

臥置式與直立式厭氧處理槽及溫度對養牛廢水 沼氣產量之影響⁽¹⁾

鄭閔謙⁽²⁾ 郭猛德⁽²⁾ 蕭庭訓⁽²⁾ 劉主欣⁽²⁾ 蕭宗法⁽³⁾ 程梅萍⁽²⁾⁽⁴⁾

收件日期：102 年 7 月 29 日；接受日期：102 年 12 月 31 日

摘要

養牛廢水經厭氧處理產生的沼氣為具有發展潛力之替代能源之一，但因養牛廢水纖維含量較多且常因氣候因素影響廢水處理效率與沼氣產量，因此本研究目的為利用直立式處理槽搭配加溫系統提供恆溫發酵環境，藉此比較其於不同厭氧溫度下與同容積臥置式厭氧處理槽於冬天與夏天下沼氣產量之影響。使用乳牛場經固液分離後之廢水，分別於直立式處理槽 30°C (U30)、40°C (U40) 與臥置式厭氧處理槽於冬天 (HW) 與夏天 (HS) 之室溫下經 15 天發酵。試驗結果顯示，U30、40、HS 與 HW 於發酵 15 天後之沼氣產量分別為 0.42、0.51、0.23 與 0.04 L/g VS_{added}，各處理組之甲烷比例佔沼氣總成分並無顯著之差異，其比例為 55 – 73% 之間。各組之有機酸降解率於廢水停留 3 天時皆達 50%，至停留 9 天時都有 90% 以上之降解。綜上所述，各處理組間以 U40 有最高之甲烷產量 ($P < 0.05$) 且分別為 HS 與 HW 的 1.8 倍與 10.5 倍。

關鍵詞：養牛廢水、沼氣、厭氧發酵。

緒言

臺灣 2011 年乳牛在養頭數約為 12 萬頭 (農業統計年報, 2011)，如果以一頭泌乳期荷蘭牛每天產生 20 公斤的排泄物換算，即臺灣每年有 87 萬噸的牛糞產生 (畜禽糞尿量及其成分, 2010)。臺灣牛舍依照糞便清除方式大致區分為沖洗式、刮糞式與墊料式牛舍，除了墊料式牛舍用水量較少外，其餘皆需使用大量沖洗水，因此每天產生之廢水量極其可觀。養牛廢水中富含豐富的溶解性物質與不可溶解性的物質，包括多醣類、脂質、蛋白質與無機物質，經厭氧處理產生之沼氣，為具發展潛力之替代能源之一 (Bergman *et al.*, 1998; Sánchez *et al.*, 2000; Amon *et al.*, 2007)。沼氣中因含有 50 – 70% 的甲烷，故其熱值大約為 21 – 24 MJ/m³，所以於世界各國中將其應用於汽車燃料、產生熱能或發電等用途 (Ghosh *et al.*, 2000)。

厭氧處理過程中有機物質需經水解、酸化與甲烷化等一系列生化分解過程而產生沼氣 (Bond and Templeton, 2011)。影響厭氧處理與沼氣產量之關鍵因子為溫度、pH 與基質濃度 (Westermann and Ahring, 1987; Goodwin *et al.*, 1988; Sánchez *et al.*, 2000)。Hobson *et al.* (1980) 研究證明於 25 – 44°C 厭氧處理下沼氣產量與發酵溫度呈正關係。溫度增高會增加廢水中有機物質之水解、酸化與甲烷化之效率 (Hill, 1982)。雖然有機質廢水於高溫處理環境下 (50 – 65°C)，因為處理槽內 NH₃ 受到抑制而使沼氣產量比中溫 (25 – 45°C) 與低溫 (< 25°C) 處理下還高 (Angelidaki and Ahring, 1994; Hansen *et al.*, 1999)。但理想之厭氧處理槽溫度需從沼氣產量、設備成本與熱能輸出等經濟上做考量。

臺灣於處理乳牛廢水時普遍採用三段式廢水處理法，即固液分離、厭氧處理與好氣處理。其中厭氧處理系統使用臥置式厭氧處理槽，並無溫度控制系統，臺灣夏季與冬季之均溫分別為 28.6 與 18.4°C (氣象局)，Kotsyurbenko *et al.* (1993) 指出厭氧處理溫度低於 20°C 時，沼氣產量明顯減少，所以臺灣於冬天低溫下，厭

(1) 行政院農業委員會畜產試驗所研究報告第 2071 號。

(2) 行政院農業委員會畜產試驗所經營組。

(3) 行政院農業委員會畜產試驗所產業組。

(4) 通訊作者，E-mail : mpcheng@mail.tlri.gov.tw。

氧處理槽之處理效率與沼氣產量皆明顯低於夏天，造成沼氣產量來源不穩定，此亦是沼氣利用上遇到之瓶頸之一，因此本研究之目的為利用直立式處理槽提供中溫之厭氧處理環境，藉此比較其於不同厭氧處理溫度下與同容積臥置式厭氧處理槽，於冬天與夏天處理之沼氣產量及對其成分影響。

材料與方法

I. 設備

直立式與臥置式厭氧處理槽為不鏽鋼材質，其處理容積為 1 m^3 。直立式處理槽內有獨立之循環管，管內流通由太陽能與沼氣所加熱之熱水，可用來調控槽體溫度，槽體外附保溫棉以防止熱散失，且其上方使用鐵蓋水封法；臥置式處理槽則無任何控溫設施，其上覆紅泥膠皮，使用外水封法。

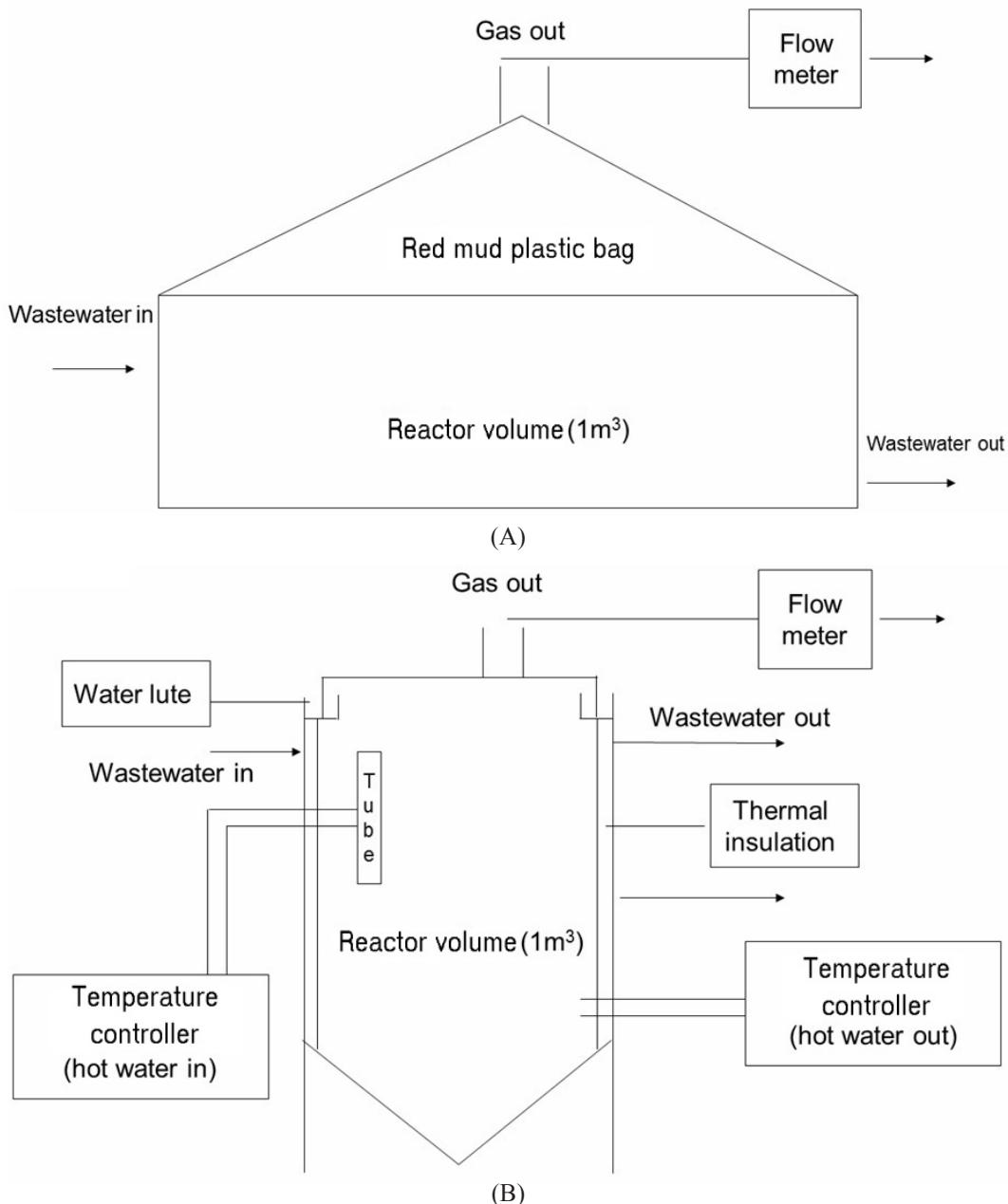


圖 1. 批次式厭氧處理槽示意圖 (a) 臥置式厭氧處理槽 (b) 直立式厭氧處理槽。

Fig. 1. Schematic diagram of batch experiments (a) horizontal anaerobic digester (b) vertical anaerobic digester.

II. 基質

使用 2011 年畜產試驗所飼養之荷蘭牛排泄物，由刮糞機收集糞便後，沖洗流至貯存池經水車式固液分離機分離後之廢水，每批次進水量為 1 m^3 。原廢水之化學需氧量 (COD)、揮發性有機質 (volatile solids)、pH 與電導度 (electrical conductivity, EC) 如表 1 所示。

III. 試驗設計

試驗為批次發酵方式，每批次試驗使用 100 L 的污泥接種液與 900 L 的養牛廢水，分別置於直立式厭氧處理槽與臥置式厭氧處理槽，經 15 天處理。接種液來自畜產試驗所養牛場之厭氧處理槽內污泥。

直立式厭氧處理槽溫度控制於 30 與 40°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)，而臥置式則於冬天 ($19 \pm 3^\circ\text{C}$) 與夏天 ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) 進行試驗。試驗開始後每天紀錄沼氣產量且每 3 天採集廢水與沼氣樣品進行水質與沼氣成分分析。試驗為二重複。

表 1. 養牛廢水基本特性

Table 1. Characteristics of the cattle manure in the experiments

Parameter	Mean	$\pm \text{SD}$
COD, mg/L	13,437	2,922
VS, g/L	12.8	1.17
pH	7.06	0.226
EC, mS/cm	4.95	0.886

IV. 分析方法

(i) 水中 pH、EC、VS、COD 分別以環保署標準公告方法分析 (NIEA W424.52A)、(NIEA W203.51)、(NIEA W210.57A)、(NIEA W515.54A)。

(ii) 沼氣成分分析：

沼氣中甲烷濃度偵測方法為參照 Zhang *et al.* (2006)，並作少許之修改，以採氣袋收集氣體後，將其攜帶至實驗室，進行分析。分析儀器為氣相層析儀—熱導偵測器 (gas chromatography-thermal conductivity detector-, GC-TCD) 搭配 Porapak Q 80/100 mesh 層析管柱，攜帶氣體為氮氣。注射器、烘箱與偵測器之溫度分別為 120 、 35 與 200°C 。

(iii) 挥發性短鏈脂肪酸之分析：

分析廢水中總揮發性短鏈脂肪酸之方法為參照 Siegert and Banks (2005)，並作少許之修改， 1.5 mL 之水樣放置於離心管中，以 $10,000\text{ rpm}$ 離心 10 分鐘後取上層液 0.5 mL 與 0.5 mL 之 0.1 N HCl 混合後，以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 針筒過濾器過濾，取濾液 $1\text{ }\mu\text{L}$ 注入 GC-FID。

分析儀器為氣相層析儀—火焰離子偵測器 (gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID) 搭配 SUPELCO® Fused silica capillary column，攜帶氣體為氮氣。注射器與偵測器之溫度為 250°C 。烘箱之起始溫度為 90°C 維持 3 分鐘後以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之速率升溫至 170°C 後維持 20 分鐘。

V. 統計分析

試驗所得數據利用 SAS 套裝軟體 (SAS, 2004) 進行統計分析，使用一般線性模式程序 (General Linear model procedure, GLM) 進行變方分析，再以最小平方平均值法 (Least square means, LSMEANS) 計算平均值並比較其差異。

結果與討論

比較養牛廢水於直立式與臥置式厭氧處理槽中經不同溫度下其沼氣產量之變化情形如圖 2，由圖中顯示，U30、40、HS 與 HW 於發酵 15 天後之沼氣產量分別為 0.42 、 0.51 、 0.23 與 $0.04\text{ L/g VS}_{\text{added}}$ ，直立式處理槽於不同溫度下處理 15 天其沼氣產量皆顯著高於傳統臥置式處理槽 ($P < 0.05$)，養牛廢水於直立式處理

槽 U40 下有最高之沼氣產量 ($P < 0.05$)，而傳統臥置式處理槽於夏天時之沼氣產量顯著高於冬天 ($P < 0.05$)。此可能由於直立式溫度均較臥置式處理槽高也較穩定之關係。Varel *et al.* (1980) 發現肉牛廢水停留 12 天於 40°C 下有最高之沼氣產量。

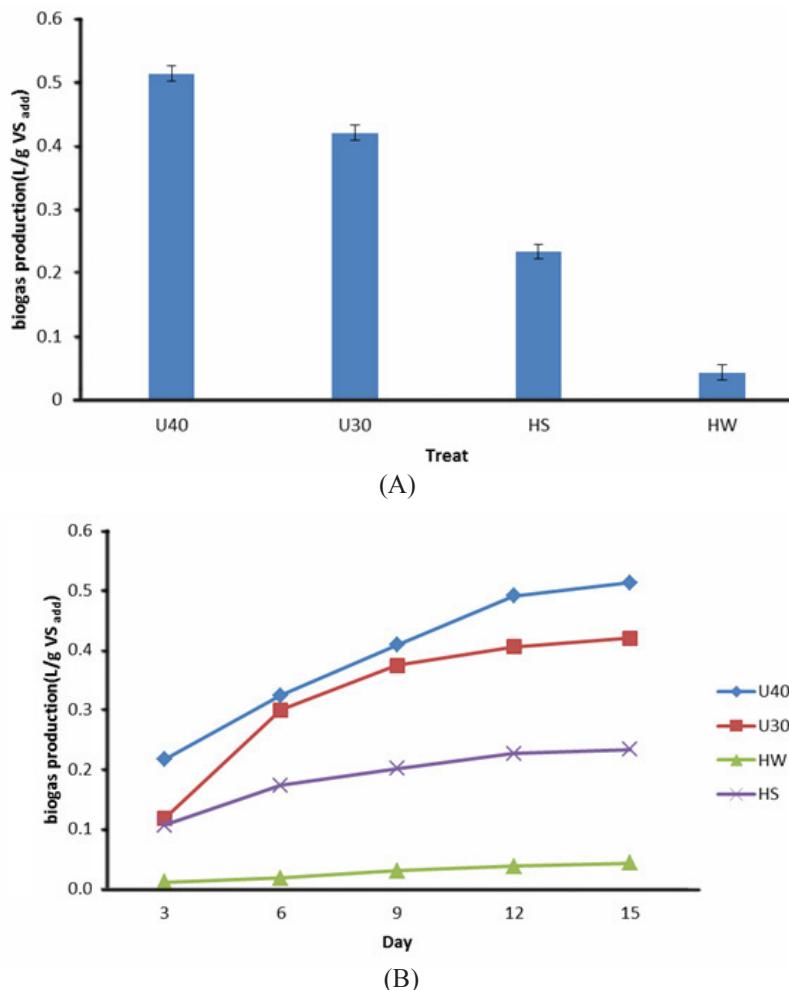


圖 2. 比較養牛廢水於不同處理槽與溫度處理下對沼氣產量之影響。

A: 養牛廢水於不同處理槽與溫度處理下之沼氣總產量。

B: 養牛廢水於不同處理槽與溫度處理下之沼氣產量曲線。

Fig. 2. Biogas production of cattle wastewater at different temperature and fermentation methods.

U30: Upright batch reactor fermentation in temperature 30°C.

U40: Upright batch reactor fermentation in temperature 40°C.

HW: Horizontal batch reactor fermentation in Taiwan's winter.

HS: Horizontal batch reactor fermentation in Taiwan's summer.

比較不同處理槽、停留時間與溫度下每單位 VS 及 COD 所能生成之沼氣產量、產率與 pH 變化如表 2，表中顯示養牛廢水於各處理組下之沼氣產量為 $0.042 - 0.513 \text{ L/g VS}_{\text{added}}$ 與 $0.042 - 0.563 \text{ L/g COD}_{\text{added}}$ ，其中以 HW 最低而 U40 最高。EI-Mashad and Zhang. (2010) 以乳牛廢水於 35°C 下發酵 30 天沼氣產量為 $0.302 \text{ L/g VS}_{\text{added}}$ 。Chae *et al.* (2008) 以含 5% 有機質之養豬廢水於 35°C 下發酵 20 天之甲烷產量為 $0.437 \text{ L/g VS}_{\text{added}}$ 。養牛廢水於各處理組發酵 15 天除 HW 外，其餘各組之 pH 皆比原始提高 3 – 4%，而 HW 之 pH 則較初始值略降 4%，此可能為 HW 之發酵溫度較低，導致同樣的發酵時間其廢水仍處於酸化階段 (Vavilin *et al.*, 1994)。pH 提高顯示有機質被水解後造成氨態氮之積累所致 (Sánchez *et al.*, 2000)。Lansing *et al.* (2008) 指出於一定範圍內 pH 變化與甲烷產量呈正比。比較養牛廢水於直立式與臥置式處理槽中經不同溫度與停留時間下其沼氣產生動力學之變化情形顯示，養牛廢水於各處理組除 HW 外，其餘各組停留 6 天時即可達全期產率 60% 以上。Varel *et al.* (1980) 以肉牛廢水停留時間 3 天有最高之沼氣產量。

表 2. 比較養牛廢水不同處理槽、停留時間與溫度下每單位 VS 與 COD 所能生成之沼氣產量、pH 與有機質變化情形

Table 2. The methane yields, pH variation and VS degradation of cattle wastewater with varying temperature and fermentation methods

Item	Day	Biogas production		Biogas production rate	pH varying from initial
		(L/g VS _{added})	(L/g COD _{added})		
U30	3	0.117	0.130	27.9	2.45
	6	0.299	0.333	43.3	3.83
	9	0.374	0.417	17.9	7.31
	12	0.406	0.452	7.6	6.48
	15	0.420	0.468	3.3	5.24
	3	0.216	0.237	42.1	3.32
U40	6	0.324	0.355	21.1	3.19
	9	0.409	0.448	16.6	3.32
	12	0.491	0.538	16.0	2.98
	15	0.513	0.563	4.3	3.45
	3	0.010	0.010	23.8	-3.36
	6	0.017	0.017	16.7	-4.08
HW	9	0.029	0.029	28.6	-4.08
	12	0.037	0.037	19.0	-3.57
	15	0.042	0.042	11.9	-3.79
	3	0.106	0.112	45.5	1.85
	6	0.173	0.184	28.8	3.83
	9	0.201	0.213	12.0	6.82
HS	12	0.226	0.240	10.7	5.35
	15	0.233	0.248	3.0	4.70

I. 甲烷濃度變化

比較養牛廢水於直立式與臥置式處理槽中經不同溫度與停留時間下其產生之沼氣中甲烷濃度含量如圖 3，由圖 3 之結果顯示，各處理組之甲烷佔沼氣成分之比例並無顯著之差異，其比例為 55 – 73%。Lansing *et al.* (2008) 於哥斯大黎加調查使用臺灣臥置式紅泥膠皮厭氧處理槽使用效果，結果發現雖然進流廢水之來源與濃度變異很大，但沼氣中甲烷濃度卻甚少變化 (61.4 – 72.5%)。Chae *et al.* (2008) 將豬糞廢水分別於 25、30 與 35°C 下處理，其沼氣中甲烷濃度亦無顯著之差異。

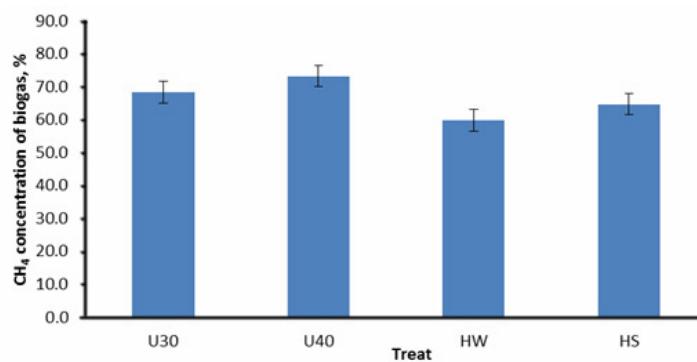


圖 3. 比較養牛廢水於不同處理槽、溫度與停留時間下對沼氣中甲烷濃度之影響。

Fig. 3. Methane content of the biogas produced based related at different temperature, fermentation methods and retention time.

U30: Upright batch reactor fermentation in temperature 30°C.

U40: Upright batch reactor fermentation in temperature 40°C.

HW: Horizontal batch reactor fermentation in Taiwan's winter.

HS: Horizontal batch reactor fermentation in Taiwan's summer.

II. 有機酸濃度變化

比較養牛廢水於直式與臥式處理槽中經不同溫度與停留時間下其廢水中有機酸濃度之變化情形如圖 4。圖中顯示停留 6 天時廢水中之有機酸降解率皆達 50% 以上，停留 9 天以上都有 90% 以上之降解率。廢水中之有機酸降解率為偵測廢水發酵穩定度一個重要的指標 (Varel *et al.*, 1980)。

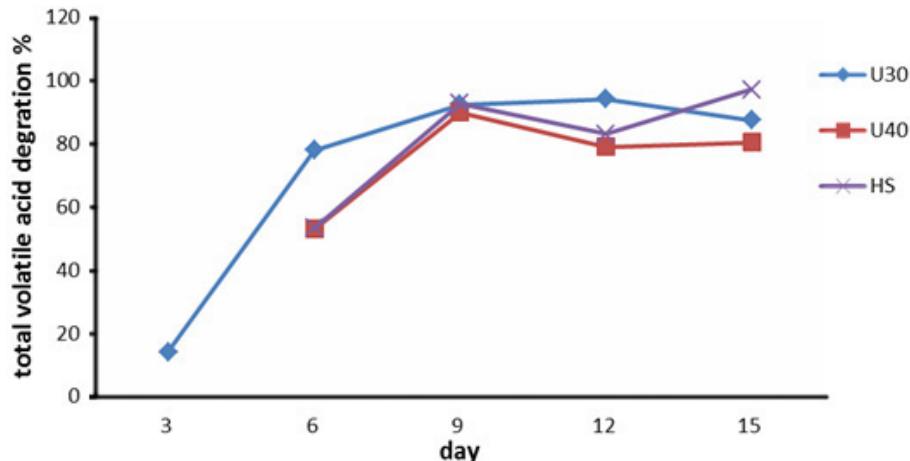


圖 4. 比較養牛廢水於直式與臥式處理槽中經不同溫度與停留時間下其總有機酸降解情形。

Fig. 4. Total volatile acid concentrations related to temperature and fermentation methods at different RT.

U30: Upright batch reactor fermentation in temperature 30°C.

U40: Upright batch reactor fermentation in temperature 40°C.

HW: Horizontal batch reactor fermentation in Taiwan's winter.

結論與建議

增加發酵基質濃度與使用高溫菌 (60°C) 為主之厭氧處理方式雖然能增加沼氣產量，但由於臺灣環保法令規定廢水需符合放流水標準才能進行排放與能源成本考量，因此本試驗為使用固液分離後之廢水與以中溫 (30 與 40°C) 菌處理為主之發酵方式進行。各處理組間以 U40 有最高之甲烷產量 ($P < 0.05$) 且分別為 HS 與 HW 的 1.8 倍與 10.5 倍，而 HS 之沼氣產量較 HW 高出 5 倍。惟直立式處理槽之造價高出傳統臥置式處理槽甚多，再加上民間牧場也大多使用臥置式之厭氧處理槽，故未來可能先從臥置式處理槽加裝恆溫措施，以穩定與增加沼氣產量。或是增加發酵基質濃度，後續之沼渣再申請農業事業廢棄物個案再利用進行農田施灌等措施，藉此提高農民使用意願，增加沼氣利用，達到節能減碳廢棄物資源再利用之目的。

致謝

本試驗承農委會科技計畫 (100 農科-7.2.1-畜-L2) 經費補助，試驗期間同仁陳珮珊協助工作，特此誌謝。

參考文獻

- 行政院農業委員會畜產試驗所。2010。畜禽糞尿量及其成分。新化臺南，pp. 20-24。
- 氣象局。1981-2010。http://www.cwb.gov.tw/V7/climate/monthlyMean/Taiwan_tx.htm。
- 行政院環保署環境檢驗所。2009。水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法—103°C ~ 105°C 乾燥 (NIEA W210.57A)。
- 行政院環保署環境檢驗所。2009。水中化學需氧量檢測方法—重鉻酸鉀迴流法 (NIEA W515.54A)。

- 行政院環保署環境檢驗所。2009。水中氫離子濃度指數(pH值)測定方法—電極法(NIEA W424.52A)。
- 行政院環保署環境檢驗所。2009。水中導電度測定方法—導電度計法(NIEA W203.51B)。
- 行政院農業委員會。2010。農業統計年報。臺北，p.120。
- Amon, T., B. Amon, V. Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer and L. Gruber. 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure-Influence of biomass composition on the methane yield. *Agric. Ecosyst. Environ.* 118: 173-182.
- Angelidaki, I. and B. K. Ahring. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Res.* 28: 727-731.
- Bergman, I., B. H. Svensson and M. Nilsson. 1998. Regulation of methaneproduction in a Swedish acid mire by pH, temperature and substrate. *Soil Biol. Biochem.* 30: 729-741.
- Bond,T., M. and R. Templeton. 2011. History and future of domestic biogas plants in the developing world. *Engy. for Susta. Dev.* 15: 347-354.
- Chae, K. J., A. Jang, S. K. Yim and I. S. Kim. 2008. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresour. Technol.* 99: 1-6.
- EI-Mashad, H. M. and R. Zhang. 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technol.* 101: 4021-4028.
- Ghosh, S., M. P Henry, A. Sajjad, M. C. Mensinger and J. L. Arora. 2000. Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Sci. Technol.* 41: 101-110.
- Goodwin, S., R. Conrad and J.G. Zeikus. 1988. Influence of pH on microbial hydrogen metabolism in diverse sedimentary ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 590-593.
- Hill, D.T. 1982. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Trans ASAE.* 25: 1374-1380.
- Hobson, P.N., S. Bousfield, R. Summers and P. J. Mills. 1980. Anaerobic digestion of piggery and poultry wastes. In: *Anaerobic digestion*. eds. Stafford, B.E., B.I., Whealtey and D.E. Hughes. Applied Science Publishers, London, pp. 237-253.
- Kotsyurbenko, O. R., A. N. Nozhevnikova, S.V. Kalyuzhnny and G. A. Zavarzin. 1993. Methanogenic digestion of cattle manure at low temperature. *Mikrobiologia.* 62: 761-771.
- Lansing, S., R. B. Botero and J. F. Martin. 2008. Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. *Bioresour. Technol.* 99: 5881-5890.
- SAS Institute. 2004. SAS/STAT Guide for personal Computers. Version 9.01. SAS Inst. Inc., Cary, NC.
- Sánchez, E., R. Borja, P. Weiland, L. Travieso and A. Martín . 2000. Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 22: 247-252.
- Siegert, I. and C. Banks. 2005. The effect of volatile fatty acid addition on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochem.* 40: 3412-3418.
- Varel, V. H., A. G. Hashimoto and Y. R. Chen. 1980. Effect of temperature and retention time on methane production from beef cattle waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 40: 217-222.
- Vavilin, V. A., L. Y. Lokshina, S. V. Rytov, O. R. Kotsyurbenko and A. N. Nozhevnikova. 1998. Modelling low-temperature methane production from cattle manure by an acclimated microbial community. *Bioresour. Technol.* 63: 159-171.
- Westermann, P. B. and K. Ahring. 1987. Dynamics of methaneproduction, sulfate reduction, and denitrification in a permanently waterlogged alder swamp. *Appl. Environ. Microbiol.* 53 : 2554-2559.
- Zhang, R., H. M. El-Mashad, K. Hartman, F. Wang, G. Liu, C. Choate and P. Gamble. 2006. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 98: 929-935.

Effect of temperature and digester types on methane production from dairy cattle wastewater⁽¹⁾

Min-Chien Cheng⁽²⁾ Meeng-Ter Koh⁽²⁾ Ting-Hsun Hsiao⁽²⁾
Tzong-Faa Shiao⁽³⁾ and Mei-Ping Cheng⁽²⁾⁽⁴⁾

Received: Jul. 29, 2013; Accepted: Dec. 31, 2013

Abstract

The biogas from the anaerobic fermentation of dairy cattle wastewater (DCW) was one of the most potential bioenergy resources. However, the performance of treatment of DCW which contained more fiber was deeply affected by the climate. The purpose of this study was to develop a vertical anaerobic digester (VAD), which provide the constant temperature with hot water heated by solar or biogas powered heater. The performances of the VAD and a horizontal anaerobic digester (HAD) with the same volume were compared under different conditions. The solid-separated wastewater from a daily farm was conducted to the VAD under 30°C (U30) and 40°C (U40), and to the HAD under room temperature in winter (HW) and summer (HS). The qualities of wastewater and the composition of biogas were analyzed every 3 day during 15 day's fermentation. The results showed that total amount of biogas produced were 0.42, 0.51, 0.23 and 0.04 L/g VS_{added} for U30, U40, HW, HS, respectively, and the concentration of methane in the biogas not significantly different for all treatment that ranged at 55-73%. The digestion rates of organic acids were over 50% and 90% on 3 and 9 days of retention time, respectively for all condition. In conclusion, the largest amount of methane was produced in the U40, which was 1.8 and 10.5 times of the amount the HS and HW, respectively.

Key words: Dairy cattle wastewater, Biogas, Anaerobic fermentation.

(1) Contribution No. 2071 from Livestock Research Institute, Council of Agriculture, Executive Yuan.

(2) Livestock Management Division, COA-LRI, Hsinhua, Tainan 71246, Taiwan, R.O.C.

(3) Animal Industry Division, COA-LRI, Hsinhua, Tainan, Taiwan, R.O.C.

(4) Corresponding author, E-mail: mpcheng@mail.tlri.gov.tw.