

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEE9510

計畫名稱：好缺氧模式對膜離生物反應槽應用於工業廢水除氮之影響

執行期間：95年1月1日至95年12月31日

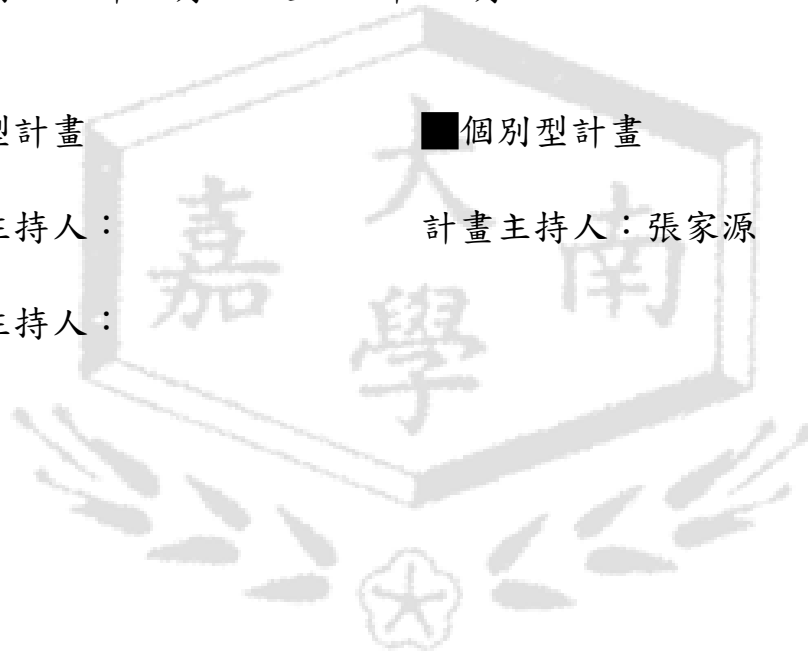
整合型計畫

個別型計畫

計畫總主持人：

計畫主持人：張家源

子計畫主持人：



中華民國 96 年 2 月 26 日

# 好缺氧模式對膜離生物反應槽應用於工業廢水除氮之影響

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

張家源

## 摘要

本研究結合膜離生物反應槽(Membrane bioreactor, MBR)與好/缺氧操作模式(Aerobic/Anoxic operation mode)，針對 ABS 樹脂廢水中氮化物處理效率進行研究。研究結果得知，在 TKN 去除方面，Stage 1 之去除效率為  $42 \pm 13.9\%$ ，Stage 2 與 Stage 3 之去除效果分別為  $48.9 \pm 13.7\%$  與  $54.4 \pm 13.7\%$ 。然而，TKN 之去除效率為 40~50%，且出流水亞硝酸與硝酸之濃度非常低，其可表示此系統中脫硝作用與硝酸化作用(nitrification,  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ )顯著，但其亞硝酸化作用(nitritation,  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ )有被抑制。氮系物種質量平衡方面發現，進流有機氮與氨氮總和皆佔氮系物種 99~100%，於三階段操作模式下，Stage 1 出流水之氨氮與有機氮分別佔系統總氮量 51%與 10%。Stage 2 出流水之氨氮與有機氮分別佔系統總氮量 33%與 21%。Stage 3 出流水之氨氮與有機氮分別佔系統總氮量 27%與 22%。整體上來看，以第三階段之去除效果為最佳。

