บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ค่าพีเอช

ถังปฏิกรณ์ที่ 1 (ถังผลิตแก๊สไฮโดรเจน)

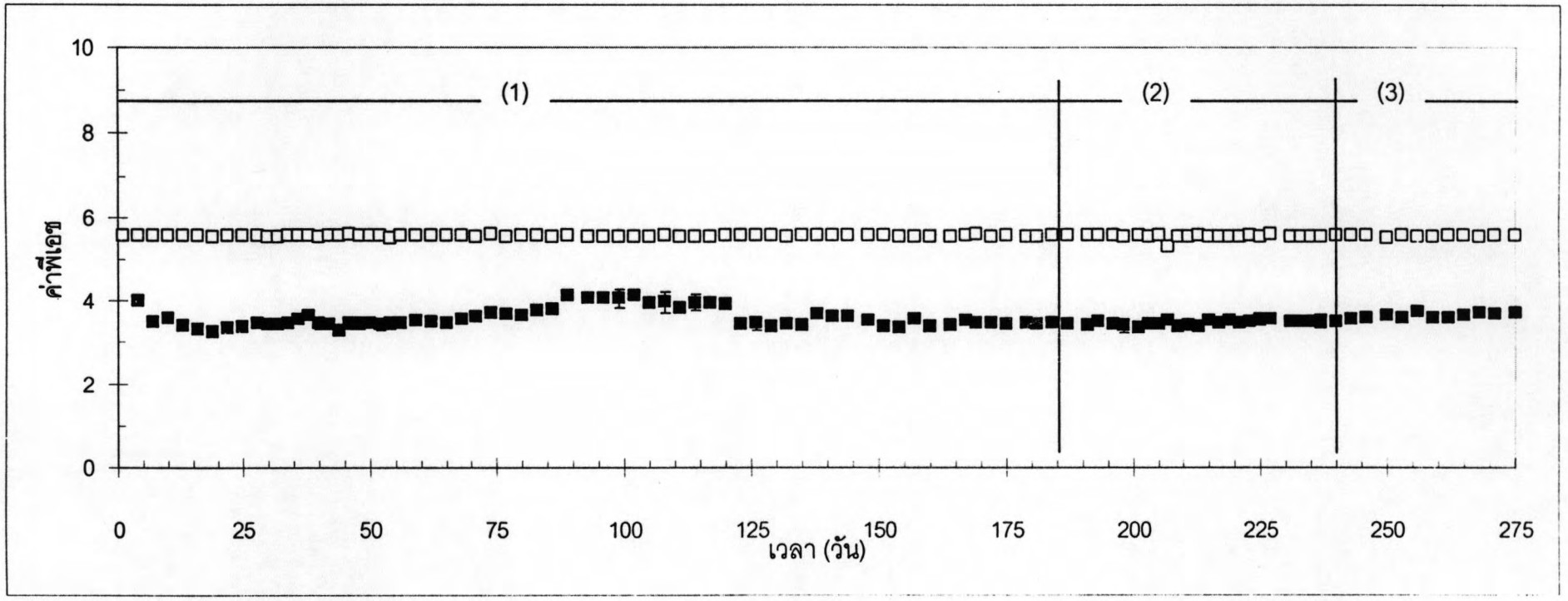
การทดลองนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนและไม่ใช้แสงโดยเชื้อที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นเชื้อผสม (mixed culture) การผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ทำในถังปฏิกรณ์ยูเอเอสบี โดยเดินระบบอย่างต่อเนื่อง ควบคุมค่าพีเอชของน้ำเสียสังเคราะห์ที่เข้าสู่ถังที่ 1 เท่ากับ 5.55 ± 0.03 และมีน้ำตาลทรายแดงเป็นแหล่งคาร์บอน ในการทดลองได้กำหนดค่าระยะเวลากักเก็บน้ำเสียทางชลศาสตร์ (hydraulic retention time, HRT) ที่ 8 ชั่วโมง อัตราการไหลของน้ำเสียเข้าถังเท่ากับ 2.10 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการป้อนสารอินทรีย์ (organic loading rate, OLR) 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเกิดที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 3 องศาเซลเซียส) การทดลองที่ภาวะดังกล่าวได้ทำเป็นเวลา 193 วัน จากการวัดค่าพีเอชของน้ำที่ออกจากถังปฏิกรณ์พบว่ามีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพีเอชน้ำเข้าโดยในช่วงแรกค่าพีเอชแปรปรวนเล็กน้อย ก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุลในช่วง 165 – 193 วัน หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยน HRT ของระบบเป็นที่ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ หลังจากป้อนน้ำเสียเป็นเวลา 56 วัน โดยเริ่มจากวันที่ 194 ของการทดลองพีเอชมีค่าแปรปรวนเล็กน้อย แต่มีค่าลดลงจากพีเอชตั้งต้นมาก และเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุลในช่วงเวลา 216 – 249 จากนั้นทำการเปลี่ยนภาวะของระบบเป็นครั้งสุดท้าย คือ ค่า HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง ค่า OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ หลังจากป้อนน้ำเสียเป็นเวลา 26 วัน โดยเริ่มจากวันที่ 250 ของการทดลอง ค่า พีเอชสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ 2 ภาวะแรก และมีการเข้าสู่ภาวะเสถียรเร็วขึ้น เนื่องจากเชื้อในถังปฏิกรณ์ได้มีการปรับสภาพให้เข้าสู่ช่วงคงที่ โดยภาวะคงที่สามารถสังเกตได้จากกราฟ คือลักษณะของกราฟจะเป็นเส้นตรง หรือมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง โดยค่าพีเอชในภาวะคงที่ของ HRT 8 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อถังปฏิกรณ์ อยู่ที่ 3.45 ± 0.01 และ HRT 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อถังปฏิกรณ์ อยู่ที่ 3.55 ± 0.05 และค่าพีเอชในภาวะคงที่ของ HRT 6 ชั่วโมง ค่า OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ อยู่ที่ 3.65 ± 0.01 (ตารางที่ 4.1) จากการทดลองจะเห็นว่าค่าของพีเอชของน้ำออกในแต่ละ HRT ไม่ต่างกันมาก คือมีค่าอยู่ในช่วง 3.40 - 3.70 แสดงดังภาพที่ 4.1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่า พีเอชของน้ำออกถังผลิตไฮโดรเจนมีค่าที่ความเป็นกรดต่ำกว่าค่าพีเอช

ของน้ำเข้าประมาณ 2 หน่วยพีเอช เนื่องจากมีปฏิกิริยาย่อยสลายสารอินทรีย์ในภาวะดังกล่าวนอกจะได้ไฮโดรเจนแล้วยังเกิดกรดอินทรีย์โมเลกุลเล็กๆ (จะแสดงผลในหัวข้อ 4.4) เช่น กรดอะซิติก กรดโพรพิโอนิก เป็นต้น เป็นผลิตภัณฑ์จึงทำให้มีค่า พีเอชลดลง ดังแสดงในภาพที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าพีเอชของน้ำออกที่ภาวะเสถียรคงตัวของระบบภายใต้ภาวะการทดลองต่างๆ

ปัจจัย	1	2	3
HRT	8	6	6
OLR	6.54 $\pm$ 0.09	7.70 $\pm$ 0.24	6.70 $\pm$ 0.20
ค่าพีเอชน้ำเข้า	5.55 $\pm$ 0.03	5.55 $\pm$ 0.03	5.55 $\pm$ 0.03
ค่าพีเอชน้ำออก	3.45 $\pm$ 0.01	3.55 $\pm$ 0.05	3.65 $\pm$ 0.01

ค่าพีเอชน้ำออกจากถังที่ผลิตไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองนี้มีค่าพีเอชลดลงเมื่อเทียบกับค่าพีเอชน้ำเข้าซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยที่ได้รายงานก่อนหน้านี้ (Zhang และคณะ, 2006; Mohan และคณะ, 2007; Wu and Chang, 2007) โดย Zhang และคณะ, (2006) ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพโดยเชื้อบริสุทธิ์ *Clostridium acetobutylicum* ในถังปฏิกรณ์แบบ unsaturated flow โดยใช้กลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอน พบว่าค่าพีเอชลดจาก 6.20 เป็นค่าพีเอชช่วง 4.90 - 5.60 (ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของกลูโคส) ส่วน Mohan และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ประกอบด้วยสารเคมี (chemical wastewater, CW) โดยใช้ถังหมักแบบยูเอเอสบี โดยภายในบรรจุวัสดุค้ำจุนเพื่อให้จุลินทรีย์มาเกาะ (biofilm) แบบไม่ต่อเนื่อง โดยทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างน้ำเสียสังเคราะห์ (synthesis wasterwater, SW) และน้ำเสียที่มีส่วนประกอบของสารเคมี (CW) โดยอัตราการป้อนสารอินทรีย์ (Organic Loading Rate, OLR) อยู่ที่ 4.80 และ 5.60 กิโลกรัมซีโอดีต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน ให้ค่าพีเอช ลดลงจาก 6.00 เป็น 4.23 และจาก 6.00 เป็น 4.62 ตามลำดับ ส่วนการทดลองของ Wu และ Chang (2007) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนเปรียบเทียบกระบวนการหมักระหว่าง การหมักแบบ batch และแบบต่อเนื่อง โดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนบรรจุในพอลิเมอร์พบว่าเมื่อเริ่มระบบจะปรับค่าพีเอชของกากอ้อยที่พีเอช 5.00 - 6.50 หลังจากเดินระบบ 40 วัน ค่าซีโอดี 6.32 กิโลกรัมซีโอดีต่อลูกบาศก์เมตรถังปฏิกรณ์ต่อวัน HRT เท่ากับ 11.4 ชั่วโมง ค่าพีเอชลดลงจาก 5.00 เป็น 4.50

