



2.1 การบำบัดชีวภาพแบบไร้ออกซิเจน

ปัจจุบันน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมหลายประเภท ก่อให้เกิดปัญหา ด้านสิ่งแวดล้อมเป็นอันมาก โดยเฉพาะน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสารอินทรีย์สูง เช่น โรงงานปลาปน โรงงานผลิตสุรา โรงงานอาหารกระป๋อง เป็นต้น วิธีบำบัด น้ำเสียที่นิยมใช้กันมากที่สุดเป็นแบบชีวภาพ โดยขั้นแรกเป็นการบำบัดด้วยกระบวนการชีวภาพแบบไร้ออกซิเจน (anaerobic process) แล้วจึงบำบัดต่อด้วย กระบวนการทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจน หรืออาจจะมีวิธีการอื่นที่เหมาะสมกว่า เช่นนำไปทำปุ๋ยหมัก เป็นต้น (สุเมธ ชวเดช, 2529)

ในการบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสารอินทรีย์สูงโดยวิธีชีวภาพนี้ ขั้นตอนแรกควรเป็นระบบย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน เพราะเนื่องจากค่า ใช้จ่ายสำหรับระบบนี้จะต่ำกว่าแบบใช้ออกซิเจนมาก นอกจากนี้สารอินทรีย์ที่ แบคทีเรียย่อยสลายได้ 80-90% จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนที่ถูกนำไปสร้างเซลล์จะมีน้อยมาก ปัญหาในการกำจัดตะกอนจึงมีน้อยกว่า แบบใช้ออกซิเจนมาก ก๊าซชีวภาพที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นพลังงานสำหรับใช้ใน กระบวนการผลิตอีกด้วย แต่ข้อเสียที่สำคัญคือแบคทีเรียที่ใช้ในระบบบำบัดเจริญเติบโตช้าต้องใช้เวลาในการเริ่มต้นเดินระบบยาวนานมาก นอกจากนี้ในระบบ จะเกิดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งมีกลิ่นเหม็น น้ำเสียอาจจะมีสีดำ เนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบของโลหะต่างๆ ในน้ำเสียเกิดเป็นสารประกอบซัลไฟด์ ซึ่งมีสีดำ (เสริมพล และไชยยุทธ, 2524)

2.1.1 ทฤษฎีพื้นฐานระบบหมักแบบไร้ออกซิเจน

ปฏิกิริยาชีวเคมีของระบบภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน ได้แก่ การย่อยสลายสารอินทรีย์ การรีดักชันของสารซัลเฟต ไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และการย่อยสลายไนเตรท โดยมีรายละเอียดดังนี้ (สุเมธ ชวเดช, 2529)

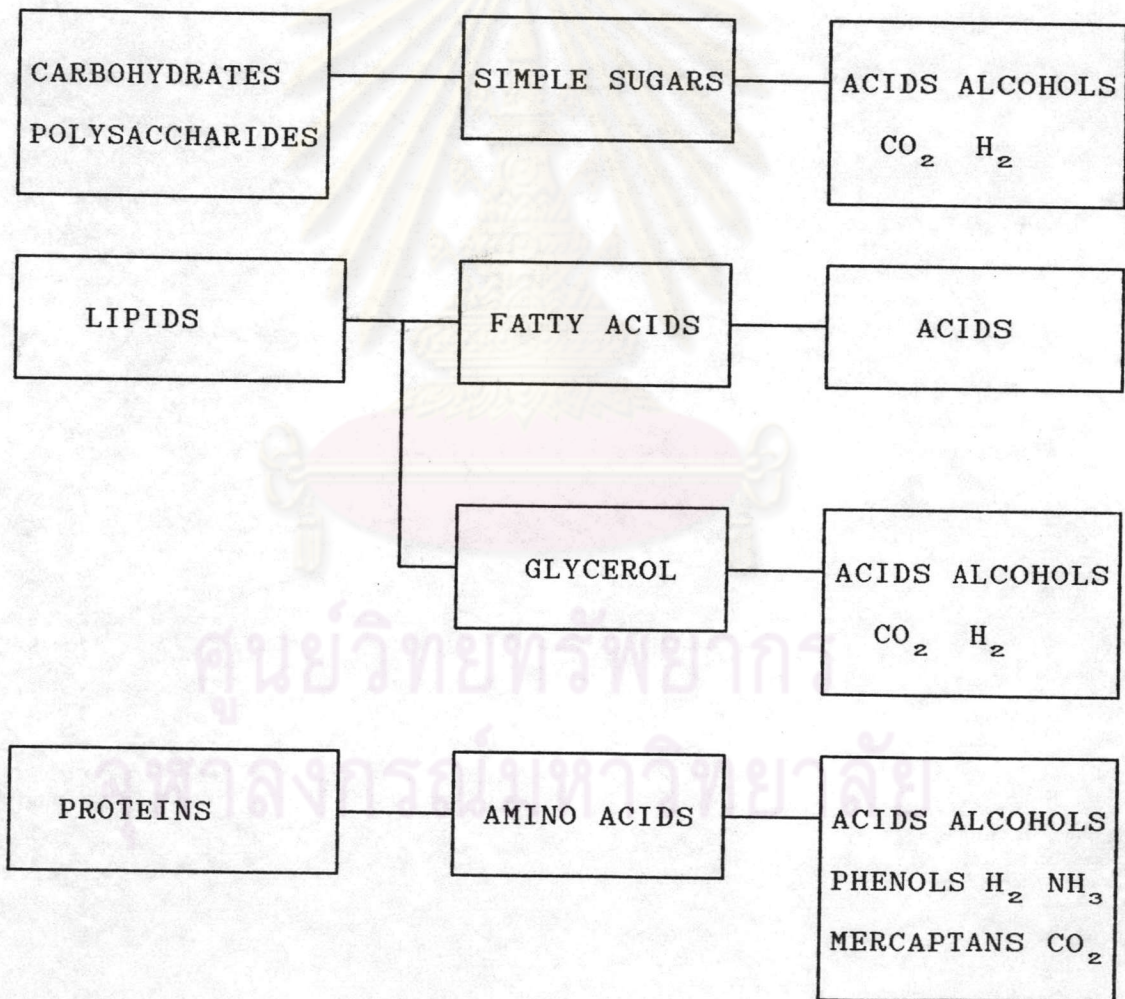
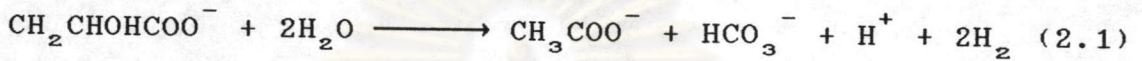
2.1.1.1 ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ ปฏิกิริยาชีวเคมีในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์สามารถแบ่งเป็นสามขั้นตอนคือ

ก. ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ในขั้นแรกนี้สารอินทรีย์ต่างๆที่มีโมเลกุลใหญ่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เช่น คาร์โบไฮเดรต ไขมัน และโปรตีนต่างๆ จะถูกย่อยแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆ และสามารถละลายน้ำได้ (รูปที่ 2.1) โดยน้ำย่อยที่ปล่อยออกจากแบคทีเรีย (external enzyme) สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและสามารถละลายน้ำได้เหล่านี้ จะถูกแบคทีเรียนำไปเป็นอาหาร โดยวิธีซึมผ่านผิวเซลล์แบคทีเรีย

ข. อะซิโดเจเนซิส (Acidogenesis) สารอินทรีย์ที่อยู่ในรูปสารละลายจะถูกย่อยสลายโดยแบคทีเรีย เพื่อใช้ในการสร้างเซลล์ใหม่และอีกส่วนหนึ่งจะถูกนำไปใช้เป็นพลังงาน ในช่วงนี้เอง สารอินทรีย์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดอินทรีย์และสารอื่นๆ โดยแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรด (acid former) กรดที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นกรดน้ำส้ม (acetic acid) รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนไฮโดรไลซิสและอะซิโดเจเนซิส

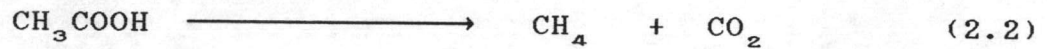
แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรดนี้เป็นประเภท facultative bacteria กล่าวคือสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ทั้งที่มีและไม่มีออกซิเจน ดังนั้นแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรดจึงมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมได้ดี นอกจากนั้นแบคทีเรียมียืดระยะเวลาเจริญเติบโตสูง โดยเฉลี่ยสามารถเพิ่มจำนวนเป็นสองเท่าได้ในเวลา 14 ชั่วโมงแบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ genera Pseudomonas Flavobacterium Acaligenes Escherichia และ Aerobacter

แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างไฮโดรเจน (hydrogen-producing acetogenic bacteria) ก็มีความสำคัญในชั้นตอนนี้ *Desulfovibrio desulfuricans* สามารถเปลี่ยนแลคเตทไปเป็นอะซิเตท ไฮโดรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ แต่ต้องอยู่ในสภาวะที่มีการใช้ไฮโดรเจน โดยกลุ่มแบคทีเรียที่สร้างมีเทน (methane former หรือ methanogen) ดังสมการ 2.1

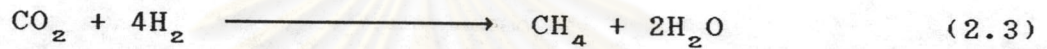


รูปที่ 2.1 การย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจนชั้นตอน ไฮโดรไลซิส และอะซิโดเจเนซิส (สุมเมธ ชาวเดช, 2529)

ค. เมทาโนเจเนซิส (Methanogenesis) กรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นถูกแบคทีเรียที่สร้างมีเทน (methane former) เปลี่ยนเป็นก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 2.2

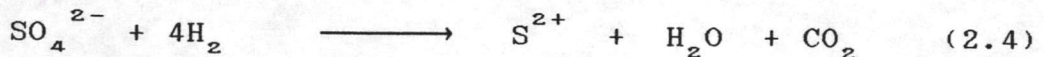


ประมาณ 72 % ของก๊าซมีเทนเกิดจากการสลายตัวของกรดน้ำส้มตั้งแสดงไว้ในรูปที่ 2.2 นอกจากนี้ก๊าซมีเทนยังเกิดจากปฏิกิริยาชีวเคมีระหว่าง ก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย ดังสมการ 2.3

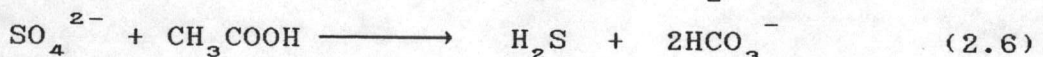
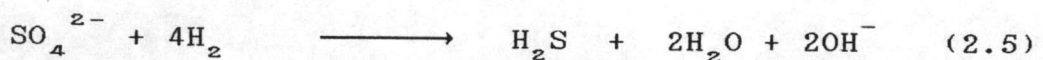


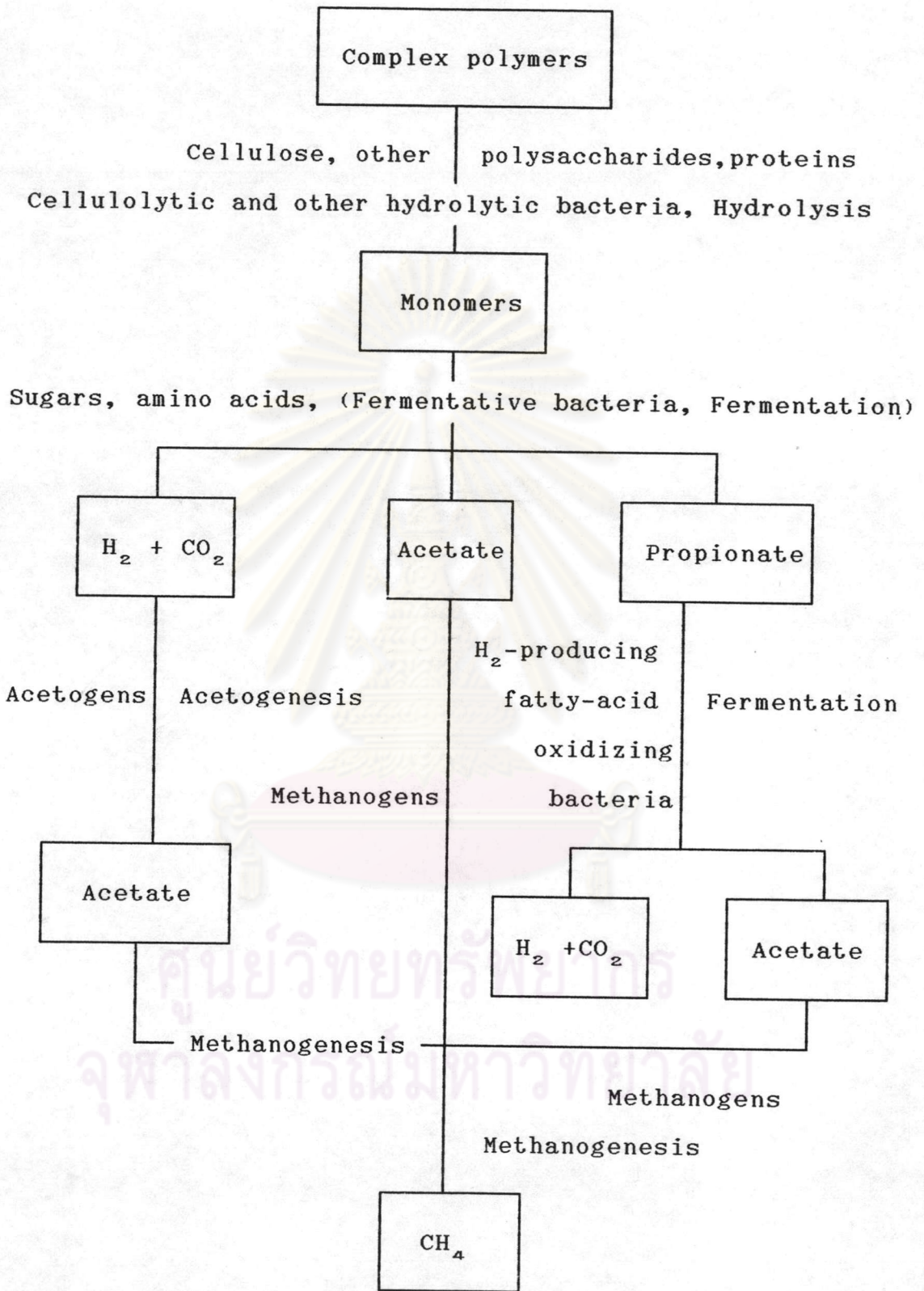
แบคทีเรียกลุ่มสร้างมีเทนนี้จัดอยู่ในพวก obligate anaerobic bacteria ซึ่งดำรงชีวิตอยู่ได้ในสภาพไร้ออกซิเจนเท่านั้น ดังนั้นจึงมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมต่ำกว่าแบคทีเรียกลุ่มแรกและมีอัตราการเจริญเติบโตช้ากว่าด้วย โดยเฉลี่ยต้องใช้เวลาประมาณ 3-5 วันจึงสามารถเพิ่มจำนวนเป็นสองเท่าได้ แบคทีเรียกลุ่มนี้ส่วนใหญ่ได้แก่ genera Methanococcus Methanobacterium และ Methanosarcina

2.1.1.2 ปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟต (Sulphate reduction) ในสภาพไร้ออกซิเจน ซัลเฟตในน้ำเสียนั้นสามารถถูกนำไปใช้ให้เป็นแหล่งออกซิเจน โดยแบคทีเรียกลุ่มหนึ่งเรียกว่า sulphate reducing bacteria หรือ SRB โดยให้พลังงานจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างซัลเฟตกับสารอินทรีย์ดังสมการ 2.4



ตัวอย่างเช่นแบคทีเรียกลุ่ม Desulfovibrio ได้พลังงานจากปฏิกิริยาดังนี้



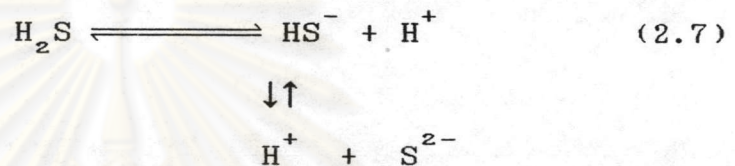


รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน (Brock, Madigan และ Hall, 1991)



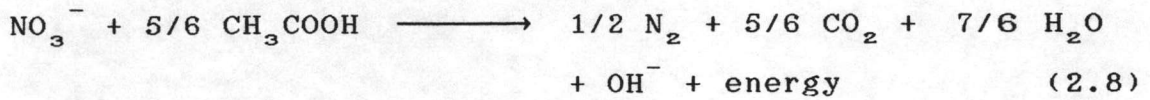
จะเห็นว่าปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟตโดย SRB จะได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือก๊าซไข่เน่าซึ่งมีกลิ่นเหม็นรบกวน ก๊าซนี้มักจะเกิดในท่อระบายน้ำเสียโดยทั่วไปและในบ่อบำบัด

แบคทีเรียกลุ่มนี้สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลง pH และอุณหภูมิของน้ำเสียได้ดี ดังนั้นการเกิดกลิ่นเหม็นของก๊าซไข่เน่าเกิดขึ้นทั่วไป ไม่ว่าจะระบบบำบัดจะอยู่ในสภาพใดก็ตาม ความรุนแรงของกลิ่นขึ้นกับ pH ดังสมการ 2.7

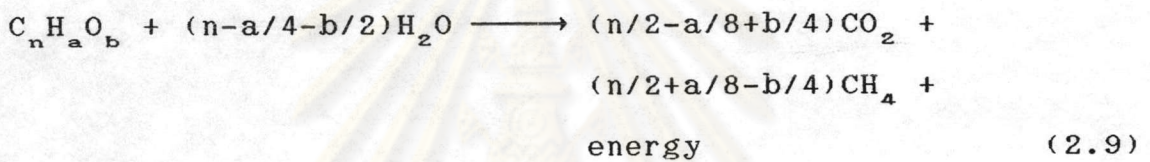


จะเห็นได้ว่าภายใต้สภาวะที่เป็นกรดระบบหมักจะมีกลิ่นเหม็นรุนแรงขึ้น ดังนั้นในการควบคุมปัญหานี้จึงต้องปรับค่า pH ให้สูงกว่า 7 ขึ้นไป ในระบบหมักทั่วไปที่อยู่ในสภาพเป็นกลาง (pH ประมาณ 7) จะเกิดปฏิกิริยารวมตัวระหว่างโลหะไอออนกับซัลไฟด์ (sulphide) เป็นตะกอนสีดำของ metal sulphide จึงทำให้ตะกอนแบคทีเรียในระบบหมักเป็นสีดำ แต่ถ้าในกรณีระบบหมักนั้นมีสภาพเป็นกรดหรืออยู่ในสภาวะอะซิโตเจนซิส จะไม่เกิดการตกตะกอนของ metal sulphate ดังนั้นตะกอนแบคทีเรียจะมีสีน้ำตาลและมีกลิ่นเหม็นรุนแรง

2.1.1.3 ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารไนเตรท (Denitrification) น้ำเสียที่มีสารไนเตรทและอยู่ในสภาพไร้ออกซิเจน แบคทีเรียกลุ่มหนึ่งสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาชีวเคมีระหว่างสารไนเตรทกับสารอินทรีย์ แบคทีเรียกลุ่มนี้เรียกว่า denitrifying bacteria ซึ่งการดำรงชีวิตเป็นแบบ heterotrophic และพวก facultative โดยอาศัยพลังงานจากสารอินทรีย์ต่างๆ แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ Pseudomonas Archomobacter Bacillus และ Micrococcus ตัวอย่าง เช่น การเปลี่ยนสารอินทรีย์เป็นเมทานอล ไนเตรทจะถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซไนโตรเจนดังสมการ 2.8



2.1.1.4 ก๊าซชีวภาพ ดังที่ได้กล่าวข้างต้นปฏิกิริยาย่อยสลายสารอินทรีย์ ภายใต้สภาวะไม่ใช้ออกซิเจนจะได้ก๊าซชีวภาพซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วย ก๊าซมีเทน (CH_4) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) นอกจากนั้นยังประกอบด้วยก๊าซอื่น ๆ อีกเล็กน้อย เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไนโตรเจน (N_2) สมการย่อยสลายสารอินทรีย์อาจเขียนได้ดังนี้



ในระบบการย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนนี้ พลังงานที่อยู่ในสารอินทรีย์ประมาณ 90% จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปก๊าซมีเทน หรือประมาณได้ว่า 1 กิโลกรัมของค่า COD ที่ถูกจัดจะให้ก๊าซมีเทน 0.31 - 0.44 ม.³ โดยเปอร์เซ็นต์มีเทนในก๊าซชีวภาพประมาณ 60-75 % ปริมาณความร้อนที่ได้จากก๊าซมีเทน 1 ม.³ จะเทียบเท่ากับน้ำมันเตา 0.8 ลิตร ตัวอย่างเช่น น้ำกากส่าที่ได้จากการกลั่นแอลกอฮอล์ซึ่งมีค่า COD สูงถึง 100,000 มก./ล. เมื่อผ่านระบบหมักแบบยูเอเอสบีจะให้ก๊าซชีวภาพ 15 - 20 ม.³/ม.³ น้ำกากส่า (Verink และคณะ, 1989)

2.1.1.5 สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อระบบหมักแบบไร้ออกซิเจน

สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อประสิทธิภาพของระบบหมักแบบไร้ออกซิเจนนี้ได้แก่ pH อุณหภูมิ ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหย (VFA) alkalinity ธาตุอาหาร เสริมสร้าง สารพิษ วิธีการเติมน้ำเสียเข้าระบบและการกวนผสม ดังนั้นในการควบคุมระบบให้มีประสิทธิภาพสูงสุดจึงจำเป็นต้องเข้าใจองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องต่างๆ เหล่านี้

ก. อุณหภูมิ อุณหภูมิมีอิทธิพลต่อแบคทีเรียเป็นอันมากในการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจนสมการทั่วไปของ Arrhenius แสดงให้เห็นถึงผลของอุณหภูมิต่อความเร็วของปฏิกิริยาดังนี้ (Lier, 1991)

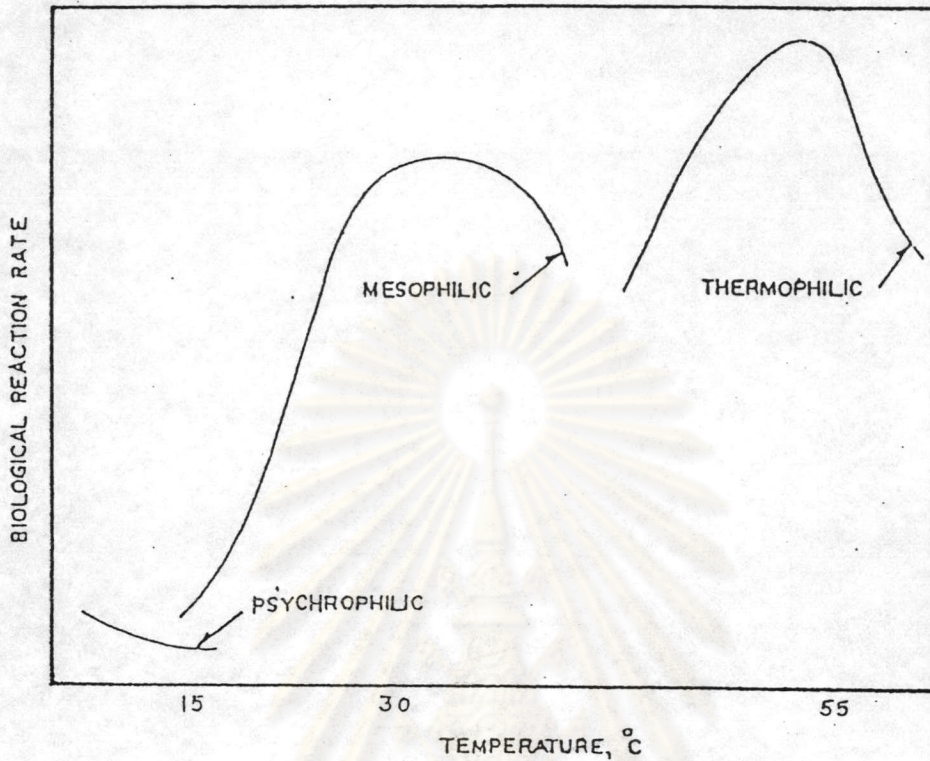
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (2.10)$$

โดย k = reaction velocity k_0 = frequency factor
 T = absolute temperature (K)
 E = activation energy (cal/mol)
 R = gas constant (1.987 cal/mole/K)

โดยทั่วไปพบว่าอัตราการย่อยสลายจะสูงขึ้นเป็น 2 เท่าที่อุณหภูมิ 30°C เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิต่ำกว่า 20°C ในระบบย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจนพบว่า มีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ 3 ช่วงดังแสดงในรูปที่ คือ

- | | | |
|------------------------|----------------|-------------------------|
| 1. Psychrophilic range | มีช่วงอุณหภูมิ | $5-15^{\circ}\text{C}$ |
| 2. Mesophilic range | มีช่วงอุณหภูมิ | $35-37^{\circ}\text{C}$ |
| 3. Thermophilic range | มีช่วงอุณหภูมิ | $50-55^{\circ}\text{C}$ |

