

# 養豬場沼氣生物脫硫系統研究

蘇忠楨<sup>\*1</sup> 陳妍蓉<sup>1</sup> 張原志<sup>1</sup>

## 摘要

本研究工作在苗栗縣大型養豬場現場設置沼氣生物脫硫反應槽模場，該場沼氣中硫化氫濃度為 2,000-8,000mg/L，生物脫硫反應槽體之容積為 62.83L，填充蛇木充當生物載體。正常操作情況下，硫化氫之去除率可以達到 97-100%，當生物脫硫槽內元素硫累積過多時，硫化氫之去除率會降低至 65~80%。此時需進行反應槽之清洗，目前是使用養豬場之放流水進行清洗，放流水中含氮磷，所以可以清洗蛇木表面之元素硫，同時也可以提供硫氧化菌株營養源。設置在養豬場內之沼氣生脫硫反應槽內之滴流水 pH 值為 1.62±0.95，滴流水樣本經離子層析儀分析其中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度為 28,680.33±8253.30 mg/L。相較於此養豬場放流水之 pH 值為 7.96±0.07，其中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度為 65.34±13.34mg/L；沖洗生物脫硫槽後之放流水之 pH 值為 2.37±1.39，其中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度為 9,052.67±1042.48 mg/L。結果顯示生物脫硫槽體內之硫氧化菌將硫化氫氧化成元素硫及硫酸，1g 蛇木表面約含 0.084±0.008g 硫磺。未來此生物沼氣純化系統將可以推廣於養豬場或生活污水處理廠，提升沼氣之純化率與利用率，達到廢棄物資源回收利用之目的。

關鍵字：沼氣、生物脫硫、厭氣處理

---

<sup>1</sup> 台灣動物科技研究所應用動物組

## 一、前言

丹麥為因應 1987 年之「淡水行動計畫(Freshwater Action Plan)」法案，即開始規劃集中式沼氣工廠。從環保觀點來看，集中沼氣工廠回收利用不同種類之有機廢棄物(包括動物糞便及食品廠之有機廢棄物等)，並將剩餘之糞泥應用於農地充當肥料。對於農地而言，經厭氣消化後之糞泥殘餘物施用於農地可以避免營養鹽(氮與磷)過多之問題，進而減少農地之污染程度。厭氣消化程序也可以降低糞泥直接施用於農地所產生之臭氣問題。目前在丹麥有 20 座集中沼氣工廠及 60 座農場內之小型沼氣廠，農場內設置沼氣廠可以直接利用動物糞便及其他有機廢棄物。添加有機廢棄物可以提升沼氣之產量，所以一般集中沼氣廠多以混合消化(co-digestion)為主，即混合 70~80%動物糞便及 20~30%有機廢棄物共同進行厭氣消化以產生沼氣(蘇，2008)。

沼氣中含約 60-80% 甲烷、16-38% 二氧化碳、少許之氧化亞氮、硫化氫及氨氣等，沼氣必須經過脫硫程序才能加以利用。我國養豬廢水厭氣處理後所產生之沼氣中約含 60.06-76.95% 甲烷、18.21-26.71% 二氧化碳及 0.039-0.103% 氧化亞氮(Su *et al.*, 2003)。甲烷是一種主要的溫室氣體，可以在廢水厭氣處理階段加入溴氯甲烷(bromochloromethane)以抑制甲烷生成菌之生長，以降低甲烷之產量(Su *et al.*, 2004)。以在養 1000~1500 頭之養豬場為例，每天約可以產生 120m<sup>3</sup>之沼氣，可以設置一個 20kW 的沼氣發電機，每天可以運轉 10 小時，獲得約 180 度電力，每年收益約 10 萬元(陳，2004)。養豬場之沼氣多利用於沼氣發電或是仔豬之保溫，國內專家也完成養豬場沼氣發電機之性能與沼氣發電之運轉資料收集分析等之研究(雷與鄭，1996; 雷與王，1996)。雷與鄭之研究報告指出養豬場沼氣產量，足夠養豬場 100% 的電力與熱能需求，但是必須先開發更經濟有效之沼氣純化技術，才是解決沼氣發電機頻繁故障的根本之道。

目前三種主要之沼氣純化方法(Kapdi *et al.*, 2005)包括：(1)乾式氧化法(Physical Absorption)：(a)固體吸收法：使用顆粒狀氧化鐵、石灰以批次方式處理去吸收 H<sub>2</sub>S；(b)使用空氣與氧氣導入沼氣系統： $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$  (氧氣濃度在 6-12%)。(2)液體吸收法(Liquid Absorption)：(a)物理高壓吸收法：沼氣+水→壓縮(60-70 kg/cm<sup>2</sup>)→使 CO<sub>2</sub>與 H<sub>2</sub>S 溶於水中；(b)物理低壓吸收法：沼氣→液態鹼性溶液(NaOH)→吸收 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S；(c)化學吸收法：沼氣→FeCl<sub>3</sub> 直接加入污泥中→吸收 H<sub>2</sub>S。(3)生物脫硫法(Bio-desulfurization) (Syed *et al.*, 2006)：(a)生物洗滌槽(Bioscrubber)；(b)生物濾床(Biofilter) (Su *et al.*, 2008)；(c)生物滴濾塔(Biotrickling filter)。