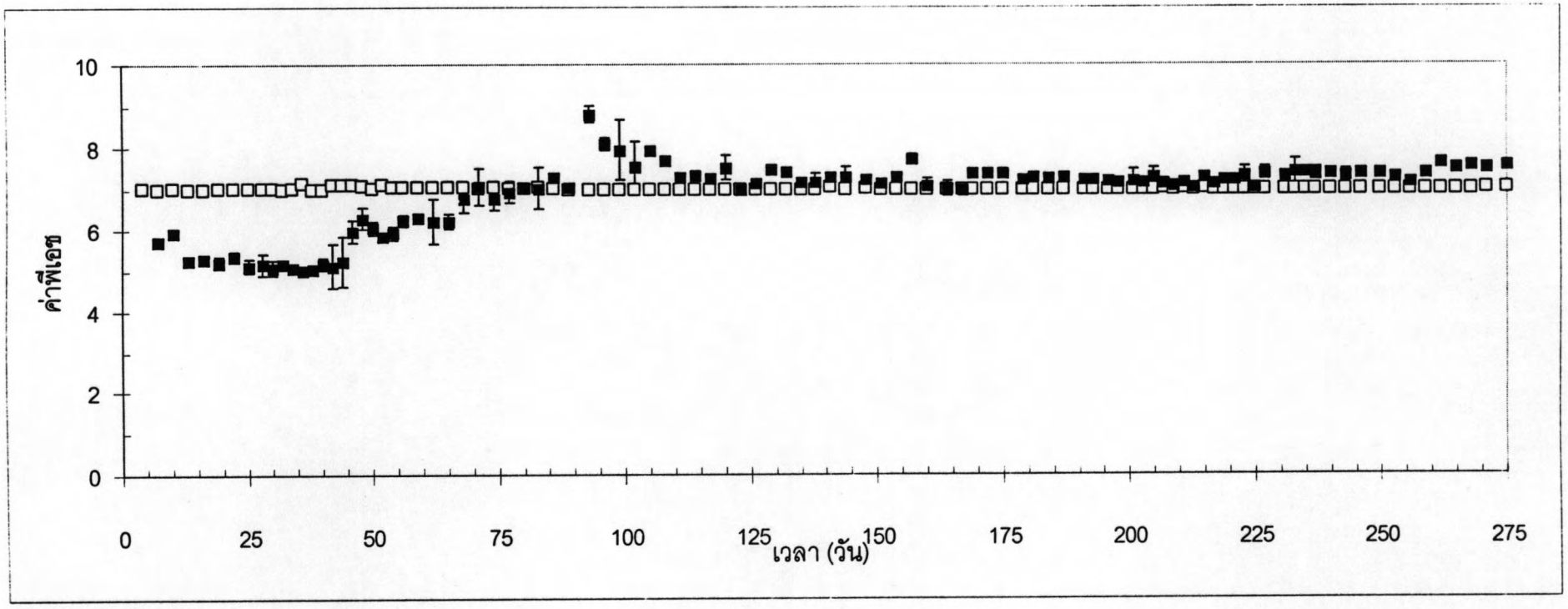


ภาพที่ 4.1 ค่าพีเอชที่เกิดขึ้นเมื่อเดินระบบถึงวันที่ 275 ของการทดลอง โดยสัญลักษณ์ □ แสดงค่าพีเอชของน้ำที่เข้าภายในระบบ ■ แสดงค่าพีเอชหลังจากผ่านถังปฏิกิริยา สัญลักษณ์ I bar แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัดค่าพีเอชของการทำซ้ำสองครั้ง และ แนวเส้นแสดงค่า HRT และ OLR; (1) เท่ากับ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง และค่า OLR เท่ากับ 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวัน (2) เท่ากับ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง และค่า OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวัน (3) เท่ากับ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง และค่า OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวัน

ถังปฏิกรณ์ที่ 2 (ถังผลิตแก๊สมีเทน)

การผลิตแก๊สมีเทนได้ทำในถังปฏิกรณ์ยูเอเอสบี โดยเดินระบบอย่างต่อเนื่อง น้ำเสียที่ใช้ในการทดลองได้มาจากน้ำเสียที่ออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 1 นำมาปรับค่าพีเอชอยู่ที่ 7.00 ± 0.01 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ เมื่อเริ่มเดินระบบกำหนดค่า HRT ที่ 10 ชั่วโมง อัตราการไหลอยู่ที่ 2.1 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการป้อนสารอินทรีย์ ขึ้นอยู่กับสารอินทรีย์ที่ผ่านจากถังที่1 กระบวนการเกิดแก๊สมีแทนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการเดินระบบเป็นเวลา 275 วัน พีเอชของน้ำที่ออกจากถังนี้ในช่วงแรกมีความแปรปรวนสูง เมื่อเวลาผ่านไปค่าพีเอชค่อยๆ ปรับตัวเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยสังเกตจากกราฟที่ค่อยๆ ลงสู่แนวเส้นตรง ตั้งแต่วันที่ 111 แสดงดังภาพที่ 4.2 โดยในถังผลิตแก๊สมีเทนทำที่ HRT เดียวเท่านั้น โดยค่าพีเอชของระบบนี้อยู่ในช่วง 7.27 ± 0.20

จากการทดลองเห็นว่าค่าพีเอชในถังหมักนี้มีค่อนข้างเป็นกลางซึ่งในถังนี้จะมีเชื้อที่สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้เจริญเติบโตอยู่ซึ่งช่วงของพีเอชที่ 6.80 - 7.80 เนื่องจากจุลินทรีย์ได้ทำการย่อยเปลี่ยนกรดอินทรีย์ให้กลายเป็นแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ก่อนที่น้ำจะเข้าสู่ระบบที่ 2 ได้ทำการปรับค่าพีเอชให้เหมาะสมกับการเกิดแก๊สมีเทน เพราะเมื่อพีเอชต่ำมากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทนหยุดลง ค่าพีเอชน้ำออกจากถังที่ผลิตมีเทนที่ได้จากการทดลองนี้มีค่าพีเอชค่อนข้างเป็นกลาง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยที่ได้รายงานก่อนหน้านี้ (Dinsdale และคณะ, 2000; Borja และคณะ, 2001; Patel and Madamwar, 2001; Wu and Chang, 2007) โดยที่ Dinsdale และคณะ (2000) ศึกษาการย่อยสลายเศษผักผลไม้ภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอน โดยใช้ถังหมักแบบ CSTR และถังหมักแก๊สแบบ inclined tubular digestion พบว่าถังหมักกรดที่ HRT 1, 2, 3 และ 4 วัน มีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 4.40 - 6.20 ส่วนถังหมักแก๊สมีค่าพีเอชเท่ากับ 7.80 ส่วน Paltel และ Madamwar (2001) ศึกษาการผลิตแก๊สมีเทนจากน้ำทิ้งโรงงานน้ำมันปิโตรเลียมที่มีความเป็นกรดสูง โดยใช้ระบบสองขั้นตอนแบบ multichamber anaerobic fixed film bioreactor พบว่าถังหมักกรดมีพีเอชอยู่ในช่วง 5.00 - 5.55 และถังหมักแก๊สมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 7.50 - 8.50 และการทดลองของ Borja และคณะ (2001) ศึกษาการย่อยสลายของเสียจากโรงงานน้ำมันมะกอกภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอนที่มีการกวนผสมอย่างสมบูรณ์ โดยใช้อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่เข้าในระบบเท่ากับ 20 และ 40 เปอร์เซ็นต์ พีเอชมีค่าสูงขึ้นกว่า 7.00 ในทุกๆ HRT และ OLR แต่ที่ความเข้มข้นของของเสียเข้าระบบ 80 เปอร์เซ็นต์ พีเอชจะเพิ่มค่าสูงขึ้นมากกว่า 6.90 เมื่อมี OLR ต่ำกว่า 12.02 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน และ HRT สูงกว่า 12.5 วัน ค่าพีเอชจะอยู่ที่ 7.20



ภาพที่ 4.2 ค่าพีเอชที่เกิดขึ้นเมื่อเดินระบบถึงวันที่ 275 ของการทดลอง โดยสัญลักษณ์ □ แสดงค่าพีเอชของน้ำที่เข้าภายในระบบ ■ แสดงค่าพีเอชหลังจากผ่านถังปฏิกิริยา สัญลักษณ์ I bar แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัดค่าพีเอชของการทำซ้ำสองครั้ง

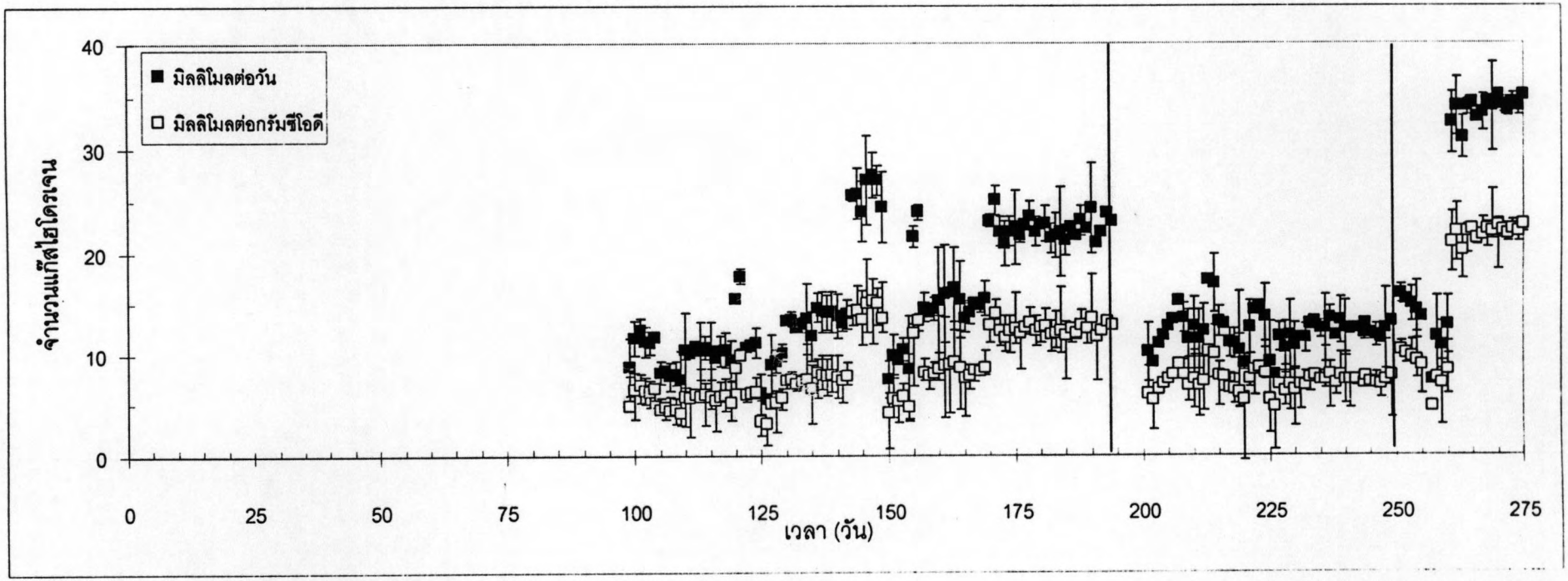
4.2 ปริมาณแก๊ส

ถังปฏิกรณ์ที่ 1 (ถังผลิตไฮโดรเจน)

จุลินทรีย์ที่ใช้เป็นหัวเชื้อในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเป็นเม็ดตะกอนจุลินทรีย์จากระบบผลิตแก๊สมีเทนแบบยูเอเอสบีที่ผ่านการต้มที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อกำจัดจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ ในภาวะการทดลองที่ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.54± กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ อัตราการป้อนเข้าระบบเท่ากับ 2.1 มิลลิลิตรต่อนาที ควบคุมพีเอชที่ 5.55 ± 0.03 ที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 3 องศาเซลเซียส) ได้ทำการวัดปริมาตรแก๊สที่เกิดขึ้นตั้งแต่วันที่ 99 - 193 โดยในช่วงวันที่ 99 - 174 พบว่าปริมาตรแก๊สรวมและแก๊สไฮโดรเจนมีความแปรปรวนสูง (ภาพที่ 4.3) อย่างไรก็ตาม ปริมาตรแก๊สรวมและแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีความแปรปรวนน้อยและมีค่าค่อนข้างคงที่ที่ 1450.80 ± 8.54 มิลลิลิตรต่อวัน ในช่วงวันที่ 177 - 193 ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงภาวะคงตัว (steady state) ของระบบ หลังจากนั้นทำการเปลี่ยนภาวะที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ เริ่มทดลองที่ภาวะนี้ที่วันที่ 194 ใช้ระยะเวลา 56 วัน และระบบเข้าสู่ภาวะคงตัว ตั้งแต่วันที่ 233 – 249 จึงทำการเปลี่ยนภาวะสุดท้ายเป็น HRT 6 ชั่วโมง OLR 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ โดยเริ่มภาวะนี้ที่วันที่ 250 ใช้ระยะเวลา 26 วัน ระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลวันที่ 262 จนถึงวันสุดท้าย ได้ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจน ที่HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ มีค่าเท่ากับ 22.43 ± 1.01 มิลลิโมลต่อวัน หรือ เท่ากับ 12.48 ± 1.39 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน เท่ากับ 38.22 ± 6.79 เปอร์เซ็นต์ ที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์เท่ากับ 12.55 ± 0.57 มิลลิโมลต่อวัน หรือ 7.38 ±1.19 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน เท่ากับ 25.21 ± 2.89 เปอร์เซ็นต์ และ ที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 กรัม ซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเท่ากับ 33.81 ± 1.00 มิลลิโมลต่อวัน หรือ 21.87 ± 1.50 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน เท่ากับ 49.23 ± 0.50 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ปริมาตรและเปอร์เซ็นต์ของแก๊สไฮโดรเจนที่ภาวะคงตัวของระบบ ภายใต้ภาวะการทดลองต่างๆ

