

以滴濾式生物濾床法處理含MTBE廢氣之效能評估研究

李俊鴻、林啟文

E-mail: 9314390@mail.dyu.edu.tw

摘要

MTBE為一種汽油添加劑，其特性為無色、有刺鼻味、易燃、沸點低且具有高水溶性。若透過油庫或貯油槽的裂縫而滲漏至地下，很容易造成空氣、地面水體、土壤及地下水源的污染，MTBE目前已被列為第四類毒性化學物質。本研究乃藉由改良既有生物濾床，並參考生物滴濾塔之高灑水流量及適時補充營養鹽之方式，以避免生物濾床因濾材含水量不足而造成微生物之生長限制。本研究乃以滴濾式生物濾床系統，進行擬分解MTBE之菌種馴化，並同時探討滴濾式生物濾床於不同進流濃度、灑水流量及氣體停留時間操作條件對MTBE去除效率之影響。研究結果顯示：(1)在濾料空白吸附飽和實驗方面，當MTBE氣體(50與100ppm)在通入滴濾式生物濾床約30~40分鐘之後，所填充之濾料對於MTBE之吸附作用即達飽和。(2)在操作條件之影響方面，當進流有機負荷約為10 g/m³·h(MTBE進氣濃度約為100 ppm)內時仍可穩定操作，且此時濾床去除效率平均可達到80%以上；當進流有機負荷大於10 g/m³·h時，系統之去除效率則是會呈現逐漸下降；若將有機負荷提高至28 g/m³·h時，則濾床之分解能力(EC)將會趨於定值，且此時約只有50%的去除效率。(3)由於MTBE屬高水溶性有機物，灑水流量為10 ml/min時，濾床去除效率約為72%左右，當灑水流量增加至40 ml/min時，濾床去除效率則提升至86%左右，顯示增加灑水流量有助於提升滴濾式生物濾床去除效率之功能，若再提高濾床灑水流量為50、60 ml/min時，則去除效率分別下降至83%與78%，此時可能因含水率偏高造成濾床內部產生阻塞現象，因而減低氣-液傳輸效率，導致去除效率之下降。(4)在四種不同氣體停留時間(83、100、140、188秒)，並固定液體灑水流量(50ml/min)操作條件下，當停留時間為83秒，而進流濃度為50ppm與100ppm時，去除效率可達到88%與85%以上；當氣體進流濃度提高至200ppm，則去除效率約僅有43%去除效率。而在停留時間為100、140及188秒200ppm MTBE之去除效率分別約為50%、65%及75%，由此可見，接觸時間較長將使得微生物能有充足的時間以降解MTBE。

