

## 以三段式反應槽提升稻殼產氫與產甲烷之可行性研究

林明瑞 林一傑 謝孟宏

國立台中教育大學環境教育研究所

40306 台中市西區民生路 140 號

### 摘要

台灣每年產生大量的稻殼廢棄物，本研究將利用稻殼作為基質，進行一連串的水解、醱酵產氫及甲烷反應等三段連續流反應槽試驗，以評估稻殼之厭氧產氫、產甲烷的可行性。

研究結果顯示：在連續流試驗中，水解 (sequencing batch reactor, SBR) 串聯醱酵產氫 (continuously stirred tank reactor, CSTR) 之二段式反應槽之產氫率為 3.31 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub> 遠高於 ASBR 共培養反應槽之產氫率，為 1.81 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>。在二段式分離培養反應槽中，前段 SBR 水解操控於 pH 7.0 左右，總循序時間為 6 hr；後段醱酵產氫 CSTR 反應槽，操控於 pH 5.0-5.5，HRT 為 18 hr，有最佳的產氫效率，達 19.8 mmole- H<sub>2</sub>/L · day，每克 COD<sub>in</sub> 的氫氣產量達 1.47 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

以第二段醱酵產氫反應槽之後的出流水作為甲烷化流體化床反應槽的基質，進行烷化反應，則單位體積反應槽每天產量可達 4620 cal / L · day 及 535 cal / g-COD<sub>in</sub> 以上，比光合產氫柱塞流式反應槽 (861 cal / L · day 及 131 cal / g-COD<sub>in</sub>) 與光合產氫完全混合式反應槽 (253 cal / L · day 及 51.8 cal / g-COD<sub>in</sub>) 為佳。

以甲烷化流體化床反應槽為第三段反應槽，整體而言，甲烷化反應槽以 pH 控制在 7.0，溫度在 35°C，迴流流量為 1,000 ml/min 有最佳甲烷產率，就每克進流 COD 甲烷產率而言，以 HRT 為 24 hr、進流 COD 濃度為 10,000 mg/L 時，為最佳之每克進流 COD 甲烷產率，為 0.911 mmole-CH<sub>4</sub> / g-COD<sub>in</sub>；就單位體積甲烷產率而言，以 HRT 為 6 hr、進流 COD 濃度為 30,000 mg/L 時，為最佳之單位體積甲烷產率，為 65.3 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day。

**關鍵詞：**水解，厭氧醱酵產氫，稻殼，三段反應槽，甲烷化反應

## Hydrogen Production and Methanogenesis of Rice Husk Conducted in Three-Stage Reactors

MIN-RAY LIN, YU-CHIEH LIN and MENG-HUNG HSIEH

Graduate Institute of Environmental Education, National Taichung University of Education

No. 140, Min-Shen Rd., TaiChung City 40306, Taiwan, R.O.C.

### ABSTRACT

A huge rice husk waste is produced in Taiwan every year. This study used rice husk as substrate

to explore the feasibility of three-stage continuous input reactors for fermentative hydrogenesis and methanogenesis. The results show as follows: In continuous input tests, the separated two-stage reactors, a hydrolytic SBR connected by a hydrogenic CSTR produced, 3.31 mmole  $H_2/g-COD_{in}$  and were higher than co-cultivated ASBR (1.81 mmole  $H_2/g-COD_{in}$ ). The separated two-stage reactors, the first reactor, hydrolytic SBR was set at pH 7.0, with total progressive time of 6 hrs, and the second reactor, fermentative hydrolytic CSTR was set at pH 5.0-5.5, with HRT of 18 hrs, got the best hydrogen productivity, up to 19.8 mmole- $H_2/L$ . day and 1.47 mmole  $H_2/g-COD_{in}$ .

While the effluent of second stage reactor for fermentation hydrogen production was used as the substrate for methane production by fluidized bed reactor, the daily energy produced of per unit volume of the reactor and the per gram of influent COD by methanogenic fluidized bed reactor (4620 cal / L. day and 535 cal / g- $COD_{in}$ ) were higher than those of the plug-flow (861 cal / L. day and 131 cal / g- $COD_{in}$ ), and the completely mixing (253 cal / L. day and 51.8 cal / g- $COD_{in}$ ) photosynthetic hydrogen producing reactors.

The third stage, the methanogenic fluidized bed reactor was set at pH7.0, with temperature of 35°C and recycling flow rate of 1,000 ml / min. While the HRT was 24 hours and influent COD concentration was 10,000 mg / L, the best methane production of per gram of influent COD was 0.911 mmole- $CH_4$  / g- $COD_{in}$ . While the HRT was 6 hrs and influent COD concentration was 30,000 mg / L, the best methane production of per unit volume reactor was 65.3 mmole- $CH_4$  / L. day.

**Key Words:** hydrolysis, anaerobic fermentative hydrogen production, rice husks, three-stage reactors, methane production

## 一、前言

近年來能源價格飆漲，部分生質能源 (biomass energy) 可直接替代現有的原油能源，廣受世界各國所重視，成爲最熱門的能源發展技術。生質能源之一的生質氣體，主要是以厭氧或兼氣微生物進行厭氧發酵反應來產生氫氣及揮發酸等物質；另有部分利用光合產氫微生物，如紫色不含硫菌及藍綠菌，於厭氧狀況下產氫 [10]。在厭氧產氫方面，目前以厭氧發酵產氫技術最具有發展潛力，而在基質上面使用農業廢棄物或能源作物利用後之殘餘物來產氫，不僅可以達到農業廢棄物再利用的目的，也可以獲得有價值的氫氣能源，所以被視爲未來最值得發展的生質能源技術之一 [10, 11]。

由於農業廢棄物因富含大量的纖維素 (cellulose)、半纖維素 (hemicellulose) 及木質素 (lignocellulose) ... 等成分，相當難以分解，必須先使用水解菌加以分解其中纖維後，再以發酵產氫菌來進行厭氧發酵產氫反應。而根據許景富等人 [3] 的文獻及最近的研究顯示，有些能力強的纖維素、木質素分解菌種，如 *Geobacillus*、*Bacillus* 及 *Clostridium* 等菌屬特定菌株，可以在兼氣到厭氧的環境下，採取不穩態的操作模式，可以有有效的裂解纖維素及木質素。而根據 Chang [9]

的研究指出水解菌與加酸酵產氫菌共培養在微氧的環境狀態下，可以有效的水解纖維素基質，並加以產氫特性。

由以上文獻可以得知，利用可以水解纖維素的微生物菌種，先行水解，再以 *Clostridium* 爲主的酸酵產氫菌，進行厭氧發酵產氫反應，可以得到較佳產氫效率。

厭氧產氫菌有其最佳的生長條件，如能將反應槽在此最佳的操作條件，將可大幅提昇反應槽的厭氧產氫效率，因此可以考慮運用有其下列的方法，來達到厭氧產氫的目的如下：(1) pH 值控制於較酸的環境 [12]；(2) 加大有機負荷或縮短水力停留時間；(3) 經常變動操作狀況，如：pH 值、溫度、有機負荷、氧化還原電位 (ORP) 值等，以對系統造成突增負荷 (shock loading)；(4) 完全混合式反應槽培養；(5) 靜置、照光有利光合作用菌之培養；(6) 以純菌進行固定化培養；(7) 厭氧發酵反應槽串聯光合作用菌爲主的照光反應槽 [13]；(8) 要增加排泥量，以縮短污泥停留時間；以及 (9) 儘量將系統操作在酸酵產氫菌適合生長，而甲烷菌不適合生長的環境 [10]。

本研究之動機主要是探討農業廢棄物—稻殼，用於厭氧產氫及產甲烷的可行性評估，將利用稻殼爲基質，稻殼爲礮

米過程產生之廢棄物，本省每年之稻殼廢棄物約有 40 萬公噸。稻草一般成份為有機物大於 95%，其中半纖維素 20.6%，纖維素 24.7%，木質素 7.7% [6]。

本實驗從新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心 (BCRC) 購得 3 株 *Bacillus* 水解菌種 (*Bacillus* (A) 編號為 14715、*Bacillus* (B) 編號為 17648、*Bacillus* (C) 編號為 17650)，其水解菌來源為醱酵大豆及雞肥料堆肥，作為本研究之水解菌種，再搭配葉明泰 [7] 長期馴養的 *Clostridium* 產氫菌 (主要從台中市黎明污水處理廠終沉池底泥篩選出來，以 *Clostridium* 為主之醱酵產氫菌種)，進行連續流水解 (sequencing batch reactor, SBR) 串聯醱酵產氫 (continuously stirred tank reactor, CSTR) 反應槽之產氫試驗，以了解在各種連續流操作條件下之醱酵產氫率及最佳產氫操控條件為何。

