

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 總計劃及子計劃一：污泥前處理與資源化產氣之研究(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-002-059-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：李篤中

報告類型：精簡報告

報告附件：國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 4 月 26 日

## 總計劃及子計劃一:污泥前處理與資源化產氣之研究(2/3)

計畫編號：NSC 92-2211-E-002-059

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：李篤中 教授

計畫參與人員：

執行機構及單位名稱：國立台灣大學化學工程學系

### I. 中文摘要

本計畫擬以三年時間，探討污泥前處理的處理效率與可行性，及其對生物產氣回收之影響。在第二年的報告中，結果顯示經滅菌前處理的污泥有最好的產氫效果，其產氫量（21.4 g-H<sub>2</sub>/kg DS）高於原始污泥（4.8 g-H<sub>2</sub>/kg DS）許多，不過經過高溫處理後沒有甲烷氣的產生；而經酸化和凍融前處理的污泥產氫量也都略高於原始污泥，且在酸化處理過後的污泥中，甲烷菌也是無法生存，同樣的沒有甲烷氣產生；顯示在本實驗中所選用的前處理均能有效的提高氫氣產量。而在經過96小時的厭氧消化後加入K8，原始污泥和經滅菌、凍融前處理的污泥均有大量的甲烷氣

**關鍵詞：**污泥、前處理、生物產氣

### Abstract

In this three-year project, we consider the effects of sludge pretreatments on biogas recycling. In the second year, the pasteurization has the best hydrogen yield compared with other pretreatments. Sludge after pasteurization or acid treatment could not produce methane. The present study revealed that all pretreatments could effectively increase hydrogen yield, while the fermented liquor with K8 addition could produce methane gas.

**Keywords:** Sludge, pretreatment, biogas.

### II. Introduction (計劃緣由與目的)

近來有許多研究報告於有機物質以及廢棄物之厭氧發酵產氫反應，並著重如何才能從中獲得最多的氫氣。如前所述，在厭氧消化的過程當中，二氧化碳還原甲烷菌以及乙酸利用甲烷菌會將厭氧消化過程中所產生的氫氣消耗掉以產生甲烷，因此氫氣在其中所扮演的僅為一個中間產物的角色，所以在傳統的厭氧消化過程中，氫氣的濃度十分的低。因此若要從厭氧消化作用反應中取得氫氣，則需要中斷此一代謝過程以萃取出氫氣（Adams and Stiefel, 1998），如單獨培養具

高產氫能力的菌種（如梭狀芽孢桿菌 *Clostridium*）及抑制甲烷菌的活性。

許多梭狀芽孢菌屬中的菌株會發酵醣類而產生主要的終產物丁酸，而其中一部份會產生丙酮以及丁醇，藉由梭狀芽孢桿菌的丙酮-丁醇發酵反應，為工業上用於產生這些產物的重要反應。另外，許多的梭狀芽孢菌屬的菌會發酵胺基酸而產生乙酸、乳酸、氨以及氫氣，而另外一些包括 *C. acid-urici* 以及 *C. purinolyticum* 會發酵嘌呤而產生乙酸、乳酸、CO<sub>2</sub> 以及氨，不同的梭狀芽孢桿菌進行著不同的發酵反應。

然而梭狀芽孢桿菌對基質的選擇也有相當的限制，有些菌種只能利用碳水化合物，如：*C. acetobutylicum*、*C. clostridiforme* 等，有些則只能利用蛋白質，如：*C. cochlearium*、*C. proteolyticum* 等，少部分兩者皆可以利用，如：*C. lituseburensense* 等（Balow *et al.*, 1992）。污泥的生物處理不但可使污泥達到減量以及提高脫水性的目的，而代謝過程的副產物，如乙醇、甲烷、氫氣等皆具高度經濟價值。

欲獲得更具經濟價值的氫氣，目前許多研究致力於將污泥以特殊處理來抑制甲烷菌的生長，而讓消化停留在產酸的階段，再收集產生的氫氣。雖然多數的前處理方法皆可以幫助污泥水解出有機質，但王（2002）由濾液測試的結果發現並非所有水解出的有機質皆可以立即用於產氫，因此經由何種前處理可以改善氫氣的產率亦為探討之重點。

