

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

沼氣甲烷提升策略研究

The strategy to elevate the biogas production

(期末報告)

計畫編號：110B010

受委託機關(構)：國立陽明交通大學

計畫主持人：曾慶平

聯絡電話：03-5712121#56908

E-mail address：cpts@cc.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：詹明峯

報告日期：110 年 11 月 19 日

目 錄

中文摘要	ii
英文摘要	iii
壹、計畫緣起與目的	1
貳、文獻回顧	5
一、食殖比(S/I)參數調整	5
二、碳氮比(C/N)參數調整	5
三、酸鹼值(pH)參數調整	5
四、先前試驗最佳產氣表現	6
參、研究方法與過程	7
一、料源基本性質分析	7
(一) 總固體組成 (Total Solid, TS)及揮發性固體組成 (Volatile Solid, VS)	7
(二) 化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)	8
(三) 碳/氮比例 (Carbon/Nitrogen, C/N ratio)	9
(四) 氨氮濃度檢測	10
二、批次式搖瓶試驗	11
三、批次式搖瓶試驗 (參數調整部分)	11
(一) pH 值	11
(二) 食殖比 (Substrate/Inoculum ratio, S/I ratio)	12
(三) 碳/氮比例 (Carbon/Nitrogen, C/N ratio)	12
(四) 有機酸(Organic acid)	12
四、沼氣甲烷含量提升之策略探討與測試驗證	13
肆、主要發現與結論	14
一、料源基本性質分析	14
二、養豬場廢水與解聚纖維料添加有機酸之批次產氣試驗	14
三、pH 值調整後添加有機酸之批次產氣試驗	17
四、次世代定序法驗證	錯誤! 尚未定義書籤。
五、結論	20
伍、參考文獻	21

中文摘要

臺灣能源需求須依賴進口，因此能源開發將成為台灣經濟發展之重要課題。

台灣每年約有 220 萬公噸之農業纖維廢棄物產出，農業廢棄物可作為生質能源使用，開發成為循環經濟。農業廢棄物主要結構由纖維素組成，破壞纖維素結構可使單醣釋放，以提升產沼氣效率。本研究利用養豬場廢水(或沼液)當作調整材，與纖維廢棄物混和以調整碳氮比，並添加不同之小分子有機化合物提升沼氣產量，比對不同條件下的菌相改變結果與微生物代謝路徑變化，以實驗測試及驗證沼氣甲烷提升之不同策略方法。養豬場廢水的化學需氧量為 10550mg/L、總固體含量為 18%、碳氮比為 14。

實驗結果顯示，添加不同小分子有機化合物後，沼氣產量皆比不添加的對照組高，提升了 1.29~2.82 倍。

英文摘要

Taiwan's energy demand depends on imports, so energy development will become an important issue for Taiwan's economic development. Taiwan produces approximately 2.2 million metric tons of agricultural fiber waste every year. Agricultural waste is suitable for use as biomass energy and is developed as part of a circular economy. The main structure of agricultural waste is composed of cellulose. Destruction of the cellulose structure can release monosaccharides to improve the efficiency of biogas production. This study use pig farm wastewater (or biogas slurry) as the material to mix with fiber waste to adjust the carbon-nitrogen ratio. The different small molecular organic compounds will add into culture, and compare the results of the bacterial changes under different conditions to obtain the microbial metabolism pathways. The experimental tests can verify different strategies and methods for elevation of biogas production.

The experimental result showed that matter which organic was added organic acid, the biogas amount increased by 1.29~2.82 times compared with the control without addition.

壹、計畫緣起與目的

經濟發展對於能源需求與日俱增，但是燃燒石化燃料所排放的氣體對環境影響甚鉅，例如二氧化碳使全球溫室效應加劇、溫度升高、氣候異常。在追求產能增量過程中，各國也漸漸重視環境維護，並發展相關技術使資源可再利用。