ปัจจัย	1	2	3
HRT	8	6	6
OLR	6.54 ± 0.09	7.70 ± 0.24	6.70 ± 0.20
ปริมาตรแก๊สที่ได้ต่อวัน (มิลลิลิตรต่อวัน)	1,464.47 ± 22.40	1,286.76 ± 59.64	1,802.67 ± 68.89
ปริมาตรแก๊สที่ได้ต่อค่าซีโอดี (มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี)	12.48 ± 1.39	7.38 ±1.19	21.87 ± 1.50
ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน (เปอร์เซ็นต์)	38.22 ± 6.79	25.21 ± 2.81	49.23 ± 0.50

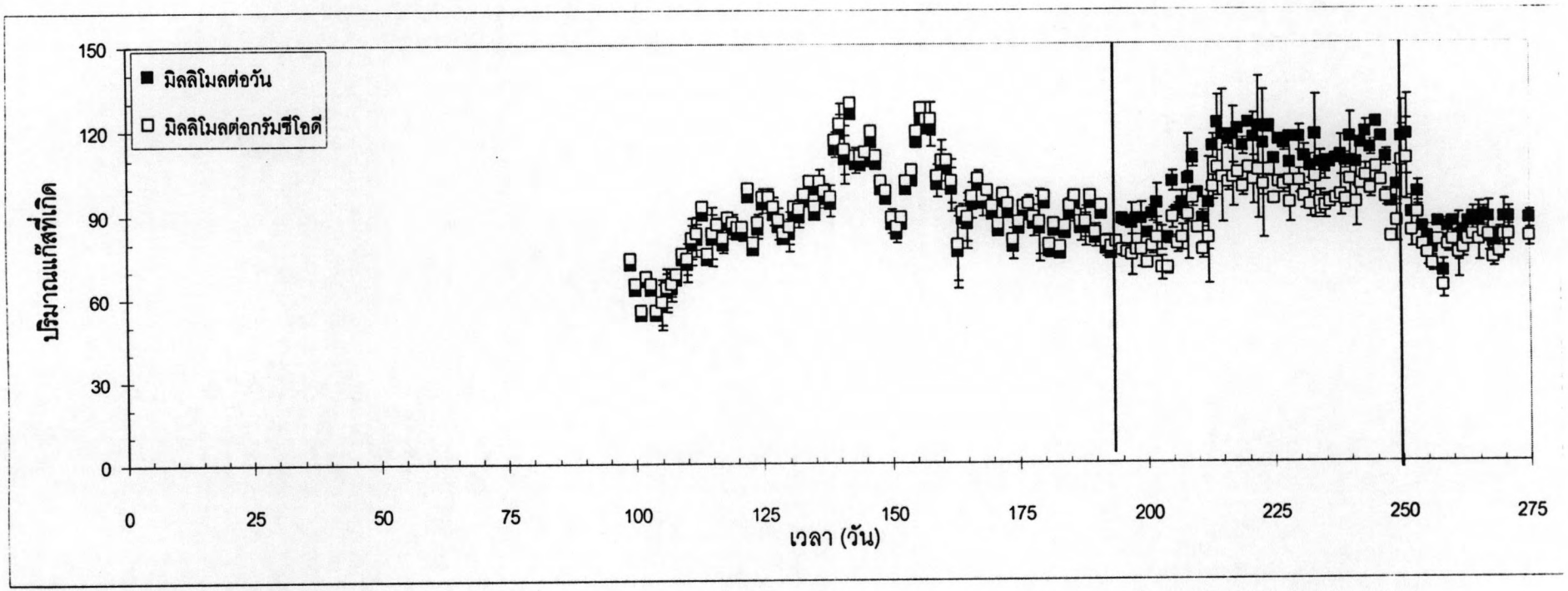


ภาพที่ 4.3 จำนวนแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในถังไฮโดรเจน แสดงในหน่วยของมิลลิโมลต่อวัน (■) และมิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี (□)

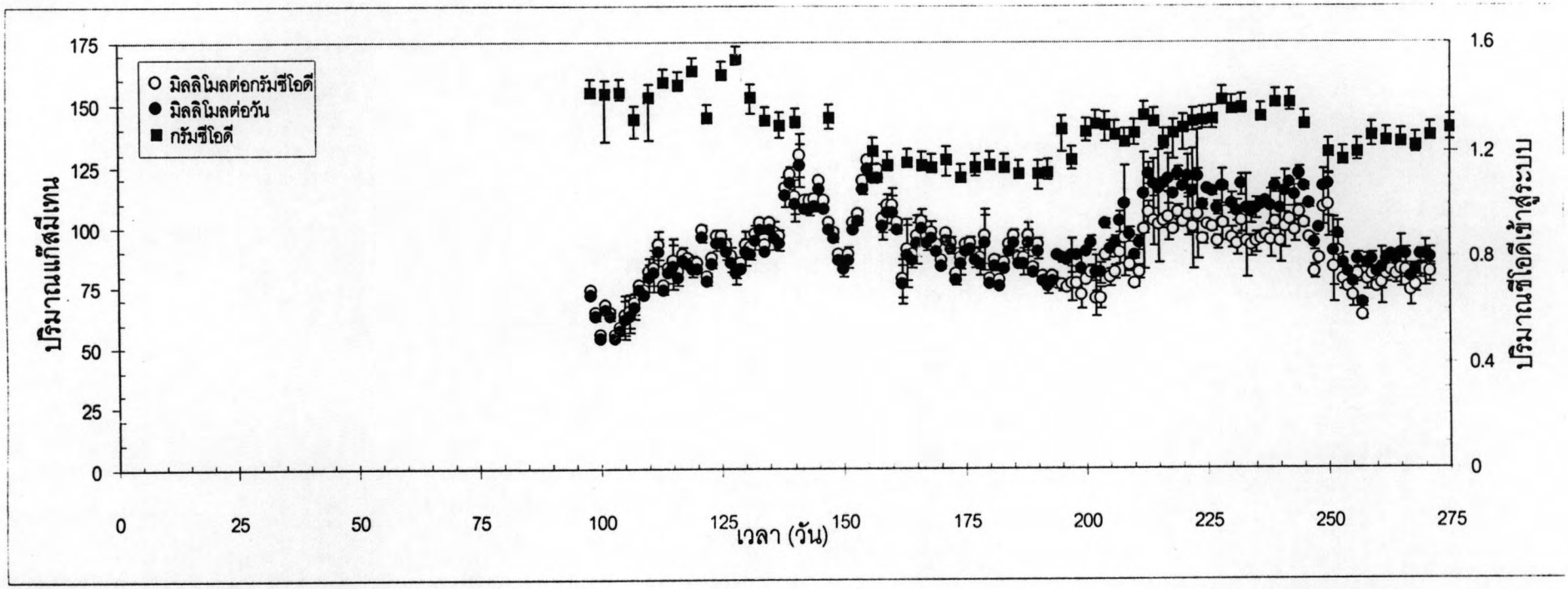
จากการกราฟจะเห็นได้ว่าที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง ค่า OLR 6.8 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ให้จำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนได้สูงที่สุด เมื่อเทียบกับที่ HRT เดียวกัน และที่ OLR ใกล้เคียงกันซึ่งสอดคล้องกับการทดลองก่อนหน้านี้ (Rene และคณะ, 2006; Wu and Chang, 2007) เมื่อลดค่า HRT จาก 8 เป็น 6 ชั่วโมงค่าโมลไฮโดรเจนน่าจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีค่า OLR สูงขึ้น แต่ค่าโมลแก๊สไฮโดรเจนกลับลดเนื่องจากอาจเป็นเพราะค่า OLR ไม่เหมาะสมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คือมากเกินที่ระบบจะรับไหวจึงทำให้ได้ผลผลิตต่ำ สอดคล้องกับค่าที่ได้จาก HRT 6 ชั่วโมง ที่ OLR ต่ำกว่า ให้ค่าจำนวนโมลของไฮโดรเจนที่ระบบผลิตได้สูงขึ้น โดยที่การทดลองของ Wu และ Chang (2007) ได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิคการตรึงเชื้อจุลินทรีย์บนวัสดุพอลิเมอร์เปรียบเทียบระหว่างระบบแบบต่อเนื่องกับแบบไม่ต่อเนื่อง โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 35 องศาเซลเซียส ที่ พีเอช 6.0 OLR เท่ากับ 20 กรัมซีโอดีต่อลิตร สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองคือซูโครส โดยที่อุณหภูมิแตกต่างกันก็ให้ผลผลิตไฮโดรเจนต่างกัน ซึ่งผู้วิจัยได้ทดลองผลเป็นดังนี้ ที่อุณหภูมิ 30, 35 และ 40 องศาเซลเซียส ที่ พีเอช 5.50 ให้ผลผลิตไฮโดรเจนเท่ากับ 0.31, 1.21, 0.91 โมลไฮโดรเจนต่อโมลซูโครส ตามลำดับ ผลการทดลองโดยการเปลี่ยนความเข้มข้น OLR จาก 5, 10, 20 และ 30 กรัมซีโอดีต่อลิตร ให้ผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1.78, 2.68, 2.25 และ 0.58 ตามลำดับ และเมื่อทดลองเปลี่ยนค่า HRT จาก 8, 6 และ 4 ชั่วโมง ให้ผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนดังนี้ 1.7, 2.0 และ 1.1 โมลไฮโดรเจนต่อโมลซูโครส

ถังปฏิกรณ์ที่ 2 (ถังผลิตมีเทน)

ถังที่ 2 นี้ใช้ในการผลิตแก๊สมีเทน เริ่มการทดลองกำหนดภาวะการทดลองนี้ทำที่ภาวะเดียวคือ HRT 10 ชั่วโมง OLR ขึ้นอยู่กับอัตราการกำจัดสารอินทรีย์ในถังที่ 1 อัตราการป้อนเข้าระบบเท่ากับ 2.1 มิลลิลิตรต่อนาที ควบคุมพีเอชที่ 7.0 ± 0.1 ที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 3 องศาเซลเซียส) หลังจากเริ่มเดินระบบเป็นเวลา 275 วัน ปริมาณแก๊สมีเทนที่ออกมาขึ้นอยู่กับค่าซีโอดีที่ออกมาจากถังผลิตไฮโดรเจนซึ่งเป็นไปในแนวทางเดียวทั้งระบบคือ ไฮโดรเจน ที่ HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ให้ค่าซีโอดีน้ำออกเฉลี่ยอยู่ที่ 0.97 กรัมออกซิเจน ที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ให้ค่าซีโอดีน้ำออกเฉลี่ยอยู่ที่ 1.15 กรัม และ ที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.70 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ให้ค่าซีโอดีน้ำออกเฉลี่ยอยู่ที่ 1.08 กรัมออกซิเจน ปริมาณแก๊สที่เกิดในช่วงเวลาเดียวกับที่เปลี่ยนภาวะของไฮโดรเจนในช่วงต่างๆคือ ช่วงที่ 98 - 193 วัน ช่วง 194 – 249 วัน และ ช่วง 250 – 275 วัน ให้ปริมาณแก๊สมีเทนเท่ากับ 87.62 ± 2.34 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี หรือ 84.19 ± 6.35 มิลลิโมลต่อวัน, 96.00 ± 4.04 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี หรือ 110.40 ± 7.15 มิลลิโมลต่อวัน และ 78.89 ± 4.06 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี หรือ 85.20 ± 3.40 มิลลิโมลต่อวัน แสดงในภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 ปริมาณแก๊สมีเทนที่เกิด มิลลิโมลต่อวัน (■) และมิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี (□)