ในแต่ละช่วงอุณหภูมิจะมีแบคทีเรียที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิสูงจะเป็น Thermophilic bacteria โดยทั่วไปการควบคุมอุณหภูมิในถังหมักนิยมในช่วง Mesophilic มากกว่า Psychrophilic มาก และไม่ต้องใช้พลังงานสูงในการควบคุมเหมือนช่วงอุณหภูมิ Thermophilic เหตุผลคือพวก Thermophilic bacteria นี้ไม่สามารถทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดีเท่ากับแบคทีเรียในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ สำหรับประเทศไทยที่มีอุณหภูมิเฉลี่ย $28-30^{\circ}\text{C}$ ในฤดูร้อน และฤดูฝน อุณหภูมิในถังหมักจะสูงกว่าประมาณ $3 - 5^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากปฏิกิริยาความร้อนที่เกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์เพื่อพลัง



รูปที่ 2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจน (Eckenfelder, 1979)

งานในการดำรงชีวิตของแบคทีเรีย (respiration) ดังนั้นอุณหภูมิในถังหมักจะใกล้เคียงช่วง Mesophilic อยู่แล้ว จึงไม่จำเป็นต้องมีการให้ความร้อนและอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

สำหรับแบคทีเรียในช่วงอุณหภูมิสูง (Thermophilic bacteria) นั้น แบ่งตามช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตได้เป็น 3 ประเภท (Lier, 1991)

- Thermotolerant หรือ Subthermophilic อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตคือ 45-50°C

- Thermophilic อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเติบโต คือ 55°C

ขึ้นไป

- Caldoactive หรือ Hyperthermophilic อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโต คือ 70-80 °ซ

Zeikus (1979) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 35°ซ เป็น 65°ซ จะเพิ่มจำนวนแบคทีเรีย ชนิด Thermophile และทำให้เกิดก๊าซมีเทนขึ้น

นอกจากนี้ (Zeikus, 1979) สรุปว่า การใช้อุณหภูมิสูงกว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบ โดยมีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งลดลงระบบมีความเสถียรเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ดังนั้นคาดว่าในอนาคตจะมีการนำระบบที่ใช้อุณหภูมิสูงมาใช้เป็นประโยชน์มากขึ้น

ข. ความเป็นกรดต่าง (pH) ความเป็นกรดต่าง (pH) มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์อย่างมาก pH มีอิทธิพลต่อการทำงานของกลุ่ม ionizable group และการเสถียรภาพของ enzyme

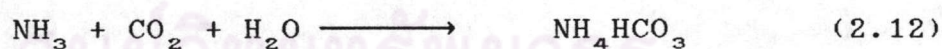
McCarty (1964) รายงานว่าระบบย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนช่วง pH ที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 6.8-7.5 ถ้าค่า pH ในน้ำเสียในระบบหมักมีค่าน้อยกว่า 6.5 ประสิทธิภาพการทำงานของแบคทีเรียกลุ่มมีเทนจะต่ำลง แต่ถ้าค่า pH นี้ต่ำถึง 5.0 ก็จะมีอันตรายต่อแบคทีเรียกลุ่มสร้างมีเทน ส่วนแบคทีเรียพวกสร้างกรดมีความสามารถทนต่อสภาพกรดได้ต่ำถึง 4.5 โดยไม่เป็นอันตราย (สุเมธ ชวเดช, 2529)

Dague (1970) พบว่าค่า pH ต่ำกว่า 6.5 ความเข้มข้นกรดอินทรีย์ระเหย 5,400 กรัม ต่อ ลบ.ม. สามารถยับยั้งการผลิตก๊าซของแบคทีเรียที่สร้างมีเทนได้ แม้ว่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ระเหยจะเพิ่มขึ้นสูงถึง 7,200 กรัม ต่อ ลบ.ม. แต่ถ้าสามารถควบคุม pH ไว้ได้ที่ 7.0 การผลิตก๊าซของแบคทีเรียกลุ่มนี้จะเกิดมากขึ้น

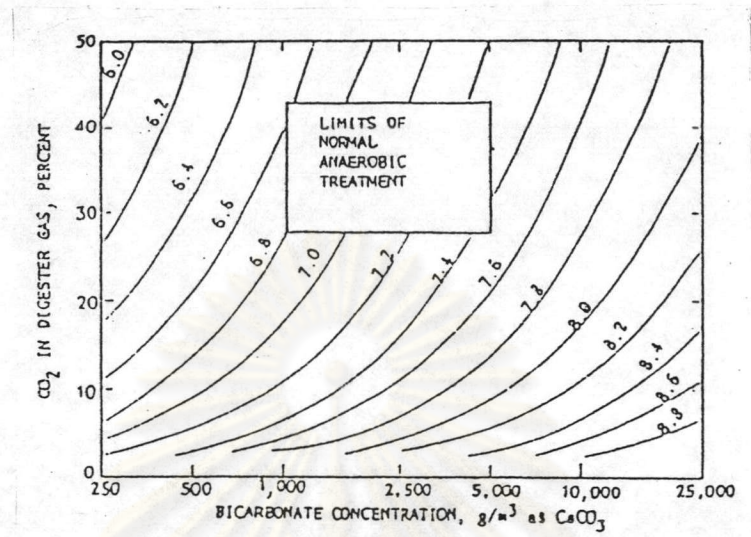
ค่า pH ในถังหมักมีความสัมพันธ์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ alkalinity ดังสมการ 2.11 ซึ่งเป็นผลงานวิจัยของ (Sanders และ Bloodgood, 1965)

$$\text{pH} = 5.14 - \log(\% \text{CO}_2) + \log(\text{HCO}_3^-) \quad (2.11)$$

ค. ค่าความเป็นด่าง (Alkalinity) หมายถึงความสามารถของน้ำในการรับอนุภาค โปรตอน (proton) ค่าความเป็นด่าง วัดเป็นมก./ล. ในรูปของ CaCO_3 ค่าความเป็นด่างในน้ำส่วนใหญ่มาจากไบคาร์บอเนต คาร์บอเนต และ ไฮดรอกไซด์ จำนวนอนุมูลเหล่านี้จะมากหรือน้อยขึ้นกับ pH ดังนั้นค่าความเป็นด่างในระบบหมักจะเป็นตัวบอกถึงเสถียรภาพของระบบ ถ้าระบบมีค่าความเป็นด่างสูง ย่อมแสดงว่าระบบหมักมี buffering capacity สูงในการรักษาค่า pH ให้คงตัวอยู่ได้นาน ต่อการเพิ่มของปริมาณกรดใดๆ ในทางตรงกันข้าม ถ้าระบบมีค่าความเป็นด่างต่ำ แสดงว่า ในระบบหมักมีการสะสมของกรดอินทรีย์ระเหยในปริมาณค่อนข้างสูง จำเป็นต้องเพิ่มความระมัดระวังในการควบคุมการทำงานของระบบหมัก เพราะมีความโน้มเอียงที่จะเป็นกรดได้ง่าย ค่าความเป็นด่างที่เหมาะสมประมาณ 1,000-3,000 มก.ต่อลิตร ถ้าความเป็นด่างสูงกว่านี้จะก่ออันตรายต่อแบคทีเรียได้ ในระบบหมักที่ทำงานสมบูรณ์ ค่าความเป็นด่างจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากสารแอมโมเนียไบคาร์บอเนต (ammonium bicarbonate) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวระหว่างแอมโมเนียที่เกิดจากการย่อยสลายสารโปรตีนกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่แบคทีเรียขับออกมาดังสมการ



McCarty (1964) เสนอว่า ค่าความเป็นด่างไบคาร์บอเนต (bi-carbonate alkalinity) ควรอยู่ในช่วง 2,500-5,000 กรัม ต่อล.บ.ม. เพื่อให้มี buffer capacity เพียงพอที่จะรักษา pH ไม่ให้ต่ำเกินไปจนเกิดอันตรายต่อจุลินทรีย์ในระบบ



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และความเข้มข้นของ bicarbonate alkalinity ที่อุณหภูมิ 95 °F (McCarty, 1964)

Kirsch และ Sykes (1971) กล่าวว่า NaHCO_3 เป็นสารเคมีที่ดีที่สุดในการควบคุม pH ของระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจน เนื่องจากสามารถละลายน้ำได้ดี และให้ความเป็นด่างในรูปไบคาร์บอเนตแก่ระบบโดยตรง

Ferguson, Eis และ Benjamin (1984) ศึกษาการทำให้เป็นกลาง (neutralization) ในการบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจน น้ำเสียที่ใช้คือน้ำเสียที่มาจากโรงงานเยื่อกระดาษ (sulphite evaporator condensate) ซึ่งมีความเป็นกรดสูง (pH 2.1) พบว่าการใช้เบสไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพดีกว่าที่จะใช้คาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต เมื่อเพิ่ม pH เป็น 6 - 6.5 อย่างไรก็ตามถ้าคำนึงถึงราคาของสารเคมีที่ใช้ การใช้โซเดียมคาร์บอเนตจะเหมาะสมกว่า และการใช้อัตราการหมุนเวียนสูง (high recycle ratio) จะช่วยลดปริมาณสารเคมีที่ใช้

ง. กรดอินทรีย์ระเหย (Volatile Fatty Acid)

กรดอินทรีย์ระเหยที่อยู่ในถังหมักแบ่งเป็น 2 พวกคือกรดอินทรีย์ระเหยที่แตกตัว (ionized volatile acid) และพวกกรดอินทรีย์ระเหยที่ไม่แตกตัว (HS) จะเป็นฟังก์ชันกับ pH และปริมาณความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ระเหยทั้งหมด (S) ดังสมการ

$$HS = \frac{[H^+][S^-]}{K_a} \quad (2.13)$$

โดยที่ K_a เป็นค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอินทรีย์ระเหย (ionized constant of Volatile acid)

โมเลกุลของกรดอ่อนที่ไม่แตกตัวสามารถผ่านเข้าไปผนังเซลล์ ของจุลินทรีย์ได้รวดเร็วมาก ทำให้ค่า pH ภายในเซลล์ของจุลินทรีย์ลดลง ซึ่งเป็นเหตุให้จุลินทรีย์ตายลง กรดอินทรีย์ระเหยเป็น intermediate product ในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน กรดอินทรีย์ระเหยอาจจะสะสมในระบบ ในช่วงแรกจะลดค่าความเป็นด่างก่อน และถ้ายังมีการสะสมกรดอินทรีย์ระเหยอยู่อีกในที่สุดค่า pH จะลดลง ถ้าค่า pH ลดต่ำกว่า 6.5 ก็จะเป็นอันตรายต่อแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทน ถ้า pH ลดลงถึง 4.5-5.0 จะทำให้ระบบเกิดสภาพเสียสมดุลระหว่าง Acidogenesis และ Methanogenesis ซึ่งสามารถสังเกตได้จากมีกลิ่นเหม็นเปรี้ยวรุนแรง และเปอร์เซ็นต์ก๊าซมีเทนต่ำ กรดอินทรีย์ระเหยสูง ในระบบส่วนใหญ่กรดอินทรีย์ระเหยได้แก่กรดอะซิติก กรดบิวไทริก และ กรดโพรพิโอนิก ส่วนมากจะเป็นกรดอะซิติกในสภาพ pH เป็นกลางกรดเหล่านี้จะอยู่ในรูปอะซิเตท และ โพรพิโอเนท ดังนั้นความเป็นพิษมีเทนจะต่ำกว่าเมื่ออยู่ในรูปกรดอิสระ โดยทั่วไปประมาณกรดอินทรีย์ระเหยในถังหมักไม่ควรเกิน 2,000 มก.ต่อลิตร หรืออาจทนได้ถึง 5,000 มก.ต่อลิตร ในรูปของกรดอะซิติก (สุเมธ ชวเดช, 2529)

Buswell และ Mueller (1952) กล่าวว่า ในถังหมักแบบไร้ออกซิเจน ความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยในรูปกรดอะซิติกต้องไม่เกิน 2,000 - 3,000 กรัมต่อ ล.บ.ม. มิฉะนั้นจะทำให้ปริมาณก๊าซลดลง และทำให้ก๊าซมีเทนลดลง

Kroker (1974) รายงานว่าความเข้มข้นกรดอินทรีย์ระเหยที่ไม่แตกตัว 30-60 กรัม ต่อล.บ.ม. จะเป็นพิษต่อระบบ แต่ที่ pH สูงขึ้นการแตกตัว (ionization) ของกรดอินทรีย์ระเหยจะเพิ่มมากขึ้นซึ่งจะช่วย ลดความเข้มข้นของกรดระเหยที่ไม่แตกตัว และลดความเป็นพิษ

จ. ธาตุอาหารเสริมสร้าง (Nutrients) อาหารเสริมสร้างที่จำเป็นต่อจุลินทรีย์ที่อยู่ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจน ได้แก่ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส (Lettinga และคณะ, 1980) แสดงให้เห็นว่าการเติมฟอสฟอรัสซึ่งเป็นอาหารเสริมอย่างหนึ่ง ให้แก่ระบบบำบัดน้ำเสียแบบ upflow sludge blanket จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ในระบบสูงขึ้น (McCarty, 1964) กล่าวว่าระบบบำบัดแบบไร้ออกซิเจนต้องการธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัส ในอัตราส่วน BOD:N:P อย่างน้อยที่สุดเท่ากับ 100:1.1:0.2 (Speece และ McCarty, 1964) และพบว่าจุลินทรีย์ที่ไม่ต้องการออกซิเจนต้องการธาตุไนโตรเจนประมาณ 0.106 เท่าของน้ำหมักเซลล์และต้องการฟอสฟอรัสประมาณ 0.143 เท่าของความมาต้องการธาตุไนโตรเจน (Sanders และ Bloodgood, 1965) ได้กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุ คาร์บอนและไนโตรเจน ในสารอาหารเท่ากับ C:N = 16:1 ระบบจะทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าอัตราส่วนนี้น้อยจะทำให้เกิดแอมโมเนียเป็นจำนวนมากทำให้จุลินทรีย์ตายลง ในตรงกันข้ามถ้าส่วนนี้มีค่ามากจะทำให้ระบบขาดธาตุไนโตรเจน ระบบจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลง

นอกจากธาตุไนโตรเจน และฟอสฟอรัสแล้ว ธาตุอื่น ๆ ที่มีความจำเป็นต่อขบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้แก่ Ca, Mg, Mo, Co และ Fe แต่แบคทีเรียต้องการจำนวนน้อยมาก ดังนั้นธาตุต่างๆ เหล่านี้มีเพียงพอลอยู่ในน้ำเสีย ในทางปฏิบัติจึงนำปริมาณธาตุไนโตรเจน และฟอสฟอรัสเท่านั้น



ฉ. สารพิษ (Toxic Substances) สารอินทรีย์

และสารอนินทรีย์เกือบทุกสาร ถ้ามีปริมาณมากเกินไปในระบบหมักก็จะเป็นพิษต่อแบคทีเรียได้ และจะส่งผลให้ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยในระบบสูงขึ้น (McCarty และ McKinney, 1961) สรุปลักษณะความเป็นพิษสารที่มีน้ำหนักอะตอมสูงกว่าจะมีพิษรุนแรงกว่าสารที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำกว่า ไอออนที่มีวาเลนซ์สูงกว่า เช่น Ca^{+2} , Mg^{+2} จะเป็นพิษต่อระบบมากกว่าไอออนที่มีวาเลนซ์ต่ำกว่า เช่น Na^+ , K^+ แบคทีเรียแต่ละชนิดจะทนสภาพความเป็นพิษไม่เท่ากัน ส่วนสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นวงแหวนเบนซีน (benzene ring) แบคทีเรียไม่สามารถย่อยสลายถ้ามากเกินไปก็จะเป็นพิษต่อแบคทีเรีย

ในสภาพความเป็นจริงพบว่า ในน้ำกากส่ามีปริมาณสารพิษปะปนอยู่ในปริมาณสูงและมีหลายชนิด แต่ปรากฏว่าระบบยังสามารถดำเนินไปได้อย่างปกติ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการมีการตกตะกอนของสารพิษ การถูกทำลายเปลี่ยนแปลงเป็นรูปอื่น และการรวมตัวของไอออนต่างๆ จึงเกิดสภาพลดหรือเสริมความเป็นพิษ (Antagonism หรือ Synergism)

ช. การเติม (Feeding Mode) การเติมน้ำเสียเข้า

ระบบอาจแบ่งเป็นได้ 3 วิธี คือ

- (1) เติมครั้งเดียว (Batch Feed)
- (2) เติมกึ่งต่อเนื่อง (Semi Continuous Feed)
- (3) เติมต่อเนื่อง (Continuous Feed)

การเติมน้ำเสียเข้าระบบหมักแบบต่อเนื่องตลอดเวลา จะมีประสิทธิภาพสูงสุด เพราะสภาพภายในถังหมักจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนการเติมครั้งเดียวระบบหมักจะมีประสิทธิภาพต่ำสุด เนื่องจากสภาพต่างๆ เช่น ความเข้มข้นสารอินทรีย์จะเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา จึงทำให้แบคทีเรียต้องปรับตัวตลอดเวลา ดังนั้นใน

ตารางที่ 2.1 ระดับความเข้มข้นต่างๆที่เป็นอันตรายต่อแบคทีเรียในระบบหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน (สุมะธ ชวเดช, 2529)

สารพิษ	ความเข้มข้นสูงสุดที่เป็นอันตรายต่อแบคทีเรีย (มก./ล.)
Cu	1.0
Zn	5.0
Cr ⁶⁺	5.0
Cr ³⁺	2,000
Total chromium	5.0
Ni	3.0
Cd	0.02
S ²⁻	100
SO ₄ ²⁻	500
Ammonia	1,500
Na ⁺	3,500
K ⁺	2,500
Ca ²⁺	2,500
Mg ²⁺	1,000
Acrylonitrite	5.0
Benzene	50
CCl ₄	10
Chloroform	0.1
Pentachlorophenol	0.4
Cyanide	1.0

ทางปฏิบัติมักเลือกวิธีเติมแบบต่อเนื่อง แต่ในกรณีที่มีน้ำเสียที่เป็นช่วงๆ ก็จำเป็นต้องใช้วิธีเติมแบบกึ่งต่อเนื่องแทน

ญ. การกวนผสม (Mixing) การกวนผสมน้ำในระบบมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของระบบมาก เพราะจะช่วยทำให้แบคทีเรียมีโอกาสได้พบสารอาหารทั่วถึง นอกจากนี้ยังช่วยทำให้สภาพต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ สารอินทรีย์ ตลอดจนสารพิษกระจายทั่วกันทั้งระบบอีกด้วย การกวนผสมอาจทำได้โดยใช้เครื่องกวน ใช้เครื่องดูดก๊าซชีวภาพกลับเข้าไปในถังหมักเพื่อการกวน หรือมีระบบหมุนเวียนในถังหมัก

การกวนมีความสำคัญในระบบบำบัดอัตราสูง เพื่อทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน การกระจายของสารตั้งต้นและ ผลิตภัณฑ์อย่างทั่วถึง และป้องกันการสะสมของกรดไขมันระเหย คุณลักษณะในการกวนขึ้นอยู่กับรูปร่างของถังหมักชนิดของตัวกลาง การออกแบบทางเข้า และออกของระบบ ปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้น อัตราการไหลของสารที่เข้าสู่ระบบ และการไหลหมุนเวียน (Thirumurthi, 1988)

ฎ. ระยะเวลาเก็บกัก (Retention Time) ระยะเวลาที่ของแข็งอยู่ในระบบเป็นปัจจัยที่สำคัญในระบบหมักแบบไร้ออกซิเจน การเจริญเติบโตของแบคทีเรีย และ SRT ที่ต่ำที่สุดของระบบหมักแบบไร้ออกซิเจนจะยาวนานกว่าแบบใช้ออกซิเจนค่า SRT ที่ต่ำที่สุดสำหรับระบบหมักแบบไร้ออกซิเจนอยู่ในช่วง 2-6 วัน (Loehr, 1977)

Eckenfelder และ Ford (1972) แนะนำว่า ระยะเวลาเก็บกักควรมีประมาณ 15-30 วัน แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าการบ่อนสารอินทรีย์เป็นแบบเจือจางจะต้องใช้ระยะเวลาเก็บกักของน้ำเสียนานกว่า และปริมาตรของถังหมักที่ใหญ่กว่าทำให้ราคาก่อสร้างสูงกว่า ระยะเวลาเก็บกักน้ำเสียที่สั้นกว่าจะให้ปริมาณก๊าซชีวภาพต่อวันสูงกว่าและยังมีเปอร์เซ็นต์ก๊าซมีเทนสูงกว่า เพราะเนื่องจากการระเหยออกที่รวดเร็วกว่าของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายในน้ำเสีย (Stafford และคณะ, 1980)

2.1.1.6 รูปแบบระบบหมักแบบไร้ออกซิเจน รูปแบบระบบบำบัด
น้ำเสียแบบไร้ออกซิเจนสามารถแยกเป็น 2 ประเภท คือ

- Conventional Anaerobic Process
- High-Rate Anaerobic Process

ก. Conventional Anaerobic Process ระบบ
บำบัดแบบดั้งเดิม จะมีประสิทธิภาพต่ำเนื่องจากปริมาณจุลินทรีย์ในระบบมีจำนวน
น้อย แต่อย่างไรก็ตามเป็นระบบที่ง่ายสะดวกในการควบคุมดูแล เช่น cesspool
septic tank anaerobic pond และ conventional anaerobic
digester

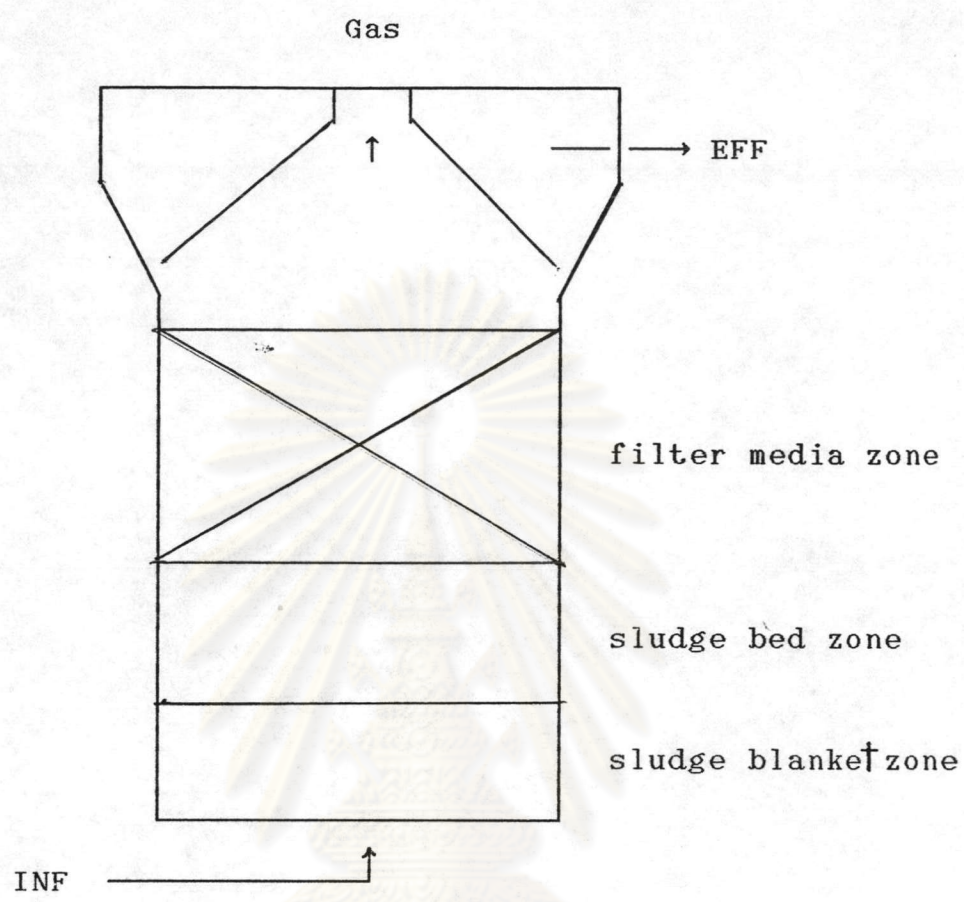
ข. High-Rate Anaerobic Process ระบบหมัก
แบบประสิทธิภาพสูง (High-Rate Anaerobic Process) เป็นระบบหมักที่ได้
รับการพัฒนาในระยะหลัง เพื่อแก้ปัญหาการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม
ที่มีความเข้มข้นสูง เนื่องจากระบบหมักดั้งเดิมมีประสิทธิภาพต่ำไม่เหมาะสม
หลักการเพิ่มประสิทธิภาพที่ได้ทำโดยการเพิ่มแบคทีเรียในระบบ โดยหาตัวกลาง
ที่มีพื้นที่ผิวสูงให้แบคทีเรียเกาะติดเป็นเมือก หรือ อาจตกตะกอนแบคทีเรีย ที่ออก
มากับน้ำล้นจากถังหมักแล้วสูบกลับลงถังหมักอีกครั้ง หรืออาจควบคุมความเร็วของ
น้ำเสียที่ไหลผ่านถังหมัก (upflow velocity) ให้เหมาะสมจนเกิดเม็ดขนาด
ใหญ่ของแบคทีเรียจับเกาะกันแน่น (granular bacteria) ระบบหมัก
ประสิทธิภาพสูง ได้แก่ Anaerobic Filter, Anaerobic Contact
Process, Upflow Anaerobic Sludge Blanket และ Anaerobic
Fluid Bed (สุมะธ ชวเดช, 2529) นอกจากนี้ยังมีระบบใหม่ซึ่งพัฒนาใน ปี
ค.ศ.1986 โดย Crawford และ Telezke คือ ระบบ Upflow Blanket
Filter ซึ่งเป็นระบบที่นำข้อดีของระบบ Upflow Anaerobic Sludge
Blanket และ Anaerobic Filter มาใช้ร่วมกัน ระบบ Upflow Blanket
Filter นี้จะได้ทำการวิจัยในการทดลองครั้งต่อไป

