

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

添加非離子界面活性劑對於人工濾料生物濾床處理疏水性 有機物的動力研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-216-002-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中華大學土木與工程資訊學系

計畫主持人：詹武忠

計畫參與人員：賴姿妤、林淵昇

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 95 年 10 月 25 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

添加非離子界面活性劑對於人工濾料生物濾床處理疏水性有機物的動力研究 (Studies on the kinetic of addition nonionic surfactant to treat hydrophobic organic compounds in the synthetic filter material biofilter)

計劃編號: NSC 94-2211-E-216-002

執行期限: 94 年 8 月 1 日至 95 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: 賴姿妤、林淵昇 中華大學土木系碩士班

E-mail:wcchan@chu.edu.tw

一、中英文摘要

本研究擬探討含有界面活性劑的人工濾料生物濾床處理疏水性有機物甲苯的去除效果，包括界面活性劑 CMC 值測定、界面活性劑濃度對於水溶性中甲苯的增溶效果、濾床濾料的甲苯吸附量及微生物分解甲苯的反應動力，所得之結論：(I) 非離子界面活性劑 Tween 20、Tween 60 和 Tween 80 的 CMC 值分別為 3、30 和 8 mg/L。(II) 當界面活性劑濃度小於 30 mg/L，甲苯溶解度隨界面活性劑濃度增加而增加，當界面活性劑濃度大於 30 mg/L，甲苯溶解度隨界面活性劑濃度的增加而降低。對於甲苯的增溶效應，以 Tween 60 最佳，Tween 20 次之，Tween 80 最差。(III) Tween 60 含量於 0-45mg surfactant/g 濾料，界面活性劑含量越多，越有利於甲苯的增溶，於 45-180mg surfactant/g 濾料，界面活性劑含量越多，越不利於甲苯的增溶，當 Tween 60 含量為 45 mg surfactant/g 濾料時，甲苯總吸附量為最佳 (333.1 mg-甲苯/g 濾料)。(IV) 對數生長期，濾料 Tween 60 含量於 0~90 mg surfactant/g 濾料，微生物的生長速率隨濾料 Tween 60 含量的增加而增加。濾料 Tween 60 含量於 90~240 mg surfactant/g 濾料，微生物生長速率隨濾料 Tween 60 含量的增加而降低。(V) 穩定期，濾料 Tween 60 含量在 0~60 和 150~240 mg surfactant/g 濾料之微生物反應為擴散控制零階反應。濾料 Tween 60 含量於 0~210 mg surfactant/g 濾料，其反應速率不受濾料 Tween 60 含量的影響。當濾料 Tween 60 含量為 240 mg surfactant/g 濾料，反應速率反而較不添加界面活性劑低。濾料 Tween 60 含量在 90~135 mg surfactant/g 濾料之微生物反應為反應控制零階反應。濾料 Tween 60 含量為 240 mg surfactant/g 濾料，界面活性劑會毒化微生物，使去除率由 83.3%

降至 71%。

關鍵字: 界面活性劑，人工濾料，生物濾床，甲苯
ABSTRACT

This study examines the effect of addition surfactant into a synthetic filter material on the removal efficiency of toluene in a biofilter. The solubility of toluene in water increased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration less than 30 mg/L, and it decreased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration larger than 30 mg/L. Tween 60 surfactant had maximum solubility among three types surfactant. The amount of toluene adsorbed by the filter material increased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration in the range of 0-45 mg/g filter material, and it decreased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration in the range of 45-180 mg/g filter material. The maximum amount of toluene adsorbed by the filter material was 333.1 mg/g filter material. The microbial growth rate increased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration in the range of 0-90 mg/g filter material, and it decreased with increasing the concentration of surfactant as the surfactant concentration in the range of 90-240 mg/g filter material. The biochemical reaction kinetic model was zero-order kinetic with diffusion rate limitation as the surfactant concentration in the range of 0-60 and 150-240 mg/g filter material, and it was zero-order with reaction rate limitation as the surfactant concentration in the range of 90-135 mg/g filter material.

