

利用固定化污泥反應器處理都市廢水之操作探討

STUDY ON OPERATION MODEL OF MUNICIPAL WASTEWATER BY IMMOBILIZED-SLUDGE REACTOR

陳彥州，曾慶威，何姝怡，蘇珮瑜，林佳蓉，蘇婷婷，吳建一*

Yan-Chou Chen, Cing-Wei Zeng, Shu-Yi Ho, Pei-Yu Su, Chia-Jung Lin, Ting-Ting Su, Jane-Yii Wu

大葉大學 生物產業科技學系

Department and Graduate Program of Bioindustry Technology,
Da-Yeh University, Changhua, Taiwan

摘要

本研究建立一個連續進流固定化污泥反應器的生化系統模式，以動力學對都市廢水處理進行預測，並且以實際實驗進行驗證。本研究不但具有生物膜系統與菌體包覆系統的特色，並且對菌體增值、基質消耗及質傳阻力進行生化系統模式的建立。HRT 大小對 TKN 去除效率的影響不大，均可保持在 38.5 - 40.0 % 之間。當溶氧量由 5.6 mgL^{-1} 降低至 2.3 mgL^{-1} 以及再調整至 6.5 mgL^{-1} 的過程中，發現其出流水的 COD 及 $\text{NO}_x\text{-N}$ 並無明顯變化。而當溶氧濃度降低至 0.7 mgL^{-1} 左右，則會形成厭氧環境，因此放流水中之 TKN 濃度逐漸升高，而最高值達 18.6 mgL^{-1} ；相反地 $\text{NO}_x\text{-N}$ 則降低至 $3.5 - 4.5 \text{ mgL}^{-1}$ 之間。倘若改以間歇曝氣方式操作，溶氧為 0.8 mgL^{-1} 時，TKN 濃度將會下降，而 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度上升至 10.2 mgL^{-1} 。另外，在間歇曝氣操作方面，實驗結果顯示間歇曝氣對固定化污泥反應器的 COD 與 $\text{NO}_x\text{-N}$ 將有相當的影響。而再考慮曝氣成本與去除效率，間歇曝氣為一可行之操作策略，為兼顧顆粒內部的好氧菌群與厭氧菌群分佈，適當的曝氣比例仍須進一步探討。另外，改變反應器操作條件，固定化反應器在 4 天以內即可達到穩定地且處理效果良好，顯示本系統具有相當好的操作穩定性。

關鍵字：固定化污泥反應器，都市廢水，間歇曝氣

1.前言

因人口日益增加且對生活品質要求的提高，相對的也使畜牧廢物與家庭廢水排放量逐日提高，並可想而之含氮廢物對環境污染問題已達刻不容緩容緩的地步。傳統使用自營性硝化菌之生物處理系統，但因自營菌的生長速率較異營菌來的緩慢，進而自營菌在氧氣競爭上會無法與異營菌競爭。而使傳統上活性污泥與

滴濾法的硝化能力極為有限。因此，以菌體固定化來提高菌體溶度藉而克服自營菌生長緩慢特性，且不致於引起其他負面影響，是現行可行的改善方法的發展方向。而有工業應用潛力的技術，尤以膠體包覆法在活性污泥系統中最具潛力⁽¹⁻³⁾，固定化具有將生長緩慢菌體以高濃度狀態保存於連續式反應器中的優點。如固液分離容易、提高菌體濃度減少 HRT 及反應體積、較高忍受水力與有機物或氮突然變動負荷力、擔體內部形成特殊喜氣-兼氣-厭氣環境、大為減少污泥產生量等。

