

以曝氣池廢水去除沼氣中硫化氫之研究⁽¹⁾

歐修汶⁽²⁾ 張筱瑜⁽³⁾ 劉威志⁽²⁾⁽⁴⁾

收件日期：112 年 8 月 31 日；接受日期：113 年 5 月 16 日

摘 要

本研究目的是利用一套簡易設計之濕式洗滌器，並以曝氣池中含活性污泥之廢水作為洗滌水，將沼氣通入洗滌器中，探討不同沼氣注入速率、槽內液面深度及進水方式（同向或反向）對沼氣中硫化氫 (hydrogen sulfide, H₂S) 去除率之影響。濕式洗滌器為一 2,000 公升黑色塑膠桶，將自製之沼氣注入管置於洗滌器底部。進氣量以流量計控制，先設定槽內液深，試驗期間連續抽取洗滌水入槽並溢流排出。試驗沼氣注入速率（簡稱注氣速率）為每分鐘 50、100、150 和 200 L/min，每 10 分鐘紀錄水洗前後沼氣中 H₂S 濃度、洗滌水 pH 值及進流量等，當排氣 H₂S 濃度與溢流水 pH 值變化穩定時即停止試驗。試驗一之結果顯示，在液深 80 cm、平均進流洗滌水 pH 值 7.76 – 7.96、進氣之沼氣平均 H₂S 濃度 2,520 ± 100 ppm 之條件下，洗滌水最終平均 pH 值為 6.93 – 7.31；在注氣速率 50 – 200 L/min 時，平均 H₂S 去除率分別為 81.3 – 64.1%，有顯著差異 (P < 0.05)。在試驗二中，注氣速率 200 LPM，液深 80 – 100 cm 時，最終平均 H₂S 去除率分別是 64.1 – 68.6%，無顯著差異。試驗三為進水與進氣逆流與並流試驗，於不同注氣速率下 (100 與 150 L/min) 逆流之 H₂S 去除率均顯著高於同向 (P < 0.05)。三項試驗之進流與溢流洗滌水之水質變化差異不顯著，僅進流水 pH 顯著高於溢流水，故以曝氣池廢水為洗滌水是可行的。H₂S 去除率及洗滌水 pH 隨注氣速率增加而降低，降低注氣速率或增加液深可延緩 pH 值下降以提升 H₂S 去除率。

關鍵詞：沼氣、硫化氫、濕式洗滌器。

緒 言

畜牧場之廢水含有許多有機物基質及微生物，經厭氣生物降解處理，可產生具有利用價值之產物 (da Silva *et al.*, 2014)，如沼氣和沼渣沼液。沼氣成分主要是甲烷 (60 – 80%) 和二氧化碳 (20 – 40%)，可被當成一種可再生之生質能源，若能善加收集利用，可替代成為另一種燃料來源，並降低溫室氣體之排放；依據氣候變遷跨國政府委員會 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 發表的研究報告指出，甲烷造成溫室效應的程度為二氧化碳之 24.5 倍。沼氣中還有一些微量氣體，例如硫化氫 (H₂S)、矽氧烷、芳香族化合物、鹵代化合物和其他揮發性有機化合物 (VOC) 以及氨等化合物等 (Rasi *et al.*, 2011)。硫化氫具毒性、酸腐蝕性和臭味 (Potivichayanon *et al.*, 2006; da Silva *et al.*, 2014)；甚至在厭氧處理充滿硫酸鹽之廢水中，產生於液相中之硫化物 (溶解性硫化物) 也增加對甲烷菌的毒性 (Kanjanarong *et al.*, 2017)。將未脫硫之沼氣直接燃燒，除了會造成設備腐蝕，縮短使用年限外，還會產生硫氧化物 (Pokorna and Zabranska, 2015; Su and Chen, 2015)；若將沼氣直接排放於大氣中，將會增加溫室氣體效應，且因 H₂S 具腐蛋臭味，更加重畜牧場臭味，引起附近居民嫌惡，故 Su and Chen (2015) 研究建議，在利用沼氣前，若能將 H₂S 成分去除，可減少對人類健康、安全 (de Arespacochaga *et al.*, 2014) 與生活環境之衝擊，又可減少畜牧場臭味源。

去除硫化氫的方法包含物理、化學和生物方法。在含高濃度 H₂S 之沼氣或巨量的沼氣需脫硫時，廣泛和成功的應用物理學或物理化學中的沉澱、吸附或吸收 (洗滌) 方法已有很長一段時間 (Pipatmanomai *et al.*, 2009; Ou *et al.*, 2020b)，但這些方法之操作費用高，有時產生之二次污染物又需進一步處理，沖擊生態環境。相較之下，生物方法基於生物化學氧化硫化物成硫酸鹽、硫代硫酸鹽和元素硫，操作時因使用極少量或不需化學藥品而較便宜 (Jeniček *et al.*, 2017)，且具環境友善性 (Giri *et al.*, 2014)。此法之操作程序，大致上來說，一開始是將沼氣曝入溶液中，H₂S

(1) 農業部畜產試驗所研究報告第 2790 號。
(2) 農業部畜產試驗所畜產經營組。
(3) 國立中山大學環境工程研究所。
(4) 通訊作者，E-mail: wzliu@mail.tlri.gov.tw。