目前污泥於產氫方面的研究如下：鄭幸雄等（2000）以加熱方法處理活性污泥，發現可以將氫氣產量提高至 1.4 mg H<sub>2</sub>/g-COD；黃政賢等（2000）將污泥進行厭氧消化所得到的氫氣產量十分低，僅約 0.16 mg H<sub>2</sub>/g-DS；Midilli *et al.*（2002）以向下氣化氣流技術（downdraft gasification）促使氫氣為污泥所有產生氣體的 10-11%（0.064-0.082 kg H<sub>2</sub>/kg total produced wet gas）；王（2002）更發現以分離出之梭狀芽孢桿菌可使原始污泥的產氫量接近 1.8 mg H<sub>2</sub>/g-DS，而再經由凍融和滅菌前處理後的污泥氫氣產量可大幅提昇至 3-4 mg H<sub>2</sub>/g-COD，但添加甲烷菌抑制劑 BESA 以及超音波破碎則會使得氫氣

產量不增反降。

### III. Experimental (實驗方法)

#### 污泥來源

統一污泥:該廠之污水日處理量為 250 噸, 主要為廠內製程及洗滌廢水溶液。統一污泥之外觀為深黃色而不具惡臭。採樣取回後以重力方式濃縮 1 小時, 取出沉積層作為測試樣品; 放大 100 倍污泥照片如圖 1 所示。

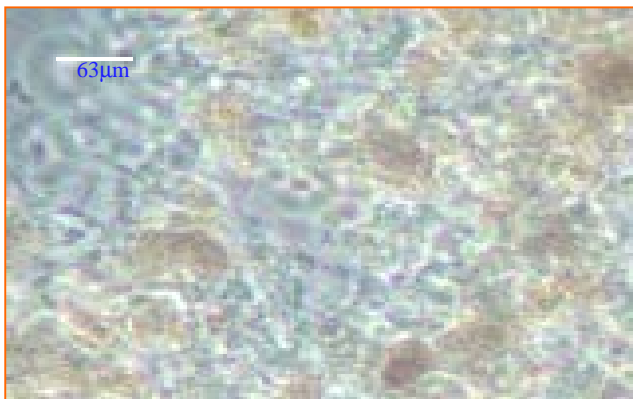


圖 1 統一污泥之膠羽照片

#### 前處理

*Clostridia* 為產氫主要菌群, 多以孢子型態存在, 但在廢水處理場中的活性污泥中, *Clostridia* 易與甲烷菌共存, 不易自混合污泥中分離出來; 故可以加熱或添加酸來處理污泥, 達到抑制甲烷生成菌, 而僅讓產氫菌存活之目的。

在本次實驗中, 我們使用了兩種不同的菌種, 分別為梭狀芽孢桿菌和 K8 來探討厭氧消化反應。

將梭狀芽孢桿菌培養於梭狀芽孢桿菌增強膠體培養基 (*Clostridial reinforced medium, OXOID*) 上; 取 38 g 的梭狀芽孢桿菌增強膠體培養基溶於 1 L 的去離子水, 再將其放入滅菌釜中滅菌 (121 °C, 30 分鐘), 待其冷卻後放入厭氧箱中加入菌液, 培養 5-7 天即可使用。

K8 是基隆河底泥以多氯聯苯馴化的厭氧菌群 (Chang *et al.*, 2001), Chu *et al.* (2002b) 曾報告 K8 具有高產甲烷的能力。在使用 K8 之前, 必須先配置厭氧培養基, 置換原本舊的培養基, 使底泥中的厭氧菌群獲得充分的養分。

厭氧培養基的配法為: 1 L 的去離子水添加 0.35 g  $K_2HPO_4$ , 0.27 g  $KH_2PO_4$ , 2.7 g  $NH_4Cl$ , 0.1 g  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.1 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.02 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 2 g yeast extract, 0.001 g resazurin, pH 值調至 7.0 其中 resazurin 為氧化還原電位指示劑, 培養基配好滅菌完後在厭氧箱中放置兩小時, 使用前加入脫氧劑 titanium citrate,

最後濃度達 0.9 mM (廖, 2001) 在 K8 中加入新的厭氧培養基後, 置於厭氧箱中 5-7 天即可使用。

#### 3-3-2 血清瓶批次消化實驗

這次的實驗中均採 125 mL 的血清瓶作為污泥厭氧消化之批次反應器。在溫度為 30 °C 的厭氧箱 (Don Whitley, England) 中, 將經不同前處理過後的基質, 包括原始、酸化、滅菌和凍融的污泥; 經由酸化和煮沸前處理的碎麵、黃豆粉和牛奶; 和鹼化過後的麵條和米飯; 各取 45 mL 加入血清瓶, 並與 5 mL 的梭狀芽孢桿菌培養基混合, 不另加營養源, 接著皆以橡膠塞子塞住瓶口, 再以鋁蓋封瓶以避免光分解作用 (Chang *et al.*, 1996), 然後放入恆溫震盪培養箱中培養, 將溫度保持在 30 °C。總共有 5 個不同條件, 15 個採樣點。厭氧箱中的氣體成分為 92%  $N_2$ 、3%  $H_2$  以及 5%  $CO_2$ , 以模擬自然界中的厭氧環境。