厭氧發酵過程可分為三個階段：水解、酸化、甲烷化，而複雜有機物首先經由非甲烷菌分解為揮發酸及二氧化碳等中間產物，而後再藉由甲烷菌轉換為甲烷 [1]。張嘉修 [2] 的研究中指出，光合菌能夠使用乙酸以及丁酸當做碳源，對於厭氧產氫之代謝物以及其它發酵程序之代謝產物 (如乙酸、丁酸等)，光合菌都能直接利用該代謝物並產生氫氣。由此推估經由水解、醱酵產氫後之出流水，內含豐富的揮發酸及小分子的有機物質，十分適合光合產氫菌及甲烷菌再加以利用繼續產能。

根據陳嘉正 [4] 厭氧光合產氫的研究中指出，進流每克 COD 產氫率及單位體積反應槽產氫率方面以柱塞流式反應槽最佳，且柱塞流式反應槽長柱狀且橫躺的形式使 WP3-5 不易流失而易於增殖，因此柱塞流式反應槽有較高的生物污泥濃度，加上其光照度也最佳，故為三種反應槽中最佳的光合產氫率；完全混合式反應槽因有攪拌，而有較佳的質傳效率。所以本研究選用柱塞流反應槽與完全混和式反應槽進行厭氧光合產氫光合試驗。在曾智鉉 [5] 的研究中指出，以後段甲烷化活性碳流體化床反應槽，用以處理前段醱酵產氫活性碳攪拌式反應槽產氫後所排出之廢水，能達到第二相甲烷產能的目標。因此本實驗將會比較兩種產能方式 (光合產氫與甲烷化) 搭配不同的反應槽以比較何種會有最佳的產能效率。

而在後續甲烷化反應試驗方面，以前段經厭氧醱酵產氫後之出流水為進流基質。在厭氧光合產氫微生物方面，以光合作用產氫細菌中產氫能力最好的菌株 *Rhodospseudomonas*

*palustris* (菌株編號為 WP3-5)，為紫色不含硫菌，可以利用有機物或短鏈有機酸來產  $H_2$ ，以其生理特性及所需生長環境的各項條件為基礎；在甲烷化反應方面，以甲烷化活性碳流體化床反應槽最適的生長條件操作，同時比較三種反應槽的產能情況，並且以產能效率最佳之反應槽，進行後續不同操作條件下的厭氧產能試驗。

## 二、試驗方法及設計

### (一) 厭氧發酵產氫之連續流試驗設計

本研究在厭氧發酵產氫之連續流試驗操作條件部分，主要以好氧循序批次反應槽 (水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR)，進行稻殼的產氫試驗，並且以之前批次試驗所得最佳操作結果為基礎進行連續流試驗，以求出最佳的不同 COD 濃度、不同操作 pH、不同操作程序組合、不同菌種組成、菌液/基質配比操作條件。

#### 1. 不同循序時間之 SBR (水解菌) + CSTR (醱酵產氫菌) 之產氫試驗

本研究以設計 SBR 不同的總停留時間 (分別為 24、12、6 小時) 之產氫試驗，其後段串聯之 CSTR 反應槽的 HRT 時間分別為 72、36、18 hr，其試驗條件為表 1。整個循序反應過程從基質進流為 15 分，接著反應槽攪拌時間分別為 23、11、5 小時，在反應後，停止攪拌沈降 30 分，沈降完成最後為反應過基質抽離階段為 15 分，並重複循環操作，直到生物系統穩定，分析水質、產氫量及成分。

表 1. 前段 SBR 之不同循序時間對後段 CSTR 不同 HRT 時間產氫量之影響之控制及操作條件

| 前段 SBR(水解反應槽)               |                  | 後段 CSTR(醱酵產氫反應槽) |                |
|-----------------------------|------------------|------------------|----------------|
| 控制條件                        | 操作條件             | 控制條件             | 操作條件           |
| 1.基質 COD 濃度<br>為 20000 mg/L | 循序時間<br>1. 24 hr | 1.溫度為 35°C       | HRT<br>1.72 hr |
| 2.溫度為 35°C                  | 2. 12 hr         | 2.起始 pH 6.80     | 2.36 hr        |
| 3.起始 pH 7.0                 | 3. 6 hr          | 3.出流 pH 5.0      | 3.18 hr        |
|                             |                  | 4.進料 2L/day      |                |

#### 2. 不同起始 pH 及不同反應中 pH 對分離培養反應槽產氫效率之影響

本試驗將先變化前段 SBR 反應槽不同起始 pH，找出最佳水解之 pH；之後再以最佳水解 pH 為基礎固定前段的水解 pH，變化後段 CSTR 反應槽不同出流 pH，找出最佳醱酵產氫之 pH，其試驗條件為表 2。

表 2. 不同起始 pH 及不同出流 pH 試驗中之控制及操作條件

| 前段水解槽 SBR 反應槽             |                               | 後段醱酵產氫 CSTR 反應槽 |                                 |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| 控制條件                      | 操作條件                          | 控制條件            | 操作條件                            |
| 1. 基質 COD 濃度為 20,000 mg/L | 不同起始 pH 為 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0 | 1. 進流 pH 6.80   | 1. 進料 2L/day (次)                |
| 2. 溫度為 35°C               |                               | 2. 溫度為 35°C     | 2. 出流 pH 為 6.0、5.5、5.25、5.0、4.5 |
| 3. HRT=12 hr              |                               |                 |                                 |
| 4. 出流 pH 6.80             |                               |                 |                                 |

3. 變換前段 SBR 循序時間對固定後段 CSTR 之 HRT 時間產氫量之影響

本試驗將固定後段 CSTR 反應槽之 HRT 時間為 36 hr，進行前段 SBR 總循序時間之操作為 24、12、6 hr，探討前段 SBR 反應槽之水解時間對後段 CSTR 反應槽產氫效率之影響，其試驗條件為表 3。

表 3. 前段 SBR 不同循序時間對固定後段 CSTR 產氫量之影響之控制及操作條件

| SBR(水解菌)反應槽              |               | CSTR(醱酵產氫菌)反應槽  |
|--------------------------|---------------|-----------------|
| 控制條件                     | 操作條件          | 控制條件            |
| 1. 基質 COD 濃度為 20000 mg/L | 循序時間 1. 24 hr | 1. 溫度為 35°C     |
| 2. 溫度為 35°C              | 2. 12 hr      | 2. 起始 pH 6.80   |
| 3. 起始 pH 7.0             | 3. 6 hr       | 3. 出流 pH 5.0    |
|                          |               | 4. HRT=36 hr    |
|                          |               | 5. 進料 2L/day(次) |

(二) 甲烷化反應之連續流試驗設計

本研究在甲烷化反應之連續流試驗設計部分，首先比較厭氧光合產氫反應槽（完全混合式反應槽與柱塞流式反應槽）以及甲烷化反應槽（流體化床反應槽），何者有較佳的產能。接著再以最佳產能的反應槽為後續試驗的反應槽，變化不同的操作條件，以達到最佳的產能效果。

1. 光合產氫與甲烷化反應槽之產能比較試驗

利用甲烷化流體化床反應槽（生物污泥從黎明污水廠終沉池污泥培養出來）與厭氧光合產氫（柱塞流式與完全混合式）反應槽，菌種由李季眉教授實驗室提供的 *Rhodospseudomonas palustris*（紫色不含硫菌），菌株編號 WP3-5，以達到醱酵產氫後廢水再產能的比較試驗。

由於本試驗的結果，確定厭氧甲烷化流體化床反應槽顯著優於厭氧光合產氫反應槽，因此本研究後續之研究均以甲烷化流體化床反應槽作為本研究之主體反應槽。而 HRT 控制在 12 hr，進流 COD 濃度控制在 16,400±1,500 mg/L，pH 控制在 7.0，溫度控制在 35°C，迴流流量控制在 650 ml/min，再變換各種操作條件，其試驗條件為表 4。

2. 不同水力停留時間之甲烷產能比較試驗

以產能效果較佳的甲烷化流體化床為試驗反應槽，變換不同 HRT（6、12 與 24 hr），以了解在何種 HRT 下會有最佳的產能效率。

3. 不同 pH 之甲烷產能比較試驗

以產能效果較佳的甲烷化流體化床為試驗反應槽，變換不同 pH（5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5 與 8.0），以了解在何種 pH 下會有最佳的產能效率。

4. 不同進流 COD 濃度之甲烷產能比較試驗

以產能效果較佳的甲烷化流體化床為試驗反應槽，變換不同進流 COD 濃度（10,000、20,000 與 30,000 mg/L），以了解在何種進流 COD 濃度下會有最佳的產能效率。

