บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 กล่าวนำ

ปัจจุบันนี้น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมหลายชนิด ก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์สูง เช่น น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา โรงงานผลิตอาหารกระป๋อง โรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยทั่วไปแล้ว น้ำเสียที่มีค่า BOD สูงเกินกว่า 3000 มก.ต่อลิตร อาจกล่าวได้ว่าต้องบำบัดขั้นต้นด้วยกระบวนการชีววิทยาแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระก่อน แล้วจึงบำบัดต่อด้วยกระบวนการทางชีววิทยาแบบใช้ออกซิเจนหรือวิธีการอื่นที่เหมาะสม เช่น นำไปทำปุ๋ยหมัก เป็นต้น (สุเมธ ชวเดช, 2529)

ในปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ สารอินทรีย์ที่แบคทีเรียย่อยสลายได้ประมาณ 80-90% จะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนที่ถูกนำไปสังเคราะห์สร้างเซลจึงมีน้อยมาก ส่วนในปฏิกิริยาแบบใช้ออกซิเจนนั้น สารอินทรีย์ประมาณ 50% จะถูกนำไปใช้ในการสร้างเซล ดังนั้นการกำจัดน้ำเสียด้วยกระบวนการทางชีววิทยาแบบไม่ใช้ออกซิเจน จึงมีปัญหาการกำจัดกากตะกอนน้อยมาก และเนื่องจากการเจริญเติบโตของแบคทีเรียมีอัตราต่ำ ทำให้มีความต้องการอาหารเสริมสร้างน้อยกว่าระบบที่ใช้ออกซิเจน นอกจากนี้ระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระยังให้แก๊สมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ อย่างไรก็ตาม การบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน มีข้อเสียที่สำคัญคือ แบคทีเรียที่ใช้ในระบบบำบัดเจริญเติบโตได้ช้า ทำให้ต้องใช้เวลาในการเริ่มต้นระบบ (start-up) นอกจากนี้ในระบบบำบัดจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งทำให้มีกลิ่นเหม็นและน้ำเสียอาจมีสีดำได้ เนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบของโลหะต่าง ๆ ในน้ำเสียเกิดเป็นสารประกอบซัลไฟด์ ซึ่งมีสีดำ (เสริมพล รัตสุข และ ไชยยุทธ กลิ่นสุคนธ์, 2524)

2.2 ปฏิกิริยาชีวเคมีของระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ

ปฏิกิริยาชีวเคมีที่เกิดขึ้นในระบบภายใต้สภาวะไม่ใช้ออกซิเจนอิสระที่สำคัญ ได้แก่การย่อยสลายสารอินทรีย์ การรีดักชันของสารซัลเฟตไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และการย่อยสลายไนเตรท โดยมีรายละเอียดดังนี้ (สุเมธ ชวเดช, 2529)

2.2.1 ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์

ปฏิกิริยาชีวเคมีในการย่อยสลายสารอินทรีย์สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

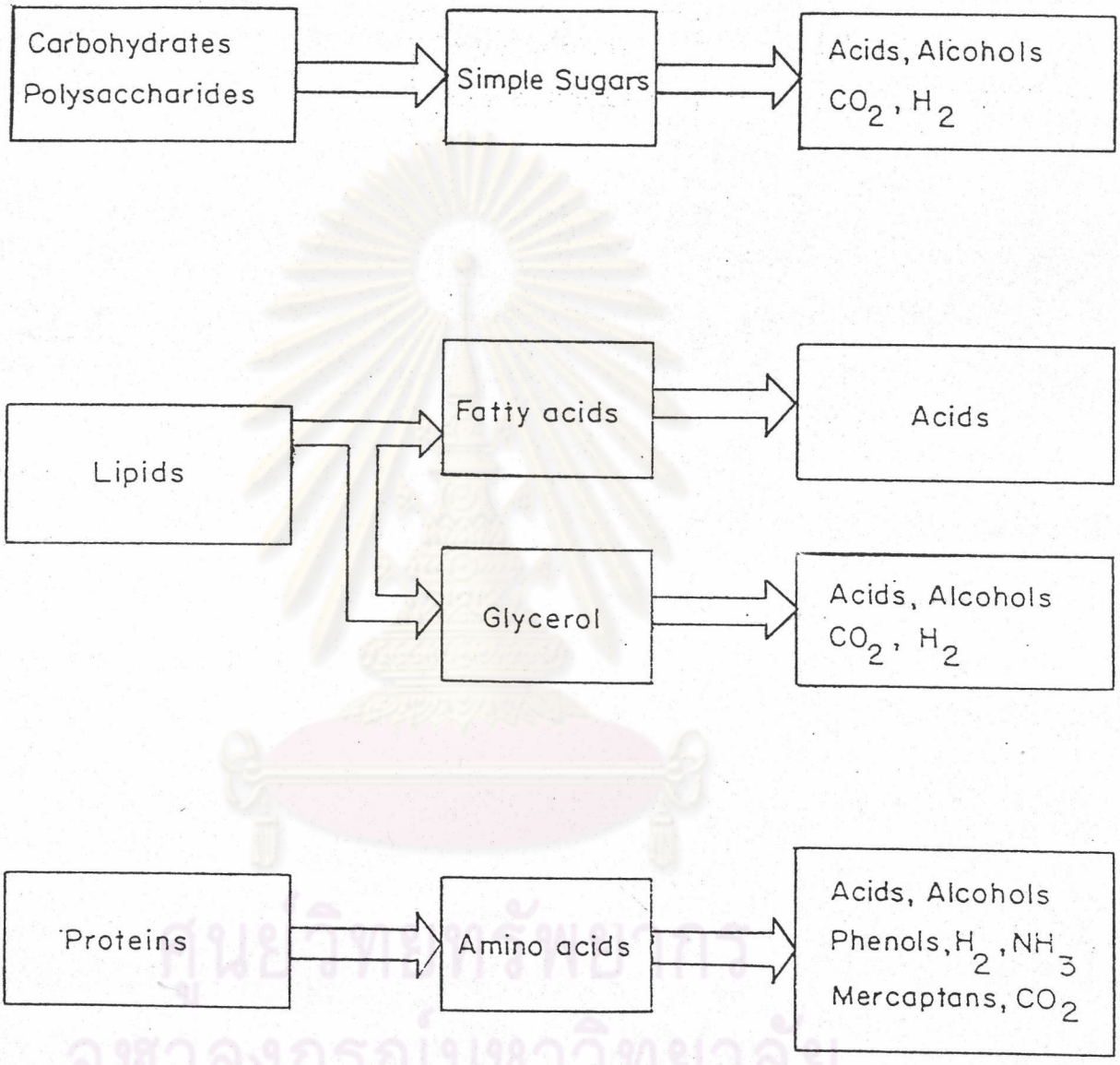
2.2.1.1 Hydrolysis ในขั้นแรกนี้สารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่มีโมเลกุลใหญ่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เช่น คาร์โบไฮเดรท ไขมัน และโปรตีนต่าง ๆ จะถูกย่อยแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กลงและสามารถละลายน้ำได้ โดยน้ำย่อยที่ปล่อยออกจากแบคทีเรีย(Extracellular enzyme) สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและละลายน้ำได้เหล่านี้จะถูกแบคทีเรียนำไปเป็นอาหาร โดยวิธีซึมผ่านผิวเซลของแบคทีเรีย (รูปที่ 2.1)

2.2.1.2 Acidogenesis สารอินทรีย์ที่อยู่ในรูปสารละลายจะถูกย่อยสลายโดยแบคทีเรีย เพื่อใช้ในการสร้างเซลใหม่ และอีกส่วนหนึ่งจะถูกนำไปใช้เป็นพลังงาน ในช่วงนี้เองสารอินทรีย์จะถูกเปลี่ยนเป็นกรดอินทรีย์และสารอื่น ๆ โดยแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรด (Acid former) กรดที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นกรดน้ำส้ม (Acetic acid) รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอน Hydrolysis และ Acidogenesis

แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรดนี้เป็นประเภท Facultative bacteria กล่าวคือสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ทั้งที่มีและไม่มีออกซิเจนอิสระ ดังนั้นแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรดจึงมีความทนต่อสภาพแวดล้อมต่าง ๆ ได้ดี นอกจากนี้แบคทีเรียกลุ่มนี้ยังมีอัตราการเจริญเติบโตสูง โดยเฉลี่ยสามารถเพิ่มจำนวนเป็น 2 เท่าได้ในเวลา 14 ชั่วโมง แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ genera Pseudomonas, Flavobacterium, Alcaligines, Escherichia และ Aerobacter

แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างไฮโดรเจน (Hydrogen-Producing Acetogenic bacteria) ก็มีความสำคัญในขั้นตอนนี้ เช่น Desulfovibrio desulfuricans สามารถเปลี่ยนแลคเตทไปเป็นอะซิเตท ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ต้องอยู่ในสภาวะที่มีการใช้ไฮโดรเจน โดยแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทน (Methane former หรือ Methanogen) ดังสมการ

$$CH_2CHOHCOO^- + 2H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$$



รูปที่ 2.1 การย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนขั้นตอน Hydrolysis และ Acidogenesis

2.2.1.3 Methanogenesis กรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจะถูกแบคทีเรียกลุ่มที่เรียกว่า Methane former เปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + 2CO_2$$

ประมาณ 70% ของแก๊สมีเทนเกิดจากการสลายตัวของกรดน้ำส้ม นอกจากนี้แก๊สมีเทนยังเกิดจากปฏิกิริยาชีวเคมีระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย ดังสมการ

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

รูปที่ 2.2 แสดงถึงการปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียภายใต้สภาวะไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ แบคทีเรียกลุ่มนี้จัดอยู่ในพวก obligate anaerobic bacteria ซึ่งดำรงชีวิตอยู่ได้ในสภาพไม่ใช้ออกซิเจนอิสระเท่านั้น ดังนั้นจึงมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมต่ำกว่าแบคทีเรียกลุ่มแรก และมีอัตราการเจริญช้ากว่าด้วย โดยเฉลี่ยจะใช้เวลา 3-5 วัน ในการเพิ่มจำนวนเป็น 2 เท่า แบคทีเรียกลุ่มนี้ส่วนใหญ่ได้แก่ genera Methanobacterium, Methanosarcina และ Methanococcus

2.2.2 ปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟต (Sulphate Reduction)

ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ (Anaerobic Condition) ซัลเฟตในน้ำเสียสามารถถูกนำไปใช้เป็นแหล่งให้ออกซิเจนโดยแบคทีเรียกลุ่มที่เรียกว่า Sulphate Reducing Bacteria หรือ SRB โดยได้พลังงานจากปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟตกับสารอินทรีย์ดังสมการ

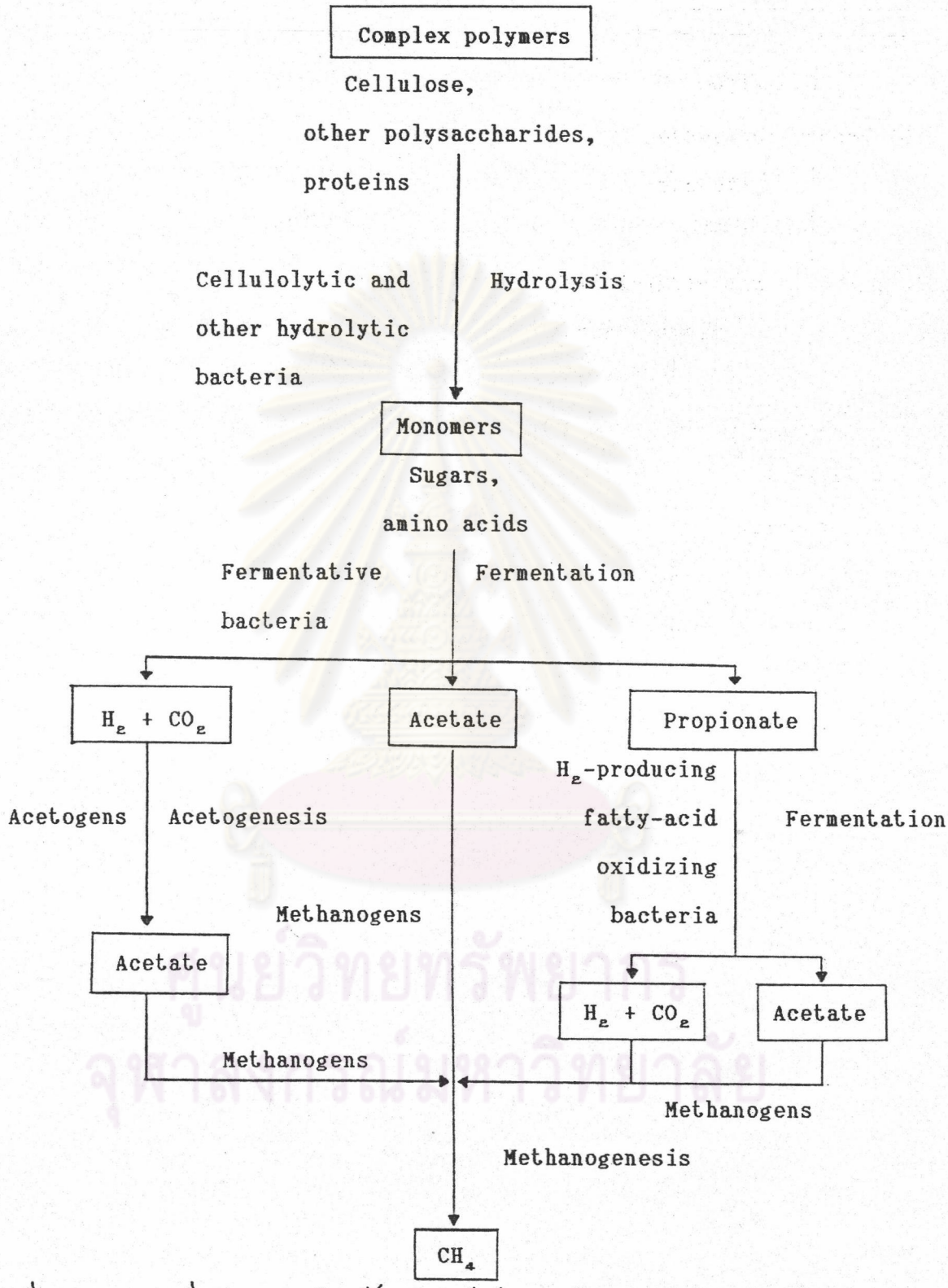
$$SO_4^{2-} + 4H_2 \longrightarrow S^{2+} + H_2O + CO_2$$

ตัวอย่างเช่น แบคทีเรียกลุ่ม Desulfovibrio ได้พลังงานจากปฏิกิริยาดังนี้

$$SO_4^{2-} + 4H_2 \longrightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$$

$$SO_4^{2-} + CH_3COOH \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$$

จะเห็นว่าปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟตโดย SRB จะได้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือแก๊สไข่เน่า ซึ่งมีกลิ่นเหม็นรบกวน มักจะเกิดในท่อระบายน้ำเสียทั่วไปและในบ่อบำบัด แบคทีเรียกลุ่มนี้สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงค่า pH และอุณหภูมิของน้ำเสียได้ดี ดังนั้นการเกิดกลิ่นเหม็นของแก๊สไข่เน่าจึงเกิดขึ้นทั่วไป ไม่ว่าระบบบำบัดจะอยู่ในสภาพใดก็ตาม ความรุนแรงของกลิ่นขึ้นกับค่า pH ของน้ำเสีย ดังสมการ



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียภายใต้สภาวะไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

$$H_2S \rightleftharpoons HS + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H^+ + S^{2-}$$

จะเห็นได้ว่าภายในสภาวะเป็นกรด ระบบหมักจะมีกลิ่นเหม็นรุนแรงขึ้น ดังนั้นในการควบคุมปัญหากลิ่นเหม็นรบกวนในระบบหมัก จึงต้องปรับค่า pH ให้สูงกว่า 7 ขึ้นไป ในระบบหมักทั่วไปที่อยู่ในสภาพเป็นกลาง (pH ประมาณ 7) จะทำให้ตะกอนแบคทีเรียเป็นสีดำ แต่ถ้าในกรณีระบบหมักมีสภาพเป็นกรด หรืออยู่ในสภาวะ Acidogenesis จะไม่เกิดตะกอน Metal Sulphide ดังนั้นตะกอนแบคทีเรียจะมีตะกอนสีเทา และมีกลิ่นเหม็นรุนแรง

2.2.3 ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารไนเตรท

น้ำเสียที่มีสารไนเตรทอยู่ภายใต้สภาพไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ แบคทีเรียกลุ่มหนึ่งสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาชีวเคมีระหว่างสารไนเตรทกับสารอินทรีย์ แบคทีเรียกลุ่มนี้เรียกว่า Denitrifying bacteria ซึ่งการดำรงชีวิตเป็นแบบ Heterotrophic และเป็นพวก Facultative โดยอาศัยพลังงานจากสารอินทรีย์ต่าง ๆ แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ Pseudomomas, Archromobacter, Bacillus และ Micrococcus ตัวอย่างเช่น สารอินทรีย์เป็นเมทานอล ไนเตรทจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจนดังสมการ

$$NO^-_3 + 5/6\ CH_3COOH \longrightarrow 1/2\ N_2 + 5/6\ CO_2 + 7/6\ H_2O + OH^- + Energy$$

2.3 วัฏจักรซัลเฟอร์ (Sulphur Cycle)

อิออนของสารซัลเฟตเป็นหนึ่งในแอนอิออน (anion) ที่สำคัญที่พบในแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งมีความสำคัญต่อการผลิตน้ำเพื่อการบริโภค เนื่องจากอิออนของสารซัลเฟตมีฤทธิ์เป็นยาถ่ายได้ถ้ามีปริมาณมากพอ ความเข้มข้นสูงสุดของสารซัลเฟตที่ไม่เป็นอันตรายต่อการบริโภค คือ 250 มก.ต่อลิตร (Sawyer และ McCarty, 1978) สารซัลเฟตมีความสำคัญทั้งในภาครัฐและอุตสาหกรรม เนื่องจากถ้าในน้ำมีปริมาณสารซัลเฟตมากพอจะทำให้เกิดตะกรันในหม้อต้ม (boilers) และในอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) นอกจากนี้สารซัลเฟตยังก่อให้เกิดปัญหาที่สำคัญในการควบคุมและบำบัดน้ำเสีย โดยจะเกิดปัญหาด้านกลิ่นและปัญหาการสึกกร่อนของท่อ เนื่องมาจากการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ภายใต้สภาวะไม่มีออกซิเจน ความรู้เกี่ยวกับวัฏจักรซัลเฟอร์ จะทำให้เข้าใจถึงการแปลงรูป (transformation) ของ

