

中華民國第 53 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

040210

有機含糖廢水生質丁醇之最佳化研究

學校名稱：國立臺中第一高級中學

作者： 高二 黃建桐 高二 蔡昭瑋	指導老師： 薛朋雨
-------------------------	--------------

關鍵詞：生質丁醇、醱酵、有機含糖廢水

摘要

當今地球的全球暖化現象愈發嚴重，二氧化碳濃度持續上升。為了解決這樣的問題，我們決定研究生質丁醇，以取代石化燃料，減少碳排放量。我們探討的變因有：基質濃度、pH 值、溫度三項。藉由改變各項變因的條件，探討不同情況下廢水產生丁醇的效率，並求出生產丁醇的最佳條件。目前已將濃度部分實驗處理完畢，我們發現 COD 在 150 ppm 的產率較 200 ppm 為高，並想辦法改變參數條件為產丁醇菌種之最佳條件，以達到最佳丁醇產量之效率。

壹、研究動機

目前全球人口數不斷以指數型態函數增加，至 2012 年總人口數更一舉超過 70 億。隨之而來的問題不僅是能源枯竭，更包括大量人口所產生的大量汙染，以及最為嚴重的全球暖化。而影響全球暖化的要素中，二氧化碳是最重要的一環。

二氧化碳因為會吸收由地表所釋放的長波輻射，以至於大部分的熱能因此無法排出大氣層，從而導致溫度的上升，而大部分的二氧化碳則是來自石化燃料的燃燒。因此，如果要減緩溫室效應，並降低二氧化碳的排放量，我們必須找出一種可以替代石化燃料的乾淨能源，也就是生質能源。

目前新興的生質能源研究種類有：生質氫氣，生質酒精，以及生質丁醇。我們所選擇的研究方向則是朝生質丁醇進行。

生質丁醇的優點有以下幾項：

- 一、性質比酒精更近似於汽油。
- 二、熱值比酒精高。
- 三、不易吸水，蒸氣壓較低而閃燃點較高，因此儲運設備較酒精簡單許多。
- 四、與既有車輛的相容性很高。乙醇目前仍必須與汽油以一定比例混合，但丁醇可以較高比例混合。

我們採用的生質丁醇原料是有機醱類廢水，而產生這種廢水的來源大部分是由製造飲料的工廠所產生。在一般的情況下，這種廢水的處理程序極為繁複且耗時。但如果不經處理而直接排放，將可能造成水質的優養化等嚴重的環境問題。因此，我們的研究，不只可以減少二氧化碳的排放，也可以減少環境的汙染以及需要耗費在處理這些廢水的寶貴資源。

