

東海大學環境科學與工程所

碩士論文

以廢棄活性污泥製成孔隙生物載體進行同時硝化脫硝  
技術之探討

Application of recycle porous diffusers in a  
SND-sequencing batch biofilm reactor (SBBR)



研究生：蘇汶芳 撰

指導老師：張鎮南 博士

中華民國九十七年七月

## 摘 要

傳統活性污泥是目前最常用的廢水處理方式之一，但此方法會產生大量廢棄活性污泥，間接製造出廢棄物處理的問題，因此本研究以資源回收處理的方式燒製載體，來回收廢棄的活性污泥餅。

在本研究中，採用內湖污水處理廠所產生之廢棄活性污泥，與紅土以及少量化學添加物以一定比例混合，燒製成載體(porous WAS pellets)，將此載體利用於循序批分式反應槽 (SBR) 中，藉由生物膜的形成以增加廢水處理效率，由實驗結果得知，添加此載體之反應槽處理 (SBBR) 效果較未添加任何載體之反應槽處理效果為佳，(SND 效率  $98\% > 92\%$ )，本研究並利用反應槽中氧化還原電位 (Oxidation Reduction Potential, ORP) 之變化，推導出適用於線上即時控制同時硝化脫硝 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, SND) 之模式。

關鍵字：廢棄活性污泥 (WAS)、載體、回收、同時硝化脫硝 (SND)、  
氧化還原電位 (ORP)、Nernst equation

## **Abstract**

Traditional activated sludge generates large amount of wasted activated sludge (WAS) and need excess cost to deal with. The ways to reduce the amount of WAS certainly will contribute to the cost down in treatment system. Therefore, this study attempts to recycle the wasted activated sludge cake and bake into porous immobilized pellets then add to the SBBR system.

In this study, the WAS from Nei-Hu wastewater treatment plant mixed with red soil and some chemical additives to bake as the rebuilt WAS pellets. The pellets reused in sequencing batch biofilm reactor (SBBR) as diffuser and can attach biofilm and enhance the wastewater nutrient removal efficiency. The SND efficiency removal results of SBBR with rebuilt WAS pellets are better than that of the traditional SBR system (with 98 % and 92%, respectively). The simulated ORP Nernst model can be applied to the real time control of the SBBR system to treat nutrient substances.

Keywords: Waste Activated Sludge (WAS), Pellets, Recycle,

Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND),

Oxidation Reduction Potential (ORP), Nernst equation

# 目錄

第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的與內容 .....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 WAS (wasted activated sludge, WAS).....	4
2.1.1 WAS 之基本性質 .....	4
2.1.2 WAS 回收技術 .....	5
2.1.3 WAS 再利用製成生物載體之經濟價值.....	7
2.1.4 WAS 再利用製成曝氣石之經濟價值.....	8
2.2 WAS 再利用之燒成理論 .....	10
2.2.1 成形機制 .....	10
2.2.2 燒結機制 .....	11
2.2.3 多孔隙發泡機制 .....	14
2.2.4 WAS 再利用之相關研究.....	16
2.3 生物營養鹽去除 (Biological Nutrient Removal, BNR).....	17
2.3.1 傳統二階段生物硝化反應 (Nitrification).....	17
2.3.2 生物脫硝作用 (Denitrification).....	18
2.3.3 同時硝化脫硝反應 Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND).....	18
2.3.4 在生物膜系統中同時硝化脫硝 (SND).....	19
2.4 循序批次膜生物反應槽 Sequencing Biofilm Batch Reactor (SBBR) .....	20
2.4.1 生物膜系統機制 .....	20
2.4.2 有孔隙生物膜系統中基質與氧氣傳輸 (一階段 SND) ....	20

2.5 Nernst Equation .....	21
2.5.1 建立 SND 程序 Nernst equation 推導 .....	24
2.5.2 SBBR 系統 SND 全反應模式推導 .....	27
第三章 研究方法與設備 .....	29
3.1 研究流程 .....	29
3.2 多孔隙生物載體及曝氣石流程 .....	31
3.2.1 廢棄活性污泥來源及基本特性 .....	33
3.2.2 多孔隙生物載體及氣泡石 .....	34
3.3 燒製品之物理特性分析方法 .....	36
3.3.1 抗壓強度 .....	36
3.3.2 燒失重 (Loss of ignition, LOI) .....	36
3.3.3 吸水率測量方法 (Water absorption) .....	36
3.3.4 視密度測量方法 (Bulk density) .....	37
3.3.5 事業廢棄物毒性特性溶出程序 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) .....	38
3.3.5 環境掃描式電子顯微鏡 (Environmental Scanning Electron Microscopes, ESEM) .....	38
3.4 再利用製品應用-生物反應槽架構 .....	40
3.4.1 即時監測系統 .....	41
3.4.2 批次操作流程 .....	43
3.5 進流合成廢水基本特性 .....	45
3.5.1 水質分析方法 .....	48
第四章 結果與討論 .....	50
4.1 WAS 再利用製成生物載體之特性 .....	50
4.1.1 WAS 特性 .....	50
4.1.2 載體特性 .....	53

4.1.3 生物膜生長變化 .....	57
4.2 WAS 再利用製成氣泡石之特性 .....	61
4.2.1 溶氧曲線變化 .....	65
4.2.2 物理特性結果 .....	52
4.2.3 溶氧曲線變化 .....	53
4.3 再生製品生物技術應用於 SBBR 與 SBR 系統 .....	69
4.3.1 SBBR 與 SBR 系統每日監測.....	69
4.3.2 SBBR 與 SBR 系統批次試驗結果 (Loading I) .....	73
4.3.3 不同進流濃度批次試驗結果 (Loadings I , II 與 III).....	78
4.4 探討不同系統下 $K_N$ 、 $K_{DN}$ 與SND效率 .....	88
4.5 建立 SND 程序 Nernst Equation .....	90
4.5.1 模式應用在 SND-SBBR 反應系統.....	95
第五章 結論與建議 .....	96
5.1 結論.....	96
5.2 建議.....	97
參考文獻	

## 圖 目 錄

Figure 2.2.1	Between granule agglutination response schematic drawing .....	13
Figure 2.4.1	Concentration profiles of oxygen and organic substrate in biofilm.....	21
Figure 2.4.2	Flow chart of conventional nitrification/denitrification and one-step SND via nitrite pathway.....	21
Figure 2.5.1	Pathway of SND via nitrite in aerobic condition .....	24
Figure 3.1.1	Research flow chart.....	30
Figure 3.1.2	The flowchart showing a method for fabricating an aeration stone .....	32
Figure 3.4.1	Schematic diagram of the immobilized system: (1) baked porous WAS pellets, (2) WAS pellets diffusers, (3) pH, ORP and DO sensors, (4) mixer, and (5) computer and data acquisition system (LabVIEW) .....	41
Figure 3.4.2	The cyclical operation stages in (a) SBBR (b) SBR systems .....	44
Figure 4.1.1	The external of the porous WAS pellets, which have the average diameters between 14 to 16 mm.....	56
Figure 4.1.2	The SEM image of the rebuilt WAS porous pellets surface .....	50
Figure 4.1.3	The biomass profile calculated based on marked 20 pellets after 20 days of incubation .....	59
Figure 4.2.1	The external of the WAS pellets diffusers, which have the average diameters between 12 to 14 mm.....	61
Figure 4.2.2	The SEM images of WAS, red soil and raw pellet diffuser before and after a grinding of 1,200rpm, 8hrs.....	63
Figure 4.2.3	The comparison of DO concentration rising rate using	

	commercial and sinter WAS porous diffusers .....	65
Figure 4.2.4	The comparison of oxygen transfer coefficient between commercial and sinter porous diffusers.....	66
Figure 4.3.1	The daily profiles of SCOD in two types of system (SBR and SBBR with porous WAS pellets). The period of Loading I, II and III are 70 days, 27 days and 43 days, respectively .....	69
Figure 4.3.2	The daily profiles of $\text{NH}_4^+$ -N in two types of system (SBR and SBBR with porous WAS pellets). The period of Loadings I, II and III are 70 days, 27 days and 43 days, respectively .....	71
Figure 4.3.3	The on-line measured parameters (ORP, pH and DO), SCOD, nitrogen and phosphate concentration in the batch test of the traditional SBR system (Loading I); (a): the profiles of ORP, pH and DO; (b): $\text{NH}_4^+$ -N, $\text{NO}_2^-$ -N, $\text{NO}_3^-$ -N, SCOD and $\text{PO}_4^{3-}$ -P concentration.....	74
Figure 4.3.4	The on-line measured parameter (ORP, pH and DO), SCOD, nitrogen and phosphate concentration in the batch test of the SBBR system with porous WAS pellets (Loading I); (a): the profiles of ORP, pH and DO; (b): $\text{NH}_4^+$ -N, $\text{NO}_2^-$ -N, $\text{NO}_3^-$ -N, SCOD and $\text{PO}_4^{3-}$ -P concentration.....	76
Figure 4.3.5	The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in traditional SBR system (a) COD, (b) $\text{NH}_4^+$ -N, (c) $\text{NO}_3^-$ -N, (d) $\text{NO}_2^-$ -N and (e) $\text{PO}_4^{3-}$ -P .....	78
Figure 4.3.6	The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in traditional SBR system (a) DO (b) pH and (c) ORP .....	79
Figure 4.3.7	The comparison batch tests of various Loadings (I, II and	

	III) in SBBR system with porous WAS pellets (a) COD, (b) $\text{NH}_4^+$ -N, (c) $\text{NO}_3^-$ -N, (d) $\text{NO}_2^-$ -N and (e) $\text{PO}_4^{3-}$ -P.....	82
Figure 4.3.8	The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in SBBR system with porous WAS pellets (a) DO, (b) pH and (c) ORP. ....	83
Figure 4.3.9	Flow chart of one-step SND via nitrite pathway in SBBR system .....	84
Figure 4.3.10	Flow chart of one-step SND via nitrite pathway in SBBR system .....	86
Figure 4.5.1	The comparison of simulated and experimented ORP profile for “only mix” and “mix and aerate” steps of SBBR system with porous WAS pellets .....	91
Figure 4.5.2	The comparison of simulated (second stage model) and experimented ORP profile for “mix and aerate” step of SBBR system with porous WAS pellets .....	93

## 表 目 錄

Table 2.1.1	The application of wasted activated sludge (WAS) .....	6
Table 2.2.1	Various types and temperatures of overflowed gases with all kinds of chemical compounds .....	16
Table 3.5.1	The composition of the stock synthetic wastewater in this study .....	46
Table 3.5.2	The water quality of influent wastewater .....	47
Table 3.5.3	The analytic methods and instruments used in this study ..	49
Table 4.1.1	The basic characteristics of wasted sludge sample of Nei-Hu wastewater treatment plant .....	51
Table 4.1.2	The TCLP test for heavy metal concentration of NEI-HU WAS and red clay .....	51
Table 4.1.3	Concentration (mg/kg dry solid) of heavy metals in NEI-HU WAS .....	52
Table 4.1.4	The basic characteristics of the porous WAS pellets in this study and other references .....	54
Table 4.1.5	The TCLP test for heavy metal concentration of NEI-HU porous WAS pellets.....	54
Table 4.4.1	The comparison of nitrification, denitrification rates and SND efficiency in different systems under batch test in this reactor and other references .....	88
Table 4.5.1	Results of the Nernst equation for “only mix” and “mix and aerate” steps in SBBR system.....	90
Table 4.5.2	Results of the second stage Nernst equation for “mix and aerate” step in SBBR system with porous WAS pellets .....	93

## 符號說明

<b>Abbr.</b>	<b>Description</b>	<b>Unit</b>
LOI	Loss of ignition	%
BNR	Biological nutrient removal	--
BOD	Biochemical oxygen demand	mg/L
COD	Chemical oxygen demand	mg/L
DO	Dissolved oxygen	mg/L
$E^0$	Standard ORP for the given oxidation reduction process	mV
F	Faraday constant	--
HRT	Hydraulic retention time	day
$K_N$	Nitrification rate	mg-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/L-hr
$K_{DN}$	Denitrification rate	mg-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/L-hr
MDL	Method detection limit	mg/L
MLSS	Mixed liquid suspended solids	mg/L
MLVSS	Mixed liquid volatile suspended solids	mg/L
$m_{dry}$	Dry pellet mass	g
$m_{imm}$	Immersed pellet mass	g
$m_{sat}$	Saturated surface-dry pellet mass	g
ND	Not detectable	--
ORP	Oxidation-Reduction Potential	mV
R	Gas constant	9.314 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
SBR	Sequencing batch reactor	--
SBBR	Sequencing batch biofilm reactor	--
SCOD	Soluble chemical oxygen demand	mg/L
SEM	Scanning Electron Microscope	--
TS	Total solid	g/pellet
VS	Volatile solid	g/pellet
T	Absolute temperature	K
WAS	Waste activated sludge	--

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

國內廢水處理採取生物處理已盛行多年，活性污泥系統是目前最普遍及有效的生物廢水處理系統之一。而其中活性污泥法處理廢水的過程將產生過量廢棄活性污泥，進而引發後續處理問題，目前處理產出之活性污泥費用亦越來越昂貴。現今的污泥處置方式主要包括有：陸地掩埋、農地、綠地利用等處理方式。目前仍然是以掩埋為主要的處置方法。相對於現今在資源永續利用的理念的推廣，以及台灣地狹人稠的環境下，廢棄污泥的減量及回收再利用資源化並將其朝向安定及無害化的目標，已是未來生物廢水處理推廣衍生的新課題

對於大量的廢棄活性污泥，目前已有相關研究如何以燒結發泡法將廢棄的活性污泥回收再利用，如製成地磚或活性污泥過程中的載體等 (Huang *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2003)，或以紡織工業廢水處理產生之污泥回收再利用之情形 (Balasubramanian *et al.*, 2006)。在此指的燒結作用是指分子在大量的粉末中把粒子固態，根據熱反應，讓原子間的相互吸引，產生粉末之間的緻密化與融熔 (Upadhyaya, 2001)。而影響燒結的基本因子有：化學之組成、粒徑分布、成形壓力、溫度及燒結時間 (楊氏，2001)。

生物法處理廢水系統是以微生物新陳代謝作用發生。在廢水中人們視為污染物之碳、氮、磷及微量礦物質等，在生物生長代謝變成體內及合成新細胞需要的營養源，存在於廢水中部份有機物則轉換成某一種無機物或性質與原來不同之無機物，最終成為污泥排出即我們所謂之廢棄活性污泥。在此作用下所產生之廢棄活性污泥其成分之組成

有眾多無機物、礦物質，若以傳統燒結發泡機制將其製作為磚瓦或建築骨材實為浪費。若能將其回收再利用回歸至生物處理上，其資源化的不再只是廢土，而是包含其中之豐富的礦物質。

延用目前將廢棄的活性污泥回收再利用之基本理論加以研發創新，除磚瓦骨材製作外，將基本理論加以變化，可讓廢棄污泥經燒結再利用回歸於生物廢水處理系統中之生物載體，另可回收再利用製成曝氣石。

活性污泥系統中加入適量的載體可幫助循序批次反應槽 (sequencing batch reactor, SBR) 中污泥的處理效果 (Sirianuntapiboon *et al.*, 2005)。SBR 系統利用硝化及脫硝的程序來減少生活或工業廢水中氮化合物，但是此系統的缺點就是在處理氮化合物的過程中所產生的大量污泥 (Sirianuntapiboon and Tondee, 2000; Keller *et al.*, 1997)。而加入載體的 SBR 系統，能利用附著生長在載體上的生物膜來同時進行內部厭氧、外部好氧的同時硝化脫硝的 SND 反應 (Jun *et al.*, 2003)，進而因此增加污泥的去除效率，減少生活污泥的產量，而其有載體附著的生物膜有較強適應環境變化的能力。

以外，對一個多孔隙試體而言，其孔隙率的變量，是影響這個多孔隙試體對氧氣的承載率的重要變因。而其試體的強度、硬度也會因孔隙率的不同而有異 (Garcia-Labiano *et al.*, 2005)。生物濾床中的多孔隙載體在生物膜附著固定後，其在廢水處理中所扮演的角色為能同時硝化及脫硝，在氮去除方面為其重要的作用 (Jun *et al.*, 2003)。

水中的溶氧量對於生物處理進行硝化作用是重要的，因其硝化作用的過程是屬於好氧的階段 (Bent *et al.*, 1996)。氮、磷的去除是依靠

好氧硝化厭氧脫硝及釋磷攝磷的過程來完成 (Akin and Ugurlu, 2005)。將廢棄污泥回收製成曝氣石放入反應槽內，除增加溶氧外並增加槽內無機物含量，若將其回收製成生物載體，便除了用以固定生物膜增加污染物去除效率外，載體內所富含的礦物質對於微生物而言無疑就像是綜合維他命丸。

## 1.2 研究目的與內容

以生物代謝作用處理廢水中溶解性有機物將產生大量的廢棄活性污泥，在此作用下所產生之廢棄污泥其成分之組成除生物細胞外亦有眾多無機物、礦物質，若以傳統燒結發泡機制將其製作為磚瓦或建築骨材成本過高。將其回收再利用製成之產品回歸至生物處理系統上，不只減少污泥問題，更回收廢污泥中豐富無機物增加廢水處理效率。本研究之主要研究目的為：

1. 活用燒結發泡機制將廢棄活性污泥回收再利用資源化，減少大量廢污泥處理問題，創新廢污泥再利用之製成品。
2. 比較再利用製成品運用在生物處理上之性能差異及處理效果。
3. 利用實驗中即時監測數據(ORP、pH 及 DO)變化，推導 Nerest equation 方程式，建立同時硝化脫硝 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, SND) 一階段去除營養鹽模式。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 WAS (Waste activated sludge, WAS)

去除污水中過量營養鹽 (如氮、BOD) 污染物的物理、化學方法很多，目前仍然以活性污泥系統為普遍的生物廢水處理系統之一，因其具有多樣優點。但是，這樣的生物處理過程中，將會產生大量的廢棄活性污泥，尤其是二級生物處理過程時常產生過量之廢棄活性污泥 (Wojciechowska, 2005)。加上近年，台灣地區污水廠建設有逐年增加的趨勢，其污泥產量也將跟著大幅成長。加上下水道普及率提升，也將再衍生污泥處理問題 (陳氏, 2004)。行政院環保署推估，事業污泥產量，約佔台灣地區事業廢棄物四分之一。現有的污泥處置方式主要包括：陸地掩埋、農地、綠地利用等處理方式。而目前仍然是以掩埋為主的處置方法。歐洲各國以焚化處置的比例在持續增加，而掩埋的方式則漸不被採用，污泥焚化可以大量減少污泥體積，但焚化過程需要額外添加燃料使其能完全燃燒 (Dewil *et al.*, 2005)。

對於現今在資源永續利用的理念的推廣下，以及台灣地狹人稠的環境下，未來勢必要朝向資源化再利用，以解決土地需求的問題。因此廢棄污泥的減量及回收再利用之發展方向應為較可行之途徑之一。

#### 2.1.1 WAS 之基本性質

經由林氏 (2006) 統計及實驗報告結果可發現，研究報告之四種污泥類 (大理石污泥、下水污泥、淨水污泥及轉爐礦泥) 其灰份均有達50%以上，具有一定的再利用性，且重金屬含量不高，屬於一般事業廢棄物，對材料顆粒的燒結反而有正面的幫助。處理場污泥的性質隨著原水水質、混凝劑種類及操作方式的不同而有所差異。在機械式

脫水當中，以壓濾式脫水所得污泥餅含水率可達60%以下效果最好，相對地其餘脫水方式的污泥餅含水率則高達80%~85%，需再增設乾燥設備以減少污泥餅含水率，效率差又消耗能源，其文獻中以鐵鹽作為混凝劑，搭配壓濾脫水所產生污泥餅含水率最低，因此其灰份均可達50%以上。主要成分包括SS、鐵鋁氫氧化物、混凝劑、水份及微量的有機物。化學成份主要以SiO<sub>2</sub>為主，SiO<sub>2</sub>來自於原水中的砂土礦物，而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主要來自於黏土礦物及混凝加藥的鋁系或鐵系混凝劑，其它化學物質還包括K<sub>2</sub>O、MgO、Na<sub>2</sub>O、硫酸鹽類等。

針對台灣下水污泥成份分析結果，顯示在固定水源之下，其污泥化學組成變化不大 (陳氏，2006)。因此以WAS回收再利用產品，其產品品質應有不錯之穩定性。

### 2.1.2 WAS 回收技術

污泥常見的再利用方式主要為下列四種：

1. 利用污泥中的有機質及肥份，作為土壤改良及綠地農地肥料用。
2. 利用污泥焚化之熱能發電或再利用。
3. 利用污泥焚化後之灰份之無機材質之特性，作為建設材料用。
4. 利用污泥厭氣消化產生之沼氣，作為發電或加熱之能源。

污泥再利用必須經過安定化、滅菌及降低水分等前處理。目前已有一些論文研究如何將廢棄污泥回收再利用，製成地磚或生物處理程序中的載體等 (Huang *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2003)。本研究為利用國內污水處理廠廢棄污泥餅作為資源回收對象，期望能改善過量廢棄活性污泥問題。將部份以 WAS 作為再利用材料之文獻，稍作整理示如表 2.1.1。

**Table 2.1.1** The application of waste activated sludge (WAS)

References	WAS form before reutilized	The aspect reutilized
Gulnaz <i>et al.</i> , 2006	Powder	Adsorbent for dye
Cheeseman and Viridi, 2005	Powder	Lightweight aggregate
Lourdes <i>et al.</i> , 2005	Powder	Growing-media
Kim <i>et al.</i> , 2003	Powder	Micro-media
Monzó <i>et al.</i> , 2003	Powder	Cement
Cheeseman <i>et al.</i> , 2003	Powder	Ceramic materials
This study, 2008	Powder	Immobilized pellets

### 2.1.3 WAS 再利用製成生物載體之經濟價值

Balasubramanian *et al.* (2006)對回收污泥曾提出一連串的研究，將廢棄污泥餅燒製成磚、取代部分水泥 (Tay and Yip, 1989)、製造具有絕熱防火能力的輕質混凝土 (Chen *et al.*, 2003; Tay and Show, 1997)，這些處理方法皆需要高溫來完成，因而消耗大量能源，本研究中 WAS 回收再利用為節約能源，擬降低溫度利用中溫度處理 (Garcia-Labiano *et al.*, 2005)，使成品達成可回收利用於反應槽之目標，做為有孔隙生物載體用 (Guo *et al.*, 2005)，未來同時也可開發做為河川礫間處理之用 (廖氏等，2006)。

生活污水是污水廠處理污水產生的廢棄物，這些污水污泥、自來水污泥、河道污泥等，儘管是廢棄物，但生活污水含有豐富的氮、磷、鉀、有機質，以及植物生長所需要的其他微量營養物質，利用價值很高。傳統回收技術多以高溫 (1,000°C以上) 熱解技術燒製成難再利用之礦材或輕骨材，極為可惜，本研究為採用中溫 (500°C至 800°C) 烘培污泥與其他材料，製成可再利用有孔隙生物載體去除水中難去除之營養鹽成分，如此應可符合”取之於自然，回歸於自然”之循環原理。

既有的活性污泥廢水處理法中，多以聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, 簡稱 PVA) 作為生物處理時使用之生物擔體。其係將醋酸乙烯聚合再經醇化而製成的水溶性樹脂。此擔體製造過程需要經過硼酸處理或加入一些不利於微生物生長之鹽類，且由於 PVA 屬於水溶性樹脂，因此使用上受到時間限制，也就是較易於崩裂或破碎，使用壽命僅約為 2-3 星期 (陳氏，2004)。

由於既有的生物擔體具有使用時間短暫之缺點，且其需要利用化

學原料加以配製，不僅耗材且存在前述營養鹽不足以提供生物生長等問題，而使得既有用於廢水處理的生物擔體仍有不足之處，有待進一步改良。

本研究目前回收再利用 WAS 製作將可應用在生物反應槽中作生物營養鹽去除 (BNR) 或做為礫間處理用。研發過程為降低成本僅需採取中溫燒製混合富鐵質之紅土和少量之發泡劑，添加紅土目的為增加塑型時所需黏性，燒製後之有孔隙載體為無機物質，對廢水處理不會產生危害，如此製造之有孔隙生物載體約一半重量為廢棄污泥，污泥減量比率可高達 50%。製作完成生物載體，置入本實驗室先前已發展之循序批分式反應槽 (Sequencing Batch Reactor, SBR) 中，期待新加入試作之低成本有孔隙生物載體後，可因生物附著於載體上而增加槽中生物量易吸收載體的無機鹽成長，改良以往二階段硝化 (好氧段) 脫硝 (缺氧段)，提昇為一階段硝化/脫硝生物反應 (SND) 系統進而增加反應槽去除水中 COD 及氨氮的能力。

#### 2.1.4 WAS 再利用製成曝氣石之經濟價值

在研究發展的過程中，尚發現廢棄活性污泥可用以製造曝氣石，達成資源再利用的成效。反觀其他種材質所做的曝氣石，如有些業者係利用在 1200°C 高溫下，將矽原料燒製成耐氧化曝氣石，然此種方式不但需要較高的設備費用，且仍舊係採用新的原料製造而無達到資源再回收利用的功効，或是我國公告編號第 171700 號之「空氣打入裝置」，其曝氣石係一種具有蜂巢狀細孔之軟性或半軟性發泡材料所製成之擴散體，利用聚醚及上發泡酯為主之軟性發泡型材料製成，故也是需要用新的材料製造，且一旦毀損後又會製造新的垃圾。

