

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高職組 化工、衛工及環工科

第二名

最佳團隊合作獎

091103

尋『沼』『氫』寶貝—氫化-甲烷化程序厭氧發酵
產能系統之建立

學校名稱：國立苗栗高級農工職業學校

作者： 職二 邱郁安 職二 張紫英 職二 黎映君 職二 蘇莉琄	指導老師： 陳志魁 林唯穎
---	-----------------------------

關鍵詞：氫氣、沼氣、氫化-甲烷化

尋『沼』『氫』寶貝—氫化-甲烷化程序厭氧發酵產能系統的建立

摘 要

本研究之目的，乃針對**氫氣**及**沼氣**發酵的結合，建立『**氫化-甲烷化**』程序的**厭氧發酵**產能系統，取代傳統『**酸化-甲烷化**』的厭氧發酵程序，以期**提升**整體厭氧處理的產能效率。研究以**蔗糖**、**畜產廢棄物**（豬羊兔糞）、**鳳梨皮廢棄物**為基質，先個別以產氫菌 **35°C** 發酵收集氫及產甲烷菌 **40°C** 發酵收集沼氣，進一步再將**產氫廢液**進行**二次發酵**收集沼氣。試驗結果顯示，經過**氫化-甲烷化**的二次發酵後，能量**總產值**較傳統酸化-甲烷化發酵程序的產能**提升**，提升倍數分別為**蔗糖**基質：**1.16** 倍；**滅菌鳳梨皮**基質：**1.17-1.27** 倍；**未滅菌鳳梨皮**基質：**2.62** 倍。以**畜產廢棄物**為基質，進行產氫菌及產甲烷菌靜置與連續流培養，以**兔糞**基質氫氣與甲烷產量最高。**酸性**的產氫廢液經二次發酵後，pH 值皆有**趨向中性偏鹼**的變化。

關鍵詞：氫氣、沼氣、氫化-甲烷化、溫度、基質、pH 值、二次發酵

壹、研究動機

能源已為人類不可或缺者，更牽動著工業發展。自從 1973 年石油危機以來，造成世界各國對現今能源系統的重新評估。由於石油的再生能力太低、蘊藏量有限，使得發展**替代性能源**變得相當重要。全球上的生物資源是非常豐富的，因此應用**生化發酵作用**轉換，使其成為可用的能源，此即為**生質能源**。「**氫氣**」被譽為無污染替代能源，氫氣在燃燒後只會產生水，低耗能；「**沼氣**」是將有機廢棄物如農牧、食品、造紙等產業廢水、廢棄物，經厭氧發酵後產生（中，2006）。而沼氣中約有 60-65% 的「**甲烷**」，是常被應用之生質能源，相較於石化燃料其具有容易取得及產生較少二氧化碳的特性，兩者均可應用於廢水或廢棄物處理同時兼顧環保及資源回收的目的。

根據國際能源總署(International Energy Agency, 簡稱 IEA)的資料顯示，台灣在 2006 年每人平均**二氧化碳**排放量為 11.26 噸，高居排名全世界第 18，位亞洲第一，而且二氧化碳過度的排放已嚴重影響到天氣異常變化。因此，我們需更重視維護生態環境等議題，尋求無污染替代能源之研究主題已經成為未來的趨勢，**綠色環保**的概念也因為一切氣候的異象更被重視，研究伙伴們希望透過實驗研究發展生質能源「**氫**」及「**沼氣**」技術，來取代部份消耗性和污染性的石化能源。

貳、研究目的

氫氣及**沼氣**是靠各類群**微生物**分解**有機物質**產生的，是微生物生命活動的結果，其過程是複雜的生物化學變化。由於微生物產氫及沼氣兩者之製程和原理具有同質性與連貫性，本研究將針對**氫氣及沼氣發酵的結合**做深入的探討，並且建造兩套相接續的**發酵裝置**。基質先進行微生物厭氧發酵產氫，再將產氫氣後所產生的廢液，提供沼氣生成菌進行**二次發酵**。希望將傳統厭氧發酵的『**酸化-甲烷化**』系統，改良為『**氫化-甲烷化**』程序，以期提升氫的產能及整體厭氧處理的能源效率。同時以不同基質進行發酵試驗，從中探討不同基質對整套系統產能的差異性，以及最佳的控制條件。希望達到「**廢物完整利用**」的功效，減少能源損耗，進而達到環境保護之目的並創造出永續生態環境。

參、研究設備及器材

一、氫氣與沼氣厭氣發酵裝置 (圖 1、圖 2、圖 3)

- 〈一〉恆溫水浴槽
- 〈二〉漸進式幫浦
- 〈三〉高溫高壓消毒器
- 〈四〉氣液分離瓶
- 〈五〉氫氣、沼氣純化瓶
- 〈六〉攪拌器
- 〈七〉氫燃料電池車
- 〈八〉氫氣、沼氣厭氣發酵槽
- 〈九〉排水集氣裝置
- 〈十〉抽氣幫浦
- 〈十一〉CB 管、轉接頭、磁石、管路夾