2.材料與方法

使用系統是以固定化污泥之顆粒置於 CSTR 反應器中，並曝氣，使顆粒流動混合而進行反應。

2-1.實驗材料

本研究中以 PVA (polyvinyl alcohol) 固定化污泥，PVA 是由長春石化公司提供。H₃BO₃、NH₄Cl、Na₂S₂O₃·5H₂O、COD 測定 A、B 試劑等藥品購自 Merck (Darmstadt, Germany)。NaOH、NaCl 購自聯工化學廠股份有限公司（新竹，台灣）。(NH₄)₂SO₄、KH₂PO₄、MgSO₄·7H₂O、CaCl₂·2H₂O、FeCl₃·6H₂O、NaHCO₃、MnCl₂、ZnSO₄·7H₂O 購自上美儀器股份有限公司（員林，台灣）。Yeast peptone powder 購自振芳股份有限公司（台北，台灣）。

2-2.污泥來源

本研究所使用之污泥取自彰化縣溪湖鄉養豬場之廢水處理程序中的活性污泥，以含氮混合培養基作為污泥營養來源且經一段時間馴養後，再經沈澱濃縮並且離心濃縮，隨即進行污泥固定化。

2-3.污泥之固定化

利用本實驗室自行開發的 PVA 磷酸酯化法⁽⁴⁾將四株污泥菌群固定化。將定量的 PVA 加熱溶於水中，待其冷卻至室溫後，將四株污泥菌群以 1:1:1:1 的比例之濃縮混合菌和活性污泥均勻混合後滴入硼酸溶液中製備成固定化污泥顆粒。

2-4.分析方法

研究中主要分析項目有化學需氧化 (COD)、NH₄-N、總凱式氮 (TKN)、NO_x-N，其中分析如下：

(1) 化學需氧量 (COD) 之測定

COD 測定方法採用 Closed Reflux, Colorimetric Method 分析。

(2) 氨氮濃度之測定

取適當之水量進行蒸餾，以硼酸收集蒸餾之凝結液並以蒸餾水做適當稀釋。然後利用納式比色法（Nesslerization Method）呈色，對照標準液測得知檢量線即可算出所取水樣中的氨氮量。

(3) TKN濃度之測定

其測定步驟與氨氮相同，唯在蒸餾步驟前須加入硝化步驟使水樣中的有機氮分解成氨氮（TKN = 有機氮 + 氨氮）。其硝化步驟如下：將配好之 NaOH-Na₂S₂O₃·5H₂O 溶液加入樣品中，在通風櫥中以 420 °C 之加熱裝置加熱約 30 分鐘。

(4) 硝酸根與亞硝酸根濃度之測定

硝酸根與亞硝酸根的濃度是利用離子層析法分析。本研究所使用的離子層析儀，簡稱 IC (Ionic chromatograph, Model 2000i, Dionex, UAS) 配有導電度偵測器（Conductivity detector）及陰離子層析管柱（Ionpac AS4A, Dionex）可用來分析水樣中之硝酸根或亞硝酸根。本實驗 IC 所使用之流洗液為 1.7 mM NaHCO₃ 與 1.8 mM NaCO₃ 之混合液，流速控制在 2 mL/min，再生液為 12.6 mM 之 H₂SO₄。

(5) 菌體顆粒內污泥濃度估算

取 2 ml 懸浮污泥於 105°C 烘乾後秤取乾菌重，進行三重複後換算每升菌量。

3.理論方法

此種增值模式的優點在於使用時，有如一種開關函數（switch fuction），藉以定論處於環境狀況時，對於菌群增殖較好，如處於較高溶氧和具有基質濃度時好氧菌群才可增殖。

綜合微生物增殖動力學、基質消耗、反應器系統等，彙整為固定化污泥反應器的動力學特性與操作狀況的完整的系統描述如下：

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_H \cdot X_H - K_{d,H} \cdot X_H - b_H \frac{DO}{K_{O,H} + DO} X_H \quad (1)$$

$$\frac{dX_{NS}}{dt} = \mu_{NS} \cdot X_{NS} - K_{d,NS} \cdot X_{NS} - b_A \frac{DO}{K_{O,A} + DO} X_{NS} \quad (2)$$

