

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

改變外加碳源方式之生物脫硝反應研究(II)

A new method for carbon addition by a novel denitrification bioreactor (II)

計畫編號：NSC 88-2211-E-002-031

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：曾匹恭

執行機構及單位名稱：國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

在先前的研究中發展出一『薄膜式基質添加生物反應槽』(Membrane feeding substrate bioreactor, MFSB)，初步研究結果顯示，該反應槽作為生物脫硝反應之外加碳源添加相當可行，藉著外加碳源相和脫硝反應相的分離，在生物脫硝過程中處理水中不至於殘留過多的有機碳。而同時脫硝速率更可達 $4.5 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^2 \cdot \text{d}$ 。但是，當 MFSB 完全脫硝之後，會有 COD 貫穿的問題，本研究一方面希望解決此一問題，同時，也藉此建立其數學模式。由數學模擬的結果可以得知，該反應系統在溶氧存在情形下，可避免 COD 的貫穿，同時，在反應槽中溶氧高達 4 mg/L 的情況下，系統的脫硝速率並無顯著影響。

關鍵詞：生物脫硝、薄膜式基質添加生物反應槽 (MFSB)、數學模式

Abstract

A new method for carbon addition to a denitrification bioreactor has been developed in our previous work. With a disadvantage of "COD break-through", the application of MFSB is limited. In this paper, a self-control system is built, which combined an ORP monitoring system and a pump ON/OFF system. It cannot work well because the methanol diffuses to the bulk fast even the recirculator pump was stopped. After building a mathematical model for the MFSB system, the MFSB properties were

successfully simulated. Then different conditions were simulated which resolved the problem of COD breakthrough. It demonstrated that MFSB achieve denitrification under aerobic conditions. In another hand, the aerobic condition could also prevent COD breakthrough.

Keywords: Membrane-feeding substrate bioreactor (MFSB), denitrification, COD breakthrough, MFSB model

二、緣由與目的

由於大多數脫硝作用需要有充裕的碳源，因此，在處理低碳源濃度的水及廢水時，往往必須以添加碳源的方式補充脫硝微生物所需碳的來源 (Tam et al., 1992)，脫硝所需碳的濃度和水中硝酸鹽的量有關，故決定碳的添加量便顯得相當重要：添加的碳量過少，則脫硝作用無法完全，添加的碳量過高，對廢水處理而言，則意味著出流水的 COD 及 BOD 的增高，這樣的現象，稱之為『COD 的貫穿』(carbon breakthrough, Carley 及 Mavinic, 1991)。

綜上所述，以傳統之固定生物膜來進行生物脫硝反應，若要達到完全脫硝，處理水中必然殘存過多有機碳。為了解決此一問題，McCleaf 和 Schroeder 氏 (1995) 嘗試讓微生物生長在具有微孔隙的中空纖維管內側，在管內添加適量甲醇作為有機碳源，將此中空纖維管置於含硝酸鹽之待處理水中，利用硝酸鹽經由薄膜擴散至生物端進行脫硝作用，希望藉由生物膜對甲醇的阻隔及消耗作用，可減少生物脫硝時

殘存水中的有機碳量，同時，生物膜所剝落的老化細菌也可被薄膜所隔離，避免再污染到處理水。可惜，處理水中仍然有甲醇殘留，同時，薄膜的表面也發現有微生物生長。

在先前的研究中，本研究綜合 McCleaf 和 Schroeder 氏(1995)所設計的脫硝反應槽和 EMB 的特性，設計出另一種生物脫硝反應槽，稱為『薄膜添加基質生物反應槽』(membrane feeding substrate bioreactor, MFSB)，其構造如圖 1 所示(Chang and Tseng, 1998)。根據先前研究所得的結果，MFSB 主要優點可分為以下數點：