關鍵字：膜離生物反應槽(MBR)、好/缺氧操作模式、ABS 樹脂廢水、水力停留時間、氮化合物。

## 一、前言

隨著科技的日益發展，生活水準之提升，相續帶動各產業的發達，石化工業亦不例外，但此工業為一高污染和高耗能之工業，所排放之廢水常因其產量需求、控制方法與製造方法等等的不同，而性質與產量亦有所不同，因此增加廢水處理上的複雜性。ABS 樹脂是由丙烯腈(A: Acrylonitrile)、丁二烯(B: Butadiene)和苯乙烯(S: Styrene)共聚合而成，其具有耐熱性和耐溶劑性以及具有光澤性。但因 ABS 樹脂合成過程繁雜，ABS 廢水中含有氮化合物(鍾氏，2000；林氏，2000；林氏，2004)，因此常導致生物處理受抑制，使得處理效率不穩定。針對活性污泥法問題的改善，近年來，薄膜生物反應槽(Membrane bioreactor, 簡稱 MBR)愈來愈受到注意與重視(Cicek, 2001; Krauth, 1993; Huang, 2001)。好/缺氧操作模式(Aerobic/Anoxic operation mode)為於單一槽體中進行不同的操作相。而此兩種處理程序之結合具有構造簡單、操作維護容易，且主要可以節省土地之利用，因此極適合發展為生活衛生污水、工業廢水等等之廢水處理設施(Bae, 2003; Kang, 2003; Han, 2005)。

## 二、實驗設備與方法

### 1. 研究架構

本研究建構一實驗室薄膜生物反應槽，反應槽主要分為兩部份，一為生物處理槽，利用水位控制器控制進流，溫度控制設置於此槽中，溫度控制於 30-33°C；而另一部份為薄膜槽。本研究系統操作 174 天不排泥，並分為三階段操作模式進行研究，其反應槽概圖如圖 1 所示，其操作模式如表 1 所示：