關鍵詞：滴濾式生物濾床；生物降解；有機負荷；甲基第三丁基醚

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	v	英文摘要	vii	致謝	ix	目錄	x	圖目錄	xiii	表目錄	xiv	第一章 緒論	1.1 研究緣起	1	1.2 研究目的	3	第二章 文獻回顧	2.1 VOCS對人體之危害性	6	2.2 MTBE之物理化學性質及使用現況	7	2.3 MTBE對環境及人體健康之危害	8	2.3.1 MTBE之污染源及其對環境影響	9	2.3.2 MTBE對人體健康之影響	9	2.4 MTBE控制技術	12	2.5 生物反應器之介紹	21	2.5.1 生物濾床法	21	2.5.2 生物滴濾塔法	22	2.5.3 生物洗滌塔法	23	2.5.4 各生物反應器之優缺點	24	2.5.5 反應器與濾料之選擇	27	2.6 生物濾床之相關處理技術與研究	27	2.6.1 生物濾床之處理效率	27	2.6.2 生物濾床之操作因子	29	第三章 材料與方法	3.1 儀器設備與材料	35	3.1.1 實驗設備	35	3.1.2 儀器設備	42	3.1.3 藥品	43	3.2 實驗分析方法	45	3.2.1 GC-FID之分析操作條件	45	3.2.2 檢量線	45	3.2.3 濾床菌種對MTBE之降解能力評估	48	3.2.4 濾床之生質量	49	3.3 操作條件分析方法	50	3.3.1 濾料基本性質分析與菌種降解能力評估	50	3.3.2 不同操作條件對濾床去除效率之影響	54	3.3.3 濾床滲出水pH變化監測	56	第四章 結果與討論	4.1 濾料基本性質分析	60	4.2 濾料空白吸附實驗	61	4.3 菌種批次降解能力	64	4.4 MTBE進氣濃度之去除效率	66	4.5 不同液體流量之去除效率	70	4.6 不同空床停留時間之去除效率	74	4.7 生物濾床不同段高之濃度變化情形	76	4.8 滲出液pH值之監測	79	4.9 濾床之生質量	81	第五章 結論與建議	5.1 結論	82	5.2 建議	84	參考文獻	85	附錄一 實驗數據表	92	圖目錄	圖1.2-1 本研究之整體架構	5	圖2.4-1 於好氧條件下微生物降解MTBE之可能代謝途徑	20	圖2.5-1 三種氣相生物反應器之示意圖	24	圖3-1 研究流程圖	37	圖3.1-1 滴濾式生物濾床反應器	39	圖3.1-2 滴濾式生物濾床本體	40	圖4-1 生物濾床於三個月操作期間之濃度與去除效率監測	58	圖4.2-1 濕濾料吸附實驗 - 濃度50 ppm	62	圖4.2-2 濕濾料吸附實驗 - 濃度100 ppm	63	圖4.3-1 積分面積值與液相濃度之檢量線	65	圖4.3-2 混合菌於不同MTBE濃度下之降解情形	66	圖4.4-1 滴濾式生物濾床之檢量線	69	圖4.4-2 不同有機負荷與分解能力關係圖	69	圖4.4-3 不同有機負荷與去除效率關係圖	70	圖4.5-1 滴濾式生物濾床之濾料含水率變化	71	圖4.5-2 不同液體流量之去除效率	73	圖4.6-1 不同進流濃度之不同空床停留時間去除效率	76	圖4.7-1 滴濾式生物濾床不同濃度之不同段高濃度變化	78	圖4.7-2 滴濾式生物濾床不同灑水流量段高之濃度變化	79	圖4.8-1 濾床滲出液pH值變化	81	表目錄	表2.2-1 MTBE及BTEX之物理化學性質	8	表2.3-1 MTBE對人體健康之影響	11	表2.3-2 MTBE於水中之味覺與嗅覺閾值	12	表2.4-1 MTBE分解菌之研究結果	15	表2.5-1 生物反應器之優缺點比較	26	表2.6-1 國內外生物濾床處理有機氣體之研究	28	表2.6-2 國外生物濾床實廠應用案例	28	表2.6-3 國內生物濾床實廠應用實績	29	表3.1-1 生物濾床規格	38	表3.1-2 營養鹽成份及濃度	42	表3.1-3 儀器設備清單	43	表3.1-4 低限營養鹽藥品清單	44	表3.2-1 氣相層析儀之分析條件	45	表4-1 氣體濃度單位轉換對照表	57	表4-2 本研究實驗試程	59	表4.1-1 蛇木基本分析	61
------	-----	-----	-----	------	---	------	-----	----	----	----	---	-----	------	-----	-----	--------	----------	---	----------	---	----------	-----------------	---	----------------------	---	---------------------	---	-----------------------	---	--------------------	---	--------------	----	--------------	----	-------------	----	--------------	----	--------------	----	------------------	----	-----------------	----	--------------------	----	-----------------	----	-----------------	----	-----------	-------------	----	------------	----	------------	----	----------	----	------------	----	---------------------	----	-----------	----	------------------------	----	--------------	----	--------------	----	-------------------------	----	------------------------	----	-------------------	----	-----------	--------------	----	--------------	----	--------------	----	-------------------	----	-----------------	----	-------------------	----	---------------------	----	---------------	----	------------	----	-----------	--------	----	--------	----	------	----	-----------	----	-----	-----------------	---	-------------------------------	----	----------------------	----	------------	----	-------------------	----	------------------	----	-----------------------------	----	---------------------------	----	----------------------------	----	-----------------------	----	---------------------------	----	--------------------	----	-----------------------	----	-----------------------	----	------------------------	----	--------------------	----	----------------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------	----	-------------------	----	-----	-------------------------	---	---------------------	----	------------------------	----	---------------------	----	--------------------	----	-------------------------	----	---------------------	----	---------------------	----	---------------	----	-----------------	----	---------------	----	------------------	----	-------------------	----	------------------	----	--------------	----	---------------	----