生物處理的主要基本目的在於降低廢水中有機物的濃度，以獲得乾淨的處理水、將生成的污泥量降至可能的最低限度、並儘可能地去除氮、磷等營養鹽類等目的。為達成上述目的，在工程設計上常利用提昇反應速率、處理設施用地與反應槽小型化、減少人工操作、以及節省資源並降低能源耗損等策略，達到提昇廢水處理效能之目的。

當廢水處理程序採用好氧活性污泥時，維持曝氣槽中之一定濃度之溶氧是必須的，即所謂曝氣，應即將水與空氣（或純氧）接觸，使氧溶解於水中，以提供廢水中有機物微生物分解時所需之溶氧。目前大部份的活性污泥法，仍採用大氣為主要的溶氧來源，然而將空氣壓送至水中，是十分的耗費動力的，而在生物處理得好氧段中，正需要供給大量的溶氧於廢水中，因此整個廢水處理廠動力消耗最大的單元，通常為曝氣系統的動力消耗。蔡氏 (2003) 指出以傳統活性污泥法為例，約有 70 % 的動力耗用於曝氣系統中，若污泥處理之費用不計，大部份廢水處理之操作費用，主要在於曝氣系統動力之消耗。因此，如能降低廢水處理所需之動力，提昇曝氣的傳氧效能，即能減少廢水處理之操作費用。

本研究將 WAS 回收再利用製成生物載體之多孔顆粒，將造型改變並加以改良，增加試體中細微孔隙及提高耐久性，成為提升曝氣效率之曝氣石。並加入研究中之生物 SND 處理反應槽中，降低操作處理所需之動力。

## 2.2 WAS 再利用之燒成理論

骨材之燒成主要分為三個機制，分別為成形機制、燒結機制及發泡機制。本研究用於膜生物反應槽內之以廢污泥再利用載體與曝氣石，其中再利用製品之研發構想原發於骨材基本燒成理論，本研究室將其理論再加上造窯技術之應用，作為創新研發試驗依據。各個機制中有許多實驗因子會影響其反應，且各機制間也會互相影響，將其分別討論於後。

### 2.2.1 成形機制

粉體粒子成形機制可分為三個階段 (張氏，1999)：

- 一、粒子滑動 (packing)：通常成形之最初效應為粒子跟粒子間的滑動，造成粒子間的堆積方式重新排列，減少粉粒間之空隙。
- 二、粒子變形 (plastic deformation)：隨著應力增加，同時粒子產生變形，使得粉體間之緻密度提升。
- 三、粒子破裂 (brittle fracture)：隨著粒子發生變形後，即是粒子之破裂，不僅減少大孔隙之存在，更透過粒子的破裂，有效地將小孔隙填密。

Bhatty 等人之研究成果指出，經成形後之粉末試體可提供更佳工作性及試體緻密性，且粒狀成形燒結之試體比整塊燒結之試體强度高。主要是由於試體內之孔隙大小分布具一致性，造成其發泡均勻所致 (Bhatty and Redit, 1989)。

### 2.2.2 燒結機制

所謂燒結反應係指在低於此物質之熔點下加熱，使此物質試體內部精細結構重新排列，可達高強度、高密度燒結體，其緻密性也較佳(張氏，1999)。燒結反應若依物質或原子於燒結過程中移動方式的不同可再區分為固態燒結、黏滯流燒結及液態燒結 (Hupa, 1989, 余氏，2000)。

1. 固態燒結 (solid-state sintering)：利用表面擴散 (Surface Diffusion)、晶格擴散 (Lattice Diffusion)、粒界擴散 (Boundary Diffusion) 或固態物質與周圍氣氛之反應 (如昇華-再凝結) 之質量傳輸者。
2. 黏滯流燒結 (sintering by viscous flow)：燒結是由非結晶 (non-crytalline)物質流動所造成的，在矽酸鹽環境下黏滯流燒結為主要之燒結機制 (Skrifvars, 1994)。黏滯流燒結會形成密閉孔隙，其原因為液相表面成晶格邊界的擴散而產生收縮 (Nowok, 1990)。
3. 液態燒結 (liquid phase sintering)：利用熔解及固體再沈澱方式增加顆粒大小及密度。

影響燒結的因子可分為下列五點：燒結溫度、持溫時間、化學組成，成形壓力及粒徑分布。

1. 燒結溫度：與試體之熔點有關，通常燒結溫度約為試體熔點 0.6 至 0.8 倍。提高溫度給予粒子有更多的能量進行移動，在骨材的燒結中，溫度不但可以提供燒結的能量，更能提供一個黏滯流的行為，利用包覆氣體的方式得到孔洞。
2. 持溫時間：在相同燒結溫度下，較長燒結時間，造成較高之試體強度，但燒結時間太長，會導致試體強度變低。

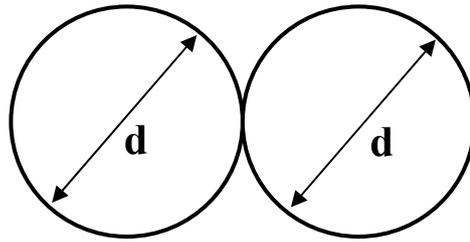
3. 化學組成：試體之化學組成是決定起始溫度之重要因子。一般鹼金族化合物及鐵氧化物等有較低的熔融溫度，故可作為試體中降低燒結溫度之助溶劑。
4. 成形壓力：試體之填充密度與成形壓力有相關，成形壓力越大，顆粒間的堆積越緻密，能提高燒結效果。
5. 粒徑分佈：試體顆粒越小，單位體積內顆粒表面積越大，接觸面越多，燒結效果愈佳。

German 在其著作中建立了燒結機制之模型（示如圖 2.2.1）。其理論將兩粒子間之燒結過程分成四個步驟：

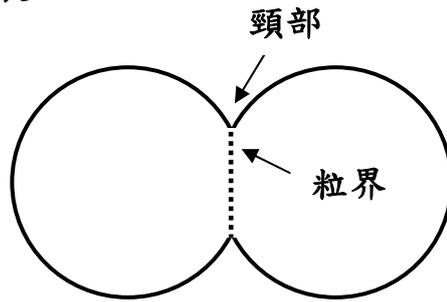
- 一、最初點接觸反應
- 二、初期頸部成長
- 三、後期頸部成長
- 四、最終全融合反應

作者認為燒結機制始於粒子間之點接觸反應，伴隨接續之頸部成長效應，在粒子與粒子間形成新粒界 (grain boundary)，並在足夠反應時間下，兩個粒子最後將融合成單一大粒子 (German, 1996)。

最初點接觸反應

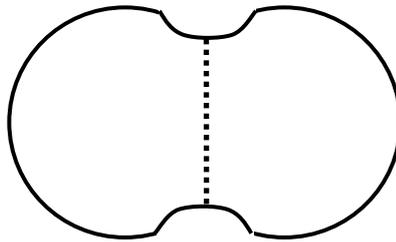


初期頸部成長



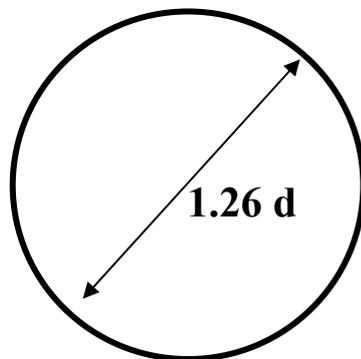
(歷時短)

後期頸部成長



(歷時長)

最終全融合反應



(最終階段)

Figure 2.2.1 Between granule agglutination response schematic drawing  
(German , 1996)

### 2.2.3 多孔隙發泡機制

發泡現象為以軟化點與最高加熱溫度之間加熱原料，其中一些特殊成份如硫酸苯丙胺、碳酸鹽類、氧化物、氫氧化碳及有機廢棄物等釋出氣體，來形成細胞窩結構 (Bhatty and Redit, 1989 ; Kose and Bayer, 1982)。

輕質骨材原料膨脹或發泡現象有兩個重要的條件：

1. 「黏度條件」：原料被加熱到高溫時，必須發生部份熔融已形成具適當黏性的玻璃質液相，以利於封存由內部釋放出來的氣體，是其不至於透過起泡的方式噴出逃逸。
2. 「生氣條件」：原料達到具有一定黏稠度的高溫態同時，原料中必須存在有某些能分解並產生氣體的物質 (Riley, 1951 ; 葉氏, 2005)。

要使 WAS 回收再利用成多孔隙顆粒，原料若未能同時具備以上兩點性質，則需利用添加劑的加入，使以上兩點機制發生。但加熱後不一定會有足夠氣體產生，仍不具膨脹效果。表 2.2.1 為各化學成份逸出氣體之種類及溫度列表 (程氏, 1973 ; 王氏, 1992 ; Marck, 2001 ; 楊氏, 2001)。骨材製作過程，在不同的反應時，能產生必要的氣體組成，而氣體來源主要來自：

1. 原料所含的吸附水 (存在於原料的細孔中，藉由吸附力連接於孔壁) 或是結晶水 (一般以 $H_2O$ 型態或 $OH^-$ 或 $H^+$ 型態與化合物結合) 的脫去所提供的水氣。
2. 硫化物及硫酸鹽分解產生 $SO_2$ 。
3. 有機物與碳酸鹽的分解，產生 $CO_2$ 及 $CO$ 。

#### 4. 發泡劑的高溫分解及還原反應。

Mangialardi (2001) 研究焚化飛灰之再利用，結果發現燒結時間越長，試體之強度越強，吸水率也越低，並指出融熔與燒結技術可有效降低有害物質之溶出，故燒結技術可使用在回收再利用製程。

**Table 2.2.1** Various types and temperatures of overflowed gases with all kinds of chemical compounds.

Chemical equation	Reaction temperature (°C)
$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{SO}_2 \uparrow$	350 ~ 450
$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 \uparrow$	500 ~ 800
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \uparrow$	560 ~ 775
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$	400 ~ 900
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	>400
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	600 ~ 1,050
$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3 \uparrow$	1,250 ~ 1,300
$6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$	1,000 ~ 1,550

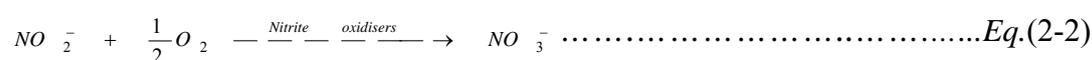
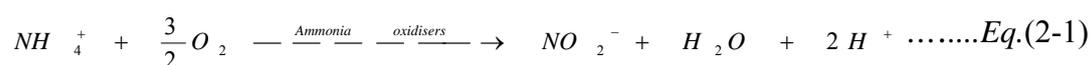
## 2.3 生物營養鹽去除 (Biological Nutrient Removal, BNR)

對於廢水處理中生物處理單元為有機性廢水處理的最主要方式。生物處理程序主要為利用細菌、酵母及原生動物等微生物的生理代謝作用，攝取廢水中有機物質，並將污染物分解成二氧化碳、水、氮氣等簡單而較無害的物質形態，同時達到淨化水質的目的。一般生物處理有好氧處理、厭氧處理、特定生物處理、以及營養鹽處理等程序，其皆利用微生物代謝處理的作用，其目的主要在於去除廢水中的有機物質。

微生物氧化分解污水中有機性污染物質的反應受到下列條件影響，(1)曝氣池內必須維持一定的有機物與微生物的比值 (即食微比，F/M 值)；(2)維持一定值以上的溶氧；(3)沈澱池分離出之污泥，應濃縮至比曝氣池活性污泥濃度還高；與(4)去除 SS 及分解 BOD 所增殖之微生物，為維持一定的污泥停留時間，應予以排出處理等。

### 2.3.1 傳統二階段生物硝化反應 (Nitrification)

氮去除反應通常可分為 nitrification 與 denitrification 兩階段處理程序(Ahn, 2006)。硝化反應是一種自營性的生物反應，主要分為氨氧化作用 (ammonia oxidation) 和亞硝酸氧化作用 (nitrite oxidation)，其主要反應菌種分別為 *Nitrosomonas spp.* 及 *Nitrobacter spp.* (Siripong and Rittmann, 2007; Michaud *et al.*, 2006)，反應式如下：



### 2.3.2 生物脫硝作用 (Denitrification)

脫硝反應是一種異營性的生物反應，主要分為前段的兼氣異營菌 (Facultative heterotrophic bacteria) 將  $\text{NO}_3^-$  還原成  $\text{NO}_2^-$ 。以及另一段將  $\text{NO}_2^-$  還原成氮氣以完成去除氮氮的成果，但第二段容易因系統環境影響而產生大量的中間產物 (Terada *et al.*, 2006)，例如  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$ ， $\text{NO}_2^-$  累積會抑制生物活性，同時降低處理效率，而  $\text{N}_2\text{O}$  是種溫室效應的氣體，因此會造成二次污染。



#### 同時硝化脫硝反應

#### (Simultaneous Nitrification and Denitrification, SND)

同時硝化脫硝(SND)意指硝化反應及脫硝反應在同一反應槽中同時進行 (Zeng *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2005)，SND 可分為純菌及混菌兩種 (Sirianuntapiboon and Yommee, 2006; Holakoo *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007; Weissenbacher *et al.*, 2007)。純菌相為單一菌種具有將氨氮直接轉變為氮氣，但純菌難以利用於廢水處理系統中，因為在處理系統中無法成為優勢菌種；而混菌相為根據在同一反應槽中同時進行的觀點來看，只要在微好氧或是缺氧情況下，讓好氧硝化與缺氧脫硝同時進行也可達到 SND 之效果 (吳氏等, 2003)，這可以利用改變操作參數 (DO、C/N 比等) 來達成 (Rong *et al.*, 2007)。本研究探討在生物膜的反應下，同時進行硝化脫硝反應並探討其效率。

近年來的研究報告指出，混菌相中SND現象之可行性，大多須維持溶氧在微好氧的情況下 (DO: 0.5 至 2 mg/L) 與碳氮比 (COD:  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ) 大於 10 以上之條件下進行 (Chu *et al.*, 2006; Chiu *et al.*,

2007; Holakoo *et al.*, 2007)。

### 2.3.4 在生物膜系統中同時硝化脫硝 (SND)

在有孔隙載體反應槽下之生物膜成熟後，會形成多層，一層為好氧，另一層為缺氧，介於中間則為兼氣層，此時硝化脫硝反應可在同一環境下進行 (Sørensen and Nielsen., 1996)，好氧層行硝化反應，而缺氧層行脫硝反應 (Hibiya *et al.*, 2004)，在生物膜的反應系統中，有下列的優點 (Sirianuntapiboon *et al.*, 2005)：

1. 可以維持高生物量，並且少量的廢棄污泥產生。
2. 可縮短污泥沈降時間，節省處理時間。
3. 可以讓硝化菌及脫硝菌同時存在於反應槽中並且有效率的進行SND反應。
4. 可減少廢水處理廠佔地空間及處理成本。
5. 可忍受進流突增負荷的變化。

## 2.4 循序批次膜生物反應槽

### (Sequencing Biofilm Batch Reactor, SBBR)

#### 2.4.1 生物膜機制系統

生物膜的形成過程如下 (Molin and Tim, 2003)：

1. 基質吸附：基質吸附在支撐材上。
2. 微生物附著：微生物開始附著在支撐材的表面上。
3. 生物量成長：支撐材表面生物開始利用基質，表面生物膜開始增厚。
4. 生物膜剝離：生物膜經過一段時間增厚，內部因缺乏養分而剝離支撐材。

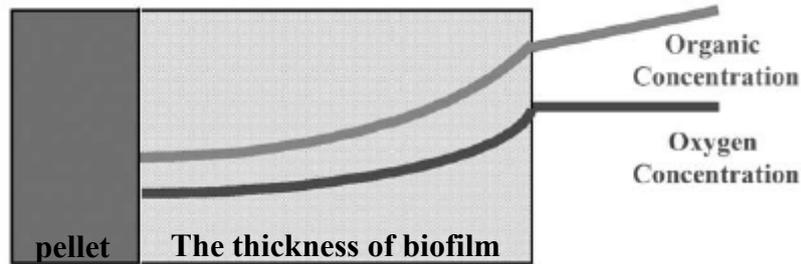
其他條件例如：基質濃度、溫度、pH、亂流和曝氣量皆會對生物膜的形成影響。

#### 2.4.2 有孔隙生物膜系統中基質與氧氣傳輸 (一階段 SND)

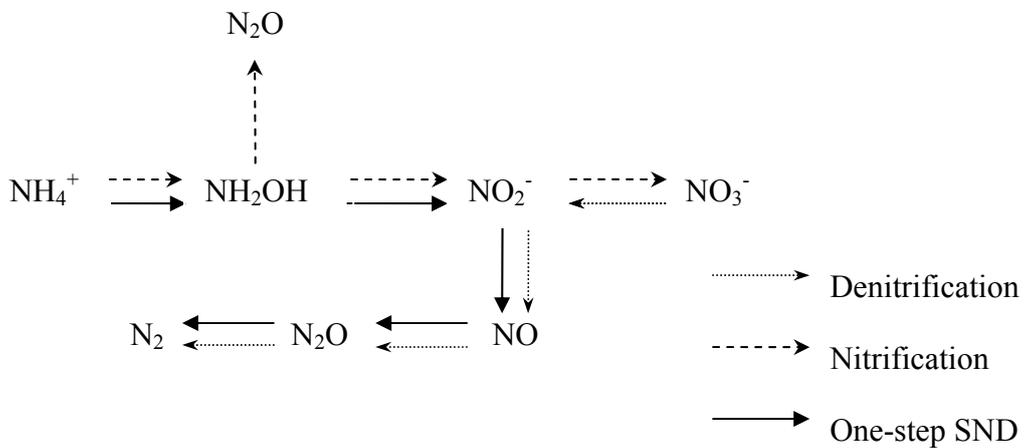
生物膜的表面為好氧，中間為缺氧，內部與支撐材接觸處為厭氧，基質與氧氣濃度同樣是生物膜表面濃度最高，往內部漸漸降低，而與支撐材接觸處濃度最低 (Semmens *et al.*, 2003)，示如圖 2.4.1。生物膜的厚度是仰賴於基質的負荷量，而生物膜內部的基質擴散與取決於生物膜內部的密度以及生物膜的厚度。有孔隙生物載體因具有大量載體空間承載微生物，因此可以分解更多污染物質及成分。

一般SBR系統中需要經過硝化作用，和脫硝作用兩段式的操作，來達到去除氮的作用。而具有生物膜的SBBR系統中可以如圖2.4.2所

示只需經過一階段的操作即可達到去除氮的效果。



**Figure 2.4.1** Concentration profiles of oxygen and organic substrate in biofilm. (Semmens *et al.*, 2003)



**Figure 2.4.2** Flow chart of conventional nitrification/denitrification and one-step SND via nitrite pathway. (Wrage *et al.*, 2001)

## 2.5 Nernst Equation

根據本研究室應用Nernst equation模擬水中ORP變化趨勢經驗來看 (Chang *et al.*, 2004)，模擬結果良好且會受到程序設計 (如進流基質種類) 及假設而有些許不同；而SND為一簡化的廢水處理技術，在文獻上無法獲得足夠模擬條件，所以本研究期望以不同操作條件，建立出不同型式的Nernst程序模式，並經由模擬的結果來深入瞭解SND反應中能量之傳遞機制。

氧化還原反應中電子接受或釋放之傾向可由氧化還原電位得知，亦即由氧化還原電位的改變，可反應出廢水處理系統之生物活性變化、pH、溫度及參與反應之物質對系統反應活性之影響 (Li and Irvin, 2007)。此時Nernst equation可表示如下：

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{[Oxi]}{[Red]}\right) \dots\dots\dots Eq.(2-4)$$

其中E = 氧化還原電位 (ORP, mV)

$E^{\circ}$  = 標準氧化還原電位 (ORP, mV)

n = 反應式中轉移之電子數(電子數/每單位反應物)

F = Faraday constant = 96,500 (Cmol<sup>-1</sup>)

R = 氣體常數 = 8.314 (Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

T = 絕對溫度 (K)

[Oxi]、[Red]= 還原物種、氧化物種濃度

在氧化還原反應中，氧化作用釋出電子必伴隨還原作用得到電

子，而氧化還原電位即為反應自由能之表示。標準狀況下 (25°C, 1 atm) 之氧化還原反應表示如下：



A 與 B 為：反應物

C 與 D 為：生成物

方程式中的 a、b、c 及 d 皆各別為方程式中的 A、B、C 與 D 之化學係數。

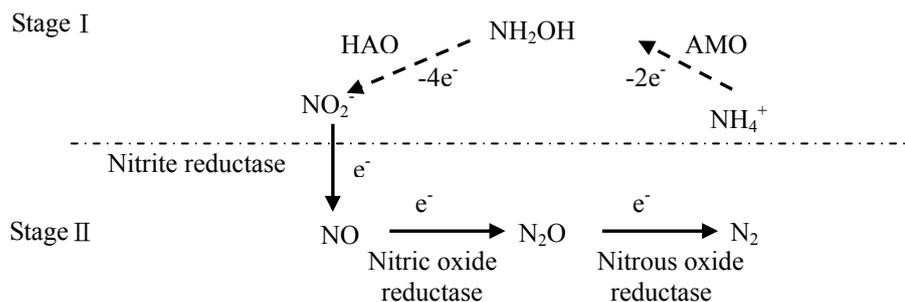
所有種類的複雜化學反應皆屬於液相的化學反應。如果是為固體，在反應式中是假設也將不會改變的。又如，反應物是純物質而不是混合物溶液，可假設部分的自由能等於一莫耳的基質自由能，由下列 Eq.(2-6) Nernst equation 的反應方程式可得：

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad or \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \dots\dots Eq.(2-6)$$

### 2.5.1 建立 SND 程序 Nernst equation 推導

氧化還原電位(ORP)主要在量測水體中氧化還原的傾向 (Weissenbacher *et al.*, 2007)，不論是 SND 或傳統硝化脫硝反應皆為氧化還原反應，有文獻指出若使用即時控制方式來操作 SBR，除了可以改善放流水水質，同時也可有效降低處理廢水過程中能源之消耗，在生物膜中，不同層次所進行之反應變化與 ORP 變化也相符合，因此許多學者嘗試利用 ORP 作為反應槽自動控制之參數 (Chiang *et al.*, 2006)。

SND之代謝路徑和一般自營性硝化菌與脫硝菌有些不同 (示如圖2.5.1)。氨在有氧情況下經由氨單氧酶 (AMO) 作用產生中間產物羥氨(hydroxylamine)，再經由羥氨氧化酶 (HAO) 氧化生成亞硝酸鹽，並進入脫硝路徑，直接由亞硝酸鹽作為氧化呼吸鏈之最終電子接受者將其還原成 $N_2$ 或 $N_2O$  (李氏，2004)。

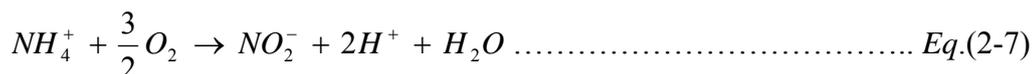


**Figure 2.5.1.** Pathway of SND via nitrite in aerobic condition.

(Robertson and Kuenen, 1988; van Bentum *et al.*, 1998; Wrage *et al.*, 2001; Chiu *et al.*, 2007)

## 第 I 階段：在 SND 程序中的硝化反應和磷去除反應模式推導

依據李氏 (2004) 文獻，在硝化反應中，氨氮轉變為亞硝酸是為異營的 SND 過程。這種氨氮轉變為亞硝酸的化學反應可表示成下列方程式 Eq.(2-7)



進而套用 Nernst equation 後，可表示為 Eq.(2-8)，如下

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[NH_4^+](P_{O_2})^{3/2}}{[NO_2^-][H^+]^2[H_2O]} \right) \dots\dots\dots Eq.(2-8)$$

接而將上面方程式簡化為：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln([NH_4^+]) + \frac{2RT}{nF} \ln(P_{O_2}) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{[NO_2^-]} \right) + 2 \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{[H^+]} \right) \dots\dots\dots Eq.(2-9)$$

在 Eq.(2-9) 中，大氣中的溶氧和溫度在 SND 硝化反應中可被假設為不變，並可用常數值替代。方程式中的  $\ln \left( \frac{1}{[H^+]} \right)$  可以  $2.3026 \times (\text{pH})$  替代，即可將方程式轉換成 Eq.(2-10)，如下所示：

$$E = a' + b' \text{pH} + c' \ln \left( \frac{[NH_4^+]}{[NO_2^-]} \right) \dots\dots\dots Eq.(2-10)$$

另外，又假設 SBBR 系統中，在磷的攝取反應中，細菌吸收磷自體內利用氧氣當電子供給者。

在這樣的設定條件下，可將硝化反應與磷去除反應並列，Eq.(2-10)

將轉換成 Eq.(2-11)，SND 程序中硝化反應與磷去除反應 Nernst Equation 推導，如下所示：

$$E = a'+b' pH + c' \ln \frac{[NH_4^+][PO_4^{3-}]}{[NO_2^-]} \dots\dots\dots Eq.(2-11)$$