實驗開始後之 48 小時為產氫高峰期, 所以每 8 小時測量一次, 以利掌握其產氫動向, 48 小時過後, 每 24 小時測量一次, 直至 96 小時; 在 96 小時, 我們將其餘未開瓶測試的血清瓶在厭氧箱中開瓶, 加入 5 mL 的 K8, 再將其封瓶繼續培養, 每 24 小時測量一次, 直到 240 小時。

### IV. Results and Discussion (結果與討論)

由圖 2 和圖 3 中可以明顯的看出, 我們所選用的前處理均能有效地提高氫氣產量, 尤以滅菌後的污泥產氫效果最好, 其氫氣產量 (21.4 g- $H_2$ /kg DS) 高於原始污泥 (4.8 g- $H_2$ /kg DS) 許多; 而經酸化和凍融前處理過後的污泥, 其產氫量也都略高於原始污泥。在此厭氧消化過程中, 產氫的時間均集中在前 48 小時, 而高峰期在 8~24 小時之間。

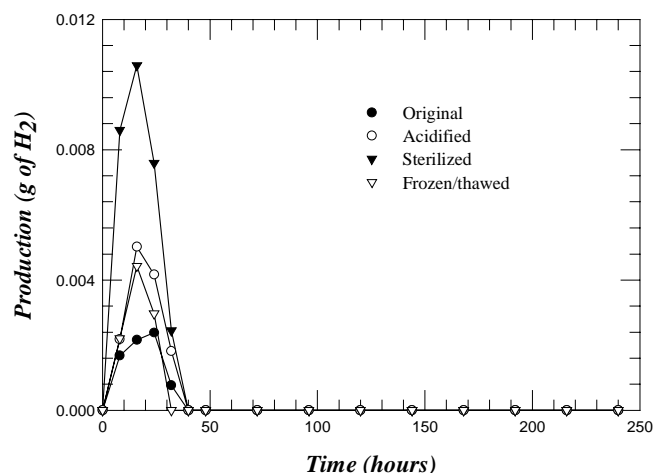


圖 2 污泥的氫氣產量在消化過程中的變化

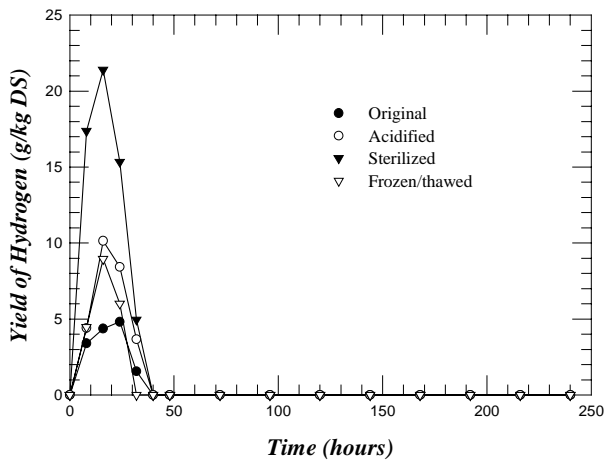


圖 3 污泥的氫氣產率在消化過程中的變化

文獻中，我們知道甲烷的產生主要有兩條途徑，一個是以氫氣為能源，利用二氧化碳還原甲烷菌形成甲烷，另一個為乙酸利用甲烷菌，並以乙酸自己為能量來源，釋出甲烷，而此方法為生成甲烷的主要途徑，我們在下一節中將會深入的探討。由圖 4 和圖 5 可以很清楚的看到，污泥在經過酸化和滅菌的前處理後，確實可以抑制住污泥中的甲烷生成菌，所以在前 96 小時中，酸化和滅菌過後的污泥幾乎完全不會產生甲烷，但原始污泥和經凍融處理過後的污泥大概在 32 小時之後就會開始產生甲烷。

在本實驗中，第 96 小時的 GC 測試時，我們發現了其原始污泥的甲烷產量 (36.4 g-CH<sub>4</sub>/kg DS) 高於 Chu *et al.* (2002b) 的研究結果 (25 g-CH<sub>4</sub>/kg DS)，這可能是我們所加入的梭狀芽孢桿菌之培養基有助於甲烷菌的生長，或是經產氫反應之基質較易被甲烷菌利用，從而導致甲烷產量上升。

接著將其餘的血清瓶在消化 96 小時後在厭氧箱中開瓶，加入 K8，再用瓶塞和鋁蓋封瓶，繼續在 30 °C 下培養。從圖 5 和圖 6 中可得知，原始污泥和三種經前處理過的污泥，在 120 小時之後的甲烷產量皆明顯地增加。原始污泥的甲烷產量在第 216 小時和第 240 小時這兩個時段明顯趨緩，但經滅菌和凍融前處理過後的污泥，其甲烷產量則仍大量累積，在 240 小時的時候，甲烷的累積量都已較原始污泥為多；而在酸化污泥方面，當 96 小時加入 K8 之後，由圖 6 可以得知其 pH 值明顯地從 5.2 上升到 6.1 左右，對照圖 4 和圖 5，在 96-120 小時這時段有明顯的甲烷生成，但隨即其 pH 值又下降到 5.8 左右，所以經由酸化調理過後的污泥即使加入產甲烷能力很強的菌群，但因其 pH 值過低，仍無法大量產生甲烷。反觀滅菌過後的污泥在加入 K8 之後，其 pH 值一直升高，而甲烷產量也不斷的大量增加，由此可知，較高的 pH 值比較適合甲烷菌的生長。

為找出 K8 菌產甲烷之最適環境，以三種不同的處理條件進行厭氧消化，分別為：(1) 一開始就加入梭狀芽孢桿菌培養基，直到 240 小時，(2) 一開始就直接加入 K8，直到 240 小時，(3) 一開始加入梭狀芽孢桿菌培養基，在 96 小時厭氧狀況下開瓶，加入 K8，直到 240 小時。

由圖 4-6 的比較可以得知，經過前 96 小時的厭氧消化作用後，一開始在污泥中即加入 K8 的這個條件，很快的就開始產生甲烷，且其甲烷量均明顯的多於其他兩種處理條件的污泥。但在 96-240 小時之間，在其他兩種條件下均開始大量產生甲烷，尤以先進行過梭狀芽孢桿菌的厭氧消化後，在 96 小時加入 K8 的條件產量最大，其最大甲烷產量可達 0.21 g-CH<sub>4</sub>/kg DS，比未經消化便直接加入 K8 的產量 (0.11 g-CH<sub>4</sub>/kg DS) 多了將近兩倍。由此可知，經由梭狀芽孢桿菌先行厭氧消化過後的污泥，對 K8 產甲烷最為有利。

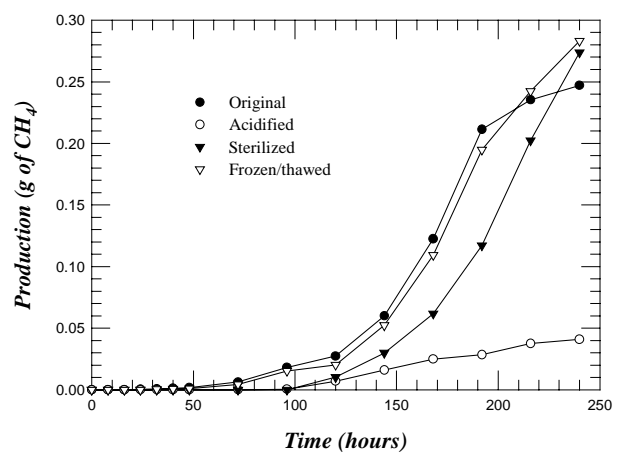


圖 4 污泥的甲烷產量在消化過程中的變化

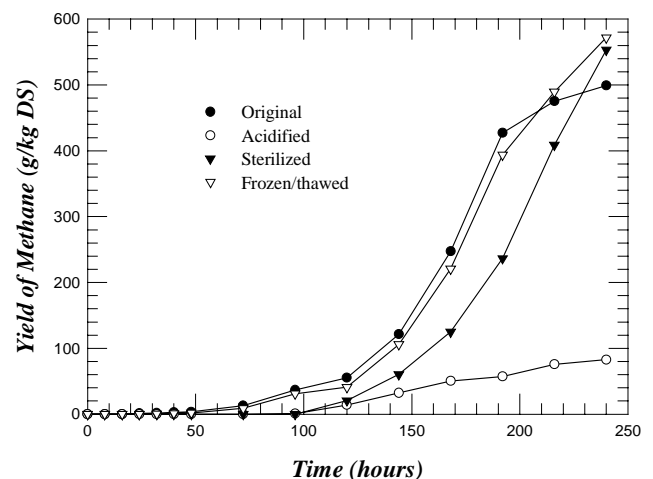


圖 5 污泥的甲烷產率在消化過程中的變化

生，但酸化過後的污泥雖然加入甲烷產生菌群，但產量依然很低，約只有原始污泥的五分之一。

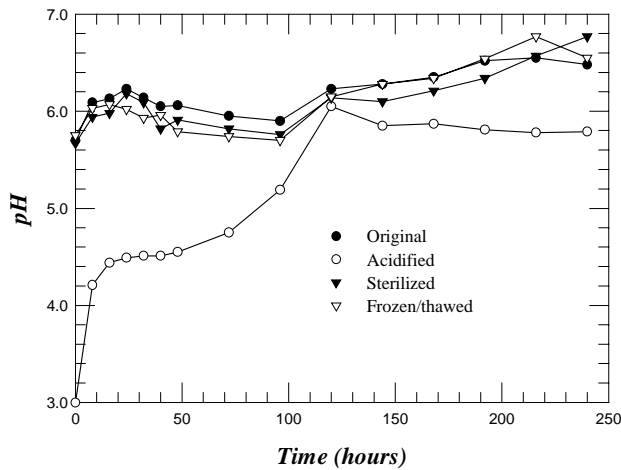


圖 6 污泥 pH 值在消化過程中的變化

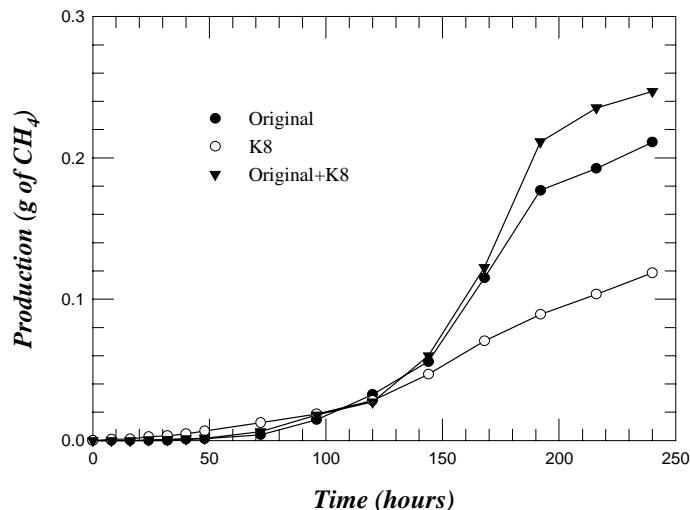


圖 7 不同時間加入 K8 的甲烷產量比較

## V. Conclusions (結論)

本文利用梭狀芽孢桿菌對活性污泥和不同食品類基質進行厭氧消化作用。結果顯示經滅菌前處理的污泥有最好的產氫效果，其產氫量（21.4 g-H<sub>2</sub>/kg DS）高於原始污泥（4.8 g-H<sub>2</sub>/kg DS）許多，不過經過高溫處理後，在污泥中的甲烷菌均被殺滅，以致沒有甲烷氣的產生；而經酸化和凍融前處理的污泥產氫量也都略高於原始污泥，且在酸化處理過後的污泥中，甲烷菌也是無法生存，同樣的沒有甲烷氣產生；顯示在本實驗中所選用的前處理均能有效的提高氫氣產量。而在經過 96 小時的厭氧消化後加入 K8，原始污泥和經滅菌、凍融前處理的污泥均有大量的甲烷氣產

## VI. Reference (參考文獻)

Wang, C. C., C. W. Chang, C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, and C. S. Liao, "Producing Hydrogen from Wastewater Sludge by *Clostridium Bifermentans*," *J. Biotechnology*, 102, 83-92 (2003).

Wang, C. C., C. W. Chang, C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, C. S. Liao, and J. H. Tay, "Using Filtrate to Produce Bio-Hydrogen by Anaerobic Fermentation," *Wat. Res.*, 37, 2789-2793 (2003)

Wang, C. C., C. W. Chang, C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, G. S. Liao, "Producing Hydrogen from Wastewater Sludge Using a *Clostridium* Strain," *J. Envir. Sci. Hlth A*, 38(9), 1867-1875 (2003).

Wang, C. C., C. W. Chang, C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, and C. S. Liao, "Efficient Production of Hydrogen from Wastewater Sludge," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, accepted.