

國立臺灣大學生物資源暨農學院動物科學技術系

碩士論文

Department of Animal Science and Technology

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis



畜牧業廢棄污泥產製生質柴油之技術研究

Research on Biodiesel Production from Waste Sludge  
of Livestock Industry

謝政哲

Cheng-Jer Hsieh

指導教授：蘇忠楨 博士

Advisor: Dr. Jung-Jeng Su

中華民國一〇四年七月

July 2015

## 謝 誌



首先在此，感恩父母和韻兒這兩年來的支持和陪伴，不論是經濟或情感的方面，都給予我繼續下去的力量，讓我能走到最後一步，成為我最大的助力。

我的指導教授 蘇忠楨老師，也同樣獻上最大的感謝，對於微生物、實驗操作、環境保護以及再生能源領域等各方面都不甚清楚的我，詳細並且耐心地引領、教導我，同時也給予我許多機會得以接觸、瞭解業界情況；此外也肯與學生細心交流和支持，使我兩年研究生活過得尚且順利，並且更加開拓視野和思考未來，特此感謝。

特別感激郭猛德博士、徐世勳老師以及周楚洋老師，百忙之中抽空應任學生的口試委員，給予許多深入且有益的意見和建議，令我的研究得以更加改善，同時也提點我許多忽略或未曾考量的方向，令我對下一階段的研究路線更加清晰。

感謝環生研的所有夥伴，信宏、渝珍、哲仁、翊蕾、立純、昕睿、順明和大學部的學弟妹們在實驗和生活上的各種協助，使我更加能心無旁騖、專心於我的研究和論文上。

特別感謝農科院動科所張凱鈞先生及其實驗室所有同仁之協助，對於陌生人的我非常親切，在學習分析和操作儀器 (GC/MS) 上亦不遺餘力的指點，使我得以完成研究。

非常感謝新北市肉品市場陳志銘總務長、新北市淡水養豬場李鎮榮老闆以及臺灣大學牧場鄭位明先生，無償提供本次研究所需之污泥原料，是研究得以順利完成的最大功臣之一。同時亦感謝陳栢元學長實驗分析 (GC-FID) 的指導，蛋白質體研之氣相層析儀、家禽營養研和乳加研真空凍乾機的借用。

另外感謝雅勝屠宰廠許嘉麟總經理、凱馨冷凍食品廠及苗栗養豬協會之協助，和中油煉製所廖權能先生和經濟部能源局之釋疑。

感謝系上所有老師、系辦學長姐和阿姨，在這兩年來課業或實驗室等各方面的協助。感謝 R02 的同學們，和一路上同甘共苦、互相吐槽和打氣的中興同學，舜堯、偉庭、志偉、俞瑾、穎鴻和彥合，祝我們皆能順利完成學業。

能夠完成這份研究和論文，是因為我在這兩年來受到許多人的幫助和鼓勵，才得以順利走到最後一步，不勝感激，謹以此文致上謝意。

謝 政 哲

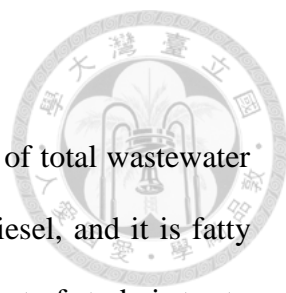
2015 年 6 月 25 日於環生研

## 摘 要

剩餘或廢棄污泥的處理成本約佔總廢水處理成本的 20 到 50%。生活污水污泥可作為轉製生質柴油之料源。生質柴油即脂肪酸甲酯，屬於再生能源。本研究之目的為藉由生產生質柴油嘗試解決畜牧業過剩污泥的問題，並且評估使用畜牧業廢棄污泥（包括養豬場、養牛場及屠宰場）生產生質柴油可行性。本研究使用三種畜牧業廢棄污泥，藉由酸催化轉酯化以生產脂肪酸甲酯。廢棄污泥以凍乾方式脫水後，再與甲醇反應並產生脂肪酸甲酯。本研究試驗組分成四種反應時間（4、8、16 或 24 小時）以及四種甲醇添加量（10:1、15:1、25:1 或 40:1），以氣相層析檢測各試驗組條件對脂肪酸甲酯生產量和成分差異。屠宰場污泥、養豬場污泥及養牛場污泥的脂肪酸甲酯產量約分別為 0.78~2.24、0.14~0.35 及 1.41~2.18% (w/w)。本研究亦評估烘乾污泥（105°C，12 小時）和凍乾污泥，在不同反應時間（4 和 24 小時）但其他反應條件相同之脂肪酸甲酯產量差異。實驗結果顯示，在 4 小時試驗組的脂肪酸甲酯產量有顯著差異，但是 24 小時的試驗組卻無顯著差異。此外，以超音波進行 10 分鐘的破碎處理與未前處理組比較，在不同反應時間（2 和 4 小時）但相同反應條件下的脂肪酸甲酯產量差異。實驗結果顯示兩種試驗組之結果皆無顯著差異。從脂肪酸甲酯組成分析結果得知，無論是反應時間、甲醇添加量、污泥脫水方式或有無破碎處理，皆對脂肪酸甲酯的種類和組成無影響，但是會受原料污泥的種類影響。從畜牧業廢棄污泥生產的脂肪酸甲酯，其主要種類為 C15/C17/C18 酸甲酯類等。生產生質柴油可以成為處理畜牧業廢棄污泥的另一種選擇，並且能夠從畜牧業廢棄污泥中回收可使用之資源。

**關鍵字：**廢棄污泥、生質柴油、脂肪酸甲酯、轉酯化、凍乾

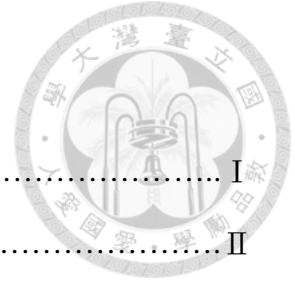
## Abstract



The cost of treating excess or waste sludge is about 20~50% of total wastewater treatment. Sewage sludge can be the feedstock of producing biodiesel, and it is fatty acid methyl ester (FAME) and a kind of renewable energy. The target of study is try to solve problem of excess livestock sludge by producing biodiesel and evaluates its feasibility by using waste livestock sludge including swine farm, dairy cattle farm and slaughterhouse sludge. These waste livestock sludge were used and produced FAME by acid-catalyst transesterification in this study. The waste sludge was de-watered by freeze-dried way and reacted with methanol to produce FAME. The test conditions were divided into four kinds of reaction time (4, 8, 16, and 24 h) with different ratios of methanol addition (10:1, 15:1, 25:1, and 40:1). All FAME yield and species were analyzed by gas chromatography. The FAME yield of slaughterhouse sludge, swine farm sludge, and cattle farm sludge was about 0.78~2.24, 0.14~0.35, and 1.41~2.18% (w/w), respectively. The oven-dried way (105°C, 12 h) was used and compared the yield with freeze-dried way under different reaction time (4 and 24 h) but other conditions were the same. The result showed there was significant difference in 4-h sets but no significant in 24-h sets. Compared with 10-min treatment by ultrasonic and non-treatment under different reaction time (2 and 4 h) but other conditions were the same. The result showed there was significant difference in 2-h or 4-h sets. The results showed reaction time, methanol addition, de-watering way, and treatment by ultrasonic had no effect on FAME composition but species of sludge would do. The dominant FAME species from livestock sludge is C15/C17/C18. Biodiesel production can be an alternative way to treat livestock waste sludge and recover resource from it.

**Key words: Waste sludge, Biodiesel, FAME, Transesterification, Freeze-dried**

## 總目錄



謝誌.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第壹章、文獻回顧.....	1
一、畜牧產業之廢水處理與污泥.....	1
(一) 臺灣畜牧業廢水處理之相關法規.....	1
(二) 常見之畜牧業處理廢水方式.....	2
(三) 三段式廢水處理系統中的污泥.....	4
(四) 畜牧業污泥之處理困境與現況應對方式.....	5
(五) 污泥之轉製生質柴油/生質原油相關研究：生活污水處理廠污泥.....	10
二、生質柴油.....	13
(一) 生質柴油基本介紹.....	13
1. 生質柴油的定義.....	13
2. 生質柴油的形成.....	13
3. 生質柴油的來源種類.....	14
4. 生質柴油的優點.....	15
(二) 生質柴油之標準規範.....	16
(三) 生質柴油之使用和生產狀況.....	17
(四) 廢棄污泥生質柴油之介紹.....	19
三、研究動機和目的.....	21
第貳章、材料與方法.....	22



一、污泥原料之收集和預處理.....	22
二、轉酯化反應之材料與方法.....	23
三、試驗設計.....	25
(一) 凍乾污泥之直接轉酯化試驗.....	25
(二) 烘乾污泥之直接轉酯化試驗.....	26
(三) 超音波進行處理再行轉酯化之試驗.....	26
四、分析檢測方法與統計.....	28
(一) 脂肪酸甲酯含量之分析.....	28
(二) 揮發性脂肪酸含量之分析.....	30
(三) 化學需氧量之檢測.....	31
(四) 生化需氧量之檢測.....	32
(五) 水中總固形物之檢測.....	34
(六) 統計分析.....	35
第參章、結果與討論.....	36
一、凍乾污泥之轉酯化產製生質柴油試驗.....	36
(一) 屠宰場污泥轉酯化試驗結果.....	36
(二) 養豬場污泥轉酯化試驗結果.....	42
(三) 養牛場污泥轉酯化試驗結果.....	47
二、烘乾污泥轉酯化製生質柴油試驗.....	52
三、超音波處理凍乾污泥之轉酯化製生質柴油試驗.....	54
四、本次研究結果與生活污水污泥相關文獻結果之比較.....	56
五、從甲醇使用量和污泥水分含量方面評估和討論生質柴油生產成本影響.....	60
六、污泥離心後之上層液分析結果和養牛場污泥之總固形物分析.....	64
第肆章、結論與未來研究方向.....	66
第伍章、參考文獻.....	67

附錄.....71





## 圖目錄

圖 1、三段式廢水處理系統之流程示意圖.....	4
圖 2、污泥迴流與廢棄之流程示意圖.....	7
圖 3、剩餘/廢棄污泥之收集與處理之示意圖.....	8
圖 4、污泥收集、回流管和帶壓式脫水機.....	9
圖 5、生質柴油（脂肪酸甲酯）生成反應範例.....	14
圖 6、廢棄污泥生產生質柴油之概略流程.....	20
圖 7、轉酯化之操作流程圖.....	23
圖 8、管柱 SP-2380 和氣相層析儀之實物照片.....	30
圖 9、凍乾屠宰場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	39
圖 10、凍乾屠宰場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	39
圖 11、凍乾屠宰場污泥各試驗組在不同反應時間和不同甲醇添加量的脂肪酸甲酯組成比例.....	40
圖 12、樣品 SHS 34 之脂肪酸甲酯和未知物的分析結果.....	41
圖 13、凍乾養豬場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	44
圖 14、凍乾養豬場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	44
圖 15、凍乾養豬場污泥各試驗組在不同反應時間和不同甲醇添加量的脂肪酸甲酯組成比例.....	45
圖 16、樣品 SS 43 之脂肪酸甲酯和未知物的分析結果.....	46
圖 17、凍乾養牛場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	49
圖 18、凍乾養牛場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖.....	49
圖 19、凍乾養牛場污泥各試驗組在不同反應時間和不同甲醇添加量的脂肪酸甲酯組成比例.....	50
圖 20、樣品 CS 41 之脂肪酸甲酯和未知物的分析結果.....	51






圖 21、凍乾養牛場污泥和烘乾養牛場污泥在相同反應條件下之各試驗組脂肪酸甲酯產量差異.....	53
圖 22、烘乾養牛場污泥和凍乾養牛場污泥的脂肪酸甲酯組成比例.....	53
圖 23、無前處理污泥和超音波前處理污泥在相同反應條件下之各試驗組脂肪酸甲酯產量差異.....	55
圖 24、無前處理污泥和超音波前處理污泥的脂肪酸甲酯組成比例.....	55
圖 25、各種生產生質柴油原料之價格預估.....	59
圖 26、原料污泥中之水分含量影響生質柴油生產成本之評估.....	62
圖 27、三種凍乾污泥在相同反應時間 (4 h) ,每毫升甲醇量之脂肪酸甲酯產量....	63

## 表目錄



表 1、國內畜牧業相關之《放流水標準》.....	1
表 2、各試驗之代號對照表.....	27
表 3、脂肪酸甲酯 (FAME) 之氣相層析溫度梯度條件設定表.....	28
表 4、南韓生活污水廠污泥生產生質柴油原料之成本預估.....	58
表 5、三種污泥上層液之化學需氧量 (COD) 與生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> ) 之結果.....	64

## 第壹章、文獻回顧



### 一、畜牧產業之廢水處理與污泥

#### (一) 國內畜牧業廢水處理之相關法規

國內畜牧業產生之廢水受到數項法規所規範，因此經營畜牧場前宜先評估並規劃適當處理方式以符合法規。依據《水污染防治法》第 2 條所定義，畜牧業之製造、操作或作業環境所產生含有污染物之水，應歸類為事業廢水；須依照同法第 7 條及第 8 條之規定，畜牧業排放廢水應符合《放流水標準》(詳見表 1)，且廢水處理設施所產生之污泥，不得任意放置或棄置。因此，依據《畜牧法》第 5 條所規定，申辦畜牧場時，應具備：(1) 設置合法之廢污處理設備，(2) 委託合格代處理業者，或 (3) 有足夠土地還原畜牧廢污之環保主管機關認可條件，亦即如果廢水污染值以及飼養規模符合《水污染防治法》第 32 條和《土壤處理標準》第 3 條及第 5 條的限制之下時，可以選擇利用土壤直接處理。因此，經營畜牧相關產業時應當規劃合適之廢水處理設施，以避免受罰並且同時保護環境。

表 1、國內畜牧業相關之《放流水標準》

Table 1. The Effluent Standard of Domestic Livestock Industry

適用範圍	項目	最大限值	備註
畜牧業(一)	生化需氧量 (BOD)	80	適用非草食性動物，如豬、雞、鴨、鵝等。
	化學需氧量 (COD)	600	
	懸浮固體 (SS)	150	
畜牧業(二)	生化需氧量 (BOD)	80	適用草食性動物，如牛、馬、羊、鹿、兔等。
	化學需氧量 (COD)	450	




	懸浮固體 (SS)	150	
肉品市場	生化需氧量 (BOD)	80	
	化學需氧量 (COD)	150	
	懸浮固體 (SS)	80	
	真色色度	550	
屠宰業	生化需氧量 (BOD)	80	
	化學需氧量 (COD)	150	
	懸浮固體 (SS)	80	
	真色色度	550	
	大腸桿菌群	200,000	
附註	1. 真色色度無單位 (真色色度法)。2. 大腸桿菌群單位：CFU/100 mL。 3. 其餘各項目單位：mg/L。		

## (二) 常見之畜牧業處理廢水方式

依據行政院農委會 2013 年的統計,該年畜牧業總產值約近 1,500 億元 (農委會, 2013a), 佔農業生產總值三成以上, 然而同時亦產生超過 210 萬公噸以上的畜禽糞 (農委會, 2013b), 絕大多數作為堆肥使用, 回歸大地; 畜牧業廢水(包括各種畜禽飼養產業和屠宰場等設施, 經飼養或營運、作業過程所產生之廢水) 為具高濃度有機質之廢水, 倘若直接外排勢必對周遭土壤或水體造成污染, 因此畜牧業廢水在放流前應先經過適當處理, 直至符合標準始可排放。

在國內養雞場之排泄物幾通常直接堆肥化製作有機肥, 其它如養豬場、養牛場或肉品市場等, 會產生大量廢水故廣泛應用之廢水處理方式主要為農委會畜試所研發之「三段式畜牧廢水處理系統」, 處理程序依序為: 固液分離、厭氣處理及好氣處理 (圖 1) (Su *et al.*, 2000)。三段式廢水處理流程概略介紹如下:

(1) 固液分離 (Solid/liquid Separation): 未處理過之糞尿水及沖洗水, 稱



為原廢水，進入處理設施時首先經由粗柵攔篩去粗大雜物，例如樹枝或垃圾等。接著經由重力式、水車式或螺旋擠壓式固液分離機，除去大部分的固形糞便，使得廢水中污染量大幅地降低。固液分離的效果越好，對後續的處理負荷也較輕。而分離下來之固形物多為糞渣等有機質，則作為堆肥利用。

(2) 厭氣處理 (Anaerobic Treatment)：廢水經固液分離後，進入與外界隔絕的厭氣槽 (Anaerobic Tank)，可能是紅泥膠皮 (Red Mud Plastics, RMP) 覆蓋之橫臥式水泥槽或直立式金屬圓桶槽，進行厭氣發酵。雖然厭氣處理時間較耗時，可能長達數天甚至十數天以上，但是毋須耗費額外能源 (或僅耗費少許能源攪拌發酵槽)，依靠內部的厭氧污泥中的微生物分解有機物並生長 (Bitton, 2002)。在此發酵過程中，廢水中的污泥微生物，如分解大分子有機物水解菌、產氫菌、乙酸生成菌和甲烷生成菌等，會水解或發酵有機物以形成細胞物質來生長，並且產生大量氣體——「沼氣」 (Biogas) (Bitton, 2002；Serna, 2009)，沼氣之主要組成為甲烷 (CH<sub>4</sub>)、氮氣 (N<sub>2</sub>)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 及些許氫氣 (H<sub>2</sub>) 等，當沼氣含有一定比例之甲烷以上時，可作為燃料燃燒以發電並產熱，目前在國外，如丹麥、瑞典、德國或中國等為主要生質燃料的來源並廣泛應用。

(3) 好氣處理 (Aerobic Treatment)：通過厭氣處理後，廢水接著進入開放式槽體，利用曝氣馬達進行連續式或批次式曝氣供氣，槽體中之活性污泥 (Activated Sludge) 與剩餘有機物充分混合，使得活性污泥之微生物分解有機物並生長 (Bitton, 2002)，藉此降低廢水污染至符合標準，最終得以放流。

三段式廢水處理系統由行政院農委會畜試所設計且輔導全國各畜牧場建立 (1990 年起)，雖然現在仍為國內畜牧場常用之方式，但是實際設計、規劃及運作等，各畜牧場或其他相關產業仍視其需求、成本或限制等而有所差異。

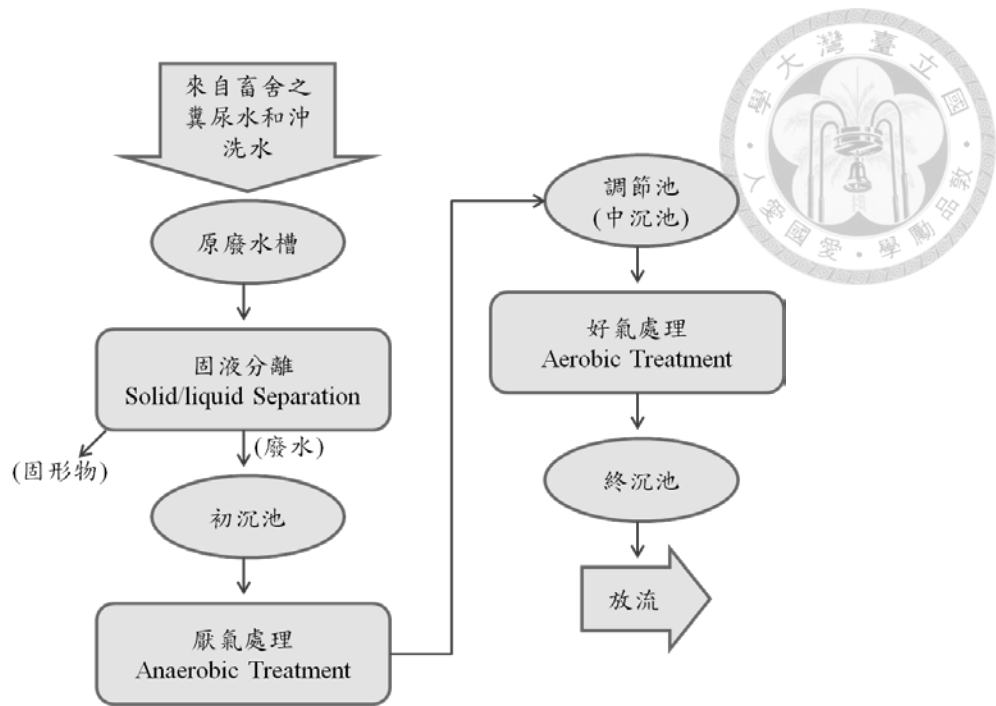



圖 1、三段式廢水處理系統之流程示意圖

Fig. 1. The Flow Chart of Three-steps Wastewater Treatment System

### (三) 三段式廢水處理系統中的污泥

污泥或稱生物固形物 (Bio-solids)，來自廢水處理過程中的產生物，其性質和組成由來源之處理槽體和處理方法而定。以養豬廢水三段式處理系統為例，污泥可能來自初沉槽、厭氣處理槽或好氣處理後之終沉槽。

初沉槽污泥多為原廢水經固液分離後之細小糞粒固體沉澱而來，或可稱為糞泥，因為所含微生物量極小。以豬糞處理為例，外觀通常為黑色且帶有惡臭。每日總污泥量主要來自於初沉污泥，約佔 78% (郭等，2000)；厭氣槽污泥的性質依處理過程而變化，由未完全分解之糞便和厭氣槽微生物組成，越接近原廢水之厭氣污泥，其由糞便之組成比例則越高。厭氣污泥外觀可能為黑色或深色，且可能有沼氣氣泡；來自好氣處理後之終沉槽的污泥，即活性污泥 (Activated Sludge)，又稱污泥膠羽 (Sludge Floc)，正常培養下外觀為黃棕色、蓬鬆狀。活性污泥中含有微生物細胞、無機物及有機物，大小從 1  $\mu\text{L}$




以下到 1,000  $\mu\text{L}$  以上不等。活性污泥膠羽中之微生物可能為：細菌（膠團桿菌屬、假單孢菌屬、硝化菌等）、真菌（地黴菌屬、青黴菌屬等）、原生動物（纖毛蟲類、鞭毛蟲類、變型蟲等）以及些許的後生動物（輪蟲類）等 (Bitton, 2002；郭等, 2008)。活性污泥的濃度在正常操作管理下較前兩種污泥來得低 (郭等, 2000)，約為 0.4~1%。

