆粒大小、膠羽與薄膜間之反應及懸浮特性有關(Vlaeminck et al., 2007; Yuan et al., 2008)。

本研究將針對先前建立之 ANAMMOX 薄膜生物脫硝反應槽進行研究，探討造成薄膜積垢之因素，並評估不同之操作條件對薄膜積垢之影響，希望能找出控制薄膜積垢之方式及操作條件，延長薄膜之壽命，降低操作成本，使反應槽更具實用性。

## 二、材料與方法

### 1. 厭氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽之建置：

本研究計畫乃利用本研究團隊先前建置之無氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽進行研究，主要係於厭氧氨氧化生物反應槽中加入一浸入式 UF 中空纖維薄膜模組 (ZENON) 過濾系統進行固液分離，避免生長速率極慢之厭氧氨氧化菌隨出流水流出反應槽 (如圖 1. 所示)。此外，為避免薄膜積垢之產生，及中和厭氧氨氧化程序產生之鹼度，本研究亦不定期於反應槽中曝氣或二氧化碳。

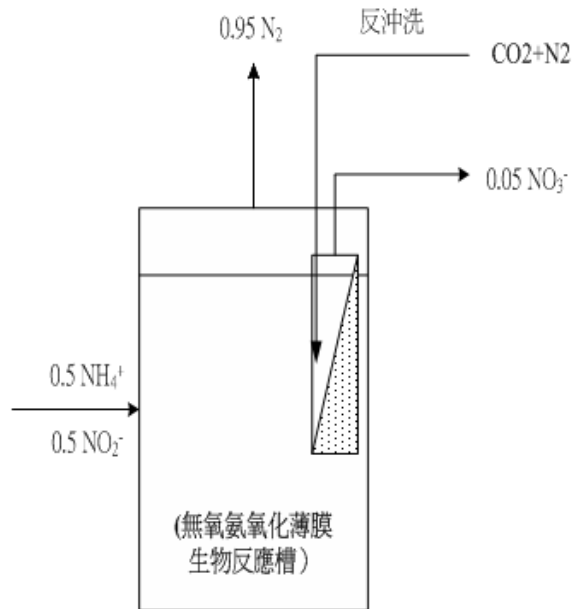


圖 1. 厭氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽示意圖

## 2. 影響薄膜積垢因素之探討：

造成薄膜積垢之原因，主要有微生物於薄膜表面形成積垢層 (layer) 或餅 (cake)，或分子、膠體等侵入薄膜孔隙中或選擇性吸附等造成。一般而言，積垢 (fouling) 越嚴重，過濾通量越小，因此需定期清洗薄膜以維持一定之過濾通量。本研究將對造成厭氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽薄膜積垢之因素進行探討，了解影響本反應槽薄膜積垢最主要之因素，以便研擬薄膜積垢之控制措施。

一般而言，薄膜生物反應槽操作時大多會採用過濾一段時間後進行反沖洗之方式減緩薄膜積垢之產生。而反沖洗之方式又可分成利用高速水流迴流反沖洗及利用高壓氣體脈衝 (back-pulse) 反沖洗等方式。本研究將嘗試利用含 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 之高壓器體進行脈衝反沖洗，CO<sub>2</sub> 除可作為中和脫氮過程產生之鹼度外，亦可作為 ANAMMOX 菌之碳源，一舉兩得。而氮氣則可趕走水中之溶氧，維持反應槽之無氧狀態，避免溶氧影響生物脫氮程序之進行。

### 3. 厭氧氨氧化薄膜生物脫硝長時間連續之操作

長時間且以連續流之方式操作反應槽，利用監測出流水水質，薄膜透膜壓力、薄膜通量及反應槽之操作條件，如 pH、DO、ORP 等，評估厭氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽脫氮之效率及理想之操作條件，包含：理想之過濾壓力、通量及反沖洗之時機等。

