

以批次試驗及兩段式串聯反應槽提升花生殼厭氧產氫之可行性研究

林明瑞 顏冠忠

國立台中教育大學環境教育及管理研究所

40306 台中市西區民生路 140 號

摘 要

本研究將利用每年大量產生的農業廢棄物花生殼作為基質，以了解這類基質厭氧醱酵產氫的可行性及最佳的產氫操作條件。本研究必先設法提高這類基質的水解效率，才得以進行後續的醱酵產氫反應，因此本研究由所購得的 3 株 *Bacillus subtilis* 菌種作為水解菌，再以馴養的醱酵產氫菌做為產氫菌，進行一連串的批次試驗及水解串連醱酵產氫的二段式反應槽連續流試驗，以評估花生殼之厭氧產氫可行性。

本研究以水解 SBR 反應槽串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽，前段 SBR 反應槽之總循序時間為 9hr、起始 pH 為 7.0 時，有最佳的水解效率，溶解性 COD 增加率為 30.8%；而後段 CSTR 反應槽之 pH 為 5.25，HRT 為 18 hrs 時有最佳每克 COD 及單位體積反應槽產氫率為 2.41 mmole-H₂/g-COD_{in} 及 21.3 mmole-H₂/L · day。其產氫量比單段反應槽之醱酵產氫率較佳，可得知花生殼基質經由 SBR 水解後，可以有效提升產氫率，且花生殼廢棄物取得容易，所以利用花生殼基質來產氫的可行性高。

關鍵詞：水解，厭氧醱酵產氫，花生殼，SBR，CSTR，批次試驗

The Promotion of Hydrogen Production in Peanut Shells via Batch Tests and Series Connected Two-stage Reactors

MIN-RAY LIN and KUAN-CHUNG YEN

Graduate Institute of Environmental Education and Management, National Taichung University of Education

140 Min-Shen Rd., TaiChung 40306, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

This study examines the feasibility of producing fermentative hydrogenesis from peanut shells in agricultural waste and the conditions for optimal operation, which first requires the hydrolyzation for the substrate to be promoted before conducting fermentative hydrogenic reaction. Therefore, this study used three strains of *Bacillus subtilis* as the hydrolytic bacteria, in conjunction with the fermentative hydrogenic bacteria cultivated in our lab. A series of batch-type tests and continuous input tests of two-stage reactors were conducted for hydrolysis and fermentative hydrogenesis.



In the continuous input tests of two-stage reactors, when the total progressive time of pre-stage aerobic SBR was 9 h and the initial pH was 7.0, the best hydrolysis was attained with the increase of soluble COD of up to 30.8%. The pH of post-stage CSTR was 5.25, and HRT was 18 h, the best hydrogen production regarding per gram influent COD, 2.41 mmole-H₂/g-COD_{in}, and hydrogen production of per unit volume reactor, 21.3 mmole-H₂/L daily was obtained, respectively.

Hydrogen production of the two-stage reactors in this study was significantly higher than that of a single-stage reactor. The peanut shell substrate hydrolysis can be enhanced effectively by the SBR to promote hydrogen production, and peanut shells are available everywhere. Therefore, peanut shells are a feasible solution for hydrogenesis.

Key Words: hydrolysis, anaerobic fermentative hydrogenesis, peanut shell, SBR, CSTR, batch test

一、前言

由於過度使用化石燃料導致全球暖化，世界各國積極發展再生能源技術，以解決日漸吃緊的能源及暖化問題，各國近年來極力開發生質能源，以厭氧醱酵產氫技術最具有發展潛力，而生質能源技術之一以農業廢棄物作為產氫的基質，不僅可以達到農業廢棄物再利用的目的也可以獲得有價值的氫氣能源，被視為最值得發展的生質能源技術之一。

由於農業廢棄物因富含大量的纖維素 (cellulose)、半纖維素 (hemicellulose) 及木質素 (lignin) ... 等成分，相當難以分解，必須先使用水解菌加以分解其中纖維後，再以醱酵產氫菌來進行厭氧醱酵產氫反應。而根據許景富、賴俊吉和周嘉弘 [5] 的文獻研究顯示，有些能力強的纖維素、木質素分解菌種，如 *Geobacillus*、*Bacillus* 及 *Clostridium* 等菌屬特定菌株，可以在兼氣到厭氧的環境下，採取不穩態的操作模式，可以有效的裂解纖維素及木質素。由以上文獻可以得知，利用可以水解纖維素的微生物菌種，先行水解，再以 *Clostridium* 為主的醱酵產氫菌，進行厭氧醱酵產氫反應，可以得到較佳產氫效率。

本研究之動機主要是探討農業廢棄物花生殼，用於厭氧產氫的可行性評估，由於全臺灣年種植面積約 2.25 萬公頃，年產量約 5.50 萬噸，年產量約 5.11 萬噸 [9]，不僅能處理農業廢棄物也達到能源資源化目的，所以本研究將選定花生殼作為產能基質。而根據黃介辰 [6] 的研究指出 *Bacillus* 水解菌與加 *Clostridium* 醱酵產氫菌共培養在微氧的環境狀態下，有很好的水解纖維素基質，並加以產氫特性。再者，因為花生殼含有大量的纖維素質、半纖維素及木質素等成分，如果可以找到有效水解農業廢棄物的菌種及方法，以利後續此類廢棄醱酵產氫反應之進行。因此本研究並從新竹食

品工業發展研究所生物資源保存及研究中心 (Bioresource Collection and Research Center, BCRC) 購得之 3 株 *Bacillus* 水解菌種，從 3 株水解菌種中找出能有效分解花生殼纖維素的菌種，再者本研究室早期從台中市黎明污水處理廠終沉池底泥 (因不良操作，發生厭氧反應) 中，分離篩選出 *Clostridium* 產氫菌種，進行醱酵產氫試驗。上述兩菌種相互搭配組成反應菌族群，曾用於稻殼、油菜籽粕等基質於水解厭氧產氫反應，獲得良好的產氫效率 [10]。

故本研究主要分成兩部份來討論，第一部份則以批次試驗：(1) 最佳水解菌種之篩選試驗；(2) 不同起始 pH 值之水解試驗；(3) 不同 COD 基質濃度之水解試驗；及 (4) 不同起始醱酵產氫 pH 之醱酵產氫試驗。第二部分以分離式反應槽 SBR (sequencing batch reactor, SBR) 水解反應槽串聯 CSTR (completely tank reactor, CSTR) 醱酵產氫反應槽進行產氫試驗，並以批次試驗所得到的最佳操作條件為基礎，變動前後兩段反應槽之 HRT、總循序時間以及變換前後段之 pH，以求得操作之最佳產氫操作條件。

二、試驗方法及設計

本研究主要是先以批次試驗的方式，本實驗從新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心 (BCRC) 購得 3 株 *Bacillus subtilis* 水解菌種 (如表 1)，其水解菌來源雖為醱酵大豆及雞肥料堆肥，但根據國內眾多文獻及 Armitage et al. [11] 的研究指出，這類 *Bacillus subtilis* 菌株，原本就對於纖維素有很強的分解能力，因此作為本研究之水解菌種。而根據葉明泰 [8] 的研究中發現黎明污水處理廠終沉池底泥中含有相當量之 *Clostridium* 醱酵產氫菌。所以本試驗所使用污水處理廠終沉池底層污泥，經由熱篩、酸篩將甲烷形



表 1. 水解菌種培養來源及條件

菌種	編號	pH	溫度(°C)	來源
<i>Bacillus subtilis</i> (A)	14715	7.0	30	醱酵大豆
<i>Bacillus subtilis</i> (B)	17648	7.3	37	雞肥料堆肥
<i>Bacillus subtilis</i> (C)	17650	7.3	37	雞肥料堆肥

成菌篩除或抑制，並維持適合產氫菌生長環境（pH 5.25、溫度 35°C）在 CSTR 反應槽中進行馴養，做為本試驗的產氫菌來源。再以水解菌種搭配本研究室長期馴養的 *Clostridium* 產氫菌，進行厭氧產氫試驗。

本研究之主要基質為花生殼，產自於雲林縣虎尾鎮；花生的廢棄物比例為每 100 公斤花生約產生 24 公斤的花生殼，花生殼成份水質分析如表 2 所示。本研究試驗之花生殼為花生收割後經剝殼所剩之農業廢棄物花生殼作為本研究之基質來源，因花生殼含有豐富之纖維所以將以研磨機器切割磨細，以利醱酵產氫實驗進行。

(一) 批次實驗設計

1. 試驗一：最佳水解菌種之篩選試驗

本研究為瞭解所購得 3 株 *Bacillus subtilis* 菌，何者有較佳的水解效果，及以此 3 株菌為水解菌，以花生殼為基質，以研磨過的花生殼粉配製成為 COD 濃度為 20,000 mg/L 之廢水，水解菌種/基質溶液之配比为 1/3（總體積 = 100 mL），進行水解試驗，並分析水質中的總 COD、溶解性 COD 等之濃度（如表 3）。

2. 試驗二：不同起始 pH 值之水解試驗

以由試驗一所篩選出最好的菌株為爾後試驗之水解菌，進行不同起始 pH 進行水解反應試驗，pH 分別為 5.5、

表 2. 花生殼水質分析表

水質分析項目	濃度 (mg/L)
總 COD	20,600±1000
溶解性 COD	9,800±600
揮發酸	610±60
總固體物	11,000±600
懸浮固體物	8,300±300
總碳水化合物	4,300±200
還原糖	270±50
纖維素	13,500±500
半纖維素	2,400±100
木質素	4,050±100