參考文獻

- Barreto, R. D., K. A. Gray, and K. Anders, (1994) "Photocatalytic degradation of methyl-tert-butyl ether in TiO₂ slurries a proposed reaction scheme" *Wat. Res.* Vol. 29, No. 5, pp. 1243-1248
- Bergendahl, J. A., and T. P. Thies, (2004) "Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron" *Wat. Res.* Vol. 38, pp. 327-334
- Converse, B., and E. D. Schroeder, (1999) "Biodegradation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) using a granular activated carbon trickling filter" *Proceedings of the 92nd Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, St Louis, Missouri, USA*
- Church C. D., P. Tratnyek, and K. Scow (2000) "Pathways for the degradation of MTBE and other fuel oxygenates by isolate PM1" *Preprints of Extended Abstracts, Am. Chem. Soc.* 40:261-263
- Chung, Y., C. Huang, C. Tseng, (2001) "Biological elimination of H₂S and NH₃ from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria" *Chemosphere* Vol. 43, pp. 1043-1050
- Deeb R. A., and L. Alvarez-Cohen (2000) "Aerobic biotransformation of gasoline aromatics in multi-component mixtures" *Biorem. J.* 4: 171-179
- Edwards, F. G., and N. Nirmalakhandan, (1996) "Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: an overview" *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, No. 3-4, pp. 565-571
- Fortin, N. Y., and M. A. Deshusses, (1999) "Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. reactor steady-state performance, and culture characteristics" *Environ. Sci. Technol.* Vol. 33, pp. 2980-2986
- Francois, A., H. Mathis, D. Godefroy, P. Piveteau, F. Fayolle, and F. Monot, (2002) "Degradation of methyl tert-butyl ether and other fuel oxygenates by a New Strain, *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2012" *Appl. Environ. Microbiol.* Vol 68, pp. 2754-2762
- Hardison L. K., S. S. Curry, L. M. Ciuffetti, and M. R. Hyman, (1997) "Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, a *Graphium* sp" *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 4788-4792
- Hanson, J. R., C. E. Ackerman, and K. M. Scow, (1999) "Biodegradation of methyl tert-butyl ether by a bacterial pure culture" *Appl. Environ. Microbiol.*, Nov. pp. 4788-4792
- Hatazinger, P. B., K. McClay, S. Vaingerg, M. Tugusheva, C. W. Condee, and R. J. Steffan, (2001) "Biodegradation of methyl tert-butyl ether by a pure bacterial culture" *Appl. Environ. Microbiol.*, Dec. pp. 5601-5607
- Hernandez-Perez, G., F. Fayolle, and J. P. Vandecasteele, (2001) "Biodegradation of ethyl t-butyl ether (ETBE), methyl t-butyl ether (MTBE) and t-amyl methyl ether (TAME) by *Gordonia terrae*" *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 55, pp. 117-121
- Keller A et al. (1998) "Health and environmental assessment of MTBE." *Report to the governor and legislature of the state of California as sponsored by SB 521*
- Kharoune, M., A. Paus, and J. M. Lebeault, (2001) "Aerobic biodegradation of an oxygenates mixture: ETBE, MTBE and TAME in an upflow fixed-bed reaction" *Wat. Res.* Vol. 35, No. 7, pp. 1665-1674
- Kim J., (2003) "Degradation of benzene and ethylene in biofilter" *Biochemistry* Vol. 39, pp. 447-453
- Lu, C., M. R. Lin, and C. Chu, (2002) "Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal" *Advances in Environmental Research* 6 99-106
- Mueller, J. C. (1988) "Biofiltration of gases—a mature technology for control of a wide range of air pollutants" *A Report to the National Research Council of Canada and the British Columbia Ministry of Advanced Education and Job Training, Project No. 2-51-797*
- Moe, W. M., and R. L. Irvine, (2001) "Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters" *Wat. Res.* Vol. 35, No. 6, pp. 1407-1414
- Mitani, M. M., A. A. Keller, C. A. Bunton, R. G. Rinker, and O. C. Sandall, (2002) "Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water" *Journal of Hazardous Materials B89* pp. 197-212
- Nakamura D. N. (1994) "MTBE, still the best choice" *Hydrocarbon Processing*, 73:17
- National Science and Technology Council NSTC, (1997) "Interagency Assessment of Oxygenated Fuels, Washington", D.C.: Office of Science and Technology Policy
- Neal, A. B., and R. C. Loehr, (2000) "Use of biofilters and suspended-growth reactors to treat VOCs" *Waste Manage.* Vol. 20, pp. 59-68
- Nepolian, B., H. Jung, H. Choi, J. H. Lee, and J. Kang, (2002) "Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion" *Wat. Res.* Vol. 36, pp. 4699-4708
- Piel W. J. and R. X. Thomas, (1990) "Oxygenates for reformulated gasoline" *Hydrocarbon Processing*, Vol. 69, pp. 68-73
- Sufflita, J. M., and M. R. Mormile (1993) "Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface" *Environ. Sci. Technol.* Vol. 27, pp. 976-978
- Salanitro J. P., L. A. Diaz, M. P. Williams, and H. L. Wisniewski (1994) "Isolation of a bacterial culture that degrades methyl t-butyl ether." *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 60, pp. 2593-2596
- Steffan, R. J., K. McClay, S. Vainberg, C. W. Condee, and D. Zhang, (1997) "Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria" *Appl. Environ. Microbiol.*, Nov. pp. 4216-4222
- Stoffels, M., R. Amann, W. Ludwig, D. Hekmat, and K. H. Schleife, (1998) "Bacterial community dynamics during start-up of a trickle-bed bioreactor degrading aromatic compounds" *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 64, pp. 930-939
- Salanitro J., G. Spinnler, P. Maner, H. Wisniewski, and P. Johnson (1999) "Potential for MTBE bioremediation-in situ inoculation of specialized cultures" *In: Proceedings of the API/NGWA Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation Conference, 17-20 November, Houston, TX*
- Shojaosadati, S. A., and S. Elyasi, (1999) "Removal of hydrogen sulfide by the compost biofilter with sludge of leather industry" *Conservation and Recycling* Vol. 27 pp. 139-144
- Sun, Y., X. Quan, J. Chen, F. Yang, D. Xue, Y. Liu, and Z. Yang, (2002) "Toluene vapour degradation and microbial community in biofilter at various moisture" *Biochemistry* Vol. 38, pp. 109-113
- Schirmer, M., B. J. Butler, C. D. Church, J. F. Barker, and N. Nadarajah, (2003) "Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material" *Journal of Contaminant Hydrology* Vol. 60 pp. 229-249
- Togna, A. P. and B. R. Folsom, (1992) "Removal of styrene from air using bench-scale biofilter and biotrickling filter reactors" *the 85th Annual Meeting & Exhibition of the AWMA, Kansas city, Missouri*
- Van Lith, C., G. Leson, and R. Michelsen, (1997) "Evaluating design options for biofilter" *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, Vol. 47 pp. 37-48
- Yeom, S. H., and Y. J. Yoo, (1999) "Removal of benzene in a Hybrid bioreactor" *Biochemistry* Vol. 34, pp. 281-288
- Yoon, I. K., and C. H. Park, (2002) "Effect of gas flow rate, inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter" *J. of Biosci. And Bioeng.*, Vol. 93, pp. 165-169
- 王嘉禧(2000), 「以生物滴濾塔處理排氣中氨之操作性