方程式中，其常數 a'、b' 及 c' 所代表之意義，如下列所示：

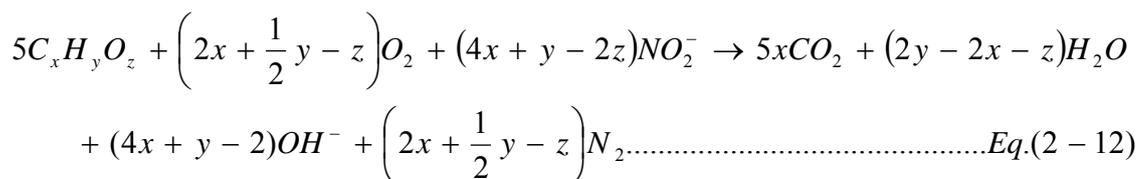
$$a' = E^0 + \frac{2RT}{nF} \ln P_{O_2}$$

$$b' = \frac{2.302 \times 2RT}{nF}$$

$$c' = \frac{RT}{nF}$$

## 第 II 階段：在 SND 程序中直接脫硝反應 Nernst Equation 推導

在生物異營的脫硝反應下，在缺氧環境下可將亞硝酸轉換變為氮氣，以反應方程式表示之，結果如下所示 Eq.(2-12)：



進而應用 Nernst equation 表示後，脫硝反應如下 Eq.(2-13)所示：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[C_xH_yO_z]^5 [NO_2^-]^{(4x+y-2z)} (P_{O_2})^{2x+\frac{1}{2}y-z}}{(P_{CO_2})^{5x} (P_{N_2})^{2x+\frac{1}{2}y-z} [H_2O]^{(2y-2x+z)} [OH^-]^{(4x+y-2z)}} \right) \dots\dots\dots Eq.(2 - 13)$$

並可在將 Eq.(2-13) 推導簡化成 Eq.(2-14)，SND 程序中脫硝反應下

Nernst Equation 推導，表示如下

$$E = a'' + b'' pH + c'' \ln(NO_2^-) + d'' \ln(C_x H_y O_z) \dots \dots \dots Eq.(2-14)$$

本方程式中，a''、b''、c'' 與 d'' 之係數意義，詳述如下方程式所示：

$$a'' = E^0 + \frac{(2x + \frac{1}{2}y - z)RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right) + \frac{(5x)RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{P_{CO_2}}\right) + \frac{(2x - \frac{1}{2}y - z)RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{P_{N_2}}\right) \\ + \frac{(2y - 2x + z)RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{[H_2O]}\right) + 2.3026 \times 14 \times \frac{(4x + y - 2z)RT}{nF}$$

$$b'' = -2.3026 \times \frac{(4x + y - 2z)RT}{nF}$$

$$c'' = \frac{(4x + y - 2z)RT}{nF}$$

$$d'' = \frac{5RT}{nF}$$

### 2.5.2 SBBR 系統 SND 全反應模式推導

添加利用回收 WAS 製作而成的多孔隙載體，可順利的進行 SND 反應，達成理論上 SND 平衡系統。換言之，就是在此反應系統下，有相同的硝化和脫硝速率。因此完整 SND 程序的 Nernst equation 模式推導，可將上述 Eq.(2-11) 和 Eq.(2-14) 聯立。並當反應過程中的脫硝反應下所需之碳源足夠時 (i.e. C/N ≥ 10)，此時的碳源濃度 (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) 可被當作為常數值。綜合上面所有的假設及聯立方程式，可獲得 Eq.(2-15) 完整 SND 程序下 Nernst Equation 的模式，如下所示：

$$E = a + bpH + c \ln\left([NH_4^+]\right)\left([PO_4^{3-}]\right) \dots \dots \dots$$

Eq.(2-15)

依據 Eq.(2-15)，在 SND 過程中若不討論磷去除只考慮氨氮去除反應的 Nernst Equation Model，示如 Eq.(2-16)。

$$E = a' + b' pH + c' \ln([NH_4^+]) \dots \dots \dots Eq.(2-16)$$

因此，總反應在營養鹽磷去除完全後，這方程式可用來預測反應槽中的氨氮濃度。模式推導引用自李氏 (2004) 之文獻。

## 第三章 研究方法與設備

### 3.1 研究流程

本研究目的為有鑑於目前廢棄活性污泥 (WAS) 日漸增加之問題，將回收再利用 WAS 製作可應用在生物反應槽中作生物營養鹽 (BNR) 去除或做為礫間處理用之多孔生物載體。研究流程圖示如圖 3.1.1，WAS 再利用前需作基本特性分析，了解其化學組成分後，依分析結果為一般或有害廢棄物作不同前處理過程後，再製造研發。

研發過程需經過多次原料比例及燒製時間調整之試驗，當成品有一定規模之硬度可成型後，再測試產品特性，如抗壓強度、孔隙率等。

製作完成生物載體，置入本實驗室先前已發展之循序批分式反應槽 (Sequencing Batch Reactor, SBR) 中，期待新加入試作之低成本有孔隙生物載體後，可因生物附著於載體上而增加槽中生物量易吸收載體的無機鹽成長，加上以往二階段硝化 (好氧段) 脫硝 (缺氧段)，加以推廣應用在一階段硝化/脫硝生物反應系統進而增加反應槽去除水中 COD 及氨氮的能力。

最後，試驗載體之應用性，比較應用 WAS 再利用製品後，生物反應槽處理效果之探討。

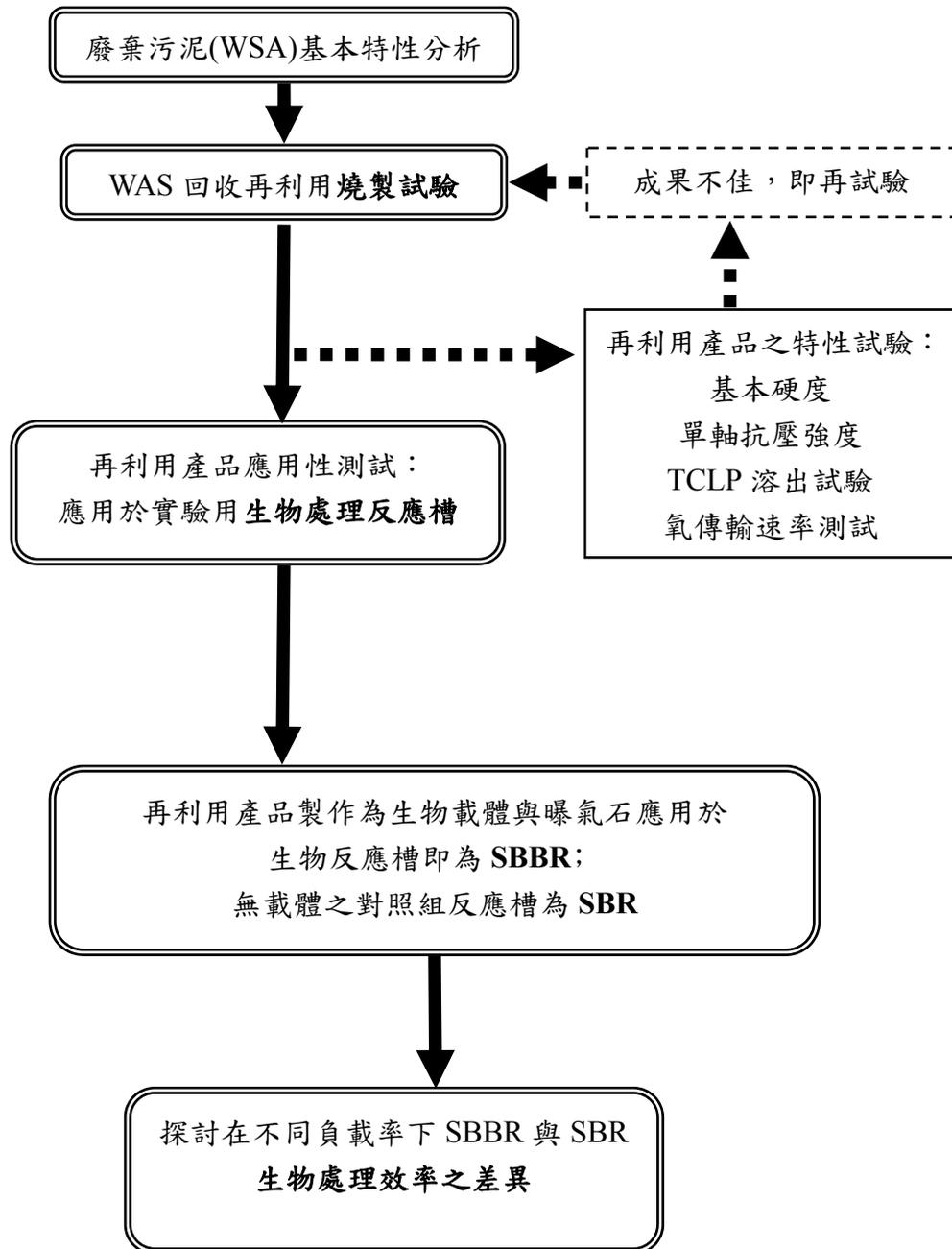
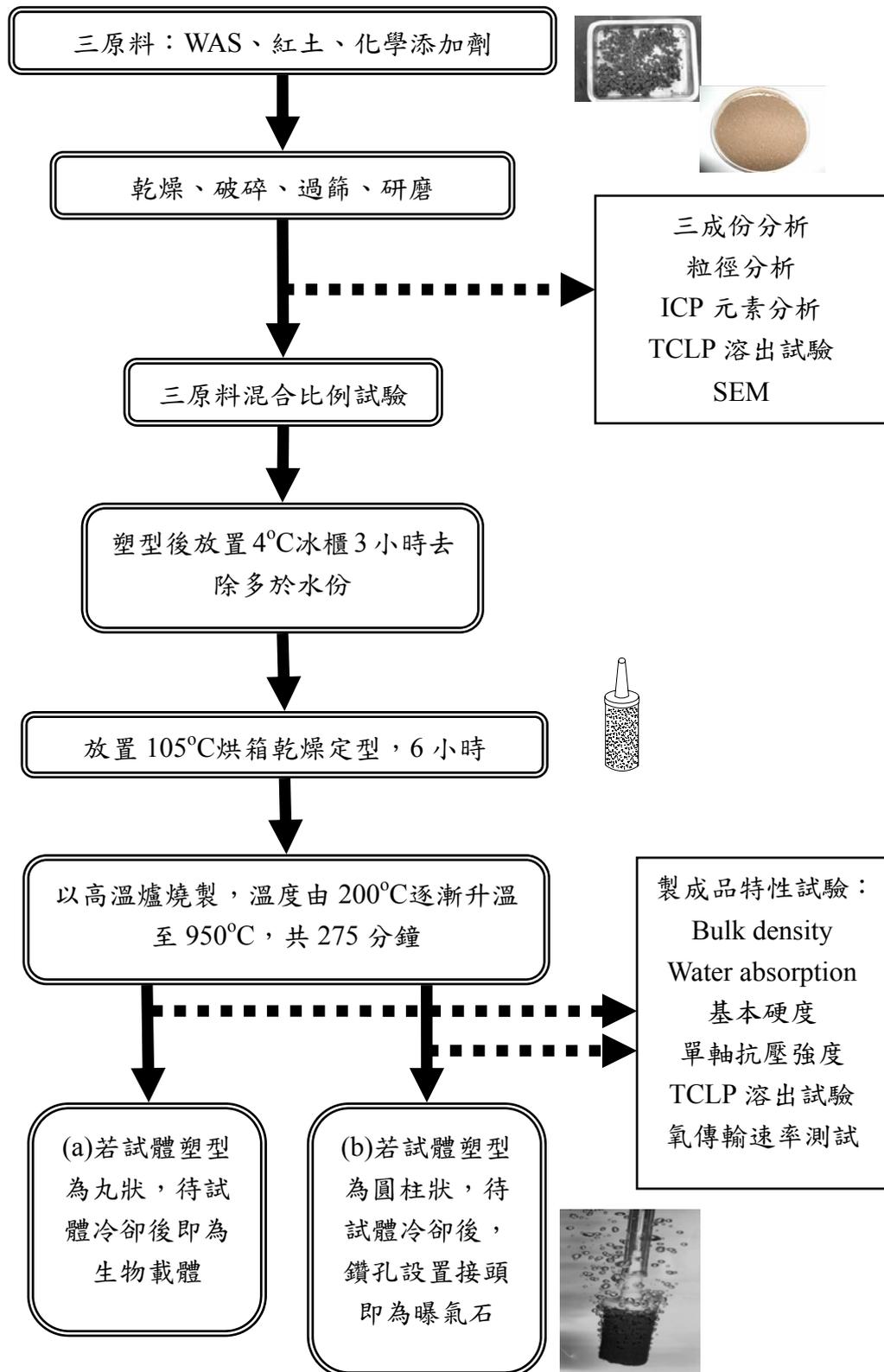


Figure 3.1.1 Research flow chart

## 3.2 多孔隙生物載體及曝氣石流程

本研究將製作之多孔生物載體，置入本實驗室先前已發展之循序批分式反應槽 (Sequencing Batch Reactor, SBR) 中，加以推廣應用在一階段硝化/脫硝生物反應系統進而增加反應槽去除水中 COD 及氨氮的能力。並應用製作多孔生物載體之製程，將顆粒外型改變並加以改良，增加試體中細微孔隙及提高耐久性，成為提升曝氣效率之曝氣石。並加入研究中之生物處理反應槽中，降低操作處理所需之動力。

經反覆試驗後，試驗成功之 WAS 再利用產品製作流程示如圖 3.1.2，其各步驟所需之時間為不斷測試所得。未處理之生污泥以 105°C 的烘箱烘乾，其他原料各別進行乾燥處理再破碎、過篩、研磨成粉末。進行混合試驗，而後對試驗胚體進行燒製步驟係包括先將曝氣石胚體風乾 10 分鐘，再放入至冷凍裝置內 3 小時以去除曝氣石胚體的多餘水分，然後再放入至溫度為 105°C 的烘箱烘乾 6 小時，最後經一高溫爐加熱燒製曝氣石胚體由室溫升高至 950°C。從 200°C 加熱至 950°C 之燒製時間，大約是 275 分鐘。



**Figure 3.1.2** The flowchart showing a method for fabricating an aeration stone

### 3.2.1 廢棄活性污泥來源及基本特性

廢棄活性污泥 (waste activated sludge, WAS) 來源為臺北市內湖生活污水處理廠。其污水收集處理的服務範圍涵蓋基隆河以北大直、內湖及東湖地區，面積約達 1,176 公頃。每日處理 40,000 CMD 家庭污水並生產 45 噸污泥餅。目前廢棄活性污泥主要以垃圾掩埋法處置。

廢棄活性污泥回收再利用製作前，需以 105 °C 之溫度乾燥三天。其三成份分析中，灰份含量為 800 °C 下烘烤三個小時後量測 (NIEA R205.01C)。廢棄活性污泥三成份分析，其水份、灰份和可燃份計算公式如 *Eqs.* (3-1), (3-2) and (3-3)。

$$\text{水份含量} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\% \dots\dots\dots \text{Eq.}(3-1)$$

$$\text{灰份含量} = W_3 / W_1 \times 100\% \dots\dots\dots \text{Eq.}(3-2)$$

$$\text{可燃份含量} = 100\% - \text{水份含量}\% - \text{灰份含量}\% \dots\dots\dots \text{Eq.}(3-3)$$

$W_1$  = 25 °C 烘箱乾燥前之樣品重

$W_2$  = 105 °C 下乾燥後之樣品重

$W_3$  = 800 °C 下乾燥後之樣品重

### 3.2.2 多孔隙生物載體及氣泡石

廢棄活性污泥 (WAS) 回收再利用製作為多孔隙生物載體及氣泡石方法，係將 WAS、紅土與化學添加劑各別進行乾燥處理，如放在溫度係在 80°C 至 120°C 之間的烘箱內烘乾，其中較佳的乾燥化處理係在高於 100°C 烘箱內烘乾三天，如在溫度為 105°C 的烘箱內烘乾三天。其中，紅土係用於增加曝氣石於塑形時所需之黏性，化學添加劑係作為發泡劑以提供發泡效果，並尚有增強硬度的功效。

接著將乾燥後的廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑各別經由破碎機細碎化，之後再將細碎化的廢棄活性污泥、紅土與氧化鐵各別利用分篩機過篩以取得顆粒較小的粉末，其中分篩機的篩孔可以選擇 50 號篩，即篩孔為 0.297 公釐 (mm) 以取得直徑大約在 0.297 公釐的顆粒粉末，然後利用球磨儀以每分鐘 1200 轉的轉速分別研磨廢棄活性污泥、紅土與氧化鐵的顆粒粉末至粒徑大小為 10  $\mu\text{m}$  以下的細微粉末。其中，由於研磨之粉末越細，顆粒與顆粒之間的空隙就會越小，以使得之後塑成的曝氣石胚體結構更緊密，進而增強胚體之硬度。

將廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑的細微粉末依照 5:6:1 到 5:12:1 範圍之重量比例混合成一混合物，並且在混合過程中添加少許水以增加混合物之黏性，預將再利用製品作成生物載體，則將此混合物製作成丸狀物體，試體以丸狀之表面積最大，所以此形狀最適微生物載體；另將此混合物置於一曝氣石模具內以加壓塑成一任意形狀的曝氣石胚體，其中較佳的曝氣石胚體形狀係圓柱體，再利用產品即成氣泡石。

接著對曝氣石胚體進行燒製，其中此燒製步驟係包括先將曝氣石

胚體風乾 10 分鐘，再放入至 4°C 冷凍裝置內 3 小時以去除曝氣石胚體的多餘水分，然後再放入至一溫度為 105°C 的烘箱烘乾 6 小時，最後經一高溫爐加熱燒製曝氣石胚體由室溫升高至 950°C。其中，由於氧化鐵發泡劑之反應溫度較高，故曝氣石胚體在初始時係採用較快的加溫速度，如第四A圖所示之曝氣石胚體之燒製加熱曲線圖，但等到加熱至 700°C 後，則降低曝氣石胚體的加溫速度，以避免氧化鐵發泡劑之發泡反應過快，最後曝氣石胚體加溫至 950°C 時，並加熱 2 小時，而從 200°C 加熱至 950°C 之所花的燒製時間，大約是 275 分鐘。

最後冷卻燒製後的丸形體通過基本硬度特性及通過毒性溶出試驗 (TCLP) 即可作為生物載體；而冷卻燒製後曝氣石胚體，即可形成一多孔性曝氣石，而後對氣泡石鑽一孔洞，並於孔洞之一端上設置一接頭，即可完成一曝氣石成品，且氣泡石之接頭可銜接一空氣產生器之導管末端，而當曝氣石置於水中時，空氣產生器啟動會產生空氣，空氣就會從氣泡石之具有多孔性之周壁釋出而產生許多細小的氣泡。

### 3.3 燒製品之物理特性分析方法

#### 3.3.1 抗壓強度

材料的各種強度中，常以抗壓強度作為最基本的項目。欲了解以廢棄活性污泥再利用製作完成之製品其基本硬度，則採用中國國家標準 (CNS1010 R3032, 2005) 「水硬性水泥壘料抗壓強度檢驗法」做為實驗依據。其中，本實驗試體原料為廢棄活性污泥、紅土及化學添加劑以試驗成功之比例，製成標準規範兩英吋邊長的正立方體，做無圍束之單軸壓縮實驗，即為抗壓實驗。

#### 3.3.2 燒失重 (Loss of ignition, LOI)

將廢棄污泥樣品置入 900°C 之高溫爐，三小時，加熱後之重量損失即定義為燒失重。其計算公式如下：

$$\text{燒失重 (\%)} = (W_0 - W_d) / W_0 \times 100 \% \dots\dots\dots Eq.(3-4)$$

$W_0$ ：加熱前污泥重量 (g)

$W_d$ ：加熱後污泥重量 (g)

#### 3.3.3 吸水率測量方法 (Water absorption)

多孔隙載體物理特性分析中吸水率及是密度量測參考 Cheeseman *et al.* (2003)，其中吸水率測定，係依據中國國家標準 (CNS-487) 「細粒料比重及吸水率試驗法」進行測試。將試體浸入 23°C 水中 24 小時，取出後，將試體表面水拭乾後，測其重量，可得試體面乾水飽和試體之重量。吸水率計算公式如下：

$$\text{吸水率 (\%)} = (W_s - W_d) / W_d \times 100 \% \dots\dots\dots Eq.(3-5)$$

$W_d$ ：乾燥試體重量 (g)

$W_s$ ：面乾水飽和試體重量 (g)

### 3.3.4 視密度測量方法 (Bulk density)

以阿基米得原理 (Archimedes) 之排水體積法為原理，求得試體體積後，再與試體重量相除，即可得試體密度，密度計算公式如下：

$$\text{試體體積 } V_s \text{ (cm}^3\text{)} = V_w - (W_b - W_a) / \rho_w \text{ .....Eq.(3-6)}$$

$$\text{試體密度 } \rho_s \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = W_s / V_s \text{ .....Eq.(3-7)}$$

$V_s$ ：試體體積 (cm<sup>3</sup>) ；  $\rho_s$ ：試體密度 (g · cm<sup>-3</sup>)

$W_s$ ：乾燥試體重量 (g)

$W_a$ ：量筒+燒結試體重量 (g)

$W_b$ ：量筒+燒結試體重量+定量至刻度 100ml 之水重 (g)

$V_w$ ：定量至刻度之水體積 (cm<sup>3</sup>)

$\rho_w$ ：當時氣溫下水之密度 (g · cm<sup>-3</sup>)

### 3.3.5 事業廢棄物毒性特性溶出程序

#### (Toxicity Characteristics Leaching Procedure, TCLP)

廢棄活性污泥來自生活污水廠之污泥，其污泥含有些許重金屬，因此以污泥製作而成之回收品，將以毒性特性溶出程序 (TCLP, NIEA R201.13C, 2004) 測試 Cu、Cr、Zn、Cd 及 Pb 溶出值，以檢驗其再利用製品之毒性溶出值在法定標準內才得以適用。實驗步驟如下：

首先決定萃取液之種類，將 5g sample + 96.5 mL 去離子水，攪拌五分鐘後測pH值，若pH值 $<5$ ，則使用萃取液A。若pH值 $>5$ ，則再加入 3.5 mL 1.0N HCl，在 50 °C 加熱 10 分鐘，冷卻至室溫，測pH值，若pH值 $<5$ ，則使用萃取液A；若pH值仍 $>5$ ，則使用萃取液B。萃取液A及B均為 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaOH}$ 混合液，其pH值為  $4.93 \pm 0.05$  (萃取液A) 及  $2.88 \pm 0.05$  (萃取液B)。量取 20 倍樣品重之萃取液，針對粉碎至 1mm 以下之試體 (5 g) 進行 18 小時之萃取 (30 rev/min)，溶出液經高壓濾出後，使用火焰式原子吸收光譜儀進行重金屬濃度量測。

### 3.3.6 環境掃描式電子顯微鏡

#### (Environmental Scanning Electron Microscopes, ESEM)

本研究利用SEM進行原料粒子及再利用成品表面型態之觀察。其原理為加負壓於金屬尖端上，以強電場將電子吸出尖端而形成很微小的電子束，利用正偏訊號收集器將二次電子產生之低能量，轉換成可顯示於陰極管之訊號，因此可產生影像。進行SEM 觀測之前，必須先將試體表面鍍金或覆以石墨，使電子束打在試體後能導電。本研究

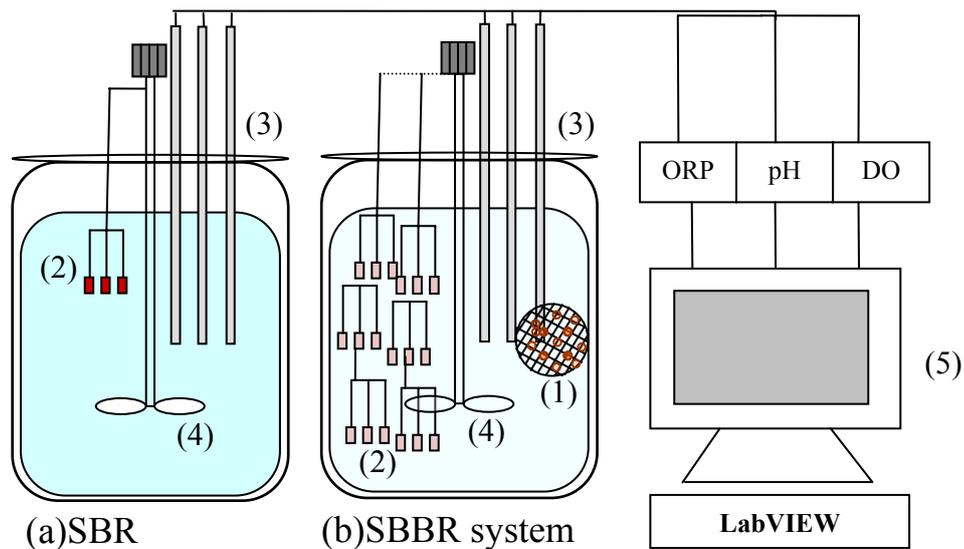
掃瞄式電子顯微鏡之操作程序，均依照成功大學精儀中心相關規定辦理。

### 3.4 再利用製品應用-生物反應槽架構

- (1) 實驗用反應槽為 PET (polyethylene terephthalates, 聚乙烯對苯二甲酸酯) 材質之圓柱桶。直徑 25cm, 高 35cm。反應槽有效工作體積為 12L。
- (2) 攪拌器：操作期間轉數維持在 135 rpm 左右 (Oriental Motor, Japan)
- (3) 曝氣幫浦：最大曝氣流量為 12 L/min (Serial No. 1030114, Medo Co., Japan)。

本研究中兩種反應槽系統 (實驗組以回收污泥製成品為載體之 SBBR 系統及對照組典型 SBR 系統) 之反應槽概圖如圖 3.4.1。兩反應槽水溫控制於  $25 \pm 2$  °C 之範圍, 夏天以冷氣調整馴養室之室內溫度, 冬天以水族館所販售之保溫器。在 SBBR 系統中以回收廢污泥製成品之載體佔反應槽有效體積約 15%。

