

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

人工濾料生物濾床處理乙酸丁酯之動力研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-216-006-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：中華大學土木工程學系

計畫主持人：詹武忠

計畫參與人員：彭康洪、賴昱璋、蘇美琪

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 1 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計劃成果報告

人工濾料生物濾床處理乙酸丁酯之動力研究
(Studies on treating butyl acetate by synthetic filter material
in biofiltration)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 92-2211-E-216-006

執行期間：92年8月1日至93年7月31日

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：精簡報告

計畫主持人：詹武忠 教授

計畫參與人員：彭康洪、賴昱璋、蘇美琪

執行單位：中華大學土木工程學系

中華民國 93 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

人工濾料生物濾床處理乙酸丁酯之動力研究 (Studies on treating butyl acetate by synthetic filter material in biofiltration)

計劃編號: NSC 92-2211-E-216-006

執行期限: 92年8月1日至93年7月31日

主持人: 詹武忠 教授 中華大學土木工程學系

計畫參與人員: 彭康洪、賴昱璋、蘇美琪

中華大學土木系碩士班

E-mail: wcchan@chu.edu.tw

一、中英文摘要

本研究以含氮營養源 PVA/泥炭土/活性碳人工濾料處理乙酸丁酯，探討操作溫度和進口濃度對於微生物在對數生長期及穩定期之反應動力與去除能力的影響。(I)對數生長期：微生物生長速率，以操作溫度 30 時為最高，25 時為最差。操作溫度為 25，生長速率隨平均進口濃度增加而降低，操作溫度為 30 和 40，生長速率不隨平均進口濃度而改變，幾乎為定值。操作溫度 25~30，生長速率受進口濃度的影響較操作溫度 30~45 的大。(II)穩定期：微生物反應可視為擴散控制零階反應，以 30 時微生物反應速率最高。操作溫度小於 30 時，反應速率與平均進口濃度成正比。操作溫度大於 30 時，反應速率與平均進口濃度成反比。反應速率於低操作溫度，受平均進口濃度的影響較高操作溫度的大。(III)濾床去除能力：最大去除能力，以操作溫度 30 為最佳，約為 0.51 g C/hr-kg packing，25 時為最差。在操作溫度 25~30，最大去除能力隨操作溫度的升高而增加，在操作溫度 30~45，最大去除能力隨操作溫度的升高而減少。

關鍵詞: 人工濾料、生物濾床、乙酸丁酯、反應動力

ABSTRACT

This work investigates that the bioreaction kinetic rate is affected by the operation temperature and inlet concentration in biofiltration. (I) In the log growth phase: The maximum and minimum cell growth rate is at 30 and 25, respectively. The cell growth rate decreases with increasing inlet concentration at 25 and is almost unchanged with inlet concentration in 30-40 range. (II) In the stationary phase: the bioreaction kinetic is zero-

order diffusion control model and the maximum kinetic rate is at 30. The reaction rate increases with increasing inlet concentration for operation temperature less than 30 and it decreases with increasing inlet concentration for operation temperature higher than 30. The maximum and minimum elimination capacity of biofilter is at 30 and 25, respectively and it is 0.51 g C/hr-kg packing at 30.

Keywords: synthetic filter material、Biofiltration、Butyl acetate、Reaction kinetic

二、計劃緣由與目地

揮發性有機物處理技術中生物濾床法被視為最經濟且有效的處理技術之一，但一般天然濾料濾床如堆肥或泥炭土等，在長期操作下微生物所產生的代謝產物會造成濾床酸化及濾料的營養源不足、含水率降低和老化分解造成壓密及管流現象等不利微生物的生長環境，導致濾床的處理能力下降。⁽¹⁾本實驗室自行開發含氮營養源之 PVA/泥炭土/活性碳複合物已證實可以做為生物濾床人工濾料^(2,3)。Ottengraf⁽⁴⁾由 Michaelis-Menten 方程式或 Monod 方程式描述微生物代謝基質的動力，提出生物濾床反應動力可分為：一階反應動力，反應速率控制零階反應動力和擴散速率控制零階反應動力等三種模式。本研究以含氮營養源之 PVA/泥炭土/活性碳人工濾料，在四種操作溫度 (25、30、35、40) 和四種乙酸丁酯進口濃度 (100、200、300、400 ppmv) 等條件下，探討操作溫度和進口濃度對於微生物在對數生長期及穩定期之反應動力與去除能力的影響。

