

廢水廠污泥及米糠複合基質之能源化可行性研究

林明瑞，國立台中教育大學環境教育研究所教授
郭倍甄，國立台中教育大學環境教育研究所研究生

計畫編號：NSC 95-2221-E-142-006-

摘 要

米糠為亞洲地區重要的農業廢棄物，富含有機物質，而依相關研究結果顯示，黎明污水處理廠廢棄生物污泥含有豐富的 *Clostridium* 醱酵產氫菌及甲烷菌。因此，本研究主要目的為以污泥及米糠作為批次試驗複合基質來源，進行微生物厭氧醱酵產氫及甲烷化反應之產能試驗，並藉此評估其再能源化之可行性，更進一步探討二相式 pH 調控時間、複合基質中米糠的脫脂與否、不同基質 COD 濃度與不同污泥/米糠配比及不同起始 pH 等操作因子對批次產能試驗之影響，求得最佳之產能操作條件。

由結果顯示，二相式 pH 調控時間快慢以及米糠油脂含量均會對產能造成影響，在 pH 調控時間方面，早調組(試驗之第 8 天調整 pH 至 7.0)每克 COD 基質之產能效率優於晚調組(試驗之第 15 天調整 pH 至 7.0)，且二者之產能效率僅相差 5.57%。由不同基質 COD 濃度及不同污泥/米糠配比試驗，當複合基質 COD 濃度為 30,000 mg/L、污泥/米糠 = 1/4 時，有最佳產能效率 1,526 cal/g-COD，又以產能等高線圖，求得當污泥濃度操作在 6,000 mg/L、米糠濃度操作在 32,000 mg/L 時，有最佳產能效率 1,700 cal/g-COD，此效能約為純污泥試驗之 6.16 倍、純米糠試驗之 69.1 倍。當起始 pH 為 5.5 時，分別有最佳產能效率 1,642 cal/g-COD，起始 pH 太高或太低造成產能均不佳。又由 Gompertz equation 迴歸分析結果， r^2 平均約為 0.97，顯示本研究二相式 pH 操作模式確實適合模擬厭氧微生物生長情形。本研究結果證實以污泥與米糠作為複合基質之產能可行性頗高。

關鍵字：厭氧醱酵產氫、米糠、再能源化、污泥、甲烷化

一、前言

米糠是精製白米過程時所產生的農業廢棄物，含有大量豐富的營養物質，如蛋白質、有機物以及碳水化合物等，是微生物生長與代謝的重要基質來源；另外，根據 McGarty(1964)的研究報告指出，污水處理廠產生之廢棄生物污泥處理費用高，約佔廢水處理處操作費的 40%。因此若能以此兩種基質進行厭氧生物醱酵及甲烷化反應來回收生質氣體，不僅能夠處理掉廢棄物，且可獲得再生能源，達到廢棄物資源化再利用的目的，在未來應具有相當發展潛力。

而依據林明瑞、陳佑慈、葉明泰(2005)的研究中發現台中市黎明社區污水處理廠的廢棄生物污泥無法直接產生氫氣，但可以用於產甲烷；亦發現此污水廠的污泥中含有相當量的 *Clostridium* 醱酵產氫菌及 *Methanogens* 甲烷形成菌。根據文獻指出，以污泥與廚餘為複合基質或污泥與酒糟廢液為複合基質，其產氫效能

均比單一基質產氫效能佳，且會隨著複合基質成分混和比例不同而異(Kim, Han & Shin, 2004；Lin & Tseng, 2006)。因此本研究主要以複合基質為概念，採批次試驗方式操作，並評估污泥與米糠作為複合基質用於產能的可行性，並探討其最佳產能條件。

二、研究方法

1. 基質來源

本研究採用黎明污水處理廠終沉池污泥及經第一道碾米程序後之米糠作為複合基質，其水質分析特性如表 1。

表 1 污泥基質及米糠基質之水質特性分析

水質分析項目	黎明污水處理廠 終沉池污泥	弘昌碾米廠第一道碾米 程序之米糠 ^{a b}
pH	7.0-7.2	6.5-7.0
COD (mg/L)	40,000-70,000	9,500-11,000
SCOD (mg/L)	4,500-6,500	6,200-7,400
Volatile acid (mg/L)	6,000-6,500	250-320
TS (mg/L)	35,000-45,000	4,000-5,000
SS (mg/L)	32,000-39,000	2,500-3,500
VSS (mg/L)	22,000-27,000	1,900-2,600
Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	0-200	50-100

註：a.米糠為粉末狀，此處為自行配置成水溶液

b. 10g 米糠加入蒸餾水定量至 1 公升(基質 COD 濃度約為 10,000 mg/L)

2. 批次試驗設計

依據 Lin and Tseng(2006)廢水廠污泥及酒糟廢液作為複合基質的研究試驗結果為基礎，將本研究所有試程以(1)pH 二相式操控模式〔起始 pH 控制在 5.25 以利產 H₂ 反應進行，待產 H₂ 結束後，再將 pH 調至 7.0 以利 CH₄ 反應進行〕及(2)不添加磷酸鹽緩衝液的方式進行，以預期有較佳之產能(產 H₂+CH₄)結果。

(1)試驗一：二相式 pH 調控時間快慢之批次產能試驗

本試驗主要為探討二相式 pH 調控時間快慢對產能造成影響，其試驗條件如表 2。

表 2 二相式 pH 調控時間快慢試驗之操作條件

控制條件	操作條件
1.基質總 COD 濃度為 10,000 mg/L	早調組：
2.不植菌(因黎明廠污泥本身及含有 醱酵產氫菌及甲烷形成菌)	二相式反應中於產氫現象不明顯時 (試驗之第 8 天)調整 pH 至中性
3.溫度為 35°C	晚調組：
4.起始 pH 為 5.25 於產氫停止後調整 pH 至 7.0	二相式反應中於產氫現象完全停止 時(試驗之第 15 天)調整 pH 至中 性
5.污泥/米糠 5/0、4/1、3/2 、2/3、1/4、0/5	

