

利用混凝劑降低薄膜生物反應槽積垢之探討

彭衍順

嘉南藥理科技大學 環境資源管理學系

摘要

薄膜生物反應槽(Membrane Bioreactor, MBR)可解決傳統生物處理法所面臨的污泥膨化、處理水質受污泥沉降性影響極大等瓶頸，並兼具節省空間且減少污泥產量且可兼具過濾及消毒等優點。然而，因無法避免薄膜積垢而造成通量降低的現象，造成侷限其應用性推廣的主要原因。爰此，本計畫的主要研究目的在於探討添加混凝劑降低化糞池出流水薄膜生物反應槽(MBR)薄膜積垢的效應，利用添加鋁及鐵鹽於薄膜生物反應槽內，並透過閉管式微過濾膜批次實驗分析反應槽內懸浮液之性質，探討混凝劑對薄膜生物反應槽薄膜積垢減緩或降低之效應。此外，本研究透過膠羽拍攝相機影像分析系統，針對薄膜生物反應槽之膠羽進行實際即時之測量與拍攝，並分析膠羽大小與膠羽密度對數關係對降低薄膜生物反應槽薄膜積垢的關連性。本研究結果顯示混凝劑之添加可有效減緩積垢之生成，但當混凝劑添加超過 2.5mg/L 時，薄膜生物反應槽積垢反而有明顯增加的趨勢；而膠羽拍攝相機影像分析系統結果顯示，使膠羽粒徑分佈改變，而朝向大粒徑範圍凝結，以降低過濾阻抗。

關鍵字：混凝劑、薄膜積垢、膠羽粒徑、膠羽密度

研究動機與目的

以活性污泥法配合終沉池處理民生或工業廢水，已行經多年，此一程序除可處理大量的廢污水外，經濟成本上的優勢亦是重要的考量因素之一。但是，

此一程序仍有許多問題有待克服，例如高污泥產量、生物處理效率有限、佔地面積大、終沉池沉澱效果不佳等問題，另外，活性污泥因不斷沉澱抽泥而流失亦是活性污泥法在設計上無法克服的問題⁽¹⁾。針對活性污泥法問題的改善，近年來，薄膜生物反應槽(Membrane bioreactor, MBR)愈來愈受到注意與重視⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾，主要特點為：

1. 高 MLSS 濃度操作(10,000~20,000mg/l)，耐高污染負荷變化，處理水質穩定且效果佳。
2. 可同時去除有機物、懸浮固體、氮、磷等污染物。
3. 病原菌與懸浮固體物去除效率極佳，可達 97%以上。
4. 污泥產生量較傳統減少 30~80%，減少清除、處理等費用。
5. 毋需沉澱、砂過濾等，佔地及空間較傳統減少 30~50%，節省土地、土建成本。
6. 可套裝化設計，功能擴增性佳，安裝與操作維護容易。
7. 出流水相當於高級處理水質，可回收再利用。
8. 出流水 SDI<3，可為飲用水逆滲透(RO)系統之前處理。

以系統配置而言，薄膜生物反應槽一般可概分為沉浸式(submerged)與外部式(external)兩大類⁽⁷⁾⁽⁸⁾，圖 1 為此兩類系統之示意圖。沉浸式系統乃將薄膜系統直接置於活性污泥處理槽內，使微生物作用與薄膜過濾作用同時進行(如圖 1a 所示)，此類系統又可分為連續過濾及間歇過濾等兩種方式，連續過濾方式一般配置於傳統活性污泥槽內，視實際需要連續或定時抽取過濾液，間歇過濾方式一般與間歇曝氣式活性污泥槽(SBR)結合，利用沉降時段抽取過濾液，以減少阻塞。外部式系統乃於傳統活性污泥處理槽後，另承接一薄膜過濾系統，以利固

液分離之進行，此類系統可將薄膜過濾單元配置在活性污泥處理槽後或終沉池之後。

薄膜生物反應槽(MBR)系統雖具有用地少、效率佳、操作彈性大且兼俱廢水回收處理等優點，但其所造成的薄膜積垢(Fouling)卻是限制薄膜生物反應槽未來發展的主要因素。因此，如何降低薄膜生物反應槽所產生的薄膜積垢，已成為多數學者所研究的主要議題。