三種 loadings 以 Loading III 的進流濃度最高 (SCOD:  $615 \pm 43.1$  mg/L;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ :  $79 \pm 6.2$  mg/L), 其次為 Loading II (SCOD:  $449 \pm 47.3$  mg/L;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ :  $59 \pm 5.7$  mg/L), 最後為進流濃度最低的 Loading I (SCOD:  $303 \pm 8.5$  mg/L;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ :  $42 \pm 0.8$  mg/L)。



**Figure 3.4.1** Schematic diagram of the immobilized system: (1) baked porous WAS pellets, (2) WAS pellets diffusers, (3) pH, ORP and DO sensors, (4) mixer, and (5) computer and data acquisition system (LabVIEW)

### 3.4.1 即時監測系統

本研究所使用生物反應槽系統由設備如下：

- (1) pH：包含玻璃電極 (Mettler-Toledo pH 114053134, Switzerland) 及 pH 控制器 (SUNTEX PC-310, Taiwan, R.O.C.)，以 pH 值為 4 及 7 之標準溶液進行校正。
- (2) ORP：ORP 電極 (Mettler-Toledo ORP 104053020, Switzerland) 係由白金指示電極和參考電極 (AgCl 電極組成) 兩支電極組成，及 ORP 控制器 (SUNTEX PC-310, Taiwan, R.O.C.)，以 ORP 標準溶液 (255mV) 校正之。
- (3) DO：由溶氧電極 (WTW TriOxmatic 690, Germany) 及微電腦溶氧控制器 (SUNTEX DC-5100) 組成，利用 DO 主機內建空氣校正程序進行校正。

(4) 電腦監控系統：

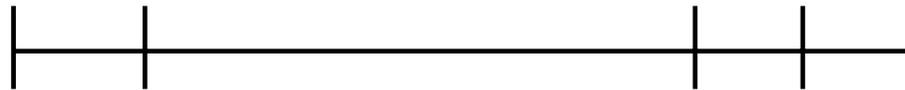
- a. P II 266 電腦 (作業系統：Microsoft OS Windows 2000)
- b. 監控軟體：LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench 5.1)
- c. AD/DA 介面卡 (AT-MIO-16E-10)

### 3.4.2 批次操作流程

傳統生物除氮程序以曝氣流量作溶氧的控制，以區分氮反應中進行nitrification或denitrification的方向。因此傳統典型操作需以二到三階段控制來進行除氮反應。然而，加了回收載體之SBBR系統，因載體上的生物膜能同時提供好氧與缺氧之環境 (鍾氏，2007)，因而操作上對於溶氧的控制即不需加以限制，藉以達到節省分階段之操作過程。本研究中兩種反應槽系統每批次之操作時間為十二小時，操作期間溫度維持於  $25\pm 2$  °C範圍。SBBR為實驗組每批次操作程序如圖 3.4.2(a)，實驗對照組為典型傳統之SBR系統每批次操作程序如圖 3.4.2(b)。SBBR系統在第I階段操作為，只有攪拌無額外曝氣之一小時缺氧段，第II階段操作為九小時攪拌加曝氣使其反應槽行SND反應的好氧段，最後的第III階段為停止攪拌曝氣讓污泥沉降及IV排水各一小時；而SBR系統在第I階段之操作為，只有攪拌無額外曝氣之一小時缺氧段，第II階段操作為五小時攪拌加曝氣使反應行硝化作用的好氧段，第III階段為四小時只有攪拌停止曝氣使反應行脫硝作用之缺氧段，最後第IV、第V階段為停止攪拌曝氣讓污泥沉降及排水各一小時。每日出流樣品在檢測之前，皆以  $0.45\ \mu\text{m}$  玻璃纖維濾紙過濾並以  $4^\circ\text{C}$  冷藏保存之。

**(a)** The cyclical operation stage in one step SBBR SND systems.

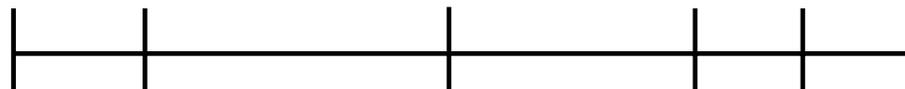
Stage:	I Mix	II Aerate	III Settle	IV Discharge
Time:	1 hr	9 hrs	1 hr	1 hr



Total cycle time: 12 hrs

**(b)** The cyclical operation stage in SBR systems.

Stage:	I Mix	II Aerate	III Re-mix	IV Settle	V Discharge
Time:	1 hr	5 hrs	4 hrs	1 hr	1 hr



Total cycle time: 12 hrs

**Figure 3.4.2** The cyclical operation stages in (a) SBBR (b) SBR systems.

### 3.5 進流合成廢水基本特性

本研究廢水來源為含高濃度碳、氮及磷之人工合成基質。儲備溶液之成份為Table 3.5.1，其中各項藥品溶於蒸餾水中並定量至三升，配置好的基質以冰箱在 4°C下保存，每日依照所需取適當儲備溶液稀釋做為進流廢水。本研究中SBBR與典型SBR兩種反應槽皆在三種不同的loadings做批次實驗之對照。其三種loadings條件下之進流濃度為Table 3.5.2 所示。本研究中所使用之人工合成基質其BOD: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P平均為 100: 13.7: 2.2。

**Table 3.5.1** The composition of the stock synthetic wastewater in this study (Yang, 2005; Chung, 2007)

Content	Dose (in 3 L distilled water)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	40 g
Glucose : Peptone	18 g : 9 g
Urea	60 g
$\text{NH}_4\text{Cl}$	125 g
Full-fat milk powder :	150 g : 122 g
low-fat milk powder	contain: Protein = 26.5%
	Lactose = 36.8%
	Minerals = 5.7%
	Fat = 28%
	Water content = 3%
$\text{FeCl}_3$ (10%)	2 mL
$\text{CH}_3\text{COOOH}$ (99.8%)	58 mL
$\text{NaHCO}_3$	256 g

**Table 3.5.2** The water quality and loadings of influent wastewater

Components	Concentration (mg/L)		
	Loading I	Loading II	Loading III
SCOD	303 ± 8.5**	449 ± 47.3**	615 ± 43.1**
BOD	299 ± 9.2**	428 ± 13.5**	603 ± 10.3**
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	42 ± 0.8**	59 ± 5.7**	79 ± 6.2**
NO <sub>x</sub> -N	ND*	ND*	ND*
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	7 ± 0.5**	9 ± 0.6**	14 ± 2.3**
BOD: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:	100: 14.0: 2.3	100: 13.8: 2.1	100: 13.2: 2.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P			

\*ND : Not Detectable

M.D.L. :

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 0.01 mg/L

NO<sub>2</sub>-N 0.013 mg/L

NO<sub>3</sub>-N 0.015 mg/L

\*\*n = 3

### 3.5.1 水質分析方法

- (1) 本研究分析項目主要包含電腦 on-line 監測及實驗分析等兩部份，分述如下。電腦監測部分：包括 DO、pH、及 ORP，每一分鐘紀錄一個監測值，每一監測值為每分鐘所讀取之 60,000 個數值平均。
- (2) 水中NH<sub>2</sub>OH分析方法：本研究所使用檢測水中NH<sub>2</sub>OH之方法是依彭氏(2002)，將待測水樣以 0.45μm玻璃纖維濾紙過濾後，取樣品 2ml加入 1ml 1% 的alcoholic 8-hydroxyquinolin (32502, R. D. H. Germany) 及 1ml 2N的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A356892, Merck, Germany)，混合均勻後，會產生靛藍色的生成物indooxine，置於室溫下反應 2 小時後，利用分光光度計 (U-2000, Hitachi, Japan) 以波長 705nm進行測試。檢量線的配製，以hydroxylamine標準品 (379921, Aldrich. USA, 99.9999%) 分別將濃度稀釋為 0、0.2、0.4、0.6、0.8 及 1.0mg/L之已知濃度，依上述步驟添加藥品後，測量吸光度繪製檢量線。其本研究所配置檢量線之線性回歸值為 0.997，檢量線之線性回歸值需大於 0.995 ( $R^2 > 0.995$ ) 方有可信度。
- (3) 實驗分析項目：包括碳系物質分析 (COD及BOD)、氮系物質分析 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、磷系物質分析 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P) 與其他項目分析 (MLSS及MLVSS)。其水質分析方法參考Standard Methods 第 21 版 (APHA *et al.*, 2005)，各實驗分析項目方法如表 3.5.3。

**Table 3.5.3** The analytic methods and instruments used in this study

Item	The Analysis Method and Instrument
COD	Methods 5220B*
BOD <sub>5</sub>	Method 5210B
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Method 4500F*
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	Method 4500 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B*
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Method 4500 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B*
pH	pH meter, Method 4500-H <sup>+</sup> B* (SUNTEX PC-310)
ORP	ORP meter, Method 2580B*(SUNTEX PC-310)
DO	DO meter, Method 4500-O G* (SUNTEX DC-5100)
Temp	Temperature meter, NIEA W217.50A
MLSS	Method 2540 D*
MLVSS	Method 2540 E*

\* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21<sup>st</sup> Edition (APHA *et al.*, 2005)

## 第四章 結果與討論

### 4.1 WAS 再利用製成生物載體之特性

本研究使用之廢棄活性污泥 (WAS) 來自於臺北市內湖污水處理廠，該廠每日處理 40,000 CMD 家庭污水並生產 45 噸汙泥餅。為將 WAS 回收再利用，在本研究中則將其混合紅土並添加少量藥劑，製作成有孔生物載體及在改良成曝氣石。由文獻中得知，骨材之物理性質受限於燒製溫度、燒製時間、化學組成、成型壓力與粒徑分佈等 (Reily, 1951; 周氏, 2005)。在下述章節中，對使用原料做基本特性描述及分析，並利用 TCLP 證明此廢棄物再利用無害化，可在生活中應用。

#### 4.1.1 WAS 特性

臺北市內湖生活污水處理廠，生污泥經帶濾式脫水機脫水成污泥餅，已去除85%之水份。將污泥餅做三成份分析 (NIEA R205.01C)，其結果示如表4.1.1。其中水分 (Moisture content) 佔85.2%，可燃份 (Flammable content) 佔9.4%，灰份 (Ash content) 佔5.4%。因灰份已是不可燃物質，經灼燒減量試驗後，重量亦不會減少，若灰份較高，應該會降低試體灼燒減量值。

欲將廢棄活性污泥回收再利用，需將試驗中使用之原料，依公告檢測方法之事業廢棄物毒性特性溶出程序進行試驗。本研究所用原料為污水處理廢污泥及高黏性紅土，其TCLP毒性溶出試驗之結果如表4.1.2所示，其溶出值皆低於公告法規標準，故屬於一般事業廢棄物，而非有害事業廢棄物，適合再利用試驗。

**Table 4.1.1** The basic characteristics of wasted sludge sample of Nei-Hu wastewater treatment plant.

Basic characteristic	WAS
Moisture content, %	85.24 ± 0.2*
Flammable content, %	9.42 ± 0.1*
Ash content, %	5.34 ± 0.05*
LOI **	10.32 ± 0.56*

\*n=3

\*\* Loss of ignition, LOI : 900°C-3hr

**Table 4.1.2** The TCLP test for heavy metal concentration of NEI-HU WAS and red clay.

Element	Concentration of WAS (mg/L)	Concentration of red clay (mg/L)	Regulation of TCLP from HM (mg/L)**	M. D. L.*** (mg/L)
Cu	0.37	0.2	15	0.012
Pb	0.03	0.01	5	0.028
Cr	0.1	0.08	10	0.077
Zn	3.33	0.09	25	0.004
Cd	ND*	ND*	0.5	0.001

\*ND: Not Detected

\*\*Regulation was obtained from Waste Material Cleanup, EPA, Taiwan (2007)

\*\*\*M. D. L. : Method Detection Limit

污泥原料經高溫高壓消化後，以ICP-AES測得金屬元素含量後，推估其化學組成結果如表4.1.3。有文獻 (林氏，2006) 指出大部分污泥部份成份與製作骨材原料成份相似，因此利用廢污泥回收燒製固體有其可行性。文獻中 (吳氏，2006) 另外指出大部分污泥成份，除了主要無機物SiO<sub>2</sub>，與少量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外，還含有大量有機固體物與生物細胞，其組成份中之有機磷會與PAC混凝劑反應而形成的磷酸鋁化合物 (AlPO<sub>4</sub>)。依表4.1.3結果所示，含量最高元素為Al，其次為Fe。

**Table 4.1.3** Concentration (mg/kg dry solid) of heavy metals in NEI-HU WAS.

Element	Concentration (mg/kg)	Element	Concentration (mg/kg)
Al	27895	Mn	163.48
Fe	14877	Sr	115.53
Ca	8458	Pb	53.83
K	7017	Cr	38.96
S	6006	V	36.45
Mg	4311	As	6.62
Na	1768	Co	4.45
Zn	839.61	Cd	1.86
Ba	451.47	Sb	1.38
Cu	214.87	Ni	ND*

\*ND: Not Detected

Analyzed by ICP-AES

#### 4.1.2 載體特性

本研究目的為將廢棄活性污泥 (WAS) 回收再利用製成多孔隙生物載體，用來提升生物處理廢水效率。將未處理之生污泥以 105°C 的烘箱烘乾，再研磨成粉末做回收製作。WAS、紅土與化學添加劑的細微粉末以 5 : 6 : 1 至 5 : 12 : 1 範圍之重量比例混合成一混合物，並且在混合過程中添加少許水以增加混合物之黏性，然後將再利用製品作成生物載體，則將此混合物製作成丸狀物體，試體以丸狀之表面積最大，所以此形狀較適為微生物載體；以 WAS、紅土與化學添加劑混合比例為 5 : 7 : 1 丸狀物體做抗壓強度、視密度及吸水率的基本特性分析結果如表 4.1.4 所示。本研究作為反應槽之生物載體，抗壓強度、視密度及吸水率分別為 36.70 kgf/cm<sup>2</sup>、7.10 g/cm<sup>3</sup> 和 32.99%。表中並另外比較本研究室前兩年研發產品之分析結果。由表 4.1.4 中硬度的數據結果可看出，本研究室所研發之生物載體，其耐用性的改良有逐年上升的趨勢。

為能達到廢棄物再應用之目的，本研究燒製之試體，依公告檢測方法之 TCLP 試驗。燒製試體經破碎至標準以下，隨即進行溶出之萃取液混合。混合 18 小時後，經固液相分離，以火焰式原子吸收光譜儀進行重金屬濃度量測。生物載體之 TCLP 數據結果及火焰式原子吸收光譜儀之方法偵測極限，如表 4.1.5 所示。其 TCLP 分析表顯示製作完成之多孔隙生物載體，五種重金屬溶出量均符合法規標準，故其再利用產品無環境上二次危害虞慮，可在生物反應槽中應用。

**Table 4.1.4** The basic characteristics of the porous WAS pellets in this study and other references.

Reference	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Water absorption (%)
This study, 2008	36.70	7.10	32.99
Chung, 2007	6.40	1.10	41.02
Chen, 2005	2.44	0.67	60.49

**Table 4.1.5** The TCLP test for heavy metal concentration of NEI-HU porous WAS pellets.

Element	Concentration of porous WAS pellets (mg/L)	Regulation of TCLP from HM (mg/L)**	M. D. L.*** (mg/L)
Cu	1.92	15	0.012
Pb	1.22	5	0.028
Cr	0.26	10	0.077
Zn	0.97	25	0.004
Cd	0.09	0.5	0.001

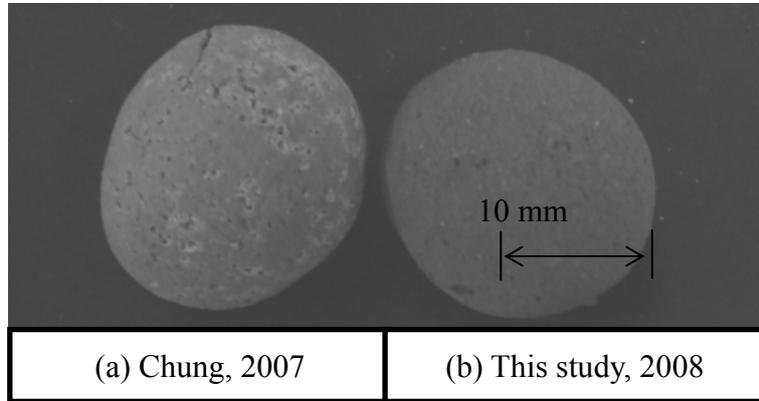
\*ND: Not Detected

\*\*Regulation was obtained from Waste Material Cleanup, EPA, Taiwan (2007)

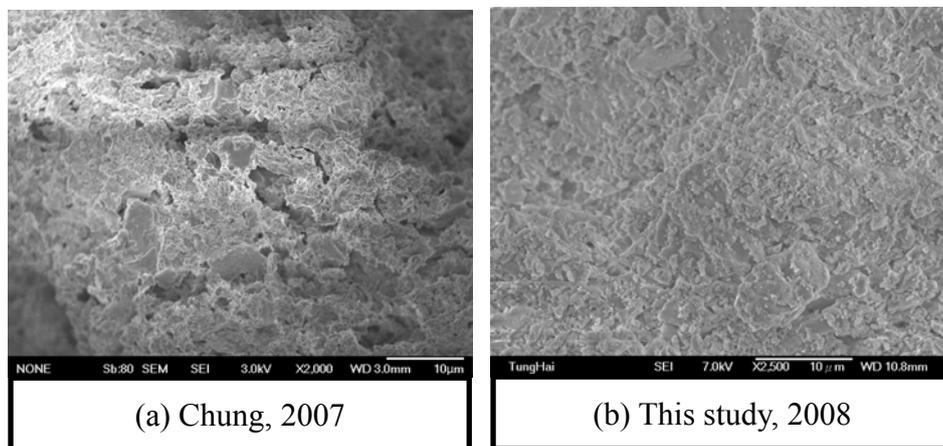
\*\*\*M. D. L. : Method Detection Limit

圖 4.1.1 為應用在本試驗SBBR系統中之生物載體。圖(a)本研究室所研發，專利公開編號第 200720198 之 WAS 再利用製品 (Chung, 2007)，圖(a)為圖(b)中 WAS 再利用產品經改良硬度增強耐久性後，應用在本實驗中SBBR系統中之生物載體。圖(a)中 WAS 再利用生物載體顆粒直徑約為 14 至 16 mm 之間，體積以排水法量測為  $0.38\text{cm}^3$ ，視密度為  $7.10\text{g/cm}^3$ 。

圖 4.1.2 為以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopes, SEM) 拍攝本研究室自行研發之生物載體，表面型態之觀察。圖(a)為專利公開編號第 200720198 之 WAS 再利用製品；圖(b)為圖(a)中 WAS 再利用產品經改良性能之產品。由圖 4.1.2 (a)可看出，多孔隙載體上有許多分部均勻的孔隙可提供微生物附著生長之孔隙；圖(b)中藉由孔隙間隔之縮小，而提高了其密度、硬度及耐用性，使其在應用時能降低損壞率。



**Figure 4.1.1** The external of the porous WAS pellets, which have the average diameters between 14 to 16 mm.



**Figure 4.1.2** The SEM image of the rebuilt WAS porous pellets surface

### 4.1.3 生物膜生長變化

本研究希望能提升廢棄活性污泥 (WAS) 再利用之應用性，因而不斷對 WAS 再利用製品做研發及創新改良。以 WAS 製作成之生物顆粒載體應用性廣泛，可用在生態工法，如礫間處理等之應用。在本試驗下，預將其再利用製品作為 SBBR 系統中之生物載體，令生物膜附著生長於再利用產品表面上。為比較不同產品在生物處理反應槽下作為生物載體之適用性，其最能比較適用性之差異性，即為生物膜的生長差異。

為比較本研究室在兩種不同製程研發下之生物載體，在相同反應槽操作條件下，同時連續操作馴養 20 天下生物膜生長變化。兩種不同製程研發之生物載體，一為 2007 年鍾氏用於研究 SBBR 系統下之生物載體 (專利公開編號第 200720198)；一為本研究中 SBBR 系統所用之生物載體 (專利申請案號 96106655)。圖 4.1.3 為兩種載體在相同反應槽內連續操作馴養 20 天下，TS (附錄二) 與 VS 之變化量。做法為：準備此兩種載體各 20 粒，分別將 20 顆載體標誌為 1 至 20 天，並個別乾燥後秤重紀錄即為顆粒原重，不同天數下馴養附著在載體上之生物膜，以 150°C 烘乾去除水分為 TS，以 550°C 下乾燥為 VS。

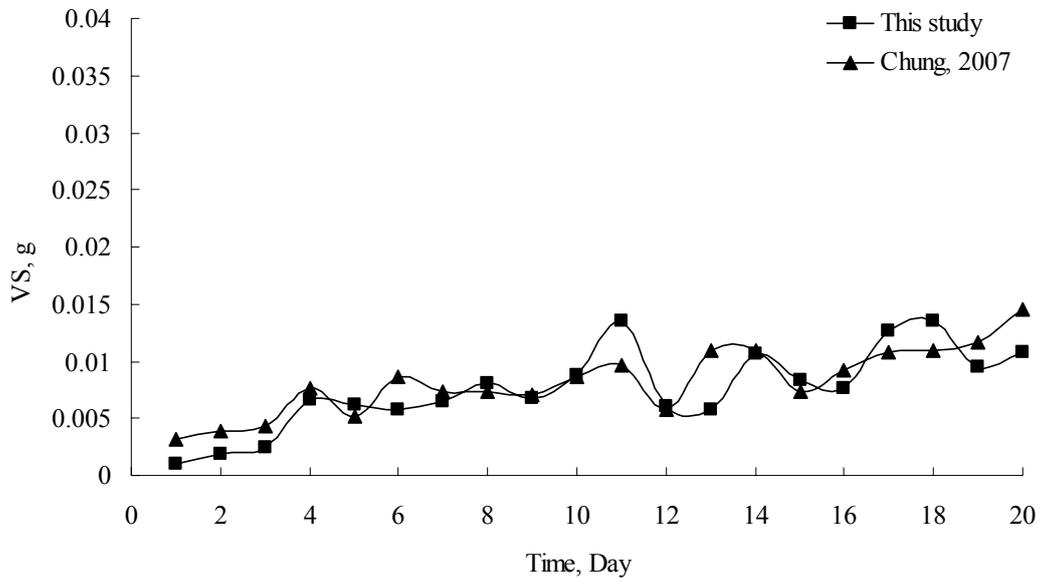
由 VS 之變化曲線可得到，兩種生物載體在 1 至 20 天生物膜生長之變化相似，換言之，即為兩種生物載體對於讓生物膜附著於上面生長之能力相當。

在 TS 之變化曲線下，鍾氏在 2007 年所使用之生物載體，在 20 天的生物膜馴養下，其 TS 值雖有增加，但數值為負值，又對照其 VS 變化值，數據顯示生物量確實有增加，因此對於數據結果顯示，此現

象可能之原因有：

其所使用之生物載體，由於本研究研發目的為，以回收 WAS 製作之生物載體，自身可提供生物生長之微量無機元素，在載體提供自身無機鹽類的同時，載體將被消化減少逐漸崩解，回歸於生物處理系統，而達到永續再利用之目標。因此 TS 之變化曲線為負值，推論為載體內無機鹽類消化速率大於生物生長速率。

另外，本研究中生物系統所使用之研發載體 TS 變化曲線，在反應操作第 1 至 3 天內，其 TS 值為負值，顯示此製程下所製作之 WAS 生物載體自身也可提供生物生長之微量無機元素，但因其改良目的為提升原研發載體之耐久性，因此載體結構已改變，細密化的孔隙使微生物不易消化載體內之無機鹽類，使其與鍾氏在 2007 年所使用之生物載體相較之下，載體內無機鹽類消化速率小於生物生長速率。此載體雖不易提供微生物生長時所需之微量無機鹽類，但其特性讓此載體能在生物處理系統中使用壽命延長，不易崩解。



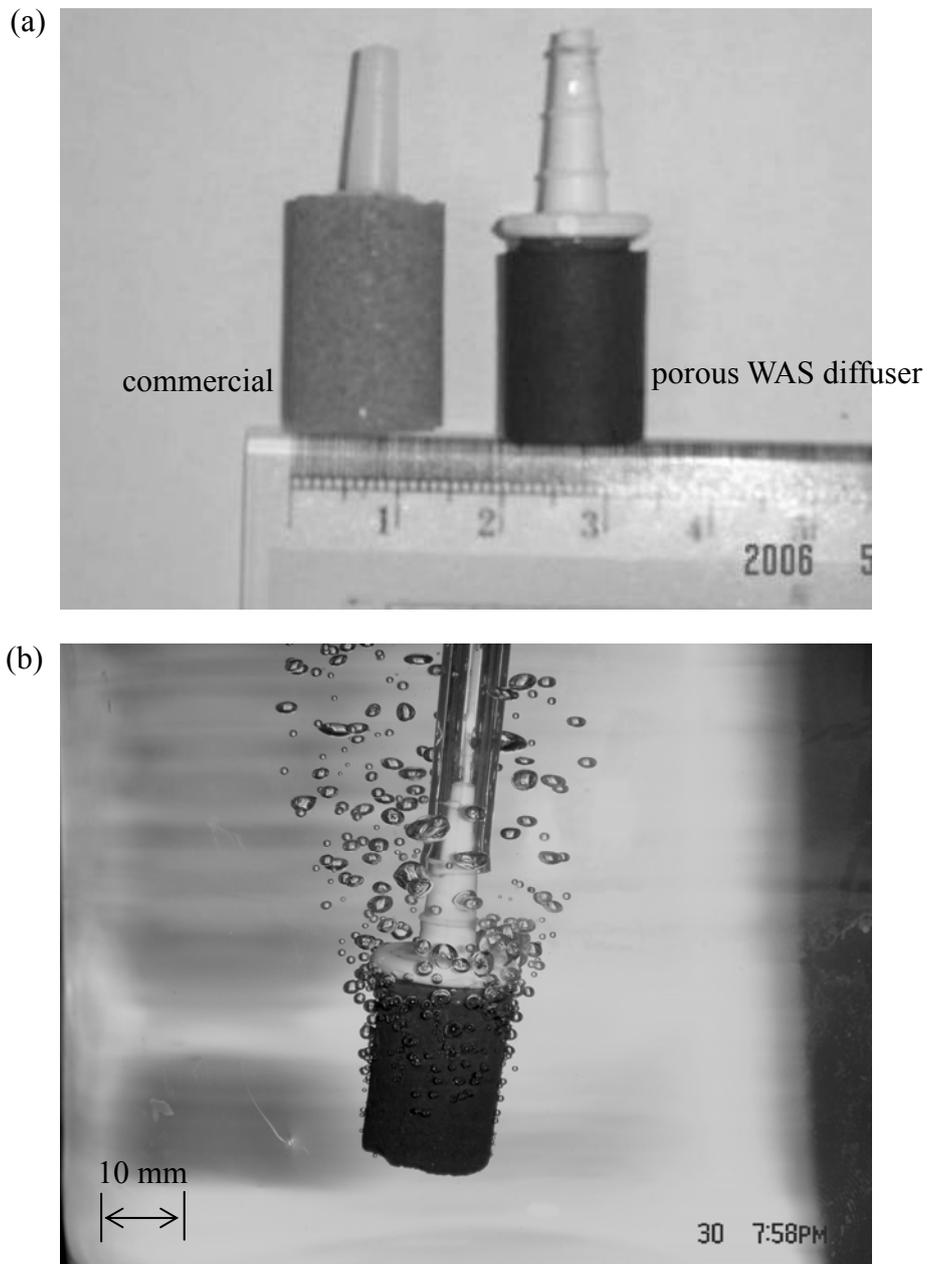
**Figure 4.1.3** The biomass profile calculated based on marked 20 pellets after 20 days of incubation.