## 三、結果與討論

### 1. 厭氧氨氧化薄膜生物脫硝反應槽之建置

本研究將先前培養之厭氧氨氧化菌加入上述之薄膜生物反應槽中進行生物脫硝之實驗，加入汙泥後反應槽之 MLSS 約為 2,830 mg/L。此外，反應槽不定期曝氣使溶氧 (DO) 維持於 0 mg/L，pH 則藉由曝二氧化碳調整為 7 左右。同時進行批次式試驗，以了解厭氧氨氧化菌之活性，圖 2 為批次實驗之結果。由上述結果可以發現氨氮及亞硝酸鹽氮隨時間快速下降，且二者下降之速率約相等，並且有少量之硝酸鹽氮產生，故可確定其為典型之厭氧氨氧化反應。

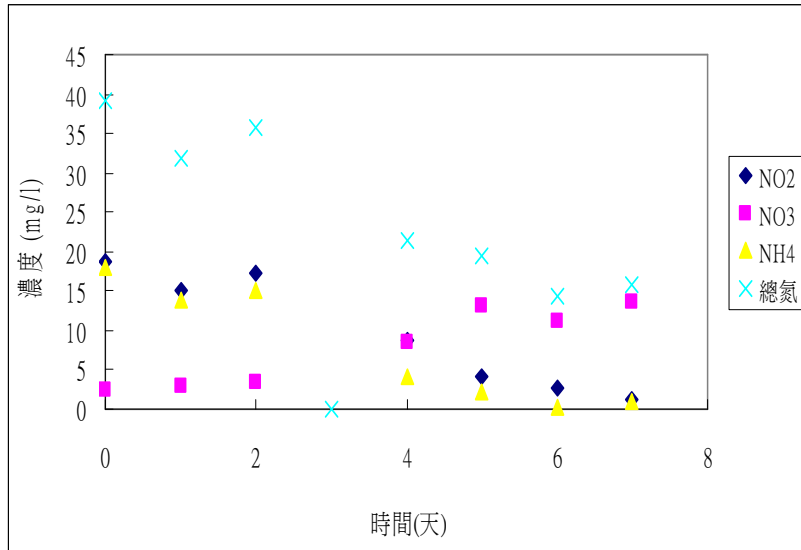


圖 2. 批次試驗氨氮、亞硝酸鹽氮、硝酸鹽及總氮濃度之變化情形

## 2. 影響薄膜積垢因素之探討

薄膜積垢為影響薄膜生物反應槽成敗之關鍵因素，因此本研究亦針對影響薄膜積垢之因素進行研究，找出理想之薄膜操作壓力及操作方式，避免薄膜積垢之產生，延長薄膜之壽命以降低操作成本。本研究首先利用階梯式試驗研究薄膜於反應槽之 MLSS 約為 2,830 mg/L 之臨界通量 (critical flux)。圖 3 為薄膜階梯式試驗之結果。由實驗結果可以發現當薄膜通量約為 1.5 LMH 時，薄膜之 J/TMP 約可維持為穩定狀態，故薄膜之臨界通量約為 1.5 LMH。當薄膜之通量大於 1.5 LMH 時，過濾流量及透膜壓力 (Trans-Membrane Pressure, TMP) 會變得不穩定。

