

氣泡呼吸儀應用於石化廢水生物脫硝反應之特性研究

鄭幸雄¹、周素圓²、蔡宗岳³

NSC86-2211-E006-004, NSC86-2211-E006-005

摘要

本研究使用 ABS 樹脂製程廢水為脫硝反應之碳源，另外人工添加硝酸鈉為其氮源，以建立氣泡式呼吸儀之實驗方法，探討此生物呼吸儀測定法之準確性及再現性，並將此儀器應用於石化廢水中有機物生物脫硝分解特性之研究。

由二重覆組及六重覆組之實驗結果，二重覆組產氣量之差異百分比最大僅為 2.58%，六重覆組產氣量之相對標準差僅為 3.59%；呼吸儀測定之產氣量與硝酸氮轉化之理論產氣量比值介於 94.4%~110.5%，證明其再現性與準確性良好。ABS 樹脂製程廢水的脫硝生物分解功能，以起始 COD/N 比值控制 4~5 為最佳；由於 ABS 樹脂廢水成份複雜，脫硝反應之產氣現象呈現多階段產氣速率，再配合水質變化，粗略估算廢水中脫硝菌較易利用的 COD 部份佔 53%，較難利用部份佔 28%，不可利用部份佔 19%。脫硝流體化床之脫硝菌反應動力模式符合 Haldane equation，槽中懸浮污泥之臨界點基質濃度為 971mg/l as COD，生物膜污泥則為 1691mg/l as COD，故生物膜可承受較高基質濃度，抗抑制能力較強，突顯生物膜程序之特性。

關鍵字：氣泡呼吸儀、脫硝、ABS

一、前言

石油化學工業製程廢水具有污染濃度高及難生物分解等特性，且廢水中之污染物質因原料與製程不同多所差異，另一方面這些物質多為人工合成，部份有機物或腈化物更具有微生物抑制性⁽¹⁾，造成生物處理之困難度相對增加。因此對於特定污染物於各種生物反應槽中之可能分解途徑與分解特性，成為眾多學者首要研究之方向。

近年來由於環保標準的日益嚴格及企業對 ISO14000 中環境保護的承諾，對此類

人造樹脂廢水中大多無法直接被天然微生物分解的有機氮化物，需於廠內以強化馴養的菌種加以分解利用，以避免對自然環境的影響。此類含氮有機化合物的去除，可以無氧脫硝/好氧硝化的串連程序處理之 (MLE process)。鄭、陳(1995)⁽²⁾中曾以電解呼吸儀探討壓克力樹脂製程廢水 (ABS) 在好氧環境下的分解特性及對硝化作用的影響，故本研究亦選擇此一 (ABS) 廢水做為實驗對象，探討此廢水脫硝生物分解特性。

無氧脫硝微生物以硝酸氮為電子傳遞過程中的電子接受者並還原為氮氣，而利用有機碳為電子供給者，進行生物氧化還原代謝作用，所以有機基質之代謝速率與

1 國立成功大學環境工程系教授

2 國立成功大學環境工程系碩士

3 國立成功大學環境工程系碩士班

生物產氮氣速率成正比，即基質利用速率 (Substrate Utilization Rate) 相當於產氮氣速率 (Nitrogen Production Rate, NPR)。鄭等 (1994)⁽³⁾，改良 Owen *et al.* (1979)⁽⁴⁾ 提出之生化甲烷產能試驗 (Biochemical Methane Potential test, BMP test)，將之運用於脫硝菌之活性測定，稱為生化氮氣產能試驗 (Biochemical Nitrogen Potential test, BNP test)，此試驗方法經卜 (1994)⁽⁵⁾、鄭幸雄等 (1996)⁽⁶⁾ 等人繼續發展應用，證實可運用在廢水脫硝分解特性及實場功能評估上。

本研究嘗試以氣泡呼吸儀進行 BNP test 探討 ABS 廢水之脫硝反應特性，傳統 BNP test 乃以 100 ml 血清瓶為反應瓶，並由人工定期測其產氣量，觀測值無法密集連續記錄。今改以氣泡呼吸儀為脫硝反應連續產氣測定工具，可利用電腦連續自動記錄，期能獲得更準確之結果。

二、實驗設備與方法

(一) 水質分析項目與方法

水質分析項目包括：氨氮、有機氮、亞硝酸氮、硝酸氮、化學需氧量、反應瓶內污泥量 (MLVSS) 等，均依 Standard Methods⁽⁷⁾ 方法進行分析。活性碳擔體上生物質量以有機氮消化法測定⁽⁸⁾。

(二) 氣泡呼吸儀

氣泡式呼吸儀是美國 James Young 博士於 1993 年間研發出來的呼吸儀，可應用於好氧及厭氧生物分解可行性研究。

1 氣泡式呼吸儀系統構造

氣泡式呼吸儀系統 (AER-200A Advanced Aerobic/ANR-100A Anaerobic Respirometer System) 共包含五個主要單元，如圖 1 所示：1. 包含 8 個 500ml (或 250ml) 的生化反應瓶、恆溫水槽及覆蓋、攪拌控制設備 (CHALLENG MS8-300) 2. 氣體計量單元 (Gas measuring base unit)：包含 8 組細胞基座 (Cell Base) 及氣泡細胞 (Flow

Measuring Cell)，可感應、計量反應瓶內之產氣體積或攝氧體積。3. 界面組合 (System Interface Module) 4. 電腦：可連續長期記錄反應瓶之產氣或耗氧資料。5. 供氧系統 (好氧研究時才用)

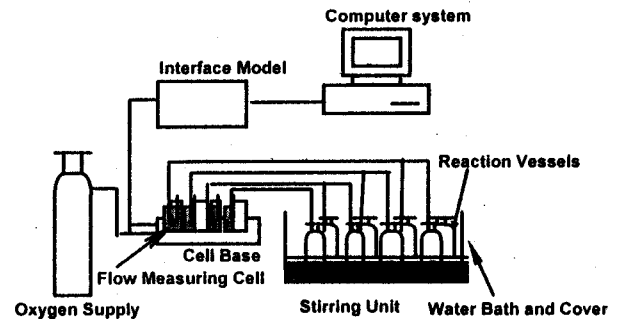


圖 1 氣泡式呼吸儀系統主要單元圖

2 操作原理

進行厭氧 (或無氧) 反應研究時，因反應瓶內厭氧菌 (或無氧菌) 進行厭氧 (或無氧) 反應會產生氣體，如甲烷、二氧化碳或氮氣等，其中二氧化碳被強鹼液吸收，其他氣體由反應瓶經管線逸出至排氣單元，氣體壓力變化使排氣單元形成氣泡，氣泡可為紅外線偵測器偵測得數量，此訊號經由界面組合傳至電腦，由電腦數據處理軟體接收並連續記錄。

3. 實驗方法

- (1). 於恆溫水槽內注入足夠之水量，使水位於放入反應瓶後可掩沒反應瓶至瓶口處，並控制所需之固定水溫，本研究設定於 25°C。同時開啓電腦及氣泡呼吸儀。
- (2). 準備無氧水，加入各類微量營養元素 N1, N2 (配方如表 1)，及磷酸鹽緩衝液 N3。將污泥以無氧水掏洗一至二次，以降低殘留基質量。
- (3). 在反應瓶內配製所需之基質濃度，置入恆溫槽中以調整溫度，並估算加入之微生物濃度及計算初始基質與污泥比 (S_0/X)。

- (4). 以無氧傳輸設備加入一定量之脫硝污泥於反應瓶中，使體積達到 550 ml，並於液面上曝氣，以磁攪拌子混合均勻後取出 50 ml 混合液，以進行初始水質及微生物濃度分析，反應瓶則持續曝氣 30 秒後，以瓶蓋密封。
- (5) 以橡皮管連接反應瓶及細胞基座，並設定電腦內之各項參數，即開始進行反應記錄。
- (6) 定期檢查攪拌狀態、恆溫槽液位並儲存資料。

表1 BNP test 營養鹽溶液成分配製表
(濃度單位: g/l)

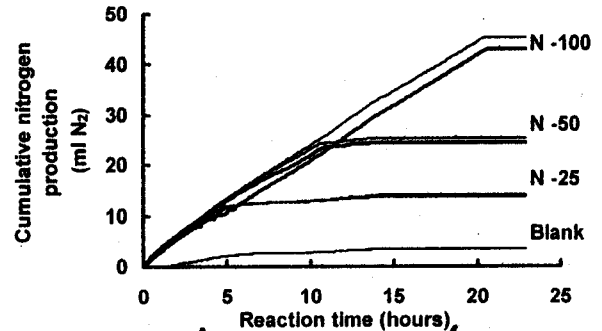
N1		N2	
成份	濃度	成份	濃度
CaCl ₂ ·2H ₂ O	16.7	Biotin	0.002
MgCl ₂ ·6H ₂ O	120.0	Folic Acid	0.002
KCl	86.7	Pyridoxine HCl	0.01
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.33	Riboflavin	0.005
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2.0	Thiamin	0.005
H ₃ BO ₃	0.38	Pantothenic Acid	0.005
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.18	Nicotinic Acid	0.005
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.17	Vitamin B ₁₂	0.0001
ZnCl ₂	0.14	p-Aminobenzoic Acid	0.005
		Thioctic Acid	0.005

三、結果與討論

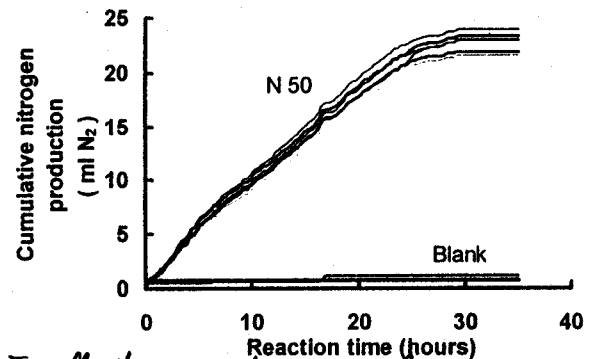
(一)、氣泡式呼吸儀之準確性與再現性分析

為了解氣泡式呼吸儀應用於生化氮氣產能批分式試驗(BNP test)，測定脫硝反應產氣之準確性與再現性，本研究分別以二重覆及六重覆的 BNP test 加以探討。二重覆 BNP test 選定 0mg/l、25mg/l、50mg/l、100mg/l 三種濃度的硝酸氮以及甲醇提供脫硝反應的碳源，控制 COD/N=5，植種脫硝污泥 MLVSS 約 3500mg/l，進行二重覆試驗。六重覆試驗則選定以起始濃度為 50mg/l 硝酸氮及 250mg/l as COD 甲醇，植種脫硝污泥 MLVSS 約 1300mg/l，進行六重覆組試驗。圖 2、圖 3 分別為二重覆與六重覆試驗之累積產氣圖，二圖中皆可見重覆組之再現

性良好，二重覆試驗組產氣量之差異百分比最大僅為 2.58%，六重覆試驗中六組平衡後產氣量之相對標準差(RSD)僅為 3.59%，可見其再現性十分良好。



Reproductivity of duplicate tests.
圖 2 氣泡式呼吸儀 BNP test 二重覆生物脫硝試驗累積產氣曲線



Excellent reproductivity of hexa tests
圖 3 氣泡式呼吸儀 BNP test 六重覆生物脫硝試驗累積產氣圖

表 2. 氣泡式呼吸儀 BNP test 二重覆試驗產氣量平衡比
Error in Duplicate tests

編號	去除硝酸氮 (mg/l)	理論產氣量 (ml)	實際累積產氣量 (ml)	產氣平衡比 (%)	產氣量差異百分比 (%)
Blank-1	0	-	0	-	
Blank-2	0	-	0	-	
N25-1	25	10.3	10.3	99.1	1.11
N25-2	25	10.3	10.3	98.6	
N50-1	50	20.7	21.8	99.5	1.75
N50-2	50	20.7	20.9	99.5	
N100-1	100	41.6	41.6	99.7	2.58
N100-1	100	41.6	39.3	99.8	

註:1. 理論產氣量計算:以硝酸氮濃度為基準,根據脫硝反應式及理想氣體方程式 $PV=nRT$, 可求得氮氣的理論值:例如:一大氣壓, 30 °C下, NO_3^- -N 的起始與最終濃度為 N_1 、 N_2 , 反應瓶總體積為 500ml:理論產氣量 $V(ml)=(N_1-N_2) \text{ mg/l} \times 1/14 \text{ mole/g} \times 0.47 \times 1000ml/500ml \times 0.082 \times 303$

2. 產氣量差異百分比: $\left| \frac{X - \bar{X}}{\bar{X}} \right| \times 100(\%)$,

X:累積產氣量(ml); \bar{X} :重覆組之 X 平均值

表 3. 氣泡式呼吸儀 BNP test 六重覆試驗各反應瓶產氣量平衡比

編號	去除硝酸氮 (mg/l)	理論產氣量 (ml)	實際累積產氣量 (ml)	產氣平衡比 (%)	Recovery (%)
Blank-1	0	-	1.1	-	-
Blank-2	0	-	0.7	-	-
N-50	50	20.8	22.0	105.7	
N-50	50	20.8	20.6	98.9	
N-50	50	20.8	23.0	110.5	
N-50	50	20.8	22.3	107.1	
N-50	50	20.8	21.0	100.6	
N-50	50	20.8	22.0	105.6	

Hexa tests

六組累積產氣量之相對標準差 $RSD = 3.95\%$
Relative standard deviation

根據起始與最終水質分析結果計算理論產氣量與呼吸儀所記錄之產氣量相較如表 2、表 3 所列, 兩批試驗之理論與實際產氣量比值介於 94.4%~110.5%, 可見其準確性亦十分良好。

(二)、石化廢水生物脫硝反應特性

1. 生物分解特性探討

脫硝反應必須控制於適當碳氮比例, 才可達到最佳的 COD 與硝酸氮去除率。鄭幸雄等人(1996)⁽⁶⁾以傳統血清瓶方式的 BNP test 探討 ABS 樹脂製程廢水脫硝反應特性, 僅適於量測生物脫硝產氣量, 初始及最終基質濃度, 費時且無法連續記錄, 本研究則建立以氣泡式呼吸儀進行 BNP test 的實驗方法。脫硝反應之基質濃度固定硝酸氮濃度為 200mgN/l, 並以 ABS 樹脂

廢水配製成 COD/N=1~7, 植種脫硝污泥來自處理 ABS 樹脂廢水之脫硝流體化床, 以氣泡式呼吸儀探討脫硝反應之生物分解特性。圖 4 為脫硝反應之累積產氣曲線, 以 COD/N=6~7 兩組之產氣速率最快達到平衡, COD/N=4~5 兩組之產氣曲線可看出兩階段斜率變化情形, COD/N=1~3 三組之產氣速率最慢。由表 4 反應前後的水質分析結果可知, 經過 20 小時反應後, COD/N>=4 的四組均無硝酸氮殘留; 而 COD/N<4 的三組最終仍有硝酸氮殘留, 顯示 COD/N 至少 4 才足夠供給有機碳源。

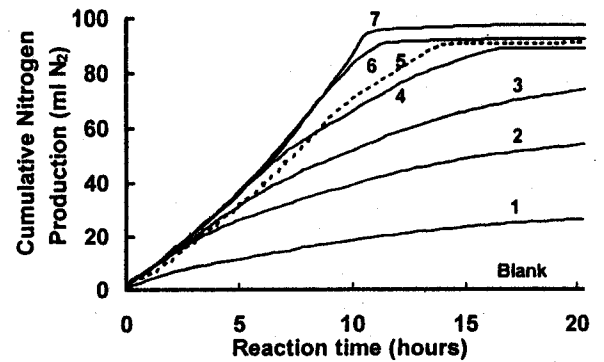


圖 4 不同 COD/N 之 BNP test 累積產氣圖

表 4 脫硝流體化床污泥分解 ABS 樹脂廢水 COD/N=1~7 之 BNP test 前後水質分析結果

COD/N	起始硝酸氮 (mg/l)	起始 COD (mg/l)	殘留硝酸氮 (mg/l)	殘留 COD (mg/l)	Δ COD/ Δ NO_3^- -N
Blank	0.3	39	0.1	38	-
1	198	216	129	42	2.5
2	199	438	75	89	2.8
3	198	620	26	180	2.6
4	198	836	N.D.	260	2.9
5	199	1082	N.D.	383	3.5
6	198	1308	N.D.	536	3.9
7	198	1574	N.D.	649	4.7

圖 5 為反應前後硝酸氮去除率、COD 去除率及殘留 COD 三者與 COD/N 的關係, 硝酸氮去除率在 COD/N>4 時均可達 100%, COD/N<4 即明顯下降; 而 COD 去除率則呈現相反的趨勢; 最終殘留 COD 濃

度隨起始 COD/N 提高而增加。考慮脫硝反應能有良好的硝酸氮與 COD 去除率且不致使殘留 COD 濃度過大時，起始 COD/N 控制於 4~5 為較佳比值，此結果與鄭幸雄等(1996)⁽⁶⁾運轉連續流脫硝流體化床程序及批次實驗研究結果相同。

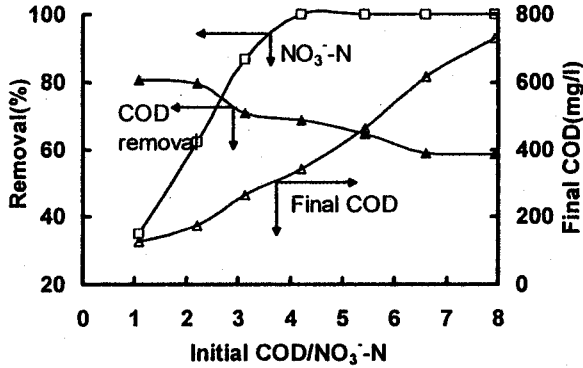


圖 5 不同起始 COD/N 與 COD 及硝酸氮去除率及殘餘 COD 之關係

脫硝菌利用 ABS 樹脂廢水進行脫硝反應時所消耗 COD 與硝酸氮之比值 $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N}$ ，計算結果亦列於表 4，COD/N 為 1~3 時， $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 2.5 \sim 2.8$ ；COD/N 為 4~7 時 $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 3 \sim 4.7$ 。在碳源不足的情況下，脫硝反應單位硝酸氮所消耗 ABS 樹脂廢水中的 COD 較小於理論值，最低為 2.5mgCOD/mgN；而 COD 充足時，脫硝反應中單位硝酸氮所消耗的 COD 相對較多，最大為 4.7mgCOD/mgN，推論為異營菌分解 COD。

圖 6 為產氣速率變化曲線，COD/N 比例過大、適當與不足時呈現前後高峰速率不同的現象，說明廢水中含有生物分解程度難易不同的有機物，反應初始階段優先分解易分解成份，故各組於反應起始階段之產氣速率較大且速率相當，當易分解的有機成份用盡而分解較難分解成份時，其產氣速率較小。因此碳氮比例恰當的 COD/N=4、5 兩組呈現明顯多階段產氣速率；而 COD 不足的 COD/N=2、3 兩組於反應後產氣速率逐漸下降；COD/N=6、7 兩組其 COD 充足，基質中所含較易分解成

份相對較多，因此反應過程產氣速率節節上升，直到 10 小時後硝酸氮消耗殆盡，產氣速率才下降。

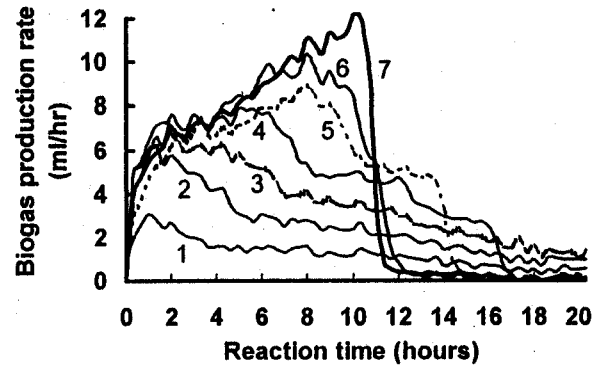


圖 6 不同 COD/N 之 BNP test 產氣速率圖

本研究中嘗試利用產氣量變化與基質濃度變化情形，估算 ABS 樹脂廢水中各難易分解成份比例。將 COD/N=4~7 四組反應初期較大的第一階段產氣速率視為較容易分解的 COD 成份所造成，於圖 6 中可找各組反應初期較大產氣速率之結束時間，分別為 6.3hr、8.7hr、9.3hr、10hr，由當時之氮氣產量推算反應消耗之 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 與 COD，計算過程與結果列於表 5。結果較容易分解的 COD 成份比例分別為 52%~55%，平均為 53%。而 COD/N=1~2 兩組之 COD 明顯不足，故反應最終殘餘的 COD 視為脫硝菌不可分解的 COD 成份，最終殘餘 COD 與起始總 COD 比例分別為 19%、20%，故估算脫硝菌不可分解的 COD 成份佔 19%。而其餘 28% 的 COD 則視為脫硝菌較難分解部份。

表 5 BNP test 之第一階段產氮氣量與脫硝菌易利用 COD 推算

COD/N	N_2 production ml (Time)	NO_3^- consumption mg N/l ^(a)	COD_1 ^(b) mg/l	$\text{COD}_{\text{total}}$ mg/l	$\text{COD}_1 / \text{COD}_{\text{total}}$
4	45.6 (6.3hr)	111.5	434	836	0.52
5	61.4 (8.7hr)	147.2	573	1082	0.53
6	77.7 (9.3hr)	186.3	725	1308	0.55
7	86.9 (10hr)	208.4	811	1574	0.52
Average	-	-	-	-	0.53

(a) NO_3^- consumption (mg N/l) = N_2 production (ml) / $(0.47 \times 0.082 \times 303) \text{ (l)} \times 14 \text{ (g/mole)} \times 1000 / 500$

(b) $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 3.89$

2. 生物脫硝反應動力模式

本研究配合脫硝流體化床之操作，應用氣泡式呼吸儀進行BNP test，求出反應槽之植種污泥、第一試程懸浮與生物膜污泥之生物脫硝反應動力模式。實驗條件之設計，包括污泥濃度、基質濃度等均配合反應槽之操作條件。圖7為脫硝流體化床前後試程之脫硝污泥所測得比產氣速率與廢水濃度之關係，當COD濃度大於1000 mg/l，比產氣速率開始下降，顯示高濃度ABS樹脂廢水對脫硝菌具有抑制性，因此其反應動力特性以抑制性之Haldane inhibition model 描述。第一試程之懸浮性與附着性污泥的反應速率明顯較啟動時之植種污泥為高，說明污泥經過流體化床馴養後有較大的活性。第一試程之生物膜污泥活性亦較同時期之懸浮污泥大，且較不受到高濃度廢水的影響。主要原因為生物膜附着較多種菌體，且生物膜的質傳阻力使其可承受較高基質濃度的負荷，故圖中亦可看出在高起始基質濃度時污泥活性受抑制的現象較懸浮污泥為緩和。

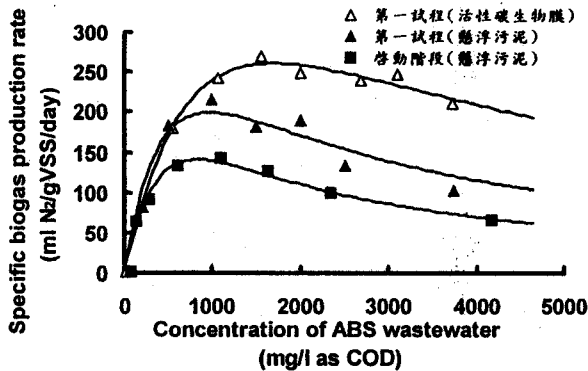


圖7 脫硝流體化床各試程脫硝菌生化反應動力曲線

反應動力參數整理如表6，植種污泥之臨界點基質濃度(S^*)為843mg/l COD；試程(一)懸浮污泥的 S^* 則提高為971mg/l，試程(一)生物膜污泥的 S^* 則為1691mg/l，代表當反應槽中ABS樹脂廢水的COD大於971mg/l時即對懸浮污泥造成抑制，而當槽中COD

大於1691mg/l時才對生物膜污泥造成抑制，說明生物膜污泥可承受較高的基質濃度。此外，試程(一)懸浮污泥之臨界點反應速率(R^*)為198ml/gVSS/day，生物膜污泥的 R^* 為260ml/gVSS/day，亦說明生物膜有較大的反應速率。 K_s 代表微生物對基質的親和性，兩種懸浮污泥的 K_s 分別為487 mg/l、772 mg/l，而生物膜的 K_s 為1459 mg/l，說明生物膜污泥對基質的親合性較差，由於懸浮污泥可與基質有較充分的接觸，而生物膜污泥則有質傳阻力的限制，因此懸浮污泥對基質有較佳的親和性。

表6. 脫硝流體化床各試程脫硝菌生化動力參數(Haldane equation)

Haldane equation		$R = \frac{R_{max}S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}}$				
試程	污泥	動力參數			臨界點	
		R_{max}	K_s	K_i	r^2	S^* R^*
啟動	植種污泥	293	487	1460	0.966	843 136
(懸浮)						
(一)	懸浮污泥	515	772	1222	0.946	971 198
	活性碳生物膜	711	1459	1961	0.916	1691 260

註: n : 抑制階數
 R_{max} ; R : 比產氮氣速率(ml/gVSS/day)
 S^* ; S : ABS廢水(mg/l as COD)
 S^* ; R^* : 臨界點基質濃度、臨界點反應
 K_s : 半飽合常數(mg/l)
 K_i : 抑制常數(mg/l)
 r^2 : 非線性迴歸相關係數

四、結論與建議

1. 氣泡式呼吸儀應用於BNP test 測定脫硝污泥中脫硝菌活性之產氮氣量、產氣速率均有十分良好的再現性與準確性，確實為脫硝菌活性評估與基質分解性研究之有效儀器。
2. 以ABS樹脂廢水提供脫硝反應碳源進行BNP test時，考慮最佳COD去除率、硝酸氮去除率及最低殘留COD濃度，起始

- COD/N 比值控制於 4~5 為最佳。
3. ABS 樹脂廢水成份複雜，以氣泡式呼吸儀進行 BNP test 之產氣過程呈現多階段產氣速率，根據其多階段產氣速率與基質濃度變化，粗略估算 ABS 廢水中脫硝菌較易分解的 COD 佔 53%，脫硝菌較難分解的 COD 佔 28%，脫硝菌不可分解或極難分解的 COD 佔 19%。
 4. 脫硝菌分解 ABS 樹脂廢水之反應動力模式符合基質抑制性之 Haldane equation。脫硝流體化床槽中懸浮污泥分解 ABS 廢水之臨界點基質濃度為 971mg/l as COD，生物膜污泥臨界點基質濃度為 1691mg/l as COD，臨界點反應速率分別為 198mlN₂/gVSS/day 及 260 ml N₂/gVSS/day，顯示生物膜可承受較高基質濃度，並有較高之生物活性。

五、誌謝

感謝國家科學委員會 (NSC86-2211-E006-004, NSC86-2211-E006-005) 提供研究經費。陳文欽於實驗設計上之協助，及 ABS 樹脂製造廠提供研究所需廢水及各方面協助，謹此致謝。

六、參考文獻

1. Yamada H., K. Ryuno, T. Nagasawa, K. Enomoto, and Watanabe, "Optimum Culture Conditions for Production by *Pseudomonas Chlororaphis* B23 of nitrilehydratase," *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 2859-2865, (1986).
2. 鄭幸雄，陳文欽，「電解呼吸儀之研究方法建立與應用於石化廢水之分解特性研究」，第二十屆廢水處理技術研討會論文集，台南，第 I-63-I-70 頁，(1995)。
3. 鄭幸雄，陳賢焜，俞文祥「脫硝污泥生化氮氣產能試驗實驗方法之探討與建立」，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，台中，689-696, (1994)。
4. Owen W. F., D. C. Stuckey, J. B. Healy Jr., L. Y. Young and P. L. McCarty, "Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity", *Water Research*, **13**, 485-492, (1979).
5. 卜訓中，「生物活性測定方法應用於石化廢水硝化脫硝處理程序之研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，(1994)。
6. 鄭幸雄，羅文益，邱金窗，陳文欽，「生物脫硝程序處理高濃度有機氮石化製程廢水之研究」，第二十一屆廢水處理技術研討會論文集，台北，第169-175頁，(1996)。
7. APHA, AWWA, and WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edition, American Public Health Association, Washington, D. C. (1989).
8. 陳文欽，「固定生物流體化床處理高氮樹脂之特性研究」，國立成功大學環境工程研究所博士論文 (1997)。

1997. 第=十=屆廢水處理技術研討會 啓事

氣泡呼吸儀應用於石化廢水生物脫硝反應之特性研究
The application of the Bubble Respirator on the Evaluation of
Denitrification Potential
of a Petrochemical
Wastewater
鄭幸雄¹、周素圓²、蔡宗岳³

NSC86-2211-E006-004, NSC86-2211-E006-005

摘要

本研究使用 ABS 樹脂製程廢水為脫硝反應之碳源，另外人工添加硝酸鈉為其氮源，以建立氣泡式呼吸儀之實驗方法，探討此生物呼吸儀測定法之準確性及再現性，並將此儀器應用於石化廢水中有機物生物脫硝分解特性之研究。

由二重覆組及六重覆組之實驗結果，二重覆組產氣量之差異百分比最大僅為 2.58%，六重覆組產氣量之相對標準差僅為 3.59%；呼吸儀測定之產氣量與硝酸氮轉化之理論產氣量比值介於 94.4%~110.5%，證明其再現性與準確性良好。ABS 樹脂製程廢水的脫硝生物分解功能，以起始 COD/N 比值控制 4~5 為最佳；由於 ABS 樹脂廢水成份複雜，脫硝反應之產氣現象呈現多階段產氣速率，再配合水質變化，粗略估算廢水中脫硝菌較易利用的 COD 部份佔 53%，較難利用部份佔 28%，不可利用部份佔 19%。脫硝流體化床之脫硝菌反應動力模式符合 Haldane equation，槽中懸浮污泥之臨界點基質濃度為 971mg/l as COD，生物膜污泥則為 1691mg/l as COD，故生物膜可承受較高基質濃度，抗抑制能力較強，突顯生物膜程序之特性。

關鍵字：氣泡呼吸儀、脫硝、ABS

Key Words: Respirator (Bubble)
Denitrification.

一、前言

石油化學工業製程廢水具有污染濃度高及難生物分解等特性，且廢水中之污染物質因原料與製程不同多所差異，另一方面這些物質多為人工合成，部份有機物或腈化物更具有微生物抑制性⁽¹⁾，造成生物處理之困難度相對增加。因此對於特定污染物於各種生物反應槽中之可能分解途徑與分解特性，成為眾多學者首要研究之方向。

近年來由於環保標準的日益嚴格及企業對 ISO14000 中環境保護的承諾，對此類

人造樹脂廢水中大多無法直接被天然微生物分解的有機氮化物，需於廠內以強化馴養的菌種加以分解利用，以避免對自然環境的影響。此類含氮有機化合物的去除，可以無氧脫硝/好氧硝化的串連程序處理之 (MLE process)。鄭、陳(1995)⁽²⁾中曾以電解呼吸儀探討壓克力樹脂製程廢水 (ABS) 在好氧環境下的分解特性及對硝化作用的影響，故本研究亦選擇此一 (ABS) 廢水做為實驗對象，探討此廢水脫硝生物分解特性。

無氧脫硝微生物以硝酸氮為電子傳遞過程中的電子接受者並還原為氮氣，而利用有機碳為電子供給者，進行生物氧化還原代謝作用，所以有機基質之代謝速率與

1 國立成功大學環境工程系教授

2 國立成功大學環境工程系碩士

3 國立成功大學環境工程系碩士班

Basic theory:

[COD substrate utilization rate under denitrification
= Nitrogen Production rate]

Traditional. the Nitrogen Potential (Biological) is done by seven bottle tests.

But we believe this can be done by using the bubble respirometer.

Experimental Setup

1. Analytical method - using "standard Method"
2. Bubble respirometer - AER-200A by Challeng.
3. The gas production in the bubble respirometer can be accurately counted and monitored.

4. Method

① 25°C constant temp. batch (Table 1 gives the makeup of this No DO dilution water)

(Source of AS is unknown) → ② Activated sludge sample was washed 2 times with No D.O. water (added mineral & minimum nutrient);

③ Add Methanol to the reactor with various S_0/x_0 Loading Parameters

生物產氮氣速率成正比，即基質利用速率 (Substrate Utilization Rate) 相當於產氮氣速率 (Nitrogen Production Rate, NPR)。鄭等 (1994)⁽³⁾，改良 Owen *et al.* (1979)⁽⁴⁾ 提出之生化甲烷產能試驗 (Biochemical Methane Potential test, BMP test)，將之運用於脫硝菌之活性測定，稱為生化氮氣產能試驗 (Biochemical Nitrogen Potential test, BNP test)，此試驗方法經卜 (1994)⁽⁵⁾、鄭幸雄等 (1996)⁽⁶⁾ 等人繼續發展應用，證實可運用在廢水脫硝分解特性及實場功能評估上。

本研究嘗試以氣泡呼吸儀進行 BNP test 探討 ABS 廢水之脫硝反應特性，傳統 BNP test 乃以 100 ml 血清瓶為反應瓶，並由人工定期測其產氣量，觀測值無法密集連續記錄。今改以氣泡呼吸儀為脫硝反應連續產氣測定工具，可利用電腦連續自動記錄，期能獲得更準確之結果。

二、實驗設備與方法

(一) 水質分析項目與方法

水質分析項目包括：氨氮、有機氮、亞硝酸氮、硝酸氮、化學需氧量、反應瓶內污泥量 (MLVSS) 等，均依 Standard Methods⁽⁷⁾ 方法進行分析。活性碳擔體上生物質量以有機氮消化法測定⁽⁸⁾。

(二) 氣泡呼吸儀

氣泡式呼吸儀是美國 James Young 博士於 1993 年間研發出來的呼吸儀，可應用於好氧及厭氧生物分解可行性研究。

1 氣泡式呼吸儀系統構造

氣泡式呼吸儀系統 (AER-200A Advanced Aerobic/ANR-100A Anaerobic Respirometer System) 共包含五個主要單元，如圖 1 所示：1. 包含 8 個 500ml (或 250ml) 的生化反應瓶、恆溫水槽及覆蓋、攪拌控制設備 (CHALLENG MS8-300) 2. 氣體計量單元 (Gas measuring base unit)：包含 8 組細胞基座 (Cell Base) 及氣泡細胞 (Flow

Measuring Cell)，可感應、計量反應瓶內之產氣體積或攝氧體積。3. 界面組合 (System Interface Module) 4. 電腦：可連續長期記錄反應瓶之產氣或耗氧資料。5. 供氧系統 (好氧研究時才用)

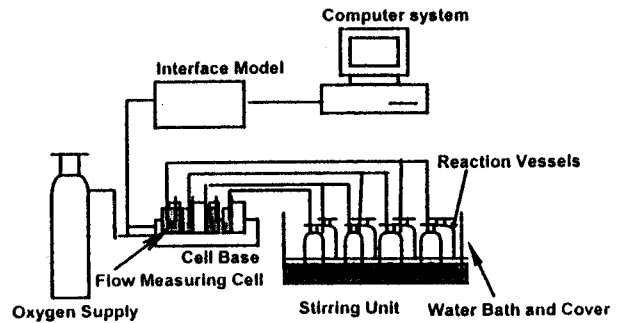


圖 1 氣泡式呼吸儀系統主要單元圖

2 操作原理

進行厭氧 (或無氧) 反應研究時，因反應瓶內厭氧菌 (或無氧菌) 進行厭氧 (或無氧) 反應會產生氣體，如甲烷、二氧化碳或氫氣等，其中二氧化碳被強鹼液吸收，其他氣體由反應瓶經管線逸出至排氣單元，氣體壓力變化使排氣單元形成氣泡，氣泡可為紅外線偵測器偵測得數量，此訊號經由界面組合傳至電腦，由電腦數據處理軟體接收並連續記錄。

3. 實驗方法

- (1). 於恆溫水槽內注入足夠之水量，使水位於放入反應瓶後可掩沒反應瓶至瓶口處，並控制所需之固定水溫，本研究設定於 25°C。同時開啓電腦及氣泡呼吸儀。
- (2). 準備無氧水，加入各類微量營養元素 N1, N2 (配方如表 1)，及磷酸鹽緩衝液 N3。將污泥以無氧水淘洗一至二次，以降低殘留基質量。
- (3). 在反應瓶內配製所需之基質濃度，置入恆溫槽中以調整溫度，並估算加入之微生物濃度及計算初始基質與污泥比 (So/X)。

- stripping the reactor with pure nitrogen for at least 30 sec. and close the bottle starting the experiment.

Results & Discussion

(I) Initial Lab Testing with MeOH

add Methanol at various $\frac{S_0}{X_0}$ and compare the theoretical & actual gas production rate

- Duplicated samples at 3 different S_0/X_0

Results

See Figure 2. & Table 2

Test conditions

- Varying initial $\text{NO}_3\text{-N}$ conc. 25, 50, 100 ppm
- add different amount of Methanol to give COD/N ratio of 5 in all cases
- $\text{MLVSS} = 3500 \text{ mg/l}$

- Hexa ~~duplication~~ ^{multiple} Test conditions

- initial $\text{NO}_3\text{-N}$ 50 ppm
- initial Methanol COD = 250 ppm
- initial $\text{MLVSS} = 1900 \text{ mg/l}$

Results See Table 3 and Figure 3

- (4). 以無氧傳輸設備加入一定量之脫硝污泥於反應瓶中，使體積達到550 ml，並於液面上曝氮氣，以磁攪拌子混合均勻後取出 50 ml 混合液，以進行初始水質及微生物濃度分析，反應瓶則持續曝氣30秒後，以瓶蓋密封。
- (5) 以橡皮管連接反應瓶及細胞基座，並設定電腦內之各項參數，即開始進行反應記錄。
- (6) 定期檢查攪拌狀態、恆溫槽液位並儲存資料。

Table 1

表1 BNP test 營養鹽溶液成分製表
(濃度單位: g/l)

N1 (g/l)		N2 (mg/l)	
成份	濃度	成份	濃度
CaCl ₂ ·2H ₂ O	16.7	Biotin	0.002
MgCl ₂ ·6H ₂ O	120.0	Folic Acid	0.002
KCl	86.7	Pyridoxine HCl	0.01
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.33	Riboflavin	0.005
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2.0	Thiamin	0.005
H ₃ BO ₃	0.38	Pantothenic Acid	0.005
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.18	Nicotinic Acid	0.005
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.17	Vitamin B ₁₂	0.0001
ZnCl ₂	0.14	p-Aminobenzoic Acid	0.005
		Thioctic Acid	0.005

*also added a phosphate buffer
三、結果與討論

(一)、氣泡式呼吸儀之準確性與再現性分析

為了解氣泡式呼吸儀應用於生化氮氣產能批分式試驗(BNP test)，測定脫硝反應產氣之準確性與再現性，本研究分別以二重覆及六重覆的 BNP test 加以探討。二重覆 BNP test 選定 0mg/l、25mg/l、50mg/l、100mg/l 三種濃度的硝酸氮以及甲醇提供脫硝反應的碳源，控制 COD/N=5，植種脫硝污泥 MLVSS 約 3500mg/l，進行二重覆試驗。六重覆試驗則選定以起始濃度為 50mg/l 硝酸氮及 250mg/l as COD 甲醇，植種脫硝污泥 MLVSS 約 1300mg/l，進行六重覆組試驗。圖 2、圖 3 分別為二重覆與六重覆試驗之累積產氣圖，二圖中皆可見重覆組之再現

性良好，二重覆試驗組產氣量之差異百分比最大僅為 2.58%，六重覆試驗中六組平衡後產氣量之相對標準差(RSD)僅為 3.59%，可見其再現性十分良好。

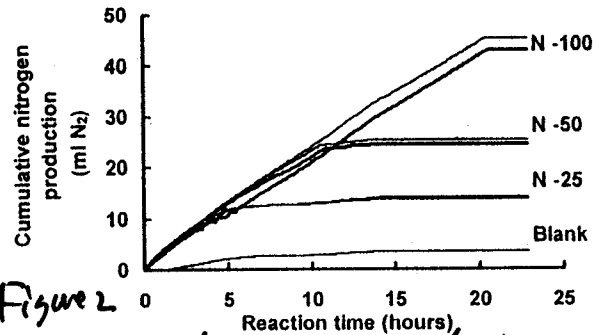


Figure 2 Reproducibility of duplicate tests.
圖 2 氣泡式呼吸儀 BNP test 二重覆生物脫硝試驗累積產氣曲線

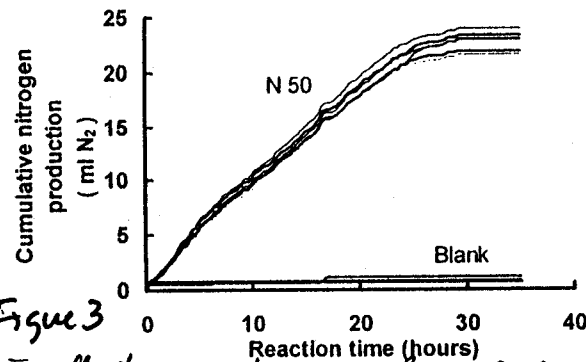


Figure 3 Excellent reproducibility of hexa tests
圖 3 氣泡式呼吸儀 BNP test 六重覆生物脫硝試驗累積產氣圖

表 2. 氣泡式呼吸儀 BNP test 二重覆試驗產氮氣量平衡比
Table 2 Error in Duplicate tests

編號	去除硝酸氮 (mg/l)	理論產氣量 (ml)	實際累積產氣量 (ml)	平衡比 (%)	產氣量差異百分比 (%)
Blank-1	0	-	0	-	
Blank-2	0	-	0	-	
N25-1	25	10.3	10.3	99.1	1.11
N25-2	25	10.3	10.3	98.6	
N50-1	50	20.7	21.8	99.5	1.75
N50-2	50	20.7	20.9	99.5	
N100-1	100	41.6	41.6	99.7	2.58
N100-1	100	41.6	39.3	99.8	

NO₃-N initial
↓
Theoretical Gas Production
↓
measured (%) (Δ%)
Gas Production

(II) Test with real ABS wastewater

The purpose is to Evaluate the $\frac{\Delta \text{COD}}{\Delta \text{NO}_3\text{-N}}$ ratio for this wastewater.

- Add initial $\text{NO}_3\text{-N}$ to each bottle 200 ppm
- Sludge from the plant's fluidized Bed reactor

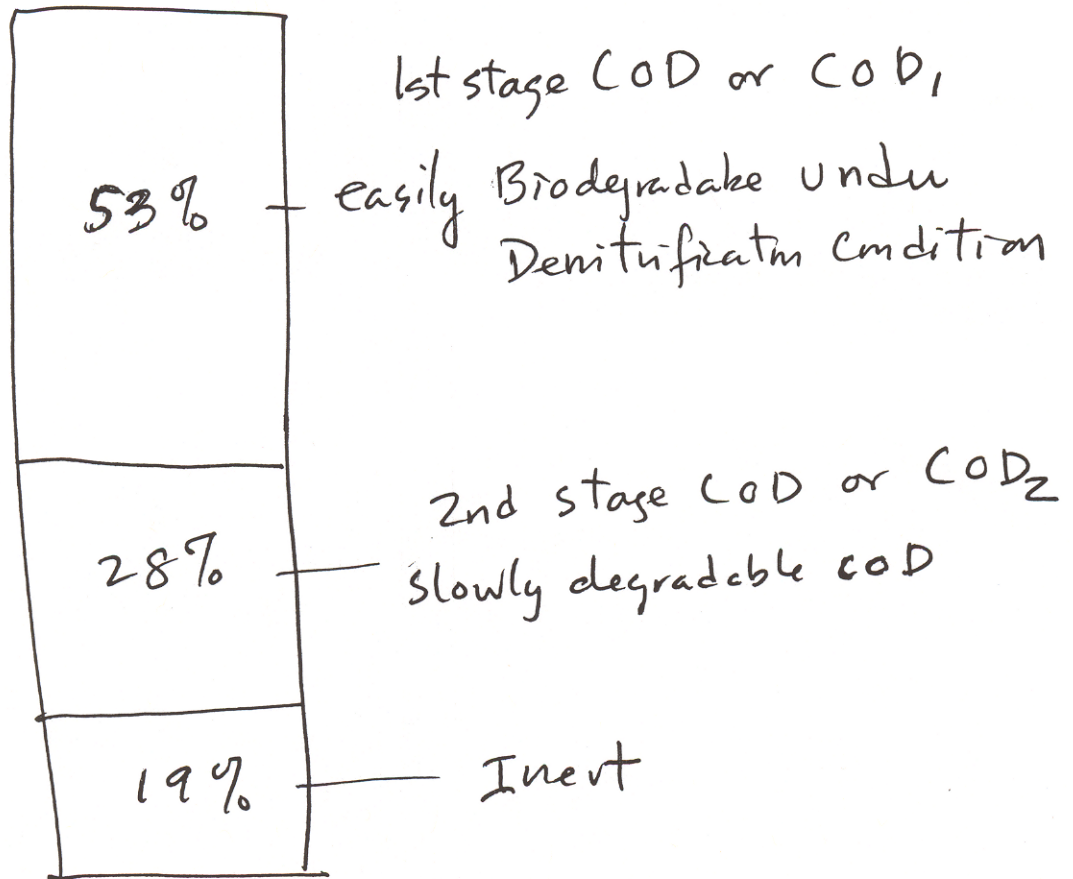
Figure 4 & Table A give the results

for complete denitrification, $\frac{\text{COD}}{\text{N}}$ ratio > 4

Figure 5 provides a plot to show this relationship more clearly.

He also used the curves 1, 2, 3 to estimate a inert COD portion of 18-19%

So the ABS wastewater under Denitrification Condition



註:1. 理論產氣量計算:以硝酸氮濃度為基準,根據脫硝反應式及理想氣體方程式 $PV=nRT$, 可求得氮氣的理論值:例如:一大氣壓, 30°C 下, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的起始與最終濃度為 N_1 、 N_2 , 反應瓶總體積為 500ml :理論產氣量 $V(\text{ml})=(\text{N}_1-\text{N}_2) \text{ mg/l} \times 1/14 \text{ mole/g} \times 0.47 \times 1000\text{ml}/500\text{ml} \times 0.082 \times 303$

2. 產氣量差異百分比: $\left| \frac{X-\bar{X}}{\bar{X}} \right| \times 100(\%)$,

X :累積產氣量(ml); \bar{X} :重複組之 X 平均值

表 3. 氣泡式呼吸儀 BNP test 六重覆試驗各反應

瓶產氣氣量平衡比

編號	去除硝酸氮 $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l)	理論產氣量 (ml)	實際累積產氣量 (ml)	產氣平衡比 (%)	
Blank-1	0	-	1.1	-	
Blank-2	0	-	0.7	-	
Hexa tests	N-50	50	20.8	22.0	105.7
	N-50	50	20.8	20.6	98.9
	N-50	50	20.8	23.0	110.5
	N-50	50	20.8	22.3	107.1
	N-50	50	20.8	21.0	100.6
	N-50	50	20.8	22.0	105.6

六組累積產氣量之相對標準差 $\text{RSD} = 3.95\%$
Relative standard deviation

根據起始與最終水質分析結果計算理論產氮氣量與呼吸儀所記錄之產氣量相較如表 2、表 3 所列, 兩批試驗之理論與實際產氣量比值介於 $94.4\% \sim 110.5\%$, 可見其準確性亦十分良好。

(二)、石化廢水生物脫硝反應特性

1. 生物分解特性探討

脫硝反應必須控制於適當碳氮比例, 才可達到最佳的 COD 與硝酸氮去除率。鄭幸雄等人(1996)⁽⁶⁾以傳統血清瓶方式的 BNP test 探討 ABS 樹脂製程廢水脫硝反應特性, 僅適於量測生物脫硝產氣量, 初始及最終基質濃度, 費時且無法連續記錄, 本研究則建立以氣泡式呼吸儀進行 BNP test 的實驗方法。脫硝反應之基質濃度固定硝酸氮濃度為 200mgN/l , 並以 ABS 樹脂

廢水配製成 $\text{COD/N} = 1 \sim 7$, 植種脫硝污泥來自處理 ABS 樹脂廢水之脫硝流體化床, 以氣泡式呼吸儀探討脫硝反應之生物分解特性。圖 4 為脫硝反應之累積產氣曲線, 以 $\text{COD/N} = 6 \sim 7$ 兩組之產氣速率最快達到平衡, $\text{COD/N} = 4 \sim 5$ 兩組之產氣曲線可看出兩階段斜率變化情形, $\text{COD/N} = 1 \sim 3$ 三組之產氣速率最慢。由表 4 反應前後的水質分析結果可知, 經過 20 小時反應後, $\text{COD/N} \geq 4$ 的四組均無硝酸氮殘留; 而 $\text{COD/N} < 4$ 的三組最終仍有硝酸氮殘留, 顯示 COD/N 至少 4 才足夠供給有機碳源。

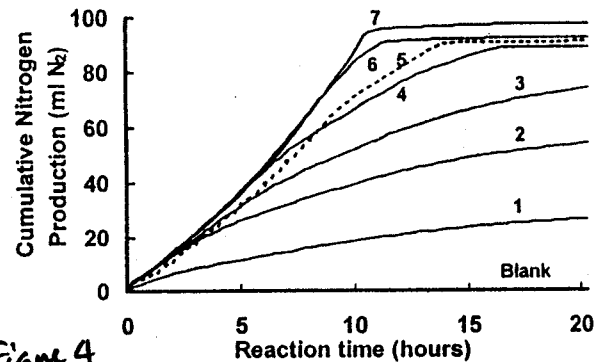


Figure 4

圖 4 不同 COD/N 之 BNP test 累積產氣圖

表 4 脫硝流體化床污泥分解 ABS 樹脂廢水 $\text{COD/N} = 1 \sim 7$ 之 BNP test 前後水質分析結果

COD/N	initial 起始 $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l)	initial 起始 COD (mg/l)	Residue 殘留 $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l)	Residue 殘留 COD (mg/l)	$\Delta \text{COD} / \Delta \text{NO}_3\text{-N}$
Blank	0.3	39	0.1	38	-
1	198	216	129	42	2.5
2	199	438	75	89	2.8
3	198	620	26	180	2.6
4	198	836	N.D.	260	2.9
5	199	1082	N.D.	383	3.5
6	198	1308	N.D.	536	3.9
7	198	1574	N.D.	649	4.7

圖 5 為反應前後硝酸氮去除率、COD 去除率及殘留 COD 三者與 COD/N 的關係, 硝酸氮去除率在 $\text{COD/N} > 4$ 時均可達 100% , $\text{COD/N} < 4$ 即明顯下降; 而 COD 去除率則呈現相反的趨勢; 最終殘留 COD 濃

Table 3

(Methanol added)

Hexa tests

度隨起始 COD/N 提高而增加。考慮脫硝反應能有良好的硝酸氮與 COD 去除率且不致使殘留 COD 濃度過大時，起始 COD/N 控制於 4~5 為較佳比值，此結果與鄭幸雄等(1996)⁽⁶⁾運轉連續流脫硝流體化床程序及批次實驗研究結果相同。

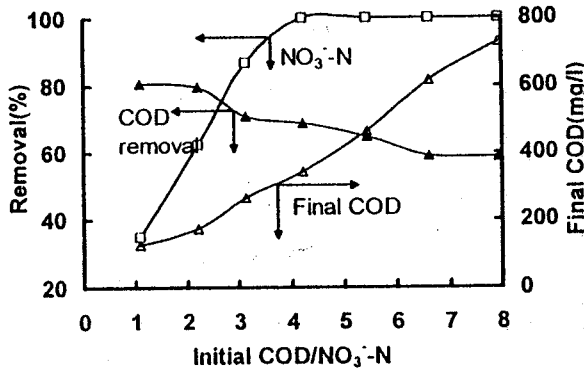


Figure 5 圖 5 不同起始 COD/N 與 COD 及硝酸氮去除率及殘餘 COD 之關係

脫硝菌利用 ABS 樹脂廢水進行脫硝反應時所消耗 COD 與硝酸氮之比值 $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N}$ ，計算結果亦列於表 4，COD/N 為 1~3 時， $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 2.5 \sim 2.8$ ；COD/N 為 4~7 時 $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 3 \sim 4.7$ 。在碳源不足的情況下，脫硝反應單位硝酸氮所消耗 ABS 樹脂廢水中的 COD 較小於理論值，最低為 2.5mgCOD/mgN；而 COD 充足時，脫硝反應中單位硝酸氮所消耗的 COD 相對較多，最大為 4.7mgCOD/mgN，推論為異營菌分解 COD。

圖 6 為產氣速率變化曲線，COD/N 比例過大、適當與不足時呈現前後高峰速率不同的現象，說明廢水中含有生物分解程度難易不同的有機物，反應初始階段優先分解易分解成份，故各組於反應起始階段之產氣速率較大且速率相當，當易分解的有機成份用盡而分解較難分解成份時，其產氣速率較小。因此碳氮比例恰當的 COD/N=4、5 兩組呈現明顯多階段產氣速率；而 COD 不足的 COD/N=2、3 兩組於反應後產氣速率逐漸下降；COD/N=6、7 兩組其 COD 充足，基質中所含較易分解成

份相對較多，因此反應過程產氣速率節節上升，直到 10 小時後硝酸氮消耗殆盡，產氣速率才下降。

$$\mu = \frac{\text{COD}}{\text{N}} \text{ ratio}$$

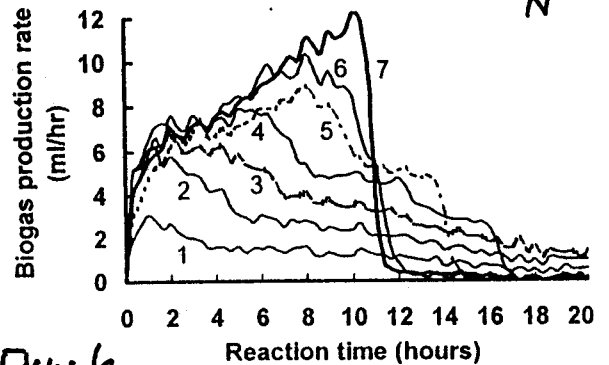


Figure 6

圖 6 不同 COD/N 之 BNP test 產氣速率圖

本研究中嘗試利用產氣量變化與基質濃度變化情形，估算 ABS 樹脂廢水中各難易分解成份比例。將 COD/N=4~7 四組反應初期較大的第一階段產氣速率視為較容易分解的 COD 成份所造成，於圖 6 中可找各組反應初期較大產氣速率之結束時間，分別為 6.3hr、8.7hr、9.3hr、10hr，由當時之氮氣產量推算反應消耗之 NO₃-N 與 COD，計算過程與結果列於表 5。結果較容易分解的 COD 成份比例分別為 52%~55%，平均為 53%。而 COD/N=1~2 兩組之 COD 明顯不足，故反應最終殘餘的 COD 視為脫硝菌不可分解的 COD 成份，最終殘餘 COD 與起始總 COD 比例分別為 19%、20%，故估算脫硝菌不可分解的 COD 成份佔 19%。而其餘 28% 的 COD 則視為脫硝菌較難分解部份。

Table 5 表 5 BNP test 之第一階段產氣量與脫硝菌易利用 COD 推算

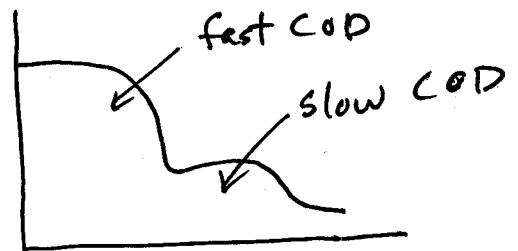
COD/N	N ₂ production ml (Time)	NO ₃ ⁻ consumption mg N/(^a)	COD ₁ ^(b) mg/l	COD _{total} mg/l	COD ₁ /COD _{total}
4	45.6 (6.3hr)	111.5	434	836	0.52
5	61.4 (8.7hr)	147.2	573	1082	0.53
6	77.7 (9.3hr)	186.3	725	1308	0.55
7	86.9 (10hr)	208.4	811	1574	0.52
Average	-	-	-	-	0.53

(a) NO₃⁻ consumption (mg N/l) = N₂ production (ml) / (0.47 × 0.082 × 303) × 14 (g/mole) × 1000/500

(b) $\Delta \text{COD} / \Delta \text{N} = 3.89$

Figure 6 shows the rate of gas production progress vs time of reaction.

The trend seems to demonstrate that the wastewater consists of easily degradable COD vs. slowly degradable COD. Look at Curve 4-5 when COD demand matched the COD supply you can see a dual curve.



To estimate the portion of the fast COD the authors took the curves for $\frac{COD}{N}$ ratio ≥ 4 and look at the peak time. and estimate the N_2 production rate at the peak and call it, the amount exerted by the fast COD. He then take the N_2 gas produced to NO_3-N reduced. by the formula given in Note (a) of Table 5. Then he estimated the easily degradable COD by $\Delta COD = \Delta NO_3-N \times 3.89$.

The ratio of $\frac{COD_e \text{ (easily degradable COD)}}{COD_{Total}} = 0.53$

2. 生物脫硝反應動力模式

本研究配合脫硝流體化床之操作，應用氣泡式呼吸儀進行BNP test，求出反應槽之植種污泥、第一試程懸浮與生物膜污泥之生物脫硝反應動力模式。實驗條件之設計，包括污泥濃度、基質濃度等均配合反應槽之操作條件。圖7為脫硝流體化床前後試程之脫硝污泥所測得比產氣速率與廢水濃度之關係，當COD濃度大於1000 mg/l，比產氣速率開始下降，顯示高濃度ABS樹脂廢水對脫硝菌俱有抑制性，因此其反應動力特性以抑制性之Haldane inhibition model 描述。第一試程之懸浮性與附著性污泥的反應速率明顯較啟動時之植種污泥為高，說明污泥經過流體化床馴養後有較大的活性。第一試程之生物膜污泥活性亦較同時期之懸浮污泥大，且較不受到高濃度廢水的影響。主要因為生物膜附著較多種菌體，且生物膜的質傳阻力使其可承受較高基質濃度的負荷，故圖中亦可看出在高起始基質濃度時污泥活性受抑制的現象較懸浮污泥為緩和。

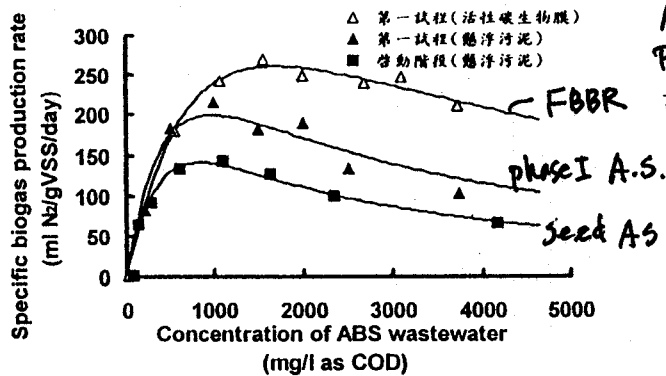


圖7 脫硝流體化床各試程脫硝菌生化反應動力曲線

反應動力參數整理如表6，植種污泥之臨界點基質濃度(S^*)為843mg/l COD；試程(一)懸浮污泥的 S^* 則提高為971mg/l，試程(一)生物膜污泥的 S^* 則為1691mg/l，代表當反應槽中ABS樹脂廢水的COD大於971mg/l時即對懸浮污泥造成抑制，而當槽中COD

大於1691mg/l時才對生物膜污泥造成抑制，說明生物膜污泥可承受較高的基質濃度。此外，試程(一)懸浮污泥之臨界點反應速率(R^*)為198ml/gVSS/day，生物膜污泥的 R^* 為260ml/gVSS/day，亦說明生物膜有較大的反應速率。 K_s 代表微生物對基質的親和性，兩種懸浮污泥的 K_s 分別為487 mg/l、772 mg/l，而生物膜的 K_s 為1459 mg/l，說明生物膜污泥對基質的親合性較差，由於懸浮污泥可與基質有較充分的接觸，而生物膜污泥則有質傳阻力的限制，因此懸浮污泥對基質有較佳的親和性。

表6. 脫硝流體化床各試程脫硝菌生化動力參數(Haldane equation)

試程	污泥	動力參數				臨界點	
		R_{max}	K_s	K_i	r^2	S^*	R^*
啓動	植種污泥 (懸浮)	293	487	1460	0.966	843	136
(一)	懸浮污泥	515	772	1222	0.946	971	198
(一)	活性膜生物膜	711	1459	1961	0.916	1691	260

註: n : 抑制階數
 R_{max} ; R : 比產氣速率(ml/gVSS/day) gas rate
 S^* ; S : ABS廢水(mg/l as COD)
 S^* ; R^* : 臨界點基質濃度、臨界點反應
 K_s : 半飽合常數(mg/l)
 K_i : 抑制常數(mg/l)
 r^2 : 非線性迴歸相關係數

四、結論與建議

1. 氣泡式呼吸儀應用於BNP test 測定脫硝污泥中脫硝菌活性之產氮氣量、產氣速率均有十分良好的再現性與準確性，確實為脫硝菌活性評估與基質分解性研究之有效儀器。
2. 以ABS樹脂廢水提供脫硝反應碳源進行BNP test時，考慮最佳COD去除率、硝酸氮去除率及最低殘留COD濃度，起始

The last thing

Prof. Chen has conducted ^{Pilot} ~~2~~ Denitrification tests for the ABS wastewater

Fluidized Bed Biological reactor (FBBR)
Suspended solids activated sludge system (AS)

and he used the bubble respirometer to study the biological kinetics for the biomass take from these reactors.

Figure 7 & Table 6 give the fitted Haldane equation parameters.

- - Seed sludge from ?
- ▲ - Suspended growth AS. Sample under steady state.
- △ - Biofilm from a fluidized Bed treating the same ABS wastewater

- COD/N 比值控制於 4~5 為最佳。
3. ABS 樹脂廢水成份複雜，以氣泡式呼吸儀進行 BNP test 之產氣過程呈現多階段產氣速率，根據其多階段產氣速率與基質濃度變化，粗略估算 ABS 廢水中脫硝菌較易分解的 COD 佔 53%，脫硝菌較難分解的 COD 佔 28%，脫硝菌不可分解或極難分解的 COD 佔 19%。
 4. 脫硝菌分解 ABS 樹脂廢水之反應動力模式符合基質抑制性之 Haldane equation。脫硝流體化床槽中懸浮污泥分解 ABS 廢水之臨界點基質濃度為 971mg/l as COD，生物膜污泥臨界點基質濃度為 1691mg/l as COD，臨界點反應速率分別為 198mlN₂/gVSS/day 及 260 ml N₂/gVSS/day，顯示生物膜可承受較高基質濃度，並有較高之生物活性。

五、誌謝

感謝國家科學委員會 (NSC86-2211-E006-004, NSC86-2211-E006-005) 提供研究經費。陳文欽於實驗設計上之協助，及 ABS 樹脂製造廠提供研究所需廢水及各方面協助，謹此致謝。

六、參考文獻

1. Yamada H., K. Ryuno, T. Nagasawa, K. Enomoto, and Watanabe, "Optimum Culture Conditions for Production by *Pseudomonas Chlororaphis* B23 of nitrilehydratase," *Agric. Biol. Chem.*, 50, 2859-2865, (1986).
2. 鄭幸雄，陳文欽，「電解呼吸儀之研究方法建立與應用於石化廢水之分解特性研究」，第二十屆廢水處理技術研討會論文集，台南，第 I-63~I-70 頁，(1995)。
3. 鄭幸雄，陳賢焜，俞文祥「脫硝污泥生化氮氣產能試驗實驗方法之探討與建立」，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，台中，689~696, (1994)。
4. Owen W. F., D. C. Stuckey, J. B. Healy Jr., L. Y. Young and P. L. McCarty, "Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity", *Water Research*, 13, 485-492, (1979).
5. 卜訓中，「生物活性測定方法應用於石化廢水硝化脫硝處理程序之研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，(1994)。
6. 鄭幸雄，羅文益，邱金窗，陳文欽，「生物脫硝程序處理高濃度有機氮石化製程廢水之研究」，第二十一屆廢水處理技術研討會論文集，台北，第 169~175 頁，(1996)。
7. APHA, AWWA, and WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edition, American Public Health Association, Washington, D. C. (1989).
8. 陳文欽，「固定生物流體化床處理高氮樹脂之特性研究」，國立成功大學環境工程研究所博士論文 (1997)。