

出國報告（出國類別：106 年國外專題研究）

探討薄膜廢水回收相關技術

服務機關：台灣中油公司煉製研究所

姓名職稱：張士元/化學工程師

派赴國家：美國

出國期間：106 年 12 月 30 日至 107 年 5 月 3 日

報告日期：107 年 6 月 3 日

探討薄膜廢水回收相關技術

目 錄

	頁
摘要	1
壹、目的	2
貳、過程	2
參、具體成效	2
肆、心得與建議.....	60
伍、參考文獻.....	61
陸、附錄	63

探討薄膜廢水回收相關技術

摘要

由於產業發達用水量遽增，又加上全球暖化，極端氣候日益嚴峻，造成可用水資源的匱乏，廢水回收逐漸成為各國重視的議題。MBR(Membrane Bioreactor) 薄膜生物反應器因為具有用地小、出水水質良好的特點，常與 RO(逆滲透)合併使用，MBR+RO 已成為廢水回收的重要技術。在過去 2、30 年來由於薄膜技術的突飛猛進，此項技術逐漸普遍使用都市及工業廢汙水的處理回收。然而薄膜阻塞 (Membrane Fouling)還是目前是此技術主要的問題，薄膜阻塞會造成產水率降低及處理成本增加，因此如何減緩薄膜阻塞及排除薄膜阻塞，是全球此一領域的學者專家所努力的研究方向。

薄膜阻塞分為生物阻塞、有機物及無機物阻塞三種，各有複雜的因素，本研究主要探討薄膜阻塞機制、減緩薄膜阻塞及薄膜清洗的方法。另外，從文獻及實際經驗上證實，Biopolymer(主要是多醣體及蛋白質)雖是微生物的自然產物，但也是造成薄膜不可逆阻塞的主因。因此如何在 MBR 單元前或是薄膜過濾前，先將 Biopolymer 去除，將有助於減緩薄膜阻塞。在去除 Biopolymer 的技術方面，經探討，採用 PACl 化學混凝法是可行的方法之一，然而此項技術目前在文獻上雖不乏有報導，但只限於水庫原水或低濃度 MLSS 廢水，尚缺少 MLSS 濃度高於 3000ppm 下，使用 PACl 去除 Biopolymer 的案例。因此本研究亦進行 MLSS 濃度 3800mg/L(符合現場實際情形)下，以 PACl 去除 biopolymer 的實驗，並探討在此情況下的廢水回收工程規劃。

壹、目的

為因應缺水危機與環評承諾，本公司設有二座製程廢水處理回收場，分別位於林園石化廠與大林煉油廠。前者於 103 年 1 月 1 日啟用，採用 MBR+RO 技術，每日處理廢水 6000 噸，回收純水 3900 噸，工程費用 2 億 8 千萬元。後者於 107 年 1 月 1 日啟用，亦採用 MBR+RO 技術，每日處理廢水 8000 噸，回收純水 5600 噸，工程費用 3 億 5 千萬元。未來桃園煉油廠亦將興建一座每日處理量 6000 噸，回收量 3900 噸的廢水回收場，亦將採用薄膜技術。這三座廢水回收場都需要仰賴良好的薄膜操作維護技術，方可使廢水回收穩定，確保工廠在缺水時仍能正常運轉。有鑒於此，此行目的，主要針對目前 MBR 薄膜使用最大的問題-薄膜阻塞機制及排除及減緩用的方法進行研討，並蒐集本領域相關資訊，以期對未來工作更有所精進。

貳、過程

本次出國短期專題研究選擇到美國德拉瓦州德拉瓦大學，與該校土木及環境工程研究所黃金寶教授做前述相關的研究，出國時間 106 年 12 月 30 日，返國時間 107 年 5 月 3 日。黃金寶教授是德拉瓦大學終身職的傑出學者，在環工界水處理、薄膜技術應用及電化學廢水高級處理..等領域有都重要貢獻，是國內大學多位知名教授的指導老師，每年暑假常來本公司煉製、綠能二研究所指導相關研究。此行目的主要在於研討 MBR 薄膜阻塞機制及排除及減緩用的方法，並蒐集本領域相關資訊，以期對未來工作更有所精進。在美期間，將研習心得做成 PPT 與老師同學討論。同時也透過網路，繼續對現場的服務，追蹤林園、大林二廠廢水處理回收率，收提出改善建議，並規劃桃園煉油廠廢水回收程序..等。

參、具體成效

本次進修具體成效有 1.彙整薄膜阻塞原因、種類與因素 2.薄膜阻塞減緩方法

3. 薄膜維護清洗的方法及 4. 提出在廢水回收實廠操作上創新的減緩薄膜阻塞的方法。上述這些成果分別說明於後。

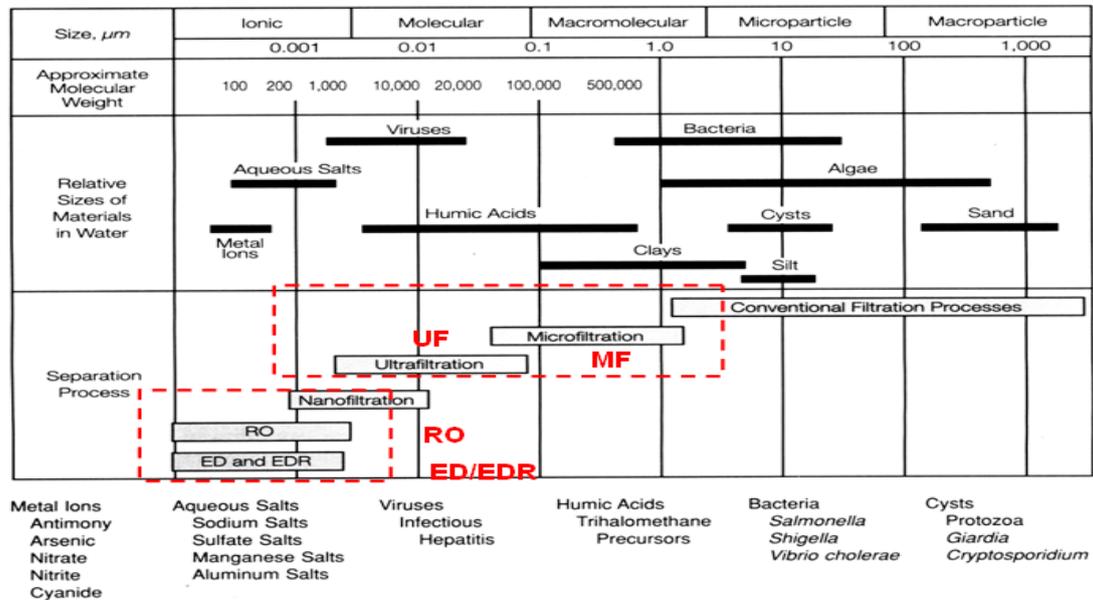
一、背景介紹

MBR(Membrane Bioreactor)，顧名思義即薄膜與微生物所組合之廢水處理器，是利用薄膜將微生物(活性污泥)與水分離，以取得乾淨水的技術。用於廢水處理的薄膜主要有微過濾(Microfiltration, MF)及超過濾(Ultrafiltration, FM)二種，前者孔徑在 1-0.1 微米(μm)之間，後者孔徑在 0.1-0.01 微米(μm)之間。圖一是各種薄膜孔徑及其過濾能力，MF 及 UF 可以有效攔截各種的懸浮固體、腐植酸及細菌、甚至濾過性病毒..等，但是無法去除溶解性鹽類。如果要去除鹽類，一般要再增加逆滲透(RO)。從外觀形狀而言，MBR 可分為多管狀(Multi Tubular, MT)、中空纖維(Hollow Fiber, HF)、螺旋狀(Spiral Wound, SW)及平板狀(Flat Sheet, FS)。從薄膜進行固液分離，液體流動的方向分，可分為外而內(outside in)及內而外(inside out)二種，前者如中空纖維及平板膜，後者如毛細管膜及多管式膜。

由於薄膜孔徑是如此小，出水的懸浮固體幾乎被完全攔截，同時避免活性污泥流失的問題，因此可以省略終沉澱池及砂濾二個單元。與傳統活性污泥程序相比，MBR 技術的優點有：(1)處理水質較佳(2)操作彈性大、啟動時間短(3)佔地小(4)污泥產量少(5)可攔截細菌及濾過性病毒(5)可承受高污染物負荷(6)較易處理一般生物難分解污染物..等。但另一方面，因薄膜孔隙極細，需要靠額外曝氣及藥洗，以維持正常操作，因此也有(1)薄膜阻塞(2)成本高(3)操作費用高(尤其是曝氣動力)..等缺點。

MBR技術有幾個重要的專有名詞：(1)跨膜壓差(Transmembrane pressure, TMP)
- 利用正壓或負壓使混合液中的水透過薄膜成為出流水所需之壓力，常用單位為 Kg/cm^2 或 Kpa 。(2)通量(Flux) - 單位時間內單位面積薄膜可透過的水量，常用

單位為LMH(liter per square meter per hour)。(3)比通量(Specific Flux)- 單位壓力之通量，常用單位為LMH/(Kg/cm²)。(4)臨界通量(Critical flux)- 薄膜開始發生不可逆阻塞之通量。



圖一各種薄膜孔徑及其過濾能力

二、通量降低的原因、薄膜阻塞種類與因素

(一)薄膜阻塞的原因

MBR 一開始操作，薄膜便開始受污染及阻塞，通量會慢慢降低。通量降低的原因可分為 1.濃度極化(Concentration Polarization) 2.外部沉積及 3.內部阻塞影響等三種。

1. 濃度極化是指溶液或顆粒在靠近薄膜的表面累積，造成該表面濃度增加，這是薄膜過濾自然會發生的現象。濃度極化會降低通量，但此現象可經由增加對流(Cross Flow)速度來降低。
2. 外部沉積是由顆粒、膠體或大分子物質在薄膜表面沉積所造成。可分為泥餅層(cake layer)-固體的累積，及膠質層(gel layer)-溶解性大分子物質、

膠體、無機鹽類的沉積。

3. 內部阻塞影響的原因是溶質被吸附或沉積在薄膜孔隙之內，因此造成阻塞。

(二) 薄膜阻塞種類

薄膜阻塞可分有機物阻塞、無機物阻塞及生物阻塞等三種類型，這三種阻塞可發生在薄膜的表面及孔隙之中。

1. 有機物阻塞主要由蛋白質、多醣體、腐植酸及其他有機物質薄膜表面的沉積所造成。如果 MBR 在次臨界(Sub-Critical)下操作，長時間後將產生膠質層。有機物也是異營菌的食物，因此有機物阻塞的結果會衍發微生物的繁殖，短時間內造成過膜壓差異常上升。
2. 無機物阻塞是由無機沉積物及有機-無機錯合物的沉積所造成。廢水中的離子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 等濃度超過當飽和溶解度積時即會在薄膜與孔隙產生無機物沉降或結晶的沉積。
3. 生物阻塞(Biofouling)是由微生物在薄膜表面累積生長形成生物膜，或是微生物分泌的物質沉積在薄膜表面及孔隙中所造成。如果 MBR 在超臨界(Supra-Critical)下操作，常產生嚴重的生物阻塞，泥餅層將在薄膜表面快速形成。生物阻塞物已確認是微生物分泌或細胞裂解產生的胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substance, EPS)，與溶解性微生物產物(Soluble Microbial Product, SMP)，這是造成薄膜阻塞的主要原因，也是目前最難克服的問題。

(三) 薄膜阻塞的因素

薄膜阻塞的因素包含污泥濃度、SMP、EPS、有機負荷、溶氧、油脂、消泡劑、

水溫、鹽度、曝氣剪力、營養鹽平衡、結垢、及不穩定的操作..等，分別敘述如下。

1. 污泥濃度(Mixed liquor Suspended Solids, MLSS)

舊有的觀念認為污泥濃度越大，薄膜的阻塞情形越嚴重。然而以不同濃度的 MLSS 進行比較發現，低濃度的過膜壓差明顯比較高濃度的還大。電子顯微鏡顯示低 MLSS 濃度所造成的污泥厚度雖然薄但是比較密實。其可能原因是低濃度的 MLSS 產生較高的食/微比，造成 SMP/EPS 濃度升高及(/或)特殊 SMP/EPS 濃度升高。當進流水有機物質先被移除，則附著於薄膜表面的污泥形成有較多孔隙的污餅層(porous cake layer)，如此可以消滅污泥阻塞的情況 SMP/EPS 濃度升高，維持較高的通量(Imasaka et al. 1993)。

根據過去長時間的實驗與觀察，污泥濃度介於 6000 到 15,000mg/L 之間對於薄膜的阻塞沒有明顯關聯，但是超過這個數目則就會明顯加快薄膜的阻塞。在高的污泥濃度下，因黏度增加會減少空氣沖刷薄膜的效果，產生污泥滯流區，也會減少氧傳的效率(Oxygen Transfer Efficiency, OTE)，因此降低溶氧。相對的在低污泥濃度情況下，因為 SRT 減少，同時 F/M 增加，會造成薄膜的阻塞。

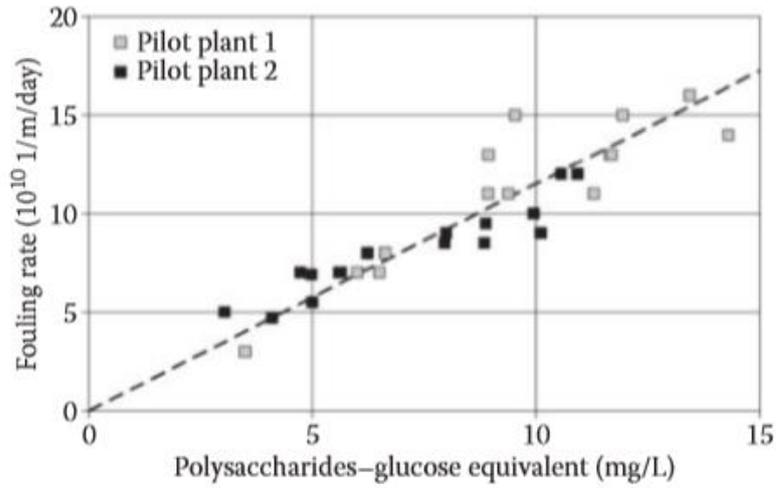
2. SMP、EPS

EPS，英文 Extracellular Polymeric substances，中文胞外聚合物，是微生物為了保護自己所分泌，在活性污泥中將微生物團聚在一起的生物高分子，主要是蛋白質、多醣體。SMP，英文 Soluble Microbial Product，溶解性微生物代謝產物，是微生物代謝分解所產生的東西、主要是酵素、核酸、細胞壁、酯類、蛋白質、多醣體..等。近年來的研究，SMP 及 EPS 中的多醣體不只具有膠凝特性，也會與薄膜表面形成電荷及凡德瓦爾力的作用，是造成 MBR

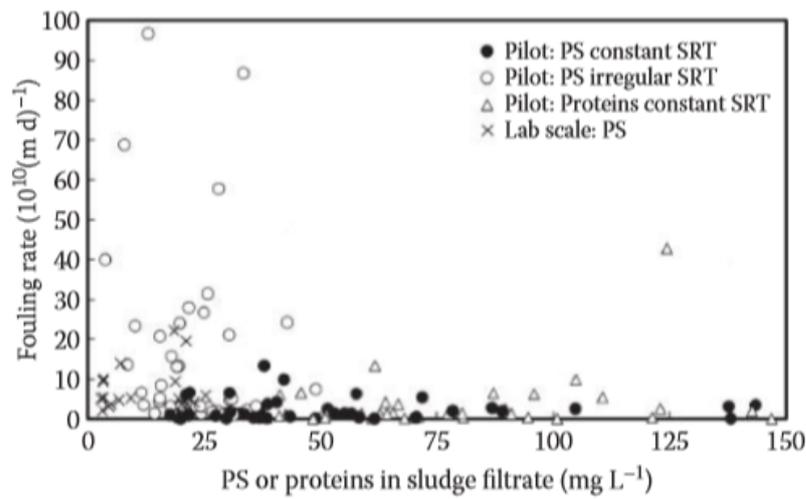
阻塞的主要原因。除了濃度外，不同性質的 SMP 及 EPS 會造成不同的影響層度(Drews 2010)。EPS 與 SMP 中的多醣體比蛋白質，對薄膜阻塞造成更多的貢獻。實驗觀察，TMP 增加速度與 SMP 與 EPS 濃度成正比關係(圖二)。澄清液的膠體、TOC、COD 也可以是薄膜阻塞潛勢的指標，因為它與 SMP 成正比關係。但也有薄膜阻塞速率與蛋白質與多醣體不成正比關係的觀察(圖三)，因此嚴格來說應該是 SMP/EPS 的性質，而不是濃度，才是薄膜阻塞的關鍵因素(圖四)。可鑑別的生物高分子與實際會造成薄膜阻塞物質的關係，如圖五的關係。

SMP 及 EPS 的關係及分離方法如圖六，分離方法根據文獻有以下數種：5000g 離心 5 分鐘，再以 0.2um 濾紙過濾、20000rpm 離心 20 分鐘後再以 0.2um 濾紙過濾、3200rpm 離心 30 分鐘後無過濾、10000rpm 4°C 下離心 10 分鐘後以 0.45um 濾紙過濾..等。活性污泥離心後上澄液所分析出的生物高分子稱為 SMP，亦即是溶解性的 EPS。可用 Lawry 及 Dubois 的方法定量其中的蛋白質多醣體，或用層析儀定性分子。蛋白質與多醣體可用牛血清白蛋白及葡萄糖來標定。

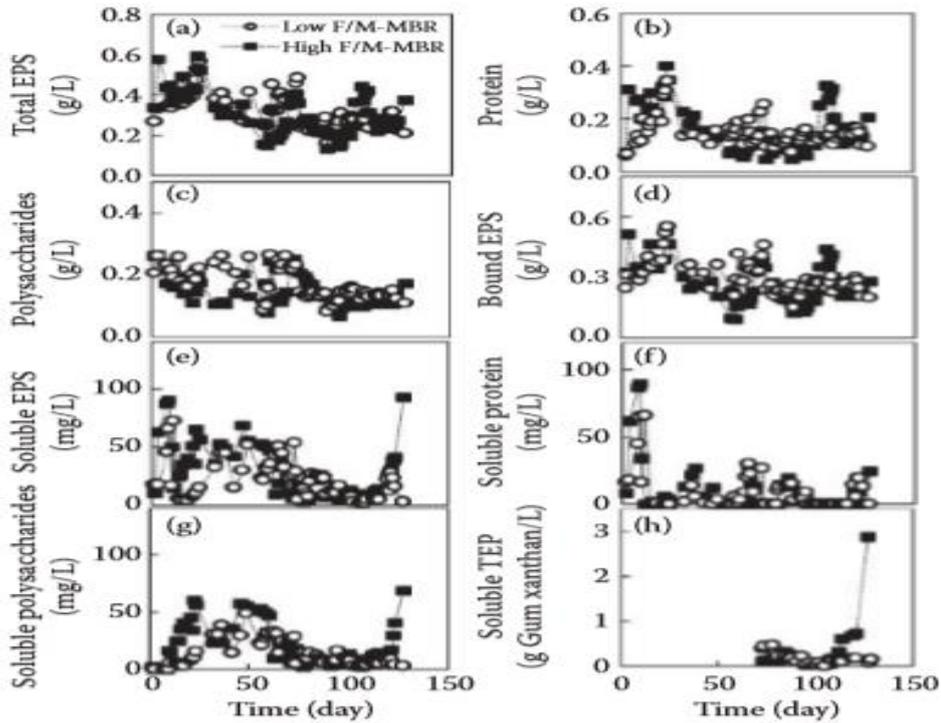
離心後固體部分再以太離子水或 0.9%NaCl 溶液混拌，接著加熱使蛋白質與碳水化合物與細胞分離。加熱法有 80°C 10 分鐘、100°C 60 分鐘。另外也可用陽離子交換樹脂使 EPS 與細胞壁上的靜電鍵結得以脫離。經過離心(一般更大速度)後的上澄液所分析出的生物高分子稱為 EPS，用同樣方法定性定量蛋白質與多醣體。



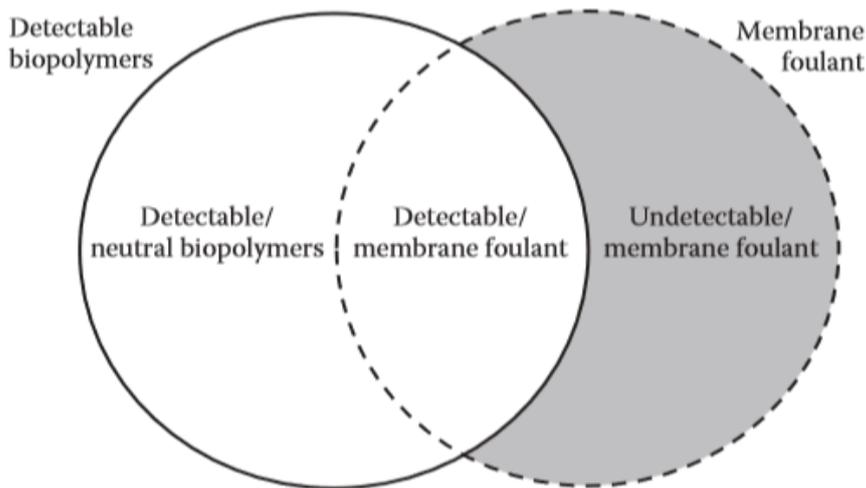
圖二 SRT= 8 天時 多醣體濃度與阻塞速率的關係(Rosenberger, S. et al., J. Membrane Sci. 263(1 - 2):113 - 126, 2005.)



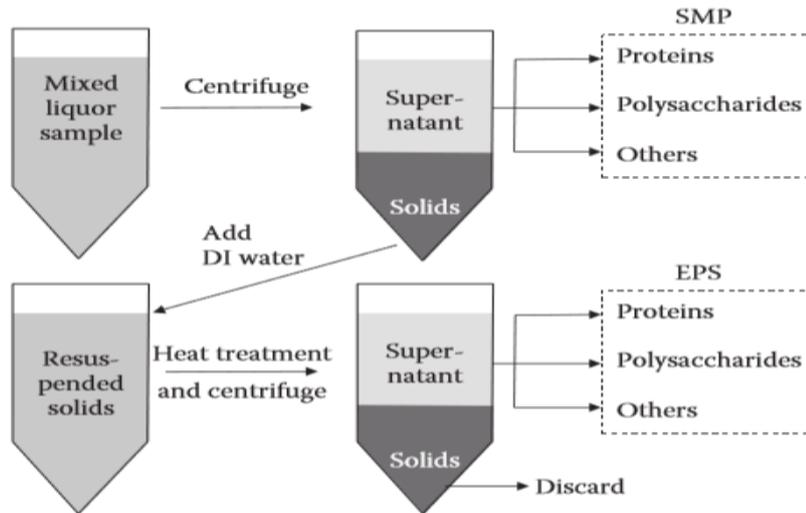
圖三 多醣體、蛋白質濃度與薄膜阻塞速率關係 (Modified from Drews, A. et al., Desalination 231:141 - 149, 2008.)



圖四 不同 F/M 比值下 EPS 與 TEP(Total Extracellular Polymer)變化情形: (a) total EPS, (b)total protein, (c) total polysaccharides, (d) bound EPS, (e) soluble EPS, (f) soluble protein, (g) soluble polysaccharides, and (h) soluble TEP. (Wu, B. et al., *Separ. Sci. Technol.* 48(6):840 – 848, 2013.)