ธาตุซัลเฟอร์ได้ดียิ่งขึ้น (Pelczar, Chan และ Kreig, 1986)

การเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีโดยจุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้องกับวัฏจักรซัลเฟอร์ พิจารณาจากรูปที่ 2.3 ประกอบ

ซัลเฟอร์ที่อยู่ในรูป element form (S) พืชและสัตว์ไม่สามารถนำไปใช้ได้ มีแบคทีเรียบางชนิด เช่น sulphur oxidizing bateria สามารถออกซิไดซ์ซัลเฟอร์เป็นซัลเฟต เช่น Thiobacillus thiooxidans ซึ่งเป็น autotrop ดังสมการ

$$2\ S + H_2O + 3O_2 \longrightarrow 3\ H_2SO_4$$

ซัลเฟอร์สามารถถูกดูดซึมโดยพืช โดยจะถูกนำไปใช้ในการสร้างกรดอะมิโน (Sulphur containing amino acid) และสร้างเป็นโปรตีนตามลำดับ จากนั้นพืชจะเป็นอาหารสัตว์ โดยบางส่วนจะถูกย่อยสลายในร่างกายได้ซัลเฟต เมื่อสัตว์และพืชตายหรือมีการขับถ่ายของเสีย ก็จะแปรสภาพอยู่ในรูปของของเสียอินทรีย์ (waste organic matter) ซึ่งจะถูกย่อยสลายโดยแบคทีเรียในที่สุด (Pelczar, Chan และ Kreig, 1986)

$$\text{Organic matter} + O_2 \longrightarrow \text{Organic acid} + CO_2$$

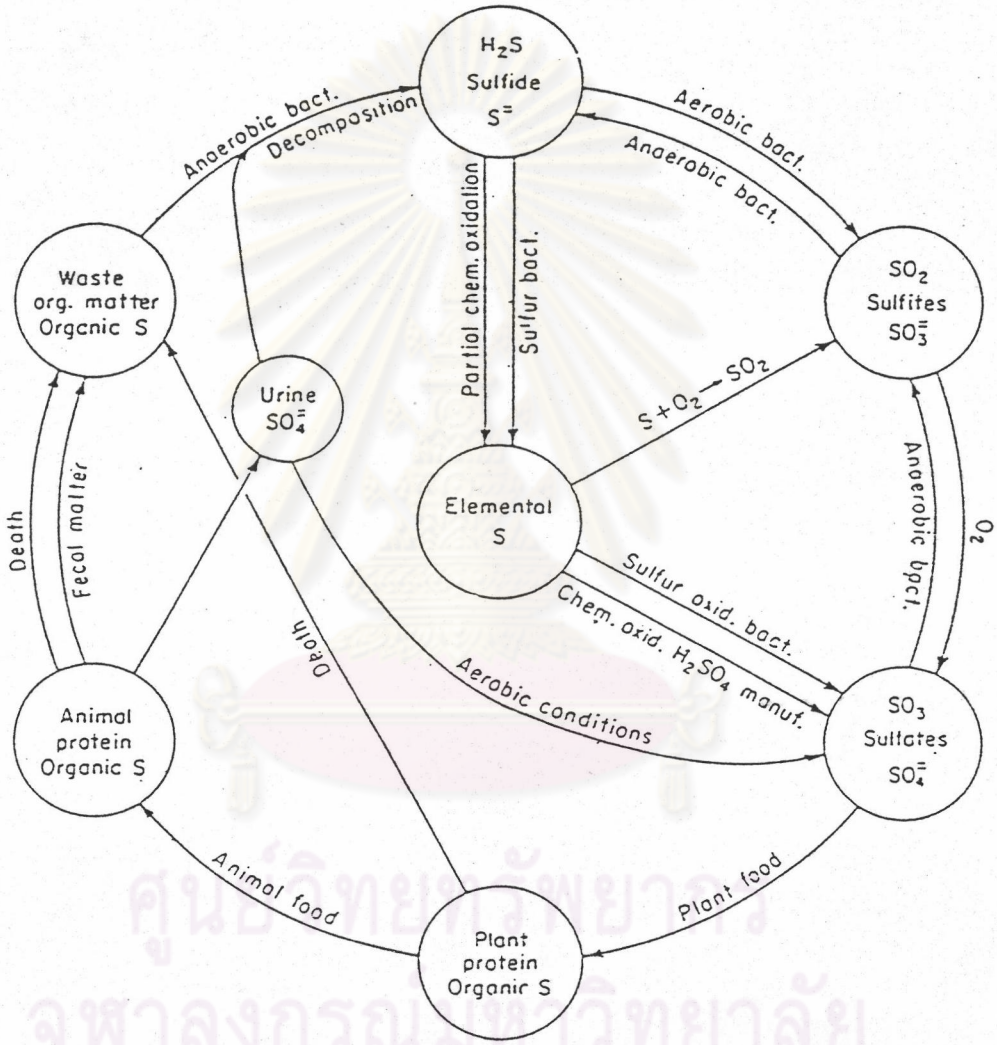
$$\begin{array}{lll} CH_2\ SH & & CH_3 \\ | & & \\ CH\ NH_2 + H_2O & \longrightarrow & C = O + H_2S + NH_3 \\ | & & \\ COOH & & COOH \\ \text{cysteine} & & \text{pyruvic acid} \end{array}$$

กรดอินทรีย์จะเป็นตัวให้อิเลคตรอนสำหรับการรีดิวซ์สารซัลเฟตเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดย SRB เช่น Desulfotomaculum (Pelczar, Chan และ Kreig, 1986)

$$\left[\begin{array}{l} \text{Organic matter} \\ \text{Organic acid} \\ \text{Alcohol} \\ \text{Carbonecous compounds} \end{array}\right] + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + CO_2$$

จุลินทรีย์ที่สามารถสังเคราะห์แสงได้จะใช้ H_2S เป็นตัวให้อิเลคตรอนไปรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ (Pelczar, Chan และ Kreig, 1986)

$$CO_2 + H_2S \longrightarrow (CH_2O)_x + S$$



รูปที่ 2.3 วัฏจักรซัลเฟอร์ (Sawyer และ McCarty, 1978)

2.4 หลักการกระบวนการซัลเฟตรีดักชัน

2.4.1 แบคทีเรียกลุ่มที่รีดิวซ์สารซัลเฟต (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจน สารซัลเฟตจะถูกใช้เป็นตัวรับอิเลคตรอน (electron acceptor) โดยแบคทีเรียกลุ่มหนึ่งที่มีความสามารถใช้กรดอินทรีย์ กรดไขมันและอัลกอฮอล์ เป็นตัวให้อิเลคตรอน (electron donor) แบคทีเรียหลายชนิดในกลุ่มนี้สร้างเอนไซม์ hydrogenase ได้ จึงทำให้สามารถใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวให้อิเลคตรอนได้ด้วย

SRB สามารถถูกแบ่งได้เป็น 10 genera ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งสรุปได้ดังนี้

กลุ่มที่ 1	Desulfovibrio	- ใช้แลคเตท ไพรูเวท เอธานอล หรือกรดไขมัน
	Desulfomonas	เป็นแหล่งคาร์บอนและแหล่งพลังงาน
	Desulfotomaculum	- รีดิวซ์สารซัลเฟตไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์
	Desulfobulbus	
กลุ่มที่ 2	Desulfobacter	- มีความสามารถพิเศษในการออกซิไดซ์
	Desulfococcus	กรดไขมัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งอะซิเตท
	Desulfosarcina	- รีดิวซ์สารซัลเฟตไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์
	Desulfomena	

SRB สามารถใช้สารตั้งต้น (substrate) เป็นตัวให้อิเลคตรอนได้หลายชนิด แลคเตทและไพรูเวทถูกใช้มากที่สุด แบคทีเรียหลายสปีชีส์ (species) ในกลุ่ม 1 สามารถใช้มาเลท ฟอร์เมท และ primary alcohol (เช่น เมธานอล เอธานอล โพรพานอล และบิวทานอล) บางสายพันธุ์ (strains) ของ Desulfotomaculum สามารถใช้กลูโคสได้ แต่ค่อนข้างพบยาก ในกลุ่ม 1 SRB จะออกซิไดซ์สารตั้งต้นเป็นแหล่งพลังงาน เพื่อเปลี่ยนเป็นอะซิเตทและปล่อยออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (end product) แบคทีเรียในกลุ่ม 2 ต่างจากกลุ่ม 1 คือ มันสามารถออกซิไดซ์กรดไขมัน แลคเตท ซัคซิเนท และแม้แต่เบนโซเอทไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ Desulfosarcina, Desulfotomaculum และ Desulfovibrio มีการเจริญเติบโตชนิด lithotrophic เหมือนกัน กล่าวคือ ใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวให้อิเลคตรอน ซัลเฟตเป็นตัวรับอิเลคตรอน และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแหล่งคาร์บอน

ตารางที่ 2.1 คุณลักษณะของ SRB (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

Genus	Characteristics	DNA (mole % GC)
Group I sulfate reducers:Non-acetate oxidizers		
Desulfovibrio	Polarly flagellated, curved rods, no spores; Gram negative; contain desulfoviridin; seven species recognized, one thermophilic	46-61
Desulfomonas	Long, fat rods; nonmotile; no spores; Gram negative;contain desulfoviridin; habitat, intestinal tract; one species	66-67
Desulfotomaculum	Straight or curved rods; motile by peritrichous or polar flagellation, Gram negative; desulfoviridin absent; produce endospores; four species, one thermophilic; one species capable of utilizing acetate as energy source	37-46
Archaeoglobus	Archaebacterium; extreme thermophile, temperature optimum, 83°C; contains some unique coenzymes of methanogenic bacteria, makes small amount of methane during growth, H_2, formate glucose, lactate, and pyruvate serve as electron donors, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, or SO_3^{2-} as electron acceptor, one species	46
Desulfobulbus	Ovoid or lemon-shaped cells; no spores; Gram negative; desulfoviridin absent; if motile, by single polar flagellum; utilizes only propionate as electron donor with acetate + CO_2 as products; one species	59
Group II sulfate reducers: Acetate-oxidizers		
Desulfobacter	Rods; no spores, Gram negative; desulfoviridin absent; if motile, by single polar flagellum; utilizes only acetate as electron donor and oxidizes it to CO_2 via the citric acid cycle; one species	45
Desulfobacterium	Rods, some with gas vesicles, marine; capable of autotrophic growth via the acetyl-CoA pathway, three species	
Desulfococcus	Spherical cells; nonmotile; Gram negative; desulfoviridin present, no spores; utilizes C_1 - C_{14} fatty acid as electron donor with complete oxidation to CO_2; capable of autotrophic growth via the acetyl-CoA pathway; one species	57
Desulfonema	Large filamentous gliding bacteria; Gram positive; no spores; desulfoviridin present or absent; utilizes C_2-C_{18} fatty acids as electron donor with complete oxidation to CO_2; capable of autotrophic growth via the acetyl-CoA pathway; one species	34-41
Desulfosarcina	Cells in packets (sarcina arrangement); Gram negative no spores; desulfoviridin absent; utilizes C_2-C_{14} fatty acids as electron donor with complete oxidation to CO_2; capable of autotrophic growth via the acetyl-CoA pathway, one species	
Dissimilatory sulfur reducers:		
Desulfuromonas	Straight robs, single lateral flagellum; no spores; Gram negative; does not reduce sulfate; acetate, succinate, ethanol or propanol used as electron donor; obligate anaerobe; three species	50-63
Campylobacter	Curved, vibrio-shaped rods; polar flagella; Gram negative; no spores; unable to reduce sulfate but can reduce sulfur, sulfite, thiosulfate, nitrate, or fumarate anaerobically with acetate or a variety of other carbon/electron donor sources; facultative aerobe	40-42

SRB นอกจากจะสามารถใช้สารซัลเฟตเป็นตัวรับอิเลคตรอนในการเจริญเติบโตแล้ว SRB หลายชนิดยังสามารถใช้ไนเตรท (NO_3^-) เป็นตัวรับอิเลคตรอน รีดิวซ์ไนเตรทเป็นแอมโมเนีย (NH_3) และยังสามารถใช้สารอินทรีย์บางชนิดเพื่อใช้ในการสร้างพลังงานโดยผ่านทาง fermentative pathways ในกรณีที่ไม่มีสารซัลเฟตหรือตัวรับอิเลคตรอนตัวอื่นเหลืออยู่เลย สารอินทรีย์ดังกล่าวที่ใช้มากคือ ไพรูเวท ซึ่งถูกเปลี่ยนผ่านปฏิกิริยา phosphoroclastic ไปเป็นอะซิเตท คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ในกรณีที่เป็นแลคเตทหรือเอธานอล จะได้พลังงานไม่เพียงพอจากการ fermentation กรณีนี้จำเป็นต้องการสารซัลเฟต ถึงแม้ว่าจะมีแบคทีเรียกลุ่มที่ใช้ไฮโดรเจน (เช่น methanogen) รวมอยู่ด้วย การเกิด fermentation ของ SRB เพื่อเปลี่ยนแลคเตท หรือ เอธานอลไปเป็นอะซิเตทและไฮโดรเจนก็เกิดขึ้นได้ (ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะถูกใช้โดย methanogen ทันทีเพื่อเปลี่ยนเป็นมีเทน) การเปรียบเทียบค่า growth yield จะสูงมากกว่า เมื่อเกิดการใช้ไพรูเวทควบคู่กับการรีดักชันของสารซัลเฟต

SRB เป็นแบคทีเรียชนิด obligate anaerobic พบได้ทั่วไปทั้งบนบกและในน้ำที่เกิดสภาวะไม่มีออกซิเจน (anaerobic) Desulfovibrio พบได้ในแหล่งน้ำหรือขอนไม้ที่เน่าเปื่อย ซึ่งมีสารอินทรีย์จำนวนมากและมีสารซัลเฟตมากเพียงพอ Desulfotomaculum มีลักษณะเป็น endospore-forming rods พบได้ในดิน และมีบางสปีชีส์เจริญได้ในที่ที่อุณหภูมิสูง (thermophilic) การเจริญเติบโตและการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตโดย Desulfotomaculum ในอาหารกระป๋อง ทำให้เกิดการเน่าเสียชนิดที่เรียกว่า "sulfide stinker" SRB ใน genera อื่น ๆ พบได้ทั่วไปในน้ำจืดหรือในน้ำทะเลที่มีสภาวะไม่มีออกซิเจน

2.4.2 แบคทีเรียกลุ่มที่รีดิวซ์สารซัลเฟอร์และการเกิดซัลเฟอร์รีดักชัน

แบคทีเรียหลายชนิดสามารถรีดิวซ์ธาตุซัลเฟอร์ (elemental sulphur) ไปเป็นซัลไฟด์ แต่ไม่สามารถรีดิวซ์สารซัลเฟตไปเป็นซัลไฟด์ อย่างไรก็ตามความสามารถในการรีดิวซ์ธาตุซัลเฟอร์หรือสารประกอบซัลเฟอร์อื่นๆเช่น ไทโอซัลเฟต ซัลไฟต์ หรือไดเมทธิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) ยังพบได้ในแบคทีเรียชนิด facultative anaerobe หลายชนิด เช่น Proteus, Campylobacter, Pseudomonas และ Salmonella แต่ Desulfuromonas ต่างจากแบคทีเรียเหล่านี้เนื่องจากเป็น Obligate anaerobe และสามารถใช้ธาตุซัลเฟอร์เป็นตัวรับอิเลคตรอนได้เพียงอย่างเดียว (ตารางที่ 2.1)

2.4.3 ปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟต (Sulphate Reduction)

สารประกอบซัลเฟอร์หลายชนิด เป็นตัวรับอิเลคตรอนที่สำคัญในกระบวนการหายใจแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic respiration) ค่า oxidation state ของสารประกอบซัลเฟอร์ที่สำคัญได้แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่า oxidation state ของสารประกอบซัลเฟอร์ และตัวให้อิเลคตรอนสำหรับการรีดักชันของสารซัลเฟต (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

Compound	Oxidation state
A. Oxidation states of key sulfur compounds	
Organic S (R-SH)	-2
Sulfide (H_2S)	-2
Elemental sulfur (S°)	0
Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$)	+2 (average per S)
Tetrathionate ($S_4O_6^{2-}$)	+2 (average per S)
Sulfur dioxide (SO_2)	+4
Sulfur (SO_3^{2-})	+4
Sulfur trioxide (SO_3)	+6
Sulfate (SO_4^{2-})	+6
B. Some electron donors used for sulfate reduction	
H_2	Propionate
Lactate	Acetate
Pyruvate	Butyrate
Ethanol	Fatty acids
Fumarate	Benzoate
Malate	Indole
Choline	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารซัลเฟตเป็น oxidized form ของธาตุซัลเฟอร์ที่พบมากที่สุด และเป็นหนึ่งในแอนอิออนที่สำคัญที่พบในน้ำทะเลซึ่งถูกใช้โดย SRB ที่พบมากในธรรมชาติ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตจะได้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ การเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