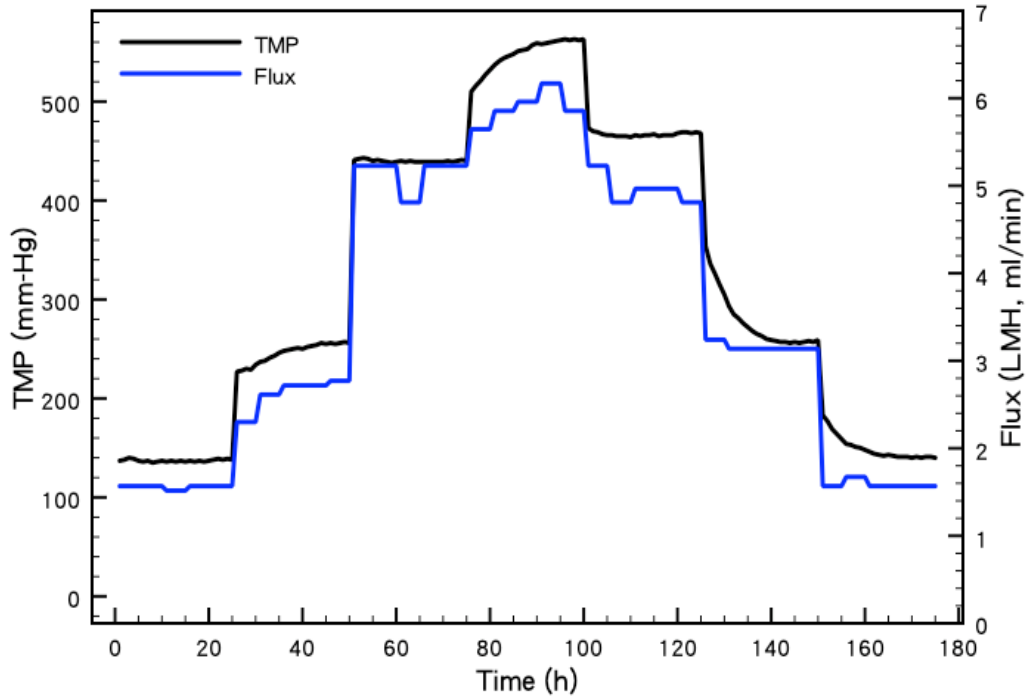


圖 3. 薄膜階梯式試驗之結果

### 3. 厭氧氨氧化薄膜生物脫硝長時間連續之操作

為了解反應槽理想之操作條件，本研究亦進行長時間之操作，並每天分析出流水之氨氮、亞硝酸鹽氮、硝酸鹽氮、TMP、TOC、pH、DO、ORP 等，以便評估反應槽生物脫氮之效率及薄膜操作時所需注意之事項。圖 4 為進出流水氨氮、亞硝酸鹽氮、硝酸鹽氮及 TOC 之濃度變化情形。由實驗結果可以發現當水力停留時間為 4.4 天時，氨氮、亞硝酸鹽氮之濃度維持在 25 mg/L 左右，出流水之氨氮及亞硝酸鹽氮濃度平均值約為 4.8 mg/L 及 4.4 mg/L，氨氮及亞硝酸鹽氮之平均去除率分別為 91% 及 92%。但因厭氧氨氧化產生硝酸鹽氮使出流水中之硝酸鹽氮有逐漸增加之趨勢，經計算反應槽平均之總氮(氨氮+亞硝酸鹽氮+硝酸鹽氮)去除率約為 60%。

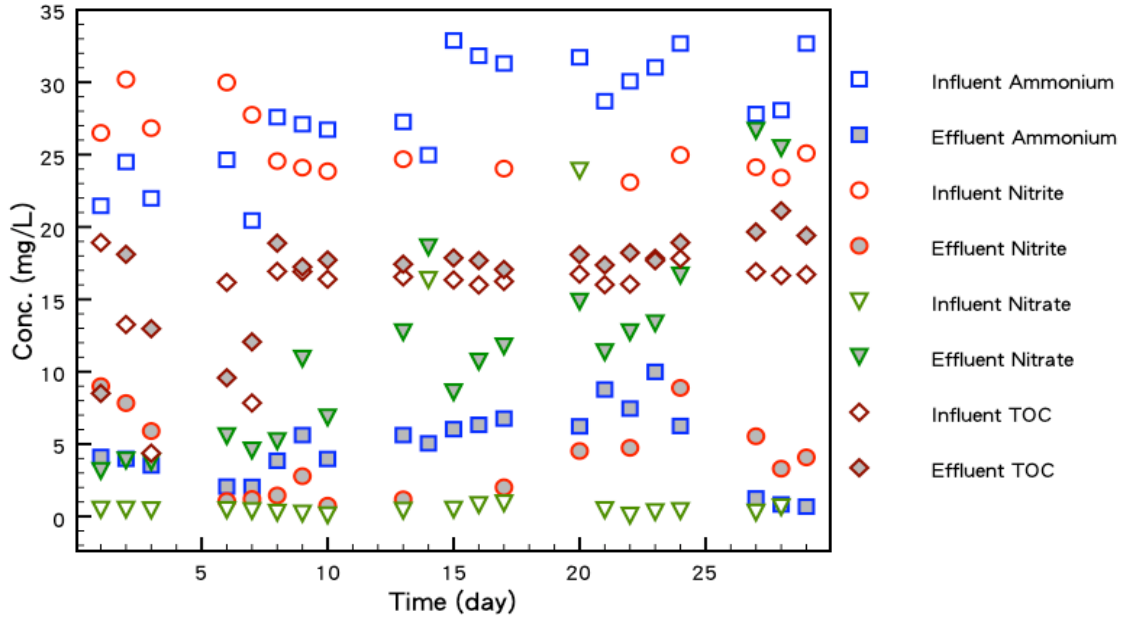


圖 4. 進出流水氨氮、亞硝酸鹽氮、硝酸鹽氮及 TOC 之變化情形

此外，為了解薄膜於長時間之操作策略，本次試驗亦針對薄膜之 TMP 及流量進行監測，結果如圖 5 及圖 6 所示。試驗結果顯示，薄膜經過一段時間之操作後其 TMP 會逐漸升高，約經 15 天之操作後薄膜之 TMP 會有明顯之增加，此表示薄膜有積垢之現象產生，因此加以反沖洗，經利用氮氣加以反沖洗後，薄膜之透膜壓力會回到原先之操作壓力。而薄膜之通量則變化不大。顯示定期之反沖洗卻有其必要性。

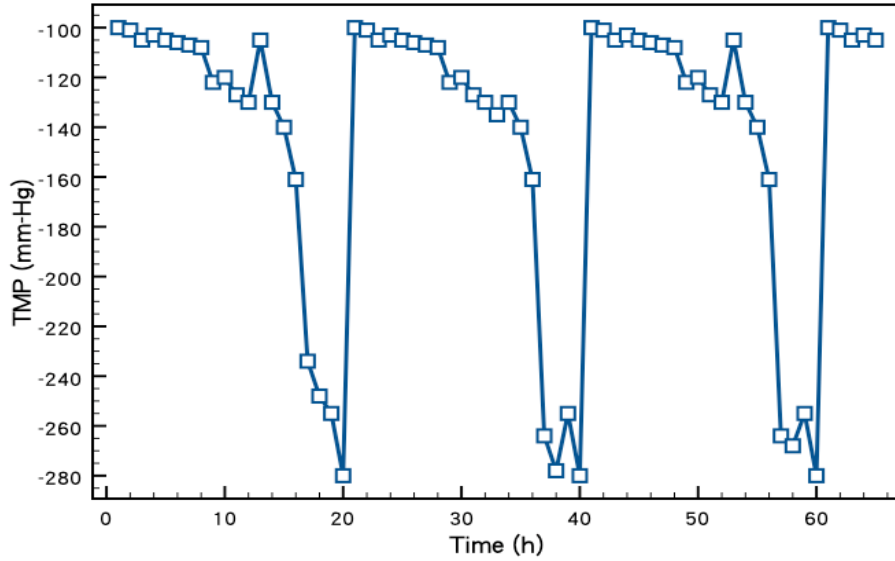


圖 5. 連續流操作薄膜 TMP 之變化情形

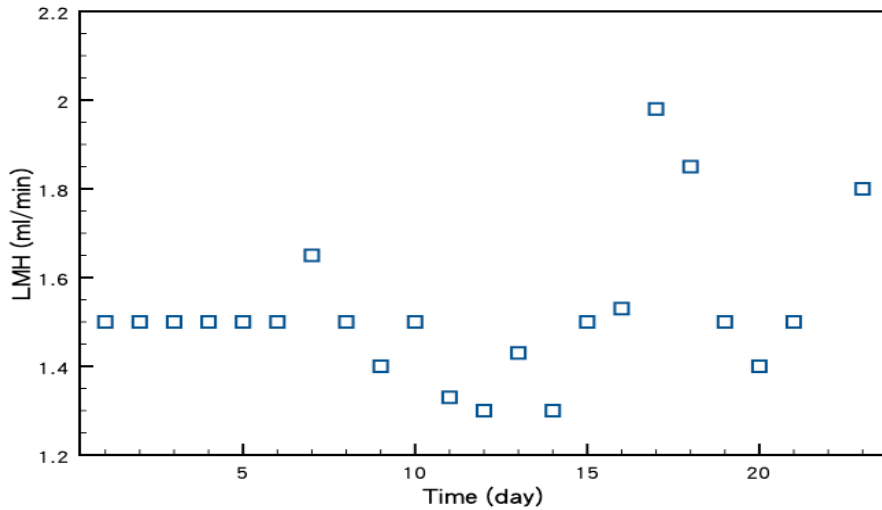


圖 6. 連續流操作薄膜通量之變化情形

造成薄膜阻力之原因有薄膜本身之壓力、過濾形成之濾餅及微生物產生之胞外聚合物 (EPS) 等，為了解造成本反應槽薄膜阻力增加之原因，本研究亦監測進出流水總有機碳 (TOC) 之變化情形，結果如圖 7 所示，由監測結果可以發現出流水之 TOC 一般較進流水高，惟增加不多，可見本反應槽中微生物產生之胞



外聚合物 (EPS) 並不多，而造成積垢之主要原因應為過濾過程為生物附著於薄膜表面形成之濾餅所致。

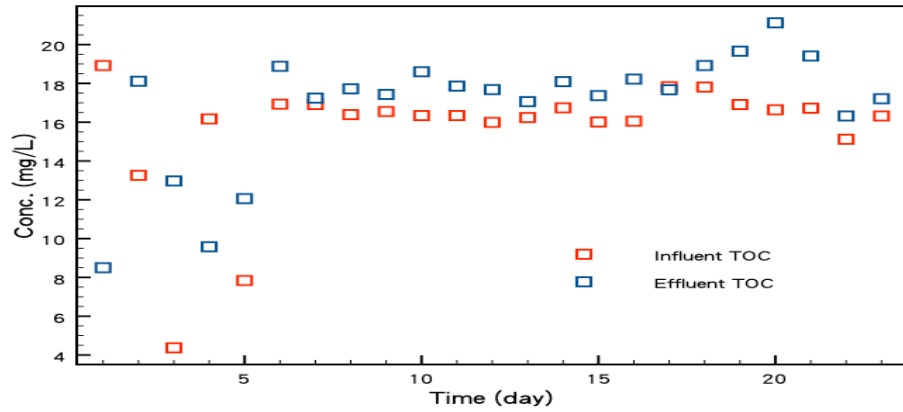


圖 7. 連續流操作進出流水 TOC 之變化情形

最後反應槽中 pH、DO、ORP 之連續監測結果如圖 8 所示，由監測結果可以發現本反應槽之操作穩定，pH、DO、ORP 之變化並不大，顯示反應槽之穩定性良好。

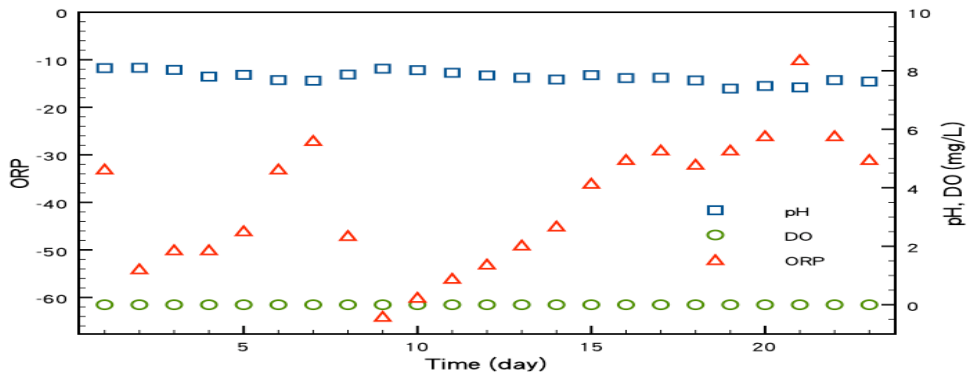


圖 8. 反應槽 pH、DO、ORP 與時間之變化情形

#### 四、結論與建議

- 1、利用薄膜過濾之方式將生長速率緩慢之厭氧氨氧化菌留置於反應槽中避免流出達成生物除氮確實可行。

- 2、造成薄膜積垢之主要原因應為過濾過程為生物附著於薄膜表面形成之濾餅所致，可利用定期利用氮氣反沖洗之方式加以克服。而薄膜之臨界壓力約為 1.5 L/m<sup>2</sup>/H。
- 3、厭氧氨氧化菌於降解氨氮及亞硝酸鹽氮之過程產生之胞外聚合物似乎不多，因出流水 TOC 之增加不多，可降低胞外聚合物(EPS)對薄膜造成不可逆阻塞之風險。
- 4、有關薄膜表面之變化情形及厭氧氨氧化菌胞外聚合物之產生之情形仍有待進一步之研究加以證實。

