

Research Article

ระยะเวลาการกักเก็บน้ำที่เหมาะสมต่อการผลิตไฮโดรเจนแบบไม่ใช้แสง จากการหมักย่อยร่วมของน้ำกากส่ากับกากยีสต์

Optimum hydraulic retention time for dark-fermentative hydrogen production from co-digestion of vinasse and dried spent yeast

ชัชวรินทร์ นวลศรี¹ ณภัสนันท์ พสุการรัชต์ชัย² จักรกฤษ ศรีละออ¹ สุรีย์วัลย์ สิริจินดา^{2*}

Chatchawin Nualsri¹ Naphatsarnan Phasukarratchai² Chakkrit Sreela-or¹ Sureewan Sittijunda^{2*}

¹ คณะเทคโนโลยีการเกษตรและอาหาร มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

¹ Faculty of Food and Agricultural Technology, Pibulsongkram Rajabhat University, Muang, Phitsanulok, 65000

² คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล อำเภอพุทธมณฑล จังหวัดนครปฐม 73170

² Faculty of Environment and Resource Studies, Mahidol University, Phutthamonthon, Nakhon Pathom, 73170

*E-mail: sureewan.sit@mahidol.edu

Received: 04/06/2020; Revised: 26/09/2020; Accepted: 25/10/2020

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการใช้ประโยชน์จากน้ำกากส่าซึ่งเป็นน้ำเสียจากกระบวนการกลั่นเอทานอล เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง มีวัตถุประสงค์เพื่อหาระยะเวลาการกักเก็บน้ำ (hydraulic retention time; HRT) ที่เหมาะสมต่อการผลิตไฮโดรเจน โดยใช้การหมักร่วมระหว่างน้ำกากส่าและกากยีสต์ ดำเนินการทดลองในถังหมักระดับห้องปฏิบัติการ ปริมาตรทำงาน 5 ลิตร มีการเก็บข้อมูลอัตราการผลิตไฮโดรเจน ค่าพีเอช และองค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายในน้ำทิ้ง ระหว่างการแปรผันค่า HRT ตั้งแต่ 5, 3, 2, 1.5, 1 และ 0.5 วัน และมีการใช้แก๊สออกซิเจนไปในกระบวนการหมักเพื่อควบคุมค่าพีเอช ผลการวิจัยพบว่า ค่า HRT ที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการผลิตไฮโดรเจน คือ 1 วัน มีอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด เท่ากับ 1,418 mL/L.d ซึ่งองค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายในน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อมีการแปรผันระยะเวลาการกักเก็บ แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของวิธีการหมัก องค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายในน้ำทิ้งจาก

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจึงสามารถใช้เป็นตัวชี้วัดที่สำคัญในการติดตามประสิทธิภาพของการผลิตไฮโดรเจนได้ นอกจากนี้ เถ้าลอยสามารถรักษาระดับของค่าพีเอชให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี

คำสำคัญ: น้ำกากส่า, กากยีสต์, กระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง, ไฮโดรเจน

Abstract

Utilization of vinasse, wastewater from ethanol distillation process, for dark-fermentative hydrogen production was demonstrated in this research. The objective of this research was to optimize the hydraulic retention time (HRT) of hydrogen production from co-digestion of vinasse and dried spent yeast. The experiment was conducted in lab-scale reactors with a working volume of 5 L. Hydrogen production rate, pH and volatile fatty acids (VFAs) in the effluent of hydrogen production were studied during the optimization of HRT from 5, 3, 2, 1.5, 1 and 0.5 d. Fly ash was used as an additive to stabilize the pH of fermentation. Results revealed that the optimum HRT for hydrogen production was 1 d. The maximum hydrogen production rate of 1,418 mL/L.d was obtained. The VFAs contents in hydrogen production effluent were different when the HRTs were varied, revealing the changes in fermentation pathways. Thus, the VFAs contents in hydrogen production effluent can be used as a good indicator for monitoring hydrogen production efficiency. Moreover, fly ash showed an effective pH control in the optimum range for dark-fermentative hydrogen production.

Keywords: Vinasse, Dried spent yeast, Dark fermentation, Hydrogen

บทนำ

ปัญหาวิกฤตด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันทำให้ทั่วโลกเกิดการตื่นตัวในเรื่องของการอนุรักษ์พลังงาน การรักษาสภาพแวดล้อม และเริ่มหันมาสนใจในเรื่องของพลังงานทดแทนมากยิ่งขึ้น พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจและมีการค้นคว้าวิจัยอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากมีข้อดีคือ ให้ค่าพลังงานที่สูงถึง 122 กิโลจูลต่อกรัม ซึ่งสูงกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลถึง 2.75 เท่า (Kapdan & Kargi, 2006) กระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรเจนให้เป็นพลังงาน ไม่ก่อให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอันเป็นสาเหตุสำคัญของมลพิษทางอากาศ เนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนโดยตรง หรือการใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ไอเสียที่ออกมาจากกระบวนการจะมีเพียงน้ำและความร้อน นอกจากนี้ การนำไฮโดรเจนและมีเทนมาผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสม สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงกับเครื่องยนต์สันดาปภายใน เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ให้กับเครื่องยนต์ และช่วยลดการปลดปล่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้น้อยลง