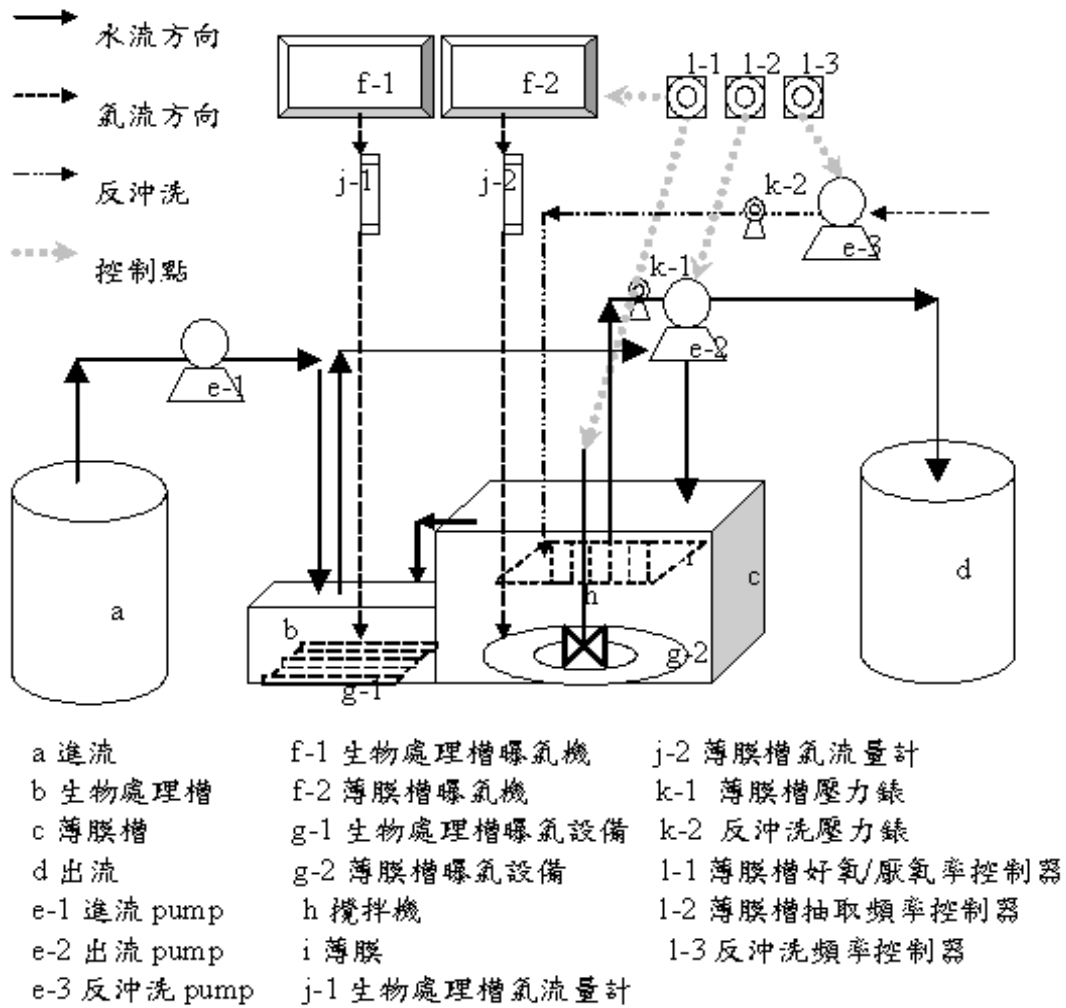


圖 1 反應槽概圖

表 1 三階段操作模式之操作條件

	生物處理槽	薄膜槽
Stage 1	持續好氧	好氧與缺氧時間比為 1.5:1 小時
Stage 2	持續好氧	好氧與缺氧時間比為 2.1:1 小時
Stage 3	好氧與缺氧時間比為 1:1 小時	持續好氧

\*Stage 1: 於一個 HRT 循環下，總好氧時間為 13.6 小時，總缺氧時間為 4.4 小時。

\*Stage 2：於一個 HRT 循環下，總好氧時間為 18 小時，總缺氧時間為 4.4 小時。

\*Stage 3：於一個 HRT 循環下，總好氧時間為 18 小時，總缺氧時間為 4.4 小時。

## 2. 廢水來源

本研究選用南部某石化廢水處理場之調勻池廢水，表 2 為此研究階段廢水之各項水質參數與數值範圍。

表 2 ABS 樹脂廢水水質參數與數值範圍(2005 年 1 月至 6 月)

參數	數值範圍
pH	6.6-7.3
COD(mg/L)	2200-4700
BOD(mg/L)	800-2400
TOC(mg/L)	830-2100
NO <sub>2</sub> -N(mg/L)	0-1.8
NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	0-2.9
TKN(mg/L)	340-670
Org-N(mg/L)	103-400

本研究結合膜離生物反應槽(Membrane bioreactor, MBR)與好/缺氧操作模式(Aerobic/Anoxic operation mode)，針對 ABS 樹脂廢水中氮化物處理效率進行研究。

## 三、結果與討論

HRT 對於 MLSS 濃度有顯著的影響，HRT=18 小時下之生物濃度高於 HRT=22.4 小時。然而，第一階段生物處理槽之 MLSS 濃度為 8000~23300mg/L，第三階段生物處理槽之 MLSS 濃度降至為 3000~5000mg/L，薄膜槽之生物濃度變化趨勢具有與生物處理槽相同的趨勢；在 MLVSS/MLSS 方面，在三階段操作模式下 MLVSS/MLSS 介於 0.4~0.8，絕大部分為 0.5。本研究結果得知，於三個操作模式下，COD 皆達 83.9%以上、TOC 皆達 79%、BOD 皆達 97.5%，以第三階段為最佳 COD、TOC 與 BOD 分別為 88.8±1.8%、83.6±3.2%與 99.2±0.4%。而以 COD 與 BOD 以第一階段為最差，分別為 83.9±4.5%與 97.5±2.3%，TOC 以第二階段為最差為 79.2±3.7%。

