ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ทฤษฎีการบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศ

3.1 ชีววิทยา และ จุลชีววิทยาของกระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจน

ปฏิกิริยาชีวเคมีของการหมักแบบไร้ออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาที่สารอินทรีย์ถูกเปลี่ยนโดยจุลชีพที่ไม่ต้องการออกซิเจนให้เป็นก๊าซมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซอื่น ๆ โดยมีลักษณะเป็นขั้นตอนซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนใหญ่ ๆ ได้ 2 ขั้นตอน ดังรูปที่ 3.1 คือ

1. ขั้นตอนการย่อยสลายที่ทำให้เกิดกรด (Acid Formation or Non-Methanogenic Phase)
2. ขั้นตอนการย่อยสลายที่ทำให้เกิดก๊าซมีเทน (Methane Formation or Methanogenic Phase)

ทั้งสองขั้นตอนจะแบ่งแบคทีเรียที่สำคัญออกเป็น 4 ประเภท คือ

1. Acid-Forming Bateria
2. Acetogenic Bacteria
3. Acetoclastic Methane Bacteria
4. H_2-Utilizing Methane Bacteria

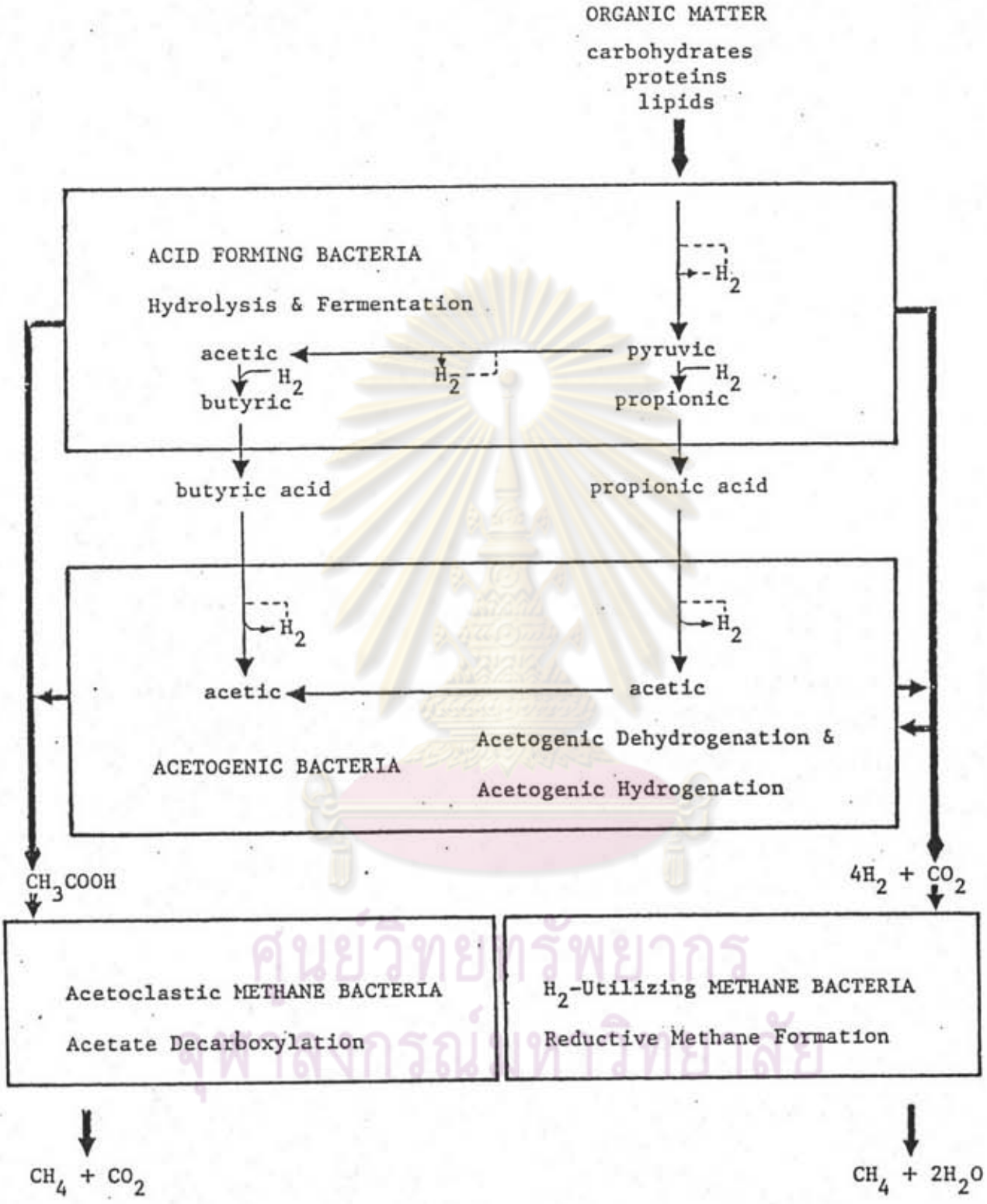
3.1.1 ขั้นตอนการย่อยสลายที่ทำให้เกิดกรด

ในขั้นตอนนี้ประกอบด้วยแบคทีเรีย 2 ประเภทคือ Acid forming Bacteria และ Acetogenic Bacteria โดยที่แบคทีเรียเหล่านี้จะมีทั้งพวกที่สามารถดำรงชีพอยู่ในสภาวะที่มีหรือไม่มีออกซิเจนอิสระ (Facltative Anarobic Bateria) และพวกที่ดำรงชีพในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนอิสระ (Obligate Anaerobic Bacteria) แต่จากที่พบในถังหมักส่วนใหญ่พบว่ามีแบคทีเรียชนิด Obligate มากกว่าพวก Facutaltive Anaerobic Bacteria แบคทีเรียเหล่านี้จะย่อยสลายสารอินทรีย์พวกโปรตีน คาร์โบไฮเดรตและไขมัน ให้เป็นกรดอินทรีย์ แอลกอฮอล์ และอื่น ๆ

การย่อยสลายที่ทำให้เกิดกรดนี้อาจแบ่งออกเป็นขั้นตอนได้ 2 ขั้นตอน คือ

1. การย่อยสลายภายนอกเซลล์ โดยวิธี Hydrolysis

สารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน (Complex Organic Compound) ซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่เช่น โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และไขมันจะถูกย่อยสลายเป็นสารประกอบอินทรีย์อย่างง่ายที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก โดยขบวนการไฮโดรไลซิส แบคทีเรียที่เป็นพวกแซปโพรไฟติค (Saprophtiic Bacteria) จะปล่อยน้ำย่อยออกจากเซลล์ (Extracellular Enzyme)



รูปที่ 3.1 กระบวนการเมตาบอลิซึม ของการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตามชนิดของสารอินทรีย์ โดยที่โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และไขมันจะถูกย่อย สลายเป็นกรดอะมิโน กลูโคส และกรีเซอรอล

2. การย่อยสลายภายในเซลล์

สารประกอบอินทรีย์อย่างง่ายที่มีโมเลกุลต่ำจะถูกดูดซึมเข้าสู่เซลล์ และย่อยสลายได้กรดอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีคาร์บอนอะตอมไม่เกิน 5 ตัว เรียกว่ากรดโวลาไทล์ (Volatile Acid) แอลกอฮอล์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พร้อมทั้งสร้างเซลล์ใหม่ด้วย การย่อยสลายกรดอะมิโน กลูโคส และกลีเซอรอล ส่วนใหญ่จะต้องเปลี่ยนเป็นกรดไพรูวิค (Pyruvic Acid) ก่อนเสมอ แล้วกรดไพรูวิคจึงถูกย่อยสลายได้กรดอะซิติค และ กรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอื่น ๆ นอกนั้นเป็นแอลกอฮอลและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น การสลายกูลโคสที่ผ่านขบวนการย่อยสลายที่เรียกว่า ไกลคอลิซิส ดังรูป 3.2

การย่อยสลายสารเหล่านี้ต่อไปนั้นบางครั้งจะไม่เป็นไปตามขั้นตอน เช่น การย่อยสลายน้ำตาลกลูโคสที่ไม่ถูกย่อยเป็นกรดไพรูวิค ก็เนื่องมาจากการแตกตัว (Splitted) ของกูลโคสภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจนได้ กรดอะซิติค ซึ่ง 1 โมเลกุลของกูลโคสจะแตกตัวได้ 2 โมเลกุลของกรดอะซิติค

ส่วนการย่อยสลายไขมัน (Lipid) จะได้กรดไขมันที่มีขนาดใหญ่(Long-chain Fatty Acid) เช่น สเตียริคเอซิค (Stealic Acid) โอลีอิคเอซิค (Oleicacid) และปาลมิติคเอซิค (Palmetic Acid) เป็นต้น กรดไขมันพวกนี้จะถูก Beta-oxidation ได้กรดอะซิติค ดังรูปที่ 3.3

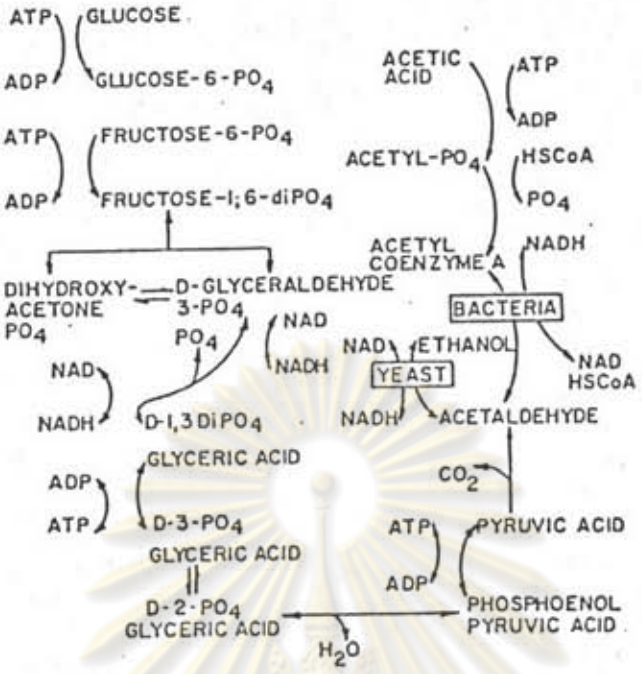
ในบางครั้งกรดโวลาไทล์สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจนดังสมการที่ 3.1 ซึ่งจะเกิดขึ้นได้นั้นต้องอาศัยแบคทีเรียชื่อ Clostidium Aceticum

$$2CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2O \quad \ldots\ldots (3.1)$$

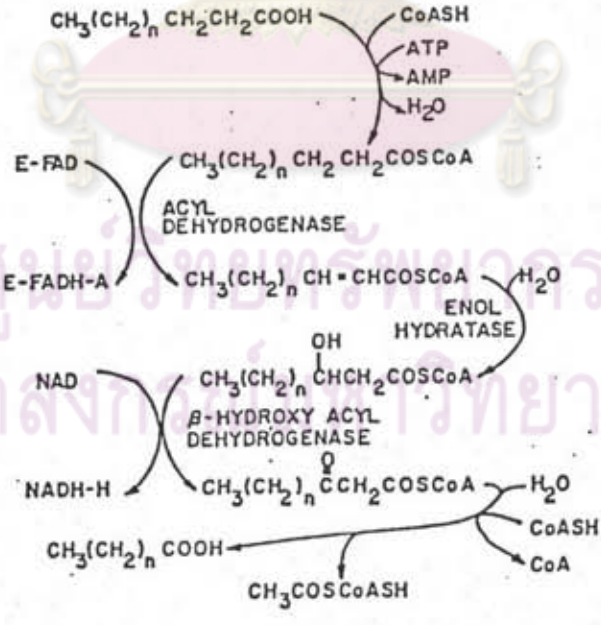
แบคทีเรียที่ย่อยสลายสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กให้เป็นกรดไพรูวิคคือแบคทีเรียที่สร้างกรด (Acid Forming Bacteria or Non Methanogenic Bacteria) ต่อจากนั้นกรดไพรูวิคก็จะถูกย่อยสลายต่อไปเป็นกรดอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่กว่ากรดอะซิติค เช่นกรดโพรพิโอนิค (Propionic Acid) หรือกรดบิวทีริค (Butyric Acid) หรืออาจจะได้กรดอะซิติคเลยก็ได้ ตารางที่ 3.1 แสดง Non Methanogenic bacteria ที่พบในถังหมัก

แบคทีเรียอีกชนิดหนึ่งในขั้นตอนการย่อยสลายที่ทำให้เกิดกรดได้แก่แบคทีเรียที่สร้างไฮโดรเจน (Hydrogen Production Acetogenic Bacteria) ซึ่งจะทำหน้าที่เปลี่ยนกรดอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น กรดบิวทิริค หรือ กรดโพรพิโอนิค ให้เป็นอะซิติคและไฮโดรเจน เราเรียกปฏิกิริยาของแบคทีเรียที่สร้างก๊าซไฮโดรเจนว่า ไฮโดรเจนิซิส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 การย่อยสลายกลูโคสโดยผ่านกระบวนการไกลคอริซิส



รูปที่ 3.3 การย่อยสลายไขมันโดยผ่านกระบวนการเบตาออกซิเดชั่น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.1 แสดง non - methanogenic bacteria ที่พบในถังหมักแบบไร้อากาศ (39)

Genus	Bacterial species	Reference
Aerobacter	A. aerogenes	TOERIEN(1967a)
Aeromonas	Aeromonas sp.	KOTZE et al.(1968)
Alcaligenes	A. bookerii	TOERIEN(1967b)
	A. faccalis	McCARTY et al.(1962), TOERIEN(1967b)
	A. viscolactis	McCARTY et al.(1962)
	Alcaligenes sp.	KORZE et al.(1968)
Bacillus	B. cereus	HATTINGH et al.(1967), TOERIEN(1967a,b)
	B. cereus var mycoides	HATTINGH et al.(1967), TOERIEN(1967a,b)
	B. circulans	TOERIEN(1967a,b)
	B. endorhythmos	BUCK et al.(1954)
	B. firmus	TOERIEN(1967b)
	B. knefelkampi	COOKSON and BURBANK(1965), BURBANK et al.(1966)
	B. megaterium	HATTINGH et al.(1967), TOERIEN(1967a,b)
	B. pantothenticus	HATTINGH et al.(1967)
	B. pumilis	HATTINGH et al.(1967), TOERIEN(1967b)
	B. sphaericus	TOERIEN(1967b)
	B. subtilis	TOERIEN(1967a)
	Bacillus sp.	TOERIEN(1967a)
Bacteroides	Bacteroides sp.	POST et al.(1967)
Clostridium	C. aminovalericum	HARDMAN and ATADTMAN(1960)
	C. carnofoetidum	COOKSON and BURBANK(1965), BURBANK et al.(1966)
Escherichia	E. coli	McCARTY et al.(1962), COOKSON and BUKBANK(1965)
		BURBANK et al.(1966), TOERIEN(1967b)
	E. intermedia	TOERIEN(1967a)
	Escherichia sp.	KOTZE et al.(1968)
Klebsiella	Klebsiella sp.	BURBANK et al.(1966)
Leptospira	L. bitlexa	TOERIEN(1967b)
	Leptospira sp.	MAKI(1954)
Micrococcus	M. candidus	TOERIEN(1967a,b)
	M. luteus	TOERIEN(1967b)
	M. varians	McCARTY et al.(1962), TOERIEN(1967a,b)
	M. urese	TOERIEN(1967a,b)
	Micrococcus sp.	KOTZE et al.(1968)
Neisseria	N. catarrhalis	McCARTY et al.(1962)
Paracolobacirum	P. intermedium	TOERIEN(1967b)
	P. coliforme	TOERIEN(1967b)
Proteus	P. vulgaris	TOERIEN(1967b)
Pseudonionas	P. acruginosa	TOERIEN(1967a)
	P. ambigua	TOERIEN(1967a)
	P. denitrificans	BURBANK et al.(1966)
	P. oleovorans	TOERIEN(1967a)
	P. perolens	TOERIEN(1967b)
	P. pseudomallei	TOERIEN(1967a)
	P. reptilivora	McCARTY et al.(1962), TOERIEN(1967b)
	P. riboflavina	TOERIEN(1967b)
	Pseudonionas spp.	BURBANK et al.(1966), HATTING et al.(1967)
		KOTZE et al.(1968) TOERIEN(1967a,b)
Rhodopseudomonas	R. pulusiris	TOERIEN(1967b)
Sarcina	S. cooksonli	COOKSON and VURBANK(1965), BURBANK et al.(1966)
	S. lutea	McCARTY et al.(1962)
Serratia	S. indicans	BURBANK et al.(1966)
Streptococcus	S. diploidus	BUCK et al.(1953)
Streptomyces	S. bikiniesis	TOERIEN(1967b)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(Hydrogenisis) เนื่องจากแบคทีเรียที่สร้างไฮโดรเจนสามารถสร้างกรดได้ด้วย แต่แบคทีเรียที่สร้างกรดอาจไม่สามารถสร้างไฮโดรเจน จึงมีบางท่านจัดเอาแบคทีเรียที่สร้างไฮโดเจนเป็นชนิดหนึ่งของแบคทีเรียที่สร้างกรด น้ำทิ้งที่ผ่านขั้นตอน Non-Methanogenic phase ที่ไม่มีการสร้างไฮโดรเจน จะทำให้มีซับสเตรด (Substrate) เหลืออยู่เกือบเท่าเดิม การที่ซับสเตรดถูกกำจัดออกไปเป็นส่วนน้อยมาก เพราะอิเลคตรอนที่อยู่ในซับสเตรดเดิมจะถูกส่งต่อไปให้กับสารอินทรีย์ที่ยังคงอยู่ในน้ำทิ้ง ส่วนซับสเตรดที่ลดน้อยลงไปมักเป็นผลมาจากการสูญเสียประสิทธิภาพของจุลินทรีย์ (Microbial Inefficiency) ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปของสารอินทรีย์เท่านั้น ดังนั้นเมื่อมีการสร้างไฮโดรเจนโดยที่อิเลคตรอนถูกส่งให้กับไฮโดรเจนอิออน ทำให้เกิดก๊าซดังสมการที่ 3.2

$$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2 \quad \ldots\ldots (3.2)$$

ดังนั้นการสร้างไฮโดรเจนจึงเป็นการลดอิเลคตรอนของซับสเตรด ทำให้สภาวะออกซิเดชั่นลดลง ซึ่งเป็นการลดปริมาณซับสเตรดหรือเป็นการลดปริมาณของซีโอดีนั่นเอง

3.1.2 <u>ขบวนการย่อยสลายที่ทำให้เกิดก๊าซมีเทน</u>

กรดอินทรีย์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรก จะเป็นสารอาหารของแบคทีเรียที่อยู่ในสภาวะไร้ออกซิเจนอิสระ (Obligate Anaerobic Bacteria) มีชื่อเรียกว่าแบคทีเรียที่สร้างมีเทน (Methane Former Bacteria or Methanogenic Bacteria) ประกอบด้วยแบคทีเรีย 2 ประเภท คือ แบคทีเรียที่สร้างมีเทนจากอะซิติค (Acetoclastic-Methane Bacteria) และแบคทีเรียที่สร้างมีเทนจากไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์(H_2-Utilizing Methane Bacteria) แบคทีเรียเหล่านี้สามารถเจริญเติบโตได้ในช่วงพีเอชแคบ ๆ เท่านั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเจริญเติบโตอยู่ในช่วง 30-35 °C แบคทีเรียที่สร้างมีเทนทุกตัวล้วนเป็น Obligate Anaerobic Bacteria ตารางที่ 3.2 แสดงชนิดของแบคทีเรียประเภทสร้างมีเทน ซึ่งจัดเป็นหมวดหมู่โดย Balch และคณะ(7)

สมการที่ 3.3 และ 3.4 แสดงการสร้างมีเทนจากแบคทีเรียทั้ง 2 ประเภท สมการที่ 3.3 แสดงการสร้างมีเทนจากการ ดีคาร์โบซีเรทของกรดอะซิติค (Acetate Decarboxidation) และสมการที่ 3.4 แสดงการสร้างมีเทนจากการรีดักชั่นคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbondioxide Reduction)

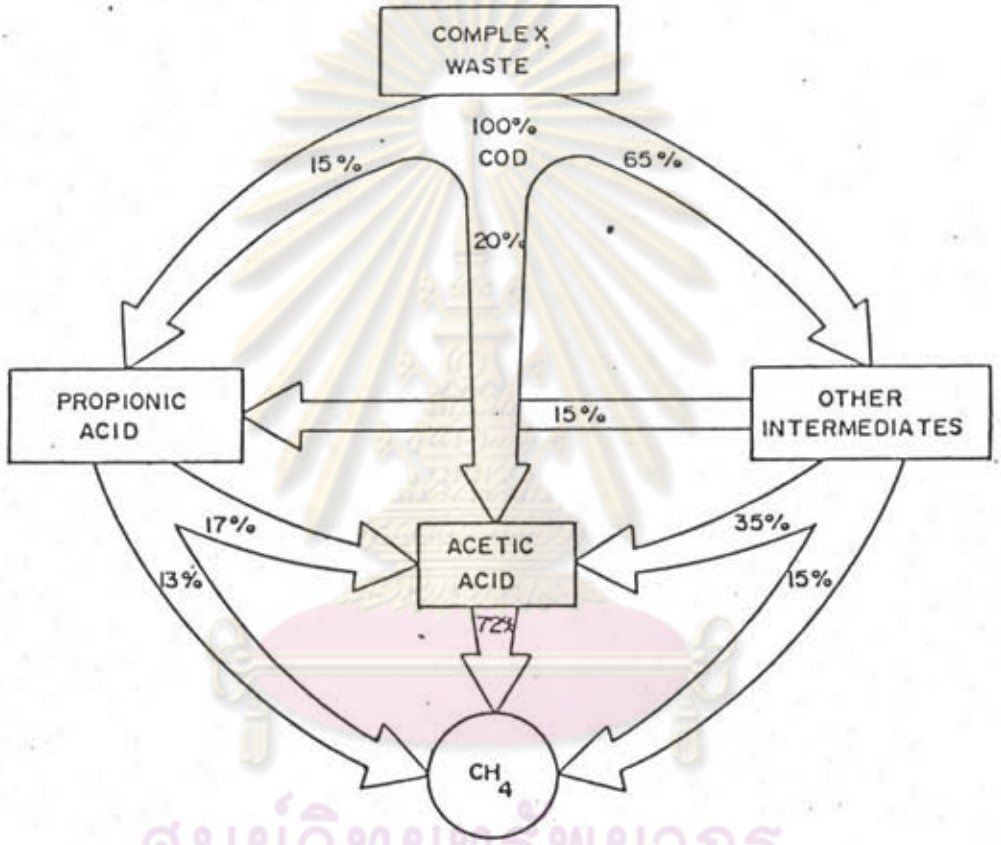
$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2 \quad \ldots\ldots\ldots (3.3)$$

$$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \ldots\ldots\ldots (3.4)$$

ตารางที่ 3.2 แสดงการจัดหมู่ของแบคทีเรียที่สร้างมีเทนที่เป็นเชื้อบริสุทธิ์โดย Balch และคณะ (7)

	Type strain	Former designation	Substrates for growth and CH_4 production
Order I. *Methanobacteriales* (type order)			
Family I. *Methanobacteriaceae*			
Genus I. *Methanobacterium* (type genus)			
1. *Methanobacterium formicicum* (neotype species)	MF	*Methanobacterium formicicum*	H_2, formate
2. *Methanobacterium bryantii*	M.o.H.	*Methanobacterium* sp. strain M.o.H.	H_2
Methanobacterium bryantii strain M.o.H.G.		*Methanobacterium* sp. strain M.o.H.G.	H_2
3. *Methanobacterium thermoautotrophicum*	ΔH	*Methanobacterium thermoautotrophicum*	H_2
Genus II. *Methanobrevibacter*			
1. *Methanobrevibacter ruminantium* (type species)	MI	*Methanobacterium ruminantium* strain MI	H_2, formate
2. *Methanobrevibacter arboriphilus*	DHI	*Methanobacterium arbophilicum*	H_2
Methanobrevibacter arboriphilus strain AZ		*Methanobacterium* sp. strain AZ	H_2
Methanobrevibacter arboriphilus strain DC		*Methanobacterium* strain DC	H_2
3. *Methanobrevibacter smithii*	PS	*Methanobacterium ruminantium* strain PS	H_2, formate
Order II. *Methanococcales*			
Family I. *Methanococcaceae*			
Genus I. *Methanococcus*			
1. *Methanococcus vannielii* (neotype species)	SB	*Methanococcus vannielii*	H_2, formate
2. *Methanococcus voltae*	PS	*Methanococcus* sp. strain PS	H_2, formate
Order III. *Methanomicrobiales*			
Family I. *Methanomicrobiaceae* (type family)			
Genus I. *Methanomicrobium* (type genus)			
1. *Methanomicrobium mobile* (type species)	BP	*Methanobacterium mobile*	H_2, formate
Genus II. *Methanogenium*			
1. *Methanogenium cariaci* (type species)	JR1	Cariaco isolate JR1	H_2, formate
2. *Methanogenium marisnigri*	JR1	Black Sea isolate JR1	H_2, formate
Genus III. *Methanospirillum*			
1. *Methanospirillum hungatii*	JF1	*Methanospirillum hungatii*	H_2, formate
Family II. *Methanosarcinaceae*			
Genus II. *Methanosarcina* (type genus)			
1. *Methanosarcina barkeri* (type species)	MS	*Methanosarcina barkeri*	H_2, CH_3OH, CH_3NH_2, acetate
Methanosarcina barkeri strain 227		*Methanosarcina barkeri* strain 227	H_2, CH_3OH, CH_3NH_2, acetate
Methanosarcina barkeri strain W		*Methanosarcina barkeri* strain W	H_2, CH_3OH, CH_3NH_2, acetate

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์ไปเป็นก๊าซมีเทน ด้วยปฏิกิริยาชีวเคมี แบบไม่ใช้ออกซิเจน แสดงโดยค่าซีโอดี(23)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก๊าซมีเทนที่เกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ประมาณร้อยละ 72 ได้มาจากกรดอะซิติค และอีกร้อยละ 28 ได้มาจากกรดโพรพิโอนิคและกรดโวลาไทล์อื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.4

เนื่องจากการเกิดก๊าซมีเทนจากการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยขบวนการบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจนมีความซับซ้อนยากต่อการเข้าใจ ดังนั้นจากการศึกษาของ A.M.Buswell และคณะ(9) ทำให้สามารถเขียนสมการทั่วไปที่ง่ายต่อการเข้าใจถึงสมดุลย์ของมวลระหว่างสารอาหารที่ถูกย่อยสลาย และ ก๊าซที่เกิดขึ้นได้ ดังสมการที่ 3.5

$$C_aH_bO_cN_dS_e + 1/4(4a-2b-2C+3d+2e)H_2O \longrightarrow 1/8(4a-b+2c+3d+2e)CO_2 + 1/8(4a-b+2C-3d-2e)CH_4 + d(NH_3) + c(H_2S) \quad ..(3.5)$$

3.2 <u>ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจน</u>

3.2.1 <u>อุณหภูมิ</u> (Temperature)

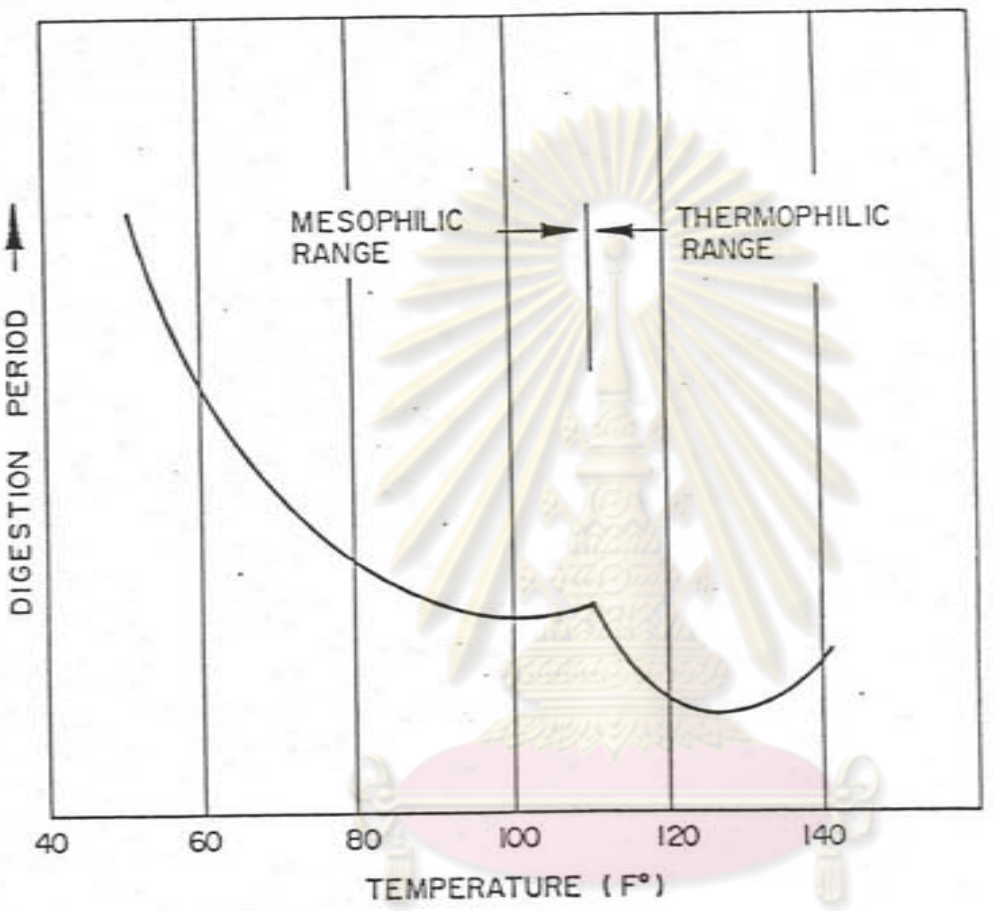
อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการหมักแบบไร้ออกซิเจนจะอยู่ในสองช่วง คือ

- Mesophilic Temperature อุณหภูมิจะอยู่ในช่วง 21-40 °C ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงนี้จะอยู่ระหว่าง 35-40 °C
- Thermophilic Tmperature อุณหภูมิจะอยู่ระหว่าง 40-60 °C ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงนี้จะอยู่ระหว่าง 53 -60°C

อุณหภูมิมีผลต่อการผลิตก๊าซของแบคทีเรียเป็นอย่างมากการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิแม้เพียง 2-3°C จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนเป็นอย่างมาก(16)

Lawrence และ McCarty (19) แสดงให้เห็นถึงผลของอุณหภูมิ และระยะเวลาการกักเก็บตะกอน(SRT) ต่อประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้งด้วยวิธีการทางชีววิทยาแบบไม่ใช้ออกซิเจน ดังรูป 3.5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพื่อขึ้นระยะเวลาของการกักเก็บตะกอนจะสามารถลดลงได้โดยที่ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดียังคงเดิม หรือถ้าอุณหภูมิลดลงระยะเวลาการกักเก็บตะกอนก็จะต้องเพิ่มขึ้น เพื่อที่จะทำให้ประสิทธิภาพของการกำจัดซีโอดีคงเดิม แสดงว่าระบบสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพถึงแม้ในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำ ๆ

Pfeffer และ Leiter พบว่าสำหรับที่ SRT สูง ๆ แล้วการเพิ่มอุณหภูมิจะไม่มีผลต่อประสิทธิภาพ และเสถียรภาพของระบบ Pfeffer และ Lieman พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะไม่เป็นการช่วยให้ระบบมีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นเพียงแต่เป็นการช่วยลดเวลาในการบำบัดลงเท่านั้น



รูปที่ 3.5 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อระยะเวลาการย่อยสลายสารอินทรีย์(10)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.2 พีเอช กรดโวลาไทล์ และสภาพความเป็นด่าง

(pH, Volatile Acids, Alkalinity)

ค่าพีเอชเป็นตัวที่จะใช้บ่งชี้ถึงสภาพภายในของระบบการหมักแบบไร้ออกซิเจนได้ แต่จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงช้ามากเมื่อค่าของกรดโวลาไทล์มีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นค่าพีเอชจึงเป็นตัวบ่งชี้ที่แสดงผลออกมาได้ช้า สำหรับการแก้ไขสภาวะในระบบหมักแบบไร้ออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าของกรดโวลาไทล์ แต่อย่างใดก็ตามค่าพีเอชยังเป็นสิ่งสำคัญในการควบคุมระบบการหมักแบบไร้ออกซิเจน ค่าพีเอชที่เหมาะสมสำหรับระบบการหมักแบบไร้ออกซิเจนจะอยู่ในช่วงระหว่าง 6.7 - 7.2 ประสิทธิภาพของระบบจะลดลงอย่างรวดเร็วถ้าพีเอชต่ำกว่า 6.2 ซึ่ง McCarty & McKinney (22) ได้จัด H^+ ไว้อยู่ในพวก Toxic Cation

การควบคุมพีเอชในระบบการหมักแบบไร้ออกซิเจนสามารถทำได้โดยการควบคุมปริมาณกรดโวลาไทล์และสภาพความเป็นด่าง (Volatile Acid, Alkalinity) โดยปรกติกรดโวลาไทล์ควรจะมีค่าประมาณ 50-500 มก./ล. เมื่อคิดในรูปของกรดอะซิติค หากปริมาณของกรดโวลาไทล์มีมากกว่า 2000 มก./ล.(asCH_3COOH) จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดลดลง อัตราส่วนระหว่างกรดโวลาไทล์และสภาพความเป็นด่างจะต้องไม่เกิน 0.3-0.4(40) Pohland (31) ได้เสนอวิธีการควบคุมพีเอชโดยอาศัยความเป็นด่าง เพื่อให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมกับการทำงานของจุลินทรีย์ที่ไม่ใช้ออกซิเจน โดยเรียกวิธีนี้ว่า "Acid-Base Equilibrium Control" ซึ่งสามารถบอกให้ทราบว่า สภาพความเป็นด่างเพียงพอสำหรับการควบคุมพีเอชหรือไม่ ดังสมการที่ 3.6

$$BA = TA - 8.33\ (0.85)\ TVA \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (3.6)$$

BA = ปริมาณความเป็นด่างไปคาร์บอเนตที่มากเกินพอหรือขาดไป (มก./ล. ของ $Caco_3$)

TA = ปริมาณความเป็นด่างรวม (มก./ล. ของ $Caco_3$)

TVA = ปริมาณกรดโวลาไทล์ที่มีอยู่ (มก./ล. ของ CH_3COOH)

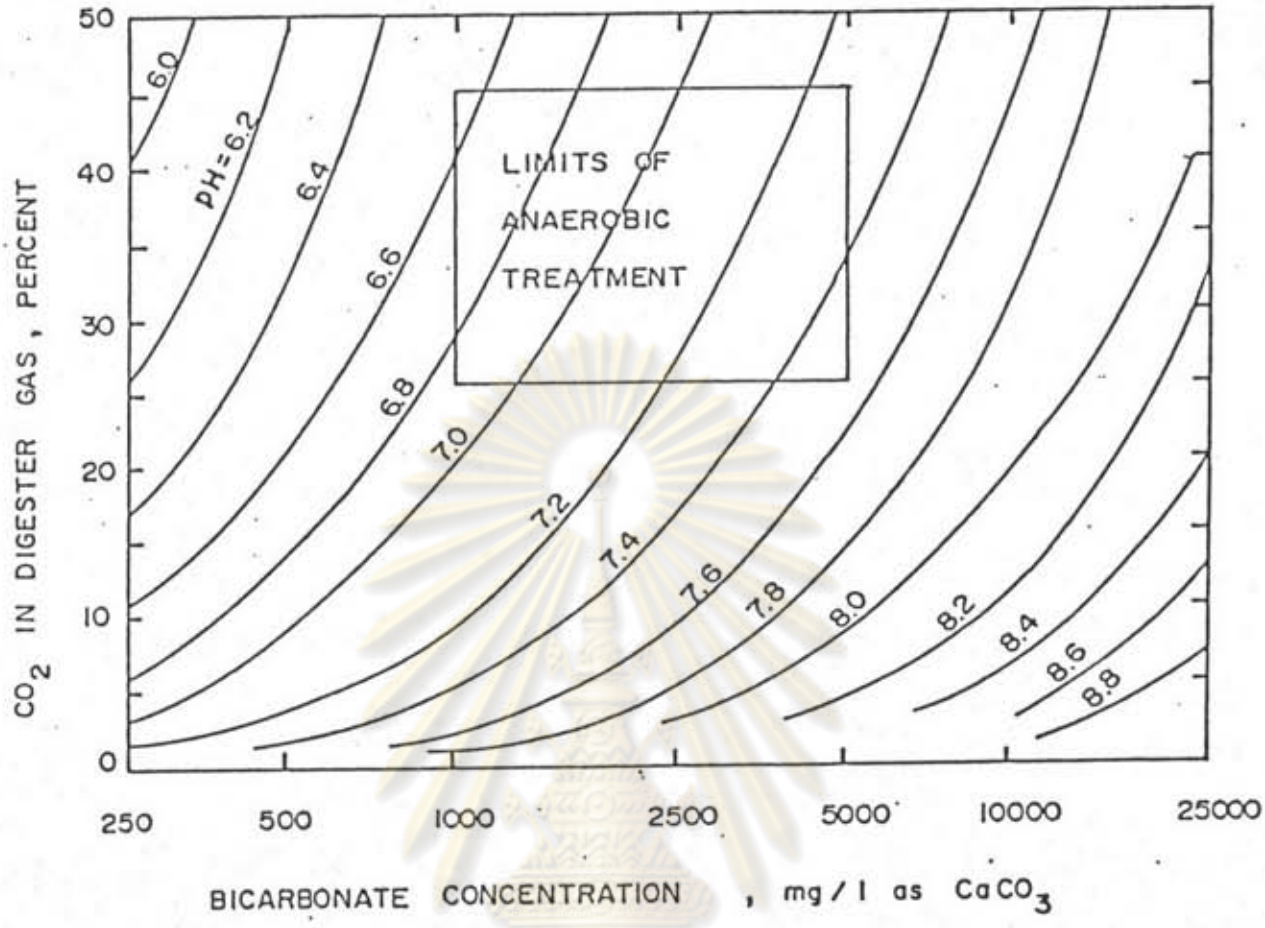
8.33 = น้ำหนักสมมูลย์ของ $Caco_3$/น้ำหนักสมมูลย์ของ CH_3COOH

0.85 = กรดโวลาไทล์มี acetate 85% เมื่อติเตรทจนถึงพีเอช 4

การเปลี่ยนแปลงพีเอช ยังขึ้นอยู่กับปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นอีกด้วย โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างพีเอช ไบคาร์บอเนต สภาพความเป็นด่างและร้อยละของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

$$pH = 5.14 - \log (\%\ Co_2) + \log(HCO_3 \text{ as mg/l } CaCo_3) \quad \ldots(3.7)$$

McCarty ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพีเอช และ ปริมาณไบคาร์บอเนตที่เหมาะสม (ดังรูป 3.6) และชี้ให้เห็นว่าสภาพความเป็นด่างไม่ควรต่ำกว่า 1000 มก./ล. เมื่อคิดในรูปแคลเซี่ยมคาร์บอเนต เพื่อมิให้ค่าพีเอชลดต่ำลงจนเป็นอันตรายต่อจุลชีพในระบบ



รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับปริมาณความเข้มข้นของ bicabonate alkalinity (23)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.3 สารอาหารที่จำเป็น

อาหารที่จำเป็นสำหรับจุลชีพที่อยู่ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจน ได้แก่ ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ดังนั้นเพื่อการเจริญเติบโตและการดำรงชีพของจุลชีพจึงต้องมีสารอาหารที่เพียงพอ ระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจนต้องการธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัสในอัตราส่วน BOD_L : N:P อย่างน้อยที่สุดเท่ากับ 100 : 1.1 : 0.2 (27) Speege and McCarty ได้แสดงให้เห็นว่า แบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจนต้องการธาตุไนโตรเจน เมื่อเทียบกับน้ำหนักเซลล์เท่ากับ 9.4 (Cell Weight/N = 9.4) Sander and Bloodgood(35) ได้ทำการศึกษาพบว่า จุลชีพชนิดไม่ต้องการออกซิเจนอิสระต้องการธาตุฟอสฟอรัสในอัตราส่วนกับธาตุไนโตรเจนที่ประกอบเป็นเซลล์เท่ากับ 1/7 (N/P = 7) และได้กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุไนโตรเจนกับคาร์บอนที่มีอยู่ในสารอาหาร ที่ป้อนเข้าสู่ถังหมักแบบไร้ออกซิเจน พบว่าอัตราส่วนระหว่างปริมาณธาตุคาร์บอน และไนโตรเจนในสารอาหารเท่ากับ 16 ระบบจะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตารางที่ 3.3 แสดงปริมาณธาตุไนโตรเจนและอัตราส่วนปริมาณธาตุคาร์บอนและไนโตรเจนโดยน้ำหนักที่มีอยู่ในสารอาหารชนิดต่าง ๆ (26)

3.2.4 สารพิษ

สารพิษในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจนอาจจะเป็นพิษโดยตรงหรือยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณความเข้มข้นของสารพิษนั้น ๆ McCarty(23) พบว่าสารพิษบางชนิดจะเป็นพิษโดยตรง (TOXIC) ซึ่งยับยั้งการทำงานของจุลชีพ สารพิษบางชนิดหากมีปริมาณความเข้มข้นที่พอเหมาะจะช่วยให้จุลินทรีย์ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น สารพิษเหล่านี้เช่น กรดโวลาไทล์ เกลืออนินทรีย์ โลหะหนัก แอมโมเนีย ซัลไฟล์ เป็นต้น

สารพิษบางชนิดอาจไม่เป็นอันตรายต่อแบคทีเรียในระบบถ้าทำให้ระบบมีความคุ้นเคย (Acclimatize) กับสารเหล่านั้นเสียก่อน สำหรับวิธีการป้องกันและยับยั้งไม่ให้เกิดพิษขึ้นในระบบ สามารถทำได้ดังนี้

1. กำจัดสารเหล่านี้ออกก่อนเข้าสู่ระบบ หรืออาจทำให้สารนั้นหมดความเป็นพิษลงด้วยการตกตะกอน
2. ทำการเจือจางจนถึงระดับไม่เป็นพิษ
3. เติมสารที่ทำลายความเป็นพิษของสารนั้น ๆ (Antagonistic)

3.2.4.1 พิษของกรดโวลาไทล์

กรดโวลาไทล์ซึ่งเป็นอาหารของจุลชีพที่ทำให้เกิดก๊าซมีเทน แต่อาจทำให้เกิดพิษกับจุลชีพได้ถ้ามีปริมาณกรดโวลาไทล์มากเกินไป ทำให้ระบบล้มเหลวเนื่องจากเสียสมดุลย์ ซึ่งทำให้ค่าพีเอชในระบบลดต่ำลงจนแบคทีเรียที่ทำให้เกิดก๊าซมีเทนไม่สามารถทนอยู่ได้ การแก้พิษของกรดโวลาไทล์จะทำได้โดยลดปริมาณ Organic loading การเติมสารปรับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.3 ปริมาณร้อยละของธาตุไนโตรเจนและอัตราส่วน ปริมาณธาตุคาร์บอนและไนโตรเจน โดยน้ำหนักที่มีอยู่ในสารอาหารชนิดต่าง ๆ (26)

Material	N (%) (Total N)	C/N
Animal Wastes		
Urine	15-18	0.8
Blood	10-14	3
Fish scraps	6.5-10	5.1 (nonlignin carbon)
Mixed slaughterhouse wastes	7-10	2
Poultry manure	6.3	-
Sheep manure	3.8	-
Pig manure	3.8	-
Horse manure	2.3	25
Cow manure	1.7	18
Farmyard manure (average)	2.15	14
Nightsoil	5.5-6.5	6-10
Plant Wastes		
Young grass clippings (hay)	4.0	12
Grass clippings (average mixed)	2.4	19
Purslane	4.5	8
Amaranthus	3.6	11
Cocksfoot	2.6	19
Lucerne	2.4-3.0	16-20
Seaweed	1.9	19
Cut straw	1.1	48
Flax waste (phormium)	1.0	58
Wheat straw	0.3	128
Rotted sawdust	0.25	208
Raw sawdust	0.1	511
Household Wastes		
Raw garbage	2.2	25
Bread	2.1	-
Potato tops	1.5	25
Paper	nil	-

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สภาพความเป็นกรด

3.2.4.2 พิษของอิออน และ โลหะหนัก

ระดับความเป็นพิษของอิออนหรือโลหะหนัก ถ้ามีมากเกินจำนวนหนึ่งก็จะทำให้เกิดการเป็นพิษต่อจุลชีพในระบบได้ อิออนที่สำคัญได้แก่ Na^+ K^+ Mg^{2+} Ca^{2+} และ S^{2+} โดยปรกติอิออนบวกจะมีความเป็นพิษมากกว่าอิออนลบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณอิออนบวกด้วยว่ามีปริมาณมากน้อยเพียงใด McCarty และ McKinney(22), Kugelman และ McCarty (18) ได้สรุปผลของปริมาณอิออนบวกที่มีผลต่อระบบการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน ดังแสดงไว้ในตาราง 3.4 ซึ่งจะเห็นว่าความเป็นพิษของอิออนบวกแต่ละชนิดจะไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับจำนวนวาเลนซี่(Valency) และน้ำหนักอะตอมของอิออน พิษของอิออนบวกที่มีวาเลนซี่เท่ากับ 2 จะมีพิษมากกว่าอิออนบวกที่มีวาเลนซี่ 1 ถึง 10 เท่า ซึ่งพิษของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} จะมากกว่า Na^+ และ K^+ อิออนบวกบางชนิดเมื่ออยู่รวมกันในปริมาณความเข้มข้นที่พอเหมาะ จะสามารถลดความเป็นพิษของอิออนบวกอีกชนิดหนึ่งได้ เช่นพิษของ Na^+ เข้มข้น 3500 มก./ล. สามารถถูกทำให้หมดไปได้ถ้ามี Ca^{2+} และ Mg^{2+} ที่มีความเข้มข้นอยู่ระหว่าง 50-1000 มก./ล.(22) ซึ่งเรียกวิธีนี้ว่าวิธีแอนทาโกนิสซึม (Antagonism) แต่ในทางตรงข้าม อิออนบวกบางชนิดอาจไปเพิ่มความเป็นพิษของอิออนอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ร่วมกันได้ ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ซินเนอร์ยิสซึม (Synergism)

พิษของโลหะหนักที่เป็นพิษต่อจุลินทรย์ในระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้ออกซิเจนได้แก่ สังกะสี ปรอท ตะกั่ว แคดเมียม นิเกิล โคบอลท์ ทองแดง และโครเมี่ยมเป็นต้น ความเป็นพิษของโลหะหนักเหล่านี้จะยับยั้งการเจริญเติบโตของระบบหรืออาจจะทำให้จุลชีพตายได้ ความเป็นพิษของโลหะหนักจะต้องอยู่ในรูปสารละลาย ซึ่งโลหะจะแตกตัวเป็นอิออนเท่านั้น ความเป็นพิษของโลหะที่มีวาเลนซี่สูงจะเป็นพิษมากกว่าโลหะที่มีวาเลนซี่ต่ำ (23) และพิษของโลหะหนักจะมากหรือน้อยเพียงใด ยังขึ้นอยู่กับปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ที่มีอยู่ในน้ำทิ้ง เพราะไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถรวมกับโลหะหนักเกิดเป็นเกลือของโลหะหนักซึ่งละลายน้ำได้ ปริมาณของโลหะหนักที่ทำให้ระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระหมดประสิทธิภาพ แสดงไว้ในตารางที่ 3.5

3.2.4.3 พิษของแอมโมเนีย (Ammonia Toxicity)

แอมโมเนียที่เกิดขึ้นในระบบกำจัดน้ำทิ้ง โดยวิธีการชีววิทยาแบบไม่ใช้ออกซิเจนจะมาจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนประกอบอยู่ด้วย คือ โปรตีนหรือยูเรีย (Urea) แอมโมเนียจะอยู่ในรูปก๊าซแอมโมเนีย (NH_3) หรือ แอมโมเนียมอิออน (NH_4^+) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาพภายในถังปฏิกิริยา ดังสมการ 3.8

ตารางที่ 3.4 ปริมาณไอออนบวกที่มีผลต่อการทำงานของจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้อากาศ (23)

Cation	Unit	Stimulatory	Moderately Inhibitory	Strongly Inhibitory
Sodium (Na^+)	mg/l	100 - 200	3,500-5,500	8,000
Potassium (K^+)	mg/l	200 - 400	2,500-4,500	12,000
Calcium (Ca^{2+})	mg/l	100 - 200	2,500-4,500	8,000
Magnesium (Mg^{2+})	mg/l	75 - 150	1,000-1,500	3,000

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.5 ปริมาณของโลหะหนักที่ทำให้กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้อากาศหมดประสิทธิภาพ

Heavy Metals	Unit	Concentration	Reference
Zinc (Zn^{2+})	mg/l	163	Hosey & Hughes(1975)
Cadmium (Cd^{2+})	"	180	"
Copper (Cu^{2+})	"	170	"
Ferrous (Fe^{2+})	"	1,750	"
Chromium (Cr^{3+})	"	530	"
Chromium (Cr^{6+})	"	450	"
Mercurry (Hg^{2+})	"	1,365	"

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$NH_3^+ \underset{pH < 7.2}{\overset{pH > 7.2}{\rightleftharpoons}} NH3 + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.8)$$

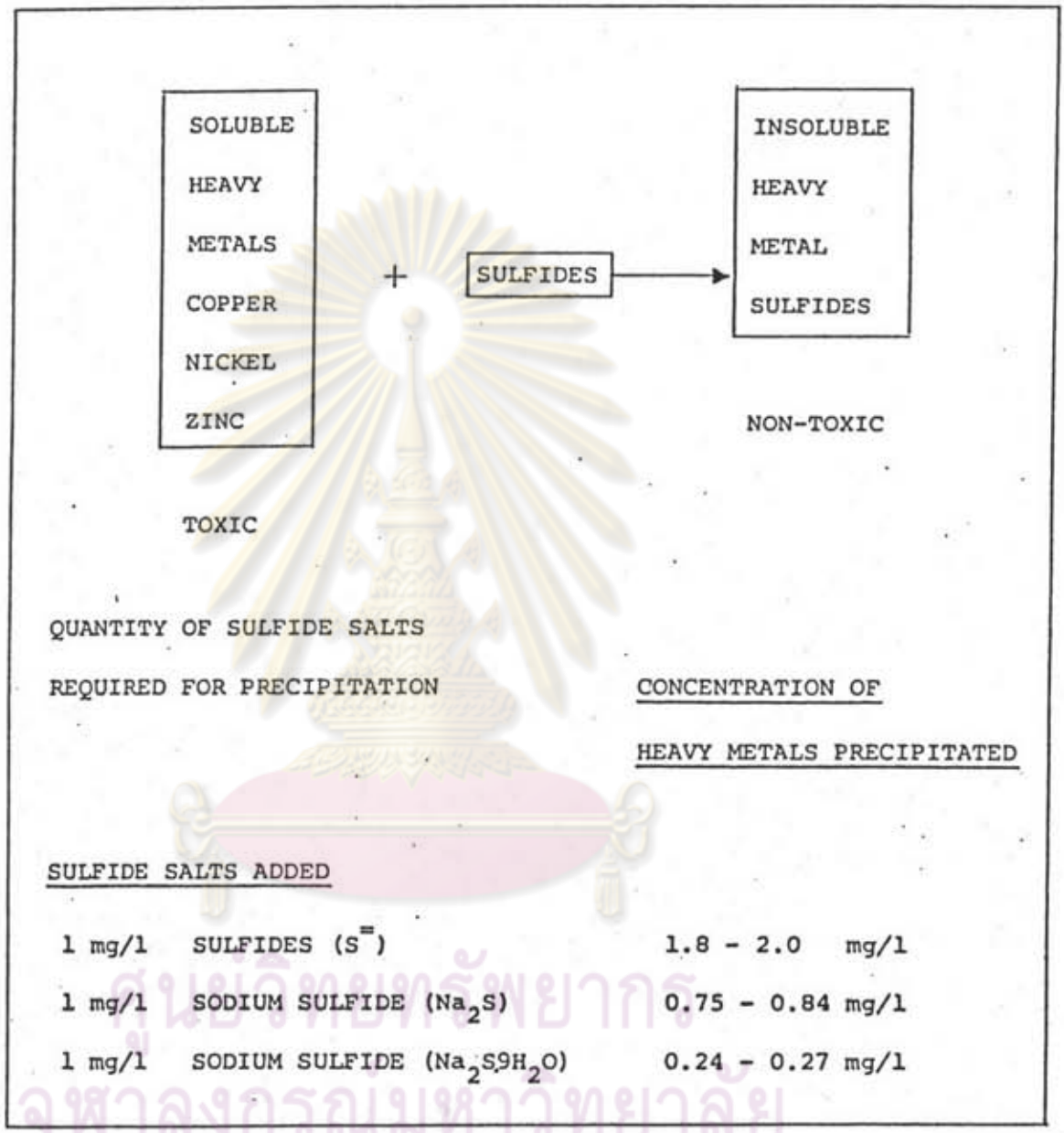
ถ้า pH สูงกว่า 7.2 ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางขวา แต่ถ้า pH ต่ำกว่า 7.2 ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางซ้าย การเกิดก๊าซแอมโมเนียจะยับยั้งการทำงานและเป็นพิษต่อแบคทีเรียชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนมากกว่าแอมโมเนียออน ตารางที่ 3.6 แสดงปริมาณของแอมโมเนียไนโตรเจนที่มีผลต่อระบบบำบัดน้ำทิ้งแบบไม่ใช้ออกซิเจน

ตารางที่ 3.6 ปริมาณแอมโมเนีย-ไนโตรเจนที่มีผลต่อกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน (23)

Ammonia Nitrogen	Unit	Affect on Anaerobic Treatment
100 - 200	mg/l	Beneficial
200 - 1,000	"	No Adverse Effect
1,500 - 3,000	"	Inhibitory at High pH Value
>3,000	"	Toxic

3.2.4.4 <u>พิษของซัลไฟด์</u> (Sulfide Toxicity)

ซัลไฟด์ในระบบบำบัดน้ำทิ้งทางชีววิทยา แบบไม่ใช้ออกซิเจน อาจจะอยู่ในน้ำทิ้งที่เข้าสู่ระบบ หรืออาจเกิดจากการย่อยสลายซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่มีอยู่ในน้ำเสีย หรือเกิดจากการย่อยสลายสารพวกโปรตีน ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบอาจจะอยู่ในรูปที่ละลายน้ำหรือไม่ละลายน้ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิออนบวกที่รวมอยู่ ถ้ารวมอยู่กับโลหะหนักก็จะตกตะกอนลงมา ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ส่วนที่ละลายน้ำจะอยู่ในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) แบคทีเรียชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนอิสระสามารถทนต่อซัลไฟด์ที่ละลายน้ำที่มีความเข้มข้นได้ 50-100 มก./ล. ได้ แต่ที่ความเข้มข้นมากกว่า 200 มก./ล. จะเป็นพิษต่อจุลชีพในระบบ (23)



รูปที่ 3.7 ปฏิกิริยาการทำลายพิษของโลหะหนัก โดยซัลไฟล์($S^{=}$)ในสภาวะไร้ออกซิเจน(23)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.4.5 พิษของสารอินทรีย์

สารอินทรีย์บางชนิดจะยับยั้งการทำงานของแบคทีเรียชนิดไม่ใช้ออกซิเจน สารเหล่านี้ได้แก่แอลกอฮอล์ (Alcohol) และกรดไขมันที่มีโมเลกุลยาว (long Chain Fatty Acid) เช่น แอลกอฮอล์เมทานอล (Methanol) ความเป็นพิษของสารอินทรีย์เหล่านี้สามารถทำลายได้โดยการนำน้ำทิ้งที่มีสารอินทรีย์เข้าสู่ระบบอย่างสม่ำเสมอ(Continuous Feed) เพื่อทำให้แบคทีเรียมีความคุ้นเคยและปรับตัวได้ หรืออาจแก้ไขโดยการเติมสารเคมีเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนของสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย