บทที่ 2

หลักการ

2.1 กลไกปฏิกิริยาการเกิดแก๊สชีวภาพ

ในหัวข้อนี้จะอธิบายถึงกลไกการเกิดแก๊สชีวภาพและพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้อง แก๊สชีวภาพเป็นผลผลิตที่เกิดจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ ภายใต้การหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน แก๊สชีวภาพจะประกอบด้วยมีเทน 50-70% คาร์บอนไดออกไซด์ 25-45% นอกนั้นเป็นส่วนประกอบจำนวนเล็กน้อยได้แก่ ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยมีสมการเกิดขึ้นเป็น

$$\text{organic matter} \xrightarrow{\text{anaerobic microoganism}} CH_4 + CO_2 + H_2 + H_2S$$

การเกิดแก๊สชีวภาพแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน (ภาพที่ 2.1)โดยมีแบคทีเรียเกี่ยวข้อง 4 ชนิด คือ

1. Fermentative Bacteria
2. Obligate hydrogen-producing, acetogenic bacteria
3. Methanogenic bacteria
4. Homoacetogenic bacteria

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Cellulose + Nutrients

↓ Extracellular Enzymes (Step I)

$i.e., (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{Hydorlysis Enzymes} n(C_6H_{12}O_6)$

cellulose → glucose

Soluble Glucose + Nutrients

↓ " Acid Producing" Bacteria (Step II) ACIDS

e.g., $C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CHOHCOOH$

glucose → lactic

$C_6H_{12}O_6 = CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$

glucose → butyric acid

$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 + 2H_2$

Glucose → ethyl alcohol

(Bacteria Cells) + (Volatile Fatty Acids) + CO_2 + H_2 + other products

↓ "Methane Producing" Bacteria (Step III) METHANE FERMENTATION

e.g. $4H_4 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$

hydrogen → methane

$2CH_3CH_2OH + CO_2 = 2CH_3COOH + CH_4$

ethanol → acetic acid

$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$

$2CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O + CO_2 \longrightarrow 4CH_3COOH + CH_4$

Bacteria Cells + CH_4 + CO_2

รูปที่ 2.1 ลำดับขั้นตอนการหมักแบบไร้อากาศ (Anaerobic fermentation) ของ เซลลูโลส (2)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.1 ขั้นตอนที่ 1 ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ในขั้นนี้สารอินทรีย์ที่อยู่ในรูปโมเลกุลใหญ่ เช่น โปรตีน ไขมัน และคาร์โบเดรท ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลัก และส่วนประกอบต่างๆ ของเนื้อเยื่อพืช เช่น เซลลูโลสและลิกนิน แบคทีเรียไม่สามารถที่จะย่อยสลายสิ่งเหล่านี้ได้ทันที จำเป็นจะต้องส่งเอ็นไซม์ออกมาภายนอกเซลล์ (Exoenzyme) โดยทั่วไปเอนไซม์ดังกล่าวถูกสร้างจากกลุ่มแบคทีเรียเรียกว่า "Fermentative bacteria" จะย่อยสลายสารอินทรีย์โดยการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) สารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ (Polymer) ให้เปลี่ยนไปเป็นสารโมเลกุลเล็ก (Monomer) ดังนี้

โพลีเซคคาร์ไลส์ (polysaccharides) จะถูกเปลี่ยนไปเป็น โมโนเซลคาร์ไลส์ (monosaccharides)

โปรตีน (protein) จะถูกเปลี่ยนไปเป็น เป็ปไทด์ (peptides) หรือ กรดอะมิโน(amino acid)

ไขมัน (fats) จะถูกเปลี่ยนไปเป็น กลีเซอรอล (glycerol) และ กรดไขมัน (fatty acid)

สารโมเลกุลใหญ่ถูกย่อยกลายเป็นสารโมเลกุลเล็กเฉพาะชนิดซึ่งจะถูกหมักต่อไปกลายเป็นสารมัธยฐาน (intermediate) ชนิดต่างๆ เช่น อะซิเตรท (acetate), โพรพาโนเอท (propionate) และ บิวเรท (butyrate) เป็นต้น ชนิดและปริมาณของแบคทีเรียในการหมักจะเปลี่ยนแปลงสัมพันธ์กับชนิดของสารอินทรีย์ที่เกี่ยวข้อง

2.1.2 ขั้นตอนที่ 2 การผลิตกรด (Acid Production)

ในขั้นตอนนี้ กรดไขมัน (Fatty acid) และ กรดอะมิโนอะโรมาติก (aromatic amino acids) ซึ่งถูกสร้างจากขั้นตอนที่ 1 จะถูกเปลี่ยนให้ กลายเป็น ไฮโดรเจน และ กรดอะซิติก (acetic acid) โดยกลุ่มแบคทีเรียเรียกว่า "Hydrogen producing acetogenic bacteria"

2.1.3 ขั้นตอนที่ 3 การผลิตมีเทน (Gas Production)

กรดอะซิติก (acetic acid) โฮโดรเจน กรดฟอร์มิก (formic acid) และ คาร์บอนไดออกไซด์ จะถูกย่อยโดยกลุ่มแบคทีเรียเรียกว่า "Methangenic bacteria" ได้ มีเทน และ คาร์บอนไฮดรอกไซด์ มีเทนที่เกิดขึ้นนี้จะรวมกับมีเทนที่เกิดจากการที่ แบคทีเรียรีดิวซ์ คาร์บอนไดออกไซด์และใช้แก๊สไฮโดรเจนหรือฟอร์เมทที่เกิดจาก แบคทีเรียชนิดอื่นเป็นปริมาณแก๊สมีเทนที่เกิดขึ้นทั้งหมดของระบบ ซึ่งแก๊สมีเทนที่เกิด ขึ้นในขั้นตอนสุดท้ายนี้ไม่ละลายในน้ำและจะออกไปในรูปของแก๊ส สามารถที่จะเก็บ แล้วนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงที่เป็นประโยชน์ได้ สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนจะ ออกไปในรูปของแก๊ส และบางส่วนก็จะละลายในน้ำแล้วทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิล อิออน (OH^-) ในระบบ เกิดเป็นไบคาร์บอเนตอิออน (HCO_3^-) ผลจากการหมุนเวียนของ คาร์บอนไดออกไซด์นี้ทำให้เกิดมีผลต่อองค์ประกอบต่างๆ ในระบบ เช่น pH ความ เข้มข้นของไบคาร์บอเนต อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารอาหาร

2.2 เมตาบอริซึม (Metabolism)

2.2.1 โพลีแซคคาไลด์ (Polysaccharides)

เช่น เซลลูโรส เฮมิเซลลูโรส แป้ง ไซโรส เป็นต้น เป็นวัตถุดิบหลักในการหมัก ภายใต้สภาวะปราศจากออกซิเจน โพลีแซคคาไลด์ ถูกไฮโดรไลด์ เป็นกลูโคสและผ่านขบวนการ anaerobic glycolysis เปลี่ยนเป็นกรดไพรูวิกซึ่งเป็นสารมัธยฐานสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอื่นได้อีกหลายชนิด เช่น กรดฟอร์มิก เอทานอล กรดแลคติด กรดโพโนอิก และกรดอะซิติก ซึ่งกรดอะซิติก จะเป็นตัวที่ง่ายที่สุดที่จะเปลี่ยนเป็นมีเทน และ 2 ใน 3 ของมีเทนถูกสร้างมาจาก กรดอะซิติก

กลูโคส 1 โมเลกุล ให้ มีเทน 3 โมเลกุลและ CO_2 3 โมเลกุล

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3COCOOH + 2H_2$$

$$2CH_3COCOOH + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

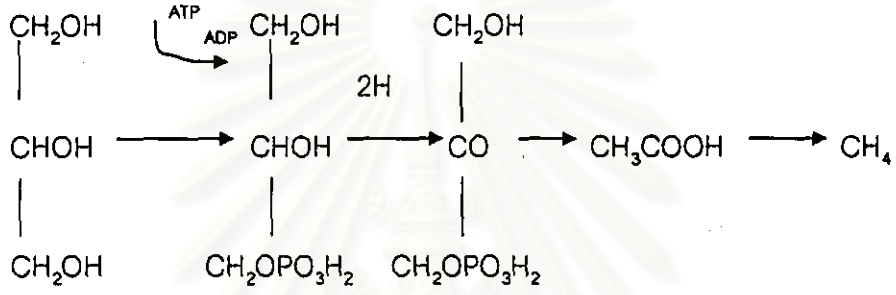
$$2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_4 + 2CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CH_4 + 3CO_2$$

2.2.2 ไขมัน (Fats)

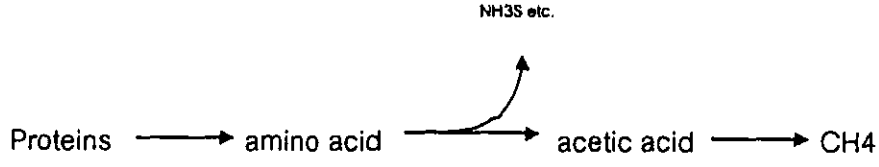
จะถูกไฮโดรไลด์ไปเป็นกลีเซอรอล (glycerol) และ กรดไขมัน (fatty acid) กลีเซอรอลจะถูกเปลี่ยนไปเป็น dicarboxy-phosphoacetone และกลายเป็นกรดไพรูวิก (pyruvic acid) ซึ่งเป็นสารมัธยฐานในการผลิตมีเทน



gylcerol dicarboxy-phosphoacetone pyruvic acid acetic acid methane

กรดไขมันจะถูกออกซิเดชั่น (oxidation) เป็น acetoacyl-coenzyme A (CH_3CO-sCoA) และกรดอะซิติก โดยเซลล์แบคทีเรีย นอกจากนี้ไฮโดรเจนที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชั่นสามารถใช้ในการผลิตมีเทนได้

2.2.2 โปรตีน (Protein) ถูกไฮโดรไลส์เป็น เป็ปไทด์ (peptides) หรือกรดอะมิโน (amino acid) ซึ่งจะถูกย่อยต่อกลายเป็นสารโมเลกุลเล็กเช่น กรดไขมัน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ฟีนอล (phenols) เป็นต้น และเปลี่ยนไปเป็นกรดอะซิติกซึ่งจะให้มีเทน



2.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อเสถียรภาพของระบบ (Factor Affecting System Stability)

เนื่องจากในระบบการย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนประกอบด้วยแบคทีเรียที่ทำหน้าที่ในการสร้างกรด และที่ทำหน้าที่ในการสร้างมีเทน ดังนั้นเพื่อที่จะควบคุมระบบให้ทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ จำเป็นจะต้องให้แบคทีเรียต่างๆ เหล่านี้อยู่ในระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ และจะต้องทำให้แบคทีเรียต่างๆ เหล่านี้อยู่ในภาวะสมดุลย์กัน ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ประการ ปัจจัยทางด้านสิ่งแวดล้อม และปัจจัยทางด้านการปฏิบัติงาน

2.3.1 ปัจจัยทางด้านสิ่งแวดล้อม

2.3.1.1 ค่าความเป็นกรดเป็นด่าง (pH)

ค่า pH สามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ถึงสภาวะภายในเครื่องปฏิกรณ์ไร้ออกซิเจนได้ แต่ปัญหา คือ การเปลี่ยนแปลงช้าในขณะที่กรดโวเลไทล์เพิ่มมากขึ้นแต่ค่า pH กลับเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของการบัฟเฟอร์ของความเป็นด่างภายในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นค่า pH จึงเป็นตัวบ่งชี้ที่แสดงผลออกมาได้ช้า สำหรับการแก้ไขสภาวะในเครื่องปฏิกรณ์เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นของของกรดโวเลไทล์และปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม pH ก็ยังเป็นสิ่งสำคัญในการควบคุมระบบการหมักแบบไร้ออกซิเจน ดังรายงานของ McCarty (3) แจ้งว่าระบบจะทำงานได้ดีในช่วง pH ระหว่าง 6.6 ถึง 7.6 สำหรับค่าที่เหมาะสมจะอยู่ที่ 7.0 ถึง 7.2 นอกจาก pH ในช่วงดังกล่าวนี้แล้ว การหมักแบบไร้ออกซิเจนจะมีประสิทธิภาพลดลง สำหรับที่ pH 6.2 และที่ต่ำกว่านี้ การทำงานของระบบจะล้มเหลวเพราะไฮโดรเจนอิออนกลายเป็นพิษต่อแบคทีเรียผลิตมีเทน