$$\frac{dX_{NB}}{dt} = \mu_{NB} \cdot X_{NB} - K_{d,NB} \cdot X_{NB} - b_A \frac{DO}{K_{O,A} + DO} X_{NB} \quad (3)$$

$$\frac{dX_D}{dt} = \mu_D \cdot X_D - K_{d,D} \cdot X_D - b_H \frac{DO}{K_{O,H} + DO} X_D \quad (4)$$

$$\frac{\partial S_S}{\partial t} = D_{eff,S} \frac{\partial^2 S_S}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,S}}{\gamma} \frac{\partial S_S}{\partial \gamma} - \frac{D_S}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial S_S}{\partial \gamma} - \left[\frac{\mu_H}{Y_H} + \frac{\mu_D}{Y_D} + m_H X_H + m_D X_D \right] \quad (5)$$

$$\frac{\partial S_{TKN}}{\partial t} = D_{eff,TKN} \frac{\partial^2 S_{TKN}}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,TKN}}{\gamma} \frac{\partial S_{TKN}}{\partial \gamma} - \frac{D_{TKN}}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial S_{TKN}}{\partial \gamma} - K_R X_H S_{TKN} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial DO}{\partial t} = & D_{eff,DO} \frac{\partial^2 DO}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,DO}}{\gamma} \frac{\partial DO}{\partial \gamma} - \frac{D_{DO}}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial DO}{\partial \gamma} \\ & - \left(\frac{\mu_H}{Y_H} + 3.43 \cdot \mu_{NS} \left(\frac{1}{Y_{NS}} - f_N \right) + 1.14 \cdot \frac{\mu_{NB}}{Y_D} + m_H X_H \right. \\ & + 3.43 m_{NS} X_{NS} + 1.14 m_{NB} X_{NB} - b_H \frac{DO}{K_{O,H} + DO} (X_H + X_D) \\ & \left. - b_A \frac{DO}{K_{O,A} + DO} (X_{NS} + X_{NB}) \right) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{NH}}{\partial t} = & D_{eff,NH} \frac{\partial^2 S_{NH}}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,NH}}{\gamma} \frac{\partial S_{NH}}{\partial \gamma} - \frac{D_{NH}}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial S_{NH}}{\partial \gamma} \\ & - \left[\frac{\mu_{NS}}{Y_{NS}} + m_{NS} X_{NS} + f_N \cdot (\mu_H + \mu_{NB} + \mu_D) - K_R X_H S_{TKN} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{N2}}{\partial t} = & D_{eff,N2} \frac{\partial^2 S_{N2}}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,N2}}{\gamma} \frac{\partial S_{N2}}{\partial \gamma} - \frac{D_{N2}}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial S_{N2}}{\partial \gamma} \\ & - \left[\frac{\mu_{NB}}{Y_{NB}} + m_{NB} X_{NB} - \mu_{NS} \cdot \left(\frac{1}{Y_{NS}} - f_N \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{N3}}{\partial t} = & D_{eff,N3} \frac{\partial^2 S_{N3}}{\partial \gamma^2} + \frac{2D_{eff,N3}}{\gamma} \frac{\partial S_{N3}}{\partial \gamma} - \frac{D_{N3}}{X_{p,max}} \frac{\partial X_T}{\partial \gamma} \frac{\partial S_{N3}}{\partial \gamma} \\ & - \left[\frac{\mu_D}{2.86 \cdot Y_D} + \frac{m_D X_D}{2.86} - \frac{\mu_{NB}}{Y_{NB}} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

4. 結果與討論

4-1. HRT 對系統操作的影響

據系統的實際操作結果，得知氧化氮在出流水中多以硝酸根存在，而 HRT（水力滯留時間）是硝化作用有效與否的主要因子。依理論，反應槽內如果有足夠滯留時間（SRT）或水力滯留時間（HRT），就可充分進行硝化反應，而藉由變動 HRT 的操作，加以探討 HRT 對出流水各物質濃度影響。