Keywords: surfactant, synthetic filter material, biofilter, toluene

二、計劃緣由與目地

近年來利用生物濾床法去除廢氣中之揮發性有機物逐漸受到重視，其主要的優點有設置成本低、可有效去除污染物且無二次污染的問題，但在實際操作上生物濾床去除效率會受到濾料的吸附和吸收能力、營養源含量、吸水和保水能力、pH值、微生物菌種、濾床操作溫度、氣體流速和濃度及污染物的生物分解特性等因子所影響。本實驗室在過去的研究中證實自行開發合成的PVA/泥炭土/活性碳複合物具有保水性佳、富營養源、抗酸鹼及抗壓性佳等特性，可做為生物濾床的濾料。⁽¹⁻³⁾當生物濾床處理疏水性有機物，由於有機物不易被濾料上的生物膜吸附而被微生物分解，使得濾床對於疏水性有機物的處理效率受到限制。界面活性劑為一同時具有疏水基及親水基的化合物，當界面活性劑在水中濃度超過臨界微胞濃度(Critical micelle concentration, CMC)時，界面活性劑單體會聚集而形成微胞，增加疏水性有機物在水相中的溶解度。因此如果濾料含有界面活性劑必可增加疏水性有機物被濾料上生物膜吸附的量，進而增加濾床去除疏水性有機物的效率。

甲苯為石化、煉油等工業常見的揮發性有機物之一，對一般動物及人體毒性很高，並具抑制性及生物毒性，其為環保署建議優先列管的有害空氣污染物名單中。由相關文獻知，疏水性有機物的水溶解度和被微生物分解的速率均會受到添加界面活性劑的種類、濃度及疏水性有機物種類等因素影響。⁽⁴⁻¹³⁾本研究擬探討含有界面活性劑的人工濾料生物濾床處理疏水性有機物甲苯之去除效率，所採用的界面活性劑為非離子型的Tween系列。

三、研究方法

本研究的人工濾料合成、吸附及實塔操作步驟均依本實驗室一系列相關研究中所敘述。⁽¹⁻³⁾界面活性劑CMC值的測定，是由界面活性劑濃度溶液比導電度與濃度的關係決定。界面活性劑增溶試驗為在添加已知界面活性劑濃度之150 mL溶液中加入甲苯3 g，置放於恆溫水槽下震盪24小時後，離心分離，吸取澄清水相溶液，以氣相層析儀分析溶液中甲苯濃度，由有無添加界面活性劑之水相溶液中甲苯濃度之比值，觀察界面活性劑的添加對於甲苯的增溶效果。濾料吸附界面活性劑為取濾料70 g，浸泡於已知界面活性劑濃度之210 mL溶液中，以封口膜密封，靜置24小時，使濾料吸收水分及界面活性劑達平衡穩定。取出濾料瀝乾水分後，將已吸附水分及界面活性劑之濾料填塔，進行吸附及實塔操作。

四、結果與討論

4.1 界面活性劑的 CMC 值及對甲苯的增溶效果

各種不同界面活性劑濃度溶液之比電導度(k)與濃度(C)的關係，如圖1所示(以Tween 20為例)。由圖知，Tween 20、60及80之CMC值分別為3、30和8 mg/L。由各種不同界面活性劑濃度溶液之甲苯溶解度比值與濃度(C)的關係，如圖2所示(以Tween 60為例)。由圖知，當界面活性劑濃度小於30 mg/L，甲苯溶解度隨界面活性劑濃度增加而增加，當界面活性劑濃度大於30 mg/L，甲苯溶解度隨界面活性劑濃度的增加而降低。三種界面活性劑對於甲苯的增溶效應，以Tween 60最佳，Tween 20次之，Tween 80為最差，故選擇Tween 60做為本研究所採用的界面活性劑。

