กระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้เป็นผลผลิตที่มีมูลค่าด้วยกระบวนการทางชีวภาพ

(Converting Crude Glycerol from Biodiesel Manufacturing Process to Value- Added Materials by Biological processes)

รายงานฉบับสมบูรณ์

โดย

ผศ.ดร.ผกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์

รศ.ดร.สุเมธ ไชยประพัทธ์

รศ.ดร.ชาคริต ทองอุไร

ผศ.ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล

ดร.พิมพรรณ มายเออร์

นางสาวรวมพร นิคม

เสนอต่อ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

Abstract

This work aims to study conversion of crude glycerol derived from production of biodiesel to more value products using biological process as the process is environmentally friendly. Crude glycerol mainly consisted of glycerol and organic impurities. Organic phase was separated and return to biodiesel production process while glycerol phase was a raw material in a fermentation process. Three glycerol recovery methods: 1) using 6% H_2SO_4, 2) using 30% H_2SO_4 and 3) using cation polyamine 6% blending with poly-$AlCl_3$ 94% were studied. It was found that using 6% H_2SO_4 was the most suitable method as it gave 26% glycerol recovery with lowest cost.

In fermentation process granular sludge from UASB wastewater system was used as seed, recovered glycerol was a carbon source and pig manure was used as a nutrient supplement. From batch fermentation with 1 liter working volume glycerol mixed with pig manure and granular sludge gave highest biogas and methane production, which was a lot higher than fermentation with pig manure mixed with granular sludge, fermentation with only pig manure and fermentation with only seed. From this result it was confirmed that glycerol could enhance the fermentation process. Study of the effect of COD:TKN ratios (50:1–70:1) showed that 50:1 was the optimum ratio, which biogas production of 446 ml/d and cumulative biogas production of 1,062 ml were obtained. This COD:TKN ratio was then applied in Semi-CSTR fermentation with 2.5 liter working volume at temperature 33 ± 3 ^{o}C using 37,500 mgVSS/L of granular sludge. The experiments were operated in three reactors with hydraulic retention time (HRT) of 10, 5 and 2.5 days, respectively and the organic loading rate (OLR) of 0.26-4.27 kg SCOD/m^3.d. It was found that the system produced higher amount of biogas with increasing of OLR. At OLR 0.26-2.14 kg SCOD/m^3.d the average SCOD removals were 82.14-92.45%, but at OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d the average SCOD removal was lower to 75.75% since this OLR was too high for the system. The average rates of biogas production were 0.100-1.200 L/L/d. The highest average biogas production was gain at OLR 2.14 kg SCOD/m^3.d. Furthermore, study of effect of COD:TKN ratio in the semi-CSTR fermentation showed that the ratio 40:1 gave 0.75 $L_{biogas}/g_{SCODremoved}$ biogas and 0.53 $L_{CH4}/g_{SCODremoved}$ methane yield greater than the ratio 50:1. Therefore, the ratio 40:1 was the optimum ratio.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวิศวกรรมโยธาที่ช่วยอำนวยความสะดวกทั้งในงานปฏิบัติการ และการติดต่อประสานงานกับหน่วยงานต่างๆ ขอขอบคุณคุณพรพิมล วาสนามงคล ผู้ช่วยวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย และสุดท้ายขอขอบคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติในการสนับสนุนทุนวิจัยในครั้งนี้

ผกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์
สุเมธ ไชยประพัทธ์
ชาคริต ทองอุไร
สุกฤทธิรา รัตนวิไล
พิมพรรณ มายเออร์
นางสาวรวมพร นิคม
ผู้จัดทำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
Abstract	iii
กิตติกรรมประกาศ	iv
สารบัญ	v
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	4
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกลีเซอรอล	4
2.2 กลีเซอรอลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	4
2.3 ลักษณะของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซล	7
2.4 การใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล	8
2.5 ข้อดีและข้อด้อยของการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพ	9
2.6 กระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพ	10
2.7 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ	14
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย	23
3.1 วัตถุดิบ	23
3.2 สารเคมี	24
3.3 เครื่องมือ	25
3.4 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา	25

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	39
4.1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอล	39
4.2 การศึกษาผลของกลีเซอรอลต่อการหมักแบบแบทช์	40
4.3 การหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมด้วยการหมักแบบแบทช์	43
4.4 การหมักแบบ Semi-CSTR	46
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	71
5.1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ	71
5.2 การหมักแบบแบทช์	71
5.3 การหมักแบบ Semi-CSTR	72
5.4 บทสรุป	73
5.5 ข้อเสนอแนะ	73
บรรณานุกรม	74
ภาคผนวก	78
ภาคผนวก ก ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของน้ำเสียที่ป้อนและน้ำทิ้งที่ออกจากระบบหมัก	79
ภาคผนวก ข วิธีและสภาวะที่ใช้วิเคราะห์	93
ภาคผนวก ค การคำนวณทางเศรษฐศาสตร์	109
ภาคผนวก ง การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	117

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

กลีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) เป็นผลผลิตพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยการผลิตไบโอดีเซล 10 กิโลกรัม จะเกิดกลีเซอรอลดิบ 1 กิโลกรัม (Dasari, *et al.*, 2005) ในปัจจุบันโรงงานผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยทำการผลิตไบโอดีเซลได้กว่า 500,000 ลิตรต่อวัน ให้ผลพลอยได้กลีเซอรอลดิบสูงถึง 50,000 ลิตรต่อวันจึงทำให้ราคาของกลีเซอรอลที่ถูกใช้อย่างกว้างขวางทั้งในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอางมีราคาตกลงมาอย่างต่อเนื่อง การเติบโตขึ้นของการผลิตไบโอดีเซลหลายปีที่ผ่านมาทำให้ตลาดไม่สามารถรองรับปริมาณกลีเซอรอลที่ล้นตลาดได้ (Dasari ,2007) ส่งผลให้มีปัญหาในการจัดเก็บ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล จึงต้องหาทางออกเพื่อลดปริมาณกลีเซอรอลลง เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาดังกล่าว จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการศึกษา วิจัย และพัฒนากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้เป็นวัสดุที่มีมูลค่าหรือคุณประโยชน์อย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อรองรับปริมาณสะสมของกลีเซอรอลในอุตสาหกรรม และเป็นการส่งเสริมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีแนวโน้มเติบโตอย่างรวดเร็ว

กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการกลั่น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง พลาสติกและพอลิเมอร์ แต่กระบวนการกลั่นดังกล่าวยังเป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายของพลังงานและค่าใช้จ่ายในการดำเนินการสูง เนื่องจากกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีสิ่งเจือปนอยู่มาก ประกอบกับราคาในตลาดของกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีแนวโน้มลดลง เพราะกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณสะสมเพิ่มขึ้น กระบวนการผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์จากการกลั่นกลีเซอรอลดิบเพื่อการค้าจึงอาจจะไม่คุ้มค่าในอนาคต

งานวิจัยนี้จะทำการวิจัยและศึกษากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางชีวภาพ คือกระบวนการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ โดยใช้กลีเซอรอลดิบเป็นแหล่งพลังงานของจุลินทรีย์ ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับประเทศไทย เนื่องจากกระบวนการหมักใช้

พลังงานน้อย และวัสดุที่ใช้ (จุลินทรีย์) หาได้ในประเทศไทย ในขณะที่กระบวนการทางเคมีนั้นสร้างของเสียที่เป็นมลพิษ ใช้พลังงานสูง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะราคาแพง ซึ่งต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ผลผลิตที่คาดว่าจะได้จากกระบวนการหมัก คือก๊าซชีวภาพ ซึ่งเป็นพลังงานเชื้อเพลิง และอาจจะสามารถนำไปใช้เพื่อผลิตไบโอดีเซลในอนาคต กลีเซอรอลดิบที่ใช้ในการทดลองเป็นผลพลอยได้จากโรงงานไบโอดีเซลต้นแบบ ณ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ซึ่งมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันพืชใช้แล้ว ด้วยกำลังการผลิต 1,000 ลิตรต่อวัน และโครงการนี้มีความพยายามที่จะใช้จุลินทรีย์ที่หาได้ในประเทศไทย เช่น จุลินทรีย์จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเล ในการดำเนินกระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบ โดยคาดว่าผลที่ได้จากงานวิจัยนี้จะเป็นส่วนช่วยส่งเสริมการใช้ทรัพยากรและพลังงานทดแทนอย่างมีประสิทธิภาพ ลดต้นทุน และพัฒนาอุตสาหกรรมไบโอดีเซลในอนาคต เพื่อให้ประเทศไทยสามารถพึ่งพาตัวเองในด้านพลังงานได้ในที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อเป็นการลดปริมาณกลีเซอรอลดิบที่กักเก็บในโรงงานผลิตไบโอดีเซล

1.2.2 เพื่อศึกษากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซลเพื่อผลิตเป็นผลผลิตที่มีคุณค่า หรือประโยชน์ เช่น ก๊าซมีเทน

1.2.3 ศึกษาผลกระทบจากสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบต่อกระบวนการหมัก

1.2.4 เพื่อเป็นการมีส่วนช่วยในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยเป็นการส่งเสริมการลดต้นทุนในกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ใช้จุลินทรีย์ที่หาได้ในประเทศไทยแปรรูปกลีเซอรอลดิบเป็นผลผลิตที่มีมูลค่า เช่น ก๊าซมีเทน

1.3.2 วิเคราะห์ผลกระทบของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบต่อกระบวนการหมักกลีเซอรอบดิบด้วยจุลินทรีย์

1.3.3 สรุปผลเพื่อแสดงความเป็นไปได้ในการแปรรูปกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบสภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.2 เป็นแนวทางในการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.3 ช่วยลดปริมาณและค่าใช้จ่ายของการกักเก็บกลีเซอรอลดิบในโรงงานผลิตไบโอดีเซล

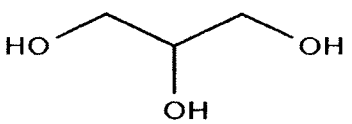
1.4.4 เป็นองค์ความรู้สำหรับกระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพจากทรัพยากรทดแทน

บทที่ 2

การตรวจเอกสาร

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกลีเซอรอล

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือ กลีเซอรีน (Glycerin) เป็นสารประกอบเคมีที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น รสหวาน มีความหนืดสูง นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง มีสูตรโมเลกุลเป็น $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ จัดเป็นสารประกอบประเภทแอลกอฮอล์น้ำตาล (Sugar alcohol) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.1 ทำให้กลีเซอรอลมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี คุณสมบัติอื่นๆ ของกลีเซอรอลบริสุทธิ์แสดงดังตารางที่ 2.1



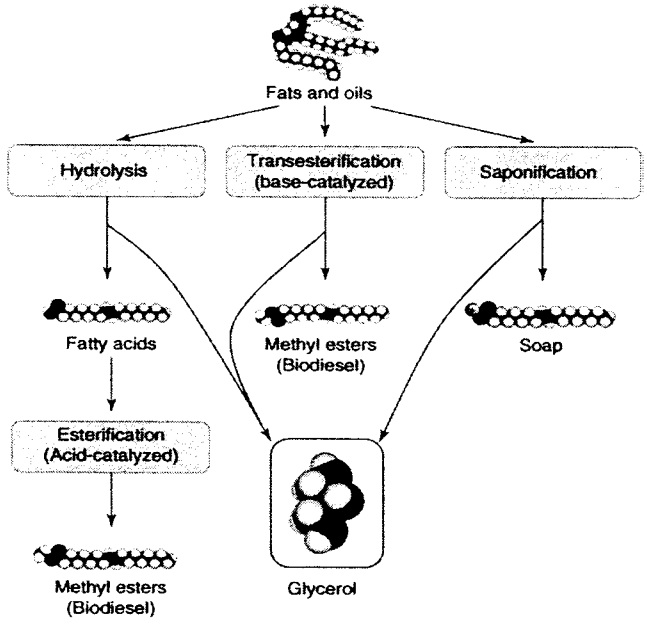
ภาพประกอบที่ 2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล

2.2 กลีเซอรอลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

กลีเซอรอลได้จากอุตสาหกรรมไบโอดีเซลเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ได้อีกด้วย ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.2

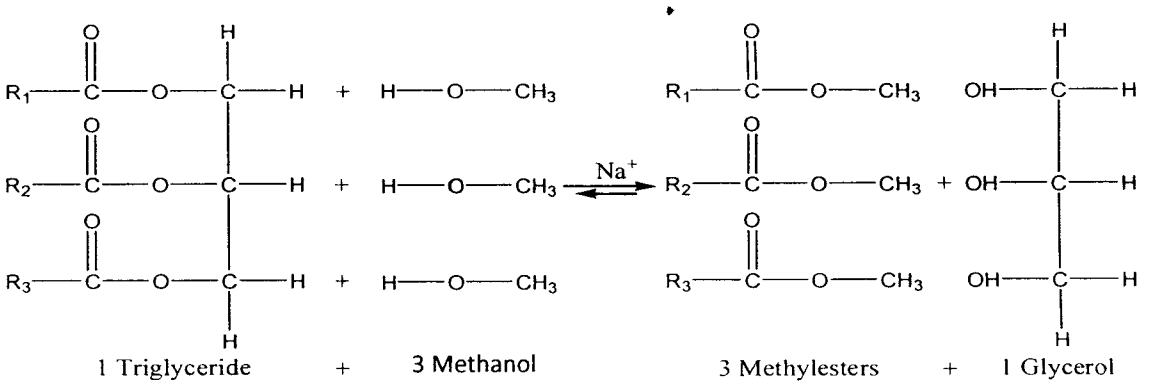
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติต่างๆ ของกลีเซอรอลบริสุทธิ์

สูตรโมเลกุล	$C_3H_5(OH)_3$
มวลโมเลกุล	92.09382 g/mol
ความหนาแน่น	1.261 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	18°C
จุดเดือด	290°C
ความหนืด	1.5 Pa.s
พีเอช	5 (ที่อุณหภูมิ 20°C)



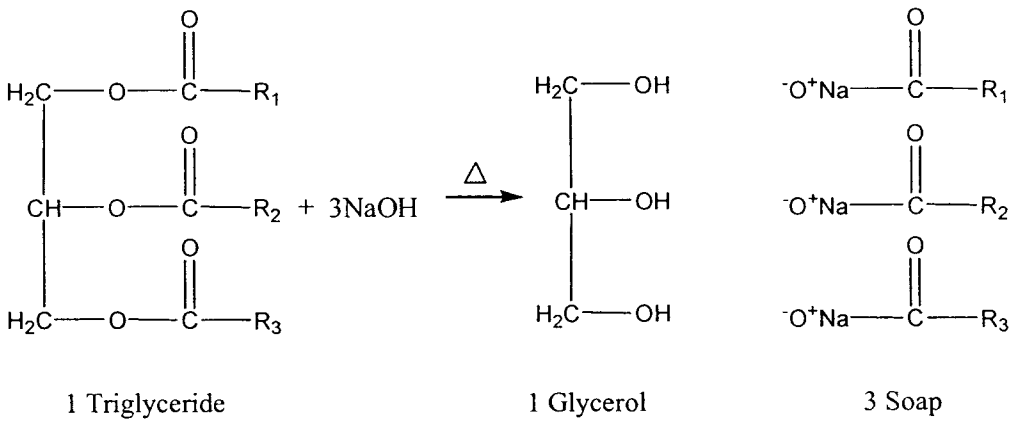
ภาพประกอบที่ 2.2 กระบวนการเกิดกลีเซอรอล (Yazdani and Gonzalez, 2007)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) เป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ (เมทิลหรือเอทิลแอลกอฮอล์) กับไตรกลีเซอไรด์โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 3 โมล ได้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (เมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์) 3 โมล และ กลีเซอรอล 1 โมล ดังภาพประกอบที่ 2.3



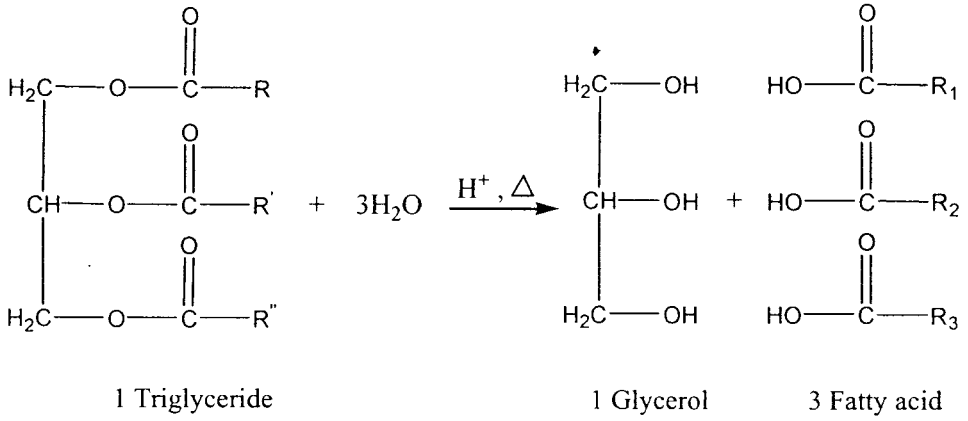
ภาพประกอบที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอล (Asakuma *et al.*, 2008)

ปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชัน (Saponification) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากไขมันหรือน้ำมันทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลกับเกลือโซเดียมของกรดไขมัน (RCOO-Na+) หรือสบู่แสดงดังภาพประกอบที่ 2. 4



ภาพประกอบที่ 2.4 ปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์

นอกจาก 2 ปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นแล้ว กลีเซอรอลยังเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ ไตรกลีเซอไรด์ซึ่งจะสลายตัวได้กลีเซอรอลและกรดไขมัน โดยไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล จะสลายตัวได้เป็นกลีเซอรอลและกรดไขมันอย่างละ 1 โมล เช่นกัน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2. 5



ภาพประกอบที่ 2.5 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์

2.3 ลักษณะของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซล

กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซลมักมีสีน้ำตาลเข้ม มีทั้งสถานะที่เป็นของเหลวและของแข็ง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของด่างที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในกลีเซอรอลดิบมีสิ่งเจือปนได้แก่ น้ำ เมทานอล สบู่ เมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ซึ่งอยู่ในรูปน้ำมันปาล์ม ในกลีเซอรอลดิบมีปริมาณองค์ประกอบต่างๆไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้ จากการที่ได้วิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์พบว่า มีปริมาณองค์ประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ในกลีเซอรอลดิบ

องค์ประกอบ	ปริมาณ (%)
กลีเซอรอล	43.7
เถ้า	5.66
สารอินทรีย์อื่นๆ	10.88
น้ำ	39.69

2.4 การใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล

2.4.1 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีทางเคมี

กลีเซอรอลสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้หลากหลายด้วยวิธีทางเคมี ตัวอย่างเช่น ผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีการรีฟอร์มมิ่ง (Reforming) สังเคราะห์โพลีกลีเซอรอล (Clacens *et al.*, 2006) เพื่อใช้เป็นสารหล่อลื่นหรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พลาสติก หรือการสังเคราะห์กลีเซอรอลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ (Glycerol Tertiary Butyl Ether) ด้วยปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันเพื่อใช้ผสมในน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลเพื่อเพิ่มค่าออกเทน (Pagliaro *et al.*, 2007) นอกจากนี้ยังมีการใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โพลีเอสเทอร์ (Stumbe and Bruchmann, 2004) นอกจากตัวอย่างดังกล่าวแล้วยังมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น ได้แก่ กลีเซอรอลคาร์บอเนต โพรพิลีนไกลคอล อะโครลีน และอีพิคลอโรไฮดริน ซึ่งในการสังเคราะห์สารต่างๆ ดังกล่าวข้างต้นมักต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อุณหภูมิและความดันสูงๆ

2.4.2 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีทางชีวภาพ

ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากกลีเซอรอลด้วยวิธีทางชีวภาพได้แก่ 1,3-โพรเพนไดออล ซึ่งได้จากการย่อยสลายกลีเซอรอลด้วยเชื้อจุลินทรีย์หลายชนิดได้แก่ *Citrobacter, Enterobacter, Ilyobacter, Klebsiella, Lactobacilus, Pelobacter* และ *Clostridium* (Pagliaro *et al.*, 2007) ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวสามารถนำไปผลิตพลาสติกที่ย่อยสลายได้ นอกจากนี้ยังมีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เชื้อ *Enterobacter aerogenes* ผลิตไดไฮดรอกซีอะซีโตนโดยใช้เชื้อ *Gluconobacter oxydans* ในการย่อยสลายกลีเซอรอลด้วยเชื้อแบคทีเรีย ยังได้ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มกรดไขมันระเหยง่ายเช่นกรดซัคซินิก กรดฟอร์มิก กรดโพรพิโอนิก และกรดบิวไทริก เป็นต้น และยังสามารถผลิตแอลกอฮอล์เช่นบิวทานอลและเอทานอลได้ด้วย (López *et al.*, 2009)

2.5 ข้อดีและข้อด้อยของการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพ

การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางเคมีมักต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งมีราคาแพง และต้องทำปฏิกิริยาในสภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงส่งผลให้ต้นทุนค่อนข้างสูงแต่มีข้อดีตรงที่อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสูง ส่วนในกระบวนการทางชีวภาพใช้เชื้อจุลินทรีย์ซึ่งเปรียบเสมือนตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพ (Biocatalyst) ซึ่งเชื้อจุลินทรีย์ที่ใช้มักมีอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ ทำให้ต้นทุนค่อนข้างต่ำกว่า อีกทั้งยังเป็นกระบวนการสะอาด ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ข้อดีและข้อด้อยของทั้ง 2 วิธี ในด้านต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อด้อยของกระบวนการทั้งสอง

กระบวนการทางชีวภาพ (Biocatalysis)	กระบวนการทางเคมี (Chemical Catalysis)
<u>ข้อดี</u>	<u>ข้อดี</u>
1.ต้นทุนต่ำกว่า	1.ได้ผลผลิตสูง
2.เชื้อจุลินทรีย์(biocatalyst) หาได้ง่าย	2.ใช้เวลาน้อยกว่า
3.ทำได้ที่สภาวะปกติ	3.ปฏิกิริยามีความจำเพาะสูง
4.เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	4. แยกผลิตภัณฑ์และทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย
5.มีความปลอดภัยกว่า	
<u>ข้อด้อย</u>	<u>ข้อด้อย</u>
1.ใช้เวลานาน	1.ต้นทุนสูง
2.ผลิตภัณฑ์มีสารปนเปื้อนมาก	2.มักต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงๆ
3.ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ได้ยากกว่า	3.อาจเกิดมลภาวะ

2.6 กระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพ

Deublein and Steinhauser (2008) อธิบายว่าก๊าซชีวภาพเกิดจากกระบวนการหมัก เพื่อให้เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerobic Digestion) โดยแบคทีเรียหลายชนิด เมื่อสภาวะแวดล้อมเหมาะสม แบคทีเรียจะเจริญเติบโต และ ย่อยสลายสารอินทรีย์ เช่น โปรตีน, คาร์โบไฮเดรต และไขมัน จนกระทั่งในที่สุดเปลี่ยนสภาพเป็นก๊าซชีวภาพ องค์ประกอบหลักของก๊าซชีวภาพ คือ ก๊าซมีเทน (CH_4) ประมาณร้อยละ 50-75 ซึ่งเป็นก๊าซที่ติดไฟ จึงนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ประมาณ ร้อยละ 36-39 และก๊าซอื่น ๆ เช่น ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ประมาณร้อยละ 1-3 ซึ่งเป็นก๊าซที่ไม่ติดไฟ

ดังนั้น คุณสมบัติของก๊าซชีวภาพ จะขึ้นอยู่กับปริมาณของก๊าซมีเทน ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอินทรีย์สารจะถูกย่อยสลายและบางส่วนจะถูกนำไปใช้เพื่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย สำหรับการเกิดกระบวนการนี้ค่อนข้างซับซ้อนเพราะต้องอาศัยแบคทีเรียหลายชนิดและขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบที่นำมาใช้ ปฏิกิริยาชีวเคมีของกระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน แบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

2.6.1 กระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน (Complex Organic Compound) ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ เช่น โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และ ไขมัน ให้เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโมเลกุลเล็กลง สามารถละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน น้ำตาล กรดไขมัน ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ไฮโดรไลซิส ซึ่งเกิดขึ้นภายนอกเซลล์จุลินทรีย์ที่มีการปล่อย Exoenzymes (Hydrolase) เช่น โปรติเอส อะไมเลส ไลเปส เป็นต้น ออกมาเพื่อไฮโดรไลซ์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารตั้งต้น โดยกลุ่มจุลินทรีย์พวก Facultative และ Obligate Anaerobic กระบวนการไฮโดรไลซิสเป็นขั้นตอนจำกัดอัตราการเกิดทั้งหมดของระบบ (Rate Limiting Step) ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของน้ำเสียที่เข้าสู่ระบบด้วยเช่นกัน

2.6.2 กระบวนการอะซิโดเจเนซิส (Acidogenesis)

สารประกอบอย่างง่ายที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสจะถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอนและแหล่งพลังงานของจุลินทรีย์พวก Facultive และ Obligate Anaerobic โดยกระบวนการหมักซึ่งจุลินทรีย์ที่ทำหน้าสร้างกรด (Acid Formers หรือ Non-Methanogenic Bacteria) จะเปลี่ยนน้ำตาล กรดอะมิโน และกรดไขมัน ให้เป็นกรดอินทรีย์ซึ่งส่วนใหญ่เป็นกรดไขมันระเหยง่าย (Volatile Fatty Acids) ที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง C_1- C_5 (กรดอะซิติก กรดโพรพิโอนิก และกรดบิวทิริก) แอลกอฮอล์ ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์

2.6.3 อะซิโตเจเนซิส (Acetogenasis)

ขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนการหมักกรด (Intermediate Metabolites) ไปเป็นกรดอะซิติก คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน โดยจุลินทรีย์กลุ่มโฮโมอะซิโตเจนิค (Homoacetogenic Microorganisms) ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การย่อยสลายในกระบวนการอะซิโตเจเนซิส (Deublein and Steinhauser, 2008)

Substrate	**reaction**
Propionic	$CH_3(CH_2)COOH + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$
Butyric acid	$CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$
Glycerol	$C_3H_8O_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$
Lactic acid	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$
Ethanol	$CH_3(CH_2)OH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2$

2.6.4 กระบวนการสร้างมีเทน (Methane Formation)

กรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการอะซิโดเจเนซิสและกระบวนการอะซิโตเจเนซิส จะเป็นสารอาหารตั้งต้นของกลุ่มจุลินทรีย์ที่ต้องอยู่ในสภาวะไร้ออกซิเจนอิสระ (Obligate Anaerobic Bacteria) เรียกว่ากลุ่มจุลินทรีย์สร้างมีเทน (Methane Former Bacteria หรือ Methanoenic Bacteria) ซึ่งเติบโตอย่างช้าๆในน้ำเสีย จุลินทรีย์สร้างมีเทนสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท ดังนี้

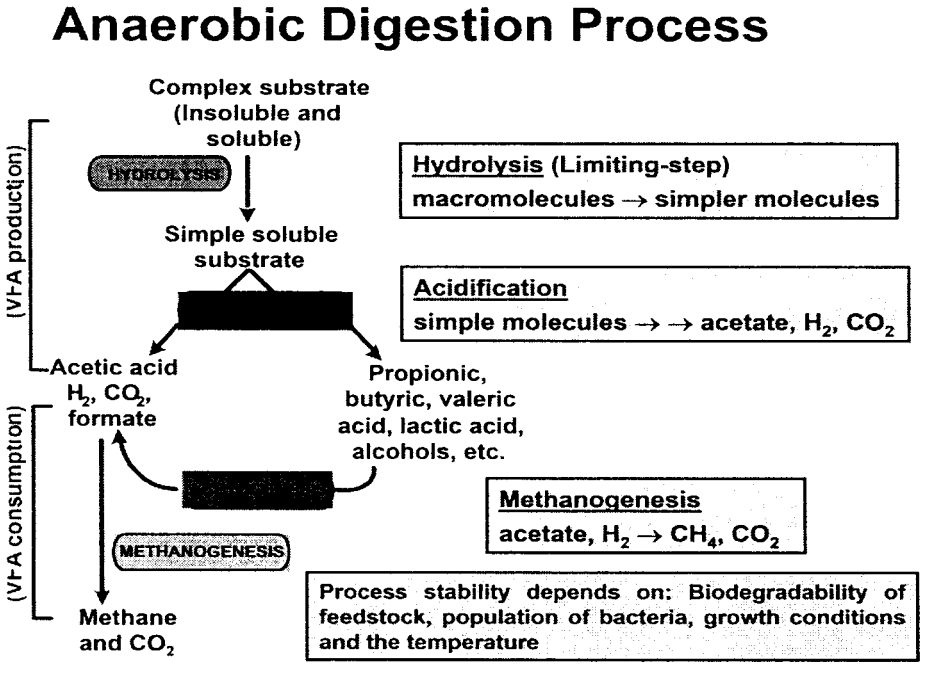
1. Acetotrophic Methanogens อาจเรียกว่า Acetoclastic Bacteris หรือ Acetate Splitting Bacteria ทำหน้าที่เปลี่ยนกรดอะซิติกให้เป็นมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นวิธีหลักในการสร้างมีเทน คือ ประมาณร้อยละ 72 ดังสมการที่ 2.1

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (2.1)$$

2. Hydrogenotropic Methanogenic หรือ Hydrogen-Utilizing Chemolithotrophs มีหน้าที่เปลี่ยนไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยที่ฟอร์เมทจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนแล้วถูกเปลี่ยนรูปต่อไปเป็นมีเทน ซึ่งเป็นวิธีรองของกระบวนสร้างมีเทนคือประมาณร้อยละ 28 ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 กระบวนการทั้งหมดสามารถแสดงดังภาพประกอบที่ 2.6

$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (2.2)$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (2.3)$$



ภาพประกอบที่ 2. 6 ขั้นตอนการทำงานของกระบวนการย่อยสลายในสภาพไร้ออกซิเจน

(www.pyo.nu.ac.th/ene/data/307331/0%20Anaerobic%20digestion.pfd)

Deublein and Steinhauser, 2008 ได้เสนอทฤษฎีการเกิดก๊าซชีวภาพจากกลีเซอรอลไว้ดังสมการที่ 2.4-2.6

$$C_3H_8O_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2 \quad (2.4)$$

Acetotrophic methanogens ทำหน้าที่เปลี่ยนกรดอะซิติกให้เป็นมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2 \quad (2.5)$$

Hydrogenotropic methanogenic มีหน้าที่เปลี่ยนไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นมีเทน

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2.6)$$

2.7 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ

เนื่องจากขบวนการผลิตก๊าซชีวภาพเป็นผลการทำงานของแบคทีเรียหลายชนิด การที่จะทำให้แบคทีเรียผลิตก๊าซได้ดีนั้นจะต้องสร้างสภาพแวดล้อมให้เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เพราะถ้าหากสภาพแวดล้อมไม่เหมาะสมจะทำให้การผลิตก๊าซได้ผลลดลง ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในระบบการหมักแบบไร้อากาศมีดังนี้

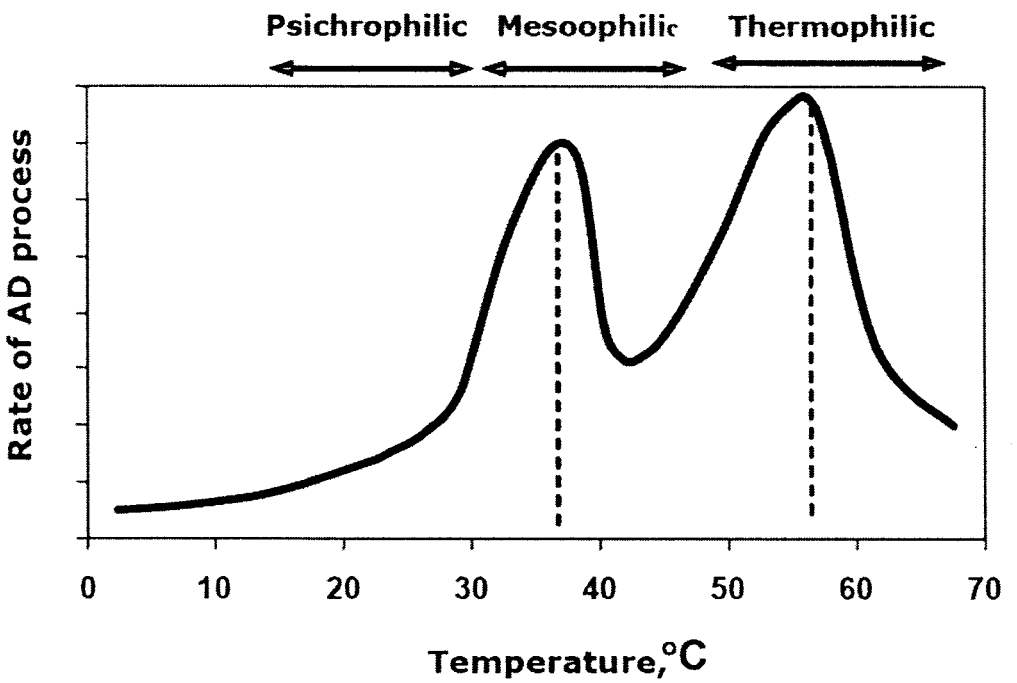
2.7.1 อุณหภูมิ (Temperature)

กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศของจุลินทรีย์มีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 32-42 องศาเซลเซียส เหมาะแก่การทำงานของมีโซฟิลิกแบคทีเรีย (Mesophilic Bacteria) และช่วงอุณหภูมิประมาณ 48-55 องศาเซลเซียส เหมาะแก่การทำงานของเทอร์โมฟิลิกแบคทีเรีย (Thermophilic Bacteria) (Deublein and Steinhauser, 2008)

Yang *et al.* (2007) ได้ศึกษากระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพและการผลิตก๊าซมีเทนจากน้ำเสียสังเคราะห์หมักร่วมกับกลีเซอรอล ด้วยถังปฏิกรณ์ชีวภาพแบบเบดนิ่ง ภายใต้สภาวะไร้อากาศที่สภาวะมีโซฟิลิกและสภาวะเทอร์โมฟิลิกพบว่าถังปฏิกรณ์เทอร์โมฟิลิก(55 องศาเซลเซียส)

ให้ผลการทดลองที่ดี คือ ได้ค่าเฉลี่ยการกำจัดคาร์บอนอินทรีย์ถึงร้อยละ 86.7 ที่ภาระบรรทุกสารอินทรีย์ 1.00 กรัม/ ลิตร/วัน

ธนาวัฒน์ รักกมล (2549) ได้ศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดสารอินทรีย์ของน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มภายใต้สภาวะเทอร์โมฟิลิก (55±1 องศาเซลเซียส) และมีโซฟิลิก (35±1 องศาเซลเซียส) โดยระบบเอเอสบีอาร์ระดับห้องปฏิบัติการ มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีปริมาตรใช้งาน 5 ลิตร โดยเดินระบบแบบขั้นตอนเดียว และแบบสองขั้นตอน โดยภาพรวมรูปแบบการเดินระบบของถังปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพในการบำบัดซีโอดีทั้งหมดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำข้อมูลมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่า โดยส่วนใหญ่ถังปฏิกิริยาเทอร์โมฟิลิกมีประสิทธิภาพในการบำบัดซีโอดีทั้งหมดสูงกว่าถังปฏิกรณ์มีโซฟิลิกอย่างมีนัยสำคัญ ช่วงอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการทำงานของกระบวนหมักแบบไร้อากาศดังภาพประกอบที่ 2. 7



ภาพประกอบที่ 2.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการทำงานของกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ

(www.pyo.nu.ac.th/ene/data/307331/0%20Anaerobic%20digestion.pfd)

แม้ว่าช่วงเทอร์โมฟิลิกจะมีอัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์และการผลิตก๊าซชีวภาพสูงกว่ามีโซฟิลิกแต่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการเพิ่มอุณหภูมิจึงไม่ได้รับความนิยม สำหรับประเทศไทยมีอุณหภูมิค่อนข้างสูง ระบบจะทำงานในช่วงมีโซฟิลิกได้เองตามธรรมชาติ

2.7.2 พีเอช (pH)

ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศโดยมากจะพบปัญหาเรื่องการควบคุมพีเอช เนื่องจากแบคทีเรียในระบบบำบัดต้องการช่วงพีเอชที่เหมาะสมต่อการเจริญต่างกัน คือ แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรดจะย่อยสลายสารอินทรีย์และผลิตกรดอะซิติกทำให้พีเอชของน้ำเสียลดต่ำลงจาก 7.0-7.5 ซึ่งเป็นช่วงพีเอชที่เหมาะสมต่อการผลิตมีเทนโดยมีทาโนจินิคแบคทีเรีย สำหรับการควบคุมระบบบำบัดแบบไร้อากาศโดยทั่วไปจะควบคุมพีเอชของน้ำเสียในระบบให้อยู่ในช่วง 6.7-7.5 (Deublein and Steinhauser, 2008) เพื่อให้แบคทีเรียแต่ละกลุ่มสามารถเจริญและเพิ่มจำนวนเซลล์ได้อย่างอิสระโดยใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอร์เนต (NH_4HCO_3) เป็นบัพเฟอร์หลักในการควบคุมค่าพีเอชของน้ำเสียในระบบ เพราะหากให้พีเอชของน้ำเสียสูงหรือต่ำเกินไปจะเป็นอันตรายต่อแบคทีเรียที่สร้างมีเทนและหากพีเอชลดลงถึงช่วง 4.5-5.0 จะมีผลให้แบคทีเรียสร้างมีเทนหยุดการเจริญได้ ในกรณีที่ความเป็นด่างไม่พอเพียง ควรเติมด่างเช่นโซดาไฟ (NaOH) ปูนขาว หรือโซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$) ซึ่งเป็นสารเคมีที่เหมาะสมที่สุดเพราะให้ไบคาร์บอเนตโดยตรงแต่มีราคาแพง สารเหล่านี้สามารถใช้ในการปรับปรุงพีเอชน้ำเสียของระบบให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมได้ หากปรับพีเอชให้สูงกว่านี้อาจมีผลทำให้เกิดการสร้างตะกอนผลึกขึ้นในระบบได้ (Gray, 1981)

2.7.3 กรดระเหยง่าย

กรดระเหยง่าย (Volatile Fatty Acid, VFA) ได้แก่พวกกรดอะซิติก กรดบิวทิริก กรดโพรพิโอนิก กรดฟอร์มิก เป็นต้น การที่พบกรดพวกนี้ในปริมาณมากเป็นสัญญาณเตือนถึงความล้มเหลวของระบบ เนื่องกรดเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์สารตัวกลางที่เกิดขึ้นในกระบวนการย่อยสลายของสารอินทรีย์ในสภาวะไร้อากาศ ระบบที่มีการสะสมของกรดระเหยง่ายในปริมาณที่มากช่วงแรกกรดระเหยง่ายจะมีผลทำให้สภาพด่างของระบบลดลง ต่อมาถ้ายังไม่มีการใช้หรือบำบัดกรดระเหยง่าย ให้มีปริมาณน้อยลงอีก pH ของระบบก็จะลดต่ำลง และถ้า pH มีค่าลดต่ำลงกว่า 6.7 จะเป็นอันตรายต่อจุลินทรีย์ที่สร้างมีเทน โดยปกติระดับกรดระเหยง่ายที่อยู่ในช่วงที่เหมาะสมคือ

50-500 มิลลิกรัมต่อลิตรของ CH_3COOH ซึ่งค่าสูงสุดที่ยอมให้มีในระบบเท่ากับ 2,000 มิลลิกรัมต่อลิตรของ CH_3COOH (เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์, 2543)

2.7.4 สภาพด่าง (Alkalinity)

สภาพด่างมีความสำคัญต่อระบบบำบัดไร้อากาศ กล่าวคือเป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถต้านทานความเป็นกรดของระบบ โดยทำหน้าที่รับอนุภาคโปรตรอน (Protron) ทำให้เกิดสภาพด่างคาร์บอเนตและไบคาร์บอเนต ดังแสดงในสมการที่ 2.7 มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตรของแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นตัวที่แสดงถึงเสถียรภาพของระบบ โดยถ้าหากระบบบำบัดมีสภาพด่างสูงหรือมีความจุบัฟเฟอร์สูงจะสามารถรักษาระดับพีเอชของระบบให้คงตัวได้ดี ระบบยังคงทำงานได้ดีแม้มีปริมาณกรดไขมันระเหยง่ายในระบบเพิ่มขึ้น โดยสภาพด่างที่มีความสำคัญคือสภาพด่างไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) เพราะทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์เมื่อมีกรดไขมันระเหยง่ายเกิดในระบบ นอกจากนี้ปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งคือ อัตราส่วนความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยง่ายต่อระดับสภาพด่างไบคาร์บอเนต ($VFA:HCO_3^-$) ถ้าหากมีอัตราส่วนน้อยกว่า 0.4 แสดงว่าระบบยังมีความจุบัฟเฟอร์สูง แต่ถ้าอัตราส่วนนี้มีค่ามากกว่า 0.8 แสดงว่าระบบกำลังอยู่ในสภาวะความจุบัฟเฟอร์ต่ำ พีเอชจะลดลงอย่างรวดเร็วหากมีกรดไขมันระเหยง่ายเพิ่มเพียงเล็กน้อย โดยสภาพด่างที่เหมาะสมสำหรับระบบไร้อากาศควรอยู่ระหว่าง 1,000 – 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตรของ $CaCO_3$

$$[\text{Alkalinity}] + H^+ \longrightarrow [HCO_3^-] + 2[CO_3^{*2-}] + [OH^-] \qquad (2.7)$$

Hydrogen Ion Bicarbonate Carbonate Hydroxide Ion

2.7.5 อัตราการป้อนสารอินทรีย์

ในระบบบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไปจะออกแบบให้สามารถรับอัตราภาระสารอินทรีย์ได้สูงสุดเท่าที่ประสิทธิภาพของระบบจะทำได้ แต่ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศหากให้ระบบมีอัตรารับภาระสารอินทรีย์สูงสุดแล้วจะทำให้ระบบมีอัตราการผลิตก๊าซมีเทนลดลง ทั้งนี้เนื่องจากกรดไขมันระเหยง่ายจะถูกสร้างและสะสมไว้ในระบบมากเกินไป ซึ่งกรดระเหยนี้จะเกิดในขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์และการสร้างกรดไขมันระเหยง่ายของแบคทีเรียชนิดที่ไม่สร้างมีเทน ทำให้พีเอชของน้ำเสียในถังหมักลดต่ำลง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการยังยั้งการเจริญของแบคทีเรียกลุ่มที่

สร้างมีเทนประกอบกับแบคทีเรียที่สร้างมีเทนจะมีอัตราการเจริญช้ากว่าแบคทีเรียที่สร้างกรดถึง 4 เท่า ทำให้ไม่สามารถเจริญและใช้กรดไขมันระเหยง่ายเพื่อผลิตมีเทนได้ทันจึงส่งผลให้ระบบเกิดการสะสมของกรดดังกล่าวขึ้น สำหรับปริมาณกรดไขมันระเหยง่ายที่เหมาะสมต่อการเจริญของแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทนควรอยู่ในช่วง 250-1,000 มิลลิกรัม/ลิตร หากในระบบสะสมปริมาณของกรดไขมันระเหยง่ายเกินกว่า 1,800-2,000 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งส่งผลให้พีเอชของน้ำเสียในระบบลดต่ำลงมากทำให้แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทนหยุดการเจริญซึ่งแสดงว่าระบบมีอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์สูงเกินไป (Gray, 1981) อัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่เหมาะสมของระบบบำบัดแบบไร้อากาศโดยทั่วไปควรอยู่ในช่วงประมาณ 3-27 กิโลกรัมซีโอดี/ลูกบาศก์เมตร/วัน

2.7.6 แสง

แสงมีผลต่อกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ โดยทั่วไปแล้วแสงจะไม่เป็นอันตรายต่อจุลินทรีย์แต่จะมีผลยับยั้งในกระบวนการสร้างมีเทน ดังนั้นกระบวนการหมักควรทำในที่มืดในที่มืดหรือมีแสงน้อยที่สุด (Deublein and Steinhauser, 2008)

2.7.7 ความต้องการสารอาหาร (Nutritional Requirements)

ความต้องการสารอาหารจะเกี่ยวข้องกับอัตราการเจริญของจุลินทรีย์ในการบำบัด ซึ่งปกติสารอาหารต่างๆ เช่น ไขมัน โปรตีน เยื่อใย และคาร์โบไฮเดรต จะมีอยู่ในน้ำเสียแล้ว โดยจะคิดในรูปของของแข็งแขวนลอยและของแข็งละลาย ทั้งนี้อาจมีปริมาณแตกต่างกันขึ้นอยู่กับประเภทและแหล่งของน้ำเสีย อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนที่เหมาะสมสำหรับการผลิตมีเทนของระบบควรอยู่ในช่วง 16:1-25:1สารอินทรีย์คาร์บอนสูงมากๆ ในขณะที่อัตราส่วนระหว่างไนโตรเจน: ฟอสฟอรัส คือ 7: 1 การเติมสารอาหารในระบบไร้อากาศกระทำเช่นเดียวกันกับระบบบำบัดน้ำเสียแบบให้อากาศ แต่ปริมาณสารอาหารที่เติมจะน้อยกว่า

นอกจากนี้อัตราส่วนของค่าบีโอดี : ไนโตรเจน: ฟอสฟอรัส ที่เหมาะสมต่อการผลิตมีเทนควรมีอัตราส่วน เท่ากับ 100: 0.5: 0.1 และหากคิดในรูปค่า ซีโอดี: ไนโตรเจน: ฟอสฟอรัส ควรอยู่ในช่วง 42-150: 0.7: 0.2 ซึ่งควบคุมให้ระบบมีอัตราส่วนของสารอาหารที่เหมาะสม มีผลให้ระบบมีประสิทธิภาพในการบำบัดสูงสุด (McCarty, 1964)

2.7.8 วิธีการเติมตะกอนเซลล์ในถังหมัก

ในการเริ่มต้นระบบบำบัดน้ำเสียไม่ว่าจะเป็นแบบให้อากาศหรือไร้อากาศ จำเป็นต้องมีการเติมตะกอนเซลล์จุลินทรีย์เข้าสู่ถังหมัก จากนั้นทำการเพิ่มความเข้มข้นของเซลล์จุลินทรีย์ขึ้นโดยทำการปรับสภาวะของจุลินทรีย์ให้คุ้นเคยกับสารอาหารและสภาวะแวดล้อมใหม่ๆ ในถังเตรียมเชื้อเริ่มต้น ประมาณ 2–3 วัน ก่อนนำไปใช้ซึ่งจะทำให้จุลินทรีย์สามารถขยายเพิ่มจำนวนเซลล์ได้มากและรวดเร็วขึ้น ปกติจะใช้อัตราส่วนของตะกอนเซลล์จุลินทรีย์: น้ำเสีย ประมาณ 1: 10–1: 5 สำหรับการเริ่มต้นเดินระบบบำบัดแบบไร้อากาศ (Gray, 1981)

2.7.9 การกวน (Mixing)

การกวนนอกจากจะมีจุดประสงค์เพื่อให้จุลินทรีย์มีโอกาสสัมผัสกับสารอาหารและกระจายตัวไปทั่วถังหมักแล้วยังมีจุดประสงค์อื่นๆ อีก คือ (Gray, 1981)

- เพื่อรักษาระดับอุณหภูมิภายในถังหมักให้มีระดับเดียวกันทั้งถัง

- เพื่อกระจายสารพิษ เช่น โลหะหนักและกรดอะซิติกให้กระจายไปทั่วถัง ทั้งนี้เพื่อลดการสะสมของสารพิษ ณ จุดใดจุดหนึ่งของถังหมักซึ่งจะมีผลยับยั้งกิจกรรมของแบคทีเรียที่รุนแรงมากขึ้น

- เพื่อป้องกันมิให้เกิดการแยกชั้นของตะกอนลอยพวกไขมันและน้ำมันตรงบริเวณผิวหน้าของถังหมักให้เกิดเป็นฝ้าไข

- เป็นการส่งเสริมให้ก๊าซแยกตัวออกจากชั้นตะกอนบริเวณก้นถังหมักได้ง่ายขึ้น

วิธีการกวนในระบบไร้อากาศจะใช้ใบพัดกวนน้ำเสียอย่างช้าๆ หรือใช้วิธีให้น้ำตะกอนไหลเวียนในถังหมักหรืออาจใช้วิธีให้ก๊าซจากระบบไหลขึ้นสู่ด้านบนของถังหมักเพื่อดันเอาตะกอนและน้ำเสียให้ไหลลงไปทั่วถังหมัก การกวนเป็นสิ่งจำเป็นมากสำหรับระบบบำบัดน้ำเสียขนาดใหญ่ ทั้งนี้เพื่อรักษาระดับของของแข็งทั้งหมดและของแข็งระเหยในถังหมักให้มีปริมาณสม่ำเสมอทั่วถังหมักและเพื่อให้ระบบมีประสิทธิภาพสูงสุด

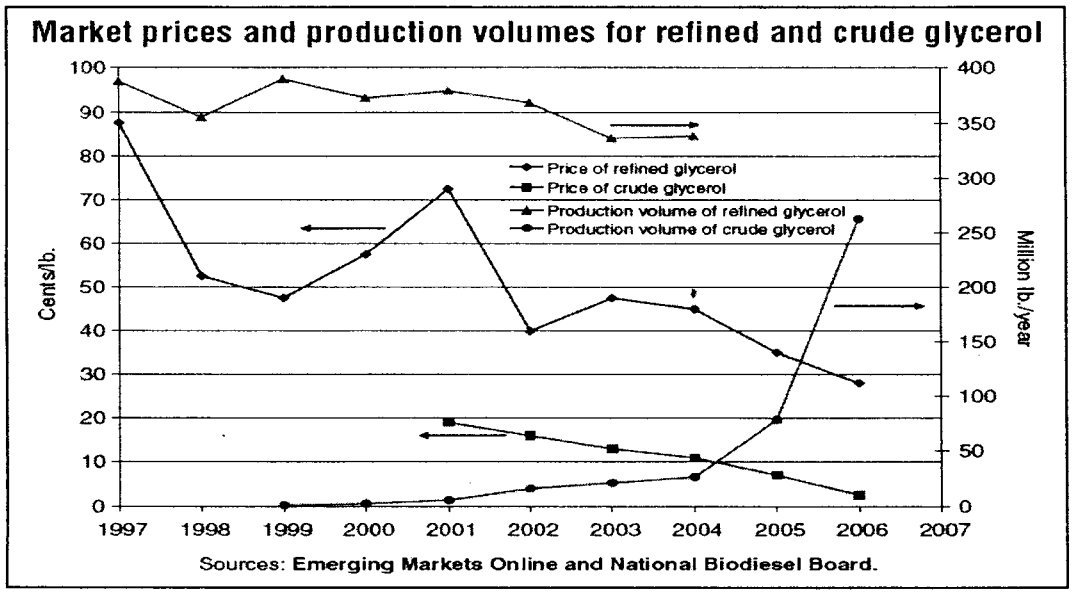
ำนักหรัพยากรการเรียนรู้คุณหญิงหลง อรรถกระวีสุนทร

2.7.10 สารยับยั้งในกระบวนการ (Process Inhibitor)

โดยทั่วไปน้ำเสียจะมีสารยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์อยู่มากมายหลายชนิด เช่น สารทำความสะอาด โลหะหนัก และแอมโมเนีย ซึ่งสารเหล่านี้บางส่วนจะถูกกำจัดออกจากน้ำเสียในขั้นตอนของการตกตะกอนทางเคมี แต่เนื่องจากแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทนมีความอ่อนไหวต่อสารยับยั้งได้ง่ายเมื่อเทียบกับแบคทีเรียกลุ่มที่ย่อยสลายสารอินทรีย์และกลุ่มที่สร้างกรด ดังนั้นหากน้ำเสียในระบบมีสารยังยั้งการเจริญอยู่สูงสุดก็จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซมีเทนของระบบลดลง เนื่องจากแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทน หยุดการเจริญซึ่งต้องเสียเวลาในการเติมเชื้อเริ่มต้นและเดินระบบใหม่ให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียและสามารถเดินระบบได้นาน Deublein and Steinhauser (2008)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันได้เล็งเห็นถึงความสำคัญของปัญหาผลพลอยได้กลีเซอรอลดิบล้นตลาด และมีราคาตกต่ำ (Haas *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลแล้วพบว่า ราคาตลาดของกลีเซอรอลดิบ (ร้อยละ 80 ในน้ำ) ที่ลดลง 0.01 เหรียญดอลลาร์สหรัฐ ส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น 0.008 เหรียญดอลลาร์สหรัฐ โดยราคาของกลีเซอรอลดิบมีแนวโน้มที่จะลดลงอีกดังภาพประกอบที่ 2.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณกลีเซอรอลดิบเพิ่มขึ้นอย่างมากแต่กลีเซอรอลบริสุทธ์มีปริมาณค่อนข้างคงที่ และเมื่อมาดูในส่วนของราคาตลาดจะเห็นได้ว่าว่าทั้งกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีแนวโน้มลดลง โดยเฉพาะกลีเซอรอลดิบในระยะหลังราคาตกต่ำลงอย่างมาก เนื่องจากว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์จะยังมีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมอาหาร ยา เครื่องสำอาง และอุตสาหกรรมยาสูบ แต่กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะมีสารที่ตกค้างอยู่ จากกระบวนการผลิต เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา เกลือ เมทานอล เมทิลเอสเทอร์ น้ำมัน สบู่ และกรดไขมันอิสระ



ภาพประกอบที่ 2. 8 แนวโน้มราคาและปริมาณการผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบในสหรัฐอเมริการะหว่างปี 1997-2007 (Dasari, 2007)

Ma *et al.* (2008) ได้ศึกษากระบวนการปรับปรุงการหมักแบบไร้อากาศของน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตมันฝรั่งในถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบี โดยการหมักร่วมกับกลีเซอรอล พบว่าการเติมกลีเซอรอลลงไปในกระบวนการหมักทำให้เกิดก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นจากตัวควบคุม 1.5 เท่า ซึ่งทั้งกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน

Fountoulakis and Manios (2009) ได้ทำการศึกษาวิธีการเพิ่มผลผลิตก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนจากของเสียที่ได้จากเทศบาลและผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมเกษตร โดยนำมาหมักร่วมกับกลีเซอรอลดิบ โดยทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างถังปฏิกรณ์ที่เติมและไม่เติมกลีเซอรอลดิบพบว่า ก่อนที่จะมีการเติมกลีเซอรอลสามารถผลิตก๊าซมีเทนได้ 1,400 มิลลิลิตรต่อวัน และหลังจากเติมกลีเซอรอลจะให้ผลผลิตก๊าซมีเทนเพิ่มเป็น 2,094 มิลลิลิตรต่อวัน โดยในการหมักนั้นจะใช้อัตราส่วน 1:4 ของน้ำเสียจากโรงบดมะกอกกับน้ำเสียจากโรงงานฆ่าสัตว์ ในส่วนของการเติมกลีเซอรอลดิบนั้นจะเติมลงไปในอัตราร้อยละ 1 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

Wohlgemut (2008) ศึกษาการหมักมูลสุกรร่วมกับกลีเซอรอลเพื่อเพิ่มผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทน โดยในระบบที่ทำการศึกษาจะใช้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรม ไบโอดีเซลในปริมาณต่างๆ กัน เติมลงไปในมูลสุกร โดยในระบบที่ทำการศึกษาจะถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 35 องศาเซลเซียส ระยะเวลากักพัก 17.5 วัน เพื่อศึกษากระบวนการหมักแบบไร้อากาศและการผลิตก๊าซชีวภาพว่าปริมาณของกลีเซอรอล นั้นจะส่งผลอย่างไรต่อระบบ จากผลการทดลองพบว่าจากการใช้ร้อยละ 2 กลีเซอรอล สามารถผลิตก๊าซมีเทนและก๊าซชีวภาพได้มากที่สุดแต่ระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดก๊าซนานและการย่อยสารอาหารในมูลสุกรกลับลดลง ส่วนการเติมร้อยละ 4 กลีเซอรอลดิบ พบว่าจะส่งผลให้ปริมาณ COD มากเกินไปทำให้ไม่สามารถย่อยสลายได้ ส่วนการเติมร้อยละ 1 กลีเซอรอลพบว่าจะส่งผลให้มีการผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนในปริมาณที่ดี และใช้ระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดก๊าซสั้น และพบว่าทั้งกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน

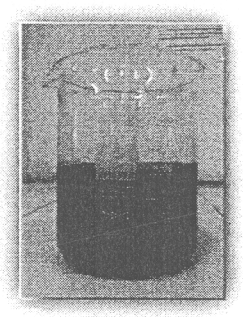
López *et al.* (2009) ศึกษากระบวนการหมักกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยได้ศึกษาในถังปฏิกรณ์แบบกะในห้องปฏิบัติการ ภายใต้สภาวะมีโซฟิลิกจุลินทรีย์ที่ใช้แบบ Granular และ Non-Granular Sludge เนื่องจากในกลีเซอรอลดิบนั้นมีปริมาณ KOH ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอยู่สูง ดังนั้นจึงใช้ H_3PO_4 เติมลงไปเพื่อแยกคืนตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นปุ๋ยเพื่อใช้ในการเกษตร (โพแทสเซียมฟอสเฟต) กลีเซอรอลที่เหลือจะนำมาเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการหมักได้ 2 แบบคือ แบบแรกกลีเซอรอลในสภาวะที่เป็นกรด (Acidified Glycerol) จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นได้เลย และแบบที่ 2 คือนำมาผ่านกระบวนการกลั่นก่อน (Distilled Glycerol) และเมื่อวิเคราะห์ค่า COD เบื้องต้นพบว่ามีค่าค่อนข้างสูง จึงต้องนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ COD ประมาณ 81600 mg COD/L สำหรับ Acidified Glycerol และ 85700 mg COD/L สำหรับ Distilled Glycerol จากนั้นทำให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ขั้นตอนสุดท้ายเติมสารอาหารที่จำเป็นและบัพเฟอร์ ($NaHCO_3$) จากนั้นนำมาหมักโดยแบ่งเป็น 3 การทดลองคือ 1) Granular Sludge- Acidified Glycerol 2) Non-Granular Sludge- Acidified Glycerol และ 3) Granular Sludge- Distilled Glycerol โดยใช้จุลินทรีย์เริ่มต้น 12 g VSS โดยการป้อนสารอินทรีย์จะคิดในรูปของ COD คือ จะเริ่มจาก 1.0, 1.5 และ 2.0 g COD ผลการทดลองพบว่า Granular Sludge-Acidified Glycerol สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ดีที่สุดและผลิตมีเทนได้ 0.306 m^3 CH_4/Kg Acidified Glycerol

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย

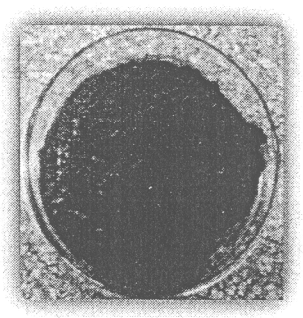
3.1 วัตถุดิบ

3.1.1 กลีเซอรอลดิบจากโรงงานปาล์มไบโอดีเซลของคณะวิศวกรรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ดังภาพประกอบที่ 3.1



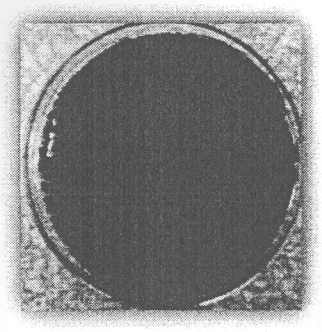
ภาพประกอบที่ 3.1 ลักษณะกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในการทดลอง

3.1.2 มูลสุกรขุน จากโรงเลี้ยงสุกร คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ เพื่อเพิ่มสารอาหารให้จุลินทรีย์ ดังภาพประกอบที่ 3.2



ภาพประกอบที่ 3.2 ลักษณะมูลสุกรที่ใช้ในการทดลอง

3.1.3 ตะกอนจุลินทรีย์แบบเม็ด (Granular Sludge) จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบยูเอเอสบี ในสภาวะเมโซฟิลิก ของโรงงานห้องเย็นโชติวัฒน์ ดังภาพประกอบที่ 3.3



ภาพประกอบที่ 3.3 ลักษณะตะกอนจุลินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2 สารเคมี

3.2.1 สารเคมีสำหรับแยกชั้นกลีเซอรอล

3.2.1.1 กรดซัลฟูริกเข้มข้น 98% (Reagent Grade, Labscan) เจือจางเป็น กรดซัลฟูริกเข้มข้น 6% และกรดซัลฟูริกเข้มข้น 30%

3.2.1.2 Polyamine (PA) 6% ผสมกับ Polyaluminium chloride (PAC) 94% (Commercial Grade, Innolymer Co, Ltd.)

3.2.2 สารเคมีสำหรับวิเคราะห์กลีเซอรอล (ระบุในภาคผนวก ข)

3.2.3 สารเคมีสำหรับวิเคราะห์ค่า COD (Chemical Oxygen Demand) (ระบุในภาคผนวก ข)

3.2.4 สารเคมีสำหรับวิเคราะห์ค่า TKN (Total Kjedahl Nitrogen) (ระบุในภาคผนวก ข)

3.2.5 สารเคมีสำหรับวิเคราะห์ค่า VFA (Volatile Fatty Acid) และค่า Akl (Alkalinity) (ระบุในภาคผนวก ข)

3.2.6 แก๊สไนโตรเจน (TIG)

3.3 เครื่องมือ

3.3.1 ชุดเครื่องกลั่น COD แบบเปิด (Open Reflux)

3.3.2 ชุดเครื่องกลั่น TKN

3.3.3 แก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph-Thermal Conductivity Detector, Hewlette Packard รุ่น HP6890)

3.3.4 เครื่องวัดพีเอช (Sartorius รุ่น DOCU)

3.3.5 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

3.3.6 เตาเผา (Furnace)

3.3.7 ปั๊มสุญญากาศ

3.4 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา

3.4.1 การแยกสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ

สารอินทรีย์ที่เจือปนในกลีเซอรอลดิบในที่นี้ หมายถึง กลุ่มสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วย เมทิลเอสเทอร์ ไขมัน และกรดไขมันอิสระ ซึ่งสามารถแยกชั้นออกจากกลีเซอรอลดิบได้ โดยทำการเปรียบเทียบวิธีการแยก 3 วิธี ดังนี้

3.4.1.1 การใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6%

นำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากโรงปาล์มมา 500 มิลลิลิตร มาวัดค่าพีเอชเริ่มต้น จากนั้นนำมาแยกชั้นโดยการเติม กรดซัลฟิวริก 6% จนกระทั่งมีค่าพีเอชประมาณ 2 ในระหว่างการปรับพีเอช

ต้องคนสารอยู่ตลอดเวลา เพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นวางตั้งทิ้งไว้ให้สารละลายแยกชั้นเป็นเวลา 1 วัน

3.4.1.2 การใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 30%

วิธีการเหมือนกับการแยกชั้นด้วยการใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6% ในข้อ 3.4.1.1 แต่เปลี่ยนมาใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 30% แทน สารละลายกรดซัลฟิวริก 6%

3.4.1.3 การใช้ Cationic Polyamine 6% ผสมกับ Poly-$AlCl_3$ 94%

นำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากโรงปาล์มมา 500 มิลลิลิตร มาวัดค่าพีเอชเริ่มต้น จากนั้นนำมาเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 2% เพื่อปรับค่าพีเอชให้ได้ประมาณ 2 ตั้งทิ้งไว้ให้สารละลายแยกชั้นประมาณ 1คืน จากนั้นสารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น แยกเอาส่วนของชั้นล่างมาปรับ พีเอชให้ได้ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30% จากนั้นเติม Cationic Polyamine 6% ผสมกับ Poly-$AlCl_3$ 94% ปริมาณ 25% โดยปริมาตรลงไปในสารละลาย จากนั้นสารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น โดยชั้นบน คือ ชั้นของพอลิเมอร์ และชั้นล่าง คือ ชั้นของกลีเซอรอล

การพิจารณาเปรียบเทียบวิธีการแยกสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบทั้ง 3 วิธีนี้ จะพิจารณาจากร้อยละการได้คืนของ กลีเซอรอล และต้นทุนของสารเคมีที่ใช้ในการแยก ประกอบกับระยะเวลาที่ใช้ในการแยกในแต่ละวิธีการ

3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลที่แยกชั้นสารอินทรีย์ออกแล้ว

ทำการวิเคราะห์พารามิเตอร์ดังนี้

3.4.2.1 ปริมาณกลีเซอรอล ใช้วิธีการไทเทรตตามวิธีการ มอก.336 (2523)

3.4.2.2 ปริมาณสารอินทรีย์อื่นที่ไม่ใช่กลีเซอรอล ทดสอบโดยวิธี Standard: International Union of pure and Applied Chemistry, 1980

3.4.2.3 ปริมาณน้ำ โดยวิธี Karl fisher titration

3.4.2.4 ปริมาณขี้เถ้า ทดสอบโดยวิธี Standard: International Union of pure and Applied Chemistry, 1980

3.4.3 การศึกษาผลของกลีเซอรอลต่อการหมักแบบแบทช์

การทดลองในส่วนนี้จะเปรียบเทียบการหมักของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน เพื่อให้ทราบข้อมูลการผลิตก๊าซชีวภาพของสารตั้งต้นแต่ละชนิดเบื้องต้น ก่อนที่จะนำมาหมักร่วมกัน โดยทำการทดลองในระบบหมักแบบแบทช์ปริมาตรใช้งาน 1 ลิตร พีเอชเริ่มต้นเท่ากับ 7.2 สภาวะการหมักเป็นแบบมีโซฟิลิก โดยทดลองตามที่ได้ออกแบบไว้ดังตารางที่ 3.1

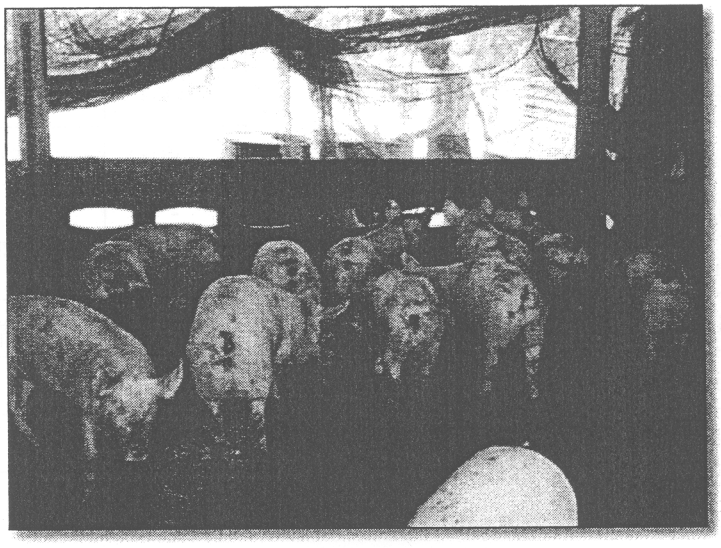
ตารางที่ 3.1 การศึกษาผลของกลีเซอรอลต่อการหมักแบบแบทช์

Sample	Glycerol (g)	Pig manure (g)	Granular Sludge (ml)	Total volume (L)
Glycerol	15	-	-	1
Pig manure	-	25	-	1
Granular Sludge	-	-	160	1
Pig manure + Glycerol	15	25	-	1
Glycerol + Granular Sludge	15	-	160	1
Pig manure + Granular Sludge	-	25	160	1
Pig manure + Glycerol + Granular Sludge	10	25	160	1

3.4.4 การหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมด้วยการหมักแบบแบทช์

อัตราส่วน COD:TKN มีผลต่อกระบวนการหมัก จึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสม ขั้นตอนการทดลองมีดังนี้

3.4.4.1 นำมูลสุกรสดจากฟาร์มเลี้ยงสุกรตัวอย่างของคณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงสขลานครินทร์ โดยมูลสุกรที่เลือกมาใช้ในกระบวนการหมักเป็นมูลสุกรขุน (ภาพประกอบที่ 3.4) เนื่องจากมีปริมาณสารอาหารที่จำเป็นต่อเชื้อจุลินทรีย์ในระบบหมักค่อนข้างมากกว่าสุกรชนิดอื่น จากนั้นนำมูลสุกรมาปั่นให้ละเอียดจนเป็นเนื้อเดียวกันเพื่อให้สะดวกต่อการใช้งานในขั้นถัดไป นำมูลสุกรที่ปั่นละเอียดแล้วมาชั่ง แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเพื่อหาปริมาณมูลสุกรที่เหมาะสมที่จะทำให้น้ำมูลสุกรมีค่า COD ใกล้เคียงกับน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร ซึ่งโดยทั่วไปค่าจะอยู่ที่ประมาณ 7,000 mg/L และมีค่า TKN ประมาณ 540 mg/L (มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2550)



ภาพประกอบที่ 3.4 สุกรขุนจากฟาร์มเลี้ยงสุกร

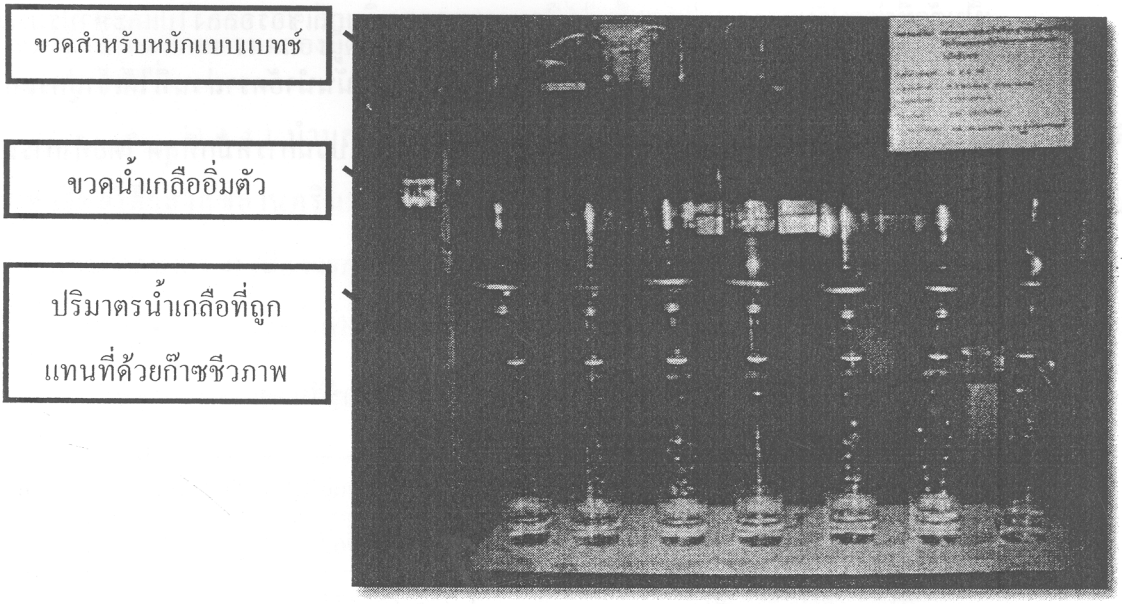
3.4.4.2 เมื่อได้น้ำมูลสุกรที่มีค่า COD เริ่มต้นตามที่ต้องการแล้ว นำกลีเซอรอลที่แยกชั้นเรียบร้อยแล้วมาเติมลงไปในตัวอย่างน้ำมูลสุกร เนื่องจากกลีเซอรอลที่แยกได้มีค่า COD สูง จึงจะเป็นตัวที่ช่วยปรับค่า COD ให้สูงขึ้นได้ โดยการทดลองเติมกลีเซอรอลลงไปและหาปริมาณกลีเซอรอลที่เหมาะสมที่ทำให้ค่า COD:TKN อยู่ในช่วง 70-50:1 จากนั้นนำอัตราส่วนที่ได้เข้าสู่กระบวนการหมักแบบแบทช์เพื่อหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมต่อกระบวนการหมักที่สุด โดยทำการทดลองตามที่ได้ออกแบบการทดลองไว้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การทดลองเพื่อหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสม

Pig manure (g)	Glycerol (g)	Total vol. (L)	COD (mg/L)	TKN (mg/L)	COD:TKN ratio
20	45	1	26,962	392	70 : 1
20	40	1	24,335	375	65 : 1
20	35	1	22,105	354	60 : 1
20	30	1	18,482	341	55 : 1
20	25	1	14,216	285	50 : 1

