

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以生物滴濾塔處理光電業含二甲基亞(DMSO)廢水之可行性 評估

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-216-003-

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：黃思蓊

共同主持人：張慧玫，吳建一

計畫參與人員：溫奕杰，侯冠筠，虞佩瑾，黃國書

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

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 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以生物滴濾塔處理光電業含二甲基亞(DMSO)廢水之可行性評估

Biofiltration of DMSO-Contained Wastewater from Opto-Electronics Industry Using Biotrickling Filters

計畫編號：94-2211-E-216-003-

執行期限：94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

主持人：黃思蓊 教授 中華大學土木工程學系

共同主持人：吳建一 助理教授 大葉大學生物產業科技學系

共同主持人：張慧玫 助理教授 中華大學生物資訊學系

計畫參與人員：溫奕杰、侯冠筠、虞佩瑾及黃國書 中華大學土木與工程資訊學系

中文摘要

二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)具有高極性、高吸濕性、高沸點及可燃性，其熱穩定性亦佳，不但能溶於水，亦可溶於一些有機物溶劑。DMSO 由於它具有很高的滲透壓，對生物具有毒性，而且廢水中的 DMSO 會在自然環境中累積並且造成環境的污染。然而隨著 DMSO 的大量使用，也使得廢水中含有殘留的 DMSO，而廢水中之 DMSO 又會被厭氧分解成臭味化合物二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)。因此，若能開發一套解決廢水中 DMSO 的處理技術，其實也同時解決光電業 VOCs 中 DMS 的惡臭問題。本研究主要探討活性污泥分解 DMSO 時，環境影響因子對其活性的影響。結果發現，適當 pH 值範圍為 7.0~8.5 之間，而較適分解溫度範圍約為 25~30 °C，在此操作範圍內其 DMSO 去除率可達 100%。另外，當 DMSO 初始濃度約為 500 mg/L 時，使用活性污泥法，可在 40 h 內將其完全分解；而在重覆批次的操作模式下，最快可在 16 小時內，將其完全去除。

關鍵詞：活性污泥，二甲基亞砜，DMSO，光電產業，廢水處理

英文摘要

Inappropriate treatment of Dimethyl sulfoxide (DMSO) results in production of odorous compounds, e.g. dimethyl sulfide and hydrogen sulfide. The purpose of this study was aimed to develop a biological mean to treat the DMSO. The best activated sludge source that produced no DMS with a high removal efficiency of DMSO was obtained from the wastewater treatment plant of a local chemical company, a major chemical supplier for both semi-conductor and opto-electronic industries. The optimal operation pH and temperature were 7-8 and 30 °C, respectively. DMSO was completely removed within 40 h when its concentration was as high as 500 mg/L in a shake-flask culture. However, the time for complete degradation of DMSO can be reduced to 16 h if the repeated batch culture was adopted. The same phenomena that the longer lag-time was required for the first contact with DMSO at greater than 100 mg l⁻¹ occurred in the air lift reactor. It indicates that the enzymes for degradation of DMSO are not constitutive but inducible. Moreover, the removal efficiency was suddenly dropping down and then leveling off when the pH of medium was below 5.0 in a fed-batch culture. Consequently, the biofiltration process without a pH control device is not an appropriate process for treatment of DMSO vapor.

一、前言

二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)分子式為 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ，常溫為無色透明液體，具有高極性、高吸濕性、高沸點及可燃性，其熱穩定性亦佳，不但能溶於水，亦可溶於一些有機溶劑，例如乙醇、苯和氯仿等。DMSO 在工業應用時，比乙醇具有較高的安全性，且因為高沸點的特性，較適合回收再利用，是一種環保型的溶劑。近年來在工業上的需求大量增加，有逐漸取代其他有機溶劑的趨勢。由於 DMSO 替代傳統塗料剝離用溶劑的市場已成形，因此全世界 DMSO 的需求量是相當的可觀。例如，在日本，每年有總量達 5000 噸的 DMSO 被生產並且用於各種工業中(Chemical Daily Co. Ltd., 2001 [1])。而台灣，由於液晶產業的大幅成長，在 2001 年光從日本出口至台灣的 DMSO 就高達 900 公噸左右(化學工業日報, 2002 [2])。