1. MFSB 可在脫硝過程中有效控制處理水中殘留的有機碳濃度，並得到一合理的脫硝速率。
2. 和文獻上以微孔隙薄膜所發展之脫硝反應槽相較，MFSB 可以控制較低的有機碳通量，同時，矽膠管為相當便宜的材質，微孔隙薄膜則太為昂貴，且容易為細菌所阻塞，由於矽膠管幾乎沒有孔隙，且營養元素無法穿透，因此，MFSB 的矽膠管內端並不會有微生物污染(fouling)的情形發生。
3. MFSB 可以配合 pH、ORP 的簡易控制，達到簡化自動控制的效果。
4. MFSB 用於脫硝反應可有效節省的甲醇添加量，除了可避免添加過量外，同時，為了維持脫硝反應的無氧環境，往往必須在處理槽曝氣，因為氣提作用的緣故，甲醇的添加量必須過量，而使用 MFSB 則可避免此種問題。
5. MFSB 為一相當穩定的系統，在實驗進行過程中，鮮少發現生物膜有剝落現象。

在先前研究的過程中，當脫硝反應完成時，MFSB 會發生 COD 貫穿的現象，這是因為當水中的硝酸鹽被完全脫硝，則以異營脫硝菌為主的生物膜因為缺乏適當的電子接受者，導致其氧化磷酸化反應(oxidative phosphorylation)受到抑制，因而使生物膜對有機碳的消耗量大量減少；另

一方面，矽膠管端的甲醇擴散量僅因生物膜上有部分甲醇累積，因此甲醇的擴散通量所能減少的量亦相當有限。

本研究期望能藉該反應槽之特性，研究出避免 COD 貫穿之方式，以解決此一缺點，另一方面，由於 MFSB 為一新型反應槽，有關該反應槽的數學模擬仍須加以建立，本研究嘗試建立適合該反應槽之數學模式，以作為學理驗證之參考。

三、結果與討論

脫硝過程中硝酸鹽濃度與 pH、ORP 的關係

圖 2 是 MFSB 系統中，硝酸鹽和 pH、ORP、COD 在批次試驗的典型消長結果。由圖可得知，在生物脫硝過程中，反應槽中 pH 隨著脫硝反應所產生的鹼度而上升，而 ORP 則隨著硝酸鹽濃度的減少而下降，尤其在接近脫硝反應完成時，ORP 下降的趨勢，更為明顯。

根據先前的研究結果，可以得知，當脫硝反應結束之際，會有 COD 貫穿的現象，因此，如何在脫硝反應結束之前，將甲醇的供應量減少便成為本研究的首要目標。而根據文獻以及圖 2 的現象，亦可得知，在脫硝反應過程中，ORP 有很明顯的下降趨勢，尤其在脫硝完全結束之後，更是急速下降，這是由於在完全脫硝之後，反應槽中除了少量硫酸鹽之外，已幾無其他結合氧，故在完全脫硝之後，反應槽隨即由無氧狀態進入厭氧狀態，以致造成 ORP 的急速下降。

利用 ORP 的特性進行自動控制

利用反應槽中脫硝結束後 ORP 急速下降的特性，本研究設計一 ORP 自動控制儀，該控制儀可設定當 ORP 降至某一程度時，將圖 1 的甲醇迴流幫浦停止，根據推測，當幫浦停止迴流時，矽膠管中殘留的

甲醇，將會因擴散所產生的濃度梯度不足，而停止繼續擴散，如此一來，即可避免反應槽的 COD 貫穿現象。

研究結果發現，即使關閉矽膠管中的甲醇迴流，矽膠管中之甲醇擴散通量依舊相當高，根據圖 3 所示，當批次反應進行到約第 130 小時之時，甲醇迴流之幫浦關閉，但脫硝反應依然持續進行，且脫硝速率並無減少之跡象，與甲醇迴流幫浦開啟時之速率無異。同時，在脫硝反應結束之後，反應槽仍出現 COD 貫穿之現象，顯然此時矽膠管內殘留之甲醇濃度仍舊相當高，且可維持相當久，因此，利用 ORP 配合關閉甲醇迴流幫浦以控制甲醇擴散通量之方式並不可行。