文獻回顧與探討

Xia 等人⁽⁹⁾ 使用圓柱型狀的懸浮載體(Suspended carriers)控制沉浸式薄膜生物反應槽之薄膜積垢，並發現懸浮載體對沉浸式薄膜生物反應槽薄膜積垢具有兩種影響，正面的影響為機械式的沖刷(Fouling)而降低濾餅構造(Cake Layer)，然而其負面的影響在於破壞污泥膠羽增加微粒數目，最後加速薄膜積垢的形成；正面與負面影響的交互強度將決定懸浮載體對薄膜積垢的反映。Song 等人⁽¹⁰⁾ 探討在沉浸式薄膜生物反應槽添加無機混凝劑的應用，經由粒子粒徑分析結果發現藉由鋁鹽混凝劑的添加，可使微小粒子凝聚為較大的膠羽，進而減少速薄膜積垢的現象。

Ji 等人⁽¹¹⁾ 利用硫酸鋁、聚合硫酸鐵與幾丁聚糖等三種助濾劑，藉由薄膜孔隙阻塞(membrane pore blocking)、膠體層阻力(gel layer resistance)及泥餅層阻力(cake layer resistance)之變化，探討其對沉浸式薄膜生物反應槽過濾性的影響。研究結果顯示與對照組比較，三種助濾劑皆有較好的過濾表現，主要的原因在於助濾劑能有效的降低薄膜孔隙阻塞的現象；研究結果亦發現助濾劑能有效降低積垢生成速率的原因，在於助濾劑能降低或減少溶液中的大分

子量物質。

Wu 等人⁽¹²⁾ 觀察不同無機鹽類混凝劑與高分子混凝劑控制浸入式薄膜生物反應槽薄膜積垢的影響，結果發現高分子混凝劑增進過濾性的效果高過於無機鹽類混凝劑，並推論高分子混凝劑降低薄膜積垢的主要原因，在於抑制薄膜表面膠層 (Gel Layer) 的形成與降低積垢物 (Foulant) 的發展。在所有選擇的混凝劑中，聚合硫酸鐵(PFS)在控制薄膜積垢呈現最好的結果，結論亦發現，在進行薄膜生物反應槽前添加混凝劑，則有較好的薄膜積垢控制效果。Koseoglu 等人⁽¹³⁾使用 7 種不同的化學添加物，包括 3 種陽離子聚合物(MPL30、MPE50、KD452)、1 種天然聚合物(Chit)、澱粉(Sta)及 2 種金屬鹽混凝劑(FeCl₃、PAC1)，探討其對薄膜積垢控制的效果，結果發現陽離子聚合物 KD452 對可溶性微生物產物(SMP)的去除率最高；在最適當的劑量下，陽離子聚合物 MPL30、MPE50、KD452 對於薄膜積垢產生的降低率分別為 96、80 與 74%。

Wang 等人⁽¹⁴⁾ 探討不同混凝劑 (包含：無機鋁鹽混凝劑、多元聚氯化鋁(PAC)與聚氯化鋁(PAC1)) 對腐植酸(humic acid)的去除率及降低薄膜積垢的效應。實驗結果觀察顯示，由 PAC 及 PAC1 所形成膠羽具有較高碎形維度 (fractal dimension)，致使由多元聚合體形成較為密實的膠羽，而進一步導致較高的薄膜積垢阻抗值 (cake layer specific resistance)；然而，當無機鋁鹽混凝劑添加過量時，水解所產生過量的產物亦將直接增加薄膜積垢阻抗值。Bae 等人⁽¹⁵⁾ 透過固定式二氧化鈦炭入及沈積兩種薄膜，探討對薄膜生物反應槽薄膜積垢減少的效果，結果發現二氧化鈦的加入將可降低薄膜生物反應槽薄膜積垢的產生，惟二氧化鈦沈積型之薄膜具有較明顯緩和薄膜積垢之現象，主要原因有較

