

東海大學環境科學與工程研究所

碩士論文

利用部分因子實驗方法探討經過表面改質的石墨氈電極提升厭氧 MFC 產電性能與去除低濃度發酵廢水中 COD 與氨氮之研究。

Optimizing performance of surface-modified graphite felt electrode for enhancing the electric production of anaerobic microbial fuel cell (MFC) for COD and ammonium removal from low-strength fermented wastewater by using fractional factorial experiment methods.

指導教授：黃啟裕 博士

研究生：林叡澈

中華民國一百零七年六月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系林叡澈君所提之論文

題目：利用部分因子實驗方法探討經過表面改質的石墨氈電極提升厭氧MFC產電性能與去除低濃度醱酵廢水中COD與氨氮之研究

Optimizing performance of surface-modified graphite felt electrode for enhancing the electric production of anaerobic microbial fuel cell (MFC) for COD and ammonium removal from low-strength fermented wastewater by using fractional factorial experiment method

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：黃啟裕 (簽章)

107年6月28日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班林叡澈君所提之論文

題目：利用部分因子實驗方法探討經過表面改質的石墨氈電極提升厭氧 MFC 產電性能與去除低濃度醱酵廢水中 COD 與氨氮之研究

Optimizing performance of surface-modified graphite felt electrode for enhancing the electric production of anaerobic microbial fuel cell (MFC) for COD and ammonium removal from low-strength fermented wastewater by using fractional factorial experiment method

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 彭嘉彬 (簽章)

委員 黃啟裕

侯嘉洪

中華民國 107 年 6 月 28 日

摘要

本研究之主要目的在提升厭氧微生物燃料電池的產電性能與利用電活性微生物之代謝作用去除目標廢水中的有機污染物乙酸以及透過同化作用降低廢水中氨氮的濃度。由聚合酶連鎖反應發現未經富集培養的厭氧污泥、富集培養 6 個月的好氧污泥及富集培養 6 個月的厭氧污泥都有目標電活性細菌 *Geobacter sp.*。植種厭氧污泥比好氧污泥有較佳的產電表現。影響電活性細菌生長的顯著因子篩選實驗，對 COD 去除率影響的因子主效應由大到小為葡萄糖濃度 > pH 值 > 乙酸濃度 > 氨氮濃度 > 磷酸鹽濃度 > 活性碳 > EDTA 濃度 > Na₂CO₃ 濃度。FTIR 結果顯示經硝酸-高電流處理電極 NH 有明顯的氰基波峰，使電極表面帶負電荷、增加電極表面極性。比較 NH 電極與無處理電極 MFC 啟動實驗中發現，NH 電極使啟動時間縮短了 40 個小時，於 80 小時到達穩定產電的階段。考慮電極改質的影響使用 NH 電極 MFC 之最佳化功率密度 369.8 mW / m² 與無處理電極功率密度 147.9 mW / m² 比較提升了 MFC 功率密度 150% 的效能。NH 電極可將 COD 容積負荷效能提升約 85%，氨氮容積負荷效能提升約 8%，經 MFC 處理後之出流水 COD 濃度可以低於 50 mg / L，低於行政院環保署公告現行放流水標準 COD 項目的 150 mg / L，顯示厭氧 MFC 有潛力可以取代需要高強度曝氣的好氧生物系統。本研究也使用部分因子實驗與田口方法的變數分離模式進行實驗結果的預測與驗證實驗之數據比較，顯示兩者間有相對差異百分比約 15 % 的誤差。

關鍵字：微生物燃料電池、除氮、電極表面處理、部分因子實驗設計

Abstract

The main purpose of this study is to improve the electricity production performance of anaerobic microbial fuel cells and the use of the metabolism of electroactive microorganisms to remove the organic pollutants in the target wastewater, and to reduce the concentration of ammonia nitrogen in the wastewater through assimilation. The polymerase chain reaction found that the anaerobic sludge without enrichment culture, the aerobic sludge enriched for 6 months, and the anaerobic sludge enriched for 6 months all had the target electroactive bacteria *Geobacter sp.* The anaerobic sludge has better electricity production performance than the aerobic sludge in MFC. Significant factor screening experiment affecting the growth of electroactive bacteria. The main effect of the factor on COD removal rate is from glucose concentration > pH value > acetate concentration > ammonia concentration > phosphate concentration > activated carbon > EDTA concentration > Na₂CO₃ concentration. The FTIR results show that the nitric acid-high current treated electrode has a significant nitrile peak, which makes the surface of the electrode negatively charged and increases the polarity of the electrode surface. Comparing the NH electrode with the untreated electrode MFC start-up experiment, it was found that the NH electrode shortened the start-up time by 40 hours and reached the stage of stable power generation in 80 hours. Considering the effect of electrode modification, the optimized power density of 369.8 mW / m² using NH electrode MFC improves the efficiency of MFC power density by 150% compared with the untreated electrode power density of 147.9 mW / m². The NH electrode can increase the COD volumetric load efficiency by about 85%, the ammonia volumetric load efficiency by about 8%, and the MFC-treated outflow water COD concentration can be less than 50 mg / L, which is lower than the current discharge standard of the Environmental Protection Agency. The 150 mg / L COD project shows that anaerobic MFC has the potential to replace aerobic biological systems that require high-intensity aeration. Comparative study also using fractional factorial experiment and Taguchi method variables separation mode of prediction and experimental results of confirmation experiment, showed a difference of about 15% of the relative percentage error therebetween.

Keywords : Microbial Fuel Cell, Nitrogen removal, Electrode surface modification,
Fractional factorial experimental design.



目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
第一章 前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.1.1 生態圈與氣候變遷.....	1
1.1.2 智慧化趨勢與廢(污)水處理程序面臨之挑戰.....	3
1.2 研究目的.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 廢(污)水中 COD、營養物質對環境之影響.....	5
2.1.1 化學需氧量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD).....	6
2.1.2 營養物質(Nutrients)之氮與磷.....	7
2.2 廢(污)水生物處理技術.....	9
2.3 MFC 原理與廢(污)水處理之定位.....	15
2.3.1 微生物燃料電池系統.....	15
2.3.2 微生物產電機制.....	16
2.3.3 Geobacter sp.	23
2.3.4 MFC 與其他處理技術結合.....	25
2.4 微生物燃料電池之陽極材料.....	30
2.4.1 電化學反應途徑.....	30
2.4.2 碳材料原理與 MFC 電極上的應用.....	32
2.4.3 MFC 電極表面氧化方法.....	35
2.5 因子實驗法.....	36
2.5.1 常見的實驗設計方法.....	36
2.5.2 田口方法.....	41
第三章 材料與方法.....	44
3.1 實驗流程.....	44
3.2 電活性微生物.....	46
3.2.1 植種來源.....	46
3.2.2 富集電活性細菌流程及培養基組成.....	47

3.2.3 聚合酶連鎖反應 (Polymerase Chain Reaction, PCR) 條件	50
3.2.4 顯著影響電活性細菌生長實驗之厭氧批次培養裝置	51
3.2.5 微生物燃電池實驗模組	54
3.4 電極材料製備與分析方法	56
3.4.1 多孔洞結構石墨氈電極	56
3.4.2 電極表面處理步驟	57
3.4.3 電極表面特性分析方法	58
3.5 水質分析方法	59
3.6 MFC 監測與分析方法及數據處理	61
3.7 電極改質對 MFC 同步去除 BOD 及營養物之影響的部分因子實驗使用之直交表及各控制因子水準	62
第四章 結果與討論	66
4.1 各植種源 PCR 結果	66
4.2 較具產電潛力污泥篩選實驗	68
4.3 影響電活性細菌生長之顯著因子	70
4.4 電極表面處理	77
4.4.1 電化學阻抗分析	78
4.4.2 循環伏安法分析 (Cyclic Voltammetry, CV)	80
4.4.3 傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)	81
4.4.4 掃描式電子顯微鏡分析	82
4.4.5 不同電極之 MFC 啟動時間測試	87
4.5 MFC 因子實驗	89
4.5.1 COD 容積負荷率	89
4.5.2 氨氮容積負荷	94
4.5.3 功率密度 (Power Density)	99
4.5.4 庫倫效率 (Coulomb efficiency)	111
4.5.5 出流水 COD 濃度	116
4.5.6 驗證實驗	121
第五章 結論與建議	135
5.1 結論	135
5.2 建議	137
參考文獻	139
附錄	145

圖目錄

圖 1-1 大氣中二氧化碳濃度變化.....	2
圖 2-1 排放 BOD 對涵容水體溶解氧及生態之影響.....	6
圖 2-2 含氮物質於水中進行之反應.....	8
圖 2-3 典型微生物燃料電池.....	15
圖 2-4 微生物之電子傳遞機制.....	16
圖 2-5 <i>S. oneidensis</i> 與 <i>G. sulfurreducens</i> 兩種電子傳遞模型.....	19
圖 2-6 <i>Geobacter metallireducens</i> 之趨化性.....	23
圖 2-7 直接菌種間電子轉移 DIET	24
圖 2-8 厭氧微生物代謝過程.....	26
圖 2-9 歐盟研究項目 Hyvolution 實現二階段產氫之架構圖.....	27
圖 2-10 電極反應發生途徑.....	30
圖 2-11 金剛石 (Diamond) 與石墨 (Graphite) 的碳結構形式。.....	32
圖 2-12 碳纖維製作流程.....	34
圖 2-13 Marsh-Griffiths 的碳化、石墨化之碳結構變化模型	34
圖 2-14 公平的選擇因子.....	38
圖 3-1 實驗流程圖.....	45
圖 3-2 厭氧加氣站 (Hungate anaerobic gas station)	47
圖 3-3 厭氧批次瓶培養裝置.....	51
圖 3-4 微生物燃料電池模組構造圖.....	54
圖 3-5 微生物燃料電池模組照片.....	54
圖 3-6 多孔洞結構石墨電極外觀.....	56
圖 4-1 各植種污泥 PCR 產物電泳照片.....	67
圖 4-2 使用不同污泥植種源之 MFC 電壓數據.....	69
圖 4-3 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的 S/N 值反應圖。.....	76

圖 4-4 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的各因子對 COD 去除率 S/N 值 之主效應。	77
圖 4-5 無處理與浸泡三種藥劑後的電極之 Nyquist 圖	78
圖 4-6 無處理與低電流處理後的電極之 Nyquist 圖	79
圖 4-7 無處理與高電流處理後的電極之 Nyquist 圖	79
圖 4-8 無處理電極與 NH、APL、NL 三組處理過之電極循環伏安法掃描結果。 ...	80
圖 4-9 無處理電極與處理過電極之 FTIR 圖譜。	81
圖 4-10 未處理與經過熱處理之電極 SEM 照片	83
圖 4-11 經過浸泡處理之電極 SEM 照片	84
圖 4-12 低電流 (L) 處理之電極 SEM 照片	85
圖 4-13 經過高電流 (H) 處理後之電極 SEM 照片	86
圖 4-14 不同電極之 MFC 啟動時間測試的電壓監測數據	88
圖 4-15 NH 電極之因子實驗 COD 容積負荷因子響應圖	92
圖 4-16 無處理電極之因子實驗 COD 容積負荷因子響應圖	92
圖 4-17 NH 電極之控制因子對 COD 容積負荷 S/N 值的主效應	93
圖 4-18 無處理電極之控制因子對 COD 容積負荷 S/N 值的主效應	93
圖 4-19 NH 電極之因子實驗氨氮容積負荷因子響應圖	97
圖 4-20 無處理電極之因子實驗氨氮容積負荷因子響應圖	97
圖 4-21 NH 電極之控制因子對氨氮容積負荷 S/N 值的主效應	98
圖 4-22 無處理電極之控制因子對氨氮容積負荷 S/N 值的主效應	98
圖 4-23 Exp 1 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	100
圖 4-24 Exp 2 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	101
圖 4-25 Exp 3 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	101
圖 4-26 Exp 4 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	102
圖 4-27 Exp 5 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	103
圖 4-28 Exp 6 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	103
圖 4-29 Exp 7 NH 與無處理電極之 Power Density Curve	104

圖 4-30 Exp 8 NH 與無處理電極之 Power Density Curve.....	104
圖 4-31 Exp 9 NH 與無處理電極之 Power Density Curve.....	105
圖 4-32 NH 電極之因子實驗功率密度因子響應圖.....	108
圖 4-33 無處理電極之因子實驗功率密度因子響應圖.....	108
圖 4-34 NH 電極之控制因子對功率密度 S/N 值的主效應.....	109
圖 4-35 無處理電極之控制因子對功率密度 S/N 值的主效應.....	109
圖 4-36 NH 電極之因子實驗庫倫效率因子響應圖.....	114
圖 4-37 無處理電極之因子實驗庫倫效率因子響應圖.....	114
圖 4-38 NH 電極之控制因子對庫倫效率 S/N 值的主效應.....	115
圖 4-39 無處理電極之控制因子對庫倫效率 S/N 值的主效應.....	115
圖 4-40 NH 電極之因子實驗出流水 COD 因子響應圖.....	119
圖 4-41 無處理電極之因子實驗出流水 COD 因子響應圖.....	119
圖 4-42 NH 電極之控制因子對出流水 COD 濃度 S/N 值的主效應.....	120
圖 4-43 無處理電極之控制因子對出流水 COD 濃度 S/N 值的主效應.....	120
圖 4-44 確認實驗中兩組最佳功率密度實驗之功率密度曲線.....	122
圖 4-45 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的 COD 容積 負荷相關交互作用.....	124
圖 4-46 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的氨氮容積負 荷相關交互作用.....	125
圖 4-47 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的 Power Density 相關交互作用.....	126
圖 4-48 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的庫倫效率相 關交互作用.....	127
圖 4-49 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的出流水 COD 濃度相關交互作用.....	128
圖 4-50 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對無處理電極 MFC 的 COD 容 積負荷相關交互作用.....	129

圖 4- 51 主要影響因子 (乙酸、 氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的氨氮容積
負荷相關交互作用 130

圖 4- 52 主要影響因子 (乙酸、 氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的功率密度
相關交互作用 131

圖 4- 53 主要影響因子 (乙酸、 氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的庫倫效率
相關交互作用 132

圖 4- 54 主要影響因子 (乙酸、 氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的出流水
COD 濃度相關交互作用 133

圖 5- 1 同步硝化、 脫硝與有機物降解的 MFC.....138



表目錄

表 2-1 流量小於 50 CMD 的公共下水道放流水標準	5
表 2-2 廢(污)水處理技術應用之微生物.....	11
表 2-3 好氧與厭氧系統比較	12
表 2-4 懸浮生長與附著生長系統比較	12
表 2-5 不同電子接受者之半反應式與自由能	13
表 2-6 不同處理單元之微生物增殖係數典型值	14
表 2-7 不同微生物驅動 MFC 之電子傳遞機制	17
表 2-8 三種電子傳遞機制之動力學分析結果	20
表 2-9 <i>Shewanella sp.</i> 以及 <i>Geobacter sp.</i> 的比較.....	21
表 2-10 既有廢(污)水處理系統與 MXCs 之反應速率比較.....	28
表 2-11 一次一因子實驗法第一次實驗	38
表 2-12 一次一因子實驗法第二次實驗	39
表 2-13 二水準全因子實驗法	39
表 2-14 二水準部分因子實驗組合一	40
表 2-15 二水準部分因子實驗組合二	40
表 3-1 植種污泥水質特性分析.....	46
表 3-2 富集培養基組成	48
表 3-3 微量元素及維生素溶液組成	49
表 3-4 PCR 條件	50
表 3-5 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選所用因子水準	52
表 3-6 L_{18} 直交表.....	53
表 3-7 MFC 模組規格及陰極液組成.....	55
表 3-8 多孔洞結構石墨電極規格	56
表 3-9 代號與不同電化學處理條件之關係。	57
表 3-10 電化學分析項目與條件	58

表 3- 11 標準方法編號與使用設備	60
表 3- 12 氨氮檢測硝普鈉試劑	60
表 3- 13 數據計算相關公式	61
表 3- 14 電極改質對 MFC 之影響實驗所用因子水準及代號。	63
表 3- 15 L ₉ 直交表	64
表 3- 16 因子實驗結果處理與驗證之相關公式。	65
表 4- 1 <i>Geobacter</i> 菌屬可利用之碳源種類	73
表 4- 2 控制因子對電活性細菌去除 COD 之影響。	74
表 4- 3 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的 S/N 值反應表。	75
表 4- 4 NH 電極之因子實驗 COD 容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值	90
表 4- 5 無處理電極之因子實驗 COD 容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值	91
表 4- 6 NH 電極之因子實驗氨氮容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值	95
表 4- 7 無處理電極之因子實驗氨氮容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值	96
表 4- 8 NH 電極之因子實驗功率密度與轉換後之望大 S/N 值	106
表 4- 9 無處理電極之因子實驗功率密度與轉換後之望大 S/N 值	107
表 4- 10 本研究 MFC 功率密度與其他文獻比較	110
表 4- 11 NH 電極之因子實驗庫倫效率與轉換後之望大 S/N 值	112
表 4- 12 無處理電極之因子實驗庫倫效率與轉換後之望大 S/N 值	113
表 4- 13 NH 電極之因子實驗出流水 COD 濃度與轉換後之望小 S/N 值	117
表 4- 14 無處理電極之因子實驗出流水 COD 濃度與轉換後之望小 S/N 值	118
表 4- 15 模式預測值與驗證實驗數值之相對差異百分比	123
表 4- 16 MFC 因子實驗使用之 L ₉ 直交表之交絡情形	134

附錄

附錄- 1 HPLC 乙酸檢量線	145
附錄- 2 氫氮檢量線	145
附錄- 3 亞硝酸鹽檢量線	146
附錄- 4 硝酸鹽檢量線	146
附錄- 5 正磷酸鹽檢量線	147
附錄- 6 NH 電極 MFC 實驗 Exp 1 電壓與乙酸濃度監測	147
附錄- 7 NH 電極 MFC 實驗 Exp 2 電壓與乙酸濃度監測	148
附錄- 8 NH 電極 MFC 實驗 Exp 3 電壓與乙酸濃度監測	148
附錄- 9 NH 電極 MFC 實驗 Exp 4 電壓與乙酸濃度監測	149
附錄- 10 NH 電極 MFC 實驗 Exp 5 電壓與乙酸濃度監測	149
附錄- 11 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 6 電壓與乙酸濃度監測	150
附錄- 12 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 7 電壓與乙酸濃度監測	150
附錄- 13 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 8 電壓與乙酸濃度監測	151
附錄- 14 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 9 電壓與乙酸濃度監測	151
附錄- 15 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 1 電壓與乙酸濃度監測	152
附錄- 16 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 2 電壓與乙酸濃度監測	152
附錄- 17 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 3 電壓與乙酸濃度監測	153
附錄- 18 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 4 電壓與乙酸濃度監測	153
附錄- 19 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 5 電壓與乙酸濃度監測	154
附錄- 20 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 6 電壓與乙酸濃度監測	154
附錄- 21 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 7 電壓與乙酸濃度監測	155
附錄- 22 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 8 電壓與乙酸濃度監測	155
附錄- 23 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 9 電壓與乙酸濃度監測	156
附錄- 24 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 1 氫氮與磷酸鹽濃度監測	156
附錄- 25 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 2 氫氮與磷酸鹽濃度監測	157

附錄- 26 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 3 氨氮與磷酸鹽濃度監測	157
附錄- 27 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 4 氨氮與磷酸鹽濃度監測	158
附錄- 28 電極 MFC 因子實驗 Exp 5 氨氮與磷酸鹽濃度監測	158
附錄- 29 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 6 氨氮與磷酸鹽濃度監測	159
附錄- 30 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 7 氨氮與磷酸鹽濃度監測	159
附錄- 31 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 8 氨氮與磷酸鹽濃度監測	160
附錄- 32 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 9 氨氮與磷酸鹽濃度監測	160
附錄- 33 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 1 氨氮與磷酸鹽濃度監測	161
附錄- 34 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 2 氨氮與磷酸鹽濃度監測	161
附錄- 35 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 3 氨氮與磷酸鹽濃度監測	162
附錄- 36 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 4 氨氮與磷酸鹽濃度監測	162
附錄- 37 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 5 氨氮與磷酸鹽濃度監測	163
附錄- 38 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 6 氨氮與磷酸鹽濃度監測	163
附錄- 39 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 7 氨氮與磷酸鹽濃度監測	164
附錄- 40 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 8 氨氮與磷酸鹽濃度監測	164
附錄- 41 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 9 氨氮與磷酸鹽濃度監測	165
附錄- 42 NH 電極 MFC 因子實驗初始與最終 COD 數值	165
附錄- 43 無處理電極 MFC 因子實驗初始與最終 COD 數值	166
附錄- 44 驗證實驗 NH 電極 MFC 最大功率密度條件之電壓與乙酸濃度監測	166
附錄- 45 驗證實驗無處理電極 MFC 最大功率密度條件之電壓與乙酸濃度監測 ...	167
附錄- 46 驗證實驗 NH 電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之電壓與乙酸濃度監測	167
附錄- 47 驗證實驗無處理電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之電壓與乙酸濃度監測	168
附錄- 48 驗證實驗 NH 電極 MFC 最大功率密度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測 ...	168
附錄- 49 驗證實驗無處理電極 MFC 最大功率密度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測	169
附錄- 50 驗證實驗 NH 電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測	169

附錄- 51 驗證實驗無處理電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監
測 170



第一章 前言

1.1 研究動機

1.1.1 生態圈與氣候變遷

人類為地球上的萬千物種之一，與其他自然環境中之各種生物一樣，人類身為生態系統 (Ecosystem) 中的一分子，身處其中與之共存共榮，若生態系統產生重大變故，人類亦無法置身事外，而所謂生態系統，指的是地球表面相對於地球整體相當狹小的一部分區域，生物與非生物之間發生交互作用的範圍，這個區域又稱生態圈 (Ecosphere)，在生態圈中發生能量傳遞與物質循環的系統即稱為生態系統，系統中以太陽光能為主要能量來源，物質在生物與非生物之間保持著動態平衡的關係，在非生物範疇的物質循環，太陽光能在地表引起空氣的流動、海水蒸發、洋流流動構成了水循環，而在生物範疇中，地球上幾乎所有的生物都依賴太陽光做為生存的能源，太陽光能量被自營性生產者利用將非生物的物質同化、產生有機物，之後能量在生物之間以食物鏈的方式傳遞，物質在能量傳遞的過程中也隨著食物鏈轉移，最後在生物排泄或死亡時被分解者分解異化回到非生物、無機物狀態，週而復始之下在生態圈中形成了碳循環、氮循環、磷循環、硫循環等元素循環。也因為生態圈極度仰賴著太陽光所提供的能量，因此除了相對極少數的地熱及火山口生態之外，生態圈的範圍被限制於太陽光所能照射到佔地球整體相當狹小部分的地表、低層大氣及淺層海洋，其他太陽輻射能無法到達的絕大多數區域，例如離地表較深的岩石圈與深海當中所包含的大量物質，因為沒有能量驅動，不參與生態圈中的循環，對生態圈幾乎不造成影響。

在工業革命之後各種機械被發明出來，依靠燃燒化石燃料作為能源的機械相繼投入各行各業使用，自此之後對化石燃料的使用跟需求隨著時間過去有增無減，但肆無忌憚的使用化石燃料，帶來的空氣污染、酸雨等影響人類生活品質的副影響也浮現在人們面前，對生態系統也產生了不可忽視的影

響，本來生態系統僅仰賴太陽光能量驅動物質循環，卻因為人類活動將深埋地下、存在於岩石圈中的化石燃料取出燃燒作為能量來源，這些化石燃料含有的碳元素本不參與碳循環，現在直接以二氧化碳的形式釋放進入大氣，導致大氣中二氧化碳濃度急遽上升(圖 1-1)。2018 年時大氣中的二氧化碳濃度已經超過 400 ppm，溫室氣體的增加造成地表溫度上升，過多的能量劇烈的影響了水循環，自然界許多無法適應如此劇烈影響的物種紛紛滅絕，降雨愈趨集中使全球各地更出現了以往不曾遇見的大乾旱跟滂災，對人們生命安全以及財產都造成了危害。

對台灣而言，除了需要潔淨不造成空氣污染的替代能源取代化石燃料之外，台灣地狹人稠缺乏天然資源的狀況，能源幾乎完全仰賴進口，設法提高能源自給率也是刻不容緩的問題，因此身為環境工程師的我們，若能利用所學知識，針對台灣的現況，除了關注在本職所鑽研的各種污染問題之外，若能在處理廢棄物、廢(污)水、空氣污染等問題的同時，還可以將本來的污染物質進行資源化/能源化，減少環境污染、減少資源開採或生產時消耗能源，也能對台灣做出一番貢獻。

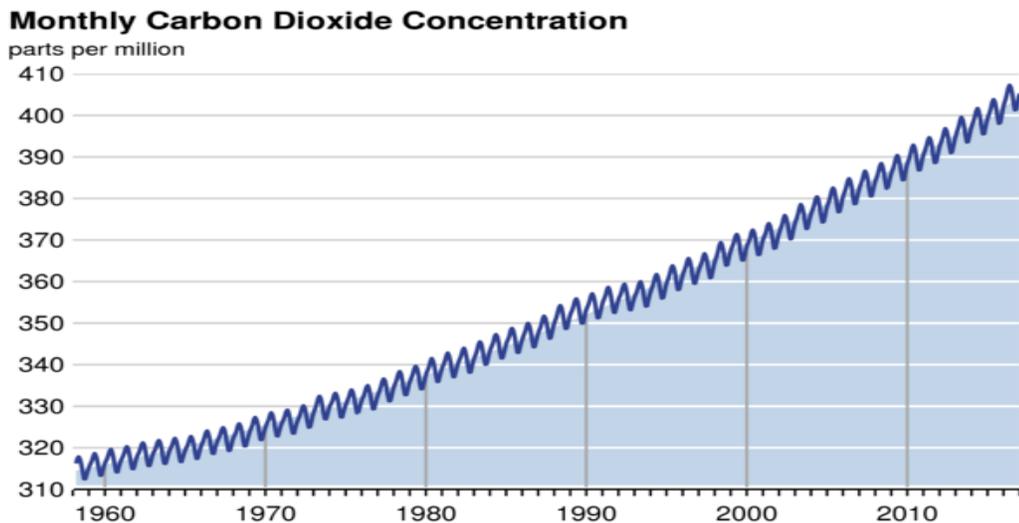


圖 1-1 大氣中二氧化碳濃度變化 <http://scrippsco2.ucsd.edu/>

1.1.2 智慧化趨勢與廢(污)水處理程序面臨之挑戰

隨著各領域科技發展日新月異，醫療技術提升降低人類死亡率、延長人類壽命，農牧業技術提升提供人類豐富多樣的農產資源、各種工業技術進步，現在全球人口已經接近 75 億，人類的生活因為科技更加便利，對生活水準的要求也因此提高，伴隨著這些趨勢，為了維持高水準的生活，各種滿足人類需求的活動消耗的物質、能源，都來自自然資源的開採、產品製造、使用，這些過程都會產生各種形式的污染物，在廢(污)水處理的範疇中，因支持人類活動所需的農牧業、製造業、商業跟一般民生等等都需要使用水並產生廢(污)水，廢(污)水的排放量日益增加的現況下，作為廢(污)水排放水體的海洋、河川等水體的涵容能力沒有增加，為了要避免這些增加的廢(污)水傷害環境，必然要提高廢(污)水處理的程度、加嚴放流水標準並進行總量管制，例如過去針對只管制放流水化學需氧量與氨氮等會消耗水體中溶解氧的物質，現在也逐步加嚴放流總氮濃度，傳統的水處理技術要達到更嚴格的放流水標準，勢必要耗費更多的資源、能源與設備空間，這對本就地狹人稠空間有限資源稀少的台灣無疑是雪上加霜，因此研究在水處理的過程中更節省能源跟資源的消耗、達到降低設備成本跟操作成本的目的，發展空間需求小、高效率的處理方式提升廢(污)水處理的效率，應對未來廢(污)水性質的改變，更妥善的運用水資源，將會是水處理工程必然要面對的課題。

因為國情不同，台灣不容易出現像韓國 Samsung、日本 Marubeni 或德國 Siemens 等將觸角伸入多種產業的大集團，在台灣為主流的是眾多的中小企業，這些中小企業經營的方式是透過契約製造 (Contract manufacturing) 被 Nike、Apple 等品牌指定負責產品的單一製程或製造關鍵零件，藉此打入國際知名品牌的供應鏈中，造就了台灣許多默默無名的隱形冠軍(吳、辜 2017)，卻也因為這樣的產業結構特性，儘管台灣政府的國土規劃將各地製造業工廠集中於工業區中，卻因為各企業各自為政的現況下資訊遠較大型企

業難整合，喪失了物質資源再利用的可能性，使搖籃到搖籃的理想難以達成，這樣的窘境在吹向台灣智慧化浪潮中出現了解決的曙光。

所謂的智慧化浪潮，其實是將資訊與通訊技術運用於蒐集即時數據將其數位化後，再利用電腦分析、整合這些大量數據做出決策判斷甚至進行未來趨勢預測，將這樣的技術運用在各領域資料分析上便是所謂的大數據分析、與製造業製程結合即為工業 4.0、運用在物質資源調度即為物聯網、與傳統電網系統整合即為智慧電網，這樣的技術普及之後物質與能源皆可獲得更有效益的運用，水資源亦不例外，然而質量不減，提高了水資源使用效益代表同樣單位的水要帶走更多的污染物質，廢(污)水性質必然發生改變，過去處理低濃度且能源密集的好氧生物處理技術必然不敷使用、將其與厭氧生物處理技術整合甚至用厭氧生物處理技術取代之應是未來的趨勢，而厭氧生物處理技術產生的能源又可以智慧化架構下迅速的被送到有能源需求者手上，若能克服傳統厭氧生物處理技術的缺點，必然在社會、經濟、環境層面上都能有偌大的幫助。

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cell, MFC) 是一種新穎的生物處理技術，兼具有厭氧處理技術不需要曝氣節省能耗以及能源回收的優點，也具有好氧處理技術礦化能力較高、出流水質比傳統厭氧處理技術出流水水質佳的優點，嘗試定位 MFC 可能在實廠運用之角色，便是本次研究之動機。

1.2 研究目的

探討不同植種源中電活性細菌 *Geobacter sp.* 含量與其在植種源中含量對 MFC 之產電性能影響。在實廠中具經濟性與可行性之控制因子中篩選出影響電活性細菌生長之顯著因子，探討使用改質後的電極在厭氧微生物燃料電池中對電活性細菌面對目標低濃度乙酸廢水中這些顯著因子濃度變動造成的影響。

第二章 文獻回顧

2.1 廢(污)水中 COD、營養物質對環境之影響

所謂廢(污)水，指的是從住家、事業機構、都市、工廠或農業活動過程中使用過的，夾帶廢棄、不需要的物質的水，若其中含有的這些物質數量或濃度足以危害到生活品質、人體健康、污染環境，便需要對廢(污)水進行處理，移除水中的這些污染物成分，使放流水回到環境或再使用時不至於造成不良影響、安全。

考量因應產業發展用水需求增加、污染排放總量增加、回收水、廢(污)水處理技術進步及保護環境等因素，行政院環保署所公告之各類放流水標準亦日夜嚴格(表 2-1)。

表 2-1 流量小於 50 CMD 的公共下水道放流水標準

項目	90 年 11 月 21 日公告	103 年 01 月 22 日公告
COD	250 mg / L	150 mg / L
BOD	80 mg / L	50 mg / L
總氮*	15 mg / L	15 mg / L
總磷*	2 mg / L	2 mg / L
SS	80 mg / L	50 mg / L
大腸桿 菌群	未管制	3×10^5 CFU / 100 mL

*僅適用於水質水量保護區

2.1.1 化學需氧量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

BOD 是存在於於廢 (污) 水中，可被生物利用於生長而降解，分解時會直接消耗水中溶氧之有機物質之統稱。若透過放流水大量進入涵容水體中，超過涵容水體本身自淨能力上限，會產生惡臭、顏色而降低水體之產業運用，休憩、景觀等關乎生活品質之用途、更甚者危害人體健康，而對涵容水體溶解氧之消耗會破壞水體生態 (圖 2-1)。

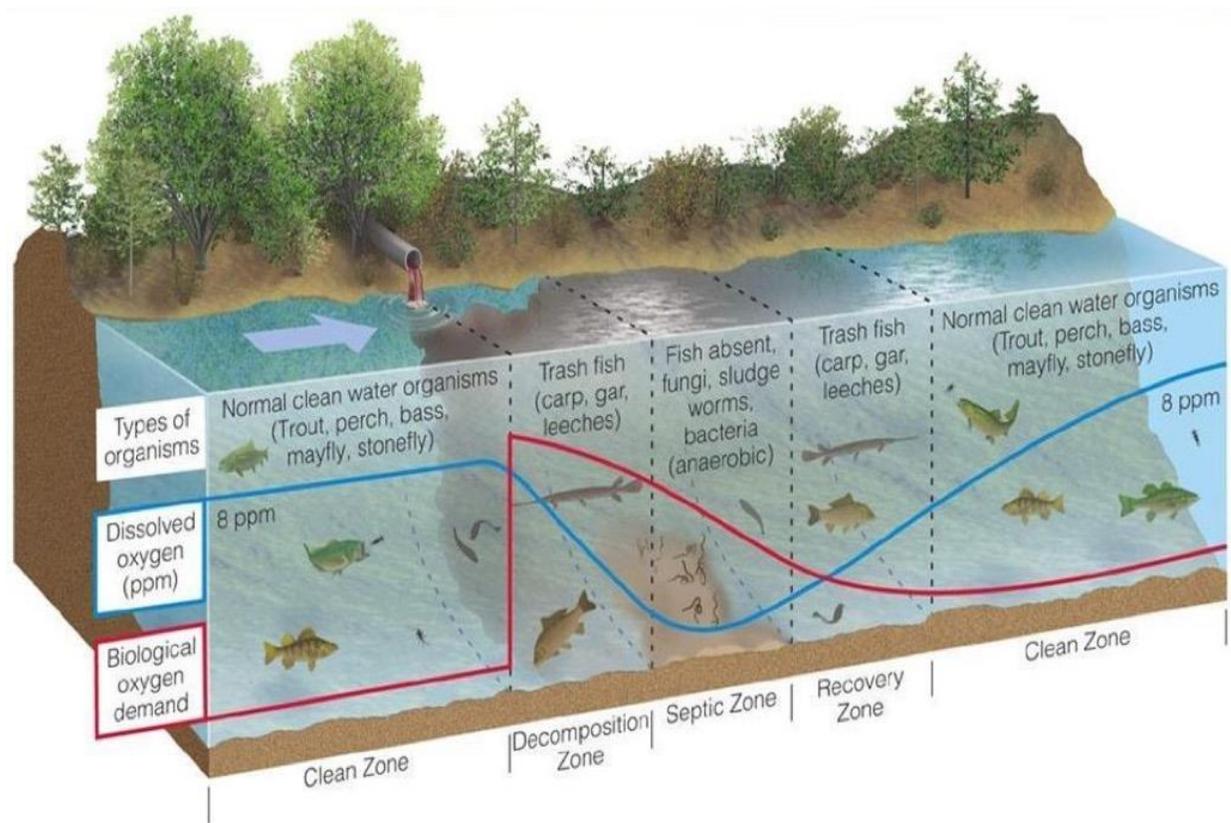


圖 2-1 排放 BOD 對涵容水體溶解氧及生態之影響(Blog Structuralia : Así es como se produce la autodepuración de los ríos).

2.1.2 營養物質 (Nutrients) 之氮與磷

氮 (Nitrogen) 是構成生物體組織所必須的主要元素，屬於巨量營養成分 (Macronutrients)。而磷 (Phosphorus) 是構成細胞構造中核酸 (Nucleic acids)、磷脂 (Phospholipids) 及產生核苷酸 (Nucleotides) 不可或缺的元素 (Gottschalk, 1986)。因此若廢(污)水中含有高濃度氮與磷的話，會造成涵容水體優養化 (Eutrophication)，可從空氣中獲得生長所需碳源之光合自營性生物如藻類 (Algae)、藍綠細菌 (Cyanobacteria) 會大量生長造成藻華 (Water bloom)，危害水體生態。

當含有氮的可生物分解物質 (有機氮 Organic nitrogen) 進入含有溶解氧之涵容水體中時被微生物分解為氨氮 (Ammonia)。在有溶氧的環境中，氨氮再透過硝化微生物之作用逐步氧化為亞硝酸鹽氮 (Nitrite) 跟硝酸鹽氮 (Nitrate) (圖 2-2)。

由河川自淨能力的硝化模式 (式 2-1)，我們知道溶氧除了受 BOD 影響之外，也與有機氮之分解、氨氮、亞硝酸鹽氮等物質在水體中之氧化反應密切相關，這些過程會消耗水中溶氧造成與 BOD 相同之危害。更嚴重的是微量 (10~100 $\mu\text{g-N/L}$) 之氨氮就會對水生生物造成毒害。硝化反應最終產物硝酸鹽若未經過妥善處理而進入淨水設施做為飲用水源的話，對小於 6 個月的嬰兒會造成俗稱藍嬰病的 methemoglobinemia (Salvato, 1982)。

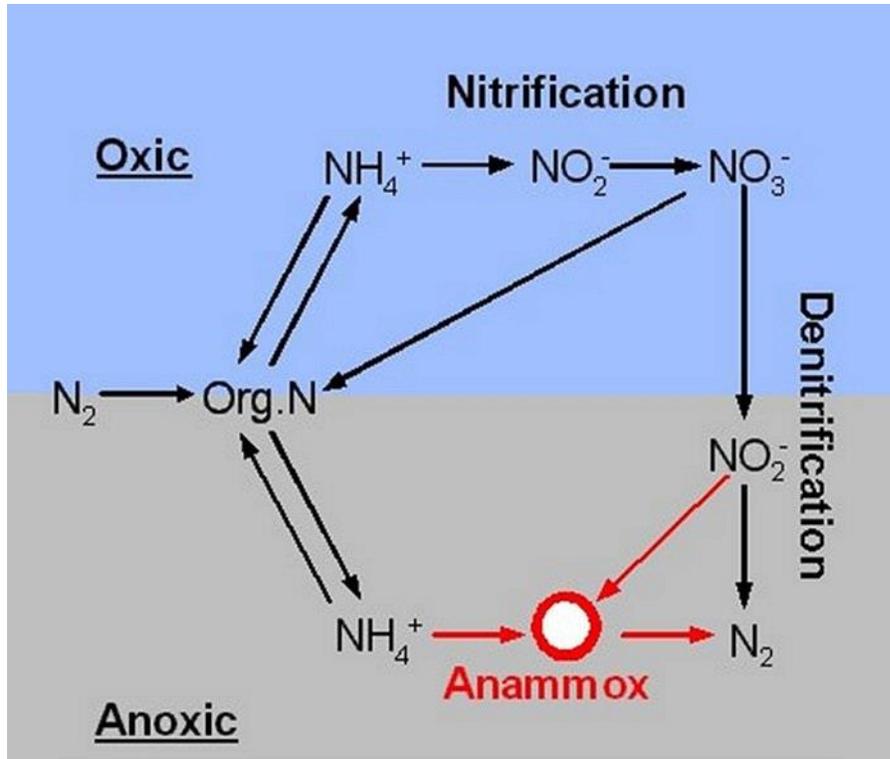


圖 2-2 含氮物質於水中進行之反應 (Kuypers *et al.*, 2003)

式 2-1 河川自淨能力的硝化模式 (Chapra, 1997; 歐陽, 2011)

$$D = D_0 e^{-\frac{k_a}{U}x} + \frac{k_n L_0}{k_a - k_n} (e^{-\frac{k_n}{U}x} - e^{-\frac{k_a}{U}x})$$

D : 時間點 t 之溶氧濃度 (mg V^{-1})

X : 與點污染源放流口之距離 (L)

D_0 : 點污染源放流口匯流處溶氧 (mg V^{-1})

k_a : 再曝氣係數 (t^{-1})

k_n : NBOD 氧化速率 (t^{-1})

L_0 : 初始 NBOD 負荷 (mg V^{-1})

U : 河川流速 ($L t^{-1}$)

2.2 廢(污)水生物處理技術

廢(污)水之生物處理技術，利用微生物之代謝作用，使廢(污)水中之細微跟溶解性生物可分解污染物質達到無害化、安定化、減量化甚至資源化之目的。廢(污)水類型複雜且多樣，即使在專注處理生物可分解污染物之技術也族繁不及備載，但大致上可將廢(污)水處理技術應用之微生物依照代謝過程使用之碳源、電子提供者、電子接受者、產物對其分類(表 2-2)。

透過代謝反應是否有氧氣參與，可將程序分為好氧技術與厭氧技術，再以微生物生長型態可分為懸浮生長式與附著生長式，以下用這兩種分類方式對處理技術之優缺點進行比較與討論(表 2-3、表 2-4)。思量台灣之現況與永續發展觀點，整理出以下五點。

1. 節約能源：厭氧技術僅需攪拌動力免除了高強度曝氣之能源消耗，附著式系統不需要為了維持均相而較懸浮生長節省攪拌動力、迴流非必要可節省污泥幫浦動力，為節約能源投入，厭氧附著生長系統最具優勢。
2. 產源減廢：廢(污)水處理的操作成本中，廢棄污泥處理費用比例相當，且處理費用連年增長(陳、梁, 2016)，厭氧系統污泥產量僅好氧系統之 20~50%，附著生長系統比懸浮生長系統產量低，為減少廢棄物，厭氧附著式較具優勢。
3. 空間成本：台灣地狹人稠、土地成本高，佔地更小較具有可行性，因此較高之處理效率較有競爭力，厭氧系統反應速率高(表 2-10)、體積負荷較高，於空間成本上較具優勢。
4. 廢棄物资源化：厭氧系統反應最終產物有 CH_4 、 H_2 等氣體，妥善處理後可再利用。
5. 空氣污染排放：廢水中若含有揮發性污染物(惡臭物質、毒性物質)，在好氧系統高強度曝氣下溢散至空氣中對環境造成污染，厭氧微生物因為受氧氣抑制，系統必然密閉隔絕空氣，污染容易控制。

從上述 5 點來看厭氧系統之應用會最有優勢並較符合永續發展之原則。造成好氧系統與厭氧系統有這些差異的原因可以透過微生物代謝作用之電子接受者的半反應自由能看出端倪(表 2-5)，使用同樣的碳源與電子接受者之情況下，因為電子接受者不同，以氧氣為電子接受者的好氧代謝微生物會比使用氧化物離子的厭氧代謝微生物獲得更多可用於生長的能量，這點可以從 Monod 方程式推導而出的式 2-2 了解被實廠運作用來計算排泥量及設計廢(污)水處理單元之參數微生物增殖係數 Y 的典型值上得到印證，厭氧系統的增殖係數遠低於好氧系統之增殖係數(表 2-6)。

儘管厭氧技術有上述之諸多優點，現今廢(污)水處理廠之主流仍然是好氧系統，除了國人用水習慣造成民生污水中 BOD 濃度偏低常無法維持系統之微生物生長外還有下列 2 點需要克服。

1. 出流水質無法達到放流水標準：厭氧系統出流水普遍無法符合現行之放流水 BOD 標準，需要後續處理程序。
2. 氮磷之去除：廢(污)水中氮污染物常為有機氮、氨氮之形式，因氧氣對厭氧微生物有害，厭氧系統無法如好氧系統透過硝化與脫硝之階段操作將其去除，僅能透過微生物合成細胞而攝取氮，因此氮去除率遠低於好氧系統。

以上兩點，Kim 等人認為既有厭氧系統為維持甲烷化之條件(氧化還原電位 < -300 mV)缺乏適宜之電子接受者，這個論點透過 Kim *et al.*, (2015) 之研究將厭氧消化之放流水投入 MFC 處理，發現可以進一步去除廢水中之 BOD 與氨氮、提高碳氮比，儘管氮的去除機制尚未明瞭，兼具厭氧與附著生長優點的 MFC 以電極做為電子接受者可以獲得較佳之出流水質已經得到證實。

表 2-2 廢(污)水處理技術應用之微生物

代謝 類型	Carbon source	Electron donor	Electron acceptor	Product
好氧	有機物	有機物	O ₂	CO ₂ , H ₂ O
	CO ₂	NH ₄ ⁺	O ₂	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
缺氧	有機物	有機物	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O
發酵			有機物	VFAs*、H ₂
厭氧	有機物	有機物	Fe ³⁺	Fe ²⁺ , CO ₂ , H ₂ O
			SO ₄ ²⁻	H ₂ S, CO ₂ , H ₂ O
		VFAs*、H ₂	CO ₂	CH ₄
氮氧化			NO ₂ ⁻	N ₂ , NO ₃ ⁻
氮氧化/ 硫還原	CO ₂	NH ₄ ⁺		
			SO ₄ ²⁻	N ₂ , S ⁰

*Volatile fatty acids (Tchobanoglous *et al.*, 2014)

表 2-3 好氧與厭氧系統比較

項目	好氧技術	厭氧技術
能源投入	高	低
產生廢棄物	多	少
最終產物	無價值	有價值
空氣污染	難控制	易控制
空間需求	高	低
體積負荷率	低	高
出流水性質	優良	需後續處理
操作穩定性	低	高
去除氮	可(階段操作)	同化作用
去除磷	可(階段操作)	同化作用

(2016 年行政院環保署廢水專責人員訓練教材)

表 2-4 懸浮生長與附著生長系統比較

項目	懸浮生長	附著生長
進流毒性影響	相當敏感	較能忍受
質傳限制	均相較不受影響	非均相受質傳影響
污泥沉澱、迴流	必要	非必要
產生廢棄物	污泥產量多	污泥產量少

(2016 年行政院環保署廢水專責人員訓練教材)

表 2-5 不同電子接受者之半反應式與自由能

Electron acceptors	半反應式	* ΔG^0 kJ per e ⁻ equivalent
O ₂	$\frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-78.14
NO ₂ ⁻	$\frac{1}{3} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{6} \text{N}_2 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	-93.23
NO ₃ ⁻	$\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{10} \text{N}_2 + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	-71.67
SO ₄ ²⁻	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{19}{16} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{16} \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{16} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	21.27
CO ₂	$\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	24.11

*at unit activity except [H⁺] = 10⁻⁷ (Tchobanoglous *et al.*, 2014)

式 2-2 微生物淨增殖速率關係式 (歐陽, 2011)

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g^{\text{net}} = Y \left(\frac{dS}{dt}\right)_u - K_d X$$

$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g^{\text{net}}$: 微生物淨增殖率 (mg L⁻¹ sec⁻¹)

Y : 微生物增殖係數

$\left(\frac{dS}{dt}\right)_u$: 基質利用率 (mg L⁻¹ sec⁻¹)

K_d : 微生物減衰係數 (sec⁻¹)

X : 微生物濃度 (mg L⁻¹)

表 2-6 不同處理單元之微生物增殖係數典型值

條件	電子提供者	電子接受者	增殖係數 (Y)
好氧	有機物		0.45
		O ₂	
缺氧	NH ₄ ⁺		0.12
厭氧	有機物	NO ₃ ⁻	0.30
厭氧	有機物	有機物	0.06
厭氧	乙酸	CO ₂	0.05

(Tchobanoglous *et al.*, 2014)

2.3 MFC 原理與廢(污)水處理之定位

2.3.1 微生物燃料電池系統

燃料電池 (Fuel Cell) 技術，因為其安靜、能源轉換效率高、以沼氣、氫氣及甲醇等燃料不產生氮氧化物及硫氧化物等空氣污染物之優點，成為了新興能源技術的指標項目，微生物燃料電池 (Microbial fuel cell, MFC) 有著類似的原理，典型的微生物燃料電池 (圖 2-3) 是一種利用生物觸媒將化學能轉化成電能的裝置，所有類型的 MFC 都有陰極與陽極與外部電路、有的 MFC 為單槽或雙槽、作為分離器的陽離子交換膜或陰離子交換膜，MFC 主要優點包括：

1. 可由廢棄物生產潔淨的能源
2. 電力來源系統小而輕
3. 不需要貴重金屬觸媒成本、可能比傳統燃料電池便宜
4. 可不需分離膜分隔陰極和陽極、設計可較簡單
5. 微生物燃料電池的燃料較安全且容易取得

(Katz *et al.*, 2003)

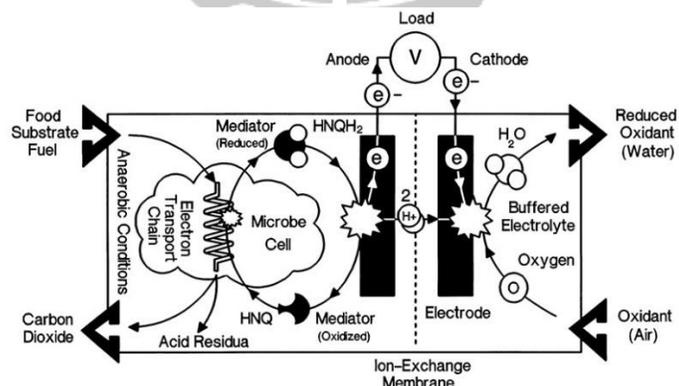


圖 2-3 典型微生物燃料電池 (emeraldinsight.com)。

HNQ：氧化態電子介質、HNQH₂ 還原態電子介質。

2.3.2 微生物產電機制

發現微生物利用有機物生長之過程會產生電流有超過百年的歷史，在 1911 年英國杜倫大學的植物學家 Potter 發現植物進行光合作用合成有機物的過程中會吸收電能，便假設呼吸作用使用有機物的過程也會放出電子，將有 *E. coli* 跟酵母菌生長之培養液與空白培養液做電化學測試發現有電動勢產生，此即為最早的微生物燃料電池 (Potter, 1911)。之後的研究也持續發現多種微生物之代謝過程會產生電流，並發現不同的微生物使用不同的機制產生電流，大致上可分為三種電子傳遞機制 (圖 2-4)，可歸納出表 2-7。

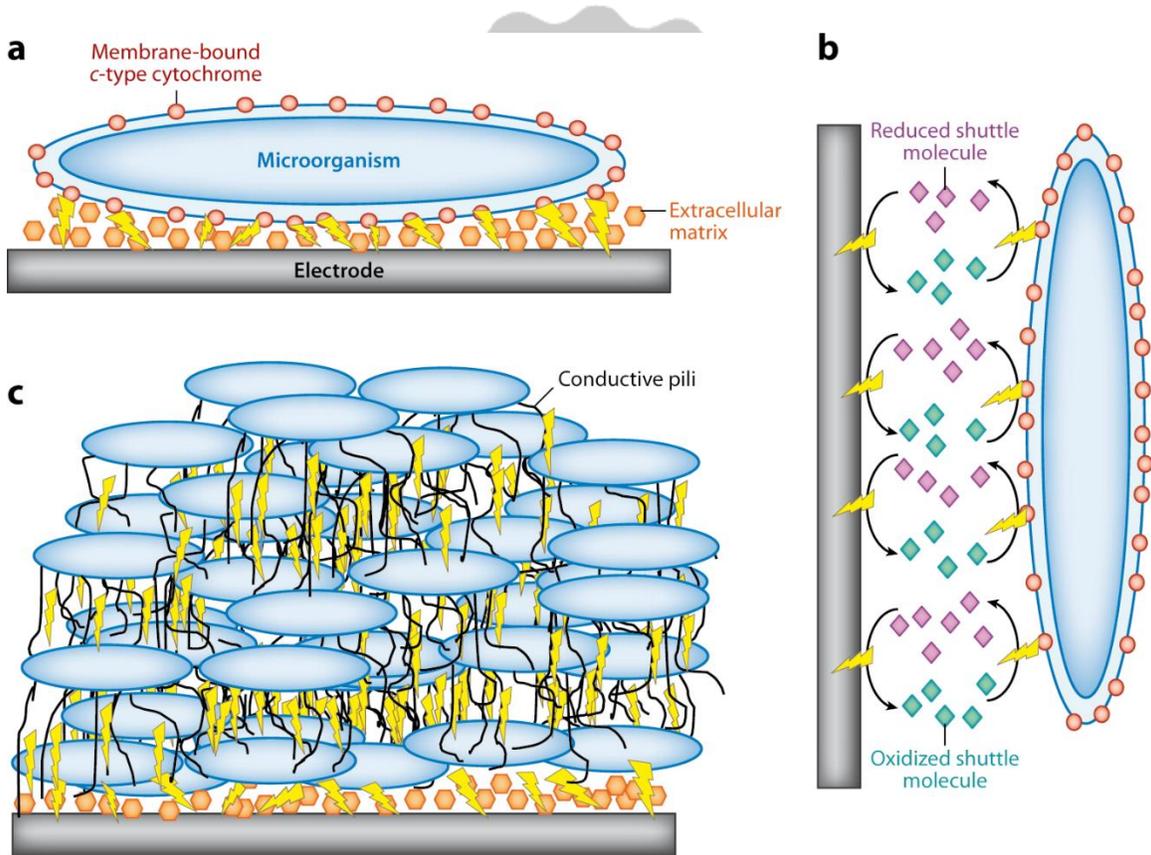


圖 2-4 微生物之電子傳遞機制 (Lovley, 2012)。(a)透過 c-type 細胞色素傳遞電子、(b)透過電子介質傳遞電子、(c)透過導電纖毛傳遞電子。

表 2-7 不同微生物驅動 MFC 之電子傳遞機制

微生物	細胞外電子傳遞機制	人工介質 添加需求
<i>Aeromonas sp.</i> <i>Enterococcus sp.</i> <i>Geobacter sp.</i> <i>Rhodospirillum rubrum sp.</i> <i>Shewanella sp.</i>	透過細胞色素傳遞電子	
<i>Geobacter sp.</i> <i>Shewanella sp.</i>	透過導電纖維傳遞電子	
<i>Clostridium sp.</i> <i>Desulfovibrio sp.</i>	還原性代謝產物在陽極氧化	不需要
<i>Geothrix sp.</i> <i>Shewanella sp.</i> <i>Pseudomonas sp.</i>	細菌分泌溶解性介質傳遞電子	
<i>Bacillus sp.</i> <i>Escherichia sp.</i> <i>Enterococcus sp.</i> <i>Proteus sp.</i> <i>Saccharomyces sp.</i>	加入溶解性介質傳遞電子	需要

(Potter, 1911; Rabaey *et al.*, 2004; Gorby *et al.*, 2005; Lovley, 2006; Logan, 2008; Lovley and Nevin, 2008; Lovley *et al.*, 2011; Malvankar and Lovley, 2012)

2.3.2.1 間接產電—添加人工電子介質

人工電子介質可用於 *Escherichia. coli*、*Pseudomonas sp.*和 *Proteus sp.*等菌種的微生物電池上，藉著添加 thionine、neutral red、methylene blue 等物質做為電子介質 (mediator)，介質進入細胞內接收代謝作用之電子還原，在細胞外接觸陽極之後氧化，讓上述細菌代謝產生的電子可以傳遞到陽極，藉著介質提升 MFC 效力 (Park & Zeikus, 2000, Choi *et al.*, 2003, Ieropoulos *et al.*, 2005)。

雖然添加人工電子介質可以提升電子傳遞效率，但在應用上卻有困難，除了需要額外添加於設備中會增加操作成本，介質會伴隨電池中的溶液流出而減少，不適用於開放處理單元中持續應用，人工電子介質進入環境後可能會對生物以及人體產生危害，使其難以大規模的使用 (Lovley, 2006)，因此此類 MFC 僅出現於早期的研究中。

2.3.2.2 間接產電—產生電子介質之微生物

這類微生物可以自行分泌溶解性的電子介質，接收細胞內的電子後還原，經由擴散到達陽極，將電子傳遞到陽極後氧化，在達到傳遞電子的目的，例如 *Pseudomonas aeruginosa* 分泌 phenazine pyocyanin (Rabaey *et al.*, 2004) 或 *Shewanella oneidensis* 分泌 riboflavin (Marsili *et al.*, 2008)。MFC 採用此類自行產生電子介質的菌種就不必添加人工電子介質，可降低操作成本，不用顧慮人工介質之毒害影響，但是微生物需要額外消耗能量來合成這些電子介質，不利於電力的產生，且在連續操作的開放式系統中也會流失，降低了其產電效率 (Nevin and Lovley, 2002)。

2.3.2.3 間接產電—微生物還原性代謝產物

微生物的還原性代謝產物 H_2S 、 H_2 會與電極發生反應，藉著此反應產生電流，例如 *Clostridium cellobioparus* 醱酵產生的 H_2 可在陽極上解離釋放電子產電，反應式為 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ，但是代謝產物與陽極反應速率非常緩慢，微生物電池的發電效果因此不佳 (Lovley, 2006)，亦不適合於連續開放系統。

2.3.2.4 直接產電—微生物生長於電極上

Shewanella sp. 以及 *Geobacter sp.* 等微生物可透過直接接觸電極，經由細胞膜上特定的細胞色素 (c-type cytochromes) 將電子傳遞給電極，此外這兩屬的細菌會產生具有導電性的纖毛 (electrically conductive pili)，亦稱為 bacterial nanowire，此構造增加傳導電子的效率 (Gorby *et al.*, 2005., Lovley, 2006)。

1. *Shewanella oneidensis*. : 纖毛中含有細胞色素，電子在纖毛內之細胞色素之間跳躍傳遞 (圖 2-5a)
2. *Geobacter sulfurreducens* : 纖毛有類似金屬的性質，離域電子 (delocalized electron) 遍佈於整個纖毛上 (圖 2-5b)，因此電子可以在此結構上自由移動，與電子在金屬材料中移動的方式相同。

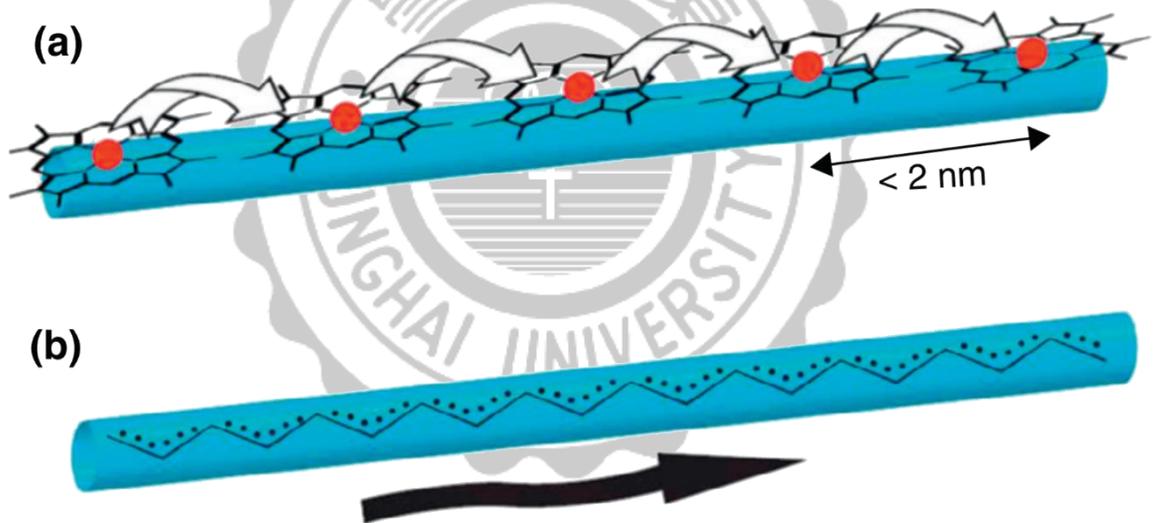


圖 2- 5 *S. oneidensis* 與 *G. sulfurreducens* 兩種電子傳遞模型 (Malvankar and Lovley, 2014)

此種微生物於電極上附著生長形成具導電性的生物膜 (圖 2-4c)，因為主要電子傳遞方式不是透過電子介質，不會因開放系統連續操作而造成 MFC 效能降低，比其他類型的微生物電池更適合用於開放式、連續式的廢水處理系統之中。

2.3.2.5 MFC 傳遞電子之動力學分析

透過自體產生電子介質、細胞色素、具導電纖毛這三類細菌又稱為陽極呼吸細菌 (anode-respiring bacteria, ARB)，Torres 等人 (2009) 利用 Monod 方程式、Nernst 方程式、Fick 定律、Ohm 定律與 Butler-Volmer 方程式對 MXCs (microbial fuel cell, MFC 或 microbial electrolytic cell, MEC) 中微生物生長與電子傳遞機制進行動力學分析，得到以下結論 (表 2-8)。

表 2- 8 三種電子傳遞機制之動力學分析結果

傳遞機制	使用方程式	結論
細胞色素	1. Nernst – Monod	1. 具有最小的胞外能量損失，基質能量損失主要發生於細胞內(生長需求)。
	2. Butler – Volmer	2. 此機制必須直接接觸電極，具活性細菌非常少，電流密度嚴重受到限制。
電子介質	1. Nernst – Monod	1. 可溶性介質機制可累積比細胞色素機制更多的活性細菌。
	2. Fick’s law	2. 擴散相關的電子介質濃度梯度造成最大的細胞外能量損失。
	3. Butler – Volmer	3. 電子介質緩慢的擴散限制電流密度，要克服這個限制，電子介質的濃度必須到達 mM 以上，但觀察到之濃度僅處於 nM 範圍
固體導電物 (導電纖毛)	1. Nernst – Monod	1. 具活性細菌最多
	2. Ohm’s law	2. 胞外能量損失低
	3. Butler – Volmer	3. 達到三者中最高電流密度

(Torres *et al.*, 2009)

2.3.2.6 *Shewanella sp.* 或 *Geobacter sp.*?

上一節得到了最適合用於具有開放式、連續式特性之廢水處理程序的 MFC 形式是透過附著於陽極生長形成生物膜的微生物這個結論，因此較新的 MFC 研究應用於 MFC 最多的是 *Shewanella sp.* 以及 *Geobacter sp.* 兩屬，因為這兩屬菌主導的 MFC 有遠高於其他微生物的庫倫效率、具有兩種以上的電子傳遞機制、在電極上形成生物膜，以下對這兩屬微生物進一步作比較 (表 2-9)。

表 2-9 *Shewanella sp.* 以及 *Geobacter sp.* 的比較

項目	<i>Geobacter sp.</i>	<i>Shewanella sp.</i>
電子傳遞方式	細胞色素、導電纖毛	電子介質、細胞色素、導電纖毛
可用基質	多樣	乳酸、丙酮酸
礦化能力	強	弱
代謝產物	CO ₂ 、H ₂ O	乙酸
主要電子接受者	外部固體	乙酸
庫倫效率	高	低
生物膜	厚	薄
操作穩定性	高 (超過 2 年)	低 (被乙酸抑制)

(Lovley and Nevin, 2008)

*Shewanella sp.*雖然為電活性細菌，但因為下列特性，使得其與 *Geobacter sp.* 比較之下，較不適合作為生物膜式 MFC 之廢水處理應用：

1. 泛用性：以一個廢(污)水處理系統而言，因為 *Shewanella sp.* 可以利用的有機物僅少數的揮發性脂肪酸，對實廠廢水成份複雜之特性無法適應，不如 *Geobacter sp.* 因可利用之有機物多，較適用於處理廢(污)水。
2. 礦化能力：*Shewanella sp.* 代謝過程僅能將有機物轉換為乙酸，無法如 *Geobacter sp.* 進一步將其礦化為 CO_2 與 H_2O ，礦化能力不足造成出流水 BOD 仍高，增加後續處理廢(污)水負擔。
3. 能源化效益：因 *Shewanella sp.* 代謝產物為乙酸，代謝過程釋放之電子大部分被乙酸所接受，由外部電子接受者接收之電子量很少，因此庫倫效率僅能達到 33%，不如 *Geobacter sp.* 之庫倫效率可超過 90%，且現今之 MFC 技術不如厭氧醱酵技術成熟，與醱酵菌使用相同基質，能源回收效益不如氫氣。
4. 操作穩定性：*Shewanella sp.* MFC 系統與厭氧消化系統會因為醱酵反應速率超過甲烷化速率而被累積 VFAs 抑制導致反應中止，無法長時間操作導致系統風險較高，*Geobacter sp.* 代謝產物為 CO_2 、 H_2O 無抑制性，因此系統可長期操作。
5. 電極附著性：*Shewanella sp.* 若於混菌系統中與其他電活性細菌競爭，不常在電極表面生物膜發現，多懸浮於混合液中依靠電子介質方式維持代謝生長，不適合廢(污)水處理之開放系統。

基於上述理由，*Shewanella sp.* 近年已經鮮少於 MFC 中應用，因此本次研究為兼顧 MFC 之能源回收效益、去除廢(污)水 BOD、氨氮處理效果，並嘗試改善 MFC 之缺點，以 *Geobacter sp.* 為主要馴養微生物，進行 MFC 之所有實驗。

2.3.3 *Geobacter* sp.

自體產生電子介質、利用細胞色素傳遞電子、用纖毛傳遞電子的這三類微生物在天然環境之中便有能力使用細胞外部固體形式物質作為電子接受者，一般都屬於嚴格厭氧細菌，以 *Geobacter metallireducens* 為例，它會優先使用環境中存的 NO_3^- 等可用之溶解性電子接受者 (圖 2-6a)，當它感受到這些電子接受者耗盡時，會表現基因合成鞭毛 (flagellum) 與纖毛 (pili) 幫助它移動，透過偵測 Fe^{2+} 與 Mn^{2+} 之趨化性，找到不溶解的 Fe (III)、Mn (IV) 氧化物做為電子接受者而與其他微生物競爭 (圖 2-6b) (Childers *et al.*, 2002)。

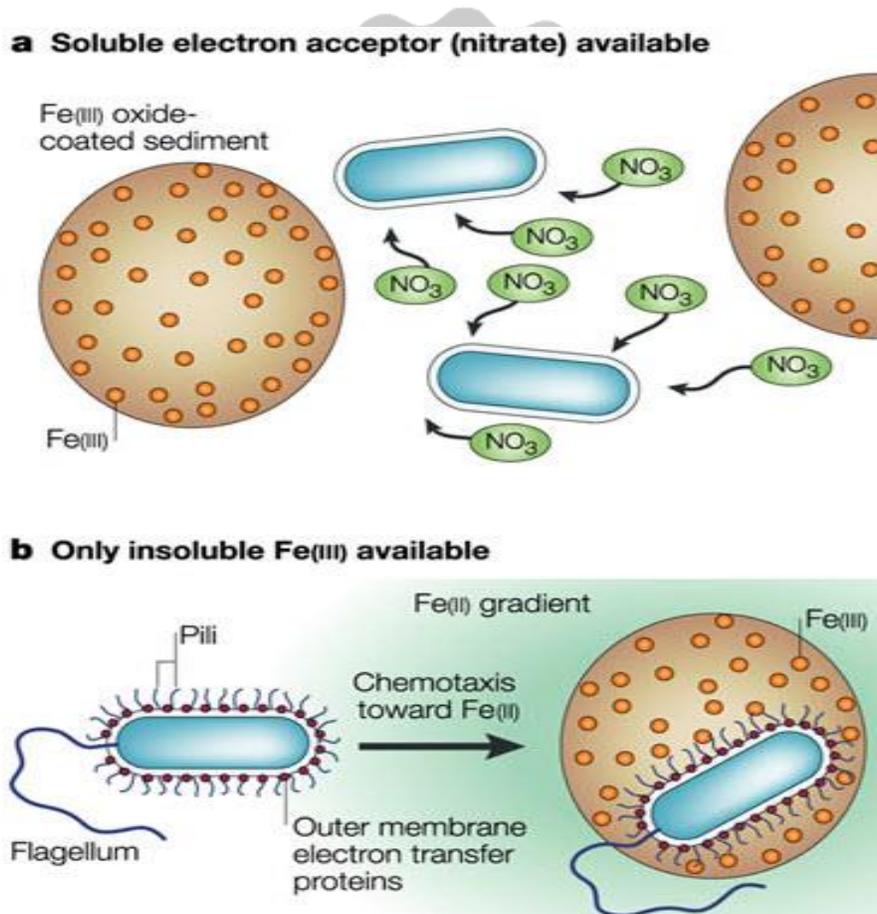


圖 2-6 *Geobacter metallireducens* 之趨化性。(a)在有溶解性電子接受者時，*Geobacter metallireducens* 使用這些電子接受者、(b)在沒有溶解性電子接受者時，*Geobacter metallireducens* 表現鞭毛與纖毛的基因，透過趨化性找到固體電子接受者。

基於這些特性，*Geobacter sp.*在沒有人為活動干擾的天然環境中，可以從含氧化鐵的河底沉積物、海洋底泥及土壤中發現 (Lovley & Nevin, 2008)。不過因為其生成導電生物膜之特性，在厭氧廢(污)水處理系統中亦會發現其蹤跡。*Geobacter sp.*被證實大量存在於厭氧消化系統中，透過純菌共培養之研究方法，發現它會透過稱為直接菌種間電子轉移 (Direct Interspecies Electron Transfer, DIET) 的機制 (圖 2-7)，將自己代謝過程之電子傳遞給其他微生物，其他微生物利用 *Geobacter sp.* 做為電子提供者進行代謝獲得能量，已證實 *Methanosaeta sp.* (Malvankar & Lovley, 2014) 與 *Methanosarcina sp.* (Rotaru *et al.*, 2014) 具有接受 *Geobacter sp.* 傳遞之電子後還原 CO_2 為 CH_4 的能力。

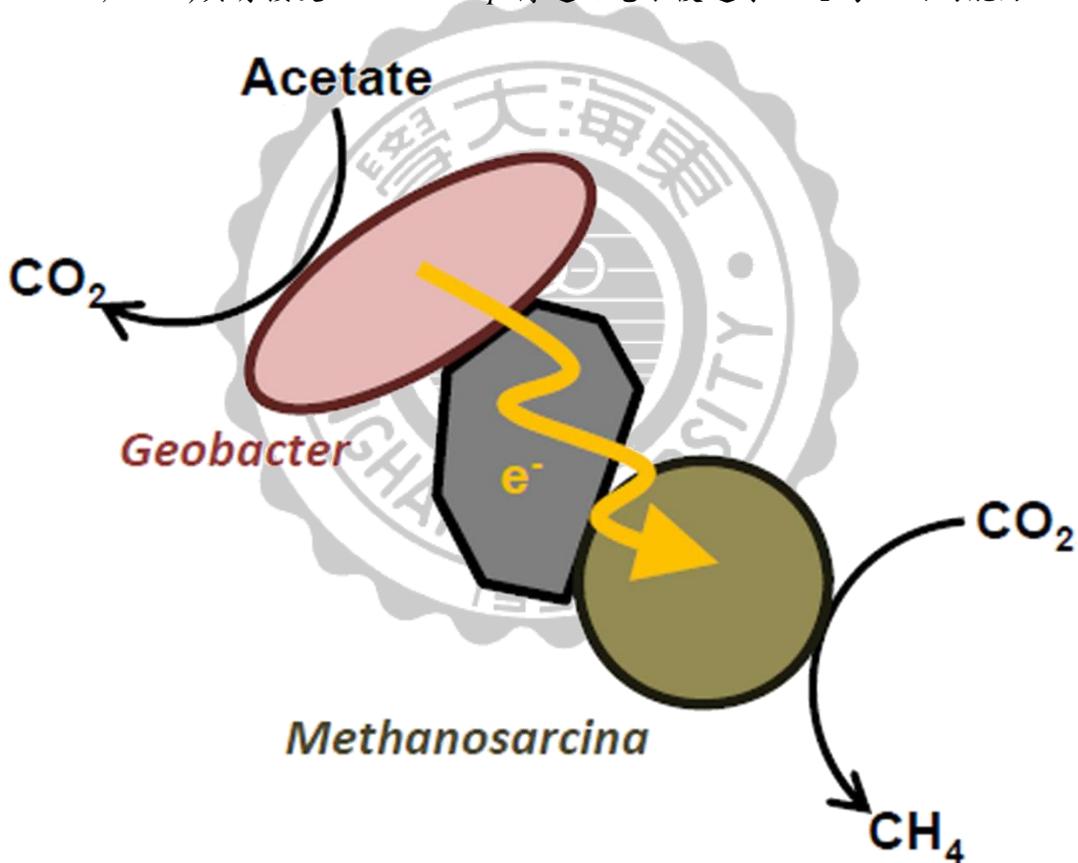


圖 2-7 直接菌種間電子轉移 DIET (Kouzuma *et al.*, 2015)

2.3.4 MFC 與其他處理技術結合

如第一章所述，為了永續發展，在人類進行各種活動之下要兼顧生態系統共存，在天然資源稀少的台灣節約能源、使用再生能源減少化石燃料開採與使用造成的危害是必須的。厭氧技術免除高強度曝氣的能源消耗，可以將廢水中的生物質與化學能轉化為有價值的 CH_4 、 H_2 等燃料。再進一步透過對既有厭氧代謝過程之了解 (圖 2-8)，將厭氧消化過程分為水解段、醱酵段、甲烷生成段，以工程手段將厭氧甲烷化過程控制於更具優勢的厭氧暗醱酵，並串聯厭氧光醱酵成為雙階段產氫程序最大化氫氣產量，歐盟的研究項目 Hyvolution 更試圖將這個構想整合實現 (圖 2-9)，理由如下：

1. 能源效益：相同體積的 H_2 有較 CH_4 高的燃燒熱，且在燃料電池、交通工具上之泛用性較大。
2. 減少副產物生成：提前將 H_2 從系統中分離
 - A. 大部分硫還原菌主要電子提供者為 H_2 與 VFAs (Rosenberg *et al.*, 1983)，於甲烷化階段消耗 H_2 產生具毒性、腐蝕性、惡臭物質 H_2S ，毒性抑制主要反應進行，腐蝕性將不利後續氣體產物之能源化，將 H_2 提前從系統中分離可降低 H_2S 產生量。
 - B. H_2 為優異之微生物電子提供者，在極低濃度下即有促使硝酸鹽還原為氮氣之可能性 (Mata-Alvarez, 2003)，增加後續處理單元負擔，不符合處理之安定化、無害化原則。
3. 空氣污染排放： H_2 在能源轉換過程不排放溫室氣體 CO_2 ，因 NH_3 、 H_2S 含量較低，燃燒生成之 NO_x 、 SO_x 較少，減少空氣污染處理設備負擔。
4. 提升處理效能：水解反應後，於醱酵及甲烷化之連續過程中，甲烷化過程常為速率限制步驟，分離甲烷化過程有助於簡化該單元並提升容積負荷。

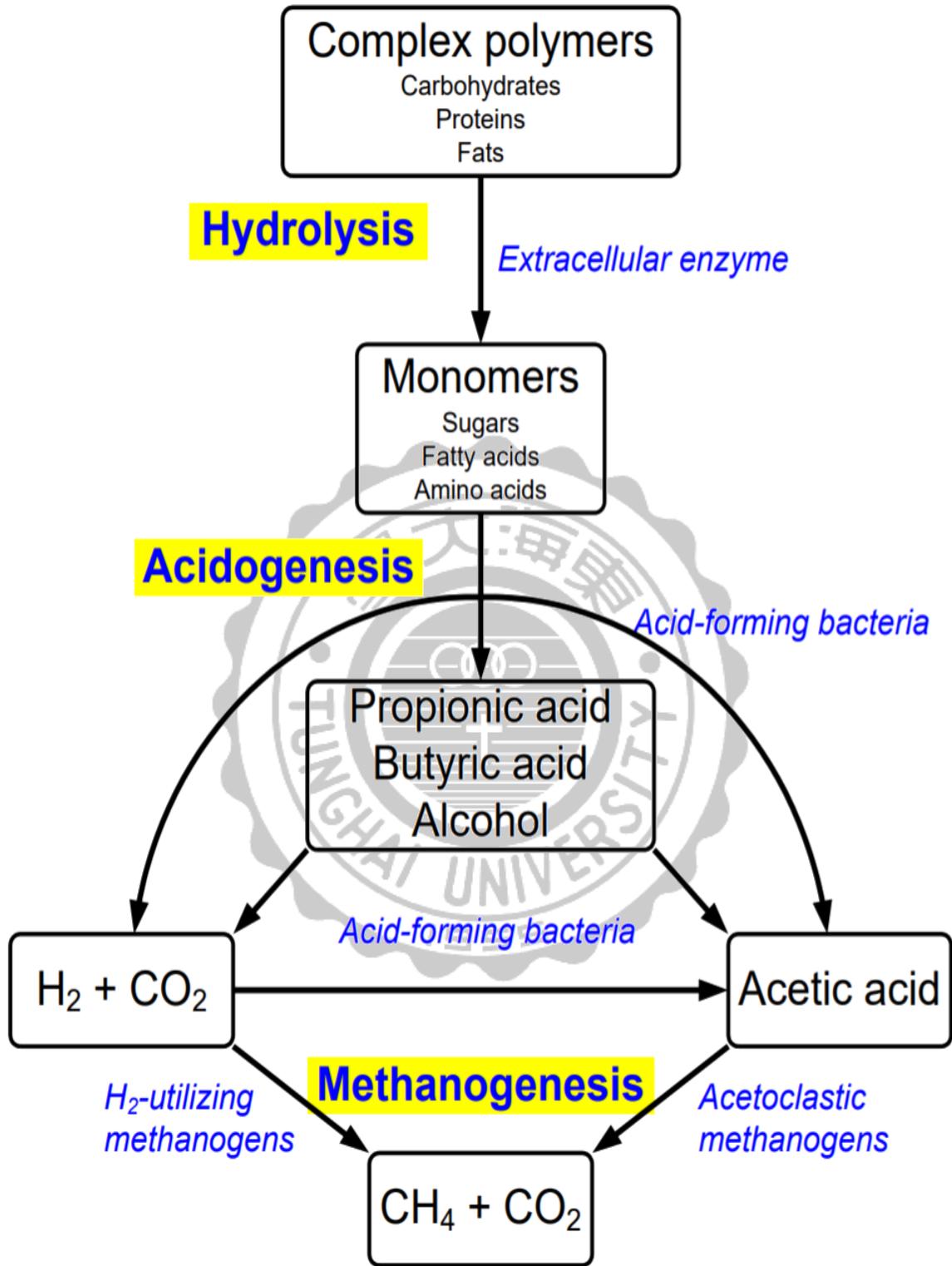


圖 2- 8 厭氧微生物代謝過程 (Malina & Pohland 1992)

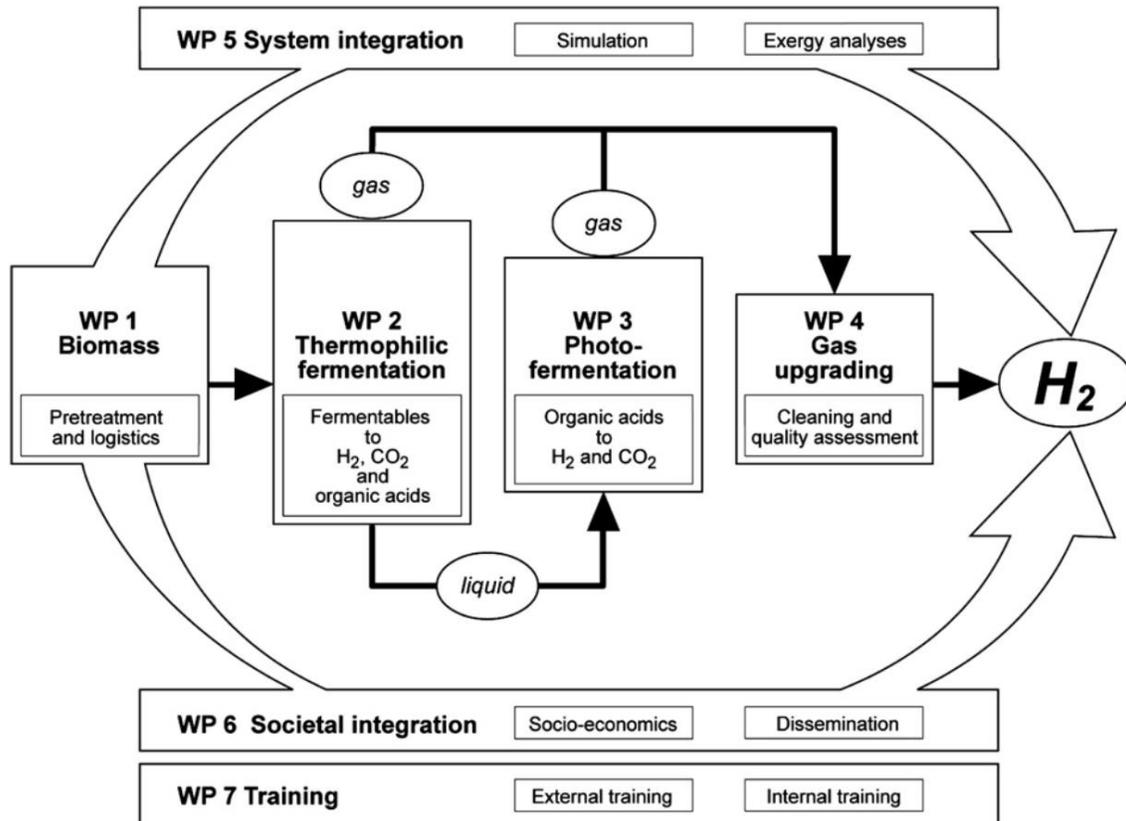


圖 2-9 歐盟研究項目 Hyvolution 實現二階段產氫之架構圖 (Ahrer *et al.*, 2010)

基於上述之原因，加上台灣之厭氧醱酵產氫技術居世界領先地位(能源局，2016)，在未來提升水資源利用效益、再生水普及、新能源技術商業化，未來廢(污)水生物處理技術應會以厭氧產氫系統為主流，但厭氧醱酵後之代謝產物 VFAs 雖然先以光醱酵部分轉換為氫氣，但光醱酵對 BOD 的去除率僅有 70 ~ 90 % (光醱酵反應器出流水 COD 濃度約 380 mg / L ~ 1140 mg / L)(Chen *et al.*, 2008)，無法達到放流水標準 COD 150 mg / L 以下，這就是足以發揮 MFC 優勢之定位，理由如下所述：

1. 體積負荷：既有處理系統通常採取先厭氧再好氧之程序，但好氧系統除了本文 2.2 節所述之缺點之外，因電子接受者為 O_2 ，反應速率受限於氧的質傳，這點可經由厭氧系統之反應速率遠高於好氧系統以及純氧曝氣實驗證明 (表 2-10)，而 MFC 系統反應速率又更優於厭氧甲烷化系統。

表 2-10 既有廢 (污) 水處理系統與 MXCs 之反應速率比較

生物膜類型	負荷率	等效電流密度 ($A m^{-2}$)
好氧異營	11-20 $gO_2 m^{-2} day^{-2}$	1.6 - 2.8 (8.7*)
好氧硝化	1.2-2.1 $gN-NH_4^+ m^{-2} day^{-1}$	0.8 - 1.3
脫硝 MBR	6.1-8 $gN-NO_3^- m^{-2} day^{-2}$	3.9 - 5.1
厭氧甲烷化	3.5-6.8 $gCOD m^{-2} day^{-1}$	0.5 - 9.5
MXCs**	-	Up to 15

*純氧活性污泥, **MFC or MEC (Torres *et al.*, 2009)

2. 出流水品質：已知 *Geobacter sp.* 這些被歸類於硫酸還原菌相之微生物對乙酸等 VFAs 的親和力遠比甲烷生成菌高，除了在低濃度下降解 VFAs 速率高於甲烷菌，直到 VFAs 到達極低濃度 ($10^{-9} M$) 前，都能持續代謝 VFAs (Dolfing, 2014)，且可將 VFAs 完全礦化為 CO_2 與 H_2O ，因此培養 *Geobacter sp.* 為主要產電菌的 MFC 即有潛力將出流水 BOD 去除至接近放流水標準，減少後續處理負擔，甚至取代好氧處理程序。

3. 氮的去除：雖然厭氧 MFC 中氮去除的機制不如以 NO_2^- 電子接受者的 Anammox 已經廣為人了解 (圖 2-2)，但是 *Geobacter sp.* 有不少菌株已確認具有還原 NO_3^- 的能力 (Lovley *et al.*, 2011)。近年有相當多透過同位素 ^{15}N 探討土壤及沉積環境中 Fe (III) 還原結合氮氮氧化代謝途徑的相關研究，甚至進一步發現此機制與 *Geobacter sp.* 及 *Shewanella sp.* 等可用於 MFC 之菌種在環境中的豐度有顯著相關 (Li *et al.*, 2015)。有人在厭氧 MFC 實驗中發現，外部電路處於閉路狀態下氣體產物中氮氣濃度比開路狀態高約 1.5% (Liu *et al.*, 2017)。因此 MFC 有機會成為除了 Anammox 外另一種厭氧除氮的處理程序。

雖然 MFC 因上述優點有潛力取代甲烷化及傳統除氮程序，但是過去大部分 MFC 之研究僅關注在提升其做為能源輸出裝置之能力，較少關注於將其作為廢(污)水處理程序要考量之因素，一般研究微生物的實驗所使用之培養基幾乎都含有高濃度的磷酸鹽，微生物燃料電池亦不例外，許多用於富集產電菌之培養基內都含有 50 mM ~ 100 mM 水平的高濃度磷酸鹽 (Commault *et al.*, 2015)，除了做為酸鹼緩衝成分，也有提升 MFC 中溶液導電度提升促進產電能力之多種效用，但維持高磷酸鹽會導致出流水磷濃度無法符合放流水標準，因此本次研究亦會探討降低 MFC 操作之磷酸鹽濃度對其效能之影響。

2.4 微生物燃料電池之陽極材料

2.4.1 電化學反應途徑

MFC 屬於一種生物電化學裝置，在 MFC 中發生的反應可以電化學的知識來進行解釋，一般電化學裝置電極反應發生途徑 (圖 2-10) 依照以下的順序進行：

1. 物質的傳遞：反應物從本體溶液 (Bulk solution) 移動到電極表面區域 (Electrode surface region)。
2. 表面反應：反應物的吸附、脫附等。
3. 電子轉移步驟的前置或後續化學反應，例如催化分解。
4. 電極表面上發生電子轉移。

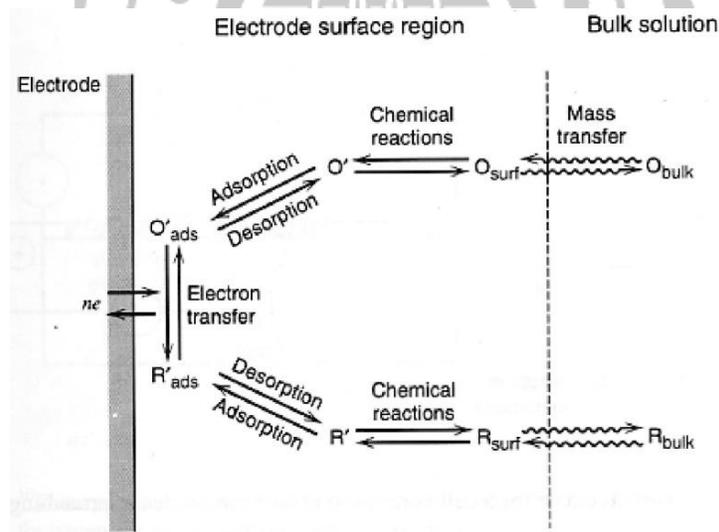


圖 2-10 電極反應發生途徑 (Bard & Faulkner, 2001)。 O_{bulk} ：本體溶液中之氧化態物質、 O_{surf} ：電極表面區域之氧化態物質、 O' ：吸附或脫附前之氧化態物質、 O'_{ads} ：吸附於電極上之氧化態物質、 R_{bulk} ：本體溶液中之還原態物質、 R_{surf} ：電極表面區域之還原態物質、 R' ：吸附或脫附前之還原態物質、 R'_{ads} ：吸附於電極上之還原態物質。

而在以 MFC 中最關鍵的過程是 3.微生物與反應物的反應與 4.微生物將電子傳遞給電極的過程，這兩個步驟常為 MFC 的反應速率決定步驟 (rate-determining steps)，因此在陽極使用什麼類型的微生物、透過什麼機制傳遞電子給陽極一直都是過去 MFC 研究的重點，但除了這兩點，陽極本身的特性亦有相當大的影響，因此適用於 MFC 之陽極的篩選有以下幾點：

1. 高導電性：MFC 回收能源的形式為電能，在到達使用端之前應盡量避免能量的損耗，陽極做為接受電子使其通過的途徑，越高的導電性代表越低的能源損耗。
2. 低污堵性之孔隙：孔隙可讓微生物附著於其中，讓廢(污)水能在電極孔隙中流通，有助於反應物與電極表面接觸，孔隙不宜過小，若微生物生長後堵住孔隙，可能造成內部微生物無法接觸基質死亡而造成生物膜崩解。
3. 高比表面積：高比表面積增加空間讓微生物附著生長，有助於提高陽極表面之生物量，並增加與廢(污)水之接觸機會，減少質傳對反應的限制。
4. 微生物的相容性：材料本身不能抑制微生物生長，應避免溶於水中會改變酸鹼值造成腐蝕性之金屬，而導電性能良好的銅、銀等金屬浸泡於廢水中會釋放出少量元素抑制細菌生長，厭氧的條件生成的腐蝕性物質 H_2S 亦會與電極反應造成損耗並影響電極的導電性能。
5. 經濟可行性：陽極應容易製造價格低廉，避免使用到 Pt、Au 等貴金屬材料，過於高昂的價格將導致 MFC 的成本居高不下導致技術難以實廠化。

較能符合以上各條件的材料，僅碳基材料能達成，因此幾乎所有的 MFC 研究都是以碳為主要電極材料，本次研究亦使用碳電極進行 MFC 實驗。

2.4.2 碳材料原理與 MFC 電極上的應用

碳元素以不同的排列方式有多種的結構與特性，例如立體結構的金剛石 (Diamond) 與平面堆疊結構的石墨 (Graphite)，碳材料之導電性取決於結構中是否有離域電子存在，金剛石的每個碳都與周圍的 4 個碳形成共價鍵，不存在離域電子，因此金剛石是不具有導電性的，而石墨之平面結構每個碳僅與周圍 3 個碳形成共價鍵，因此具有離域電子之特性使其可以像金屬一樣導電 (圖 2-11)。而碳之製品也有很多種類，例如碳棒、碳粉、碳泡棉、碳纖維等等，當中碳纖維具有最大的表面積、容易加工，可紡織成石墨布、石墨氈等不同的形狀成為三維結構、較容易符合不同設計概念而千變萬化的 MFC 模組，在 MFC 研究上廣為應用。

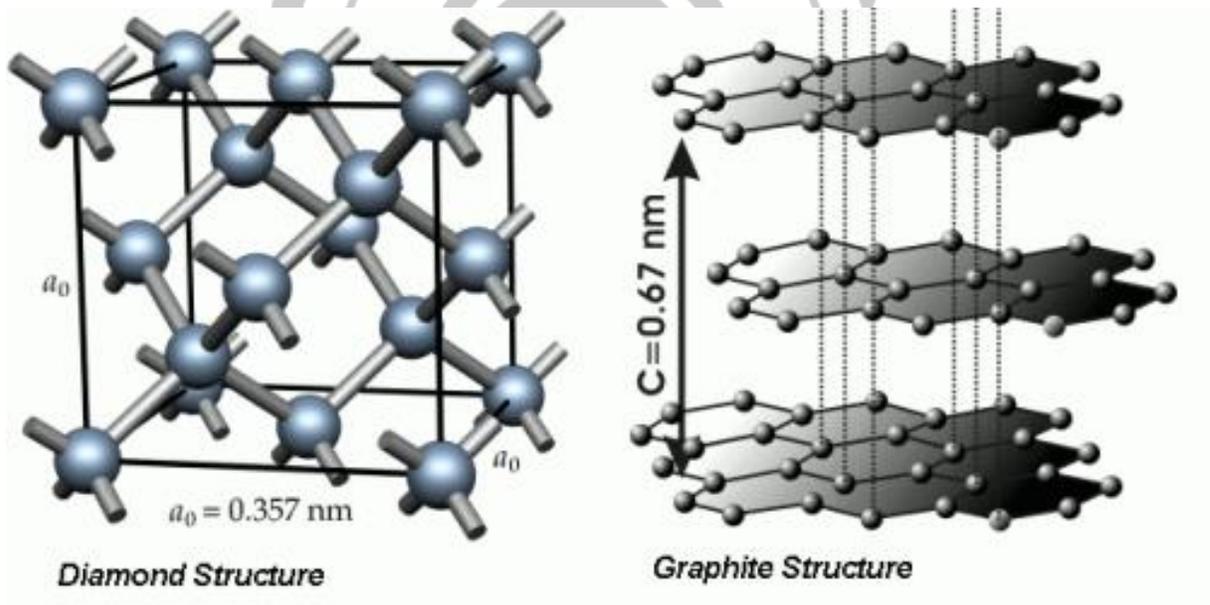


圖 2- 11 金剛石 (Diamond) 與石墨 (Graphite) 的碳結構形式。

在碳纖維製程中，依照不同的產品需求進行不同程度的熱處理（圖 2-12），將高分子製程纖維後，依序進行穩定化（氧化）、碳化、石墨化、表面處理等步驟，在穩定化過程，於有氧空間中加熱 200~300 °C 使高分子形成碳環梯形聚合物（Carbocyclic ladder polymer），初步發展出環狀結構，碳化工程將氧化處理後之纖維置於惰性氣體中加熱至 1000 °C 以上，使未成環狀結構的其他氫、氧、氮等原子斷鍵移除，碳原子之間形成鍵結產生六角形芳香環之平面，逐漸形成石墨之平面堆疊結構，若要將纖維加工成應用於電器、電路、耐火材、散熱器等要求導電性或導熱之部件會再進一步進行石墨化工程，在超過 2000 °C 之高溫提高碳纖維的石墨化程度成為石墨纖維。

而無論是碳纖維或者石墨纖維，使用前需要進行表面性質的處理，增加碳纖維或石墨纖維表面的官能基，使環氧樹脂等材料包覆成型才能製造成各種產品，但因為石墨平面光滑油膩的特性，無法直接包覆環氧樹脂，因此碳纖維或石墨纖維製程最後都會進行表面處理，使纖維表面因為熱處理而僅剩下碳的表面能再形成含氧官能基，增加碳纖維與環氧樹脂之間可形成的化學鍵而使結構更穩定。

在 MFC 的應用上，為了使電極能有高導電度，降低電子傳遞過程中的能量損耗，使用石墨化越完全、碳環結構越完整，平面結構排列越整齊的石墨纖維越好（圖 2-13），但這樣的石墨纖維表面不如活性碳含有大量官能基易於讓產電菌附著生長，亦需要進行表面處理增加表面官能基改變其表面特性使細菌容易附著，因此本次研究會嘗試對市售之石墨氈進行表面處理，並測試其表特特徵之變化以及電化學特性之改變還有對 MFC 啟動時間造成之差異。

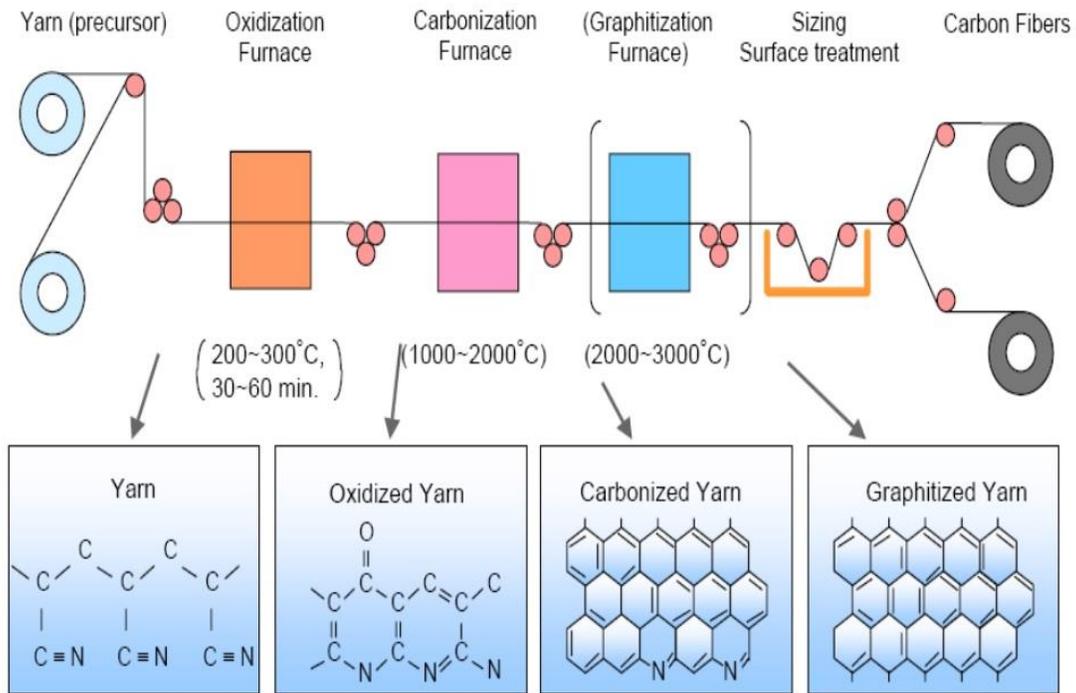


圖 2- 12 碳纖維製作流程 From Toray Ltd. Cop.

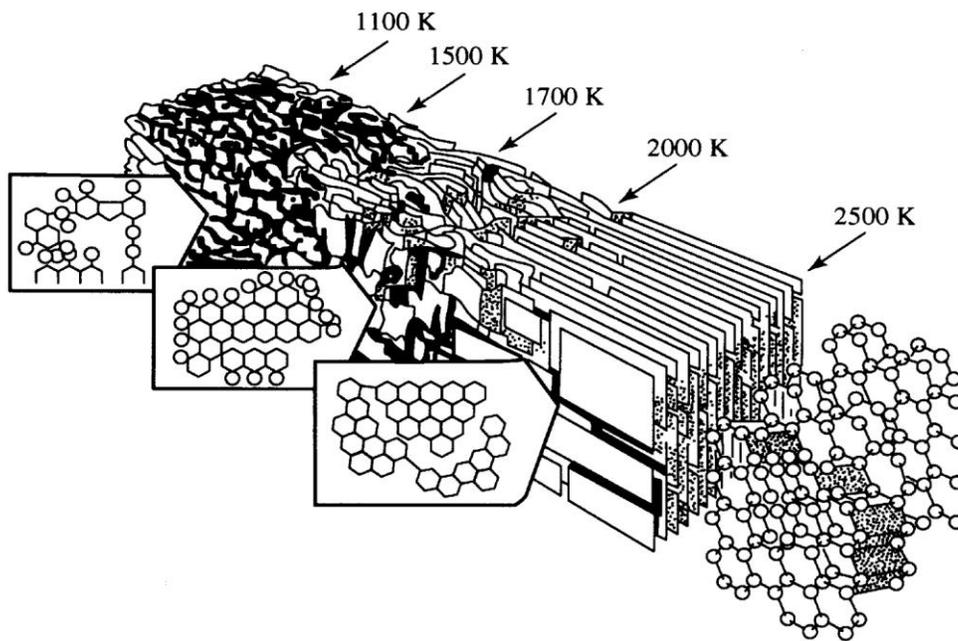


圖 2- 13 Marsh - Griffiths 的碳化、石墨化之碳結構變化模型

2.4.3 MFC 電極表面氧化方法

對碳基纖維進行表面處理的方式，可分為在含氧 (O_2 、 O_3 、 CO_2 、 H_2O) 的條件下熱處理的乾式氧化法、浸泡於硝酸、硫酸、過氧化氫、過硫酸鹽等氧化劑中的濕式法，以及在濕式法的基礎上施以電能的電解法，原理都相同，將表層石墨層氧化，目的在於纖維表面形成官能基或改變表面紋理及表面積，各種處理方法的影響如下：

1. 氮處理：在存在氮氣的條件下進行乾式處理會讓纖維表面形成含有氮的官能基 (Mangun *et al.*, 2001)，氮處理的纖維表面帶有含正電的官能基團，有助於增加使帶負電的微生物之黏附性，Cheng 等人的研究中使用氮處理的碳纖維刷使 MFC 的啟動時間從 150 小時降低到 60 小時 (Logan *et al.*, 2007)，惟使用氮氣的乾式熱處理對高溫設備的要求，難以放大而限制了氮處理電極的使用 (Kumar *et al.*, 2013)。
2. 熱處理：熱處理會改變纖維表面的紋理，使光滑的石墨層表面變的粗糙而較易於微生物附著，適當的條件亦會在纖維表面形成含氧形式的各種官能基，也具有增加纖維表面積的功能，有助於微生物附著增加 MFC 之效能 (Cui *et al.*, 2014)。
3. 酸處理：硝酸最常被使用，硝酸根離子能夠打破芳香環碳的鍵結 (aromatic bonds)，這是形成各種官能基的第一步 (Dongil *et al.*, 2011)。這些官能基會影響碳基纖維做為吸附劑、催化劑或者做為催化劑的載體應用，會影響纖維做為吸附劑的選擇性或者影響負載於上面的催化劑的活性，是非常重要的因素 (Zhou *et al.*, 2007)，這些官能基同時也會提升原本疏水性高的纖維表面的親水性，減低表面的惰性，使其容易與廢(污)水中的溶解性物質接觸，官能基也有助於細胞附著於石墨纖維上，增加 MFC 之性能。

2.5 因子實驗法

2.5.1 常見的實驗設計方法

所謂實驗設計法 (Design of experiments, DOE) 是英國人 R. A. Fisher 於 1920 年首創，最初的目的是將其應用在農業試驗改良方面，透過特定方式來安排不同條件的水準與排列變動的規則，藉此來探討在多個不同的設計參數以及不同的參數水平下對實驗者想知道的結果會造成什麼影響，並以此為依據來找到調整的方向來接近實驗者希望看到的結果 (蘇, 1997)，常見的實驗方法有以下數種：

1. 試誤法 (Trial and Error)：

此方法沒有特定規則，透過個人對想實驗的目標所累積的經驗與個人的直覺，對隨意選定的因子與水準進行更改，若運氣不錯或已經有相當充分的經驗可能即達到實驗者所希望之目標，若失敗則另外再選定一組因子與水準進行變動直到實驗出現理想的結果為止，這個方法大部分的情況下會浪費大量人力、時間與資源，實驗者經由重複進行的實驗所累積的經驗因為沒有系統性，難以傳授給其他實驗者。

2. 一次一因子實驗 (One Factor at a Time)：

在每次實驗中僅改變一個條件，其他的條件完全不做改變，假設實驗者進行某實驗有 A、B、C、D、E 五個因子，第一次實驗 (表 2-11) 先改變 A 因子，以各種不同水準的 A 因子來進行實驗直到獲得 A 因子在某個水準 A_x 獲得實驗者較滿意之結果，再進行第二次實驗 (表 2-12)，在 A_m 之水準下僅變動 B 因子，直到在 B_n 之水準下獲得一個較滿意的實驗結果，再依序進行因子 C、D、E 之水準變動之後獲得一組 A_a 、 B_b 、 C_c 、 D_d 、 E_e 。但這樣的實驗方法有一個明顯得問題，進行每一次的實驗的時候，A 對實驗結果的影響，若是在其他 B ~ E 因子都在水準 1 的時候

所獲得的，若其他因子的水準不在 1 時，A 的影響很可能就不一樣了，因此每一次實驗都是存在某種程度的偏見 (bias) 下評估而得的。

3. 全因子實驗 (Full Factorial Experiments) :

這個方法將所有可能出現的排列組合都考量進去，並對所有的組合都實際進行實驗 (表 2-13)，將一次一因子實驗法之偏見完全消除，完成這個實驗後不需要進一步進行任何預測或估計即可得知各因子在什麼水準下即可得到實驗者所希望之目標，但這個實驗方法沒有效率、消耗人力與成本太高，例如一組實驗有 4 個因子各有 3 個水準的實驗需要進行 81 (3^4) 次實驗、一組實驗有 1 個 2 水準因子與 7 個 3 水準因子要進行 4374 ($2^1 \times 3^7$) 次實驗，在資源有限與有時間壓力的情況下幾乎不可能實現。

4. 部分因子實驗 (Fractional Factorial Experimental Design) :

以交絡 (confounding) 為基礎使因子主效果剛好與可忽略其影響的高次交互作用效果混合，設計同時使每個因子都能公平的出現 (圖 2-14)，並具有直交 (Orthogonal) 性質的易於資料分析的方式來進行實驗 (表 2-14 或表 2-15) 達成由較少的實驗次數來獲得足夠的資訊的目的，透過資料分析的結果來預測最符合實驗者目標的結果會出現在怎麼樣的因子與水準組合，取代具有相同因子數與水準數的全因子實驗，雖然不能完全消除偏見，但在實務上是可以同時顧及實驗成本與精確度的折衷方法。

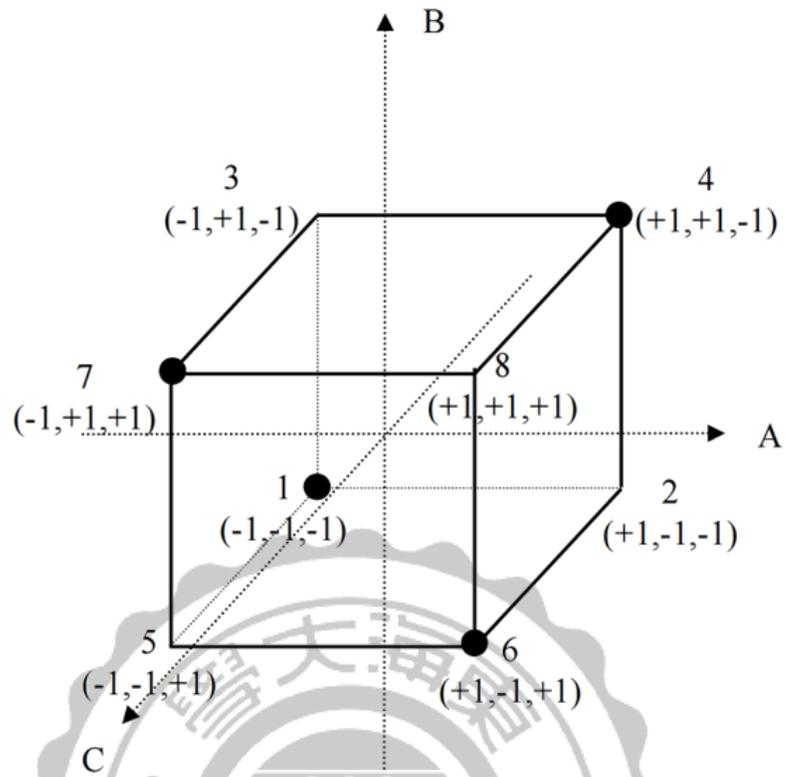


圖 2-14 公平的選擇因子。立方體 8 個角，選擇四個黑點構成表 2-14 或另外四個角構成表 2-15。

表 2-11 一次一因子實驗法第一次實驗

Exp 1	A	B	C	D	E
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
2	A ₂	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
3	A ₃	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
.	.	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
.	.	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
n	A _n	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁

表 2-12 一次一因子實驗法第二次實驗

Exp 2	A	B	C	D	E
1	A _a	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
2	A _a	B ₂	C ₁	D ₁	E ₁
3	A _a	B ₃	C ₁	D ₁	E ₁
.	A _a	.	C ₁	D ₁	E ₁
.	A _a	.	C ₁	D ₁	E ₁
n	A _a	B _n	C ₁	D ₁	E ₁

表 2-13 二水準全因子實驗法

$F_8(2^3)$	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

表 2-14 二水準部分因子實驗組合一

$F_4(2^{3-1})$	A	B	C
1	-1	-1	-1
7	-1	1	1
6	1	-1	1
4	1	1	-1

表 2-15 二水準部分因子實驗組合二

$F_4(2^{3-1})$	A	B	C
8	1	1	1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
5	-1	-1	1

2.5.2 田口方法

田口方法是由日本的田口玄一博士 (Genichi Taguchi) 所發展，透過實驗為手段來決定各個可調節的控制參數，以求獲得最佳的產品或者最佳的製程，此方法具有實際的應用性，不使用特別困難的統計為基礎，可以同時達到低成本跟高效率之訴求，在日本被稱為品質工程 (quality engineering)，也普遍的被稱呼為田口方法 (Taguchi Methods)，已受到全世界許多企業的使用，在工業界與學術界都獲得肯定與推崇。

田口方法的流程：

1. 問題的理解：當工程師受命要解決一個工程問題的時候，他不一定對自己面對的問題完全聊若指掌，因此最初的工作是要蒐集與問題相關的資料，也許是請教具有專業知識與相關經驗的專業人士，也許是從問題相關的書籍中獲得所需要的資料，在允許的時間限制內盡可能的蒐集可用的資料對問題深入的了解。透過對問題的了解，例如工程系統的性能，系統運作的機制，與系統相關的理論原理，對應到當前面對的問題狀況進一步分類，縮短解決問題耗費的時間以及減少與目標相反的不必要的嘗試。
2. 決定品質特性：對工程系統有初步的了解之後，為了判斷實驗結果，必須定義問題中可以量測得到的品質特性，也就是要找到明確可評斷好與壞的指標，這個品質特性會因為不同的工程系統而有所差異，例如一個製程的不良品過多，工程師要選定的品質特性可能就是良率。
3. 選出影響品質特性的因子及決定水準：確定工程系統的品質特性之後，接下來要選出可能影響品質特性的要素，可能影響品質特性的要素非常多，但因為資源與時間有限不可能將全部的影響因子全部包含在實驗內，因此要適當的捨去影響不大或者實務上不具有可行性的因子，而在

選出的這些因子之中，再進一步的確定其水準，例如實驗過程的溫度、實驗藥劑的濃度等等，處在合理且可行的範圍中。

4. 直交表實驗：決定因子的種類、數量與水準之後，選定合適的部分因子直交表將各控制因子配置於直交表中，依照直交表之控制因子配置規則進行各組實驗，即可獲得初步的數據進行後續的資料分析與模式預測。
5. 資料分析：透過部分因子實驗獲得各組實驗的實驗數據進一步建構一個經驗模式 (Empirical model) 來描述實驗結果與控制因子之間的關係，利用這個經驗模式我們可以知道在什麼樣的控制因子條件下可以獲得我們期望的實驗結果，並可以用來來預測在部分因子實驗中沒有出現的組合下可以得到的反應值，讓實驗者得知各因子在什麼樣的水準下可以獲得其所最希望得到的結果。實驗模式的建構方法如下：

A. 對數轉換 (Logarithmic Transformation)：

- i. 透過對數轉換將實驗結果轉換為訊號雜訊比 (S/N)，可以擴大模式對實驗結果可以定義的範圍，避免模式對實驗數據的預測結果出現無意義的狀況，例如想預測的是製程的良率 (數值應介於 0~1 之間)。
- ii. 對數轉換的過程會轉換兩因子之間的關係，使兩因子間本來具有指數關係的轉變成相乘關係 ($\log A^B = B \cdot \log A$)，使兩因子間本來有相乘關係的轉變成相加關係 ($\log AB = \log A + \log B$)，藉此達到變數分離的目的。

- B. 變數分離模式 (Variables separable model)：透過將實驗結果做對數轉換，使因子的效應具有可疊加性 (Additivity)，便可以變數分離模式對不同因子水準之實驗結果進行預測。

變數分離模式通用公式：

$$\eta(A_a + B_b + C_c + \dots) = \bar{\eta} + (\bar{\eta}_{A_a} - \bar{\eta}) + (\bar{\eta}_{B_b} - \bar{\eta}) + (\bar{\eta}_{C_c} - \bar{\eta}) + \dots$$

$\eta(A_a + B_b + C_c + \dots)$ ：要預測的組別之品質特性 S/N 值，品質特性可以理解為應變數 $f(x, y, z, \dots)$ ，而控制因子可以理解為該品質特性應變數中的自變數 x, y, z, \dots 等等。

$\bar{\eta}$ ：所有實驗結果的 S/N 值平均值

$(\bar{\eta}_{A_a} - \bar{\eta})$ ：A 控制因子水準從平均值變動到 A_a 水準時對 S/N 值造成變化的量。



第三章 材料與方法

3.1 實驗流程

本研究流程如圖 3-1，全程可分為四個階段：

1. 較具產電潛力植種源篩選實驗：先量測各植種污泥之懸浮固體物含量，兩組 MFC 實驗初始懸浮固體濃度都控制在 5000 mg/L，使用鉑電極夾固定電極連接外電路，使用富集培養基進行培養，固定間格 24 小時取水樣監測乙酸濃度，乙酸消耗完畢後，停止槽內攪拌讓固體物沉澱，排出約五分之四的上層澄清液，加入新鮮培養基補充，固定監測與操作直到實驗結束。
2. 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選：篩選出在廢(污)水處理廠中具可行性之控制因子可導電固體、有機碳種類、有機碳濃度、無機碳濃度、氮濃度、螯合劑濃度、磷濃度、pH 值共 9 種，篩選出影響最顯著的因子 3 種進行後續實驗。
3. 電極表面處理：使用過硫酸氫、硝酸銨、硝酸三種藥劑搭配浸泡、施以低電流 ($1.25 \text{ mA} / \text{cm}^2$)、施以高電流 ($1.25 \text{ A} / \text{cm}^2$) 三種處理方式對市售石墨氈電極進行處理，透過電化學分析與傅立葉紅外線光譜以及掃描式電子顯微鏡之結果選出處理效果最顯著的電極。MFC 啟動時間測試以富集培養 6 個月的厭氧消化污泥，植種進入使用未表面處理之電極與代號 NH (硝酸搭配施以高電流) 之表面處理電極，使用鉑電極夾固定電極連接外電路，使用富集培養基進行培養，固定間格 24 小時取水樣監測乙酸濃度，乙酸消耗完畢後，停止槽內攪拌讓固體物沉澱，排出約五分之四的上層澄清液，加入新鮮培養基補充，固定監測與操作直到實驗結束。

4. 電極表面改質對 MFC 之影響：使用未經表面處理之電極與代號 NH (硝酸搭配施以高電流) 之表面處理電極，以鈦線固定電極連接外電路，使用富集培養基如上述兩組實驗之操作方式培養直到電壓穩定之後，以表 3-15 之因子水準與表 3-12 之直交表配置進行因子實驗，再進行後續資料分析與驗證實驗。

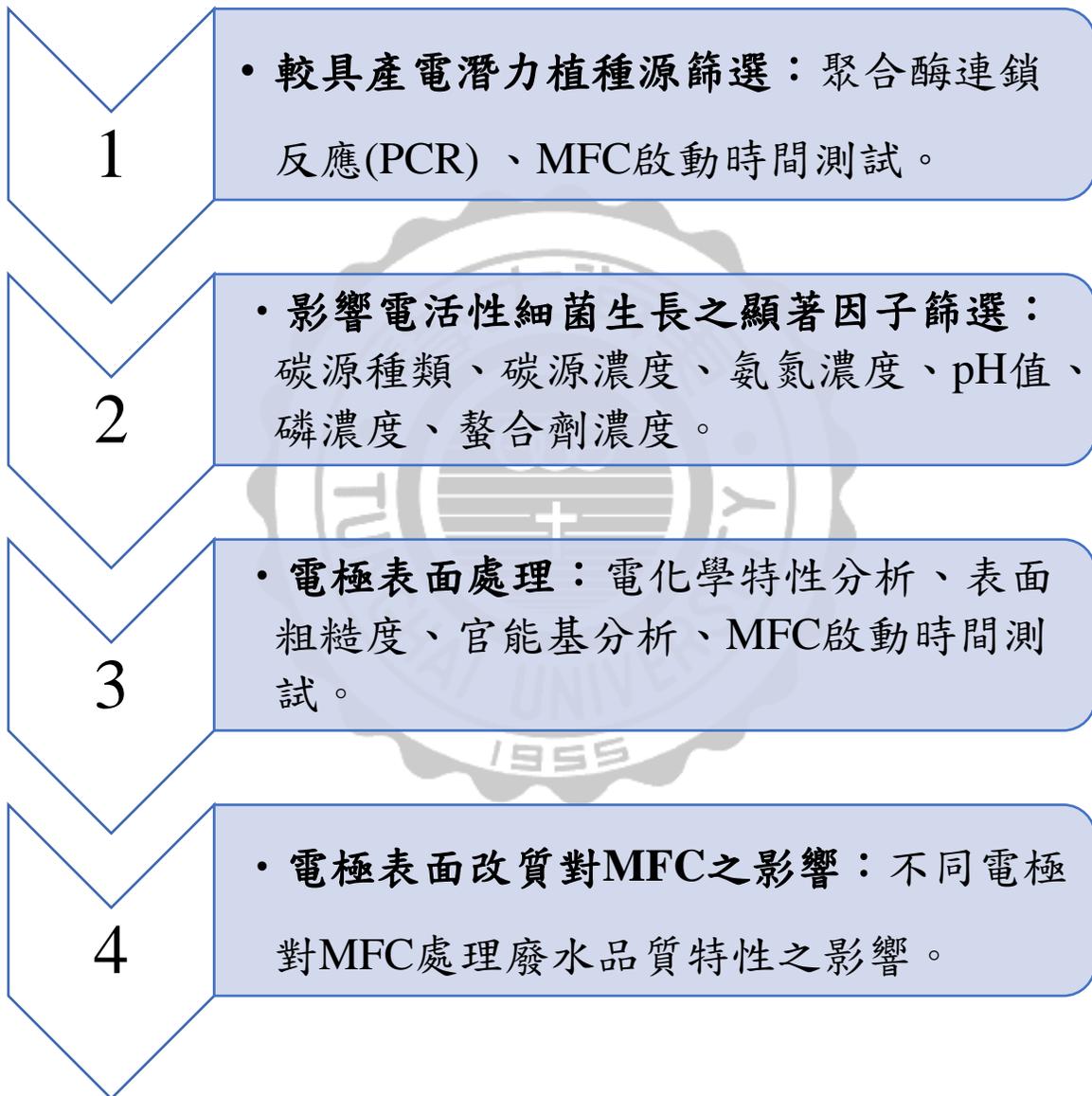


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 電活性微生物

3.2.1 植種來源

本次實驗使用取自處理台中市區民生污水之台中市福田水資源回收中心活性污泥程序曝氣池單元後之第二沉澱池好氧性污泥及厭氧消化槽之厭氧性污泥(表 3-1)做為菌種來源。

表 3-1 植種污泥水質特性分析

植種污泥	懸浮固體 (mg/L)	溶解性 COD (mg/L)	氨氮 (mg-N/L)	正磷酸鹽 (mg-P/L)
好氧性污泥	17238.6	26.2	12.1	1.2
厭氧性污泥	22473.4	820.8	383.8	25.6

3.2.2 富集電活性細菌流程及培養基組成

本研究富集目標電活性細菌的方法是將植種污泥加入富集培養基(表 3-2)中培養，固定每 14 天轉植進入新鮮培養基，讓目標電活性微生物可以持續生長。所配置之培養基及合成廢水配置過程皆使用本生燈加熱至沸騰並以厭氧加氣站 (Hungate anaerobic gas station 圖 3-2) 處理後之氮氣進行曝氣達到嚴格厭氧之條件。厭氧加氣站由氮氣、氫氣、混合氣 (CO₂ 20%、N₂ 80%) 鋼瓶及銅絲加熱包構成、鋼瓶之氣體在銅管及高氣密性橡膠管中流動，每次調配培養基及合成廢水之前先將銅線以加熱包加熱至高溫 (250 ~ 300 °C)，先以氫氣將黑色之氧化銅線還原至粉紅色，並使後續曝氣之氮氣流經加熱包與高溫銅線接觸將鋼瓶中可能含有之微量氧氣與銅線反應去除。厭氧加氣站經過達到嚴格厭氧之條件。除電活性細菌生長因子篩選及較具產電潛力植種源篩選這兩組實驗以取回當天未經富集之新鮮污泥進行植種，後續所有 MFC 實驗之植種皆以液態富集培養基培養 2 個月之後再進行實驗。

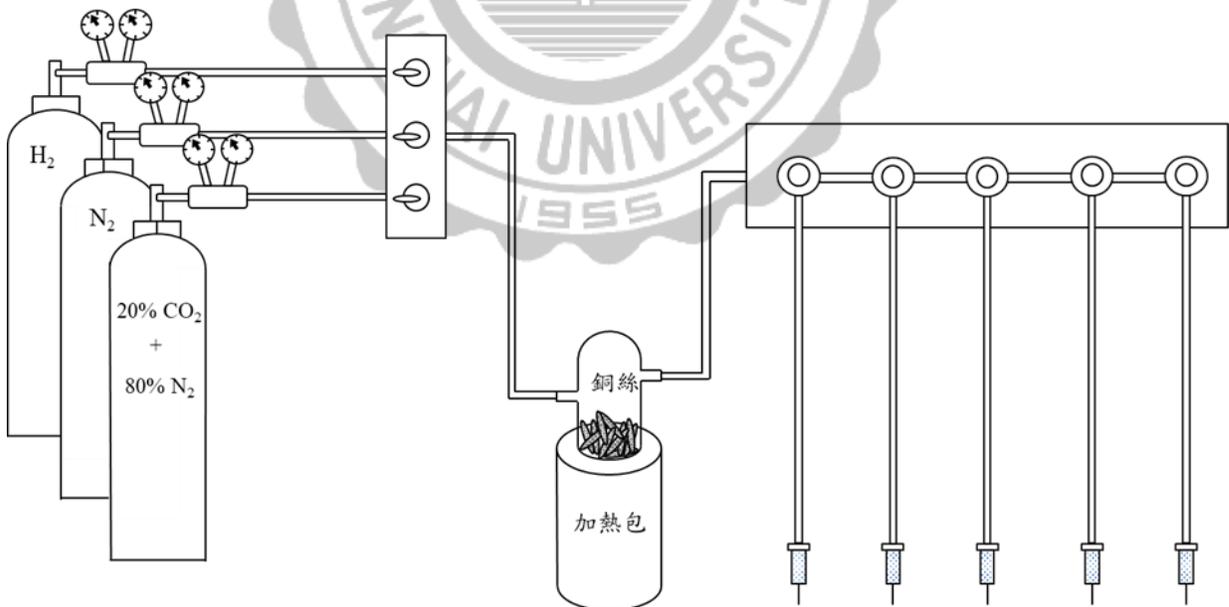


圖 3-2 厭氧加氣站 (Hungate anaerobic gas station)

非晶相氫氧化鐵配置參考 Lovley & Phillips (1986)。首先配置濃度不超過 0.4 M 之氯化鐵 (FeCl₃) 溶液，以耐酸鹼之鐵氟龍包覆磁石攪拌或軸式攪拌器 (具鐵氟龍包覆之攪拌軸) 持續攪拌並以 0.5 M 氫氧化鈉 (NaOH) 徐徐加入調整 pH 值到 7.0，pH 值到達 7.0 之後，加入適量去離子水 (deionized water) 並攪拌 15 分鐘，靜置等待生成之氫氧化鐵沉澱後將上層澄清液抽出倒入適量去離子水並將 pH 值再調整到 7.0，重複加入去離子水與調整 pH 之步驟直到氯離子 (Cl⁻) 濃度低於 1 mM 為止，將沉澱不溶解之氫氧化鐵置於 50 °C 烘箱中乾燥，於使用前以研鉢磨碎後秤取所需重量。

表 3- 2 富集培養基組成

成分	濃度
Acetic acid ^a	15 mM
Ammonium chloride ^a	7.1 mM
Phosphate buffer solution ^a	50 mM (pH = 7.5)
2-bromoethanesulfonate ^b (BES)	3 mM
Trace element ^a	最終濃度於表 3-4
Vitamins solution ^c	最終濃度於表 3-4
Amorphous ferric oxyhydroxide ^d	0.1 M

^a(Commault *et al.*, 2015), ^b(Chae *et al.*, 2010), ^c(張, 2016), ^d(Lovley and Phillips, 1986)

表 3- 3 微量元素及維生素溶液組成

Trace element solution (Commault <i>et al.</i> , 2015)		Vitamin solution*	
成分	濃度 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	成分	濃度 ($\mu\text{g} / \text{L}$)
EDTA	5	Biotin	20
MgCl ₂	11.6	Riboflavin	50
MnCl ₂ ·4H ₂ O	5.9	Vitamin B12	1
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.8	DL-Ca-pantothenate	50
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.14	Pyridoxine-HCl	100
ZnCl ₂	0.5	Thiamine-HCl	50
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.1	Folic acid	20
AlK(SO ₄) ₂	0.1	Lipoic	50
H ₃ BO ₃	0.1	Nicotinic acid	50
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.2	P-aminobenzoic acid	50
Na ₂ SeO ₃	0.01		
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0.1		
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2		
FeCl ₂ ·2H ₂ O*	3.6		
Na ₂ S·9H ₂ O*	3.6		

* 氯化亞鐵、硫化鈉單獨配置並與 Vitamin solution 於植菌前才添加

3.2.3 聚合酶連鎖反應 (Polymerase chain reaction, PCR) 條件

本研究使用針對地桿菌科 (*Geobacteraceae*) 具有 16s rDNA 專一性的引子 Geo825r (表 3-4) 對兩種植種污泥與經富集培養過後之污泥萃取的 16S rDNA 進行擴增，擴增產物片段約為 817 bp。反應過程使用聚合酶連鎖反應裝置 (MyCycler™ Thermal Cycler, Bio-Rad, USA)，以適當比例加入污泥萃取出之 DNA、引子與混合試劑 (GoTaq Green Master Mix, Promega, USA)，反應完成之後進行凝膠電泳來確認樣品中是否有目標微生物的 DNA 片段。

表 3- 4 PCR 條件 (Snoeyenbos-West *et al.*, 2000)

Primer	Target	Sequence	
8f	Bacterial	AGAGTTTGATCCTGGCTCAG	
Geo825r	<i>Geobacteraceae</i>	TACCCGCRACACCTAGT	
Reagents for PCR reaction			
Reagents	Volume		Concentration
Master Mix	10		
Primer- Forward	1		10 μM
Primer – Reverse	1		10 μM
Template DNA	2		
Deionized water	6		
Thermocycling for PCR reaction			
	temperature	time	cycle
Initialization	94	3 min	-
Denaturation	94	30 sec	
Annealing	55	20 sec	40
Extension	72	30 sec	
Final elongation	72	5 min	-

3.2.4 顯著影響電活性細菌生長實驗之厭氧批次培養裝置

因可用 MFC 模組數量有限，影響電活性細菌顯著生長因子篩選實驗在厭氧批次瓶中進行，參考 Commault *et al.*, (2015) 之富集電活性細菌 *Geobacter sp.* 之方法調配培養基 (表 3-2)，因合成廢水缺乏實際廢(污)水中所含有之必須生長成分，故於培養中額外添加維生素溶液 (表 3-3) 以維持長期生長。另因缺乏固體電子接受者石墨氈，因此參考 Lovley & Phillips (1986) 之方法以實驗室內自行置備之非晶相氫氧化鐵 (amorphous ferric oxyhydroxide) 做為實驗時電活性細菌之固體電子接受者，且因三價鐵存在時電活性細菌較甲烷生成菌優勢，故此實驗不添加甲烷抑制劑 BES。

考量 MFC 做為實廠廢(污)水處理技術時具經濟可行性之控制因子 (表 3-5) 進行變動，採用田口式實驗設計以 L₁₈ 直交表 (表 3-6) 實驗進行顯著影響因子篩選，挑選出顯著影響因子進行後續之 MFC 實驗。實驗使用之培養基皆使用厭氧加氣站處理達到嚴格厭氧條件後，將植種後之溶液倒入充滿氮氣之血清瓶中封瓶，最後將血清瓶放入恆溫振盪培養箱中，設定適當轉速 100 rpm、維持恆溫 27 °C，並確保實驗過程不受光線照射避免產氧光合作用發生產生氧氣干擾實驗。

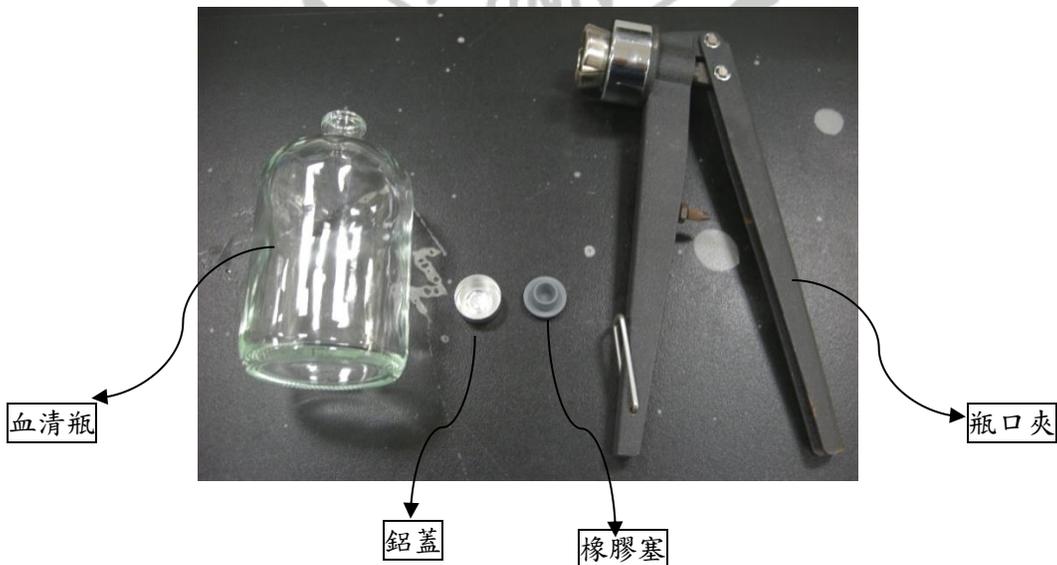


圖 3-3 厭氧批次瓶培養裝置

表 3-5 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選所用因子水準

		因子水準		
		Level 1	Level 2	Level 3
控制因子	A 活性碳 (g/L)	0	10	
	B 乙酸 (mg/L)	0	300	900
	C 氨氮 (mg-N/L)	25	100	200
	D pH	6	7	8
	E Na ₂ CO ₃ (mg/L)	0	600	1800
	F 磷酸鹽 (mM)	12.5	25	50
	G EDTA (mg/L)	5	10	20
	H Glucose (mg/L)	0	100	300

表 3-6 L₁₈ 直交表

Exp	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3
13	2	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3
15	2	2	3	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2
17	2	3	2	1	3	1	2	3
18	2	3	3	2	1	2	3	1

3.2.5 微生物燃電池實驗模組

實驗採用壓克力製作之雙槽式微生物燃料電池(圖 3-4、3-5、表 3-7)，兩槽液體體積皆為 500 mL，陽極槽進流合成廢水，以 3.4.1 節之石墨氈為電活性微生物的附著生長載體及代謝反應的電子接受者，兩槽之間置一陽離子交換膜(表 3-7)區隔並作為陽離子移動的管道，陽極槽由電活性微生物代謝產生的電子穿過外部電路到達陰極，以陰極溶液中的鐵氰化鉀為接受陽極代謝反應之最終電子接受者。

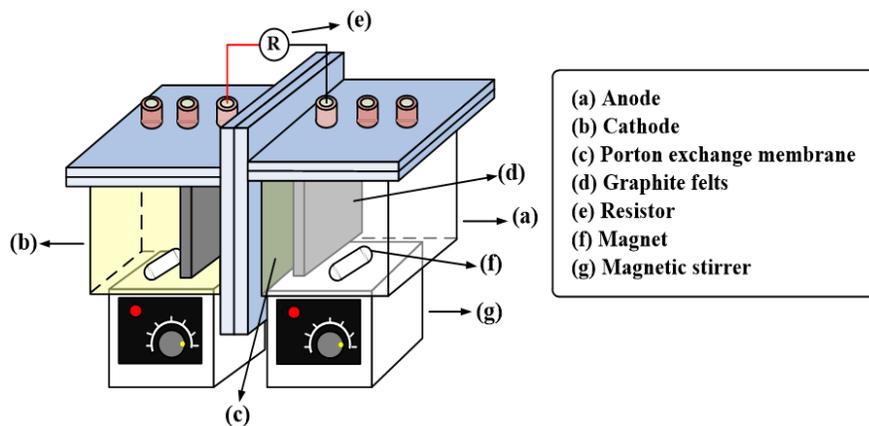


圖 3-4 微生物燃料電池模組構造圖



圖 3-5 微生物燃料電池模組照片

表 3- 7 MFC 模組規格及陰極液組成

外電路電阻	1000 Ω
陽離子交換膜資料	
Perfluorinated membrane	Dupont Nafion NRE-212
Area in MFC (cm^2)	64
CAS Number	31175-20-9
Average Profile Thickness	47.8 – 53.9 micron
Individual Minimum Thickness	\geq 44.7 micron
Individual Maximum Thickness	\leq 56.9 micron
Membrane Basis Weight (mg / dm^3)	900.0 – 1100.0
Total Residual Solvent	\leq 0.15 % wt
Available Acid Capacity	\geq 0.92 %
Total Acid Capacity	0.95 – 1.03 %
陰極溶液組成	
Phosphate buffer solution	50 mM
Potassium ferricyanide	20 mM
Trace element	表 3-4

3.4 電極材料製備與分析方法

3.4.1 多孔洞結構石墨氈電極

本研究使用之石墨氈(表 3-8、圖 3-6)為購買自碳能科技股份有限公司(台中市烏日區學田路 48 號)，該電極具有特性產品特性：1. 優異的化學穩定性、2. 壓縮性佳、3. 優異的導電性、4. 可根據客戶需求進行客製化設計。

表 3-8 多孔洞結構石墨電極規格

Measurement	GF065
Thickness	6.5 mm
Basic Weight	590 g / m ²
Carbon Content	98.5 %
Ash Content	< 0.09 %
Thermal Conductivity at 1500°C	0.1 W / mK
Tensile Strength	0.12 MPa



圖 3-6 多孔洞結構石墨電極外觀

3.4.2 電極表面處理步驟

將石墨氈電極裁切為所需之 51 cm^2 ($8.5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$) 大小，以去離子水淋洗數次去除電極表面灰塵，淋洗後之電極浸泡於 95 % 乙醇中 24 小時清除髒污，浸泡後之電極取出以去離子水將殘餘乙醇淋洗清除，將電極置入 50°C 烘箱去除水分充分乾燥，去除水分的電極置入預熱達到 200°C 之烘箱或高溫爐熱處理 48 小時，將熱處理後之電極以去離子水淋洗數次去除剝落之灰渣並以 50°C 烘乾，依照表 3-6 進行不同條件共 9 種方式之表面處理，處理後的樣品取出後立刻以去離子水淋洗數次將殘留藥品清除以 50°C 烘乾待用。

表 3-9 代號與不同電化學處理條件之關係。

		處理過程使用之溶液		
		過硫酸銨 160 g / L	硝酸銨 112 g / L	硝酸 (68 %)
處 理 方 式	浸泡 24 小時	AP	AN	N
	低電流 30 min 1.25 mA / cm^2	APL	ANL	NL
	高電流 30 min 1.25 A / cm^2	APH	ANH	NH

註：AP：Ammonium persulfate、AN：Ammonium nitrate、N：Nitric acid、L：Low current、H：High current。(Cui *et al.*, 2014)

3.4.3 電極表面特性分析方法

處理後之石墨氈電極進行循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)、電化學阻抗頻譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS) 兩種電化學分析 (表 3-10) 使用恆電位儀 (Metrohm Autolab PGSTAT204 potentiostat / galvanostat) 進行, 使用 JOEL JSM-7000F 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察電極表面處理後之狀況, 以及 JASCO FTIR-460 Plus 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 在波長 400–4000 cm^{-1} 分析表面存在官能基對透光率之影響, 藉此對官能基進行定性。

表 3-10 電化學分析項目與條件

分析項目	分析條件
EIS (Liao <i>et al.</i> , 2015)	<ol style="list-style-type: none">1. 分析溶液： 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.1 KCl2. 掃描範圍：0.01 Hz – 100 kHz at OCP3. Perturbation signal of 10 mV4. 參考電極：Ag / AgCl
CV (Yuan and He, 2015)	<ol style="list-style-type: none">1. 分析溶液： 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.1 KCl2. 掃描速率：10 mV / s3. 掃描範圍：–1 V ~ 1 V4. 參考電極：Ag / AgCl

3.5 水質分析方法

為探討電活性細菌生長情況及 MFC 降解合成廢水中 COD 及營養物質之效能，於固定時間間隔取樣進行分析，COD、亞硝酸鹽、磷酸鹽皆依照行政院環境保護署環境檢驗所公告之標準分析方法，乙酸使用高效液相層析儀 (SHIMADZU CTO-10Avp / LC-10ACvp, Tokyo, Japan) 進行分析，分析條件如下：使用偵測器為 Refractive index detector (SHIMADZU RD-10A, Tokyo, Japan)，沖提溶液為 0.008 N H₂SO₄，管柱為 Transgenomic ICsep COREGEL 87H3 (300 mm × 7.8 mm)，流速 0.6 mL / min，溫度 35 °C。HPLC 分析乙酸濃度檢量線如附錄-1。因實驗條件中水樣皆含有高量溶解性有機物 (COD)，故硝酸鹽之檢測採用離子層析儀 (DX-100, Dionex, USA)，分析條件如下：使用偵測器為 Conductivity detector，使用管柱為 RFIC™ IonPac AS12A (4 mm × 200 mm)，沖提溶液為 0.3 mM NaHCO₃ / 2.7 mM Na₂CO₃，流速 1.5 mL / min，管柱溫度於室溫。IC 分析硝酸鹽濃度檢量線如附錄-4。氨氮採用 Bollmann *et al.*, (2011) 之方法，在 5 mL 水樣中加入 2.5 mL 硝普鈉 (sodium nitroprusside) 試劑 (表 3-9) 與氫氧化鈉體積比 1:2 混合之混合試劑，混合均勻之後再加入 1 mL 0.2 g / L 的二氯異氰尿酸鈉 (sodium dichloroisocyanurate) 水溶液並混合均勻，靜置於暗處 30 分鐘呈色，以波長 660 nm 測其吸光值，偵測極限約為 0.1 mg-N / L。氨氮分析濃度檢量線如附錄-2。

表 3- 11 標準方法編號與使用設備

檢測項目 方法編號	使用設備	檢量線
COD NIEA W517.52B	COD Reactor Model 45600, HACH	-
NO ₂ ⁻ NIEA W418.53C	Visible Spectrophotometer GENESY 20,	附錄-3
PO ₄ ³⁻ NIEA W427.53B	Thermo Scientific	附錄-5

表 3- 12 氮氮檢測硝普鈉試劑

	Reagents	Concentration (g / L)
Sodium hydroxide stock solution	Sodium hydroxide	12
Sodium nitroprusside stock solution	Sodium salicylate Sodium nitroprusside	85 0.6
Working solution	Sodium nitroprusside solution : Sodium hydroxide = 1:2	-

3.6 MFC 監測與分析方法及數據處理

MFC 實驗中即時電壓使用多功能資料記錄器 CHY-48R-三用電錶監測，每 30 分鐘記錄一筆即時電壓數據，功率密度 (Power Density) 之量測於 MFC 運作較穩定之第 16 小時或 24 小時將 B 型 (直線型) 可調式之電阻依序調整至 100 kΩ、50 kΩ、30 kΩ、20 kΩ、10 kΩ、8 kΩ、6 kΩ、5 kΩ、4 kΩ、3 kΩ、2 kΩ、1 kΩ、800 Ω、600 Ω、500 Ω、400 Ω、300 Ω、200 Ω、150 Ω、100 Ω 接上外電路所測得之電壓數據進行計算。

表 3-13 數據計算相關公式 (Logan, 2008)

換算數值	公式
電流 (Electric current)	$I = \frac{E}{R_{ext}}$ <p>E: 電壓 (mV) I: 電流 (mA) R_{ext}: 外部電阻值 (Ω)</p>
功率密度 (Power Density)	$\text{Power Density} = \frac{P}{A_{An}}$ <p>P: 功率 (mW) P = I × V = I² × R_{ext} A_{An}: 陽極幾何面積 (m²)</p>
庫倫效率 (Coulombic efficiency) for fed-batch and complex substrate	$C_E = \frac{8 \int_0^{t_b} I dt}{F V_{An} (C_I - C_F)} \times 100\%$ <p>C_E: 庫倫效率 (%) t_b: 時間間距 (s) F: 96 485 C / mole e⁻ V_{An}: 陽極槽體積 (L) C_I: 初始 COD (mg / L) C_F: 最終 COD (mg / L)</p>

3.7 電極改質對 MFC 同步去除 BOD 及營養物之影響的部分因子實驗使用之直交表及各控制因子水準

本研究中電極改質對 MFC 同步去除 BOD 及營養物之影響依照不同控制因子(表 3-14)數量使用適合的 $L_9(3^4)$ 直交表(表 3-15)選擇 3 個三水準因子進行 9 組實驗,透過部分因子實驗來獲得全因子實驗時 4374 ($2^1 \times 3^7$) 組及 81 (3^4) 組之結果,評斷廢(污)水生物處理單元常用之 COD 容積負荷、氨氮容積負荷、功率密度(Power Density)、庫倫效率(Coulombs efficiency)、出流水 COD 濃度等五種品質特性進行怎麼樣的影響,並嘗試使用田口氏的數據處理方式(表 3-16)獲得之資訊定位 MFC 在面對這五種品質特性之要求可將其放置於廢(污)水處理廠的什麼位置以期改善廢(污)水處理之效能。



表 3- 14 電極改質對 MFC 之影響實驗所用因子水準及代號。

		控制因子		
		A	B	C
		氮氮 (mg-N / L)	醋酸 (mg / L)	磷酸鹽 (mM)
因子 水準	低濃度	100	500	20
	中間 濃度	300	1,000	50
	高濃度	700	1,500	100
代號	低濃度	LN	LC	LP
	中間 濃度	MN	MC	MP
	高濃度	HN	HC	HP

註：LN：Low Nitrogen、MN：Medium Nitrogen、HN：High Nitrogen、LC：Low Carbon、MC：Medium Carbon、HC：High Carbon、LP：Low Phosphate、MP：Medium Phosphate、HP：High Phosphate。

表 3- 15 L₉ 直交表

Exp	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

表 3-16 因子實驗結果處理與驗證之相關公式。

結果處理	公式
望小特性	$S / N_{SB} = -10 \text{Log} \frac{\sum_{i=1}^n y^2}{n}$
望大特性	$S / N_{LB} = -10 \text{Log} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y^2}}{n}$
相對差異百分比 RPD	$\text{RPD}(\%) = \frac{ X_1 - X_2 }{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)}$

註：S / N：訊號/雜訊比、y：品質特性數值、n：數據量。

第四章 結果與討論

4.1 各植種源 PCR 結果

圖 4-1 為活性污泥、厭氧消化污泥兩種污泥經過富集培養之前與培養之後進行 PCR 反應的產物之膠凝電泳照片。條帶 (Laue) A 未經富集培養的好氧活性污泥沒有亮帶出現，顯示活性污泥中幾乎沒有存在目標的地桿菌科 (*Geobacteraceae*) 之微生物，而 Laue B 未經富集培養的厭氧消化污泥有四者之中最明顯的亮帶，顯示含有的目標微生物數量最豐富，Laue C 是經過富集培養的好氧活性污泥，經過 6 個月的培養，可看到有亮帶，顯示活性污泥中存在目標微生物但是數量稀少，只要有適合的培養基可以有效的增加目標微生物的含量，Laue D 是經過富集培養的厭氧消化污泥，亮帶深度較 C 深，顯示比活性污泥能富集出更多的目標微生物，但富集後亮帶卻不比 B 明顯，可能的原因是富集培養基的濃度不足以支持原污泥不同種的目標微生物生長，導致目標微生物濃度減少，或者合成富集培養基缺乏特定維持生長物質導致某些依賴性較高的目標菌株無法生存，由此結果可以發現：

1. 好氧活性污泥與厭氧消化污泥兩種污泥都含有 MFC 所需之目標微生物 *Geobacteraceae*。
2. 厭氧污泥的目標為生物量比好氧活性污泥豐富。
3. 富集培養基可能無法維持目標菌種如濃縮厭氧消化污泥中含量，或者不適合部分地桿菌科 (*Geobacteraceae*) 微生物之生長，但確實能持續讓部分目標微生物穩定生長。

透過 PCR 產物的膠凝電泳結果來看，厭氧消化污泥的目標微生物含量高於好氧活性污泥，厭氧消化污泥應較好氧活性污泥適合做為 MFC 植種。

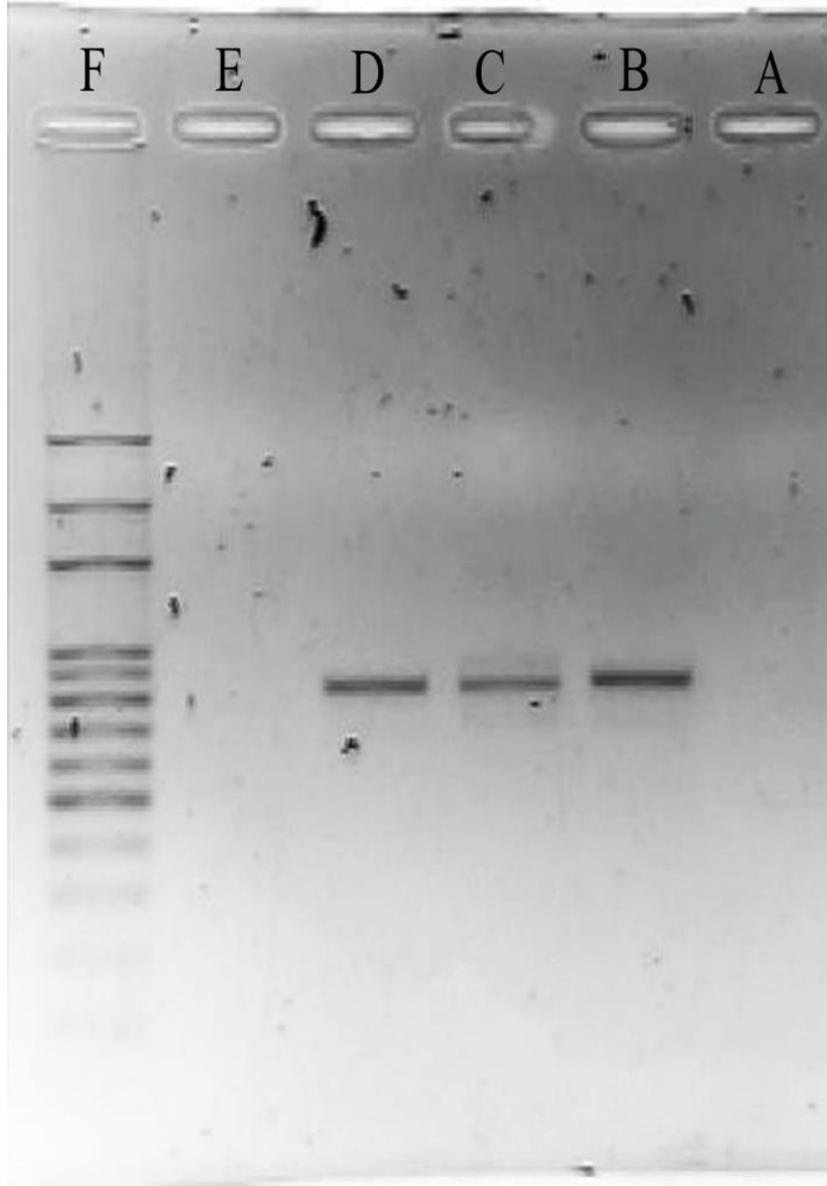


圖 4-1 各種污泥 PCR 產物電泳照片。A：好氧活性污泥、B：厭氧消化污泥、C：富集培養 6 個月後的之活性污泥、D：富集培養 6 個月後的厭氧消化污泥、E：Negative (*Escherichia coli*)、F：DNA Marker, 100 bp ladder。出現目標基因片段 817 bp，由 DNA Marker 判斷確實為目標電活性微生物 *Geobacteraceae*。

4.2 較具產電潛力污泥篩選實驗

自污水廠取回冷藏於 4 °C 冰箱未超過 3 天之新鮮好氧活性污泥與新鮮厭氧消化污泥直接投入 MFC 進行實驗，發現厭氧污泥 MFC 於實驗時間 50 小時後開始偵測到電壓產生，而好氧活性污泥植種後約 62 小時才有明顯之電壓產生，在 60~100 小時兩組別中好氧有略優於厭氧之傾向，但實驗持續進行到 100 小時之後厭氧污泥 MFC 電壓開始超過好氧污泥 MFC，並逐步穩定於 10 mV 左右，而好氧污泥 MFC 於操作 100 小時之後電壓持續下降，最後不再產電(圖 4-2)。由此實驗可發現：

1. 厭氧污泥能較快速的於電池中生長並發電。
2. 厭氧污泥 MFC 具有較大的潛力產生高電壓。
3. 好氧污泥 MFC 雖然於 60~100 小時電壓略高於厭氧污泥 MFC，但操作超過 100 小時之後電壓持續降低，顯示好氧污泥植種不適用於長期操作，產生電壓亦不如厭氧污泥。

由於 MFC 操作採用不曝氣操作，屬於厭氧狀態，因此厭氧消化污泥於植種後，厭氧菌無環境適應問題，可較快速分解 BOD 產電。相對的活性污泥主要以好氧菌為主，在厭氧條件下無法進行新陳代謝，僅靠污泥顆粒中心之少數厭氧菌消耗有機物，故需較長之反應時間。以篩選實驗結果來看，證明若要較快速的啟動 MFC，並且長期且穩定的操作 MFC 提供較穩定的之電壓，應使用厭氧污泥對 MFC 進行植種。

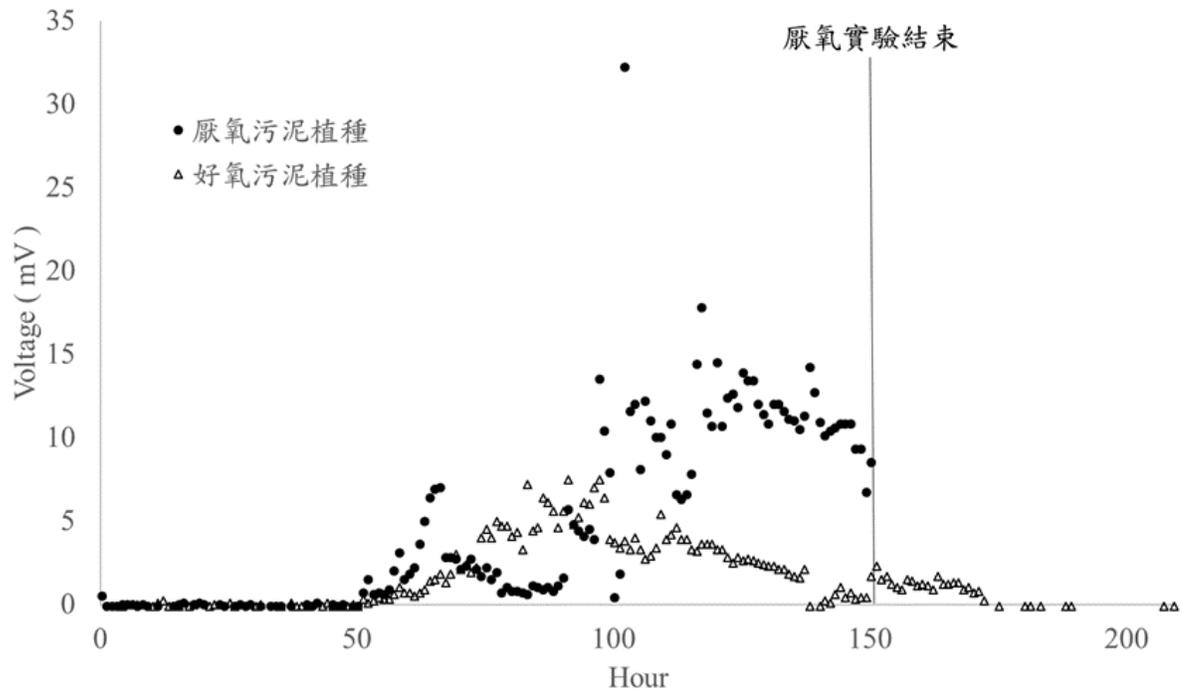


圖 4-2 使用不同污泥植種源之 MFC 電壓數據。黑色圓型標示為厭氧污泥植種 MFC、空心三角形為好氧污泥植種 MFC，於虛線處實驗 150 小時厭氧污泥植種 MFC 電壓已趨於穩定故停止實驗，好氧污泥植種 MFC 持續實驗至 200 小時。

4.3 影響電活性細菌生長之顯著因子

假設將 MFC 投入於實廠廢(污)水處理廠之應用，考量實廠中較具可行性之控制因子，選出具導電能力且具有大比表面積可做為附著生長載體供微生物生長之顆粒活性碳、常做為實廠廢(污)水脫硝處理之外加有機碳源乙酸、模擬不同進流廢(污)水之氨氮濃度、易影響微生物生長之 pH 值、可做為自營性微生物碳源之 Na_2CO_3 、對電活性菌生長有相當強影響性之水中磷酸鹽濃度 (Liang *et al.*, 2015)、可螯合三價鐵提高其溶解性的螯合劑 EDTA、另一種有機碳源葡萄糖，在以上 8 個控制因子中進行篩選出最顯著之三個控制因子進行後續 MFC 實驗。

因 MFC 模組數量有限，為了選擇此部分因子實驗中之 8 個控制因子需進行 18 次實驗耗時冗長，惟污泥微生物菌相之狀況是動態消長，隨時可能改變並非穩定不變，為避免厭氧消化污泥之狀況變動而干擾此實驗之結果判定，因本研究之目標微生物 *Geobacter sp* 從文獻 (Lovley, *et al.*, 2011) 中發現幾乎全部都會使用三價鐵做為外部固體電子接受者維持其代謝生長。而在具有充足、易於微生物利用之非晶相氫氧化鐵情況下，使用三價鐵進行代謝之微生物與甲烷菌競爭時可利用超過 90% 之有機物 (Lovley & Phillips, 1986)。

所以此部分實驗利用 Amorphous ferric oxyhydroxide 取代電極做為不溶解性固體電子接受者於厭氧血清瓶中進行影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗，而從 4.2 節之污泥篩選實驗可以知道，厭氧消化污泥中之目標微生物需要經過 50 個小時的遲滯期之後會明顯生長，超過 150 小時候會穩定生長，因此此階段實驗進行到約 200 小時才中止，比較各組實驗消耗之 COD，判斷在何種生長條件下有最大的 COD 去除率。

由實驗結果(表 4-2)來對各因子對 COD 去除率 S/N 值之影響主效應(圖 4-3、圖 4-4)由大到小進行排序,依序為 H:葡萄糖 > D:pH 值 > B:乙酸 > C:氨氮 > F:磷酸鹽 > A:活性碳 > G:EDTA > E:Na₂CO₃,由此實驗可以獲得以下資訊:

1. 葡萄糖:葡萄糖濃度對 COD 去除率有最顯著的影響,其中一個原因是它本身即為 COD 的組成。在厭氧系統中,可利用葡萄糖的水解菌與厭氧醱酵細菌代謝生長速度較利用乙酸或氨氮的電活性細菌快速,葡萄糖會先經過厭氧醱酵先轉換為乙酸,才會受電活性細菌利用,因為研究中使用的目標菌種 *Geobacter sp.* 幾乎全部都無法利用葡萄糖,但幾乎所有目標菌種都能利用乙酸(表 4-1),而醱酵這個反應過程與電活性細菌的生長無關。若在 MFC 中使用葡萄糖,會造成水解菌與厭氧醱酵菌等不具電活性的細菌增生而與電活性細菌競爭,也與目標廢水中 COD 組成為乙酸的狀況不符合,因此雖然葡萄糖在本階段實驗有最大的主效應,後續的 MFC 實驗將不採用葡萄糖作為控制因子。
2. pH 值:電活性細菌最適合之酸鹼值為中性,對酸鹼值之變動敏感,偏酸性或偏鹼性對其生長均會造成不利的影響,特別是在偏鹼性的狀況下比偏酸性對其生長的影響更大,應注意維持酸鹼值於中性。
3. 乙酸:在使用非晶相氫氧化鐵做為電活性細菌的電子接受者的情況下,最適合電活性細菌生長的乙酸濃度落在 300 mg/L 左右,過高的乙酸濃度反而不利於 COD 之降解。此濃度範圍遠低於常見的厭氧處理系統,因此利用電活性細菌優勢之菌相有潛力可用來處理低濃度之有機廢水,例如生物產氫程序之出流水。
4. 氨氮:在初始濃度於 25~200 mg-N/L 的範圍內,氨氮濃度提高對電活性細菌的生長有明顯的幫助,200 mg-N/L 之氨氮濃度尚不會抑制電活性細菌之生長,後續實驗可提升氨氮濃度。

5. 磷酸鹽：在三個不同濃度的磷酸鹽水準，與 COD 去除率之 S/N 值呈現高度線性，磷酸鹽濃度與 COD 去除率有高度正相關性，顯示電活性細菌偏好於含有 50 mM 高濃度之磷酸鹽環境。
6. 活性碳：在使用非晶相氫氧化鐵做為電活性細菌的電子接受者的情況下，具導電性固體的存在仍具有提升 COD 去除率之功效，推測電活性細菌除了使用非晶相氫氧化鐵做為電子接受者之外，電活性細菌仍可能進行菌種間電子轉移，與其他微生物進行協同代謝作用，將電子透過活性碳傳遞給其他微生物進行代謝生長，亦顯示厭氧消化污泥中確實有電活性細菌存在。
7. EDTA：非晶相氫氧化鐵在水中幾乎都以固體形式存在，溶解度相當低，而 EDTA 做為螯合劑，會透過螯合作用增加三價鐵於培養基中的溶解度，應會促進電活性細菌之生長，但實驗結果顯示提升 COD 去除率的效果並不顯著，顯示厭氧消化污泥中之電活性細菌有充分的能力使用不溶解性的固體電子接受者，溶解性電子接受者多寡對其影響不顯著。
8. Na_2CO_3 ：具有碳酸鹽緩衝能力與無機碳源兩種功能的碳酸鈉，在培養基中幾乎不影響 COD 去除率，因電活性細菌主要使用有機物做為生長所需之電子提供者與碳源，不使用碳酸根維持其生長，但碳酸鹽提高濃度不影響生長這個狀況，代表碳酸鹽緩衝系統可以適用於電活性細菌優勢之菌相，應用於調整酸鹼值偏離中性之廢(污)水，而使得廢(污)水易於使用電活性細菌處理系統進行處理。

本次研究之主要目的之一為尋找適合電活性細菌之生長條件做為 MFC 進流廢水調整之依據或者選擇適於 MFC 處理之廢水以提升 MFC 產電效能或廢(污)水處理效率，由此階段之實驗發現，MFC 之酸鹼值控制在中性左右範圍為宜，其他顯著影響電活性細菌生長因子有乙酸濃度、氨氮濃度與磷酸鹽濃度，而 MFC 中已有導電性固體石墨提供電活性細菌生長，EDTA 與碳酸鈉對

電活性細菌的生長影響輕微，定義為較不顯著影響生長因子，因此後續 MFC 中進行的相關實驗以乙酸濃度、氨氮濃度與磷酸鹽濃度作為控制因子進行不同程度的濃度調整，來探討這三個控制因子對 MFC 中的各種品質特性之影響。

表 4-1 *Geobacter* 菌屬可利用之碳源種類

菌種	乙酸	葡萄糖
<i>G. argillaceus</i>	+	n.a.
<i>G. bemidjiensis</i>	+	+
<i>G. bremensis</i>	+	—
<i>G. chapellei</i>	+	—
<i>G. daltonii</i>	+	n.a.
<i>G. grbiciae</i>	+	—
<i>G. hydrogenophilus</i>	+	—
<i>G. lovleyi</i>	+	—
<i>G. metallireducens</i>	+	—
<i>G. pelophilus</i>	+	—
<i>G. pickeringii</i>	+	n.a.
<i>G. psychrophilus</i>	+	n.a.
<i>G. sulfurreducens</i>	+	—
<i>G. thiogenes</i>	+	n.a.
<i>G. toluenoxidans</i>	+	—
<i>G. uraniireducens</i>	+	n.a.

註：+：可利用、—：不可利用、n.a.：沒有資料。(Rosenberg *et al.*, 2014)

表 4-2 控制因子對電活性細菌去除 COD 之影響。

Exp	初始 COD mg/L	最終 COD mg/L	去除率	望大 S/N 值
1	6.9	10.8	0 %	-80
2	110.9	10.8	90.26 %	-0.89
3	312.0	185.6	40.51 %	-7.85
4	742.2	425.6	42.66 %	-7.81
5	388.5	296.2	23.76 %	-13.85
6	497.3	446.9	10.14 %	-19.91
7	1569.0	1258	19.82 %	-14.07
8	1208.4	1261.6	0 %	-80
9	1343.1	1171.4	12.79 %	-17.86
10	3.8	14.6	0 %	-80
11	104.4	30.2	71.12 %	-2.96
12	315.1	6.1	98.07 %	-0.17
13	468.5	116.0	75.24 %	-2.48
14	667.8	379.4	43.19 %	-7.29
15	384.5	323.4	15.9 %	-15.97
16	1246.9	1101.9	11.63 %	-18.71
17	1506.6	111.4	92.61 %	-0.67
18	1190.6	928.7	22 %	-13.15

表 4-3 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的 S/N 值反應表。

	A	B	C	D	E	F	G	H
水準 1	-26.91	-28.64	-33.84	-20.88	-22.9	-30.54	-22.98	-47.16
水準 2	-15.71	-11.22	-17.61	-7.43	-20.59	-21.17	-21.92	-10.47
水準 3	-	-24.08	-12.49	-35.63	-20.45	-12.24	-19.04	-6.31
E^{1-2}	11.2	17.42	16.23	13.45	2.31	9.37	1.06	36.69
E^{2-3}	-	-12.86	5.12	-28.2	0.14	8.93	2.88	4.16
Range	11.2	17.42	21.35	28.2	2.45	18.3	3.94	40.85
Rank	6	5	3	2	8	4	7	1

註： E^{1-2} ：因子從水準 1 變動到水準 2 之 S/N 差異、 E^{2-3} ：因子從水準 2 變動到水準 3 之 S/N 差異、Range：因子於 3 水準間變動之最大 S/N 值差距、Rank：依照各因子之最大 S/N 值差距由大到小之排序。

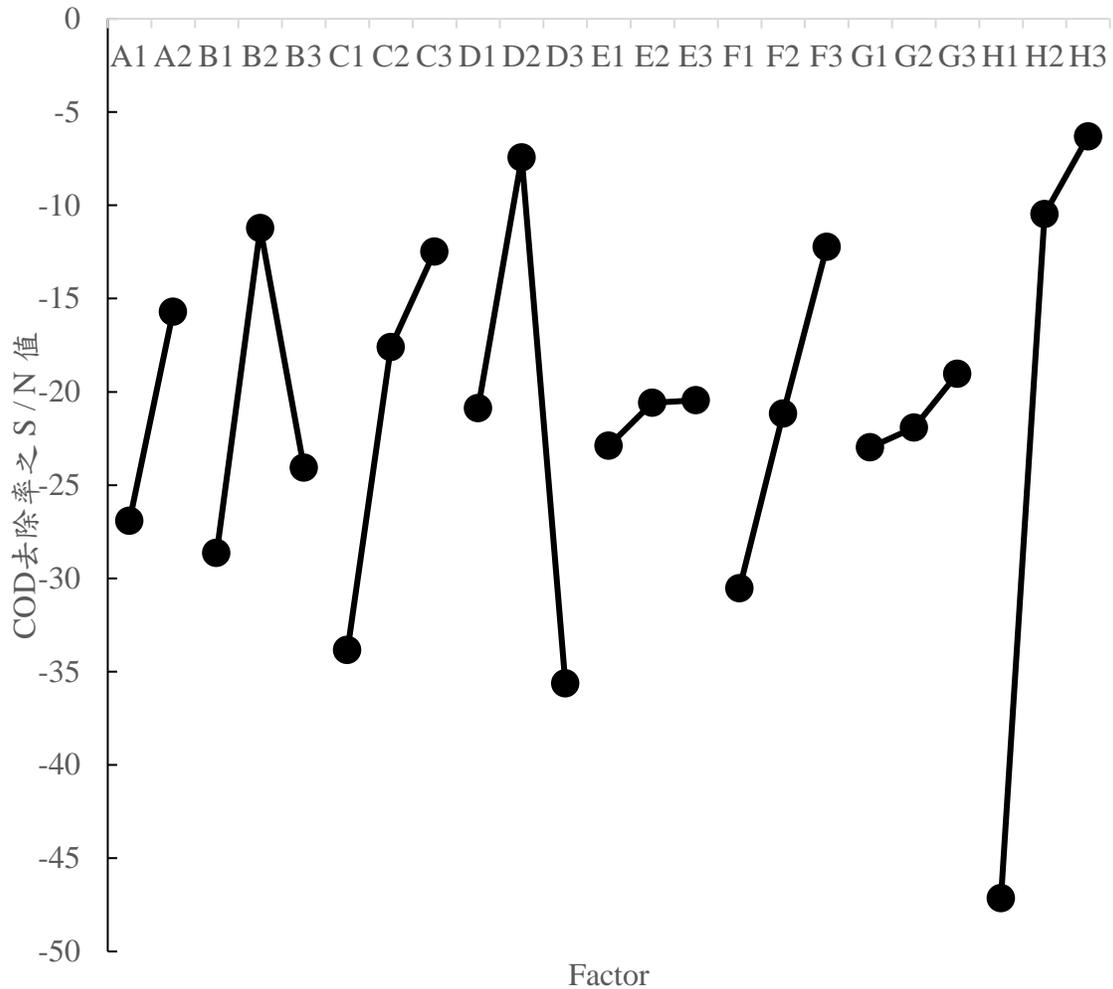


圖 4-3 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的 S/N 值反應圖。A1：不添加活性碳、A2：活性碳濃度 10 g/L、B1：不添加乙酸、B2：乙酸濃度 300 mg/L、B3：乙酸濃度 900 mg/L、C1：氨氮濃度 25 mg/L、C2：氨氮濃度 100 mg/L、C3：氨氮濃度 200 mg/L、D1：pH 6、D2：pH 7、D3：pH 8、E1：不添加 Na₂CO₃、E2：Na₂CO₃ 濃度 600 mg/L、E3：Na₂CO₃ 濃度 1800 mg/L、F1：磷酸鹽濃度 12.5 mM、F2：磷酸鹽濃度 25 mM、F3：磷酸鹽濃度 50 mM、G1：EDTA 濃度 5 mg/L、G2：EDTA 濃度 10 mg/L、G3：EDTA 濃度 20 mg/L。

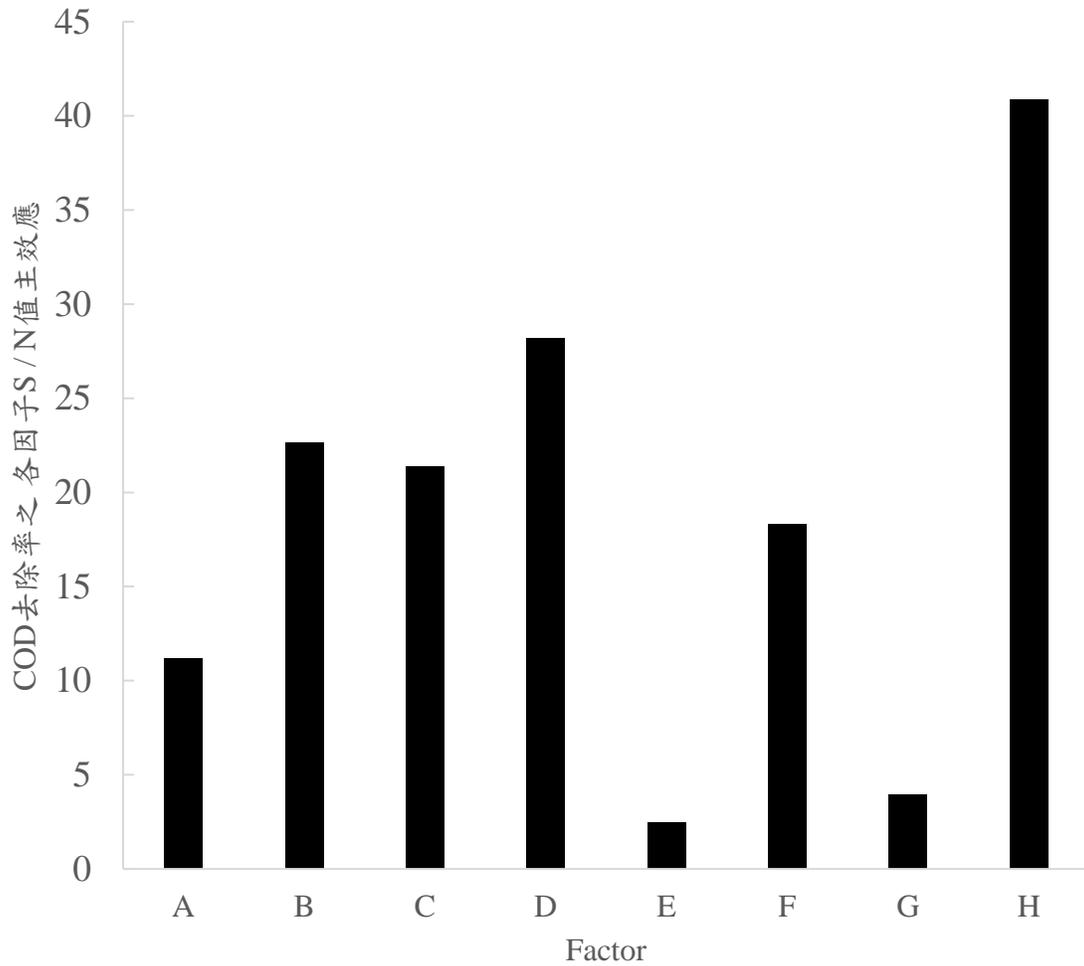


圖 4-4 影響電活性細菌生長之顯著因子篩選實驗的各因子對 COD 去除率 S / N 值之主效應。A：活性碳之主效應、B：乙酸濃度之主效應、C：氨氮濃度之主效應、D：pH 之主效應、E：Na₂CO₃ 濃度之主效應、F：磷酸鹽濃度之主效應、G：EDTA 濃度之主效應。

4.4 電極表面處理

4.4.1 電化學阻抗分析

已知在電化學阻抗譜 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 分析中，從低頻區往高頻區掃描時，曲線形成的半圓在橫軸實部的寬度是法拉第電阻的數值，這個數值是電荷轉移的電阻，因此法拉第電阻越低越好，即半圓的寬度越短越好。

從電化學阻抗譜分析的 Nyquist 圖 (圖 4-5、圖 4-6 及圖 4-7) 中發現，各種處理方式都能明顯的降低電荷轉移電阻，而附加高電流處理的組別都明顯較低電流組與浸泡的處理方法效果好，但低電流組的 APL (過硫酸氫-低電流)、NL (硝酸-低電流) 兩組半圓的趨勢難以區分，因此將可看出半圓趨勢最佳的 NH (硝酸-高電流) 與 APL (過硫酸氫-低電流)、NL (硝酸-低電流) 進行其他分析來比較，決定要用哪一種處理條件的電極應用於後續實驗。

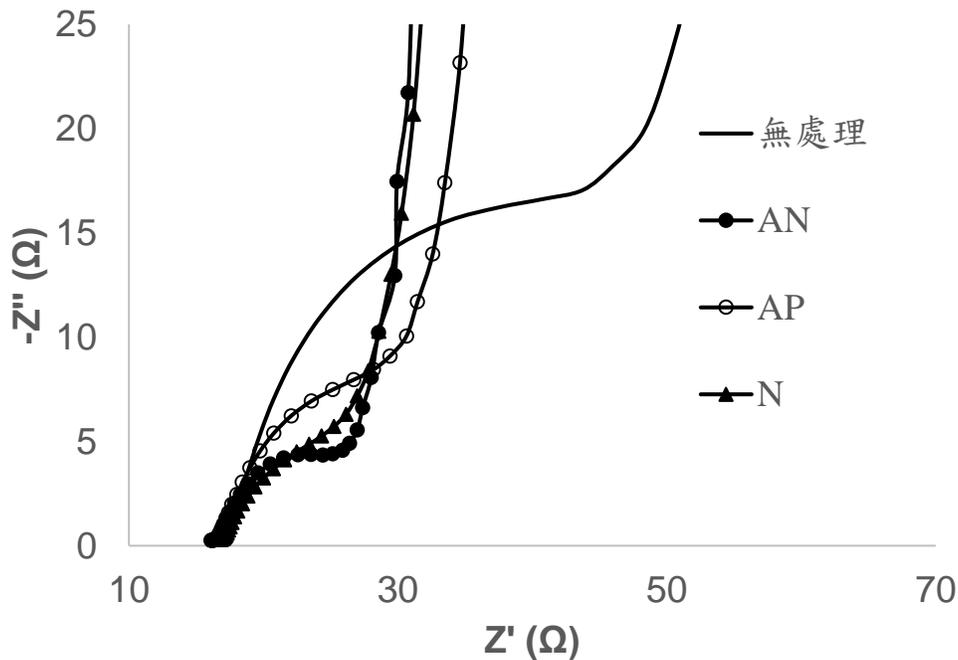


圖 4-5 無處理與浸泡三種藥劑後的電極之 Nyquist 圖

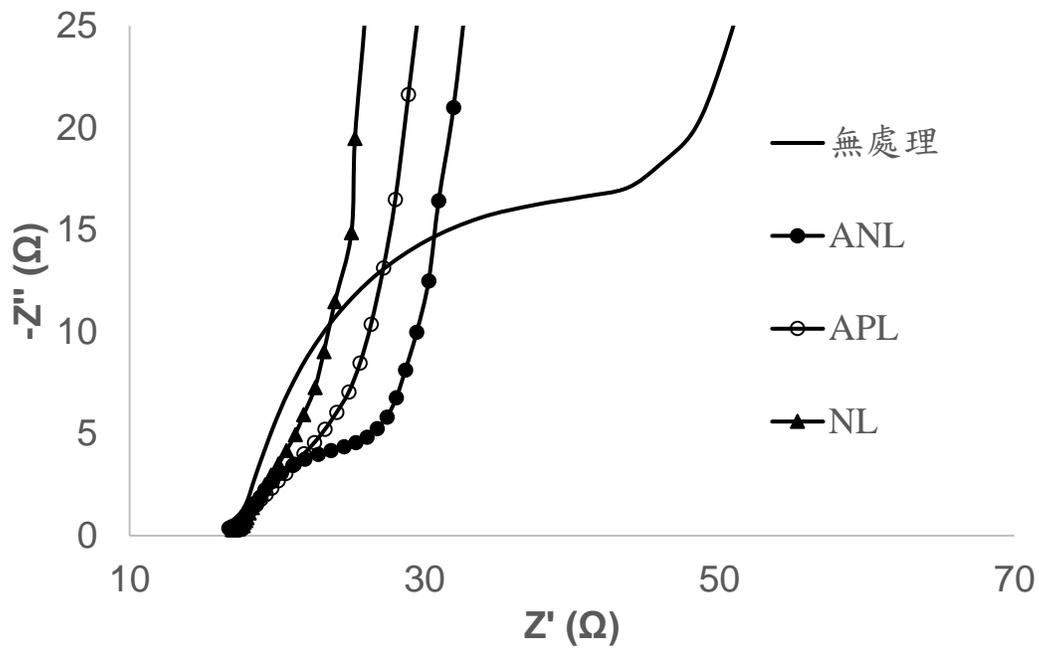


圖 4-6 無處理與低電流處理後的電極之 Nyquist 圖

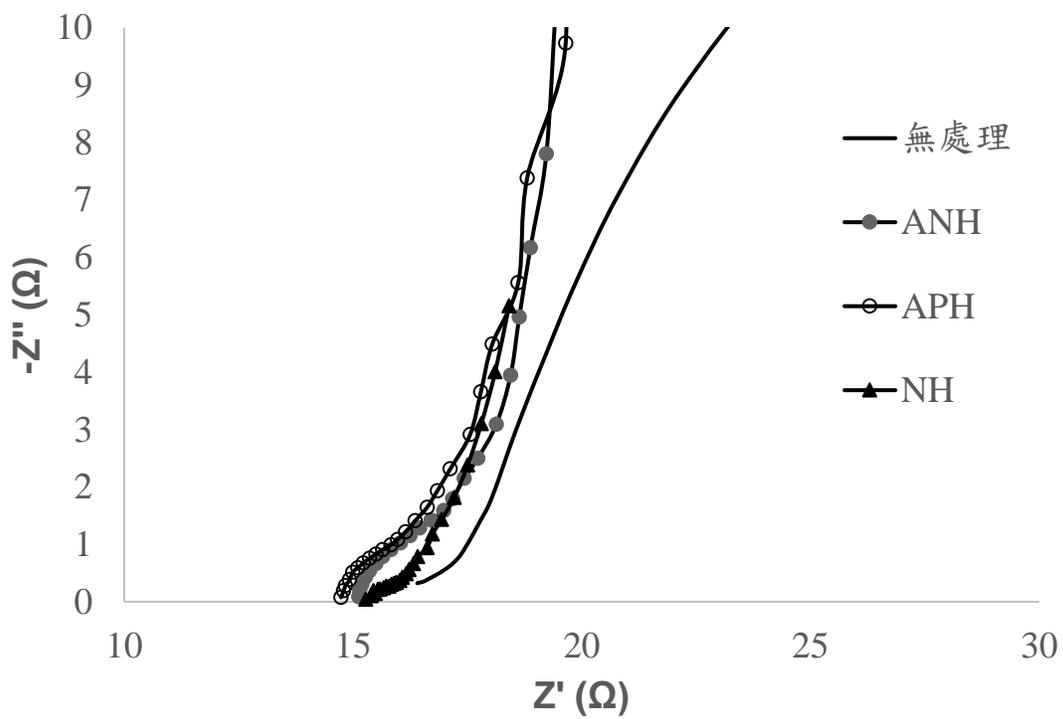


圖 4-7 無處理與高電流處理後的電極之 Nyquist 圖

4.4.2 循環伏安法分析 (Cyclic Voltammetry, CV)

由 EIS 分析選出最佳的 NH (硝酸-高電流) 與 APL (過硫酸氦-低電流)、NL (硝酸-低電流) 進行循環伏安法掃描。從圖 4-8 發現，無論是未處理過的電極或者其他三組處理過的電極，隨著電壓變動而出現的氧化還原波峰出現的位置沒有明顯的差異，因此僅比較氧化還原波峰產生的電流高度，NH 這組有明顯高於其他組別的電流值，可以判斷在硝酸中以高電流 1.25 A/cm^2 的 NH 這組會有較佳的電極特性。從 SEM 照片以及 FTIR 分析來看，處理過程對表面紋理幾乎沒有影響，造成更大的氧化還原電流主因是電極表面形成的氟官能基。分析中使用的鐵氰化鉀/亞鐵氰化鉀是一種極易接受或釋放電子的氧化還原物質，所以循環伏安法的氧化還原反應速率的主要限制應是電極與鐵氰化鉀/亞鐵氰化鉀的接觸，而氟基使電極表面帶有極性，使電極更容易與水溶液中的物質接觸，而提升了 CV 的氧化還原電流，因此考量電極的電化學分析結果，後續實驗應使用硝酸-高電流 (NH) 這組的電極對 MFC 效能的提升有較顯著的影響。

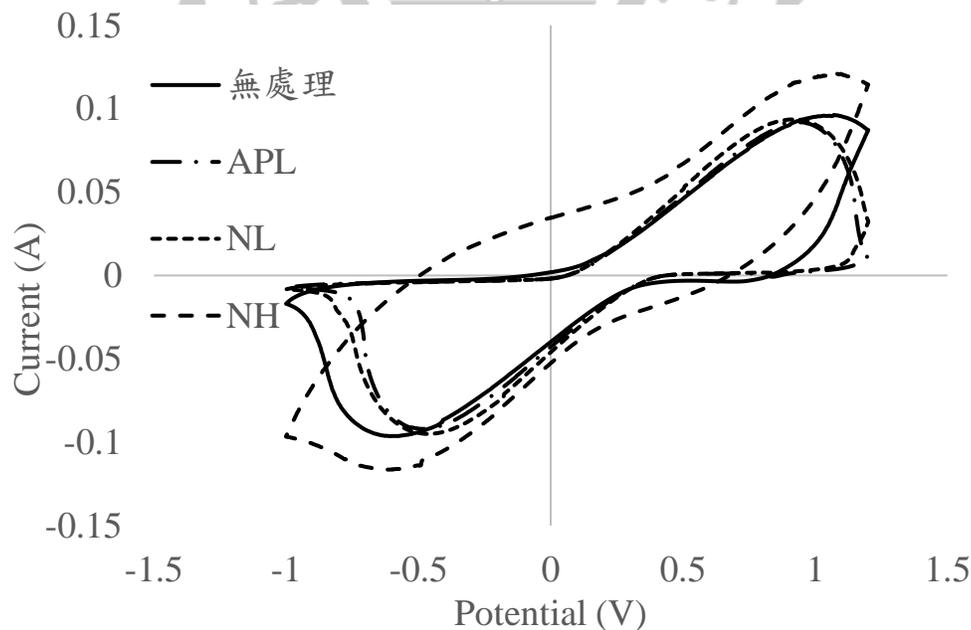


圖 4-8 無處理電極與 NH、APL、NL 三組處理過之電極循環伏安法掃描結果。

4.4.3 傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

在石墨纖維電極表面形成官能基將有助於微生物附著，提升 MFC 的性能，本研究對處理過之電極進行表面官能基的分析，發現 NH 這組 (圖 4-9) 與其他處理過電極有特別明顯的差異，電極於波長 $2275\sim 2380\text{ cm}^{-1}$ 之間有一顯著的波峰，經過比對發現此波峰為碳氮之間具有三鍵的氰官能基 (Nitrile groups, $-\text{CN}$)，顯示將電極放入硝酸並通以高電流，硝酸會打破石墨纖維的芳香環結構，有顯著的氧化能力，有助於形成官能基，並提供形成官能基所需要的氮。石墨纖維表面形成含有氮的氰官能基。從文獻中得知，乙腈、丙腈這類有機物因為含有氰基而具有極性，所以石墨氈上的氰基有助於改善石墨氈的非極性而促進電極與水溶性的極性物質接觸。為了探討電極表面氰官能基的影響，選擇 NH 這組電極與無處理電極進行電極表面處理對 MFC 性能影響的後續實驗。

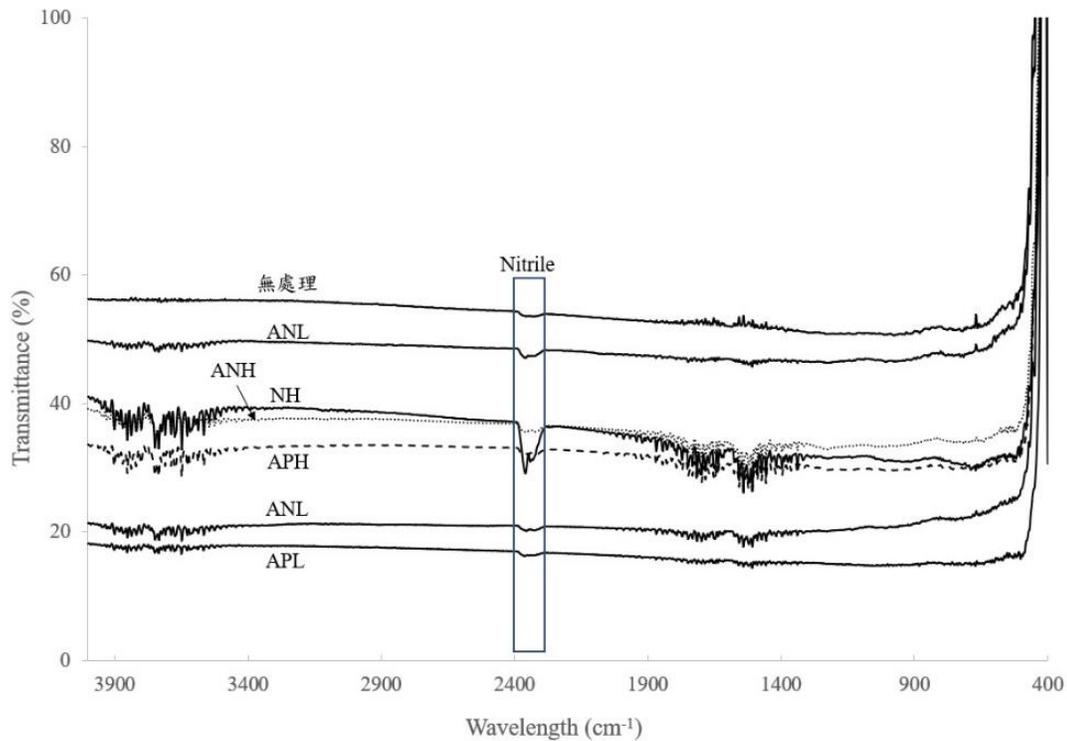


圖 4-9 無處理電極與處理過電極之 FTIR 圖譜。

4.4.4 掃描式電子顯微鏡分析

在進行石墨纖維的表面處理時，會對纖維表面的紋理造成影響，使表面光滑的石墨平面變的粗糙，有助於微生物附著生長，從未處理與熱處理的 SEM 照片 (圖 4-10) 中可以發現，在放大 1000 倍照片中觀察到熱處理僅對表面發生影響，不會對石墨纖維內部造成破壞而影響石墨纖維強度造成電極容易損壞的狀況，在 10000 倍放大之照片可以發現，熱處理的步驟會在石墨纖維表面形成相當多直徑約 100 ~ 200 nm 的小孔，有利於後續三種不同處理過程對電極表面特性處理。

浸泡藥劑 24 小時、在藥劑中施以低電流 $1.25 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 處理 30 分鐘、在藥劑中施以高電流 $1.25 \text{ A} / \text{cm}^2$ 處理 30 分鐘三個組別 (圖 4-11、圖 4-12、圖 4-13)，纖維表面都沒有發生顯著的變化，顯示選擇的方式對纖維表面紋理幾乎沒有影響，後續實驗的品質特性若發生改變，可以此結果判斷不是因為石墨纖維表面粗糙化造成。

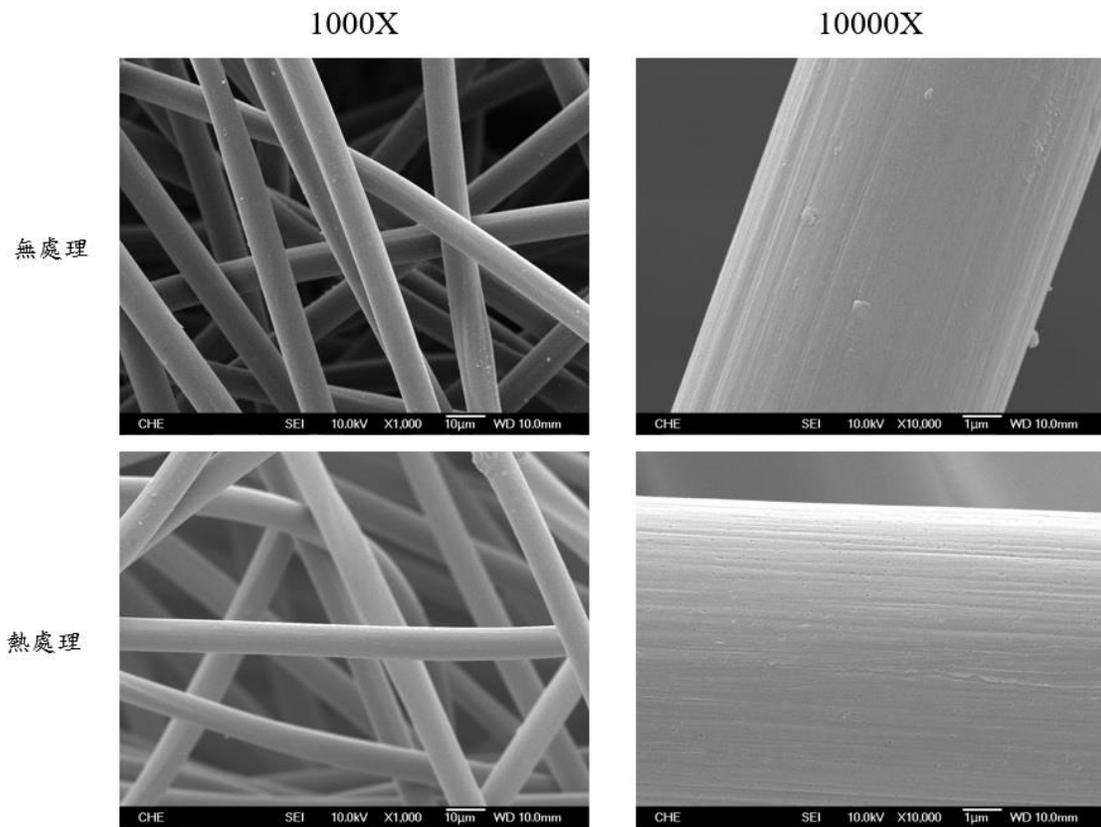


圖 4-10 未處理與經過熱處理之電極 SEM 照片。左邊兩圖為放大 1000 倍照片，右邊為放大 10,000 倍之照片。

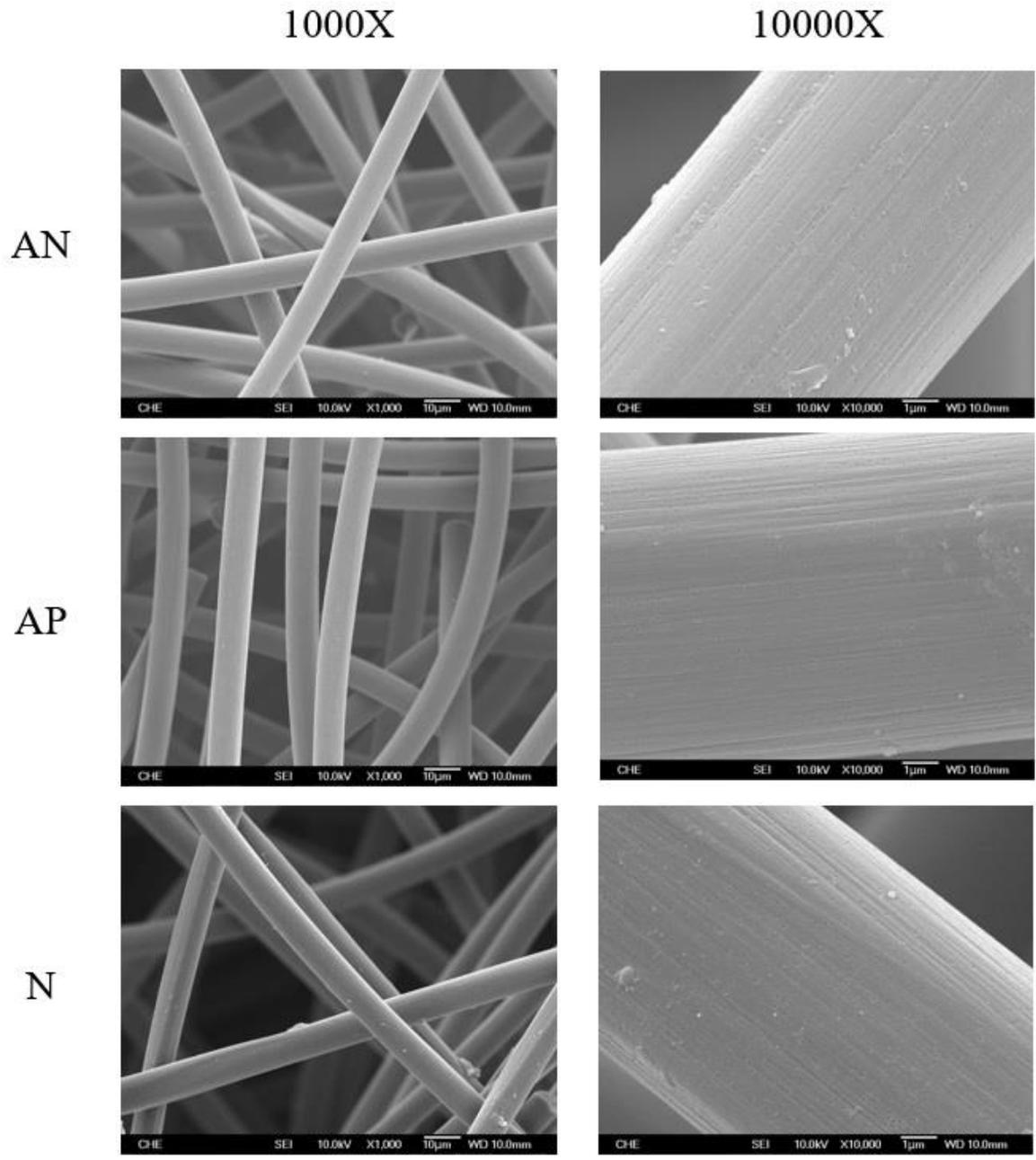


圖 4-11 經過浸泡處理之電極 SEM 照片。AN：浸泡硝酸氨、AP：浸泡過硫酸氨、N：浸泡硝酸。

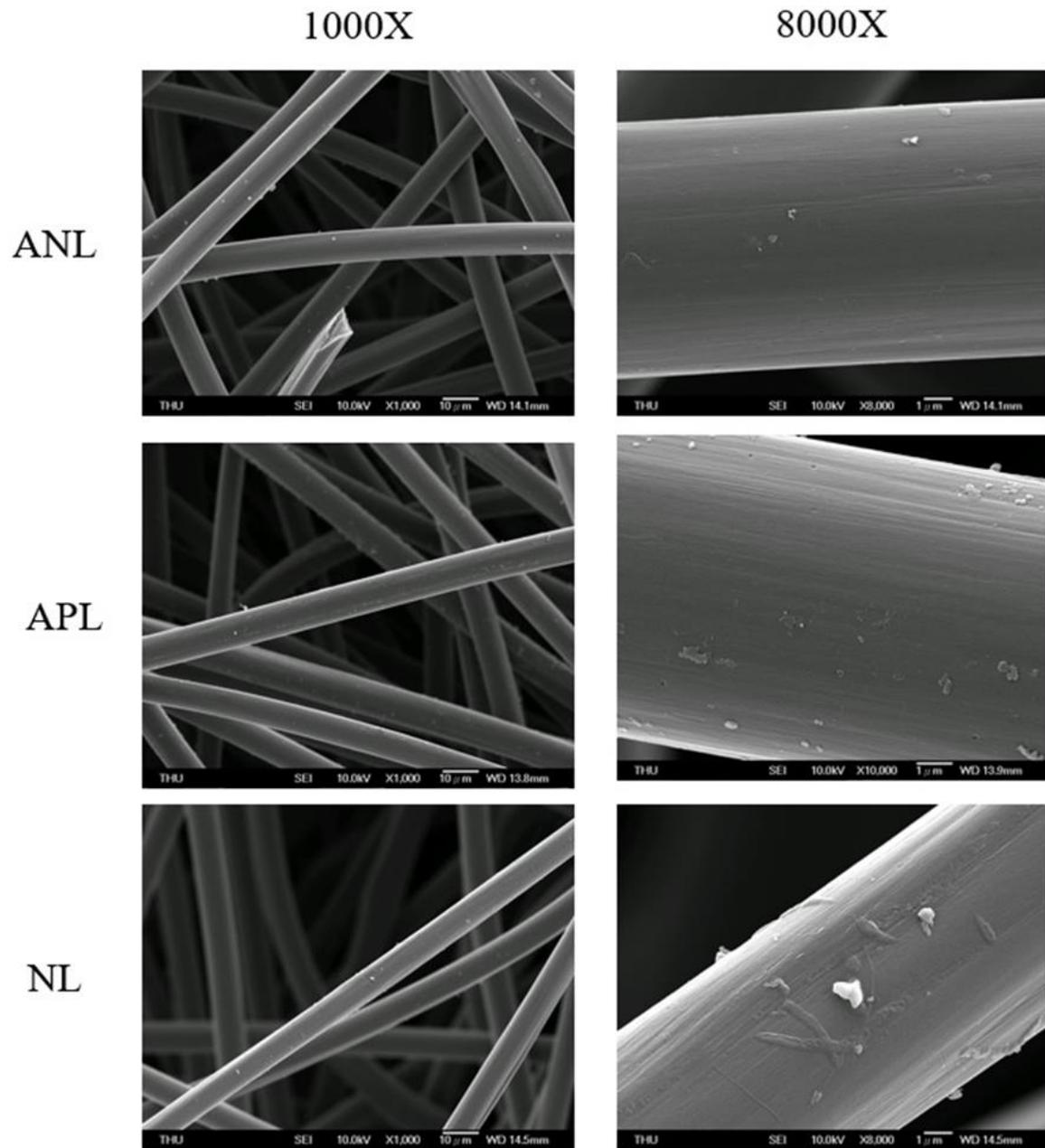


圖 4- 12 低電流 (L) 處理之電極 SEM 照片。ANL：硝酸氮-低電流、APL：過硫酸氮-低電流、NL：硝酸-低電流。

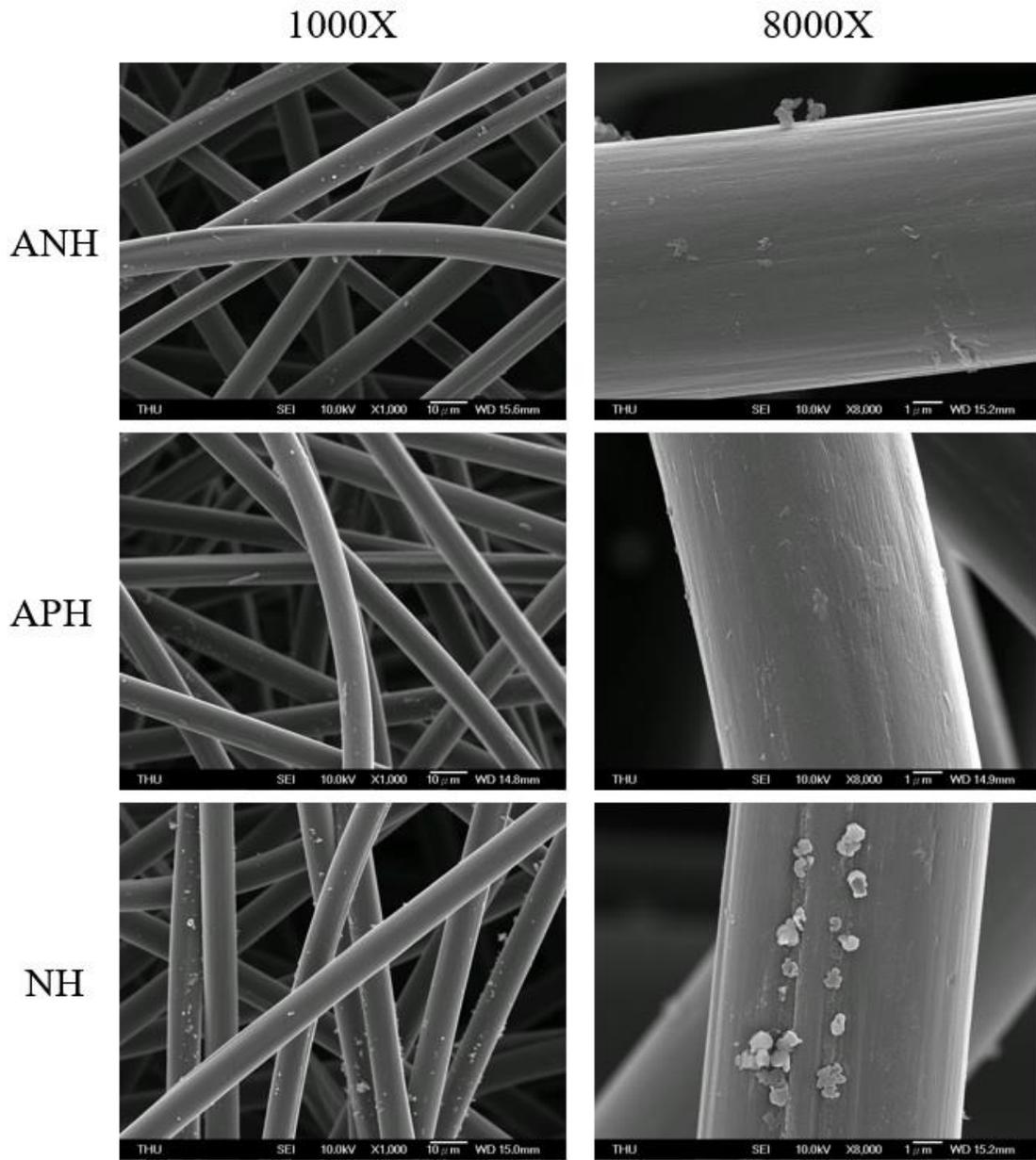


圖 4-13 經過高電流 (H) 處理後之電極 SEM 照片。ANH：硝酸氨-高電流、APH：過硫酸氨-高電流、NH：硝酸-高電流。

4.4.5 不同電極之 MFC 啟動時間測試

經過前面的 4 種電極表面分析，選出了 NH (硝酸-高電流) 處理電極與無處理電極進行 MFC 啟動時間測試，兩組 MFC 同樣以鉑電極夾連接電極與外部電路，都以厭氧污泥植種及使用富集培養基培養下，測試不同電極會對 MFC 的啟動時間以及產電效能造成什麼影響。從實驗結果 (圖 4-14) 中發現，NH 電極的 MFC 開始產生電壓的時間為實驗 20 小時，無處理電極 MFC 開始產生電壓的時間為 60 小時，NH 電極將啟動時間從 60 小時縮短為 20 小時，NH 電極顯然在啟動時間上有助於 MFC 快速達到穩定產電階段而佔優勢。從電壓強度來看，NH 電極 MFC 於實驗進行到 80 小時之後即產生穩定之電壓，而無處理電極 MFC 在實驗進行到了 150 小時電壓仍然沒有超過 20 mV，顯示經硝酸及高電流處理後電極有助於電活性微生物之附著與生長。造成啟動時間與電壓強度差異的原因，判斷是氫基造成，氫基主要有三個影響，使石墨氫電極帶負電荷、帶有極性、與接近電極表面分子形成氫鍵。從帶負電荷觀點來看，雖然一般認為微生物細胞帶負電荷，而電極表面帶負電荷會使微生物不容易附著，但氫基的氫存在可與有機物或微生物表面形成氫鍵，同時亦使電極表面容易與水溶性極性物質接觸，例如支持微生物生長的乙酸以及氫氮都有機會與電極表面的氫基形成氫鍵，應有助於附著在電極上的微生物獲得生長所需物質 (Baranitharan *et al.*, 2015)。從此階段實驗結果來看，氫基的存在對 MFC 的啟動時間與產電強度造成的影響利大於弊。

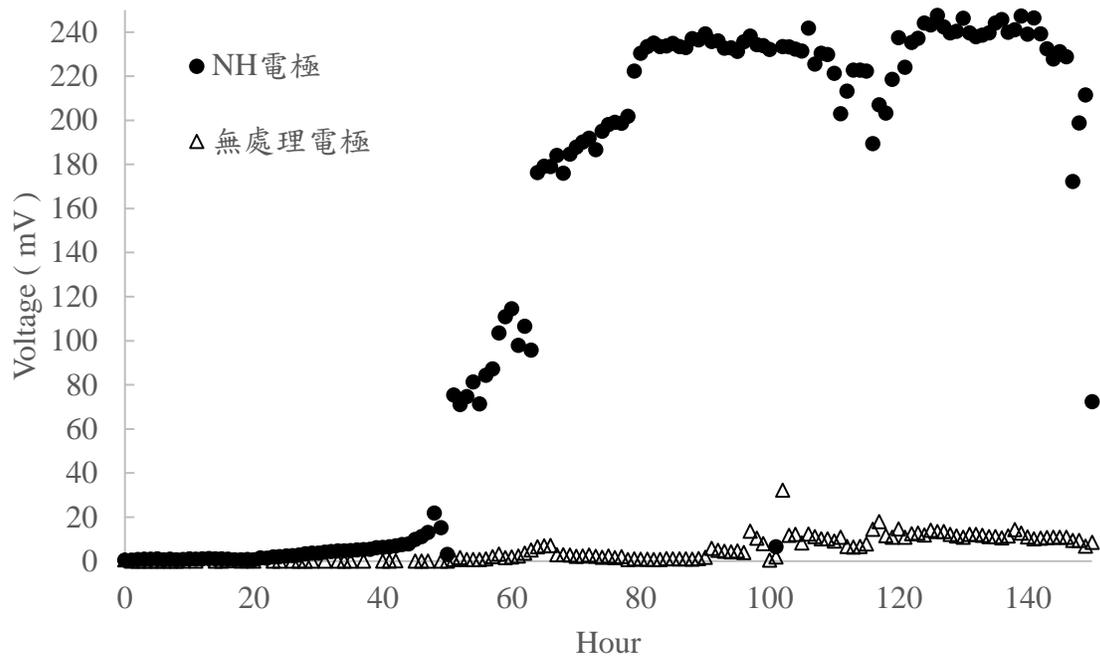


圖 4-14 不同電極之 MFC 啟動時間測試的電壓監測數據



4.5 MFC 最佳化實驗

4.5.1 COD 容積負荷率

COD 容積負荷代表了廢(污)水處理系統對 COD 污染物去除的效率，越高的 COD 容積負荷表示可以有越小的水力停留時間，用較小的反應槽即可達到一樣的處理效能從而減少設備成本，因此這個數值越大對廢(污)水處理越有利，因此數據處理的時候使用望大特性 (Large the better)。

NH 與無處理的兩組電極的因子實驗中可以發現 (圖 4-15、圖 4-16)，三個因子在三個水準之間變動的時候，NH 電極的 COD 容積負荷值的 S/N 會明顯的優於無處理電極的 S/N 值 (表 4-4、表 4-5)，顯示了經處理後電極對微生物的生長代謝有一定的正面影響，有助於利用 MFC 來處理廢水中的 COD，從變數分離模式預測最佳值來看，NH 電極的 MFC 最佳 COD 容積負荷為 $1.455 \text{ Kg} / \text{m}^3 / \text{Day}$ ，而無處理電極的 MFC 最佳 COD 容積負荷為 $0.786 \text{ Kg} / \text{m}^3 / \text{Day}$ ，NH 的 COD 容積負荷提升了 85.1%。

兩組實驗間因子變動造成影響的規律來看並沒有明顯的差異，兩組要達到三個因子三水準間表現最佳的 COD 容積負荷之條件都會在 LN、MC、HP 出現，代表兩組對廢(污)水的適應性是相近的，會有相似的表現，但是從兩組實驗三個因子的主效應來看 (圖 4-17、圖 4-18)，使用 NH 電極的 MFC 對氨氮跟磷酸鹽的濃度變化較敏感，在專注於提升 COD 容積負荷的狀況下，NH 的進流廢(污)水需要更注意氨氮與磷酸鹽的濃度，需要更小心這兩個因子對 MFC 的影響，而無處理電極的 MFC 雖然整體 COD 容積負荷不如於 NH 電極的 MFC，但是對氨氮跟磷酸鹽的變化有較大的耐受性，在處理氨氮跟磷酸鹽變化頻率較大的廢(污)水時，無處理的電極可能會有較佳的可靠度。

表 4- 4 NH 電極之因子實驗 COD 容積負荷值與轉換後之望大 S / N 值

Exp	COD 容積負荷 (Kg / m ³ / Day)	望大 S / N 值
1	0.351	-9.09
2	0.6	-4.44
3	0.33	-9.63
4	0.636	-3.93
5	0.062	-24.15
6	0.116	-18.71
7	0.146	-16.71
8	0.122	-18.27
9	0.171	-15.34

表 4-5 無處理電極之因子實驗 COD 容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值

Exp	COD 容積負荷 (Kg / m ³ / Day)	望大 S / N 值
1	0.557	-5.08
2	0.66	-3.61
3	0.105	-19.58
4	0.222	-13.07
5	0.07	-23.10
6	0.123	-18.20
7	0.149	-16.54
8	0.099	-20.09
9	0.12	-18.42

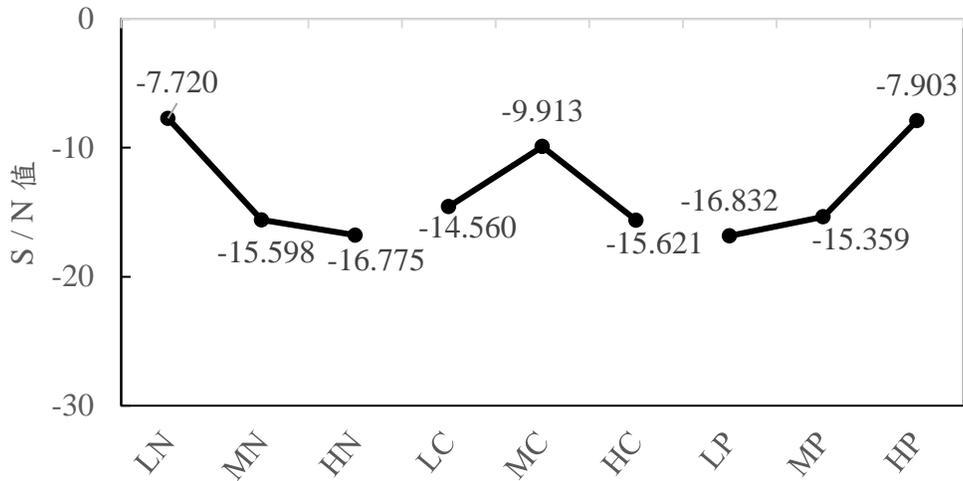


圖 4- 15 NH 電極之因子實驗 COD 容積負荷因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

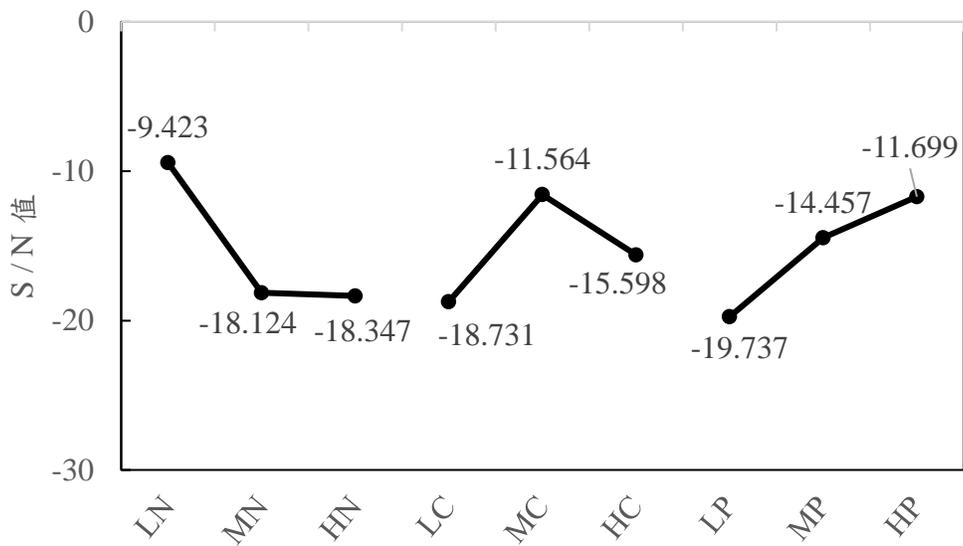


圖 4- 16 無處理電極之因子實驗 COD 容積負荷因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

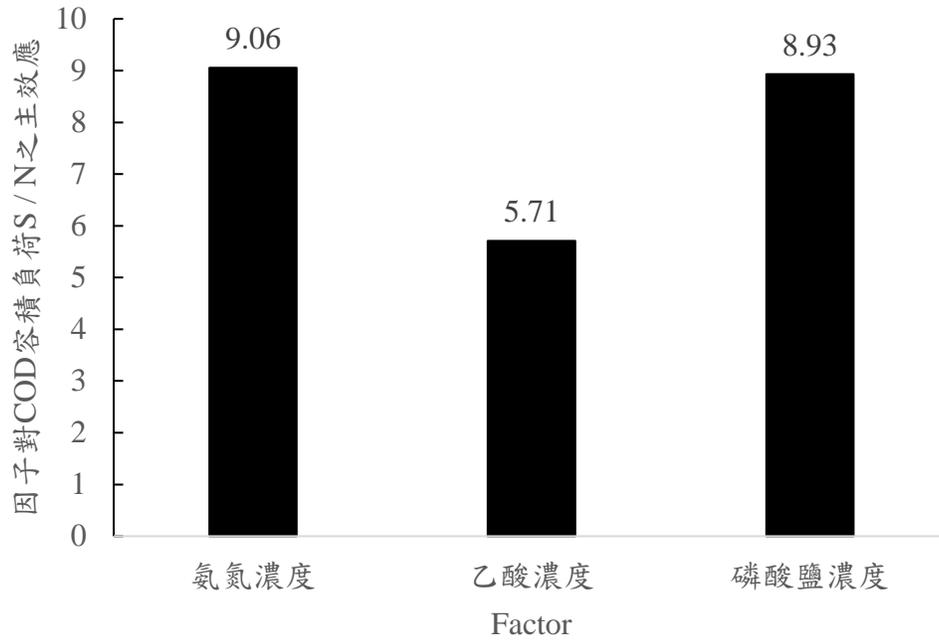


圖 4- 17 NH 電極之控制因子對 COD 容積負荷 S / N 值的主效應

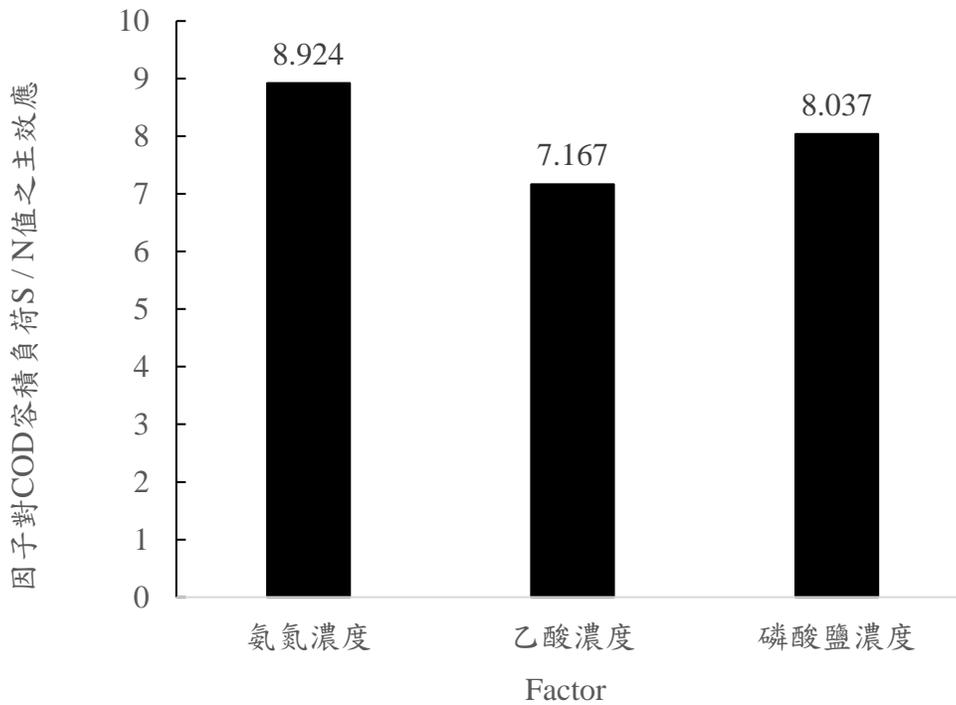


圖 4- 18 無處理電極之控制因子對 COD 容積負荷 S / N 值的主效應

4.5.2 氨氮容積負荷

氨氮容積負荷之意義與 COD 容積負荷類似，用於判斷一個處理過程去除氨氮的效率，這個數值越大代表處理的效率越高，對廢(污)水處理越有利，因此在做數據處理的時候，由氨氮數據進行計算(附錄 24~41)，容積負荷反應時間的計算方式為初始值到達平衡值的時間(若實驗進行 80 小時，於 24 小時氨氮濃度已不再降低，則取 24 小時計算氨氮容積負荷)，採用望大特性(Large the better)進行數據轉換(表 4-6、表 4-7)。

兩組的實驗數據(附錄 24~附錄 41)中都可以發現隨著初始氨氮濃度從 LN 100 mg-N/L 提升到 MN 300 mg-N/L，氨氮容積負荷有顯著的提升，而提升到 HN 700 mg-N/L，對氨氮容積負荷的影響不明顯(圖 4-19、圖 4-20)，若考量到同步注重 COD 容積負荷，建議將氨氮濃度維持在低於 300 mg-N/L 以下為宜，若要出流水 COD 濃度是一個重要的考量項目的話，則初始氨氮濃度應該要控制於 100 mg-N/L 的範圍左右，才能在這些目標需要同時達到的時候讓 MFC 有較佳的表現，另外可以發現，做為有機碳源的乙酸濃度對氨氮容積負荷影響非常微小(圖 4-21、圖 4-22)，顯示使用 MFC 去除氨氮時受有機物的干擾非常小，在有機物濃度變動頻率較大的廢水中，MFC 可穩定的達到固定的氨氮去除率。高濃度的磷酸鹽濃度對兩組 MFC 的氨氮負荷率都有顯著的負面的影響，要維持較高的氨氮容積負荷一定要降低進流廢(污)水的磷酸鹽濃度，從本次實驗中觀察到無處理電極的 MFC 受磷酸鹽濃度影響的主效應比 NH 電極的 MFC 更大，而變數分離模式預測中，在這三個控制因子三個水準變動下 NH 電極的 MFC 最佳的氨氮容積負荷值為 0.516 Kg-N/m³/Day，優於無處理電極 MFC 的 0.476 Kg-N/m³/Day，提升了約 8% 的效能，因此若注重 MFC 的氨氮容積負荷，應使用 NH 電極會有較佳的表現。

表 4- 6 NH 電極之因子實驗氮氣容積負荷值與轉換後之望大 S / N 值

Exp	氮氣容積負荷 (Kg-N / m ³ / Day)	望大 S / N 值
1	0.069	-23.22
2	0.02	-33.98
3	0.122	-18.27
4	0.181	-14.85
5	0.238	-12.47
6	0.402	-7.92
7	0.459	-6.76
8	0.574	-4.82
9	0.111	-19.09

表 4-7 無處理電極之因子實驗氮氮容積負荷值與轉換後之望大 S/N 值

Exp	氮氮容積負荷 (Kg-N / m ³ / Day)	望大 S / N 值
1	0.083	-21.62
2	0.032	-29.90
3	0.109	-19.25
4	0.15	-16.48
5	0.246	-12.18
6	0.402	-7.92
7	0.459	-6.76
8	0.576	-4.79
9	0.066	-23.61

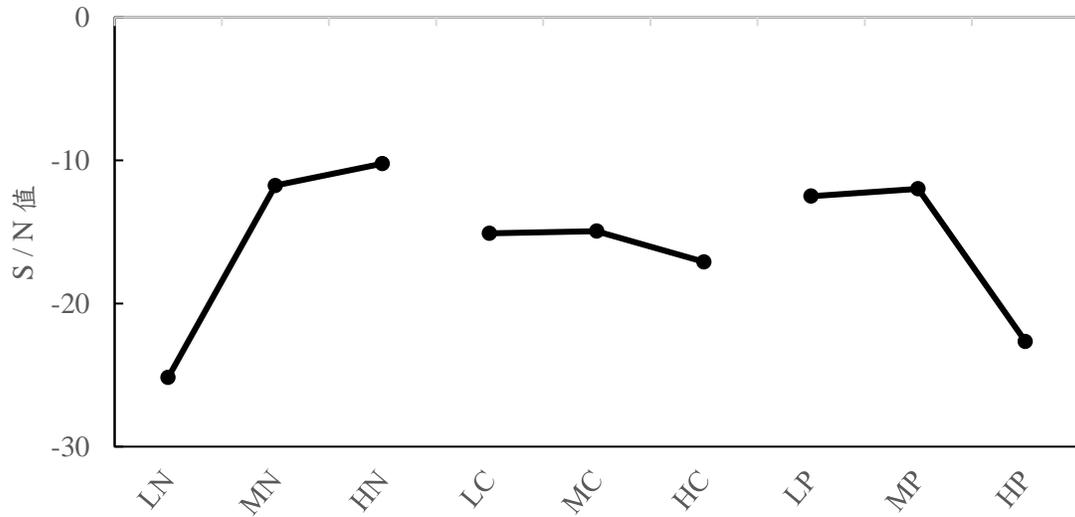


圖 4-19 NH 電極之因子實驗氨氮容積負荷因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

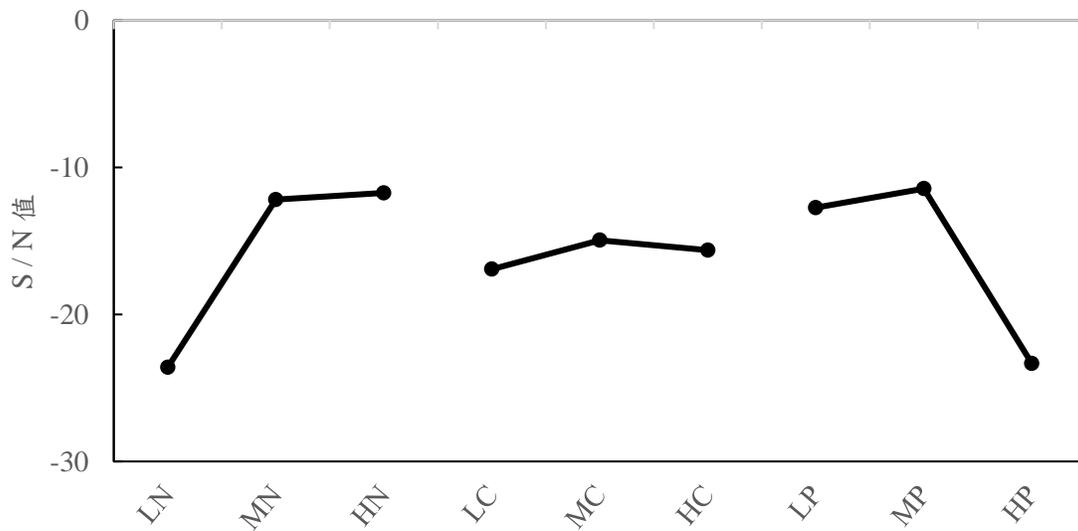


圖 4-20 無處理電極之因子實驗氨氮容積負荷因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

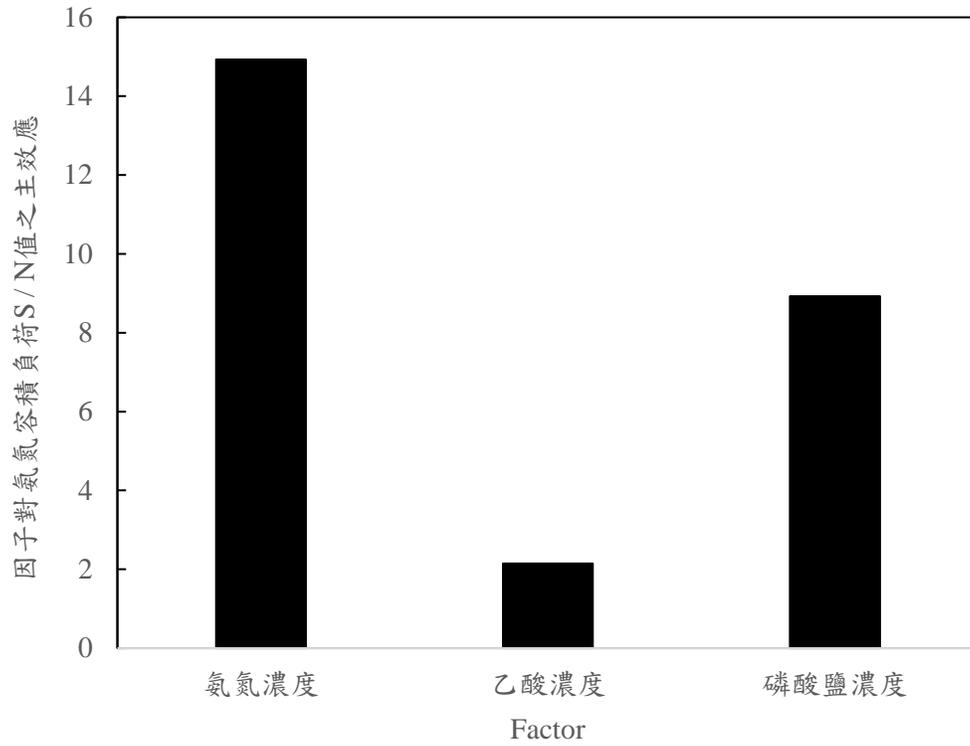


圖 4- 21 NH 電極之控制因子對氨氮容積負荷 S / N 值的主效應

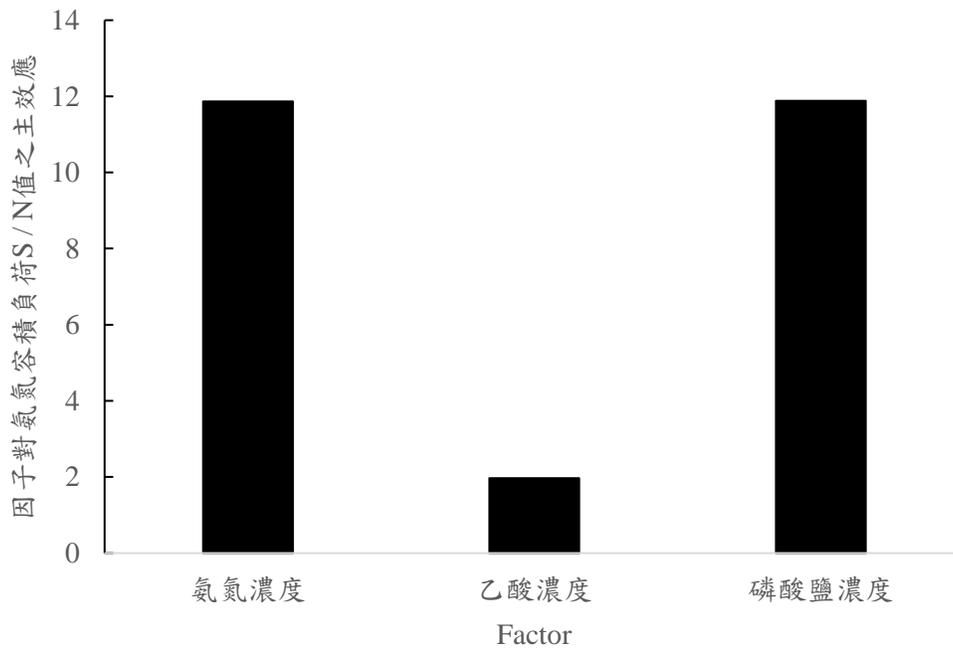


圖 4- 22 無處理電極之控制因子對氨氮容積負荷 S / N 值的主效應

4.5.3 功率密度 (Power Density)

功率密度是一個表示能源轉換裝置在同樣體積下可以提供多少能源輸出的指標，此數值越大越好，當空間受限時，功率密度越大的能源輸出裝置因為可以用較小的體積達到一樣的功率密度會越有可行性，因此本研究之功率密度數值換算採用望大特性 (Large the better)。

在不同電極的兩組實驗 (附錄 6~附錄 23) 中可以發現 (圖 4-23~圖 4-31)，NH 電極的 MFC 功率密度較未處理電極的 MFC 較佳 (表 4-8、表 4-9)，顯示表面處理增加微生物的黏附力對 MFC 的效能有顯著的影響。但 NH 電極的 MFC 要維持高的功率密度的話，在低氨氮濃度與高磷酸鹽濃度會有較好的電能輸出，對氨氮濃度跟磷酸鹽濃度的變動均較敏感。與之相比無處理電極的 MFC 對磷酸鹽濃度的變動不敏感，若考慮處理磷酸鹽濃度變動較大的廢(污)水，無處理電極的 MFC 會有較高的穩定性 (圖 4-34、圖 4-35)，而乙酸濃度出現了較異常的情況，兩組 MFC 在最低濃度與最高濃度的狀況均優於中間濃度，推測應是有不同的電活性微生物存在，一類型的微生物偏好高濃度有機物，一類型的微生物偏好低濃度的有機物，在中間濃度兩者都不佔優勢，因此在中間濃度下乙酸對功率密度反而有不良影響 (圖 4-32、圖 4-33)。在變數分離模式的預測值上，NH 電極的 MFC 功率密度預測值為 $321.37 \text{ mW} / \text{m}^2$ 高於未處理電極的 MFC 預測值 $127.79 \text{ mW} / \text{m}^2$ ，NH 電極的 MFC 功率密度效能有 151.5 % 的大幅提升，因此透過電極表面處理增加官能基、改變纖維表面紋理、降低電子轉移電阻，可以大幅提升 MFC 之效能。將無處理電極 MFC 之最佳化功率密度 $147.9 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與同樣 MFC 模組植種好氧污泥處理甲醇為碳源的合成廢水之功率密度 $7.44 \text{ mW} / \text{m}^2$ (張 *et al.*, 2015) 比較提升了 1888% 的性能 (表 4-10)。若考慮電極改質的影響也考慮進去，使用 NH 電極 MFC 之最佳化功率密度 $369.8 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與張 *et al.*, (2015) 功率密度比較則提升了 4870% 的效能。將本研究無處理電極功率密度 $147.9 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與 NH (硝酸-

高電流) 電極 MFC 功率密度 $369.8 \text{ mW} / \text{m}^2$ 比較發現僅有電極的影響下, NH 電極提升了 MFC 功率密度 150% 的效能。

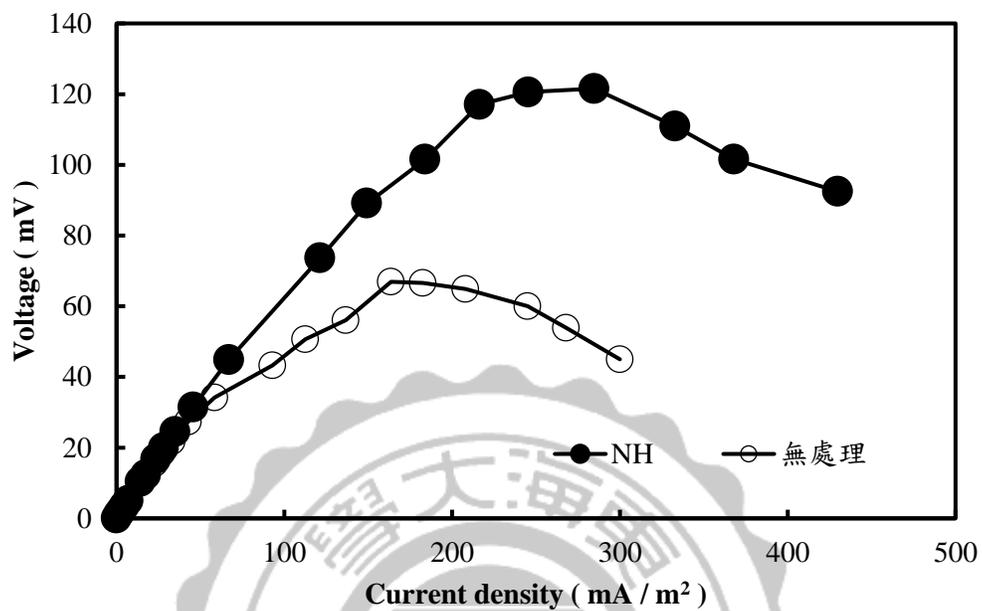


圖 4- 23 Exp 1 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 100 mg /L、乙酸濃度 1000 mg /L、磷酸鹽濃度 50 mM。

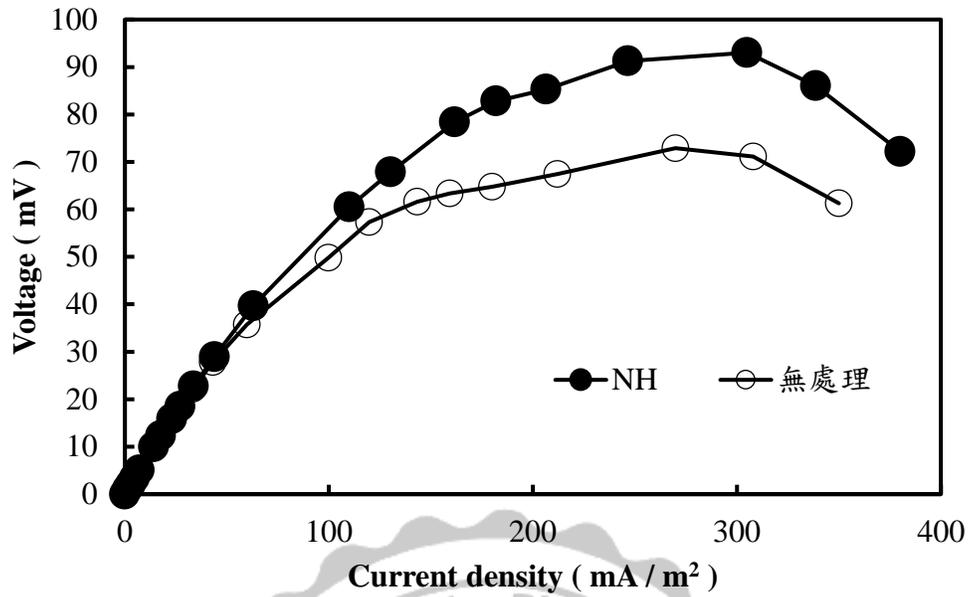


圖 4- 24 Exp 2 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 100 mg /L、乙酸濃度 1500 mg /L、磷酸鹽濃度 100 mM。

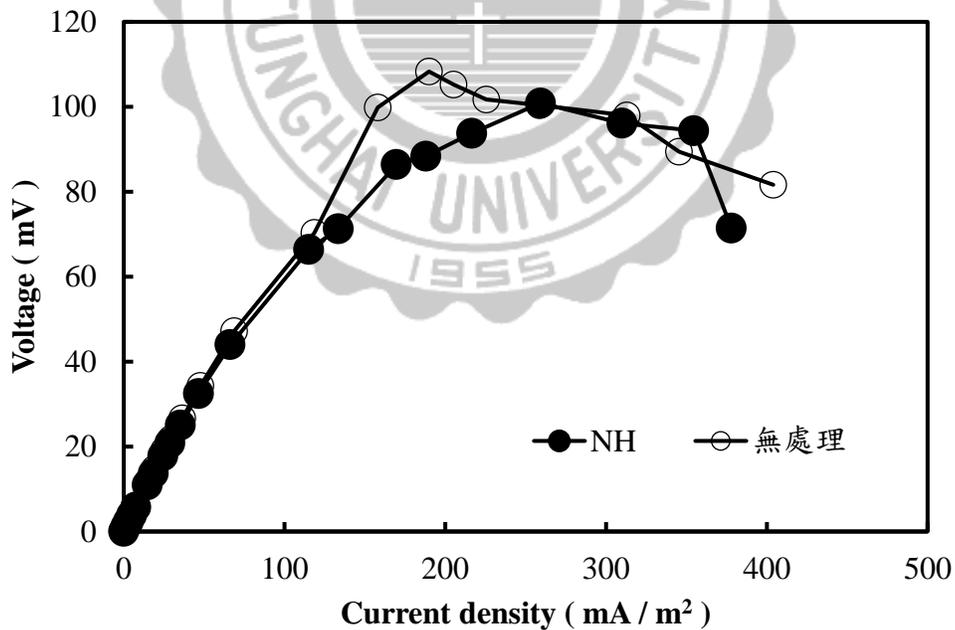


圖 4- 25 Exp 3 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 100 mg /L、乙酸濃度 500 mg /L、磷酸鹽濃度 20 mM。

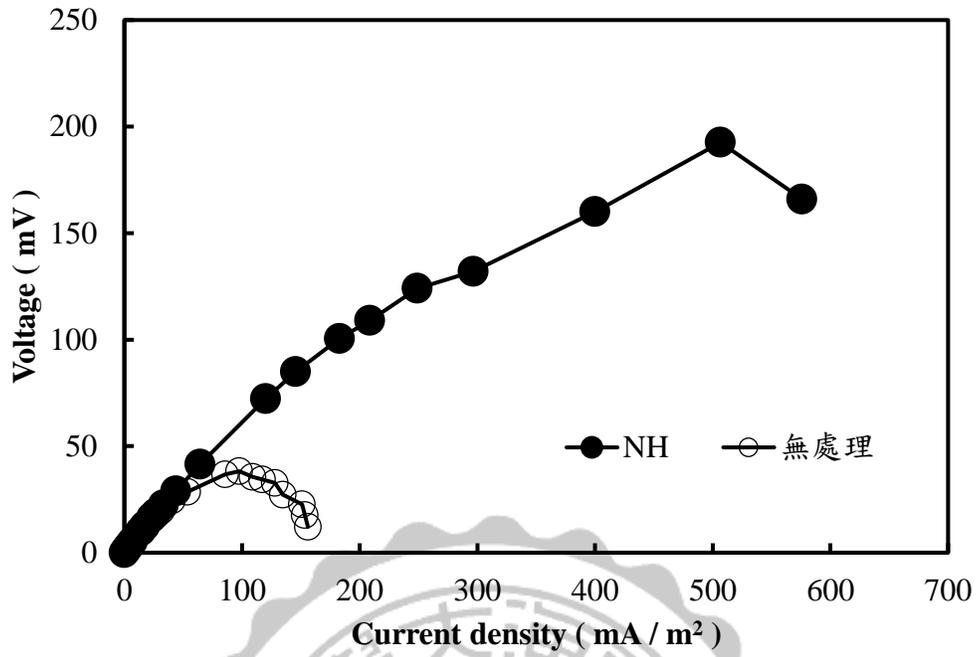


圖 4- 26 Exp 4 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氮氮濃度 300 mg /L、乙酸濃度 1000 mg /L、磷酸鹽濃度 100 mM。

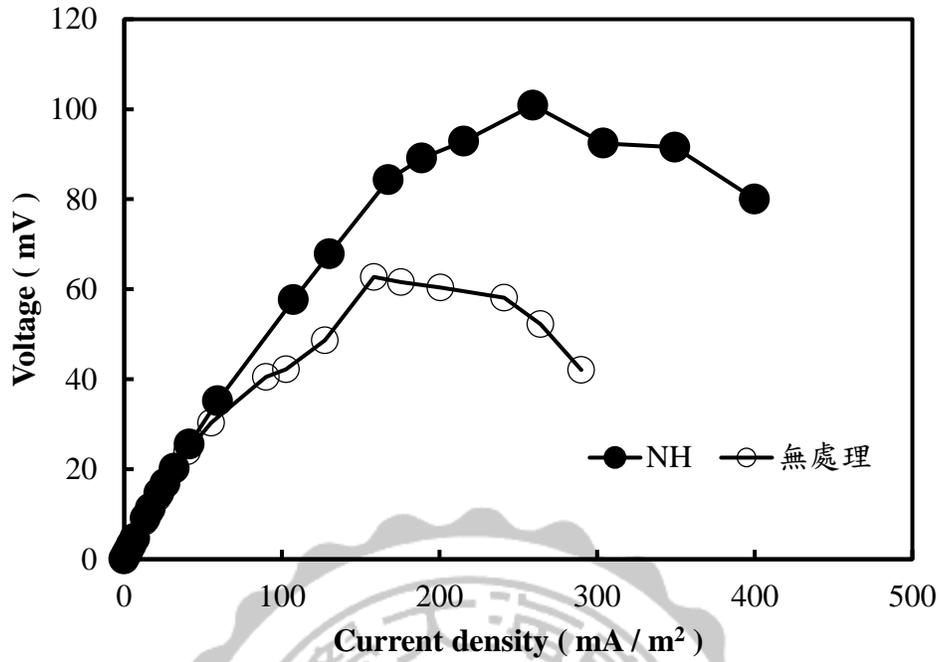


圖 4- 27 Exp 5 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氮氣濃度 300 mg /L、乙酸濃度 1500 mg /L、磷酸鹽濃度 20 mM。

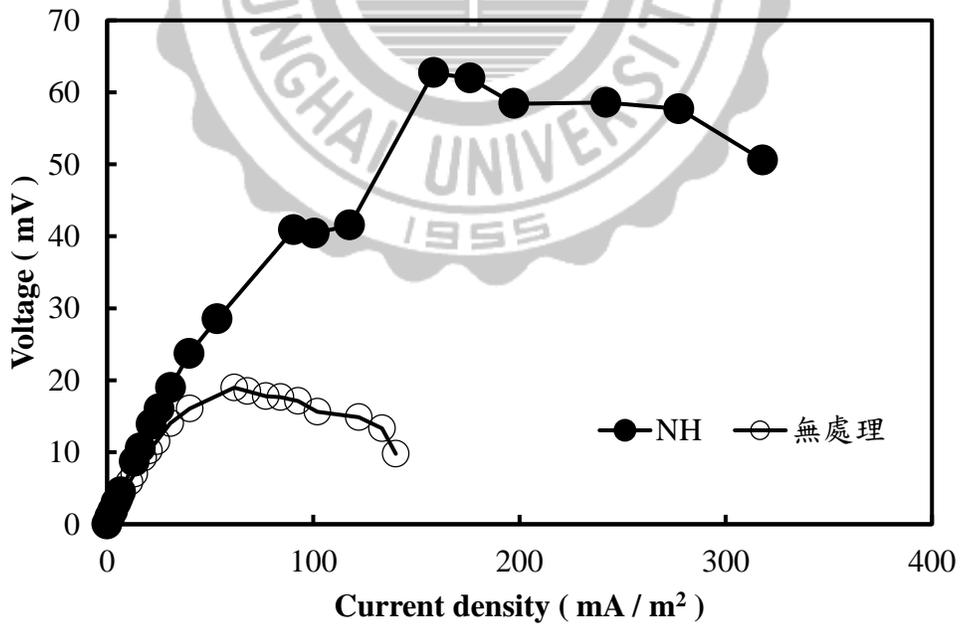


圖 4- 28 Exp 6 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氮氣濃度 300 mg /L、乙酸濃度 500 mg /L、磷酸鹽濃度 50 mM。

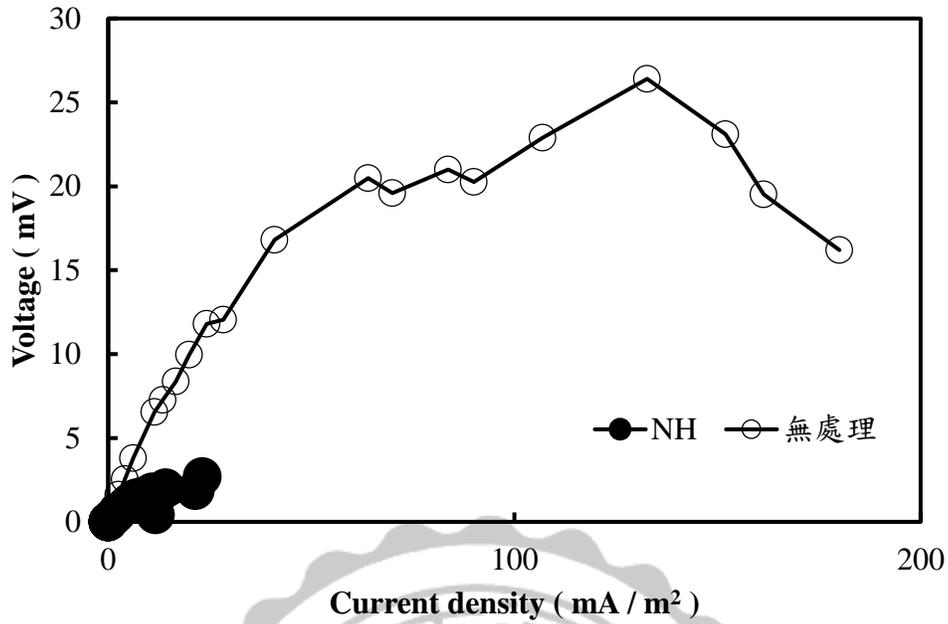


圖 4- 29 Exp 7 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 700 mg / L、乙酸濃度 1000 mg / L、磷酸鹽濃度 20 mM。

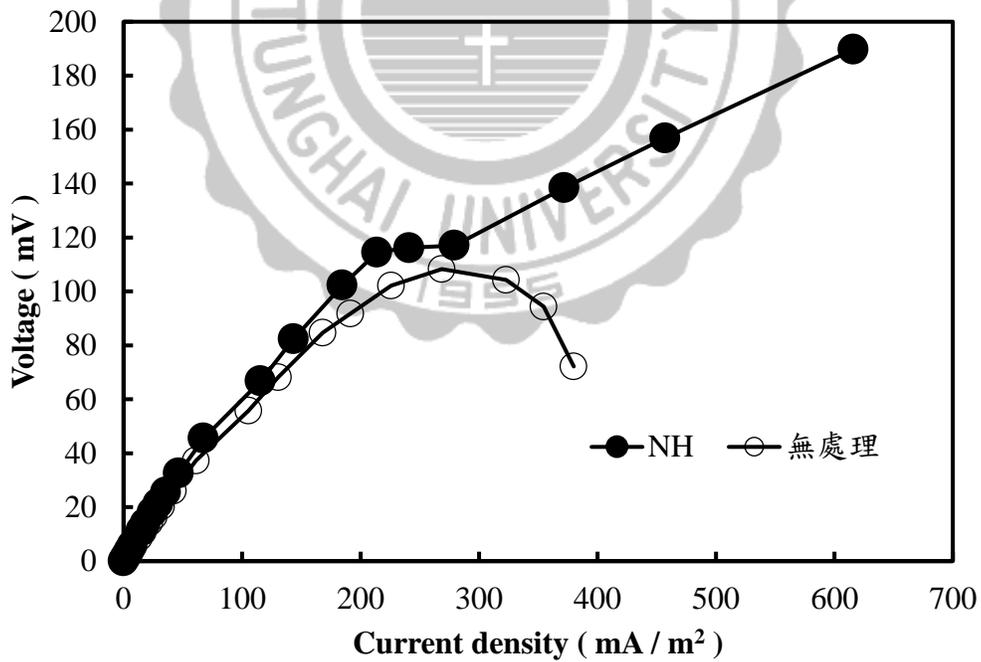


圖 4- 30 Exp 8 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 700 mg / L、乙酸濃度 1500 mg / L、磷酸鹽濃度 50 mM。

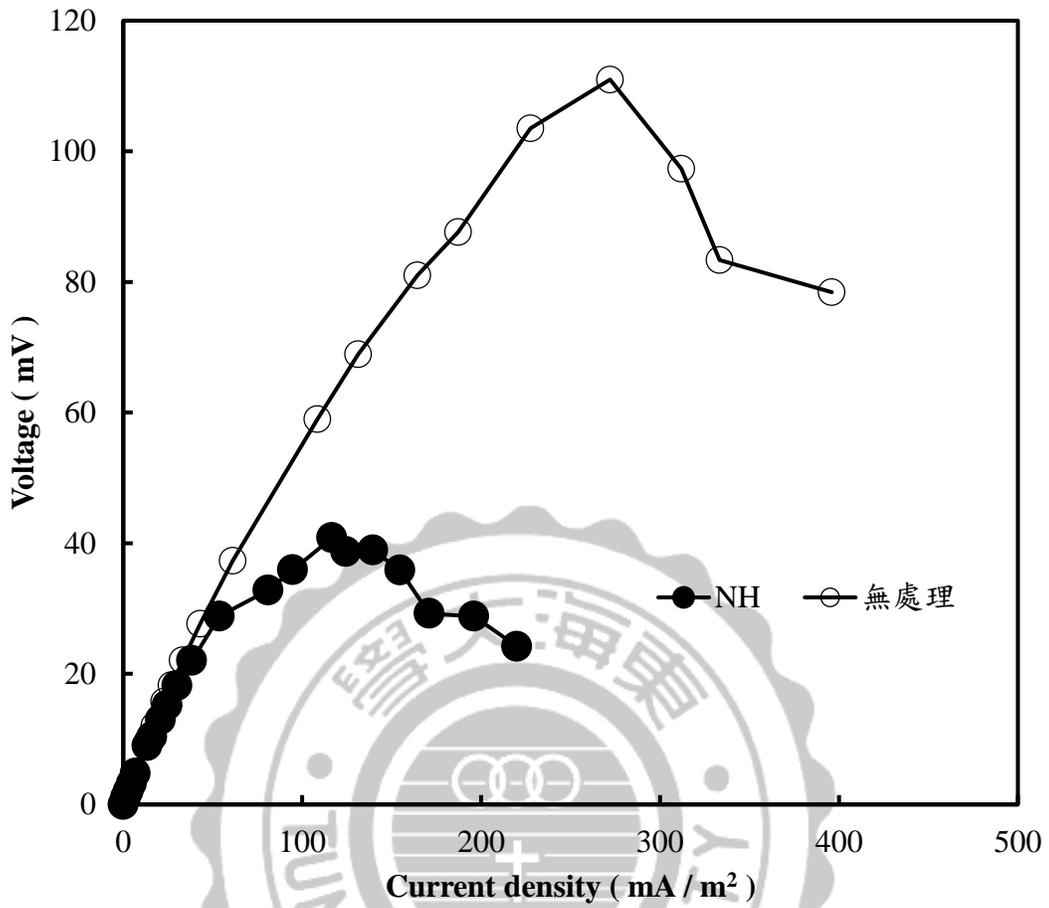


圖 4- 31 Exp 9 NH 與無處理電極之 Power Density Curve。氨氮濃度 700 mg / L、乙酸濃度 500 mg / L、磷酸鹽濃度 100 mM。

表 4- 8 NH 電極之因子實驗功率密度與轉換後之望大 S / N 值

Exp	功率密度 (mW / m ²)	望大 S / N 值
1	121.6	41.70
2	93.03	39.37
3	100.9	40.08
4	192.5	45.69
5	100.8	40.07
6	62.73	35.95
7	2.69	8.60
8	189.7	45.56
9	40.83	32.22

表 4-9 無處理電極之因子實驗功率密度與轉換後之望大 S/N 值

Exp	功率密度 (mW / m ²)	望大 S / N 值
1	66.91	36.51
2	72.9	37.25
3	108.3	40.69
4	38.22	31.65
5	62.73	35.95
6	18.97	25.56
7	26.4	28.43
8	108.27	40.69
9	111	40.91

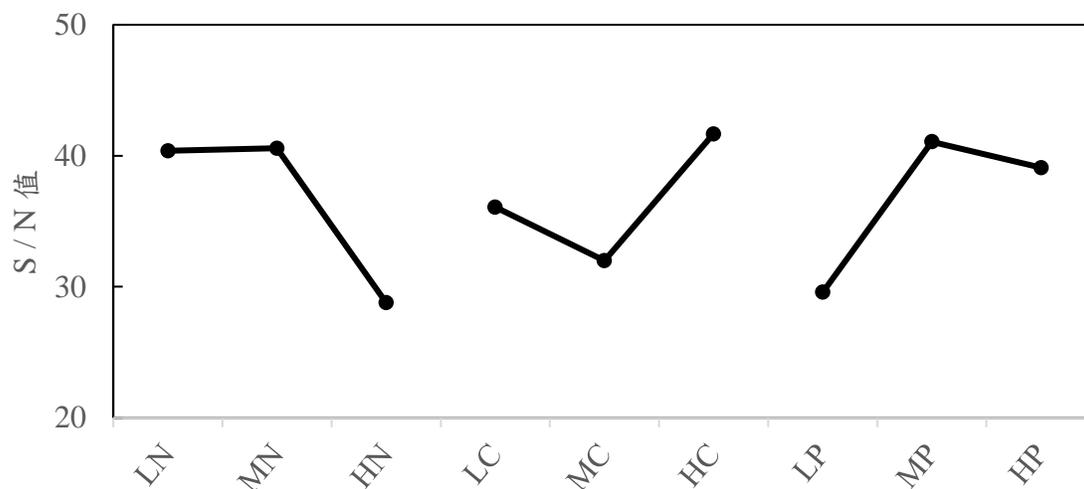


圖 4-32 NH 電極之因子實驗功率密度因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

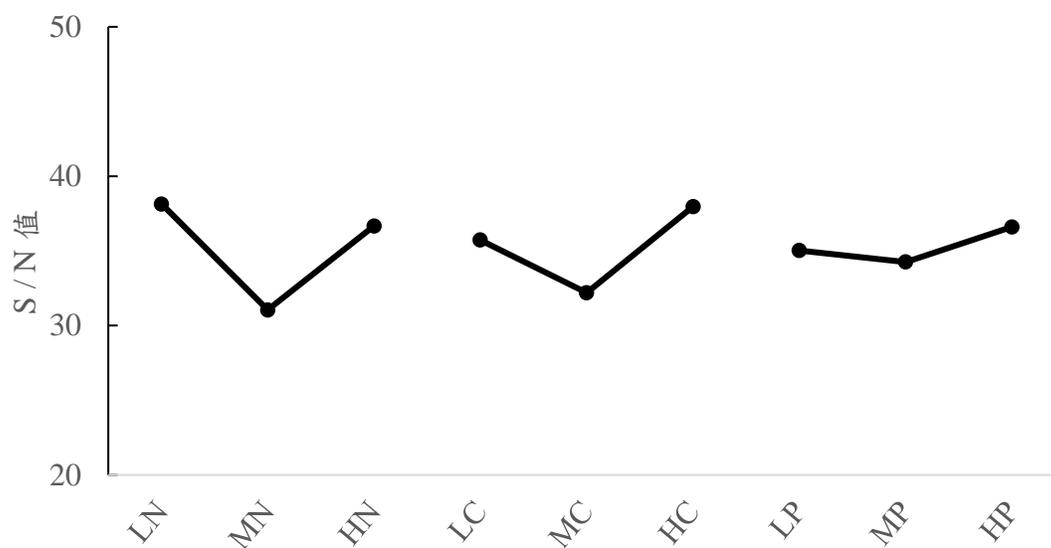


圖 4-33 無處理電極之因子實驗功率密度因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

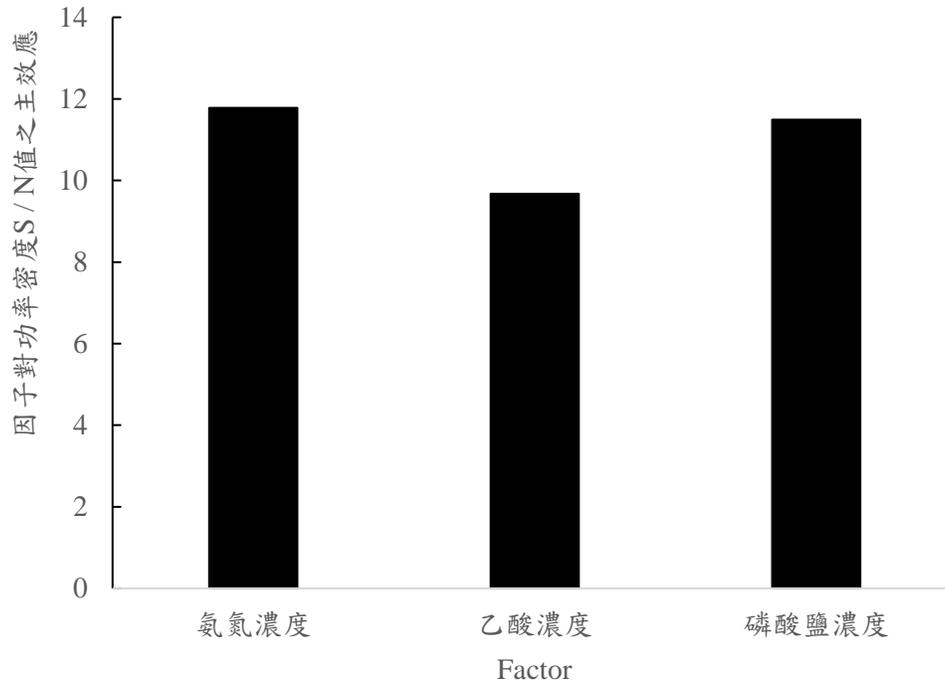


圖 4- 34 NH 電極之控制因子對功率密度 S / N 值的主效應

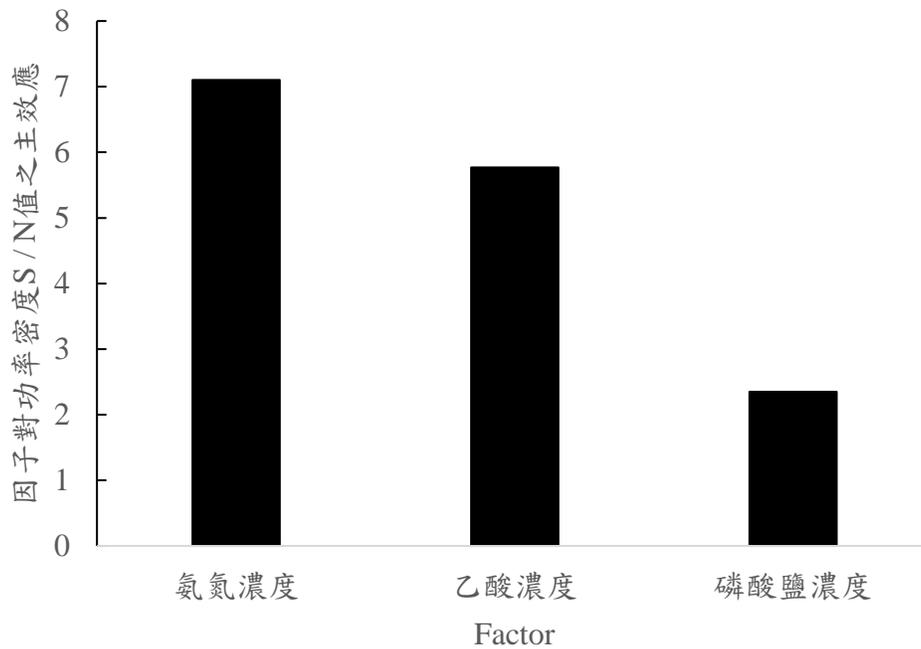


圖 4- 35 無處理電極之控制因子對功率密度 S / N 值的主效應

表 4- 10 本研究 MFC 功率密度與其他文獻比較

菌種	陽極	功率密度 mW/m ²	基質	文獻
混菌	硝酸/電化學氧化 石墨氈	369.8	乙酸	本研究
混菌	石墨氈	7.44	甲醇	張 <i>et al.</i> , 2015
混菌	石墨刷	1430	廢水	Li <i>et al.</i> , 2017
<i>E. coli</i>	石墨/PTFE	760	葡萄糖/ 酵母萃取 物	Logan <i>et al.</i> , 2007
<i>Shewanella loihica</i> PV-4	石墨氈/ PANI 奈米線	2300	乳酸	Zhang <i>et al.</i> , 2007
<i>Geobacter</i> <i>sulfurreducens</i>	石墨氈 /AQDS/PEI	480	乙酸	Zhao <i>et al.</i> , 2010
混菌	碳紙	600	廢水	Adachi <i>et al.</i> , 2008
<i>Proteus vulgaris</i>	碳奈米顆粒/碳布	705	thionin	Logan <i>et al.</i> , 2007
混菌	氨處理碳布	1970	廢水	Yuan <i>et al.</i> , 2009
混菌	電化學氧化碳布	939	廢水	Cheng <i>et al.</i> , 2007
混菌	碳氈/PAOA	23.8	乙酸	Liu <i>et al.</i> , 2014
混菌	碳氈/PANI	27.4	乙酸	Li <i>et al.</i> , 2011

註：PTFE：Polytetrafluoroethylene、PANI：Polyaniline、AQDS：Anthraquinone-2,6-disulfonate、PEI：Polyetherimide、PAOA：poly (aniline-co-o-aminophenol)。

4.5.4 庫倫效率 (Coulomb efficiency)

庫倫效率這個指標代表一個能源轉換裝置的轉換效率，顯示運轉過程中使用掉的化學能，有多少會轉換為可用的能源為我們所使用，因此庫倫效率越大越好，後續數據處理使用望大特性(Large the better)。

在兩種電極的 9 組實驗中(表 4-11、表 4-12)，庫倫效率都不高，皆不超過 30%，可能的原因是在 MFC 中除了電活性細菌之外存在其他不具電活性的細菌利用掉了有機物，導致電子不由電極所接收，或者在這三個控制因子的三個水準之間，造成了不同電活性細菌的消長，導致使用電子介質傳遞電子的電活性細菌優於其他兩種傳遞電子機制的電活性細菌，已知使用電子介質傳遞機制的電活性細菌有相當大的胞外能量損失，造成有機物中大部分的能量都被消耗在傳遞電子的過程中，而這也間接導致 COD 容積負荷最大的因子水準與功率密度最大的因子水準不吻合。

在乙酸濃度這個控制因子不同水準的影響(圖 4-36、圖 4-37)中可以發現與功率密度一致的情況，在低濃度與高濃度的狀況下庫倫效率會高於中間濃度，提供了更充分的證明，在 MFC 中存在着起碼兩種類型的電活性細菌，其中一種偏愛低有機物濃度，而另一種偏愛高濃度有機物，在中間濃度下兩種電活性細菌都不佔優勢。與功率密度的因子響應觀察到的一致，NH 電極的 MFC 對磷酸鹽濃度比無改質電極的 MFC 敏感，而在低磷酸鹽濃度下表現較優異(圖 4-32、圖 4-33)。

表 4- 11 NH 電極之因子實驗庫倫效率與轉換後之望大 S / N 值

Exp	庫倫效率	望大 S / N 值
1	4.53	13.12
2	2.85	9.10
3	3.97	11.98
4	1.79	5.06
5	24.89	27.92
6	10.72	20.60
7	8.43	18.52
8	12.63	22.03
9	3.79	11.57

表 4- 12 無處理電極之因子實驗庫倫效率與轉換後之望大 S / N 值

Exp	庫倫效率	望大 S / N 值
1	2.64	8.43
2	2.19	6.81
3	20.43	26.21
4	5.05	14.07
5	12.85	22.18
6	6.58	16.36
7	5.25	14.40
8	14.52	23.24
9	9.67	19.71

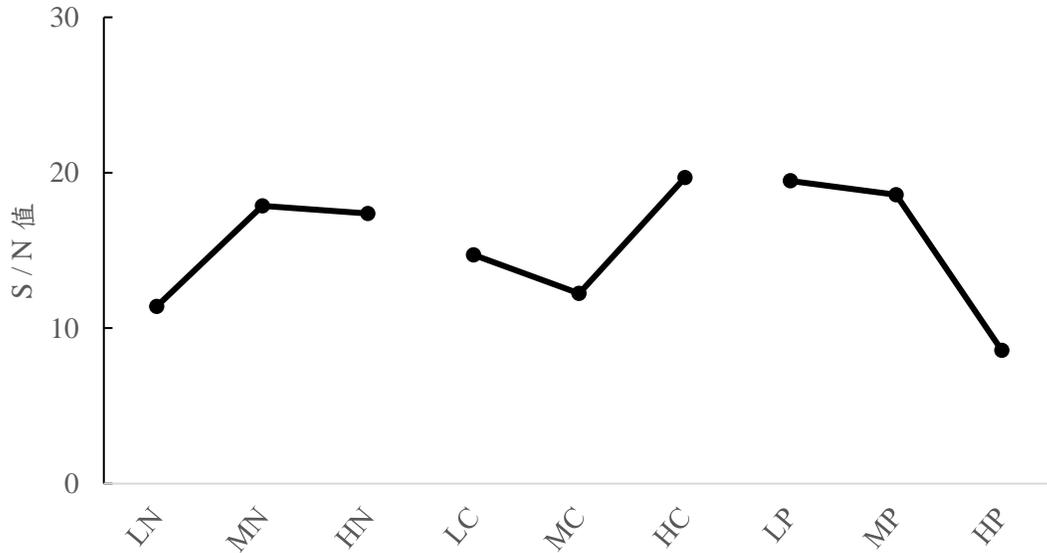


圖 4-36 NH 電極之因子實驗庫倫效率因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

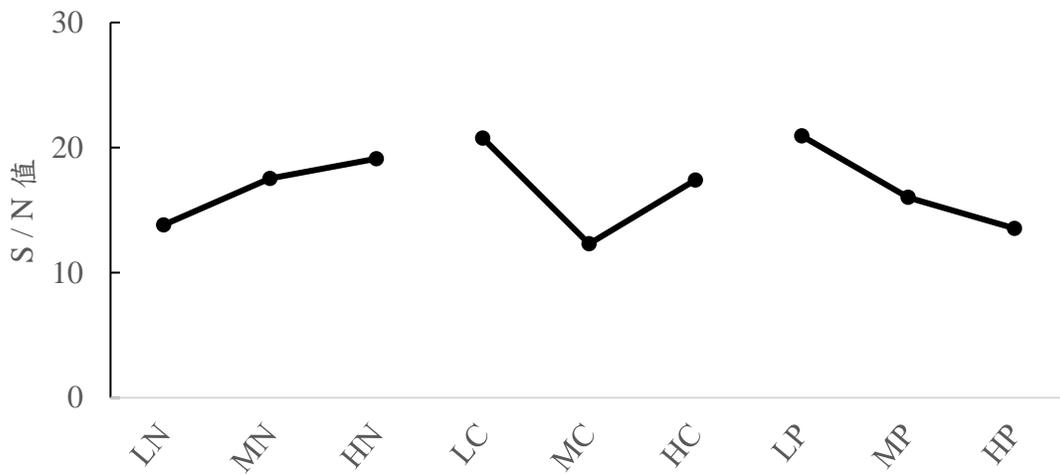


圖 4-37 無處理電極之因子實驗庫倫效率因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

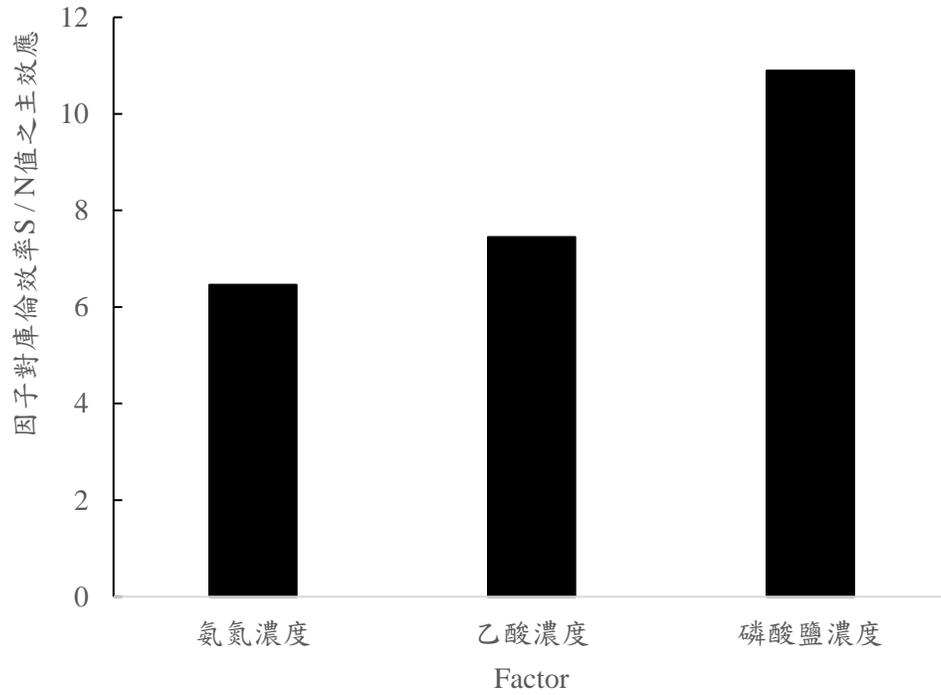


圖 4-38 NH 電極之控制因子對庫倫效率 S / N 值的主效應

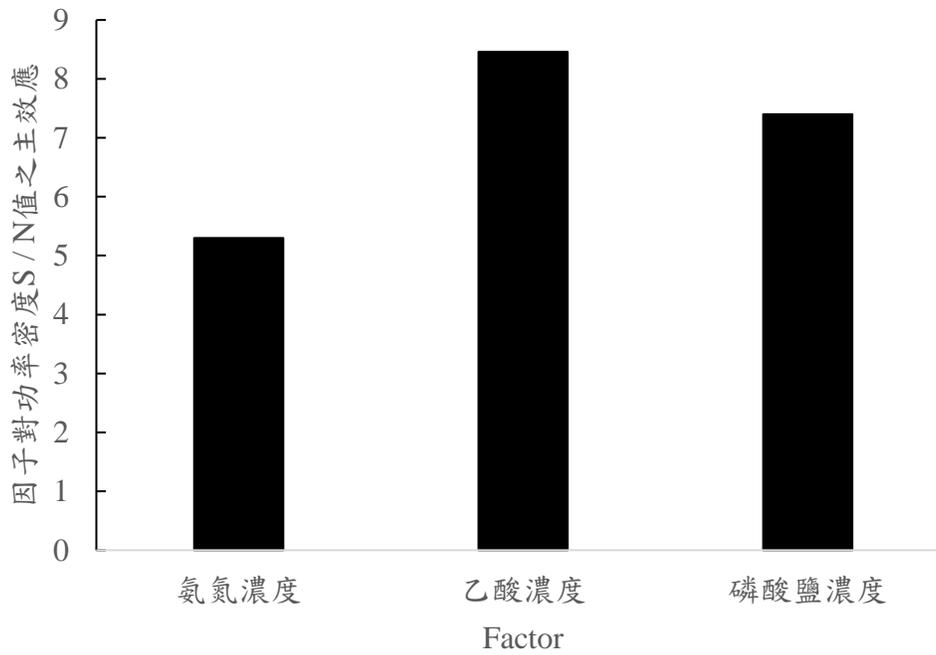


圖 4-39 無處理電極之控制因子對庫倫效率 S / N 值的主效應

4.5.5 出流水 COD 濃度

出流水 COD 濃度是一個廢(污)水處理系統將水質提升的指標，越低的出流水 COD 濃度代表越少的後續處理步驟，減少設置後續處理單元的設備成本與操作成本，因為更容易符合放流水標準，所以此數值越低越好，後續數據處理使用望小特性(Small the better)。

從兩組實驗(附錄 42、附錄 43)的因子響應圖中(圖 4-40、圖 4-41)發現，氨氮初始濃度對出流水 COD 有顯著的影響，要獲得較佳的出流水品質，氨氮的初始濃度應該要低於 100 mg-N/L，而兩組也都有顯示出磷酸鹽濃度的顯著影響，特別是 NH 電極的 MFC，在高磷酸鹽濃度下會有較佳的表現，透過變數分離模式，NH 電極 MFC 的最佳出流水 COD 濃度預測值為 4.16 mg/L，而無處理電極的最佳預測值為 44.72 mg/L，NH 電極的 MFC 顯然較佔優勢，但若要處理有機物變動頻率較大的廢(污)水，無處理電極的 MFC 顯現了較佳的適應性，在乙酸濃度的變動下，對出流水 COD 濃度的數值不造成影響，用無處理電極處理有機物濃度變動較大的廢(污)水較可靠。

在台灣由行政院環保署公告的現行放流水標準(表 2-1)，COD 項目的標準是 150 mg/L，從兩不同電極組別共 18 組的實驗數據(表 4-13、表 4-14)中發現，已經有 8 組低於放流水標準，顯示在 COD 這個項目上，MFC 確實有能力將其處理到可放流水準，而 NH 電極的 MFC 佔 5 組，無處理電極的 MFC 僅有 3 組，顯示電極處理後對 MFC 出流水 COD 有正面的影響。

表 4- 13 NH 電極之因子實驗出流水 COD 濃度與轉換後之望小 S / N 值

Exp	出流水 COD 濃度 (mg / L)	望小 S / N 值
1	49.3	-33.86
2	26.41	-28.44
3	45.3	-33.12
4	43.3	-32.73
5	1316.9	-62.39
6	370.37	-51.37
7	626.5	-55.94
8	1104.6	-60.86
9	20.95	-26.42

表 4- 14 無處理電極之因子實驗出流水 COD 濃度與轉換後之望小 S / N 值

Exp	出流水 COD 濃度 (mg / L)	望小 S / N 值
1	57.2	-35.15
2	45.3	-33.12
3	340.4	-50.64
4	615.75	-55.79
5	1292.2	-62.23
6	358.02	-51.08
7	620.3	-55.85
8	1174.7	-61.40
9	172.9	-44.76

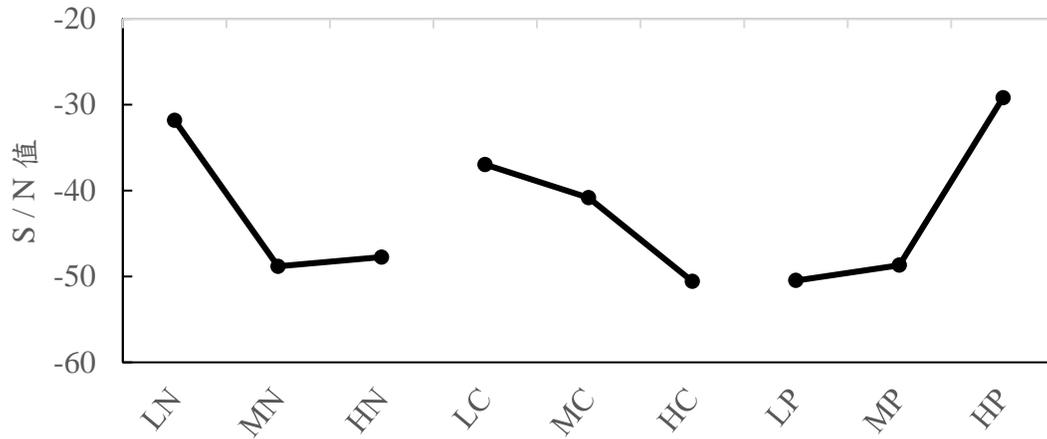


圖 4-40 NH 電極之因子實驗出流水 COD 因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100 mM。

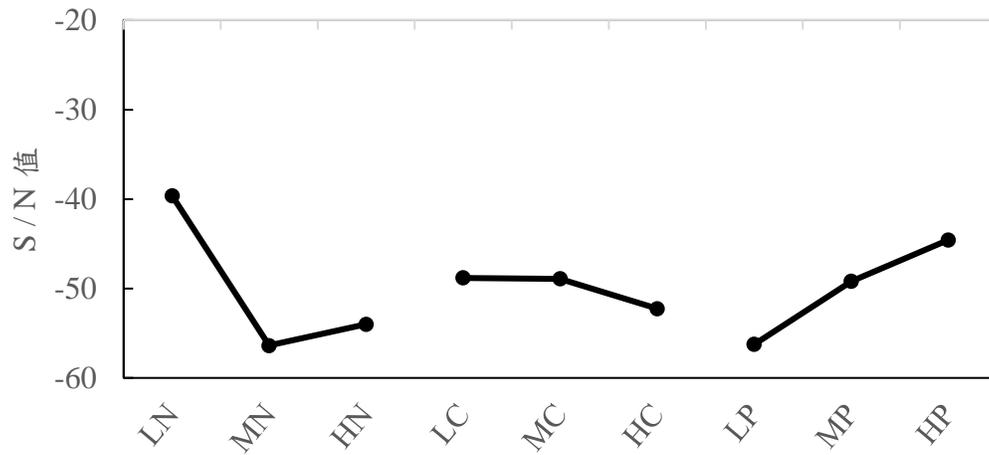


圖 4-41 無處理電極之因子實驗出流水 COD 因子響應圖。LN：氨氮濃度 100 mg / L、MN：氨氮濃度 300 mg / L、HN：氨氮濃度：700 mg / L、LC：乙酸濃度 500 mg / L、MC：乙酸濃度 1000 mg / L、HC：乙酸濃度 1500 mg / L、LP：磷酸鹽濃度 20 mM、MP：磷酸鹽濃度 50 mM、HP：磷酸鹽濃度 100

mM。

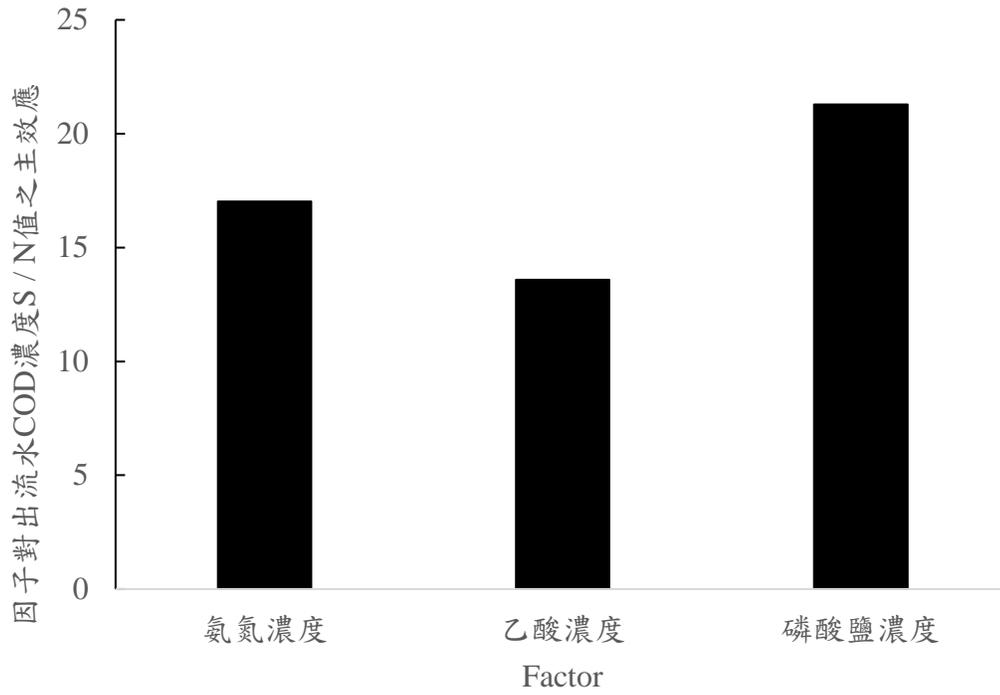


圖 4-42 NH 電極之控制因子對出流水 COD 濃度 S/N 值的主效應

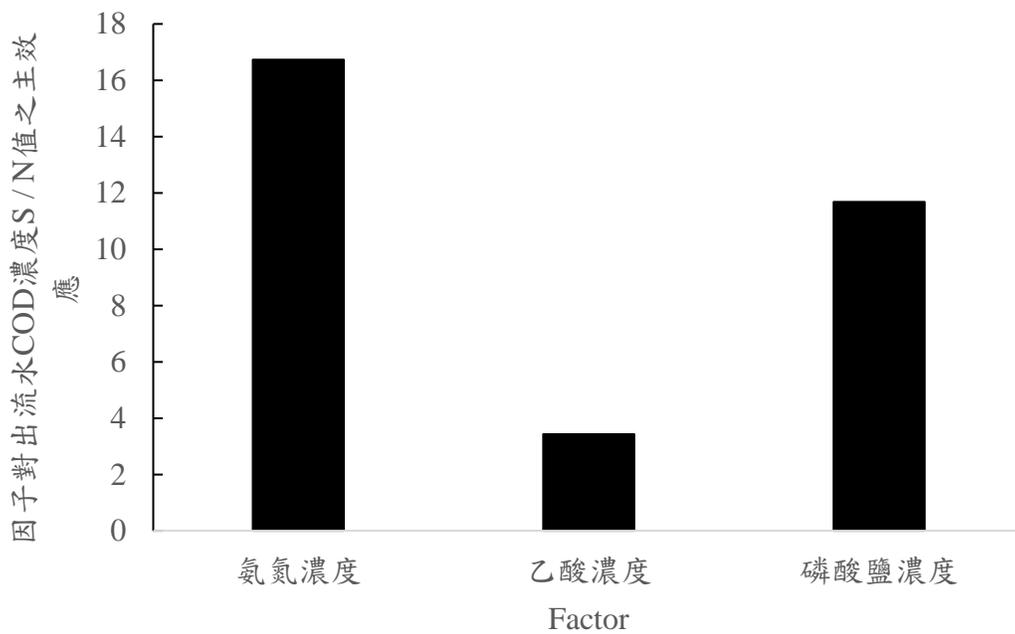


圖 4-43 無處理電極之控制因子對出流水 COD 濃度 S/N 值的主效應

4.5.6 驗證實驗

為了測試因子實驗結果與變數分離模式的可靠性，在 NH 電極的 MFC 中選擇了模式預測最大功率密度的氨氮濃度 300 mg-N/L、乙酸濃度 1500 mg/L、磷酸鹽濃度 50 mM 控制因子水準與預測最佳出流水 COD 濃度的氨氮濃度 100 mg-N/L、乙酸濃度 500 mg/L、磷酸鹽濃度 100 mM 控制因子水準進行驗證，而在無處理電極 MFC 中一樣選擇模式預測最大功率密度的氨氮濃度 100 mg-N/L、乙酸濃度 1500 mg/L、磷酸鹽濃度 100 mM 控制因子水準與預測最佳出流水 COD 濃度的氨氮濃度 100 mg-N/L、乙酸濃度 500 mg/L、磷酸鹽濃度 100 mM 控制因子水準進行實驗並驗證功率密度 (圖 4-44) 與出流水 COD 濃度。

將驗證實驗的數值 (附錄 44~附錄 51) 與分離變數模式的預測值透過相對差異百分比處理進行比較 (表 4-15)，結果發現有三組實驗的相對差異百分比落在約 15% 左右，除了 NH 電極 MFC 的出流水 COD 濃度出現了高達 153.7% 的差異，推測會造成這麼明顯的差異原因應是 COD 的組成複雜，有些微生物會分泌些有助於其生長或適應環境的有機成分，特別是在 MFC 中若存在以電子介質傳遞電子的微生物，分泌的溶解性有機電子介質，這些成分在水中不會被微生物分解，而這些成分的存在造成了 COD 數值無法到達預測值，所以應該這麼解釋，模式的預測值是該狀況下達到該目標的潛力，其他可能的因素無法在模式值中考量到。

而其他三組實驗的相對差異百分比落在約 15%，這個預測模式的結果勉強可以接受。為了探討造成這個程度的差異的原因，考量控制因子之間的交互作用，可以發現三個控制因子在三個水準之間變動的時候有明顯的強交互作用 (圖 4-45~圖 4-54)，但預測結果還算可以接受，因此檢視此階段實驗使用的 L_9 直交表之交絡情形 (表 4-16)，發現雖然實驗中各因子間都有存在強交互作用，但高影響力的低次交互作用大部分都被分散到未出現的 77 個欄位中 (4 個控制因子各 3 水準的全因子實驗為 $3^4 = 81$, $81 - 4 = 77$)，僅有 A×B 之

低次交互作用會影響排入 C 與 D 之控制因子，而本次實驗中只探討 3 個因子，D 這一欄並沒有排入控制因子，因此 A×B 之交互作用有部分會與 C 這一欄的控制因子之主效應交絡，所以造成了這個程度的預測誤差。

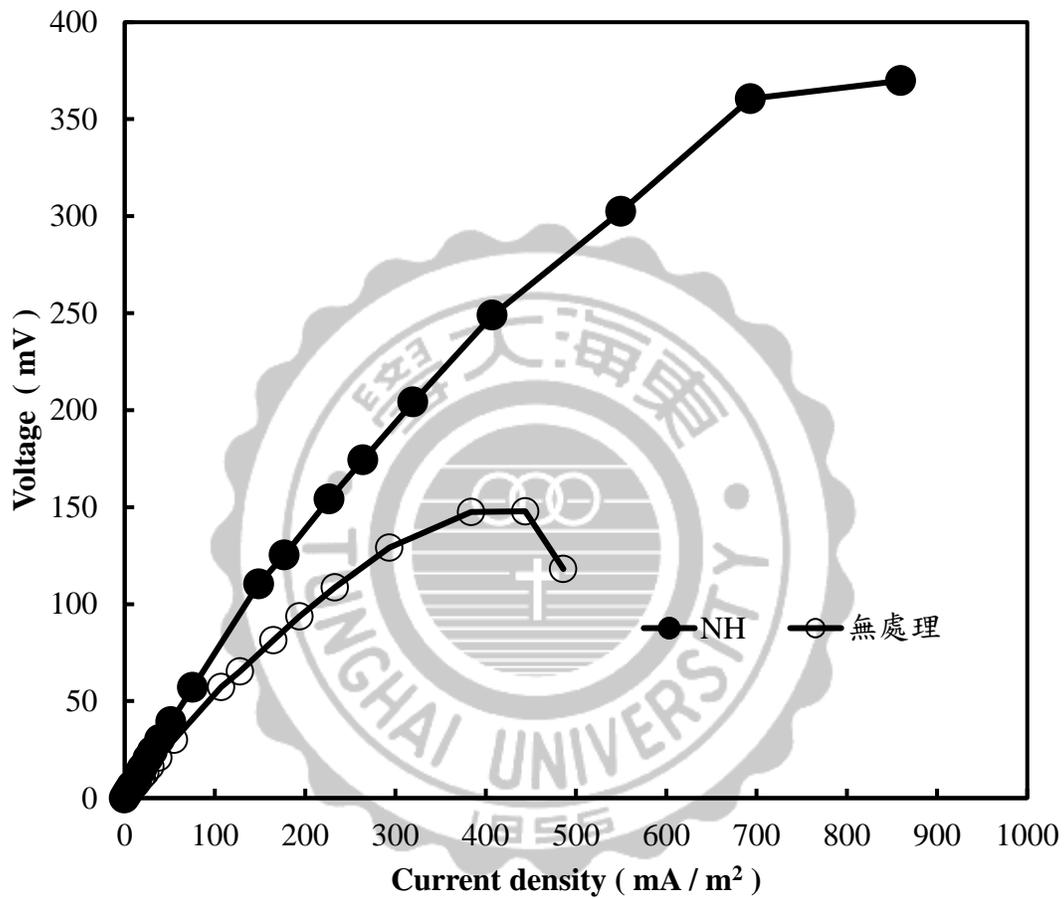


圖 4-44 確認實驗中兩組最佳功率密度實驗之功率密度曲線

表 4- 15 模式預測值與驗證實驗數值之相對差異百分比

組別	模式預測值	驗證實驗數值	相對差異百分比
NH 電極 MFC 最佳功率密度	321.37 mW / m ²	369.8 mW / m ²	14 %
NH 電極 MFC 最佳出流水 COD 濃度	4.16 mg / L	31.8 mg / L	153.7 %
無處理電極 MFC 最佳功率密度	127.79 mW / m ²	147.9 mW / m ²	14.59 %
無處理電極 MFC 最佳出流水 COD 濃度	44.72 mg / L	52.3 mg / L	15.63 %

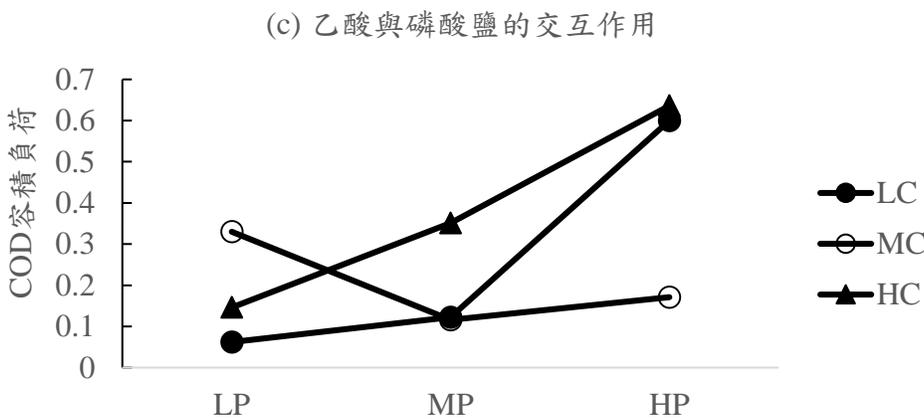
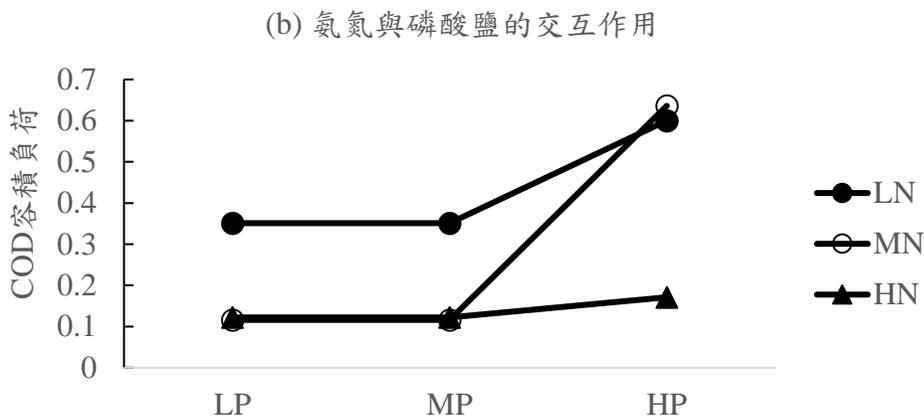
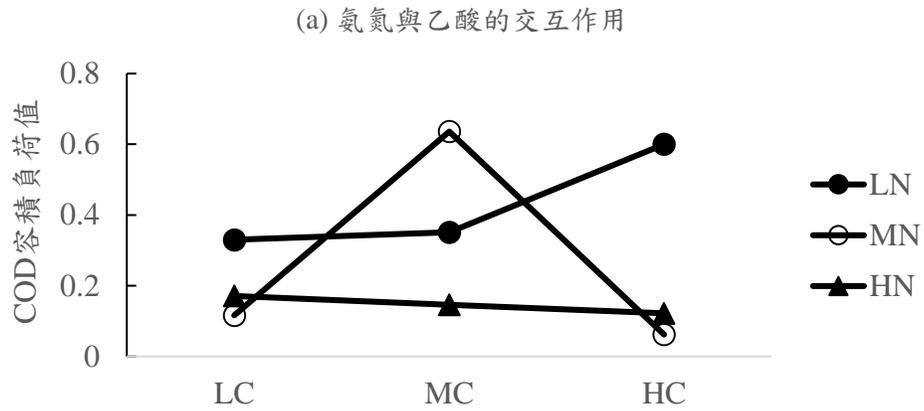
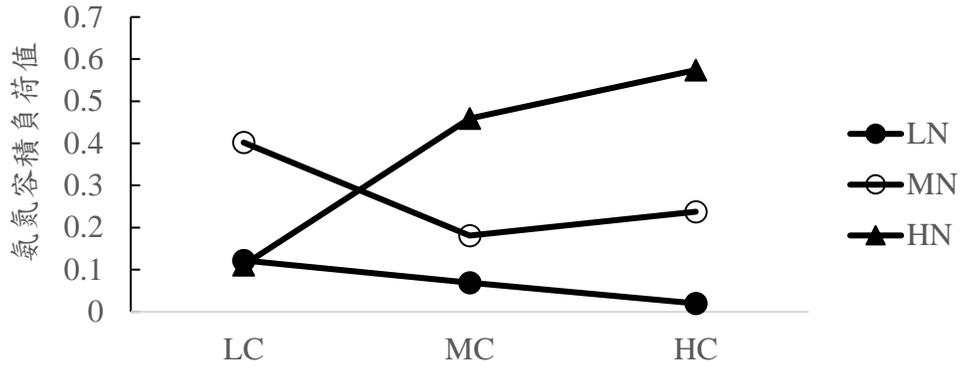
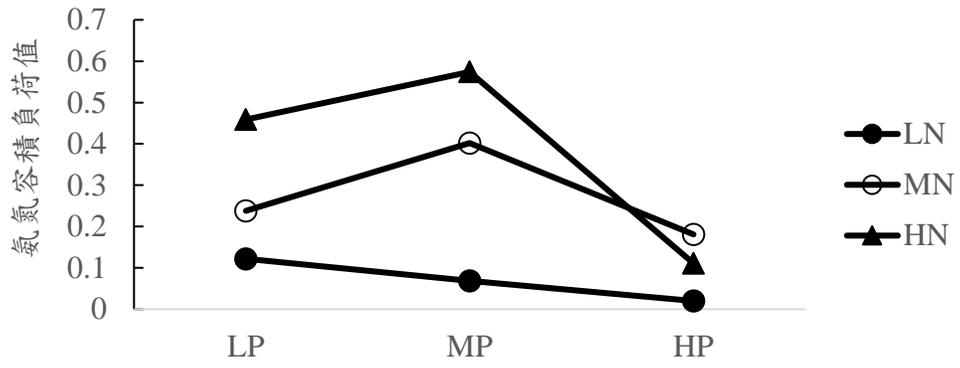


圖 4-45 主要影響因子 (乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度) 對 NH 電極 MFC 的 COD 容積負荷相關交互作用

(a) 氨氮與乙酸的交互作用



(b) 氨氮與磷酸鹽的交互作用



(c) 乙酸與磷酸鹽的交互作用

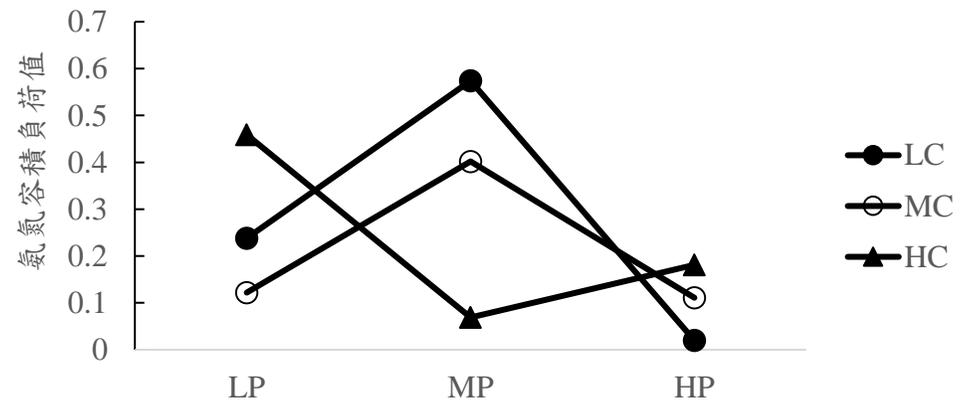
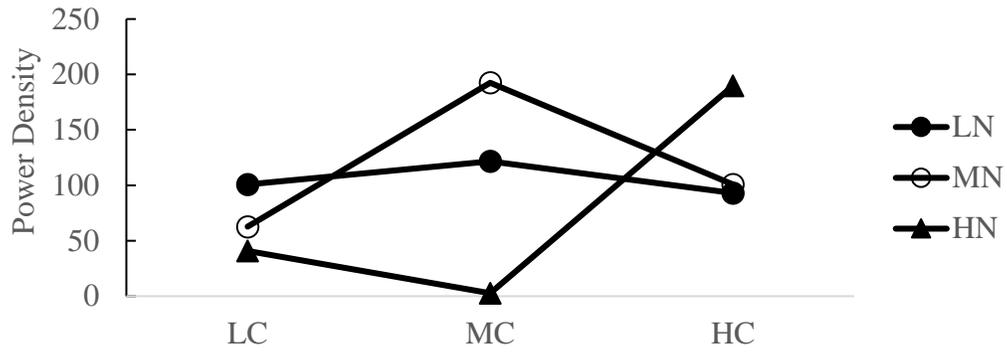
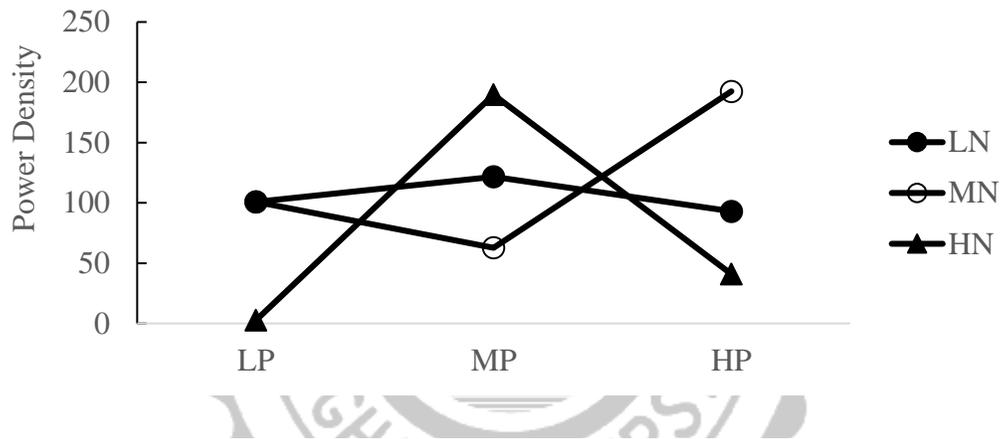


圖 4-46 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的氨氮容積負荷相關交互作用

(a) 氨氮與乙酸的交互作用



(b) 氨氮與磷酸鹽的交互作用



(c) 乙酸與磷酸鹽的交互作用

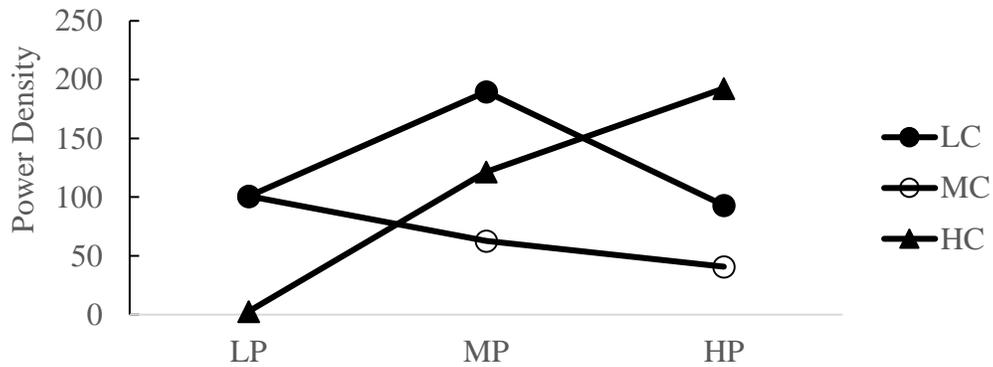
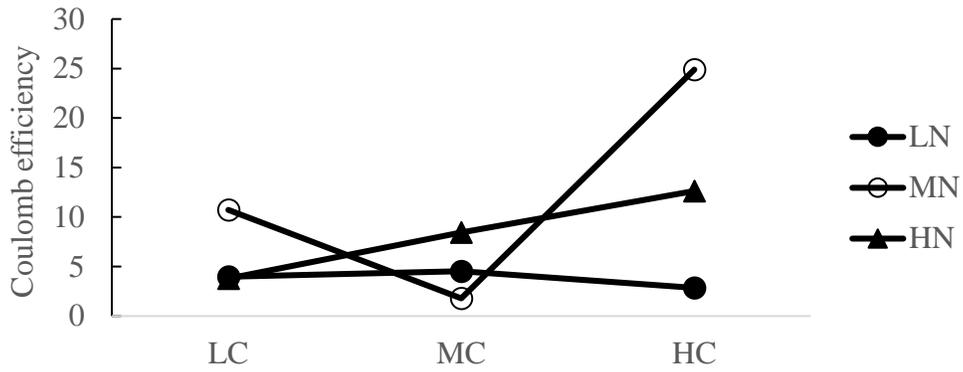
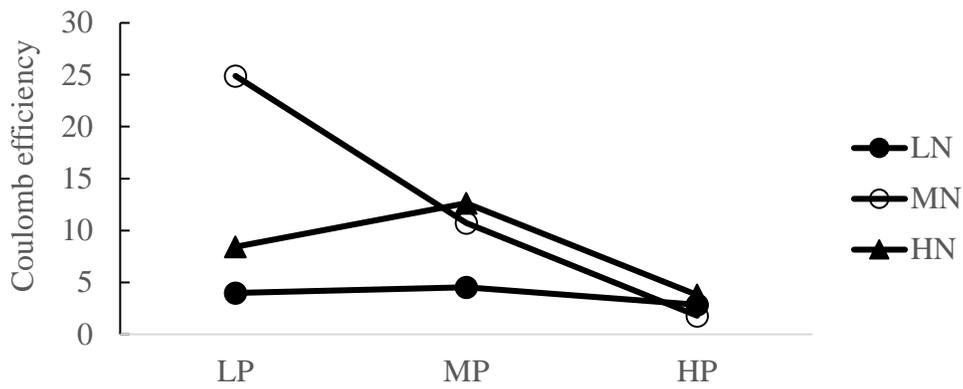


圖 4-47 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的 Power Density 相關交互作用

(a) 氨氮與乙酸的交互作用



(b) 氨氮與磷酸鹽的交互作用



(c) 乙酸與磷酸鹽的交互作用

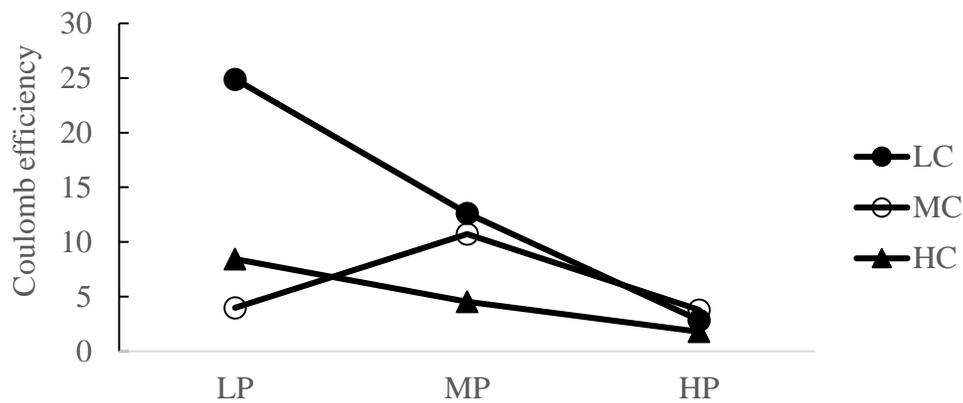


圖 4-48 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的庫倫效率相關交互作用

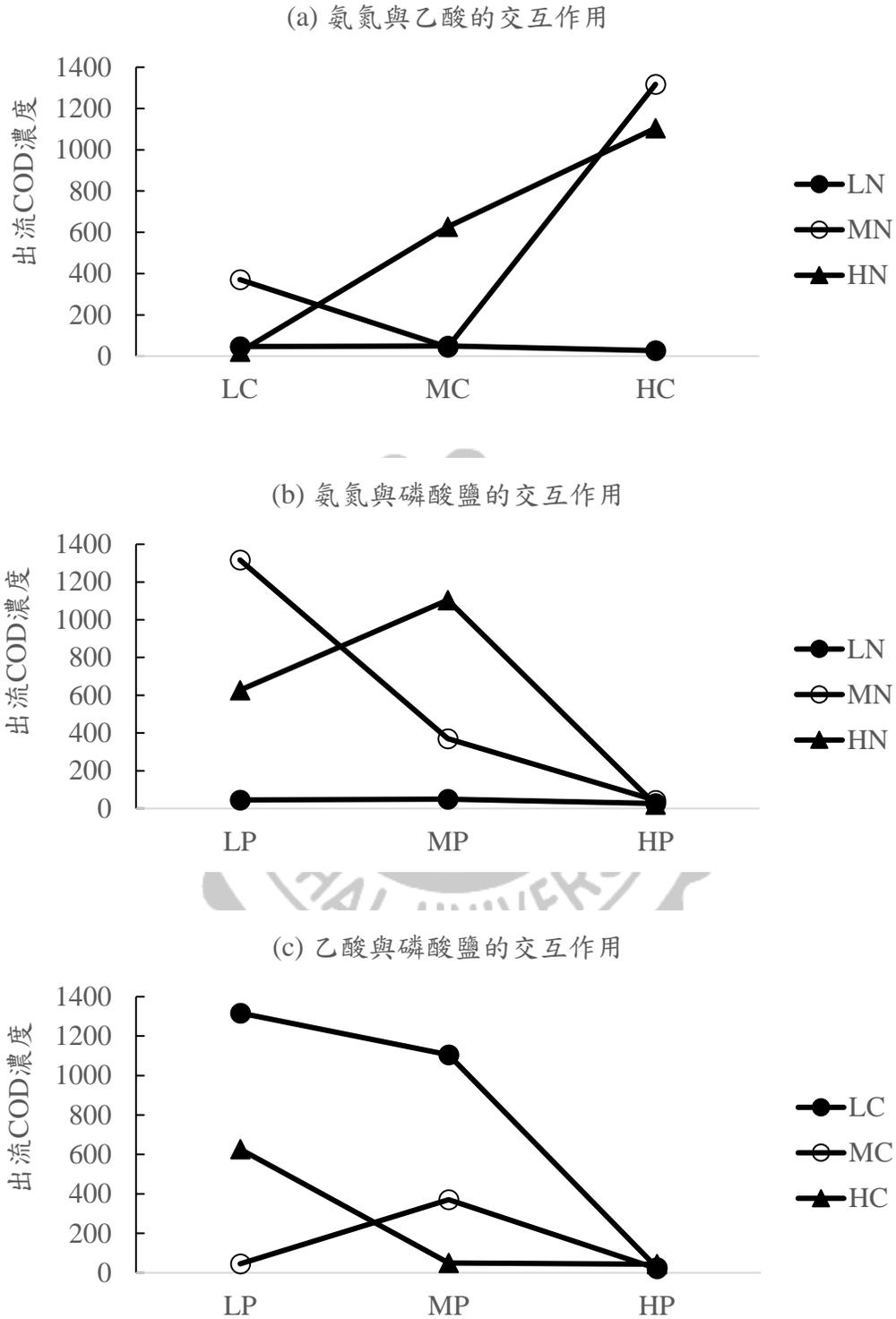


圖 4-49 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對 NH 電極 MFC 的出流水 COD 濃度相關交互作用

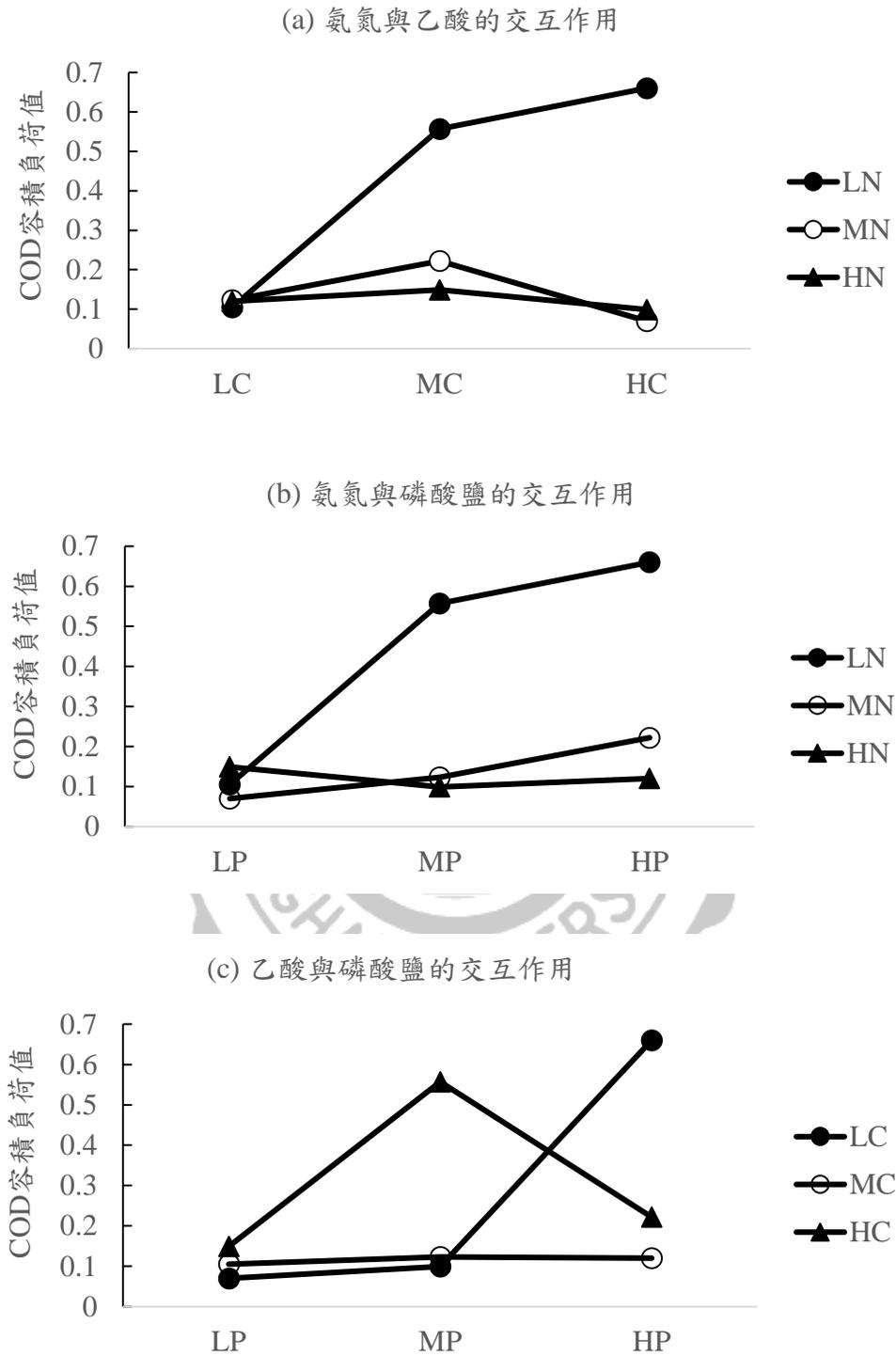


圖 4-50 主要影響因子 (乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的 COD 容積負荷相關交互作用

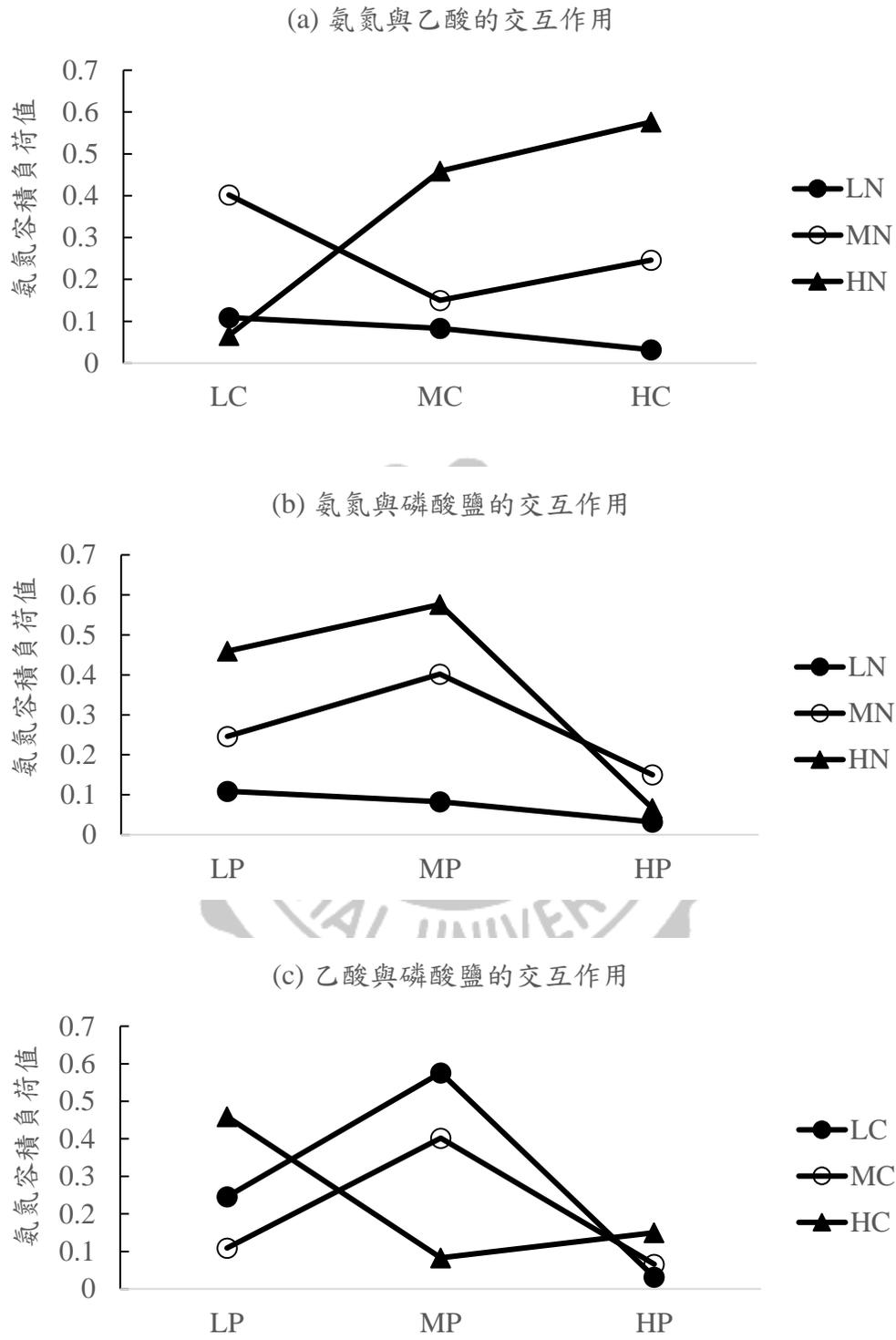


圖 4- 51 主要影響因子 (乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的氨氮容積負荷相關交互作用

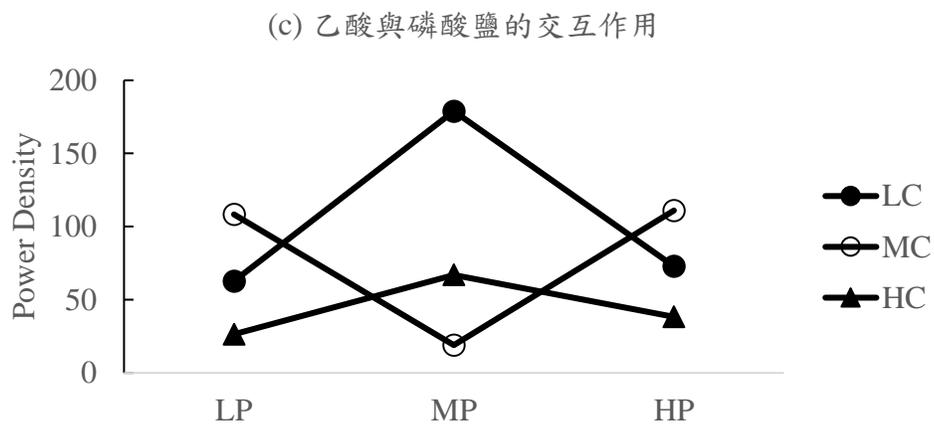
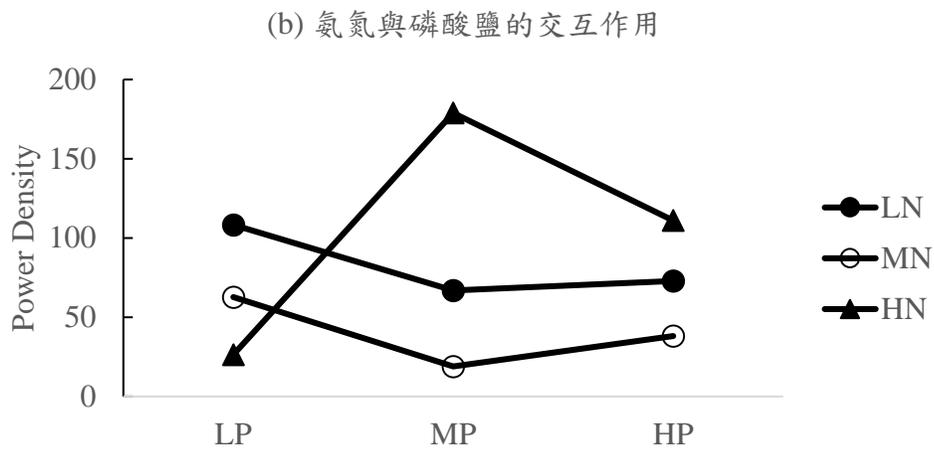
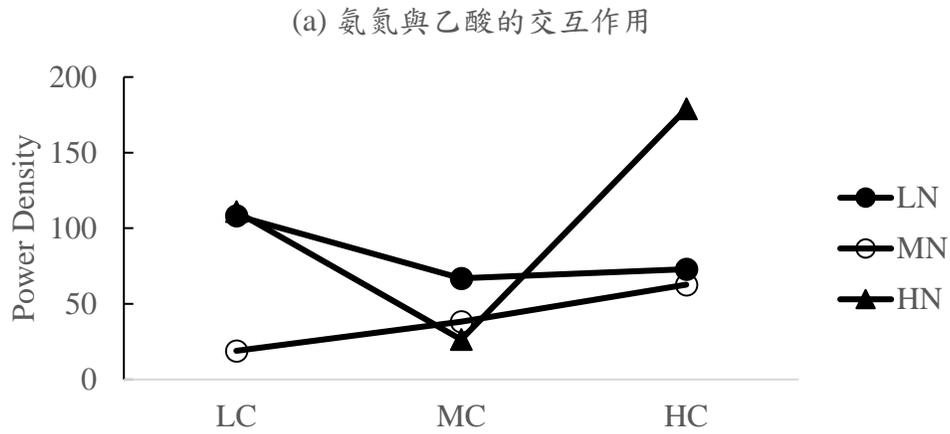


圖 4-52 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對無處理電極 MFC 的功率密度相關交互作用

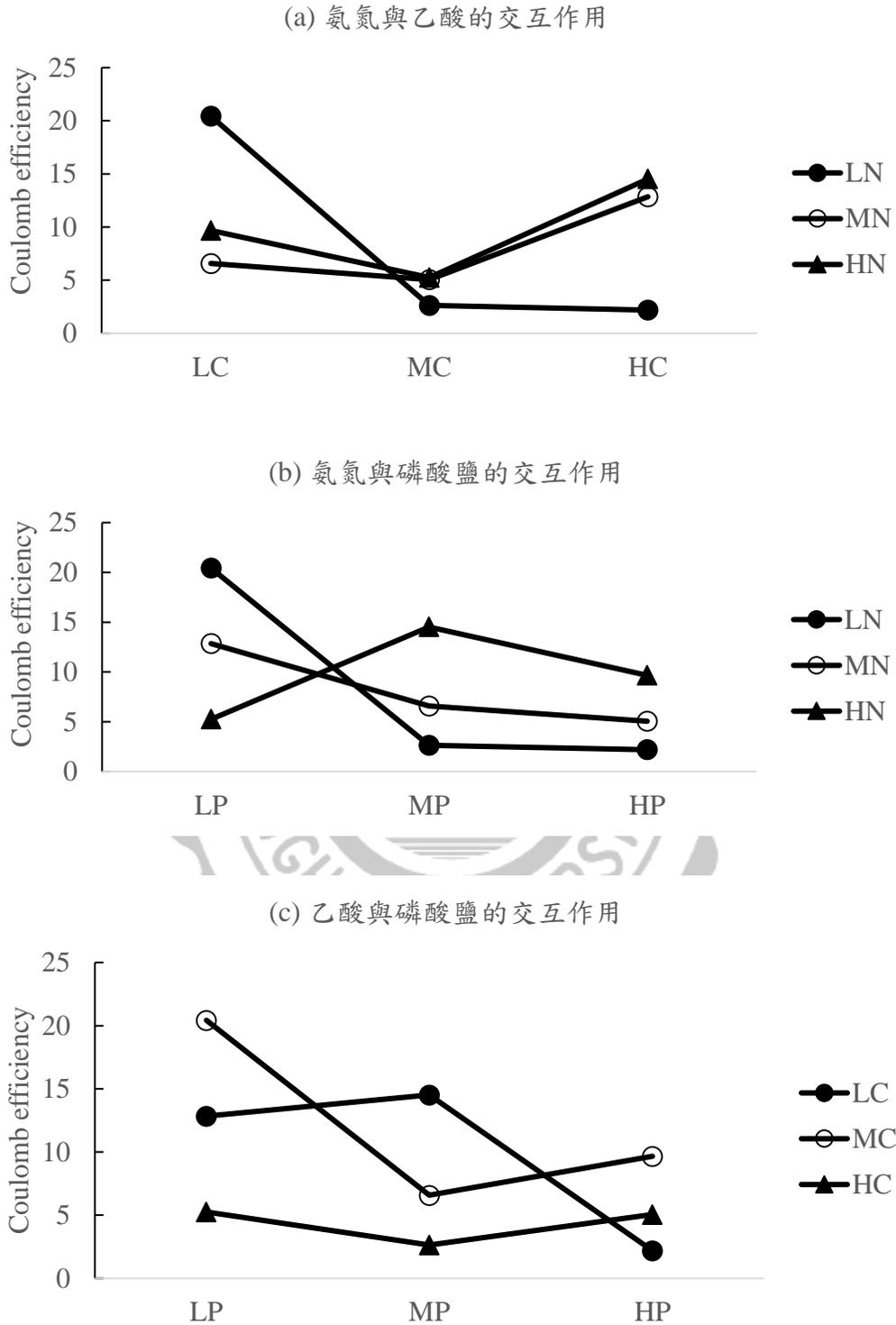


圖 4-53 主要影響因子(乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度)對無處理電極 MFC 的庫倫效率相關交互作用

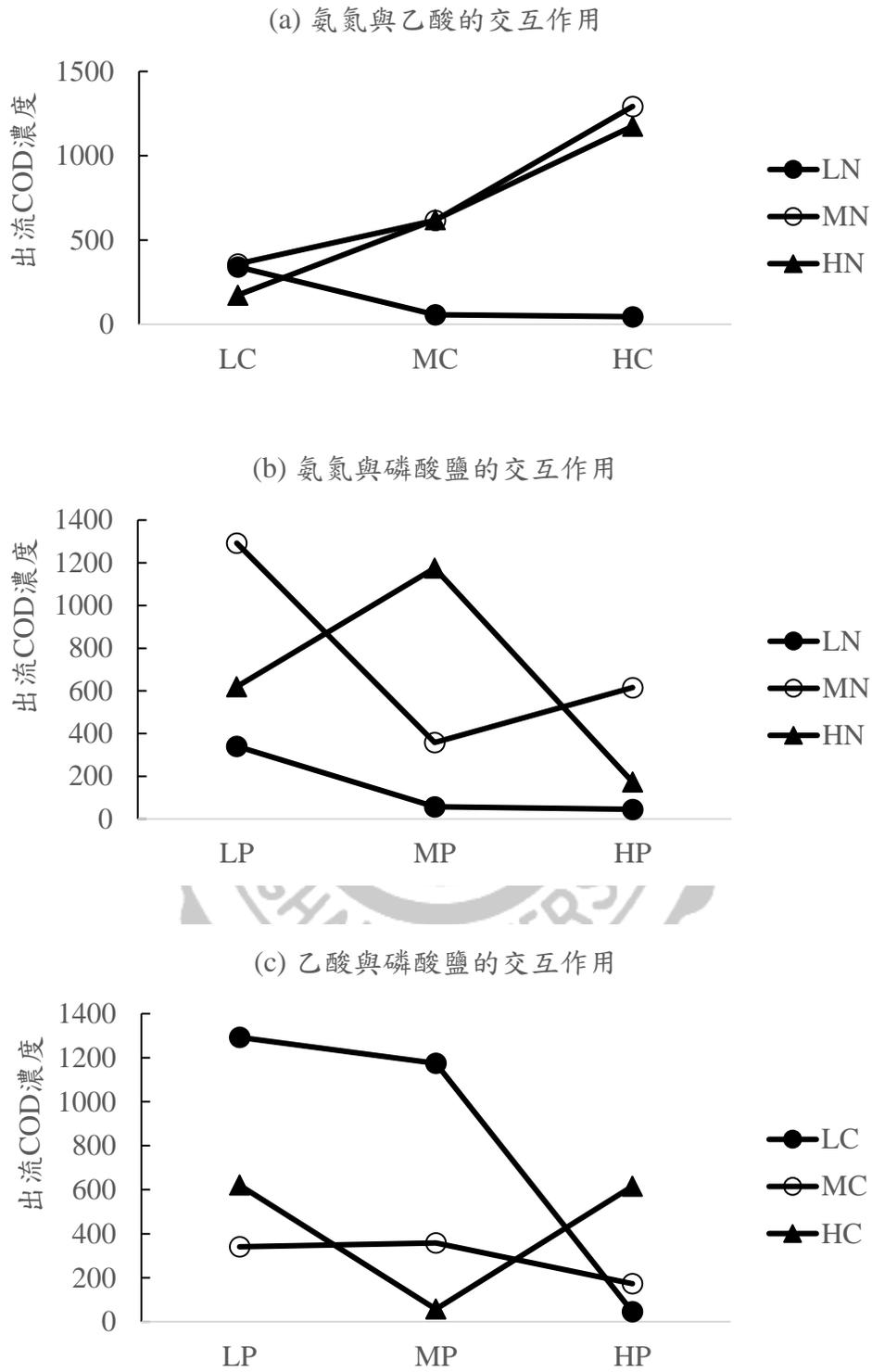


圖 4- 54 主要影響因子 (乙酸、氨氮和磷酸鹽濃度) 對無處理電極 MFC 的出流水 COD 濃度相關交互作用

表 4- 16 MFC 因子實驗使用之 L9 直交表之交絡情形

Exp	A	B	C A×B	D A×B
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

註：直交表的交絡性質不隨實驗改變，無論擺入的控制因子是什麼，A：第 1 個控制因子、B：第 2 個控制因子、C：第 3 個控制因子、D：第 4 個控制因子、A×B：第 1 個因子與第 2 個因子的交互作用。

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究之主要目的在於提升厭氧微生物燃料電池的產電性能與利用電活性微生物之代謝作用去除目標廢水中的有機污染物乙酸以及透過同化作用降低廢水中氨氮的濃度，已知 MFC 產電的速率限制步驟為電活性微生物將電子傳遞給陽極的過程，因此本研究聚焦於影響此速率限制步驟的電活性微生物種類以及陽極的表面處理，以期提升 MFC 處理目標廢水的性能。研究過程首先探討適宜於 MFC 中處理目標廢水的植種污泥，其次從廢水處理實廠中具經濟性與可行性的控制因子中篩選出對目標電活性細菌生長影響最顯著的因子來作為後續 MFC 處理目標廢水性能最佳化實驗中的控制因子，接著結合濕式法與電解法處理石墨氈電極，選擇出最有提升 MFC 性能潛力的處理電極使用於 MFC 處理目標廢水性能最佳化實驗並與沒有處理過的電極做比較。最後應用產電能力好的污泥與處理較優異的電極進行處理目標廢水的程序最佳化探討。

1. 污泥篩選實驗：聚合酶連鎖反應，發現未經富集培養的厭氧污泥、富集培養 6 個月的好氧污泥及富集培養 6 個月的厭氧污泥都有明顯的亮帶，顯示這三者都含有較適宜植種於 MFC 處理廢水的目標電活性細菌 *Geobacter sp.*。而厭氧污泥比好氧污泥有較佳的產電表現。
2. 影響電活性細菌生長的顯著因子篩選實驗，對 COD 去除率影響的因子主效應由大到小為葡萄糖濃度 > pH 值 > 乙酸濃度 > 氨氮濃度 > 磷酸鹽濃度 > 活性碳 > EDTA 濃度 > Na_2CO_3 濃度，考量到葡萄糖無法直接為電活性細菌利用，會導致非電活性細菌於 MFC 中增長與電活性細菌競爭，不適合使用 MFC 處理以及為符合目標廢水中 COD 組成以乙酸為主的特性及 pH 值容易於廢水實廠控制的元素，選擇乙酸濃度、氨氮濃度、磷酸鹽濃度三個控制因子進行最後的 MFC 處理目標廢水最佳化實驗。

3. 電極處理實驗中，SEM 照片發現無論採用何種處理方式對表面紋理的改變效果都不大。FTIR 的分析結果顯示透過 NH(硝酸-高電流)處理的電極有明顯的氰基波峰，氰基具有使電極表面帶負電荷、增加電極表面極性的雙重特性。NH 電極在電化學阻抗分析有最小的電荷轉移電阻，判斷是氰基有助於使原本非極性的電極表面帶有極性，有助於電極與分析溶液中的鐵氰化鉀/亞鐵氰化鉀接觸，而循環伏安法分析也因為同樣的原因 NH 電極產生最大的氧化還原電流，因此判斷 NH 電極最具有提升 MFC 性能的潛力。比較 NH 電極與無處理電極 MFC 啟動實驗中發現，以鉑電極夾連接電極與外電路，NH 電極 MFC 經過 20 小時即出現電壓，而無處理電極 MFC 要到 60 小時才有電壓產生，使啟動時間縮短了 40 個小時，而實驗進行 80 小時 NH 電極的 MFC 即到達電壓 220 mV 的穩定產電的階段，無處理電極電壓始終不超過 20 mV，將無處理電極 MFC 的數據與張 *et al.*, (2015) 比較發現，使用鈦線連接外電路比鉑電極夾有更好的產電效果，而 NH 電極在 MFC 啟動時間與產生電壓上均優於無處理電極，因此後續 MFC 處理目標廢水最佳化實驗使用鈦線連接外電路，而 NH 電極與無處理電極繼續進行比較。
4. 為比較基質與植種污泥造成的影響，將無處理電極 MFC 之最佳化功率密度 $147.9 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與同樣 MFC 模組植種好氧污泥處理甲醇為碳源的合成廢水之功率密度 $7.44 \text{ mW} / \text{m}^2$ (張 *et al.*, 2015) 比較提升了 1888 % 的性能。若考慮電極改質的影響也考慮進去，使用 NH 電極 MFC 之最佳化功率密度 $369.8 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與張 *et al.*, (2015) 功率密度比較則提升了 4870 % 的效能。將本研究無處理電極功率密度 $147.9 \text{ mW} / \text{m}^2$ 與 NH (硝酸-高電流) 電極 MFC 功率密度 $369.8 \text{ mW} / \text{m}^2$ 比較發現僅有電極的影響下，NH 電極提升了 MFC 功率密度 150 % 的效能。而在其他品質特性上，電極改質可將 COD 容積負荷效能提升約 85 %，氨氮容積負荷效能提升約 8 %，在出流水 COD 濃度數據上，經 MFC 處理後之出流水 COD 濃度可以低於 $50 \text{ mg} / \text{L}$ ，明顯低於行政院環保署公告現行放流水標準 COD 項目

的 150 mg / L ，顯示 MFC 有潛力可以取代需要高強度曝氣的好氧生物系統。

5. 本次研究使用部分因子實驗與田口方法的變數分離模式進行實驗結果的預測與驗證實驗之數據比較有相對差異百分比約 15 % 的誤差，結果尚可接受。

5.2 建議

在氮氮的去除上面，本次研究由於使用的是厭氧 MFC，氮氮去除的機制可能僅有同化作用，其他機制並不明確，因此為了提升氮氮的去除率，可以嘗試將厭氧氮氧化（Anammox）細菌投入陽極與電活性細菌共培養，以進一步增加陽極的氮氮的去除效率。

在 MFC 的架構上，本次研究使用的陰極溶液是以鐵氰化鉀為主將研究的焦點專注在陽極的處理效能與其對產電的影響，但是這樣的 MFC 並不符合永續的概念，因為鐵氰化鉀溶液含有的氰根離子有毒，建議可以將陰極也設計成為生物反應槽，可以搭配將兩槽體分隔的陽離子交換膜改為陰離子交換膜，已有研究者提出（圖 5-1），將 MFC 變成一個同步脫硝、硝化與有機物降解的反應器，氮氮在陰極好氧情況下硝化成為亞硝酸根或硝酸根，而透過離子電遷移穿過陰離子交換膜到達陽極，在陽極被有脫硝能力的電活性細菌還原為氮氣，可同時去除有機物與氮的污染物。

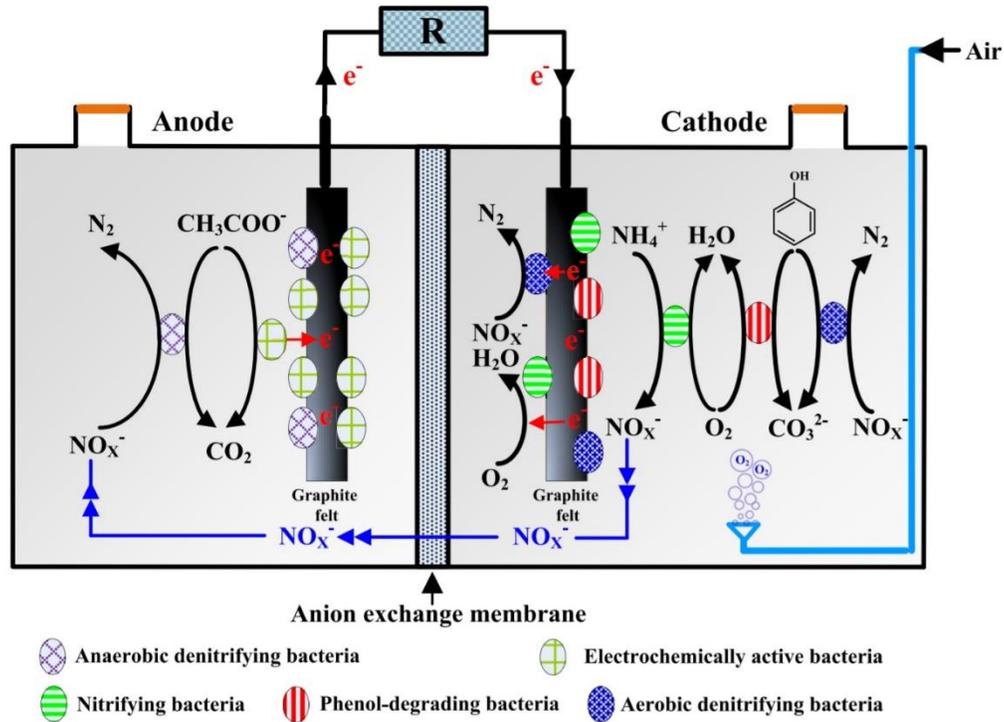


圖 5- 1 同步硝化、脫硝與有機物降解的 MFC (Feng *et al.*, 2015)

本次研究為了專注於 MFC 的效能提升與氨氮去除，針對的廢(污)水是 Hyvolution 這樣暗醱酵—光醱酵二階段處理之後濃度較低的揮發性脂肪酸廢水，因此使用甲烷抑制劑 BES 抑制了甲烷菌生長，若欲嘗試使用 MFC 處理濃度較高的廢水，可以考慮不抑制甲烷菌，將 MFC 改變為同步產甲烷與電能的能源回收裝置。

本次研究使用的 MFC 庫倫效率低落，推測原因應是電極面積/體積比不如其他文獻所使用的 MFC，造成電活性細菌生長的面積有限限制了庫倫效率，因此可以考慮增加 MFC 中的電極面積，除了提升庫倫效率，對功率密度的提升與廢(污)水污染物的去除應該都有幫助。

本次實驗使用的是市售的石墨纖維氈，比表面積非常小，即使透過表面處理產生官能基，對 MFC 效能提升的影響依然有限，可以考慮將石墨纖維再活化化的市售活性碳纖維氈，應對 MFC 的性能會有顯著的影響。

參考文獻

- Ahrer, W., Ochs, D., Schnitzhofer, W., Ochs, D., Ahrer, W., Schnitzhofer, W., Gmbh, P., 2010. Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION. J. Clean. Prod. 78, 1–8. doi:10.1016/j.jclepro.2010.05.009
- Baranitharan, E., Khan, M.R., Prasad, D.M.R., Teo, W.F.A., Tan, G.Y.A., Jose, R., 2015. Effect of biofilm formation on the performance of microbial fuel cell for the treatment of palm oil mill effluent. Bioprocess Biosyst. Eng. 38, 15–24. doi:10.1007/s00449-014-1239-9
- Chae, K.J., Choi, M.J., Kim, K.Y., Ajayi, F.F., Park, W., Kim, C.W., Kim, I.S., 2010. Methanogenesis control by employing various environmental stress conditions in two-chambered microbial fuel cells. Bioresour. Technol. 101, 5350–5357. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.035
- Chen, C.Y., Yang, M.H., Yeh, K.L., Liu, C.H., Chang, J.S., 2008. Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes. Int. J. Hydrogen Energy 33, 4755–4762. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.06.055
- Childers, S.E., Ciuffo, S., Lovley, D.R., 2002. *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. Nature 416, 767–769. doi:10.1038/416767a
- Choi, Y., Jung, E., Kim, S., Jung, S., 2003. Membrane fluidity sensing microbial fuel cell. Bioelectrochemistry 59, 121–127. doi:10.1016/S1567-5394(03)00018-5
- Commault, A.S., Lear, G., Weld, R.J., 2015. Maintenance of *Geobacter*-dominated biofilms in microbial fuel cells treating synthetic wastewater. Bioelectrochemistry 106, 150–158. doi:10.1016/j.bioelechem.2015.04.011
- Cui, D., Wang, Y.Q., Xing, L.D., Li, W.S., 2014. Which determines power generation of microbial fuel cell based on carbon anode, surface morphology or oxygen-containing group? Int. J. Hydrogen Energy 39, 15081–15087. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.095

- Derek R. Lovley, Toshiyuki Ueki, Tian Zhang, N.S., Malvankar, Pravin M. Shrestha, Kelly A. Flanagan, M., Aklujkar, Jessica E. Butler, Ludovic Giloteaux, A.-E., Rotaru, Dawn E. Holmes, Ashley E. Franks, R.O., Nevin, C.R. and K.P., 2011. *Geobacter*: the microbe electric's physiology, ecology, and practical applications. *Advances in Microbial Physiology*, 59, 1-100. doi:10.1016/B978-0-12-387661-4.00004-5
- Dolfing, J., 2014. Thermodynamic constraints on syntrophic acetate oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 1539–1541. doi:10.1128/AEM.03312-13
- Dongil, A.B., Bachiller-Baeza, B., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2011. Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments. *J. Colloid Interface Sci.* 355, 179–189. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.066
- Feng, C., Huang, L., Yu, H., Yi, X., Wei, C., 2015. Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology. *Water Res.* 76, 160–170. doi:10.1016/j.watres.2015.03.001
- Gorby, Y.A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, K.S., Culley, D.E., Reed*, S.B., Romine, M.F., Saffarini, D.A., Hill, E.A., Shi, L., Elias, D.A., Kennedy, D.W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S., Logan, B., Nealson, K.H., Fredrickson, J.K., 2005. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 9535–9535. doi:10.1073/pnas.0905246106
- Ieropoulos, I., Melhuish, C., Greenman, J., Horsfield, I., 2005. EcoBot-II: An artificial agent with a natural metabolism, *International Journal of Advanced Robotic Systems*. pp. 295–300. doi:10.5772/5777
- Kim, T., An, J., Jang, J.K., Chang, I.S., 2015. Coupling of anaerobic digester and microbial fuel cell for COD removal and ammonia recovery. *Bioresour. Technol.* 195, 217–222. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.009

- Kouzuma, A., Kato, S., Watanabe, K., 2015. Microbial interspecies interactions: Recent findings in syntrophic consortia. *Front. Microbiol.* 6, 1–8.
doi:10.3389/fmicb.2015.00477
- Kumar, G.G., Sarathi, V.G.S., Nahm, K.S., 2013. Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 43, 461–475. doi:10.1016/j.bios.2012.12.048
- Kuypers, M.M.M., Sliemers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jorgensen, B.B., Kuenen, J.G., S., S.D.J., Strous, M., Jetten, M.S.M., 2003. Anaerobic Ammonium Oxidation by Anammox Bacteria in the Black Sea. *Nature* 422, 608–611.
doi:10.1038/nature01526.1.
- Li, S., Cheng, C., Thomas, A., 2017. Carbon-Based Microbial-Fuel-Cell Electrodes: From Conductive Supports to Active Catalysts. *Adv. Mater.* 29.
doi:10.1002/adma.201602547
- Li, X., Hou, L., Liu, M., Zheng, Y., Yin, G., Lin, X., Cheng, L., Li, Y., Hu, X., 2015. Evidence of Nitrogen Loss from Anaerobic Ammonium Oxidation Coupled with Ferric Iron Reduction in an Intertidal Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11560–11568. doi:10.1021/acs.est.5b03419
- Liang, D., Xu, W., Liu, Y., Peng, S., Xie, B., Lu, S., Xiang, Y., Liu, H., 2015. Can bicarbonate replace phosphate to improve the sustainability of bioelectrochemical systems for H₂ production? *RSC Adv.* 5, 27082–27086. doi:10.1039/C5RA00702J
- Liao, Z.H., Sun, J.Z., Sun, D.Z., Si, R.W., Yong, Y.C., 2015. Enhancement of power production with tartaric acid doped polyaniline nanowire network modified anode in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 192, 831–834.
doi:10.1016/j.biortech.2015.05.105
- Liu, S., Li, L., Li, H., Wang, H., Yang, P., 2017. Study on ammonium and organics removal combined with electricity generation in a continuous flow microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 243, 1087–1096. doi:10.1016/j.biortech.2017.07.071

- Logan, B., Cheng, S., Watson, V., Estadt, G., 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3341–3346. doi:10.1021/es062644y
- Logan, B.E., 2008. *Microbial Fuel Cells*. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Lovley, D.R., 2006. Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms. *Nat. Rev. Microbiol.* 4, 497–508. doi:10.1038/nrmicro1442
- Lovley, D.R., 2006. Microbial Energizers: Fuel Cells That Keep on Going. *Microbe* 1, 323–329. doi:10.1128/microbe.1.323.1
- Lovley, D.R., Nevin, K.P., 2008. Electricity production with electricigens. *Bioenergy* (ASM Press. Herndon, VA) 295–306.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1986. Organic Matter Mineralization with Reduction of Ferric Iron in Anaerobic Sediments. *Appl. Envir. Microbiol.* 51, 683–689. doi:10.1080/01490458709385975
- Malvankar, N.S., Lovley, D.R., 2014. Microbial nanowires for bioenergy applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 27, 88–95. doi:10.1016/j.copbio.2013.12.003
- Malvankar, N.S., Lovley, D.R., 2012. Microbial nanowires: A new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics. *ChemSusChem* 5, 1039–1046. doi:10.1002/cssc.201100733
- Marsili, E., Baron, D.B., Shikhare, I.D., Coursolle, D., Gralnick, J.A., Bond, D.R., 2008. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 3968–3973. doi:10.1073/pnas.0710525105
- Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2002. Mechanisms for Accessing Insoluble Fe (III) Oxide during Dissimilatory Fe (III) Reduction by *Geothrix fermentans* Mechanisms for Accessing Insoluble Fe (III) Oxide during Dissimilatory Fe (III) Reduction by *Geothrix fermentans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 2294–2299. doi:10.1128/AEM.68.5.2294

- Park, D.H., Zeikus, J.G., 2000. Electricity Generation in Microbial Fuel Cells Using Neutral Red as an Electronophore. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 1292–1297. doi:10.1128/AEM.66.4.1292-1297.2000.
- Potter, M.C., 1911. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* 84, 260–276. doi:10.1098/rspb.1911.0073
- Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verstraete, W., Verhaege, M., 2004. Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 5373–5382. doi:10.1128/AEM.70.9.5373
- Rosenberg, E., DeLong, E.F., Loy, S., Stackebrandt, E., Thompson, F., 2014. The prokaryotes: Deltaproteobacteria and epsilonproteobacteria. *The Prokaryotes: Deltaproteobacteria and Epsilonproteobacteria.* 1–413. doi:10.1007/978-3-642-39044-9
- Rosenberg, E., DeLong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F., 1983. The Prokaryotes. 103–112. doi:10.1007/978-3-642-38954-2
- Rotaru, A.E., Shrestha, P.M., Liu, F., Markovaite, B., Chen, S., Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2014. Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 4599–4605. doi:10.1128/AEM.00895-14
- Show, K.Y., Lee, D.J., 2016. *Anaerobic Treatment Versus Aerobic Treatment, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents.* Elsevier B.V. doi:10.1016/B978-0-444-63665-2.00008-4
- Snoeyenbos-West, O.L., Nevin, K.P., Anderson, R.T., Lovley, D.R., 2000. Enrichment of *Geobacter* species in response to stimulation of Fe(III) reduction in sandy aquifer sediments. *Microb. Ecol.* 39, 153–167. doi:10.1007/s002480000018
- Torres, I., Marcus, A.K., Lee, H., Parameswaran, P., Krajmalnik-brown, R., Rittmann, B.E., 2009. A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. doi:10.1111/j.1574-6976.2009.00191.x

Yuan, H., He, Z., 2015. Graphene-modified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells. *Nanoscale* 7, 7022–7029. doi:10.1039/c4nr05637j

Zhou, J.H., Sui, Z.J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y.C., Yuan, W.K., 2007. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon N. Y.* 45, 785–796. doi:10.1016/j.carbon.2006.11.019

張棟凱, 黃啟裕, 宋孟浩, 彭彥彬, 林叡澂, 郭獻文, 2015. 以新興污染物布洛芬 (Ibuprofen) 為電子供應者及媒介體之微生物燃料電池產電研究。第十七屆海峽兩岸環境保護研討會, 2015年12月6日~11日, 昆明理工大學, 昆明, 雲南, 中國。

陳幸德, 梁德明, 2016. 超音波污泥減量技術. 環境工程會刊 1–10。

張浩銘, 2016. 戊二醛為交聯劑強化 Fe₃O₄/SiO₂ 奈米顆粒固定纖維水解酵素活性及酵素顆粒與 *Clostridium* sp. TCW1 共培養產氫之研究, 東海大學環境科學與工程學系碩士班論文。

經濟部能源局, 2016. 2016 年能源產業技術白皮書. 經濟部能源局。

蘇昭墩, 1997. 產品穩健設計-田口試品質工程方法的介紹及應用, 品質管制學會, 台北。

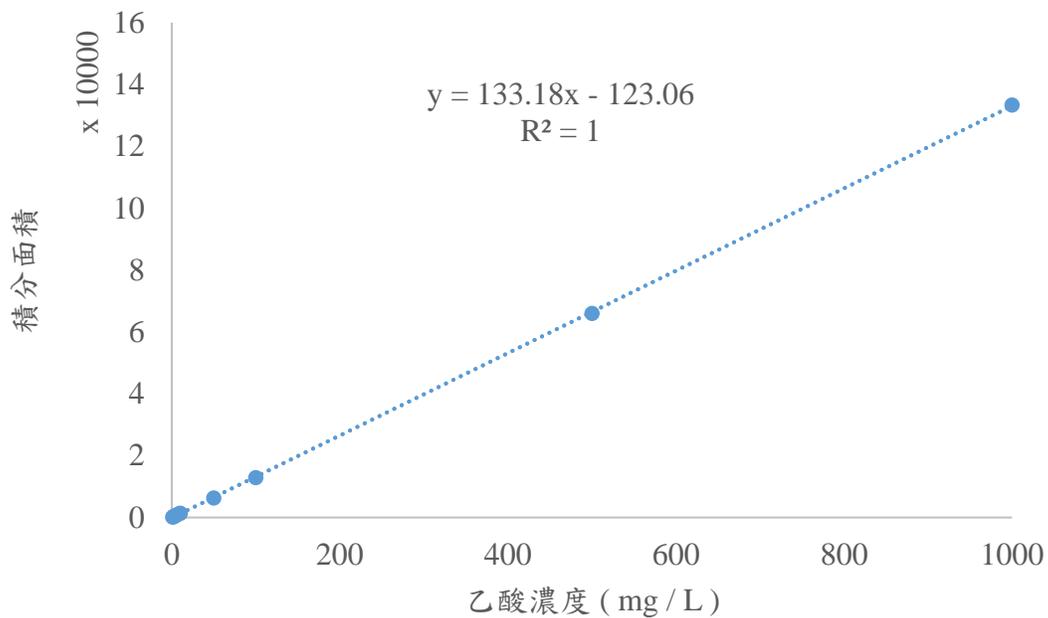
藍兆禾, 2003. 微奈米能源技術短期研習結案報告。No. 06-3-92 -1121, 工業技術研究院, 新竹。

圖 2-1 排放 BOD 對涵容水體溶解氧及生態之影響, (Blog Structuralia : Así es como se produce la autodepuración de los ríos). <https://www.structuralia.com/blog/como-se-produce-la-autodepuracion-de-los-rios>.

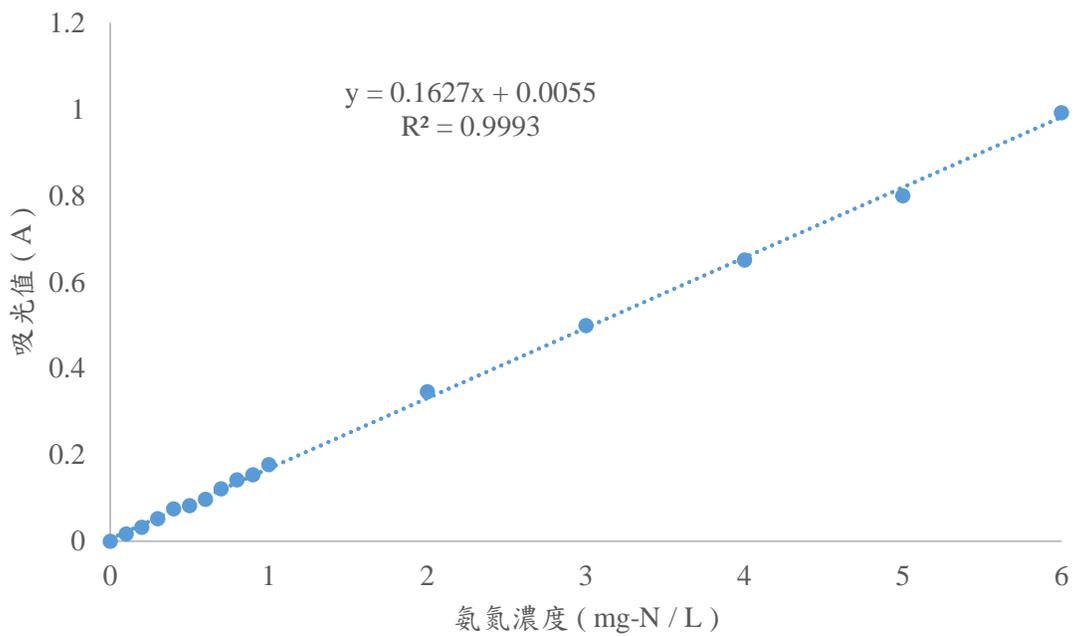
圖 2-6 *Geobacter metallireducens* 之趨化性 : *Geobacter* : Microbial Superhero by Suzanne Winter. <http://schaechter.asmblog.org/schaechter/2011/03/geobacter-microbial-superhero.html>

附錄

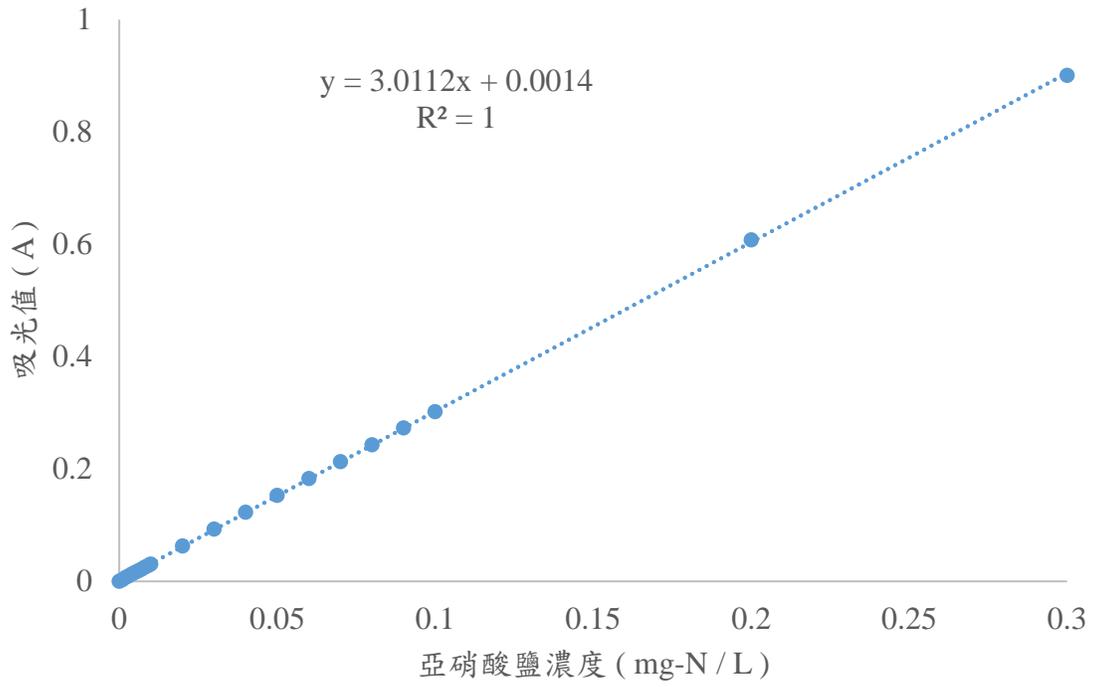
附錄- 1 HPLC 乙酸檢量線



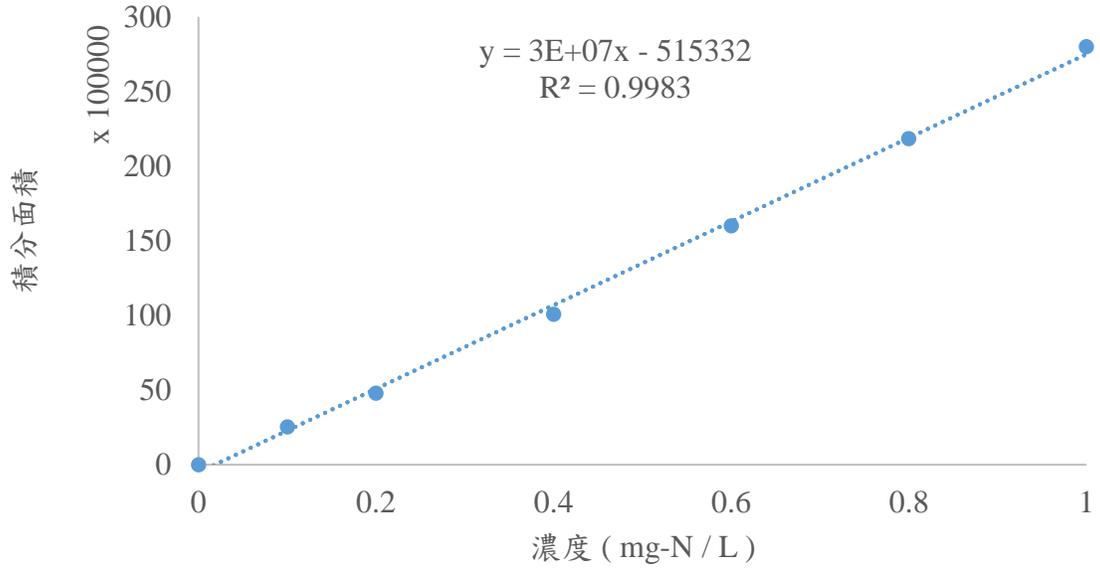
附錄- 2 氨氮檢量線



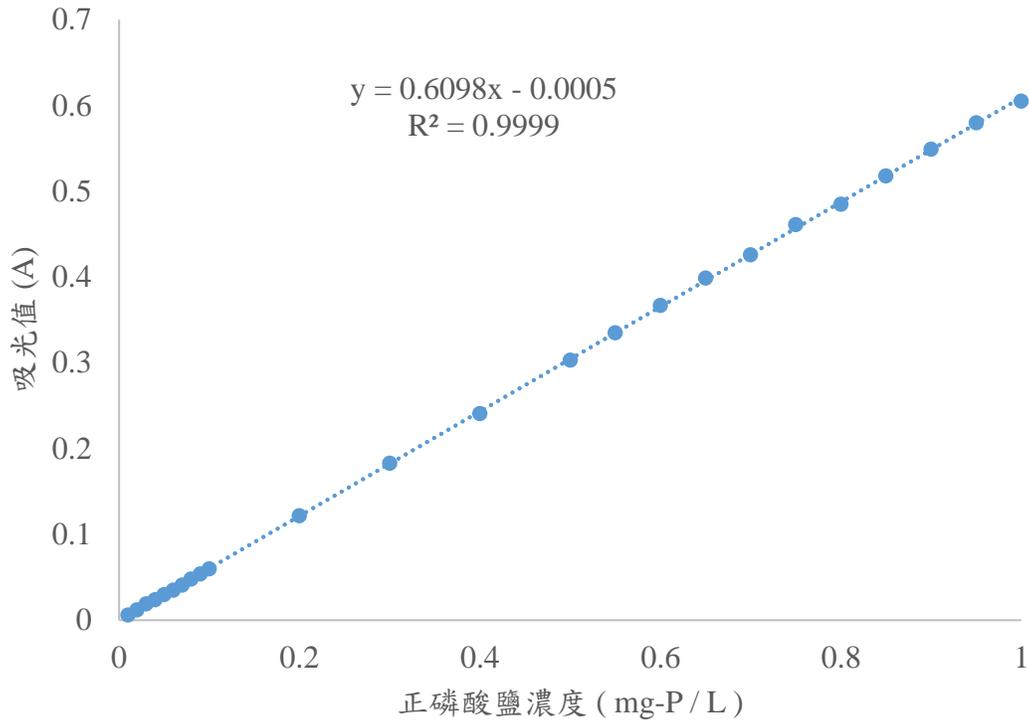
附錄-3 亞硝酸鹽檢量線



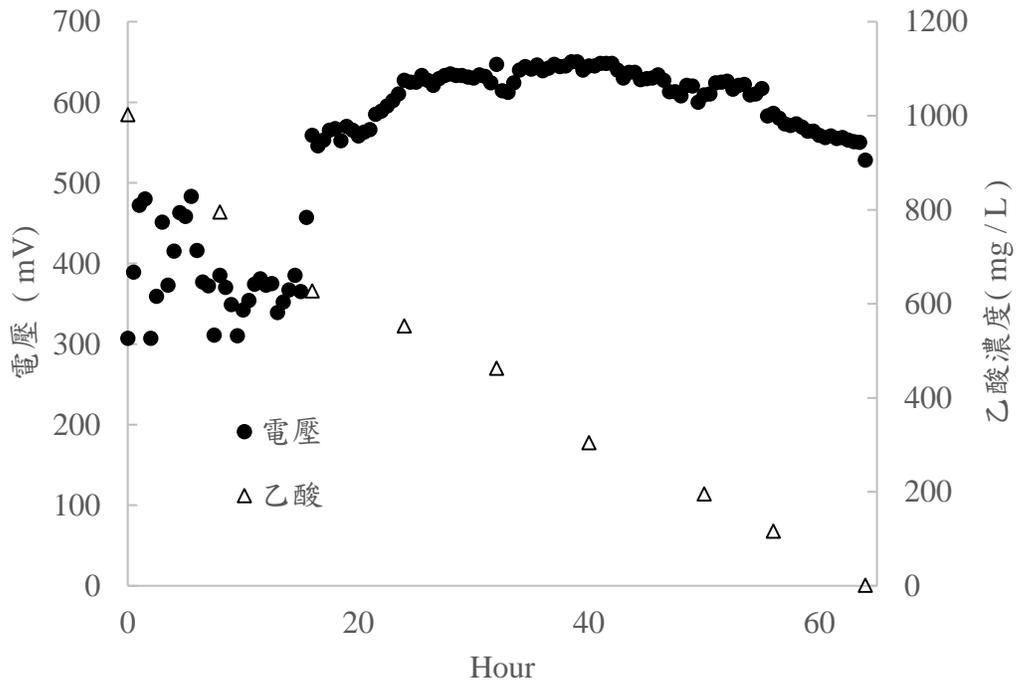
附錄-4 硝酸鹽檢量線



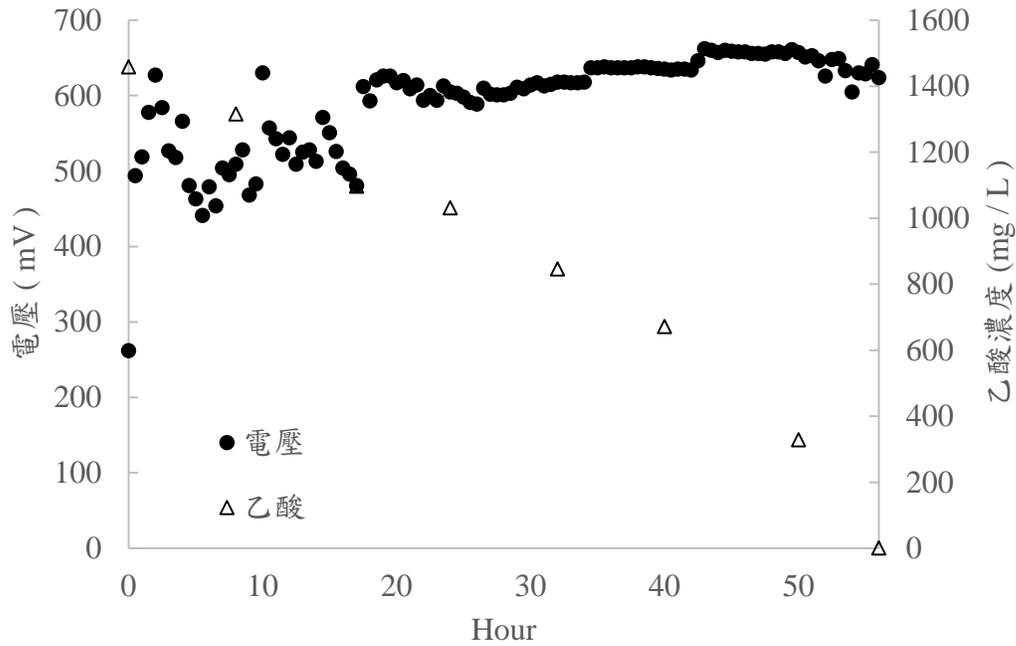
附錄-5 正磷酸鹽檢量線



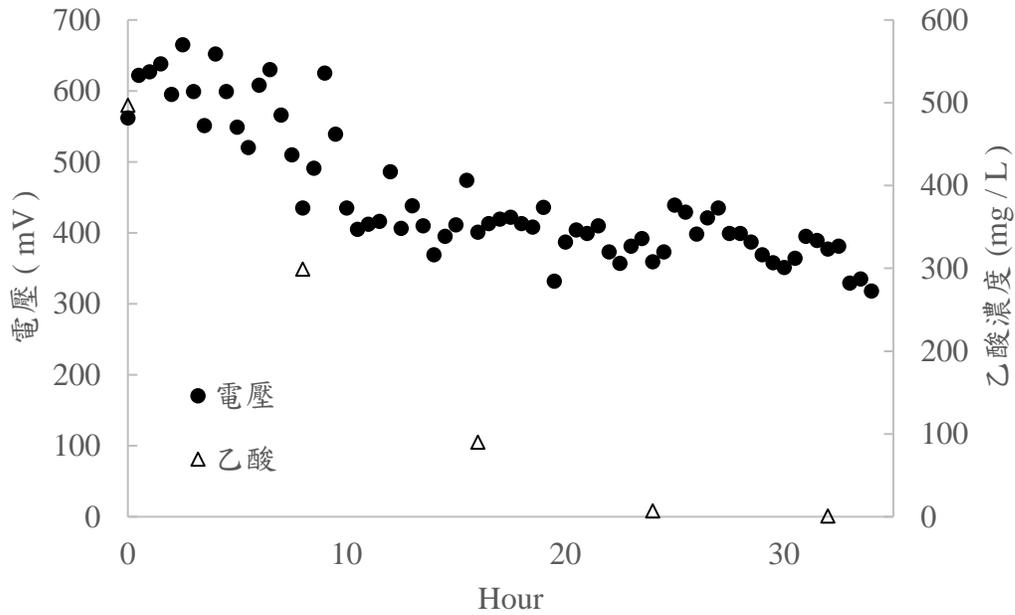
附錄-6 NH 電極 MFC 實驗 Exp 1 電壓與乙酸濃度監測



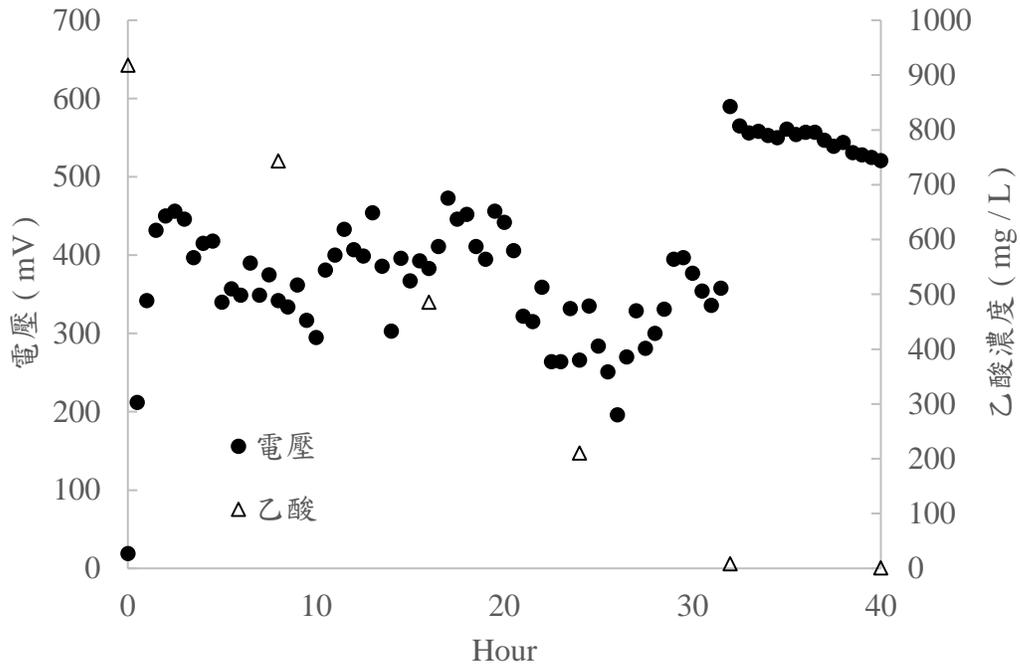
附錄-7 NH 電極 MFC 實驗 Exp 2 電壓與乙酸濃度監測



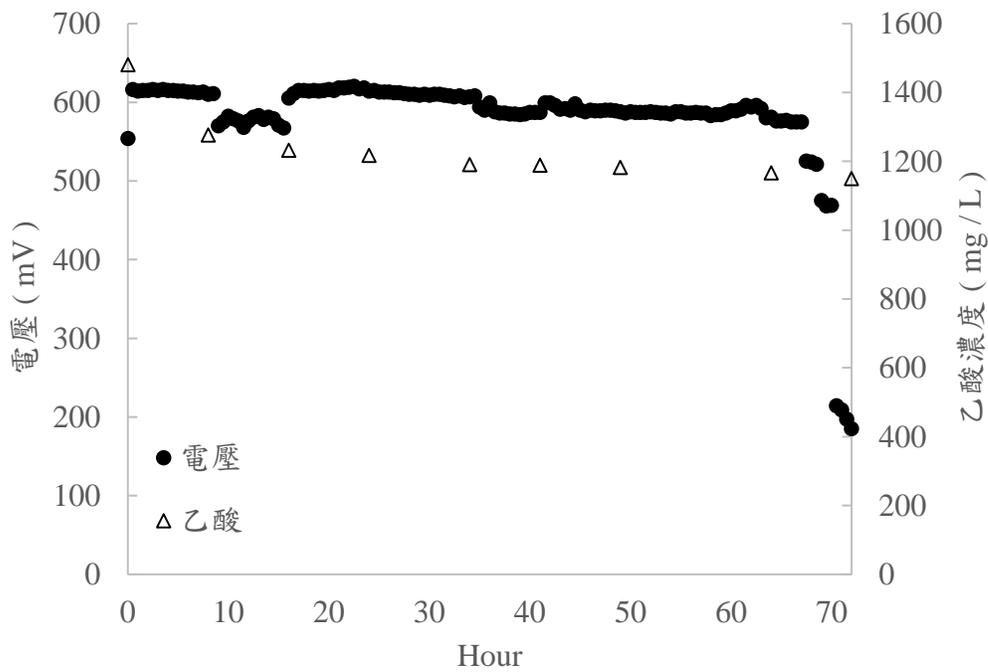
附錄-8 NH 電極 MFC 實驗 Exp 3 電壓與乙酸濃度監測



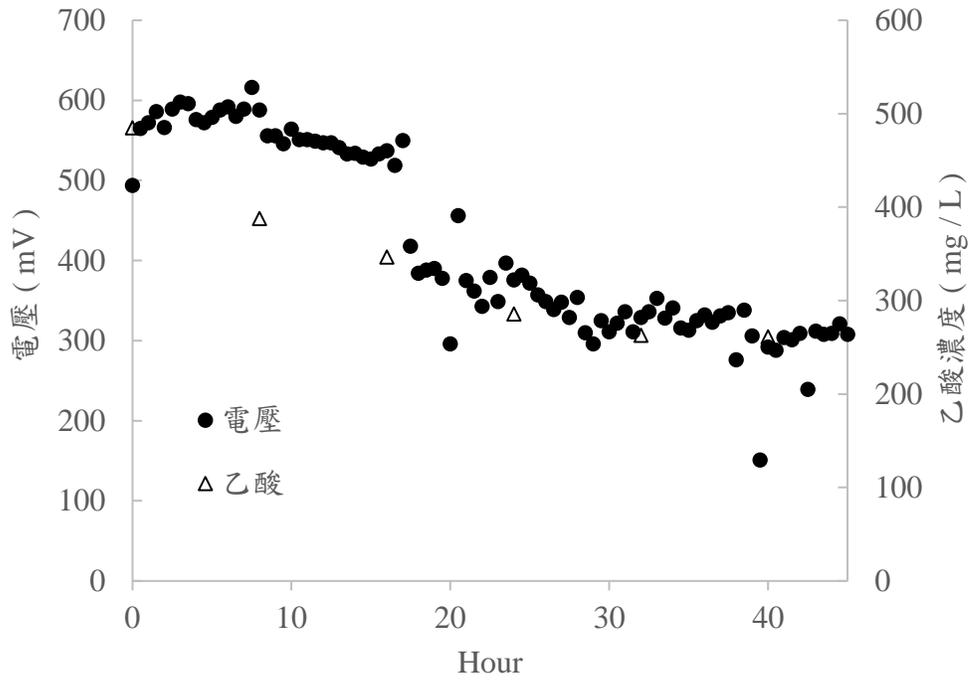
附錄- 9 NH 電極 MFC 實驗 Exp 4 電壓與乙酸濃度監測



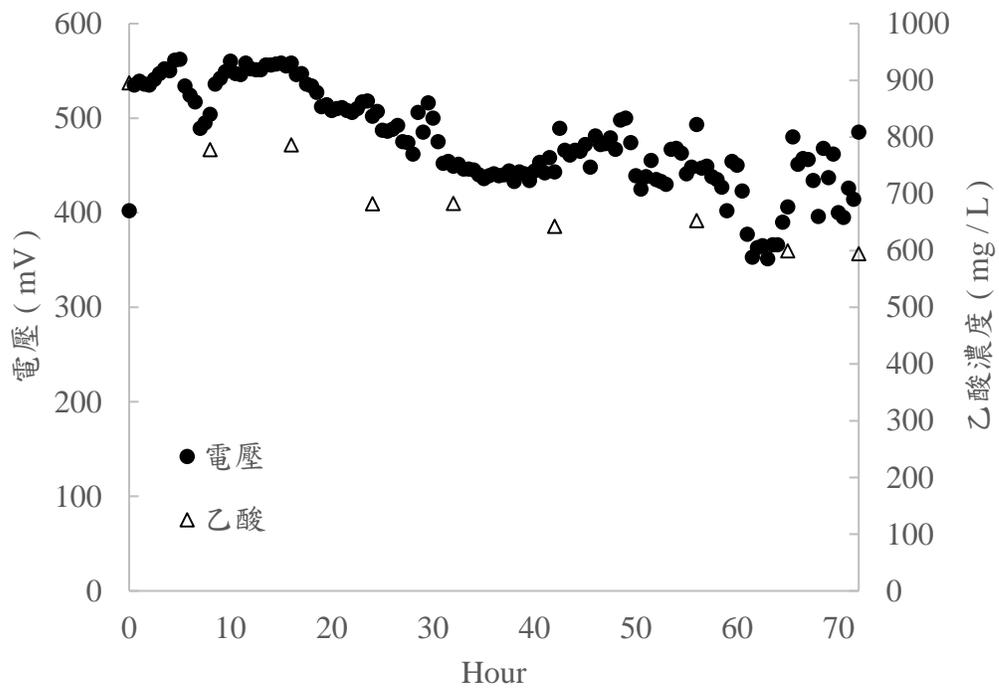
附錄- 10 NH 電極 MFC 實驗 Exp 5 電壓與乙酸濃度監測



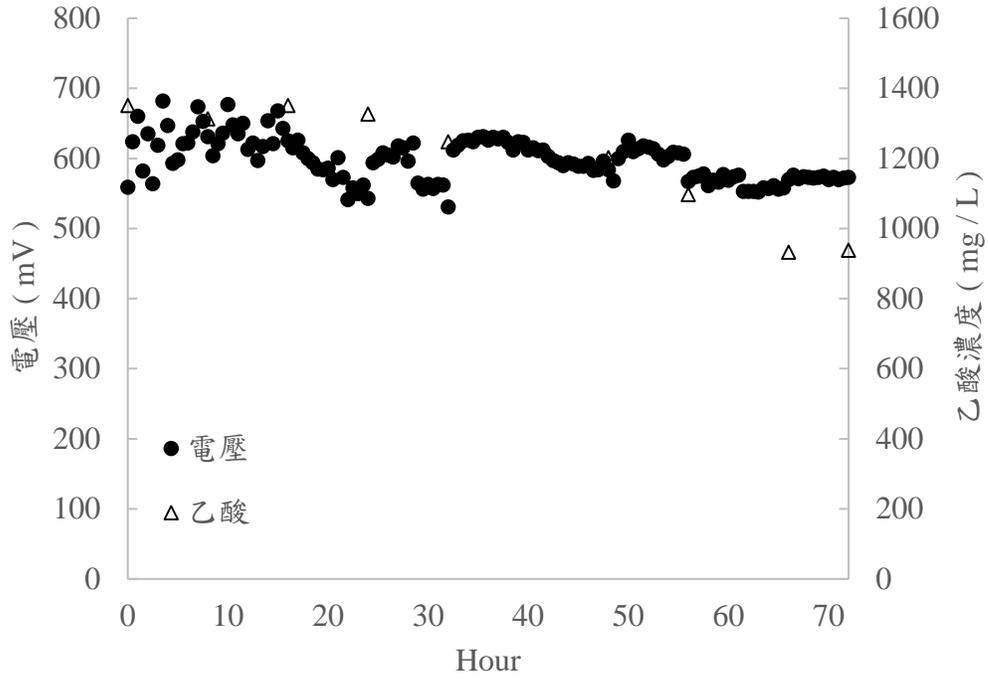
附錄- 11 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 6 電壓與乙酸濃度監測



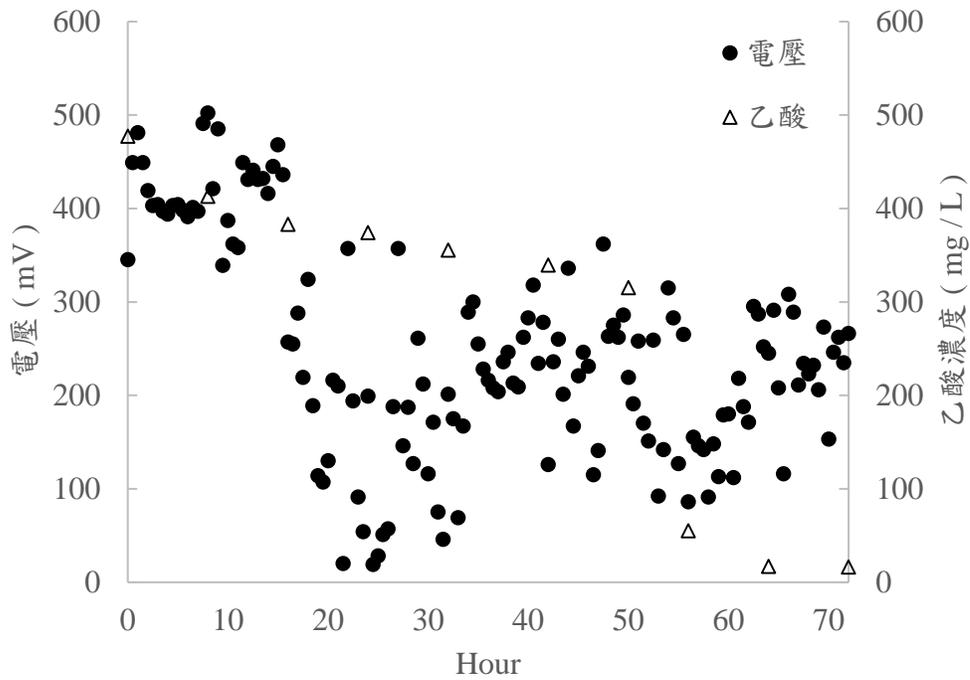
附錄- 12 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 7 電壓與乙酸濃度監測



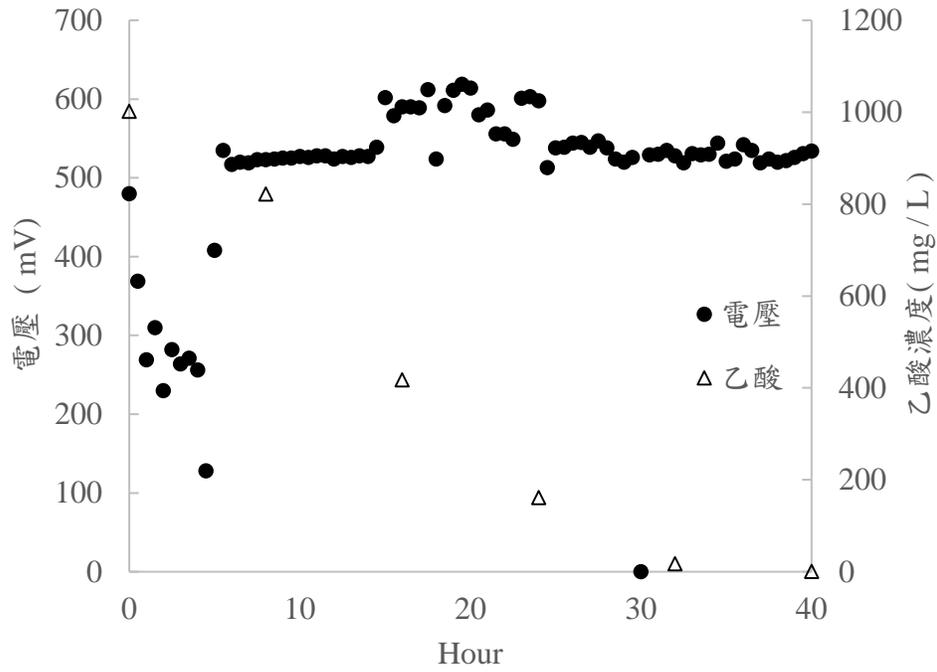
附錄- 13 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 8 電壓與乙酸濃度監測



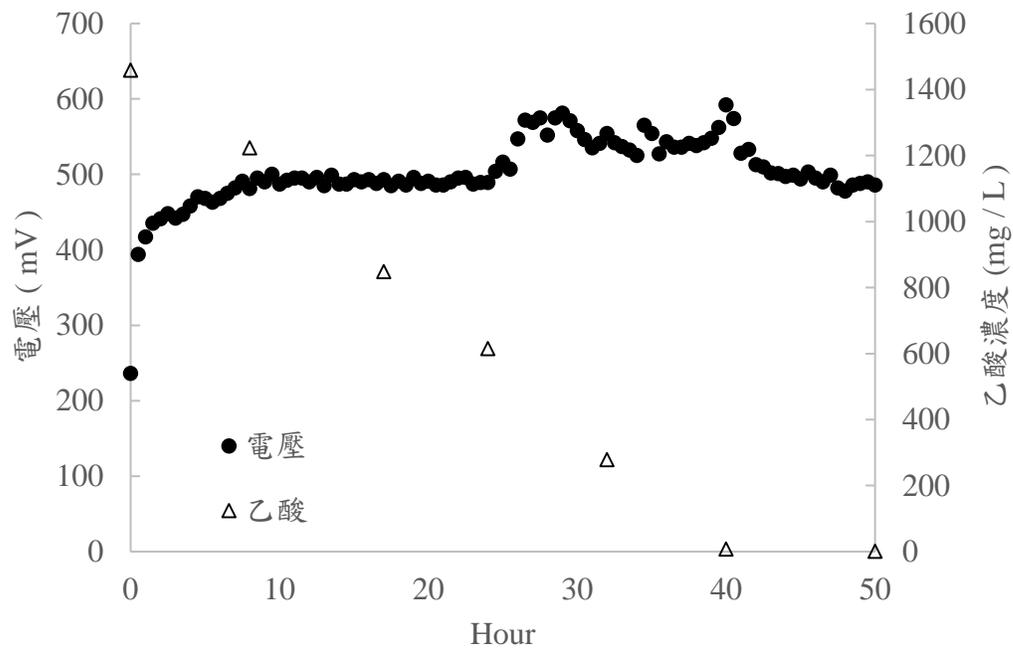
附錄- 14 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 9 電壓與乙酸濃度監測



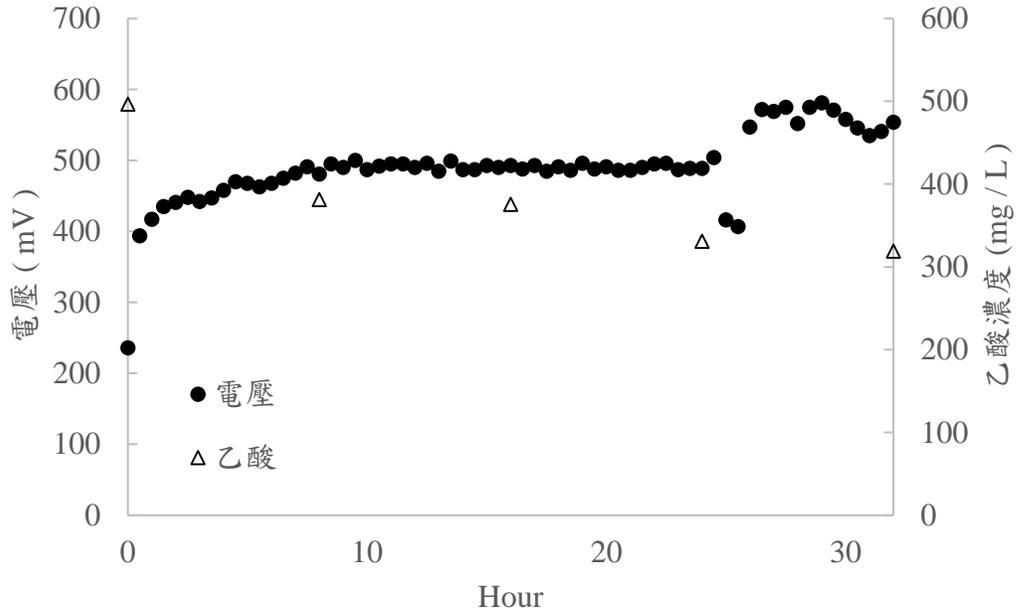
附錄- 15 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 1 電壓與乙酸濃度監測



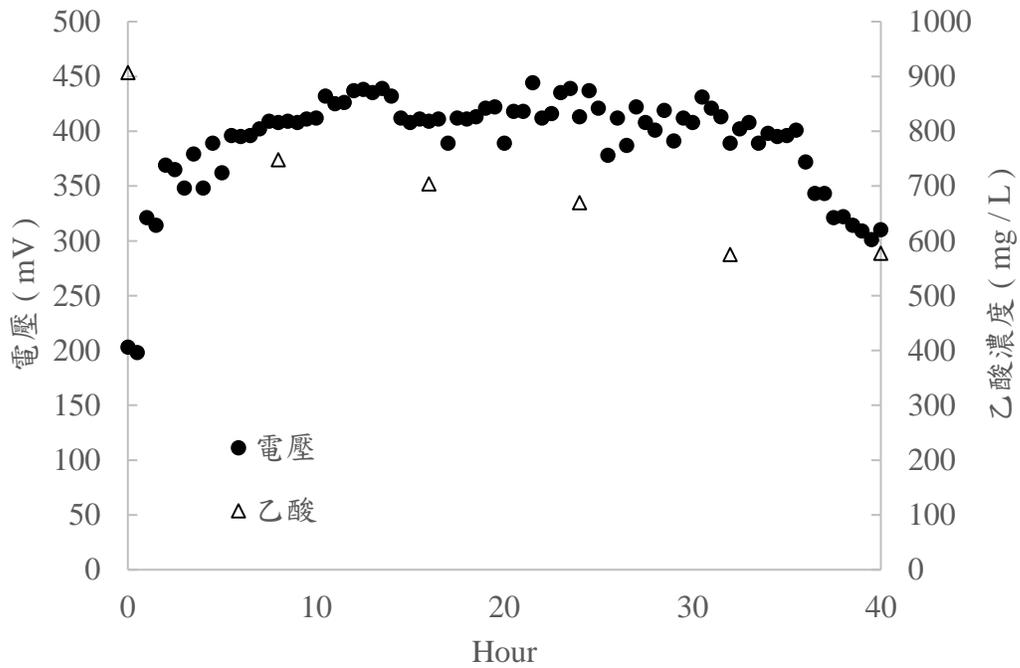
附錄- 16 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 2 電壓與乙酸濃度監測



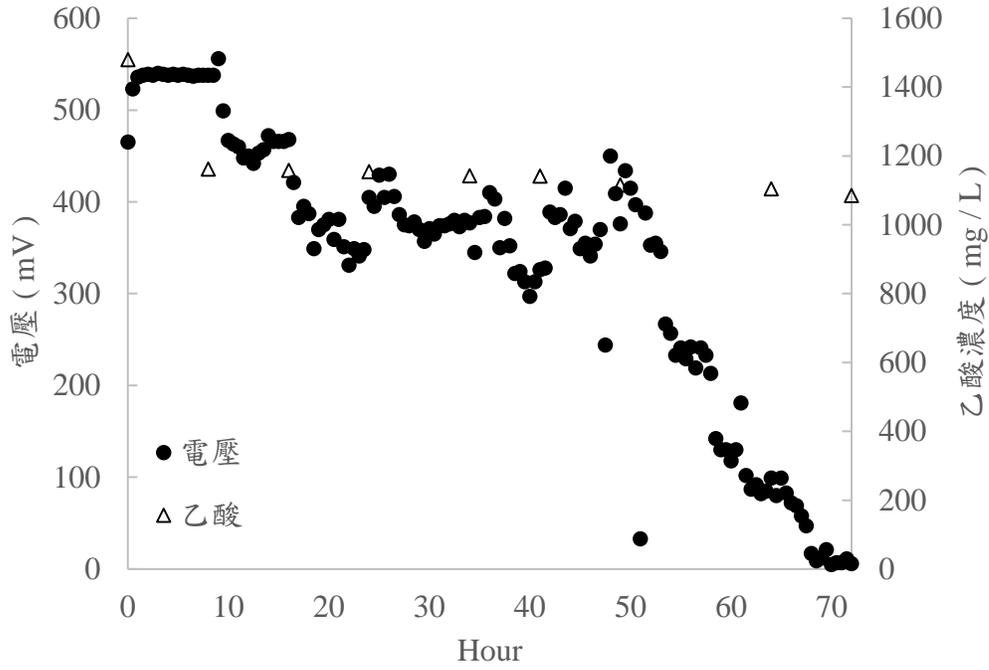
附錄- 17 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 3 電壓與乙酸濃度監測



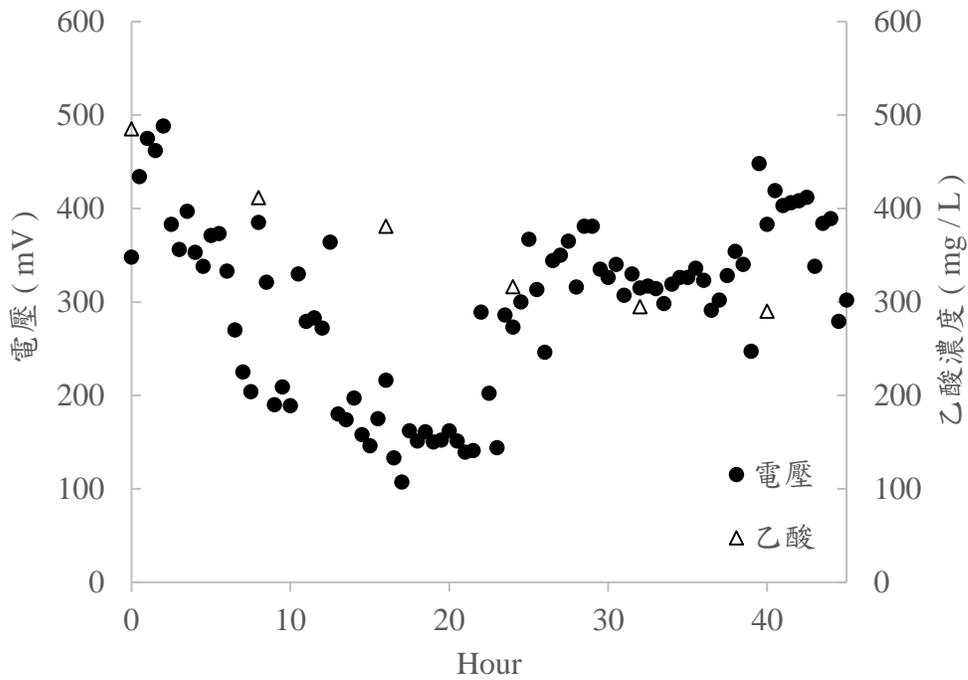
附錄- 18 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 4 電壓與乙酸濃度監測



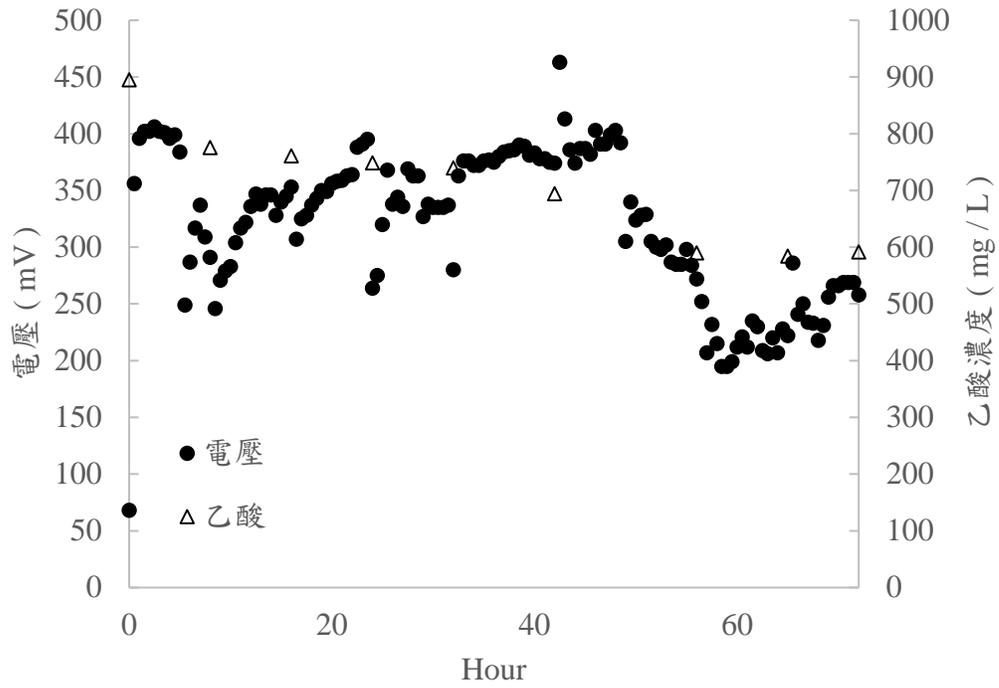
附錄- 19 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 5 電壓與乙酸濃度監測



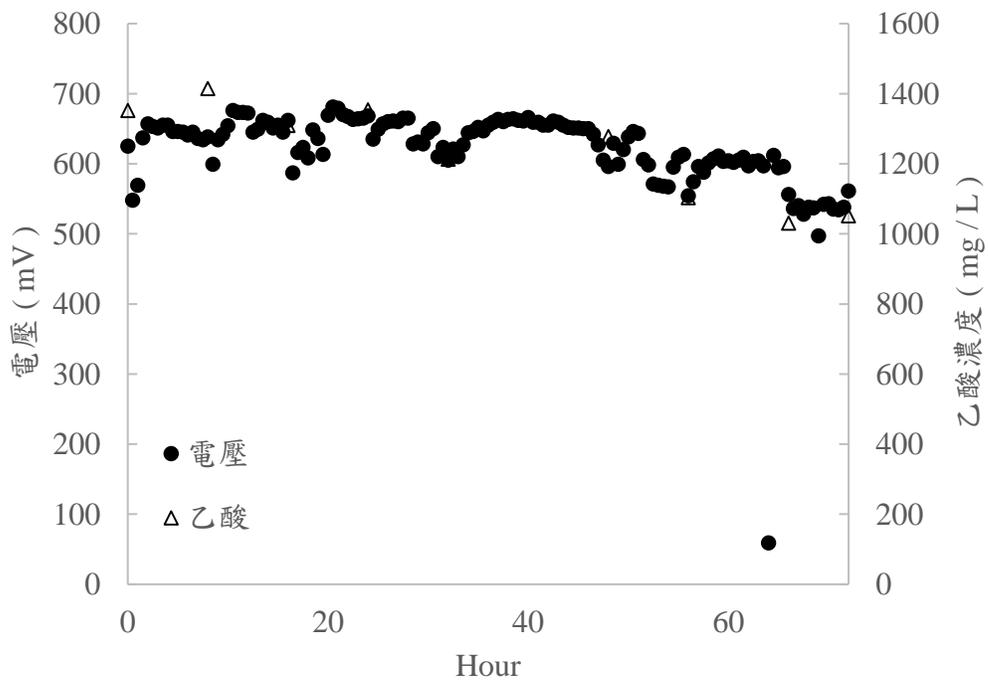
附錄- 20 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 6 電壓與乙酸濃度監測



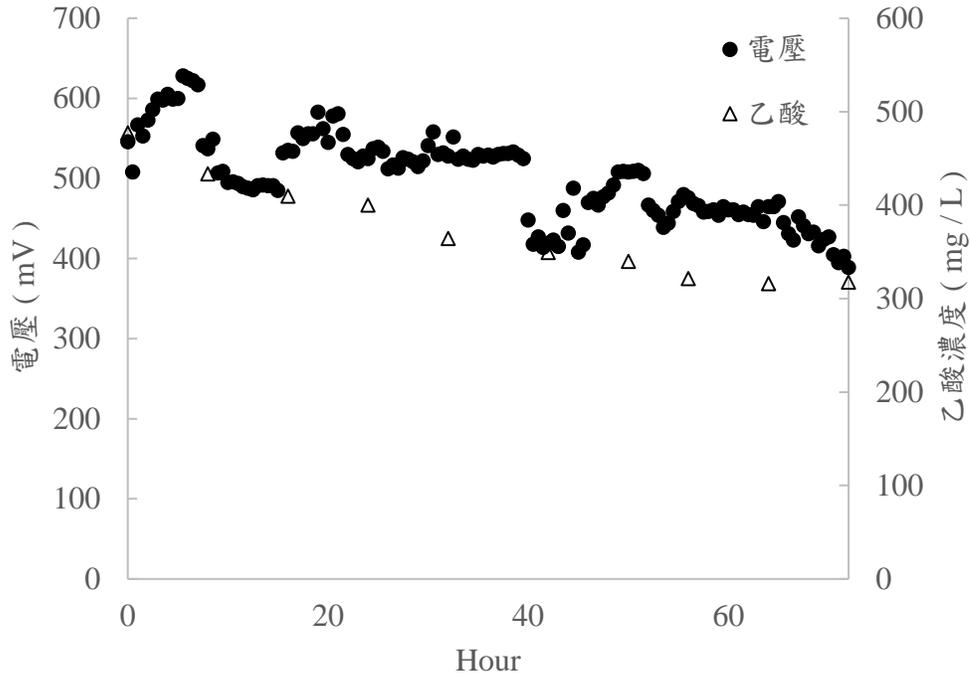
附錄- 21 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 7 電壓與乙酸濃度監測



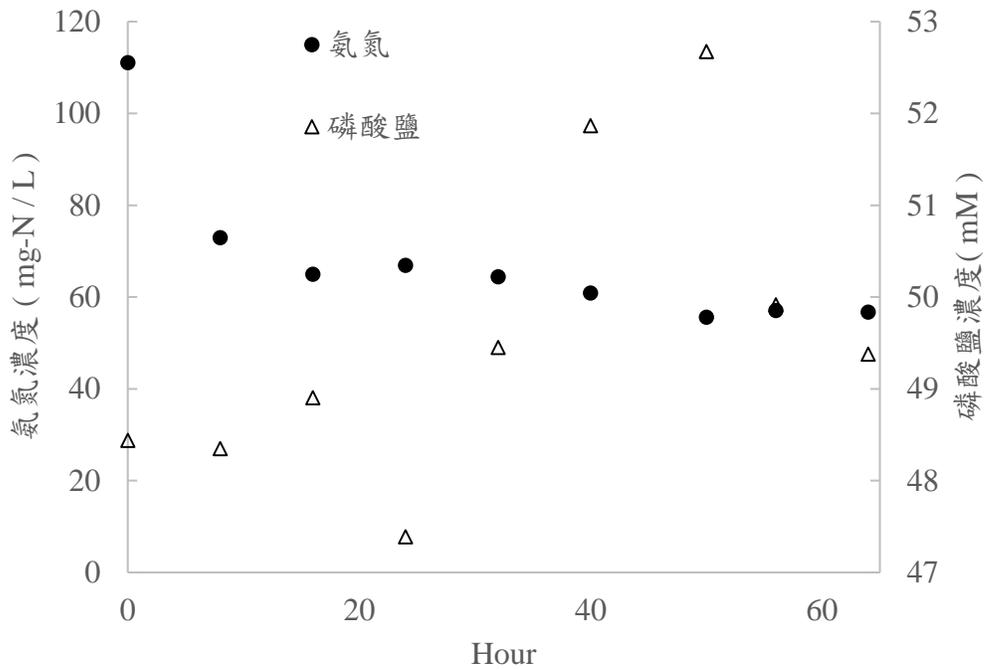
附錄- 22 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 8 電壓與乙酸濃度監測



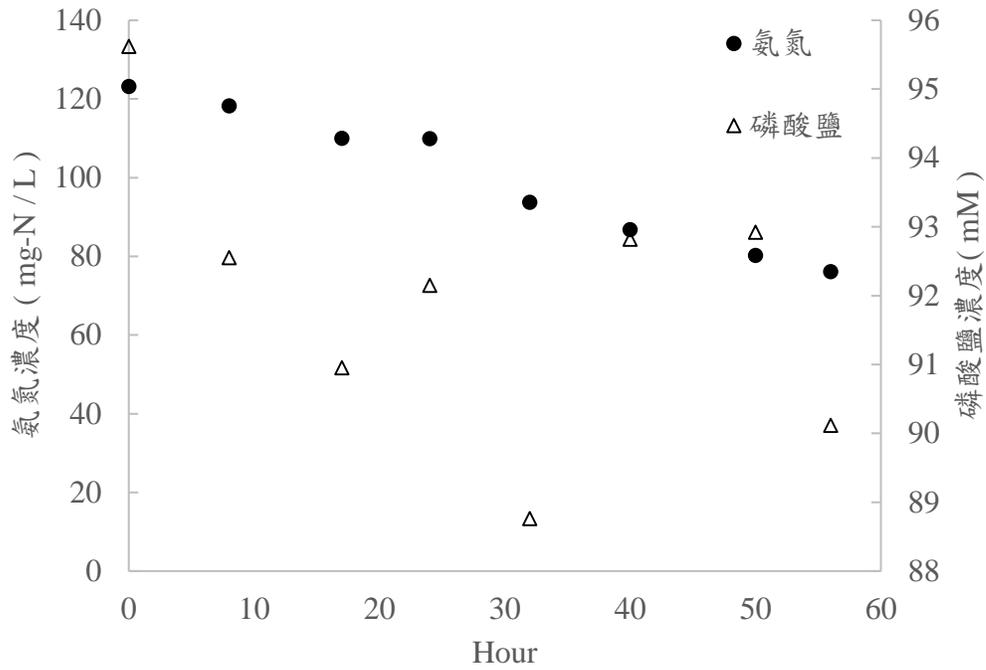
附錄- 23 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 9 電壓與乙酸濃度監測



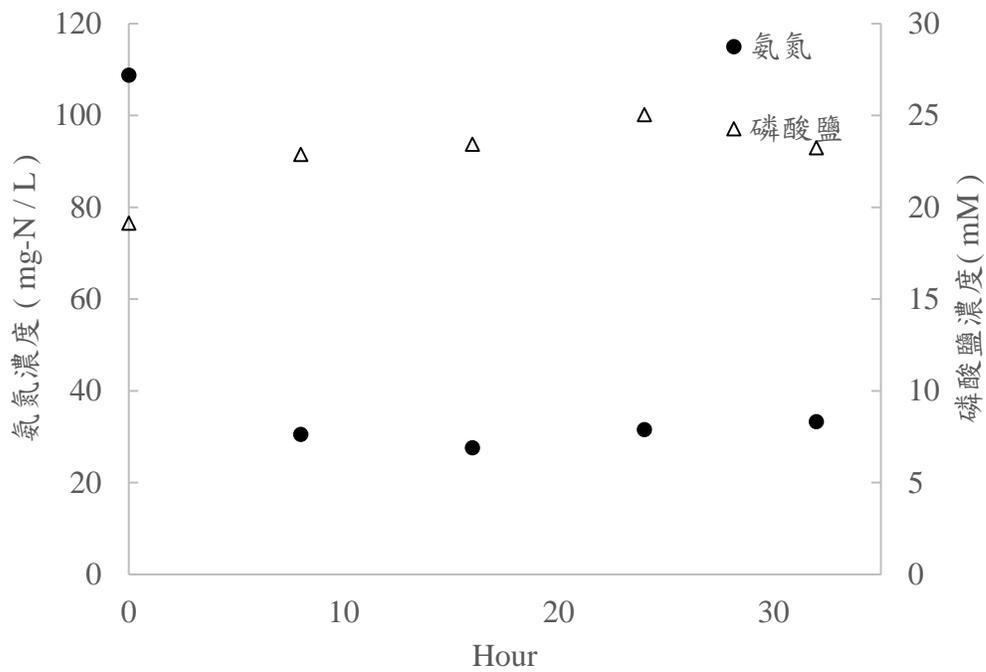
附錄- 24 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 1 氨氮與磷酸鹽濃度監測



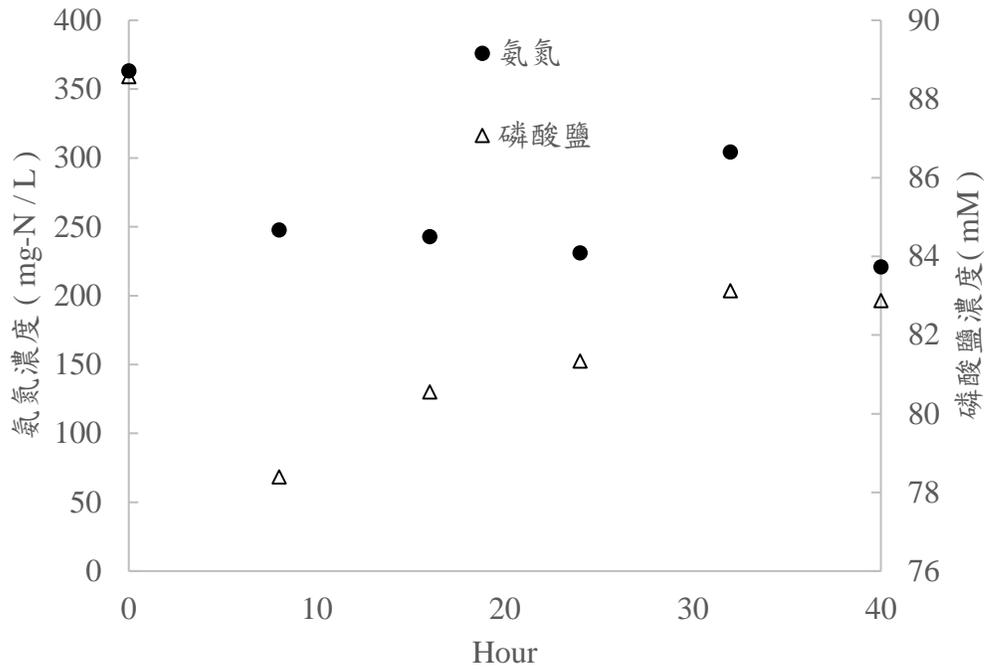
附錄- 25 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 2 氨氮與磷酸鹽濃度監測



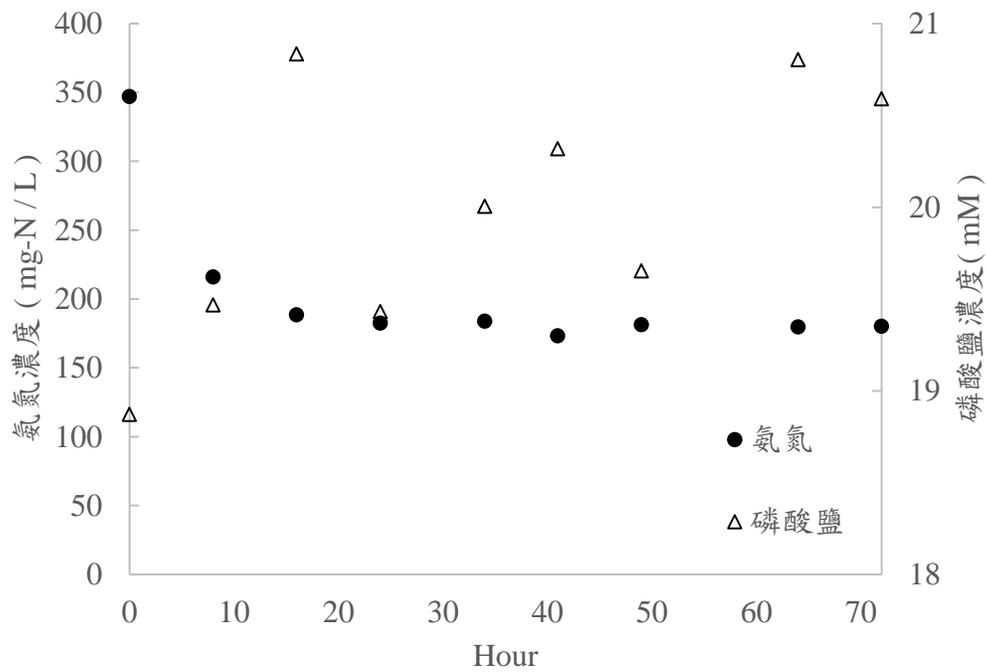
附錄- 26 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 3 氨氮與磷酸鹽濃度監測



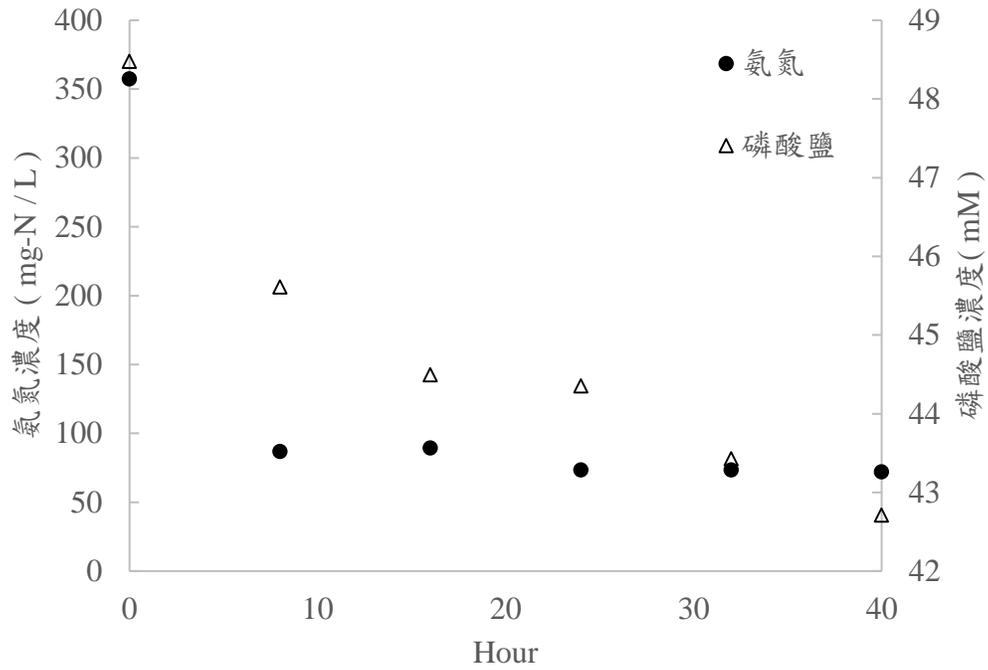
附錄- 27 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 4 氨氮與磷酸鹽濃度監測



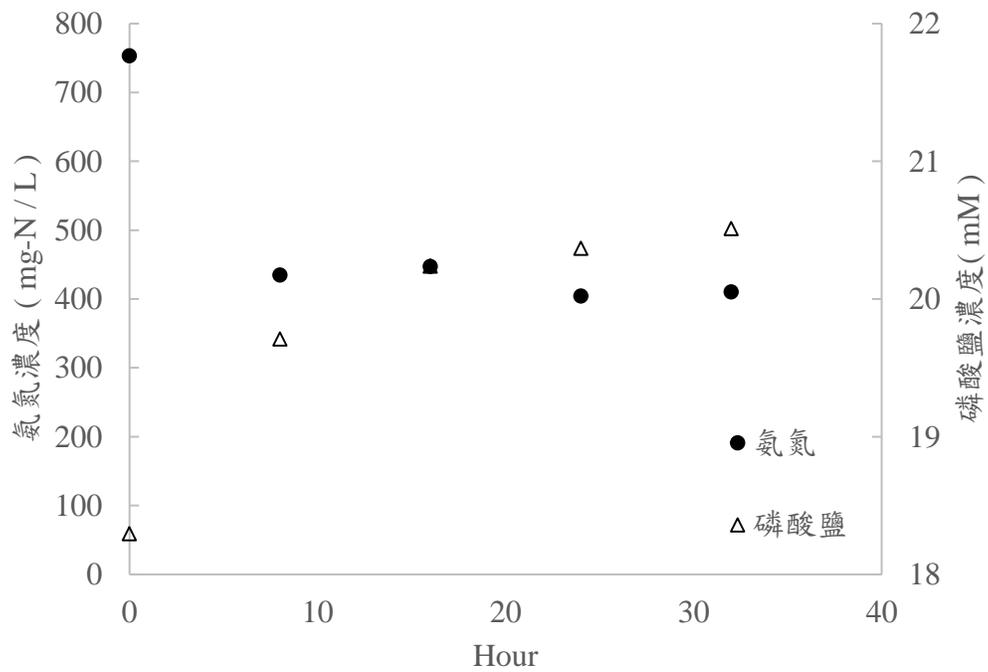
附錄- 28 電極 MFC 因子實驗 Exp 5 氨氮與磷酸鹽濃度監測



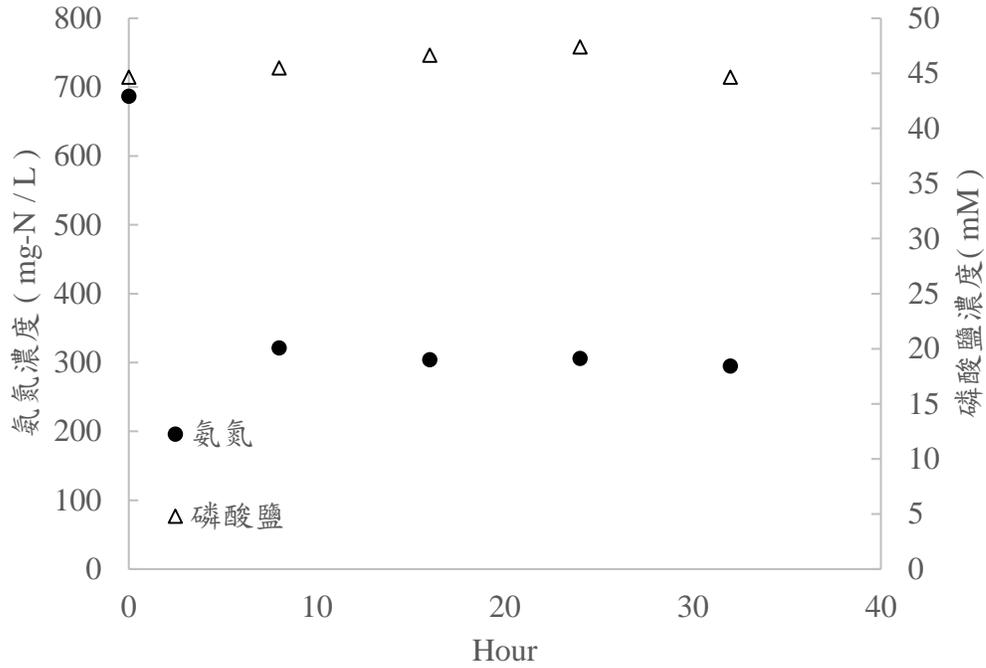
附錄- 29 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 6 氨氮與磷酸鹽濃度監測



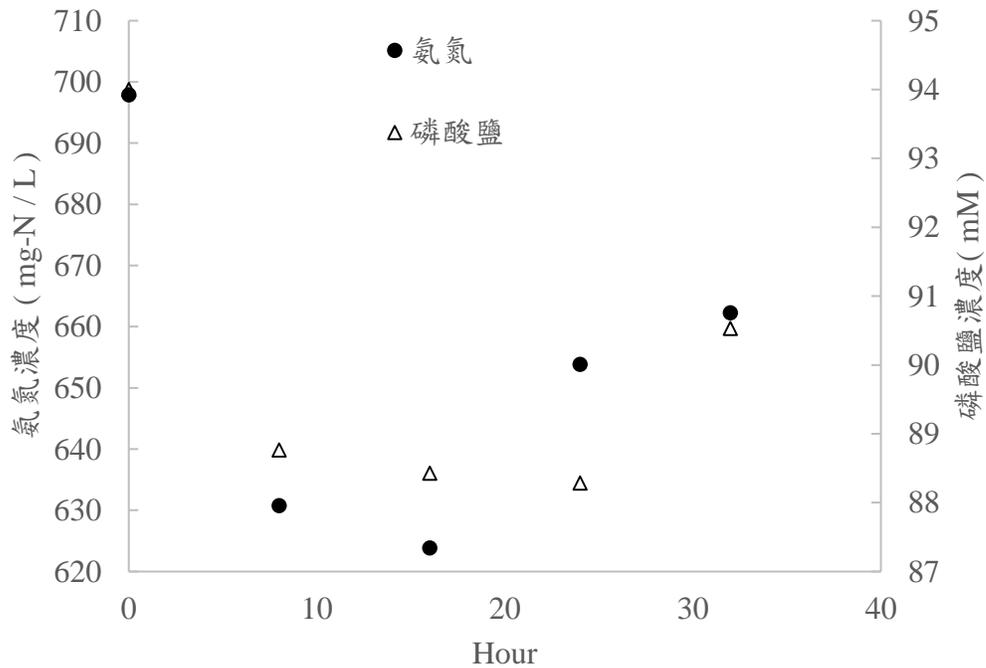
附錄- 30 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 7 氨氮與磷酸鹽濃度監測



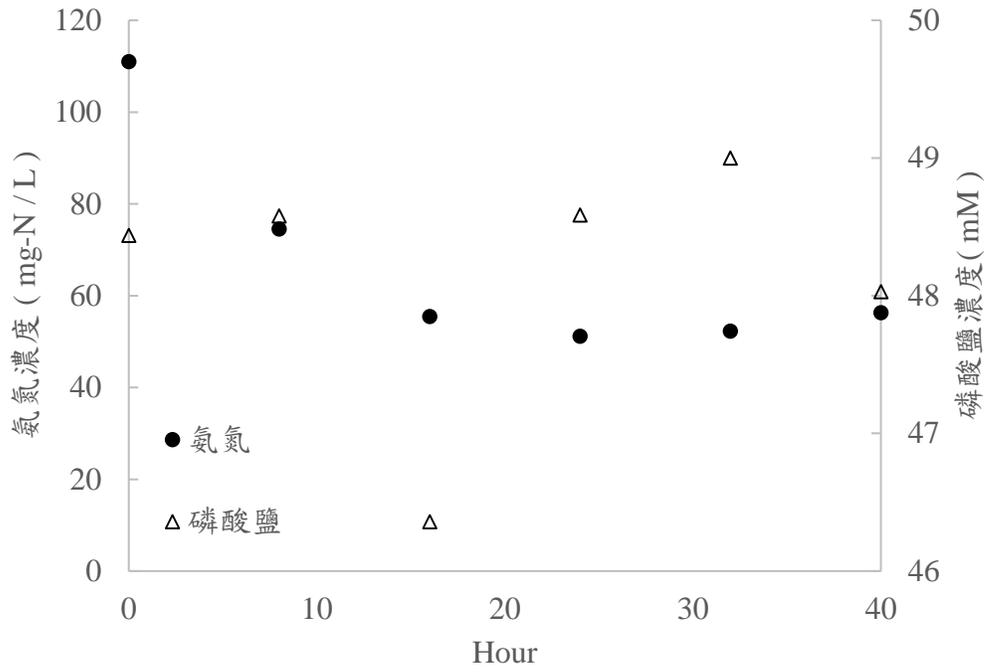
附錄- 31 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 8 氨氮與磷酸鹽濃度監測



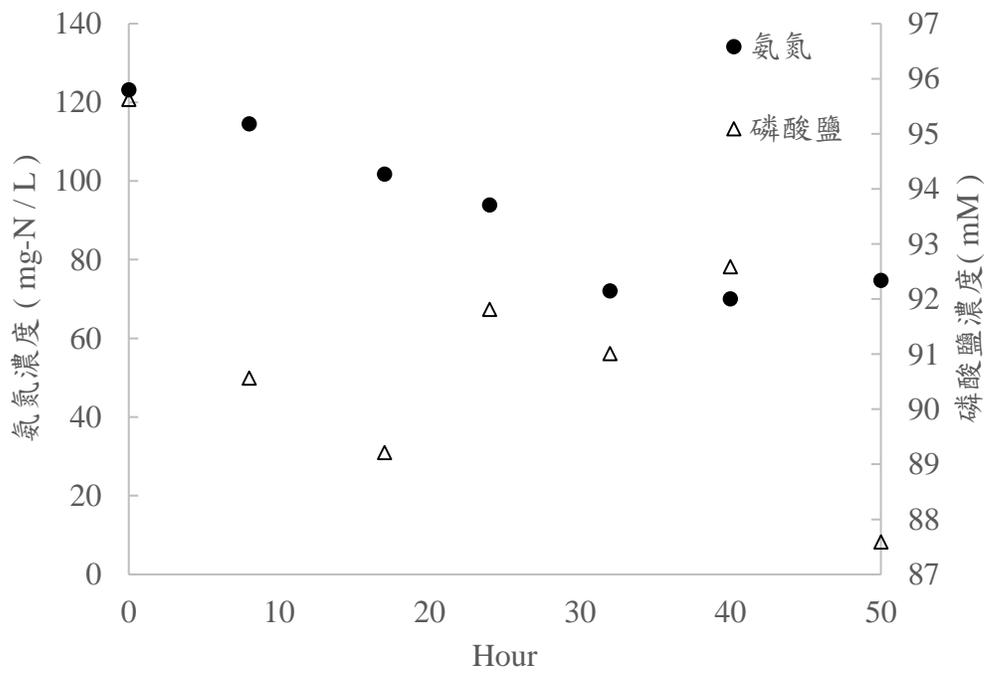
附錄- 32 NH 電極 MFC 因子實驗 Exp 9 氨氮與磷酸鹽濃度監測



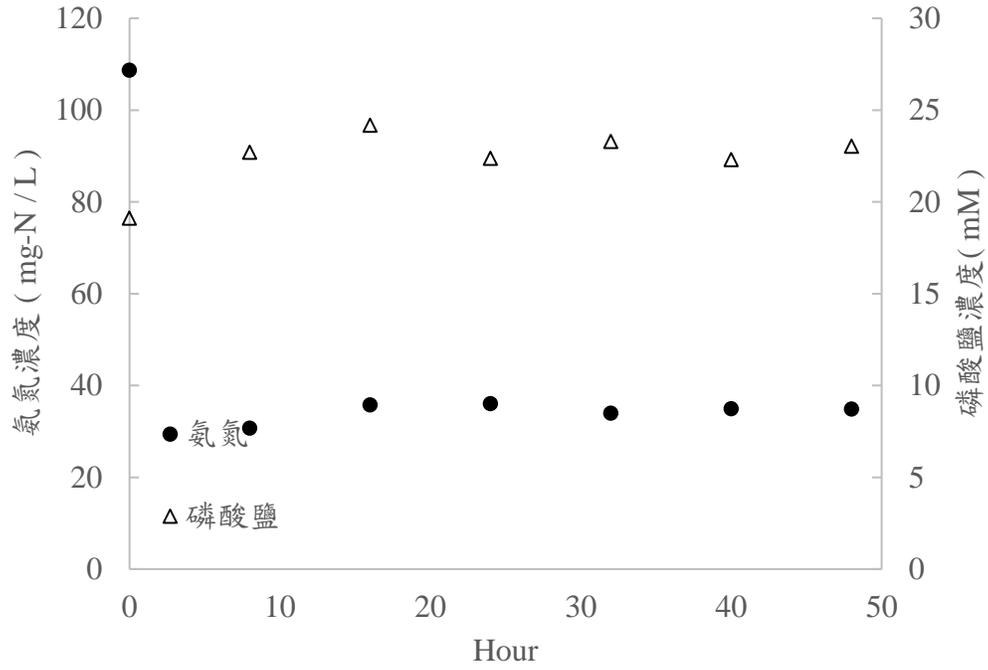
附錄- 33 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 1 氨氮與磷酸鹽濃度監測



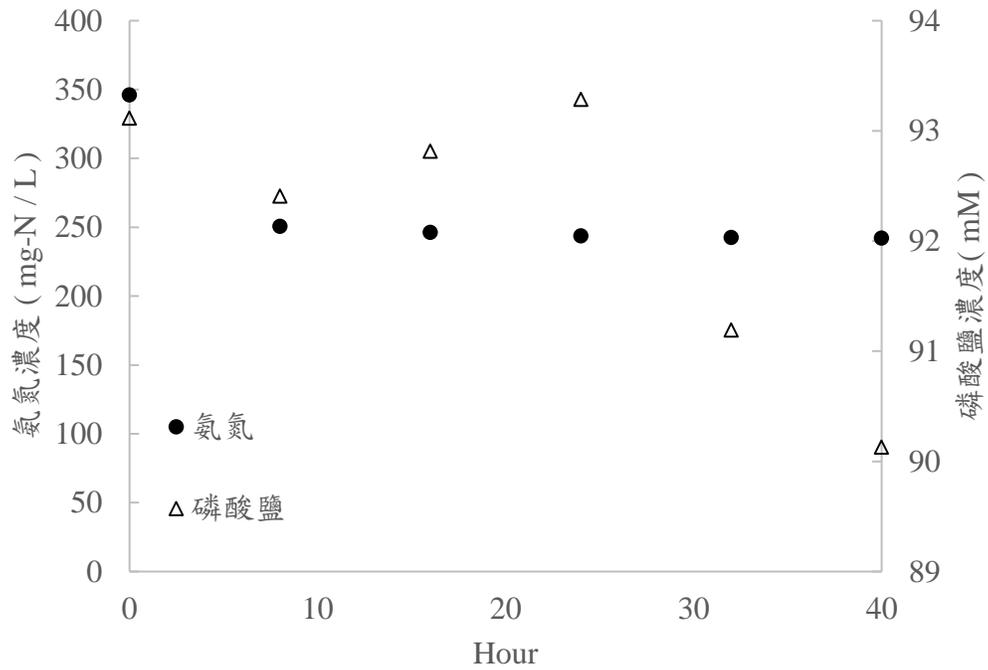
附錄- 34 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 2 氨氮與磷酸鹽濃度監測



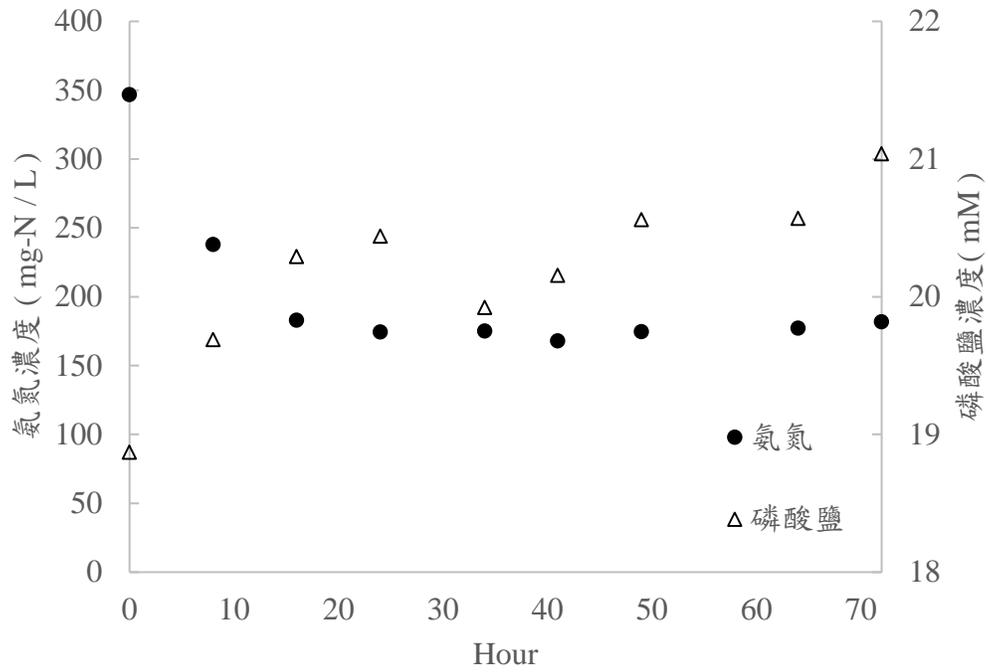
附錄- 35 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 3 氨氮與磷酸鹽濃度監測



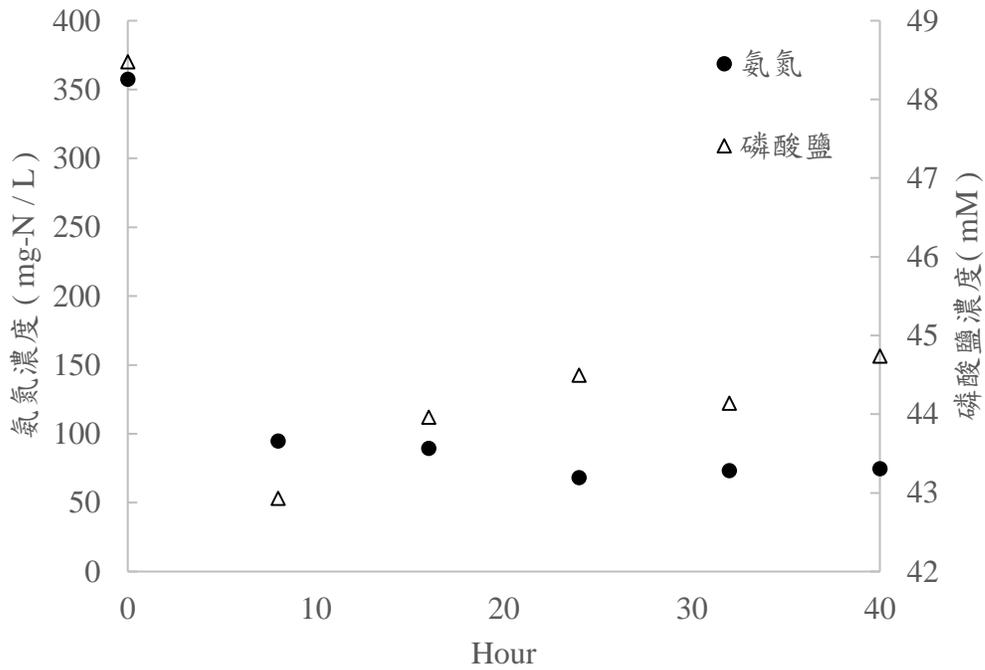
附錄- 36 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 4 氨氮與磷酸鹽濃度監測



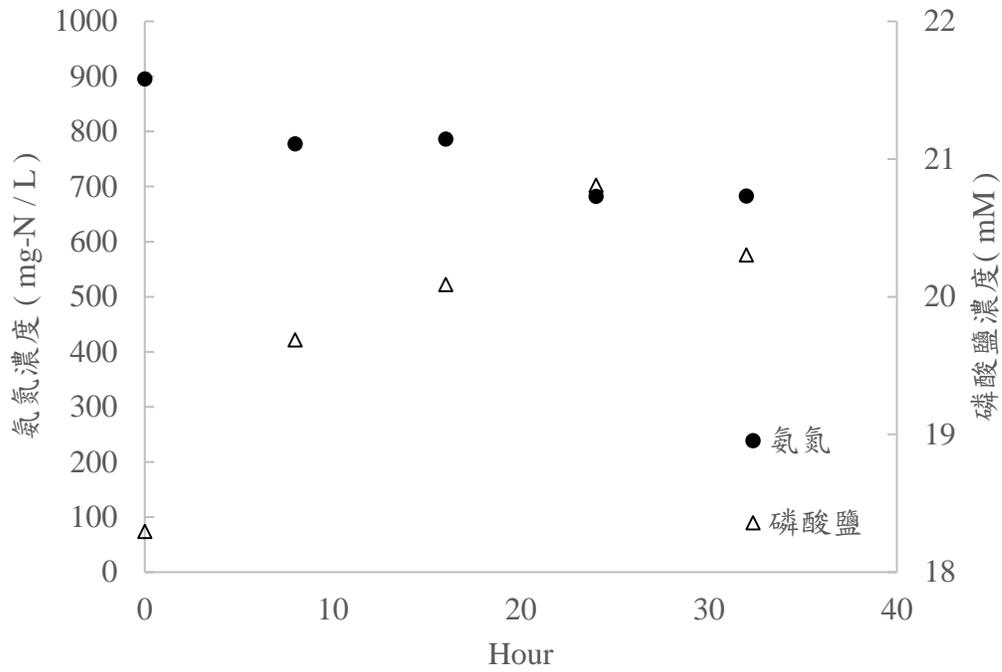
附錄-37 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 5 氨氮與磷酸鹽濃度監測



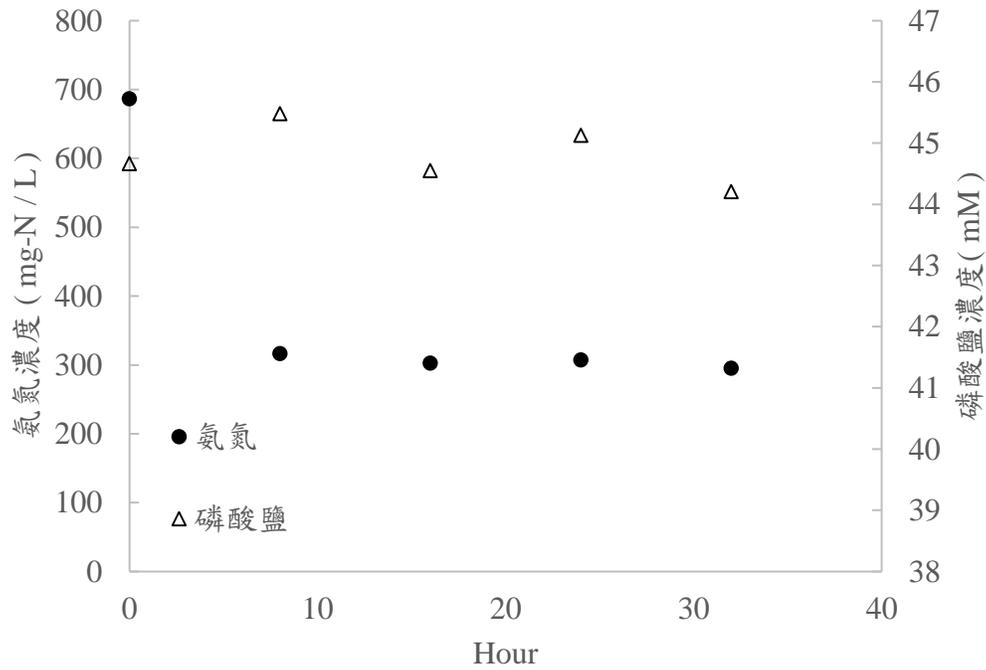
附錄-38 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 6 氨氮與磷酸鹽濃度監測



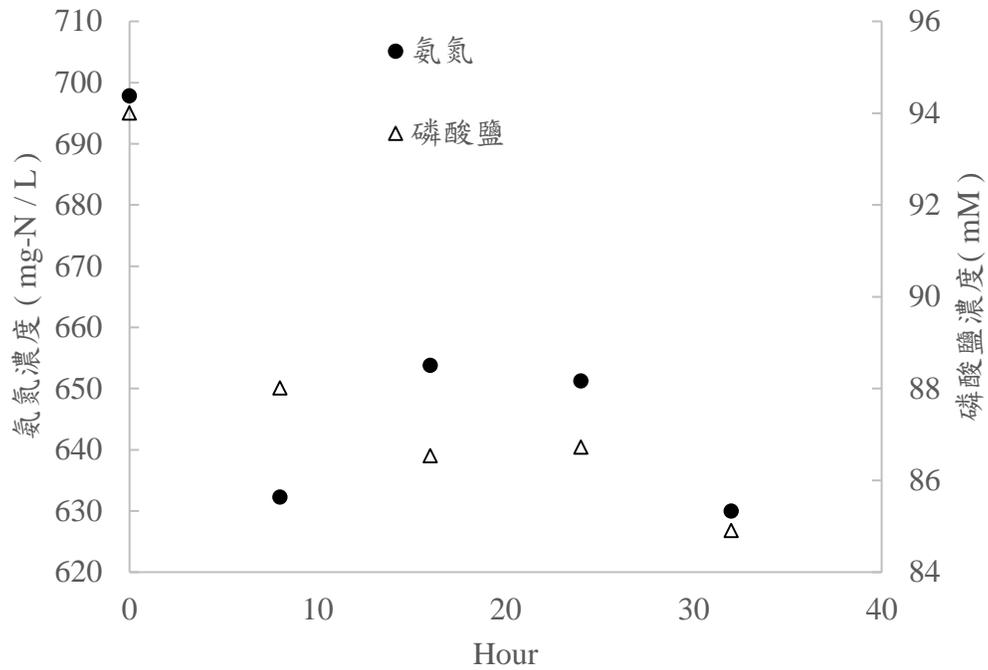
附錄- 39 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 7 氨氮與磷酸鹽濃度監測



附錄- 40 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 8 氨氮與磷酸鹽濃度監測



附錄- 41 無處理電極 MFC 因子實驗 Exp 9 氨氮與磷酸鹽濃度監測



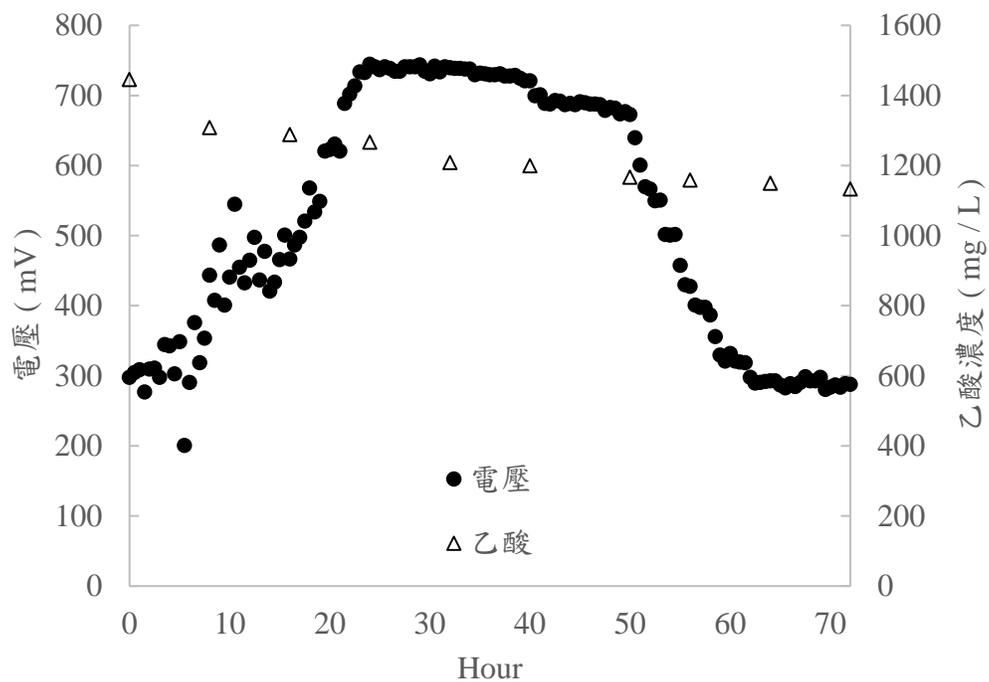
附錄- 42 NH 電極 MFC 因子實驗初始與最終 COD 數值

組別	初始 COD (mg / L)	最終 COD (mg / L)
NH Exp 1	986	49.3
NH Exp 2	1427.2	26.41
NH Exp 3	480.9	45.3
NH Exp 4	1103.9	43.3
NH Exp 5	1501.7	1316.9
NH Exp 6	563.78	370.37
NH Exp 7	1065.8	626.5
NH Exp 8	1471.4	1104.6
NH Exp 9	532.9	20.95

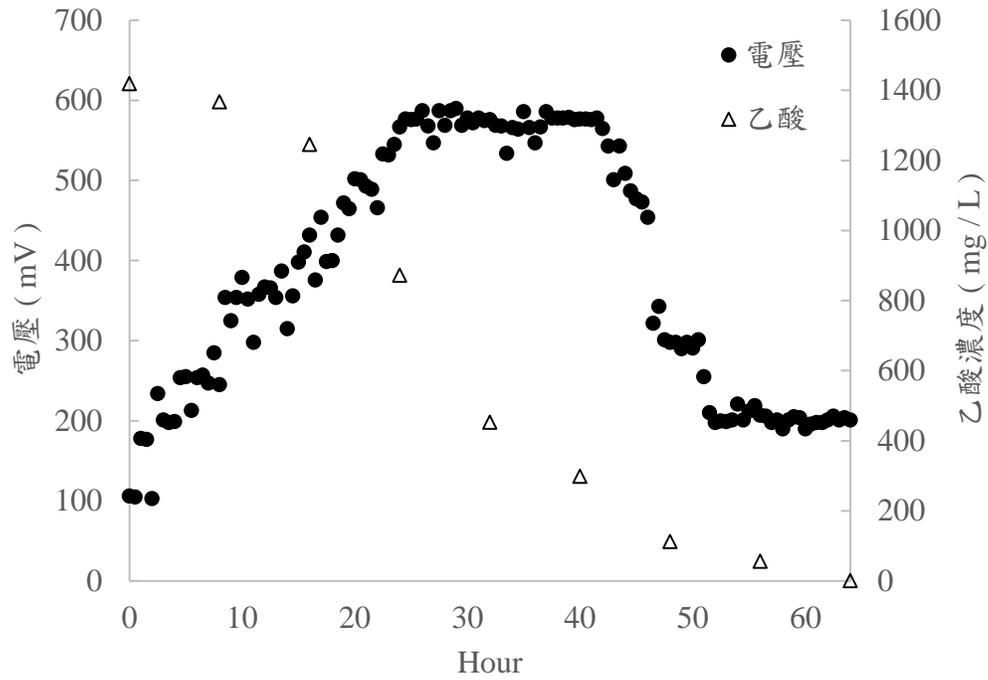
附錄- 43 無處理電極 MFC 因子實驗初始與最終 COD 數值

組別	初始 COD (mg / L)	最終 COD (mg / L)
無處理 Exp 1	986	57.2
無處理 Exp 2	1427.2	45.3
無處理 Exp 3	480.9	340.4
無處理 Exp 4	985.6	615.75
無處理 Exp 5	1501.7	1292.2
無處理 Exp 6	563.78	358.02
無處理 Exp 7	1065.8	620.3
無處理 Exp 8	1471.4	1174.7
無處理 Exp 9	532.9	172.9

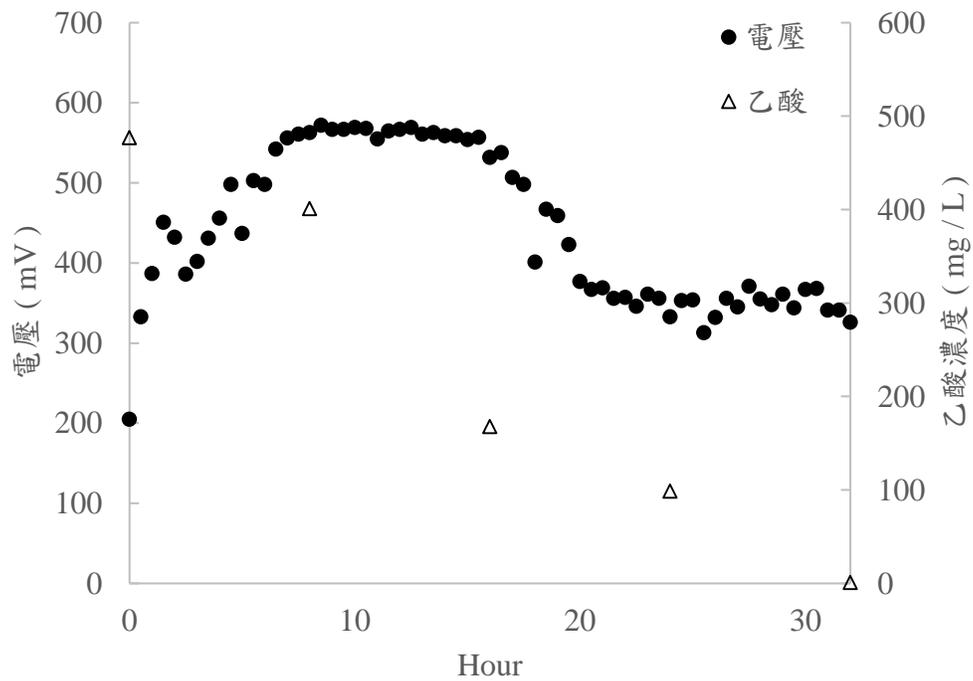
附錄- 44 驗證實驗 NH 電極 MFC 最大功率密度條件之電壓與乙酸濃度監測



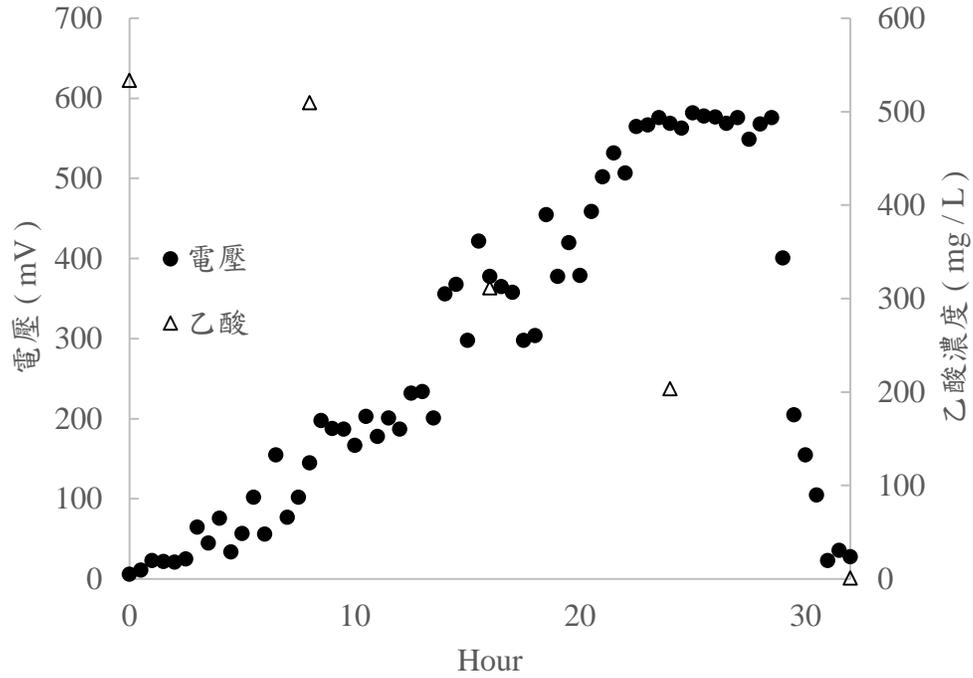
附錄- 45 驗證實驗無處理電極 MFC 最大功率密度條件之電壓與乙酸濃度監測



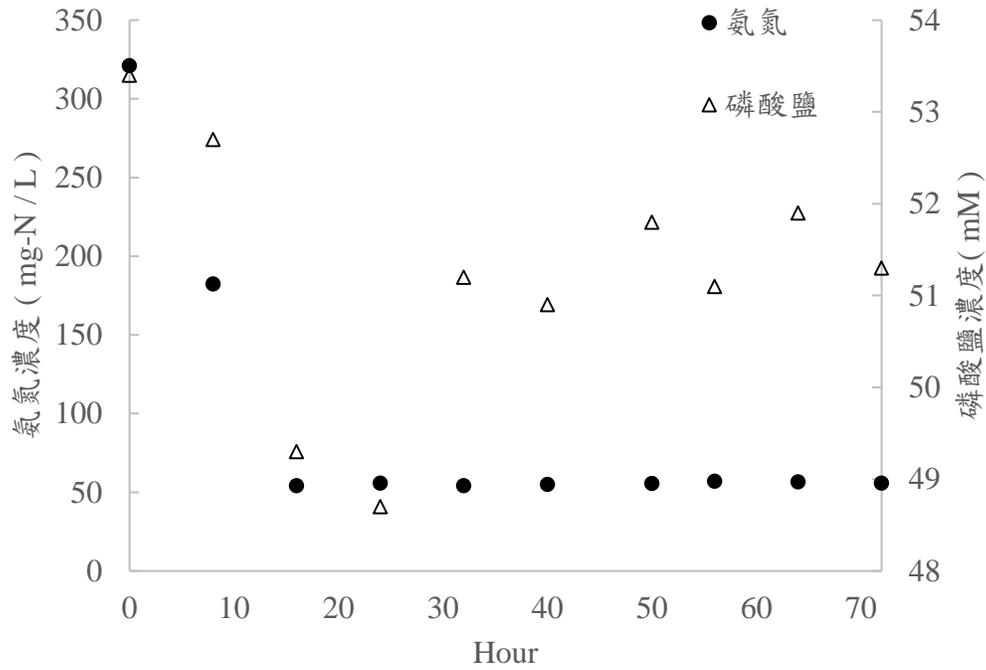
附錄- 46 驗證實驗 NH 電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之電壓與乙酸濃度監測



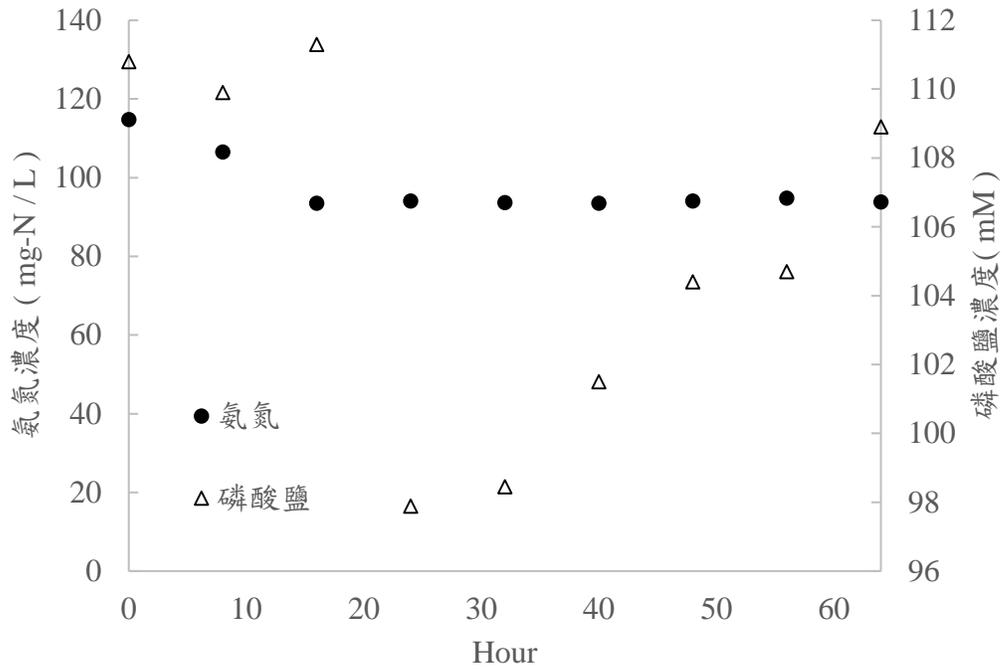
附錄- 47 驗證實驗無處理電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之電壓與乙酸濃度監測



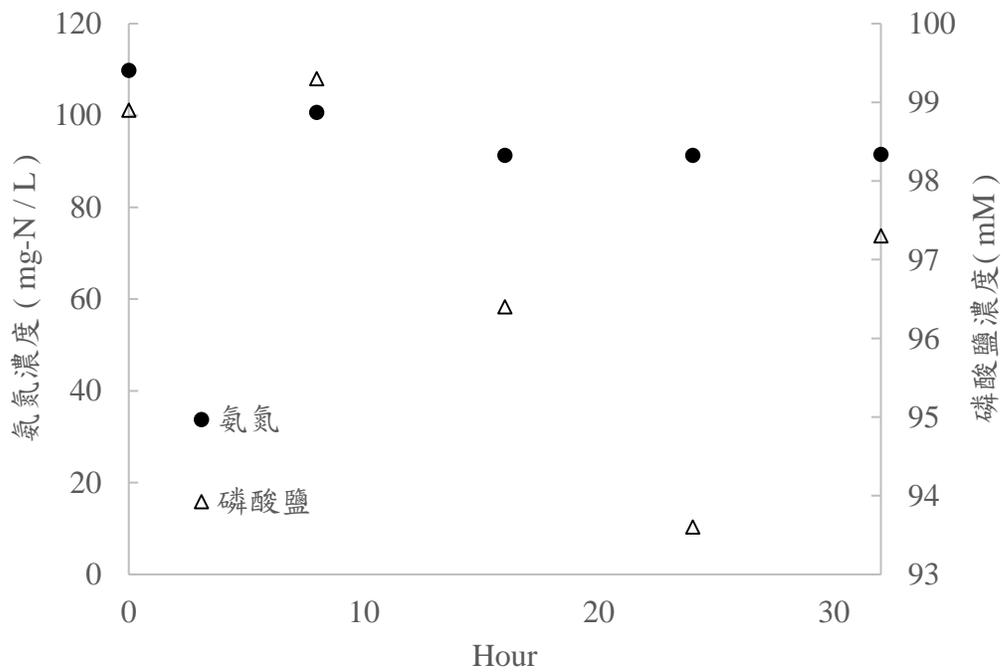
附錄- 48 驗證實驗 NH 電極 MFC 最大功率密度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測



附錄- 49 驗證實驗無處理電極 MFC 最大功率密度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測



附錄- 50 驗證實驗 NH 電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測



附錄- 51 驗證實驗無處理電極 MFC 最小出流 COD 濃度條件之氨氮與磷酸鹽濃度監測