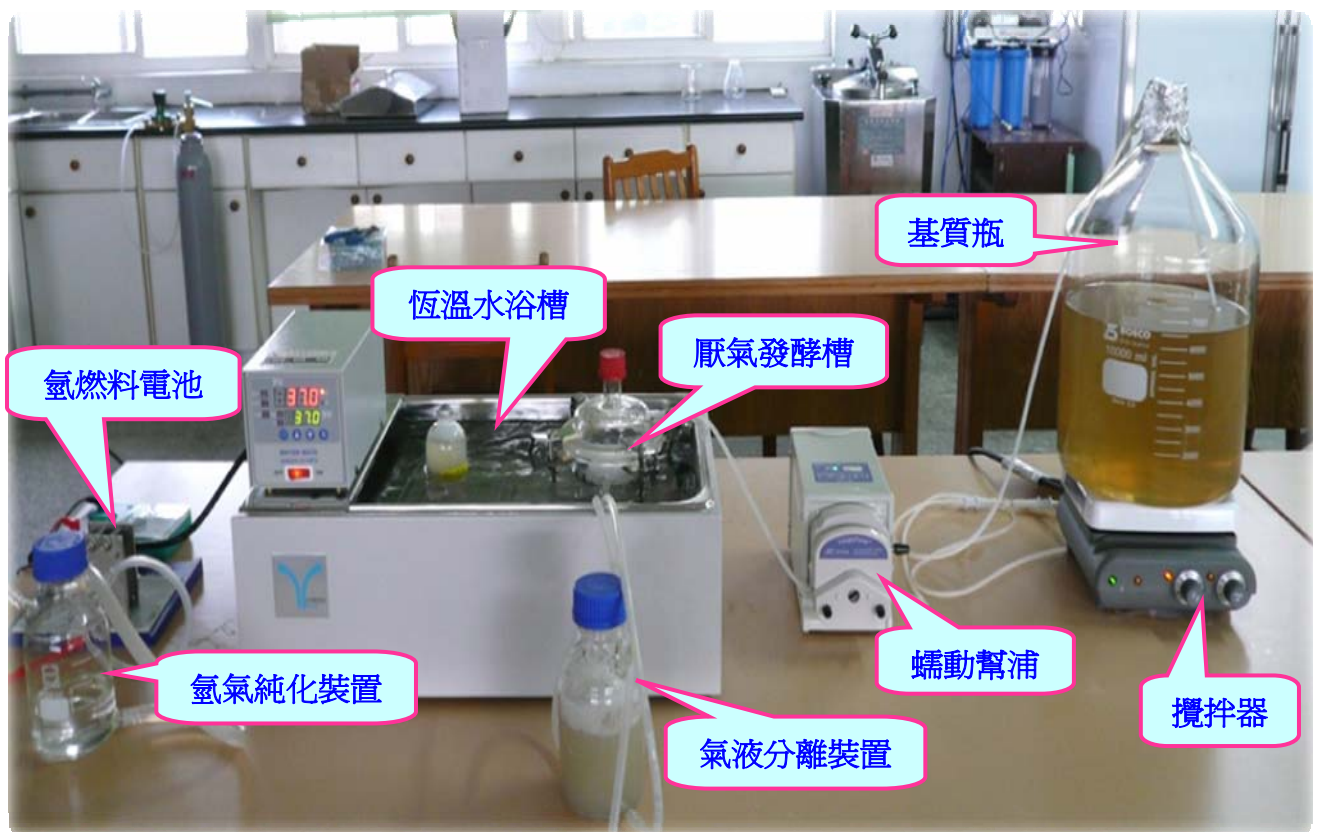


圖 1. 厭氣發酵產氫裝置

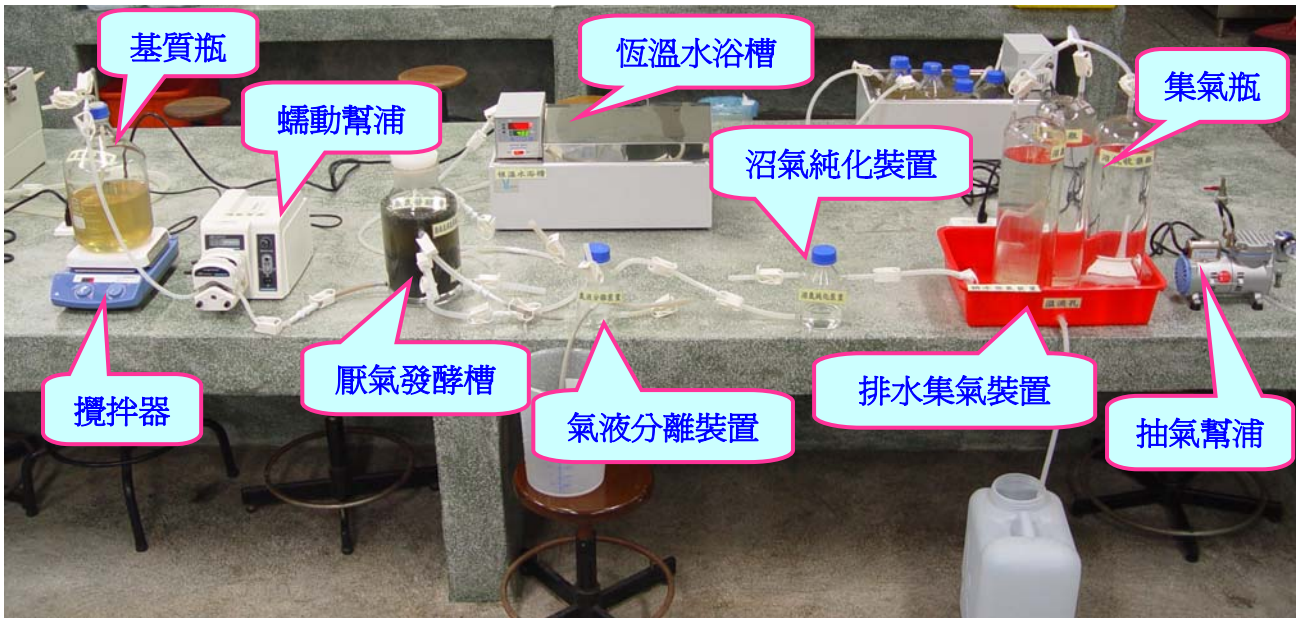


圖 2. 沼氣厭氣發酵裝置

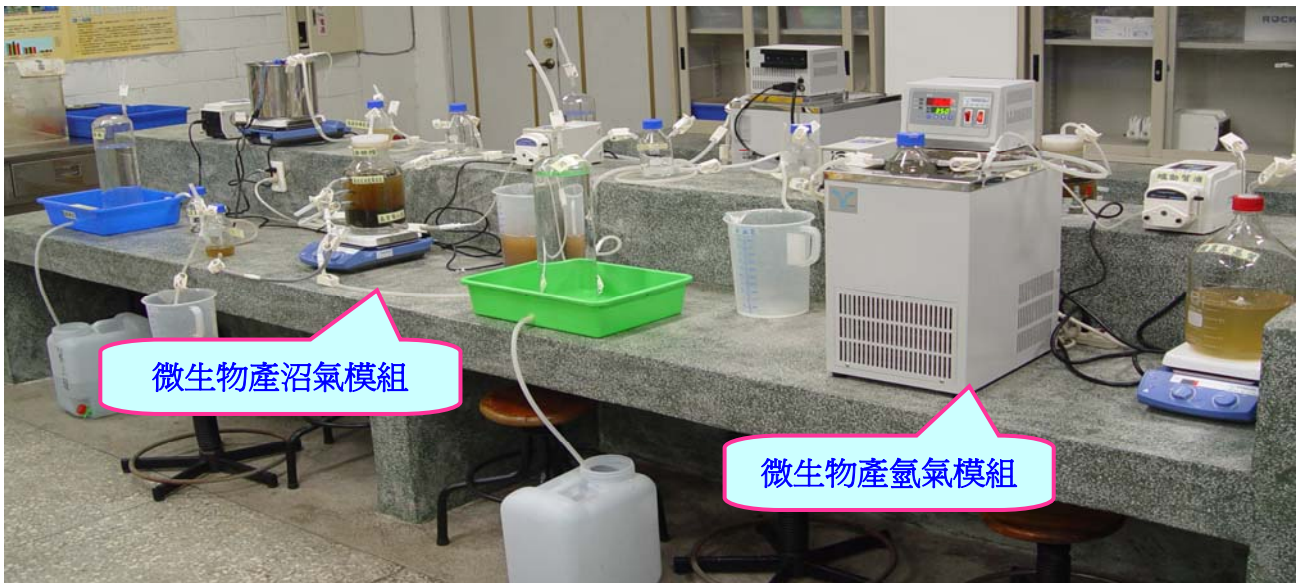


圖 3. 微生物厭氣發酵產氫及沼氣串聯裝置

二、蔗糖及鳳梨皮基質配置裝置 (圖 4)

- (一) 基質瓶
- 〈二〉精密天秤
- 〈三〉無菌操作台
- 〈四〉燒杯、滴管、針筒、量杯
- (五) 滅菌槽
- (六) 氮氣瓶、磁石



圖 4. 蔗糖基質配置裝置

三、糞尿基質配置裝置 (圖 5)

- (一) 畜牧場之豬糞
- (二) 濾網
- (三) 漏斗
- (四) 基質浸泡桶
- (五) 電子磅秤



圖 5. 糞尿基質配置裝置

四、蔗糖基質材料 (表 1、表 2)

表 1. 前培養基質及無機鹽成分

成分	濃度 (g/l)
Sucrose	15
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3
Na_2HPO_4	5
KH_2PO_4	1
NaCl	2
MgSO_4	0.1
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.5
Resazurin-2127	0.001

表 2. 微生物產氫厭氧醱酵配方

成分	濃度 (g/l)
Carbon source	Adjustable
NH_4HCO_3	5.24
NaHCO_3	6.72
K_2HPO_4	0.125
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.015
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.025
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.005
$\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.000125
HCl	8

(Endo et al, 1982)

肆、研究過程或方法

一、研究流程架構：(圖 6)