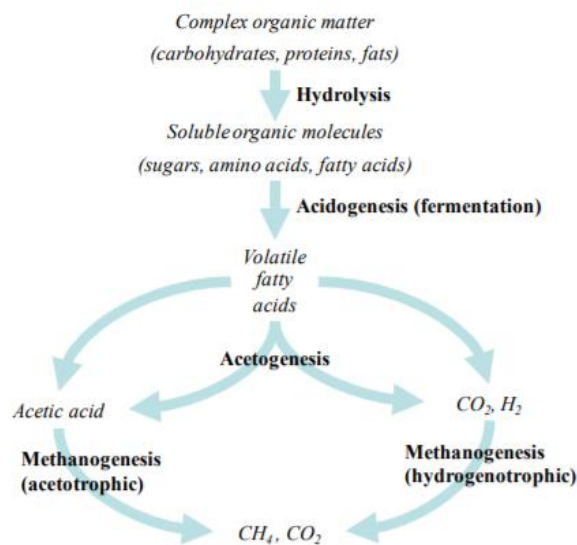
根據聯合國統計全球每年可產生 5 億噸農業纖維廢棄物，若將這些農業廢棄物轉化為生質能源使用，將可取代 25%石化原料(1, 2)，並降低石化原料使用對於環境所帶來的衝擊。根據行政院農委會統計，台灣每年平均約產生 246 萬噸的農業廢棄物，其中最大宗的為稻稈，約為 195 萬噸，此外還有蔗渣、廢棄菇包、木屑等，這些農產廢棄物富含大量有機質，適合作為生質沼氣原料，將農業纖維廢棄物轉化成生質能源是具有龐大的產生質能潛力(3, 4)。

豬舍以沖水的方式進行環境清潔，所形成的養豬場廢水，會先經過固液分離，分離之固體會另外處理製成肥料，液體則須經由三段式放流後，使 COD 和 pH 值合乎法規標準才可排放。而其液體的部分，因具有高氮含量、高化學需氧量(COD)等特性(5, 6)，可用來作為厭氧消化產沼氣的調整材應用。大部分養豬場經過三段式放流處理後就直接排放，無法回收沼氣能源，另外衍生出廢水運輸儲存成本、去毒化複雜處理度及高成本、溫室氣體逸散、肥料成分不穩定、重金屬、病原菌等環境影響也增加了應用上的難度(5-8)。在厭氧消化系統中，微生物會代謝有機物產生沼氣，更加有效率的還原碳，提升甲烷生產量。厭氧消化過程包含水解(Hydrolysis)、酸化(Acidogenesis)、乙酸化(Acetogenesis)以及甲烷

化(Methanogenesis)等步驟與代謝路徑(圖一)(9)。

本研究將採取廢水與解聚纖維稻稈回收後共醱酵方式以減少廢水排放量及其處理成本，並且有效減少反應器用水量，及提高厭氧消化效率(10)。以高含碳解聚纖維稻稈為料源，使用養豬場廢水做為調整材，並添加不同有機酸來觀察沼氣產量差異，同時經由次世代定序得知在不同條件下有機酸對菌相改變的影響。也可得到最佳產甲烷代謝路徑。我們用實驗室級批次反應進行生質沼氣研究，找出提升纖維稻稈發酵之最佳產氣條件與路徑。

在先前試驗中，我們將廢水與核能所水熱法前處理稻稈混合，用其各自的特性來調整不同的參數以進行共發酵產沼氣實驗。稻稈 C/N 比例為 38，廢水為 14，兩者混合後由稻稈提供碳源、廢水提供氮源以調整 C/N 比例，在厭氧發酵最適當 C/N 值 20-25 之間進行產沼氣(11)。因稻稈 pH 值偏酸，廢水偏鹼性(12)，兩者混合後能調整 pH 值為中性可以提供適合產甲烷菌作用的環境(13, 14)。實驗結果顯示，共發酵產氣效率比單獨使用稻稈或廢水進行厭氧發酵為佳，甲烷含量也得到有效提升，因此廢水用於與纖維固體稻稈厭氧共發酵是相當有潛力的。另外添加少量的小分子有機酸亦可大幅提升產沼氣效能 2 倍以上，再利用厭氧發酵微生物的變化，可以進一步得知這些小分子對甲烷提升路徑的策略。



圖一、厭氧發酵機制流程(Rapport et al. 2008)

計畫目的

本研究將以養豬場廢水與台灣常見的纖維原料作為主要研究目標，並根據原料性質與厭氧發酵微生物代謝途徑，開發設計調整代謝途徑配方。使用核能所化學組開發之酸催化水熱法前處理稻稈與養豬場廢水及不同之有機酸添加，藉由調整影響厭氧消化產氣的參數，進行實驗室批次測試驗證和配方參數最佳化，完成沼氣甲烷提升策略研究。