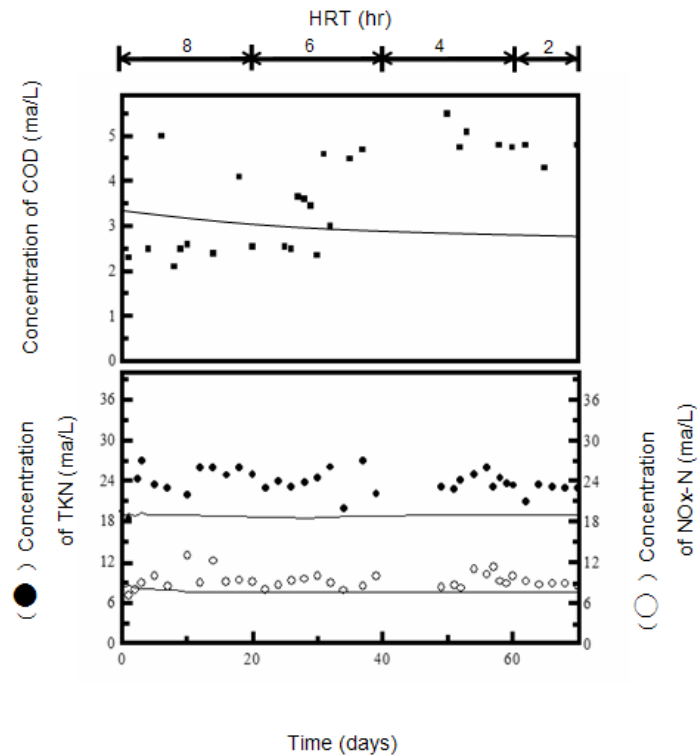
依圖一得知，將 HRT 降至 3.5 hr 時出流水的 COD 濃度有少許增加，但 TKN 和 NO_x-N 的濃則無明顯變化。而出流水的 COD、TKN 和 NO_x-N 濃度依理論計算並在系統中進行 HRT 變動模擬，而知理論值不會有顯著差異。

HRT 對總氮（TN）出流濃度與去除效率影響，可知 HRT 的變動並不會影響總氮的出流濃度，而總氮去除率也可保持穩定於 38.5~40.0% 之間，藉此得知本系統對於總氮去除具有穩定性。

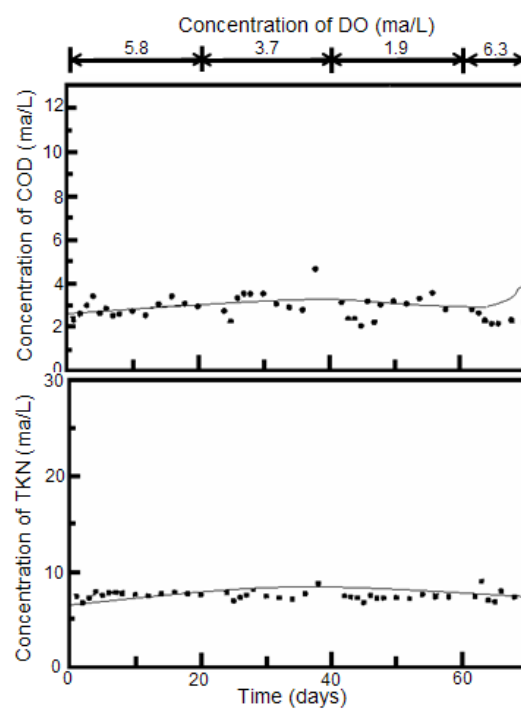
4-2. DO 對系統操作的影響

除 HRT 外，DO 同為影響反應系統的重要因數，在實際操作過程下溶氧

濃度從 5.6 mg/L 降至 2.3 mg/L 後調整為 6.5 mg/L 的程序中，如 COD、NO_x-N 的出流水質都無明顯變化，且在溶氧度降至 0.7 mg/L 使外部溶液呈厭氧環境，致使放流水的 TKN 濃度升高，最高值為 18.6 mg/L 上下；相反的 NO_x-N 降為 3.5 ~ 4.5 mg/L 間。



圖一 HRT 對出流 COD、TKN、NO_x-N 濃度的影響



圖二 溶氧對出流 COD 及 TKN 濃度的影響

此外，在操作條件為低氧濃度時($DO=1.5\sim0.3\text{mg/L}$) 因低氧環境與擴散阻力的影響，使顆粒表面隨徑向逐次降低亞硝化菌群與硝化菌群濃度。隨外部環境呈低氧時有利脫硝菌群的生長，即使因固定化顆粒引起的擴散阻力阻礙了溶氧運輸，但顆粒內部仍有溶氧，並非完全厭氧環境這對脫硝菌群的生長不利，因此在操作條件為外部溶氧偏低時才可能至使顆粒內部為厭氧環境。如圖二所示，當溶氧濃度從 5.8 mg/L 直接降至 0.4 mg/L 進行操作，此時顆粒內部溶氧量剛從好氧環境過渡轉換為厭氧環境時，顆粒中溶氧效應仍大，因此對脫硝菌群增殖不利，但當進行操作時的溶氧濃度從 0.6 mg/L 上升到 1.2 mg/L 後，因顆粒內部已約為厭氧環境而有利於脫硝菌群的生長。

4-3.間歇曝氣對系統操作的影響

由上述可知，固定化顆粒中的菌群比例會因外部溶液的溶氧濃度而改變，進而影響處理效果 因此研究中所使用的系統模式藉由模擬間歇曝氣操作，而得知對連續型固定化污泥反應器的影響。

由曝氣比分別為 85% (好氧優勢)與 15% (厭氧優勢) 操作條件中，當操作循環中的曝氣比為 85% 時，COD 與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的出流濃度在曝氣階段會逐次下降至低值，但 COD 與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的出流濃度在曝氣階段停止時再次逐漸上升。但曝氣階段中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 出流濃度呈逐次上升，直到曝氣階段停止後才逐漸下降。當操作條件為 15% 曝氣比時偏向厭氧環境，因此在操作循環中，COD 與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的出流濃度會降至最低後隨即上升。此結果異於高曝比，在低值保持一段時間再行上升的現象。此外厭氧優勢導致，TKN 顯注增大，但 $\text{NO}_x\text{-N}$ 變動呈現安定。

因此在操作條件為低曝氣比例時，則系統內厭氧環境會呈優勢，致使好氧菌群的增殖與生化反應緩慢，並且 COD 與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 出流濃度最高值顯著提升，進而使操作效率降低，由此可知對於 COD 與 $\text{NH}_4\text{-N}$ 兩項基質而言，可藉由提高曝氣比增加操作效率。而在曝氣比對出流水成分的影響也可看出，TKN 濃度最高值在擬穩態下並不太受曝氣比變化影響，主要是因模式中是因假設氧化作用速率與溶氧變化無關所致，而真正實際影響有待實驗驗證。但擬態下溶氧的變化會影響 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的出流濃度。由圖可看出，隨曝氣比降低 $\text{NO}_x\text{-N}$ 出流濃度呈上生後下降，大約在曝氣比為 55% 時有最大值。主要原因在於從 85% 曝氣比開始降低時，污泥顆粒內部易於形成厭氧環境，因此對於減少硝酸鹽類濃度的脫硝作用有利；同時亞硝酸鹽得累積，相反的減少硝酸鹽的產生，而不利於進行硝化作用，使外觀 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度有漸增現象。

但是，當曝氣比低於 55% 時，在顆粒內部形成優勢厭氧環境，脫硝作用反應快速，致使氧化態氮離子 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 的最高濃度現象，在曝氣比為 55% 處出現漸減現象。如此可之，連續進流固定化污泥反應器的操作中間歇曝氣有有顯著的影響。而在考慮曝氣成本與去除效率，間歇曝氣為一可行之操作策略，為兼顧顆粒內部的好氧菌群與厭氧菌群分佈，適當的曝氣比例仍須進一步探討。在間歇曝氣的操作模式的，實驗結果顯示對 COD 與 $\text{NO}_x\text{-N}$ 具有顯注影響。

5. 結論

本研究的生化系統模式是針對處理都市廢水的連續式固定化污泥反應器所建立，並對操作結果進行模擬，且藉由比較理論預測值與實際的操作結果來加以驗證，進而得到以下結果。

研究中建立了有別於一般傳統懸浮性活化污泥系統模式，是以固定化污泥反應器操作模式進行。實際操作過程時的啟動階段中，固定化污泥反應器可在 4 天內迅速進入穩定狀態，且具有良好的處理效率。本系統模式中獲得的理論預測值與實際操作結果相當吻合。

固定化反應器中有關的微生物之生態變動，可藉由系統模式所欲測得顆粒內各菌群與各基質分佈所提供的資訊，來加以瞭解。此外，可從模擬結果清楚得知，顆粒內部形成厭氧環境，必須使外部溶氧適度降低才可達成，進而達到利於脫硝菌群的增殖。

6. 符號對照表

符號	定義	符號	定義
異營菌 (Heterotrophs)		亞硝化菌 (Nitrosomonas)	
μ_{HM}	最大比生長速率	$\mu_{NS,M}$	最大比生長速率
$K_{H,S}$	生長半飽和係數-有機物	$K_{NS,NH}$	生長半飽和係數-氨氮
$K_{H,O}$	生長半飽和係數-溶氧	$K_{NS,O}$	生長半飽和係數-溶氧
$k_{d,H}$	衰退速率係數	$k_{d,NS}$	衰退速率係數
Y_H	產率	Y_{NS}	產率
m_H	維持係數	m_{NS}	維持係數
b_H	內生呼吸速率係數	b_A	內生呼吸速率係數
硝化菌 (Nitrobacter)		脫硝菌 (Denitrifier)	
$\mu_{NB,M}$	最大比生長速率	μ_D	最大比生長速率
K_{NB,N_2}	生長半飽和係數-亞硝酸根	K_{DS}	生長半飽和係數-有機物
$K_{NB,O}$	生長半飽和係數-溶氧	K_{DN_3}	生長半飽和係數-硝酸根
$k_{d,NB}$	衰退速率係數	K_{DO}	生長半飽和係數-溶氧
Y_{NB}	產率	k_{dD}	衰退速率係數
m_{NB}	維持係數	Y_D	產率
b_A	內生呼吸速率係數	m_D	維持係數
		b_H	內生呼吸速率係數
其他			
K_R	氨化作用速率係數		
f_N	菌體氮含量		

7. 参考文献

- [1].Korufuta,E.,Matsumoto,W.and Nakamura, E.(1982) Immobilization of *Nitrosomonas europaea* Cells with Polyelectrolyte Complex, Bioecchnology and Bioengineering, Vol. 26, p.1445-1448.
- [2].Tanaka, K., Tada, M.,Kimata, T., HaraDa, S., Fujii, Y., Mizuguchi, T., Mori, N. and Emori, H. (1991) Using Nitrifying Development of New Nitrogen Removal System Using Nitrifying Bacteria Immobilized in Synthetic Resin Pellets, Water Science and Technology, Vol. 23, p. 681-690.
- [3].Hashimoto, S. and Furukawa, K. (1987) Immobilization of Activated Sludge by PVA-boric acid method, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 30, p. 52-59.
- [4].Wu, J. Y., Chen, K. C., Chen C. T. and Hwang, S. C. J. Hydrodynamic characteristics of immobilized-cell beads in a liquid-solid fluidized bed bioreactor, Biotechnol. Bioeng., 2003, **83**, 583-594.