廢水中 DMSO 的處理，可依其濃度的高低分為兩種。第一種屬於高濃度的(超過 1000 mg/L)，主要來自光阻撥離劑，大多是利用濃縮技術來加以回收、再利用。第二種是低濃度 (10~1000 mg/L) 的廢水，主要來自液晶顯示器與半導體的洗淨製程中。由於廢水中 DMSO 的濃度過低經常會增加處理 DMSO 的困難度(Murakami *et al.*, 2002[3])。加上，由於 DMSO 具有很高的滲透壓，它對生物是具有毒性的，而且廢水中的 DMSO 會在自然環境中累積並且造成環境的污染(Murakami *et al.*, 2002[3])。隨著 DMSO 的大量使用，也使得廢水中不免含有殘留的 DMSO，而廢水中之 DMSO 又會被分解成二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)。DMS 是一種具有臭味的化合物，即使在低濃度時也極為容易超過臭味的標準(Leonardos *et al.*, 1969 [4])。若以總量來看，第二種低濃度廢水所含之 DMSO，其實是與第一種高濃度廢水所含之總量相當。因此，若能開發一套處理 DMSO 廢水的技術，其實也同時解決光電業所排放揮發性有機污染物(VOCs)的污染問題及 DMS 的惡臭問題。

目前各國陸續開始訂定 DMSO 的放流水標準。例如，美國環保署所允許的 DMSO 廢水排放濃度為 0.05mg/L，而以 TOC 分析作為 DMSO 之參考依據時，其允許的濃度範圍則為 100-200 mg/L (Yang & Myint, 2003[5]; Muratani, 1999[6])。這使得廢水中的 DMSO 必須經過廢水處理廠去除或是回收再利用，相關的處理方法將是未來亟需開發的目標。

本研究最主目的要是發展一高效率生物分解 DMSO 的處理方法。研究的重點主要為篩選具有分解 DMSO 能力的活性污泥(活性污泥來源可能包括新竹科學園區廢水處理場的活性污泥，以及光電產業廢水處理設施所產生的活性污泥)，並進行特性分析，以及操作模式的改變。

二、材料與方法

2.1 污泥的取得與馴養

本實驗中所使用的污泥來源分別取自台灣新竹科學園區廢水處理場，以及國內光電產業、專門生產電子產業專用溶劑的工廠等的廢水處理系統單元。定期定量添加 Yang and Myint, 2003[5]所提出的 DMSO 模擬廢水溶液進行馴養，其成份組成如表 1。

表 1 馴養 DMSO 分解活性污泥培養基成分[5]

成份	濃度
DMSO	600 mg/L
Sucrose	50 mg/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	120 mg/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25 mg/L
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.15 mg/L
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.5 mg/L
CaCl_2	1.82 mg/L
KH_2PO_4	2.72 g/L
K_2HPO_4	5.225 g/L

2.2 DMSO 曝氣逸散背景實驗

為測試 DMSO 是否因培養基吸附造成濃度下降或是因為曝氣而造成 DMSO 逸散。在兩個 500 ml 的三角錐形瓶中分別裝入 300 ml (100 mg DMSO/L) 以及 300 ml (900 mg/L) 經過滅菌的模擬廢水。以恆

溫水浴槽恆溫震盪培養(30、120rpm)。並以進氣口前端裝有 0.22 μm 空氣濾膜的空氣泵，以 0.5 L/h 的空氣流量進行曝氣。接著，分別於固定時間間隔採樣，量測 DMSO 濃度。

2.3 比較不同來源活性污泥對 DMSO 的分解能力

為比較不同來源的活性污泥分解 DMSO 的能力，並選擇能力較強之活性污泥進行後續實驗。自不同來源經過馴養的污泥中各取 100 ml，以 6000 rpm 在 4 下離心 5 min，收集沉澱物後以不含 DMSO 且經過滅菌的模擬廢水 100 ml 將沉澱物重新懸浮，並重複此步驟 2 次將污泥中殘留的 DMSO 以及其它物質洗淨後作為接種的污泥來源。

在 500 ml 三角錐形瓶中裝填 300 ml 模擬廢水 (500 mg DMSO/L, pH7.0) 經過滅菌後分別接種不同來源的活性污泥 30 ml。以恆溫水浴槽恆溫震盪培養(30；120 rpm)。以進氣口前端裝有 0.22 μm 空氣濾膜的空氣泵，以 0.5 L/h 進行曝氣。固定時間間隔分別採取樣品以量測 DMSO 濃度的變化，並比較活性污泥對 DMSO 的分解能力。