研究內容包括：

1. 利用養豬場廢水當作氮源調整材，調整解聚後稻稈原料之碳氮比，提升沼氣生產效率。

分別進行實驗室批次法厭氧產沼氣反應測試評估沼氣生產效率。

2. 調整解聚後之稻稈與廢水並添加不同有機酸，以及不同濃度與種類之小分子有機化合物，以實驗室批次法測試配方參數之最佳提升條件。

經由(1)調整完碳氮比後，添加不同小分子有機酸及不同濃度之有機酸，進行實驗室批次法測試配方參數，找出最佳沼氣提升條件。

3. 以次世代定序法，偵測微生物變化，推測沼氣生產的最佳代謝反應途徑。

本研究以次世代定序分析法在添加不同小分子有機化合物後反應器內的菌相變化，經由比對細菌的數量與種類差異可推得知代謝路徑與改變。

4. 沼氣甲烷含量提升之策略探討與測試驗證。

在進行上述(2)和(3)過程中，探討有機酸對於厭氧消化生產沼氣之影響因素，提出沼氣甲烷含量提升之改善策略與方法。

貳、文獻回顧

一、食殖比(S/I)參數調整

根據 A.O Adebayo, S.O. Jekayinfa 的研究指出，當有機負荷率高過系統負荷時，會導致 COD 去除率降低，並造成厭氧微生物菌叢組成比例失衡。於有機質降解過程中所產生氨或有機酸累積過快，發生甲烷生產抑制而使產沼氣表現不佳。相反的，當有機負荷率低時則表示反應系統的產氣效率尚未達最佳狀態，需要進一步提升有機負荷率。先前試驗中，已知在實驗室級搖瓶測試中，以食殖比(S/I=1)時為最佳反應條件(15,16)。

二、碳氮比(C/N)參數調整

碳氮比(C/N)為飼料之碳元素與氮元素重量比，微生物菌群經由消化代謝將碳源與氮源轉換為細胞所需的能量及酵素。當碳氮比過高時，甲烷菌會因缺乏生長所需氮源而抑制蛋白質酵素合成，這使得揮發脂肪性酸代謝速率減緩而囤積，最終造成反應系統故障。當碳氮比過低時，微生物則會將氮源轉換形成氨累積於環境中而抑制甲烷菌生長(17,18)。

文獻中常見最佳碳氮比為 20-30 之間(19,20,21)，而纖維料源大多會具有較高的碳氮比如解聚稻稈(C/N=37.7)。所以為使飼料達到合適碳氮比，會添加額外低碳氮比的調整材(養殖廢水、豬糞、廚餘)，以混和共發酵的方式進行厭氧發酵生產沼氣。

先前試驗中，已知在實驗室級搖瓶測試中，以碳氮比(C/N=20)時為最佳反應條件。

三、酸鹼值(pH)參數調整

酸鹼值(pH)是厭氧消化過程的重要控制條件，弱酸性(pH 值為 5.2-6.5)

的反應環境較有利於水解菌、酸化菌的生長代謝。甲烷生成階段時，中性偏鹼(pH 值為 6.8-8.0)的反應環境較有利於甲烷菌生長。所以操作單一反應槽進行連續醱酵時，通常會將 pH 值控制在 6.4-7.8 間避免對甲烷氣生成造成抑制現象。

四、先前試驗最佳產氣表現

於先前試驗中，測試了不同食殖比(S/I=1、S/I=2)、不同碳氮比(C/N=15、C/N=20、C/N=25)、不同酸鹼值(pH=6、pH=7、pH=8)，已找出最佳反應條件為:S/I=1，C/N=20，pH=7。其實驗室級厭氧共醱酵產氣實驗，最佳產氣表現為 259 mL/gTS (22)。

叁、研究方法與過程

一、料源基本性質分析

厭氧消化的料源特性，將影響產氣效率，分析料源性質才能調整厭氧消化系統參數以達到最佳產氣之條件。本實驗將分析養豬場廢水的基本性質，分析項目包含：

(一) 總固體組成 (Total Solid, TS)及揮發性固體組成 (Volatile Solid, VS)

總固體(TS)含量指樣品在 105°C 高溫下烘乾至恆定重量後所殘留的重量，其餘在 105°C 被移除之水與揮發性物質則統稱為水分，過高的 TS 可能導致反應器內無法均質，影響沼氣生產量，必須選擇適當的反應器類型來進行厭氧發酵。揮發性固體(VS)含量指樣品在 550°C 高溫下灰化至恆定重量後化為氣體逸散的重量部分，可揮發性固體為有機物質，其餘在 550°C 處理後留下之物質稱為灰份 (Ash)，大多為無機化合物。揮發性固體含量常在文獻中用以評估厭氧消化反應物中有機物含量，本研究將以揮發性固體含量做為污泥中微生物量多寡指標、實驗參數設計以及產氣效率評估。