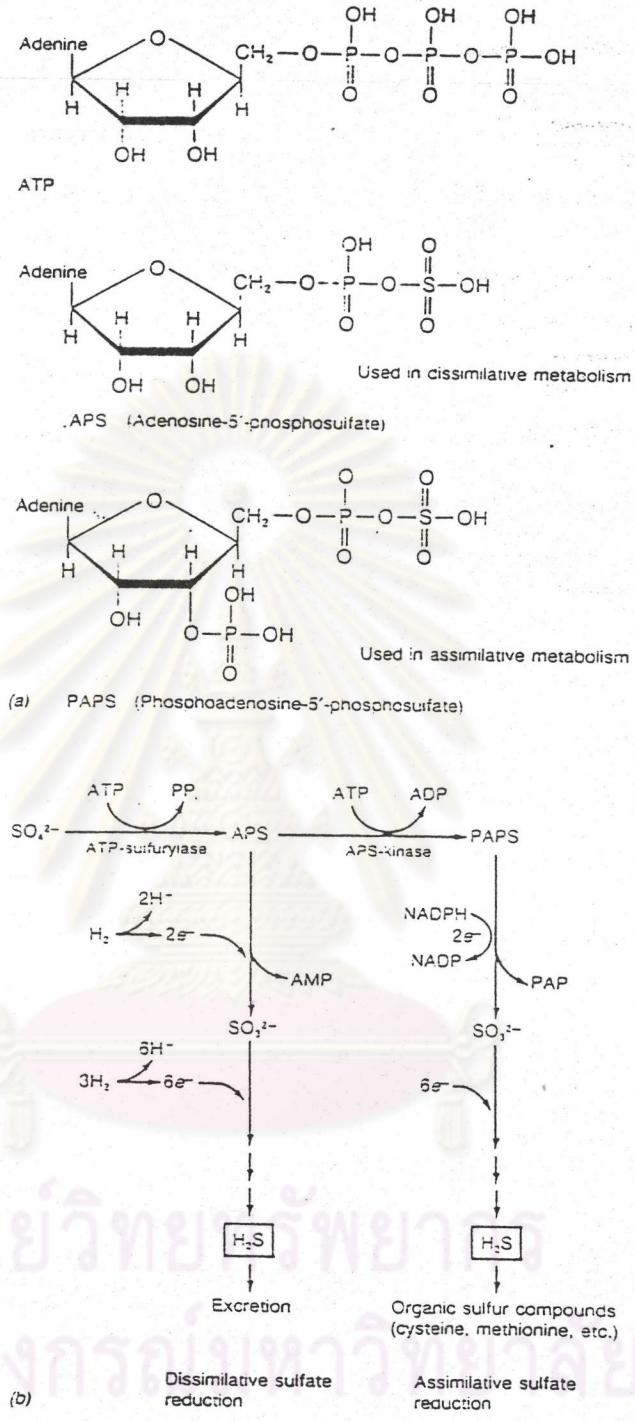
- assimilative sulphate reduction
- dissimilative sulphate reduction

สิ่งมีชีวิตหลายชนิดรวมทั้งพวกพืชชั้นสูง สาหร่าย รา และแบคทีเรียส่วนมากใช้สารซัลเฟตเป็นแหล่งซัลเฟอร์ สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางชีววิทยา (biosynthesis) แต่ความสามารถในการใช้สารซัลเฟตเป็นตัวรับอิเลคตรอนเพื่อใช้ในกระบวนการสร้างพลังงานมีเฉพาะใน SRB เท่านั้น

การเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีอิเลคตรอนเกี่ยวข้องในขั้นตอนต่าง ๆ 8 อิเลคตรอน อิออนของสารซัลเฟต (Sulphate ion) ค่อนข้างเสถียร (stable) และไม่สามารถนำไปใช้ได้ถ้าไม่ได้รับการกระตุ้น (activate) สารซัลเฟตจะถูกกระตุ้นโดย ATP โดยเอนไซม์ ATP sulfurylase จะคะตะไลซ์ให้เกิดการเกาะติดกันของอิออนของสารซัลเฟตกับฟอสเฟตของ ATP เกิดเป็น adenosine phosphosulfate, APS ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ในการเกิด dissimilative sulphate reduction อิออนของสารซัลเฟตของ APS จะถูกรีดิวซ์โดยตรงเป็นซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) แต่ใน assimilative sulphate reduction จะเกิดการเติมฟอสเฟตอีกตัวหนึ่งที่ APS เกิดเป็น phosphoadenosine phosphosulfate, PAPS จากนั้นอิออนของสารซัลเฟตจะถูกรีดิวซ์ ในปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ ผลิตภัณฑ์แรกของการรีดักชันของสารซัลเฟตคือ ซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) ทันทีที่เกิด SO_3^{2-} ก็จะเกิดรีดักชันต่อไปทันที จุลินทรีย์หลายชนิดสามารถรีดิวซ์ SO_3^{2-} เพื่อใช้เป็นตัวรับอิเลคตรอน หรือเพื่อลดความเป็นพิษ (detoxification) ของซัลไฟต์ ใน assimilative sulphate reduction ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบอินทรีย์ของซัลเฟอร์ เช่น ในรูปของกรดอะมิโน แต่ใน dissimilative sulphate reduction ไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกปล่อยออกมา (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

ไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเป็นพิษสูง เนื่องจากสามารถรวมตัวกับเหล็ก (iron) ใน cytochrome และสารประกอบที่มีเหล็กภายในเซลล์ การลดความเป็นพิษของซัลไฟด์ในสิ่งแวดล้อมเกิดได้โดยการรวมตัวกับเหล็ก เกิด FeS ซึ่งไม่ละลายน้ำ จุลินทรีย์รวมทั้ง SRB ก็สามารถได้รับ

018780



รูปที่ 2.4 (a) โครงสร้างของ APS และ PAPS

(b) การเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตทั้ง 2 ชนิด

(Brock, Madigan และ Hall, 1988)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิษจากซัลไฟด์ แต่โดยทั่วไปแล้วในสิ่งแวดล้อมจะมีเหล็กเพียงพอซึ่งทำให้ไฮโดรเจนซัลไฟด์เปลี่ยนรูปเป็น FeS การเกิดตะกอนสีดำในที่ที่เกิดรีดักชันของสารซัลเฟตก็เกิดเนื่องจากการสะสมของ FeS

2.4.4 แบคทีเรียกลุ่มที่สร้างแก๊สมีเทน (Methane Producing Bacteria, Methanogen, MPB)

ในกระบวนการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต มักเกิดกระบวนการ Methanogensis ดังกล่าวมาแล้ว สารตั้งต้น 9 ชนิดสามารถใช้ในการเปลี่ยนเป็นมีเทนโดย MPB คาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่ถูกใช้มากที่สุด อิเลคตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้มาจากการ derive จากไฮโดรเจน ในสภาวะที่มีไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ MPB จะเจริญเติบโตแบบ autotrophic ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นทั้งแหล่งคาร์บอนและตัวรับอิเลคตรอน นอกจากคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว สารตั้งต้นอื่น ๆ ที่ MPB ใช้ในการเปลี่ยนเป็นมีเทนแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สารตั้งต้นที่สามารถเปลี่ยนเป็นมีเทนโดย MPB (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

CO_2-type substrates
Carbon dioxide CO_2
Formate HCOOH
Carbon monoxide CO
Methyl substrates
Methanol CH_3OH
Methylamine $CH_3NH_3^+$
Dimethylamine $(CH_3)_2NH_2^+$
Trimethylamine $(CH_3)_3NH^+$
Acetoclastic substrate
Acetate CH_3COOH

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าเราสามารถแบ่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสร้างมีเทน (Methanogenesis) ได้ 3 ชนิด (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

- CO_2 - type substrates :

$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 32 k cal/reaction

$4HCOOH \longrightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 67 k cal/reaction

$4CO + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 3CO_2$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 50 k cal/reaction

- methyl group substrate เกิดรีดักชันของสารประกอบที่มีหมู่เมทธิลไปเป็นมีเทน ตัวอย่างเช่น การเกิดรีดักชันของเมธานอลและเมธิลามีน (methylamine)

$4CH_3OH \longrightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 77 k cal/reaction

$4CH_3NH_3Cl + 2H_2O \longrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4NH_4Cl$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 55 k cal/reaction

ปฏิกิริยาเหล่านี้ บางโมเลกุลของสารตั้งต้นจะเป็นตัวให้อิเลคตรอน และถูกออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ขณะที่บางโมเลกุลถูกรีดิวซ์และถูกใช้เป็นตัวรับอิเลคตรอน เมื่อมีการเจริญเติบโตบนสารเมทธิล พลังงานที่ใช้ในการรีดิวซ์ในกระบวนการสร้างมีเทนมาจากไฮโดรเจน ในกรณีของเมธานอล สามารถเขียนได้ คือ

$CH_3OH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 27 k cal/reaction

- acetoclastic reaction เกิดแยก (cleavage) อะซิเตทเป็นมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$ $\Delta G^{\circ\prime}$ - 32 k cal/reaction

มี MPB 2 genera คือ Methanosarcina และ Methanothrix ที่สามารถเกิด acetoclastic reaction

MPB สามารถแบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ 5 กลุ่ม จำนวน 10 genera ดังแสดงในตารางที่ 2.4 MPB มีความจำเพาะต่อการใช้สารตั้งต้นไม่กี่ชนิด (ตารางที่ 2.3 และ 2.4) เมื่อมีการเจริญเติบโตแบบ autotrophic มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแหล่งคาร์บอน MPB สามารถ metabolize สารอินทรีย์ไปเป็นมีเทนโดยใช้สารตัวกลาง (intermediate) ที่เกิดระหว่าง catabolic process เป็น biosynthetic precursor จริง ๆ แล้วการเจริญเติบโตของ MPB มีความต้องการสารอาหารเพิ่มขึ้นได้แก่ yeast extract หรือ casein digest MPB บางชนิดต้องการวิตะมิน ซึ่งได้แก่ไรโบฟลาวิน แพนโททินิคแอซิด ไทอามิน ไบโอติน และ พาราอิมิโนเบนโซเอท MPB ทุกชนิดใช้ NH_4^+ เป็นแหล่งไนโตรเจน นอกจากนี้ยังต้องการอาหารเสริมสร้าง (trace element) เช่น นิเกิล เหล็ก และโคบอลต์ (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของ MPB (Brock, Madigan และ Hall,1988)

Genus	Morphology	Gram reaction	Number of species	Substrates for methanogenesis	DNA (mole % GC)
GROUP I					
Methanobacterium	Long rods	+ or -	3	H_2 + CO_2, formate	33-50
Methanobrevibacter	Short rods	+	3	H_2 + CO_2, formate	27-32
GROUP II					
Methanothermus	Rods	+	2	H_2 + CO_2	33
GROUP III					
Methanococcus	Irregular cocci	-	6	H_2 + CO_2, formate	31-40
CROUP IV					
Methanomicrobium	Short rods	-	2	H_2 + CO_2, formate	45-49
Methanogenium	Irregular cocci	-	4	H_2 + CO_2, formate	51-61
Methanospirillum	Spirilla	-	1	H_2 + CO_2, formate	46-50
GROUP V					
Methanosarcina	Large irregular cocci in packets	+	3	H_2 + CO_2, formate methanol, methylamines, acetate	41-43
Methanococcoides	Irregular cocci	-	1	methanol methylamines	42
Methanothrix	Long rods to filaments	-	2	Acetate	52

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4.5 กระบวนการสร้างมีเทน (Methanogenesis)

การสร้างมีเทนเกิดจากแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทน (Methane-Producing bacteria, MPB หรือ Methanogen) MPB ส่วนมากใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวรับอิเลคตรอนในกระบวนการหายใจแบบไม่ใช้ออกซิเจน เพื่อเปลี่ยนเป็นมีเทน โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวให้อิเลคตรอน ปฏิกิริยาของกระบวนการสร้างมีเทนคือ

$$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -32 \text{ k cal}$$

สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น โพลีแซคคาไรด์ โปรตีนและไขมัน สามารถเปลี่ยนเป็นมีเทน โดยการทำงานของแบคทีเรียหลายชนิด ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน สารตั้งต้นของมีเทนคือไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสารตั้งต้นนี้เกิดจากแอคติวิตี้ของ fermentative anaerobes ในการเปลี่ยนสารโพลีแซคคาไรด์ เช่น เซลลูโลสไปเป็นมีเทน มีแบคทีเรีย 5 กลุ่มที่เกี่ยวข้องดังแสดงในตารางที่ 2.5 cellulolytic bacteria จะตัด (cleave) โมเลกุลเซลลูโลสออกเป็นเซลโลไบโอส (cellobiose) ซึ่งเป็นกลูโคสต่อกัน 2 โมเลกุล และตัดออกเป็นกลูโคสโมเลกุลเดี่ยว กลูโคสจะผ่านกระบวนการหมัก (fermentation) โดย Fermentative anaerobes ได้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดได้แก่ อะซิเตท โพรพิโอเนท บิวไทเรท ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรก จะถูกใช้ทันทีโดย MPB เช่นเดียวกับอะซิเตท (Brock, Madigan และ Hall,1988)

แบคทีเรียที่สำคัญในการเปลี่ยนสารที่มีโมเลกุลซับซ้อนไปเป็นมีเทนได้แก่ H_2 - producing fatty acid oxidizing bacteria แบคทีเรียนี้จะใช้กรดไขมัน (fatty acids) หรือ อัลกอฮอล์เป็นแหล่งพลังงาน แต่เจริญได้ไม่ดีหรือไม่เจริญเลยในสารเหล่านี้ เมื่อเลี้ยงใน pure culture อย่างไรก็ตามในกรณีที่มีจุลินทรีย์อื่นที่ใช้ไฮโดรเจนอยู่ด้วย เช่น MPB และ SRB H_2 - producing bacteria จะเจริญเติบโตได้ดี การใช้ไฮโดรเจน (H_2 - consumption) จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการเจริญเติบโตของ H_2 - producing fatty acid - oxidizing bacteria ตัวอย่างแบคทีเรียชนิดนี้ได้แก่ Syntrophomonas และ Syntrophobactor Syntrophomonas ออกซิไดซ์กรดไขมันที่มีคาร์บอน 4 อะตอม ถึง 7 อะตอม ได้อะซิเตทและคาร์บอนไดออกไซด์ (กรณีที่กรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคี่) และไฮโดรเจน (จากการรีดักชันของโปรตอน, ตารางที่ 2.5) Synthrophobacter มีความจำเพาะต่อโพรพิโอเนทเกิดออกซิเดชันได้อะซิเตท คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน

ตารางที่ 2.5 ปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์เป็นมีเทน (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Reaction type	Reaction	Free energy change (Kcal/reaction) $\Delta G^{\circ a}$	$\Delta G^{\circ b}$
Fermentation of glucose to acetate, H_2 and CO_2	Glucose + $4H_2O$ ——> $2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H + 4H_2$	-49.4	-76.2
Fermentation of glucose to butyrate, CO_2, and H_2	Glucose + $2H_2O$ ——> $C_4H_7O_2^- + 2HCO_3^- + 2H_2 + 3H^+$	-32.2	-67.8
Fermentation of butyrate to acetate and H_2	Butyrate + $2H_2O$ ——> $2CH_3COO^- + H^+ + H_2$	+11.5	-4.2
Fermentation of propionate to acetate, CO_2 and H_2	Propionate + $3H_2O$ ——> $CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + H_2$	+18.2	-1.3
Methanogenesis from H_2+ CO_2	$4H_2 + HCO_3^- + H^+$ ——> $CH_4 + 3H_2O$	-32.5	-7.6
Methanogenesis from acetate	Acetate+H_2O ——> $CH_4 + HCO_3^- + H^+$	-7.4	-5.9
Acetogenesis from H_2+CO_2	$4H_2 + 2HCO_3- + H^+$ ——> $CH_3COO- + 2H_2O$	-25.0	-1.7

[a] *Standard conditions:solutes, 1 molar; gases, 1 atmosphere.*

[b] *Concentrations of reactants in typical anaerobic ecosystem:fatty acids, 1 mM;* HCO_3^-*, 20 mM; glucose, 10μM;* CH_4*, 0.6 atm;* H_2*,* 10^{-4} *atm.*

จากตารางที่ 2.5 ปฏิกิริยาของกรดไขมันเหล่านี้ เมื่อเขียนสมการที่สภาวะมาตรฐานจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (free energy) เป็นเครื่องหมายบวก แสดงว่าค่า ΔG° ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะไม่เกิดขึ้นพร้อมกับการปลดปล่อยพลังงานอิสระ เนื่องจากปฏิกิริยานี้มีผลต่อการเจริญของ fatty acid - oxidizing bacteria ดังนั้น การเจริญของแบคทีเรียจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อไฮโดรเจนถูกใช้ หรืออีกนัยหนึ่งคือ การเกิดออกซิเดชันของกรดไขมันในสภาวะไม่มีออกซิเจนไปเป็นไฮโดรเจน จะต้องเกิดควบคู่กับปฏิกิริยาการสร้าง ATP ซึ่งแสดงว่าการมีหรือไม่มีไฮโดรเจนมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

ในสภาพธรรมชาติ สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของการเกิดออกซิเดชันของกรดไขมัน อะซิเตทและไฮโดรเจนจะถูกใช้โดย MPB (หรือ SRB) การวัดค่าไฮโดรเจนในระบบนิเวศน์ที่มี MPB จำนวนมากพบว่ามีค่าต่ำกว่า 10^{-3} ความดันบรรยากาศ (atmosphere) ซึ่งจากตาราง 2.5 ถ้าความเข้มข้นของไฮโดรเจนมีค่าต่ำมาก ๆ ค่าพลังงานอิสระของการเกิดออกซิเดชันของกรดไขมันก็จะเป็นค่าลบ และเพียงพอที่จะทำให้เกิดการสังเคราะห์ ATP (Brock, Madigan และ Hall, 1988)

Hydrogen-consuming acetogenic bacteria ตัวอย่างเช่น acetobacterium มีส่วนช่วยในการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน และเพิ่มปริมาณอะซิเตทสำหรับเกิดกระบวนการสร้างมีเทน ซึ่งปฏิกิริยาสุดท้ายในระบบนิเวศน์ที่ไม่มีออกซิเจนก็คือการสร้างมีเทน

ความสัมพันธ์ของแบคทีเรียต่าง ๆ ดังกล่าวมาแล้ว สรุปได้ดังนี้

1. Noncellulolytic fermentative anaerobes จะขึ้นอยู่กับ cellulolytic bacteria สำหรับแหล่งพลังงานคือกลูโคส

2. Fatty acid - oxidizing bacteria จะขึ้นอยู่กับการหมักขั้นต้น (primary fermentation) สำหรับแหล่งพลังงาน และขึ้นอยู่กับ acetogen (หรือ SRB) สำหรับการใช้ไฮโดรเจน

3. MPB ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์และย่อยสลายอะซิเตท ขึ้นอยู่กับแบคทีเรียทั้งหมดที่มีส่วนสำคัญในการสร้างสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการสร้างมีเทน ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และอะซิเตท