4.2 已吸附 Tween 60 濾料吸附甲苯行為

已吸附 Tween 60 濃度之濾料濾床，於貫穿時濾床甲苯的總吸附量與濾料界面活性劑含量之關係，如圖3所示。由圖知，當濾料中 Tween 60 含量由0增至45 mg surfactant/g 濾料，吸附甲苯總量由3.1增至333.1 mg-甲苯/g 濾料，甲苯總吸附量隨濾料中 Tween 60 含量增加而增加。當濾料中 Tween 60 含量由45增至180 mg surfactant/g 濾料，吸附甲苯總量由333.1降至0.3 mg-甲苯/g 濾料，這表示吸附甲苯總量隨濾料中 Tween 60 含量增加而降低。於濾料中 Tween 60 含量為45 mg surfactant/g 濾料時，濾料吸附甲苯的總量最大。這些結果顯示濾料中 Tween 60 含量高於某一定值時，反而不利於濾床吸附甲苯。這是因為濾料吸附 Tween 60 的量超過此定值時，濾料內有些孔隙被界面活性劑塞住，導致可吸附甲苯的活性位置的數目降低之故。

4.3 濾料中 Tween 60 濃度與生物濾床去除甲苯效率之關係

微生物生長可分為四個階段：1.適應期(lag phase)：微生物處於適應新的生長環境，在此期間微生物之數目並不會明顯增加，基質(污染物)的利用率接近於零。2.對數生長期(log growth phase)：細胞分裂速率與代謝作用達到最大，在此期間之細胞為年輕且具有最高的生物活性，微生物數量以對數速率成長，而基質的利用率則與細胞分裂速率成正比。3.穩定期(constant growth phase)：此期存活的微生物數目達到一定值，對於基質的利用也趨於穩定。4.死亡期(death phase)：當環境開始不適合微生物生長時，細胞生長速率遠低於細胞死亡率，存活的微生物數量大幅減少，基質的利用率也隨之下降。

4.3.1 對數生長期生長速率與濾料中 Tween 60 濃度之關係

於對數生長期之微生物生長速率 (specific growth rate, hr^{-1}) 以(1)式表示：

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1)$$

式中 X：微生物質量，t：操作時間， μ ：生長速率。因微生物增殖量正比於微生物代謝基質量，故(1)式可轉為：

$$\frac{dC}{dt} = -k_g \cdot C \quad (2)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_g \cdot t \quad (3)$$

式中 C_0 ：進口氣流甲苯濃度 ppmv，C：出口氣流甲苯濃度 ppmv， k_g ：生長速率。由 (3) 式知，以 $\ln(C/C_0)$ 與操作時間 t 作圖呈線性關係，其斜率視為微生物生長速率 k_g 。在甲苯平均進口濃度為 9.0~13.2 ppmv，各種 Tween 60 含量之濾床濾料的 $\ln(C/C_0)$ 與操作時間 t 之關係，如圖 4 所示(以 Tween 60 含量為 120 mg/g 濾料，甲苯平均進口濃度為 13.0 ppmv 為例)。由圖知， $\ln(C/C_0)$ 與 t 之關係可依細菌細胞培養增殖曲線分為適應期(I)、對數生長期(II)和穩定期(III)等三個階段。第 II 階段之生長速率 k_g 與濾料界面活性劑含量之關係，如表 1 和圖 5 所示。由表和圖知，濾料界面活性劑含量由 0 增加至 90 mg surfactant/g 濾料，生長速率由 0.0232 增加至 0.0299 hr^{-1} ，這結果顯示，微生物的生長速率隨濾料界面活性劑含量的增加而增加，即濾料界面活性劑的含量增加有助於微生物的生長。這是因為濾料吸附越多的界面活性劑，則甲苯被吸附進入濾料的量越多，使得微生物增值越多。當界面活性劑含量由 90 增至 240 mg surfactant/g 濾料，生長速率則由 0.0299 降至 0.0129 hr^{-1} ，這結果顯示，微生物生長速率隨濾料界面活性劑含量的增加而降低，即界面活性劑添加的量越多，微生物生長速率越受到抑制，尤其當濾料界面活性劑含量高達 210 mg surfactant/g 濾料以上時，微生物生長速率較未吸附界面活性劑的低，這結果顯示濾料界面活性劑含量增加會抑制微生物的生長，即界面活性劑高於某一濃度時，界面活性劑毒害微生物的效應較增溶甲苯的效應大，導致微生物生長速率受到抑制，甚至於界面活性劑相當高濃度時，微生物的生長速率反而較無添加界面活性劑時的低。

4.3.2 穩定期反應速率與 Tween 60 濃度之關係

穩定期的反應動力模式依 Ottengraf⁽¹⁴⁾ 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，其反應方程式如下：

$$\text{一階反應} \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 \theta \quad (4)$$

$$\text{反應控制之零階反應} \quad C - C_0 = k_0 \theta \quad (5)$$

$$\text{擴散控制之零階反應} \quad 1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)^{1/2} = k_d \theta \quad (6)$$

式中 C：出口甲苯濃度， C_0 ：進口甲苯濃度， 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， θ ：滯留時間。

各種 Tween 60 含量之濾料濾床，平均進口濃度 C_0 、出口濃度 C 與滯留時間 t 之關係以 $(C-C_0)$ v.s t, $\ln(C/C_0)$ v.s t 和 $1 - (C/C_0)^{0.5}$ v.s. t 作圖，如圖 6~8 所示(以 Tween 60 含量為 120 mg/g 濾料，甲苯平均進口濃度 11.55 ppmv 為例)。由圖知，濾床濾料的三種動力模式關係曲線均接近線性關係。為確認濾床於穩定期的微生物反應屬於何種模式，依 Yani⁽¹⁵⁾ 修正 Michaelis-Menten 方程式求得之 K_s ，將其與進氣平均濃度 C_0 比較判斷。如果 $K_s \ll C_0$ ，則可判斷為反應控制零階反應模式，如果 $K_s \gg C_0$ ，則可判斷為一階反應模式，如果不屬於上述情況，則可判斷為擴散控制之零階反應。

Michaelis-Menten 方程式為：

$$C_{\ln}/R = K_s/V_m + C_{\ln}/V_m \quad (7)$$

式中 $R = (C_0 - C)/\theta$ ， $C_{\ln} = (C_0 - C)/\ln(C_0/C)$ ，由(7)式知 C_{\ln}/R 和 C_{\ln} 關係為線性，斜率為 $1/V_m$ ，截距為 K_s/V_m 。 C_{\ln}/R 與 C_{\ln} 之關係，如圖 9 所示(以 Tween 60 含量為 120 mg/g 濾料之濾床，平均進口濃度 11.55 ppmv 為例)。

當濾料之 Tween 60 含量在 0~60 mg surfactant/g 濾料，甲苯進口濃度 C_0 為 7.54~13.55 ppmv，其 K_s 值為 16.5~24.6 ppmv，由於 K_s/C_0 比值為 1.42~2.42，因此濾料之 Tween 60 含量在此範圍之微生物反應可視為擴散控制之零階反應， $k_d = 0.0029\sim 0.0035 \text{sec}^{-1}$ 。濾料之 Tween 60 含量在 90~135 mg surfactant/g 濾料，甲苯進口濃度為 8.54~13.58 ppmv，其 K_s 值為 1.08~1.57 ppmv，由於 K_s/C_0 比值為 0.08~0.184，因此濾料之 Tween 60 含量在此範圍之微生物反應視為反應控制零階反應， $k_0 = 0.0605\sim 0.0374 \text{sec}^{-1}$ 。當濾料之 Tween 60 含量在 150~240 mg surfactant/g 濾料，甲苯進口濃度為 8.94~11.73 ppmv，其 K_s 值為 8.37~34.1 ppmv，由於 K_s/C_0 比值為 0.71~3.85，因此濾料之 Tween 60 含量在此範圍之微生物反應可視為擴散控制之零階反應， $k_d = 0.0023\sim 0.0034 \text{sec}^{-1}$ 。

各種 Tween 60 含量之濾床濾料，依所屬反應模式之反應速率常數值列於表 1。由表可知，

當反應為擴散控制之零階反應時(Tween 60 含量在 0~60 和 150~240 mg surfactant/g濾料),除了 Tween 60 含量為 240 mg surfactant/g濾料之反應速率較未含 Tween 60 之濾料低外,其餘各種 Tween 60 含量濾料之反應速率介於 $0.0029\sim 0.0035\text{ sec}^{-1}$ 之間,且反應速率幾乎不受濾料界面活性劑含量的影響,維持一定值。這結果顯示界面活性劑高達 240 mg surfactant/g濾料時,界面活性劑對於微生物會產生毒害,導致反應速率反而較不添加界面活性劑的低。當反應為反應控制零階反應時,反應速率由濾料含 Tween 60 量為 90 mg surfactant/g濾料之 0.0605 sec^{-1} 降至濾料含 Tween 60 量為 135 mg surfactant/g濾料之 0.0374 sec^{-1} 。這結果顯示零階反應速率會隨濾料界面活性劑量的增加而降低。

甲苯平均進口濃度為 7.54~13.58 ppmv,各種 Tween 60 含量濾料之濾床甲苯平均去除率與濾料 Tween 60 含量之關係,如圖 10 所示。由圖知,濾料 Tween 60 含量在 0~180 mg surfactant/g濾料,甲苯平均去除率介於 81~85%之間,其平均值為 83.3%,甲苯去除率不受濾料界面活性劑含量的影響,但當濾料 Tween 60 含量為 210 和 240 mg surfactant/g濾料,則甲苯平均去除率分別為 79%和 71%。這結果顯示,於 Tween 60 高含量時,界面活性劑會毒化微生物,導致去除率反而較不添加界面活性劑的低。

五、計畫成果自評

本計畫研究內容與原計畫完全相符,且達成探討界面活性劑對於人工濾料生物濾床處理甲苯動力行為之預期目標。成果將發表在國內外學術期刊及應用在有機廢氣處理上。

六、參考文獻

- 1.Chan, W.C. and Lu, M.C., "A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, pp.3248-3255 (2003).
- 2.Chan, W.C. and Lin, Z. Y., "Prediction of microbial growth rate in biofilters by using the nutrient diffusion coefficient", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 80, pp.1046-1053 (2005).
- 3.Chan, W.C. and Xiao, H.Z., "Removal ethyl acetate by composite bead biofilter", *Chung Hua Journal of Science and Engineering*, Vol. 14, pp.53-62 (2006).
- 4.Kile, D.E. and Chiou, C.T., "Water solubility

- enhancement of DDT and Trichlorobenzene by some surfactants below and above the Critical Micelle Concentration", *Environmental Science Technology*, Vol. 23, pp.832-838 (1989).
- 5.Laha, S. and Luthy, R. G., "Effect of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of Phenanthrene in Soil-Water system" *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, pp.1367-1380 (1992).
 - 6.Liu, J.C. and Chang P. S., "Solubility and adsorption behaviors of chlorophenols in the presence of surfactant", *Water Science Technology*, Vol. 35, pp.123-130 (1997).
 - 7.Aronstein, B.N. and Alexander, M., "Surfactants at low concentrations stimulate biodegradation of sorbed hydrocarbons in samples of aquifer sands and soil slurries", *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 11. pp.1227-1233 (1992).
 - 8.Bruce, J.B., Chen, H., Zhang, W. and Westall, J.C., "Sorption of nonionic surfactants on sediment materials", *Environmental Science Technology*, Vol. 31, pp.1735-1741 (1997).
 - 9.Cort, T.L., Song, M.S. and Bielefeldt, A.R., "Nonionic surfactants effects on pentachlorophenol biodegradation", *Water Research*, Vol. 36, pp.1253-1261 (2002).
 - 10.Aronstein, B.N. and Alexander, M., "Effect of a nonionic surfactant added to the soil surface on the biodegradation of aromatic hydrocarbons within the soil", *Applied Microbiology Biotechnology*, Vol. 39, pp.386-390 (1993).
 - 11.Aronstein, B.N. and Calvillo, Y.M., "Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed Aromatic Compounds in soil", *Environmental Science Technology*, Vol. 25, pp.1728-1731 (1991).
 - 12.Roch, F., and Alexander, M., "Biodegradation of hydrophobic compounds in the presence of surfactants", *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 14, pp.1151-1158 (1995).
 - 13.Tsomides, H.J., Hughes, J.B., Thomas, J.M. and Ward, C.H., "Effect of surfactant addition on Phenanthrene biodegradation in sediments", *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.14, pp.953-959 (1995).
 - 14.Ottengraf, S.P.P., "Exhaust Gas Purification", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, pp. 426-452 (1986).
 - 15.Yani, M., Hirai, M. and Shoda, M., "Removal kinetics of ammonia by peat biofilter seeded with night soil sludge", *J. Fermentation and Bioengineering*, Vol. 85, No. 5, pp502-506 (1998).

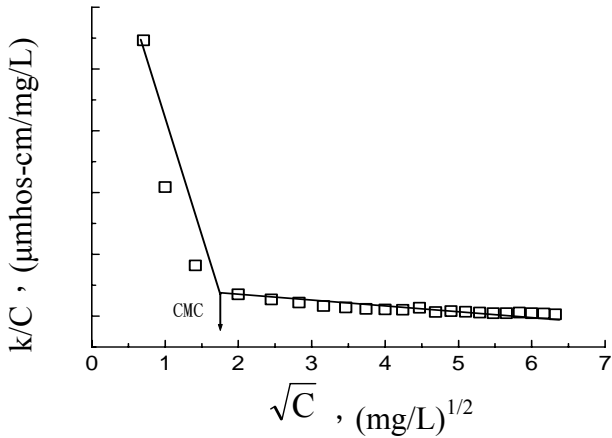


圖 1 界面活性劑為 Tween 20, (k/C) 與 \sqrt{C} 之關係

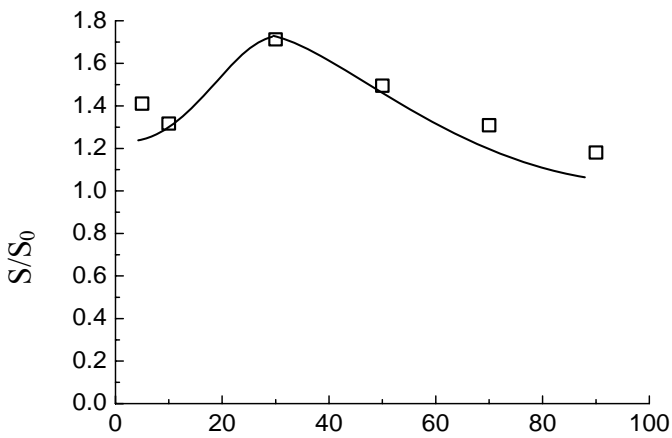


圖 2 界面活性劑為 Tween 20, S/S_0 與界面活性劑濃度 C , (mg/L) 之關係

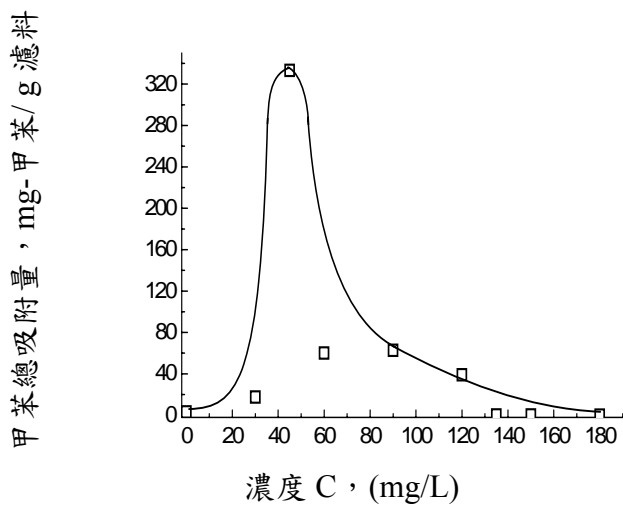


圖 3 界面活性劑為 Tween 60, 濾床甲苯總吸附量與界面活性劑含量之關係

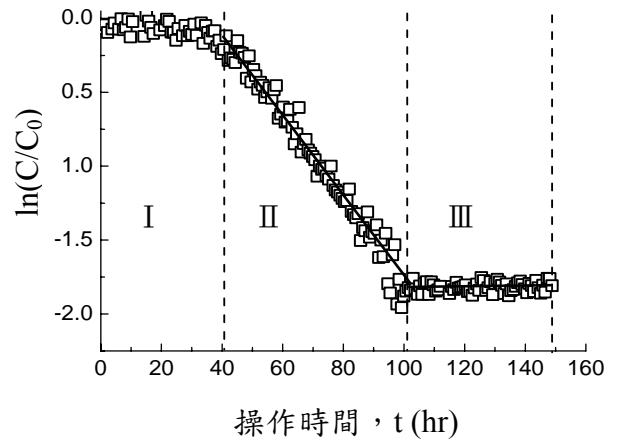


圖 4 Tween 60 含量為 120 mg/g 濾料之濾床、甲苯平均進口濃度 $C_0 = 13.0$ ppmv, $\ln(C/C_0)$ 與操作時間 (t) 關係。I：適應期，II：對數生長期，III：穩定期