2.3.1.2 ความเป็นด่าง (Alkalinity)

ความเป็นด่างของเครื่องปฏิกรณ์ไร้ออกซิเจน ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของไบคาร์บอเนต ซึ่งความเป็นด่างไบคาร์บอเนตนี้เกิดมาจากปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียกับคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การสร้างความเป็นด่างตามธรรมชาตินี้ มีความสำคัญคือจะเป็นบัฟเฟอร์ที่ดีให้แก่ระบบที่จะควบคุม pH ให้อยู่ในระหว่าง 6.8 ถึง 7.2 เมื่อความเข้มข้นของกรดไวเลไทล์ภายในระบบเพิ่มมากขึ้น ความเป็นด่างไบคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติจะถูกทำลายไปและถูกแทนที่โดย Volatile – Acid Alkalinity (VAA) ดังสมการ

$$HCO_3^- + HA_C \rightarrow CO_2 + H_2O + Ac \qquad (2.1)$$

การทำลายความสามารถในการบัฟเฟอร์นี้ เป็นสาเหตุให้ pH ลดลง

สำหรับปริมาณไบคาร์บอเนตที่เหมาะสม เพื่อที่จะให้มีความสามารถในการบัฟเฟอร์อย่างเพียงพออยู่ในระหว่าง 2,500 ถึง 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่ง Graef และ Andrew (4) พบว่า การเพิ่มปริมาณไบคาร์บอเนตจะทำให้ระบบมีความสามารถที่จะทนทานต่อการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของสารอาหาร ตัวอย่าง เช่น ที่ ระยะเวลากักเก็บ 15 วัน การเพิ่มค่าความเป็นกรดเป็นด่างไบคาร์บอเนตจาก 3,000 เป็น 4,000 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้เสถียรภาพของระบบเพิ่มขึ้นอีกประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์

2.3.1.3 กรดโวเลไทล์ (Volatile Acid)

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า กรดโวเลไทล์เป็นอาหารที่สำคัญของแบคทีเรียพวกที่สร้างมีเทน ในการที่จะผลิตแก๊สมีเทนออกมา แต่ผลในทางตรงกันข้ามของมันก็คือที่ความเข้มข้นสูงอาจจะเป็นพิษต่อแบททีเรียพวกที่สร้างมีเทนได้

Buswell (5) ได้กล่าวไว้ว่า กรดโวเลไทด์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะต้องไม่เกิน 2,000 – 3,000 มิลลิกรัมต่อลิตร หรืออาจจะกล่าวได้ว่าการที่ VFA เกิน 2,000 มิลลิกรัมต่อลิตร สมดุลย์กับกรดอะซิติกจะเป็นผลทำให้ปริมาณแก๊ส

ลดลง และอาจจะหยุดยั้งขั้นตอนการเกิดมีเทน โดยไม่คำนึงถึง pH เลย และการเติมด่างเข้าไปก็จะไม่ช่วยให้ดีขึ้น ต่อมา Andrew (6) พบว่ากรดโวเลไทล์ที่มีอยู่ในขบวนการย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนนี้มี 2 รูปแบบ ชนิดที่แตกตัว S^- และไม่แตกตัว HS โดยที่กรดที่ไม่แตกตัวเป็นฟังก์ชันของ pH และความเข้มข้นของกรดโวเลไทล์ทั้งหมด ดังสมการ

$$HS = \frac{(H^+)(S)}{K_a} \qquad (2.2)$$

HS = ความเข้มข้นของกรดที่ไม่แตกตัว

H^+ = ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออน

S = ความเข้มข้นของกรดทั้งหมด

K_a = ค่าคงที่ของการแตกตัว

กรดนี้จะทำปฏิกิริยากับปริมาณไบคาร์บอเนตเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบและอัตราการเกิดแก๊ส ซึ่งจากการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์ และการลดลงของความเป็นด่างนี้เป็นสาเหตุทำให้ pH ลดลง ทั้งการเพิ่มขึ้นของกรดโวเลไทล์และการลดลงของ pH นี้เองจะเป็นผลให้ความเข้มข้นของกรดโวเลไทด์ที่ไม่แตกตัวเพิ่มมากขึ้น จนถึงระดับที่ยับยั้งแบคทีเรียพวกสร้างมีเทนได้เพราะผนังเซลล์ของแบคทีเรียจะยอมให้โมเลกุลที่ไม่แตกตัวซึมผ่านได้ดีกว่าในสภาวะที่มันแตกตัวเป็นอิออนแล้ว เพราะฉะนั้นกรดโวเลไทล์ส่วนใหญ่จะถูกแบคทีเรียใช้มากขึ้นที่ pH ต่ำ และทันทีที่กรดโวเลไทล์แตกตัวภายในเซลล์จะทำให้มี pH ลดลงเป็นผลทำให้เอ็นไซด์มีฤทธิ์เปลี่ยนแปลงไปในทางตรงกันข้าม สมมติฐานนี้ใช้อธิบายถึงปรากฏการณ์ที่กรดโวเลไทล์มีฤทธิ์ยับยั้งอย่างรุนแรงในขณะที่ pH ต่ำ (ต่ำกว่า 5.8)

