



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกรโดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน

**Bio-hydrogen production from swine manure using anaerobic
fermentation**

โครงการย่อยภายใต้ชุดโครงการ: การจัดการและการใช้ประโยชน์ของเสียจากฟาร์มสุกรขนาด

เล็กแบบครบวงจร

โดย

มยุรา ศรีกัลยานุกูล และ รุ่งทิพย์ กาวารี

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2556



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกรโดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน
Bio-hydrogen production from swine manure using anaerobic fermentation

โครงการย่อยภายใต้ชุดโครงการ: การจัดการและการใช้ประโยชน์ของเสียจากฟาร์มสุกรขนาด
เล็กแบบครบวงจร

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2555
จำนวน 270,000 บาท

หัวหน้าโครงการ นางสาวมยุรา ศรีกัลยานุกุล

ผู้ร่วมโครงการ นางสาวรุ่งทิพย์ กาวารี

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

28 มิถุนายน 2556

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกร โดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Bio-hydrogen production from swine manure using anaerobic fermentation) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณคณะสัตวศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร ขอขอบพระคุณ ฟาร์มสุกรคุณแดง อำเภอสันทราย จังหวัดเชียงใหม่ ที่อนุเคราะห์ตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพ ขอขอบพระคุณผู้มีส่วนเกี่ยวข้องในการสนับสนุนการศึกษานำมาทำการดำเนินงานประสบผลตามที่ตั้งไว้ และหากว่าผลการวิจัยครั้งนี้พอจะมีคุณค่าและได้มีการนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกร ขอมอบความดีนี้แก่ผู้ที่เกี่ยวข้องข้างต้นทุกท่าน

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
สารบัญตารางผนวก	ง
สารบัญภาพผนวก	จ
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำนำ	3
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	20
ผลและการวิจารณ์ผลการวิจัย	25
สรุปผลการวิจัย	32
เอกสารอ้างอิง	33
ภาคผนวก	35
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์	36
ภาคผนวก ข ภาพประกอบการทดลอง	43

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ปริมาณสิ่งขับถ่ายของสัตว์และคนคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักตัว	5
ตารางที่ 2 กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สำคัญ	9
ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	25
ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ในถังผลิตกรด	27
ตารางที่ 5 ระยะเวลาเก็บกักต่างๆ ที่มีผลต่อกรดอินทรีย์ระเหยง่าย และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร 100 %	27
ตารางที่ 6 กรดอินทรีย์ระเหยง่าย (VFA) และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นต่อความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ระดับต่างๆ โดยใช้ระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง	30

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 1	องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ	6
ภาพที่ 2	ขั้นตอนการหมักก๊าซชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน	8
ภาพที่ 3	การผลิตไบโอไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง	11
ภาพที่ 4	กลไกการผลิตก๊าซชีวภาพ 2 ขั้นตอน	13
ภาพที่ 5	การออกแบบถังหมักแบบ 2 ขั้นตอน	23
ภาพที่ 6	ความเป็นกรด-ด่าง ของการหมักน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อ ที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	26
ภาพที่ 7	ระยะเวลาเก็บกักต่อกรดอินทรีย์ย่อยง่าย ในถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน	28

สารบัญตารางผนวก

	หน้า
ตารางผนวกที่ 1 Peak height ของสารมาตรฐานที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ/ แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	39
ตารางผนวกที่ 2 ตารางเทียบค่าที่วัดได้กับอนุภูมิ	42



สารบัญภาพผนวก

	หน้า
ภาพผนวกที่ 1 กราฟมาตรฐาน acetic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/ แมสสเปกโตรมิเตอร์	39
ภาพผนวกที่ 2 กราฟมาตรฐาน propanoic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/ แมสสเปกโตรมิเตอร์	40
ภาพผนวกที่ 3 กราฟมาตรฐาน butyric acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/ แมสสเปกโตรมิเตอร์	40
ภาพผนวกที่ 4 กราฟมาตรฐาน caproic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/ แมสสเปกโตรมิเตอร์	41
ภาพผนวกที่ 5 ตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพ	43
ภาพผนวกที่ 6 น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร	43
ภาพผนวกที่ 7 สโตรกวัดก๊าซไฮโดรเจน	44
ภาพผนวกที่ 8 โพรบวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa ก่อนและหลังวัดก๊าซ	44
ภาพผนวกที่ 9 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)	45

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกรโดยใช้กระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน

Bio-hydrogen production from swine manure using anaerobic fermentation

มยุรา ศรีกัลยานุกูล และรุ่งทิพย์ กาวารี

Mayura Srikanlayanukul, and Rungthip Kawaree

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งฟาร์มสุกรโดยใช้กระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน ทำการปรับสภาพตะกอนหัวเชื้อโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 30 นาที ทำการออกแบบถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน ประกอบด้วยถังผลิตรกรด และถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน ขนาด 60 ลิตร ทำการศึกษาระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) ที่ 12, 24, 36 และ 48 ชั่วโมง ต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนทำการหมักที่มีการควบคุม pH ที่ 5.0 พบว่าระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดคือ 540 มิลลิลิตรต่อลูกบาศก์เมตร จากนั้นศึกษาความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ 25, 50, 75 และ 100 % (v/v) ต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน พบว่าความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร 100% (v/v) สามารถผลิตกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (VFA) ได้แก่ กรดอะซิติก กรดโพรไพโอนิก กรดบิวทีริก และกรดคาโปรอิก 274.34, 113.29, 47.73 และ 46.75 mg/l ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุด คือ 540 มิลลิลิตรต่อลูกบาศก์เมตร

คำสำคัญ: ก๊าซไฮโดรเจน น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร กระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน กรดอินทรีย์ระเหยง่าย

Abstract

Biohydrogen production from swine farm wastewater by two-phase anaerobic fermentation was investigated in this research. The inoculum sludge was heat-treated at 100 °C for 30 minutes. The two-phase bioreactors for hydrogen production consisting of acid tank and hydrogen production tank with 60 L in total volume and 36 L in working volume were design. The hydraulic retention time (HRT) of 12, 24, 36, and 48 h under controlled pH at 5.0 were studied. The maximum hydrogen concentration of 540 mg/m³ was occurred at HRT of 24 h. The concentration of swine farm wastewater of 25, 50, 75 and 100 % (v/v) under the same condition were also investigated. It was found that 100% (v/v) concentration of swine farm wastewater produced volatile fatty acids (VFA) concentration such as acetic acid, propionic acid, butyric acid and caproic acid were reached 274.34, 113.29, 47.73, and 46.75 (mg/l), respectively and gave the maximum hydrogen concentration of 540 mg/m³.

Keywords: biohydrogen, swine farm wastewater, two-phase fermentation, volatile fatty acid

คำนำ

ความต้องการใช้พลังงานของโลกมีปริมาณเพิ่มขึ้นทุกปี ทั้งในภาคอุตสาหกรรม ภาคการขนส่ง ภาคเศรษฐกิจ สังคมรวมถึงการใช้งานในชีวิตประจำวันก็เพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ส่งผลให้เกิดผลกระทบต่ออุตสาหกรรมต่างๆ ของประเทศ ทำให้ค่าครองชีพในประเทศมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้น ดังนั้นการหาพลังงานทางเลือกแหล่งใหม่เพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนจะสามารถช่วยบรรเทาปัญหานี้ได้

พลังงานจากก๊าซไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดหมายและยอมรับว่าจะเป็นแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต ในปัจจุบันนี้กระบวนการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (steam reforming of hydrocarbons) เป็นกระบวนการที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการผลิตพลังงานไฮโดรเจน แต่ปัญหาหลักที่สำคัญมากของกระบวนการนี้คือ การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมากซึ่งเป็นสาเหตุของสภาวะโลกร้อนหรือปรากฏการณ์เรือนกระจก นอกจากนี้แล้วยังประสบปัญหาการขาดแคลนแหล่งของไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ในกระบวนการอีกด้วย ดังนั้นกระบวนการอื่นซึ่งเป็นทางเลือกใหม่ที่ปลอดภัย และสามารถผลิตพลังงานไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงควรได้มีการพัฒนาขึ้นเพื่อรองรับความต้องการพลังงานไฮโดรเจนในอนาคต

เนื่องจากประเทศไทยมีจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้มีความต้องการอาหารเพิ่มขึ้นด้วยโดยเฉพาะอาหารประเภทเนื้อสัตว์เนื่องจากเป็นแหล่งโปรตีนที่มีคุณภาพ ทำให้เกิดฟาร์มเลี้ยงสัตว์มากขึ้นโดยเฉพาะสุกร และได้มีการพัฒนาการเลี้ยงสุกรจากแบบพื้นบ้านมาเป็นเชิงพาณิชย์มากขึ้นส่งผลให้เกิดของเสียจากการเลี้ยงสุกรเพิ่มมากขึ้น ซึ่งประกอบด้วยมูล ปัสสาวะ และน้ำล้างคอก ปริมาณของเสียที่มีเป็นจำนวนมากนี้ส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมทั้งในส่วนของน้ำ ดินและอากาศ รวมทั้งต่อสุขภาพอนามัยของประชาชนที่อาศัยอยู่ในบริเวณใกล้เคียงกับฟาร์มสุกรเป็นอย่างมาก จากรายงานสถานการณ์การปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากการปศุสัตว์ของประเทศไทย พบว่าไทยมีการเลี้ยงสุกรประมาณ 10 ล้านตัว โค/กระบือ ประมาณ 9.9 ล้านตัว สัตว์ปีก 275 ล้านตัว มีการปล่อยก๊าซเรือนกระจกประมาณ 154,497,656 ล้านตัน/ปี

ดังนั้นการนำของเสียจากฟาร์มสุกรมาใช้ในการผลิตพลังงานไฮโดรเจนโดยวิธีทางชีววิทยาจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากฟาร์มสุกรและลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุของสภาวะโลกร้อนหรือปรากฏการณ์เรือนกระจก นอกจากนี้แล้วลดปัญหาการขาดแคลนแหล่งของไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิตอีกด้วย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาหาปัจจัยที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกรในถังปฏิกรณ์ชีวภาพ
2. เพื่อหากระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกร

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นการนำของเสียจากฟาร์มสุกรมาใช้ผลิตเป็นพลังงานทดแทน
2. หน่วยงานภาคเอกชนสามารถนำองค์ความรู้นี้ไปพัฒนาต่อยอดเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนเป็นพลังงานทดแทนในเชิงพาณิชย์ได้
3. เกิดความร่วมมือระหว่างบุคลากรภายในสาขาวิชาในการบูรณาการองค์ความรู้และการทำวิจัยที่ยั่งยืน
4. ได้ประโยชน์สำหรับนักศึกษาที่ศึกษาปัญหาพิเศษเกี่ยวกับงานทางด้านนี้
5. ได้ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติหรือนานาชาติ
6. สามารถนำผลงานวิจัยมาจดอนุสิทธิบัตรเพื่อต่อยอดในทางธุรกิจได้

การตรวจเอกสาร

ปริมาณของสิ่งขับถ่ายที่เกิดขึ้นในฟาร์มแต่ละวัน ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ขนาด ชนิดของสัตว์และประเภทสัตว์ที่เลี้ยงว่าเป็น โค สุกร หรือ ไก่ (ตารางที่ 1) และขึ้นกับขนาดของฟาร์มหรือจำนวนสัตว์ขึ้นคอก ส่วนลักษณะของน้ำเสียในฟาร์มเลี้ยงสัตว์ ขึ้นอยู่กับวิธีการทำความสะอาด ซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณน้ำล้างคอกและการแยกวัสดุรองพื้นออกไป ของเสียที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะที่เป็นของแข็งหรือของเหลวที่ไหลได้แตกต่างกัน การจัดการเคลื่อนย้ายของเสียจึงอาศัยลักษณะเรือนโรงและระบบการระบายของเสียด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน และรวมไปถึงอุปกรณ์เครื่องใช้ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 1 ปริมาณสิ่งขับถ่ายของสัตว์และคนคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักตัว

ชนิดสัตว์	สิ่งขับถ่ายตาม นน.ตัว		ในสิ่งขับถ่ายสด		น้ำหนักตัว (กิโลกรัม)
	มูล (%)	ฉี่ (%)	TS (%)	VS (%)	
โค	5	4-5	16	13	135-800
กระบือ	5	4-5	14	12	340-420
สุกร	2	3	16	12	30-75
แพะ-แกะ	3	1-1.5	30	20	30-100
ไก่/สัตว์ปีก	4.5	-	25	17	1.5-2
คน	1	2	20	15	50-80

ที่มา: สุริยะ, 2540.

