



การผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบ

โดยใช้กระบวนการบำบัดแบบไม่ใช้อากาศ

**Bio-hydrogen Production from Palm Oil Mill Wastewater**

**by Anaerobic Process**

อับดุลฮาดี แวอูมะ

**Abdulhadee Waeauma**

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of**

**Master of Engineering in Chemical Engineering**

**Prince of Songkla University**

**2555**

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์    การผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้  
 กระบวนการบำบัดแบบไม่ใช้อากาศ

ผู้เขียน            นายอัปคุลชาติ แวอุมะ

สาขาวิชา          วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชญาณุช แสงวิเชียร)	.....ประธานกรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมภพ แวศักดิ์)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชญาณุช แสงวิเชียร)
..... (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จรงค์พันธ์ มุสิกวงค์)	.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จรงค์พันธ์ มุสิกวงค์)
	.....กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.สุภวรรณ ภูริระวณิชกุล)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
 หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....  
 (ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์คารา)  
 คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้กระบวนการบำบัดแบบไม่ใช้อากาศ
ผู้เขียน	นายอับดุลฮาดี แวอุมะ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2554

### บทคัดย่อ

ปาล์มน้ำมันและอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มมีการเติบโตอย่างรวดเร็วในภาคใต้ของประเทศไทย ซึ่งจากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มส่งผลให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก โดยน้ำเสียที่เกิดขึ้นมีลักษณะเด่นคือ ประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่สูง ซึ่งอาจมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมันโดยใช้แบคทีเรียแบบไม่ใช้อากาศ โดยทำการแปรผันค่าของ pH เริ่มต้น (4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0) ระยะเวลาในการกักเก็บของเหลว (3, 5 และ 7 วัน) และอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ (4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดี/ลิตร/วัน) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องในระดับห้องปฏิบัติการ จากผลการทดลองพบว่าที่ pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 ปริมาตรของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นมีค่าสูงสุด คือ  $138 \pm 2.89$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $70 \pm 1.46$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $2.81 \pm 0.05$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) โดยมีค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 50.63% สำหรับการแปรผันระยะเวลาในการกักเก็บของเหลว พบว่าเมื่อระยะเวลาการกักเก็บของเหลวเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีเพิ่มขึ้น โดยที่ระยะเวลาการกักเก็บของเหลวเท่ากับ 7 วัน ได้ปริมาตรของแก๊สชีวภาพสูงสุด คือ  $918 \pm 11.06$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $443 \pm 5.34$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $17.81 \pm 0.21$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) ผลได้แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.23 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย โดยมีค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 48.26% และประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีเท่ากับ 46.41% และสำหรับการแปรผันอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์พบว่าที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.89 กรัมซีโอดี/ลิตร/วัน ปริมาตรของแก๊สชีวภาพสูงสุด คือ  $1,170 \pm 9.58$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $593 \pm 4.85$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $23.83 \pm 0.19$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) ผลได้แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.65 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย โดยมีค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนมีค่าสูงสุด คือ 50.63% และประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีเท่ากับ 43.02%

<b>Thesis Title</b>	Bio-hydrogen Production from Palm Oil Mill Wastewater by Anaerobic Process
<b>Author</b>	Mr. Abdulhadee Waeauma
<b>Major Program</b>	Chemical Engineering
<b>Academic Year</b>	2011

### ABSTRACT

Oil palm plantation and palm oil industry have grown rapidly in southern Thailand. The palm oil industry generates large amounts of wastewater. The distinct characteristic of the palm oil mill effluent (POME) is its high organic content, which may have significant impact on the environment. The objective of this study is to investigate the optimal condition for hydrogen production from palm oil industrial wastewater using anaerobic bacteria in various conditions studied such as initial pH (4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7.0), hydraulic retention time (3, 5 and 7 days) and organic loading rates (4.59, 6.89 and 9.01 gCOD/L/d) under the room temperature designed in laboratory scale. The results showed that at the initial pH of 5.5, a maximum biogas had occurred with the rate of  $138 \pm 2.89$  mL/day, hydrogen production rate was found to be  $70 \pm 1.46$  mL/day ( $2.81 \pm 0.05$  mmol H<sub>2</sub>/day) and its hydrogen content was found to be 50.63%. For the results of hydraulic retention time, as the hydraulic retention time increased the efficiency of COD removal also increased. The hydraulic retention time of 7 days gave a maximum biogas generation at  $918 \pm 11.06$  mL/day, hydrogen production rate was found to be  $443 \pm 5.34$  mL/day ( $17.81 \pm 0.21$  mmol H<sub>2</sub>/day), hydrogen yield was found to be  $1.23 \pm 0.01$  L H<sub>2</sub>/L wastewater, its hydrogen content was found to be 48.26% and COD removal was found to be 46.41%. For the results of organic loading rates, at organic loading rate of 6.89 gCOD/L/d, a maximum biogas generation was found to be  $1,170 \pm 9.58$  mL/day, hydrogen production rate was found to be  $593 \pm 4.85$  mL/day ( $23.83 \pm 0.19$  mmol H<sub>2</sub>/day), hydrogen yield was found to be  $1.65 \pm 0.01$  L H<sub>2</sub>/L wastewater, its hydrogen content was found to be 50.63%, with a COD removal of 43.02%.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยความกรุณาให้คำปรึกษา เสนอแนวทางในการวิจัยและตรวจแก้วิทยานิพนธ์ ตลอดจนชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาในการวิจัยจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชญาบุช แสงวิเชียร อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จรงค์พันธ์ มุสิกวงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.สุภวรรณ ภูริระวณิชกุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมภพ แวศักดิ์ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาใช้เวลาในการสอบ เสนอแนะและแก้ไขข้อบกพร่อง ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ ถูกต้องยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบริษัท ตรังน้ำมันปาล์ม จำกัด ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสีย และบริษัทห้องเย็นโซติวัฒน์ จำกัด (มหาชน) ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์หัวเชื้อจุลินทรีย์ ตลอดจนคำชี้แนะและการให้คำปรึกษาในการทำวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ โครงการสู่ความเป็นเลิศสาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัยและคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้จัดสรรทุนอุดหนุนสนับสนุนในการทำวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณบุคลากรในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในการทำวิจัยนี้ด้วยดี

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ด้วยความเคารพรักที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด และขอขอบพระคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ นักศึกษาปริญญาเอก ปริญญาโท และปริญญาตรี ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกคนสำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดจนทุกท่านที่มีได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ขึ้นได้

อับดุลฮาดี แวอุมะ

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(9)
รายการภาพประกอบ	(10)
รายการตารางภาคผนวก	(11)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
1.4 ขอบเขตการวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
2.1.1 ปาล์มน้ำมัน	5
2.1.2 ประเภทของพลังงาน	10
2.1.3 พลังงานไฮโดรเจน	11
2.1.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	12
2.1.5 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยวิธีทางชีวภาพ	13
2.1.6 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการแบบไม่ใช้อากาศ	14
2.1.7 จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	16
2.1.8 การปรับสภาพก่อนการหมัก	18
2.1.9 กลไกการผลิตไฮโดรเจน	19
2.1.10 ปัจจัยที่ผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	21
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	23

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินการวิจัย	29
3.1 วัสดุ	29
3.1.1 ตัวอย่างน้ำเสีย	29
3.1.2 หัวเชื้อจุลินทรีย์แบบเม็ด	29
3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำเสีย	29
3.2 อุปกรณ์	29
3.2.1 อุปกรณ์ในการเก็บตัวอย่าง	29
3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำเสียก่อนเข้าและออกจากระบบ	29
3.3 วิธีการดำเนินวิจัย	31
3.3.1 การศึกษาคุณลักษณะน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมสกัดน้ำมันปาล์ม	31
3.3.2 การศึกษาผลของ pH เริ่มต้นต่อกระบวนการหมักแบบไม่ใช้อากาศ	31
3.3.3 การเริ่มต้นระบบ (Start-up)	32
3.3.4 ลักษณะการทำงานของระบบหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch	33
3.3.5 การศึกษาแก๊สชีวภาพ	37
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	38
4.1 การศึกษาคุณสมบัติของน้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง	38
4.2 ผลของความเป็นกรดต่าง (pH) เริ่มต้นต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน	39
4.3 ผลของระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) ที่มีต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการหมักไม่ใช้อากาศ	42
4.4 ผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (OLR) ที่มีต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในการกระบวนการหมักไม่ใช้อากาศ	50
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	58
5.1 สรุป	58
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
บรรณานุกรม	61

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
ภาคผนวก	69
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์น้ำเสีย	79
ภาคผนวก ข ผลการทดลอง	76
ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแก๊สชีวภาพ	84
ภาคผนวก ง สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแก๊สชีวภาพด้วย GC-TCD	86
ภาคผนวก จ การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	88
ประวัติผู้เขียน	92



## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ลักษณะน้ำเสียของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มจากหม้อฆ่าเชื้อ จากเครื่อง Decanter หรือเครื่อง Separator และจากบ่อรวมน้ำเสีย	6
3.1 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นฐานของน้ำเสียก่อนเข้าและหลังออกจากระบบ	31
3.2 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ batch ที่ pH เริ่มต้นต่าง ๆ	32
3.3 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่ระยะเวลาพักเก็บของเหลวต่างๆ	36
3.4 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่างๆ	36
3.5 ความถี่ในการวิเคราะห์คุณลักษณะน้ำเสียเพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของระบบ	37
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะน้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง	38
4.2 ผลการเกิดแก๊สชีวภาพเฉลี่ยและความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ pH ต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิคงตัว	41
4.3 ผลการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเฉลี่ยที่ระยะเวลาพักเก็บต่างๆ ภายใต้อุณหภูมิคงตัว	44
4.4 ผลการทดลองเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ความแตกต่างของระยะเวลาพักเก็บภายใต้อุณหภูมิคงตัว	45
4.5 อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพเฉลี่ยที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	52
4.6 ผลการทดลองเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่างๆ ที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ ภายใต้อุณหภูมิคงตัว	53

## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบในกระบวนการผลิตแบบใช้น้ำด้วยเครื่องแบบสกรู	8
2.2 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบในกระบวนการผลิตแบบใช้น้ำด้วยเครื่องแบบหมุนเหวี่ยง	9
2.3 ขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียในสภาวะไม่ใช้อากาศ	15
3.1 ลักษณะน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบ	30
3.2 หัวเชื้อจุลินทรีย์แบบเม็ดจากระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ UASB	30
3.3 ลักษณะการทำงานของระบบหมักโดยทำการหมักในที่ที่มีแสงสว่างน้อย	33
3.4 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch	34
3.5 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch	35
3.6 ลักษณะการทำงานของระบบหมักโดยจะทำการหมักในที่ที่มีแสงสว่างน้อย	35
4.1 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในช่วงค่า pH ต่าง ๆ ในแต่ละวัน	41
4.2 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในแต่ละวันที่ระยะเวลาเก็บต่างกัน	44
4.3 ความเข้มข้น COD ที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บต่างๆ	46
4.4 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบที่ระยะเวลาเก็บต่างๆ	46
4.5 ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ระเหยที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บต่างๆ	49
4.6 ความเป็นกรด-ด่างที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บต่างๆ	49
4.7 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในแต่ละวันที่อัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	52
4.8 ความเข้มข้น COD ที่ทางออกของระบบที่อัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	54
4.9 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบที่อัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	54
4.10 ความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่ทางออกของระบบที่อัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	57
4.11 ความเป็นกรด-ด่างที่ทางออกของระบบที่อัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	57

## รายการตารางภาคผนวก

ตารางภาคผนวก	หน้า
ข.1 ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่ได้ในแต่ละวันที่ pH เริ่มต้นต่าง ๆ	76
ข.2 ผลการทดลองที่ระยะเวลาการกักเก็บต่างๆ	77
ข.3 ผลการทดลองที่อัตรากระบวนการทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	80
ค.1 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่ระยะเวลากักเก็บต่าง ๆ	84
ค.2 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่อัตรากระบวนการทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ	85
ง.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแก๊สชีวภาพด้วย GC-TCD	87

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันน้ำมันปาล์มกลายเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญอย่างหนึ่งทางภาคใต้ของประเทศไทย เนื่องจากการนำน้ำมันปาล์มไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างกว้างขวางและรวดเร็ว เพราะสามารถทดแทนน้ำมันพืชอื่นๆ จากสัตว์ได้อย่างดี และราคาต่ำกว่าอีกทั้งมีการแปรรูปเพื่อเพิ่มมูลค่าในอุตสาหกรรมต่อเนื่องเพื่อพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้หลากหลายชนิด และเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตเป็นพลังงานทางเลือกในรูปของไบโอดีเซล ซึ่งทดแทนพลังงานน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีราคาสูงขึ้นในปัจจุบัน (ธีระ เอกสมทราเมษฐ์, 2548) จากความหลากหลายในการใช้ประโยชน์จากปาล์ม น้ำมันเป็นผลทำให้มีการเพาะปลูกอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะทางภาคใต้ของประเทศไทย เช่น จังหวัด กระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร ประจวบคีรีขันธ์ นครศรีธรรมราช และตรัง ในปี พ.ศ. 2554 ในภาคใต้มีพื้นที่ปลูกปาล์มทั้งหมด 3,302,590 ไร่ และให้ผลผลิต 9,157,170 ตัน/ปี โดยผลผลิตปาล์ม น้ำมันที่ได้จะถูกนำส่งเข้าสู่อุตสาหกรรมสกัดน้ำมันปาล์ม

ในปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มแบ่งเป็นโรงงานงานสกัดแบบไม่ใช้น้ำ และโรงงานสกัดแบบใช้น้ำ ในกระบวนการสกัดจะทำให้ได้น้ำมันปาล์มดิบและผลพลอยได้จากการสกัดน้ำมันปาล์ม ได้แก่ ทะลายเปล่า (empty fruit bunches) กะลา (palm shell) กากตะกอน (sludge) เส้นใยปาล์ม (palm pecicarp fiber) และส่วนที่เป็นของเหลว คือ น้ำทิ้งจากกระบวนการสกัด (palm oil mill effluent, POME) ส่วนใหญ่จะมาจากกระบวนการสกัดแบบแบบใช้น้ำ จากสองขั้นตอนคือ น้ำนึ่งปาล์มหรือน้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อ (sterilizer condensate) และน้ำทิ้งจากเครื่องดีแคนเตอร์ (decanter) หรือเครื่อง separator โดยเฉลี่ยทลายปาล์มสด 1 ตัน เมื่อผ่านกระบวนการต่าง ๆ ในการสกัดเพื่อให้ได้เป็นน้ำมันปาล์มมีน้ำเสียเกิดขึ้นประมาณ 0.87 ลูกบาศก์เมตร (Prasertsan, 1996)

น้ำเสียที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลเข้ม ความขุ่นหนืดสูงและมีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์คาร์บอนในรูปของ Total chemical oxygen demand (TCOD), Biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), Suspended solid (SS), และน้ำมันและไขมัน (Oil and Grease) ประมาณ 52,000, 27,000, 13,000 และ 9,000 ตามลำดับ (สำนักงานเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน, 2540) และ

สารประกอบไนโตรเจนในรูปของ Total Nitrogen (TN) และ Ammonia Nitrogen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) ประมาณ 500 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร (Ma *et al.*, 2001) ดังนั้นน้ำเสียที่เกิดขึ้นทางโรงงานจำเป็นต้องมีมาตรการรองรับที่เหมาะสมเพื่อป้องกันปัญหามลพิษที่เกิดขึ้นจากการปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะ

โรงงานสกัดน้ำมันปาล์มส่วนใหญ่ใช้วิธีการบำบัดน้ำเสียระบบชุดบ่อแบบไม่ใช้อากาศร่วมกับระบบเติมอากาศและบ่อผึ่งต่อเนื่องกัน (สำนักงานเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน, 2540) ซึ่งสามารถบำบัดสารแขวนลอย น้ำมันและไขมัน ปริมาณสารอินทรีย์ในรูปของซีโอดีและบีโอดีได้ แต่น้ำทิ้งสุดท้ายของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มไม่สามารถปล่อยออกสู่น้ำลำคลอง หรือแหล่งน้ำสาธารณะได้ เนื่องจากน้ำทิ้งดังกล่าวควมมีสีน้ำตาลซึ่งมีลักษณะเป็นที่พึงรังเกียจ และอาจมีผลกระทบต่อระบบนิเวศของแหล่งน้ำหากมีการปล่อยทิ้ง เนื่องจากสีไปขัดขวางการส่องผ่านของแสง ทำให้ปริมาณของแสงที่ส่องผ่านแหล่งน้ำลดลง เป็นผลทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ (Park *et al.*, 2007; Wang, 2008)

สีน้ำตาลในน้ำเสียหรือน้ำทิ้งโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มประกอบด้วยสารอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น รงควัตถุพวกแอนโทไซยานิน (anthocyanins) แคลโรทีน (carotene) สารประกอบพวกโพลีฟีนิน (polyphenols) ลิกนิน (lignin) และแทนนิน (tannin) (Barker and Worgan, 1981) ซึ่งถูกสกัดออกมาพร้อมกับน้ำมัน และไอน้ำ เนื่องจากเซลล์ผลปาล์มถูกทำลาย และยังพบสารพวกเมลานอยดิน (melanoidin) ซึ่งเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาที่ไม่ใช่เอนไซม์ระหว่างน้ำตาลกับกรดอะมิโนภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ซึ่งจะพบมากในส่วนของตะกอน (Hwang *et al.*, 1978) นอกจากนี้ยังพบสารประกอบพวกกัม (gum) เมื่อโดนความร้อนในขั้นตอนการสกัดน้ำมันปาล์มจะทำให้สีน้ำตาลคล้ำขึ้น และสามารถรวมตัวกับเกลือของโลหะ เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม และทองแดง ทำให้เกิดการคงตัวของสี และสีน้ำตาลในน้ำยังมีสาเหตุมาจากสารอินทรีย์กลุ่มฮิวมิกและฟุลวิกโดยสารอินทรีย์ดังกล่าวเกิดจากการเน่าเปื่อยของพืช

น้ำทิ้งที่ผ่านกระบวนการบำบัดยังมีค่าความสกปรกในรูปของสารอินทรีย์คาร์บอนและไนโตรเจนที่สูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งของที่กรมอุตสาหกรรมโรงงานกำหนด จึงไม่สามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะได้ ดังนั้นโรงงานจึงนำน้ำทิ้งที่ผ่านกระบวนการบำบัดไปใช้รดน้ำสวนปาล์ม จากรายงานการศึกษาพบว่าส่งผลกระทบต่อทำให้พีเอช (pH) ลดลง ดินมีความอึดตัวของโซเดียมและโพแทสเซียมที่แลกเปลี่ยนหรืออัตราส่วนของโซเดียมและโพแทสเซียมที่ถูกดูดยึดในดินสูง ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าหรือค่าความเค็มของดินเพิ่มขึ้น ส่งผลเชิงลบต่อการทำงานของจุลินทรีย์บางกลุ่มยับยั้งการดูดซับและแลกเปลี่ยนสารอาหารบางชนิดในดินที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของพืช (Sierra

*et al.*, 2007; Jarboui *et al.*, 2008; Serio *et al.*, 2008) และเกิดการรั่วซึมของน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำใต้ดินตามมาด้วย (สำนักงานเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม โรงงาน, 2540), (Jarboui *et al.*, 2008)

กระบวนการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางชีวภาพโดยอาศัยจุลินทรีย์ในการบำบัดด้วยวิธีไม่ใช้อากาศ ไม่เพียงแต่เป็นการบำบัดน้ำเสียเพียงเท่านั้นแต่สามารถผลิตพลังงานทดแทนแก๊สชีวภาพในรูปของแก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) (Kennedy and Lentz, 2000) นอกเหนือจากแก๊สมีเทนที่ได้จากกระบวนการหมักแบบไม่ใช้อากาศแล้ว แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ยังเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากไฮโดรเจนมีค่าความร้อนต่อหน่วยสูง ให้ค่าพลังงานมากกว่าน้ำมันประมาณ 3 เท่า และมากกว่าถ่านหินประมาณ 4 เท่า (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2555) และยังเป็นพลังงานที่สะอาดเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากกระบวนการเผาไหม้ระหว่างไฮโดรเจนกับออกซิเจนนั้นได้เพียงน้ำและพลังงานความร้อนเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น (Momirlan and Vcziroglu, 1999) ซึ่งไม่ก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก และมลภาวะทางอากาศ ดังเช่นกระบวนการเผาไหม้น้ำมันปิโตรเลียม และถ่านหิน ทั้งนี้พลังงานไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในครัวเรือนเช่นเดียวกับการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง และสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ในการผลิตไฟฟ้าได้

แก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธีได้แก่ วิธีทางเคมีกายภาพและวิธีทางชีวภาพ สำหรับวิธีทางเคมีกายภาพเช่น การใช้กระแสไฟฟ้าแยกไฮโดรเจนออกจากน้ำ (electrolysis) กระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (steam reforming) แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เป็นต้น (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2555) สำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับแก๊สมีเทน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปัญหาหลักของกระบวนการนี้คือ การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่สูง ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญ สำหรับกระบวนการอื่นๆ ก่อให้เกิดมลพิษขึ้น เช่น เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และซัลเฟอร์ เป็นต้น อีกทั้งยังใช้พลังงานตั้งต้นที่สูงในกระบวนการผลิต (Kim *et al.*, 2004) ส่วนวิธีทางชีวภาพสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้แสงภายใต้สภาวะไม่ใช้อากาศ และกระบวนการใช้จุลินทรีย์ประเภทสังเคราะห์แสงเป็นต้น โดยที่จุลินทรีย์สามารถใช้วัตถุดิบได้หลากหลายรวมทั้งของเสียในรูปอินทรีย์สารซึ่งสามารถใช้เป็นแหล่งอาหารได้ นอกจากนี้ประเทศไทยเป็นประเทศอุตสาหกรรมเกษตร มีของเสียหรือน้ำเสียอินทรีย์ที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรมการแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรปริมาณมาก วิธีการผลิตทางชีวภาพเป็นแนวทางในการผลิตที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมและยังเป็นการใช้ประโยชน์จากของเสีย

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษากระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน บังคับและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมันด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงภายใต้สภาวะไม่ใช้อากาศ งานวิจัยนี้จึงคาดว่าจะช่วยสนับสนุนและผลักดันการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสีย ลดการนำเข้าเชื้อเพลิง ลดปัญหาสิ่งแวดล้อม และส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบ

1.2.2 เพื่อศึกษาบังคับและสภาวะที่มีผลต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบ

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 เป็นระบบที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบได้

1.3.2 ทำให้ทราบถึงปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ

1.3.3 ทำให้ทราบถึงบังคับและสภาวะที่มีผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพ และสามารถนำไปปรับปรุงกระบวนการผลิตต่อไปได้

1.3.4 เป็นการนำน้ำเสียมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดและลดปริมาณของเสียไปในตัวอีกด้วย

1.3.5 ส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนจากของเสียเหลือทิ้ง

## 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 วิเคราะห์คุณสมบัติน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบก่อนการป้อนเข้าสู่ระบบและที่ผ่านการบำบัดแล้ว ตาม Standard Method for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> Edition (APHA, 1998) เพื่อปรับให้ได้สภาวะที่เหมาะสมของสารป้อน

1.4.2 ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพกระบวนการหมักแบบไม่ใช้อากาศ ได้แก่ pH เริ่มต้นของน้ำเสียที่ป้อนสู่ระบบ ระยะเวลาที่เก็บของเหลว (Hydraulic retention time, HRT) และอัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ (Organic loading rate, OLR)

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

##### 2.1.1 ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมัน (Palm Oil) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Elaeis guineensis* เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยวในตระกูลเดียวกับ มะพร้าว ต้นจาก กระจ่าง และตาล โตนด มีถิ่นกำเนิดดั้งเดิมอยู่ในทวีปแอฟริกาและพบมากอยู่ทางฝั่งตะวันตก แต่มีบางส่วนขึ้นกระจายกระจายไปทางฝั่งตะวันออกไปจนถึงเกาะมาดากาสกา ปาล์มน้ำมันที่ขึ้นอยู่ในแอฟริกาส่วนใหญ่เป็นพันธุ์ที่ปลูกในเชิงเศรษฐกิจในปัจจุบัน ต่อมาได้มีการสันนิษฐานว่าปาล์มน้ำมันได้แพร่หลายออกไปในทวีปอเมริกาใต้ (ผาสุข กุลละวณิชย์ และคณะ, 2528) โดยทั่วไปปาล์มน้ำมันจะขึ้นในแถบที่มีอากาศร้อนชื้น มีปริมาณน้ำฝนเพียงพอและกระจายเกือบตลอดปี ปาล์มน้ำมันได้ถูกนำมาปลูกในอาเซียนเมื่อ 150 ปีที่แล้ว สำหรับประเทศไทยในปีพ.ศ. 2511 ได้มีการปลูกปาล์มน้ำมันในเชิงการค้าเป็นครั้งแรกที่จังหวัดกระบี่และสตูล ต่อมาได้มีการปลูกปาล์มกันอย่างแพร่หลายในหลายจังหวัด จึงก่อให้เกิดอุตสาหกรรมการสกัดน้ำมันปาล์มเป็นจำนวนมากในทางภาคใต้ของประเทศไทย (ผาสุข กุลละวณิชย์ และคณะ, 2531)

##### 2.1.1.1 กระบวนการสกัดน้ำมันปาล์ม

กระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มในประเทศไทยแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือกระบวนการสกัดแบบใช้น้ำ (wet process) และกระบวนการสกัดแบบไม่ใช้น้ำ (dry process) แต่กระบวนการสกัดที่สามารถรองรับวัตถุดิบในปริมาณมากและให้ผลผลิตในรูปแบบน้ำมันดิบที่มีคุณภาพ คือกระบวนการสกัดแบบใช้น้ำ ซึ่งเหมาะสมสำหรับโรงงานขนาดใหญ่ แต่กระบวนการนี้ก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากกว่ากระบวนการสกัดแบบไม่ใช้น้ำ (พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533)

กระบวนการสกัดน้ำมันแบบใช้น้ำสามารถแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ คือ แบบที่ใช้เครื่องสกัดแยกน้ำมันที่เรียกว่า Decanter ดังภาพประกอบที่ 2.1 และแบบที่ใช้เครื่องสกัดแยกน้ำมันที่เรียกว่า Separator ดังภาพประกอบที่ 2.2 ขั้นตอนโดยทั่วไปของการสกัดน้ำมันแบบใช้น้ำเริ่มจากการอบทะลายปาล์มสดที่อุณหภูมิระหว่าง 120-130 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 40-50 ปอนด์



ต่อตารางนี้ เป็นเวลาประมาณ 40-60 นาที การอบทะเลาปาล์มจะช่วยยับยั้งปฏิกิริยาไลโปไลซิส (lipolysis) ที่จะทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในผลปาล์ม นอกจากนี้ไอน้ำยังทำให้ผลปาล์มอ่อนนุ่ม ชั่ว หลุดออกจากทะเลาได้ง่ายสะดวกต่อการหีบและการหีบ ทะเลาปาล์มที่ผ่านการนี้แล้วจะถูก ป้อนเข้าเครื่องแยกผลปาล์มซึ่งเป็นทรงกระบอกกวางหมุนด้วยความเร็วประมาณ 23 รอบต่อนาที ส่วนทะเลาปาล์มจะถูกจะถูกลำเลียงเข้าสู่เตาเผาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง และในปัจจุบันนำไปเพาะเห็ด และทำเป็นปุ๋ยหมัก (Chavalparit, 2006) ส่วนผลปาล์มที่แยกได้จะถูกนำไปย่อยด้วยเครื่องย่อยผล ปาล์ม โดยส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปถังทรงกระบอกภายในมีใบพัด และมีการเติมน้ำร้อนลงไป เล็กน้อย สำหรับการกวนผลปาล์มให้เส้นใยฉีกแยกจากเมล็ด และให้เซลล์น้ำมันแตกตัว การกวนจะ เกิดขึ้นประมาณ 15-20 นาที จากนั้นจึงป้อนเข้าเครื่องหีบแบบอัดเกลียว (screw press) น้ำมันจะถูก แยกออกจากน้ำ และเส้นใยรวมทั้งสิ่งสกปรกอื่น ๆ โดยการใช้อุปกรณ์ Decanter หรือเครื่อง Separator อย่างไรก็ตามน้ำมันดิบที่ผ่านเครื่อง Separator โดยส่วนใหญ่ยังคงมีสิ่งเจือปนอยู่มาก โดยเฉพาะอนุภาคของแข็ง จึงมีการนำเข้ามาผ่านเครื่องเหวี่ยงแยกความเร็วสูงเพื่อกำจัดอนุภาค ของแข็งออก หลังจากนั้นจึงผ่านเครื่องดูดสูญญากาศเพื่อไล่ความชื้น แล้วลำเลียงไปเก็บในถังน้ำมัน ขนาดใหญ่ เพื่อรอเข้าสู่การทำให้น้ำมันบริสุทธิ์หรือเพื่อเตรียมจำหน่ายให้แก่โรงงานทำน้ำมันให้ บริสุทธิ์ (อรัญ หันพงศ์กิตติกุล และคณะ, 2537) จากกระบวนการสกัดแบบใช้น้ำดังกล่าว ก่อให้เกิดของเสียในปริมาณมาก โดยเฉพาะของเสียในรูปน้ำเสีย หากปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ทำให้ คุณภาพแหล่งน้ำเสื่อมโทรม ดังนั้นน้ำเสียที่เกิดขึ้นจึงต้องผ่านการบำบัดก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำ สาธารณะ