能研究」，國立中山環境工程研究所，碩士論文 方瑋寧(2002)，「MTBE好氧分解之可行性研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文 白旭峰(2003)，「生物濾床乾燥模式之研究」，中華大學土木工程學系碩士班，碩士論文 朱文昌(1996)，「生物濾床法處理含BTEX廢氣之研究」國立中興大學環境工程研究所，碩士論文 朱振華(1998)，「生物濾床法處理含BTEX廢氣程序控制之研究」，國立中興大學環境工程研究所，碩士論文 台中縣環境保護局(2000)，「台中縣推動宣導減少使用含有揮發性有機溶劑消費商品計畫其未報告修正版」 江俊亮(2001)，「垃圾掩埋場惡臭與有害氣體」，國立成功大學環境工程學系，碩士論文 邱創汎、王耀銘、張坦卿(1996)，「空氣污染生物處理技術本土化之評析」，工業污染防治，第58期，p111-124 李家偉(2000)，「汽油添加劑MTBE(甲基第三丁基醚)之環境污染特性」，環保訓練園地雙月刊第49期 李惠娟、李季眉、黃思蕙(2000)，「甲苯與乙酸乙酯在生物濾床中分解機制之探討」，中華民國環境工程學會第十七屆空氣污染控制技術研討會，雲林縣 吳國雄(2003)，「食品廢棄物好氧生物降解(堆肥化)」，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系，碩士論文 林春賓(2000)，「加油站附近空氣中MTBE暴露評估過程中之不定性研究」，國立雲林科技大學環境與安全工程研究所，碩士論文 林志芳(2002)，「以理論探討生物濾床法處理VOCs之研究」，國立中興大學環境工程研究所，碩士論文 林晉成、黃思蕙、李惠娟、李季眉(2000)，「以純菌(*Pseudomonas putida* & *Rhodococcus* sp.)生物濾床處理含甲苯及乙酸乙酯混合廢氣之研究」，中華民國環境工程學會第十七屆空氣污染控制技術研討會，雲林縣 洪國騰(2001)，「沼氣脫硫:實場生物洗滌塔操作性能研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文 侯松男(2002)，「含氧汽油添加劑分解菌之馴化、篩選及生長條件研究」，大葉大學環境工程研究所，碩士論文 徐瑋德(2003)，「生物滴濾床處理甲苯與三氯乙烯」，國立清華大學化學工程學系，碩士論文 徐樹剛、徐雲郁、賴子仁(2003)，「廢氣生物濾床處理技術應用」，環保產業雙月刊第18期 許宏寬(2001)，「MTBE生物降解研究」，雲林科技大學環境與安全工程研究所，碩士論文 許世杰(2003)，「生物濾床法應用於半導體實場操作之研究」，國立中興大學環境工程研究所，碩士論文 陳彥全(2000)，「生物濾床應用於厭氧脫硝處理含NO廢氣相關操作因子之研究」，國立台灣大學環境工程研究所，碩士論文 陳良誌(2000)，「題目:1.以模場生物滴濾塔處理含異辛醇排氣之操作性能研究;2.以實場生物滴濾塔處理合成樹脂廠排氣之操作性能研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文 黃俊哲(2002)，「應用浸水式生物濾床處理含酚及硫化物廢水之研究」，國立臺灣大學環境工程學研究所，碩士論文 陳信源(2003)，「甲基第三丁基醚分解菌之分解能力與重金屬抑制效應研究」，大葉大學環境工程研究所，碩士論文 黃忠永(1996)，「以生物滴濾塔及濾床處理煉油廢水場排氣中揮發性有機物之研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文 黃俊傑、賴慶智、王耀銘(1998)，「電子半導體廠之有機廢氣處理 生物濾床處理案例研究」，化工資訊，pp.14~23 黃君逸(2003)，「生物濾床處理廢棄物儲存場VOCs廢氣之實場研究」，國立交通大學產業安全與防災學程碩士班，碩士論文 黃士軒(1999)，「甲基第三丁基醚(MTBE)在土壤中傳輸之研究」，國立台灣大學環境工程研究所，碩士論文 張全勝(1994)，MTBE及TAME製程與觸媒發展及反應原料之取得，觸媒與製成，第三卷第三期，pp.54~58 張國財、盧重興、林明瑞(2000)，「生物濾床處理實場廢氣的研究有處理PU樹脂實廠廢氣之研究」，中華民國環境工程學會第十七屆空氣污染控制技術研討會，雲林縣 張筱瑜(2001)，「以活性污泥洗滌法處理排氣中揮發性有機物質之研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文 張國財(2003)，「生物濾床法處理光電產業揮發性有機廢氣之研究」，國立中興大學環境工程研究所，博士論文 楊佑群(1998)，「應用生物濾床法處理含氮氧化物廢氣之研究」，國立臺灣大學環境工程學研究所，碩士論文 廖庭寬(2001)，「生物濾床中乙酸乙酯抑制二甲苯去除現象之研究」，國立中興大學環境工程研究所，碩士論文 環保政策月刊第1期-汽油添加劑MTBE禁用環署評估，2001 魏銀河(2000)，「生物濾床處理五種樹脂工廠混合VOCs廢氣之研究」，國立中興大學環境工程學系，碩士論文 蘇佳慶(1996)，「以生物滴濾塔處理排氣中一氧化氮之操作性能研究」，國立中山大學環境工程研究所，碩士論文