3.4.4.3 ทำการหมักแบบแบทช์ในขวดแก้วขนาด 1 ลิตร ปริมาตรใช้งาน 1 ลิตร พีเอชเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์เท่ากับ 7.19 ใช้เชื้อจุลินทรีย์ 37,500 mg VSS/L (López *et al.*, 2009) ก่อนการหมักจะมีการ Purge ก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที วัตถุประสงค์เพื่อเป่าไล่อากาศออก เนื่องจากต้องการทำให้ระบบหมักเป็นสภาวะไร้อากาศโดยแท้จริง จากนั้นทำการหมักทิ้งไว้ที่สภาวะมีโซฟิลิกเป็นระยะเวลา 1 สัปดาห์ โดยระบบหมักจะถูกคลุมด้วยวัตถุทึบแสงเพราะเชื้อจะทำงานได้ดีในสภาวะที่มีแสงน้อยหรือไม่มีแสงเลย ดังภาพประกอบที่ 3.5 ปริมาตรของก๊าซชีวภาพที่ได้ในแต่ละวัน จะวัด

ปริมาตรจากการแทนที่น้ำเกลืออิ่มตัว และเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph-Thermal Conductivity Detector, GC-TCD)



ภาพประกอบที่ 3.5 ชุดการหมักแบบแบทช์

3.4.4.4 ทำการวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมที่สุด โดยพิจารณาจากปริมาณก๊าซชีวภาพที่ได้ในแต่ละวัน ร่วมกับปริมาณก๊าซชีวภาพสะสมตลอดระยะเวลาการหมัก และปริมาณก๊าซมีเทนที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ

3.4.5 การหมักแบบ Semi-CSTR

3.4.5.1 การเริ่มต้นระบบ (Start-up)

ทำการเริ่มต้นระบบโดยการเติมหัวเชื้อจุลินทรีย์ (Seed) ที่นำมาจากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศแบบยูเอเอสบี ในสภาวะมีโซฟิลิกของโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเล ห้องเย็น

โชติวัฒน์ ซึ่งเป็นเชื้อที่ทนต่อสภาวะแวดล้อมได้ดี เข้าสู่ระบบในรูปของ MLVSS ปริมาณ 37,500 mg VSS/L ในแต่ละถังปฏิกิริยา เติมน้ำสะอาดเข้าระบบจนได้ปริมาตรทำงาน (Working Volume) 2.5 ลิตร จากนั้นเติมน้ำเสียเข้าระบบด้วยอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่ต่ำก่อน (OLR 0.16 kg SCOD/m^3.d) เพื่อไม่ให้เกิดภาวะ Shock Loading และเพื่อให้หัวเชื้อจุลินทรีย์คุ้นเคยกับน้ำเสียใหม่ จนกว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว (Stable Condition) และเริ่มเปลี่ยนการทดลองที่ OLR ในชุดการทดลองต่างๆ

3.4.5.2 สภาวะการทดลองที่ศึกษา

ศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซชีวภาพของระบบหมักแบบ Semi-Continuous Stirred Tank Reactor (Semi-CSTR) โดยกำหนดสภาวะการทดลองคือ ความเป็นกรดด่างอยู่ในช่วง 6.7-7.5 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 33 ± 3 องศาเซลเซียส (Mesophilic) ที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1การออกแบบการทดลองมีรายละเอียด ดังตารางที่ 3.3 และอัตราส่วน COD:TKN เท่า 40:1 การออกแบบการทดลองมีรายละเอียด ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.3 การหมักแบบ Semi-CSTR ที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1

Reactor	SCOD (mg/L)	Working volume (L)	HRT (d)	Q (L/d)	OLR (Kg SCOD/m^3.d)
1	10,679	2.5	10	0.25	1.07
			5	0.50	2.14
			2.5	1.00	4.27
2	5,339	2.5	10	0.25	0.53
			5	0.50	1.07
			2.5	1.00	2.14
3	2,645	2.5	10	0.25	0.26
			5	0.50	0.53

			2.5	1.00	1.06

ตารางที่ 3.4 การหมักแบบ Semi-CSTR ที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1

ถังปฏิกรณ์	SCOD (mg/L)	Working volume (L)	HRT (d)	Q (L/d)	OLR (Kg SCOD/m^3.d)
1	7,646	2.5	10	0.25	0.76
			5	0.50	1.53
			2.5	1.00	3.06
2	3,852	2.5	10	0.25	0.39
			5	0.50	0.77
			2.5	1.00	1.54
3	1,917	2.5	10	0.25	0.19
			5	0.50	0.38
			2.5	1.00	0.77

สัญลักษณ์

HRT = Hydraulic Retention Time คือ ระยะเวลาที่น้ำเสียถูกกักพักอยู่ในถังปฏิกรณ์ (day)

OLR = Organic Loading Rate คือ ปริมาณสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบในแต่ละวัน (kg SCOD/m^3.d)

Q = คือ ปริมาณน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบในแต่ละวัน (L/d)

SCOD = Total Chemical Oxygen Demand คือ ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ออกซิไดซ์สารอินทรีย์ด้วยวิธีทางเคมีทั้งในรูปของแข็งและรูปที่ละลายอยู่ในน้ำ

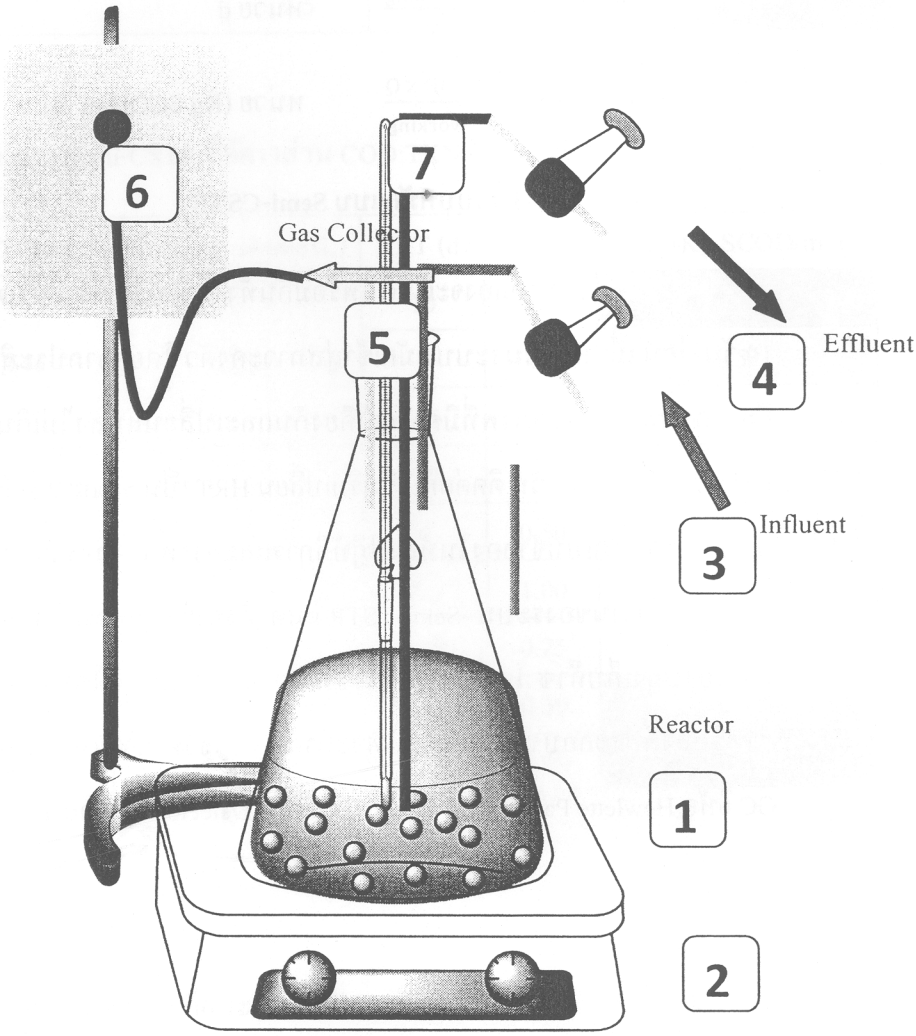
การคำนวณ

$$HRT = \frac{V_{working}}{Q}$$ หน่วย d

$$OLR = \frac{SCOD \times Q}{V_{working}}$$ หน่วย (Kg SCOD/m^3.d)

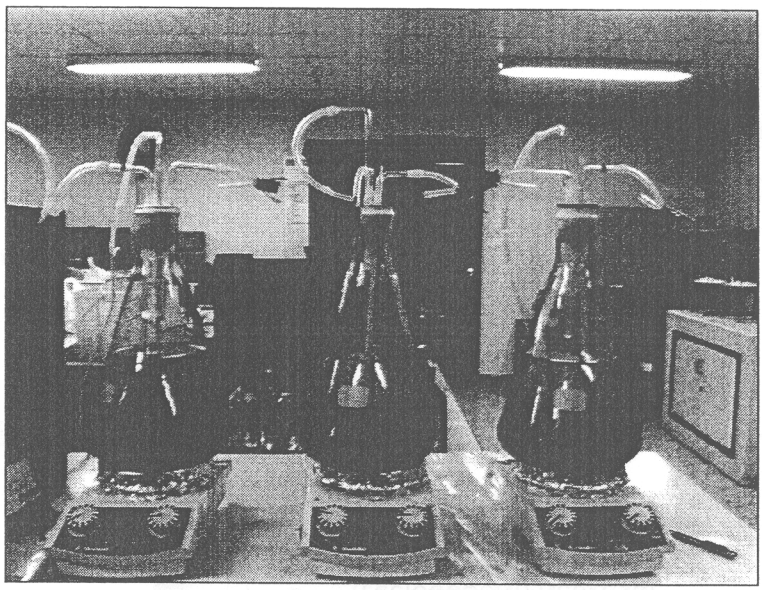
3.4.5.3 ระบบหมักแบบ Semi-CSTR

การทดลองจะเริ่มต้นพร้อมกันทั้ง 3 ถังปฏิกรณ์ โดยแต่ละถังปฏิกรณ์จะเริ่มต้นที่ HRT 10 วัน ก่อน เมื่อหมักจนระบบหมักเข้าสู่สภาวะคงตัว โดยดูจากประสิทธิภาพการบำบัด SCOD และอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่มีค่าใกล้เคียงกันและเปลี่ยนแปลงไม่เกิน ± ร้อยละ 10 เป็นระยะเวลาประมาณอย่างน้อย 7 วัน ติดต่อกัน จึงเริ่มเปลี่ยน HRT เป็น 5 และ 2.5 วัน ตามลำดับ ซึ่งระบบหมักแบบ Semi-CSTR ทั้งแบบจำลองในห้องปฏิบัติการและการทดลองจริงแสดงดังภาพประกอบที่ 3.6-3.8 ซึ่งกลไกการทำงานของระบบ Semi-CSTR แสดงดังภาพประกอบที่ 3.9 ก๊าซชีวภาพที่ได้จากการหมักจะถูกเก็บในถุงเก็บก๊าซ โดยปริมาตรก๊าซที่เกิดขึ้นจะนำมาวัดโดยการแทนที่น้ำซึ่งจะทำการวัดทุกวัน สำหรับองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพจะทำการตรวจวัดก๊าซมีเทน (CH_4) ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยเครื่อง GC ยี่ห้อ Hewlette Packard รุ่น HP6890 สำหรับ Detector ที่ใช้ คือ TCD



1. ถังปฏิกรณ์ขนาด 3 ลิตร
2. Stirrer
3. ท่อนำสารเข้า
4. ท่อนำสารออก
5. ท่อนำก๊าซ
6. ถุงเก็บก๊าซ
7. เทอร์โมมิเตอร์

ภาพประกอบที่ 3.6 แบบจำลองระบบหมักแบบ Semi-CSTR ในห้องปฏิบัติการ



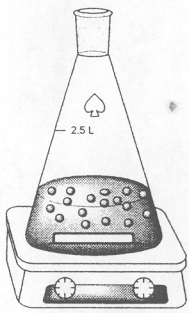
ภาพประกอบที่ 3.7 ลักษณะชุดอุปกรณ์ประกอบระบบ Semi- CSTR ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

ภาพประกอบที่ 3.8 ลักษณะชุดอุปกรณ์ประกอบระบบ Semi-CSTR ในระหว่างการทดลอง

ในห้องปฏิบัติการ

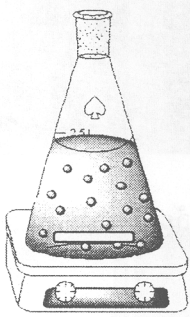
การเติมน้ำเสีย

เครื่องกวน (เปิด)



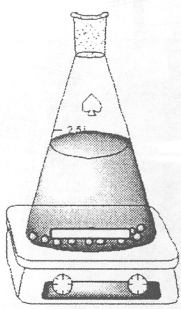
การเกิดปฏิกิริยา

เครื่องกวน (เปิดตลอดเวลา)



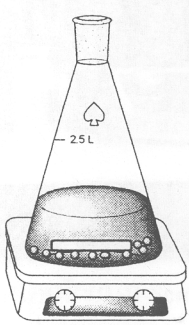
การตกตะกอน 1 ชั่วโมง

เครื่องกวน (ปิด)



การระบายน้ำทิ้ง

เครื่องกวน (ปิด)



ภาพประกอบที่ 3.9 กลไกการทำงานของระบบ Semi-CSTR

3.4.5.4 ความถี่การวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

ตั้งแต่เริ่มต้นการหมักที่ HRT ต่างๆ จนกระทั่งสิ้นสุดการทดลอง คุณสมบัติของน้ำทิ้งที่ออกจากระบบจะถูกนำมาวิเคราะห์พารามิเตอร์ต่างๆ ด้วยความถี่ที่แตกต่างกันดังตารางที่ 3.5 และแต่ละพารามิเตอร์จะถูกวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ ดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 ความถี่ในการวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งที่ออกระบบและก๊าซชีวภาพที่ได้จากกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ (APHA, AWWA and WEF, 2005)

Parameters	Frequency of Monitoring
Temperature	ทุกวัน
pH	ทุกวัน
Alkalinity	ทุก 2 วัน
Volatile Fatty Acid	ทุก 2 วัน
SCOD	ทุก 2 วัน
TKN	สิ้นสุดการทดลอง
MLVSS	สิ้นสุดการทดลอง
Biogas production	ทุกวัน
CH_4 production	สัปดาห์ละ 1 ครั้ง

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์และวิธีการวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งที่ออกระบบและก๊าซชีวภาพที่ได้จากกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ (APHA, AWWA and WEF, 1998)

Parameters	Method
Temperature	Thermometer
pH	pH meter
Alkalinity	Direct Titration Method
Volatile Fatty Acid	GC-FID
SCOD	Filter/Open Reflux, Titrimetric Method
TKN	Macro-Kjeldahl Method
MLVSS	Gravimetric Method
Biogas production	Displacement of water
CH_4 production	GC-TCD

บทที่ 4

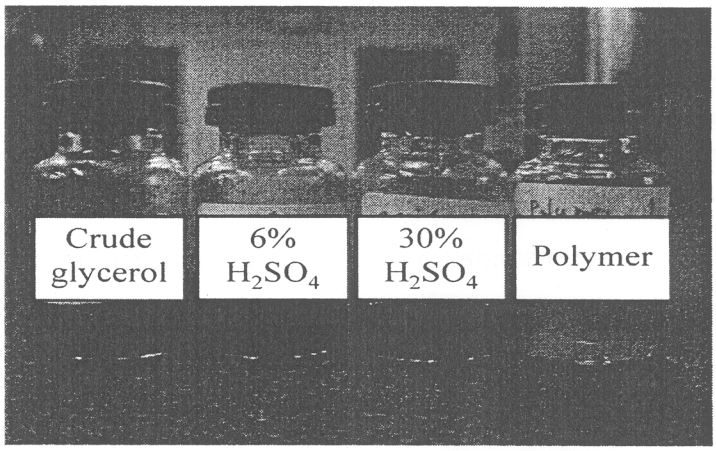
ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอล

จากการทดลองพบว่าวิธีการใช้พอลิเมอร์เป็นวิธีการที่ได้ร้อยละการได้คืนกลีเซอรอลสูงสุด คือ ร้อยละ 36 แต่มีค่าใช้จ่ายสูงที่สุด เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ใช้เป็น Polyamine 6% ผสมกับ Polyaluminium chloride 94% ซึ่งทางโรงงานผู้ผลิตผสมมาให้เรียบร้อยแล้ว ราคาต่อกิโลกรัมจึงสูง ส่งผลให้ต้นทุนในการแยกสูงตามไปด้วย แต่หากซื้อสารเคมีแต่ละชนิดมาผสมเองราคาจะถูกลง ดังนั้นจึงเลือกวิธีการที่มีร้อยละการได้คืนกลีเซอรอลรองลงมา คือ คือการใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6% มีร้อยละการได้คืนของกลีเซอรอลเท่ากับ 26 และค่าใช้จ่ายสารเคมี (Reagent grade) ต่ำที่สุด เท่ากับ 13.24 บาท/ กิโลกรัม กลีเซอรอลโดยถ้าใช้กรดซัลฟิวริกที่เป็น Commercial grade ค่าใช้จ่ายจะลดลงเหลือเพียง 2.08 บาท/กิโลกรัมกลีเซอรอลเท่านั้น ดังนั้นวิธีการนี้จึงเหมาะสมที่นำมาใช้เป็นวิธีการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบสำหรับการทดลองขั้นต่อไป ร้อยละการได้คืนกลีเซอรอลและค่าใช้จ่ายในแต่ละวิธีแสดงดังตาราง 4.1 ลักษณะของกลีเซอรอลที่แยกได้ในแต่ละวิธีจะมีลักษณะใสขึ้นและความหนืดลดลงเนื่องจากชั้นสารอินทรีย์ถูกกำจัดออกไป ดังภาพประกอบที่ 4.1

ตาราง 4.1 เปรียบเทียบร้อยละการได้คืนกลีเซอรอล และค่าใช้จ่ายในการแยกแต่ละวิธี

Methods	Glycerol recovery (%)	ต้นทุนรวม (บาท/กิโลกรัมกลีเซอรอล)	
		Lab grade	Commercial grade
6% H_2SO_4	26	13.24	2.08
30% H_2SO_4	12	51.29	4.80
Polymer	30	-	109.35

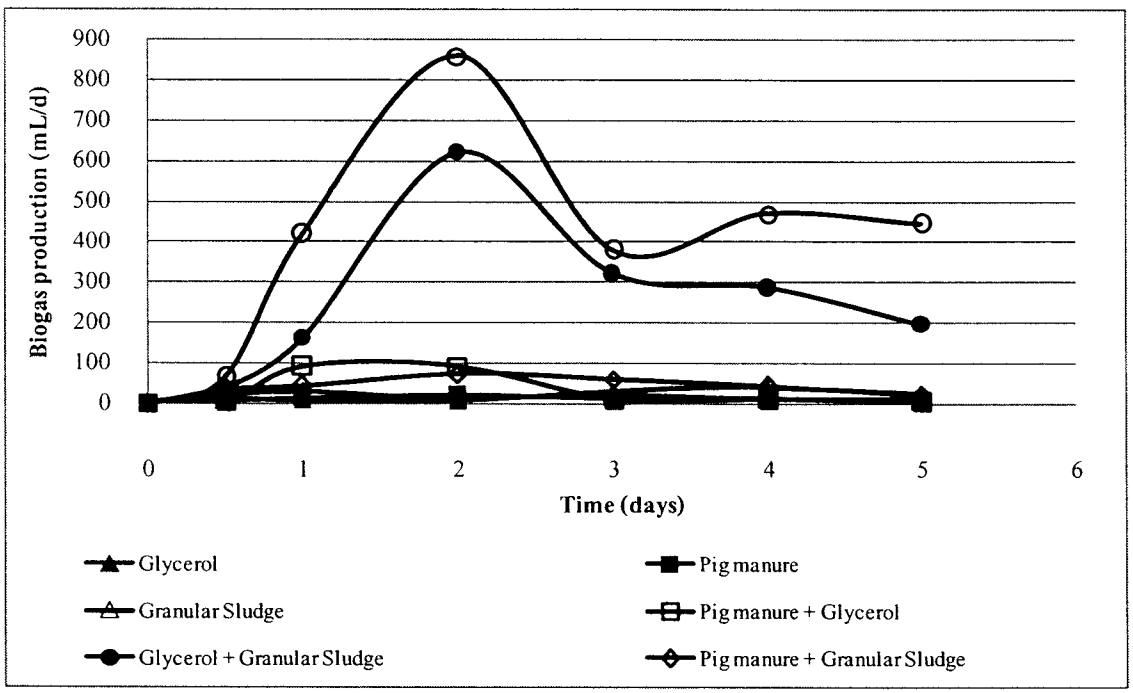


ภาพประกอบที่ 4.1 ภาพเปรียบเทียบลักษณะกลีเซอรอลที่แยกชั้นสารอินทีย์ออกแล้ว

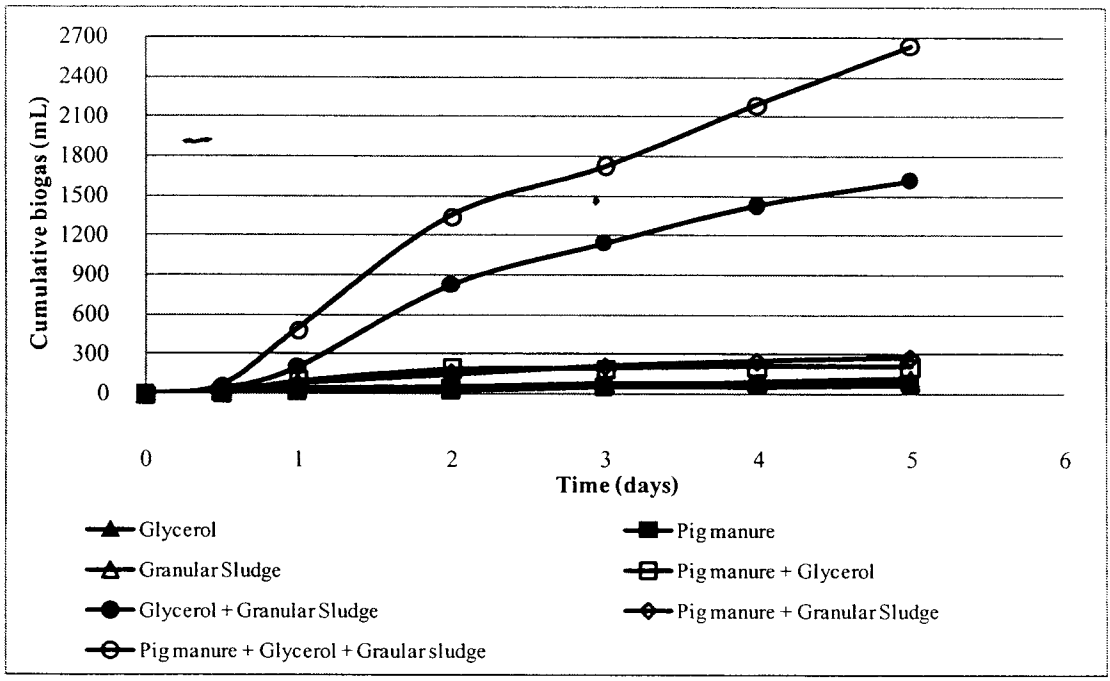
4.2 การศึกษาผลของกลีเซอรอลต่อการหมักแบบแบทช์

ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 4.2-4.3 แสดงให้เห็นว่าที่สภาวะการทดลองเดียวกันระบบหมักที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอล มูลสุกร และตะกอนจุลินทรีย์เป็นระบบหมักที่มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสูงกว่าระบบอื่น โดยมีปริมาณก๊าซชีวภาพสูงสุดอยู่ที่ 860 mL/d และมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสะสมสูงสุดตลอดการทดลองเท่ากับ 2,639 mL รองลงมา คือ ระบบที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอลและตะกอนจุลินทรีย์ พบว่ามีปริมาณก๊าซชีวภาพสูงสุดอยู่ที่ 620 ml/d และมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสะสมสูงสุดตลอดการทดลองเท่ากับ 1,620 mL ส่วนระบบหมักอื่นมีปริมาณก๊าซชีวภาพสูงสุดอยู่ที่ไม่เกิน 100 ml/d และเมื่อพิจารณาร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนดังภาพประกอบที่ 4.4 พบว่าระบบหมักที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอลและตะกอนจุลินทรีย์ เป็นระบบหมักที่มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดอยู่ที่ 77.06 ซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดของระบบหมักที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอล มูลสุกร และตะกอนจุลินทรีย์ คือ มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดอยู่ที่ 76.33 แต่เมื่อพิจารณาแนวโน้มปริมาณก๊าซมีเทนที่ได้ของระบบหมักที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอลและตะกอนจุลินทรีย์การหมักในระยะยาวปริมาณมีเทนอาจมีแนวโน้มลดลงเนื่องจากกลีเซอรอลจัดเป็นแหล่งคาร์บอนที่ดี แต่ไม่มีแหล่งสารอาหารอื่นที่จำเป็นต่อการดำรงชีวิตของจุลินทรีย์ เช่น ไนโตรเจน ซึ่งมีความจำเป็นต่อการสร้างเซลล์ของจุลินทรีย์เอง การหมักในระยะสั้นยังให้ปริมาณก๊าซชีวภาพและมีเทนที่ดีอยู่เนื่องมาจากสารอาหารที่มีอยู่ในจุลินทรีย์เองก็

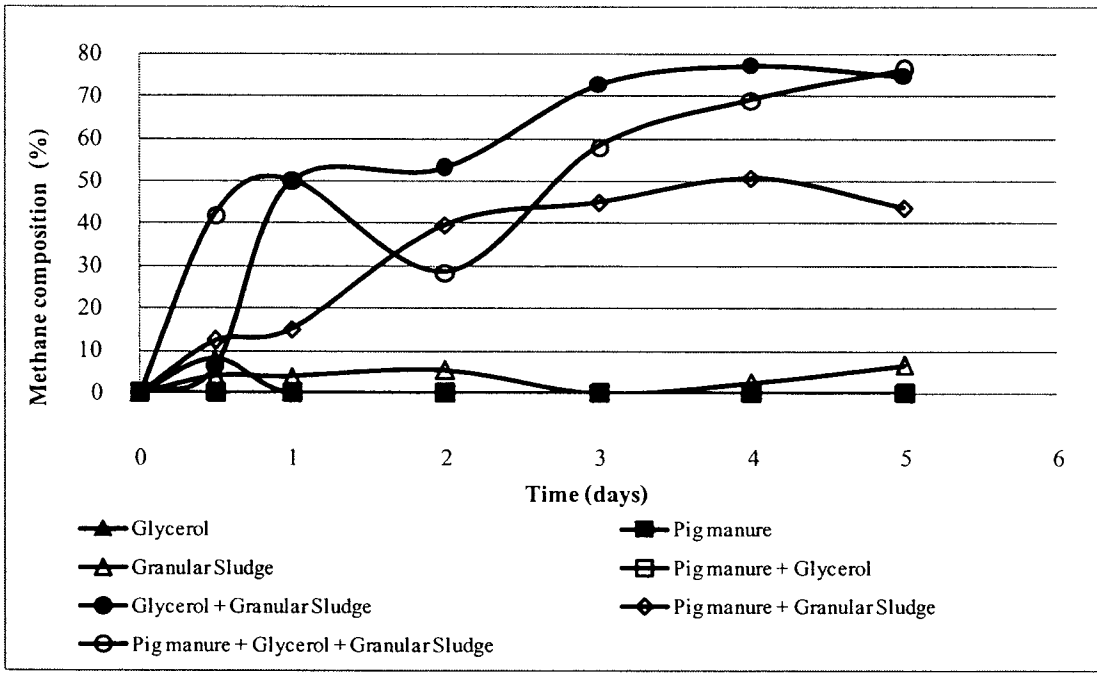
เป็นได้ แต่ในระบบหมักที่เป็นการหมักร่วมกันของกลีเซอรอล มูลสุกร และตะกอนจุลินทรีย์ได้ปริมาณก๊าซชีวภาพที่สูงและแนวโน้มปริมาณมีเทนยังเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นแหล่งของคาร์บอนที่ดี สามารถย่อยได้ง่ายเพราะมีโครงสร้างโมเลกุลไม่ซับซ้อน มูลสุกรเป็นแหล่งสารอาหารที่จำเป็นให้กับเชื้อจุลินทรีย์ และตะกอนจุลินทรีย์เม็ดมีแบคทีเรียซึ่งทำหน้าที่ผลิตก๊าซมีเทนได้ดี จากผลการทดลองจะเห็นได้ชัดว่าระบบหมักที่เติม กลีเซอรอลลงไปจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการหมักได้ดีขึ้น การหมักร่วมกันของกลีเซอรอล มูลสุกรและตะกอนจุลินทรีย์ ทำให้ระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น การใช้ส่วนผสมทั้งสามจึงทำให้มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนสูง ซึ่งผลการทดลองจากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับการศึกษาของ Astals *et al.*, 2011 ที่พบว่าการหมักมูลสุกรร่วมกับกลีเซอรอลทำให้ได้ก๊าซมีเทนสูงกว่าการหมักด้วยมูลสุกรเพียงอย่างเดียว โดยการหมักที่สัดส่วนกลีเซอรอลร้อยละ 20 โดยน้ำหนักให้ปริมาณมีเทนสูงสุด และการศึกษาของ Wohlgemut *el at.*, 2011 ที่พบว่าการใช้กลีเซอรอลร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ในการผสมกับมูลสุกร ทำให้ได้ปริมาณก๊าซมีเทนสูงสุด ส่วนผลการหมักสารตั้งต้นแบบอื่นๆ นั้นได้ปริมาณก๊าซมีเทนน้อยมาก



ภาพประกอบที่ 4.2 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพของระบบหมักในแต่ละวันที่สารตั้งต้นต่างๆ กัน



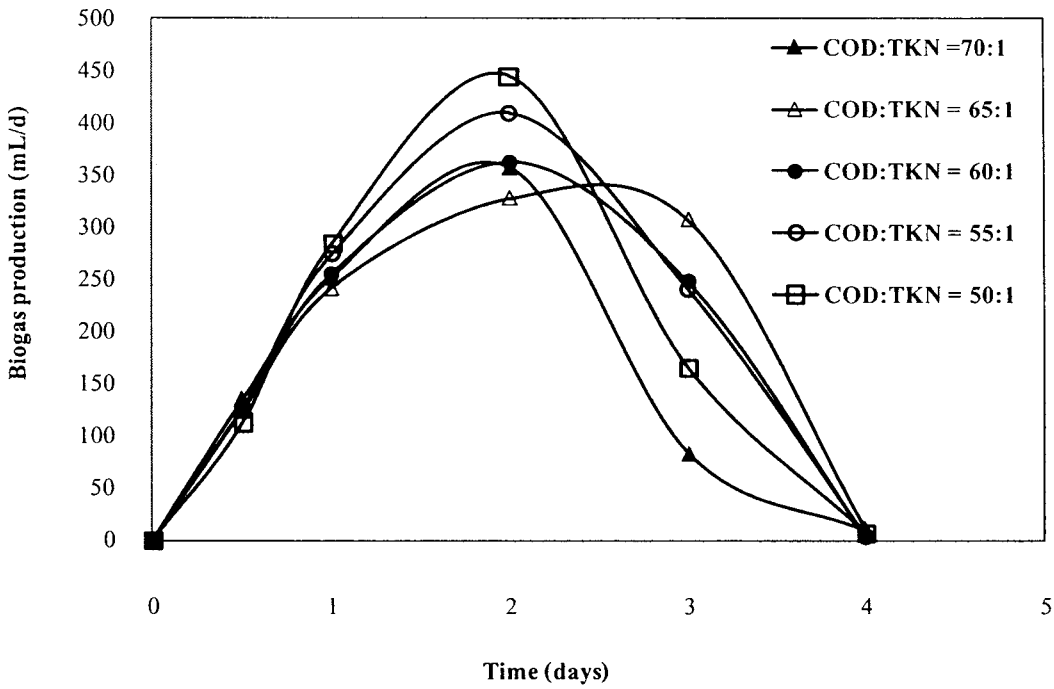
ภาพประกอบที่ 4.3 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสะสมของระบบหมักที่สารตั้งต้นต่างๆ กัน



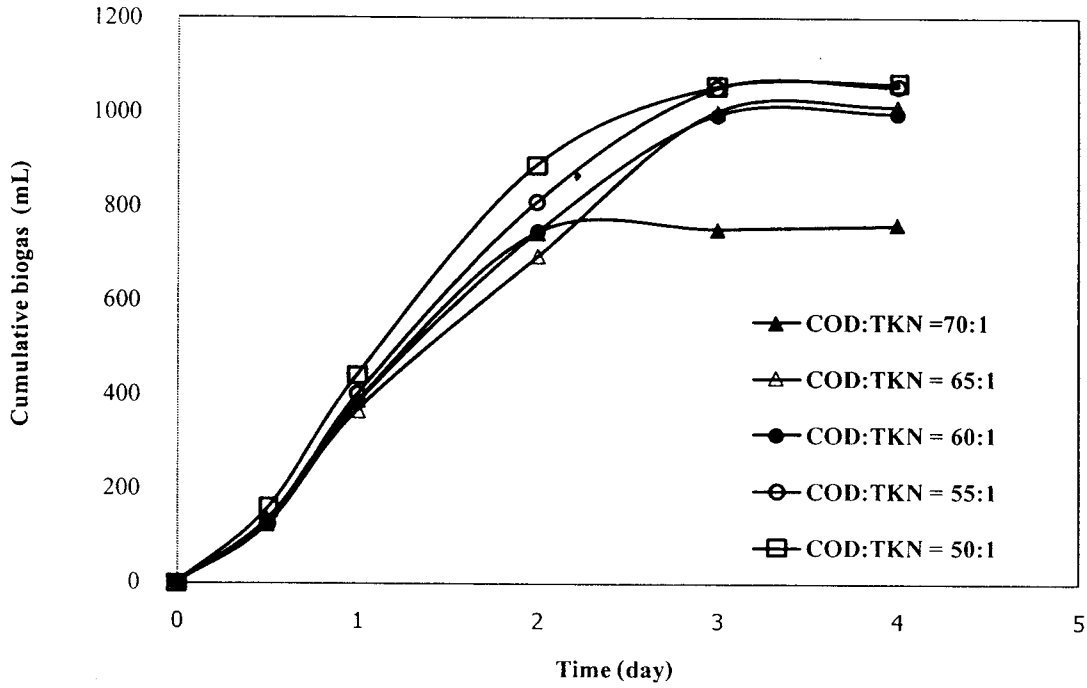
ภาพประกอบที่ 4.4 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนของระบบหมักที่สารตั้งต้นต่างๆ กัน

4.3 การหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมด้วยการหมักแบบแบทช์

จากการทดลองหาอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสม จากผลการทดลองดังภาพประกอบที่ 4.5-4.6 พบว่าอัตราส่วนที่ COD:TKN เท่ากับ 50:1 มีปริมาณก๊าซชีวภาพสูงสุดต่อวันเท่ากับ 446 mL/d และมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 1,062 mL และจากการทดลองพบว่าเมื่อถึงวันที่ 4 ของการหมัก ระบบไม่สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ อันเนื่องมาจากสาเหตุหลัก คือ เกิดการสะสมของกรดระเหยง่ายขึ้นมาในระบบ และตอนเริ่มต้นไม่ได้เติมสารที่เป็นบัพเฟอร์ให้กับระบบ เมื่อเกิดกรดระเหยง่ายขึ้นมาสะสมในระบบมากเกินไป และไปยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์สร้างมีเทน ทำให้ระบบหมักดำเนินการอยู่ได้ในระยะเวลาอันสั้น