(2)試驗二：未脫脂米糠與脫脂米糠之批次產能試驗

由文獻指出，米糠中含有大量油脂約為 10-18%(張繁雄，1992)，甚至高達 20%以上(Carrol, 1990; Juliano, 1994)，其他成份與未脫脂米糠相似；為了探討米糠中的油脂含量對產能是否造成影響，因此分別在複合基質 COD 濃度為 10,000 mg/L 下，進行污泥/米糠、污泥/脫脂米糠不同配比(5/0、4/1、3/2、2/3、1/4、0/5)之產能試驗比較，而本試驗是以高溫高壓滅菌釜來進行米糠的脫脂程序(Saunders, 1990; Juliano, 1994; Prakash, 1996)。

(3)試驗三：不同基質 COD 濃度與不同污泥/米糠配比之批次產能試驗

由試驗一及試驗二所得到最佳產能操作條件(pH 調控時間為早調方式以及使用未脫脂米糠作為複合基質來源)，進行不同基質 COD 濃度(10,000、20,000、30,000 及 40,000 mg/L)及不同污泥/米糠配比(5/0、4/1、3/2、2/3、1/4、0/5)之產能試驗。

(4)試驗四：固定污泥濃度變化米糠濃度及固定米糠濃度變化污泥濃度之批次產能試驗

將試驗三所得資料結果繪出等高線圖，由圖中看出當污泥與米糠最佳操作濃度分別介於 6,000-8,000 以及 24,000-32,000mg/L 之間時，有較佳的產能效率，為求得在最佳產能條件下之污泥與米糠操作濃度，分別進行以下固定污泥(米糠)濃度，變化米糠(污泥)濃度之試驗：

試驗 4-1 及 4-2：固定污泥濃度於 6,000 及 8,000 mg/L，變化米糠濃度 12,000、18,000、24,000、32,000、40,000 mg/L。

試驗 4-3 及 4-4：固定米糠濃度於 24,000 及 32,000 mg/L，變化污泥濃度 4,000、6,000、8,000、12,000、16,000 mg/L。

(5)試驗五：不同起始 pH 對二相式批次產能試驗之影響

由試驗三及試驗四之產能等高線模擬推估求得最佳污泥與米糠濃度混合之產能條件，再進行二相式反應中不同起始 pH (pH=4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 及 8.5)之產能批次試驗，共計 9 組，以探討其不同起始 pH 對二相式厭氧產能效率之影響。

3. 批次試驗流程

- (1)以粗篩方式將原始廢棄活性生物污泥與米糠過濾去除大顆粒及雜質。
- (2)將污泥與米糠水溶液(米糠粉末加蒸餾水混合而成)依試程需求，分別配置其基質 COD 濃度約為 10,000、20,000、30,000 及 40,000 mg/L 之水樣。
- (3)將污泥與米糠水溶液依不同配比(污泥/米糠=5/0、4/1、3/2、2/3、1/4、0/5)將二種基質均勻混合(總體積=100 ml)，並注入三角錐瓶中。
- (4)起始 pH 值控制在 5.25，以利產氫反應進行；待產氫結束後，調整 pH 至 7.0，以利甲烷化之進行。
- (5)以橡皮塞封瓶及加上束帶固定，並於三角錐瓶頂注入高純氮氣，使三角錐瓶內呈現厭氧狀態。
- (6)置入溫度 35±0.5°C 恆溫培養箱中培養。
- (7)每日監測氣體產量及氣體成份分析，並監測其水質分析。

三、結果與討論

1. 試驗一：二相式反應中 pH 調控時間快慢對批次產能試驗的影響

由圖 1 可看出，試驗初期產氣以 H_2 為主，於 4-5 天後即停止產 H_2 ，而後期的產氣以 CH_4 為主。

早調組因為較早(第 8 天)將 pH 調整至 7.0，所以各組甲烷化啟動時間均比晚調組快，最終累積產 CH_4 量及產能也較多。以 #5(污泥/米糠=1/4)最佳，有 912 cal/g-COD，隨米糠含量增加而產 CH_4 量、產能亦有增加的趨勢。

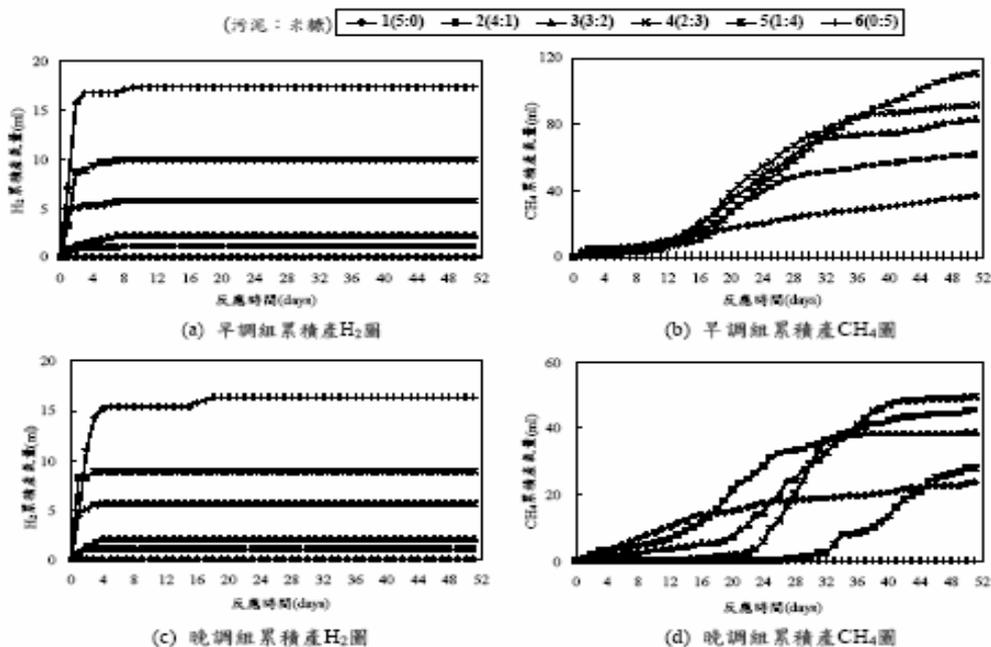


圖 1 早調組與晚調組每日累積產 H_2 及產 CH_4 圖

晚調組因較晚(第 15 天)調整 pH 至 7.0，因此各組均有一段遲滯期才開始有明顯甲烷化現象，是因為 pH 值降的較低，因此有機酸以非游離的型態存在，對甲烷的生成造成抑制；其中以 #4(污泥/米糠=2/3)之產能為最佳，有 418 cal/g-COD。

由二組試驗結果顯示，早調組產能比晚調組佳，約為 2.18 倍，因晚調組其 pH 調控時間較慢導致 pH 降的更低，且又因米糠中油脂含量較高，使有機酸以非游離的型態存在，造成甲烷菌的活性被抑制，影響後期甲烷的產能。為了得到最佳產能效率，因此後續試驗皆以早調方式進行。

2. 試驗二：未脫脂米糠與脫脂米糠對批次產能試驗之影響

本試驗以高壓滅菌釜將壓力控制在 1.5 kg/cm^2 、溫度為 121°C 下進行高溫高壓濕熱法之 15 分鐘米糠脫脂程序，再分別進行未脫脂與脫脂米糠之油脂含量分析，其油脂含量分別約佔 14.5 及 14.4%，相差不大，可說是脫脂程序之效果不彰，米糠中油脂去除率不高，但卻殺死部分原存在於米糠中之醱酵產氫菌而影響產氫效能。

在初期產氫部分，未脫脂組之產氫量有隨米糠增加而有增加的趨勢，以 #6 全米糠組最多為 0.685 mmole，而脫脂組則是以 #5(污泥/米糠=1/4)之產氫量最多為 0.247 mmole；各組間之產氫量以未脫脂組高於脫脂組。

產甲烷部分，可發現複合基質之組別(#2~#5)，當污泥含量高於米糠含量(#

2、#3)時，最終甲烷產量以未脫脂組高於脫脂組；相反地，當米糠含量高於污泥含量(#4、#5)時，脫脂組則高於未脫脂組。除此之外，由試驗可知，以二相式批次試驗進行厭氧產能(H_2+CH_4)，由研究結果可發現，甲烷產生的能量為總能量的主要來源(平均在 95%以上)，亦影響總產能的趨勢。而在未脫脂與脫脂米糠試驗中，均以 #5(污泥/米糠=1/4) 產能效率為最佳，分別為 912 及 951 cal/g-COD。

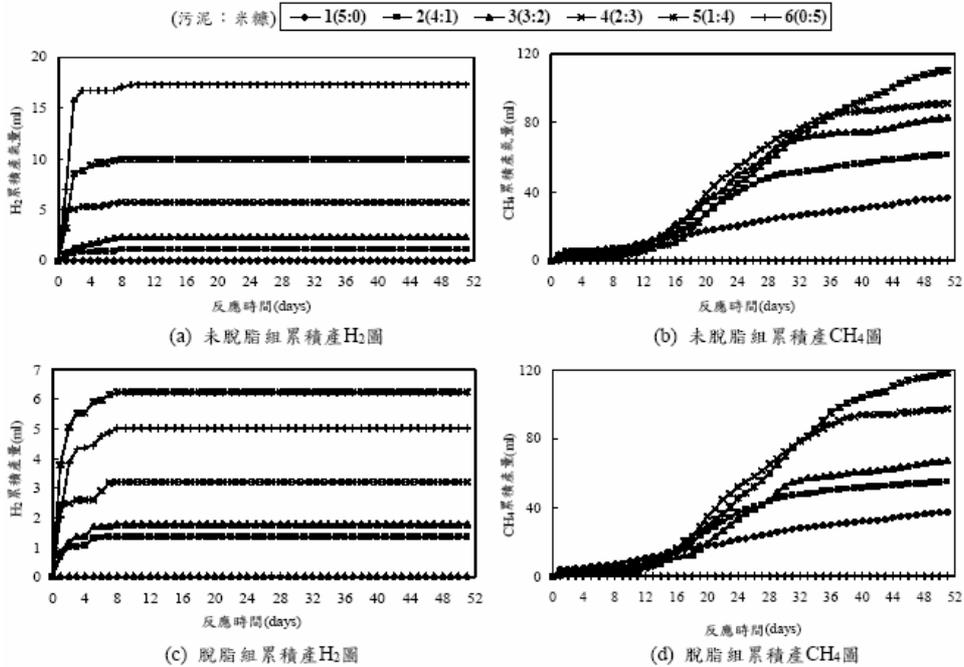


圖 2 未脫脂組與脫脂組每日累積產 H_2 及產 CH_4 圖

綜合上述試驗結果，污泥/未脫脂米糠與污泥/脫脂米糠複合基質之每克 COD 基質產能效率僅相差 5.57%，影響不大，因此，在考量米糠進行脫脂會消耗大量能源，後續試驗之米糠皆以未脫脂方式進行。又由試驗一與試驗二比較結果得知，產能效率主要影響因素為 pH 調控時間的快慢，而油脂含量的影響因素不清楚。

3. 試驗三：不同基質 COD 濃度與不同污泥/米糠配比對批次產能試驗之影響

綜合上述試驗結果，後續試驗將以(1)於二相式厭氧產能反應中以早調方式進行；(2)複合基質污泥/米糠則以未脫脂米糠的方式進行。

由表 3 可看出，在初期產氫部分，各基質 COD 濃度間除了 #1 不產氫氣以及 #6 之產氫量均相差不大(平均為 0.687 mmole)外，其餘各配比間有隨著米糠濃度增加而產氫量也增加的趨勢，並也有隨著基質 COD 濃度增加而產氫量也有增加的趨勢。

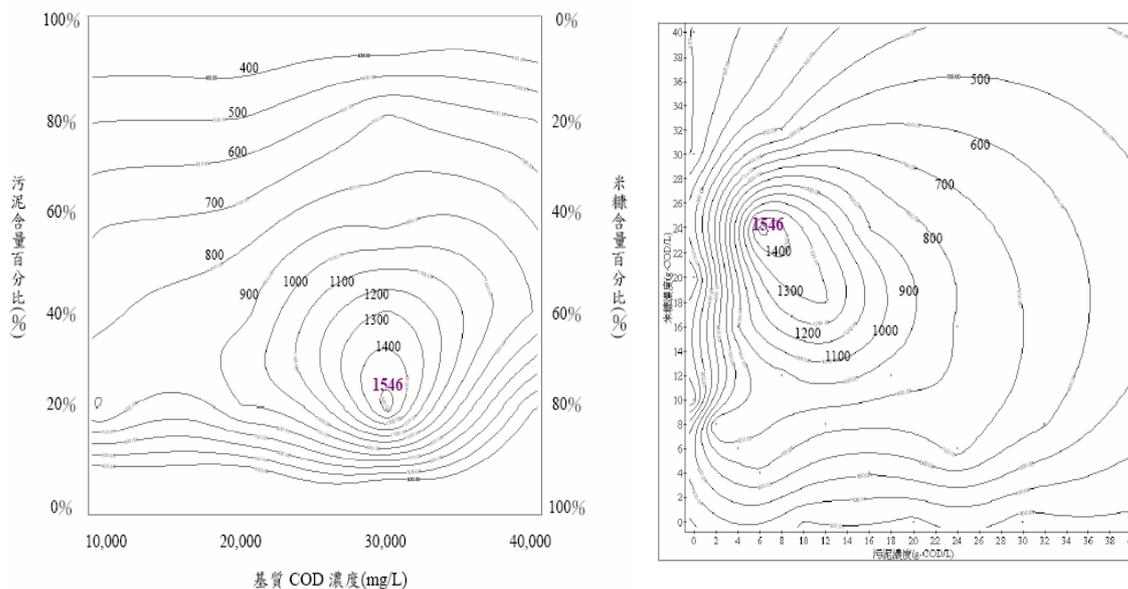
產甲烷部分，除了 #6 不產甲烷外，各配比間有隨著米糠濃度增加而產甲烷量也增加，亦有隨著基質 COD 濃度增加而產甲烷量也增加的趨勢，但當基質 COD 濃度高達 40,000 mg/L 時，則不再有此現象發生。

由於本試驗所稱之產能(H_2+CH_4)主要是取決於甲烷，而氫氣只佔小部分，因此，在產能效率的部分亦與甲烷產量有相同的趨勢，其中以基質 COD 濃度為

30,000 mg/L、污泥/米糠=1/4 時，有最佳之產能效率 1,546 cal/g-COD。

表 3 不同基質 COD 濃度及不同污泥/米糠配比批次試驗產能表

產能項目	污泥/米糠	# 1(5/0)	# 2(4/1)	# 3(3/2)	# 4(2/3)	# 5(1/4)	# 6(0/5)
COD 濃度							
H ₂ 產量 (mmole)	10,000	0.000	0.045	0.091	0.229	0.394	0.685
	20,000	0.000	0.072	0.175	0.45	0.791	0.671
	30,000	0.000	0.184	0.380	0.624	0.785	0.705
	40,000	0.000	0.219	0.334	0.748	0.912	0.686
CH ₄ 產量 (mmole)	10,000	1.46	2.43	3.29	3.62	4.37	0.00
	20,000	2.50	4.87	6.73	7.95	8.07	0.00
	30,000	3.53	10.2	11.7	17.9	21.3	0.00
	40,000	5.32	11.3	14.6	16.4	7.44	0.00
每克 COD 基質 之產能 (cal/g-COD)	10,000	295	498	686	755	912	47.8
	20,000	273	508	727	866	897	22.8
	30,000	255	735	844	1,309	1,546	16.1
	40,000	279	606	790	899	403	11.6



(a) 基質 COD 濃度 vs. 污泥/米糠百分比

(b) 污泥濃度 vs. 米糠濃度

圖 3 每克 COD 基質之產能等高線圖

又利用等高線繪圖軟體將表 3 各不同基質 COD 濃度試驗中各配比組之每克 COD 產能依不同座標軸(基質 COD 濃度 vs. 污泥/米糠百分比；污泥濃度 vs. 米糠濃度)繪成產能等高線圖。

由圖 3(a)及(b)可看出，當基質 COD 濃度為 30,000 mg/L、污泥與米糠成分百分比(%)為 20：80 時(即污泥濃度為 6 g-COD/L、米糠濃度為 24 g-COD/L)，複合

基質有最佳產能 1,546 cal/g-COD。

再將米糠(S)與污泥(X)之 COD 濃度比值當作 X 座標數值且將其等間距化，並與每克 COD 基質產能(Y 軸)做圖，可得 S/X 與每克 COD 基質之產能變化趨勢圖。除此之外，由實驗結果可看出利用污泥與米糠作為生物厭氧產能複合基質，在基質來源提供方面，米糠主要為基質提供者，而污泥僅提供少量可利用基質(SCOD)；在菌種提供方面，主要以污泥 VSS 值作為菌種量，由表 3-1 污泥基質與米糠基質成份分析表可得知，當污泥 COD 濃度為 10,000 mg/L 時，SS 值為 9,450 mg/L，VSS 值為 6,850 mg/L，所以 VSS/SS 約為 0.725 且每 1 克 VSS 約為 1.46 g-COD。因此，若污泥 VSS 值作為複合基質之菌種數量而以米糠 COD 及污泥 SCOD 值作為基質來計算 F/M 值，可得圖 4。

在高峰處代表有最佳產能，亦可看出，不同濃度曲線高峰處其 S/X 值也不同，當 COD 濃度為 10,000、20,000、30,000 mg/L 時，其高峰處 S/X 皆在 4/1，最佳產能分別為 912、897 及 1,546 cal/g-COD；而當 COD 濃度為 40,000 mg/L 時，其高峰處 S/X 值在 3/2，最佳產能為 899 cal/g-COD。又在不同基質 COD 濃度下，S/X=0/5(全污泥)其每克 COD 基質產能平均約為 275 cal/g-COD；而當 S/X=5/0(全米糠)其每克 COD 基質產能最差，介於 11.6-47.8 cal/g-COD。當 $S/X \leq 3/2$ ，每克 COD 基質之產能以 30,000 mg/L > 40,000 mg/L > 20,000 mg/L > 10,000 mg/L；當 $S/X \geq 4/1$ ，每克 COD 基質之產能則以 30,000 mg/L > 20,000 mg/L 及 10,000 mg/L > 40,000 mg/L。

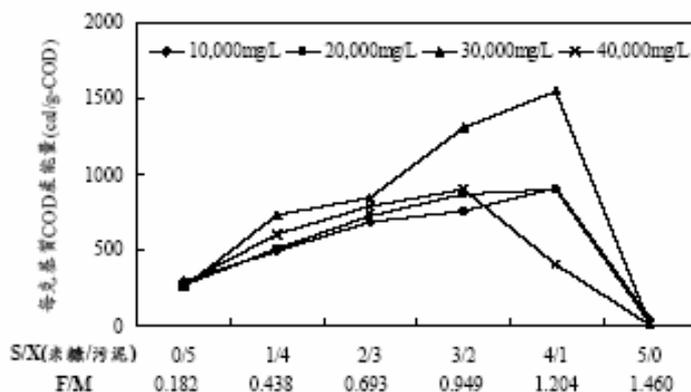


圖 4 S/X(F/M 值)與每克 COD 基質之產能關係圖

4. 試驗四：固定污泥濃度變化米糠濃度及固定米糠濃度變化污泥濃度之批次產能試驗結果

由表 4 的結果發現，在試驗 4-1 及 4-2 的部分，不論固定污泥濃度為 6,000 或 8,000 mg/L，其產氫量都有隨著米糠濃度增加而增加的趨勢，而在產甲烷及產能的部分，大致上也有隨著米糠濃度增加而增加的趨勢，但當複合基質總 COD 濃度高達 40,000 mg/L 以上時，則不再有此現象，其推測可能為基質本身滲透壓過大的影響所致；其中以固定污泥濃度為 6,000 mg/L，變化米糠濃度為 32,000 mg/L 時，有最佳產能效率 1,711 cal/g-COD。

而又由表 4 中試驗 4-3 及 4-4 的部分可看出，不論米糠濃度固定在 24,000 或 32,000 mg/L，均以變化污泥濃度為 6,000 mg/L 時有最佳之產氫、產甲烷以及產能量，不論污泥濃度大於或小於 6,000 mg/L，產氫、甲烷及產能狀況均隨之降低，

又當複合基質總 COD 濃度高於 40,000 mg/L 時，產甲烷及產能效率均大幅銳減；其中以固定米糠濃度為 32,000 mg/L、變化污泥濃度為 6,000 mg/L 時，有最佳之產能效率 1,689 cal/g-COD。

表 4 固定污泥(米糠)濃度變化米糠(污泥)濃度試驗產能表

組別	米糠濃度 (mg/L)	總 COD 濃度 (mg/L)	產氣量(mmole)			能量(cal)		總能量 (cal)	COD (g)	每克 COD 產能 (cal/g-COD)
			H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CH ₄			
試驗 4-1：固定污泥濃度 6,000 mg/L										
#1	12,000	18,000	0.526	6.13	9.14	36.0	1,305	1,341	1.785	751
#2	18,000	24,000	0.586	9.54	10.8	40.0	2,029	2,069	2.450	845
#3	24,000	30,000	0.732	20.5	22.1	50.0	4,353	4,403	2.980	1,478
#4	32,000	38,000	0.906	30.7	30.6	61.9	6,534	6,596	3.855	1,711
#5	40,000	46,000	1.23	2.53	5.30	84.3	539	623	4.565	137
試驗 4-2：固定污泥濃度 8,000 mg/L										
#1	12,000	20,000	0.467	7.68	8.59	31.9	1,633	1,665	2.050	812
#2	18,000	26,000	0.499	10.6	10.3	34.1	2,265	2,299	2.565	896
#3	24,000	32,000	0.554	18.9	19.7	37.8	4,016	4,054	3.255	1,246
#4	32,000	40,000	0.720	8.11	8.19	49.2	1,726	1,775	3.950	449
#5	40,000	48,000	1.16	2.85	5.26	79.5	606	686	4.900	140
試驗 4-3：固定米糠濃度 24,000 mg/L										
#1	4,000	28,000	0.479	10.2	9.58	32.7	2,164	2,197	2.780	790
#2	6,000	30,000	0.704	19.9	22.1	48.1	4,227	4,275	2.995	1,427
#3	8,000	32,000	0.609	19.2	19.7	41.6	4,075	4,117	3.150	1,307
#4	12,000	36,000	0.566	17.6	18.3	38.7	3,747	3,786	3.655	1,036
#5	16,000	40,000	0.526	16.9	17.5	35.9	3,587	3,623	3.990	908
試驗 4-4：固定米糠濃度 32,000 mg/L										
#1	4,000	36,000	0.633	5.74	7.76	43.2	1,221	1,264	3.650	346
#2	6,000	38,000	0.910	29.8	30.6	62.2	6,340	6,402	3.790	1,689
#3	8,000	40,000	0.811	9.34	10.2	55.4	1,987	2,043	4.075	501
#4	12,000	44,000	0.740	8.75	9.85	50.5	1,861	1,911	4.355	439
#5	16,000	48,000	0.681	8.67	10.0	46.5	1,844	1,890	4.795	394

再將試驗三及試驗四之結果以產能等高線圖方式呈現(污泥濃度 vs. 米糠濃度)，如圖 4 所示，當污泥濃度控制在 6 g-COD/L、米糠濃度控制在 32 g-COD/L 時，有最佳產能效率，平均為 1,700 cal/g-COD。而又當複合基質其污泥濃度控制在 5-9 g-COD/L 之間、而米糠濃度控制在 23-33 g-COD/L 之間，每克複合基質之產能可達到 1,300 cal 以上，此產能約為同一試程中以純污泥(276 cal/g-COD)為基質產能的 4.71 倍；以純米糠(24.6 cal/g-COD)為基質產能的 52.8 倍以上。

綜合上述試驗的結果，複合基質總能量主要來源為以 CH₄ 為主，H₂ 只佔少部分而已，由二相式厭氧批次產能反應中可發現，複合基質之產能優於單一基質，且必須有適當的配比量才能達到最佳的產能效率。因此，本研究藉由等高線圖的呈現，來求得複合基質最佳產能操作條件而達到廢棄物再能源化預期效益。

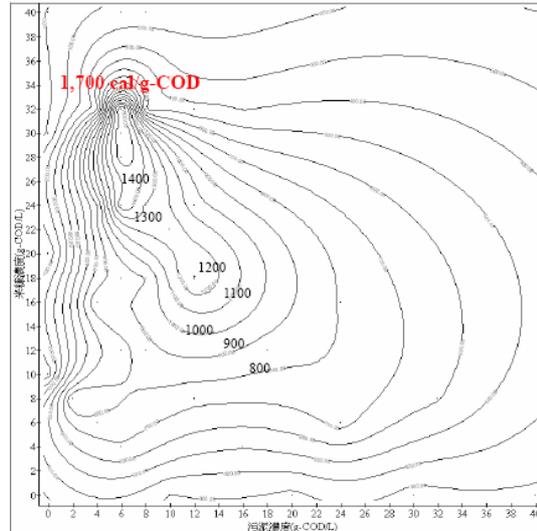


圖 4 每克 COD 基質之產能等高線圖(污泥濃度 vs.米糠濃度)

5. 試驗五：不同起始 pH 對二相式批次產能試驗之影響

利用試驗一至試驗四所得之最佳操控條件：(1)污泥與米糠濃度分別操控在 6,000 及 32,000 mg/L、(2)以未脫脂米糠作為米糠基質來源、(3)pH 操控方式〔起始 pH 操控在 5.25 以利產氫，待產氫結束後，約 8 天，即將 pH 調至 7.0 以利產甲烷〕。本試驗即以此操作條件為基礎，來探討不同起始 pH (pH 4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 及 8.5 共計 9 組)對二相式厭氧產能效率反應之影響。

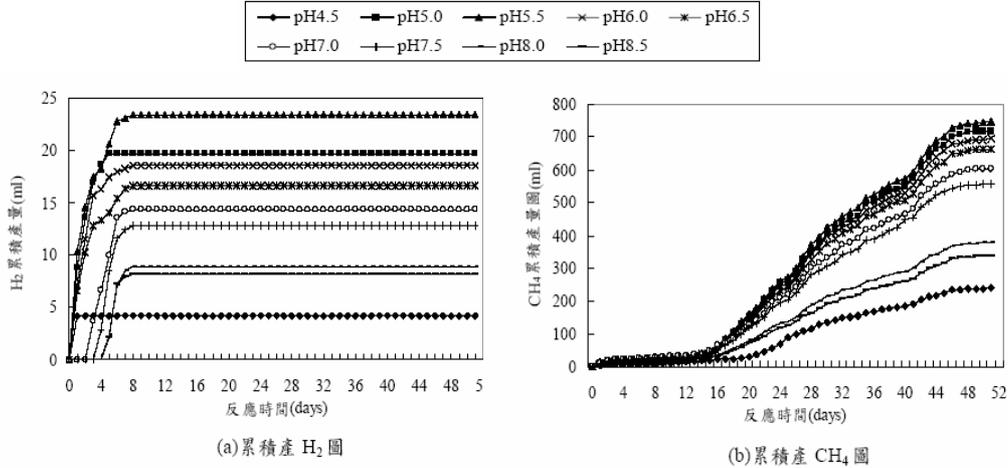


圖 5 不同起始 pH 於污泥濃度 6,000 mg/L、米糠濃度 32,000 mg/L 時之每日累積產 H₂ 及產 CH₄ 圖

由圖 5 可看出，當起始 pH 值 ≤ 6.5 時，試驗初期即有 H₂ 生成，而後隨著 pH 下降而逐漸停止產 H₂。當 pH 太高 (pH ≥ 7.0) 或太低 (pH 4.5) 均不利於產氫。當起始 pH 控制在 5.5 時，可得到最佳的產 H₂ 量。

又當起始 pH 愈接近中性 (pH 7.0)，於試驗初期甲烷產率愈大，而起始 pH ≥ 8.0 或者 ≤ 4.5 時，於試驗初期甲烷產量均不佳。但是當試驗中後期，反倒是起始 pH 控制在 5.5 之組別，因前段有利於微生物水解酸化，且所分解之有機物更容易被後段甲烷化之甲烷菌所利用，因此甲烷產量也較佳。

6. 反應動力學之模擬與探討

將各組批次試驗結果以 Gompertz equation 來模擬與探討，其方法為將累積產能與反應時間代入軟體(SigmaPlotV10.0)直接計算，即可求得最大產能速率(Rm)、產能潛勢(P)及遲滯期(λ)。

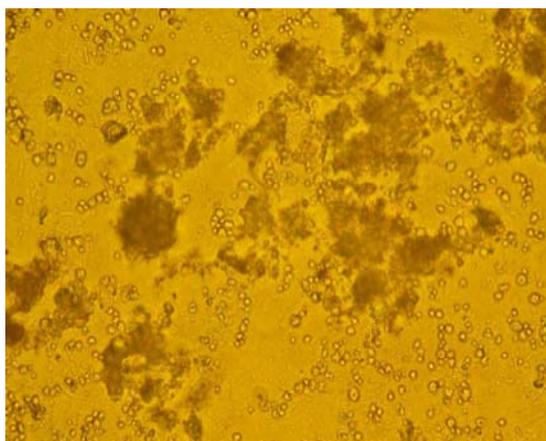
當基質 COD 濃度為 40,000 mg/L、污泥/米糠=3/2 時之每日累積產能與反應時間之 Gompertz equation 迴歸圖，經計算結果可得，其遲滯期(λ)約有 8.18 天，最大反應速率(Rm)為 110.0 cal/day，而最終之累積產能潛勢(P)則有 3,401 cal，與實際產能 3,138 cal 相差不大。因此可推論，以 Gompertz equation 來模擬複合基質進行二相式厭氧批次產能試驗是相當適合的。

依將各組之分析結果可發現，各試驗中其模擬之產能潛勢，均略大於實際產能，但差異不大，但各試驗組別中其最大產能速率(Rm)則無一定的變化趨勢，而各組之 r^2 值平均約為 0.97 以上，這顯示出以二相式批次產能試驗相當適合以此迴歸方式來分析探討。

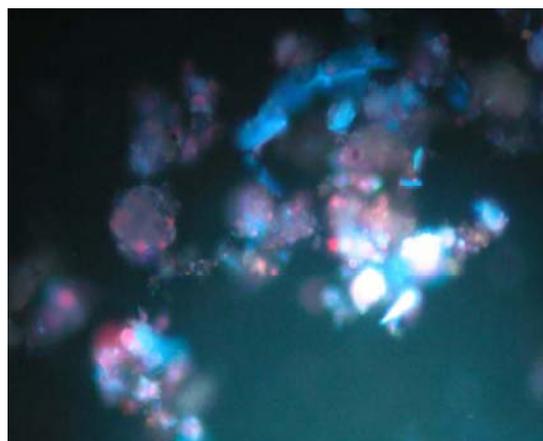
另外，就產能潛勢(P)及實際產能(y)來看，各組模擬之產能潛勢均略高於實際產能，而複合基質其產能潛勢及實際產能均比單一基質佳，有產能潛勢愈大實際產能也愈大的趨勢，這顯示，以污泥及米糠複作為合基質的產能利用情形是不錯的。但又當基質 COD 濃度過高($\geq 40,000$ mg/L)時，其產能潛勢與實際產能也會隨之降低。

7. 菌相觀察

本批次試驗之菌相以位相差、螢光顯微鏡或掃描式電子顯微鏡進行觀察，如圖8~圖10，在試驗前期(醱酵產氫階段)大部分以發出淡橘色螢光之 *Clostridium* 圓頭桿菌為主，顯示在前期水解產氫的階段中，*Clostridium* 已呈為優勢的族群，且會隨著基質 COD 濃度的增加而族群生長也較旺盛的情形；在試驗後期(甲烷化階段)，則是以發出淡藍色螢光之 *Methanosaeta* 平頭狀桿菌為主，其中可發現，甲烷菌生長情形相當良好，且密度也大於其他菌群，並有隨著基質 COD 濃度的增加，其生長也較為旺盛；但也可看出，在此階段中，*Clostridium* 菌群已逐漸消失。

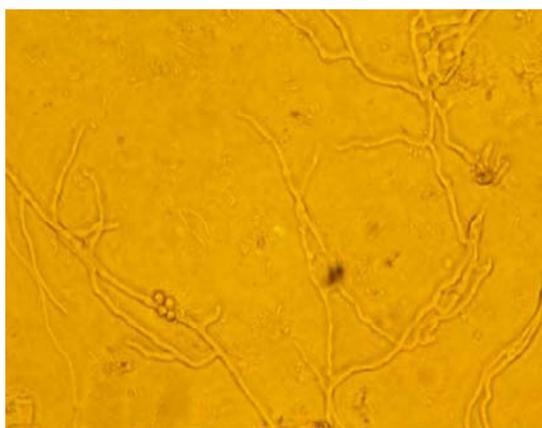


(a)位相差顯微鏡菌相觀察圖



(b)螢光顯微鏡菌相觀察圖

圖8 基質 COD 濃度為 30,000 mg/L 時，#5(污泥/米糠=1/4)，前段(醱酵產氫階段)之菌相觀察照片(放大倍率為 600 倍)



(a)位相差顯微鏡菌相觀察圖

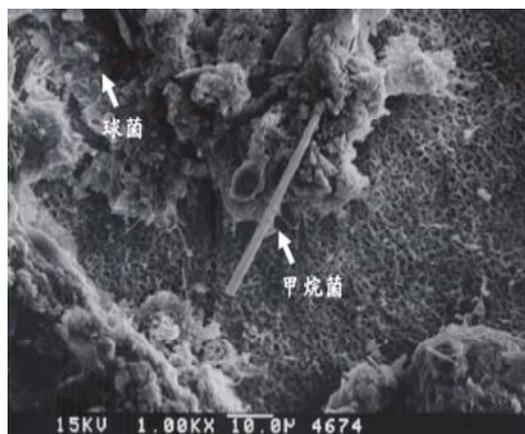


(b)螢光顯微鏡菌相觀察圖

圖9 基質COD濃度為30,000 mg/L時，#5(污泥/米糠=1/4)，後段(甲烷化階段)之菌相觀察照片(放大倍率為600倍)



(a)醱酵產氫階段(前段)菌相觀察圖



(b)甲烷化階段(後段)菌相觀察圖

圖10 基質COD濃度為30,000 mg/L時，#5(污泥/米糠=1/4)，前段及後段之SEM菌相觀察照片(放大倍率分別為3,000及1,000倍)

四、結論

1. 在二相式厭氧批次產能試驗中，在產氫現象結束後，將反應瓶中 pH 調至中性之時間愈慢愈不利於後續的甲烷化反應。
2. 未脫脂組與脫脂組之產能效率相差不大，在試驗初期產氫量部分，以未脫脂組優於脫脂組；而產能效率部分，在污泥含量較多之組別，以未脫脂組之產能情形優於脫脂組；在米糠含量較多之組別，則是以脫脂組之產能優於未脫脂組。
3. 當複合基質 COD 濃度為 30,000 mg/L 時，污泥/米糠成分百分比為 20/80 時，複合基質有最佳產能效率 1,546 cal/g-COD。
4. 當污泥濃度操作在 6,000 mg/L、米糠濃度操作在 32,000 mg/L(基質總 COD 濃

- 度為 38,000 mg/L)時有最佳的產能條件，其產能效率平均為 1,700 cal/g-COD，約為純米糠基質產能(24.6 cal/g-COD)之 69.1 倍、純污泥基質產能(276 cal/g-COD)之 6.16 倍。
5. 由等高線圖得知，當污泥濃度控制在 5-9 g-COD/L 之間、米糠濃度控制在 23-33 g-COD/L 之間，可使污泥與米糠複合基質每克 COD 產能達 1,300 cal 以上。
 6. 以污泥及酒糟廢液作為複合基質的產能研究相比較，本研究以污泥與米糠作為複合基質之產能效率(1,700 cal/g-COD)高於以污泥與酒糟廢液作為複合基質之產能效率(811 cal/g-COD) (Lin and Tseng, 2006)，約有 2.10 倍，這足以顯示，以污泥與米糠作為複合基質用於產能(產 H₂+CH₄)之可行性頗高。
 7. 當污泥濃度為 6,000 mg/L、米糠濃度為 32,000 mg/L 時，以起始 pH 為 5.5 有最佳之產能狀況，其產能為 1,642 cal/g-COD，再次確認厭氧批次產能試驗以二相式方式操控 pH 值可以獲得最佳的產能。

五、致謝

本研究承蒙國科會提供經費特此致謝。(計畫編號：NSC95-2221-E-142-006-)

六、參考文獻

1. McGarty, P. L. (1964). Anaerobic Waste Treatment Fundamentals Part One Chemistry and Microbiology. *Public Works*, 95, 107-112.
2. 林明瑞、陳佑慈、葉明泰(2005)。固定化技術對廢水廠生物污泥能源化成效之影響研究。中華民國環境工程學會第三十屆廢水處理技術研討會。桃園縣：中央大學環境工程研究所。
3. Kim, S. H., Han, S. K. & Shin, H. S. (2004). Feasibility of bio-hydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1607-1616.
4. Lin M. R., Tseng C.H. (2006). A Bioenergy Production Study for Mixed Substrate of Sludge from WTP and Wine-Processing Wastewater from Winery. *The 2006 Asian bio-hydrogen symposium*, 59-69. Feng Chia University and Hotel National Taichung, Taichung, Taiwan. November 18-21, 2006.
5. 張繁雄(1992)。豬飼料中有機磷的利用與其環境污染之防治。飼料營養雜誌，7，37-43。
6. Carrol, L. E. (1990). Functional properties and applications of stabilized rice in bakery products. *Food Technology*, 74-76.
7. Juliano, O. B. (Ed.). (1994). Rice: *Chemistry and Technology* (2nd ed., pp. 17-160). St. Paul, EUA: The American Association of Cereal chemists inc., 647-680.
8. Saunders, R. M. (1990). The properties of rice bran as a foodstuff. *Cereal Foods World*, 35(7), 632-636.
9. Prakash, J. (1996). Rice bran proteins: properties and food uses. *Critical Review of Food Science Nutrition*, 36(6), 537-552.