กว่าร้อยละ 50 (Iorio et al., 2016) กระบวนการผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธี เช่น การแยกไฮโดรเจนจากน้ำด้วยไฟฟ้า การแยกไฮโดรเจนจากสารประกอบอินทรีย์ด้วยความร้อน และการใช้กระบวนการทางชีวภาพ (Chaubey et al., 2013) ซึ่งกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยความร้อนและไฟฟ้า เป็นวิธีที่มีต้นทุนด้านวัตถุดิบและพลังงานสูง และอาจก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ในทางกลับกัน การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางชีวภาพจะใช้พลังงานที่ต่ำกว่าและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบในการผลิตได้หลากหลายประเภท เช่น สารประกอบชีวมวลประเภทต่างๆ รวมไปถึงขยะหรือของเสียอินทรีย์ (Kapdan & Kargi, 2006) ซึ่งกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง (dark fermentation) เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนทางชีวภาพวิธีหนึ่งที่มีจุดเด่นหลายประการ เช่น สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ตลอดเวลาโดยไม่ต้องอาศัยพลังงานแสง การควบคุมสภาวะในกระบวนการผลิตไม่ยุ่งยากซับซ้อน อีกทั้งยังมีอัตราการผลิตที่สูงกว่าวิธีอื่น (Argun & Kargi, 2011) ดังนั้นจึงเป็นกระบวนการที่มีความเหมาะสมต่อการนำมาประยุกต์ใช้งานจริงมากกว่ากระบวนการอื่นๆ

จากข้อมูลของสมาคมการค้าผู้ผลิตเอทานอลไทย ในปีพ.ศ. 2561 มีโรงงานผลิตเอทานอลที่เริ่มดำเนินการผลิตแล้ว 26 โรงงาน มีกำลังการผลิตรวมกว่า 5.89 ล้านลิตรต่อวัน โดยในแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 – 2579 ของกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน ได้กำหนดเป้าหมายการพัฒนาเชื้อเพลิงเอทานอล ให้มีกำลังการผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 11.3 ล้านลิตรต่อวัน ภายในปีพ.ศ. 2579 ซึ่งจะเห็นได้ว่า การผลิตเชื้อเพลิงเอทานอล เป็นอุตสาหกรรมที่กำลังเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่องในประเทศไทย กระบวนการผลิตเอทานอลโดยทั่วไปจะใช้วัตถุดิบประเภทแป้งหรือน้ำตาล เช่น กากน้ำตาล มันสำปะหลัง หรือน้ำอ้อย หมักร่วมกับยีสต์ จากนั้นจึงนำน้ำหมักที่ได้ไปผ่านกระบวนการกลั่นเอทานอลให้มีความบริสุทธิ์ ทำให้เกิดเป็นน้ำเสียจากกระบวนการดังกล่าว เรียกว่า น้ำกากส่า (vinasse) ซึ่งการผลิตเอทานอล 1 ลิตร จะมีน้ำกากส่าเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตประมาณ 10-15 ลิตร (España-Gamboa et al., 2011) ดังนั้น ปริมาณน้ำกากส่าจากกระบวนการผลิตเอทานอลจะเพิ่มสูงขึ้นตามกำลังการผลิต การหาแนวทางการใช้ประโยชน์จากน้ำกากส่า นอกเหนือจากการบำบัดด้วยกระบวนการหมักแบบไร้อากาศตามปกติ จึงเป็นสิ่งจำเป็นเร่งด่วน เพื่อรองรับต่อปริมาณของเสียที่จะเพิ่มมากขึ้นในอนาคต

การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มศักยภาพการใช้ประโยชน์จากน้ำกากส่าให้มากขึ้น ทำให้ได้ไฮโดรเจนซึ่งเป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย แต่ทั้งนี้ ปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบไม่ใช้แสงคือ ระยะเวลาที่กักเก็บน้ำ (hydraulic retention time; HRT) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของน้ำเสียที่เข้าสู่ถังหมัก กับปริมาตรของถังหมัก มีหน่วยเป็นระยะเวลา (ชั่วโมง หรือ วัน) หากกระบวนการหมักใช้ค่า HRT สั้น หมายความว่าน้ำเสียถูกป้อนเข้าและถ่ายออกจากถังหมักอย่างรวดเร็ว จุลินทรีย์ในกระบวนการหมักจะต้องมีประสิทธิภาพสูงพอที่จะย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ทันต่อการไหลออก มิเช่นนั้นจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย ดังนั้น การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง จึงจำเป็นต้องมี

การศึกษาค่า HRT ที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด นอกจากนี้ ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ องค์ประกอบของของเสียอินทรีย์ที่เข้าสู่ระบบ เนื่องจากน้ำกากส่ามีองค์ประกอบเป็นสารอินทรีย์ในกลุ่มที่ย่อยสลายได้ยาก เช่น ฟีนอล และเมลานอยดิน รวมถึงสารประกอบในกลุ่มโพแทสเซียม และซัลเฟต ในสัดส่วนที่สูง (España-Gamboa et al., 2011) ซึ่งอาจส่งผลยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในกระบวนการหมัก ทำให้กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์มีประสิทธิภาพต่ำลงได้ (Siles et al., 2011) ยกตัวอย่างงานวิจัยของ García-Becerra et al. (2019) ได้ศึกษาเปรียบเทียบการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์กับน้ำกากส่าปกติ ในกระบวนการหมักแบบกะ ผลการวิจัยพบว่า ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับสารยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่พบในน้ำกากส่า เช่น สารประกอบในกลุ่มฟีนอลิก ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้มีอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงขึ้น 20% และมีค่าผลได้ของการผลิตไฮโดรเจนสูงขึ้น 11% และจากการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าด้วยกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง พบว่า น้ำกากส่าที่ไม่มีการเติมธาตุอาหารเสริม สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตรา 420 mL/L.d และเมื่อมีการเติมธาตุอาหารเสริมเข้าไปในน้ำกากส่า พบว่า สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราที่สูงขึ้นเป็น 1,320-1,390 mL/L.d ซึ่งนอกจากวิธีการเติมธาตุอาหารเสริมลงไปในน้ำกากส่าแล้ว อีกแนวทางหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนให้สูงขึ้นได้ คือ การใช้วิธีการหมักย่อยร่วม (co-digestion) โดยใช้สับสเตรทชนิดอื่นที่มีความเหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์เข้าร่วมในกระบวนการหมัก (Mao et al., 2015) โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้กากยีสต์ (dried spent yeast) ซึ่งเป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมผลิตเอทานอล และเครื่องดื่มน้ำอัดลม เช่น เบียร์ และไวน์ นำมาหมักร่วมกับน้ำกากส่า เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากกากยีสต์มีองค์ประกอบของโปรตีนสูง ซึ่งเป็นแหล่งไนโตรเจนที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์โปรตีนและกรดนิวคลีอิก ในระหว่างกระบวนการแบ่งเซลล์จุลินทรีย์ในกระบวนการหมัก โดยเมื่อจุลินทรีย์ได้รับธาตุอาหารอย่างสมบูรณ์แล้ว จะสามารถเจริญเติบโตและย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำกากส่าเพื่อผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาค่า HRT ที่เหมาะสมต่อการผลิตไฮโดรเจนจากการหมักย่อยร่วมของน้ำกากส่ากับกากยีสต์ ด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเอทานอล เพื่อเพิ่มศักยภาพการใช้ประโยชน์จากน้ำกากส่า และเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์จากของเสียเหลือทิ้งเพื่อผลิตพลังงานทดแทนได้