2.1.2 ระบบหมักก๊าซชีวภาพแบบยูบีเอฟ

2.1.2.1 หลักการทํางาน ระบบหมักแบบยูบีเอฟเป็นระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจน ที่มีประสิทธิภาพสูง รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะภายในถังหมัก โดยน้ำเสียจะถูกสูบเข้าที่ก้นถังหมักผ่านชั้นตะกอนแบคทีเรีย 2 ชั้น ชั้นล่างส่วนใหญ่เป็นแบคทีเรียชนิดเม็ด (granular bacteria) เรียกชั้นนี้ว่า Sludge bed ส่วนชั้นที่สองเป็นพวกตะกอนเบา (flocculant bacteria) เรียกชั้นนี้ว่า sludge blanket ส่วนบนชั้นตะกอนเบาเป็นตัวกลางกรอง (filter media) เป็นที่เกาะอาศัยของแบคทีเรียโดยเกาะเป็นเมือก ส่วนบนสุดของถังหมักเป็นส่วนแยกตะกอน-น้ำ-อากาศ (solid - liquid - gas separator) สารอินทรีย์ต่างๆ ในน้ำจะถูกดูดกลืนเมื่อไหลผ่านชั้นตะกอนแบคทีเรีย ฟองก๊าซชีวภาพที่ผุดขึ้นตลอดเวลา การกวนผสมภายในถังหมักซึ่งเกิดจากการไหลขึ้นของน้ำ และเกิดจากการไหลขึ้นอย่างรวดเร็วของฟองก๊าซชีวภาพเพียงพอในการกวนผสม ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องกวนผสมในถังหมักแบบยูบีเอฟ

ข้อดีของระบบยูบีเอฟเมื่อเปรียบเทียบกับระบบหมักอื่นๆคือ สามารถรับอัตราการป้อนสารอินทรีย์ได้สูงมาก ไม่จำเป็นต้องมีเครื่องกวนภายในถัง ปริมาณ packing media ต่ำกว่าระบบยูเอเอฟ ค่าก่อสร้างปานกลาง ค่าดำเนินการต่ำ สามารถรับ shock load ได้ดี และสามารถหยุดใช้งานได้ยาวนานและเก็บกักตะกอนจุลินทรีย์ได้ดีกว่ายูเอเอสบี (Takashi และคณะ, 1993)

ข้อเสียจะเหมือนกับยูเอเอสบี คือการเริ่มต้นเดินระบบ (start up) ยุ่งยากต้องอาศัยประสบการณ์สูง ค่าก่อสร้างจะสูงกว่าระบบยูเอเอสบี เนื่องจากมีวัสดุตัวกลาง (packing media) เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.5 ลักษณะถังหมักแบบยูบีเอฟ

2.1.2.2 ประสิทธิภาพของระบบยูบีเอฟ ดังได้กล่าวระบบยูบีเอฟ มีเซลล์แบคทีเรียอยู่มากมาย เมื่อเปรียบเทียบกับระบบแบบอื่นๆ ดังนั้นระบบยูบีเอฟ จึงมีประสิทธิภาพสูง กล่าวคือระบบสามารถรับปริมาณสารอินทรีย์ได้สูงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้งานกันทั่วไปคือ ตารางที่ 2.2 และ 2.3 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดซีโอดี ระหว่างระบบยูเอเอฟบี กับ ยูบีเอฟ และ ยูเอสบี และยูบีเอฟ

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบระบบยูบีเอฟ กับ ระบบยูเอเอฟในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิต soft wood CTMP (Pichon, Rouger และ Junet, 1988)

	UAF	UBF
COD loading rate, $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$	2.6	4.7
HRT, day	3.8	2.0
Gas production rate, $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$	0.28	0.66
Methane, %	65	65
Removal efficiency, COD, %	45	45
BOD, %	70	70

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบความสามารถการกำจัดซีโอดีระหว่างระบบยูเอสบีกับยูบีเอฟในการบำบัดน้ำเสียที่มาจากน้ำตาลสังเคราะห์ (Guiot, Kenedy และ Vanden Berg, 1986)

ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีแบ่งตามระยะเวลาเป็นสามช่วง	USB %	UBF %
1 วันที่ 15-67 dilution rate 1.01 l/d	95	96
2 " " 68-151 " " " 1.9 " "	87	96
3 " " 152-174 " " " 3.0 " "	83	96

2.1.2.3 คุณสมบัติในการเก็บกักตะกอน (Solid Retention)

ของตัวกรองกลาง (filter media) ในระบบยูเอเอฟ ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์และการผลิตก๊าซชีวภาพของระบบหมัก ขึ้นกับปริมาณเซลล์แบคทีเรียหรือการเก็บกักตะกอนในถังหมัก คุณสมบัติในการเก็บกักตะกอนของระบบยูบีเอฟจะสูง



กว่าระบบยูเอสบี เพราะเนื่องจากตัวกรองกลางมีส่วนช่วยทำให้ตะกอนจุลินทรีย์
ในระบบยูบีเอฟ สูญเสียเนื่องจาก wash out มีน้อยกว่า
ตารางที่ 2.4 แสดงเปรียบเทียบระบบยูบีเอฟ มีปริมาณแบคทีเรียสูงกว่าระบบ
ยูเอสบีและตารางที่ 2.5 แสดงเปรียบเทียบการสูญเสียเซลล์แบคทีเรียจากระบบ
ยูเอสบี สูงกว่าจากระบบยูบีเอฟ
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบปริมาณมวลแบคทีเรีย (gvss/l) ในถังหมักระบบ
ยูเอสบีกับระบบยูบีเอฟ (Guiot และคณะ, 1986)

วัน	USB	UBF	% ความแตกต่าง
0	17.5	18.4	5
62	31.3	35.2	11
100	24.3	31.5	23
150	23.6	27.2	13
174	22.4	25.2	11

ตารางที่ 2.5 ผลของ dilution rate ที่มีต่อการเก็บกักตะกอนจุลินทรีย์ทั้ง
ในระบบยูบีเอฟ และระบบยูเอสบี (Guiot และคณะ, 1986)

ช่วงการทดลอง	D l/d	Biomass washout rate (gvss/l.d)	
		UBF	USB
ช่วงเริ่มต้น	0.7	0.26	0.28
ช่วงที่ 1	0.9	0.44	0.50
ช่วงที่ 2	1.8	0.48	0.66
ช่วงที่ 3	3.0	0.44	0.72

จากตารางที่ 2.5 จะเห็นได้ว่าเมื่อ dilution rate เพิ่มขึ้นในระบบยูบีเอฟ จะมีตะกอนจุลินทรีย์สูญเสียเนื่องจาก wash out น้อยกว่ายูเอสบี

2.1.2.4 การแจกแจงขนาดของตะกอนเม็ด (Granular Size Distribution) ในระบบยูบีเอฟ ดังได้กล่าวมาแล้วว่า แบคทีเรียในถังหมักยูบีเอฟแบ่งเป็น 2 ชั้น คือ ชั้นบนของแบคทีเรียมีลักษณะเป็นตะกอนเบา (flocs) ส่วนชั้นล่างของแบคทีเรียมีลักษณะเป็นเม็ด (granules) เกิดจากแบคทีเรียเกาะติดกันแน่น จึงมีความหนาแน่นของจำนวนเซลล์แบคทีเรียต่อปริมาตรในชั้นล่างสูงกว่าในชั้นบนที่มีลักษณะตะกอนเบา (flocs) ดังนั้นสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จึงถูกย่อยสลาย และเปลี่ยนเป็นมีเทนในชั้นตะกอนเม็ดเป็นส่วนใหญ่ ประสิทธิภาพของระบบหมักแบบยูบีเอฟ จึงเหมือนกับยูเอเอสบี คือ ขึ้นกับปริมาณ และลักษณะสมบัติของแบคทีเรียชนิดเม็ด

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการแจกแจงตัวของตะกอนเม็ดในระบบยูบีเอฟเมื่อเปรียบเทียบกับระบบยูเอสบี (Guiot และคณะ, 1986) ระดับของถังหมักจะแบ่งเป็น 2 ระดับคือ 10 ถึง 34 % และ 42 ถึง 44 % ของความสูงถังหมัก

ตารางที่ 2.6 อัตราส่วนของตะกอนเม็ด (ขนาด > 1.2 mm) กับเวลาที่ปฏิบัติการ และตำแหน่งที่เก็บตัวอย่างทั้งในยูบีเอฟและยูเอสบี

วันที่ ปฏิบัติการ	ปริมาณตะกอนเม็ด (%) ที่ระดับความสูงสัมพันธ์ (เทียบกับความสูงของถังหมัก)			
	0.10-0.34		0.42-0.44	
	ยูเอสบี	ยูบีเอฟ	ยูเอสบี	ยูบีเอฟ
62	41*	78	25	24
104	61	64	-	-
174	60	79	50	60

* ตัวเลขคิดเป็น % ของน้ำหนักแห้งของตัวอย่างทั้งหมด

ในความสูง 2 ระดับนี้จะปรากฏตะกอนเม็ด ($>1.2 \text{ mm}$) กระจายอยู่ทั่วไปโดยเฉพาะที่ระดับ 40-44 % จะปรากฏว่าเพิ่มจำนวนขึ้นตามระยะเวลาการทดลองที่ระดับจากกันถึงหมักขึ้นมาหนึ่งในสามของความสูงถึงหมัก จากผลสรุปของข้อมูลการทดลองตะกอนเม็ด ในระบบยูบีเอฟมีน้ำหนักรวมถึง 79 % ของ น.น.แห้ง ตะกอนของตัวอย่างทั้งหมด ส่วนในระบบยูเอสบีจะมีตะกอนเม็ดน้ำหนักรวมถึง 60% ของ น.น.แห้ง ของตัวอย่างทั้งหมด ดังดูได้จากตารางที่ 2.6

ส่วนตารางที่ 2.7 แสดงให้เห็นการแจกแจงขนาดของตะกอนเม็ดตลอดความสูงของถังหมักทั้งสองแบบ ข้อมูลทางแนวตั้งช่องแรกแสดงให้เห็นถึงตะกอนเม็ดของจุลินทรีย์ขนาดใหญ่กว่า (1.2 มม.) ทั้งหมด 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 (1.2 ถึง 2 มม.) ช่วงที่ 2 (2 ถึง 3 มม.) ช่วงที่ 3 (3 มม.ขึ้นไป) ส่วนแนวตั้งช่องที่สอง แสดงถึงสัดส่วนชีวมวลที่อยู่กระจายทั่วไป และตะกอนขนาดเล็ก โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ โดย น.น. ของ น.น.แห้งของตัวอย่างทั้งหมด สัดส่วนของตะกอนเม็ด ของจุลินทรีย์ที่ใหญ่แน่นที่สุด มีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นที่ส่วนล่างของถังหมักทั้งสองระบบแต่การกระจายตัวของตะกอนเม็ด ที่จุดเก็บตัวอย่างที่ต่ำที่สุด จะมีลักษณะเฉพาะตัว คือมีตะกอนเม็ดขนาดใหญ่และมิตะกอนเม็ดขนาดเล็กมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับจุดเก็บตัวอย่างจุดที่เหนือขึ้นไป ซึ่งอาจจะเป็นเพราะเนื่องจากตะกอนเบา (floc) มาจากตะกอนเบา ส่วนบนของถังหมักผ่านเข้ามาทางน้ำที่นำกลับมาใช้ อีกทางหนึ่งสัดส่วนตะกอนเม็ดที่ใหญ่ที่สุดของ (2 < มม.) จะอยู่ส่วนบนของถัง และสัดส่วนระหว่างกลางที่ใหญ่ที่สุด (2-3 มม.) จะอยู่ตอนกลางของชั้นตะกอน ส่วนโปรไฟล์ (profile) ของระบบยูเอสบีก็คล้ายคลึงกับยูบีเอฟ แต่ยังไม่ค่อยกระจ่างเท่ากับยูบีเอฟ

ความแตกต่างค่าเฉลี่ยขนาดตัวอย่างทุกขนาดที่กระจายตัวอยู่ทั่วถึงหมักจะสามารถบอกถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนของระบบทั้งสอง สัดส่วนของตะกอนเม็ดขนาดกลางจะเหมือนกัน แต่อย่างไรก็ตามระบบยูบีเอฟจะมีสัดส่วนอย่างมีนัยสำคัญของตะกอนเม็ดขนาดใหญ่มากกว่า และตะกอนเม็ดขนาดเล็กน้อยกว่าระบบยูเอสบี คือขนาดตะกอนเม็ด $>3 \text{ มม.}$ นั้น 23% (ยูบีเอฟ) เทียบกับ 11% (ยูเอสบี) และขนาดตะกอนเม็ด $<2 \text{ มม.}$ 42% (ยูบีเอฟ) เทียบกับ 58% (ยูเอสบี)

ตารางที่ 2.7 การแจกแจงของตะกอนเม็ดตลอดความสูงของถังหมัก ยูเอสบี และยูบีเอฟ (Guiot และคณะ, 1986)

ความสูงสัมพัทธ์ของ จุดเก็บตัวอย่าง	ชั้นของขนาดตะกอน(มม.)			< 1.2 มม. %ss ของตัวอย่างทั้งหมด
	(>3 มม.)	(3-2 มม.)	(2-1.2 มม.) % No. ตะกอนเม็ด(1.2มม.)	
ถังหมัก ยูเอสบี				
0.55	0	33	67	98
0.44	11	42	47	50
0.34	16	18	66	37
0.24	14	25	61	35
0.13	6	38	56	49
เฉลี่ย	11	32	58	54
ถังหมัก ยูบีเอฟ				
0.58	8	30	62	83
0.42	11	32	57	40
0.30	25	47	28	24
0.19	38	27	35	16
0.10	29	29	42	22
เฉลี่ย	23	35	42	37

ถ้าการสังเกตชี้ให้เห็นถึงความแตกต่าง profile ของตะกอนเม็ดอย่างมีนัยสำคัญระหว่างทั้งสองระบบนี้ แสดงว่าการสังเกตครั้งนี้มีความน่าเชื่อถือลดลง ของแข็งจากน้ำที่ออกจากระบบรวมทั้งจากน้ำที่นำกลับมาใช้ของระบบ ยูเอสบีจะสูงกว่ายูบีเอฟอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นการครบรอบ(turnover) ของของ

แข็งในระบบยูเอสบีโดยการสุญญากาศระบบน้ำทิ้งนำกลับมาใช้เร็วกว่าด้วยเช่นกัน
ปรากฏการณ์เช่นนี้ทำให้เกิดแรง shear ต่อชีวมวลในระบบยูเอสบีมากกว่าใน
ระบบยูบีเอฟ สิ่งนี้จะก่อให้เกิดการเหนียวนำทำให้รวมตัว (aggregation)
หรือทำลายตะกอนเม็ดในระบบยูเอสบีและเกิดกลุ่ม (small aggregation)
และตะกอนเบาอัด bulking floccs

2.1.2.5 กิจกรรมการใช้อาหารจำเพาะ (Specific Substrate Utilization Activities) ของแบคทีเรียในระบบยูบีเอฟ มีการตรวจสอบ
กิจกรรมจำเพาะของ (acidogenic และ acetoclastic) ที่ระดับความสูง
หนึ่งในสามของถังหมักทั้งแบบยูบีเอฟ กิจกรรมของ acidogenic ของทั้งสอง
ระบบมีค่าเท่ากัน ส่วนกิจกรรมของ acetoclastic ของถังหมักแต่ละแบบ
จะแยกกันแสดงผลตลอดการทดลองอัตราส่วนของ acetoclastic methanogen
/acidogens ไม่มีส่วนช่วยระบบแต่อย่างใด อัตราส่วนสูงสุด คือ 0.09 ที่วันที่
108 และ อัตราส่วน 0.08 ใน inoculum แต่อย่างไรก็ตามตลอดเวลาการ
ทดลองระบบยูบีเอฟจะค่อนข้างคงที่ ในขณะที่ในระบบยูเอสบีจะลดลงในช่วง
สุดท้ายของการทดลอง (วันที่ 151-174) กิจกรรม acetoclastic ของชั้น
ตะกอนเม็ดของระบบยูเอสบีจะมากกว่าระบบยูบีเอฟ ประมาณ 30%

กิจกรรมจำเพาะ (specific activities) ของ acetogenic
และ acetoclastic จะถูกวัดโดยตัวอย่างจาก 2 ระดับของระบบยูเอสบี
ระหว่างวันที่ 108 และ 174 ของการทดลอง แต่ละตัวอย่างของ sample
เหล่านี้จะคัดคะเนสัดส่วนของตะกอนเม็ดที่ใหญ่กว่า (>1.2 มม.) กับ
bulking floc ผลการทดลองดูได้จากตาราง (2.8) จุลินทรีย์ที่สร้างกรด
(Acidforming microorganism) ส่วนใหญ่จะอยู่ร่วมกับแบคทีเรียชนิดมวล
(mass) เป็นตะกอนเบาและกระจายตัว (dispersed and flocculant)
มากกว่าที่จะอยู่ในแบคทีเรียชนิดมวลแน่น (dense mass) และ aggregate
ในขณะที่ตัวสร้างมีเทน (methane former) จะอยู่ในโครงสร้างตะกอนเม็ด
สิ่งเหล่านี้จะสามารถอธิบายว่าทำไม เมื่อถังหมักมีสัดส่วนของชีวมวล (Bio-
mass) เพิ่มขึ้นก็จะมี methanogen เพิ่มขึ้นด้วย

ข้อสรุปนี้ตรงกับรายงานเกี่ยวกับการแจกแจงจุลินทรีย์ methanogenic และ acidogenic ในระบบฟิล์มตรึง (fix film) แบบไร้ออกซิเจน (Murray 1984) ในถังหมักแบบฟิล์มตรึงสัดส่วนใหญ่ของกิจกรรมในการสร้าง methanogenic activity) อยู่ที่ฟิล์ม ในขณะที่ acidogenic activity เกิดในสภาวะของเหลว (liquid phase) เครื่อง (electron micrographs of ruthenium-red-stain film) แสดงให้เห็นว่า methanogen ที่เติบโตอย่างช้าๆ จะสร้างสารยึดติดแบบโพลีเมอร์นอกเซลล์ (extracellular polymeric adhesion material) ซึ่งจะช่วยให้ได้เปรียบในกระบวนการรวบรวมตะกอน

ตารางที่ 2.8 specific acidogenic (SAGA) และ specific acetoclastic (SACA) กับตะกอนเม็ด granules/ (bulking sludge ratio) (Guiot และคณะ, 1986)

ตะกอนเม็ด > 1.2 มม.	SAGA	SACA	granules small flocs	acetoclastic acidogenic
% ss	g COD/g VSS.d		Ratio (%)	
61	5.1	0.33	156	6
60	6.2	0.30	150	5
25	13	0.16	33	1.2
2	20.1	0.16	2	0.8

2.1.3 งานวิจัยเกี่ยวกับระบบยูนิเอฟ และระบบที่เกี่ยวข้องในต่างประเทศ เนื่องจากระบบหลักที่ใช้งานทั่วไป (ยูเอเอสบี และยูเอเอฟ) ในแต่ละระบบก็มีจุด

ก่อนตามที่ได้กล่าวมาแล้ว ระยะหลังจึงได้มีการพัฒนาระบบบำบัดน้ำเสียแบบ (hybrid system) ขึ้นมาเพื่อเอาจุดดีของแต่ละระบบหลักไปใช้รวมกัน

Guiot และ Vanden Berg (1984) ได้เริ่มทำการค้นคว้าระบบบำบัดน้ำเสียแบบยูบีเอฟที่ประเทศแคนาดา โดยใช้ถังหมักขนาด 4.25 ลิตร (เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 9.6 ซม. ความสูงของช่องเหลว 62 ซม.) ปริมาตร 1/3 ด้านบน เติมตัวถังกลางกรอง (filter media) ทำด้วยวงแหวนพลาสติกแบบสุ่ม ปล่อยให้ลอยอยู่ในแผ่นตะแกรงกรอง ของสำหรับน้ำที่กลับมาใช้ (recycle) ประมาณ 5.4 เท่าของอัตราป้อนน้ำเสีย ทำการทดลองที่อัตราป้อนสารอินทรีย์ 5 ถึง 51 กก.ซีไอดี/ม³.วัน ด้วยน้ำเสียที่ทำจากน้ำตาลสังเคราะห์ที่มีค่าซีไอดี 2,500 มก/ล. อัตรากำจัดค่าซีไอดีสูงสุด 96% ที่อัตราป้อนสารอินทรีย์ 5 ถึง 25 กก.ซีไอดี/ม³.วัน เวลาเก็บกัก (HRT) เท่ากับ 13 ถึง 26 ชม. และได้ศึกษาการกวนผสมด้วย Tritium tracer ปรากฏว่าสมบูรณ์ทั่วทั้งถัง อุณหภูมิในการหมัก 27°C

Guiot และ Vanden Berg (1985) ทดลองเพิ่มเติมโดยใช้ถังหมักแบบยูบีเอฟขนาดเติมน้ำเสียที่ใช้ในการป้อนและอัตราป้อนสารอินทรีย์ สภาวะการทดลองเหมือนเดิม โดยพบว่าที่อัตราป้อนสารอินทรีย์ต่ำกว่า 25 กก.ซีไอดี/ม³.วัน ประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดีจะไม่ขึ้นกับค่า vss แต่ถ้าอัตราป้อนสารอินทรีย์สูงกว่า 25 กรัม ซีไอดี/ม³.วัน ที่ vss 20.2 g/l อัตรากำจัดซีไอดีมีค่าคงที่ไม่เพิ่มตามอัตราป้อนสารอินทรีย์ แต่ที่ vss 28.5 g/l อัตรากำจัดซีไอดีจะเพิ่มตามอัตราป้อนสารอินทรีย์ นอกจากนี้ยังสรุปผลของสารอินทรีย์กับ vss ที่มีประสิทธิภาพกำจัดซีไอดีเท่ากับ 96% ที่อัตราป้อนสารอินทรีย์ 5 ถึง 25 กรัมซีไอดี/ลิตร.วัน 63% ที่ 36 กรัมซีไอดี/ลิตร.วันที่ vss = 20.2 กรัม vss/ลิตร ที่อัตราป้อนสารอินทรีย์ 51 กรัมซีไอดี/ลิตร.วัน ประสิทธิภาพการกำจัดซีไอดี 64% vss 28.5 gm vss/ลิตร

Guiot และคณะ (1986) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบระบบยูเอสบี กับระบบ ยูบีเอฟ โดยใช้ น้ำเสียที่ค่าซีไอดี หลายความเข้มข้น (10.6 5.6 2.6 กรัมซีไอดี/ลิตร) การทดลองแบ่งเป็น 3 ช่วงอัตราเจือจาง ช่วงที่ 1

dilution rate 1.0 ลิตร/วัน (วันที่ 15-67) ช่วงที่ 2 dilution rate 1.9 ลิตร/วัน (วันที่ 68 ถึง 151) ช่วงที่ 3 dilution rate 3 ลิตร/วัน (วันที่ 152 ถึง 174) ตลอดเวลาทดลองอัตราการับสารอินทรีย์จะอยู่ประมาณ 10 กรัมชีโอดี/ลิตร.วัน ในช่วงแรกประสิทธิภาพในการกำจัดชีโอดีของระบบยูเอสบี 95% ระบบยูบีเอฟ 96% ในช่วงที่สองประสิทธิภาพในการกำจัดชีโอดีของระบบยูเอสบี 87% ระบบยูบีเอฟ 96% ในช่วงที่ 3 ประสิทธิภาพในการกำจัดชีโอดีของยูเอสบี 83% ระบบยูบีเอฟ ยังคงที่ตลอดคือ 96% ส่วนการเก็บกักตะกอนจุลินทรีย์เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ระบบยูเอสบี 22.4 กรัม vss/ลิตร ระบบยูบีเอฟ 25.2 กรัม vss/ลิตร ขนาดตะกอนจุลินทรีย์เมื่อสิ้นสุดการทดลองระบบยูเอสบีมีค่าเฉลี่ยขนาดตะกอน [>3 มม. 11%) (3-2 มม. 32%) และ (2-1.2 มม. 58%)] ระบบยูบีเอฟมีค่าเฉลี่ยขนาดตะกอน [>3 มม. 23%) (3-2 มม. 35%) และ (2-1.2 มม. 42%)] จะสังเกตได้ว่าระบบยูบีเอฟมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับระบบยูเอสบี

Crawford และ Teletzke (1986) ได้พัฒนาระบบยูบีเอฟขนาด industrial scale (2,500 ม³) น้ำเสีย 3,280 ม³/วัน HRT 32 ถึง 47 ชม. COD เฉลี่ย 11,000 มก/ล. อัตราสารอินทรีย์ 6.1 กก.ชีโอดี/ม³.วัน ประสิทธิภาพในการกำจัดชีโอดีทั้งหมดและชีโอดีที่ละลาย 72 และ 73% ตามลำดับ

Britz, Venter และ Tracey (1990) ใช้ถังหมักระบบยูบีเอฟขนาด 1.9 ลิตร บำบัดน้ำเสีย leachate จาก municipal and landfill ซึ่งมีค่าชีโอดี 1,800 มก/ลิตร การทดลองอยู่ในสภาวะเมโซฟิลิก mesophilic ประสิทธิภาพในการกำจัดชีโอดี 90% ที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 14.53 กก.ชีโอดี/ม³.วัน และมากกว่า 80% ที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 20.54 กก.ชีโอดี/ม³.วัน Biogas Yield อยู่ในประมาณ 5.11 และ 6.89 ม³/ม³ ที่ เวลาเก็บกัก (HRT) 1.2 และ 0.9 วันตามลำดับ เปอร์เซนต์มีเทนของก๊าซที่ผลิตได้อยู่ระหว่าง 65 และ 75% ตามลำดับ ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยที่เกิดขึ้นมาก เมื่อเกิดสภาวะ overload คือ propionic acid

Takashi และคณะ (1990) ได้ทดลองระบบขุ่ยบีเอฟ ขนาดโรงงานนำร่องซึ่งมีปริมาตร 10.4 ม³ ตัวกลางกรองที่ใช้เป็น polypropylene ball rings อัตรารับสารอินทรีย์สูงสุด 30 กก.ซีไอดี/ม³.วัน มีเวลาเก็บกัก (HRT) เท่ากับ 6 ชม. พบว่าระบบมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดี 95% ซีไอดี เท่ากับ 70% กรดอินทรีย์ระเหยต่ำกว่า 60 มก./ล.