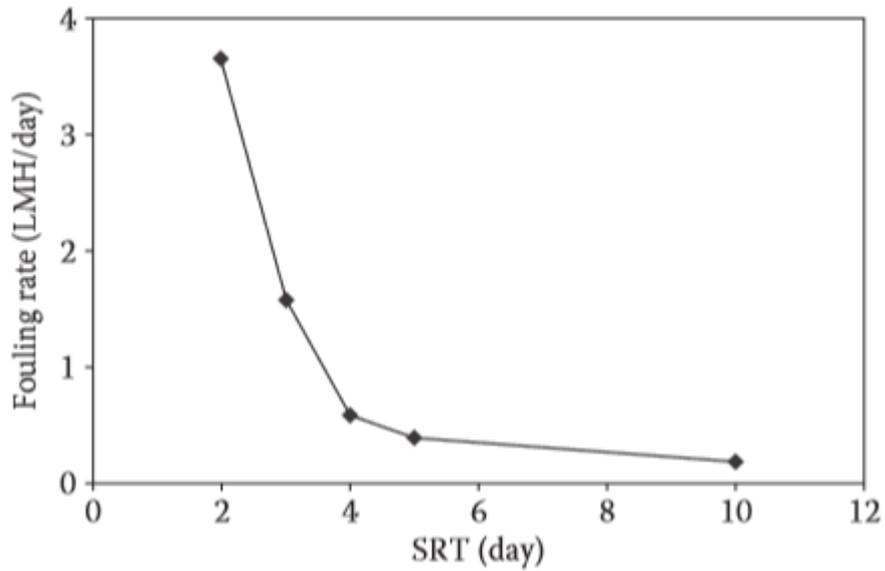
圖五 可鑑別的生物高分子與實際會造成薄膜阻塞物質的關係。



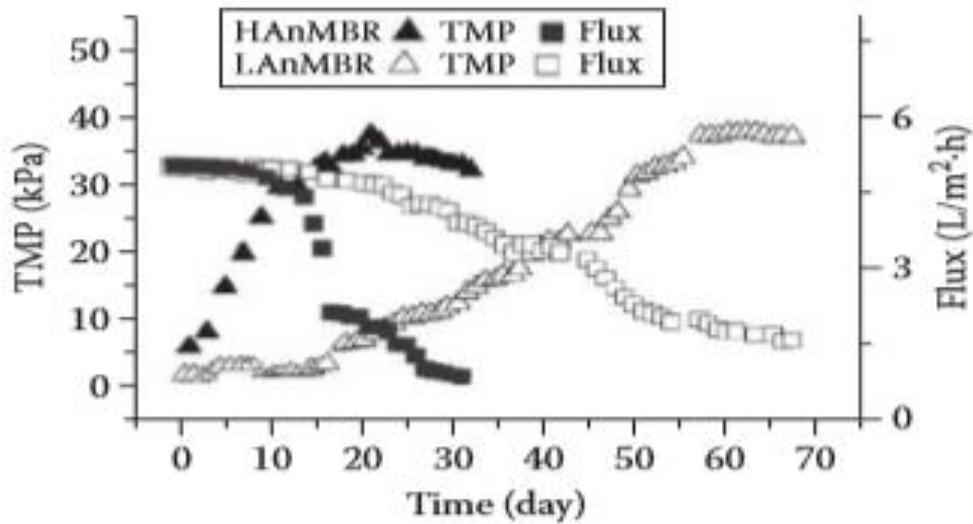
圖六 SMP 及 EPS 的關係及分離方法示意

3. 有機負荷(Organic Loading)

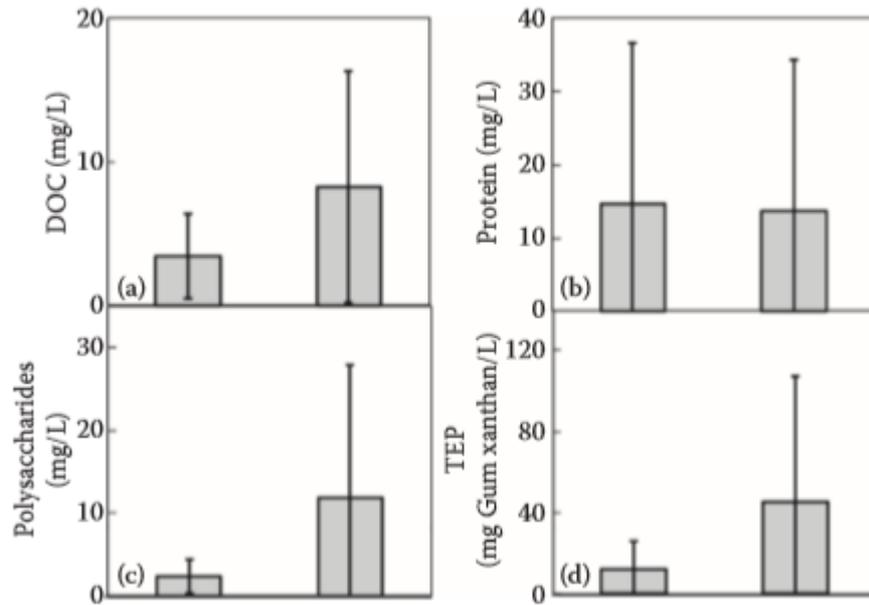
Van Den Broeck 觀察如果 SRT 增加及 F/M 減少將使薄膜阻塞速度降低。Trussell 證實當 SRT 增加時薄膜阻塞速度降低。如下圖(圖七)當少於臨界 SRT 時薄膜阻塞速度急速升高。然而高 SRT 意味生物槽體大，及氧氣需求大(能耗大)。一般都市廢水控制 SRT 在 20 天，水利尖峰時間控制在 12-15 天。厭氧 MBR 高 F/M 情形下通量下降與 TMP 上升情況較低 F/M 時明顯(圖八)。F/M 0.17 及 0.5gCOD/gMLSS.D 經 MBR 處理後之過濾水再經 RO 處理，高 F/M 的 RO 的阻塞速率是低 F/M 的 4 倍。同時亦發現高 F/M 之 MBR 過濾水其 DOC、Protein、Polysaccharides 及 TEP 都明顯升高(圖九)。



圖七 SRT 與薄膜阻塞的關係 (Trussell, R.S. et al., Water Res. 40:2675 - 2683, 2006.)



圖八 厭氧 MBR 在高、低有機負荷下 TMP 與通量變化關係(Liu, L. et al., J. Membrane Sci. 394 - 395:202 - 208, 2012b.)

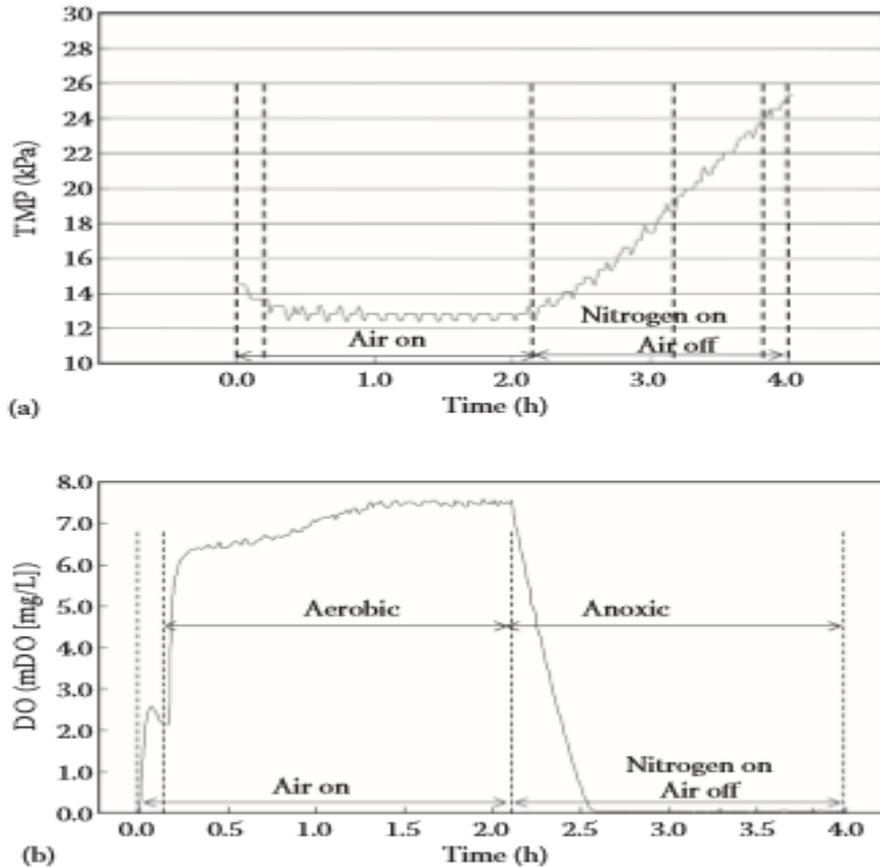


圖九 低F/M(0.17gCOD/gMLSS.D)及高F/M(0.5gCOD/gMLSS.D)下MBR出水水質比較(a) DOC in the MBR permeate. (b) Protein in the MBR permeate. (c) Polysaccharides in the MBR permeate. (d) TEP in the MBR permeate. (Wu, B. et al., Desalination 311:37 – 45.)

4.溶氧(Dissolved Oxygen)

DO 小於 1-2mg/L 時會因微生物受刺激而造成薄膜的阻塞。一般最佳控制 DO 在 3-5mg/L。然而在 DO 很充足時，由於 dead zone 的存在，亦可能造成局部 DO 不足。在過高曝氣情形下，因污泥破碎解體，可能造成薄膜較易阻塞。

圖十 顯示以空氣曝氣及 N₂ 曝氣的情形，當以空氣曝氣時 DO 維持在 6-8mg/L 之間，TMP 維持在 12-14KPa；當關掉空氣改以 N₂ 曝氣時，DO 立即降至 0 mg/L，同時 TMP 急遽上升至 25 KPa，與此同時澄清液的 COD(與 SMP 緊密相關聯)亦升高。



圖十 以空氣及氮氣曝氣時 TMP、DO 變化情形(a) TMP and (b) DO profiles in laboratory-scale MBR. (Kang, I.-J. et al., Water Res. 37:1192 - 1197, 2003.)

5. 油脂(Fat, Oil, and Grease)

FOG 是以美國環保署正己烷萃取法 1664 方法進行分析。Free oil 對薄膜的影響比乳化油大，因前者會直接附著薄膜表面。一般限制進流水生物可分解的 FOG 在 50-100mg/L 之間；生物不可分解的 FOG 在 5-10mg/L 之間。若 FOG 較高可用 DAF 先予以去除。

6. 消泡劑(Antifoam)

消泡劑都包含疏水性長鏈的分子(如各種油)，及/或疏水性的膠體如二氧化矽、矽。一般 Si 基及碳氫基的消泡劑較會引起薄膜阻塞，而醇基的不會，消泡劑的誤用將造成薄膜阻塞及氧氣傳輸效率。表一 為由薄膜商所提供，那些可適用那

些不適用於薄膜處理程序的消泡劑。

表一 各種消泡劑評估結果

Approved and Banned Antifoams

Approved

Nalco IL08^a

Nalco 7465

Nalco 7471^b

Nalco 76028

Dow Polyglycol 45-200

Dow Polyglycol FR-530

Dow Polyglycol P-1200

Dow Polyglycol 112-2

Banned

Betz Foamtrol AF1660

Betz Foamtrol AF3550

Betz Foamtrol AF3551

Surpass Chemical Co. NOFOME AK

Ultra Additives Inc. FOAMTROL WT-2

Ultra Additives Inc. FOAMTROL WT-73

Ultra Additives Inc. FOAMBAN MS-5

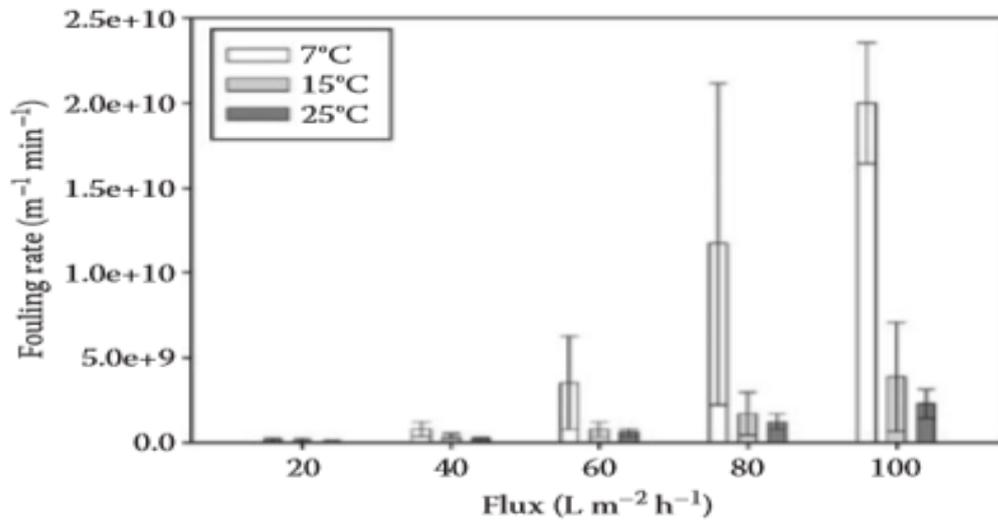
Source: Zenon Environmental Inc. 2003. A Zenon design and pilot report. Available at <http://www.gov.mb.ca/conservation/eal/registries/brandonwastewater/eia/append-b.pdf> (accessed November 30, 2010).

^a Discontinued. Replaced with Nalco 60096.

^b Alternative to IL08.

7.水溫

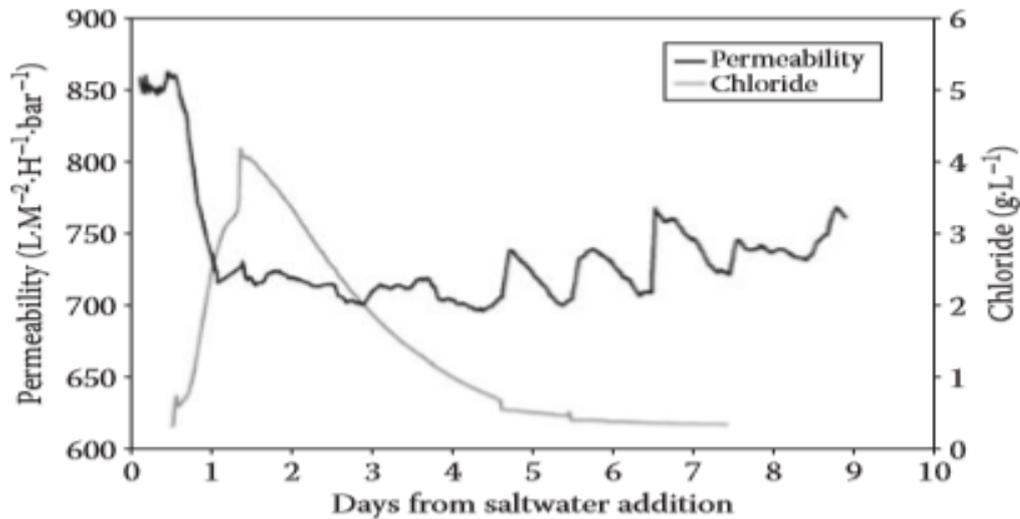
溫度下降水黏度上升，造成薄膜出水速度減少。然而觀察到水黏度的上升的比例卻沒有相對影響薄膜的出水大小。另一方面，通量從 250LMH/bar 降至 100、150LMH/bar 時，過濾降低速度從 40%降低至 60%。顯示薄膜阻塞 R_m 及不可逆阻塞 R_f ，在低溫下是薄膜阻塞的主要原因。溫度效應造成薄膜阻塞只有在通量高於某一數值時(如 20-30LMH)才產生(圖十一)。



圖十一 不同溫度下阻塞速度變化情形(van den Brink, P. et al., Water Res. 45(15):4491 - 4500, 2011.)

8. 鹽度(Salinity)

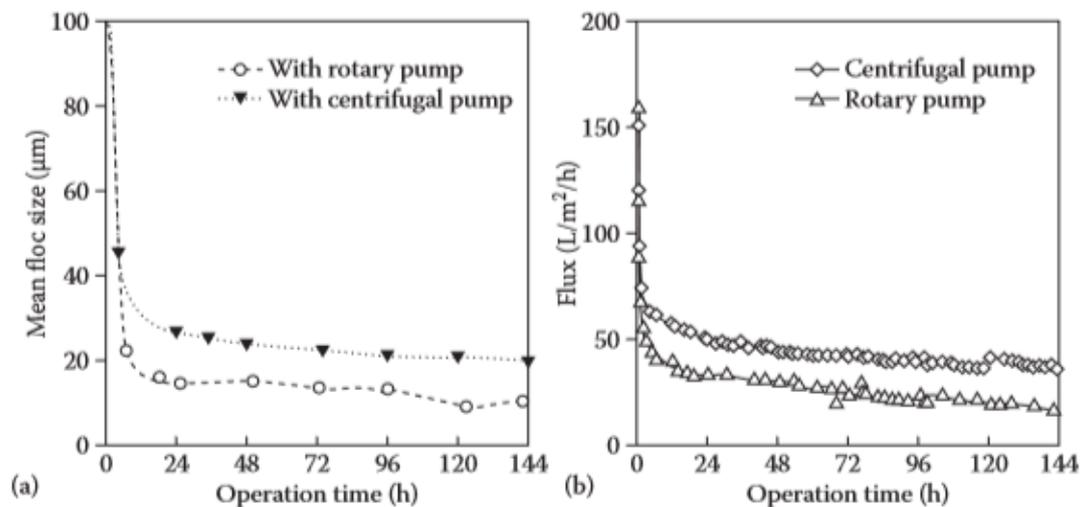
鹽度增加時會造成薄膜過濾速度降低。圖十二實驗當 Cl 濃度升高至 4.5g/L 時，薄膜過濾速度急遽下降，當 Cl 濃度回復正常後過濾速度仍沒有恢復。觀察到雖然污泥顆粒大小沒有明顯改變，但蛋白質及碳水化合物都增加，SMP 尤其高於 EPS。短時間突然增加鹽度會促使薄膜阻塞，但是長時間當微生物適應後會減緩。NaCl 濃度在 3.5-7.0g/L 或導電度 5-10mS/cm 在長期穩定情況下操作仍沒有問題。亦有文獻報導在 NaCl 30g/L 下仍有氨氮去除效果，在 5 倍的海水鹽度即 160g/L NaCl，MBR 實場在 F/V 1.4KgBOD/m³/D 下，BOD 去除率可達到 99%。



圖十二 當鹽分突然上升時將導致滲透性下降 HRT = 72 h, SRT = 54 days, flux = 8 LMH. (Reid, E. et al., J. Membrane Sci. 283:164 - 171, 2006.)

9.曝氣剪力(Shear Stress)及幫浦

激烈的曝氣用來減少沉浸式薄膜的阻塞，然而另一方面也會造成污泥的破損，增加微小粒子比例。然而一個分別以正常曝氣量及 3 倍曝氣量進行的實驗，顯示較小剪力下鍵結 EPS 濃度較高；較大剪力下 SMP 濃度較高。然而不管 SMP 高低，TMP 在高剪力下上升速度明顯較低剪力者為小。顯示激烈曝氣對薄膜阻塞的淨效益是正面的。至於外掛式 MBR 比較蠕動式及離心式幫浦，前者因有” 研磨” 的情形造成污泥顆粒變小，也造成通量較離心式幫浦的為低(圖十三)。

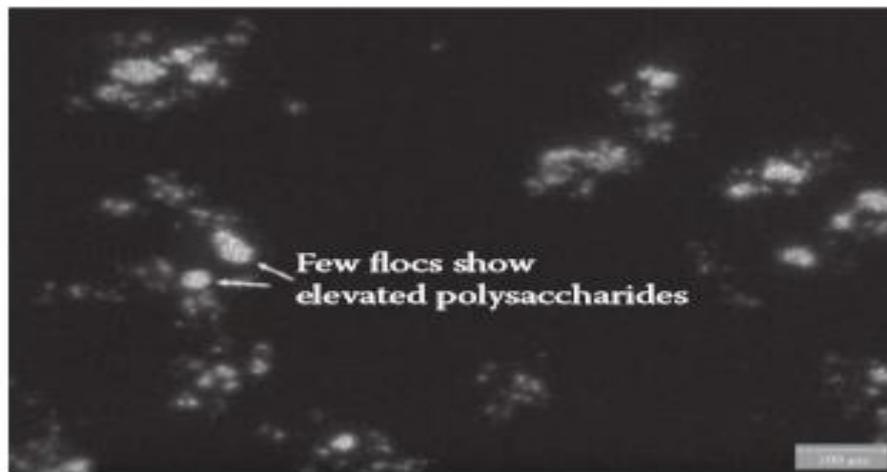


圖十三 幫浦的剪力對於活性污泥大小的影響: (a) mean floc size and (b) flux. (Kim,

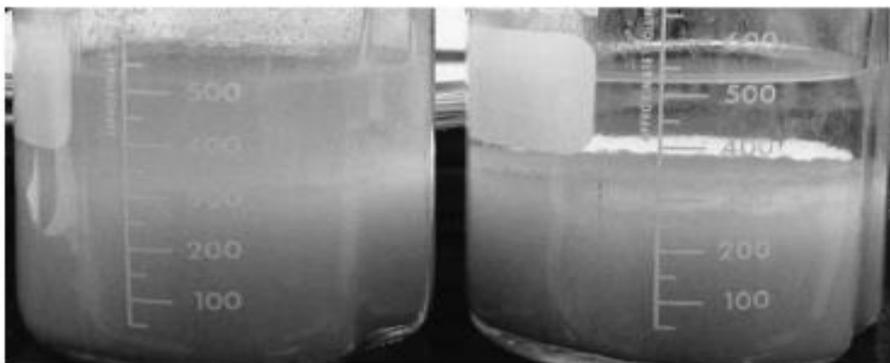
J. et al., Water Res. 35(9):2137 – 2144, 2001.)

10. 營養鹽、鈣及微量元素

BOD : TKN : TP=100 : 5 : 1。若營養鹽不足會造成污泥黏性增加，或絲狀菌的膨化，亦伴隨 SMP 及 EPS 的升高。實驗顯示當磷鹽缺乏時，污泥顆粒變小並且多醣體(圖十四)增加較營養鹽充足的高。當雙價的離子(如 Ca、Mg)不足時會造成污泥無法有效凝聚(圖十五)；微量過度元素如 Fe、Mo、Co、Ni 及 Se 也扮演重要角色，如催化作用，當缺乏時，也會造成污泥活性及團聚情況不佳。



圖十四 顯微鏡下的多醣體(100× after dying with india ink.)



圖十五 雙價離子對於活性污泥沉降現象的影響(100 mg/L Ca²⁺ with 30 min settling time).