มูลสุกรประกอบด้วยกากอาหารที่ย่อยไม่ได้ เช่น ส่วนที่เป็นของแข็งพวกเยื่อใยหรือส่วนที่ย่อยได้แต่ดูดซึมไม่ได้กับสิ่งที่ปล่อยออกมาจากตัวสัตว์ โดยในมูลสัตว์ทั้งหมดประกอบด้วยน้ำประมาณ 65-85% อินทรีย์วัตถุ 10-20% และอนินทรีย์วัตถุ 5-15% ส่วนประกอบทางเคมีของมูลและปัสสาวะประกอบด้วยธาตุไนโตรเจนมากที่สุด (สุริยะ, 2540)

ก๊าซชีวภาพ (biogas) คือ ก๊าซที่เกิดจากมูลสัตว์ หรือสารอินทรีย์ต่าง ๆ ถูกย่อยสลาย โดยเชื้อจุลินทรีย์ในสภาพไร้ออกซิเจน (anaerobic digestion) ก๊าซที่เกิดขึ้นเป็นก๊าซที่ผสมกันระหว่างก๊าซมีเทน (CH_4) กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) แต่ส่วนใหญ่แล้วประกอบด้วยก๊าซมีเทนเป็นหลัก ดังภาพที่ 1 ซึ่งมี

คุณสมบัติดีไฟฟ้าได้ จึงใช้เป็นพลังงานให้ความร้อน แสงสว่าง และเดินเครื่องยนต์ได้ นอกจากนั้น กระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจนยังจะลดปริมาณสารอินทรีย์ในรูป COD (Chemical Oxygen Demand) และ BOD (Biological Oxygen Demand) ที่มีอยู่ในสารหมักลงได้ 50-70 % ซึ่งเป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียและลดมลภาวะด้วยเทคโนโลยีก๊าซชีวภาพ ซึ่งให้ประโยชน์ถึง 3 ประการ คือ

1. ให้พลังงานในรูปแบบของก๊าซชีวภาพ
2. ลดปัญหามลภาวะและสภาพแวดล้อม
3. กากที่ผ่านการย่อยสลายแล้วสามารถนำไปใช้เป็นปุ๋ยอินทรีย์ในสภาพปุ๋ยน้ำ และปุ๋ยแห้ง เพื่อการปรับปรุงบำรุงดินได้ดี



ภาพที่ 1 องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ

ที่มา: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552

กระบวนการเกิดก๊าซชีวภาพภายใต้สภาวะไร้อากาศ (anaerobic) แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การย่อยสลายสารอินทรีย์ (hydrolytic stage)

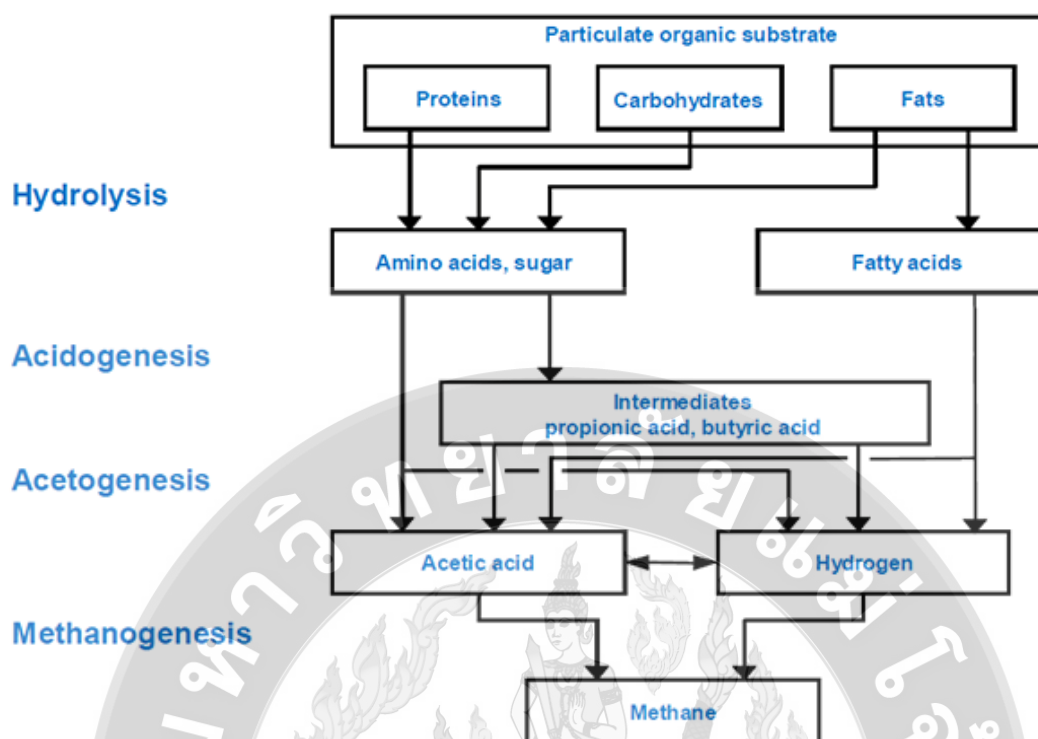
เป็นปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ (hydrolysis) ที่มีโมเลกุลใหญ่ เช่น คาร์โบไฮเดรต ไขมัน โปรตีน โดยกลุ่มของแบคทีเรีย ให้เป็นโมเลกุลเล็กละลายน้ำได้ เช่น กลูโคส กรดอะมิโน กรดไขมัน เป็นต้น ในขณะเดียวกัน ผลจากปฏิกิริยาย่อยสลายนี้อาจจะเป็นก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ รวมทั้งแอลกอฮอล์ จากปฏิกิริยานี้จึงทำให้สภาพในบ่อหมักมีความเป็นกรดสูง

ขั้นตอนที่ 2 การสร้างกรดอะซิติก (acetogenic stage)

การสร้างกรดอะซิติก จากกรดอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ โดยแบคทีเรียที่สร้างกรดอะซิติก (acetogenic bacteria) ในขณะเดียวกันผลจากปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่จะปนอยู่ในก๊าซชีวภาพ

ขั้นตอนที่ 3 การสร้างก๊าซมีเทน (methanogenic stage)

ปฏิกิริยาการสร้างก๊าซมีเทนโดยแบคทีเรียชนิดที่ผลิตก๊าซมีเทน (methanogenic bacteria) ซึ่งมีอยู่หลายชนิดและเป็นแบคทีเรียที่ต้องอยู่ในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ถ้ามีออกซิเจนเพียงเล็กน้อยก็จะทำให้แบคทีเรียพวกนี้หยุดการเจริญเติบโต ก๊าซมีเทนอาจเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็นกรดอะซิติก กับน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ขั้นตอนการหมักก๊าซชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน

ที่มา: Serna, 2009

ในการหมักก๊าซชีวภาพนั้นนอกจากจะได้ก๊าซมีเทนแล้วยังได้ก๊าซไฮโดรเจนอีกด้วย เมื่อนำก๊าซไฮโดรเจนมาทำการเผาผลาญ สิ่งที่ได้ก็คือ น้ำ ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมัน โดย Liu et al. (2006) ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทนจากขยะในครัวเรือนโดยใช้การหมักแบบสองขั้นตอน พบว่า สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ในขั้นตอนแรก 43 mL H₂/g volatile solid (VS) โดยมีการควบคุมค่า pH ให้อยู่ในช่วง 5-5.5 และผลิตมีเทนในขั้นตอนที่สอง 500 43 mL CH₄/g VS

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกเป็น 3 วิธี

1. กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้อุณหภูมิสูง (thermo processes)

เป็นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซมีเทน (CH₄) หรืออาจใช้ไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำ (H₂O) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูง เรียกว่า กระบวนการ steam reforming เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂)

2. กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ไฟฟ้าเคมี (electrochemical processes)

เป็นวิธีการใช้กระแสไฟฟ้าในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ได้แก่ ใช้กระแสไฟฟ้าแยกโมเลกุลของน้ำโดยตรง โดยผ่านกระแสไฟฟ้าทางอิเล็กโทรดที่จุ่มในน้ำที่เพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าโดยการเติมสารอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงกว่า 2500 องศาเซลเซียส จะได้ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูง และ ก๊าซออกซิเจน (O_2) โดยไฮโดรเจนอะตอมจะเกาะที่อิเล็กโทรดขั้วบวก อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ต้องการกระแสไฟฟ้าถึง 90 กิโลวัตต์ จึงจะผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 1000 ลูกบาศก์ฟุต

3. กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยวิธีทางชีวภาพ (biological processes)

เป็นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้จุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์จะเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากวิธีการทางชีวภาพอาจเรียกว่า ไบโอไฮโดรเจน (biohydrogen) การผลิตไบโอไฮโดรเจนเป็นวิธีที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สำคัญ

กระบวนการ	ชนิดของกระบวนการ	สารตั้งต้น	พลังงานที่ใช้	ผลิตภัณฑ์ที่ก่อมลภาวะ
ทางความร้อน	steam reforming	ก๊าซธรรมชาติ	ไอน้ำอุณหภูมิสูง	มีการให้ CO_2 หรือ CO_2 ออกมา
	การแยกน้ำด้วยความร้อน (thermo chemical water splitting)	น้ำ	ความร้อนอุณหภูมิสูงจากเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์ที่ทำให้ก๊าซเย็นลง	ไม่มี
	การแยกก๊าซ (gasification)	ถ่านหิน วัสดุชีวภาพต่างๆ	น้ำและ O_2 ที่มีความดัน และอุณหภูมิสูง	มีการให้ CO_2 หรือ CO_2 ออกมา
	การเผา (pyrolysis)	วัสดุชีวภาพต่างๆ	ไอน้ำอุณหภูมิไม่สูงมาก	มีการให้ CO_2 หรือ CO_2 ออกมา
ทางเคมีไฟฟ้า	การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	น้ำ	พลังงานจากแหล่งหมุนเวียนกลับ เช่น ลม แสงแดด เป็นต้น	ไม่มี
	การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	น้ำ	พลังงานจากแหล่งสิ้นเปลือง เช่น ถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น	มีการปลดปล่อยสารก่อมลภาวะขึ้นกับแหล่งให้พลังงานไฟฟ้า
	การแยกน้ำด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีและแสง	น้ำ	แสงแดด	ไม่มี
ทางชีวภาพ	กระบวนการทางชีวภาพที่ใช้แสง	น้ำและสาหร่ายบางชนิด	แสงแดด	ไม่มี
	การย่อยสลายของแบคทีเรียที่ไม่ใช้ O_2	วัสดุชีวภาพต่างๆ	ความร้อนที่อุณหภูมิสูง	อาจจะไม่มี
	การบ่ม หมักของจุลินทรีย์ต่างๆ	วัสดุชีวภาพต่างๆ	ความร้อนที่อุณหภูมิสูง	อาจจะไม่มี

ที่มา: รัชนิกร, 2555

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนในระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบันยังนิยมใช้วิธีทางกายภาพ เช่น การผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการไอน้ำ (steam reforming) และวิธีการทางเคมี เช่น การแยกสลายน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (electrolysis) แต่ต้นทุนในการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการเหล่านี้ค่อนข้างสูงและต้องใช้พลังงานในกระบวนการผลิตสูงมาก ก่อให้เกิดอุปสรรคในการพัฒนานำเอาไฮโดรเจนมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกใหม่ ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงหันมาพัฒนาการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการทางชีวภาพหรือไบโอไฮโดรเจน (biohydrogen) (Hallenbeck and Benemann, 2002)

กระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจนโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการหลัก ได้แก่

1. กระบวนการใช้แสง (light-driven process) สามารถจำแนกเป็นวิธีย่อยได้ดังนี้

1.1 การแยกสลายด้วยแสงแบบทางตรง (direct biophotolysis) การผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยวิธีการแยกสลายด้วยแสงแบบทางตรงเป็นกระบวนการที่ใช้ระบบแสงของสาหร่ายขนาดเล็ก (microalgae) เช่น สาหร่ายสีเขียว (green algae) เพื่อแยกน้ำโดยการดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์โดยตรงให้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนด้วยอัตราส่วน 2:1 (Ni *et al.*, 2006)

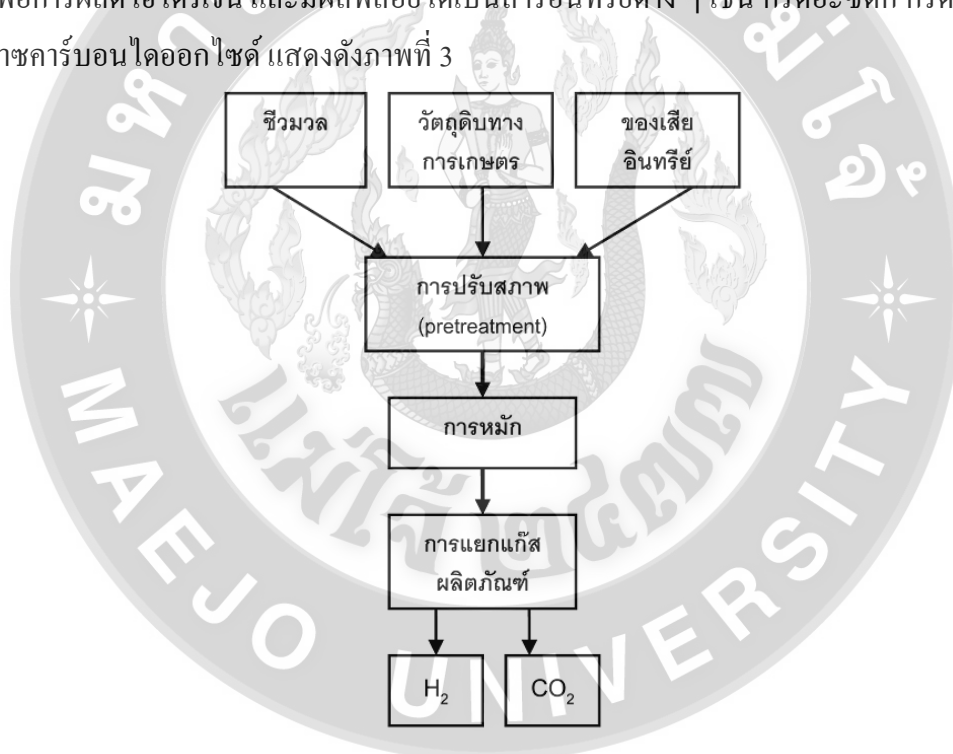
1.2 การแยกสลายด้วยแสงแบบทางอ้อม (indirect biophotolysis) การผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยวิธีการแยกสลายด้วยแสงแบบทางอ้อมจะพบในสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงิน (bluegreen algae) หรือไซยาโนแบคทีเรีย (cyanobacteria) ซึ่งมีคุณสมบัติในการใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแหล่งคาร์บอน กระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนที่แยกออกจากกัน การผลิตไฮโดรเจนแบบนี้จะสามารถแก้ปัญหาเนื่องจากออกซิเจนยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ผลิตไฮโดรเจน เพราะกระบวนการสร้างออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดแยกกัน โดยในขั้นตอนแรกสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงินจะใช้พลังงานแสงผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงในระบบแสงที่หนึ่งและสองร่วมกับการตรึงคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อสร้างเป็นคาร์โบไฮเดรตเก็บสะสมเป็นชีวมวลของสาหร่าย และในขั้นตอนที่สองชีวมวลของสาหร่ายจะถูกนำไปใช้ในการสร้างไฮโดรเจน)

1.3 กระบวนการหมักแบบใช้แสง (photofermentation) การผลิตไบโอไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบใช้แสงเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในแบคทีเรียสังเคราะห์แสงเช่น แบคทีเรียสีม่วง (purple bacteria) โดยแบคทีเรียสังเคราะห์แสงจะประกอบด้วยระบบสังเคราะห์แสงเดียวและไม่สร้างออกซิเจน ซึ่งแตกต่างจากสาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงิน สาหร่ายและพืชชั้นสูง แบคทีเรียสังเคราะห์แสงจะผลิตไฮโดรเจนผ่านเอนไซม์ในโตรจินภายใต้สภาวะที่ใช้แสงและสารประกอบ

อินทรีย์หรือชีวมวล ภายใต้สภาวะไร้อากาศ แบคทีเรียสังเคราะห์แสงจะใช้กรดอินทรีย์อย่างง่ายเป็น ตัวให้อิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านไปยังเฟอร์รีดอกซินโดยพลังงานในรูป ATP ซึ่ง อิเล็กตรอน 1 ตัวจะต้องการพลังงาน 2 ATP จากนั้นเอนไซม์ไนโตรจิเนสจะรับอิเล็กตรอนตัว สุดท้ายเพื่อสร้างไฮโดรเจน

2. กระบวนการแบบไม่ใช้แสง (non light-driven process)

การผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงจะเกิดในแบคทีเรียที่ไม่ใช้ อากาศ ซึ่งมีเอนไซม์ไฮโดรจิเนสและสามารถใช้สารตั้งต้นพวกคาร์โบไฮเดรตเช่น น้ำตาลกลูโคส ชีวมวล ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร ของเสียจากการเกษตรและโรงงานอุตสาหกรรม ในสภาวะไม่ใช้ แสง เพื่อการผลิตไฮโดรเจน และมีผลพลอยได้เป็นสารอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น กรดอะซิติก กรดบิวทีริก และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 การผลิตไบโอไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง

ที่มา: ดัดแปลงจาก Hallenbeck and Benemann, 2002.

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

เมื่อใช้กลูโคส 1 โมล เป็นสารตั้งต้น จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงสุด 4 โมล เมื่อมีกรดอะซีติกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ดังแสดงในสมการที่ (1) หรือผลิตไฮโดรเจนได้ 2 โมลเมื่อมีกรดบิวทีริกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ดังแสดงในสมการ



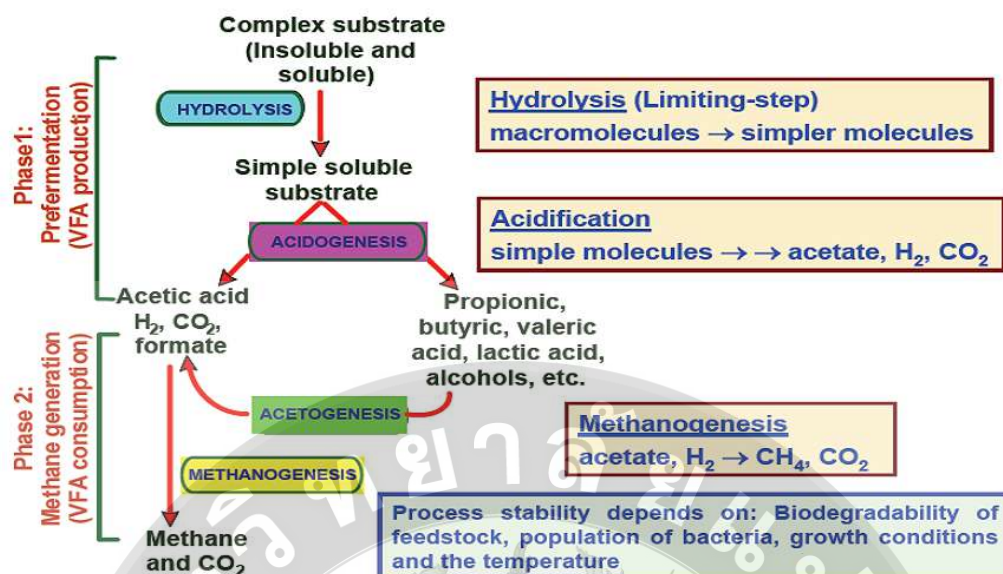
แต่ในทางปฏิบัติการผลิตไฮโดรเจนได้สูงสุด 4 โมล ต่อ กลูโคส 1 โมล ไม่สามารถเกิดขึ้นได้จริง เนื่องจากสารตั้งต้นจะถูกเปลี่ยนไปเป็นชีวมวลของจุลินทรีย์ และผลิตภัณฑ์สุดท้ายมักจะมีทั้งกรดอะซีติกและกรดบิวทีริกอยู่ร่วมกัน นอกจากนี้ยังมีสารเมแทบอลิต์อื่น ๆ เช่น กรดโพรพิโอนิก แอลกอฮอล์ และกรดแลคติก รวมอยู่ด้วย

นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบได้หลากหลายโดยเฉพาะวัตถุดิบราคาถูก เช่น วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร อย่างไรก็ตาม ในกลุ่มจุลินทรีย์อาจมีจุลินทรีย์ผลิตมีเทนปะปนอยู่ซึ่งสามารถใช้ไฮโดรเจนได้ อาจส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดจุลินทรีย์พวกนี้ก่อนนำมาใช้เป็นหัวเชื้อในการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น การให้ความร้อน การปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง การใช้สารเคมี เช่น 2-bromoethanesulfonic acid (BESA) อะเซทิลีน และ iodopropane

กระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน

กระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพเป็นระบบการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ใช้อุณหภูมิในการหมักค่อนข้างสูงในสภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจน ซึ่งกระบวนการผลิตก๊าซชีวภาพในสภาวะ ไม่ใช้ออกซิเจนนี้สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ 80-90 % เป็นก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การผลิตก๊าซชีวภาพ 2 ขั้นตอนเป็นการผลิตก๊าซชีวภาพซึ่งเป็นการแยกขั้นตอนการผลิตกรดอินทรีย์ และขั้นตอนการผลิตก๊าซชีวภาพ โดยช่วยให้การเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ 2 กลุ่ม คือ เชื้อจุลินทรีย์กลุ่มผลิตกรดอินทรีย์และเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตก๊าซมีเทนเหมาะสมมากขึ้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้การผลิตก๊าซชีวภาพสูงขึ้น ซึ่งมีกลไกการผลิตก๊าซชีวภาพ 2 ขั้นตอนแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 กลไกการผลิตก๊าซชีวภาพ 2 ขั้นตอน

ที่มา: Bouallagui, H. et al 2004

การผลิตก๊าซชีวภาพ 2 ขั้นตอนมักเป็นการแยกถังปฏิกรณ์ออกเป็น 2 ถังปฏิกรณ์ (two-phase anaerobic digestion) ในแต่ละถังปฏิกรณ์จะมีสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมต่อเชื้อจุลินทรีย์ในแต่ละกลุ่ม โดยถังปฏิกรณ์แรกเป็นถังที่เหมาะสมสำหรับการสร้างกรดอินทรีย์จะมีเชื้อจุลินทรีย์สร้างกรดและถังปฏิกรณ์ที่สร้างก๊าซมีเทนเหมาะสมสำหรับเชื้อจุลินทรีย์พวกสร้างก๊าซมีเทนทำให้เชื้อจุลินทรีย์แต่ละชนิดทำงานได้เต็มกำลังและใช้ประโยชน์อย่างเต็มที่โดยใช้ pH เป็นตัวกำหนดและควบคุมเชื้อจุลินทรีย์ในถังปฏิกรณ์ โดยถังปฏิกรณ์แบบ 2 ขั้นตอนสามารถนำไปประยุกต์ได้หลากหลายขึ้นอยู่กับลักษณะสารอินทรีย์และลักษณะของเสียที่ต้องการย่อยสลาย

ข้อเปรียบเทียบกับกระบวนการบำบัดแบบขั้นตอนเดียวและ สองขั้นตอน

ระบบบำบัดแอนแอโรบิกแบบ 1 ขั้นตอน (single stage anaerobic treatment) เป็นระบบบำบัดของเสียที่ไม่มีการแยกหรือจัดสภาพแวดล้อมให้เหมาะสมต่อจุลินทรีย์กลุ่มใดกลุ่มหนึ่ง โดยเฉพาะ ระบบบำบัดแบบแอนแอโรบิกเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ 2 กลุ่ม คือจุลินทรีย์ที่ผลิตกรดอินทรีย์และจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซชีวภาพ เนื่องจากจุลินทรีย์ทั้ง 2 กลุ่มนี้มีความแตกต่างกันมาก เช่นสภาพแวดล้อมในการดำรงชีพ ระยะเวลาในการขยายจำนวนเป็น 2 เท่า เป็นต้น ถ้าหากการผลิตกรดอินทรีย์มีค่ามากกว่าการใช้กรดอินทรีย์ ทำให้เกิดการสะสมของกรดอินทรีย์ภายในถังหมัก

และค่าพีเอชของระบบลดลง ซึ่งมีผลต่อจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซชีวภาพและส่งผลให้การผลิตก๊าซชีวภาพมีค่าลดลงในที่สุด

ระบบบำบัดแอนแอโรบิก แบบ 2 ขั้นตอน (two stage anaerobic treatment) เป็นระบบบำบัดที่มีการจัดการสภาพแวดล้อมให้เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ 2 กลุ่ม ในถังหมักที่แยกออกจากกัน ซึ่งได้ช่วยแก้ไขข้อบกพร่องของระบบบำบัดแอนแอโรบิก แบบ 1 ขั้นตอน หลายประการ เช่น เสถียรภาพของระบบ ประสิทธิภาพของการผลิตกรดอินทรีย์แต่ละกลุ่ม เป็นต้น ทำให้การผลิตกรดอินทรีย์และการผลิตก๊าซชีวภาพที่ได้จากกรดอินทรีย์มีค่ามากขึ้น เป็นต้น

กลุ่มเชื้อที่ใช้ในระบบไม่ใช้ออกซิเจนหรือไม่ใช้แสง

จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ แบคทีเรียพวก facultative anaerobe ได้แก่ *Escherichia coli*, *Enterobacter* และ *Citrobacter* และ แบคทีเรียพวก strict anaerobe ได้แก่ *Clostridia* และ rumen bacteria โดยสามารถใช้จุลินทรีย์ในรูปของสายพันธุ์เดี่ยวและกลุ่มจุลินทรีย์เพื่อผลิตไฮโดรเจนได้ การมีจุลินทรีย์หลายประเภททำงานร่วมกันซึ่งอาจส่งผลให้สามารถผลิตไฮโดรเจนในปริมาณที่สูงขึ้น

กลุ่มเชื้อจุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการบำบัดแบบไร้อากาศสามารถแบ่งย่อยได้เป็น 3 กลุ่มหลัก ได้แก่

1. เมทาโนเจน (methanogens)

เชื้อกลุ่มนี้สามารถเจริญได้ดีในสภาวะที่น้ำมี pH อยู่ในช่วงประมาณ 6.8-9.2 เป็นเชื้อที่มีบทบาทสำคัญในการบำบัดน้ำเสียเนื่องจากเชื้อในกลุ่มนี้จะสร้างก๊าซมีเทนจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือเกลือของกรดอินทรีย์ขนาดเล็กที่อยู่ในน้ำเสียโดยผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า methanogenesis โดยสารมีเทนที่เชื้อผลิตขึ้นสามารถนำไปเป็นแหล่งพลังงานได้

2. ซัลเฟอร์แบคทีเรีย (sulfur bacteria)

เชื้อในกลุ่มนี้มีเป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดกลิ่นเหม็นจากน้ำเสียในระบบบำบัด เนื่องจากเชื้อในกลุ่มนี้จะสามารถรีดิวซ์กรดซัลฟิวริกให้อยู่ในรูปของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งเป็นก๊าซที่มีกลิ่นเหม็นฉุน โดยเชื้อกลุ่มนี้จะเจริญในสภาวะที่ pH น้อยกว่า 7 ซึ่งต่างจากเชื้อเมทาโนเจนที่สามารถเจริญได้ดีในช่วง pH ที่มากกว่า 7

3. แฟคัลเททีฟแอนแอโรบ (facultative anaerobe)

เชื้อกลุ่มนี้จัดเป็นเชื้อที่มีความสำคัญในระบบบำบัดแบบไร้อากาศ เนื่องจากเชื้อกลุ่มนี้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาการบำบัดแบบไร้อากาศ โดยเชื้อจะทำการย่อยอินทรีย์สารโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทำให้ได้สารตั้งต้นในการสร้างมีเทนสำหรับเชื้อเมทาโนเจน

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ

ในระบบการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน จำเป็นต้องรักษาสภาวะแวดล้อม ให้มีสภาพที่เหมาะสมที่จะทำให้จุลินทรีย์เหล่านั้นเจริญและผลิตก๊าซไฮโดรเจน ในการควบคุมระบบให้ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพจะต้องทำให้จุลินทรีย์อยู่ในสภาวะสมดุล ซึ่งขึ้นกับปัจจัยด้านสิ่งแวดล้อมและปัจจัยด้านการทำงาน

1. อุณหภูมิ (temperature) จุลินทรีย์จะสามารถเจริญได้ในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน แบ่งเป็น psychrophilic ($0-20^{\circ}\text{C}$), mesophili ($20-42^{\circ}\text{C}$) และ thermophilic ($42-75^{\circ}\text{C}$) ขึ้นกับสภาพแวดล้อมและชนิดของจุลินทรีย์ที่อาศัยอยู่ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนขึ้นกับชนิดของจุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์กลุ่ม strictly anaerobe และ facultative anaerobe สามารถเจริญและผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิในช่วง $25-40^{\circ}\text{C}$ เมื่อเปรียบเทียบกับช่วงอุณหภูมิดังกล่าว พบว่าเชื้อ *Clostridium* sp. และ *Enterobacter* sp. จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ $35-40^{\circ}\text{C}$

2. ค่าพีเอช (pH) เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จะต้องรักษาให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม เพราะเมื่อแบคทีเรียเจริญ กรดอินทรีย์ระเหยจะถูกสร้างและสะสมเพิ่มมากขึ้น พีเอชจึงลดต่ำอย่างรวดเร็ว พีเอชที่เหมาะสมต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนขึ้นกับกลุ่มของจุลินทรีย์ในกลุ่มสังเคราะห์แสงจะมีพีเอชที่เหมาะสมในช่วง 7.0-8.0 ส่วนจุลินทรีย์ในกลุ่ม strictly anaerobe และ facultative anaerobe มีพีเอชที่เหมาะสมในช่วง 5.5-7.5

3. กรดอินทรีย์ระเหย (volatile fatty acid, VFA) เกิดจากกิจกรรมการย่อยสลายสารอินทรีย์ของแบคทีเรียพวกสร้างกรด ปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยจะมีส่วนสำคัญต่อพีเอชของระบบ คือ เมื่อมีปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยสูงขึ้น พีเอชจะต่ำลง ระดับของกรดอะซิติกที่มีค่าเกิน 800 mg/ml หรืออัตราส่วนของกรดโพรพิโอนิกต่อกรดอะซิติกเกิน 1.4 g/l ทำให้ระบบหมักเกิดการล้มเหลว อย่างไร

ก็ดีแม้ว่าปริมาณกรดอินทรีย์ระเหยจะมีปริมาณมาก จุลินทรีย์บางชนิดยังสามารถเจริญและผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ เนื่องจากมีปัจจัยของพีเอชเกี่ยวข้อง

4. สารพิษ (toxic substance) สารบางอย่างถ้ามีความเข้มข้นสูงเกินไป จะเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ได้ ซึ่งระดับความเป็นพิษจะขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารพิษ เช่น

4.1 ไอออนประจุบวกของโลหะ (metal cation) ไอออนประจุบวกของโลหะที่มีผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนคือ เหล็กไอออน (Fe) เนื่องจากเหล็กไอออนเป็นส่วนประกอบในการสร้างของเอนไซม์ hydrogenase เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ FeSO_4 0-200 mg/l พบว่าปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นเป็น 200-400 mg/l พบว่าไม่ส่งผลการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

4.2 ก๊าซบางชนิด

แอมโมเนีย (ammonia) เป็นสารที่เกิดจากสารย่อยสลายอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยไนโตรเจนภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน เช่น โปรตีน เป็น แอมโมเนียไนโตรเจน อยู่ในรูปแอมโมเนียไอออน (NH_4) หรือก๊าซแอมโมเนีย (NH_3) ขึ้นกับค่า pH ถ้าแอมโมเนียไนโตรเจนมีปริมาณมากจะยับยั้งการทำงานและมีความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ โดยจะยับยั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเมื่อมีปริมาณแอมโมเนียสูงกว่า 1.6 mg/l อย่างไรก็ตามแอมโมเนียไอออนจะไม่มีผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเมื่อมีปริมาณต่ำกว่า 0.14 g/l

ซัลไฟด์ (sulfide) เกิดขึ้นในระบบไร้ออกซิเจน โดยเกิดจากซัลไฟด์ (sulfide) ที่มีอยู่ในของเสีย หรือเกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์ เช่น โปรตีน เมื่อมีปริมาณซัลเฟตมากขึ้นจะมีผลยับยั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจน พบว่าเมื่อมีปริมาณความเข้มข้นของซัลเฟต 3000 mg/l ทำให้การผลิตก๊าซไฮโดรเจนลดลง 64% โดยปริมาณซัลเฟตที่มากขึ้น มีผลต่อ path way ของเบคทีเรีย ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนผลิตได้ลดลง

5. การกวน (mixing) เป็นปัจจัยที่ส่งผลการผลิตก๊าซไฮโดรเจนซึ่งการกวน ทำให้สารอินทรีย์อยู่ในสภาพแขวนลอย เพื่อให้เกิดการสัมผัสกันระหว่างสารอาหารกับจุลินทรีย์ เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของระบบด้วย ในกระบวนการหมัก spent brewery grains โดยเชื้อแบบ mixed culture ที่ได้จากตะกอนจากบ่อบำบัดน้ำเสีย พบว่าการกวนที่ความเร็ว 120 rpm ให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด

6.ระยะเวลาเก็บกัก (hydraulic retention time; HRT) เป็นปัจจัยที่ใช้การควบคุมประสิทธิภาพของการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง โดยปกติจุลินทรีย์ในกลุ่มที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจะผลิตก๊าซไฮโดรเจนในช่วง 1–2 วันของการหมัก ซึ่งอัตราเร็วของการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาเก็บกักสารอินทรีย์จนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาที่สั้นทำให้การย่อยสลายสารอินทรีย์มีค่าลดลง ระยะเวลาการเก็บกักที่เหมาะสมของเชื้อกลุ่ม facultative anaerobe จะมีค่าประมาณ 12 ชั่วโมง

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xiao et al. (2010) นำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่เติมกลูโคส (10 กรัม/ลิตร) ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ด้วยระบบ ASBR ที่อุณหภูมิ 37.1 °C และ pH 5.0 ภายใต้ระยะเวลาในการกักเก็บน้ำที่แตกต่างกัน HRT จากชั่วโมงที่ 24-48 ชม. จะเพิ่มอัตราการผลิตไฮโดรเจน 0.05-0.15 L/h/L อัตราการผลิตก๊าซชีวภาพทั้งหมดและไฮโดรเจนที่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง กับ HRT ซึ่ง R^2 เป็น 0.994 และ 0.997 ตามลำดับ HRT ชั่วโมงที่ 12 ผลผลิตก๊าซไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 1.18 และ 1.63 mol- H_2 /mol glucose ได้อัตราการผลิตสูง และผลผลิตที่มีประสิทธิภาพ ในช่วงห้าวันแรก HRTs ประสิทธิภาพการใช้น้ำตาลกลูโคสมากกว่า 98% ก๊าซชีวภาพส่วนใหญ่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน สูงถึง 43 %

Argun et al. (2009) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ของเสียจากข้าวสาลีในกระบวนการ dark and light fermentation พบว่าสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 176 ml H_2 /g starch

Jun et al. (2009) ได้ทำการศึกษา น้ำมูลสุกรที่มีการเติมกลูโคสเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการหมักไฮโดรเจน ได้ทำการทดลองโดยถึงหมักแบบ semi-continuously-fed (ปริมาตรทั้งหมด 8 ลิตร และปริมาตรที่ใช้งาน 4 ลิตร) ได้ศึกษาค่า pH ที่แตกต่างกันคือ 4.7-5.9 ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ ($35 \pm 1^\circ C$) ระยะเวลาในการเก็บกัก (HRT) ประกอบด้วย 16, 20, และ 24 ชั่วโมง ค่า pH 2 สภาวะ คือ 5.0 และ 5.3 ได้เพิ่มระยะเวลา เก็บกัก ชั่วโมงที่ 12 ในการทดสอบ การศึกษา (HRT) และ pH ทราบว่าระยะเวลาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ระยะเวลาในการเก็บกัก (HRT) และ pH มีผลต่อกระบวนการหมักเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากการศึกษา (HRT) ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณเข้มข้น และระยะเวลากักเก็บที่ดีที่สุด พบว่า ที่ 16 ชั่วโมง ค่า pH ที่ให้ก๊าซไฮโดรเจนดีที่สุด คือ 5 จากการศึกษา ยังไม่มีการยับยั้งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเกิด โดย

methanogenesis เพราะว่าปริมาณก๊าซมีเทนมีน้อยกว่า 2% ดังนั้น ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทนมีความผกผัน ที่ค่าสัมประสิทธิ์ความเชื่อมั่น 0.9699 ดังนั้น ถ้าต้องการเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน ในช่วง off gas ควรจำกัดการผลิตก๊าซมีเทนให้ต่ำลงในช่วง 2 %

Wang et al. (2009) ศึกษาผลของการทำ pretreatment และ ปริมาณ volatile fatty acid (VFA) ต่อผลผลิตของก๊าซไฮโดรเจนและมีเทน พบว่าเมื่อทำการให้ความร้อนแก่สัลดจ์ที่ 80 °C เป็นเวลา 30 นาที ก่อนที่จะนำมาเป็นหัวเชื้อสำหรับการหมัก สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนและมีเทน ได้ 36.6 และ 201.7 ml/g TS และเมื่อปริมาณ VFA ในระบบมี 10 g/L ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในระบบลดลง 43.2%

Zhu et al. (2009) ศึกษาการหมักก๊าซไฮโดรเจนจากมูลสุกร โดยมีการเสริมน้ำกลูโคสเข้าไป 10 g/L พบว่าการหมักที่มีค่า HRT 12 ชั่วโมง pH 5 ภายใต้อุณหภูมิ 35 °C สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุด

Liu et al. (2006) กระบวนการสองขั้นตอนรวมไฮโดรเจนและการผลิตก๊าซมีเทนจากขยะมูลฝอยในครัวเรือนได้แสดงให้เห็นการทำงานที่ประสบความสำเร็จ อัตราผลผลิตจาก 43 มล. H₂/g VS added ถูกสร้างขึ้นในขั้นตอนการผลิตไฮโดรเจนเป็นครั้งแรกและผลิตก๊าซมีเทนในขั้นตอนที่สองคือ 500 ml CH₄/g VS added เป็น 21% สูงกว่าอัตราผลผลิตจากการผลิตก๊าซมีเทนกระบวนการหนึ่งขั้นตอนซึ่งดำเนินการเป็นตัวควบคุม sparging ของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีไฮโดรเจนก๊าซมีเทนมีผลในการเพิ่มขึ้นของการผลิตไฮโดรเจน ค่าพีเอชพบว่า เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการหมักในขั้นตอนการผลิตไฮโดรเจน ช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในระบบนี้อยู่ในช่วง 5-5.5 ระยะเวลาการเก็บรักษาไฮดรอลิก (2 วัน) ที่ใช้ในขั้นตอนแรกคือ แยกจาก acidogenesis และ methanogenesis ไม่มีการควบคุมเพิ่มเติมเพื่อป้องกัน methanogenesis ในระยะแรกซึ่งเป็นสิ่งจำเป็น

ดรรชนี (2555) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าของโรงงานผลิตเอทานอล โดยใช้กระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจน สภาวะที่ศึกษาสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนได้แก่ระดับพีเอช (4-7 และไม่ปรับพีเอช) ระยะเวลาเก็บกัก (24 และ 48 ชั่วโมง) และความเข้มข้นของน้ำกากส่า (5 เท่า , 2.5 เท่าและไม่เจือจาง) ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิที่ 35 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า นทุกระดับพีเอชสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ ส่วนระยะเวลาเก็บกักที่แตกต่างกันระหว่าง 24 และ 48 ชั่วโมง พบว่า ระยะเวลาเก็บกัก 24 ชั่วโมง สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูง

กว่า 48 ชั่วโมง นอกจากนี้ ระดับความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงส่งผลต่อผลผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยที่ อัตราการเจือจาง 2.5 เท่า สามารถให้ผลผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุดโดยให้ผลผลิตเท่ากับ 88.94 มิลลิลิตรต่อกรัมชีโอดีที่ถูกกำจัด (ที่ระดับพีเอช 7 ระยะเวลาเก็บ 24 ชั่วโมง) ผลการศึกษานี้ แสดงว่า น้ำกากส่าสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้



อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

อุปกรณ์

1. วัตถุดิบ

1.1. ตะกอนหัวเชื้อ (seed sludge) จากบ่อบำบัดน้ำเสียจากฟาร์มสุกรขุนแดง ตั้งอยู่ หมู่ที่ 2 อำเภอสันทราย จังหวัดเชียงใหม่

1.2. น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร จากคณะสัตวศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่

2. สารเคมี

- 2.1. digestion reagent
- 2.2. sulfuric reagent
- 2.3. ferroin indicator
- 2.4. FAS
- 2.5. manganese sulfate solution
- 2.6. alkali – iodide – azide reagent
- 2.7. sulfuric acid
- 2.8. soluble starch
- 2.9. sodium thiosulfate
- 2.10. sodium hydroxide
- 2.11. mixed indicator
- 2.12. boric acid
- 2.13. catalyst
- 2.14. hydrochloric acid
- 2.15. acetic acid
- 2.16. propanoic acid
- 2.17. butyric acid
- 2.18. caproic acid

3. เครื่องมือ

- 3.1. เทอร์โมไฮโกรมิเตอร์
- 3.2. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด – ด่าง แบบพกพา
- 3.3. ขวดเก็บตัวอย่างน้ำขนาด 1,000 มล.
- 3.4. ถ้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์
- 3.5. ถ้วยครุชีเบิล
- 3.6. กระดาษกรองใยแก้ว GF/C เส้นผ่าศูนย์กลาง 4.7 ซม.
- 3.7. โถดูดความชื้น
- 3.8. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 3.9. ตู้อบควบคุมอุณหภูมิ 103–105 °C
- 3.10. hot plate
- 3.11. เครื่องดูดสุญญากาศ (suction pump) พร้อม กรวยบูชเนอร์ และขวดกรอง
- 3.12. หลอด COD ขนาด 20 x 150 มม.
- 3.13. ตู้อบควบคุมอุณหภูมิ 150 ± 2 °C
- 3.14. เครื่องแก้ว
- 3.15. ขวด BOD ขนาด 300 มล.
- 3.16. ตู้บ่ม 20 ± 1 °C
- 3.17. กระบอกตวง ขนาด 1,000 มล.
- 3.18. เครื่องย่อยสาร
- 3.19. เครื่องกำจัดไออกรด
- 3.10. เครื่องกลั่นสาร
- 3.11. หลอดย่อย ขนาด 300 ลบ.ซม.
- 3.12. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์
- 3.13. ถังหมักขนาด 60 ลิตร จำนวน 2 ถัง
- 3.14. เครื่องปั่นเหวี่ยง
- 3.15. ไมโครปิเปต ขนาด 50, 100 และ 1000 ไมโครลิตร
- 3.16. สโตรก และโพรวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa

วิธีการวิจัย

1. การศึกษาตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพที่ปรับสภาพ

1.1 นำตะกอนหัวเชื้อ (seed sludge) ตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพมาแยกเอาเศษสิ่งสกปรก เช่น เศษไม้ เศษหิน ออกก่อน ซึ่งตะกอนหัวเชื้อที่ใช้มีลักษณะเป็นตะกอนโคลนขุ่น มีสีดำจากนั้นนำไปปรับสภาพโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตก๊าซมีเทน ซึ่งจะคงเหลือแต่สปอร์ของเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีคุณสมบัติสามารถทนความร้อนได้ จากนั้นเก็บไว้ในสภาวะไร้ออกซิเจนและเก็บไว้ในที่ที่ไม่มีแสง

1.2 เตรียมน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรปริมาตร 500 มิลลิลิตรใส่ในขวดขนาด 1 ลิตร เติมตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพแล้วปริมาตร 100 มิลลิลิตรทำการหมักในสภาวะไร้ออกซิเจนและไม่มีแสง

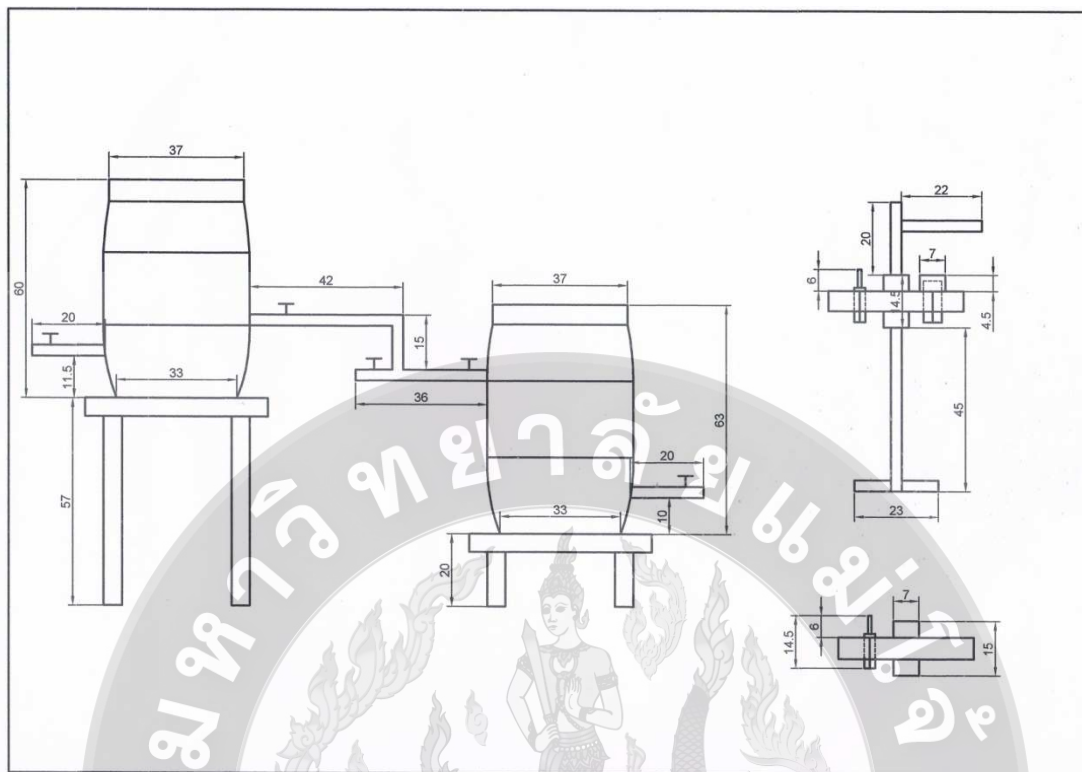
1.3 ทำการเก็บตัวอย่างทุก 6 ชั่วโมงนำมาวิเคราะห์ค่าของพีเอช อุณหภูมิ, SS, TVS, COD, BOD และ TKN ซึ่งจะใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานของ Standard Methods (APHA, AWWA and WPCF, 1999)

2. การศึกษาระยะเวลาการเก็บกักต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งฟาร์มสุกรร่วมตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

2.1 การออกแบบถังหมักแบบ 2 ขั้นตอน

- ถังใบที่ 1 เป็นถังผลิตกรด มีขนาด 60 ลิตร ปริมาตรที่ใช้ในการหมัก 45 ลิตร จะถูกควบคุมให้สภาพแวดล้อมเหมาะสมสำหรับจุลินทรีย์ที่สร้างกรด

- ถังใบที่ 2 เป็นถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน มีขนาด 60 ลิตร ปริมาตรที่ใช้ในการหมัก 36 ลิตร ซึ่งจะนำผลผลิตที่เกิดขึ้นจากถังใบที่ 1 มาเป็นสารตั้งต้น จัดสภาพแวดล้อมให้เหมาะสมสำหรับกลุ่มจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 การออกแบบถังหมักแบบ 2 ขั้นตอน

2.2 การศึกษาระยะเวลาเก็บกัก (Hydrogen Retention Time: HRT) ที่เหมาะสม ประกอบด้วย ชั่วโมงที่ 12, 24, 36 และ 48

1. นำน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่เก็บจากบ่อน้ำทิ้งมาเทใส่ลงในถังผลิตกรด ปริมาตร 37.5 ลิตร

2. เติมตะกอนหัวเชื้อจากบ่อก๊าซชีวภาพ (seed sludge) ที่ผ่านการปรับสภาพ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ปริมาตร 7.5 ลิตร ลงในถังหมัก

3. แล้วปิดฝาถังหมักให้แน่นสนิท หมักทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

4. เก็บตัวอย่าง นำมาวิเคราะห์ค่าของระดับพีเอช, อุณหภูมิ, SS, TS, TVS, COD, FCOD, TKN, VFA ซึ่งจะใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานของ Standard Methods (APHA, AWWA and WPCF, 1998) และการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจน (ภาคผนวก ก)

5. เมื่อหมักถึงผลิตกรด จนครบ 24 ชั่วโมง ทำการปล่อยผลผลิตจากถังผลิตกรดสู่ถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน ปริมาตร 30 ลิตร

6. เติมตะกอนหัวเชื้อจากบ่อก๊าซชีวภาพที่ผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ปริมาตร 6 ลิตร ลงในถังหมัก ปรับค่าพีเอชเริ่มต้น เป็น 5.0 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % แล้วปิดฝาถังหมักให้แน่นสนิท

7. เก็บตัวอย่างทุก 12 ชั่วโมง นำมาวิเคราะห์ค่าของระดับพีเอช, อุณหภูมิ, VFA การวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้น ส่วนตัวอย่างในชั่วโมงที่ 48 นำมาวิเคราะห์ค่าของระดับพีเอช อุณหภูมิ SS, TS, TVS, COD, FCOD, TKN, VFA และการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจน

3. การศึกษาความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน

1. นำน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่เก็บจากบ่อน้ำทิ้งมาเทใส่ลงในถังผลิตกรด ปริมาตร 37.5 ลิตร
2. เติมตะกอนหัวเชื้อจากบ่อก๊าซชีวภาพ (seed sludge) ที่ผ่านการปรับสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที ปริมาตร 7.5 ลิตร ลงในถังหมัก
3. แล้วปิดฝาถังหมักให้แน่นสนิท หมักทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
4. เก็บตัวอย่าง นำมาวิเคราะห์ค่าของระดับพีเอช, อุณหภูมิ, SS, TS, TVS, COD, FCOD, TKN, VFA และการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจน
5. เมื่อหมักถึงผลิตกรด จนครบ 24 ชั่วโมง ทำการปล่อยน้ำจากถังผลิตกรดสู่ถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน คือ 25, 50, 75 และ 100 % (v/v) ตามลำดับ
6. เติมตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพที่ผ่านการปรับสภาพโดยการให้ความร้อน 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที ใช้ในปริมาณ 6 ลิตร ลงในถังหมัก ปรับค่าพีเอชเป็น 5.0 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % แล้วปิดฝาถังหมักให้แน่นสนิท
7. เก็บตัวอย่างทุก 12 ชั่วโมง นำมาวัดค่าพีเอช, อุณหภูมิ, VFA การวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้น ส่วนตัวอย่างในชั่วโมงที่ 48 นำมาวัดค่าพีเอช, อุณหภูมิ, SS, TS, TVS, COD, FCOD, TKN, VFA และการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจน

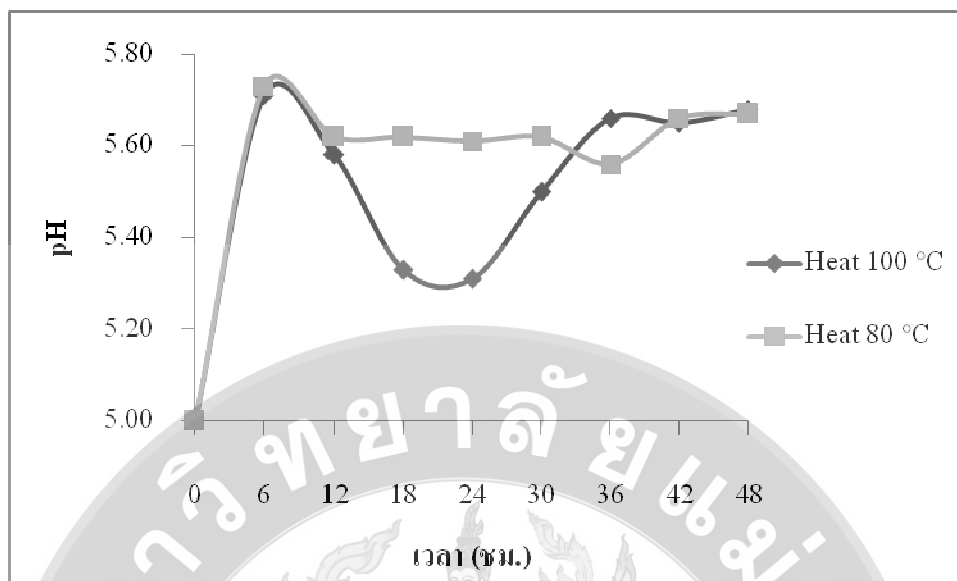
ผลและการวิจารณ์ผลการวิจัย

1. ผลการศึกษาตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพที่ปรับสภาพ

จากการศึกษาหาสภาวะของตะกอนหัวเชื้อที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยตะกอนหัวเชื้อปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที pH 5.0 ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Jun et al. (2009) ที่ได้ทำการศึกษากระบวนการหมักมูลสุกร เพื่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ได้ทำการศึกษาระยะเวลาการกักเก็บ (HRT) และค่าพีเอช ผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาเก็บกักและค่าพีเอช มีอิทธิพลอย่างยิ่งในการผลิตไฮโดรเจน จากการศึกษาระยะเวลาในการกักเก็บ (HRT) ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณเข้มข้น ระยะเวลาเก็บกักเก็บที่ดีที่สุด คือ ชั่วโมงที่ 16 และมีค่าพีเอช ที่ให้ก๊าซไฮโดรเจนดีที่สุด คือ 5.0 พบว่า ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ทำการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 3 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดของประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ถูกปรับสภาพ ประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สามารถกำจัด COD และ BOD ได้ 80.5 และ 66.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และ ให้ผลของค่า pH ลดลงมากที่สุด ในชั่วโมงที่ 18-24 เท่ากับ 5.33-5.31 ดังแสดงผลในภาพที่ 6 ดังนั้นจึงเลือกวิธีที่นำตะกอนหัวเชื้อที่ผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มาใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน เพราะมีประสิทธิภาพในการยับยั้งจุลินทรีย์กลุ่มผลิตก๊าซมีเทน

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพ ด้วยความร้อน (°C)	Removal (%)				
	SS	TVS	COD	BOD	TKN
80	45.32	48.91	50	78.57	6.78
100	54.1	17.2	66.6	80.5	3.17



ภาพที่ 6 ความเป็นกรด-ด่าง ของการหมักน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2. ผลการศึกษาระยะเวลาการเก็บกักต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งฟาร์มสุกรร่วมตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาระยะเวลาในการเก็บกักที่เหมาะสมต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยกระบวนการหมัก 2 ขั้นตอน พบว่า ถึงผลิตกรด ถูกควบคุมให้สภาพแวดล้อมเหมาะสมสำหรับจุลินทรีย์ที่สร้างกรด เติบโตตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และไม่มีการควบคุม pH ในช่วงที่ 0 มีค่า pH เท่ากับ 7.59 และในช่วงที่ 24 ค่า pH ได้ลดลงเป็น 6.83 ดังตารางที่ 4 ซึ่งบ่งบอกได้ว่าตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 °C มีประสิทธิภาพ ต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จึงได้ปล่อยผลผลิตจากถังผลิตกรด มาเป็นสารตั้งต้นในถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยมีการควบคุมค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5 และเติมตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อเพิ่มปริมาณกลุ่มจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากจุลินทรีย์ในถังผลิตกรด อาจมีปริมาณลดลง พบว่า ช่วงที่ 12 ค่า pH ได้เพิ่มสูงขึ้นเป็น 5.89 เนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มที่ผลิตกรดยังมีการเจริญเติบโตในปริมาณน้อยจึงทำให้ค่า pH ในช่วงที่ 12 มีค่าสูง และในช่วงที่ 24 ค่า pH เริ่มลดลงเรื่อยๆ จนถึงช่วงที่ 48 อยู่ในช่วง 5.89–5.57 เนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มที่ผลิตกรดมีการเพิ่มจำนวนเซลล์มากขึ้น แบคทีเรียใช้สารอินทรีย์ที่มีอยู่ในการเจริญเติบโตจึงทำให้ค่า pH มีปริมาณลดลง ตามขั้นตอน acidogenesis ซึ่งมีแนวโน้มในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ในถังผลิตกรด

HRT (h)	อุณหภูมิ (°C)	pH	กรดอินทรีย์ระเหยง่าย (mg/l)			
			กรดอะซิติก	กรดบิวทิริก	กรดโพรไพโอนิก	กรดคาโปรอิก
0	25	7.59	0	0	0	0
24	23	4.81	162.98	0	83.72	0

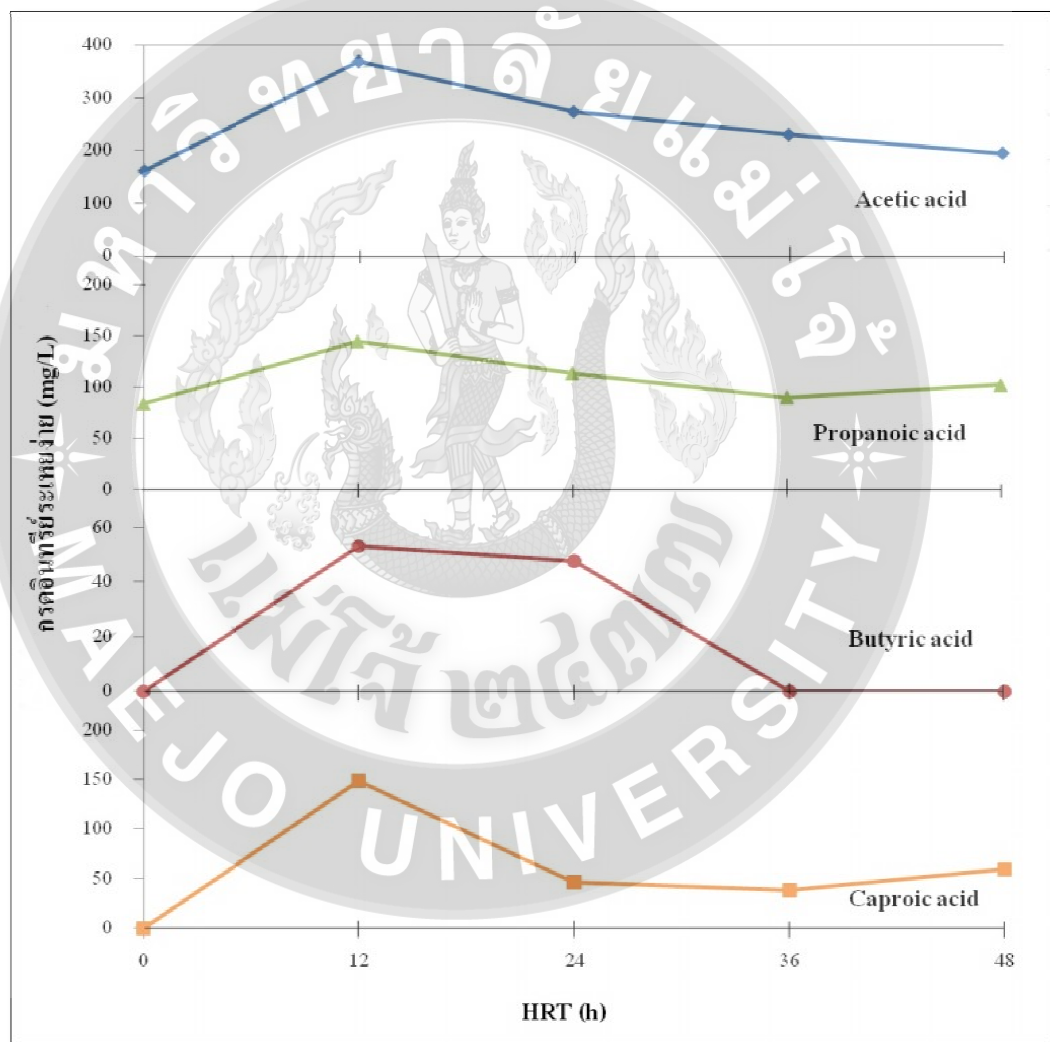
ตารางที่ 5 ระยะเวลาเก็บกักต่างๆ ที่มีผลต่อกรดอินทรีย์ระเหยง่าย และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร 100 %

HRT (h)	pH	กรดอินทรีย์ระเหยง่าย (mg/l)				ก๊าซไฮโดรเจน (mg/m ³)
		กรดอะซิติก	กรดบิวทิริก	กรดโพรไพโอนิก	กรดคาโปรอิก	
0	5	0	0	0	0	0
12	5.89	369.57	144.58	53.07	149.11	0
24	5.78	274.34	113.29	47.73	46.75	540
36	5.68	231.08	90.06	0	38.27	72.10
48	5.57	195.98	101.89	0	60.02	0

ผลของระยะเวลาการเก็บกัก ต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำทิ้งฟาร์มด้วยตะกอนหัวเชื้อที่ปรับสภาพที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่า ที่ระยะเวลาการเก็บกักของถังผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ชั่วโมง 24 สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุด เท่ากับ 540 mg/m³ เนื่องจากเป็นช่วงที่ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูง และเทียบกับผลของกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (VFA) สอดคล้องกับงานวิจัยของดร.รชนี (2555) ที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำกากส่า ดังนั้นผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาการเก็บกักที่ต่างกันส่งผลต่อปริมาณการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังแสดงใน ตารางที่ 5

จากการศึกษาค่าของระยะเวลาเก็บกัก ต่อ กรดอินทรีย์ระเหยง่ายที่ความเข้มข้นของน้ำทิ้งฟาร์มสุกร 100 % เป็นค่าที่บอกถึงปริมาณของกรดอินทรีย์ระเหยง่ายต่างๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจน ได้แก่ กรดอะซิติก (acetic acid), กรดบิวทิริก (butyric acid), กรดโพรไพโอนิก (propionic acid) และกรดวาเลอริก (valeric acid) ทำให้ได้ค่าของกรดเหล่านี้ที่มีความสัมพันธ์ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

จากการทดลอง พบว่า ถังหมักผลิตกรด เมื่อเริ่มระบบในชั่วโมงที่ 0 ยังไม่เกิดการสร้างกรด และการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้น เมื่อนำมาวิเคราะห์ค่า VFA ยังไม่พบกรดอินทรีย์ใด ๆ แต่เมื่อระยะเวลาของกระบวนการหมักผ่านไปชั่วโมงที่ 24 พบว่า เมื่อนำมาวิเคราะห์ค่า VFA เริ่มเกิดการผลิตรกรดขึ้นโดยผลที่ได้ คือ กรดอะซิติก เท่ากับ 162.98 mg/l และกรดโพรไพโอนิก เท่ากับ 83.72 mg/l ตามลำดับ แสดงว่าจุลินทรีย์เริ่มทำงานหรือเริ่มนำสารอินทรีย์ไปใช้ในการเจริญเติบโตจึงทำให้เกิดกระบวนการผลิตรกรดขึ้น



ภาพที่ 7 ระยะเวลาเก็บกักต่อกรดอินทรีย์ระเหยง่าย ในถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน

เมื่อนำผลผลิตจากถังผลิตกรดลงสู่ถังผลิตก๊าซไฮโดรเจน และเริ่มกระบวนการหมักขั้นที่ 2 โดยควบคุมค่า pH เริ่มต้น เท่ากับ 5 ระยะเวลาเก็บกักที่ 12, 24, 36 และ 48 ได้ทำการวิเคราะห์ค่า VFA ผลที่ได้คือ พบกรดอะซิติก กรดโพรไพโอนิก กรดบิวทีริก และกรดคาโปรอิก ดังแสดงในตารางที่ 5 และภาพที่ 7 เมื่อระยะเวลาผ่านไปค่าของกรดลดลงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 12-48 ซึ่งทำให้เกิดขั้นตอนที่สองเนื่องจากเกิดกระบวนการ acidogenesis และ acetogenesis ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของสารอินทรีย์ไปเป็นกรดไขมันระเหยง่ายซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนทำให้ได้ไฮโดรเจนออกมาเป็นผลพลอยได้ นั้นหมายถึงผลผลิตที่ได้คือ กรดอะซิติกเพิ่มมากขึ้นกับก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในกระบวนการหมักทำให้เริ่มเกิดขึ้นตอน methanogenesis ที่มีกรดอะซิติกกับก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นโดยตรงของการผลิตก๊าซมีเทน ซึ่งผลการทดลองนี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu et al. (2006) ที่ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทนจากขยะมูลฝอยในครัวเรือนในกระบวนการหมักสองขั้นตอน

3. ผลการศึกษาความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ 100, 75, 50 และ 25 % ตามลำดับ

จากการทดลองการควบคุมการปรับ pH ที่เหมาะสมร่วมกับความเข้มข้นที่ 100, 75, 50 และ 25 % ตามลำดับ โดยกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน พบว่า การควบคุมการปรับ pH ที่เหมาะสมร่วมกับความเข้มข้นที่ 100 % ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุดคือ 540.73 mg/m^3 เมื่อดูผลการทดลองจากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในถังหมักผลิตกรด ดังแสดงในตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่า ค่าของ pH เริ่มต้นจาก 7.59 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นที่ระดับ 6.83 ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส และผลของการวิเคราะห์ค่า VFA พบว่า เมื่อครบระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง ในถังหมักผลิตกรดเกิดปริมาณของกรดเพียง 2 ชนิด คือ กรดอะซิติก และ กรดโพรไพโอนิก นั่นคือ จุลินทรีย์เริ่มทำงานทำให้เกิดกระบวนการผลิตกรดเกิดขึ้นในขั้นตอนแรก ซึ่งมีความเป็นกรดค่อนข้างน้อยอาจยังไม่เกิดการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงแนวโน้มในการเกิดการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ประกอบกับการใช้ตะกอนหัวเชื้อที่ถูกปรับสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ทำให้เหลือแต่กลุ่มจุลินทรีย์ที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนร่วมกับการควบคุมการปรับค่า pH 5.0 และเป็นการหมักแบบ 2 ขั้นตอนแบบไร้ออกซิเจน ทำให้สามารถควบคุมและจัดสถานะที่เหมาะสมในแต่ละถังได้ เมื่อผลผลิตเกิดความเป็นกรดซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ทำให้เกิดการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่า จากการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ของการศึกษาความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ระดับต่าง ๆ โดยใช้ระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง ทำให้ได้ผลของปริมาณก๊าซไฮโดรเจนดังนี้ ความเข้มข้นที่ 25, 50, 75 และ 100% (v/v) มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 70.22, 323.91, 427.46 และ 540.73 mg/m^3 ตามลำดับ

ซึ่งจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นที่ 100% ที่ระยะเวลาการกักเก็บ 24 ชั่วโมง ได้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุด

การศึกษาความเข้มข้นที่ 100 % โดยกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน ได้วิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ที่มีความสำคัญต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน นั่นก็คือ ค่ากรดอินทรีย์ระเหยง่าย หรือ VFA ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงปริมาณของกรดอินทรีย์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอนแบบไร้ออกซิเจน ได้แก่ กรด อะซิติก กรดบิวทิริก กรดโพรไพโอนิก และกรดคาโปรอิก ทำให้ได้ค่าของกรดเหล่านี้ที่สัมพันธ์ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ตารางที่ 6 กรดอินทรีย์ระเหยง่าย (VFA) และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นต่อความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ระดับต่างๆ โดยใช้ระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง

ความเข้มข้น ของน้ำทิ้งจาก ฟาร์มสุกร (%)	pH	กรดอินทรีย์ระเหยง่าย (mg/l)				ปริมาณก๊าซ ไฮโดรเจน (mg/m ³)
		กรดอะซิติก	กรดบิวทิริก	กรดโพร ไพโอนิก	กรดคา โปรอิก	
25	5.48	110.99	25.55	0.00	51.74	70.22
50	5.28	179.75	68.03	0.00	53.31	323.91
75	5.61	196.63	94.28	0.00	54.21	427.46
100	5.78	274.34	113.29	47.73	46.75	540.73

จากการศึกษาค่าของกรดอินทรีย์ระเหยง่าย (VFA) และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ระยะเวลาการกักเก็บที่ 24 ชั่วโมง พบว่า เมื่อทำการถ่ายเทผลผลิตจากถังผลิตกรดเข้าสู่ถังผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่างกัน พบว่า เมื่อเริ่มกระบวนการหมักขั้นที่ 2 ระยะเวลาผ่านไปชั่วโมงที่ 12, 24, 36 และ 48 ทำการวิเคราะห์ค่า VFA ผลที่ได้คือ พบกรดอะซิติก กรดบิวทิริก กรดโพรไพโอนิก และ กรดคาโปรอิก นอกจากนี้จะเห็นผลชัดเจนได้ว่า การเกิดกรดทั้ง 4 ชนิด เมื่อระยะเวลาผ่านไปค่าของกรดลดลงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 12-48 ซึ่งทำให้เกิดขั้นตอนที่สองเนื่องจากเกิดกระบวนการ acidogenesis และ acetogenesis ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของสารอินทรีย์ไปเป็นกรดไขมันระเหยง่ายซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนทำให้ได้ไฮโดรเจนออกมาเป็นผลพลอยได้ จากนั้นค่าของกรดก็กลับเพิ่มขึ้นในชั่วโมงสุดท้ายที่ชั่วโมง 48 นั้นหมายถึงผลผลิตที่ได้คือ กรดอะซิติกเพิ่มมากขึ้นกับก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในกระบวนการหมัก

ทำให้เริ่มเกิดขึ้นตอน methanogenesis ที่มีกรดอะซิติกกับก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นโดยตรงของการผลิตก๊าซมีเทน ซึ่งผลการทดลองนี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu et al. (2006) ที่ได้ทำการศึกษการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทนจากขยะมูลฝอยในครัวเรือนในกระบวนการหมักสองขั้นตอน ได้ทำการศึกษาปัจจัยทางสภาพแวดล้อม เช่น pH อุณหภูมิ ความเข้มข้นของการเกิดกรด เป็นต้น ที่มีผลต่อการผลิตผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทน เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างไฮโดรเจนและผลผลิต VFA พบว่า การเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติก และ กรดบิวทิริก ส่งผลในการเพิ่มขึ้นของก๊าซไฮโดรเจนทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 88% และก๊าซมีเทนเท่ากับ 21% ความสัมพันธ์กันระหว่างการผลิตก๊าซไฮโดรเจน กรดอะซิติก และ กรดบิวทิริกนับว่าเป็นปัจจัยสำคัญที่บ่งชี้ค่าความเป็นกรด ดังนั้นผลของอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ที่ความเข้มข้น 100% โดยใช้น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรด้วยกระบวนการหมักแบบ 2 ขั้นตอน มีความเหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจน

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ 100 %, 75 %, 50 % และ 25 % (v/v) ตามลำดับ พบว่า เมื่อเปรียบเทียบระดับความเข้มข้นที่ต่างกันในระดับพีเอชและระยะเวลาเก็บเกี่ยวกัน จากการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นที่ 100 % สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดโดยให้ผลผลิตของก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 540.73 mg/m^3 ที่ระยะเวลาการกักเก็บ 24 ชั่วโมง ดังนั้นผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าระดับความเข้มข้นที่ต่างกันส่งผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบ

สรุปผลการวิจัย

การทดลองหาสภาวะของการปรับสภาพของตะกอนหัวเชื้อ (seed sludge) ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการหมัก 2 ขั้นตอนแบบไร้ออกซิเจนคือ ตะกอนหัวเชื้อที่ถูกปรับสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ผลของค่า pH ได้ดีมีค่าความเป็นกรด-ด่าง ลดลง เนื่องจากตะกอนหัวเชื้อที่ใช้ผ่านการปรับสภาพเพื่อยับยั้งจุลินทรีย์กลุ่มผลิตก๊าซมีเทน ทำให้เกิดค่าความเป็นกรดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ระยะเวลาเก็บกักที่ 24 ชั่วโมงสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 540 mg/m^3 สามารถผลิตกรดอินทรีย์ระเหยง่ายได้แก่ กรดอะซิติก กรดบิวทิริก และ กรดโพรไพโอนิก ได้เท่ากับ 274.34, 13.29 และ 47.73 mg/l ตามลำดับ

การทดลองศึกษาความเข้มข้นของน้ำทิ้งจากฟาร์มสุกรที่ 100, 75, 50 และ 25 % (v/v) ตามลำดับ โดยควบคุม pH 5.0 ใช้ระยะเวลาในการกักเก็บ 24 ชั่วโมง ด้วยกระบวนการหมัก 2 ขั้นตอนแบบไร้อากาศทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นที่ 100 % สามารถผลิตกรดอินทรีย์ระเหยง่ายได้แก่ กรดอะซิติก กรดบิวทิริก กรดโพรไพโอนิก และกรดวาเลอริก ได้เท่ากับ 274.34, 113.29, 47.73 และ 46.75 mg/l ตามลำดับ และผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดเท่ากับ 540 mg/m^3

เอกสารอ้างอิง

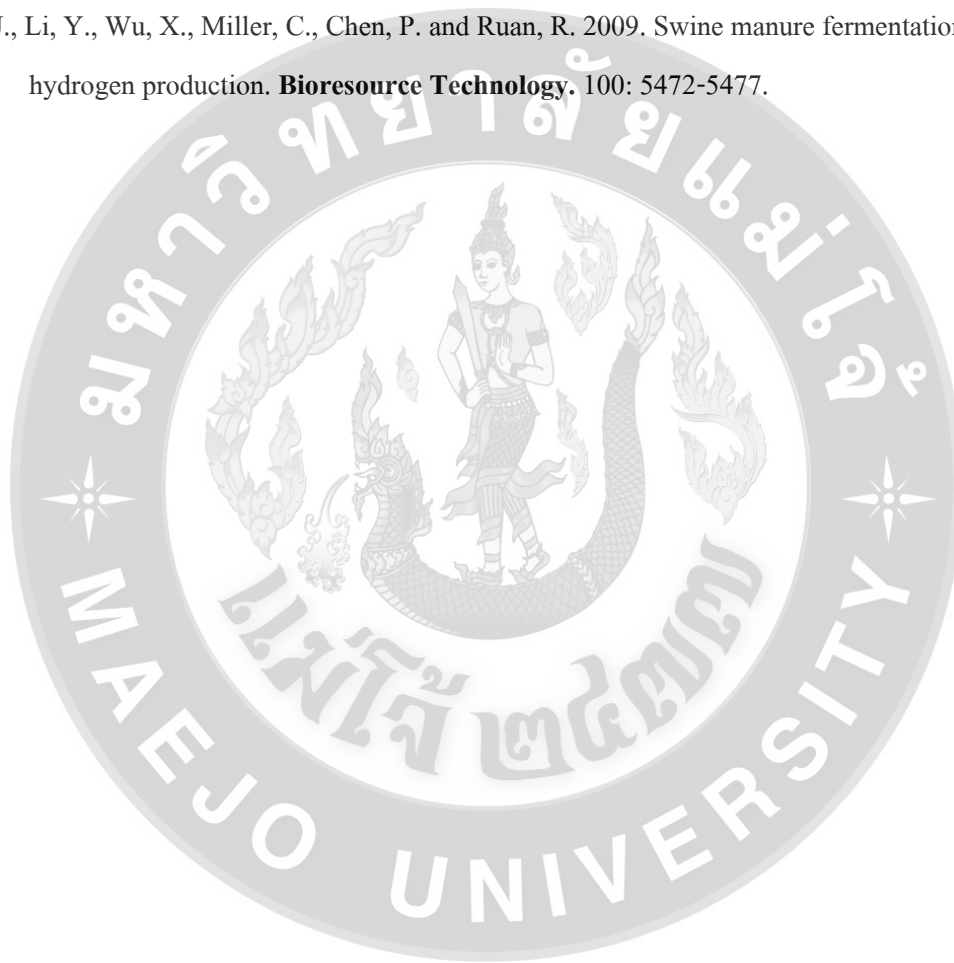
- จุฬาทิพย์ เถลิ้มผล. 2552. ก๊าซชีวภาพ. จาก <http://www.ppt2txt.com/r/af96cb84/>
[17 ธันวาคม 2555].
- ดร.รชนี พานพิกุล. 2555. การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าของโรงงานผลิตเอทานอลโดยใช้
กระบวนการหมักแบบไร้ออกซิเจน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: กรุงเทพฯ.
- รัชนิกร วันจันทิก. 2555. ก๊าซไฮโดรเจน: ความคาดหวังเพื่อเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน.
วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา. 16(1): 131-140.
- สุริยะ สะวานนท์. 2540. คุณสมบัติของน้ำล้างคอกและมูลจากการเลี้ยงสุกร. **สุกฤษฎาสน์**. 23(91): 61-67.
- American Public Health Association (APHA)-the American Water Works Association
(AWWA) and the Water Environment Federation (WEF). 1998. **Standard
methods for the examination of water and wastewater 20th ed.** Washington,
D.C.: American Public Health Association. 1220 p.
- Argun, H., Kargi, F. and Kapdan, I. K. 2009. Hydrogen production by combined dark and light
fermentation of ground wheat solution. **International Journal of Hydrogen Energy**. 34:
4305-4311.
- Bouallagui, H., Torrijos, M., Godon, J.J., Moletta, R., Cheikh, R.B., Touhami, Y., Delgenes, J.P.
and Hamdi, M. 2004. Microbial monitoring by molecular tools of a two-phase anaerobic
bioreactor treating fruit and vegetable wastes. **Biotechnology Letters**. 26(10): 857-862.
- Hallenbeck, P.C. and Benemann, J.R. 2002. Biological hydrogen production; fundamentals and
limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**. 27(11): 1185-1193.
- Jun, Z., Yecong, L., Xiao, W., Curtis, M., Paul, C. and Roger R. 2009. Swine manure
fermentation for hydrogen production. **Bioresource Technology**. 100: 5472 – 5477.
- Liu, D., Zeng, R. J. and Angelidaki, I. 2006. Hydrogen and methane production from household
solid waste in the two-stage fermentation process. **Water Research**. 40: 2230-2236.
- Serna, E. 2009. Anaerobic Digestion Process. Available from:
<http://www.wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=12> [20 May 2013].

Wang, Y., Zhang, Y., Meng, L., Wang, J. and Zhang, W. 2009. Hydrogen-methane production from swine manure: Effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield.

Biomass Bioenergy. 33: 1131-1138.

Xiao, Wu., Wanying, Y. and Jun, Z. 2010. Effect of pH on continuous biohydrogen production from liquid swine manure with glucose supplement using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy.** 35: 6592–6599.

Zhu, J., Li, Y., Wu, X., Miller, C., Chen, P. and Ruan, R. 2009. Swine manure fermentation for hydrogen production. **Bioresource Technology.** 100: 5472-5477.





ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์

การวิเคราะห์ค่า FCOD แบบ Close Reflux

สารเคมี รีเอเจนต์

1. สารมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์ (digestion reagent) 4.913 กรัม ซึ่งถูกทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น นำไปละลายในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร ค่อย ๆ เติมกรดซัลฟริกเข้มข้น ($conc.H_2SO_4$) 167 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 1,000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. กรดซัลฟริกเข้มข้นที่ผสมซิลเวอร์ซัลเฟต (H_2SO_4 reagent) ละลาย Ag_2SO_4 22 กรัม ใน $conc.H_2SO_4$ 1 ขวด ปริมาตร 2.5 ลิตร แล้วตั้งทิ้งไว้ 1-2 วัน เพื่อให้ละลาย

3. สารละลายเฟอร์โรอิน อินดิเคเตอร์ (ferroin) ละลาย 1,10-phenanthroline monohydrate 1.485 กรัม และ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.695 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรครบ 100 มิลลิลิตร

4. สารมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (ferrous ammonium sulphate, FAS) ความเข้มข้น 0.10 โมลาร์ ละลาย $[Fe (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 39.2 กรัม ในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟริกเข้มข้น ($conc.H_2SO_4$) 20 มิลลิลิตร คนให้ละลาย ทิ้งให้เย็นแล้วเติมน้ำกลั่นลงไปจนครบปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร สารละลายนี้ต้องเทียบมาตรฐานกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสลายทุกครั้งที่จะนำมาใช้

วิธีการ

ตอนที่ 1 หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (ferrous ammonium sulphate, FAS)

1. ปิเปิดน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่
2. เติมสารละลาย digestion reagent 6 มิลลิลิตร
3. ค่อย ๆ เติม H_2SO_4 Reagent ปริมาตร 14 มิลลิลิตร ให้ไหลลงก้นหลอดแก้วเพื่อให้ชั้นของกรดอยู่ใต้ชั้นของตัวอย่างน้ำและน้ำยาย่อยสลาย
4. ทิ้งไว้ให้เย็น

5. นำมาไทเทรตกับสารละลาย FAS 0.10 โมลาร์ โดยใช้ ferroin จำนวน 2-3 หยด เป็นอินดิเคเตอร์
6. สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้าอมเขียว และเป็นสีน้ำตาลแดงเป็นจุดยุติ
7. นำค่าที่ได้ไปคำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของ FAS ดังนี้

การคำนวณ

$$\text{ความเข้มข้นที่แน่นอนของ FAS (M)} = \frac{\text{ปริมาตรของ digestion reagent} \times 0.10}{\text{ปริมาตร FAS ที่ใช้ไทเทรต}}$$

ตอนที่ 2 การวิเคราะห์ FCOD ในตัวอย่างน้ำ

1. ปิเปตตัวอย่างน้ำจากการกรองของ SS 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอด COD แล้วเติม digestion reagent ลงไป 6 มิลลิลิตร
2. ถ้วย ๆ เติม H₂SO₄ reagent ปริมาตร 14 มิลลิลิตร โดยให้ไหลลงข้าง ๆ หลอด เพื่อให้ชั้นของกรดอยู่ได้ชั้นของตัวอย่างน้ำและ digestion reagent
3. ปิดฝาให้แน่น แล้วคว่ำหลอดไปมาหลายๆ ครั้งอย่างทั่วถึงก่อนจะนำตัวอย่างไป reflux เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนสะสมอยู่ที่ก้นหลอด ซึ่งอาจแตกได้ในขณะการทำ reflux
4. เตรียม blank เหมือนตัวอย่างประมาณ 1-2 หลอด โดยใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่าง
5. นำหลอดตัวอย่างและหลอดแบลงค์ใส่ในตู้อบที่ 150 ± 2 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
6. นำหลอดทดลองตัวอย่าง และหลอดแบลงค์ออกจากตู้อบ ตั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
7. เทตัวอย่างจากหลอดลงในขวดรูปชมพู่แล้วไทเทรตกับสารละลาย FAS 0.10 โมลาร์โดยใช้ ferroin จำนวน 2-3 หยด เป็นอินดิเคเตอร์ จนกระทั่งถึงจุดยุติ จะเห็นการเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองเป็นสีฟ้าอมเขียว และเป็นสีน้ำตาลแดงที่จุดยุติ
8. อ่านปริมาตรที่ไทเทรตตอนเริ่มเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลแดงทันที

การคำนวณ

$$\text{ซีไอดี (FCOD), mg/L} = \frac{(A - B) \times M \times 8,000}{\text{ปริมาตรตัวอย่างน้ำ, มิลลิลิตร}}$$

A = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตแบลงค์ (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่างน้ำจากการกรอง SS (มิลลิลิตร)

M = ความเข้มข้นของ FAS (โมลาร์)

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันระเหยได้ volatile fatty acid (VFA) จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)

สารเคมี

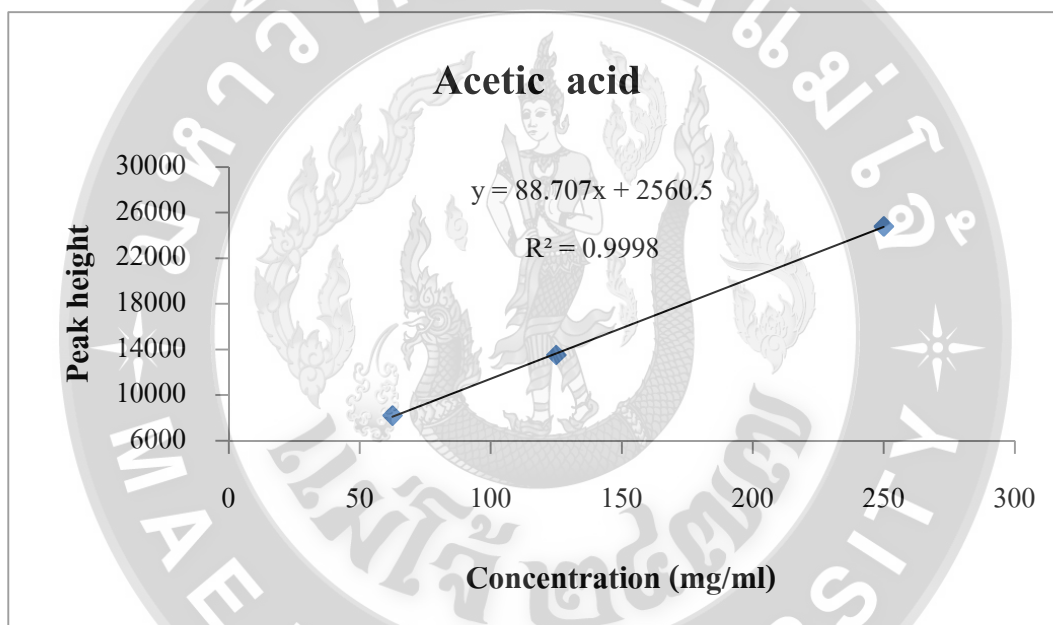
1. น้ำตัวอย่าง
2. น้ำกลั่น
3. acetic acid
4. propanoic acid
5. butyric acid
6. caproic acid

วิธีการ

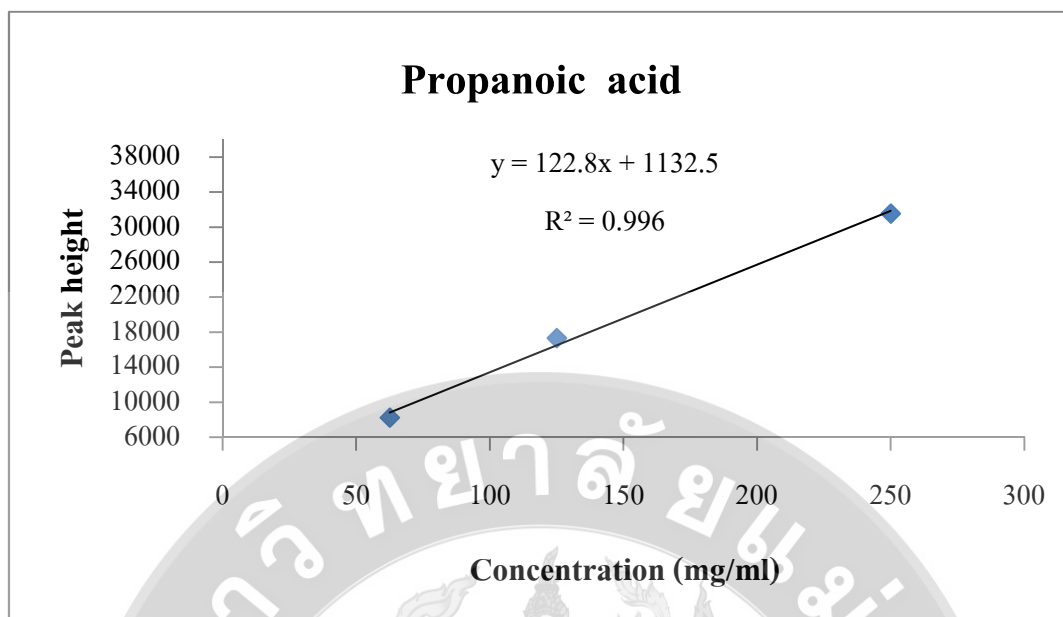
1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน (mix standard)
 - 1.1. ปิเปตสาร acetic acid, propanoic acid, butyric acid และ caproic acid ความเข้มข้นอย่างละ 250 ppm มาอย่างละปริมาณ 200 ไมโครลิตรผสมกันในหลอดเข็นดีตีฟิวจ์ จากนั้นทำการเจือจางต่อเพื่อให้มีค่าความเข้มข้นเท่ากับ 0, 16.25, 31.25, 62.50, 125 และ 250 ตามลำดับ
 - 1.2. นำสารละลายมาตรฐาน (mix standard) ที่เตรียมไว้ฉีดที่ตำแหน่ง inter-F (manual)
 - 1.3. กด start ที่หน้าเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) และดึงเข็มออกทันที
 - 1.4. รอการประมวลผลกรดต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 15 นาที
 - 1.5. จดบันทึกปริมาณ peak height ที่ได้และนำมาคำนวณเพื่อที่จะไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างแกน x (ความเข้มข้น) และแกน y (peak height)
2. นำน้ำตัวอย่างที่ต้องการหาค่าปริมาณกรดต่าง ๆ โดยใช้เข็มฉีดยา (syringe) ในปริมาณที่ต้องการ
 4. ฉีดที่ตำแหน่ง inter-F (manual)
 5. กด start ที่หน้าเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) และดึงเข็มออกทันที
 6. รอการประมวลผลกรดต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 15 นาที
 7. จดบันทึกปริมาณ peak height ของตัวอย่างที่ได้และนำมาคำนวณหาความเข้มข้นของกรดต่าง ๆ ที่ได้จากสมการของกราฟมาตรฐาน

ตารางผนวกที่ 1 Peak height ของสารมาตรฐานที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

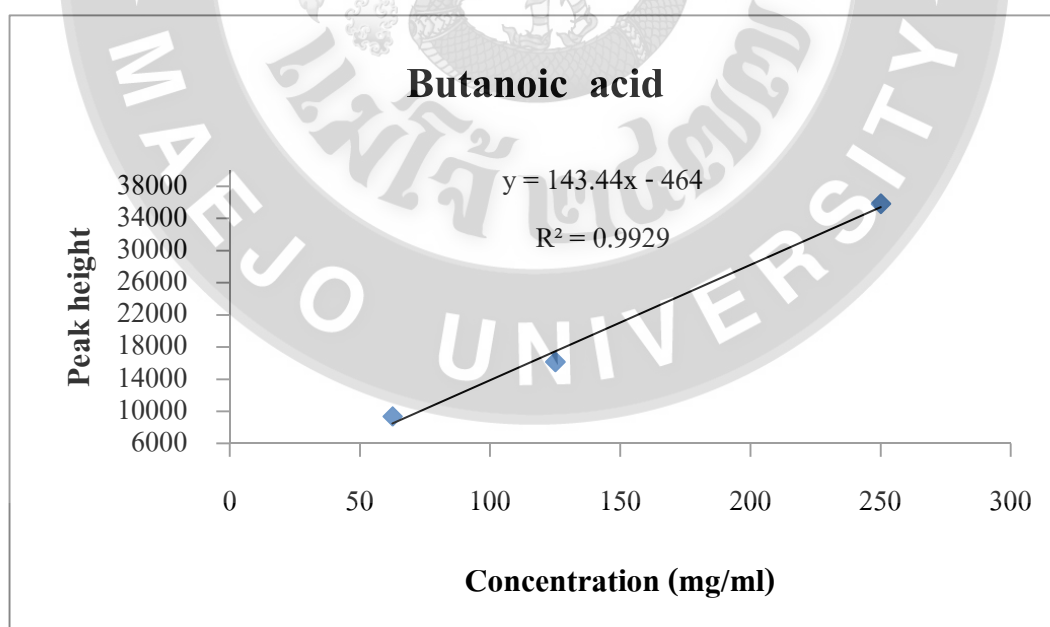
ความเข้มข้น	Peak height			
	acetic acid	propanoic acid	butyric acid	caproic acid
62.5	4380	7278	3753	10684
125	9090	7682	8884	15596
250	14235	20062	25776	28239



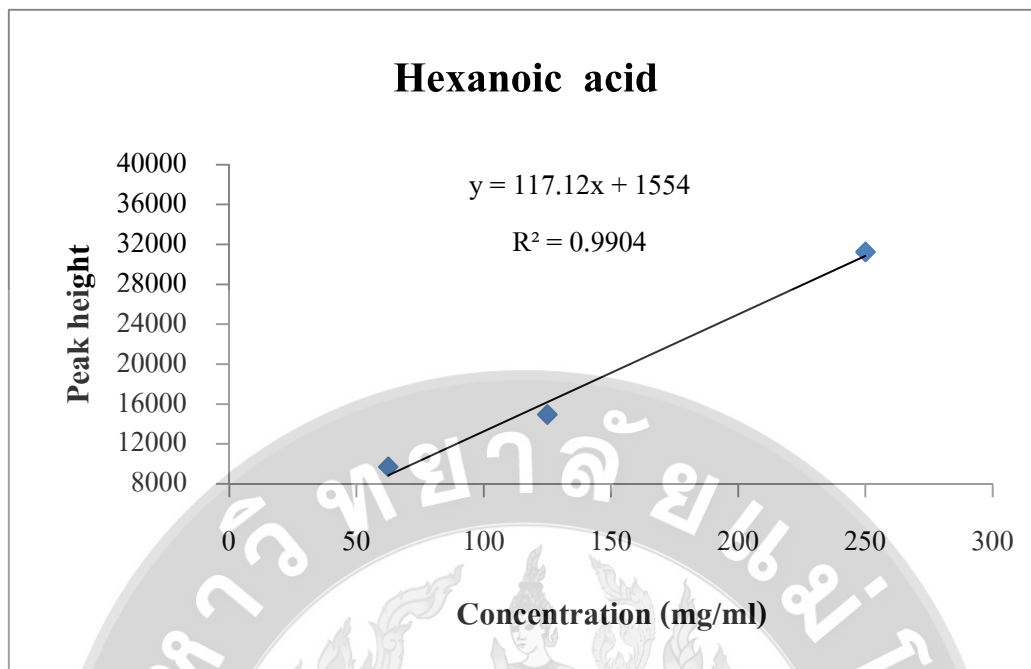
ภาพผนวกที่ 1 กราฟมาตรฐาน acetic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพผนวกที่ 2 กราฟมาตรฐาน propanoic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพผนวกที่ 3 กราฟมาตรฐาน butyric acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพผนวกที่ 4 กราฟมาตรฐาน caproic acid ที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์

หมายเหตุ

การวิเคราะห์สารโดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) มีสถานะดังนี้
เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ (GC) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 6890
แมสสเปกโตรมิเตอร์ (MS) ยี่ห้อ HP รุ่น 5973

คอลัมน์

HP 5 MS

ขนาดคอลัมน์ (column)

30 มิลลิเมตร

ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของคอลัมน์

250 นาโนเมตร

ความหนาของฟิล์มที่เคลือบ (filmthickness)

0.25 นาโนเมตร

อุณหภูมิของเครื่อง (oventemperature)

40 ° C

ระยะเวลาในการประมวลผลกรดต่างๆ (hold)

15 นาที

ปริมาณสาร

1 ไมโครลิตร

การวิเคราะห์ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจากสโตรกและโพรบวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa

อุปกรณ์

1. สโตรกวัดก๊าซ
2. โพรบวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa

วิธีการ

1. เตรียมสโตรกวัดก๊าซและโพรบวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa โดยต้องทำการหักปลายทั้งสองด้านของโพรบวัดก๊าซ
2. จากนั้นนำโพรบปลายด้านสเกลเริ่มต้นที่ 0 เสียบต่อเข้ากับปลายสายยางที่ต่อกับถังหมักก๊าซไฮโดรเจน แล้วปลายอีกด้านหนึ่งนำเสียบต่อเข้ากับสโตรกที่วัดก๊าซ
3. แล้วค่อยๆ ดึงปลายสโตรก (คล้ายดึงเข็มฉีดยา) ออกทีละสเกลจนสุดปลายสโตรกที่สเกล 100
4. เมื่อเกิดก๊าซไฮโดรเจน โพรบจะเกิดการเปลี่ยนสีจากเดิมสีเหลืองเป็นสีเขียว แล้วทำการอ่านบันทึกค่าปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น หน่วยเป็น %

การคำนวณ

$$\text{ระดับความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/m}^3\text{)} = \frac{\text{ระดับความเข้มข้นที่วัดได้ (\%)} \times 2.01 \times 273 \times 1,000}{22.4 (273 + t)}$$

*** t = อุณหภูมิห้องขณะที่ทำการวัดค่า
กรณีที่ใช้อุณหภูมิ 20 °C ให้เทียบจากตาราง

ตารางผนวกที่ 2 ตารางเทียบค่าที่วัดได้กับอุณหภูมิ

Scale Readings (%)	True Concentration (%)								
	0 °C (32 °F)	5 °C (41 °F)	10 °C (50 °F)	15 °C (59 °F)	20 °C (68 °F)	25 °C (77 °F)	30 °C (86 °F)	35 °C (95 °F)	40 °C (104 °F)
0.8	—	—	—	—	0.8	0.68	0.58	0.51	0.45
0.7	—	—	—	1.00	0.7	0.60	0.52	0.45	0.40
0.6	—	—	1.00	0.80	0.6	0.52	0.44	0.39	0.35
0.5	—	—	0.80	0.65	0.5	0.44	0.37	0.33	0.30
0.4	—	—	0.62	0.51	0.4	0.35	0.30	0.27	0.25
0.3	—	0.70	0.46	0.37	0.3	0.28	0.23	0.21	0.19
0.2	0.65	0.47	0.30	0.25	0.2	0.18	0.16	0.14	0.13
0.15	0.46	0.34	0.22	0.19	0.15	0.13	0.12	0.11	0.10
0.1	0.28	0.21	0.15	0.12	0.1	0.09	0.08	0.08	0.07
0.06	0.13	0.10	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

ภาคผนวก ข
ภาพประกอบการทดลอง



ภาพผนวกที่ 5 ตะกอนหัวเชื้อจากบ่อหมักก๊าซชีวภาพ



ภาพผนวกที่ 6 น้ำทิ้งจากฟาร์มสุกร



ภาพผนวกที่ 7 สตอร์กวดัก๊าซไฮโดรเจน



ภาพผนวกที่ 8 โพรบวัดก๊าซไฮโดรเจนของ Gitagawa ก่อนและหลังวัดก๊าซ



ภาพผนวกที่ 9 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)