MFSB 反應槽之數學模擬

在穩定條件下，傳統的生物膜基質擴散模式如下(Rittmann 和 McCarty, 1980; 駱氏, 1991)：

$$D_f \frac{d^2 S_f}{dz^2} = \frac{q X_f S_f}{K_s + S_f}$$

式中， D_f 是指基質在生物膜中的擴散係數(L^2T^{-1})， S_f 是指基質在生物膜中的濃度(ML^{-3})， q 是最大比基質利用率(T^{-1})， X_f 是生物膜的生物密度(ML^{-3})， K_s 則是 Monod 氏的半飽和常數(ML^{-3})。本式所代表之含意為，在穩定條件 (steady state) 之下，基質在生物膜中之擴散速率等於生物膜之基質利用速率，這是假設基質在生物膜中的擴散速度小於基質被生物分解的速度使然，以前述 MFSB 可有效控制水中殘餘有機碳濃度觀之，這樣的假設相當合理。

若生物膜的厚度以 L_f 表示，而基質在生物膜表面的濃度以 S_s 表示，則本微分方程之邊界條件為：

$$S_f(0) = S_s,$$

$$\frac{dS_f}{dz}(L_f) = 0 \quad (\text{代表基質在生物膜底部的通量等於零})$$

這樣一個簡要的方程式，勉強可以用來描述傳統固定式生物膜的脫硝反應。在該生物脫硝反應中，微生物、硝酸鹽、有機碳三者為反應所必須，由於反應發生在生物膜內，若基質擴散速率為限制因子時，則有機碳（如葡萄糖）因為分子較大，在生物膜中的擴散速率較慢，可能會成為反應的限制因子，因此，上式的單一基質生物膜擴散模式便足以描述由於該基質在生物膜中的傳輸限制，使得脫硝反應受到限制。但是，若要利用該式來描述 MFSB 的生物膜中硝酸鹽和有機碳的濃度分佈，則必須考量多基質的限制式加以修正，因為，在 MFSB 中，有機碳和硝酸鹽的傳輸係來自兩個不同的方向。

本研究參酌 Janning 等人 (1995) 及 Livingston 氏 (1993) 在推導多基質在生物膜中之傳輸方程式，並予以簡化如下：

$$D_{Cf} \frac{d^2 S_C}{dz^2} = \frac{q_C X_f S_C}{K_C + S_C} \times \frac{S_N}{K_N + S_N}$$

$$D_{Nf} \frac{d^2 S_N}{dz^2} = \frac{q_N X_f S_N}{K_N + S_N} \times \frac{S_C}{K_C + S_C}$$

其中， D_{Cf} 、 D_{Nf} ：碳及硝酸鹽在生物膜中之擴散係數(L^2T^{-1})

S_C 、 S_N ：有機碳及硝酸鹽在生物膜中之濃度(ML^{-3})

q_C 、 q_N ：有機碳及硝酸鹽的最大比基質利用率(T^{-1})

K_C 、 K_N ：有機碳及硝酸鹽的 Monod 半飽和常數(ML^{-3})

本研究所應用之模擬模式係利用上述原理結合 Furumai and Rittmann (1993) 的生物膜分層模式加以修改而成。

COD 貫穿問題之模擬

圖 4 係以本研究所發展之數學模式模擬

MFSB 在不同溶氧條件下完全脫硝之後所產生之 COD 貫穿現象；根據先前研究結論，本反應槽 COD 貫穿之原因為，當水中的硝酸鹽被完全脫硝，則以異營脫硝菌為主的生物膜因為缺乏適當的電子接受者，導致其氧化磷酸化反應(oxidative phosphorylation) 受到抑制，因而使生物膜對有機碳的消耗量大量減少，以致於造成在完全脫硝後，COD 貫穿的結果。