總固體含量與揮發性固體含量分析實驗採用 American Public Health Association (APHA)、The American Water Works Association (AWWA)及 The Water Environment Federation (WEF)聯合出版之 Standard Methods，提供之方法進行分析，方法與步驟如下所述：

1.總固體含量：

- (1) 將空坩鍋以 105°C 烘乾 2 小時後秤重並記錄重量 A

- (2) 取適量已知體積樣品至坩鍋中秤重並記錄重量 B
- (3) 將重量 B 扣除重量 A 再除以體積，即可得單位體積所含濕重
- (4) 將坩鍋置於 105°C 烘箱中烘乾至恆定重量，秤重並記錄重量 C
- (5) 將重量 C 扣除重量 A 再除以體積，即可得單位體積所含總固體重量並計算出在濕重中所佔比例。

計算公式為： $(\text{濕重}-\text{水份})/\text{濕重}*100\%$

2.揮發性固體：

- (1) 將上述已經測試過總固體含量之樣品放入 550°C 超高溫爐中進行灰化
- (2) 灰化 4 小時後取出，置於耐熱板上等待冷卻，秤重並記錄重量 D
- (3) 將重量 C 扣除重量 D 再除以體積，即可得單位體積所含揮發性固體重量並計算出在濕重中所佔比例

計算公式為： $(\text{TS 重}-\text{灰分})/\text{TS 重}*100\%$

(二) 化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)

化學需氧量指將樣品當中所有有機物質氧化時，所消耗的氧總量，相較於生物需氧量(Biological oxygen demand, BOD)以微生物測定有機物氧化的氧總量，化學需氧量是由強氧化劑進行氧化反應，可將生物亦無法分解之有機物氧化，得知廢水中全部有機物之含量，由於化學需氧量測試方法較生物法簡易且穩定，故常見以化學需氧量來表示樣品中有機物濃度或廢水汙染程度，本研究使用化學需氧量評估有機質含量，進而

估算有機物移除率及甲烷理論產量。化學需氧量亦使用 Standard Methods 方法進行分析。

1.方法與步驟如下所述：

- (1) 將樣品搖晃均勻後以二次水稀釋至適當濃度
- (2) 取體積 2ml 樣品於強氧化試劑管($K_2Cr_2O_7$)中並搖勻
- (3) 取 2ml 二次水於強氧化試劑管，作為空白校正組
- (4) 將試劑管置於 $150^{\circ}C$ 加熱板上，加熱 2 小時
- (5) 將加熱 2 小時後試劑管上下晃動搖勻，靜置試管架冷卻 1 小時
- (6) 以校正組將進行歸零動作。藉由 DR/890 colorimeter 以比色法測定出樣品 COD 濃度(unit：mgCOD/L)

(三) 碳/氮比例 (Carbon/Nitrogen, C/N ratio)

有機物中所含之碳與氮元素為微生物生長所必需的元素，其中碳與氮的比例會影響微生物的生長情形。如碳氮比例過高，產甲烷菌將迅速將氮源消耗殆盡，而剩餘碳源將無法再被產甲烷菌所利用，使得產沼氣量下降；若碳氮比過低，微生物會將多餘氮源轉為氨的形式累積，使得系統酸鹼值升高，且氮濃度過高也將對微生物造成抑制。

進行有機物之元素分析需仰賴貴重儀器，本研究委託台灣大學理學院貴重儀器中心進行元素分析，操作機型為德國 elementar vario EL cube (for NCSH) 元素分析儀。其原理為將樣本加熱至 $1150^{\circ}C$ - $1800^{\circ}C$ 高溫下完全燃燒，再利用銅進行還原處理，生成 N_2 、 CO_2 、 H_2O 混合物後經

過特殊分離管分離，再利用熱傳導偵測器 (TCD) 分別測定其含量，最後經計算可得碳、氫、氮及硫之重量百分比、碳氮重量比例 (C/N)。

(四) 氨氮濃度檢測

厭氧消化反應中，高濃度的氨氮將抑制甲烷菌生產甲烷的效率，因此將分析料源中氨氮濃度的高低，避免因為氨氮濃度的累積造成產率下降。將利用水楊酸比色法 (Salicylic Acid Colorimetric Method) (環保署水中氨氮檢測方法一分立分析系統比色法 (NIEA W457.50B)) 檢測液體樣本氨氮濃度，用以評估養豬廢水氨氮濃度與纖維料源混摻所產沼氣的相關性質。主要原理是以強鹼將含氮有機物轉為銨鹽 (Ammonium Salt)，再與水楊酸鈉 (Sodium Salicylate) 及次氯酸鈉 (Sodium Hypochlorite) 反應，測量其吸光質變化 (660nm)。

1. 實驗步驟如下：

- (1) 以 Ammonia-free water 將樣品稀釋
- (2) 取 100 μ L 稀釋樣品到氨氮預製檢測試劑
- (3) 加入 Ammonia Salicylate Reagent Powder
- (4) 加入 Ammonia Cyanurate Reagent Powder 混合均勻
- (5) 置於室溫反應 20 分鐘
- (6) 比色計以校正組歸零後測定樣品 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度

二、批次式搖瓶試驗

利用養豬場廢水當作氮源調整材，調整解聚後稻稈原料之碳氮比，進行實驗室批次法厭氧產沼氣反應，測試評估沼氣生產效率。

研究中使用批次式厭氧反應瓶進行，批次式搖瓶試驗意指所有反應物(解聚纖維料與微生物汙泥)一次性地投入厭氧反應器，等待其反應完全後，再一次性地排放出料並分析生成物以及剩餘反應物之性質。在調整碳氮比條件時，解聚纖維料加入量以化學需氧量 (COD)作為調整指標，而微生物汙泥則以其揮發性固體含量表示。

1.批次實驗設置步驟如下：

- (1) 取適量已保存的纖維固體解聚物進行回溫
- (2) 秤量出實驗所需之固體解聚纖維料重量與廢水量並加入血清瓶中
- (3) 以虹吸管快速地將汙泥加入血清瓶中並立刻封蓋
- (4) 充填氮氣於血清瓶中，持續 5 分鐘
- (5) 將採氣袋接上瓶蓋上方矽膠管
- (6) 將反應瓶置入已預熱至 35°C 之水浴槽

三、批次式搖瓶試驗 (參數調整部分)

(一) pH 值

本實驗 pH 值以氫氧化鈉及鹽酸來做調整，將已計算好 COD 量的原料以 2M 氫氧化鈉水溶液 ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$)或 15%鹽酸水溶液 ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)來調整

料源 pH 值。根據文獻，pH 值最佳反應區間為 6.4~7.8。

(二) 食殖比 (Substrate/Inoculum ratio, S/I ratio)

本研究參照文獻以揮發性固體含量表示活性汙泥中厭氧微生物總量，並以化學需氧量作為料源進料量調整指標。根據先前試驗，得知 S/I=1 時，產氣效率最佳，故本次實驗以 S/I=1 進行實驗。實驗以 1 L 凹底錐形瓶為容器，實際反應體積為 800 mL，初始菌量設定為 15 gVS/L，實驗步驟依序為進料、補水、接菌，在接菌前後皆通入氮氣以維持厭氧環境，完成後將錐形瓶置於水浴槽內保持 35°C 恆溫，並以採氣袋收集產生之沼氣，7 天後結束實驗並進行後續分析。

(三) 碳/氮比例 (Carbon/Nitrogen, C/N ratio)

文獻指出，在厭氧發酵的過程當中，碳源跟氮源的比例將會影響沼氣生產效率，而纖維料的碳的含量較高，因此會影響沼氣產氣效率，而養豬場廢水是一種氮源含量非常豐富之源料，因此本實驗利用廢水來調整纖維料碳氮比值，以纖維料源 COD 量與廢水進行碳氮比的調整，調整碳氮比皆以重量當單位來計算。根據先前預備試驗，得知碳氮比在 20 時，有最佳產氣效率，故本實驗以 C/N=20 進行。

(四) 有機酸 (Organic acid)

藉由添加不同種的有機酸，能活化整個厭氧發酵系統，使水解、酸化、乙酸化及甲烷化同時提升效率。根據不同有機酸種類與不同濃度的添加，反應槽中的菌種量數會有所改變，此外菌相的組成也會不同。由

菌相組成不同也代表著整個厭氧發酵系統的代謝路徑也不同，因此可藉由槽內的微生物種類改變得知其代謝路徑。根據厭氧發酵微生物代謝途徑，選擇最優化的配方，有效提升沼氣甲烷量。本實驗將以有機酸 A 和有機酸 B 二種不同小分子有機酸進行實驗。此外，分別調整有機酸濃度=0.125%、0.25%、0.375%、0.5%、0.625%、0.75%來進行測試。

四、沼氣甲烷含量提升之策略探討與測試驗證

實驗室批次搖瓶實驗參數調整的部分，根據先前試驗結果得知，食殖比(S/I=1)、碳氮比(C/N=20)，在兩者參數以此值進行反應時，能有最佳產氣效率。本次實驗將固定這兩項參數值，再藉由添加不同小分子有機酸與不同濃度之有機酸，去探討有機酸對整個厭氧發酵系統的影響，以及不同種有機酸對於反應槽內的菌相變化與代謝路徑，找出最佳化的厭氧發酵產氣的配方。

肆、主要發現與結論

一、料源基本性質分析

將酸催化解聚處理後的稻稈(RWH12)與養豬場廢水進行分析，分析總固體含量 (TS)、揮發性固體含量 (VS)、乾重化學需氧量 (COD)、C/N 比值，以利後續實驗的進行，分析結果顯示於表一，養豬場廢水分析結果顯示於表二。

表一、稻稈料源固體含量、化學需氧量、碳氮比分析結果

料源	TS % (g/g-wet)	VS % (g/g-dry)	COD (mg /g) (Dry substrate)	C ratio (%)	N ratio (%)	C/N
RWH12	19.5	91.7	1400	44.6	1.2	37.7

表二、養豬場廢水固體含量、化學需氧量、氨氮濃度、碳氮比分析結果

料源	TS % (g/g-wet)	VS % (g/g-dry)	COD (mg /L)	NH ₃ -N (mg/L)	C ratio (%)	N ratio (%)	C/N
廢水	18	54	10550	1200	26.6	1.9	14.1

二、養豬場廢水與解聚纖維料添加有機酸之批次產氣試驗

由預備試驗中得知，實驗室批次搖瓶實驗參數調整的部分，食殖比 (S/I=1)、碳氮比(C/N=20)，兩者參數以此值進行反應時，能有最佳產氣效率，故本次實驗將固定這兩項參數值。再藉由添加不同濃度(體積百分比)的有機酸，以找出產沼氣最佳條件。進料配方如表三~表四所示。

添加有機酸 A 實驗中，濃度為 0.5% 時，有最佳產氣效果，平均每克乾重纖維料可產生 403 毫升，較無添加的對照組提升了 1.5 倍(表五)。各添加濃度產氣相較對照組提升了 1~1.5 倍。

添加有機酸 B 實驗中，隨著濃度的增加，到達濃度 0.5% 時，有最佳產氣效果，平均每克乾重纖維料可產生 601 毫升，較無添加的對照組提升了 2.23 倍。雖然酸的濃度繼續增加，沼氣產量有逐漸下降的趨勢，但相較對照組，仍提升了 1.01~2.23 倍。(表六)

表三、批次搖瓶試驗進料配方(有機酸 A)

廢水(mL)	稻稈(g)	汙泥(mL)	有機酸 A(mL)
280	17.5	300	0 (0%)
280	17.5	300	0.1 (0.125%)
280	17.5	300	0.2 (0.25%)
280	17.5	300	0.3 (0.375%)
280	17.5	300	0.4 (0.5%)
280	17.5	300	0.5 (0.625%)
280	17.5	300	0.6 (0.75%)

表四、批次搖瓶試驗進料配方(有機酸 B)

廢水(mL)	稻稈(g)	汙泥(mL)	有機酸 B(mL)
430	17.4	300	0 (0%)
430	17.4	300	0.1 (0.125%)
430	17.4	300	0.2 (0.25%)
430	17.4	300	0.3 (0.375%)

430	17.4	300	0.4 (0.5%)
430	17.4	300	0.5 (0.625%)
430	17.4	300	0.6 (0.75%)

表五、批次搖瓶產氣試驗結果(有機酸 A)

有機酸 A (%)	總產氣量 (mL)	每克乾重產氣量 (mL/gTS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	進料 pH	反應後 pH
0	1065±121	269±49	39	2	ND	7	7.10
0.125	1320±225	387±106	39	5	100	6.91	6.82
0.25	1331±222	390±127	42	4	120	6.66	6.83
0.375	1293±207	379±130	41	4	100	6.53	6.86
0.5	1375±80	403±39	41	5	140	6.40	6.82
0.625	911±120	267±65	41	5	ND	6.31	6.86
0.75	1304±206	382±121	39	5	40	6.08	6.79

表六、批次搖瓶產氣試驗結果(有機酸 B)

有機酸 B (%)	總產氣量 (mL)	每克乾重產氣量 (mL/gTS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	進料 pH	反應後 pH
0	1065±121	269±49	39	2	ND	7	7.10
0.125	920±150	271±147	38	5	60	6.88	6.85
0.25	1422±222	419±128	39	5	160	6.69	6.82
0.375	1459±207	430±159	39	5	180	6.56	6.82
0.5	2039±170	601±226	42	6	280	6.42	6.83
0.625	1984±210	585±150	42	7	220	6.28	6.83
0.75	1639±196	483±226	42	7	160	6.24	6.86

三、pH 值調整後添加有機酸之批次產氣試驗

根據前面添加有機酸實驗中，發現部分有機酸隨著添加的濃度增加，其產氣量有逐漸下降的傾向，推測原因為添加有機酸時 pH 值下降，造成反應時的環境不易菌種作用，經文獻查詢後，發現 pH 值調成 7 時有最佳產氣表現。故本次實驗，將進料時的料源先調整到 pH 值=7，再進行厭氧發酵產氣，進料配方如表七~表八所示。

添加有機酸 A 實驗中，濃度為 0.375%時，有最佳產氣效果，平均每克乾重纖維料可產生 387 毫升，較無添加的對照組，提升了 1.44 倍。各添加濃度產氣相較對照組提升了 1.21~1.44 倍(表九)。

添加有機酸 B 實驗中，隨著濃度的增加，到達濃度 0.625%時，有最佳產氣效果，平均每克乾重纖維料可產生 413 毫升，較無添加的對照組，提升了 1.54 倍(表十)。

表七、pH 調整之批次搖瓶試驗進料配方(有機酸 A)

廢水(mL)	稻稈(g)	汙泥(mL)	有機酸 A (mL)
280	17.5	300	0 (0%)
280	17.5	300	0.1 (0.125%)
280	17.5	300	0.2 (0.25%)
280	17.5	300	0.3 (0.375%)
280	17.5	300	0.4 (0.5%)
280	17.5	300	0.5 (0.625%)
280	17.5	300	0.6 (0.75%)

表八、pH 調整之批次搖瓶試驗進料配方(有機酸 B)

廢水(mL)	稻稈(g)	汙泥(mL)	有機酸 B(mL)
430	17.4	300	0 (0%)
430	17.4	300	0.1 (0.125%)
430	17.4	300	0.2 (0.25%)
430	17.4	300	0.3 (0.375%)
430	17.4	300	0.4 (0.5%)
430	17.4	300	0.5 (0.625%)
430	17.4	300	0.6 (0.75%)

表九、pH 調整之批次搖瓶產氣試驗結果(有機酸 A)

有機酸 A (%)	總產氣量 (mL)	每克乾重產氣量 (mL/gTS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	進料 pH	反應後 pH
0	1065±121	269±49	39	2	ND	7	7.10
0.125	1225±78	359±13	41	7	200	7	6.82
0.25	1140±189	334±132	35	7	160	7	6.83
0.375	1321±210	387±120	41	8	220	7	6.82
0.5	1123±62	329±15	35	5	120	7	6.84
0.625	1205±101	353±69	40	7	160	7	6.83
0.75	1109±34	325±18	39	7	120	7	6.83

表十、pH 調整之批次搖瓶產氣試驗結果(有機酸 B)

有機酸 B (%)	總產氣量 (mL)	每克乾重產氣量 (mL/gTS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	進料 pH	反應後 pH
0	1065±121	269±49	39	2	ND	7	7.10

0.125	740±67	218±29	40	9	160	7	6.92
0.25	1310±22	386±12	38	8	260	7	6.88
0.375	1286±57	379±34	40	9	380	7	6.86
0.5	1381±39	407±21	40	10	380	7	6.85
0.625	1401±0	413±0	42	8	320	7	6.89
0.75	1089±51	321±21	42	9	260	7	6.87

五、結論

本計畫在比較添加不同小分子有機化合物來提升沼氣產量實驗中，發現調整 pH 值會影響到整體產氣效果，添加有機酸 A 實驗中，調整 pH 值沒有較好的效益，相較沒有調整的，其最佳表現產氣量由 403 毫升略降到 387 毫升；添加有機酸 B 實驗中，調整值 pH 沒有較好的效益，其最佳表現產氣量由 601 毫升下降到 403 毫升。

伍、參考文獻

1. Mah RA, Ward DM, Baresi L, Glass TL. 1977. *Biogenesis of methane*. Annu Rev Microbiol 31:309-341.
2. Ganesh Saratale R, Kumar G, Banu R, Xia A, Periyasamy S, Dattatraya Saratale G. 2018. *A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation*. Bioresour Technol 262:319-332.
3. Wang X, Lu X, Li F, Yang G. 2014. *Effects of temperature and carbon-nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition*. PLoS One 9:e97265.
4. Grabber JH, Schatz PF, Kim H, Lu F, Ralph J. 2010. *Identifying new lignin bioengineering targets: 1. Monolignol-substitute impacts on lignin formation and cell wall fermentability*. BMC Plant Biol 10:114.
5. Kurt Möller, Torsten Müller. 2012. *Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review*. Eng. Life Sci. 3: 242–257.
6. Marianna Makádi, Attila Tomócsik and Viktória Orosz. 2012. *Digestate: A New Nutrient Source – Review*. Biogas. 14: 295-310.
7. Alburquerque, J.A., Fuente, C.D., Ferrer-Costa, A., Carrasco, L.P., Cegarra, J., Abad, M., & Bernal, M.P. 2012. *Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues*. BIOMASS & BIOENERGY 40:181-189.
8. Monlau, F., Sambusiti, C., Ficara, E., Aboulkas, A., Barakat, A., Carrere, H. 2015. *New opportunities for agricultural digestate valorization: current situation and perspectives*. ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. 8(9): 2600-2621..
9. 張應鵬,陳廣銀,黑昆倫,楊一帆,許彩雲,常志州. 2017. *沼液全量連續回流對稻稈厭氧發酵特性的影響*. Journal of ecology and rural environment. 33(9): 845-851.
10. Wang X, Lu X, Li F, Yang G. 2014. *Effects of temperature and carbon-nitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition*. PLoS One 9:e97265.
11. Alastair J. Ward, Phil J. Hobbs, Peter J. Holliman, David L. Jones. 2008. *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources*. BIORESOURCE TECHNOLOGY. 99(17): 7928-7940.
12. Christy E. Manyi-Loh, Sampson N. Mamphweli, Edson L. Meyer, Anthony I. Okoh, Golden Makaka, Michael Simon. 2013. *Microbial anaerobic digestion (bio-*

- digesters) as an approach to the decontamination of animal waste in pollution control and the generation of renewable.* International Journal of Environmental Research and Public Health. 10: 4390-4417.
13. T. Abbasi et al., 2012. *Biogas Energy*. New York: Springer. SpringerBriefs in Environmental Science 2.
 14. Leite DC, Balieiro FC, Pires CA, Madari BE, Rosado AS, Coutinho HL, Peixoto RS. 2014. *Comparison of DNA extraction protocols for microbial communities from soil treated with biochar*. Braz J Microbiol 45:175-183.
 15. A.O Adebayo, S.O. Jekayinfa. 2015. *Effects of Organic Loading Rate on Biogas Yield in a Continuously Stirred Tank Reactor Experiment at Mesophilic Temperature*. Applied Science and Technology, Volume 11, August, Pages 1-9
 16. Young-Man Yoon, S.-H. Kim. 2014. *Effects of Substrate to Inoculum Ratio on the Biochemical Methane Potential of Piggery Slaughterhouse Wastes*. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, Volume 27, July, Pages 600-607
 17. Ying Li, L. Li. 2018. *Bioaugmentation strategy for enhancing anaerobic digestion of high C/N ratio feedstock with methanogenic enrichment culture*. Bioresource Technology, Volume 261, August, Pages 188-195
 18. Siddharth Jain, S. Jain. 2015. *A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 52, December, Pages 142-154
 19. Jyoti Kainthola, A. S. Kalamdhad. 2020. *Optimization of process parameters for accelerated methane yield from anaerobic co-digestion of rice straw and food waste*. Renewable Energy, Volume 149, April, Pages 1352-1359
 20. Shohei Riya, K. Suzuki. 2016. *Influence of C/N Ratio on Performance and Microbial Community Structure of Dry Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Swine Manure and Rice Straw*. Medical and Bioengineering, Volume 5, February, Pages 11-14
 21. M Hassan, W. Ding. 2017. *Batch and semi-continuous anaerobic co-digestion of goose manure with alkali solubilized wheat straw: A case of carbon to nitrogen ratio and organic loading rate regression optimization*. Bioresource Technology, Volume 230, April, Pages 24-32
 22. 康家銓, Study of depolymerization lignocellulosic substrate for continuous biogas production, page 35

23. Sousa, D. Z., Smidt, H., Alves, M. M., & Stams, A. J. 2009. *Ecophysiology of syntrophic communities that degrade saturated and unsaturated long-chain fatty acids*. FEMS microbiology ecology, 68(3), 257-272.
24. Lee, J., Koo, T., Yulisa, A., & Hwang, S. 2019. *Magnetite as an enhancer in methanogenic degradation of volatile fatty acids under ammonia-stressed condition*. Journal of environmental management, 241, 418-426.