2.4 比較不同溫度環境對活性污泥分解 DMSO 的影響

依先前所述之方法準備接種的污泥來源後。在 5 組 500 ml 三角錐形瓶中分別裝填 300 ml 模擬廢水(250 mg DMSO/L；pH7.0) 經過滅菌後分別接種 30ml 的活性污泥。隨後將經過接種的錐型瓶分別在 20、25、30、35、40 下以 120 rpm 往覆震盪培養。以進氣口前端裝有 0.22 μm 空氣濾膜的空氣泵，以 0.5 L/h 進行曝氣。固定時間間隔分別採取樣品以量測 DMSO 濃度的變化並比較活性污泥對 DMSO 的分解能力。

2.5 比較不同起始 pH 對活性污泥分解 DMSO 的影響

在 5 組 500 ml 三角錐形瓶之中分別裝填 300 ml (250 mg DMSO/L)的模擬廢水並將 pH 分別調整至 3.0、5.0、7.0、8.5、及 10。經過滅菌後，以先前

所述之方法準備接種的污泥，分別接種 30ml 的活性污泥。以 30、120 rpm 往覆震盪培養；以進氣口前端裝有 0.22 μm 空氣濾膜的空氣泵，以 0.5 L/h 的空氣流量進行曝氣。固定時間間隔分別採取樣品以量測 DMSO 濃度的變化並比較活性污泥對 DMSO 的分解能力。

2.6 不同 DMSO 起始濃度對活性污泥的影響

依先前所述之方法準備接種的污泥後，在 5 組 500 ml 三角錐形瓶中分別裝填 300 ml 的模擬廢水，DMSO 濃度分別為 200, 400, 600, 800, 及 1000 mg DMSO/L，經過滅菌後分別接種 30 ml 的活性污泥。之後以 30、120 rpm 往覆震盪培養。以進氣口前端裝有 0.22 μm 空氣濾膜的空氣泵，以 0.5 L/h 的空氣流量進行曝氣。固定時間間隔分別採取樣品以量測 DMSO 濃度的變化並比較活性污泥對不同 DMSO 起始濃度的分解能力。

2.7 重複批次實驗

取 200 ml 經過馴養的活性污泥，並以 6000 rpm 在 4 下離心 5 min 後，收集沉澱物後。以不含 DMSO 且經過滅菌的模擬廢水 200 ml 將沉澱物重新懸浮，並重複此步驟 2 次將污泥中殘留的 DMSO 以及其它物質洗淨後作為接種的污泥來源。在 5 組 500 ml 三角錐形瓶之中分別裝填 300 ml 的模擬廢水(含有 500 mg DMSO/L) 經過滅菌後分別接種 30 ml 的活性污泥。固定時間量測 DMSO 濃度，當三角瓶中 DMSO 被分解完後，量測並分別紀錄各三角錐瓶中剩餘的模擬廢水體積。將各三角錐瓶中剩餘的模擬廢水以 6000 rpm 在 4 下離心 5 min，收集沉澱物後以不含 DMSO 且經過滅菌的模擬廢水 200 ml 將沉澱物重新懸浮，並重複此步驟 2 次將污泥中殘留的 DMSO，以及其它物質洗淨。隨後以經過滅菌且不含 DMSO 的模擬廢水依照清洗前之體積將沉澱物分別懸浮回相等的體積。接著將瓶中 DMSO 濃度調整至 500 mg/L 以進行重複批次試驗。定時取樣分析，分析液相 DMSO 濃度，以了解對 DMSO 去除效率的影響。試驗中

並觀察活性污泥是否可長期操作利用，以利往後進行連續反應的可行性參考。

2.8 DMSO 分析方法

將 2 ml 樣品置入 2 ml 離心管中，再以 10000 rpm 轉速離心 5 分鐘。利用液針抽取離心管中 0.5 μ L 的上澄液，注入搭載有火焰離子偵測器的氣相層析儀(中國層析 8700F)以石英層析管(J&W Scientific, DB-5 fused silica capillary column, 30m, 0.53m, 5 μ m film thickness) 分析液相樣品中 DMSO 含量。