2.2 การขจัดสารอินทรีย์และสี โดยกระบวนการบำบัดแบบเคมีไฟฟ้า

สีของน้ำกากส่า นั้นเกิดจากสีของกากน้ำตาลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำตาลทราย สารที่ก่อให้เกิดสีได้แก่

คาราเมล (caramel) ของน้ำตาลต่างๆเป็นสารประกอบที่ไม่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ เกิดจากน้ำตาลได้รับความร้อนมากเกินไป ในระหว่างการผลิตน้ำตาลทราย คาราเมลมีสีดำสนิท ส่วนมากใช้ประโยชน์ในการทำเป็นส่วนผสมที่ทำให้เกิดสีในอาหาร เช่น ซีอิ้ว ซอสปรุงรส สุรา และเครื่องดื่มประเภทน้ำอัดลมต่างๆ เป็นต้น

เมลานอยดิน (melanoidin) เป็นสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบเกิดจากปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาล (browning or mailard reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาควบนั่น (condensation) ของน้ำตาลชนิดต่างๆกับสารประกอบไนโตรเจน เช่น กรดอะมิโน (amino acid) (Gomyo และคณะ, 1972 ; Okada, Ohta และ Ebine, 1981) จากการศึกษาโครงสร้างโมเลกุล โดยใช้วิธี electrolysis พบว่า melanoidin มีประจุลบ (Kato และ Tsuchida, 1981)

สีของน้ำกากส่าที่ผ่านระบบบำบัดแบบไร้ออกซิเจน ยังคงมีสีของน้ำกากส่าเหมือนเดิม จึงไม่สามารถระบายทิ้งลงสู่แม่น้ำลำคลอง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีขั้นตอนขจัดสี (removal of colours) น้ำกากส่าก่อนปล่อยออกจากโรงงาน วิธีการกำจัดสีที่ได้มีการประยุกต์ได้แก่วิธีการเคมี เช่นการเติมสารส้ม แต่พบว่า มีค่าใช้จ่ายสูง ทำให้เลิกใช้วิธีดังกล่าว ระบบเคมีไฟฟ้า (electrochemical

treatment) เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจที่ถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นแนวคิดใหม่และมีประสิทธิภาพสูง

2.2.1 ทฤษฎีพื้นฐานเคมีไฟฟ้า

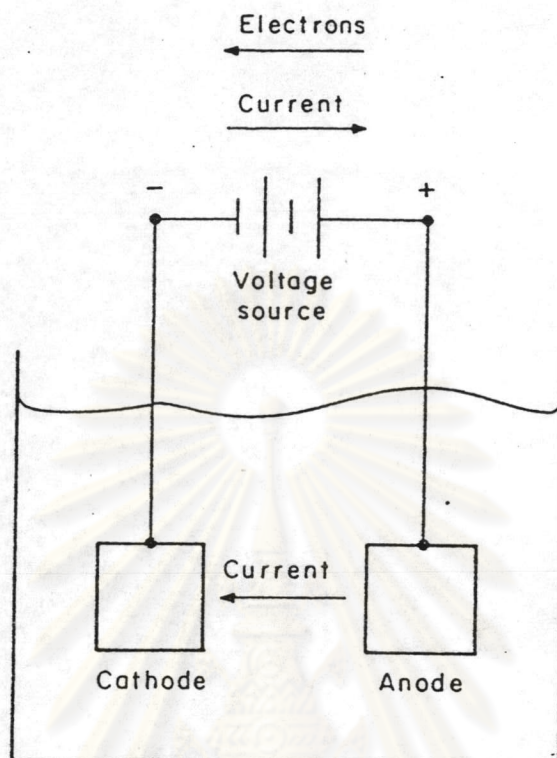
2.2.1.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical Cell)

เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อยสองขั้วที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในอิเล็กโทรไลต์ที่ไอออน (ions) ทั้งบวกและลบ (cation and anion) เคลื่อนที่ และตัวนำ (conductor) ที่ทำให้ครบวงจรดังในรูป 2.6 กระแสไฟฟ้า คือการเคลื่อนที่ของประจุบวก และเคลื่อนที่ทิศทางตรงกันข้ามกับกระแสอิเล็กตรอนในวงจรรภายนอก การวัดขั้วไฟฟ้า (electrode) ขั้วหนึ่งจะต้องวัดร่วมกับขั้วไฟฟ้าที่สอง เพื่อที่จะให้ครบวงจรเสมอ ดังเช่นการวัดศักย์ของขั้วไฟฟ้า (electrode potential) หนึ่งๆจะต้องวัดเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่งเสมอ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้กันเป็นมาตรฐาน โดยทั่วไป คือขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน (hydro-gen electrode) ที่อยู่สภาวะที่กำหนดให้สมการเป็นดังนี้



ที่อุณหภูมิ 25°C สำหรับไฮโดรเจนไอออน (hydrogen ions) ปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้านั้นนิยามให้มีศักย์ (potential) เป็นศูนย์ เราสามารถสร้างเซลล์ไฟฟ้าสำหรับวัดศักย์ของปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าขั้วที่สองซึ่งเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (standard hydrogen electrode SHE) โดยต่อขั้วไฟฟ้าอีกอันหนึ่งเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ (half cell) และต่อวงจรไฟฟ้าและส่วนประกอบอื่นๆให้เหมือนกับในรูปที่ 2.6

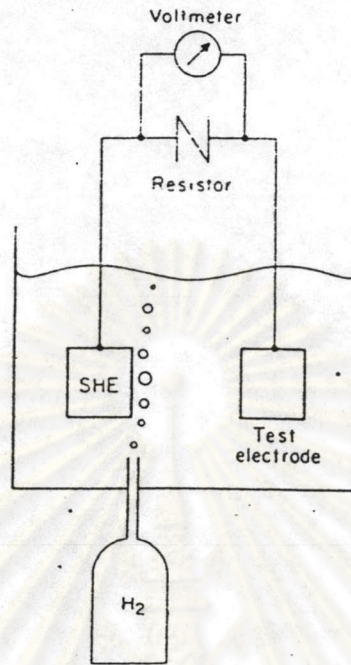




รูปที่ 2.6 ภาพส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ถ้าหาคักย์ของขั้วไฟฟ้าทางซ้าย (SHE) ออกจากคักย์ขั้วไฟฟ้าทางขวามือเครื่องหมายของเซลล์ไฟฟ้าอาจจะเป็น + หรือ - ก็ได้ เนื่องจากคักย์จะมีเครื่องหมายอย่างหนึ่งอย่างใดก็ตามจะต้องเปรียบเทียบกับ (SHE) ดังนั้นเราสามารถจัดแจงเซลล์ไฟฟ้าทำให้มาตรฐานต่างคักย์ (Voltmeter) อ่านค่าเป็นบวกตามปกติจะกำหนดแบบของเซลล์เคมีไฟฟ้าให้เป็นเครื่องมือที่ทำงานที่อุณหภูมิและความดันคงที่ตามหลักเทอร์โมไดนามิก ซึ่งทราบว่า พลังงานไฟฟ้าสูงสุดได้มาจากเซลล์ไฟฟ้าที่เป็นสัดส่วนโดยตรง การแลกเปลี่ยนพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ดังสมการ (2.15)

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.15)$$



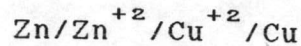
รูปที่ 2.7 เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการทดลองหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (standard electrode potential) ปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าที่อยู่ทางขวามือจะวัดโดยเปรียบเทียบกับ (SHE)

เมื่อ n เป็นจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา
 F เป็นค่าคงที่ของฟาราเดย์
 o แสดงค่าสภาวะมาตรฐานที่ 25°C

ถ้าพลังงานอิสระกิบส์ สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆเป็นลบ ปฏิกิริยาอันนี้โน้มเอียงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamically favoured) ที่จะเกิดผลิตภัณฑ์ เพื่อที่จะเป็นไปตามกฎเกณฑ์นี้ ศักย์เซลล์ไฟฟ้ามาตรฐาน (standard cell potential) จะต้องเป็นบวกเมื่อผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเป็นไปตามกฎเทอร์โมไดนามิก (thermodynamically favoured)

กำหนดให้ ปฏิกิริยาของเซลล์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นบวกมากกว่าอยู่ทางขวามือ และ ปฏิกิริยาของเซลล์ไฟฟ้า ที่มีค่าเป็นลบมากกว่าอยู่ทางซ้ายมือช่วงขอบเขต

(phase boundaries) แสดงด้วยขีดขึ้นตั้งสมการที่ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าสังกะสี และขั้วไฟฟ้าทองแดงดังนี้



บางครั้งข้อมูลเกี่ยวกับ ชนิดตัวทำละลาย (solvent) หรือความเข้มข้นของ (species) ก็จะกำหนดให้มาด้วย จากตารางเกี่ยวกับศักย์เซลล์ไฟฟ้ามาตรฐาน เราจะได้

$$0.34 \text{ โวลต์} - (-0.76 \text{ โวลต์}) = 1.1 \text{ โวลต์}$$

$$(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) - (\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}) = 1.1 \text{ โวลต์}$$

โดยที่ผลลบทางพีชคณิตของค่าศักย์เป็นลบมากกว่าออกจากค่าศักย์เป็นมากกว่า ซึ่งแสดงให้เห็นถึงค่าศักย์สูงสุด ที่ได้จากเซลล์ไฟฟ้าเดี่ยวภายใต้สภาวะมาตรฐาน ตารางที่ 2.9 เครื่องหมายสำหรับ electrolytic และ galvanic cells

ปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า	เซลล์ไฟฟ้าพลังงาน เซลล์อิเล็กโทรไลต์	เซลล์ผลิตพลังงาน เซลล์แกลแวน
รีดักชัน (ขั้วไฟฟ้าลบ)	-	+
ออกซิเดชัน (ขั้วไฟฟ้าบวก)	+	-

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าบวกและรีดักชันเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าลบ ในเซลล์ไฟฟ้า Zn/Cu แผ่นโลหะสังกะสีจะถูกออกซิไดส์และไอออนทองแดงถูกรีดิวซ์ ดังนั้นขั้วไฟฟ้าสังกะสี จะเป็นขั้วไฟฟ้าบวกและขั้วไฟฟ้าทองแดงเป็นขั้วลบในเซลล์ไฟฟ้าผลิตพลังงาน ขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะเป็นขั้วไฟฟ้าลบ และขั้วไฟฟ้าทองแดงจะเป็นขั้วไฟฟ้าบวก สายไฟฟ้านีแดงของมาตรความต่างศักย์ (Voltmeter) จะติดต่อกับขั้วไฟฟ้าบวก และสายไฟฟ้านีดำจะติดต่อกับขั้วไฟฟ้าลบ

ถ้าต้องการที่จะกลับทางเดินของกระแสไฟฟ้าเหมือนกับระบบการประจุใหม่ในระบบประจุแบบเตอรี จะต้องอาศัยแหล่งพลังงานไฟฟ้าภายนอก จากวงจรภายนอก จากสภาวะมาตรฐานการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกกำหนดว่า ศักย์อย่างน้อย 1.1V จึงทำให้กระแสไฟฟ้าไหลย้อนกลับเกิดขึ้นได้ กระแสไฟฟ้าย้อนกลับจะทำให้ขั้วไฟฟ้า ทองแดงจะถูกออกซิไดส์ และอ็อกซาลิกจะถูกรีดิวส์ภายใต้สภาวะเช่นนี้ ขั้วไฟฟ้าบวกและขั้วไฟฟ้านลบจะกลับกันได้ โดยที่ขั้วไฟฟ้านลบลึงจะกลับเป็นขั้วลบ และขั้วไฟฟ้าทองแดงจะเป็นขั้วไฟฟ้าบวก จะต้องจัดสภาวะให้ขั้วไฟฟ้า ลึงกะสี เป็นลบมากกว่า และขั้วไฟฟ้า ทองแดง เป็นบวกมากกว่า ดังนั้นเครื่องหมายของขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วไฟฟ้ายังเหมือนเดิมดัง เช่น สีสายไฟฟ้าที่ติดต่อกับมาตรความต่างศักย์ (Voltmeter) แต่ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนทิศทาง ที่แต่ละขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับว่าเป็นเซลล์ไฟฟ้าที่ผลิตพลังงานหรือใช้พลังงาน มักจะให้เครื่องหมายกับกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับว่ามันเข้าหรือออกจากขั้วไฟฟ้า เครื่องหมายบวกถ้ากระแสไฟฟ้าออกจากขั้วไฟฟ้าจากอิเล็กโทรไลต์ และเครื่องหมายลบเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าจากอิเล็กโทรไลต์ในเรื่องที่กล่าวมา เซลล์ไฟฟ้าที่ใช้พลังงาน (driven cell) กระแสไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้า บวกจะเป็นบวก และเป็นลบที่ขั้วไฟฟ้านลบดูได้จากตารางที่ 2.9

ถ้าปฏิกิริยาไม่ได้เกิดที่สภาวะมาตรฐาน เราจะสามารถคาดคะเนศักย์ขั้วไฟฟ้าเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic electrode potential) จากสมการของ Nernst (Nernst equation) คือสมการ (2.16)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(IIc_1^{s_1}) \quad (2.16)$$

เมื่อ E เป็น ศักย์ย้อนกลับ (reversible potential) ของปฏิกิริยาที่ ความเข้มข้นที่กำหนด s_1 เป็นสัมประสิทธิ์ปริมาณสมมูล (stoichiometric coefficient) เครื่องหมายบวก สำหรับผลิตภัณฑ์และลบสำหรับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา II เป็นสัญลักษณ์ของชนิดของสารเคมี (chemical species) C_i เป็นจำนวนประจุของชนิดสารเคมี (chemical species)

2.2.1.2. กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) ไมเคิล ฟาราเดย์ ได้ตั้งกฎเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างประจุที่ผ่านกับปริมาณสารที่ถูก ออกซิไดส์และถูกรีดิวส์ที่ขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมากหรือน้อยมีส่วนสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลายและระยะเวลาของการปล่อยให้ กระแสผ่านกฎของฟาราเดย์มี 2 ข้อ คือ

กฎข้อที่ 1 น้ำหนักอ็อกซิเจนที่ถูกปล่อยให้เป็นอิสระโดยกระแสไฟฟ้าย่อมเป็นสัดส่วน โดยตรงกับปริมาณของไฟฟ้าที่ใช้

กฎข้อที่ 2 น้ำหนักของอ็อกซิเจนชนิดต่างๆที่ถูกปล่อยเป็นอิสระโดยปริมาณไฟฟ้าเท่าๆ กันย่อมเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสมมูลเคมีของอ็อกซิเจนเหล่านั้น

กฎสองข้อนี้จะสามารถเขียนเป็นสมการ (2.17)

$$m = sMI/nF \quad (2.17)$$

เมื่อ m = มวลของสารนั้น S เป็นสัมประสิทธิ์ปริมาณสมมูลของชนิดสารเคมี M เป็น น.น. อะตอม หรือ น.น. โมเลกุล I เป็นกระแสไฟฟ้า t เป็นเวลาที่ใช้ ปริมาณประจุไฟฟ้าทั้งหมดที่ผ่านสามารถคำนวณได้จาก

$$Q = \int I dt \quad (2.18)$$

ปริมาณมาตรฐานของประจุคือคูลอมบ์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.28×10^{18} อีเล็กตรอนค่าตัวเลขของหน่วยประจุเกิดจากกฎของคูลอมบ์ (Coulomb's law) และกฎของแมกซ์เวลล์ (Maxwell's law) กฎของคูลอมบ์เกี่ยวข้องกับแรงระหว่างอนุภาคของประจุกับปริมาณของประจุ ดังสมการ (2.19)

$$f = 8.99 \times 10^9 \times (Q_1 Q_2) / d^2 \quad (2.19)$$

เมื่อ f เป็นแรงมีหน่วยเป็น Newton d เป็นระยะทางมีหน่วยเป็นเมตร ค่าคงที่ของสัดส่วน (proportionality constant) ในกฎของคูลอมบ์ คือ 8.99×10^9 มีหน่วยเป็น $N \cdot m^2 / C^2$ ซึ่งมีค่า 10^{-7} เท่าของกำลังสองของความเร่งแสงมีหน่วยเป็น m/s จาก Maxwell's laws สามารถได้เทอมของสมการ (2.20)

$$C^2 = 1/E_0 \mu_0 = 1/4\pi E_0 \times 4\pi/\mu_0 \quad (2.20)$$

C เป็นความเร็วของแสง E_0 เป็น permittivity of free space ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N-m}^2$) และ μ_0 เป็น permeability of free space $\mu_0/4\pi = 10^{-7} \text{ H/m}$ ฟาราเดย์ เป็นจำนวนของประจุซึ่งผ่านไป ออกซิไดส์หรือรีดิวส์ สาร หนึ่งโมลสำหรับปฏิกิริยาต่อ 1 อีเลกตรอน เมื่อระบบ ต้องการความถูกต้องสูงก็จะใช้ค่า 96485 C/equiv ดังสมการ (2.21)

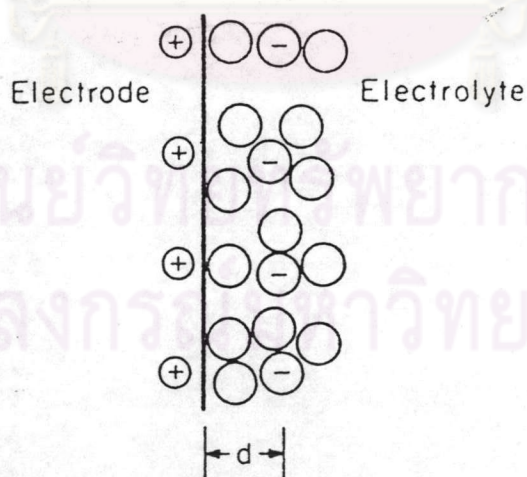
$$\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ electron/equiv}}{6.28 \times 10^{18} \text{ electron/c}} = 96500 \frac{\text{C}}{\text{equiv}} \quad (2.21)$$

2.2.1.3. Electrode Kinetic อัตราของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ที่ผิวของขั้วไฟฟ้าอาจจะถูกจำกัดโดยจลนะ (kinetic) ที่แท้จริงของกระบวนการ เนื้อผสม (heterogeneous process) ในระบบที่ไม่ใช่เคมีไฟฟ้า อัตราของ ปฏิกิริยาสังเกตแบบมหภาค (macroscopically observed reaction rate) เป็นผลเนื่องมาจากชุดของกระบวนการพื้นฐานซึ่งรายละเอียดยังไม่เป็นที่ทราบกัน หลักสำคัญที่ทำให้กระบวนการเคมีไฟฟ้าแตกต่างจากกระบวนการที่ไม่ ใช้ไฟฟ้าคือการควบคุมศักย์ไฟฟ้า ในกระบวนการทางอุสสาหกรรมความสามารถในการควบคุมอัตรา โดยการปรับศักย์จะให้ประโยชน์อย่างมากมาย ในการควบคุม กระบวนการ เพราะการเปลี่ยนศักย์ที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเพียง 1 โวลต์สามารถทำให้ อัตราของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปสิบยกกำลัง 8 (eight order of magnitude) พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นหลายร้อยองศา ซ^o สำหรับปฏิกิริยาเคมีบาง แบบ

ก. Electric Double Layer จลนะของไฟฟ้า (Electrode kinetic) ถูกควบคุมโดยความต่างศักย์ระหว่างชั้นบาง ๆ ขนาดเพียงระดับ 10 \AA^o (on the order of 10 \AA^o) ซึ่ง เกิดโดยทันทีแนบติดกับผิวของขั้วไฟฟ้า บทบาทของบริเวณนี้เรียกว่า double

layer มีการศึกษาความเกี่ยวข้องกับจลนะขั้วไฟฟ้า (electrode kinetic) เพราะเนื่องจากความต่างศักย์ระหว่างชั้นบางๆนี้มีระดับ 0.1 โวลต์ แต่ขนาดของสนามไฟฟ้ามีปริมาณมหาศาล (มีระดับ 10^6 โวลต์/ซม.) สนามไฟฟ้านี้จะให้แรงผลักดันปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ

เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าประจุไฟฟ้าซึ่งรวมตัวกันอยู่ที่ผิวของขั้วไฟฟ้า จะดึงดูดไอออนที่มีไฟฟ้าโลหะและอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เราจะมีประจุไฟฟ้าที่ผิวโลหะและสมดุลด้วย จำนวนประจุไฟฟ้าที่เท่ากันบริเวณหนึ่งๆที่ติดกับขั้วไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ในปี คศ. 1879 Helmholtz ได้เสนอแบบจำลองของชั้นทั้งสอง (double layer) รูป (2.8) ชั้นของประจุที่ขนานกันสองชั้นถูกแยกโดยโมเลกุลตัวทำละลาย (วงกลมที่ไม่มีเครื่องหมาย) ระยะห่างเท่ากับ d ซึ่งแสดงชั้นนอกของ Helmholtz plane



รูปที่ 2.8 แบบจำลองของชั้นทั้งสอง (double layer) เสนอโดย Helmholtz

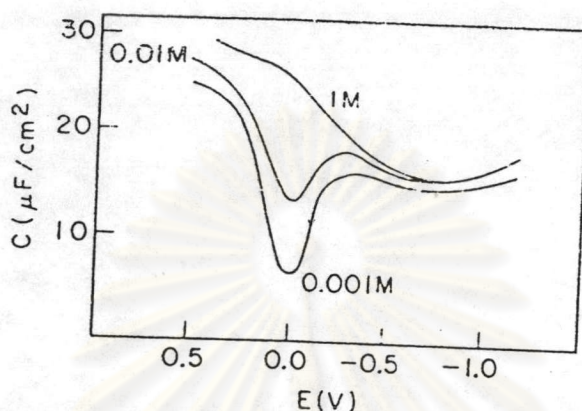
เนื่องจากสนามไฟฟ้าในชั้นทั้งสอง (double layer) มีมาก โมเลกุลของตัวทำละลาย เช่นน้ำซึ่งมีค่า dipole moment จะถูกจัดเรียงตัว การแจกแจงศักย์ (potential distribution) ในชั้นทั้งสองนี้เป็นปรากฏการณ์ที่ซับซ้อน แต่สามารถอธิบายแบบใกล้เคียงโดยอาศัยแบบจำลองของชั้นทั้งสองเทียบเท่า ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานอย่างง่าย ๆ (simple parallel plate capacitor) ดังสมการ (2.22)

$$C = \frac{E}{d} = \frac{DE_0}{d} \quad (2.22)$$

- โดยที่ C เป็นค่าความจุไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่
 D เป็นค่า dielectric หรือค่า relative permittivity
 d เป็นระยะห่างระหว่างชั้นประจุทั้งสอง

ถ้าระยะห่างระหว่างประจุของชั้นทั้งสองใกล้เคียงกับเส้นผ่าศูนย์กลางของ hydrated ion ดังนั้น d จะเป็นระดับ 10 \AA ในสนามไฟฟ้าสูงขนาดนี้ dielectric constant ของน้ำมีค่าต่ำกว่า bulk value ($D=78$) โดยมีค่า ($D=10$) ($E_0=8.9 \times 10^{-14} \text{ F/m}$) จากสมการ (2.22) จะได้สมการ (2.23)

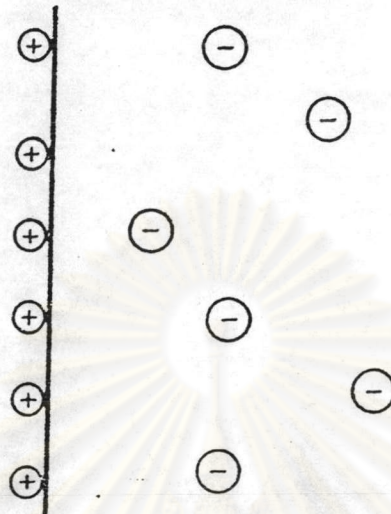
$$\begin{aligned} C &= \frac{(10)(8.9 \times 10^{-14} \text{ F/cm})}{10^{-7} \text{ cm}} \\ &= 8.9 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2 = 10 \text{ } \mu\text{F/cm}^2 \quad (2.23) \end{aligned}$$



รูปที่ 2.9 ความจุไฟฟ้ากับศักย์ที่เกี่ยวข้องกับจุดที่ประจุมีค่าเท่าศูนย์สำหรับสารละลาย NaF ที่มีขั้วไฟฟ้าเป็นปรอทที่ 25°C

รูปที่ 2.9 เป็นผลจากการวัดความจุ capacitance เทียบกับศักย์ในสารละลาย NaF ที่เจือจางการใช้ NaF เพราะมีค่า specific adsorption ที่มีค่าต่ำ เนื่องจากแรงทางเคมีมีค่ามากกว่าแรงทางไฟฟ้า ส่วนปรอทจะให้ผิวที่สม่ำเสมอ

ในปี 1910 Gouy และ Chapman ได้เสนอแบบจำลองที่ซับซ้อนมากขึ้น คือ รูปทรงเรขาคณิตในแนวระนาบ (planar geometry) ของชั้นทั้งสอง (double layer) นั้นความหนาของชั้นทั้งสองแสดงความประนีประนอมระหว่างแรงทางไฟฟ้าที่จะคงระดับต่างๆในบริเวณไว้ และ แรงทางความร้อนที่จะทำให้การจัดระบบต่างๆเป็นแบบสุ่มมากขึ้น ในแบบจำลองนี้อิออนจะกระจายทั่วไปพื้นที่หนึ่งใกล้ๆกับขั้วไฟฟ้า แทนที่จะอยู่อย่างคงที่ในระนาบ เราสามารถใช้สมการของพอยซัน (Poisson's equation) อธิบายการแจกแจงของศักย์ และการแจกแจงแบบโบลต์ซมาน (Boltzmann) ที่จะอธิบายการกระจายตัวของอิออน ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แบบจำลองชั้นทั้งสองของ Gouy-Chapman ผลลัพธ์ที่เป็นลบของประจุในชั้นที่อิออนอยู่จะกระจายตัวเป็นไปตามการแจกแจงของโบลต์ซมาน (Boltzmann distribution)

ขนาดของความจุชั้นทั้งสองแสดงในสมการ (2.24)

$$Cd = (E/\lambda) \times \text{Cosh}(zF\phi_0/2RT) \quad (2.24)$$

เมื่อ

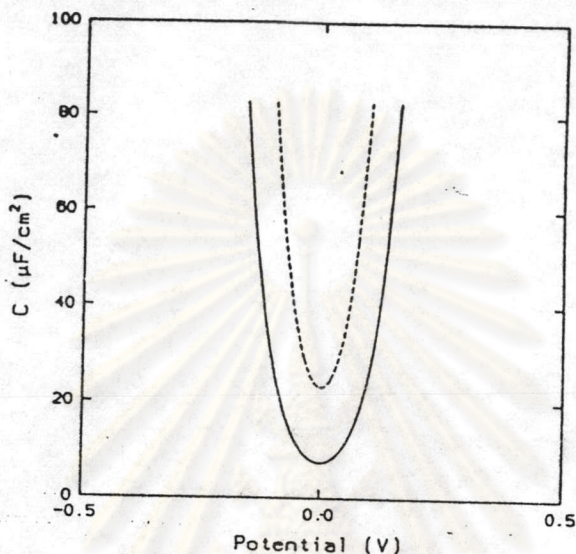
E = ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)

λ = molal activity coefficient

z = charge number

R = Universal gas constant 8.31 J/mole-K

T = temperature (K)

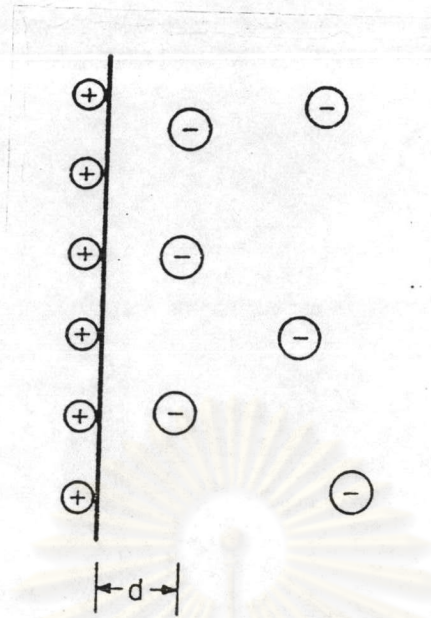


รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ของชั้นทั้งสองกับศักย์ คำนวณจากแบบจำลอง Gouy-Chapman เส้น curve แสดงความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่สูงกว่าขนาดของความจุของชั้นทั้งสอง (double layer)

จากรูปที่ 2.11 ใน NaF อิเล็กโทรไลต์ ค่า Cd จะแปรตามค่า Cosh ของศักย์ในช่วงศักย์แคบๆ -0.5 ถึง 0.5 แต่ที่ศักย์ที่สูงเกินกว่านั้นไม่ว่าจะเป็น + หรือ - ซึ่งค่าความจุไฟฟ้ามีค่าแคบๆไม่ได้ทำนายโดยทฤษฎีนี้

การรวมแบบจำลอง เฮล์มฮอลต์ส (Helmholtz) และ กอย-แชปแมน (Gouy-Chapman) ที่ใช้ครอบคลุมศักย์ได้ในช่วงกว้าง Stern ได้รวมและพัฒนาแบบจำลองที่รวมประจุในชั้นที่กระจายตัวตั้งในรูป (2.12)

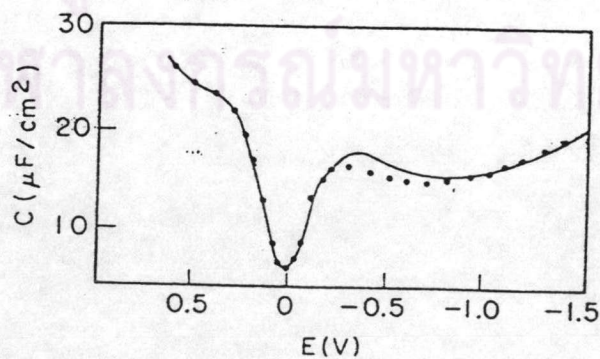
ประจุบางส่วนถูกตรึงและบางส่วนกระจายอยู่ชั้นกระจาย (diffuse layer) ชั้นทั้งหมดจัดเรียงแบบอนุกรมเหมือนกับตัวเก็บประจุแบบอนุกรม ดังสมการ (2.25)



รูปที่ 2.12 แบบจำลองสแตอนของชั้นทั้งสอง (double layer)

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_{gc}} \quad (2.25)$$

เมื่อ s , h และ gc คือ สแตอน (Stern) เฮลมฮอลท์ส (Helmholtz) และ Gouy-Chapmann ตามลำดับ



รูปที่ 2.13 ความจุไฟฟ้าของสารละลาย NaF 0.001 M ที่เป็นฟังก์ชันกับศักย์

เส้นทึบคำนวณจากแบบจำลองสเตอน (Stern) และจุดกลมเป็นข้อมูล การทดสอบแบบจำลองสเตอนทำได้โดยอาศัยค่าความจุเฮลมฮอลท์ส ที่วัดที่ความเข้มข้น NaF สูง ซึ่งจะใช้ค่าที่วัดได้เป็นค่าคงที่แทนได้ตลอดทุกความเข้มข้น ถ้าใช้วิธีนี้กับความจุ กอย-แชมแมน ก็จะได้ curve ของความจุตลอดช่วงหนึ่งของศักย์ดังแสดงในรูป 2.13 ซึ่งผลจากการทดลองและคำนวณจะสนับสนุนแบบจำลองนี้ ความสำคัญของโครงสร้างแบบชั้นทั้งสอง (double layer) คือ ชนิดอ็อกอนที่อยู่นอกบริเวณ Helmholtz จะไกลเกินกว่าที่จะเกิดปฏิกิริยาการแบ่งแยกได้แสดงให้เห็นว่า แรงผลักดันสำหรับปฏิกิริยาก็คือการลดของศักย์ (potential drop) ระหว่างบริเวณ Helmholtz (Helmholtz region) มากกว่าการทดลองศักย์ (potential drop) ระหว่าง ชั้นทั้งสอง (double layer) ทั้งหมด ยิ่งไปกว่านั้นความเข้มข้นของอ็อกอนที่มีผลในการผลักดันปฏิกิริยาจะแตกต่างจากความเข้มข้นทั้งหมด

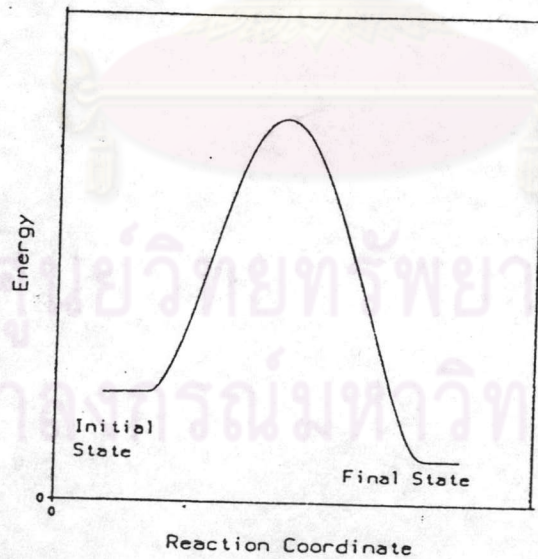
ข. แบบจำลองจลนะชั่วไฟฟ้า Electrode Kinetics Model ในจลนะเคมีธรรมดาทั่วไป เรามักจะบรรยายความก้าวหน้าของปฏิกิริยา โดย (plot) ระหว่าง reaction coordinate กับพลังงานของอ็อกอนชนิดต่างๆ ดังเช่นในรูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะถูกกระทำอย่างคล้ายคลึงกันแต่ เพราะมีการส่งผ่านประจุเกิดขึ้นดังนั้นเราจะต้องรวมผลของศักย์ที่มีต่อพลังงาน

ถ้าเราพิจารณาปฏิกิริยารีดักชันที่กำลังดำเนินอยู่ของอ็อกอนที่ศักย์ ϕ_1 และ เราพิจารณาปฏิกิริยาเคมี เช่นปฏิกิริยาทั่วไปของรีดักชันอ็อกอนชนิด O ทำปฏิกิริยาได้เป็นผลิตภัณฑ์ R



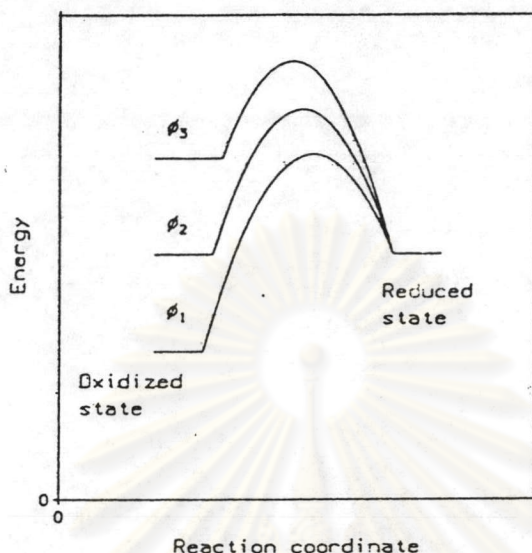
เราทราบว่า ศักย์ที่มีค่าเป็นลบมากกว่า จะมีแนวโน้มให้เกิดการรีดักชัน แต่จากการประชุมทางวิชาการสรุปว่า ศักย์ที่มีแนวโน้มเป็นลบมากกว่า จะทำให้เกิดพลังงานบวกมากขึ้น นอกจากนี้ชั้นของศักย์ที่เป็นลบมากขึ้น ϕ_2 และ

σ_3 พลังงานชนิดอ็อกซิไดซ์จะเพิ่มขึ้น ถ้าเรากำหนดให้ศักย์ของโลหะ
คงที่แล้ว พลังงานของชนิดอ็อกซิไดซ์ที่ถูกรีดิวซ์คงที่ และพลังงานกับ แกนนอนปฏิกิริยา
(reaction coordinate) จะเป็นไปตามรูปที่ 2.15 ศักย์ของ σ_1 จะเป็น
บวกมากที่สุด และเป็นไปตามค่าของศักย์ที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้น ศักย์อิน
เตอร์มีเดียต (intermediate potential) σ_2 จะใกล้เคียงกับศักย์สมดุล
(equilibrium potential) ซึ่งปฏิกิริยาสุทธิ (net reaction) จะไม่เกิด
พลังงานกระตุ้น (activation energy) ของ $\sigma_1 = G_{c1}$ $\sigma_2 = G_{c2}$
 $\sigma_3 = G_{c3}$, $G_{c1} > G_{c2} > G_{c3}$ ถึงแม้ว่าเราจะเพิ่มพลังงานเท่ากับ $F(\sigma_2 - \sigma_1)$
แต่พลังงานส่วนนี้เพียงบางส่วนเท่านั้นที่มีผลในการลด(activation barrier)



รูปที่ 2.14 พลังงานตามแกนอนปฏิกิริยา (reaction coordianate)

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไป (initial state มาก Final state)



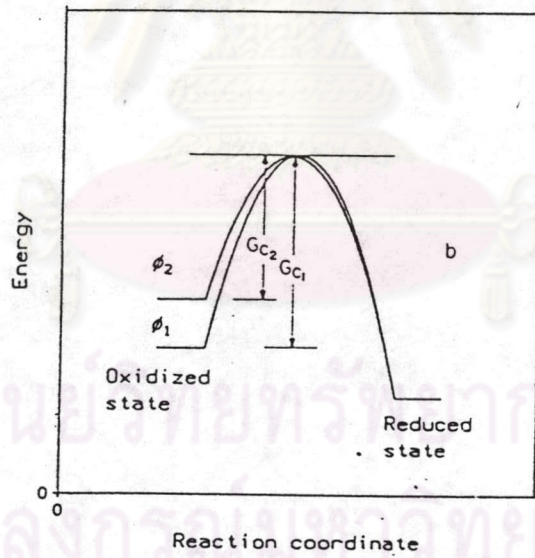
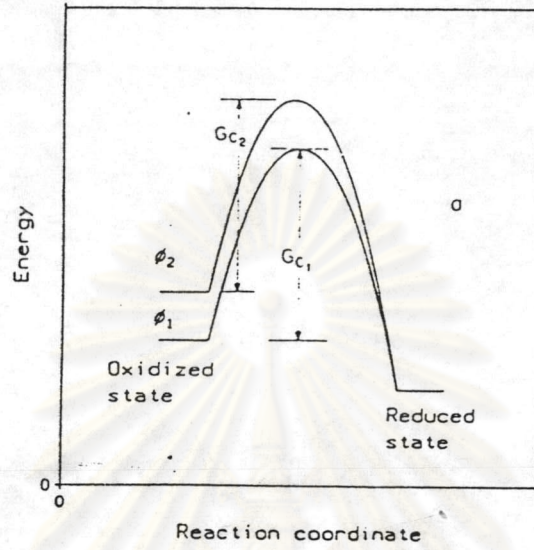
รูปที่ 2.15 พลังงานตามแกนอนปฏิกิริยา (reaction coordinate) สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ศักย์ต่างกัน 3 ระดับ $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$ ให้ศักย์ $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$

ให้ β เป็นแฟกเตอร์สมมาตร (symmetry factor) เป็นเศษส่วนที่จะไปลด (energy barrier) จะเปลี่ยนไปโดย $\beta_n F(\phi_2 - \phi_1)$

$$G_{c2} = G_{c1} + \beta_n F(\phi_2 - \phi_1) \quad (2.27)$$

ค่า β จะเป็นค่าที่อยู่ระหว่าง 0 และ 1 β เป็นเศษส่วนของศักย์ระหว่างชั้นทั้งสอง (double layer) ที่จะส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาชั่วไฟฟ้าลบ ส่วนใหญ่จากการทดลองจะมีค่าใกล้เคียง 1/2

ตามรูป 2.16 a) ความสำคัญของค่า β ถ้า $\beta = 0$ ไม่มีพลังงานที่จะผลักดันให้เกิดปฏิกิริยาชั่วไฟฟ้าลบ (cathodic reaction) และ $G_{c1} = G_{c2}$ แต่ถ้า $\beta = 1$ พลังงานทั้งหมดจะผลักดันให้เกิดปฏิกิริยา cathodic reaction ตามรูปที่ 2.16 b)



รูปที่ 2.16 a) แผนภาพพลังงานศักย์ (potential energy diagram) สำหรับ $\beta=0$
 b) สำหรับ $\beta = 1$

สมการที่แสดงพลังงานกระตุ้น (activation energy) เป็นฟังก์ชันของศักย์ ดังสมการ (2.28)

$$k = k' \exp\left(\frac{-G^{**}}{RT}\right) \quad (2.28)$$

G^{**} เป็นพลังงานอิสระของการกระตุ้น และ k' เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นสัดส่วนโดยตรงของความหนาแน่นกระแส (current density) ดังสมการ (2.29)

$$v = \frac{i}{nF} = k' \exp\left(\frac{-G^{**}}{RT}\right) \quad (2.29)$$

เมื่อ v เป็นอัตราปฏิกิริยา (reaction rate mole/scm²) c เป็นความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (mole/cm³) ดังสมการ (2.30)

$$v_a = \frac{i_a}{nF} = k_a C_R \exp(-[G_o - (1-\beta)nF\phi]) \quad (2.30)$$

ยุบค่า G_o ซึ่งตรงกับพลังงานกระตุ้น (activation energy) ที่ศักย์อ้างอิง reference potential ในรูปของค่าคงที่ของอัตรา (rate constant) ดังสมการ (2.31)

$$v_a = k_a C_R \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\phi}{RT}\right] \quad (2.31)$$

สำหรับปฏิกิริยาระดับแรก (first order) k_a มีค่าหน่วยเป็น cm/s สำหรับปฏิกิริยาระดับ P ค่าคงที่ของอัตรา มีหน่วยเป็น (cm/s)(cm³/mole)^{P-1} ในทำนองเดียวกัน ดังสมการ (2.32)

$$v_c = \frac{i_c}{nF} = k_c C_o \exp\left(\frac{-\beta nF\phi}{RT}\right) \quad (2.32)$$

ความหนาแน่นกระแสขั้วไฟฟ้าบวกสุทธิ (net anodic current density) คือ ความแตกต่างขนาดของความหนาแน่นกระแสขั้วไฟฟ้าบวก (anodic current densities) และความหนาแน่นกระแสขั้วไฟฟ้าลบ (cathodic current densities) ดังสมการ (2.33) และ (2.34)

$$v = v_a - v_c \quad (2.33)$$

$$= k_c \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\phi}{RT}\right] - k_a \exp\left[\frac{-\beta nF\phi}{RT}\right] \quad (2.34)$$

ที่สภาวะสมดุล ความหนาแน่นกระแสสุทธิ (net current density) เป็นศูนย์ แต่ อัตราของปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าบวก และอัตราของปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าลบไม่เป็นศูนย์ ขนาดของ (เท่ากันแต่ตรงกันข้าม) ความหนาแน่นกระแสนี้เรียกว่า exchange current density i_0 ถ้ากำหนดให้ศักย์สมดุล (equilibrium potential) เท่ากับ ϕ_0 กระแสสุทธิที่สภาวะสมดุลมีค่า = 0 ดังสมการ (2.36)

$$\frac{i}{nF} = 0 = k_a C_R \left[\frac{(1-\beta)nF\phi_0}{RT}\right] - k_c C_O \left[\frac{-\beta nF\phi_0}{RT}\right] \quad (2.35)$$

ใช้ logarithm และ rearranging ได้สมการ (2.36)

$$\phi_0 = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_c}{k_a}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_R}{C_O}\right) \quad (2.36)$$

สมการนี้ให้ ศักย์ผันกลับ (reversible potential) ที่ความเข้มข้นเจาะจง (specified concentration) ฟังก์ชันนี้ทำหน้าที่เช่นเดียวกับสมการ Nernst เทอมต่างๆในสมการนี้จะทำหน้าที่คล้ายคลึงกับเทอมในสมการ Nernst ϕ_0 จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและเป็นไปตาม E เทอมแรกทางขวามือเป็นเทอมที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น และเป็นไปตาม E°

overpotential แสดงการเบี่ยงเบนของศักย์จากศักย์สมดุล (equilibrium potential) และสามารถจำกัดความได้ตามสมการแทนค่าได้สมการ (2.37) และสมการ (2.38)

$$n_s = \theta - \theta_0 \quad (2.37)$$

$$i = nFK_c [1 - \beta K_a - \beta C_o (1 - \beta C_R) \beta \left[\exp \frac{(1-\beta)nF}{RT} n_s - \exp \frac{-\beta nF}{RT} n_s \right]] \quad (2.38)$$

ที่สภาวะสมดุล overpotential เป็นศูนย์ และส่วนประกอบแต่ละส่วนของความหนาแน่นกระแสสุทธิ (net current density) จะเท่ากับ exchange current density ถ้าเราแทนเทอมอยู่ในวงเล็บด้วย i_0 กำหนดให้ transfer coefficient สำหรับส่วนประกอบขั้วไฟฟ้าบวก (anodic component) ส่วนประกอบขั้วไฟฟ้าลบ (cathodic component) ดังสมการ (2.39) (2.40) และ (2.41)

$$\alpha_a = (1-\beta)n \quad (2.39)$$

$$\alpha_c = \beta n \quad (2.40)$$

หรือ $\alpha_a + \alpha_c = \beta n \quad (2.41)$

สุดท้ายได้สมการ Butler-Volmer ซึ่งสามารถอธิบาย current-overpotential สัมพันธ์กับขั้วไฟฟ้าที่เจาะจงอุณหภูมิ ความดันความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา plot ระหว่าง current กับ overpotential จะได้ polarization curve ตัวแปร 3 ตัว α_a , α_c และ i_0

exchange current density เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ สารที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้า (electrode) จะมีผลต่ออัตราปฏิกิริยา (reaction rate) อย่างมาก ตัวอย่างเช่น exchange current density จะสามารถเปลี่ยนเป็นระดับขนาด 5 หรือมากกว่า สำหรับปฏิกิริยาเดียวกันแต่ electrode คนละชนิด

exchange current density จะไวต่อการปนเปื้อนผิวของ electrode ค่าที่วัดจะเปลี่ยนไปเป็นระดับขนาด เมื่อมีการปนเปื้อนเกิดขึ้นใน อิเล็กโทรไลต์ ค่าที่มากของ exchange current density เป็นลักษณะสมบัติของปฏิกิริยาช้าไฟฟ้า ซึ่งเรียกกันว่า ผันกลับ (reversible) หรืออีกความหมายหนึ่ง ปฏิกิริยาช้าไฟฟ้าใดๆจะดำเนินต่อไปด้วยค่า overpotential มีค่าต่ำมาก แต่ค่า current density สูง เทอม reversible มักจะอ้างอิงถึงปฏิกิริยาที่ exchange current density ในอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายมีค่ามากกว่า 1mA/cm^2 ที่ตรงข้ามที่สุดปฏิกิริยาช้าไฟฟ้าซึ่งมี exchange current densities ต่ำ จะเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับ (irreversible) เมื่อเกิดปฏิกิริยาช้าๆที่ช้าไฟฟ้า แสดงว่าช้าไฟฟ้าถูกทำให้เกิดช้าได้ โดยทั่วไปค่า transfer coefficient จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น และอุณหภูมิ transfer coefficient จะแปรเปลี่ยนระหว่าง 0.2 และ 2 ค่าต่างๆของ exchange current densities สำหรับหลายๆปฏิกิริยาทั่วไปจะปรากฏในตารางที่ 2.10

โดยทั่วไป ปฏิกิริยาการเกาะติดโลหะ (metal deposition) จะเกี่ยวข้องกับ exchange current density สูงปฏิกิริยารีดักชันออกซิเจนสำหรับทุกๆช้าไฟฟ้าจะมีค่า exchange current density ต่ำ อุปสรรคนี้ ทำให้เกิดการพัฒนาคำเครื่องมือเปลี่ยนแปลงพลังงานอุณหภูมิต่ำ อย่างมีนัยสำคัญปฏิกิริยาที่ไม่ใช้โลหะ รวมทั้งการส่งผ่านของอิเล็กตรอนมากกว่าสอง จะมีแนวโน้มเชิงซ้ำ เพราะว่า การออกซิไดส์ไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างง่าย จะต้องการการส่งผ่านอิเล็กตรอนแบบพหุคูณ (8 อิเล็กตรอนสำหรับมีเทน) สมการนี้ก็เชิงซ้ำเช่นกัน สำหรับเหตุผลนี้ เซลล์เชื้อเพลิงอุณหภูมิต่ำ (low-temperature fuel cells) สำหรับไฮโดรเจนที่ช้าไฟฟ้าบวก (anode)

ตารางที่ 2.10 exchange current densities สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ 25°C

Electrode	Couple	Electrolyte	$\log i_0$ (A/cm ²)
Pt	Fe ⁺³ /Fe ⁺²	H ₂ SO ₄	3
Pt	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-3
Hg	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-11
Cu	Cu ²⁺ /Cu	CuSO ₄ /H ₂ SO ₄	-3
Pt	H ₂ O/O ₂	HClO ₄	-10

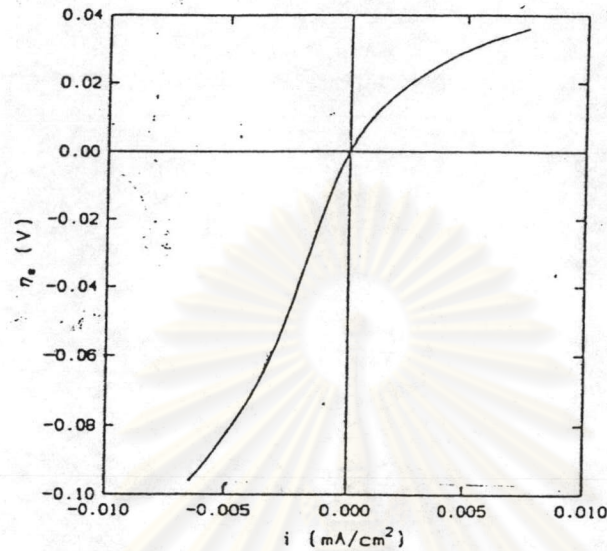
exchange current density เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเซลเซียสเชื้อเพลิงหลายชนิดที่ไม่ได้พัฒนาจะทำงานอยู่ในอุณหภูมิสูงถึง 600-1,000°C ขณะที่ exchange current density สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรเจน และปฏิกิริยารีดักชันออกซิเจนสูง และ overpotential ที่ผิวต่ำ

การ plot overpotential กับความหนาแน่นกระแส (current density) คำนวณจากสมการ (5.52) และรูป 2.10 เส้น curve จะสมมาตรเหนือจุดเริ่มต้นแต่เพียงในกรณี เมื่อ $\alpha_c = \alpha_a$ ในกรณีของทองแดงตามรูปที่ 2.17

$$\alpha_c = 0.5 \quad \alpha_a = 1.5 \quad i_0 = 0.001 \text{ A/cm}^2$$

ค่าเหล่านี้จะถูกต้องสำหรับปฏิกิริยาของทองแดงคือปฏิกิริยาละลายเป็นสารละลาย (dissolution)/ปฏิกิริยาเกาะติด (deposition reaction) ในสารละลายกรดที่อุณหภูมิห้อง สมการ Butler-Volmer จะเป็น

$$i = 0.001(\exp 58.1n_a - \exp - 19.4n_c) \quad (2.42)$$



รูปที่ 2.17 polarization curve ของ Overpotential กับ current density

สำหรับปฏิกิริยาละลายทองแดงให้อยู่ในรูปสารละลาย (copper) dissolution/ปฏิกิริยาเกาะติด (deposition reaction)

กระแสขั้วไฟฟ้าบวก (anodic current) และ overpotential เป็นบวก และกระแสขั้วไฟฟ้านลบ (cathodic current) และ overpotential เป็นลบ

2.2.1.4 Electrochemical Transport Process

เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า เป็นปฏิกิริยากระบวนการเคมีเนื้อผสม (heterogeneous chemical processes) ดังนั้นต้องใช้ transport phenomena หลายชนิดเข้าพิจารณาปรากฏการณ์ (phenomenon) ของ charge transport เป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการเคมีไฟฟ้า (electrochemical process) และใกล้เคียงกับ mass transport heat transport และ

momentum transport charge transport ใช้แสดงผลของการแจกแจงกระแสไฟฟ้า (current distribution) ในเซลล์เคมีไฟฟ้า และยังเกี่ยวข้องกับ spacetime yield ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (current efficiency) และใช้ในการขยายขนาดของเซลล์เคมีไฟฟ้าอีกด้วย

ก. Mass Transport mass transport ก็เป็นอีกปรากฏการณ์ที่สำคัญ เพราะกระบวนการเคมีไฟฟ้ารวมถึงปฏิกิริยาเนื้อผสม (Heterogenous reaction) ที่ซึ่งสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (reactant) จะต้องถูกส่งผ่านไปยังขั้วไฟฟ้า (electrode) และผลิตภัณฑ์จะต้องถูกส่งผ่านออกไป สุดท้าย heat transport ก็จะเป็นกระบวนการที่สำคัญเช่นกัน เพราะว่าส่วนใหญ่ของพลังงานไฟฟ้าที่ต้องการสำหรับกระบวนการเคมีไฟฟ้าสุดท้ายจะถูกเปลี่ยนไปเป็นความร้อน

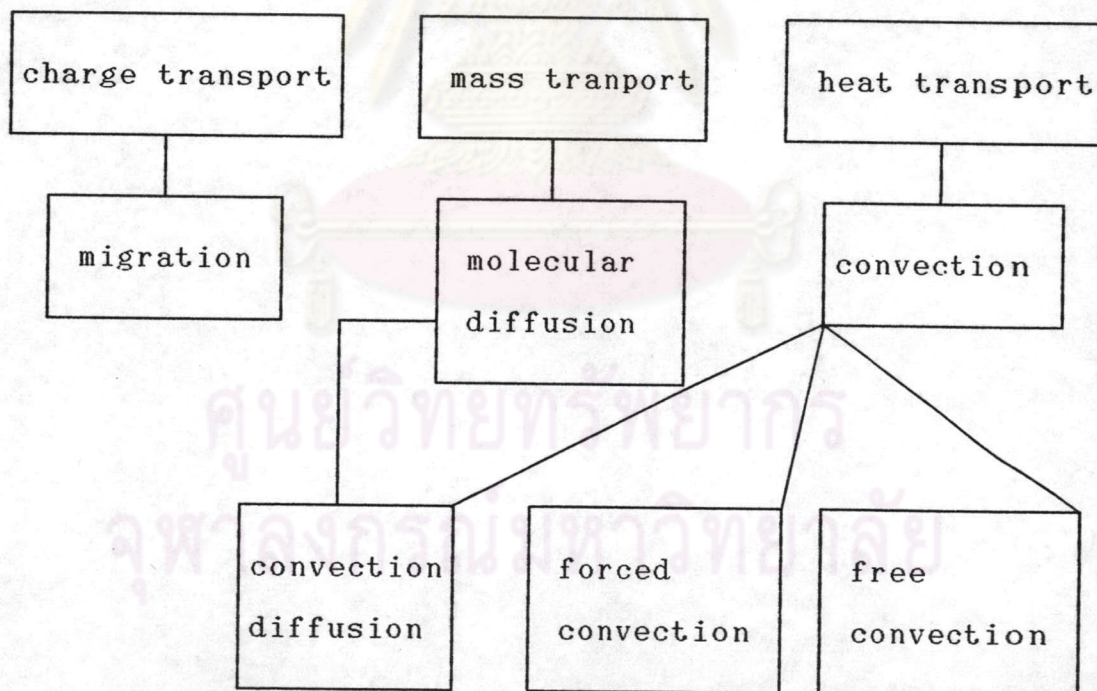
ความสัมพันธ์ระหว่าง mass charge และ heat transport จะได้กล่าวถึงดังต่อไปนี้

ไอออน และ โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้า โดยวิธีการแพร่ โมเลกุล (moleculer diffusion) อันเนื่องมาจากความเข้มข้นที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามเนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ในของเหลวมีค่าน้อยมาก ดังนั้นมีผลทำให้อัตราปฏิกิริยา (reaction rate) ในสารละลายที่หยุดนิ่ง (stagnant solution) มีค่าน้อยไปด้วย ถ้าสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (reactant) ถูกส่งผ่านไปด้วยการพา (convection) ปริมาณสารที่เข้าถึงผิวขั้วไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก และอัตราปฏิกิริยา (reaction rate) เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด การขนส่ง (transport) ชนิดนี้เรียกว่า การแพร่โดยการพา convective diffusion กระบวนการนี้ประกอบด้วย การพา convection ในส่วนใหญ่ (bulk) ของสารละลาย และการแพร่ diffusion บริเวณที่ใกล้ชิดของผิว (immediate vicinity of surface)

แบบการไหลการพา (convective flow pattern) อาจจะถูกแบ่งย่อยออกไปอีกขึ้นอยู่กับจุดตั้งต้น ถ้ามันเกิดมาจากอิทธิพลภายนอก เช่นการกวนก็จะเรียกว่าการพาโดยการบังคับ forced convection ถ้ามันเกิดขึ้นเอง

จากผลต่างของความหนาแน่นที่ระหว่างผิว (ตัวอย่าง เช่น ผลจากการเปลี่ยนอุณหภูมิความแตกต่างในความเข้มข้น) กระบวนการนี้เรียกว่า การพาอิสระ (free convection) ตามความเป็นจริงแล้วไม่มีระบบใดที่ปราศจากการพาแบบบังคับ การพาแบบบังคับไม่ขึ้นอยู่กับ natural convection หลังจากระยะเวลาหนึ่ง

ในกรณีของการพาอิสระ (free convection) ที่เกิดจากอุณหภูมิต่างกันนั้นทำให้ mass transport จะเกิดเนื่องจาก heat transport ด้วยฟลักซ์ มวล (mass flux) เกิดในสนามไฟฟ้า เนื่องจากอิออนซึ่งมีประจุ จะมีมวลจำกัดอยู่ขนาดหนึ่ง ปรากฏการณ์อันนี้เรียกว่า migration (การเคลื่อนไหวของอิออนในสนามไฟฟ้า) ความสัมพันธ์ของสิ่งต่างๆที่ได้กล่าวมาแล้ว แสดงในรูปที่ 2.18 ต่อไปนี้



Mass transport

รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ของกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

อัตราของกระบวนการเคมีไฟฟ้าสามารถแสดงได้ 3 แบบดังรูป

- a) อัตราที่ซึ่งสารที่เข้าทำปฏิกิริยาเคลื่อนที่ถึงผิวขั้วไฟฟ้า (electrode surface)
- b) อัตราของการกำจัดผลิตภัณฑ์สุดท้ายหรือ intermediate products
- c) อัตราของ interfacial reaction

นอกจากนี้ rate determining step จะเป็นการผสมผสานระหว่าง mass transport กับ interfacial reaction ซึ่งเกิดในเวลาเดียวกันซึ่งการผสมผสานนี้เรียกว่า mixed control

Mixed control เป็นแบบอย่างสำหรับกระบวนการทางอุตสาหกรรมเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป การควบคุม mass transport เป็นเป้าหมายของวิศวกรรมกระบวนการและปฏิกิริยา เพราะการควบคุมนี้ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสภาวะไฮโดรไดนามิกที่สำคัญที่สุด กระแสจำกัด (limiting current) ของการแพร่การพา (convective diffusion) จะอธิบายลักษณะสภาวะที่กำหนดร่วมกันกับประสิทธิภาพ ผิวขั้วไฟฟ้าและมิติของเซลล์เคมีไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความหนาแน่นของกระแส (current density) สูงสุดก็ไม่ใช้ค่าที่เหมาะสม ตัวอย่างเช่น ถ้าขั้นตอนของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และปฏิกิริยาเคมีธรรมดาอยู่ร่วมกันกับปฏิกิริยาทั้งหมด ซึ่งขึ้นอยู่กับผลที่ได้ออกมา กับ selectivity มันมีความจำเป็นที่จะต้องเลือกอัตราของขั้นตอนต่างๆที่เหมาะสมด้วย จากสูตร mass transport correlation สมการ (2.43)

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad (2.43)$$

เมื่อ	$Re = UL/V$	Reynolds number {อัตราส่วนระหว่างแรงเฉื่อย (inertia force) และแรงเสียดทาน (friction force)}
	$Sc = V/D$	Schmidt number {อัตราส่วนระหว่าง momentum transport และ mass transport โดย molecular diffusion}



Sh = Sherwood number {อัตราส่วนระหว่าง effective mass transport กับ mass transport โดย molecular diffusion}

เมื่อ variable ของความเร็ว U viscosity V diffusion coefficient D masstransfer coefficient K และ characteristic length L ค่าคงที่ a และ exponent b และ c (สามารถหาได้จาก rearranging) ผลต่าง analytical solution ของสมการ differential [2.44]-[2.45]

dC1/dt = D1*Delta C1 - U grad C1 ...[2.44] สมการสำหรับ convective diffusion

div U = 0 [2.45]

div U = divergence of vector U [2.45] เป็นสมการ continuity สำหรับ incompressible fluid ที่ขึ้นอยู่กับกฎทรงมวล สารความหนาแน่นกระแสสูงสุด (maximum current density) และความหนากระแสจำกัด (limiting current density) จะให้ผลลัพธ์ ถ้าความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ผิวของขั้วไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์โดย ความหนาแน่นของกระแสจำกัด (limit current density) จะอยู่ในรูปของสมการ (2.46)

i11m = kVeFc [2.46]

ความสัมพันธ์ระหว่าง sherwood number และความหนาแน่นของกระแสจำกัด [limit current density] อยู่ในสมการ (2.47)

Sh = (L / (Ve Fc D)) * i11m [2.47]

ข. Charge Transport นอกจาก mass transport โดยการพา convection และแพร่ diffusion charge transport ของสารแต่ละชนิดจะเกิดการ migration เนื่องจากสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ charge transport ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นไปตาม ionic conduction mechanism ซึ่ง mechanism นี้เกี่ยวกับการ transport อีออน เพราะอีออนจะพาประจุไปด้วยกฎฟิสิกส์เคมีพื้นฐานใช้อธิบาย ionic conduction นอกจากนี้ปริมาณที่ซึ่งน่าสนใจ เช่น ความนำไฟฟ้าสมมูล และความนำไฟฟ้าจำเพาะ ionic dissociation ion mobility และ transport number ก็สามารถใช้อธิบาย ionic conduction ได้เช่นกัน สำหรับอุตสาหกรรมเคมีไฟฟ้า ความสัมพันธ์ระหว่างการแพร่ การพา และ migration มีความสำคัญมาก

ถ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่มี supporting electrolyte สารที่เข้าทำปฏิกิริยาจะ transport หรือ migration อยู่ภายในขอบเขตหนึ่งในกรณีนี้สมการ differential สมการ (2.48)

$$N_1 = -D_1 \text{grad } C_1 + UC_1 \quad (2.48)$$

เติม migration term ที่มี potential gradient grad จะได้สมการ (2.49)

$$N_1 = D_u \text{grad } C_1 + C_1 U + \frac{g_1 F D_1 C_1}{RT} \text{grad} \quad (2.49)$$

material flux ซึ่งเป็น migration term จะเป็นสัดส่วนกับ ion charge number z diffusion coefficient D ความเข้มข้น C และ potential gradient ของอิเล็กโทรไลต์ ทิศทางของ migration ขึ้นอยู่กับขั้วประจุอีออน เพราะ migration จะทำให้เกิดผลเสีย คือการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นภายในสารละลายนอกจากนี้ยังเกิด concentration over-potential อิเล็กโทรไลต์ขนาดอุตสาหกรรมจะมีระบบ supporting elec-

trolyte อย่างเกินพอ และ support electrolyte นี้ จะทำหน้าที่แทนใน ส่วนที่เป็นปัญหา อิทธิพลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น charge transport และ migration จะเหลือเพียงเล็กน้อย

ค. Heat Transport ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะเกิด ความร้อนอันเนื่องมาจากปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลซิสของน้ำ ความต่างศักย์เซลล์ผัน กลับ (reversible cell voltage) หรือ (thermodynamic decomposition voltage) ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า คูณด้วย Faraday number และจำนวนอิเล็กตรอนที่ทำปฏิกิริยา ผลลัพธ์ได้การเปลี่ยนแปลงงานอิสระ ของปฏิกิริยาเคมีหนึ่งๆ ดังสมการ (2.50) และ (2.51)

$$\Delta G^\circ = V_e F U_{rev}^\circ \quad (2.50)$$



ความต่างศักย์เซลล์ผันกลับ (reversible cell voltage) ของ $U_{rev} = 1.229$ V ตรงกับการเปลี่ยนแปลงงานอิสระ (free energy change) $\Delta G^\circ = 237.2$ KJ/mole การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy change) $\Delta H^\circ = 286$ KJ/mol ความแตกต่างระหว่าง การเปลี่ยนแปลงงานอิสระและการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี คือความร้อนแลกเปลี่ยนผันกลับ $T\Delta S$ สำหรับ ระบบผันกลับการเปลี่ยนแปลงงานอิสระ (free energy change) นิยามได้เป็น สมการ

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.52)$$

ในกรณีของปฏิกิริยาผันกลับ และ adiabatic ของอิเล็กโทรไลซิสของน้ำความต้องการของความเข้มข้นผันกลับจะทำให้อุณหภูมิของเซลล์ลดลง

ในทางปฏิบัติ มักจะปฏิบัติที่อุณหภูมิเดียว (isothermal) อาจจะได้ โดยการดูดซึมความร้อนจากสิ่งแวดล้อม หรือเพิ่มพลังงานไฟฟ้าเข้าไปในระบบ

ความต่างศักย์นี้เรียกว่า thermo neutral voltage

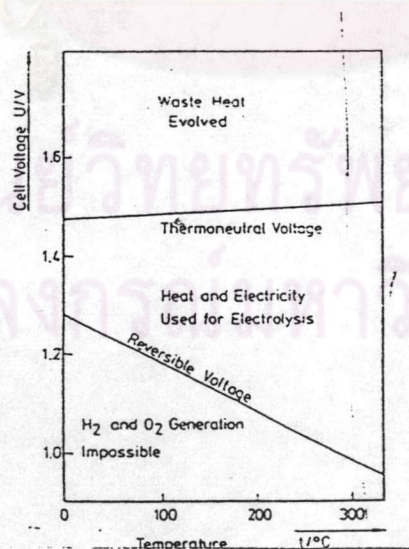
$$U_{tn} = \frac{\Delta H}{VeF} \quad (2.53)$$

สำหรับปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำที่สภาวะมาตรฐาน ตามสมการ (2.53) $U_{tn} = 1.48$ โวลต์ อุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ reversible cell และ thermoneutral ดังในรูป 2.19

ในอิเล็กโทรไลซิสอุตสาหกรรม ความต่างศักย์เซลล์ไฟฟ้าจะต้องมากกว่าความต่างศักย์ผันกลับเพื่อให้ ความหนาแน่นกระแส (current density) มีอย่างเพียงพอ พลังงานไฟฟ้าเพิ่มเติมเป็นพลังงานไม่ผันกลับและผลมาจาก

a) การกระตุ้น (activation) การแพร่ และ reaction overvoltages

b) IR drop ที่ไฟฟ้าและข้อต่อขั้วไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์
สุดท้ายพลังงานทุกส่วนจะเปลี่ยนเป็นความร้อน บางส่วนของความร้อนที่เกิดจากความต่างศักย์ส่วนที่เกิน thermoneutral Voltage จะส่งผ่านไปยังสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.19 ความต่างศักย์ การดูดซึมความร้อน และ heat production ในปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลซิสของน้ำ

ผลรวมของความร้อนที่สูญเสียระหว่างปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสจะสามารถคำนวณได้จากผลิตภัณฑ์ของกระแส และปริมาณของความต่างศักย์เซลล์ซึ่งเกิน thermoneutral voltage ดังสมการ (2.54)

$$Q = \Delta UI \quad (2.54)$$

$$Q = \text{heat flow (W)}$$

ΔU = ความแตกต่างระหว่างความต่างศักย์เซลล์และ thermoneutral voltage (V) กระแส (I)

ส่วนประกอบทั้งหมดของ heat flow สามารถคำนวณโดยตรงกับส่วนเพิ่มของความต่างศักย์ของแต่ละส่วนประกอบที่ได้จากวิเคราะห์ความต่างศักย์เซลล์ไฟฟ้า

ทางด้านวิศวกรรม ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสแบ่ง heat transfer ออกเป็น 3 แบบ heat transfer โดยการนำ การพา การแผ่รังสี ตามกลไกนี้การแลกเปลี่ยนความร้อนโดยการ transport ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ ก็เป็นส่วนหนึ่งของปฏิกิริยาสมดุลของความร้อน

สำหรับสภาวะคงที่ ผลบวกของความร้อนที่เข้า และออกของเซลล์เคมีไฟฟ้า ในถึงปฏิกิริยาเคมีทั่วไปจะเท่ากับศูนย์ ดังสมการ (2.55)

$$\sum Q_{in} + \sum Q_{out} = 0 \quad (2.55)$$

เราสามารถแบ่ง heat flow ออกเป็นหลายแบบได้ดังต่อไปนี้

- heat flow ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของกระแส $Q = \Delta UI$
- heat flow เกิดโดยการนำ การพา และการแผ่รังสีความร้อน
- heat flow เกิดโดยการเคลื่อนที่ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา

$$Q_{R,P} = A \sum_1 n_1 M_1 C_{P,1} T$$

$Q_{R,P}$ heat flow เนื่องจากสารที่เข้าทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ (W)

A พื้นที่หน้าตัดของ material flow (M^2)

n_1 molar mass flow of component i

M_1 molar mass (kgmol^{-1})

$C_{p,1}$ specific heat capacity (J/kgU)

T อุณหภูมิของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ (K)

ความร้อนไหลออกจากเซลล์ไฟฟ้าโดยทางเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) เป็นปริมาณความร้อนเดียวกันกับที่ N_m (ปริมาณสาร coolant) ได้รับ C_p เป็น specific heat และ ΔT เป็นผลต่างของอุณหภูมิของ coolant ที่เข้าและออกจากเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) ดังสมการ (2.56)

$$Q_{coolant} = N_m C_p \Delta T \quad (2.56)$$

ถ้าความร้อนออกจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสโดยทางก๊าซ ดังนั้นจะต้องมีความร้อนชดเชยส่วนที่สูญเสียไป ถ้ากำหนดให้ก๊าซอึดตัวด้วยไอของน้ำในระบบอิเล็กโทรไลซิสที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย นอกจากความร้อนของไอน้ำที่อึดตัวในก๊าซแล้ว ความร้อนของการระเหยของน้ำจะต้องนำมาพิจารณาด้วย สมการต่อไปนี้ (2.57) ใช้สำหรับ heat flow ของน้ำที่ระเหย

$$Q_{H_2O} = N_{H_2O} \times M_{H_2O} \times C_{DH_2O} \times T + N_{H_2O} \times \Delta H_v \quad (2.57)$$

เมื่อ Q_{H_2O} = heat flow โดยน้ำในก๊าซที่เกิดจากอิเล็กโทรไลซิส (w)

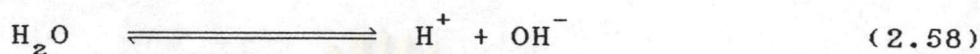
N_{H_2O} = molar mass flow rate ของน้ำ (mols^{-1})

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) ของก๊าซอิเล็กโทรไลซิส (K)

ΔH_v = ความร้อนของการระเหยของน้ำ (Jmole^{-1})

2.2.1.5 สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อระบบเคมีไฟฟ้า

ก. pH เมื่อมีการแตกตัวของน้ำ



ค่า pH ของน้ำมีอิทธิพลต่ออุตสาหกรรมทางด้านเคมีไฟฟ้า เช่น การชุบโลหะ ถ้าอิเล็กโทรไลต์มีความเป็นกรดมากเกินไป จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของขั้วลดต่ำลง ถ้าค่า pH มากและแสดงว่าอิเล็กโทรไลต์มีสภาพเป็นด่างมากเกินไปจะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของขั้วลดต่ำลง เช่นกันด้วยเหตุนี้การควบคุมของ pH จึงสำคัญมาก electrolyte ในอุตสาหกรรมชุบโลหะทุกชนิดจะมีค่า pH ที่เหมาะสมอยู่โดยเฉพาที่ค่าหนึ่ง ดังนั้นจึงต้องพยายามควบคุม pH อยู่ในขอบเขตที่กำหนดให้ได้

ข. Overpotential (ศักย์เกิน) overpotential คือการเบี่ยงเบนของศักย์ขั้วไฟฟ้าจากศักย์สมดุล (equilibrium potential) หรือ polarization (เบี่ยงเบนจาก restpotential)

$$n = E - E_0 \quad (2.59)$$

n = overvoltage (โวลต์)

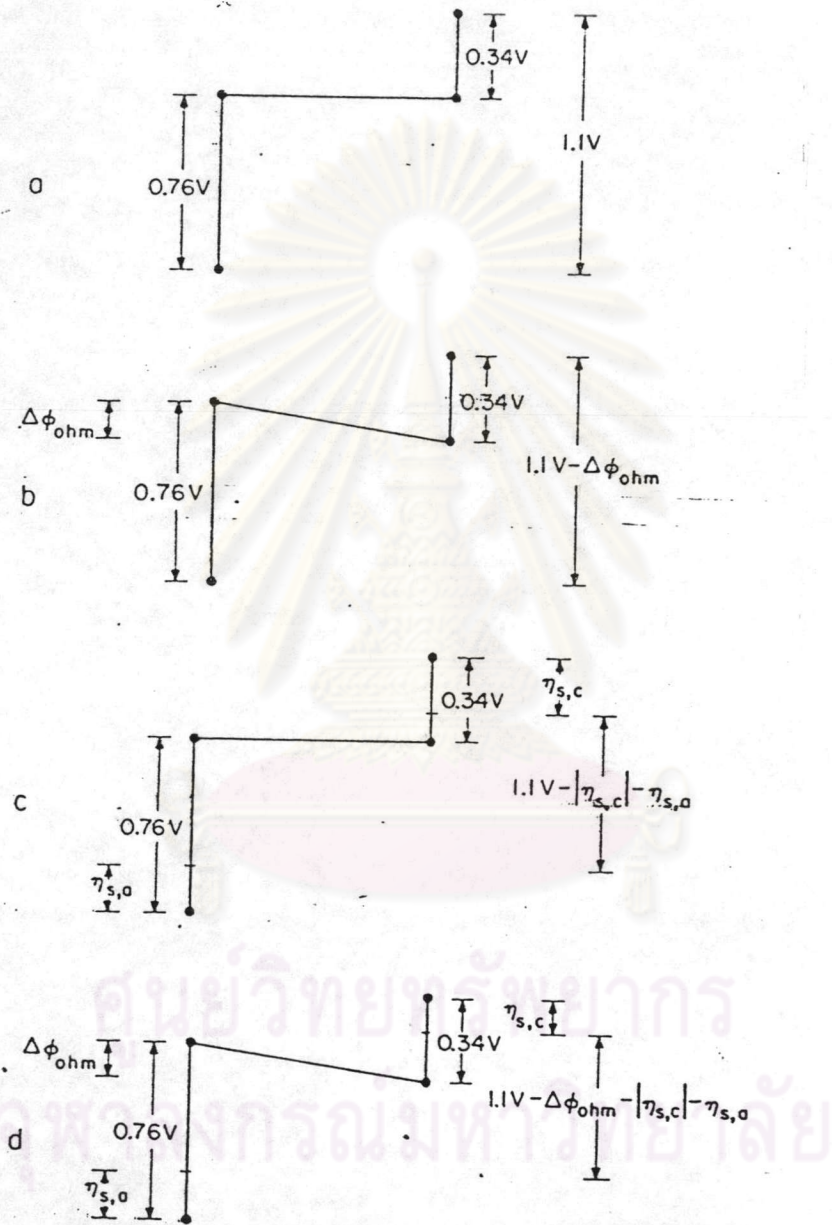
E = ศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) (โวลต์)

E_0 = ศักย์ขั้วไฟฟ้าย้อนกลับ (reversible electrode potential) ที่เกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) (โวลต์)

รูปที่ 2.20 a ที่สมดุลจะไม่มี ohmic drop ในสารละลาย ศักย์ใน อิเล็กโทรไลต์สม่ำเสมอ ความต่างศักย์ระหว่างชั้นทั้งสอง (double layer) จะวัดได้โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของแต่ละขั้วไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว

- a) สมดุล (equilibrium)
- b) resistive electrolyte
- c) sluggish reaction
- d) general case

ถ้าความต้านทานของ load ลดลงกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านวงจร มากขึ้น การสูญเสียศักย์ไฟฟ้าไม่ย้อนกลับ (irreversible voltage) จะ เกิดขึ้น ในกรณีรูป 2.19 b ความต้านทานในสารละลายจะสูงมาก ค่า overpotential จะถูกยกเว้นที่สภาวะสมดุล (equilibrium) ความต่าง ศักย์จะเท่ากับ $0.34 \text{ โวลต์} - (-0.76 \text{ โวลต์}) = 1.1 \text{ โวลต์}$ ในเซลล์แกลวานิก (galvanic cell) ปริมาณความต่างศักย์ที่ลดลงมีค่าเท่ากับ ohmic loss ใน เซลล์ กระแสในเซลล์จะไหลจากซ้ายไปขวา ในตอนเริ่มต้นการสังเกตการณ์จะ พบว่า ดูเหมือนจะมีสิ่งที่ขัดแย้งเกี่ยวกับกระแสที่มีประจุบวก แต่ไหลไปทางซ้ายบวก แต่จากแผนภูมิ (diagram) ศักย์ที่อยู่นอกชั้นทั้งสอง (double layer) ทางขวามือจะมีน้อยกว่าทางซ้ายมือ ความต่างศักย์ระหว่างจุดที่อยู่นอกชั้นทั้ง สอง (double layer) ที่ลดลงจะสามารถจัดได้โดยตรงโดยใช้มาตรฐานความต่าง ศักย์ (Voltmeter) ต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) แต่ละขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะอยู่ใกล้กับแต่ละขั้วไฟฟ้าเพราะเนื่องจากว่าเรายกเว้นค่า ศักย์เกิน (over potential) มาตรฐานความต่างศักย์ที่อ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าจะเป็นกรณีเดียวกับที่สภาวะสมดุล



รูปที่ 2.20 การแจกแจงศักย์ไฟฟ้า (potential distribution) ในสารละลายสำหรับ galvanic cell ที่มีสนามไฟฟ้าที่สม่ำเสมอ (uniform field)

รูปที่ 2.20 c เป็นกรณีที่สามที่ อิเล็กโทรไลต์อยู่ในสภาพความนำสูง (highly conductive) และ จลนศาสตร์ขั้วไฟฟ้า (electrode kinetics) จะ เชื่องช้าลง เพราะว่ามี negligible potential drop ในสารละลายและ แสดงการแจกแจงศักย์ไฟฟ้า (potential distribution) โดยเส้นแนว ราบ (horizontal line) โดยทั่วไปค่าศักย์เกิน ที่ขั้วไฟฟ้าบวก จะเป็น บวก และที่ขั้วไฟฟ้านลบจะมีค่าเป็นลบ ศักย์ของเซลล์ทั้งหมดจะลดลงโดยผลบวก ทางพีชคณิตของศักย์เกิน (over potential) ทั้งสองชนิดดังสมการ (2.60)

$$E_{loss} = N_{s,a} - N_{s,c} \quad (2.60)$$

$N_{s,a}$ overpotential at anode

$N_{s,c}$ overpotential at cathode

ค่าศักย์เกิน (over potential) สามารถคำนวณจากการวัดศักย์ระ หว่างศักย์อ้างอิงกับ working electrode เมื่อใช้กฎเกณฑ์ทั่วไป (conventional) จะทำให้เครื่องหมายต่างๆคงเดิม เมื่อทำการวัดค่าศักย์ จะ ต่อสายลบของมาตรฐานความต่างศักย์เข้ากับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เครื่องหมายที่ได้จาก มาตรฐานความต่างศักย์จะใช้ในการคำนวณ ศักย์เกินแสดงถึงการเบี่ยงเบนของศักย์ จากศักย์ที่สภาวะสมดุล ที่สภาวะสมดุลศักย์ของ working electrode กับศักย์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือ สมการ (2.61)

$$E_{w,rev} = E_{w,rev} - E_{r,rev} \quad (2.61)$$

เมื่อ

w คือ working electrode r คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

wr คือ working electrode และ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

rev คือพฤติกรรมย้อนกลับ (reversible behavior) เมื่อต่อ วงจรเข้ากับ load ใดๆ ศักย์ที่วัดได้จากมาตรฐานความต่างศักย์คือสมการ (2.62)

$$E_{mea} = E_w - E_{r,rev} \quad (2.62)$$

เมื่อศักย์เกิน คือ ความแตกต่างศักย์ระหว่างการวัด และอ้างอิงสมดุล (reference equilibrium) กับ working electrode ผลต่างสมการ (2.62) กับสมการ (2.63) คือ สมการ (2.64)



$$N = E_{\text{mea}} - E_{\text{wr,rev}} \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} &= (E_w - E_{r,rev}) - (E_{w,rev} - E_{r,rev}) \\ &= E_w - E_{w,rev} \end{aligned} \quad (2.64)$$

รูปที่ 2.19d เป็นกรณีทั่วไปที่ ohmic drop และศักย์เกินเป็นส่วนประกอบสำคัญ มันแสดงให้เห็นผลของการรวมสองกรณีข้างต้นคือศักย์ของเซลล์ทั้งหมดจะลดลงโดยผลรวมของศักย์เกิน (over potential และ ohmic drop) ศักย์เกิน (over potential) จะทำให้เกิดปัญหาดังต่อไปนี้

- ทำให้เกิดการสูญเสียศักย์
- ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้า
- ความต้านทานจลนนะ (kinetic resistance)

ค. ความหนาแน่นกระแส (Current Density or Current Distribution) สำหรับ species ionflux ($\text{mole/cm}^2\text{-s}$)

$$N_i = C_1 V_1 \quad (2.65)$$

เมื่อ V_1 เป็นความเร็วของอนุภาค (particle) ความหนาแน่นกระแส (A/cm^2) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคคือ

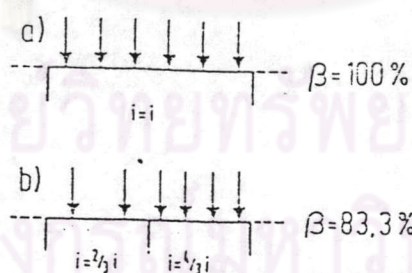
$$i = F \sum_1 Z_1 C_1 V_1 \quad (2.66)$$

นอกจากอิทธิพลของ migration แล้ว charge transports process ก็มีผลต่อ การแจกแจงกระแส (current distribution) การแจกแจงกระแสจะสม่ำเสมอก็ต่อเมื่อการจัดตัวทางเรขาคณิต (geometry) ของขั้วไฟฟ้าเป็นอย่างง่ายมากๆ โดยทั่วไปการแจกแจงแบบไม่สม่ำเสมอ (non-uniform distribution) จะเป็นหัวข้อที่จะพิจารณามากกว่า การแจกแจงของความหนาแน่นกระแสตลอดทั่วทั้งขั้วไฟฟ้า มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมเคมีไฟฟ้าชุบโลหะมาก เพราะจะทำให้ชุบโลหะได้สม่ำเสมอหรือไม่ การกัดกร่อนอย่างไม่สม่ำเสมอ (un-uniform corrosion) ของขั้วไฟฟ้าในอุตสาหกรรมเซลล์

เล็กโทโรไลต์ การไร้ประสิทธิภาพของพลังงานในแบตเตอรี่ ระบบปฐมภูมิ (primary) และทุติยภูมิ (secondary) หรือการทดลอง space time yield ของขั้วไฟฟ้าแบบสามมิติ (three-dimension)

นอกจากนี้ การแจกแจงความหนาแน่นกระแสแบบไม่สม่ำเสมอจะทำให้ประสิทธิภาพของกระแสของระบบอิเล็กโทโรไลต์ลดลง รูป 2.21 จะแสดงให้เห็นการแจกแจงของกระแสสองแบบ โดยความหนาแน่นของเส้นกระแส (current line)

สมมติให้กระแสคงที่ I เคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้า และความหนาแน่นกระแสเฉลี่ยจะเท่ากับความหนาแน่นกระแสจำกัด (limit current density) ของปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าที่กำหนด ถ้าการแจกแจงความหนาแน่นกระแสเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ (รูป 2.21 a) แสดงว่าประสิทธิภาพของกระแสเท่ากับ 100% ถ้าการแจกแจงกระแสทางครึ่งขั้วไฟฟ้าเท่ากับ $2/3 i_d$ ทางครึ่งขวาเท่ากับ $4/3 i_d$ ประสิทธิภาพกระแสจะเป็น 83.3% ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นกระแสทางขวาซึ่งเกินความหนาแน่นกระแสจำกัด (limit current



รูปที่ 2.21 การแจกแจงกระแส และประสิทธิภาพกระแส (B)

a) สม่ำเสมอ b) ไม่สม่ำเสมอ

density) จะถูกใช้โดย electrochemical side reaction ตัวอย่างนี้แสดงการแจกแจงกระแสทางปฏิบัติไม่เฉพาะทางด้านเทคนิคเท่านั้น แต่ยังรวมถึงการทดลองห้องปฏิบัติการด้วย

แฟกเตอร์สำคัญที่มีอิทธิพลต่อการแจกแจงกระแสคือ

- 1) รูปทรงทางเรขาคณิตของระบบเซลล์
- 2) ความนำไฟฟ้า (conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์และของไฟฟ้า
- 3) activation overpotential ที่ขั้วไฟฟ้าซึ่งขึ้นอยู่กับ จลนะขั้วไฟฟ้า (electrode) kinetic
- 4) ความเข้มข้นของศักย์เกิน (overpotential) ที่ถูกควบคุมโดยระบบ mass transport

ตารางที่ 2.11 แบบของการแจกแจงกระแส

แบบขอรับการแจกแจงกระแส	ข้อสันนิษฐาน	พารามิเตอร์
ปฐมภูมิ (primary)	ไม่ปรากฏศักย์เกิน	รูปทรงเรขาคณิต (ของเซลล์หรือไฟฟ้า)
ทุติยภูมิ (secondary)	activation potential ที่ปราศจากความแปรเปลี่ยนทางความเข้มข้นใกล้ขั้วไฟฟ้า	รูปทรงเรขาคณิต activation overvoltage ความนำของอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้า
ตติยะภูมิ (tertiary)	activation and concentration over-voltage	รูปทรงเรขาคณิต ความนำ activation and concentration overvoltage

เราสามารถแสดงการแจกแจงกระแส 3 แบบซึ่งแต่ละแบบจะขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์แต่ละชนิดตามตารางที่ 2.11

เพราะว่าศักย์ขั้วไฟฟ้า (electrode potential) จะมีความเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ โดยสมการอัตราจลนะไฟฟ้า (electrode kinetic rate equation) การแจกแจงกระแสจะเป็นไปพร้อมๆกับการแจกแจงศักย์เสมอ ดังสมการ (2.42) และรูป 2.17

ค. ประสิทธิภาพของขั้วลบและขั้วบวก ตามกฎของฟาราเดย์ ข้อที่หนึ่ง ในอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ขุบโลหะนิกเกิล ถ้ากระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (96,500 คูลอมป์) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 26.8 แอมแปร์ ไหลผ่าน อิเล็กโทรไลต์ เป็นเวลา 1 ชม. ตามทฤษฎีควรจะได้โลหะนิกเกิลเกาะที่ขั้วลบมีน้ำหนัก 29.53 กรัม

แต่จากการทดลองจริงๆ ผลปรากฏว่าได้โลหะนิกเกิลที่ขั้วลบ 27.9 กรัมเท่านั้น จากการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านอิเล็กโทรไลต์ ไม่ได้สิ้นเปลืองไปในการแยกสลายให้นิกเกิลไปเกาะที่ขั้วลบแต่อย่างเดียว หากแต่ยังต้องสิ้นเปลืองไปกับการเกิดอิเล็กโทรไลซิส เกิดก๊าซไฮโดรเจน ถ้าเรานำน้ำหนักของนิกเกิล ที่ไปเกาะที่ขั้วลบอย่างแท้จริงมาเปรียบเทียบกับน้ำหนักของนิกเกิลที่ควรไปเกาะที่ขั้วลบตามทฤษฎีก็จะสามารถทราบประสิทธิภาพของขั้วลบได้

27.9 กรัม

$$\text{ประสิทธิภาพขั้วลบ } (E_{\text{cathode}}) = \frac{27.9 \text{ กรัม}}{29.53 \text{ กรัม}} \times 100 = 95\%$$

นั่นคือปริมาณกระแสไฟฟ้า 26.8 แอมแปร์ที่ไหลผ่านอิเล็กโทรไลต์ (ขุบนิกเกิล) เป็นเวลา 1 ชม จะมีกระแสเพียง 95 % เท่านั้นที่ใช้สิ้นเปลืองไปในการแยกสลายให้โลหะนิกเกิลไปเกาะที่ขั้วลบ ส่วนอีก 5 % จะเป็นกระแสที่สูญเสียไปในปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสให้ก๊าซไฮโดรเจน

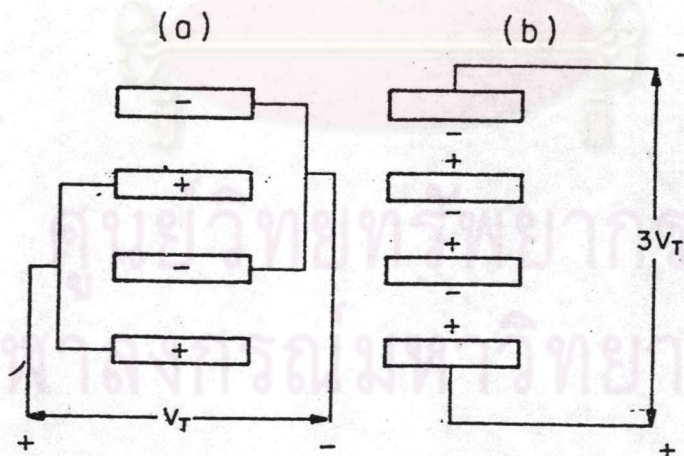
ประสิทธิภาพของขั้วลบของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆจะแตกต่างกันออกไป เช่น (ขุบโครเมียม) จะมีประสิทธิภาพต่ำมากเพียง 10-25% เท่านั้น (ขุบเงิน) มีประสิทธิภาพขั้วลบสูงมากคือเกือบ 100 %

ที่ขั้วบวก กระแสไฟฟ้าที่ไปช่วยให้ขั้วบวกละลายก็ไม่ได้หมดไปในการละลายขั้วบวกแต่อย่างใด กระแสไฟฟ้าต้องสูญเสียไปกับสิ่งอื่น ๆ อีก เช่น ต้องเอาชนะความต้านทานที่เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาเคมีที่มีลักษณะเป็นเยื่อบาง ๆ รอบ ๆ ขั้วบวก ต้องสูญเสียไปกับการละลายสิ่งเจือปนอื่น ๆ ที่มีผลสมอยู่ในขั้วบวก ฯลฯ เป็นต้น จากการสูญเสียดังกล่าวจึงต้องคำนวณหาประสิทธิภาพของขั้วบวกด้วย แต่วิธีการคำนวณหาประสิทธิภาพของขั้วบวกมักจะคำนวณโดยเปรียบเทียบกับ ประสิทธิภาพของขั้วลบหรือคำนวณ โดยวิธีเดียวกัน

ง. ถึงปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า Electrochemical Reactor
และการจัดเรียงขั้วไฟฟ้า (Electrode) ถึงปฏิกิริยาในระบบเคมีไฟฟ้าจะแบ่งเป็นพวกๆ เช่นเดียวกับระบบเคมีวิศวกรรมทั่วไป ตัวอย่างเช่นเป็นคราวๆ (batch) การไหลแบบตามกัน (plug flow) ถึงกวนแบบไหลต่อเนื่อง (continuous-flow stirred tank) ความแตกต่างที่สำคัญ คือ ระบบเคมีไฟฟ้าจะมีศักย์ไฟฟ้าที่ให้ driving force ที่จะต้องนำมาพิจารณาเพิ่มเติมในการออกแบบระบบ การแจกแจงศักย์มีผลตามลำดับต่อการแจกแจงกระแสเป็นการยากที่จะได้การแจกแจงกระแสที่สม่ำเสมอ เพราะส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ เช่น มุม และ coplanar electrode insulator arrangement จะทำให้เกิดการแปรเปลี่ยนได้ การแจกแจงกระแส (current distribution) ที่ไม่สม่ำเสมอไม่ใช่ปัญหาที่ร้ายแรงแต่การแปรเปลี่ยนศักย์จะทำให้เกิด side product ในการผลิตการสูญเสียประสิทธิภาพของกระแสการเกิด side product พร้อมๆ กับการเกิด parasitic reaction จะเป็นปัญหาที่ร้ายแรง

ส่วนใหญ่ระบบอิเล็กโทรไลซิสจะเกิดในสถานะของเหลว ขีดจำกัดของ mass transport จะเพิ่มขึ้นถ้าปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของก๊าซ มีความพยายามที่จะเพิ่ม mass transport โดยใช้เทคนิคหลายๆ แบบ การเพิ่มความเร็วของของไหลทำให้เกิดการปั่นป่วน (turbulent) ใกล้เคียง ๆ กับผิวของขั้วไฟฟ้าก็จะสามารถเพิ่ม mass transport การเพิ่มแผ่นตะแกรงวางใกล้ๆ กับขั้วไฟฟ้าก็จะสามารถเพิ่ม mass transport เช่นกัน

การจัดเรียงขั้วไฟฟ้าสามารถจัดเรียงได้หลายลักษณะ (configuration) ตามรูป 9.7 การจัดเรียงแบบลักษณะขั้วเดียว monopolar configuration) แต่ละขั้วไฟฟ้าจะต่อโดยตรงกับแหล่งกำเนิดพลังงานและมีสัญลักษณ์ (+ หรือ -) เหมือนทั้งสองหน้าของขั้วไฟฟ้า ในการจัดเรียงแบบลักษณะขั้วสอง (bipolar configuration) แหล่งกำเนิดพลังงานติดต่อกับขั้วไฟฟ้านอกสุดทั้งสองขั้ว ด้านทั้งสองของแผ่นขั้วไฟฟ้าแผ่นเดียว ภายในจะมีสัญลักษณ์ไม่เหมือนกัน (+และ-) การจัดเรียงแบบขั้วสองจะสามารถเดินสายติดต่อกันง่าย แต่มีข้อเสียคือกระแสระหว่างเซลล์จะร่ว่ง่ายกว่า ถึงแม้ว่ากำลังที่จ่ายให้ระบบทั้งสองจะเท่ากันแต่ศักย์ที่กระทำ (applied potential) ของขั้วสองจะมากกว่า ศักย์นี้จะเท่ากับผลบวกของ potential drop ในเซลล์ทั้งหมด แต่กระแสที่ไหลผ่านแต่ละเซลล์จะเท่ากัน



รูปที่ 2.22 การจัดเรียงแบบ (a) ขั้วเดียว (monopolar) (b) ขั้วสอง (bipolar)

ส่วนประกอบที่มีเฉพาะในถังปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแต่หายาก ในถังปฏิกรณ์เคมีคือ เครื่องแยก (separator) หน้าที่ของเครื่องแยกคือแยกส่วนสำคัญที่อยู่ในช่องว่างระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ นอกจากนี้ยังลดความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogenous) หรือ back reaction ที่ counter electrode เพราะว่าเครื่องแยก เพิ่มต้นทุน (capital cost) และค่าดำเนินการ (operation cost) เกี่ยวกับการเกิด ohmic drop เครื่องแยกบางชนิดจะทำหน้าที่ เครื่องกีดขวางฟิสิกส์ (physical barrier) และทำให้ระบบการกวนช้าลง ตัวอย่างเช่น asbestos porous gas และ พลาสติก ส่วนสารชนิดอื่นจะต้องเป็น ion selective ซึ่งมันจะให้ ion ที่มีประจุบวกหรือลบอย่างใดอย่างหนึ่งผ่านไปพร้อมกับตัวทำละลาย (solvent) ส่วนใหญ่ของสารเหล่านี้จะเป็นพวก perfluoropolymer ที่มี acidic side group.

2.2.2 ระบบบำบัดน้ำเสียแบบเคมีไฟฟ้า

2.2.2.1 ทฤษฎีระบบบำบัดน้ำเสียแบบเคมีไฟฟ้า น้ำเสีย

ประกอบด้วย

- อีออนโลหะหนักที่ละลายน้ำหรือบางส่วนอาจจะเป็นเกลือแชนวलय
- สารอินทรีย์ต่างๆ เช่น น้ำมัน ไขมัน หรือสารละลาย
- สี สีขี้ม และ lacquer residue

ระบบที่ใช้บำบัดบางระบบจะเป็นระบบเคมีคือการเติมสารพวกที่ช่วยในการตกตะกอน (focculatation agent) และกรองเอาตะกอนที่ตกออกโดยวิธีการใช้ filter press แต่ข้อเสียของระบบเคมีคือต้องเติมสารเคมีลงไปมี sludge ปริมาณมากและการดูแลรักษามาก ระบบเคมีไฟฟ้าเป็นระบบที่ไม่ต้องเติมสารที่ช่วยในการตกตะกอน ประเภทของน้ำเสียที่ใช้บำบัดแบบเคมีไฟฟ้า ดูได้จากตาราง 2.12 เซลไฟฟ้าเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าตรงผ่านขั้วไฟฟ้าซึ่งทำด้วยโลหะ เหล็กจะเกิดปฏิกิริยาหลายอย่าง

ตารางที่ 2.12 ประเภทของน้ำเสียที่ใช้บำบัดแบบเคมีไฟฟ้า (Worachak International Co.,Ltd, 1993)

ประเภทของน้ำเสีย	จุดประสงค์ในการบำบัด
อุตสาหกรรมโลหะ	ขจัดโลหะปนเปื้อน (Zn, Cu, Fe,)
อุตสาหกรรมกระดาษ	ขจัดสี (decolouring) น้ำเสีย
อุตสาหกรรมเส้นใยสังเคราะห์	ขจัดสี (decolouring) น้ำเสีย การนำน้ำกลับมาใช้อีก (recycling water)
อุตสาหกรรมชุบโลหะ (galvanic และ anodizing)	ขจัดโลหะปนเปื้อน (Cd, Cr, Hg, Mo, ฯลฯ) การนำน้ำกลับมาใช้อีก (recycling water)
อุตสาหกรรมแล็กเกอร์และสี	ขจัดสี (decolouring) ลดซีโอดี/บีโอดี (COD reduction)
น้ำทิ้งชุมชน	ลดซีโอดี/บีโอดี (COD/BOD reduction)
โรงฆ่าสัตว์ Slaughter house	ลดซีโอดี/บีโอดี (COD/BOD reduction) ขจัดสี (decolouring)
อุตสาหกรรมพิมพ์ย้อม (painting dyeing)	ลดซีโอดี/บีโอดี (COD/BOD reduction) ขจัดสี (decolouring)

ก. เกิดขบวนการ Oxidation เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) ของน้ำ จะได้ก๊าซออกซิเจนซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง อีออนของโลหะที่ละลายน้ำได้ (วาเลนซ์ 2 ขึ้นไป) จะตกตะกอนเป็น โลหะไฮดรอกไซด์ (metal hydroxide) หรือ โลหะออกไซด์ (metal oxide) สารปนเปื้อนอินทรีย์ (organic contaminant) จะเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มความพร้อมที่รวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complexes) (กรรณิการ์, 2525)

ข. เกิดขบวนการ Flotation ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งเป็นฟองเล็กมากเกิดขึ้นที่อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งจะลอยตัวขึ้นสู่ผิว และทำหน้าที่เป็น flotation medium ก๊าซไฮโดรเจนจะพองอนุภาคเล็กๆให้ลอยขึ้นสู่ผิวได้เกิดขึ้นขึ้น

ค. เกิดขบวนการรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อน ที่ซับซ้อนของ (Fe^{+3} , Al^{+3}) จะทำปฏิกิริยารวมตัวเป็น organo-metallic complex กับสารอินทรีย์พวก aromatic และ alkanes สารเชิงซ้อนเหล่านี้ไม่ละลายในน้ำจะลอยสู่ผิวน้ำเสียโดยการลอยตัว (flotation) ซึ่งเกิดจากการพองโดยฟองก๊าซและบางส่วนจะจมลง (precipitation)

2.2.3 งานวิจัยเกี่ยวกับระบบการจัดสี และสารอินทรีย์ของน้ำเสีย

2.2.3.1 ระบบชีวภาพ Ueda (1983) ได้รายงานการวิจัยพบว่ามีจุลินทรีย์ ได้แก่ เห็ด รา และแบคทีเรียบางชนิดชนิดสามารถจัดสีของน้ำกากส่าได้ เช่น เห็ด Coriolus versicolor และ Fomitopsis cytosina สามารถจัดสีน้ำกากส่าได้ ส่วนแบคทีเรียที่พบว่า มีความสามารถจัดสีของน้ำกากส่าได้ ยังมีความสามารถในการย่อยวันได้ด้วย จากรายงานดังกล่าว จึงทำให้เกิดความสนใจที่จะหาวิธีการทางชีวภาพ เพื่อจัดสีน้ำกากส่ามากขึ้น

Watanaba และคณะ (1982) รายงานว่า เห็ด Coriodes sp. No.20 สามารถขจัดสีน้ำตาลกากสำได้ 80 % เมื่อเลี้ยงในอาหารเชื้อที่ประกอบด้วย แอมโมเนียมซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 1.5 กรัม โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) 10 กรัม แมกนีเซียมซัลเฟต ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.5 กรัม ในสารละลายสีเมลานอยดินที่สังเคราะห์ขึ้นเองด้วยวิธีการข้างต้นปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ความเป็นกรดต่าง 6.4 ที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 2 สัปดาห์ การขจัดสีพบว่าเกิดจากเอนไซม์ภายในเซลล์ (intracellular enzyme) ซึ่งสามารถสกัดได้จากสายใยของเห็ดที่กำลังเจริญ เอนไซม์นี้มีชื่อว่า ซอร์โบสออกซิเดส (sorbose oxidase) ปฏิกิริยาของเอนไซม์นี้จะไปออกซิไดซ์กลูโคสให้ได้ แอคทีฟออกซิเจน (active oxygen) และแอคทีฟออกซิเจนนี้จะไปขจัดสีเมลานอยดิน

Aoshima และคณะ (1985) ได้ศึกษาความสามารถในการขจัดสีน้ำตาลกากสำ [Molasses pigment (melanoidin) decolorizing activity] หรือ MDA พบว่ามีในพวกราที่มีสายใยสีขาว (white-rot fungi) โดยเฉพาะในเห็ด Coriolus versicolor Ps4a ซึ่งสามารถขจัดสีน้ำตาลกากสำได้ 80% เมื่อเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อที่ประกอบด้วย น้ำตาลกลูโคส 5% เปปโตน (peptone) 0.5 % โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1% แมกนีเซียมซัลเฟต 0.05 ในสารละลายสีน้ำตาลกากสำจากโรงงานผลิตยีสต์ทำขนมปัง 100 ml ที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 5 วัน MDA นี้เกิดจากเอนไซม์ภายในเซลล์ ซึ่งถูกชักนำโดยสีในน้ำตาลกากสำ (molasses pigment) เอนไซม์นี้มี 2 ชนิดคือ เอนไซม์ที่ขึ้นอยู่กับน้ำตาล (sugar dependent enzyme) และเอนไซม์ที่ไม่ขึ้นอยู่กับน้ำตาล (sugar independent enzyme) การขจัดสีของเอนไซม์ดังกล่าวเป็นการย่อยสลายสีของน้ำตาลกากสำนั่นเอง



Ohmomo, Aoshima, และคณะ (1985) ได้สกัดเอนไซม์จากเชื้อ Coriolus versicolor Ps4a มาทำให้บริสุทธิ์และศึกษาคุณสมบัติบางประการของเอนไซม์นี้ โดยการสกัดเอนไซม์จากสายใยของเชื้อที่กำลังเจริญนำมาทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์โครมาโตกราฟี (column chromatography) แบบ DEAE-Sephadex, DEAE-Sephacel และ Sephadex G-200 จะได้เอนไซม์ฟแล็กสีเมลานอยดิน (Mela-noidin decolorizing enzyme) หรือ MDE จะประกอบไปด้วยเอนไซม์ 2 ส่วน คือ P-fraction ซึ่งเป็นเอนไซม์ส่วนใหญ่ และ E-fraction ซึ่งเป็นเอนไซม์ส่วนน้อย P-fraction นั้นจะมีเอนไซม์ย่อยๆ อีก 5 ชนิดส่วนที่สำคัญมี 2 ชนิดคือ P-III และ P-IV P-III นั้นมีน้ำหนักโมเลกุล 48,000-50,000 ความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมคือ 5.5 และอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30-35°C ต้องการกลูโคสและออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยา ถูกยับยั้งได้โดย p-CMB (p-Chloromercuribenzoic acid), N-BSI (N-Bromisuccinylmide), Ag^+ และ o-phenanthroline ส่วน P-IV นั้นมีน้ำหนักโมเลกุล 43800-45000 ความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมคือ 4.0-4.5 และอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30-35°C เกิดปฏิกิริยาการขจัดสีโดยไม่ต้องการกลูโคสและออกซิเจน ถูกยับยั้งได้โดย p-CMB, N-BSI และ Ag^+ P-IV นั้นจะขจัดสีน้ำกากส่าโดยตรง แต่ P-III ขจัดสีน้ำกากส่าโดยอ้อมโดย 45-6 เป็นปฏิกิริยาย่อยของเอนไซม์ ซูการ์ออกซิเดส (sugar oxidase)

Ohmomo, Itoh และคณะ (1985) ได้ศึกษาการขจัดสีน้ำกากส่าอย่างต่อเนื่อง (continuous decolorization of molasses waste water) โดยเชื้อ Coriolus versicolor Ps4a โดยใช้กากน้ำส่าจากโรงงานผลิตยีสต์ทำขนมปังที่ผ่านการบำบัด โดยการนำไปผ่านการหมักก๊าซมีเทนและการให้อากาศเลี้ยงตะกอนแล้ว การทดลองใช้สายใยที่เป็นเพลเล็ตในขวดเขย่า เต็มกลูโคส 0.5 % เปปโตน 0.5% ให้อากาศในรูปออกซิเจนที่ละลายได้ ปริมาณ 1 ppm เมื่อทำการขจัดสีต่อเนื่องในถังหมักแบบพ่นฟองอากาศ (bubbling colum reactor) จะขจัดสีได้ประมาณ 75% ในเวลา 20 ชั่วโมง และเมื่อทำการขจัดสีเป็นเวลานานด้วยการตรึงเซลล์ด้วยแคลเซียมอัลจีเนตเจล (Ca-alginate gel) พบว่าสามารถขจัดสีได้ 65.7 % ในเวลา 16 วัน

สำหรับการศึกษาการขจัดสีน้ำากาส่าด้วยจุลินทรีย์ในประเทศไทยมี
รายงานดังต่อไปนี้คือ

Ohmomo, Kaneko และคณะ (1987) ได้คัดเลือกราที่มีความสามารถ
ในการขจัดสีน้ำากาส่าในประเทศไทย พบว่ารา Aspergillrs fumigatus
สายพันธุ์ G-2-6 สามารถขจัดสีน้ำากาส่าได้ 75 % ในเวลา 3 วัน เมื่อเลี้ยง
เชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อ glycerol-peptone ซึ่งประกอบด้วยซีเซอรอล 5
เปอร์เซ็นต์ เปปโตน 0.5 % โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1% แมกนี
เซียมซัลเฟต 0.05% ในสารละลายสีน้ำากาส่าหรือเมลานอยดินที่ได้จากโรง
งานผลิตเอทานอล ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 3 วันด้วยวิธีการเขย่าและใน
การนำสายใยกลับมาใช้อีก พบว่าสายใยของราดังกล่าวสามารถขจัดสีได้มากกว่า
60% โดยการเติมกวีเซอรอล 4% ลงไปอีก การขจัดสีแบบต่อเนื่องในถังหมัก
ขนาดเล็ก (jar fermenter) พบว่าสามารถขจัดสีน้ำากาส่าได้ 70% และใน
ขณะเดียวกันยังสามารถลดค่า COD ลงได้ 50% และลดสารประกอบออร์แกนิก
คาร์บอนลงได้ 56% ส่วนการขจัดสีแบบต่อเนื่องของสารละลายสีน้ำากาส่าที่ไม่
ได้ผ่านการไดอะไลซิส นั้น พบว่าสามารถขจัดสีน้ำากาส่าได้ 40% และสามารถ
ลดค่า COD สารประกอบออร์แกนิกคาร์บอนลงได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

Ohmomo, Kainuma และคณะ (1988) ได้ศึกษาอีกสายพันธุ์หนึ่งซึ่ง
แยกได้ในเวลาเดียวกันกับราข้างต้นคือ รา Aspergillus oryzae Y-2-32
ซึ่งสามารถดูดซับสีน้ำากาส่าด้วยเส้นใยได้ 75% ในเวลา 7 วัน เมื่อเลี้ยงรา
สายพันธุ์นี้ในอาหารเลี้ยงเชื้อชนิดเดียวกันกับการทดลองข้างต้น แต่เลี้ยงเชื้อใน
อาหารเลี้ยงเชื้อปริมาตร 100 ml ในขวดเลี้ยงเชื้อขนาด 500 ml ที่อุณหภูมิ
35°C เป็นเวลา 4 วัน จากนั้นนำสายใยของรามานิ่งมาเชื้อที่อุณหภูมิ 121
°C เป็นเวลา 15 นาที นำสายใยที่ได้มาดูดซับสารละลายสีน้ำากาส่า พบว่า
สายใยราสามารถดูดซับเมลานอยดิน ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ ได้ดี การดูดซับ
เมลานอยดินนี้ จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำตาลที่ใช้เลี้ยงเชื้อในครั้งแรก
เช่น ถ้าใช้ กลูโคส กลีเซอรอลและแมนนิทอลเป็นแหล่งอาหารคาร์บอน และใช้
เปปโตนเป็นแหล่งอาหารไนโตรเจน จะทำให้สายใยราสามารถดูดซับสาร

เมลานอยดินได้ 40.3, 66.8 และ 73.2 % ตามลำดับ การดูดซับเมลานอยดินนี้สามารถถูกยับยั้งด้วยสารเคมี เช่น ถ้าล้างสายใยด้วย Tween 80 ปริมาณ 0.1% การดูดซับจะลดลงครึ่งหนึ่ง และถ้าล้างสายใยด้วย sodiumdodecyl sulfat ปริมาณ 0.1% สายใยจะหมดความสามารถในการดูดซับเมลานอยดิน

Sonthad Sirianuntapiboon, Prapisri Somchai, Ohmomo และคณะ (1988) ได้คัดเลือกราที่มีความสามารถจัดสีน้ำากาส่าได้ในประเทศไทยจากราทั้งหมด 228 สายพันธุ์พบว่า มีรา 9 สายพันธุ์ที่มีความสามารถจัดสีน้ำากาส่าได้มากกว่า 50% ซึ่งราแต่ละสายพันธุ์มีความต้องการสารอาหารและสภาวะที่เหมาะสมในการเจริญ เพื่อการขจัดสีน้ำากาส่าได้มากที่สุดแตกต่างกันเช่น ความเข้มข้นของกลูโคส ความเป็นกรดต่างในอาหารเลี้ยงเชื้อ และชนิดของแหล่งอาหารไนโตรเจน เป็นต้น ในการทดลองนี้พบราสายพันธุ์ D-90 มีความสามารถจัดสีน้ำากาส่าได้ประมาณ 93% เมื่อเลี้ยงราสายพันธุ์นี้ในสารละลายสีน้ำากาส่าหรือเมลานอยดินที่ได้จากโรงงานผลิตเอทานอลที่ผสมด้วยกลูโคส 2.5% ยีสต์สกัด 0.2% โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1% แมกนีเซียมซัลเฟต 0.05% ที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 8 วัน ราสายพันธุ์ D-90 นี้เมื่อนำมาศึกษาพบว่าใน Order Mycelia sterilia เนื่องจากมีสายใยสีขาวมีผนังกันในแต่ละเซลล์ ไม่พบการสร้างแคลมป์คอนเนคชัน (clamp connection) และไม่สร้างสปอร์

Santhad Sirianuntapiboon, Prapisri Somchai, Prakitsin Sihanoth และคณะ (1988) ได้นำราสายพันธุ์ D-90 มาทำการศึกษารการจัดสีน้ำากาส่าต่อ โดยใช้สีน้ำากาส่าจากโรงงานผลิตเอทานอลที่ผ่านการบำบัดด้วยระบบการให้อากาศ และไร้อากาศตามลำดับ แล้วนำมาวิเคราะห์ทางเคมี โดยนำ BOD และ COD จากการทดลองพบว่ารา D-90 สามารถจัดสีน้ำากาส่าได้ประมาณ 90% ในเวลา 10 วันและลดค่า BOD ได้ 80% เมื่อเลี้ยงรา D-90 ในสารละลายสีน้ำากาส่า หรือเมลานอยดินที่ได้จากโรงงานผลิตเอทานอลที่ผสมด้วยกลูโคส 2.5% โซเดียมไนเตรท 0.2% โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1% แมกนีเซียมซัลเฟต 0.05% แล้วนำไปผ่านการตกตะกอน นำไประเหย และไดอะไลซ์นำมาปรับความเข้มข้นของสีด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 475

นาโนเมตร วัดได้ค่าเท่ากับ 3.5 ปรึบความเป็นกรดต่างเท่ากับ 6.0 เลี้ยงที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 10 วัน เมื่อการทดลองใช้น้ำกากส่าที่ไม่ได้ใส่สารอาหารลงไปพบว่ารา D-90 สามารถขจัดสีน้ำกากส่าได้เพียง 17.5% และในสภาวะที่ไม่ได้ฆ่าเชื้อจะสามารถขจัดสีได้ 70% ในเวลา 11 วันและลดค่า BOD ได้ 90% ในเวลา 15 วัน เมื่อทำการขจัดสีเมลานอยดินในระบบกึ่งต่อเนื่อง (fed batch) พบว่าสามารถขจัดสีน้ำกากส่าได้ประมาณ 80% ในเวลา 10 วันและลดค่า BOD ได้ 70%

Ohmomo, Wiwat Daengsubha และคณะ (1988) ได้คัดเลือกจุลินทรีย์พวกกึ่งไม่ใช้อากาศ (facultative anaerobe) ที่มีความสามารถขจัดสีน้ำกากส่า (melanoidin-decolorizing activity) หรือ MDA โดยคัดเลือกมาจากบ่อเก็บน้ำกากส่าในโรงงานผลิตเอทานอล พบว่ามีแบคทีเรียสายพันธุ์ที่มีความสามารถในการขจัดสีน้ำกากส่าได้โดยเฉพาะ Lactobacillus hilgardii สายพันธุ์ W-NS มีความสามารถขจัดสีน้ำกากส่ามากที่สุด ในสภาวะที่เหมาะสมในการเลี้ยงเชื้อ สามารถขจัดสีน้ำกากส่าได้ 28% เมื่อเลี้ยงเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อที่ประกอบด้วย กลูโคส 1.0% ยีสต์ 0.2% เปปโตน 0.3% โปแตสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1% แมกนีเซียมซัลเฟต 0.05% ในสารละลายสีน้ำกากส่าหรือเมลานอยดินที่ได้ จากโรงงานผลอดเอทานอล เตรียมสารละลายสีน้ำกากส่าด้วยวิธีการเดียวกันกับวิธีการข้างต้น ปรึบความเป็นกรดต่างเท่ากับ 7.3 ด้วยโซเดียมคาร์บอเนต เลี้ยงเชื้อที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 5 วัน เมื่อทำการปรึบปรุงการขจัดสีน้ำกากส่าด้วยวิธีการตรึงเซลล์ด้วยแคลเซียมอัลจีเนตแล้ว พบว่าสามารถขจัดสีน้ำกากส่าได้เพิ่มมากขึ้นเป็น 40%

Ohmomo, Yhikawa และคณะ (1988) ได้ศึกษาการขจัดสีน้ำกากส่าแบบระบบต่อเนื่องด้วยแบคทีเรีย Lactobacillus hilgardii สายพันธุ์ W-NS ที่ตรึงเซลล์ด้วยแคลเซียมอัลจีเนตแล้ว ในอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีกลูโคส 1% ปรึบความเป็นกรดต่างเท่ากับ 5.0 เลี้ยงเชื้อที่อุณหภูมิ 45°C พบว่าสามารถขจัดสีน้ำกากส่าได้ 90% ในเวลา 1 เดือน ในระหว่างนี้ต้องเติม เปปโตน 0.05% ลงในน้ำกากส่านั้นด้วย และเมื่อทำการทดลองในถังหมักแบบคอลัมน์ (column -

type reactor) จะไม่สามารถบำรุงรักษาเชื้อได้และการขจัดสีน้ำากาส่าจะลดลงครึ่งหนึ่งในเวลา 5 วัน เมื่อความเป็นกรดต่างเท่ากับ 7.3 การขจัดสีก็จะลดลงอีก

2.2.3.2 ระบบเคมี การตกตะกอนสีน้ำากาส่าด้วยสารเคมี (chemical coagulation) โดยใช้สารเคมีชนิดต่างๆ เช่น สารส้ม ปูนขาว และเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) จากการศึกษาพบว่าสารเคมีที่เหมาะสมที่สุด คือ สารส้ม รองลงมาคือ เฟอร์ริกคลอไรด์ และปูนขาว โดยปริมาณสารส้มที่เหมาะสมในการตกตะกอนสีน้ำากาส่าคือ สารส้ม 5 กิโลกรัมต่อน้ำากาส่าที่ผ่านขั้นตอนที่ 2 แล้ว 1 ลูกบาศก์เมตร หรือ 35 กิโลกรัมต่อน้ำากาส่าสด 1 ลูกบาศก์เมตร ซึ่งเสียค่าใช้จ่าย 197 บาทต่อน้ำากาส่าสด 1 ลูกบาศก์เมตร (สาขาวิจัยสิ่งแวดล้อม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2525)

นอกจากนี้ยังมีผู้ศึกษาการขจัดสีเมลานอยดินด้วยเคมี คือ (Hayase, Kim และ Kato, 1984) ได้ทำการศึกษพบว่าเมื่อใช้เอนไซม์กลูโคสออกซิเดส ขจัดสีเมลานอยดิน ในสภาวะที่เหมาะสมจะขจัดสีเมลานอยดินได้ถึง 65% ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างเอนไซม์กับสารตั้งต้นทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และย่อยสลายเมลานอยดินจากเหตุผลนี้เขาจึงใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาทำการทดลองแทนเอนไซม์ดังกล่าว โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาขจัดสีเมลานอยดินพบว่า เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุด คือ 6.72% ที่ความเป็นกรดต่าง 2 ระดับคือเป็นกลาง 7.0 และเป็นด่าง 10.0 ที่อุณหภูมิ $37^{\circ}C$ เป็นเวลา 28 ชั่วโมง เมลานอยดินจะถูกย่อยสลายลง 64 และ 97% ตามลำดับ เมลานอยดินที่ถูกย่อยสลายลงนี้เป็นเมลานอยดินที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 5,300-3,500

การกำจัดสีของเมลานอยดินด้วยวิธีการทางเคมียังมีอีกหลายรูปแบบซึ่งใช้ค่าใช้จ่ายสูง เช่น การดูดซับด้วย activated carbon หรือ การตกตะกอนด้วยสารเคมีบางอย่าง เช่น แอมโมเนียมซัลเฟต เฟอร์ริกซัลเฟต สารส้ม ปูน

ขาว และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แต่เนื่องจากต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงมาก เช่น การตกตะกอนด้วยสารส้ม ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงถึง 197 บาท ต่อน้ำกากส่า 1 ลูกบาศก์เมตร หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ก็เป็นสารเคมีที่มีราคาแพงมาก (Hayase, Kim และ Kato, 1994) (สาขาวิจัยสิ่งแวดล้อม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย 2525)

Veronica และคณะ (1993) แยกเมลานอยดินในน้ำกากส่าโดยใช้สารรวมตะกอนอนินทรีย์ชนิดการค้า (commercial inorganic flocculant) ที่มีสูตรทางเคมี $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ประสิทธิภาพในการขจัดสี 32 87 และ 94% เมื่อใช้ขจัดสีน้ำกากส่าสด น้ำทิ้งที่ออกจากระบบย่อยสลายแบบชีวภาพ (biodigester) และน้ำทิ้งที่ผ่านทั้งระบบย่อยสลายแบบชีวภาพกับ (lagoon) ตามลำดับ ทีโอซี (TOC total organic carbon) ลดลง 21% สำหรับน้ำกากส่าสด และประมาณ 73% สำหรับระบบย่อยสลายแบบชีวภาพและระบบที่ผ่านทั้งระบบย่อยสลายแบบชีวภาพและระบบ (lagoon) ในน้ำกากส่าสดมีปริมาณฟลูออไรด์ไอออนอยู่มากพอสมควรทำให้ประสิทธิภาพในการขจัดสีลดลง การเติมแคลเซียมออกไซด์ 30 กรัมต่อลิตรน้ำกากส่าจะช่วยในประสิทธิภาพในการขจัดสีเพิ่มขึ้นเป็น 93 %

2.2.3.3 ระบบเคมีไฟฟ้า Uhrich (1989) สร้างระบบทดลองขจัดสีจากน้ำเสียที่มีสีขม และโลหะหนักเป็นสารเจือปน (impurity) การทำงานของระบบเริ่มจากน้ำเสียถูกสูบผ่านเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) ที่มีขั้วไฟฟ้าขั้วบวกเป็นโลหะเหล็กหรือโลหะผสมเหล็ก (iron alloy) ขั้วไฟฟ้าขั้วบวกจะให้เหล็กเฟอร์รัส (ferrous iron) ซึ่งทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion) ที่มาจากขั้วไฟฟ้าลบสารนี้จะทำให้เกิดการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) กับสีขมและโลหะหนักในรูปของเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ (ferrous hydroxide) ที่ไม่ละลายน้ำ ผลการทดลองโดยใช้สี Indigo dye ความเข้มข้น 500 ppm ปรับ pH 8.38 ใช้อัตราการไหลตั้งแต่ 0.4-2 แกลลอนต่อนาที น้ำทิ้งที่ออกจากระบบจะใส และไม่มีสี (clear colorless solution) แต่ถ้าใช้ Atlantic Paper Red p

Liquid ความเข้มข้น 9.1 ppm pH เริ่มต้น 7.4 และปรับเป็น 8.48 ก่อน
 เข้าระบบ ค่าที่ติดคือที่ 0.3 แกลลอนต่อนาที 12.5 โวลท์ แต่ต้องนำกลับมา
 บำบัดใหม่หลายครั้ง ผลการทดลองอยู่ตารางที่ 2.13 ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.13 ผลการทดลองขจัดสี โดยใช้สี Indigo dye โดยใช้ระบบเคมี
 ไฟฟ้า (Uhrich, 1989)

Flow (gpm)	AMPS/volts	pH out	Result
0.2	10/16	9.22	ไม่มีสี colorless (not equilibrated)
1.0	7.5/16	9.60	ชมพู (Pink)
0.5	10/14.5	9.60	ชมพู (Pink)
0.2	12.5/17	9.30	ชมพู (Pink)
0.3	12.5/16	9.30	ไม่มีสี colorless

Thomas, Dryden และ Lewis (1989) ได้สร้างระบบ Water
 clarification apparatus และวิธีการขจัดสีและ organic matter ใน
 dye lagoon ใน dye lagoon ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าลบตั้งอยู่ที่ทางออก
 (outlet) และขั้วไฟฟ้าบวกเป็นแผ่นตะแกรงเหล็ก (wire mesh screen)
 ติดตั้งอยู่ในกรอบ (frame) มีหม้อแปลงไฟฟ้า (transformer) ขนาด 480
 volt (100KVA) ต่อกับเครื่องแปลงกระแสไฟฟ้าสลับให้เป็นกระแสไฟฟ้าตรง
 (Rectifier) ขนาด 100KWDC สามารถใช้งานอยู่ในช่วง 100 โวลท์ ถึง
 400 โวลท์ หรือกระแสไฟฟ้า (80-640 แอมแปร์) ความหนาแน่นกระแสเฉลี่ย
 0.00016 และ 0.00128 แอมแปร์ต่อฟุต³ ตารางข้างล่างหัวข้อที่ 2.14 แสดง
 ให้เห็นถึงช่วงขีดสูงสุดของการทดลองในการขจัดสี

ตารางที่ 2.14 ผลการทดลองการขจัดสี และ organic matter โดยระบบ water charification apparatus (Thomas, Dryden และ Lewis ,1989)

Rate of Reduction A.D.M. 1/Hr	Amps Current Density Per/ft ³	Concentration	Time For Reduction (hr)	AM per AGE	Cost Per Months
1	0.000006	2000	2000	3.2	69.12
25	0.00016	2000	80	80	1728
50	0.00032	2000	40	160	3456
75	0.00048	2000	26.6666	240	5184
100	0.00064	2000	20	320	6912
125	0.0008	2000	16	400	8640
150	0.00096	2000	13.333	480	10369
175	0.00112	2000	11.4285	560	12096
200	0.00128	2000	10	640	13824
225	0.00144	2000	8.8888	720	15552
250	0.0016	2000	8.0	800	17280
275	0.00176	2000	7.2727	880	19008
300	0.00192	2000	6.6666	960	20736
325	0.00208	2000	6.1538	1040	22464
350	0.00224	2000	5.7142	1120	24192
375	0.0024	2000	5.3333	1200	25920
400	0.00256	2000	5.0	1280	27648