ตารางที่ 2.1 ลักษณะน้ำเสียของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มจากหม้อฆ่าเชื้อ จากเครื่อง Decanter หรือ เครื่อง Separator และจากบ่อรวมน้ำเสีย

พารามิเตอร์	น้ำเสียจากหม้อฆ่าเชื้อ	น้ำเสียจากเครื่องแยกน้ำมัน	น้ำเสียจากบ่อรวม
Color	Brown	Brown-blackish brown	Dark brown
pH	4.84-5.35	4.61-4.89	4.05-4.62
BOD <sub>5</sub>	22,800-41,985	21,00-45,375	54,750-60,00
COD	45,360-80,146	38,246-67,375	80,523-115,934
Volatile acid	998-7,125	1,838-2,273	3,128-5,870
Alkalinity	37.50-1,576	86.50-480	86-200
Oil & Grease	20.90-1,103	4.70	16-2,449

Total solid (TS)	26,367-76,733	25,634-47,242	49,453-88,508
Volatile solids (VS)	24,415-67,635	23,056-39,617	42,063-52,000
Suspended solids (SS)	2,600-6,100	2,900-20,300	18,500-52,000
Nitrogen - ammonia	7.70-66.30	22.80-23.00	27-61
- organic	24.40-1,287	518.50	551-1,172

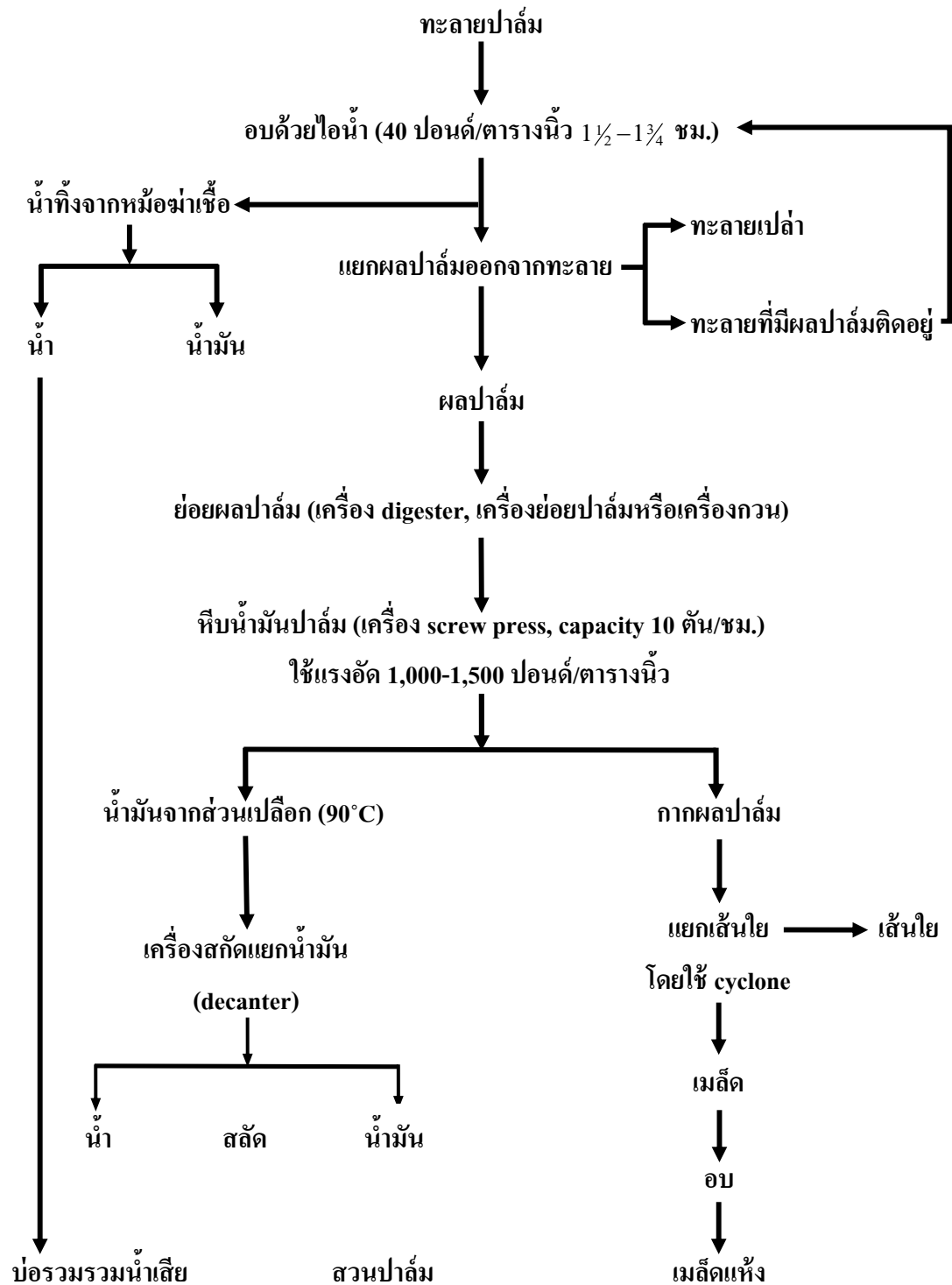
หมายเหตุ ทุกค่ามีหน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อลิตรยกเว้นสี และพีเอช

ที่มา: พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533

### 2.1.1.2 ปริมาณและคุณลักษณะของน้ำทิ้งโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม

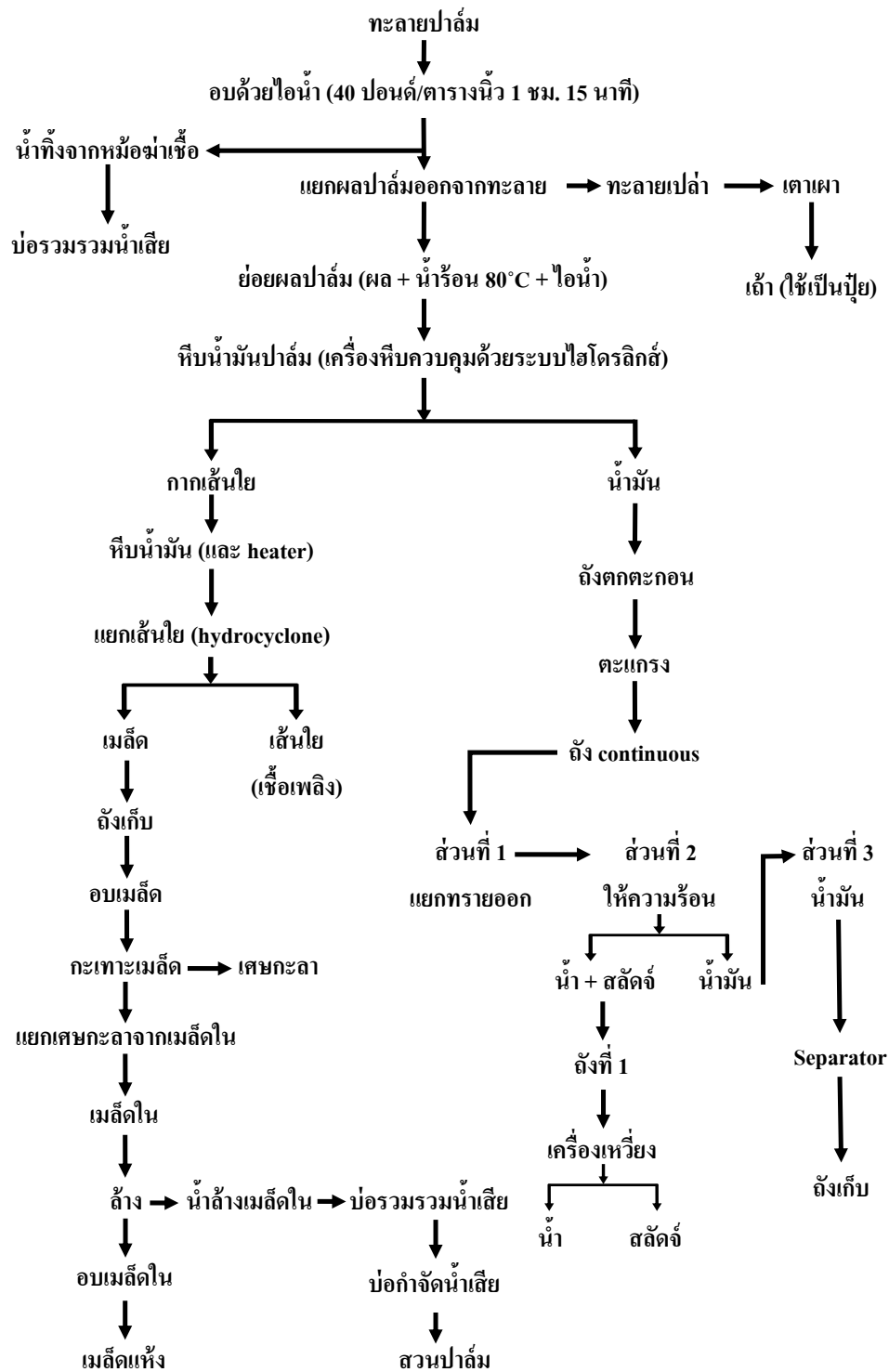
จากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มจะมีน้ำทิ้งส่วนใหญ่มาจากสองขั้นตอน คือน้ำนึ่งปาล์ม หรือน้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อ (Sterilizer condensate) และน้ำทิ้งจากเครื่อง Decanter หรือเครื่อง Separator ก่อนจะไปรวมเป็นน้ำทิ้งรวมในบ่อบำบัดน้ำเสียของโรงงาน โดยที่น้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อมีประมาณ 200 ลิตรต่อ 10 ตันทะลายปาล์ม (พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533) ปริมาณน้ำทิ้งคิดเป็น 2.5-3.0 เท่าของปริมาณน้ำมันที่ผลิตได้ (Cheah *et al.*, 1988) ส่วน Hwang และคณะ, 1978 ได้รายงานว่ปริมาณน้ำทิ้งทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 60 ของปริมาณทะลายปาล์ม และมีน้ำมันร้อยละ 2 ปนอยู่ในน้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อ

คุณลักษณะของน้ำทิ้งโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของน้ำทิ้ง ได้แก่ น้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อ น้ำทิ้งจากเครื่องแยกน้ำมัน และน้ำทิ้งจากบ่อรวมน้ำเสีย (ตารางที่ 2.1) ลักษณะของน้ำทิ้งจากทุกกิจกรรมมีอุณหภูมิค่อนข้างสูง คือ มากกว่า 70 องศาเซลเซียส และเห็นได้ว่าน้ำทิ้งจากบ่อรวมน้ำเสียมีค่าซีโอดี บีโอดี ของแข็งแขวนลอย และของแข็งทั้งหมดสูงกว่าน้ำทิ้งจากหม้อฆ่าเชื้อ น้ำทิ้งจากเครื่องแยกน้ำมัน ทั้งนี้มาจากการรวบรวมน้ำเสียจากทุกกิจกรรมการผลิตมารวมกัน (พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533) นอกจากนี้ น้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มยังประกอบด้วยอินทรีย์สารและแร่ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญได้แก่ ไนโตรเจน (ร้อยละ 1.37-2.08) โปแทสเซียม (ร้อยละ 0.09-4.15) และฟอสฟอรัส (ร้อยละ 0.28-0.42) เป็นต้น (Hwang *et al.*, 1987) ตัวแปรเหล่านี้ล้วนบ่งชี้ให้เห็นว่าน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มจะก่อให้เกิดปัญหาด้านมลภาวะทางน้ำเมื่อถูกปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ



ภาพประกอบที่ 2.1 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบในกระบวนการผลิตแบบใช้น้ำด้วยเครื่องแบบสกรู (Decanter)

ที่มา: พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533



ภาพประกอบที่ 2.2 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบในกระบวนการผลิตแบบใช้น้ำด้วยเครื่องแบบหมุนเหวี่ยง (Separator)

ที่มา: พูนสุข ประเสริฐสรรพ และคณะ, 2533

## 2.1.2 ประเภทของพลังงาน (Energy)

พลังงานเป็นปัจจัยสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจโลก และมีความสำคัญต่อกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ โดยเฉพาะด้านอุตสาหกรรม และด้านขนส่ง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าพลังงานเป็นทรัพยากรที่ทำให้โลกมีการพัฒนาขับเคลื่อนไปข้างหน้าได้ ประเทศไทยมีการเติบโตด้านอุตสาหกรรมอย่างมากในช่วงเวลาสิบปีที่ผ่านมา และมีการขยายตัวด้านขนส่งจึงทำให้มีความจำเป็นที่ต้องใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก พลังงานสามารถจำแนกตามประเภทต่าง ๆ ได้ดังนี้

**2.1.2.1 มาตรฐานสากลของโลก** ได้จัดแบ่งการพัฒนาแหล่งทรัพยากรพลังงานไว้เป็น 2 ประเภท คือ

- แหล่งทรัพยากรพลังงานตามแบบ (conventional energy resource) เป็นพลังงานที่ใช้เป็นแหล่งพลังงานหลักของโลก มีการพัฒนาเป็นเวลายาวนาน โดยอาศัยความรู้ทางวิชาการและเทคโนโลยีที่ทันสมัยนำมาใช้ประโยชน์ เช่น แหล่งพลังงานน้ำ แหล่งพลังงานถ่านหิน แหล่งน้ำมันและแก๊สธรรมชาติ พลังงานนิวเคลียร์ ไม้ฟืน แกลบ ชานอ้อย และผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมบางชนิด เช่น น้ำมันเตา น้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซิน เป็นต้น

- แหล่งทรัพยากรพลังงานนอกแบบ (non-conventional energy resource) เป็นพลังงานที่ยังไม่ได้รับการพัฒนาจนถึงขั้นที่นำมาใช้ประโยชน์ได้ในทางเศรษฐกิจ เนื่องจากความรู้และเทคโนโลยีในการพัฒนาพลังงานนี้ยังมีข้อจำกัด พลังงานนอกแบบที่ได้รับความสนใจ ได้แก่ หินน้ำมัน ทราชน้ำมัน แก๊สชีวภาพ เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ แก๊สไฮโดรเจน พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรม เป็นต้น

**2.1.2.2 การจำแนกแหล่งพลังงานตามที่มาของพลังงาน** ซึ่งจำแนกได้ 2 ประเภท ดังนี้ (คณะวิทยาศาสตร์ ม. ศรีนครินทรวิโรฒ, 2531)

- พลังงานต้นกำเนิด (primary energy) เป็นพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานธรรมชาติ ซึ่ง ได้แก่ น้ำ แสงแดด ลม น้ำมันดิบ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ หินน้ำมัน ความร้อนใต้พิภพ แร่ธาตุ นิวเคลียร์ ไม้ฟืน แกลบจากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยจากการผลิตน้ำตาล ของเหลือทิ้งจากการใช้ในชีวิตประจำวัน ของเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นต้น

- พลังงานแปรรูป (secondary energy) เป็นพลังงานที่ได้โดยการนำพลังงานต้นกำเนิดมาแปรรูปเพื่อใช้ประโยชน์ในลักษณะต่าง ๆ ได้แก่ พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมในส่วนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ่านโค้ก แก๊สชีวภาพ เป็นต้น

**2.1.2.3 การจำแนกตามลักษณะการเกิดใหม่ของพลังงาน** ซึ่งจำแนกได้ 2 ประเภท ดังนี้ (คณะวิทยาศาสตร์ ม. ศรีนครินทรวิโรฒ, 2531)

- พลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เป็นพลังงานที่สามารถหมุนเวียนนำกลับมาใช้ได้อีก เช่น น้ำ แสงอาทิตย์ ลม มวลปศุสัตว์ ของเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นต้น

- พลังงานไม่หมุนเวียน (non-renewable energy) เป็นพลังงานที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล แร่นิวเคลียร์ เป็นต้น

### 2.1.3 พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen Energy)

ไฮโดรเจน (Hydrogen) เป็นธาตุเคมีที่มีเลขอะตอม 1 สัญลักษณ์ธาตุคือ H ไฮโดรเจนเป็นธาตุพบมากที่สุด นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังเป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญของสิ่งมีชีวิตบนโลก ในสภาวะปกติแก๊สไฮโดรเจนไม่มีสี ไม่มีกลิ่นและไม่มีรส ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบากว่าอากาศและแก๊สเฉื่อย การเผาไหม้ของไฮโดรเจนจะมีเปลวไฟสีน้ำเงินอ่อน ไฮโดรเจนจะอยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิ -253 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศโลกมีแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ppm มีความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลเท่ากับ 436 กิโลจูล/โมล ดังนั้นเมื่อต้องการให้ไฮโดรเจนโมเลกุลทำปฏิกิริยาต้องใช้พลังงานเพื่อทำลายความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลดังกล่าวเช่น เพิ่มอุณหภูมิ ใช้สารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียส ภายในนิวเคลียสประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน และมีอิเล็กตรอนวิ่งรอบนอกเหมือนธาตุอื่นๆ ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทปขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอน และนิวตรอนที่ต่างกัน (ศิริจันทร์ และมานิจ, 2550)

พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ทดแทนพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิงได้เป็นอย่างดี คือ พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานที่ให้พลังงานความร้อนและมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้สูง เป็นพลังงานสะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากกระบวนการออกซิไดซ์ระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับออกซิเจนได้เพียงน้ำและพลังงานความร้อนเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น (อภิชัย และคณะ, 2541) ดังสมการที่ 1



ด้วยเหตุนี้พลังงานไฮโดรเจนจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจกและไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และให้พลังงานสูงด้วย แก๊สไฮโดรเจนจึงเป็นแหล่งพลังงานที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทน ทั้งนี้พลังงานไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในครัวเรือนเช่นเดียวกับการใช้เชื้อเพลิงน้ำมัน และสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้

### 2.1.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีหลายวิธี โดยขึ้นอยู่กับความเหมาะสมปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง แก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้ด้วยวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ (มงคล, 2547)

**2.1.4.1 รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming)** เป็นกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยการป้อนน้ำเข้าไปทำปฏิกิริยากับแก๊สมีเทน ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์โดยปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังสมการที่ 2

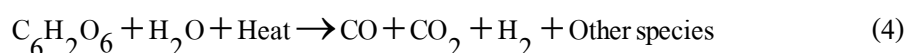


**2.1.4.2 วิธีสันดาปบางส่วน (partial oxidation)** เป็นกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยการเผาไหม้แก๊สมีเทนแบบไม่สมบูรณ์ ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ 3



**2.1.4.3 รีฟอร์มมิ่งด้วยความร้อน (auto thermal reforming)** เป็นการรวมกันระหว่างปฏิกิริยาเผาไหม้บางส่วน และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

**2.1.4.4 แก๊สซิฟิเคชัน/ไพโรไลซิส (gasification/pyrolysis)** เป็นการให้ความร้อนแก่ชีวมวลหรือถ่านหินภายใต้สภาวะที่ควบคุม ความดัน ไอน้ำ และปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้า ชีวมวล หรือถ่านหินจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ และสารประกอบอื่น ๆ เช่น char, tar และ phenols ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการที่ 4



**2.1.4.5 อิเล็กโทรไลซิสจากน้ำ (electrolysis of water)** วิธีนี้จะใช้พลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 5



**2.1.4.6 วิธีทางชีวภาพ (Biological treatment)** เป็นการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้กลุ่มจุลินทรีย์ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยกลุ่มจุลินทรีย์ขึ้นอยู่กับสภาวะและชนิดของกลุ่มจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถใช้กากของเสียที่เป็นชีวมวล (biomass) เป็นวัตถุดิบ จึงเป็นแนวทาง

หนึ่งในการจัดการของเสียอีกทั้งเป็นการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมและเป็นเทคโนโลยีสีเขียว (green technology) สำหรับอนาคต

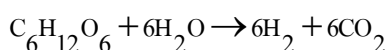
### 2.1.5 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยวิธีทางชีวภาพ

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนทางชีวภาพแบ่งออกเป็น 5 วิธี (Das and Veziroglu, 2008), (นคร, 2553) ดังนี้

**2.1.5.1 ไบโอโฟโตไลซิสโดยตรง (Direct biophotolysis)** เป็นกระบวนการทางชีวภาพที่ใช้การสังเคราะห์แสงของเชื้อราในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานเคมีที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจน ดังสมการที่ 6



**2.1.5.2 ไบโอโฟโตไลซิสโดยอ้อม (Indirect biophotolysis)** ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนคือ 1) การผลิตชีวมวลโดยการสังเคราะห์แสง 2) การเพิ่มความเข้มข้น 3) การหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน 4) การเปลี่ยนอะซิเตตให้กลายเป็นไฮโดรเจน กระบวนการไบโอโฟโตไลซิส ไซยาโนแบคทีเรียจะถูกใช้ในการสร้างไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาตามสมการที่ 7



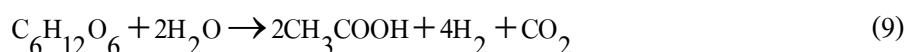
**2.1.5.3 ปฏิกิริยาชิฟต์เชิงชีวภาพ (Biological water-gas shift reaction)** เป็นกระบวนการที่เกิดจากแบคทีเรียกลุ่ม photoheterotrophic เช่น *Rhodospirillum rubrum* เป็นต้น ซึ่งสามารถอาศัยอยู่ในที่มืดโดยใช้คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแหล่งคาร์บอนสำหรับการสร้าง ATP ซึ่งใช้ในการออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์กับการรีดักชันไฮโดรเจนอะตอมจนกลายเป็นไฮโดรเจน ดังสมการที่ 8



**2.1.5.4 การหมักแบบใช้แสง (Photo fermentation)** จะใช้แบคทีเรียที่สามารถสังเคราะห์แสงในการสร้างไฮโดรเจน โดยการใช้เอนไซม์ในโครจีเนส และพลังงานแสงอาทิตย์แปลงชีวมวลหรือกรดอินทรีย์



**2.1.5.5 การหมักแบบไม่ใช้แสง (Dark fermentation)** เป็นกระบวนการหมักในสภาวะที่มืด โดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนในการผลิตไฮโดรเจน กระบวนการนี้มีความแตกต่างจากกระบวนการอื่น คือ นอกจากได้ผลผลิตไฮโดรเจนแล้ว ยังได้ผลิตภัณฑ์อื่นออกมาด้วย เช่น คาร์บอน ไดออกไซด์ มีเทน และกรดไขมันระเหยง่าย เป็นต้น โดยการหมักที่เกิดกรดอะซิติกจะใช้น้ำตาลกลูโคส 1 โมล ได้ผลผลิตไฮโดรเจน 4 โมล ดังสมการที่ 9



### 2.1.6 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการแบบไม่ใช้ออกซิเจน

กระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจนมีปฏิกิริยาหลัก ๆ เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน คือ 1) กระบวนการผลิตกรด (Acidogenesis) 2) กระบวนการผลิตมีเทน (Methanogenesis) ซึ่งพบว่ากระบวนการทั้งสองนี้สามารถผลิตได้ทั้งแก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจนออกมาพร้อม ๆ กันได้ (ภาพประกอบที่ 2.3) ซึ่งขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์ของกระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic process) เกิดขึ้น 4 ขั้นตอนย่อยตามลำดับ ดังนี้

#### 2.1.6.1 กระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ไฮโดรไลซิสเป็นกระบวนการย่อยสลายสารประกอบโมเลกุลใหญ่ เช่น คาร์โบไฮเดรต โปรตีน ไขมัน ให้กลายเป็นสารประกอบโมเลกุลเล็ก เช่น น้ำตาลกลูโคส กรดอะมิโน กรดไขมัน ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยเอนไซม์ของแบคทีเรียที่ปล่อยออกมา

#### 2.1.6.2 กระบวนการสร้างกรด (Acidogenesis)

กระบวนการนี้จะใช้ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขั้นตอนที่ 1 จะถูกแบคทีเรียพวกสร้างกรดนำไปใช้เพื่อผลิตกรดไขมันระเหยง่าย (VFA) เช่น กรดอะซิติก กรดโพรไพโอนิก กรดบิวทริก เป็นต้น ซึ่งเป็นกรดอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีคาร์บอนอะตอมไม่เกิน 5 ตัว

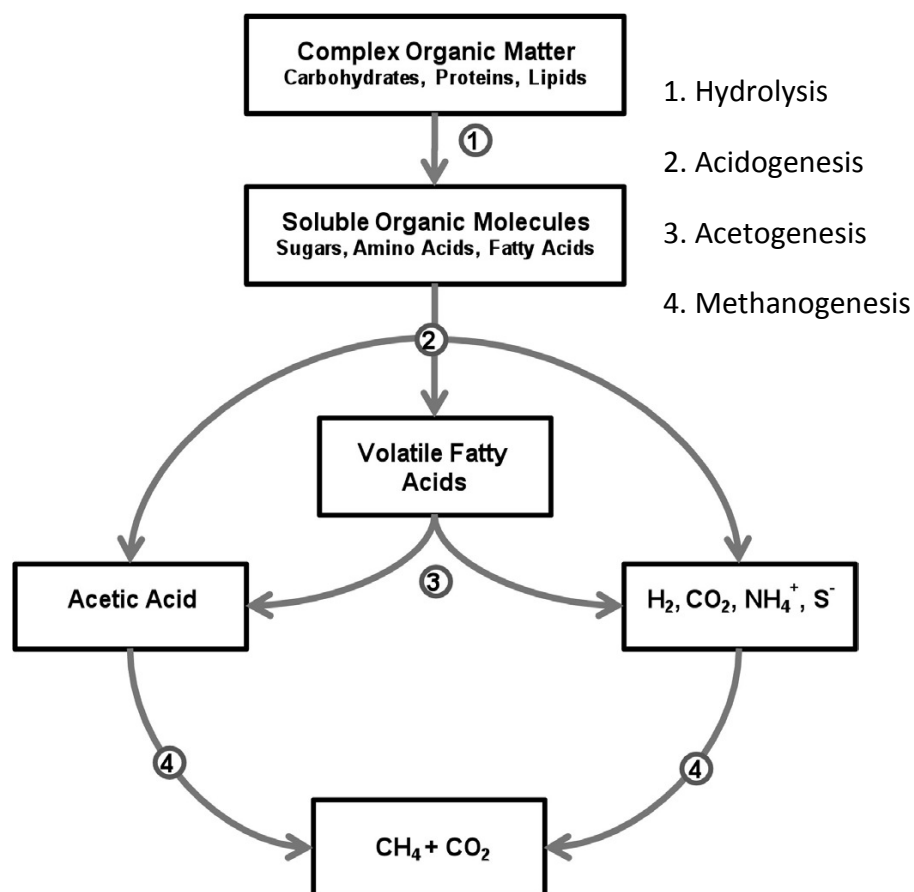
#### 2.1.6.3 กระบวนการสร้างกรดอะซิติก (Acetogenesis)

กรดไขมันระเหยที่ได้จากกระบวนการสร้างกรดจะถูกแบคทีเรียอะซิโตจีนิค (Acetogenic bacteria) เปลี่ยนให้เป็นกรดอะซิติก กรดฟอร์มิก คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญเนื่องจากการลดการสะสมของกรดไขมันระเหย ซึ่งการสะสมของกรดไขมันระเหยในปริมาณสูงสามารถยับยั้งการสร้างมีเทนได้

#### 2.1.6.4 กระบวนการสร้างมีเทน (Methanogenesis)

กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาของแบคทีเรียที่สร้างกรดจะถูกแบคทีเรียสร้างมีเทน (Methanogenic bacteria) ใช้สร้างมีเทน

จากขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์ (ภาพประกอบที่ 2.3) แบคทีเรียกลุ่มที่ผลิตไฮโดรเจนจะทำงานในขั้นตอน กระบวนการสร้างกรด (Acidogenesis) หรือเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง (Dark fermentation process) ในกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงนี้ทำให้ได้ผลผลิตไฮโดรเจนถึง 4 โมลต่อ 1 โมเลกุลของกลูโคส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายกลูโคส 1 โมล ที่เหมาะสมต่อการนำไปผลิตไฮโดรเจนคือ อะซิติก 2 โมล และไฮโดรเจน 4 โมล (Gutierrez N.A. *et al.*, 1998)



ภาพประกอบที่ 2.3 ขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจน

### 2.1.7 จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากชีวมวลนั้นมีทั้งพวกที่เป็น (1) โปรคาริโอต (prokaryote) เช่น แบคทีเรียสังเคราะห์แสงที่เจริญภายใต้สภาวะไม่ใช้ออกซิเจน (anoxygenic phototrophic bacteria) และ blue green bacteria (2) ยูคาริโอต (eukaryote) ได้แก่ พวกที่เป็นสาหร่ายสีเขียว แต่มักศึกษาในแบคทีเรียสังเคราะห์แสงมากกว่ากลุ่มยูคาริโอต เนื่องจากอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่า (Khanal, 2008) รวมทั้งแบคทีเรียในกลุ่มนี้สามารถเจริญและผลิตไฮโดรเจนได้โดยการใช้สารอินทรีย์หลายชนิด เช่น กรดอินทรีย์ แอลกอฮอล์ น้ำตาล รวมทั้งน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตรหลายประเภท เป็นต้น (Debabrata and Veziroglu, 2001)