則溶於液中並與液中培養的微生物(硫化菌, Sulphur Oxidizing Bacteria, SOB) 接觸, 並確保提供微生物足夠之營養源 (Pokorna and Zabranska, 2015; Su *et al.*, 2014) 將硫化物氧化, 氧化後之最終產物, 大多為元素硫及硫酸鹽。元素硫因低溶水性可被濾出供工廠使用或當肥料 (Beristain-Cardoso *et al.*, 2008; Pokorna and Zabranska, 2015), 硫酸鹽則可直接排放於表面水體 (Pokorna and Zabranska, 2015)。目前使用的生物脫硫方法有生物洗滌 (bioscrubber) (Nishimura and Yoda, 1997; Chou *et al.*, 2010)、生物過濾 (biofilter) (Liang and Liang, 2013; Su *et al.*, 2014) 及生物滴濾 (biotrickling filter) (Jiang *et al.*, 2009; Solcia *et al.*, 2014) 等方法。影響生物處理法的因素包括初始硫化氫濃度、注氣速率、液面深度、溶液 pH 值及活性污泥濃度 (Potivichayanon *et al.*, 2006; Chou *et al.*, 2010)。使用生物過濾及生物滴濾之缺點, 包括開始操作或重新啟動時需較長時間、產生之元素硫或脫落之生質團 (biomass) 累積阻塞填充材或多孔板 (de Arespacochaga *et al.*, 2014), 亦或氧化作用產生之硫酸鹽會造成系統內溶液 pH 太低而抑制微生物生長、沼氣停留在塔柱之時間過長 (通氣量低)、需定期沖刷或添加營養液 (活性污泥液) …等缺點。

本研究旨在克服上述操作缺點, 在養牛場廢水處理設施內設計一套簡易之水洗設備, 並以曝氣池含活性污泥之廢水為洗滌水, 探討不同之沼氣注入速率 (以下簡稱注氣速率)、液面深度及不同進流洗滌水方式對 H_2S 去除率之影響, 試驗中同時量測進氣口與排氣氣體成分濃度、室溫、槽內水溫、排氣溫與循環水量, 並於試驗結束前採集進流水與溢流水水樣進行水質分析, 以了解本操作方法之可行性及提供未來研究或應用之參考。

材料與方法

I. 試驗設計

本試驗於飼養 220 頭乳牛場的廢水處理設施中進行, 濕式洗滌器 (以下簡稱洗滌器) 為容量 2,000 L, 內徑 1.33 m 及桶高 1.85 m 之黑色塑膠桶槽, 設計之沼氣注氣管 (以下簡稱注氣管) 是以 2 吋 PVC 管自行鑽孔組裝製作而成, 並固定於桶槽底部, 管上鑽孔方式是沿管周平均開孔 0.1 cm, 孔距 1 cm, 建構成長方形環, 共鑽了 536 孔。桶內液面之深度是由外設置之溢流管控制, 桶外亦設有透明連通之 PVC 管柱可觀察與調整深度。以沉水幫浦連續抽取廢水場曝氣池廢水進入桶中而溢流廢水則排至另一曝氣池中。收集之未純化沼氣則是藉由環狀鼓風機經注氣管由桶底注入濕式洗滌器, 並由氣體流量計、氣體反送管及閥門來調整系統注氣速率, 水洗完之排氣則由槽頂預設排氣管路排出, 試驗流程與設備配置簡圖如圖 1 所示。

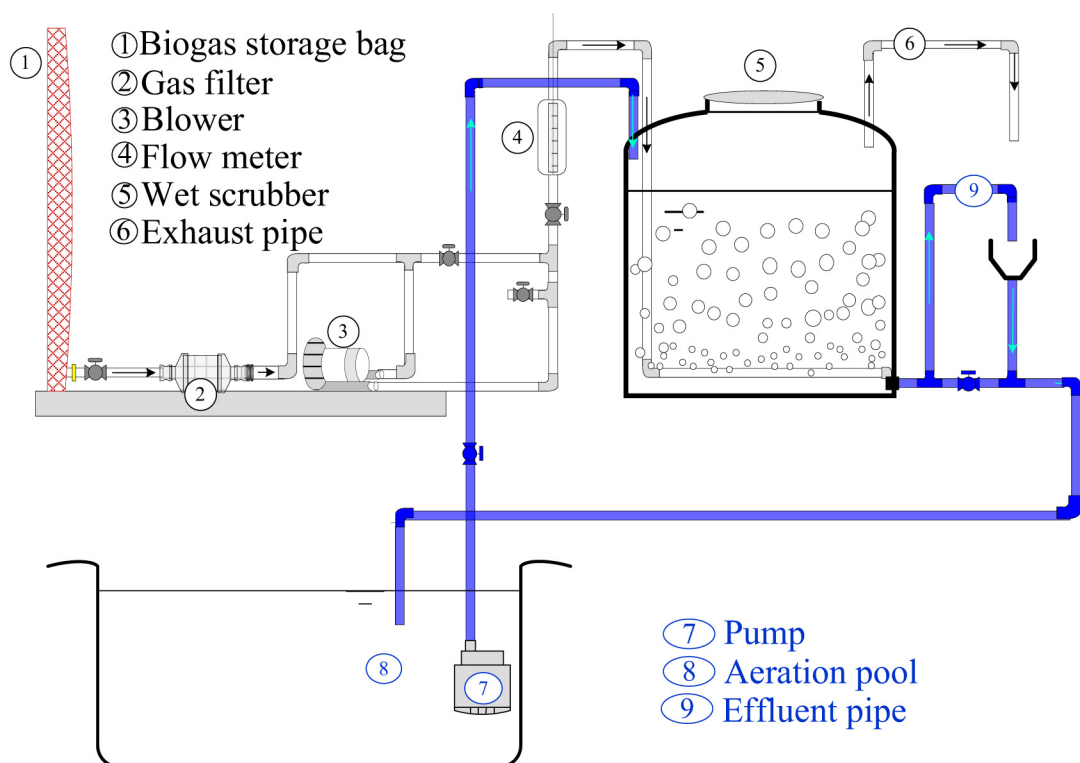


圖 1. 試驗流程及設備配置圖。

Fig. 1. Schematics of the experimental system.