除初沉污泥主要為糞泥外（僅含些許糞便中既有之微生物），厭氣污泥及終沉（好氣）污泥含有微生物，種類依處理廢水性質不同，可能達上百種，是處理廢水的主要運作角色，此種廢水處理方式又稱生物處理過程 (Biological Treatment Processes)，藉由微生物分解、消耗廢水中的有機物以生長並行成污泥，同時達到淨化水質之目的 (Bitton, 2002)。

#### (四) 畜牧業污泥之處理困境與現況應對方式

生物處理廢水如果管理、操作得宜，不僅效率甚佳，且因無額外使用化學藥劑而對環境影響較小。然而，廢水處理效率越好，生物性污泥生長得也越快、越多；隨著長時間使用後，污泥會逐漸累積在處理槽底老化 (Bitton, 2002)。當過剩的污泥累積過多，反而會影響槽體內的發酵、分解等處理效率，同時也會使得水質的懸浮固型物 (Suspended Solids, SS) 增加，進而導致最終的放流水品質低落；但是又受到法規限制而不得隨意棄置污泥，因為污泥可能含有重金屬、寄生蟲、病原體或其他有毒化學物質等 (Siddiquee *et al.*, 2011)，因此勢必得妥善處理過剩污泥以避免環境污染。

剩餘污泥之管理處置，常是畜牧產業廢水處理操作過程中最感困擾之問題，污泥不僅含水率高（平均超過 95%），且產量龐大，約平均每去除 1 kg 之化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD)，會產生 0.623 kg 的污泥（此指總固形物）(郭等, 2000)。根據過去文獻，剩餘污泥之操作或處置費用等，



約佔廢水處理場總運作成本至少 25%，甚至高達 50% (Karr *et al.*, 1978; Vesilind, 1979; Baeyens *et al.*, 1997)。因此假如欲減少畜牧場經營總成本，從剩餘污泥管理、操作或處置等著手應該是合適、有明顯效果甚至迫切的選擇。

欲減少剩餘污泥處理成本，首先可從「減量」方面處置。以養豬場為例，平均每千頭豬的廢水處理場之污泥每日產量約為 3.54 噸、水分約佔 97.14%；並且主要成分為初沉污泥，約佔 78%，其餘則為厭氣或活性污泥 (郭等, 2000)。因此可知，若能提高固液分離效率 (例如使用「二次分離」)，使更多的固型糞便在固液分離階段即從廢水中被移除，預期將可明顯減少污泥累積之問題，此外亦可同時減輕處理系統之負荷。

剩餘污泥之處理，一般常見方法為在槽底或槽旁連接污泥收集管路，利用幫浦將過多之污泥抽取、輸送至污泥收集槽，靜置待其濃縮以節省處理空間後。來自終沉池之剩餘污泥，一部分迴流至好氣處理槽維持污泥比例以利廢水處理；其餘部分則視作廢棄污泥，輸送至廢棄污泥處理系統，進行廢棄污泥處理。廢棄污泥之處理概略流程可參見圖 2 (郭等, 2008)。



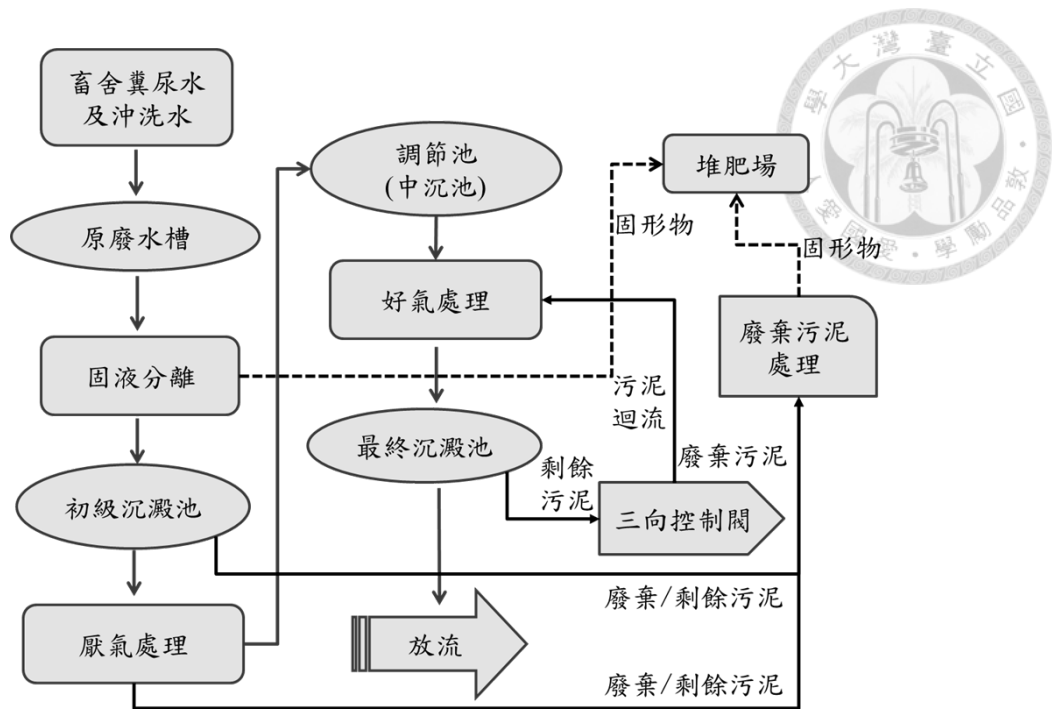


圖 2、污泥迴流與廢棄之流程示意圖

Fig. 2. The Flow Chart of Returning and Wasting Sludge

廢棄污泥處理流程 (圖 3) (郭等, 2008) 通常會與廢水處理相似, 濃縮減少水分後的廢棄污泥, 會進入污泥厭氣消化槽, 進行厭氣發酵、消化分解污泥, 此外也可增加沼氣生產量, 提供生質能源; 接著進入污泥好氣處理槽, 曝氣處理分解污泥 (此為僅供參考, 實際運作依各場設計規劃, 例如可能無污泥曝氣處理等)。雖然經過厭氣和曝氣處理後, 已降低污泥量, 但是污泥的含水量仍高, 因此仍須經過脫水 (Dewatering) 後才適宜堆肥化處理, 脫水後之污泥又稱為「污泥餅」(Sludge Cookies), 可作為有機肥或其他用途。

常用之污泥脫水設備為污泥曬乾床或帶壓式脫水機 (圖 4), 使用上各有優缺。污泥曬乾床建造成本低、操作簡單, 但是易受天氣狀況影響, 且相當耗費土地、人力及時間; 帶壓式脫水機可全天候自動操作、脫水效率佳、佔地面積相較曬乾床更少, 但是建造成本高, 且脫水前須要加入調理藥劑, 例如高分子凝集劑 (Polymer), 但是處理成乾污泥, 平均每公斤仍須至少添加約

0.8 到 1.2 元的高分子凝集劑 (郭等, 2008), 導致處理成本亦高。除此之外, 亦有螺旋式擠壓脫水機, 或委託代處理業者處理廢棄污泥等方式, 但是仍需設置儲存設備及委託代處理之費用。

無論是何種處理方式, 皆會增加廢水處理系統的各项成本 (如: 建造槽體、操作、管理或佔地等), 對於營運規模較小或個體經營的業者確實為不小的負擔, 致使甚多裝置污泥脫水設備之業者卻未能使之正常運轉, 或有業者捨棄正當處理污泥方式, 導致廢水處理長期效能不佳, 甚至使用不當方式處理廢棄污泥影響環境。

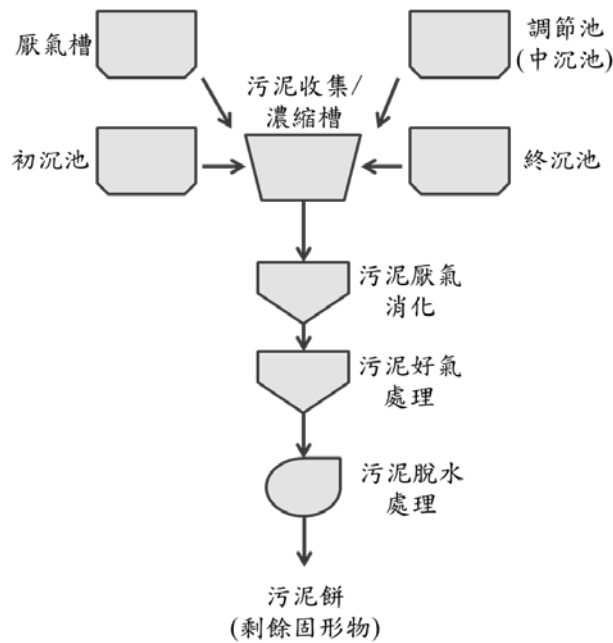


圖 3、剩餘/廢棄污泥之收集與處理之示意圖

Fig. 3. The Schematic Diagram of Collecting and Treating Excess/Waste Sludge



圖 4、污泥收集、迴流管及帶壓式脫水機 (於臺灣大學畜牧場)

Fig. 4. The Pictures of Sludge Collecting and Returning Pipelines and Belt-filter Dewatering Machine



## (五) 污泥之轉製生質柴油/生質原油相關研究

由前所述，剩餘或廢棄污泥之處理成本佔總廢水處理成本約 20~50%；若無妥善處理污泥，不僅可能導致處理效能低落，也可能造成二次環境污染等問題。

然而，廢棄污泥處理之困擾，不僅存在國內畜牧業，同樣也發生在國外的生活污水處理廠 (Municipal Sewage Treatment Plant)。以南韓為例，根據研究，2011 年時南韓生活污水廠每年約生產超過 4 百萬噸之廢棄污泥。處理方法為 61.6% 排放外海、16.3% 焚燒及 3.2% 土地掩埋，僅 18.9% 回收使用。這些處理方法不僅處理成本高昂，對環境和生態也影響甚大，勢必得另尋其他處理方式(Kwon *et al.*, 2012)。

因此，近年來有許多文獻，多為廢棄生活污水污泥 (Waste Sewage Sludge) 為原料，轉製成生質柴油之研究。美國研究團隊，以美國生活污水廠之初級污泥和二級污泥 (活性污泥) 為原料，分別試驗在不同反應溫度 (50 和 75°C)、甲醇添加量 (8:1 和 12:1) 及酸添加量 (1 和 5%) 下，進行轉酯化之脂肪酸甲酯 (Fatty Acid Methyl Ester, FAME，即生質柴油) 產量變化。結果顯示初級污泥之 FAME 產量範圍約為 11.5~14.5%，次級污泥則為 0.9~2.5%。最高產量之轉酯化條件為 75°C、12:1 (甲醇體積與污泥乾重比) 和 5% (v/v) 硫酸，FAME 產量可達 14.5% (初級污泥) 和 2.5% (次級污泥)。此外進行生產成本評估，假設以 FAME 產量為 10% 和污泥廢棄率為 20%，每年生質柴油產量預估可達 11 萬 6 千公升、生產成本約為每公升新台幣 25.5 元 (Mondala *et al.*, 2009)。

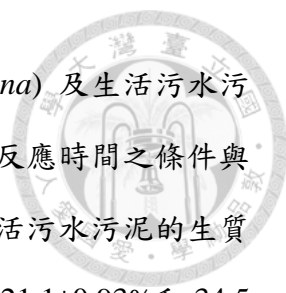
另一美國研究團隊同樣以美國生活污水廠之活性污泥為原料，比較凍乾 (含水量約 5%) 和未凍乾 (含水量約為 84.5%) 之污泥，不同轉酯化條件 (反應溫度、甲醇添加量及酸添加量) 下生成脂肪酸甲酯(FAME)的產量和成本差異。結果顯示，凍乾污泥其產量約從 1.0~1.5% 到 3.5~4.0% 不等，預期最佳條件化時 FAME 產量可達 4.79±0.02%；未凍乾污泥之最佳條件化 FAME 產量約

為  $3.93 \pm 0.15\%$ 。生產成本評估方面，預估凍乾污泥所製之生質柴油成本為每公升約為新台幣 58.8 元；未凍乾污泥之生產成本為每公升約為新台幣 114.6 元，其結果表示原料污泥之含水量影響生產成本甚鉅 (Revellame *et al.*, 2009; 2010)。

西班牙研究團隊以西班牙生活污水廠四種污泥為原料，分別為：初級污泥、次級污泥（活性污泥）、混和污泥（初級和次級污泥以特定比例混和）及穩定污泥（厭氣污泥）。分別萃取其中之脂質 (Lipids) 後進行轉酯化，比較不同污泥之脂肪酸甲酯產量(FAME)差異。此外，此研究亦試驗以酸、超音波和機械性前處理與未處理組之產量差異。結果顯示，以活性污泥和厭氣污泥為原料之 FAME 產量，分別約為 3~4%和 1~2%；而初級污泥為原料之 FAME 產量，則可達到 17~19%。而酸、超音波及機械性前處理的效果，則皆未能顯著提升脂質萃取量或 FAME 產量，不論以何種污泥為試驗原料 (Olkiewicz *et al.*, 2015)。

其他相關研究文獻尚有：南韓研究團隊以南韓生活污水廠之污泥為原料，並以熱化學 (Thermochemical) 方式下反應生產脂肪酸甲酯 (FAME)。評估生產成本方面，若包括原廢棄污泥處理方式成本時，從污泥中萃取可作為生質柴油之原料成本僅約為每公升約新台幣 1 元 (Kwon *et al.*, 2012)。Pastore 等人 (2013) 利用二階段反應步驟進行生活污水初級污泥和活性污泥之轉酯化試驗，結果 FAME 產量最高可達 18%。

加拿大研究團隊同樣以生活污水廠初級污泥和次級污泥為原料，先以不同溶劑萃取出脂質 (Lipids)，再進行不同條件之轉酯化反應以試驗 FAME 產量差異。結果顯示，初級污泥和次級污泥以甲醇分別約可萃取出 14.46%和 10.04%脂質（以污泥乾重為基準），以正己烷則可萃取出 11.16%和 3.04%脂質；轉酯化結果 FAME 分別為 41.25%和 26.89%（以脂質重為基準）以及 38.94%和 30.28% (Siddiquee *et al.*, 2011)。



中國研究團隊比較稻草稈 (木質纖維)、微藻類 (*Spirulina*) 及生活污水污泥三種原料，以 623K (349.85°C)、9.4~10.1 MPa 和 20 分鐘反應時間之條件與乙醇進行熱化學反應以生產生質原油 (Bio-oil)。結果以生活污水污泥的生質原油產量最高，可達  $39.5 \pm 1.16\%$ ，稻草稈和微藻類則分別為  $21.1 \pm 0.93\%$  和  $34.5 \pm 1.31\%$ 。此外，由生活污水污泥所生產之生質原油的熱值亦為最高 (36.14 MJ/kg) (Huang *et al.*, 2013)。

由此可知，生活污水 (Sewage) 之廢棄污泥，可以經由轉酯化反應或適當反應條件，生產生質能源，例如 FAME 即生質柴油 (Biodiesel)，或生質原油 (Bio-oil)。至於其它廢棄污泥生產生質柴油之相關討論或文獻，將於後段陳述。



## 二、生質柴油 (Biodiesel)

### (一) 生質柴油基本介紹

#### 1. 生質柴油的定義

美國材料和試驗協會 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 以及美國國家生質柴油協會 (National Biodiesel Board, NBB)，將生質柴油 (Biodiesel) 定義為「由植物性油或動物性脂肪所衍生之具單烷基酯的長鏈脂肪酸之燃料」，並且符合 ASTM D6751 之標準規範，指定為「B100」。生質柴油實際運用時會與石化柴油 (Petro-diesel) 混合成固定比例使用，例如生質柴油 20% 而石化柴油 80%，稱為 B20；生質柴油 5% 而石化柴油 95%，稱為 B5 (Hoekman *et al.*, 2011; Howell, 2015; NBB, 2015a)。

生質柴油可以應用在許多層面，只要使用方法正確且運用柴油引擎，即可廣泛使用於各種用途、氣候或條件。包括從一般房車、大型巴士、重型工程機械 (耕耘機、推土機、挖礦設備或掃街機等)、卡車、軍事設備、船艇到航空，甚至家用供熱系統等各式運輸或燃料用途 (NBB, 2015b)。

#### 2. 生質柴油的形成

生質柴油的生產，通常利用化學反應，「轉酯化」 (Transesterification)，將植物性油或動物性脂肪與甲醇 (Methanol, MeOH) 混和並搭配觸媒 (Catalyst)，反應產生「脂肪酸甲基酯類」 (FAME)。雖然也可以使用乙醇 (Ethanol, EtOH) 反應，生成脂肪酸乙基酯類 (FAEE)，但是甲醇價格較低廉，因此較常被使用。轉酯化反應產生脂肪酸甲基酯類時，同時亦會生成副產物—粗甘油 (Crude Glycerol)，粗甘油經過純化後可以得到純甘油，廣泛運用於藥物或食品或其各行業，亦具有商品價值 (Fukuda *et al.*, 2001; Guo *et*

al., 2015; Hoekman *et al.*, 2011; NBB, 2015a)。

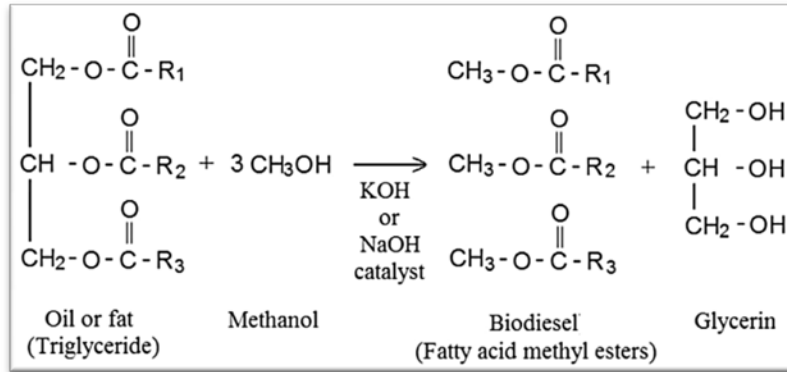


圖 5、生質柴油（脂肪酸甲酯）生成反應範例 (Guo *et al.*, 2015)

Fig. 5. The Example of Biodiesel (FAME) Production Reaction

### 3. 生質柴油的來源種類

可以成為生質柴油的原料種類眾多。植物性的有大豆、玉米、花生、椰子、棕櫚、向日葵、亞麻、麻瘋樹、棉花、油菜籽等，此外還有動物性油脂，例如牛脂或豬油等副產物、食用廢油 (Used Frying Oil, UFO)、微藻類 (Microalgae) 以及微生物，例如細菌 (Fukuda *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2015; Hoekman *et al.*, 2011)。

一般來說生質柴油可分為「第一代生質柴油」和「第二代生質柴油」。第一代生質柴油係指原料為可食性的，例如糧食類作物，例如大豆等，或動物性油脂，但是利用糧食作物生產生質柴油，會有影響糧食安全和碳排放量不減反增等爭議問題；第二代生質柴油則使用不可食性的原料，避免前述爭議，例如非糧食作物的麻瘋樹，或木質纖維等。但是並未有文獻、研究報告或組織規範正式定義，僅供參考。因為植物性原料產量穩定且生




產技術純熟，目前仍由植物性原料為各國生質柴油的主要來源。例如美國為大豆油、歐盟為油菜籽油，東南亞則為棕櫚油或椰子油 (Hoekman *et al.*, 2011; Siddiquee *et al.*, 2011; Sorda *et al.*, 2010)。

目前生質柴油相關研究最熱門的主題為微藻類 (Microalgae) 生質燃料，因為其生長速度快、含油脂量高，單位產量面積較其他植物性油更高，例如大豆油、向日葵油、棕櫚油或油菜籽油等。此外還具有：可建立於一般植物難以耕種之貧瘠土地和利用污水、廢水或海水混和培養等優勢。但是同時也有數項條件需要克服或研究，例如藻類品種選擇、單一或混和品種等，以及充足的土地、水、日光、營養鹽和 CO<sub>2</sub>，此外還有培養、萃取的條件和製造成本等。此外，也有文獻將藻類生質柴油稱為「第三代生質柴油」或先進生質能源 (Advanced Biodiesel)。 (Hoekman *et al.*, 2011; Kwon *et al.*, 2012; Mata *et al.*, 2010; Sorda *et al.*, 2010)。

發展初期，藻類生質燃料的發展受阻於生產成本高昂，但是近年來拜研究成果進步之賜，已陸續有廠商成功商業運轉 (Hoekman *et al.*, 2011)。除了藻類外，目前「污泥」(Sludge)，尤指廢棄污泥 (Waste Sludge)，同樣也是生質柴油的研究熱門之一，相關討論或文獻留待後段陳述。食用廢油類則因組成和特性視來源不同而差異極大，故暫不討論。

#### 4. 生質柴油的優點

相較於石化柴油 (Petrodiesel)，生質柴油 (Biodiesel) 有許多優點，例如：可再生性、生物可降解性、低毒性、使用和儲存較安全 (閃火點較高)，此外使用可同時提供潤滑性且能量接近石化柴油。燃燒使用時，除了氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 的排放稍微增加外，其他例如：CO、CO<sub>2</sub>、硫化物 (Sulfates) 及懸浮微粒 (Particulate Matter)，以及未燃燒完全之碳氫化合物等都更少，




以及芳香族碳氫化合物 (Aromatic Hydrocarbons) 等健康和環境風險因子亦較少。此外，現有石化柴油引擎可直接使用特定比例範圍之生質柴油，不須額外修改即可正常使用 (正確使用方式下) (Diaz-Felix *et al.*, 2009; NBB, 2015a; Siddiquee *et al.*, 2011)。因此，使用生質柴油不僅對環境生態、人體健康有所助益，亦可減少對石化能源之依賴。

## (二) 生質柴油之標準規範

不同地區或國家，對於生質柴油 (Biodiesel) 的標準皆有不同的規範。例如美國和加拿大之生質柴油標準為 ASTM D6751，是由美國材料和試驗協會 (ASTM) 所制定及公告 (ASTM, 2015b)，該協會管理範圍從材料、產品到服務等，成立於 1989 年，爾後逐漸擴張到超過 1,000 個組織會員，其成員來自 150 多個國家 (ASTM, 2015a)。