2.3.1.4 อุณหภูมิ

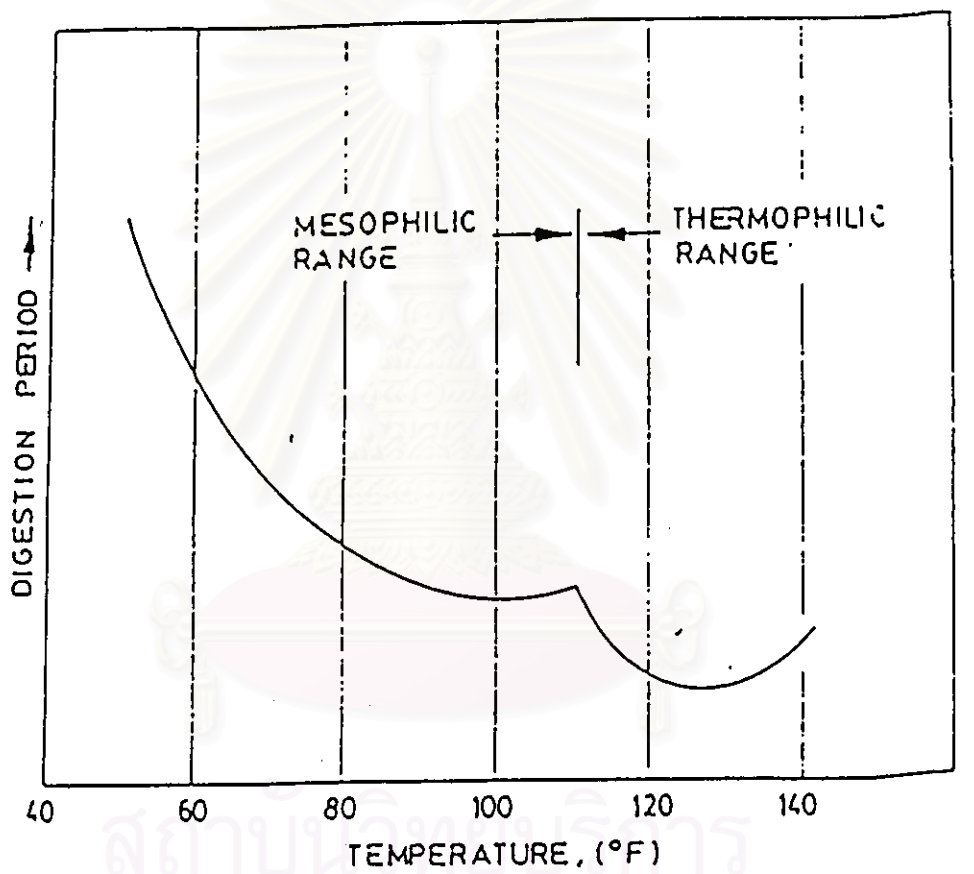
เป็นสิ่งที่สำคัญในระบบการหมักไร้ออกซิเจน ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการทำปฏิกิริยาก็จะเร็วขึ้นด้วย ซึ่งจะเป็นผลทำให้ระยะเวลาหมักลดลงดังแสดงในภาพที่ 2.2

สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการหมักแบบไร้ออกซิเจนแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ Mesophilic Temperature อุณหภูมิจะอยู่ระหว่าง 21 – 40 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงนี้ คือ 35 – 40 องศาเซลเซียส และ Thermophilic Temperature อุณหภูมิจะอยู่ระหว่าง 40 – 60 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงนี้ คือ 53 – 60 องศาเซลเซียส

2.3.1.5 สารพิษ (Toxic Material)

สำหรับของเสียที่มีความเข้มข้นของอินทรีย์สารสูง ระบบการย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนจะมีความรู้สึกต่อสิ่งเหล่านี้ได้ไวกว่าปกติ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ได้แก่พวกเกลืออินทรีย์ รวมทั้งสารประกอบอินทรีย์ที่มีพิษ ส่วนพวกอัลคาไลน์และโลหะอัลคาร์เอิร์ธนั้นจะมีค่าความเข้มข้นที่แน่นนอนในการยับยั้งและเป็นพิษ ส่วนพวกสารพิษอื่นๆ ก็มี ซัลไฟด์ โลหะหนัก และสารพวกอินทรีย์ที่เป็นพิษ ความเข้มข้นของซัลไฟด์จะแปรเปลี่ยนตั้งแต่ 50 – 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถจะยืดหยุ่นได้เล็กน้อยหรือมิฉะนั้นจะต้องทำให้คุ้นเคยเสียก่อน สำหรับวิธีการป้องกันไว้ไม่ให้เกิดพิษสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

- กำจัดสารพิษก่อนเข้าสู่ระบบ
- เจือจางให้ต่ำกว่าค่า Toxic Threshold
- เติมสารพวก antagonistic ลงในของเสีย



รูปที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิต่อระยะเวลาการย่อยสลาย (6)

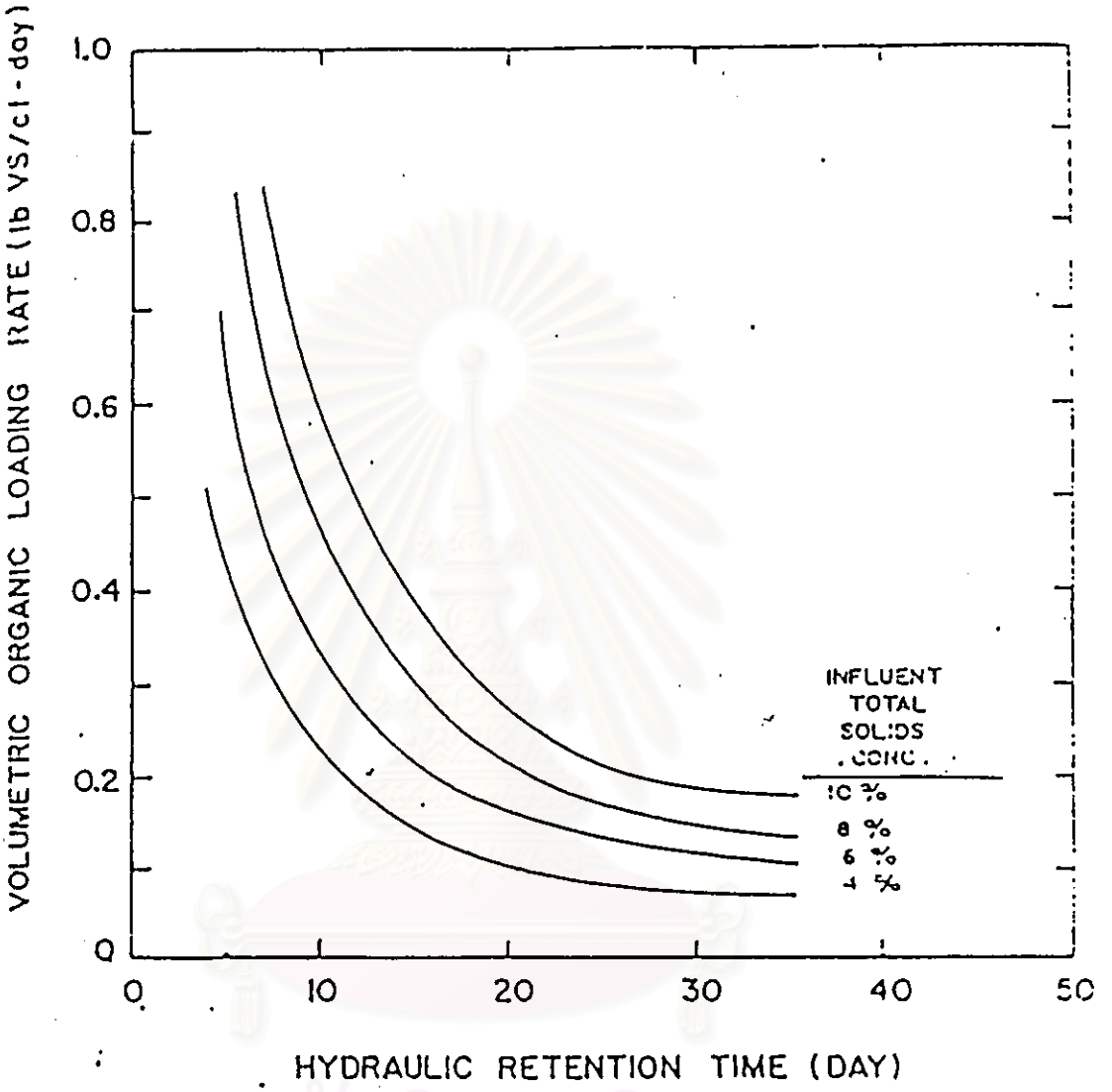
(Influence of Temperature on Digestion Time)

2.3.2 ปัจจัยทางด้านการปฏิบัติงาน (Operating Factor)

2.3.2.1 ระยะเวลาในการหมัก (Retention Time) , อัตราการให้สารอินทรีย์ (Organic Loading Rate)

อัตราของเสียที่ใส่เข้าไปเรียกว่า " Volumetric Loading Rate" (VOLR) มีหน่วยเป็นกิโลกรัมของแข็งระเหยที่ใส่เข้าไปต่อลูกบาศก์เมตรของถังหมักต่อวัน (Kg VS/m^3-day) อัตราการให้สารอินทรีย์ที่แตกต่างกันสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนอัตราการไหลผ่านถังหมัก หรือโดยการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของแข็งที่ใส่เข้าไป ในทางปฏิบัติวิธีที่ใช้ทั่วๆ ไปในการเปลี่ยนอัตราการให้สารอินทรีย์ก็คือ การเปลี่ยนอัตราการไหลซึ่งจะมีผลต่อระยะเวลาที่ของเหลวอยู่ในระบบ (Hydraulic Retention Time ; HRT) ของเครื่องปฏิกรณ์ ภาพที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการให้สารอินทรีย์ และ ระยะเวลาที่ของเหลวอยู่ในระบบ

คำนิยามของ HRT ซึ่งตัวแปรหลักในการออกแบบระบบกำจัดของเสีย HRT จะแทนเวลาที่ของเสียอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และสามารถหาได้โดยการหารปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยปริมาณของเสียที่ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ต่อหน่วยเวลา การเพิ่ม HRT เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ระบบ เมื่อ HRT ลดลงจำนวนเซลล์ที่เข้มแข็งจะถูกล้างออกจากระบบมากขึ้น แต่ถ้าต่ำกว่าขีดจำกัดที่แน่นอนจุลชีพจะถูกล้างออกจากระบบในอัตราเร็วกว่าที่มันจะเกิดขึ้นใหม่ซึ่งเป็นสาเหตุให้ระบบล้มเหลว ระยะเวลาต่ำสุดที่อยู่ในระบบขึ้นอยู่กับชนิดของจุลชีพและอุณหภูมิซึ่งชนิดของจุลชีพขึ้นอยู่กับสารอาหารที่ใส่เข้าไป แม้เราจะสามารถควบคุมระบบให้ทำงานใกล้เคียงกับระยะเวลาต่ำสุดประสิทธิภาพก็จะต่ำไปด้วย และการทำงานของระบบจะเลวลง ในทางปฏิบัติการทำงานควรมี HRT ประมาณ 2.5 เท่าของระยะเวลาต่ำสุด



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการจ่ายสารอินทรีย์, ความเข้มข้นของของแข็งและระยะเวลาที่ของเหลวอยู่ในระบบ (6)

(Relation ship between volumetric organic loading rate, Influent solid concentration and Hydraulic Retention Time)

2.4 การกวน (Mixing)

การกวนเป็นสิ่งที่สำคัญในระบบการย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจน หลักการคือการทำให้สารอินทรีย์ในถังอยู่ในสภาพแขวนลอย ทั้งนี้เพื่อให้เกิดการสัมผัสระหว่างสารอาหารกับจุลชีพและเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของระบบด้วย การกวนนั้นจะต้องให้เพียงพอที่จะป้องกันการเกิดการสะสมของสารอินทรีย์ตามจุดต่างๆ ของเครื่องปฏิกรณ์ ทั้งยังทำให้ของเหลวภายในเครื่องปฏิกรณ์มีสภาพเป็นเนื้อเดียวกัน

กรรมวิธีในการกวนของเหลวภายในเครื่องปฏิกรณ์ สามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

- หมุนเวียนตะกอนด้วยปั๊ม
- สูบอัดแก๊สไปทางด้านก้นของเครื่องปฏิกรณ์
- ใช้ใบกวน
- ใช้การสูบผ่านท่อน้ำ

2.5 สาเหตุในการล้มเหลวของระบบ (Causes of Ultimate Faillure)

Graef และ Andrew (4) ได้ศึกษาถึงปัจจัยของสิ่งแวดล้อมและการทำงานเพื่อที่จะให้ระบบทำงานอย่างมีประสิทธิภาพนั้น ได้สรุปสาเหตุของการล้มเหลวในการควบคุมระบบกำจัดของเสียโดยวิธีย่อยสลายแบบไร้ออกซิเจนไว้ดังนี้ คือ