11.結垢(Scaling)

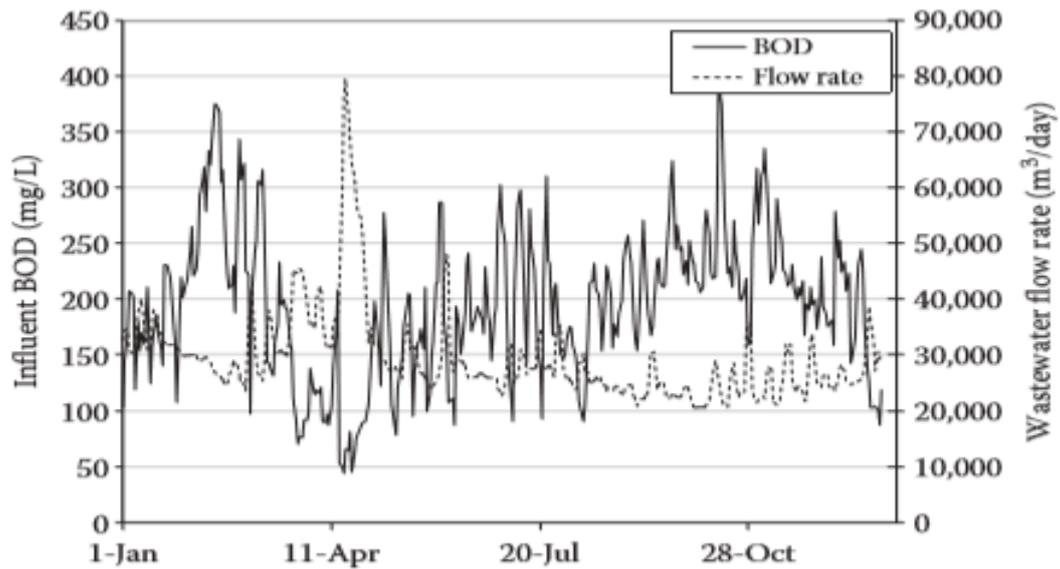
只要鈣離子濃度不超過 200mg/L，比較少見都市廢水因無機鹽沉積而造成薄膜阻塞。然而含高 Ca、Mg、SO₄、PO₄、Fe(OH)₃、Si、Mg(OH)₂的工業廢水，理論上有可能造成薄膜阻塞。當 pH 控制適當，加鋁鹽或鐵鹽的混凝有助於薄膜的表現。在厭氧 MBR 操作有可能因 MgNH₄PO₄(俗稱鳥糞石)造成阻塞。結垢一般較少發生在 MBR 表面，而是在液體中已形成結垢，再沉積於薄膜表面；反之，RO 的結構直接發生在薄膜裡的濃度極化層而逐漸向外擴散至薄膜表面。如果薄膜發生阻塞一般先以 NaOCl 去除生物及有機的阻塞，再以酸來溶解結垢。pH 控制在 6-7 可防止碳酸鈣結垢的產生，雖然低 pH 值會影響生物硝化作用，但只要維持穩定，仍會有硝化作用產生。

12.不穩定的操作

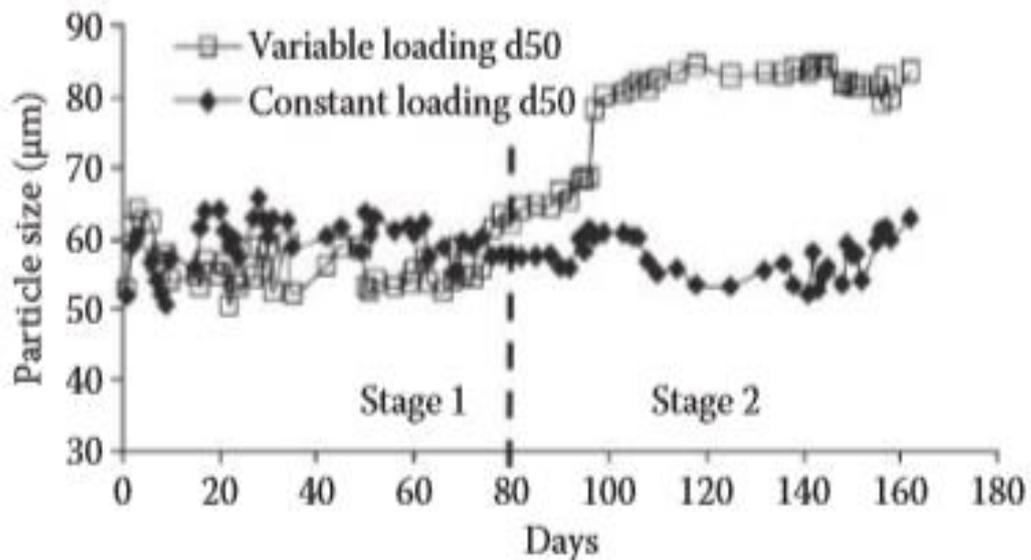
(1) F/M Ratio 變動的影響

都市廢水每天每時刻的水質水量不穩定(圖十六)，這個情形在工廠生產的過程更常看到，當高的 F/M 情形下微生物受刺激產生額外的多醣體，此時維持充足且一定的 DO 是重要的。Zhang 等人實驗，一組為「Variable loading」，模擬實場控制進水，F/M 變動，TOC 一天有 2 次(各 2 小時)較高但其餘時間較低，DO 控制在高於 2mg/L。另一組是「Constant loading」，全部的 F/M 是相同，DO 亦都控制在高於 2mg/L。這二組全天 F/M 值相同。在前 80 天，固定 F/M 組的澄清液觀察到有較低的 TOC 及多醣體濃度，然而此一情況到 80 天後出現相反情形。污泥平均顆粒大小方面，在前 80 天保持「Constant loading」組 稍大於「Variable loading」組，然而 80 天後剛好相反(圖十七)。上述實驗結果以過模壓差增加速度呈現如圖十八，在通量 20LMH 時二者幾乎一樣。但超過 20LMH 開始顯出不同，照理論應該是固定負荷下的操作應會有較慢的過模壓差上升速度，但本實驗不管是固定或變化的負荷，都控制有充足的 DO，以至於「Variable loading」所預期過模壓差上

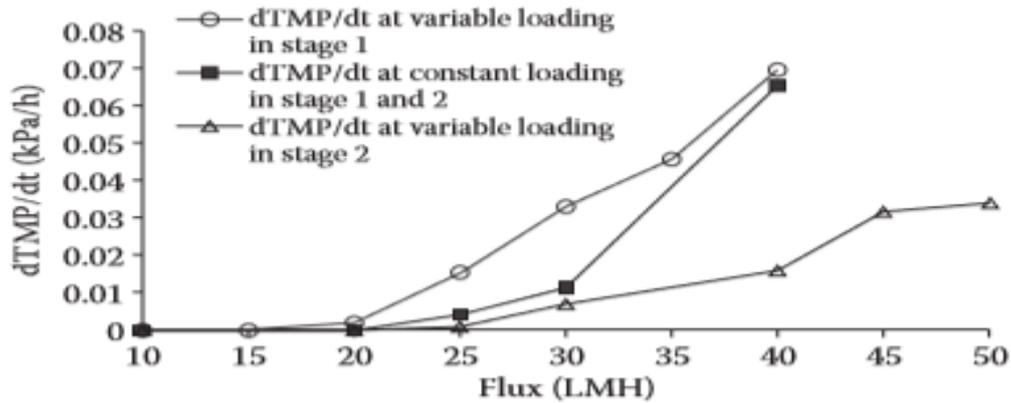
升速度較快的現象沒有出現。然而在實場實際情況下 DO 卻不可能都此充足，因此如果是在實場下觀察，情況可能不同。



圖十六 美國某都市廢水一年中廢水量與其 BOD 變化情形(The Northeast United States)



圖十七 「Variable loading」及「Constant loading」下活性顆粒大小變化 (Zhang, J. et al., Water Res. 44:5407 - 5413, 2010b.)



圖十八 「Variable loading」及「Constant loading」下過模壓差上升速度(dTMP/dt)與通量變化(Zhang, J. et al., Water Res. 44:5407 - 5413, 2010b.)

(2)突增水力負荷(Shock Hydraulic Loading)

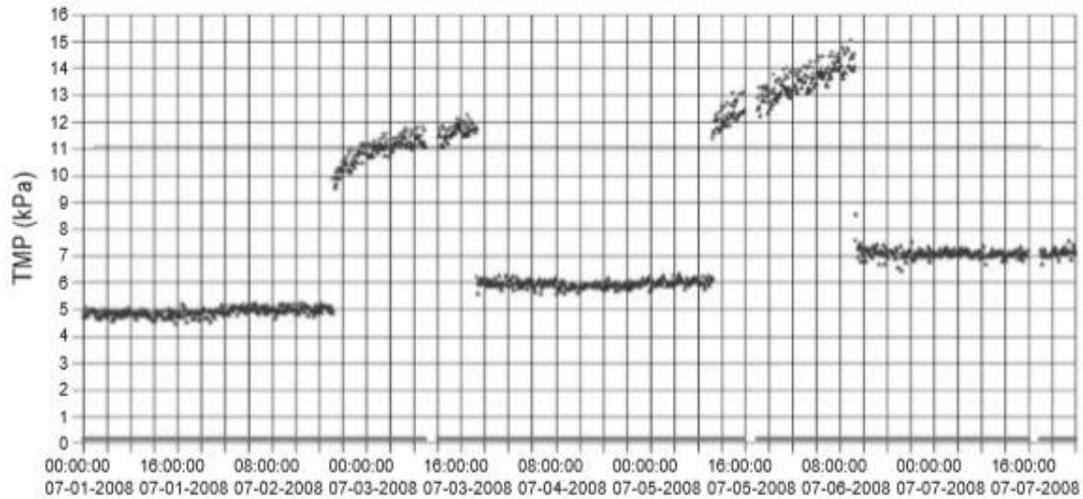
Syed 進行突增水力負荷(Shock Hydraulic Loading)對薄膜阻塞的影響，他以表二參數進行 3 個月時間的實驗，進流水以乾淨水稀釋一倍，同時通量增加一倍連續操作 24 小時，再重複。觀察到 TMP 增加以維持一倍的通量，然而當通量回復正常時，TMP 亦回復正常(圖十九)。觀察到 SMP 在最初的水力突增負荷時有些微降低，可能是因小的 SMP 在高通量下亦被濾出，鍵結的 EPS 維持幾乎相同濃度。

表二 實驗控制參數

Experimental Condition of Hydraulic Shock Loading Test

Parameters	Unit	Steady State (Before Peaking)	Hydraulic Peaking Condition
F/M ratio	g COD/g VSS/day	0.26	0.26
DO	mg/L	2.5-3.5	2.5-3.0
SRT	days	15	15
HRT	hours	8	4
MLSS	g/L	8	~8
Test duration	hours	~2100	24

Source: Data from Syed, W. et al., Effects of hydraulic and organic loading shocks on sludge characteristics and its effects on membrane bioreactor performance. *Proceedings of WEFTEC*. Oct. 17-21, 2009, Orlando, Florida.



圖十九 突增水力負荷(Shock Hydraulic Loading)對薄膜阻塞的影響 (Syed, W. et al., Effects of hydraulic and organic loading shocks on sludge characteristics and its effects on membrane bioreactor performance. Proceedings of WEFTEC. October 17 - 21, 2009, Orlando, Florida.)

(3)低溶氧下突增有機負荷(Shock Organic Loading at Low DO)

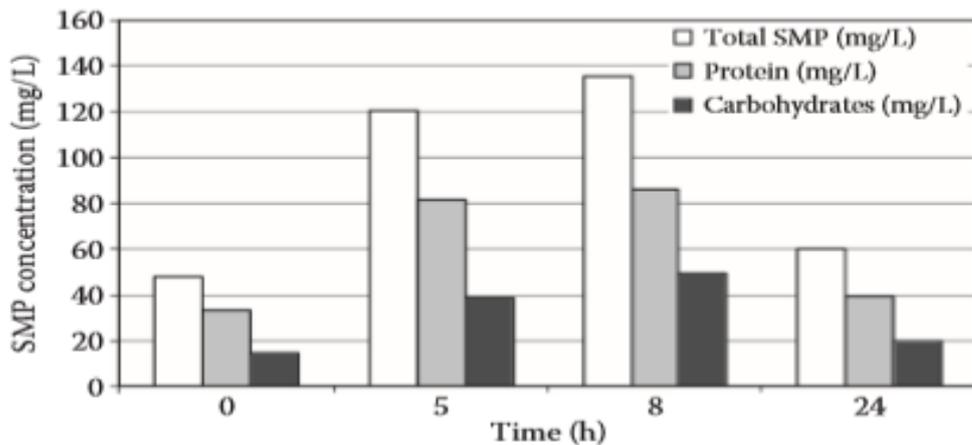
Syed(2009)用糖蜜加入都市廢水，以表三的參數進行實驗，在 8 小時內將 F/M 從 0.26 調高至 1.04gCOD/gMLSS.D，在維持氧氣供應相同情況下 DO 從 3.0 降至 0.2mg/L，此時 TMP 在固定通量下從 13 上升至 21KPa，並觀察到 SMP 內的多醣體及蛋白質上升 3 倍。在突增負荷 16 小時後 SMP 還沒有恢復到原先的濃度，大約在 50 個小時後 DO 才回復到 3mg/L(圖二十)。

表三 實驗控制參數

Experimental Condition of Organic Shock Loading Tests

Parameters	Unit	Steady State	Organic Peaking Condition
F/M ratio	g COD/g VSS/day	0.26	1.04
DO	mg/L	2	0.20-3.0
SRT	days	15	
HRT	hours	8	8
MLSS	g/L	10 ± 0.5	
Test duration	hours	~1400	8

Source: Syed, W. et al., Effects of hydraulic and organic loading shocks on sludge characteristics and its effects on membrane bioreactor performance. *Proceedings of WEFTEC*. Oct. 17-21, 2009, Orlando, Florida.



圖二十 低溶氧下突增有機負荷對 SMPs 的影響. (Syed, W. et al., Effects of hydraulic and organic loading shocks on sludge characteristics and its effects on membrane bioreactor performance. Proceedings of WEFTEC. October 17 - 21, 2009. Orlando, Florida.)

(4) 高溶氧下突增有機負荷(Shock Organic Loading at High DO)

Zhang(2010)使用 Kubota 平板模進行實驗，一組控制固定 F/M 負荷，一組每天調高成 2 倍的 F/M 負荷每次 2 小時，但是整天的 F/M 二者一樣。二者的 DO 都維持 2.0mg/L 以上，全部實驗過程維持通量 20LMH。在前 80 天 F/M 變化的那組 TMP 明顯上升，但 80 天後情況逆轉。整體實驗觀察，只要 DO 控制夠，提高 2 倍 F/M 負荷也不會造成不可逆的薄膜阻塞。

三、減緩薄膜阻塞的方法

(一)生物載體(Biocarrier)(Biofilm-MBR)

生物載體(Biocarrier)又稱生物膜 MBR(Biofilm-MBR)。Lee (2002, 2006)等人進行 biocarrier 對 MBR 的影響。使用塗覆活性碳的海綿(13mmx13mmx13mm)，對垂直中空纖維膜進行實驗比較。顯示添加 biocarrier 增加薄膜表面的摩擦差，有助於降低薄膜阻塞速度。Yang (2006)使用多孔具彈性的 biocarrier 進行相似實驗，得

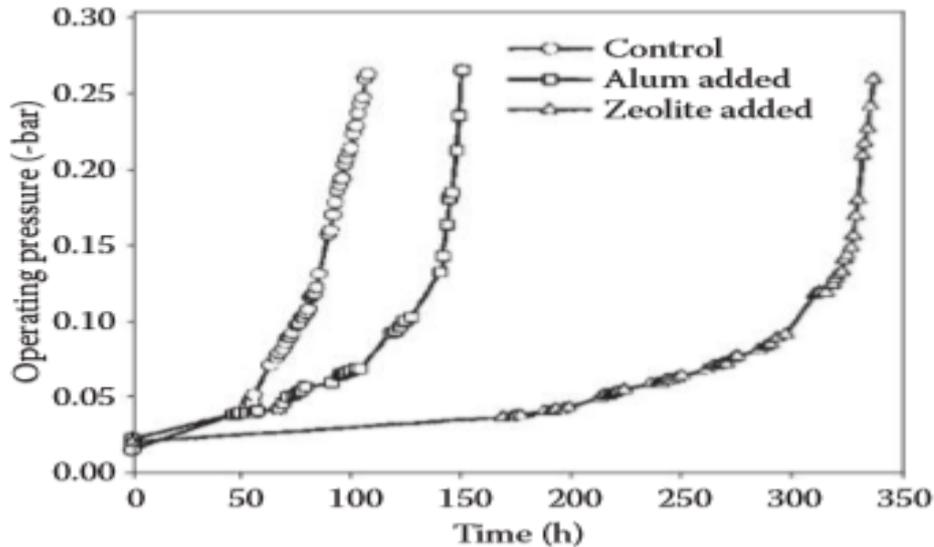
到同樣結果。Veolia 公司(2013)使用塑膠 biocarrier 對平板陶瓷膜做測試，亦有不
錯結果。

biocarrier 添加的比例約 1v/v%，添加過多(超過 5v/v%)造成 TMP 快速上升。
Kimura 等人(2013)使用粒狀 biocarrier 對 Toray 沉浸式平板膜做實驗，亦有明顯降
低薄膜阻塞效果，並估計在同樣的薄膜阻塞情況下，使用粒狀 biocarrier 曝氣量
可減少 50%。添加剛性的 biocarrier 對薄膜會造成損害。Conner(2013)添加粉狀活
性碳到含油的煉油廢水，對薄膜阻塞有明顯幫助。因吸附關係薄膜表面會形成暗
黑色，但這些經化學清洗後恢復正常顏色，然而 SEM 觀察薄膜表面有被 PAC 摩
損情形，減少薄膜使用壽命約 40%。Yang(2014)比較 BF-MBR 及 MBR，觀察到二
者的 SMP 膠體 TOC 及 TEP 都相似，但是 BF-MBR 的薄膜阻塞卻更為明顯，顯
示薄膜阻塞不是決定於 biopolymer 的量而是 biopolymer 的化學性質。BF-MBR 系
統有比較多的附著及懸浮的微生物，可能因此阻礙了氧氣傳輸效率 OTE，同時增
加操作費用(Rosso 等人 2011)。Siemens 公司推出 BF-MBR 及浮動的 GAC，又稱
為 EcoRight™ MBR，主要用於煉油廢水，GAC 在進入 MBR 槽前先被攔截，可增
加有機物去除效率。GE 公司亦推出 MACarrier，該技術使用 PAC，PAC 可與 MBR
接觸，同時控制曝氣量以避免過激烈的摩擦使薄膜受損，PAC 需要隨著排泥而補
充。Bio-Cel MCP 使用塑膠珠(直徑 4-5mm, 比重 1.05)來協助去除薄膜表面的污泥
層，特別在水力尖峰時刻，塑膠珠用篩網保存以免流失。

(二)使用混凝劑及吸附劑

Lee (2001) Fan(2007) Iversen(2008)等團隊實驗證明無機混凝劑及吸附劑會降
低 SMP，因此減緩薄膜阻塞速度。據信金屬氧化物表面的正電荷會電性中和 SMP
表面的負電荷，而產生混凝作用，進而形成較不會沉積於薄膜表面的膠羽。添加
200mg/L 鋁鹽及鐵鹽混凝劑可減少 90%的蛋白質。Lee 使用 Mitsubishi Rayon 的中
空纖維薄膜進行實驗，鋁鹽添加量控制在 Al/P=1.5，觸媒(Zeolite)添加量 1000mg/L。

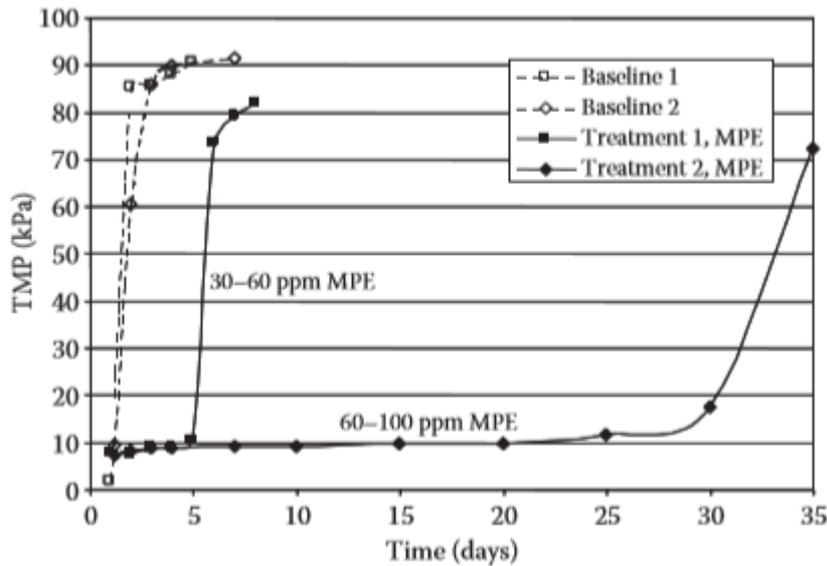
這二者減緩 TMP 增加速度(圖二十一)。Teli(2012)實驗亦顯示添加 PACl 比例 12.5mg/gMLSS，可使 TMP 速度明顯下降，COD 及氨氮的去除不受影響，同時磷及顏色的去除明顯改善。使用 PACl 混凝劑的缺點發生在短時間實驗室規模的實驗，即當添加 PACl 造成 pH 急速下降，以至於影響生物硝化，至於在實場操作則沒有報導。



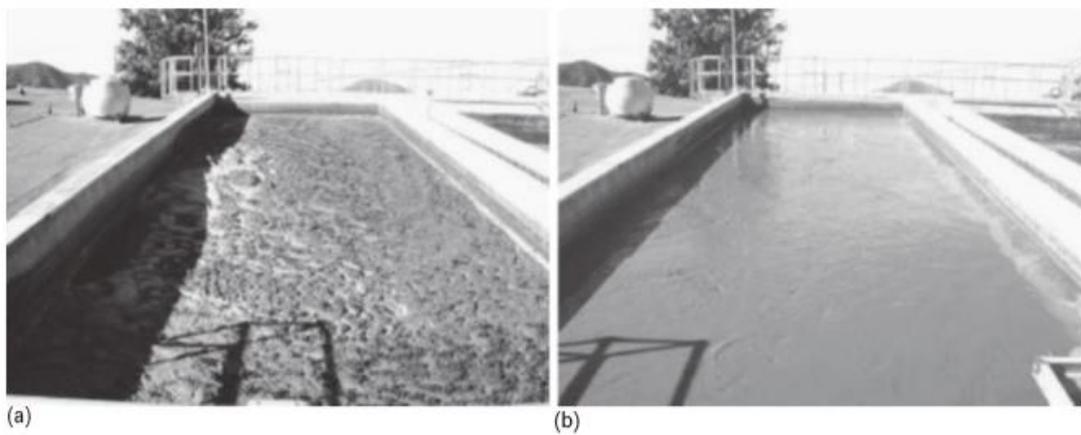
圖二十一 添加不同藥劑的結果 (Lee, J.C. et al., Water Sci. Technol. 43(11):59 – 66, 2001b.)

(三) 使用水溶性高分子

Ecolab 公司實驗顯示，含有正電荷電解質的 MPE30 及 MPE50 用來降低薄膜阻塞速度得到良好結果。圖二十二顯示沒有加 MPE 的實驗在 1 天半，TMP 就達到 70KPa；然而分別加 30-60 及 60-100mg/L 的實驗卻延長到 5 天及 35 天。MPE50 添加量 16mg/L 可使顆粒大小平均從 101um 增加至 179um，添加量 25mg/gMLSS 時水中溶解性的 COD 及 SMP 達到最少，但超過此數值顆粒開始解體，意味超過 25mg/L 後 Zeta 電位開始逆轉。MPE50 對於泡沫的改善有幫助，下圖顯示添加量 400mg/L 到 12000mg/L 起泡污泥後的情形(圖二十三)。



圖二十二 添加 MPE 對薄膜阻塞的影響(Flat sheet membranes were used, and no relaxation time was applied. Flux = 22 LMH, TS = 12,000 - 15,000 mg/L, influent = 40 L/day, sludge temperature = 18°C - 20°C.) (Yoon, S.-H. et al., Water Sci. Technol. 51(6):151 - 157, 2005.)

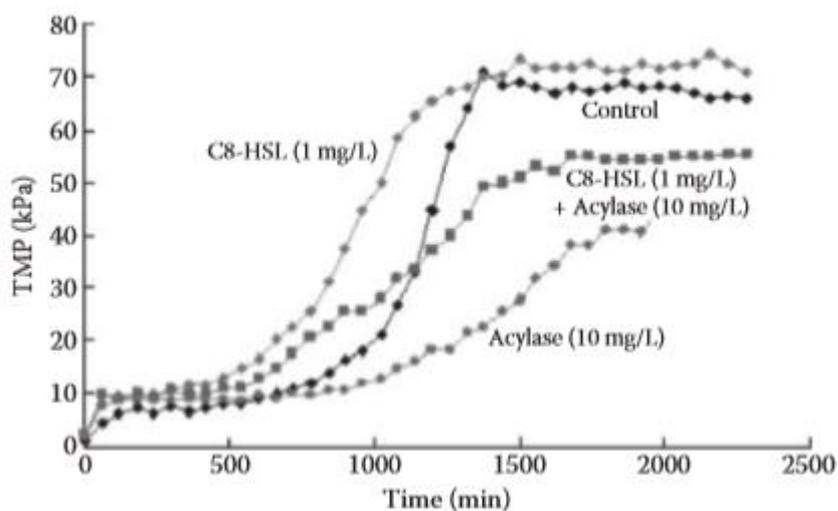


圖二十三 添加 MPE50 對污泥起泡的消除有明顯幫助。(a) Before MPE50 addition. (b) After MPE50 addition (400 mg/L). (From Yoon, S.-H. et al., Application of membrane performance enhancer MPE for full scale membrane bioreactors. IWA' s Water Environment Membrane Technology (WEMT) Conference, Seoul, Korea, 2004a.)

四、正在實驗中減緩薄膜阻塞的方法

(一)Quorum Quenching

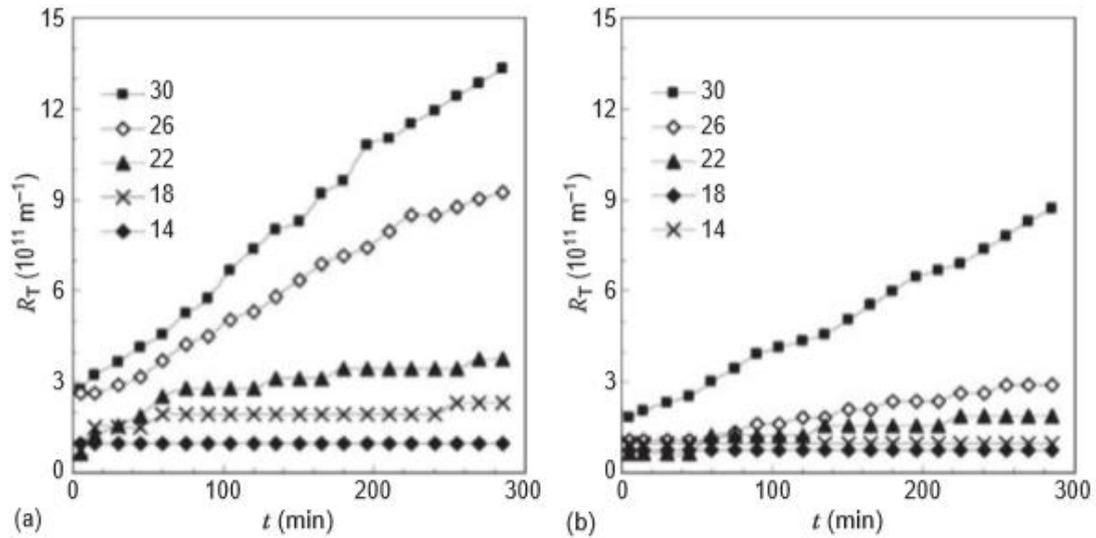
圖二十四 為添加生物 Autoinducer(自誘導物)1mg/L 及 Acylase(酰化酶)10mg/L 對 TMP 的變化情形。



圖二十四 在 15 LMH 下添加生物 Autoinducer(N-octanoyl homoserine lactone, C8-HSL)及 Acylase(酰化酶)10mg/L 對 TMP 的變化情形. (Yeon, K.-M. et al., Env. Sci. Technol. 43(2):380 - 385, 2009.)

(二)Vibration of Membrane or Mixed Liquor

在總能源限定約 2.3KW/m^3 、固定膜表面積下，比較膜箱震動及空氣沖刷二種 Case，在不同通量造成的薄膜阻力變化，顯示膜箱震動雖然能耗大了一些，但有較小的阻力(圖二十五)。



圖二十五 比較膜箱震動及空氣沖刷二種 Case，在不同通量造成的薄膜阻力變化 (a) air scouring and (b)vibration. (Bilad, M.R. et al., Water Res. 46(1):63 - 72, 2012.)

(三)Electrical Field

電場亦曾被用來減少帶電大分子造成的薄膜阻塞。因為大分子及細微顆粒表面帶負電，陰極(負電流)被置放於進水的薄膜的另一側(濾出水側)，陽極置於進水側的中間。實驗過程中帶陰電荷的從薄膜表面移動到陽極，Na⁺及 Cl⁻等單價離子不被電場影響。雖然實驗室外加電場對減緩薄膜阻塞有正面效果，但在實場因其複雜度高而無法實現。

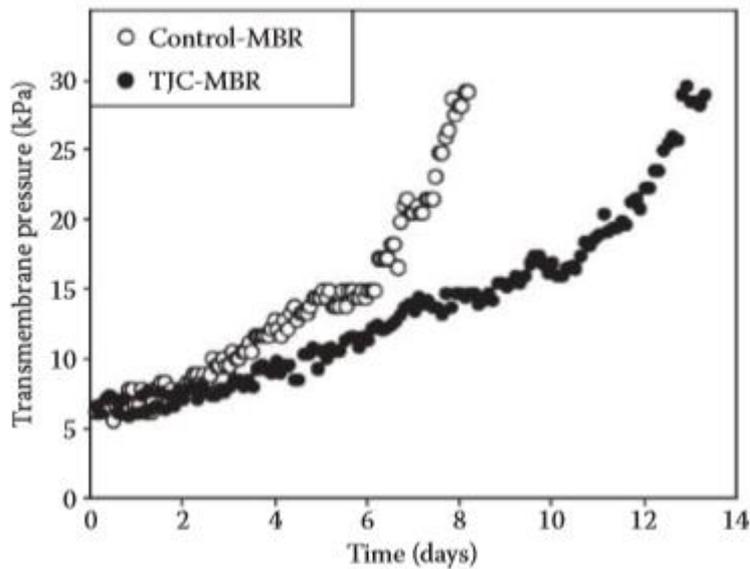
(四)超音波(Ultrasonication)

超音波音其快速震動的特色被用來做薄膜的清潔及薄膜效率提升。其影響因素有頻率、強度及操作時間。當超音波震動器愈接近薄膜(1.7-3.5cm)，清潔效果最好，但太靠近會造成薄膜損害。另一方面此方法對污泥層的去有效，但對黏膠層(Gel layer)則無效(Wang 等人 2014)。

(五)間歇臭氧曝氣(Intermittent Ozone Sparging)

間歇的注入臭氧也被用來控制薄膜阻塞(0.0435mgO₃/L)，污泥顆粒變大，界

達電位上升(從-20mV 至-8mV)，TMP 升高的速度減緩(圖二十六)。



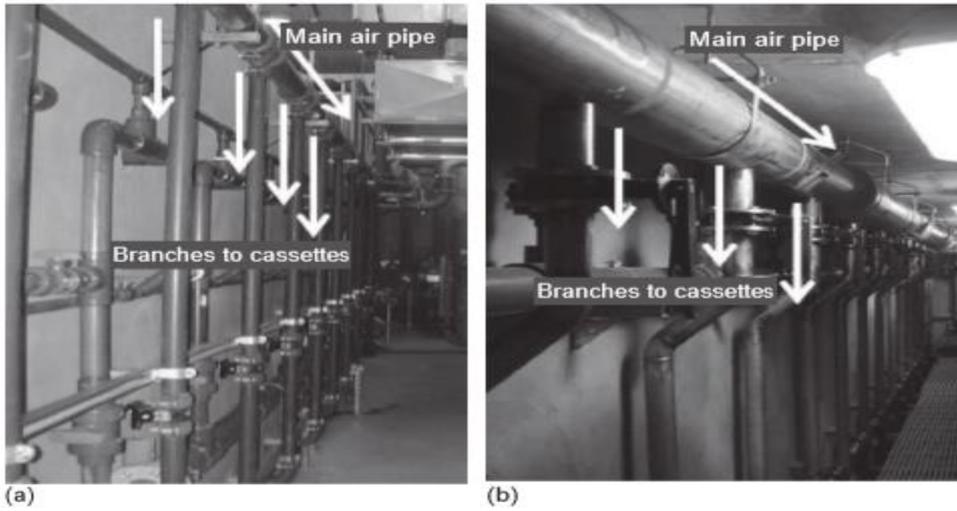
圖二十六 間歇臭氧曝氣減緩薄膜阻塞速度 membrane fouling. (Hwang, B.-K. et al., J. Industrial Eng. Chem. 16:602 - 608, 2010b.)

五、工程上減緩薄膜阻塞的方法

(一) 沖刷空氣(Scouring Air)

不適當的管線配置，造成的壓力損失會影響曝氣效率，進而加速薄膜的阻塞。

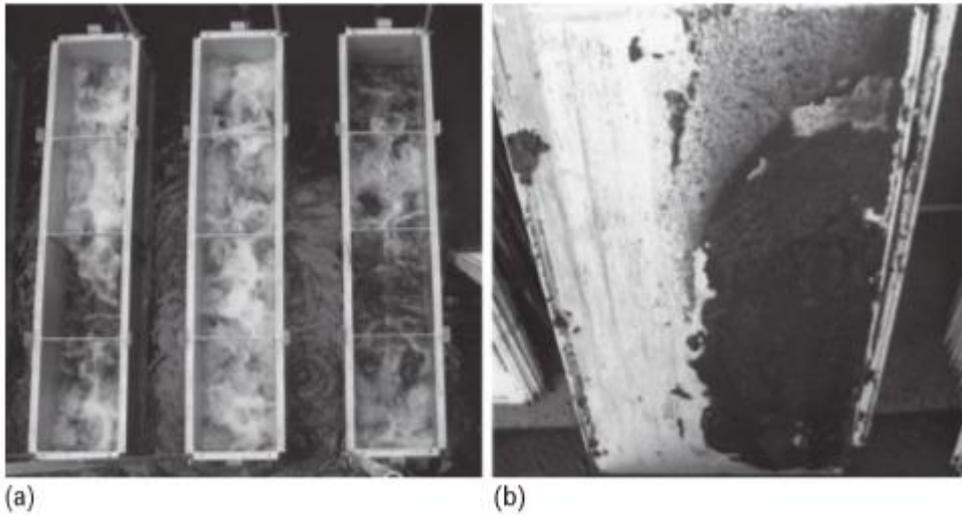
圖二十七 a 主空氣管徑太小以致造成壓力損失增大；反之 b 則較佳，一般主管直徑要為支管的 3 倍。空氣噴嘴的阻塞會造成壓力損失局部曝氣不足，因此每個 Cassette 要配有準確的空氣流量計是必須的，才能知道真正的空氣流量。雖然噴嘴空氣流量都一樣，但如果廢水前處理不佳，含有太多纖維，也會阻塞膜之間的通道造成曝氣不均(如圖二十八)。曝氣不均勻的情況，污泥在曝氣不足的地方嚴重累積(圖二十九)。



圖二十七 沖刷空氣管配置不妥會造成污泥在薄膜上的累積 (a) Air distribution system with issues. (b) Well-balanced air distribution system.



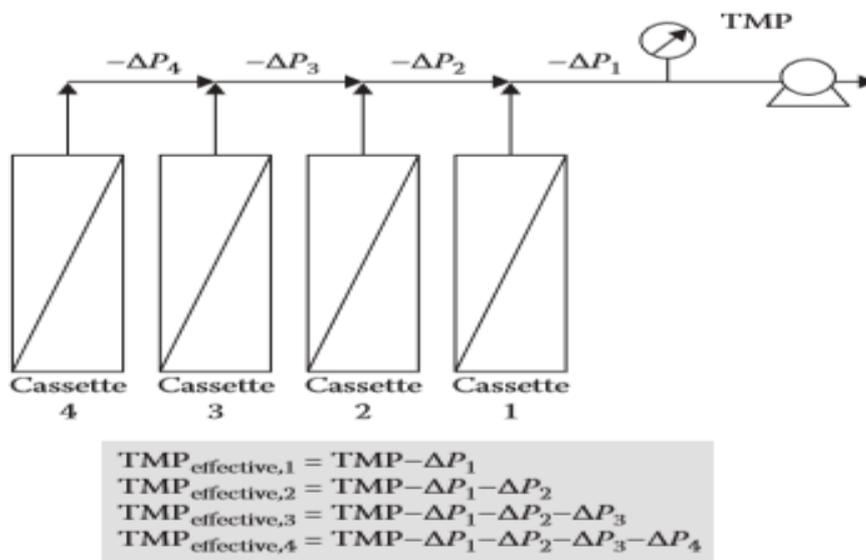
圖二十八 進水纖維過多造成膜間通道阻塞 (Courtesy of Mott MacDonald.)



圖二十九 不均勻曝氣的結果會造成污泥阻塞 (a) Scouring air maldistribution. (b) Cake formation on membrane. (Courtesy of Mott MacDonald.)

(二)膜箱出水

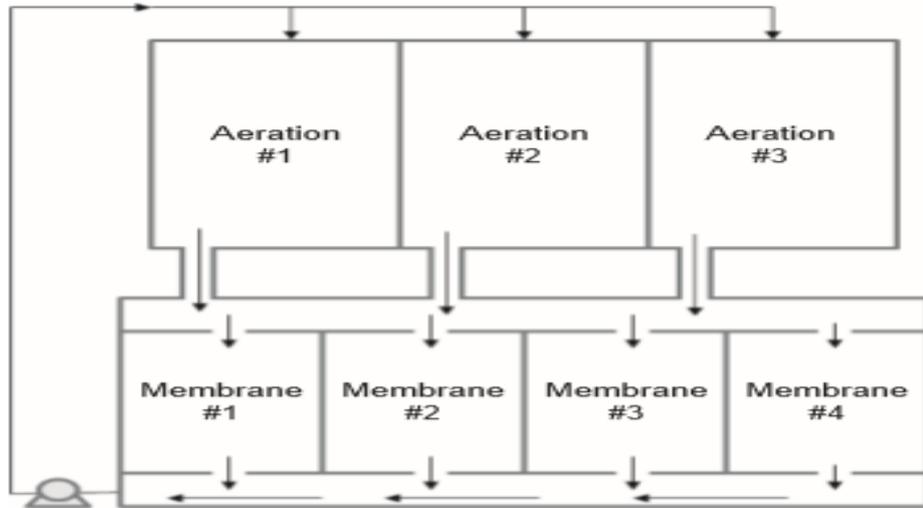
數個膜箱(Cassette)共用一個計量水表下每個膜箱的 TMP 如圖三十，此作法會造成產水不均。為了使每個膜箱出水一致，應該每個膜箱個別都裝流量計。



圖三十 數個膜箱(Cassette)共用一個計量水表下每個膜箱的理論 TMP

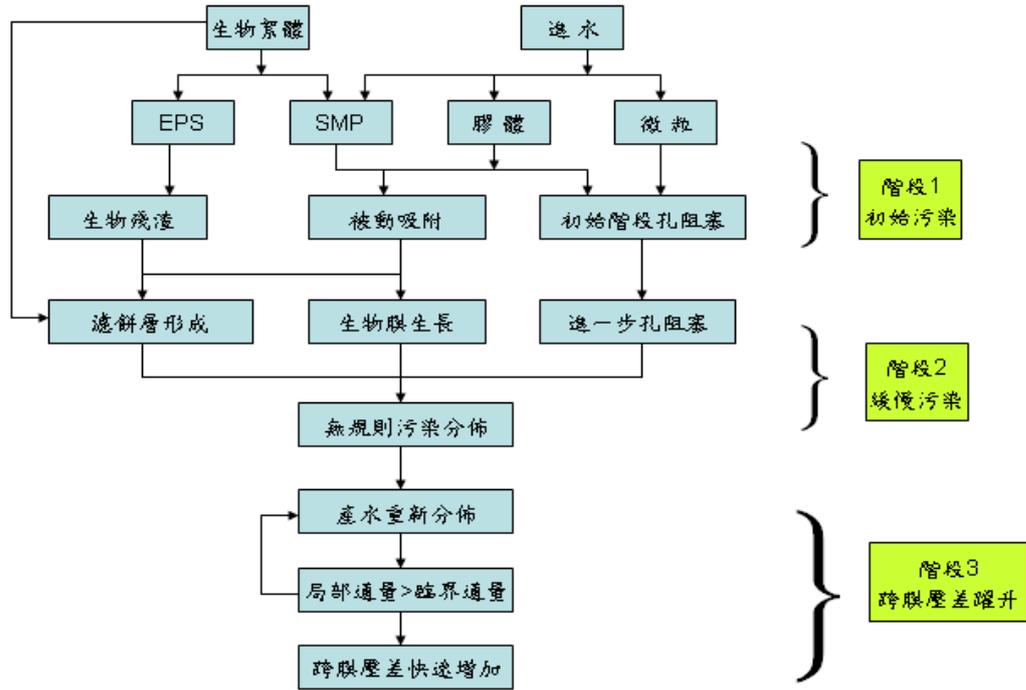
(三).MLSS 循環量

MBR 操作時要確保每個曝氣槽，及每個 MBR 槽的污泥濃度是一致的。圖三十一顯示每個 MBR 槽體的污泥濃度會不均勻，MBR1 污泥濃度最少；MBR4 污泥濃度最高，造成每個 MBR 槽體出水不一，加速薄膜阻塞。

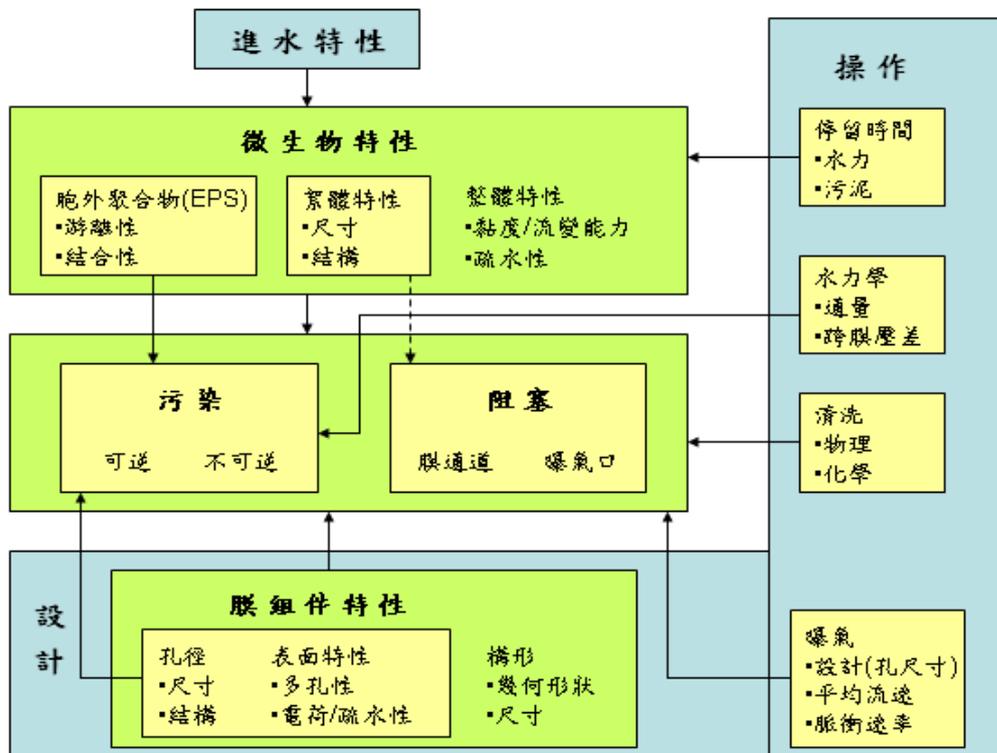


圖三十一 MLSS 循環量不均造成 MBR 槽內 MLSS 濃度差異.

圖三十二是 MBR 在固定通量下的膜污染(fouling)機制。MBR 的主要控制參數為 pH、溫度、曝氣、MLSS、HRT、SRT、通量..等，都會影響生物膠羽狀況，進而產生不同膜阻塞，影響 MBR 的操作效率。圖三十三 是 MBR 各種參數和膜污染之間的關連性。表四 是影響 MBR 阻塞因子及其影響性。表五是減緩 MBR 薄膜阻塞的方法。



圖三十二 MBR 在固定通量下的膜污染(fouling)機制



圖三十三 MBR 各種參數和膜污染之間的關連性

表四 影響MBR阻塞因子及其影響性

影響因子		影響性
水質特性	1.SS 濃度 2.有機質疏水性	1.高SS 濃度，易直接產生積垢 2.疏水性物質易於疏水性薄膜上產生積垢
薄膜性質	親疏水性	污染物及膠羽較不易吸附在親水性薄膜，通量降低程度較小
	帶電性	影響薄膜對帶電粒子及離子的選擇性，及形成積垢的難易度
	孔隙	小顆粒會在孔隙內部阻塞，致使較大孔隙不必然有較高通量
	粗糙度	表面越粗糙，膠體附著在薄膜表面產生積垢的速度越快
薄膜類型	薄膜模組、材質	1.中空纖維薄膜的密度及纖維的水力動力環境，影響積垢速率 2.PVDF 材質較PE 材質能預防不可逆積垢
顆粒特性	膠羽大小	1.膠羽越小，濾餅阻抗越高 2.膠羽如受剪力破碎，會釋出EPS使積垢易生成
控制參數	通量	通量大於臨界通量時會產生積垢
	溫度	低溫下由於黏滯度改變，積垢速率較快
	MLSS	1.MLSS < 6 g/L 生物積垢可能性減小 2.6 g/L < MLSS < 15 g/L 生物積垢可能性不變 3.MLSS > 15 g/L 生物積垢可能性增加
	CFV	影響顆粒離開薄膜表面的質傳與濾餅厚度
	曝氣強度	1.促進中空纖維式薄膜攪動，抑制積垢生成 2.DO 不足時，將改變膠羽表面的疏水性，使積垢惡化 3.DO < 0.1 mg/L 時，薄膜表面之生物膜孔隙率相對較小，且EPS 釋出量較大，致使阻抗較高
	HRT	1.薄膜表面在較長的HRT 下，會快速形成緊密的積垢層 2.短HRT 會促使提供生物較高的營養鹽，使MLSS 提高，間接影響積垢
	SRT	1.較長SRT 因生物生長速率慢與EPS 較少而不易產生積垢 2.較長SRT 可能提高MLSS，使液體黏滯度提高而易生積垢
污泥異常	1.膨化 2.膠凝不佳	1.絲狀菌在薄膜表面產生薄且無孔的濾餅層，導致嚴重積垢 2.膠凝不良污泥有較多膠體粒子與弱鍵結EPS，易產生積垢

表五 減緩 MBR 薄膜阻塞的方法

分類	項目	控制參數/注意事項
Operation	MLSS Conc.	6000-15000mg/L
	F/M	< 0.1gCOD/gMLSS.D
	SRT	> 20D
	DO	3-5mg/L
	Nutrient	BOD : TKN : TP=100 : 5 : 1
	Pretreatment	remove Oil, Grease, Fat, Scaling factors
	Salinity	短時間突然增加鹽度會促使薄膜阻塞
	Temp	溫度效應造成薄膜阻塞只有在通量高於某一數值時(如 20-30LMH)才產生
Chemistry	Alcohol-base Antifoam	-
	Inorganic Coagulants	-
	Adsorbents	-
	Water-Soluble Polymers	-
	Ozone Sparging	-
Biological	Biocarrier (Biofilm-MBR)	-
	Quorum Quenching	-
	Bionet	-
Physical	Electrical Field	-
	Ultrasonication	-
	Shear Stress	-
Engineering	沖刷空氣(Scouring Air)	壓力損失、空氣流量計
	膜箱出水	各膜箱出水一致
	MLSS 循環量	各曝氣槽污泥濃度是一致

六、薄膜清洗的方法

(一)薄膜清洗種類

為了維持正常的通量，MBR 一段時間必需進行清洗的動作。薄膜清洗的方式，依清洗的時機與積極程度，可分為維護性清洗及恢復性清洗二種。前者是指薄膜正常操作期間，所進行的定時性的清洗，一般以自動控制進行之，目的在維護薄膜，使其有正常的出水通量。後者是當薄膜通量明顯降低，經由平時的維護性清洗仍無法恢復正常產水時所作的較為徹底的清洗，其頻率視情況可能半年、1 年或更久一次。**圖三十四** 表示在長時間操作下 MBR 過模壓差的變化及所採行的不同程度的清洗方式，當過模壓差上升至 P_{max} 時，維護性清洗，如 CEB(Chemical Enhanced Backwash)、CIP 及 CIA 能有效的降低薄膜阻塞。隨著操作時間的增加，維護性清洗頻率也隨著增加，此時需要進行較徹底的恢復性清洗。

圖三十五 是薄膜阻塞及清洗示意圖。如 MBR 在超臨界通量(supra-critical flux)情況下操作，薄膜表面會很快產生污泥層，造成嚴重的生物阻塞，此污泥層以生物固體為主，也包含有機物。反之若在次臨界通量(sub-critical flux)情況下操作，薄膜表面會慢慢產生主要由有機物所累積的膠質層。

依照阻塞物去除的機制薄膜清洗可分為 1.物理清洗、2.化學清洗、3.物理-化學清洗、4.生物-生化清洗等四種。

1. 物理清洗是最簡單最為常用的方式，如反洗、薄膜鬆弛、大量曝氣沖洗、大小曝氣量交替沖刷、加摩擦差顆粒、擔體、膜箱震盪、膜片旋轉、超音波..等，此法一般只能去除可逆式阻塞物。
2. 化學清洗用來去除不可逆阻塞物，使用的化學藥劑有液鹼、酸，如鹽酸、硫酸、檸檬酸(citric)及草酸(oxalic)、氧化劑，如次氯酸鈉及過氧化氫。在場的化學清洗有 CIP-沒有將 MBR 槽淨空，及 CIA-有將槽體清空，再注

藥劑。

3. 物理-化學清洗是物理及化學藥劑配搭使用以加強處理效果，如 CEB(Chemical Enhanced Backwash)。
4. 生物-生化清洗是使用含生物活化劑的混和清潔劑進行清洗，如 enzymatic approach、energy uncoupling 及 quorum quenching。

薄膜阻塞的情況，若依照阻塞物的附著強度及可被清洗的程度，又可分為可逆阻塞、不可逆阻塞、殘餘物阻塞及不可恢復性阻塞四種。

1. 可逆阻塞-阻塞物附著較鬆散，可被物理方法如薄膜鬆弛、強剪力及反洗等方法移除，一般泥餅層屬於此類。
 2. 不可逆阻塞-阻塞物結構較強，無法被物理性清洗移除，常因長期下操作，由膠質層累積造成，需要靠化學清洗去除。
 3. 殘餘物阻塞無法被線上維護性化學清洗去除，但可以被恢復性化學清洗去除。
 4. 不可恢復性阻塞又稱為永久性阻塞及長期不可逆阻塞，無法用藥劑來使其恢復原來的通量，一般是長期操作後會發生的結果。
- 薄膜清洗的方法將在後面敘述。

若依照薄膜清洗的地點來分，可分為在場(in-situ)清洗及離場(ex-situ)清洗二種，如圖三十六。在場(in-situ)清洗又稱 CIP(Cleaning in place)，是指 MBR 直接在 MBR 槽內進行清洗，頻率較為頻繁，從幾分鐘、幾天、幾周、幾月均有。方式如間歇過濾或稱鬆弛(relaxation)、曝氣、線上超音波清洗、懸浮固體刷洗、逆洗、生物或生化清洗、化學強化逆洗(Chemical Enhanced Backwash, CEB)、維護性清洗

如 CIP(Clean in place) 及 CIA(Cleaning in Air)、恢復(強化)性清洗..等皆是。離場(ex-situ)清洗又稱 COP(Clean out of place),是指將 MBR 移出 MBR 槽外再進行清洗,一般較為徹底,但因為此種作法大費周章,是在 MBR 阻塞較嚴重,通量離設計減少很多的時候再進行,清洗的方法包括物理(海綿刷洗、超音波..)及加強式化學清洗,通常幾個月或 1-2 年一次,生物法一般用於在場(in-situ)清洗,物理及化學清洗法則可用於在場清洗或是離場(ex-situ)清洗。**表六** 是不同 MBR 薄膜清洗方法的功能。

(二)物理清洗

物理清洗的步驟常為: 過濾 (Filtration)→ 曝氣鬆弛(Relaxation)→ 反洗 (Backflushing) →曝氣鬆弛(Relaxation)

1.空氣沖刷(Air Scouring)

空氣沖刷是 MBR 維護性清洗最常用的方式,可用以降低濃度極化並去除可逆性的阻塞。曝氣管線設置、曝氣孔位置、曝氣頭設計、氣泡大小、形狀、氣泡上升速度、膜組間距、膜組構造、污泥濃度.等等,均會影響空氣沖刷清洗效果。曝氣強度增加有助於減緩阻塞,Tran 等人實驗,當曝氣剪力在 0.9、2.6、4.9KPa 時污泥層阻力分別為 56、27、 $9 \times 10^{11} \text{m}^{-1}$ 。另外大多數的觀察,粗氣泡(11-21mm)產生較大的剪力,因此可以得到較佳的清洗效果。但也有人觀察曝氣孔徑小於 2mm 會得到較好的效果。一些公司也發展較替改變曝氣強度的方式來檢緩污泥層底累積,獲得不錯的效果。CFD(Computational Fluid Dynamics)軟體可模擬 MBR 的空氣沖刷情形。

2.反洗(Backflushing or Backwashing)

反洗是將乾淨水(一般為 MBR 出水)反向(inside out)流入 MBR 內,以擠出附著於孔隙中的阻塞物。反洗水流量一般為 30 ~ 40 L/(m²·h),也可以按 MBR 出

水量的 1.5 倍至 2.0 倍來確定反洗水量。MBR 反洗可分為低頻率、長反洗時間，及高頻率、短反洗時間二種，各家廠商按 MBR 處理的廢水特性及操作參數而有不同。前者有 7-16 分鐘過濾，30-60 秒反洗，後者有 5-12 分鐘過濾，5-20 反逆洗。Itokawa 統計歐洲民生汙水處理廠 MBR 操作情形，為每過濾 3.33-8.33 分鐘，反洗 5-50 秒。實際反洗的頻率比學術研究的高。不同材質的 MBR 有不同的反洗頻率及時間，一般陶瓷膜比有機膜需要更長的反洗時間及更高的頻率。最佳的反洗模式取決於操作參數(如通量、水溫)、阻塞物性質..等。目前過濾及反洗的時間常用經驗來做事先設定，然而實際操作上，隨著水質的改變，阻塞的情形是變動的。所以有時已經阻塞很明顯，出水也已減少了，但還沒有進行反洗，以致讓薄膜造成損傷。較好的方式是設定固定的 TMPmax 及通量，當 TMP 達到 TMPmax 或 通量低於設定通量時即啟動反洗機制。反洗的時間則可以從觀察 TMP 的變化來決定，Smith 建議，當反洗當中如果 TMP 在 5 秒內不再下降，即表示反洗可以停止。這樣的作法可以省下 25%的反洗水量。反洗的通量也是重要的影響因素，一般中空纖維 MBR，反洗通量為過濾通量的 0.8-3.3 倍，陶瓷膜需要更高。對於固定的反洗水量，通量比反洗持續的時間重要。

3. 薄膜鬆弛(Relaxation)

膜鬆弛是停止過濾時以空氣沖刷震盪濾膜，使附著膜上的阻塞物脫落。反洗及膜鬆弛的週期各廠商不同，如操作 30min，反洗時間 1 min；或是操作 10min 鬆弛 1min..等等都有。表七 是各 MBR 廠商建議的薄膜過濾/鬆弛的時間，大致為每過濾 7-15 分鐘後，停止過濾讓薄膜保持鬆弛 1-2 分鐘。對於厭氧操作，薄膜鬆弛的頻率更高些，約為每過濾 4-10 分鐘後，停止過濾讓薄膜保持鬆弛 0.5-2 分鐘。

4. 使用顆粒或擔體(Particles or Carrier)

在 MBR 槽內添加顆粒或擔體是近年來發展出來的技術，藉著顆粒或擔體與薄膜表面的摩擦，以減少污泥層的累積。**表八** 是個 MBR 廠商對顆粒/擔體添加量的建議，一般言之，添加顆粒/擔體有助於減緩薄膜阻塞。添加量因顆粒/擔體材質特性、污泥濃度而異，對於粒狀活性碳及粉狀活性碳，添加量約為 1-5Kg/M³。

5.超音波清洗(Ultrasonic Cleaning)

超音波清洗法可用於離場清洗，但對於在場清洗仍正在發展中，主要原因是只用超音波，對膠質層阻塞物的去除效果不大，對於污泥層阻塞物去除的有效距離有限，與薄膜的距離太近也會傷害到薄膜(如前面敘述)。**表** 是超音波清洗法的影響因素。當超音波頻率越高，造成液體中的氣穴(cavitation)越小，使得超音波效果減弱，反之，當超音波頻率越低，清洗效果越佳。**圖三十七** 及**圖三十八** 分別表示此一結果。

(三)化學清洗

圖三十九是薄膜化學清洗的機制。化學清洗是用鹼(一般為NaOH)、酸，如無機酸(鹽酸、硫酸、硝酸)、有機酸(草酸、檸檬酸)、氧化殺菌劑如次氯酸鈉、其他藥劑如螯合劑、介面活性劑..等，配合上述之沖洗程式，將MBR孔隙及膜外的阻塞物清除乾淨。化學清洗效果較物理清洗好，但每種薄膜材質對於藥劑的忍受度不同，使用的藥劑需考慮是否會對薄膜及設備造成損壞。一般鹼可以有效的去除薄膜表面及孔隙內的有機阻塞物如油脂、膠體、生物高分子、蛋白質、碳水化合物、微生物..等，當在pH=11時，有機阻塞物被溶解成小顆粒或較小分子，同時變成帶負電互相排斥，而被空氣沖刷移除。但如果高硬度水質下，有機阻塞物會與陽離子(如鈣)形成錯化合物，將增加鹼液清洗的困難。酸是用來去除無機性阻塞物，文獻報導檸檬酸及草酸在清洗過程中會與金屬離子如Fe形成錯化合物，反而有較佳的清洗效率。氧化殺菌劑可以用來分解/去除有機物及生物阻塞，常用的氧化劑有次氯酸鈉、過氧化氫及臭氧。次氯酸鈉因價格較便宜好運送保存，是最常用的氧化殺菌劑，但可能產生三鹵甲烷有毒物質，因此過氧化氫成為另一

種選擇。文獻報導，每過濾60分鐘使用臭氧曝氣1-2分鐘(控制臭氧量 $12-24\text{M}^3/\text{M}^2\text{h}$ ，濃度 35mg/L)得到比反洗更好的效果。螯合劑如EDTA(Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid)、STP(Sodium Tripolyphosphate)、DIPA(Diethylene Trinitrilopentaacetic)，有更強的金屬錯化能力，可將與生物高分子錯合的陽離子置換出來，使生物高分子變成較鬆散的結構，易被分解而脫離薄膜及孔隙。界面活性劑如SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)，因具有親水及疏水官能基的特性，可將疏水性的有機物、膠質溶解到水中，而達到去除有機及生物阻塞的效果。

氧化劑也可以與鹼或酸合併使用，以加強薄膜洗淨效果。如合併使用次氯酸鈉 400ppm 及 0.1MNaOH ($<10\%$)，所恢復的通量，比個別單獨使用同樣濃度的次氯酸鈉及 NaOH ，高出 50% 。Brepols先使用次氯酸鈉再使用檸檬酸(Citric Acid)，維持薄膜不須離場清洗達4年之久。Wang等人亦證實，使用次氯酸鈉-檸檬酸的次序比使用檸檬酸-次氯酸鈉的效果好。這二種藥劑不可同時使用以免產生 Cl_2 ，造成危險。除了上述外，也有針對阻塞物的種類及多寡，進行各種清洗劑量的組合，以達到最佳清洗效果。

前述MBR的化學清洗從清洗程度上，可分為維護性清洗及恢復性清洗二種。維護性化學清洗又稱為在線上清洗(CIP, Cleaning in Place)，是指MBR暫停曝氣，但仍浸泡在MBR槽內的狀態下，從產水管把清洗劑反注到MBR內，以分解附著在MBR裡面及表面上的有機物或無機物。當MBR跨膜壓差大於設定值，且通過空鬆弛曝氣和維護性化學清洗，都不能恢復膜通量的時候，需要對MBR膜進行恢復性化學清洗。恢復性化學清洗可在線上或離線進行，與維護性化學清洗過程類似，但恢復性化學清洗使用較高濃度化學藥劑浸泡。使用的清洗劑及濃度各廠商亦不同，**表九**及**表十**分別是市面上MBR廠商，在實廠所使用的維護性及恢復性清洗的方法。**圖四十**是維護性及恢復性清洗方法的比較，維護性清洗的間距為1-6周一次，每次時間1-3小時，使用次氯酸鈉濃度 $300-2000\text{mg/L}$ (平均 500mg/L)，檸檬酸濃度 $0.2-1.5\%$ (平均 1.0%)。恢復性清洗的間距為0.5-1年一次，每次時間8-24小時，使用次氯酸鈉濃度 $500-3000\text{mg/L}$ (平均 2000mg/L)，檸檬酸濃度 $0.4-2\%$ (平均 1.1%)。

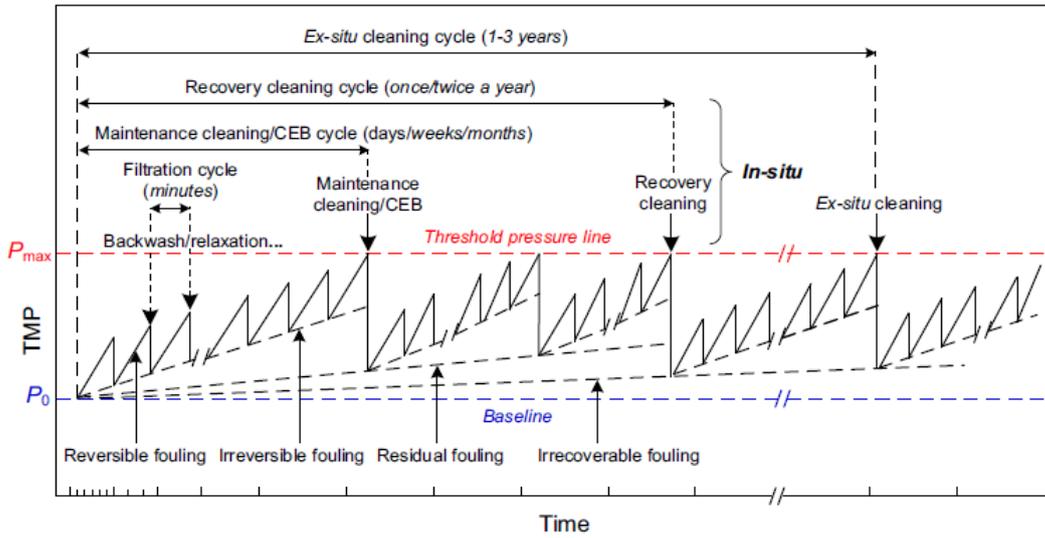
(四)物理-化學清洗

物理-化學清洗的例子如 CEB(Chemical Enhanced Backwash)，其步驟如同物理清洗，有反洗及鬆弛，只是在反洗時添加濃度較的次氯酸鈉(約 100-500mg/L，但有時也會較高)或其他藥劑，其操作頻率高於正常 CIP 維護清洗但低於正常的反洗。

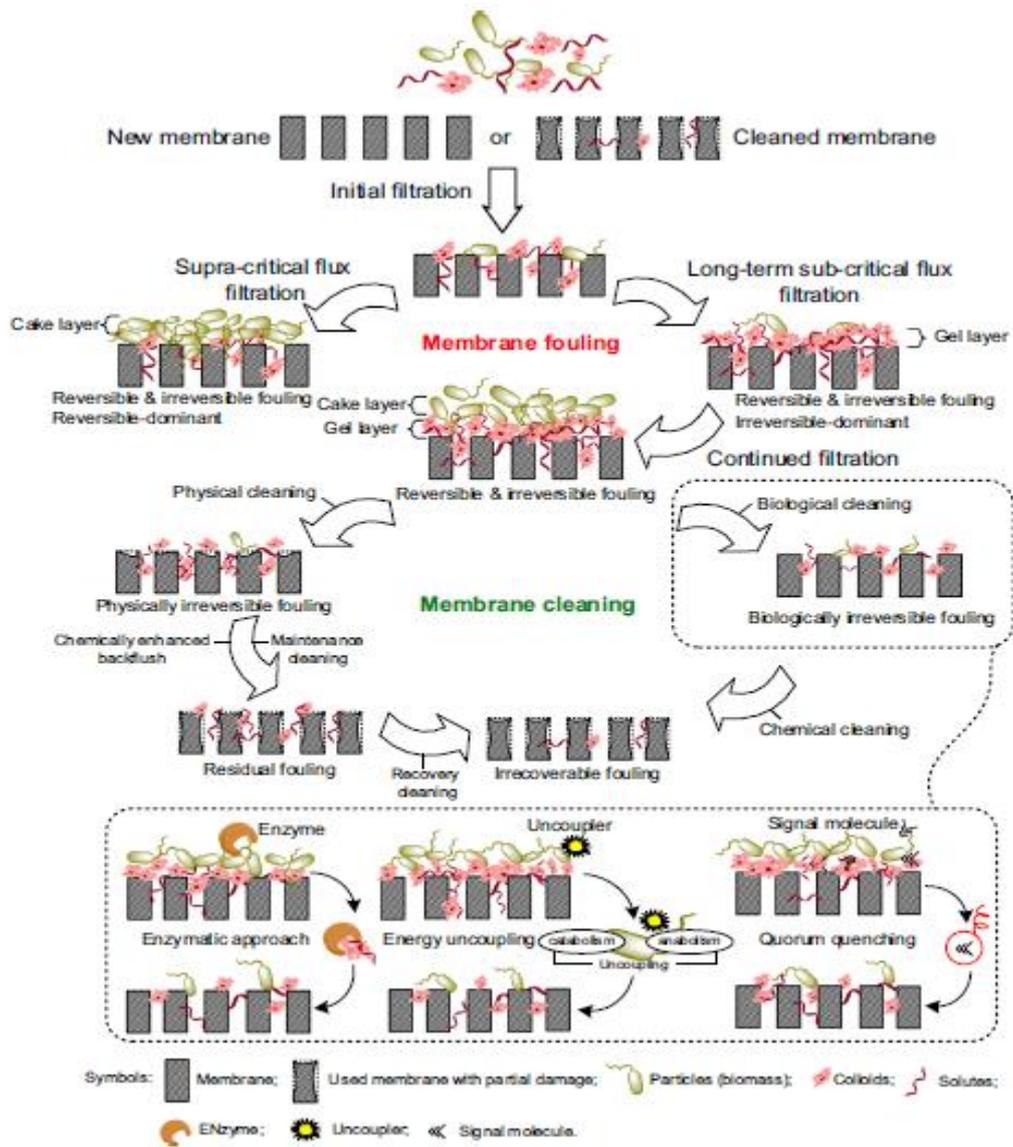
(五)生物/生化清洗

為了避免長久使用化學清洗致使薄膜受損，生物/生化清洗是另一項好選擇。常用於 MBR 的生物/生化清洗有酵素清洗、Energy Uncoupling、及 Quorum Quenching 三種。酵素清洗有高的選擇性，如蛋白酶(proteases)可分解蛋白質及類似蛋白質物質；海藻酸鈉裂解酶(alginate lyase)可分解多醣體（海藻酸鈉即多醣體的一種）；澱粉酶(amylase)對於分解腐植酸很有效，故事先選擇適當地酵素是首要工作。由於大部分 MBR 的阻塞物成分為蛋白質，因此蛋白酶(proteases)常被作為生物清洗的第一選擇。影響酵素清洗的因素有 pH 值、溫度、酵素濃度及清洗時間..等，**表十一** 彙整不同酵素清洗條件。Energy Uncoupling 是一個較新的生物/生化清洗方法，解偶聯蛋白(uncoupling protein) 能消除粒線體內膜兩側的跨膜質子濃度差，使利用質子濃度差驅動的氧化磷酸化過程減慢，阻礙三磷酸腺苷(ATP)的正常產生，抑制微生物生長，最終致使生物阻塞物剝落脫離薄膜。Quorum Quenching 也是另一種較新的生化技術。群聚感應 (Quorum sensing) 是一種與微生物族群密度有相互關係的刺激和反應的系統，微生物透過群體感應產生、分泌傳訊用分子(又稱稱為自體誘導物，autoinducer)，藉此傳訊用分子，微生物累積到一定程度後，會產生不同於個別微生物的表現，生物膜的形成即是個案例。Quorum Quenching 便是利用特殊的酵素破壞這些微生物的訊息分子，使其無法聚集形成生物膜。例如利用可以去 N-acyl homoserine lactone (AHL)活性的豬腎酰化

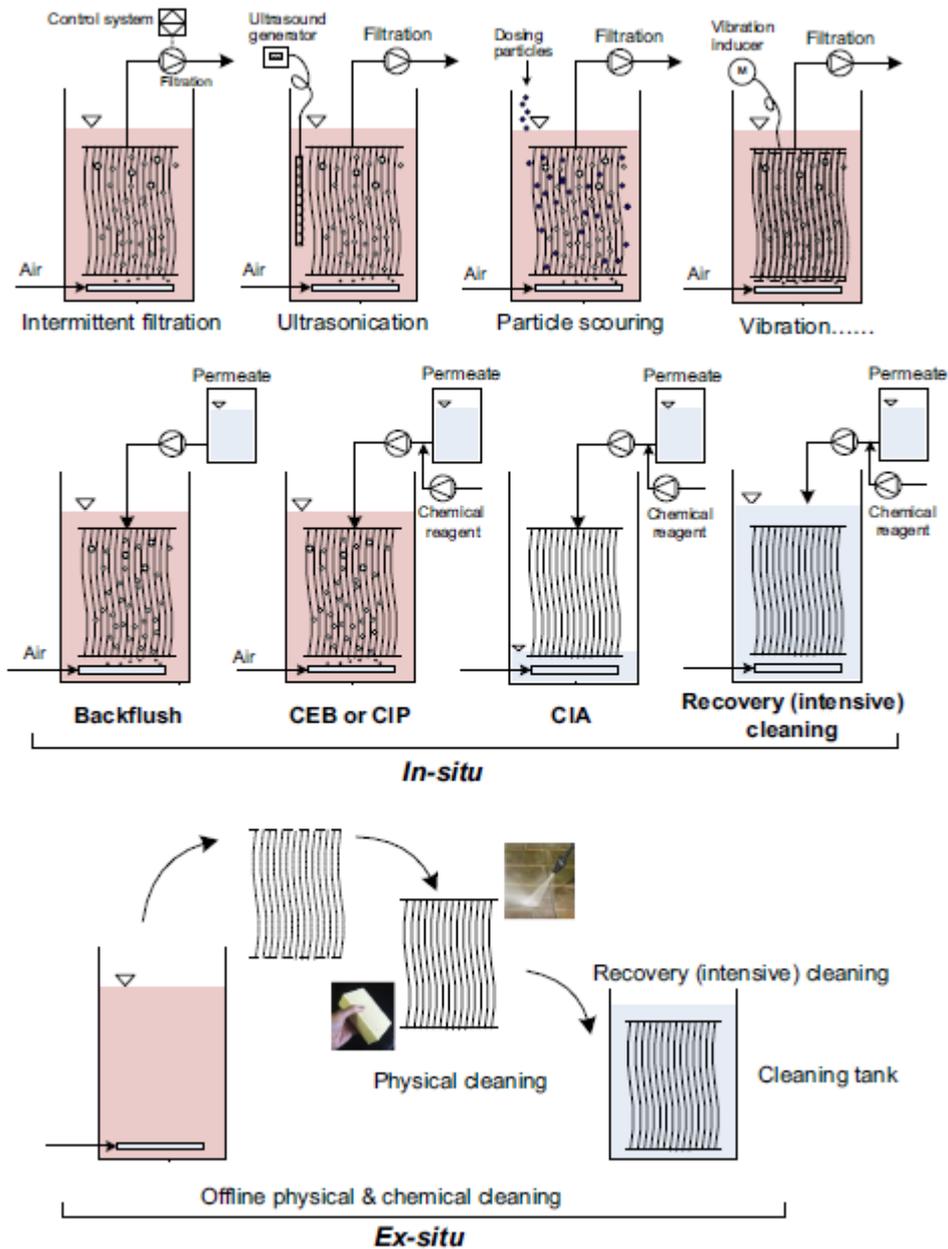
酶 I，來去除薄膜阻塞便是一例。表十二 是各種 MBR 清洗方法整體評估。



圖三十四 長期在固定通量操作下過膜壓差變化情形. P_{max} 表示過膜壓差最高容許值; P_0 表示最初過膜壓差 (Moreau [64] and Kraume et al. [45].)