## 4.2 WAS 再利用製成氣泡石之特性

在本研究中 WAS 回收再利用製品，除了可用來當生物載體外，由於改良的生物載體顆粒，具有微孔隙及耐久性提高之特性，進而將外型改變，使其可成為生物處理反應槽中，提升曝氣效率之曝氣石。

將 4.1 節中，製作 WAS 再利用之生物載體原料顆粒加以研磨至小顆粒，以 1200rpm 研磨 8 小時，並將製作成生物載體之圓球狀外型更改為圓柱狀，即為曝氣石胚體。對曝氣石胚體進行燒製，冷卻燒製後的曝氣石胚體，即可形成一多孔性曝氣石，然後再對曝氣石鑽一孔洞，並於孔洞之一端上設置一接頭，即可完成一曝氣石成品，如圖 4.2.1(a)所示，圖中右為本研究室研發之曝氣石，直徑約為 12 至 14 mm；左為市面上販售之曝氣石。

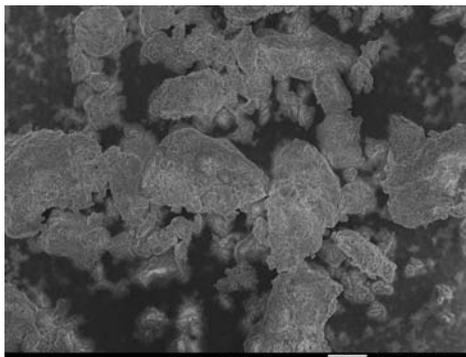
製作完成之曝氣石，將接頭銜接一空氣產生器之導管末端，而當氣泡石置於水中時，空氣產生器啟動會產生空氣，空氣就會從曝氣石之具有多孔性之周壁釋出而產生許多細小的氣泡。如圖 4.2.1(b)所示。



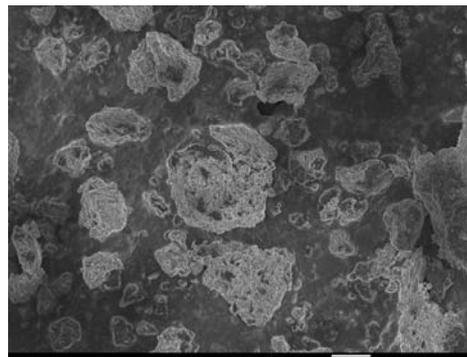
**Figure 4.2.1** The external of the WAS pellets diffusers, which have the average diameters between 12 to 14 mm.

圖 4.2.2 為回收 WAS 再利用產品原料，經研磨前(a)、(c)及研磨後(b)、(d)，以 SEM 掃描式電子顯微鏡粗略微觀原料之顆粒大小，並觀察原料經研磨前及研磨後所製作之曝氣石，表面孔隙之差異。

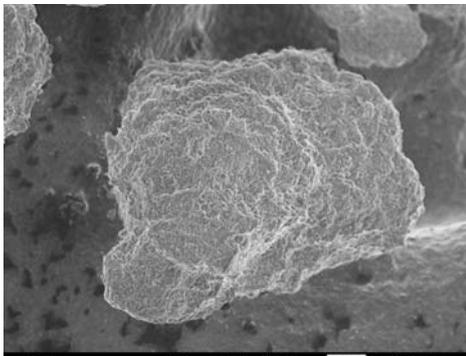
圖 4.2.2(a)與(b)為 WAS 原料經研磨前及研磨後之顆粒粒徑 SEM 微觀；圖 4.2.2(c)與(d)為紅土原料經研磨前及研磨後之顆粒粒徑 SEM 微觀；圖 4.2.2(e)與(f)為所有原料經研磨前及研磨後再燒結之試體，其 SEM 下試體表面之微觀。由圖 4.2.2(e)與(f)可得之，回收 WAS 製作再利用產品之原料，經過 1,200 rpm 研磨 8 小時後，試體燒結後之密度將增加，其強度及硬度也將跟進提升，成為微孔隙及耐久度增強之試體。原料經過研磨後所製作成之曝氣石，其抗壓強度由原本的  $36.70 \text{ kgf/cm}^2$  提升至  $43.15 \text{ kgf/cm}^2$ 。



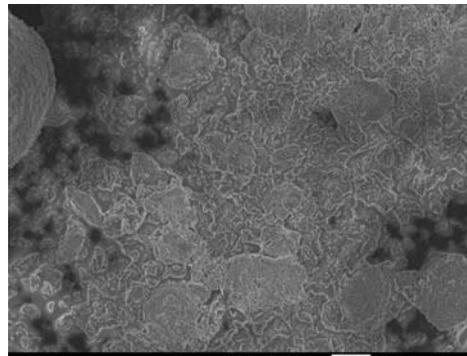
(a) WAS before grinding



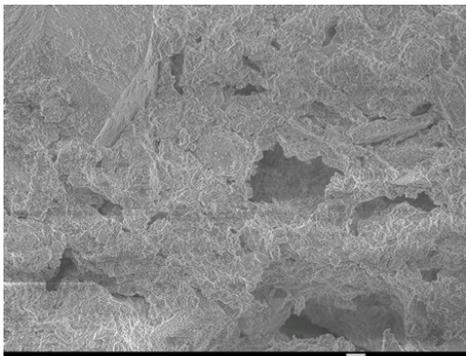
(b) WAS after grinding  
1,200rpm, 8hrs



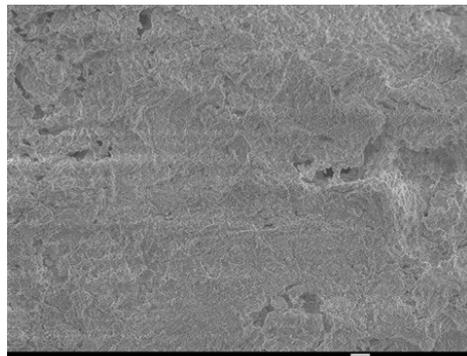
(c) Red soil before grinding



(d) Red soil after grinding  
1,200rpm, 8hrs



(e) Pellet surface before  
grinding



(f) Pellet surface after  
grinding

**Figure 4.2.2** The SEM images of WAS, red soil and raw pellet diffuser before and after a grinding of 1,200rpm, 8hrs.

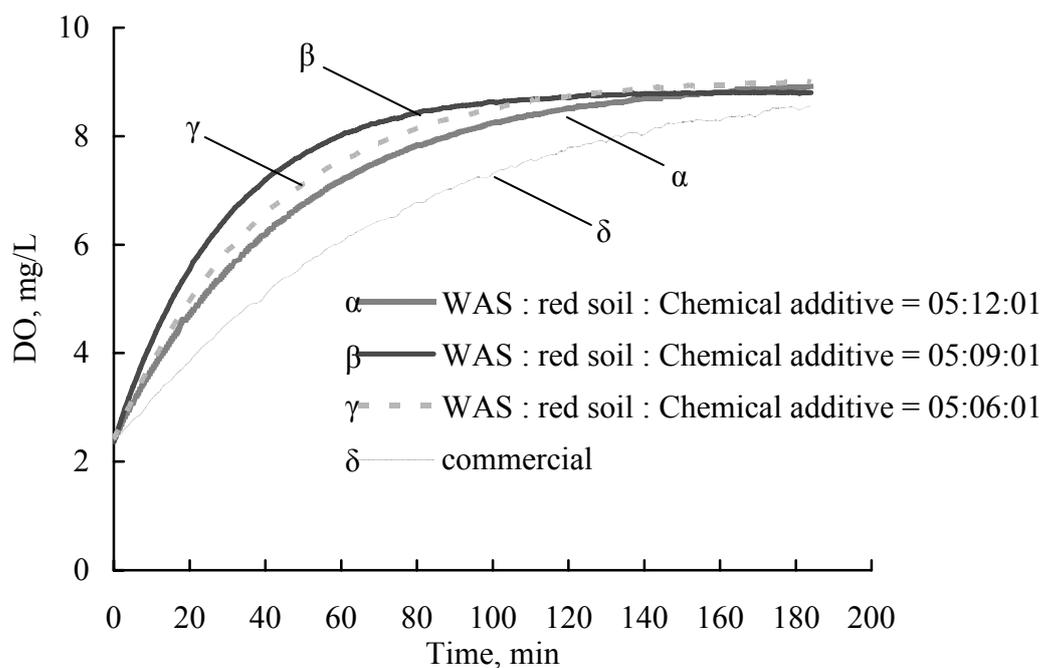
### 4.2.1 溶氧曲線變化

爲了解試體改良為曝氣石後之性能，將製作氣泡石之含有三種不同廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑的混合比例燒製而成的氣泡石與一市售氣泡石置於裝有 20L 自來水的容器中之繪製溶氧曲線圖。結果示如圖 4.2.3，其中，將每個曝氣石於 20L 的容器中之曝氣量皆控制為 0.5 L/min，並特別選用相與研發曝氣石當體積之市售曝氣石做氧傳試驗，：曲線  $\alpha$  係廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:12:1 的曝氣石之溶氧情形，曲線  $\beta$  係廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:9:1 的曝氣石之溶氧情形，曲線  $\gamma$  係廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:6:1 的曝氣石之溶氧情形，曲線  $\delta$  係市售曝氣石之溶氧情形。

圖 4.2.4(a)、(b)、(c)與(d)，分別是依據圖 4.2.3 之溶氧曲線圖之數據，顯示其三種不同混合比例的曝氣石與市售曝氣石之氧傳輸係數關係圖。其中，方程式  $y = ax + b$  中之斜率  $a$  值即為氧傳輸係數，且氧傳輸係數愈大表曝氣效果愈好；由圖 4.2.4(a)可知廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:12:1 的曝氣石之氧傳輸係數為  $0.021 \text{ min}^{-1}$ ，圖 4.2.4(b)可知廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:9:1 的曝氣石之氧傳輸係數為  $0.0328 \text{ min}^{-1}$ ，圖 4.2.4(c)可知廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:6:1 的曝氣石之氧傳輸係數為  $0.0245 \text{ min}^{-1}$ ，圖 4.2.4(d)之市售曝氣石之氧傳輸係數為  $0.0132 \text{ min}^{-1}$ 。由此可知，此研發之曝氣石不但較市售曝氣石之氧傳輸係數大，更可知利用廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5:9:1 之曝氣石會獲得較大的氧傳輸係數，即此曝氣石的曝氣效果較其他曝氣石好。

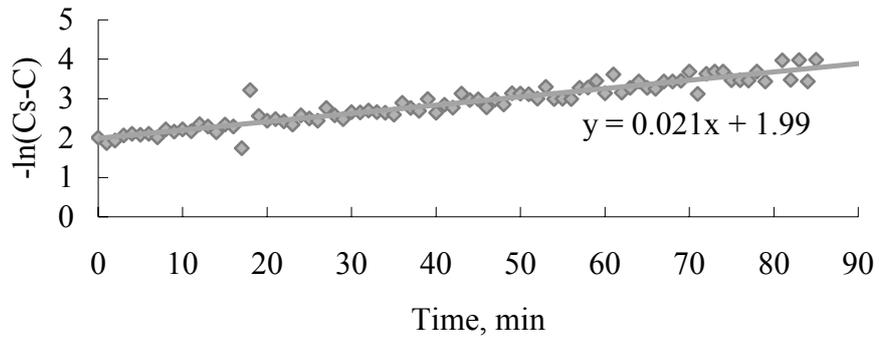
蔡氏(2003) 指出，一般在好氧活性污泥處理程序中，除了廢污泥處理費用的支出外，大部份廢水處理之操作費用，主要在於曝氣系統動力之消耗，因此提升曝氣的傳氧效果，即能達到節省能源之消耗。

將此試驗之最佳結果：廢棄活性污泥、紅土與化學添加劑之混合比例為 5 : 9 : 1 之氣泡石，應用在本研究之兩生物反應槽 (SBR 與 SBBR) 系統中。

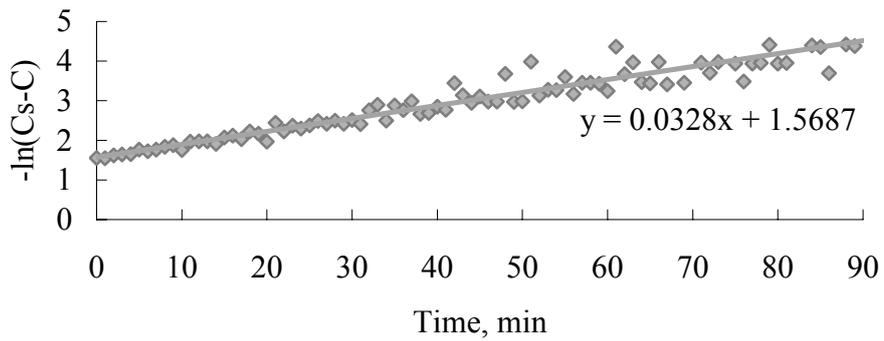


**Figure 4.2.3** The comparison of DO concentration rising rate using commercial and sinter WAS porous diffusers. (23.7°C)

(a) WAS :red soil : Chemical additive = 5 : 12 : 1

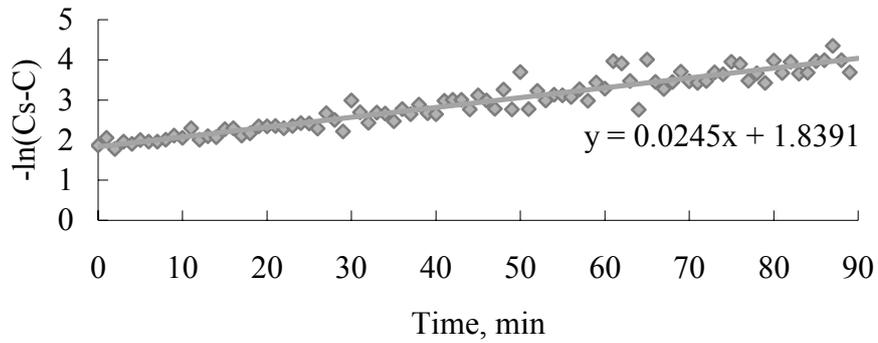


(b) WAS : red soil : Chemical additive = 5 : 9 : 1

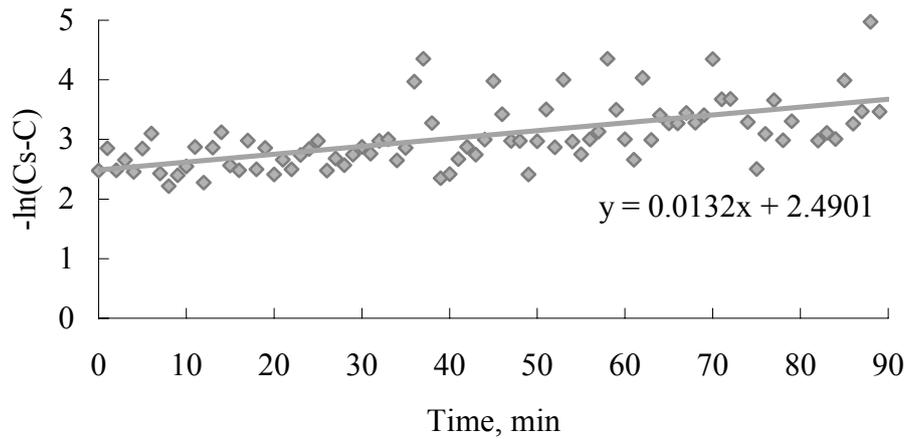


**Figure 4.2.4** The comparison of oxygen transfer coefficient between commercial and sinter porous diffusers.

(c) WAS : red soil : Chemical additive = 5 : 6 : 1



(d) commercial



**Figure 4.2.4 (cont.)** The comparison of oxygen transfer coefficient between commercial and sinter porous diffusers.

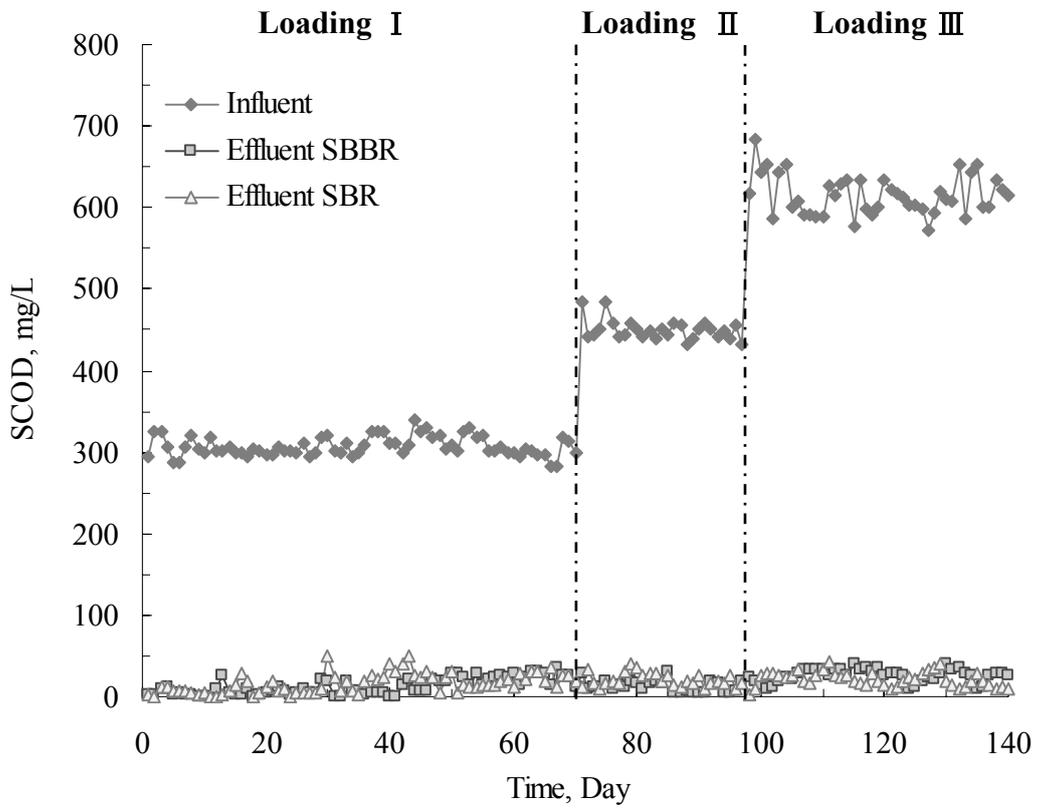
### 4.3 再生製品生物技術應用於 SBBR 與 SBR 系統

#### 4.3.1 SBBR 與 SBR 系統每日監測

自兩個反應槽系統建立後，同時平行運轉操作超過 140 天，其中運轉操作期間分為三種 loadings；其中 Loading I 濃度最低 (F/M: 0.278 g-COD/g-VSS/day)，運轉操作時間 70 天。進而增加食微比為 Loading II (F/M: 0.445 g-COD/g-VSS/day)，運轉操作時間 27 天。最高濃度微 Loading III (F/M: 0.610 g-COD/g-VSS/day)，運轉操作時間 43 天。

兩反應槽系統分別為實驗組 (SBBR 系統)：以多孔隙污泥回收製成之顆粒 (porous WAS pellets) 作為固定生物膜之載體，與對照組為典型的 SBR 操作系統。另外，在兩反應槽系統中皆以本研究室自製曝氣打氣。

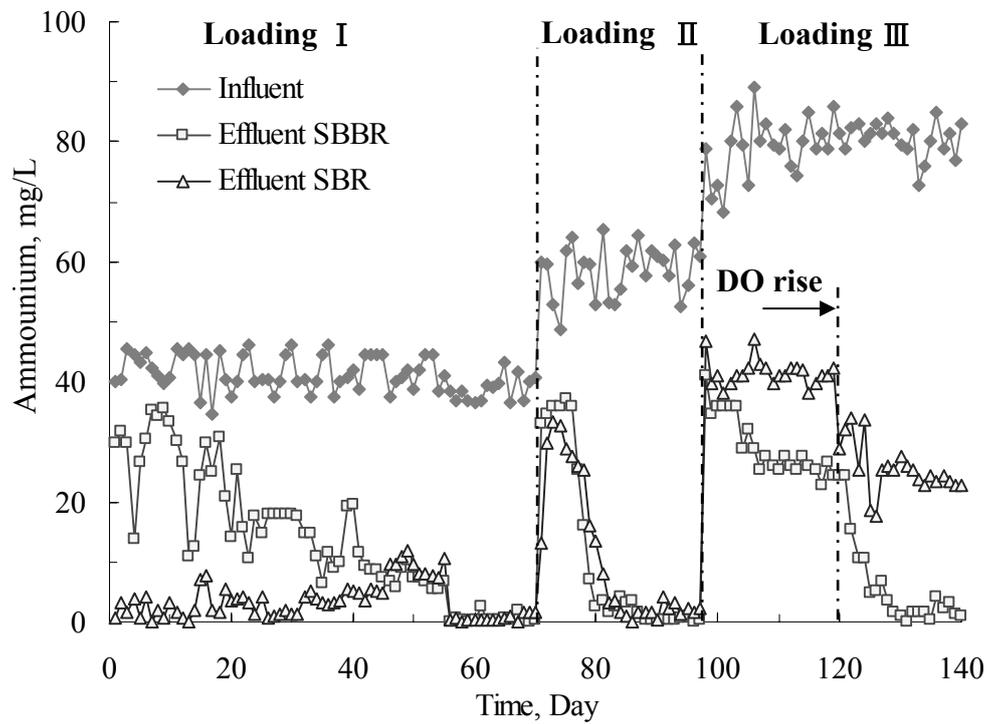
圖 4.3.1 為經兩反應槽系統 (SBBR 與 SBR) 連續操作 140 天，每日 SCOD 人工和成基質進流濃度及處理後之放流水長期監測變化。其中，Loading I (第 1~70 天)、Loading II (第 71~97 天) 與 Loading III (第 98~140 天) 的 SCOD 進流濃度分別為  $299 \pm 8.5$  mg/L、 $449 \pm 47.3$  mg/L 與  $615 \pm 43.1$  mg/L。放流水 SCOD 濃度為皆低 50mg/L 以下。



**Figure 4.3.1** The daily profiles of SCOD in two types of system (SBR and SBBR with porous WAS pellets). The period of Loading I, II and III are 70 days, 27 days and 43 days, respectively.

圖 4.3.2 為兩反應槽系統 (SBBR與SBR) 每日 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 進流濃度及處理後之放流水長期監測變化。其中連續操作 130 天下, Loading I (第 1~70 天)、Loading II (第 71~97 天)與Loading III (第 98~140 天)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  每日進流的人工合成基質濃度分別為  $42 \pm 0.8 \text{ mg/L}$ 、 $59 \pm 5.7 \text{ mg/L}$ 與  $79 \pm 6.2 \text{ mg/L}$ 。連續操作下Loading III  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的進流濃度最高 (F/M:  $0.078 \text{ g-NH}_4^+\text{-N/g-VSS/day}$ ), 其次為Loading II (F/M:  $0.059 \text{ g-NH}_4^+\text{-N/g-VSS/day}$ ) 最後為進流濃度最低的Loading I (F/M:  $0.039 \text{ g-NH}_4^+\text{-N/g-VSS/day}$ )。經反應槽處理後出流水濃度為皆低  $1 \text{ mg/L}$ 以下。

Loading I 與Loading II分別在剛適應新進流基質濃度時, 反應系統會不穩定, 處理效果亦不穩定, 待繼續連續操作數天後即可分別達到steady state狀態, 將進行批分次試驗 (batch tests)。在Loading III操作期間, 由於進流的人工合成基質濃度負荷過高, 依據需氧量之理論 (Siripong and Rittmann, 2007; Michaud *et al.*, 2006), 每mole之氨氮轉化成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 需要 1.5mole之氧氣, 因此在溶氧提供不足的條件下, 使反應槽內溶氧在反應過程中將呈現缺(厭)氧之狀態。為此在連續操作第 120 天時, 提升曝氣流量, 增加槽內溶氧量, 使批次反應在好氧段時有足夠之溶氧讓微生物進行反應。增加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量後, 待繼續連續操作數天反應系統達steady state狀態時, 進行批分次試驗 (batch tests)。



**Figure 4.3.2** The daily profiles of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in two types of system (SBR and SBBR with porous WAS pellets). The period of Loadings I, II and III are 70 days, 27 days and 43 days, respectively.

### 4.3.2 SBBR 與 SBR 系統批分次試驗結果 (Loading I)

為了試驗利用廢棄活性污泥 (WAS) 再生製品應用在生物處理系統之可行性。為此，將設計兩種反應系統，一設計為SBR系統以利用WAS回收製成之多孔隙生物載體做成SBBR系統，另一實驗之對照組為無載體純污泥之SBR系統，兩反應槽皆利用使用WAS回收製成之氣泡石提升曝氣機打氣效率。本研究除試驗再利用製品的可行性外，並比較兩種反應槽系統生物營養鹽之去除效果 (biological nutrient removal, BNR)。

#### I. SBR系統：

圖4.3.3為SBR系統在Loading I (F/M: 0.278 g-COD/g-VSS/day；0.039 g- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N /g-VSS/day) 的條件下之批次試驗結果。每批次試驗一cycle為12小時，每30分鐘採一個樣品點並同時以線上即時監測系統與電腦連線每分鐘即時紀錄ORP、pH與DO之數值。

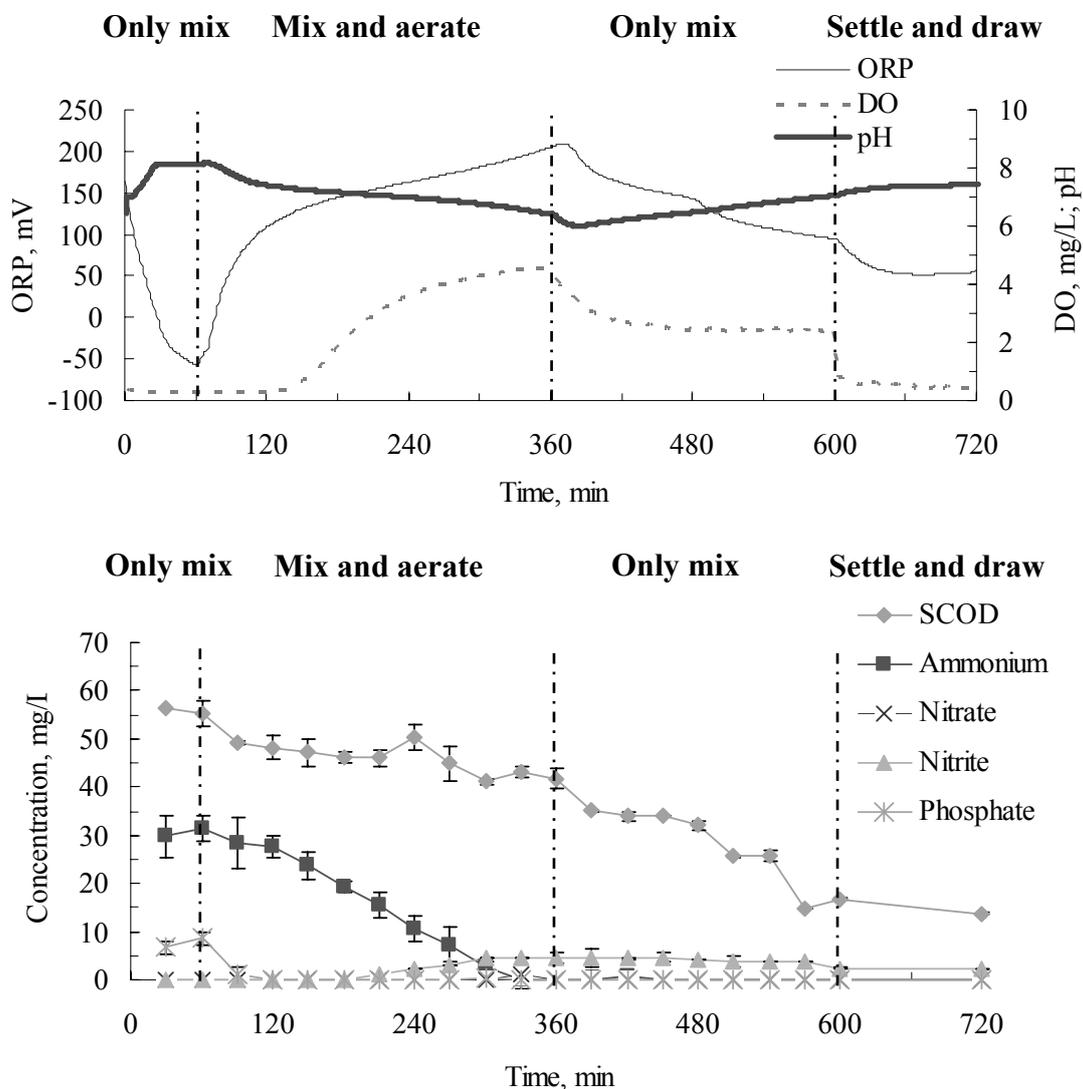
反應槽內NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度利用硝化作用由進流42.0 mg/L降低至低於分析之MDL值 (0.01 mg/L)。由Carrera *et al.*, (2004)文獻中可得，在Loading I 批次條件下SBR系統之硝化率為0.039 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N g VSS<sup>-1</sup> per day (數值來源由 Eq. 4-1 所得)。

理論上SND，反應中硝化反應與脫硝反應必須達到相等速率。換言之，就是沒有過多的副產物 (NO<sub>x</sub>) 在反應槽中累積。因此，反應過程中硝酸與亞硝酸產生的速率需要控制，使產生的速率接近消耗的速率。另外，硝酸與亞硝酸在SBR系統中不能被累積，方能使SND反應順利進行。

$$r_{\text{nitri\textit{fication}}} = \frac{Q_{\text{in}} \left( \left[ \text{NH}_4^+ - \text{N} \right]_{\text{in}} - \left[ \text{NH}_4^+ - \text{N} \right]_{\text{out}} \right)}{V_{\text{reactors}} \left[ \text{VSS} \right]_{\text{reactors}}} \dots\dots\dots \text{Eq.}(4-1)$$

(Carrera *et al.*, 2004)

批分次反應過程中可看出，SCOD和磷在此反應過程中不受任何物質的影響，皆可達到幾乎完全被去除的目標。特別是磷，在反應操作轉為好氧段時，反應過程會由缺氧段的釋磷，改為好氧超量攝取反應槽中的磷。因此，在操作反應為好氧階段時，磷可完全被去除。此好氧階段佔整個操作反應時間的120分鐘。

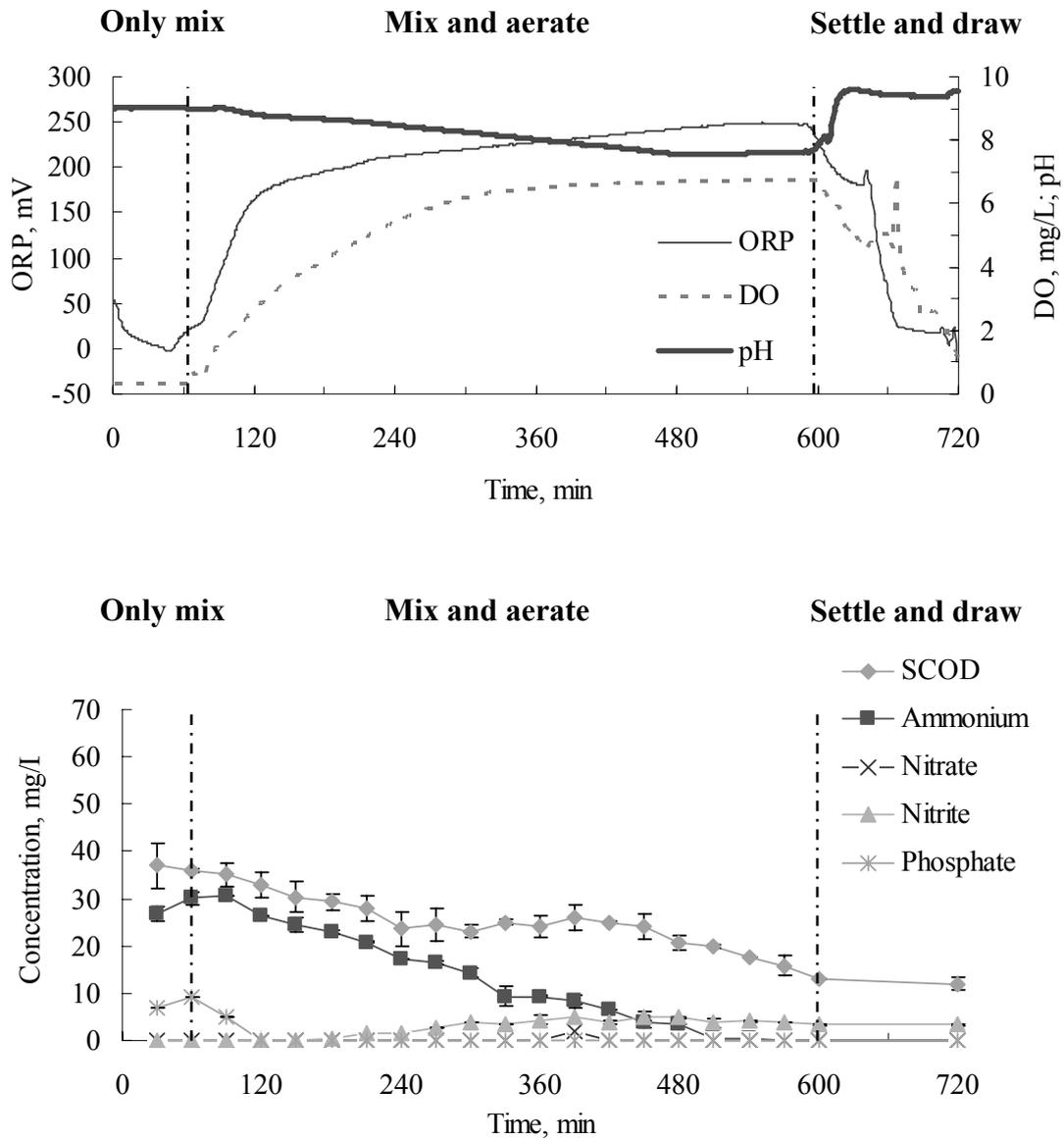


**Figure 4.3.3** The on-line measured parameters (ORP, pH and DO), SCOD, nitrogen and phosphate concentration in the batch test of the traditional SBR system (Loading I); (a): the profiles of ORP, pH and DO; (b):  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , SCOD and  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  concentration.

## II. SBBR 系統：

圖 4.3.4 為 SBBR 系統添加以 WAS 回收再利用製成的多孔隙生物載體，其在 Loading I 條件下的批次反應結果。在與圖 4.3.3 SBR 系統同樣的控制條件下，在使用以 WAS 回收再利用製成的多孔隙顆粒的反應槽中，硝酸在反應過程中幾乎測不到。當氨氮在 SBBR 反應槽中下降時，硝酸並不會隨著硝化而增加，這表示硝化反應將氨氮轉變為亞硝酸，然後脫硝反應也同時的發生，又因在反應過程中可測得  $\text{NH}_2\text{OH}$  的產生，更加以輔證此生物去氮反應過程，應行一階段同時硝化脫硝 (simultaneous nitrification and denitrification, SND) 反應路徑，而非傳統的二階段硝化、脫硝反應。

在 SBBR 系統的批分次反應過程可看出，SCOD 和磷在此反應過程中也不受任何物質的影響，皆可達到幾乎完全被去除的目標。營養鹽磷的去除，也在好氧階段的超量攝磷中完全被去除。此磷去除的反應過程，佔整個操作反應時間的 120 分鐘。另外，在 Loading I 條件下，硝化率 ( $r_{\text{nitrification}}$ ) 在兩反應系統 (圖 4.3.3 SBR 與圖 4.3.4 SBBR) 中，皆為  $0.039 \text{ g NH}_4^+-\text{N g VSS}^{-1} \text{ per day}$ 。



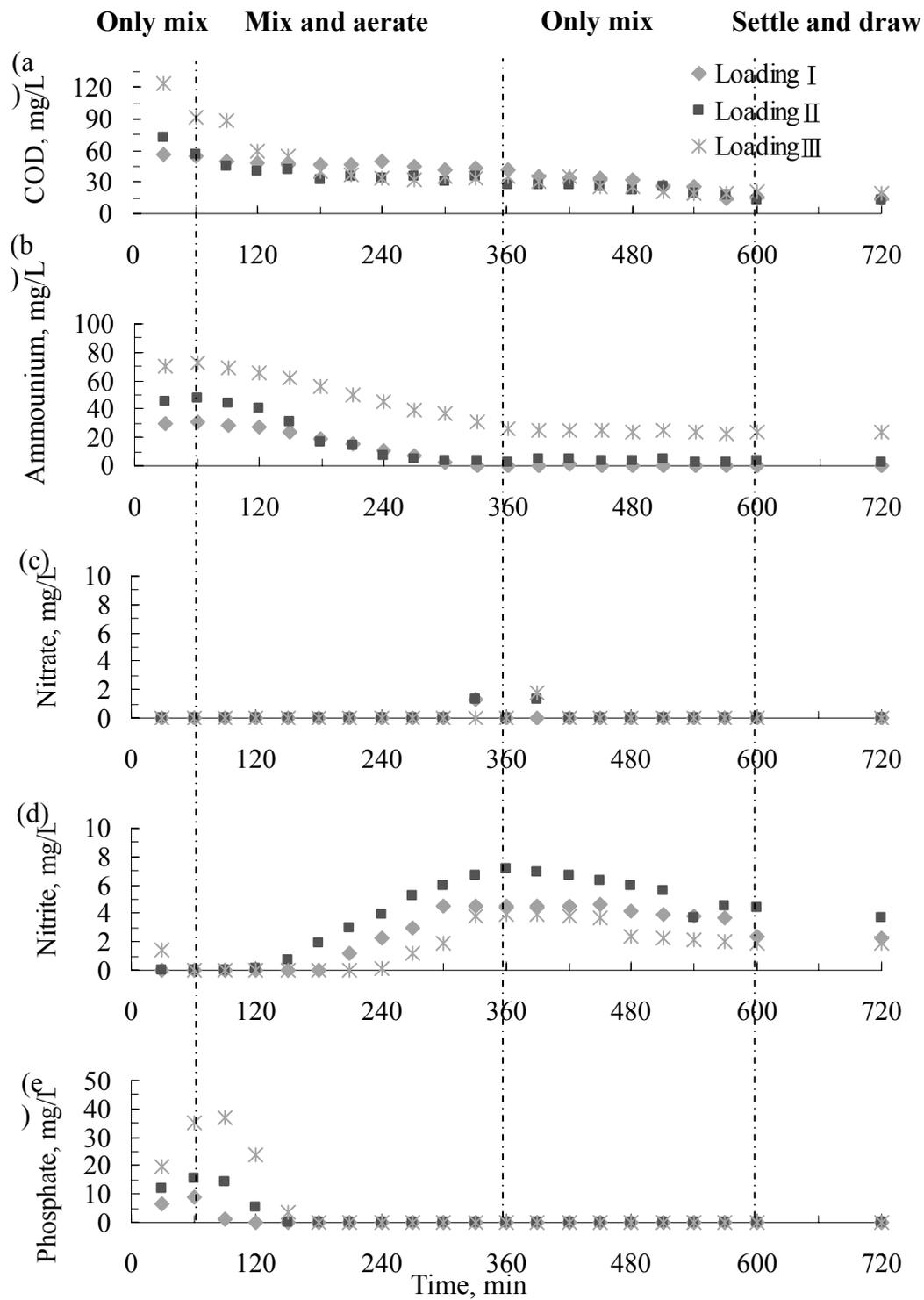
**Figure 4.3.4** The on-line measured parameter (ORP, pH and DO), SCOD, nitrogen and phosphate concentration in the batch test of the SBBR system with porous WAS pellets (Loading I); (a): the profiles of ORP, pH and DO; (b):  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , SCOD and  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  concentration.

### 4.3.3 不同進流濃度批次試驗結果 (Loadings I, II 與 III)

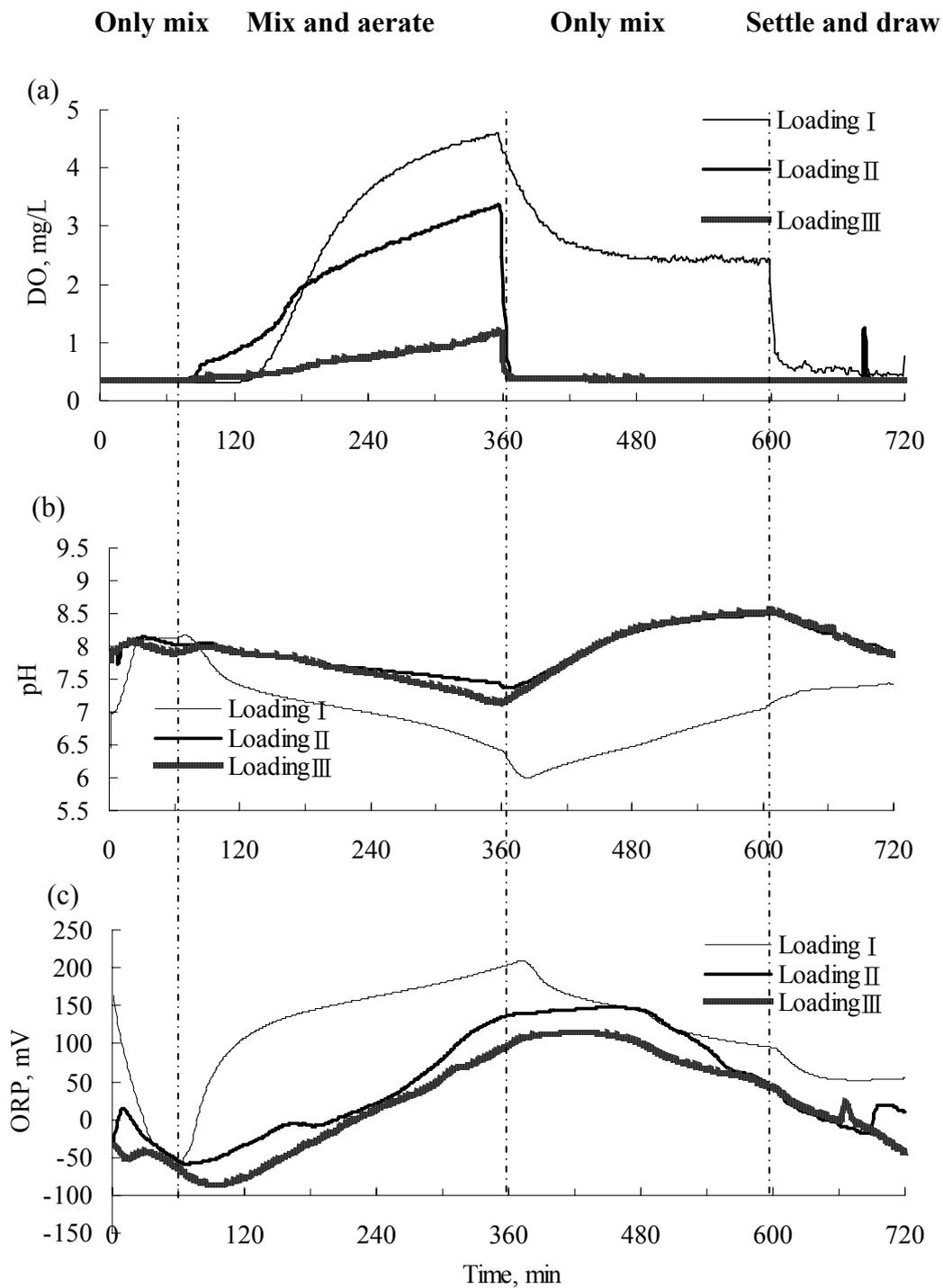
自兩個反應槽系統 (SBR與SBBR)建立後，同時平行運轉操作超過 140 天，其中運轉操作期間分為三種loadings；其中Loading I 濃度最低 (F/M: 0.278 g-COD/g-VSS/day；F/M: 0.039 g- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N /g-VSS/day)，運轉操作時間 70 天。進而增加食微比為Loading II (F/M: 0.445 g-COD/g-VSS/day；0.059 g- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N /g-VSS/day)，運轉操作時間 27 天。，最高濃度為Loading III (F/M: 0.610 g-COD/g-VSS/day；F/M: 0.078 g-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-VSS/day)，運轉操作時間 43 天。

在三種 Loadings 各別連續操作數天反應系統達 steady state 狀態時，進行批分次試驗 (batch tests)。典型 SBR 系統在三種 Loadings 下進行批分次結果示如圖 4.3.5，在三種 Loadings 濃度下出流之 COD 濃度沒有極大的差異，且 Loading I 與 II COD 之出流濃度皆在 20 mg/L 以下(圖 4.3.5(a))。

示如圖 4.3.5(b)氮氮的出流濃度，在 Loading I 的進流濃度下經批次反應後可完全去除；在 Loading II 時，出流氮氮雖無法完全去除，但出流數值在 3 mg/L 以下；在 Loading III 時，雖提高了反應系統的曝氣量，但還是無法完全去除氮氮，可能原因為當在高濃度負荷下 (F/M: 0.610 g-COD/g-VSS/day)，槽內的優勢菌轉為異營菌 (Rostron *et al.*, 2001)，因此槽內 COD 可順利進行去除反應，氮氮卻沒辦法順利去除。Lee *et al.* (2001) 指出磷被菌體吸收時，反應槽內 pH 會下降，示如圖 4.3.6(b, I)，Loading I 在操作反應第 90 分鐘時，槽內磷完全去除，此時 pH 值出現折點。



**Figure 4.3.5** The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in traditional SBR system (a) COD, (b)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , (c)  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , (d)  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  and (e)  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ .



**Figure 4.3.6** The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in traditional SBR system (a) DO (b) pH and (c) ORP.

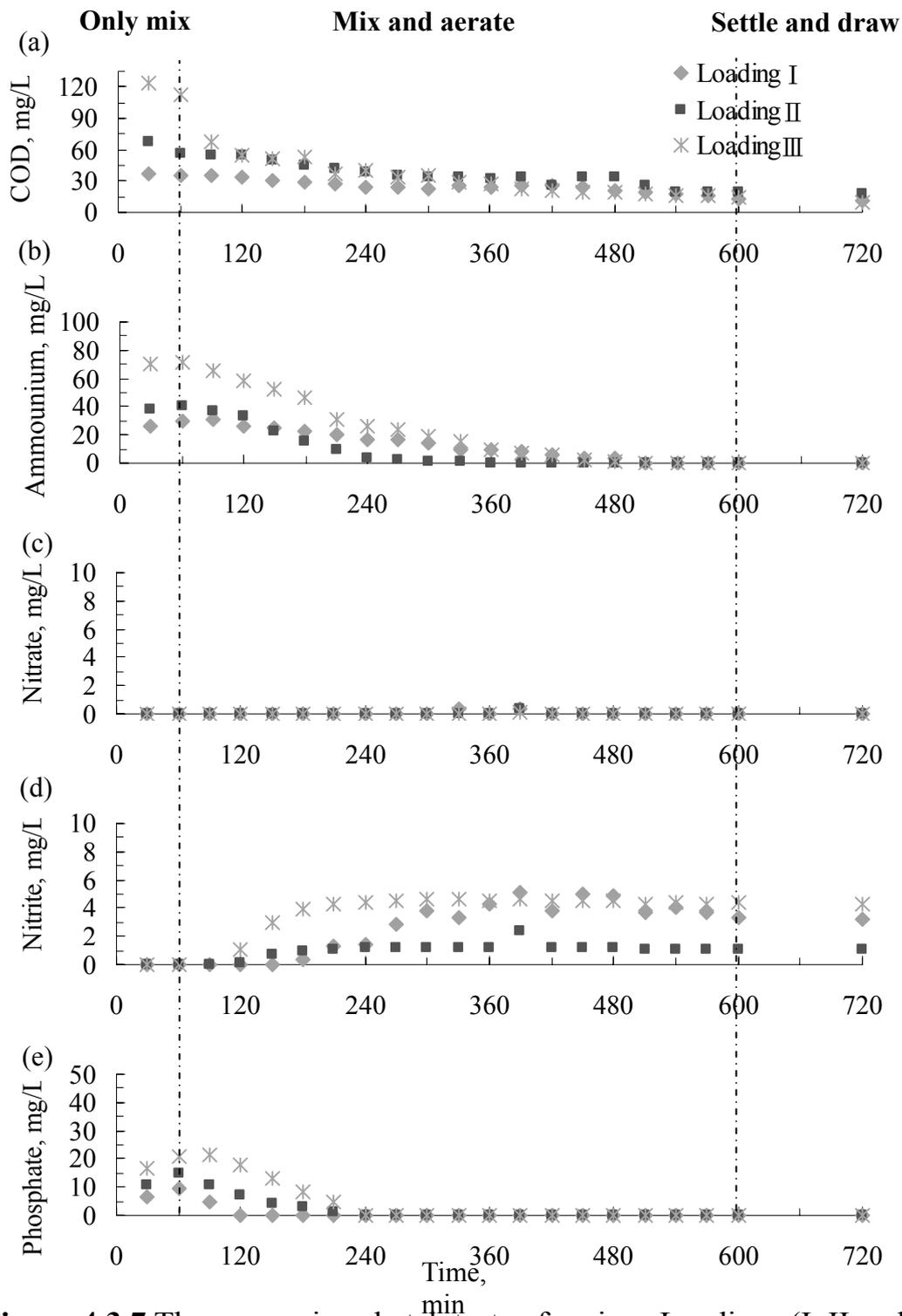
以 WAS 再利用製成之顆粒當生物載體的 SBBR 系統，待操作穩定後，分別在不同進流濃度下 (Loadings I、II 與 III)，進行批分次實驗，(示如圖 4.3.7)。在此研究的 SBBR 系統中，出流 COD 值在三種 Loadings 下皆低於 20 mg/L (圖 4.3.7(a))。

而氨氮部分，在進流濃度改為 Loadings III (F/M: 0.078 g-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-VSS/day) 時，由於微生物吸收高濃度進流需要大量的氧氣，因此在原操作設定下之曝氣量不足以供應微生物所需，使槽內氨氮無法完全去除。在連續操作第 120 天時提高曝氣流量 (示如 4.3.1 節之圖 4.3.2)，使批次反應在好氧段時有足夠之溶氧讓微生物進行反應，增加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除量後，待繼續連續操作數天反應系統達 steady state 狀態時，進行 Loadings III 批分次試驗。在 Loadings III 提高溶氧馴養數天後，與 Loadings I、II 之出流氨氮皆可完全去除至 MDL 值以下。此結果表示，傳統 SBR 系統無法處理高濃度之氨氮進流，如 Loading III (F/M: 0.078 g-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-VSS/day) 這個例子。但在 SBBR 系統下比在 SBR 系統下，更能承受更高之負荷。

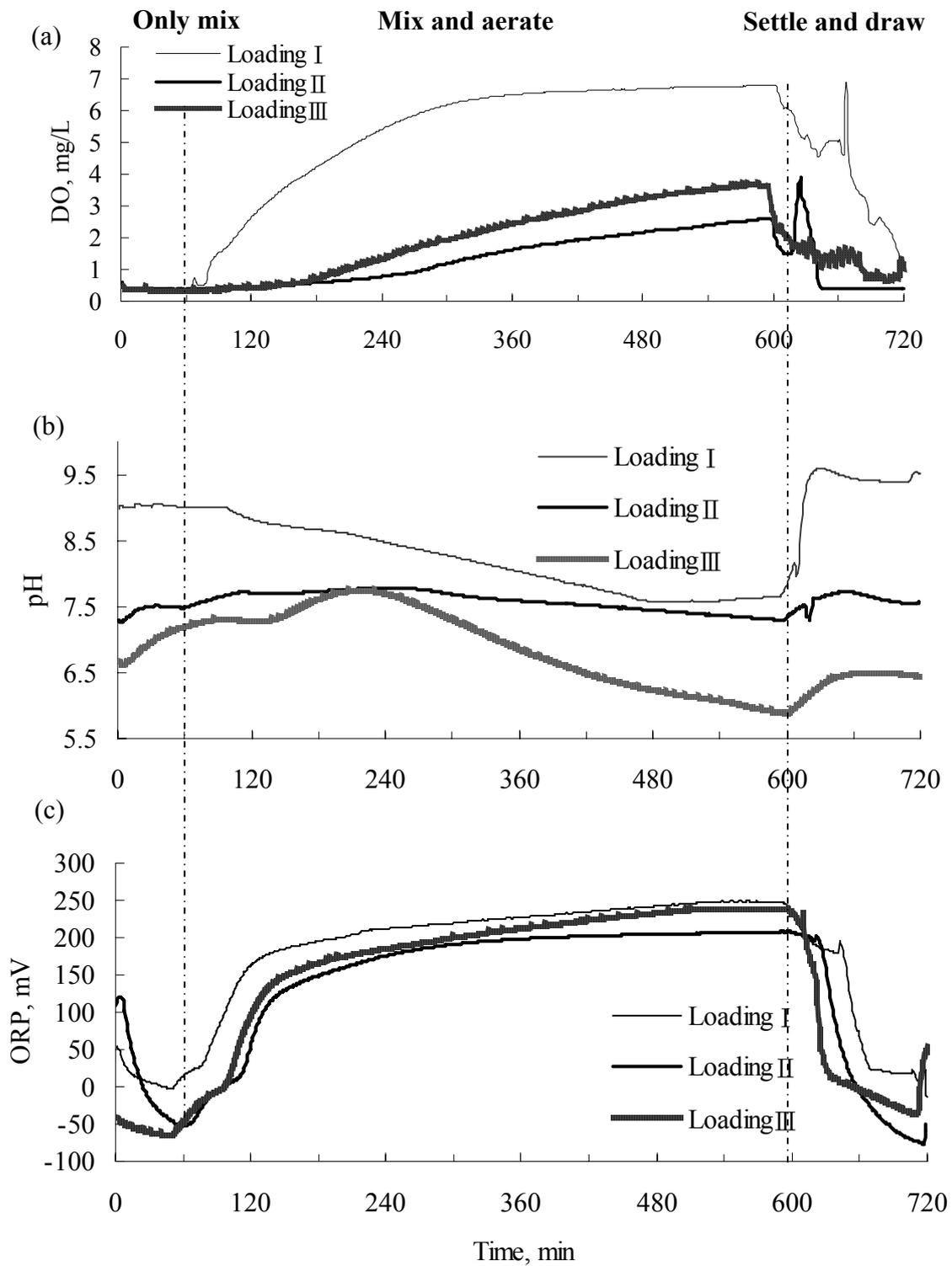
Loading I 與 III 各在操作反應第 120 與 210 分鐘時 (示如圖 4.3.8(b))，槽內磷完全去除，此時 pH 值出現折點。此結果與典型 SBR 系統相同可以 pH 作為自動控制參數，利用 pH 下降折點找出磷去除終點。

依據 Chiu *et al.* (2007) 指出 SND 之代謝路徑和一般自營性硝化菌與脫硝菌有些不同 (示如圖 2.5.1)。氨在有氧情況下經由氨單氧酶 (AMO) 作用產生中間產物羥氨 (NH<sub>2</sub>OH, hydroxylamine)，再經由羥氨氧化酶 (HAO) 氧化生成亞硝酸鹽，並進入脫硝路徑，直接由亞硝酸鹽作為氧化呼吸鏈之最終電子接受者將其還原成 N<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O。在批次

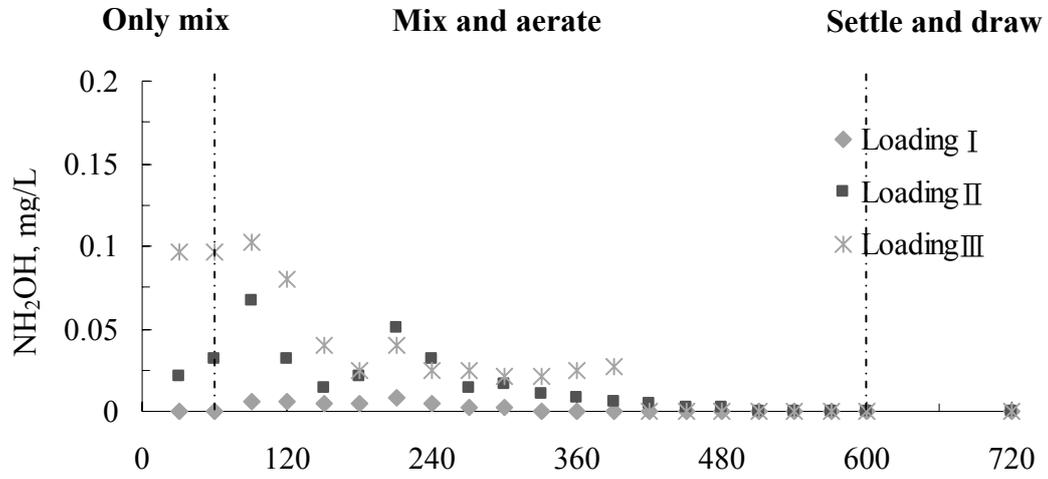
反應過程中，發現整個操作過程裡檢測不到 $\text{NO}_3^-$ -N (示如圖4.3.7(C))，但是可以檢測到 $\text{NH}_2\text{OH}$  (示如圖4.3.9)，其結果可輔證其去氮反應應為SND代謝路徑。



**Figure 4.3.7** The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in SBBR system with porous WAS pellets (a) COD, (b)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , (c)  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , (d)  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  and (e)  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ .



**Figure 4.3.8** The comparison batch tests of various Loadings (I, II and III) in SBBR system with porous WAS pellets (a) DO, (b) pH and (c) ORP.

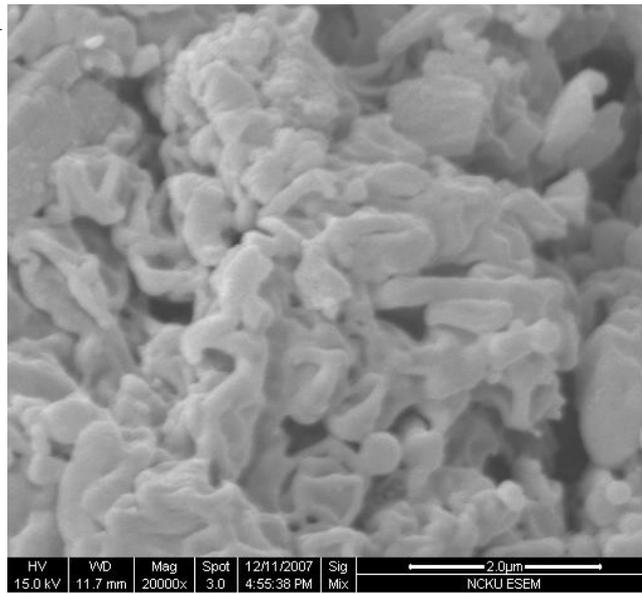


**Figure 4.3.9** Flow chart of one-step SND via nitrite pathway in SBBR system.

在 Loading I 反應系統穩定後 (連續操作第 65 天時)，將兩系統 (SBBR 與 SBR) 反應槽內污泥取出，以 SEM (Scanning Electron Microscope) 做槽內生物群的微觀電顯。圖 4.3.10 (a) 為 SBBR 系統內生物膜菌相。待反應穩定後，將 WAS 回收製作的多孔隙生物載體上面附著的生物膜取下，其載體上之生物膜經過脫水、乾燥等一連串前處理步驟 (方法步驟至於附錄一) 後，以 SEM 掃描試電子顯微鏡觀之。而圖 4.3.10 (b) 所示為 SBR 系統內懸浮污泥之生物菌相，其前處理步驟如上述生物膜前處理步驟。

由圖(a) SBBR 系統之 SEM 照片中可顯示，生物載體上富有多樣的生物體，包含絲狀菌、桿菌及球菌等；圖(b)典型 SBR 系統之 SEM 照片中，反應槽中懸浮污泥有多量小型的桿菌及球菌，但缺少如絲狀菌的大型生物。這意思表示此試驗所用之生物載體，其載體顆粒能提供適合微生物附著生長的面，因此才能有如 SEM 照片上錯綜複雜的生物菌相。

(a)SBBR



(b)SBR

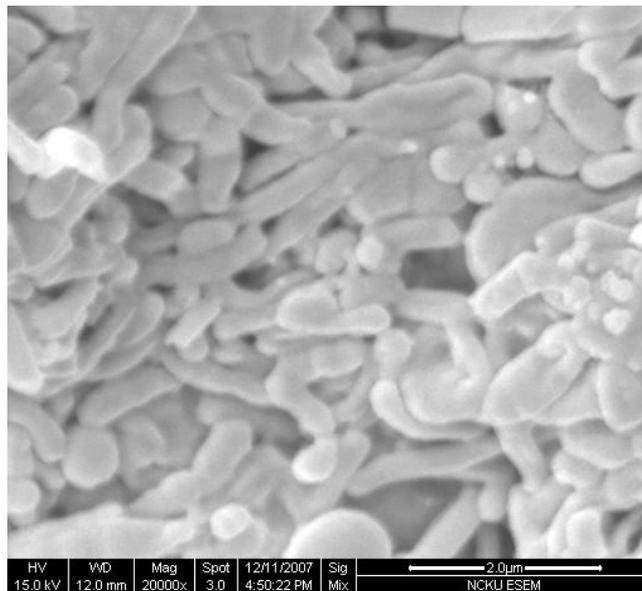


Figure 4.3.10 The SEM photograph (Scanning Electron Microscope) of biomass in (a) SBBR system with porous WAS pellets and (b) traditional SBR system.

#### 4.4 探討不同系統下 $K_N$ 、 $K_{DN}$ 與SND效率

表 4.4.1 為SBR二階段硝化效率 (nitrification rate,  $K_N$ )、脫硝效率 (denitrification rate,  $K_{DN}$ ) 和SBBR之SND效率 ( $Efficiency_{SND}$ )，和其他文獻結果之對照。在表 4.4.1 本研究探討的反應槽內容為：實驗對照組，純污泥無生物載體的傳統SBR系統與添加以WAS回收再利用所製成的生物載體，SBBR系統。除實驗兩反應系統之處理效率，並皆在兩反應系統中以WAS回收再利用製成之氣泡石打氣，進而充分試驗WAS再利用製品應用於生物反應槽之可行性。表中數據，其SND效率的算法是依據自Eq. (4-2) (Zeng *et al.*, 2003)。

$$Efficiency_{SND} = \frac{Denitrification}{Nitrification} = \frac{NH_4(tot) - NO_x(acc)}{NH_4(tot)} \dots\dots\dots Eq.(4-2)$$

Eq. (4-2)中， $NH_4(tot)$ 表示為反應槽中氨氮的進流濃度。 $NO_x(acc)$ 表示為 $NO_x$ -N的出流濃度。

在表 4.4.1 中，本研究中的兩反應系統 (SBR與SBBR系統) 同時與其他研究比較，其反應效果大同小異，有些反應條件下，甚至可以更好。此結果表示，在以WAS回收再利用製成的多孔生物載體系統中， $K_N$ 和 $K_{DN}$ 速率是隨著Loading I、II、III之比例增加；在SBBR系統中以Loading III時，有最高的硝化速率 ( $K_N$ ) 和脫硝速率 ( $K_{DN}$ )，其硝化率及脫硝率各為  $8.1 \text{ mg-NH}_4^+\text{-N/L-hr}$ 與  $7.7 \text{ mg-NO}_3^-\text{-N/L-hr}$ ，而在Loading II有最高的SND效率為 98%。由於Loading III進流濃度過高，原控制條件下的曝氣量，在此進流條件下供不應求，雖在Loading III反應時以提高曝氣量，增加能提供微生物之溶氧，但因有 $NO_2^-$ -N累積影響SND效率，因此SND效率低於Loading II。

**Table 4.4.1** The comparison of nitrification, denitrification rates and SND efficiency in different systems under batch test in this reactor and other references.

Reference		$K_N^a$	$K_{DN}^b$	Efficiency <sub>SND</sub>
This study, (SBBR system with WAS pellets diffusers)	Loading I	4.2	4.2	95%
	Loading II	5.9	5.8	98%
	Loading III	8.1	7.7	94%
This study, (traditional SBR system)	Loading I	7.0	10.5	92%
	Loading II	9.5	14.7	90%
	Loading III	9.6	13.5	69%
Chung, 2007 (SBBR system with rebuilt WAS pellets, traditional SBR system, SBBR system with commercial pellets)		5.5	5.2	94%
		5.1	4.8	86%
		5.5	4.9	89%
Yang, 2005 (Low DO, SND, SBR-Member)		5.1	3.6	75%
		4.7	4.4	95%
Chen, 2005 (SBBR)		3.7	2.4	72%
		5.0	4.7	90%
Li, 2004		9.4	9.2	99%
Gieseke <i>et al.</i> , 2002 (SBBR)		4.1	3.7	84%
Park <i>et al.</i> , 2002		6.7	5.3	45%
Jun <i>et al.</i> , 2000 (SBBR)		3.2	1.5	68%
Menoud <i>et al.</i> , 1999		8.8	6.7	95%

<sup>a</sup> Express as mg-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L-hr (nitrification rate)

<sup>b</sup> Express as mg-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L-hr (denitrification rate)

## 4.5 建立 SND 程序 Nernst Equation

再第二章節提到，氧化還原電位(ORP)主要在量測水體中氧化還原的傾向(Weissenbacher *et al.*, 2007)，不論是 SND 或傳統硝化脫硝反應皆為氧化還原反應，有文獻指出若使用即時控制方式來操作 SBR，除了可以改善放流水水質，同時也可有效降低處理廢水過程中能源之消耗，在生物膜中，不同層次所進行之反應變化與 ORP 變化也相符合，因此許多學者嘗試利用 ORP 作為反應槽自動控制之參數 (Chiang *et al.*, 2006)。

SND之代謝路徑和一般自營性硝化菌與脫硝菌有些不同 (示如圖2.5.1)。氮在有氧情況下經由氨單氧酶 (AMO) 作用產生中間產物羥氨(hydroxylamine)，再經由羥氨氧化酶 (HAO) 氧化生成亞硝酸鹽，並進入脫硝路徑，直接由亞硝酸鹽作為氧化呼吸鏈之最終電子接受者將其還原成 $N_2$ 或 $N_2O$  (李氏，2004)。因此以下將以此SND代謝路徑作Nernst equation推導。

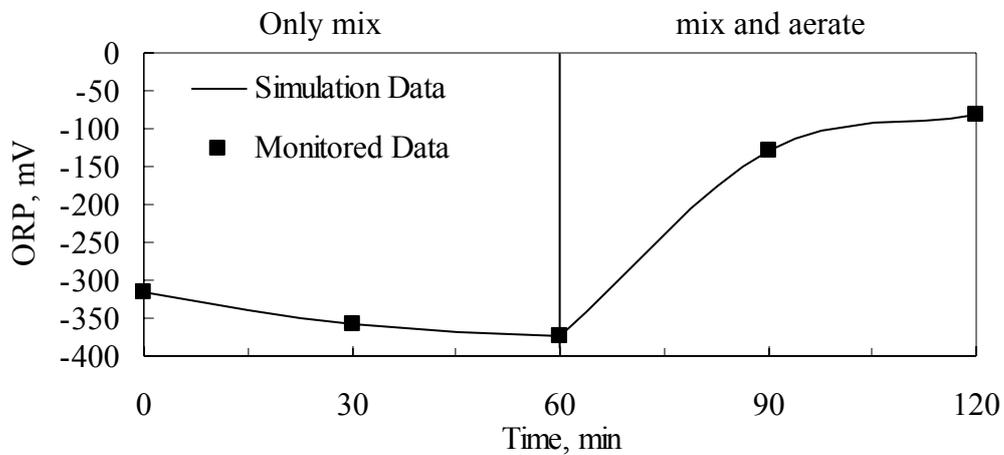
## 第 I 階段：在 SND 程序中的磷和氮去除模式

在第二章節中，依據Nernst equation所推導之反應模式，可因此更符合實際數值，應用性更高。表 4.5.1 為在SBBR系統在SND過程中，在缺氧 (only mix) 和好氧 (mix and aerate) 階段過程中氮氮和磷去除反應的Nernst Equation模擬結果。表中結果顯示，在SBBR系統中在缺氧與好氧兩階段過程中之模式皆有很好的相關係數( $R^2$ )，再對照鍾氏 (2007) 之數據資料中，其SBBR系統在利用此模式模擬後，其相關係數( $R^2$ )亦有 0.94~0.99 之數值。這表示Eq. (2-11) 與Eq. (2-14) 之模式，可以用ORP來敘述SBBR系統。

圖 4.5.1 為以表 4.5.1 模擬出 Mode 數值與實際監測數值之相關性的比較。由圖可知，其模擬之數值與實際值有很高的相關性，因此這 ORP 的模式將來可作為在一階段 SND-SBBR 系統中的磷去除終點的自動控制準則。

**Table 4.5.1** Results of the Nernst equation for “only mix” and “mix and aerate” steps in SBBR system

SBBR with Porous WAS pellets	Nernst equation model constants			
	a	b	c	R <sup>2</sup>
Only mix	252.30	-101.86	19.253	0.99
Mix and aerate	-14538.2	1991.42	-33.07	0.99



**Figure 4.5.1** The comparison of simulated and experimented ORP profile for “only mix” and “mix and aerate” steps of SBBR system with porous WAS pellets.

## 第 II 階段：在 SND 程序中氨氮去除模式

在第二章中的所推導的 Eq. (2-16) 表示為，在 SND 過程中不討論磷去除只考慮氨氮去除反應的 Nernst Equation Model (Li, 2004)。

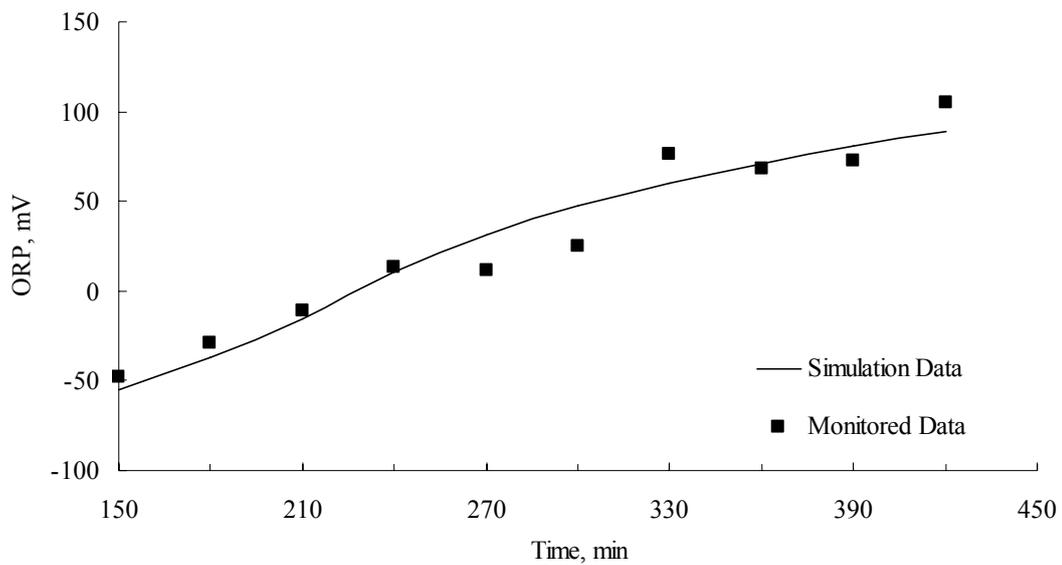
因此，總反應在操作 120 分鐘營養鹽磷去除完全後，這方程式可用來預測反應槽中的氨氮數值。

$$E = a' + b' pH + c' \ln([NH_4^+]) \dots \dots \dots Eq.(2 - 16)$$

表 4.5.2 為使用回收 WAS 製作的多孔隙顆粒為生物載體之 SBBR 系統，其在 SND 程序中好氧階段氨氮去除模式，也就是第 II 階段 Nernst equation 之模擬結果。模式建立的結果顯示其模擬數值有良好的線性回歸值 ( $R^2 = 0.93$ )。圖 4.5.2 為利用表 4.5.2 所建立之模式模擬出 ORP 數值的結果與實際監測 ORP 數值，將比較此兩數列之關聯性。由圖示顯示出模式模擬出之數值與實際數值，在第 II 階段的反應中有不錯的關聯性。

**Table 4.5.2** Results of the second stage Nernst equation for “mix and aerate” step in SBBR system with porous WAS pellets.

Nernst equation model constants				
SBBR with Porous WAS pellets	a	b	c	R <sup>2</sup>
Mix and aerate	132.86	36.12	-139.87	0.93



**Figure 4.5.2** The comparison of simulated (second stage model) and experimented ORP profile for “mix and aerate” step of SBBR system with porous WAS pellets.

#### 4.5.1 模式應用在 SND-SBBR 反應系統

利用 4.3.2 的章節中，圖 4.3.4 為 SBBR 系統在 Loading I 下批次試驗結果，與第二章節中的 *Eq. (2-16)* 顯示，總反應過程在第 120 分鐘時，磷在反應槽中完全被去除（此時 ORP 值為 163 mV），即表示第一階段反應結束，進入第二階段反應。而合併圖 4.3.4 與 *Eq. (2-16)* 之結果顯示，當反應槽內之氨氮完全被去除時，此時 SND 反應結束，ORP 值高於 238 mV。

在圖 4.3.4 中可發現，突然下降的 pH 值也是了解磷的去除終點時間的很好指標。在本研究中，因在 Nernst model 建立時已有考慮到 pH 值參數，因此 pH 值可用來作為控制第一階段反應的結束，一個很重要的參數值。

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究為回收 WAS 再利用，分別製作為多孔隙生物載體及曝氣石，並將其應用在傳統 SBR 與 SBBR 生物處理槽系統中。

典型 SBR 系統為無 WAS 再利用多孔顆粒，SBBR 系統為以 WAS 再利用多孔顆粒作為生物載體，將此兩反應分三種不同 Loadings 下平行同時操作運轉超過 140 天，以下結論為：

1. 以 WAS、紅土與少量發泡劑可製作成多孔隙生物載體與曝氣石，其混合最佳比例為 5: 6: 1 至 5: 12: 1 (w/w)。其再利用製品製作成生物載體石，抗壓強度、視密度及吸水率分別為 36.70 kgf/cm<sup>2</sup>、7.10 g/cm<sup>3</sup>和 32.99%。若改良為微孔隙曝氣石，其抗壓強度可由原本 36.70 kgf/cm<sup>2</sup>提升至 43.15 kgf/cm<sup>2</sup>。
2. 由生物載體改良成曝氣石，經溶氧傳輸速率試驗可得，以 WAS 製成微孔隙曝氣石，其曝氣效果比市售氣泡石良好，如應用在生物反應槽內應可減少曝氣量，達到節省能源動力之效果。
3. 由兩種反應系統(SBR 與 SBBR)之批次實驗結果可得，以 WAS 製作成生物載體，其多孔隙的特性可讓微生物在上方附著生長，並可利用生物膜提供外部好氧區及內部厭氧區，增加生物反應槽中 SND 效率(SBBR 98% > SBR 92%)。
4. 此兩反應分三種不同 Loadings 下，平行同時操作穩定後進行批分次試驗結果可得，添加 WAS 多孔隙載體之 SBBR 系統，較典型 SBR 系統更能接受高濃度氮氮進流，如 Loading III (F/M: 0.610 g-COD/g-VSS/day; F/M: 0.078 g-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-VSS/day)，SBR 系統出

流氮無法完全去除出流氮 23 mg/L。

## 5.2 建議

1. 以 WAS 回收再利用製成生物載體，除應用在生物氮處理反應槽外，可多方廣泛應用在其他生態工法(如礫間處理上)。
2. WAS 回收再利用製成曝氣石，由於具有微孔隙特性，可增加單位流量氣體之表面積，因此如應用在物化處理反應上，應能有不錯效果。

## 參 考 文 獻

- Ahn, Y. H., (2006). Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochem.*, 41, 1709-1721.
- APHA, AWWA and WEF, (2005). Standard Method for Examination of Water and Wastewaters”, 21<sup>st</sup> ed., of American Public Health Association, Washington, DC., USA.
- Akin, B.S.and Ugurlu, A. (2005). Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor. *Process Biochemistry*, 40(8), 2873-2878.
- Balasubramanian J., Sabumon P.C., John U. Lazar and R. Ilangoan, (2006). Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. *Waste Management*, 26(1), 22-28.
- Bent, Halling-Sorensen and Soren Nors Nielsen, (1996). A model of nitrogen removal from waste water in a fixed bed reactor using simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Ecological Modelling*, 87, 131-141.
- Bhatty, J. I. and Redit K. J., (1989). Moderate strength concrete from lightweight sludge ash aggregates. *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 11(3), 179-187.
- Carrera, J., Vicent, T. and Lafuente, J., (2004). Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochem.*, 39, 2035-2041.
- Chang, C. N., Cheng, H. B. and Chao, A. C., (2004). Applying the Nernst Equation to Simulate Redox Potential Variations for Biological Nitrification and Denitrification Processes. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1807-1812.
- Cheeseman, C. R., Sollars, C. J. and McEntee, S., (2003). Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash. *Adv. Environ. Res.*, 40, 13-25.
- Chiang, Y. P., Liang, Y. Y., Chang, C. N. and Chao, A. C., (2006). Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances. *Chemosphere*, 65, 2395-2400.

- Chiu, Y. C., Lee, L. L., Chang, C. N. and Chao, A. C., (2007). Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 59, 1-7.
- Chu, L., Zhang, X., Yang, F. and Li, X., (2006). Treatment of domestic wastewater by using a microaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 189, 181-192.
- Dewil, R., Baeyens J. and Neyens E., (2005). Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge. *J. Hazard. Mater.*, B117, 161-170.
- Garcia-Labiano, Francisco, de Diego, Luis F., Adánez, Juan and Abad, Alberto, (2005). Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system. *Chemical Engineering Science*, 60(3), 851-862.
- German, R. M., (1996). Sintering theory practice, An Imprint of Wiley, ISBN, 0-471-05786-X.
- Haiyan Guo, Jiti Zhou, Jiang Su and Zhiyong Zhang, (2005). Integration of nitrification and denitrification in airlift bioractor. *Biochemical Engineering Journal*. 23, 57-62.
- Hibiya, K., Nagai, J., Tsuneda, S. and Hirata, A., (2004). Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 19(1), 61-68.
- Holakoo, L., Nakhla, G., Bassi, A. S. and Yanful, E. K., (2007). Long term performance of MBR for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. *Chemosphere*, 66, 849-857.
- How-Ji Chen, Hsien Sheng Peng, Tsong Yen and Shuen Yuan Wang, (2003). Effects of admixtures on the production of sintered fine sediments lightweight aggregate. *興大工程學刊*, 第十四卷, 第二期
- Huang, C., Pan, J. R., Sun, K. D. and Liaw, C. T., (2001). Reuse of water treatment plant sludge and dam sediment in brick-making. *Water*
- Hupa, M., Skrifvars B. J. and Moilanen, A., (1989). Measuring the

- sintering tendency of ash by a laboratory method. *Journal of the Institute of Energy*, 131-137.
- Balasubramanian, J., Sabumon, P.C., Lazar John U. and Ilangovan, R. (2006). Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. *Waste Management*, 26(1), 22-28.
- Jun, Bvong-Hee, Mivanaga, Kazuhiko, Tanii, Yasunori, Unno and Halime, (2003). Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier–membrane hybrid process for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 14(1), 37-44.
- Keller, J., Subramaniam, K., Gosswein, J. and Greenfield, P.F., (1997). Nutrient removal from industrial wastewater using single tank sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*, 35(6), 137–144.
- Kim, C. G., Lee, H. S. and Yoon, T. I., (2003). Resource recovery of sludge as a micro-media in an activated sludge process. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 629-633.
- Kose, S. and Bayer G., (1982), Schaumbildung in system altglas-SiC und die Eigenschaften derartiger schaumglaser, *Glastech. Ber.*, 55(7), 151-160.
- Lee, D. U., Lee, I. S., Choi, Y. D. and Bae, J. H., (2001). Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification. *Process Biochem.*, 36, 1215-1224.
- Li, B. and Irvin, S., (2007). The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochem. Eng. J.*, 34, 248-255.
- Mangialardi, T., (2001), Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate, *Journal of Hazardous Materials*, B87, 225-239.
- Merck & Co., Inc, (2001). The Merck Index, Merck Research Laboratories. *Thirteenth edition*, ISBN, 0911910-13-1.
- Michaud, L., Blancheton, J. P., Bruni, V. and Piedrahita, R., (2006). Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial

- populations and nitrification efficiency in biological filters. *Aquacult. Eng.*, 34, 224-233.
- Molin, S. and Tim, T. N., (2003). Gene transfer occurs with enhanced efficiency in biofilms and induces enhanced stabilisation of the biofilm structure. *Curr. Opin. Biotech.*, 14, 255-261.
- Nowok, J. W., Benson S. A., Jones M. L. and Kalmanovitch D. P., (1990). Sintering behaviour and strength development in various coal ashes *Fuel*, 69, 1020-1028.
- Riley, C.M., (1951), Association of Chemical Process to the Bloating Clay. *Journal of American Ceramic Scission*, 34(4), 121-128.
- Robertson, L. A. and Gijs Kuenen, J. (1988). Heterotrophic Nitrification in *Thiosphaera pantotropha*: oxygen uptake and enzyme studies. *Journal of General Microbiology*, 134, 857-863.
- Rong, QI, Kun, Yang, Zhao-xiang, Yu, (2007). Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 153-159
- Rostron, W. M., Stuckey, D. C. and Young, A. A., (2001), Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media. *Wat. Res.*, 35: 1169-1178.
- Semmens, M. J., Dahm, K., Shanahan, J. and Christianson, A., (2003), COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes. *Wat. Res.*, 37: 4343-4350.
- Sirianuntapiboon, S., Jeeyachokb, N. and Larplai, R., (2005). Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. *Journal of Environmental Management*, 76(2), 177–183.
- Sirianuntapiboon, S. and Tondee, T., (2000). Application of packed cage RBC system for treating wastewater contaminated with nitrogenous compounds. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 5(1), 28–39.
- Siripong, S. and Rittmann, B. E., (2007), Diversity study of nitrifying bacteria in full-scale municipal wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, 41, 1110-1120.

- Skrifvars, B. J., Hupa, M., Backman, R. and Hiltunen, M., (1994). Sintering mechanisms of FBC ashes, *Fuel*, 73(2), 171-176.
- Sørensen, B. H. and Nielsen, S. N., (1996). A model of nitrogen removal from waste water in a fixed bed reactor using simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Ecological Modelling*, 87(1-3), 131-141.
- Sirianuntapiboon, Suntud and Yommee, Suriyakit, (2006). Application of a new type of moving bio-film in aerobic sequencing batch reactor (aerobic-SBR). *Journal of Environmental Management*. 78, 149–156.
- Tay, J. H. and Show, K. Y., (1997). Resource recovery of sludge as a building and construction material – a future trend in sludge management. *Water Science and Technology*, 36(11), 259-266.
- Tay, J. H. and Yip, W. K., (1989). Sludge ash as lightweight concrete material. *Journal of Environmental Engineering*, 115(1), 56-64.
- Terada, A., Kaku, S., Matsumoto, S. and Tsuneda, S., (2007), Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gas-permeable membrane. *Biochem. Eng. J.*, 31: 84-91.
- Upadhyaya, G.S., (2001). Some issues in sintering science and technology. *Materials Chemistry and Physics*, 67(1-3), 1-5.
- Van Bentum, W. A. J., Garrido, J., Mathijse, C., Sunde, j., Van Loosdrecht, M. C. and Heijnen, J. J. (1998). Nitrogen removal in intermittent aerated biofilm airlift suspension reactor. *Environmental Engineering* 124, 239-248.
- Weissenbacher, N., Loderer, C., Lenz, K., Mahnik, S. N., Wett, B. and Fuerhacker, M., (2007). NO<sub>x</sub> monitoring of a simultaneous nitrifying-denitrifying (SND) activated sludge plant at different oxidation reduction potentials. *Wat. Res.*, 41: 397-405.
- Wojciechowska E., (2005). Application of microwaves for sewage sludge conditioning. *Wat. Res.*, 39: 4749-4754.
- Wrage, N., Velthof, G. L., van Beusichem, M. L. and Oenema, O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 1723-1732.

- Chiu, Y. C., Lee, L. L., Chang, C. N. and Chao, A. C., (2007). Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 59(1), pp.1-7.
- Zeng, R. J., Lemaire, R., Yuan, Z., Keller, J, (2003). Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 84(2), 170-178.
- Zhang, D., Lu, P., Long, T. and Verstraete, W., (2005). The integration of methanogenesis with simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 40, 541-547
- Zhang, X., Zhou, J., Guo, H., Qu, Yu., Liu, G. and Zhao, L., (2007). Nitrogen removal performance in a novel combined biofilm reactor, *Process Biochem.*, 42, 620-626.
- NIEA R205.01C, “廢棄物中灰份、可燃份測定方法”。
- 中國國家標準CNS1010 R3032 “水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法”。
- 中國國家標準CNS-487 “細粒料比重及吸水率試驗法”。
- 王櫻茂、顏聰，(1992)，人造輕質骨材燒製及其物理化學性質研究，營建資訊第 120 期，pp.17-29。
- 余岳峰 (2000)，下水污泥焚化灰渣燒成輕質骨材特性之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。
- 吳依龍，陳旻谷，曾四恭，(2003)。菌株 *Achromobacter sp.* 同時硝化脫硝之特性研究。第二十八屆廢水處理技術研討會論文集。
- 吳岳澤 (2006)，污泥灰渣全資源化水泥砂漿之研究。國立中央大學環境工程研究所碩士論文。
- 李莉鈴 (2004)，建立並模擬同時硝化脫硝之反應機制，東海大學環境科學與工程所碩士論文。
- 林永揚 (2006)，水庫淤泥混合焚化飛灰燒製輕質骨材，東海大學環

- 境科學與工程研究所碩士論文。
- 林東燦 (2006), 污泥類廢棄物取代部分水泥原料燒製環保水泥之可行性研究。國立中央大學環境工程研究所碩士論文。
- 張毓舜 (1999), 下水污泥焚化灰渣燒結特性之研究, 國立中央大學環境工程研究所碩士論文。
- 陳俊宏 (2005), 利用燒製技術將工業廢棄活性污泥資源化, 東海大學環境科學系碩士論文。
- 陳高孝 (2004), 下水道普及率提升衍生污泥處理與管理之研究。國立台北科技大學環境規劃與管理研究所碩士論文。
- 陳逸凡 (2006), 下水污泥堆肥施用過程有機物對重金屬與營養鹽移動性影響之研究。逢甲大學環境工程與科學所碩士論文。
- 彭明琛 (2002), 養殖環境中氨氧化菌之研究, 國立中山大學海洋資源研究所碩士論文。
- 程道腴 (1973), 耐火材料學, 徐氏基金會出版, pp. 164-165。
- 楊志政 (2001), 下水污泥灰細度變化與矽氧晶相對燒成骨材輕質化之影響, 國立中央大學碩士論文。
- 楊昀尉 (2005), 利用循序分批式濾膜生物反應槽探討並模擬同時硝化脫硝現象之研究。東海大學環境科學與工程所碩士論文。
- 經濟部工業局 (2003), 轉爐礦泥、熱軋礦泥替代水泥原料再利用, 資源化產業資訊。
- 葉春如 (2005), 臺灣人造輕質骨材原料的開發潛力, 第二屆輕質骨材混泥土研討會論文集。
- 廖文彬, 陳忠榮, 黃瑞淵, 高福助 (2006), 應用礫石/碎石浸水式生物濾床削減河川含氮量之研究。第三十一屆廢水處理技術研討會論文集。

蔡高榮 (2003)，併用式曝氣系統傳氧效能之探討。國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系碩士論文。

鍾承佑 (2007)，利用回收廢棄活性污泥製造生物載體以增進循序批分式生物膜反應槽處理營養鹽功能。東海大學環境科學與工程所碩士論文。

## 附錄一 電子顯微照相 (SEM)

微生物附著結構可從電子顯微照相中調查。在觀察前，須先以下列幾項步驟處理：

1. 菌體收集：將菌體以離心機離心收集菌體。
2. 緩衝液清洗：所收集之菌體浸泡磷酸緩衝溶液 (0.1M, pH 7.0) 中約十分鐘。
3. 固定：將菌體浸於 4% 的 Glutaraldehyde 之固定液 (以 0.2M, pH 7.3 之磷酸緩衝液配製)，於 4°C 中靜置 12~16 小時。
4. 脫水：取出經固定後之菌體，先經過緩衝液 (0.1M, pH 7.0) 清洗三次 (每次浸泡約 10 分鐘)，再以逐次濃度遞增的酒精，進行脫水的步驟，酒精濃度及浸泡時間如下所示：

酒精濃度 (%)	10	25	50	75	90	95	100	100*	100*	100*	100*
浸泡時間 (min)	10	10	10	10	30	30	30	30	30	30	30

\*表示酒精以無水硫酸銅處理過

5. 過濾：經脫水後以菌體過濾，使菌體附著於濾膜上 (Magna, 47mm, 1.45 $\mu$ m)，以利進行臨界點乾燥。
6. 臨界點乾燥 (Critical point drying)
7. Mounting: 將乾燥後之菌體以雙面膠固定於導電性材料 (銅座) 上。
8. Sputter coating: 將含菌體之銅座進行鍍金程序。

9. 完成處理後之樣品，進行掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察及照相。

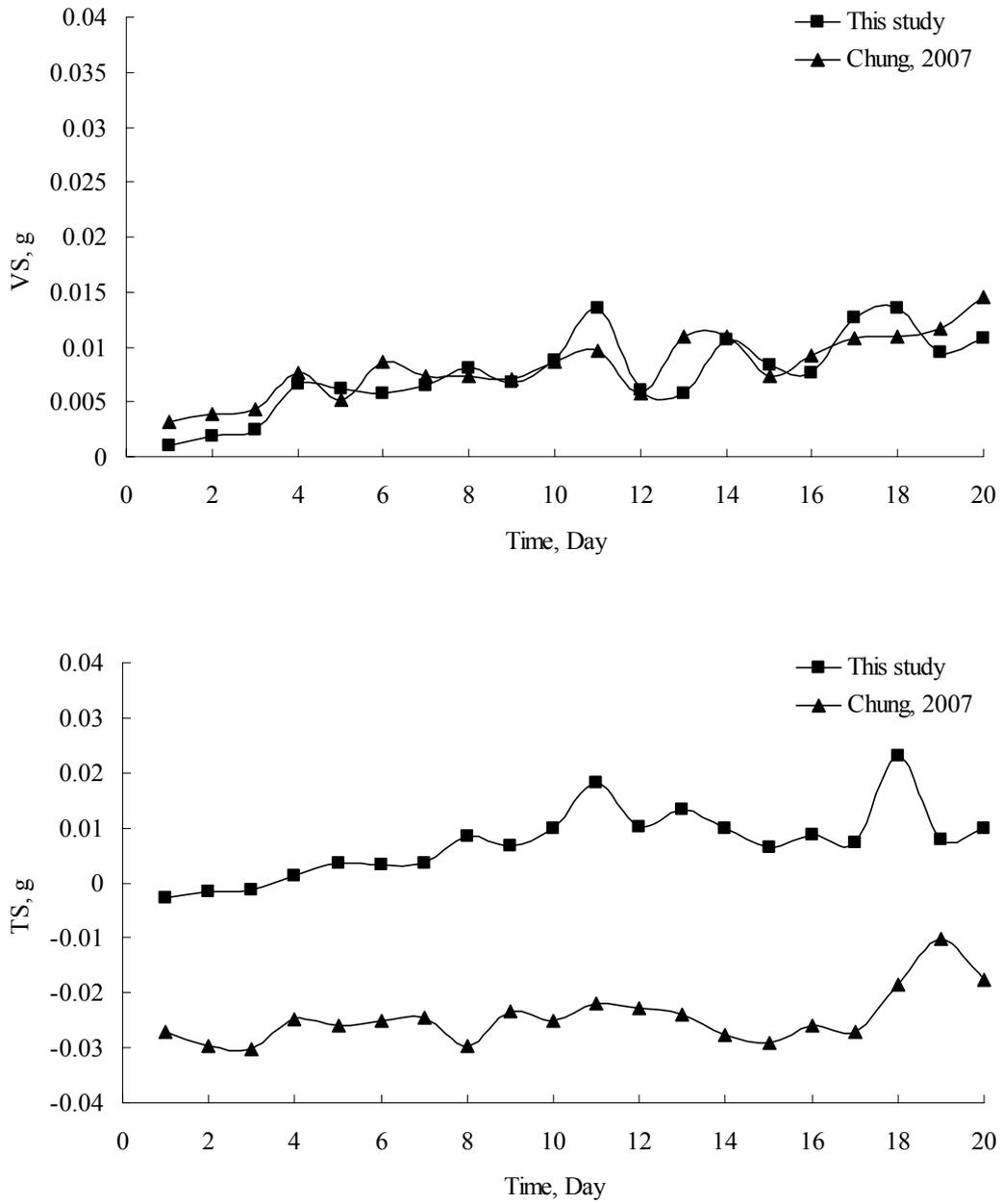
## 附錄二 20 天下 TS 與 VS 變化量

比較本研究室在兩種不同製程研發下之生物載體，在相同反應槽操作條件下，同時連續操作馴養 20 天下生物膜生長變化。兩種不同製程研發之生物載體，一為 2007 年鍾氏用於研究 SBBR 系統下之生物載體（專利公開編號第 200720198）；一為本研究中 SBBR 系統所用之生物載體（專利申請案號 96106655）。圖 4.1.8 為兩種載體在相同反應槽內連續操作馴養 20 天下，TS 與 VS 之變化量。做法為：準備此兩種載體各 20 粒，分別將 20 顆載體標誌為 1 至 20 天，並個別乾燥後秤重紀錄即為顆粒原重，不同天數下馴養附著在載體上之生物膜，以 150°C 烘乾去除水分為 TS，以 550°C 下乾燥為 VS。

由 VS 之變化曲線可得到，兩種生物載體在 1 至 20 天生物膜生長之變化相似，換言之，即為兩種生物載體對於讓生物膜附著於上面生長之能力相當。

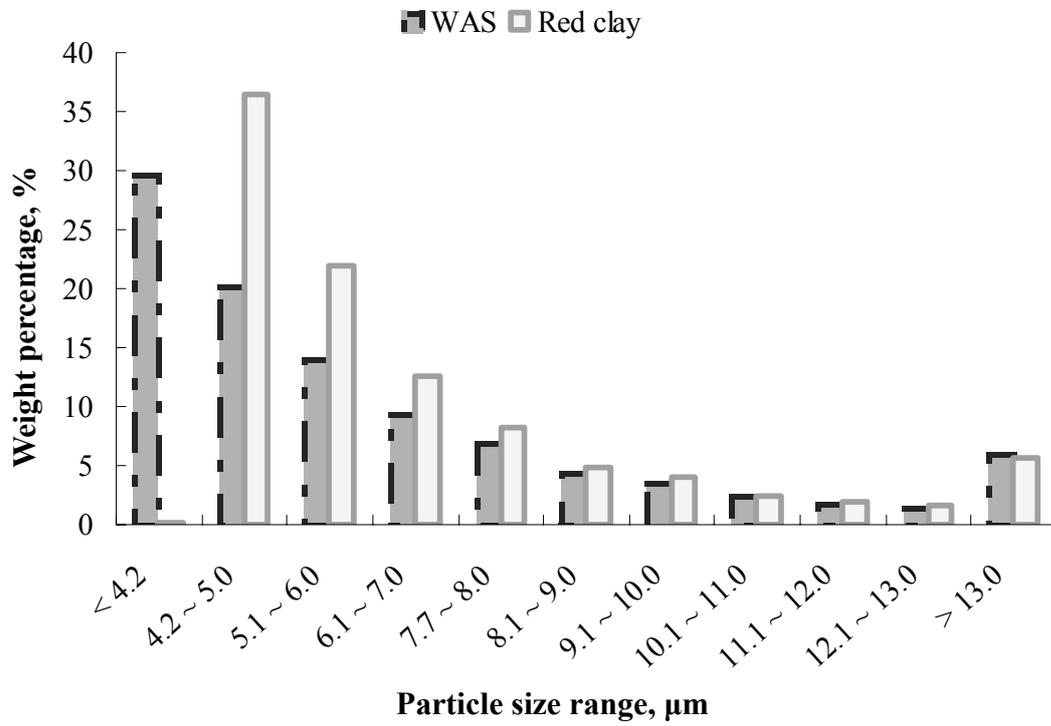
在 TS 之變化曲線下，鍾氏在 2007 年所使用之生物載體，在 20 天的生物膜馴養下，其 TS 值雖有增加，但數值為負值，又對照其 VS 變化值，數據顯示生物量確實有增加，因此對於數據結果顯示，此現象可能之原因有：

其所使用之生物載體，由於本研究研發目的為，以回收 WAS 製作之生物載體，自身可提供生物生長之微量無機元素，在載體提供自身無機鹽類的同時，載體將被消化減少逐漸崩解，回歸於生物處理系統，而達到永續再利用之目標。因此 TS 之變化曲線為負值，推論為載體內無機鹽類消化速率大於生物生長速率。



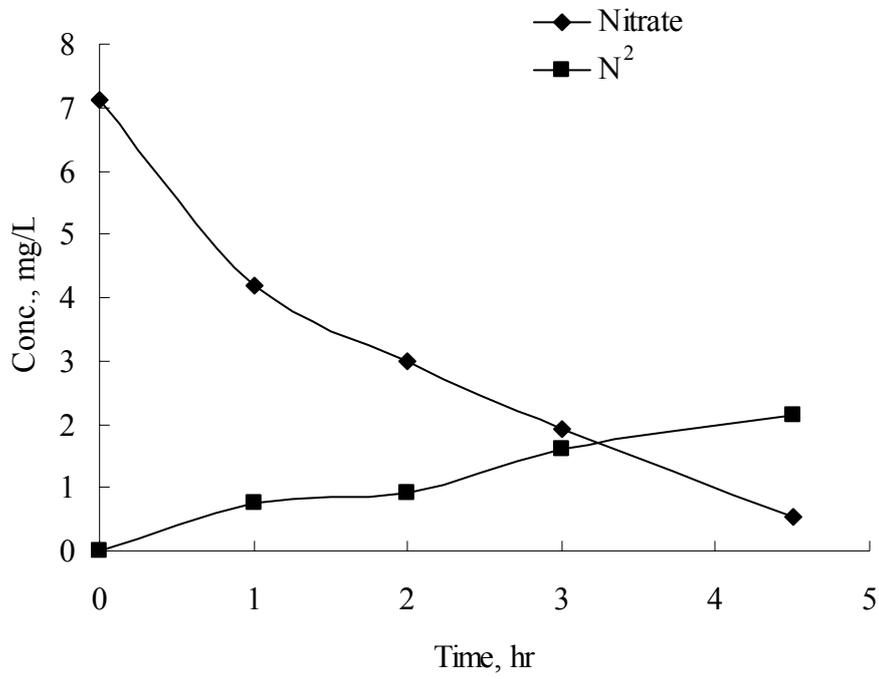
**Figure 1.** The biomass profile calculated based on marked 20 pellets after 20 days of incubation.

### 附錄三 原料粒徑分析



**Figure 2.** Particle size range weight percentage analysis.

## 附錄四 產氮試驗



**Figure 3.** Specific gas produce rate.

Specific gas produce rate: 0.30 mg N<sub>2</sub>/ mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N.