歐盟的生質柴油規範為 EN 14214，由歐洲標準化委員會 (European Committee for Standardization, CEN) 的 CEN/TC 19 群組負責制定關於「石油、人造合成和生物性來源的氣態及液態燃料、潤滑油等相關產品」的標準 (European Committee for Standardization, 2015b)。標準內容會隨時修正，修正後會加上年份；此外各國也會針對其需求而對某些項目，例如：冷濾點 (Cold filter plugging point, CFPP)，制定更詳細之規範，連帶而有不同標準名稱，例如英國為「BS EN 14214」、德國為「DIN EN 14214」或法國的「NF EN 24124」等 (Biofuel Systems Group Limited, 2015)。該協會為各種產品、材料、服務和流程等的標準化技術平台 (European Committee for Standardization, 2015a)。

目前國內之生質柴油規範為 CNS-15072，由行政院經濟部標準檢驗局辦理規範並發行，本標準適用於做為柴油引擎燃料用之脂肪酸甲酯



(FAME) 之品質及檢驗法。添加於柴油中使用時須同時符合柴油引擎燃料國家標準 CNS 1471 之規定。最後修訂日期為 100 年 3 月。臺灣於 2008 年 7 月開始使用生質柴油 B1，添加之比例後續增加為 B2，但是由於使用上引發諸多爭議，例如熄火和堵塞油管等，已於 2014 年 4 月暫緩實施。由於臺灣已暫緩實施生質柴油以及美國標準需要至美國材料和試驗協會網頁申請購買 (ASTM, 2015b)，故只介紹歐盟之生質柴油標準 (Biofuel Systems Group Limited, 2015)，僅供參考用途，請詳見附錄一 (頁 71)。

### (三) 生質柴油之使用和生產狀況

過去幾年來，全球生質柴油產量大幅度地提升，從 2000 年的約 8 億公升，到 2009 年驟增為 147 億公升，主要原因是各國政府對生質能源的支持措施，例如減稅和補貼等。早期生質能源 (包括生質酒精和生質柴油等)，由於生產技術純熟和生產量穩定，而以糧食相關作物為主要生產原料，但是在糧食安全和碳排放量 (利用「生命週期評估法」) 等方面引發爭議。因此為了改善碳排放量和糧食生產影響，逐漸改用第二代原料，即使用非糧食作物 (Non-food Feedstock) 例如，例如麻瘋樹，或木質纖維，用以生產生質能源 (Hoekman *et al.*, 2011; Siddiquee *et al.*, 2011; Sorda *et al.*, 2010)。

生質能源的生產或使用目標，主要受政府相關政策影響，下段列舉數個國家為例 (Biofuels Digest, 2012) 並以生質柴油為主。

美國：美國環保署 (EPA) 2013 年公告 (United States Environmental Protection Agency, 2013)，2012 年的總可再生能源目標量為 152 億加侖，2013 年增加為 165.5 億加侖；2013 年的生質柴油需求目標為 12.8 億加侖，約佔整體的 7.7%；長期目標為 2022 年的 360 億加侖。最新公告 (United

States Environmental Protection Agency, 2015) 總可再生能源目標改為 2014 年的 159.3 億加侖、2015 年的 163 億加侖和 2016 年的 174 億加侖量。

歐盟：歐盟於 2012 年時的生質柴油添加量已經規範為 5.75% (B5.75)，且原先計畫 2020 年的目標為提高到 10% (B10)。但是目前對於是否將目標降為 B5 而有所爭議，目前尚未定案，主要考慮點在於糧食問題和土地使用，例如間接土地變動 (Indirect Land Use Change, ILUC) 等。

其他國家，例如：加拿大規範為 B2，阿根廷為 B7，巴西為 B5 但是目標在 2020 年增加為 B20，哥斯大黎加為 B20，烏拉圭為 B2 但不強制添加，澳洲為 B2，南韓為 B2.5，菲律賓 B2、泰國和馬來西亞皆為 B5。非洲諸國則主要目標為生質酒精類，生質柴油暫無使用計畫。臺灣原先為 B2，但是 2014 年 4 月起暫緩實施。

關於美國生質柴油近年來的生產量狀況，根據美國環保署 (EPA) 數據統計，生質柴油之年產量在 2011 年時首次突破 10 億加侖 (1 加侖約等於 3.79 公升)，2012 年達到 11 億，2013 年時更突破 18 億加侖以上 (包括可再生柴油)，超越當年的美國規範的生質柴油需求量 (12.8 億加侖) (NBB, 2015)。

關於歐盟生質柴油近年來的生產量狀況，根據歐洲生質柴油協會 (European Biodiesel Board, EBB) 資料顯示，2012 年時生質柴油總產量接近 8,927 千噸，其中最大宗產量國為德國，產量約為 2,223 千噸，約佔總產量之 25%；其他如法國約佔 22%、荷蘭約佔 12%。到了 2013 年時，歐盟生質柴油總產量已突破 10,000 千噸，相較前一年增加了約 16%。最大宗產量國仍為德國，產量約為 2,516 千噸，約佔總產量之 24%；其他如法國約佔 18%、荷蘭約為 12%，以及波蘭和西班牙各約 6%。預估 2014 年歐盟生質柴油總產量可望以倍量成長 (EBB, 2015)。

#### (四) 廢棄污泥生質柴油之介紹

除了藻類外，目前污泥同樣也是近年來生質柴油相關研究重點之一。生質柴油的生產成本中，原料成本佔了極大部分，約為 70 到 80%。若以都市生活污水污泥 (Municipal Sewage Sludge) 為原料，不僅成本低廉甚至可能為「負值」(廢棄污泥處理之費用)，同時也含有許多脂質可生產生質柴油。污水污泥是富含有機質之產物或廢棄物，來自於生活污水廢水處理廠處理的過程 (Siddiquee *et al.*, 2011)。

污水污泥通常來源有兩種：初級污泥和次級污泥。初級污泥 (Primary Sludge)，或稱初沉污泥，主要由高油脂固形物組成；次級污泥 (Secondary Sludge)，或稱活性污泥，主要組成為微生物和懸浮物，因為通常使用好氧性生物處理法 (Aerobic Biological Treatment) (Siddiquee *et al.*, 2011)。污泥之管理是廢水處理廠的主要挑戰，因為其管理成本，包含操作、處理和廢棄處置等，約佔 20 到 60% (Andreoli *et al.*, 2007)，也有其它文獻認為約佔 25 到 50% (Karr *et al.*, 1978; Vesilind, 1979; Baeyens *et al.*, 1997)，無論如何都可看出污泥管理之重要性。

廢棄污泥因為具有惡臭，因此許多國家限制不得堆肥化。但是污泥可能含有重金屬、寄生蟲、病原體或其他有毒化學物質等，因此許多國家處置方式常為焚燒 (Incineration)、土地掩埋 (Landfill) 或排放外海 (Ocean Dumping)。但是這些方法同樣會對環境，例如空氣、土壤或水體帶來衝擊和污染，進而影響生態和生物健康。因此，利用污泥中之脂質為原料，以生產生質柴油為處理廢棄污泥的可行替代性處理方式 (Siddiquee *et al.*, 2011)，並被廣泛研究，圖 6 為以廢棄污泥生產生質柴油之概略流程圖，主要分為污泥前置處理、直接反應或先萃取脂質再反應、生成生質柴油並分析。至於先前各項研究或文獻之結果，已於前段敘述，故不再重複敘述。

使用廢棄污泥生產生質柴油，尚有數項優勢，例如：不需要使用大量

的土地和水源，減少生質能源造成糧食問題之爭議；減少廢棄污泥不當處置之環境污染風險；提供更加便宜之生質能源原料等。

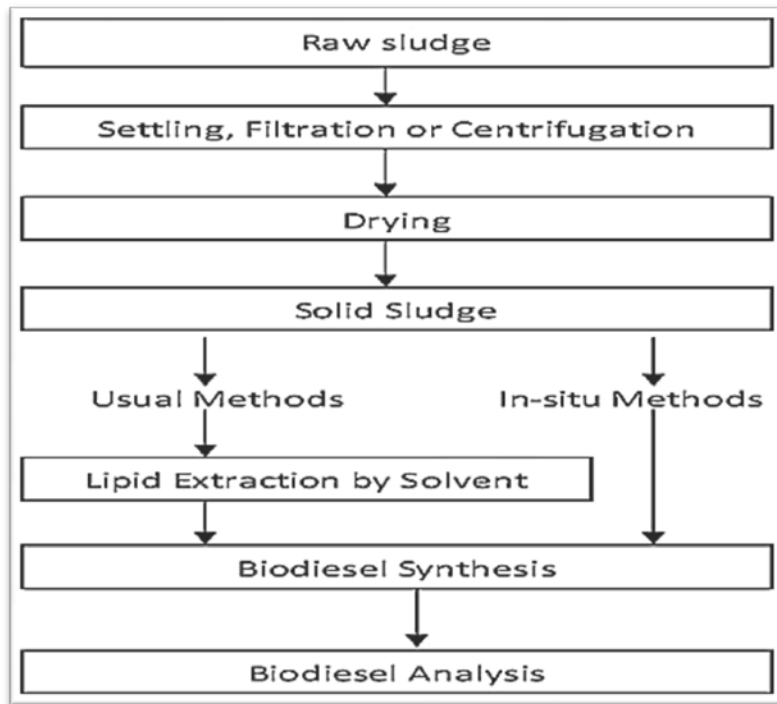


圖 6、廢棄污泥生產生質柴油之流程 (Siddiquee *et al.*, 2011)

Fig. 6. The Flow Chart of Producing Biodiesel by Waste Sludge

### 三、研究動機和目的

由前述可知，生活污水 (Sewage) 之廢棄污泥，可以經由轉酯化反應或適當反應條件，生產生質能源，例如生質柴油 (Biodiesel) 或生質原油 (Bio-oil)。將原本為廢棄物的污泥轉製成具有商品價值的生質能源，勢必可提升廢棄污泥的經濟價值。若能加以應用，不僅減少廢棄污泥不當處置造成的環境、生態風險，或可降低廠商或業者之成本負擔甚至可能帶來利潤，使業者妥善處置廢棄污泥之意願提高，此外亦增加更環保的生質能源來源。

因此，本研究之目的在於：1. 探討畜牧業廢棄污泥之生產生質柴油之可能性，並建立生產技術。2. 設法找出污泥生產生質柴油之最佳反應條件和降低成本之方式。

期望提出，解決國內畜牧業廢棄污泥處理難題之另一種可行方式，能減輕畜牧業者之負擔，同時得以保護環境並增加綠色能源之使用。

## 第貳章、材料與方法



### 一、污泥原料之收集和預處理

本研究收集、使用三種畜牧業廢棄污泥，將其「凍乾」(Freeze-dried) 後作為實驗原料。污泥種類分別來自臺灣大學牧場乳牛場、新北市某養豬場及新北市肉品市場之廢水處理場污泥。三種原料污泥皆取自剩餘或廢棄污泥之收集管，以求較為新鮮，以避免其中微生物破碎、消亡：(1) 養牛場污泥 (Cattle Farm Sludge, CS)，取自厭氣發酵槽廢棄污泥收集管，另外養牛場污泥會進行水中總固形物 (Total Solids, TS) 之檢測分析；(2) 養豬場污泥 (Swine Farm Sludge, SS)，取自最終沉澱槽廢棄污泥收集管；(3) 肉品市場，或稱屠宰場之污泥 (Slaughterhouse Sludge, SHS)，取自好氣處理槽廢棄污泥收集管。

將收集之新鮮廢棄污泥樣本，儘速置入 4°C 冷藏存放並稍微鬆開瓶蓋，以降低污泥內微生物的作用，例如進一步分解或進行厭氣發酵等。冰存隔夜 (Overnight) 後取出，以 3,000 rpm，10°C 下離心 10 分鐘 (Mondala *et al.*, 2009)，將上層液移除並存放 4°C 冷藏，待後續的揮發性脂肪酸 (Volatile Fatty Acid, VFA) 含量和水質分析，保括化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 和生化需氧量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD<sub>5</sub>) 分析；底層之污泥則移至 -80°C 冰箱，冰存 24 h 後，再移至真空凍乾機，進行 72 h 凍乾 (Freeze-dried) 程序。凍乾後，以研磨鉢將凍乾污泥磨碎成粉後，倒入夾鏈袋置於乾燥皿存放，以待後續轉酯化反應步驟。

除了以凍乾污泥為試驗原料，本次研究另外亦使用「烘乾污泥」，以比較凍乾和烘乾兩種污泥乾燥方式之轉酯化效果差異。將 4°C 冷藏存放過夜後之污泥，以不鏽鋼盤裝盛適量污泥，於烘箱 (Oven) 內以 105°C 烘乾 12 h (Huang *et al.*, 2014)，取出後儘速將烘乾污泥刮除，同樣使用研磨鉢將烘乾污泥磨碎成粉，並



保存於乾燥皿中之夾鏈袋內以待後續試驗。

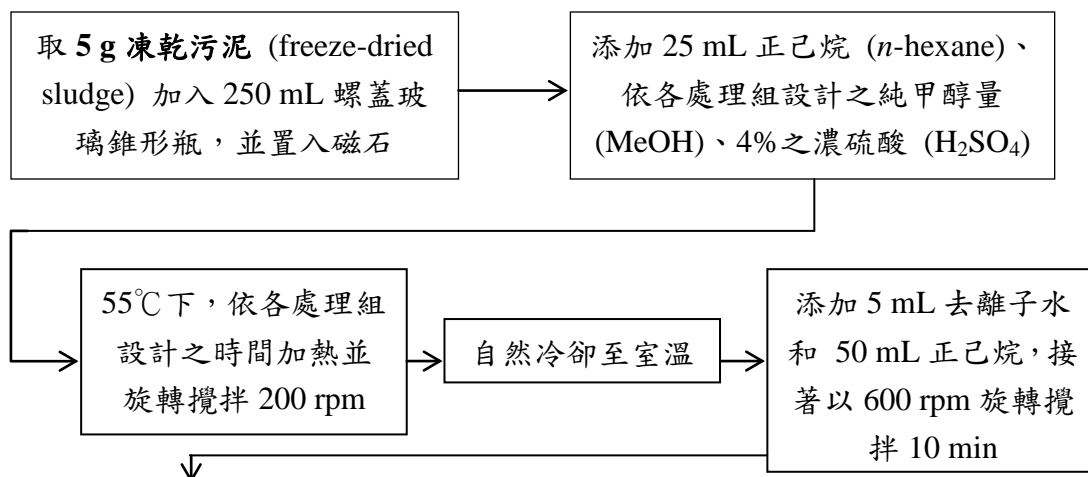


## 二、轉酯化反應之材料與方法

本次研究使用之轉製生質柴油方式皆為「酸催化直接轉酯化」(Acid-catalyzed *in situ* Transesterification)，即並非另外萃取污泥中之脂質作為反應原料，而是直接混和所有原料進行轉酯化反應。

本次研究轉酯化反應使用之化學材料來源為：單元醇為純甲醇 (Methanol, MeOH, CH<sub>4</sub>O) (AENCORE, HPLC grade, USA)、酸催化劑為分析級濃硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (SIGMA-ALORCH, USA)、有機溶劑為純正己烷 (*n*-Hexane) (TEDIA, HPLC grade)、碳酸氫鉀 (KHCO<sub>3</sub>) (SHOWA, HPLC grade, Japan)及無水硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (SHOWA, Japan)。本次研究所有轉酯化試驗之加熱皆使用加熱攪拌器 (CORNING, PC-420D, USA)，並於抽風安全櫃中操作硫酸、甲醇和正己烷之添加，所有實驗材料與反應皆使用玻璃螺蓋錐形瓶 (PYREX, 500 mL, USA) 進行以確保硫酸、甲醇或正己烷不會逸散；另外濾紙 (Filter paper) 選用 ADVANTEC No.7。

轉酯化反應之操作和流程參考先前研究文獻 (Mondala *et al.*, 2009; Revellame *et al.*, 2009)，如圖 7 所示：



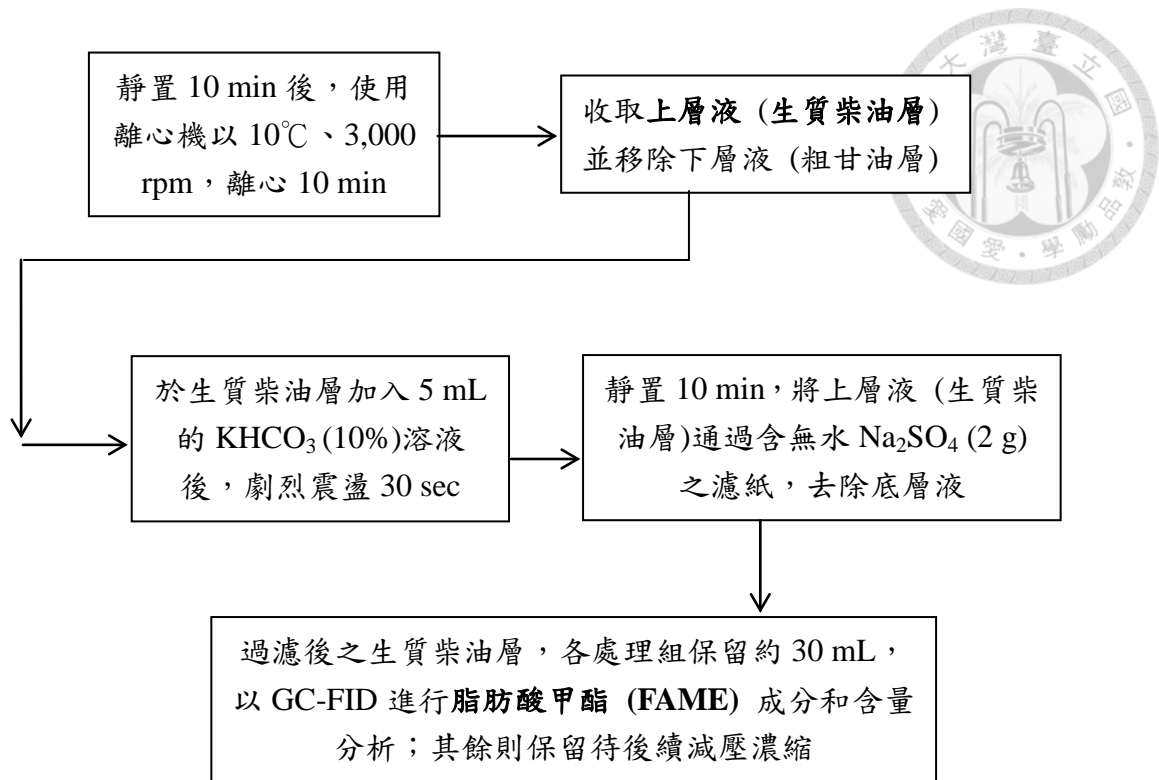


圖 7、轉酯化之操作流程圖

Fig. 7. The Operating Flow Chart of Transesterification



### 三、試驗設計

#### (一) 凍乾污泥之直接轉酯化試驗

第一部分為凍乾污泥之轉酯化試驗，此試驗將污泥與溶劑（正己烷），以及轉酯化原料（甲醇和硫酸）直接混和進行反應，因此本次試驗為直接轉酯化 (*in situ* Transesterification)。

本次試驗將轉酯化條件中的反應溫度、硫酸添加比例和攪拌速率固定，以減少變因；反應溫度和硫酸添加比例設定為 55°C 和 4% (v/v) (Mondala *et al.*, 2009; Revellame *et al.*, 2009)，攪拌速率為 200 rpm。

影響轉酯化運作成本最主要因素應為反應時間和甲醇使用量，因為時間長短將明顯影響生產速率、批數，而甲醇則為主要轉酯化原料，通常會添加過量以確保轉酯化反應式朝向脂肪酸甲酯之生成，故本次研究將實驗不同範圍的反應時間 (Reaction Time) 和甲醇添加量 (Amount of MeOH Addition)，對於脂肪酸甲酯 (FAME，即生質柴油 Biodiesel) 的生產產量 (Yield) (%，w/w) 影響。

本研究將參考 Mondala *et al.* (2009) 與 Revellame *et al.* (2009) 研究文獻之結果，將反應時間分別設為 4 h、8 h、16 h 和 24 h；甲醇添加量 (Amount of MeOH Addition) 則分別為 10:1、15:1、25:1 和 40:1，「甲醇添加量」之表試方法為「甲醇體積 (mL) 和乾污泥重 (g) 之比例」，例如「10:1」即指每克重 (g) 乾污泥添加 10 mL 甲醇；本次研究共使用三種凍乾污泥，為養牛場污泥 (CS)、養豬場污泥 (SS) 及屠宰場污泥 (SHS)，各處理組之每批試驗皆使用凍乾污泥  $5 \pm 0.05$  g，並進行三重複試驗 (表 2)。



## (二) 烘乾污泥之直接轉酯化試驗

除了使用凍乾污泥，本次研究亦試驗將養牛場污泥 (CS) 以 105°C 之烘箱烘乾 (Oven-dried) 12 h 後 (Huang *et al.*, 2014)，並磨碎後之直接轉酯化試驗，烘乾養牛場污泥後續代稱「oCS」。

烘乾污泥試驗之轉酯化條件選用甲醇添加量為 10:1，即甲醇使用量 (mL)：烘乾污泥重 (g)。反應溫度、硫酸添加體積比及攪拌速率同樣為 55°C、4% (v/v) 和 200 rpm；其他轉酯化條件和操作順序亦與「凍乾污泥之直接轉酯化」試驗相同，惟反應時間設為 4 h 和 24 h。本試驗目的為比較其他條件相同下，烘乾養牛場污泥 (oCS) 和凍乾養牛場污泥 (CS) 之間轉酯化產量 (%，w/w) 之差異 (表 2)。

## (三) 超音波進行處理後再轉酯化之試驗

除了直接使用凍乾污泥進行轉酯化，本次研究亦試驗在轉酯化剛開始時以超音波機 (Ultrasonic Cleaner, DC 300H, Delta, Taiwan) 震盪持續一段時間，以試驗超音波處理下，是否能使轉酯化產量 (%，w/w) 提升。試驗方法為使用凍乾養牛場污泥 (CS)，經超音波處理後養牛場污泥後續代稱「uCS」。轉酯化條件選用甲醇添加量為 10:1，反應溫度、硫酸添加體積比及攪拌速率同樣為 55°C、4% (v/v) 及 200 rpm。

超音波處理方法為螺蓋錐形瓶加入凍乾污泥，添加適量甲醇、正己烷和硫酸後，先以 55°C 和 200 rpm 於加熱攪拌器上操作 10 min (Olkiewicz *et al.*, 2015)，此時間視同轉酯化反應時間；再移往超音波震盪機，以頻率 40 kHz，操作 10 min；之後補齊該試驗組之轉酯化反應時間。

其他轉酯化條件和操作順序亦與「凍乾污泥之直接轉酯化」試驗相同，惟操作時間設為 2 h 和 4 h。本試驗目的為比較其他條件相同下，增加超音波



處理對轉酯化產量之差異 (與未前處理之試驗組互相比較)；此外，為了能與凍乾污泥處理組比較，亦增加 CS 處理組進行 2 h 的轉酯化試驗，轉酯化條件與 *u*CS 組相同 (表 2)。

表 2、各試驗之代號對照表

Table 2. The Comparison Table of Treatment Sets

凍乾污泥之直接轉酯化試驗				
反應時間 (h)	甲醇添加量 (mL/g-dry sludge)			
	10	15	25	40
4	<b>R<sub>11</sub></b>	<b>R<sub>21</sub></b>	<b>R<sub>31</sub></b>	<b>R<sub>41</sub></b>
8	<b>R<sub>12</sub></b>	<b>R<sub>22</sub></b>	<b>R<sub>32</sub></b>	<b>R<sub>42</sub></b>
16	<b>R<sub>13</sub></b>	<b>R<sub>23</sub></b>	<b>R<sub>33</sub></b>	<b>R<sub>43</sub></b>
24	<b>R<sub>14</sub></b>	<b>R<sub>24</sub></b>	<b>R<sub>34</sub></b>	<b>R<sub>44</sub></b>
烘乾污泥之直接轉酯化試驗				
反應時間 (h)	4		24	
處理組代號	<b><i>o</i>CS4</b>		<b><i>o</i>CS24</b>	
超音波進行處理後再轉酯化之試驗				
反應時間 (h)	2	2	4	
處理組代號	<b>CS2</b>	<b><i>u</i>CS2</b>	<b><i>u</i>CS4</b>	



#### 四、分析檢測方法與統計

##### (一) 脂肪酸甲酯含量之分析：

本研究之脂肪酸甲酯產量 (Yield) (% , w/w) 之分析, 使用方法為氣相層析 (Gas Chromatography, GC), 儀器型號為 Agilent Technologies GC 7820A, 偵測器種類 (Detector) 為火焰離子偵測器 (Flame Ionization Detector, FID)。使用分析管柱 (Column) 為思必可 (Supelco) 的 SP-2380, 管柱長度、直徑和膜厚分別為 100 m × 0.25 mm, 0.5 μm。攜帶氣體為 N<sub>2</sub>, 氣體均速設為 12 cm/sec; 分析溫度梯度設定參考思必可標準品所附之文件, 設為: 注樣口 (Injector) 起始溫度 70°C, 持續 3 分鐘; 後續烘箱升溫條件請參照表 3:

表 3、脂肪酸甲酯之氣相層析烘箱溫度梯度條件

Table 3. The Oven Conditions of GC Temperature Gradient for Analyzing FAME

Rank	Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Holding time (min)
1	70	--	3
2	100	5	3
3	220	4	3
4	230	4	3
5	250	4	3
6	260	4	60

每次分析注樣量 (Injection) 為 1 μL 且分流 (Split), 分流比為 1:30。分析完成後氣相層析儀會將曲線圖和數據資料自動匯入電腦程式 (Agilent ChemStation), 以利後續資料判讀; 標準品之種類則參照其內附之曲線圖以比較判別。

本次實驗之 FAME 分析使用比較對照之標準品, 為思必可的「37

Component FAME-Mix (47885-U)」，此標準品包含共 37 種飽和或不飽和、單元或多元之脂肪酸甲酯，碳數從 4 到 24，詳細種類請見附錄二（第 73 頁）。

標準品與樣本在同樣條件下進行氣相層析以利種類比對判讀，曲線上之峰出現時間，亦稱滯留時間 (Retention time, RT)，時間相近者可判斷為同種類物質。

將標準品與正己烷 (*n*-Hexane) 稀釋 5 種濃度並製作三重複，收集標準品數據以製作各種 FAME 產量 (%，w/w) 檢量線 (Calibration Curve)，再將收集之樣本數據分別代入各 FAME 之檢量線，便可計算該樣本之各種類脂肪酸甲酯總共含量 (µg/mL)，並代入計算方式換算成產量 (%，w/w)，如下：

$$\text{Total FAME yield (\%)} = \frac{F \times H}{S \times 1,000} \times 100 (\%)$$

F：每批實驗組共可萃取出之脂肪酸甲酯總含量 (µg/mL)

H：每批實驗組共使用之正己烷量 (75 mL)

S：每批實驗組使用之凍乾污泥重 (5,000 mg)

各處理樣本皆做三重複並檢測，數據結果以百分比 (%) 之平均值±標準偏差顯示。



管柱 SP-2380



儀器 GC 7820A

圖 8、管柱 SP-2380 (左) 和氣相層析儀 (右) 之實物照片

## (二) 揮發性脂肪酸含量之分析：

本研究之揮發性脂肪酸(Volatile Fatty Acid, VFA)含量之分析，使用方法為氣相層析(GC)，儀器型號同為 Agilent Technologies GC 7820A，偵測器種類同樣為火焰離子偵測器 (FID)。使用管柱為思必可 (Supelco) 的 Nukol™，管柱長度、直徑和膜厚分別為 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm。分析溫度梯度設定為：注樣口 (Injector) 起始溫度 110°C；接著以每分鐘 8°C 上升至 185°C，並持續 1 分鐘。每次分析注樣量 (Injection) 為 1 μL 且不分流 (Splitless)。分析完成後氣相層析儀會將曲線圖和數據資料自動匯入電腦程式 (Agilent ChemStation)，以利後續資料判讀；標準品之種類則參照其內附之曲線圖以比較判別。

本次實驗之揮發性脂肪酸分析使用比較對照之標準品，為思必可的「WSAF-2 (47056)」，此標準品包含：乙酸 (Acetic Acid)、丙酸 (Propionic Acid)、丁酸 (Butyric Acid)、異丁酸 (Isobutyric Acid)、戊酸 (Valeric Acid) 和異戊酸 (Isovaleric Acid) 等共 6 種揮發性脂肪酸。標準品與樣本在同樣條件下進行氣相層析以利種類比對判讀，曲線上之峰出現時間，亦稱滯留時間



(Retention time, RT) ，時間相近者可判斷為同種類物質。

將標準品與逆滲透水 (Reverse Osmosis, RO) 稀釋 5 種濃度並製作三重複，收集標準品數據以製作各種揮發性脂肪酸的檢量線 (Calibration Curve)，再將收集之樣本數據分別代入各揮發性脂肪酸之檢量線，便可計算該樣本之各種類揮發性脂肪酸含量，各樣本皆取三重複檢測，數據結果以平均值±標準偏差顯示。

### (三) 化學需氧量之檢測：

本研究之化學需氧量 (COD) 之檢測分析方法，是參考由行政院環境保護署公告之「水中化學需氧量檢測方法—密閉式重鉻酸鉀迴流法」之方法 (NIEA W517.52B)。

本次研究檢測方法為：

1. 主要器材準備：(1) 使用硼矽酸玻璃消化管 (Digestion Vessels)，和鐵氟龍 (TFE) 內襯的螺旋蓋。(2) 孔洞的孔徑大小與消化管外徑相近之加熱乾浴器。(3) 自動滴定儀 (Metrohm, 877 Titrino plus)。(4) 依此項檢測方法所規定並配製之各項化學藥劑，例如重鉻酸鉀標準溶液 (標定用和消化用)、硫酸亞鐵銨滴定溶液、分析級硫酸汞和分析級硫酸銀等。
2. 檢測步驟：(1) Mark 組之準備：使用標定用重鉻酸鉀 ( $K_2CrO_7$ ) 10 mL，添加去離子水定量至 100 mL 後，添加分析級濃硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 30 mL，共 130 mL。(2) 鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) /空白 (Blank) /待檢測樣本 (Sample) 組之準備：使用消化用重鉻酸鉀 ( $K_2CrO_7$ ) 1.5 mL，添加分析級硫酸銀 ( $Ag_2SO_4$ ) 3.5 mL，接著分別添加 2.5 mL 的 KHP 溶液 (COD 標準溶液) /去離子水 /待檢測樣本後旋緊並震盪均勻。(3) 將鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) /空白 (Blank) /待檢測樣本(Sample) 組各個試管使用加

熱乾浴器，150 ±2°C 下加熱 2 h。(4) 待試管自然冷卻降至常溫後，分別將 Mark /鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) /空白 (Blank) /待檢測樣本(Sample) 組試管內溶液倒入燒杯，再以去離子水淋洗消化試管數次，將淋洗液一併收集倒於燒杯中並置入小磁石，接著置於自動滴定儀平台上。(5) 開啟並操作、設定自動滴定儀，使其自動滴入 0.025 M 的硫酸亞鐵銨滴定液並測量溶液之電導度變化，之後自動換算化學需氧量 (COD) 之值 (mg/L)。

3. 結果計算：每個樣本至少以三重複測量，結果以平均值±標準偏差顯示，單位為 mg/L，化學需氧量 (COD) 之計算方式如下：

$$\text{化學需氧量 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8,000}{V}$$

A：空白組分析時滴加之硫酸亞鐵銨滴定液體積 (mL)

B：樣品組分析時滴加之硫酸亞鐵銨滴定液體積 (mL)

M：硫酸亞鐵銨滴定液的莫耳濃度 (M)

V：水樣體積 (mL)

#### (四) 生化需氧量之檢測：

本研究之生化需氧量 (BOD<sub>5</sub>) 之檢測分析方法，是參考由行政院環境保護署公告之「水中生化需氧量檢測方法」之方法 (NIEA W510.55B)。

本次研究檢測方法為：

1. 主要器材準備：(1) 使用 BOD 專用磨口玻璃瓶 (300 mL)。(2) 恆溫培養箱，選用溫度可設定在 20±1°C，並可完全避光者。(3) 自動滴定儀 (Metrohm, 877 Titrino plus)。(4) 依此項檢測方法所規定並配製之各項化學藥劑，例如磷酸鹽緩衝溶液、硫酸鎂溶液、氯化鈣溶液、氯化鐵溶液、



硫酸亞錳溶液、疊氮化鈉溶液和碘化鉀溶液等。

2. 檢測步驟：
  - (1) 「稀釋水」製備：試驗前一日，取適量體積之去離子水作為稀釋水並裝於適當容器中，每 1 L 源水中，加入磷酸鹽緩衝溶液、硫酸鎂溶液、氯化鈣溶液及氯化鐵溶液各 1 mL，以空氣幫浦打氣，使其充分混合並調整溫度至  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。
  - (2) 樣本配製：以稀釋水將水樣稀釋成至少 3 個稀釋倍數，一般可由水樣測得之 COD 值來推算其  $\text{BOD}_5$  值及稀釋濃度並直接在 BOD 瓶中稀釋水樣。
  - (3) 樣本配製完成之 BOD 瓶，應盡可能避免在培養期間空氣進出，將 BOD 瓶水封，其方式為輕敲 BOD 瓶排除細微氣泡後，添加去離子水於已加蓋玻璃塞之 BOD 瓶喇叭狀口。水封後以鋁箔紙覆蓋 BOD 瓶之喇叭狀口，以減少培養期間水分蒸發，之後保留預作初始溶氧 ( $\text{B}_0$ ) 測定之 BOD 瓶，將剩餘樣本 BOD 瓶送進培養箱避光、恆溫 ( $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) 培養。
  - (4) 初始溶氧 ( $\text{B}_0$ ) 測定： $\text{B}_0$  之測定應於稀釋後 30 min 內完成，測定方法依照「碘定量法」(NIEA W422.52B)，保留 200 mL 待測水樣，先加入 1 mL 硫酸亞錳溶液，再加入 1 mL 疊氮化鈉溶液。緩慢加蓋且不留氣泡，上下倒置 BOD 瓶數次，使其混合均勻。待沉澱物下沉過約半瓶的體積後，再加入 1~2 mL 濃硫酸，加蓋後再上下倒置 BOD 瓶數次直到沉澱物完全溶解。接著置入小磁石並置於自動滴定儀平台上開始旋轉攪拌，以配製完成之滴定用硫代硫酸鈉溶液 (0.025 M) 滴定水樣至淡黃色，加入 2~3 滴澱粉指示劑，繼續滴定至第一次藍色消失時，即為滴定終點。將結果代入溶氧量計算公式 (詳見「碘定量法」) 得出溶氧量 (mg/L)。
  - (5) 最終溶氧 ( $\text{B}_5$ ) 測定：於培養箱培養 5 天 ( $120\pm 6$  h) 後取出，測定方法同初始溶氧 ( $\text{B}_0$ ) 測定之步驟。
3. 結果計算：每個樣本至少以三重複測量，結果以平均值 $\pm$ 標準偏差顯示，單位為 mg/L，生化需氧量 ( $\text{BOD}_5$ ) 之計算方式如下：



$$\text{生化需氧量 (mg/L)} = \frac{(B_0 - B_5) - S \times V}{P}$$

$B_0$ ：稀釋水樣之初始溶氧 (mg/L)

$B_5$ ：稀釋水樣經 20°C 培養 5 天後之溶氧 (mg/L)

$S$ ：每 BOD 瓶中，每 mL 菌種之溶氧消耗量 ( $\Delta DO$ /mL)，若水樣未植菌， $S$  視為 0 值

$V$ ：每 BOD 瓶中使用菌種體積(mL)

$P$ ：水樣體積 (mL)/稀釋水樣之最終體積 (mL)

#### (五) 水中總固形物之檢測：

本研究之水中總固形物 (TS) 之檢測分析方法，是參考由行政院環境保護署公告之「水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法—103~105°C 乾燥」之方法 (NIEA W210.58A)。

本次研究檢測方法為：

1. 蒸發皿之準備：將洗淨之蒸發皿置入 105°C 之烘箱，放置 1 h，再將之取出移入乾燥皿待其冷卻，之後以微量天秤秤重。重複上述烘乾、冷卻及秤重之動作，直至前後兩次之重量差於 0.5 mg 範圍以內。再將蒸發皿置入乾燥皿中待其使用。
2. 樣本測量：將樣本充分混和後，以微量吸管移取 2 mL 樣本於已備好之蒸發皿。接著置入 105°C 之烘箱，放置 1 h，再將之取出移入乾燥皿待其冷卻，之後以微量天秤秤重。重複上述烘乾、冷卻及秤重之步驟，直至前後兩次之重量差於 0.5 mg 範圍以內。
3. 結果計算：每個樣本至少以三重複測量，結果以平均值±標準偏差顯示，單位為 mg/L，計算方式如下：

$$\text{總固形物 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000}{V}$$

A：總固形物及蒸發皿之重 (g)

B：蒸發皿之重 (g)

V：樣品體積 (L)



#### (六) 統計分析：

本研究之統計分析和繪圖製作皆使用 Origin 9.1 軟體。由於變因有反應時間 (Reaction time) 以及甲醇添加量 (Amount of MeOH addition)，故以 Two-way ANOVA，依不同試驗和不同污泥原料，分組計算其各處理組之平均值 (Mean) 及樣本標準偏差 (STDEV)。

之後，以相同變因 (相同反應時間或甲醇添加量) 下進行 One-way ANOVA 比較有無顯著差異，以 Scheffe's test 比較各處理組間有無顯著差異。當  $P < 0.05$  時，即表示有顯著性差異，並以  $a, b, c$  上標記號。

## 第參章、結果與討論



### 一、凍乾污泥之轉酯化產製生質柴油試驗

#### (一) 屠宰場污泥轉酯化試驗結果：

屠宰場污泥轉酯化結果產物可見附件三。從轉酯化分析結果可以看出，以屠宰場污泥 (SHS) 為轉酯化原料，反應時間從 4 h 增加到 8 h 時，甲醇添加量分別為 10:1、15:1、25:1 以及 40:1 等四處理試驗組的 FAME 產量 (%，FAME 總產量/污泥乾重) 皆有隨之增加的趨勢，但是四組皆無顯著差異；然而，從 8 h 增加到 16 h 時，則產量的增減趨勢則相當不明顯，甚至有些處理組有稍微~~下降~~減少之趨勢；從 16 h 增加至 24 h，產量又有增加的趨勢，但是除了甲醇添加比為 25:1 (SHS 33 與 SHS 34) 處理組有顯著性 ( $P < 0.05$ ) 增加外，其餘三種甲醇添加比則皆不顯著。除此之外，SHS 11 和 SHS 14、SHS 21 和 SHS 24，以及 SHS 34 和 SHS 31~33 彼此之間的產量皆有顯著性差異 ( $P < 0.05$ )；甲醇添加比為 40:1 之試驗組的產量，從反應時間 4 h 到 24 h 之間，則皆無顯著性的增減 (圖 9)。

結果顯示此試驗所添加的甲醇量，可能已經足以使屠宰場污泥 (SHS) 內可作為轉酯化的原料，幾乎全往轉酯化的反應方向進行。因此反應時間延長也無明顯提升產量，但是仍需重複試驗或試驗其他屠宰場，以確認是採樣來源或樣本處理與分析之誤差。

從轉酯化分析結果，若以橫軸為甲醇添加量 (Amount of MeOH Addition)，可以看出從 10:1 增加至 40:1 時，4 h、8 h、16 h 和 24 h 組的 FAME 產量同樣亦有逐漸增加的趨勢，除了 SHS 34 到 SHS 44 反而出現下降的趨勢，但並未有顯著的差異。以反應時間 4 h 組來說，SHS 31 和 SHS 41 有增加的趨勢，但是這兩者之間同樣未有顯著差異。8 h 組內的各試驗組間皆無出現顯

著性差異，表示在 8 h 的加熱時間下，甲醇添加比例的增減 (從 10:1 到 40:1) 對 FAME 產量並無明顯影響 (圖 10)。

16 h 組則當甲醇添加比從 10:1 增加到 40:1 時會有顯著性的增加 ( $P < 0.05$ )，但是從 25:1 增加到 40:1 則無顯著，因此 SHS 33 比 SHS 43 的轉酯化條件應更較有成本優勢。反應時間為 24 h 時，除了 SHS 34 比 SHS 14 有顯著性增加外，其餘之間皆無顯著差異，因此在反應時間為 24 h 時，MS 24 應該較有成本優勢。以屠宰場污泥作為轉酯化原料，整體來看其 FAME 產量約從 0.78 到 2.24%，產量差異範圍不小，足見其產量受甲醇添加量或反應時間之影響。

從上述兩段，可知若要選擇最佳產量之生產 FAME 之條件方式，需要同時考量反應時間和甲醇添加比。在不考量其他狀況下，以目前的試驗範圍，應該會以 SHS 34 (反應時間為 24 h、甲醇添加比為 25:1) 為優先選擇。因為以整體曲線趨勢 (圖 9) 而言，可以看出產量仍有向上增加之趨勢，因此選擇目前產量最高之試驗組，未來試驗方向應以延長試驗時間範圍和擴大甲醇試驗範圍為主，以期試驗出最佳產量之反應條件。

但是目前研究的處理污泥仍為凍乾 (Freeze-dried)，此種方式至少需要特殊真空凍乾機和超低溫冰箱 ( $-80^{\circ}\text{C}$ )，兩者不僅購置成本高、運轉能源需求高外，單批次生產量和速率不高，因此若要實際運用，業主可能無法負擔成本。因此，勢必需要另外尋求其他可快速且便宜之降低污泥含水量方式。

圖 12 為 HS 34 試驗組其中一支的 GC peak 分析，該次分析結果以 peak 的面積計算其百分比 (正己烷作為溶劑，不列入計算) 呈現，比例結果圖 12 所示：以面積比例 (Area %) 來看，約有 14% 為未知物 (Unknowns)，未知物種類推測：可能為尚未轉酯化為脂肪酸甲酯之三酸甘油酯、磷脂質、脂肪酸類或聚羥基脂肪酸酯類 (Polyhydroxyalkanoate, PHA) 等物質 (可能由於細菌細胞壁難以迅速瓦解、滲入等)、無法轉酯化為脂肪酸甲酯但可溶於有機溶劑

之物質、皂類或蠟酯類 (Wax) 等衍生物，或是無法確認、辨識之脂肪酸甲酯或乙基、丙基酯類等；至於確認為脂肪酸甲酯 (FAME) 部分，主要由 C15、C16 和 C18 類的 FAME 組成，共約佔七成以上。

脂肪酸甲酯組成和種類的分析結果，圖 11 之下圖為甲醇添加比為 25:1 時，4 h、8 h、16 h 和 24 h 處理組之 FAME 產量種類之重量百分比 (%) 組成 (圖 11)。由此圖可以看出，4 h、8 h、16 h 和 24 h 處理組的 FAME 成分組成差異大同小異，主要為 C14 到 C18 類的 FAME 組成，在四個處理組中皆約佔了八成以上的含量。而上圖則為反應時間為 24 h 時，各甲醇添加比試驗的 FAME 種類組成，可以看出四種甲醇添加比試驗組彼此間的 FAME 種類同樣相似，同樣主要由 C14 到 C18 類的 FAME 組成，且同樣也佔了約八成以上的含量 (圖 11)。由此可推論，生成的 FAME 種類，應該不受甲醇添加的比例或反應時間的長短影響，主要應是受所使用之原料污泥中可轉酯化之成分含量影響。