圖三十五 薄膜阻塞及清洗示意圖。



圖三十六 在線及離線清洗示意圖 CEB: chemically enhanced backwash; CIP: cleaning-in-place; CIA: cleaning in air(in the drained membrane tank). Part of the figure is adapted from Cornel and Krause [51].

表六 不同 MBR 薄膜清洗方法的功能

Cleaning methods	Membrane & fouling types											
	Membrane types			Fouling types								
	HF	FS	MT	Attachment strength				Bio-chemical properties		Locations		
				Reversible	Irreversible	Residual	Irrecoverable	Biosolids & organic (cake)	Organic (gel)	Inorganic	External	Internal
								Cake	Gel			
In-situ												
Physical cleaning												
Backwash	+++	+	+	+++			+++	+	+	+++	+	+
Relaxation/vibration/ ultrasonication, etc.	+++	+++	+++	+++			+++	+	+	+++	+	
Physico-chemical cleaning												
CEB	+++	+	+	+++	+++		+++	+++	+++	+++	+++	+++
Chemical cleaning												
Maintenance cleaning: CIP/CIA	+++	+++	+++	+++	+++		+++	+++	+++	+++	+++	+++
Recovery cleaning	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Biochemical cleaning	+++	+++	+++	+	+		+	+	+	+	+	
Ex-situ												
Physical cleaning												
Sponge cleaning/water flushing	+++	+++	+++	+++			+++	+	+	+++	+	
Chemical cleaning												
Recovery cleaning	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

註：+++ 表示有很好的效果， ++ 表示效果次之，+ 表示僅部分有效，空白表示無效果。

表七 MBR 各種薄膜鬆弛的時間控制.

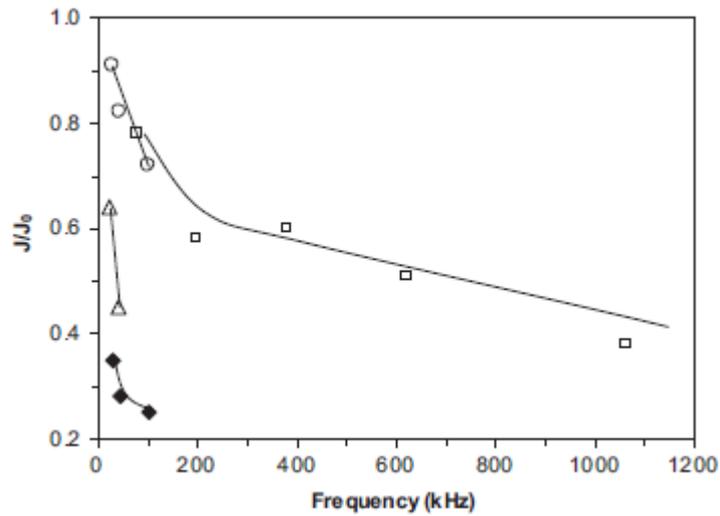
MBR	Membrane	Feed	Filtration (min)	Relaxation (min)	Scale	References
AeMBR	HF	M	7-12	0.67-3	Full-scale	Zsirai et al. [9]
AeMBR	HF	S	3.7-7.3	0.33-0.67	Lab-scale	Wu et al. [88]
AeMBR	HF	S	45	15	Lab-scale	Hong et al. [113]
AeMBR	HF	I	9	1	Full-scale	Zsirai et al. [9]
AeMBR	HF	-	10-15	5	Lab-scale	Albasi et al. [90]
AeMBR	HF	D	8-15	1-8	Pilot-scale	Gui et al. [114]
AeMBR	HF	M	4	1	Pilot-scale	Santasmassas et al. [118]
AeMBR	FS	S	8	4	Lab-scale	Chua et al. [115]
AeMBR	FS	M	10	2	Pilot-scale	Ma et al. [31]; Wang et al. [38]
AeMBR	FS	M	8	2	Pilot-scale	Santasmassas et al. [118]
AeMBR	FS	M	9	1.5	Full-scale	Itokawa et al. [82]
AnMBR	FS	S	8	2	Lab-scale	Huang et al. [119]
AnMBR	FS	I	4	1	Lab-scale	Lin et al. [120]
AnMBR	FS	M	10	0.5	Pilot-scale	Martinez-Sosa et al. [121]
AnMBR	HF	D	4.2	0.83	Pilot-scale/demonstration plant	Robles et al. [72,86]
AnMBR	HF	S	7	0.33	Lab-scale	Tran et al. [71]
AnMBR	HF	D	4	1	Lab-scale	Wen et al. [122]
AnMBR	TM	S	4	1	Lab-scale	Cerón-Vivas et al. [123]

註: AeMBR, aerobic MBR; AnMBR, anaerobic MBR; HF, hollow fiber; FS, flat sheet; TM, tubular membrane; M, municipal; S, synthetic; I, industrial; D, domestic; -, information not available.

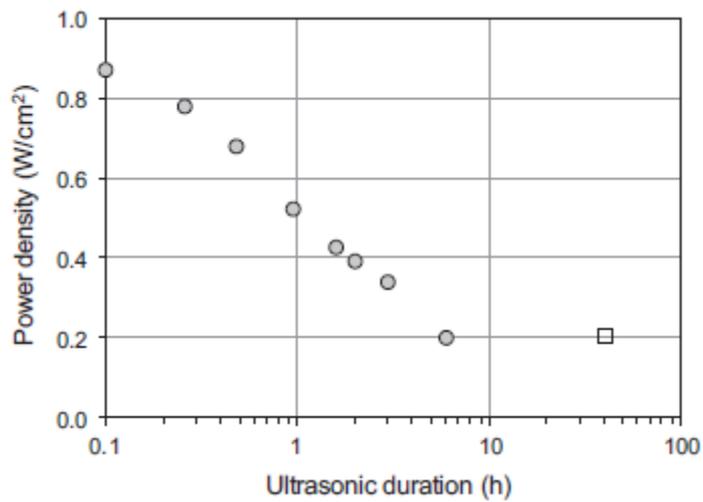
表八 使用顆粒/單體對於薄膜阻塞減緩的效果

MBR	Membrane	Feed	Particle material	Shape	Diameter (mm)	Density (10^3 kg/m^3)	Dosage	Efficiency	References
AeMBR	FS ^a	S	PP	Oval	2.5	1.05	4.0 kg/m ³	177 d operation without any other cleaning at flux 15-20 L/(m ² h)	Siembida et al. [125]
AeMBR	FS ^a	M	PP	Spherical	3.0	1.04	2.6 kg/m ³	Over 100 d of operation without any other cleaning at flux 10-14 L/(m ² h)	Siembida et al. [125]
AeMBR	HF	S	PP carrier	Cylindrical	3.0 length/3.0 diameter	0.978	1-10% v/v	The optimum dosages were 1%, 1.3% and 2.3% for MLSS 5, 8 and 11 g/L	Huang et al. [142]
AeMBR	FS ^a	M	PP, TPU, POM, PET	Lenticular/spherical	3-5	1.02-1.31	-	Particles with density < 1.05 g/cm ³ and 3-5 mm diameter can be well circulated while density 1.05-1.2 g/cm ³ requires high flow velocity	Rosenberger et al. [143]
AeMBR	HF	I	PU	Cubic	10 × 10 × 10	0.03	20% v/v	Critical flux increased by 20% and cake resistance decreased by 86%	Yang et al. [53]
AeMBR	FS ^a	S	Mineral filled PP	Spherical	2.5	1.05	4.0 kg/m ³	The permeability did not decrease and the average net flux increased by 30% compared to the control	Krause et al. [145]
AeMBR	HF	S	Sponge	Cubic	10 × 10 × 10	0.028	10% v/v	Sponge can reduce membrane fouling through mechanical cleaning	Guo et al. [148]
AeMBR	FS	S	GAC	-	0.15-1.2	-	0.5-2 kg/m ³	26.7-58.9% cleaning efficiencies were achieved	Johir et al. [149, 150]
AeMBR	FS	-	GAC	-	0.3-0.6	0.748	1 kg/m ³	32% of TMP was dropped with the addition of GAC at 0.6 m ³ /(m ² h) aeration intensity	Pradhan et al. [151]
AeMBR	FSC	D	PE carrier	-	12 × 10 × 7	0.57	5.7% v/v	Adding the carrier decreased 72.7% of cake resistance	Jin et al. [152]
AnMBR	HF	S	GAC	-	10 × 30 mesh	-	112.5-225 kg/m ³	All GAC dosages can significantly reduce membrane fouling	Kim et al. [146]
AnMBR	FS	S	PAC/GAC	-	≤ 0.15/0.25-1	0.425/0.310	1.7 kg/m ³	Adding PAC is more effective compared to GAC	Hu and Stuckey [153]
AnMBR	FS	S	PAC	-	120 × 200 mesh	-	1-5 kg/m ³	With the increase of PAC dosage, over 30% flux enhancement was observed	Park et al. [154]

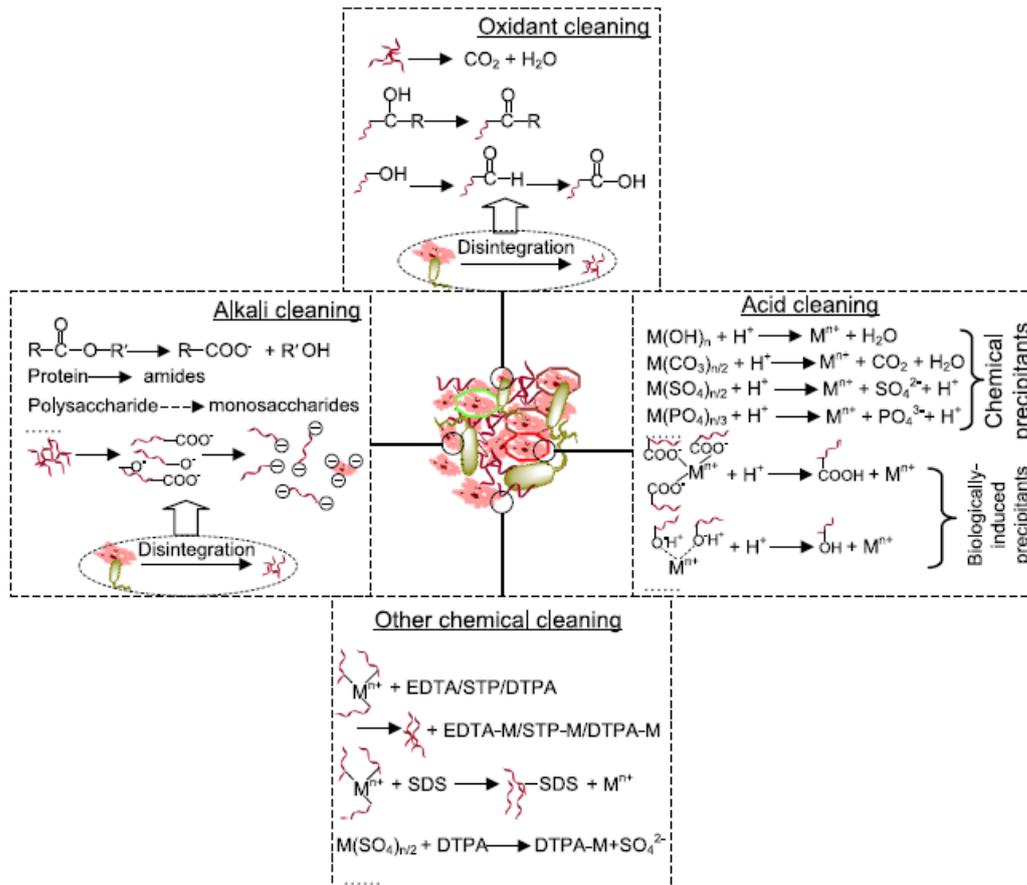
註: AeMBR, 有氣 MBR; AnMBR, 厭氣 MBR; HF, 中空纖維膜; FS, 平板膜; FSC, 平板陶瓷膜; TM, 管束膜; PFM, plate and frame membrane; M, municipal; S, synthetic; I, industrial; D, domestic; -, information not available; PP, polypropylene; TPU, thermos plastic urethane; POM, polyoxymethylene; PET, polyethyleneterephthalate; PU, polyurethane; PE, polyethylene; GAC, granular activated carbon; PAC, powder activated carbon a Backwashable FS membrane.



圖三十七 超音波頻率對於 MBR 清洗效率的關係. 註: ◆Spiral wound PES membrane [204]; △FS-PES membrane[189]; ○FS-PS and cellulose membrane [52]; □Ceramic membrane[193].

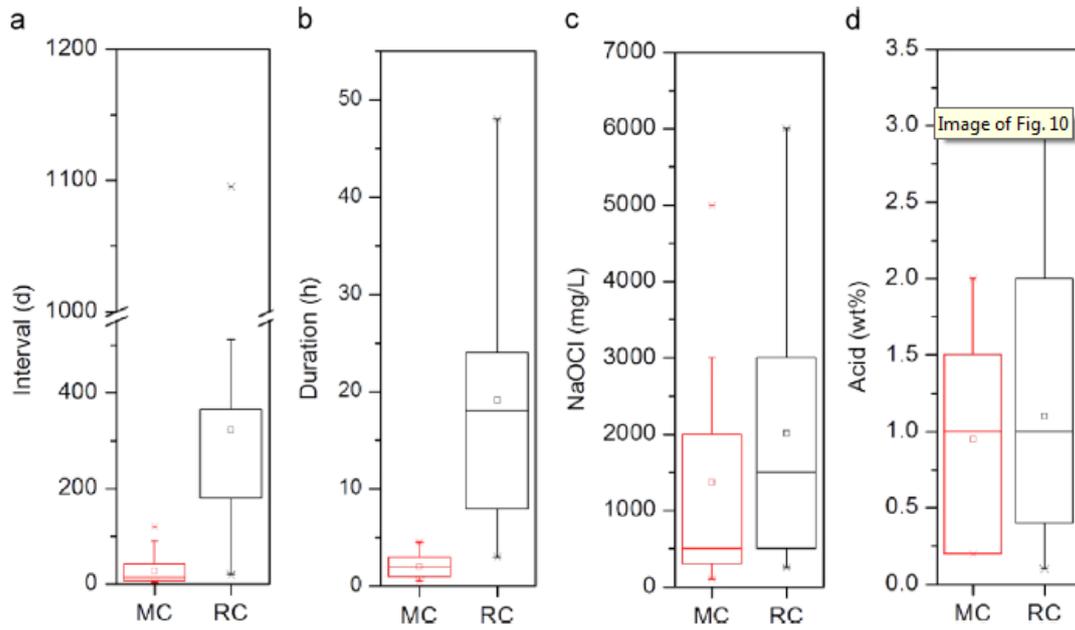


圖三十八 超音波強度對於不同 MBR 的清洗時間上限 (註: HF-PVDF membrane at continuous irradiation; HF-PE membrane at intermittent irradiation and the accumulative time is calculated based on the raw data in the publication).



圖三十九. 薄膜化學清洗的機制(註 DTPA: diethylenetrinitrilopentaacetic acid; EDTA: ethylene diamine tetra acetic acid; SDS: sodium dodecyl sulfate; STP: sodium tripolyphosphate.

Particles (biomass); Colloids; Solutes;



圖四十 維護性清洗(Maintenance Cleaning, MC) 與恢復性清洗(Recovery Cleaning, RC) 的比較(a)cleaning interval, (b)duration, (c)NaClO concentration, and (d) acid concentration. Box chart illustration: the horizontal lines of the larger rectangle denote the 25th and 75th percentile; the two short horizontal lines connected with the rectangle

表九 各 MBR 維護性清洗方式(summarized mainly from Judd [5], Huang and Wen [50] and Itokawa et al. [82]).

MBR	Membrane	Supplier	Feed	Maintenance cleaning protocols
AeMBR	FS	Kubota	M	5000 mg/L NaClO every 2-4 months for 2 h soaking (followed by 300 mg/L acid soaking in some plants)
AeMBR	FS	Kubota	I	Maintenance cleaning performed every 3-4 months and dilute HCl every 2-3 months for struvite removal
AeMBR	FS	Kubota	M	2000-5000 mg/L NaClO and 5000 mg/L citric acid; 4-5 times per year
AnMBR	FS	Kubota	I	Maintenance cleaning performed every 6-8 weeks
AeMBR	FS	LG	M	0.5 wt% NaClO 6 times a month for 3-h soak supplemented with 0.1 wt% NaOH twice a year
AeMBR	HF	-	M	1000-1500 mg/L NaClO every 3-7 d and 3000 mg/L NaClO every month each for 0.5-2 h (supplemented with a quarterly 1-1.5 wt% citric acid cleaning in some plants)
AeMBR	HF	GE Zenon	M	A weekly 500 mg/L hypochlorite and 0.2 wt% citric acid each for 0.75-1 h
AeMBR	HF	GE Zenon	M	200 mg/L hypochlorite every 10 d supplemented by 2000 mg/L citric acid every 20 d
AeMBR	HF	GE Zenon	M	100-200 mg/L NaClO every 3-7 d for 1 h
AeMBR	HF	GE Zenon	M	200-800 mg/L NaClO with 2500-3200 mg/L citric acid (or pH=2 citric/(citric+HCl) or 3000 mg/L citric+HNO ₃); once a week or two weeks
AeMBR	HF	Asahi Kasei	R	A weekly 500 mg/L NaClO, a monthly 3000 mg/L NaClO and a quarterly 1.5 wt% citric acid cleaning (each for 2-3 h)
AeMBR	HF	Asahi Kasei	M	3000 mg/L NaClO for 1.5 h
AeMBR	HF	Asahi Kasei	I	1000 mg/L NaClO for 1.5 h once every two weeks
AeMBR	HF	Beijing Origin Water	M	A weekly 500 mg/L NaClO for 2 h
AeMBR	HF	Korea Membrane Separation	M	2000 mg/L NaClO for 2 h every 2 weeks
AeMBR	HF	Koch Membrane Systems	M	2500 mg/L H ₂ O ₂ and 2000 mg/L citric acid/phosphoric acid every 2 weeks
AeMBR	HF	Koch Membrane Systems	M	A weekly 1000 mg/L NaClO for 4.5 h supplemented with citric acid cleaning at pH=3
AeMBR	HF	Memstar	I	200-500 mg/L NaClO for 1.5-3 h every 10-30 d
AeMBR	HF	Mitsubishi	M	A weekly 500-3000 mg/L NaClO (2 h) supplemented by a quarterly cleaning with 1 wt% citric acid (2 h)
AeMBR	HF	Siemens	M	A weekly maintenance cleaning protocol
AeMBR	HF	Sumitomo	I	2 wt% NaOH for 2 h and 3000 mg/L NaClO for 2 h monthly
AeMBR	HF	Tianjin Motimo	I	300 mg/L NaClO for 0.5-1 h twice a month
Ex-MBR	MT	Norit	M	300 mg/L NaClO for 4 h every 6 weeks
Ex-MBR	MT	-	I	1 wt% caustic soda every 6-8 weeks combined with a further 2 h flushing with 0.2 wt% hypochlorite
Ex-MBR	MT	-	D	A monthly 300 mg/L NaClO for 1 h soak supplemented with 8 h soaking in 2 wt% citric acid every 4 month

註: AeMBR, aerobic MBR; AnMBR, anaerobic MBR; Ex-MBR, external MBR; HF, hollow fiber; FS, Flat sheet; MT, multi-tube membrane/tubular membrane; D, domestic; M, municipal; I, industrial; R, river water purification; -, information not available.

表十 各 MBR 恢復性清洗方式(summarized mainly from Judd [5], Huang and Wen [50], and Itokawa et al. [82]).

MBR	Membrane	Supplier	Feed	Recovery cleaning protocols
AeMBR	FS-VRM	Huber	M	250 mg/L hypochlorite cleaning is performed once in 3 years of operation for 6 h
AeMBR	FS-VRM	Huber	M	500 mg/L hypochlorite and 500 mg/L citric acid for 24 h once a year
AeMBR	FS	Kubota	I	2-3 times every operating year
AeMBR	FS	Sinap	L	HCl cleaning every 20-60 d for removing phosphate fouling
AeMBR	FS	A3	M	COP once a year
AeMBR	FS	Toray	M	2000-6000 mg/L hypochlorite followed by 1-3 wt% citric acid for at least 3 h each every 3 months
AeMBR	FS	Toray	M	6000 mg/L NaClO on a yearly cycle for 4 h soaking
AeMBR	HF	-	M	4000 mg/L NaClO and 1.5 wt% citric acid cleaning annually (COP)
AeMBR	HF	GE Zenon	M	500-1000 mg/L NaClO and 1000-2000 mg/L citric acid every 0.75-1 year
AeMBR	HF	GE Zenon	M	800-2000 mg/L NaClO and/or pH=2 citric acid; pH=2 citric + HCl with 1000 mg/L NaClO; 5000 mg/L H ₂ O ₂ with 5000 mg/L citric + HNO ₃ ; 1-2 times per year
AeMBR	HF	GE Zenon	I	0.2 wt% citric acid cleaning 5 times in 7 years of operation
AeMBR	HF	Asahi Kasei	R	3000 mg/L NaClO and 2 wt% citric acid for 24 h each year
AeMBR	HF	Asahi Kasei	I	3000 mg/L NaClO and 1 wt% oxalic acid every 2 years
AeMBR	HF	Korea Membrane Separation	M	4000 mg/L NaClO twice a year
AeMBR	HF	Koch Membrane Systems	M	10 g/L H ₂ O ₂ and 4 g/L citric acid twice a year
AeMBR	HF	Koch Membrane Systems	M	2000 mg/L NaClO supplemented with citric acid cleaning at pH=3 for 30 h
AeMBR	HF	Memstar	I	300-500 mg/L NaClO and then 0.5 wt% citric acid each for 4 h for 1-2 times a year
AeMBR	HF	Memstar	I	800-1000 mg/L NaClO for 16-24 h 1-2 times a year
AeMBR	HF	Mitsubishi	M	3000 mg/L NaClO (24 h) supplemented by 2 wt% citric acid (4 h) once a year
AeMBR	HF	Mitsubishi	M	3000 mg/L NaClO (3 h) biannually
AeMBR	HF	Siemens	M	Recovery cleaning every 3 months
AeMBR	HF	Sumitomo	I	2 wt% H ₂ SO ₄ for 1 d and 2.4 wt% NaOH for 2 d
AeMBR	HF	Tianjin Motimo	I	1500-2000 mg/L NaClO soaking for 6-8 h and 5 g/L HCl for 10 h 1-2 times a year
Ex-MBR	MT	Norit	M	overnight soaking in 1 wt% citric acid every 18 weeks

註: AeMBR, aerobic MBR; Ex-MBR, external MBR; HF, hollow fiber; FS, Flat sheet; MT, multi-tube membrane/tubular membrane; VRM-vacuum rotation membrane; M, municipal; I, industrial; R, river water purification; L, landfill leachate - , information not available.