三、研究方法

濾料製備是依本實驗室自行開發成功之含氮

營養源 PVA/泥炭土/活性碳人工濾料最佳放大製程進行⁽³⁾。

四、結果與討論

3.1 對數生長期

由於濾料中微生物質量難以精準量測，且微生物增殖量正比於微生物代謝基質量，故對數生長期微生物生長速率可表示為

$$\frac{dC}{dt} = -k_g t \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_g t \quad (2)$$

式中 C_0 、 C ：VOCs (乙酸丁酯) 進、出口濃度， k_g ：生長速率， t ：操作時間。由(2)式知， $\ln(C/C_0)$ 與 t 呈線性關係，且斜率為微生物生長速率 k_g 。各種操作溫度及平均進口濃度 C_0 之 $\ln(C/C_0)$ 與 t 關係，如圖 1 所示(以操作溫度 25、平均進口濃度 $C_0 = 107.64$ ppmv 為例)。由圖知， $\ln(C/C_0)$ 與 t 的關係可分為適應期、對數成長期和穩定期三階段。將對數成長期階段，依(2)式可求得各操作溫度及平均進口濃度之微生物生長速率 k_g 。

3.1.1 生長速率與進口濃度關係

於操作溫度 25，生長速率與平均進口濃度關係如圖 2 所示。由圖知，於平均進口濃度 217.26 ppmv 時生長速率為最低。在平均進口濃度 107.64~217.26 ppmv，生長速率隨平均進口濃度的增加而降低。在平均進口濃度為 217.26~395.36 ppmv，生長速率隨平均進口濃度的增加而增加。高進口濃度的生長速率較低進口濃度時高。這結果表示供給微生物生長有一最低基質濃度，當基質濃度高於最低基質濃度，則增加基質濃度，對於微生物的生長愈有利。

於操作溫度 30，生長速率與平均進口濃度關係如圖 3 所示。平均進口濃度 113.16~191.27 ppmv，生長速率不受平均進口濃度增加的影響，維持定值。平均進口濃度 191.27~406.14 ppmv，生長速率則隨平均進口濃度的增加而降低。低平均進口濃度的生長速率較高平均進口濃度為高，這表示微生物之生長速率於高濃度時會受到抑制，且濃度愈高，抑制效應愈大。

於操作溫度 35，生長速率與平均進口濃度關係如圖 4 所示。由圖知，生長速率隨平均進口濃度(108.59~398.06 ppmv)的增加而降低。平均進口濃度 108.59~197.57 ppmv，其生長速率隨平均進口濃度的增加而降低的速率較平均進口濃度為 197.57~398.06 ppmv 的快。這結果表示，微生物生長速率隨濃度增加而受到抑制，且此抑制效應於低濃度時較高濃度明顯。

於操作溫度 40，生長速率與平均進口濃度

關係如圖 5 所示。由圖知，平均進口濃度 103.38~222.18 ppmv，生長速率不受平均進口濃度增加而影響，維持一定值。平均進口濃度 222.18~399.22 ppmv，生長速率隨進口濃度增加而降低。

3.1.2 生長速率與操作溫度關係

不同平均進口濃度，生長速率 k 與操作溫度 T 之關係如圖 6~9 所示。由圖知，生長速率與操作溫度之關係曲線皆呈倒 V 字型，在操作溫度 25~30，生長速率隨操作溫度的增加而增加，在操作溫度 30~45，生長速率隨操作溫度的增加而降低，以操作溫度為 30 時，生長速率最大，這結果表示，操作溫度 30 時最適合微生物生長。