2.9 實驗藥品

Dimethyl sulfoxide、 KH_2PO_4 、 CaCl_2 以及 sucrose 購自 Sigma 公司。 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{FeCl}_3$ 購自 Merck 公司。 NH_4NO_3 與 MgSO_4 購自和光公司。 K_2HPO_4 購自 USB 公司。其他使用之藥品均為試藥級或以上等級藥品。

2.10 掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察

將活性污泥以 6000 rpm 在 4 $^\circ\text{C}$ 下離心 5 min。收集沉澱物後以不含 DMSO 且經過滅菌的模擬廢水 100 ml 將沉澱物重新懸浮，並重複此步驟 2 次將污泥中殘留的 DMSO 以及其它物質洗淨後，置於 2.5%的戊二醛 (glutaraldehyde) 溶液中浸泡 3 小時以上，來進行菌體之固定。以不同濃度的丙酮漸次取代顆粒中的水，最後移入異戊醋酸酯 (isoamyl acetate) 溶液中浸漬，將污泥的水分完全置換出來。再將污泥置於臨界點乾燥機 (Critical Point Dryer, Model HCP-2, Hitachi, Japan)，進行二氧化碳臨界點乾燥。將粉末沾黏炭膠上，之後將樣品於置於離子覆膜機 (Model IB-2, Eiko, Japan) 中，於欲觀察的表面鍍上一層金，即可以 SEM 觀察菌體微觀的結構。

三、結果與討論

3.1 DMSO 曝氣逸散背景實驗

由試驗結果發現在 30 $^\circ\text{C}$ ，120 rpm 的培養條件

下，經過近 70 個小時的實驗後，起始濃度 100 mg/L 的 DMSO，因培養基吸附，以及因曝氣而逸散的濃度少於 1 mg/L。起始濃度 900 mg/L 的 DMSO，因培養基吸附以及因曝氣而逸散的濃度少於 3 mg/L，如 Fig. 1。因此在 30 $^\circ\text{C}$ ，120 rpm 的培養條件下，DMSO 因吸附的濃度變化幾乎可以忽略。

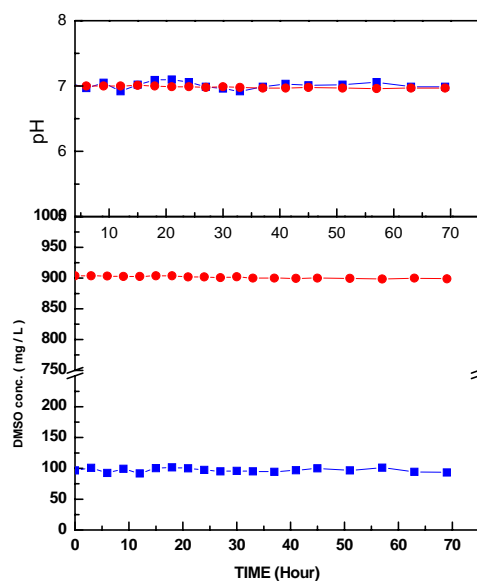


Fig. 1 Effect of initial Dimethyl sulfoxide (DMSO) concentration on adsorption of medium and aeration using air. Operational conditions: initial pH: 7.0. Temp.: 30 $^\circ\text{C}$; the rotational speed: 120 rpm; Various initial acetone concentration: (—■—) 100 ppm; (—●—) 900 ppm

3.2 比較不同來源活性污泥對 DMSO 的分解能力

由試驗結果發現數組不同來源的活性污泥經過 60 天的馴養後僅有 4 組活性污泥具有分解 DMSO 的能力，如 Fig. 2 所示。在 30 $^\circ\text{C}$ 、120 rpm 及 pH 7.0 的培養條件下，以一般光電產業所排放廢水中所含的 DMSO 濃度(500 mg/L)作為 DMSO 的起始濃度，進行實驗。DMSO 去除效率以 Source 1 (139 hr)最差，Source 2 (77 hr)，Source 4 (105 hr)次之，而以 Source 3 較佳，僅須 37 hr 且 pH 變化最小。因此，在之後的實驗中均以 Source 3 進行實驗。

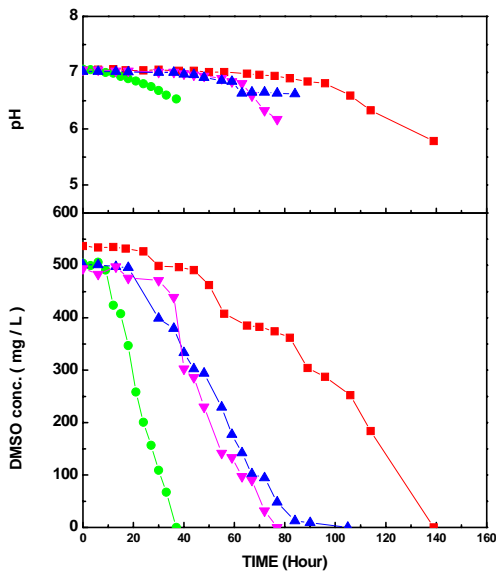


Fig.2 Effect of dimethyl sulfoxide degradation using suspend activated sludge from different source
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 120 rpm
initial pH: 7.0±0.2
Various initial acetone concentration:
(-■-) Source 1; (-●-) Source 2; (-▲-) Source 3
(-▼-) Source 4

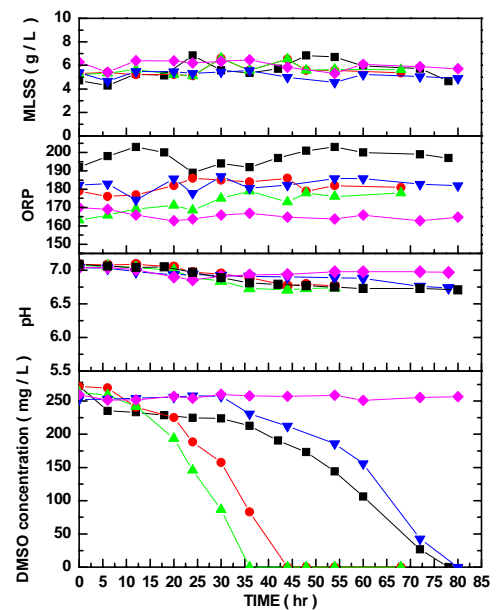


Fig. 3 Effect of temperature on DMSO degradation using suspend activated sludge.
Operational conditions:
Initial pH: 7.1±0.1; the rotational speed: 120 rpm
Various initial temp.:
(-■-) 20°C; (-●-) 25°C; (-▲-) 30°C
(-▼-) 35°C; (-◆-) 40°C

3.3 比較不同溫度環境對活性污泥分解 DMSO 的影響

由試驗結果發現隨著溫度變化，活性污泥分解 DMSO 之速率會受到明顯的影響。如 Fig. 3 所示。由 DMSO 消耗的情形來看，在 40 的培養條件下活性污泥完全不分解 DMSO，而在 20、35 的條件下 DMSO 被完全分解需要達 80 小時，25 亦需要 44 小時，而在 30 的培養條件下，僅須 35 小時活性污泥即可將 250 mg/L 的 DMSO 完全分解。實驗過程至結束，其培養液之 pH 值變化不大，約在 6.8±0.2 之間。因為在 30 的環境下去除 DMSO 的效率最佳，故選擇 30 作為往後的實驗條件。

3.4 比較不同起始 pH 對活性污泥分解 DMSO 的影響

由實驗結果看來(如下頁 Fig. 4)，在初始 pH 7.0~8.5 環境下培養，DMSO 的去除最為迅速，培養約 37 小時內 DMSO 可達到 100% 的去除率。在 pH 7.0 的操作環境下培養，反應於 24 小時後，DMSO 去除率約為 55% 左右時，DMSO 的去除因受到 pH 過低的影響而停止。

另外，由試驗結果發現，在 pH 值為 3.0 或 pH 值為 10.0 的起始條件下，其 DMSO 的去除完全不會進行。

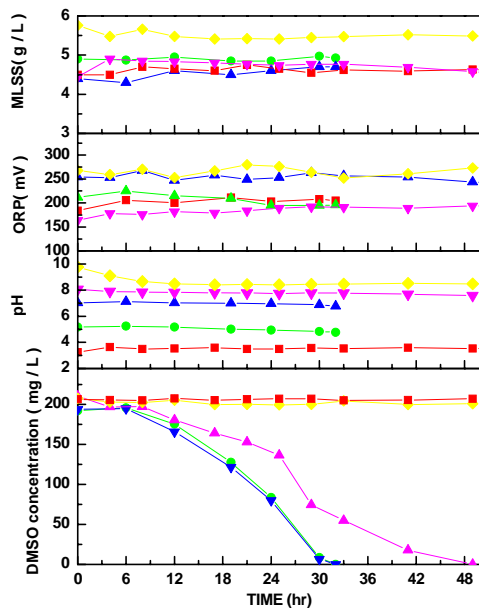


Fig. 4 Effect of pH value on DMSO degradation using suspend activated sludge.
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 120 rpm
Various initial pH value:
(-■-)PH3.0; (-●-)PH5.5; (-▼-)PH7
(-▲-)PH8.5; (-◆-)PH10

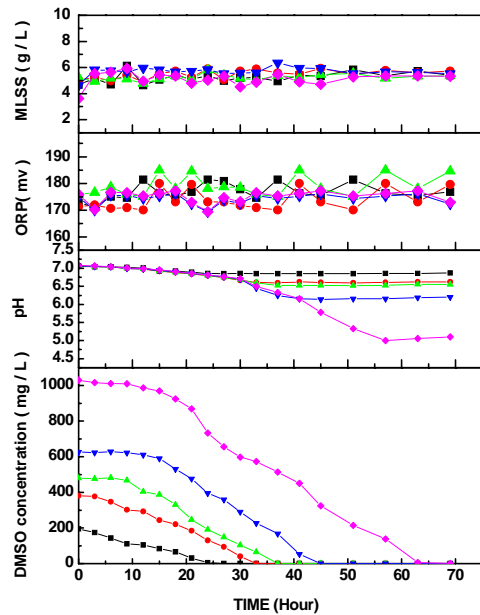


Fig.5 Effect of initial Dimethyl sulfoxide (DMSO) concentration on DMSO degradation using suspend activated sludge from a factory's wastewater treatment system in Miaoli.
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 120 rpm; Initial pH: 7.0
(-■-) 200ppm; (-●-) 400ppm; (-▲-) 500ppm
(-▼-) 600ppm; (-◆-) 1000ppm

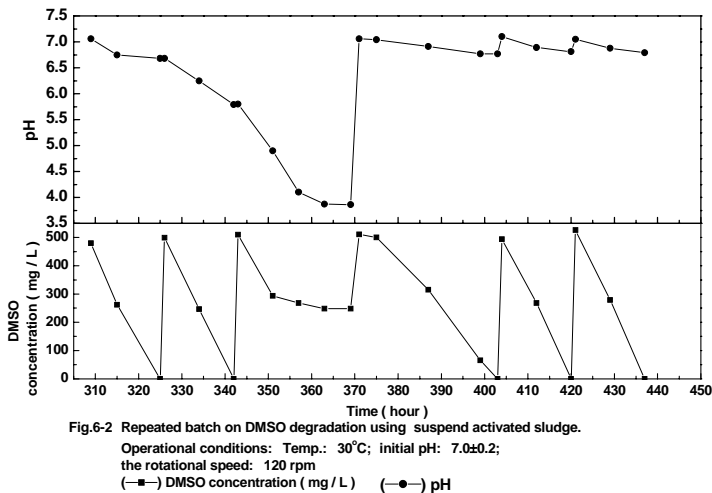
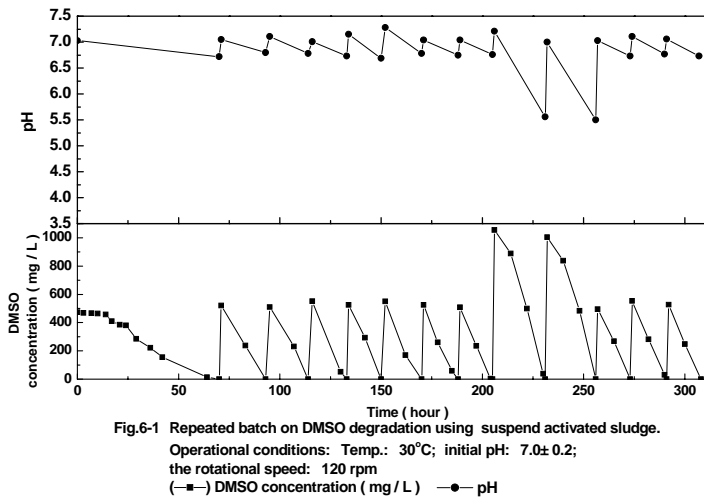
3.5 不同 DMSO 起始濃度對活性污泥的影響

Fig. 5 為在不同初始 DMSO 濃度(200, 400, 600, 800, 及 1000 mg/L)對活性污泥分解 DMSO 的影響。試驗結果顯示隨著初始 DMSO 濃度的增加，活性污泥分解 DMSO 之去除速率變化不大。低濃度 DMSO 廢水即使在最大濃度 1000 mg/L 下，DMSO 的分解速率依然不受到影響。經過 40 小時培養後，初始濃度約為 500 mg/L 的 DMSO，去除率可達到 100%，而 DMSO 濃度高至 1000 mg/L，培養至 85 小時後，DMSO 也可完全分解去除。

3.6 重複批次實驗

Fig. 6-1 為對活性污泥進行連續批次試驗超過 300 小時的時程圖。試驗結果發現，於重複批次試驗中，活性污泥對 DMSO 的分解活性會逐漸增加，至第 4 次批次試驗後會達到一穩定的活性值。約 500 mg/L 的 DMSO 在 16~18 小時內被活性污泥完全分解，而 DMSO 分解速率會隨著重複批次數增加而逐漸增加。

此外，在試驗進行超過 200 小時後將三角錐瓶中添加的 DMSO 濃度調整至 1000 mg/L，以測試活性污泥對廢水中 DMSO 濃度變化的穩定性。結果約 1000 mg/L 的 DMSO，在 25 小時內被活性污泥完全分解。



接著，在第 13 次重新懸浮活性污泥後，在瓶中的 DMSO 分解完時，僅添加 DMSO 而不進行重新懸浮的動作。結果如 Fig. 6-2 所示，發現在第 15 次添加 DMSO 進行分解後，活性污泥可能受到 pH 的降低而停止分解 DMSO。隨後，進行離心洗淨重新懸浮並將瓶中 DMSO 濃度調整至約 500 mg/L。經過 32 小時後，活性污泥對 DMSO 的分解活性完全回復(16 小時內可分解約 500 mg/L 的 DMSO)。

四、結論與建議

本研究以活性污泥分解 DMSO，研究內容主要是探討環境因子包括 pH 值、溫度及 DMSO 濃度等，對於活性污泥分解 DMSO 時的影響；本研究

所獲得之重要結論，茲分述如下：

活性污泥能分解 DMSO 的 pH 值範圍為 7.0~8.5 之間。於較低之 pH 5.5 及較高 pH 8.5 的環境中，DMSO 分解效果較差，而在 pH 低於 4 或高於 10 時活性污泥無法對 DMSO 進行去除。而生長溫度範圍於 23~35 之間，且 DMSO 去除率在 25~30 最高。經過 40 小時培養後，初始 DMSO 濃度約為 500 mg/L 時之 DMSO 去除率即可達到 100%，而 DMSO 濃度高至 1000 mg/l，培養至 85 小時後，DMSO 也可完全分解去除。

Source 3 的活性污泥經過馴養後具有不錯的 DMSO 分解能力，以及 DMSO 濃度變化的忍受能力。此操作對於往後應用於生物反應器之可能性大增；具有相當高的發展潛力，以生物反應器處理 DMSO。

參考文獻

- [1] Chemical Daily Co. Ltd. (日本). *Chemical Products* 13901; 2001: 498-499.
- [2] 化學工業日報 (日本). ChemNET 化工商情網; 2002: 02/21, <http://www.chemnet.com.tw>).
- [3] Murakami, N. T., H. Kurimura, K. Kirimura, K. Kino, and S. Usami, Continuous degradation of Dimethyl Sulfoxide to sulfate ion by *Hyphomicrobium denitrificans* WU-K217. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2002; 94, 1: 52-56.
- [4] Leonardos, G., D. Kendall, N. Barnard, Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *Journal of Air Pollution Control Association* 1969; 19: 91-95.
- [5] Yang, P. Y. and T. T. Myint, Integrating entrapped mixed microbial cell (EMMC) technology for treatment of wastewater containing dimethyl sulfoxide (DMSO) for reuse in semiconductor industries. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Springer-Verlag, 2003.
- [6] Muratani, T., Biological treatment of wastewater containing DMSO. *Sharp Giho*, 1999; 73: 20-25. (in Japanese)