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. การเตรียมวัตถุดิบและหัวเชื้อจุลินทรีย์

น้ำกากส่า (vinasse) ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักของงานวิจัย ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตเอทานอลของบริษัท เคทีเอส ไบโอเอทานอล จำกัด อำเภอดาเคิล จังหวัดนครสวรรค์ โดยเก็บรวบรวมน้ำกากส่าจากโรงงานมาวัดค่า

พีเอช ด้วยเครื่อง pH meter วิเคราะห์ค่าของแข็งทั้งหมด (total solid) และค่าของแข็งระเหยง่าย (volatile solid) ตามวิธีมาตรฐาน (Rice et al., 2017) และส่งตัวอย่างเพื่อตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของคาร์บอนและไนโตรเจนทั้งหมด

กากยีสต์ (dried spent yeast) ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตเบียร์ของบริษัท ขอนแก่นบิวเวอรี่ จำกัด อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเบียร์ โดยนำกากยีสต์มาอบให้แห้งในตู้อบลมร้อน อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง นำตัวอย่างมาวิเคราะห์ค่าของแข็งทั้งหมด และค่าของแข็งระเหยง่าย (volatile solid) ตามวิธีมาตรฐาน (Rice et al., 2017) และส่งตัวอย่างเพื่อตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของคาร์บอนและไนโตรเจนทั้งหมด

เถ้าลอย (fly ash) ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งเป็นเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงถ่านหินเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า นำตัวอย่างมาวัดค่าพีเอชด้วยเครื่อง pH meter จากนั้นส่งตัวอย่างเพื่อตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ (CaO)

เม็ดตะกอนจุลินทรีย์ (granular sludge) จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศ แบบ internal circulation reactor ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตเบียร์ของบริษัท ขอนแก่นบิวเวอรี่ จำกัด อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น ซึ่งเป็นหัวเชื้อที่มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สชีวภาพ โดยนำเม็ดตะกอนจุลินทรีย์มาผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยความร้อน เพื่อยับยั้งจุลินทรีย์กลุ่มผลิตแก๊สมีเทน และเก็บเกี่ยวเฉพาะจุลินทรีย์ที่มีการสร้างสปอร์ และมีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน มีขั้นตอนคือ นำเม็ดตะกอนจุลินทรีย์มาอบในตู้อบลมร้อน อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ตามวิธีการของ Sittijunda & Reungsang (2012) จากนั้นนำเม็ดตะกอนจุลินทรีย์ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว มาเพิ่มจำนวน และปรับสภาพเพื่อให้สามารถใช้เป็นแหล่งอาหารได้ โดยเฉพาะเลี้ยงในอาหารสูตรสังเคราะห์ (BA medium) ตามวิธีการของ Fangkhum & Reungsang (2011) และใช้น้ำกากส่าเป็นแหล่งคาร์บอน ความเข้มข้นเริ่มต้น 5 กรัมต่อลิตร จากนั้นจึงเพิ่มความเข้มข้นขึ้นตามลำดับเป็น 10 จนถึง 25 กรัมต่อลิตร แล้วจึงทำการวิเคราะห์ปริมาณของแข็งระเหยได้ (volatile solid) เพื่อหาปริมาณหัวเชื้อเริ่มต้นสำหรับการผลิตไฮโดรเจน

2. การเตรียมถังหมักไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน ใช้ถังหมักแบบกวนต่อเนื่อง (continuous stirred tank reactor) ปริมาตรทำงาน 5 ลิตร เริ่มต้นเดินระบบโดยการเติมหัวเชื้อจุลินทรีย์ในอัตราส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของแข็งระเหยได้ต่อปริมาตรทำงาน เติมน้ำกากส่าร่วมกับกากยีสต์เพื่อใช้เป็นสับสเตรทจนได้ปริมาตรทำงาน 5 ลิตร โดยใช้อัตราส่วนผสมคือ น้ำกากส่า 70 มิลลิลิตร กากยีสต์ 30 กรัม เถ้าลอย 4.7 กรัม และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 1 ลิตร ซึ่งอัตราส่วนผสมนี้ เป็นอัตราส่วนเหมาะสมที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นในกระบวนการหมักแบบกะ (batch) จากนั้นปรับค่าพีเอชของสับสเตรทเท่ากับ 5.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร ติดตั้งอุปกรณ์วัดแก๊ส (gas counter) แล้วจึงเดินระบบด้วยกระบวนการหมักแบบกะ ที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 2 °C) เป็นระยะเวลาประมาณ 24-48 ชั่วโมง หรือจนกว่าค่าพีเอชในถังหมักจะลดลงเหลือประมาณ 4.5 และเริ่มมีการผลิตแก๊ส