ในระบบนิเวศน์ที่ไม่มีออกซิเจนส่วนมาก rate-limiting step ในกระบวนการสร้างมีเทนจากสารประกอบอินทรีย์ไม่ใช่ขั้นตอนของการเกิดมีเทน แต่เป็นขั้นตอนของการสร้างอะซิเตทและไฮโดรเจน อัตราการเจริญเติบโต (growth rates) ของ fatty acid-oxidizing bacteria มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นถูกใช้อย่างรวดเร็วโดย MPB, acetogen หรือ SRB ดังนั้นสภาวะการสะสมของไฮโดรเจนในธรรมชาติจะเกิดขึ้นกรณีเดียว คือกระบวนการสร้างมีเทน และการรีดักชันของสารซัลเฟตถูกยับยั้งในทางใดทางหนึ่ง

2.5 ความสัมพันธ์ของ MPB และ SRB

น้ำเสียจากโรงงานหลายประเภทประกอบด้วยสารซัลเฟตในปริมาณสูง เช่น โรงงานผลิตเยื่อกระดาษ โรงงานผลิตกรดซิตริก และโรงงานผลิตสุรา ซึ่งมักเกิดจากการใช้กรดซัลฟูริกในกระบวนการผลิต (Maree และ Strydom, 1985) วิธีการลดปริมาณสารซัลเฟตอาจทำได้โดยการตกตะกอนทางเคมี Reverse Osmosis หรือ Electrodialysis แต่เนื่องจากวิธีเหล่านี้ต้องใช้ต้นทุนสูง จึงสนใจกระบวนการทางชีววิทยาโดยการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟตเป็นซัลไฟด์ โดยแบคทีเรีย Desulfovibrio desulfuricans (Burgess และ Wood, 1961) และซัลไฟด์สามารถกำจัดโดยเกิด photo-oxidation เป็นซัลเฟอร์

การบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระของน้ำเสียที่ประกอบด้วยสารซัลเฟต ซัลไฟด์ หรือสารประกอบซัลเฟอร์อื่น ๆ จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สุดท้าย 2 ชนิด คือ มีเทนจากกระบวนการสร้างมีเทน และซัลไฟด์จากปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟต การเกิดซัลไฟด์ก่อให้เกิดปัญหาหลายอย่างในระบบบำบัดคือ (Visser, 1991)

- ไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นตัวยับยั้ง (inhibitor) ของกระบวนการสร้างมีเทน ทำให้ค่าแอคติวิตี้ของ MPB ต่ำลง และระบบมีประสิทธิภาพลดลง
- ไฮโดรเจนซัลไฟด์บางส่วนจะปะปนในแก๊สชีวภาพ ทำให้เกิดปัญหาการสึกกร่อน (corrosion) และปัญหาเรื่องกลิ่น และต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดก่อนนำแก๊สชีวภาพไปใช้ประโยชน์
- ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในน้ำเสียที่ออกจากระบบ ทำให้มีปัญหาเรื่องกลิ่น และทำให้เกิดความต้องการออกซิเจนสูง จำเป็นต้องมีการบำบัดภายหลัง (Post-Treatment)

- การเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต ทำให้เกิดแก๊สมีเทนลดลง

2.5.1 การแข่งขันต่อสารตั้งต้นในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ (Substrate competition during Anaerobic Treatment)

ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระในกรณีที่ไม่มีสารซัลเฟต ขั้นตอนการบำบัดแบ่งได้ 5 ขั้นตอน คือ

1. การย่อยสลาย (Hydrolysis) ของสารโมเลกุลใหญ่
2. การหมัก (Fermentation) ของน้ำตาล กรดอะมิโน และอัลกอฮอล์
3. ออกซิเดชันของกรดไขมันโมเลกุลใหญ่ (long chain fatty acid)
4. ออกซิเดชันของกรดไขมันระเหย
5. การสร้างมีเทนจากอะซิเตทและจากไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

ในน้ำเสียที่มีสารซัลเฟต การแข่งขันในการใช้สารตั้งต้นของ MPB และ SRB อธิบายได้จาก รูปที่ 2.5 เนื่องจากทั้ง MPB และ SRB ต่างก็สามารถใช้สารตัวกลาง (intermediate) ในปฏิกิริยาได้หลายตัวเหมือนกัน โดยเฉพาะอะซิเตทและไฮโดรเจน ดังนั้นสันนิษฐานได้ว่า ในระบบที่มีปริมาณคาร์บอนจำกัด (carbon limited system) และมีปริมาณสารซัลเฟตสูง SRB สามารถเจริญได้ดีกว่า (dominate) MPB ตัวอย่างเช่น ในการย่อยสลายบิวไทเรท กรณีที่ไม่มีสารซัลเฟต จะเกิดปฏิกิริยาคือ (Visser, 1991)

$$2\ CH_3CH_2CH_2COO^- + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ CH_3COO^- + 4\ H_2 + 2H^+ \quad (1)$$

$$4\ CH_3COO^- + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ CH_4 + 4\ HCO_3^- \quad (2)$$

$$4\ H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (3)$$

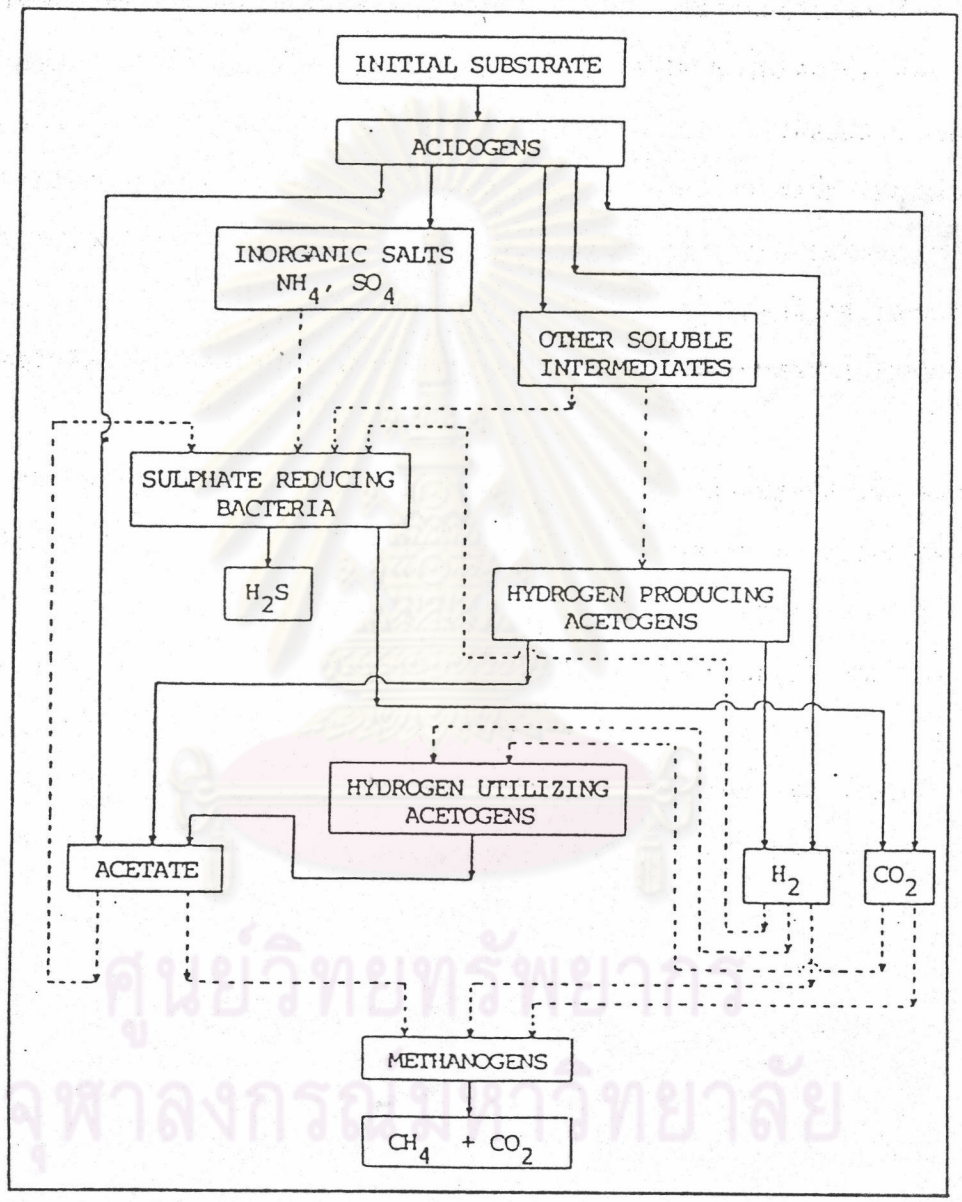
แต่ถ้ามีสารซัลเฟต นอกจากจะเกิดปฏิกิริยา (1), (2) และ (3) แล้ว ยังเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้คือ

$$2\ CH_3CH_2CH_2COO^- + 5\ SO_4^{2-} \longrightarrow 8\ HCO_3^- + 5\ HS^- + H^+ \quad (4)$$

$$2\ CH_3CH_2CH_2COO^- + SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ CH_3COO^- + HS^- + H^+ \quad (5)$$

$$4\ CH_3COO^- + 4\ SO_4^{2-} \longrightarrow 8\ HCO_3^- + 4\ HS^- \quad (6)$$

$$4\ H_2 + H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ H_2O + HS^-$$



รูปที่ 2.5 ความสามารถในการใช้สารตั้งต้นร่วมกันของ SRB และMPB (Anderson และคณะ, 1988)

ในระบบบำบัดน้ำเสียที่สารซัลเฟตสูงแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ SRB สามารถแข่งขันต่อแบคทีเรียในระบบหลายขั้นตอนคือ สามารถแข่งขันต่อ Fermenting Bacteria, acetogenic bacteria และ MPB

2.5.1.1 การแข่งขันของ SRB และ MPB
(Competition between SRB และ MPB)

ในการพิจารณาผลการแข่งขันระหว่าง SRB และ MPB โดยมากมักใช้ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 โดยพิจารณาเปรียบเทียบค่าพลังงานอิสระ

ตารางที่ 2.6 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ในการเปลี่ยนอะซิเตทและไฮโดรเจนของ MPB และ SRB (Visser, 1991)

Substrate and Reaction	ΔG°
Hydrogen	
$4 H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 32.7 kj/mole H_2
$4 H_2 + HSO_4^- \longrightarrow HS^- + 4H_2O$	- 38.0 kj/mole H_2
Acetate	
$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO_3$	- 28.2 kj/mole C_2
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \longrightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	- 39.5 kj/mole C_2

ซึ่งจะเห็นได้ว่า SRB สามารถใช้สารตั้งต้นทั้งไฮโดรเจนและอะซิเตทได้ดีกว่า MPB เนื่องจากค่าพลังงานอิสระ (free energy, ΔG°) มีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตามกระบวนการทางชีววิทยาอาจจะไม่เป็นไปตามลักษณะของสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamical equilibrium) เพราะฉะนั้นเราจึงไม่สามารถจะใช้ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในการทำนายผลของการแข่งขันต่อสารตั้งต้นของ SRB และ MPB ได้อย่างถูกต้องนัก (Visser,1991)

อีกวิธีหนึ่งที่สามารถใช้ทำนายผลของการแข่งขันต่อสารตั้งต้นของ SRB และ MPB คือ พิจารณาจากจลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนแปลง (kinetics of conversion) ของอะซิเตทและไฮโดรเจนโดย SRB และ MPB ซึ่งอธิบายได้โดยใช้ Manod kinetics รูปที่ 2.6 แสดงจลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนไฮโดรเจนและอะซิเตทของ SRB และ MPB โดยแสดงค่า specific growth rate (μ) และ half velocity coefficient (k_s)

จากสมการ manod kinetics

$$\mu = \frac{dM}{M\,dt} + \frac{\mu_{max} S}{k_s + S} \quad , \quad \mu_{max} = Y k_{max}$$

k_s = substrate concentration where $u = 1/2\, k_{max}$

$$u = \frac{dF}{M\,dt} = \frac{k_{max} S}{k_s + S}$$

โดย F = growth limiting substrate

k_{max} = maximum specific substrate utilization rate

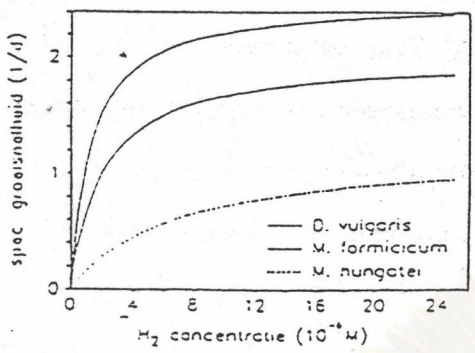
M = biomass concentration

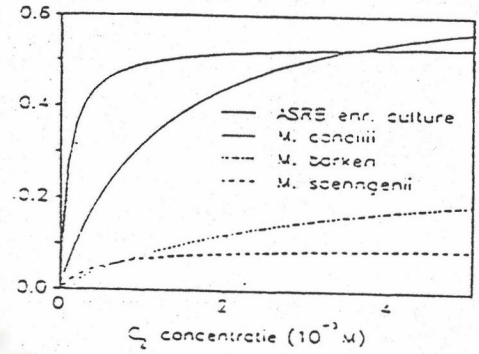
S = substrate concentration

u = specific substrate utilization rate

μ_{max} = maximum specific growth rate

Y = growth yield coefficient





	$\hat{\mu}$ (d^{-1})	K_s (10^{-6} M)
D. vulgaris	2.5	1.3
M. formicicum	2.0	2.0
M. hungatei	1.2	6.6

	$\hat{\mu}$ (d^{-1})	K_s (10^{-3} M)
ASRB	0.54	0.1
M. concilii	0.7	1.2
M. barkeri	0.3	3
M. sochngenii	0.1	0.5

รูปที่ 2.6 ค่า specific growth rate ของ SRB และ MPB ต่อไฮโดรเจนและอะซิเตท (Rizema,1989)

จากรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นอย่างแน่ชัดว่า SRB ได้เปรียบในทางจลนพลศาสตร์มากกว่า MPB โดย SRB มีค่า specific growth rate ที่สูงกว่า และค่า k_s ต่ำกว่า (แสดงว่ามีความสามารถในการใช้สารตั้งต้นได้ดีกว่า) ซึ่งหมายความว่า ในระหว่างการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณสารซัลเฟตสูงแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ ถ้ามีปริมาณสารซัลเฟตมากเกินพอการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตจะเกิดขึ้นได้มากกว่า (predominant process) และได้ไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

งานวิจัยที่ศึกษาถึงความสามารถในการใช้ไฮโดรเจนของ SRB และ MPB ได้แก่ Kristjansson, Schonheit และ Thauer (1982) พบว่าค่า k_s ของ SRB (Desulfovibrio vulgaris (Marburg)) และค่า k_s ของ MPB (Methanobrevibactor arboriphilus (Az)) ต่อไฮโดรเจน มีค่าเท่ากับ 1μM และ 6μM ตามลำดับ และเมื่อทดลองในลักษณะ mixed cell suspension (ค่า Vmax เท่ากัน) พบว่าอัตราการใช้ไฮโดรเจน (rate of H_2 consumption) ของ SRB มีค่าเป็น 5 เท่า

ของ MPB เมื่อปริมาณไฮโดรเจนจำกัด

Lavley, Dwyer และ Klug (1982) ทำการศึกษาในตะกอนพบว่าค่า half saturation constant สำหรับการใช้ไฮโดรเจนของ SRB และ MPB เท่ากับ 141 และ 597 pascal ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อมีปริมาณสารซัลเฟตสูงพอ (not limiting) SRB สามารถทำให้เกิดการยับยั้ง (inhibition) ต่อการสร้างมีเทนได้

นอกจากนี้ Smith และ Klug (1981) ยังพบว่า ในตะกอนเมื่อมีการเติมไฮโดรเจนจะทำให้เกิดรีดักชันของสารซัลเฟตเพิ่มขึ้น 2.5 - 2.8 เท่า ซึ่งแสดงว่า SRB มีความสามารถใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวให้อิเลคตรอนเป็นอย่างดี

Sorensen, Christensen และ Jorgensen (1981) ทำการศึกษาใน Anaerobic Marine Sediment พบว่าอะซิเตทเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญของการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต และ 50% ของตัวให้อิเลคตรอนที่ SRB ใช้คืออะซิเตท และยังพบว่าอะซิเตทไม่มีความสำคัญต่อกระบวนการสร้างมีเทนในตะกอน

Yoda, Kitagawa และ Miyaji (1987) ทำการศึกษาใน biofilm ของ anaerobic fluidized bed ในระดับห้องปฏิบัติการ พบว่า ที่ความเข้มข้นของอะซิเตทมีค่าต่ำ ปริมาณอะซิเตทจำกัด (acetate limitation) ค่า k_s ต่ออะซิเตทของ MPB และ SRB เท่ากับ 32.8 และ 9.5 มก.ต่อลิตร ตามลำดับ แสดงว่า SRB สามารถใช้อะซิเตทได้ดีกว่า แต่ที่ความเข้มข้นของอะซิเตทมีค่าสูง MPB สามารถเจริญได้ดีกว่า SRB (μ_{max} สูงกว่า) ซึ่งขัดแย้งกับผลการทดลองที่ทดลองในลักษณะ pure culture (SRB มี μ_{max} สูงกว่า MPB) โดยคณะผู้วิจัยให้เหตุผลว่าเนื่องมาจากความสามารถในการยึดเกาะบนผิวตัวกลางของ SRB และ MPB แตกต่างกัน

Middleton และ Lawrence (1977) ทำการวิจัยในแบบ completely mixed flow reactor พบว่า ถ้ามีปริมาณสารซัลเฟตมากพอ อะซิเตทจะถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์โดย SRB

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่พบว่า SRB สามารถเจริญได้ดีกว่า MPB ภายใต้สภาวะที่มีอะซิเตทและไฮโดรเจน โดย Oremland และ Polcin (1982) ศึกษาใน Estuarine sediment, Lovley และ Klug (1983) ทดลองใน fresh water sediment และ Isa, Grusenmeyer และ Verstraete (1986) ศึกษาในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระอัตราสูงชนิดตัวกรองแอนแนโรบิค ที่ความเข้มข้นน้ำเสีย <0.5 กรัม COD ต่อลิตร