貳、研究目的

- 一、改變基質濃度，探討廢水產生丁醇的效率。
- 二、改變 pH 值，探討廢水產生丁醇的效率。
- 三、改變溫度，探討廢水產生丁醇的效率。

透過以上條件的測試，我們可以獲得廢水產生丁醇的最佳操作條件。

參、研究設備及器材

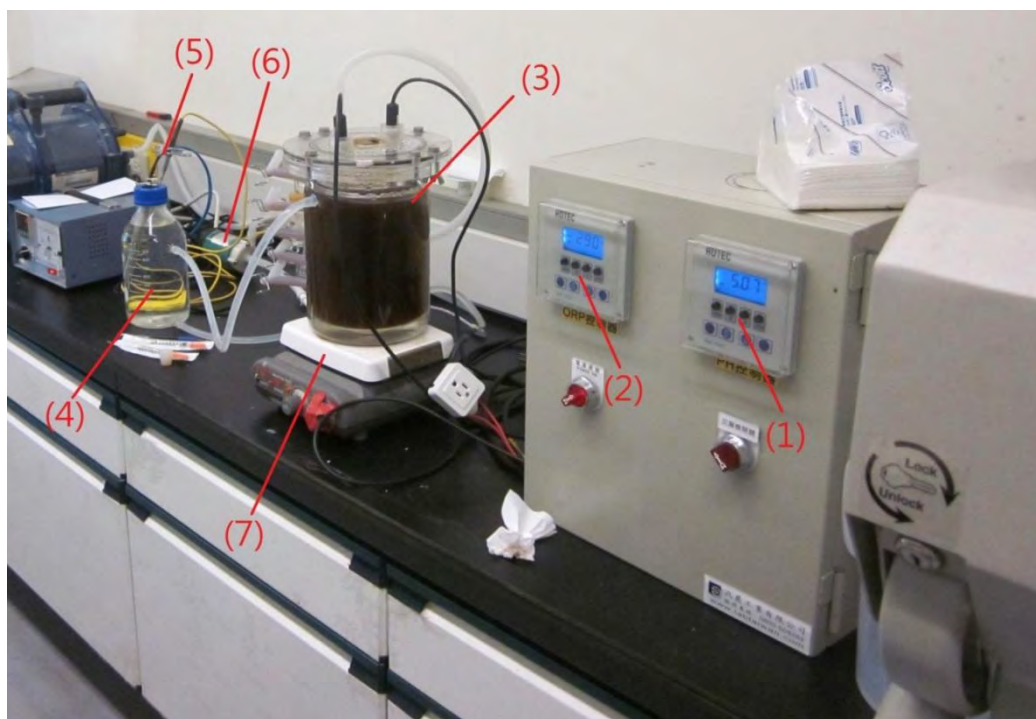
一、實驗設備

我們使用的兩個反應槽的規格及其所配有的裝置如表 3-1。

表 3-1：反應槽規格

	第一反應槽	第二反應槽
廠牌	上展	泛晨
工作體積	2L	2L
裝置	加熱棒 恆溫水槽 感溫棒 pH 計 ORP 計	加熱棒 感溫棒 pH 計

以下兩張圖是我們所使用的反應槽。



附註：(1) pH 計 (2) ORP 計 (3) 反應槽 (4) 恆溫水槽 (5) 加熱棒及感溫棒(6) 馬達 (7) 攪拌機
圖 3-1：第一反應槽



圖 3-2：第二反應槽

二、分析儀器

(一)GC-TCD (氣相層析儀，使用熱導檢測器，用於檢測氣體樣品)

1.操作流程：

- (1)將氣體樣品注射進樣品進入口
- (2)按下開始鍵



圖 3-3：實驗室的 GC-TCD

(二)GC-FID (氣相層析儀，使用火焰電離檢測器，用於檢測液體樣品)

1.操作流程：

- (1)將原始樣品每支各取出 1.5 mL，先以 13000 rpm 離心 6 分鐘
- (2)離心後，每支樣品各取其上清液 0.5 mL 注入樣品管，再加入 0.1 M HCl 0.5 mL
- (3)將所有樣品管依順序排到樣品槽中
- (4)將樣品槽放入機器中，開始檢測



圖 3-4：實驗室的 GC-FID

肆、研究過程及方法

一、實驗步驟

本研究實驗步驟如下：

- (一) 配置基質
- (二) 加入菌種
- (三) 調整 pH 值
- (四) 恆溫發酵
- (五) 定時取樣並微調 pH 值

細部操作流程為：將馴養槽中的黎明污泥出流液取出進行批次試驗，出流液的初始 VSS 大約為 3.5 ± 0.2 g/L 以污泥與基質體積比為 200 mL：1800 mL 植入 2 L 的反應槽，再以 3NHCl 將 pH 調至 5.5。並將溫度控制在 35 °C。以有機含糖廢水做為基質進行研究，實驗操作條件如表 4-1。並且在適當時間進行採樣並且分析氣體分析，醣類濃度分析以及液相代謝物分析。

表 4-1：實驗操作條件

菌種	黎明污泥經有機含糖廢水馴養
基質	有機含糖廢水
濃度	125, 150, 175, 200 (gCOD/L)
pH	4.5, 5.5, 6.5
溫度	25, 35, 45°C
操作體積	2 L

二、進料基質、營養鹽與菌種

(一) 進料基質

進料基質為有機含糖廢水，原液為 800gCOD/L，稀釋至所需濃度，其基本性質分析結果如表 4-2 所示。

表 4-2：有機含糖廢水基本性質

種類	pH	ORP	S-COD(g /L)	S-Carbohydrate(g/L)	NH ₃ -N(g/L)
有機含糖廢水	3.41	+287	800	610-670	5

(二) Endo 營養鹽

營養鹽是提供微生物生長時所需之氮源、磷源及微量營養元素。本研究所使用組成如表 4-3 (Endo 等人, 1982)。

表 4-3 營養鹽之組成(Endo, 1982)