表十一 MBR 最佳酵素清洗.

Membrane	Feed water	Cleaning reagent	Dosage	Duration (min)	pH	Temperature (°C)	Flux recovery (%)	Resistance reduction (%)	References
PSF (30 kDa)	- BSA - Whey protein	Terg-A-Zyme (mixture of detergents and enzymes)	-0.4 wt%	-60	-7	-40	-89.1	-95.4	Muñoz-Aguado et al. [58]
			-0.75 wt%	-60	-7	-40	-91.0	-98.7	
PSF	Abattoir effluent	- Lipase A+Triton X100/ + ProteaseA - Alkazyme + Zymex (1:1)	-1 mg/ mL+0.1%/ +1 mg/mL	-60/ +60	-7.5	-37	- > 100 ^a	/ ^b	Maartens et al. [57]
			-3%	-60	-7.5	-37	- > 100		
IM (400 kDa)	Whey protein	- Maxatase [®] XL (Endopeptidase) - P3Ultrasil [®] 62 (proteases + anionic tensioactive agents)	-(30-35) × 10 ⁻⁹ u/m ²	-20	-9.5-10.0	-50	/	- ~ 100	Argüello et al. [270,273]
			-(30-35) × 10 ⁻⁹ u/m	-20	-9.5-10.0	-50	/	- ~ 100	
PVDF (0.1 μm)	Sludge supernatant	- Ultrasil 67 - Ultrasil 69 new+ Filzym p	-0.5 % (w/v)	120	/	20	-70-90	/	Grélot et al. [230]
			-1 % (w/v)+ 2% (w/w)				-70-100		
PES (30 kDa)	- BSA or BSA+beta-lactoglobulin	Proteinase M	0.1 wt%	60	9	25 ± 1	/	-91~95	Petrus et al. [10]
PVDF (0.22 μm)	BSA+sodium alginate	Amylase	0.05 %	10	6.5	50	/	66.2	Puspitasari et al. [279]
PSF (100 kPa)	Humic acid	Amylase + Triton X100	0.1% (v/v)+ 0.1% (v/v)	120	9-11	/	94	~90	Yu et al. [271]
PES	Dairy wastewater	- Reflux [®] E2001 (protease+lipase) - Reflux [®] E1000 (protease) - QuatroZyme [®]	-0.2% (v/v)	-45	-8.5-9.5	48	/	QuatroZyme [®] performed better.	Tang et al. [280]
			-0.2% (v/v)	-45	-9.0-10.0				
			-0.3% (v/v)	-30	-7.0-8.0				

註: PSF: Polysulfone; IM, inorganic membrane; PVDF, polyvinylidene fluoride; PES, polyethersulfone; BSA, Bovine serum albumin.

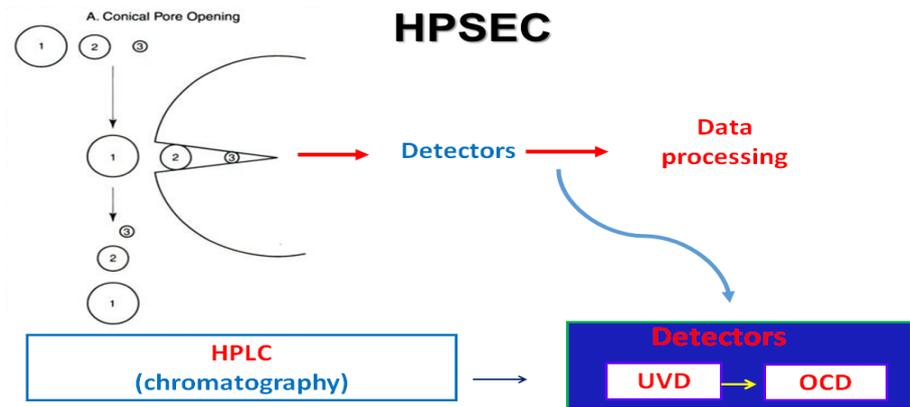
表十二 各種 MBR 清洗方法整體評估.

Cleaning methods	Overall performance		Consequences					Quantity of chemical waste stream generated
	Foulant removal	Overall permeability recovery	Membrane damage	Pollutant removal	Microbial activity	Downtime of filtration	Production of cleaning-related byproducts (for NaOCl cleaning)	
Air scouring/relaxation	+	+				- ^a		
Backwash	+	+	-					
Mechanical cleaning	+	+	--	-	-			
Ultrasonication	+	+	---	--	--			
CEB	++	++	--	--	--	-	-	
CIP	+++	+++	---	---	---	--	---	
CIA	+++	+++	---			-- ^b		---
Recovery cleaning/COP	+++	+++	---			---		---
Biological/biochemical cleaning	+	+	-	-	-			

註：+++ 表示有很好的效果， ++ 表示有好效果，+ 表示效果有限，空白表示無效果。反之，--- 表示明顯負效果或清洗過程產生大量廢液， -- 表示負效果稍明顯， - 表示負效果不明顯，空白表示無負效果。

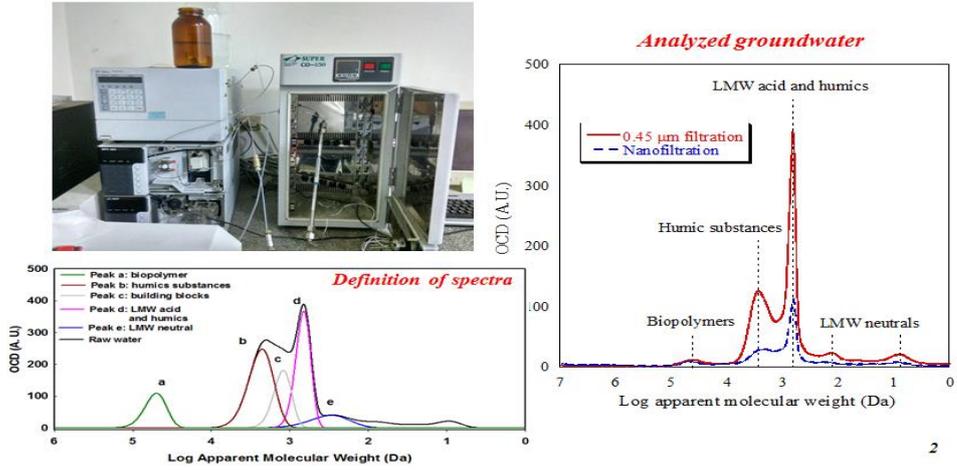
七、實驗結果與討論

根據進修研習的心得，回國後到大林煉油廠採樣進行實驗分析。第一次採曝氣槽 MLSS、MBR 出水及 RO 出水。第二次採曝氣槽 MLSS，並進行添加 PACl 實驗，MLSS 濃度約 3800mg/L，四個燒杯各置 1000ml 的 MLSS，分別添加 0、0.5、1、2、3ml 的 10% PACl 及 0、0.5、1、2、3ml 的 0.1% 陰離子高分子。實驗結果委由成功大學分析，除分析溶解性有機碳(DOC)、UV₂₅₄、比 UV 吸光值(SUVA)等與有機物有關之參數外，也利用高效能粒徑排除層析儀(high performance size exclusion chromatography, HPSEC)串聯 UV-VIS、螢光及 DOC 三種偵測器，及螢光激發/發散陣列光譜儀(excitation/emission matrix spectrofluorometer, EEMs)，將原水中 NOM 依其分子量大小及特性分成不同之族群。HPSEC 及 FEEM 介紹如下。

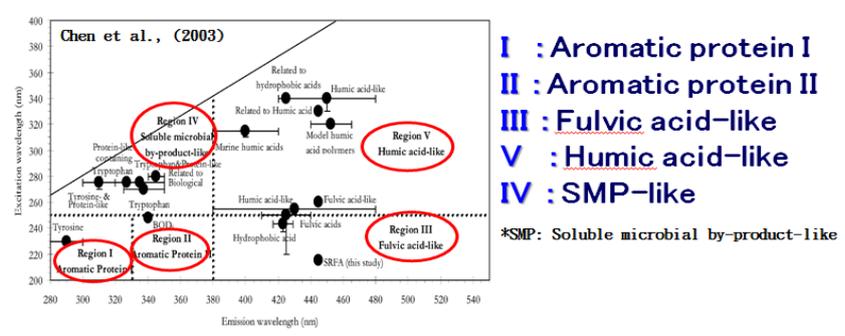


OCD : 針對有機碳訊號分析。
 UVD₂₅₄ : 對含有共軛雙鍵分子, 如苯環之物質有反應, 因此UV₂₅₄可以作為水中疏水性物質的指標。

有機質分子量 / 分類 High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC)



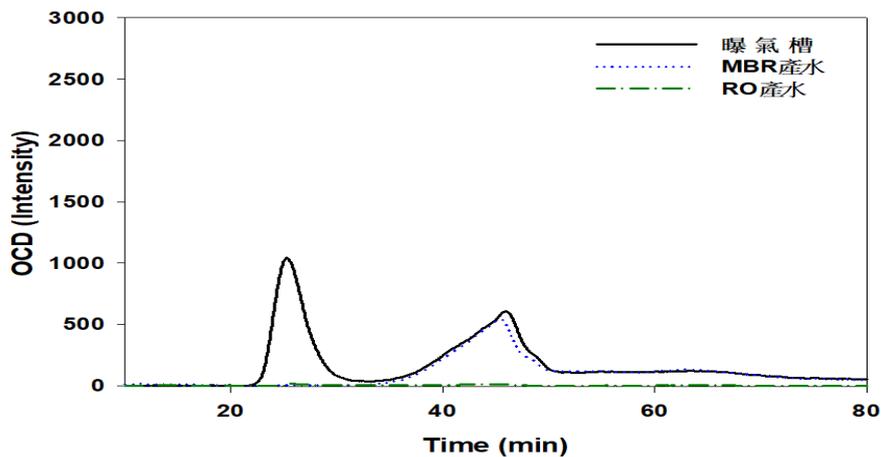
螢光光譜(FEEM)分析有機物特性



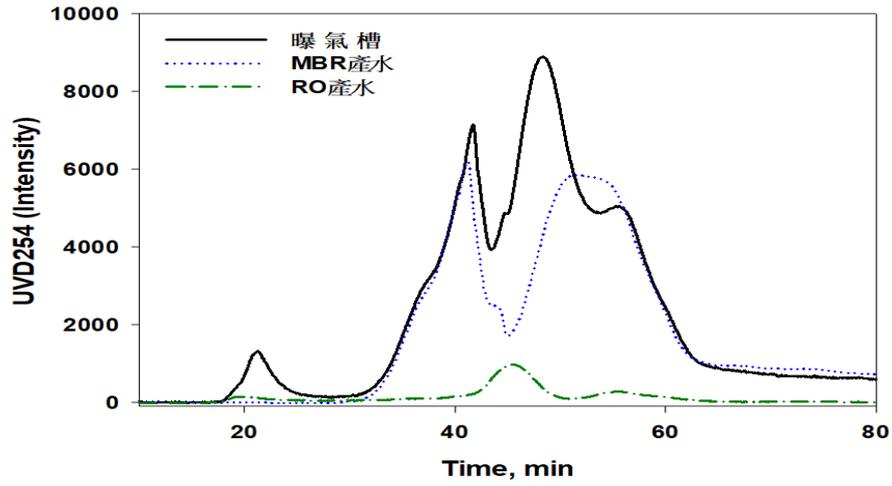
- **高靈敏度**: 靈敏度較UV吸光分析法高 100~10,000倍
- **分析快速**: 分析全譜僅需15分鐘
- **前處理簡易**: 將顆粒性物質過濾
- **應用廣泛**: 河水中有機質的來源、環境中有機質的來源、NF膜造成阻塞的主要物種...等

第一次實驗分析結果如圖四十、四十二、四十三、四十四、及四十-四十五，顯示 MBR 可以有效將大分子量之有機物去除，經由 RO 後有機物幾乎可被完全去除，總有機碳已降至 0.13 mg/L(表十三)。有機物螢光特性顯示，經由 MBR 產水之強度除 HA(腐質酸)外均有下降。亦即這些減少的生物高分子、腐質酸..等物質，是被截留在 MBR 及 RO 膜之內，因此隨著操作時間延長，MBR 及 RO 膜將逐漸被阻塞。第二次實驗目的，即是評估在高 MLSS 濃度下以 PACl 先移除 biopolymer 的效果，分析結果如圖四十六、圖四十七，顯示：此次測試以不同加藥量下進行大分子有機物去除，結果顯示添加 PACl 劑量至 1ppm 以上對其有去除效果，但對其它有機物並無明顯差異。這是第一次 PACl 混凝實驗，將再規劃後續實驗，以取得更周詳的數據。對於在高 MLSS 濃度下的混凝浮除，可評估採用加強式 DAF(Enhanced Dissolved Air Flotation)，以取代 MBR，再使用纖維過濾+活性炭吸附，徹底去除造成薄膜阻塞的 Biopolymer，以保護後續的 UF+RO。

(一)第一次實驗分子量分佈特性分析

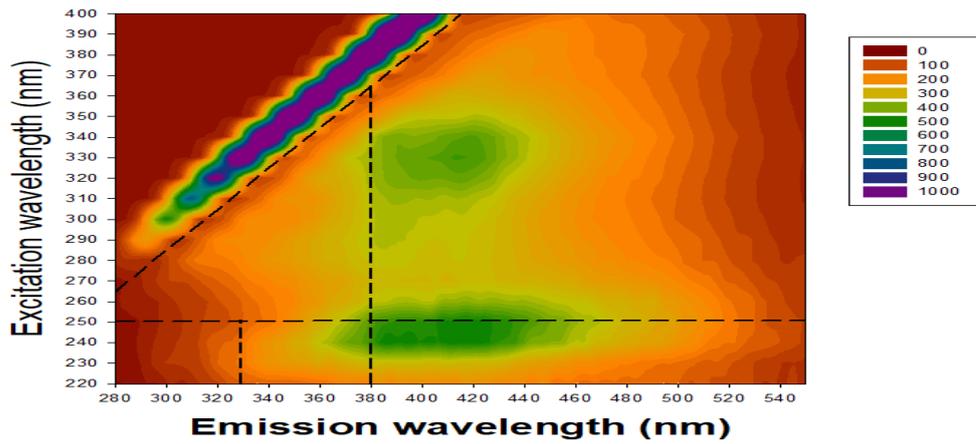


圖四十一 有機碳偵測器分析曝氣槽、MBR 產水及 RO 產水

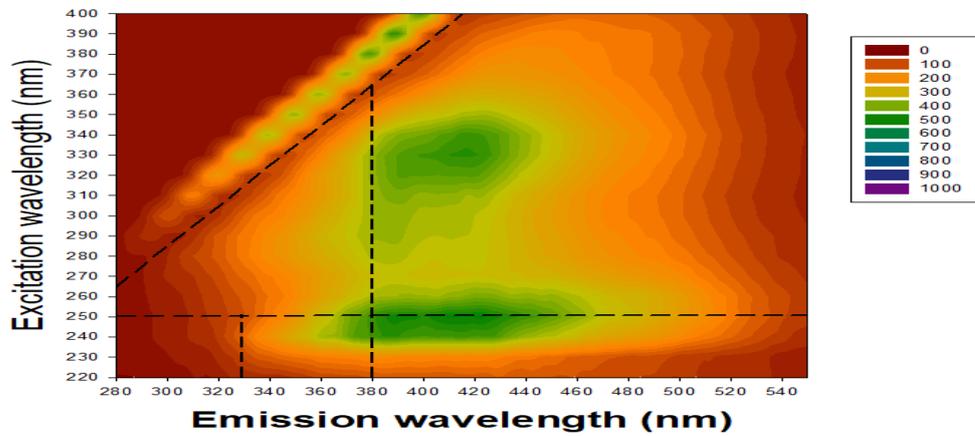


圖四十二 UV254 偵測器分析曝氣槽、MBR 產水及 RO 產水

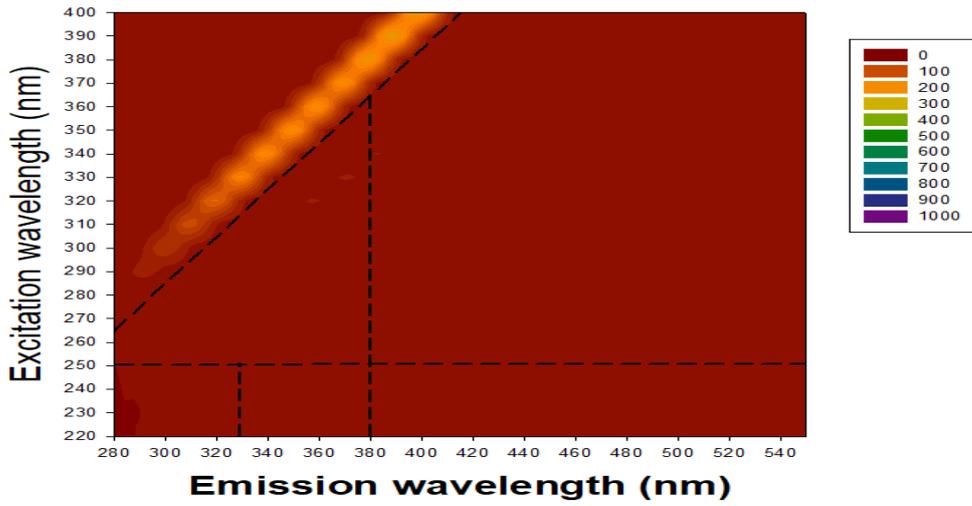
(二) 第一次實驗螢光光譜特性分析



圖四十三 曝氣槽水樣螢光光譜



圖四十四 MBR 產水水樣螢光光譜

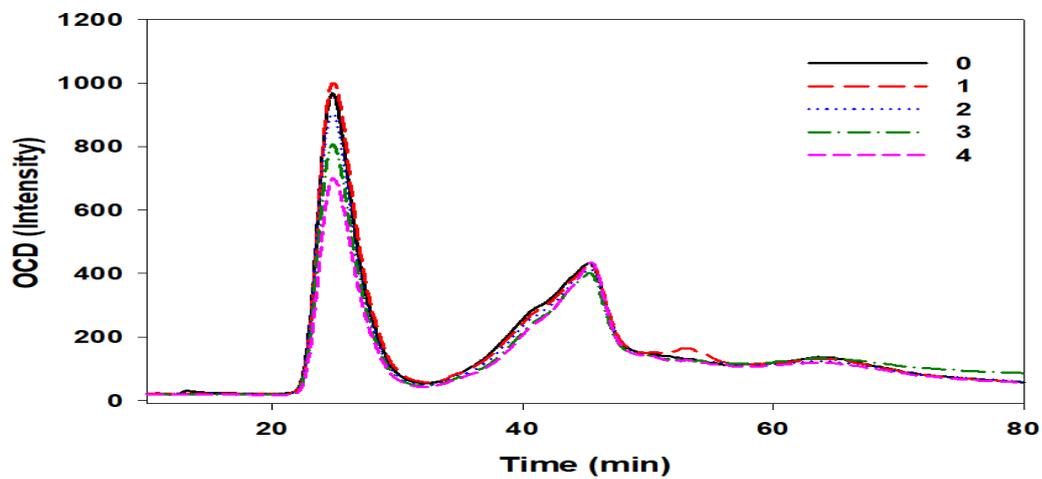


圖四十五 RO 產水水樣螢光光譜

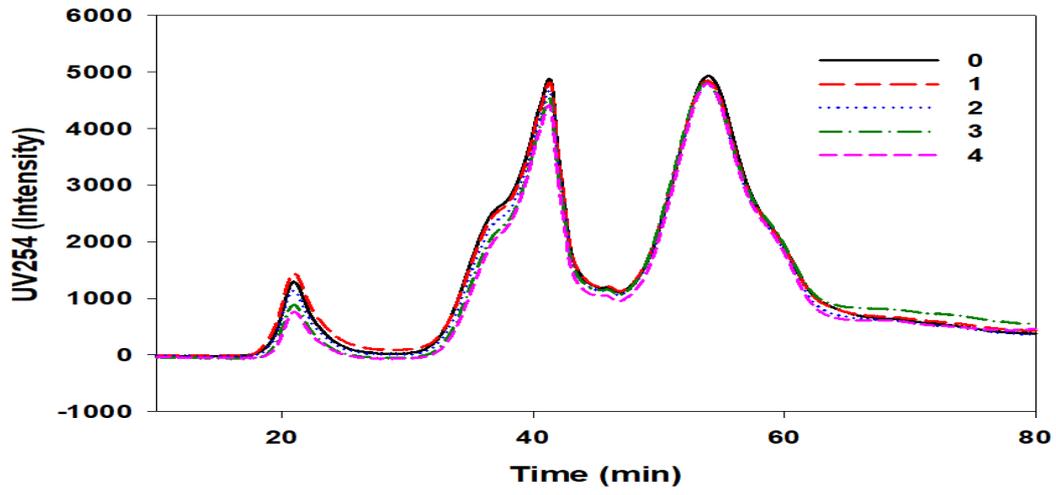
表十三 螢光有機物特性各區計算

	AFI					NPDOC (mg/L)
	API 多環芳香 蛋白	APII 多環芳香 蛋白	FA 黃酸	SMP 溶解性微 生物代謝	HA 腐質酸	
曝氣槽	51.876	201.285	219.516	198.482	202.991	10.90
MBR 產水	25.994	155.863	171.328	186.775	209.464	6.18
RO 產水	3.070	10.001	8.384	9.277	3.656	0.13

(三)第二次實驗分子量分佈特性分析



圖四十六 有機碳偵測器分析添加不同混凝劑量的結果



圖四十七 UV254 偵測器分析添加不同混凝劑量的結果

肆、心得與建議

本次進修對於 MBR 的 1.薄膜阻塞原因、種類與因素 2.薄膜阻塞減緩方法 3. 薄膜維護清洗的方法等，有更深入地了解，可立即應用在已使用 MBR+RO 處理程序的林園石化廠及大林煉油廠廢水回收工程上，使其發揮更好的效率。對於桃園煉油廠正在規劃要興建新廢水回收設施，可以更周詳的評估，在使用薄膜之前 (MBR、UF 及 RO)，先移除造成薄膜阻塞的 Biopolymer，以得到最佳的產水效率。加強式 DAF(Enhanced Dissolved Air Flotation)可以為選項之一，它可以像 MBR 一樣，使生物處理單元維持高濃度 MLSS 的操作、不怕污泥膨化、及取代終沉池。最重要的，實驗顯示它可以降低 Biopolymer。之後再使用纖維過濾+活性炭吸附，進一步徹底去除 Biopolymer，以保護後續的 UF+RO。以上這些評估印證的工作將盡快陸續展開。

伍、參考文獻

- S. Judd, *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for water and Wastewater Treatment*, second edition, 2011.
- F. Meng, S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, F. Yang, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material, *Water Res.* 43(2009)1489 – 1512.
- M. Kraume, D. Wedi, J. Schaller, V. Iversen, A. Drews, Fouling in MBR: what use are lab investigations for full scale operation? *Desalination* 236 (2009) 94 – 103.
- X. Huang, X.H. Wen, *Principles and Applications of MBR for Water Treatment*, Science Press, Beijing, China, 2012.
- P. Cornel, S. Krause, Membrane bioreactors in industrial wastewater treatment — European experiences, examples and trends, *Water Sci. Technol.* 53 (2006) 37 – 44.
- A.A. Moreau, Filterability assessment of membrane bioreactors at European scale, Gilderprint Drukkerijen- Enschede, Delft, (2010).
- H. Itokawa, C. Thiemi, J. Pinnekamp, Design and operating experiences of municipal MBRs in Europe, *Water Sci. Technol.* 58(2008)2319 – 2327.
- Zhiwei Wang, Jinxing Ma, Chuyang Y. Tang, Katsuki Kimura, Qiaoying Wang, Xiaomeng Han, Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review *Journal of Membrane Science* 468 (2014)276 – 307.
- Drews, A. 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors: Characterization, contradictions, cause and cures. *J. Membrane Sci.* 363:1-28.
- Drews, A., Vocks, M., Bracklow, U., Iversen, V, Kraume, M. 2008. Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination* 231:141-149.
- Hwang, B.-K., Son, H.-S., Ahn, C.-H., Lee, C.-H., Song, J.-Y., Ra, Y.-H. 2010b. Decomposition of excess sludge in a membrane bioreactor using a turbulent jet flow ozone contactor. *J. Ind. Eng. Chem.* 16:602-608.
- Imasaka, T., So, H., Matsushita, K., Furukawa, T., Kanekuni, N. 1993. Application of gas-liquid two-phase crossflow filtration to pilot scale membrane fermentation. *Drying Technol.* 11(4):769-785.
- Kang, I.-J., Lee, C.-H., Kim, K.-J. 2003. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water Res.* 37:1192-1197.
- Kim, J., Lee, C.-H., Chang, I.-S. 2001. Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor. *Water Res.* 35(9):2137-2144.
- Lee, J.C., Kim, J.S., Kang, I. J., Cho, M.H., Park, P.K., Lee, C.H. 2001b. Potential and limitations of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.* 43(11):59-66.
- Liu, L., Liu, J., Gao, B., Yang, F., Chellam, S. 2012a. Fouling reduction in a

membrane bioreactor using an intermittent electric field and cathodic membrane modified by vapor phase polymerized pyrrole. / *Membrane Sci.* 394-395:202-208.