2.5.1.2 การแข่งขันระหว่าง acetogenic bacteria และ SRB

ตารางที่2.7แสดงข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของ acetogen และ SRB ต่อโพรพิโอเนท ซึ่งพบว่า SRB มีความได้เปรียบทางจลนพลศาสตร์เหนือกว่า acetogen อย่างไรก็ตาม มีข้อมูลน้อยมากที่จะทำให้สามารถยอมรับผลของความสามารถในการใช้สารตั้งต้นเดียวกันของแบคทีเรีย 2 กลุ่มนี้ ดังนั้น ความสัมพันธ์ในการเกิดการแข่งขันต่อสารตั้งต้นยังไม่สามารถสรุปได้แน่ชัด (Visser, 1991)

ตารางที่ 2.7 จลนพลศาสตร์ของ acetogenic bacteria และ SRB สำหรับการเจริญเติบโตบนโพรพิโอเนท (Visser, 1991)

	T C	K_s mg/l	μ_{max} dg^{-1}	Y g VSS/g
acetogens				
Syntrophobacter				
Wolinii[a]	35	- -	0.1	- -
Wolinii[b]	35	- -	0.2	- -
enrichment	33	- -	0.13	- -
enrichment	33	163	0.16	0.038
sulfate reducers d'bulbus				
propionicus	30	- -	0.89	0.050
propionicus	39	- -	1.65	0.066

a) co-culture with M. hungatei

b) co-culture with Desulfovibrio sp

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การเกิดออกซิเดชันของโพรพิโอเนทและบิวไทเรทในความสัมพันธ์แบบ Synthrophic association ระหว่าง acetogen MPB และ SRB จะมีความไว (sensitive) ต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจน การเกิดปฏิกิริยาในลักษณะความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้ถ้าปริมาณไฮโดรเจนมากพอถูกกำจัดออกไป ส่วนการเกิดออกซิเดชันของโพรพิโอเนทและบิวไทเรทโดยตรงโดย SRB ไม่มีความไวต่อไฮโดรเจน จึงทำให้เกิดได้ดีกว่า (Widdel, 1988)

2.5.1.3 การแข่งขันของ SRB และ Fermenting bacteria

ปฏิกิริยาชีวเคมีในการย่อยสลายสารโมเลกุลใหญ่ (Fermentative stage) เกิดขึ้นโดยแบคทีเรียหลายชนิดทั้ง Strict Anaerobe และ Facultative Anaerobes ปริมาณ ชนิด และสปีชีส์ของแบคทีเรียเหล่านี้ขึ้นกับคุณภาพและปริมาณน้ำเสียที่เข้าสู่ระบบ

การใช้น้ำตาลและกรดอะมิโนของ SRB และ Fermenting Bacteria พบว่า Fermenting Bacteria มีการเจริญเติบโตได้เร็วกว่า สามารถเพิ่มจำนวน (develop) ได้ก่อน SRB (Widdel, 1988) ดังนั้น การแข่งขันในขั้นตอนนี้ไม่มีผลต่อระบบ

2.5.2 การเกิดการยับยั้งกระบวนการสร้างมีเทนในระหว่างการบำบัดน้ำเสียที่มีสารซัลเฟตแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ (Inhibition of Methanogenesis during anaerobic Treatment of sulphate containing wastewater)

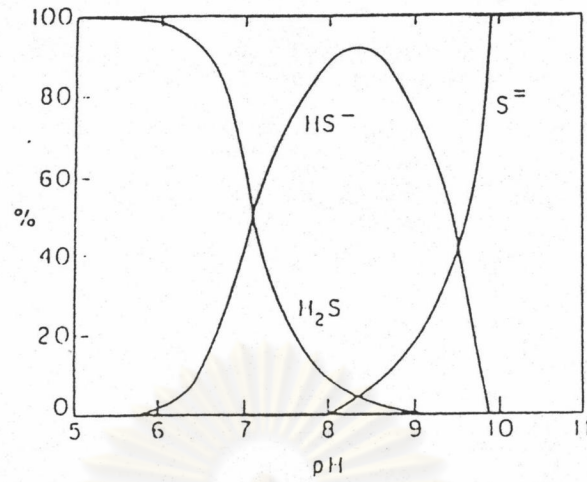
2.5.2.1 การยับยั้งโดยซัลไฟด์ (Inhibition by Sulphide)

ซัลไฟด์ในระบบบำบัดเกิดจากสาเหตุ 2 ประการ คือ

- เป็นส่วนประกอบของน้ำเสียที่เข้าสู่ระบบ
- เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟตภายในระบบบำบัดโดย SRB ดังสมการ

$$SO_4^{2-} + 4\ H_2 \xrightarrow{SRB} H_2S + 2H_2O + 2\ OH^-$$

สมดุลเคมีของซัลไฟด์ขึ้นกับค่า pH ที่ pH 8 ส่วนมากของซัลไฟด์ทั้งหมดจะอยู่ในรูปของ HS^- ซึ่งละลายน้ำ ที่ pH 6 ส่วนมากจะอยู่ในรูปของแก๊ส H_2S ดังรูปที่ 2.7 (Sawyer และ McCarty, 1978)



หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.7 ผลของ pH ต่อสมดุลเคมีของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (10^{-3} molar solution, 32 mg H_2S/l)

ค่าความเข้มข้นของH_2Sในน้ำสามารถคำนวณได้จาก (McCartney และ Oleszkiewicz,1991)

$$H_2S = [1 + 1.28 \times 10^{(pH7)}]^{-1} = TS$$

TS = ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด (mM, mg/l)

สมการดังกล่าว คำนวณมาจากค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ของการแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ 35°C

การเกิดการยับยั้งของซัลไฟด์ขึ้นกับความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (Undissociate Hydrogen Sulfide) ซึ่งความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวขึ้นกับค่า pH ในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ ค่า pH ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 6.8 - 7.4 (สุเมธ ชวเดช, 2529) ซึ่งทำให้การยับยั้งโดยซัลไฟด์ขึ้นกับค่า pH อย่างมาก

งานวิจัยที่ศึกษาถึงการยับยั้งของซัลไฟด์ในระบบบำบัดได้แก่

Koster และคณะ (1986) พบว่า การเกิดการยับยั้งของซัลไฟด์ต่อแอคติวิตี้ของ MPB ที่ pH 7.8-8.0 จะเกิดการยับยั้งมากกว่าที่ pH 6.4-7.2 ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวเท่ากัน ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว 250 มก.ต่อลิตร ทำให้เกิดการยับยั้งต่อแอคติวิตี้ของ MPB ถึง 50% ที่ pH 6.4-7.2 หรือที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว 90 มก.ต่อลิตร ที่ pH 7.8-8.0 ก็จะทำให้เกิดการยับยั้งต่อแอคติวิตี้ของ MPB 50% เช่นกัน

Karhadkar และคณะ (1987) พบว่า กระบวนการสร้างมีเทนจะถูกยับยั้งมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นซัลไฟด์ การยับยั้งมีความสำคัญกับความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สชีวภาพ และสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้การยับยั้งของกระบวนการสร้างมีเทนได้ โดยพบว่า กระบวนการสร้างมีเทนถูกยับยั้งถึง 50% เมื่อมีไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สชีวภาพ 5%

นอกจากนี้ซัลไฟด์ยังสามารถยับยั้งต่อ SRB จากการลดลงของเหล็ก (iron) เนื่องจากการตกตะกอนเป็น FeS (Hauser และ Holder, 1986)

ปริมาณซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ มีความสำคัญกับค่าอัตราส่วน COD ต่อสารซัลเฟต ถ้าอัตราส่วน COD ต่อสารซัลเฟต มีค่าต่ำ จะทำให้เกิดซัลไฟด์สูง ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาต่อระบบได้ อัตราส่วน COD ต่อสารซัลเฟตมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 10 พบว่าจะไม่ทำให้เกิดปัญหาในระบบ (Visser,1991) สำหรับน้ำเสียที่มีค่าอัตราส่วน COD ต่อสารซัลเฟตน้อยกว่า 10 จำเป็นต้องรู้ค่าความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงสุดที่ระบบจะรับได้ Kroiss และ Wabnegg (1983) พบว่าค่าสูงสุดมีค่าเท่ากับ 30 มก. ซัลไฟด์ต่อลิตร และในถังหมักชนิดที่มีระบบเก็บกักเชื้อ (Sludge Retention) ที่ดี จะสามารถทนปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงกว่า Speece (1986) พบว่าถังหมักชนิดที่มีระบบเก็บกักเชื้อ สามารถทนต่อความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดถึง 170 มก. ไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อลิตร

2.5.2.2 การยับยั้งโดยซัลไฟด์ ซัลไฟด์ที่อยู่ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน จะถูกเปลี่ยนเป็นซัลไฟด์โดย SRB ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระของน้ำเสียที่มีสารซัลเฟตสูง จะทำให้เกิด SRB จำนวนมาก ในปฏิกิริยารีดักชันของสารซัลเฟตโดย SRB ซัลไฟด์จะถูกรีดิวซ์เป็นซัลไฟด์อย่างรวดเร็ว ดังนั้นระบบนี้จึงมีปัญหาความเป็นพิษของซัลไฟด์น้อยมาก (Visser,1991)

2.6 ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)

ไฮโดรเจนซัลไฟด์จัดเป็นแก๊สพิษ ไม่มีสี (colorless) ไม่ติดไฟ (inflammable) สามารถเกิดในส่วนผสมของระเบิด (explosive mixtures) เมื่อมีออกซิเจน มีกลิ่นไข่เน่า (rotten eggs) แม้ที่ความเข้มข้นต่ำ (0.05-500 ppm) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ละลายน้ำได้กรดอ่อน ผลิตภัณฑ์จากการเผา (combustion) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งมีคุณสมบัติก่อให้เกิดการสึกกร่อน (corrosive) สูง และปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมทำให้เกิดสภาวะฝนกรด (acid rain) มีความเป็นพิษสูงมากเมื่อเทียบกับไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN)

ปริมาณต่ำสุดที่สามารถทำให้เกิดความเป็นพิษเท่ากับ 10 ppm ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 1.2-2.8 มก.ต่อลิตร ของอากาศ หรือ 0.1% สามารถทำให้เสียชีวิตได้ทันที หรือ 0.6 มก.ต่อลิตรของอากาศ (0.05%) จะเสียชีวิตภายในครึ่งชั่วโมงถึงหนึ่งชั่วโมง (Muche และคณะ,1985)

การเกิดไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นปัญหาสำคัญในการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระของน้ำเสียที่มีปริมาณสารซัลเฟตสูง สารซัลเฟตจะถูกใช้เป็นตัวรับอิเลคตรอนในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ซัลไฟด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นนอกจากจะทำให้เกิดปัญหาด้านกลิ่น ปัญหาด้านการสึกกร่อนของอุปกรณ์โลหะ หรือทำให้เกิดความต้องการออกซิเจนในปริมาณสูงแล้ว (Buisman และคณะ, 1990) ยังทำให้เกิดการยับยั้งในกระบวนการสร้างมีเทน (Anderson, Donnelly และ McKeown, 1982)

การกำจัดปัญหาที่เกิดจากไฮโดรเจนซัลไฟด์วิธีหนึ่งคือ การยับยั้งการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต โดยใช้ตัวยับยั้ง (inhibitor) ตัวยับยั้งที่มีการศึกษาและนำมาใช้กันมากตัวหนึ่งคือ โมลิบเดท (Molybdate) ซึ่งพบว่านอกจากจะสามารถยับยั้ง SRB แล้ว ยังมีผลต่อกระบวนการสร้างมีเทนอีกด้วย (Hilton และ Archer, 1988, Yadav และ Archer, 1989) นอกจากนี้สารโมลิบเดทก็มีราคาสูง การนำมาใช้จะทำให้ค่าใช้จ่ายในระบบบำบัด Tanimato และคณะ (1989) พบว่าการเติม gentamicin ในปริมาณเพียงเล็กน้อย สามารถระงับการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตได้อย่างมีประสิทธิภาพในระยะยาว โดยไม่มีผลต่อกระบวนการสร้างมีเทน

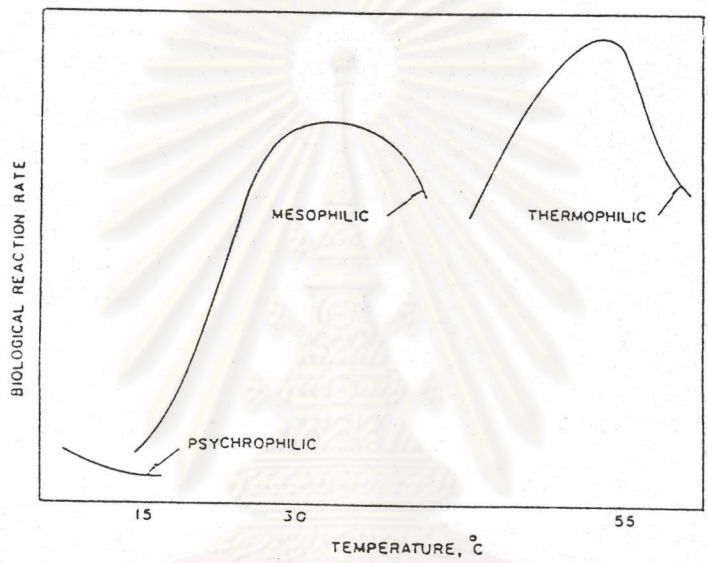
การกำจัดซัลไฟด์ที่ได้ผลดีและสามารถนำมาปฏิบัติได้ คือการใช้กระบวนการทางชีววิทยาโดยแบคทีเรีย ได้แก่ แบคทีเรียพวก chemoautotrophs (Gadre, 1989) Thiobacillus denitrificans(Sublette และ Sylvester, 1987) และแบคทีเรียกลุ่ม colorless sulphur bacteria (Buisman และคณะ, 1980 ; Buisman, wit และ Lettinga, 1990; Buisman และ Lettinga, 1990)

2.7 สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ

สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อประสิทธิภาพของระบบหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน ได้แก่อุณหภูมิ ค่า pH ปริมาณกรดอินทรีย์ ค่าความเป็นด่าง ธาตุอาหารเสริมสร้าง สารพิษ วิธีการเติมน้ำเสียเข้าระบบ และการกวนผสม ดังนั้นในการควบคุมระบบให้มีประสิทธิภาพสูงสุดจึงจำเป็นต้องเข้าใจองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ เหล่านี้ (สุเมธ ชวเดช, 2529)

2.7.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีอิทธิพลต่อแบคทีเรียเป็นอันมากในการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยทั่วไปพบว่าอัตราการย่อยสลายจะสูงเป็น 2 เท่า ที่อุณหภูมิ 30°C เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 20°C ในระบบย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนพบว่า มีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ 3 ช่วง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 คือ



รูปที่ 2.8 อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ

1. Psychrophilic range มีช่วงอุณหภูมิ 5 - 15°C
2. Mesophilic range มีช่วงอุณหภูมิ 35 - 37°C
3. Thermophilic range มีช่วงอุณหภูมิ 50 - 55°C

แต่ละช่วงอุณหภูมิจะมีกลุ่มแบคทีเรียที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิสูงจะเป็น Thermophilic bacteria โดยทั่วไปการควบคุมอุณหภูมิในถังหมักมักนิยมในช่วง Mesophilic มากกว่าอีก 2 ช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากช่วง Mesophilic มีอัตราการย่อยสลายสูงกว่าช่วง Psychrophilic มาก และไม่ต้องใช้พลังงานสูงมากในการควบคุมเหมือนช่วงอุณหภูมิ Thermophilic เหตุผลอีกประการหนึ่งคือ พวก Thermophilic bacteria นี้ไม่สามารถทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ดีเท่ากับแบคทีเรียในช่วงอุณหภูมิอื่น สำหรับอากาศร้อน เช่น ประเทศไทย อุณหภูมิน้ำเสีย

i17134456

ก่อนเข้าระบบหมักมักจะมีอุณหภูมิเฉลี่ยประมาณ 30°C อุณหภูมิในถังหมักจะสูงขึ้นอีก 3-5°C เนื่องจากปฏิกิริยาความร้อนที่เกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์เพื่อพลังงานในการดำรงชีวิตของแบคทีเรีย (Respiration) ดังนั้นอุณหภูมิในถังหมักจะใกล้กับช่วง Mesophilic อยู่แล้ว จึงไม่จำเป็นต้องมีการให้ความร้อนและมีอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

อย่างไรก็ตามในช่วงระยะหลังได้มีการศึกษาวิจัยที่จะควบคุมระบบหมักที่อุณหภูมิสูงในช่วง Thermophilic โดยติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบให้สูงขึ้น Zeikus (1979) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 35°C เป็น 65°C จะทำให้เพิ่มจำนวนแบคทีเรียชนิด Thermophile และทำให้เกิดแก๊สมีเทนสูงขึ้น

นอกจากนี้ Zeikus (1979) สรุปว่า การใช้อุณหภูมิสูง(>60°C) ดังแสดงในตารางที่ 2.8 จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบ โดยมีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งลดลง ระบบมีความเสถียร เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น และได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ดังนั้นคาดว่าในอนาคตจะมีการนำระบบที่ใช้อุณหภูมิสูงมาใช้ประโยชน์มากขึ้น

ตารางที่ 2.8 ผลของการใช้อุณหภูมิสูง (>60°C) ในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Zeikus, 1979)

Population	Process
1. Limited species diversity (e.g., C.thermocellum, M.thermoautotrophicum)	1. Shorter retention times
2. Physically and chemically stable enzymes and macromolecules	2. Greater stability
3. Lower growth and higher end product yields	3. Enhanced substrate reactivity
4. High metabolic rates	4. Enhanced product recovery

2.7.2 ค่า pH

ค่า pH มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ทั้งในสภาวะที่มีและไม่มีออกซิเจน แบคทีเรียไม่สามารถเจริญเติบโตได้ดีในสภาพเป็นกรดหรือเป็นด่าง ช่วง pH เป็นกลางคือ 6.5-7.8 เป็นช่วงที่มีความเหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ถ้าค่า pH ในน้ำเสียในระบบหมักมีค่าต่ำกว่า 6.5 ประสิทธิภาพการทำงานของแบคทีเรียกลุ่ม MPB จะต่ำลง แต่ถ้า pH ต่ำลงถึง 5.0 ก็จะมีอันตรายอย่างรุนแรงต่อ MPB ส่วนแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างกรด (Acid formers) มีความสามารถคงทนต่อสภาพเป็นกรดได้ถึง 4.5 โดยไม่เป็นอันตราย (สุเมธ ชวเดช,2529)