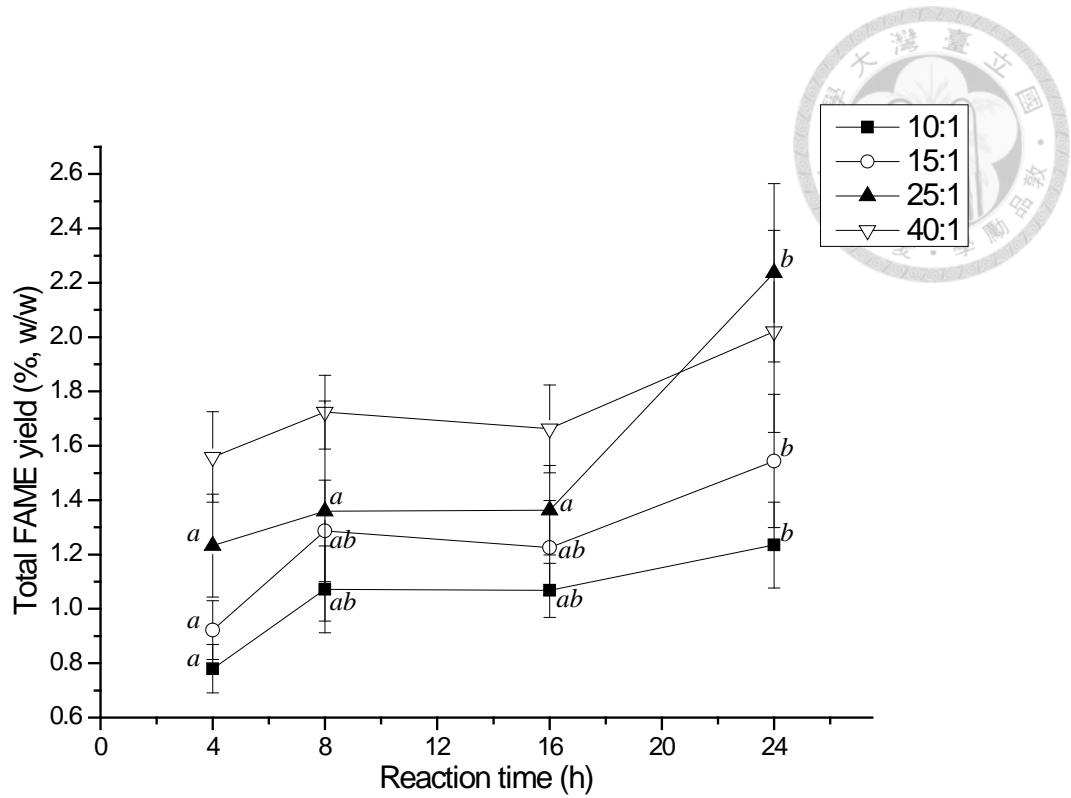


圖 9、凍乾屠宰場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖

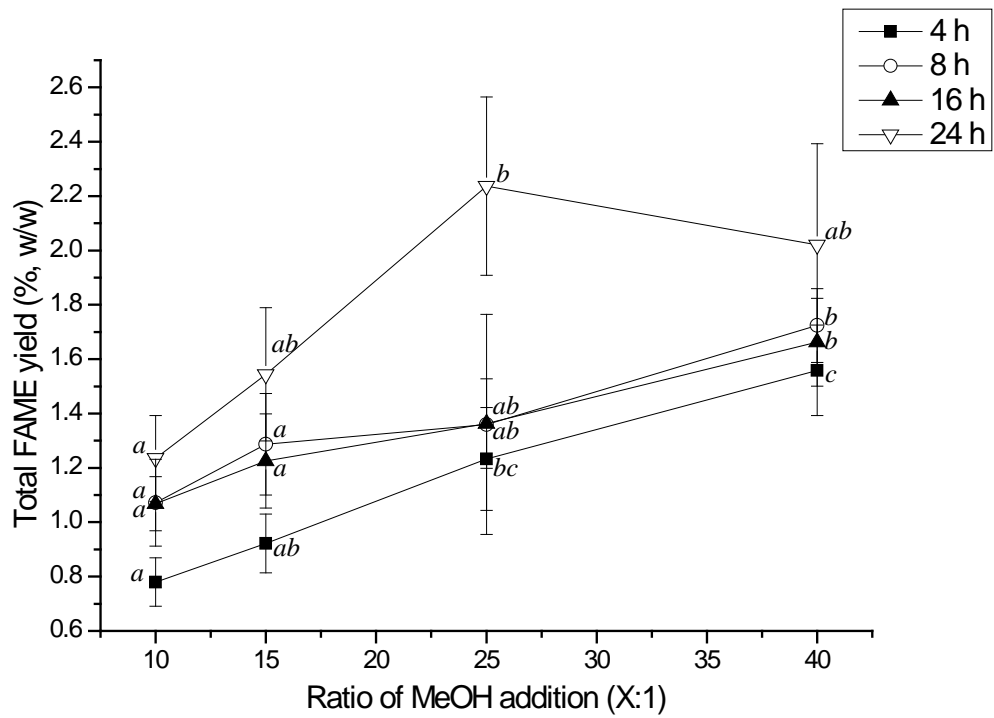


圖 10、凍乾屠宰場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖

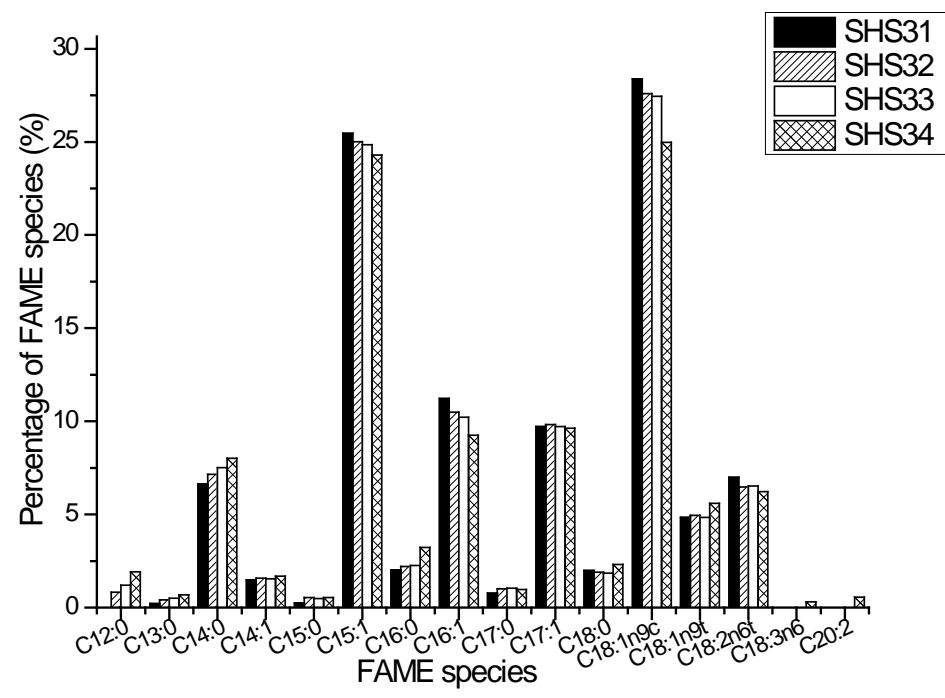
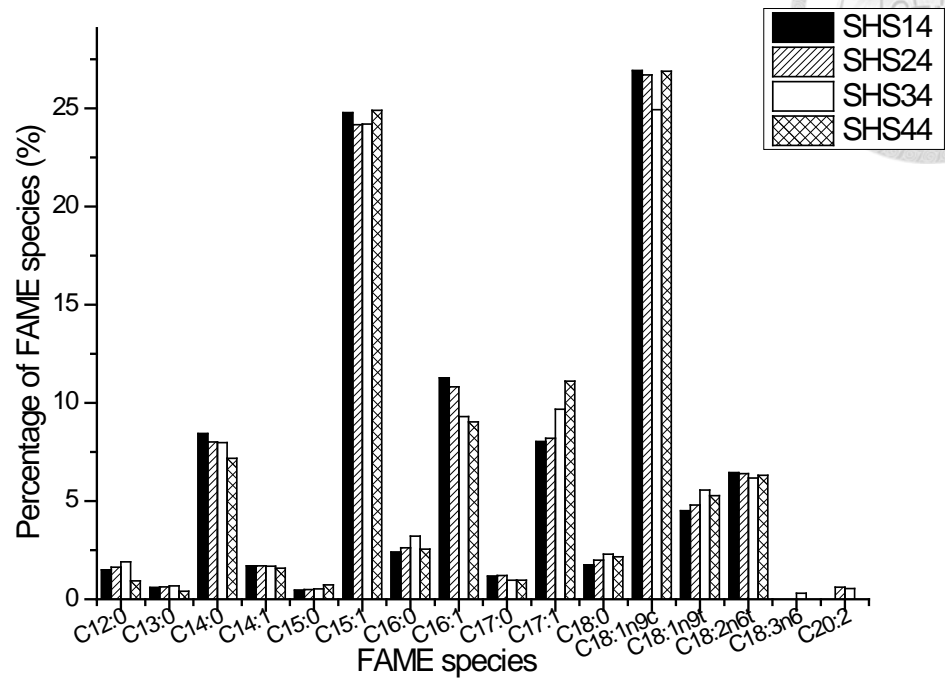
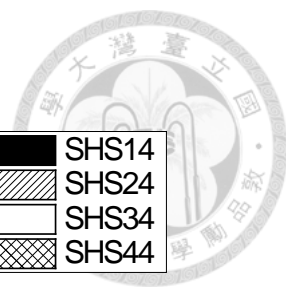


圖 11、凍乾屠宰場污泥各試驗組在不同反應時間 (上圖) 和不同甲醇添加量 (下圖) 的脂肪酸甲酯組成比例

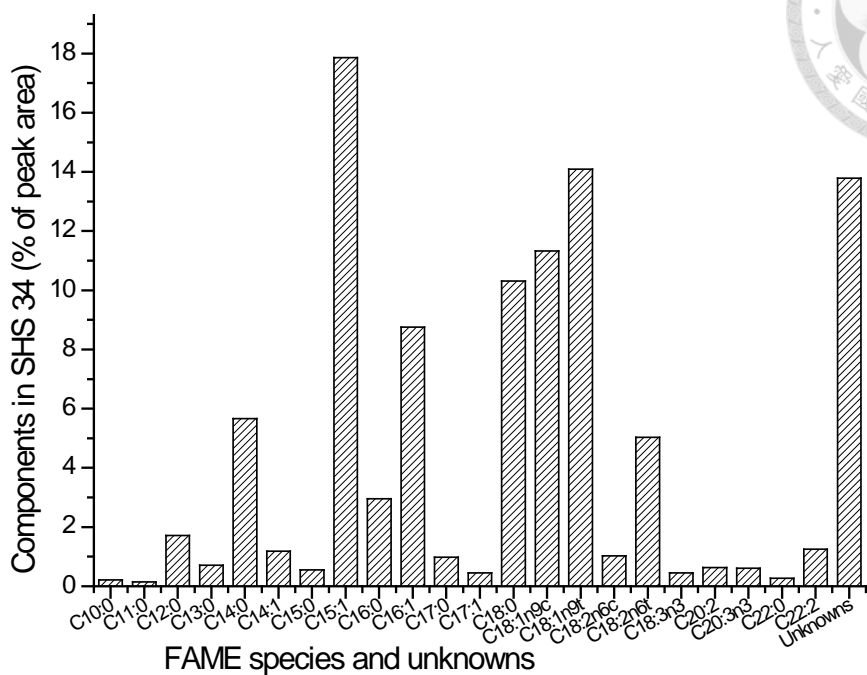


圖 12、樣品 SHS 34 之脂肪酸甲酯和未知物的分析結果 (以 Peak 面積比例顯示)



## (二) 養豬場污泥轉酯化試驗結果：

養豬場污泥轉酯化結果產物可見附件三。以養豬場污泥 (SS) 為轉酯化原料之 FAME 產量試驗的結果來看，橫軸為反應時間從 4 h 增加至 24 h，甲醇添加比分別為 10:1、15:1、25:1 以及 40:1 等四個處理試驗組。由此圖可以看出，不同的甲醇添加量，對於以養豬場污泥為原料的 FAME 產量的趨勢也不盡相同。甲醇添加比為 10:1 時，以 16 h 的反應時間最高，產量從 4 h 顯著逐漸上升到 16 h ( $P < 0.05$ )，24 h 反而明顯下降 ( $P < 0.05$ )，但 16 h 組與 8 h 組之間無明顯差異，產量趨勢較難以預測。甲醇添加比為 15:1 時，反應時間從 4 h 增加 16 h，FAME 的產量並無明顯增減，大約都在 0.23 % 左右，24 h 時則顯著增加至約 0.27% ( $P < 0.05$ ) (圖 13)。

甲醇添加比為 25:1 和 40:1 的兩試驗組則有相似的趨勢變化，反應時間從 4 h 增加到 8 h 時，FAME 產量不增反減，SS 42 甚至從 0.31% (SS 41) 明顯下降到約 0.25% ( $P < 0.05$ )；但是反應時間增加至 16 h 時，25:1 和 40:1 兩組的 FAME 產量皆有顯著增加，分別為從 0.22 到 0.32%，以及 0.25 到 0.36% ( $P < 0.05$ )；到 24 h 時兩試驗組才有不同呈現，SS 34 的 FAME 產量增加至約 0.34%，SS 44 的 FAME 產量則下降至約 0.31%，然而不論是從反應時間從 16 h 到 24 h，或是甲醇添加比從 25:1 增加到 40:1，FAME 產量增減的彼此差距皆未出現顯著。因此若從成本考量，25:1 可能較 40:1 更有優勢，但是仍需要後續完整評估才可定論。

由甲醇添加量更可以較清楚看出，甲醇量的增加，幾乎都可使得 FAME 產量有增加的趨勢，不論是何種反應時間條件。以 4 h、8 h、16 h 和 24 h 四種反應時間條件的趨勢來看，甲醇添加量的增加到 40:1 時，FAME 產量依然有上升的趨勢，後續應該試驗甲醇添加比超過 40:1 時，是否會使 FAME 產量更為增加 (圖 14)。然而，以本次試驗結果來看，養豬場污泥的整體 FAME 產量僅大約在 0.14% 到 0.35% 左右，與屠宰場污泥 (0.78 到 2.24%) 和養牛場

污泥 (1.41 到 2.18%) 的 FAME 產量相比明顯偏低許多，推測可能是此次試驗所取樣的養豬場污泥原料污泥性狀，後續將再蒐集其他養豬場之污泥，以進行污泥的轉酯化產量，以再確認養豬場污泥生產 FAME 之實際效益。

脂肪酸甲酯組成和種類的分析，可以看出養豬場污泥在不同反應時間 (SS 31~34) 和不同甲醇添加比 (SS 13、23、33 和 43) 的條件下，各試驗組的 FAME 的組成種類百分比，可以看出不論是反應時間或甲醇添加比，其 FAME 之種類或組成百分比皆大同小異，主要由 C15、C17 和 C18 種類的 FAME 組成，共約佔七成左右。同樣可以發現，FAME 生成的種類不受甲醇添加的比例或反應時間影響，係受所使用之原料污泥為主要影響 (圖 15)。

分析 SS 43 其中一支的 GC peak，分析結果之內容物以 peak 的面積計算其百分比 (正己烷作為溶劑，不列入計算)，比例結果如圖 16 所示：以面積比例 (Area %) 來看，約高達 40% 為未知物 (Unknowns)，SS 43 的未知物可能同樣類似於前段所推測 MS 34 的未知物，但是 SS 43 的結果出現如此高比例的未知物，可能是導致養豬場污泥轉酯化產量皆偏低之原因，必需待其他進一步分析 (例如 GC/MS)，或更多重複的轉酯化試驗 (例如再採集其他養豬場污泥進行試驗)，才能更進一步推斷以養豬場污泥生產脂肪酸甲酯之效益。

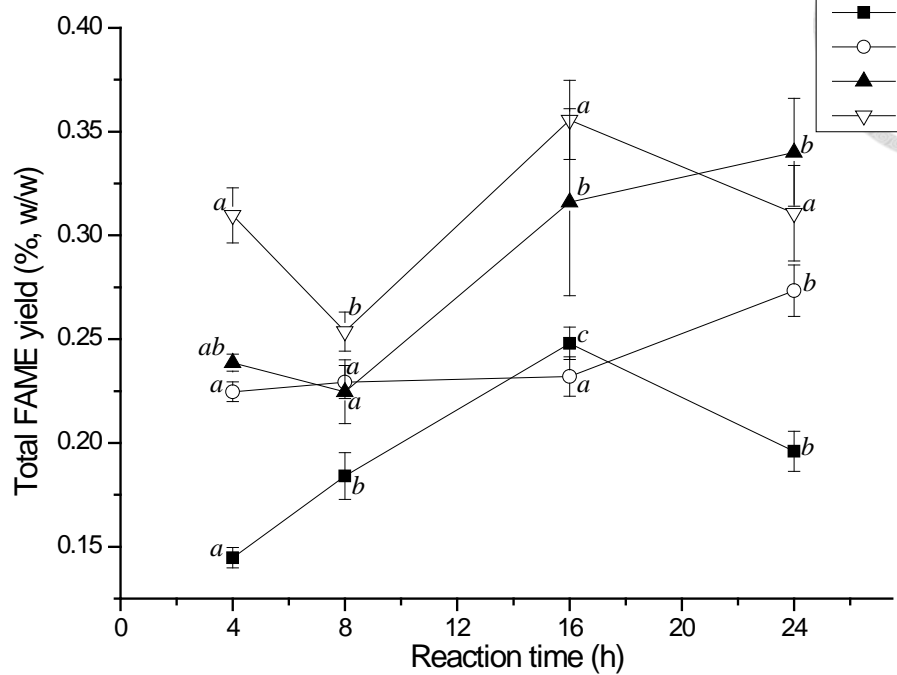
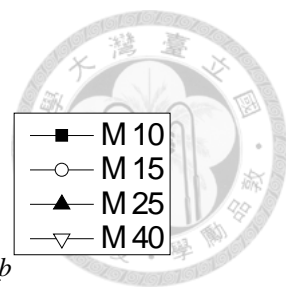


圖 13、凍乾養豬場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖

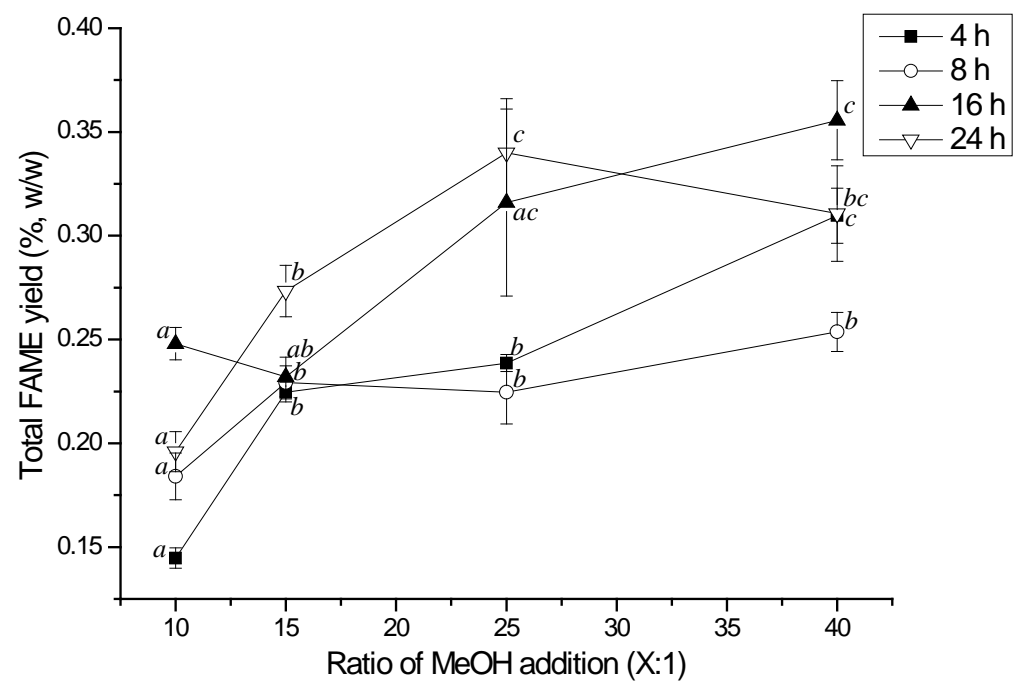


圖 14、凍乾養豬場污泥各試驗組的脂肪酸甲酯產量結果圖

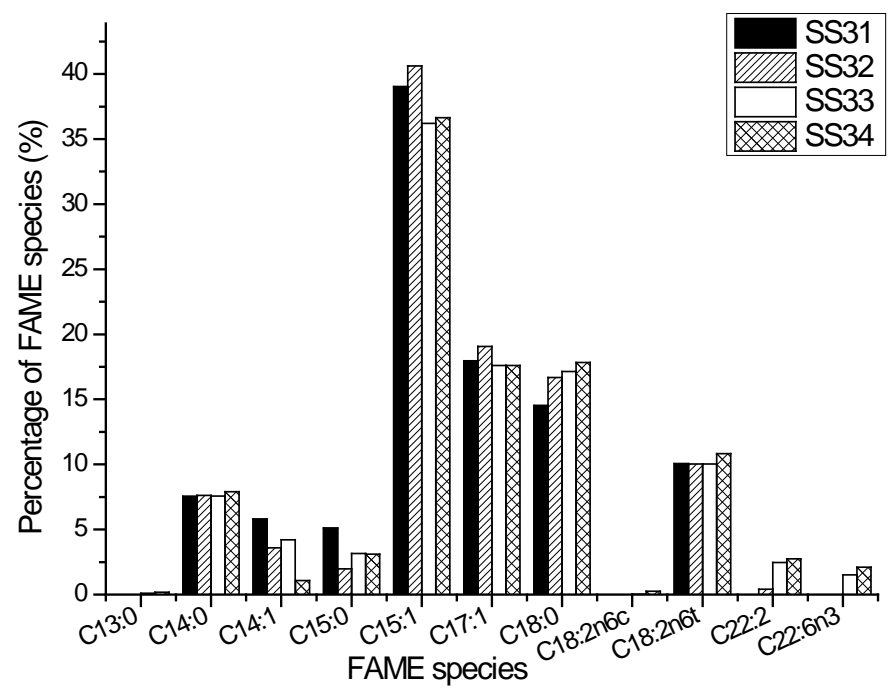
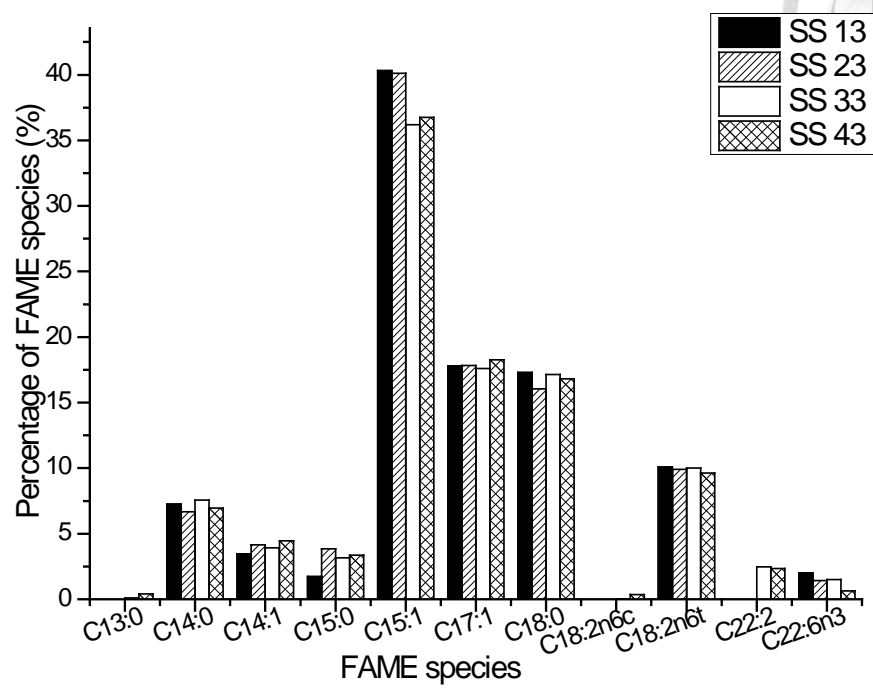


圖 15、凍乾養豬場污泥各試驗組在不同反應時間 (上圖) 和不同甲醇添加量 (下圖) 的脂肪酸甲酯組成比例

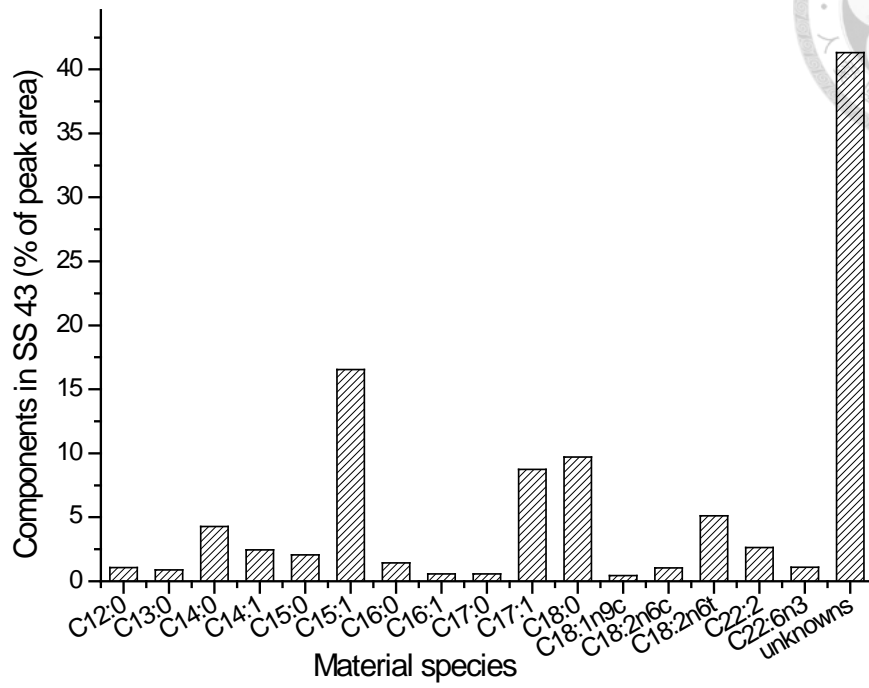


圖 16、樣品 SS 43 之脂肪酸甲酯和未知物的分析結果 (以 Peak 面積比例顯示)






### (三) 養牛場污泥轉酯化試驗結果：

養牛場污泥轉酯化結果產物可見附件三。以養牛場污泥 (CS) 為原料的分析結果可以看出，反應時間 (Time) 從 4 h 增加到 24 h，甲醇添加比分別為 10:1、15:1、25:1 以及 40:1 等各處理組的 FAME 產量 (%，w/w) 增減變化的趨勢各有不同。但是以 Scheffe's test 進行顯著性分析，雖然反應時間從 4 h 到 24 h 之間的 FAME 產量有增有減，但是無論是 10:1、15:1、25:1 或 40:1 組，其組內彼此各處理組之間的 FAME 產量皆無顯著性差異，可能是樣本重複數不足以使差異明顯，若再更加重複試驗也許會比較容易有顯著性差異；或是之後朝向以前處理軟化養牛場污泥所含纖維等研究方向。此外觀察 15:1 和 25:1 處理組，可發現 15:1 處理組 24 h 的 FAME 產量，25:1 處理組在 16 h 時已經達到，也就是說雖然 25:1 處理組使用的甲醇量比 15:1 組多，但是比 15:1 組更快速達到 2% 以上的 FAME 產量，由此可知需要更進一步計算所有成本考量才可評斷何種生產方式更具有成本優勢 (圖 17)。

另外可以看到 40:1 組，在 4 h 時 FAME 產量已經與 CS 33 和 CS 24 相當，但是之後有逐漸下滑趨勢 (雖然未顯著)，這有可能是取樣時的污泥本身差異，因為是同一處理組連續進行試驗，假若平均進行各處理組試驗也許可以觀察到更實際的趨勢；此外，推測也有可能 40:1 組所添加的甲醇量，已經足以使污泥內幾乎所有原料進行轉酯化，4 h 的時間也足夠進行完轉酯化反應，假若反應時間延長，使反應過久，反而可能會使生成之 FAME 轉變成其他衍生物，使得 FAME 總產量出現逐漸下降之趨勢。

但是以整體 FAME 產量而言，養牛場污泥 (CS) 所轉酯化之產量 (1.41 到 2.18%)，最高可達 2% 以上，比養豬場污泥 (0.14 到 0.35%) 之最高值來得相對高出許多，與屠宰場污泥 (0.78 到 2.24%) 的產量範圍、最高值相近。因此養牛場污泥和屠宰場污泥可作為有潛力的生質柴油原料，養豬場污泥則需要更多方面的試驗。



由甲醇添加量來看，甲醇添加比從 10:1 增加至 40:1，4 h 組的 FAME 產量隨著甲醇添加比的增加而有上升趨勢，此外，到了 40:1 時，其 FAME 產量相較於前三組有顯著性 ( $P < 0.05$ ) 的增加 (如表 X)。8 h、16 h 和 24 h 組的 FAME 產量同樣隨著甲醇添加量增加而有增加的趨勢，但是 8 h 組的上升幅度相較於 16 h 和 24 h 組，不僅上升的幅度較低，增加的速度也較慢。與圖 C1 (橫軸反應時間) 相比，可以觀察到甲醇添加比的改變對於 FAME 產量增減的影響比反應時間改變來的更明顯。此外，可以由 C2 看出除了 CS 21、CS 31 和 CS 41 等處理組外，其餘各處理組之 FAME 產量標準偏差範圍差距皆不小，大約從 0.07% 甚至到 0.51% 不等，顯示各處理組產量變動範圍大，是受到原料污泥採樣差異影響，或是試驗批次順序問題等目前仍無法定論，得待後續更加重複試驗後才能確認 (圖 18)。

CS 41 其中一支的 GC peak 分析結果以 peak 的面積計算其百分比 (正己烷作為溶劑，不列入計算)，比例結果如圖 20 所示：以面積比例 (Area %) 來看，約有 22% 為未知物 (Unknowns)，未知物可能同樣類似於前段所推測屠宰場污泥的未知物；FAME 的組成何種類方面，則與前面 MS 或 SS 不相似 (圖 19)，最主要的 FAME 種類僅為 C15 和 C18 類的 FAME。而由上圖觀察 CS 31~34 (甲醇添加比為 25:1) 等試驗組的 FAME 組成，可以看出 CS 的 FAME 產量主要就是由 C15 和 C18 的 FAME 組成，大約共佔八成左右的比例，這結果同樣可在下圖的 CS 13、23、33 和 43 試驗組 (反應時間為 16 h) 觀察到，由養牛場污泥 (CS) 作為轉酯化原料之 FAME 種類似乎較少，但是整體脂肪酸甲酯產量 (%) 卻與屠宰場污泥 (SHS) 相近，比養豬場污泥 (SS) 較高出許多。如前所述，FAME 轉酯化生成的種類應不受甲醇添加的比例和反應時間長短的影響，但是受使用之原料污泥為主要影響。

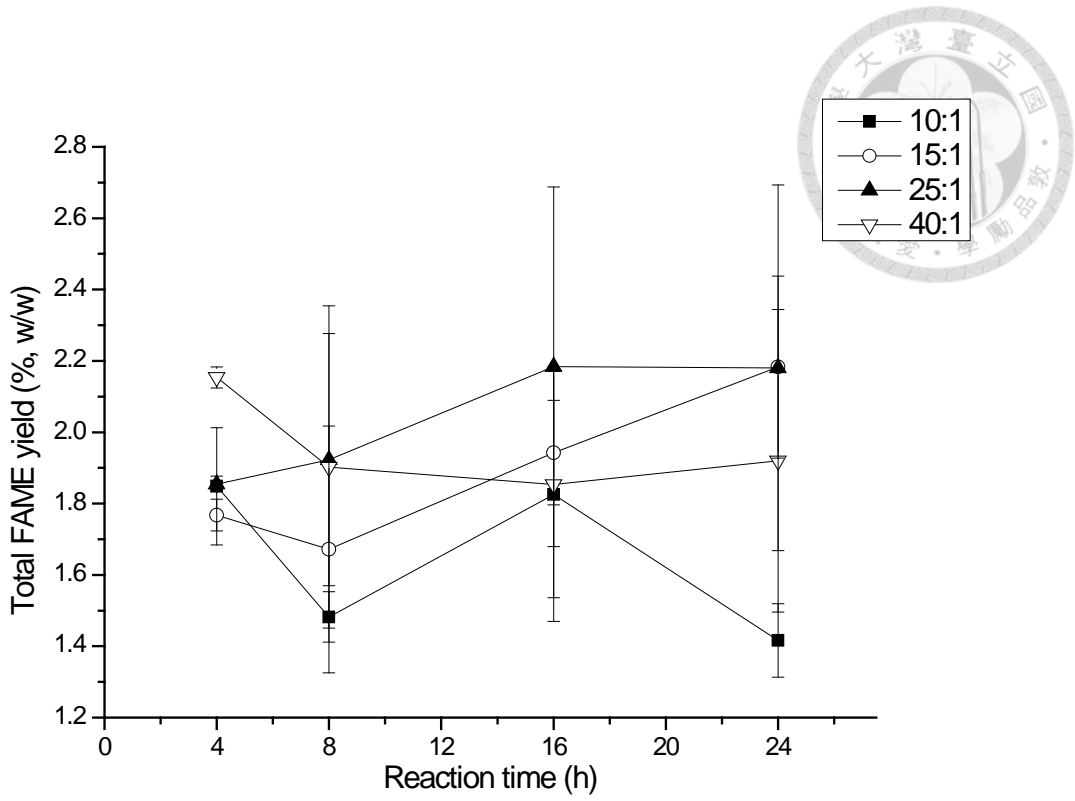


圖 17、凍乾養牛場污泥各試驗組的 FAME 產量結果圖

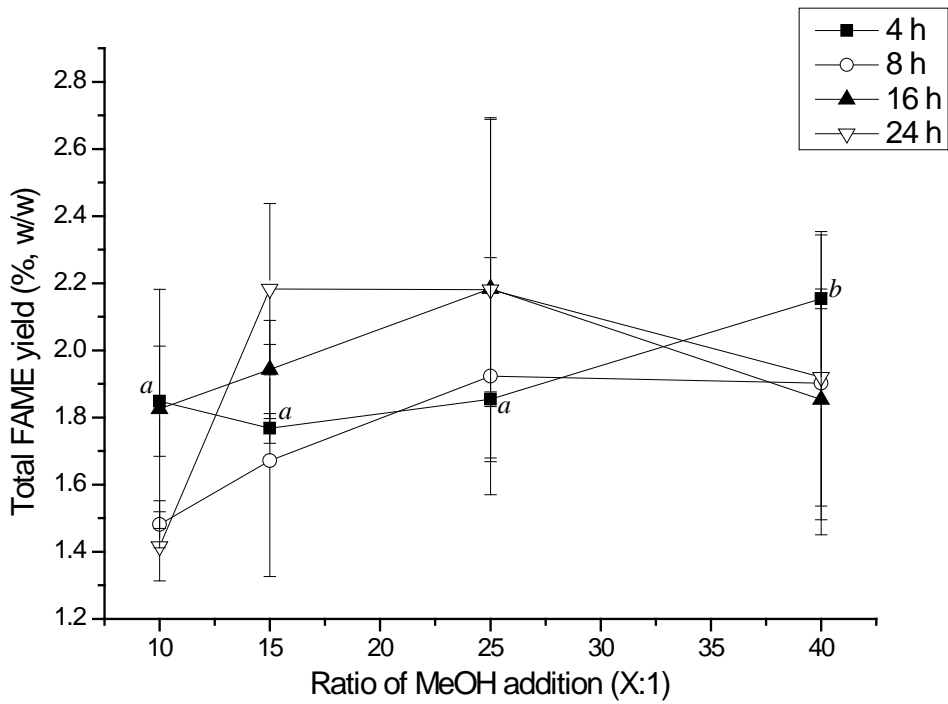


圖 18、凍乾養牛場污泥各試驗組的 FAME 產量結果圖

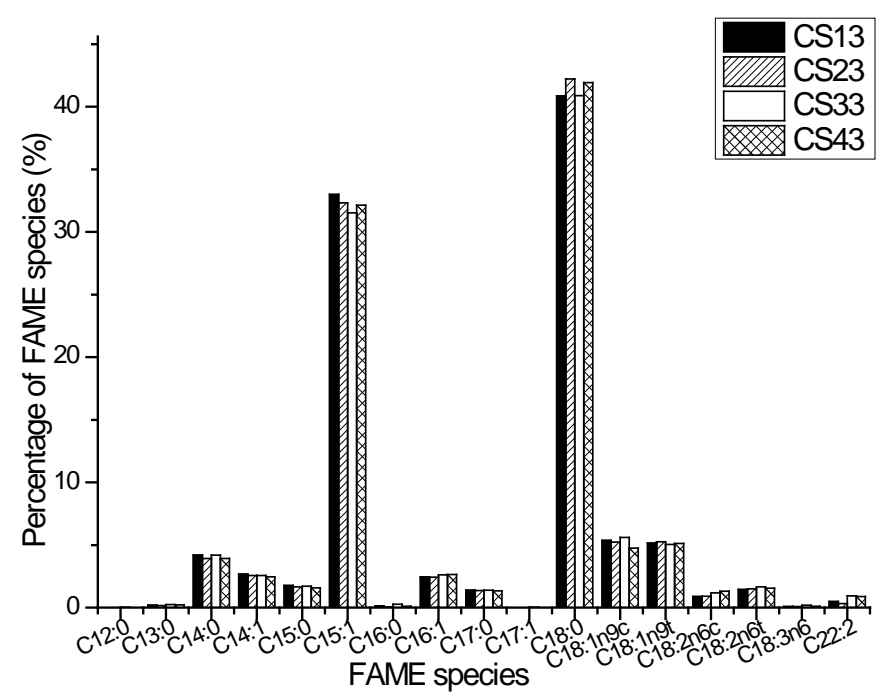
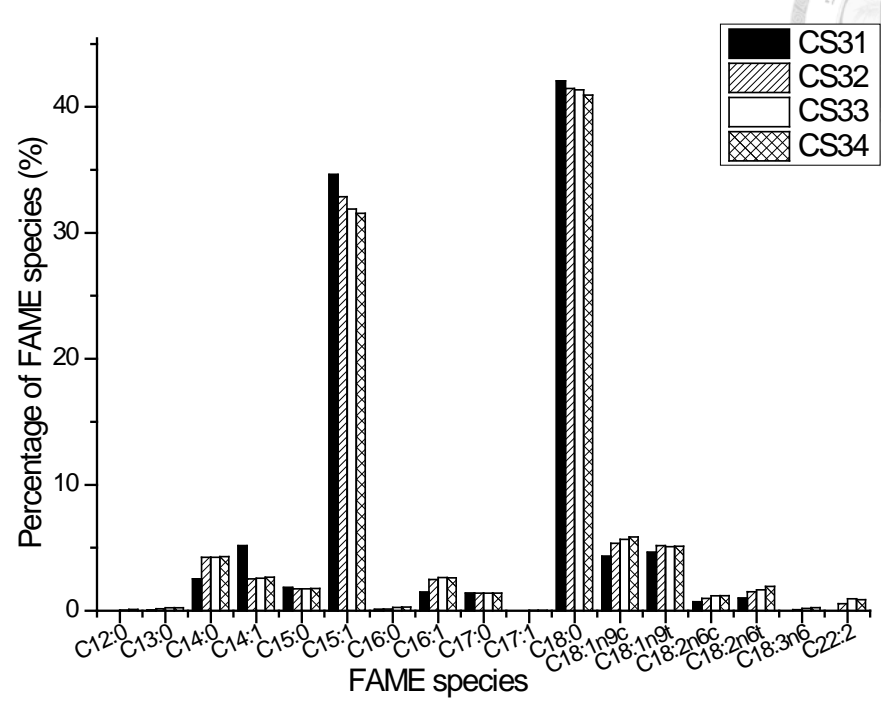


圖 19、凍乾養牛場污泥各試驗組在不同反應時間 (上圖) 和不同甲醇添加量 (下圖) 的 FAME 組成比例

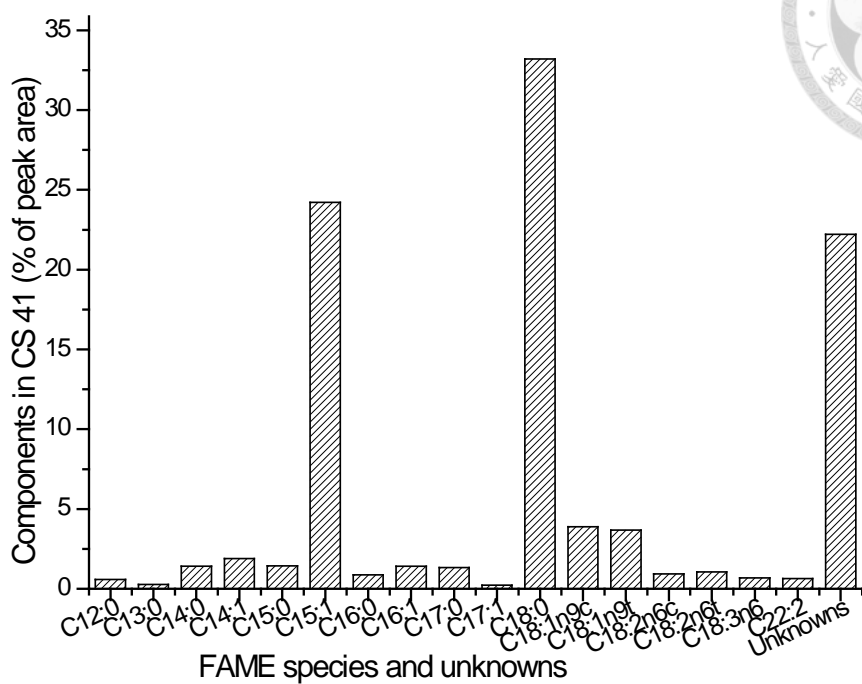


圖 20、樣品 CS 41 之 FAME 和未知物的分析結果 (以 Peak 面積比例顯示)



## 二、烘乾污泥轉酯化製生質柴油試驗

接著是將養牛場污泥，以 105°C 烘乾 12 h 後，進行轉酯化試驗，並將結果與凍乾養牛場污泥 (CS) 做比較 (圖 21)。此試驗是烘乾養牛場污泥 (oCS) 以 55°C、甲醇添加比為 10:1 和 200 rpm 為反應條件，分別進行轉酯化反應 4 h 和 24 h，並且與相同反應條件下之凍乾養牛場污泥之 FAME 產量 (%，w/w) 結果，如圖 21。結果顯示，在 4 h 的反應時間時，凍乾污泥 (CS) 的 FAME 產量顯著於烘乾污泥 (oCS) 的產量 ( $P < 0.05$ )，但是若以 24 h 進行反應，兩種污泥之 FAME 產量卻沒有明顯差異；至於烘乾污泥本身，雖然反應時間從 4 h 增加到 24 h 時 FAME 產量有增加的趨勢，但是這兩試驗組的產量之間並沒有出現顯著差異，因此若考量成本，4 h 組應較具優勢。

總觀來說，以這兩組結果我們無法確認烘乾污泥的產量是否較凍乾污泥來得劣勢。雖然烘乾污泥在 4 h 反應時間時的 FAME 產量，與凍乾污泥有明顯差異，但是 24 h 試驗阻卻無；然而若考量到總生產成本，個人推測可能烘乾污泥較有優勢，主要是烘乾方式與凍乾方式之差異：烘乾污泥的製備是將新鮮污泥直接倒在平盤上，以烘箱 105°C 下烘烤 12 h 後磨碎製備；凍乾污泥則先離心後，-80°C 冰存一晚，再以真空凍乾機凍乾三天。實驗數據顯示若以生產原料效率或成本方面來考量，烘乾方式應該優於凍乾方式，不僅生產速率、單批乾污泥生產量、能源耗費或是設備成本上都較有優勢，但是實際狀況仍待後續研究評估。

凍乾污泥和烘乾污泥的 FAME 種類組成分析之實驗數據顯示，以烘乾污泥轉酯化的結果與以凍乾污泥轉酯化的種類和組成比例皆相似，影響脂肪酸甲酯組成的主要因素應為原料污泥的種類，而非乾燥污泥方式或轉酯化條件 (圖 22)。

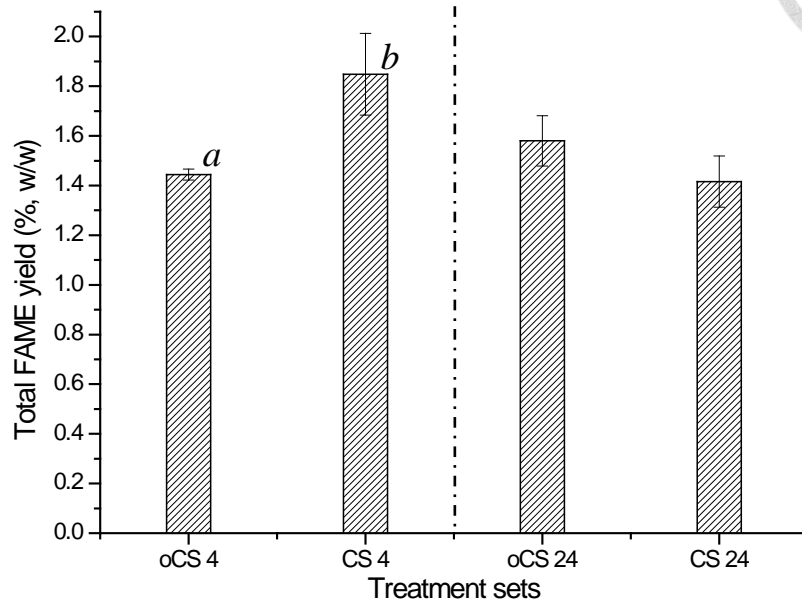


圖 21、凍乾養牛場污泥 (CS) 和烘乾養牛場污泥 (oCS) 在相同反應條件下之各試驗 FAME 產量差異

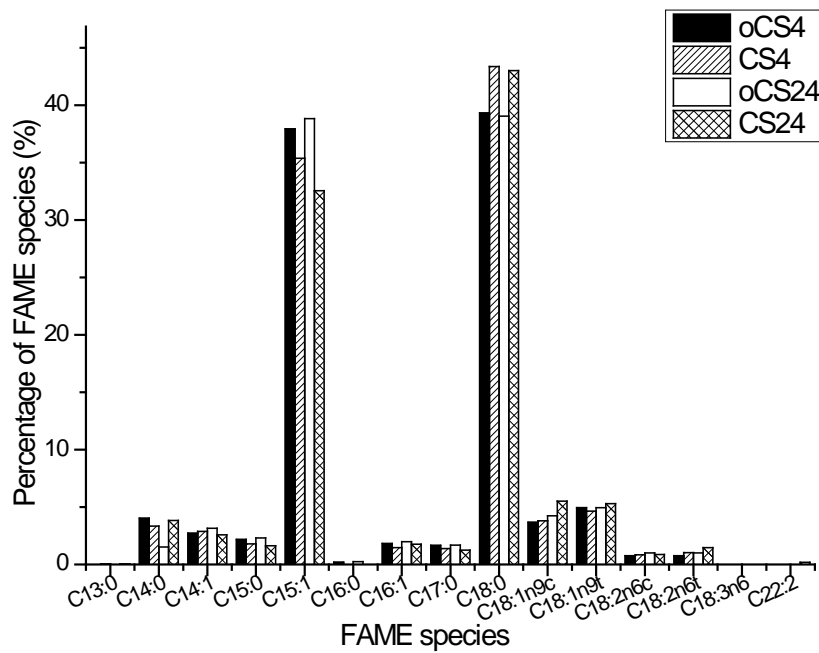


圖 22、烘乾養牛場污泥 (CS) 和凍乾養牛場污泥 (oCS) 的 FAME 組成比例

### 三、超音波處理凍乾污泥之轉酯化製生質柴油試驗

試驗以超音波震盪 10 min 進行前處理 (uCS) 後再行轉酯化，與直接進行轉酯化 (CS) 之 FAME 產量的差異，並且分別進行 2 h 和 4 h 的反應時間之結果 (圖 23)。以 2 h 和 4 h 的結果來看，以超音波震盪 10 min 後，再繼續進行轉酯化的 FAME 產量，對產量提升並沒有顯著的影響，甚至以趨勢上來看甚至還稍低於無前處理之試驗組，但是目前只進行三重複，也許受到原本採樣的污泥差異影響，此外超音波處理時間僅測試一種。因此，可能得更多重複試驗以確定超音波震盪對 FAME 產量之影響有無。

然而，先前已有文獻研究指出，原先預期經由超音波處理後之污泥 (微生物) 更容易瓦解、均質化，以及溶劑較容易滲入污泥膠羽內。然而，以結果而言，經由超音波前處理 (5~20 min) 後雖有增加的趨勢，但是並無法顯著提升 FAME 的產量，尤其若超過 10 min 的處理時反而有稍微下降趨勢。推測是因為處理時間過久 (15 和 20 min 的處理組) 可能會使污泥「再膠羽化」(Re-flocculation)，使得原本破散之污泥可能再度凝聚，反而使得轉酯化反應不易進行，導致脂肪酸甲酯產量比 10 min 的處理組還偏低，(Olkiewicz *et al.*, 2015)。

因此，以本次試驗而言，以超音波進行前處理無法對 FAME 產量有所提升，反而比較的結果有偏低之趨勢。未來試驗規模擴大時，研究方向可能朝向繼續研究找出合適、可最佳化產量之前處理條件，例如減少超音波處理時間等；或是直接放棄使用超音波前處理，因為會使生產成本提高，但 FAME 產量增加幅度可能不足以彌補成本的增加。無處理污泥和超音波處理污泥的 FAME 種類組成分析，可以發現無論是有無處理之污泥轉酯化的種類和組成比例皆相似，由此可推論超音波處理之有無並不影響 FAME 組成，主要的因素仍是原料污泥的中可轉酯化原料含量 (圖 24)。



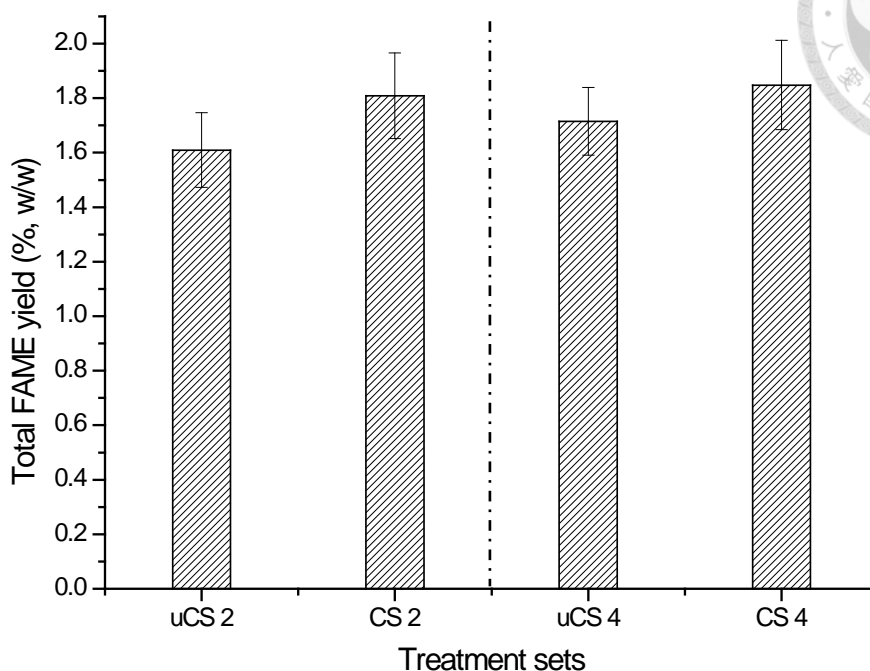


圖 23、無前處理污泥 (CS) 和超音波前處理污泥 (uCS) 在相同反應條件下之各試驗組 FAME 產量差異

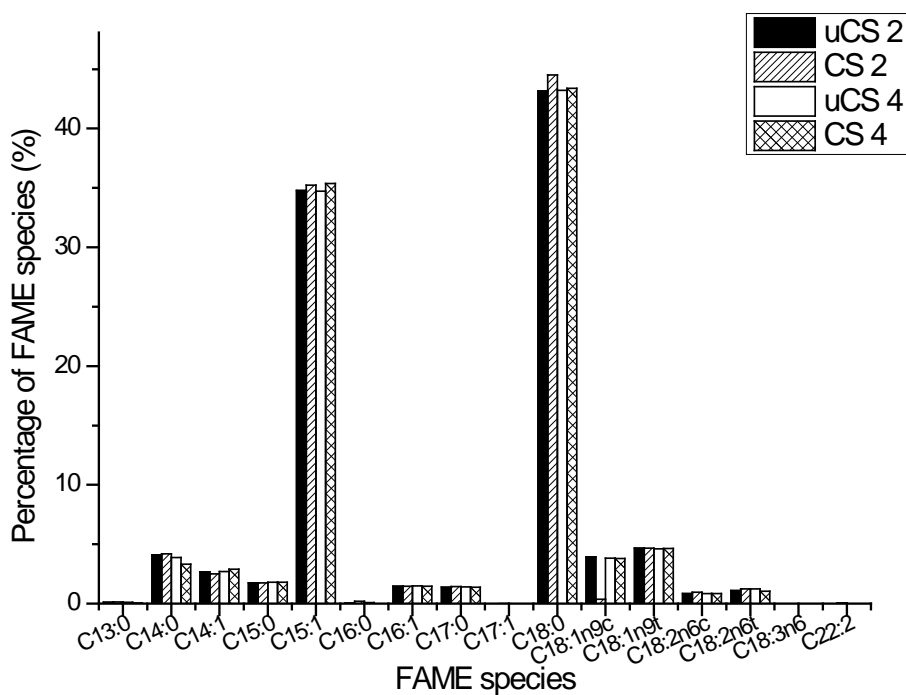


圖 24、無前處理污泥 (CS) 和超音波前處理污泥 (uCS) 的 FAME 組成比例



#### 四、本次研究結果與生活污水污泥相關文獻結果之比較：


本次研究結果，以畜牧業廢棄污泥轉酯化生產 FAME 之產量 (%，w/w) 結果分別如下：屠宰場污泥（活性污泥）為 0.78~2.24%；養豬場污泥（厭氣污泥）為 0.14~0.35%；養牛場污泥（厭氣污泥）為 1.41~2.18%。

由於目前國內外的研究文獻中，尚未找到有任何研究團隊曾經針對畜牧相關產業的廢棄或剩餘污泥轉酯化生產 FAME 的相關研究，大多數研究文獻仍著重於以生活污水處理廠 (Sewage Treatment Plant) 的污泥生產 FAME 的產量，並且有數份文獻已經估算出以生活污水污泥生產生質柴油之經濟效益或生產成本。

因此，此段列舉數份生活污水廢棄污泥 (Waste Sewage Sludge) 生產 FAME 的研究結果，並與本次研究之轉酯化結果比較。美國研究團隊以美國生活污水廠之初級污泥（初沉污泥）和二級污泥（活性污泥）為原料，分別進行轉酯化試驗並以氣相層析 (GC) 分析脂肪酸甲酯含量。結果為初級污泥之 FAME 產量約為 11.5~14.5%，次級污泥則為 0.9~2.5%。該研究中的初級污泥主要組成為城市的生活污水沉澱物，含高量油脂類，因此 FAME 產量可達 10% 以上；次級污泥則主要為活性污泥，與本次研究使用的屠宰場污泥同樣為活性污泥。兩者轉酯化的試驗結果，FAME 產量範圍相當接近 (Mondala *et al.*, 2009)。

經濟效益評估方面，其預估每加侖（約 3.79 公升）生質柴油生產成本為 3.23 美元，即每公升生質柴油成本約為 0.85 美元（約為新台幣 25.5 元），與國內目前超級柴油（由於政策關係，目前為純石化柴油）之價格，每公升台幣 23.8 元相比下高出些許（2015 年 5 月 4 日零時價格）。

另一美國研究團隊同樣以美國生活污水廠之活性污泥為原料，比較凍乾和未凍乾之污泥轉酯化生成 FAME 的產量和成本差異。結果顯示，凍乾污泥其產量約從 1.0~1.5% 到 3.5~4.0% 不等，預期最佳條件化時 FAME 產量可達



4.79  $\pm$ 0.02%；未凍乾污泥之最佳條件化 FAME 產量約為 3.93  $\pm$ 0.15%。經濟效益評估方面，預估凍乾污泥所製之生質柴油成本為每加侖 7.42 美元（每公升約為 1.96 美元或新台幣 58.8 元）；未凍乾污泥之生產成本為每加侖 14.48 美元（每公升約為 3.82 美元或新台幣 114.6 元）(Revellame *et al.*, 2009; 2010)。此三篇研究文獻皆有以活性污泥為原料生產生質柴油之評估，因此條件和狀況與本次研究相近，極具參考價值。

另外，西班牙研究團隊以當地生活污水廠四種污泥為原料，分別為：初級污泥（初沉污泥）、次級污泥（活性污泥）、混和污泥（初級和次級污泥以特定比例混和）和穩定污泥（厭氣污泥）。以活性污泥和厭氣污泥為原料之轉酯化的產量，分別約為 3~4% 和 1~2%，同樣與本次研究之結果相近 (Olkiewicz *et al.*, 2015)。

總觀上述四篇文獻，若以生活污水廠的活性污泥或厭氣污泥為轉酯化原料，FAME 的產量通常約 2 到 4% 左右（未包含初沉污泥）。而本次研究的屠宰場污泥和養牛場污泥之 FAME 產量亦可達 2% 以上，可見畜牧業廢棄污泥同樣具有生產生質柴油之潛力。

然而，從先前文獻的生產成本估算結果，發現遠比國內現行石化柴油價格還高出許多，約為新台幣 58.8 元 (Revellame *et al.*, 2009; 2010)，可能由於產量較低 (4.79%)。另一篇文獻 (Mondala *et al.*, 2009) 則假設結合含較高油脂之原料進行生質柴油生產之產量可達 10%，而生產成本則可降低到與石化柴油接近，分別為新台幣 25.5 元和 23.8 元。

因此可見，若能結合高油量之原料共同反應，應可提升生質柴油產量和大幅降低其生產成本。以國內情況，或可與屠宰場、肉品市場、傳統市場、夜市和生活污水處理廠等單位合作以取得大量、便宜之高油脂原料。

然而，雖然從上述這些文獻中發現，以生活污水污泥為原料來生產生質柴油之成本高於石化柴油，價格上似乎較不具優勢，但是這些文獻並未將原



先「廢棄污泥之處理成本或費用」列入考量，意即僅從生產過程中的反應原料、設備和產量等為基準預估，並未將原先處理廢棄污泥所需之成本或費用一同計算。

南韓研究團隊的研究指出，原先南韓處理生活污水廢棄污泥的方式為排放外海 (61.6%)、回收 (18.9%)、焚燒 (16.3%) 及土地掩埋 (3.2%) 等，較耗費成本且並不環保。該研究以生活污水廠廢棄污泥為生質柴油原料，並將政府處理廢棄污泥之費用，同時列入成本考量，預估萃取廢棄污泥中可生產生質柴油原料之成本約可降至每公升約 0.03 美元，約為新台幣 1 元 (表 4)。與其他原料 (微藻類、棕櫚油、向日葵油或大豆油) 之生產成本相比下，價格明顯優勢許多 (圖 25) (Kwon *et al.*, 2012)。此文獻之成本估算數值遠低於料源成本，仍需要實際試驗與評估後才能確定，故僅供參考。因此，未來若需考量畜牧業廢棄污泥生質柴油生產成本時，應同時將原先廢棄處理方式之費用 (收入) 列入，以便更完整地評估廢棄污泥轉製生質柴油之生產成本。

表 4、南韓生活污水廠污泥生產生質柴油原料之成本預估

Table 4. The Cost Estimate of Producing Biodiesel Feedstock by Sewage Treatment Plant in South Korea

	cost (USD)	unit oil price (USD)	reference
sludge disposal cost ( <i>paid by the government</i> )	-\$58.3 1 ton of wet SS	-\$1,4907 L <sup>-1</sup>	POSCO E&C ( <a href="http://www.poscoenc.com">www.poscoenc.com</a> ) POSCO E&E ( <a href="http://www.prosoene.com">www.prosoene.com</a> ), POSCO POWER ( <a href="http://www.poscopower.com">www.poscopower.com</a> ) Korean EPA JC food ( <a href="http://www.cj.net">www.cj.net</a> )
Sludge Drying Cost ( <i>fuel: LNG</i> )	\$57.17 1 ton of wet SS	\$1.3843 L <sup>-1</sup>	
oil extraction cost <sup>b</sup>	\$23.86 1 ton of dry SS	\$0.1219 L <sup>-1</sup>	Samyang Well Food ( <a href="http://www.wellfood.com">www.wellfood.com</a> ) Cargill Korea ( <a href="http://www.cargillfeed.co.kr">http://www.cargillfeed.co.kr</a> )
oil purification cost	\$17.64 1 ton of oil	\$0.015 L <sup>-1</sup>	JC Chemical ( <a href="http://www.jcchemical.co.kr">www.jcchemical.co.kr</a> ) SK energy ( <a href="http://www.SK.com">www.SK.com</a> )
		Total: \$0.0305	

<sup>a</sup>Total area of WWTP in Suwon-City: 38 ha. Real area of WWTP in Suwon-City: 3.8 ha. Average wastewater treatment capacity: 530 000 m<sup>3</sup> day<sup>-1</sup>.  
<sup>b</sup>Extraction method: solvent extraction with *n*-hexane (18% oil content in dry SS).

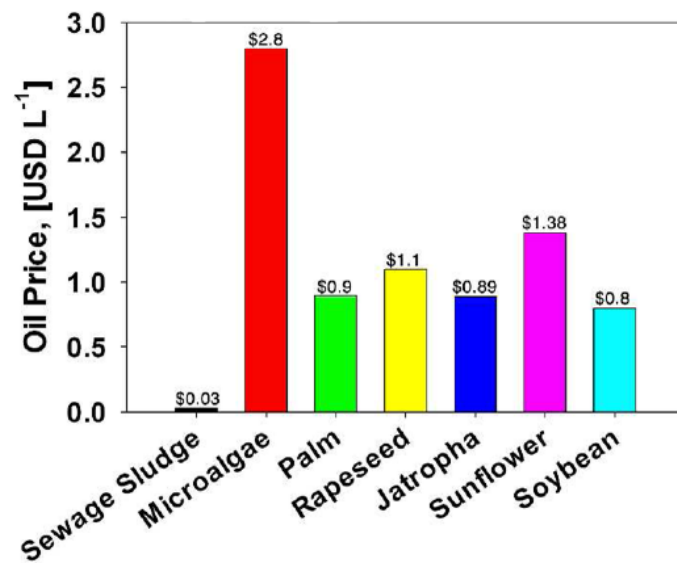


圖 25、各種生產生質柴油原料之價格預估

Fig. 25. The Estimated Prices of Various Oil Feedstocks for Biodiesel


## 五、從甲醇使用量和原污泥水分含量方面評估討論生質柴油生產成本之影響：

由於若考量整體生產成本，勢必得全面評估和規劃，範圍可能從污泥品質（允收標準），例如總固形物 (Total Solids, TS) 或揮發性懸浮固形物 (Volatile Suspended Solids, VSS)等、污泥集運（管運或車載）、污泥除水前置處理設備（離心、脫水、烘乾或凍乾等）、轉酯化整體設備（前處理槽、轉酯化反應槽、水洗槽、分離槽、回收槽、濃縮精煉槽等）之設計製造裝設、轉酯化化學原料（單元醇類、強酸或強鹼類價格），以及轉酯化條件（例如反應時間、甲醇使用量、催化劑量、反應溫度或攪拌速率等）和最重要的生質柴油 (B100) 市場價格，但是目前各國仍由政府單位主導影響，例如美國由環保署 (EPA) 決策。因此本次研究僅試驗甲醇添加量和反應時間之範圍，所以下面就這兩點討論成本影響。此外並引用先前文獻 (Revellame *et al.*, 2009; 2010) 討論原污泥原料中的水分對生質柴油生產成本之影響。

本次研究同時比較此次使用的三種凍乾污泥：屠宰場污泥 (SHS)、養豬場污泥 (SS) 以及養牛場污泥 (CS)，不同甲醇添加比 (Ratio of MeOH Addition) 和相同反應時間條件的轉酯化產製 FAME (即生質柴油) 之生產成本差異。

本次研究選擇估算各試驗組在相同反應時間 (4 h)，三種凍乾污泥 (SHS、SS 和 CS) 的四種甲醇添加比條件 (10:1、15:1、25:1 和 40:1) 之每單位甲醇添加量的 FAME 產量 (FAME Yield of Per mL MeOH Addition)。藉此粗估 SHS 11~41 組、SS 11~41 組以及 CS11~41 組之各試驗組每批轉酯化所使用每毫升 (mL) 的甲醇量約可生產的 FAME 產量，結果如圖 26 所示。

由該圖可以看出，若從每單位甲醇使用量可生產 FAME 的產量 (FAME Yield of Per mL MeOH Addition) 來比較，無論是何種凍乾污泥，我們發現在轉酯化反應的甲醇量使用越多，FAME 的產量反而有越低的趨勢。我們推測這是因為，雖然轉酯化使用的甲醇量越多的時候，FAME 產量大致上有增加



的趨勢 (如圖 9、14)，但是 FAME 產量增加的趨勢不及甲醇使用量的增加，甚至產量越高者 (CS)，變化幅度更為明顯。例如以屠宰場污泥 (SHS) 為例，SHS 11 試驗組的平均 FAME 產量 (約 0.78%) 和 SHS 41 的平均 FAME 產量 (約 1.56%) 兩者相差約一倍，但是使用的甲醇量卻相差四倍，因此若從單位甲醇使用量來估算，使用越多甲醇量的 FAME 產量雖然會增加，但是同樣會使成本增加過高，因此若僅依賴增加甲醇添加量來提高 FAME 產量，並不完全划算。

然而，若只從單位甲醇使用量來評估也並不完全準確，因為以實際應用層面來說，尚需要考量甲醇價格和生質柴油 (B100) 收購價格，但是以目前國內生質柴油政策和本次研究範圍、規模而言，仍無法完整地評估；此外，轉酯化時使用的甲醇通常會添加過量以利反應進行，反應結束後再將多餘的甲醇設法分離回收 (生質柴油層和粗乾油層皆有殘餘甲醇)，因此實際運作而言，甲醇添加量並不完全等於甲醇消耗量。另外亦尚未考量，如果反應使用較少量甲醇之條件，則同時可進行的轉酯化批數應較多 (假設反應槽體積固定)，因此若考量反應槽體，使用較少甲醇添加量的條件應更有利。

另外，反應時間部分，由於各試驗組所使用之時間相差倍數更大，對於每單位時間可生產之 FAME 產量影響更為明顯，故不另行估算。因此，未來研究方向可能朝向提高甲醇添加量以利轉酯化反應方向，並且縮短反應時間藉此增加產量批數，再設法將多餘甲醇分離回收以降低生產成本等可能方向。

此外，作為轉酯化原料之污泥，其水分的含量，也是影響生產成本之主要因素之一。美國研究團隊之研究指出，離心和凍乾等降低污泥水分的程序，佔其成本約 23.8%；同時根據其評估，當污泥原料含水分超過 50% 時，生產成本會逐漸提高 (因為會使轉酯化原料和反應設備使用量增加)，超過 85% 時甚至可能超過一倍，可見污泥水分對於生產成本之影響 (圖 25) (Revellame

*et al.*, 2009; 2010)。

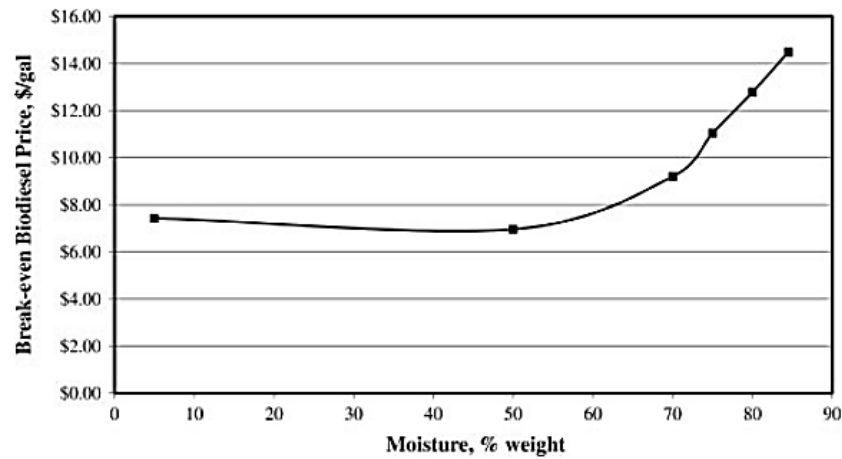
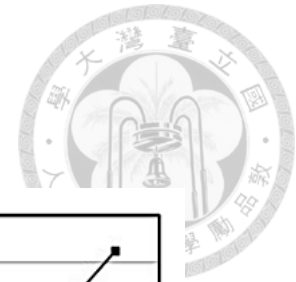


圖 26、原料污泥中之水分含量影響生質柴油生產成本之評估 (Revellame *et al.*, 2010)

Fig. 26. The Estimate of Effect on Cost of Biodiesel Production by the Moisture in Raw Sludge

此外，本次研究同時兩種乾燥污泥方式，分別為凍乾 (Freeze-dried) 和烘乾 (Oven-dried)，兩者用以生產 FAME 的產量差異相近。雖然尚未對此兩種方式之經濟效益進行完整評估，但仍可由此兩種之運作方式差異進行粗略的效益探討。以乾燥時間比較，凍乾方式效率應遠低於烘乾方式，因為烘乾方式僅需烘箱且每次乾燥時間為 12 h；凍乾方式則需要先以 $-80^{\circ}\text{C}$ 超低溫冰箱冰存 24 h 後，再以真空凍乾機凍乾處理 72 h，乾燥時間相差 8 倍外，也需要更多設備 (和空間)。因此以本次研究而言，烘乾方式可能較凍乾方式來得更有效益。

由上可知，除了尋求最佳轉酯化條件以提高產量之外，同時亦應尋求經濟且有效率之降低污泥水分之方式，以利降低生質柴油生產之成本。



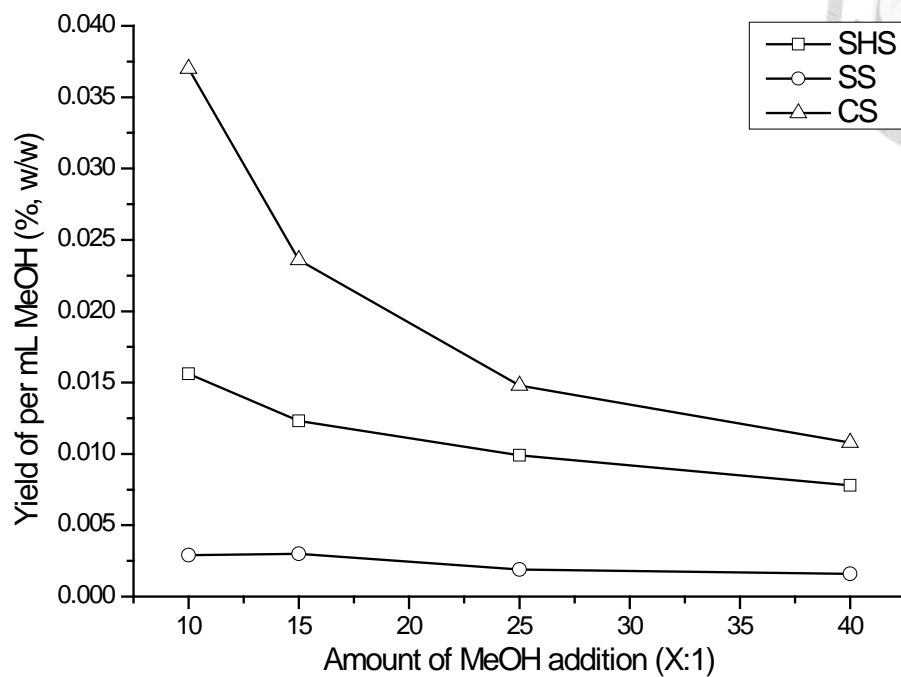


圖 27、三種凍乾污泥在相同反應時間 (4 h)，每毫升甲醇量之 FAME 產量

Fig. 27. The FAME Yield Per mL MeOH from Three Kinds of Freeze-dried Sludge under The Same Reaction Time (4 h)

## 六、污泥離心後之上層液分析結果和養牛場污泥之總固形物分析：

本次研究為了瞭解新鮮污泥經過 3,000 rpm 且 10 min 的離心程序後，其上層液的組成和對環境的負荷等，因此對其上層液進行揮發性脂肪酸 (VFA) 含量和水質檢測 (COD) 及(BOD<sub>5</sub>)。本次試驗對屠宰場污泥 (SHS)、養豬場污泥 (SS) 以及養牛場污泥 (CS) 之離心後上層液，以氣相層析儀 (GC)進行乙酸 (Acetic acid)、丙酸 (Propionic acid)、丁酸 (Butyric acid)、異丁酸 (Isobutyric acid)、戊酸 (Valeric acid) 和異戊酸 (Isovaleric acid)等共 6 種揮發性脂肪酸檢測，各樣本皆三重複試驗。

檢測結果無論是屠宰場污泥 (SHS)、養豬場污泥 (SS) 或養牛場污泥 (CS) 之離心後上層液，都未檢測出任何一種揮發性脂肪酸的含量。

從數據發現，揮發性脂肪酸含量應該過低或極少以至於檢測不出，可能是本次研究所使用之污泥皆來自厭氣處理過後，小分子有機物大多數已被微生物分解，成為沼氣釋放、或為微生物生長所使用，因此幾乎檢測不出揮發性脂肪酸。

本次研究對屠宰場污泥 (SHS)、養豬場污泥 (SS) 以及養牛場污泥 (CS) 之離心後上層液，分別進行 COD 與 BOD<sub>5</sub> 檢測，各樣本皆三重複試驗。

表 5、三種污泥上層液之化學需氧量 (COD) 與生化需氧量 (BOD<sub>5</sub>) 之結果

Table 5. The Result of COD and BOD<sub>5</sub> from Three Kinds of Freeze-dried Sludge

	屠宰場污泥 (SHS)	養豬場污泥 (SS)	養牛場污泥 (CS)
單位：ppm			
化學需氧量 (COD)	407±27	1920±50	2223±71

生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	17±6	25±12	664±70
------------------------------	------	-------	--------

從結果來看，僅有屠宰場污泥 (SHS)和養豬場污泥 (SS) 離心後上層液的 BOD<sub>5</sub> 符合國內放流水法規的標準，其他如養牛場污泥 (CS) 的 BOD<sub>5</sub> 和三種污泥的 COD 皆超過放流水標準(表 1)。因此新鮮污泥之離心後上層液不得直接放流，應再經過適當處理以降低環境負荷並符合法規。

處理方式可選擇直接迴流至原廢水處理廠進行處理，並同時增加沼氣量生產，但是在此之前應先考慮原廢水處理廠之容量設計負荷；若為污泥集中處理業者，規模應可額外設置廢水（污泥上層液）處理設施以處理污泥上層液，同時亦可使其生產沼氣並利用於發電、產熱或製冷等，皆可將能源再運用於轉酯化設備上。

除了檢測污泥離心後上層液以外，另外也檢測了新鮮養牛場污泥 (CS) 的總固形物 (Total Solids, TS) 含量，以利推測新鮮污泥中可作為轉酯化原料之固形物含量。檢測結果，新鮮養牛場污泥 (CS) 之總固形物 (TS) 為 32,125±2,250 mg/L，即每公升新鮮養牛場污泥（厭氣污泥）約可取得 32 g 之乾污泥作為轉酯化原料，相當於濃度為 3.21±0.23 %。根據先前文獻指出，養豬場之污泥的總固形物含量，視取自何種處理槽而不同，例如初沉污泥之污泥濃度約為 2~6.5 %，厭氣污泥約為 2~5 %，而活性污泥則約為 0.4~1 % (郭等，2000)。

本次研究僅分析總固形物 (TS)，若要以此了解、判斷污泥成分適不適合做為原料可能仍不足，容易被無機雜質誤導。故往後研究方向應增加揮發性懸浮固形物 (VSS) 或元素 (例如碳、氫、氧、硫、氮等) 等分析方法，並可納入未來收集污泥原料之允收標準判斷。



## 第肆章、結論與未來研究方向

本研究之試驗結果，屠宰場污泥 (SHS) 和養牛場污泥 (CS) 經由酸催化轉酯化反應後的 FAME 產量可達 2% (w/w) 以上，與生活污水污泥之研究文獻結果 (1~4%) 相近，但是養豬場污泥 (SS) 結果則偏低 ( $P < 0.5\%$ )，需要後續重複試驗。乾燥污泥之方式，凍乾或烘乾之 FAME 產量差異有時出現顯著 ( $P < 0.05$ )，但有時候並無，需要後續重複試驗。以超音波 (Ultrasonic) 進行破碎處理，並無法顯著提升 FAME 產量，反而可能造成反效果使產量降低。

轉製成為生質柴油 (FAME) 也許可以成為處理畜牧業廢棄污泥 (Waste Livestock Sludge) 之可行方案。不僅可減少廢棄污泥量，也可以從廢棄污泥中回收可用資源。未來研究方向將朝(1) 繼續試驗最佳轉酯化條件 (包含甲醇、酸、反應時間、反應溫度或攪拌速率等) 並進行經濟評估。(2) 尋求便宜且快速之移除污泥水分方式，以及結合含高油量之原料共同反應；或是直接以脫水後之污泥餅為試驗原料。(3) 將試驗規模放大，以利評估並模擬實際運作狀況。(4) 建立污泥轉製生質柴油之允收標準或範圍。

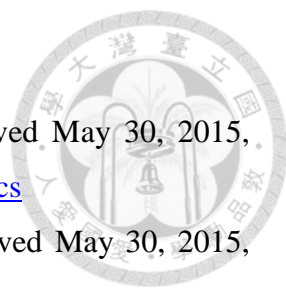
## 第五章、參考文獻



- 行政院農業委員會。2013a。102 年農業統計要覽。Retrieved May 30, 2015, from <http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/book/Book.aspx>
- 行政院農業委員會。2013b。102 年農業廢棄物排放量。Retrieved May 30, 2015, from <http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/common/CommonStatistics.aspx>
- 郭猛德、林晉卿、郭春芳。2000。豬糞尿污泥之處理與利用。畜產研究 33:4，頁 397-408。
- 郭猛德、蕭庭訓、王政騰。2008。養豬三段式廢水與污泥處理技術。畜牧半月刊 81:5，頁 29-38。
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2015a. About ASTM International. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.astm.org/ABOUT/overview.html>
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2015b. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.astm.org/Standards/D6751.htm>
- Andreoli, C. V., Speling, M. V., and F. Fernandes. 2007. Sludge treatment and disposal, In: Biological wastewater treatment series 6. IWA Publishing, U. K.
- Baeyens, J., Hosten, L., and E. V. Vaerenbergh. 1997. Wastewater Treatment. Kluwer Academic Publishers, the Netherland.
- Biofuels Digest. 2012. Biofuels Mandates around the World: 2012 (Brazil, India, the US, China and the EU point the way towards a 60 billion gallon biofuels market by 2022 – but can the capacity be built, and can the mandates survive pressure from opponents?). Retrieved May 31, 2015, from <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/22/biofuels-mandates-around-the-world-2012/>
- Biofuel Systems Group Limited. 2015. Biodiesel Standards. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm>
- Bitton, Gabriel 著。吳先琪等譯。2002。廢水微生物學 (Wastewater Microbiology)。頁 227-242，347，350-357，
- Diaz-Felix, W., Riley, M. R., Zimmt, W., and M. Kazz. 2009. Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters. Biomass Bioenerg.



- 2009; 33: 558-563.
- European Biodiesel Board (EBB). 2015. Statistics, the EU biodiesel industry. Retrieved May 31, 2015, from <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- European Committee for Standardization (CEN). 2015a. Who we are. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.cen.eu/about/Pages/default.aspx>
- European Committee for Standardization (CEN). 2015b. CEN/TC 19-Gaseous and liquid fuels, lubricants and related products of petroleum, synthetic and biological origin (EN 14214: 2012+A1: 2014). Retrieved May 30, 2015, from [http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP\\_PROJECT,FSP\\_OR\\_G\\_ID:40952,6003&cs=10F56DF425566EEE12AA1FF056F880E17](http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_OR_G_ID:40952,6003&cs=10F56DF425566EEE12AA1FF056F880E17)
- Fukuda, H., Kondo, A., and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by trans-esterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 2001; 92(5): 405-416.
- Guo, M., Song, W., and J. Buhain. 2015. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015; 42: 712-725.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., and M. Natarajan. 2011. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012; 16: 143-169.
- Howell, Steve. 2015. Biodiesel (ASTM). Retrieved May 30, 2015, from [http://www.astm.org/DIGITAL\\_LIBRARY/MNL/PAGES/MNL11645M.htm](http://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/MNL/PAGES/MNL11645M.htm)
- Huang, H. J., Yuan, X. Z., Li, B. T., Xiao, Y. D., and G. M. Zeng. 2014. Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014; 109: 176-184.
- Karr, P. R. and T. M. Keinath. 1978. Influence of particle size on sludge dewaterability. *J. WPCF* 50:8, 1911-1930.
- Kwon, E. E., Kim, S., Jeon, Y. J., and H. Yi. 2012. Biodiesel production from sewage sludge: new paradigm for mining energy from municipal hazardous material. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46: 10222-10228.
- Mata, T. M., Martins, A. A., and N. S. Caetano. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2010; 14: 217-232.
- Mondala, A., L. Liang, H. Toghiani, R. Hernandez, and T. French. 2009. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and second sludges.

- 
- Bioresour. Technol. 100: 1203-1210.
- National Biodiesel Board (NBB). 2015a. Biodiesel Basics. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>
- National Biodiesel Board (NBB). 2015b. Market Segments. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.biodiesel.org/using-biodiesel/market-segments>
- National Biodiesel Board (NBB). 2015c. Production Statistics. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.biodiesel.org/production/production-statistics>
- Olkiewicz, M., Fortuny, A., Stuber, F., Fabregat, A., Font, J., and C. Bengoa. 2015. Effects of pre-treatment on the lipid extraction and biodiesel production from municipal WWTP sludge. *Fuel* 2015; 141: 250-257.
- Pastore, C., Lopez, A., Lotito, V., and G. Mascolo. 2013. Biodiesel from dewatered wastewater sludge: A two-step process for a more advantageous production. *Chemosphere* 2013; 92: 667-673.
- Revellame, E., R. Hernandez, W. French, W. Holmes, and E. Alley. 2009. Biodiesel from activated sludge in situ transesterification. *J Chem Technol Biotechnol* 2010; 85: 614-620.
- Revellame, E., R. Hernandez, W. French, W. Holmes, E. Alley, and R. Callahanll. 2010. Production of biodiesel from wet activated sludge. *J Chem Technol Biotechnol* 2011; 86: 61-68.
- Su, J. J. 2000. Interference of Nitrite in COD Measurement of Swine Wastewater and Strategies for Advanced Nitrite Removal. *The 2000 International Forum on Livestock Pollution Control* 2000: 147-161.
- Serna, Emmanuel. 2009. Anaerobic Digestion Process. Retrieved May 30, 2015, from <http://www.wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=12>
- Siddiquee, M. N. and S. Rohani. 2011. Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge. *Fuel Process. Technol.* 2011; 92: 2241-2251.
- Sorda, G., Banse, M., and C. Kemfert. 2010. An overview of biofuel policies across the world. *Energy Policy* 2010; 38: 6977–6988.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). 2013. 2013 Renewable Fuel Standards for Renewable Fuel Standard program (RFS2). Retrieved May 31, 2015, from <http://www.epa.gov/otaq/fuels/renewablefuels/documents/420f13042.pdf>

United States Environmental Protection Agency (EPA). 2015. Renewable Fuel Standard:  
Proposed Renewable Fuel Volumes for Calendar Years 2014, 2015, and 2016.  
Retrieved May 31, 2015,  
from <http://www.epa.gov/otaq/fuels/renewablefuels/regulations.htm>

Vesilind, P. A. 1979. Treatment and Disposal of Wastewater Sludge. Ann Arbor Science  
Publishers, U.S.A.



## 附錄

### 附錄一、歐盟生質柴油標準 (EN 14214: 2008)



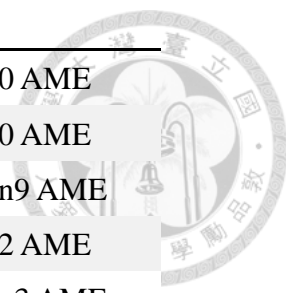
項目	單位	下限值	上限值	檢驗方法
Ester content	%	96.5	--	EN 14103
Density at 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 / EN 12185
Viscosity at 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.5	5.0	EN ISO 3104 / EN 14105
Flash point	°C	> 101	--	EN ISO 2719 / EN ISO 3679
Sulfur content	mg/kg	--	10	EN ISO 20846 / EN ISO 20884
Cetane number	--	51	--	EN ISO 5165
Sulfated ash content	%	--	0.02	ISO 3987
Carbon residue (10% dust residue)	%	--	0.3	
Water content	mg/kg	--	500	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	--	24	EN ISO 12662
Cu band corrosion (3 h at 50°C)	--	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Oxidation stability, 110°C	hour	6	--	EN 14112
Acid value	mg KOH/g	--	0.5	EN 14104
Iodine value	--	--	120	EN 14111
Linolenic acid ME	%	--	12	EN 14103
Polyunsaturated (double bonds ≥4) methyl ester	%	--	1	EN 14103
Methanol content	%	--	0.2	EN 14110
Mono-glyceride content	%	--	0.8	EN 14105
Di-glyceride content	%	--	0.2	EN 14105
Triglyceride content	%	--	0.2	EN 14105

Free glycerol	%	--	0.02	EN 14105
Total glycerol	%	--	0.25	EN 14105
Group I metals (Na, K)	mg/kg	--	5	EN 14538
Group II metals (Ca, Mg)	mg/kg	--	5	EN 14538
Phosphorus content	%	--	4	EN 14107
Cold filter plugging point (CFPP)	Country specific standard			

附錄二、脂肪酸甲酯 (FAME) 標準品 47885-U 之種類表



英文名稱	碳數簡示
Butyric acid, methyl ester	C4:0 AME
Caproic acid, methyl ester	C6:0 AME
Caprylic acid, methyl ester	C8:0 AME
Capric acid, methyl ester	C10:0 AME
Undecanoic acid, methyl ester	C11:0 AME
Lauric acid, methyl ester	C12:0 AME
Tridecanoic acid, methyl ester	C13:0 AME
Myristic acid, methyl ester	C14:0 AME
Myristoleic acid, methyl ester	C14:1 AME
Pentadecanoic acid, methyl ester	C15:0 AME
<i>cis</i> -10-Pentadecenoic acid, methyl ester	C15:1 AME
Palmitic acid, methyl ester	C16:0 AME
Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1 AME
Heptadecanoic acid, methyl ester	C17:0 AME
<i>cis</i> -10-Heptadecenoic acid, methyl ester	C17:1 AME
Stearic acid, methyl ester	C18:0 AME
Oleic acid, methyl ester	C18:1n9c AME
Elaidic acid, methyl ester	C18:1n9t AME
Linoleic acid, methyl ester	C18:2n6c AME
Linolelaidic acid, methyl ester	C18:2n6t AME
$\gamma$ -Linolenic acid, methyl ester	C18:3n6 AME
$\alpha$ -Linolenic acid, methyl ester	C18:3n3 AME
Arachidic acid, methyl ester	C20:0 AME
<i>cis</i> -11-Eicosenoic acid, methyl ester	C20:1n9 AME
<i>cis</i> -11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	C20:2 AME
<i>cis</i> -8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester	C20:3n6 AME
<i>cis</i> -11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	C20:3n3 AME
Arachidonic acid, methyl ester	C20:4n6 AME
<i>cis</i> -5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester	C20:5n3 AME



Henicosanoic acid, methyl ester	C21:0 AME
Behenic acid, methyl ester	C22:0 AME
Erucic acid, methyl ester	C22:1n9 AME
<i>cis</i> -13,16-Docosadienoic	C22:2 AME
<i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic	C22:6n3 AME
Tricosanoic acid, methyl ester	C23:0 AME
Lignoceric acid, methyl ester	C24:0 AME
Nervonic acid, methyl ester	C24:1n9 AME

附錄三、三種凍乾污泥轉酯化生產生質柴油之照片