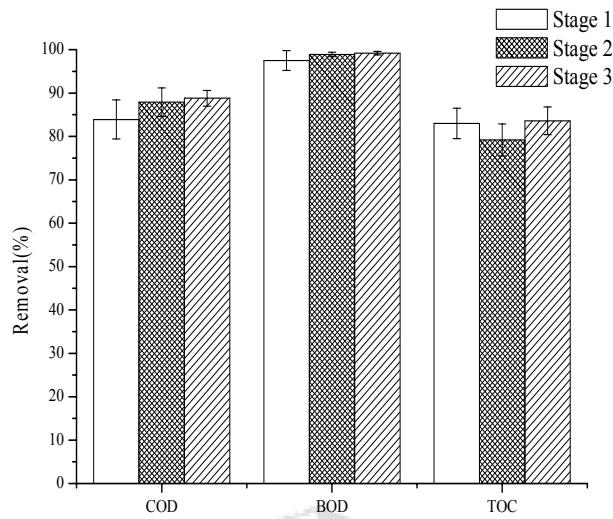


圖 2 各個操作條件下碳系列之去除效率比較圖

進流 BOD/COD 方面，由圖 3 可看出在三個操作模式中，進流之 BOD/COD 分別為 0.37、0.33 與 0.32，此比值較為偏低，亦對於用在生物處理方面較為不合適，但是於本系統中其 BOD 去除效率可高達 97.5%，COD 去除效率皆達 83.9% 以上，可得知好/缺氧操作模式應用於膜離生物反應槽中，可處理一般較不能用於生物處理之廢水。

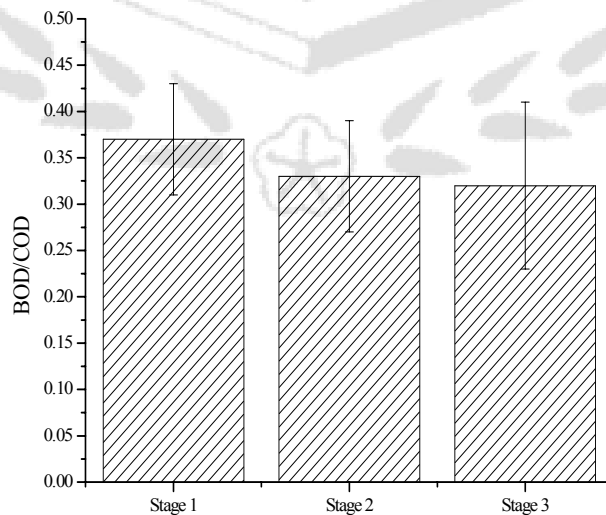


圖 3 各操作條件下進流 BOD/COD 之比較圖

在 TKN 去除方面，Stage 1 之去除效率為  $42 \pm 13.9\%$ ，Stage 2 與 Stage 3 之去除效果分別為  $48.9 \pm 13.7\%$  與  $54.4 \pm 13.7\%$ ，得知 Stage 3 的去除效果最佳，硝化作用與脫硝作用都較為明顯。然而，TKN 之去除效率為 40~50%，但出流水亞硝酸鹽與硝酸鹽之濃度非常低，其可表示此系統中脫硝作用與硝酸化作用

(nitrification,  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ) 顯著，但其亞硝酸化作用(nitritation,  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) 受抑制。本研究期間各個操作模式下之相關氮系物種消長如表 3 所示。

表 3 各個操作模式下之相關氮系物種消長(平均值±標準偏差值)

	Stage 1		Stage 2		Stage 3	
	influent	effluent	influent	effluent	influent	effluent
Org-N	203±99	40±26	213±114	110±56	264±75	138±67
$\text{NH}_4^+$ -N	247±66	232±46	337±61	181±22	365±50	169±14
$\text{NO}_2^-$ -N	1.39±0.36	2.0±0.96	0.37±0.47	2.0±3.13	0.34±0.5	3.37±4.82
$\text{NO}_3^-$ -N	0.25±0.26	1.25±1.51	1.59±0.58	0.49±0.44	2.43±0.98	0.56±0.5
TKN	450±101	258±71	549±120	281±79	630±59	286±96
Total-N	452±101	261±70	551±120	283±77	632±59	291±92

本研究期間各個操作模式下之相關氮系物種之去除效率如表 4 所示。

表 4 各個操作模式下之相關氮系物種之去除效率(平均去除率±標準偏差值)