Dagve และคณะ (1970) พบว่าค่า pH ต่ำกว่า 6.5 ความเข้มข้นกรดระเหย 5400 กรัมต่อ ลบ.ม. สามารถยับยั้งการผลิตแก๊สของแบคทีเรียที่สร้างมีเทนได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับค่า pH 7.0 ความเข้มข้นของกรดระเหยเท่าเดิม ปรากฏว่าการผลิตแก๊สมีเทนยังคงดำเนินต่อไป แม้ว่าความเข้มข้นของกรดระเหยจะเพิ่มขึ้นสูงถึง 7200 กรัมต่อ ลบ.ม. แต่ถ้าควบคุม pH ไว้ได้ การผลิตแก๊สของแบคทีเรียกลุ่มนี้จะเกิดมากขึ้น แสดงให้เห็นว่า ค่า pH มีความสำคัญต่อการควบคุมการทำงานของระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน

Kirsch และ Sykes (1971) รายงานว่า โซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$) เป็นสารเคมีที่ดีที่สุดในการควบคุม pH ของระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน เนื่องจากสามารถละลายน้ำได้ดี และให้ความเป็นด่างในรูปของไบคาร์บอเนต (bicarbonate) แก่ระบบโดยตรง

Ferguson, Eis และ Benjamin (1984) ศึกษาการทำให้เป็นกลาง (neutralization) ในการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน น้ำเสียที่ใช้คือน้ำเสียจากโรงงานเยื่อกระดาษ (sulfite evaporator condensate) ซึ่งมีความเป็นกรดสูง (pH 2.1) พบว่าการใช้เบสไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้คาร์บอเนตและไบคาร์บอเนต เมื่อเพิ่ม pH เป็น 6-6.5 อย่างไรก็ตามถ้าคำนึงถึงราคาของสารเคมีที่ใช้ การใช้โซเดียมคาร์บอเนตจะเหมาะสมกว่า และการใช้อัตราการหมุนเวียนสูง (high recycle ratio) จะช่วยลดปริมาณสารเคมีที่ใช้

2.7.3 ค่าความเป็นด่าง (Alkalinity)

ค่าความเป็นด่างในน้ำอยู่ในรูปของไบคาร์บอเนต คาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์ จำนวนอนุมูลเหล่านี้จะมากหรือน้อยขึ้นกับค่า pH ดังนั้น ค่าความเป็นด่างในระบบหมักเป็นตัวเลขที่

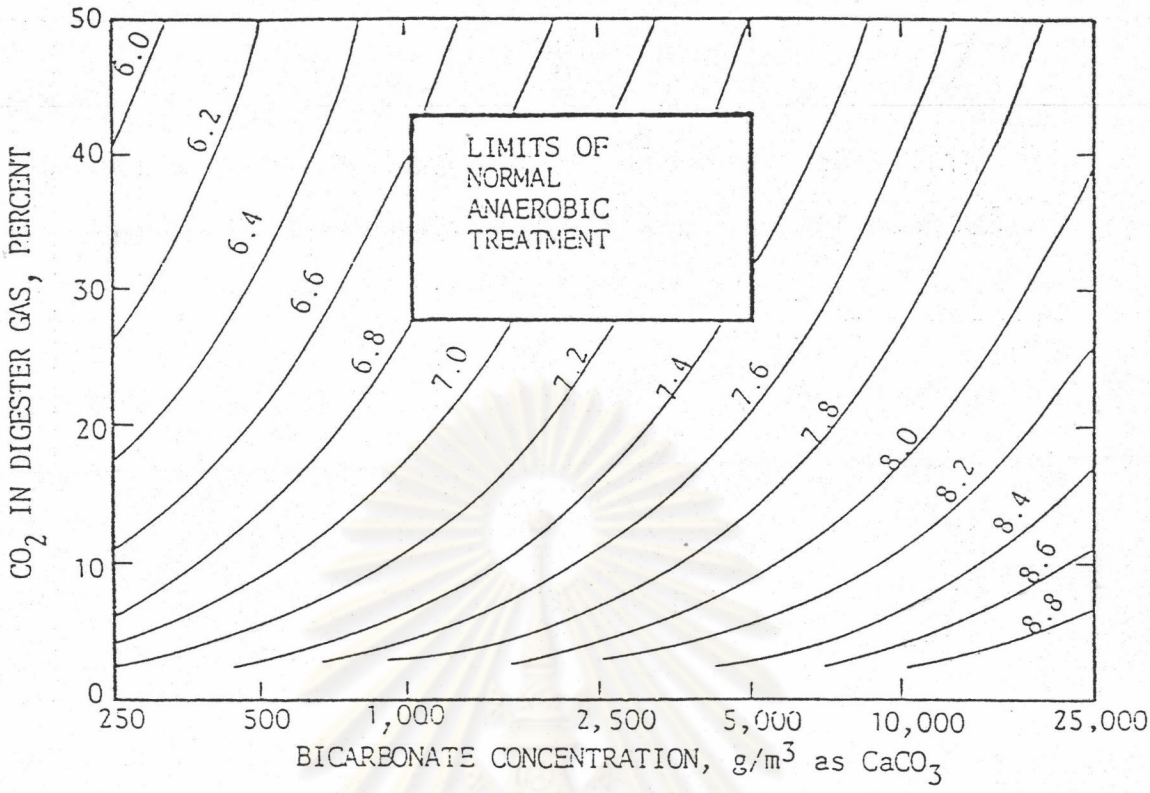
บ่งชี้ถึงเสถียรภาพของระบบ ถ้าระบบมีค่าความเป็นด่างสูง ย่อมแสดงว่าระบบหมักมี Buffering Capacity สูงในการรักษาค่า pH ให้คงตัวอยู่ได้นานต่อการเพิ่มของปริมาณกรดใด ๆ ในทางตรงกันข้าม ถ้าระบบมีค่าความเป็นด่างต่ำ แสดงว่าระบบมีการสะสมของกรดอินทรีย์ในปริมาณค่อนข้างสูงแล้ว จำเป็นต้องเพิ่มความระมัดระวังในการควบคุมการทำงานของระบบหมัก เพราะมีความโน้มเอียงที่จะเป็นกรดได้ง่าย ค่าความเป็นด่างที่เหมาะสมประมาณ 1000-3000 มก.ต่อลิตร ถ้าค่าความเป็นด่างสูกว่านี้ก็จะก่ออันตรายต่อแบคทีเรียได้ ในระบบหมักที่ทำงานสมบูรณ์ ค่าความเป็นด่างจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากสารแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (Ammonium bicarbonate) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวระหว่างแอมโมเนียที่เกิดจากการย่อยสลายสารโปรตีนกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แบคทีเรียขับออกมา ดังสมการ

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4HCO_3$$

McCarty (1964) เสนอว่า ค่าความเป็นด่างไบคาร์บอเนต (bicarbonate alkalinity) ควรอยู่ในช่วง 2500-5000 กรัมต่อ ลบ.ม. เพื่อให้มี buffer capacity เพียงพอ นอกจากนี้ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และปริมาณไบคาร์บอเนตที่เหมาะสมสำหรับระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน ดังรูปที่ 2.9 โดยจะเห็นว่า ค่าความเป็นด่างในรูป $CaCO_3$ ในระบบไม่ควรต่ำกว่า 1000 กรัมต่อ ลบ.ม. เพื่อป้องกันไม่ให้ pH ลดต่ำลงจนเป็นอันตรายต่อแบคทีเรียในระบบได้

2.7.4 ปริมาณกรดไขมันระเหย (volatile fatty acid)

กรดไขมันระเหยเป็นสารตัวกลาง (intermediate) ในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจน กรดไขมันระเหยอาจสะสมได้ในกรณีที่ระบบไม่อยู่ในสมดุลย์ คือมีการสร้างกรดไขมันระเหยมากกว่าการใช้ ถ้ามีการสะสมกรดไขมันระเหยเกิดขึ้นในระบบในช่วงแรกจะลดค่าความเป็นด่างก่อน และถ้ายังมีการสะสมกรดอยู่อีกในที่สุดค่า pH จะลดลง ถ้าค่า pH ต่ำกว่า 6.5 ก็จะเป็นอันตรายต่อแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างมีเทน ถ้ากรณีที่มีการสะสมกรดไขมันระเหยสูงมากจนค่า pH ต่ำกว่า 6.5 ถ้าไม่ทำการแก้ไข ในที่สุดค่า pH จะลดลงถึง 4.5-5.0 ซึ่งจะทำให้ระบบเกิดสภาพเสียสมดุลย์ ระหว่าง Acidogenesis และ Methanogenesis ซึ่งสามารถสังเกตได้จากมีกลิ่นเหม็นเปรี้ยวรุนแรงและเปอร์เซนต์แก๊สมีเทนต่ำมากกรดไขมันระเหย



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 35°C

ในระบบส่วนใหญ่ได้แก่ กรดอะซิติก กรดบิวไทริก และกรดโพรพิโอนิค ส่วนมากจะเป็นกรดอะซิติก ในสภาพ pH เป็นกลาง กรดเหล่านี้จะอยู่ในรูปอะซิเตท บิวไทเรท และโพรพิโอเนท ดังนั้นความเป็นพิษต่อมีเทนจะต่ำกว่าเมื่ออยู่ในรูปกรดอิสระ โดยทั่วไปปริมาณกรดไขมันระเหยในถังหมักไม่ควรเกิน 2000 มก.ต่อลิตร หรืออาจทนได้ถึง 5000 มก.ต่อลิตร ในรูปกรดอะซิติก (สุเมธ ชวเดช, 2529)

Bowell และ Mueller (1952) กล่าวว่า ในถังหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน ความเข้มข้นกรดไขมันระเหยในรูปกรดอะซิติกต้องไม่เกิน 2000-3000 กรัมต่อ ลบ.ม. มิฉะนั้นจะทำให้ปริมาณแก๊สลดลง และทำให้แก๊สมีเทนลดลง

Krocker (1979) รายงานว่า ความเข้มข้นกรดระเหยที่ไม่แตกตัว (unionized valatile acid) 30-60 กรัมต่อ ลบ.ม. จะเป็นพิษต่อระบบ แต่ที่ pH สูงขึ้น การแตกตัว (ionization) ของกรดระเหยจะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดความเข้มข้นของกรดระเหยที่ไม่แตกตัวและลดความเป็นพิษ

2.7.5 ธาตุอาหารเสริมสร้าง

ในการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระโดยแบคทีเรียนั้น ธาตุที่มีความสำคัญต่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรียมาก ได้แก่ไนโตรเจน (N) และฟอสฟอรัส (P) อัตราส่วนที่เหมาะสมในระบบหมักควรมีอัตราส่วน COD:N:P = 100:2.2:0.4 หรือ BOD:N:P = 100:1.1:0.2 ถ้ามีธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัสต่ำกว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมนี้ ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์และการผลิตแก๊สชีวภาพจะต่ำลง แต่ตรงกันข้ามถ้ามีธาตุไนโตรเจนมากเกินไปก็จะเป็นพิษต่อแบคทีเรีย หรือเปลี่ยนสภาพแบคทีเรียได้ เช่น ตะกอนแบคทีเรียหลุดลอยออกจากระบบ นอกจากธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัสแล้ว ธาตุอื่น ๆ ที่มีความจำเป็นต่อกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้แก่ Ca, Mg, Mo, Ca, Fe แต่แบคทีเรียต้องการในปริมาณน้อยมาก ดังนั้นธาตุเหล่านี้โดยทั่วไปจึงมีเพียงพอในน้ำเสียอยู่แล้ว ในทางปฏิบัติจึงคำนึงถึงปริมาณธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัสเท่านั้น ถ้าตรวจวิเคราะห์ว่ามีไม่เพียงพอ จำเป็นต้องเติมสารสองตัวดังกล่าวให้พอ

2.7.6 สารพิษ (Toxic Substances)

สารอนินทรีย์และสารอินทรีย์เกือบทุกสาร ถ้ามีปริมาณมากเกินไปในระบบหมักก็จะเป็นพิษต่อแบคทีเรียได้ ระดับความเป็นพิษจะมากหรือน้อยขึ้นกับสารนั้น ๆ โดยทั่วไปพวกที่มีน้ำหนักอะตอมสูงกว่าจะมีพิษรุนแรงกว่าพวกที่มีน้ำหนักอะตอมเบากว่าและไอออนที่มี valency สูงจะมีพิษรุนแรงกว่าพวกไอออนที่มี valency ต่ำกว่า นอกจากนี้สารอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นพวก benzene ring ซึ่งแบคทีเรียไม่สามารถย่อยสลายได้ ถ้ามีมากเกินไปก็จะเป็นพิษต่อแบคทีเรีย ตารางที่ 2.10 แสดงระดับความเข้มข้นสารพิษที่มีอันตรายต่อแบคทีเรียในระบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ แต่ในสภาพความเป็นจริง น้ำเสียมักมีปริมาณสารพิษหลายชนิดปะปนอยู่และมีปริมาณสูง แต่ระบบยังสามารถดำเนินไปได้อย่างปกติ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการ มีการตกตะกอนของสารพิษ การถูกทำลายเปลี่ยนเป็นรูปอื่น และการรวมตัวของไอออนต่าง ๆ จึงเกิดสภาพลดหรือเสริมความเป็นพิษ (Antogonism หรือ Synergism)

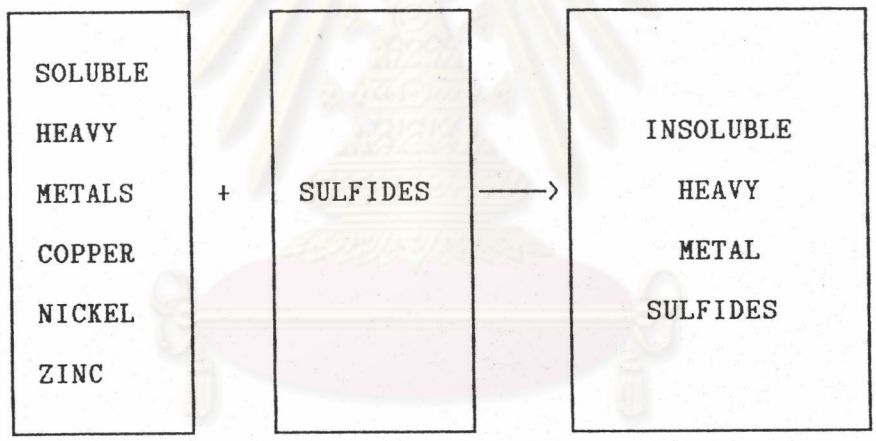
ตารางที่ 2.9 ระดับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เป็นอันตรายต่อแบคทีเรียในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ (สุเมธ ชวเดช, 2529)

สารพิษ	ความเข้มข้นสูงสุดที่ไม่เป็นอันตรายต่อแบคทีเรีย mg/l
Cu	1.0
Zn	5.0
Cr^{6+}	5.0
Cr^{3+}	2,000
Total Chromium	5.0
Ni	2.0
Cd	0.02
S^{-}	100
SO_4^{2-}	500
Ammonia	1,500
Na^{+}	3,500
K^{+}	2,500
Ca^{2+}	2,500
Mg^{2+}	1,000
Aerylonitrite	5.0
Benzene	50
CCl_4	10
Chloroform	0.1
Pentachlorophenol	0.4
Cyanide	1.0

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

McCarty (1964) รายงานว่า เกลือซัลไฟด์ในรูปต่าง ๆ สามารถตกตะกอนโลหะหนักได้ในปริมาณที่ต่าง ๆ กัน ดังรูปที่ 2.10

Thesis และ Hayes (1978) รายงานว่า การเติมซัลไฟด์จะช่วยลดความเป็นพิษของโลหะหนักได้ แต่ถ้าปริมาณซัลไฟด์มากเกินไปก็จะเกิดเป็นพิษต่อแบคทีเรีย และถ้าปริมาณซัลไฟด์ลดลงพบว่าปริมาณโลหะหนักในแบคทีเรียจะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มค่า pH จะทำให้ความสามารถในการละลายของโลหะลดลง ซึ่งจะทำให้โลหะบางตัวเข้าไปในเซลแบคทีเรียและยังเสนอว่า เกี่ยวกับผลของอุณหภูมินั้น เนื่องจากว่าความสามารถในการละลายของสารอนินทรีย์ทุกชนิดเป็นปฏิกิริยา endothermic (strongly endothermic) ซึ่งหมายความว่าถ้าให้ความร้อนแก่ระบบจะทำให้เกิดการละลายมากขึ้น ดังนั้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้นโลหะสามารถเข้าสู่เซลแบคทีเรียได้มากขึ้น ซึ่งก็จะทำให้เกิดความเป็นพิษมากขึ้น



QUANTITY OF SULFIDE SALTS REQUIRED FOR PRECIPITATION

SULFIDE SALT ADDED	CONCENTRATION OF HEAVY METALS PRECIPITATED
1 g/m^3 SULFIDES ($S^=$)	1.8 - 2.0 g/m^3
1 g/m^3 SODIUM SULFIDE (Na_2S)	0.75 - 0.84 g/m^3
1 g/m^3 SODIUM SULFIDE ($Na_2S.9H_2O$)	0.24 - 0.27 g/m^3

รูปที่ 2.10 การควบคุมความเป็นพิษของโลหะหนักโดยการตกตะกอนด้วยซัลไฟด์ (McCarty,1964)

Mueller และ Steiner (1992) กล่าวว่า การเกิดการยับยั้งของโลหะหนักในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนขึ้นกับชนิดของโลหะหนัก และความเข้มข้นของโลหะหนักที่ละลายอยู่ในระบบ ความสามารถในการทำให้เกิดการยับยั้งในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน ในการหมักตะกอน (municipal sewage sludge) เรียงตามลำดับ คือ Ni > Cu > Cd > Cr > Pb ความสามารถของโลหะในการเข้าสู่ตะกอนแบคทีเรีย (immobilization affinity) เป็นไปในทางตรงกันข้าม ปริมาณซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระในน้ำเสียที่มีปริมาณสารซัลเฟตสูง จะช่วยลดความเป็นพิษของโลหะหนักเหล่านี้โดยการตกตะกอนเป็น metal sulphide ซึ่งตะกอนซัลไฟด์ของโลหะหนักเหล่านี้ไม่ละลายน้ำ และตกตะกอนได้อย่างรวดเร็วแม้ใน pH ต่ำ

