

# Biokinetics and Fermentor Design for Methane Fermentation

## 甲烷醱酵之反應動力學與醱酵槽設計

黃世佑

國立臺灣大學化學工程學系

### 前言 INTRODUCTION

#### Swine Manure Fermentation

國內豬糞醱酵之研究已行之有年，惟大規模的沼氣醱酵槽尚無突破性之進展，為使國內豬糞沼氣醱酵能邁進大規模實用化之階段，應對其反應動力學作深入之探討，以期開創高性能之沼氣醱酵槽，從而獲得高處理效果，高沼氣產量之沼氣醱酵系統。

豬糞沼氣醱酵大致上可分為三個步驟：<sup>Hydrolysis</sup>(1)高分子量的有機物經微生物之水解作用，成為分子量較低的可溶性有機物；(2)低分子量可溶性有機物經產酸菌作用產生低分子量脂肪酸，如醋酸 (acetic acid)、丙酸 (propionic acid)、丁酸 (butyric acid) 和戊酸 (caproic acid) 等<sup>(1,2)</sup>。其中醋酸含量最高，約佔 75% 左右，丙酸次之，此外尚有少量之甲酸、乙醇、戊酸<sup>(3,4)</sup>。<sup>Hydrolysis Acidification</sup>水解及酸化步驟合稱為產酸反應 (acidogenesis)，(3)低分子量脂肪酸變成甲烷及二氧化碳，稱為甲烷反應 (methanogenesis)。

一般說來，產酸菌對環境的變動較不敏感，生長速率較快，而產甲烷菌為絕對嫌氣菌，溶氧在 0.01 mg/l 以上即斃命<sup>(5)</sup>，對環境的變動甚為敏感，尤其對 pH 值。通常 pH 值低於 6.4 時，則活性剝減；pH 在 7-8 間為最佳範圍。豬糞主要為分子量很大的難被水解的有機物，為使沼氣生成速率加快，勢必加速產酸反應的速率。但若產酸速率太快，產酸過多，醱酵將失敗，俗稱這種狀況為酸化 (souring)，此時沼氣產量將急遽降低。傳統的一段式沼氣醱酵，產酸菌與產甲烷菌均在同一槽內生長，並參與不同的複雜反應，由於這兩類菌群生理特性、營養要求、動力學特性及對環境因素的敏感性，有很大的差異，兩類菌群必須保持在協調狀態下；如此相互牽就，無法使兩類菌群維持在最適狀態，致使傳統的一段式沼氣醱酵無法達到最高效率。

為了改進效率，勢必將兩類不同特性的菌群分開，於最適生長條件下繁殖，以免相互牽制。據 Conrad 報告<sup>(6)</sup>二段式沼氣醱酵有下列優點：(1)醱酵槽總體積小，(2)所得甲烷純度較高，(3)整個反應速率變快，(4)醱酵過程穩定，容易控制；其缺點為需較複雜的操作技術及控制裝置。

為研究上述二段式豬糞沼氣醱酵動力學，所面臨的最大困難，即如何測定基質量及菌體量，由於菌體無法從豬糞分離，再加上並非單一菌種，使兩者很難正確測定。另一困難

Reactor design, Functional design, Software design  
concept design

$\frac{1}{D} = \tau$  dilution rate (=)  
hydrodynamic control

為產酸菌與產甲烷菌的分離，在以廢水為基質的沼氣醱酵，產酸反應比產甲烷反應快得多，可用調整滯留時間 (retention time) 的方法，將甲烷菌沖洗掉 (wash out)，但以豬糞為基質的沼氣醱酵，產酸反應中水解反應速率相當慢，其中纖維素分解微生物在污泥中含量少<sup>(7)</sup>，且生長慢，所以縮短滯留時間，同時將上述微生物洗掉，無法達成預期的分離效果。

低分子產物抑制甲烷菌

Chemical inhibition control

為了克服以上的困難，以氣仿抑制產甲烷菌的生長，以達到分離效果<sup>(7,8)</sup>，以去氫醱素活性 (dehydrogenase activity) 來表示菌體活性<sup>(9)</sup>，以 volatile suspended solid (V.S.S.) 表示菌體量<sup>(10)</sup> 並以分批式 (batch) 法及分批初速法 (batch initial rate method) 求產酸反應及產甲烷反應之動力學參數及各種計量係數 (stoichiometric coefficient)，以供二段式醱酵槽設計及操作之參考，並對各段反應的特性有更深入的了解。

Kinetic control

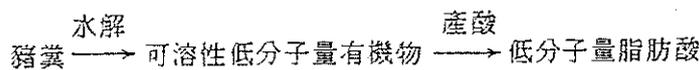
Regulation control

理論基礎 Theoretical Fundament

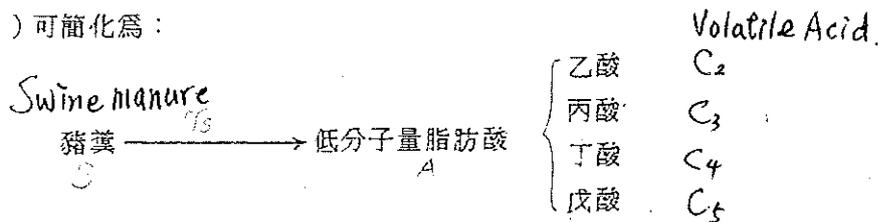
Kinetic Theory on Acidogenesis

1. 產酸反應的動力學理論<sup>(10)</sup>

如前述，產酸反應為如下的兩個步驟：



由於可溶性低分子量有機物很容易轉變成低分子量脂肪酸，所以產酸反應 (一次反應) 可簡化為：



在此反應中菌體生長，基質消耗，酸生成有下列關係：

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \dots\dots\dots (1)$$

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -\frac{dX}{dt} \cdot \frac{dS}{dX} \dots\dots\dots (2)$$

$\Delta X = +$   
 $\Delta S = -$

$$r_A = \frac{dA}{dt} = -\frac{dS}{dt} \cdot \frac{dA}{dS} \dots\dots\dots (3)$$

$\Delta S = -$   
 $\Delta A = +$

X、S、A 分別代表菌體，豬糞，低分子量脂肪酸，假設產酸反應可用 Monod 方程式描述，則

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} \dots\dots\dots (4)$$

得多), 但在汚或預期

將(4)式代入(1)式得:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m \cdot S \cdot X}{K_s + S} \quad (5)$$

去氫  
ended  
dial  
et  
裝入的

在反應中若  $Y_{x/s}$ 、 $Y_{x/s}$  取平均值, 則可視兩者為常數, 由定義  $Y_{x/s} = \frac{X - X_0}{S_0 - S}$ , 所以基質與菌體量有如下關係:

$$S = S_0 - \frac{1}{Y_{x/s}} (X - X_0) \quad (6)$$

將(6)式代入(5)式, 以變數積分法求解, 並代入初值條件: 當  $t=0$ ,  $X=X_0$ ,  $S=S_0$ .

解得

$$\frac{1}{t \ln(X/X_0)} = \frac{\mu_m}{1 + (Y_{x/s} \cdot K_s) / (X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0)} \cdot \frac{1}{t} \left[ \frac{Y_{x/s} \cdot K_s / (X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0)}{1 + (Y_{x/s} \cdot K_s) / (X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0)} \right] \times \left[ \ln \left( \frac{Y_{x/s} \cdot S_0}{Y_{x/s} \cdot S_0 + X_0 - X} \right) \right] \quad (7)$$

$$\text{令 } b = 1 / (Y_{x/s} \cdot S_0) \quad (8)$$

$$h = X - X_0 \quad (9)$$

$$m = \frac{\mu_m}{1 + (Y_{x/s} \cdot K_s) / (X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0)} \quad (10)$$

$$n = \frac{Y_{x/s} \cdot K_s}{(X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0) (1 + (Y_{x/s} \cdot K_s) / (X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0))} \quad (11)$$

代入(7)式, 簡化為:  $\ln(X/X_0)/t = n (\ln(1-bh)/t) + m \quad (12)$

在產酸反應中, 豬糞和菌體 (即汚泥) 無法分離, 故豬糞的變化量無法直接測得, 但菌體量可測出, 因菌體有活性, 可由測菌體活性代表菌體量, 本實驗由菌體的去氫酶活性的測量, 來求得菌體量  $X$ .

若  $Y_{x/s}$  為已知, 則可由式(12),  $\ln(X/X_0)/t$  對  $\ln(1-bh)/t$  作圖, 得一直線, 斜率為  $n$ , 截距為  $m$ , 由式(10)和式(11)得:

$$(1) \quad n = \frac{\mu_m - m}{\mu_m} \quad \mu_m = \frac{m}{(1-n)} \quad (13)$$

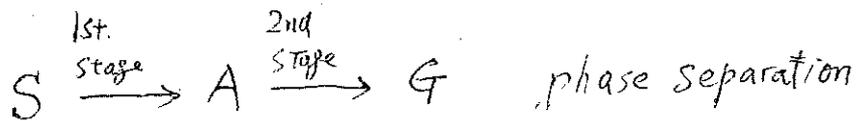
$$(2) \quad K_s = \frac{n(X_0 + Y_{x/s} \cdot S_0)}{Y_{x/s}(1-n)} \quad (14)$$

因  $Y_{x/s}$  為未知, 故用試差法 (trial and error method) 求解, 其步驟如下:

- (1) 實驗求得  $X_0$  和  $S_0$ , 以及數組  $X$  和  $S$ .
- (2) 計算  $h$  及  $\ln(X/X_0)/t$  的值.
- (3) 估計  $Y_{x/s}$  的值, 求出  $b$  值. ( $b = 1 / (Y_{x/s} \cdot S_0)$ )

Batch kinetic test

$$\ln \left( \frac{X}{X_0} \right) = n \frac{\ln(1-bh)}{t} + m$$

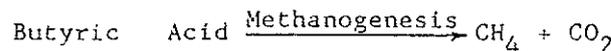
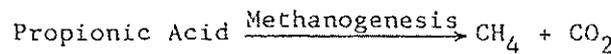
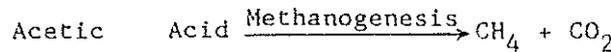


- (4) 計算出  $\ln(1-bh)/t$  的值。  
 (5) 由  $\ln(X/X_0)/t$  對  $\ln(1-bh)/t$  作圖。  
 (6) 重複步驟(3)、(4)和(5)至得一條直線且斜率為正值為止。此試差法求解可用計算機程式求得較佳  $Y_x/s$  值。而由式(13)和式(14)即可求得  $\mu_m$  及  $K_s$ 。

## 2. Kinetic Theory on Methanogenesis 產甲烷反應的動力學理論

雖然產酸反應的產物很多，但最主要的為乙酸、丙酸、丁酸，所以甲烷反應中，僅考慮這三種酸，其他微量產物如甲酸、乙醇、戊酸則忽略不計。

現考慮下列反應：



在反應中，菌體生長，酸消耗，甲烷生成有下列關係：

菌體生長速率  $\gamma_x = \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X = \frac{\mu_m \cdot A \cdot X}{K_s + A}$

產甲烷速率  $\gamma_g = \frac{dG}{dt} = Y_{G/x} \cdot \gamma_x = Y_{G/x} \cdot \frac{\mu_m \cdot A \cdot X}{K_s + A}$  ..... (9)

酸消耗速率  $\gamma_A = \frac{dA}{dt} = -\gamma_g / Y_{G/A}$

在此 X、A 和 G 分別代表菌體量（即污泥）、酸、甲烷體積。

將(9)式兩邊取倒數（Lineweaver-Burk plot）得：

$$\frac{1}{\gamma_g} = \frac{K_s}{Y_{G/x} \cdot \mu_m \cdot X} \cdot \frac{1}{A} + \frac{1}{Y_{G/x} \cdot \mu_m \cdot X}$$

$$= \frac{K_s}{\mu_{mg} \cdot X} \cdot \frac{1}{A} + \frac{1}{\mu_{mg} \cdot X}$$
 ..... (10)

在此  $\mu_{mg} = Y_{G/x} \cdot \mu_m$

以  $1/\gamma_g$  對  $1/A$  作圖，可得一條直線，斜率為  $K_s/(\mu_{mg} \cdot X)$ ，截距為  $1/(\mu_{mg} \cdot X)$ ，由斜率及截距可求得  $\mu_{mg}$  及  $K_s$ 。再由實驗中可測得  $Y_x/A$  及  $Y_g/A$ ，則可求得  $Y_g/x$  及  $\mu_m$ （由公式  $Y_g/x = Y_g/A / Y_x/A$ ， $\mu_m = \mu_{mg} / Y_g/x$ ）。

◎ Batch Kinetic test

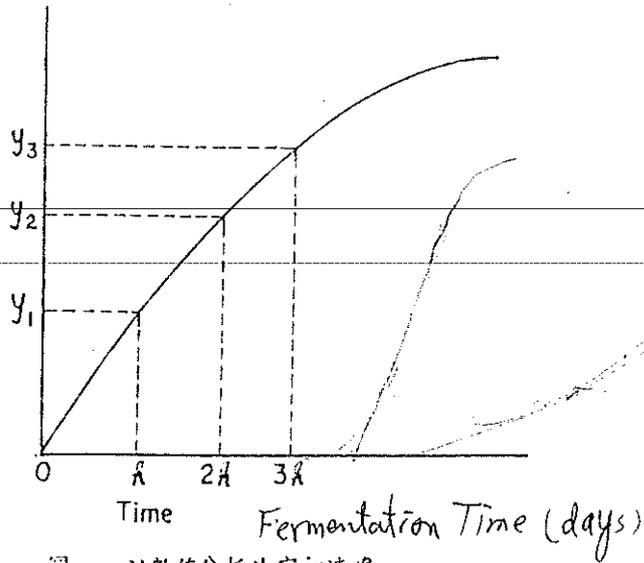
在本實驗中，將菌體初濃度調成相同加入不同濃度的酸進行發酵，測出不同時間下，甲烷的累積體積。由於在發酵剛開始時，即時間  $t = 0$  時，酸及菌體濃度均為已知，若能求得不同酸濃度下，甲烷產生的初速率，代入(10)式，由前述方法，得一直線，再求得斜率及截距即可求得  $\mu_{mg}$  及  $K_s$ ，此方法即為初速法。

現假設有一曲線（如圖一）。則在  $t = 0$  時，原點的切線斜率即為初速率，利用數值

計算過程

五、備考

Cumulative Biogas Production or Mid-product.



圖一 以數值分析決定初速率

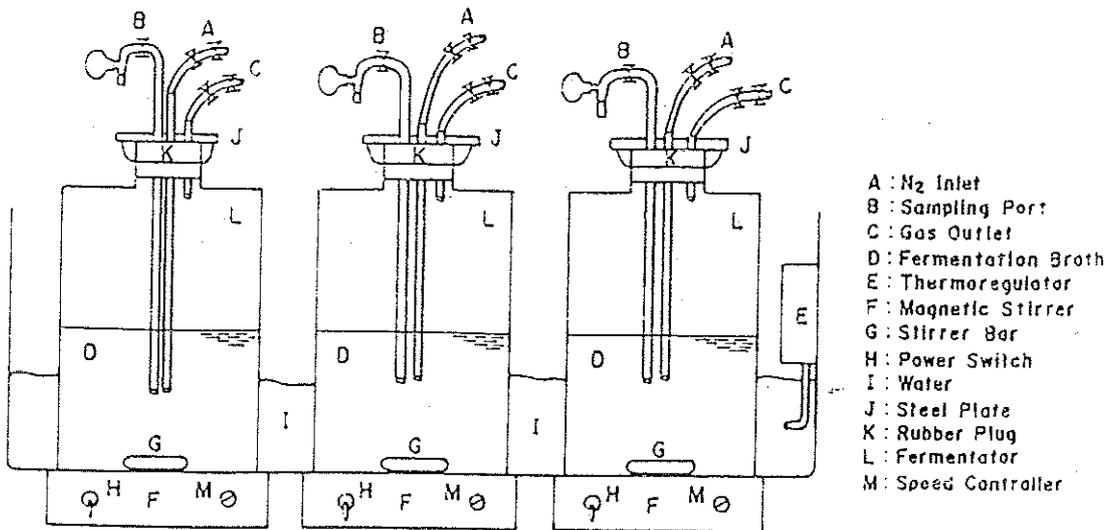
解析法，可由曲線前三點  $y_0$ 、 $y_1$  和  $y_2$  之值求得初速率  $\frac{dy}{dt}$ ，公式如下：

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{t=0} = \frac{-3y_2 + 4y_1 - y_0}{2h} \quad (17)$$

### 實驗儀器、裝置及方法 Laboratory Equipment and Method

#### 1. 實驗裝置及儀器 Laboratory Equipment and Instrument

(1) 釀酵槽：如圖二所示，由玻璃瓶構成，底部較平者為佳，以免攪拌子旋轉不穩定，



圖二 沼氣發酵之實驗裝置圖

.....05

.....10

$\mu_{mc}$   
可求得

時間下  
知，若  
求得斜

用數值

瓶口以橡皮塞塞住，上有通氣孔，插入玻璃管至醱液 $\frac{1}{2}$ 深處，使通入之氮氣先進入醱液，再由液面逸出，如此可得較佳的嫌氣狀態。取樣入口最好在醱液深 $\frac{1}{2}$ 處，醱槽置於長方形的壓克力恆溫槽上，壓克力槽置於三台磁攪拌器上。磁攪拌子大小需配合玻璃瓶大小，宜選用稍大者。產酸醱槽體積約5公升，產甲烷醱槽體積則為10公升。溫度則由醱槽外面水浴調節控制( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ )。

(2)氣相色層分析儀(G.C.): Perkin-Elmer, Sigma-3B, Norwalk Connecticut, U.S.A.

(3)分光光度計: Spectronic 21, Bauch & Lomb Co., U.S.A.

(4)小型離心機: Andreas Hettich D72, Tuttigen, Germany.

(5)紅外線氣體分析儀: Anarad Inc., Model AR-403, Santa Barbabra, U.S.A.

(6)氣體流量計: Rudolf Brand-6980, Werthern/Main, Glashotte-Postfach, Germany.

## 2. 實驗方法 Experimental Method

(1)污泥的保存法: 將由臺南縣新化鎮畜產試驗所取回之污泥裝於玻璃瓶中，新鮮的豬糞(取自臺大畜牧系養豬試驗場，見附錄)加水後，以果汁機打散，加入污泥中，置於恆溫箱中， $35^\circ\text{C}$ 下靜置培養，每天排放一次，並且加以搖盪，當氣體不再產生時，表示基質已消耗殆盡，則須再添加豬糞。

(2)污泥的前處理: 污泥通常含有沙粒和木屑等雜物，故須將這些雜物除去。首先將新污泥置於圓形玻璃槽內，加入約兩倍的自來水，以攪拌棒攪拌使污泥懸浮於水中，約一分鐘後，將懸浮液倒出，除去降下來的雜物後將懸浮液倒入玻璃槽中，重新攪拌後除去沉降物，此步驟重複兩次。

(3)氯仿抑制效果的測定: 將1 ml 氯仿(西德Merck公司)及500 ml 蒸餾水加入1公升的燒杯中，利用磁攪拌機快速攪拌，至氯仿完全溶解為止。將處理過之污泥加入三個醱槽中，第一槽加入乙酸 $2\text{ g}/\ell$ ，並以尿素調整C/N在15~25之間，以NaOH溶液調整pH在7~8之間，並加入 $5\text{ ml}/\ell$ 的氯仿；第二槽加入豬糞及 $5\text{ ml}/\ell$ 氯仿；第三槽僅加入豬糞，將空氣趕出後，在 $35^\circ\text{C}$ 下，攪拌及嫌氣狀態下醱。每隔8小時測定pH值，每隔24小時測定氣體的產量及成份。

(4)產酸菌的馴育<sup>(13)</sup>: 污泥前處理後，加入約10g VS/ $\ell$ 的豬糞及 $5\text{ ml}/\ell$ 氯仿溶液，在 $35^\circ\text{C}$ 、攪拌及嫌氣狀態下培養，每天測定醱液的pH值，當pH值不再降低時，表示反應已經停止。停止攪拌，靜置使污泥沉降下來。將上澄液倒出，此操作的目的是將產生的酸去除，連續水洗三次。再追加 $10\text{ g}/\ell$ 之豬糞及 $5\text{ ml}/\ell$ 的氯仿溶液，連續重複上述步驟。

(5)產酸動力學實驗: 經馴育後的污泥，加入約兩倍的<sup>蒸餾水</sup>稀釋後，取100 ml 測定污泥的濃度，取出部分污泥懸浮液加約10g VS/ $\ell$ 的豬糞，以果汁機打散混合，倒回原污泥中，再攪拌均勻。取100 ml，測定VS，與污泥濃度之差，即為所加入的豬糞含量。將污泥及豬糞加入兩個<sup>50</sup>醱槽中，操作體積均為<sup>400</sup>2 $\ell$ ，每個醱槽均加入 $5\text{ ml}/\ell$ 的氯仿溶液。在 $35^\circ\text{C}$ 下行攪拌，保持嫌氣狀態醱。每隔12小時，由其中一槽取出醱液分析pH

進入醱酵  
醱酵槽置  
合玻璃瓶  $C:O:N:P$   
。溫度則  $100:5:1$   
%

U.S.A.  
U.S.A.  
any.

新鮮的豬  
。置於恆  
表示基質

首先將新  
。約一分  
去沉降

加入 1  
加入 2

OH 溶液  
氣仿；第  
測定 pH

氯仿溶  
氏時，表  
是將產  
重複上

測定污  
原污泥  
。將污  
氣仿溶  
析 pH

值，菌體活性，以氣相色層分析儀分析酸含量。每隔 24 小時測定另一槽所產生氣體的成分及含量（此槽不取出醱酵液，以免影響氣體的測定）。

(6) 產甲烷菌的馴育：將新化畜產試驗所取回的污泥及工研院能源與礦業研究所送來的污泥，加以均勻混合，分別加入乙酸、丙酸和丁酸等與豬糞醱酵有關的低級脂肪酸（再加尿素調  $C/N$  比為  $1/20 - 1/25$ ），最後加入  $1/20$  基質量的 Yeast Extract 馴育以備產甲烷反應實驗中使用。每加入基質時均測其 pH 值，且維持在 pH 7.5-7.8 之間，置於 35°C 恆溫箱中，每天放氣兩次，並同時振盪。馴育時間愈久，菌種愈強化，故每添加一次，基質量需增加。

(7) 產甲烷反應中 lag time 的求得：取馴育後的污泥，經前處理後，以兩倍的自來水稀釋，加入乙酸進料後，以 NaOH 溶液調整 pH 值在 7.4-7.8 之間。在 35°C，攪拌及嫌氣狀態下醱酵，每隔 3 小時測定氣體的體積以及各成分的含量，以丙酸為基質時，因反應較慢，8 小時測定一次。

(8) 產甲烷動力學實驗：取馴育後的污泥，經前處理後分別置於三個醱酵槽中，操作體積保持在 5 l，各槽的污泥量相同，分別加入 1.0 g/l, 1.25 g/l, 1.44 g/l 的乙酸進料並用氫氧化鈉溶液調整 pH 值在 7.4-7.8 間。每 3 小時測定氣體的體積以及各成分的含量，第一次測定，須扣除 lag time。反應完後隨即加入 1.66 g/l, 2.0 g/l 的乙酸，重複實驗。以丙酸、丁酸為基質時，實驗步驟亦如以乙酸為基質者。

(9) 產甲烷反應的  $Y_{x/s}$  的求得<sup>(14)</sup>：取馴育後的污泥，經前處理後，加入 2.0 g/l 的乙酸進料液，以氫氧化鈉溶液調整 pH 值在 7.4-7.8 間，操作體積保持在 5 公升。在 35°C 下，攪拌及嫌氣培養，固定時間排氣，至氣體不再產生為止，再加入 2 g/l 的乙酸進料液，重複操作，每消耗 10 g/l 後，測定污泥濃度，至加入 40 g/l 為止。丙酸及丁酸為基質時，步驟相同。  
4次 data 正確

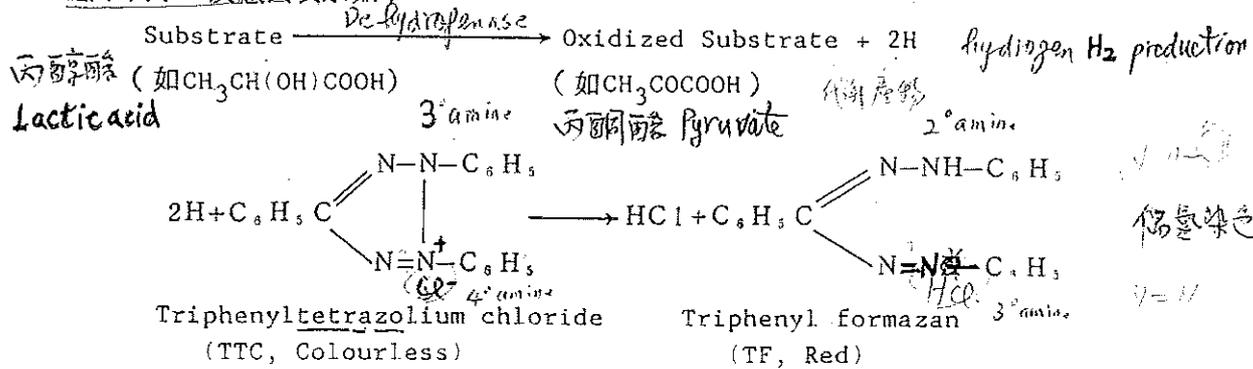
### 3. 分析方法 Analytical Method

- (1) 揮發性固體：據 APAA, AWWA, WPCP 的 Standard Method<sup>(15)</sup>。T/V/S
- (2) 懸浮揮發性固體含量 (VSS)：據 Standard Method<sup>(15)</sup>。
- (3) 氣體的成分及含量：利用紅外線氣體分析儀直接測定，測定時，須除去水分，以免儀器受損。 $CH_4/CO_2/H_2$  GC-TCD
- (4) 菌體活性的測定<sup>(9)</sup>。Deflydrogenase enzyme activity  
試劑：
  - (A) Tris-HCl Buffer: 0.05M, pH8.4 取 Tris 6.037g 加入 20 ml 1.0N HCl, 再加蒸餾水稀釋至 1 l。
  - (B) TTC-Glucose Reagent: 取 TTC (Triphenyl-Tetrazolium Chloride) 0.04g 與 2 g Glucose, 加水稀釋為 100 ml, 保存在 2-4°C 左右, 最好每週換新, 瓶外以錫箔紙包住, 避免強光照射。
  - (C) 酒精: 95% (臺灣省菸酒公賣局)。

方法：取 4 ml 的菌液，置於反應試管中加入 5 ml 的 Tris-HCl Buffer，在 37°C 的恆溫水槽中預熱十分鐘，加入 1 ml 的 TTC-Glucose Reagent，通入氮氣 1 分鐘，將空氣驅除，在 37°C 的水浴中，搖盪反應 15 分鐘（時間須準確），快速加入 40 ml 的酒精終止反應。在 Super mixer 下振盪 3 分鐘後，靜置 30 分鐘，使 TF 溶解於酒精中，再離心除去固體粒子，以分光光度計，在波長 483 nm 下，測上澄液的吸光度，吸光度大小即代表菌體活性。

Dehydrogenase, Enzyme activity  $\propto$  BioCell mass

微生物體內的代謝中，最關鍵的酵素為各種去氫酵素，此類酵素的活性，直接與活菌體量成正比，故此方法所測為活菌體的活性。測定原理乃是以 37°C，15 分鐘，體內酵素反應來表示，反應式表示如下：



5. (6) 低級脂肪酸的測定 (14, 17) Volatile fatty acid (VFA)

試劑

- (A) 12% Metaphosphoric Acid in 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O, 862 ml; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 151.5g; Metaphosphoric Acid, 120g).
- (B) 30g/l crotonic Acid Solution (Internal Standard).

前處理：將樣品在 18,000rpm 下離心 10 分鐘，取上澄液 5 ml，加入試劑(A)和(B)，保存在有蓋小試管中，在 0 - 5°C 下冷藏，以 GC 測定。

- Detector: FID - GC
- Carrier Gas: 40 ml/min (N<sub>2</sub> gas)
- Column Temperature: 150°C
- Column 的前處理：將 Column 在 200°C 下，通 N<sub>2</sub> Gas 30 ml/min

6. (7) Soluble COD 的測定法：按 Standard Method (15)。

結果與討論 RESULT & DISCUSSION

Acidogenesis  
I A-VFA ① 產酸反應 S → A Substrate → Volatile Acids

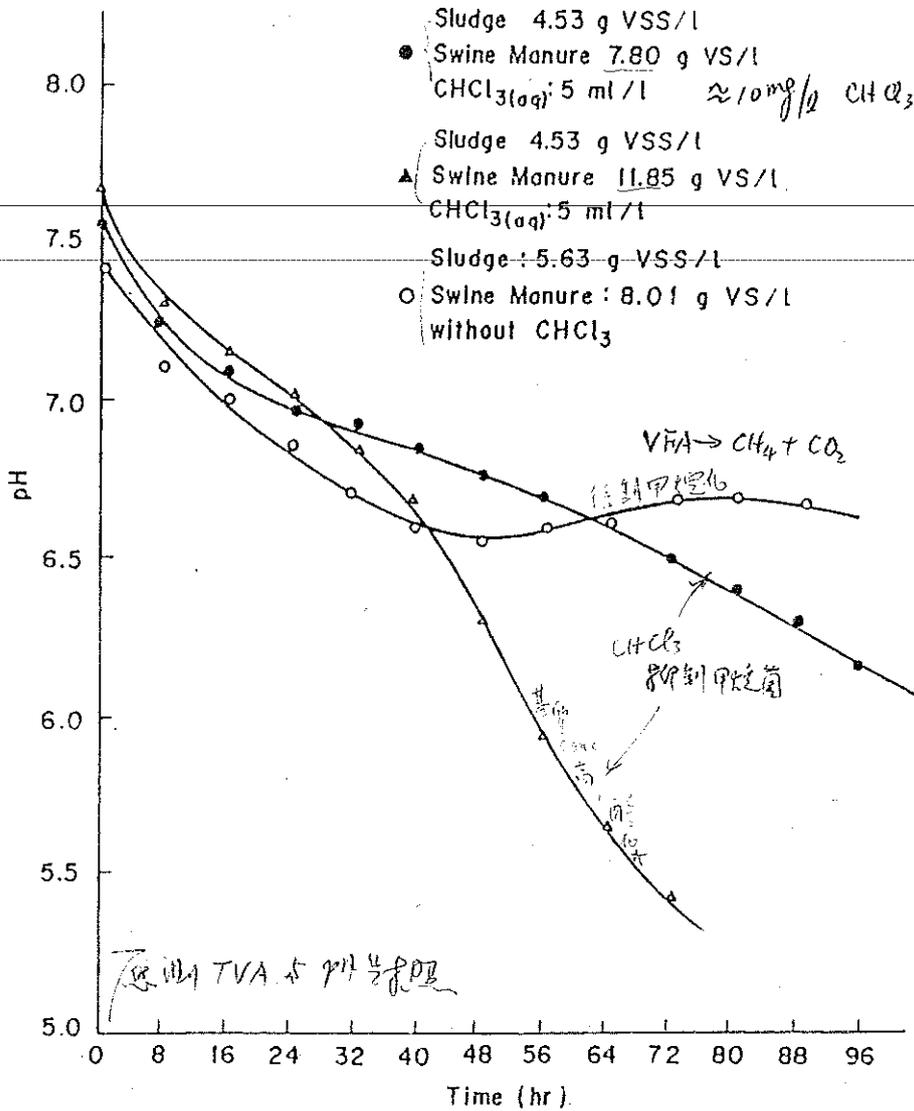
① 氣仿的抑制效果：如圖三所示，在傳統一段式發酵中，pH 先由 7.40 降至 6.55 左

Swine 豬  
Sw 200

Manure 肥料, 糞肥  
mā'njū

在 37°C  
，將空  
精終止  
離心除  
即代表

與活菌  
酵素反



.5g;  
和(B),

圖三 氯仿對沼氣發酵 pH 值之影響

Chloroform Inhibition

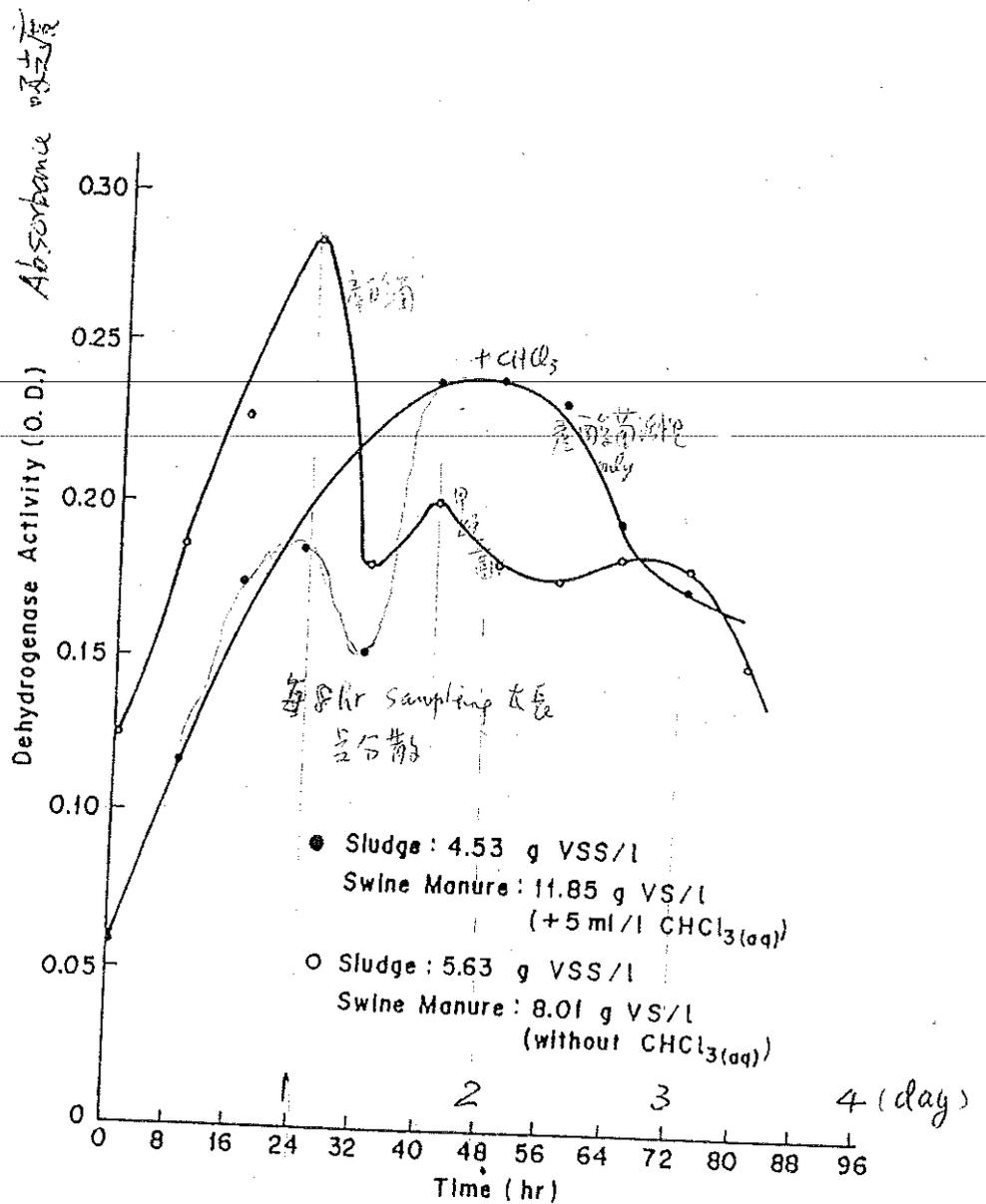
右，再升至 6.80 後，保持不變。但加入氯仿溶液後，pH 值不斷下降，沒有回升現象，再加上無 CH<sub>4</sub> 產生，顯示所產生的酸，沒有被產甲烷菌消耗利用。

② 氯仿對菌體活性的影響：由圖四，當加入氯仿溶液後，菌體活性增至最大值，隨後快速降低。但在一段式發酵中，有兩個尖峰產生，第一個約 24 小時出現，第二個在 48 小時左右出現，此與 ATP 的變化曲線相同 (18)。所以有兩個尖峰產生，可能是產酸菌與產甲烷菌互相消長所致，加入氯仿後因產甲烷菌受抑制，故僅有一個尖峰產生。未必作...

de Hase  
ATP 可代表

酸化菌活性之高低

③ 產酸反應動力學參數  $\mu_m$  及 K<sub>s</sub> 之求得：以馴育 20 天，含產酸菌污泥 6.8g/l，並加入 10.14 g/l 豬糞及 5 ml/l 的氯仿，進行產酸反應，圖五為菌體活性的變化，其趨



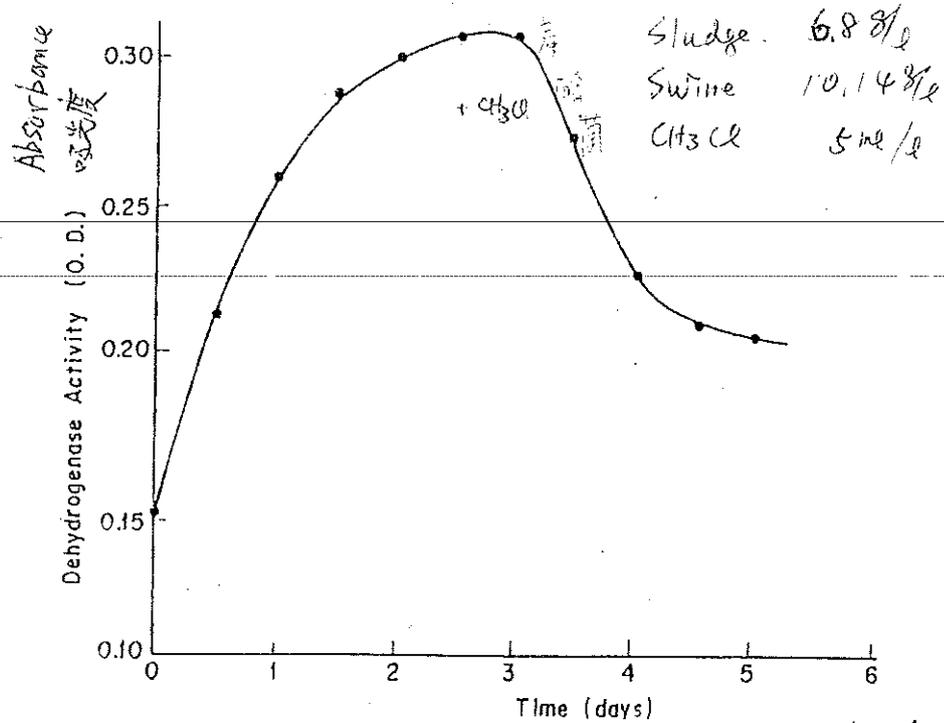
圖四 豬糞沼氣發酵中氯仿對 Dehydrogenase 活性之效應

勢與圖四相似，菌體活性增至最大值後，急劇衰退。取菌體未衰退前 6 點數據，代入(12)式，繪於圖六，得一斜率， $n = -0.390$ ，截距為  $1.01$ ， $b = 6.45$ ，計算得  $Y_{x/s} = 0.015200$  / g manure,  $\mu_m = 1.65 \text{ day}^{-1}$ ,  $K_s = 17.4 \text{ g/l}$ ，假定菌體活性最高時，豬糞全部消耗完畢，則  $Y_{x/s} = 0.0151$ ，與使用試差法所得之  $Y_{x/s} = 0.0152$  接近。

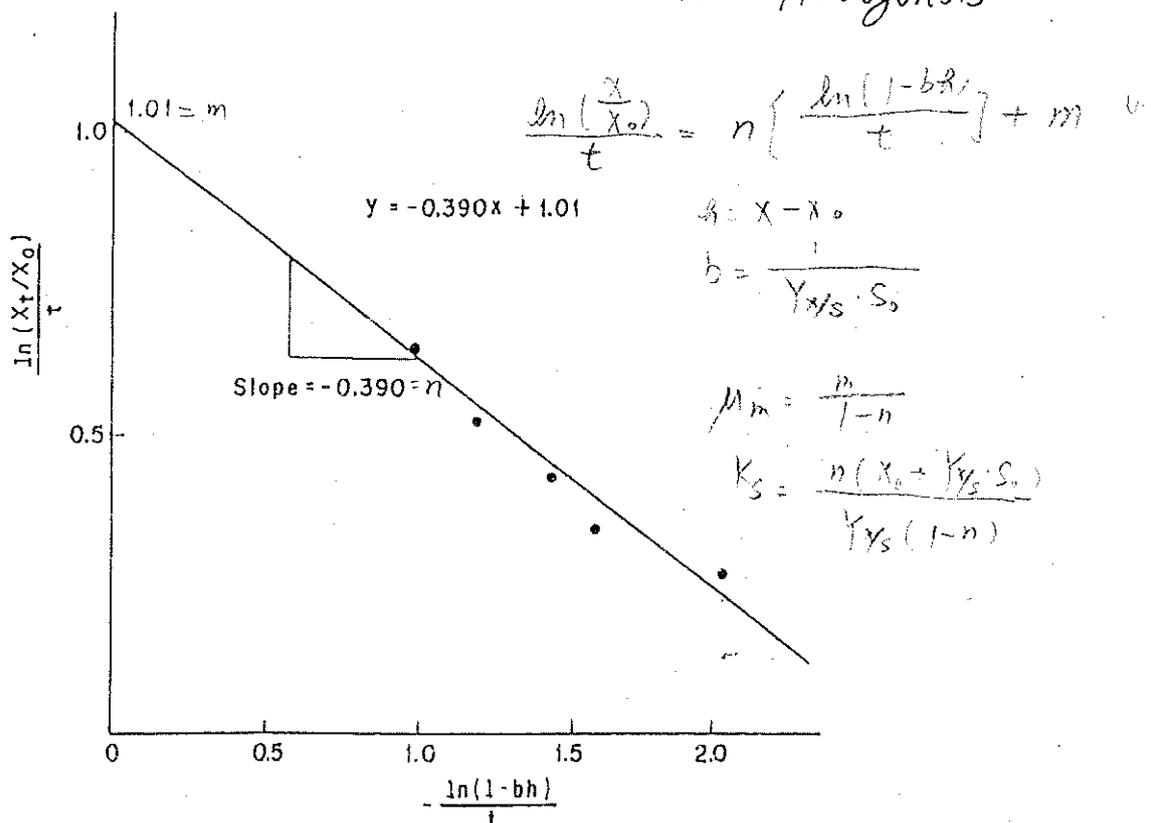
$$Y_{x/s} = \frac{\Delta X}{\Delta S}$$

加入: 10.14 g/l 豬糞量  
全部分解

④產酸反應中各酸的變化：由圖七知，各酸在反應時間 0 - 2 天間，快速增加，但在 3 天後趨向於水平，表示豬糞在此時快被消耗殆盡；生成之脂肪酸中，僅能測得乙酸、丙酸及丁酸，戊酸雖產生，但含量太少，而且與內標定之 Crotonic Acid 之滯留時間 (Retention time) 太接近，無法測出，但由 chromatogram 知有極少量之戊酸產生。  
加入之豬糞量為  $10.14 \text{ g/l}$ ，至反應終點得乙酸  $2.85 \text{ g/l}$ ，丙酸  $0.76 \text{ g/l}$ ，丁酸  $0.20 \text{ g/l}$ ，故平均收率 (yield coefficient) 計算如下：



圖五 產酸反應中，菌體 Dehydrogenase 活性之變化 Acidogenesis

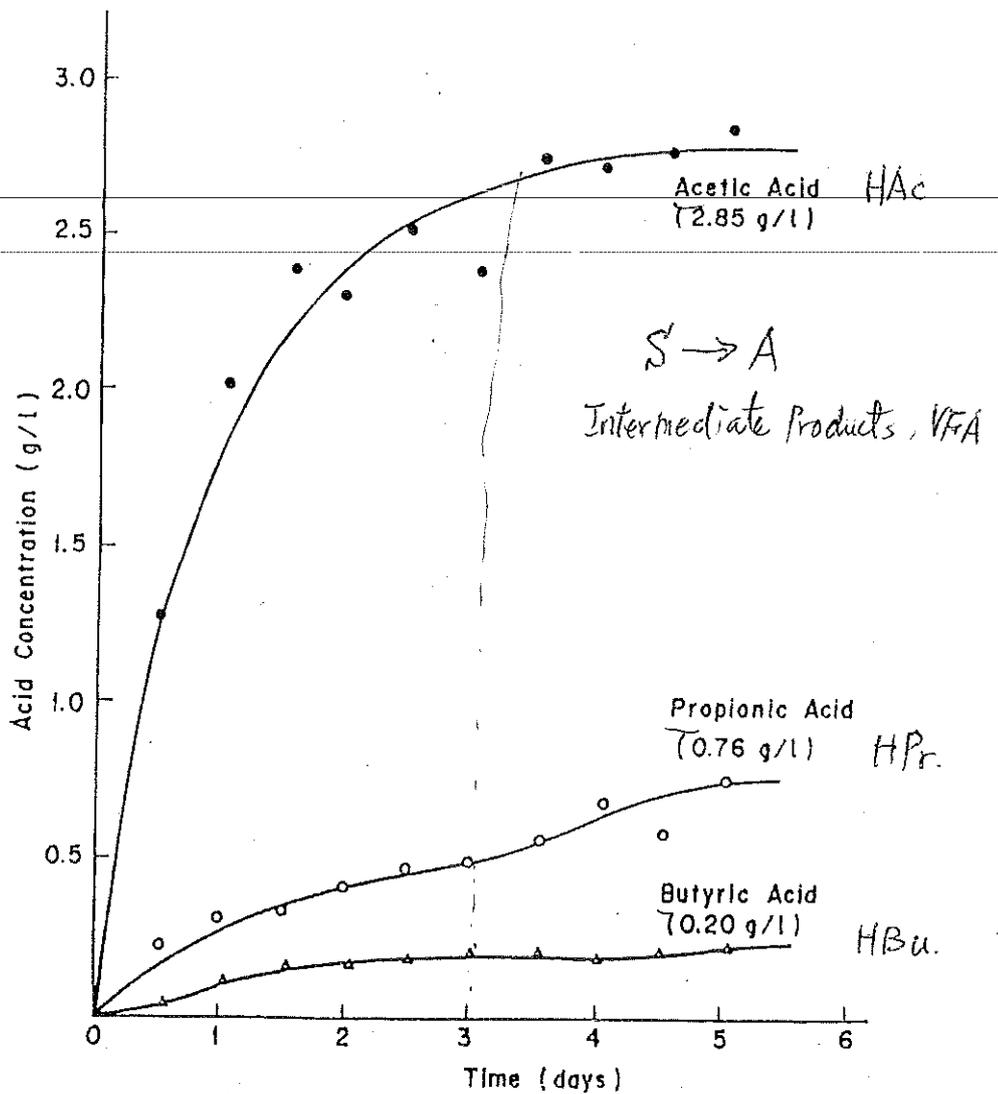


圖六 由  $(1/t) \ln(X_t/X_0)$  對  $-(1/t) \ln(1-bh)$  作圖以求得  $\mu_m$  及  $K_s$

代入(1)式  
0.015200  
酒精全部

，但在 3  
酸、丙酸  
菌 (Re-  
主。

g/l，



圖七 產酸反應中各種酸之產生

Acidogenesis

For BMP test 中, 可求得  
 $Y_{p/s}$  及  $Y_{a/s}$  之 fraction  
 $Y_{p/s}$  及  $Y_{a/s}$  之 fraction

$$Y_{A/s} = \frac{2.85}{10.14} = 0.28 \text{ g HAc/g manure}$$

$$Y_{P/s} = \frac{0.76}{10.14} = 0.075 \text{ g HPr/g manure}$$

$$Y_{B/s} = \frac{0.20}{10.14} = 0.020 \text{ g HBu/g manure}$$

如忽略微量之戊酸等成分, 則總酸量 = 3.81 g/l, 計算各酸所佔比率如下:

$$\text{乙酸} = \frac{2.85}{3.81} \times 100\% = 74.8\%$$

$$2.85 + 0.76 + 0.20 = 3.81$$

$C_2 : C_3 : C_4$

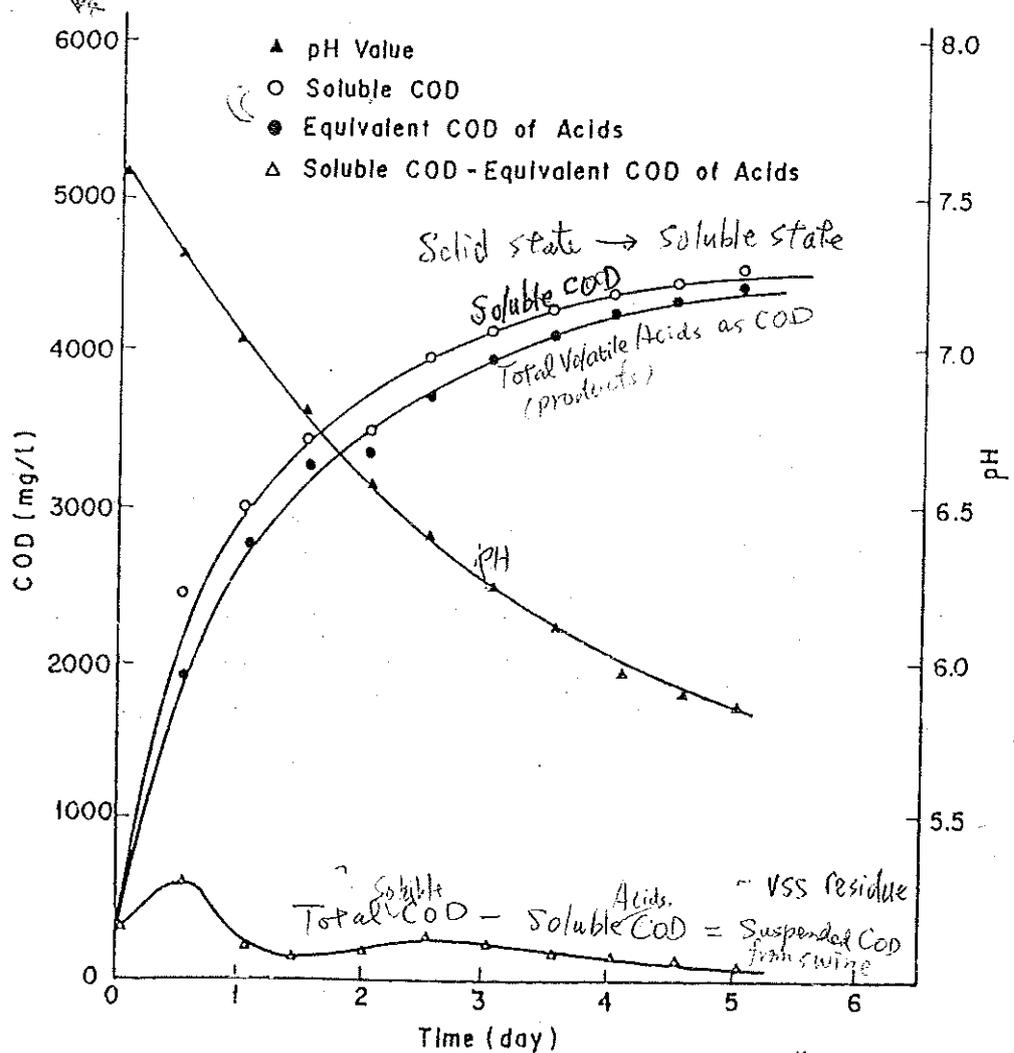
$$2.85 : 0.76 : 0.20 = 14.25 : 3.8 : 1 = 13.7 : 1$$

$$\text{丙酸} = \frac{0.76}{3.81} \times 100\% = 20.0\%$$

$$\text{丁酸} = \frac{0.20}{3.81} \times 100\% = 5.2\%$$

故產酸反應中，主要產物為乙酸，次為丙酸。從圖7，在三天左右，乙酸約產生2.6 g/l，而2.6g/l之乙酸在產甲烷反應中，大約同樣污泥濃度下，約2-2.5天即可反應完畢，產酸反應略慢於酸被消耗之反應，故在豬糞沼氣發酵中，產酸反應為速率決定步驟。

(5) 產酸反應中可溶性COD之變化：可溶性COD代表酸及未變為酸之可溶性有機物兩者之總和，將圖七中各時間之酸換算成COD得總酸之COD曲線，與可溶性COD曲線相當接近(圖八)，發酵中隨可溶性COD及總酸COD之增加，pH值漸次下降。而可溶性COD與總COD之差，即由糞渣水解而來，尚未變成酸之低分子有機物。由圖八，此曲線



圖八 產酸反應中各種COD及pH值之變化 *Acidogenesis*

與可溶性COD及總酸之COD曲線比較，相差甚大，其值約在 200 - 400 mg/l，可見可溶性低分子有機物在反應中，一直保持在低濃度下，因此在產酸反應中，水解速率相當慢，為產酸反應之速率決定步驟。

(6) 產酸反應之動力學方程式

由以上實驗，可得產酸反應之菌體生長速率， $\gamma_x$ ，基質消耗速率， $\gamma_s$  及各脂肪酸生成速率， $\gamma_A$ ， $\gamma_P$ ， $\gamma_B$ ：

$$\gamma_x = \frac{dX}{dt} = \frac{1.65 SX}{17.4 + S}$$

$$\gamma_s = \frac{dS}{dt} = -Y_s / k \cdot \gamma_x = \frac{-1}{0.0152} \cdot \frac{1.65 SX}{17.4 + S} = \frac{-108.5 SX}{17.4 + S}$$

$$\gamma_A = \frac{dA}{dt} = Y_A / s \cdot \gamma_s = 0.28 \times \frac{108.5 SX}{17.4 + S} = \frac{30.4 SX}{17.4 + S}$$

$$\gamma_P = \frac{dP}{dt} = Y_P / s \cdot \gamma_s = 0.075 \times \frac{108.5 SX}{17.4 + S} = \frac{8.1 SX}{17.4 + S}$$

$$\gamma_B = \frac{dB}{dt} = Y_B / s \cdot \gamma_s = 0.020 \times \frac{108.5 SX}{17.4 + S} = \frac{2.2 SX}{17.4 + S}$$

Intermediate products  
Acetic acid  
HAc  
propionic acid  
HPr.  
Butyric acid  
HBu.

其中S表基質（豬糞量），以 g VS / l 表示。

茲將產酸反應動力學常數與他人所求得者列表比較於表一。

表一. Comparison of Kinetic Parameters and Yield Coefficients in Acidogenesis.

| Reference   | Substrate    | $\mu_m$<br>(day <sup>-1</sup> ) | $K_s$<br>(g/l) | $Y_A/s$<br>(g/g) | $Y_P/s$<br>(g/g) | $Y_B/s$<br>(g/g) | $Y_x/s$<br>(g/g) |
|-------------|--------------|---------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| This Work   | Swine Manure | 1.65                            | 17.4           | 0.28             | 0.074            | 0.02             | 0.0152 / 0.D.7G* |
| Pohland(16) | Cellulose    | 1.70                            | 36.8           | -                | -                | -                | 0.16             |
| Ghosh(6)    | Waste Water  | 3.84                            | 26.0           | 0.28             | 0.11             | 0.25             | 0.40             |
| Pohland(16) | Waste Water  | 7.2                             | 0.4            | -                | -                | -                | 0.15             |
| Ghosh(6)    | Glucose      | 30                              | 0.023          | 0.73             | 0.19             | 0.17             | 0.17             |
| Hobson(7)   | Glucose      | 30                              | 22.5           | -                | -                | -                | 0.27             |

產酸反應動力學常數， $K_s$  及  $\mu_m$  在產酸反應器之設計及操作上有重要意義，據 Ghosh 報告 (6) 產酸反應器之臨界滯留時間 (critical detention time),  $\theta_c$  可由  $K_s$ 、 $\mu_m$  及負荷量 (loading) 而定，即

$$\text{Mean cell residence time } \theta_c = \frac{L + \sqrt{L + 4K_s \mu_m}}{2\mu_m K_s} \dots (19)$$

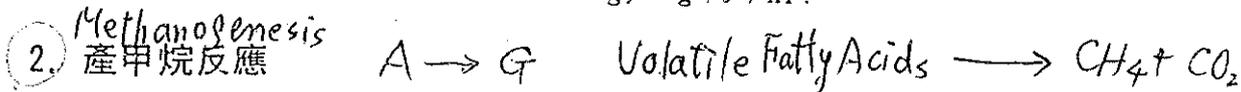
可見可  
目當慢

II

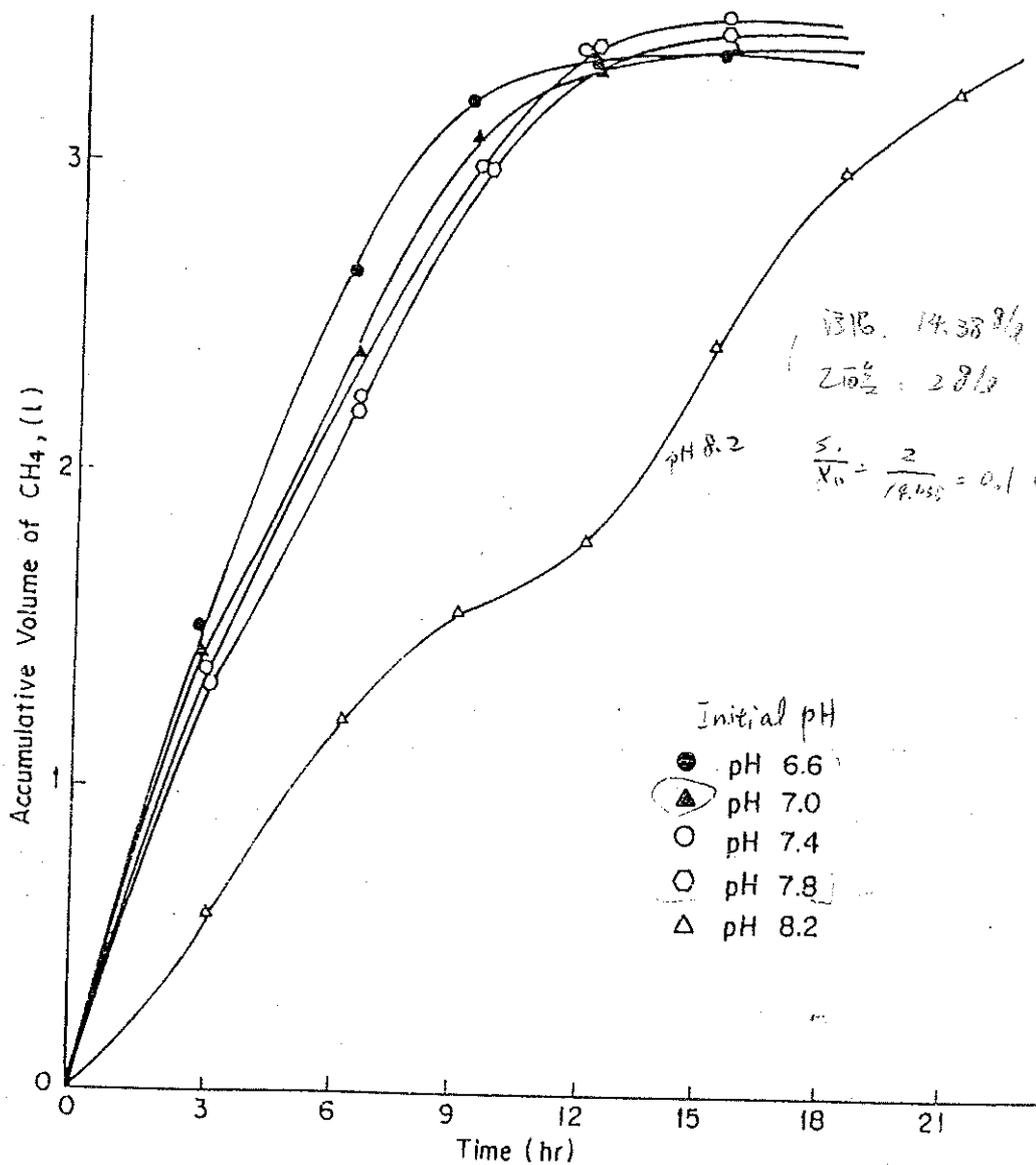
生酸

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

此處 L = 基質負荷量 (substrate loading), g/l/hr.



(1) pH的影響：產甲烷反應對 pH 特別敏感，在 pH 6.4 以下，反應速率驟然下降，圖九顯示以 14.38 g/l 的污泥及 2.0 g/l 的乙酸進行甲烷反應，其初始 pH 在 6.6 - 7.8 間 CH<sub>4</sub> 之累積體積曲線，幾乎一致，實驗中 pH 之變化大約在 0.2 - 0.5 之間。初始 pH 在 8.2，則產甲烷速率大為降低，可見太高之 pH 會使甲烷生產速率大為減低，pH 在 8.2 時，雖甲烷速率減慢許多，但最後與其他曲線趨於一致，此表示乙酸變成甲烷的轉換率（

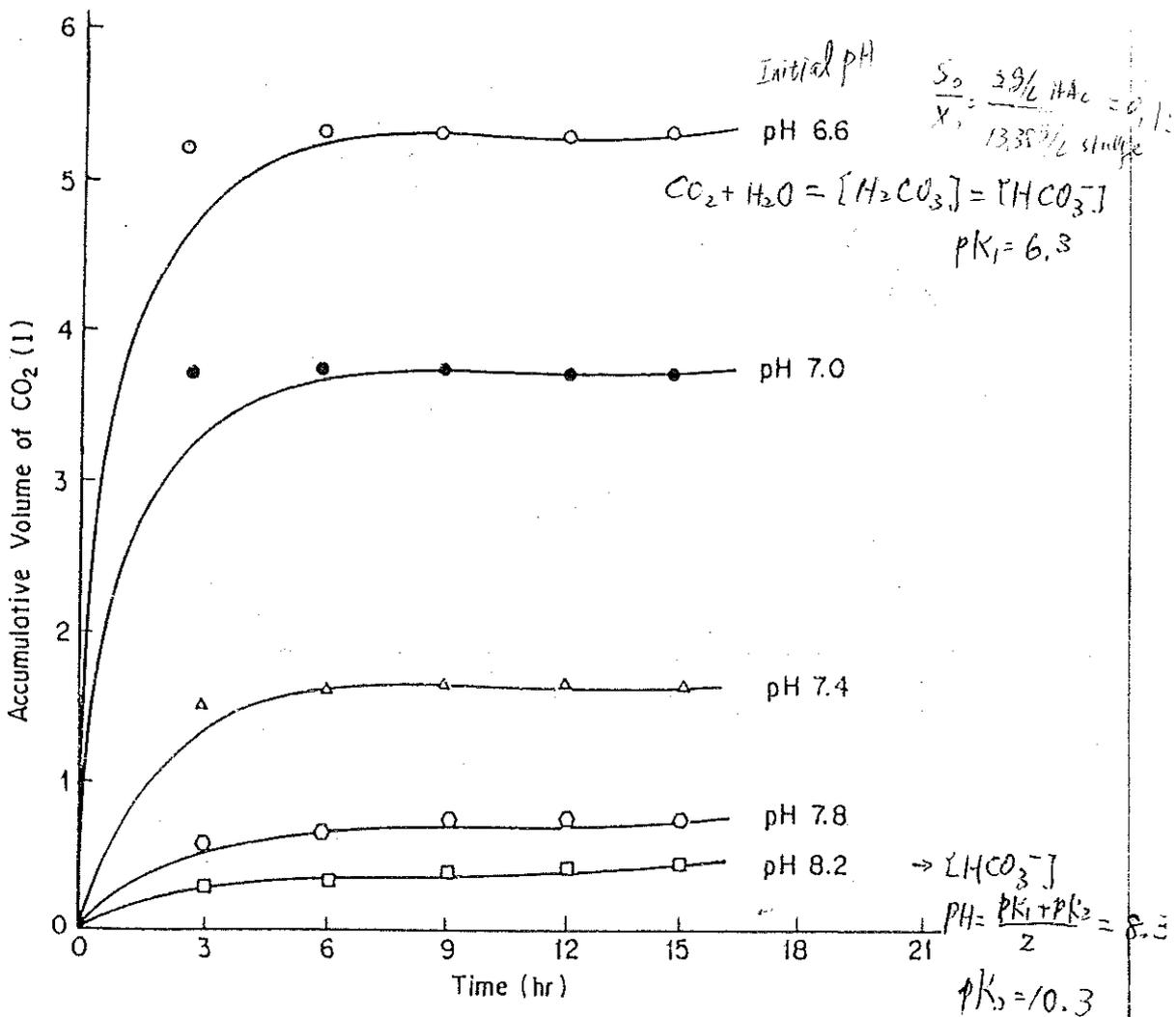


圖九 初始 pH 值對甲烷累積體積之效應

conversion rate) 不受起始 pH 的影響。

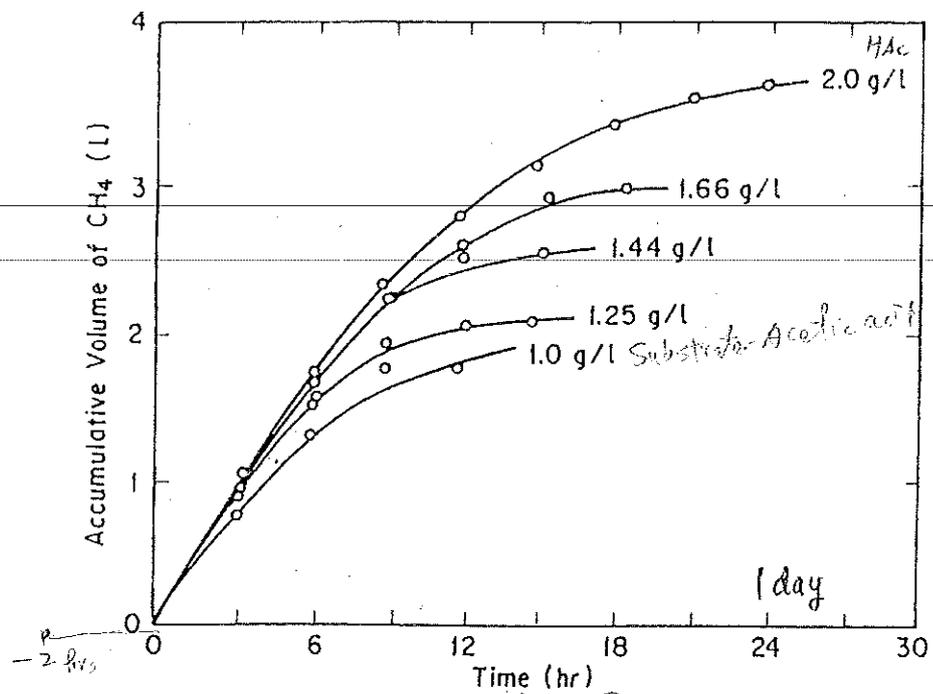
pH 值對  $\text{CO}_2$  產量有相當大的影響，由圖十顯示起始 pH 值愈低， $\text{CO}_2$  產量愈高；pH 在 7.4 - 8.2 很明顯較 pH 6.6 及 pH 7.0 時低了許多，由圖十及圖九知 pH 在 7.4 與 7.8 間為最適範圍；在此範圍內，甲烷產率穩定，但  $\text{CO}_2$  含量低。

(2) 乙酸  $\rightarrow$  甲烷之反應動力學：進行此項動力學實驗時，均有 lag time 出現，大致為 2 小時；求動力學參數時，必須扣除，因為我們所欲描述的反應是，對生長期的狀況，求動力學參數時，為方便起見，將污泥濃度及起始 pH 值控制為一定，基質濃度各為 1.0、1.25、1.44、1.66 及 2.0 g/l 五種，分別進行實驗，每 3 小時測定  $\text{CH}_4$  之變化，圖十一示各種初始乙酸濃度下，所得累積甲烷之曲線，求得初速率各為 1.16、1.25、1.31、



圖十 在乙酸——沼氣酸酵中，初始 pH 值對  $\text{CO}_2$  累積體積之影響  
HAc - Acidogenesis

愈高；  
7.4與  
，大致  
狀況，  
為1.0  
變f  
1.31、

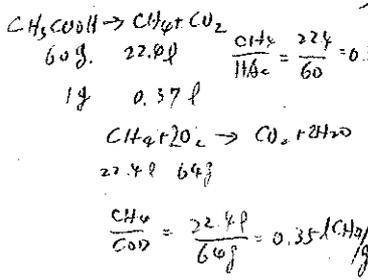


圖十一 乙酸——沼氣發酵中，在相同初 pH 值下，甲烷之累積體積

HAc-Acidogenesis

1.64 及 1.91 l CH<sub>4</sub> / day / l broth，將 1/V<sub>0</sub> 對 1/S<sub>0</sub> 作圖，利用最小二乘法 (method of least squares) 繪成一直線，如圖 12 所示，其斜率為 0.690，截距為 0.214，即  $K_s / \mu_{mg} \cdot X = 0.690$ ， $1 / \mu_{mg} \cdot X = 0.214$ ，因為  $X = 14.063 \text{ gVSS} / \text{l}$  故  $\mu_{mg} = 0.331 \text{ l CH}_4 / \text{day} / \text{gVSS}$ ， $K_s = 3.22 \text{ g/l}$

又求得  $Y_G / A = 0.35 \text{ l CH}_4 / \text{gHAc} (35^\circ\text{C})$  (圖 13)  $\approx$  theoretical value

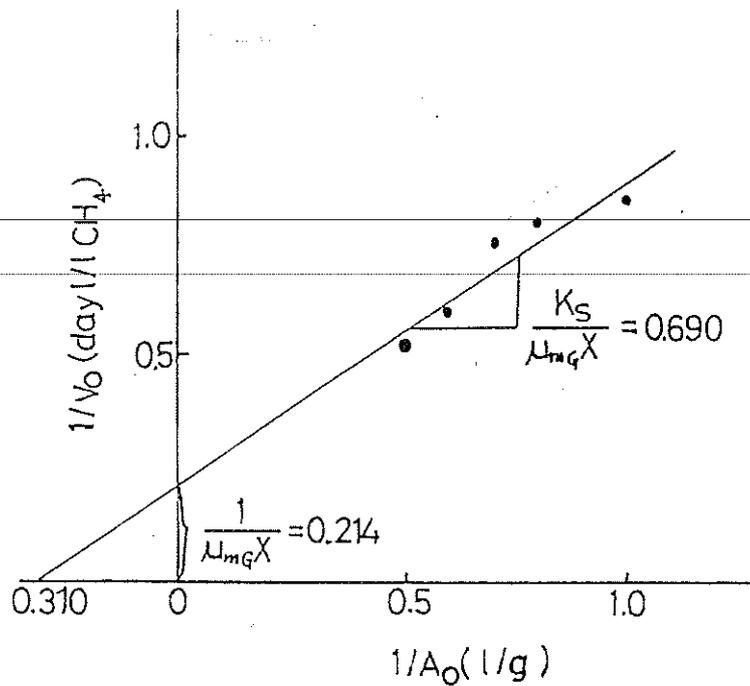


$Y_x / A = 0.15 \text{ gVSS} / \text{gHAc}$   
 $\therefore$  甲烷產生速率  $\gamma_G = \frac{dG}{dt} = \frac{\mu_{mg} AX}{K_s + A} = \frac{0.311 AX}{3.22 + A}$   
 乙酸消耗速率  $\gamma_A = \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{Y_G / A} \times \frac{0.311 AX}{3.22 + A} = -\frac{0.945 AX}{3.22 + A}$   
 污泥產生速率  $\gamma_x = \frac{dX}{dt} = Y_x / A \cdot \gamma_A = 0.15 \times \frac{0.945 AX}{3.22 + A}$

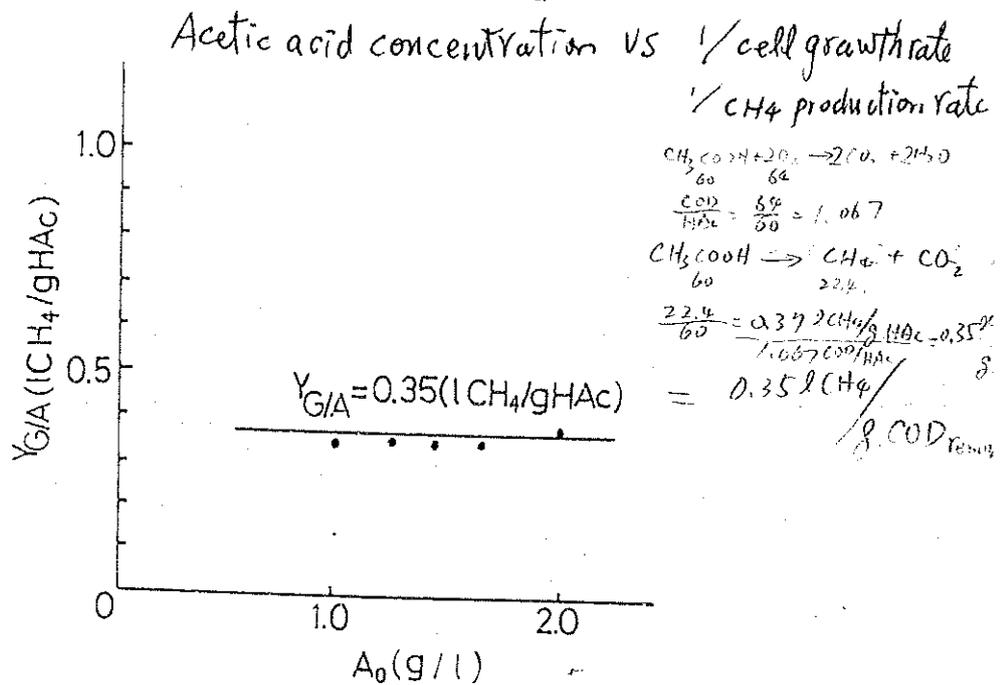
此處 X 表污泥濃度 (gVSS/l)，A 表乙酸濃度 (g/l)，G 表 CH<sub>4</sub> 體積 (l)。

以乙酸為基質之產甲烷反應之各動力學參數及產率係數列於表二，並與其他人之數據比較，所得動力學數據  $\mu_m$ 、 $K_s$  及  $Y_x / A$  均表示由豬糞醱槽所得之污泥對醋酸之分解能力較他人所作之脂肪酸醱槽低。

(3) 丙酸 → 甲烷之反應動力學：依乙酸 → 甲烷之實驗方式，先決定 lag time 之長度，發現丙酸不易被微生物利用，其 lag time 長達 8 小時，以污泥 13.756 g/l，



圖十二 乙酸濃度對污泥產生之影響



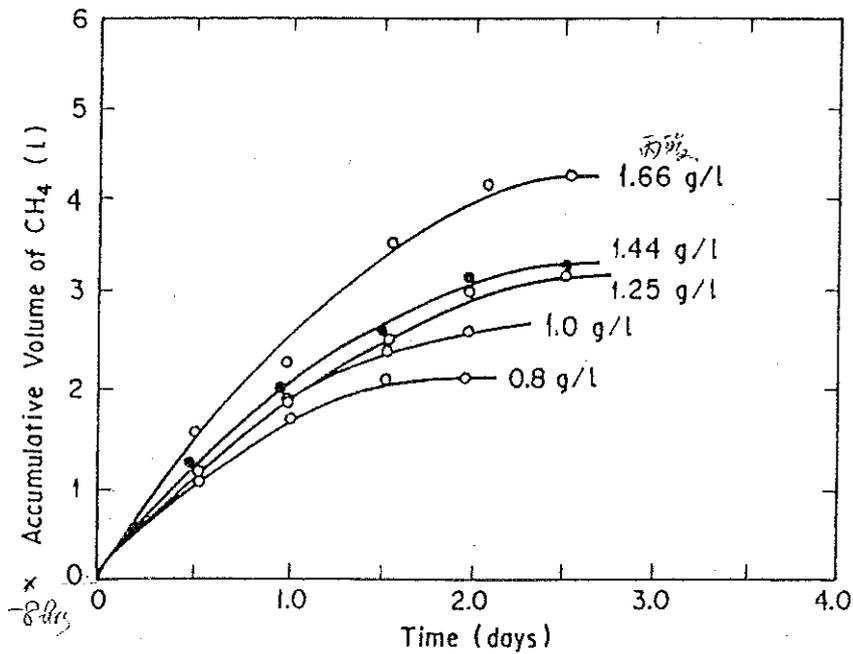
圖十三 乙酸沼氣發酵在不同初濃度下，產率係數之比較

HAc concentration vs. Biogas  $\text{CH}_4$  yield.

丙酸 0.8、1.0、1.25、1.44 及 1.66 g/l，初始 pH 7.8 下進行產甲烷實驗，每隔 12 小時測定  $\text{CH}_4$  之濃度，得圖十四，同樣方法求得各丙酸濃度下之初速率為 0.491、

表二. Comparison of Kinetic Parameters and Yield Coefficients in Methanogenesis. Substrate: Acetic Acid.

| Reference    | $\mu_m$<br>(day <sup>-1</sup> ) | $K_s$<br>(g/l) | $Y_{x/A}$<br>(g/g)      | $Y_{G/A}$<br>(l/g)     |
|--------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| This Work    | 0.142 <small>倍高</small>         | 3.22           | 0.15 <small>倍高</small>  | 0.35 <small>倍高</small> |
| Lawrence(19) | 0.231                           | 0.1            | 0.042 <small>倍高</small> | -                      |
| Hobson(20)   | 0.40                            | 0.8            | -                       | -                      |
| Pohland(16)  | 0.41                            | 4.2            | 0.28 <small>倍高</small>  | -                      |



圖十四. 丙酸沼氣發酵中不同初始濃度對甲烷累積體積之影響  
HPr. - Methanogenesis.

0.525、0.549、0.635及0.707 l CH<sub>4</sub> / day / l broth, 並以Lineweaver-Bulk圖求得:

$$\mu_{m,c} = 0.075 \text{ l CH}_4 / \text{day} \cdot \text{g sludge},$$

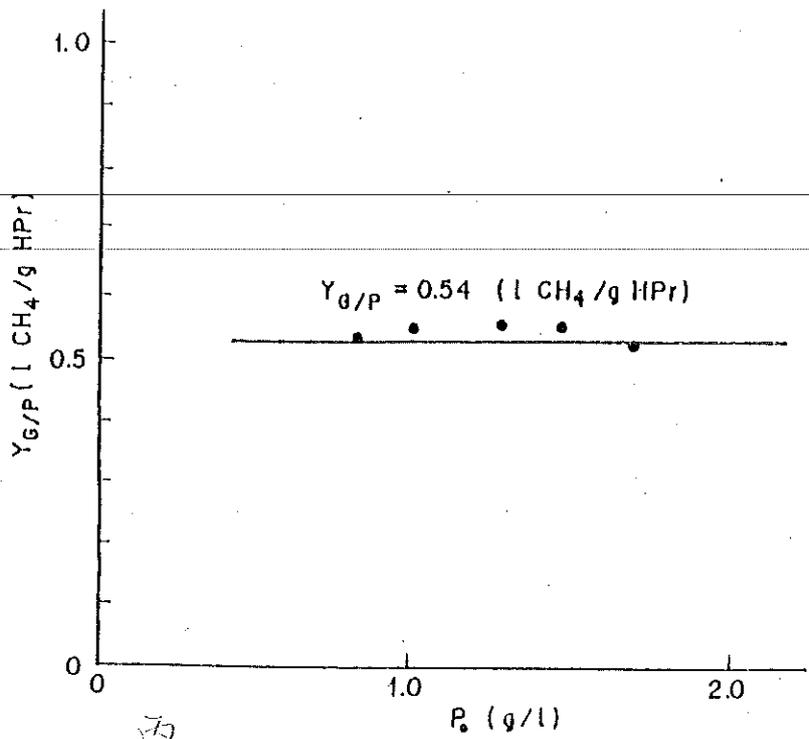
$$K_s = 0.950 \text{ g/l}$$

$$Y_{G/P} = 0.54 \text{ l/g} \quad \text{中一者大者一者底者較小 (圖十五)}$$

$$Y_{X/P} = 0.22 \text{ g/g}$$

以丙酸為基質之產甲烷反應, 其污泥、基質, CH<sub>4</sub>之速率方程式如下:

$$\text{甲烷產生速率 } r_G = \frac{dG}{dt} = \frac{\mu_{m,c} P \cdot X}{K_s + P} = \frac{0.075 P X}{0.95 + P}$$



圖十五 丙酸沼氣發酵中，在不同初濃度下產率係數之比較  
*HPr. Methanogenesis vs. Biogas production yield*

丙酸消耗速率  $\gamma_P = -\frac{1}{Y_G/P} \cdot \gamma_G = -\frac{0.14 PX}{0.95 + P}$

污泥產生速率  $\gamma_X = \frac{dX}{dt} = Y_{X/P} \cdot \gamma_P = 0.22 \times \frac{0.14 PX}{0.95 + P}$   
 $= \frac{0.031 PX}{0.95 + P}$

以丙酸為基質產甲烷反應之各動力學參數及產率係數列於表三，與他人所獲得實驗結果比較。

表三. Comparison of Kinetic Parameters and Yield Coefficients in Methanogenesis. (Substrate: Propionic Acid).

| Reference     | $\mu_m$<br>(day <sup>-1</sup> ) | K <sub>s</sub><br>(g/l) | Y <sub>X/P</sub><br>(g/g) | Y <sub>G/P</sub><br>(l/g) |
|---------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| This Work     | 0.031                           | 0.950                   | 0.22                      | 0.54                      |
| Sundstion(20) | 0.34                            | 0.60                    | 0.044                     | —                         |
| Lawrence(19)  | 0.323                           | 0.021                   | 0.042                     | —                         |

由此表得知，豬糞醱酵之產甲烷菌其  $\mu_m$  值比他種廢水之  $\mu_m$  甚低，且其  $K_s$  值比他種廢水高，顯示豬糞醱酵之“產甲烷反應 (Methanogenesis)”之反應速率比一般廢水慢。

(4) 丁酸  $\rightarrow$  甲烷之反應動力學  $C_4H_9COOH \rightarrow CH_4$

與(2)、(3)同樣方法求得

$$\text{甲烷產生速率 } \gamma_G = \frac{dG}{dt} = \frac{\mu_{mG} BX}{K_s + B} = \frac{0.501 BX}{1.283 + B}$$

$$Y_{G/B} = 0.54 \text{ l/g}$$

$$Y_{X/B} = 0.28 \text{ g/g}$$

$$\begin{aligned} \text{丁酸消耗速率 } \gamma_B &= -\frac{1}{Y_{G/B}} \cdot \gamma_G = -\frac{1}{0.54} \times \frac{0.501 BX}{1.283 + B} \\ &= -\frac{0.928 BX}{1.283 + B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{污泥產生速率 } \gamma_X &= \frac{dX}{dt} = Y_{X/B} \times \gamma_B = 0.28 \times \frac{0.928 BX}{1.283 + B} \\ &= \frac{0.260 \times BX}{1.283 + B} \end{aligned}$$

丁酸之產甲烷反應動力學常數列於表四與他人之報告比較。與乙酸、丙酸相同，反應速率比他種廢水緩慢，惟比乙酸及丙酸之反應速率稍快。

表四. Comparison of Kinetic Parameters and Yield Coefficients in Methanogenesis. (Substrate.: Butyric Acid)

| Reference      | $\mu_m$<br>(day <sup>-1</sup> ) | $K_s$<br>(g/l) | $Y_{X/B}$<br>(g/g) | $Y_{G/B}$<br>(l/g) |
|----------------|---------------------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| This Work      | 0.260                           | 1.283          | 0.28               | 0.54               |
| Pohland (16)   | 0.86                            | 0.088          | —                  | —                  |
| Lawrence (19)  | 0.73                            | 0.005          | 0.047              | —                  |
| Sundstion (20) | 0.36                            | 0.13           | 0.044              | —                  |

產甲烷反應之諸動力學常數與醱酵槽操作性能之預估有密切之關係，據 Lawrence 報告

(2) 醱酵槽內菌體濃度  $X$  可由水力滯留時間  $\theta$  及進口基質濃度  $S_0$  等估算，即

$$X = \frac{Y_{X/S} (S_0 - S_1)}{1 + b\theta} \quad \text{Hydraulic Retention Time (HRT)} \quad (20)$$

式中  $S_1$  = 醱酵槽內基質濃度 g/l

$b$  = Decay Coefficient day<sup>-1</sup>

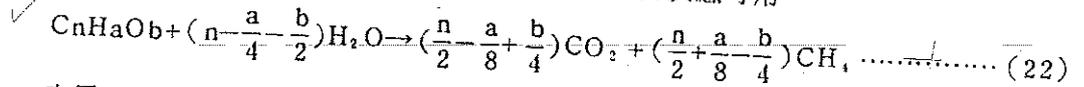
而  $S_1$  可由上述動力學常數計算，即

$$S_1 = \frac{K_s(1+b\theta)}{\theta(Y_{x/s}k-b)-1} \dots (21)$$

本研究對於產甲烷反應，曾以  $r = \frac{-dS}{dt} = kS^a$

整理實驗數據，但始終無法獲得滿意的結果。

據 Buswell 等報告<sup>(22)</sup> 低級脂肪酸之甲烷發酵反應可用



表示，則對於乙酸、丙酸及丁酸之理論收率可由 (22) 式算得，分別為：

乙酸： $Y_{C/A} = 1 \text{ mole } CH_4 / \text{mole } HAc = 0.373 \ell CH_4 / g HAc$

丙酸： $Y_{C/P} = 7/4 \text{ mole } CH_4 / \text{mole } HPr = 0.54 \ell CH_4 / g HPr$

丁酸： $Y_{C/BU} = 5/2 \text{ mole } CH_4 / \text{mole } HBu = 0.636 \ell CH_4 / g HBu$

本實驗產甲烷反應實驗所求得之收率與 Buswell 等所求得理論值甚為接近，此表示本實驗所獲得的數據之準確性甚高。

本實驗對甲烷菌的馴育時間在一個月以下，如對各脂肪酸能長久馴育，產甲烷反應速率當能增加，對於長時期馴育之動力學實驗擬在以後之機會進行，此為現場實施豬糞沼氣發酵，建場及實際操作時影響發酵效率至鉅之重要事項。

### 3. Estimation of Two-Phase Methanogen Fermentation Volume. 據動力學數據估計二段式沼氣發酵槽體積及作物料結算 (Material Balance)

據以上產酸反應及產甲烷反應所求得之動力學常數及收率計算一每天處理 100 m<sup>3</sup> 具 60 g/l 豬糞濃度廢水，若溢流液之豬糞濃度為 10 g/l，污泥活性假定為 0.90 O.D./l，所需沼氣發酵槽體積計算如下：

#### 3.1. 產酸反應槽體積

$$\gamma_s = \frac{-Y_s / X \cdot \gamma_x}{\mu_m S X} = \frac{-Y_s / X \cdot \gamma_x}{Y_{x/s}(K_s + S)} \dots (23)$$

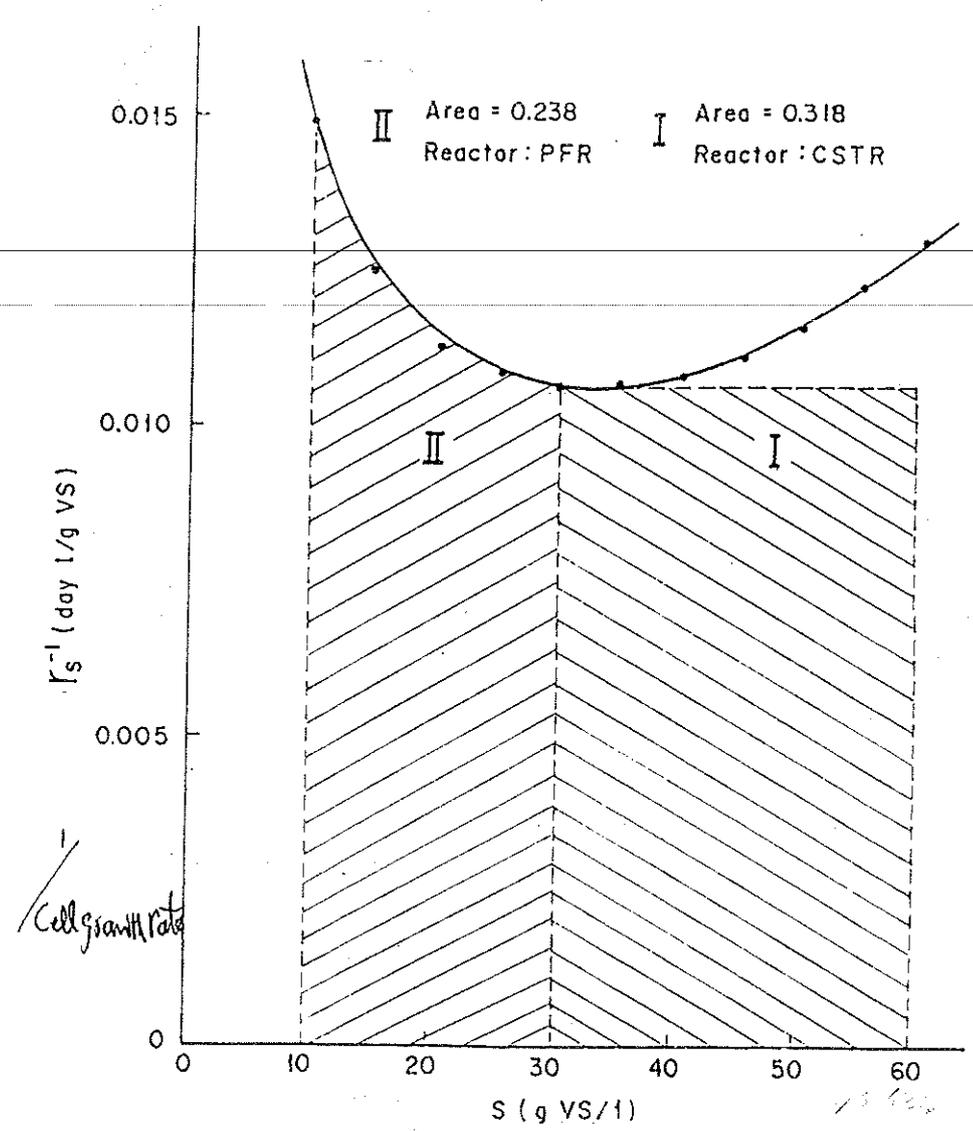
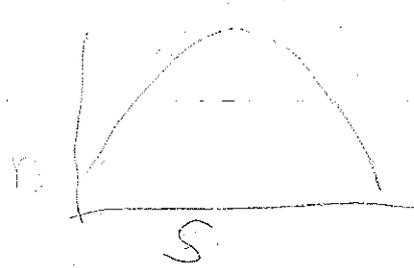
$$\therefore Y_{x/s} = \frac{X - X_0}{S_0 - S}, \therefore X = X_0 + Y_{x/s}(S_0 - S) \dots (24)$$

(24) 式代入 (23) 式，得

$$\gamma_s = \frac{-\mu_m S [X_0 + Y_{x/s}(S_0 - S)]}{Y_{x/s}(K_s + S)}$$

$$\frac{1}{\gamma_s} = \frac{Y_{x/s}(K_s + S)}{\mu_m S [X_0 + Y_{x/s}(S_0 - S)]} \dots (25)$$

將產酸反應動力學參數代入 (25) 式，並以  $-1/\gamma_s$  對 S 作圖，得圖十六，由圖十六知豬糞



表示  
應速  
沼氣  
rial-  
具  
D/

圖十六 以  $1/r_s$  對  $S$  作圖，以估計產酸反應中醱酵槽之體積

Estimation of Two-stage Fermentation Volume

由  $60 \text{ g/l}$  降至  $30 \text{ g/l}$  以 CSTR (continuous stirred tank reactor),  $30 \text{ g/l}$  降至  $10 \text{ g/l}$  以 PFR (plug flow reactor), 兩者串聯, 所需之醱酵槽體積最小。

對 CSTR (2.2):

$$HRT = \frac{V_s}{F_0} = \frac{S_0 - S}{(-r_s)} = 0.318 \text{ day}$$

$$F_0 = 100 \text{ m}^3/\text{day}$$

$$\therefore V_s = 0.318 \times 100 = 31.8 \text{ m}^3$$

對 PFR (2.2):

$$\frac{V_p}{F_0} = \int_{10}^{30} \frac{dS}{-r_s} = 0.238 \text{ day}$$

$$CSTR: F_0 S_0 - F_0 S + r_s V_s = \frac{dS}{dt} V$$

$$PFR: F_0 S_0 - F_0 S + r_s \Delta V = \frac{dS}{dt} V$$

$$F_0 \frac{dS}{dt} = r_s \frac{dV}{dt}$$

則  $V_F = 0.238 \times 100 = 23.8 \text{ m}^3$

$\therefore$  產酸反應總體積  $V_T = V_S + V_F = 31.8 + 23.8 = 55.6 \text{ m}^3$

100 m<sup>3</sup>

### 3.2. 產甲烷反應槽體積

以產酸反應槽之出料上澄液，調節 pH 在 7.4-7.8 之間，並送入產甲烷反應槽，酸液之濃度如下：

乙酸 =  $Y_A / s \cdot \Delta S$

丙酸 =  $Y_P / s \cdot \Delta S$

丁酸 =  $Y_B / s \cdot \Delta S$

由實驗結果 1(4) 得  $Y_A / s = 0.28 \text{ g/g}$  ,  $Y_P / s = 0.075 \text{ g/g}$  ,  $Y_B / s = 0.02 \text{ g/g}$   
 $\Delta S = 60 - 10 = 50 \text{ g/l}$

故產甲烷反應槽進料濃度如下：

乙酸 =  $50 \times 0.28 = 14 \text{ g/l}$  這事實不符

丙酸 =  $50 \times 0.075 = 3.75 \text{ g/l}$

丁酸 =  $50 \times 0.02 = 1.0 \text{ g/l}$

因為丁酸含量少，且易被利用，故以乙酸及丙酸變化量做為設計之標準。

(a) 以乙酸為設計標準

由實驗結果 2(2) 得  $\mu_m = 0.142 \text{ day}^{-1}$  ,  $Y_{X/A} = 0.15 \text{ g/g}$  ,  $K_s = 3.22 \text{ g/l}$  ,  $A_0 = 14 \text{ g/l}$  , 並以污泥  $40 \text{ g/l}$  作用，代入 (25) 式 (式中之 S 以 A 代替)。以  $-1/\gamma_A$  對 A 作圖，得圖十七。如欲將乙酸由  $14 \text{ g/l}$  減至  $0.5 \text{ g/l}$  由圖十七知以 PFR 體積最小：

$-\frac{1}{\gamma_A} = \frac{Y_{X/A} (K_s + S)}{\mu_m S [X_0 + Y_{X/A} (S_0 - S)]}$  (25)

$\frac{V_A}{F_0} = \int_{0.5}^{14} \frac{dA}{-\gamma_A} = 0.623 \text{ day}$  圖解所得

$\therefore V_A = 0.623 \times 100 = 62.3 \text{ m}^3$

(b) 以丙酸為設計標準

由實驗結果 2(3) 得  $\mu_m = 0.031 \text{ day}^{-1}$  ,  $K_s = 0.950 \text{ g/l}$  ,  $Y_{X/P} = 0.22 \text{ g/g}$  ,  $P_0 = 3.75 \text{ g/l}$  (以 P 代替 (25) 式中之 S) , 並以污泥  $40 \text{ g/l}$  作用，代入 (25) 式中，以  $-1/\gamma_P$  對 P 作圖，得圖十八。由圖知，如欲將丙酸由  $3.75 \text{ g/l}$  降至  $0.25 \text{ g/l}$  , 以 PFR 體積最小，

$\frac{V_P}{F_0} = \int_{0.25}^{3.75} \frac{dP}{-\gamma_P} = 1.075 \text{ day}$

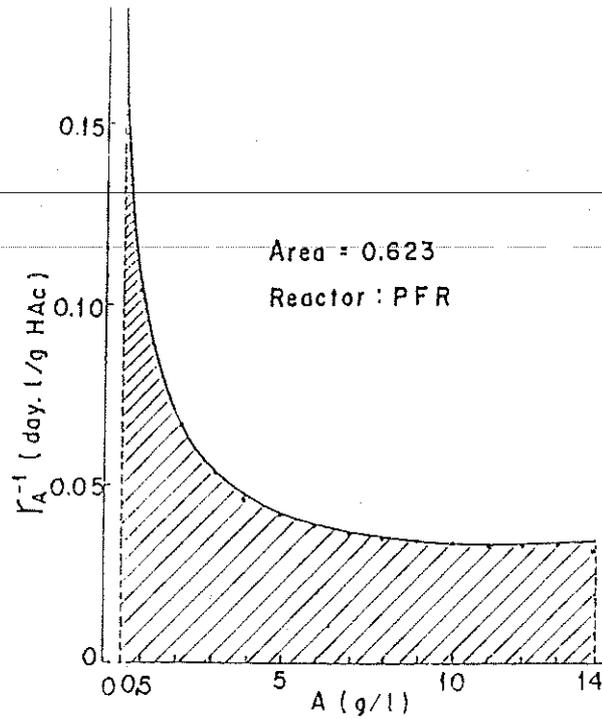
$V_P = 1.075 \times 100 = 107.5 \text{ m}^3 > 62.3 \text{ m}^3$

將各反應槽進出物料及其濃度整理於圖十九，得二段式豬糞沼氣發酵每天處理  $60 \text{ g/l}$  濃度， $100 \text{ m}^3 / \text{day}$  豬糞液之物料結算流程圖。

圖二十 增加說明各反應槽型式

設計 107.5 m<sup>3</sup> 反應槽

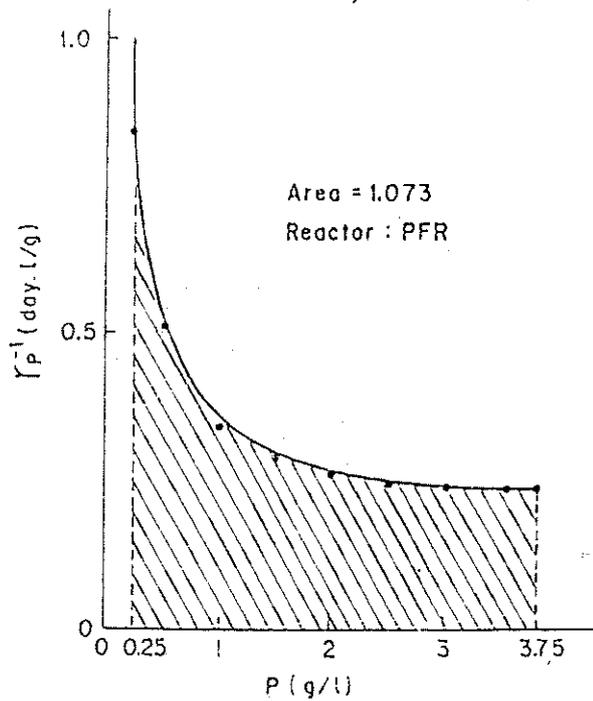
罐槽，酸



圖十七 以  $1/r_A$  對 A 作圖，以估計產甲烷反應中醋酸槽之體積

Estimation of Methane Fermentor Volume from Acetic acid

$A_0 =$   
 $r_A$  對 A  
 最小：

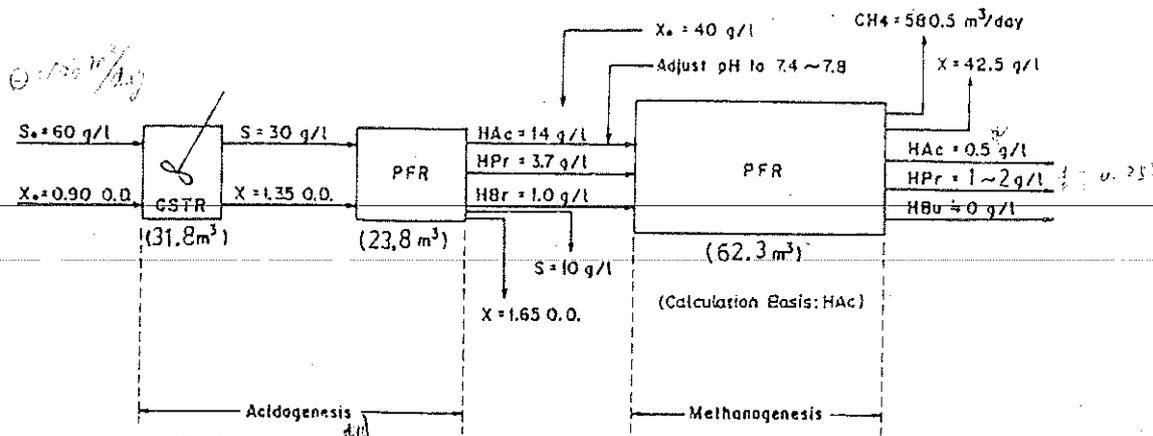


圖十八 以  $1/r_P$  對 P 作圖，以估計產甲烷反應中醋酸槽之體積

Estimation of Methane Fermentor Volume from Propionic acid

$P_0 =$   
 中，以一  
 以 PFR

60 g /



圖十九 在二相式沼氣醱酵中，醱酵槽之體積及物料平衡  
(Feed Rate: 100m³ manure/day)

**RESULTS**  
結果 Estimation of Two-phase Fermenter Volume by Mass Balance

為使大規模豬糞沼氣醱酵槽之設計及操作有理論依據及合理化，分別以 5 公升及 10 公升之玻璃製醱酵槽進行產酸反應及產甲烷反應之分批式醱酵實驗，以瞭解反應速率及影響反應之關鍵因素，並求得各反應之動力學常數及產率(D)之關係：

$$D = \mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} - K_d \dots (26)$$

據表五之數據，以迴歸法得圖廿一之 Lineweaver-Burk 圖，由此得  $K_s = 6.25 \text{ g/l}$ ， $\mu_{max} = 0.20 \text{ day}^{-1}$  及  $K_d = 1 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$ 。若按反應動力學原理 (22, 23)，以  $1/\gamma_s$  對  $X_s$  作圖 ( $\gamma_s$  表示每單位體積之消化液每天去除 COD 之量， $X_s$  表示 COD 去除率)，可得圖廿二顯示一典型的自觸媒反應 (autocatalytic reaction)，為使此醱酵系統之槽容積最小，宜以一 CSTR 將反應進行至  $X_s = 0.45$ ，並移入 plug flow reactor 由  $X_s = 0.45$  進行至  $X_s = 0.75$ ，完成所有反應。此  $X_s$  值為獲得最高氣體產量時的 COD 減少率 (24)，據此理論解析，黃等提出一串聯式具氣體回流之反應槽，如圖廿三所示，可印證理論解析之可信度，其構造說明如下：

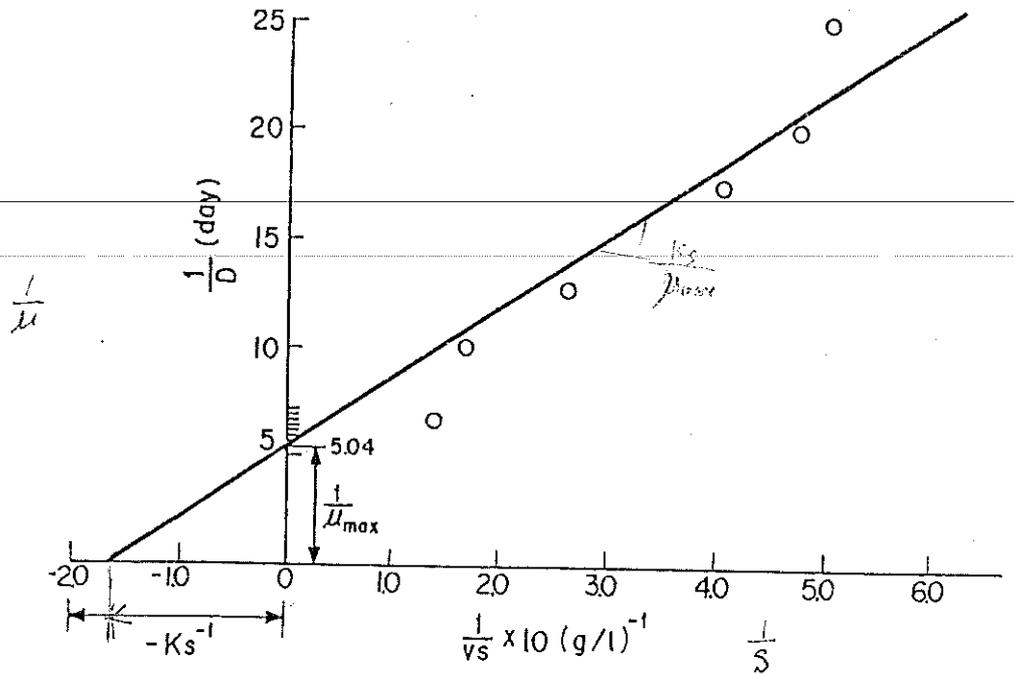
- (1) 利用一根內徑 2 吋的塑膠管連接兩個長 150 公分，內徑 100 公分的封閉圓筒式醱酵槽，連結管高於筒底 30 公分，進料管與出料管分別裝於槽之兩端各與地面呈大約 45 度角，內徑為 2 吋，惟前者深入槽內距筒底 30 公分，後者距筒底 40 公分。
- (2) 兩個醱酵槽上面中央各接上內徑 3/8 吋的管路，一根用作氣體回流 (第二槽)，另一根則作為氣體溢流之用。
- (3) 當醱酵反應開始，產生之沼氣使第二槽內壓力大於第二槽之額定壓力 (40 公分水柱) 時，安全閥自動打開，氣體溢出經由管路回流至第一槽底部，槽內液體受氣泡攪動，使混合情況良好，可視為安全混合槽。
- (4) 醱酵逐漸旺盛，第一槽壓力高於安全閥之額定壓力 (50 公分水柱) 時，閥自動跳開，氣體逸出，除去水蒸氣後，即可充作燃料或動力利用。

沼氣醱酵槽 (1) 沼氣醱酵槽 (2) 沼氣醱酵槽 (3) 沼氣醱酵槽 (4) 沼氣醱酵槽

94 沼氣醱酵槽 (1) 沼氣醱酵槽 (2) 沼氣醱酵槽 (3) 沼氣醱酵槽 (4) 沼氣醱酵槽



$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\mu_{max}} + \frac{K_s}{\mu_{max}} \cdot \frac{1}{S}$$



圖廿一 以 Lineweaver-Burk 圖決定  $\mu_{max}$  及  $K_s$

### Linear Plotting Bench Study

表 五 1st Effluent Characterization

| RUN                                  | 1     | 2      | 3      | 4     | 5     | 6     |
|--------------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| $D(\text{DAY}^{-1}) = \frac{F}{V_r}$ | 0.04  | 0.05   | 0.06   | 0.08  | 0.10  | 0.15  |
| F(L/DAY)                             | 4     | 5      | 6      | 8     | 10    | 15    |
| TS(G/L)                              | 5.133 | 5.315  | 5.710  | 7.135 | 8.856 | 10.22 |
| VS(G/L)                              | 2.025 | 2.105  | 2.505  | 3.962 | 5.715 | 7.160 |
| COD(G/L)                             | 1.720 | 1.901  | 2.102  | 3.241 | 4.325 | 6.304 |
| TN(G/L)                              | 0.968 | 0.9755 | 0.9702 | 1.005 | 0.98  | 0.975 |
| TA(CACO <sub>3</sub> )(G/L)          | 2.832 | 2.775  | 2.710  | 2.695 | 2.612 | 2.520 |
| VS/TS(%)                             | 40.0  | 41.0   | 43.8   | 55.4  | 64.5  | 70.0  |
| PH                                   | 7.20  | 7.10   | 7.08   | 6.95  | 6.90  | 6.80  |
| ORGANIC LOADING (GVS/l/DAY)          | 0.452 | 0.566  | 0.679  | 0.906 | 1.132 | 1.698 |
| H.R.T. (DAY) = $\frac{V_r}{F}$       | 25    | 20     | 16.7   | 12.5  | 10    | 6.67  |

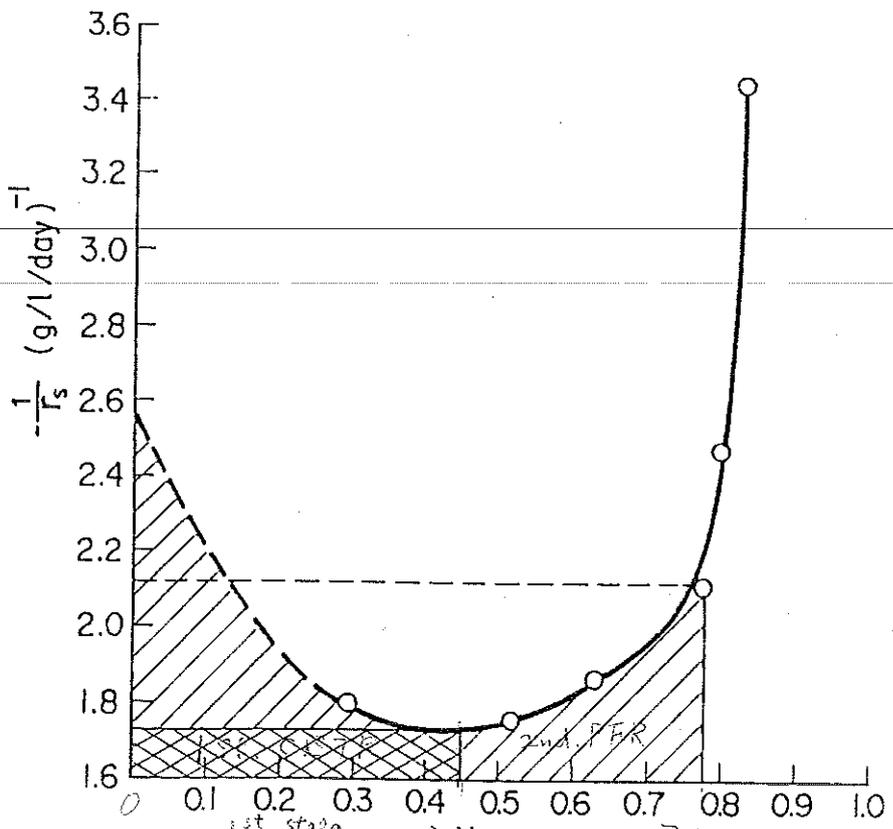
$V_r = 100 \text{ L}$

11.32

VS vs 11.32/L

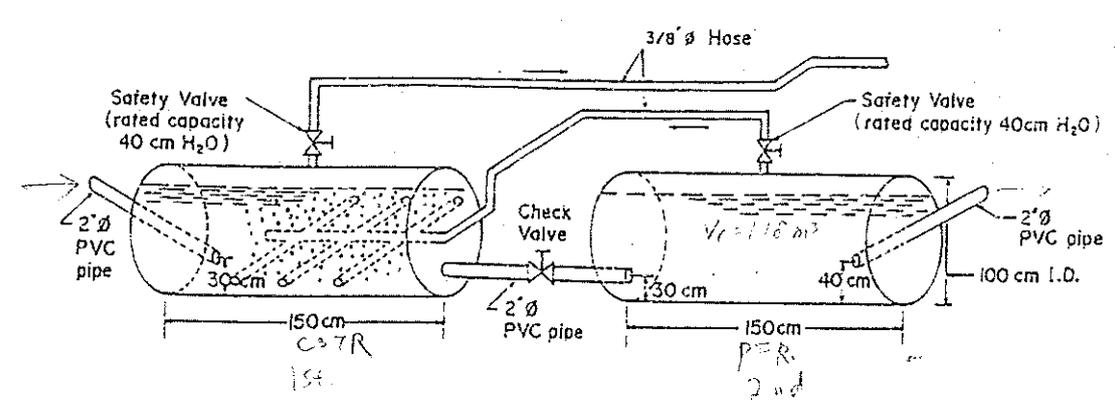
eff

VS/142 = COD PART



圖廿二  $X_s$  對  $1/Y_s$

$X_s = \frac{S_0 - S}{S_0}$



圖廿三 串聯消化槽構造及尺寸  
Two Fermentors in Series

15  
22  
160  
304  
975  
520  
0  
80  
98  
67

## 結 論 CONCLUSION

為使大規模豬糞沼氣發酵槽之設計及操作有理論依據及合理化，分別以 5 公升及 10 公升之玻璃製發酵槽進行產酸反應及產甲烷反應之分批式發酵實驗，以瞭解反應速率及影響反應之關鍵因素，並求得各反應之動力學常數及產率係數，此類常數對於產酸反應槽及產甲烷反應槽之操作及設計提供合理的準繩，所得結論分述如下：

1. 豬糞變為低分子量脂肪酸為整個沼氣發酵的速率決定步驟，其中豬糞的水解又為產酸反應的速率決定步驟。

2. 在分批式沼氣發酵中，由於豬糞與菌體無法分開，各別定量，故無法測出兩者之變化量，本研究利用 TTC 測定菌體內去氫酵素活性，可間接知道菌體量的變化，利用此量隨時間的變化，並以 Monod 方程式表示產酸反應的動力學模式，所得參數及產率係數如下：

| $\mu_m$                | $K_s$    | $Y_x / s$   | $Y_A / s$ | $Y_P / s$ | $Y_R / s$ |
|------------------------|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 1.65 day <sup>-1</sup> | 17.4 g/l | 0.0152 OD/g | 0.28 g/g  | 0.075 g/g | 0.020 g/g |

1.65 day<sup>-1</sup> VS-day

甲烷產生速率

3. pH 在 7.8 以上，甲烷產生速率顯著降低，pH 值愈低，CO<sub>2</sub> 產量愈高。產甲烷反應起始 pH 值最佳範圍在 7.4-7.8 之間。

4. 以乙酸、丙酸及丁酸為基質，以分批式行產甲烷反應，基質濃度在 1.0-2.0 g/l 之間，求得各動力學參數及產率係數如下：

| 基質 | $\mu_m$<br>(day <sup>-1</sup> ) | $K_s$<br>(g/l) | $Y_G / s$<br>(l/g) | $Y_x / s$<br>(g/g) | $Y_{G/S}$ 大於 $Y_{G/S}$ 應<br>此值不台理 |
|----|---------------------------------|----------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 乙酸 | 0.142                           | 3.22           | 0.35               | 0.15               |                                   |
| 丙酸 | 0.031                           | 0.950          | 0.54               | 0.22               |                                   |
| 丁酸 | 0.260                           | 1.283          | 0.54               | 0.28               |                                   |

0.142 day<sup>-1</sup> VS-day

所得  $Y_G / s$  值與 Buswell 等所求得之理論值甚為接近。

## 誌 謝

待借新儀器

本研究承蒙工研院能源與礦業研究所 (ERLC-7201-11-J07) 及行政院農業發展委員會 (71 農建-41-產-73(2)) 之經費補助，臺灣大學環境工程研究所所長於幼華教授惠借氣體包層分析儀，一併致誠摯之謝意。

# Characteristics of Swine Manure

## 附錄 豬糞成分分析

VS: 241,900 mg/L

| Moisture Content (%) | TS (%)                 | VS (%)        | VS/TS (%)       |
|----------------------|------------------------|---------------|-----------------|
| 70.15 ± 1.60         | 29.80 ± 1.66           | 24.19 ± 1.74  | 0.81 ± 0.03     |
| Total N (%)          | NH <sub>3</sub> -N (%) | Crude Fat (%) | Crude Fiber (%) |
| 1.13 ± 0.21          | 0.16 ± 0.07            | 1.72 ± 0.91   | 3.52 ± 0.09     |
| 11,300 mg/L          | 1,600 mg/L             | 17,200 mg/L   | 35,200 mg/L     |

## 參考文獻 REFERENCES

- (1) G. Göttschalk: "Consideration of Anaerobic Food Chains with Emphasis on Methanogenesis from Pig Wastes", Animal Waste Treatment and Utilization. Ed. by Chung, P., Council for Agricultural Planning and Development, ROC, pp5-12(1980).
- (2) R.A., Mah.: "Microbiology of Methanogenesis", ibid, pp13-29(1983).
- (3) P.L., McCarty, J.S., Jeris and W.H. Murdock: "Individual Volatile Acids in Anaerobic Treatment", J. WPCF, 35, 1501(1963).
- (4) J.S. Jeris and P.L. McCarty: "The Biochemistry of Methane Fermentation Using C<sup>14</sup> Tracers", J WPCF, 37, 178(1965).
- (5) R.S., Wolfe: "Microbial Fermentation of Methane", Adv. Micro. Physiol. 6, 107(1971).
- (6) S. Ghosh, J.R. Conrad and Klass: "Anaerobic Acidogenesis of Wastewater Sludge", J. WPCF, 47, (1) 30 (1975).
- (7) P.N., Hobson: "The Bacteriology of Anaerobic Sewage Digestion", Process Biochemistry, 8, 19(1973).
- (8) M. Nagase: "Interaction between Amino Acid Degradation and Methanogenic Bacteria in Anaerobic Digestion", Biotechnol. Bioeng. 14, 237(1982).
- (9) G. Lenhard: "The Measurement of Dehydrogenase Activity of Activated Sludge", Advance in Wastewater Pollution Research", 2, 105(1964).
- (10) W.E. Gates and J.T. Marlar: "Graphical Analysis of Batch Culture Data Using the Monod Expression", J. WPCF, 40(11), Part 2. R469 (1977).
- (11) 黒田正和、武井章、油川博、杉山幸男: "畜産廃棄物の中温メタン醱酵における酸生成およびメタン醱酵速度に関する研究", 化学工学論文集 6, 609-613(1980).
- (12) C.F. Geruld: "Applied Numerical Analysis, 2nd ed. P.206, Addison-Wesly Publish Co., Mass.(1978).
- (13) C. Genard: "Characterization of Anaerobic Microbial Culture with High Acidogenic Activity." Biotechnol. Bioeng. 23, 185(1981).

- 
- (14) W. Stum: "Optimizing Gas Production Methane Content and Buffer Capacity in Digestion Operation" Water and Sewage Works 7, 54 (1977).
- (15) APWA, AWWA, WPCF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th ed. pp93-95, pp278-282 (1975).
- (16) F.G. Pholand: Anaerobic Biological Treatment Processes, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 105, Washington, D.C., 1971.
- (17) D.A. Bartlay: "Improved Gas Chromatography Separation of Free Acids C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Dilute Solution". Anal. Chem. 43(7), 952 (1971).
- (18) 花木啓祐、松尾友矩: "嫌気性消化における種種の基質の分解過程(I)", 下水道協會誌 17, 50-59(1980).
- (19) A.W. Lawrence: "Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment", J. WPCF, 12 2204 (1978).
- (20) D.W. Sundstion: Wastewater Treatment, p.87, Prentic Hall Inc(1979).
- (21) A.W. Lawrence: "Application of Process Kinetics to Design of Anaerobic Processes", In Anaerobic Biological Treatment Processes, F.G. Pohland ed. Advances in Chemistry Series 105, American Chemical Society (Washington, D.C.) 1971.
- (22) A.M.Buswell and H.F.Mueller: "Mechanism of Methane Fermentation", Ind. Eng. Chem. 44, 550-552(1952).
- (23) O. Leverspiel: Chemical Reaction Engineering, 2nd ed. (Jahn Wiley and Sons, Inc. New York 1972) Chapter 5.
- (24) 黃世祐、翁國燦: "豬糞沼氣醱酵槽之最適設計", 化工, 100, 1-19(1978).
- (25) Bischoff, K.B.: "Optimal Continuous Fermentation Reactor Design", Can. J. Chem. Eng., 44, 281(1966).

# I -2 厭氧生物處理程序 (8)

## Organics Conversion in Anaerobic System

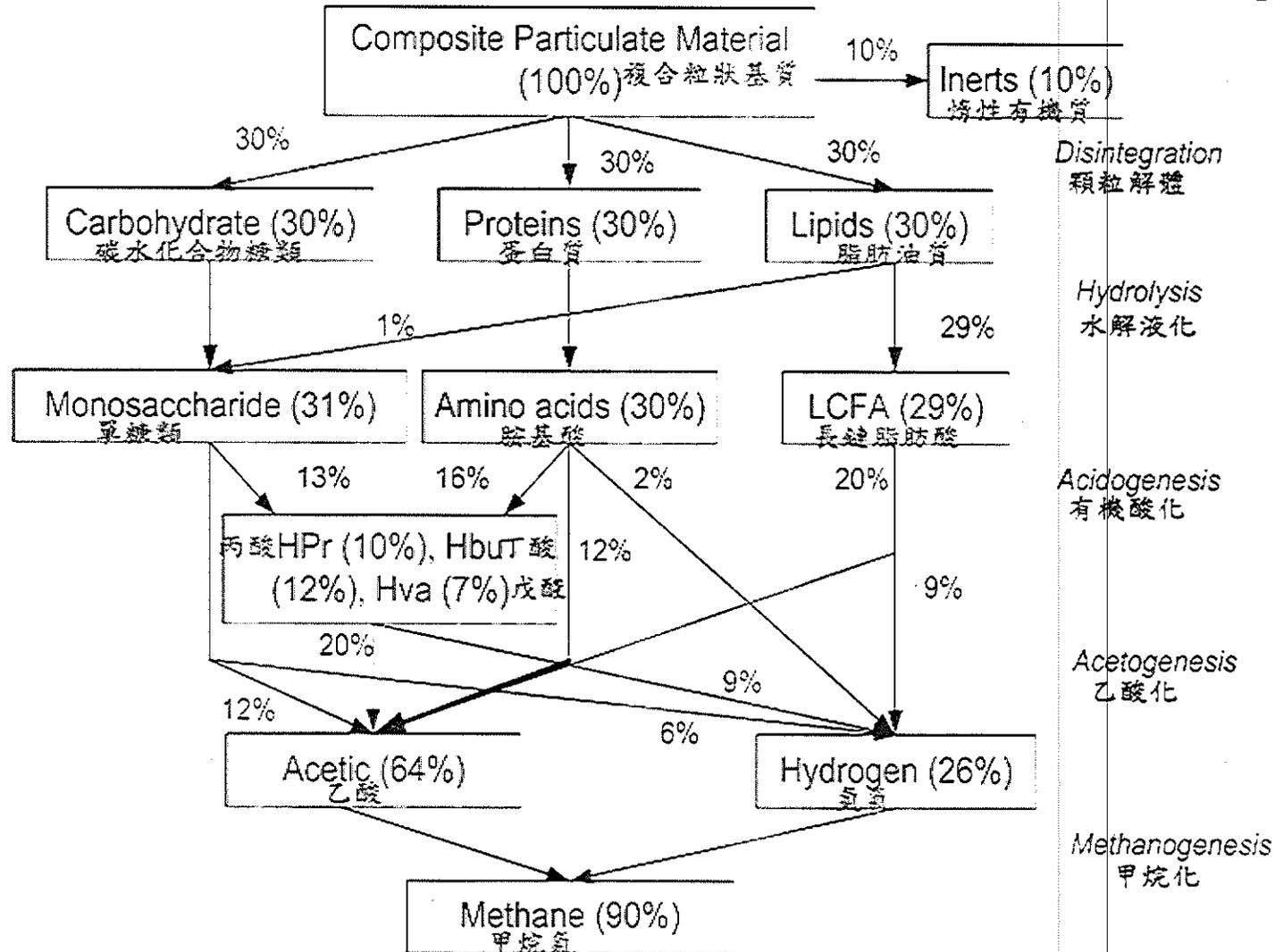
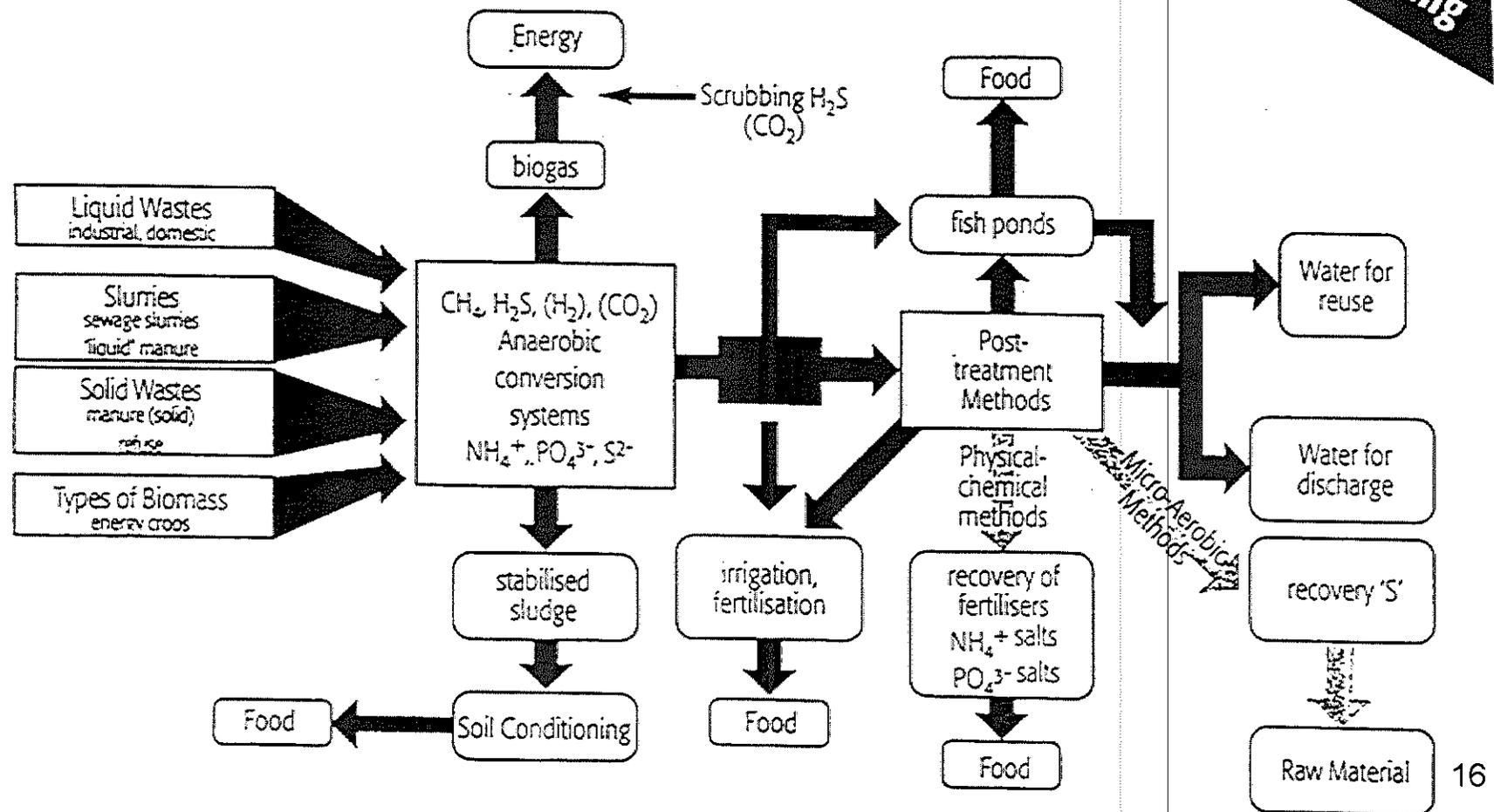


Figure COD flux for a particulate composite comprised of 10% inerts, 30% each of carbohydrate, proteins and lipids (in terms of COD). (Batstone et al., 2002)

# I -2 厭氧生物處理程序 (9)

## Mechanism of Anaerobic Conversions in the Recovery of Resources Out of Wastes



# 都市污水處理廠厭氧消化槽概況

表2 國內具有厭氧污泥消化槽之都市污水處理場之厭氧消化槽操作概況：(資料來源-財團法人環境與發展基金會)

| 污水廠名稱                    | 消化槽容積<br>A(m <sup>3</sup> ) | 消化槽槽數<br>B | 消化槽總容積(m <sup>3</sup> )<br>C=A × B | 消化槽實際可進料量<br>D (m <sup>3</sup> /day) | 消化槽現有進料量<br>E (m <sup>3</sup> /day) | 餘裕量 (%)<br>(1-E/D)×100 | 消化槽設計與技術提供單位者                                                                              |
|--------------------------|-----------------------------|------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 台北市<br>迪化污水處理廠           | 13,250                      | 3          | 39,750                             | 2,000                                | 800                                 | 60                     | 設計、技術：德國Passavant-Roediger GmbH<br>施工：信誼公司、漢唐集成股份有限公司                                      |
| 新北市<br>八里污水處理廠           | 9,000                       | 6          | 36,000                             | 2,000                                | 100<br>(1號槽)                        | 95                     | 設計：嘉成、美國馬格里公司<br>技術提供：德國克洛克(KLOCKNER)公司<br>施工：鼎台營造股份有限公司                                   |
| 台中市<br>福田水資源回收中心         | 5,400                       | 2          | 10,800                             | 333                                  | 100                                 | 70                     | 設計：王記工程顧問公司<br>設備(攪拌、頂蓋及加熱)提供：瑞野實業代理；美國Walker Process Equipment公司<br>施工：大穎集團               |
| 台南市<br>安平水資源回收中心         | 4,000                       | 2          | 8,000                              | 320                                  | 0<br>(檢修中)                          | 100                    | 設計：營建署(南區工程處)<br>技術提供：美國Walker Process Equipment公司<br>施工：水美工程企業公司、信誼工程公司                   |
| 高雄市<br>楠梓污水處理廠<br>(BOT案) | 3,600                       | 2          | 7,200                              | 240                                  | 100                                 | 58                     | 設計：美商傑明工程顧問公司<br>技術提供：德國Passavant-Roediger GmbH<br>施工：綠山林開發事業公司<br>查核檢驗：中泐工程顧問公司           |
| 高雄市<br>中區污水處理廠           |                             |            |                                    |                                      | 0                                   |                        | 現有設施已多年未操作                                                                                 |
| 高雄市<br>鳳山溪污水處理廠          | 4,778                       | 3          | 14,334                             | 791                                  | 目前僅供暫存，且進料不穩定                       | 100                    | 設計：中興工程顧問公司<br>技術提供：美國SPS公司<br>每日進料質量32,025 kg TS                                          |
| 屏東縣<br>六塊厝污水處理廠          | 4,700                       | 1          | 4,700                              | 235                                  | 0                                   | 100                    | 設計：新環工程顧問公司<br>技術提供：奧地利Nu Hold公司，每日進料質量 7,520 kg VSS(設計負荷為1.6 kg VSS/ m <sup>3</sup> -day) |

表 16、營運中之厭氧消化廠興建設置成本彙整

| 廠名              | 國別  | 處理對象                    | 年處理量(噸/年) | 日處理量(噸/天) | 設置成本(佰萬元) | 單位設置成本(佰萬元/噸-日) |
|-----------------|-----|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Engelskirchen   | 德國  | 有機都市廢棄物、園藝廢棄物           | 35,000    | 106       | 261       | 2.46            |
| Lemgo           | 德國  | 有機都市廢棄物(85%)、園藝廢棄物(15%) | 40,000    | 121       | 703       | 5.81            |
| Kogel           | 德國  | 家庭廚餘、餐廳廚餘、事業廚餘          | 40,000    | 121       | 215       | 1.78            |
| Kaarssen        | 德國  | 家畜糞便(77%)、青貯飼料(23%)     | 130,000   | 394       | 495       | 1.26            |
| Krieg & Fischer | 德國  | 家畜糞便(60%)、食品廢棄物(40%)    | 110,000   | 333       | 297       | 0.89            |
| Geneva          | 瑞士  | 有機都市廢棄物                 | 13,200    | 40        | 165       | 4.13            |
| Baar            | 瑞士  | 有機都市廢棄物(33%)、園藝廢棄物(66%) | 18,000    | 55        | 581       | 10.56           |
| Snertinge       | 丹麥  | 動物糞便/其他生質物              | —         | 108       | 376       | 3.48            |
| Blahoj          | 丹麥  | 動物糞便/其他生質物              | —         | 87        | 266       | 3.06            |
| Nysted          | 丹麥  | 動物糞便/其他生質物              | —         | 211       | 345       | 1.64            |
| APlant          | 英國  | 有機都市廢棄物                 | 5,000     | 15        | 158       | 10.53           |
| BPlant          | 英國  | 有機都市廢棄物                 | 100,000   | 303       | 671       | 2.21            |
| Tiburg          | 荷蘭  | 有機都市廢棄物、園藝廢棄物           | 52,000    | 158       | 515       | 3.26            |
| Sydney          | 澳洲  | 都市廢棄物                   | 175,000   | 530       | 1815      | 3.42            |
| Varenes         | 法國  | 都市廢棄物                   | 110,000   | 333       | 1284      | 3.86            |
| Ypres           | 比利時 | 有機都市廢棄物                 | 55,000    | 167       | 891       | 5.37            |
| Tel Aviv        | 以色列 | 都市廢棄物                   | 70,000    | 212       | 660       | 3.11            |
| Lucknow         | 印度  | 都市廢棄物                   | 200,000   | 606       | 561       | 0.93            |
| Takikawa        | 日本  | 家庭廚餘、事業食品廢棄物            | 8,352     | 25        | 57        | 2.28            |

資料來源：環境與發展基金會，「推動廚餘、水肥、養豬廢水及生活廢水產生之污泥集中處理及生質能源再利用可行性評估計畫」期末報告，行政院環保署，2009年。參考日本環境省(2008)、Juniper Consultancy Services Ltd.(2007)、RIS International Ltd.(2005)；日處理量=年處理量除以330，外幣皆已換算為台幣。