微生物基質利用速率 k 與操作溫度 T 之關係式可表示為⁽⁶⁾：

$$\text{低操作溫度 } 25\sim 30 \quad k = k_0 \theta^T \quad (3)$$

$$\text{高操作溫度 } 30\sim 45 \quad k = k_0 \theta^{-T} \quad (4)$$

式中 k_0 、 θ 為常數， θ 為溫度校正係數。各種平均進口濃度之生長速率 k_g 與操作溫度依(3)和(4)式可求得 k_0 與 θ 值。溫度校正係數與平均進口濃度 C_0 之關係如圖 10 所示。由圖知，在低平均進口濃度區(約 100-200 ppmv)，低操作溫度區之 θ 隨平均進口濃度的增加而增加，而高操作溫度區之 θ 不隨平均進口濃度的增加而改變，維持定值。在高平均進口濃度區，高、低操作溫度區之 θ 皆隨平均進口濃度的增加而降低，且低操作溫度區降低的速率較高操作溫度區的大。這結果表示，低操作溫度區(25~30)，生長速率受進口濃度的影響較高操作溫度區的大，即在低操作溫度區，濾床的操作受平均進口濃度的影響較在高操作溫度區的大。

3.2 穩定期

生物濾床於穩定期的反應動力模式，依 Ottengraf⁽⁴⁾ 所提出的三種動力模式分別為一階反應、反應控制之零階反應及擴散控制之零階反應，其反應方程式分別如下：

$$\text{一階反應} \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 \theta \quad (5)$$

$$\text{反應控制之零階反應} \quad C - C_0 = k_0 \theta \quad (6)$$

$$\text{擴散控制之零階反應} \quad 1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)^{0.5} = k_d \theta \quad (7)$$

式中， C ：出口濃度， C_0 ：進口濃度， k_1 ：一階反應常數， k_0 ：反應控制之零階反應常數， k_d ：擴散控制之零階反應常數。

不同操作溫度和平均進口濃度，穩定期之出口濃度 C 與滯留時間 t 之 $(C-C_0)$ v.s. t ， $\ln(C/C_0)$ v.s. t 和 $1 - (C/C_0)^{0.5}$ v.s. t 關係如圖 11 所示(以操

作溫度 25、平均進口濃度 $C_0 = 107.64$ ppmv 為例)。由圖知，各種操作溫度和平均進口濃度之三種關係曲線均接近線性關係。因此，無法判斷微生物反應屬於三種模式中那一種模式。現將出口濃度 (C) 與滯留時間 (t) 之實驗數據依 Yani⁽⁵⁾ 提出之 Michaelis - Menten 修正式分析，修正式為：

$$\frac{C_{ln}}{R} = \frac{k_s}{V_m} + \frac{C_{ln}}{V_m} \quad (8)$$

式中， $C_{ln} : (C_0 - C) / \ln(C_0/C)$ ， $R : SV(C_0 - C) / \alpha$ ， K_s ：飽和常數 (ppmv)， V_m ：最大去除率， SV ：空間速度， α ：單位轉換係數。由 (8) 式知 C_{ln}/R 與 C_{ln} 呈線性關係，斜率為 $1/V_m$ ，截距為 K_s/V_m 。四種操作溫度之 C_{ln}/R 與 C_{ln} 關係如圖 12 所示(以操作溫度 30 為例)。由圖知，四種操作溫度之出口濃度 C 與滯留時間 t 之關係符合修正式，所求得之 K_s 為 19.30~62.00 ppmv， V_m 為 0.0111~0.0469 g C/Kg dry packing-hr。由 K_s 值與平均進口濃度 93~489 ppmv 比較知，穩定期的微生物反應可視為擴散控制零階反應，而非 $K_s \ll C_0$ 之反應控制零階反應模式。

3.2.1 穩定期反應速率與進口濃度關係

各操作溫度，反應速率 k_d 與進口濃度 C_0 之關係如圖 13~16 所示。由圖知，在操作溫度 25，反應速率與平均進口濃度呈 V 字型，於平均進口濃度 194.40 ppmv 為最低，低於此平均進口濃度，反應速率隨平均進口濃度增加而降低，高於此平均進口濃度，反應速率隨平均進口濃度增加而降低。在操作溫度 30，反應速率與平均進口濃度之關係，於平均進口濃度 79.54~194.42 ppmv，反應速率維持定值，不受平均進口濃度的增加而改變，平均進口濃度為 194.42~397.73 ppmv，反應速率隨進口濃度的增加而降低。操作溫度為 35 和 40，反應速率皆隨進口濃度的增加而降低。

3.2.2 反應速率與操作溫度關係

不同進口濃度，反應速率常數與操作溫度之關係如圖 17~20 所示。由圖知，反應速率於操作溫度 30 最大，操作溫度 25~30，反應速率隨操作溫度的升高而增加，操作溫度 30~40，反應速率隨操作溫度的升高而降低。現將各種進口濃度之反應速率 k_d 與操作溫度，依(3)和(4)式分別計算低操作溫度區 (25~30) 和高操作溫度區 (30~40) 之 k_0 。溫度校正係數與平均進口濃度之關係如圖 21 所示。由圖知，低操作溫度區，於低平均進口濃度區(100-200ppmv) 隨平均進口濃度增加而增加，於高平均進口濃度區(200-400ppmv) 隨平均進口濃度增加而降低。高操作溫度區，幾乎維持定值，不受平均進口濃

度的影響。這結果表示，反應速率，於低操作溫度區，會受到平均進口濃度的影響，而於高操作溫度區，不隨平均進口濃度的增加而改變。

3.3 去除能力與操作溫度關係

一般生物濾床的去除能力可分為臨界去除能力 (critical elimination capacity) 及最大去除能力 (maximum elimination capacity)。當質基之進口負荷小於完全去除能力時，去除率達 100%。當進口負荷大於臨界去除能力時，去除率低於 100%，濾床去除 VOCs 的能力達到穩定，去除能力不會再增加，甚至可能因高濃度的基質而抑制微生物生長，造成去除能力下降。

各種操作溫度之有機碳負載與去除能力關係如圖 22 所示(以操作溫度 30 為例)，而求得於操作溫度 25、30、35、40 之最大去除能力分別為 0.2、0.51、0.28、0.32 g-C/hr-kg packing。以操作溫度 30 時，濾床的最大去除能力為最大，低於此操作溫度，則最大去除能力與操作溫度成正比，高於此操作溫度則最大去除能力與操作溫度成反比。

五、計畫成果自評

本計畫研究內容與原計畫完全相符，且達成以合成聚乙烯醇/泥炭土/活性碳人工濾料生物濾床處理乙酸丁酯之微生物於對數生長期的生長速率和穩定期的反應速率等反應動力行為探討之計畫目標。成果已做為本系碩士班學生畢業論文，將發表在國內外學術期刊及推廣應用在生物濾床的實際操作。

六、參考文獻

1. J. S. Devinny, M. A. Deshusses, T. S., Webster, "Biofiltration for air pollution control", Lewis publishers, USA, pp.41~50, 1998.
2. 林宗逸，"含無機氮營養源之 PVA/泥炭土生物濾床濾料的合成與氮的釋放研究"，中華大學土木工程學系碩士論文，1999.
3. 蕭慧真，"聚乙烯醇/泥炭土/活性碳人工濾料之製程放大與動態吸附研究"，中華大學土木工程學系碩士論文，2002.
4. S.P. P., Ottengraf, "Exhaust Gas Purification", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, pp. 426-452, 1986.
5. M. Yani, M. Hirai, M. Shoda, "Removal kinetics of ammonia by peat biofilter seeded with night soil sludge", J. Fermentation and bioengineering., Vol.85 (5), pp502-506, 1998.
6. 朱振華、盧重興、林明瑞，"操作溫度對生物濾床處理含 BTEX 廢氣之研究"，第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集，1996 年。

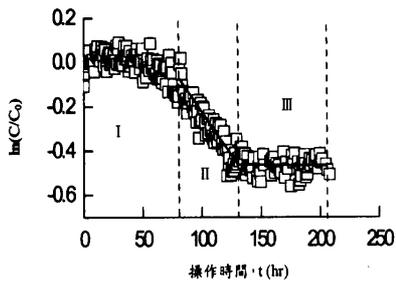


圖 1: 操作溫度 25°C、乙酸丁酯進口濃度 $C_0=107.64$ ppmv, $\ln(C/C_0)$ 與操作時間 t 關係。I: 適應期, II: 對數生長期, III: 穩定期

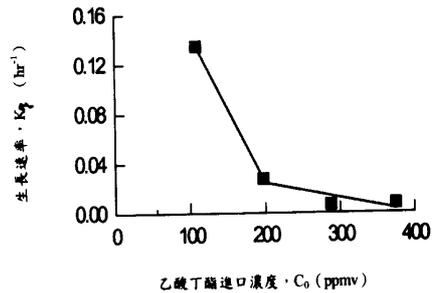


圖 4 對數生長期, 操作溫度 35°C, 生長速率 k_e 與乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 關係

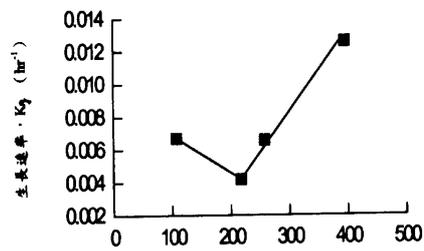


圖 2 對數生長期, 操作溫度 25°C, 生長速率 k_e 與乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 關係

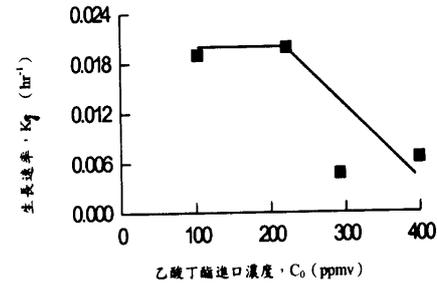


圖 5 對數生長期, 操作溫度 40°C, 生長速率 k_e 與乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 關係

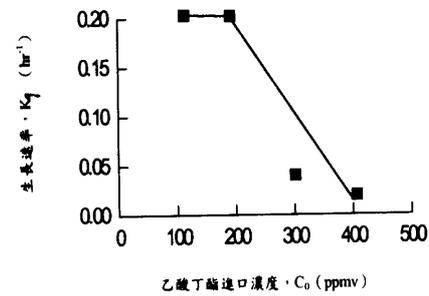


圖 3 對數生長期, 操作溫度 30°C, 生長速率 k_e 與乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 關係

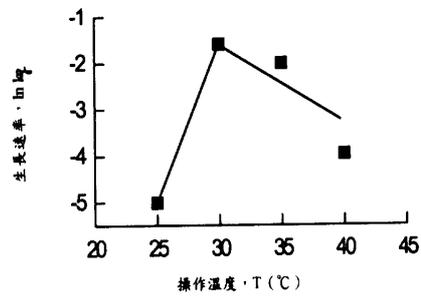


圖 6 對數生長期, 操作平均濃度 103.38~113.16ppmv, 生長速率 k_e 與操作溫度 T 關係

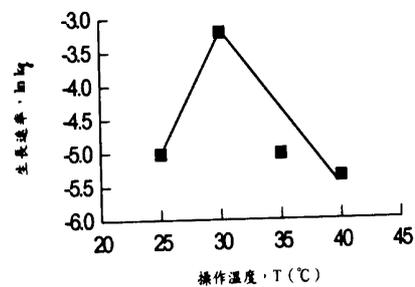


圖 8: 對數生長期, 操作平均濃度 257.65~301.44ppmv, 生長速率 k_e 與操作溫度 T 關係

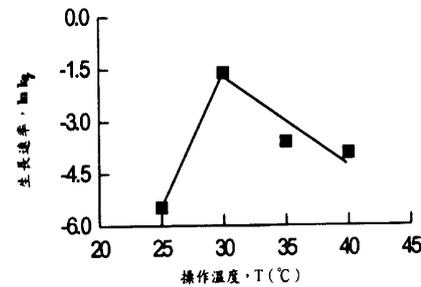


圖 7 對數生長期, 操作平均濃度 191.27~222.18ppmv, 生長速率 k_e 與操作溫度 T 關係

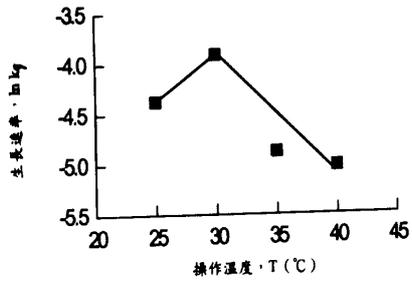


圖 9 對數生長期，操作平均濃度 395.36-406.14ppmv，生長速率 $\ln k_g$ 與操作溫度 T 關係

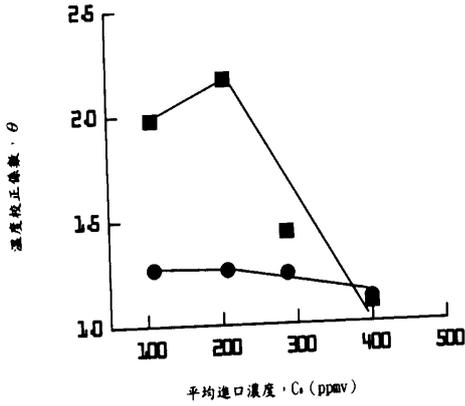


圖 10 對數生長期，溫度校正係數 θ 與平均進口濃度 C_0 關係：(■) 低操作溫度區，(●) 高操作溫度區。

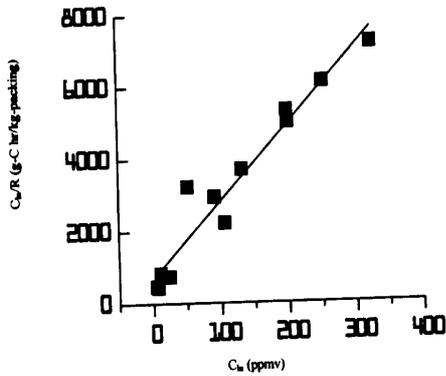


圖 11 操作溫度 30°C， C_w/R 與 C_w 的關係

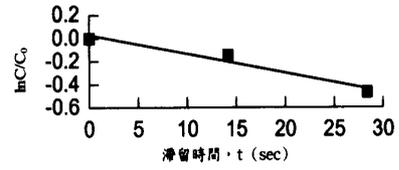


圖 12a 穩定期，操作溫度 25°C，平均進口濃度 107.64 ppmv， $\ln(C/C_0)$ 與滯留時間 t 關係

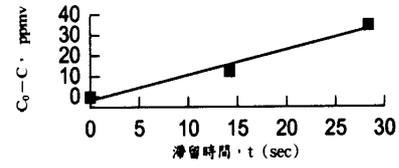


圖 12b 穩定期，操作溫度 25°C，平均進口濃度 107.64 ppmv， $C_0 - C$ 與滯留時間 t 關係

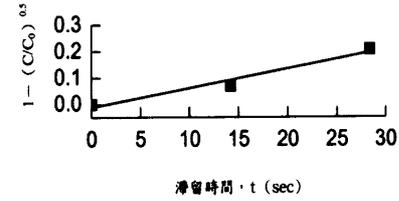


圖 12c 穩定期，操作溫度 25°C，平均進口濃度 107.64 ppmv， $1 - (C/C_0)^{0.5}$ 與滯留時間 t 關係

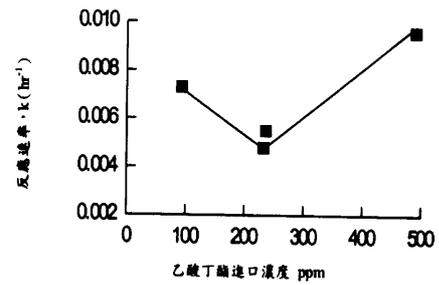


圖 13 穩定期，操作溫度 25°C，乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 與反應速率 k 關係

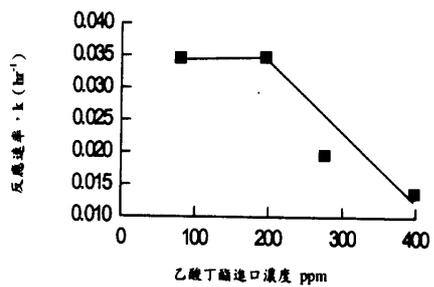


圖 14 穩定期，操作溫度 30°C，乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 與反應速率 k 關係

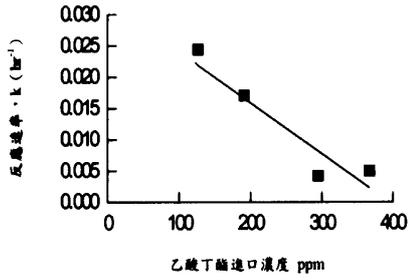


圖 15 穩定期，操作溫度 35°C，乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 與反應速率 k 關係