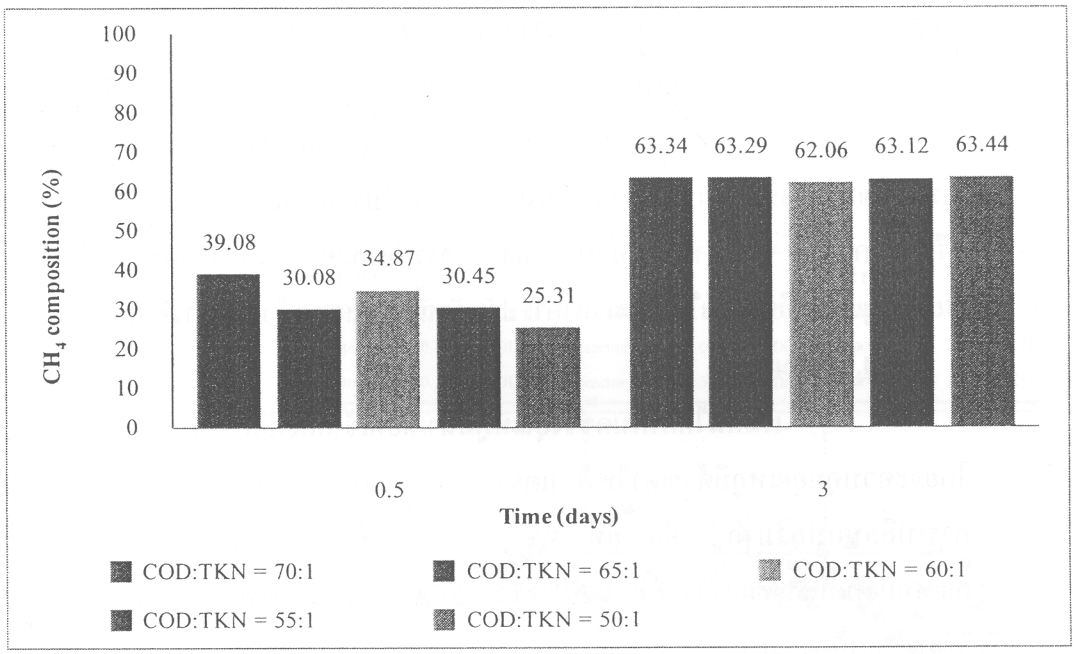


ภาพประกอบที่ 4.5 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพในแต่ละวันของระบบหมักที่อัตราส่วน COD : TKN ต่างๆ กัน

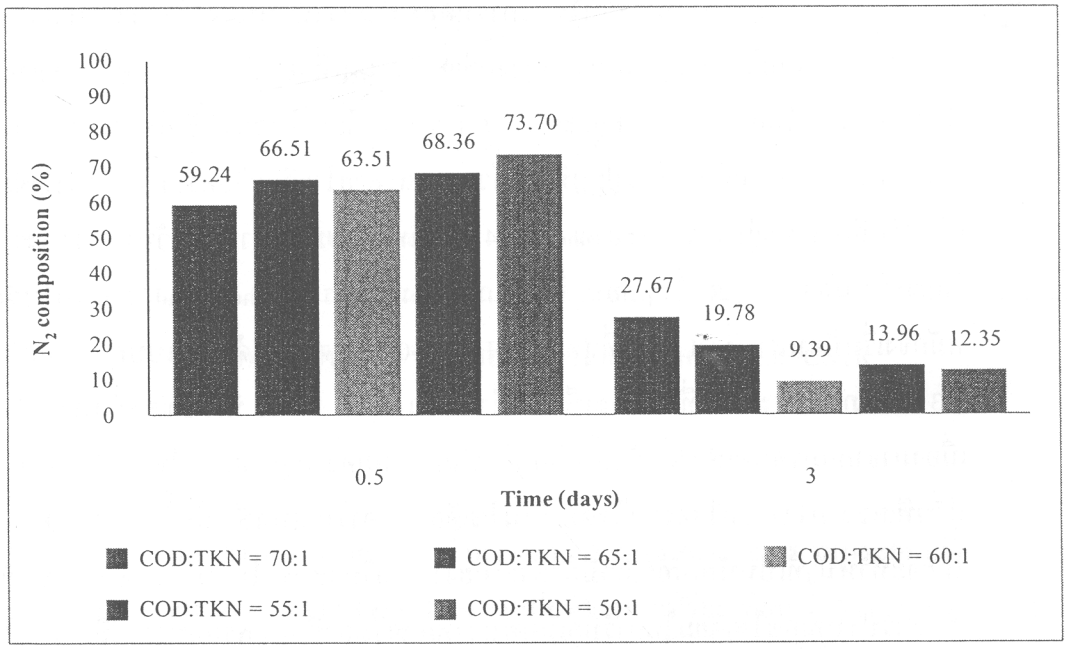


ภาพประกอบที่ 4.6 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสะสมของระบบหมักที่อัตราส่วน COD : TKN ต่าง ๆ กัน

เมื่อพิจารณาปริมาณก๊าซมีเทนและก๊าซไนโตรเจนที่เกิดขึ้นดังภาพประกอบที่ 4.7-4.8 พบว่า 12 ชั่วโมงแรกของการหมักมีปริมาณก๊าซมีเทนเกิดขึ้นน้อย คือ ไม่เกินร้อยละ 40 แต่มีปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่สูง เนื่องจากตอนเริ่มต้นระบบมีการ purge ก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในระบบจึงทำให้มีปริมาณก๊าซไนโตรเจนอยู่มากกว่าปริมาณก๊าซมีเทน แต่เมื่อนำก๊าซชีวภาพไปวิเคราะห์องค์ประกอบในวันที่ 3 ของการหมักพบว่าปริมาณก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นอยู่ในเกณฑ์ที่ปกติ เนื่องจากก๊าซไนโตรเจนที่มีในระบบในช่วงแรกออกไปกับก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน โดยจากผลการทดลองพบว่าปริมาณก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นมีค่าไม่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วน ดังนั้นในการเลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมจะพิจารณาจากปริมาณก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้น โดยพบว่าอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสมต่อกระบวนการหมัก คือ 50:1 แต่เนื่องจากอัตราส่วน 50:1 เป็นอัตราส่วนต่ำสุดที่ใช้ในการทดลอง ดังนั้นจึงทดลองเปรียบเทียบที่อัตราส่วน 40:1 ในระบบหมักแบบ Semi-CSTR ควบคู่ไปด้วยเพื่อเปรียบเทียบว่าที่อัตราส่วนต่ำกว่า 50:1 ประสิทธิภาพการหมักจะดีกว่าหรือไม่

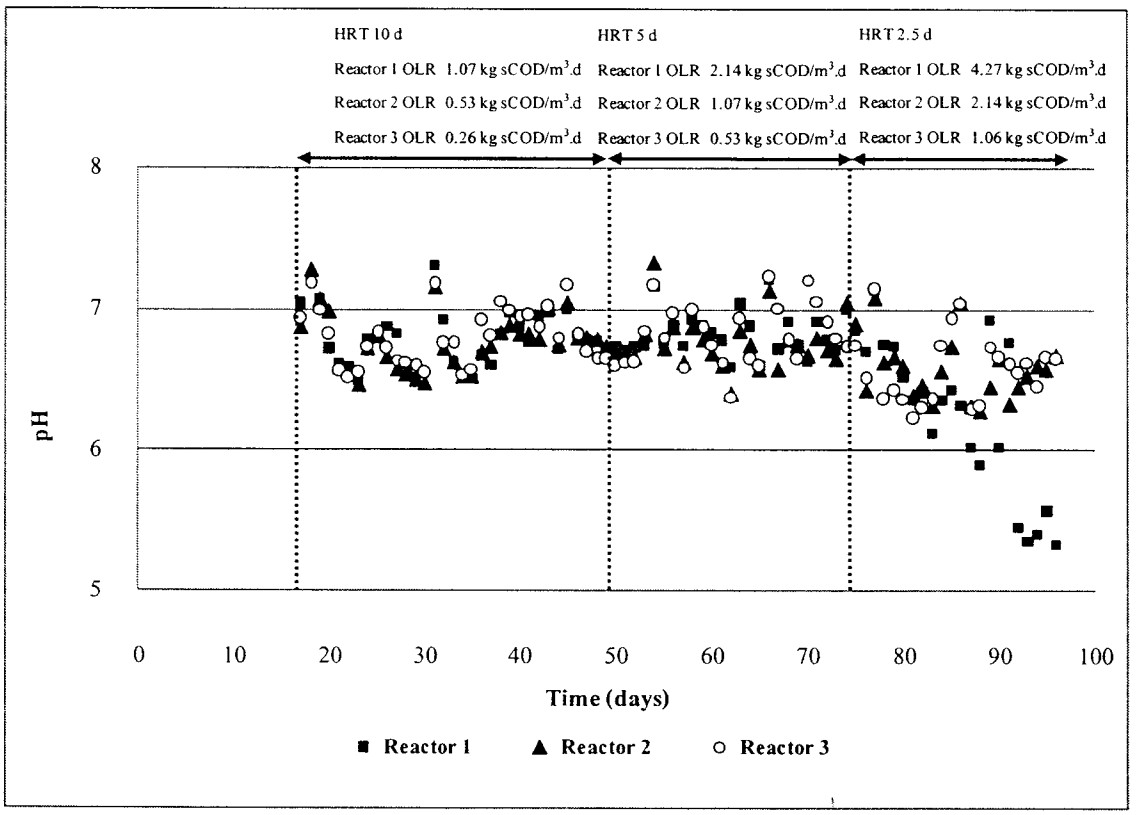


ภาพประกอบที่ 4.7 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนของระบบหมักที่ COD : TKN ต่างๆ กัน



ภาพประกอบที่ 4.8 ร้อยละของก๊าซไนโตรเจนที่เป็นองค์ประกอบในก๊าซชีวภาพของระบบหมักที่ COD : TKN ต่างๆ กัน

kg SCOD/m^3.d พบว่าค่าพีเอชลดลงอย่างรวดเร็วอันเนื่องมาจาก OLR ที่สูงเกินไป ทำให้เกิดการสะสมของกรดระเหยง่ายในระบบหมัก ส่งผลให้ระบบหมักของ ถังปฏิกรณ์ 1 เกิดความล้มเหลวขึ้น อีกทั้งส่งผลต่อปริมาณก๊าซชีวภาพที่ได้มีปริมาณลดลงอย่างมาก

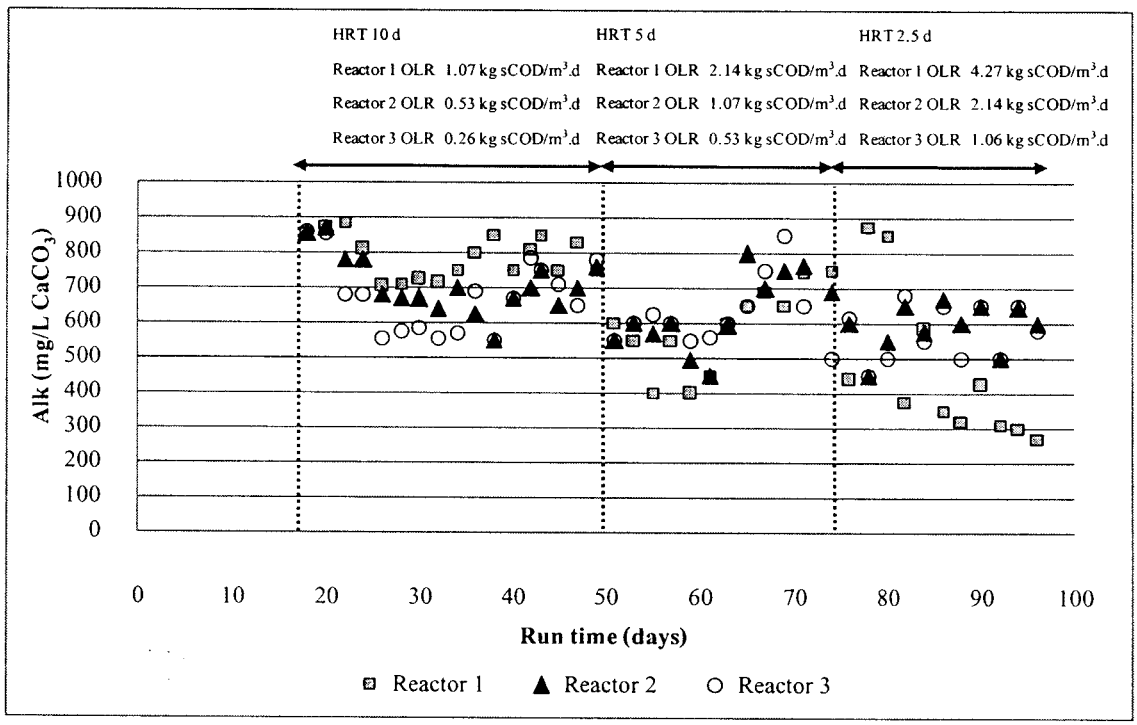


ภาพประกอบที่ 4.9 พีเอชของน้ำทิ้งจากหมักแบบ Semi-CSTR

4.3.3 สภาพด่าง

เมื่อพิจารณาสภาพด่างในน้ำทิ้งจากทั้ง 3 ถังปฏิกรณ์ จากภาพประกอบที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าอยู่ในช่วงกว้างมาก คือ 250-885 mg/l $CaCO_3$ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบทั้ง 3 HRT พบว่าที่ HRT 10 มีค่าเฉลี่ยของ Akalinity สูงกว่าอีก 2 HRT ที่เหลือ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อ HRT เพิ่มขึ้น ปริมาณ OLR ของแต่ละ ถังปฏิกรณ์ ก็เพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณกรดระเหยง่ายสะสมอยู่ในระบบมาก ทำให้ควมจุบัพเฟอร์มีค่าลดลง เสถียรภาพของระบบจึงลดลงด้วย จะเห็นได้จากการที่ต้องเติมตัวปรับพีเอชบ่อยครั้ง

ขึ้น โดยปกติแล้วค่าที่เหมาะสมสำหรับระบบไร้อากาศ คือ อยู่ในช่วงระหว่าง 1,000-5,000 mg/l ของ $CaCO_3$ (MetCalf & Eddy, 1982) ซึ่งค่าอนุโลมให้มีสภาพด่างน้อยสุด คือ 100 mg/l ของ $CaCO_3$ (Halbert, 1981) และจากค่าสภาพด่างของระบบแม้ว่าค่าไม่ได้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมตลอดการหมัก แต่ค่าก็ยังอยู่ในช่วงที่อนุโลมได้ ดังนั้นจึงทำให้ระบบยังหมักต่อไปได้จนสิ้นสุดกระบวนการหมัก

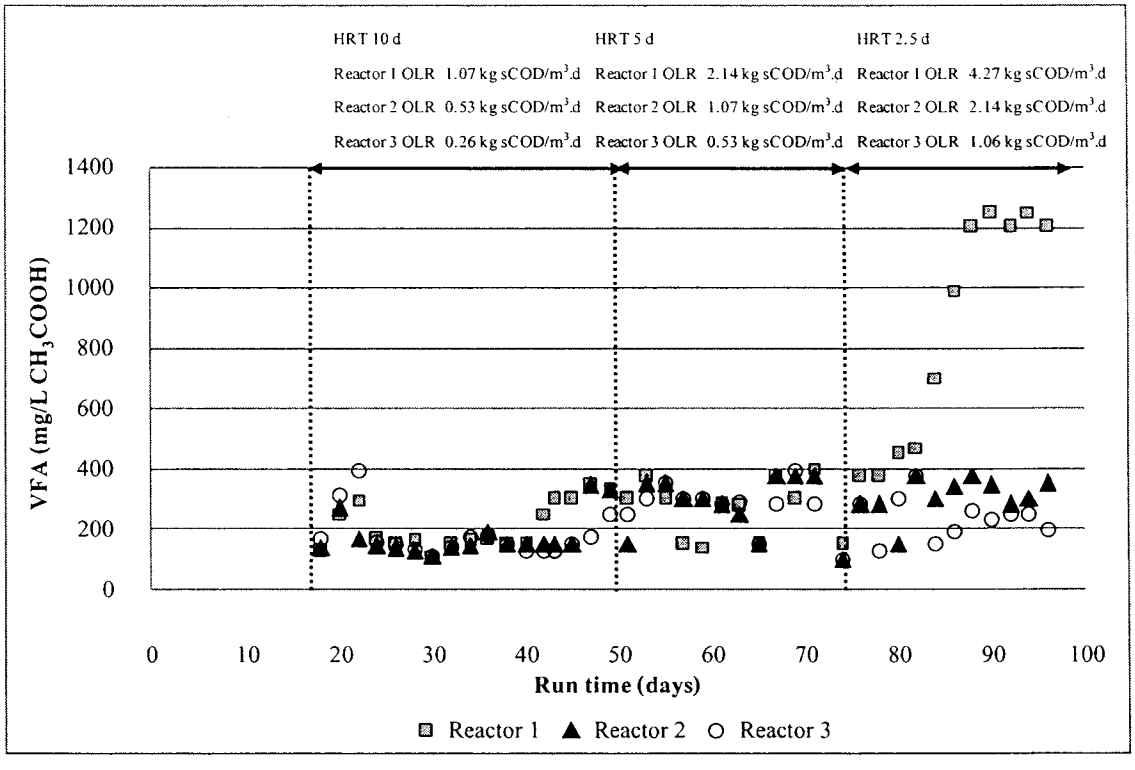


ภาพประกอบที่ 4.10 สภาพด่างของน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

4.4.4 กรดระเหยง่าย

ปริมาณกรดระเหยง่ายแสดงถึงการทำงานของจุลินทรีย์ในระบบว่าเกิดความสมดุลย์ในการทำงานของจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดกรดระเหยง่ายและจุลินทรีย์ที่สร้างมีเทนหรือไม่ โดยถ้าระบบมีปริมาณกรดระเหยง่ายสะสมอยู่มากจะเป็นอันตรายต่อจุลินทรีย์ที่สร้างมีเทน ทำให้ระบบหมักล้มเหลวได้ (Andrew, 1976 และ Forday and Greenfield, 1982) จากผลการทดลองดังแสดงใน ภาพประกอบที่ 4.11 พบว่าในช่วงเริ่มต้นของ HRT 10 วัน ทั้ง 3 OLR มีค่ากรดระเหยง่ายที่ไม่แตกต่างกันมากนัก คือ ที่

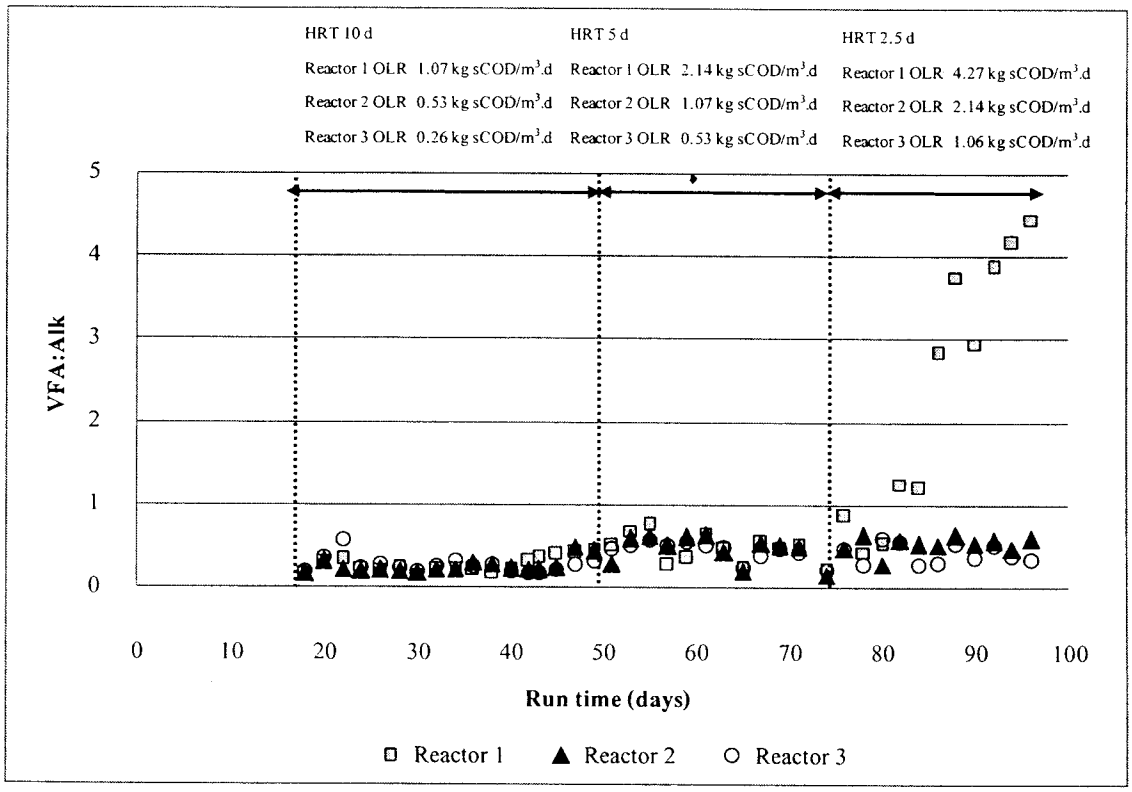
OLR 1.07, 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d มีค่ากรดระเหยง่ายอยู่ในช่วง 111-345, 100-345 และ 100-391 mg/l CH_3COOH ตามลำดับ เช่นเดียวกับในช่วง HRT 5 วัน ที่มีปริมาณกรดระเหยง่ายที่ไม่แตกต่างกันมาก คือ ที่ OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d มีค่ากรดระเหยง่ายอยู่ในช่วง 140-525, 100-450 และ 100-450 mg/l CH_3COOH ตามลำดับ โดยพบว่าช่วง HRT นี้มีปริมาณกรดระเหยง่ายเฉลี่ยสะสมมากกว่าช่วง HRT แรก เมื่อพิจารณาที่ HRT 2.5 วัน พบว่าปริมาณกรดระเหยง่ายเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะถังปฏิกรณ์ 1 ที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ปริมาณกรดระเหยง่ายสะสมเกินกว่าค่าช่วงที่เหมาะสมไปมาก โดยค่าสูงสุดอยู่ที่ 1,290 mg/l CH_3COOH โดยทั่วไปแล้วระดับกรดระเหยง่ายที่เหมาะสม คือ 50-500 mg/l CH_3COOH ซึ่งค่าสูงสุดที่ยอมให้มีในระบบได้เท่ากับ 2,000 mg/l CH_3COOH (เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์, 2543; มารศรี เรืองจิตชัชวาลย์, 2541 และ Harbert, 1981)



ภาพประกอบที่ 4.11 กรดระเหยง่ายของน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

4.4.5 อัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่าง

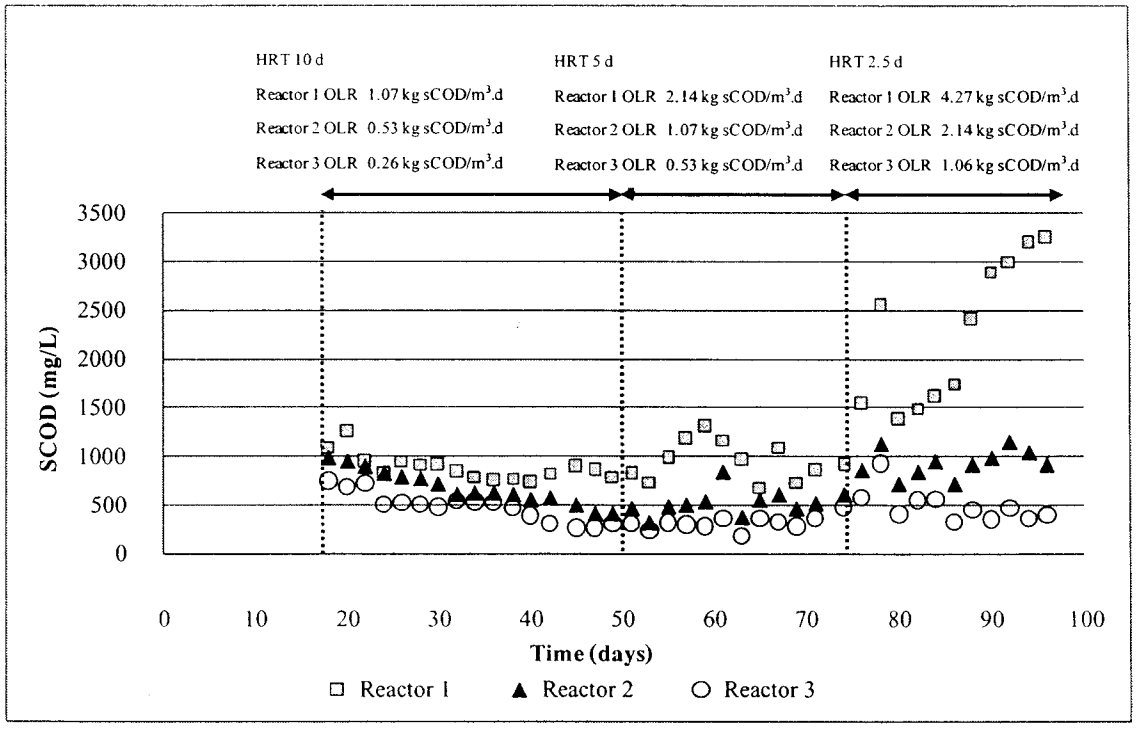
อัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างมีความสำคัญต่อการควบคุมระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศ ซึ่งจะเป็นค่าที่บ่งบอกถึงกำลังบัฟเฟอร์ของระบบ จากผลการทดลองพบว่า ที่ OLR ต่างๆ กัน (ภาพประกอบที่ 4.12) อัตราส่วนกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างของน้ำทิ้งมีค่าดังนี้ ที่ HRT 10 วัน ทั้ง 3 OLR มีค่าอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างที่ไม่แตกต่างกันมากนัก คือ ที่ OLR 1.07, 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d มีค่าอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างอยู่ในช่วง 0.15-0.44, 0.16-0.49 และ 0.17-0.58 mg/l CH_3COOH ตามลำดับ เมื่อพิจารณาในช่วง HRT 5 วัน มีปริมาณอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างเพิ่มขึ้นจาก HRT แรกเล็กน้อยเนื่องจากแต่ละถังปฏิกรณ์ มีค่า OLR เพิ่มขึ้น คือ ที่ OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d มีค่าอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างอยู่ในช่วง 0.20-0.75, 0.15-0.62 และ 0.20-0.56 mg/l CH_3COOH ตามลำดับ และที่ HRT สุดท้าย คือ 2.5 วัน พบว่าอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างของ OLR 2.14 และ 1.06 kg SCOD/m^3.d ยังอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ คือ 0.27-0.63 และ 0.27-0.60 mg/l CH_3COOH ตามลำดับ เนื่องจากอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างหากมีค่าน้อยกว่า 0.4 แสดงว่าระบบมีกำลังบัพเฟอร์สูง (เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์, 2543 และ Zickefoose and Hayes, 1976) นอกจากนี้หากอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างมีค่ามากกว่า 0.8 อาจทำให้ระบบล้มเหลว เพราะความเข้มข้นของกรดระเหยง่ายในปริมาณสูงทำให้การทำงานของจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซมีเทนถูกยับยั้ง ดังเช่นใน ถังปฏิกรณ์ ที่ 1 ที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d มีค่าเกินค่าที่กำหนดไปมาก จึงทำให้ระบบหมักเกิดการเสียสมดุลย์ของจุลินทรีย์ที่สร้างมีเทน โดยพบว่าค่าอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างสูงสุดอยู่ที่ 4.44 ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าระบบมีกำลังบัฟเฟอร์ต่ำมาก ส่งผลให้ระบบเกิดการล้มเหลว



ภาพประกอบที่ 4.12 อัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างของน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

4.4.6 การบำบัดซีโอดี

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดซีโอดีได้วิเคราะห์จากซีโอดีละลายน้ำ (Soluble Chemical Oxygen Demand SCOD) โดยน้ำเสียที่ป้อนเข้าระบบมีค่า SCOD ต่างกัน 3 ค่า คือ 10,679 ± 403, 5,339 ± 81 และ 2,645 ± 135 mg/l พบว่า SCOD ของน้ำทิ้งจากระบบตลอดระยะเวลาการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 4.13

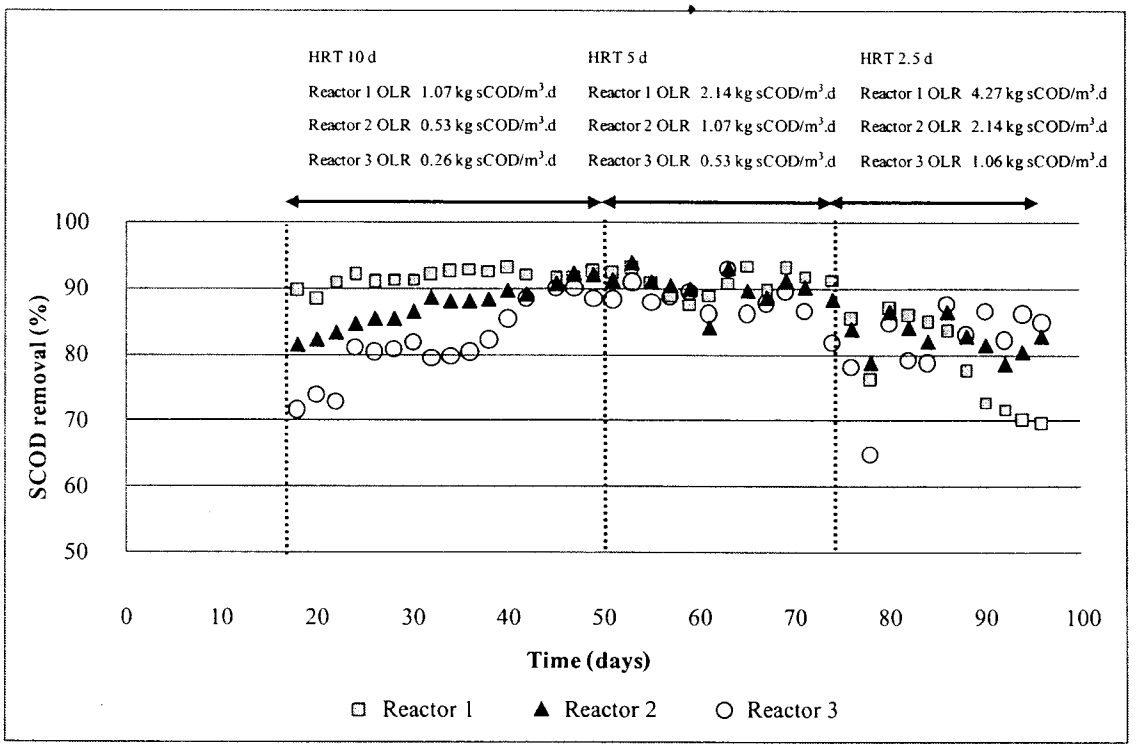


ภาพประกอบที่ 4.13 SCOD ของน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

การทดลองที่ HRT 10 ค่า SCOD ของน้ำทิ้งที่ OLR 1.07, 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d เฉลี่ยเท่ากับ 806 ± 56, 540 ± 92 และ 382 ± 113 ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน ค่า SCOD ของน้ำทิ้งของ OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d เฉลี่ยเท่ากับ 880 ± 152, 520 ± 92 และ 332 ± 98 ตามลำดับ และที่ HRT ที่ 2.5 วัน ค่า SCOD ของน้ำทิ้งที่ OLR 4.12, 2.14 และ 1.06 kg SCOD/m^3.d เฉลี่ยเท่ากับ 2,589 ± 680, 954 ± 133 และ 739 ± 214 ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่าค่า SCOD ของน้ำทิ้งที่ออกจากระบบของ HRT 10 และ 5 วัน ของทั้ง 3 ถังปฏิกรณ์ มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนที่ HRT 2.5 วัน พบว่าค่า SCOD ของน้ำทิ้งที่ออกจากระบบของ ถังปฏิกรณ์ 2 และ 3 แตกต่างจากที่ค่า HRT ทั้งสองก่อนหน้านี้ไม่มากนัก แต่ถังปฏิกรณ์ 1 พบว่าค่า SCOD ของน้ำทิ้งที่ออกจากระบบมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จะเห็นได้ว่าที่ HRT 2.5 มีค่า OLR เท่ากับ 4.27 kg SCOD/m^3.d ซึ่งเป็นค่า OLR ที่สูงที่สุดของการทดลองนี้ นั่นคือมีสารอินทรีย์ป้อนเข้าสู่ระบบสูง

เกินที่เชื้อจุลินทรีย์จะย่อยได้หมด โดยสามารถดูได้จากประสิทธิภาพการบำบัด SCOD ของน้ำทิ้งจากระบบหมักจากภาพประกอบที่ 4.14



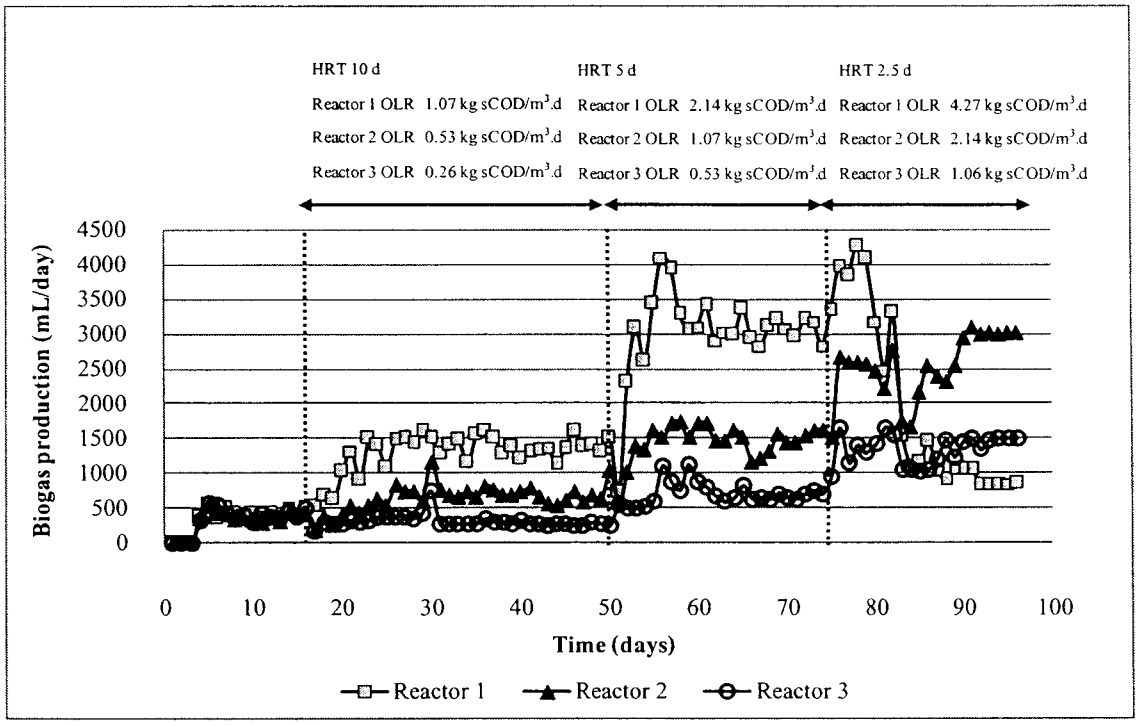
ภาพประกอบที่ 4.14 ประสิทธิภาพการบำบัด SCOD ของน้ำทิ้งจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

ประสิทธิภาพการบำบัด SCOD ของน้ำทิ้งจากระบบหมักที่ HRT 10 ค่า OLR 1.07, 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d เฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 92.45 ± 0.52, 89.89 ± 1.73 และ 85.57 ± 4.28 ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน ค่า OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d ประสิทธิภาพการบำบัดเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 91.76 ± 1.42, 90.27 ± 1.73 และ 87.47 ± 3.71ตามลำดับ และที่ HRT ที่ 2.5 วัน ค่า OLR 4.12, 2.14 และ 1.06 kg SCOD/m^3.d ประสิทธิภาพการบำบัดเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 75.76 ± 6.73, 82.14 ± 2.48 และ 84.20 ± 3.09 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าประสิทธิภาพการบำบัด SCOD ค่อนข้างใกล้เคียงกันโดยเฉลี่ยแล้วจะสูงกว่าร้อยละ 80 ยกเว้นที่ HRT 2.5 วัน ที่ OLR เท่ากับ 4.12 kg SCOD/m^3.d มีค่า

ประสิทธิภาพการบำบัดเฉลี่ยน้อยที่สุด คือ ร้อยละ 75.76 ± 6.73 ซึ่งเกิดจากค่า OLR ที่สูงเกิน ส่งผลต่อการทำงานของจุลินทรีย์สร้างก๊าซมีเทน

4.4.7 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพ (Biogas production)

ปริมาณก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นในระบบเป็นตัวบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของระบบหมักโดยอาศัยการทำงานร่วมกันอย่างต่อเนื่องของจุลินทรีย์สร้างกรดและสร้างมีเทน อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพต่อวันแสดงดังภาพประกอบที่ 4.15