ภาพที่ 4.5 เปรียบเทียบระหว่างกรัมซีโอดีที่เข้าสู่ระบบในถังปฏิกรณ์ที่ผลิตแก๊สมีเทน กรัมซีโอดี (■) กับจำนวนโมลที่เกิดขึ้นในระบบ มิลลิโมลต่อวัน (●) และมิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี (○)

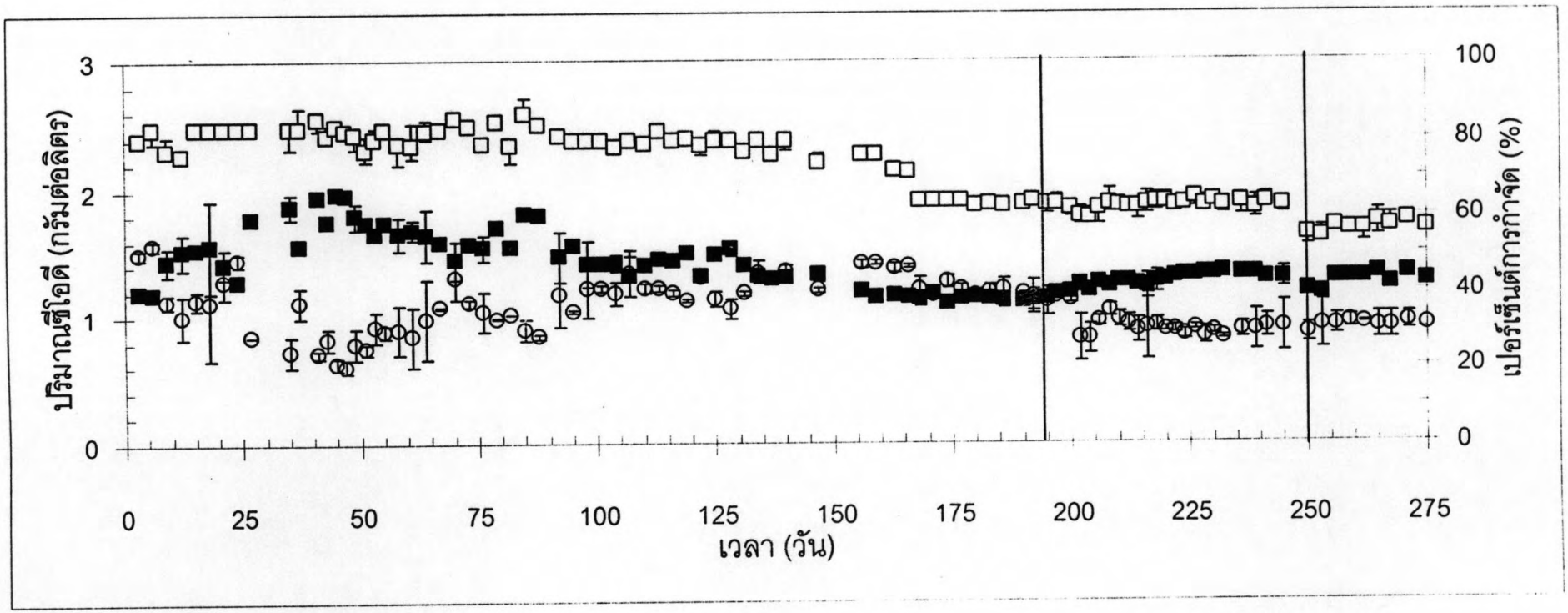
จากผลการทดลองดังภาพที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าปริมาณการเกิดแก๊สของมีเทนขึ้นอยู่กับ ค่า OLR ที่เข้าสู่ระบบเมื่อค่า OLR ลดลงจะทำให้การผลิตแก๊สมีเทนลดลงเช่นเดียวกันซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ อาริยา (2546) เมื่อเปลี่ยน ค่า HRT ต่ำลง ค่า OLR จะเพิ่มสูงขึ้น ระบบจะให้แก๊สมีเทนมากขึ้น

4.3 ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี

ถังปฏิกรณ์ที่ 1 (ถังผลิตแก๊สไฮโดรเจน)

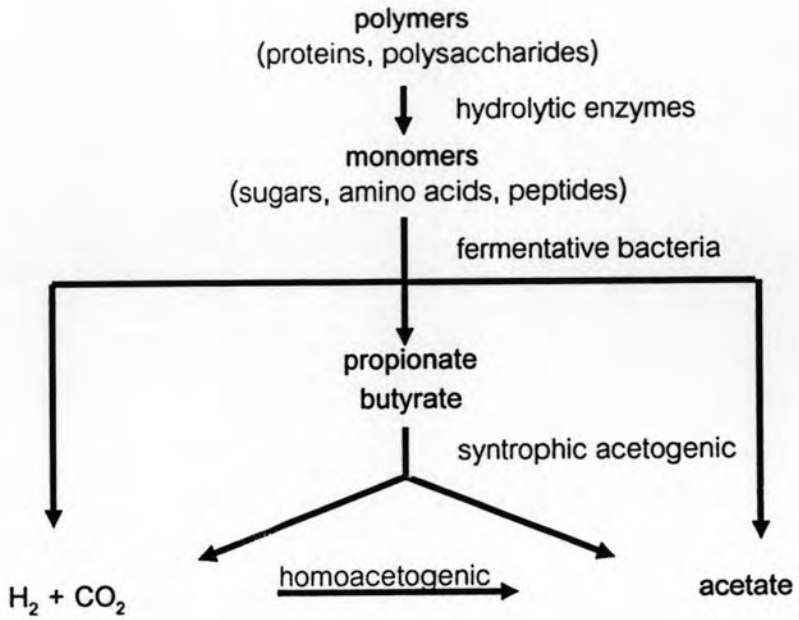
น้ำเสียที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นอาหารเลี้ยงเชื้อ minimal media ที่ผสมกับน้ำตาลทรายแดง ซึ่งจุลินทรีย์ใช้เป็นแหล่งคาร์บอนเพื่อควบคุมค่าซีโอดี ค่าซีโอดีที่ได้ขึ้นอยู่กับแหล่งอาหารคาร์บอน ซึ่งไม่ทราบองค์ประกอบภายในของน้ำตาลทรายแดงที่แน่นอน ทำให้ปริมาณซีโอดีของน้ำเข้าสู่ระบบมีความแปรปรวน (ภาพที่ 4.6) โดยเมื่อเดินระบบควบคุมภาวะที่ พีเอช 5.5 HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 $\pm$ 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ เป็นเวลา 193 วันในช่วงแรกค่าซีโอดีจะแปรปรวนค่อนข้างมาก แล้วจึงเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อวันที่ 175 - 193 ของการทดลองจะเห็นจากกราฟค่อนข้างเป็นเส้นตรง จึงทำการเปลี่ยนภาวะการทดลองอยู่ที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR 7.70 $\pm$ 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ เดินระบบเป็นเวลา 56 วัน เริ่มวันที่ 194 ของการทดลอง เมื่อเริ่มเปลี่ยนภาวะค่าของซีโอดีแปรปรวนเล็กน้อยก่อนเข้าสู่ภาวะเสถียรที่ช่วงเวลา 226 - 249 แล้วจึงเปลี่ยนภาวะเป็น HRT 6 ชั่วโมง OLR 6.70 $\pm$ 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ เดินระบบเป็นเวลา 26 วัน โดยเริ่มจากวันที่ 250 ของการทดลอง ได้ผลประสิทธิภาพในการกำจัดดังนี้ 39.69 $\pm$ 1.28, 29.30 $\pm$ 1.09 และ 30.93 $\pm$ 0.57 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (จากภาพที่ 4.6)

จากการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารขึ้นอยู่กับค่า HRT น้ำเข้า จะเห็นได้ว่าเมื่อค่า HRT ของน้ำเข้าเปลี่ยนลดลงทำให้น้ำเสียอยู่ในระบบสั้นลง เชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ภายในถังปฏิกรณ์ก็มีเวลาสัมผัสกับน้ำเสียได้น้อยลง ประสิทธิภาพในการบำบัดจึงลดลงตามไปด้วย เทียบที่ค่า HRT เท่ากับ 6 และ8 ชั่วโมงที่ OLR มีค่าใกล้เคียงกันพบว่าที่ 8 ชั่วโมงมีการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ดีกว่าที่ 6 ชั่วโมง และเมื่อป้อนที่ค่าที่ HRT ที่ 6 ชั่วโมง เปลี่ยนค่าของ OLR เท่ากับ 7.70 และ 6.70 กรัมซีโอดีต่อวัน ประสิทธิภาพในการกำจัดค่อนข้างใกล้เคียงกันไม่ต่างกันมาก ดังนั้นประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีน่าจะขึ้นอยู่กับค่า HRT



ภาพที่ 4.6 แสดงประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีในถังปฏิกรณ์ที่ 1 (ผลิตแก๊สไฮโดรเจน) โดย □ แสดงค่าปริมาณซีโอดีน้ำเข้าสู่ระบบ; ■ แสดงค่าปริมาณซีโอดีที่ถูกใช้ไปในการทดลอง; ○ แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์

จากการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดีน้ำเสียในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนยังคงใช้ในการบำบัด หรือลดค่าซีโอดีได้น้อย เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจนในขั้นตอนแรกๆจะยังไม่สามารถ หรือลดค่าซีโอดีได้ไม่มาก คือเชื้อจุลินทรีย์ไม่สามารถนำแหล่งอาหารเหล่านี้ไปใช้ได้หมด

