

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

纖維原料解聚結合沼氣生產技術開發

(Study of biogas production with cellulosic source in different
de-aggregation pretreatment)

(結案報告)

計畫編號：NL1070600

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：曾慶平

聯絡電話：03-5712121#56913

E-mail address：cpts@cc.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：詹明峯

報告日期：107 年 11 月 27 日

目 錄.....	2
中文摘要.....	3
英文摘要.....	4
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	9
(一) 料源基本性質分析.....	9
(二) 批次式搖瓶實驗 (初篩).....	11
參、主要發現與結論.....	14
(一) 料源基本性質分析.....	14
(二) 料源批次產氣試驗.....	15
結論.....	21
肆、參考文獻.....	22

中文摘要

根據聯合國資料顯示，利用地球上的生質廢棄物轉換為生質能源，將可取代 1/4 的石油消耗量。台灣農業廢棄物年產約 212 萬公噸，其中稻稈為最大宗，其它廢棄物還有蔗渣、木屑等農業纖維廢棄物，這些農業廢棄物主成分是纖維素，可藉由前處理步驟破壞纖維素結構來增加產沼氣效率。目前常用酸催化加蒸氣爆裂及單獨蒸氣爆裂等前處理方法破壞其纖維結構以增加轉換效率，本研究將探討水熱法前處理稻稈及狼尾草之沼氣潛能，及利用調整厭氧醱酵參數，如酸鹼值、食殖比等以增加沼氣產量，此外也利用養豬業廢水含有大量氮源的特性，作為纖維廢棄物碳氮比調整材，並建立公斤級實驗室規模連續進料厭氧反應器評估水熱解聚纖維原料產沼氣的效果。

英文摘要

According to United Nations statistical analysis, much of agricultural wastes are generated every year in the world. However, the biomass energy of the agricultural wastes is equivalent of about 25 percent of global oil energy. The agricultural cellulosic waste is generated about 2.12 million tons every year in Taiwan. The rice straw, sugarcane bagasse, wood dust, and Napier grass are belonged to the agricultural waste. These agricultural wastes are composed of cellulosic compound that are aggregated from pentose or hexose. The agricultural wastes were treated by heating in the presence of acid that biogas production could be increased. In this study, the de-aggregation technology of cellulosic will be used to degrade the agricultural substrate of anaerobic digestion. We will analyze whether biodegradability and biogas production were enhanced using the de-aggregation cellulosic pretreatment. We will analyze the biogas potential of agricultural waste in different parameters (pH value or S/I ratio) of anaerobic digestion. Additionally, the wastewater of pig farms will be used as nitrogen-rich materials to appropriate C/N ratio. We will set up a lab-scale continuously anaerobic digestion to simulate the actual situation.

壹. 計畫緣起與目的

近年因經濟發展對於能源需求與日俱增，且能源主要仰賴燃燒石化及天然氣燃料，隨著大幅度開採與使用，大部分石化燃料將在百年內枯竭，除蘊藏量有限外，燃燒石化燃料所排放的氣體對環境影響甚鉅，例如二氧化碳使溫室效應加劇、溫度升高、氣候異常、硫氧化物使雨水酸化及氮氧化物造成光煙霧效應等，懸浮微粒也直接影響人類健康。人類在追求產能增量過程中也漸漸重視環境維護，並發展相關技術使資源可再利用。

農業含括植作物、穀物、漁獲、家禽及畜牧等產業，至今已發展超過萬年以上，是現今社會重要經濟活動之一。隨著上世紀人口遽增而增加糧食需求，人類為提高糧食作物生產效率，上世紀農業技術發展特色是利用選育、機械化及使用化學肥料、農藥以解決糧食不足的問題。聯合國統計全球每年可產生 5 億噸生質農業纖維廢棄物，這些廢棄物若轉化為生質能源將可取代 25% 石油產量 (1-3)，因此將農業纖維廢棄物轉化成生質能源是本世紀農業發展最大技術議題 (4-7)。根據行政院農委會統計，台灣每年平均約產生 212 萬噸的農業廢棄物，其中最大宗的為稻稈，約為 160 萬噸，此外還有蔗渣、木屑等，可說具有龐大的產生質能潛力 (8)，使此類纖維原料被視為生質沼氣原料的最佳來源 (9, 10)。

纖維原料在厭氧發酵產沼氣時 (11)，除了控制厭氧發酵環境外，因纖維原料由纖維素(Cellulose)、半纖維素(Hemi-cellulose)與木質素(Lignin)以複雜結構聚合而成，其纖維組成依料源種類而有所不同比例，由於纖維素組成複雜且有

結晶性纖維素(Crystalline cellulose)會造成微生物無法分解與利用，研究指出稻稈與玉米桿實際甲烷產量僅約是理論的 68%-70% (12)，其差距被認為是因為這些原料含有大量的木質纖維素 (Lignocellulose)特別是作物莖部的部分，如稻稈、麥稈 (13)。故將纖維素進行前解聚除了可增加糖類溶出，微生物利用率也可增加 (14-16)，增加纖維原料產沼氣效率，使用不同解聚技術對纖維原料產沼氣效益有極高的影響 (12, 17-21)，目前常見的前解聚方式即為酸催化蒸氣爆裂 (22)。

計畫目的

此計畫目的為找尋最佳稻稈前處理解聚法解聚處理，進行厭氧產氣發酵，
並將其最佳發酵條件運用後續生質沼氣能源之研究

1. 稻稈經由前處理纖維解聚處理後成份及性質分析
2. 測試稻稈經由前處理解聚法處理後厭氧沼氣產氣效益

貳. 研究方法與過程

(一) 料源基本性質分析

本研究測試稻稈厭氧沼氣產氣效率，評估廢棄物產生沼氣潛力。對農業固體廢棄物與汙泥（厭氧發酵菌種來源）進行基本性質分析，包括總固體含量 (Total Solid, TS)、揮發性固體含量 (Volatile Solids, VS)、化學需氧量 (Chemical oxygen demand, COD)。

(1) 固體含量分析

我們將採用 American Public Health Association (APHA)、The American Water Works Association (AWWA) 及 The Water Environment Federation (WEF) 聯合出版之 Standard Methods，分析料源的總固體含量與揮發性固體含量。總固體含量測量方式為，將樣品於 105°C 反應溫度，反應至恆定重量後所殘留下的重量，被移除之揮發性物質則統稱為水分，剩餘之重量稱為總固體含量。揮發性固體含量測量方式，將樣品放於 550°C 高溫下灰化至恆定重量後，所殘留物之稱為灰份 (Ash)，揮發之氣體重量，稱為揮發性固體重量，可揮發性固體多為有機化合物，灰分中的物質多為無機化合物。揮發性固體含量用以評估厭氧發酵反應物中有機物含量多寡，本研究也將以揮發性固體含量做為汙泥中微生物量多寡指標、實驗參數設計以及產氣效率評估。

分方法與步驟如下所述：

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： $(\text{濕重}-\text{水份})/\text{濕重}*100\%$

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

(2) 化學需氧量分析 (COD)

化學需氧量係指樣品當中所含有機物質氧化時，所消耗的氧總量，化學需氧量是由強氧化劑進行氧化反應，可得知廢水中全部有機物之含量，由於化學需氧量測試方法簡易且穩定，故常以化學需氧量來表示樣品中有機物濃度或廢水汙染程度，本研究將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，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)

(二) 批次式搖瓶試驗

為找尋固體廢棄物與厭氧微生物汙泥混合之最佳比例(Substrate/Inoculum ratio, S/I ratio)，使其能夠在最佳條件下開始厭氧產氣反應，以達到最佳產氣效率，於不同 S/I ratio 條件下進行厭氧產氣。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（固體廢棄物與微生物汙泥）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。測試最適當 S/I ratio 條件時，固體廢棄物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，故 S/I ratio 表示法為 $gCOD_{\text{substrate}} / gVS_{\text{inoculum}}$ 。加入微生物汙泥為 $VS=15\text{ g}$ ，混合不同重量之固體廢棄物，配製出控制組以及 S/I =1、2 條件，而產氣效率評估標準則以生化沼氣潛能(Biogas potential)為準。

批次實驗設置步驟如下：

- (1) 取適量以保存的纖維固體解聚物進行回溫

- (2) 秤量出實驗所需之纖維固體解聚物重量並加入血清瓶中
- (3) 以氮氣充填血清瓶 5 分鐘
- (4) 以虹吸管快速地將汙泥加入血清瓶中並立刻封蓋
- (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) 批次式搖瓶之參數測試

S/I ratio 之測試

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，每組分別加入不同重量的纖維原料，使反應在不同 S/I ratio ($\text{gCOD}_{\text{substrate}} / \text{gVS}_{\text{inoculum}}$) 條件下進行。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。

參. 主要發現與結論

◆ 主要發現

1. 料源特性分析

將解聚後的 12 種料源進行特性分析，分析總固體含量 (TS)、揮發性固體含量 (VS)、乾重化學需氧量 (COD)，以利後續實驗的進行，分析結果顯示於表一。

表一、固體含量、化學需氧量分析結果

料源	TS %	VS %	COD mg /g (Dry substrate)
RWH01	22.9	91.8	2000
RWH02	21.2	91.1	2140
RWH03	17.5	91.5	2240
RWH04	18.7	90.2	1790
RWH05	18.9	90.5	1760
RWH06	16.7	91.7	1260
RWH07	16.8	91.1	1820
RWH08	6.1	88.5	1700
RWH09	21.5	91.8	1420
RWH10	20.8	91.5	920
RWH11	14.68	91.88	1590
RWH12	19.57	91.79	1400

2. 料源批次產氣試驗

於不調整 12 種料源的特性，直接進行厭氧發酵試驗，並測試在不同 S/I 下的產氣效率，實驗結果顯示於表二。RWH03、RWH08、RWH09、RWH10、RWH11、RWH12 產氣效率於 S/I=1 時較好，RWH01、RWH04、RWH05、RWH07 產氣效率於 S/I=2 時產氣效率較好，RWH02、RWH06 在 S/I=1、S/I=2 沒顯著差異，然而總產氣效率最好且甲烷比例最高的是 RWH12 於 S/I=1 的組別。

表二、批次產氣試驗

料源	S/I ratio	總產氣量 ml	每克乾重產氣量 mL/gTS	每克 COD 產氣量 mL/gCOD
RWH01	1	640±186	128.2±37.3	64.1±18.7
	2	1,465±474	146.7±47.5	73.4±23.7
RWH02	1	795±138	169.9±29.4	79.4±13.7
	2	1,563±53	167±5.7	78±2.6
RWH03	1	778±73	174.2±16.3	77.8±7.3
	2	1,398±258	156.4±28.9	69.8±12.9
RWH04	1	682±310	121.9±55.4	68.1±31.0
	2	1,196±854	107±76.3	59.8±42.6
RWH05	1	917±214	161.2±37.6	91.6±21.3
	2	1,952±578	171.6±50.8	97.5±28.8
RWH06	1	860±198	134.2±30.9	106.5±24.5
	2	1,286±586	100.3±45.7	79.6±36.3
RWH07	1	485±21	88.3±3.9	48.5±2.1
	2	1,080±113	98.3±10.02	54±5.6
RWH08	1	531±83	90.8±14.2	53.4±8.4
	2	343±131	29.3±11.2	17.2±6.6
RWH09	1	730±17	103.7±2.5	73±1.7
	2	1,020±419	72.4±29.8	51±21
RWH10	1	1,373±366	126.3±33.6	137.3±36.6
	2	400±113	18.4±5.2	2±0.6
RWH11	1	1,012±247	160.5±39.2	101±24.6
	2	937±100	74.3±7.9	46.7±5
RWH12	1	1,440±71	201.1±9.9	143.6±7.1
	2	710±35	49.6±2.5	35.4±1.8

結論

本研究證實 RHW12 為沼氣生產的最佳料源。然而 3% 的纖維料源濃度，在 CSTR 系統當中並非為最佳條件，濃度 3% 的條件可能會使得連續系統的酸化速度大於甲烷生成速度，因此需使用低於 3% 的濃度，以達到最佳甲烷生成條件。

肆. 參考文獻

1. **Rocha MV, Rodrigues TH, de Macedo GR, Goncalves LR.** 2009. Enzymatic hydrolysis and fermentation of pretreated cashew apple bagasse with alkali and diluted sulfuric Acid for bioethanol production. *Appl Biochem Biotechnol* **155**:407-417.
2. **Zhang J, Zhang WX, Wu ZY, Yang J, Liu YH, Zhong X, Deng Y.** 2013. A comparison of different dilute solution explosions pretreatment for conversion of distillers' grains into ethanol. *Prep Biochem Biotechnol* **43**:1-21.
3. **Erdei B, Barta Z, Sipos B, Reczey K, Galbe M, Zacchi G.** 2010. Ethanol production from mixtures of wheat straw and wheat meal. *Biotechnol Biofuels* **3**:16.
4. **Govumoni SP, Koti S, Kothagouni SY, Venkateshwar S, Linga VR.** 2013. Evaluation of pretreatment methods for enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production. *Carbohydr Polym* **91**:646-650.
5. **Xu SY, Lam HP, Karthikeyan OP, Wong JW.** 2011. Optimization of food waste hydrolysis in leach bed coupled with methanogenic reactor: effect of pH and bulking agent. *Bioresour Technol* **102**:3702-3708.
6. **Kim JK, Oh BR, Chun YN, Kim SW.** 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *J Biosci Bioeng* **102**:328-332.
7. **Wang G, Gavala HN, Skiadas IV, Ahring BK.** 2009. Wet explosion of wheat straw and codigestion with swine manure: effect on the methane productivity. *Waste Manag* **29**:2830-2835.
8. **Shekiri J, Kuhn EM, Selig MJ, Nagle NJ, Decker SR, Elander RT.** 2012. Enzymatic conversion of xylan residues from dilute acid-pretreated corn stover. *Appl Biochem Biotechnol* **168**:421-433.
9. **Novy V, Krahulec S, Longus K, Klimacek M, Nidetzky B.** 2013. Co-fermentation of hexose and pentose sugars in a spent sulfite liquor matrix with genetically modified *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresour Technol*

- 130:439-448.
10. **Erdei B, Franko B, Galbe M, Zacchi G.** 2012. Separate hydrolysis and co-fermentation for improved xylose utilization in integrated ethanol production from wheat meal and wheat straw. *Biotechnol Biofuels* **5**:12.
 11. **Park JH, Kim SH, Park HD, Lim DJ, Yoon JJ.** 2013. Feasibility of anaerobic digestion from bioethanol fermentation residue. *Bioresour Technol* **141**:177-183.
 12. **Jurado E, Gavala HN, Skiadas IV.** 2013. Enhancement of methane yield from wheat straw, miscanthus and willow using aqueous ammonia soaking. *Environ Technol* **34**:2069-2075.
 13. **Vazana Y, Barak Y, Unger T, Peleg Y, Shamshoum M, Ben-Yehzekel T, Mazor Y, Shapiro E, Lamed R, Bayer EA.** 2013. A synthetic biology approach for evaluating the functional contribution of designer cellulosome components to deconstruction of cellulosic substrates. *Biotechnol Biofuels* **6**:182.
 14. **Guragain YN, De Coninck J, Husson F, Durand A, Rakshit SK.** 2011. Comparison of some new pretreatment methods for second generation bioethanol production from wheat straw and water hyacinth. *Bioresour Technol* **102**:4416-4424.
 15. **Morais S, Morag E, Barak Y, Goldman D, Hadar Y, Lamed R, Shoham Y, Wilson DB, Bayer EA.** 2012. Deconstruction of lignocellulose into soluble sugars by native and designer cellulosomes. *MBio* **3**.
 16. **Sapci Z.** 2013. The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws. *Bioresour Technol* **128**:487-494.
 17. **Jackowiak D, Bassard D, Pauss A, Ribeiro T.** 2011. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production. *Bioresour Technol* **102**:6750-6756.
 18. **Zhang J, Siika-Aho M, Puranen T, Tang M, Tenkanen M, Viikari L.** 2011. Thermostable recombinant xylanases from *Nonomuraea flexuosa* and *Thermoascus aurantiacus* show distinct properties in the hydrolysis of xylans

- and pretreated wheat straw. *Biotechnol Biofuels* **4**:12.
19. **Nkemka VN, Murto M.** 2013. Biogas production from wheat straw in batch and UASB reactors: the roles of pretreatment and seaweed hydrolysate as a co-substrate. *Bioresour Technol* **128**:164-172.
 20. **Kong X, Du J, Ye X, Xi Y, Jin H, Zhang M, Guo D.** 2018. Enhanced methane production from wheat straw with the assistance of lignocellulolytic microbial consortium TC-5. *Bioresour Technol* **263**:33-39.
 21. **Byrne E, Kovacs K, van Niel EWJ, Willquist K, Svensson SE, Kreuger E.** 2018. Reduced use of phosphorus and water in sequential dark fermentation and anaerobic digestion of wheat straw and the application of ensiled steam-pretreated lucerne as a macronutrient provider in anaerobic digestion. *Biotechnol Biofuels* **11**:281.
 22. **Kootstra AM, Beeftink HH, Scott EL, Sanders JP.** 2009. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. *Biotechnol Biofuels* **2**:31.