表 3. 最佳水解菌種篩選試驗中之控制及操作條件

控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000 mg/L	不同水解菌種
2. 溫度為 35°C	(1) <i>Bacillus subtilis</i> (A)
3. 起始 pH 為 7.0	(2) <i>Bacillus subtilis</i> (B)
4. 水解菌及基質配比(25 mL+75 mL)=1/3	(3) <i>Bacillus subtilis</i> (C)

註：反應總體積=100 mL。

6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 及 8.5 共計 7 組（如表 4）。

3. 試驗三：不同 COD 基質濃度之水解試驗

由試驗二所求得最佳起始水解 pH 值作為爾後試驗之水解試驗之起始 pH 後，再進行不同 COD 基質濃度（10,000、20,000、30,000 mg/L）之水解試驗（如表 5）。

4. 試驗四：不同起始醱酵產氫 pH 之醱酵產氫試驗

以試驗三所求得最佳水解 COD 濃度作為後續試驗之 COD 濃度，進行後續的醱酵產氫反應，本試驗待水解反應達到最佳反應天數後，加入醱酵產氫菌，再調整不同起始醱酵產氫 pH 為 4.5、5.0、5.25、5.5、6.0、6.5、7.0 及 7.5 共計 8 組進行後續的醱酵試驗（如表 6）。

表 4. 不同起始 pH 值水解試驗之控制及操作條件

控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為 20,000 mg/L	不同起始 pH 值
2. 溫度為 35°C	5.5、6.0、6.5、7.0
3. 最佳水解菌種	、7.5、8.0、8.5

表 5. 不同 COD 基質濃度水解試驗之控制及操作條件

控制條件	操作條件
1. 溫度為 35°C	不同 COD 基質濃度為：
2. 最佳產能起始 pH 值	10,000、20,000、30,000 mg/L
3. 最佳水解菌種	

表 6. 不同起始之醱酵產氫 pH 試驗的控制及操作條件

控制條件	操作條件
1. 溫度為 35°C	不同起始之醱酵產氫 pH 為
2. 最佳產能起始 pH 值、COD 濃度	4.5、5.0、5.25、5.5、
3. 水解效果最佳反應天數	6.0、6.5、7.0、7.5
4. 水解菌(20 mL)+基質(花生殼水溶液 60 mL)配比为 1/3 與醱酵產氫菌(20 mL)配比为 1/4(反應總體積 100 mL)	



(二) 批次實驗流程

以批次試驗 (batch-type test) 方式進行試驗, 以花生殼基質用於厭氧醱酵產氫之可行性, 並利用批次試驗具有反應體積小、反應時間短及操作簡易的特性, 以求得最佳產氫操作條件。本研究批次試驗各試程實驗流程及方法如下:

選擇花生殼為基質, 以 *Bacillus subtilis(A)*、*Bacillus subtilis(B)*、*Bacillus subtilis(C)* 為試驗菌種, 分別進行水解菌種試驗, 以求得最佳水解菌種。

1. 將花生殼過濾去除雜質後烘乾, 利用研磨破碎機器將花生殼破碎磨細, 粒徑約 0.2~2.0 mm。
2. 將花生殼粉配成水溶液, 並將基質 COD 濃度配製約為 20,000 mg/L, 在不斷的濃度配置過程, 得知以 1 L 的水加入 2.5±0.1g 的花生粉, COD 濃度約在 20,000 mg/L。
3. 配製水解菌/花生殼基質混合液之配比為 1/3 (25 mL + 75 mL), 注入 125 mL 的三角錐瓶中, 總溶液體積為 100 mL。
4. 再以橡皮塞封瓶及加上束帶加強固定, 置入恆溫培養箱中培養 (35 ± 0.5°C), 每日採集水樣分析水質, 包括: 總 COD、溶解性 COD; 此前段試驗不會產氫氣。
5. 選出最佳條件的水解菌, 在水解最佳反應天數後, 再混合液 (水解菌/基質配比为 1/3 (20 mL + 60 mL)) 中加入醱酵產氫 *Clostridium* 之菌液 20 mL, 使得菌液/基質的配比为 1/4 (20 mL+80 mL) 後, 以 HCl 與 NaOH 調整以醱酵產氫 pH 為 5.25, 並對瓶內充 N₂ 使呈厭氧狀態。
6. 再以橡皮塞封瓶及加上束帶加強固定, 水解菌具有耗氧功能使三角錐瓶內呈現無氧狀態, 以確保反應的確在厭氧狀態下進行, 置入恆溫培養箱中培養, 溫度控制在 35±0.5°C, 進行醱酵產氫試驗。
7. 每日監測氣體產量及氣體成份分析兩瓶樣品, 並求其平均值; 另一樣品於後期實驗前、中、後期兩階段分析其水質。

(1) 實驗前期水質分析: 實驗第 0 天, 配完批次實驗瓶後, 取樣分析之結果。

(2) 實驗中期水質分析: 第 1 天至醱酵產氫菌加入前, 每天分析水質以瞭解溶解性 COD 變化及水解效果。

(3) 實驗後期水質分析: 加入醱酵產氫菌後, 至產氫終止期間, 則實驗結束。

(三) 連續流實驗設計

本研究在連續流試驗操作條件部分, 主要前段以好氧循序批次反應槽 (SBR) 串聯後段醱酵產氫 CSTR 進行花生殼的產氫試驗, 並且以批次試驗所得最佳操作結果為基礎進行連續流試驗, 以求出最佳不同操作程序組合操作條件。

1. 試驗五: 不同前段 SBR 總循序時間對水解及產氫效率之影響

本研究設計前段 SBR 反應槽循序時間分別為 11、9、8、7、5、4 小時, 整個循序反應過程從基質進流為 15 分, 再固定後段 CSTR 之 HRT 時間操作條件試驗, 在反應後, 停止攪拌沈降 30 分, 沈降完成後最後為反應過基質抽離階段為 15 分, 接著並重複循環操作, 直到生物系統穩定, 分析水質及產氫 (如表 7、表 8)。

2. 試驗六: 不同後段 CSTR 之 HRT 對醱酵產氫反應之影響

本研究設計固定前段 SBR 之最佳總循序時間的操作條件試驗, 整個循序反應過程從基質進流為 15 分, 變化後段 CSTR 之 HRT 時間分別為 72、36、18 小時, 以求得最佳產氫之 HRT (如表 9)。

3. 試驗七: 前段不同起始 pH 之產氫試驗之影響

本研究以前段批次試驗四取得醱酵產氫菌最佳 pH 作為固定後段 CSTR 中之 pH, 變化前段 SBR 不同進流 pH 7.5、7.0、6.5 及 6.0 的操作條件試驗, 挑選出前段 SBR 之最佳水解 pH (如表 10)。

表 7. 不同 SBR 程序控制及循環時間試驗中之控制及操作條件

SBR(水解菌)反應槽		CSTR(醱酵產氫菌)反應槽
控制條件	操作條件	控制條件
1. 基質為試驗三最佳 COD 濃度	總循序時間為 12hr、10hr、9hr、8hr、7hr、6hr、5hr、4hr	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C		2. 起始為 pH 5.25
3. 起始 pH 7.0	5hr	3. HRT 為 36 hr

表 8. SBR 反應槽總循序時間

總循序時間(hr)	12	10	9	8	6	5
進流(min)	15	15	15	15	15	15
反應(hr)	11	9	8	7	5	3
攪拌、沉降(min)	30	30	30	30	30	30
抽離(min)	15	15	15	15	15	15
循環次數(day)	2	2.4	2.7	3	4	6



表 9. 不同後段 CSTR 程序控制及循環時間試驗中之控制及操作條件

SBR (水解菌) 反應槽	CSTR (醱酵產氫菌) 反應槽	
控制條件	控制條件	操作條件
1. 基質為試驗三最佳 COD 濃度	1. 溫度為 35°C	1. HRT=72 hr
2. 溫度為 35°C	2. 最終 pH 5.25	2. HRT=36 hr
3. 起始 pH 7.0		3. HRT=18 hr
4. 為試驗五最佳循序時間		

表 10. SBR 不同起始 pH 試驗中之控制及操作條件

SBR (水解菌) 反應槽		CSTR (醱酵產氫菌) 反應槽
控制條件	操作條件	控制條件
1. 基質為試驗三最佳 COD 濃度	不同起始 pH 為	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C	(1) 7.5	2. HRT 為試驗六最佳條件
3. 總循序時間為試驗五最佳操作條件	(2) 7.0 (3) 6.5 (4) 6.0	3. 以試驗四最佳 pH 作為 CSTR 中之操作 pH 值

4. 試驗八：後段不同起始 pH 對後段產氫效率之影響

研究以前段批次試驗七取得水解菌最佳 pH 作為固定前段 SBR 起始之 pH，變化後段 CSTR 中之 pH 6.0、5.25、5.0 及 4.8 的操作條件試驗，以瞭解 CSTR 最佳之醱酵產氫 pH 為何（如表 11）。

5. 試驗九：不同進流基質濃度之產氫試驗

本試驗以試驗五~七的最佳操作結果作為前段 SBR 串聯後段 CSTR 之控制條件，藉此比較當相同條件下，以不同 COD 基質濃度的產氫率何者較好（如表 12）。

表 11. 不同 CSTR 中之 pH 醱酵產氫試驗中之控制及操作條件

SBR (水解菌) 反應槽	CSTR (醱酵產氫菌) 反應槽	
控制條件	控制條件	操作條件
1. 基質 COD 濃度為試驗三最佳 COD 濃度	1. 溫度為 35°C	CSTR 中之操作 pH 為
2. 溫度為 35°C	2. HRT 為試驗六最佳操作條件	(1) 6.0
3. 總循序時間為試驗五最佳操作條件		(2) 5.25
4. 以試驗七的最佳之水解 pH 為 SBR 操作 pH 值		(3) 5.0 (4) 4.8

表 12. 不同進流基質濃度之醱酵產氫試驗中之控制及操作條件

SBR (水解菌) 反應槽	CSTR (醱酵產氫菌) 反應槽	
控制條件	操作條件	控制條件
1. 基質 COD 濃度為試驗三最佳 COD 濃度	不同 COD 基質濃度為：	1. 溫度為 35°C
2. 溫度為 35°C	10,000 mg/L、	2. HRT 為試驗六最佳操作條件
3. 總循序時間為試驗五最佳操作條件	20,000 mg/L、	3. 為試驗八最佳之產氫 pH
4. 試驗七的最佳之水解 pH	30,000 mg/L	

(四) 試驗設備

1. 批次試驗設備

- (1) 三角錐瓶：三角錐瓶體積 125 mL，實際反應體積為 100 mL。
- (2) 橡皮瓶塞 ($\Phi 24$ mm)：用於封瓶，以隔絕外界空氣。
- (3) 束帶：加強橡皮瓶塞之固定（如圖 1 所示）。

2. 循序試驗設備

本研究以好氧循序批次反應槽 SBR 進行連續流試驗，其反應槽規格與操作說明如下：

- (1) 好氧循序批次反應槽 (SBR)：本研究採用之好氧循序批次反應槽 (SBR) 其主體是由壓克力所製成雙層圓筒狀，反應槽槽體內微生物為批次試驗挑選出最佳水解效果 *Bacillus* 菌種，菌種附著在反應槽內活性碳棉上，外層為循環控溫水層，而從反應槽底部進行曝氣，使槽內成好氧狀態，反應槽有效體積為 4 公升，直徑為 10 cm，高為 50 cm，攪拌器動力來源為氣密式馬達，將活性碳棉剪 2.5 cm \times 2.5 cm \times 0.5 cm 大小，固定於活性碳棉攪拌支架上（如圖 2 所示），使活性碳

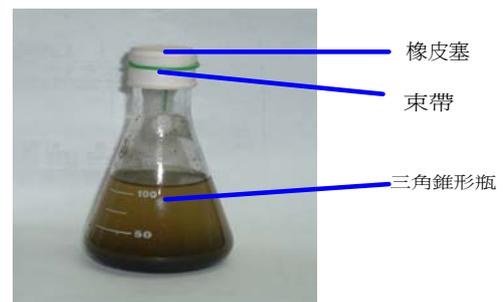


圖 1. 批次試驗儀器設備示意圖



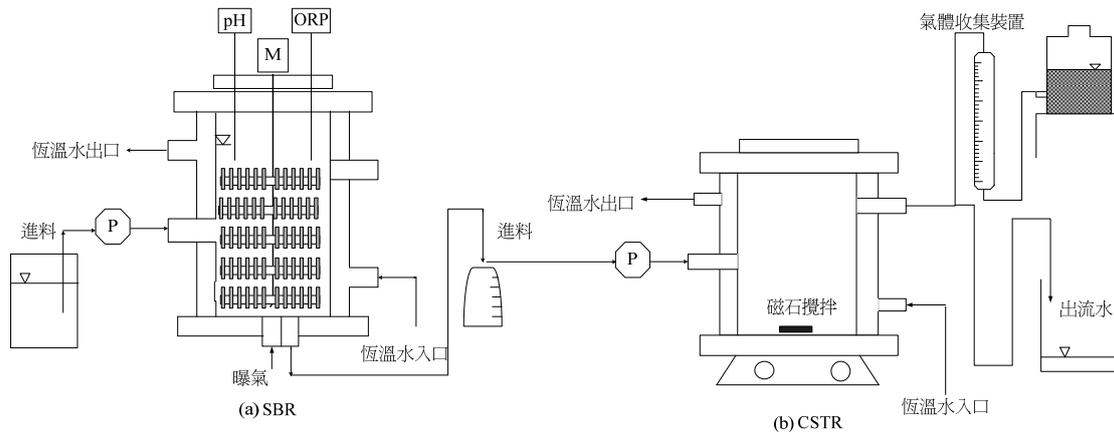


圖 2. 分離反應槽 SBR 水解反應槽串聯+CSTR 醱酵產氫反應槽之示意圖

棉擔體均勻分布在反應槽中，提升水解效率。為維持反應槽適當攪拌效果，以轉速控制器來控制攪拌器轉速。

- (2) 連續攪拌反應槽 (CSTR)：此槽體是接續上段 SBR 水解反應，此反應槽植入醱酵產氫菌 *Clostridium* 為主要菌種，利用氣體循環式泵浦抽取反應槽內氣體，在循環打入反應槽內以攪動污泥使其完全基質混合並達到厭氧產氫的效果。反應槽底端設有內徑 2.5 公分的圓形排水開口，以作為反應槽內花生殼反應沈澱後稻殼渣的排出口。而在反應槽頂端有 pH 及 ORP 的回饋控制器；在溫度控制方面，以恆溫水槽來控制，並確保反應槽能夠在恆溫下 (35°C) 進行試驗。在基質進出流方面，距反應槽頂端 16 公分處，設有內徑 0.8 公分的基質進料口；而距反應槽頂端 12 公分處，設有內徑 0.8 公分的液氣排出口，並架設 T 型管使氣體與出流水分流，排出之氣體與集氣設備相連，而出流水經由 U 型繞流管排出，其操作示意圖如圖 2。

本試驗主要是探討三株 *Bacillus subtilis* 菌，何者有最佳的水解效果；花生殼在水解反應過程中，水解菌將固體基質先轉成較小的分子，此階段因水解反應使溶解性 COD 增加。不同水解菌種溶解性 COD 之 C/C_0 變化曲線(如圖 3 所示)，可發現溶解性 COD 往上增加到試驗第 5 天達到最高就停止而不再增加，從試驗第 6 天開始溶解性 COD 濃度開始下降，則最佳反應天數為第 5 天；其中 *Bacillus(A)* 組於第五天時，溶解性 COD 殘存比 (C/C_0) 上升最高，溶解性 COD 增加率達 29.7%，其次 *Bacillus(B)* 溶解性 COD 增加率為 22.9%，最小為 *Bacillus(C)* 溶解性 COD 增加率為 15.2%。由上述的研究結果可以得知，花生殼以 *Bacillus subtilis (A)* 有最佳的水解效果，於反應第 5 天時在溶解性 COD 增加量為最多，最有利於後續的醱酵產氫反應，所以本研究將利用 *Bacillus subtilis (A)* 作為花生殼後續研究的水解菌種，並適當控制水解反應時間於第 5 天。再者，*Bacillus(A)* 第 23 天之後溶解性 COD 濃度減少趨勢漸趨平緩，而 *Bacillus(B)* 及 *Bacillus(C)* 則是在第 21 天之後漸趨平緩。

三、結果與討論

本研究試驗分為兩大部份，第一部份為批次試驗；第二部份為連續留試驗。本試驗中衡量水解反應好壞，主要以反應過程中溶解性 COD 曾有過最高增加率作為判斷水解效率高低的依據。而醱酵產氫反應效果好壞，直接以產氫率的高低、溶解性 COD 減少量作為判斷的依據。

(一) 批次試驗

1. 最佳水解菌種之篩選試驗

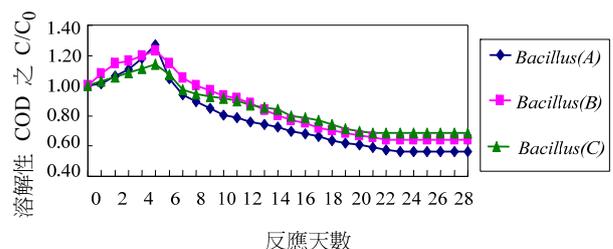


圖 3. 不同水解菌種溶解性 COD 之 C/C_0 變化曲線圖



再者，由其他試驗結果亦顯示，可以得知花生殼以 *Bacillus subtilis* (A) 進行水解時，於第 5 天時有最佳的水解效果外，其反應終了(28 天)時總 COD 去除率亦達 34.3%。*Bacillus subtilis* (B) 總 COD 去除率為 27.2%。*Bacillus subtilis* (C) 總 COD 去除率為 17.2%。

2. 不同起始 pH 值之水解試驗

本試驗將進行不同起始 pH 之批次水解試驗，圖 4 為不同起始 pH 下，花生殼基質之溶解性 COD 濃度的 C/C_0 變化曲線圖，不同起始 pH 溶解性 COD 反應變化情形，在試驗第 5 天時，溶解性 COD 增加率達到最高峰因此為試驗最佳反應天數，從試驗第 6 天開始溶解性 COD 濃度開始下降，此全部試驗天數為 28 天。各組於試驗第五天時之溶解性 COD 增加率分別為：pH 7.0 組為 29.7%、pH 7.5 組為 25.3%、pH 6.5 組為 21.0%、pH 6.0 組為 20.0%、pH 8.0 組為 18.6%、pH 8.5 組為 17.7%、pH 5.5 組為 17.4%。當水解菌之起始 pH 值為 7.0 時，其溶解性 COD 最好 (29.7%)，水解效果佳，其次 pH7.5 組 (25.3%)，最差則 pH5.5 組 (17.4%)。由圖 4 及表 13 可看出，批次試驗不同起始 pH 反應過程中的 pH 及最佳溶解性 COD 增加率由此可歸納出水解反應以接近中性 (pH 7.0) 為最佳，偏離中性愈遠，則水解效果愈差。因此未來將以起始水解 pH 7.0 做為後續試驗的基礎。

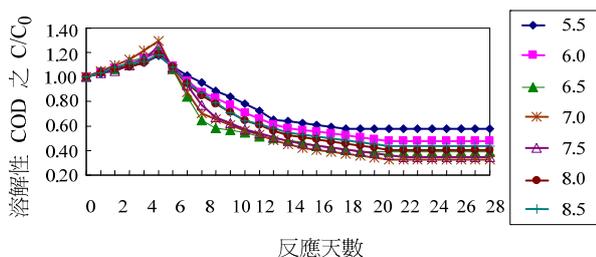


圖 4. 不同起始 pH 下溶解性 COD 濃度之 C/C_0 變化曲線圖

表 13. 批次試驗不同起始 pH 下，分解花生殼基質反應中 pH 變化情形

起始 pH 天數	pH 5.5	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5	pH 8.0	pH 8.5
前期 (第 0 天)	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
中期 (第 5 天)	5.32	5.81	6.35	6.80	7.37	7.63	8.16
後期 (第 30 天)	4.93	5.38	6.13	6.42	7.02	7.06	7.15

3. 不同 COD 基質濃度之水解試驗

由試驗一、二結果研究可得知，水解菌 *Bacillus subtilis*(A) 在 pH7.0 時有最佳的水解效果，本節將以此為基礎，將進行不同 COD 濃度之批次水解試驗。

由圖 5 不同 COD 濃度下，花生殼基質之溶解性 COD 濃度的 C/C_0 變化曲線圖，不同 COD 濃度之溶解性 COD 反應變化情形，在試驗反應天數為第 5 天時，溶解性 COD 殘存比 (C/C_0) 快速上升達到最高峰，第 6 天之後 3 組溶解性 COD 變化趨於快速下降，此全部試驗天數為 28 天。於反應第五天時溶解性 COD 增加率分別為：20,000 mg/L 組為 25.7%、10,000 mg/L 組為 18.4%、30,000 mg/L 組為 15.7%。則以溶解性 COD 增加率最高為 20,000 mg/L 組 (25.7%)，其次佳為 10,000 mg/L 組 (18.4%)，最差是 30,000 mg/L 組 (15.7%)。

由實驗可知，在低濃度 10,000 mg/L 及 20,000 mg/L 時，因基質含量少，基質較能被充分利用，因而有較好的水解效率；當基質濃度 30,000 mg/L 較高時，雖然可利用的基質較多，因菌量相對較少，單位基質利用率反而差，因此不見得理想，所以高濃度 COD 的基質是不利於花生殼之水解反應。因此未來試驗將以基質濃度 20,000 mg/L 作為研究基礎。

另外由 S_0/X_0 算出，可得知在基質來源提供方面，以花生殼為主要的基質；菌種主要以水解菌測得 MLSS 作為菌種量用以計算，10,000 mg/L 組 S_0/X_0 為 12.5，20,000 mg/L 組 S_0/X_0 為 24.5，30,000 mg/L 組 S_0/X_0 為 34.6。本試驗以基質濃度 20,000mg/L 有最佳的水解效率，評估在批次試驗時 $S_0/X_0=24-26$ 有最佳水解效果。

4. 不同起始醱酵產氫 pH 之醱酵產氫試驗

從過往文獻可以得知 pH 5.0-5.5 是有利醱酵產氫菌生長 [8]，因此預估起始 pH 5.0、5.25、5.5 皆有極佳的產氫率，而本試驗一、二、三實驗結果取得最佳水解條件後作為本試

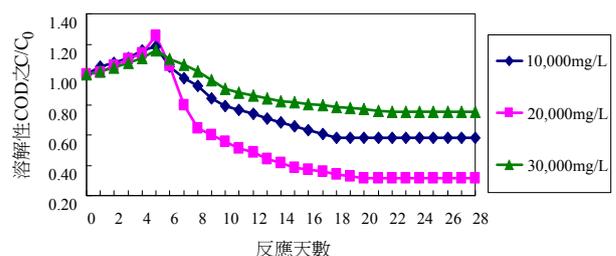


圖 5. 不同 COD 濃度下溶解性 COD 濃度 C/C_0 變化曲線圖



驗基礎，水解最佳條件分別為 *Bacillus subtilis* (A) 菌，pH 為 7.0、COD 濃度為 20,000 mg/L，最佳反應天數為五天，在最佳反應天數後加入醱酵產氫菌，再調整為不同 pH 值，進行醱酵產 H₂ 試驗。而產氫反應效果好壞，直接以產氫率的高低作判斷的依據，由圖 6 可看出 pH 5.25 組有 65.8 mL 產氫量為最高；其次為 pH 5.5 組有 61.5 mL 產氫量；最差為 pH 7.5 組只有 11.3 mL 產氫量；以每克進流 COD 之產氫率高低來比較，以 pH 5.25 組有最佳的產氫率，產氫率為 0.60 mmole H₂/g-COD_{in}；其次是 pH 5.5 組，產氫率為 0.56 mmole H₂/g-COD_{in}；最差的是 pH 7.5 組，產氫率為 0.10 mmole H₂/g-COD_{in}。

由圖 7 後段不同起始醱酵產氫 pH 反應過程中的每日產氫量之變化情形，試驗反應過程中，後段不同起始醱酵產氫 pH 反應過程中的 pH 與每日產氫量結果得知，當 pH 值為 6.0-7.5 時，產氫量明顯偏低，因醱酵產氫菌在 pH 較高時，產氫反應就受到了明顯的抑制。在本研究結果得知醱酵產氫菌 *Clostridium* 以 pH 5.25 為最佳產氫效果，隨著偏離 pH 5.25 越遠，產氫效果逐漸變差。

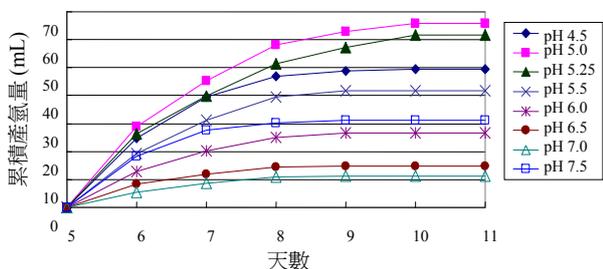


圖 6. 後段不同起始醱酵產氫 pH 對醱酵產氫之累積產氫圖

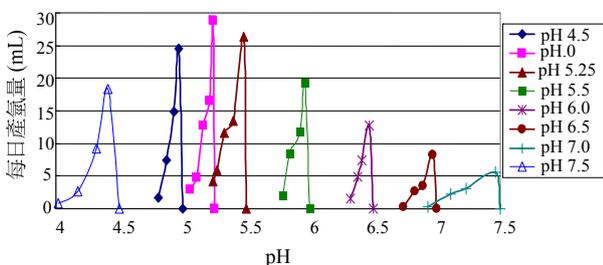


圖 7. 後段不同起始醱酵產氫 pH 各組反應過程中之 pH 與每日產氫量之變化曲線圖

本實驗之氫效率 pH 值校正係數，由試驗結果得知，以 pH 5.25 的組別每克進流基質產氫為最佳，故以 pH 5.25 為基礎 pH。

Y_{pH} ，每克進流 COD 產氫率：在任何操作 pH 值下之每克進流 COD 產氫率 (mmol-H₂/g-COD_{in})。

$Y_{5.25}$ ，每克進流 COD 產氫率：在 pH=5.25 組別時之每克進流 COD 產氫率 (mmol-H₂/g-COD_{in})。

θ_{pH} ，每克進流 COD 產氫率：不同 pH 值下，每克進流 COD 產氫率之溫度校正係數。

(1) 當 $pH \geq 5.25$ ：以 $(Y_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} / Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}) = \theta_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}^{(pH-5.25)}$ 來作迴歸，兩邊取對數可得：
 $\ln Y_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} - \ln Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} = (pH - 5.25) \ln \theta_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}$

(2) 當 $pH < 5.25$ ：以 $(Y_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} / Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}) = \theta_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}^{(5.25-pH)}$ 來作迴歸，兩邊取對數可得：
 $\ln Y_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} - \ln Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} = (5.25 - pH) \ln \theta_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率}$

各反應 pH 值相對於 pH 5.25 之 θ_{pH} ，每克進流 COD 產氫率如表 14 列，並求出各個 θ_{pH} ，每克進流 COD 產氫率之總 pH 值校正係數，求其平均，可求得 pH 值校正係數為 0.415，關係式如式 (1) 所示：

$$Y_{pH} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} = Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} \times 0.415^{|pH-5.25|} \quad (1)$$

若 θ_{pH} ，每克進流 COD 產氫率 值越接近 1，表示該試驗受反應 pH 值的影響越小， θ_{pH} ，每克進流 COD 產氫率 值距 1 越遠，表示該試驗受 pH 值的影響越大。再者，由黃倩毓 [7] 油菜籽粕試驗結果得知，油菜籽粕 pH 值校正係數為 0.198；謝孟宏 [10] 稻殼試驗結果得知，稻殼 pH 值校正係數為 0.319。顯示花生殼組在醱酵產氫過程受 pH 影響較小於油菜籽粕組以及稻殼組。

而本研究室將醱酵產氫菌在 pH 5.0-5.5 長期馴養，有不錯的醱酵產氫效果，由表 15 及圖 7 研究結果顯示，不同起始醱酵產氫 pH 組反應過程中的 pH 與每日產氫量結果得

表 14. 不同起始醱酵產氫 pH 值下，反應中 pH 校正係數 θ

pH	4.5	5.0	5.25	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	pH 校正係數 θ
Y_{pH}	0.29	0.45	0.60	0.56	0.38	0.25	0.14	0.10	0.415



表 15. 不同起始醱酵產氫 pH 試驗之氣體組成及累積產氫量

起始 pH	總產氣量 (mL)	氣體含率(%)		產氣量(mL)		每克基質之產 氫量 mmole H ₂ /g-COD _{in}
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂	
4.50	31.0	41.4	58.6	12.8	18.2	0.285
5.00	34.8	43.1	56.9	15.0	19.8	0.320
5.25	65.8	43.8	56.2	28.8	37.0	0.604
5.50	61.5	43.6	56.4	26.8	34.7	0.565
6.00	41.6	43.8	56.2	18.2	23.4	0.382
6.50	26.7	42.9	57.1	11.5	15.2	0.245
7.00	14.7	43.1	56.9	6.34	8.36	0.135
7.50	11.3	42.2	57.8	4.77	6.53	0.104

註：加入的基質量 2.4 g-COD。

知，當起始 pH 值為 7.5 的時候，產氫量明顯偏低，因為起始 pH 值控制的太高，使產氫菌無法發揮作用，造成產氫停止。所以當起始 pH 值高於 7.5 的時候，會因為太高的 pH 會對產氫造成影響，因醱酵產氫菌在 pH 較高時，產氫反應就受到了明顯的抑制。在本研究結果得知醱酵產氫菌 *Clostridium* 以 pH 5.25 為最佳產氫效果，隨著偏離 pH 5.25 越遠，產氫效果逐漸變差。綜合上述研究結果，我們可以得知花生殼在後段不同起始醱酵產氫 pH 試驗中，以起始 pH 5.25 有最佳的產氫效率為 0.60 mmole H₂/g-COD_{in}，所以後續連續流試驗中厭氧醱酵產氫完全攪拌式反應槽（CSTR）將醱酵產氫菌控制在起始 pH 5.25 為基礎。

（二）連續流試驗

1. 不同前段 SBR 總循序時間對水解及產氫效率之影響

前段水解不同總循序時間之比較試驗中，在前段 SBR 串聯後段 CSTR 反應槽，其變換前段不同總循序時間為 5、6、8、9、10、12 小時，固定後段 CSTR 之水力停留時間

（hydraulic retention time, HRT）時間為 36 小時，探討前段 SBR 反應槽中何者有較佳總循序時間。前段 SBR 反應槽控制條件為批次試驗中最佳水解菌種 *Bacillus subtilis*(A) 菌、最佳進流 COD 基質濃度 20,000 mg/L 以及最佳起始 pH 7.0。由表 16 及表 17 可看出當前段總循序時間為 9 小時，有最佳的溶解性 COD 增加率為 30.8%；其次當總循序時間逐漸減少，依次為 5、6、8 hr 時，溶解性 COD 增加率分別為 18.4%、20.3% 及 29.4%；再者當總循序時間逐漸增加時，依次為 10、12hr 時，溶解性 COD 增加率分別為 19.6% 及 15.4%。有上述可知不論總循序時間是多於或少於 9 小時，溶解性 COD 增加率都有明顯降低的趨勢。

上述得知前段總循序時間為 9 hr 時，有最佳的水解效率及最佳的溶解性 COD 增加率，因此有最多的溶解性基質進

表 17. 不同前段 SBR 總循序時間對前後段反應槽水質之影響情形

總循序時間		SBR		
		進流 (mg/L)	出流 (mg/L)	變化率 (%)(a)
5 hr	總 COD	19400	15200	-21.6
	SCOD	9800	11600	+18.4
6 hr	總 COD	20400	14400	-29.4
	SCOD	10800	13000	+20.3
8 hr	總 COD	20800	14200	-31.7
	SCOD	10200	13200	+29.4
9 hr	總 COD	21000	14200	-32.4
	SCOD	10400	13600	+30.8
10 hr	總 COD	20800	13800	-33.7
	SCOD	10200	12200	+19.6
12 hr	總 COD	20800	13200	-36.5
	SCOD	10400	12000	+15.4

註：a 表示“-”為去除率；“+”為增加率。

表 16. 不同前段 SBR 總循序時間對後段醱酵產氫 CSTR 之產氣組成及累積產氫量之影響情形

SBR 總循序時間 (hr)	CSTR 每天 總產氣量 mL/day	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之氫氣 產量 mmole- H ₂ /day	每克進流 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{in}	每克去除 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{re}	單位體積反應槽 每天之產氫量 mmole-H ₂ / L · day	
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂				CSTR(2L)	SBR+CSTR(6L)
5	4810	40.3	59.7	1991	2819	81.3	1.53	17.2	40.6	13.5
6	5740	41.9	58.1	2405	3335	98.1	1.80	16.4	49.1	16.4
8	6320	41.4	58.6	2616	3704	106.8	1.93	16.7	53.4	17.8
9	6510	41.9	58.1	2728	3782	111.3	1.99	15.9	55.7	18.6
10	5570	41.1	58.9	2289	3281	93.4	1.68	14.6	46.7	15.6
12	4450	40.8	59.2	1816	2634	74.1	1.34	11.2	37.1	12.4



到後段 CSTR 反應槽中，得到最佳的醱酵產氫效率，分別為 1.99 mmole-H₂/g-COD_{in}、18.6 mmole-H₂/L·day；其次當前段總循序時間為 8 hr 時，醱酵產氫效率分別為，1.93 mmole-H₂/g-COD_{in}、17.8 mmole-H₂/L·day；當前段總循序時間為 10hr 時，醱酵產氫效率分別為，1.68 mmole-H₂/g-COD_{in}、15.6 mmole-H₂/L·day。可以得知當前段總循序時間為 9 小時，其後段 CSTR 反應槽中有最佳的醱酵產氫率。

而根據洪培營 [3] 利用 ASBR 及 SBR 提升油菜籽粕厭氧產氫可行性之研究中，以油菜籽粕作為基質在前段 SBR 最佳總循序時間為 6 小時；謝孟宏 [10] 利用批次試驗及 SBR 提升稻殼產氫之可行性研究中，以稻殼作為基質在前段 SBR 最佳總循序時間為 6 小時；而本研究以花生殼作為基質在前段 SBR 最佳總循序時間為 9 小時，比前兩者試驗所需之總循序時間為長，本實驗推估因花生殼之纖維素含量比油菜籽粕以及稻殼的纖維素含量為高(油菜籽粕之纖維素為 11.1%，稻殼之纖維素為 43.3%，花生殼之纖維素為 80.8%)，因此前段 SBR 之總循序時間水解花生殼所需的時間較長。

2. 不同後段 CSTR 之 HRT 對醱酵產氫反應之影響

變換後段醱酵產氫反應槽不同總循序時間之比較試驗中，其先固定前段 SBR 反應槽之總循序時間為最佳水解時間 9 hr，變換後段 CSTR 不同 HRT 時間為 18、36 以及 72 hrs，其探討於何種 HRT 有較佳醱酵產氫量。

由表 18 可看出前段 SBR 最佳總循序時間為 9 hr 時，當後段 CSTR 反應槽的 HRT 為 18 小時，每克進流 COD 之產氫量為 2.23 mmole-H₂/g-COD_{in}，單位體積之產氫量為 21.0 mmole-H₂/L·day；當後段 CSTR 反應槽的 HRT 為 36 小時，每克進流 COD 之產氫量為 2.76 mmole-H₂/g-COD_{in}，單位體積之產氫量為 18.6 mmole-H₂/L·day；當後段反應槽

的 HRT 為 72 小時，每克進流 COD 之產氫量為 5.52 mmole-H₂/g-COD_{in}，單位體積之產氫量為 12.6 mmole-H₂/L·day。

由上述試驗結果可得知，以每天產氫量及單位體積之產氫率而言，當後段 CSTR 之 HRT 為 18 hr 時，則有最佳每天的產氫量以及有較佳的單位體積反應槽產氫率，主要原因為 HRT 時間為 18 小時，一天所進流的基質較多，所以產氫效率也比較佳。而每克進流 COD 及每克去除 COD 之產氫率，則是隨著 CSTR 之 HRT 增加而增加，因 HRT 停留時間較長，基質能有效充分被利用醱酵產氫，所以每克去除 COD 之產氫率較佳。

由表 19 可看出，變化後段 CSTR 之 HRT，分別為 18、36 及 72 hr。當 CSTR 之 HRT 為 18 hr 時，總 COD 去除率為 11.1%，溶解性 COD 去除率為 14.1%；以 CSTR 之 HRT 時間為 36 hr 時，總 COD 去除率為 13.7%，溶解性 COD 去除率為 19.1%；以 CSTR 之 HRT 時間為 72 hr 時，總 COD 去除率為 16.9%，溶解性 COD 去除率為 22.0%。由上述可知總 COD 去除效率以及溶解性 COD 去除率會隨 HRT 增加而增加，因而每克進流 COD 之產氫量也隨著 HRT 增加提高每克進流 COD 之產氫量，HRT 越長可以更有有效的充分利用前段水解反應過後的基質用於醱酵產氫。

表 19. 後段 CSTR 反應槽不同之 HRT，其後段 CSTR 進流水 COD 濃度變化之影響情形

HRT(hr)		CSTR		
		進流(mg/L)	出流(mg/L)	去除率(%)
18hr	總 COD	14400	12800	11.1
	SCOD	12800	11000	14.1
36hr	總 COD	14600	12600	13.7
	SCOD	12600	10200	19.1
72hr	總 COD	14200	11800	16.9
	SCOD	11800	9200	22.0

表 18. 後段 CSTR 不同之 HRT 對後段 CSTR 之產氣組成及累積產氫量之影響情形

CSTR 之 HRT (hr)	CSTR 每天總產氣量 mL/day	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之氫氣產量 mmole-H ₂ /day	每克進流 COD 之產氫量 /g-COD _{in}	每克去除 COD 之產氫量 /g-COD _{re}	單位體積反應槽每天之產氫量 mmole-H ₂ /L·day	
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂				CSTR(2L)	SBR+CSTR(6L)
18	7290	42.4	57.6	3091	4199	126.2	2.23	14.67	63.1	21.0
36	6510	41.9	58.1	2728	3782	111.3	2.76	12.10	55.7	18.6
72	4610	40.3	59.7	1858	2752	75.8	5.52	7.74	37.9	12.6



3. 前段反應槽不同起始 pH 之產氫試驗

本試驗將變化前段 SBR 水解反應槽不同起始 pH，分別為 pH 7.5、7.0、6.5、6.0 共 4 組，且先固定後段的 CSTR 醱酵產氫槽之 pH 於 5.25，找出前段 SBR 最佳水解之 pH 值。由表 20 可得知以 SBR 水解反應槽起始 pH 值為 7.0 時，有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為 31.5%；其次為起始 pH 值 7.5，溶解性 COD 增加率為 29.4%；再其次為起始 pH 6.5 時，溶解性 COD 增加率為 28.0%；而水解效果最差為，以起始 pH 值為 6.0，溶解性 COD 增加率為 23.1%，前段起始進流水 pH 7.0 在愈接近中性的生長環境下，愈能夠有效的水解基質。從上述可知溶解性 COD 增加率均隨著分離式反應槽 SBR 串聯 CSTR 不同起始 pH 值的下降而增加，當前段 SBR 水解反應槽越接近中性 pH 7.0 其水解效率越好；前段 SBR 反應槽水解後的產物更容易被後段 CSTR 反應槽醱酵產氫菌所利用，以 pH 7.0 組有最佳的溶解性 COD 增加率。而進流基質花生殼經過反應槽水解後，其水解過後的細小分子產物更容易被醱酵產氫菌所加以利用去除。

再者由表 21 研究結果，在後段 CSTR 醱酵產氫反應槽在每克進流 COD 產氫率、每天之氫氣產量及單位體積反應

槽每天之產氫量，都以前段反應槽起始 pH 7.0 時有最佳的產氫率，每克進流 COD 產氫率為 2.24 mmole H₂/g-COD_{in}，單位體積反應槽每天之產氫量 21.1 mmole-H₂/L·day；其次為前段 SBR 進流水起始 pH 7.5，每克進流 COD 產氫率為 2.21 mmole H₂/g-COD_{in}，單位體積反應槽每天之產氫量 20.4 mmole-H₂/L·day；再其次為前段 SBR 進流水起始 pH 6.5，每克進流 COD 產氫率為 2.19 mmole H₂/g-COD_{in}，單位體積反應槽每天之產氫量 20.1 mmole-H₂/L·day；最差為前段 SBR 進流水起始 pH 6.0，每克進流 COD 產氫率為 2.10 mmole H₂/g-COD_{in}，單位體積反應槽每天之產氫量 19.4 mmole-H₂/L·day。所以綜合上述結果之過程以產氫率可得知，前段起始進流水 pH 7.0 在愈接近中性的生長環境下，愈能夠有效的水解基質，而水解菌發揮水解基質的作用，將有利於後段的 CSTR 醱酵產氫反應之進行。

(1) 氫效率每克進流 COD 產氫率校正係數迴歸公式：

$$Y_{pH, \text{每克進流 COD 產氫率}} = Y_{7.00, \text{每克進流 COD 產氫率}} \times 0.979^{|\text{pH}-7.00|} \quad (2)$$

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數花生殼為 0.979 帶入公式可以得到花生殼在 pH 7.00 的時候為 0.979 mmole H₂/g-COD (如表 22)。

(2) 氫效率單位體積反應槽校正係數迴歸公式：

$$Y_{pH, \text{單位體積反應槽產氫率}} = Y_{7.00, \text{單位體積反應槽產氫率}} \times 0.989^{|\text{pH}-7.00|} \quad (3)$$

表 20. 前段不同起始 pH，其後段醱酵產氫反應槽之進流水 COD 濃度之變化之影響情形

不同起始 pH		SBR		
		進流(mg/L)	出流(mg/L)	變化率(%) ^(a)
6.0	總 COD	20800	15200	-26.9
	SCOD	10400	12800	+23.1
6.5	總 COD	20400	14600	-28.4
	SCOD	10000	12800	+28.0
7.0	總 COD	21200	14600	-31.1
	SCOD	10800	14200	+31.5
7.5	總 COD	20800	14400	-30.8
	SCOD	10200	13200	+29.4

註：a 表示“-”為去除率，“+”為增加率。

表 22. 前段不同起始 pH 值下，反應中 Y_{pH} 校正係數 θ

組別	6.00	6.50	7.00	7.50	校正係數 θ
每克進流 COD 產氫率	2.10	2.19	2.24	2.21	0.979
每天單位體積反應槽產氫率	19.4	20.1	21.1	20.4	0.989

表 21. 前段 SBR 不同起始 pH 對其後段醱酵產氫反應槽之產氣組成及累積產氫量變化之影響情形

SBR 不同起始 pH	CSTR 每天總產氫量 mL/day	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之氫氣產量 mmole-H ₂ /day	每克進流 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{in}	每克去除 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{re}	單位體積反應槽每天之產氫量 mmole-H ₂ /L·day	
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂				CSTR(2L)	SBR+CSTR(6L)
6.0	6920	41.2	58.8	2851	4069	116.3	2.10	12.9	58.2	19.4
6.5	7040	41.9	58.1	2950	4090	120.4	2.19	13.2	60.2	20.1
7.0	7350	42.2	57.8	3102	4248	126.6	2.24	14.3	63.3	21.1
7.5	7190	41.8	58.2	3005	4185	122.6	2.21	13.4	61.3	20.4



由迴歸之後可以得到 pH 校正係數花生殼為 0.989 帶入公式可以得到花生殼在 pH 7.00 的時候為 0.989 mmol-H₂/L · day (如表 22)。

若每克進流 COD 產氫率及每天單位體積反應槽產氫率之 θ_{pH} 值越接近 1，表示該試驗受反應 pH 值的影響越小；每克進流 COD 產氫率及每天單位體積反應槽產氫率 θ_{pH} 值距 1 越遠，表示該試驗受 pH 值的影響越大，而本研究產氫率 θ_{pH} 值為 0.979 及 0.989，前段 SBR 反應槽之 pH 值對後段 CSTR 反應槽之產氫效率影響不大。

4. 後段不同起始 pH 對後段產氫效率之影響

由表 23 可得知，後段 CSTR 厭氧產氫反應槽之產氫效率，當出流水 pH 為 5.25 組時，有最佳的每克進流 COD 產氫率及單位體積反應槽每天之產氫量，分別為 2.41 mmole H₂/g-COD_{in} 及 21.3 mmole- H₂/L · day；其次為後段 CSTR 不同起始 pH 6.0 組，產氫率分別為 2.24 mmole H₂/g-COD_{in} 及 20.1 mmole- H₂/L · day；再其次為後段 CSTR 不同起始 pH 5.0 組，產氫率分別為 2.20 mmole H₂/g-COD_{in} 及 19.8 mmole-H₂/L · day；最差為後段 CSTR 不同起始 pH 4.8 組，產氫率分別為 1.84 mmole H₂/g-COD_{in} 及 16.8 mmole-H₂/L · day。從過往文獻可以得知 pH 5.0-6.0 是有利產氫菌生長 [8]，後段 CSTR 厭氧產氫在連續流試驗反應中，以起始 pH 5.25 為最佳產氫效果，綜合上述結果 pH 變化及產氫率可得知，後段進流水 pH 為 5.25 時有最好的產氫效率。

(1) 氫效率每克進流 COD 產氫率校正係數迴歸公式：

$$Y_{pH} = \text{每克進流 COD 產氫率} = Y_{5.25} \cdot \text{每克進流 COD 產氫率} \times 0.814^{|\text{pH}-5.25|} \quad (5)$$

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數花生殼為 0.814 帶入公式可以得到花生殼在 pH 5.25 的時候為 0.814 mmole H₂/g-COD (如表 24)。

表 24. 後段不同操作起始 pH 值下，反應中 Y_{pH} 校正係數 θ

組別	4.8	5.0	5.25	6.0	校正係數 θ
每克進流 COD 產氫率	1.84	2.20	2.41	2.24	0.814
每天單位體積反應槽產氫率	16.8	19.8	21.3	20.1	0.779

(2) 氫效率單位體積反應槽校正係數迴歸公式：

$$Y_{pH} = \text{單位體積反應槽產氫率} = Y_{5.25} \cdot \text{單位體積反應槽產氫率} \times 0.779^{|\text{pH}-5.25|} \quad (6)$$

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數花生殼為 0.779 帶入公式可以得到花生殼在 pH 5.25 的時候為 0.779 mmol-H₂/L · day (如表 24)。

5. 不同進流基質濃度之產氫試驗

由表 25 可看出，當進流 COD 濃度為 30,000 mg/L 時，每克進流 COD 產氫率及單位體積之產氫率，為 1.77 mmole-H₂/g-COD_{in}、23.8 mmole- H₂/L · day；當進流 COD 濃度為 20,000 mg/L 時，為 2.41 mmole-H₂/g-COD_{in}、21.3 mmole- H₂/L · day；不同 COD 進流基質濃度為 10,000 mg/L 時，為 3.51 mmole-H₂/g-COD_{in}、16.9 mmole- H₂/L · day。

由上述可知，當基質濃度愈高時，可利用的基質就愈多，所獲得每天產氫量以及單位體積之產氫率也就愈高；如若要以每克進流 COD 產氫率進行厭氧產氫，以 10,000mg/L 作為實驗基礎；若要以單位體積之產氫率進行厭氧產氫，以 30,000 mg/L 作為實驗基礎。

產氫效率之有機負荷校正係數 (如表 26)，在每克進流 COD 產氫率方面，以下列方式計算求出，每克進流 COD 產氫率公式：

$$Y = \text{每克進流 COD 產氫率} = \text{有機負荷} (\text{kg-COD}/\text{m}^3 \cdot \text{Day})^{0.298} \quad (7)$$

在單位體積反應槽產氫率方面，以下列方式計算求出，單位

表 23. 後段不同起始 pH 對後段 CSTR 反應槽之產氣組成及累積產氫量變化之影響

CSTR 不同 起始 pH	CSTR 每天 總產氫量 mL/day	氣體含率 (%)		產氫量 (mL)		每天之氫氣 產量 mmole- H ₂ /day	每克進流 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{in}	每克去除 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{re}	單位體積反應槽每天 之產氫量 mmole-H ₂ /L · day	
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂				CSTR(2L)	SBR+CSTR(6L)
6.0	7130	41.4	58.6	2952	4178	120.4	2.24	14.6	60.2	20.1
5.25	7420	42.1	57.9	3124	4296	127.5	2.41	14.8	63.8	21.3
5.0	6980	41.8	58.2	2918	4062	119.1	2.20	14.1	59.5	19.8
4.8	6050	40.9	59.1	2474	3576	101.0	1.84	12.3	50.5	16.8



表 25. 不同進流 COD 基質濃度對後段 CSTR 反應槽之產氣組成及累積產氫量變化之影響情形

不同進流 COD 濃度	CSTR 每天總 產氫量 mL/day	氣體含率 (%)		產氣量 (mL)		每天之氫氣 產量 mmole- H ₂ /day	每克進流 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{in}	每克去除 COD 之產氫量 mmole-H ₂ /g-COD _{re}	單位體積反應槽 每天之產氫量 mmole-H ₂ /L·day	
		H ₂	CO ₂	H ₂	CO ₂				CSTR(2L)	SBR+CSTR(6L)
10,000	6180	40.1	59.9	2478	3702	101.2	3.51	22.99	50.6	16.9
20,000	7420	42.1	57.9	3124	4296	127.5	2.41	14.67	63.8	21.3
30,000	8390	41.7	58.3	3499	4891	142.8	1.77	13.22	71.4	23.8

表 26. 有機負荷與產氫率之對照表

有機負荷 (kg-COD / m ³ ·day)	單位體積產氫率 (mmole-H ₂ / L·day)	每克進流 COD 產氫率 (mmol-H ₂ /g-COD _{in})
14.4	16.9	3.51
26.4	21.3	2.41
40.3	23.8	1.77
校正係數 θ	0.951	0.298

表 28. 花生殼不同操作條件下,各組試驗單位體積反應槽產氫率之校正係數

前段 SBR 之起始 pH	6.0	6.5	7.0	7.5	校正係數 θ
Y 單位體積反應槽產氫率	19.4	20.1	21.1	20.4	0.989
後段 CSTR 之起始 pH	4.8	5.0	5.25	6.0	校正係數 θ
Y 單位體積反應槽產氫率	16.8	19.8	21.3	20.1	0.779

體積反應槽產氫率公式：

$$Y_{\text{單位體積反應槽產氫率}} = \text{有機負荷} (\text{kg-COD}/\text{m}^3 \cdot \text{Day})^{0.951} \quad (8)$$

根據本研究迴歸的各組試驗之迴歸式,在每克進流 COD 產氫率方面,可以得到(9)式(如表 27)：

$$\text{每克進流 COD 產氫率} (\text{mmole-H}_2 / \text{g-COD}_{in}) = \text{有機負荷} (\text{kg-COD}/\text{m}^3 \cdot \text{day})^{0.298} \times 0.979^{| \text{前段起始 pH}-7.0 |} \times 0.814^{| \text{後段 pH}-5.25 |} \quad (9)$$

而在單位體積反應槽產氫率方面,可以得到(10)式(如表 28)：

$$\text{單位體積反應槽產氫率} (\text{mmole-H}_2 / \text{L} \cdot \text{day}) = \text{有機負荷} (\text{kg-COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day})^{0.951} \times 0.989^{| \text{前段起始 pH}-7.0 |} \times 0.779^{| \text{後段 pH}-5.25 |} \quad (10)$$

表 27. 花生殼不同操作條件下,各組試驗每克進流 COD 產氫率之校正係數

前段 SBR 之起始 pH	6.0	6.5	7.0	7.5	校正係數 θ
Y 每克進流 COD 產氫率	2.10	2.19	2.24	2.21	0.979
後段 CSTR 之起始 pH	4.8	5.0	5.25	6.0	校正係數 θ
Y 每克進流 COD 產氫率	1.84	2.20	2.41	2.24	0.814

(三) 實驗產氫結果之評估比較分析

以農業廢棄物用以產氫或產能也越來越普遍,將是未來生質能源應用的發展趨勢,目前有稻桿、稻殼、甘蔗渣、果皮等,可經由水解、醱酵產氫反應過程以回收氫氣能源[10]。本研究試驗以花生殼為基質時,在二段式分離培養反應槽中,最佳前段 SBR 水解效率為總循序時間 9 hr、pH 7.0 及進流 COD 基質濃度 20,000 mg/L;後段 CSTR 醱酵產氫反應槽, pH 5.25、HRT 為 18hr,有最佳每天產氫效率、每克進流 COD 氫氣產率及每單位體積反應槽產氫率,為 127.5 mmole-H₂/day、2.41 mmole H₂/g-COD_{in} 及 21.3 mmole-H₂/L·day。以表 29 為本研究試驗及其他文獻實驗結果進行比較。本研究試驗以花生殼為基質,產氫率為 2.41 mmole H₂/g-COD_{in} 高於黃倩毓 [7] 以豆粕為基質的產氫率, 0.50 mmole H₂/g-COD_{in}、以葵花籽粕為基質的產氫率, 0.23 mmole H₂/g-COD_{in}、以大豆為基質的產氫率, 0.03 mmole H₂/g-COD_{in}、以油菜為基質的產氫率, 0.67 mmole H₂/g-COD_{in}、以油菜籽粕為基質的產氫率, 1.14 mmole H₂/g-COD_{in}、徐維廷 [4] 以蔗糖為基質的產氫率 1.83 mmole H₂/g-COD_{in}、林茜羽 [2] 以稻桿為基質的產氫率, 1.07 mmole H₂/g-COD_{in}、洪培營 [3] 以油菜籽粕為基質的產氫率, 1.67 mmole H₂/g-COD_{in};但低於王金雄等 [1] 以鳳梨皮為基質的產氫率, 5.92 mmole H₂/g-COD_{in}、Fang 等人 [12] 以蔗糖及蔗渣為基質的產氫率, 2.59 mmole H₂/g-COD_{in}、謝孟宏 [10] 以稻殼為基質的產氫率,



表 29. 不同農業廢棄物基質產氫之比較

基質	研究者	能源	產氫率 (mmole H ₂ /g-COD _{in})
蔗糖及蔗渣	Fang et al. [12]	氫氣	2.59
農業廢棄鳳梨皮	王金雄等 [1]	氫氣	5.92
蔗糖	徐維廷 [4]	氫氣	1.83
稻稈	林茜羽 [2]	氫氣	1.07
油菜	黃倩毓 [7]	氫氣	0.67
豆粕	黃倩毓 [7]	氫氣	0.50
葵花籽粕	黃倩毓 [7]	氫氣	0.23
大豆	黃倩毓 [7]	氫氣	0.03
油菜籽粕(批次)	黃倩毓 [7]	氫氣	1.14
油菜籽粕(ASBR)	洪培營 [3]	氫氣	1.67
稻殼	謝孟宏 [10]	氫氣	3.31
花生殼	(本研究)	氫氣	2.41

3.31 mmole H₂/g-COD_{in}。而根據文獻利用農業廢棄物含有豐富之纖維素作為基質時，因未經水解反應，而較本研究的產氫率低。由此可知花生殼因含有豐富之纖維素，本研究挑選之水解菌 *Bacillus subtilis* 先行水解，再行後段醱酵產氫菌以提升花生殼的醱酵產氫效率。

四、結論與建議

- (一) 在批次試驗中，最佳水解操作條件為：水解菌為 *Bacillus subtilis*(A) 菌、起 pH 7.0 (反應中 pH 6.72)、基質濃度為 20,000 mg/L 水解效率最好，最佳反應天數為第 5 天，有最高的溶解性 COD 增加率為 29.7%。不同起始 pH 值下，水解效率之最佳溶解性 COD 增加率校正迴歸為 $(C-1/C_0-1) = 0.361^{-|pH-7.0|}$ ， θ 為 0.361。
- (二) 以三株水解菌 *Bacillus subtilis*(A)、*Bacillus subtilis*(B) 及 *Bacillus subtilis*(C) 菌水解花生殼的效率，以 *Bacillus subtilis*(A) 反應天數第 5 天時有最佳的水解效率，溶解性 COD 增加率為 27.2%；其次為 *Bacillus subtilis*(B)，溶解性 COD 增加率為 22.9%；最差為 *Bacillus subtilis*(C)，溶解性 COD 增加率為 15.2%。
- (三) 當不同 COD 基質濃度之批次水解試驗時，以 COD 基質濃度為 20,000 mg/時，溶解性 COD 增加率為 25.7%，有最佳的水解效率；其次佳為 COD 基質濃度 10,000 mg/L 時，溶解性 COD 增加率為 18.4%；而最差為 COD 基質濃度為 30,000 mg/L 較高時，溶解性 COD 增加率為 15.7%。

(四) 批次產氫試驗以起始 pH 5.25 組為最好，最佳產氫率為 0.60 mmole H₂/g-COD_{in}；其次為 pH 5.5 組產氫率為 0.56 mmole H₂/g-COD_{in}；而最差為 pH 7.5 組產氫率只有 0.10 mmole H₂/g-COD_{in}。不同起始 pH 值對每克進流 COD 產氫率迴歸式為： $Y_{pH, \text{每克進流 COD 產氫率}} = Y_{5.25, \text{每克進流 COD 產氫率}} \times 0.419^{|pH-5.25|}$ ， θ 為 0.419。

(五) 以水解 SBR 反應槽串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽處理花生殼基質廢水，當前段 SBR 反應槽之 pH 為 7.0、後段 CSTR 反應槽之 pH 為 5.25 時，有最佳產氫率，分別為 2.41 mmole-H₂/g-COD_{in} 及 21.3 mmole-H₂/L·day。pH 值之產氫效率， $Y_{pH, \text{每克進流 COD 產氫率}} = Y_{5.25, \text{每克進流 COD 產氫率}} \times 0.814^{|pH-5.25|}$ ， θ 為 0.814 及 $Y_{pH, \text{單位體積反應槽產氫率}} = Y_{5.25, \text{單位體積反應槽產氫率}} \times 0.779^{|pH-5.25|}$ ， θ 為 0.779。

(六) 當不同前段 SBR 總循序時間為 9 hr 時有最佳水解效率，溶解性 COD 增加率為 30.8%；當總循序時間短於或高於 9 hr，溶解性 COD 增加率就開始減少，因此前段總循序時間 9 hr 時有後段 CSTR 最佳的醱酵產氫效率。

(七) 當前段 SBR 不同起始 pH 為 7.0 時有最佳水解效率，溶解性 COD 增加率為 31.5%；當起始 pH 偏離 7.0，溶解性 COD 增加率就開始減少，因此前段當起始 pH 7.0 時有後段 CSTR 最佳的醱酵產氫效率。pH 值之產氫效率， $Y_{pH, \text{每克進流 COD 產氫率}} = Y_{7.00, \text{每克進流 COD 產氫率}} \times 0.979^{|pH-7.00|}$ ， θ 為 0.979 及 $Y_{pH, \text{單位體積反應槽產氫率}} = Y_{7.00, \text{單位體積反應槽產氫率}} \times 0.989^{|pH-7.00|}$ ， θ 為 0.989。

(八) 當後段 CSTR 醱酵產氫反應槽之 HRT 為 18 hr 時，有較佳單位體積產氫率，為 21.0 mmole-H₂/L·day；而以當 CSTR 之 HRT 為 72 hr 時，有最佳的每克進流基質產氫率，為 5.52 mmole-H₂/g-COD_{in}。

(九) 經醱酵產氫後之花生殼的產氫總迴歸式分別為：

1. 每克進流基質產氫率 (mmole-H₂/COD_{in}) = 有機負荷 (kg-COD/m³·Day)^{0.298} × 0.979^{|前段起始 pH-7.0|} × 0.814^{|後段 pH-5.25|}
2. 單位體積反應槽產氫率 (mmole-H₂/L·day) = 有機負荷 (kg-COD/m³·Day)^{0.951} × 0.989^{|前段起始 pH-7.0|} × 0.779^{|後段 pH-5.25|}

(十) 本研究以花生殼為基質產氫率可達 2.41 mmole



$H_2/g-COD_{in}$ 高於以蔗糖產氫率 1.83 mmole $H_2/g-COD_{in}$ 、豆粕產氫率 0.50 mmole $H_2/g-COD_{in}$ 、葵花籽粕產氫率 0.23 mmole $H_2/g-COD_{in}$ 、大豆產氫率 0.03 mmole $H_2/g-COD_{in}$ 、以及稻稈產氫率 1.07 mmol $H_2/g-COD_{in}$ ，且廢棄花生殼容易取得，所以花生殼基質用於醱酵產氫的可行性高。

(十一) 以水解 SBR 反應槽串聯醱酵產氫 CSTR 反應槽處理花生殼基質廢水，有最佳的溶解性 COD 增加率為 30.8%，最佳產氫率為 2.41 mmole- $H_2/g-COD_{in}$ 及 21.3 mmole- $H_2/L \cdot day$ ，顯著優於以油菜籽粕為基質單段 ASBR 共培養反應槽進行醱酵產氫，顯示進流至前段 SBR 水解反應槽中有提升溶解性 COD 增加率及後段 CSTR 醱酵產氫效率，其水解效率高低則影響。

參考文獻

- 王金雄、邱玉涵、李清評、廖玠雅、張嘉修(民 93)，以磷酸系緩衝溶液與鳳梨皮廢棄物進行厭氧生物產氫之探討，第二十九屆廢水處理技術研討會光碟資料，台南。
- 林茜羽(民 97)，稻稈之生質能醱酵，逢甲大學環境工程與科學學系碩士班碩士論文。
- 洪培營(民 98)，利用 ASBR 提升油菜及油菜籽粕厭氧產氫可行性研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
- 徐維廷(民 96)，纖維水解菌群中嗜熱產氫菌 *Clostridium* sp. C4 之分離及其產氫特性研究，東海大學環境科學與工程研究所碩士論文。
- 許景富、賴俊吉、周嘉弘(民 92)，*Clostridium butyricum* 與 *Clostridium thermocellum* 分解纖維素產氫之最佳化，第十八屆廢棄物處理技術研討會，台中。
- 黃介辰(民 96)，濃縮糖蜜醱酵液微生物產氫之研究，國立中興大學生命科學系碩士班碩士論文。
- 黃倩毓(民 97)，油菜及油菜籽粕之厭氧產氫可行性研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
- 葉明泰(民 94)，固定化技術對廢水廠生物污泥能源化成效之影響研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
- 農糧署(民 98)，98 年台灣地區糧食生產概況統計表，2009 年 10 月 25 日，取自 http://www.afa.gov.tw/GrainStatistics_index.asp。
- 謝孟宏(民 99)，利用批次試驗及 SBR 提升稻殼產氫之可行性研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
- Armitage, J. P., R. E. Sockett and P. S Poole (1992) Behavioral responses in Bacteria. In: *The Prokaryotes*, 2nd Ed., 243-253. H. Balows, H. G. Trüper., M. Dworkin, W. Hareder and K. H. Schleifer Eds. Springer-Verlag, New York, NY.
- Fang, H. P., H. Liu and T. Zhang (2002) Characterization of a hydrogen-producing granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 78(1), 44-52.

收件：100.01.10 修正：100.03.04 接受：100.06.13