	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Total-N	41.5±13.8 %	48.5±13.4 %	53.9±13.0 %
TKN	42.0±13.9 %	48.9±13.7 %	54.4±13.7 %
Org-N	41.2±17.1 % of TKN	23.5±21.4 % of TKN	27.4±8.5 % of TKN
$\text{NH}_4^+$ -N	4.3±22.3 % of TKN	30.0±9.1 % of TKN	31.5±9.3 % of TKN

氮系物種平衡方面，其關係式如式 1 與式 2 所示：

$$TKN = Org - N + \text{NH}_4^+ - N$$

$$Total - N = Org - N + \text{NH}_4^+ - N + \text{NO}_2^- - N + \text{NO}_3^- - N + N_2$$

系統氮質量平衡示意方程式為

$$TN_{in} = TN_{out} + TN_{use} + TN_{acc}$$

$$TN_{in} = (Org - N + \text{NH}_4^+ - N + \text{NO}_2^- - N + \text{NO}_3^- - N)_{in}$$

$$TN_{out} = (Org - N + \text{NH}_4^+ - N + \text{NO}_2^- - N + \text{NO}_3^- - N)_{out}$$

相關符號定義如下：

$TN_{in}$  = 進流之總氮含量

$TN_{out}$  = 出流之總氮含量

$TN_{use}$  = 反應槽中使用之氮含量(微生物攝氮與硝化作用與脫硝作用所去除之氮含量)

$TN_{acc}$  = 反應槽中所累積之氮含量

\*  $TN_{use}$  與  $TN_{acc}$  之總和稱為其他部分

圖 4 與圖 5 中顯示出，HRT=18 小時，Stage 1 進流以有機氮與氨氮佔絕大部分，分別為 45% 與 55%，出流有機氮與氨氮分別為 10% 與 51%，得知此階段

之操作氮系物種大部分累積於氨氮。

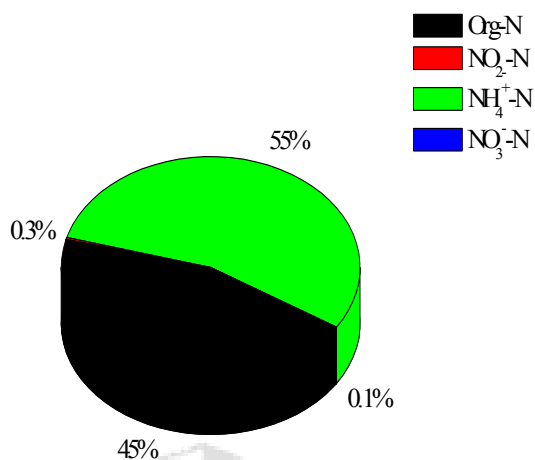


圖 4 進流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 1)

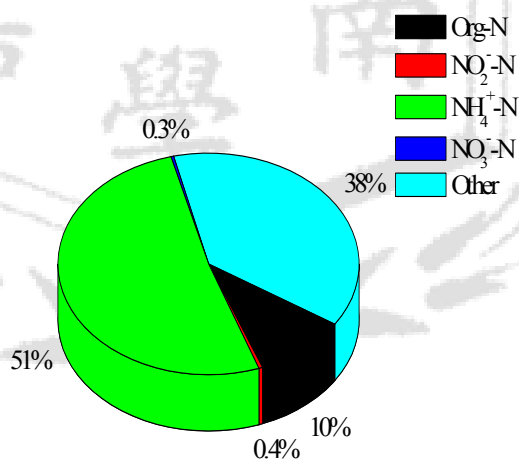


圖 5 出流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 1)

圖 6 與圖 7 中顯示出，Stage 2 進流亦以有機氮與氨氮佔絕大部分，分別為 39%與 61%，出流有機氮與氨氮分別為 21%與 33%，得知此階段之操作，有機氮之去除效果較上一階段為差，但在氨氮方面，其去除之效果較上一階段為佳。

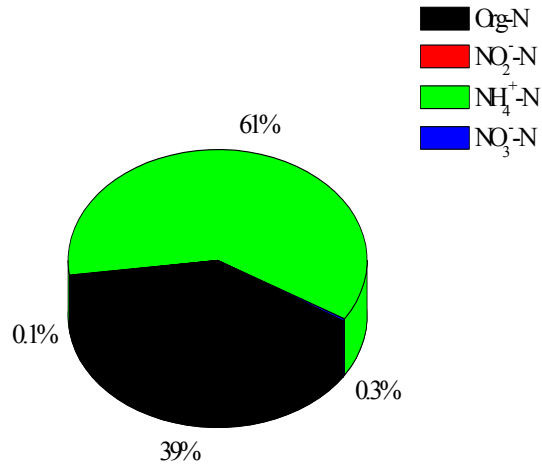


圖 6 進流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 2)

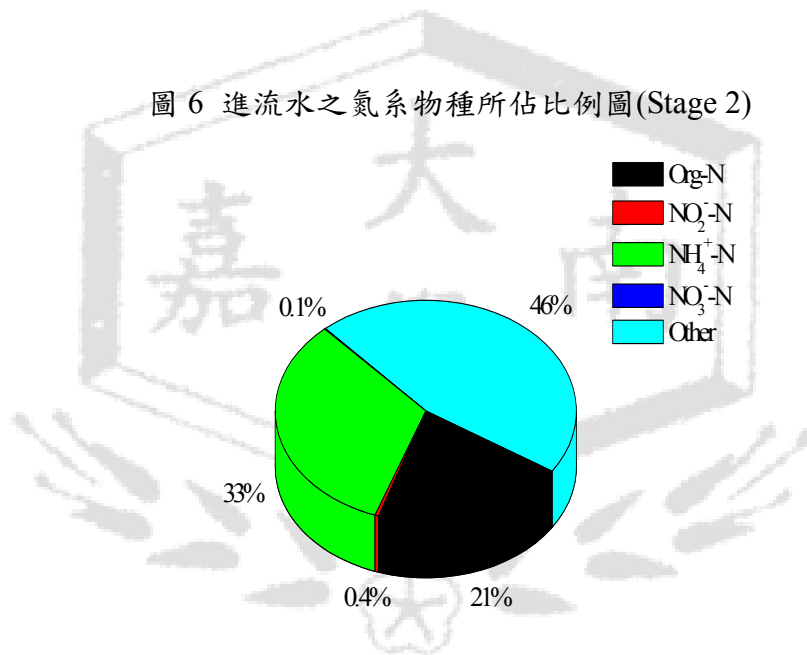


圖 7 出流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 2)

圖 8 與圖 9 中顯示出，Stage 3 進流亦以有機氮與氨氮佔絕大部分，分別為 42%與 57%，出流有機氮與氨氮分別為 22%與 27%，得知此階段之操作，有機氮之去除效果較上兩階段為差，但在氨氮方面，其去除之效果較上兩階段為佳。



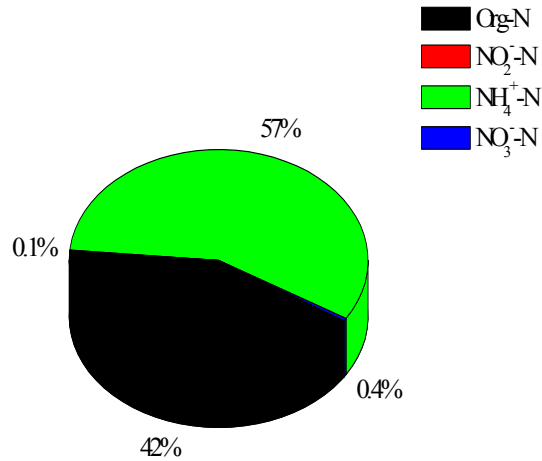


圖 8 進流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 3)

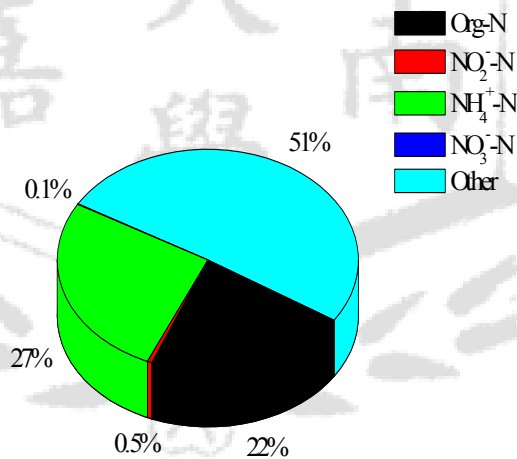


圖 9 出流水之氮系物種所佔比例圖(Stage 3)

由上述結果來看，得知在三階段之處理程序方面，分別大約有 38%、46% 與 51% 無法平衡，其包含反應槽中使用之氮含量(微生物攝氮與硝化作用與脫硝作用所去除之氮含量)以及反應槽中所累積之氮含量。整體上來看三階段操作模式下，進流有機氮與氨氮總和皆佔氮系物種 99~100%，然而出流之有機氮與氨氮總和佔氮系物種分別為 61%、54% 與 49%，得知以 HRT=22.4 小時，生物處理槽好氧與缺氧交替 1 小時:1 小時，薄膜槽持續好氧條件下，處理成效為最佳。

綜合碳系與氮系之結果得知，其去除效率皆以第三階段為最佳，氮系方面 TKN 去除效率為 54.4±13.7%，由於氮系方面，有機氮與氨氮並非完全去除，因此造成 COD 與 TOC 去除效率只能達 88.8±1.8%、83.6±3.2%。

#### 四、結論

1. 進流 BOD/COD 比值較為偏低，亦對於用在生物處理方面較為不合適，但是於本系統中其 BOD 去除效率可高達 97.5%，COD 去除效率皆達 83.9% 以上，可得知好/缺氧操作模式應用於膜離生物反應槽中，可處理一般較不能用於生物處理之廢水。
2. TKN 之去除效率為 40~50%，且出流水亞硝酸與硝酸之濃度非常低，其可表示此系統中脫硝作用與硝酸化作用(nitrataion,  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ )顯著，但其亞硝酸化作用(nitritation,  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ )有被抑制。
3. 氮平衡方面，其進流有機氮與氨氮總和皆佔氮系物種 99~100%，然而出流之有機氮與氨氮總和佔氮系物種分別為 61%、54% 與 49%。得知以 Stage 3 處理成效為最佳。
4. 由於經系統處理後，其氨氮與有機氮未被完全去除，因此造成 COD 之去除效率達 83.9%，無法增加其去除效率。
5. 好/缺氧操作模式應用於膜離生物反應槽中，對於氮系列之去除效率而言，模式操作於生物處理槽較操作於薄膜槽為高。

#### 五、參考文獻

1. 鍾志宏，三段式生物組合程序處理 ABS 及 PAN 製成廢水之功能研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文，(2000)
2. 林泓胤，三段式流體化床生物程序處理高氮工業廢水之程序研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文，(2000)
3. 林曜文，沈浸式薄膜生物程序處理 ABS 樹脂廢水之研究，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文，(2004)
4. Cicek N., Davel J., Suidan M. T., Audic J. and Genestet P., "Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor", *Wat. Sci. Tech.*, Vo. 43, No. 11, pp. 43-50, (2001)
5. Krauth, KH. and Staab K. F., "Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment", *Wat. RES.*, Vol. 27, PP. 405-411, (1993)
6. Huang Xia, Gui Ping and Qian Yi, "Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, Vol. 36, pp. 1001-1006, (2001)
7. Bae Tae Hyun, Han Sung Soo, Tak Tae Moon, "Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater", *Process Biochemistry*, Vo. 39, pp. 221-231, (2003)
8. Kang In Joong, Lee Chung Hak and Kim Kyu Jin, "Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor

system”, Water Research, Vol. 37, PP. 1192-1197, (2003)

9. Han Sung Soo, Bae Tae Hyun, Jang Gyung Gug and Tak Tae Moon, “Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system”, Process Biochemistry, Vol.40, pp. 2393-2400, (2005)