Reid, E., Liu, X., Judd, S.J. 2006. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. *J. Membrane Sci.* 283:164-171.

Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T., Laabs, C. 2005. The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes -Six case studies of different European research groups. *J. Membrane Sci.* 263(1-2):113-126.

Syed, W, Zhou, H., Sheng, C, Mahendrakar, V., Adnan, A., Theodoulou, M. 2009. Effects of hydraulic and organic loading shocks on sludge characteristics and its effects on membrane bioreactor performance. *Proceedings of WEFTEC*, October 17-21. Orlando, FL.

Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W., Jenkins, D. 2006. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Res.* 40:2675-2683.

van den Brink, P., Satpradit, O.A., van Bentem, A., Zwijnenburg, A., Temmink, H., van Loosdrecht, M. 2011. Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane bioreactors. *Water Res.* 45(15):4491-500.

Wu, B., Kitade, T., Chong, T.H., Lee, J.Y., Uemura, T., Fane, A.G. 2013. Flux-dependent fouling phenomena in membrane bioreactors under different food to microorganisms F/M ratio. *Sep. Sci. Technol.* 48(6): 840-848.

Yeon, K.-M., Cheong, W.-S., Oh, H.-S. et al. 2009a. Quorum sensing: A new biofouling control paradigm in a membrane bioreactor for advanced wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 43(2):380-385.

Yoon, S.-H., Collins, J.H., Musale, D., Sundararajan, S., Tsai, S.-P. 2005. Effects of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process. *Water Sci. Technol.* 51(6):151-157.

Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G. 2006. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *J. Membrane Sci.* 284:54-66.

鄭如涵, 賴俊熹, 葉宣顯 “原水中 NOM 之組成與混凝去除效率間之關係”
國立成功大學環境工程系

陸、附錄

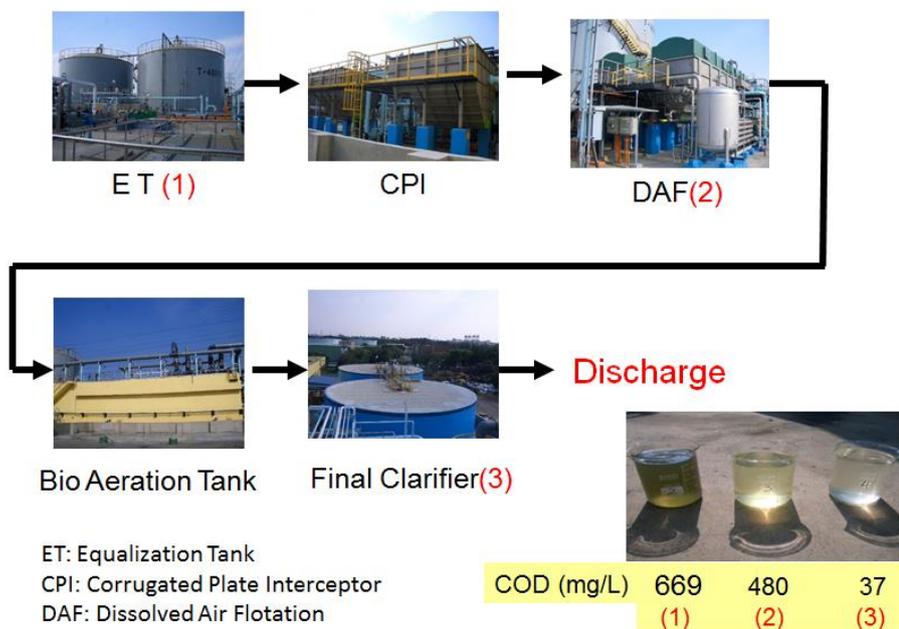
Membrane Bioreactor (MBR) and Fouling Control Strategy 簡報檔 如下



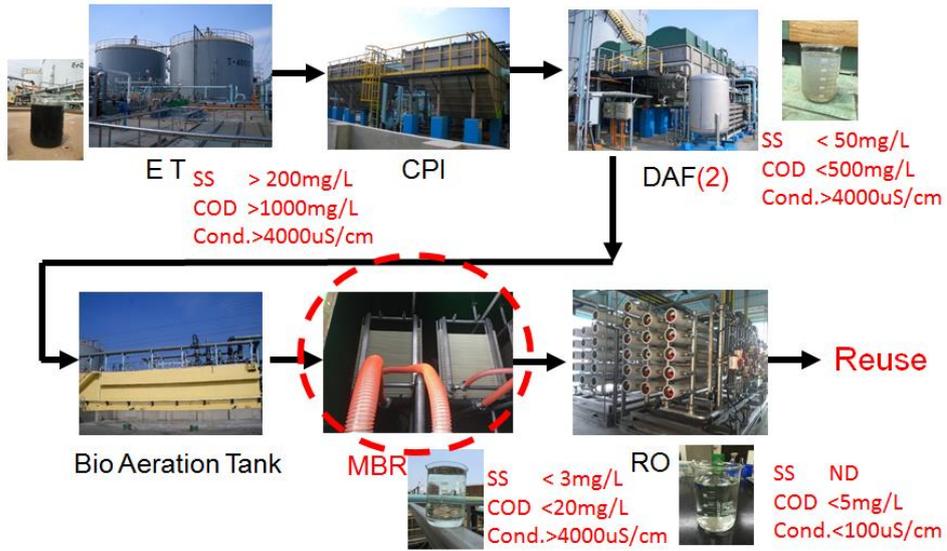
Membrane Bioreactor (MBR) and Fouling Control Strategy

Shih-Yuen Chang

Dept. of Environ. Resource
Refining & Manufacturing Res. Inst.
Chinese Petrol. Corp. Taiwan



Conventional Wastewater Treatment Process



High-Quality Wastewater Treatment Process

MBR (Membrane Bioreactor)

Membrane + (Biomass)



CPC Linyuan Petrochemical Factory Wastewater Reclamation (6000CMD)



Wastewater Reclamation Plant



MBR



RO



RO Permeate

CPC Dalin Refinery Wastewater Reclamation Plant (8000CMD)



Bioreactor



Vacuum Pump Pipe Line



MBR



Safety Filter



RO

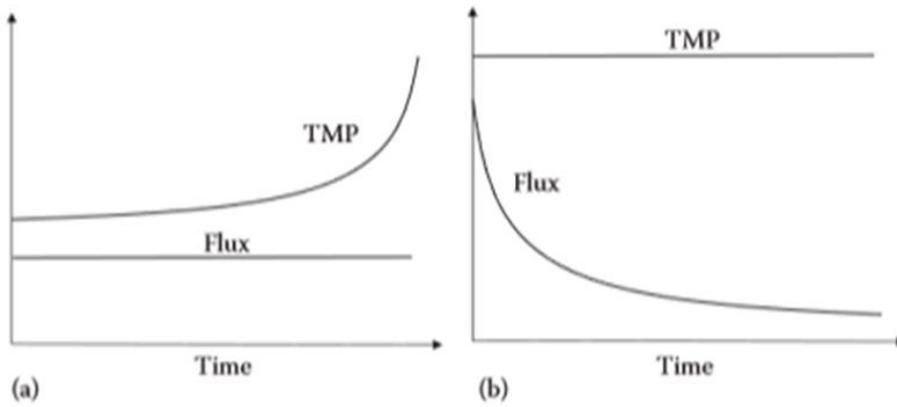


MBR/RO Permeate Tank

MBR Fouling



$$\text{TMP (Transmembrane pressure)} = \frac{\Delta P}{\text{Flux}}$$

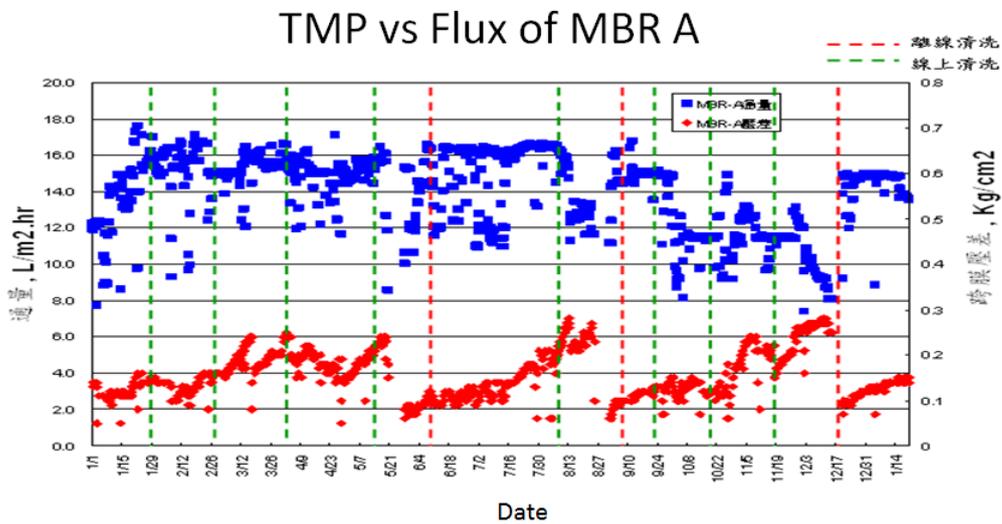
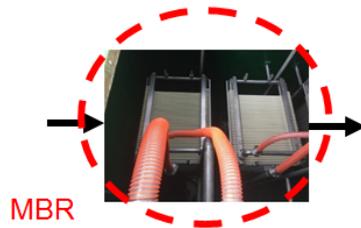


Membrane Cleaning

Physical cleaning : air scouring, backwash

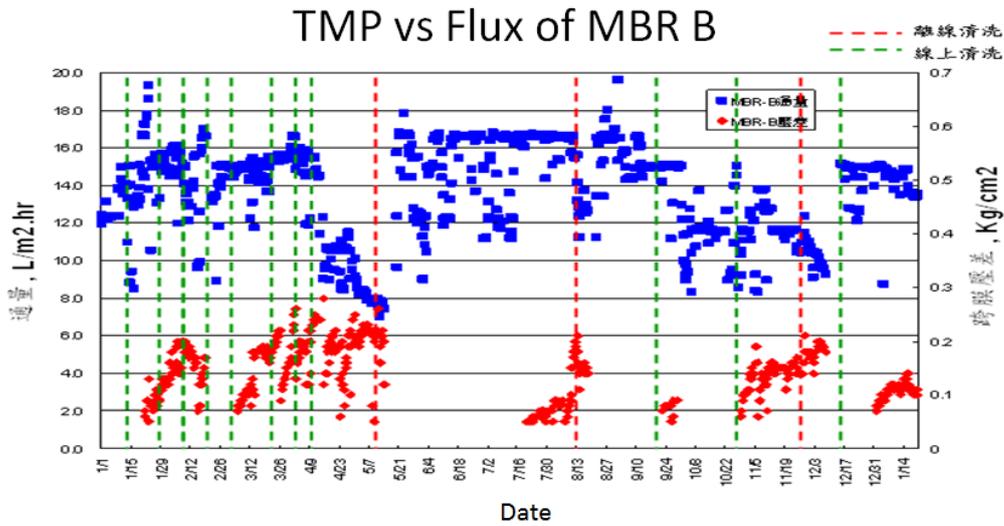
Biological cleaning: biocides

Chemical cleaning: acids, bases



TMP unit: Kg/cm²

Flux unit: Lmh



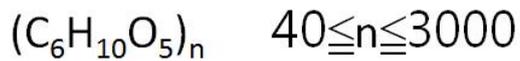
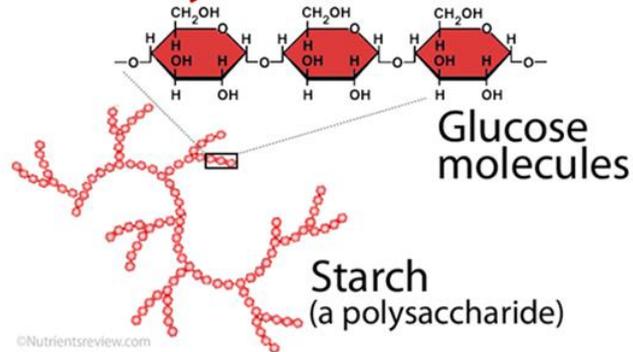
TMP unit: Kg/cm²

Flux unit: Lmh

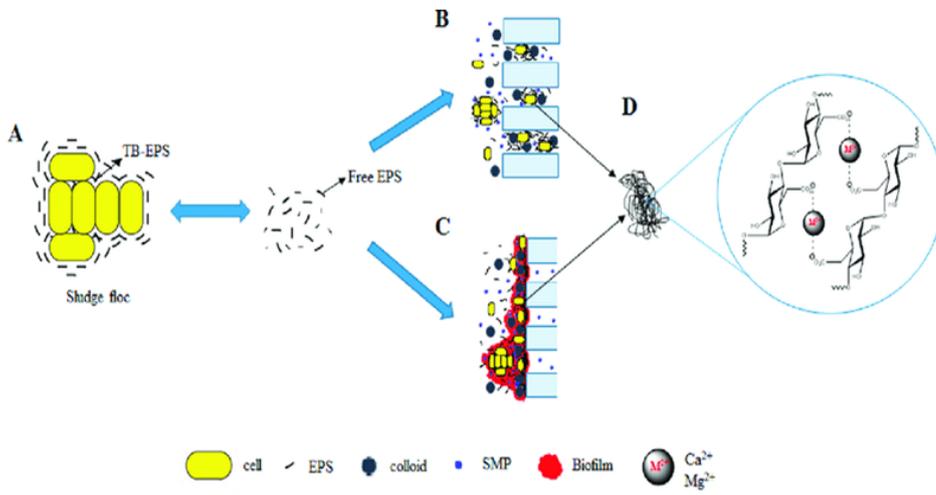
Main Material Causing Membrane Fouling

1. Large-size nature
2. Gelling properties
3. Divalent or Multi-valent Cations
4. Substrate for bacteria

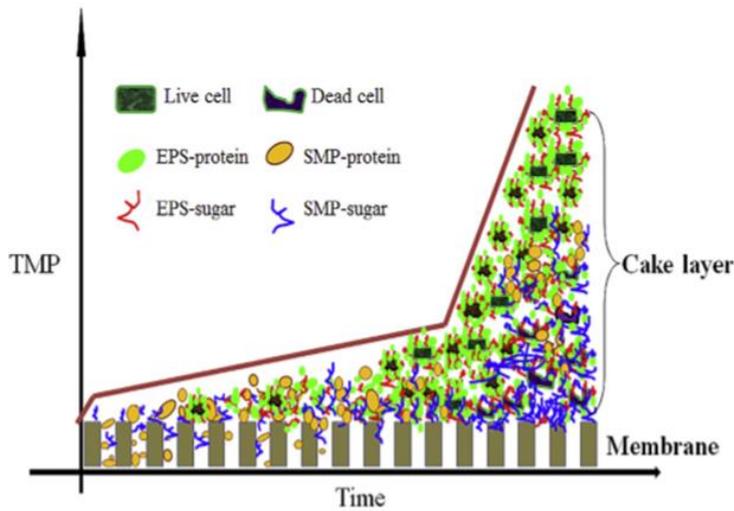
Polysaccharides



EPS (Extracellular Polymeric Substances)
SMP (Soluble Microbial Product)



Schematic illustration of some membrane fouling mechanisms.



Changes in the spatial and temporal distributions of biopolymer compounds and live/dead cells in the membrane cake layer over the TMP development process.

Membrane Fouling Control Strategy

(articles review)

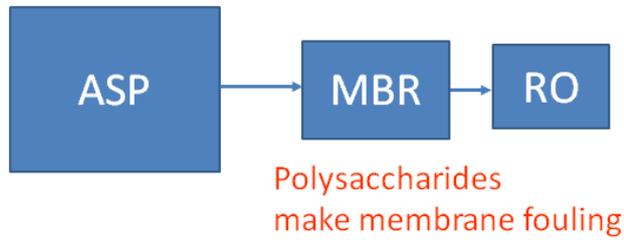
1. MLSS Conc. 6000-15000mg/L
 2. F/M < 0.1gCOD/gMLSS.D
 3. SRT > 20D
 4. DO = 3-5mg/L
 5. Nutrient BOD : TKN : TP=100 : 5 : 1
 6. Salinity
 7. Pretreatment (remove Oil, Grease, Fat, Scaling factors)
 8. Alcohol-base Antifoam
 9. Inorganic Coagulants
 10. Adsorbents
 11. Water-Soluble Polymers
 12. Ozone Sparging
- } Operation Parameter
- } Chemical

Membrane Fouling Control Strategy

(articles review)

1. Biocarrier (Biofilm-MBR)
 2. Quorum Quenching
 3. Bionet
 4. Electrical Field
 5. Ultrasonication
 6. Air Scouring
 7. Shear Stress
- } Bio
- } Physical

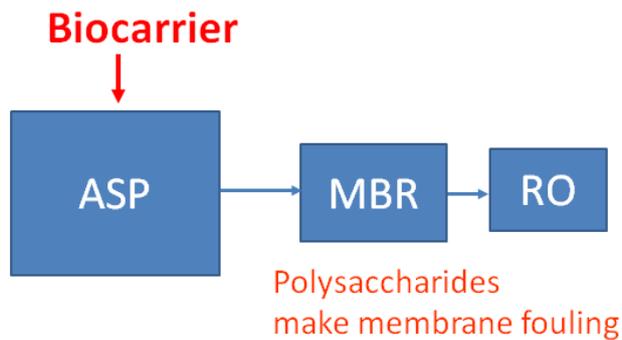
ASP: Activated Sludge Process
MBR: Membrane Bioreactor
RO: Reverse Osmosis



Remove
Polysaccharides **before**
it contact with membrane

GE Technology

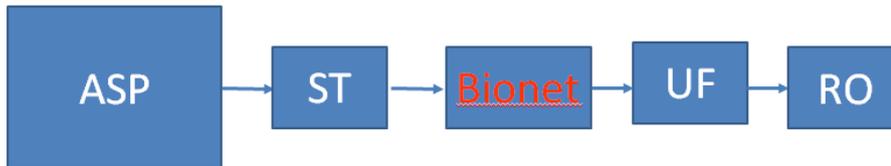
ASP: Activated Sludge Process
MBR: Membrane Bioreactor
RO: Reverse Osmosis



Remove
Polysaccharides **before**
it contact with membrane

ASP: Activated Sludge Process
 ST: Sedimentation Tank
 MBR: Membrane Bioreactor
 RO: Reverse Osmosis
 FF: Fiber Filter
 UF: Ultrafiltration

ITRI (Taiwan) Technology

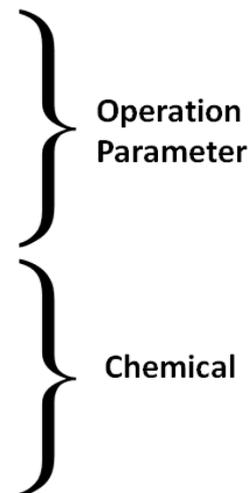


Remove
 Polysaccharides **before**
 it contact with membrane

Membrane Fouling Control Strategy

(articles review)

1. MLSS Conc. 6000-15000mg/L
2. F/M < 0.1gCOD/gMLSS.D
3. SRT > 20D
4. DO = 3-5mg/L
5. Nutrient BOD : TKN : TP=100 : 5 : 1
6. Salinity
7. Pretreatment (remove Oil, Grease, Fat, Scaling factors)
8. Alcohol-base Antifoam
9. **Inorganic Coagulants**
10. Adsorbents
11. Water-Soluble Polymers
12. Ozone Sparging

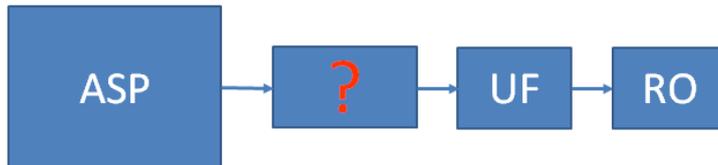


ASP: Activated Sludge Process
MBR: Membrane Bioreactor
RO: Reverse Osmosis
FF: Fiber Filter
UF: Ultrafiltration

1. Maintain High MLSS Conc.

2. PACI Coagulation –

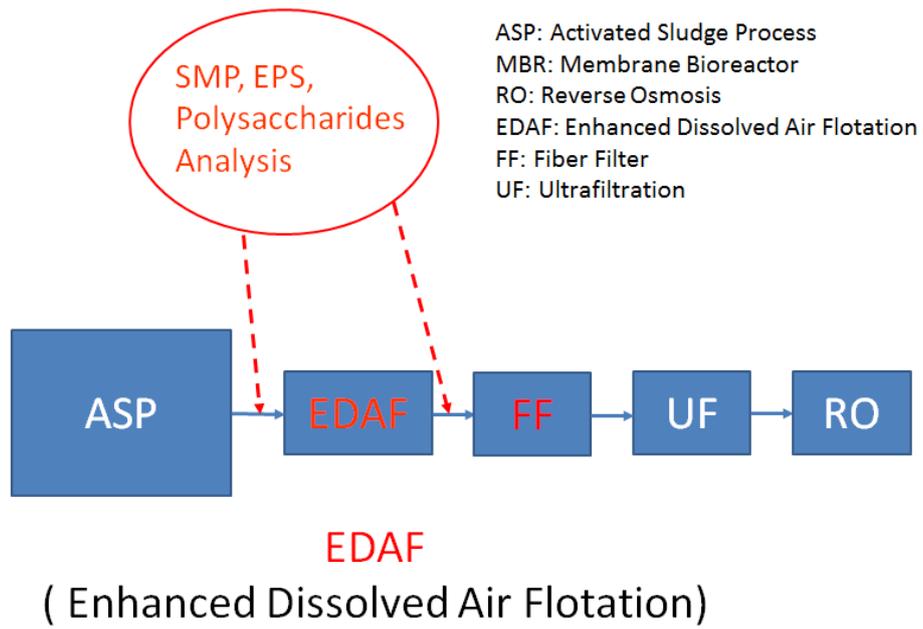
Remove Polysaccharides



DAF (Dissolved Air Flotation)
Remove SS up to **200** mg/L



EDAF (Enhanced Dissolved Air Flotation) Remove SS up to **6000** mg/L



Thank You for Your Attention