นอกจากนี้จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน อาจแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ ชนิดโฟโตโทรฟิก (phototrophic) และชนิดเคโมโทรฟิก (chemotrophic)

#### 2.1.7.1 กลุ่มโฟโตโทรฟิก (phototrophic) แบ่งออกเป็นดังนี้

- สาหร่าย (algae) เป็นสิ่งมีชีวิตตั้งแต่ขนาดเล็ก ๆ เพียงเซลล์เดียวไปจนถึงขนาดใหญ่ มีคลอโรฟิลล์เป็นรงควัตถุที่สำคัญ สามารถสังเคราะห์แสงเองได้ มีการดำรงชีวิตคล้ายพืช และสามารถเจริญขึ้นได้ดีถ้ามีความชื้นและแสง นอกจากนี้ยังมีการใช้สาหร่ายเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยสาหร่ายที่มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้แก่ *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Ceremium* และ *Corallina* เป็นต้น โดยการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของสาหร่ายเกิดขึ้นเมื่อมีการปรับตัวภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ระยะเวลาที่มีการปรับตัวจะเกิดการกระตุ้นหรือสังเคราะห์เอนไซม์ไฮโดรจีเนส (hydrogynese) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านจาก ferredoxin เพื่อไปใช้ในการรีดิวซ์โปรตรอน ( $H^+$ ) ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ปฏิกิริยาดังกล่าวถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ไฮโดรจีเนส ซึ่งระยะเวลาในการปรับตัวนั้นจะแตกต่างกันไปตั้งแต่ 30 นาที ถึง 4 ชั่วโมง (มงคล, 2547)

- **oxygenic phototrophic bacteria** แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ ไซยาโนแบคทีเรีย (cyanobacteria) หรือแบคทีเรียสีเขียวแกมน้ำเงินที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ เช่น *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Chlorogloea* และ *Spirulinar* เป็นต้น โดยไซยาโนแบคทีเรียเป็นจุลินทรีย์กลุ่ม oxygenic phototrophic prokaryoate ที่มีระบบแสง 2 ระบบเหมือนสาหร่าย และพืชสีเขียว กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของไซยาโนแบคทีเรียคล้ายกับสาหร่าย แต่ส่วนใหญ่จะผ่านกระบวนการตรึงไนโตรเจน

- **anoxygenic phototrophic bacteria** แบคทีเรียกลุ่มนี้ประกอบด้วย 3 กลุ่มคือ (1) non-sulfur purple bacteria (2) sulfur purple bacteria (3) green sulfur bacteria โดยกระบวนการสังเคราะห์แสงของแบคทีเรียกลุ่มนี้มีรงควัตถุที่ต่างจากไซยาโนแบคทีเรีย และสาหร่าย คือเป็น bacteriochlorophyll และ carotenoid กระบวนการสังเคราะห์แสงของแบคทีเรียกลุ่มนี้ไม่ใช้อากาศ และสามารถใช้อิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไฮโอซัลเฟต สารประกอบอนินทรีย์ หรือโมเลกุลไฮโดรเจนเป็นสารรับอิเล็กตรอนได้

แบคทีเรียสังเคราะห์แสงสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ทั้งภายใต้สภาวะที่มีแสงหรือไม่มีแสง โดยภายใต้สภาวะที่มีแสง แสงจะไปกระตุ้นแบคทีเรียโอฟีลล์ให้ปลดปล่อยอิเล็กตรอนเพื่อไปสร้างสารให้พลังงาน (ATP) และเกิดการรีดิวซ์ NAD และ ferredoxin จากการใช้ ATP และภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่เป็นสับสเตรท

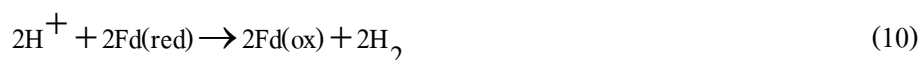
### 2.1.7.2 กลุ่มเคโมโทรฟ (chemotrophs) แบ่งออกเป็นดังนี้

- **แบคทีเรียกลุ่มที่ไม่ใช้อากาศ (anaerobic bacteria)** แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ

ก. **กลุ่มแบคทีเรียที่สามารถเจริญได้ในสภาวะไม่ใช้อากาศ (strictly anaerobic bacteria)** เช่น *Acetobacterium*, *Acetomicrobrium*, *Bacteroides* และ *Clostridium* เป็นต้น

ข. **กลุ่มแบคทีเรียที่สามารถเจริญได้ทั้งสภาวะที่มีหรือไม่มีออกซิเจน (facultative anaerobic bacteria)** เช่น *Aeromonas*, *Bacillus*, *Citrobacter*, *Escherichia* และ *Enterobacter* เป็นต้น

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของแบคทีเรียแบบไม่ใช้อากาศในสภาวะที่ไม่มีแสงเป็นแบบ clostridial system โดยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกผลิตผ่านทางเอนไซม์  $H_2$  : ferredoxin oxidoreductase ดังสมการที่ 10



- **แบคทีเรียกลุ่มที่ใช้อากาศ (aerobic bacteria)** แบคทีเรียกลุ่มที่ต้องการออกซิเจนที่มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนในสภาพที่มีออกซิเจน ได้แก่ *Azomonas*, *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Methylomonas*, *Mycobacterrium*, *Pseudomonas*, *Rhizobrium* และ *Xanthobacter* เป็นต้น

### 2.1.8 การปรับสภาพก่อนการหมัก (pre-treatment)

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ผสม (mixed culture) อาจจะมีเชื้อจุลินทรีย์ผลิตมีเทนที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สมีเทน ซึ่งทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ลดลง ดังนั้นในการหมักเพื่อผลิตไฮโดรเจนจึงต้องมีการปรับสภาพก่อนเพื่อยับยั้งการทำงานของเชื้อแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน (Wang and Wan, 2009) ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

#### 2.1.8.1 การใช้สารเคมี

สารเคมีที่ยับยั้งแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน ได้แก่ สาร indopropane จะไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ B<sub>12</sub> ซึ่งเป็นตัว methyl group carrier และการยับยั้งด้วยสาร 2-bromoethane sulfonic acid (BESA) เนื่องจาก BESA มีลักษณะโครงสร้างเหมือน Co-enzyme-M ที่มีอยู่ในจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตแก๊สมีเทน ดังนั้นการใช้สาร BESA จะเข้าไปยับยั้งไม่ให้เกิดการผลิตมีเทนได้ อย่างไรก็ตาม การใช้สารเคมีในระยะยาวอาจจะทำให้เชื้อแบคทีเรียปรับตัวและทนสารเคมีนั้น ๆ ได้ ทำให้ต้องเพิ่มปริมาณในการใช้สารเคมี ซึ่งจะส่งผลต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ และเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วย (Khannal, 2008) และระดับความเข้มข้นของ BESA ที่สูงกว่า 100 มิลลิโมล จะมีผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของเชื้อแบคทีเรีย (Chenlin and Herbert, 2007)

#### 2.1.8.2 การให้ความร้อน (heat-shock)

จุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะเป็นกลุ่มที่มีสปอร์เป็นองค์ประกอบภายในเซลล์ เช่น *Clostridium* และ *Bacillus* sp. เป็นต้น เมื่ออยู่ในสภาวะที่ไม่เหมาะสมเชื้อแบคทีเรียจะอยู่ในรูปของสปอร์ แต่ถ้าเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมแล้ว สปอร์ของเชื้อแบคทีเรียจะงอกและเจริญเติบโตได้ใหม่ ดังนั้นเชื้อแบคทีเรียที่มีสปอร์จึงทนความร้อนได้ดีกว่าเชื้อแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน (Indania and Hector, 2009) จากการศึกษาของ Bitu *et al.* (2008) ในการปรับสภาพกากตะกอนน้ำเสีย โดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65, 80 และ 95°C เป็นระยะเวลา 30 นาที พบว่ากากตะกอนจากการย่อยสลายในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic digested) และกากตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียแบบตะกอนเร่ง (activated sludge) ซึ่งปรับสภาพกากตะกอนที่อุณหภูมิ 65°C ให้ผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด 2.3 และ 1.6 โมล/โมลกลูโคส ตามลำดับ

### 2.1.8.3 การเติมอากาศหรือออกซิเจน (aeration)

จุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตมีเทนทั้งหมดเป็นกลุ่มที่ไม่ใช้อากาศ แต่กลุ่มที่ผลิตไฮโดรเจนบางกลุ่มเป็น facultative anaerobic bacteria จึงทนในสภาวะที่มีออกซิเจนได้ดีกว่าจุลินทรีย์ที่ผลิตมีเทน

### 2.1.8.4 การบำบัดด้วยกรดและด่าง (acid and base treatment)

เชื้อจุลินทรีย์โดยทั่วไปจะเจริญได้ดีในอาหารที่มี pH 5.5-7.0 และไม่ทนต่อกรดหรือด่างที่สูงเกินไป ส่วนจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตไฮโดรเจนนั้นมีสปอร์เป็นองค์ประกอบ จึงส่งผลให้สามารถทนต่อสภาวะที่เป็นกรดและด่างได้มากกว่าจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตแก๊สมีเทน

### 2.1.8.5 การใช้กระแสไฟฟ้า

เป็นวิธีที่ใช้กระแสไฟฟ้าแรงดันต่ำ (3.0-4.5 โวลต์) ชี้ออกากตะกอนของเสียที่ใช้ในการหมักเพื่อยับยั้งแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน

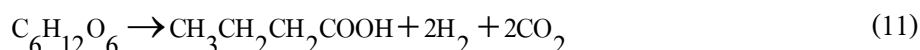
## 2.1.9 กลไกการผลิตไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศ จุลินทรีย์จะใช้กลูโคสเป็นแหล่งอาหาร เมื่อกลูโคสได้รับพลังงาน ATP จะถูกเปลี่ยนเป็น glyceraldehydes-3-phosphate (G3P) ซึ่งจะถูเอนไซม์ G3P dehydrogenase ย่อยเพื่อผลิต nicotinamide-adenine (NADH) โดย NADH จะถูกเร่งด้วยเอนไซม์ NADH: Fd oxidoreductase (PFOR) เพื่อสร้างเฟอร์รีดอกซิน และ G3P จะถูกเปลี่ยนเป็น pyruvate ส่วนเอนไซม์ pyruvate: Fd oxidoreductase (PFOR) จะย่อย pyruvate เพื่อสร้างเฟอร์รีดอกซิน ในขั้นตอนนี้จะเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากการย่อยเฟอร์รีดอกซินด้วยเอนไซม์ไฮโดรจีเนส และไพรูเวทจะถูกเปลี่ยนเป็น acetyl-CoA โดย acetyl-CoA จะถูกเปลี่ยนเป็นกรดไขมันระเหย (volatile fatty acid: VFAs) ซึ่งจะขึ้นกับชนิดของแบคทีเรียชนิดนั้น ๆ (Kraemer and Bagley, 2007)

ในกระบวนการหมักที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันระเหยบางชนิด จะไม่ได้แก๊สไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์ร่วม ดังนั้นชนิดของกรดไขมันระเหยที่ได้จากการหมักจึงส่งผลต่ออัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (Mathews and Wang, 2009) ดังนี้

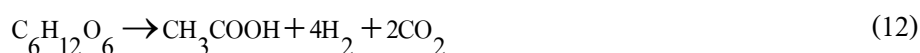
### 2.1.9.1 กรดบิวทริก (butyric acid)

ในระหว่างการหมักกลูโคส 1 โมล ในสภาวะที่ไม่ใช้อากาศที่เกิดกรดบิวทริก 1 โมล จะให้ไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม 2 โมล จาก ferredoxin ที่เกิดจากการย่อย pyruvate ดังสมการที่ 11



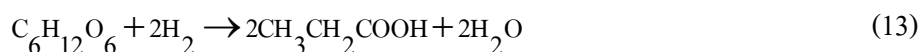
### 2.1.9.2 กรดอะซิติก (acetic acid)

ในระหว่างการหมักกลูโคส 1 โมล ในสภาวะที่ไม่ใช้อากาศที่เกิดกรดอะซิติก 1 โมล จะให้ไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม 4 โมล จาก ferredoxin ที่เกิดจากการย่อย pyruvate และ NADH ดังสมการที่ 12



### 2.1.9.3 กรดโพรไพโอนิก (propionic acid)

ในระหว่างการหมักกลูโคส 1 โมล ในสภาวะที่ไม่ใช้อากาศที่เกิดกรดโพรไพโอนิก 2 โมล จะใช้ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการผลิต 2 โมล เนื่องจากการหมักที่เกิดโพรไพโอนิก 2 โมล จะใช้ NADH 4 โมล ขณะที่กระบวนการหมักกรดโพรไพโอนิกจะผลิต NADH ได้ 2 โมล ดังนั้นต้องมีการนำไฮโดรเจนจากส่วนอื่นมาใช้ในการหมักเพื่อผลิตกรดโพรไพโอนิก ดังสมการที่ 13



ดังนั้นในกระบวนการหมักเพื่อผลิตไฮโดรเจน หากเป็นกระบวนการหมักโดยผ่านกระบวนการเกิดกรดบิวทริก และกรดอะซิติก จะทำให้ได้ผลผลิตไฮโดรเจนที่สูง จึงจำเป็นต้องควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาที่ผลิตกรดอะซิติกและกรดบิวทริก ในขณะที่เดียวกันต้องยับยั้งปฏิกิริยาที่ใช้แก๊สไฮโดรเจน โดยควบคุมไม่ให้มีปริมาณกรดโพรไพโอนิกมากเกินไป และไม่ควรมีการผลิตแก๊สมีเทนร่วมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยวิธีการหมักมีความเป็นไปได้ในทางเทคนิคและมีความเหมาะสม เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก่อนการเกิดแก๊สมีเทนในกระบวนการหมักในสภาวะในสภาวะไม่ใช้อากาศ และสามารถใช้กับของเสียชนิดต่าง ๆ โดยไม่ต้องการแสงในการทำงาน

### 2.1.10 ปัจจัยที่ผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

กระบวนการหมักเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน ต้องคำนึงถึงสถานะที่เกี่ยวข้องกับการหมัก ซึ่งจะช่วยเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีดังนี้

#### 2.1.10.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อกิจกรรมของเชื้อจุลินทรีย์ โดยเซลล์ของจุลินทรีย์ไม่มีกระบวนการที่ดีในการควบคุมการถ่ายเทเข้าออกของความร้อนของเซลล์ ดังนั้นอุณหภูมิภายนอกจึงมีผลต่อการทำงานของเอนไซม์ในระบบเมตาบอลิซึม ยังมีผลต่อการเจริญของจุลินทรีย์ การคัดเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมในการหมักจะช่วยส่งเสริมการผลิตไฮโดรเจน การย่อยสลายภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนมีอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 30-40°C จุลินทรีย์ที่ทำงานในช่วงนี้เรียกว่า mesophilic bacteria และช่วงอุณหภูมิ 50-60°C จุลินทรีย์ที่ทำงานในช่วงนี้เรียกว่า thermophilic bacteria แต่กระบวนการหมักที่อุณหภูมิสูงมีข้อเสียคือ thermophilic bacteria ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ไม่ดีเท่า mesophilic bacteria (มงคล, 2547)

#### 2.1.10.2 ความเป็นกรดด่าง (pH)

ค่าความเป็นกรดด่างเป็นปัจจัยสำคัญในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เพราะมีผลต่อกิจกรรมของเอนไซม์และกระบวนการย่อยสลาย หากค่า pH สูงหรือต่ำมาก ๆ จะมีผลทำให้เอนไซม์เสียสภาพทางธรรมชาติได้ (เปี่ยมสุข, 2551) โดยจุลินทรีย์ส่วนใหญ่มี pH ที่เหมาะสมในการเจริญเติบโตอยู่ระหว่าง 6.5-7.5 เรียกว่าพวกชอบกลาง (neutrophile) และมีจุลินทรีย์บางกลุ่มซึ่งสามารถเจริญเติบโตได้ในระดับ pH ต่างจากนี้ จุลินทรีย์กลุ่มชอบกรด (acidophile) เจริญอยู่ระหว่าง pH 2.0-3.5 และจุลินทรีย์กลุ่มชอบด่าง (alkalophile) เจริญอยู่ระหว่าง pH 8.4-11.4 (วิลาวัณย์, 2533) นอกจากนี้จุลินทรีย์บางกลุ่มสามารถเติบโตได้ที่ pH ต่ำ และ pH ที่เหมาะสมคือ 5 แต่สามารถเจริญได้ที่ pH 7 จึงจัดเป็นพวกชอบกรดไม่แท้ (facultative acidophilr) (นงลักษณ์ และปรีชา, 2547)

จุลินทรีย์ในแต่ละกลุ่มจะมีช่วง pH ที่เหมาะสมต่อกิจกรรมและการเจริญของจุลินทรีย์ที่ต่างกัน ช่วง pH ที่เหมาะสมต่อกระบวนการไม่ใช้ออกซิเจนอยู่ระหว่าง 6.8-7.2 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมต่อการทำงานของแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน และช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับจุลินทรีย์ที่ผลิตไฮโดรเจนคือ ระหว่าง 4.5-6.5 (พัทจารี, 2550)

#### 2.1.10.3 กรดไขมันระเหย (volatile fatty acid; VFAs)

กรดไขมันระเหยที่เกิดขึ้นจากกระบวนการหมักจะขึ้นกับวิถีเมตาบอลิซึมของจุลินทรีย์ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อผลผลิตไฮโดรเจน เช่น กระบวนการหมักที่ผลผลิตสุดท้ายเป็น



กรดอะซิติกและกรดบิวทริก จะเกิดไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ขณะที่กระบวนการหมักที่มีผลผลิตสุดท้ายเป็นกรดโพรไพโอนิก 1 โมล จะใช้ไฮโดรเจน 2 โมลทำให้ไฮโดรเจนในระบบลดลง นอกจากนี้การที่มี VFAs สะสมอยู่มากจะทำให้สถานะในการหมักเป็นกรด ส่งผลให้กิจกรรมและการเจริญของจุลินทรีย์เปลี่ยนไปตามสถานะของ pH ทำให้การเกิดแก๊สไฮโดรเจนเปลี่ยนแปลง (Rugget *et al.*, 2009)

#### 2.1.10.4 สารอาหาร

สารอาหารแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือสารอาหารหลัก เช่น คาร์บอน ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส เป็นต้น และสารอาหารรอง เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม และสังกะสี เป็นต้น ปริมาณไนโตรเจน และฟอสฟอรัสที่จุลินทรีย์ต้องการใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์น้อยที่สุดในระบบไม่ใช้ออกซิเจน คือ อัตราส่วน BOD:N:P เป็น 100:1.1:2 (Lin and Lay, 2004) โดยใช้คาร์บอนเป็นตัวสังเคราะห์พลังงาน ไนโตรเจนใช้สังเคราะห์โปรตีน และฟอสฟอรัสใช้สังเคราะห์กรดนิวคลีอิก

#### 2.1.10.5 ระยะเวลาในการเก็บในระบบ (HRT)

ระยะเวลาในการเก็บในระบบเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ควบคุมประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้สถานะที่ไม่ใช้ออกซิเจน อัตราการย่อยสลายจะเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาที่เก็บ ส่งผลทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้เพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดหนึ่ง แล้วเกิดการลดลง ทั้งนี้เกิดจากจุลินทรีย์กลุ่มผลิตแก๊สมีเทน (methanogen) ใช้ไฮโดรเจนในการเจริญเติบโต ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนลดลง (Chenlin and Herbert, 2007)

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับงานวิจัยที่มุ่งเน้นศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากของเสียอุตสาหกรรม เช่น น้ำเสีย ด้วยกระบวนการหมักที่สภาวะไม่ใช้ออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อย สามารถสรุปเป็นข้อมูลประกอบการทำงานวิจัยได้ดังนี้

Vijayaraghavan K. และ Desa A. (2006) ได้ศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อผลิตไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่ถูกแยกมาจากมูลวัวที่มีการปรับค่า pH และมีการให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชม. เพื่อเป็นการทำลายจุลินทรีย์ที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจนและมีเทน คงเหลือไว้แต่สปอร์ของจุลินทรีย์ที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจน ในตอนเริ่มต้นก็มีการทดสอบความสามารถของจุลินทรีย์ในการเกิดไฮโดรเจน ซึ่ง จะทำการเปลี่ยน pH ในการหมักคือ 4, 5, 6 และ 7 ผลที่ได้คือปริมาณของแก๊สชีวภาพและแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะลดลงตามค่า pH ดังนี้ 5, 6, 7 และ 4 ซึ่ง pH ที่เหมาะสมสำหรับหมักน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มคือ pH เท่ากับ 5 เมื่อได้ pH ที่เหมาะสมก็ทำการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ COD ที่ทางเข้าคือ 5,000; 10,000; 20,000; 30,000; 40,000 และ 59,300 mg/L ที่ Hydraulic retention time ต่าง ๆ คือ 3, 5 และ 7 วัน ตามลำดับ โดยที่ระยะกักเก็บน้ำ (Hydraulic retention time ; HRT) เท่ากับ 7 วัน ในแต่ละความเข้มข้นของ COD ที่ทางเข้าจะได้ประสิทธิภาพของ COD ที่ถูกกำจัดคือ 64, 70, 73, 52, 44 และ 40% ตามลำดับ ซึ่งปริมาณของแก๊สชีวภาพเฉลี่ยที่ได้เท่ากับ 0.42 ลิตร/กรัมชีโอดีที่ถูกทำลาย มีปริมาณของไฮโดรเจนเท่ากับ  $57 \pm 2\%$  โดยที่แก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นปราศจากมีเทน

นิพนธ์ พิสุทธิ์ไพศาลและคณะ (2550) ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียแบบสองขั้นตอน โดยใช้ upflow anaerobic sludge blanket (UASB) ใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่มาจากระบบบำบัดน้ำเสีย UASB โดยขั้นที่ 1 เป็นการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ส่วนขั้นตอนที่ 2 เป็นการผลิตแก๊สมีเทน โดยการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะมีการปรับค่า pH ของน้ำเท่ากับ 5.5 ที่อุณหภูมิห้อง และเชื้อจุลินทรีย์ที่นำมาใช้ต้องผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที และทำการทดลองโดยการเปลี่ยนระยะเวลาในการกักเก็บน้ำ (HRT) คือ 6 และ 8 ชั่วโมง และมีการเปลี่ยนค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ (Organic loading rate ; OLR) คือ  $6.54 \pm 0.09$ ,  $6.70 \pm 0.20$  และ  $7.70 \pm 0.24$  กรัมชีโอดีต่อวันต่อลิตรถังปฏิกรณ์ ส่วนขั้นตอนการผลิตแก๊สมีเทนจะนำน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมาปรับค่า pH ของน้ำเท่ากับ 7.0 ที่อุณหภูมิห้อง และทำการทดลองโดยการเปลี่ยนระยะเวลาในการกักเก็บน้ำคือ 10 ชั่วโมง จากการทดลองที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง

และ OLR เท่ากับ  $6.70 \pm 0.20$  ได้ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดคือ  $1,802.67 \pm 68.89$  mL/day และค่า COD ที่ถูกกำจัดเท่ากับ  $30.93 \pm 0.57\%$  ส่วนถังที่ผลิตแก๊สมีเทนได้ปริมาตรแก๊สมีเทนเท่ากับ  $2,554.83 \pm 98.70$  mL/day และค่า COD ที่ถูกกำจัดเท่ากับ  $88.22 \pm 0.52\%$  แสดงให้เห็นว่าระบบดังกล่าวมีความสามารถในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียได้

Alissara R. *et. al.* (2004) ได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งโรงงานแป้งมัน โดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้อากาศ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการทดลองแบบกะ โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ 1) เชื้อจุลินทรีย์ที่ได้จากกากตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้อากาศ (anaerobic sludge) 2) เชื้อจุลินทรีย์สองชนิดร่วมกัน ได้แก่ anaerobic sludge และ *Rhodospirillum rubrum* และ 3) ทำการหมักโดยใช้ anaerobic sludge ก่อนแล้วหมักต่อด้วย *R. rubrum* ผลการทดลองพบว่า การหมักโดยใช้ anaerobic sludge เพียงอย่างเดียว ที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  และค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.0 ได้ไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 251 มิลลิลิตรต่อกรัมชีโอดี และเมื่อหมักโดยใช้ anaerobic sludge ร่วมกับ *R. rubrum* ที่อุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  และ pH เริ่มต้นเท่ากับ 7 พบว่าผลได้ไฮโดรเจนสูงสุดเพิ่มขึ้น 1.7 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับหมักโดยใช้ anaerobic sludge เพียงอย่างเดียว และการทดลองให้ผลดียิ่งขึ้นเมื่อทำการหมักโดยใช้ anaerobic sludge ก่อนแล้วจึงทำการหมักต่อโดยใช้ *R. rubrum* ที่อุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  pH เริ่มต้นเท่ากับ 7 โดยให้ค่าไฮโดรเจนสะสมเมื่อสิ้นสุดการหมักเท่ากับ 300 มิลลิลิตร และค่าผลได้ไฮโดรเจนเท่ากับ 0.28 COD-ไฮโดรเจนต่อ COD ที่เติมเข้าไปในระบบ ในส่วนที่สองเป็นการผลิตไฮโดรเจนในถังหมักระบบ Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) เชื้อจุลินทรีย์ที่นำมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจนเป็น anaerobic sludge จากระบบบำบัดน้ำเสียอุตสาหกรรมผลิตแอลกอฮอล์ โดยนำ anaerobic sludge มาต้มให้เดือดนาน 30 นาที ก่อนที่จะนำไปใช้ในในระบบ และทำการทดลองโดยควบคุม pH ของสับสเตรทในระบบให้อยู่ในช่วง 6.0-6.5 ซึ่งการพรีดด้วยความร้อนและควบคุม pH ที่ระดับนี้เพื่อยับยั้งการเจริญและกิจกรรมของจุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตมีเทน ทำการทดลองโดยใช้ระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) คือ 24, 18, 12, 8.4 และ 4.8 ชั่วโมง ความเข้มข้นของกากตะกอนเริ่มต้นในระบบเท่ากับ 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของน้ำทิ้งโรงงานแป้งมันที่เข้าสู่ระบบเท่ากับ 10,000 มิลลิกรัมชีโอดีต่อลิตร ผลการทดลองพบว่าอัตราการผลิตไฮโดรเจนในระบบจะเพิ่มขึ้นเมื่อลด HRT จาก 24 ชั่วโมงเป็น 12 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตาม การลด HRT จาก 12 ชั่วโมงเป็น 4.8 ชั่วโมง มีผลทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตลดลง ผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดและอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงสุดที่ได้จากระบบ UASB มีค่าเท่ากับ 46 มิลลิลิตรไฮโดรเจนต่อกรัมชีโอดี และ 16.1 ลิตรต่อวัน ตามลำดับที่ HRT เท่ากับ 12 ชั่วโมง ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า

HRT ที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งโรงงานแป้งมันสำปะหลัง คือ HRT 12 ชั่วโมง ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ต่อกรัมชีวมวลเท่ากับ 0.89 มิลลิลิตรไฮโดรเจนต่อวัน โดยแก๊สที่ผลิตได้ประกอบด้วย ไฮโดรเจน 46%, คาร์บอนไดออกไซด์ 40% และมีเทนน้อยกว่า 2%

A.A.Y. Atif *et. al.* (2004) ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนแบบ fed batch จากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่มาจากกากตะกอนบ่อบำบัดน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้อากาศ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60°C และ pH เท่ากับ 5.5 ทดลองในถังหมักขนาด 5 ลิตร ในตอนเริ่มต้นของการหมักก็จะทำการไล่อากาศออกจากระบบโดยใช้แก๊สไนโตรเจนเข้าแทนที่ ในการทดลองค่า yield ทั้งหมดเท่ากับ 4708 ml H<sub>2</sub>/l POME และอัตราการเกิดสูงสุดเท่ากับ 454 ml H<sub>2</sub>/l POME/h โดยจะทำการวัดปริมาณของแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะใช้หลักการแทนที่ของน้ำ ทำการเก็บตัวอย่างของแก๊สทุก ๆ 6 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สโดยใช้ gas chromatography เมื่อทดลองผ่านไป 50 ชั่วโมง ก็จะเริ่มการทดลองเป็นแบบ fed batch โดยทำการเอาออกตัวกลางที่ทำปฏิกิริยาปริมาณ 2 ลิตร ออกจากถังหมัก แล้วแทนที่ด้วย POME ตัวใหม่ปริมาณ 2 ลิตร โดยทำการเปลี่ยนทุกๆ 24 ชั่วโมง (15 ครั้ง) ความสามารถของกระบวนการนี้จะทดสอบโดยทำการเปลี่ยนเวลาป้อนสารเป็นทุกๆ 8 ชั่วโมง (10 ครั้ง) ซึ่งค่า yield ที่ได้คือ 2388 ml H<sub>2</sub>/l POME และ 2419 ml H<sub>2</sub>/l POME และอัตราการเกิดสูงสุดคือ 313 ml H<sub>2</sub>/l POME h และ 436 ml H<sub>2</sub>/l POME h ตามลำดับ แก๊สชีวภาพที่ได้เกิดขึ้นประกอบด้วย 66% H<sub>2</sub> และ 34% CO<sub>2</sub> ซึ่งปราศจากแก๊สมีเทน

Sompong O-Thong *et. al.* (2007) ได้ศึกษาการปรับปรุงการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพและประสิทธิภาพของการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มเมื่อมีการเติมสารอาหาร ซึ่งได้ทำการทดลองใน anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) ใช้เชื้อจุลินทรีย์มีมาจากระบบบำบัดน้ำเสีย ทำการทดลองในสภาวะที่เป็น Thermophilic ที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อกำจัดแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน, pH ของน้ำเสียเท่ากับ 5.5 และ HRT เท่ากับ 4 วัน โดยที่การดำเนินการจะประกอบด้วย 2 เฟส คือ 1) มีการป้อนเฉพาะน้ำเสียอย่างเดียวจนกระทั่งระบบคงที่ (22 วัน) คือ ปริมาณของไฮโดรเจน, ปริมาตรของแก๊สชีวภาพและ VFA ที่ทางออกของระบบมีค่าคงที่ (มีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 10%), 2) ทำการป้อนน้ำเสียพร้อมกับสารอาหาร (เติมธาตุเหล็ก 257 mgFe<sup>2+</sup>/L) จนกระทั่งสิ้นสุดการทดลอง จากการทดลองปรากฏว่าปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 1.6 ± 0.1 เป็น 2.24 ± 0.03 mol H<sub>2</sub>/mol hexose และปริมาณของ COD ที่ถูกกำจัดมีการเพิ่มขึ้นจาก 35.5 ± 9.8%

เป็น  $62.2 \pm 2.8\%$  โดยแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน, คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งปราศจากแก๊สมีเทน

Marzieh Badiei *et. al.* (2011) ได้ศึกษาผลของระยะเวลาพักเก็บของเหลว (HRT) ต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม (POME) โดยใช้ระบบ anaerobic sequencing bath reactor (ASBR) ใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่มาจากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้อากาศของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มเป็นลักษณะเชื้อผสม ทำการทดลองในสภาวะที่เป็น Mesophilic ที่อุณหภูมิ  $37^{\circ}\text{C}$  เชื้อจุลินทรีย์ที่ใช้ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $85^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 60 นาที เพื่อกำจัดเชื้อแบคทีเรียที่ผลิตแก๊สมีเทน ทำการทดลองในถังหมักขนาด 5 ลิตร ปริมาตรใช้งานเท่ากับ 3 ลิตร ซึ่งประกอบด้วย น้ำเสีย 2 ลิตร และเชื้อจุลินทรีย์ 1 ลิตร โดยทำการแปรผันค่าของ HRT เท่ากับ 96, 72, 48 และ 36 ชั่วโมง โดยมีอัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ (OLR) เท่ากับ 5.0, 6.6, 10.0 และ 13.3 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ตามลำดับ และควบคุม pH ของระบบให้อยู่ในช่วง 6.5-7.0 ทำการทดลองจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว คือ อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ ค่าความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนและค่าของ COD ที่ถูกกำจัด มีค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10% แล้วทำการเปลี่ยน HRT ต่อไปจนถึงสุดการทดลอง จากการทดลองปรากฏว่าที่ HRT เท่ากับ 72 ชั่วโมง OLR เท่ากับ 6.6 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ  $6.7 \pm 0.15$  ลิตร  $\text{H}_2$  ต่อลิตรน้ำเสียต่อวัน ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ  $0.94 \pm 0.04$  ลิตร  $\text{H}_2$  ต่อกรัมซีโอดีที่ถูกกำจัด ปริมาณของ COD ที่ถูกกำจัดเท่ากับ 37% และที่ HRT เท่ากับ 96, 48 และ 36 ชั่วโมง อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $3.1 \pm 0.24$ ,  $2.16 \pm 0.07$  และ  $0.45 \pm 0.42$  ลิตร  $\text{H}_2$  ต่อลิตรน้ำเสียต่อวัน ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $0.32 \pm 0.05$ ,  $0.47 \pm 0.03$  และ  $0.24 \pm 0.17$  ลิตร  $\text{H}_2$  ต่อกรัมซีโอดีที่ถูกกำจัด ตามลำดับ โดยแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปราศจากแก๊สมีเทน และในการทดลองนี้ได้วิเคราะห์กรดไขมันระเหยง่ายที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการหมัก ซึ่งในแต่ละ HRT ของกระบวนการหมักระบบ ASBR จะเกิดการคืบพริ้วและกรดอะซิติกเป็นหลัก โดยเกิดการคืบพริ้วมากที่สุด นอกจากกรดทั้งสองชนิดแล้ว ยังเกิดกรดไพโรไฟโอนิก กรดไอโซบิวทริก และกรดเฮปทาโนิกเพียงเล็กน้อย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าระบบ ASBR มีศักยภาพในการบำบัดน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม (POME) เนื่องจากมีอัตราการย่อยสลายอาหารที่สูงและมีเสถียรภาพในการดำเนินการที่ดี

Poonsuk Prasertsan. *et. al.* (2009) ได้ศึกษาสถานะที่เหมาะสมและการวิเคราะห์โครงสร้างของกลุ่มจุลินทรีย์สำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มด้วยการหมักที่อุณหภูมิสูง โดยใช้ระบบ anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) ใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่มาจากระบบบำบัดน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มเป็นลักษณะเชื้อผสม ทำการทดลองในถังหมักขนาด 3.2 ลิตร ปริมาตรใช้งานเท่ากับ 2 ลิตร ในสถานะที่เป็น Thermophilic ที่อุณหภูมิ 60°C ควบคุม pH ของระบบเท่ากับ 5.5 โดยทำการแปรผันค่าของ HRT เท่ากับ 4, 3, 2 และ 1 วัน (OLR เท่ากับ 20 กรัมชีโอดีต่อลิตรต่อวัน) และเมื่อได้ HRT ที่เหมาะสม ทำการแปรผันค่าของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (OLR) คือ 20, 40, 60 และ 80 กรัมชีโอดีต่อลิตรต่อวัน ทำการทดลองจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว คือ อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนและค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยง่ายมีค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10% จากผลการทดลองปรากฏว่าแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน 55-61% และปราศจากแก๊สมีเทน สถานะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนระบบ ASBR คือ HRT เท่ากับ 2 วัน และ OLR เท่ากับ 60 กรัมชีโอดีต่อลิตรต่อวัน โดยมีอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่เหมาะสมเท่ากับ 9.1 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อลิตรน้ำเสียต่อวัน (16.9 มิลลิโมลต่อลิตรต่อชั่วโมง) ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 0.27 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อกรัมชีโอดีที่ถูกกำจัด ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 55 ± 3.5% ปริมาณของคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดเท่ากับ 92 ± 3% ปริมาณของ COD ที่ถูกกำจัดเท่ากับ 57 ± 2.5% และของแข็งแขวนลอยที่ถูกกำจัดเท่ากับ 78 ± 2% โดยน้ำทิ้งหลังการหมักประกอบด้วยกรดอะซิติก และกรดบิวทริกเป็นส่วนใหญ่ โดยผลการทดลองที่ HRT เท่ากับ 4, 3, 2 และ 1 วัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 5.1, 5.2, 4.7 และ 2.8 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อลิตรน้ำเสียต่อวัน ตามลำดับ และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีการลดลงจาก 0.24 ถึง 0.14 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อกรัมชีโอดีที่ถูกกำจัด เมื่อ HRT มีค่าลดลง สำหรับผลการทดลองในส่วนของ OLR โดยที่ OLR เท่ากับ 20, 40, 60 และ 80 กรัมชีโอดีต่อลิตรต่อวัน (HRT เท่ากับ 2 วัน) อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 4.8, 5.4, 9.1 และ 2.4 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อลิตรน้ำเสียต่อวัน ตามลำดับและผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีการลดลงจาก 0.32 ถึง 0.03 ลิตร H<sub>2</sub>ต่อกรัมชีโอดีที่ถูกกำจัด เมื่อ OLR มีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างของกลุ่มจุลินทรีย์จะอยู่ในสกุลของ *Thermoanaerobacterium spp.* เช่น *Thermoanaerobacterium.*, *Thermosaccharolyticum.* และ *Thermoanaerobacterium bryantii.*

ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ที่มีลักษณะโดดเด่นและมีความสำคัญในการผลิตไฮโดรเจนภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และโครงสร้างของกลุ่มจุลินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อดำเนินการที่ HRT เท่ากับ 1 วัน และ OLR เท่ากับ 80 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ซึ่งมีผลทำให้อัตราการผลิตไฮโดรเจนลดลง

## บทที่ 3

### วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุ

วัสดุที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วย

3.1.1 ตัวอย่างน้ำเสีย จากบ่อกักน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบบำบัดของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม บริษัท ตรังน้ำมันปาล์ม จำกัด ตั้งอยู่ถนนตรัง-สิเกา อำเภอสิเกา จังหวัดตรัง (ภาพประกอบที่ 3.1)

3.1.2 หัวเชื้อจุลินทรีย์แบบเม็ด (Granular Sludge) จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบ UASB ของโรงงานห้องเย็น โชติวัฒน์ ตั้งอยู่ในตำบลนาหม่อม อำเภอนาหม่อม จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบที่ 3.2)

หมายเหตุ: ตัวอย่างน้ำเสียและหัวเชื้อจุลินทรีย์เก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และเมื่อต้องการให้นำมาวางจนถึงอุณหภูมิห้อง

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ คุณลักษณะน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบและหลังออกจากระบบ ซึ่งระบุไว้ในภาคผนวก ก

#### 3.2 อุปกรณ์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วย

##### 3.2.1 อุปกรณ์ในการเก็บตัวอย่าง ได้แก่

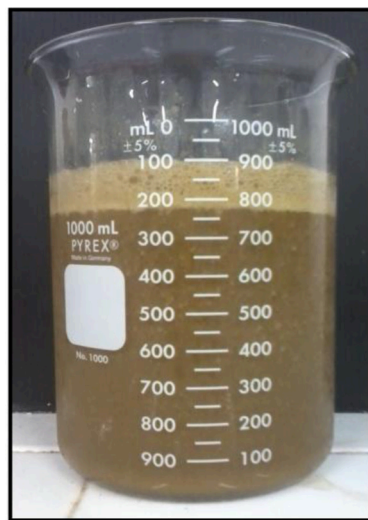
- 1) แกลลอนพลาสติกขนาด 25 – 30 ลิตร
- 2) ถังพลาสติกขนาด 5 ลิตร
- 3) ขวดพลาสติกขนาด 600 มิลลิลิตร
- 4) ขวดแก้วเก็บตัวอย่างน้ำเสียสำหรับวิเคราะห์ 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 5) ชุดเก็บและวัดปริมาตรแก๊สที่เกิดขึ้น

##### 3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำเสียก่อนและหลังออกจากระบบ ได้แก่

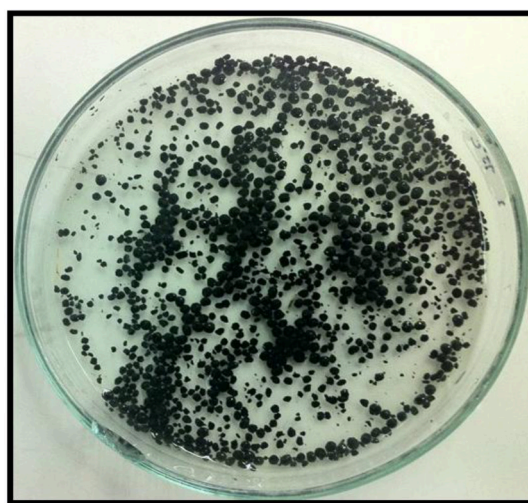
- 1) ชุดกลั่นแอมโมเนีย
- 2) ชุดกลั่นรีฟลักซ์ COD



- 3) เครื่องกรองสุญญากาศ
- 4) เครื่องแก้วมาตรฐานในห้องปฏิบัติการ
- 5) เครื่องวัดค่าความเป็นกรด – ด่าง
- 6) เครื่องกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) และเตาไฟฟ้า (Hot plate)
- 7) แก๊สโครมาโตกราฟฟี (Gas Chromatograph)



ภาพประกอบที่ 3.1 ลักษณะน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบ



ภาพประกอบที่ 3.2 หัวเชื้อจุลินทรีย์แบบเม็ดจากระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ UASB

### 3.3 วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.3.1 การศึกษาคุณลักษณะน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมสกัดน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม บริษัท ตรังน้ำมันปาล์ม จำกัด จะนำมาวิเคราะห์หาลักษณะพื้นฐานของคุณลักษณะพื้นฐานของน้ำเสียก่อนเข้าและหลังออกจากระบบ โดยจะทำการศึกษาอุณหภูมิ, ความเป็นกรด – ด่าง (pH), กรดไขมันระเหยง่าย (Volatile Fatty Acid , VFA), ความเข้มข้น COD (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD), เจลคาร์บอนไนโตรเจน (Total Kjeldahl Nitrogen ,TKN) และของแข็งแขวนลอย (Suspended solid, SS) ซึ่งในแต่ละพารามิเตอร์ที่ทำการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการจะใช้วิธีตาม Standard Method for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> Edition (APHA, AWWA and WEF, 1998) ซึ่งในดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นฐานของน้ำเสียก่อนเข้าและหลังออกจากระบบ

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์
ความเป็นกรด – ด่าง	pH meter
อุณหภูมิ	Thermometer
ความเข้มข้น COD	Close reflux, Titrimetric Method
กรดไขมันระเหยง่าย	Direct Titration Method
ของแข็งแขวนลอย	Gravimetric Method
เจลคาร์บอนไนโตรเจน	Macro-Kjeldahl Method

ที่มา: APHA, AWWA and WEF (1998)

#### 3.3.2 การศึกษาผลของ pH เริ่มต้นต่อกระบวนการหมักแบบไม่ใช้อากาศ

โดยทำการทดลองที่ pH ที่แตกต่างกันคือ 4.6, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0 เพื่อหา pH ที่เหมาะสมต่อกระบวนการย่อยสลายของจุลินทรีย์ โดยสังเกตได้จากปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ทำการทดลองในระบบแบบ Batch ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3.2 โดยเชื้อที่ใช้เป็นเชื้อผสม (mixed culture) ลักษณะเป็นเม็ดตะกอนที่ผ่านการต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ ได้ (นิพนธ์ พิสุทธิไพศาลและนภา ศิวรังสรรค์, 2550) ซึ่งทำการทดลองในถังหมักแบบกะ (Batch) ทดลองที่อุณหภูมิห้องและทำการวัดปริมาณแก๊สชีวภาพในแต่ละวัน โดยทำการทดลองจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว (steady state) ดังภาพประกอบที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ batch ที่ pH เริ่มต้นต่าง ๆ

การทดลองที่	ค่า pH เริ่มต้น	อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มิลลิลิตร/วัน)	เปอร์เซ็นต์ แก๊สไฮโดรเจน
1	4.63	*	**
2	5.0	*	**
3	5.5	*	**
4	6.0	*	**
5	6.5	*	**
6	7.0	*	**

หมายเหตุ : \*, \*\* คือ ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์

### 3.3.3 การเริ่มต้นระบบ (Start-up)

การเริ่มต้นระบบโดยการเติมหัวเชื้อจุลินทรีย์ (seed) ที่ผ่านการต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที (นิพนธ์ พิสุทธิไพศาลและนภา ศิวรังสรรค์, 2550) เพื่อกำจัดจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ โดยเติมเชื้อจุลินทรีย์ในแต่ละถังเป็น 500 มิลลิลิตร (20% ของปริมาตรใช้งาน) แล้วเติมน้ำเสียเข้าระบบจนได้ปริมาตรใช้งาน (working volume) เป็น 2,500 มิลลิลิตร หลังจากนั้นทิ้งระบบให้เชื้อจุลินทรีย์ปรับสภาพ และเพื่อไม่ให้เกิดสภาวะ Shock load ต่อจุลินทรีย์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำเสียที่สภาวะที่ทำการศึกษา ภายใต้อุณหภูมิและสภาพในห้องปฏิบัติการ ดำเนินการทดลองจนกระทั่งระบบถึงสภาวะคงที่ โดยกำหนดจากค่า COD ของน้ำเสียที่ออกจากระบบมีค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10%



ภาพประกอบที่ 3.3 ลักษณะการทำงานของระบบหมักแบบ batch โดยทำการหมักในที่มืดแสงสว่างน้อย

### 3.3.4 ลักษณะการทำงานของระบบหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch

การเดินระบบจะดำเนินการระบบที่สภาวะอุณหภูมิห้อง (Mesophillic) น้ำเสียถูกปั๊มเข้าสู่ระบบด้วย Peristaltic pump จนถึงปริมาณใช้งาน (ภาพประกอบที่ 3.4-3.6) น้ำเสียที่ปั๊มเข้าสู่ระบบจะถูกปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้มีค่าเท่ากับ 5.5 ดังนั้นการศึกษาประสิทธิภาพของการบำบัดสารอินทรีย์ของระบบหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch จะแบ่งการทำงานของระบบเพื่อศึกษาออกเป็น 2 ระยะ คือ ศึกษาผลของศึกษาผลของระยะเวลาการกักเก็บของเหลวและอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่มีต่อประสิทธิภาพของถังหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3.3 และตารางที่ 3.4

#### 3.3.4.1 ศึกษาผลของระยะเวลาการกักเก็บของเหลวที่มีต่อประสิทธิภาพของถังหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch

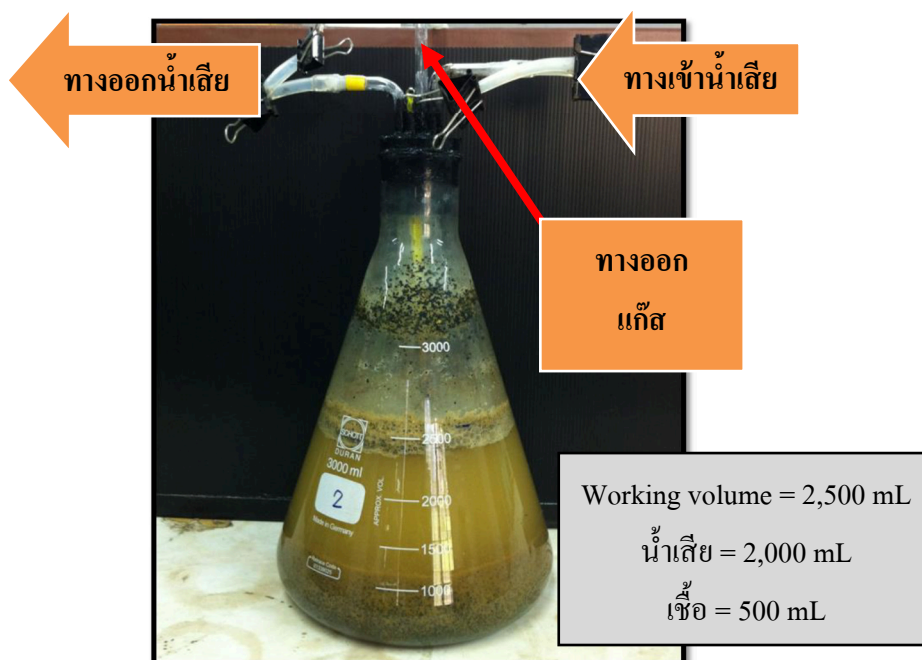
เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่หลังจากเริ่มต้นระบบแล้ว จากนั้นเริ่มปั๊มน้ำเสียเข้าสู่ระบบหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่ระยะเวลาการกักเก็บของเหลวที่ 3, 5 และ 7 วัน ภายใต้ อุณหภูมิและสภาวะปกติของห้องปฏิบัติการ ดำเนินการทดลองจนกระทั่งระบบถึงสภาวะคงที่ โดยกำหนดจากค่า COD ของน้ำเสียที่ออกจากระบบมีค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10% ทั้งนี้ น้ำเสียที่ออกจากระบบจะทำการวิเคราะห์พารามิเตอร์ต่าง ๆ ด้วยวิธีดังแสดงในตารางที่ 3.1

### 3.3.4.2 ศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่มีต่อประสิทธิภาพของถังหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch

เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่หลังจากเริ่มต้นระบบแล้ว จากนั้นเริ่มป้อนน้ำเสียเข้าสู่ระบบหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดี/ลิตร/วัน ภายใต้อุณหภูมิและสภาวะปกติของห้องปฏิบัติการ ดำเนินการทดลองจนกระทั่งระบบถึงสภาวะคงที่ โดยกำหนดจากค่า COD ของน้ำเสียที่ออกจากระบบมีค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10% ทั้งนี้ น้ำเสียที่ออกจากระบบจะทำการวิเคราะห์พารามิเตอร์ต่าง ๆ ด้วยวิธีดังแสดงในตารางที่ 3.1

ระบบบำบัดจะถูกวิเคราะห์คุณลักษณะน้ำเสีย เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของระบบบำบัด โดยความถี่ในการวิเคราะห์แสดงได้ดังตารางที่ 3.5

จากสภาวะดำเนินการที่กล่าวไว้ข้างต้น แก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นจากระบบที่รวบรวมอยู่ในถุงเก็บแก๊ส จะมีการเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สชีวภาพด้วย Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector (GC-TCD) และการทดลองจะสิ้นสุดเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว โดยดูจากประสิทธิภาพการบำบัดสารอินทรีย์และอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ ให้มีค่าใกล้เคียงกันและเปลี่ยนแปลงไม่เกิน  $\pm 10\%$  เป็นระยะเวลาประมาณ 3-5 วันติดต่อกัน



ภาพประกอบที่ 3.4 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch



ภาพประกอบที่ 3.5 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch



ภาพประกอบที่ 3.6 ลักษณะการทำงานของระบบหมักโดยจะทำการหมักในที่ที่มีแสงสว่างน้อย

ตารางที่ 3.3 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่ระยะเวลาการกักเก็บของเหลวต่าง ๆ

การทดลองที่	ระยะเวลาการกักเก็บของเหลว (วัน)	อัตราการป้อน (ลิตร/วัน)	อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มิลลิลิตร/วัน)	เปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจน	ผลได้แก๊สไฮโดรเจน
7	3	0.83	*	**	***
8	5	0.50	*	**	***
9	7	0.36	*	**	***

หมายเหตุ : \*, \*\*, \*\*\* คือ ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์

ตารางที่ 3.4 ลักษณะการทำงานของระบบบำบัดไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

การทดลองที่	OLR (กรัมซีโอดี/ลิตร/วัน)	COD เฉลี่ยที่เข้า (มก./ลิตร)	HRT (วัน)	อัตราการป้อน (ลิตร/วัน)	อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มล./วัน)	เปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจน	ผลได้แก๊สไฮโดรเจน
10	4.59	(a)	(d)	(g)	*	**	***
11	6.89	(b)	(e)	(h)	*	**	***
12	9.01	(c)	(f)	(i)	*	**	***

หมายเหตุ : (a),(b),(c) คือ ค่า COD ของน้ำเสีย ซึ่งมีค่าไม่คงที่บางช่วงการทดลอง

(d),(e),(f) คือ ระยะเวลาการกักเก็บของเหลว ซึ่งเปลี่ยนแปลงตาม COD ที่เข้า คำนวณได้

$$\text{จาก } HRT = \frac{COD}{OLR}$$

(g),(h),(i) คือ อัตราการป้อนน้ำเสียเข้าสู่ระบบ ซึ่งเปลี่ยนแปลงตาม ระยะเวลาการกักเก็บ

$$\text{ของเหลว คำนวณได้จาก } Q = \frac{V}{HRT}$$

\*, \*\*, \*\*\* คือ ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์

### 3.3.5 การศึกษาแก๊สชีวภาพ

การศึกษาแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นจะวัดปริมาณที่เกิดขึ้นด้วยการแทนที่น้ำ ซึ่งจะทำการวัดทุกวัน และการศึกษาองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพซึ่งจะทำการตรวจวัดเฉพาะแก๊สไฮโดรเจนด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC) ยี่ห้อ Hewlette Packard รุ่น HP6890 โดยใช้ Thermal Conductivity Detector (TCD) เป็น Detector ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สนำพา

ตารางที่ 3.5 ความถี่ในการวิเคราะห์คุณลักษณะน้ำเสียเพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของระบบ

พารามิเตอร์	ความถี่สำหรับศึกษา ผลระยะเวลาการกักเก็บของเหลว (HRT)	ความถี่สำหรับศึกษา ผลของอัตราภาระบรรจุทุก สารอินทรีย์ (OLR)
ความเป็นกรด – ด่าง	ทุกวัน	ทุกวัน
ความเข้มข้น COD	ทุก ๆ 5 วัน	ทุก ๆ 5 วัน
กรดไขมันระเหยง่าย	ทุก ๆ 5 วัน	ทุก ๆ 5 วัน



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์

#### 4.1 การศึกษาคุณสมบัติของน้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง

ลักษณะน้ำเสียจำแนกออกเป็น 3 ลักษณะคือ ลักษณะทางกายภาพ ลักษณะทางชีวภาพและลักษณะทางเคมี ซึ่งแต่ละลักษณะจะมีพารามิเตอร์ที่สำคัญที่บ่งบอกถึงคุณภาพของน้ำเสีย เช่น ปริมาณของแข็งทั้งหมด ซึ่งใช้เป็นตัวบ่งชี้ถึงความสกปรกและความหนาแน่นของน้ำเสียได้ และยังสามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสียต่าง ๆ ที่เลือกใช้ในการบำบัดได้ นอกจากนี้ความต้องการออกซิเจนทางเคมี (COD) เป็นค่าที่ใช้วัดปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในน้ำ ซึ่งในน้ำเสียแต่ละแหล่งจะมีลักษณะน้ำเสียที่แตกต่างกัน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มของบริษัทตรังน้ำมันปาล์ม จำกัด ซึ่งน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำเสียจากบ่อแรกก่อนเข้าสู่ระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงาน โดยจะทำการพิจารณาค่าของอุณหภูมิ, ความเป็นกรด-ด่าง, ของแข็งแขวนลอย, ของแข็งทั้งหมด, ความเข้มข้น COD, เจลคาล์ไนโตรเจนทั้งหมด และไขมันและน้ำมัน ซึ่งมีรายละเอียดแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะน้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง

พารามิเตอร์	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	55-60	55-60
ความเป็นกรด-ด่าง	4.43	4.63
ของแข็งแขวนลอย (มิลลิกรัม/ลิตร)	7,000-34,500	7,000-34,500
ของแข็งทั้งหมด (มิลลิกรัม/ลิตร)	12,500-35,000	12,500-35,000
ความเข้มข้น COD (มิลลิกรัม/ลิตร)	63,040	84,000
เจลคาล์ไนโตรเจนทั้งหมด (มิลลิกรัม/ลิตร)	463	585
ไขมันและน้ำมัน (มิลลิกรัม/ลิตร)	1,178	-

น้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดังกล่าวมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้ม และมีค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์มีสูง (ตารางที่ 4.1) ซึ่งจะเห็นได้ว่าน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มมีความเหมาะสมที่จะใช้ในการบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพแบบไม่ใช้อากาศ เพราะมีสารอินทรีย์ที่เพียงพอและเหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของสารอินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศ และในระหว่างการผลิตลงตัวอย่างน้ำเสียจะถูกนำไปวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณ COD ปริมาณของแข็งแขวนลอย และปริมาณกรดไขมันระเหย ซึ่งพารามิเตอร์ทั้งหมดนี้จะถูกนำไปเป็นข้อมูลในการประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย รวมถึงกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วย

#### 4.2 ผลของความเป็นกรดต่าง (pH) เริ่มต้นต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

จุลินทรีย์แต่ละชนิดสามารถเจริญเติบโตได้ในช่วง pH ที่เหมาะสมแตกต่างกัน เนื่องจาก pH จะส่งผลกระทบต่อการทำงานของเอนไซม์ที่เชื้อจุลินทรีย์ผลิตมาช่วยย่อยแหล่งสับสเตรทเพื่อใช้ในการเจริญเติบโต (Wang and Wan, 2009) หากมี pH ที่ไม่เหมาะสมประสิทธิภาพในการทำงานของเอนไซม์จะลดลงทำให้เชื้อจุลินทรีย์มีอาหารในการดำรงชีพไม่เพียงพอ นอกจากนี้หาก pH สูงหรือต่ำมากเกินไปจะทำให้เชื้อจุลินทรีย์ตายได้ ดังนั้น pH จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม การทดลองนี้ใช้เชื้อจุลินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศและไม่ใช้แสง โดยเชื้อที่ใช้ในการทดลองเป็นเชื้อผสม (mixed culture) ลักษณะเป็นเม็ดตะกอนที่ผ่านการต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ ซึ่งทำการทดลองในถังหมักแบบกะ (Batch) เพื่อศึกษาผลของ pH เริ่มต้นของน้ำเสียที่จะป้อนเข้าสู่ระบบ ทำการทดลองที่ pH ของน้ำเสียเริ่มต้นเท่ากับ 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0 ตามลำดับ ซึ่งทดลองที่อุณหภูมิห้อง และทำการวัดปริมาณแก๊สชีวภาพในแต่ละวัน โดยทำการทดลองจนกระทั่งระบบเข้าสู่ภาวะคงตัว (steady state) เพื่อหา pH ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และพิจารณาผลการวิเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในทางทฤษฎีซึ่งได้จากการคำนวณจากสมการแก๊สอุดมคติ (Ngoma L. *et. al.*, 2011; Husen Zhang *et. al.*, 2006)

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta t} = \frac{P \left[ (\%H^{GC}) \frac{\Delta V}{\Delta t} \right]}{RT}$$

เมื่อ  $\frac{\Delta H_2}{\Delta t}$  มีหน่วยเป็น มิลลิโมลไฮโดรเจนต่อวัน, P คือความดันบรรยากาศ (1 atm), %H<sup>GC</sup> คือ เปอร์เซ็นต์ไฮโดรเจนจากเครื่อง Gas Chromatography,  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$  คือแก๊สชีวภาพทั้งหมด (มิลลิลิตรต่อวัน), R คือค่าคงที่ของแก๊ส (0.0821 L.atm/mol.K) และ T คืออุณหภูมิ (303 K)

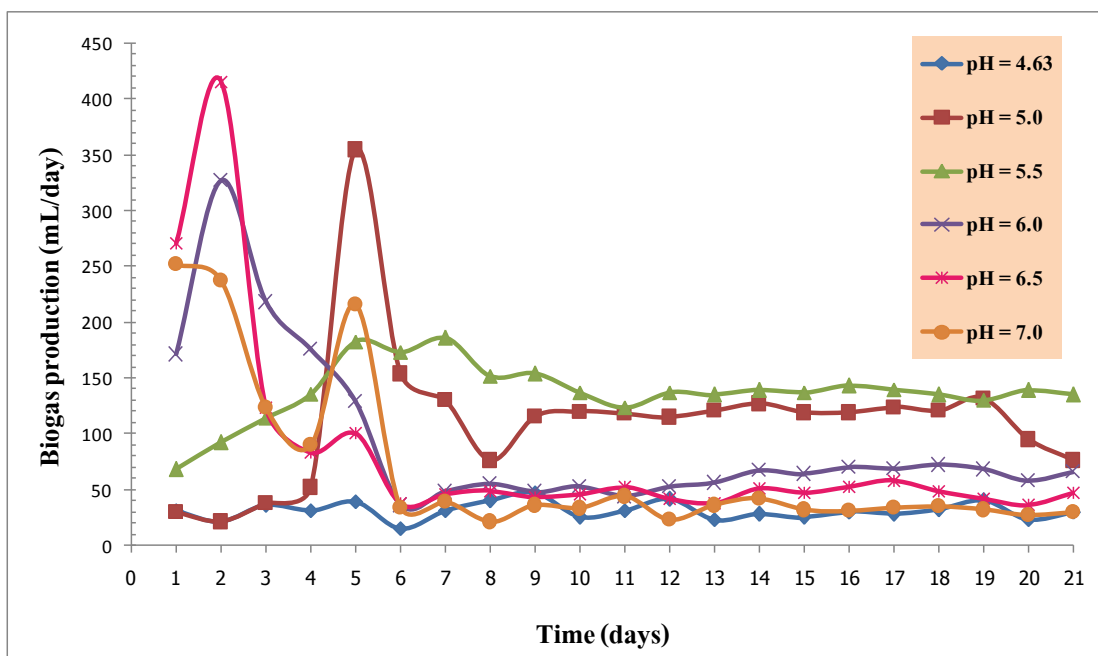
จากการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว ที่ pH เท่ากับ 5.5 ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นมีปริมาณสูงสุด ดังภาพประกอบที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ pH เริ่มต้นในการหมักที่ต่างกันทำให้เชื้อจุลินทรีย์ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่ต่างกัน โดยปริมาณของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวันจะลดลงตาม pH ดังนี้ 5.5, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0 และ 4.6 ตามลำดับและที่ pH เท่ากับ 5.5 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ได้ คือ  $138 \pm 2.89$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $70 \pm 1.46$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $2.81 \pm 0.05$  มิลลิโมล H<sub>2</sub>/วัน) และมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 50.63% ส่วนที่ pH อื่น ๆ ดังตารางที่ 4.2

จุลินทรีย์ต่างชนิดกันจะเจริญและมีจุดที่เหมาะสมต่อกิจกรรมของจุลินทรีย์ในช่วงค่า pH ที่แตกต่างกัน ส่วนใหญ่ pH เหมาะสมอยู่ในช่วง 5-10 เนื่องจากสภาพแวดล้อมในธรรมชาติทั่วไปมักมีค่า pH อยู่ในช่วงนี้ โดยเชื้อจุลินทรีย์ที่เจริญเติบโตได้ที่ pH ต่ำกว่า 5 เรียกว่า acidophiles ส่วนที่เจริญเติบโตได้ที่ pH 10-11 เรียกว่า alkaliphiles และค่า pH ที่เหมาะสมต่อกระบวนการไม่ใช้อากาศควรอยู่ในช่วงระหว่าง 6.8-7.2 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมต่อการทำงานของเชื้อจุลินทรีย์ (พัทจารี ใจอ่อน, 2550) และค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการหมักเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนของเชื้อจุลินทรีย์มีความหลากหลาย ขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อแบคทีเรีย สับสเตรท และสถานะที่ใช้ในการหมัก จากงานวิจัยของ Sivaramakrishna *et al.* (2009) ศึกษาการใช้น้ำเสียจากกระบวนการผลิตโปรไบโอติกส์เป็นสับสเตรทในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และใช้เชื้อจุลินทรีย์ผสมในการหมัก พบว่าค่า pH เริ่มต้นในการหมักมีผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยที่ pH เท่ากับ 5.5 มีอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด 168 มิลลิลิตร/ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับค่า pH เริ่มต้น 4.5-7.0 สอดคล้องกับ Zhang and Shen (2006) ซึ่งรายงานไว้ว่าสภาวะการหมักที่ระดับค่า pH เป็นกรดมีความเหมาะสมสำหรับการหมักแบบไม่ใช้อากาศของเชื้อจุลินทรีย์แบบผสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน Abreu *et al.* (2009) ทำการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากอะราบีโนส (arabinose) โดยใช้กากตะกอนชีวภาพแบบแฉวนลอยเปรียบเทียบกับแบบเม็ด (granule) ศึกษาผลของ pH ในช่วง 4.5-8.0 ต่อผลผลิตไฮโดรเจน พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการหมักโดยใช้กากตะกอน

ชีวภาพแบบแขวนลอยคือ pH เท่ากับ 6 และสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการหมักโดยใช้กากตะกอนชีวภาพแบบเม็ดคือ pH เท่ากับ 6.5 โดยที่ pH ทั้งสองจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่สูงสุด

ตารางที่ 4.2 ผลของอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเฉลี่ยที่ pH ต่าง ๆ ภายใต้สภาวะคงตัว

pH	อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มิลลิลิตร/วัน)	%แก๊สไฮโดรเจน	แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตร H <sub>2</sub> /วัน)	แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิโมล H <sub>2</sub> /วัน)
4.6	29 ± 2.61	27.29	8 ± 0.71	0.31 ± 0.03
5.0	129 ± 3.13	47.36	61 ± 4.14	2.45 ± 0.06
5.5	138 ± 2.89	50.63	70 ± 1.46	2.81 ± 0.05
6.0	68 ± 2.73	44.01	30 ± 1.20	1.21 ± 0.05
6.5	48 ± 6.89	37.79	18 ± 2.60	0.73 ± 0.10
7.0	33 ± 1.64	31.04	10 ± 0.51	0.41 ± 0.02



ภาพประกอบที่ 4.1 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในช่วงค่า pH ต่าง ๆ ในแต่ละวัน

นอกจากนี้ Wen-Hsing *et al.* (2009) รายงานว่า เมื่อใช้จุลินทรีย์ผสมในการหมักแบบ batch ค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 6.5 มีความเหมาะสมกับสับสเตรทประเภท xylose ค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.5-5.7 มีความเหมาะสมกับสับสเตรทประเภทน้ำตาลซูโครส และค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 6.5 มีความเหมาะสมกับสับสเตรทประเภทแป้งและหางนม จากการศึกษาที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าสถานะที่เหมาะสมของค่า pH ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในแต่ละการศึกษาที่ต่างกันมาก โดยส่วนใหญ่ การผลิตแก๊สไฮโดรเจนมักจะมีประสิทธิภาพสูงที่ pH ในช่วง 5.0-6.5 (Hwang *et al.*, 2009) เพราะฉะนั้นการเลือกใช้ pH ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนนั้น จะช่วยส่งเสริมการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในการหมักได้ และจากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าค่า pH เท่ากับ 5.5 มีความเหมาะสมในการหมักเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนในขั้นตอนต่อไป

#### 4.3 ผลของระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) ที่มีต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการหมักไม่ใช้อากาศ

ระยะเวลาในการกักเก็บสารอินทรีย์ในถังหมักขึ้นอยู่กับปริมาณและประเภทของสารอินทรีย์ที่เติมเข้าไปซึ่งมีลักษณะและคุณสมบัติที่แตกต่างกันไป รวมถึงรูปแบบของถังหมัก หากระยะเวลาการกักเก็บสั้นเกินไปจะไม่พอสำหรับจุลินทรีย์ที่จะผลิตแก๊สชีวภาพ ในทางกลับกัน ถ้าระยะเวลาการกักเก็บเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการย่อยสลายของจุลินทรีย์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้ปริมาณชีวภาพที่ได้เพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดหนึ่ง แล้วเกิดการลดลง นอกจากนี้จุลินทรีย์ยังจะถูกถ่ายออกจากระบบเร็วเกินไปส่งผลให้จุลินทรีย์ลดลง ขณะเดียวกันการที่ระยะเวลาการกักเก็บนานเกินไป จะทำให้เกิดตะกอนของสารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์ย่อยสลายแล้วสะสมอยู่ในถังหมัก ดังนั้นปัจจัยของระยะเวลาการกักเก็บของเหลวจึงควรเลือกที่สถานะที่เหมาะสมกับระบบ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) ต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยทำการศึกษาที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 วัน โดยค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 และความเข้มข้นของ COD ของน้ำเสียที่ทางเข้าเท่ากับ 32,153 มิลลิกรัม/ลิตร ทดลองในถังหมักแบบ Semi-batch ปริมาตรทำงาน 2,500 มิลลิลิตร (ประกอบด้วยน้ำเสียปริมาณ 2,000 มิลลิลิตร และเชื้อปริมาณ 500 มิลลิลิตร) ทดลองที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว

##### 4.3.1 อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน

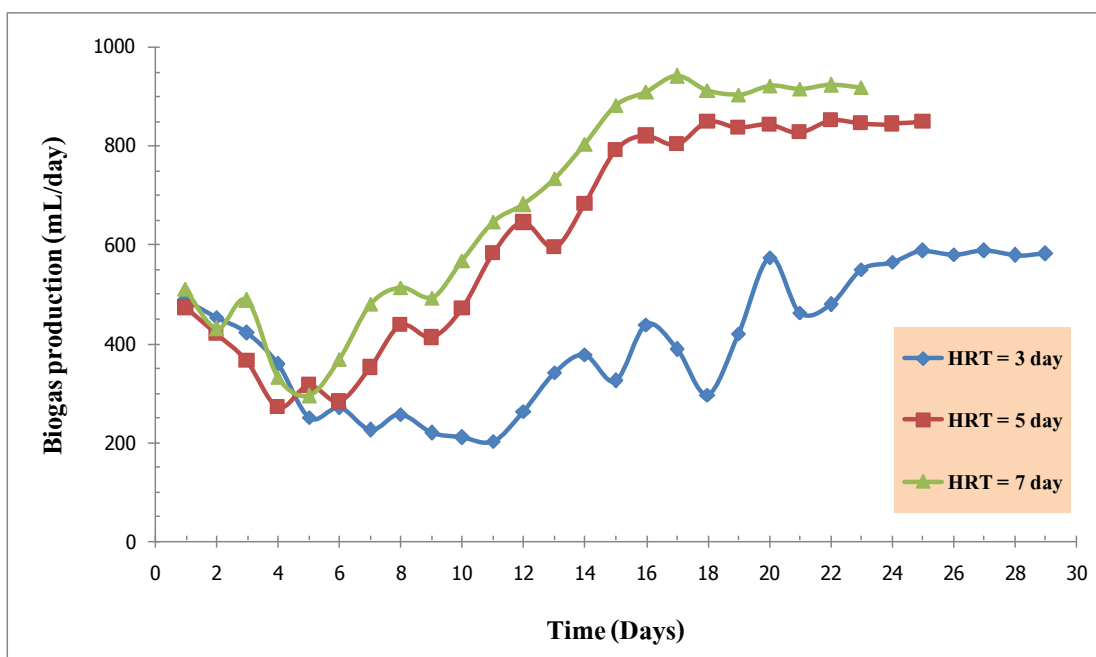
จากการทดลองในช่วงระหว่างดำเนินการดำเนินงานในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพ ที่ระยะเวลาการกักเก็บของระบบที่ต่างกัน คือ 3, 5 และ 7 วัน ตามลำดับ และทำการวัดปริมาณแก๊สชีวภาพทั้งหมดที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน โดยใช้หลักการแทนที่น้ำและได้ปริมาณแก๊สชีวภาพใน

หน่วยมิลลิลิตรต่อวัน โดยปริมาณแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน แสดงดังภาพประกอบที่ 4.2 และที่สภาวะคงตัวพบว่าเมื่อระยะเวลาพักเก็บ (HRT) เพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าปริมาณของแก๊สชีวภาพที่ได้ก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 วัน ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่ได้เท่ากับ  $575 \pm 13.51$ ,  $842 \pm 7.66$  และ  $918 \pm 11.06$  มิลลิลิตรต่อวัน มีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเฉลี่ยเท่ากับ  $262 \pm 6.15$ ,  $399 \pm 3.62$  และ  $443 \pm 5.34$  มิลลิลิตรต่อวัน หรือ  $10.52 \pm 0.25$ ,  $16.01 \pm 0.15$  และ  $17.81 \pm 0.21$  มิลลิโมลไฮโดรเจนต่อวัน ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเป็น  $0.32 \pm 0.01$ ,  $0.80 \pm 0.01$  และ  $1.23 \pm 0.01$  ลิตรแก๊สไฮโดรเจน/ลิตรน้ำเสีย และเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ  $45.51 \pm 1.75$ ,  $47.29 \pm 2.72$  และ  $48.26 \pm 2.56\%$  ตามลำดับ (ตารางที่ 4.3) จากผลของ HRT เมื่อ HRT เพิ่มขึ้น แสดงว่าระยะเวลาของน้ำเสียที่อยู่ภายในระบบนานขึ้น ส่งผลให้จุลินทรีย์มีอัตราการย่อยเพิ่มขึ้น ทำให้แก๊สที่ได้เพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย

จากผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Vijayaraghavan and Desa (2006) ที่ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้อากาศ โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่ถูกแยกมาจากมูลวัว ทำการทดลองที่ HRT เท่ากับ 3, 5, และ 7 วัน ปรากฏว่าเมื่อ HRT เพิ่มขึ้นแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยแก๊สชีวภาพที่ได้เท่ากับ 0.42 ลิตรต่อกรัม COD<sub>ที่ถูกกำจัด</sub> และมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่สูงขึ้นตามไปด้วย คือ  $57 \pm 2\%$  และจากงานวิจัยของนิพนธ์ พิสุทธิไพศาลและนภา ศิวรังสรรค์ (2550) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน ระบบ UASB ซึ่งในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่เป็นเชื้อผสมจากระบบบำบัดน้ำเสีย UASB ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที โดยการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะมีการปรับค่า pH ของน้ำเสียเท่ากับ 5.5 ทดลองที่ HRT เท่ากับ 6 และ 8 ชั่วโมง รายงานผลว่าที่ HRT เท่ากับ 8 ชั่วโมง ปริมาณแก๊สที่ได้ในแต่ละวันสูงกว่าที่ HRT เท่ากับ 6 ชั่วโมง คือ  $1,464 \pm 22.40$  และ  $1,286.76 \pm 59.64$  มิลลิลิตรต่อวัน และเปอร์เซ็นต์ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $38.22 \pm 6.79$  และ  $25.21 \pm 2.88\%$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อ HRT เพิ่มขึ้นส่งผลต่อปริมาณแก๊สที่ได้สูงขึ้นตามไปด้วย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า HRT มีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เพื่อได้ปริมาณแก๊สชีวภาพที่เพิ่มขึ้นจะต้องพิจารณาตัวแปรอื่น ๆ ประกอบตามไปด้วย เช่น ค่าของ COD ที่ถูกกำจัด อัตราการระบรทุก เป็นต้น

ตารางที่ 4.3 ผลของอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเฉลี่ยที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ ภายใต้สภาวะคงตัว

พารามิเตอร์	ระยะเวลาการกักเก็บของเหลว (วัน)		
	3	5	7
อัตราการป้อน (ลิตร/วัน)	0.83	0.50	0.36
อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มิลลิลิตร/วัน)	575 ± 13.51	842 ± 7.66	918 ± 11.06
%แก๊สไฮโดรเจน	45.51 ± 1.75	47.29 ± 2.72	48.26 ± 2.56
แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตร H <sub>2</sub> /วัน)	262 ± 6.15	399 ± 3.62	443 ± 5.34
แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิโมล H <sub>2</sub> /วัน)	10.52 ± 0.25	16.01 ± 0.15	17.81 ± 0.21
ผลได้แก๊สไฮโดรเจน (ลิตร H <sub>2</sub> /ลิตรน้ำเสีย)	0.32 ± 0.01	0.80 ± 0.01	1.23 ± 0.01



ภาพประกอบที่ 4.2 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในแต่ละวันที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ

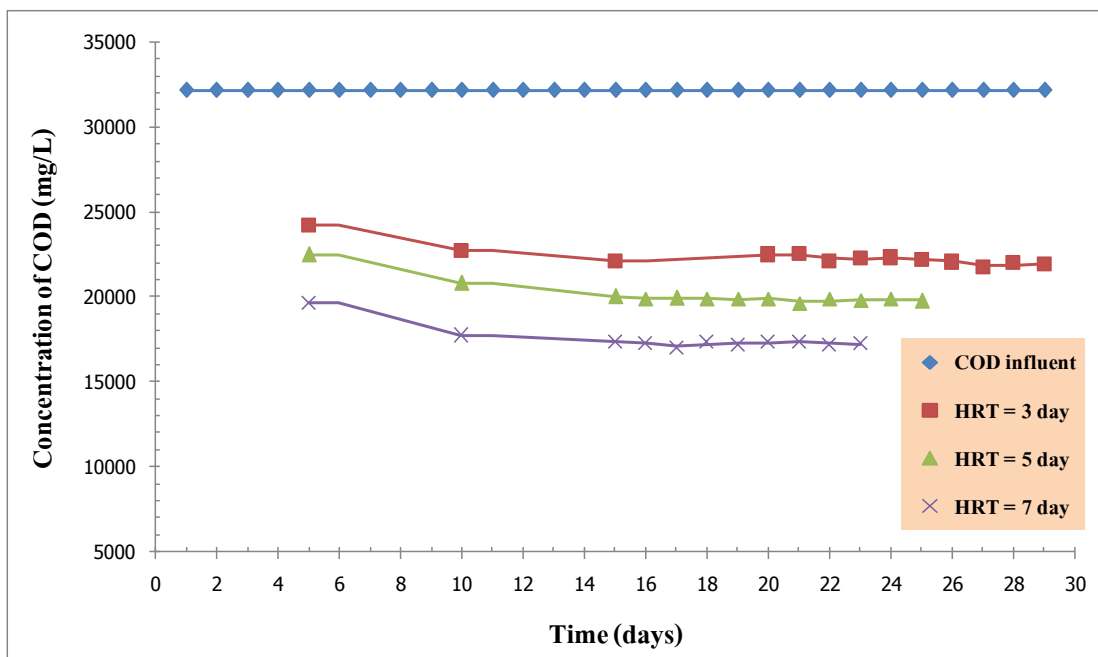
#### 4.3.2 ประสิทธิภาพการกำจัด COD

การศึกษาผลของระยะเวลาการกักเก็บสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มที่มีต่อประสิทธิภาพการกำจัด COD โดยปริมาณของ COD ที่วัดได้ในแต่ละระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของระบบหมักและปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นได้ โดยศึกษาที่ HRT ที่แตกต่างกันคือ 3, 5 และ 7 วัน (อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ 10.72, 6.43 และ 4.59 กรัม COD/ลิตร/วัน ตามลำดับ) จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อ HRT เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการกำจัด COD จะเพิ่มตามไปด้วย โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นของ COD ที่ทางเข้าของระบบเท่ากับ 32,153 มิลลิกรัมต่อลิตร และวัดความเข้มข้นของ COD ที่ทางออกของระบบ รายละเอียดแสดงในตารางที่ 4.4 และภาพประกอบที่ 4.3 ซึ่งจากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD เฉลี่ยที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 วัน เป็น  $31.36 \pm 0.63$ ,  $38.32 \pm 0.31$  และ  $46.41 \pm 0.39\%$  ตามลำดับ แสดงดังภาพประกอบที่ 4.4

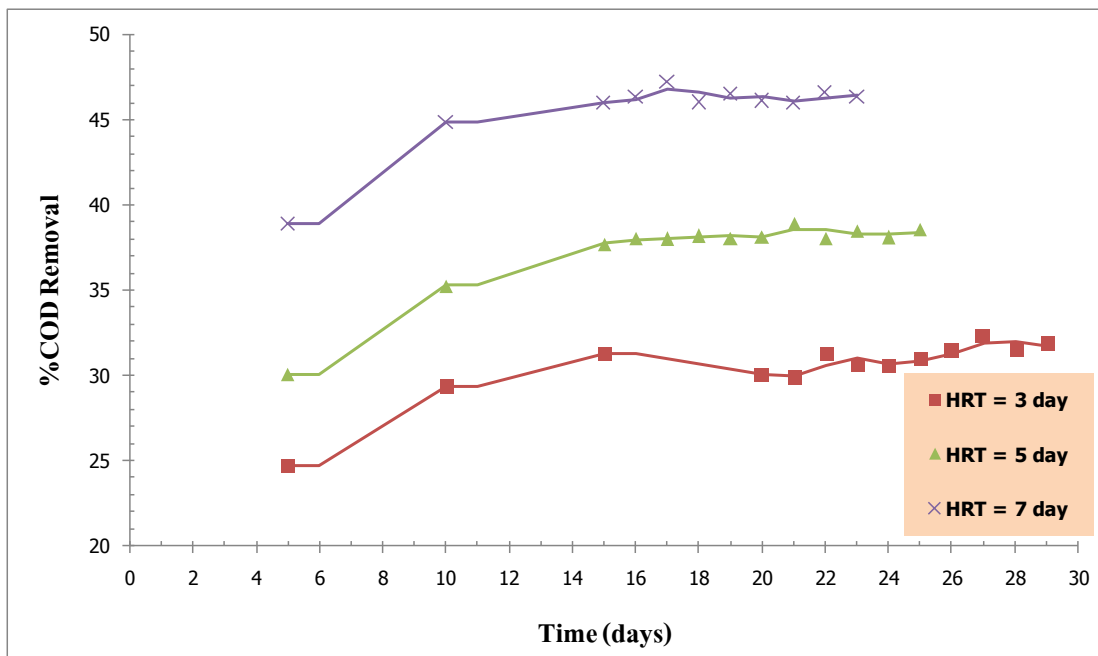
**ตารางที่ 4.4** ผลการทดลองเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ความแตกต่างของระยะเวลาการกักเก็บภายใต้สภาวะคงตัว

พารามิเตอร์	ระยะเวลาการกักเก็บของเหลว (วัน)		
	3	5	7
ความเข้มข้น COD ที่เข้าระบบ (มิลลิกรัม/ลิตร)	32,153	32,153	32,153
ความเข้มข้น COD ที่ออกจากระบบ (มิลลิกรัม/ลิตร)	$22,069 \pm 203.88$	$19,833 \pm 99.53$	$17,231 \pm 126.82$
ประสิทธิภาพการกำจัด COD (%)	$31.36 \pm 0.63$	$38.32 \pm 0.31$	$46.41 \pm 0.39$
กรดไขมันระเหย (มิลลิกรัม/ลิตร)	$578 \pm 5.06$	$709 \pm 5.95$	$781 \pm 4.06$
ความเป็นกรด-ด่าง	$4.52 \pm 0.01$	$4.41 \pm 0.01$	$4.36 \pm 0.02$





ภาพประกอบที่ 4.3 ความเข้มข้น COD ที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ



ภาพประกอบที่ 4.4 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ

จากผลการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD ขึ้นอยู่กับ HRT ของน้ำเสียที่เข้าระบบ จะเห็นได้ว่า เมื่อ HRT ของระบบลดลงทำให้น้ำเสียอยู่ในระบบสั้นลง เชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ในถังในถังมีเวลาสัมผัสกับน้ำเสียได้น้อยลง และเนื่องจากมีปริมาณของสารอินทรีย์ที่เข้าสู่ระบบมากทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ทัน จึงมีสารอินทรีย์เหลืออยู่ในระบบปริมาณที่มากเป็นเหตุให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดน้อยลงไปด้วย แต่เมื่อดำเนินระบบโดยมี HRT ที่มากขึ้นทำให้จุลินทรีย์มีเวลาในการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้นานขึ้น ทำให้ภายในระบบมีสารอินทรีย์เหลืออยู่น้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สูงขึ้นด้วย ดังนั้นประสิทธิภาพในการกำจัด COD น่าจะขึ้นอยู่กับค่า HRT

จากการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD ของน้ำเสียที่ออกจากระบบ ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนยังคงใช้ในการบำบัด หรือลดค่าความเข้มข้นของ COD ของน้ำเสียได้น้อย เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจนในขั้นตอนแรก ๆ จะยังไม่สามารถลดค่าของ COD ได้ไม่มากนัก คือจุลินทรีย์ไม่สามารถนำแหล่งอาหารเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ได้หมด ซึ่งจากการทดลองสอดคล้องกับการทดลองที่ผ่านมา (Vijayaraghavan and Desa, 2006; Lee *et al.*, 2006; Mohan *et al.*, 2007; Marzieh *et al.*, 2011) คือเมื่อมีการลดค่า HRT ลงทำให้ระบบมีการย่อยสลายลดลงประสิทธิภาพในการกำจัด COD ลดลงตามไปด้วย

#### 4.3.3 ปริมาณกรดไขมันระเหยง่าย (Volatile fatty acid, VFA) และความเป็นกรด-ด่างของระบบ

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจน จุลินทรีย์จะใช้กลูโคสเป็นแหล่งอาหาร โดยกระบวนการหมักที่เกิดขึ้นจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดและกิจกรรมของจุลินทรีย์ โดยผลผลิตสุดท้ายที่ได้คือไฮโดรเจนและกรดไขมันระเหย โดยกระบวนการหมักที่ให้ผลผลิตไฮโดรเจนจะเกิดกรดไขมันระเหยชนิดกรดอะซิติกและกรดบิวทิริก และในขณะที่กระบวนการหมักที่เกิดกรดไขมันระเหยชนิดโพรพานอนิกจะไม่ให้ผลผลิตไฮโดรเจน และยังส่งผลให้ผลผลิตไฮโดรเจนลดลงอีกด้วย ในงานวิจัยนี้ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยง่ายที่วิเคราะห์เป็นค่าของกรดอินทรีย์ระเหยง่ายทั้งที่เกิดขึ้นในภาชนะระบบ ซึ่งผลของปริมาณของกรดไขมันระเหยและความเป็นกรด-ด่างภายในระบบจะมีความสัมพันธ์กัน คือ เมื่อระบบมีการสะสมของกรดไขมันระเหยในปริมาณมากจะทำให้ความเป็นกรดของระบบลดลงนั่นเอง

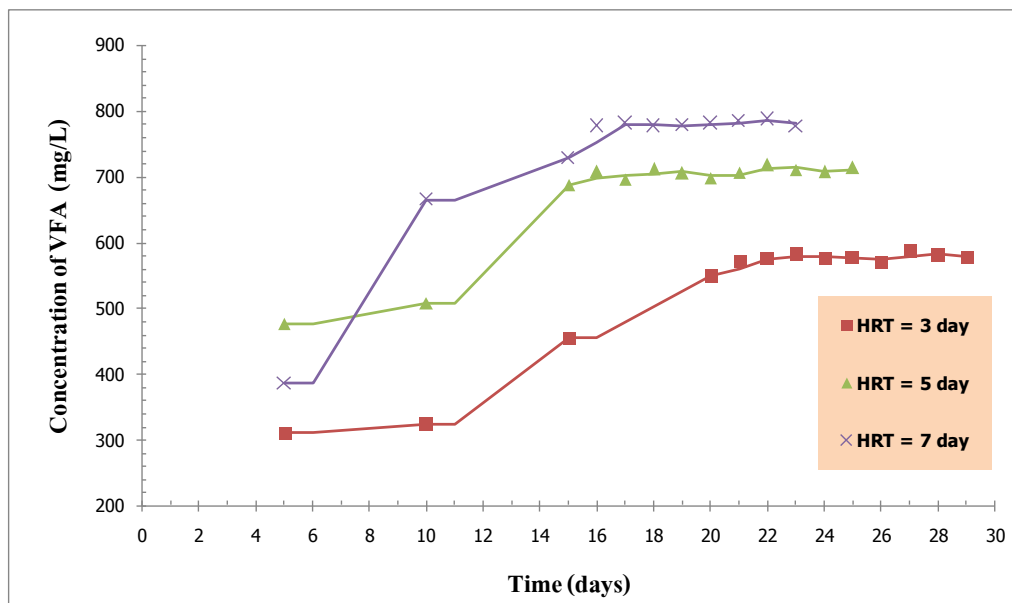
จากการทดลองพบว่าผลของค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยต่อสภาวะการหมักที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 วัน พบว่าปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน คือ ถ้าผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณสูง ค่าความเข้มข้น

ของกรดไขมันระเหยจะมีแนวโน้มสูงตามไปด้วย จากภาพประกอบที่ 4.2 ข้างต้นแสดงให้เห็นแล้วว่า เมื่อ HRT ของระบบเพิ่มขึ้น ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับภาพประกอบที่ 4.5 คือ เมื่อ HRT ของระบบเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยสูงขึ้นตาม โดยที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่สภาวะคงตัวมีค่าเป็น  $578 \pm 5.06$ ,  $709 \pm 5.95$  และ  $781 \pm 4.06$  มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Zhen-Peng *et al.* (2006) โดยศึกษาผลของระยะเวลาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และต่อจำนวนประชากรของจุลินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศ โดยศึกษาที่ HRT เท่ากับ 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ปรากฏว่า ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่ได้เท่ากับ 47.98, 48.71, 57.15 และ 63.60 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ และยังสอดคล้องกับงานวิจัย Zhang *et al.* (2007) โดยศึกษาการผลิตไฮโดรเจนชีวภาพในถังหมักแบบ fluidized bed โดยใช้จุลินทรีย์แบบไม่ใช้อากาศ โดยค่าของ HRT และค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมีแนวโน้มเป็นไปในทางเดียวกัน

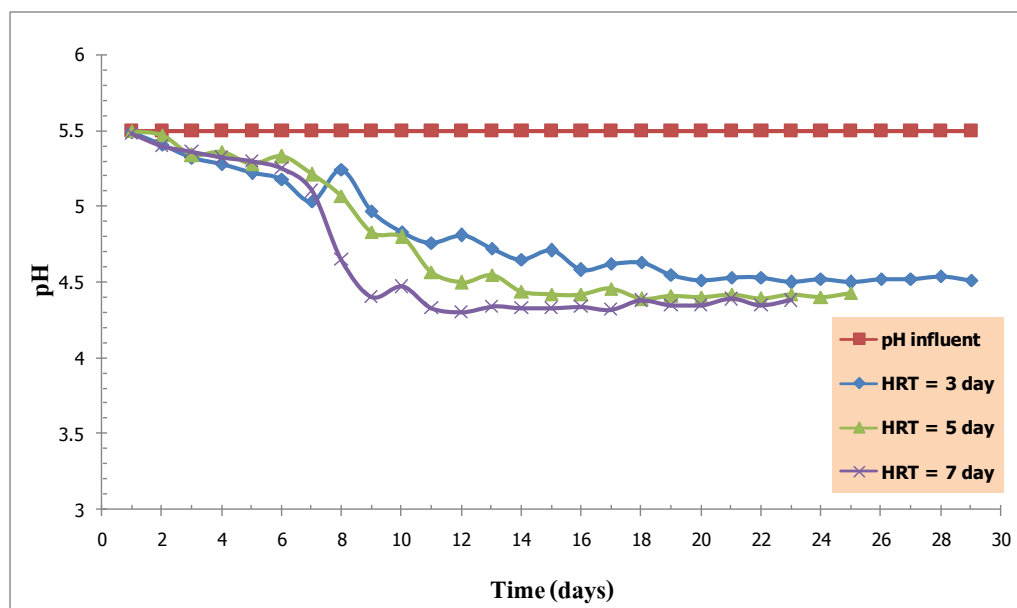
ส่วนค่าความเป็นกรดด่าง (pH) ในการหมักแสดงดังภาพประกอบที่ 4.6 โดยในการทดลองนี้จะทำการควบคุม pH ของน้ำเสียเริ่มต้นที่จะป้อนเข้าระบบให้มีค่า pH เท่ากับ 5.5 ตลอดการทดลอง และจากภาพประกอบที่ 4.6 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของ pH ที่ทางออกของระบบนั้น มีความสัมพันธ์กับค่าของความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยข้างต้น คือ เมื่อระบบมีการสะสมของปริมาณกรดไขมันระเหยในปริมาณที่มาก ส่งผลทำให้ค่า pH ของระบบลดลง เนื่องจากในกระบวนการย่อยสลายของสารอินทรีย์นอกจากจะได้แก๊สไฮโดรเจนยังเกิดกรดอินทรีย์โมเลกุลเล็ก ๆ (กรดไขมันระเหย) เป็นผลิตภัณฑ์อีกด้วย จากการทดลองที่ HRT เท่ากับ 3, 5 และ 7 วัน ค่า pH ของระบบที่สภาวะคงตัวเท่ากับ  $4.52 \pm 0.01$ ,  $4.41 \pm 0.01$  และ  $4.36 \pm 0.01$  ตามลำดับ

ค่า pH ของน้ำเสียที่ออกจากระบบที่ได้จากการทดลองนี้มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับค่า pH ของน้ำเสียที่ป้อนเข้าระบบ ซึ่งสอดคล้องกับหลาย ๆ งานวิจัยที่ผ่านมา เช่น Zhang *et al.* (2006) ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพโดยใช้เชื้อบริสุทธิ์ *Clostridium acetobutylicum* ในถังปฏิกรณ์แบบ unsaturated flow โดยใช้กลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอน พบว่าค่า pH ลดลงจาก 6.20 อยู่ในช่วง 4.90-5.60 (ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของกลูโคส) ส่วน Mohan *et al.* (2007) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ประกอบด้วยสารเคมี โดยใช้ถังหมักแบบ UASB ภายในบรรจุวัสดุค้ำจุนเพื่อให้จุลินทรีย์มาเกาะ (biofilm) แบบไม่ต่อเนื่อง โดยทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียที่มีส่วนประกอบของสารเคมี ค่า pH มีการลดลงจาก 6.00 เป็น 4.23 และ 4.62 จะเห็นได้ว่าในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ในสถานะที่ไม่ใช้อากาศ

ค่า pH ของน้ำเสียที่ออกจากระบบจะมีค่าลดลงจาก pH ของน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบ เนื่องจากการการสะสมของปริมาณกรดไขมันระเหยที่เกิดขึ้นจากการกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในระบบ และจากผลการทดลองข้างแสดงให้เห็นว่าปริมาณของแก๊สชีวภาพ ความเข้มข้นของกรดไขมันระเหย และค่า pH ของระบบมีความสัมพันธ์กัน



ภาพประกอบที่ 4.5 ความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ



ภาพประกอบที่ 4.6 ความเป็นกรด-ด่างที่ทางออกของระบบที่ระยะเวลาเก็บเก็บต่าง ๆ

#### 4.4 ผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (OLR) ที่มีต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการหมักไม่ใช้ออกาศ

อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เป็นปัจจัยที่สำคัญ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ กากตกตะกอนของจุลินทรีย์ และการเกิดแก๊สในระบบ ดังนั้นน้ำเสียที่ป้อนเข้าสู่ระบบจะต้องมีอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่เหมาะสม เพื่อให้ระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่เข้าระบบมากเกินไป อาจจะทำให้การย่อยสลายสารอินทรีย์ลดลง และในทางกลับกันถ้าหากอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่เข้าระบบน้อยเกินไปก็จะทำให้มีการใช้ถังหมักอย่างไม่เต็มประสิทธิภาพ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกาศ โดยใช้ HRT ที่เหมาะสมได้จากการทดลอง แล้วศึกษาผลในส่วนของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ ซึ่งทำการศึกษาที่ HRT เท่ากับ 7 วัน ค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 อัตราการป้อนน้ำเสียเข้าระบบเท่ากับ 0.36 ลิตรต่อวัน โดยน้ำเสียที่ใช้ต้องผ่านการเจือจางก่อน เพื่อให้ได้ค่าของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่เหมาะสม ซึ่งค่าความเข้มข้นของ COD เริ่มต้นของน้ำเสียที่ผ่านการเจือจางมีค่าเท่ากับ 32,153, 48,258 และ 63,040 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (OLR) เท่ากับ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ตามลำดับ ทำการทดลองในถังหมักแบบ Semi-batch ปริมาตรทำงาน 2,500 มิลลิลิตร (ประกอบด้วยน้ำเสียปริมาณ 2,000 มิลลิลิตร และเชื้อปริมาณ 500 มิลลิลิตร) ทดลองที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว

##### 4.4.1 อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน

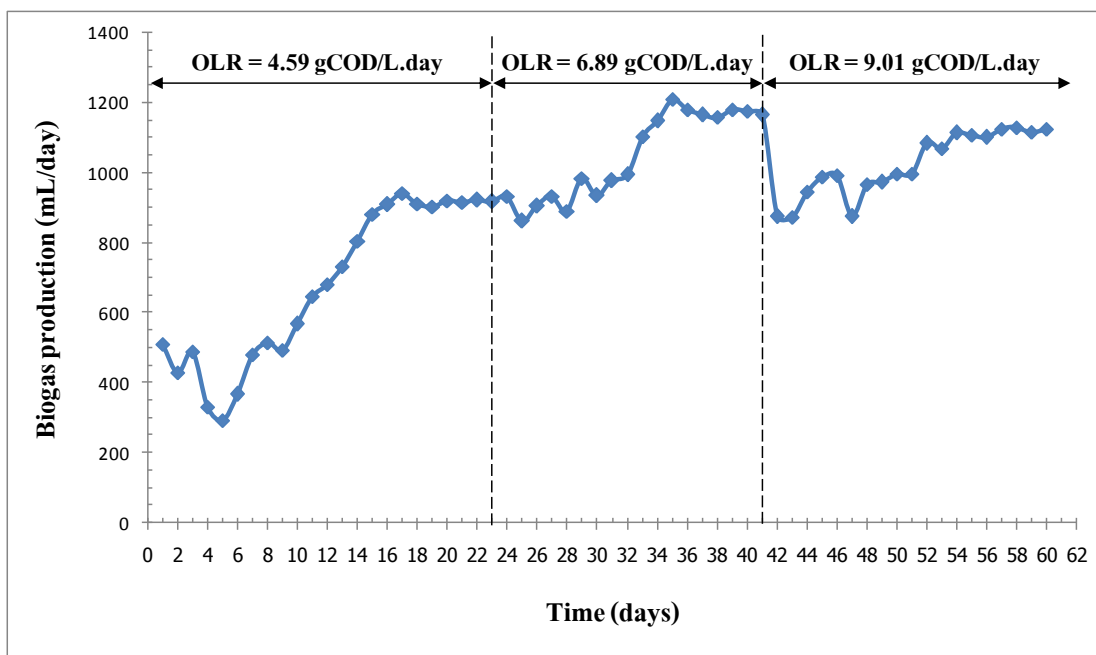
จากการทดลองศึกษาอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ระยะเวลาการกักเก็บของระบบคงที่ เท่ากับ 7 วัน ตลอดการทดลอง โดยในแต่ละวันจะทำการวัดปริมาณของแก๊สชีวภาพได้ทั้งหมด โดยใช้หลักการแทนที่น้ำและได้ปริมาณแก๊สชีวภาพในหน่วยมิลลิลิตรต่อวัน จากการทดลองพบว่า อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพในแต่ละอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ แสดงดังตารางที่ 4.5 โดยที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.89 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีอัตราการเกิดของแก๊สชีวภาพเฉลี่ยสูงสุดคือ  $1170 \pm 9.58$  มิลลิลิตรต่อวัน มีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $593 \pm 4.85$  มิลลิลิตรต่อวัน เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดคือ 50.63% และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ  $1.65 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย โดยที่ปริมาณแก๊สชีวภาพที่วัดได้ในแต่ละวันที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ ตลอดการทดลองตามภาพประกอบที่ 4.7 ซึ่งที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดี

ต่อลิตรต่อวัน ที่สภาวะคงตัวมีอัตราการเกิดของแก๊สชีวภาพเฉลี่ยเท่ากับ  $918 \pm 11.06$ ,  $1170 \pm 9.58$  และ  $1118 \pm 10.89$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $443 \pm 5.34$ ,  $593 \pm 4.85$  และ  $538 \pm 5.24$  มิลลิลิตร  $H_2$ /วัน ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.23 \pm 0.01$ ,  $1.65 \pm 0.01$  และ  $1.49 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย และเปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 48.26, 50.63 และ 48.07% ตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นแนวโน้มของอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพก็เพิ่มขึ้นตามจนถึงจุด ๆ หนึ่งอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพก็จะลดลง เนื่องจากอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์มากเกินไป ทำให้ระบบเกิด shock load จุลินทรีย์ไม่สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพลดลงตามไปด้วย

จากการทดลองผลของอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่ออัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสอดคล้องกับงานวิจัยของนิพนธ์ พิสุทธิไพศาล และคณะได้ศึกษาผลของอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ทำการทดลองที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.54, 6.70 และ 7.70 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ซึ่งอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพเท่ากับ  $1,464.47 \pm 22.40$ ,  $1,802.67 \pm 68.89$  และ  $1,286.76 \pm 59.64$  มิลลิลิตรต่อวัน และเปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $38.22 \pm 6.79$ ,  $49.23 \pm 0.50$  และ  $25.21 \pm 2.81\%$  ตามลำดับ และจากงานวิจัยของ Hisham Hafez *et al.* (2010) ศึกษาผลของอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพ ทดลองที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.5, 25.7, 51.4, 103, 154 และ 206 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน จากการทดลองอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพที่ได้เท่ากับ  $17 \pm 2.7$ ,  $66 \pm 8.0$ ,  $151 \pm 12.4$ ,  $264 \pm 16$ ,  $155 \pm 7.9$  และ  $153 \pm 7.4$  ลิตร และเปอร์เซ็นต์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $71 \pm 0.9$ ,  $73 \pm 2.7$ ,  $65 \pm 3.3$ ,  $67 \pm 2.7$ ,  $43 \pm 2.8$  และ  $39 \pm 15\%$  ตามลำดับ จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นแนวโน้มของอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพก็เพิ่มขึ้นจนถึงจุด ๆ หนึ่งอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพก็จะลดลง เนื่องจากอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์มากเกินไป จุลินทรีย์ไม่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ในปริมาณที่มากเกินไปได้ ทำให้การทำงานของระบบมีประสิทธิภาพลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพลดลงตามไปด้วย

ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพและอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเฉลี่ยที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

พารามิเตอร์	อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ (กรัมชีโอดีต่อลิตรต่อวัน)		
	4.59	6.89	9.01
ความเข้มข้น COD ที่เข้าระบบ (มิลลิกรัม/ลิตร)	32,153	48,258	63,040
อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพ (มิลลิลิตร/วัน)	918 ± 11.06	1,170 ± 9.58	1,118 ± 10.89
%แก๊สไฮโดรเจน	48.26 ± 2.56	50.63 ± 1.71	48.07 ± 1.77
แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตร H <sub>2</sub> /วัน)	443 ± 5.34	593 ± 4.85	538 ± 5.24
แก๊สไฮโดรเจน (มิลลิโมล H <sub>2</sub> /วัน)	17.81 ± 0.21	23.83 ± 0.19	21.61 ± 0.21
ผลได้แก๊สไฮโดรเจน (ลิตร H <sub>2</sub> /ลิตรน้ำเสีย)	1.23 ± 0.01	1.65 ± 0.01	1.49 ± 0.01



ภาพประกอบที่ 4.7 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ในแต่ละวันที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

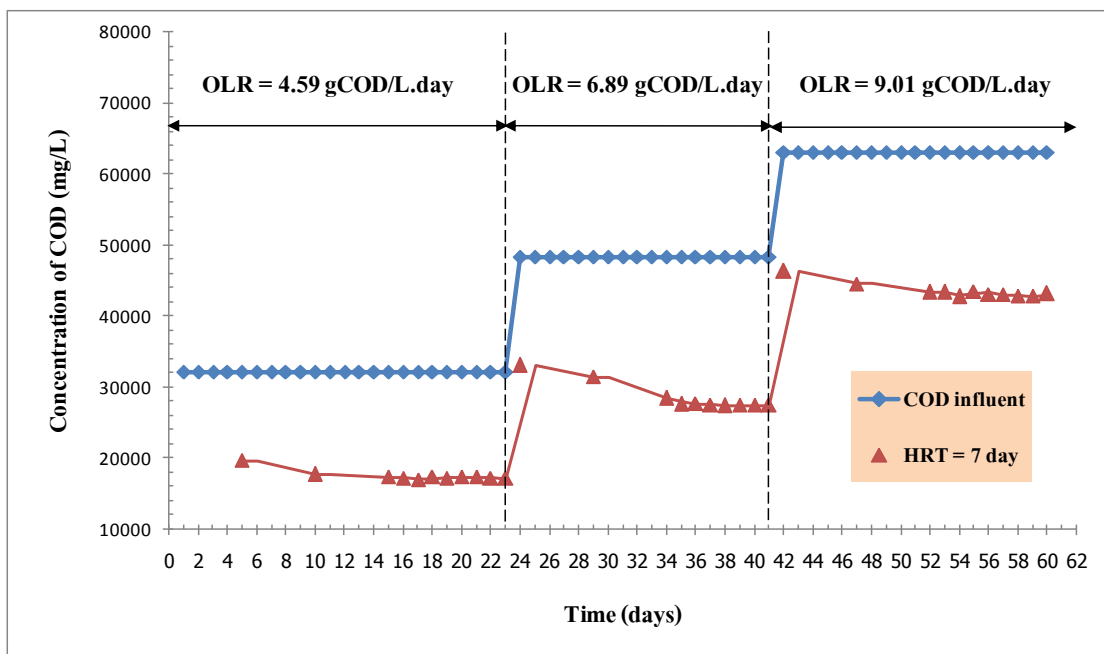
#### 4.4.2 ประสิทธิภาพการกำจัด COD

ในระบบบำบัดน้ำเสียค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD จะเป็นพารามิเตอร์ที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของระบบได้โดยตรง (Wolmarans and de Villiers, 2002) จากการศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่มีต่อประสิทธิภาพการกำจัด COD โดยศึกษาที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่แตกต่างกันคือ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน และวัดความเข้มข้นของ COD ที่ทางออกของระบบ รายละเอียดแสดงในตารางที่ 4.6 และภาพประกอบที่ 4.8 จากผลการทดลองที่สภาวะคงตัวพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD จะลดลง เมื่ออัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น คือเมื่ออัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่มดังนี้ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ประสิทธิภาพในการกำจัด COD ที่ได้เท่ากับ  $46.41 \pm 0.39$ ,  $43.02 \pm 0.24$  และ  $31.65 \pm 0.39\%$  ตามลำดับ (ภาพประกอบที่ 4.9) จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD จะลดลง เนื่องจากอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณของสารอินทรีย์ที่เข้าสู่ระบบจำนวนมาก ส่งผลให้จุลินทรีย์ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ทัน จึงเป็นสาเหตุทำให้สารอินทรีย์เหลืออยู่ในระบบปริมาณที่มาก ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลงไปด้วย

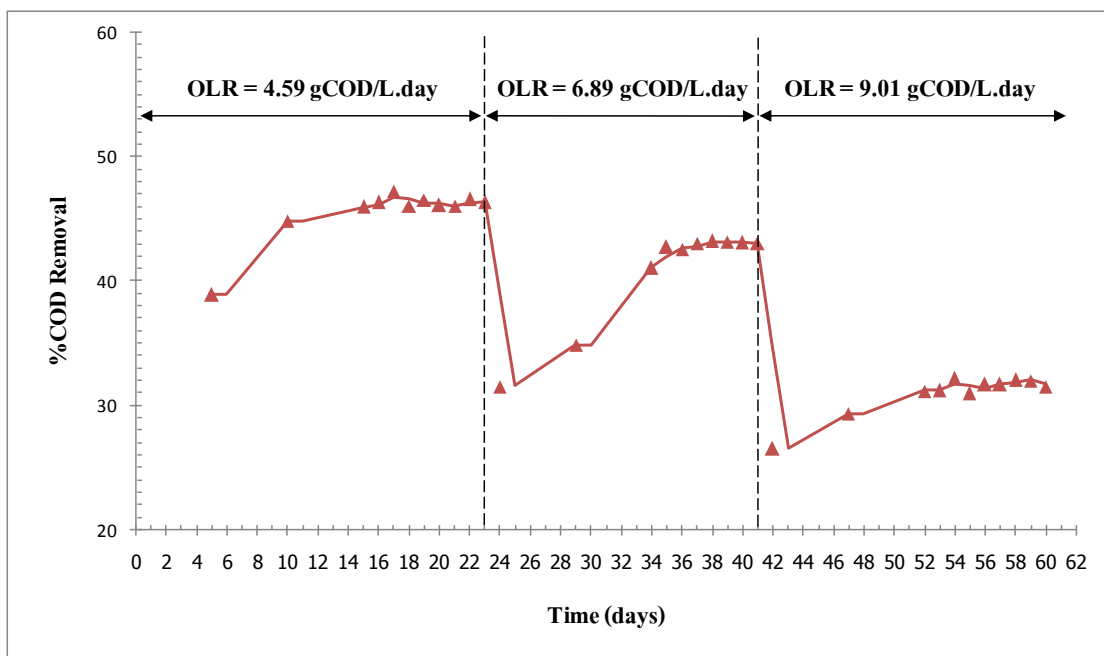
**ตารางที่ 4.6** ผลการทดลองเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ ภายใต้สภาวะคงตัว

พารามิเตอร์	อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน)		
	4.59	6.89	9.01
ความเข้มข้น COD ที่เข้าระบบ (มิลลิกรัม/ลิตร)	32,153	48,258	63,040
ความเข้มข้น COD ที่ออกจากระบบ (มิลลิกรัม/ลิตร)	$17,231 \pm 126.82$	$27,496 \pm 118.19$	$43,090 \pm 245.31$
ประสิทธิภาพการกำจัด COD (%)	$46.41 \pm 0.39$	$43.02 \pm 0.24$	$31.65 \pm 0.39$
กรดไขมันระเหย (มิลลิกรัม/ลิตร)	$781 \pm 4.06$	$902 \pm 5.72$	$868 \pm 4.28$
ความเป็นกรด-ด่าง	$4.36 \pm 0.02$	$4.21 \pm 0.04$	$4.29 \pm 0.03$





ภาพประกอบที่ 4.8 ความเข้มข้น COD ที่ทางออกของระบบที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ



ภาพประกอบที่ 4.9 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

จากผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hisham Hafez *et al.* (2010) ศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพ ทดลองที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.5, 25.7, 51.4, 103, 154 และ 206 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน จากการทดลองประสิทธิภาพของการกำจัด COD มีแนวโน้มลดลง เมื่ออัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่ม คือที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ข้างต้น ประสิทธิภาพของการกำจัด COD เท่ากับ 30, 30, 30, 37, 20 และ 14% ตามลำดับ และจากงานวิจัยของ Y. Vijaya Bhaskar *et al.* (2008) ศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกของสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียสารเคมีในระบบหมักแบบกะ ทำการศึกษาที่อัตราภาระบรรทุกเท่ากับ 6.3, 7.1 และ 7.9 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน โดยประสิทธิภาพของการกำจัด COD ที่ได้เท่ากับ 22.6, 19.8 และ 17.2% ตามลำดับ จากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น ปริมาณของสารอินทรีย์ที่เข้าระบบมีจำนวนมาก จุลินทรีย์ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ทัน ทำให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการกำจัด COD ลดลงนั่นเอง

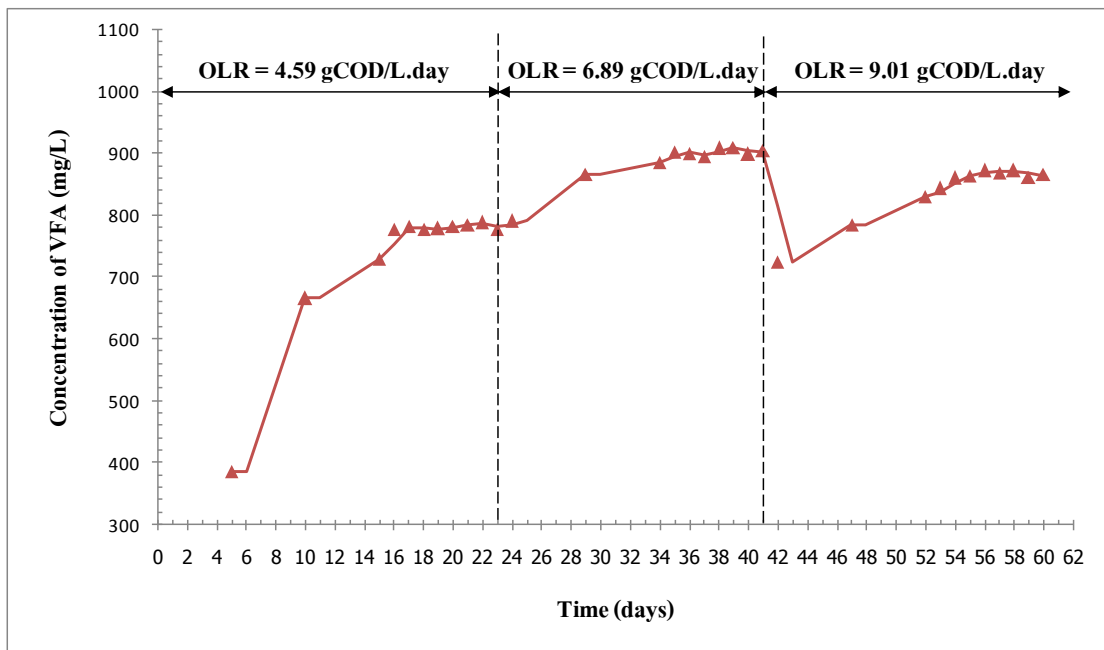
### 3.4.3 ปริมาณกรดไขมันระเหยง่าย (Volatile fatty acid, VFA) และความเป็นกรด-ด่างของระบบที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

จากการศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน พบว่าค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่างกัน คือที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ดังภาพประกอบที่ 4.10 และพบว่าที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.89 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีปริมาณความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมากที่สุด คือ  $902 \pm 5.72$  มิลลิกรัมต่อลิตร และเกิดแก๊สชีวภาพเฉลี่ยในแต่ละวันสูงอีกด้วย คือ  $1170 \pm 9.58$  มิลลิลิตรต่อวัน และที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 4.59 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีปริมาณความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยเท่ากับ  $781 \pm 4.07$  และ  $868 \pm 4.28$  มิลลิกรัมต่อลิตร โดยในแต่ละวันเกิดแก๊สชีวภาพเฉลี่ยเท่ากับ  $918 \pm 11.06$  และ  $1118 \pm 10.89$  มิลลิลิตรต่อวัน ตามลำดับ จากผลการทดลองที่ได้ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมีแนวโน้มไปทางเดียวกันกับอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพเฉลี่ยในแต่ละวัน แสดงว่าค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์

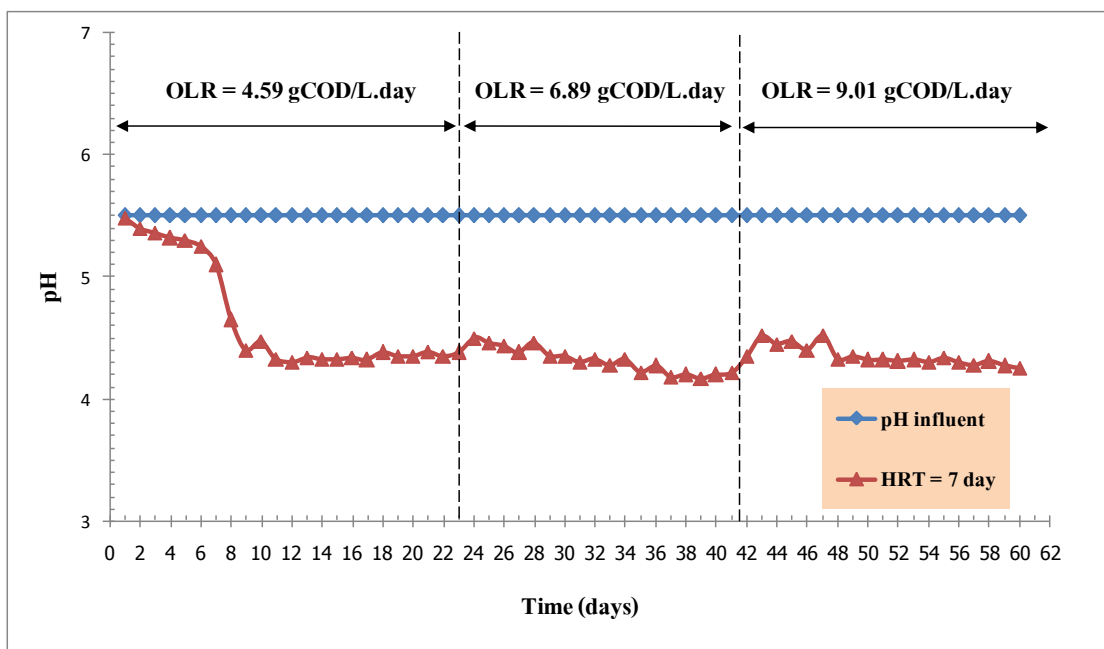
ผลการทดลองข้างต้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Vijaya Bhaskar Y. *et al.* (2008) ศึกษาผลของอัตราภาระบรรทุกของสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ศึกษาที่อัตราภาระบรรทุกเท่ากับ 6.3, 7.1 และ 7.9 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน พบว่าที่อัตราภาระบรรทุกของสารตั้งต้น

เท่ากับ 6.3 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน มีค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมากที่สุด คือ มีการเปลี่ยนจากความเข้มข้นเท่ากับ 4,084 เป็น 6,342 มิลลิกรัมต่อลิตร และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดคือ 13.44 โมลต่อกิโลกรัมซีโอดีต่อวัน และที่อัตราการระบรทุกของสารตั้งต้นเท่ากับ 7.1 และ 7.9 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยมีการเปลี่ยนจากความเข้มข้นเท่ากับ 1,908 เป็น 4,256 มิลลิกรัมต่อลิตร, 856 เป็น 2,462 มิลลิกรัมต่อลิตร และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 8.23 และ 6.064 โมลต่อกิโลกรัมซีโอดีต่อวัน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ แต่แนวโน้มไปทางเดียวกันกับการเกิดแก๊สชีวภาพ คือ เมื่ออัตราการเกิดแก๊สชีวภาพมีปริมาณสูง ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยในระบบก็จะสูงตามไปด้วย เนื่องกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน นอกจากจะได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์แล้วยังส่งผลให้เกิดกรดไขมันระเหยเกิดขึ้นในระบบอีกด้วย

ส่วนค่าความเป็นกรดด่าง (pH) ในระบบหมักแสดงดังภาพประกอบที่ 4.11 โดยน้ำเสียที่ป้อนเข้าระบบมีค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า pH ของระบบจะมีค่าลดลง จากค่าเริ่มต้น เนื่องจากในระบบมีการสะสมของกรดไขมันระเหย ซึ่งส่งผลทำให้ pH ของระบบลดลง แสดงว่าค่าความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยกับค่า pH ของระบบจะแปรผกผันกัน และจากการทดลองที่อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมซีโอดีต่อลิตรต่อวัน ค่า pH ของระบบสถานะคงตัวมีค่าเท่ากับ  $4.36 \pm 0.02$ ,  $4.21 \pm 0.04$  และ  $4.29 \pm 0.03$  ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 4.10 ความเข้มข้นของกรดไขมันระเหยที่ทางออกของระบบที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ



ภาพประกอบที่ 4.11 ความเป็นกรด-ด่างที่ทางออกของระบบที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุป

ในการศึกษาการเกิดแก๊สชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดปาล์มน้ำมัน โดยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจนในถังปฏิกรณ์แบบ batch ศึกษาผล pH เริ่มต้นของน้ำเสียที่ป้อนเข้าระบบ และแบบ Semi-batch ศึกษาผลของระยะเวลาการกักเก็บ (ที่ 3, 5 และ 7 วัน) และอัตราการบรรทุกสารอินทรีย์ (ที่ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัมชีโอดี/ลิตร/วัน) และดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากงานวิจัยนี้ ปัจจัยที่ตามมาจากการศึกษาดังกล่าว คือ ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยง่าย และประสิทธิภาพการกำจัด COD ซึ่งจากผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลของความเป็นกรดต่าง (pH) เริ่มต้นต่อกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของ pH เริ่มต้นของน้ำเสียที่จะป้อนเข้าสู่ระบบ ที่ pH ของน้ำเสียเริ่มต้นเท่ากับ 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0 พบว่าที่ pH เท่ากับ 5.5 ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่สูงที่สุดคือ  $138 \pm 2.89$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $70 \pm 1.46$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $2.81 \pm 0.05$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) และมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเท่ากับ 50.63% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่ pH เท่ากับ 5.5 เป็น pH ที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำเสียโรงงานสกัดปาล์มน้ำมัน

##### 5.1.2 ผลของระยะเวลาการกักเก็บ (Hydraulic retention time, HRT)

ผลของระยะเวลาการกักเก็บสารอินทรีย์ต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจน จะเห็นได้ว่า เมื่อระยะเวลาการกักเก็บเพิ่มขึ้น ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน, ประสิทธิภาพการกำจัด COD จะเพิ่มขึ้น และพบว่าระยะเวลาการกักเก็บที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้คือ ที่ระยะเวลาการกักเก็บสารอินทรีย์เท่ากับ 7 วัน โดยปริมาณแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวันเท่ากับ  $918 \pm 11.06$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $443 \pm 5.34$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $17.81 \pm 0.21$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) ผลได้แก๊สไฮโดรเจน  $1.23 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย มีความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 48.26 เปอร์เซ็นต์ และมีประสิทธิภาพการกำจัด COD อยู่ที่ 46.41%

### 5.1.3 ผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (Organic loading rate, OLR)

ผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่อการเกิดแก๊สไฮโดรเจน จะเห็นได้ว่า เมื่ออัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น จะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด COD จะลดลง ซึ่งจากการทดลองได้ศึกษาอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่ 4.59, 6.89 และ 9.01 กรัม COD/ลิตร/วัน พบว่าที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์เท่ากับ 6.89 กรัม COD/ลิตร/วัน มีอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพสูงสุดคือ  $1,170 \pm 9.58$  มิลลิลิตรต่อวัน อัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $593 \pm 4.85$  มิลลิลิตรต่อวัน ( $23.83 \pm 0.19$  มิลลิโมล  $H_2$ /วัน) ผลได้แก๊สไฮโดรเจน  $1.65 \pm 0.01$  ลิตร  $H_2$ /ลิตรน้ำเสีย มีความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 50.63% และมีประสิทธิภาพการกำจัด COD อยู่ที่ 43.02%

นอกจากนี้ น้ำทิ้งที่ออกจากกระบวนการหมักไม่ใช้อากาศแบบ Semi-batch ยังไม่สามารถปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติตามมาตรฐานอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการยังมีองค์ประกอบต่าง ๆ ที่สูงกว่ามาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม ดังนั้นน้ำเสียที่ออกจากระบบจะต้องผ่านกระบวนการบำบัดต่อไป ก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์จากระบบบำบัดน้ำเสีย UASB หมักในสภาวะที่ไม่ใช้อากาศและแสง ปัจจุบันโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มได้นำน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการมาผลิตแก๊สมีเทนอยู่แล้ว และงานวิจัยเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการนำน้ำเสียที่เกิดขึ้นมาผลิตเป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยขั้นตอนของการผลิตแก๊สไฮโดรเจน อาจจะตั้งระบบผลิตแก๊สไฮโดรเจนก่อนหรือหลังระบบผลิตแก๊สมีเทนก็ได้ โดยทั่วไปน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มมีอุณหภูมิประมาณ  $80^\circ C$  ค่า COD ประมาณ 80,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้นอาจจะนำน้ำเสียที่เกิดขึ้นมาผ่านกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะที่อุณหภูมิสูง (thermophilic) โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการลดอุณหภูมิของน้ำเสีย เนื่องบ่อบำบัดน้ำเสียสำหรับขั้นตอนการลดอุณหภูมิก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิตแก๊สมีเทนมีการปล่อยแก๊สมีเทนสู่บรรยากาศโดยตรงเป็นสาเหตุทำให้เกิดแก๊สเรือนกระจก จากนั้นนำน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านเข้าสู่กระบวนการผลิตแก๊สมีเทนของโรงงานที่มีเดิมอยู่แล้ว และน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการผลิตแก๊สมีเทนก็ยังสามารถนำมาผ่านกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอีกครั้งในสภาวะ mesophilic ก่อนที่จะนำไปใช้รดน้ำสวนปาล์มต่อไป

สำหรับข้อเสนอแนะอื่น ๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. จากการทดลองนี้ได้ศึกษากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะ mesophilic ดังนั้นควรทำการศึกษาในสภาวะ thermophilic เนื่องจากน้ำเสียที่ออกจากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มมีอุณหภูมิสูงอยู่แล้ว และยังสามารถลดขั้นตอนการลดอุณหภูมิได้อีกด้วย

2. จากการทดลองที่ระยะเวลาเก็บเกี่ยวของเหลวเท่ากับ 7 วัน เป็นระยะเวลาเก็บเกี่ยวของเหลวที่ดีที่สุดจากการทดลองนี้ ควรศึกษาที่ระยะเวลาเก็บเกี่ยวของเหลวที่สูงกว่า เพื่อรองรับอัตราการบรรทุสารอินทรีย์ที่สูงกว่า และทำให้การใช้งานถังหมักได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ

3. ควรศึกษาปัจจัยอื่น ๆ เพิ่มเติม เช่น ชนิดของกรดไขมันระเหยที่เกิดขึ้นในระบบ หรือทำการทดลองเป็นหลาย ๆ ดังปฏิกิริมต่อกัน เพื่อให้สามารถนำผลการทดลองที่ได้ไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดและสามารถนำสภาวะที่ได้จากการศึกษาไปประยุกต์ใช้ในระบบในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีขนาดใหญ่ต่อไป

## บรรณานุกรม

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 2531. “พลังงาน”. ห้างหุ้นส่วนจำกัดอักษรเจริญทัศน์, กรุงเทพฯ.

ธีระ เอกสมทราเมษฐ์. 2548. “เส้นทางสู่ความสำเร็จการผลิตปาล์มน้ำมัน”. พิมพ์ครั้งที่ 1, ศูนย์วิจัยและพัฒนาการผลิตปาล์มน้ำมัน, คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.

นคร ทิพย์วงศ์. 2553. “เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล”. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น). กรุงเทพฯ.

นงลักษณ์ สุวรรณพินิจ และ ปรีชา สุวรรณพินิจ. 2547. “จุลชีววิทยาทั่วไป”. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

นิพนธ์ พิสุทธิไพศาล และนภา ศิวรังสรรค์. 2550. “การสกัดแก๊สไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียโดยวิธีชีวภาพโดยใช้ UASB แบบสองขั้นตอน.” (รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์). คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, กรุงเทพฯ.

เปี่ยมสุข พงษ์สวัสดิ์. 2551. “เอนไซม์ตัดแปรคาร์โบไฮเดรตในอุตสาหกรรม”. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

ผาสุข กุลละวณิชย์. 2531. “โครงการแปรรูปผลิตภัณฑ์และพัฒนาด้านการตลาดของโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม ขนาดเล็กตามพระราชดำริ”. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา.

ผาสุข กุลละวณิชย์, สันหัชชัย กลิ่นพิกุล, สุมณฑา กุลละวณิชย์, สุรเชษฐ์ ธีระมณี และจตุรงค์ แซ่หลี. 2528. “โครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมันขนาดเล็กตามพระราชดำริ”. (คู่มือการเกษตร). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา.



พัทจารี ใจอ่อน. 2550. “การศึกษาศักยภาพในการผลิตแก๊สชีวภาพและประสิทธิภาพในการลดปริมาณสารอินทรีย์ของกากตะกอนจากระบวนการผลิตมันสำปะรด”. สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสุรนารี, นครราชสีมา.

พูนสุข ประเสริฐสรรพ, เสาวลักษณ์ จิตบรรเจิดกุล และอรัญ หันพงศ์กิตติกุล. 2533. “กระบวนการผลิต การใช้ประโยชน์จากวัสดุเศษเหลือทิ้งและคุณลักษณะของน้ำทิ้งจากโรงงานน้ำมันปาล์ม”. วารสารสงขลานครินทร์. 12(2): 169-176.

มงคล งามเจริญวงษ์. 2547. “การใช้แป้งดิบเป็นแหล่งอาหารให้อิเล็กตรอนสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยแบคทีเรียสังเคราะห์แสง”. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

วิลาวลัย เจริญจิระตระกูล. 2533. “ชีววิทยาของแบคทีเรีย”. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.

ศรีจันทร์ ทองประเสริฐ, มานิจ ทองประเสริฐ. 2550. “ไฮโดรเจนเชื้อเพลิงสำหรับอนาคต”. วารสารราชบัณฑิตยสถาน 32(4): 815-821.

สำนักงานเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน. 2540. “การจัดการสิ่งแวดล้อมอุตสาหกรรมการสกัดน้ำมันปาล์ม”. สำนักงานเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมโรงงาน: กรุงเทพฯ.

อภิชัย เทิดเทียนวงษ์, สุภาภรณ์ เทิดเทียนวงษ์, กฤษณพงศ์ กิรติกร, ศักรินทร์ ภูมิรัตน, รุ่งโรจน์ สงค์ประกอบ และ แก้วกัญญา สูดประเสริฐ. “ไฮโดรเจนเชื้อเพลิงใหม่แห่งศตวรรษที่ 21”. ส่งเสริมเทคโนโลยี 25(139): 51-60.

A.A.Y. Atif, A. Fakhru'l-Razi, M.A. Ngan, M. Morimoto, S.E. Iyuke, N.T.Veziroglu. 2004. “Fed batch production of hydrogen from palm oil mill effluent using anaerobic microflora” Int. J. Hydrogen Energy. 30: 1394-1397.

- Abreu, A. A., A. S. Danko, J. C. Costa, E. C. Ferreira and M. M. Alves. 2009. "Inoculum type response to different pHs on biohydrogen production from L-arabinose, a component of hemicelluloses biopolymer". *Int. J. Hydrogen Energy*. 34: 1744-1751.
- APHA (American Public Health Association). 2005. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20<sup>th</sup> ed. American Wastewater Association and Water Environment Federation, Washington, DC.
- Baker, T.W. and Worgan, J.T. 1981. "The utilization of palm oil processing effluent as substrate of microbial protein by fungus *Aspergillus oryzae*". *Eru. J. Appl. Microbiol.* 11: 234-240.
- Bitá, B., G. Nakha, D. Karamanev, A. Margaritis and G. Reid. "The effect of heat pretreatment temperature on fermentative hydrogen production using mixed cultures". *Int. J. Hydrogen Energy*. 33: 4064-4073.
- Chavalparat, O. 2006. "Clean technology for the crude palm oil industry in Thailand". Wageningen, Netherlands. Ph.D. Thesis. Wageningen University.
- Cheah, S. C., Ma, A. N., Ooi, L. C. L. and Ong, A. S. H. 1988. "Biotechnology application for the utilization of wastes from palm oil mill". *Fat. Sci. Technol.* 535-540.
- Chenlin, L. and H. P. Herbert. 2007. "Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures". *Environ. Sci. Technol.* 37: 1-39.
- Das, D. and T. N. Veziroglu. 2008. "Advances in biological hydrogen production processes". *Int. J. Hydrogen Energy*. 33: 6046-6057.
- Debabrata, D. and T. N. Veziroglu. 2001. "Hydrogen production by biological process". *Int. J. Hydrogen Energy*. 26: 13-28.

- Gutierrez N.A., Maddox L.S., Schudter K.C., Swoboda H. and Grapes, J.R. 1998. "Strain comparison for the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation process using a substrate of potato". *J. Biores. Technol.* 66: 263-265.
- Hisham Hafez, George Nakhla, M. Hesham El. Nagggar, Elsayed Elbeshbishy and Bitah Baghchehsaraee. 2010. "Effect of organic loading on a novel hydrogen bioreactor". *Int. J. Hydrogen Energy.* 35: 81-92.
- Husen Zhang, Mary Ann Bruns and Bruce E. Logan. 2006. "Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor". *Water Research.* 40: 728-734.
- Hwang, J.H., J.A. Choi, R.A.I. Abou-Shanab, A. Bhatnagar, B. Min, H. Song, E. Kumar, J. Choi, E. S. Lee, Y. J. Kim, S. Um, D. S. Lee and B. H. Jeon. 2009. "Effect of pH and sulfate concentration on hydrogen production using anaerobic mixed microflora". *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 : 9702-9710.
- Hwang, T. K., Ong, S. M., Scow, C. C. and Tan, H.K. 1978. "Chemical composition of palm oil mill effluent". *Planters.* 54: 749-756.
- Indnia, V. and M. P. Hector. 2009. "Hydrogen production by fermentative consortia". *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13: 1000-1013.
- Jarboui, R., Sellami, F., Kharroubi, A., Gharsallah, N. and Ammar, E. 2008. "Olive mill wastewater stabilization in open-air ponds: impact on clay soil". *Bioresource technology.* 99: 7699-7708.

- Kenedy, K. J. and Lentz, E. M. 2000. "Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Wat. Res.* 14: 3640-3656.
- Khanal, S. K. 2008. "Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production". John Sons Inc., New York.
- Kim, S., S. Han and H. Shin. 2004. "Feasibility of Biohydrogen Production by Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Sewage Sludge". *Int. J. Hydrogen Energy.* 29: 1607-1616.
- Kraemer, J.T. and D.M. Bagley. 2007. "Improving the yield from fermentative hydrogen production". *Biotechnology Letters.* 29: 685-695.
- Lee, K. S., Lo, Y. C., Lin, P. J. and Chang, J. S. 2006. "Improving biohydrogen production in a carrier-induced granular sludge bed by altering physical configuration and agitation pattern of bioreactor". *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 : 1648-1657.
- Lin, C. Y. and C. H. Lay. 2004. "Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative H<sub>2</sub> production by mixed microflora". *Int. J. Hydrogen Energy.* 29: 41.45.
- Ma, A. N., Chow, C. S., John, C. K., Ibrahim, A. and Isa, Z. 2001. "Palm oil mill effluent a survey in proceeding of the PORIM regional workshop on palm oil mill technology and effluent treatment". M.S. Thesis. Palm oil Research Institute of Malaysia (PORIM). Serdang, Malaysia.
- Marzieh Badiei, Jamaliah Md Jahim, Nurina Anuar and Siti Rozaimah Sheikh Abdullah. 2011. "Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production from palm oil mill effluent in anaerobic sequencing batch reactor". *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 : 5912-5919.

- Mathews, J. and G. Wang. 2009. "Metabolic pathway engineering for enhanced biohydrogen production". *Int. J. Hydrogen Energy*. 34: 7404-7416.
- Mohan, S.V., Bhaskar, Y. V. and Sarma, P. N. 2007. "Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia". *Water Research Article in Press*.
- Momirlan, M. and T.N. Veziroglu. 1999. "Recent directions of world hydrogen production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 3: 219-231.
- Ngoma L., Masilela P., Obazu F. and Gray V.M. 2011. "The effect of temperature and effluent recycle rate on hydrogen production by undefined bacterial granules". *Bioresource technology*. 102: 8986-8991.
- Sompong O-Thong, Poonsuk Prasertsan, Nugul Intrasungkha, Srisuda Dhamwichukorn, Nils-Kare Birkeland. 2007. "Improvement of biohydrogen production and treatment efficiency on palm oil mill effluent with nutrient supplementation at thermophilic condition using an anaerobic sequencing batch reactor" *Enzyme and Microbiac Technology*. Vol. 41, pp. 587-590.
- Park, C., Lee, M., Lee, B., Kim, S.W., Chase, H.A., Lee, J. and Kim, S. 2007. "Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by *Funalia trogii*". *Biochem. Eng. J.* 36: 59-65.
- Poonsuk Prasertsan, Sompong O-Thong, Nils-Kare Birkeland. 2009. "Optimization and microbial community analysis for production of biohydrogen from palm oil mill effluent by thermophilic fermentative process". *Int. J. Hydrogen Energy*. 34: 7448-7459.

- Prasertsan, S. and Prasertsan, P. 1996. "Biomass residues from palm oil mills in Thailand: An overview on quantity and potential usage". *Biomass Bioener.* 11: 387-395.
- Reungsang A, Sangyoka S, Imai T and Chaiprasert P. 2004. "Biohydrogen Production from Cassava Starch Manufacturing Wastewater." Page 319-324. in *Sustainable Energy and Environment (SEE)*. Hua Hin, Thailand.
- Ruggeri, B., T. Tommasi and G. Sassi. 2009. "Experimental kinetics and dynamics of hydrogen production on glucose by hydrogen forming bacteria (HFB) culture". *Int. J. Hydrogen Energy.* 34: 753-763.
- Serio, D. M. G., Lanza, B., Mucciarella, M. R., Russi, F., Iannucci, E., Marfisi, P. and Madeo, A. 2008. "Effect of olive mill wastewater spreading on the physico-chemical and microbiological characteristics of soil". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62: 403-407.
- Sierra, J., Marti, E., Garau, M. A. and Cruanas, R. 2007. "Effect of the agronomic uses of olive oil mill wastewater: Field experiment". *Science of the total Environment.* 378: 90-94.
- Sivaramakrishna, D., D. Sreekanth, V. Himabindu and Y. Anjaneyulu. 2009. "Biological hydrogen production from probiotic wastewater as substrate by selectively enriched anaerobic mixed microflora". *Renewable Energy.* 34 : 937-940.
- Vijayaraghavan K and Desa A. 2006. "Biohydrogen generation from palm oil mill effluent using anaerobic contact filter." *Int. J. Hydrogen Energy.* 31: 1284-1291.
- Wang, J. L. and W. Wan. 2009. "Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review". *Int. J. Hydrogen Energy.* 31: 34: 235-244.

- Wang, S. 2008. "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetic in decolourisation of wastewater". *Dyes Pigment*. 76: 714-720.
- Wen-Hing, C., S. Sung and S. Chen. 2009. "Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor : pH and cyclic duration effects". *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 : 227-234.
- Wolmarans, B. and de Villiers, H.G. 2002. "Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater". *Water SA*. 28: 63-68.
- Y. Vijaya Bhaskar, S. Venkata Mohan and P.N. Sarma. 2008. "Effect of substrate loading rate of chemical wastewater on fermentative biohydrogen production in biofilm configured sequencing batch reactor". *Bioresource Technology*.
- Zhang, Y. and J. Shen. 2006. "Effect of temperature and iron concentration on growth and hydrogen production of mixed bacteria". *Int. J. Hydrogen Energy*. 31: 441-446.
- Zhang, Z. P., Tay, J. H., Show, K. Y., Yen, R., Liang, D. T., Lee, D. J. and Jiang, W. J. 2007. "Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor". *Int. J. Hydrogen Energy*. 32: 185-191.
- Zhen-Peng Zhang, Kuan-Yeow Show, Joo-Hwa Tay, David Tee Liang, Duu-Jong Lee and Wen-Ju Jiang. 2006. "Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community". *Process Biochemistry*. 41: 2118–2123.
- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน.2555. "พลังงานไฮโดรเจนและเชื้อเพลิง". แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th/>: ออนไลน์เมื่อวันที่ 9 มกราคม 2555.

**ภาคผนวก**



## ภาคผนวก ก: วิธีวิเคราะห์น้ำเสีย

### 1. ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand: COD)

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

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดเครื่องมือการกลั่นแบบไหลกลับคืน
2. เตาให้ความร้อน (Heaters)

#### สารเคมี

1. เมอร์คิวรัสซัลเฟต ( $HgSO_4$ )
2. สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไดโครเมต ( $K_2Cr_2O_7$ ) ความเข้มข้น 0.0417 M เตรียมโดยอบแห้งโปตัสเซียมไดโครเมตที่อุณหภูมิ  $103\text{ }^{\circ}C$  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 (Ferroun indicator solution) ละลาย 1, 10 – ฟีนานโทโรลีนโมโนไฮเดรต [1, 10- phenanthroline monohydrate ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ )] 1.485 กรัม และไอร์ออน (II) ซัลเฟตเฮปตาไฮเดรต ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0.695 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 100 มล.
5. สารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมเฟอร์รัสซัลเฟต ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) เตรียมโดยชั่งผลึกแอมโมเนียมเฟอร์รัสซัลเฟต 39 กรัม ละลายในน้ำกลั่นประมาณ 100 มล. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 20 มล. คนให้สารละลาย รอให้เย็น เจือจางเป็น 1 ลิตร สารละลายนี้จะต้องหาค่ามาตรฐานทุกครั้งที่ใช้ดังนี้

นำสารละลาย  $K_2Cr_2O_7$  0.0147 M ปริมาตร 10 มล. เจือจางด้วยน้ำกลั่นประมาณ 90 มล. เติมกรดซัลฟิวริก 30 มล. ทิ้งไว้ให้เย็นในที่มืด 5 นาที หยดสารละลายเฟอโรอิน อินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไตเตรตจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวแกมฟ้า เป็นสีน้ำตาลแดงเป็นจุดิ คำนวนหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟตได้ดังนี้

$$\text{ความเข้มข้น (โมล/ลิตร)} = \frac{\text{มล. ของโปตัสเซียมไดโครเมต} \times 0.0147 \times 6}{\text{มล. ของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟต}}$$

### วิธีวิเคราะห์

1. ใช้ขวดกลั่นขนาด 250 มล.
2. ชั่งเมอร์คิวรีซัลเฟต ( $HgSO_4$ ) ประมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในขวดกลั่น
3. ปิเปิดตัวอย่างน้ำใส่ลงไป 20 มล. (หรือส่วนของตัวอย่างที่เจือจางเป็น 20 มล.) การทำแบลนค์ (Blank) ทำไปพร้อมๆ กับน้ำตัวอย่าง โดยใช้สารเคมีเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่างแตกต่างตรงที่ใช้น้ำกลั่นแทนน้ำตัวอย่าง
4. ปิเปิดสารละลายโปตัสเซียมไดโครเมต 0.0147 M ปริมาตร 10 มล. ใส่ลูกแก้ว 4-5 เม็ด เพื่อช่วยให้การเดือดสมบูรณ์
5. นำขวดสารที่เตรียมไว้ในข้อ 4 ไปต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์ของอุปกรณ์รีฟลักซ์ เปิดน้ำหล่อเย็น ป้องกันไม่ให้สารที่ต้มระเหยออกไปได้
6. ค่อยๆ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตอยู่แล้วลงไป 30 มล. โดยเติมผ่านคอนเดนเซอร์ ค่อยๆ เติม เทลงไปที่ละน้อยๆ เพื่อไม่ให้เกิดความร้อนจัดในขณะเทกรด
7. เปิดเตาให้ความร้อน ต้มจนเดือดติดต่อกันเป็นเวลา 2 ชม. วางไว้ให้เย็น ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างคอนเดนเซอร์เพื่อให้สารที่ค้างอยู่ในคอนเดนเซอร์ลงไป ในขวดกลั่น
8. เจือจางด้วยน้ำกลั่น ให้ได้ปริมาตรประมาณ 140 มล. หยดเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟต จนกระทั่งจุดยุติเปลี่ยนจากสีเขียวแกมฟ้า เป็นสีน้ำตาลสีแดง

### การคำนวณ

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

- เมื่อ
- a = มล. ของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟตที่ใช้กับเบลงค์
  - b = มล. ของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟตที่ใช้กับตัวอย่าง
  - c = มล. ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟต 0.1 M

## 2. ความเป็นด่าง (Alkalinity) และ กรดระเหยง่าย (Volatile fatty acid)

ความเป็นด่างของน้ำ คือความสามารถของน้ำในการที่จะรับโปรตอน สารที่ทำให้เกิดความเป็นด่างของน้ำ ได้แก่ พวกไบคาร์บอเนต ( $\text{HCO}_3^-$ ) คาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) และไฮดรอกไซด์ ( $\text{OH}^-$ ) การวิเคราะห์ความเป็นด่างของน้ำ โดยนำมาไตเตรตด้วยกรดที่แตกตัวให้โปรตอนสูง

### เครื่องมือและอุปกรณ์

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

### สารเคมี

1. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.00
2. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.00
3. สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เข้มข้น 0.5 M
4. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.5 M

### วิธีการวิเคราะห์

1. ตวงน้ำตัวอย่าง 50 มล. ใส่บีกเกอร์ทั้ง 2 ใบ (ที่ตักตะกอนหรือนำไปเหวี่ยงรินเฉพาะส่วนใส)
2. ปรับเครื่องวัด pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.00 และ 4.00
3. วัด pH ของตัวอย่างน้ำ
4. ไตเตรตตัวอย่างสารละลายกรดซัลฟิวริกมาตรฐาน โดยใช้เครื่องแม่เหล็กกวนตลอดเวลา จดปริมาตรกรดที่ pH 4.0 แล้วไตเตรตต่อจน pH เป็น 3.0
5. ต้มให้เดือดเบาๆ ประมาณ 3 นาที จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
6. นำมาไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จน pH เป็น 4.0 โดยกวนตลอดเวลา แล้วทำการไตเตรตต่อจาก pH 4.0 จนถึง pH 7.0 จดปริมาตรต่างที่ใช้ในการไตเตรตจาก pH 4.0 จนถึง 7.0

### การคำนวณ

$$\text{สภาพด่างทั้งหมด (mg/L CaCO}_3\text{)} = \frac{\text{มล. ของกรดซัลฟิวริกที่ใช้จน pH เป็น } 4.0 \times 0.1 \times 50 \times 1,000}{\text{มล. ของน้ำตัวอย่าง}}$$

กรดระเหยง่าย (mg/L CH<sub>3</sub>COOH)

$$= \frac{\text{มล. ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้จน pH เป็น } 7.0 \times 0.1 \times 50 \times 1,000}{\text{มล. ของน้ำตัวอย่าง}}$$

### 3. เจลดาหัลไนโตรเจนทั้งหมด (Total kjeldhal nitrogen: TKN)

การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจน วิเคราะห์ได้หลายรูปแบบ เช่น แอมโมเนีย-ไนโตรเจน, ออร์แกนิกไนโตรเจน และเจลดาหัลไนโตรเจน ซึ่งเจลดาหัลไนโตรเจน คือปริมาณแอมโมเนียไนโตรเจนและออร์แกนิกไนโตรเจนรวมกัน และรูปแบบอื่นๆ ของไนโตรเจนได้แก่ ไนโตร-ไนโตรเจน (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ไนเตรต-ไนโตรเจน (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดกลั่นเจลดาหัล (Kjeldhal flask) ขนาด 800 มล.
2. กระจาปะแก้วคอนเนคตติ้งบัลล์ (Connecting bulb)
3. คอนเดนเซอร์ชนิดตรง
4. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มล.

#### สารเคมี

1. สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (Phosphate buffer) เตรียมโดยละลายโมโนโปตัสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 14.3 กรัม และไดโปตัสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) 68.8 กรัม ในน้ำกลั่นคนให้ละลายแล้วเจือจางเป็นหนึ่งลิตร

2. สารละลายกรดบอริก (Boric acid, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 2% เตรียมโดยละลายกรดบอริก 20 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร

3. สารละลายมิกซ์อินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายเมทิลเรดอินดิเคเตอร์ 200 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ (95%) 100 มล. และละลายเมทิลลิ้นบลู 100 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ (95%) 50 มล. แล้วผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน สารละลายนี้ควรเตรียมทุกๆ เดือน เมื่อหยดลงในสารละลายกรดบอริกจะได้สารละลายสีม่วง และมีแอมโมเนียกลั่นออกมาในสารละลายกรดบอริกจะได้สารละลายสีเขียว

4. สารละลายสำหรับการย่อยสลาย (Digest solution) เตรียมโดยละลายโปตัสเซียมซัลเฟต ( $K_2SO_4$ ) 134 กรัม ในน้ำกลั่น 650 มล. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 200 มล. ลงไปที่ละน้อยๆ จนสารละลายเข้ากันหมด เตรียมสารละลายเมอร์คิวรีออกไซด์ (แดง) (Mercury (II) oxide (red),  $H_2O$ ) 2 กรัม ละลายในกรดซัลฟิวริก 3 M ปริมาตร 50 มล. นำไปเติมในสารละลายโปตัสเซียมซัลเฟตที่เตรียมไว้ตอนต้นให้เข้ากัน วางไว้ให้เย็นแล้วจึงอาจเป็น 1 ลิตร

5. สารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) 0.01 M เตรียมโดยเจือจางกรดซัลฟิวริก 0.5 M ปริมาตร 20 มล. แล้วจึงอาจเป็น 1 ลิตร นำสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริกที่เตรียมได้ไปหาค่ามาตรฐานกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 M

6. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายฟีนอล์ฟทาลีนไดโซเดียม 5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วจึงอาจเป็น 1 ลิตร หรือ ละลายฟีนอล์ฟทาลีน 5 กรัม ในเอทิลแอลกอฮอล์ 95% เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วจึงอาจเป็น 1 ลิตร

7. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์-โซเดียมไธโอซัลเฟต โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัม และ โซเดียมไธโอซัลเฟต ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วจึงอาจด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร

### วิธีวิเคราะห์

1. ใช้ปริมาตรน้ำตัวอย่าง 300 มล. หรือส่วนของตัวอย่างที่เจือจางแล้วเป็น 300 มล. ใส่ในขวดเจลา-ดาห์ล เติมสารละลายสำหรับการย่อยสลาย (Digest solution) 50 มล. ใส่ลูกแก้ว 5-6 เม็ด นำส่วนนี้ไปย่อยสลายในตู้ควัน จนกระทั่งได้สารละลายใส หากสารละลายยังไม่ใส ให้เติมสารย่อยสลายเพิ่มอีก 20 มล. ย่อยสลายต่อไปจนกระทั่งได้สารละลายใส ให้ปล่อยให้เย็นเติมน้ำกลั่นลงไป 300 มล.

2. ทำให้เป็นด่างโดยหยดฟีนอล์ฟทาลีนลงในขวดเจลาดาห์ล แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์-โซเดียมไธโอซัลเฟต ประมาณ 50 มล. สังเกตสีของฟีนอล์ฟทาลีนจะเป็นสีชมพู ถ้ายังไม่เปลี่ยนเป็นสีชมพูให้เติมลงไปทีละน้อยๆ จนกระทั่งเปลี่ยนเป็นสีชมพูเข้ม

3. รีบต่อเข้ากับชุดกลั่นทันที ป้องกันไม่ให้ไอของสารระเหยไป ซึ่งไอของสารนั้นอาจจะมีแอมโมเนียออกมาด้วย

4. กลั่นตัวอย่างโดยให้ควบแน่นผ่านคอนเดนเซอร์แบบตรงลงในสารละลายบอริก จนกระทั่งได้สารละลายทั้งหมด 200 มล.

5. นำสารละลายที่กลั่นได้ หยดมิกซ์อินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก 0.01 M

## การคำนวณ

$$\text{เจลดาคัลไนโตรเจนทั้งหมด (mg/l)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times M \times 28}{\text{มล. ของน้ำตัวอย่างที่ใช้กลั่น}}$$

เมื่อ A = มล. ของกรดซัลฟูริกที่ใช้ไตเตรตตัวอย่าง

B = มล. ของกรดซัลฟูริกที่ใช้ไตเตรตแบลนก์

M = Molar ของกรดซัลฟูริกที่ใช้

## ภาคผนวก ข: ผลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ปริมาณของแก๊สชีวภาพที่ได้ในแต่ละวันที่ pH เริ่มต้นต่าง ๆ

Day	Biogas Production (mg/day)					
	pH = 4.63	pH = 5.0	pH = 5.5	pH = 6.0	pH = 6.5	pH = 7.0
1	31	30	68	171	271	252
2	21	21	92	327	416	238
3	36	38	114	218	124	124
4	31	52	136	176	83	90
5	39	355	183	129	100	216
6	15	154	173	36	37	34
7	31	130	186	48	46	39
8	41	76	152	55	49	21
9	47	116	154	48	43	36
10	25	120	137	53	46	33
11	31	118	124	44	52	44
12	41	115	137	53	41	23
13	23	121	135	56	38	36
14	28	127	139	67	51	42
15	25	119	137	64	47	32
16	30	119	143	70	53	31
17	28	124	140	69	58	34
18	32	121	135	72	49	35
19	40	132	130	68	42	32
20	23	95	139	58	36	27
21	30	76	135	66	47	30

ตารางที่ ข.2 ผลการทดลองที่ระยะเวลาการกักเก็บต่างๆ

HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
3	1	5.49	488	32153	-	-	-
	2	5.41	452	32153	-	-	-
	3	5.32	421	32153	-	-	-
	4	5.28	357	32153	-	-	-
	5	5.22	250	32153	24211.66	24.70	310
	6	5.18	270	32153	-	-	-
	7	5.03	224	32153	-	-	-
	8	5.24	257	32153	-	-	-
	9	4.97	218	32153	-	-	-
	10	4.83	209	32153	22722.95	29.33	322
	11	4.76	202	32153	-	-	-
	12	4.81	263	32153	-	-	-
	13	4.72	341	32153	-	-	-
	14	4.65	377	32153	-	-	-
	15	4.71	324	32153	22099.17	31.27	455
	16	4.58	438	32153	-	-	-
	17	4.62	388	32153	-	-	-
	18	4.63	296	32153	-	-	-
	19	4.55	420	32153	-	-	-
	20	4.51	574	32153	22491.44	30.05	549
	21	4.53	461	32153	22555.75	29.85	573
	22	4.53	478	32153	22095.95	31.28	577
	23	4.50	550	32153	22279.23	30.71	582



ตารางที่ ข.2 ผลการทดลองที่ระยะเวลาการกักเก็บต่างๆ (ต่อ)

HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
3	24	4.52	564	32153	22321.03	30.58	576
	25	4.50	587	32153	22173.12	31.04	579
	26	4.52	579	32153	22044.51	31.44	570
	27	4.52	587	32153	21751.91	32.35	586
	28	4.54	578	32153	22012.35	31.54	580
	29	4.51	581	581	32153	21906.25	31.87
HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
5	1	5.50	472	32153	-	-	-
	2	5.47	420	32153	-	-	-
	3	5.34	366	32153	-	-	-
	4	5.36	271	32153	-	-	-
	5	5.28	315	32153	22488.23	30.06	477
	6	5.33	282	32153	-	-	-
	7	5.21	351	32153	-	-	-
	8	5.07	437	32153	-	-	-
	9	4.83	412	32153	-	-	-
	10	4.80	470	32153	20816.24	35.26	507
	11	4.57	582	32153	-	-	-
	12	4.50	645	32153	-	-	-
	13	4.55	595	32153	-	-	-
	14	4.44	682	32153	-	-	-
	15	4.42	791	791	32153	20031.69	37.70

ตารางที่ ข.2 ผลการทดลองที่ระยะเวลาการกักเก็บต่างๆ (ต่อ)

HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
5	16	4.42	820	32153	19915.94	38.06	707
	17	4.46	803	32153	19935.23	38.00	695
	18	4.39	848	32153	19870.92	38.20	712
	19	4.41	837	32153	19912.72	38.07	705
	20	4.40	843	32153	19896.65	38.12	698
	21	4.42	827	32153	19636.20	38.93	707
	22	4.39	851	32153	19909.51	38.08	718
	23	4.42	845	32153	19784.11	38.47	711
	24	4.40	844	32153	19899.86	38.11	707
	25	4.43	848	32153	19755.17	38.56	714
HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
7	1	5.48	510	32153	-	-	-
	2	5.40	430	32153	-	-	-
	3	5.36	488	32153	-	-	-
	4	5.32	331	32153	-	-	-
	5	5.30	294	32153	19645.85	38.90	385
	6	5.25	368	32153	-	-	-
	7	5.10	480	32153	-	-	-
	8	4.65	514	32153	-	-	-
	9	4.40	493	32153	-	-	-
	10	4.47	568	32153	17732.71	44.85	665
	11	4.33	647	32153	-	-	-

ตารางที่ ข.2 ผลการทดลองที่ระยะเวลาการกักเก็บต่างๆ (ต่อ)

HRT (day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
7	12	4.30	681	32153	-	-	-
	13	4.34	733	32153	-	-	-
	14	4.33	804	32153	-	-	-
	15	4.33	883	32153	17362.94	46.00	729
	16	4.34	910	32153	17247.19	46.36	778
	17	4.32	941	32153	16967.45	47.23	782
	18	4.38	913	32153	17346.87	46.05	777
	19	4.35	904	32153	17189.31	46.54	779
	20	4.35	921	32153	17324.36	46.12	782
	21	4.39	915	32153	17356.51	46.02	785
	22	4.35	923	32153	17176.45	46.58	788
23	4.38	918	32153	17247.19	46.36	777	

ตารางที่ ข.3 ผลการทดลองที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

OLR (g/L.day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
4.59	1	5.48	510	32153			
	2	5.40	430	32153			
	3	5.36	488	32153			
	4	5.32	331	32153			
	5	5.30	294	32153	19645.85	38.90	385
	6	5.25	368	32153			
	7	5.10	480	32153			

ตารางที่ ข.3 ผลการทดลองที่อัตราภาระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ (ต่อ)

OLR (g/L.day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)			
4.59	8	4.65	514	32153	17732.71	44.85	665			
	9	4.40	493	32153						
	10	4.47	568	32153						
	11	4.33	647	32153	17362.94	46.00	729			
	12	4.30	681	32153						
	13	4.34	733	32153						
	14	4.33	804	32153						
	15	4.33	883	32153						
	16	4.34	910	32153				17247.19	46.36	778
	17	4.32	941	32153						
	18	4.38	913	32153						
	19	4.35	904	32153				16967.45	47.23	782
	20	4.35	921	32153						
	21	4.39	915	32153						
	22	4.35	923	32153				17346.87	46.05	777
23	4.38	918	32153							
24	4.50	932	48258	33047.42						
6.89	25	4.46	862					48258		
	26	4.44	905		48258					
	27	4.38	933		48258					
	28	4.46	890		48258					
	29	4.35	985		48258	31425.94	34.88	867		
	30	4.35	935		48258					
	31	4.30	978		48258					

ตารางที่ ข.3 ผลการทดลองที่อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ (ต่อ)

OLR (g/L.day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
6.89	32	4.33	995	48258			
	33	4.28	1105	48258			
	34	4.33	1148	48258	28443.56	41.06	885
	35	4.22	1210	48258	27627.99	42.75	902
	36	4.27	1182	48258	27729.33	42.54	899
	37	4.18	1165	48258	27492.87	43.03	895
	38	4.20	1158	48258	27401.18	43.22	908
	39	4.17	1180	48258	27434.96	43.15	910
	40	4.20	1175	48258	27449.43	43.12	899
	41	4.22	1165	48258	27473.56	43.07	904
9.01	42	4.35	875	63040	35470.00	26.50	725
	43	4.52	872	63040			
	44	4.45	945	63040			
	45	4.47	988	63040			
	46	4.40	994	63040			
	47	4.52	875	63040	34104.28	29.33	785
	48	4.33	968	63040			
	49	4.35	974	63040			
	50	4.32	996	63040			
	51	4.32	998	63040			
	52	4.31	1085	63040	33211.50	31.18	830
	53	4.32	1070	63040	33192.20	31.22	844
	54	4.30	1114	63040	32738.57	32.16	860
	55	4.34	1109	63040	33312.84	30.97	865

ตารางที่ ข.3 ผลการทดลองที่อัตราภาระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ (ต่อ)

OLR (g/L.day)	Day	pH effluent	Biogas Production (mg/day)	COD Influent (mg/L)	COD effluent (mg/L)	% COD removal	VFA (mg/L)
9.01	56	4.30	1102	63040	32970.21	31.68	872
	57	4.28	1126	63040	32960.56	31.70	869
	58	4.31	1130	63040	32791.65	32.05	873
	59	4.27	1118	63040	32825.43	31.98	862
	60	4.25	1125	63040	33057.07	31.50	866

ภาคผนวก ค. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ

ตารางที่ ค.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่ระยะเวลากักเก็บต่าง ๆ

Day	Biogas Content					
	HRT = 3 day		HRT = 5 day		HRT = 7 day	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
16	-	-	-	-	50.63	9.93
17	-	-	-	-	48.07	10.38
18	-	-	44.50	11.10	46.14	10.79
19	-	-	47.29	11.62	52.30	11.26
20	-	-	48.34	10.02	44.51	10.86
21	-	-	50.27	9.63	48.80	11.43
22	-	-	42.28	9.76	46.33	9.98
23	43.95	10.24	48.03	10.34	49.50	10.02
24	48.26	10.37	50.21	11.31	-	-
25	47.29	10.61	47.36	10.22	-	-
26	43.35	11.06	-	-	-	-
27	45.51	10.80	-	-	-	-
28	44.74	11.79	-	-	-	-
29	45.50	9.78	-	-	-	-

ตารางที่ ค.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่อัตราภาระบรทุกสารอินทรีย์ต่าง ๆ

Day	Biogas Content		Day	Biogas Content	
	OLR = 4.59 g/L.day			OLR = 6.89 g/L.day	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
16	50.63	9.93	36	52.49	10.72
17	48.07	10.38	37	51.65	11.26
18	46.14	10.79	38	52.30	10.81
19	52.30	11.26	39	48.55	10.79
20	44.51	10.86	40	49.82	10.42
21	48.72	11.43	41	48.94	9.87
22	46.33	9.98	-	-	-
23	49.42	10.22	-	-	-

Day	Biogas Content	
	OLR = 9.01 g/L.day	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
55	46.35	11.23
56	50.05	11.51
57	48.72	10.84
58	47.60	10.02
59	49.87	11.05
60	45.85	10.18



ภาคผนวก ง. สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค้ประกอบแก๊สชีวภาพด้วย GC-TCD

```

=====
                                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)
Mode: Split
Initial temp: 50 'C (Off)
Pressure: 50.00 psi (Off)
Total flow: 103.8 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

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

COLUMN 1
Packed Column
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

COLUMN 2
(not installed)

FRONT DETECTOR (TCD)
Temperature: 200 'C (On)
Reference flow: On
Makeup flow: On
Makeup Gas Type: Helium
Filament: On
Negative polarity: Off

BACK DETECTOR (NPD)
Temperature: 250 'C (Off)
Hydrogen flow: Off
Air flow: Off
Makeup flow: Off
Makeup Gas Type: Nitrogen
Adjust offset: 30.00
Electrometer: Off
Bead: Off
Equilibration time: 5.00

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

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

```

### ภาคผนวก ง.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแก๊สชีวภาพด้วย GC-TCD

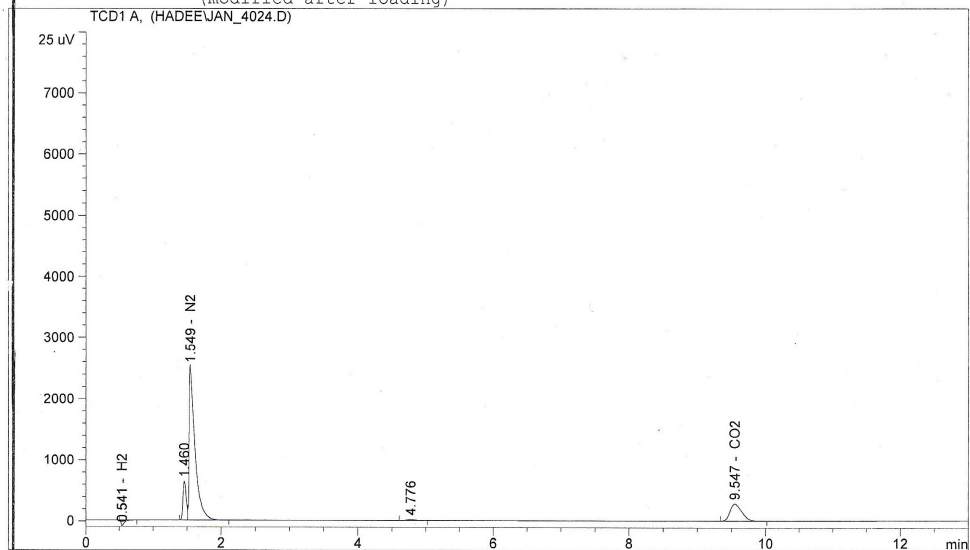
Data File C:\HPCHEM\1\DATA\HADEE\JAN\_4024.D

Sample Name: R1

```

=====
Injection Date : 1/4/2012 5:05:05 PM
Sample Name    : R1
Acq. Operator  : ABDULHADEE
Vial           : 1
Inj           : 1
Inj Volume    : Manually
Acq. Method   : C:\HPCHEM\1\METHODS\HADEE_H2.M
Last changed  : 3/7/2011 6:09:54 PM by HADEE
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\HADEE_1.M
Last changed  : 1/4/2012 2:53:01 PM by ABDULHADEE
                (modified after loading)
=====

```



#### Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : Wednesday, January 04, 2012 2:53:00 PM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000

```

Signal 1: TCD1 A,

RetTime [min]	Type	Area [25 uV*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
0.541	BB N+	322.89667	8.85400e-2	49.500512	H2	
1.549	VB +	1.50238e4	1.55611e-3	40.478887	N2	
4.521		-	-	-	CH4	
9.547	BB +	3247.39136	1.78218e-3	10.020601	CO2	

Totals : 100.000000

Results obtained with enhanced integrator!  
 Warnings or Errors :

Warning : Time reference compound(s) not found

```

=====
*** End of Report ***
=====

```

ภาคผนวก จ. การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

หัวข้อเรื่อง Effect of pH on Bio-hydrogen Production from Palm Oil Mill Effluent Using  
Anaerobic Bacteria

TIChE International Conference 2011  
November 10 – 11, 2011 at Hatyai, Songkhla THAILAND

Paper code: es010

## Effect of pH on Bio-hydrogen Production from Palm Oil Mill Effluent Using Anaerobic Bacteria

Abdulahdee Waeauma<sup>1\*</sup>, Charongpun Musikavong<sup>2</sup>,  
Chayanoot Sangwichien<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University,  
Songkhla, 90112, Thailand

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University,  
Songkhla, 90112, Thailand

\*e-mail: abdulhadee.w@hotmail.com

---

**Abstract** – In this study, effect of pH on bio-hydrogen production from palm oil mill effluent using anaerobic bacteria were carried out on the treatment of wastewater using batch reactor designed in the laboratory scale. The hydrogen producing anaerobic sludge were heat-treated at 100 °C for 15 min and fed into batch reactor at the initial pH of palm oil mill effluent at varying digestion pH namely 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7, respectively, and influent chemical oxygen demand (COD) concentration is 84,356.8 mg/L. The COD removal, biogas generation and its hydrogen content varied depending on the digestion pH of fermentation. The results of COD removal, the biogas generation and its hydrogen content decreased in the following order of pH 5.5, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0 and 4.63, respectively. At the pH 5.5 the COD removal, biogas generation and its hydrogen content were found to be 68.3%, 138 mL and 50.63%, respectively. The biogas was free from methane content.

**Keyword:** *Palm oil mill effluent, Bio-hydrogen, Anaerobic digestion, granular sludge, biodegradation.*

---

## 1. INTRODUCTION

The world population is expanding and so is the demand for non-renewable resources such as coal, oil and metal ores. This will lead to the depletion of fossil fuels energy resources. Being thought of as an alternative material and energy source, biological hydrogen has been extensively studied. Bio-hydrogen is a promising clean fuel as it is ultimately derived from renewable energy sources, environmental friendly since it has high energy content, and water is the sole end product after combustion [1, 2]. There are many techniques available to harness hydrogen from fossil fuel, water and biomass. Hydrogen production by microorganisms can be divided into two main categories: one involves the use of photosynthetic bacteria and algae under light conditions and the other, anaerobic fermentative bacteria under dark conditions [3, 4]. Biological approach to producing hydrogen is to convert, often negative valued, organic wastes into hydrogen-rich gas by anaerobic fermentative bacteria. The process is relatively cost effective, has low energy demand and with generation of minimal pollution [5]. The major source of wastewater generation from palm oil mill are namely sterilizer condensate, hydrocyclone waste and separator sludge [6]. On an average 0.9–1.5 m<sup>3</sup> of palm oil mill effluent (POME) is generated for each ton of crude palm oil produced and the palm oil mill effluent is rich in organic carbon [7]. In the present study, the effect of pH on bio-hydrogen production from palm oil mill effluent in batch reactor. The efficiency of the anaerobic process was evaluated based on the amount of biogas generated and its hydrogen content for varying pH.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Anaerobic digester set-up

A batch reactor was conducted in a 1.2 L glass bottle with a working volume 1 L. 0.2 L of the anaerobic sludge was inoculate to 0.8 L of then palm oil mill effluent in a glass bottle.

### 2.2. Analytical process

The organic strength of the wastewater and the biodegradability of the wastewater were determined by COD. The total nitrogen was determined by Kjeldhal method. The total and volatile solids were determined at 105 °C and 550 ± 50 °C and the volatile fatty acid. The parameters were analyzed according to Standard

Methods [8]. Hydrogen and methane content in the biogas was measured by gas chromatography equipped with thermal conductivity detector (TCD) (Hewlett Packard, HP 6890: Shincarbon – ST column, Helium was used carrier gas at a flow rate 10.7 mm s-1).

### 2.3. Preservation of wastewater

The raw palm oil mill effluent was collected from Trang Palm Oil Limited, Trang Province, Thailand. Whose characteristics are shown in Table 1. The POME was preserved at a temperature less than 4 °C but above freezing in order to prevent the wastewater from undergoing biodegradation due to microbial action [8].

Table 1. Characteristics of raw palm oil mill effluent (POME)

Parameter*	Influent
pH	4.63
Temperature	30.00
COD	84,356.80
SS	26,863.33
TS	34,460.00
TKN	1,381

\*All parameters except pH are in mg/l and Temperature in °C

### 2.4. Start-up of the reactor

The hydrogen producing mixed granular sludge (Anaerobic sludge) was collected from the UASB reactor from Kiang Huat Sea Gull Trading Frozen Food Public Co, Ltd., Songkhla Province, Thailand. The sample (Anaerobic sludge) was heat-treated at 100 °C for 15 min to inhibit the bioactivity of hydrogen consumers and methanogens before anaerobic fermentation being started. The granular sludge and palm oil mill effluent was fed into 1 L of batch reactor at the initial pH of palm oil mill effluent were carried out at varying digestion pH namely 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7, respectively. The initial anaerobic condition in the reactor was established by replacing the gaseous phase with nitrogen to create anaerobic condition. The experimental set up at the room temperature and operate until biogas generation is steady state. During the anaerobic digestion process the reactor was monitored with respect to biogas generation and hydrogen content. The volume of biogas was measured by the water displacement method. Hydrogen methane and carbon dioxide content in the biogas was measured by gas chromatography equipped with thermal conductivity detector.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Effect of pH on hydrogen generation from palm oil mill effluent

In this experiment, the effect of pH on the degradation of palm oil mill effluent indicated by COD removal, cumulative biogas generation and its corresponding hydrogen content during varying digestion pH of 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7, respectively, in Fig. 1 show the percent of COD removal during varying digestion pH, for an influent COD concentration 84,356.8 mg/L. A maximum COD removal occurred when the digestion was operated at pH 5.5. The percent of COD removal decreased in the following order of pH 5.5, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0 and 4.63 were found to be 68.3, 65.7, 61.4, 59.2, 53.2 and 41.2%, respectively.

The biogas generation and its hydrogen content from the fermentation of palm oil mill effluent using anaerobic bacteria during varying digestion pH of 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7, respectively are show in Fig. 2 and Fig. 3. The biogas generation and its hydrogen content varied depending on the digestion pH for a given organic strength. As show in Fig. 2 the biogas generation for digestion pH of 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7 were found to be 28.6, 128.83, 138, 68.33, 48.14 and 32.80 mL/day, respectively, and the corresponding, hydrogen contents for above condition were found to be 27.29, 47.36, 50.63, 44.01, 37.79 and 31.04%, respectively, as show in Fig. 3. A maximum biogas generation and its hydrogen content occurred when the digestion was operated at pH 5.5. Irrespective of digestion pH the biogas was free from methane content.

The possible reason for low COD removal efficiency, biogas generation and its hydrogen content could be due to the change in metabolic reaction resulting in shift in intermediate production pathway from acid production phase to solvent production phase [9].

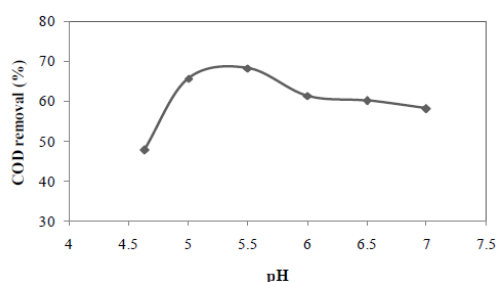


Fig. 1. COD removal versus fermentation pH.

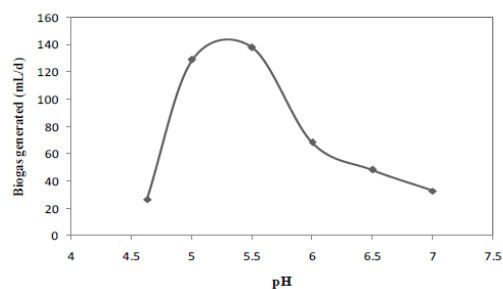


Fig. 2. Biogas generation versus fermentation pH.

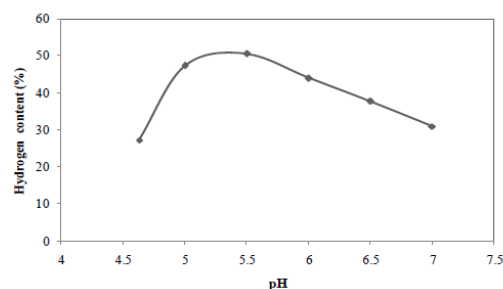


Fig. 3. Hydrogen content versus fermentation pH.

### 4. CONCLUSIONS

The experimental effect of pH on biohydrogen production from palm oil mill effluent using anaerobic bacteria. The anaerobic sludge was heat-treated at 100 °C for 15 min before anaerobic fermentation being started. The palm oil mill effluent using influent COD concentration 84,356.8 mg/L and pH of fermentation were carried out at varying digestion pH namely 4.63, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7, respectively. At pH 5.5 the COD removal, biogas generation and its hydrogen content was higher and the biogas was free from methane content.

### 4. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Graduated school of Faculty of Engineering and Discipline of Excellence (DOE) in Chemical Engineering, for their support.

## 5. REFERENCES

- [1] Nielsen AT, Amandusson H, Bjorklund R, Dannetum H, Ejlertsson J, Ekedahl LG, et al. Hydrogen production from organic wastes. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:547–50.
- [2] Das D, Veziroglu TN. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:13–28.
- [3] Angenent LT, Karim K, Al-Dahhan M, Wrenn BA, Espinosa RD. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends Biotechnol* 2004;22(9):476–85.
- [4] Kapdan IK, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb Technol* 2006;38(5):569–82.
- [5] Montgomery R. Development of biobased products. *Bioresour Technol* 2004;91:1–29.
- [6] Borja R, Banks CJ. Anaerobic digestion of palm oil mill effluent using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Biomass & Bioenergy* 1994;6:381–9.
- [7] Davis JB, Reilly PJA. Palm oil mill effluent-A summary of treatment methods. *Oleagineux* 1980;35:323–30.
- [8] American Public Health Association (APHA), American Water Work Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), “Standard Method for the Examination of Water”, 20th Edition Washington, DC, USA, 1998.
- [9] Khanal SK, Chen WH, Li L, Sung S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:1123–31.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายอับดุลฮาดี แวอูมะ  
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5210120140  
 วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (วิศวกรรมเคมี)	2552

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนโครงการสู่ความเป็นเลิศสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
 มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2552-2554  
 ทุนอุดหนุนการทำวิจัย บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2552-2554

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Abdulahdee Waeauma, Charongpun Musikavong and Chayanoot Sangwichien. 2011. Effect of pH on Bio-hydrogen Production from Palm Oil Mill Effluent Using Anaerobic Bacteria. TIChE International Conference 2011, Hatyai, Songkhla, Thailand, November 10 – 11, 2011, pp 39.