多之二氧化鈦在薄膜表面，可降低濾餅構造(Cake Layer)產生之機會。

研究方法與步驟

本計畫首先將建構之薄膜生物反應槽(Membrane bioreactor，簡稱 MBR)系統，針對化糞池出流水進行處理，評估該系統添加混凝劑後薄膜積垢變化之現象，並藉由批次實驗與膠羽拍攝相機影像分析系統，進一步探討薄膜生物反應槽混合懸浮液(mixed liquor)與膠羽性質之變化；迨整體系統完成初步效能評估後，將以本系統處理 ABS 樹脂廢水，藉以提昇本系統於實業界的應用。茲將相關主題、研究方法、進行步驟及執行進度說明如下：

I、研究方法

A. 杯瓶試驗 (Jar test)

杯瓶試驗主要目的在於決定各種混凝劑的最適劑量(optimum dosage)，首先取出薄膜生物反應槽內之混合液，並添加各種不同劑量之混凝劑，待經快混與慢混後靜置 15 分鐘，取其上層液(supernatant)進行懸浮微粒(suspended solids)檢測分析，亦進行電雙層界達電位 (zeta potential)之分析，後續薄膜生物反應槽系統所添加的混凝劑劑量皆為經由杯瓶試驗所得之最適劑量。

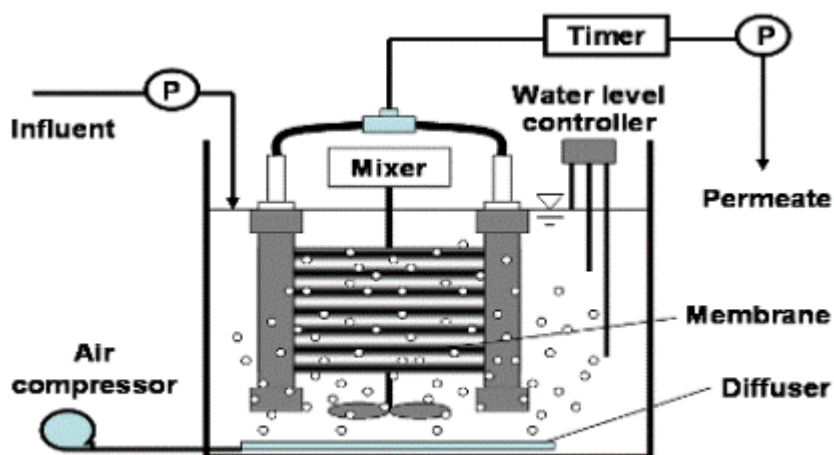
B. 薄膜過濾系統

1. 薄膜生物反應槽系統

本研究所建構之薄膜生物反應槽(MBR)廢水流向示意圖如圖 1，本實驗為單槽系統，主要由下列儀器設備所組成：

- 壓克力水槽(6.5L)
- 中空纖維薄膜

- 蠕動 pump
- 不斷電曝氣系統
- 液位控制系統
- pH meter
- ORP meter
- DO meter
- 電子天平
- 水族用加熱棒
- 定時電路開/關系統
- 真空壓力表



Schematic diagram of the experimental MBR reactor.

圖 1 薄膜生物反應槽系統圖

薄膜生物反應槽之薄膜選用規格操作條件說明如表 1：

表 1 薄膜生物反應槽之薄膜選用規格操作條件

項目	說明
薄膜模式(Membrane Module)	Polyvinylidene fluoride flat sheet
薄膜表面面積(Membrane surface area) (m ²)	0.05
Membrane type	Hydrophilic PVDF
薄膜孔隙(pore size) (μ m)	0.22
SRT (d)	30
HRT (h)	3-6
過濾速率(Permeate flux) (LMH)	20-40

2. 批次實驗系統

批次實驗系統主要是以閉管式微過濾膜(dead-end microfiltration cell)分析在不同混凝劑添加至薄膜生物反應槽混合懸浮液(mixed liquor)之性質，

批次實驗的真空壓力保持在 86 kPa。當薄膜生物反應槽混合液被取出並進行閉管式微過濾膜之實驗，其分析的主要項目包括：膠羽大小、膠羽密度、SS、TOC、電雙層界達電位(zeta potential)等，其中膠羽大小與膠羽密度將藉由膠羽拍攝相機影像分析系統分析得知，其餘分析項目皆可藉由相關儀器設備完成。

C. 膠羽拍攝相機影像分析系統

本系統係由本人在英國曼徹斯特大學就讀博士班時所設置，需由暗房中進行拍攝，並透過數位影像之技術，分析膠羽尺寸(floc size)及其沈降速率(settling velocity)，並藉由 Stokes' equation 運算，其膠羽密度(floc density)計算如下：

$$V_s = \frac{4g(\rho_f - \rho_w)d_f^2}{135\mu_w}$$

其中 g 為重力、 ρ_f 為 floc density、 ρ_w 為水的密度、 μ_w 為水的黏度；

為使膠羽密度量測更為簡易，Tambo 與 Watanabe (1979)建議使用有效膠羽密度(ρ_e)作為後續比較的依據；

$$\rho_e = \rho_f - \rho_w = \frac{135\mu_w V_s}{4gd_f^2}$$

其中 ρ_e 為膠羽有效密度；

最後藉由膠羽有效密度與膠羽大小所形成之對數關係（說明如圖 3-2），可進一步探討膠羽性質與降低薄膜積垢的關連性。

本系統主要由下列儀器設備所組成並說明於圖 2：



圖 2 膠羽拍攝相機影像分析系統

研究結果與討論

一、混凝劑與薄膜 Flux 之關連性

本研究以無添加任何混凝劑之實驗為對照組，添加之混凝劑分別為鋁鹽及鐵鹽，混凝劑與薄膜 Flux 之關連性說明如圖 3 所示，由圖 3 可以說明添加混凝劑後薄膜 Flux 有明顯增加的趨勢，而 Flux 流量的增加亦顯示薄膜積垢的降低與減少。Fan et al. 使用氯化亞鐵、鋁鹽、有機聚合物等混凝劑，控制操作在臨界通量以上之 MBR 的積垢生成速率，因積垢實際受小顆粒物質所控制，此三種混凝劑都能有效減緩積垢生成。

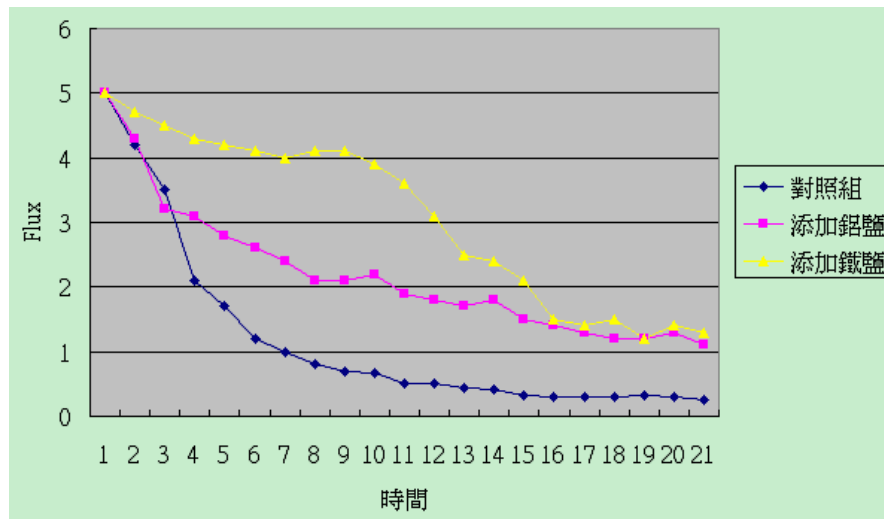


圖 3 混凝劑與薄膜 Flux 之關連性

二、混凝劑添加量與薄膜 Flux 之關連性

鋁鹽添加量與薄膜 Flux 之關連性說明於圖 4，由圖 4 顯示當鋁鹽添加量由 1mg/L 逐漸增加至 3mg/L，薄膜 Flux 有增加的趨勢，說明薄膜積垢逐漸降低及減少的傾向；然而當鋁鹽添加量提高至 4mg/L 時，則發現薄膜 Flux 反而呈現明顯降低的趨勢，此亦反應薄膜積垢增加與嚴重的現象，推測可能造成薄膜積垢突然增加的原因為混凝後膠羽粒徑增加，但雖然粒徑增加但其密度卻有逐漸下降的趨勢，因而造成其內部 binding force 下降，而因在 MBR 槽內的水流剪力的衝擊下，原本粒徑較大的膠羽反而被撞擊成粒徑較小的膠羽，因而增加薄膜孔徑堵塞的可能性，而使薄膜積垢現象反而嚴重的趨勢。Fan et al. 使用氯化亞鐵、鋁鹽、有機聚合物等混凝劑，控制操作在臨界通量以上之 MBR 的積垢生成速率，因積垢實際受小顆粒物質所控制，此三種混凝劑都能有效減緩積垢生成。

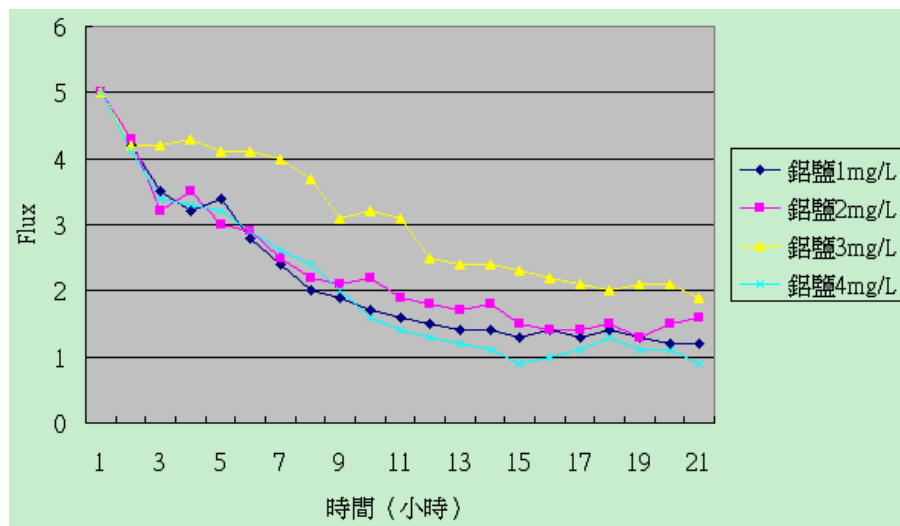


圖 4 鋁鹽添加量與薄膜 Flux 之關連性

鐵鹽添加量與薄膜 Flux 之關連性說明於圖 5，鋁鹽與薄膜 Flux 的趨勢亦在鐵鹽添加時發現類似的趨勢，由圖 5 顯示當鐵鹽添加量由 1mg/L 逐漸增加至 3mg/L，薄膜 Flux 有增加的趨勢，說明薄膜積垢逐漸降低及減少的傾向；然而當鐵鹽添加量提高至 4mg/L 時，則發現薄膜 Flux 反而呈現明顯降低的趨勢，此亦反應薄膜積垢增加與嚴重的現象，推測可能造成薄膜積垢突然增加的原因為混凝後膠羽粒徑增加，但雖然粒徑增加但其密度卻有逐漸下降的趨勢，因而造成其內部 binding force 下降，而因在 MBR 槽內的水流剪力的衝擊下，原本粒徑較大的膠羽反而被撞擊成粒徑較小的膠羽，因而增加薄膜孔徑堵塞的可能性，而使薄膜積垢現象反而嚴重的趨勢。

Wang 等人探討不同混凝劑（包含：無機鋁鹽混凝劑、多元聚氯化鋁(PAC)與聚氯化鋁(PAC1)）對腐植酸(humic acid)的去除率及降低薄膜積垢的效應。實驗結果觀察顯示，由 PAC 及 PAC1 所形成膠羽具有較高碎形維度 (fractal dimension)，致使由多元聚合體形成較為密實的膠羽，而進一步導致較高的薄膜積垢阻抗值 (cake layer specific resistance)；然而，當無機鋁鹽混凝劑

添加過量時，水解所產生過量的產物亦將直接增加薄膜積垢阻抗值。

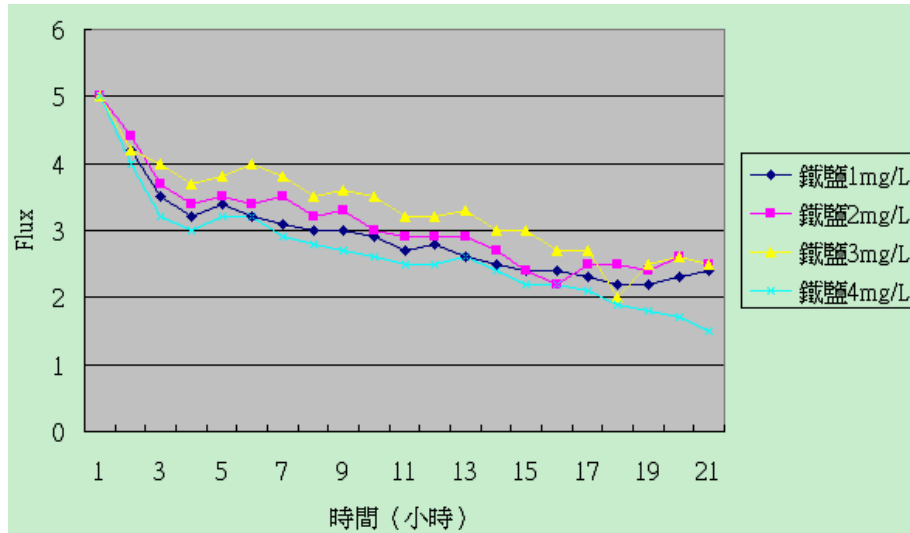


圖 5 鐵鹽添加量與薄膜 Flux 之關連性

三、膠羽粒徑(floc size)與膠羽密度(floc density)之關連性

膠羽粒徑(floc size)與膠羽密度(floc density)之關連性說明如圖 6-8，由圖 6-8 可知藉由混凝劑的添加，在生物薄膜反應系統的確存膠羽粒徑(floc size)與膠羽密度(floc density)之對數關連性，膠羽粒徑與膠羽密度呈現對數反比的關係；換句話說，膠羽粒徑越大其密度越小。

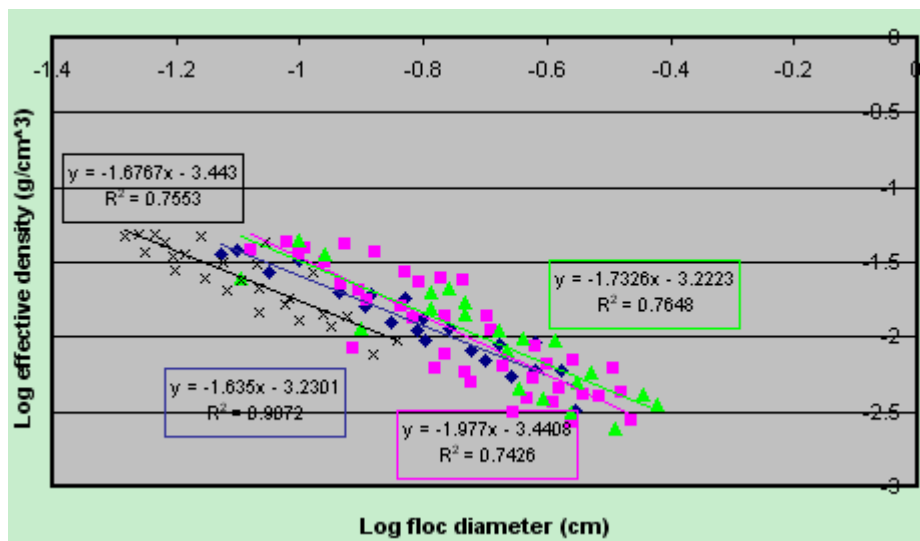


圖 6 添加混凝劑關連性膠羽粒徑與膠羽密度之關連性

圖 6 數據顯示添加混凝劑後，確實改變膠羽特性，與對照組比較，添加混

凝劑所形成之膠羽粒徑增大，其膠羽密度亦有增加的趨勢。亦即在批次實驗系統主要是以閉管式微過濾膜(dead-end microfiltration cell)分析在不同凝劑添加至薄膜生物反應槽混合懸浮液(mixed liquor)之性質，批次實驗的真空壓力保持在 86 kPa。當薄膜生物反應槽混合液被取出並進行閉管式微過濾膜之實驗，其分析的主要項目包括：膠羽大小、膠羽密度、SS、TOC、電雙層界達電位(zeta potential)等，其中膠羽大小與膠羽密度將藉由膠羽拍攝相機影像分析系統分析得知，其餘分析項目皆可藉由相關儀器設備完成。

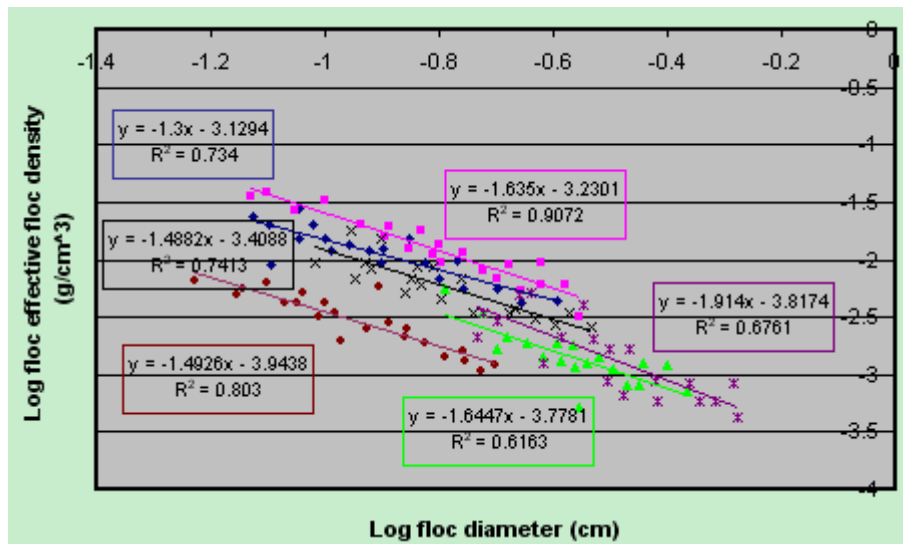


圖 7 添加鋁鹽凝劑關連性膠羽粒徑與膠羽密度之關連性

圖 7 亦說明添加鋁鹽後膠羽粒徑與膠羽密度之關連性，Ji 等人利用硫酸鋁、聚合硫酸鐵與幾丁聚醣等三種助濾劑，藉由薄膜孔隙阻塞(membrane pore blocking)、膠體層阻力(gel layer resistance)及泥餅層阻力(cake layer resistance)之變化，探討其對沉浸式薄膜生物反應槽過濾性的影響。研究結果顯示與對照組比較，三種助濾劑皆有較好的過濾表現，主要的原因在於助濾劑能有效的降低薄膜孔隙阻塞的現象；研究結果亦發現助濾劑能有效降低積垢生成速率的原因，在於助濾劑能降低或減少溶液中的大分子量物質。

圖 8 說明添加鐵鹽後膠羽粒徑與膠羽密度之關連性。膠羽粒徑與膠羽密度之關連性，由圖 8 之數據資料可知，膠羽粒徑與膠羽密度之對數關係亦存在於鐵鹽添加之生物薄膜系統。Koseoglu 等人使用 7 種不同的化學添加物，包括 3 種陽離子聚合物(MPL30、MPE50、KD452)、1 種天然聚合物(Chit)、澱粉(Sta)及 2 種金屬鹽混凝劑(FeCl₃、PAC1)，探討其對薄膜積垢控制的效果，結果發現陽離子聚合物 KD452 對可溶性微生物產物(SMP)的去除率最高；在最適當的劑量下，陽離子聚合物 MPL30、MPE50、KD452 對於薄膜積垢產生的降低率分別為 96、80 與 74%。

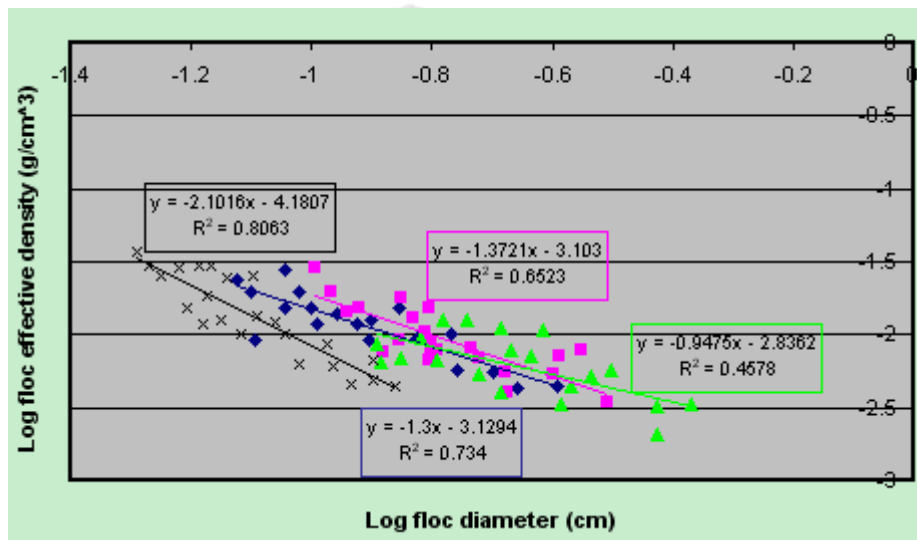


圖 8 添加鐵鹽混凝劑關連性膠羽粒徑與膠羽密度之關連性

結論與建議

本研究之結論如下：

1. 混凝劑添加於生物薄膜反應系統(MBR)可以增加薄膜 Flux，而薄膜 Flux 與薄膜積垢之正向關連性，可以確認添加混凝劑的確可以降低或減緩薄膜積垢之生成。
2. 混凝劑添加於生物薄膜反應系統(MBR)，其膠羽粒徑與膠羽密度之對數關

連性亦有所變化，其主要變化來自於膠羽粒徑的增加與膠羽密度的減少。

3. 添加混凝劑於生物薄膜反應系統(MBR)，其降低薄膜積垢的主要原因應為膠羽粒徑之增加，其次為膠羽密度的變化。

本研究之建議事項如下：

1. 未來混凝劑之增加可考慮 polymer，並探討 Bridging 機制對於薄膜生物系統之影響。
2. 本研究係以化糞池出流水為主要研究對象，未來建議可以針對部分工業廢水進行系統性之探討，藉以增加本系統之實用性。



參考文獻

1. Muller, E. B. et al., 1995, Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration, *Wat. Res.*, 29 (4), 1179-1189.
2. Fan, X. J. et al., 1996, Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (1-2), 129-136.
3. Suwa, Y. et al., 1992, Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross-flow filtration, *Wat. Res.*, 26 (9), 1149-1157.
4. Bailey, A. D. et al., 1994, The use of crossflow microfiltration to enhance the performance of an activated sludge reactor, *Wat. Res.*, 28 (2), 297-301.
5. Yamamoto, K. and Win, K. M., 1991, Tannery wastewater treatment using a sequencing batch membrane reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 1639-1648.
6. Krauth, KH. and Staab, K. F., 1993, Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment, *Wat. Res.*, 27 (3), 405-411.
7. Ueda, T., Hata, K. and Kikuoka, Y., 1996, Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (9), 189-196.
8. Cho, D. et al., 1999, Biological waste water treatment and membranes, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management, Tokyo, Japan.
9. Huang, X., Wei, C.H. and Yu, K.C., 2008, Mechanism of membrane fouling control by suspended carriers in a submerged membrane bioreactor, *J. of Membrane Science*, 309, 7-16.
10. Song, K.G., Kim, Y. and Ahn, K.H., 2008, Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 221, 467-474.
11. Ji, J. et al., 2008, Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant and floc characteristics via filter aids addition, *Water Research*, 42, 3611-3622.
12. Wu, J. et al., 2006, Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 197, 124-136.

13. Koseoglu, H. et al., 2008, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, J. of Membrane Science, 320, 57-64.
14. Wang, J. et al., 2008, Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling, J. of Membrane Science, 321, 132-138.
15. Bae, T.H. and Tak, T.M., 2005, Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, J. of Membrane Science, 249, 1-8.