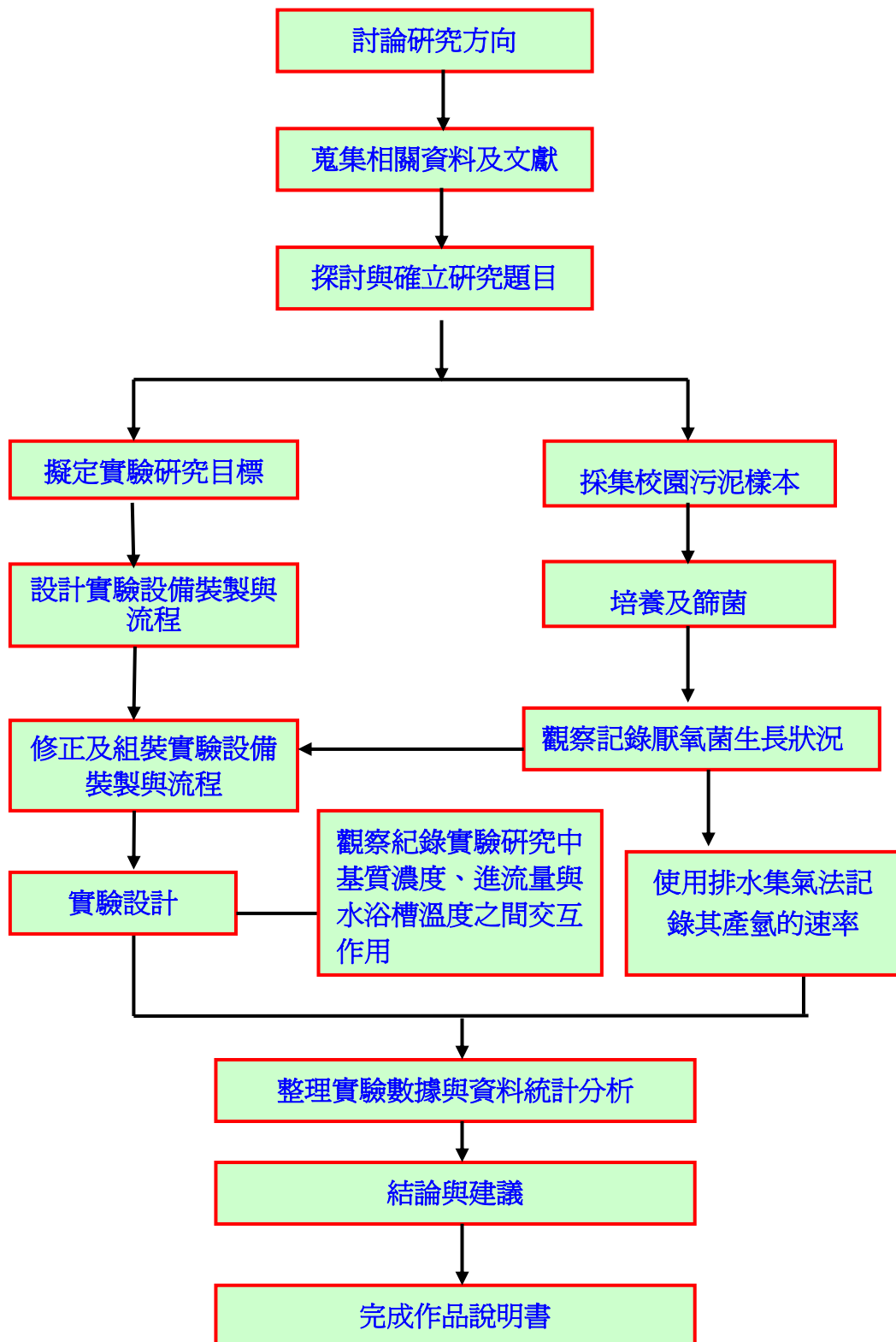


圖 6. 研究架構流程圖

二、文獻檢討

(一) 氫氣與沼氣的定義

氫氣 (Hydrogen) 又稱為綠色能源，為無色無臭的易燃氣體。燃燒後的產物為水，為不造成環境污染的潔淨能源，具環保、可再生等優點。氫氣可配合氫氣內燃機引擎或氫燃料電池，可應用在汽車工業上，為替代石化燃料的新興能源。產氫的方法可利用電解法、熱化學法、光化學法、煤碳氣化法及生物產氫法。

沼氣 (Biogas) 是利用有機廢棄物，在一定的溫度、濕度、酸度條件下，於沼氣池進行**厭氧發酵**，經**微生物發酵作用**而產生的可燃性氣體。沼氣是混和性氣體，其中成分含有**甲烷** 60-70%，此外還含有二氧化碳、硫化氫、氮氣和一氧化碳等氣體 (世，2006)。沼氣除直接燃燒用於炊事、烘乾農副產品、保溫、照明和氣焊等外，還可作內燃機的燃料。

氫能與沼氣所得到的能量值均大於石油、煤、液化石油氣等能源 (表 3)，其中又以氫能源有最佳的產能表現，1g 氫氣燃燒所放出的熱量約為汽油熱量的 3 倍。

表 3. 氫、沼氣能源和普通能源的熱量比較(唐，1997)

燃料	主要成分	化學反應	熱量 KJ/g
氫氣	H ₂	2 H ₂ +O ₂ →2H ₂ O	142
沼氣	CH ₄	CH ₄ +2O ₂ →CO ₂ +2H ₂ O	56
液化石油氣	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀ +13O ₂ →8CO ₂ +10H ₂ O	50
汽油	C ₈ H ₁₈	2 C ₈ H ₁₈ +25O ₂ →16CO ₂ +18H ₂ O	48
煤	C	C+O ₂ →CO ₂	33

(二) 沼氣發酵與氫氣發酵的微生物學原理

沼氣發酵的過程，根據生化反應的主要類型，可分為三階段：**水解發酵階段**、**酸化階段**和**甲烷化階段** (鄭，2007)，其過程如圖7所示。

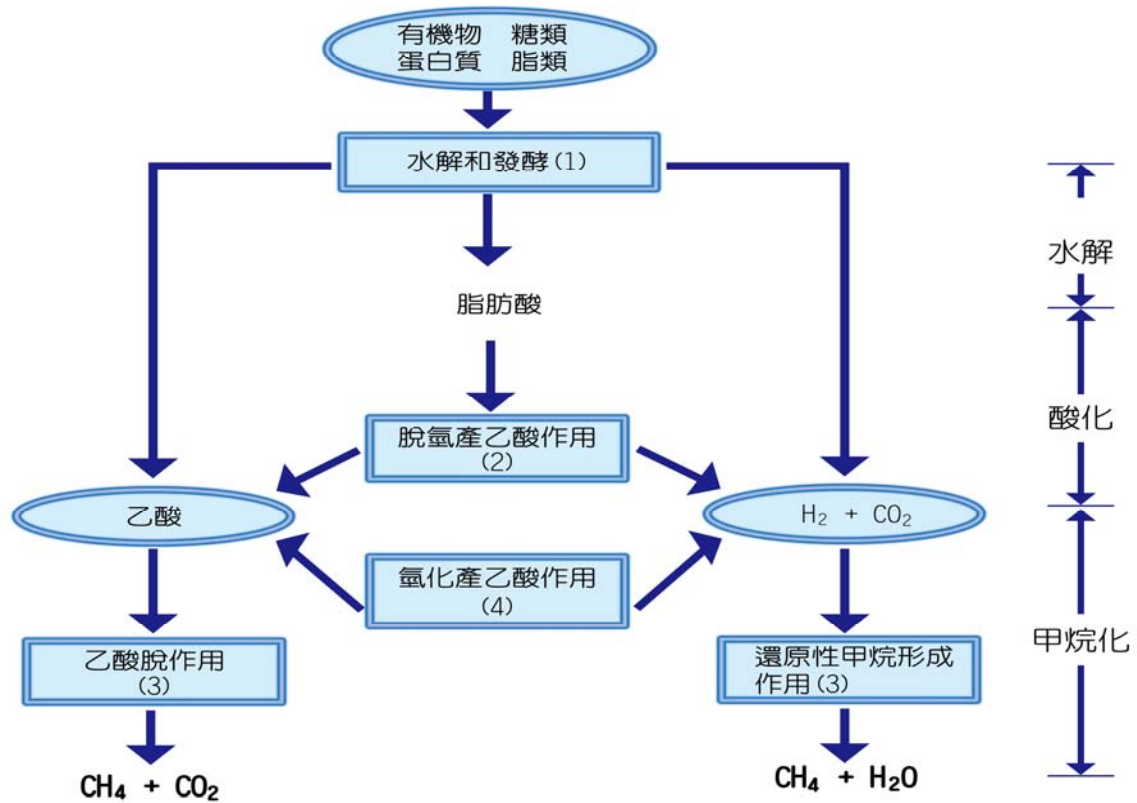


圖 7. 沼氣發酵的三個生化階段，(1)(2)(3)(4)表示四個主要代謝菌群和降解的一般路徑

過去，**氫氣**在厭氧發酵程序中被視為進料負荷或甲烷化效率之指標，並無能量的觀點，為了獲取氫氣能源，厭氧發酵程序中的**甲烷化**階段必須被中斷，因此可藉由對厭氧消化污泥進行**酸處理**或**熱處理**以消除**甲烷菌**的活性而獲取優勢產氫菌如圖8。最終代謝物不僅是揮發性脂肪酸，尚有乙醇或丁醇等溶劑。目前國內研究微生物產氫常使用**蔗糖**或**葡萄糖**，作為發酵產氫基質，反應式如下。



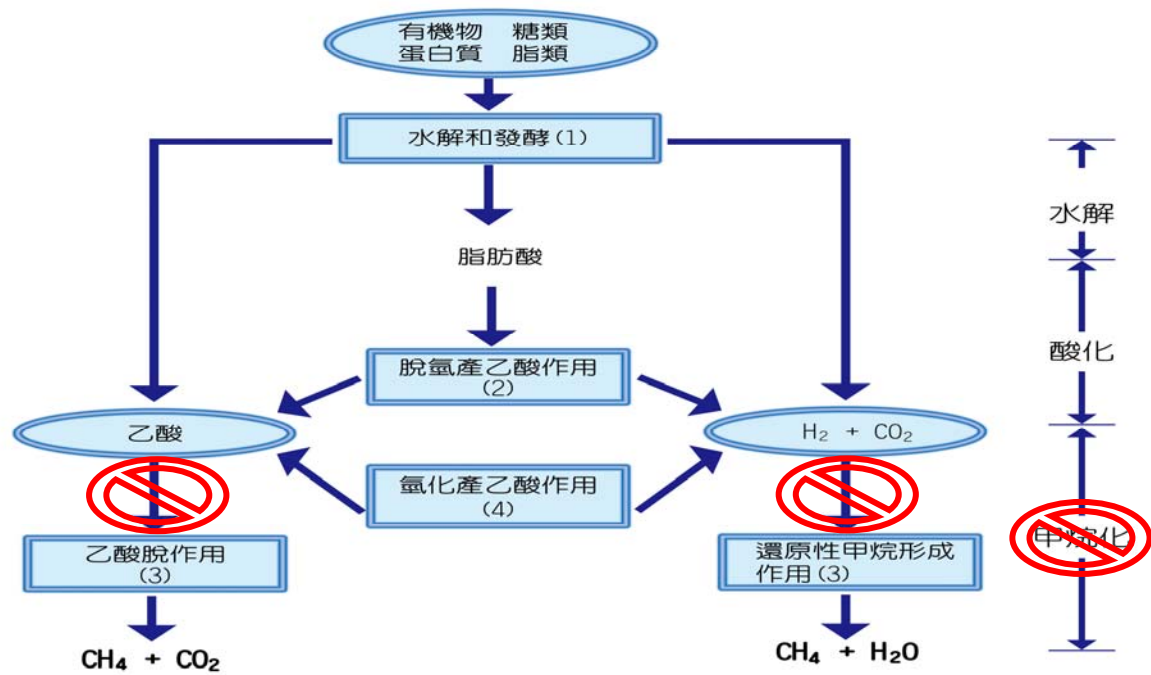


圖 8. 微生物產氫發酵的一般路徑

(三) 產氫發酵、沼氣發酵的影響因素之探討

1. 基質

文獻中指出，培養基的**碳源**濃度增加對氫氣產率會有負面的影響，亦即**高基質濃度**常會發生基質抑制現象，反而不利於產氫，其主要原因可能為產氫所伴隨產生的**有機酸**，導致系統 pH 值的快速下降，或因氫分壓的增加所使然。

沼氣池的負荷通常會反映於發酵原料濃度，適宜的**乾物質濃度**為 **4%-10%** (楊, 1988)。濃度過高，容易累積大量酸性物質，不利於沼氣菌的生長繁殖；濃度過低，單位容積裡的有機物含量相對減少，產氣量亦減少 (李, 2007)。

2. 活性污泥

從資料中可得知暗發酵產氫菌包括了 *Enterobacter* 屬、*Bacillus* 屬及 *Clostridium* 屬等菌屬。而前二者屬兼性厭氧菌及兼好氧菌，而後者 *Clostridium* 屬則屬專性厭氧菌 (Endo et al, 1982)。在此三種微生物中，*Clostridium* 被認為是最有效的產氫菌，在發酵產氫的過程中，產氫反應大多是以 hydrogenase 催化進行，**圖 9** 說明電子由電子攜帶者 ferredoxin 傳遞至 H⁺ 的過程中受 hydrogenase 催化的情形及化學反應式。

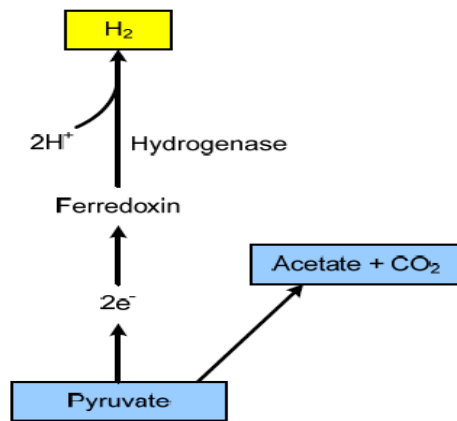


圖 9. 醱酵產氫之電子傳遞過程

沼氣厭氧發酵過程主要是靠厭氧微生物的活動，特別是產甲烷菌更是嚴格厭氧細菌。在有氧情況下，產生的各種有機廢物當中厭氧微生物的數量較少。而環境中如水溝污泥、積水糞坑、動物的糞便及腸道中，厭氧發酵微生物大量生存。活性污泥中的有效成分是活的微生物群體，不同來源的活性污泥其生物活性差別很大（林等，1997）。當沼氣發酵時，必須把大量活性污泥加入發酵器內進行接種。

3. 溫度

溫度是生物培養的重要環境因子之一，由文獻資料顯示，對於 *Clostridium* 或 *Enterobacter* 菌屬的純菌培養的最佳溫度為 37-45°C。

沼氣發酵可分為三個溫度範圍，50-65°C 稱為高溫發酵，20-45°C 稱為中溫發酵，20°C 以下稱為低溫發酵（中，2007）。高溫發酵比中溫發酵可提高產氣率 2.5 倍左右，但需要消耗較多的熱能，所以在衛生條件要求不高時，多採用中溫發酵（吳，2007）。

4. pH 值

對於混菌培養產氫的最佳 pH 值已有一系列的文獻。研究顯示，混菌產氫的最佳 pH 值為 pH5.5-6.5（Endo et al, 1982）。在酸性及中性條件時，主要產物為丁酸；然而在鹼性條件時，主要產物卻為乙酸及丙酸（郭，2002）。當乙酸為醱酵產物可獲致最佳氫氣產率，事實上，高氫氣產率通常伴隨丁酸產生，而低氫氣產率卻伴隨丙酸及還原態產物。

沼氣發酵的最適 pH 值為 6.8-7.4，6.4 以下、7.6 以上都對產氣有抑制作用（吳，2006）。碳水化合物含量較高的原料，一般為中性，但進入沼氣池後會因迅速酸化而使發酵器 pH 值降低。在啟動過程中，原料濃度偏高時經常有這種現象發生，這往往是造成沼氣池啟動失敗

的原因（河，2008）。

5.基質的碳氮（C：N）比值

沼氣發酵原料的 **C：N 比值**，是指發酵原料中有機碳素的含量和氮素物質的含量的比例關係。因為微生物的生長對碳氮比有一定要求，另一方面，發酵原料中有機氮素含量較高，即 C：N 較低時，微生物在轉化有機氮素時，用一部份氮素合成菌體維持生長，多餘的氮素則會被分解成無機氮素而放出氨可增加發酵液的鹼度，可防止發酵啟動中的酸化現象。**沼氣發酵**適宜的 C：N 比值範圍較寬，6-30：1 的範圍內仍然合適（互，2008）。

三、研究方法

（一）試驗一：探討蔗糖基質對微生物產氫氣與沼氣生產之影響

試驗分二個處理組，以**蔗糖**為基質，分別進行微生物發酵產氫及沼氣。產氫發酵溫度為**35℃**；產沼氣發酵溫度為**40℃**。採**二重複**進行**5日連續流發酵**試驗，實驗步驟如下：

1.基質之製作：利用蔗糖 100g 加 5L 逆滲透水並加入厭氧發酵培養基成分中之無機鹽類**(表 2)**，作為厭氣發酵的基質，每 1 日更換 1 次**(圖 10、圖 11)**。



圖 10. 蔗糖基質之製作



圖 11. 蔗糖基質倒入 5 公升的基質瓶內

2.厭氣發酵菌採集：

(1)產氫菌：取自校園內網球場旁之半流動水溝之污泥。經加熱處理**(圖 12)**（**煮沸 100℃、30 分鐘**）去**甲烷菌**後，置於前培養基中**(圖 13)**，曝氣 5 分鐘，初步培養一天，置於厭氧培養基中靜置培養一天**(圖 14、圖 15)**。

(2)產沼氣菌：取自**養豬場廢水處理場厭氣發酵池的活性污泥**，取 1 公升注入厭氣發酵槽內。



圖 12. 加熱處理污泥



圖 13. 將污泥置於培養基中



圖 14. 曝氣 5 分鐘



圖 15. 放置水浴槽初培養一天

3. 定溫裝置：

- (1) 將產氫厭氧發酵槽置入恆溫水浴中，進行 35°C 定溫培養(圖 16)。
- (2) 將沼氣厭氧發酵槽連接恆溫水浴槽，進行 40°C (中溫發酵) 定溫培養(圖 17)。



圖 16. 將產氫厭氣發酵槽定溫 35°C

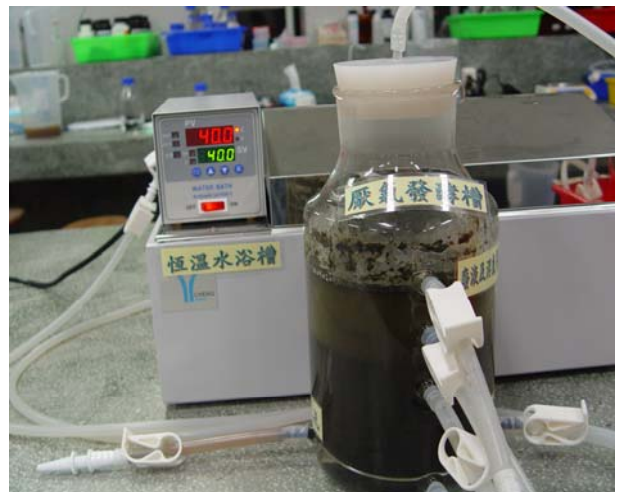


圖 17. 將產沼氣厭氣發酵槽定溫 40°C

4.氣收集系統：利用**排水集氣原理**，用抽氣幫浦抽將集氣瓶注滿水(圖 18)。

5.將 **NaOH** 倒入氣體純化裝置，可將 **CO₂** 及 **H₂S** 進行中和純化(圖 19)。



圖 18. 裝置排水集氣模組

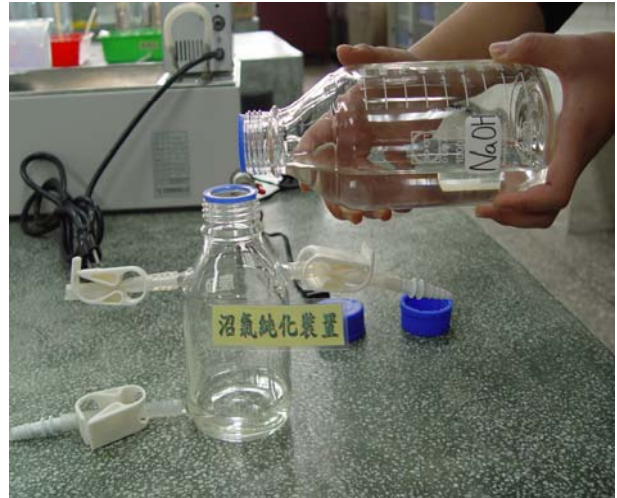


圖 19. 將 NaOH 倒入氣體純化裝置

6.利用矽膠管及連接頭將各裝置**厭氣**串聯(圖 20、圖 21)。

7.啓動**蠕動幫浦**，每日基質進流量為 **2000ml**(圖 22)。

8.經厭氣發酵菌厭氣發酵分解所產生的沼氣及氫氣利用排水集氣法收集於**集氣瓶**中(圖 23)。

9.將所收集之氣體灌入**氫燃料電池模型車**，驗證是否為氫氣。

10.觀察並紀錄**實驗流程**、**產氣量**、**基質消耗量**與轉速。



圖 20. 組裝微生物產氫模組



圖 21. 組裝微生物沼氣生產模組



圖 22. 利用蠕動幫浦將基質送入發酵反應槽

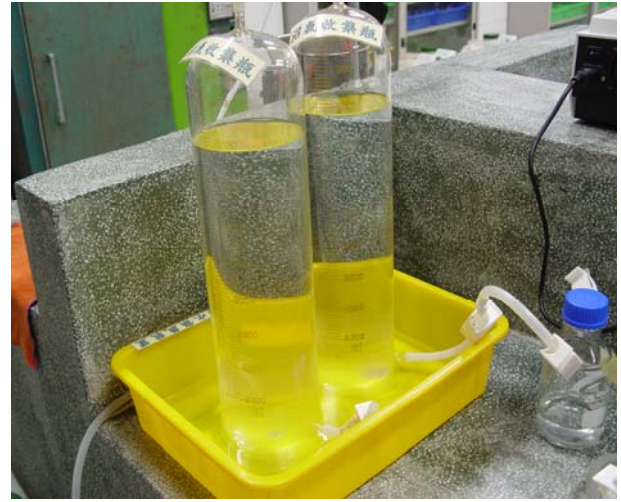


圖 23. 氫氣及沼氣利用排水集氣法收集

(二) 試驗二：探討蔗糖基質進行「氫化-甲烷化」之產能效率

本試驗為將微生物發酵產氫及產沼氣進行串聯，將蔗糖基質進行「氫化-甲烷化」二次發酵分解產氫氣及沼氣，實驗流程如圖 24。採二重複進行 5 日連續流發酵試驗，實驗步驟同試驗一。

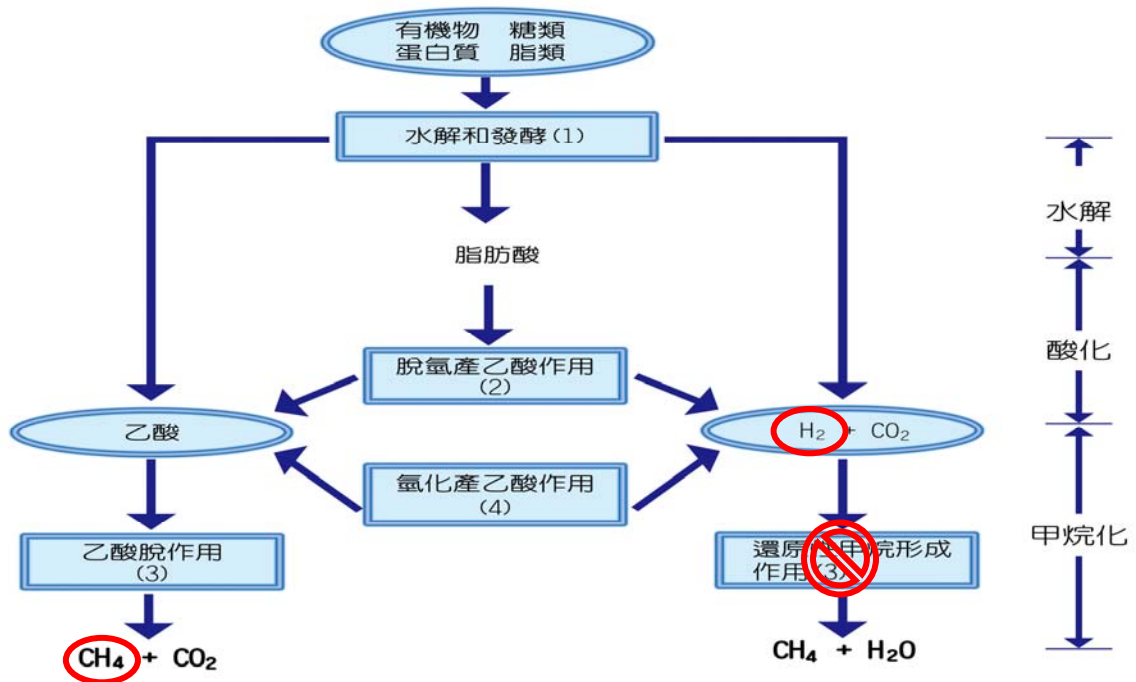


圖24. 微生物產氫與沼氣發酵的結合

(三) 試驗三：探討不同畜產廢棄物基質對微生物產沼氣之影響

試驗分為三個處理組，分別為豬糞、羊糞及兔糞，發酵溫度均為 40°C，採二重複進行 5

日靜置發酵試驗。各處理組取糞便 3.0kg 並加入 15L 的水(1:5 的比例方式), 浸泡 4 小時(Su et al, 1982), 利用濾網將固形物濾出(圖 25、圖 26), 所得濾液取 1L 作為沼氣生成的基質, 每 1 日更換 1 次, 實驗步驟同試驗一。



圖 25. 基質之製作



圖 26. 用濾網將固形物濾出

(四) 試驗四：探討不同畜產廢棄物基質對微生物產氫之影響

試驗分為九個處理組, 使用豬糞、羊糞、兔糞為基質, 基質濃度分別為 2.5%、2%、1.5%, 產氫發酵溫度為 35°C。採二重複進行 3 日靜置發酵產氫試驗, 實驗步驟如下:

1. 基質之製作: 試驗步驟同試驗三, 取得濾液經加熱處理(煮沸 100°C、30 分鐘)去甲烷菌。
2. 稀釋基質: 利用逆滲透水按各處理組之濃度稀釋。
3. 調整 pH 值: 利用鹽酸將稀釋液 pH 調整至 7。
4. 取調配好稀釋基質 900ml+產氫菌液 100ml 置入厭氣發酵槽內進行靜置發酵。
5. 每日觀察與紀錄產氣量及發酵槽內 pH 值之變化。

(五) 試驗五：探討不同畜產廢棄物為基質進行「氫化-甲烷化」之產能效率

本試驗分三個處理組, 為將濃度 2.5% 的豬糞、羊糞、兔糞基質, 進行「氫化-甲烷化」連續流的二次發酵發酵分解。採二重複進行 3 日連續流發酵試驗, 實驗流程同試驗二。

(六) 試驗六：探討鳳梨皮廢棄物基質對微生物產氫與產沼氣之影響

本試驗利用廢棄的鳳梨皮, 以絞碎濾液作為碳源, 加入厭氧發酵培養基成分中之無機鹽類, 並調整 pH 值至 7.0。試驗分為三個處理組, 基質條件為滅菌+糖度 2.4、滅菌+糖度 3.6、未滅菌+糖度 3.6, 分別進行微生物發酵產氫及沼氣, 採二重複進行 5 日靜置發酵試驗, 試驗

流程同試驗一。

(七) 試驗七：探討鳳梨皮廢棄物為基質進行「氫化-甲烷化」之產能效率

本試驗為將滅菌+糖度 2.4、滅菌+糖度 3.6、未滅菌+糖度 3.6 之三處理組之基質，進行「氫化-甲烷化」二次發酵發酵分解。採二重複進行 5 日靜置發酵試驗，實驗流程同試驗二。

四、統計分析

將所得記錄結果利用 Excel 系統做統計分析。

伍、研究結果

試驗一各處理組之產氣量及產能，列於表 4。整個試驗期，每進流 100ml 蔗糖基質，產氫試驗組有較佳之產氣表現。但將產氣量轉換為能量時，產沼氣試驗組則有較佳之能量產值。

表 4. 蔗糖基質對產氫菌及產沼氣菌產氣及產能比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組
	ml/100ml 基質		KJ/100ml 基質	
第一天	455	383	5.39	14.30
第二天	453	422	5.36	15.75
第三天	496	300	5.86	11.20
第四天	335	418	3.96	15.62
第五天	330	350	3.90	13.07
平均	414	375	4.89	13.99

試驗二微生物產氫串連微生物產沼氣之產氣量、產能及 pH 變化，分別列於表 5。整個試驗期，產氣與產能表現與試驗一有相同之趨勢。蔗糖基質經過兩次發酵反應後，能量總產值比單獨產氫可提高約 3.6 倍；比試驗一單獨產沼氣則可提高出約 1.16 倍。

表 5. 產氫菌及產沼氣菌對於蔗糖基質進行二次發酵分解產氣量、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	合計	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/100ml 基質		KJ/100ml 基質			pH	
第一天	332	286	3.93	10.67	14.60	6.44	7.77
第二天	411	321	4.86	11.98	16.84	6.63	7.85
第三天	322	318	3.82	11.90	15.72	6.18	7.86
第四天	400	328	4.73	12.27	17.00	6.12	7.89
第五天	433	323	5.12	12.05	17.17	6.32	7.79
平均	379.6	315.2	4.49	11.77	16.26	6.34	7.83

試驗二配置蔗糖基質時將 pH 值調配為 7，經過微生物產氫後代謝廢液呈現弱酸性；代謝廢液再經微生物產沼氣二次發酵分解後，最終代謝廢液則呈現弱鹼性。

試驗三各處理組沼氣之每日產量，分別列示於圖 27。整個試驗期，各處理組之沼氣產量，則是以兔糞基質組有較佳之表現，其次為豬糞基質組，而羊糞基質組則表現最差。

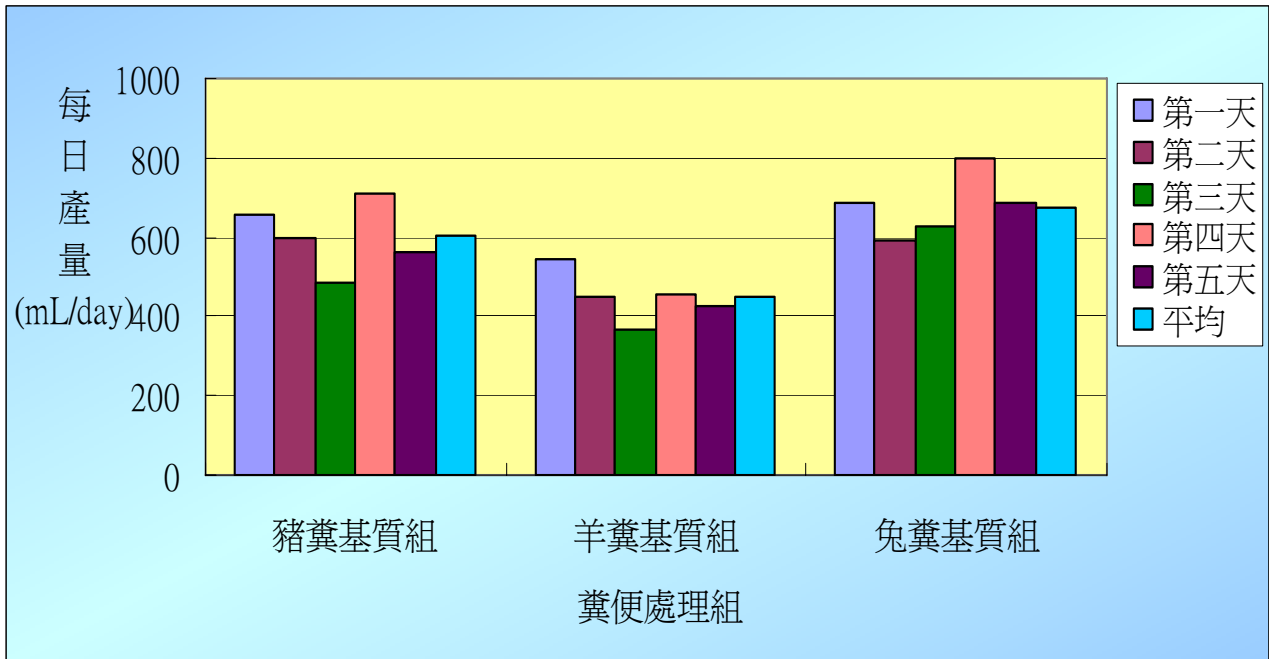


圖 27. 各種基質處理組沼氣每日產量比較圖

試驗四各處理組的產氣量與 pH 值變化的結果列於表 6 及表 7。結果顯示，兔糞基質的產氣量最高，與試驗三有相同之趨勢。各處理組產氫量皆逐日下降，於靜置培養至第三天時，呈現無產氣的狀態。

試驗四之畜產廢棄物基質原本的 pH 值呈現弱鹼性，對產氫菌的生長極為不利，因此本次試驗將所有反應基質的起始 pH 值調至 7.0。靜置培養第一天，各處理組皆有酸化的趨勢；靜置培養第二、三天，各處理組則逐漸趨於中性。

試驗五各處理組的產氣量與 pH 值變化的結果列於表 8 及表 9。基質產氫組的試驗中，試驗第一、二天，以兔糞基質組有較佳之表現，其次為豬糞基質組，而羊糞基質組則表現最差。各基質產氫量皆逐日下降，至第三天則全無產氫。培養一至三天，各基質產氫廢液的酸鹼度介於 pH7.23~pH7.82，呈現弱鹼性。

表 6. 不同稀釋比例之糞便基質進行產氫菌靜置培養之產氫量紀錄

試驗天數	豬糞基質濃度				羊糞基質濃度				兔糞基質濃度			
	2.5%	2%	1.5%	總量 平均	2.5%	2%	1.5%	總量 平均	2.5%	2%	1.5%	總量 平均
第一天	10.9	3.33	14.6		12.5	14.6	16.7		30	7.5	18.3	
第二天	7.2	3.0	0		7.1	3.6	3.6		2.9	1.4	2.9	
第三天	0	0	0		0	0	0		0	0	0	
總量	18.1	6.33	14.6	13.0	19.6	18.2	20.3	19.4	32.9	8.9	21.2	21

表 7. 不同稀釋比例之糞便基質進行產氫菌靜置培養之反應起始與終了酸鹼度紀錄

試驗天數	豬糞基質濃度			羊糞基質濃度			兔糞基質濃度		
	2.5%	2%	1.5%	2.5%	2%	1.5%	2.5%	2%	1.5%
第一天	5.21	4.98	5.38	5.47	5.46	5.38	4.94	5.23	4.92
第二天	4.99	6.46	6.34	6.51	6.49	6.41	6.35	6.29	6.41
第三天	6.72	6.98	-	7.42	7.06	6.87	7.15	6.91	7.23

表 8. 豬糞、羊糞、兔糞基質對產氫菌及產沼氣菌產氣比較表

試驗天數	豬糞基質組			羊糞基質組			兔糞基質組		
	基質產 氫組	廢液產 沼氣組	基質產 沼氣組	基質產 氫組	廢液產 沼氣組	基質產 沼氣組	基質產 氫組	廢液產 沼氣組	基質產 沼氣組
第一天	81.1	-	0	75.3	-	0	128.6	-	47.3
第二天	12.1	-	19.5	9.7	-	69.7	20.6	-	97.5
第三天	0	-	20.2	0	-	64.4	0	-	89.1

表 9. 產氫菌及產沼氣菌對於豬糞、羊糞、兔糞基質進行二次發酵分解 pH 值變化比較表

試驗天數	豬糞基質組			羊糞基質組			兔糞基質組		
	起始基質	產氫廢液	產沼氣廢液	起始基質	產氫廢液	產沼氣廢液	起使基質	產氫廢液	產沼氣廢液
	pH								
第一天	7	7.47	7.97	7	7.54	8.01	7	7.82	7.53
第二天	-	7.23	8.45	-	7.49	8.57		7.30	8.13
第三天	-	7.38	8.42	-	7.47	8.46		7.18-	8.08

試驗六各處理組的產氣量、產能量與 pH 值變化的結果列於表 10、表 11 及表 12。就每日平均產氫量而言，以未滅菌+糖度 3.6 的鳳梨皮基質處理組為最佳，較其他兩處理組多出 6 倍（圖 28）。滅菌+糖度 2.4 與滅菌+糖度 3.6 的兩處理組產量相當。氫氣的產能亦以未滅菌+糖度 3.6 的處理組為最佳。就每日平均產沼氣量而言，三組的產量均相當。產氫與產沼氣組的發酵廢液 pH 值皆為酸性，約在 3.97-4.67 之間。

表 10. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（滅菌+糖度 2.4）進行靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day		pH	
第一天	458	1095	11.52	47.01	4.06	4.52
第二天	619	1150	17.28	46.50	4.01	4.36
第三天	720	1115	18.24	42.80	4.28	4.6
第四天	605	1208	14.88	45.66	4.38	4.28
第五天	725	1075	18.24	44.75	4.22	4.41
平均	638	1129	15.84	45.34	4.19	4.43

表 11. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（滅菌+糖度 3.6）進行靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day		pH	
第一天	638	1604	15.84	46.34	4.03	4.09
第二天	595	1589	14.88	45.79	3.94	4.40
第三天	826	1560	20.64	43.78	3.98	4.50
第四天	780	1610	19.68	42.88	3.96	4.26
第五天	578	1574	14.40	47.96	3.97	4.11
平均	684	1588	16.80	45.35	3.97	4.27

表 12. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（未滅菌+糖度 3.6）進行靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day		pH	
第一天	3863	996	97.9	36.4	4.46	4.58
第二天	4167	1053	105.6	41.3	4.07	4.72
第三天	3600	983	91.2	46.1	4.56	4.66
第四天	3848	1062	98.4	39.5	4.54	4.42
第五天	4005	978	101.5	40.5	4.23	4.96
平均	3897	1015	98.9	40.76	4.40	4.67

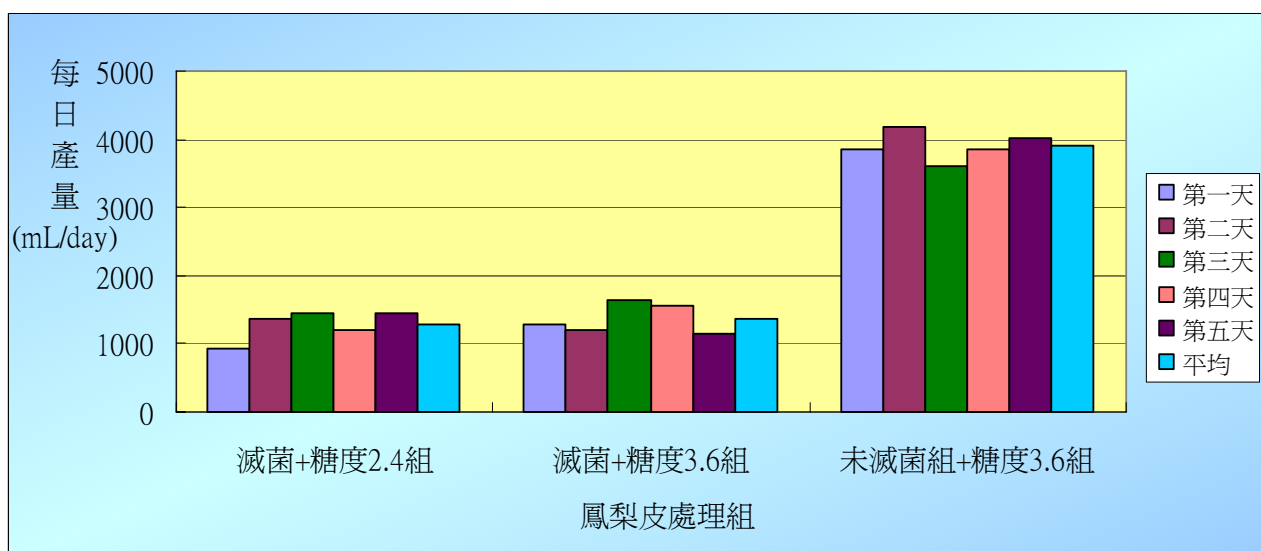


圖 28. 以鳳梨皮為基質，分別以滅菌+糖度 2.4、滅菌+糖度 3.6、未滅菌+糖度 3.6、三個處理組，進行微生物發酵產氫之產氫量比較圖

試驗七各處理組的產氣量、產能量與 pH 值變化的結果列於表 13、表 14 及表 15。各處理組的產氣與產能表現與試驗二有相同之趨勢。滅菌+糖度 2.4 處理組經二次發酵後所得之總產能，較單獨產氫氣高出 3.62 倍，較單獨產沼氣高出 1.27 倍。滅菌+糖度 3.6 處理組經二次發酵後所得之總產能，較單獨產氫氣高出 3.17 倍，較單獨產沼氣高出 1.17 倍。未滅菌+糖度 3.6 處理組經二次發酵後所得之總產能，較單獨產氫氣高出 1.08 倍，較單獨產沼氣高出 2.62 倍。三組的產氫廢液經二次發酵後，其 pH 值皆上升，有去除酸性的趨勢。

表 13. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（滅菌+糖度 2.4）進行二次靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組		產沼氣組		合計	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day			pH	
第一天	917	987	11.52	39.12	50.64	4.06	4.64
第二天	1363	899	17.28	35.76	53.04	4.01	4.88
第三天	1466	1088	18.24	43.44	61.68	4.28	4.49
第四天	1210	1248	14.88	49.68	64.56	4.38	4.54
第五天	1450	1001	18.24	39.84	58.08	4.22	4.44
平均	1276	1043	15.84	41.52	57.36	4.19	4.60

表 14. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（滅菌+糖度 3.6）進行二次靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	合計	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day			pH	
第一天	1277	776	15.84	50.88	66.72	4.03	4.63
第二天	1190	798	14.88	31.92	46.80	3.94	4.08
第三天	1651	712	20.64	28.56	49.20	3.98	4.75
第四天	1560	626	19.68	24.96	44.64	3.96	4.71
第五天	1157	1152	14.40	46.08	60.48	3.97	4.68
平均	1367	913	16.80	36.48	53.28	3.97	4.57

表 15. 產氫菌及產沼氣菌對於鳳梨皮基質（未滅菌+糖度 3.6）進行二次靜置發酵分解產氣、產能及 pH 變化比較表

試驗天數	產氫組	產沼氣組	產氫組	產沼氣組	合計	產氫廢液	產沼氣廢液
	ml/day		KJ/day			pH	
第一天	3863	1600	48.96	63.96	112.92	4.49	5.93
第二天	4167	1124	52.80	43.2	96.00	4.07	5.83
第三天	3600	1661	45.60	66.48	112.08	4.56	5.99
第四天	3848	1528	49.20	61.08	110.28	4.54	5.85
第五天	4005	1308	50.76	52.8	103.56	4.23	5.83
平均	3897	1444	49.44	57.50	106.94	4.40	5.90

陸、討論

試驗一為探討產氫發酵與沼氣發酵之產能效率的差異，雖然產氫氣處理組產氣量高於產沼氣組，且文獻中亦指出氫氣單位重量所能釋放的能量也最大，但**氫氣的分子量較小**，利用**理想氣體公式** ($PV=nRT$) 換算，每進流 100ml 基質，**氫氣**平均產能為 4.49 KJ；**沼氣**平均產能為 16.26 KJ，反而產沼氣組有較佳的產能表現。

試驗二產氫及產沼氣之**能量總產值**均大於個別產氫及沼氣的能量產值。相較於單獨產氫可提升 3.6 倍；相較於單獨產沼氣可提升 1.16 倍。基質經『**氫化-甲烷化**』**二次發酵**分解，讓有基質的發酵分解更為完整，產能效率大幅提昇。第二階段厭氣發酵產甲烷的基質主要成分為**有機酸**，基質平均 pH 值為 6.34 屬弱酸性，沼氣生成菌還是能耐受此環境 pH 值，順利產出沼氣，最終代謝廢物又回歸至弱鹼性。

試驗三則針對不同家畜糞便基質對沼氣生成之影響，**兔糞**與**豬糞**基質有較低的**碳氮 (C : N) 比值**，因此有較佳產氣量；**羊糞**基質之**碳氮 (C : N) 比值最高**，導致沼氣發酵液 pH 值偏低，進而抑制厭氣發酵菌之沼氣生產。

試驗四中，因靜置培養無法適時移除有機酸廢物，抑制氫氣產量以致產氣量逐日下降。但到了第三天，基質酸鹼度反而呈現**趨向中性**的情形，顯示了有機酸的不再生成。推測原本優勢的產氫菌，可能被糞液基質中未移除的**甲烷菌逐漸取代**，試驗以 100°C，30 分鐘加熱處理畜產廢棄物基質，依結果顯示無法完全將基質中的甲烷菌去除。

試驗五的產氫組結果與試驗三有相同之趨勢，但產氫量有**逐日減量**的情形，且**產氫廢液**呈現**弱鹼性**，顯示廢液中有機酸的含量偏低，推測有被甲烷菌取代的情形。故產氫廢液**不再連接甲烷菌**進行二次發酵試驗。建議**改良**畜產廢棄物基質**去甲烷化的處理**，及**重新調整**基質濃度與進流速度，更進一步尋求畜產廢棄物最佳的產氫條件。

試驗五的**產沼氣**組結果顯示，第一天的並無穩定的沼氣生成量，產氣量至第二天開始穩定。產沼氣廢液的酸鹼度皆呈現**弱鹼性**，與試驗二的結果相符。

試驗六以鳳梨皮為基質的發酵試驗中，產氫與產沼氣皆有可觀的產氣量，顯示以**鳳梨皮廢棄物再生新能源**有絕佳的潛力。以不同糖度的處理組，在沼氣產量上並無明顯差異。未滅菌組的產氫量高出其他組的 5-6 倍之多，顯示了**未滅菌+糖度 3.6 的鳳梨皮基質**提供了產氫菌

極佳的生長環境，可進一步設計試驗深究其中原因。

試驗七以鳳梨皮基質進行氫化-甲烷化之串聯，顯示**串聯後**的產能量，皆較單獨產氫與沼氣**提高**。尤其以**未滅菌+糖度 3.6 的鳳梨皮基質**最為明顯。此結果應歸因於該組偏高的產氫量。而**滅菌**處理的兩組，其產能提高的趨勢，與以蔗糖為基質相仿，顯示滅菌後的鳳梨皮基質，似乎與蔗糖無異，失去了未滅菌鳳梨皮基質的產氫優勢。

試驗六與試驗七中，以鳳梨皮為基質的產氫廢液，較以蔗糖為碳源的產氫廢液**偏酸性**，推測應與產氫菌發酵的完整性相關，同時也與廢液積存的室溫高低有關。實驗結果亦顯示，甲烷菌在 **pH4** 左右酸性的情況下，亦可作用產氣。

柒、結論

- 一、以**蔗糖**為基質，**產氫試驗組**有較佳之**產氣**表現。但將產氣量轉換為能量時，**產沼氣試驗組**則有較佳之**能量**產值。
- 二、蔗糖基質經過**兩次發酵**反應後，**能量總產值**比單獨產氫可提高約 **3.6 倍**；比試驗一單獨產沼氣則可提高出約 **1.16 倍**。
- 三、**pH 值 7** 的蔗糖基質，經過微生物產氫後代謝廢液呈現弱酸性，沼氣生成菌能耐受弱酸性廢液，並成功產氫。代謝廢液經微生物產沼氣二次發酵分解後，最終代謝廢液則呈現弱鹼性。
- 四、飼糧成分與消化道生理會反應於家畜之糞尿，兔糞與豬糞基質之**碳氮(C:N) 比值較低**，有最佳之沼氣生產量。羊糞基質則表現較差。
- 五、以不同的畜產廢棄物為基質，進行微生物產氫靜置培養，總產氣量平均值，以**兔糞基質最佳**。靜置培養至**第三天**，皆呈現無產氣的狀態。培養第一~二天時，基質的 pH 值呈現**偏酸性**的現象。至第三天，基質的 pH 值呈現**偏中性**的現象。
- 六、以不同的畜產廢棄物為基質，進行產氫菌連續流培養，產氫量以**兔糞**基質第一天的 **128.6 ml/100ml 基質**最高。產氫廢液的 pH 值介於 **7.18-7.82** 為**弱鹼性**，顯示產氫菌有被甲烷菌取代的現象。
- 七、以不同的畜產廢棄物為基質，進行產甲烷菌連續流培養，產沼氣量以**兔糞**基質第一天的 **97.5 ml/100ml 基質**最高。產甲烷廢液的 pH 值介於 **7.53-8.57** 為**弱鹼性**。
- 八、以鳳梨皮為基質，進行產氫菌靜置發酵培養，產氫量以**未滅菌+糖度 3.6** 之處理組最高。產氫廢液之 pH 值介於 **3.94-4.4** 之間，為**酸性**。
- 九、鳳梨皮基質經過兩次發酵反應後，**滅菌+糖度 2.4** 處理組，能量總產值比單獨產氫提高 **3.62 倍**；比單獨產沼氣提高 **1.27 倍**；**滅菌+糖度 3.6** 處理組，能量總產值比單獨產氫提高 **3.17 倍**；比單獨產沼氣提高 **1.17 倍**；**未滅菌+糖度 3.6** 處理組，能量總產值比單獨產氫提高 **1.08 倍**；比單獨產沼氣提高 **2.62 倍**。

捌、參考資料及其他

- 中國新農村建設網(民 96)。沼氣發酵基本條件。民 99 年 2 月 6 日取自：<http://www.xyjj.org.cn>
- 中國人民政治協商會議舟山市委員會(民 95)。農村沼氣綜合利用大有可為。民 99 年 2 月 3 日取自：<http://www.zszx.gov.cn>
- 互動百科(民 97)。碳氮比。民 99 年 3 月 8 日取自：<http://www.hudong.com/wiki>
- 世界科技百科(民 95)。沼氣與沼氣發酵。民 99 年 1 月 30 日取自：
<http://www.mifang.org/bk/g2/p43.html>
- 李肇鄂(民 96)。初鹿牧場經營模式簡介。飼料營養雜誌。民 98 年 4 月 3 日取自：
<http://www.miobuffer.com.tw>
- 吳文慈(民 95)。台南地區掩埋場之甲烷排放與甲烷氧化菌多樣性研究。嘉南藥理科技大學環境工程與科學研究所未出版碩士論文。
- 吳恬宜(民 96)。掩埋場甲烷氧化菌之分離及其應用研究。嘉南藥理科技大學環境工程與科學研究所未出版碩士論文。
- 林財旺、張武莉(民 86)。豬糞尿處理場污泥堆肥化處理。中華生質能源學會會誌，14，3-4，153-158。
- 河南九鼎沼氣技術有限公司(民 97)。沼氣池的沼氣產量在冬季提高的技巧。民 99 年 3 月 10 日取自：http://www.0379jd.com.cn/Technology_480_5797.html
- 唐有祺(民 96)。化學與社會。北京：高等教育出版社。
- 郭才華，2002，高濃度酒糟廢液氫化甲烷化之產能研究，高雄第一科技大學，碩士論文。
- 楊天樹(民 77)。豬之水份代謝及需要。民 98 年 4 月 3 日取自：<http://www.miobuffer.com.tw>
- 鄭三寶主編(民 96)。畜牧(二)。台北：東大圖書公司。
- Endo G., Noike T., and Matsumoto J. (1982). Characteristics of cellulose and glucose decomposition in acidogenic phase of anaerobic digestion. Proc. Soc. Civ. Engrs, No. 325:61-68.
- Fan YT, Zhang YH, Zhang SF, Hou HW and Ren BZ (2006). Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost. Bioresour Technol 97(3):500-505.
- Jung-Jeng Su, Bee-Yang Liu and Yuan-Chie Chang. (2003). Emission of greenhouse gas from

livestock waste and wastewater treatment in Taiwan. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 95(1),253-263.

【評語】 091103

本研究透過團隊合作模式，嘗試以「氫化—甲烷化」取代「酸化—甲烷化」之厭氧發酵程序。以校園內之畜產廢棄物為題材，進行驗證。實驗項目取材多樣性，成員能充份分工，研究成果豐富。若能加強統計分析方法與再現性之確認，將更有助於研究品質之提升。