II. 試驗方法

試驗剛開始時，先注入洗滌水至槽內達設定液面深度（以下簡稱液深）時，再打開抽水馬達將洗滌水抽至洗滌器內，使槽內溶液呈循環，同時打開高壓鼓風機進行沼氣曝氣，並藉由閥件來控制進氣與循環水流量。

- (i) 試驗一：設定液面深度 80 cm 下，針對不同沼氣注入速率每分鐘 50、100、150 或 200 公升 (L/min, LPM) 進行沼氣之曝氣水洗脫硫。
- (ii) 試驗二：再調整水洗槽液面深度為 90 及 100 cm，並配合上述之沼氣注入速率進行試驗。
- (iii) 試驗三：原洗滌器進水管是沒入槽底部進水（試驗一），與曝氣方向呈同向 (co-current)，而後將進水管切短改由上方以澆灌方式入水，正好與曝氣方向呈反向 (counter-current)，設定液面深度 90 cm，沼氣注入速率分別是 100 與 150 LPM。

試驗期間每隔 10 分鐘量測並記錄，包含進氣與排氣之氣體成分濃度、進流與溢流洗滌水 pH 值，當排氣 H₂S 濃度與洗滌水 pH 趨於穩定時（約 100 分鐘），採集進流與溢流水樣品送實驗室分析後即停止試驗，最後記錄每次試驗期間之總用水量。

III. 樣品分析方法

- (i) 氣體成分分析：硫化氫 (H₂S) 使用檢知管 (H₂S detector tubes, Gastec CO., Japan) 及氣體採樣器 (GV-100C gas sampling pump, Gastec Co., Japan) 檢測，H₂S 偵測極限為 0 ppm；甲烷 (CH₄)、二氧化碳 (CO₂) 及氧氣 (O₂)，以可攜式多用氣體偵測器 (Dräger X-am 7000, Dräger Safety AG & Co, KGaA, Germany) 偵測，機器可偵測氣體最低之極限皆為 0%。
- (ii) 水質成分分析：pH 值以 pH meter (PC3110 Intelligent pH/ORP Transmitter, SUNTEX, Taiwan) 測定；化學需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 依水中化學需氧量檢測方法－密閉式重鉻酸鉀迴流法 (NIEA 517.52B) 分析；懸浮固體 (suspended solid, SS) 以 103 – 105°C 乾燥法 (NIEA W210.58A)；總固體 (total solid, TS) 以 103 – 105°C 乾燥法先烘乾，烘乾物再經 550 高溫燃燒 (NIEA R212.02C)，逸失之重量為揮發性固體 (volatile solid, VS)；導電度 (electrical conductivity, EC) 依水中導電度測定方法－導電度計法 (NIEA 203.51B)；硫酸鹽 (sulfate, SO₄²⁻) 依水中硫酸鹽檢測方法－濁度法 (NIEA W430.51C) 配合分光光度計分析；鹼度 (total alkalinity, TAlk) 依水中鹼度檢測方法－滴定法 (NIEA W449.00B)。

IV. 計算公式

試驗中，H₂S 最終濃度以去除率 (removal rate, RR) 表示，去除率公式如下：

$$\text{去除率 (RR)} = \frac{\text{進氣端 H}_2\text{S 濃度} - \text{排氣端 H}_2\text{S 濃度}}{\text{進氣端 H}_2\text{S 濃度}} \times 100\%$$

平均 H₂S-S 轉化成硫酸鹽－硫 (SO₄²⁻-S) 之轉換率簡單計算表示如下：

$$(\text{H}_2\text{S-S}) \text{ transfer to } (\text{SO}_4^{2-}\text{-S}) = \frac{\text{溢流 sulfate 濃度} - \text{進流 sulfate 濃度}}{\text{進氣端 H}_2\text{S 濃度} - \text{排氣端 H}_2\text{S 濃度}} \times 100\%$$

V. 統計分析

試驗結果均以平均值 ± 標準偏差表示，試驗所得資料以統計分析系統套裝軟體 SPSS (第 25 版) 進行獨立樣本 t 檢定、單因子變異數分析 (one-way ANOVA) 或二因子變異數分析 (two-way ANOVA)，若差異達到顯著時，再以 LSD 進行事後檢定分析判定組間差異，顯著水準訂為 P < 0.05。

結果與討論

I. 不同沼氣注入速率試驗

當液深 80 cm 時，隨著試驗時間進行，槽內洗滌水 pH 值在最初 20 分鐘會下降很快 (圖 2)，之後下降幅度則漸漸變緩並趨於一穩定值 (約 100 分鐘)。於不同沼氣注入速率試驗中，隨注氣速率增加 (50 – 200 LPM)，槽內洗滌水 pH 值下降的變化情形相似，雖槽內洗滌水 pH 最終均會趨於一穩定值，但隨注氣速率增加，有較快達到穩定值的趨勢，但在注氣速率 200 LPM 時 (表 1)，pH 下降幅度 (pH declined) 則顯著高於其他注氣速率 (P < 0.05)。試驗期間進流水與溢流水水質變化無顯著差異 (未呈現)，僅 pH 值在試驗結束時均會顯著低於剛開始。

洗滌水平均 pH 值下降是因為曝氣時，會將沼氣中部分氣體成分溶解（被吸收）於洗滌水中，而其中 H_2S 與 CO_2 屬於酸性氣體，而致 pH 值下降；試驗之進氣與排氣沼氣分析（未呈現），其中 H_2S 與 CO_2 於試驗中均可部分溶於水中，尤其是進氣之 H_2S 濃度顯著低於排氣，其餘氣體成分則無顯著變化。試驗平均初始沼氣 H_2S 平均濃度約在 $2,520 \pm 100$ ppm，當試驗進行時， H_2S 平均去除率變化最如圖 3 所示，在 50 與 100 LPM 時其去除率下降變化幅度較小，但隨注氣速率增加到 200 LPM 時，去除率下降幅度就變大。所有試驗之去除率皆會隨時間進行下降趨緩，最後亦趨於一穩定值。