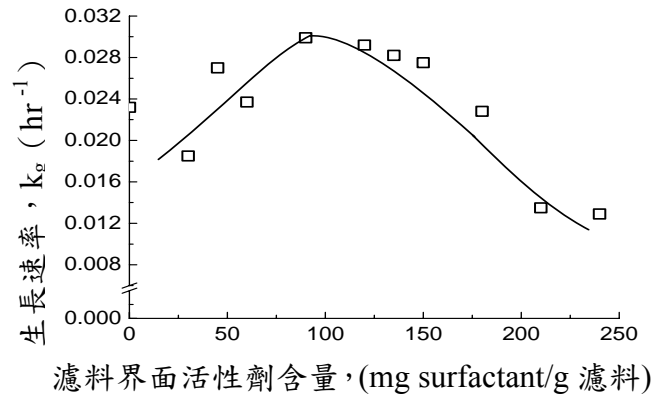


圖 5 對數生長期，甲苯平均進口濃度為 9~13.2 ppmv, 生長速率 k_g 與濾料界面活性劑含量之關係

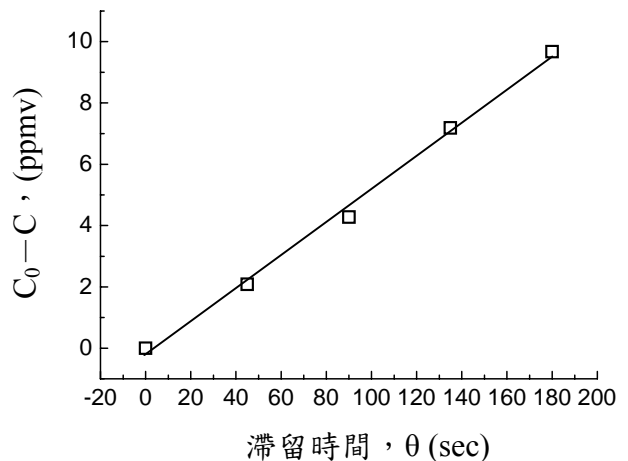


圖 6 穩定期，Tween 60 含量為 120 mg/g 濾料之濾床，甲苯平均進口濃度 11.55 ppmv, $C_0 - C$ 與滯留時間 θ 關係

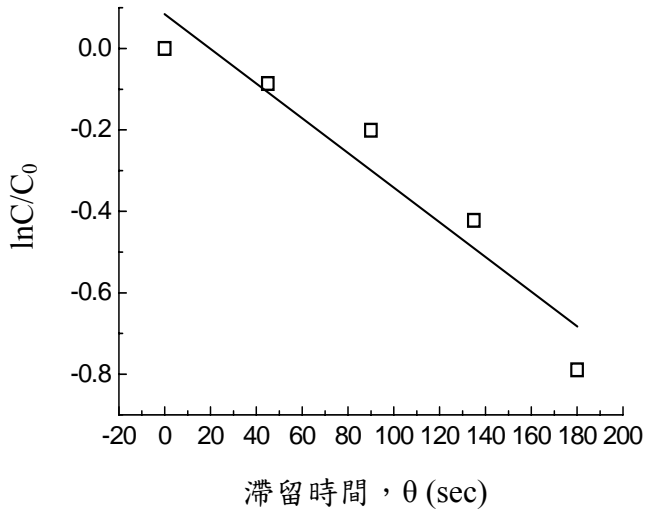


圖 7 穩定期，Tween 60 含量為 120 mg /g濾料之濾床，平均進口濃度 11.55 ppmv， $\ln(C/C_0)$ 與滯留時間 θ 關係

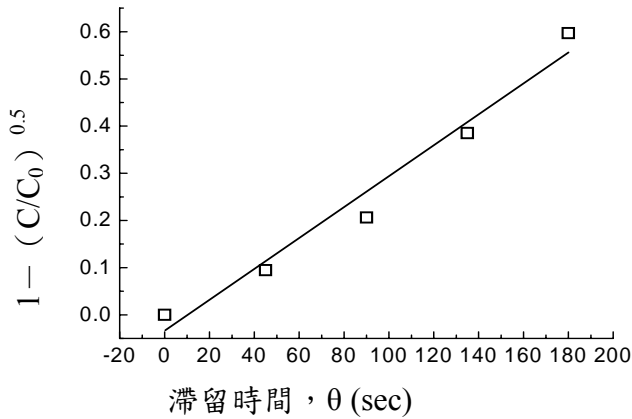


圖 8 穩定期，Tween 60 含量為 120 mg /g濾料之濾床，平均進口濃度 11.55 ppmv， $1 - (C/C_0)^{0.5}$ 與滯留時間 θ 關係

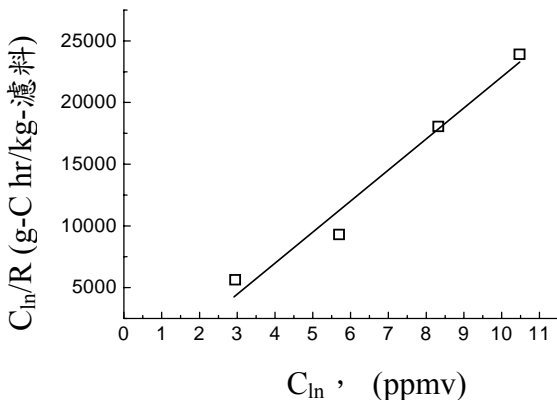


圖 9 Tween 60 含量為 120 mg /g濾料之濾床， C_{ln}/R 與 C_{ln} 之關係