2.5.1 การให้ของเหลวเข้าสู่ระบบมากเกินไปจะทำให้ระยะเวลาเก็บกักจุลชีพให้อยู่ในระบบลดลงจนถึงจุดซึ่งจุลชีพไม่สามารถที่จะขยายพันธุ์ได้ทัน ก่อนที่จะถูกล้างออกจากระบบ

2.5.2 การให้ปริมาณสารอินทรีย์เข้าสู่ระบบมากเกินไปจะทำให้เกิดการสะสมของกรดโวเลไทล์ ซึ่งจะไปยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียพวกที่สร้างมีเทน

2.5.3 การให้ปริมาณสารพิษเข้าสู่ระบบมากเกินไป เมื่อสารพิษเช่น โลหะหนัก สารเคมี แอมโมเนีย และอิออนลบ เข้าสู่ระบบมากเกินไปจะฆ่า "Methanogenic Organism" ซึ่งเป็นสาเหตุการตายเกิดจากการสะสมของสารพิษที่ความเข้มข้นสูง

2.6 องค์ประกอบและปริมาณแก๊สที่ได้

Quah (8) ศึกษาปริมาณแก๊สชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานน้ำมันปาล์มดิบ ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ชนิด " High rate anaerobic digestion" มีจำนวน แก๊ส 28.3 ลูกบาศก์เมตรต่อน้ำเสีย 1 ลูกบาศก์เมตร หรือ 0.59 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมของแข็งระเหย ความเข้มข้นของมีเทน 60-65 เปอร์เซ็นต์ การกำจัด BOD 90-92 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ (9)

องค์ประกอบ	จากโรงงานผลิตแก๊สชีวภาพ			จากการฝังกลบ	
	Wheatley (1979)	Fox (1984)	Hobson (1981)	Meynell (1983)	กำแพงแสน (1996) (6)
CH_4	52-95	60-70	60-70	45-65	60.60
CO_2	9-40	30-40	30-40	34-45	33.39
H_2S	0.001-5.7	0.05-2	0.007-0.2	0.5-100	
H_2	0.01-1.2		2	0-1	
N_2	0.1-18	1	4	0-1	3.85
CO	0.001		0.001-1		
NH_3	เล็กน้อย			เล็กน้อย	

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 ค่าพลังงานความร้อนต่ำสุดของแก๊สชีวภาพและเชื้อเพลิงชนิดอื่น (9)

ชนิดเชื้อเพลิง	เม็กกะจูล/กิโลกรัม	เม็กกะจูล/ลูกบาศก์เมตร
มีเทน (Methane)	50.0	35.9
แก๊สชีวภาพ (90%) (Biogas)	45.0	32.3
แก๊สชีวภาพ (60%) (Biogas)	30.0	21.5
บิวเทน (Butane)	45.7	118.5
โพรเพน (Propane)	46.4	90.9
เมทานอล (Methanol)	19.9	15.9×10^3
เอทานอล (Ethanol)	26.9	21.4×10^3
แก๊สโซลีน (Gasoline)	45.0	33.3×10^3
ดีเซล (Diesel)	42.1	34.5×10^3

ตารางที่ 2.3 ปริมาณแก๊สชีวภาพเทียบเท่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ โดยปริมาตร (9)

แก๊สชีวภาพ 1 ลูกบาศก์เมตร	เฉลี่ย 60% มีเทน	บริสุทธิ์ 90% มีเทน
บิวเทน (Butane) ,ลบ.ม.	0.18	0.27
โพรเพน (Propane), ลบ.ม.	0.24	0.36
เมทานอล (Methanol), ลิตร	1.35	2.03
เอทานอล (Ethanol), ลิตร	1.01	1.51
แก๊สโซลีน (Gasoline), ลิตร	0.65	0.97
ดีเซล (Diesel), ลิตร	0.62	0.94

2.7 จลนพลศาสตร์ของระบบชีวเคมี

การเติบโตของกลุ่มจุลชีพเป็นปรากฏการณ์ที่ซับซ้อน ประกอบด้วยเหตุการณ์ต่างๆ จำนวนมากเกิดขึ้นพร้อมกัน ซึ่งเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นอาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มคือ

- การใช้สารอาหาร และการเติบโตของเซลล์ที่เกิดขึ้นพร้อมกัน
- การสลายตัวหรือมวลที่ลดลง ซึ่งเกิดจากการใช้พลังงานภายในรักษาสภาพเซลล์ในเวลาที่ไม่มีพลังงานภายนอก
- การตายซึ่งรวมเหตุการณ์ทั้งหมดที่ทำให้ตาย

2.7.1 การเติบโตของเซลล์และการใช้สารอาหาร

2.7.1 การเติบโตของเซลล์แบบอันดับที่หนึ่ง

"อัตราการทำปฏิกิริยาสำหรับการเติบโตของแบคทีเรียเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง " แบคทีเรียแบ่งตัวแบบทวีคูณ (binary fission) จำนวนเซลล์มีชีวิตจะเพิ่มแบบชี้กำลัง และอัตราการเจริญเติบโตของแบคทีเรียอาจแสดงได้โดยสมการอันดับที่หนึ่ง (first order equation)

$$r_{GXv} = \mu Xv \qquad (2.3)$$

โดยที่ r_{GXv} = อัตราการผลิตแบคทีเรียที่มีชีวิต (กรัม/ลูกบาศก์เมตร-ชั่วโมง)

Xv = ความเข้มข้นของแบคทีเรียที่มีชีวิต (กรัม/ลูกบาศก์เมตร)

μ = ตัวคงที่อัตราการเจริญเติบโตจำเพาะ (specific growth rate constant) (ชั่วโมง$^{-1}$)

2.7.2 การใช้สารอาหาร

"อัตราการใช้สารอาหารมีความสัมพันธ์อันดับที่หนึ่งเทียบกับความเข้มข้นของเซลล์ที่มีชีวิต" จากนิยาม

$$Y = r_{GXv} / -r_S \qquad (2.4)$$

โดยที่ Y = Growth yield (กรัมแบคทีเรียที่เกิดขึ้น/กรัมสารอาหารที่หายไป)

$-r_s$ = อัตราการหายไปของสารอาหาร (กรัม/ลูกบาศก์เมตร-ชั่วโมง)

โดยการรวมสมการที่ (2.3) และ (2.4)

$$-r_S = r_{GXv} / Y = (\mu / Y) Xv \qquad (2.5)$$

อัตราส่วน μ/Y เรียกว่า อัตราการใช้สารจำเพาะ (specific rate of substrate removal และแทนด้วยสัญญาลักษณ์ K ดังนั้น

$$-r_S = r_{GXv} / Y = KXv \qquad (2.6)$$

ผลกระทบของความเข้มข้นอาหารที่มีต่อตัวคงที่อัตราการเติบโตจำเพาะ แบคทีเรียสามารถเติบโตแบบชี้กำลังได้ แม้ว่าจะมีสารอาหารชนิดหนึ่งจำนวนจำกัด (Monod, 1949) และตัวคงที่อัตราการเจริญเติบโตจำเพาะ μ จะขึ้นอยู่กับสารอาหารนั้น ซึ่งมีอยู่น้อยที่สุดเมื่อเทียบตามสัดส่วนที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโต สารอาหารอาจจะเป็นแหล่งอินทรีย์คาร์บอน ไนโตรเจน หรือปัจจัยอื่นๆ ที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโต

μ เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นเริ่มแรกของความเข้มข้นสารอาหาร μ เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารอาหารเริ่มแรกเพิ่มขึ้นและเข้าใกล้ค่าสูงสุด, μm เป็นไปตามสมการซึ่ง Monod (1949) ได้เสนอแนะไว้ดังสมการที่ 2.2

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_S + S} \qquad (2.7)$$

โดยที่ S = ความเข้มข้นของสารอาหารที่จำกัดการเจริญเติบโต (Growth limiting substrate) (กรัม/ลูกบาศก์เมตร)

K_s = ค่าคงที่การอิ่มตัว (saturation constant) ซึ่งนิยามได้ว่าเป็นความเข้มข้นของสารอาหารที่ μ ทีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของ μm (กรัม/ลูกบาศก์เมตร)

ความยุ่งยากของการใช้กลุ่มจุลชีพหลากชนิดกับสารอาหารหลากชนิด (1)

สมการของ Monod พัฒนามาจากการทดลองที่ใช้แบคทีเรียเป็น Pure cultures ให้เติบโตด้วยสารประกอบชนิดเดียว แต่การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการทางชีวเคมีประกอบด้วยส่วนผสมของสารประกอบต่างๆ และชุมชนจุลชีพที่ซับซ้อนและแปรเปลี่ยนตลอดเวลา มีผลต่อจลนพลศาสตร์ของระบบ ทำให้ตัวคงที่การเติบโตน้อยครั้งที่มีค่าคงที่ แต่อย่างไรก็ดีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการค้นคว้าความสัมพันธ์ระหว่าง μ และ S ในชุมชนผสม เห็นพ้องกันว่าสามารถใช้ความสัมพันธ์แบบ Monod อธิบายได้ และพารามิเตอร์จลนพลศาสตร์ (μ_m และ K_s) ที่ได้จากการศึกษาการเลี้ยงจุลชีพแบบต่อเนื่องเป็นค่าเฉลี่ยของจุลชีพหลายชนิดที่เป็นตัวเด่น (Predominants) ดังนั้นค่า μ_m และ K_s จึงควรกำหนดเป็นช่วงไว้แทนที่จะเป็นค่าเดียว

ในขณะที่นักวิจัยส่วนใหญ่ทางด้านจลนพลศาสตร์ของจุลชีพเน้นตัวคงที่อัตราการเจริญเติบโต แต่วิศวกรเลือกที่จะพิจารณาผลความเข้มข้นของสารอาหารที่มีต่ออัตราที่จุลชีพกำจัดสารอาหาร

ทั้งนี้ในงานด้านวิศวกรรมศาสตร์ นิยมเรียกอัตราที่จุลินทรีย์ใช้สารอาหาร (K) ว่า " unit rate " แต่ในทางชีววิทยาเรียกว่า " specific rate "

$$K = \frac{\mu}{Y} = \frac{\mu_m S}{K_S + S}\frac{1}{Y}$$

$$K = \frac{kS}{K_S + S} \qquad (2.8)$$

โดยที่ $k = \mu_m/Y$

2.7.2 การสลายตัว

การหายไปของมวลเซลล์ คือ การสลายตัวของจุลินทรีย์ การหายไปของมวลในกลุ่มจุลชีพมีหลายชนิดผสมกัน เช่นการสลายส่วนสำรอง (endogenous reserves) เพื่อได้พลังงานในการบำรุงรักษาเซลล์ การถูกล่าด้วยแบคทีเรียชนิดอื่น อีกปัจจัยหนึ่ง คือ การถูกย่อยสลาย เมื่อจุลชีพตายสารภายในจะรั่วไหลสู่ตัวกลาง เหลือแต่ผนังเซลล์ที่รวมอยู่ในมวลเซลล์ที่ไม่ละลาย

โดยทั่วไปอาจสมมติได้ว่า การสลายตัวของจุลินทรีย์เกิดแบบอันดับที่หนึ่ง โดยมีสัมประสิทธิ์คงที่ อัตราการสลายตัวขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์ (เป็นหรือตาย) ที่กำลังสลายอยู่

$$r_{dXv} = -b_v X_v \qquad (2.9)$$

$$r_{dXd} = -b_d X_d \qquad (2.10)$$

โดยที่ r_{dXv} & r_{dXd} = อัตราการตายของแบคทีเรียที่มีชีวิตและแบคทีเรียที่ตายไปแล้วตามลำดับ (กรัม/ลูกบาศก์เมตร-ชั่วโมง)

b_v & b_d = ตัวคงที่อัตราการสลายตัวจำเพาะสำหรับเซลล์ที่มีชีวิตและเซลล์ที่ตายไปแล้วตามลำดับ (ปกติจะสมมติว่าเท่ากันและคงที่สำหรับจุลชีพชนิดนั้น) (วัน$^{-1}$)

Xv & Xd = ความเข้มข้นของเซลล์ที่มีชีวิตและเซลล์ที่ตายไปแล้วตามลำดับ (กรัม/ลูกบาศก์เมตร)

2.7.3 การตาย

เซลล์มีชีวิตมีนิยามว่า คือเซลล์ที่แบ่งตัวและสร้างกลุ่ม (coliny) และเซลล์ที่ตายหมายถึง เซลล์ที่ไม่สามารถทำกิจกรรมนั้นได้ การตายแบบต่อเนื่อง (ไม่มีความกดดันภายนอก) เกี่ยวข้องกับความต้องการพลังงานเพื่อการบำรุงรักษา และการสลายตัวแบบเอนโดจีนัสที่เกี่ยวเนื่อง เมื่อไม่มีพลังงานจากภายนอก จุดนี้เกิดจากเมื่อโพลีเมอร์ที่เก็บไว้หมดไป และเริ่มสลายส่วนประกอบที่จำเป็น ความเสียหายเล็กน้อยที่เกิดกับโครงสร้างของพันธุสารทำให้ตายได้ นอกจากนี้การสลายตัวเองของ RNA มีความสำคัญต่อการตายของเซลล์

Synclair & Toppiwala (1970) เสนอแบบจำลองสำหรับการตายของแบคทีเรียดังสมการที่ 2.11

$$r_{dXv} = -\gamma Xv \qquad (2.11)$$

โดยที่ γ = สัมประสิทธิ์อัตราการตายอันดับที่หนึ่ง (ชั่วโมง$^{-1}$)

แบบจำลองนี้ใช้กับระบบแอกทิเวเทดสลัดจ์ (Activated Sludge) และสามารถทำนายข้อสังเกตหลายอย่างจากการดำเนินการทางชีวเคมี.

จากสมการที่แสดงไว้ สมการที่ (2.3)-(2.10) จะถูกนำมาใช้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อศึกษาและทำนายการดำเนินการของระบบเครื่องปฏิกรณ์ชีวเคมีแบบไร้ออกซิเจนดังกล่าวข้างต้น

2.8 ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ค่าพารามิเตอร์ μ_m และ K_s ขึ้นอยู่กับชนิดของอินทรีย์และอาหารที่ใช้ สารอาหารที่ย่อยยากกำหนดลักษณะโดยค่า μ_m ต่ำและ K_s สูง ในทางตรงกันข้ามถ้าสารอาหารย่อยง่ายจะมีค่า μ_m สูงและ K_s ต่ำ ค่าพารามิเตอร์นี้จะแปรมากในกลุ่มจุลชีพผสมแม้ว่าจะเติบโตด้วยสารอาหารชนิดเดียว ค่าพารามิเตอร์จลน์สำหรับแบคทีเรียที่ใช้กลูโคสเป็นอาหารแสดงในตารางที่ 2.4 และสำหรับแบคทีเรียที่ใช้กรดอะซิติก โพรพิโอนิก และบิวทิริก ซึ่งเป็นกรดโวเลไทล์เป็นอาหารแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับกรณีการใช้จุลชีพผสม (10)

อาหาร	μ_m, day^{-1}	K_s, mg/l	Basis for K_s
Glucose	0.38-0.49	11-29	Weight
Lactose	0.20-0.53	33-55	Weight
Skim milk	0.12	110	COD
Serine	0.43-0.54	30-50	Weight
Peptone	0.26	109	BOD_5
Soybean	0.5	355	BOD_5

ตารางที่ 2.5 ค่าพารามิเตอร์สำหรับการหมักแก๊สมีเทนโดยใช้ กรดไขมันเป็นสารอาหารของจุลชีพ (11)

อุณหภูมิ	สารอาหาร	Y mg X/mg S	b Day $^{-1}$	K Mg/mg	K_s, Mg/l	เวลากัก เก็บต่ำสุด
25	Acitic acid	0.054	0.011	4.7	869	4.2
	Propionic acid	0.041	0.040	9.8	613	2.8
	Stearic and palimitic	0.040	0.015	4.65	3,720	5.9
	acid	0.040	0.015	4.65	5,790	5.9
	Mixed acids	-	-	-	-	7.5
	Municipal sludge					
30	Acitic acid	0.058	0.037	4.8	333	4.2
35	Acitic acid	0.044	0.015	8.1	154	3.1
	Propionic acid	0.034	0.010	9.6	32	3.2
	Butyric acid	0.025	0.027	15.6	5	2.7
	Stearic and palimitic	0.040	0.015	6.67	2,000	4.0
	acid	0.040	0.015	6.67	2,235	4.0
	Mixed acids	-	-	-	-	2.8
	Municipal sludge					

สำหรับ ยิลด์ (Yield, Y) หมายถึงเป็นปริมาณชีวมวล (biomass) ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยปริมาณสารอาหารที่ถูกใช้ไป ปริมาณชีวมวลที่เกิดขึ้นระหว่างการย่อยอาหารขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารอาหารและชนิดของจุลชีพ ค่ายิลด์ของกลุ่ม จุลชีพที่ใช้ผลิตกรด ดังตารางที่ 2.6 และค่ายิลด์ของกลุ่มจุลชีพผลิตมีเทนแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.6 อัตราการเจริญเติบโตของ Enterobacter (Aerobacter) Aerogenes ภายใต้สภาวะมีอากาศและไร้อากาศ (Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook , Second Edition)

สารอาหาร	สภาวะ	Y, mg X/mg S	Acetic Production Mg X/mg S
Glucose	Anaerobic + nitrate	0.253	0.543
Mannitol	Anaerobic + nitrate	0.12	0.14

Andrews (12) พบว่าสมการทางชีวเคมีสำหรับการเมตาบอริซึมของกรดอะซิติก สามารถอธิบายได้ดังนี้

$$CH_3COOH \longrightarrow 0.12C_6H_{12}O_6 + 0.67[CO_2]_T + 0.67CH_4 \quad (2.12)$$

สูตรเอมพิริคัลของจุลชีพผลิตมีเทนให้เป็น $C_6H_{12}O_6$ และให้กรดอะซิติกเป็นตัวแทนกรดโวเลไทด์ ค่า $Y_{X/S}$ ของอะซิติกหาจาก Lawrence and McCarty (21) สมการได้ให้แสดงผลิตภัณฑ์ จากกรดอะซิติกเป็นจุลชีพ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย