

## 利用 ASBR 及 SBR 提升油菜籽粕厭氧產氫可行性之研究

林明瑞 洪培營

國立台中教育大學環境教育及管理研究所  
40306 台中市西區民生路 140 號

### 摘要

本研究利用農業廢棄物油菜籽粕作為基質，由本實驗室所購得的 3 株菌種所篩出的 *Bacillus subtilis* (A) 作為水解菌種，以所馴養的醱酵產氫菌做為產氫菌，進行一連串的水解串連醱酵產氫的兩段式反應槽連續試驗，以評估油菜籽粕之厭氧產氫之可行性。

本研究的試驗結果顯示，在相同總循序時間+水力停留時間下 (12+24hr)，以分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR，有最佳的單位體積反應槽每天產氫率 (23.7 mmole-H<sub>2</sub> /L · day)，優於 ASBR 串聯 CSTR，再優於共培養 ASBR 反應槽。不同起始 pH 分離培養反應槽 SBR 串聯 CSTR，前段 SBR 的起始 pH 值為 7.0 時 (出流水 pH 6.82)，有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為 17.8%；後段的 CSTR 醱酵產氫反應槽，當進流水 pH =5.81 (出流水接近於 5.0-5.5) 時，有最佳的單位體積反應槽每天產氫率為 12.1 mmole-H<sub>2</sub> /L · day。

本研究以水解 SBR 反應槽串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽，其產氫量比單段反應槽之醱酵產氫率較佳，可得知油菜籽粕基質經由 SBR 水解後，可以有效提升產氫率，且油菜籽粕取得容易，所以利用油菜籽粕基質來產氫的可行性高。

**關鍵詞：**水解，厭氧醱酵產氫，水解菌，油菜籽粕

## Anaerobic Hydrogen Productivity from Rape-Seed Dregs by ASBR and SBR

MIN-RAY LIN and PEI-YING HONG

Graduate Institute of Environmental Education and Management, National Taichung University of Education  
No.140 Min-Shen Rd., TaiChung 40306, Taiwan, R.O.C.

### ABSTRACT

Rape-seed dregs, which are generating significant agricultural waste yearly, were used as a substrate in our study. *Bacillus subtilis* (A) screened as out hydrolytic bacteria bought from BCRC, together with the fermentative hydrogenic bacteria cultivated in our laboratory as hydrogenic bacteria, was used in a series and in continuous input tests of two-stages reactors for hydrolysis and fermentative hydrogenesis to evaluate the feasibility of fermentative hydrogenesis of rape-seed dregs.

The results show that with the same progressive times (12+24h), the optimal daily hydrogen (23.7 mmole-H<sub>2</sub> /L · day) produced by the separated reactor SBR+CSTR was greater than that

produced by ASBR+CSTR, and greater than the co-culturing ASBR reactor. For the separated reactor SBR+CSTR with different initial pH, the most optimal hydrolysis was obtained and the increase rate of soluble COD was approximately 17.8% when the initial pH of the preceding SBR was 7.0 (effluent with pH 6.82). For the posterior fermentative hydrogen producing CSTR, the optimal daily hydrogen attained 12.1 mmole-H<sub>2</sub>/L when the influent pH was 5.81 (influent pH approximately 5.0-5.5).

The hydrogen production of the two-stage reactors was significantly higher than that of the single stage reactor. The rape-seed dregs substrate hydrolysis can be effectively enhanced by the SBR to promote hydrogen production. Rape-seed dregs are available everywhere. Therefore, it is feasible for rape-seed dregs to produce hydrogen.

**Key Words:** hydrolysis, anaerobic fermentative hydrogenesis, hydrolytic bacteria, rape-seed dregs.

## 一、前言

近年來，生質能源 (biomass energy) 廣受重視，因生質能源最近朝燃料酒精、生質柴油、生質氣體來發展具有立即實用性及市場可行性。而發展生質能源不但有效的降低各類空氣污染物及二氧化碳之排放，兼具再生能源之環境友善、潔淨能源與分散能源供應等優點，也減緩石油之耗竭與我們對石油的依賴。生質能源主要分為甲烷化反應、醱酵產氫及光合產氫等三部分，其中近年來，更以生質氣體中厭氧醱酵產氫技術最具有發展潛力；而在基質利用方面，甘藷、甘蔗、玉米、落花生因含有大量的澱粉與糖質屬於生產生質酒精的能源作物；而油菜籽、向日葵及大豆因含有大量的油脂故可用來產生生質氣體則屬生產生質柴油的能源作物。

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，再以醱酵產氫菌來進行厭氧醱酵產氫反應。而根據賴俊吉 [7] 的文獻研究顯示，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，可以有效的裂解纖維素及木質素。而水解菌與醱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，並進行醱酵產氫。由此可知能源作物的纖維素經水解細菌分解後，使能源作物基質可以被產氫菌加以利用，使經過水解、再經醱酵、酸化等過程得以回收 H<sub>2</sub> 能源。

本研究之動機主要是探討農業廢棄物-油菜籽粕，用於厭氧產氫的可行性評估油菜籽含有豐富油脂，經榨取或提煉後可供食用，是遠東地區重要食用油料作物之一；少數油菜籽則用以製造肥皂、香料、潤滑油等工業原料。油菜籽

粕一般營養含量為蛋白質 38.0%、脂肪 3.7%、纖維 11.1%、鈣 0.68%、磷 0.25% (如表 1)。

表 1 油菜籽粕營養含量

成份項目	含量比例(%)
蛋白質	38.0
脂肪	3.7
纖維	11.1
鈣	0.68
磷	0.25

資料來源：(黃瀨儀，2004) [5]

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 *Bacillus subtilis* 水解菌種 (如表 2)，其水解菌來源雖為醱酵大豆及雞肥料堆肥，但根據國內眾多文獻及 Armitage et.al [9] 的研究指出，這類 *Bacillus subtilis* 菌株，原本就對於纖維素有很強的分解能力，因此作為本研究之水解菌種，馴養於好氧或厭氧循序批次反應槽中 (SBR 或 ASBR) 再搭配本研究室長期馴養的 *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)，馴養於厭氧完全混合式反應槽中 (CSTR) 故本試驗將以水解 ASBR 或 SBR 串聯厭氧醱酵產氫 CSTR 反應槽作為試驗主體，也有將 *Bacillus* 水解菌及醱酵產氫菌 *Clostridium* 菌共同培養在 ASBR 反應槽中者。

並且以能源作物油菜籽粕為基質，並根據本研究團隊黃倩毓 [4] 的研究：油菜及油菜籽粕厭氧產氫可行性研究的批次試驗結果 (最佳水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4、最佳水解菌為 *Bacillus subtilis* (A)、最佳產氫基質為油菜籽粕，進

行一系列水解及醱酵產氫之反應槽連續試驗，包括：共培養及分離培養反應槽之比較試驗、不同 (A) SBR 組合系統及循環時間試驗、不同起始 pH 對共培養產氫效率之影響、不同起始 pH 對分離式產氫效率之影響、固定與未固定化產氫比較試驗、不同水解菌/醱酵產氫菌之菌種配比試驗、不同基質 COD 濃度之產氫比較試驗，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作條件為何。

表 2 水解菌種培養來源及條件

菌種	編號	pH	溫度 (°C)	來源
<i>Bacillus subtilis</i> (A)	14715	7.0	30	醱酵大豆

## 二、試驗設備及方法

本研究採用之好氧循序批次水解反應槽串連厭氧醱酵產氫完全混合式反應槽，前段為水解 (SBR) 反應槽，反應槽有效體積為 3 公升，直徑為 10cm，高為 50cm，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，即為好氧循序批次反應槽 (SBR)。反應中以 *Bacillus subtilis* (A) 水解菌；。而後段串連厭氧醱酵產氫 (CSTR) 反應槽，反應槽有效體積為 3 公升，反應槽內則為本研究室馴養以 *Clostridium* 為主的醱酵產氫菌。

厭氧循序批次水解反應槽串連厭氧醱酵產氫完全混合式反應槽 (ASBR+ CSTR) 和上述好氧水解 SBR 串連醱酵產氫 CSTR 反應槽系統大致相似；唯一的差別為前段 SBR 反應槽未曝氣的水解 SBR 反應槽，其中仍以馴養 *Bacillus subtilis* (A) 為主要的水解菌。

共培養循序批次反應槽 (ASBR) 其主體構造和 ASBR 反應槽相同，主要差別在於反應槽底部未曝氣，於反應槽 ASBR 中同時馴養 *Bacillus subtilis* (A) 及 *Clostridium* 同時進行厭氧水解及醱酵產氫反應。

本研究從新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心 (Bioresource Collection and Research Center, BCRC) 購得之 3 株 *Bacillus* 水解菌種，從 3 株水解菌種中找出能有效分解油菜籽粕纖維素的菌種，再者本研究室早期從台中市黎明污水處理廠終沉池底泥 (因不良操作，發生厭氧反應) 中，分離篩選出 *Clostridium* 產氫菌種，進行醱酵產氫試驗。上述兩菌種相互搭配組成作為水解醱酵產氫反應菌群。

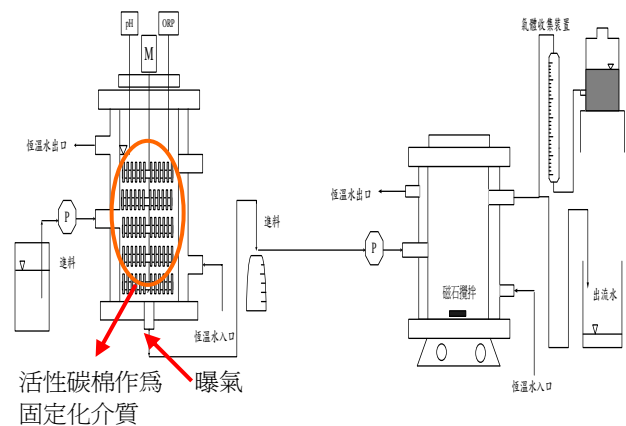


圖 1 二段式反應槽-水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽之示意圖

### (一) 連續流試驗設計

本研究在連續流試驗操作條件部分，主要以好氧循序批次水解反應槽 (SBR) 串聯醱酵產氫反應槽 (CSTR)，進行油菜籽粕的產氫試驗，並且以本研究團隊黃倩毓[4]的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 pH、不同程序組合、不同菌種配比操作條件。

#### 1. 試驗一:共培養及分離培養反應槽之比較試驗。

本試驗探討水解菌與醱酵產氫菌在共同培養與分離培養對反應槽醱酵產氫效率之影響 (如表 3)。

#### 2. 試驗二:不同循序時間水解(A)SBR 串聯醱酵產氫 CSTR 之產氫效率比較。

本研究設計 (A) SBR 不同的總循序時間 (分別為 24、12、6 小時) 之醱酵產氫試驗，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，沈降完成後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 (如表 4)。

#### 3. 試驗三:不同起始 pH 對共培養產氫效率之影響。

本試驗將變化共培養 ASBR 反應槽不同起始之 pH，找出最佳醱酵產氫之 pH，其試驗條件 (如表 5)。

#### 4. 試驗四:

(a) 不同起始 SBR 之 pH 對二段式反應槽產氫效率之影響；

(b) 不同 CSTR 之 pH 對二段式反應槽產氫效率之影響。

**表 3 共培養及分離培養反應槽比較試驗的控制條件**

試驗條件: 1. 分離式水解 ASBR 串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽 2. 共培養水解醱酵產氫 ASBR 反應槽
控制條件 :
1. 基質 COD 濃度 20,000mg/L
2. 溫度為 35°C
3. 起始 pH 為 7.5 最終 pH 為 5.0~5.25
4. 總循序時間為 24hrs

**表 4 不同循環時間(A)SBR 串聯 CSTR 的產氫比較試驗之操作條件**

(A)SBR 水解反應槽	CSTR 醱酵產氫反應槽
控制條件	控制條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C	2. 最終 pH 5.25
3. 最終反應 pH 為 5.25	3. HRT=24hr

**表 5 不同起始 pH 對共培養 ASBR 產氫效率影響試驗之操作條件**

控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	不同起始 pH 為 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5
2. 溫度為 35°C	

本試驗變化前段 SBR 反應槽不同起始 pH，找出最佳水解之 pH；並找出後段最佳醱酵產氫之 pH，其試驗條件（如表 6-a、6-b）。

5. 試驗五:固定與未固定化產氫比較試驗。

本試驗將以活性碳棉作為固定化介質，以了解固定與未固定化介質何者產氫效果較佳，其試驗條件為（如表 7-a、7-b）。及以活性碳棉作為固定化介質，以了解共培養 ASBR 不同總循序時間對厭氧產氫影響試驗及對 SBR 串聯 CSTR 反應槽產氫效率影響，其試驗條件（如表 8-a、8-b）。

6. 試驗六:不同水解菌/醱酵產氫菌配比共培養（ASBR）產氫效率影響之試驗。

本試驗將變化共培養 ASBR 中不同水解菌/醱酵產氫菌之混和配比，找出在 ASBR 反應槽中最佳混和菌液配比，其試驗條件（如表 9）。

7. 試驗七:不同基質濃度對二段式反應槽產氫率影響之試驗。

**表 6-a 不同起始 SBR 之 pH 對二段式反應槽產氫效率影響試驗之操作條件**

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 20000mg/L	不同起始 pH 為 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C		2. 最終 pH 為 5.25
3. HRT=12hr		

**表 6-b 不同 CSTR 反應槽 pH 對產氫效率影響試驗之操作條件**

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	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20000mg/L	2. 溫度為 35°C	11. 進流 pH 7.81、7.34、6.82、6.36、5.81	出流 pH 為 6.0、5.5、5.25、5.0、4.5
2. 溫度為 35°C	3. 起始 pH 8.0	2. 溫度為 35°C	3. 進料 1L/day
3. 起始 pH 8.0			

**表 7-a 固定與未固定對共培養 ASBR 反應槽產氫影響試驗之操作條件**

共培養 ASBR 反應槽	
控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	1. 固定化(以活性碳棉作固定介質)
2. 溫度為 35°C	2. 未固定化(未以活性碳棉作固定介質)
3. 總循序時間=12hr	

**表 7-b 固定與未固定(A)SBR 對 SBR 串聯 CSTR 反應槽產氫影響試驗之操作條件**

(A)SBR 水解反應槽		CSTR 醱酵產氫反應槽
控制條件	操作條件	控制條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	1. 固定化(添加活性碳棉)	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C	2. 未固定化(未以活性碳棉作固定介質)	2. 最終 pH 5.25
3. 總循序時間=12hr		3. HR=24hr

表 8-a 共培養 ASBR 不同總循序時間對厭氧產氫影響試驗之操控條件

共培養 ASBR 反應槽	
控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	1. 總循序時間=24、12、6hr
2. 溫度為 35°C	
3. 固定化(以活性碳棉作固定介質)	

表 8-b 共培養(A)SBR 不同的總循序時間對 SBR 串聯 CSTR 反應槽產氫效率影響之試驗

(A)SBR 水解反應槽		CSTR 醱酵產氫反應槽
控制條件	操作條件	控制條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000mg/L	1. 總循序時間=24、12、6hr	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C		2. 最終 pH
3. 固定化(添加活性碳棉)		5.25
		3. HRT=24hr

表 9 不同水解菌/醱酵產氫菌之配比試驗中之控制條件

控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20000mg/L	不同水解菌/醱酵產氫菌之混合配比為 1/5、1/4、1/3
2. 溫度為 35°C	

表 10 不同基質 COD 濃度的產氫試驗中之控制及操作條件

(A)SBR 水解反應槽		CSTR 醱酵產氫反應槽
控制條件	操作條件	控制條件
1. 溫度為 35°C	不同進流基質 COD 濃度為 10,000 mg/L、20,000 mg/L、30,000 mg/L	1. 溫度為 35°C
2. 起始 pH 6.5		2. HRT=24hr
3. 循序時間 12hr		3. 出流 pH 5.25

本研究將以二段式反應槽(前段為SBR水解反應槽,後段為CSTR醱酵產氫反應槽)進行連續流,進行三組不同進流基質COD濃度的厭氧產氫試驗,分別為10,000、20,000、30,000 mg/L,其試驗條件(如表10)。

#### 8. 試驗八:菌相觀察。

本研究以位相差顯微鏡(Phase-Contrast Microscope)、螢光顯微鏡(Fluorescence Microscopy)及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)等三種,分別進行

SBR 串聯 CSTR 及 ASBR 之生物菌相觀察,並以生物菌種之形狀、大小與螢光發光顏色等判斷菌種變化。

### 三、結果與討論

本研究在連續流試驗操作條件部分,主要以好氧或厭氧水解循序批次反應槽(SBR or ASBR)串聯醱酵產氫完全混和式反應槽(CSTR),以本研究團隊黃倩毓[4]批次試驗所得最佳操作結果為基礎,進行水解及厭氧醱酵產氫試驗。

#### (一)連續流試驗部份

##### 1. 試驗一:共培養及分離培養反應槽之比較試驗。

本試驗是將探討水解菌與醱酵產氫菌,在共同培養與分離培養二種系統反應槽何者有較佳產氫效率。

由表 11 可得知,分離二段式反應槽 ASBR+CSTR 有較佳產氫量,每天產氫量為 90.8 mmole-H<sub>2</sub>/day,每天單位體積反應槽的產氫率為 15.1 mmole-H<sub>2</sub>/L·day,每克進流 COD 產氫率為 4.57 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin;而產氫率較差為共培養 ASBR 反應槽,每天產氫量有 37.3 mmole-H<sub>2</sub>/day,每天單位體積反應槽的產氫率為 7.47 mmole-H<sub>2</sub>/L·day,每克進流 COD 產氫率為 1.91 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin;其主要原因為, Bacillus 菌為好氧菌與厭氧醱酵產氫菌在共培養狀態下時,彼此間有生存競爭互相干擾的現象,使其產氫率較低。

##### 2. 試驗二:不同(A)SBR 組合系統及循環時間試驗

本試驗採用三種不同 SBR 循序組合,分別為:共培養厭氧 ASBR 反應槽及分離二段式反應槽—厭氧水解 ASBR 串聯醱酵產氫 CSTR 及好氧水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR,並探討何種反應槽組合有較佳的產氫效果。

##### (1) 不同(A)SBR 組合系統之比較:

由表 14 可以得知,在 SBR 串聯 CSTR 之總循序時間及水力停留時間同為 12+24hr 的狀況而共培養 ASBR 為 12hrs 的狀況下,以二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR,有最佳的每天產氫率為 142 mmole-H<sub>2</sub>/day 及最佳的單位體積產氫率為 23.7 mmole-H<sub>2</sub>/L·day,最佳的每克進流 COD 產氫率為 3.59 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin;其次為分離式反應槽 ASBR 串聯 CSTR,每天產氫率為 127 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 21.1 mmole-H<sub>2</sub>/L·day,每克進流 COD 為 3.21 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin。而產氫效率最差為共培養 ASBR 反應槽,當總循序時間為 12hr,共培養 ASBR 反應槽,每天產氫率為 65.9 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 13.2 mmole-H<sub>2</sub>/L·day,每克進流 COD 為 1.67 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin。

表 11 共培養反應槽及分離二段式反應槽之產氣組成及累積產氫量之比較

循序 時間+(HRT)	每天總 產氣量 (mL/day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之 氫氣產 量 (mmole- H <sub>2</sub> /day)	每克進流 COD 之 產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> /g-CODin)	每克去除 COD 之 產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /g-CODre)	單位體積 反應槽每 天之產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /L · day)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
一、共培養 ASBR 反應槽									
24hr	3,020	30.3	69.7	915	2,105	37.3	1.91	14.1	7.47
二、分離式ASBR+CSTR									
24+24hr	6,150	36.2	63.8	2,226	3,924	90.8	4.57	16.8	15.1

表 12 不同循序時間之共培養 ASBR 及分離式反應槽—  
ASBR 串聯 CSTR 及 SBR 串聯 CSTR 之進出流水 COD 濃  
度、溶解性 COD 濃度及其去除率

總循序時 間+(HRT)		(A)SBR	CSTR	總COD 去除率
一、共培養 ASBR 反應槽				
24hr	進流總 COD 濃度	19,950		
	(進流溶解性 COD)	(15,900)		
	出流總 COD 濃度	17,900		
	(出流溶解性 COD)	(14,010)		
	總 COD 去除率(%)	10.3		
12	進流總 COD 濃度	19,920		
	(進流溶解性 COD)	(16,200)		
	出流總 COD 濃度	17,990		
	(出流溶解性 COD)	(14,430)		
	總 COD 去除率(%)	9.69		
6	進流總 COD 濃度	19,850		
	(進流溶解性 COD)	(15,760)		
	出流總 COD 濃度	18,250		
	(出流溶解性 COD)	(14,310)		
	總 COD 去除率(%)	8.06		
24+24hr	進流總 COD 濃度	20,100	18,760	20,100
	(進流溶解性 COD)	(17,300)	(15,700)	(17,300)
	出流總 COD 濃度	18,760	17,200	17,200
	(出流溶解性 COD)	(15,700)	(13,800)	(13,800)
	總 COD 去除率(%)	6.77	8.32	14.4
	(溶解性 COD 去除率%)	(9.24)	(12.1)	(20.2)

因此在相同的總循序時間+HRT 情況下，均以分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR 有較佳的產氫率，其次為分離二段式 ASBR 串聯 CSTR，最差為 ASBR 反應槽。

其主要原因為：*Bacillus* 為好氧兼氣菌，在分離式反應槽 SBR 串聯 CSTR 系統，第一階段水解 SBR 反應槽有曝氣

表 13 不同循序時間之共培養 ASBR 及分離式反應槽—  
ASBR 串聯 CSTR 及 SBR 串聯 CSTR 之進出流水  
COD 濃度、溶解性 COD 濃度及其去除率 (續)

總循序時 間+(HRT)		(A)SBR	CSTR	總COD 去除率
二、分離式 ASBR+CSTR				
12+24	進流總 COD 濃度	20,350	19,100	20,350
	(進流溶解性 COD)	(17,250)	(15,850)	(17,250)
	出流總 COD 濃度	19,100	17,700	17,700
	(出流溶解性 COD)	(15,850)	(14,200)	(14,200)
	總 COD 去除率(%)	6.14	7.33	13.1
6+24	進流總 COD 濃度	20,220	19,150	20,220
	(進流溶解性 COD)	(17,480)	(16,150)	(17,480)
	出流總 COD 濃度	19,150	17,950	17,950
	(出流溶解性 COD)	(16,150)	(14,750)	(14,750)
	總 COD 去除率(%)	5.29	6.26	11.2
	(溶解性 COD 去除率%)	(7.61)	(8.66)	(15.6)
三、分離式 SBR+CSTR				
24+24	進流總 COD 濃度	20,410	18,900	20,410
	(進流溶解性 COD)	(17,560)	(15,330)	(17,560)
	出流總 COD 濃度	18,900	17,250	17,250
	(出流溶解性 COD)	(15,330)	(13,150)	(13,150)
	總 COD 去除率(%)	7.39	8.73	15.5
12+24	進流總 COD 濃度	20,260	18,860	20,260
	(進流溶解性 COD)	(17,880)	(15,760)	(17,880)
	出流總 COD 濃度	18,860	17,360	17,360
	(出流溶解性 COD)	(15,760)	(13,560)	(13,560)
	總 COD 去除率(%)	6.91	7.95	14.3
	(溶解性 COD 去除率%)	(11.9)	(13.9)	(24.2)
6+24	進流總 COD 濃度	20,340	19,100	20,340
	(進流溶解性 COD)	(17,790)	(16,240)	(17,790)
	出流總 COD 濃度	19,100	17,790	17,790
	(出流溶解性 COD)	(16,240)	(14,330)	(14,330)
	總 COD 去除率(%)	6.09	6.85	12.5
	(溶解性 COD 去除率%)	(8.71)	(11.8)	(19.4)

## 林明瑞、洪培營：利用 ASBR 及 SBR 提升油菜籽粕厭氧產氫可行性之研究

以增加 *Bacillus* 水解效果，較未曝氣之分離式反應槽 ASBR 串聯 CSTR 系統及共培養 ASBR 反應槽系統有較佳的水解 *cellulose* 的效果，且可獲得較多溶解性 COD，且而有較佳產氫率。

由表 12、13 可以明顯看出，當總循序時間+HRT 為 24+24hr 時，各種處理組合程序中，以分離式反應槽—SBR+CSTR，前段 SBR 水解反應槽出流水分別有較佳的 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 7.39 及 12.7%；後段 CSTR 醱酵產氫反應槽 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 8.73 及 14.2%。其次為分離式反應槽—ASBR + CSTR，前段 ASBR 水解反應槽 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 6.77 及 9.24%；後段 CSTR 醱酵產氫反應槽之 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 8.32 及 12.1%。而在分離式反應槽—SBR+CSTR 及 ASBR+CSTR 之總 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 15.5、25.1% 及 14.4、20.2%。總循序時間為 24hr，共培養 ASBR 反應槽的 COD 及其溶解性 COD 去除率分別為 10.3 及 11.9%。

由上述可知，COD 去除效率隨總循序時間增加而增加，而分離培養進流基質菜籽粕經過前段 SBR 反應槽水解後，其水解過後的細小分子產物更容易被後段 CSTR 醱酵產氫反應槽內的醱酵產氫菌所加以利用去除；而共培養 ASBR 反應槽主要因為水解菌與醱酵產氫菌在共培養狀態之下，彼此間可能互相生存競爭干擾的現象使其產氫率較低，所以去

除效率較差。而分離式反應槽 SBR+CSTR 其 COD 去除效率優 ASBR+CSTR，其主要原因為第一階段水解反應槽有曝氣以增加 *Bacillus* 水解效果，較未曝氣之分離式反應槽 ASBR+CSTR 系統及共培養 ASBR 反應槽系統，有較佳的去除效率。

(2) 以不同循環時間之試驗：

由表 14 可以得知，不論在分離式反應槽—SBR 串聯 CSTR 或 ASBR 串聯 CSTR 系統，或共培養 ASBR 反應槽中，就以 SBR 串連 CSTR 為例，都以總循序時間較短者有最佳的單位體積反應槽產氫效率；並隨著總循序時間之增加而降低。當總循序時間+HRT 依序為 6+24hr、12+24hr、24+24hr 時，單位體積產氫率，分別為 27.4、23.7、16.7 mmole-H<sub>2</sub>/L·day；這是由於總循序時間越短則每天進的基質量越多，可以利用的有機物越多產氫量自然越多。相反的，就每克進流 COD 產氫效率而言，不論何種反應槽，均以總循序時間+HRT 最長者有最佳的產氫效率，並隨著總循序時間+HRT 之縮短而降低就以 SBR 串聯 CSTR 為例：當總循序時間+HRT 依序為 24+24hr、12+24hr、6+24hr 時，則產氫率分別為 5.09、3.59、2.07 mmole-H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>，這是總循序時間越長，則每次進的基質量越少，則單位重量的基質越被充份利用，因此有較佳每克進流產氫率。

表 14 不同循序時間之共培養 ASBR 及分離式反應槽—ASBR 串聯 CSTR 及 SBR 串聯 CSTR 之產氣組成及累積產氫量之比較

循序 時間+(HRT)	每天總 產氣量 (mL/day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之 氫氣產 量 (mmole- H <sub>2</sub> /day)	每克進流 COD 之 產氣量 (mmole-H <sub>2</sub> /g-COD <sub>in</sub> )	每克去除 COD 之 產氣量 (mmole- H <sub>2</sub> /g-COD <sub>re</sub> )	單位體積 反應槽每 天之產氣量 (mmole- H <sub>2</sub> /L·day)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
一、共培養 ASBR 反應槽									
24hr	3,020	30.3	69.7	915	2,105	37.3	1.91	14.1	7.47
12	4,820	33.5	66.5	1,615	3,205	65.9	1.67	26.4	13.2
6	7,780	35.2	64.8	2,739	5,041	112	1.42	50.8	22.4
二、分離式ASBR+CSTR									
24+24hr	6,150	36.2	63.8	2,226	3,924	90.8	4.57	16.8	15.1
12+24	8,120	38.2	61.8	3,102	5,018	127	3.21	26.7	21.1
6+24	9,010	41.2	58.8	3,712	5,298	152	1.91	54.1	25.3
三、分離式SBR+CSTR									
24+24hr	6,560	37.4	62.6	2,456	4,105	100	5.09	17.3	16.7
12+24	8,620	40.4	59.6	3,482	5,138	142	3.59	27.3	23.7
6+24	9,570	42.1	57.9	4,029	5,541	164	2.07	56.5	27.4

3. 試驗三：不同起始 pH 對共培養產氫效率之影響

本試驗將探討在 ASBR 不同起始 pH (操作在 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5 等範圍) 及反應中 pH 變化對共培養 ASBR 反應槽產氫效率之影響, 及在何種 pH 下有較佳的產氫效率。

由表 15 及圖 2 可以得知, 分別可看出各組不同 pH 組別, 曲線下方面積總產氫量以 pH 7.0 組有最佳的產氫率 2.32 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin; 其次為 pH 7.5 組有 2.22 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin; 再其次為 pH 8.0 組及 6.5 組有 2.19 mmole-H<sub>2</sub>/g-COD in; 最少為 pH 5.5 組有 2.03 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin。由上述可知, 如果以整體產氫率要好的話, 最適起始 pH 要控制在接近 7.0 較有利於整體產氫。

由圖 3 可以看出各組反應中 pH 都落在 4.80~6.00 範圍內時就開始大量產 H<sub>2</sub>, 其中更在 pH5.0-5.5 有最佳的產氫率 1.33 mmole-H<sub>2</sub>/g-CODin。而亦可看出在反應過程中 pH 值低於 4.50 以下或 pH 值高於 6.0, 產氫反應就受到了明顯的抑制而減少許多。所以在共培養 ASBR 反應槽的不同起始 pH 組的產氫反應之 pH 的變化情形得知產氫率要好, 其

反應槽瞬間 pH 不可低於 4.8, 可稍高盡量接近 pH 6.0, 要在 4.80 ≤ pH ≤ 6.00 的範圍最好, 根據文獻顯示 pH 5.0-5.5 屬最佳的醱酵產氫率, 再由圖 3 中發現 pH 5.25 有最佳的醱酵產氫率。

本研究以各組反應中 pH 產氫率進行回歸不同起始 pH 的分析 (如表 16 所示), 設法以求得 Y<sub>pH</sub> = Y<sub>5.250</sub><sup>(pH-5.25)</sup> 的關係式產氫效率 pH 值校正係數:

(1) 當 pH ≥ 5.25

以 (Y<sub>pH</sub>/Y<sub>5.25</sub>) = θ<sup>pH</sup>, 每克進流 COD 產氫率<sup>(pH-5.25)</sup> 來作迴歸, 兩邊取對數可得 ln Y<sub>pH</sub> - ln Y<sub>5.25</sub> = (pH - 5.25) ln θ<sup>pH</sup>, 每克進流 COD 產氫率

(2) 當 pH < 5.25

以 (Y<sub>pH</sub>/Y<sub>5.25</sub>) = θ<sup>pH</sup>, 每克進流 COD 產氫率<sup>(5.25-pH)</sup> 來作迴歸, 兩邊取對數可得 ln Y<sub>pH</sub> - ln Y<sub>5.25</sub> = (5.25 - pH) ln θ<sup>pH</sup>, 每克進流 COD 產氫率求出 θ<sup>pH</sup> 每克進流 COD 產氫率之總 pH 值校正係數, 可求得 pH 值校正係數, 關係式如式 (1) 所示:

$$Y_{pH} = Y_{5.25} \times 0.736^{|pH-5.25|} \quad (1)$$

表 15 不同起始 pH 對共培養 ASBR 的產氣組成及累積產氫量

pH	每天總產氣量 (mL/day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之氫氣產量 (mmole-H <sub>2</sub> /day)	每克進流 COD 之產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> /g-CODin)	每克去除 COD 之產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> /g-CODre)	單位體積反應槽每天之產氫量 (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	3,940	25.9	74.1	1,020	2,920	41.6	2.19	15.7	8.33
7.5	3,530	30.4	69.6	1,073	2,457	43.8	2.22	16.5	8.76
7.0	2,910	38.7	61.3	1,126	1,784	45.9	2.32	17.3	9.19
6.5	2,580	40.9	59.1	1,055	1,525	43.1	2.19	16.3	8.61
6.0	2,470	42.2	57.8	1,042	1,428	42.5	2.15	16.1	8.51
5.5	2,250	43.7	56.3	1,983	1,267	40.1	2.03	15.1	8.02

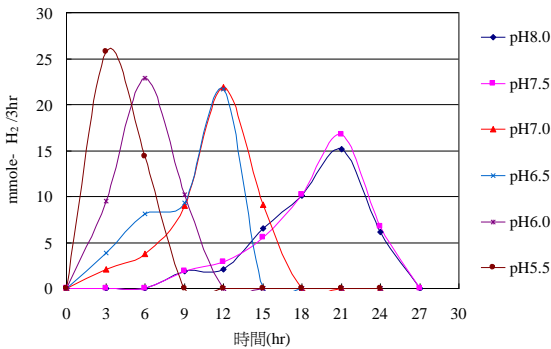


圖 2 共培養 ASBR 反應槽不同起始 pH 之各組反應槽中 pH 隨著反應時間產氫量之變化情形

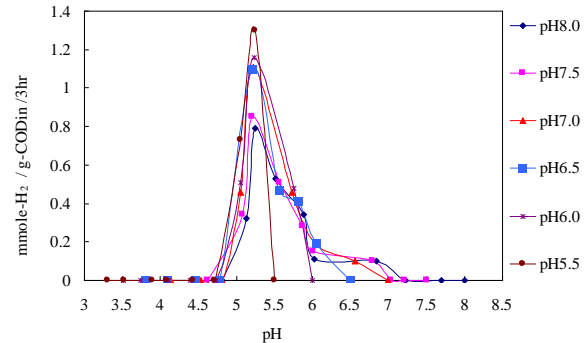


圖 3 共培養 ASBR 反應槽中, 各組不同 pH 與產氫率的變化關係



表 16 菜籽粕不同 pH 操作下，反應槽中  $Y_{pH}$  與 pH 校正係數  $\theta$ 

pH		4.8	5.0	5.25	5.5	6.0	pH 校正係數 $\theta$
菜籽粕	$Y_{pH}$	0.008	0.687	1.028	0.769	0.446	0.736

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數油菜籽粕 (表 16)。

#### 4. 試驗四：不同起始 pH 對分離二段式反應槽產氫效率之影響

由本研究團隊黃倩毓[4]批次試驗的研究結果，得知水解菌以起始 pH 值為 7.0 時有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為 50.8%；其次為起始 pH 值為 6.5，再其次起始 pH 值為 7.5 時有較佳的水解效果。由上述可知油菜籽粕基質被水解菌分解以越接近中性的水解效果越好。故本試驗將以不同起始 pH 操作在 8.0、7.5、7.0、6.5、6.0 等範圍，以探討了解何者起始 pH 有較佳的水解及產氫效果。

##### (1) 不同 SBR 起始 pH 對前段 SBR 水解效率之比較試驗

由表 17 可以得知，以水解反應槽起始 pH 值為 7.0 組 (出流水 pH 6.82) 有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為 17.8%；其次起始 pH 值為 6.5 組 (出流水 pH 6.36)，溶解性 COD 增加率為 17.6%；再其次是以起始 pH 值為 7.5 組 (出流水 pH 7.34)，溶解性 COD 增加率為 17.3%；而水解效果最差為，以起始 pH 值為 8.0 組 (出流水 pH 7.81)，溶解性 COD 增加率為 11.4%，由此可以得知水解菌 pH 越近中性水解效果越佳，所以水解菌以起始 pH 值為 7.0，在中性的生長環境下，能夠有效的水解基質，達到好的水解效率，離 pH 7.0 越遠，水解效率越差。

再者本研究室所用 *Bacillus subtilis* (A) 以 pH7.0 有最

佳的水解效率，且可知溶解性 COD 增加率均隨著分離式反應槽 SBR 串聯 CSTR 不同起始 pH 值的下降而增加，當前段 SBR 水解反應槽越接近中性 pH 7.0 其水解效率越好；前段 SBR 反應槽水解後的產物更容易被後段 CSTR 反應槽醱酵產氫菌所利用，以 pH 7.0 組有最佳的溶解性 COD 增加率。而進流基質油菜籽粕經過反應槽水解後，其水解過後的細小分子產物更容易被醱酵產氫菌所加以利用去除。

##### (2) 不同 SBR 起始 pH 對後段 CSTR 醱酵產氫之比較試驗

再由表 17 可以得知，後段的 CSTR 醱酵產氫反應槽之產氫效率，當 CSTR 進流水 pH = 5.81 (SBR 起始 pH 6.0 組) 時，有最佳的產氫率，為 12.1 mmole-  $H_2$  / L · day；其次為 CSTR 進流水 pH = 6.36 (SBR 起始 pH 6.5 組)，產氫率為 10.9 mmole-  $H_2$  / L · day；再其次為 CSTR 進流水 pH = 6.82 (SBR 起始 pH 7.0 組)，產氫率為 10.4 mmole-  $H_2$  / L · day；最差為 CSTR 進流水 pH = 7.81 (SBR 起始 pH 8.0 組)，產氫率為 9.56 mmole-  $H_2$  / L · day。而在後段 CSTR 醱酵產氫反應槽出流水 pH 5.0-5.25 皆有不錯的產氫量，不過以 pH 5.0 最佳，因為本實驗室所馴養的醱酵產氫菌最適生長 pH 範圍為 5.0-5.25。

表 17 不同起始 pH，水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR，其前段溶解性 COD 增加率及後段醱酵產氫反應槽產氫量情形

不同起始 pH 之 SBR 組別	前段 SBR 之反應最終 pH	前段 SBR 之 CODs 增加率 (%)	後段 CSTR 之產氫率 (mmole- $H_2$ / L · day)
pH 8.0	7.81	11.4	9.56
pH 7.5	7.34	17.3	10.1
pH 7.0	6.82	17.8	10.4
pH 6.5	6.36	17.6	10.9
pH 6.0	5.81	17.2	12.1

表 18 油菜籽粕不同操作 pH 值下，反應槽中  $Y_{pH}$  與 pH 校正係數  $\theta$ 

pH	4.8	5.0	5.25	5.5	6.0	pH 校正係數 $\theta$
油菜籽粕 $Y_{pH}$ , 每克進流 COD 產氫率	2.14	4.09	4.42	3.77	3.59	1.009
油菜籽粕 $Y_{pH}$ , 單位體積反應槽每天之產氫量	7.23	13.7	14.8	12.7	12.1	0.905

由表 18 數據經過迴歸計算之後可以得到變換前段 SBR pH，其 pH 的校正迴歸係數為 1.009 及 0.905，在二段式反應槽連續流式驗，表示前段 SBR 反應槽不同起始 pH 對後段 CSTR 反應槽產氫效率影響不大。關係式如式 (2)、式 (3) 所示：

$$Y_{pH, \text{每克進流 COD 產氫率}} = Y_{5.25, \text{每克進流 COD 產氫率}} \times 1.009^{|\text{pH}-5.25|} \quad (2)$$

$$Y_{pH, \text{單位體積反應槽每天之產氫量}} = Y_{5.25, \text{單位體積反應槽每天之產氫量}} \times 0.905^{|\text{pH}-5.25|} \quad (3)$$

若每克進流 COD 產氫率及每天單位體積反應槽產氫率之  $\theta_{pH}$  值越接近 1，表示該試驗受反應 pH 值的影響越小；每克進流 COD 產氫率及每天單位體積反應槽產氫率  $\theta_{pH}$  值距 1 越遠，表示該試驗受 pH 值的影響越大，而本研究產氫率  $\theta_{pH}$  值為 1.009 及 0.905，前段 SBR 反應槽之 pH 值對後段 CSTR 反應槽之產氫效率影響不大。

由上述可知，因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；而後段 CSTR 反應槽以進流水

pH=5.81 有最佳的產氫效果，同時也可以預估若 pH 調到 5.0~5.5 將有更佳的產氫效率，而本實驗室所馴養的 CSTR 醱酵產氫菌主要培養 pH=5.0-5.5 有最佳的醱酵產氫效果。  
(3) 不同基質之產氫率比較

農業廢棄物產氫將是未來生質能源應用的發展趨勢，目前有稻桿、稻殼、果皮等，可經由水解、醱酵產氫反應過程以回收氫氣能源。以表 19 為本研究試驗及其他文獻實驗結果進行比較，謝孟宏[8]以稻殼為基質，利用 SBR 串聯 CSTR 反應槽醱酵產氫，得最佳產氫率為 3.31 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>；吳宜擘[2]以蔗渣為基質，利用 SBR 串聯 CSTR 反應槽醱酵產氫，得最佳產氫率為 2.53 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>；顏冠忠[9]以花生殼為基質，利用 SBR 串聯 CSTR 反應槽醱酵產氫，得最佳產氫率為 2.41 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>；而本研究以油菜籽粕為基質，先經由前段 SBR 反應槽水解後，再用以後段 CSTR 醱酵產氫，得到最佳產氫率 3.59 mmole H<sub>2</sub>/g-COD<sub>in</sub>。證實本研究以二段式串連反應槽醱酵產氫的產氫效率高於單段 ASBR 反應槽的產氫效率。

表 19 不同基質用以醱酵產氫之比較

基質	研究者	能源	產氫率 MmoleH <sub>2</sub> /g-COD <sub>in</sub>	操作方式
廢棄鳳梨皮+人工廢水	王金雄(2004)	氫氣	5.92	批次搖瓶試驗
蔗糖	徐維廷(2007)	氫氣	1.83	批次搖瓶試驗
稻桿	林茜羽(2008)	氫氣	1.07	批次搖瓶試驗
油菜籽粕	黃倩毓(2008)	氫氣	1.14	批次試驗
油菜籽粕	本研究(2009)	氫氣	1.67	ASBR
油菜籽粕	本研究(2009)	氫氣	3.21	ASBR+CSTR
油菜籽粕	本研究(2009)	氫氣	3.59	SBR+CSTR
稻殼	謝孟宏(2010)	氫氣	3.31	SBR+CSTR
廚餘+狼尾草	陳怡傑(2009)	氫氣	3.74	厭氧流體化床
廚餘蔬菜類	李澤坤(2008)	氫氣	1.70	CSTR
蔗渣	吳宜擘(2010)	氫氣	2.53	SBR+CSTR
花生殼	顏冠忠(2010)	氫氣	2.41	SBR+CSTR

表 20 固定及未固定化之共培養 ASBR 及分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR 試驗之產氣組成及累積產氫量

循序時間+(HRT)	每天總 產氣量 (mL/day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之 氫氣產 量 (mmole- H <sub>2</sub> /day)	每克進流 COD 之 產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> /g-CODin)	每克去除 COD 之 產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /g-CODre)	單位體積 反應槽每 天之產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /L · day)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
一、共培養 ASBR 反應槽									
(一)固定化									
24hr	3,020	30.3	69.7	915	2,105	37.3	1.91	14.1	7.47
12	4,820	33.5	66.5	1,615	3,205	65.9	1.67	26.4	13.2
6	7,780	35.2	64.8	2,739	5,041	112	1.42	50.8	22.4
(二)未固定化									
24hr	2,290	28.2	71.8	646	1,644	26.4	1.37	9.95	5.27
12	3,980	31.6	68.4	1,258	2,722	51.3	1.32	20.5	10.3
二、分離式SBR串聯CSTR									
(一)固定化									
24+24hr	6,560	37.4	62.6	2,456	4,105	100	5.09	17.3	16.7
12+24	8,620	40.4	59.6	3,482	5,138	142	3.59	27.3	23.7
6+24	9,570	42.1	57.9	4,029	5,541	164	2.07	56.5	27.4
(二)未固定化									
12+24	7,670	34.2	65.8	2,623	5,047	107	2.71	20.6	17.8

## 5. 試驗五：固定與未固定化產氫比較試驗

根據葉明泰[6]研究指出，以氣密式 CSTR 反應系統並以活性碳棉作為固定化擔體，產氫率為 5,034 ml/L · day，比無固定化擔體之氣密式 CSTR 反應系統為佳 (2,246 ml/L · day)，顯示以活性碳棉作固定化介質可快速的累積高濃度之菌體量，因此本研究以活性碳棉作為共培養 ASBR 反應槽及分離式反應槽 SBR 串聯 CSTR 的固定化介質。

## (1) 固定及未固定化以不同 (A) SBR 組合系統比較試驗

本試驗分別為以：共培養 ASBR 反應槽及分離式反應槽 SBR 串聯 CSTR，進行固定化及未固定化之比較試驗。

由表 20 可以得知，當總循序時間為 12hr 時，在共培養 ASBR 反應槽方面，以固定化共培養 ASBR 反應槽，有較佳的每天產氫率為 65.9 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 13.2 mmole-H<sub>2</sub>/L · day；較差為未固定化共培養 ASBR 反應槽，每天產氫率為 51.3 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 10.3 mmole-H<sub>2</sub>/L · day。而在分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR 方面，當總循序時間+HRT 為 12+24hr 時以前段固定化 SBR 反應槽者，有較佳的每天產氫率為 142 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 23.7 mmole-H<sub>2</sub>/L · day，較前段 SBR 反應槽未固定化者 (每天產氫率為 107 mmole-H<sub>2</sub>/day 及單位體積每天產氫率為 17.8 mmole-H<sub>2</sub>

/L · day) 有較佳的醱酵產氫效率。

由於前段 SBR 反應槽中含有固定化的活性碳棉介質，因此反應槽中含有較多 *Bacillus subtilis*，因而可以獲得較多的溶解性 COD；而後段醱酵產氫 CSTR 反應槽因有較多溶解性 COD 可以利用，因而有較佳的醱酵產氫率。

## 6. 試驗六：共培養厭氧循序批次反應槽 (ASBR) 中不同水解菌/醱酵產氫菌之菌種配比試驗

本試驗將變化共培養 ASBR 中不同水解菌/醱酵產氫菌之配比為 1/5、1/4、1/3 共三組，探討其配比对產氫效率之影響。

由表 21 可得知，在單位體積產氫效率方面，以水解菌/醱酵產氫菌配比=1/4 組，有較佳單位體積之產氫率為 13.2 mmole- H<sub>2</sub> / L · day；其次為=1/3 組，單位體積之產氫率為 12.3 mmole- H<sub>2</sub> / L · day；最差為水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/5 組，單位體積之產氫率為 8.98 mmole- H<sub>2</sub> / L · day。

而由黃倩毓[4]批次試驗的研究結果可以得知，在不同水解菌/醱酵產氫菌配比，亦以水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4 有最佳的產氫率為 1.10 mmole H<sub>2</sub>/g- CODin。

表 21 不同水解菌/醱酵產氫菌配比下，ASBR 之產氣組成及累積產氫量

水解菌/醱酵產氫菌配比	每天總 產氣量 (mL/day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之 氫氣產 量 (mmole- H <sub>2</sub> /day)	每克進流 COD 之 產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> / g-CODin)	每克去除 COD 之 產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /g-CODre)	單位體積 反應槽每 天之產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /L · day)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
		1/4	4,820	33.5	66.5				
1/3	4,470	32.4	67.6	1,448	3,022	59.1	1.49	23.6	12.3
1/5	3,480	31.6	68.4	1,100	2,380	44.9	1.13	18.1	8.98

綜合上述研究，在共培養不同水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/5 組狀況下，因為所加入水解菌少，無法充分分解油菜籽粕所以產氫效果不好；當加入水解菌越多油菜籽粕基質水解效果就越好，產氫率也逐漸提升。但若水解菌比例太高時，如水解菌/醱酵產氫菌配比多於 1/4 (如 1/3)，水解菌會和醱酵產氫菌生長競爭，反而抑制醱酵產氫反應之進行，因而產氫量減少；但當水解菌太少時，會因水解菌量太少，而不足以分解基質，所以少於這個配比 (水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4)，或多於這個配比都不是最好的。

7. 試驗七：不同基質 COD 濃度對 SBR 串聯 CSTR 系統之產氫率試驗

由表 22 可以得知，當分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR 之總循序時間+HRT 為 12hr+24hr，進流基質為 30,000 mg/L 時，有最佳的單位體積產氫率為 25.2 mmole-H<sub>2</sub>/L · day；其次為進流基質 20,000 mg/L，單位體積反應槽每天產氫率有 23.7 mmole-H<sub>2</sub>/L · day；最差為進流基質 10,000 mg/L，單位體積反應槽每天產氫率有 17.9 mmole-H<sub>2</sub>/L · day。

再者，若以每克進流 COD 產氫效率高低來比較，進流基質為 10,000 mg/L，有最佳的產氫率為 5.42 mmole- H<sub>2</sub>/ g-CODin；其次為進流基質 20,000 mg/L，產氫率為 3.59 mmole-

H<sub>2</sub>/ g- CODin；最差為進流基質 30,000 mg/L，產氫率為 2.55 mmole- H<sub>2</sub>/ g- CODin。

由上述可知，當基質濃度愈高時，可利用的基質愈多，所獲得每天之產氫量也就愈高；但每克的產氫率而言，由於基質濃度越高時，若菌體量無法快速增殖，每單位基質越難以被部份利用，因此每克的產氫率反而不佳。因此本研究最佳的基質濃度為 20,000 mg/L。

(二) 菌相觀察

本研究以位相差顯微鏡 (Phase-Contrast Microscope)、螢光顯微鏡 (Fluorescence Microscopy) 及掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 等三種，分別進行 SBR 串聯 CSTR 及 ASBR 之生物菌相觀察，並以生物菌種之形狀、大小與螢光發光顏色等判斷菌種變化。

螢光顯微鏡主要藉由微生物在紫外光下所發出之螢光的特性來觀察菌種種類及分佈狀況。由圖 4 可看出，在 ASBR 系統中 *Clostridium* 菌發淡橘螢光而 *Bacillus subtilis* (A) 因在厭氧環境與 *Clostridium* 菌共培養，*Bacillus subtilis* (A) 會發出淡藍色螢光；而黃倩毓[3]油菜籽粕試驗中，也是同樣具有相同結果。

由 SEM 圖 5 可看出共培養 ASBR 反應槽中，水解菌 *Bacillus subtilis* (A) 與 *Clostridium* 菌群為共生共存；圖 6

表 22 不同基質 COD 濃度之分離二段式 SBR 串聯 CSTR 的厭氧產氫試驗之產氣組成及累積產氫量

不同基 質COD 濃度(mg/L)	每天總 產氣量 (mL/ day)	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之 氫氣產 量 (mmole- H <sub>2</sub> /day)	每克進 流 COD 之產氫量 (mmole-H <sub>2</sub> / g-CODin)	每克去除 COD 之 產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> / g-CODre)	單位體積 反應槽每 天之產氫量 (mmole- H <sub>2</sub> /L · day)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
		10,000	7,480	35.1	64.9				
20,000	8,620	40.4	59.6	3,482	5,138	142	3.59	27.3	23.7
30,000	8,920	41.6	58.4	3,711	5,210	151	2.55	17.6	25.2

可看出，在水解 SBR 反應槽中，以水解菌 *Bacillus subtilis* (A) 為主；而後段醱酵 CSTR 反應槽中，由圖 7 可看出圓頭長桿狀 *Clostridium* 菌群之生長情形較好，為優勢菌群，圖中也清楚看到短桿的桿菌為 *Bacillus subtilis* (A)，也是本研究主要菌種之一。

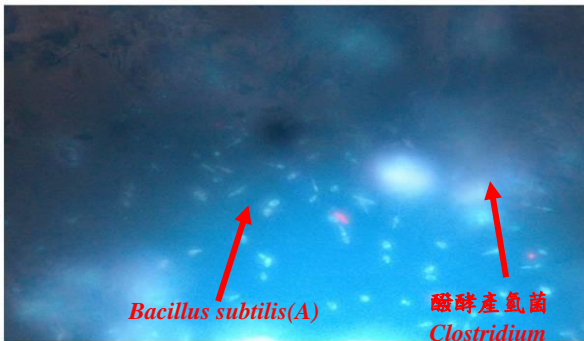


圖 4 以油菜籽粕為基質，ASBR 反應槽中水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4 之菌相觀察照片(放大倍率为 600 倍)

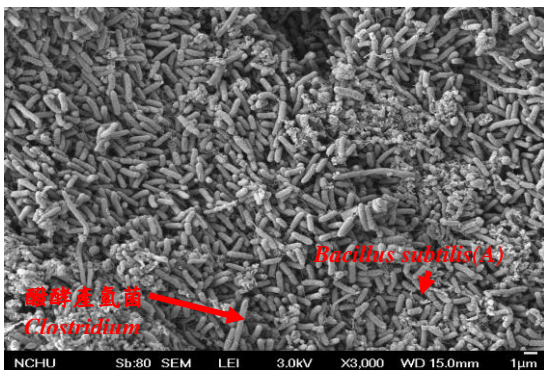


圖 5 油菜籽粕基質 COD 濃度為 20,000 mg/L，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4 之菌相觀察照片(放大倍率为 3,000 倍)

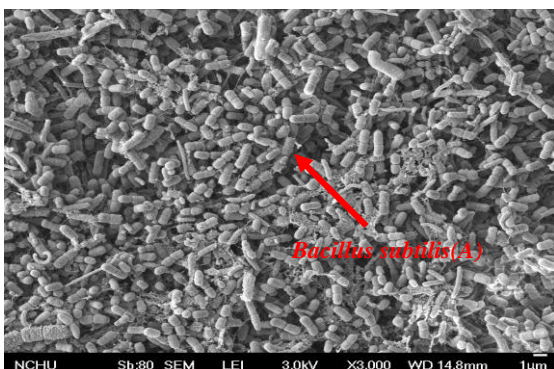


圖 6 以油菜籽粕為基質，分離式反應槽(SBR 串聯 CSTR)，前段 SBR 水解槽之菌相掃描式電子顯微鏡照片(放大倍率为 3000 倍)

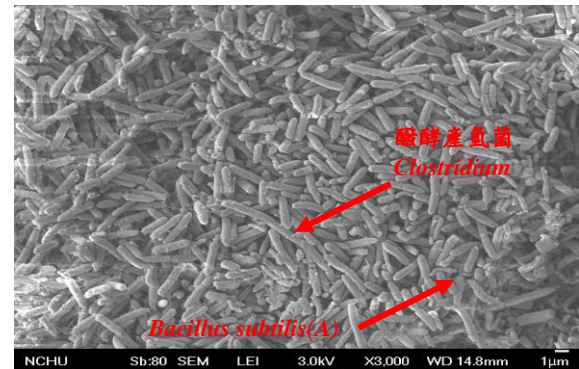


圖 7 以油菜籽粕為基質，分離式反應槽(SBR 串聯 CSTR)，後段 CSTR 醱酵產氫槽之菌相掃描式電子顯微鏡照片(放大倍率为 3000 倍)

#### 四、結論與建議

- (一) 在不同反應槽系統中以分離二段式 SBR 串聯 CSTR 有最佳的單位體積產氫率為 (23.7 mmole-H<sub>2</sub> / L · day)，其次為分離二段式 ASBR 串聯 CSTR 其單位體積產氫率為 (21.1mmole-H<sub>2</sub> / L · day)，最差為共培養 ASBR 其單位體積產氫率為 (13.2 mmole-H<sub>2</sub> / L · day)。
- (二) 分離二段式反應槽 SBR 串聯 CSTR，前段 SBR 反應槽有固定化介質 (23.7 mmole-H<sub>2</sub> / L · day) 較未有固定化的介質之 SBR 反應槽 (17.8 mmole-H<sub>2</sub> / L · day) 有較佳的單位體積反應槽產氫率。
- (三) 當以分離二段式水解 SBR 反應槽串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽，前段 SBR 以起始 pH 值為 7.0 時 (越接近中性)，有最佳的水解效率，溶解性 COD 增加率為 17.8%；後段的醱酵產氫 CSTR 反應槽，當後段 CSTR 進流水 pH =5.81 (越接近於 5.0-5.5) 時，有最佳的單位體積反應槽產氫率，12.1 mmole-H<sub>2</sub> / L · day。pH 值之產氫效率， $Y_{pH}$ ，每克進流 COD 產氫率= $Y_{5.25}$ ，每克進流 COD 產氫率 $\times 1.009^{|pH-5.25|}$ ， $\theta$  為 1.009 及  $Y_{pH}$ ，單位體積反應槽產氫率= $Y_{5.25}$ ，單位體積反應槽產氫率 $\times 0.905^{|pH-5.25|}$ ， $\theta$  為 0.905。
- (四) 在不同水解菌/醱酵產氫菌之菌種配比中，以水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4 組，有較佳的醱酵產氫率，其次為 1/3 組；最差為 1/5 組。
- (五) 不同基質 COD 濃度之產氫比較中，當進流基質為 30,000mg/L 時，有最佳的單位體積產氫率；當進流基質為 10,000mg/L 時，有最佳的每克進流 COD 產氫

率。

- (六) 本研究之菌相大部分是圓頭狀長桿菌 *Clostridium* 菌群及圓頭狀短桿枯草桿菌 *Bacillus subtilis* (A) 為主。在本系統中 *Clostridium* 在紫外線照射下會發出淡橘色螢光。而 *Bacillus subtilis* (A) 單獨培養時，無螢光反應，但在厭氧環境下 *Bacillus subtilis* (A) 及 *Clostridium* 菌共培養下，*Bacillus subtilis* (A) 會發出淡藍色螢光。
- (七) 由單段醱酵產氫的試驗，如：王金雄等[1]鳳梨皮，產氫率為 0.153mmole- H<sub>2</sub>/g-鳳梨皮；徐維廷[3] 纖維雙糖，產氫率為 0.58 mol H<sub>2</sub>/ mol substrate；遠較本試驗的二段式水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR 之產氫率低，顯示本試驗以二段式水解 SBR 串聯醱酵產氫 CSTR 進行油菜籽粕基質之醱酵產氫效率是較佳的，且油菜籽粕容易取得，所以利用油菜籽粕基質以水解來行醱酵產氫是可行性的。

### 參考文獻

1. 王金雄、邱玉涵、李清評、廖玠雅、張嘉修 (民 93)，以磷酸系緩衝溶液與鳳梨皮廢棄物進行厭氧生物產氫之探討，第二十九屆廢水處理技術研討會光碟資料，台南。
2. 吳宜曄 (民 99)，以批次試驗及兩段式串聯反應槽提升甘蔗渣厭氧產氫之可行性研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
3. 徐維廷 (民 96)，纖維水解菌群中嗜熱產氫菌 *Clostridium* sp. C4 之分離及其產氫特性研究，東海大學環境工程與科學學系研究所碩士論文。
4. 黃倩毓 (民 97)，油菜及油菜籽粕厭氧產氫可行性之研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
5. 黃瀨儀 (民 93)，能源作物的應用與發展。化工技術，139，191-208。
6. 葉明泰 (民 94)，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。
7. 賴俊吉 (民 92)，厭氧生物產氫技術發展近況，環境工程會刊，14 (2)，24-29。
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，台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
9. Armitage, J. P., R. E. Sockett and P. S. Poole (1992) Behavioral responses in Bacteria. In: *The Prokaryotes*, 2nd Ed., 243-253. H. Balows, H. G. Trüper., M. Dworkin, W. Hareder and K. H. Schleifer, Eds. Springer-Verlag, New York, NY.

收件：101.06.14 修正：101.07.31 接受：102.02.27