ไฮโดรเจน จึงเริ่มเปิดปั๊มป้อนสับสเตรทใหม่เข้าสู่ระบบ โดยเริ่มต้นเดินระบบที่ค่า HRT เท่ากับ 5 วัน เก็บข้อมูลอัตราการเกิดแก๊ส องค์ประกอบของแก๊ส ค่าพีเอช และองค์ประกอบของน้ำหมัก จนกว่าระบบจะเข้าสู่สภาวะคงที่ (steady state) คือ อัตราการเกิดแก๊ส และค่าพีเอชมีการเปลี่ยนแปลงไม่เกินร้อยละ 10 ($\pm < 10\%$) ต่อเนื่องเป็นระยะเวลาไม่น้อยกว่า 5 วัน จึงเริ่มปรับค่า HRT ให้ลดลงมาที่ 3, 2, 1.5, 1 และ 0.5 วัน ตามลำดับ

3. การวิเคราะห์ผลการทดลอง

วัดปริมาตรของแก๊สที่ผลิตจากถังหมักโดยใช้เครื่องวัดแก๊ส จากนั้นเก็บตัวอย่างแก๊สจากถังหมัก ปริมาตร 3 มิลลิลิตร โดยใช้ gas tight syringe ใส่ในขวดซีรัมขนาด 10 มิลลิลิตร ที่ปิดด้วยจุกซิลิโคนและฝาอะลูมิเนียม เพื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละของไฮโดรเจนในแก๊สตัวอย่าง โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) รุ่น GC-2014 ของบริษัท Shimadzu ติดตั้งตัวตรวจวัด (detector) แบบ TCD (thermal conductivity detector) และคอลัมน์แบบ stainless-steel packed column ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ยาว 3 เมตร ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุเคลือบ (60/80 mesh) โดยตั้งค่าอุณหภูมิ Injector port, detector และ column oven เท่ากับ 150, 145 และ 150 °C ตามลำดับ ตามวิธีการของ Pattra et al. (2008) อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen production rate; HPR) แสดงในหน่วยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนต่อปริมาตรของถังหมักต่อวัน หรือย่อด้วย mL/L.d อัตราการผลิตพลังงาน (energy production rate; EPR) เป็นการนำค่าพลังงานของไฮโดรเจน (10.8 กิโลจูลต่อลิตร) คูณด้วยอัตราการผลิตไฮโดรเจน แสดงหน่วยเป็นกิโลจูลต่อปริมาตรถังหมักต่อวัน หรือย่อด้วย kJ/L.d และค่าผลได้ของไฮโดรเจน (hydrogen yield; HY) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการผลิตไฮโดรเจนต่อปริมาณสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบต่อวัน แสดงในหน่วยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนต่อกรัมของแข็งระเหยง่าย หรือย่อด้วย mL/g-VS

วิเคราะห์กรดไขมันระเหยง่ายและแอลกอฮอล์ในน้ำหมัก โดยเก็บตัวอย่างน้ำหมักจากการเดินระบบทุกค่า HRT ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ใส่ในหลอดไมโครเซนติฟิวก์ นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ 10,000 รอบต่อนาที นาน 5 นาที ดูดส่วนใส 1.0 มิลลิลิตร ใส่ในหลอดไมโครเซนติฟิวก์ใหม่ เติมกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตรต่อมิลลิลิตรตัวอย่าง เก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส เมื่อจะทำการวิเคราะห์ ให้นำตัวอย่างมาตั้งทิ้งไว้ให้ละลายที่อุณหภูมิห้อง และกรองตัวอย่างด้วยไนลอนเมมเบรน ขนาด 0.45 ไมครอน ก่อนนำไปวิเคราะห์กรดไขมันระเหยง่าย โดยใช้เครื่องโครมาโตกราฟีแบบของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) ตามวิธีการของ Nualsri et al. (2016)

วิเคราะห์หาค่าความแปรปรวน (analysis of variance) และเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (HPR) อัตราการผลิตพลังงาน (EPR) ค่าผลได้ของไฮโดรเจน (HY) และค่าพีเอชของน้ำหมักของการเดินระบบที่ค่า HRT ต่างๆ โดยวิธี Duncan's new multiple range test (DMRT)

ผลการทดลอง

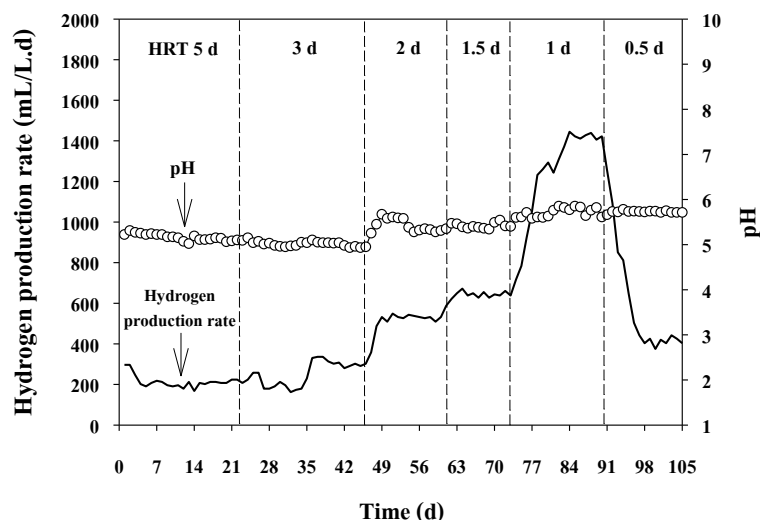
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในการวิจัย แสดงในตารางที่ 1 พบว่า องค์ประกอบของน้ำกากส่า กากยีสต์ และเมล็ดตะกอนจุลินทรีย์ มีสัดส่วนของค่าของแข็งระเหยง่ายใกล้เคียงกับค่าของแข็งทั้งหมด แสดงถึงองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ และเมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของไนโตรเจนในกากยีสต์ พบว่ามีปริมาณที่ค่อนข้างสูง เมื่อเทียบกับน้ำกากส่า จึงมีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นแหล่งไนโตรเจนของกระบวนการหมัก นอกจากนี้ เถ้าลอยมีองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ถึงร้อยละ 21.20 และมีค่าพีเอชที่สูงถึง 12.13 จึงมีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นบัฟเฟอร์ควบคุมค่าพีเอชของกระบวนการหมัก

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของน้ำกากส่า กากยีสต์ เมล็ดตะกอนจุลินทรีย์ และเถ้าลอย

Parameter	Vinasse	Dried spent yeast	Granular sludge	Fly ash
Total solid (% w/w)	15.38 ± 0.11	98.33 ± 0.10	13.36 ± 0.12	NA*
Volatile solid (% w/w)	12.68 ± 0.11	92.88 ± 0.11	12.35 ± 0.11	NA
Initial pH	4.59 ± 0.08	6.08 ± 0.05	7.72 ± 0.06	12.13 ± 0.10
Carbon (% w/w)	6.12 ± 0.09	43.27 ± 0.09	NA	NA
Nitrogen (% w/w)	0.32 ± 0.08	6.28 ± 0.08	NA	NA
CaO (% w/w)	NA	NA	NA	21.20 ± 0.16

*NA : Not analysis

จากการเก็บข้อมูลการเกิดแก๊สเป็นระยะเวลากว่า 100 วัน พบว่า การแปรผันค่า HRT ส่งผลต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 1) โดยในช่วงแรกของการเดินระบบ ที่ค่า HRT 5 วัน อัตราการผลิตไฮโดรเจนโดยเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 211.56 mL/L.d จากนั้นเมื่อมีการลดค่า HRT ลงจาก 5 วัน เป็น 3, 2, 1.5 และ 1 วัน ตามลำดับ พบว่า อัตราการผลิตไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด อยู่ในช่วงการเดินระบบที่ค่า HRT 1 วัน มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1,418.20 mL/L.d คิดเป็นค่าผลได้ของไฮโดรเจน 38.60 mL/gVS และคิดเป็นอัตราการผลิตพลังงานเท่ากับ 15.32 kJ/L.d (ตารางที่ 2) แต่เมื่อลดค่า HRT จาก 1 วัน เป็น 0.5 วัน พบว่าอัตราการผลิตไฮโดรเจนมีค่าลดลง โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 424.48 mL/L.d ดังนั้น ค่า HRT ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจึงมีค่าเท่ากับ 1 วัน



รูปที่ 1 อัตราการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าและกากยีสต์ และค่าพีเอชของน้ำหมัก เมื่อเดินระบบที่ค่า HRT แตกต่างกัน

เมื่อสังเกตจากค่าพีเอชของน้ำหมัก ระหว่างการเดินระบบในภาพรวม พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 5.00-5.76 (ตารางที่ 2) ซึ่งการลดค่า HRT จาก 3 วัน เป็น 2 วัน ส่งผลให้ค่าพีเอชมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากในสัปดาห์ที่มีการใช้เถ้าลอยเป็นบัฟเฟอร์เพื่อควบคุมค่าพีเอช ดังนั้น เมื่อมีการลดค่า HRT และทำให้อัตราการป้อนสัปดาห์มีค่าสูงขึ้น จึงส่งผลให้ค่าพีเอชมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงดังกล่าว แต่เมื่อพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอชโดยรวมของระบบแล้ว พบว่าค่อนข้างมีเสถียรภาพ ดังแสดงในรูปที่ 1

ตารางที่ 2 อัตราการผลิตไฮโดรเจน อัตราการผลิตพลังงาน ค่าผลได้ของไฮโดรเจน และค่าพีเอช ของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าและกากยีสต์ ที่ค่า HRT แตกต่างกัน

HRT (d)	Hydrogen production rate (mL/L.d)	Energy production rate (kJ/L.d)	Hydrogen yield (mL/g-VS)	pH
5	211.56 ± 7.81 ^f	2.28 ± 0.08 ^f	28.79 ± 1.06 ^b	5.11 ± 0.03 ^c
3	308.51 ± 18.82 ^c	3.33 ± 0.20 ^c	25.19 ± 1.54 ^d	5.00 ± 0.06 ^d
2	530.13 ± 11.53 ^c	5.73 ± 0.12 ^c	28.86 ± 0.63 ^b	5.44 ± 0.15 ^b
1.5	644.00 ± 12.27 ^b	6.96 ± 0.13 ^b	26.29 ± 0.50 ^c	5.42 ± 0.08 ^b
1	1,418.20 ± 22.75 ^a	15.32 ± 0.25 ^a	38.60 ± 0.62 ^a	5.76 ± 0.09 ^a
0.5	424.48 ± 34.60 ^d	4.58 ± 0.37 ^d	5.78 ± 0.47 ^c	5.73 ± 0.02 ^a

* ค่าเฉลี่ยที่มีอักษรกำกับตามแนวตั้ง แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($p < 0.05$)

องค์ประกอบของน้ำทิ้งจากการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบในกลุ่มของกรดไขมันระเหยง่าย รวมถึงแอลกอฮอล์บางชนิด ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำทิ้งกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าร่วมกับกากยีสต์ แสดงในตารางที่ 3 ซึ่งพบว่า กรดไขมันระเหยง่ายส่วนใหญ่ เป็นกรดอะซิติกและกรดบิวทริก แตกต่างกันไปตามค่า HRT ที่ใช้ในการเดินระบบ โดยที่ค่า HRT เหมาะสมที่สุดเท่ากับ 1 วัน พบกรดอะซิติก กรดบิวทริก และกรดโพรพิโอนิก ที่ความเข้มข้น 3,892.35 2,347.45 และ 275.95 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาจากความเข้มข้นของเอทานอลที่พบในน้ำหมัก พบว่า ความเข้มข้นของเอทานอลมีค่าลดลงตามลำดับ เมื่อมีการลดค่า HRT

ตารางที่ 3 องค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายและเอทานอลที่พบในน้ำหมักจากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าและกากยีสต์ ที่ค่า HRT แตกต่างกัน

HRT (d)	VFAs and ethanol in hydrogen production effluent (mg/L)			
	Acetic	Butyric	Propionic	Ethanol
5	1,841.42 ± 79.22 ^f	822.13 ± 47.89 ^c	238.58 ± 14.84 ^d	225.22 ± 21.68 ^a
3	2,426.78 ± 55.00 ^c	742.47 ± 51.66 ^c	323.55 ± 10.41 ^c	181.51 ± 16.70 ^b
2	3,690.17 ± 78.50 ^c	1,426.66 ± 59.37 ^d	317.26 ± 12.55 ^c	107.35 ± 9.03 ^c
1.5	3,204.01 ± 84.52 ^d	2,735.06 ± 76.82 ^a	449.75 ± 18.29 ^b	88.78 ± 4.90 ^{cd}
1	3,892.35 ± 81.40 ^b	2,347.45 ± 70.38 ^b	275.95 ± 11.22 ^c	69.74 ± 8.41 ^{de}
0.5	5,781.04 ± 71.22 ^a	1,886.76 ± 71.57 ^c	1,142.50 ± 55.90 ^a	57.93 ± 7.63 ^c

* ค่าเฉลี่ยที่มีอักษรกำกับตามแนวตั้ง แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($p < 0.05$)

วิจารณ์ผลการทดลอง

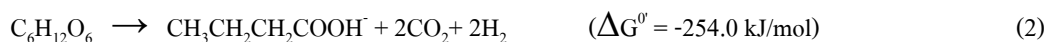
การเดินระบบผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ค่า HRT ที่แตกต่างกัน ส่งผลต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือ เมื่อมีการลดค่า HRT ลงจาก 5 วัน เป็น 3, 2, 1.5 และ 1 วัน ตามลำดับ พบว่า อัตราการผลิตไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยการเดินระบบที่ค่า HRT 1 วัน มีอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด เฉลี่ยเท่ากับ 1,418.20 mL/L.d (ตารางที่ 2) เนื่องจากการลดค่า HRT ทำให้สับสเตรทถูกป้อนเข้าสู่ถังหมักในอัตราที่สูงขึ้นแบบที่เรียผลิตไฮโดรเจนในถังหมักจึงได้รับสับสเตรทสำหรับผลิตไฮโดรเจนในอัตราที่สูงขึ้น ส่งผลให้อัตราการผลิตไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อลดค่า HRT จาก 1 วัน เป็น 0.5 วัน พบว่าอัตราการผลิตไฮโดรเจนมีค่าลดลง เหลือค่าเฉลี่ยเท่ากับ 424.48 mL/L.d เนื่องจากการป้อนสับสเตรทเข้าสู่ระบบในอัตราที่สูงเกินไป อาจส่งผลต่อการชะออก (wash out) ของแบคทีเรียในถังหมักได้ ดังนั้น ค่า HRT ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจึงมีค่าเท่ากับ 1 วัน

จากการเก็บข้อมูลค่าพีเอชของน้ำหมัก ระหว่างการแปรรูป HRT พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 5.00-5.76 (ตารางที่ 2) ซึ่งเป็นช่วงที่เหมาะสมกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง (Khanal et al., 2004) โดยที่การลดค่า HRT ส่งผลให้ค่าพีเอชมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากในสัปดาห์ที่มีการใช้ถั่วลันเตาเป็นบัพเฟอร์ และจากข้อมูลคุณสมบัติของถั่ว พบว่า มีค่าพีเอชและองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ค่อนข้างสูง (ตารางที่ 1) ดังนั้น เมื่อมีการลดค่า HRT จะทำให้อัตราการป้อนสัปดาห์มีค่าสูงขึ้น ปริมาณถั่วลันเตาที่เข้าสู่ถังหมักจึงสูงขึ้น และส่งผลให้ค่าพีเอชมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ในด้านองค์ประกอบของน้ำหมักจากขั้นตอนการผลิตไฮโดรเจน มุ่งเน้นการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายและแอลกอฮอล์เป็นหลัก เนื่องจากในวิถีการหมักไฮโดรเจนแบบไม่ใช้แสง (dark fermentation pathway) มักพบกรดไขมันระเหยง่ายและแอลกอฮอล์ เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำหมักเสมอ โดยมีชนิดและสัดส่วนของกรดที่แตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับสภาวะการหมักและกลุ่มจุลินทรีย์ที่พบในน้ำหมัก ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว กลุ่มจุลินทรีย์ที่ทำหน้าที่ผลิตไฮโดรเจนในกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง คือ แบคทีเรียในกลุ่ม Clostridium ซึ่งสามารถผลิตไฮโดรเจนในช่วงที่เซลล์มีการเจริญอย่างรวดเร็ว (exponential growth phase) (Kapdan & Kargi, 2006) และมีวิถีการหมัก 2 แบบ ได้แก่ วิถีการหมักแบบอะซิเตท (acetate-type fermentation) โดยในทางทฤษฎี หากมีกรดอะซิติกเป็นองค์ประกอบเพียงชนิดเดียวในน้ำหมัก จะได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์จำนวน 4 โมล ต่อการใช้กลูโคส 1 โมล เป็นสับสเตรท ดังสมการที่ 1



วิถีการหมักแบบที่ 2 คือ วิถีการหมักแบบบิวทิริก (butyrate-type fermentation) โดยในทางทฤษฎี หากมีกรดบิวทิริกเป็นองค์ประกอบเพียงชนิดเดียวในน้ำหมัก จะได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์จำนวน 2 โมล ต่อการใช้กลูโคส 1 โมล เป็นสับสเตรท ดังสมการที่ 2



แต่ในทางปฏิบัติ วิถีการหมักจะไม่ใช่แบบใดแบบหนึ่ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการหมักที่ใช้กลุ่มเชื้อแบคทีเรียแบบผสม (mixed culture) อย่างเช่นในการทดลองนี้ ทำให้มักพบทั้งกรดอะซิติกและกรดบิวทิริกในน้ำหมัก และค่าผลได้ของไฮโดรเจนก็จะต่ำกว่าทฤษฎีเสมอ นอกจากนี้ การพบกรดอะซิติกในน้ำหมัก ในอัตราส่วนที่สูงกว่ากรดบิวทิริก ก็ไม่สามารถใช้เป็นตัวชี้วัดได้ว่า ค่าผลได้ของไฮโดรเจนจะมีค่าสูงเสมอไป เนื่องจากในกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงที่ใช้กลุ่มเชื้อแบคทีเรียแบบผสม อาจพบแบคทีเรียในกลุ่ม homoacetogens เช่น *Acetobacterium* sp., *Eubacterium* sp. เป็นต้น ซึ่งเป็นแบคทีเรียกลุ่มที่ใช้ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็น

สับสเตรทในการสร้างกรดอะซิติก (Genthner & Bryant, 1987) ส่งผลให้แก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไปในกระบวนการหมัก ทำให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนลดลง จึงเรียกแบคทีเรียกลุ่มนี้ได้อีกชื่อหนึ่งว่า hydrogen-consuming bacteria

การพบกรดโพรพิโอนิกในน้ำหมัก ยังเป็นตัวชี้วัดที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง ที่แสดงให้เห็นว่า ค่าผลได้ของไฮโดรเจนจะสูงหรือต่ำ กล่าวคือ หากพบกรดโพรพิโอนิกในปริมาณสูง ค่าผลได้ของไฮโดรเจนจะมีค่าลดลง เนื่องจากในกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงที่ใช้กลุ่มเชื้อแบคทีเรียแบบผสม อาจพบแบคทีเรียกลุ่มที่มีวิธีการหมักแบบโพรพิโอเนต (propionate-type fermentation) ซึ่งแบคทีเรียกลุ่มนี้จะใช้สับสเตรทร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อผลิตกรดโพรพิโอนิก ดังสมการที่ 3 ส่งผลให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนลดลง (Valdez-Vazquez & Poggi-Valardo, 2009)



นอกจากนี้ ค่า HRT ยังส่งผลต่อวิธีการหมักที่แตกต่างกันด้วย ยกตัวอย่างเช่น การเดินระบบที่ค่า HRT สูง จะส่งผลให้แบคทีเรียในกลุ่ม Clostridium มีอัตราการเจริญเติบโตอยู่ในช่วงที่จำนวนเซลล์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง (stationary phase) ส่งผลให้วิธีการหมักเปลี่ยนจากการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกรดบิวทิริกหรืออะซิติก เป็นการผลิตตัวทำละลายอินทรีย์ในกลุ่มแอลกอฮอล์ โดยไม่มีการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งเรียกวิธีการหมักแบบนี้ว่า solventogenesis (Kapdan & Kargi, 2006) สอดคล้องกับผลการวิจัยในครั้งนี้ ที่พบว่า ความเข้มข้นของเอทานอลในน้ำหมัก มีค่าลดลงตามลำดับ เมื่อใช้ค่า HRT ที่ลดลง (ตารางที่ 3)

โดยสรุปแล้ว การผลิตไฮโดรเจนที่ค่า HRT 1 วัน เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด มีอัตราการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด จากข้อมูลในตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่า การผลิตไฮโดรเจนที่ค่า HRT 1 วัน พบทั้งกรดอะซิติกและบิวทิริกในน้ำหมัก พบเอทานอลเพียง 69.74 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเมื่อเทียบกับการผลิตไฮโดรเจนที่ค่า HRT 5 วัน พบว่า มีเอทานอลในน้ำหมักสูงถึง 225.22 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงให้เห็นว่า ค่า HRT 5 วัน เป็นค่าที่สูงเกินไปสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าและกากยีสต์ ส่งผลให้วิธีการหมักเปลี่ยนเป็นแบบ solventogenesis มากขึ้น นอกจากนี้ การผลิตไฮโดรเจนที่ค่า HRT 0.5 วัน พบกรดโพรพิโอนิกในน้ำหมักสูงถึง 1,142.50 มิลลิกรัมต่อลิตร สอดคล้องกับอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่ลดต่ำลงเหลือเพียง 424.42 mL/L.d (ตารางที่ 2)

อัตราการผลิตไฮโดรเจนจากงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ผลิตไฮโดรเจนจากการหมักร่วมของน้ำกากส่ากับสับสเตรทชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ชนิดของสับสเตรทที่นำมาหมักร่วม และสภาวะการเดินระบบที่แตกต่างกัน ส่งผลต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของสับสเตรทที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความยากง่ายของการย่อยสลายและเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจนมีความแตกต่างกัน รวมถึงสภาวะที่ใช้ในการเดินระบบก็จำเป็นต้องปรับให้เหมาะสมกับชนิดของสับสเตรทเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4 ผลการทดลองเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำกากส่าร่วมกับสับสเตรชนิดต่างๆ

Substrate	Reactor type	Optimum HRT	pH range	Hydrogen production rate	References
Vinasse + maize processing wastewater	Continuous stirred tank reactor	*batch	5.80-6.50	3,720 mL/L.d	García-Depraect et al. (2019)
Vinasse + cheese whey	Fluidized bed	6 h	4.26-4.95	2,540 mL/L.d	Ramos & Silva (2018)
Vinasse + maize processing wastewater	Continuous stirred tank reactor	*batch	5.50	2,568 mL/L.d	García-Depraect et al. (2017)
Vinasse + molasses	Sequencing batch	6 h	4.50-5.00	302 mL/L.d	Albanez et al. (2016)
Vinasse + dried spent yeast	Continuous stirred tank reactor	24 h	5.00-5.76	1,418 mL/L.d	This study

สรุปผลการทดลอง

การใช้ค่า HRT แตกต่างกัน ส่งผลต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนจากการหมักร่วมของน้ำกากส่ากับกากยีสต์อย่างมีนัยสำคัญ และยังพบว่า องค์ประกอบของกรดไขมันระเหยง่ายในน้ำหมักมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อใช้ค่า HRT แตกต่างกัน จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้วัดที่สำคัญในการอธิบายวิถีของกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสง เมื่อเดินระบบที่ค่า HRT ต่างๆ ได้ จากผลการวิจัยสามารถสรุปได้ว่า การเดินระบบผลิตไฮโดรเจนที่ค่า HRT 1 วัน เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยมีอัตราการผลิตไฮโดรเจน อัตราการผลิตพลังงาน และค่าผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุด นอกจากนี้ เกล็ดลอยสามารถใช้เป็นบัพเฟอร์ในการควบคุมค่าพีเอชของกระบวนการหมักได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ค่าพีเอชตลอดกระบวนการหมักอยู่ในช่วงที่เหมาะสม

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยมหิดล ประจำปีงบประมาณ 2562 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ให้การสนับสนุนวัตถุดิบสำหรับการวิจัย ได้แก่ บริษัท เทกิส ไบโอบีโตนอล จำกัด อำเภอตากลี จังหวัด นครสวรรค์ ผู้ให้การสนับสนุนน้ำกากส่า บริษัท ขอนแก่นบริวเวอรี่ จำกัด อ.เมือง จ.ขอนแก่น ผู้ให้การสนับสนุนกากยีสต์และเมล็ดตะกอนจุลินทรีย์ และ โรงไฟฟ้าแม่เมาะ อ. แม่เมาะ จ.ลำปาง ผู้ให้การสนับสนุนเกล็ดลอยจากเตาเผา และขอขอบคุณคณะเทคโนโลยีการเกษตรและอาหาร มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม รวมถึงคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้สถานที่ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Albanez, R., Lovato, G., Zaiat, M., Ratusznei, S. M. & Rodrigues, J. A. D. (2016). Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimative of an AnSBBR applied to biohydrogen production by co-digestion of vinasse and molasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 20473-20484. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.145>
- Argun, H. & Kargi, F. (2011). Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7443-7459. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.116>
- Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. & Maity, S. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 443-462. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>
- España-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernández-Zarate, G. & Alzate-Gaviria, L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research*, 29(12), 1235-1250. <https://doi.org/10.1177/0734242X10387313>
- Fangkhum, A. & Reungsang, A. (2011). Biohydrogen production from mixed xylose/arabinose at thermophilic temperature by anaerobic mixed cultures in elephant dung. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 13982-13938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.098>
- García-Becerra, M., Macías-Muro, M., Arellano-García, L. & Aguilar-Juárez, O. (2019). Bio-hydrogen production from tequila vinasses: Effect of detoxification with activated charcoal on dark fermentation performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(60), 31860-31872. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.059>
- García-Depraect, O., Gómez-Romero, J. & León-Becerril, E. López-López A. (2017). A novel biohydrogen production process: Co-digestion of vinasse and *Nejayote* as complex raw substrates using a robust inoculum. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5820-5831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.204>
- García-Depraect, O., Rene, E. R., Gómez-Romero, J., López-López, A. & León-Becerril, E. (2019). Enhanced biohydrogen production from the dark co-fermentation of tequila vinasse and nixtamalization wastewater: Novel insights into ecological regulation by pH. *Fuel*, 253, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.147>

- Genthner, B. R. S. & Bryant, M. P. (1987). Additional characteristics of one-carbon-compound utilization by *Eubacterium limosum* and *Acetobacterium woodii*. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(3), 471-476. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC203690/>
- Iorio, S. D., Sementa, P. & Vaglieco, B.M. (2016). Analysis of combustion of methane and hydrogen-methane blends in small DI SI (direct injection spark ignition) engine using advanced diagnostics. *Energy*, 108, 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.012>
- Kapdan, I. K. & Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 569-582. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.09.015>
- Khanal, S. K., Chen, W. H., Li, L. & Sung, S. (2004). Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1123-1131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.11.002>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X. & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Nualsri, C., Reungsang, A. & Plangklang, P. (2016). Biochemical hydrogen and methane potential of sugarcane syrup using a two-stage anaerobic fermentation process. *Industrial Crops and Products*, 82, 88-99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.002>
- Pattra, S., Sangyoka, S., Boonmee, M. & Reungsang, A. (2008). Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5256-5265. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.008>
- Ramos, L. R. & Silva, E.L. (2018). Continuous hydrogen production from cofermentation of sugarcane vinasse and cheese whey in a thermophilic anaerobic fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(29), 13081-13089. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.070>
- Rice, E. W., Baird, R. B. & Eaton, A. D., editors. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). Washington DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Siles, J. A., García-García, I., Martín, A. & Martín, M. A. (2011). Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.096>

Sittijunda, S. & Reungsang, A. (2012). Biohydrogen production from waste glycerol and sludge by anaerobic mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18, 13789-13796.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.126>

Valdez-Vazquez, I. & Poggi-Varaldo, H. M. (2009). Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(5), 1000-1013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.03.003>