

การพัฒนาการผลิตก๊าซมีเทน
จากน้ำเสียอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังโดยการเติมโลหะไอออน
Development of Methane Production
from Starch Industry Wastewater by Addition of Ion Metal

วิจิตยา รักษ์ศรี*

สาขาวิชาวิศวกรรมพลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ถนนห้วยแก้ว ตำบลสุเทพ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

ณัฐกานต์ แก้วยานะ

สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานนครพิงค์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ตำบลแม่เหียะ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50100

พฤกษ์ อักกะรังสี

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ถนนห้วยแก้ว ตำบลสุเทพ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

Withittaya Raksri*

Department of Energy Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University,

Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai 50200

Nuttagarn Gaewyana

Energy Research and Development Institute - Nakornping, Chiang Mai University,

Mae Hia, Muang, Chiang Mai 50100

Pruk Aggarangsi

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University,

Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai 50200

บทคัดย่อ

การนำก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังไปใช้ประโยชน์มักพบปัญหาการใช้งานเนื่องจากก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มีสัดส่วนก๊าซมีเทนค่อนข้างต่ำ ซึ่งได้ปริมาณก๊าซมีเทนน้อยกว่า 55 % สาเหตุหนึ่งเกิดจากสารอาหารสำหรับจุลินทรีย์กลุ่มเมทาโนเจนที่ผลิตก๊าซมีเทนมีปริมาณไม่เพียงพอ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ

*ผู้รับผิดชอบบทความ : withittaya.gamma@gmail.com

ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซมีเทนจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังด้วยการเติมโลหะไอออน ทดลองหาคักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน ซึ่งโลหะไอออนที่ศึกษามีทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่ เหล็ก นิกเกิล สังกะสี โคบอลต์ โมลิบดีนัม ทองแดง และแมงกานีส แบ่งการทดลองเป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 เติมโลหะไอออน 3 ชนิด กลุ่มที่ 2 เติมโลหะไอออน 4 ชนิด และกลุ่มที่ 3 เติมโลหะไอออน 7 ชนิด โดยกำหนดความเข้มข้นของโลหะไอออนที่ต่ำ กลาง และสูง โดยหมักแบบกะ (batch fermentation) ที่ปริมาตรในการหมัก 400 มิลลิลิตร มีการควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 35 ± 2 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า การเติมโลหะไอออน 4 ชนิด ได้แก่ โคบอลต์ โมลิบดีนัม ทองแดง และแมงกานีส ที่ความเข้มข้นต่ำในน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการเพิ่มสัดส่วนก๊าซมีเทนในระบบก๊าซชีวภาพ พบว่าคักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 277 ± 2 เป็น 309 ± 3 มิลลิลิตร ต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า หรือเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.55 และมีระยะเวลาในการเกิดก๊าซชีวภาพได้เร็วกว่าน้ำเสียที่ไม่มีการเติมโลหะไอออน 12 วัน ดังนั้นผลงานวิจัยนี้จึงเป็นทางเลือกในการเพิ่มสัดส่วนก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง

คำสำคัญ : ก๊าซมีเทน; โลหะไอออน; น้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง; ระยะเวลาในการเกิดก๊าซชีวภาพ

Abstract

Utilization of biogas product from starch industry wastewater can be problematic due to relatively low productivity with methane content of less than 55 %. One of the reasons affecting methane production is nutrient deficiencies in microorganisms. This research studied the optimization of methane production from starch industry wastewater by addition of various ion metals. The potential for methane production was investigated by adding 7 ion metals including Fe, Ni, Zn, Co, Mo, Cu and Mn. The experiment included 3 groups, i.e. group 1, 2 and 3 that contained 3, 4 and all 7 types of ion metals, respectively, at different concentrations (low, medium and high) based on suggested literature. The process was conducted in batch fermentation, working volume of 400 mL, with temperature controlled at 35 ± 2 °C. The result shows that addition of 4 ion metals: Co, Mo, Cu and Mn at low concentration in starch industry wastewater is the most suitable condition for increasing methane in biogas. The methane production potential increased from 277 ± 2 to 309 ± 3 mL/gVS_{added} or increased 11.55% with faster production rate compared to the control by 12 days of HRT. It is therefore one alternative to enrich methane content in biogas from starch industry wastewater.

Keywords: methane; ion metal; starch industry wastewater; biogas generation time

1. บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องมาจากการเติบโตของ

เศรษฐกิจและประชากร โดยในปี พ.ศ. 2559 มีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นจากปี พ.ศ. 2558 ร้อยละ 2.6 หรือมีปริมาณ 79,929 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตาม

ตาม พลังงานที่ผลิตขึ้นเพื่อใช้งานในประเทศไม่เพียงพอกับความต้องการ จึงมีการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นส่วนมาก โดยในปี พ.ศ. 2559 มีการนำเข้าพลังงานปริมาณ 74,452 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ หรือคิดเป็นมูลค่า 680,868 ล้านบาท [1] และแนวโน้มความต้องการใช้พลังงานยังคงเพิ่มมากขึ้นทุกปี ดังนั้นหากประเทศไทยมุ่งที่จะพัฒนาพลังงานทดแทน อาจเป็นทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยลดการพึ่งพาและนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงหรือพลังงานอื่น ๆ จากต่างประเทศได้ และเป็นการช่วยลดต้นทุนการผลิตในภาคอุตสาหกรรมและภาคธุรกิจให้เหมาะสม และไม่ใช่อุปสรรคต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ ด้วยเหตุนี้รัฐบาลจึงมีนโยบายส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มมากขึ้น โดยได้จัดทำแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ.2558-2579 [2] เพื่อผลักดันให้มีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มมากขึ้น และกระทรวงพลังงานได้กำหนดยุทธศาสตร์เพื่อส่งเสริมการพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก โดยกำหนดเป้าหมายให้เพิ่มการใช้พลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกเป็นร้อยละ 30 ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายในปี พ.ศ. 2579 [3]