2.7.7 การเติม (Feeding Mode)

การเติมน้ำเสียเข้าระบบอาจแบ่งได้เป็น 3 วิธี คือ

(1) เติมครั้งเดียว (Batch Feed)

(2) เติมกึ่งต่อเนื่อง (Semi-Continuous Feed)

(3) เติมต่อเนื่อง (Continuous Feed)

การเติมน้ำเสียเข้าระบบหมักแบบต่อเนื่องตลอดเวลา จะมีประสิทธิภาพสูงสุด เพราะสภาวะภายในถังหมักจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนการเติมครั้งเดียวระบบหมักจะมีประสิทธิภาพต่ำสุด เนื่องจากสภาพต่าง ๆ เช่น ความเข้มข้นสารอินทรีย์ จะเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา จึงทำให้แบคทีเรียต้องปรับตัวตลอดเวลา ดังนั้นในทางปฏิบัติมักเลือกวิธีเติมแบบต่อเนื่อง แต่ในกรณีที่มีน้ำเสียที่เป็นช่วง ๆ ก็จำเป็นต้องใช้วิธีเติมแบบกึ่งต่อเนื่องแทน

2.7.8 การกวนผสม (Mixing)

การกวนผสมน้ำในระบบหมักมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของระบบมากเพราะจะช่วยทำให้แบคทีเรียมีโอกาสได้พบสารอาหารได้ทั่วถึง นอกจากนี้ยังช่วยทำให้สภาพต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ สารอินทรีย์ ตลอดจนสารพิษกระจายทั่วกันทั้งระบบอีกด้วย การกวนผสมอาจทำได้โดยใช้เครื่องกวน ใช้เครื่องดูดแก๊สชีวภาพกลับเข้าไปในถังหมักเพื่อการกวน หรือมีระบบหมุนเวียนในถังหมัก

การกวนมีความสำคัญในระบบบำบัดอัตราสูง เพื่อทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน การกระจายของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อย่างทั่วถึงและป้องกันการสะสมของกรดไขมันระเหย คุณลักษณะในการกวนขึ้นอยู่กับรูปร่างของถังหมัก ชนิดของตัวกลาง การออกแบบทางเข้าและออกของระบบ ปริมาณแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น อัตราการไหลของสารที่เข้าสู่ระบบ และการไหลหมุนเวียน (Thirumurthi, 1988)

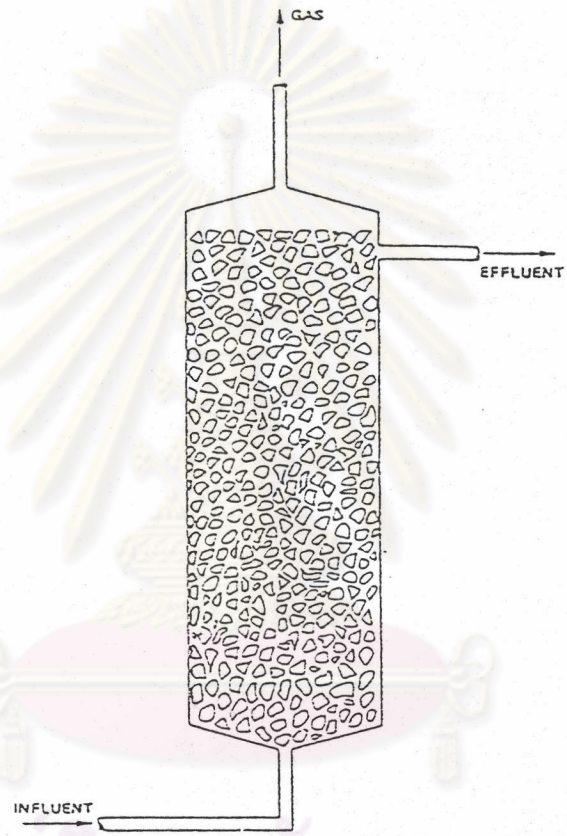
2.8 ตัวกรองแอนแนโรบิค (Anaerobic Filter)

ระบบหมักแบบประสิทธิภาพสูง (High-rate Anaerobic Process) เป็นระบบหมักที่ได้รับการพัฒนาในระยะหลัง เพื่อแก้ปัญหาการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีความเข้มข้นสารอินทรีย์สูง เนื่องจากระบบหมักดั้งเดิมมีประสิทธิภาพต่ำไม่เหมาะสม หลักการเพิ่มประสิทธิภาพทำได้โดยการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียในระบบ โดยหาตัวกลางที่มีพื้นที่ผิวสูงให้แบคทีเรียเกาะติดเป็นเมือก หรืออาจตกตะกอน แบคทีเรียที่ออกมากับน้ำล้นจากถังหมักแล้วสูบกลับลงถังหมักอีกครั้งหรืออาจควบคุมความเร็วของน้ำเสียที่ไหลผ่านถังหมัก (upflow velocity)ให้เหมาะสมจนเกิดเม็ดขนาดใหญ่ของแบคทีเรียจับเกาะกันแน่น(Granula Bacteria)ระบบหมักประสิทธิภาพสูงได้แก่ Anaerobic Filter, Anaerobic Contact Process, Upflow Anaerobic Sludge Blanket และ Anaerobic Fluid Bed (สุเมธ ชวเดช, 2529) งานวิจัยนี้สนใจศึกษาระบบ Anaerobic Filter ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

2.8.1 ลักษณะการทำงานของตัวกรองแอนแนโรบิค

ระบบ Anaerobic Filter หรือ ตัวกรองแอนแนโรบิค เป็นระบบที่ประกอบด้วยถังหมัก มักมีรูปทรงสูง ภายในบรรจุตัวกลาง (packing media) น้ำเสียไหลเข้าทางด้านล่างหรือด้านบนของถังหมักก็ได้ (รูปที่ 2.11) แบคทีเรียในระบบมีความเป็นอยู่ 2 ลักษณะ คือเกาะหลวม ๆ อยู่กับตัวกลางลักษณะหนึ่ง และอยู่ในช่องว่างระหว่างตัวกลางอีกลักษณะหนึ่ง กรณีที่น้ำเสียไหลเข้าทางด้านล่างของระบบ น้ำเสียจะสัมผัสกับแบคทีเรียที่ตกตะกอนอยู่ก้นถัง ซึ่งจะย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ทำให้เกิดแก๊สต่างๆ แก๊สเหล่านี้จะเกาะอยู่ตามตะกอนแบคทีเรียทั้งแก๊สและความเร็วของน้ำเสียที่ไหลขึ้นในระบบหมัก จะพาตะกอนจุลชีพลอยขึ้นด้านบนของถังหมัก ระหว่างที่น้ำเสียไหลขึ้นสู่ด้านบนนี้ สารอินทรีย์ในน้ำเสียยังคงถูกย่อยสลายโดยตะกอนแบคทีเรียที่ถูกพาขึ้นมา และแบคทีเรียที่เกาะติดอยู่กับตัวกลางที่น้ำเสียไหลผ่าน การลอยขึ้นของตะกอน

แบคทีเรีย ทำให้ตะกอนแบคทีเรียกระทบกับตัวกลาง ตะกอนจึงตกลงมายังส่วนล่างของถังหมัก เป็นการนำตะกอนแบคทีเรียมาใช้ในระบบอีก นอกจากนั้นตัวกลางยังทำหน้าที่กระจายการไหลของน้ำเสีย ทำให้น้ำเสียได้สัมผัสกับตะกอนแบคทีเรียอย่างทั่วถึงโดยไม่เกิดการลัดวงจรแม้จะไม่มีการกวน



หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.11 ตัวกรองแอนแนโรบิค (Anaerobic Filter)
(Stafford และคณะ, 1980)

2.8.2 การเพาะเลี้ยงแบคทีเรียเริ่มต้น (start up)

การเริ่มต้นเลี้ยงแบคทีเรียในระบบถือเป็นขั้นตอนที่ยากที่สุดในการเริ่มระบบบำบัด เนื่องจากอัตราการเจริญเติบโตของ acetoclastic methanogen มีค่าต่ำ ดังนั้นในช่วงเริ่มต้นนี้จึงต้องมีการควบคุมระบบอย่างใกล้ชิด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Wu และคณะ (1981) รายงานว่า ระยะเวลาในการเริ่มต้นระบบอยู่ในช่วง 10-180 วัน ปัจจัยที่มีผลต่อระยะเวลาเริ่มต้นระบบได้แก่ คุณภาพและปริมาณของเชื้อเริ่มต้น (inoculum) ส่วนประกอบของสารตั้งต้น (substrate) สารอาหาร และ buffer potential ของสารตั้งต้น ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งเริ่มต้น อัตราการรับสารอินทรีย์ ทิศทางการไหล (flow direction) อัตราการไหลหมุนเวียน (recycle rate) และชนิดของตัวกลาง

Salkinoja-Salonen และคณะ (1983) รายงานสภาวะที่จำเป็นในการเพาะเลี้ยงแบคทีเรียเริ่มต้นในระบบดังนี้

- แบคทีเรีย (Seed) ที่ใช้เริ่มต้นมากกว่า 10% ของปริมาตรถังหมัก
- ใช้แบคทีเรียที่แข็งแรง (active) และควรจะมาจากระบบบำบัดน้ำเสียชนิดเดียวกัน
- การเติมแบคทีเรียเพิ่มในระหว่างการเริ่มต้นระบบ (Reseeding)
- สารอาหาร ถ้าน้ำเสียที่จะทำการบำบัดมีสารอาหารไม่เพียงพอ ควรเติมสารอาหาร (เช่น domestic sewage) หรือธาตุอาหารเสริมสร้าง (trace element)
- การมีรูพรุนของผิวตัวกลาง (support surface porous)
- ความสามารถในการเกาะติดของแบคทีเรียบนผิวตัวกลาง สามารถกระตุ้นโดยการเติมสารพวกคาร์โบไฮเดรท โดยเฉพาะ oligopolysaccharide เพื่อช่วยในการสร้างเมือก (slime)โดยแบคทีเรีย ซึ่งจะช่วยในการยึดเกาะ
- ใช้อัตราการรับสารอินทรีย์ต่ำ (น้อยกว่า 0.1 kg COD $kgssv^{-1}$ day^{-1})
- มีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งนาน (มากกว่า 30 วัน) เพื่อหลีกเลี่ยงการหลุดของแบคทีเรียออกจากระบบ (wash-out)
- ใช้ระบบหมุนเวียน (recycle) ในอัตรา 2-20 เท่าของอัตราการป้อนสาร
- ควบคุม pH ให้เป็นกลาง
- ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 35°C หรือสูงกว่า
- ควบคุมอุณหภูมิ pH ระบบหมุนเวียน และระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งให้คงที่ตลอดเวลา

เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นจะคงที่ จึงสามารถเพิ่มอัตราการรับสารอินทรีย์ได้

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.9.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานสุรา และการใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค

Braun และ Huss (1982) ทดลองโดยใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 0.5 ลบ.ม. ตัวกลางเป็น plastic packing ball ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 7 เซนติเมตร ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (beet molasses distillery slop, 4-4.9% vs) อุณหภูมิ 42°C ป้อนน้ำเสียเข้าทางด้านล่างของถังหมัก พบว่า ที่ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1.2 วัน ประสิทธิภาพการผลิตแก๊สสูงสุด 14.2 ลบ.ม. ต่อ ลบ.ม.-วัน ที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 38 กก. VS ต่อ ลบ.ม-วัน ประสิทธิภาพการกำจัด COD 45-50% นอกจากนี้ยังได้ทดลองเปรียบเทียบตัวกรองแอนแนโรบิค กับระบบบำบัดอีก 3 ระบบ คือ stirred tank reactor, contact process และ plug flow reactor พบว่าตัวกรองแอนแนโรบิคมีประสิทธิภาพสูงสุด และเหมาะสำหรับน้ำเสียที่มีปริมาณสารแขวนลอยต่ำ

Frostell (1982) ทดลองใช้ระบบ anaerobic fluidized bed ขนาด 6.7 ลิตร ตัวกลางที่ใช้เป็นเม็ดทราย (sand) ขนาด 0.1-0.18 มม. ความมีรูพรุน (porosity) 0.43 ใช้น้ำเสียคือ molasses waste water จาก baker's yeast factory (มีค่า COD 9.1 กก.ต่อ ลบ.ม.) ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 30°C ป้อนน้ำเสียเข้าทางด้านล่างของถังหมัก ผลการทดลองพบว่า สามารถเพิ่มอัตราการรับสารอินทรีย์ได้สูงถึง 20-25 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน โดยที่ระบบยังไม่เสียสมดุล และที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 22.2 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน ปริมาณแก๊สที่ผลิตได้เท่ากับ 5.9 ลบ.ม. ต่อ ลบ.ม. ถังหมัก-วัน มีมีเทน 56%

Carrondo และคณะ (1983) ทดลองใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 120 ลิตร ตัวกลางเป็น ceramic raschig ring (ยาว 25 มม. เส้นผ่าศูนย์กลางภายในและภายนอกเท่ากับ 22,26 มม.ตามลำดับ) ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (molasses fermentation wastewater) ป้อนน้ำเสียเข้าทางด้านล่างของถังหมัก ที่อุณหภูมิ 18°C (psychrophilic bacteria) ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้น COD ที่เข้าสู่ระบบ 1000-50000 มก.ต่อลิตร อัตราการรับสารอินทรีย์เพิ่มจาก 2 ถึง 12 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน และระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 2.5-5 วัน ค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD อยู่ในช่วง

57-79% มีค่าอัตราการกำจัด COD สูงถึง 6.8 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน ปริมาณแก๊สที่ผลิตได้ 4.8 ลบ.ม. ต่อลบ.ม.-วัน ปริมาณแก๊สมีเทนค่อนข้างต่ำคือ 40% และตรวจพบแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปริมาณสูง (2.5-7.6%)

Cail และ Barford (1985) ทดลองระบบ Anaerobic upflow (Tower) Digester ขนาด 10 ลิตร ใช้น้ำเสียจากโรงงานกลั่นแอลกอฮอลล์ (Sugar Beet และ Sweet Sorghum Stillages) ที่อุณหภูมิ 35°C ปรับ pH ให้เป็นกลางก่อนป้อนเข้าสู่ระบบทางด้านล่างของถัง พบว่าระบบสามารถรับอัตราการรับสารอินทรีย์ได้สูงถึง 26 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน สำหรับ sugar beet stillage และสูงถึง 34 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน สำหรับ sweet sorghum stillage ประสิทธิภาพการกำจัด COD 90% และเมื่อเพิ่มอัตราการรับสารอินทรีย์เป็น 83 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน พบว่า ระบบสามารถปรับตัวได้ภายใน 24 ชั่วโมง ซึ่งแสดงว่าระบบบำบัดชนิดนี้มีความเสถียรสูง

Sanchez และ Travieso (1988) ทดลองใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาดความสูง 1 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 95 มม. ตัวกลางที่ใช้คือ ceramic raschig rings พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 118 ตารางเมตร ต่อ ลบ.ม. ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (Distillery waste) ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งคงที่ 4 วัน ความเข้มข้น COD อยู่ในช่วง 55000-31000 มก.ต่อลิตร อัตราการรับสารอินทรีย์เพิ่มจาก 1.6-8.4 กก.ต่อ COD ลบ.ม.-วัน พบว่าค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD ลดลงจาก 69.7% จนถึง 40.3% ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นเพิ่มขึ้นจาก 0.4 ถึง 1.8 ลบ.ม.ต่อ ลบ.ม.ถังหมักต่อวัน และพบว่า เมื่อระบบมีการหมุนเวียน (recycle) น้ำเสียที่ออกจากระบบกลับเข้าสู่ระบบอีกในอัตราส่วน 1:1 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด COD และประสิทธิภาพการผลิตแก๊ส และปริมาณแก๊สมีเทน

Baries, Raynal และ Bazile (1988) ทดลองใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค นาด 10 ลบ.ม. ตัวกลางที่ใช้คือ พีวีซี (Flocor R) พื้นที่ผิวจำเพาะ 230 ตร.ม.ต่อ ลบ.ม. ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (Cane malasses stillage) ป้อนเข้าสู่ทางด้านบนของระบบ (Downflow Mode) มีการหมุนเวียน (recycle) ของเหลวในระบบเพื่อช่วยในการผสม รักษาอุณหภูมิที่ 37°C พบว่า ระบบสามารถรับอัตราการรับสารอินทรีย์ได้สูงในช่วง 14.2-20.4 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 3.3-2.5 วัน ประสิทธิภาพการผลิตแก๊สชีวภาพ 6.5-8.4 ลบ.ม.ต่อ ลบ.ม.ต่อวัน ประสิทธิภาพการกำจัด BOD 85-97% และประสิทธิภาพการกำจัด COD 60-73%

Stover และ Gonzalez (1989) ทดลองใช้ตัวกรองแอนแนโรบิคขนาด 14.2 ลิตร ตัวกลางเป็นพลาสติก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 42 ตร.ฟุต ต่อ ลบ.ฟุต ใช้น้ำเสียจากโรงงานอัลกอฮอล์ (fuel alcohol thin stillage) ป้อนน้ำเสียทางด้านล่างของระบบ ทำการทดลองที่ 25°C และ 36°C พบว่าที่ 25°C ระบบมีประสิทธิภาพต่ำกว่าที่ 36°C ในแง่ของการกำจัด COD การผลิตแก๊สชีวภาพและการผลิตมีเทน

Romero, Sales และ Ossa (1990) ทดลองใช้ถังหมักแบบกวนผสม (Completely mixed semicontinuous flow digester) ขนาด 2 ลิตร ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (Wine Distillery wastewater) ซึ่งมีค่า COD 20-25 กรัมต่อลิตร pH ประมาณ 3.8 ทำการทดลองที่ 3 สภาวะ คือ Aerobic condition 25°C, Mesophilic anaerobic condition 25°C และ Thermophilic anaerobic condition 55°C พบว่าระบบให้ค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD 90% ที่ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 8 วัน, 6 วัน และ 4วัน ตามลำดับ