利用氧化鐵充當吸附劑以去除硫化氫，其效率為 100g 氧化鐵僅能吸附 20g 硫化氫，使用後之吸附劑再生成本高(Kapdi *et al.*, 2005)。國內沼氣之純化以水洗方式之洗滌塔(即液體吸收法)最為普遍，經過多次水洗吸附後，水中之硫化氫呈現飽和，再以空氣強迫將硫化氫驅出(陳，2004)，其缺點為需要耗費大量的自來水，同時耗費電力能源以驅動兩個循環水馬達及一個送風機。因此，台灣動物科技研

究所則是利用硫氧化菌之特性( $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ )研發出一套沼氣生物脫硫之生物濾床系統。可以將硫氧化成硫酸之硫氧化菌包括Sulfolobales(屬Crenarchaeota)、藍綠菌(Cyanobacteria)、綠硫菌(green sulfur bacteria)及Proteobacteria (Friedrich, 1998)。國外已經完整建立利用嗜酸性化學自營性的含鐵硫酸氧化菌(iron- and sulfur-oxidizing bacteria)由礦石中回收銅、鈾等之方法，其中Acidithiobacillus ferrooxidans就是最典型的株菌(Tano and Lundgren, 1978)。工業上利用微生物之硫循環(sulfur cycle)原理包括硫的氧化( $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ )與硫酸的還原( $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ )將相關之微生物設置於實廠之除硫反應槽內，把硫由含有硫化氫之氣體與廢水中去除，並可以回收元素硫固體(Janssen *et al.*, 2001)。有些由油田鹽水井(oil field brine)或原油中分離出之硫氧化菌株亦具有硝酸還原能力，經16S rRNA分析鑑定為Thiomicrospira denitrificans 與Acrobacter 菌屬(Gevertz *et al.*, 2000)或是YK-1菌株(經鑑定與Thiomicrospira denitrificans 具90%相似度)(Kodama and Watanabe, 2003)。由海水與淡水底泥沉積物中分離出的Beggiatoa與Thiovulum 菌株為無色之硫氧化菌，在有氧情況下可以將硫化氫氧化成元素硫並蓄積在細胞內(Jørgensen and Revsbech, 1983; Strohl and Larkin, 1978)。其他某些特性與Beggiatoa 相近之Thiothrix 及Thioploca 菌株，因為非常不易由環境中分離出純種菌株，僅能由其生態、分佈、形態及生理加以研究探討(Larkin and Strohl, 1983)。

在美國農場所產生之沼氣被視為實際無止盡之資源，沼氣必須經過去除硫化氫程序才能提供使用於沼氣發電與熱能之產生，乳牛場已經開發出利用乳牛糞便堆肥除硫設施(即利用生物脫硫原理)，可以有效去除80%以上之硫化氫，去除率約為16-118g  $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$  bed/hr，設置成本較其他一般沼氣脫硫設備低(<http://www.bee.cornell.edu/sustain/fuelcell/project-docs/MS-Thesis-Steve-Zicari.pdf>)。在廢水厭氣生物處理過程中所產生之硫化氫，主要來自含硫蛋白質之生物分解或硫酸根之脫硫作用(desulfurization)。糞便發酵所產生之沼氣其硫化氫濃度約在0.2-0.6 vol% (2,000-6,000ppm)，造紙業之廢棄物與廢水之厭氣處理所產生之沼氣中硫化氫濃度更高達30,000 ppm。當燃燒含有硫化氫之沼氣時，會產生具有腐蝕性之硫氧化物(sulfide oxides)，它會腐蝕發電機與保溫燈之金屬零件以及極具降低沼氣發電機引擎內機油之潤滑持久性(Schieder *et al.*, 2003)。國外有研究利用生物脫硫方式去除沼氣中之硫化氫，將Thiobacillus spp. 菌株以細胞固定化方式置入除硫反應槽內，配合循環沖洗液之操作，可以有效將沼氣中之硫化氫降低到100ppm以下(Schieder *et al.*, 2003)。

硫氧化菌(如Thiobacillus sp.等)除了應用於沼氣生物脫硫外，也可以應用於富含化學需氧量與硫酸事業廢水處理，例如橡膠工廠廢水(Kantachote and Innuwat, 2004)、魚罐頭工廠(Kleerebezem and Mendez, 2002)及養豬場廢水(Jin and Tanaka, 2001)等。養豬廢水經由上流式厭氣污泥反應槽(UASB)處理後所產生之甲烷，經由水洗塔脫硫後也可以利用甲烷氧化菌將廢水中之營養原(氮與磷)與色度去除，因為甲烷氧化菌具備甲烷加氧酵素(methane monooxygenases, MMOs)可以將甲烷

氧化成甲醇，也應該可將引起養豬場放流水色度之有機物質氧化，研究結果指出對於放流水之色度去除效果明顯(Tanaka, 2002)，硫氧化菌也具有去除養豬場放流水色度之能力(Jin and Tanaka, 2001)。

應用於農業之含硫肥料包括五大類，第一類為硫酸銨：可以補充與預防植物對於硫的缺乏，氨離子會被土壤細菌轉變成硝酸鹽；第二類為元素硫：可以被土壤微生物轉變成硫酸鹽類供作物利用；第三類為硫酸鈣：可以提供作物鈣與硫且不會造成土壤酸化，但是其溶解度比硫酸銨差，因此利用性受限制；第四類為聚硫化物(polysulfide) 與硫代硫酸鹽(thiosulfate)：此兩種肥料不能與其他酸性之化學肥料混合使用，因此用途受限制；第五種包括硫酸鉀、硫酸鉀鎂、硫酸鎂：可以同時提供作物所需之鉀、鎂及硫酸鹽(<http://www.ag.ndsu.nodak.edu/aginfo/procrop/fer/ammsu104.htm>)。因此硫酸銨與元素硫為最佳之含硫肥料形式。

本文係介紹台灣動物科技研究所利用硫氧化菌之特性，並結合生物濾床原理，研發出一套經濟高效率之沼氣脫硫純化系統。整套系統主要包括生物濾床及增濕塔，將硫氧化菌族群固定於蛇木載體表面形成生物膜，硫氧化菌會將導入之沼氣中硫化氫氧化成硫磺，或進一步氧化成硫酸。此系統可以將沼氣中硫化氫完全去除，同時產生可以資源回收利用之硫磺(為化學肥料及重要之化工原料)，且操作程序簡單，對於溫室氣體的減量及提升畜牧場之沼氣利用率，具有極正面之意義。

## 二、材料與方法

### (一) 菌株分離(Su *et al.*, 2008)

1. 分離源：養豬場之土壤與廢水處理廠之活性污泥及簡易式沼氣生物脫硫系統之生物濾材。
2. 分離方法：將土壤等之分離源樣本各 1g 加入 99mL 無菌水混合均勻後，吸取 0.2mL 並塗佈在 TM 培養基。
3. TM 培養基上菌落，經多次在 TM 培養基純化後再進行硫氧化能力試驗。

### (二) 培養基(Su *et al.*, 2008)

1. 異營性菌株之分離培養基(TM) (per liter) (pH=7.6-8.5)如下：Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O, 10.0g；Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O, 7.9g；sodium formate, 6.8g；glucose, 3.6g；NH<sub>4</sub>Cl, 0.3g；KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.5g；MgCl<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O, 0.1g；agar, 15g；經滅菌後加微量金屬溶液，5.0mL (Atlas and Parks, 1993)。
2. 異營性硫氧化能力試驗培養基(SOM) (per liter) (pH=6.8-7.0)如下：S 粉, 10g；NH<sub>4</sub>Cl, 1.0g；KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2.0g；NaHCO<sub>3</sub>, 2.0g；Yeast extract, 1g；C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na, 12g；經滅菌後加微量金屬溶液, 1.0mL。
3. 微量金屬溶液(trace metal solution) (per liter) (pH=6.0)如下：Disodium EDTA, 50.0g；NaOH, 11g；CaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, 7.34g；FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, 5.0g；MnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, 2.5g；ZnCl<sub>2</sub>, 2.2g；CoCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, 0.5g；(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O, 0.5g；Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O, 0.2g。

### (三) 沼氣生物脫硫模場系統試驗

1. 沼氣生物脫硫模場系統是設置在苗栗縣內在養 10,000 頭豬之養豬場廢水處理設施旁，生物濾床反應槽為壓克力材質圓柱型，尺寸為 20cm×200cm，有效容積為 62.8L，生物濾材填充容積為 50.3L。沼氣增濕塔亦為壓克力材質圓柱體製，底部裝有清水，尺寸為 20cm×45cm，總容積為 14L，水容積為 8L。反應槽內主要之生物濾材為蛇木。
2. 養豬場厭氣處理槽所產生之沼氣先經過浮子流量計及增濕塔，再由反應槽底部進入生物濾床處理，經處理後之沼氣由反應槽底端流出，沼氣進流與出流端皆定時檢測其相對溫、濕度及硫化氫濃度。增濕塔之功能在於使進流沼氣之相對濕度維持在 85-95% 以上，以利微生物之生長及提升除硫效果。溫、濕度檢測是使用攜帶式數位溫濕度計。硫化氫濃度檢測是使用檢知管，偵測範圍為 0-4000mg/L。此外，還搭配攜帶式硫化氫氣體偵測器(PortaSens II, Gas Leak Detector)，偵測範圍為 0-200mg/L。
3. 每隔 7 天使用養豬場經廢水處理設施妥善處理後之放流水淋洗沼氣生物脫硫反應槽一次，同時收集放流水、反應槽底部之滴流水及淋洗反應槽後之放流水，以檢測 pH 值及其中之陰陽離子濃度。
4. 本研究所用之蛇木為筆筒樹(Common tree fern)之氣生根，筆筒樹別名台灣菜欄、山棕蕨、木羊齒等，學名為 *Sphaeropteris lepifera* (Hook.) Tryon。

#### (四)樣本水質分析

- 1.樣本中之  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度可以使用離子層析儀分析(Su *et al.*, 2008):將欲分析之樣本以 0.22 $\mu\text{m}$  過濾器去除懸浮微粒,再以 Sep-Pak Plus C18 固相萃取匣(Sep-Pak Plus C18 固相萃取匣需前處理,先以 1ml 甲醇過濾萃取匣,再以 1ml 二次水將甲醇洗出)過濾其有機物質,將過濾後之濾液(前段水樣濾液廢棄,避免甲醇殘留)以離子層析儀分析。離子層析儀的陰離子分析管柱為 METROSEP A SUPP 5-150,分析管徑為 4.0 $\times$ 150mm,分析樣品量:20 $\mu\text{L}$ ,流洗液為 3.2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、1.0 mM  $\text{NaHCO}_3$ ,流量為 0.7ml/min,壓力:5-6MPa 左右。
- 2.樣本之 COD、BOD 及 SS 分析項目皆依照環保署環檢所公告之標準方法檢驗(APHA, 1995)。
- 3.樣本中元素硫( $\text{S}^0$ )以高效率液相層析儀(HPLC)進行檢測分析(Mcguire and Hamers 2000; Rethmeier *et al.* 1997; Hurse and Abeydeera, 2002)。

### 三、結果與討論

#### (一)硫氧化菌之分離

硫氧化菌株 CYAS-1 在稀釋 TSB 培養基之生長結果,使  $\text{SO}_4^{2-}$  由 17.2 $\pm$ 0.5 增加到 23.8 $\pm$ 1.0 mg/L (增加 38.4%)。菌株 CYAS-2 在稀釋 TSB 培養基之生長結果,使  $\text{SO}_4^{2-}$  由 17.7 $\pm$ 0.1 增加到 25.9 $\pm$ 0.9 mg/L (增加 47.0%)。菌株 SW-1 在稀釋 TSB 培養基之生長結果,使  $\text{SO}_4^{2-}$  由 18.4 $\pm$ 0.5 增加到 25.8 $\pm$ 2.8 mg/L (增加 40.5%)。菌株 SW-2 在稀釋 TSB 培養基之生長結果,使  $\text{SO}_4^{2-}$  由 18.6 $\pm$ 0.8 增加到 24.9 $\pm$ 0.3 mg/L (增加 33.6%)。菌株 SW-3 在稀釋 TSB 培養基之生長結果,使  $\text{SO}_4^{2-}$  由 18.5 $\pm$ 0.8 增加到 24.1 $\pm$ 0.6 mg/L (增加 29.7%)。菌株之生長以 SW-3 最佳,其次是菌株 CYAS-2、SW-2、SW-1 及 CYAS-1。另外由簡易式生物脫硫反應槽內分離出之菌株 SW-1、SW-2 及 SW-3,經使用 API 套組初步鑑定分別為 *Candida kruse/inconspicua* (96.2% identity)、*Candida parapsilosis* (93.2% identity) 及 *Trichosporon mucoides* (95.7% identity)。自養豬廢水處理場活性污泥之菌株 (CYAS-1 與 CYAS-2) 具明顯之硫氧化能力,經分析其 16S rDNA 序列初步鑑定為 *Acinetobacter* spp.。菌株 CYAS-2 經送請食品工業研究所鑑定為 *Corynebacterium* spp.。

#### (二)沼氣生物脫硫模場系統試驗

簡易式沼氣生物脫硫槽係由原廢水處理反應槽(兩支壓克力材質圓柱體串連)組合而成(Su *et al.*, 2001),有效容積為 53.1L(20 cm 內徑 $\times$ 83cm 高與 20cm 內徑 $\times$ 86cm 高)並填充 42.2L 蛇木充當載體,簡易增濕塔是以 20-L 溶液塑膠桶製作而成。沼氣經由流量計(流量為 4L/min)、簡易增濕塔再由脫硫反應槽底部進入生物

濾床，處理後之沼氣由反應槽頂端流出。進流沼氣之硫化氫濃度範圍為 1,200-3,500 mg/L，經過 124 天之菌株馴養及試驗，對於沼氣中硫化氫之去除率為 85-97.9%(進流與出流沼氣之硫化氫濃度差)，在第 19 天起相對濕度逐漸升高到 90% 以上，有利於反應槽內微生物之生長與繁殖。

整個脫硫試驗在養豬場廢水處理廠內進行約 600 天，在第 127 天時移除簡易式沼氣生物脫硫反應槽(有效容= 53.1L)，換裝成沼氣生物脫硫模廠系統(有效容= 62.8L)填充 100%蛇木(50.2L)，分別進行不同流量(4L/min 及 6L/min)對於沼氣中硫化氫去除效果評估(如圖 1)。待模廠系統運作 40 天後，開始進行沼氣脫硫試驗。自第 167 天至第 451 天、第 470 天至第 482 天及第 486 天以後，沼氣流量為 4L/min，沼氣停留時間為 15.7 min。在第 376 天以前每個月由模廠系統頂部加入 5L 曝氣槽內之好氧性污泥，其目的希望能維持較穩定之去除率。在第 376 天以後每個月由模廠系統頂部加入 5L 經妥善處理後之放流水，其目的希望能維持較穩定之去除率並提供營養源給模廠系統內之微生物。

在第 376 天至第 451 天進流沼氣之相對濕度為 82.5-99.8%，溫度 15.2-38.4°C；出流沼氣之相對濕度為 75.5-99.8%，溫度 14.8-36.2°C。進流沼氣中硫化氫之濃度為 1,100-4,000mg/L，甚至高於 4,000mg/L，由於檢知管之檢測極限為 4,000mg/L，未來仍需要使用更精確之儀器檢測實際之硫化氫濃度。經過沼氣生物脫硫模廠系統之生物濾床處理後，出流沼氣中硫化氫濃度為 0-1,600mg/L，去除率為 27.3-100% (以硫化氫 4,000mg/L 為最高濃度計算)。整個模廠試驗去除率之差異極大，因為生物濾床效果極佳，每當加入污泥或是放流水時去除率皆高達 95% 以上，數日後去除率即下滑至 60% 甚至更低。究其原因發現每當加入污泥後，經由硫氧化菌所產生之元素硫隨污泥被洗出生物濾床，此時硫化氫之去除率最高，之後由於元素硫在蛇木表面之累積，使硫氧化菌無法直接接觸到硫化氫，導致生物濾床對於沼氣中硫化氫之去除率降低。

為測試本生物脫硫模廠之處理量，因此在第 452 天至第 467 天及第 483 天至第 487 天，將沼氣之進流量調整為 6L/min 時，沼氣停留時間為 8.3 min。進流沼氣之相對濕度為 99.9%，溫度 28.6-38.6°C；出流沼氣之相對濕度為 85.3-93.0%，溫度 27.6-38.3°C。進流沼氣中硫化氫之濃度為 2,400-4,000mg/L。經過沼氣生物脫硫模廠系統之生物濾床處理後，出流沼氣中硫化氫濃度為 500-3,200mg/L，去除率為 20.0-79.2% (以硫化氫 4,000mg/L 為最高濃度計算)(如圖 1)。結果顯示本沼氣生物脫硫模廠在沼氣流量 4L/min 時，對於硫化氫之去除效果較佳。因此，如何經濟有效定期清除生物濾床內之元素硫，是沼氣生物脫硫技術成功之關鍵程序。

### (三)沼氣生物脫硫模場系統填充混合生物載體試驗

生物濾床之沼氣進流量固定為 4L/min，雖然每週淋洗一次放流水，每月淋洗一次污泥，但是在第 486 天至第 521 天期間仍常發現生物濾床內之元素硫累( $H_2S \rightarrow S^0$ )積過多，嚴重影響生物脫硫之穩定性。進流沼氣之相對濕度為 99.9%，溫度

28.5-38.2°C；出流沼氣之相對濕度為 79.3-94.6%，溫度 28.0-35.8°C。進流沼氣中硫化氫之濃度為 3,600-4,000mg/L，甚至高於 4,000mg/L。經過沼氣生物脫硫模廠系統之生物濾床處理後，出流沼氣中硫化氫濃度為 0-3,600mg/L，去除率為 20.0-100% (以硫化氫=4,000mg/L 為最高濃度計算)，硫化氫之去除效率仍不穩定。蛇木表面之硫氧化菌生物膜常因過多之元素硫累積，而使蛇木與蛇木的孔隙空間減小，造成沼氣在生物濾床內之短流現象，使硫化氫未經硫氧化菌之氧化而直接由生物濾床流出。

為了改善元素硫累積在生物濾料(蛇木)表面，而且不易被放流水淋洗出來之問題，所以於第 522 天時加入另一種塑膠濾料，嘗試以蛇木與塑膠濾料混合一起填充在生物濾床內，再進行沼氣生物脫硫試驗。試驗結果顯示在第 524 天至第 612 天期間，進流沼氣之相對濕度為 99.9%，溫度 20.8-39.0°C；出流沼氣之相對濕度為 60.7-92.7%，溫度 20.6-34.3°C。進流沼氣中硫化氫之濃度為 2,000-4,000mg/L，甚至高於 4,000mg/L。經過沼氣生物脫硫模廠系統之生物濾床處理後，出流沼氣中硫化氫濃度為 0-400mg/L，去除率為 90.0-100% (以硫化氫 4,000mg/L 為最高濃度計算)，硫化氫之去除效率趨於穩定(圖 2)。

經採取養豬場放流水(pH= 7.96±0.07)、生物濾床滴流水(pH= 1.62±0.95)及淋洗生物濾床後之養豬場放流水(pH= 2.37±1.39)，進行陰、陽離子之分析，結果顯示在三種水樣中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度分別為 65.34±13.34、28,680.33±8253.30 及 9,052.67±1,042.48 mg/L(表 1)。生物濾床之滴流水含高濃度之硫酸根，顯示生物濾床內之硫氧化菌株將沼氣中之硫化氫氧化成元素硫，更進一步氧化成硫酸根( $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ )。將生物濾床內含元素硫之蛇木(20g)取出，以 200mL 純水混合浸泡後直接用濾紙(0.22 $\mu\text{m}$ )過濾上清液，以離子層析儀分析結果顯示上清液(pH=1.83±0.47)中仍含高濃度之硫酸根(1,448.63±171.67 mg/L)，更進一步證明硫氧化菌株確實存在生物濾床內(表 2)。另取養豬場放流水(pH= 7.96±0.18)、淋洗生物濾床後之養豬場放流水(pH= 1.40±0.20)、生物濾床滴流水(pH= 1.19±0.16)及浸泡含元素硫蛇木之上清液(pH= 1.89±0.15)，進行水質分析，結果顯示在四種水樣中之 COD、BOD 及 SS 皆以浸泡含元素硫蛇木之上清液為最高，顯示生物濾床內之蛇木含高濃度之有機質(包括生物膜等)及硫酸根，所以樣本之 pH 偏低而 COD 與 BOD 偏高。

此外，取生物濾床內之蛇木以高效率液相層析儀(HPLC)分析結果顯示，1g 蛇木表面約含 0.084±0.008g 硫磺。由以上之數據顯示沼氣生物脫硫模場系統確實具有去除硫化氫之效用，並具有穩定之除硫效果。截至民國 97 年 7 月為止，此生物濾床之除硫效果仍維持在 100%，今(97)年度已經在生物濾床後端加裝二氧化碳吸附裝置，除了可以有效去除二氧化碳，同時可以直接提升沼氣中甲烷的濃度，使沼氣發電更符合經濟效益。



#### 四、結論

根據歐盟「沼氣在天然氣管路系統之商業化法規草案計畫期末報告」(Final report, Regulation draft of biogas commercialisation in gas grid, 2005)指出在 2030~2050 年前農業所生產之沼氣將取代歐盟國家所需之天然氣用量的 10~30%。歐盟執行委員會(European Commission)1997 年白皮書已經設定在 2010 年以前生質能源必須佔全歐盟能源消耗量之 12%。我國若以在養總頭數 650 萬頭計算,每頭肉豬(60kg)每天約產生 0.25 立方公尺沼氣,則每天約可以產生 1,625,000 立方公尺沼氣;又以每 0.7 立方公尺沼氣經由沼氣發電機轉換可以生產 1 度電計算,則每天約可以生產 2,321,429 度電。使用 2.4 元/度費率計算,則每天約可以節省 5,571,430 元電費,可以直接且快速地降低養豬業之生產成本。

沼氣利用前必須經過脫硫程序以免造成發電機等金屬器械之腐蝕而減少其壽命。台灣動物科技研究所發明之沼氣生物脫硫技術系統,使沼氣中硫化氫經由硫化菌之作用,產生可以回收利用之資源(硫磺等)。回收之硫磺可以做為化學肥料及化工廠製造硫酸之原料。未經純化之沼氣僅需通過增濕塔及生物濾床,即可將其中之硫化氫完全去除(硫化氫去除率達 100%)。不需要使用自來水洗滌,也不需要使用循環水設備,所以可以同時節省水資源及電力資源。沼氣生物純化系統僅需每週以養豬場妥善處理後之放流水,將生物濾床內之硫磺沖出,即可以維持穩定之生物脫硫功能。沼氣生物純化系統之操作成本為填充式洗滌塔之 1/40,既經濟又有效率。經沼氣生物純化系統純化後之沼氣所含之甲烷濃度高,極適合應用於沼氣發電。將積極推廣於畜牧場,以提升沼氣利用,同時降低溫室氣體排放量,達到節能減碳之目的。

## 參考文獻

- [1] 蘇忠楨(2008) 丹麥畜牧業廢棄物處理之沼氣工廠技術介紹。國際農業科技新知 37:3-8。
- [2] 陳文卿(2004) 養豬廢污之厭氣醱酵處理及沼氣利用(下)。現代養豬3月號: 49-54。
- [3] 雷鵬魁。鄭水松(1996) 養豬場沼氣發電機性能調查評估。畜產研究29(1): 15-30。
- [4] 雷鵬魁。王豐文(1996) 養豬場利用沼氣發電之基礎研究。畜產研究29(1): 31-42。
- [5] APHA (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- [6] Atlas RM and Parks LC (1993) Handbook of Microbiological Media. CRC Press.
- [7] Friedrich CG (1998) Physiology and genetics of sulfur-oxidizing bacteria. Adv Microb Physiol 39:235-289.
- [8] Gevertz D, Telang AJ, Voordouw G and Jenneman GE (2000) Isolation and characterization of strains CVO and FWKO B, two novel nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria isolated from oil field brine. Appl Environ Microbiol 66(6): 2491-2501.
- [9] Hurse TJ and Abeydeera WPP (2002) Quantification of sulfur and sulfur-containing compounds in wastewaters by means of a combination of liquid chromatographic methods. J Chromatogr A: 942:201-210.
- [10] Janssen AJH, Ruitenberg R and Buisman CJN (2001) Industrial applications of new sulphur biotechnology. Water Sci Technol 44(8): 85-90.
- [11] Jin S and Tanaka Y (2001) Decoloration and nitrogen removal of swine wastewater after anaerobic treatment after anaerobic treatment using the sulfur filling up reactor. Jpn J Water Treat Biol 37: 93-98.
- [12] Jørgensen BB and Revsbech NP (1983) Colorless sulfur bacteria, *Beggiatoa* spp. and *Thiovulum* spp., in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S microgradients. Appl Environ Microbiol 45(4): 1261-1270.
- [13] Kapdi SS, Vijay VK, Rajesh SK and Prasad R (2005) Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. Renew Energ 30(8): 1195-1202.
- [14] Kantachote D and Innuwat W (2004) Isolation of *Thiobacillus* sp. for use in treatment of rubber sheet wastewater. Songklanakarin J Sci Technol 26(5): 649-657.
- [15] Kleerebezem R and Mendez R (2002) Autotrophic denitrification for combined

- hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. *Water Sci Technol* 45(10):349-356.
- [16] Kodama Y and Watanabe K (2003) Isolation and Characterization of a Sulfur-Oxidizing Chemolithotroph Growing on Crude Oil under Anaerobic Conditions. *Appl Environ Microbiol* 69(1): 107-112.
- [17] Larkin JM and Strohl WR (1983) *Beggiatoa*, *Thiothrix*, and *Thioploca*. *Annu Rev Microbiol* 37: 341-367.
- [18] Mcguire MM and Hamers RJ (2000) Extraction and quantitative analysis of elemental sulfur from sulfide mineral surfaces by high-performance liquid chromatography. *Environ Sci Technol* 34: 4651-4655.
- [19] Rethmeier J, Rabenstein A, Langer M and Fischer U (1997) Detection of traces of oxidized and reduced sulfur compounds in small samples by combination of different high-performance liquid chromatography methods. *J Chromatogr A* 760: 295-302.
- [20] Schieder D, Quicker P, Schneider R, Winter H, Pechtl S, Faulstich M. (2003) Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation. *Water Sci Technol* 48(4):209-212.
- [21] Strohl WR and Larkin JM (1978) Enumeration, isolation, and characterization of *Beggiatoa* from freshwater sediments. *Appl Environ Microbiol* 36:755-770.
- [22] Syed M, Soreanu G, Falletta P and Béland M (2006) Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Can Biosyst Eng* 48: 2.1-2.14.
- [23] Su JJ, Liu BY and Chang YC (2001) Identification of an interfering factor on chemical oxygen demand (COD) determination in piggery wastewater and elimination of the factor by an indigenous *Pseudomonas stutzeri* strain. *Letters Appl Microbiol* 33 (6): 440-444.
- [24] Su JJ, Liu BY and Chang YC (2003) Emission of greenhouse gas from livestock waste and wastewater treatment in Taiwan. *Agr Ecosyst Environ* 95:253-263.
- [25] Su JJ, Liu BY and Chang YC (2004) Reduction of greenhouse gases from anaerobic piggery wastewater treatment by bromochloromethane in Taiwan. *J Environ Sci Heal B39(5-6): 889-02.*
- [26] Su JJ, Chen YJ, Chang YC, Tang SC (2008) Isolation of sulfur oxidizers for desulfurizing biogas produced from anaerobic piggery wastewater treatment in Taiwan. *Aust J Exp Agr* 48(1-2):193-197.
- [27] Tanaka Y (2002) A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater

treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter. *Bioresource Technol* 84(1): 21-28.

- [28] Tano T and Lundgren D (1978) Sulfide oxidation by spheroplasts of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol* 35(6): 1198–1205.

表1.生物脫硫反應槽系統水樣之IC檢驗分析-陰離子

Samples	pH	Anions (mg/L)				
		Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Effluent	7.96±	129.99±	9.26±	378.48±	17.57±	65.34±
	0.07	28.06	2.22	3.68	4.28	13.34
Dropping water from the BBS <sup>a</sup>	1.62±	145.26±	94.76±	33.45±	4313.74±	28680.33±
	0.95	24.60	36.52	16.32	739.57	8253.30
Effluent after flushing the BBS <sup>a</sup>	2.37±	118.38±	42.18±	17.76±	401.85±	9052.67±
	1.39	4.10	2.26	3.62	184.30	1042.48

<sup>a</sup>BBS: biogas bio-filter system

表2.含硫粉蛇木水樣之IC檢驗分析

pH	Cations (mg/L)				
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
	18.56±6.70	72.01±3.90	27.67±19.82	380.28±109.50	59.44±31.34
1.83±0.47	Anions (mg/L)				
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	6.08±2.35	7.79±2.18	0.74±0.07	586.78±274.01	1448.63±171.67

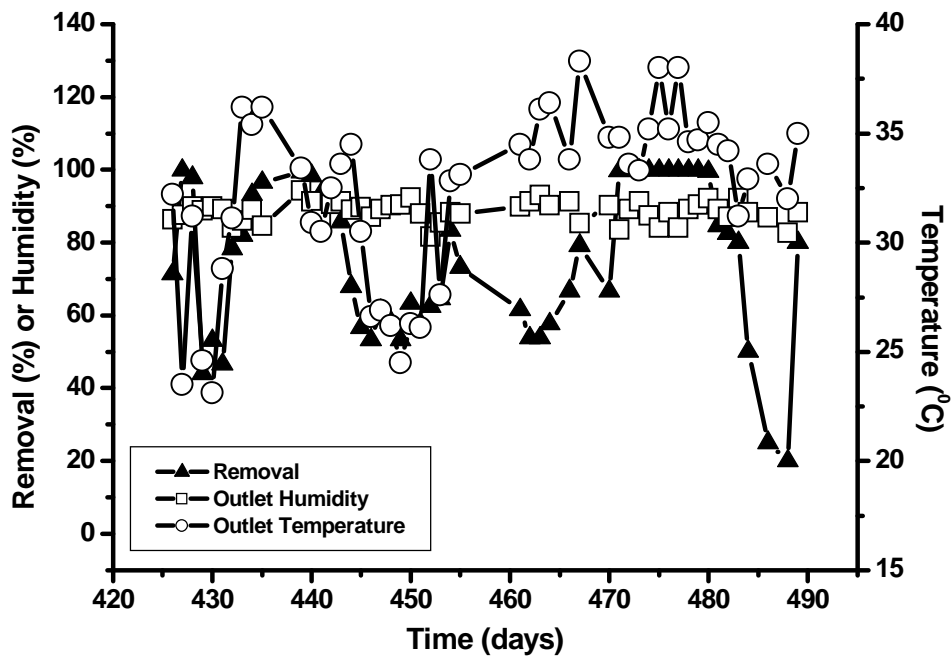


圖1.沼氣生物脫硫系統模廠(流量4L/min及6L/min)試驗

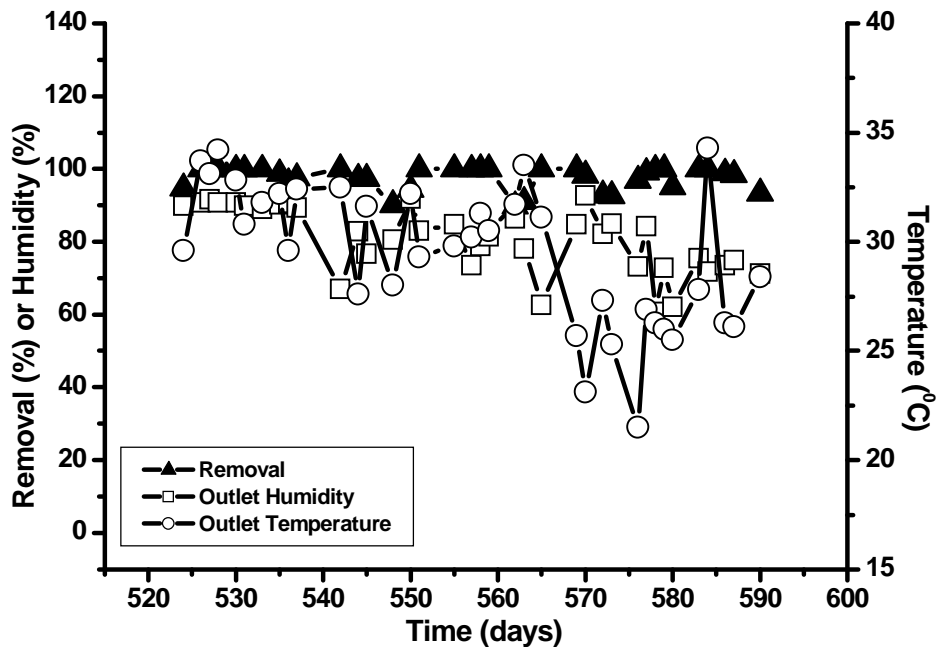


圖2.填充混合生物濾料之沼氣生物脫硫系統模廠(流量為4L/min)試驗