組成	濃度 (mg/L)
NH ₄ HCO ₃	5240
NaHCO ₃	4000
K ₂ HPO ₄	125
MgCl ₂ · 6H ₂ O	100
MnSO ₄ · 6H ₂ O	15
FeSO ₄ · 7H ₂ O	25
CuSO ₄ · 5H ₂ O	5
CoCl ₂ · 5H ₂ O	0.125

(三) 菌種

本實驗使用之厭氧菌種汙泥是取自台中市黎明社區生活廢水處理場終沉池底泥，並以 0.1N HCl_(aq) 滴定至 pH3~4 之間進行酸篩。靜置 24hr 後，再用 0.1N NaOH_(aq) 調回 pH7。之後再將底泥以 95~100 °C 進行熱篩處理維持 1hr，目的在於去除甲烷菌等不利產丁醇之菌種再植入反應器馴養。

三、研究方法

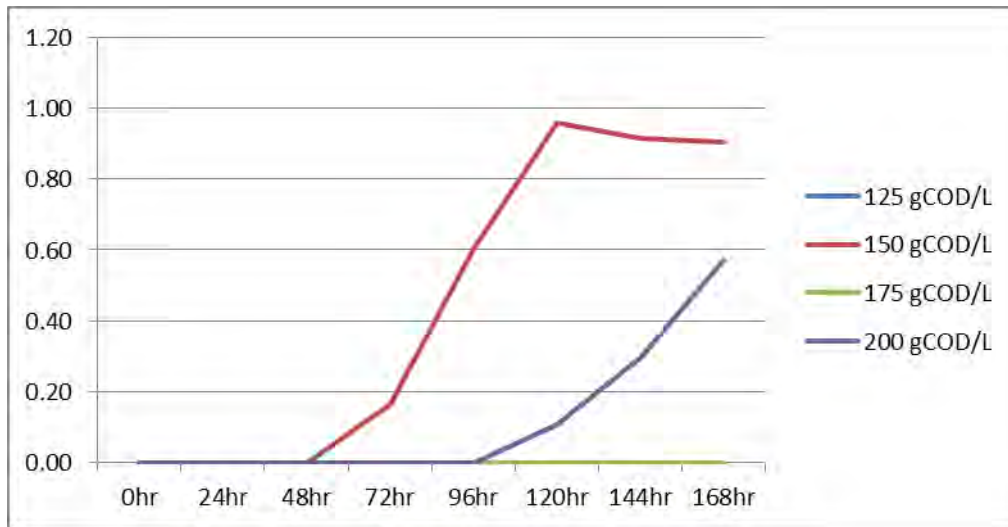
- (一) 改變有機質濃度以找出最佳濃度條件 (125, 150, 175, 200 gCOD/L)
- (二) 改變 pH 值以找出最佳反應酸鹼值 (pH 4.5, 5.5, 6.5)
- (三) 改變溫度以找出最佳反應溫度 (25, 35, 45°C)

伍、研究結果

一、進料基質濃度效應(發酵溫度 35°C，起始 pH 值 5.5)

(一) 丁醇產量

下圖為基質濃度與丁醇產量之關係圖。

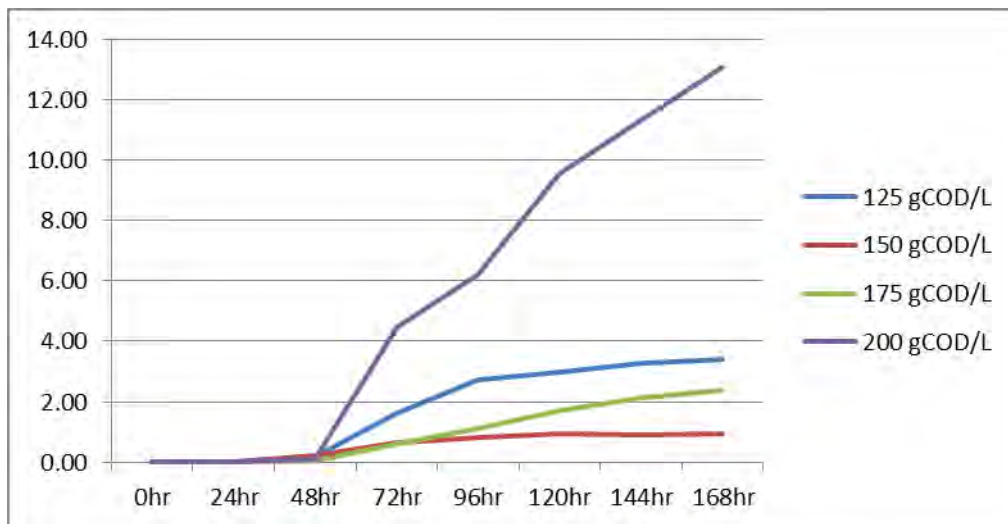


備註：縱軸單位為 g/L

圖 4-1：基質濃度與丁醇產量折線圖

(二) 乙醇產量

下圖為基質濃度與乙醇產量之關係圖。

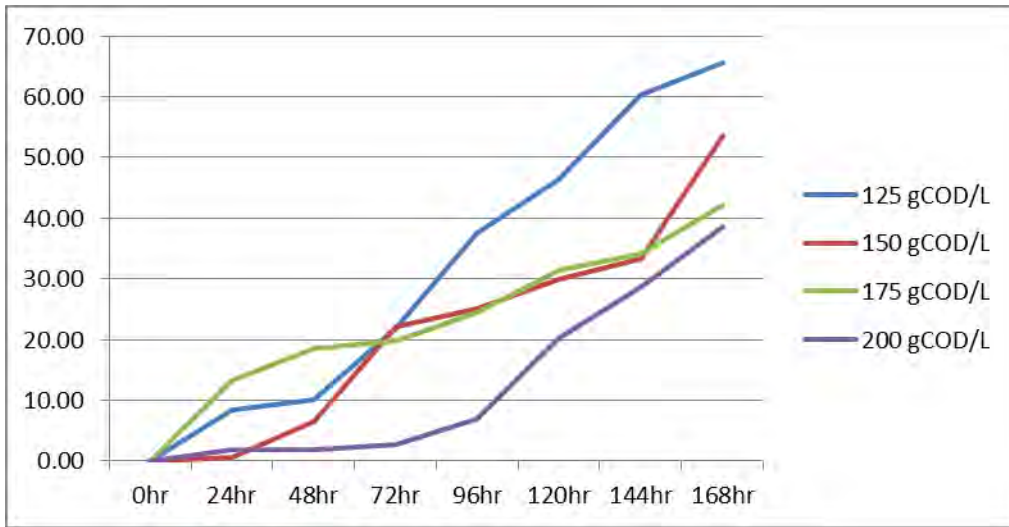


備註：縱軸單位為 g/L

圖 4-2：基質濃度與乙醇產量折線圖

(三) 總醣利用率

下圖為基質濃度與總醣利用率關係圖。

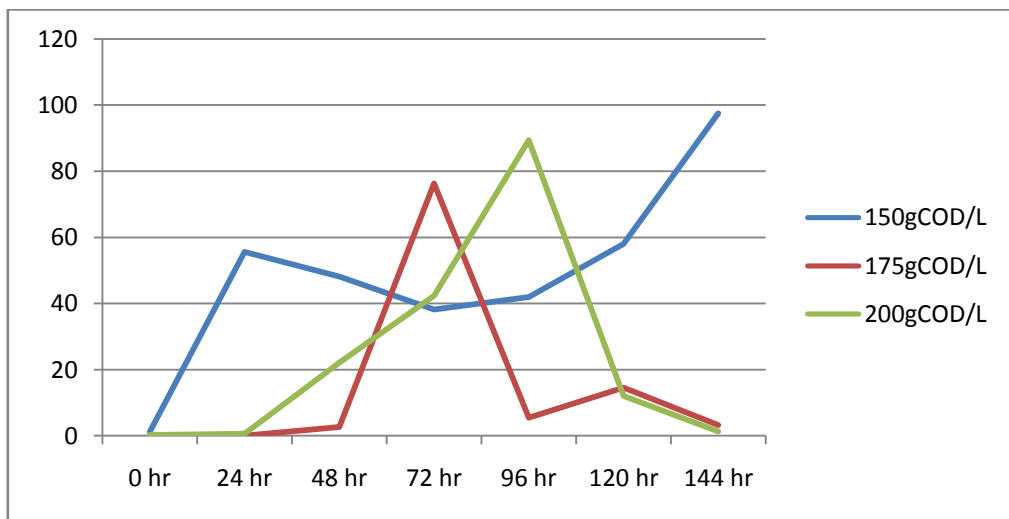


備註：縱軸單位為 %

圖 4-3：基質濃度與總醣利用率折線圖

(四) 氫氣濃度

下圖為基質濃度與氫氣濃度關係圖。



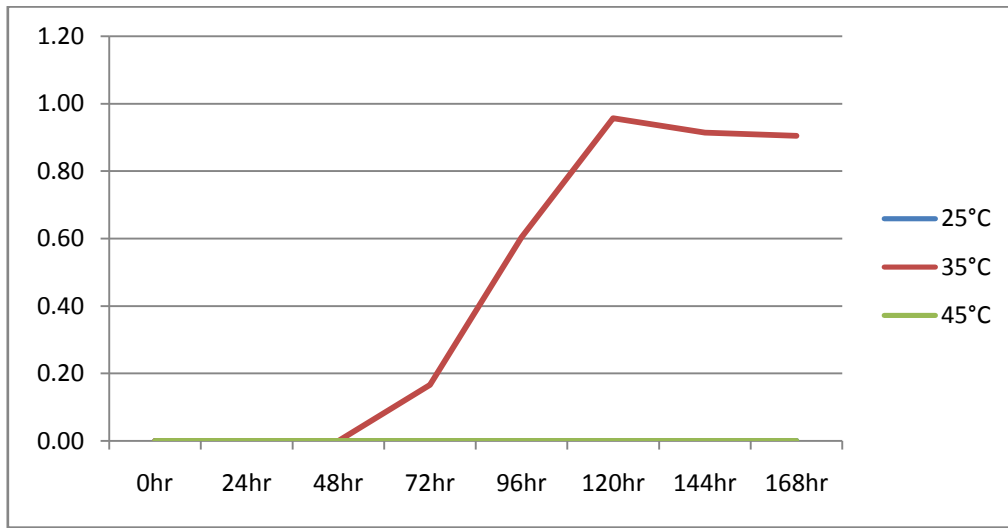
備註：縱軸單位為 %

圖 4-4：基質濃度與氫氣濃度折線圖

二、溫度效應(基質濃度皆為 150 gCOD/L，起始 pH 值 5.5)

(一)丁醇產量

下圖為發酵溫度與丁醇產量之關係圖。(35°C以濃度效應中 150g COD/L 的數據為代表)

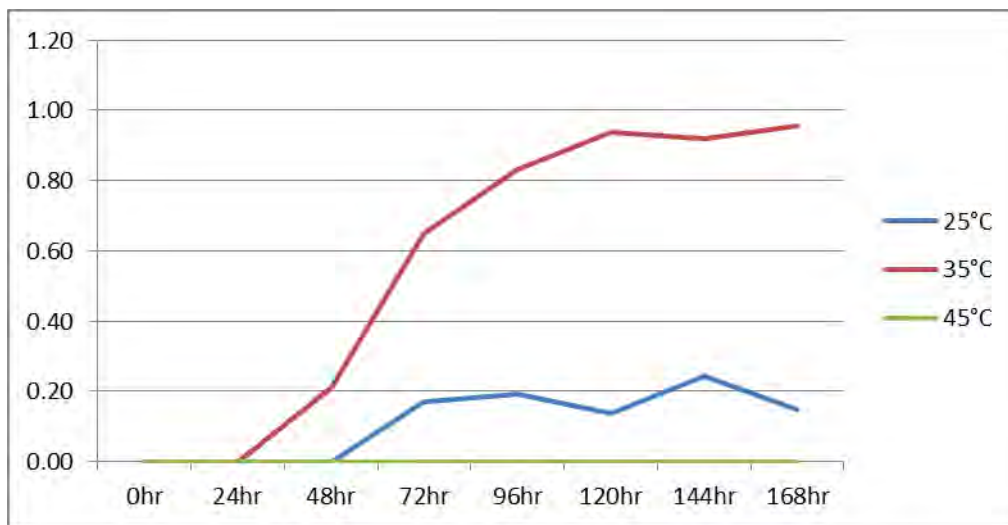


備註：縱軸單位為 g/L

圖 4-5：發酵溫度與丁醇產量折線圖

(二)乙醇產量

下圖為發酵溫度與乙醇產量之關係圖。

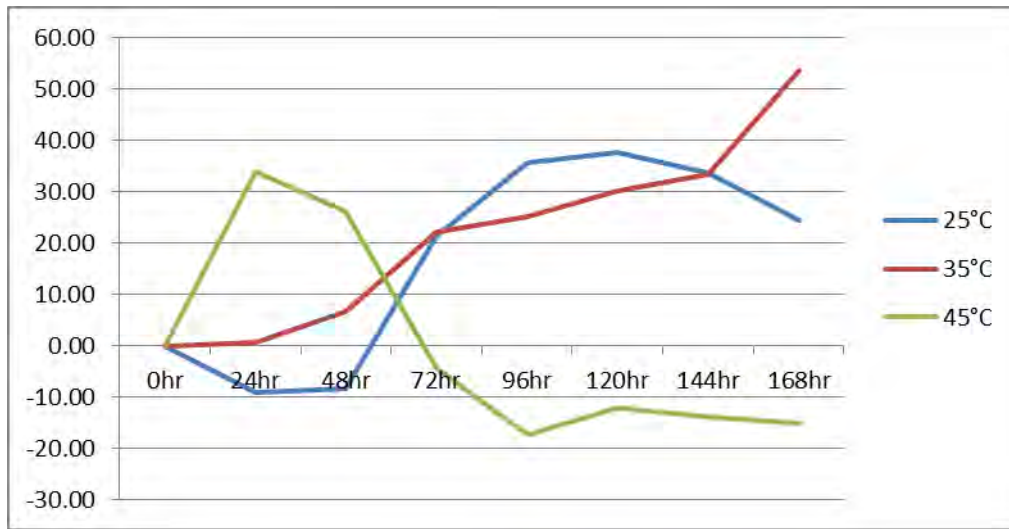


備註：縱軸單位為 g/L

圖 4-6：發酵溫度與乙醇產量折線圖

(三) 總醣利用率

下圖為發酵溫度與總醣利用率關係圖。

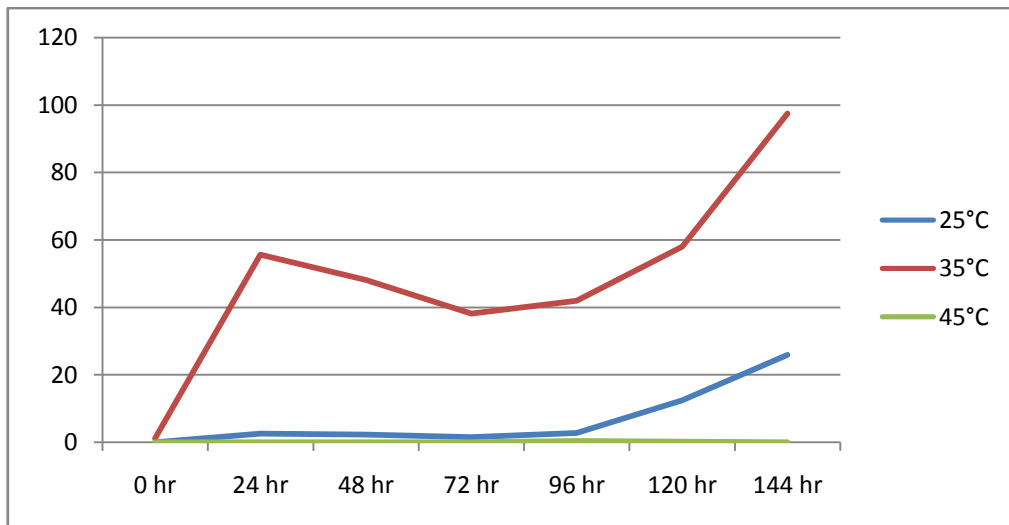


備註：縱軸單位為 %

圖 4-7：發酵溫度與總醣利用率折線圖

(四) 氫氣濃度

下圖為發酵溫度與氫氣濃度關係圖。



備註：縱軸單位為 %

圖 4-8：發酵溫度與氫氣濃度折線圖

三、酸鹼值效應

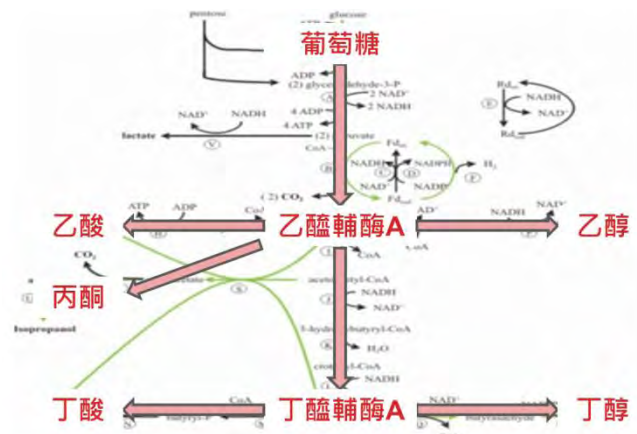
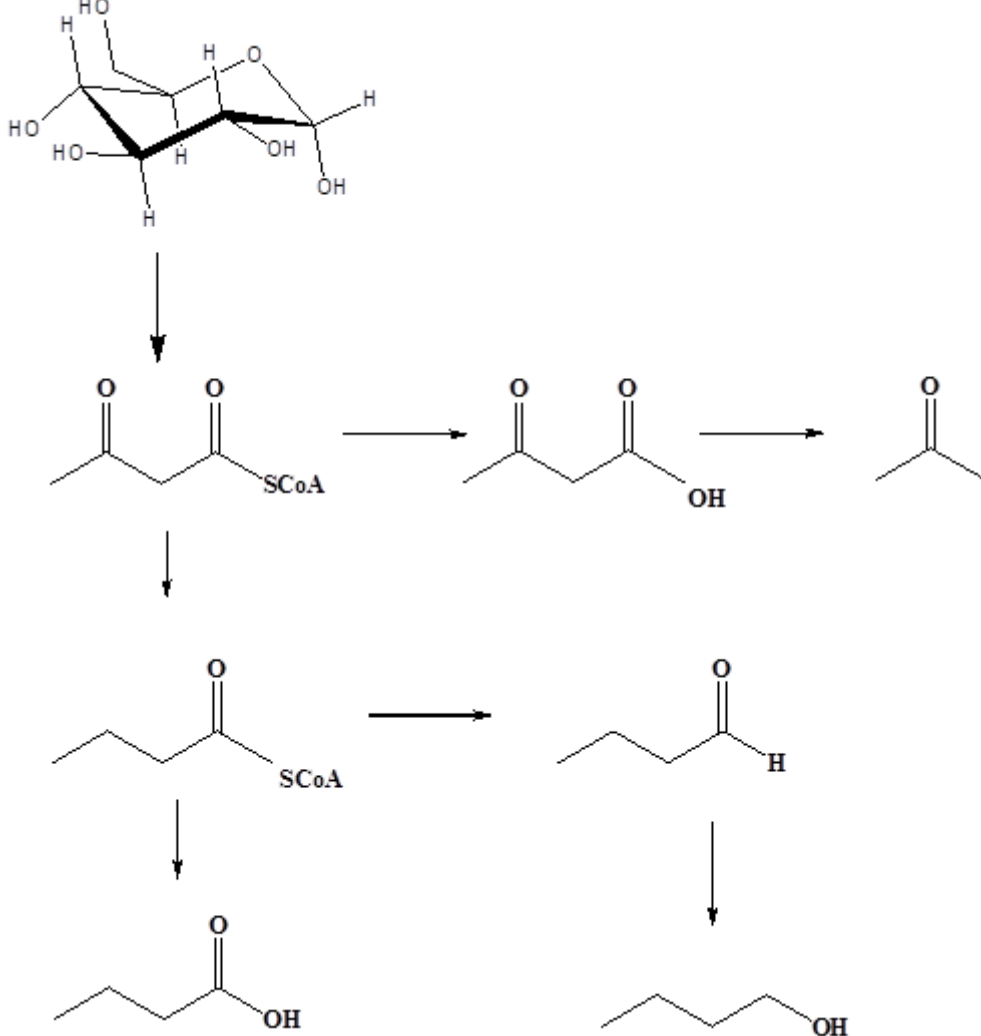
原定以酸鹼值 4.5，5.5，6.5 進行不同酸鹼值下丁醇產量的探討，但因反應槽的酸鹼值控制器故障，導致酸鹼值無法恆定，僅能於取樣時調至定點，不穩定性過高，故未予以討論。

陸、討論

(一) 進料基質濃度效應

在進料基質濃度效應的實驗中，我們可以發現 150 gCOD/L 的丁醇產量是最好的，而 200 gCOD/L 則其次，175 gCOD/L 並未產出丁醇的可能原因為起始菌相的差異，導致產乙醇的菌種較佔優勢而抑制產丁醇的菌種，而 125 gCOD/L 則可能是濃度較低，使丁醇的濃度較小，因而無法檢出。

比較丁醇及乙醇的產量關係之後可以發現，乙醇與丁醇的產生有相互競爭的關係。從葡萄糖產生丁醇的反應途徑來看，可以發現產乙醇及產丁醇的途徑極為相似，但產丁醇需多消耗一些能量，故在菌生長狀況較差時，應會偏向產乙醇的路徑。



至於總糖利用率的部分，則符合化學平衡，反應物越多，雖產物也越多，但整體的利用率則是下降。

而氫氣的產生來看，氫氣的產生與菌的生長情形較為相關，在 175 gCOD/L 及 200 gCOD/L 得實驗中，菌皆可能因過酸而死亡。

(二) 溫度效應

溫度的探討主要是在於確認產丁醇菌最適的工作溫度，可得知產丁醇菌為低溫、中溫還是高溫菌。由丁醇的產量來看，產丁醇菌在 35°C 時的效率最好，而在 25°C 或 45°C 的部分，皆未有丁醇的產生，顯示產丁醇菌應是一種中溫菌。

而從乙醇及氫氣的產量來看，可知其他菌種的生長狀況亦不是甚好，顯示原始菌液中應無大量低溫及高溫菌種的存在。

溫度效應對總醣利用率的影響則較不甚明顯，總醣利用率出現負值的原因可能為測試時的誤差，或是取樣時基質有分層的現象，而有上層液及下層液的差異。

氫氣濃度則顯示在 25°C 及 45°C 之下，菌生長的情況較差，因此不論是乙醇或是丁醇的產量都連帶的下降。

柒、結論

由以上討論可得知，欲得到最佳的丁醇產率，則以 150 gCOD/L 的環境為最佳，若濃度過高則反應會偏向產生乙醇的反應途徑。而溫度過高或過低皆不利於產丁醇菌種的生長，以平均 35°C 下為最佳。在發酵過程中檢測氫氣的濃度則可以知道菌種生長的狀況，若氫氣濃度下降則表示菌有死亡的趨勢。

捌、參考資料及其他

1. Endo G., T. Noike, J. Matsumoto, “Characteristics of cellulose and glucose decomposition in acidogenic phase of anaerobic digestion (in Japanese),” *ProcSocCivEng*, Vol. 325, pp. 61 – 68 (1982).
2. 林尙甫, “應用吸附法和滲透蒸發分離方法探討 *Clostridium acetobutylicum* 生產丁醇之影響” 碩士論文, 東海大學化學工程與材料工程學系.(2011)
3. Qureshi N., Maddox IS, CottaS MA. “Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption” . *Bioprocess Biosystems Engineering.*, 27: 215 – 222. (2005)
4. Qureshi N., Blaschek HP. “Butanol production using *Clostridium beijerinckii* BA101 hyper-butanol producing mutant strain and recovery by pervaporation” . *Appl Biochem Biotechnol*, 85:225 – 235. (2000)
5. Ron C., “Biobutanol – A Replacement for Bioethanol?” .*SBE Special Section – Biofuels*, p. S4 – S9. (2008)
6. 王風芹, 楚樂然, 謝慧, 宋安東, “纖維燃料丁醇研究進展”, 生物加工過程 第7卷第1期. (2009)

【評語】 040210

學生探討廢水中菌種產生丁醇的效率，雖有丁醇產生，但無GC的圖譜。另外，對不同用量(gCOD/L)產生丁醇量的大變動情況無法合理解釋，另一位學生也沒參加比賽。