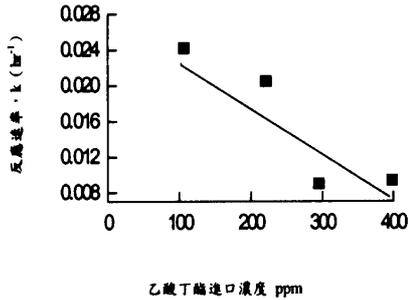


圖 16 穩定期，操作溫度 40°C，乙酸丁酯平均進口濃度 C_0 與反應速率 k 關係

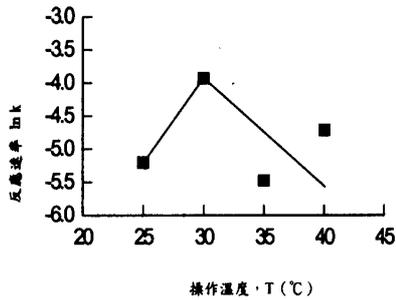


圖 17 穩定期，操作平均濃度 236.22-294.93 ppmv，反應速率 k 與操作溫度 T 關係

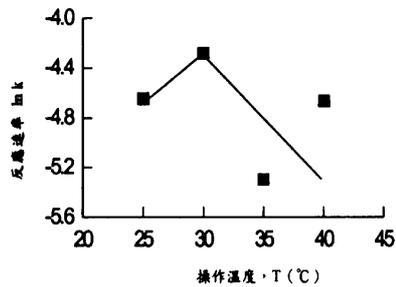


圖 20 穩定期，操作平均濃度 367.28-489.99 ppmv，反應速率 k 與操作溫度 T 關係

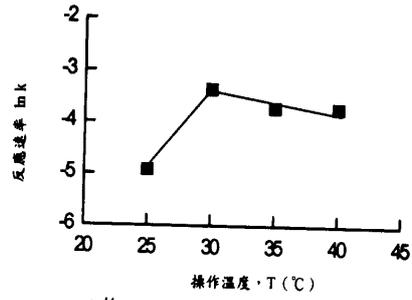


圖 17 穩定期，平均進口濃度 79.54-119.21 ppm，反應速率 k 與操作溫度 T 關係

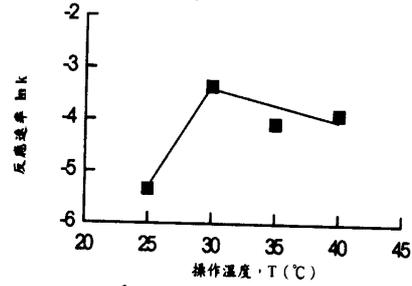


圖 18 穩定期，平均進口濃度 194.42-232.33 ppm，反應速率 k 與操作溫度 T 關係

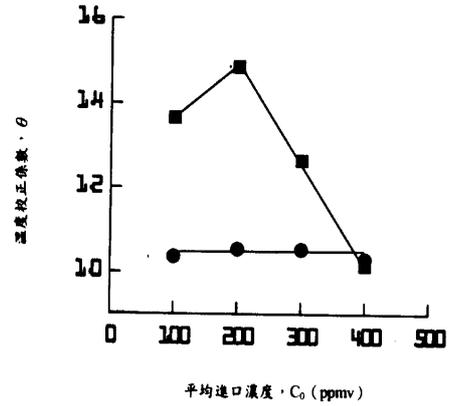


圖 21 穩定期，溫度校正係數 θ 與平均進口濃度 C_0 關係：(■) 低操作溫度區，(●) 高操作溫度區

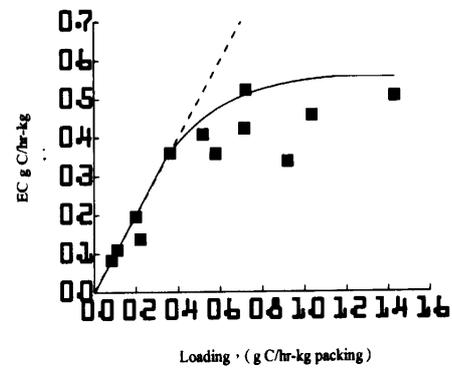


圖 22 操作溫度 30°C，去除能力 (EC) 與有機碳負載 (Loading) 關係：(—) 去除能力，(----) 臨界去除能力