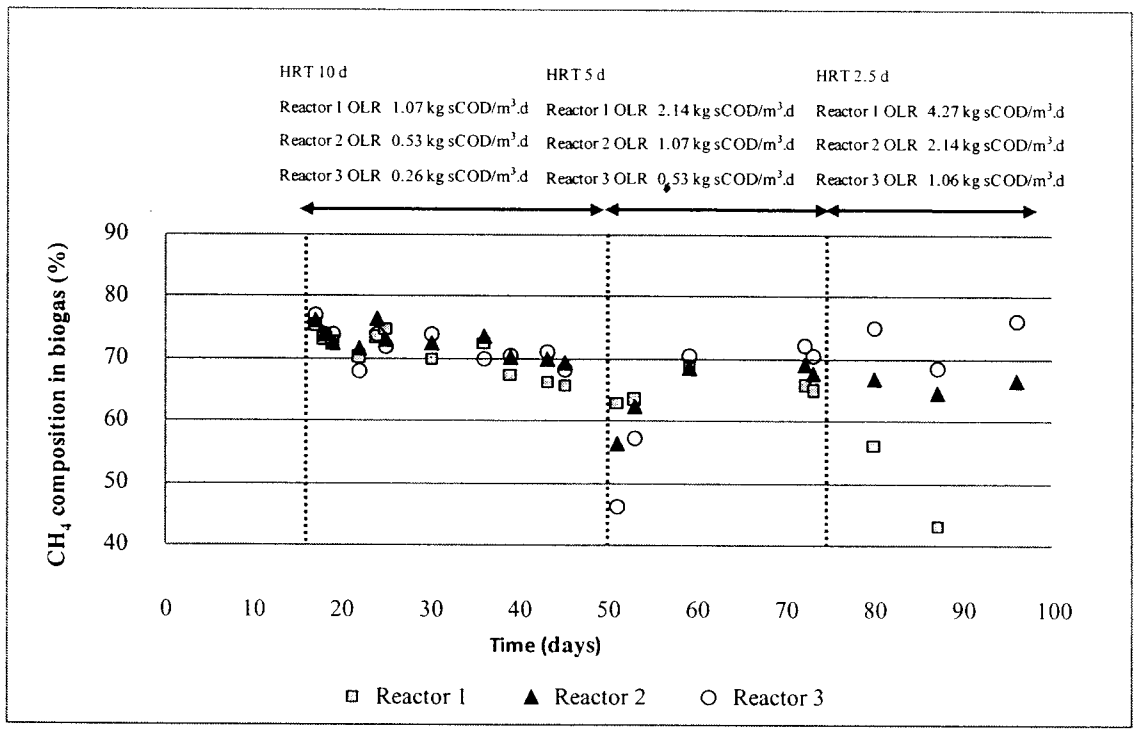


ภาพประกอบที่ 4.15 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพในแต่ละวันของการทดลอง

การทดลองที่ HRT 10 วัน ที่ OLR 1.07 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 1,423 ± 104, 697 ± 108 และ 259 ± 13 ml/d/2.5 L ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน ที่ OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 3,093 ± 179, 1,451 ± 142 และ 670 ± 62 ml/d/2.5 L ตามลำดับ และที่ HRT สุดท้าย 2.5 วัน ที่ OLR 4.27, 2.14 และ 1.06 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 914 ± 105, 3,000 ± 43 และ 1,436 ± 96 ml/d/2.5 L ตามลำดับ

4.4.8 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทน (Methane production)

จากการนำก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นไปวิเคราะห์องค์ประกอบโดยครื่อง GC-TCD ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 4.16 พบว่าร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนจากการทดลองที่ HRT 10 วัน ที่ OLR 1.07, 0.53 และ 0.26 kg SCOD/m^3.d มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 70.87 ± 3.30, 72.52 ± 2.34 และ 71.92 ± 2.77 ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน ที่ OLR 2.14, 1.07 และ 0.53 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนเฉลี่ยเท่ากับ 66.17 ± 1.92, 68.28 ± 0.67 และ 70.96 ± 0.85 ตามลำดับ และที่ HRT สุดท้าย 2.5 วัน ที่ OLR 4.27, 2.14 และ 1.06 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนเฉลี่ยเท่ากับ 45.67 ± 9.32, 65.78 ± 1.28 และ 73.16 ± 4.08 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนโดยเฉลี่ยจะสูงกว่า ร้อยละ 65 แสดงให้เห็นว่าระบบหมักมีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพได้ดี ยกเว้น ถังปฏิกรณ์ 1 HRT 2.5 วัน ที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนโดยเฉลี่ยต่ำที่สุด คือ ร้อยละ 45.67 ± 9.32 การที่ระบบหมักผลิตก๊าซมีเทนได้น้อยนั้นเกิดจากความล้มเหลวของระบบอันเนื่องมาจากสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าระบบหมักสูงเกินกว่าที่จุลินทรีย์สร้างมีเทนจะรับได้ จนเกิดภาวะ Shock Load ขึ้นในระบบนั่นเอง



ภาพประกอบที่ 4.16 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนในระบบหมักต่อวัน

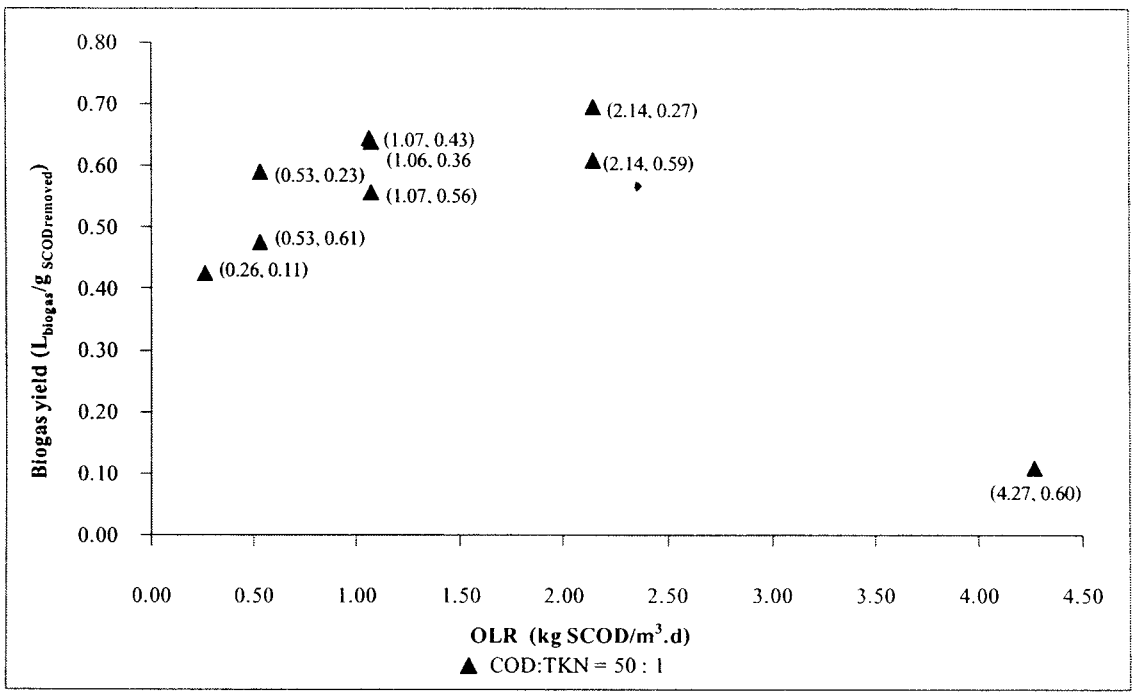
4.4.9 ผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทน

จากผลของอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพและร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่สภาวะคงตัวที่ HRT และ OLR ต่างๆ เมื่อนำมาคำนวณผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทน ค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.2

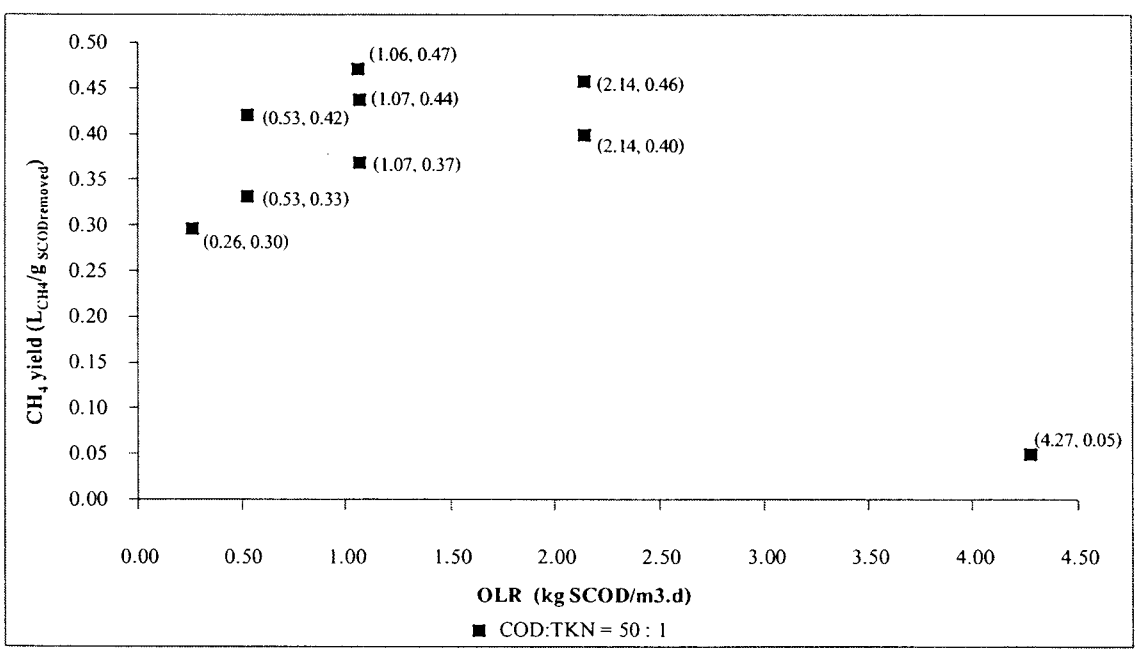
ตารางที่ 4.2 ผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทนที่สภาวะคงตัวที่ OLR ต่าง ๆ กัน

ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	OLR (kg SCOD/m^3.d)	Biogas Yield L_{biogas}/g $SCOD_{removed}$	Methane Yield L_{CH4}/g $SCOD_{removed}$
1	10	1.07	0.56 ± 0.004	0.37 ± 0.006
	5	2.14	0.61 ± 0.034	0.40 ± 0.027
	2.5	4.27	0.11 ± 0.004	0.05 ± 0.009
2	10	0.53	0.48 ± 0.020	0.33 ± 0.014
	5	1.07	0.64 ± 0.047	0.44 ± 0.028
	2.5	2.14	0.70 ± 0.017	0.46 ± 0.016
3	10	0.26	0.43 ± 0.005	0.30 ± 0.009
	5	0.53	0.59 ± 0.050	0.42 ± 0.032
	2.5	1.06	0.64 ± 0.028	0.47 ± 0.032

จากตารางที่ 4.2 พบว่าในถังปฏิกรณ์ที่ 2 HRT 2.5 วัน ที่ OLR 2.14 kg SCOD/m^3.d ผลผลิตก๊าซชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 0.70 L_{biogas}/g $SCOD_{removed}$ และผลผลิตก๊าซมีเทนเท่ากับ 0.46 L_{CH4}/g $SCOD_{removed}$ และมีความสัมพันธ์กับ OLR ดังภาพประกอบที่ 4.17-4.18



ภาพประกอบที่ 4.17 ความสัมพันธ์ของ OLR และผลผลิตก๊าซชีวภาพเฉลี่ยที่สภาวะคงตัว



ภาพประกอบที่ 4.18 ความสัมพันธ์ของ OLR และผลผลิตก๊าซมีเทนเฉลี่ยที่สภาวะคงตัว

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ OLR เพิ่มขึ้นผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ที่ผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทนลดลงเนื่องจากระบบหมักเริ่มล้มเหลว โดยมีสาเหตุมาจากปริมาณจุลินทรีย์ที่มีน้อยกว่าสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบ ซึ่งอันที่จริงแล้วระบบหมักแบบ CSTR ควรรับ OLR ที่สูง ๆ ได้ เช่นจากงานวิจัยของ Cail and Barford (1985) ที่ศึกษาระบบหมักไร้อากาศแบบ Semi-continuous ที่สภาวะมีโซฟิลิก อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส HRT 5.6 วันสามารถรับ OLR ได้สูงถึง 12.6 kg TCOD/m^3.d

4.4.10 ตะกอนจุลินทรีย์ภายในถังปฏิกิริยา

ตะกอนจุลินทรีย์จะวัดปริมาณในรูปของ MLVSS เปรียบเทียบก่อนและหลังการทดลอง ผลแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบ MLVSS ก่อนและหลังการทดลอง

ถังปฏิกรณ์	ก่อนทดลอง (mg/L)	หลังทดลอง (mg/L)
1	37,500	41,564
2	37,500	41,212
3	37,500	40,900

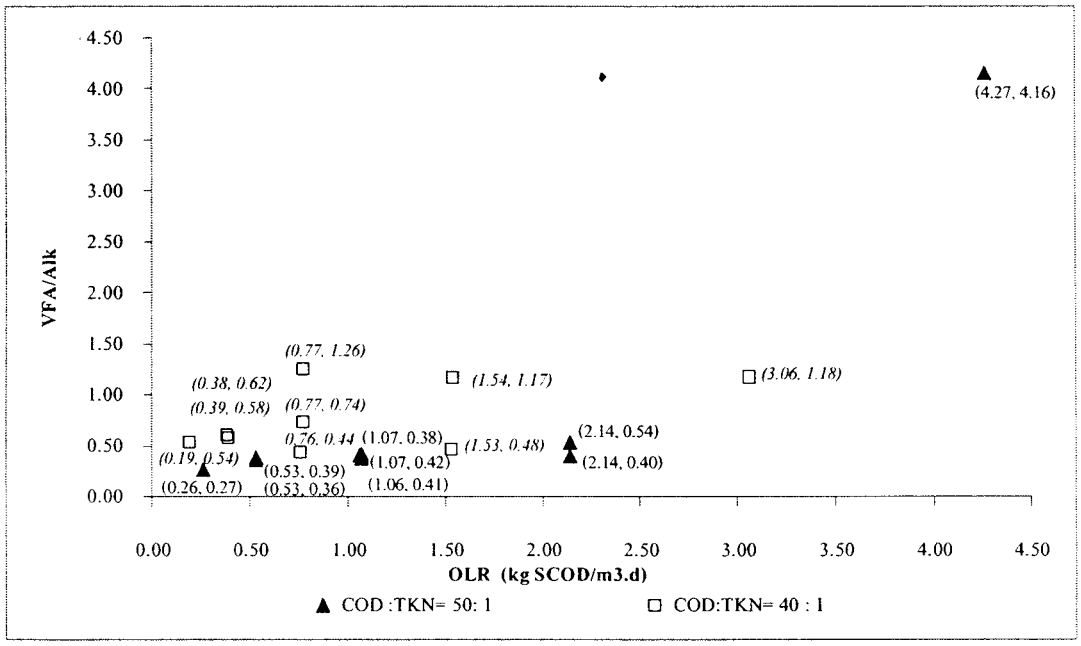
จากตารางพบว่าปริมาณตะกอนจุลินทรีย์ภายหลังการทดลองเพิ่มขึ้น นั่นแสดงว่าเชื้อจุลินทรีย์มีการเจริญเติบโตขึ้นในระหว่างกระบวนการหมัก

4.4.11 ผลของอัตราส่วน COD:TKN

4.4.11.1 กรด-ด่าง กรดระเหยง่าย และอัตราส่วนกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่าง

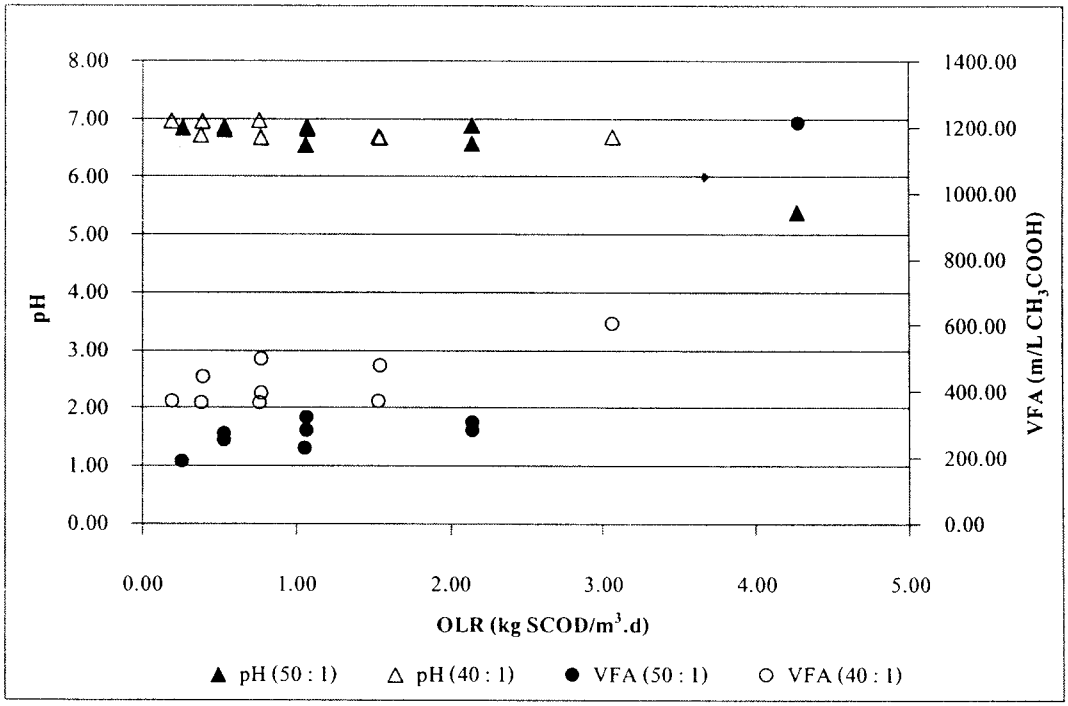
เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วน VFA : Alk ที่ OLR ต่างๆ ของอัตราส่วน COD : TKN เท่ากับ 50 : 1 และ 40:1 พบว่าโดยส่วนใหญ่อัตราส่วน VFA : Alk ที่ 50 : 1 และ 40 :1 อยู่ในช่วงที่เหมาะสม ยกเว้นที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ของอัตราส่วน 50 : 1ที่มีอัตราส่วน VFA : Alk เกินช่วงที่

เหมาะสมไปมาก เนื่องจากการสะสมของ VFA ในระบบเกินที่จุลินทรีย์จะรับได้ ดังภาพประกอบที่ 4.19



ภาพประกอบที่ 4.19 อัตราส่วน VFA : Alk ที่ OLR ต่างๆ ของอัตราส่วน COD : TKN เท่ากับ 50 : 1 และ 40 : 1

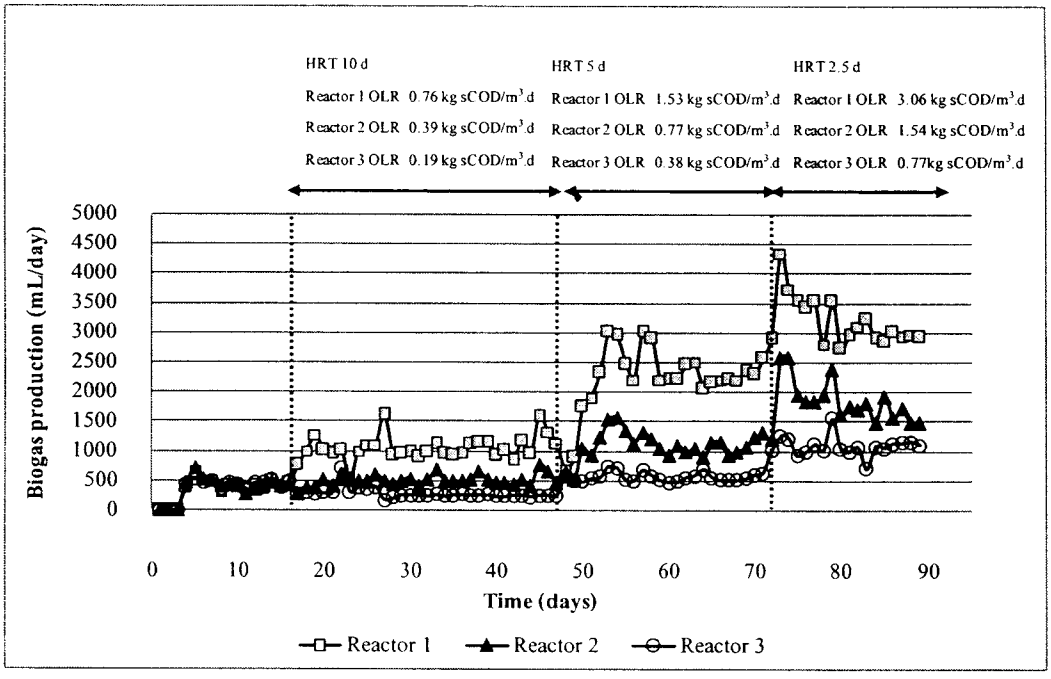
เมื่อพิจารณาค่า pH และ VFA ที่ OLR ต่างๆ ของอัตราส่วน COD : TKN เท่ากับ 50 : 1 และ 40 : 1 พบว่าเมื่อ VFA เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า pH เพิ่มขึ้น พิจารณาที่อัตราส่วน 40 : 1 ที่ค่า OLR สูงสุด ค่า VFA สูงสุด ยังเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่เหมาะสม จึงทำให้ระบบยังดำเนินได้อย่างปกติ แต่ที่อัตราส่วน 50 : 1 ที่ค่า OLR สูงสุด ค่า VFA สูงสุด เป็นค่าที่เกินช่วงที่เหมาะสมไปมาก จึงทำให้ระบบเกิดความล้มเหลว และอีกสาเหตุหนึ่งน่าจะมาจากปริมาณตะกอนจุลินทรีย์น้อยกว่าสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบ ปัจจัยเหล่านี้จึงเป็นสาเหตุให้ที่อัตราส่วน 50 : 1 ในถังปฏิกรณ์ที่ 1 HRT 2.5 วัน OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d เกิดความล้มเหลว ดังภาพประกอบที่ 4.20



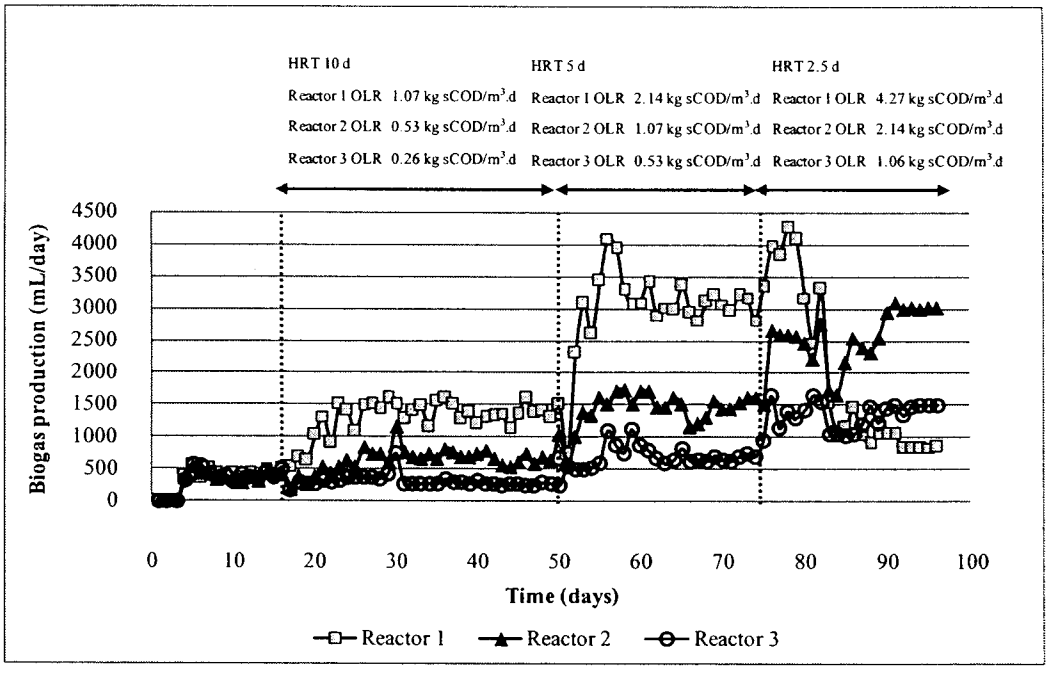
ภาพประกอบที่ 4.20 pH และ VFA ที่ OLR ต่างๆ ของอัตราส่วน COD : TKN เท่ากับ 50 : 1 และ 40 : 1

4.4.11.2 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพและร้อยละของก๊าซมีเทน

จากผลการทดลองด้วยการหมักแบบแบทช์ที่ได้ว่าอัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ในการหมักแบบ Semi-CSTR นอกจากการทดลองโดยใช้อัตราส่วน COD : TKN เท่ากับ 50:1 ได้ทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1 จากการทดลองที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1 พบว่าที่ HRT 10 วัน OLR 0.76, 0.39 และ 0.19 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 1,144 ± 245, 531 ± 243 และ 243 ± 10 ml/d/2.5 L ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน OLR 1.53, 0.77 และ 0.38 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 2,343 ± 250, 1,091 ± 134 และ 612 ± 149 ml/d/2.5 L ตามลำดับ และที่ HRT 2.5 วัน OLR 3.06, 1.54 และ 0.77 kg SCOD/m^3.d มีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวเฉลี่ยเท่ากับ 2,960 ± 132, 1,080 ± 132 และ 567 ± 60 ml/d/2.5 L ตามลำดับ ดังภาพประกอบที่ 4.21-4.22



ภาพประกอบที่ 4.21 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพในแต่ละวันที่อัตราส่วน COD:TKN เท่า 40:1

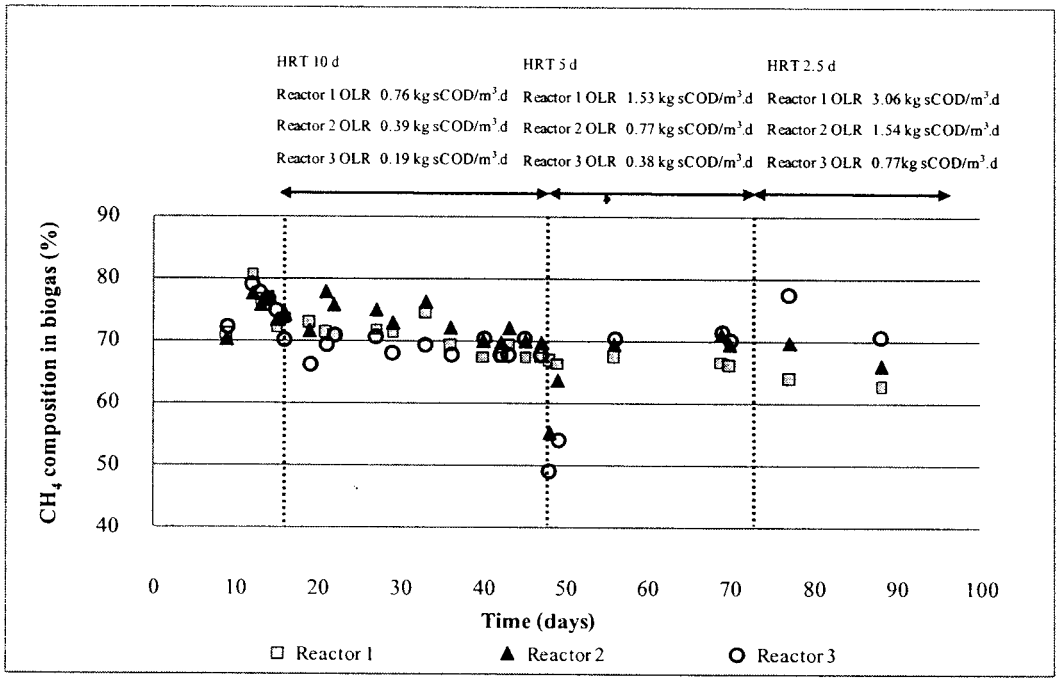


ภาพประกอบที่ 4.22 อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพในแต่ละวันที่อัตราส่วน COD:TKN เท่า 50:1

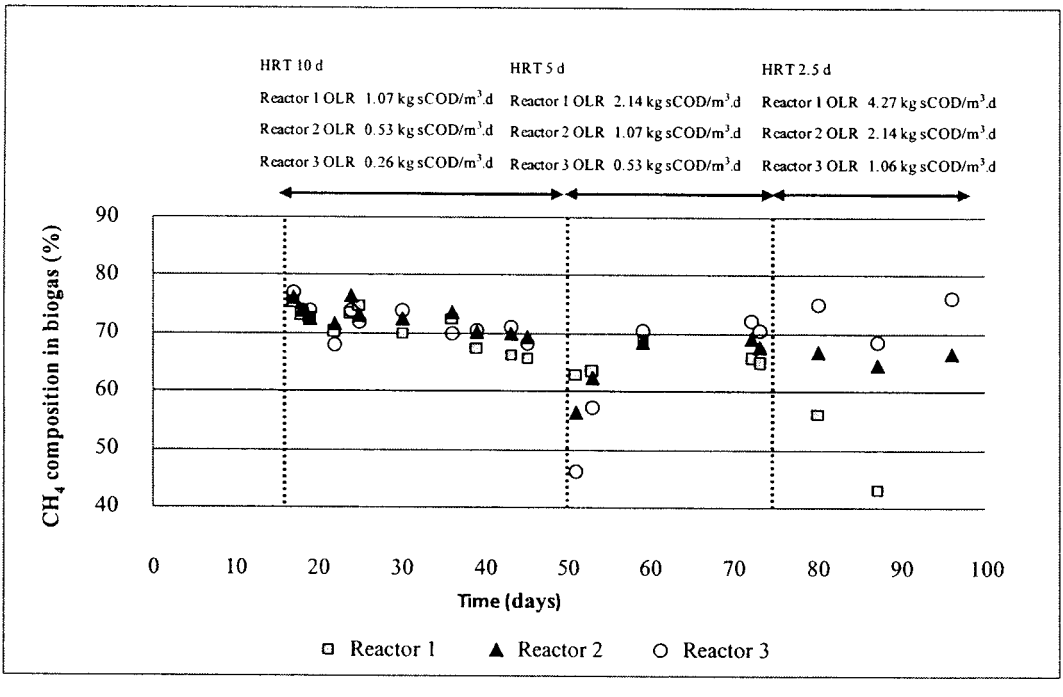
จากผลการทดลองข้างต้นเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน COD:TKN ที่ 50:1 และ 40:1 ที่ HRT เดียวกัน พบว่าโดยภาพรวมอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวของอัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 มีค่าสูงกว่าที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1 เนื่องจากที่อัตราส่วน COD :TKN เท่ากับ 50:1 มีปริมาณสารอินทรีย์สูงกว่าที่อัตราส่วน 40:1 ยกเว้นในถังปฏิกรณ์ที่ 1 HRT 2.5 วัน OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ที่อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพของอัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 ลดลง เนื่องจากปริมาณสารอินทรีย์สูงเกิน แต่สำหรับที่อัตราส่วน 40:1 OLR 3.06 kg SCOD/m^3.d ระบบยังผลิตก๊าซชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากค่า OLR ยังอยู่ในช่วงที่จุลินทรีย์ยังสามารถรับได้

ที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1 พบว่าที่ HRT 10 วัน OLR 0.76, 0.39 และ 0.19 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนโดยเฉลี่ยเท่ากับ 67.93 ± 0.96, 70.52 ± 1.27 และ 68.60 ± 1.50 ตามลำดับ ที่ HRT 5 วัน OLR 1.53, 0.77 และ 0.38 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนโดยเฉลี่ยเท่ากับ 66.58 ± 0.73, 69.93 ± 0.93 และ 70.60 ± 0.72 ตามลำดับ และที่ HRT 2.5 วัน OLR 3.06, 1.54 และ 0.77 kg SCOD/m^3.d มีร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนโดยเฉลี่ยท่ากับ 63.15 ± 0.98, 67.86 ± 2.50 และ 73.92 ± 4.89 ตามลำดับ ดังภาพประกอบที่ 4.23 โดยภาพรวมร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่สภาวะคงตัวที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1(ภาพประกอบที่ 4.24) และ 40:1 มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

จากผลของอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะคงตัวของอัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 มีค่าสูงกว่าที่อัตราส่วน 40:1 แต่ยังไม่สามารถสรุปได้ว่าที่อัตราส่วน 50:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากที่อัตราส่วน 50:1 มีปริมาณสารอินทรีย์สูงกว่าที่อัตราส่วน 40:1 จึงส่งผลให้ได้ปริมาณก๊าซชีวภาพที่สูงกว่า อีกทั้งร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่ก็มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการพิจารณาว่าอัตราส่วนใดเหมาะสมจะพิจารณาจาก ผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทน



ภาพประกอบที่ 4.23 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 40:1



ภาพประกอบที่ 4.24 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1

4.4.11.2 เปรียบเทียบผลผลิตก๊าซชีวภาพและ ก๊าซมีเทนในห้องปฏิบัติการกับทฤษฎี และพารามิเตอร์สำคัญที่เกี่ยวข้องในกระบวนการหมัก

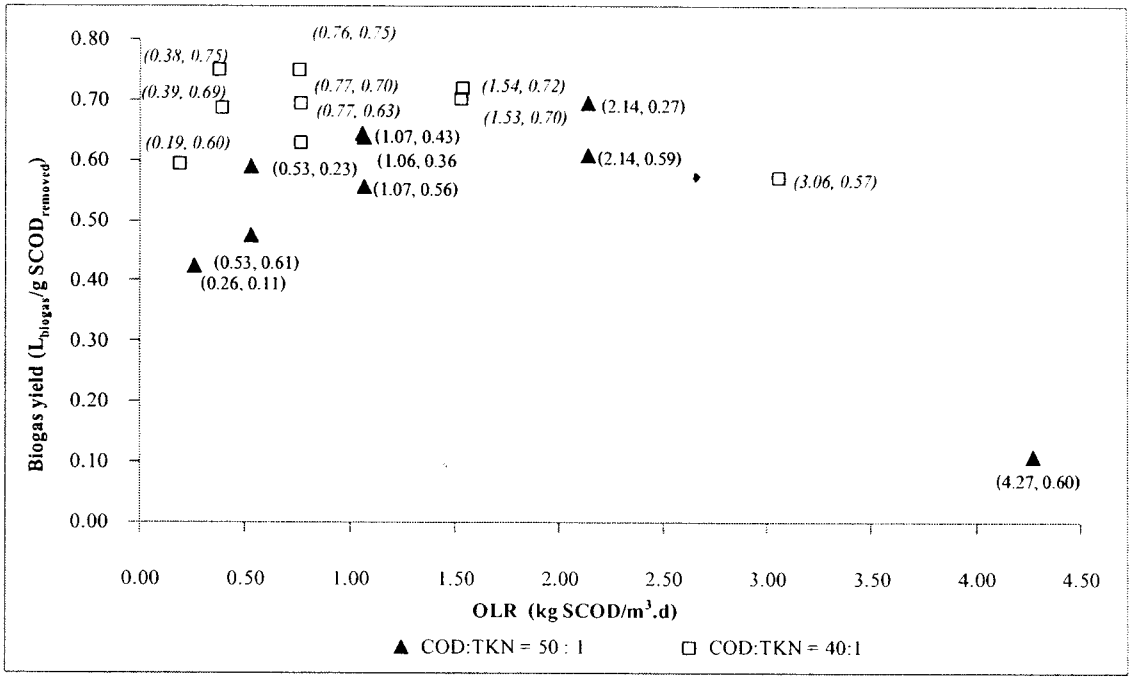
เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนในห้องปฏิบัติการกับค่าทางทฤษฎี ผลผลิตก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้น 0.5 $L_{biogas}/g_{TCOD\text{ที่ถูกบำบัดไป}}$ และผลิตก๊าซมีเทน 0.35 $L_{Methane}/g_{TCOD\text{ ที่ถูกบำบัดไป}}$ (McCarty, 1964) โดยผลการคำนวณผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนที่สภาวะคงตัวตลอดระยะเวลาการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 ซึ่งสามารถคำนวณได้โดย

$$\text{ผลผลิตก๊าซชีวภาพ}\left(\frac{L_{Biogas}}{g_{SCOD\text{ ที่ถูกบำบัด}}}\right) = \frac{\text{Biogas production (L/d)}}{[SCOD_{inf}\text{-}SCOD_{eff}\text{ (g/L)}] \times Q\text{ (L/d)}}$$

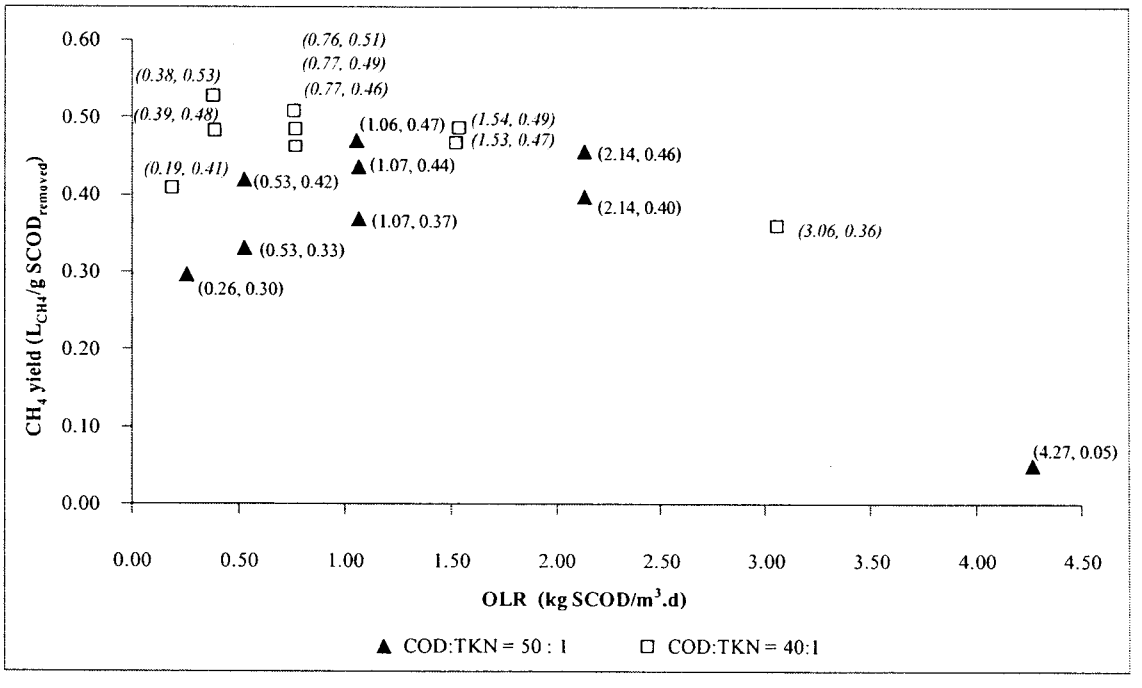
$$\text{ผลผลิตก๊าซมีเทน}\left(\frac{L_{Methane}}{g_{SCOD\text{ ที่ถูกบำบัด}}}\right) = \frac{\text{Methane production (L/d)}}{[SCOD_{inf}\text{-}SCOD_{eff}\text{ (g/L)}] \times Q\text{ (L/d)}}$$

ตาราง 4.4 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สภาวะคงตัวของน้ำทิ้งที่ออกจากระบบหมักที่ COD:TKN เท่ากับ 50:1 และ 40:1

Reactor	OLR (Kg SCOD/m^3.d)	Biogas yield (L/gSCODremoved)	Methane (L/gSCODremoved)	pH	VFA (mg/LCH_3COOH)	VFA/Alk
50 : 1						
1	1.07	0.56 ± 0.004	0.37 ± 0.006	6.83 ± 0.16	325.00 ± 22.91	0.42 ± 0.02
	2.14	0.61 ± 0.034	0.40 ± 0.027	6.89 ± 0.13	283.33 ± 125.83	0.40 ± 0.18
	4.27	0.11 ± 0.004	0.05 ± 0.009	5.39 ± 0.06	1216.67 ± 28.87	4.16 ± 0.29
2	0.53	0.48 ± 0.020	0.33 ± 0.014	6.86 ± 0.17	275.00 ± 108.51	0.39 ± 0.14
	1.07	0.64 ± 0.047	0.44 ± 0.028	6.87 ± 0.16	283.33 ± 158.77	0.38 ± 0.20
	2.14	0.70 ± 0.017	0.46 ± 0.016	6.57 ± 0.11	310.00 ± 36.06	0.54 ± 0.06
3	0.26	0.43 ± 0.005	0.30 ± 0.009	6.84 ± 0.29	191.67 ± 52.04	0.27 ± 0.05
	0.53	0.59 ± 0.050	0.42 ± 0.032	6.81 ± 0.22	256.67 ± 146.40	0.36 ± 0.14
	1.06	0.64 ± 0.028	0.47 ± 0.032	6.55 ± 0.10	232.67 ± 30.02	0.41 ± 0.08
40 : 1						
1	0.76	0.75 ± 0.143	0.51 ± 0.093	6.97 ± 0.22	370.00 ± 54.67	0.44 ± 0.07
	1.53	0.70 ± 0.061	0.47 ± 0.036	6.69 ± 0.10	375.00 ± 75.00	0.48 ± 0.11
	3.06	0.57 ± 0.029	0.36 ± 0.023	6.69 ± 0.42	608.33 ± 225.46	1.18 ± 0.60
2	0.39	0.69 ± 0.199	0.48 ± 0.136	6.96 ± 0.15	446.33 ± 243.00	0.58 ± 0.30
	0.77	0.70 ± 0.170	0.49 ± 0.116	6.67 ± 0.08	400.00 ± 43.30	0.74 ± 0.22
	1.54	0.72 ± 0.031	0.49 ± 0.025	6.67 ± 0.57	483.33 ± 128.29	1.17 ± 0.30
3	0.19	0.60 ± 0.016	0.41 ± 0.017	6.96 ± 0.15	373.67 ± 183.18	0.54 ± 0.12
	0.38	0.75 ± 0.203	0.53 ± 0.139	6.71 ± 0.21	368.67 ± 135.72	0.62 ± 0.19
	0.77	0.63 ± 0.150	0.46 ± 0.093	6.67 ± 0.66	500.00 ± 125.00	1.26 ± 0.22



ภาพประกอบที่ 4.25 ร้อยละการผลิตก๊าซชีวภาพที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 และ 40:1



ภาพประกอบที่ 4.26 ร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนที่อัตราส่วน COD:TKN เท่ากับ 50:1 และ 40:1

จากตารางจะเห็นได้ว่าค่าผลได้ของการผลิตก๊าซชีวภาพและมีเทนมีค่าสูงกว่าค่าทฤษฎี เนื่องจากใช้ SCOD ในการคำนวณแทน TCOD

จากภาพประกอบที่ 4.25-4.26 พบว่าเมื่อ OLR เพิ่มขึ้นผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ที่ผลผลิตก๊าซชีวภาพและผลผลิตก๊าซมีเทนลดลงเนื่องจากระบบหมักเริ่มล้มเหลว โดยมีสาเหตุมาจากปริมาณจุลินทรีย์ที่มีน้อยกว่าสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบ ซึ่งอันที่จริงแล้วระบบหมักแบบ CSTR ควรรับ OLR ที่สูงๆ ได้ เช่นจากงานวิจัยของ Cail and Barford (1985) ที่ศึกษาระบบหมักไร้อากาศแบบ Semi-continuous ที่สภาวะมีโซฟิลิกอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส HRT 5.6 วันสามารถรับ OLR ได้สูงถึง 12.6 kg TCOD/m^3.d

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนพบว่าโดยภาพรวมผลผลิตก๊าซชีวภาพและก๊าซมีเทนที่อัตราส่วน COD:TKN 40:1 สูงกว่า อัตราส่วน 50:1 โดยพบว่าที่อัตราส่วน 40:1 ผลผลิตก๊าซชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 0.75 $L_{biogas}/g_{SCODremoved}$ และก๊าซมีเทน 0.53 $L_{CH4}/g_{SCODremoved}$ ที่ OLR เท่ากับ 0.38 kg SCOD/m^3.d และนำไปคำนวณด้านเศรษฐศาสตร์ต่อไป

4.4.12 ผลการคำนวณด้านเศรษฐศาสตร์

จากผลการทดลองข้างต้นสามารถสรุปสภาวะการทดลองได้ว่าอัตราส่วน COD:TKN ที่เหมาะสม คือ 40:1 ที่ OLR เท่ากับ 0.38 kg SCOD/m^3.d HRT เท่ากับ 5 วัน อัตราการป้อนสารอินทรีย์เข้าสู่ระบบเท่ากับ 0.50 ลิตร/วัน สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้สูงสุดที่ 0.562 ± 0.070 ลิตร/วัน และผลผลิตก๊าซชีวภาพเท่ากับ 0.75 $L_{biogas}/g_{SCODremoved}$ และผลิตก๊าซมีเทนเท่ากับ 0.53 kg SCOD/m^3.d ข้อมูลที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการนี้จะนำไปคำนวณในระบบหมักที่ใหญ่ขึ้นเป็น 8 ลูกบาศก์เมตร อัตราการป้อนสารต่อวันเท่ากับ 0.8 ลูกบาศก์เมตร/วัน โดยต้นทุนรวมทั้งหมดคิดเป็น 64,887.45 บาทต่อปี ดังตารางที่ 4.5 (รายละเอียดการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค) และมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพ 539.52 ลูกบาศก์เมตร/ปี

ตาราง 4.5 ต้นทุนการผลิตก๊าซชีวภาพต่อปีในระบบหมัก 8 ลูกบาศก์เมตร

ต้นทุน	บาท/ปี
การแยกกลีเซอรอล	1,840.50
ค่าน้ำประปา	8,160
ค่าไฟฟ้า	2,086.95
ค่าแรง (176 บาท/วัน)	52,800
ต้นทุนรวม	64,887.45

อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพต่อปี

ถังหมักขนาด 0.0025 ลูกบาศก์เมตร ผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.000562 ลูกบาศก์เมตร/วัน

ถังหมักขนาด 8 ลูกบาศก์เมตร จะผลิตก๊าซชีวภาพได้

$$= \frac{(0.000562 \text{ ลูกบาศก์เมตร/วัน}) \times (8 \text{ ลูกบาศก์เมตร})}{(0.0025 \text{ ลูกบาศก์เมตร})}$$

= 1.7981 ลูกบาศก์เมตร/วัน

= 539.52 ลูกบาศก์เมตร/ปี

แก๊สชีวภาพจำนวน 1 ลูกบาศก์เมตรสามารถนำไปใช้ได้ ผลิตกระแสไฟฟ้า 1.25 กิโลวัตต์

แก๊สชีวภาพจำนวน 539.52 ลูกบาศก์เมตรสามารถนำไปใช้ได้ ผลิตกระแสไฟฟ้า

= 539.52 x 1.25

= 674.4 กิโลวัตต์/ ปี

คิดเป็นเงิน = (674.4 กิโลวัตต์/ปี) x (2.98บาท/กิโลวัตต์)

= 2009.71 บาท/ปี

จากการคำนวณต้นทุนการผลิตเปรียบเทียบกับรายได้จากการนำก๊าซชีวภาพไปผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า พบว่าต้นทุนยังมีค่าสูงกว่ารายได้ แต่ถ้าคิดว่ากระบวนการสามารถบำบัดน้ำเสียและมีก๊าซชีวภาพเป็นผลพลอยได้ ก็จะทำให้กระบวนการมีความคุ้มค่ามากขึ้น นอกจากนี้ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณยังเป็นการผลิตในขนาดเล็ก จึงทำให้มีค่าใช้จ่ายที่สูง ทั้งในส่วนของค่าไฟฟ้าที่คิดจากกำลังขับของมอเตอร์ในการกวน ที่อาจไม่ได้ทำงานเต็มกำลัง และค่าแรงงานที่แรงงานยังสามารถทำงานส่วนอื่นๆ ได้อีก ถ้าทำการขยายขนาดการผลิตจะทำให้ค่าใช้จ่ายทั้งสองส่วนนี้ลดต่ำลง และในการนำก๊าซชีวภาพไปผลิตพลังงานไฟฟ้า ในการเผาไหม้เรายังได้พลังงานความร้อนซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ได้ ที่ควรคิดเป็นผลตอบแทนได้เช่นกัน

บทที่ 5
บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ

จากวิธีการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ 3 วิธี คือ การใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6% การใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 30% และ การใช้ Polyamine 6% ผสมกับ Polyaluminium chloride 94% พบว่าการใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 6% เป็นวิธีการที่เหมาะสมที่สุด คือ มีร้อยละการได้คืนของกลีเซอรอลเท่ากับ 26 ระยะเวลาที่ใช้ในการแยก 1 คืน และค่าใช้จ่ายสารเคมี (Reagent grade) เท่ากับ 13.24 บาท/ กิโลกรัมกลีเซอรอล และสำหรับการนำไปใช้งานจริงจะใช้กรดซัลฟิวริกที่เป็น Commercial grade ซึ่งค่าใช้จ่ายจะลดลงเหลือเพียง 2.08 บาท/กิโลกรัมกลีเซอรอล

5.2 การหมักแบบแบทช์

การหมักแบบแบทช์ใช้ในการศึกษาผลของการใช้กลีเซอรอลที่แยกคืนได้เป็นวัตถุดิบของการหมัก ซึ่งพบว่าการใช้กลีเซอรอลผสมกับมูลสุกรและตะกอนจุลินทรีย์ให้ทั้งปริมาณก๊าซชีวภาพและคุณภาพ (ส่วนประกอบมีเทน) สูงที่สุด การใช้กลีเซอรอลผสมตะกอนจุลินทรีย์ให้ทั้งปริมาณและคุณภาพก๊าซชีวภาพรองลงมา โดยปริมาณก๊าซมีเทนสูงกว่าการใช้มูลสุกรร่วมกับหัวเชื้อจุลินทรีย์ มูลสุกรเพียงอย่างเดียว และหัวเชื้อจุลินทรีย์เพียงอย่างเดียวมาก จากผลการทดลองนี้จึงมั่นใจได้ว่ากลีเซอรอลเป็นสารที่ช่วยให้กระบวนการหมักเกิดได้ดีขึ้น

นอกจากนี้การหมักแบบแบทช์ยังถูกใช้ในการศึกษาสัดส่วนระหว่างกลีเซอรอลและมูลสุกรที่เหมาะสมโดยนำเสนอในเทอมของอัตราส่วน COD:TKN ซึ่งพบว่าอัตราส่วน COD:TKN 50:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด โดยมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 446 มิลลิลิตร/วัน และอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสะสมตลอดการทดลองเท่ากับ 1,062 มิลลิลิตร

5.3 การหมักแบบ Semi-CSTR

1) สภาพแวดล้อมในการทำงานของระบบตลอดการทดลอง พบว่า อุณหภูมิห้องอยู่ในช่วง 30-36 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่เหมาะสมต่อการทำงานของแบคทีเรียมีโซฟิลิกจึงไม่ได้มีการปรับอุณหภูมิ ค่าพีเอช และสภาพด่าง เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารปรับพีเอช จะยังมีค่าที่ไม่เหมาะสม เมื่อเปลี่ยนมาใช้โซเดียมไบคาร์บอเนตทำให้มีค่าพีเอชและสภาพด่างที่เหมาะสม ยกเว้นในถังปฏิกรณ์ที่ 1 HRT 2.5 วัน OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ที่ค่าพีเอชลดลงจนถึง 5.33 และสภาพด่างลดต่ำลงมาอยู่ที่ 270 mg/l $CaCO_3$ ปริมาณกรดระเหยง่ายและอัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างอยู่ในช่วงที่เหมาะสม ยกเว้นในถังปฏิกรณ์ที่ 1 HRT 2.5 วัน OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d ที่ปริมาณกรดระเหยง่ายเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 1,250 mg/l CH_3COOH และ อัตราส่วนของกรดระเหยง่ายต่อสภาพด่างเท่ากับ 0.75 ซึ่งไม่เหมาะสมกับระบบนัก ทั้งนี้เนื่องจากค่า OLR ที่สูงเกิน

2) ที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ เท่ากับ 0.26-2.14 kg SCOD/m^3.d พบว่าระบบมีประสิทธิภาพในการบำบัดสารอินทรีย์เฉลี่ยร้อยละ 82.14-92.45 แต่ที่ OLR 4.27 kg SCOD/m^3.d พบว่าระบบมีประสิทธิภาพในการบำบัดสารอินทรีย์ในรูป SCOD เฉลี่ยร้อยละ 75.76

3) ระบบสามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้สูงขึ้นเมื่อ OLR เพิ่มขึ้น โดยมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพต่อปริมาตรถังเฉลี่ย 0.102-1.200 ลิตร/ลิตร/วัน โดย OLR ที่ให้ปริมาตรเฉลี่ยสูงสุด คือ 2.14 kg SCOD/m^3.d

4) อัตราส่วน COD:TKN 50:1 ให้อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพที่สูงกว่า อัตราส่วน 40:1 โดยคุณภาพของก๊าซชีวภาพไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากมีปริมาณสารอินทรีย์ในระบบมากว่า แต่เมื่อพจารณาผลผลิตก๊าซชีวภาพพบว่าอัตราส่วน 40:1 ให้ผลิตต่อกรัม COD สูงกว่า โดยผลผลิตก๊าซชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 0.75 $L_{biogas}/g_{SCODremoved}$ และผลผลิตก๊าซมีเทน 0.53 $L_{CH4}/g_{SCODremoved}$ ที่ OLR เท่ากับ 0.38kg SCOD/m^3.d ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วน 40:1 จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม

5.4 บทสรุป

เราสามารถนำกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลมาเพิ่มมูลค่าโดยการนำมาผ่านกระบวนการแยกสารอินทรีย์ด้วยวิธีการที่มีค่าใช้จ่ายไม่สูงนัก และนำกลีเซอรอลที่แยกได้มาผลิตเป็นก๊าซชีวภาพโดยการหมักร่วมกับมูลสุกรและตะกอนจุลินทรีย์เม็ด ถึงแม้ว่าปริมาณกลีเซอรอลดิบที่นำมาใช้นั้นจะมีปริมาณไม่มากนัก คือ ใช้กลีเซอรอลดิบที่แยกชั้นแล้วสูงสุด 25 กรัมต่อปริมาตรใช้งาน 2.5 ลิตร ถ้ามองในมุมของการลดปริมาณกลีเซอรอลดิบที่สะสมในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอาจจะยังไม่ได้แก้ปัญหาตรงนี้มากนัก แต่ถ้าขยายขนาดกระบวนการหมักก็จะทำให้มีการใช้กลีเซอรอลดิบมากขึ้น และเมื่อมองในมุมของการพัฒนากระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพแล้ว จากผลการทดลองพบว่าการเติมกลีเซอรอลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังพบว่าร้อยละการผลิตก๊าซมีเทนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี สามารถนำไปใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงในฟาร์มสุกรได้ต่อไป

5.5 ข้อเสนอแนะ

1) ควรศึกษาเพิ่มเติมด้วยการปรับอัตราส่วนของ COD:TKN ให้สูงขึ้นสำหรับการหมักแบบ Semi-CSTR เพื่อให้มีการใช้กลีเซอรอลมากขึ้น

2) . ควรศึกษาเพิ่มเติมในระบบที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีระบบนำตะกอนจุลินทรีย์ป้อนกลับใหม่ ซึ่งจะทำให้ระบบมีความเสถียรมากยิ่งขึ้นและสามารถรองรับภาระบรรทุกสารอินทรีย์ได้เพิ่มขึ้น

3) ศึกษาเพิ่มเติมการนำก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้ไปประยุกต์ใช้กับฟาร์มเลี้ยงสุกร รวมทั้งการศึกษาผลทางเศรษฐศาสตร์ควบคู่กันไปด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงอื่น

บรรณานุกรม

เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์. 2543. วิศวกรรมการกำจัดน้ำเสีย เล่ม 4. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรังสิต.

ธนาวัฒน์ รักกมล. 2549. ประสิทธิภาพของระบบบำบัดเอเอสบีอาร์ แบบเทอร์โมฟิลิกและมีโซฟิลิกในการบำบัดน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, คณะการจัดการสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

มารศรี เรืองจิตชัชวาล. 2541. "ก๊าซชีวภาพ" วารสารพลังงาน. 8(43) : 39-44.

Andrew, J.F. 1976. "Control strategies for anaerobic digestion process : part II." , Water and Sewage Works. 122 : 74-86.

Asakuma, Y., Maeda, K., Kuramochi, H. and Fukui, K.2008. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel 88* (2009):786–791.

Braun, R., Drosg, B., Bochmann, G., Weiβ, S. and Kirchmayr, R. 2010. Recent Developments in Bio-Energy Recovery Through Fermentation. In Microbes at Work: From Wastes to Resources, First Edition. Springer.

Cail, R.G. and Barford, J.P. 1985. Mesophilic semi-continuous anaerobic digestion of palm oil mill effluent. Biomass. 7(4) : 287-295

Clacens, J.M., Pouilloux, Y. and Barrault, J. 2002. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General* 227(1-2):181-190.

Dasari, M.A., Kiatsimkul, P., Sutterlin, W.R. and Suppes, G.J. 2005. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 281 (2005): 225–231.

Dasari.M. 2007. Crude glycerol potential described. *Feedstuffs reprint with permission.* vol.79, no.43 (October). http://www.feedenergy.com/MDasariFS2007. [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol htm (accessed March 21, 2009)

Deublein, D. and Steinhauser, A. 2008. *Biogas from waste and renewable resources.*An introduction.Germany

Forday, W. and Greenfield, P. F. 1982. The role of anaerobic digestion in wastewater treatment in anaerobic digestion-recent development in technology and control (Hallbert E.ed.). Department of Chemical Engineering. The university of Sydney. pp. 1-25.

Fountoulakis, M.S. and Manios, T. 2009. Enhanced methane and hidrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. *Bioresource Technology* 100 (2009) 3043-3047.

Gray, N.F.1981. *Biological of Wastewater Treatment.* New York: Oxford Science Pubication

Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee W.C. and Foglia, T. A. 2006. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs, *Bioresource Technology*, 97: 671-678.

Hach Company. 2007. Karl Fischer Volumetric Titration Theory and practice. http://hachlange.ma/country/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14788120/type/pdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/3o3EQxUOZZG_qY_FR0uNyrBOszk/M_lxw

Halbert, E.J. 1981. Process operation and monitoring; C. poison and inhibitors. Proceeding of the 1st ASEAN Seminar Workshop on Biogas Technology, ASEAN Committee on Scilnce and Technology Manila, Philippines. 369-385.

Hautfenn, A. 1980. International Union of Pure and Applied Chemistry, pp. 1939-1954. Britain: Pergamon Press Ltd.

López, J.A.S., Santos, M.D.L.A.M., Pérez, A.F.C. and Martín, A.M. 2009. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* 100 (2009):5609–5615.

Ma, J., Wambeke, M. V., Carballa, M. and W. Verstraete. 2008. Improvement of the anaerobic digestion of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. *Biotechnology Lett* 30: 861-867.

Metcalf & Eddy, Inc. 1982. "Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse" McGraw-Hill, Inc. New York.

Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Pina, C.D. 2007. From Glycerol to Value-Added Products. *Inter Science* 46 (2007): 4434-4440.

Stumbe, J.F. and Bruchmann, B. 2004. Hyperbranched polyesters based on adipic acid and glycerol. *Macromolecular Rapid Communications* 25(9): 921-924.

Wohlgemut, O. 2008. Co-Digestion of Hog Manure with Glycerol to Boost Biogas and Methane Production. Master of Science, Department of Civil Engineering, University of Manitoba.

X. Qiau-guang,"Waste Glycerol Treatment from

Bio-diesel Production Process", Proc. of UB-UNS Inter. Conf. on Eng. and Envir. 2005 :ICEE Ubonratchathanee University and Chemical Society of Thailand, January 21-23, 2009.

Yang, Y., Tsukahara, K. and Sawayama, S. 2008. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic waste with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. *Process Biochemistry* 43 (2008):362–367.

Zickefoose, C. and Hayes, R. B. J. 1976. "Operation Manual-Anaerobic Sludge Digestion", Publication # EPA 430/9-76-001, Office of Water Program Operation, U.S. Env. Protection Agency. Washington, D.C.., Frb.

www.pyo.nu.ac.th/ene/data/307331/0%20Anaerobic%20digestion.pfd: 21 March 2009

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของน้ำเสียที่ป้อนและน้ำทิ้งที่ออกจากระบบหมักแบบ Semi-CSTR

ตารางภาคผนวกที่ 1 การวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งที่ออกระบบและก๊าซชีวภาพที่ได้จากกระบวนการหมักแบบ Semi-CSTR

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
1-16	1	50	50	0.11	Start-up									
	2	50	50	0.11										
	3	50	50	0.11										
17	1	10	250	1.07	33	7.04	-	-	-	10,679	-	-	520	75.17
	2	10	250	0.53	34	6.87	-	-	-	5,339	-	-	190	75.99
	3	10	250	0.26	33	6.93	-	-	-	2,645	-	-	170	75.88
18	1	10	250	1.07	32	7.22	847	125	0.15	10,679	1100	89.70	670	77.82
	2	10	250	0.53	33	7.28	855	138	0.16	5,339	980	81.64	380	73.89
	3	10	250	0.26	34	7.18	861	166	0.19	2,645	750	71.64	300	73.79
19	1	10	250	1.07	32	7.07	-	-	-	10,679	-	-	630	72.22
	2	10	250	0.53	31	7.07	-	-	-	5,339	-	-	260	72.38
	3	10	250	0.26	33	7.00	-	-	-	2,645	-	-	270	73.89
20	1	10	250	1.07	30	6.72	875	250	0.29	10,679	1250	88.29	1030	-
	2	10	250	0.53	32	6.98	870	270	0.31	5,339	950	82.21	370	-
	3	10	250	0.26	31	6.82	855	310	0.36	2,645	690	73.91	260	-
21	1	10	250	1.07	33	6.61	-	-	-	10,679	-	-	1315	-
	2	10	250	0.53	32	6.59	-	-	-	5,339	-	-	530	-
	3	10	250	0.26	32	6.56	-	-	-	2,645	-	-	320	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
22	1	10	250	1.07	30	6.59	885	297	0.34	10,679	950	91.10	900	70.00
	2	10	250	0.53	31	6.57	781	167	0.21	5,339	890	83.33	430	71.50
	3	10	250	0.26	31	6.51	677	319	0.58	2,645	720	72.78	290	67.84
23	1	10	250	1.07	32	6.49	-	-	-	10,679	-	-	1500	-
	2	10	250	0.53	33	6.46	-	-	-	5,339	-	-	530	-
	3	10	250	0.26	32	6.74	-	-	-	2,645	-	-	325	-
24	1	10	250	1.07	31	6.78	807	167	0.21	10,679	850	92.04	1405	73.13
	2	10	250	0.53	30	6.72	781	146	0.19	5,339	820	84.64	630	76.33
	3	10	250	0.26	30	6.74	677	156	0.23	2,645	500	81.10	360	73.81
25	1	10	250	1.07	32	6.79	-	-	-	10,679	-	-	1070	74.67
	2	10	250	0.53	31	6.82	-	-	-	5,339	-	-	540	72.89
	3	10	250	0.26	32	6.83	-	-	-	2,645	-	-	370	71.78
26	1	10	250	1.07	31	6.71	703	151	0.21	10,679	960	91.01	1480	-
	2	10	250	0.53	30	6.66	678	136	0.20	5,339	781	85.37	830	-
	3	10	250	0.26	31	6.72	552	151	0.27	2,645	520	80.34	370	-
27	1	10	250	1.07	33	6.58	-	-	-	10,679	-	-	1500	-
	2	10	250	0.53	32	6.58	-	-	-	5,339	-	-	735	-
	3	10	250	0.26	32	6.64	-	-	-	2,645	-	-	380	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
28	1	10	250	1.07	32	6.55	710	162	0.23	10,679	920	91.38	1420	-
	2	10	250	0.53	32	6.54	670	129	0.19	5,339	769	85.60	735	-
	3	10	250	0.26	31	6.63	571	135	0.24	2,645	510	80.72	350	-
29	1	10	250	1.07	32	6.51	-	-	-	10,679	-	-	1610	-
	2	10	250	0.53	33	6.50	-	-	-	5,339	-	-	605	-
	3	10	250	0.26	33	6.60	-	-	-	2,645	-	-	430	-
30	1	10	250	1.07	31	6.55	722	111	0.15	10,679	916	91.45	1500	69.88
	2	10	250	0.53	30	6.47	667	111	0.17	5,339	721	86.50	1150	72.21
	3	10	250	0.26	31	6.55	583	111	0.19	2,645	480	81.85	750	73.73
31	1	10	250	1.07	32	7.31	-	-	-	10,679	-	-	1270	-
	2	10	250	0.53	32	7.15	-	-	-	5,339	-	-	760	-
	3	10	250	0.26	31	7.18	-	-	-	2,645	-	-	255	-
32	1	10	250	1.07	32	6.92	714	149	0.21	10,679	838	92.15	1410	-
	2	10	250	0.53	32	6.72	639	139	0.21	5,339	609	88.59	690	-
	3	10	250	0.26	31	6.76	555	139	0.31	2,645	545	79.40	260	-
33	1	10	250	1.07	30	6.62	-	-	-	10,679	-	-	1485	-
	2	10	250	0.53	31	6.62	-	-	-	5,339	-	-	660	-
	3	10	250	0.26	32	6.76	-	-	-	2,645	-	-	260	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
34	1	10	250	1.07	32	6.54	750	160	0.21	10,679	798	92.53	1155	-
	2	10	250	0.53	30	6.52	700	145	0.30	5,339	635	88.11	740	-
	3	10	250	0.26	31	6.54	570	175	0.26	2,645	535	79.77	255	-
35	1	10	250	1.07	32	6.50	-	-	-	10;679	-	-	1550	-
	2	10	250	0.53	32	6.52	-	-	-	5,339	-	-	645	-
	3	10	250	0.26	32	6.58	-	-	-	2,645	-	-	255	-
36	1	10	250	1.07	31	6.67	800	170	0.21	10,679	750	92.98	1605	72.48
	2	10	250	0.53	30	6.70	625	190	0.30	5,339	630	88.20	815	73.42
	3	10	250	0.26	31	6.92	688	180	0.26	2,645	520	80.34	340	69.73
37	1	10	250	1.07	31	6.60	-	-	-	10,679	-	-	1510	-
	2	10	250	0.53	30	6.73	-	-	-	5,339	-	-	765	-
	3	10	250	0.26	31	6.81	-	-	-	2,645	-	-	295	-
38	1	10	250	1.07	31	6.82	850	150	0.18	10,679	780	92.70	1270	-
	2	10	250	0.53	31	6.83	550	150	0.27	5,339	615	88.48	685	-
	3	10	250	0.26	30	7.06	550	150	0.27	2,645	470	82.23	280	-
39	1	10	250	1.07	32	6.97	-	-	-	10,679	-	-	1375	67.38
	2	10	250	0.53	32	6.88	-	-	-	5,339	-	-	675	69.95
	3	10	250	0.26	31	7.00	-	-	-	2,645	-	-	270	70.42

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
40	1	10	250	1.07	33	6.87	750	150	0.20	10,679	733	93.14	1200	-
	2	10	250	0.53	32	6.82	670	150	0.22	5,339	550	89.70	720	-
	3	10	250	0.26	32	6.94	670	125	0.19	2,645	387	85.37	310	-
41	1	10	250	1.07	31	6.76	-	-	-	10,679	-	-	1300	-
	2	10	250	0.53	32	6.82	-	-	-	5,339	-	-	780	-
	3	10	250	0.26	33	6.96	-	-	-	2,645	-	-	275	-
42	1	10	250	1.07	31	6.95	810	250	0.31	10,679	829	92.24	1320	-
	2	10	250	0.53	32	6.79	700	150	0.21	5,339	571	89.31	650	-
	3	10	250	0.26	31	6.87	785	125	0.16	2,645	307	88.39	255	-
43	1	10	250	1.07	33	6.97	850	300	0.35	10,679	-	-	1369	66.22
	2	10	250	0.53	32	7.01	750	150	0.20	5,339	-	-	565	69.79
	3	10	250	0.26	32	7.02	750	125	0.17	2,645	-	-	250	71.00
*44	1	10	250	1.07	30	6.71	-	-	-	10,679	-	-	1120	-
	2	10	250	0.53	31	6.75	-	-	-	5,339	-	-	520	-
	3	10	250	0.26	31	6.80	-	-	-	2,645	-	-	255	-
*45	1	10	250	1.07	32	7.00	750	300	0.40	10,679	900	91.57	1355	65.54
	2	10	250	0.53	31	7.05	650	150	0.23	5,339	450	90.73	615	69.34
	3	10	250	0.26	32	7.17	710	150	0.21	2,645	263	90.06	255	68.23

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
*46	1	10	250	1.07	31	6.81	-	-	-	10,679	-	-	1595	-
	2	10	250	0.53	32	6.80	-	-	-	5,339	-	-	740	-
	3	10	250	0.26	32	6.82	-	-	-	2,645	-	-	250	-
*47	1	10	250	1.07	32	6.78	830	345	0.42	10,679	863	91.92	1380	-
	2	10	250	0.53	31	6.80	700	345	0.49	5,339	406	92.40	570	-
	3	10	250	0.26	31	6.70	650	175	0.27	2,645	264	90.02	250	-
*48	1	10	250	1.07	32	6.77	-	-	-	10,679	-	-	1400	-
	2	10	250	0.53	31	6.78	-	-	-	5,339	-	-	685	-
	3	10	250	0.26	32	6.65	-	-	-	2,645	-	-	280	-
*49	1	10	250	1.07	30	6.70	750	330	0.44	10,679	796	92.55	1310	-
	2	10	250	0.53	31	6.73	760	330	0.43	5,339	415	92.23	630	-
	3	10	250	0.26	31	6.65	780	250	0.32	2,645	307	88.39	275	-
*50	1	10	250	1.07	32	6.74	-	-	-	10,679	-	-	1495	-
	2	10	250	0.53	32	6.70	-	-	-	5,339	-	-	1020	-
	3	10	250	0.26	31	6.60	-	-	-	2,645	-	-	245	-
51	1	5	500	2.14	31	6.71	600	300	0.50	10,679	824	92.28	725	62.80
	2	5	500	1.07	30	6.68	550	150	0.27	5,339	461	91.37	570	56.23
	3	5	500	0.53	31	6.63	550	250	0.45	2,645	309	88.32	555	46.03

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
52	1	5	500	2.14	32	6.73	-	-	-	10,679	-	-	2310	-
	2	5	500	1.07	32	6.66	-	-	-	5,339	-	-	995	-
	3	5	500	0.53	31	6.62	-	-	-	2,645	-	-	490	-
53	1	5	500	2.14	33	6.74	550	375	0.68	10,679	740	93.07	3085	63.26
	2	5	500	1.07	32	6.82	600	350	0.58	5,339	324	93.93	1375	62.23
	3	5	500	0.53	32	6.85	600	300	0.50	2,645	240	90.93	490	57.01
54	1	5	500	2.14	32	7.16	-	-	-	10,679	-	-	2600	-
	2	5	500	1.07	31	7.33	-	-	-	5,339	-	-	1340	-
	3	5	500	0.53	33	7.17	-	-	-	2,645	-	-	525	-
55	1	5	500	2.14	30	6.75	400	300	0.75	10,679	980	90.82	3430	-
	2	5	500	1.07	31	6.72	570	350	0.61	5,339	480	91.01	1610	-
	3	5	500	0.53	31	6.80	625	350	0.56	2,645	319	87.94	600	-
56	1	5	500	2.14	32	6.89	-	-	-	10,679	-	-	4095	-
	2	5	500	1.07	32	6.87	-	-	-	5,339	-	-	1495	-
	3	5	500	0.53	31	6.97	-	-	-	2,645	-	-	1090	-
57	1	5	500	2.14	31	6.74	550	150	0.27	10,679	1182	88.93	3940	-
	2	5	500	1.07	31	6.62	600	300	0.50	5,339	500	90.63	1705	-
	3	5	500	0.53	31	6.59	600	300	0.50	2,645	298	88.73	870	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
58	1	5	500	2.14	31	6.93	-	-	-	10,679	-	-	3285	-
	2	5	500	1.07	30	6.87	-	-	-	5,339	-	-	1730	-
	3	5	500	0.53	31	6.99	-	-	-	2,645	-	-	755	-
59	1	5	500	2.14	32	6.88	398	140	0.35	10,679	1310	87.73	3060	68.33
	2	5	500	1.07	32	6.78	495	300	0.61	5,339	533	90.02	1500	68.36
	3	5	500	0.53	31	6.87	550	300	0.55	2,645	278	89.49	1110	70.43
60	1	5	500	2.14	32	6.83	-	-	-	10,679	-	-	3090	-
	2	5	500	1.07	32	6.69	-	-	-	5,339	-	-	1720	-
	3	5	500	0.53	31	6.75	-	-	-	2,645	-	-	875	-
61	1	5	500	2.14	32	6.78	450	281	0.62	10,679	1171	89.03	3400	-
	2	5	500	1.07	32	6.60	450	281	0.62	5,339	843	84.21	1700	-
	3	5	500	0.53	33	6.63	560	281	0.50	2,645	365	86.20	790	-
62	1	5	500	2.14	31	6.59	-	-	-	10,679	-	-	2890	-
	2	5	500	1.07	32	6.40	-	-	-	5,339	-	-	1445	-
	3	5	500	0.53	32	6.38	-	-	-	2,645	-	-	680	-
63	1	5	500	2.14	32	7.04	600	275	0.46	10,679	972	90.90	3015	-
	2	5	500	1.07	31	6.85	592	250	0.42	5,339	370	93.07	1450	-
	3	5	500	0.53	30	6.93	600	290	0.48	2,645	185	93.01	585	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
64	1	5	500	2.14	32	6.88	-	-	-	10,679	-	-	2975	-
	2	5	500	1.07	32	6.75	-	-	-	5,339	-	-	1600	-
	3	5	500	0.53	31	6.65	-	-	-	2,645	-	-	638	-
65	1	5	500	2.14	32	6.60	650	150	0.23	10,679	688	93.56	3350	-
	2	5	500	1.07	31	6.58	798	150	0.19	5,339	550	89.70	1500	-
	3	5	500	0.53	32	6.60	650	150	0.23	2,645	366	86.19	815	-
66	1	5	500	2.14	31	7.21	-	-	-	10,679	-	-	2925	-
	2	5	500	1.07	30	7.13	-	-	-	5,339	-	-	1150	-
	3	5	500	0.53	31	7.23	-	-	-	2,645	-	-	630	-
67	1	5	500	2.14	31	6.72	690	375	0.54	10,679	1100	89.70	2820	-
	2	5	500	1.07	30	6.57	700	375	0.54	5,339	606	88.65	1215	-
	3	5	500	0.53	31	7.01	750	281	0.37	2,645	324	87.75	650	-
68	1	5	500	2.14	31	6.91	-	-	-	10,679	-	-	3100	-
	2	5	500	1.07	33	6.79	-	-	-	5,339	-	-	1300	-
	3	5	500	0.53	32	6.78	-	-	-	2,645	-	-	630	-
*69	1	5	500	2.14	31	6.75	650	300	0.46	10,679	740	93.07	3210	-
	2	5	500	1.07	30	6.75	750	375	0.50	5,339	463	91.33	1560	-
	3	5	500	0.53	31	6.65	650	390	0.46	2,645	278	89.49	705	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
*70	1	5	500	2.14	32	6.63	-	-	-	10,679	-	-	3070	-
	2	5	500	1.07	32	6.67	-	-	-	5,339	-	-	1435	-
	3	5	500	0.53	31	7.21	-	-	-	2,645	-	-	635	-
*71	1	5	500	2.14	33	6.91	746	400	0.54	10,679	864	91.91	2960	-
	2	5	500	1.07	32	6.80	765	375	0.49	5,339	516	90.04	1425	-
	3	5	500	0.53	31	7.06	650	280	0.43	2,645	356	86.54	615	-
*72	1	5	500	2.14	30	6.78	-	-	-	10,679	-	-	3205	65.51
	2	5	500	1.07	31	6.71	-	-	-	5,339	-	-	1520	68.91
	3	5	500	0.53	31	6.91	-	-	-	2,645	-	-	690	71.94
*73	1	5	500	2.14	32	6.71	-	-	-	10,679	-	-	3170	64.67
	2	5	500	1.07	31	6.65	-	-	-	5,339	-	-	1595	67.58
	3	5	500	0.53	32	6.80	-	-	-	2,645	-	-	750	70.50
*74	1	5	500	2.14	31	7.00	750	150	0.20	10,679	918	91.40	2820	-
	2	5	500	1.07	30	7.05	688	100	0.15	5,339	612	88.54	1620	-
	3	5	500	0.53	31	6.73	500	100	0.20	2,645	480	81.85	690	-
*75	1	5	500	2.14	32	6.85	-	-	-	10,679	-	-	3330	-
	2	5	500	1.07	32	6.90	-	-	-	5,339	-	-	1500	-
	3	5	500	0.53	31	6.75	-	-	-	2,645	-	-	940	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
76	1	2.5	1000	4.27	32	6.70	438	375	0.86	10,679	1545	85.53	3950	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.42	600	281	0.47	5,339	862	83.85	2650	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.51	500	281	0.46	2,645	579	78.11	1650	-
77	1	2.5	1000	4.27	30	7.13	-	-	-	10,679	-	-	3835	-
	2	2.5	1000	2.14	30	7.08	-	-	-	5,339	-	-	2580	-
	3	2.5	1000	1.06	30	7.14	-	-	-	2,645	-	-	1135	-
78	1	2.5	1000	4.27	31	6.75	438	375	0.43	10,679	2546	76.16	4250	-
	2	2.5	1000	2.14	33	6.63	600	281	0.62	5,339	1134	78.76	2575	-
	3	2.5	1000	1.06	33	6.36	615	125	0.28	2,645	927	64.95	1400	-
79	1	2.5	1000	4.27	32	6.74	-	-	-	10,679	-	-	4090	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.66	-	-	-	5,339	-	-	2555	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.42	-	-	-	2,645	-	-	1285	-
80	1	2.5	1000	4.27	32	6.52	850	450	0.53	10,679	1384	87.04	3165	56.03
	2	2.5	1000	2.14	30	6.60	550	150	0.27	5,339	720	86.51	2450	66.58
	3	2.5	1000	1.06	31	6.37	500	300	0.60	2,645	405	84.69	1420	74.69
81	1	2.5	1000	4.27	33	6.35	-	-	-	10,679	-	-	2470	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.39	-	-	-	5,339	-	-	2200	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.23	-	-	-	2,645	-	-	1650	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
82	1	2.5	1000	4.27	32	6.41	375	469	1.25	10,679	1500	85.95	3310	-
	2	2.5	1000	2.14	31	6.46	650	375	0.58	5,339	850	84.08	2750	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.30	678	375	0.55	2,645	550	79.21	1550	-
83	1	2.5	1000	4.27	31	6.12	-	-	-	10,679	-	-	1530	-
	2	2.5	1000	2.14	30	6.42	-	-	-	5,339	-	-	1740	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.30	-	-	-	2,645	-	-	1040	-
84	1	2.5	1000	4.27	32	6.35	583	700	1.20	10,679	1612	84.90	1070	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.56	575	300	0.52	5,339	955	82.11	1665	-
	3	2.5	1000	1.06	33	6.75	550	150	0.27	2,645	561	78.79	1055	-
85	1	2.5	1000	4.27	32	6.43	-	-	-	10,679	-	-	1150	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.73	-	-	-	5,339	-	-	2155	-
	3	2.5	1000	1.06	33	6.93	-	-	-	2,645	-	-	1030	-
86	1	2.5	1000	4.27	32	6.32	350	990	2.83	10,679	1750	83.61	1455	-
	2	2.5	1000	2.14	33	7.05	670	340	0.51	5,339	715	86.61	2535	-
	3	2.5	1000	1.06	31	7.05	650	190	0.29	2,645	325	87.71	1045	-
87	1	2.5	1000	4.27	32	6.02	-	-	-	10,679	-	-	1020	43.02
	2	2.5	1000	2.14	31	6.32	-	-	-	5,339	-	-	2380	64.31
	3	2.5	1000	1.06	31	6.29	-	-	-	2,645	-	-	1190	68.48

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
88	1	2.5	1000	4.27	32	5.90	320*	1200	3.75	10,679	2400	77.53	910	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.28	600	375	0.63	5,339	918	82.81	2320	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.31	500	262	0.52	2,645	450	82.99	1480	-
89	1	2.5	1000	4.27	33	6.92	-	-	-	10,679	-	-	1050	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.45	-	-	-	5,339	-	-	2530	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.74	-	-	-	2,645*	-	-	1220	-
*90	1	2.5	1000	4.27	30	6.02	423	1245	2.94	10,679	2900	72.84	1050	-
	2	2.5	1000	2.14	31	6.45	650	345	0.53	5,339	988	81.49	2930	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.74	650	231	0.36	2,645	353	86.65	1450	-
*91	1	2.5	1000	4.27	32	6.02	-	-	-	10,679	-	-	1050	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.65	-	-	-	5,339	-	-	3075	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.66	-	-	-	2,645	-	-	1490	-
*92	1	2.5	1000	4.27	33	6.76	310	1200	3.87	10,679	3010	71.81	820	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.33	500	280	0.56	5,339	1148	78.50	2990	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.61	500	250	0.50	2,645	470	82.23	1335	-
*93	1	2.5	1000	4.27	31	5.45	-	-	-	10,679	-	-	825	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.45	-	-	-	5,339	-	-	3010	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.55	-	-	-	2,645	-	-	1470	-

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

วันที่ทดลอง	ถังปฏิกรณ์	HRT (day)	Q (L/d)	OLR kg SCOD/m3.d	Temp. (°C)	pH	Akl. (mg/L $CaCO_3$)	VFA (mg/L CH_3COOH)	VFA : Akl	$SCOD_{IN}$ (mg/L)	$SCOD_{OUT}$ (mg/L)	SCOD removal (%)	Biogas (ml/d)	Methane (%)
*94	1	2.5	1000	4.27	32	5.40	300	1250	4.17	10,679	3200	70.03	830	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.60	645	300	0.47	5,339	1036	80.60	2980	-
	3	2.5	1000	1.06	31	6.45	650	250	0.38	2,645	366	86.16	1485	-
*95	1	2.5	1000	4.27	33	5.57	-	-	-	10,679	-	-	840	-
	2	2.5	1000	2.14	32	6.58	-	-	-	5,339	-	-	3005	-
	3	2.5	1000	1.06	32	6.66	-	-	-	2,645	-	-	1495	-
*96	1	2.5	1000	4.27	31	5.33	270	1200	4.44	10,679	3250	69.57	850	37.96
	2	2.5	1000	2.14	32	6.67	600	350	0.58	5,339	915	82.86	3010	64.46
	3	2.5	1000	1.06	31	6.65	576	198	0.34	2,645	400	84.88	1500	76.00

สิ้นสุดการทดลอง

หมายเหตุ : 1. เครื่องหมาย - คือ ไม่ได้มีการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำทิ้ง

2. เครื่องหมาย * คือ ที่สภาวะคงตัว (Steady State)

ภาคผนวก ข

วิธีและสภาวะที่ใช้วิเคราะห์

1. วิธีการหาปริมาณกลีเซอรอล

ตามมาตรฐานมอก. 336 (2523)

สารเคมีที่ใช้

1. สารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต นำสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต 60 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร 60 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดตโดยไม่ต้องใช้ความร้อน ถ่ายใส่ขวดสีน้ำตาลพร้อมจุกแก้วปิดสนิทแล้วเก็บในที่มืด ห้ามโดนแสงแดด

2. สารละลายอีเทนไดออล ผสมอีเทนไดออลที่เป็นกลางและปราศจากกลีเซอรอล 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วน (โดยปริมาตร)

3. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.125 โมล/ลิตร

4. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร

5. สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมล/ลิตร

6. โบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์

ละลายโบรโมไทมอลบลูที่แห้ง 0.1 กรัม ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 16 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดแก้วปรับปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

วิธีเตรียมตัวอย่าง

อุ่นตัวอย่างให้พอละลาย แล้วกวนทำให้เข้ากันก่อนนำมาวิเคราะห์และให้ระวังการดูดซับน้ำและการสูญเสียน้ำของตัวอย่างด้วย

ขั้นตอนการเตรียมสารเคมีที่ให้

1. โซดาไฟ (NaOH) 0.125 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์

ชั่งโซดาไฟมา 5.05 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

2. โซดาไฟ (NaOH) 0.05 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์

ชั่งโซดาไฟมา 2.02 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

3. โซดาไฟ (NaOH) 0.01 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์

ชั่งโซดาไฟมา 0.404 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

4. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) 0.1 โมล/ลิตร

กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 96 เปอร์เซ็นต์

ปิเปตกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) 5.55 มิลลิลิตร เทใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่าง 0.1000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง

2. ถ่ายตัวอย่างลงบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นประมาณ 50 มิลลิลิตร หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 5 - 7 หยด แล้วทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.1 โมล/ลิตร โดยสีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง บันทึกปริมาณสารละลายกรดที่ใช้

3. ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมล/ลิตร อย่างระมัดระวังจนได้สารละลายสีฟ้าซึ่งไม่มีสีเขียวปนอยู่เลย บันทึกปริมาณสารละลายด่างที่ใช้

4. ทำแบลงก์โดยใช้น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แทนตัวอย่างแล้วปฏิบัติเช่นเดียวกับข้อ 2 และ 3 โดยใช้อินดิเคเตอร์ ปรับความเป็นกรด - ด่าง ก่อนที่จะเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต

5. ใช้ปิเปตดูดสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดตมาครั้งละ 50 มิลลิลิตร ใส่ลงในสารละลายตัวอย่างและแบลงก์แกว่งบีกเกอร์เบาๆ แล้วปิดด้วยกระจกนาฬิกาหรือใช้แผ่นอลูมิเนียมปิดให้สนิท ตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง (ไม่เกิน 35 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมสารละลายอีเทนได-ออล 10 มิลลิลิตร แกว่งบีกเกอร์เบาๆ แล้วตั้งทิ้งไว้ที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที

6. เติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรรวม 300 มิลลิลิตร (น้ำกลั่นที่เติม เท่ากับ 300 – (ปริมาณน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร + ปริมาณโซเดียมเปอร์ฯ 50 มิลลิลิตร + ปริมาณอีเทนไดออล 10 มิลลิลิตร + สลล. ซัลฟิวริก 0.1 โมล/ลิตร + สลล. โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมล/ลิตร)) นำไปไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.125 โมล/ลิตร) หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 5 - 7 หยด สีสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีฟ้าเมื่อถึงจุดยุติ แล้วบันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้จากบิวเร็ต ให้ละเอียดถึง 0.01 มิลลิลิตร

หมายเหตุ หากตัวอย่างเป็นของแข็งอาจต้องให้ความร้อนเล็กน้อย ในขั้นตอนที่ 2 เพื่อให้เกิดการละลายดีขึ้น

วิธีคำนวณ

ปริมาณกลีเซอรอล ร้อยละของน้ำหนัก $= \dfrac{9.209 \times N(T_1 - T_2)}{W}$

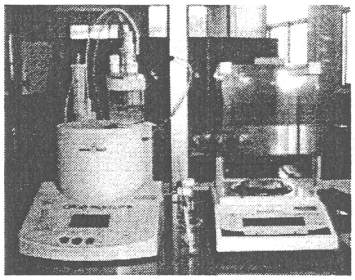
เมื่อ N คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเท่ากับ 0.125 โมล/ลิตร

T_1 คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับตัวอย่างเป็นมิลลิลิตร

T_2 คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับแบลงก์เป็นมิลลิลิตร

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นกรัม

2. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาลฟิชเชอร์ (Karl Fischer Coulometer)



ภาพประกอบที่ ข-1 Karl Fischer Coulometer

เครื่องมือ

Karl Fischer Coulometer ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DL39

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

เมทานอลความเข้มข้น 99.5 %

การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

กรณีสารตัวอย่างมีองค์ประกอบของน้ำเกิน 5 % w/w ต้องเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ให้มีปริมาณน้ำน้อยกว่า 5 %w/w เนื่องจากเครื่องสามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำในสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำน้อยมากๆ และสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ควรมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในช่วง 5-7 จุดยุติของการไทเทรตของเครื่องถึงจะมีค่าคงที่ที่แน่นอน (Hach Company, 2007) หลังจากนั้นนำ สารไปวิเคราะห์โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

1. เปิดเครื่องคาลฟิชเชอร์ กดที่ปุ่ม Run หน้าจอจะขึ้นคำว่า Method และกดที่ปุ่ม Run อีก ครั้งโดยให้เครื่อง Pretitration ให้เสร็จ

2. ดูเครื่องหมายที่หน้าจอให้อยู่ในแนวตั้งหรือแนวนอน (,) เท่านั้นถึงเริ่มการวิเคราะห์ได้

3. กดปุ่ม i เพื่อเช็คค่า Capacity (ถ้าค่าต่ากว่า 500 ควรเปลี่ยนน้ำยาคาลฟิชเชอร์)

4. กดปุ่ม Run จะขึ้นคำว่า Sample ให้กดปุ่ม F3

5. กดที่ปุ่ม OK จำนวน 2 ครั้ง 81

6. ล้างกระบอกฉีดยา (Syringe) ด้วยเมทานอล และกลั้วกระบอกฉีดยาด้วยสารตัวอย่างที่เรา จะวิเคราะห์

7. ใส่สารตัวอย่างในกระบอกฉีดยาปริมาตร 5 ml และซับปลายเข็มด้วยกระดาษทิชชู

8. เปิดเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

9. ชั่งทั้งกระบอกฉีดยา และกดปุ่ม Tare

10. นำกระบอกฉีดยาไปฉีดเข้าเครื่องคาลฟิชเชอร์โดยหยดสารตัวอย่างประมาณ 2-3 หยด

11. กดปุ่ม OK เพื่อให้เครื่องไทเทรต พร้อมนำกระบอกฉีดยาไปชั่งที่เครื่องชั่ง เพื่อจดน้ำหนักที่หายไป ซึ่งเป็นน้ำหนักของสารที่เราหยดลงในเครื่องคาลฟิชเชอร์

12. เครื่องคาลฟิชเชอร์จะขึ้นให้ใส่น้ำหนัก และกดปุ่ม OK จะได้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสาร ตัวอย่าง

13. กรณีวิเคราะห์หลายครั้งให้กลับไปเริ่มวิเคราะห์ที่ข้อ 9 ใหม่ เมื่อได้จำนวนซ้ำที่เราต้องการวิเคราะห์ ให้กดปุ่ม X เพื่อดูค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

14. ลบข้อมูลการวิเคราะห์ซ้ำทุกครั้งโดยกดปุ่ม Result และเลือก Statistics series กดปุ่ม OK และปุ่ม Yes

15. ปิดเครื่องโดยกดปุ่ม Run ตามด้วยปุ่ม Reset

*** กรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ต้องทำการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในเมทานอลที่ใช้เป็น ตัวเจือจาง เพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณน้ำที่แท้จริงในสารตัวอย่าง

สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างกรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล

กำหนดให้ A ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ใช้ในการเจือจาง

B ปริมาตรของเมทานอลที่ใช้ในการเจือจาง

C ปริมาตรรวม (สารตัวอย่าง + เมทานอล)

D เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

E เปอร์เซ็นต์ของน้ำในเมทานอล

- หาปริมาตรรวมของน้ำทั้งหมดในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

$(D/100) \times (C) = F$

- หาปริมาตรน้ำในเมทานอล

$(E/100) \times (B) = G$ 82

- หาปริมาตรของน้ำเฉพาะในสารตัวอย่าง

$F - G = H$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของน้ำ (%w/w) ในสารตัวอย่าง = (H / A) x 100

3. การวิเคราะห์ปริมาณเถ้า (Ash) ในกลีเซอรอล

ด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980

เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าในกลีเซอรอลซึ่งทำการทดสอบ โดยการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 750 องศาเซลเซียส โดยสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลจะถูกเผาไหม้ไปจน หมดเหลือเพียงเถ้า ซึ่งสารอินทรีย์ที่หายไปนี้ก็ คือ สารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter Organic Non-Glycerol ; MONG) นั่นเอง)Hautfenne, (1980

วิธีการวิเคราะห์มีดังนี้

1. นำครูซิเบิล (Crucible) เข้าเตาเผาโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที เพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่ในครูซิเบิลออกให้หมด รอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส

2. นำครูซิเบิลไปใส่ในเดซิกเคเตอร์ (Dessicator) รอให้อุณหภูมิของครูซิเบิลเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง

3. ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งและจดค่าไว้

4. ใส่สารตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ในครูซิเบิลโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งและจดค่าไว้

5. นำครูซิเบิลเข้าเตาเผาอีกครั้ง โดยเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

6. รอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส และนำครูซิเบิลไปใส่ในเดซิกเคเตอร์ (Dessicator) รอให้อุณหภูมิของครูซิเบิลเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง และนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง พร้อมจดค่า

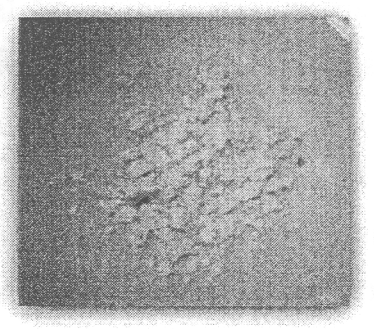
สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของเถ้าในสารตัวอย่าง

กำหนดให้ M_1 มวลของครูซิเบิล (Crucible); กรัม

M_2 มวลของครูซิเบิล (Crucible) รวมกับเถ้า; กรัม

M_3 มวลของครูซิเบิล (Crucible) รวมกับกลีเซอรอลก่อนเผา; กรัม

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของเถ้า (%w/w) ในสารตัวอย่าง = $(M_2 - M_1) \times 100 (M_3 - M_1)$



ภาพประกอบที่ ข-2 ลักษณะของเถ้า (Ash) ที่ได้จากการเผากลีเซอรอล

4. การคานวณปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG)

ด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980 เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล โดยในทางอุตสาหกรรม Matter Organic Non-Glycerol หรือ MONG สามารถหาได้โดยการนำ 100 ลบด้วยเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของสารต่างๆ ในกลีเซอรอลที่วิเคราะห์ได้ เช่น กลีเซอรอล น้ำ และเถ้า (Hautfenne, 1980)

สูตรการคำนวณปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG) ในสารตัวอย่าง

กาหนดให้ X เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง (%w/w)

Y เปอร์เซ็นต์ของเถ้าในสารตัวอย่าง (%w/w)

Z เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง (%w/w)

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของ MONG (%w/w) ในสารตัวอย่าง $= 100 - (X + Y + Z)$

5. ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand: COD)

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณความต้องการออกซิเจนเพื่อใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำเสีย การย่อยวิธีนี้จะแตกต่างจากการย่อยแบบบีโอดี คือในการวิเคราะห์บีโอดี ตัวที่จะเป็นตัวย่อยของเสียหรือสารอินทรีย์ในน้ำคือแบคทีเรีย แต่ในการวิเคราะห์ซีโอดี ตัวที่จะทำการย่อยสลายสารอินทรีย์คือ สารเคมี ซึ่งสารเคมีที่ใช้ในการศึกษาที่นี้คือ โปตัสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) เป็นสารออกซิไดซ์ซึ่งเอเจนต์ (Oxidizing agent) มีอำนาจในการออกซิไดซ์สูง การเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น เพื่อให้สารละลายมีสภาพเป็นกรดและช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์ นำไปย่อยด้วยความร้อนซึ่งเรียกว่า รีฟลักซ์ (Reflux) ไอของสารที่ระเหยออกมาจะถูกทำให้ควบแน่นตกกลับลงไปในภาชนะที่บรรจุ ไม่ระเหยออกไปภายนอก

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดเครื่องมือการกลั่นแบบไหลกลับคืน

2. เตาให้ความร้อน (Heaters)

สารเคมี

1. เมอร์คิวรีซัลเฟต ($HgSO_4$)

2. สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) ความเข้มข้น 0.0417 โมล/ลิตร เตรียมโดยอบแห้งโปตัสเซียมไดโครเมตที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาวางให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งสาร 12.259 กรัม ละลายในน้ำกลั่น เจือจางเป็น 1 ลิตร

3. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4) เติมซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4) ลงไป 22 กรัม ต่อ กรดซัลฟิวริก 2.65 ลิตร (ปกติกรดซัลฟิวริกขนาดบรรจุขวด 9 ปอนด์ เท่ากับ 2.65 ลิตร) การเติมซิลเวอร์ซัลเฟต เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

4. สารละลายเฟอโรอิน อินดิเคเตอร์ (Ferroin indicator solution) ละลาย 1, 10 – ฟีแนนโทรลีนโมโนไฮเดรต [1, 10- phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$)] 1.485 กรัม และไอร์ออน (II) ซัลเฟตเฮบต้าไฮเดรต ($FeSO_4.\ 7H_2O$) 0.695 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 100 มิลลิลิตร

5. สารละลายมาตรฐานแอมโมเนียเฟอรัสซัลเฟต ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\ 6H_2O$) เตรียมโดยชั่งผลึกแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต 98 กรัม ละลายในน้ำกลั่น เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 20 มิลลิลิตร คนให้สารละลาย รอให้เย็น เจือจางเป็น 1 ลิตร สารละลายนี้จะต้องหาค่ามาตรฐานทุกครั้งที่ใช้ ดังนี้

นำสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ 0.0147 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นประมาณ 90 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริก 30 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็นในที่มืด 5 นาที หยดสารละลายเฟอโรอิน อินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปติเตรตจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวแกมฟ้า เป็นสีน้ำตาลแดงเป็นจุดิ คำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟตได้ดังนี้

$$\text{ความเข้มข้น (โมล/ลิตร)} = \frac{\text{มิลลิลิตร ของโปตัสเซียมไดโครเมต} \times 0.0417 \times 6}{\text{มิลลิลิตร ของสารละลายแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต}}$$

วิธีวิเคราะห์

1. ใช้ขวดกลั่นขนาด 250 มิลลิลิตร

2. ชั่งเมอร์คิวรีซัลเฟต ($HgSO_4$) ประมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในขวดกลั่น

3. ปิเปตตัวอย่างน้ำใส่ลงไป 20 มิลลิลิตร (หรือส่วนของตัวอย่างที่เจือจางเป็น 20 มิลลิลิตร) การทำแบลงค์ (Blank) ทำไปพร้อมๆ กับน้ำตัวอย่าง โดยใช้สารเคมีเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่างแตกต่างตรงที่ใช้น้ำกลั่นแทนน้ำตัวอย่าง

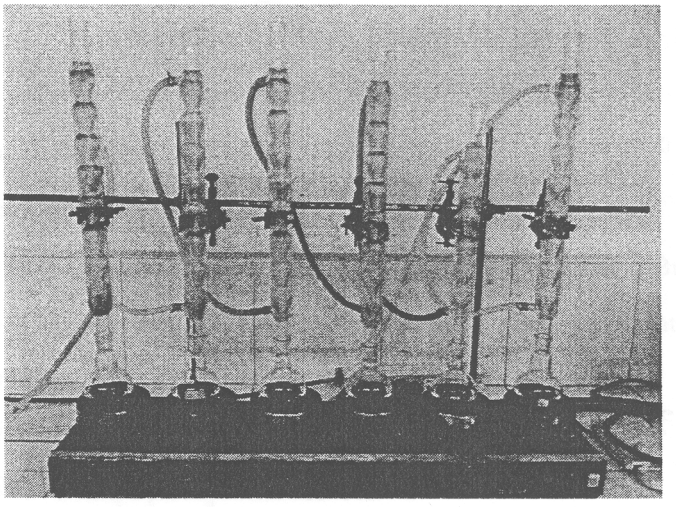
4. ปิเปตสารละลายโปตัสเซียมไดโครเมต 0.0417 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่ลูกแก้ว 4-5 เม็ด เพื่อช่วยให้การเดือดสมบูรณ์

5. นำขวดสารที่เตรียมไว้ในข้อ 4 ไปต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์ของอุปกรณ์รีฟลักซ์ เปิดน้ำหล่อเย็น ป้องกันไมให้สารที่ต้มระเหยออกไปได้ ดังภาพประกอบที่ ข.3

6. ค่อยๆ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตอยู่แล้วลงไป 30 มิลลิลิตร โดยเติมผ่านคอนเดนเซอร์ ค่อยๆ เติม เทลงไปทีละน้อยๆ เพื่อไม่ให้เกิดความร้อนจัดในขณะเทกรด

7. เปิดเตาให้ความร้อน ต้มจนเดือดติดต่อกันเป็นเวลา 2 ชม. วางไว้ให้เย็น ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างคอนเดนเซอร์เพื่อให้สารที่ค้างอยู่ในคอนเดนเซอร์ลงไปในขวดกลั่น

8. เจือจางด้วยน้ำกลั่น ให้ได้ปริมาตรประมาณ 140 มิลลิลิตร หยดเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต จนกระทั่งจุดยุติเปลี่ยนจากสีเขียวแกมฟ้า เป็นสีน้ำตาลสีแดง



ภาพประกอบที่ ข-3 การประกอบชุดกลั่น COD แบบ Open Reflux

การคำนวณ

$$\text{ซีโอดี (COD) (mg/l)} = \frac{(a-b) \times C \times 8{,}000}{\text{ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้}}$$

เมื่อ a = มิลลิลิตร ของสารละลายแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟตที่ใช้กับแบลงค์

b = มิลลิลิตร ของสารละลายแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟตที่ใช้กับตัวอย่าง

c = มิลลิลิตร ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต 0.1 โมล/ลิตร

6. ความเป็นด่าง (Alkalinity) และ กรดระเหยง่าย (Volatile fatty acid)

ความเป็นด่างของน้ำ คือความสามารถของน้ำในการที่จะรับโปรตอน สารที่ทำให้เกิดความเป็นด่างของน้ำ ได้แก่ พวกไบคาร์บอเนต (HCO^{3-}) คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) การวิเคราะห์ความเป็นด่างของน้ำ โดยนำมาไตเตรตด้วยกรดที่แตกตัวให้โปรตอนสูง

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter)
2. บิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร และขาตั้งบิวเรตอย่างละ 2 อัน
3. เตาไฟฟ้า (Hot plate)
4. เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic stirrer)
5. บีกเกอร์ขนาด 200 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.00
2. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.00
3. สารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 0.5 M
4. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.5 M

วิธีการวิเคราะห์

1. ตวงน้ำตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร ใส่บีกเกอร์ทั้ง 2 ใบ (ที่ตกตะกอนหรือนำไปเหวี่ยงรินเฉพาะส่วนใส)
2. ปรับเครื่องวัด pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.00 และ 4.00
3. วัด pH ของตัวอย่างน้ำ

4. ไทเทรตตัวอย่างสารละลายกรดซัลฟิวริกมาตรฐาน โดยใช้เครื่องแม่เหล็กกวนตลอดเวลา จดปริมาตรกรดที่ pH 4.0 สมมติให้ = A แล้วไตเตรตต่อจน pH เป็น 3.0

5. ต้มให้เดือดเบาๆ ประมาณ 3 นาที จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

6. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จน pH เป็น 4.0 โดยกวนตลอดเวลา แล้วทำการไตเตรตต่อจาก pH 4.0 จนถึง pH 7.0 จดปริมาตรด่างที่ใช้ในการไทเทรตจาก pH 4.0 จนถึง 7.0 สมมติให้ = B

การคำนวณ

$$\text{สภาพด่างทั้งหมด (mg/L } CaCO_3) = \frac{A \times \text{โมลาริตีของสารละลายมาตรฐาน } H_2SO_4 \times 50 \times 1{,}000}{\text{มิลลิลิตร ของน้ำตัวอย่าง}}$$

$$\text{กรดระเหยง่าย (mg/L } CH_3COOH) = \frac{B \times \text{โมลาริตีของสารละลายมาตรฐาน NaOH} \times 50 \times 1{,}000}{\text{มิลลิลิตร ของน้ำตัวอย่าง}}$$

7. ของแข็งแขวนลอย (Suspended solid: SS)

ของแข็งในที่นี้หมายถึง ปริมาณสารที่เหลือเป็นตะกอนหลังจากที่ระเหยออกไปและทำให้แห้ง ตะกอนเหล่านี้เกิดจากสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ละลายและแขวนลอยอยู่ในน้ำ ซึ่งมีหลายรูปแบบ เช่น ของแข็งแขวนลอย ของแข็งละลาย เป็นต้น

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. กรวยกรอง อาจจะใช้กรวยกรองแบคทีเรียหรือกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
2. กระดาษกรองใยแก้วขนาด 7 ซม. (Glass microfiber filter, Whatman GF/C)
3. กระจกนาฬิกา (Watch glass) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 ซม.
4. เครื่องกรองสุญญากาศ
5. ตู้อบที่ควบคุมอุณหภูมิได้ที่ 103-105 °C
6. เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
7. โถดูดความชื้น

วิธีวิเคราะห์

1. นำกระดาษกรอง (GF/C) ซึ่งอบแห้งและปล่อยให้เย็นวางไว้ในโถดูดความชื้น

2. ชั่งน้ำหนักกระดาษกรอง (A, กรัม) แล้วนำไปวางบนกรวยกรอง ฉีดน้ำกลั่นให้กระดาษเปียก เปิดเครื่องกรองสุญญากาศ

3. ตวงน้ำตัวอย่างด้วยกระบอกตวงปริมาตร 100 มิลลิลิตร เทผ่านกระดาษกรองจนกระทั่งสารที่กรองแห้ง

4. ปิดเครื่องกรองใช้คีมคีบกระดาษกรองออกจากกรวยกรอง วางบนกระจกนาฬิกา นำไปอบใต้ตู้อบที่อุณหภูมิ 103-105 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5. นำไปวางให้เย็นในโถดูดความชื้น

6. ชั่งกระดาษกรองที่กรองได้ (B, กรัม)

7. ทำการทดลองซ้ำแล้วนำค่าที่ได้หาค่าเฉลี่ย

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณสารแขวนลอย (mg/L)} = \frac{(B-A) \times 1000 \times 1000}{\text{มิลลิลิตร ของตัวอย่าง}}$$

เมื่อ A = น้ำหนักกระดาษกรอง (กรัม)

B = น้ำหนักกระดาษกรอง + น้ำหนักสารแขวนลอย (กรัม)

8. เจลดาห์ลไนโตรเจนทั้งหมด (Total kjeldhal nitrogen: TKN)

การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจน วิเคราะห์ได้หลายรูปแบบ เช่น แอมโมเนีย-ไนโตรเจน, ออร์แกนิคไนโตรเจน และเจลดาห์ลไนโตรเจน ซึ่งเจลดาห์ลไนโตรเจน คือปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนและออร์แกนิคไนโตรเจนรวมกัน และรูปแบบอื่นๆ ของไนโตรเจนได้แก่ ไนโตร-ไนโตรเจน (NO^{2-}) ไนเตรต-ไนโตรเจน (NO^{3-})

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดกลั่นเจลดาห์ล (Kjeldhal flask) ขนาด 800 มิลลิลิตร

2. กระเปาะแก้วคอนเนคติ้งบัล์ม (Connecting bulb)

3. คอนเดนเซอร์ชนิดตรง

4. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. สารละลายกรดบอริก (Boric acid, H_3BO_3) 2% เตรียมโดยละลายกรดบอริก 20 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร

2. สารละลายมิกซ์อินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายเมทิลเรดอินดิเคเตอร์ 200 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ (95%) 100 มิลลิลิตร และละลายเมทิลลีนบลู 100 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ (95%) 50 มิลลิลิตร แล้วผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน สารละลายนี้ควรเตรียมทุกๆ เดือน เมื่อหยดลงในสารละลายกรดบอริกจะได้สารละลายสีม่วง และมีแอมโมเนียกลั่นออกมาในสารละลายกรดบอริกจะได้สารละลายสีเขียว

3. สารละลายสำหรับการย่อยสลาย (Digest solution) เตรียมโดยละลายโปตัสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) 134 กรัม ในน้ำกลั่น 650 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 200 มิลลิลิตร ลงไปทีละน้อยๆ จนสารละลายเข้ากันหมด เตรียมสารละลายเมอร์คิวรีออกไซด์ (แดง) (Mercury (II) oxide (red). H_2O)) 2 กรัม ละลายในกรดซัลฟิวริก 3 โมล/ลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร นำไปเติมในสารละลายโปตัสเซียมซัลเฟตที่เตรียมไว้ตอนต้นให้เข้ากัน วางไว้ให้เย็นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร

4. สารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) 0.01 โมล/ลิตร เตรียมโดยเจือจางกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร นำสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริกที่เตรียมได้ไปหาค่ามาตรฐานกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร

5. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายฟีนอล์ฟทาลีนไดโซเดียม 5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร หรือ ละลายฟีนอล์ฟทาลีน 5 กรัม ในเอทิลแอลกอฮอล์ 95% เจือจางด้วยน้ำกลั่นเจือจางเป็น 1 ลิตร

6. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์-โซเดียมไธโอซัลเฟต โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัม และ โซเดียมไธโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$. $5H_2O$) 25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร

วิธีวิเคราะห์

1. ใช้ปริมาตรน้ำตัวอย่าง 300 มิลลิลิตร หรือส่วนของตัวอย่างที่เจือจางแล้วเป็น 300 มิลลิลิตร ใส่ในขวดเจล-คาห์ล เติมสารละลายสำหรับการย่อยสลาย (Digest solution) 50 มิลลิลิตร ใส่ลูกแก้ว 5-6 เม็ด นำส่วนนี้ไปย่อยสลายในตู้ควัน จนกระทั่งได้สารละลายใส หากสารละลายยังไม่ใส ให้

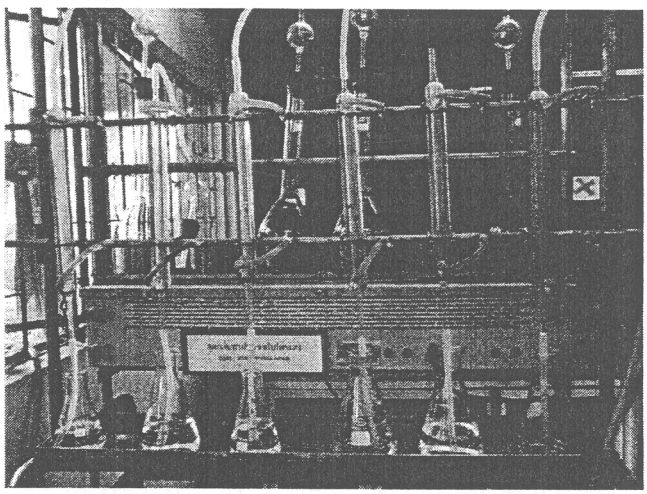
เติมสารย่อยสลายเพิ่มอีก 20 มิลลิลิตร ย่อยสลายต่อไปจนกระทั่งได้สารละลายใส ให้ปล่อยเย็นเติมน้ำกลั่นลงไป 300 มิลลิลิตร

2. ทำให้เป็นด่างโดยหยดฟีนอล์ฟทาลีนลงในขวดเจลดาห์ล แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์-โซเดียมไธโอซัลเฟต ประมาณ 50 มิลลิลิตร สังเกตสีของฟีนอล์ฟทาลีนจะเป็นสีชมพู ถ้ายังไม่เปลี่ยนเป็นสีชมพูให้เติมลงไปทีละน้อยๆ จนกระทั่งเปลี่ยนเป็นสีชมพูเข้ม

3. รีบต่อเข้ากับชุดกลั่นทันที ป้องกันไม่ให้ไอของสารระเหยไป ซึ่งไอของสารนั้นอาจจะมีแอมโมเนียออกมาด้วย

4. กลั่นตัวอย่างโดยให้ควบแน่นผ่านคอนเดนเซอร์แบบตรงลงในสารละลายบอริกจนกระทั่งได้สารละลายทั้งหมด 200 มิลลิลิตร ดังภาพประกอบที่ ข-4

5. นำสารละลายที่กลั่นได้ หยดมิกซ์อินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก 0.01 M



ภาพประกอบที่ ข-4 การประกอบชุดกลั่นเจลดาห์ล

การคำนวณ

$$\text{เจลดาห์ลไนโตรเจนทั้งหมด (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times M \times 28}{\text{มิลลิลิตร ของน้ำตัวอย่างที่ใช้กลั่น}}$$

เมื่อ A = มิลลิลิตร ของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ไตเตรตตัวอย่าง

B = มิลลิลิตร ของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ไตเตรตแบลงก์

M = Molar ของกรดซัลฟิวริกที่ใช้

9. เอ็มแอลเอสเอส (Mixed liquor suspended solid: MLSS)

โดยวิธี Gravimetric Method

การหา MLSS วิธีการเหมือนกับการหา SS เพียงแต่ใช้น้ำตะกอนจุลินทรย์ (Mixed liquor) แทนน้ำตัวอย่าง

10. เอ็มแอลวีเอสเอส (Mixed liquor volatile suspended solid: MLVSS)

โดยวิธี Gravimetric Method

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. จานระเหย
2. เตาอบแห้ง
3. เดซิเคเตอร์
4. เครื่องชั่งอย่างละเอียด
5. เตาเผาที่อุณหภูมิ 500 ± 50 องศาเซลเซียส

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมจานระเหย โดยนำไปเผาที่ 500 ± 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นในเดิซิเคเตอร์ประมาณ 30 นาที แล้วชั่งหาน้ำหนัก
2. นำจานระเหยที่ชั่งน้ำหนักแล้วไปหาปริมาณ MLSS
3. นำจานระเหยที่หา MLSS แล้วไปเผาที่ 500 ± 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งหาน้ำหนักสารที่เหลือ

การคำนวณ

MLVSS (mg) = ปริมาณ MLVSS (mg) – ปริมาณของแข็งที่เหลือหลังการเผา (mg)

11. การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ

เครื่องมือ : Gas Chromatograph ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6890

สภาวะการทดลองดังภาพประกอบที่ ข.5

```
==================================================================
                        HP6890 GC METHOD
==================================================================

OVEN
   Initial temp:  40 'C (On)                Maximum temp:  330 'C
   Initial time:  3.00 min                  Equilibration time:  1.00 min
   Ramps:
      #  Rate  Final temp  Final time
      1  8.00      120        0.00
      2   0.0(Off)
   Post temp:  0 'C
   Post time:  0.00 min
   Run time:  13.00 min

FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)          BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)
   Mode:  Split                           Mode:  Splitless
   Initial temp:  50 'C (Off)             Initial temp:  100 'C (On)
   Pressure:  50.00 psi (Off)             Pressure:  50.00 psi (On)
   Total flow:  103.3 mL/min              Purge flow:  0.0 mL/min
   Gas saver:  Off                        Purge time:  0.00 min
   Gas type:  Helium                      Total flow:  45.0 mL/min
                                          Gas saver:  Off
                                          Gas type:  Helium

COLUMN 1                               COLUMN 2
   Packed Column                          (not installed)
   Model Number:  Restek 19808
   Shincarbon-ST
   Max temperature:  330 'C
   Mode:  constant pressure
   Pressure:  50.00 psi
   Inlet:  Back Inlet
   Outlet:  Front Detector
   Outlet pressure:  ambient

FRONT DETECTOR (TCD)                   BACK DETECTOR (NPD)
   Temperature:  200 'C (On)              Temperature:  250 'C (Off)
   Reference flow:  On                    Hydrogen flow:  Off
   Makeup flow:  On                       Air flow:  Off
   Makeup Gas Type: Helium                Makeup flow:  Off
   Filament:  On                          Makeup Gas Type: Nitrogen
   Negative polarity:  Off                Adjust offset:  30.00
                                          Electrometer:  Off
                                          Bead:  Off
                                          Equilibration time:  5.00

SIGNAL 1                               SIGNAL 2
   Data rate:  50 Hz                      Data rate:  20 Hz
   Type:  front detector                  Type:  back detector
   Save Data:  On                         Save Data:  Off
   Zero:  0.0 (Off)                       Zero:  0.0 (Off)
   Range:  0                              Range:  0
   Fast Peaks:  Off                       Fast Peaks:  Off
   Attenuation:  0                        Attenuation:  0
```

ภาพประกอบที่ ข-5 สภาวะการทดลองที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ

ภาคผนวก ค

การคำนวณทางเศรษฐศาสตร์

วิธีการคำนวณร้อยละการได้คืนกลีเซอรอล

ตาราง ค-1 เปรียบเทียบพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของวิธีการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอล

วิธีการ	กลีเซอรอลเริ่มต้น (mL)	ชั้นกลีเซอรอลที่แยกได้ (mL)	เนื้อกลีเซอรอลที่ได้ (% wt)	ร้อยละการได้คืนกลีเซอรอล (%)
การใช้ H_2SO_4 6%	1,000	700	36.87	25.81
การใช้ H_2SO_4 30%	1,000	160	77.14	12.34
การใช้พอลิเมอร์ Cation Polyamine 6% ผสมกับ Poly-$AlCl_3$ 94%	1,000	2,230	13.63	30.39

วิธีการคำนวณ

เช่น การใช้ H_2SO_4 6%

$$\text{ร้อยละการได้คืนกลีเซอรอล} = \frac{(\text{เนื้อกลีเซอรอลที่ได้}) \times (\text{ชั้นกลีเซอรอลที่แยกได้})}{\text{กลีเซอรอลเริ่มต้น}}$$

$$= \frac{36.87 \times 700}{1000}$$

$$= 25.81\ \%$$

วิธีการคำนวณราคาต้นทุนในการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ

ตาราง ค-2 ราคาของสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ

สารเคมี	หน่วย	ราคาต่อหน่วย (บาท)
Conc. H_2SO_4(98%) (Reagent grade)	2.5 L	385
- H_2SO_4 6%	1 mL	0.00943
- H_2SO_4 30%	1 mL	0.04714
Conc. H_2SO_4(98%) (Commercial grade)	30 Kg	350
- H_2SO_4 6%	1 mL	0.00131
- H_2SO_4 30%	1 mL	0.00657
Conc. HCl (37.25%)	2.5 L	375
- HCl 2%	1 mL	0.00805
Polymer (PA 6% + PAC 94%) (Commercial grade)	1 Kg	40
NaOH 98%	1 Kg	267.5
-NaOH 30%	1 mL	0.08024

การคำนวณ

การคำนวณราคาต้นทุนของการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ จะนำราคาต่อหน่วยคูณกับปริมาณที่ใช้ ซึ่งราคาต้นทุนนี้จะคิดเฉพาะราคาสารเคมีเท่านั้น โดยเปรียบเทียบการแยกทั้ง 3 วิธี

วิธีที่ 1 การใช้กรดซัลฟิวริก 6% (Reagent grade)

กลีเซอรอลดิบ 1 ลิตร เติมกรดซัลฟิวริก 6% 500 มิลลิลิตร ที่ค่า pH 2 แยกได้ชั้นกลีเซอรอล 700 มิลลิลิตร มีวิธีการคำนวณต้นทุนดังนี้

- กรดซัลฟิวริก 6% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

$$\text{คิดเป็นราคา} = \frac{500 \times 0.00943 \text{ บาท}}{(0.7 \text{ ลิตร} \times 0.3687) \times (1.220 \text{ กิโลกรัม/ลิตร})}$$

$$= 13.24 \text{ บาท/ กิโลกรัมกลีเซอรอล}$$

วิธีที่ 2 การใช้กรดซัลฟิวริก 30% (Reagent grade)

กลีเซอรอลดิบ 1 ลิตร เติมกรดซัลฟิวริก 30% 110 มิลลิลิตรที่ค่า pH 2 แยกได้ชั้นกลีเซอรอล 160 มิลลิลิตร มีวิธีการคำนวณต้นทุนดังนี้

- กรดซัลฟิวริก 30% ปริมาตร 110 มิลลิลิตร

คิดเป็นราคา = 110 x 0.04714

= 5.18 บาท/0.16 ลิตรที่แยกได้

= 5.18 บาท/ 0.1952 กิโลกรัมที่ได้

= 5.18 บาท/ 0.1505 กิโลกรัมกลีเซอรอลที่ได้

= 51.29 บาท/ กิโลกรัมกลีเซอรอลที่ได้

วิธีที่ 3 การใช้พอลิเมอร์ PA 6% + PAC 94%

กลีเซอรอลดิบ 1 ลิตร เติม HCl 2% 1,300 มิลลิลิตร

ชั้นสบู่ + กลีเซอรอล + น้ำ เท่ากับ 1,800 มิลลิตร เติม 30% NaOH 10 มิลลิลิตร ที่ pH ~8

เติม PA 6% + PAC 94% 600 มิลลิลิตร

แยกชั้นกลีเซอรอล + น้ำได้ เท่ากับ 2,230 มิลลิลิตร

คำนวณต้นทุนดังนี้

- HCl 2% ปริมาตร 1,300 มิลลิลิตร

คิดเป็นราคา = 1,300 x 0.00805

= 10.465 บาท/2.230 ลิตรที่แยกได้

- NaOH 30% ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

คิดเป็นราคา = 10 x 0.08024

= 0.8024 บาท/2.230 ลิตรของกลีเซอรอลที่แยกได้

- PA 6% + PAC 94% 600 มิลลิลิตร (732 g)

คิดเป็นราคา = 0.732 x 40

= 29.28 บาท/ 2.230 ลิตรของกลีเซอรอลที่แยกได้

รวมทั้งหมด = (10.465 + 0.802 + 29.280)/2.230 ลิตรที่แยกได้

= 40.547 บาท/ 2.230 ลิตรที่แยกได้

= 40.547 บาท/ 2.72 กิโลกรัมที่ได้

การคำนวณ

1. ต้นทุนกลีเซอรอลที่ใช้
2. ค่าน้ำประปา
3. ค่าไฟฟ้า
4. ค่าแรงงาน

รายละเอียดการคำนวณ

1. ต้นทุนกลีเซอรอล

ปริมาณน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบในแต่ละวัน เท่ากับ 0.5 ลิตร/วัน

0.50 ลิตร/วัน = 0.0005 ลูกบาศก์เมตร

ปริมาณน้ำเสีย 0.0005 ลูกบาศก์เมตร/วัน ใช้กลีเซอรอลที่แยกชั้นสารอินทรีย์ออกแล้ว 0.005 กิโลกรัม คิดเป็นเนื้อกลีเซอรอล 0.0018 กิโลกรัม

คิดเป็นค่าใช้จ่าย = 0.0018 x 2.08

= 0.0038 บาท

เมื่อปรับขนาดถังหมักเป็นขนาด 8 ลูกบาศก์เมตร จะได้ ปริมาณน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบในแต่ละวัน เท่ากับ 0.8 ลูกบาศก์เมตร/วัน

ดังนั้นค่าใช้จ่ายสำหรับกลีเซอรอล = $\frac{(0.8 \text{ ลูกบาศก์เมตร/วัน}) \times (0.0038 \text{ บาท})}{(0.0005 \text{ ลูกบาศก์เมตร/วัน})}$

= 6.135 บาท

= (6.135 บาท/วัน) x (300 วัน/ปี)

= 1840.50 บาท/ปี

2. ค่าน้ำประปา

ในห้องปฏิบัติการใช้น้ำประปา = 0.00025 ลูกบาศก์เมตร/วัน

ถังหมักขนาด 8 ลูกบาศก์เมตร ใช้น้ำประปา = 0.8 ลูกบาศก์เมตร/วัน

= (0.8 ลูกบาศก์เมตร/วัน) x (300 วัน/ปี)

= 240 ลูกบาศก์เมตร/ปี

อัตราการจ่ายน้ำประปาถูกคำนวณโดยใช้ตารางที่ ค-4 ที่ได้รับจากการประปาส่วนภูมิภาคจะแสดงในตาราง ค-4

ตาราง ค-4 อัตราค่าน้ำประปาสำหรับรัฐวิสาหกิจอุตสาหกรรมและธุรกิจขนาดใหญ่

ระดับของน้ำที่ใช้ (ลูกบาศก์เมตร/เดือน)	รัฐวิสาหกิจ, อุตสาหกรรมและธุรกิจขนาดใหญ่ (บาท/ลูกบาศก์เมตร)
	* อัตราในระดับต่ำ 200 บาท
0-10	12.50
11-20	15.50
21-30	18.50
31-50	21.50
51-80	23.50
81-100	23.75
101-300	24.00
301-1,000	24.25
1,001-2,000	24.00
2,001-3,000	23.75
>3,001	23.50

ค่าน้ำประปาที่ใช้ไปทั้งหมด = (200 บาท/เดือน x 12 เดือน/ปี)

+ (240 ลูกบาศก์เมตร/ปี x 24 บาท/ลูกบาศก์เมตร)

= 8,160 บาท/ปี

3. ค่าไฟฟ้า

มอเตอร์กวน 3 แรงม้า $= \frac{(3\ Hp) \times (0.7457\ kw)}{(1\ Hp)}$

$= 2.2371$ kw

ใน 1 วัน จะปิดเครื่องกวนเพื่อดึงสารป้อนออกจากระบบ 1 ชั่วโมง ดังนั้นจะเปิดเครื่องกวนตลอด 23 ชั่วโมง

ดังนั้นจะได้ 2.2371 kw/ 23 hr

= 2.3344 kw/ day

คิดเป็น 1 ปี ที่ 300 วัน จะได้

= 700.32 kw/ year

อัตราค่าพลังงานไฟฟ้าคำนวณได้จากตาราง ค-5

ตาราง ค-5 อัตราค่าพลังงานไฟฟ้าที่หน่วยต่าง ๆ

Unit (kW-h)	C (Baht/kW-h)
0-150	1.8
150 up	2.78
400 up	2.98

อัตราค่าพลังงานไฟฟ้า = 700.32 x 2.98

= 2,086.95 บาท

4. ค่าแรงงาน

ใช้แรงงาน 1 คน

ค่าแรงงาน = $\frac{\text{176 บาท}}{\text{วัน}}$ x 300 วัน

= 52,800 บาท

ต้นทุนรวมต่อปีของการผลิตก๊าซชีวภาพจากมูลสุกรและกลีเซอรอลดิบในระบบหมัก 8 ลูกบาศก์เมตร แสดงดังตารางที่ ค-7

ตาราง ค-5 ต้นทุนการผลิตก๊าซชีวภาพต่อปีในระบบหมัก 8 ลูกบาศก์เมตร

ต้นทุน	บาท/ปี
การแยกกลีเซอรอล	1,840.50
ค่าน้ำประปา	8,160
ค่าไฟฟ้า	2,086.95
ค่าแรง (176 บาท/วัน)	52,800
ต้นทุนรวม	64,887.45

อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพต่อปี

ถังหมักขนาด 0.0025 ลูกบาศก์เมตร ผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.000562 ลูกบาศก์เมตร/วัน

ถังหมักขนาด 8 ลูกบาศก์เมตร จะผลิตก๊าซชีวภาพได้

$$= \frac{(0.000562 \text{ ลูกบาศก์เมตร/วัน}) \times (8 \text{ ลูกบาศก์เมตร})}{(0.0025 \text{ ลูกบาศก์เมตร})}$$

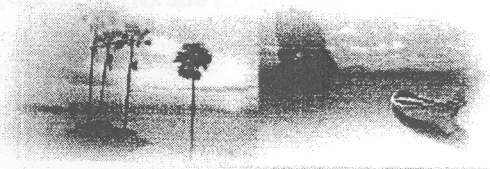
$$= 1.7981 \text{ ลูกบาศก์เมตร/วัน}$$

$$= 539.52 \text{ ลูกบาศก์เมตร/ปี}$$

ภาคผนวก ง

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

เรื่อง A Pre-study of Biogas Production from Crude Glycerol, a Byproduct from Biodiesel Manufacturing



ICET-2011

Faculty of Engineering

Prince of Songkla University

The 5th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-20

May 2-3, 2011 : Merlin Beach Resort Hotel, Tritrang Beach, Phuket, Thailand

ICET-2011

http://www.icet.eng.psu.ac.th

สวทช. NSTDA

HARIKUI SCIENCE

The 5th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011), Phuket, May 2-3, 2011
Prince of Songkla University, Faculty of Engineering
Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

A Pre-study of Biogas Production from Crude Glycerol, a Byproduct from Biodiesel Manufacturing

Pornpimon Wassanamongkon[1]*, Pakamas Chetpattananondh[1], Sumate Chaiprapat[2], Chaisri Suksaroj[2]
[1]Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Thailand
[2]Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Thailand
*Authors to correspondence should be addressed via email: aom-am369@hotmail.com

Abstract: *At the present time biodiesel is widely applied as an alternative energy for diesel fuel. For every 9 kg of biodiesel produced, about 1 kg of a crude glycerol by-product is formed. This work aims to convert the crude glycerol to more valuable product. Initially, three glycerol recovery methods were investigated. Using of 6% H_2SO_4 was considered as the most suitable method after cost analysis. Several mixtures of pig manure and recovered crude glycerol were fermented in batch laboratory-scale reactors to obtain optimum amount of methane and it was found that the mixture presented 50:1 COD: TKN ratio gave highest methane production.*
Key Words: ***Crude glycerol/ Biogas/ Anaerobic digestion***

1. INTRODUCTION

Biodiesel production worldwide has been on an exponential growth curve over the last years. During the biodiesel production process, glycerol is a primary by-product. For every 9 kg of biodiesel produced, about 1 kg of a by-product, crude glycerol is formed [1]. The rising of the biodiesel industry causes a surplus of glycerol resulting to a 10-fold decrease in crude glycerol costs over the last years and creates the concerns in environment with polluted glycerol disposal [2]. This crude glycerol should be converted to valuable product instead of dumped in landfill.

One of the processes is the biological conversion of organic material to a variety of end products including 'biogas' whose main constituents are methane and carbon dioxide [3-4]. The total biogas production from the anaerobic fermentation has been on a steady increase over the past several years [5]. The productivity of anaerobic digesters can be improved by supplementing with readily digestible co-substrates [6]. Glycerol is a readily digestible substance, which can also be easily stored over a long period. These advantages make glycerol an ideal co-substrate for the anaerobic digestion process. There are also many examples of co-digestion of animal manure with many different waste products that have been experimented with in the last several years and most showed positive results. The glycerol-containing waste after pre-treatment has a high level of anaerobic biodegradability and that a substantial quantity of methane can be obtained. The use of granular sludge and acidified glycerol was found to be the best option for revalorizing glycerol anaerobically and the biodegradability was found to be around 100%. Glycerol is currently underutilized as a co-digestion feedstock.

The purpose of this study is to increase value of crude glycerol produced from biodiesel manufacturing. Crude glycerol mainly consisted of organic matter and glycerol. Organic phase was separated out to produce biodiesel by esterification and glycerol phase is expected to be a good substrate in fermentation. Initially, three glycerol recovery methods were investigated. The most suitable method was chosen after cost analysis. The recovered glycerol was then converted to biogas by fermentation in the batch reactors at mesophilic temperature using granular sludge as microorganisms and pig manure as nutrient supplement.

2. MATERIAL AND METHOD

2.1. Material

The raw material used as substrate was the glycerol-containing waste discharged after the biodiesel manufacturing process at the Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand. This facility use alkali catalyzed transesterification to produce the biodiesel from waste cooking oil and palm oil. In general, crude glycerol (pH = 9.8) mainly consisted of glycerol (36.75%), water (4.13%), ash (3.17%) and matter organic non-glycerol (MONG) (55.95%). In this experiment 6%H_2SO_4 and 30%H_2SO_4 were diluted from conc.H_2SO_4 (Sulfuric Acid 98%, A.R.) and polymer is obtained from 6% cationic polyamine (PA) blending with 94% poly-$AlCl_3$.

2.2 Crude glycerol pretreatment

Three glycerol recovery methods were investigated using (a) 6% H_2SO_4, (b) 30% H_2SO_4 and (c) 6% cationic polyamine (PA) blending with 94% poly-$AlCl_3$ [7] to recover glycerol as shown in Table 1.

(a) Using 6% H_2SO_4

6% of H_2SO_4 was added to 500 ml of crude glycerol and pH of the mixture was adjusted from 9.8 to 2. The mixture was left over night to let it separate into three layers. The top layer is methyl ester and free fatty acid, the middle layer is glycerol, water and methanol. Potassium sulfate and sodium sulfate were found in the bottom layer. The glycerol layer was obtained by using separatory funnel.

(b) Using 30% H_2SO_4

The procedure was the same as method (a), but using 30% H_2SO_4 instead of 6% H_2SO_4

(c) Using 6% cationic polyamine blending with 94% poly-$AlCl_3$

500 ml of crude glycerol was pH adjusted from 9.8 to 5 with 2% HCl and left for one night. The mixture was separated into two layers. The top one is methyl ester and free fatty acid and the bottom one is glycerol and water. The bottom layer was obtained to adjust pH to 8 with 30% NaOH and then 6% cationic polyamine blending with 94% poly-$AlCl_3$ with 25%v/v was added. The polymer layer was above the glycerol layer. The glycerol layer was obtained to analyze its composition.

2.3 Substrate preparation

Recovered glycerol 37% (w/w) was analyzed for chemical oxygen demand (COD) and total kjeldahl nitrogen (TKN). It has about 620,172 mg COD/L and 60 mg TKN/L. The ratio of COD: TKN was about 10,336:1, which is not optimum for anaerobic process [8]. It is necessary to add pig manure as nutrient supplement [9]. Various mixtures of pig manure and recovered glycerol, which gave 50-100:1 COD:TKN ratios as shown in Table 1 were fermented.

Table 1: *Mixture of pretreated glycerol and pig manure and COD:TKN ratios*

Pig manure (g)	Recovered glycerol (g)	Total wt (g)	COD (mg/L)	TKN (mg/L)	COD:TKN ratio
20	45	1000	26962	392	70:1
20	40	1000	24335	375	65:1
20	35	1000	22105	354	60:1
20	30	1000	18482	341	55:1
20	25	1000	14216	285	50:1
20	-	1000	8578	269	32:1

2.4 Anaerobic batch reactor

Biogas production was performed in glass bottle with working volume 1 L. The fermentation was operated at mesophilic temperature with initial pH 7.19. Each reactor containing 37,500 mg VSS/L granular sludge [10] and a mixture of pig manure and recovered glycerol was purged with N_2 gas for 5 min to maintain anaerobic conditions. Gas produced in each reactor was measured daily for 5 days. Gas samples were collected for daily by displacement of saturated brine as shown in Fig.1.

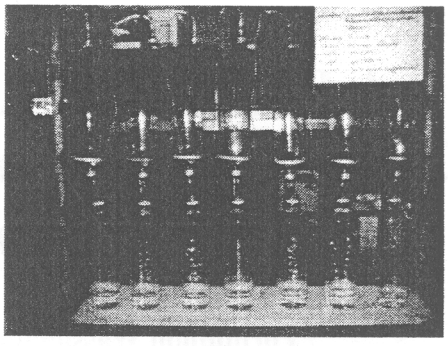


Fig. 1. *Experimental set-up of batch reactors*

2.5 Analytical methods

2.5.1Chemical analysis

Glycerol content was analyzed by titration method (TIS.336, 2523). Amount of water in crude glycerol was determined by Karl Fischer titration method. Analyze of COD and TKN were carried out with Standard Methods of APHA [11].

2.5.2 Biogas production

Biogas production was collected by displacement in saturated saline and biogas composition was analyzed by a gas chromatography (HP6890N) equipped with thermal conductivity detector (TCD). The contents of methane, carbon dioxide and nitrogen were determined using a 1m x 2 mm (inside diameter) silcostell packed column model (Restek 19808 Shincarbon-ST). The operational temperatures of injector, detector and column were kept at 100, 200 and 330°C, respectively. Helium was used as a carrier gas at a flow rate of 103.8 mL/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of three glycerol recovery methods are shown in Table 2. Highest glycerol recovery was obtained with using 6% cationic polyamine blending with 94% poly-$AlCl_3$. However, the total cost of the process is also greatest. Using 6% of H_2SO_4 could give 26% glycerol recovery with the lowest cost. Therefore, this method was selected as an optimum and economic method. The appearance of glycerol after pre-treatment with each method is shown in Fig.2.

Table 2: *Glycerol recovery and total cost of the process*

Methods	Glycerol recovery (%)	Total cost (Baht/L of crude glycerol)
6% H_2SO_4	26	4.70
30% H_2SO_4	12	5.18
*Polymer	30	40.54

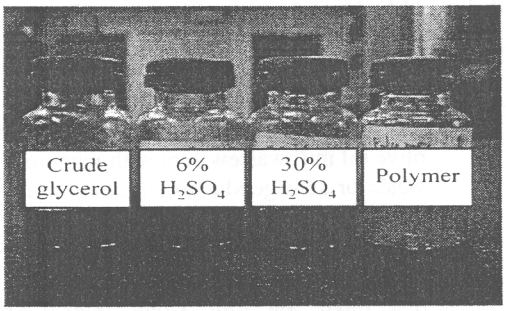


Fig. 2. *Characterization of crude glycerol and crude glycerol after pretreated with each method*

Recovered glycerol consisted of too low nitrogen content. Then, pig manure slurry was added. After several trials, five mixtures of recovered glycerol and pig manure as shown in Table 2 were fermented in batch reactor. The highest biogas production (446 mL/day) was obtained by fermentation with 50:1 COD: TKN ratio at day 2 (Fig.3) and the highest accumulative biogas production (1062 mL) was also obtained by fermentation with 50:1 COD: TKN ratio (Fig.4). The biogas compositions were analyzed and it was found that at day 3 they were not significantly different for different mixtures of recovered glycerol and pig manure (Fig.5-7).

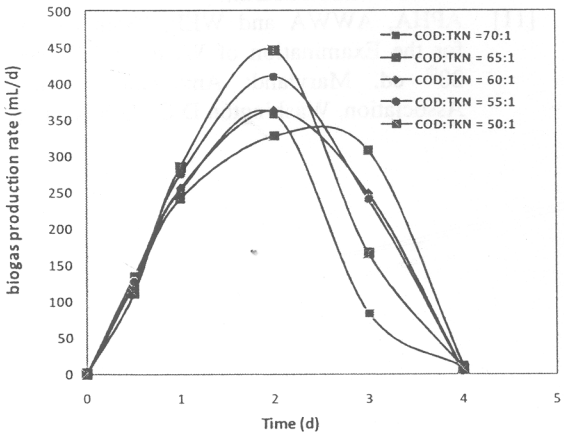


Fig. 3. *Biogas production rate in batch reactors with various ratios of COD: TKN*

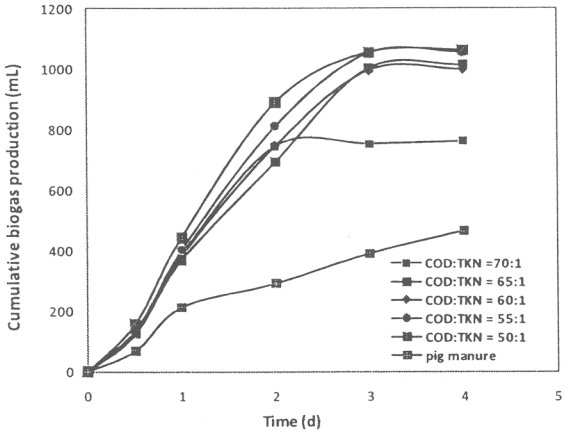


Fig. 4. *Accumulative Biogas production in batch reactors with various ratios of COD: TKN*

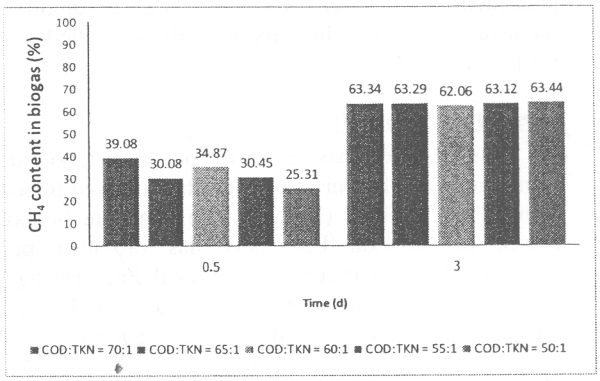


Fig. 5. *Methane production in batch reactors with various ratios of COD: TKN*

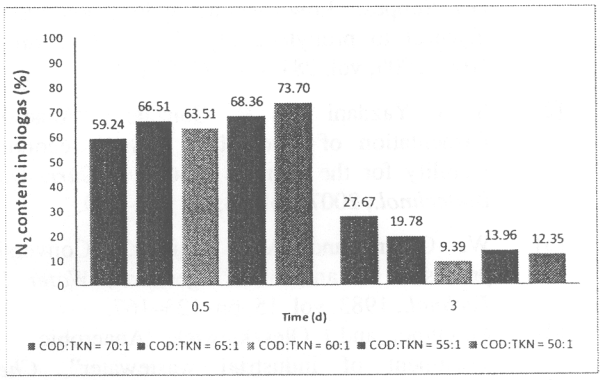


Fig. 6. *Nitrogen production in batch reactors with various ratios of COD: TKN*

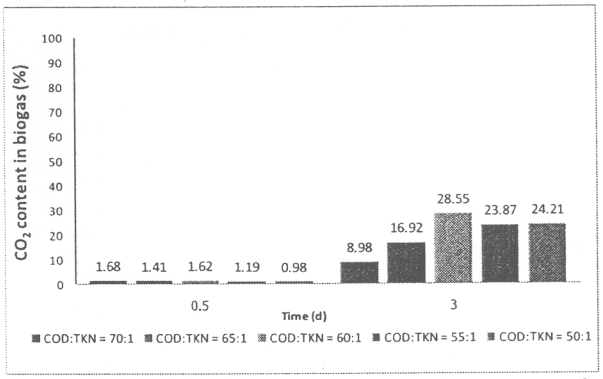


Fig. 7. *Carbon dioxide production in batch reactors with various ratios of COD: TKN*

Fig.5-7 show that at a haft first day, the methane and carbon dioxide productions are low while the nitrogen gas is high. This is because of purged nitrogen gas was still excess in the initial step. On the third day the methane and carbon dioxide productions were more arisen as a result of anaerobic biodegradation.

4. CONCLUSION

Crude glycerol mainly consisted of glycerol and MONG. Before fermentation crude glycerol should be recovered using 6% H_2SO_4, which cost 4.70 Baht/L of crude glycerol. Recovered glycerol contained insufficient amount of nitrogen. Then pig manure was then used as a nutrient supplement to enhance the methane production. The mixture of recovered glycerol and pig manure

presented 50:1 COD:TKN gave highest amount of methane. Therefore, this mixture will be studied further for larger scale.

ACKNOWLEDGMENT

This research has been financially supported by Prince of Songkla University and the National Research Council of Thailand (NRCT). The Graduate School at Prince of Songkla University has provided partial funding. The Department of Chemical Engineering and the Faculty of Engineering, Prince of Songkla University are gratefully acknowledged for other supports.

5. REFERENCES

[1] M.A. Dasari, P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, and G.J. Suppes, "Low-pressure hydrogenonolysis of glycerol to propylene glycol", *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, vol. 281, pp. 225–231.

[2] S. S. Yazdani and R. Gonzalez, "Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry", *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2007, vol. 18, pp. 213–219.

[3] W. Gujer, and A.J. Zehnder, "Conversion processes in anaerobic digestion", *Water Sci. Technol.*, 1983, vol. 15, pp. 123–167.

[4] M. Olthof, and J. Oleszkiewick, "Anaerobic Treatment of industrial wastewater", *Chem. Engng.*, 1982, vol. 15 pp. 1321–1326.

[5] M.F. Demirbas and M. Balat, "Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective", Energy Convers. Manage., 2006, vol. 47 pp. 2371–2381.

[6] I. Angelidaki, and B.K. Ahring, "Codigestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge", *Biodegradation.*, 1997, vol. 8, pp. 221–226.

[7] X. Qiau-guang,"Waste Glycerol Treatment from Bio-diesel Production Process", *of U .ProcBUNS - and Envir .on Eng .Conf .Inter.ICEE: 2005* Ubonratchathanee University and Chemical Society of Thailand, January 21-23, 2009.

[8] J.A.Álvarez, L. Otero, and J.M. Lema," A methodology for optimizing feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes", *Bio.Technol.*, 2010, vol. 101, pp.1153-1158.

[9] S. Astals, M. Ariso, A. Galí, J. and Mata-Alvarez, "Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study", *Envi. mgmt.*, 2011, vol. 92, pp. 1091-1096.

[10] J. Á. S. López, M. de los Á. M. Santos, and A. F. C. Pérez, "Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing" *Bioreso. Thechnol.*, 2009, vol. 100, pp. 5609-5615.
Antonio Martín Martín

[11] APHA, AWWA and WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th ed. Maryland: American Public Health Association, Washington D.C., U.S.A., 1998.