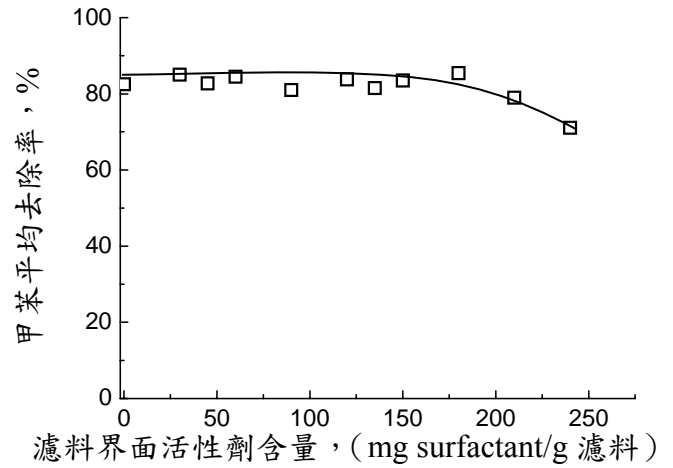


圖 10 穩定期，甲苯平均去除率與濾料界面活性劑含量之關係

表 1 對數生長期，各種 Tween 60 含量濾料濾床，微生物生長速率

濾料(mg surfactant/g 濾料)	生長速率, k_g (hr^{-1})
0	0.0232
30	0.0185
45	0.0270
60	0.0237
90	0.0299
120	0.0292
135	0.0282
150	0.0275
180	0.0228
210	0.0135
240	0.0129

表 2 穩定期，各種 Tween 60 含量濾料濾床，微生物反應模式與反應速率常數

濾料(mg surfactant/g 濾料)	反應模式	反應速率常數值 (sec^{-1})
0	擴散控制零階反應, k_d	0.0032
30		0.0035
45		0.0029
60		0.0033
90	反應控制零階反應, k_0	0.0605
120		0.0541
135		0.0374
150	擴散控制零階反應, k_d	0.0029
180		0.0034
210		0.0029
240		0.0023