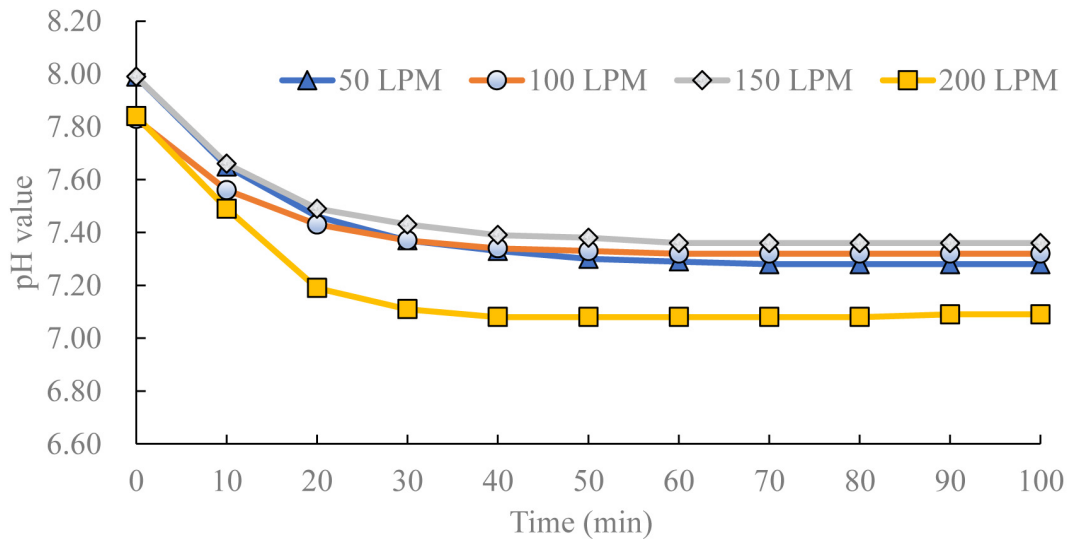


圖 2. 不同沼氣注入速率於液深 80 cm 時，對洗滌水 pH 值隨時間之變化。

Fig. 2. Time variations of wastewater pH with different gas injection rates of liquid depth 80 cm.

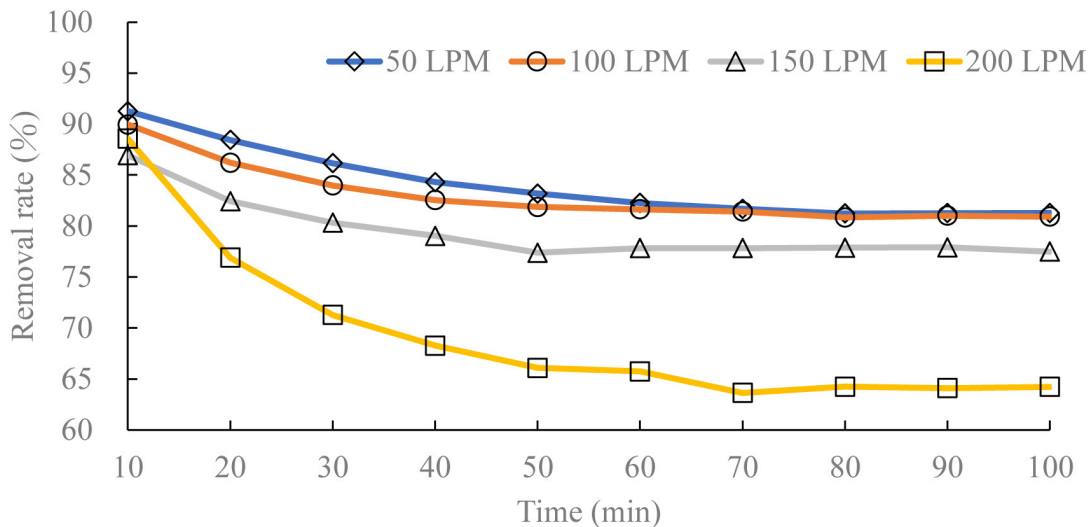


圖 3. 不同沼氣注入速率於液深 80 cm 時，對 H_2S 去除率隨時間之變化。

Fig. 3. Time variations of H_2S removal rate with different gas injection rate of liquid depth 80 cm.

當沼氣注入速率分別為 50、100、150 和 200 LPM 時，最終 H_2S 平均去除率則分別為 81.3、80.9、77.5 與 64.1% (表 1)，且當注氣速率 200 LPM 時，其去除率顯著低於其他注氣速率 ($P < 0.05$)，試驗平均最終 H_2S 濃度為 507 ± 72 ppm。pH 與 H_2S 去除率除有相同下降趨勢外，且兩者亦同時趨於一穩定值。試驗結果與 Baspinar *et al.* (2011)、Lien *et al.* (2014) 和 Ou *et al.* (2020a) 有相同之情形；溶液 pH 值降低太快與增加沼氣之注氣速率會降低 H_2S 去除率 (Ou *et al.*, 2020a)，因沼氣中高濃度 CO_2 同時大量溶於水中，致 pH 值降太快，故緩慢降低溶液 pH 或降低沼氣注入速率（增加沼氣停留在槽內時間），可明顯有助提升 H_2S 去除率。

II. 不同液面深度試驗

表 2 顯示為不同液面深度 90 與 100 cm，再配合試驗一 4 組注氣速率之平均 H_2S 去除率結果。隨著注氣速

率增加 (除 50 LPM 外), 對 H_2S 去除率之變化情形, 均有相同的變化趨勢, 即液深 100 cm 均顯著高於 80 cm ($P < 0.05$), 且隨注氣速率增加, 去除率亦隨之降低。在不同液深下之 H_2S 去除率, 注氣速率 50 LPM 均顯著高於 200 LPM ($P < 0.05$), 而且隨著液深增加, 對不同注氣速率下之 H_2S 去除率差異更顯著, 即注氣速率增加, 去除率變更差。隨液深增加, 洗滌水趨於定值之時間會略增加 (圖 4)。於相同的注氣速率下 (200 LPM), 液面深度分別為 80、90 和 100 cm 時, 最終平均沼氣 H_2S 去除率分別是 64.1、66.8 與 68.6%, 隨液面深度增加而上升 (圖 5)。全部試驗二之進流水與溢流水水質進行分析 (未呈現), 結果與試驗一結果相似, 即僅在 pH 值呈現相同之顯著變化 ($P < 0.05$), 於液深 90 vs. 100 cm 時, 進流與溢流 pH 分別為 (7.94 ± 0.04 vs. 7.47 ± 0.11) vs. (7.72 ± 0.08 vs. 7.23 ± 0.10)。對進氣與排氣之沼氣分析結果 (未呈現) 亦與試驗一相同, 即排氣 H_2S 濃度均顯著低於進氣 ($P < 0.05$)。試驗結果顯示與 Chou *et al.* (2010)、Lien *et al.* (2014) 及 Ou *et al.* (2020a) 之研究文獻有相同之變化, 此現象可能是由於質傳限制 (Chou *et al.*, 2010)。在注氣速率同為 50 LPM 時, 液深 100 cm 之去除率卻低於 80 與 90 cm, 可能是因為桶內平均洗滌水 pH 值下降幅度較大, 而影響沼氣 H_2S 去除率, 或是可能是當初試驗設定之液深差距太小而致結果不顯著。此試驗結果顯示洗滌水 pH 值下降幅度亦會影響去除率, 但是增加液面深度 (即增加沼氣停留於溶液內之時間), 應該是有助於提升 H_2S 去除率, 只是提升的效果不如直接降低注氣速率。

表 1. 液深 80 cm 不同沼氣注入速率對洗滌水 pH 值與沼氣中 H_2S 濃度之影響

Table 1. Effect of pH of washwater and H_2S concentration of biogas with various biogas injection rates at liquid depth 80 cm

Item (s)	Gas injection rate L/min (LPM)			
	50	100	150	200
Initial pH	7.88 ± 0.13	7.79 ± 0.19	7.96 ± 0.15	7.76 ± 0.07
Final pH	7.31 ± 0.04	7.25 ± 0.09	7.28 ± 0.07	6.93 ± 0.14
pH decline	0.56 ± 0.14^a	0.54 ± 0.12^a	0.68 ± 0.17^a	0.83 ± 0.07^b
Initial H_2S Conc. (ppm)	$2,437 \pm 49$	$2,593 \pm 12$	$2,530 \pm 96$	$2,410 \pm 101$
Final H_2S Conc. (ppm)	456 ± 60	499 ± 7	567 ± 88	880 ± 78
H_2S removal rate (%)	81.3 ± 2.3^a	80.9 ± 0.9^a	77.5 ± 4.2^a	64.1 ± 1.5^b

Mean \pm SD.

^{a, b} Means within the same row without the same superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

表 2. 不同液面深度與沼氣注入速率對 H_2S 去除率之影響

Table 2. Effect of different liquid depths and gas injection rates on H_2S removal rate

Liquid depth (cm)	Gas injection rate L/min (LPM)			
	50	100	150	200
80	$81.3 \pm 2.3\%^{ab,A}$	$80.9 \pm 0.9\%^{a,A}$	$77.5 \pm 4.2\%^{a,A}$	$64.1 \pm 1.5\%^{a,B}$
90	$84.0 \pm 3.8\%^{a,A}$	$76.6 \pm 1.0\%^{b,B}$	$72.6 \pm 0.1\%^{ab,B}$	$67.2 \pm 2.0\%^{ab,C}$
100	$77.0 \pm 1.5\%^{b,A}$	$76.9 \pm 2.3\%^{b,A}$	$71.8 \pm 1.9\%^{b,B}$	$68.6 \pm 2.8\%^{b,B}$

Mean \pm SD.

^{a, b} Means within the same column without the same superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

^{A, B, C} Means within the same row without the same superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

III. 不同進流方式試驗

試驗結果如表 3 所示, 當注氣速率同為 100 LPM 時, 逆流之 H_2S 去除率 (81.1%) 顯著高於並流操作 (76.6%) ($P < 0.05$), 且隨著注氣速率同樣增加至 150 LPM 時, 仍維持同樣之試驗結果 (75.0 vs. 72.7%) 且呈現顯著差異 ($P < 0.05$), 雖然差異縮較小, 但二者在試驗時之 pH 值就有差異, 而且一開始洗滌水 pH 值高低對 H_2S 去除率亦會產生影響, 進而影響二者之差距。不論並流或是逆流, H_2S 去除率在注氣速率 100 LPM 均顯著高於 150 LPM ($P < 0.05$)。Almenglo *et al.* (2016) 之實驗結果顯示進水與進氣反向配置之操作, 對 H_2S 去除率有提升效果, 與本試驗結果相同。

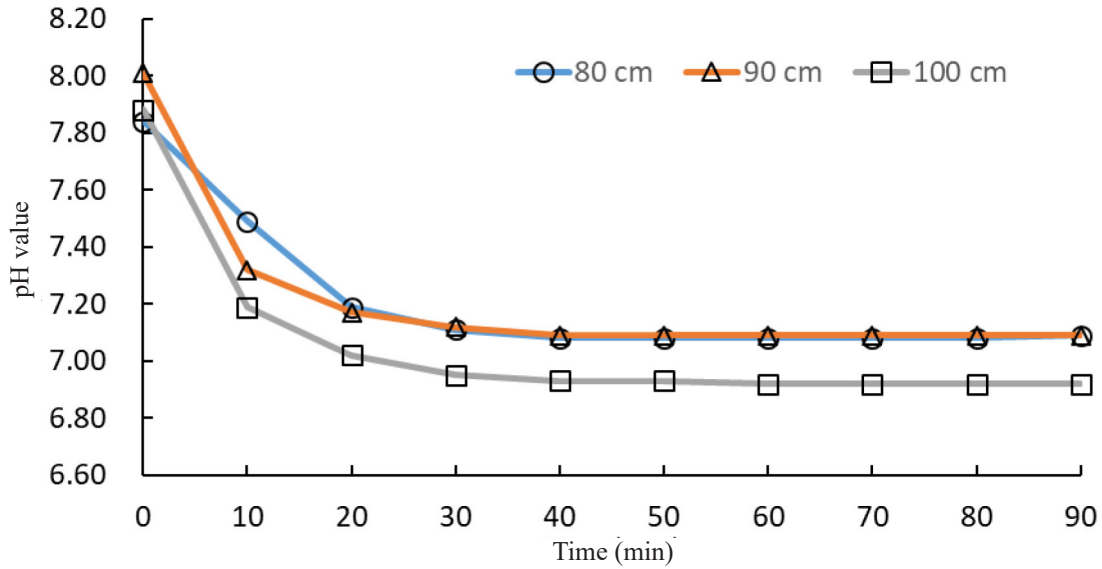


圖 4. 不同液深在沼氣注入速率 200 LPM 時，對洗滌水 pH 值隨時間之變化。
 Fig 4. Time variations of washwater pH with different liquid depths of gas injection rate 200 LPM.

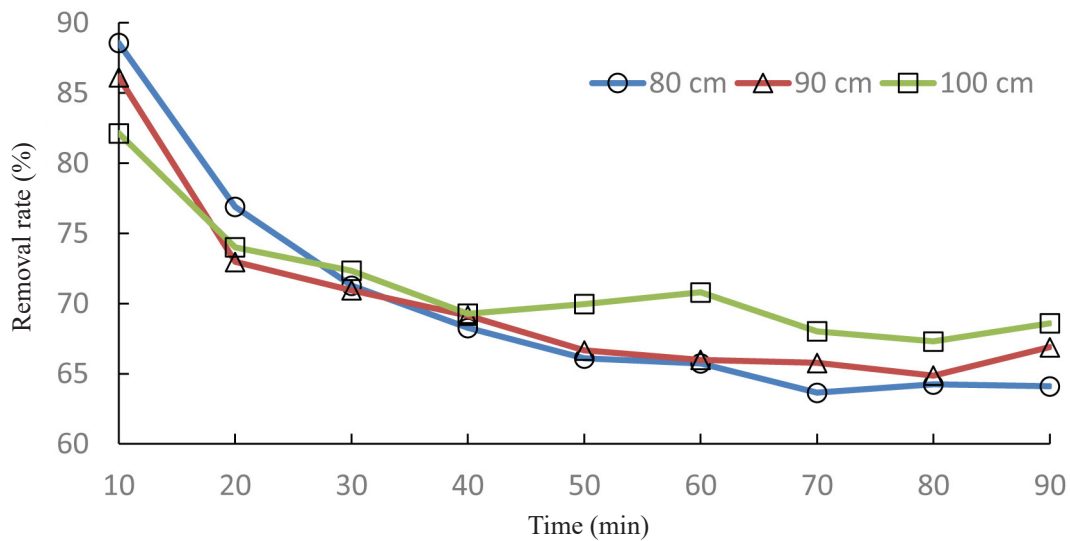


圖 5. 不同液深在沼氣注入速率 200 LPM 時，對 H₂S 去除率隨時間之變化。
 Fig 5. Time variations of H₂S removal rate with different liquid depths of gas injection rate at 200 LPM.

表 3. 不同洗滌水進流方式對 H₂S 與洗滌水之影響 (液深 90 cm)

Table 3. Effect of the washwater pH and the H₂S in biogas with different washwater influent ways at liquid depth 90 cm

Liquid influent way	Co-current		Counter-current	
	100	150	100	150
Gas injection rate L/min (LPM)				
Initial pH	7.85 ± 0.04	8.03 ± 0.24	7.87 ± 0.1	7.72 ± 0.06
Final pH	7.02 ± 0.02	7.26 ± 0.28	7.05 ± 0.24	6.68 ± 0.11
pH decline	0.83 ± 0.06	0.77 ± 0.05	0.83 ± 0.15	1.04 ± 0.05
Initial H ₂ S conc. (ppm)	2,337 ± 101	2,370 ± 61	2,327 ± 67	2,340 ± 99
Final H ₂ S conc. (ppm)	550 ± 23	663 ± 18	447 ± 9	585 ± 21
H ₂ S removal rate (%)	76.6 ± 1.0 ^{a,A}	72.6 ± 0.1 ^{b,A}	81.1 ± 0.7 ^{a,B}	76.5 ± 1.6 ^{b,B}

Mean ± SD.

^{a, b} Means within the same column (Liquid influent way) without the same superscripts are significantly different (P < 0.05).

^{A, B} Means within the same column (Gas injection rate) without the same superscripts are significantly different (P < 0.05).

IV. 洗滌水水質分析結果

表 4 為全期試驗之平均進流水與溢流水分析結果，其水質成分間大致均無顯著變化，僅 pH 值在進流顯著高於溢流 ($P < 0.05$)，分別為 7.83 ± 0.13 vs. 7.38 ± 0.16 ，全部試驗之洗滌水平均 pH 值下降之幅度為 0.45。pH 則因 H_2S 與 CO_2 溶於水中作用而致下降，下降幅度均低於 1，Ou *et al.* (2020a) 於其研究結果計算推測，洗滌水鹼度會巨幅下降主要是由於吸收沼氣中 CO_2 所引起的，故 pH 的降低可歸因於 CO_2 被吸收到洗滌水中，故降低 H_2S 之去除效率，但是洗滌水之 pH 值仍可維持在 6 – 9 的範圍內 (符合放流水標準)。經曝氣後之溢流平均硫酸鹽濃度會略增加，是由於溶於水中之硫化氫經氧化作用而生成，經配合相關參數 (溫度、分子量、循環水流量...等) 計算得到在不同注氣速率下 (50 – 200 LPM) 之平均硫化氫-硫 (H_2S-S) 之平均質流量 (mass transfer rate) 分別為 119.6 ± 12.9 、 227.4 ± 32.6 、 342.2 ± 40.9 及 393.0 ± 15.5 mg/min，沼氣中 H_2S 溶於溶液中，部分之 H_2S 可被氧化成硫酸鹽 (SO_4^{2-})，導致溢流洗滌水硫酸鹽濃度略上升但無顯著差異 (表 4)。平均 H_2S-S 轉化成硫酸鹽-硫 ($SO_4^{2-}-S$) 之轉換率約在 $51.3 \pm 19.6\%$ ，部分可能先轉換成中間產物，如：亞硫酸鹽 (SO_3^{2-})、硫代硫酸鹽 ($S_2O_3^{2-}$) (Fortuny *et al.*, 2011)。

洗滌水之總鹼度 ($1,856$ mg – $CaCO_3/L$) 顯著高於井水 (約 50 – 550) 與自來水 (約 24.8)，具良好酸中和能力。分析結果得知，利用曝氣池廢水進行沼氣水洗脫硫，對廢水水質變化很小，為一良好之洗滌水來源。

V. 進氣與排氣口氣樣分析結果

全期試驗之平均進氣與排氣口之氣樣分析如表 5 所示，除排氣之 H_2S 經曝氣水洗後濃度顯著減少外，其餘之沼氣成分之濃度，如：甲烷、二氧化碳及氧氣等，均與進氣口濃度接近。結果顯示，因硫化氫易溶於水之特性，以本法曝氣水洗可將硫化氫移除，其餘沼氣成分並無顯著變化，故不會影響沼氣原來之熱值。

表 4. 全部試驗之進流與溢流洗滌水水質分析

Table 4. Influent and effluent washwater qualities of all experiments

Liquid source	Influent	Effluent
COD (mg/L)	$1,018 \pm 199$	990 ± 181
SS (mg/L)	366 ± 166	324 ± 160
TS (mg/L)	$2,659 \pm 322$	$2,644 \pm 315$
VS (mg/L)	$1,296 \pm 213$	$1,283 \pm 203$
EC ($\mu s/cm$)	3.46 ± 0.74	3.58 ± 0.79
pH	7.83 ± 0.13^a	7.38 ± 0.16^b
Sulfate (mg/L)	272 ± 66	273 ± 69
Talk (mg- $CaCO_3/L$)	$1,856 \pm 153$	—

Mean \pm SD.

^{a, b} Means within the same column without the same superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

表 5. 全部試驗之進氣口與排氣口沼氣成分與濃度

Table 5. Inlet and outlet biogas component and concentration of all experiments

Gas source	Inlet	Outlet
CH_4 (%)	61.1 ± 1.9	62.3 ± 1.9
CO_2 (%)	30.8 ± 1.4	29.1 ± 1.6
O_2 (%)	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.0
H_2S (ppm)	$2,520 \pm 100^a$	507 ± 72^b

Note: the whole dates include every gas injection rates (50 – 200 LPM) and liquid depths (80 – 100 cm).

Mean \pm SD.

^{a, b} Means within the same column without the same superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

結 論

藉由調整沼氣注入速率、液面深度及洗滌水進流方式來延緩曝氣槽內洗滌水 pH 值下降幅度，並可彈性調整沼

氣 H_2S 去除率。經曝氣水洗後之平均沼氣硫化氫濃度為 $(590 \pm 144 \text{ ppm})$ 。經分析洗滌水中硫酸鹽濃度，溢流水平均硫酸鹽濃度略為增加，顯示經由溶於水中之硫化氫轉化成硫酸鹽，轉化率平均在 $(51.3 \pm 19.6\%)$ 。平均洗滌水之總鹼度 $(1,856 \text{ mg-CaCO}_3/L)$ ，具良好酸中和能力。試驗中無增加用水量、對洗滌水水質影響極小（除了 pH 值），且在過程中亦無產物累積或阻塞現象產生，顯示此法之可行性與穩定性極高。

誌 謝

本試驗承農委會科技計畫 (106 農科 -2.4.1- 畜 -L2(5)) 經費補助，試驗期間操作與維修蒙本所孫利男先生協助，廢水分析委由國立中山大學環境工程研究所周明顯教授實驗室同仁協助，特此誌謝。

參考文獻

- Almenglo, F., T. Bezerra, J. Lafuente, D. Gabriel, M. Ramírez, and D. Cantero. 2016. Effect of gas-liquid flow pattern and microbial diversity analysis of a pilot-scale biotrickling filter for anoxic biogas desulfurization. *Chemosphere* 157: 215-223.
- Baspinar, A., M. Türker, A. Hocalar, and I. Ozturk. 2011. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal. *Process Biochem.* 46: 916-922.
- Beristain-Cardoso, R., A.C. Texier, S. Reyes, J. A. Field, E. Razo-Flores, and J. Gomez. 2008. Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using an inverse fluidized bed reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83: 1197-1203.
- Chou, M. S., C. H. Perng, T. H. Li, and J. Y. Chen. 2010. Biooxidation of gaseous hydrogen sulfide in an activated sludge aeration tank. *J. Environ. Eng. Manage.* 20: 57-62.
- da Silva, M. L. B., M. P. Mezzari, A. M. G. Ibelli, and K. B. Gregory. 2014. Sulfide removal from livestock biogas by *Azospirillum*-like anaerobic phototrophic bacteria consortium. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 86: 248-251.
- de Arespacochaga, N., C. Valderrama, C. Mesa, L. Bouchy, and J. L. Cortina. 2014. Biogas biological desulfurization under extremely acidic conditions for energetic valorization in Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Eng. J.* 255: 677-685.
- Giri, B. S., K. H. Kim, R. A. Pandey, J. Cho, H. Song, and Y. S. Kim. 2014. Review of biotreatment techniques for volatile sulfur compounds with an emphasis on dimethyl sulfide. *Process Biochem.* 49: 1543-1554.
- Fernando, A., B. Tercia, L. Javier, G. David, R. Martín, and C. Doningo. 2016. Effect of gas-liquid flow pattern and microbial diversity analysis of a pilot-scale biotrickling filter for anoxic biogas desulfurization. *Chemosphere.* 157: 215-223.
- Fortuny, M., X. Gamisans, M.A. Deshusses, J. Lafuente, C. Casas, and D. Gabriel. 2011. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water Res.* 45(17): 5665-5674.
- Jeníček, P., J. Horejš, L. Pokorná-Krayzelová, J. Bindzar, and J. Bartáček. 2017. Simple biogas desulfurization by microaeration-Full scale experience. *Anaerobe* 46: 41-45.
- Jiang, X., R. Yan, and J. H. Tay. 2009. Simultaneous autotrophic biodegradation of H_2S and NH_3 in a biotrickling filter. *Chemosphere* 75: 1350-1355.
- Kanjanarong, J., B. S. Giri, D. P. Jaisi, F. R. Oliveira, P. Piyarat, S. Chaiprapat, R. S. Singh, A. Balakrishna, and S. K. Khanal. 2017. Removal of hydrogen sulfide generated during anaerobic treatment of sulfate-laden wastewater using biochar : Evaluation of efficiency and mechanisms. *Bioresour. Technol.* 234: 115-121.
- Liang, M. S. and Y. Liang. 2013. Biological removal of H_2S from the livestock manure using a biofilter. *Biotechnol. and Bioprocess Eng.* 18: 1008-1015.
- Lien, C. C., J. L. Lin, and C. H. Ting. 2014. Water scrubber for removal of hydrogen sulfide (H_2S) in biogas from hog farms. *J. Agric. Chem. Environ.* 3: 1-6.
- Nishimura, S. and Y. Motoyuki. 1997. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. *Water Sci. Technol.* 36: 349-56.
- Ou, H. W., M. S. Chou, and H. Y. Chang. 2020a. Removal of hydrogen sulfide from biogas using a bubbling tank fed with aerated wastewater. *Aerosol Air Qual. Res.* 20: 643-653.

- Ou, H. W., M. L. Fang, M. S. Chou, H. Y. Chang, and T. F. Shiao. 2020b. Long-term evaluation of activated carbon as an adsorbent for biogas desulfurization. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 70: 641-648.
- Potivichayanon, S., P. Pokethitiyook, and M. Kruatrachue. 2006. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. *Process Biochem.* 41: 708-15.
- Pipatmanomai, S., S. Kaewluan, and T. Vitidsant. 2009. Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm. *Appl. Energy.* 86: 669-674.
- Pokorna, D. and J. Zabranska. 2015. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnol. Adv.* 33: 1246-59.
- Rasi, S., J. Läntelä, and J. Rintala. 2011. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. *Energy Convers. Manage.* 52(12): 3369-3375.
- Ricardo, B. C., A. C. Texier, S. Á. Reyes, Sierra, J. A. Field, R. F. Elías, and J. Gómez. 2008. Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using an inverse fluidized bed reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83: 1197-1203.
- Solcia, R. B., M. Ramíez, M. Fernández, D. Cantero, and D. Bevilaqua. 2014. Hydrogen sulphide removal from air by biotrickling filter using open-pore polyurethane foam as a carrier. *Biochem. Eng. J.* 84: 1-8.
- Su, J. J., Y. J. Chen, and Y. C. Chang. 2014. A study of a pilot-scale biogas bio-filter system for utilization on pig farms. *J. Agric. Sci.* 152: 217-224.
- Su, J. J. and Y. J. Chen. 2015. Monitoring of sulfur dioxide emission resulting from biogas utilization on commercial pig farms in Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* 187: 4109.

Research of removing hydrogen sulfide from biogas using wastewater in aeration Basin ⁽¹⁾

Hsiu-Wen Ou ⁽²⁾ Hsiao-Yu Chang ⁽³⁾ and Wei-Zhi Liu ⁽²⁾⁽⁴⁾

Received: Aug. 31, 2023; Accepted: May. 16, 2024

Abstract

The research aimed to use a wet scrubber of simple design and the wastewater containing activated sludge from the aeration basin as the washing water to aerate biogas into the scrubber. The study analyzed the effect of different biogas injection rate, ullage depth inside the tank, and water inlet method (same or reverse direction) on the removal rate of hydrogen sulfide (H₂S) in biogas. The wet scrubber is a 2,000-L black plastic tank with a handmade biogas injection pipe placed on the bottom of the scrubber. The air inflow is controlled by flowmeter, with the ullage depth set up inside the tank. During the experiment period, the washing water was withdrawn into the tank and overflow discharged. The biogas injection rate of the experiment (also known as gas injection rate) was 50 L, 100 L, 150 L, and 200 L per minute (LPM). The H₂S concentration in biogas, the pH value of washing water, and the inflow were recorded every 10 minutes before and after washing. The experiment would be halted once the H₂S concentration in discharged gas and the pH value in overflow water stabilized in variation. The trail 1 results indicated that under the conditions of ullage depth of 80 cm, average inlet/outlet washing water with pH between 7.76 - 7.96, and the average H₂S concentration in inlet biogas of 2,520 ± 100 ppm, the final average pH value of the washing water fell within 6.95 and 7.31. Under the gas infection between 50-200 LPM, the average H₂S removal rates were 81.3 - 64.1%, with significant differences ($p < 0.05$). In trail 2, the final average H₂S removal rates were 64.1 - 68.6% for ullage depths between 80 - 100 cm and gas injection rate at 200 LPM, without significant difference. Trail 3 was conducted on the reflux and parallel of water and gas inlet, while the H₂S removal rates of the reflux under the different gas injection rates (100 and 150 LPM) were significantly higher than those of the same flow ($p < 0.05$) There was no significant difference in the water quality of inflow and overflow washing water for the three trials. Only the pH of inflow was significantly higher than the overflow waster. Hence, the result indicated that using the wastewater from the aeration basin as washing water was feasible while the H₂S removal rate and pH value of washing water reduce as the gas injection rate increases. Moreover, the gas injection rate of increase in ullage depth could defer the reduction in pH value and boost the H₂S removal rate.

Key words: Biogas, Hydrogen sulfide, Wet scrubber.

(1) Contribution No. 2790 from Taiwan Livestock Research Institute (TLRI), Ministry of Agriculture (MOA).

(2) Livestock Management Division, MOA-TLRI, HsinHua Tainan 71246, Taiwan, R. O. C.

(3) Institute of Environmental Engineering, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, Taiwan, R. O. C.

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