因此，要避免COD的貫穿現象，除了控制甲醇的擴散濃度梯度之外，只要生物膜對有機碳（甲醇）的利用能力沒有降低，便可避免COD的貫穿。要維持完全脫硝後之生物膜與脫硝反應進行中生物膜一樣的活性，可考慮在生物膜完全脫硝之後適時的補充其電子接受者，本研究考慮以反應槽內存在氧氣的情況進行模擬。

圖4(a)為比較MFSB在溶氧為0及溶氧為 4 mg/L的濃度下，在批次反應下硝酸鹽濃度的變化情形，由圖可以發現，在反應槽中即使溶氧達到4 mg/L，反應槽中之脫硝反應速率並沒有受到顯著影響，據推測，這是因為MFSB的脫硝反應並非發生在生物膜的外側（近廢水端）之故。圖4(b)則證實了先前所提反應槽中溶氧存在可防止COD貫穿之假設，在脫硝反應結束後，甲醇逐漸擴散到生物膜外層，此時，脫硝菌及其他異營菌開始進行好氧異營作用，生物膜仍可維持足夠的甲醇消耗率，於是COD的貫穿現象得以避免。

四、計畫成果自評

本研究發現利用氧化還原電位計結合甲醇迴流幫浦關閉之方式控制MFSB反應系統之COD貫穿現象並不可行，研究中尋求建立另外一種防止COD貫穿之方式。由於在本研究中同時成功建立MFSB的數學模式，並以之進行不同狀況之模擬，根據電腦模擬之結果顯示，在反應槽中存在溶氧之情況下，對MFSB的脫硝反應速率並無明顯影響，同時，在溶氧存在的情形下尚

可避免脫硝反應結束後COD貫穿之缺點，此模擬結果已在隨後的研究當中予以證實。因此，本研究不僅證實該數學模式之可應用性，同時，亦解決了先前所欲解決的COD貫穿的問題。

五、參考文獻

- Carley, B. N., and Mavinic, D. S. (1991). The effect of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate. *J. Water Pollut. Control Fed.* 63: 51-59.
- Chang, Y. J., Tseng, S. K. (1998). A new method for carbon addition in an anoxic denitrification bioreactor, *Biotech. Techniques*, 12: 367-371
- Characklis, W. G. and Marshall, K. C. (1989). *Biofilms*. John Wiley & Sons, New York
- Furumai, H. and Rittmann, B. E. (1993). Evaluation on multi-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model. Second International Specialized Conference on Biofilm Reactors, Paris.
- Janning, K. F., Harremoes, P. and Nielsen, M. (1995). Evaluation and modelling the kinetics in a full scale submerged denitrification filter. *Wat. Sci. Tech.*, 32: 115-123.
- Livingston, A. G. (1993). A novel membrane bioreactor for detoxifying industrial wastewater (I): Biodegradation of phenol in a synthetically concocted wastewater. *Biotechnol. Bioeng.*, 41: 915-926.
- McCleaf, P. R. and Schroeder, E. D. 1995. Denitrification using a membrane-immobilized biofilm. *J. Am. Water Works Assn.* 87: 77-86.
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. (1980). Model of steady-state-biofilm kinetics. *Biotech. Bioeng.* 22: 2343-2357.
- Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. and Leung, G. 1992. Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process. *Wat. Res.* 26:1229-1236.
- 駱尚廉，(1991)，環境數學，茂昌圖書公司。

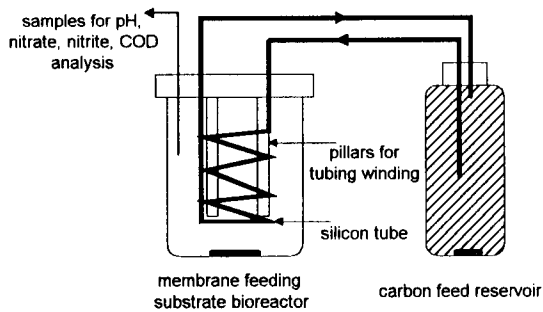


圖 1 本研究所使用的 MFSB 培養槽。

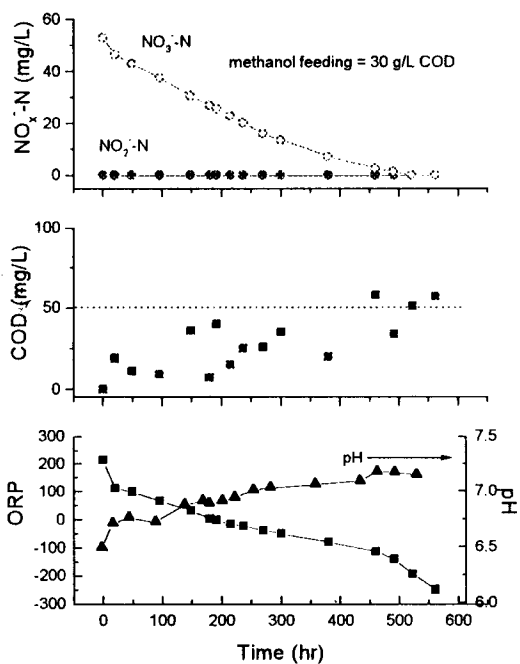


圖 2 MFSB 系統中，硝酸鹽和 COD 在批次試驗中隨反應時間之變化

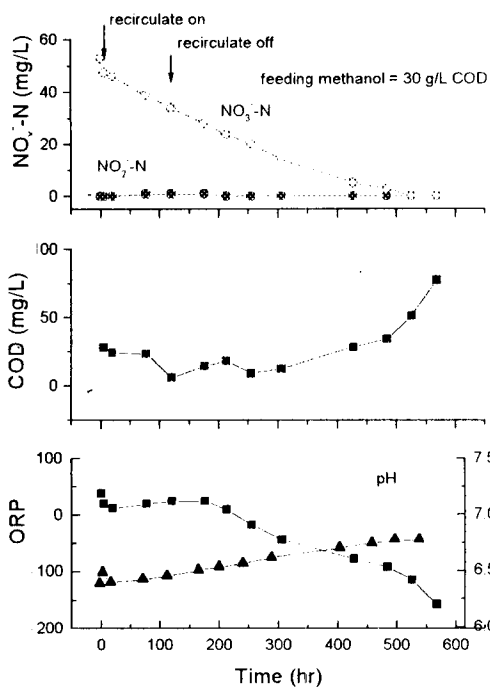


圖 3 MFSB 系統中，甲醇迴流幫浦開啟或關閉對反應槽中各物種之影響

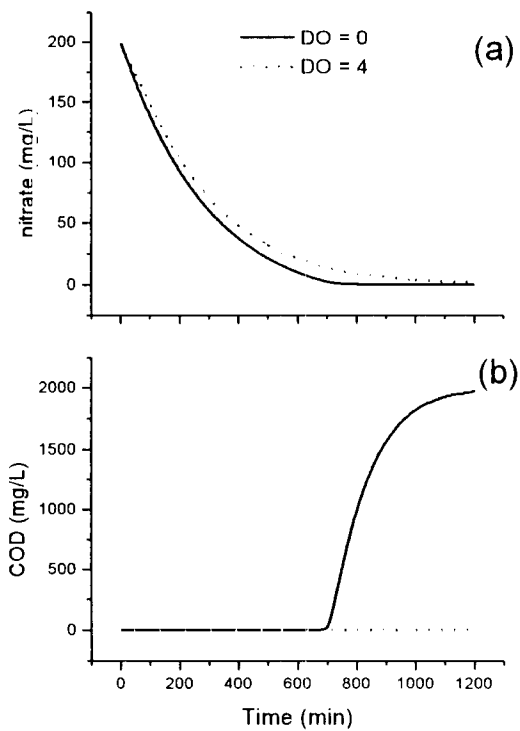


圖 4 比較 MFSB 在溶氧為 0 及溶氧為 4 mg/L 的濃度下，在批次反應下硝酸鹽濃度(a)與 COD 濃度(b)的變化情形