## 五、參考文獻

1. Ann, Y.T., and S.T. Kang, "Simultaneous high-strength organic and nitrogen removal with combined anaerobic upflow bed filter and aerobic membrane bioreactor", *Desalination* 202(1-3), pp. 114-121 (2007).
2. Cema G., B. Szatkowska, E. Plaza, J. Trela, and J. Surmacz-Gorska, "Nitrogen removal rates at a technical-scale pilot plant with the one-stage partial nitrification/Anammox process", *Water Science and Technology* 54 , p. 209 (2006).
3. Cho, J.W., and K.G. Song, "Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment.," *Desalination* 178(1-3), pp. 219-225 (2005).
4. Furukawa K., P.K. Lieu, H. Tokitoh, and T. Fujii, "Development of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification (SNAP) and its treatment performances," *Water Science and Technology* 53 , p. 83 (2006) .
5. Li, X.F. and F.S. Gao, "Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling," *Separation and Purification Technology* 46(1-2), pp. 19-25 (2005).
6. McAdam, E.J. and S.J. Judd, "Influence of substrate on fouling in anoxic immersed membrane bioreactors," *Water Research* 41, pp .3859-3867 (2007).
7. Nagaoka H.C., "Effect of loading rate and intermittent aeration cycle on nitrogen removal in membrane separation activated sludge process," *Water Science and Technology* 46(8), pp. 119-126 (2002).
8. Nielsen M., A. Bollmann, O. Sliemers, M. Jetten, M. Schmid, M. Strous, I. Schmidt, L.H. Larsen, L.P. Nielsen, and N.P. Revsbech, "Kinetics, diffusional

- limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor,” *FEMS Microbiology Ecology* 51 , p. 247 (2005).
9. Pynaert K., B.F. Smets, S. Wyffels, D. Beheydt, S.D. Siciliano, and W. Verstraete, “Characterization of an autotrophic nitrogen-removing biofilm from a highly loaded lab-scale rotating biological contactor,” *Applied and Environmental Microbiology* 69 , p. 3626 (2003).
  10. Shin, J.H. and S.M. Lee, “Enhanced COD and nitrogen removals for the treatment of swine wastewater by combining submerged membrane bioreactor (MBR) and anaerobic upflow bed filter (AUBF) reactor,” *Process Biochemistry* 40(12), pp. 3769-3776 (2005).
  11. Strous M., “The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms,” *Applied and Environmental Microbiology* 50 , p. 589 (1998).
  12. Third K.A., J. Paxman, M. Schmid, M. Strous, M.S.M. Jetten, and R. Cord-Ruwisch, “Enrichment of anammox from activated sludge and its application in the CANON process,” *Microbial Ecology* 49 , p. 236 (2005).
  13. Van der Star W.R.L., W.R. Abma, D. Blommers, J. W. Mulder, T. Tokutomi, M. Strous, C. Picioreanu, and M. C. M. Van Loosdrecht, “Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam” *Water Research* 41 , p. 4149 (2007).
  14. Vlaeminck S.E., J. Geets, H. Vervaeren, N. Boon, and W. Verstraete, “Vertical migration of aggregated aerobic and anaerobic ammonium oxidizers enhances oxygen uptake in a stagnant water layer,” *Applied Microbiology and Biotechnology* 75 , p. 1455 (2007).
  15. Yuan, L.M., and C.Y. Zhang , “Biological nutrient removal using an alternating of anoxic and anaerobic membrane bioreactor (AAAM) process,” *Desalination* 221(1-3), pp. 566-575 (2008).