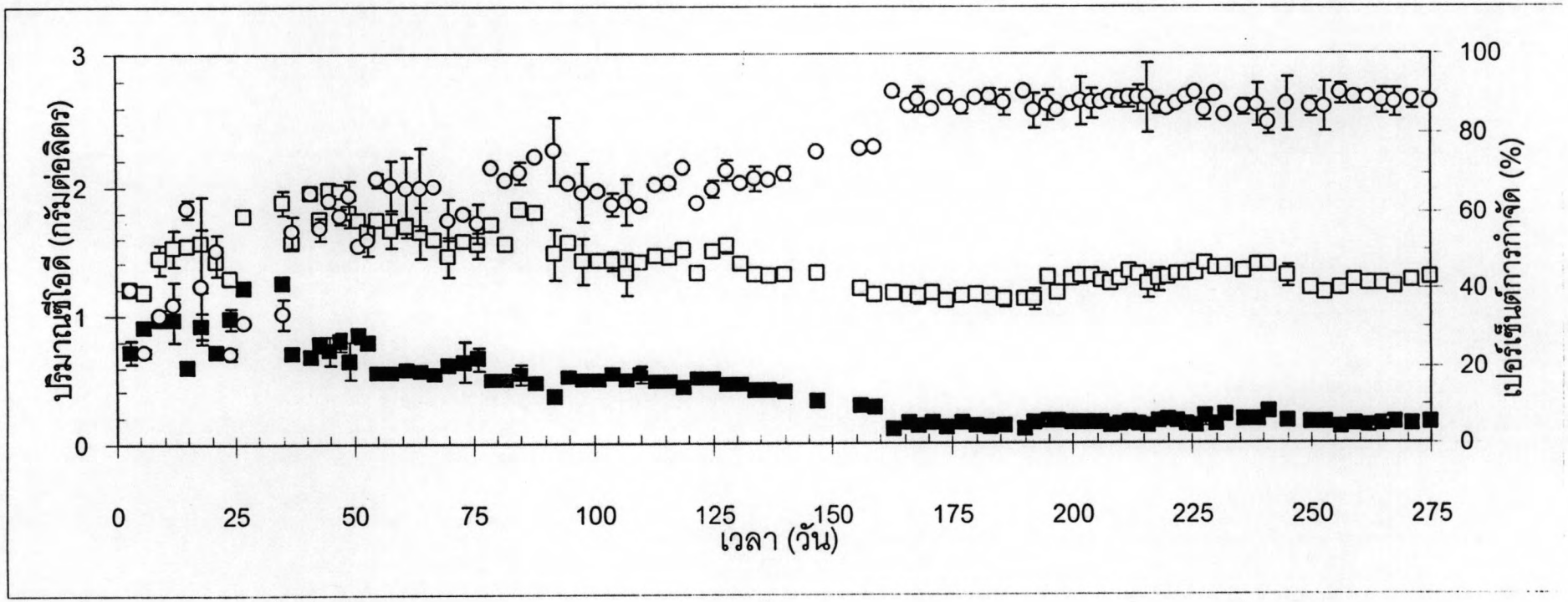


ภาพที่ 4.7 แผนภาพการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน

จากภาพแสดงให้เห็นว่าหลังจากการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายในปฏิกิริยาการสร้างกรดขึ้นในน้ำเสียก็ยังคงเหลือ กรดที่มีคาร์บอนอะตอมไม่เกิน 5 คาร์บอนอะตอม ซึ่งผลการทดลองได้สอดคล้องกับการทดลองที่ผ่านมา (Trnovec and Britz, 1998; Lee และคณะ, 2006; Lin และคณะ, 2006; Ren และคณะ 2006; Rene และคณะ, 2006; Mohan และคณะ, 2007) คือเมื่อมีการลดค่า HRT ลงจะทำให้ระบบสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ลง ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีจึงลดลง

ถังปฏิกรณ์ที่ 2 (ถังผลิตแก๊สมีเทน)

น้ำเสียที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นน้ำเสียที่ผ่านถังปฏิกรณ์ที่ 1 จึงไม่สามารถควบคุมค่าซีโอดีน้ำเข้าสู่ระบบได้ทำให้กราฟที่ได้ค่อนข้างแปรปรวนมาก และการเข้าสู่ภาวะสมดุลได้นั้นสังเกตจากค่าการเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์เท่านั้น เพราะค่าซีโอดีน้ำเข้าไม่เท่ากัน โดยเมื่อเดินระบบควบคุมภาวะที่ พีเอช 7.00 HRT 10 ชั่วโมง ค่า OLR ขึ้นกับน้ำที่ออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 1 โดยทำการทดลองเป็นเวลา 275 วันในช่วงแรกค่าซีโอดีจะแปรปรวนค่อนข้างมาก แล้วจึงเข้าสู่ภาวะสมดุลเมื่อวันที่ 159 - 275 ของการทดลองจะเห็นจากกราฟค่อนข้างเป็นเส้นตรง ได้ผลประสิทธิภาพในการกำจัดดังนี้ 87.48 $\pm$ 1.05 เปอร์เซ็นต์ (จากภาพที่ 4.8)

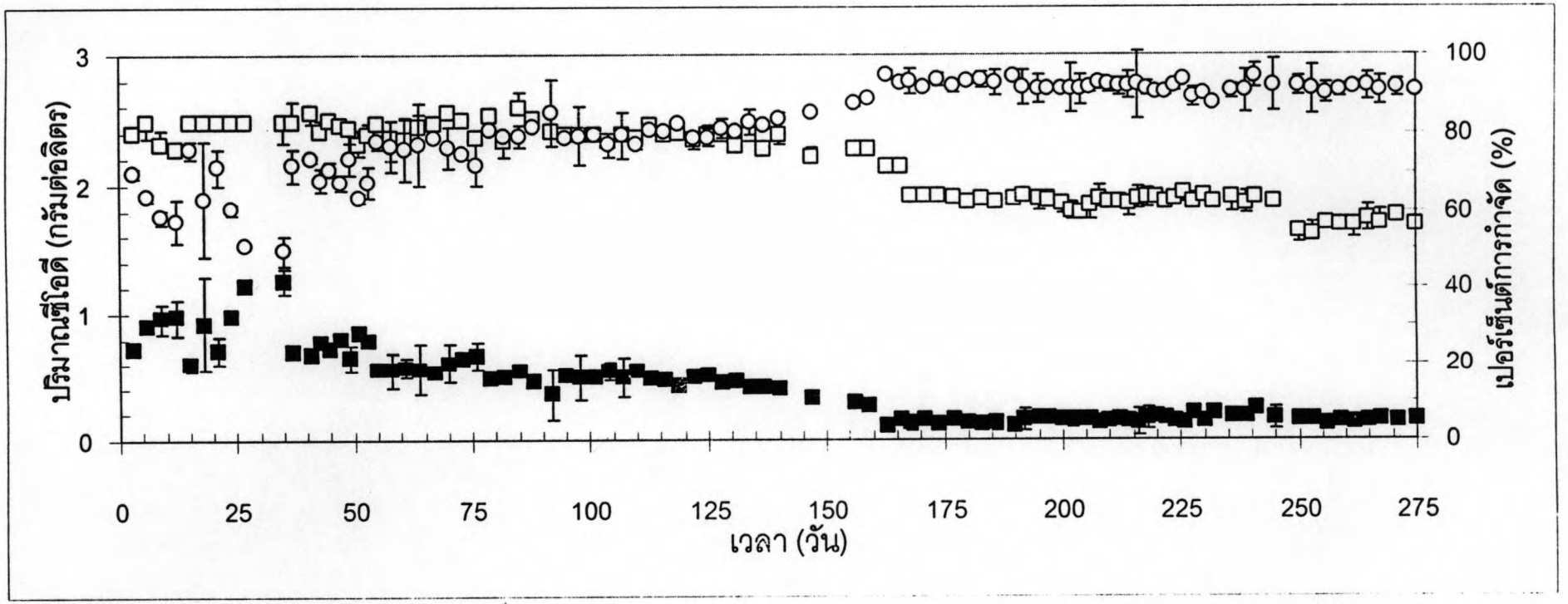


ภาพที่ 4.8 แสดงประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีในถังปฏิกรณ์ที่ 2 (ผลิตแก๊สมีเทน) โดย □ แสดงค่าปริมาณซีโอดีน้ำเข้าสู่ระบบ; ■ แสดงค่าปริมาณซีโอดีที่ถูกใช้ไปในการทดลอง (กรัมซีโอดีต่อลิตร); ○ แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์

จากการกราฟเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดีเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน ในขั้นตอนปฏิกิริยาการสร้างมีเทน เนื่องจากในขั้นตอนนี้มีการนำกรดระเหยง่ายที่เหลือจากการย่อยสลายของถังปฏิกรณ์ที่ 1 ใช้เปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทน ดังปฏิกิริยาที่ 4.1

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad .....(4.1)$$

ระบบการผลิตแก๊สชีวภาพสามารถลดค่าซีโอดีโดยที่ถังปฏิกรณ์ที่ 1 ลดซีโอดีลงได้เล็กน้อย เห็นได้จากกราฟภาพ 4.6 และประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นเมื่อเข้าสู่ระบบที่ 2 หรือถังผลิตมีเทน ทำให้ค่าซีโอดีของระบบที่ดำเนินมา 275 วัน มีประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีลงถึง 90.49 $\pm$ 12.05 เปอร์เซ็นต์ดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 แสดงประสิทธิภาพโดยรวมในการลดค่าซีโอดีของระบบทั้งสองขั้นตอนโดย □ แสดงค่าปริมาณซีโอดีน้ำเข้าสู่ระบบ; ■ แสดงค่าปริมาณซีโอดีที่ถูกใช้ไปในการทดลอง (กรัมซีโอดีต่อลิตร); ○ แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์

4.4 ปริมาณกรดระเหยได้

เมื่อเริ่มการทดลองที่ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง อัตราการป้อนเข้าของสารอยู่ที่ 2.1 มิลลิลิตรต่อนาที ค่า OLR เท่ากับ 6.54 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ โดยจะทำการสุ่มเก็บน้ำในบริเวณจุดเก็บตัวอย่างต่างๆของระบบ พบว่าได้ค่าดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่ากรดอินทรีย์ระเหยง่ายที่ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.54 $\pm$ 0.09 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์

จุดเก็บตัวอย่าง	ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (โมลาร์)		
	อะซิเตต	โพรพิโอเนต	บิวทาเรต
น้ำเข้าระบบ	0	0	0
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่1	12.97	3.27	0.81
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 2	2.45	1.19	0

จากตารางจะเห็นว่าจากจุดเก็บตัวอย่างน้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 1 พบว่ามีปริมาณกรดสูงกว่าจุดเก็บตัวอย่างน้ำออกถังปฏิกรณที่ 2 ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี ของการย่อยสลายสารแบบไม่ใช้ออกซิเจน ซึ่งในจุดเก็บตัวอย่างน้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 1 มีการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้กลายเป็นกรดอินทรีย์ระเหยได้ สอดคล้องกับค่าพีเอชที่ออกมาจากถังปฏิกรณ์นี้มีค่าต่ำเช่นเดียวกันดังที่กล่าวในข้อ 4.1 เมื่อนำน้ำจากจุดนี้มาปรับค่าพีเอชแล้วป้อนเข้าสู่ถังที่ 2 ค่าของกรดอินทรีย์ระเหยง่ายได้ลดลงอย่างมาก แสดงว่าในถังที่ 2 นี้ได้มีการนำสารอินทรีย์ระเหยง่ายเหล่านั้นไปใช้ในการผลิตแก๊สมีเทน ทำให้ปริมาณกรดอินทรีย์เหล่านี้ลดลง

การสุ่มเก็บตัวอย่างน้ำจากการทดลองที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง อัตราการป้อนเข้าของสารอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตรต่อนาที ค่า OLR เท่ากับ 7.68 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อปริมาตรถังปฏิกรณ์ โดยจะทำการสุ่มเก็บน้ำในบริเวณจุดเก็บตัวอย่างต่างๆ ของระบบ ดังที่กล่าวมาแล้ว ได้ค่าดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่ากรดอินทรีย์ระเหยง่ายที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 $\pm$ 0.24 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อปริมาตรถังปฏิกรณ์

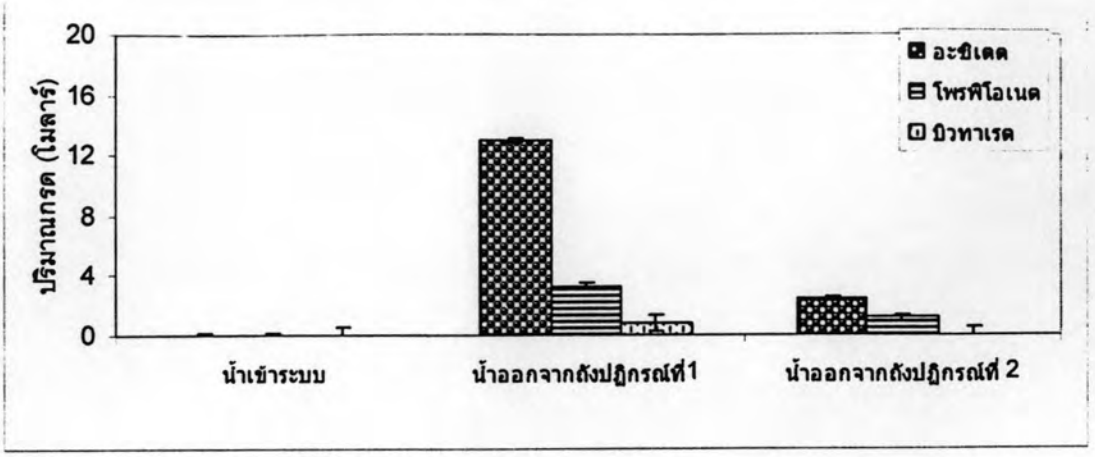
จุดเก็บตัวอย่าง	ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (โมล่าร์)		
	อะซิเตต	โพรพิโอเนต	บิวทาเรต
น้ำเข้าระบบ	0	0	0
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่1	15.91	3.14	0.06
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 2	0.36	0.06	0

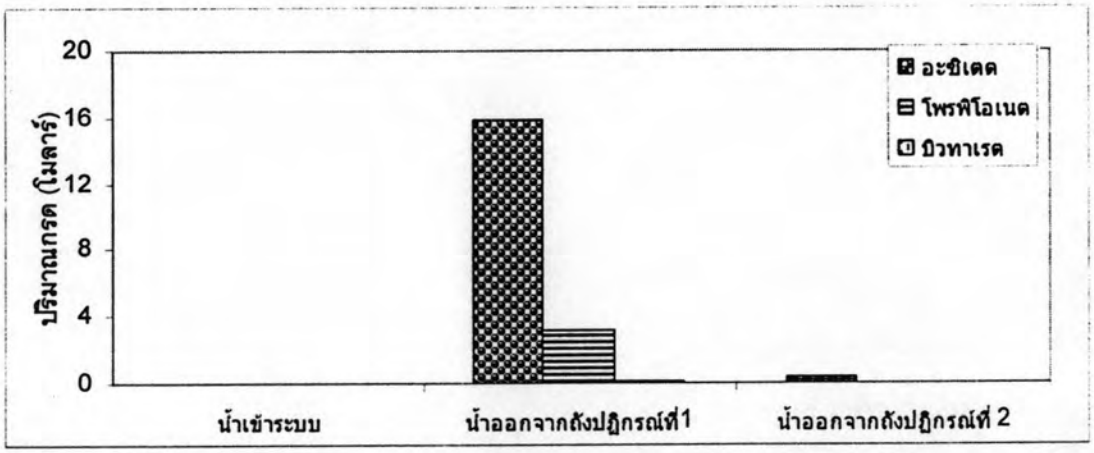
จะเห็นว่าจากจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 2 พบว่ามีปริมาณกรดสูงขึ้นจาก HRT เดิมเล็กน้อย เนื่องจากสารตั้งต้นเข้าไปในระบบมากกว่าเดิม และมีเวลาในการย่อยสลายกรดอินทรีย์น้อยทำให้เกิดกรดอินทรีย์สูงขึ้น

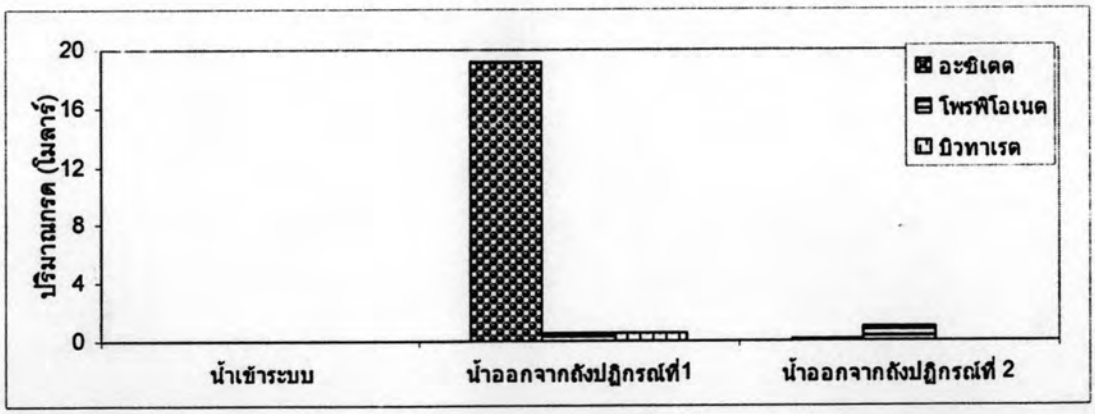
การสุ่มเก็บตัวอย่างน้ำจากการทดลองที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง อัตราการป้อนเข้าของสารอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตรต่อนาที ค่า OLR เท่ากับ 6.70 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวัน-ปริมาตรถังปฏิกรณ์ โดยจะทำการสุ่มเก็บน้ำในบริเวณจุดเก็บตัวอย่างต่างๆของระบบ ดังที่กล่าวมาแล้ว ได้ค่าดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่ากรดอินทรีย์ระเหยง่ายที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.70 $\pm$ 0.20 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อปริมาตรถังปฏิกรณ์

จุดเก็บตัวอย่าง	ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (โมลาร์)		
	อะซิเตต	โพรพิโอเนต	บิวทาเรต
น้ำเข้าระบบ	0	0	0
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่1	19.16	1.51	0.53
น้ำออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 2	0.08	0.94	0







ภาพที่ 4.10 ปริมาณกรดระเหยง่าย ก) ที่ HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ข) ที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR 7.70 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ค) ที่ HRT 6 ชั่วโมง OLR 6.70 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์

จากการทดลองเห็นได้ว่า เมื่อทำการลดค่า HRT จาก 8 เป็น 6 ชั่วโมง ค่าของ กรดอินทรีย์ระเหยง่ายมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมงมีค่าของกรดระเหยง่ายสูงกว่าที่ HRT 8 ชั่วโมง มีค่า OLR ใกล้เคียงกัน และที่ HRT ที่ 6 ชั่วโมง แตกต่างกันที่ ค่า OLR เห็นได้ว่ามีค่าของกรดเพิ่มมากขึ้น โดยที่ค่า OLR ที่ 6.70 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์จะให้ค่าของกรดระเหยง่ายสูงกว่า ที่ OLR 7.70 มิลลิกรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ซึ่งแตกต่างจากการทดลองที่ผ่านมาของ Zhang และคณะ (2007) โดยผลการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนชีวภาพในถังหมักแบบ fluidized bed โดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจน พบว่า ที่ HRT เท่ากับ 1, 2 และ 4 ชั่วโมง ให้ค่า อะซิเตตเท่ากับ 19, 21 และ 24 มิลลิโมลาร์ โพรพิโอเนต เท่ากับ 1.5, 1.0 และ 1.3 มิลลิโมลาร์ และให้ค่า บิวทาเรต เท่ากับ 14, 13 และ 12 มิลลิโมลาร์ เมื่อทำการเปลี่ยนปัจจัยพบว่าที่ OLR เท่ากับ 10, 20 และ 30 กรัมต่อลิตร ให้ค่าอะซิเตตเท่ากับ 20, 38 และ 40 มิลลิโมลาร์ โพรพิโอเนต เท่ากับ 2, 3 และ 4 มิลลิโมลาร์ และให้ค่า บิวทาเรต เท่ากับ 15, 25 และ 26 มิลลิโมลาร์ จากการทดลองจะเห็นได้ว่าผลของกรดระเหยง่ายแตกต่างจากการทดลองของ Zhang และคณะ (2007) แต่ไปในทางเดียวกับการเกิดแก๊สในการทดลองนี้ คือที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง และ OLR เท่ากับ 6.80 กรัมต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ให้ค่าแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด จึงมีผลสอดคล้องกับการสมการที่ 4.1 ที่กล่าวมาแล้ว คือ เมื่อปฏิกิริยาสามารถย่อยสลายสารให้ผลผลิตสุดท้ายเป็นอะซิเตตได้ ก็จะให้โมลของกลูโคสมากที่สุด

Zhang และคณะ., 2006 ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนชีวภาพโดยเชื้อ *Clostridium acetobutylicum* โดยใช้กลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอน ควบคุมอัตราการป้อนน้ำเสียที่ 1.6 มิลลิลิตรต่อนาที HRT 2.1 นาที โดยทำการเปลี่ยนความเข้มข้นที่ 10.5, 4.5, 3.3 และ 1 ได้ อะซิเตต เท่ากับ 1.2, 1.5, 1.3 และ 0.4 มิลลิโมล ตามลำดับ บิวทาเรต เท่ากับ 0.5, 0.5, 0.6 และ 0.2 มิลลิโมล

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเป็นไปในทางเดียวกับการทดลองของ Zhang และคณะ (2007) คือ เมื่อเพิ่ม OLR จะให้ค่าของ กรดอินทรีย์ระเหยง่ายมากขึ้น และแตกต่างจากการทดลองของ Zhang และคณะ เมื่อทำการเปลี่ยน HRT เพราะแนวโน้มในการทดลองเมื่อทำการลดค่า HRT ลง ค่าของกรดควรจะมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากค่าพีเอช ดังในการทดลองของ Mu, Yu และ Wang (2006) ได้รายงานไว้ว่าเมื่อค่าพีเอชอยู่ที่ช่วง 3.4 - 3.5 จะให้ปริมาตรของอะซิเตตสูงที่สุดในการทดลอง ซึ่งค่าพีเอชของการทำลองนี้อยู่ที่ 3.3-3.5 จึงอาจเป็นเหตุผลที่ได้ผลการทดลองตรงข้ามกับการทดลองของ Zhang และคณะ

จากกราฟกรดระเหยง่ายสังเกตได้ว่าค่าของโพรพิโอเนตนั้นไม่เท่ากัน โดยจากการศึกษาของ Wang, Zhou และ Li (2006) พบว่าการที่มีโพรพิโอเนตสะสมไว้ในระบบจะทำให้เกิดการยับยั้งการ ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดังสมการที่ 4.2

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \longrightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O \quad .....(4.2)$$

ดังนั้นผลที่ทำให้ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนแตกต่างกันระหว่าง 2 HRT และ 2 OLR อาจเกิดจากการสะสมของโพรพิโอเนต

จากกราฟกรดระเหยง่ายสังเกตได้ว่าค่าของโพรพิโอเนตนั้นไม่เท่ากัน โดยจากการศึกษาของ Wang, Zhou และ Li (2006) พบว่าการที่มีโพรพิโอเนต สะสมไว้ในระบบจะทำให้เกิดการยับยั้งการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดังสมการที่ 4.3

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \longrightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O \quad .....(4.3)$$