5. 不同溫度之甲烷產能比較試驗

以產能效果較佳的甲烷化流體化床為試驗反應槽，變換不同溫度（25、30、35 與 40°C），以了解在何種溫度下會有最佳的產能效率。

6. 不同迴流速率之甲烷產能比較試驗

以產能效果較佳的甲烷化流體化床為試驗反應槽，變換不同迴流速率（650 與 1,000 ml/min），以了解在何種迴流速率下會有最佳的產能效率。

表 4. 光合產氫與甲烷化反應槽之產能比較試驗

| 光合產氫反應槽操作條件   | 甲烷化反應槽操作條件      |
|---|-----------------|
| 反應槽：柱塞流式與完全混合式反應槽   | 反應槽：甲烷化流體化床反應槽  |
| 菌種：厭氧光合產氫菌 <i>Rhodospseudomonas palustris</i> WP3-5 (由中興大學李季眉老師實驗室提供) | 菌種：黎明污水處理廠終沉池污泥 |
| COD：14,700 mg/L   | COD：14700 mg/L  |
| HRT：12 hr   | HRT：12 hr       |
| pH：5.0  | pH：7.0          |
| 溫度：35°C   | 溫度：35°C         |

### 三、試驗設備

#### (一) 厭氧發酵產氫連續流試驗

反應槽規格與操作說明如下：

##### 1. 好氧循序批次反應槽 (sequencing batch reactor, SBR)

本研究所採用之好氧循序批次反應槽 (SBR) 為水解反應槽，以 *Bacillus (A)* 為水解菌種 (編號為：17648)，反應槽有效體積為 3 公升，直徑為 10 cm，高為 50 cm，攪拌器動力來源為氣密式馬達，底部則利用曝氣馬達進行曝氣。將活性炭棉剪 2.5 cm × 2.5 cm × 0.5 cm 大小，固定於活性炭棉攪拌支架上，使活性炭棉擔體均勻分布在反應槽中，目的是為了能增加菌體的附著量。為維持反應槽適當攪拌效果，以轉速控制調器來控制攪拌器轉速見圖 1 (a)。

##### 2. 厭氧發酵產氫反應槽 (continuously stirred tank reactor, CSTR)

其主體是由壓克力所製成雙層圓筒狀，外層為循環控溫水層，反應槽有效體積為 3 公升，攪拌器動力來源為氣密式馬達，反應槽內則以 *Clostridium* 發酵產氫菌為產氫菌種，如圖 1 (b)。

##### 3. 厭氧循序批次反應槽 (anaerobic sequencing batch reactor, ASBR)

反應槽設備與好氧循序批次反應槽 (sequencing batch reactor, SBR) 相同，主要差別在於反應槽底部未曝氣，進行厭氧水解及發酵產氫反應，如圖 2。

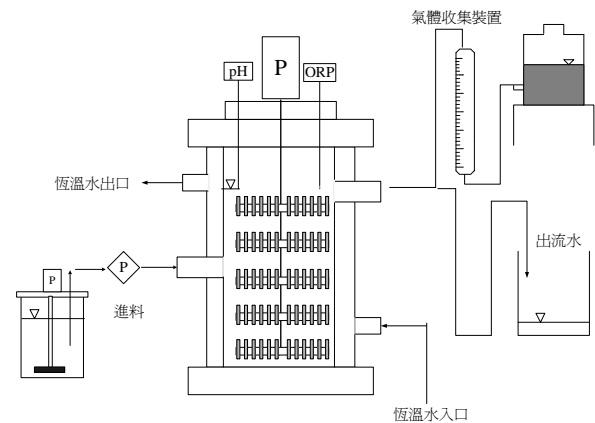


圖 2. 共培養 ASBR 反應槽之示意圖

#### (二) 厭氧光合產氫反應之連續流試驗

##### 1. 柱塞流式反應槽

反應槽有效體積為 2.2 L，反應槽平均分成前後二部分，每部分的兩邊各以水平方式置入光源 (27W PL 燈管)，反應槽內照度約 12,000 lux，如圖 3。

##### 2. 完全混合式反應槽

反應槽有效體積為 2.55 L。反應槽頂端設有 8 cm 之開口，以橡皮塞塞住。在橡皮塞挖孔以置入燈管及溫度計，並以矽膠填補空隙，防止空氣進入。在反應槽內部，則放一磁石，並將反應槽置於電磁加熱攪拌器上，試驗進行時，啟動電磁加熱攪拌器使磁石轉動，攪拌槽內之基質與微生物，以達完全混合之目的，如圖 4。

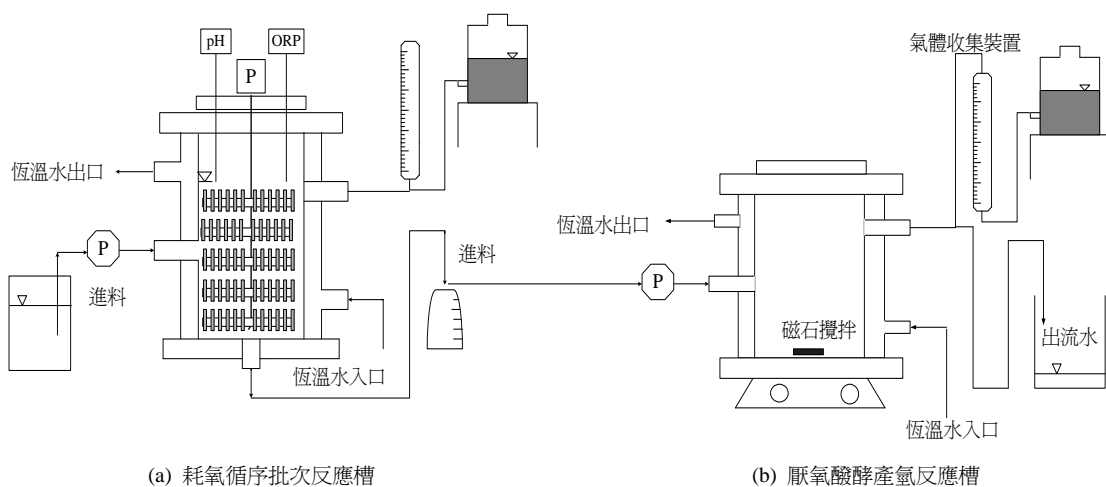


圖 1. 固定化分離培養 SBR (水解菌) 串聯 CSTR (發酵產氫菌) 反應槽之示意圖

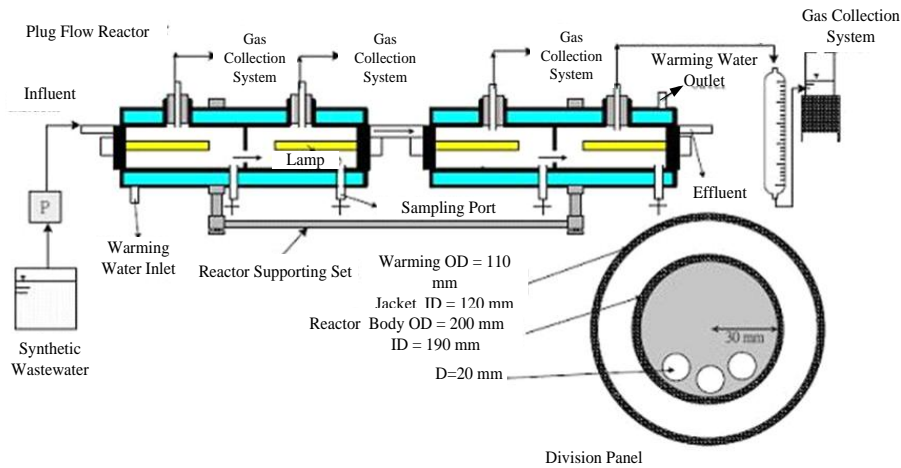


圖 3. 厭氧光合產氫柱塞式反應槽示意圖

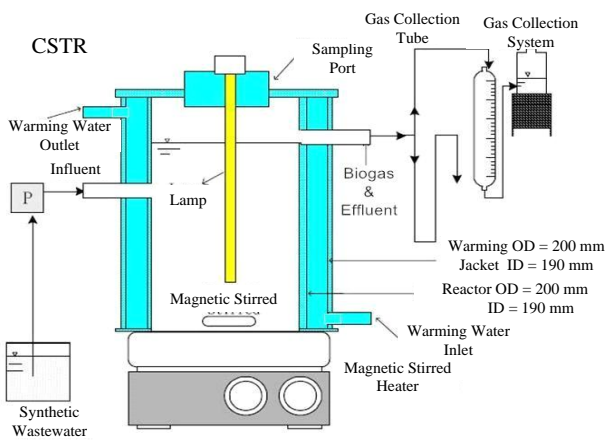


圖 4. 厭氧光合產氫完全混合式反應槽示意圖

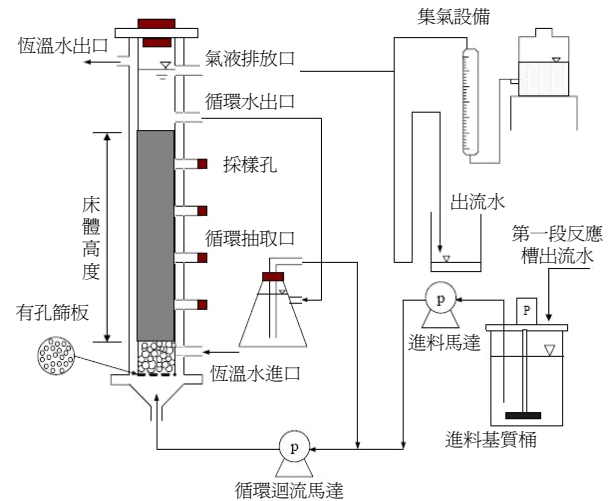


圖 5. 甲烷化生物流體化床反應槽示意圖

(三) 厭氧甲烷化反應之連續流試驗

1. 厭氧生物流體化床反應槽

圖 5 為甲烷化生物流體化床反應槽示意圖，反應槽床體體積約為 1.6 公升左右。而距反應槽頂端 14 cm 處，設有內徑一公分的基質迴流口，以迴流馬達將反應槽內基質抽離並經管線流入緩衝槽 (1,000 ml 三角錐瓶) 內，然後在利用高速馬達使緩衝槽內基質流入循環管線並與進流基質混合，並注入反應槽底部，以達到污泥迴流的目的，本試驗流體化床操作其迴流速度控制在 650 ml/min，在生物固定化技術方面，以活性碳粒做為生物膜擔體，顆粒直徑大小約 0.5~1.0 mm，擔體填充率約為反應槽體積 30%。

四、結果與討論

(一) 厭氧醱酵產氫連續流試驗

1. 不同循序時間之 SBR (水解菌) + 不同 HRT 之 CSTR (醱酵產氫菌) 的醱酵產氫試驗

本試驗之研究，以稻殼基質，進行不同循序時間 SBR 串聯不同 HRT 之 CSTR (分別為 24+72、12+36、6+18 小時) 的醱酵產氫試驗。

由表 5 研究結果得知，在不同循環時間及水力停留時間之比較試驗中，稻殼當總循序時間+HRT 為 6+18hr 時，有較佳的單位體積產氫率，分別為 19.8 mmole-H<sub>2</sub>/L · day；若

表 5. 稻殼不同循序時間之分離式反應槽—SBR+CSTR 之產氣組成及累積產氫量

| 總循序<br>時間+HRT(hr) | 每天總      | 氣體含率 (%)       |                 | 產氣量 (mL)       |                 | 每天之氫氣                           | 每克進流 COD  | 每克去除 COD   | 單位積反應每天                             |
|-------------------|----------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------------------|---|--|-------------------------------------|
|                   | 產氣量      |                |                 |                |                 | 產量                              | 之產氫量  | 之產氫量   | 之產氫量                                |
|                   | (mL/day) | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | (mmole-<br>H <sub>2</sub> /day) | (mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>in</sub> ) | (mmole-<br>H <sub>2</sub> /g-COD <sub>re</sub> ) | mmole- H <sub>2</sub> / L ·<br>day) |
| 24+72hr           | 5720     | 33.8           | 66.2            | 1933           | 3787            | 78.9                            | 3.93  | 18.3   | 13.2                                |
| 12+36hr           | 6800     | 34.7           | 65.3            | 2360           | 4440            | 96.3                            | 2.42  | 13.0   | 16.1                                |
| 6+18hr            | 8060     | 36.2           | 63.8            | 2918           | 5142            | 119                             | 1.47  | 9.60   | 19.8                                |

以每克進流 COD 產氫效率比較，稻殼以 24+72hr 時，有較佳每克進流 COD 產氫率，為 3.93 mmole-H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

由上述試驗結果可得知，兩組基質皆是以總循序時間 +HRT 為 6 +18hr 時，有最佳的單位體積反應槽產氫率，主要原因為總循序時間為 6 hr 一天所進流的基質為 4L，比總循序時間 12 hr、24 hr，所進流的基質量來的多，所以產氫效率也比較佳。而在每克進流 COD 及每克去除 COD 之產氫率，則隨著總循序時間+HRT 增加而增加，這乃因基質被充分利用而有較佳的單位基質產氫率。

## 2. 不同起始 pH 及不同反應中 pH 對分離培養反應槽產氫率之影響

在稻殼試驗中將分別探討在 SBR 不同起始 pH 操作在 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0 等範圍，找出最佳水解之 pH；之後再以最佳水解 pH 為基礎，變化後段 CSTR 反應槽不同出流 pH 為 6.0、5.5、5.25、5.0、4.5 等範圍，找出最佳醱酵產氫之 pH 值。

(1) SBR 不同起始 pH 比較試驗：本試驗是將前段 SBR 水解反應槽之 pH 值操作在 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0 等範圍，而將後段 CSTR 進流固定為 pH 6.8 及出流水固定為 pH 5.25。由表 6 可得知以 SBR 反應槽起始 pH 值為 7.0 時，有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為 19.9%；其次起始 pH 值為 6.5，溶解性 COD 增加率為 19.1%；而水解效果最差為起始 pH 值 8.0 組，溶解性 COD 增加率為 15.7%，這因為在本研究室所採用的水解菌 *Bacillus (A)* 以 pH 7.0 為最佳水解效果，而偏離中性 pH 值，水解效果逐漸變差了，因此前段 SBR 的水解反應效率以接近中性有最佳的水解效果。再者由表 7 研究結果，在後段 CSTR 醱酵產氫反應槽在每克進流 COD 產氫率及每單位體基反應槽產氫率都以

表 6. 不同起始 pH，水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR，其前段溶解性 COD 增加率

| 不同起始 pH<br>之 SBR 組別 | 前段 SBR 之 COD <sub>sol</sub><br>增加率(%) |
|---------------------|---------------------------------------|
| pH 8.0              | 15.7                                  |
| pH 7.5              | 18.4                                  |
| pH 7.0              | 19.9                                  |
| pH 6.5              | 19.1                                  |
| pH 6.0              | 16.2                                  |

前段 SBR 起始 pH 7.0 時，有較佳的產氫率，分別為 2.94 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub> 及 20.0 mmole- H<sub>2</sub> / L · day；其次為起始 pH 6.5，產氫率，別為 2.63 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub> 及 17.7 mmole- H<sub>2</sub> / L · day；最差為起始 pH 8.0，產氫率分別為 1.86 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub> 及 12.7mmole- H<sub>2</sub> / L · day。所以綜合上述結果可以確定，前段 SBR 之起始進流水 pH 愈近中性，能夠有效的水解基質，達到好的水解效率，而有利於後段 CSTR 之產氫。

(2) 後段 CSTR 醱酵產氫反應槽不同 pH 之比較試驗：本試驗是將前段 SBR 水解反應槽之 pH 值固定 7.0，而變化後段 CSTR 反應槽之 pH 值分別為 6.0、5.5、5.25、5.0、4.5。由表 8 可得知，後段的 CSTR 醱酵產氫反應槽的 pH 值為 5.0 時，其有最佳的產氫效率，為 3.31mmole- H<sub>2</sub> / g-COD<sub>in</sub>，單位體積產氫率為 22.2 mmole-H<sub>2</sub> / L · day；其次為出流水 pH 5.25，產氫率為 2.94 mmole- H<sub>2</sub> / g-COD<sub>in</sub>，單位體積產氫率為 20.0 mmole-H<sub>2</sub> / L · day；最差為反應中 pH 6.0，產氫率為 2.56 mmole- H<sub>2</sub> / g-COD<sub>in</sub>，單位體積產氫率為 17.0 mmole-H<sub>2</sub> / L · day。所以綜合上述結果 pH 變化的過程中及產氫率可得知，後段出流流水 pH=5.0 有最好的

表 7. 分離式反應槽 SBR+CSTR 之試驗反應中，前段 SBR 不同起始 pH 對後段 CSTR 反應槽產氣組成及累積產氫量之影響

| 前段 SBR<br>之 pH | 每天總<br>產氣量<br>mL/day | 氣體含率<br>(%)    |                 | 產氣量<br>(mL)    |                 | 每天之氫氣<br>產量<br>mmole-<br>H <sub>2</sub> /day | 每克進流 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>in</sub> | 每克去除 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>re</sub> | 單位體積反應槽每<br>天之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub> /L · day |
|----------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--|--|--|--|
|                |                      | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |  |  |  |  |
|                |                      | 8.0            | 5300            | 35.2           | 64.8            |  |  |  |  |
| 7.5            | 6800                 | 35.2           | 64.8            | 2394           | 4406            | 97.7   | 2.41   | 9.58   | 16.3   |
| 7.0            | 7780                 | 38.4           | 61.6            | 2988           | 4792            | 120  | 2.94   | 9.75   | 20.0   |
| 6.5            | 7250                 | 35.9           | 64.1            | 2603           | 4647            | 106.2  | 2.63   | 9.66   | 17.7   |
| 6.0            | 5750                 | 35.6           | 64.4            | 2047           | 3703            | 83.6   | 2.06   | 9.50   | 13.9   |

表 8. 分離式反應槽 SBR+CSTR 之試驗反應中，CSTR 不同操作 pH 對產氣組成及累積產氫量之影響

| 後段 CSTR<br>出流 pH | 每天總<br>產氣量<br>mL/day | 氣體含率<br>(%)    |                 | 產氣量<br>(mL)    |                 | 每天之氫氣<br>產量<br>mmole-<br>H <sub>2</sub> /day | 每克進流 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>in</sub> | 每克去除 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>re</sub> | 單位體積反應槽每天<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub> /L · day |
|------------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--|--|--|--|
|                  |                      | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |  |  |  |  |
|                  |                      | 6.0            | 6800            | 36.8           | 63.2            |  |  |  |  |
| 5.5              | 7680                 | 37.5           | 61.7            | 2880           | 4800            | 118  | 2.88   | 9.67   | 19.6   |
| 5.25             | 7780                 | 38.4           | 61.6            | 2988           | 4792            | 120  | 2.94   | 9.75   | 20.0   |
| 5.0              | 8310                 | 38.8           | 61.2            | 3251           | 5059            | 133  | 3.31   | 9.85   | 22.2   |
| 4.5              | 7400                 | 37.3           | 62.7            | 2760           | 4640            | 113  | 2.79   | 9.41   | 18.8   |

產氫效率，因本實驗室所馴養的 CSTR 醱酵產氫菌在 pH 5.0-5.5 時有最佳的產氫效果。

由稻殼不同起始 pH 及不同反應中 pH 試驗結果可得知，前段 SBR 水解反應槽控制 pH 為 7.0，而後段 CSTR 醱酵反應槽控制出流 pH 為 5.0 時，可以有最大的產氫效率。

產氫效率 pH 值校正係數：

$$\text{稻殼公式 } Y_{\text{pH, 產氫}} = Y_{5.0, \text{產氫}} \times 0.568^{|\text{pH}-5.0|} \quad (1)$$

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數稻殼為 0.568 帶入公式可以得到稻殼在 pH 5.25 的時候為 1.01 mmole H<sub>2</sub>/g-COD (見表 9)。

### 3. SBR 不同循序時間對後段 CSTR 產氫量之影響

本試驗是固定後段 CSTR 反應槽之 HRT 時間為 36 hr，進行前段 SBR 總循序時間之操作為 24、12、6 hr。由表 10 可得知，在前段 SBR 不同循序時間 HRT 中，以 6 hr 時有較

佳的單位體積及每克進流 COD 產氫率，分別為 23.5 mmole-H<sub>2</sub> /L · day 及 3.47 mmole-H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>，另外由表 11 可看出，在 6 hr 其溶解性 COD 是增加的，增加率為 19.5%，因為稻殼被前段 SBR 水解菌反應槽分解成細小的基質，所以在反應過程試驗前期溶解性 COD 是增加的；反觀 12 及 24 hr 溶解性 COD 都是下降的，這顯示溶解性 COD 在 0-6 hr 期間是大量增加，在第 6 hr 之後溶解性 COD 便逐漸下降，所以在 6 hr 當溶解性 COD 增加量達到巔峰時，進料到後段 CSTR 反應槽，醱酵產氫菌利用溶解性 COD 經由產酸反應而產氫，故在 6 hr 時有最佳的產氫效率。

### (二) 甲烷化反應之連續流試驗部分

根據謝孟宏 [8] 研究，厭氧批次試驗及連續流試驗-好氧循序批次反應槽 (SBR) 串聯厭氧發酵 CSTR 反應槽處理農業廢棄物稻殼廢水之結果，發現稻殼經過水解、醱酵產氫後的出流水仍含有大量的有機物質、適量的 COD 濃度與揮發酸，並且已把稻殼由半固體物轉化為液體，所以十分適合厭氧光合產氫菌與甲烷菌繼續利用以產能。因此本研究以經水解醱酵產氫後之稻殼廢水為進流基質，比較光合產氫反應槽 (完全混合式反應槽及柱塞流式反應槽) 與甲烷化反應

表 9. 稻殼不同操作 pH 值下，反應槽中 Y<sub>pH</sub> 與 pH 校正係數 θ

| pH                 | 4.5  | 5.0  | 5.25 | 5.5  | pH 校正<br>係數 θ |
|--------------------|------|------|------|------|---------------|
| 稻殼 Y <sub>pH</sub> | 2.10 | 3.31 | 2.55 | 2.17 | 0.568         |



表 10. 分離式反應槽 SBR+CSTR 之試驗反應中，SBR 不同循序時間 HRT 對後段 CSTR 之產氣組成及累積產氫量之影響

| SBR<br>總循序時間(hr) | CSTR 每天<br>總產氣量<br>mL/day | 氣體含率 (%)       |                 | 產氣量<br>(mL)    |                 | 每天之氫<br>氣產量<br>mmole-<br>H <sub>2</sub> /day | 每克進流 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>in</sub> | 每克去除 COD<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub><br>/g-COD <sub>re</sub> | 單位體積反應槽每天<br>之產氫量<br>mmole-H <sub>2</sub> /L · day |
|------------------|---------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--|--|--|--|
|                  |                           | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |  |  |  |  |
| 24               | 7500                      | 37.9           | 62.1            | 2843           | 4657            | 116  | 2.93   | 8.92   | 19.3   |
| 12               | 8310                      | 38.8           | 61.2            | 3251           | 5059            | 133  | 3.31   | 9.85   | 22.2   |
| 6                | 8950                      | 38.5           | 61.5            | 3446           | 5504            | 141  | 3.47   | 10.0   | 23.5   |

表 11. SBR 不同循序時間對後段 CSTR 產氫量之影響，其前段溶解性 COD 增加率

| SBR 總循序時間(hr) | 前段 SBR 之 COD <sub>sol</sub><br>增加率(%) or 去除率(%) |
|---------------|---|
| 24            | 17.4(去除率)                                       |
| 12            | 12.9(去除率)                                       |
| 6             | 19.5(增加率)                                       |

槽（流體化床反應槽），何者有較佳的產能效率；接著再以產能較佳的反應槽為基準，變化不同的操作條件，包括：HRT、pH、COD 濃度、溫度及迴流速率之變化等，以評估在何種操作條件之下，可以得到較佳的產能效果。

#### 1. 光合產氫與甲烷化反應槽之產能比較試驗

由表 12 得知，甲烷化流體化床反應槽的單位體積反應槽每天產能及每克進流 COD 之產能（4620 cal / L · day 及 535 cal / g-COD<sub>in</sub>）上，都比光合產氫柱塞流式反應槽（861 cal / L · day 及 131cal/g-COD<sub>in</sub>）與光合產氫完全混合式反應槽（253 cal / L · day 及 51.8 cal / g-COD<sub>in</sub>）為佳，表示經水

解醱產氫後之稻殼廢水基質後續以甲烷化流體化床反應槽有較佳的產能。在 COD 去除率上，甲烷化流體化床反應槽的去除率可達 28.3%，都比光合產氫柱塞流式反應槽（8.10%）與光合產氫完全混合式反應槽（6.70%）為佳，因此推估甲烷化反應比光合產氫反應在基質利用上較為完全，而且每莫耳甲烷的產能量約為每莫耳氫氣產能量之 3.1 倍，所以甲烷化流體化床反應槽有較佳的產能效果。

#### 2. 不同水力停留時間之甲烷產能比較試驗

由前項光合產氫與甲烷化反應的產能比較得知，甲烷化流體化床反應槽有較佳的產能效果，因此本試驗是以經水解、醱酵之稻殼廢水為基質，以流體化床反應槽為甲烷化反應槽，進行 6、12、24 hr 等三組不同 HRT 的試驗，以了解在何種 HRT 下會有較佳的甲烷產率。

由表 13 不同 HRT 連續流操作之產甲烷情形可看出，單位體積反應槽每天甲烷產率（mmole-CH<sub>4</sub>/L · day）隨著 HRT 增加而減少；當 HRT 操作在 6 hrs 時，單位體積反應槽每天

表 12. 不同反應槽之累積產氣及產能

| 反應槽種類       | 有機負荷<br>(kg-COD/<br>m <sup>3</sup> · day) | 單位體積反應<br>槽每天產氫<br>(mmole-H <sub>2</sub> /<br>L · day)     | 每克進流 COD<br>之產氫<br>(mmole-H <sub>2</sub> /<br>g-COD <sub>in</sub> )   | 每克去除 COD 產<br>氫 (mmole-H <sub>2</sub> /<br>g-COD <sub>re</sub> )    | 單位體積反應<br>槽每天產能<br>(cal /<br>L · day) | 每克進流<br>COD 之產能<br>(cal /<br>g-COD <sub>in</sub> ) | 每克去除<br>COD 之產能<br>(cal<br>/g-COD <sub>re</sub> ) |
|-------------|---|--|---|---|---------------------------------------|--|---|
| 一、光合產氫反應槽   |   |  |   |   |                                       |  |   |
| (一)柱塞流式反應槽  | 29.4                                      | 12.3   | 1.87  | 22.4  | 861                                   | 131  | 1570  |
| (二)完全混合式反應槽 | 29.4                                      | 3.62   | 0.74  | 10.8  | 253                                   | 51.8   | 756   |
|             |   | 單位體積反應<br>槽每天甲烷產<br>率 (mmole-<br>CH <sub>4</sub> /L · day) | 每克進流 COD<br>甲烷產率<br>(mmole-<br>CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD 甲<br>烷產率 (mmole-<br>CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應<br>槽每天產能<br>(cal /<br>L · day) | 每克進流<br>COD 之產能<br>(cal/<br>g-COD <sub>in</sub> )  | 每克去除<br>COD 之產能<br>(cal/<br>g-COD <sub>re</sub> ) |
| 二、甲烷化反應槽    |   |  |   |   |                                       |  |   |
| (一)流體化床反應槽  | 29.4                                      | 21.5   | 2.49  | 8.72  | 4620                                  | 535  | 1870  |

表 13. 甲烷化流體化床反應槽於不同 HRT 下，累積甲烷產量及產氣組成之比較

| HRT   | 有機負荷<br>(kg-COD /<br>m <sup>3</sup> .day) | 甲烷<br>含率<br>(%) | 平均產氣量<br>(ml/day) | 每天之甲烷產量<br>(mmole -<br>CH <sub>4</sub> /day) | 每克進流 COD<br>之甲烷產率<br>( mmole- CH <sub>4</sub> /g-<br>COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD<br>之甲烷產率<br>( mmole- CH <sub>4</sub> /g-<br>COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應槽<br>的甲烷產率<br>( mmole- CH <sub>4</sub> /<br>L · day ) |
|-------|---|-----------------|-------------------|--|--|--|---|
| 24 hr | 13.9                                      | 66.3            | 1060              | 28.7   | 1.03   | 3.05   | 17.9  |
| 12 hr | 33.8                                      | 67.3            | 1880              | 51.8   | 0.76   | 2.91   | 32.4  |
| 6 hr  | 55.6                                      | 62.2            | 2480              | 63.0   | 0.57   | 2.75   | 39.4  |

最佳甲烷產率 39.4 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day，其次為 12 hr 組，單位體積甲烷產率為每天有 32.4 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day，最差為 6 hr 組，單位體積甲烷產率為每天有 17.9 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day。但由表 13 發現每克進流 COD 之甲烷產率卻隨著 HRT 增加而增加；當 HRT 操作在 24 hr 時，每克進流 COD 之甲烷產率為最佳，可達 1.03 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>；其次為 12 hr 組，可達 0.76 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>，最差為 6 hr 組，可達 0.57 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>。

綜合上述實驗結果，HRT 愈短時，所消耗的基質愈多，獲得甲烷總產量也就愈高，是因為 HRT 愈短，反應槽內的甲烷菌有較多的基質可加以利用，所以相對的單位反應槽體積之甲烷總產量也就愈高。但 HRT 愈短時，單位基質之甲烷產量效率卻越差，則是因為雖然反應槽中的基質較多可供甲烷菌利用，但是過多的基質去無法被甲烷菌充分的利用，所以單位基質之甲烷產量效率就無法跟著提升，反而呈現下降的趨勢。單位反應槽體積的甲烷產率和每克進流基質的甲烷產率呈現相反的趨勢。

### 3. 不同 pH 之甲烷產能比較試驗

由表 14 可知道，甲烷化流體化床反應槽在不同 pH 連續流操作之甲烷產率變化情形可看出，單位體積甲烷產率

(mmole- CH<sub>4</sub> / L · day) 隨著 pH 的高低而有所不同，當反應槽 pH 為 7.0 時，流體化床反應槽之甲烷產率為最高，為 33.7 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day，其次為 pH 6.5 及 7.5，單位體積甲烷產率有 30.1 及 30.9 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day，最差為 pH 5.0，單位體積甲烷產率有 16.5 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day；因此發現當 pH 偏離中性時，甲烷產率也逐漸下降；每克進流 COD 之甲烷產率 (mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>) 也是在 pH 7.0 時為最高，可達 0.92 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>；其次為 pH 6.5 及 7.5，每克進流 COD 之甲烷產率分別為 0.84 及 0.83 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>，最差為 pH 5.0，每克進流 COD 之甲烷產率，可達 0.46 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>。

綜合上述實驗結果，當 pH 控制在 7.0 時，不管是單位體積反應槽的甲烷產率、每克進流 COD 之甲烷產率或每克去除 COD 之甲烷產率都可達到最佳的產率，所以推估甲烷化流體化床反應槽處理經水解醱酵之稻殼廢水在 pH 7.0 的狀態下，可以最有效的將基質利用於產甲烷上。

每克進流 COD 甲烷產率公式：

$$Y_{\text{pH, 甲烷}} = Y_{7.0, \text{甲烷}} \times 0.771^{|\text{pH}-7.0|} \quad (2)$$

單位體積反應槽之甲烷產率公式：

$$Y_{\text{pH, 甲烷}} = Y_{7.0, \text{甲烷}} \times 0.770^{|\text{pH}-7.0|} \quad (3)$$

表 14. 甲烷化流體化床反應槽於不同 pH 下，累積甲烷產量及產氣組成之比較

| pH  | 甲烷含率<br>(%) | 每天氣體產量<br>(ml/day) | 每天之甲烷產量<br>( ml- CH <sub>4</sub> /day ) | 每克進流 COD 之<br>甲烷產率( mmole-<br>CH <sub>4</sub> /g- COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD 之<br>甲烷產率( mmole-<br>CH <sub>4</sub> /g- COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應槽<br>的甲烷產率<br>( mmole- CH <sub>4</sub> /<br>L · day ) |
|-----|-------------|--------------------|---|---|---|---|
| 5.0 | 61.7        | 1050               | 648                                     | 0.46  | 2.28  | 16.5  |
| 5.5 | 59.8        | 1110               | 664                                     | 0.45  | 2.24  | 17.0  |
| 6.0 | 62.9        | 1410               | 886                                     | 0.61  | 2.63  | 22.6  |
| 6.5 | 67.5        | 1750               | 1180                                    | 0.84  | 3.03  | 30.1  |
| 7.0 | 69.5        | 1910               | 1320                                    | 0.92  | 3.08  | 33.7  |
| 7.5 | 66.2        | 1830               | 1210                                    | 0.83  | 3.01  | 30.9  |
| 8.0 | 63.3        | 1580               | 1000                                    | 0.71  | 3.04  | 25.5  |

## 4. 不同進流 COD 濃度之甲烷產能比較試驗

由表 15 知道，甲烷化流體化床反應槽在不同 COD 濃度連續流操作之甲烷產率變化情形可看出，單位體積反應槽每天甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/L·day) 隨著 COD 濃度增加而增加，在 COD 濃度為 30000 mg/L 時，有最佳之單位體積反應槽甲烷產率 51.1 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day；其次為 20,000 mg/L，單位體積反應槽每天甲烷產率為 35.1 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day；最差為 10,000 mg/L，單位體積反應槽每天甲烷產率為 20.3 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day；每克進流 COD 之甲烷產率卻沒有隨著 COD 濃度增加而增加，反而是隨著 COD 濃度減少而增加；當 COD 濃度操作在 10,000 mg/L 時，有最佳每克進流 COD 之甲烷產率，可達 1.00 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；其次是 COD 濃度為 20,000 mg/L，每克進流 COD 之甲烷產率，可達 0.87 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；最差是 COD 濃度為 30,000 mg/L，每克進流 COD，可達 0.85 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

綜合上述實驗結果，COD 濃度愈高時，反應槽中的甲烷菌有較多的基質可加以利用，所以消耗的基質愈多，獲得甲烷總量也就愈高，而單位體積之甲烷產率效率也越高。而在每克進流 COD 的甲烷產率上，因為進流基質的濃度雖然提高，但是反應槽中的甲烷菌卻無法完全的充分利用，反倒是濃度較低，基質可加以的被充分利用，每克進流 COD 之甲烷產率也隨之提升。

每克進流 COD 甲烷產率公式：

$$Y_{\text{pH, 甲烷}} = \text{有機負荷 (kg-COD / m}^3 \cdot \text{day)}^{-0.051} \quad (4)$$

單位體積反應槽之甲烷產率公式：

$$Y_{\text{pH, 甲烷}} = \text{有機負荷 (kg-COD / m}^3 \cdot \text{day)}^{0.968} \quad (5)$$

## 5. 不同溫度之甲烷產能比較試驗

由表 16 得知，甲烷化流體化床反應槽在不同溫度連續流操作之甲烷產量變化情形可看出，單位體積反應槽每天甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/L·day) 隨著溫度的高低而有所不同，當反應槽溫度為 35°C 時，流體化床反應槽之甲烷產率為最高，為 37.4 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day；其次是溫度為 30°C，單位體積反應槽每天甲烷產率有 23.3 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day；最差是溫度為 25°C，單位體積反應槽每天甲烷產率有 7.25 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day，以 35°C 為最高，溫度越偏離 35°C，甲烷產率也逐漸下降；每克進流 COD 之甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>) 也是在溫度為 35°C 時為最高，每克進流 COD 之甲烷產率為最佳，可達 1.03 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；其次是溫度為 30°C，每克進流 COD 之甲烷產率可達 0.63 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；最差是溫度為 25°C，每克進流 COD 之甲烷產率，可達 0.20 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

綜合上述實驗結果，當溫度控制在 35°C 時，不管是單位體積反應槽的甲烷產率、每克進流 COD 之甲烷產率都可

表 15. 甲烷化流體化床反應槽於不同 COD 濃度，累積甲烷產量及產氣組成之比較

| COD (mg/L) | 有機負荷 (kg-COD/m <sup>3</sup> ·day) | 甲烷含率 (%) | 平均產氣量 (ml/day) | 每天之甲烷產量 (mmole-CH <sub>4</sub> /day) | 每克進流 COD 之甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD 之甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應槽的甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /L·day) |
|------------|-----------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|--|--|---|
| 10,000     | 20.4                              | 69.2     | 1150           | 32.5                                 | 1.00   | 3.11   | 20.3  |
| 20,000     | 42.4                              | 68.5     | 2010           | 56.2                                 | 0.87   | 2.87   | 35.1  |
| 30,000     | 59.4                              | 69.8     | 2870           | 81.7                                 | 0.85   | 2.79   | 51.1  |

表 16. 甲烷化流體化床反應槽於不同溫度下，累積甲烷產量及產氣組成之比較

| 溫度 (°C) | 甲烷含率 (%) | 平均產氣量 (ml/day) | 每天之甲烷產量 (mmole-CH <sub>4</sub> /day) | 每克進流 COD 之甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD 之甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應槽的甲烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /L·day) |
|---------|----------|----------------|--------------------------------------|--|--|---|
| 25      | 45.2     | 630            | 11.6                                 | 0.20   | 2.53   | 7.25  |
| 30      | 60.3     | 1510           | 37.2                                 | 0.63   | 2.91   | 23.3  |
| 35      | 70.5     | 2050           | 59.9                                 | 1.03   | 3.05   | 37.4  |
| 40      | 48.2     | 720            | 14.2                                 | 0.24   | 2.62   | 8.88  |

達到最佳的產率，這主要是因為中溫甲烷菌最適合的生長溫度為 30-35°C，尤其是 35°C，所以推估甲烷化流體化床反應槽處理經水解醱酵之稻殼廢水在溫度為 35°C 的狀態下，可以最有效的將基質利用於產甲烷上。

每克進流 COD 甲烷產率公式：

$$Y_{\text{溫度, 甲烷}} = Y_{35^\circ\text{C, 甲烷}} \times 0.834^{|\text{溫度} - 35^\circ\text{C}|} \quad (6)$$

單位體積反應槽之甲烷產率公式：

$$Y_{\text{溫度, 甲烷}} = Y_{35^\circ\text{C, 甲烷}} \times 0.836^{|\text{溫度} - 35^\circ\text{C}|} \quad (7)$$

#### 6. 不同迴流流量之甲烷產能比較試驗

由表 17 知道，厭氧流體化床反應槽在不同迴流流量連續流操作之甲烷產量變化情形可看出，單位體積反應槽每天甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/L·day) 隨著迴流流量的高低而有所不同，當反應槽迴流流量為 1000 ml/min 時，流體化床反應槽之甲烷產率為較高，為 43.7 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day，其次是迴流流量為 650 ml/min，單位體積反應槽每天甲烷產率有 34.9 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day，因此發現在實驗範圍內，流體化床反應槽隨著迴流流量的下降，甲烷產率也跟著下降；由表 17 得知，反應槽之每克進流 COD 之甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>) 也是在迴流流量為 1,000 ml/min 較高，每克進流 COD 之甲烷產率為較佳，可達 1.06 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；而以迴流流量為 650 ml/min 時，每克進流 COD 之甲烷產率可達 0.90 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

綜合上述實驗結果，在實驗範圍內，迴流流量愈快時，整個反應槽的床體傳輸效果較好，使得反應槽內的甲烷化反應更為完全，所以消耗的基質愈多，獲得甲烷產量也就愈高，而單位基質之甲烷產率也越高。

每克進流 COD 甲烷產率公式：

$$Y_{\text{迴流流量, 甲烷}} = Y_{1000, \text{甲烷}} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \quad (7)$$

單位體積反應槽之甲烷產率公式：

$$Y_{\text{迴流流量, 甲烷}} = Y_{1000, \text{甲烷}} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \quad (8)$$

最後將各試驗所得之甲烷產率公式加以結合，可得以下兩個總迴歸式：

每克進流 COD 甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>)

$$= \text{有機負荷} (\text{kg-COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day})^{-0.051} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \times 0.834^{|\text{溫度} - 35^\circ\text{C}|} \times 0.771^{|\text{pH} - 7.0|} \quad (9)$$

單位體積反應槽甲烷產率 (mmole-CH<sub>4</sub>/L·day)

$$= \text{有機負荷} (\text{kg-COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day})^{1.049} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \times 0.836^{|\text{溫度} - 35^\circ\text{C}|} \times 0.771^{|\text{pH} - 7.0|} \quad (10)$$

#### 7. 三段式反應槽之總產能評估

利用前面之甲烷產率公式，可求出最佳操作條件之甲烷產量，甲烷化反應槽以 pH 控制在 7.0，溫度在 35°C，迴流流量為 1,000 ml/min 有最佳甲烷產率，就每克進流 COD 甲烷產率而言，以 HRT 為 24 hr、進流 COD 濃度為 10,000 mg/L 時，為最佳之每克進流 COD 甲烷產率，為 0.911 mmole-CH<sub>4</sub>/g-COD<sub>in</sub>；就單位體積甲烷產率而言，以 HRT 為 6 hr、進流 COD 濃度為 30,000 mg/L 時，為最佳之單位體積甲烷產率，為 65.3 mmole-CH<sub>4</sub>/L·day。

根據謝孟宏 [8] 的研究，在二段式分離培養反應槽中，前段 SBR 水解操作於 pH 7.0 左右，總循序時間為 6 hr；後段醱酵產氫 CSTR 反應槽，操作於 pH 5.0-5.5，HRT 為 18hr，有最佳的產氫效率，達 19.8 mmole-H<sub>2</sub>/L·day，每克 COD<sub>in</sub> 的氫氣產量達 1.47 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>。

三段反應槽的氫氣產能量以每莫耳的氫氣可以轉換成 68 cal 的能量來換算、甲烷的產能量以每莫耳的甲烷可以轉換成 213 cal 的能量來換算，最後再將所有的產能量加總起來可得，在最佳操作條件之下，單位體積總產能率為 15200 cal/L·day、單位基質總產能率為 294cal/g-COD<sub>in</sub>、

表 17. 甲烷化流體化床反應槽於不同迴流流量下，產氣組成及累積甲烷產量之比較

| 迴流<br>流量<br>(ml/min) | 甲烷含率<br>(%) | 平均產<br>氣量<br>(ml/day) | 每天之甲烷產<br>量 (mmole-<br>CH <sub>4</sub> /day) | 每克進流 COD 之甲烷<br>產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-<br>COD <sub>in</sub> ) | 每克去除 COD 之甲烷<br>產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /g-<br>COD <sub>re</sub> ) | 單位體積反應槽的甲<br>烷產率 (mmole-CH <sub>4</sub> /<br>L·day) |
|----------------------|-------------|-----------------------|--|--|--|---|
| 650                  | 69.2        | 1980                  | 55.9   | 0.90   | 2.99   | 34.9  |
| 1,000                | 70.2        | 2290                  | 65.6   | 1.06   | 3.02   | 43.7  |

最佳總 COD 去除率為 61.4%。而根據曾智鉉 [5] 的研究，以污泥與酒糟作為複合基質，並以連續流反應槽試驗來進行生物厭氧醱酵產氫及甲烷化反應，當 COD 濃度操作在 20,000 mg/L、污泥/酒糟=1/4、HRT 操作在 14 hrs 時，有最佳的單位基質總產能率 90.46 cal/g- COD<sub>in</sub>；當 COD 濃度操作在 30,000 mg/L、污泥/酒糟=1/4、HRT 操作在 6 hrs 時，有最佳的單位體積總產能率 3,276 cal / L · day；最佳總 COD 去除率為 38.6%。由上述數據得知，不論是單位基質總產能率或單位體積總產能率，都以稻殼廢水經水解、醱酵產氫及甲烷化三段式反應槽之產能為較高，代表利用稻殼廢水經由水解、醱酵產氫及甲烷化反應之再能源化具有相當高的可行性。

## 五、結論與建議

### (一) 厭氧醱酵產氫之連續流試驗部分

1. 在 SBR+CSTR 反應槽中稻殼以總循序時間+HRT 為 12+36 hr、前段 SBR 反應槽之 pH 為 7.0、後段 CSTR 反應槽之 pH 為 5.0 時有最佳產氫率為 3.31 mmole- H<sub>2</sub> / g- COD<sub>in</sub> 及 22.2 mmole-H<sub>2</sub>/L · day。
2. 由單位 COD 及單位體積的產氫量，和其他產氫文獻比較，本試驗之基質產氫效果算是不錯的，且稻殼價格便宜容易取得，所以利用稻殼基質來產氫的可行性高。

### (二) 甲烷化反應之連續流試驗部分

1. 在厭氧光合產氫與甲烷化反應槽之產能比較試驗中，甲烷流體化床有最佳的產能率，為 535 cal / g-COD<sub>in</sub>，明顯優於厭氧光合產氫的產能效率；而厭氧光合產氫反應槽方面，柱塞流式反應槽的產氫率為 1.87 mmole / g-COD<sub>in</sub>，明顯優於光合完全混合式反應槽的產氫率(0.74 mmole / g-COD<sub>in</sub>)。
2. 在不同水力停留時間之甲烷產率比較試驗中，在單位體積甲烷產率方面，以 HRT 為 6 小時較佳，為 39.4 mmole-CH<sub>4</sub>/L · day，且隨著 HRT 的減少而增加；而單位基質甲烷產率方面，則是以 24 小時較佳，為 1.03 mmole-CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>，且隨著 HRT 的增加而增加。
3. 在不同 pH 之甲烷產率比較試驗中，以 pH 7.0 之甲烷產率為最佳，為 0.92 mmole- CH<sub>4</sub>/g- COD<sub>in</sub>，且 pH 越偏離 7.0，甲烷產率也逐漸下降。
4. 在不同 COD 濃度之甲烷產率比較試驗中，在單位體積反

應槽每天甲烷產率方面，以 COD 濃度為 30,000 mg/L 較佳，為 51.1 mmole- CH<sub>4</sub> / L · day，且隨著 COD 濃度增加而增加；而單位基質甲烷產率方面，則是以 COD 濃度為 10,000 mg/L 最佳，為 1.00 mmole- CH<sub>4</sub>/g- COD<sub>in</sub>，且隨著 COD 濃度增加而減少。

5. 在不同溫度之甲烷產率比較試驗中，35°C 之甲烷產率為最佳，為 1.03 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>，且溫度越偏離 35°C，甲烷產率也逐漸下降。
6. 在不同迴流流量之甲烷產率比較試驗中，1,000 ml/min 之甲烷產率為最佳，為 1.06 mmole- CH<sub>4</sub> /g- COD<sub>in</sub>，隨著迴流流量的下降，甲烷產率也隨之下降。
7. 經醱酵產氫後之稻殼廢水的甲烷產能總迴歸式分別為：

$$(1) \text{單位基質甲烷產率 (mmole- CH}_4\text{/COD}_{in}) = \text{有機負荷 (kg-COD / m}^3\text{.day)}^{-0.051} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \times 0.834^{| \text{溫度} - 35 |} \times 0.771^{| \text{pH} - 7.0 |}。$$

$$(2) \text{單位體積甲烷產率 (mmole- CH}_4\text{ / L · day)} = \text{有機負荷 (kg-COD / m}^3\text{.day)}^{1.049} \times 0.999^{|1000 - \text{迴流流量}|} \times 0.836^{| \text{溫度} - 35 |} \times 0.771^{| \text{pH} - 7.0 |}。$$

8. 將謝孟宏 [8] 的研究中最佳之氫氣產率加上本研究最佳之甲烷產率，經換算、加總產能量後可得，在最佳操作條件之下，單位體積總產能率為 15,200 cal / L · day、單位基質總產能率為 294 cal / g-COD<sub>in</sub>。與曾智鉉 [5] 的研究(單位基質總產能率為 90.46 cal/g- COD<sub>in</sub>；最佳的單位體積總產能率為 3,276 cal / L · day 比較，發現單位基質總產能率或單位體積總產能率，都以稻殼廢水經由水解、醱酵產氫及甲烷化三段式反應槽之產能為較高，代表利用稻殼廢水經由水解、醱酵產氫與甲烷反應之再能源化具有相當高的可行性。

## 參考文獻

1. 林秋裕 (民 86)，環境工程微生物學，二版，國彰出版社，台中。
2. 張嘉修 (民 97)，以生物反應器操作策略及碳、氮源優化條件促進紫色不含硫細菌之光合產氫，成大研發快訊，5，6-6。
3. 許景富、賴俊吉、周嘉弘 (民 92)，Clostridium butyricum 與 Clostridium thermocellum 分解纖維素產氫之最佳化，第十八屆廢棄物處理技術研討會，中興大學，台中。

4. 陳嘉正 (民 92) , 三種厭氧光合產氫反應槽產氫效率之比較研究, 台中師範學院環境教育研究所碩士論文。
5. 曾智鉉 (民 96) , 廢水廠污泥及酒糟廢液複合基質之能源化可行性研究, 國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
6. 楊紹榮 (民 86) , 鄉土蔬菜栽培與利用, 台南區農業改良場編印, 台南。
7. 葉明泰 (民 95) , 固定化技術對廢水廠生物污泥能源化成效之影響研究, 國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
8. 謝孟宏 (民 99) , 利用批次試驗及 SBR 提升稻殼產氫之可行性研究, 國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
9. Chang, J. J., C. H. Chou, C. Y. Ho, W. E. Chen, J. J. Lay and C. C. Huang (2008) Syntrophic co-culture of aerobic *Bacillus* and anaerobic *Clostridium* for bio-fuels and bio-hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 5137-5146.
10. Das, D. and T. N. Veziroglu (2001) Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 13-28.
11. Desvaux, M., E. Guedon and H. Petitdemange (2000) Cellulose catabolism by *Clostridium cellulolyticum* growing in batch culture on defined medium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2461-2470.
12. Fang, H. P. and H. Liu (2002) Effect of pH on hydrogen production from glucose by mixed culture. *Bioresour. Technol.*, 82, 87-93.
13. Yokoi, H., S. Mori, J. Hirose, S. Hayashi and Y. Takasaki (1998) H<sub>2</sub> production from starch by a mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Rhodobacter* sp M-19. *Biotechnol. Lett.*, 20, 895-899.

收件：99.07.27 修正：99.11.01 接受：101.08.29