ก๊าซชีวภาพเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่ได้จากการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไร้อากาศ โดยของเสียหรือน้ำเสียที่สามารถนำมาใช้ผลิตก๊าซชีวภาพได้ มาจากอุตสาหกรรมแปรรูปอาหาร ฟาร์มปศุสัตว์ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร หรือพืชพลังงานต่าง ๆ เป็นต้น ซึ่งวิธีการนำมาผลิตก๊าซชีวภาพเป็นวิธีที่สามารถจัดการปัญหาของเสียเหลือทิ้งได้อย่างมีประสิทธิภาพและผลผลิตที่ได้สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าและเชื้อเพลิง โดยก๊าซชีวภาพ 1 ลูกบาศก์เมตร สามารถใช้เทียบเท่าน้ำมันดีเซลพลังงานไฟฟ้าได้ 1.40 กิโลวัตต์ เทียบเท่าน้ำมันดีเซล 0.60 ลิตร น้ำมันเตา 0.55 ลิตร และก๊าซหุงต้ม (LPG)

0.46 กิโลวัตต์ [4]

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมและมีโรงงานแปรรูปผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรอยู่เป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะอุตสาหกรรมการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งประเทศไทยเป็นผู้ผลิตแป้งมันสำปะหลังส่งออกรายใหญ่ที่สุดของโลกและครองอันดับ 1 ในอาเซียนในการส่งออกมาเป็นเวลานานกว่า 10 ปี [5] ด้วยการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตแป้งมันสำปะหลัง จึงทำให้ของเสียหรือน้ำเสียจากโรงงานเพิ่มขึ้นมากเช่นกัน [6] โดยการผลิตแป้ง 1 ตัน ก่อให้เกิดน้ำเสียประมาณ 20-35 ลูกบาศก์เมตร ซึ่งเป็นน้ำเสียที่มีค่าบีโอดี (BOD, biochemical oxygen demand) และซีโอดี (COD, chemical oxygen demand) สูง [7] จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาผลิตก๊าซชีวภาพ อย่างไรก็ตามการผลิตก๊าซชีวภาพยังพบปัญหา สัตว์ส่วนก๊าซมีเทนค่อนข้างต่ำ ซึ่งมีปริมาณก๊าซมีเทนเฉลี่ยน้อยกว่า 55 % และก๊าซชีวภาพมีคุณภาพต่ำ มีปริมาณไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งาน โดยศักยภาพการผลิตก๊าซชีวภาพจะขึ้นอยู่กับคุณลักษณะสมบัติของน้ำเสียและสภาวะการหมักย่อย ได้แก่ พีเอช อุณหภูมิ อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน การกวนผสม ชนิดของบ่อหมัก อัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ เป็นต้น โดยหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญต่อศักยภาพการผลิตก๊าซชีวภาพของวัตถุดิบ คือ ชนิดและปริมาณของธาตุโลหะไอออน (trace element) หรือสารอาหารรอง (micronutrient) ซึ่งมีความจำเป็นต่อจุลินทรีย์ในระบบ โดยจะไปกระตุ้นการทำงานของจุลินทรีย์กลุ่มเมทาโนเจนที่ผลิตก๊าซมีเทน ทำหน้าที่เป็นโคเอนไซม์และโคแฟกเตอร์ในกระบวนการสร้างมีเทน [8] ส่งผลให้จุลินทรีย์มีประสิทธิภาพในการหมักย่อยสารอินทรีย์สูงขึ้น และส่งผลให้ระบบก๊าซชีวภาพมีความเสถียรมากขึ้นเนื่องจากสามารถลดความเข้มข้นของกรดไขมันระเหย [9] และได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซชีวภาพที่มีสัดส่วนก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น [10,11] โดยธาตุโลหะ

ไอออนที่จำเป็นต่อระบบก๊าซชีวภาพ ได้แก่ เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) โมลิบดีนัม (Mo) เป็นต้น ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ เติมโลหะไอออนเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการผลิตก๊าซมีเทนในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง ตลอดจนนำโลหะไอออนไปประยุกต์ใช้งานจริงให้เหมาะสมต่อเทคโนโลยีในอนาคตต่อไป

2. อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 ตะกอนเชื้อตั้งต้นและน้ำเสีย

ตะกอนเชื้อตั้งต้นที่ใช้ในการหมักย่อยแบบไร้อากาศเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพ นำมาจากบริษัท โพรที่ จำกัด ตำบลดอยหล่อ อำเภอดอยหล่อ จังหวัดเชียงใหม่ เป็นโรงงานที่มีระบบผลิตก๊าซชีวภาพแบบ modified covered lagoon (MCL) ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่คลุมด้วยแผ่นพลาสติกประเภท high density polyethylene (HDPE) หรือแผ่นพีวีซี (PVC) เพื่อให้เกิดสภาพไม่ใช้อากาศและใช้เก็บรวบรวมก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้น

น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง เป็นน้ำเสียที่มาจากกระบวนการภายในทั้งหมดของโรงงาน มีสีขุ่น โดยนำมาจากโรงงานชัยภูมิพืชผล ตำบลสีคิ้ว อำเภอสีคิ้ว จังหวัดนครราชสีมา มีค่าซีโอดี 10,052 มิลลิกรัมต่อลิตร และ pH 3.00-3.55

2.2 วิธีการวิจัย

2.2.1 ศึกษาชนิดและความเข้มข้นของโลหะไอออนในน้ำเสีย

น้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังที่ใช้ในงานวิจัย เมื่อนำมาตรวจสอบโลหะไอออนในน้ำเสียมีค่าต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

2.2.2 การวิเคราะห์ BMP

การทดลองหาศักยภาพในการผลิตก๊าซมีเทน (biochemical methane potential, BMP) ทดลองแบบกะ (batch fermentation) โดยหมักในขวดดูแรนขนาด 1,000 มิลลิตร ซึ่งมีปริมาตรการหมัก 400 มิลลิตร กำหนดปริมาตรเชื้อตั้งต้น 100 มิลลิตร (รูปที่ 1) จากนั้นเติมน้ำเสียแป้งมันสำปะหลัง

Table 1 Ion metals in starch industry wastewater

Ion metals	Concentrations (mg/L)	References
Fe	0.79	In house method based on APHA AWWA 2012
Ni	0.074	APHA-AWWA (2012)
Zn	0.57	APHA-AWWA (2012)
Co	0.005	In-house method TE-CH-037 based on standard method for the examination of water and wastewater APHA, AWWA, WEF, 22nd edition, 2012, Part 3030 E, 3120 B, 3125 B
Mo	0.005	In house method based on APHA AWWA 2012
Cu	0.094	APHA- AWWA (2012)
Mn	0.95	APHA- AWWA (2012)

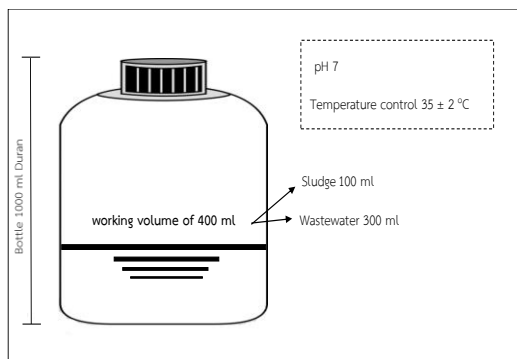


Figure 1 Batch fermentation



Figure 2 Biogas Analyzer GA2000, Geotechnical Instruments and Manometer MP 112, KIMO

Table 2 Ion metals concentration

Ion Metals	Ion metal concentrations based on suggested literature (mg/L)		
	Low	Medium	High
Fe	700	2,850	5,000
Ni	4	90	180
Zn	30	330	630
Co	0.4	60	120
Mo	0.05	35	70
Cu	10	85	160
Mn	5	750	1,500

ที่ต้องการศึกษาเท่ากับ 300 มิลลิลิตร ปรับ pH ของน้ำเสียเป้งมันสำปะหลังให้อยู่ในช่วง 7.0-7.2 และมีการไล่อากาศ (ออกซิเจน) ที่อยู่ภายในขวดด้วยก๊าซไนโตรเจน ก่อนปิดฝาขวดให้สนิท โดยไม่มีการเปิดฝาจวนจนครบวงจรหมักย่อย แล้วนำไปบ่มในสภาวะไร้อากาศที่ห้องควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมอุณหภูมิในการหมัก 35 ± 2 องศาเซลเซียส ด้วยอุปกรณ์วัดอุณหภูมิและความชื้นภายในห้องควบคุมอุณหภูมิ คือ thermo-hygrometer ยี่ห้อ Deltatrak และตรวจวัดก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นทุกวัน (สิ้นสุดกระบวนการหมักย่อยและไม่มีการผลิตก๊าซชีวภาพ) ด้วยอุปกรณ์วัดความดันยี่ห้อ KIMO รุ่น MP 112 เพื่อนำมาคำนวณกลับเป็นปริมาตรก๊าซชีวภาพ และวัดสัดส่วนก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวัดองค์ประกอบก๊าซแบบพกพายี่ห้อ GA2000, Geotechnical Instruments (รูปที่ 2) และในการวัดแต่ละวันจะทำการเขย่าผสมของเสียวันละครั้งก่อนวัดปริมาณก๊าซชีวภาพ โดยทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ รวมถึงชุดควบคุมที่มีเฉพาะเชื้อตั้งต้น โดยวิธีวิเคราะห์ BMP ดัดแปลงมาจากวิธีมาตรฐาน VDI [12]

2.2.3 การศึกษาชนิดและความเข้มข้นของ

โลหะไอออนที่เหมาะสมต่อการผลิตก๊าซมีเทน

การศึกษาชนิดและความเข้มข้นของโลหะไอออนที่เหมาะสมต่อการผลิตก๊าซมีเทน โดยทดลองแบบกะ กำหนดค่าความเข้มข้นของโลหะไอออนที่ใช้ในการศึกษาศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนดังตารางที่ 2 และโลหะไอออนแต่ละชนิดมีการกำหนดค่าความเข้มข้นให้อยู่ในช่วงที่จุลินทรีย์กลุ่มเมทาโนเจนต้องการ โดยอ้างอิงจาก Speece [13] และ Oechsner และคณะ [14] ซึ่งแบ่งการทดลองเป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 เติมโลหะไอออน 3 ชนิด ได้แก่ Fe, Ni และ Zn กลุ่มที่ 2 เติมโลหะไอออน 4 ชนิด ได้แก่ Co, Mo, Cu และ Mn กลุ่มที่ 3 เติมโลหะไอออนทั้งหมด 7 ชนิด และไม่เติมโลหะไอออน โดยมีการทดลอง 10 ชุดการทดลอง ได้แก่

Groups	Sets	Names	Ion metal concentrations	Ion metals
1	Set 1	G1L	Low	Fe, Ni, Zn
	Set 2	G1M	Medium	
	Set 3	G1H	High	
2	Set 4	G2L	Low	Co, Mo, Cu, Mn
	Set 5	G2M	Medium	
	Set 6	G2H	High	
3	Set 7	G3L	Low	Fe, Ni, Zn, Co, Mo, Cu, Mn
	Set 8	G3M	Medium	
	Set 9	G3H	High	
Set 10		Control	No ion metal addition	

Table 3 Parameters for biogas production

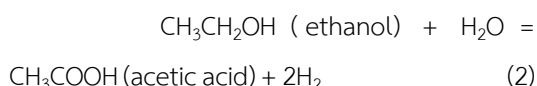
Parameters	Frequency	Method references
pH	Before and after the experiment	pH meter
COD (chemical oxygen demand)	Before and after the experiment	Open reflux
Alk (alkalinity)	Before and after the experiment	Titration meter
VFA (volatile fatty acid)	Before and after the experiment	Titration meter
TS (total solids), VS (volatile solids)	Before and after the experiment	Gravimetric meter

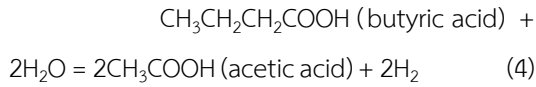
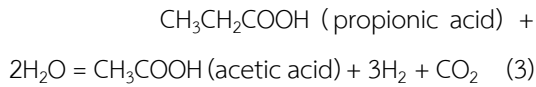
ศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนหาได้จากการนำก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นวิเคราะห์หาสัดส่วนของก๊าซมีเทนจากนั้น นำค่าปริมาณก๊าซมีเทนสะสมทั้งหมดของตัวอย่างลบด้วยปริมาณก๊าซมีเทนสะสมที่เกิดขึ้นจากเชื้อตั้งต้นเพียงอย่างเดียว แล้วนำมาคำนวณหาค่าศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนในหน่วยของปริมาตรก๊าซมีเทนที่ผลิตได้ทั้งหมดต่อหนึ่งหน่วยกรัมของปริมาณของแข็งระเหยของวัตถุดิบที่หมักย่อยดังแสดงสมการที่ 1

$$\text{ศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน (mL CH}_4 \div \text{gVS}_{\text{added}}) = \text{ปริมาณก๊าซมีเทน (mL)} \div \text{ของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า (g)} \tag{1}$$

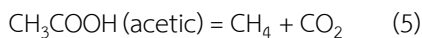
2.2.4 ตัวแปรที่เกี่ยวข้อง

ตัวแปรที่ใช้วิเคราะห์การทำงานของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ (ตารางที่ 3) สามารถบอกถึงปฏิกิริยาการย่อยสลายของสารอินทรีย์ในระบบ โดยการย่อยสลายสารอินทรีย์เกิดจากปฏิกิริยาอะซิโตเจนิซิส (acetogenesis) และปฏิกิริยาเมทาโนเจนิซิส (methanogenesis) ที่เปลี่ยนสารอินทรีย์เป็นก๊าซมีเทน [15] โดยปฏิกิริยา อะซิโตเจนิซิส เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนกรดไขมันระเหย ได้แก่ กรดไพอโนิก กรดบิวทริก และแอลกอฮอล์ ไปเป็นอะซิเตต (acetate) ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะความดันไฮโดรเจนต่ำ ดังสมการที่ 2, 3 และ 4

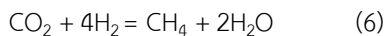




ปฏิกิริยาเมทาโนเจนนิซิสเป็นปฏิกิริยาการสร้างก๊าซมีเทนโดยจุลินทรีย์กลุ่มเมทาโนจิกรหรือเมทาโนเจน (methanogens) ซึ่งจุลินทรีย์มีชีวิตอยู่ภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนเท่านั้น เจริญได้ดีที่อุณหภูมิ 35-40 องศาเซลเซียส ค่า pH ที่เหมาะสมในการเจริญเติบโตและการผลิตมีเทน คือ 6.5-7.8 ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นขั้นสุดท้ายของกระบวนการย่อยสลาย โดยจุลินทรีย์จะย่อยอะซิเตทพอร์เมทเป็นก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนบางส่วน โดยปริมาณก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นทั้งหมดมาจากกระบวนการนี้ ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิด ได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบางส่วนสามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของกรดอะซิติก ได้ก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 5



รวมไปถึงปฏิกิริยารีดักชันก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนไปเป็นก๊าซมีเทน ดังสมการที่ 6



2.2.5 สมการที่ใช้ในการคำนวณหาปริมาณการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่ได้จากผลการทดลอง

(1) ปริมาณของแข็งระเหยง่ายที่ถูกย่อยสลาย : ของแข็งระเหย (เข้า) - ของแข็งระเหย (ออก) = ของแข็งที่ถูกกำจัด

$$VS_{in} \text{ (mg/L)} - VS_{out} \text{ (mg/L)} = VS_{removed} \text{ (mg/L)} \quad (7)$$

(2) ปริมาณซีโอดี (COD) ที่ถูกย่อยสลาย : ซีโอดีที่ถูกกำจัด = ซีโอดี (เข้า) - ซีโอดี (ออก)

$$\text{COD}_{removed} \text{ (mg/L)} = \text{COD}_{in} \text{ (mg/L)}$$

$$- \text{COD}_{out} \text{ (mg/L)} \quad (8)$$

(3) ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดี (COD)

% การกำจัดซีโอดี =

$$\left[\frac{\text{COD}_{in} \text{ (mg/L)} - \text{COD}_{out} \text{ (mg/L)}}{\text{COD}_{in} \text{ (mg/L)}} \times 100 \right] \quad (9)$$

(4) อัตราการผลิตก๊าซมีเทนของสารอินทรีย์ (specific methane yield)

อัตราการผลิตก๊าซมีเทนของสารอินทรีย์ = [ปริมาณก๊าซมีเทนสะสมทั้งหมดของสารอินทรีย์ - ปริมาณก๊าซมีเทนสะสมทั้งหมดของเชื้อตั้งต้น (mL)] ÷ [ปริมาณสารอินทรีย์ในรูปของซีโอดีที่ป้อนเข้าระบบ (g)]

(5) ศักยภาพย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน (% BMP)

% BMP = อัตราการผลิตก๊าซมีเทนของสารอินทรีย์ ÷ อัตราการผลิตก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี

จากทฤษฎี COD 1 kg เปลี่ยนเป็นก๊าซมีเทน 350 L [16]

3. ผลการวิจัย

3.1 การศึกษาศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน

การทดสอบศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนของน้ำเสีย เป็นการทดลองแบบกะ (batch fermentation) โดยเป็นการหมักที่มีการเติมตะกอนและน้ำเสียเพียงครั้งเดียว แล้วปิดฝาสนิท จะมีการวัดปริมาณก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน จนกระทั่งก๊าซชีวภาพที่เกิดขึ้นต่างกันน้อยกว่า 1 % หรือไม่เกิดก๊าซชีวภาพขึ้นเมื่อสิ้นสุดการทดลองจะเปิดฝาและวัดค่า พีเอช (pH) ทันที ด้วยเครื่องวัดความเป็นกรดต่าง ยี่ห้อ S220 SevenCompactTM pH/Ion หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ค่าของแข็งทั้งหมด (TS) ค่าของแข็ง

ระเหย (VS) ค่าความเป็นด่าง (Alk) กรดไขมันระเหย (VFA) และปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (COD) โดยข้อมูลการทดสอบผลผลิตก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นแบ่งเป็น 3 กลุ่ม (รูปที่ 3, 4 และ 5)

รูปที่ 3 พบว่าชุดการทดลองที่มีค่าผลผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดในกลุ่มที่ 1 คือ set 1 หรือ G1L โดยมีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 261 ± 6 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า รองลงมา คือ set 2 หรือ G1M มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 238 ± 3 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า และ set 3 หรือ G3H มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 182 ± 7 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า

รูปที่ 4 พบว่าชุดการทดลองที่มีค่าผลผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดในกลุ่มที่ 2 คือ set 4 หรือ G2L โดยมี

ศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 309 ± 3 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า รองลงมา คือ set 5 หรือ G2M มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 286 ± 2 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า และ set 6 หรือ G2H มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 228 ± 2 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า

รูปที่ 5 พบว่าชุดการทดลองที่มีค่าผลผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดในกลุ่มที่ 3 คือ set 7 หรือ G3L โดยมีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 282 ± 5 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า รองลงมา คือ set 8 หรือ G3M มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 245 ± 3 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า และ set 9 หรือ G3H มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 215 ± 2 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า

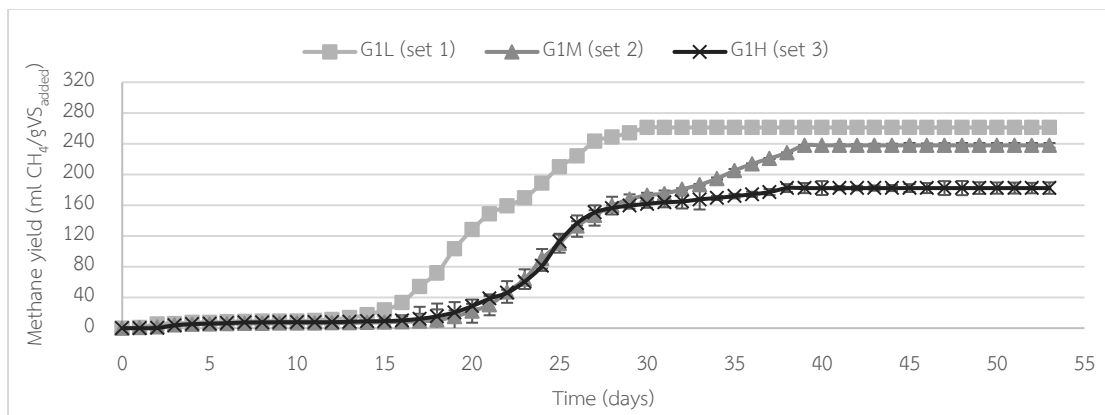


Figure 3 Methane yield and time (days) added ion metals group 1 (set 1, set 2, set 3)

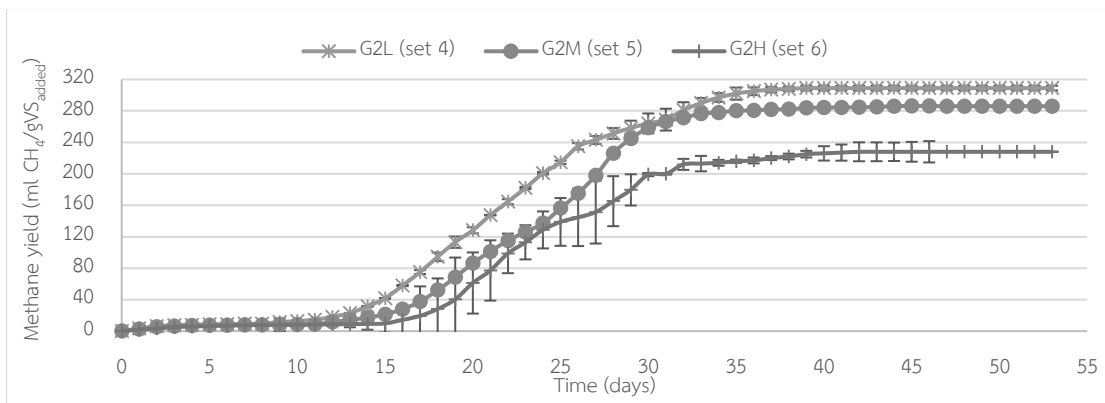


Figure 4 Methane yield and time (days) added ion metals group 2 (set 4, set 5, set 6)

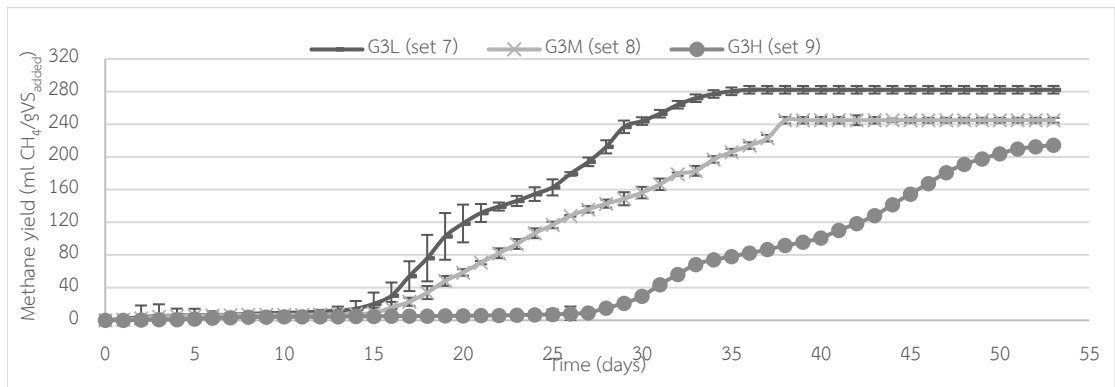


Figure 5 Methane yield and time (days) added ion metals group 3 (set 7, set 8, set 9)

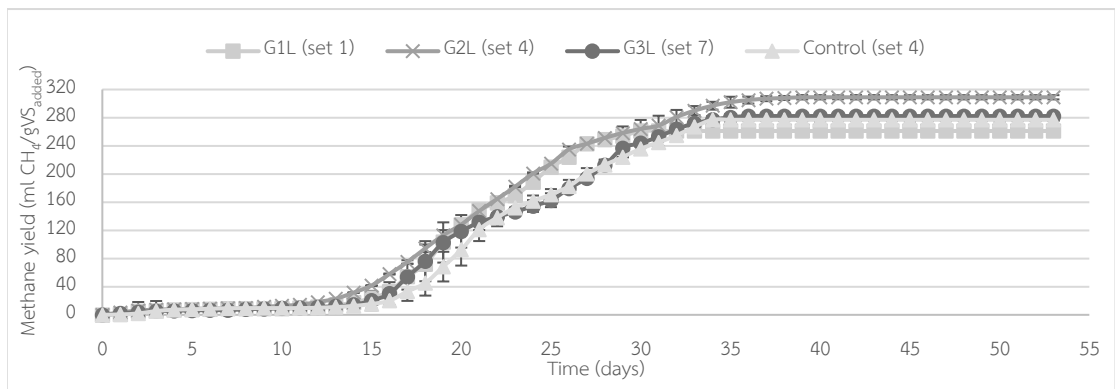


Figure 6 Methane yield and time (days) added ion metals and no ion metals addition (control)

รูปที่ 6 เป็นการเปรียบเทียบชุดการทดลองที่มีการเติมโลหะไอออนทั้ง 3 กลุ่ม ที่มีผลผลิตมีเทนสูงสุดกับชุดการทดลองที่ไม่มีการเติมโลหะไอออนพบว่าชุดการทดลองที่มีค่าผลผลิตก๊าซมีเทนสูงสุด คือ set 4 หรือ G2L รองลงมา คือ set 7 หรือ G3L และ set 4 หรือ control โดย control มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทน 277 ± 2 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า และชุดการทดลองที่ให้ผลผลิตมีเทนน้อยที่สุดคือ set 1 หรือ G1L เห็นได้ว่าการเติมโลหะไอออนส่งผลทำให้มีศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนที่สูงขึ้นจาก 277 ± 2 เป็น 309 ± 3 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า หรือเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.55 จึงแสดงให้เห็นว่าน้ำเสียแอมันสำปะหลังขาดโลหะไอออน (trace element) หรือสารอาหารรอง (micronutrient) ที่มี

ความจำเป็นต่อเชื้อจุลินทรีย์ในระบบและการเติมโลหะไอออนที่ความเข้มข้นต่ำของแต่ละกลุ่ม มีผลการทดลองสูงกว่าในความเข้มข้นกลางและสูง จึงกล่าวได้ว่าการเติมโลหะไอออนในความเข้มข้นที่สูงเกินไปก็ไม่เหมาะสมต่อจุลินทรีย์ในระบบหรืออาจไปยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์กลุ่มเมทาโนเจน ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีว่าน้ำเสียหรือของเสีย ถ้ามีส่วนประกอบของโลหะไอออนมากเกินไปก็เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมต่อจุลินทรีย์ และระบบการผลิตก๊าซชีวภาพ [17]

3.2 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการหมักก๊าซชีวภาพ

ตารางที่ 4 พบว่า VFA/alkalinity มีค่าลดลง ซึ่งแสดงว่ามีกรดไขมันระเหยเกิดขึ้นในระบบ อันเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการย่อยสลาย และค่า VFA/

alkalinity ที่ได้มีค่าไม่เกิน 0.1 ถือว่าเหมาะสมต่อการย่อยสลาย [18] และการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดี ทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นก๊าซมีเทนด้วยปฏิกิริยาปฏิกิริยาอะซิโตเจนิซิสและปฏิกิริยาเมทาโนเจนิซิสตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจนและเปอร์เซ็นต์มีเทนที่

ผลิตได้ เห็นได้ว่า set 4 หรือ G2L มีเปอร์เซ็นต์ผลิตมีเทนสูงสุด โดยมีสัดส่วนก๊าซมีเทนร้อยละ 67.8 โดยปริมาตร และสัดส่วนก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 62.3 เป็น 67.8 หรือเพิ่มขึ้นร้อยละ 8.83 โดยปริมาตรเมื่อเปรียบเทียบกับ set 10 หรือ control ที่ไม่มีการเติมโลหะไอออน

Table 4 Parameters at started and finished the experiment

Parameters		Sets									
		Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Set 6	Set 7	Set 8	Set 9	Set 10
VFA Alk	started	0.44	1.23	1.52	0.43	0.44	0.48	0.56	0.81	0.78	0.48
	finished	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.08	0.04
% CH ₄	Ratio	63.7 %	62.6 %	57.9 %	67.8 %	64.6 %	63.7 %	64.3 %	56.5 %	55.6 %	62.3 %

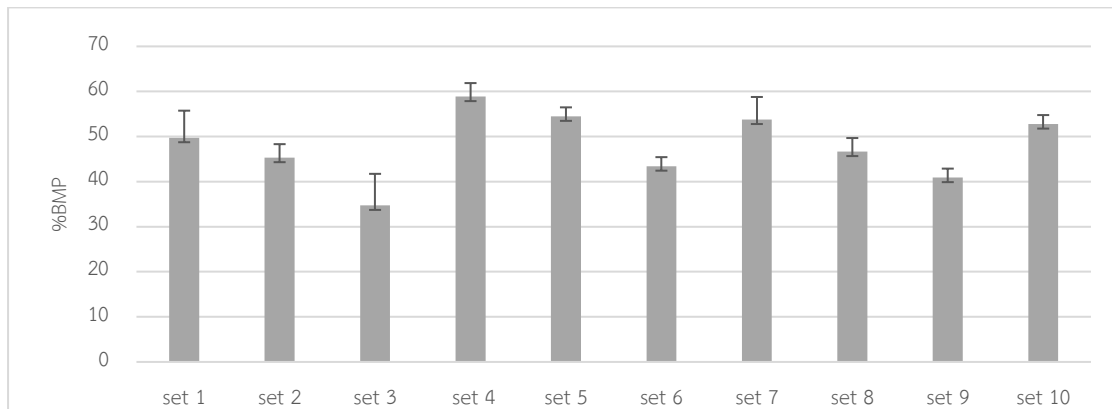


Figure 7 Biochemical Methane Potential (% BMP)

3.3 ศักยภาพย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน

รูปที่ 7 พบว่า set 4 หรือ G2L มีศักยภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน (% BMP) สูงสุด โดยมีศักยภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน 58.86 % รองลงมา คือ set 5 หรือ G2M มีศักยภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน 54.48 % และ set 7 หรือ G3L มีศักยภาพการย่อยสลาย

สารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทน 53.78 % และค่าศักยภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้ก๊าซมีเทนเข้าใกล้ 100 % แสดงว่ามีการย่อยสลายที่ดี

4. สรุปและวิจารณ์ผล

การศึกษาศักยภาพการผลิตก๊าซมีเทนของน้ำเสียอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง โดยการเติมโลหะไอออน เพื่อหาปริมาณก๊าซมีเทนสะสมที่เกิดขึ้นและ

เปรียบเทียบกับไม่เติมโลหะไอออน พบว่าการเติมโลหะไอออนทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ Co, Mo, Cu, Mn ที่ความเข้มข้นต่ำ ให้ปริมาณก๊าซมีเทนสูงสุด โดยมีสัดส่วนก๊าซมีเทนสูงสุดที่วัดได้ในก๊าซชีวภาพร้อยละ 67.8 (ปฏิกิริยาการหมักสิ้นสุด) และศักยภาพการเกิดก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 277 ± 2 เป็น 309 ± 3 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยที่ป้อนเข้า หรือเพิ่มขึ้นร้อยละ 11.55 เมื่อเปรียบเทียบกับไม่เติมโลหะไอออน และเพิ่มสัดส่วนก๊าซมีเทนร้อยละ 8.83 โดยปริมาตร และส่งผลให้ระยะเวลาที่เก็บน้ำเสียในระบบ (hydraulic retention time, HRT) เร็วขึ้น 12 วัน สำหรับการเติมโลหะไอออนที่ความเข้มข้นสูงขึ้นก็ไม่เหมาะสมต่อน้ำเสียอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง หรืออีกสาเหตุหนึ่งคือ ในน้ำเสียมีสารอาหารรองเพียงพอแล้วในระบบ จึงทำให้โลหะไอออนที่เพิ่มให้กับระบบไม่ได้นำไปใช้ จึงไม่มีผลในการส่งเสริมการเจริญเติบโตหรือการทำงานของจุลินทรีย์กลุ่มใด ๆ ในระบบ หรืออาจทำให้มีการสะสมของสารอาหารรองนั้นมากเกินไปจนทำให้เกิดสภาวะเป็นพิษเกิดขึ้นได้ในระบบ ดังนั้นการเติมโลหะไอออนในน้ำเสียหรือของเสียที่จะนำมาใช้ผลิตก๊าซชีวภาพนั้นควรมีการตรวจวัดและวิเคราะห์โลหะไอออนอย่างละเอียดก่อนการเติม และงานวิจัยนี้เป็นอีกแนวทางเลือกในการเพิ่มความเข้มข้นก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานนครพิงค์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยและวัสดุอุปกรณ์ สถานที่ในการวิจัย บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการวิจัย บริษัท โพรที จำกัด ตำบลดอยหล่อ กิ่งอำเภอดอยหล่อ จังหวัดเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์

ตะกอนเชื้อตั้งต้น และโรงงานชัยภูมิพีชผล ตำบลสีคิ้ว อำเภอสีคิ้ว จังหวัดนครราชสีมา ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

6. References

- [1] Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Available Source: <http://www.dede.go.th/main.php?filename=index>, December 18, 2017. (in Thai)
- [2] Alternative Energy Development Plan: AEDP2015, September 2015, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, 15 p. (in Thai)
- [3] Production potential and used of biogas as energy, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Available Source: http://biogas.dede.go.th/biogas/web_biogas, December 18, 2017 (in Thai)
- [4] Worapot, K. , 2012, Biogas Production Using Sludge Cake from Cassava Starch Production Process, Master Thesis, Graduate School, Khon Kaen University, Khon Kaen. (in Thai)
- [5] Tapioca Development Institute, National Science and Technology Development Agency, 2016, Available Source: www.nstda.or.th/th/th/industrial-research/907-cassava, December 18, 2017 (in Thai)
- [6] Thailand Tapioca Starch, Available Source:

- <http://www.thailandtapiocastarch.net/index.php>, December 18,2017 (in Thai)
- [7] Savent, P. , 2002, Utilization of Nutrient Starch Industrial Waste for Fluid Compost Production, Research Report, Department of Natural Resources and Environment, Faculty of Agriculture Natural Resources and Environment, Naresuan University (in Thai)
- [8] Zandvoort, M. H. , van Hullebusch, E. D. , Feroso, F. G. and Lens, P. N. L. , 2006, Trace metals in anerobic granular sludge reactors: Bioavailability and dosing strategies, *Eng. Life Sci.* 6: 293-301.
- [9] Osuna, M. B. , Lza, J. , Zandvoort, M. and Lens, P.N.L., 2003, Essential metal depletion in an anaerobic reactor, *Water Sci. Technol.* 48: 1-8.
- [10] Dermirel, B. and Scherer, P. , 2011, Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, *Biomass Bioenergy* 35: 992-998.
- [11] Gustavsson, J. , 2012, Cobalt and nickel bioavailability for biogas formation, Doctoral Dissertation, Linkoping University Electronic Press.
- [12] VDI-4630, 2006, Fermentation of Organic Materials: Characterization of the Substrate, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 92 p.
- [13] Speece, R. E. , 1996, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater, Archae Press, Nashville, TN.
- [14] Oechsner, H.W., Lemmer, A., Hamhold, D., Mathies, E., Mayrhuber, E. and Preibler, D. Method for producing biogas in controlled concentrations of trace elements, Patent US20100304457 A1, 2 December 2008.
- [15] Mackenzie, L.D. and Cornwell, D.A., 2008, Introduction to Environmental Engineering, McGraw-Hill, Singapore.
- [16] BMP, 2011, Energy Research and Development Institute- Nakornping, Chiang Mai University, Chiang Mai. (in Thai)
- [17] Sawyer, C. , McCarty, P. and Parkin, G. , 2003, Chemistry for Environmental Engineering and Science, 5th Ed. , McGrawhill, New York.
- [18] Alkalinity, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, 2008, Available Source: http://www2.dede.go.th/km_ber/Attach/Biogas-present.pdf, December 18,2017 (in Thai)