ดังนั้นผลที่ทำให้ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนแตกต่างกันระหว่าง 2 HRT และ 2 OLR อาจเกิดจากการสะสมของโพรพิโอเนต

4.5 ผลของค่า HRT และค่า OLR ต่อค่าไฮโดรเจน

ในการทดลองนี้ทำการเปลี่ยนภาวะ 3 ครั้งเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยกำหนด 3 ภาวะเป็นที่ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ เมื่อเข้าสู่ภาวะเสถียรทำการเปลี่ยนค่า HRT เป็น 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมกับการทดลอง และเมื่อภาวะเข้าสู่สมดุลอีกครั้งทำการเปลี่ยนภาวะครั้งสุดท้ายเพื่อเป็นการยืนยันผลการทดลองของภาวะคือที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรของถังปฏิกรณ์ โดยปรับให้ค่า OLR มีค่าใกล้เคียงกับของ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมงเพื่อดูประสิทธิภาพในการผลิต จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า HRT, OLR กับปัจจัยอื่นๆมีรายละเอียดดังนี้

4.5.1 อิทธิพลของค่า HRT และ OLR ต่อการเปลี่ยนแปลงของปริมาณแก๊ส

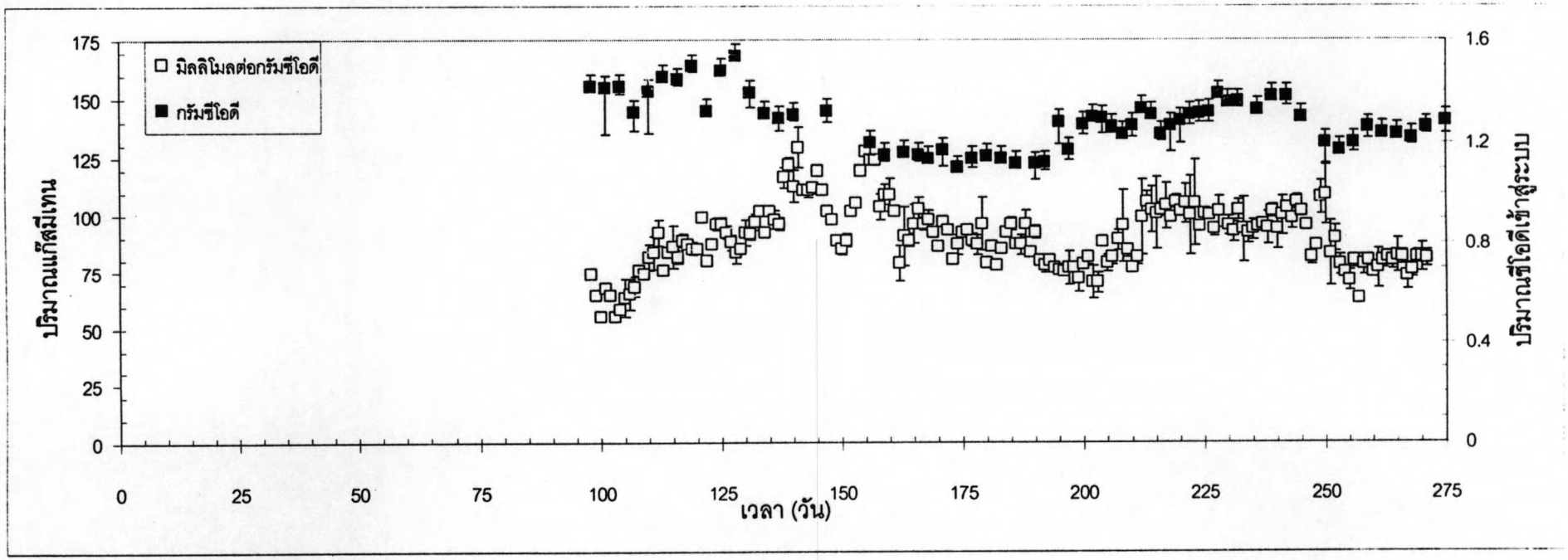
เมื่อเดินระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ปริมาตรที่ได้ต่อวันต่อกรัมซีโอดีอยู่ที่ 12.48 ± 1.39 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดีต่อวัน เมื่อเปลี่ยนค่า HRT เป็น 6 ชั่วโมง OLR 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ได้ปริมาตรแก๊สลดลงอยู่ที่ 7.38 ± 1.19 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี และเมื่อเปลี่ยนค่า OLR เท่ากับ 6.70 ± 0.20 ที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง พบว่าให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นประสิทธิภาพของการผลิตแก๊สอยู่ที่ 21.87 ± 1.50 มิลลิโมลดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าเฉลี่ยความสัมพันธ์ระหว่าง HRT, OLR และ ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจน

HRT (ชั่วโมง)	OLR(กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์)	ปริมาตรแก๊สที่ได้ต่อวัน(มิลลิลิตร)	ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน(มิลลิโมลต่อวัน)	ประสิทธิภาพของแก๊สไฮโดรเจน(มิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี)
8	6.54 ± 0.09	1,464.47 ± 22.40	22.43 ± 1.01	12.48 ± 1.39
6	7.70 ± 0.24	1,286.76 ± 59.64	12.55 ± 0.57	7.38 ± 1.19
6	6.70 ± 0.20	1,802.67 ± 68.89	33.81 ± 1.00	21.87 ± 1.50

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับการทดลองของ Ren และคณะ (2006) ซึ่งศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกากอ้อยโดยใช้การหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน โดยทำการหาปัจจัยต่างๆที่เหมาะสมกับการผลิต ซึ่งที่ 6 ชั่วโมงให้ผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุดต่อกรัมซีโอดีเมื่อเทียบกับ HRT อื่น

เมื่อเดินระบบการผลิตแก๊สมีเทนในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ที่ใช้ในการผลิตแก๊สมีเทน ในถังนี้ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงค่า HRT แต่มีการเปลี่ยนค่า OLR ของน้ำเข้าเนื่องจากค่าน้ำเข้าได้มาจากการเดินระบบของถังปฏิกรณ์ที่ 1 ทำให้ไม่สามารถควบคุมค่า OLR น้ำเข้าได้ แต่ปริมาตรแก๊สที่เปลี่ยนแปลงตามค่าซีโอดีที่เข้าระบบ ซึ่งจะเห็นได้ดังภาพ 4.11 ปริมาตรแก๊สมีเทนเกิดมากน้อยขึ้นอยู่ค่าซีโอดีของน้ำเข้าด้วย ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่ผ่านมา [Trnovec และ Britz, (1998) Ren และคณะ (2006)] ศึกษาถึงผลของค่า OLR ที่มีต่อการผลิตแก๊สชีวภาพ เมื่อเปลี่ยนค่า OLR โดยเมื่อค่า OLR เพิ่มสูงขึ้นจะให้ปริมาณแก๊สชีวภาพเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.11 แสดงค่าซีโอดีของระบบที่เข้าสู่ถังปฏิกรณ์ที่ 2 เทียบกับประสิทธิภาพการเกิดแก๊สมีเทนโดยที่ □ แทนจำนวนโมลมีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อกรัมซีโอดี; ■ แทนปริมาณซีโอดีมีหน่วยเป็นกรัมซีโอดี

ตารางที่ 4.7 ค่าเฉลี่ยการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทนภายใต้ภาวะการทดลองต่างๆ

ปัจจัย	1	2	3
[1]HRT	8	6	6
[1]OLR	6.54 ± 0.09	7.70 ± 0.09	6.70 ± 0.20
ช่วงเวลาที่ใช้ในการทดลอง	98-194	195-249	250-275
ปริมาตรแก๊สที่ผลิตได้ในถังที่ 1 (มิลลิลิตรต่อวัน)	1,464.47 ± 22.40	1,286.76 ± 59.64	1,802.67 ± 68.89
เปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจน	38.22 ± 6.79	25.21 ± 2.89	49.23 ± 0.50
[2]ปริมาตรแก๊สที่ผลิตได้ในถังที่ 2 (มิลลิลิตรต่อวัน)	2,371.00 ± 114.55	2,913.34 ± 97.37	2,554.83 ± 98.70
[2]เปอร์เซ็นต์แก๊สมีเทน	70.00 ± 2.10	94.25 ± 4.73	88.80 ± 6.24

[1] เทียบช่วงเวลาในการเปลี่ยน HRT และ OLR ของถังปฏิกรณ์ที่ 1

[2] HRT ของถังที่สองเท่ากับ 10 ชั่วโมงตลอดการทดลอง ส่วน OLR ขึ้นอยู่กับ OLR ของน้ำออกถังที่ 1 (ข้อมูลไม่ได้แสดงในตาราง)

4.5.2 การเปลี่ยนแปลงของค่าซีโอดี

เมื่อดำเนินระบบโดยใช้ HRT 8 ชั่วโมง คิดเป็น OLR 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ลดซีโอดีจาก 2,320 ± 86.05 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 1,460 ± 86.05 มิลลิกรัมต่อลิตร นั่นคือลดได้ 39.69 ± 1.28 เปอร์เซ็นต์ เมื่อดำเนินระบบโดยใช้ HRT 6 ชั่วโมง คิดเป็น OLR 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ลดซีโอดีจาก 1,670 ± 60.10 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 1,300 ± 48.23 มิลลิกรัมต่อลิตร นั่นคือลดได้ 29.30 ± 1.09 เปอร์เซ็นต์ เมื่อดำเนินระบบโดยใช้ HRT 6 ชั่วโมง คิดเป็น OLR 6.70 ± 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ลดซีโอดีจาก 1,690 ± 57.02 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 1,270 ± 45.20 มิลลิกรัมต่อลิตร คือลดได้ 30.93 ± 0.57 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่าเฉลี่ยความสัมพันธ์ระหว่าง HRT, OLR และ ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีในถังปฏิกรณ์ที่ 1

HRT (ชั่วโมง)	OLR(กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์)	ค่าซีโอดีน้ำเข้า (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าซีโอดีน้ำออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดี (เปอร์เซ็นต์)
8	6.54 ± 0.09	2,320 ± 86.05	1,460 ± 86.05	39.69 ± 1.28
6	7.68± 0.24	1,670 ± 60.10	1,300 ± 48.23	29.30 ± 1.09
6	6.70± 0.20	1,690 ± 57.02	1,270 ± 45.20	30.93 ± 0.57

จากตารางแสดงให้เห็นว่าระบบสามารถลดซีโอดีได้จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมี HRT มากขึ้น โดยที่ HRT 8 ชั่วโมง คิดเป็น OLR 6.54 ± 0.09 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีสูงที่สุด เท่ากับ 39.69 ± 1.28 เปอร์เซ็นต์ และที่ HRT 6 ชั่วโมง คิดเป็น OLR 7.70 ± 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ มีประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีต่ำที่สุดเท่ากับ 29.30 ± 1.09 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากระบบที่มี HRT น้อย มีปริมาณสารอินทรีย์ที่เข้าสู่ระบบมาก ทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ทันจึงมีสารอินทรีย์เหลืออยู่ในระบบมาก เป็นเหตุให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์น้อยด้วย แต่เมื่อดำเนินระบบโดยมี HRT มากขึ้น จุลินทรีย์มีเวลาที่จะเมตาบอไลซ์ (metabolize) สารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ ทำให้ระบบมีสารอินทรีย์เหลืออยู่น้อยลง ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์จึงสูงขึ้นด้วย สอดคล้องกับการทดลองก่อนหน้านี้ (Cho และคณะ, 1995; Yilmazer and Yenigun, 1999; Carbone และคณะ, 2002; Elmitwalli และคณะ, 2002; Held และคณะ, 2002) โดย Cho และคณะ (1995) ที่พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดี และปริมาณซีโอดี ที่ออกจากระบบลดลงเมื่อเพิ่ม OLR ให้มากขึ้น (HRT น้อยลง) โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ การทดลองของ Yilmazer and Yenigun (1999) ศึกษาการย่อยสลาย cheese whey ภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอน โดยใช้ถังหมักกรดแบบ CSTR และถังหมักแก๊สแบบ anaerobic filter ที่ HRT 3, 4, 5 และ 6 วัน ตามลำดับ พบว่าที่ HRT 6 วัน สามารถกำจัดซีโอดีได้ ประมาณ 67 เปอร์เซ็นต์ เมื่อลด HRT เป็น 4 วัน สามารถกำจัดซีโอดีได้ประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อลด HRT เป็น 3 วัน การกำจัดซีโอดีมีค่าลดลงเหลือ 63 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจาก HRT ต่ำกว่า ระยะเวลาที่ methanogenic bacteria ใช้ในการเจริญทำให้จุลินทรีย์ถูกดึงออกจากถังหมักการทดลองของ Carbone และคณะ (2002) ศึกษาการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานแป้งมันสำปะหลังด้วยกระบวนการย่อยสลายภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอน โดยใช้ถังหมักกรดแบบ CSTR และถังหมักแก๊สแบบ hybrid type (upflow anaerobic blanket reactor + anaerobic filter) พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี ของระบบอยู่ในช่วง 80-87 เปอร์เซ็นต์ การทดลองของ Elmitwalli และคณะ (2002) ศึกษาการย่อยสลายของเสียจากครัวเรือนภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอน โดยใช้ถังหมักกรดแบบ anaerobic filter และถังหมักแก๊สแบบ anaerobic hybrid พบว่าที่ HRT 4 ชั่วโมง ในถังหมักกรดและ 8 ชั่วโมง ในถังหมักแก๊ส มีการกำจัด CODt, CODss, CODcol และ CODdis เท่ากับ 70.6, 91.3, 59.6 และ 55.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่ HRT 2 ชั่วโมง ในถังหมักกรด และ 4 ชั่วโมง ในถังหมักแก๊ส มีการกำจัด CODt, CODss, CODcol และ CODdis เท่ากับ 58.6, 70.5, 45.3 และ 54.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และที่ HRT 3 ชั่วโมง ในถังหมักกรดและ 6 ชั่วโมง ในถังหมักแก๊ส มีการกำจัด CODt, CODss, CODcol และ CODdis เท่ากับ 63.0, 78.8, 45.8 และ 53.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ การทดลองของ Held และคณะ (2002) ศึกษาการย่อยสลายของเสีย

เทศบาลภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจนแบบสองขั้นตอน โดยใช้ถังหมักกรดแบบ CSTR และถังหมักแก๊สแบบ anaerobic filter พบว่าที่ OLR 9.8 กก. ซีโอดี/ลูกบาศ์กเมตรวัน ในถังหมักกรด และ 12.2 กิโลกรัมซีโอดี/ลูกบาศ์กเมตรวัน ในถังหมักแก๊สสามารถกำจัดซีโอดีได้ 67.7 เปอร์เซ็นต์ ในถังหมักกรด และ 37.5 เปอร์เซ็นต์ ในถังหมักแก๊ส

ในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ดำเนินระบบโดยใช้ HRT 10 ชั่วโมง โดยที่ค่า OLR ไม่สามารถกำหนดได้เนื่องจากน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบมาจากถังปฏิกรณ์ที่ 1 ซึ่งคิดได้เป็นค่าเฉลี่ยเป็นช่วงๆ โดยคิดแบ่งตามค่า HRT ของถังปฏิกรณ์ที่ 1 ช่วงเวลา 98 – 194 วันที่ใช้ในการทดลอง ลดซีโอดีจาก 1,260 ± 36.05 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 520 ± 12.17 มิลลิกรัมต่อลิตร นั่นคือลดได้ 65.10 ± 3.04 เปอร์เซ็นต์ เมื่อดำเนินระบบในช่วงเวลา 195 - 249 วันที่ใช้ในการทดลอง ลดซีโอดี จาก 1,300 ± 48.23มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 160 ± 20.36 มิลลิกรัมต่อลิตร นั่นคือลดได้ 87.40 ± 5.23 เปอร์เซ็นต์ เมื่อดำเนินระบบในช่วงเวลา 250 – 275 วันที่ใช้ในการทดลอง ลดซีโอดีจาก 1,270 ± 45.20 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 140 ± 16.23 มิลลิกรัมต่อลิตร คือลดได้ 88.33 ± 0.23 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 4.9

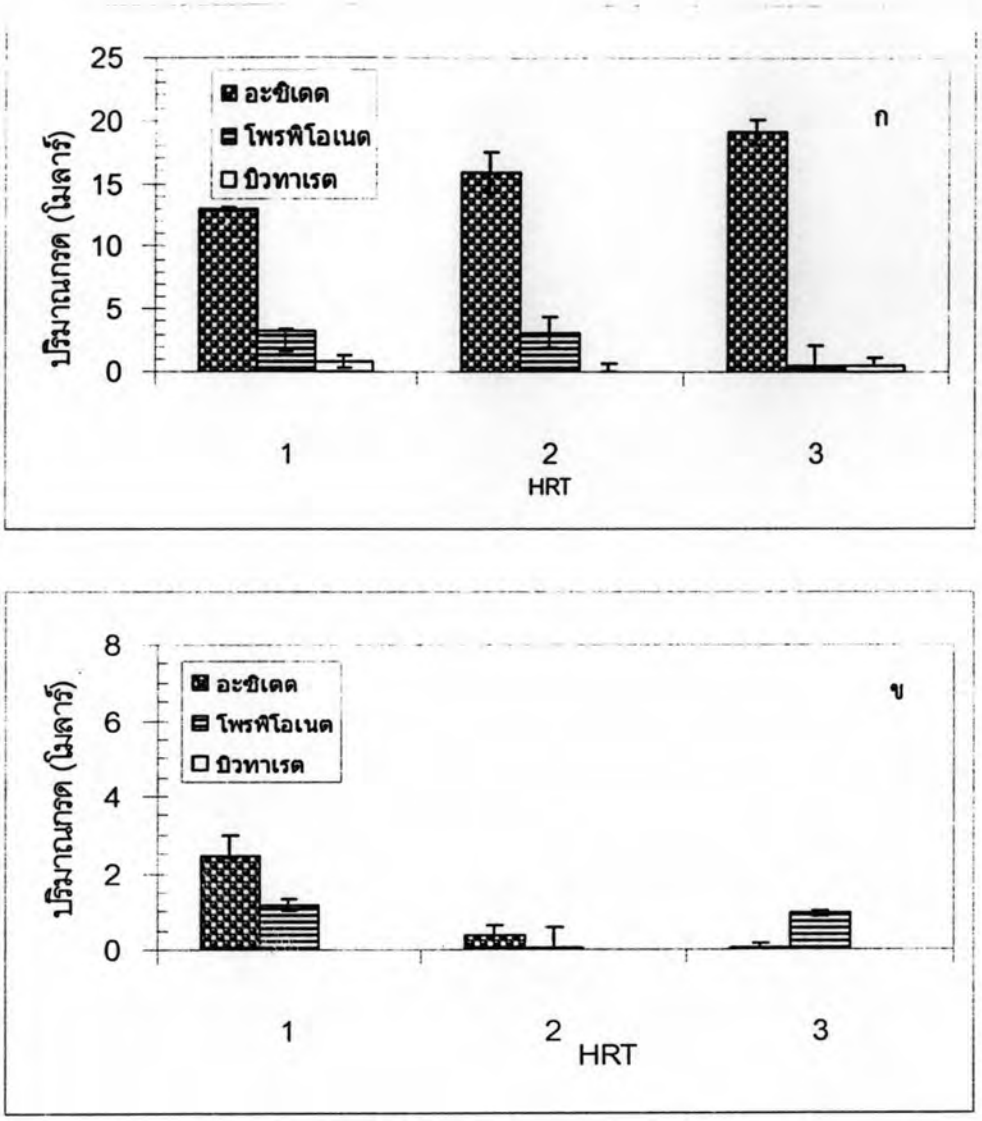
ตารางที่ 4.9 ค่าเฉลี่ยความสัมพันธ์ระหว่าง HRT, OLR และ ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีในถังปฏิกรณ์ที่ 2

HRT (ชั่วโมง)	ค่าซีโอดีน้ำเข้า (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าซีโอดีน้ำออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดี (เปอร์เซ็นต์)
8	1,260 ± 36.05	520 ± 12.17	65.10 ± 3.04
6	1,300 ± 48.23	160 ± 20.36	87.40 ± 5.23
6	1,270 ± 45.20	140 ± 16.23	88.33 ± 0.23

จากตารางพบว่าในช่วงแรกของระบบยังมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ต่ำอยู่เมื่อระบบดำเนินไป ประสิทธิภาพการกำจัดจึงเพิ่มขึ้น เมื่อดูประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ทั้ง 2 ขั้นตอนพบว่าประสิทธิภาพของระบบยูเอเอสบีที่ใช้ในการทดลองมีประสิทธิภาพในการลดค่าสารอินทรีย์ได้ร้อยละ 90.49 $\pm$ 12.05

4.5.3 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบกรดระเหยได้

เมื่อดำเนินระบบที่ HRT 8 ชั่วโมง OLR 6.54 $\pm$ 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ที่ค่า HRT เป็น 6 ชั่วโมง OLR 7.68 $\pm$ 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ และเมื่อเปลี่ยนค่า OLR เท่ากับ 6.70 $\pm$ 0.20 ที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของกรดระเหยง่าย ดังภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 ปริมาณกรดระเหยง่ายที่ค่า HRT ต่างๆ โดยหมายเลข 1 แสดงค่า HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง OLR 6.54 $\pm$ 0.09 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ หมายเลข 2 แสดงค่า HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR 7.68 $\pm$ 0.24 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ หมายเลข 3 แสดงค่า HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง OLR 6.70 $\pm$ 0.20 กรัมซีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์; ก) ปริมาณกรดระเหยง่ายในน้ำเสียที่ออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 1, ข) ปริมาณกรดระเหยง่ายในน้ำเสียจากถังปฏิกรณ์ที่ 2

จากภาพ ก) ค่าของอะซิเตตจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนให้ HRT และ OLR ลง ซึ่งเป็นผลให้ปริมาตรแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นดังปฏิกริยาที่ 4.4

$$C_6H_{12}O_6 + 12\,H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 4\,H_2 + 2CO_2 \qquad \text{.....(4.4)}$$

ซึ่งจากทฤษฎีจะให้จำนวนโมลของไฮโดรเจนออกมา 4 โมลจากน้ำตาลกลูโคส 1 โมล ซึ่งให้ค่าของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด เป็นไปตามผลการทดลองนี้ ภาพ ข) เป็นกราฟของปริมาณกรดระเหยง่ายของน้ำเสียในถังที่ 2 จากกราฟปริมาณกรดระเหยง่ายลดลงเป็นอย่างมากสอดคล้องกับประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่เพิ่มสูงขึ้นของระบบ และให้ปริมาณแก๊สมีเทนออกมาสูงตามสมการที่ 4.5

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \text{.....(4.5)}$$