Boopathy และ Tilche (1991) ทดลองใช้ตัวกรองแอนแนโรบิคเรียกระบบนี้ว่า Hybrid Anaerobic Baffled Reactor มีลักษณะเป็นถังขนาด 50 ลิตร จำนวน 3 ถังต่อกัน 2 ถังแรกใช้ตัวกลางเป็นพลาสติก (pall rings) อยู่ระดับผิวน้ำ หนา 10 ซม. และถังที่ 3 ตัวกลางเป็น mudular corrugated block บรรจุเต็มครึ่งบนของถัง ใช้น้ำเสียจากโรงงานสุรา (molasses wastewater) พบว่าที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 20 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วันระบบมีประสิทธิภาพการกำจัด COD 70% และพบว่าระบบมีความเสถียรสูงต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราการรับสารอินทรีย์

Bonastre และ Paris (1989) ได้รวบรวมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับถังหมักชนิดตัวกลางกรองทั้งในระดับห้องปฏิบัติการดังแสดงในตารางที่ 2.10 และในระดับขยายส่วน (pilot scale) และระดับอุตสาหกรรม (industrial scale) ในตารางที่ 2.11 ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

ในระดับห้องปฏิบัติการ มีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งต่ำสุด 3 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการกำจัด COD 50% จนถึงระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งมากกว่า 160 ชั่วโมง ที่ประสิทธิภาพการกำจัด COD 95% และระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งในช่วงปกติระหว่าง 1-3 วัน มีค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD 60-90% ระบบส่วนมากทำการทดลองที่ช่วงอุณหภูมิ 30 - 35°C (mesophilic condition) ค่าอัตราการรับสารอินทรีย์มีค่า 0.1-80 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำเสีย

ตารางที่ 2.10 งานวิจัยที่ใช้ตัวกรองแอนแอโรบิคในระดับห้องปฏิบัติการ

Wastewater	Organic load (kg COD $m^{-3} d^{-1}$)	HRT (h)	Support	Temp. (°C)	Volume (l)	Removal (%COD)	Authors	Year
Protein, Hydrocarbon	0.4–3.4	4.5–72	25–38 mm stones	25	28	36–99	Young & McCarty	1968
Food processing	1.6–10	13–60	Raschig rings	35	4.5–7	41–94	Plummer *et al.*	1968
Sewage	0.1			35	7	60	Caudill	1968
Brewery	0.8–1.6	15–330	25–38 mm stones	37	30	90	Lovan & Foree	1971
Organic acids	13	12	25–38 mm stones	30–50	7	30–80	Clark & Speece	1971
Potato processing	1–6		25–38 mm stones	19–22		41–79	Pailtrop *et al.*	1971
Septic tank effluent			Stones or bricks	Amb.		33–85	Raman & Chakladar	1971
Metrecal	41	18	25–38 mm stones	30	3	70–95	El-Shafie *et al.*	1973
Various		12–48	Intalox saddles	25–35	7		Tadman	1973
Non-ionic detergent	0.4–1.2	48	Ping-pong balls	20		55–83	Campbell	1973
Sewage	0.18				8	75	Thaulow	1974
Pharmaceutical waste	0.2–3.5	12–48	25–38 mm stones	37	14	94–98	Jennet & Dennis	1975
Protein, Hydrocarbon	3.2–27.2	3–24	Pall rings	35	160	50–90	Mueller & Mancini	1975
Leachate	0.16–1.2		25–38 mm stones	11–25	9		Johansen	1975
Tapioca starch	0.6–4	24–56	Stones	25–30	90	92–94	Saiphanich	1975
Leachate	0.6–1.8	>160	Plastic modules	25	55	95	Chian & de Walle	1977
Whey	0.7–1.9			22–25		95–98	Hakansson *et al.*	1977
Activated sludge		48	Stones	32	28	76	Hang	1977
Shellfish	0.1–1.3	38–74	Oyster shells or stones	23–26	13–23	75–81	Hudson *et al.*	1978
Pharmaceutical waste			Stones	35	8		Seeler & Jennet	1978
Chemical industry	1.3	36	Stones	35	18	70–80	Sachs *et al.*	1978
Starch production					5		Mosey	1978
Phenol production	<2			35	1	90	Cross *et al.*	1980
Pharmaceutical	1.7	36	Stones	35	19	70–80	Jennet & Rand	1980
Heat treatment liquor	3.2–6.4		Pall rings	38	197		Dague *et al.*	1980
Organic chemical dairy industry	6–14					72–79	Witt *et al*	1980
Slaughterhouse	0.25–7	24	Stones	30	26	60–91	Arora & Routh	1980
Animal food, domestic sewage processing					17		Lindgen	1981
Yeast, potato proc.	7	13	PVC rings	35	14	83	Moletta *et al.*	1981
First-stage digester	0.4–2.3		Stones	33	10		Norrman & Frostell	1981
Potato processing	1.35		Stones	20	2.6	91	Landine *et al.*	1981
Pig slurry		24–48	Plastics rings	23–24	19		Brumm & Nye	1981
Activated sludge	<30	9	Stones	35/50	14–18	50–70	Schwartz *et al.*	1981
Synthetic					7.5		Chapell	1981
Sulphite evaporator condensate					19		Benjamin *et al.*	1981
Activated sludge					1		Hall	1981
Molasses					0.25		Riera *et al.*	1981
Synthetic					7		Frostell	1981
Rum stillage					22		Bories	1981
Activated sludge	0.1–30		Pall rings	35	24		Hall	1982
Paper processing	1–4	24	Polyurethane foam	37	12	40–90	Norrman	1982
Synthetic starch waste	3–12		Polyurethane foam	30	6	79–93	Frostell	1982
Dairy, pig slurry	5–20	12	Stones	30	3.6–14	60–93	Colleran *et al.*	1982
Leachate	0.9–1.5		Munters Biodek	35–39	112	96	Wu *et al.*	1982
Dairy	1.7	48	PVC rings	20–24	30	90	Rittman *et al.*	1982
Silage	1.7	72	Stones	28	23	69–85	Barry & Colleran	1982
Pig slurry		24–144	Stones	35	3.3		Hasheider *et al.*	1982
Molasses		24	Raschig rings	42	13	42–47	Braun & Huss	1982
Pig slurry	6.5	13	Polyethylene spheres	25	11–23	70	Oleszkiewicz	1982
Tannery	2.25	24	Plastics Bio-ring	35	17	60	Friedman *et al.*	1982
Pig slurry		240	Biopac 50	35	8	70	Stafford *et al.*	1982
Synthetic	3	12	Raschig rings	Amb.	40		Hasegawa	1983
Activated sludge	0.3	24	Koro-Z (B. F. Goodrich)	20–35	17	76	Kobayashi *et al.*	1983
Sugar refinery			Raschig rings				Tesch & Bachofen	1983
Molasses	12	60	Raschig rings	Amb.	84	57	Carrondo *et al.*	1983
Potato processing	1.2	228	Berl saddles, stones		8		Landine *et al.*	1983
Coal gasification		24	Activated carbon	35	12	90	Suidan *et al.*	1983
Whey	80	24	Berl saddles	Amb.	0.5		Cordoba *et al.*	1984
Fruit processing		24	Stones	35	18	90	Laquidara *et al.*	1984
Cotton fabric proc.	2.75		PVC tubes	35	100	60	Athanasopoulos	1986
Distillery	80	86	Bricks		7	50	Silveiro	1986
Whey, Pig slurry	2.5–20	12	Clay/Plastics	30	21–17	35–90	Reynolds	1986
Bakers' yeast	2–15	24–144	Ceramic Raschig rings, PVC pellets, $CaCO_3$ gravel		7.8	30–85	Sanchez *et al.*	1987

ในระดับขยายส่วนและระดับอุตสาหกรรม พบว่ามีการนำระบบหมักชนิดนี้ใช้กันอย่างกว้างขวางในการบำบัดน้ำเสียจากเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม โดยสรุปได้ว่า มีการเดินระบบที่อุณหภูมิช่วง mesophile และค่าอัตราการรับสารอินทรีย์อยู่ในช่วงกว้าง 0.1-30 กก. COD ต่อ ลบ.ม.-วัน ซึ่งขึ้นกับชนิดของน้ำเสีย ค่าระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งมีค่าสูงกว่าในระดับห้องปฏิบัติการ โดยมีค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD สูงถึง 93% แต่ส่วนมากอยู่ในช่วง 65-75%

Young (1991) รายงานว่า ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดในการออกแบบและควบคุมตัวกรองแอนแนโรบิค ความเข้มข้น (strength) ของน้ำเสียที่เข้าระบบและความสูงของถังหมัก ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด เมื่อมีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งที่เหมาะสม ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางและการจัดวางตัวกลางมีผลน้อยมากต่อระบบ การเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางมากกว่า 100 ตร.ม.ต่อ ลบ.ม. ไม่มีผลต่อระบบ การหมุนเวียนน้ำเสีย (recycle) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบเพียงเล็กน้อย แต่มีข้อดีในการลดสารเคมีที่ใช้ในการควบคุม pH

2.9.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณสารซัลเฟตสูง

Maree และ Strydom (1985) ทำการศึกษาปรับปรุงกระบวนการเพื่อความเหมาะสมในการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตในระดับขยายส่วน (large scale) โดยใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 1 ลิตร น้ำเสียที่ใช้คือ mine water มีสารซัลเฟต 1980 มก. ต่อลิตร ปรับ pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ป้อนน้ำเสียเข้าทางด้านล่างของระบบ สรุปได้ว่า

(1) ในการกำจัดสารซัลเฟต 1800 มก. ต้องการปริมาณคาร์บอนจากการเติมสารอาหารดังนี้คือ น้ำตาล 1.6 กรัม spent liquor (from sulphite pulp mill) 16.7 มล. และ raw sewage sludge 172 มล.

(2) สามารถกำจัดโลหะหนักบางชนิดได้หมด เช่น ตะกั่วและนิกเกิล

(3) ตัวกลางที่เหมาะสมคือหิน (hard stone) ประสิทธิภาพการกำจัดสารซัลเฟต 90%

Hilton และ Oleszkiewicz (1986) ศึกษาค่ารีดักชันของสารซัลเฟตสูงสุด โดยใช้ปริมาณคาร์บอนน้อยสุด ใช้ถังหมักชนิด upflow anaerobic sludge bed ขนาด 2.5 ลิตร น้ำเสียที่ใช้ประกอบด้วย powder whey และโซเดียมซัลเฟต ผลการทดลองพบว่า อัตราการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตสูงสุดเท่ากับ 1.7 กรัม S^{6+} ต่อลิตรต่อวัน อัตราการใช้คาร์บอน 5.7 กรัม TOC ต่อลิตรต่อวัน ที่ pH 6.8 กระบวนการสร้างมีเทนจะไม่เกิดขึ้นในสภาวะที่มีปริมาณซัลเฟตสูง ถึงแม้จะมีปริมาณซัลไฟด์ต่ำหรือมีอะซิเตทเพียงพอและ acetoclastic SRB จะไม่แอคทีฟในระบบที่มีการเติมสารอย่างต่อเนื่อง

Maree และ Strydom (1987) ทำการศึกษาหาความสัมพันธ์ของ SRB และ photosynthetic sulphur oxidizing bacteria แบบ symbiotic และหาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต โดยใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 1 ลิตร มีปริมาณซัลเฟต 1331 มก.ต่อลิตร ผลการทดลองพบว่า SRB และ photosynthetic sulphur oxidizing bacteria สามารถอยู่รวมกันได้โดยมีความสัมพันธ์แบบ symbiotic ความเข้มข้นของซัลเฟต โมลาส (แหล่งคาร์บอน) ซัลไฟด์ และค่าความเป็นด่าง ไม่มีผลต่อการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต การเกิดรีดักชันของสารซัลเฟตสามารถกำจัดโลหะหนักรวมทั้งแคลเซียมโดยตกตะกอนในรูปแคลเซียมคาร์บอเนตและอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต คือ 31°C

Pichon, Rouger และ Junet (1988) ทำการทดลองเพื่อลดความเป็นพิษของซัลเฟอร์และปรับปรุงประสิทธิภาพของระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน สำหรับน้ำเสียจากโรงงานเยื่อกระดาษ ซึ่งมีค่า COD:S ประมาณ 10 โดยใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 5.5 ลิตร ตัวกลางที่ใช้คือ polyester fibers ทำการทดลองแบบไหลขึ้น (upflow) และไหลลง (downflow) ที่อุณหภูมิในช่วง mesophile ใช้น้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ (มีสารประกอบซัลเฟอร์ 0.8 กก. as S ต่อ ลบ.ม.) เติมสารอาหารได้แก่ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส เหล็กและโคบอลท์ ผลการทดลองพบว่า ค่า COD:S น้อยกว่า 30 จะทำให้เกิดปัญหาการยับยั้งของไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยค่า COD:S เท่ากับ 12-15 จะมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัด COD มากที่สุด ทำให้ค่าประสิทธิภาพการกำจัด COD ลดลง ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สชีวภาพเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟตที่เข้าสู่ระบบ ระบบถังหมักแบบไหลขึ้นจะมีประสิทธิภาพดีกว่าแบบไหลลง เนื่องจากมีจำนวน MPB สูงกว่า และมีความเข้มข้นกรดไขมันระเหยต่ำกว่า ถึงแม้ว่าไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้น จะสัมผัสแบคทีเรียบนผิวตัวกลางทั้งหมดในระบบ ระบบมีประสิทธิภาพการกำจัด COD 55% และประสิทธิภาพการกำจัด BOD 70% ที่อัตราการรับสารอินทรีย์ 2.6 กก.

COD ต่อ ลบ.ม.-วัน และมีระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 3 วัน

Reis, Goncalves และ Carrondo (1988) ทำการทดลองเพื่อศึกษาการเกิดรีดักชันของสารซัลเฟต ในขั้นตอนการสร้างกรดในระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนแบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนการสร้างกรดใช้ตัวกรองแอนแนโรบิค ขนาด 1860 ลบ.ซม. ตัวกลางที่ใช้คือ Raschig rings of syntherised glass ขนาด 12 มม. และถังหมักชนิดกวนผสม (CSTR) ซึ่งเป็นถังทรงกระบอกขนาด 1830 ลบ.ซม. ขั้นตอนการสร้างมีเทนใช้ตัวกรองแอนแนโรบิคขนาด 3300 ลบ.ซม.ใช้ตัวกลางชนิดเดียวกัน ใช้น้ำเสียจากโรงงานอัลกอฮอล์ (Cane molasses slops) ซึ่งมีปริมาณซัลเฟต 4.2-5.1 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 35°C สภาวะที่ทดลองคือที่ pH 5.2-6.6 ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 13 ชั่วโมงถึง 1.2 วัน ในขั้นตอนการสร้างกรด และที่ pH 7.7-7.9 ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1.6-2.3 วัน สำหรับขั้นตอนการสร้างมีเทน ผลการทดลองพบว่า ในขั้นตอนการสร้างกรด ประสิทธิภาพการกำจัดสารซัลเฟตสูงสุด 71% สำหรับถังกวนผสม และ 100% สำหรับถังหมักชนิดตัวกลางกรอง ที่ pH 6.6 และระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1-2 วัน และเมื่อ pH ลดลง (6.6-5.8) และระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้งลดลง (1.2 วัน ถึง 22 ชั่วโมง) จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด COD ลดลง ในถังหมักทั้ง 2 ชนิด ความเข้มข้นของซัลไฟด์ในน้ำทิ้งที่ออกจากระบบในตัวกรองแอนแนโรบิค จะน้อยกว่าในถังกวนผสม (เช่นที่ pH 6.6 ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1.2 วัน มีความเข้มข้นซัลไฟด์ในตัวกรองแอนแนโรบิคเท่ากับ 0.41 กรัมต่อลิตร ในถังกวนผสมเท่ากับ 0.55 กรัมต่อลิตร) และปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สชีวภาพก็เช่นเดียวกัน (pH 6.6 ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1.2 วัน มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ 9% และ 9.5% ในตัวกรองแอนแนโรบิคและถังหมักชนิดกวนผสมตามลำดับ) และในขั้นตอนการสร้างมีเทน พบว่าประสิทธิภาพการผลิตแก๊สมีเทนสูงสุด 5.2 ลบ.ม.ต่อ ลบ.ม.-วัน มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สชีวภาพ 0.1% มีแก๊สมีเทน 77%

Barkin, Sneve และ Loos(1991) ศึกษาการใช้ตัวกรองแอนแนโรบิคในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารซัลเฟตสูง โดยศึกษาระดับไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลไฟด์ส่วนที่ละลายที่มีผลต่อระบบ รวมทั้งเปรียบเทียบตัวกรองแอนแนโรบิคและระบบกวนผสม (CSTR) ถังหมักที่ใช้มีขนาด 1.86 ลิตร ตัวกลางที่ใช้คือ หินกรวด (Gravel) ขนาด 1.25-1.70 ซม. ใช้น้ำเสียสังเคราะห์ (โพรพิโอเนท และ สารอาหารอื่น ๆ) ทำการทดลองที่ระยะเวลาเก็บกักน้ำทิ้ง 1 และ 2 วัน อัตราการรับสารอินทรีย์ 3-5 กรัม COD ต่อลิตรต่อวัน อัตราส่วน COD:S เท่ากับ 20:1 ถึง 8:1 ผลการทดลองสรุปได้ว่า ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (Unionized

hydorgen Sulphide) และปริมาณซัลไฟด์ที่ละลาย (dissolved sulphide) ที่มีผลทำให้ประสิทธิภาพทำงานของระบบลดลงเท่ากับ 110 มก.ต่อลิตร และ 350 มก.ต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบการทำงานของระบบหมักทั้ง 2 ชนิด พบว่า ตัวกรองแอนแนโรบิคสามารถทนปริมาณซัลไฟด์ทั้ง 2 ชนิด ได้สูงกว่า

Visser,Gao และ Lettinga (1992) ศึกษาการรีดักชันของสารซัลเฟตที่อุณหภูมิ 55°C (Thermophilic condition) โดยใช้ถังหมัก UASB ขนาด 5.75 ลิตร ใช้น้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า SRB สามารถใช้อะซิเตทได้ดี และเหนือกว่า (outcompete) acetoclastic methanogens และพบว่าค่า pH มากกว่าหรือเท่ากับ 8 จะเกิดการยับยั้งกระบวนการสร้างมีเทนอย่างมาก เนื่องจาก SRB สามารถเจริญได้ดีกว่า MPB

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย