

การผลิตมีเทนโดยการย่อยร่วมของน้ำกากส่ากับกากน้ำตาล
และการศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์
METHANE PRODUCTION BY A CO-DIGESTION OF VINASSE
WITH MOLASSES AND THE KINETIC STUDIES

ชัชวรินทร์ นวลศรี และจักรกฤษ ศรีละออ*
Chatchawin Nualsri, and Chakkrit Sreela-or*

Faculty of Food and Agricultural Technology, Pibulsongkram Rajabhat University

* corresponding author e-mail: madeaw370@gmail.com

(Received: 15 March 2018; Revised: 22 June 2018; Accepted: 27 October 2018)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมีเทนโดยใช้การย่อยร่วมแบบไร้อากาศระหว่างน้ำกากส่ากับกากน้ำตาลโดยกระบวนการหมักแบบกะ และศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสม เพื่อใช้ในการประเมินระยะเวลาที่กักเก็บ (Hydraulic retention time) และอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ (Organic loading rate) สำหรับใช้ในกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากระบวนการย่อยร่วมระหว่างน้ำกากส่ากับกากน้ำตาลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมีเทนและประสิทธิภาพการกำจัดค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand: COD) ให้สูงขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้น้ำกากส่าเป็นสับสเตรทเพียงชนิดเดียว โดยอัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาล และความเข้มข้นของสับสเตรทที่เหมาะสมที่สุด คือ 3:2 และ 10 g-volatile solid (VS)/L ตามลำดับ ได้ปริมาณแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนสูงที่สุดเท่ากับ 3,847 mL/L และ 385 mL/g-VS ตามลำดับ มีประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดีสูงที่สุดเท่ากับ 91.59% จากการศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสม พบว่า ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่ได้จากสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าเท่ากับ 0.135 d⁻¹ โดยสามารถประเมินระยะเวลาที่กักเก็บ และอัตราการระบรทุกสารอินทรีย์ได้เท่ากับ 30 d และ 0.34 g-VS/L.d ตามลำดับ

คำสำคัญ: แก๊สชีวภาพ น้ำกากส่า ของเสียกระบวนการผลิตน้ำตาล พลังงานทดแทน

Abstract

The objective of this study was to enhance methane production by anaerobic co-digestion of vinasse and molasses in batch fermentation. Kinetic reaction of methane production at optimum conditions was further studied in order to estimate hydraulic retention time (HRT) and organic loading rate (OLR) for continuous fermentation. Results revealed that the co-digestion of vinasse and molasses enhanced methane production efficiency and chemical oxygen demand (COD) removal efficiency in comparison to the mono-digestion of vinasse. The optimum ratio of vinasse to

molasses and substrate concentration were 3:2 and 10 g-volatile solid (VS)/L, respectively. The maximum cumulative methane production and methane yield of 3,847 mL/L and 385 mL/g-VS, respectively, were obtained. COD removal efficiency of 91.59% was achieved. The study on kinetic reaction of methane production at the optimum conditions revealed that reaction rate constant (k) obtained from the first order reaction was 0.135 d^{-1} at the estimated HRT and OLR of 30 d and 0.34 g-VS/L.d, respectively, were obtained.

Keywords: biogas, ethanol stillage, sugar production waste, renewable energy

บทนำ

การผลิตเอทานอลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในภาคการขนส่งเป็นอุตสาหกรรมที่กำลังเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่องในประเทศไทย โรงงานผลิตเอทานอลในประเทศไทยที่เริ่มดำเนินการผลิตแล้วในปัจจุบันมี 26 โรงงาน มีกำลังการผลิตรวมกว่า 6 ล้านลิตรต่อวัน (Department of Alternative Energy Development and Efficiency, 2017) การผลิตเอทานอลจากกระบวนการหมัก ได้ก่อให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตที่เรียกว่า น้ำกากสำ (vinasse) เป็นจำนวนมาก โดยการผลิตเอทานอล 1 ลิตร จะมีน้ำกากสำที่ออกมาจากกระบวนการผลิตประมาณ 14 ลิตร (Albanez et al., 2016) ดังนั้น ใน 1 วันจะมีน้ำกากสำประมาณ 84 ล้านลิตร ทำให้หลายฝ่ายได้ตระหนักถึงปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่อาจเกิดขึ้นจากโรงงานผลิตเอทานอลเหล่านี้ น้ำกากสำจากกระบวนการผลิตเอทานอลมีลักษณะเป็นของเหลวข้น มีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบหลัก มีองค์ประกอบของสารเมลาโนยดินทำให้มีสีน้ำตาลเข้มจนถึงดำ และส่วนใหญ่มีค่าซีโอดี (chemical oxygen demand) สูงกว่า 100 กรัมซีโอดีต่อลิตร (Wilkie et al., 2000) ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ทำให้โรงงานผลิตเอทานอลทุกโรงงานต้องมีระบบบำบัดน้ำกากสำ ให้มีค่าซีโอดีลดลงเหลือไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามค่ามาตรฐานของน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่กำหนดโดยกรมควบคุมมลพิษ ระบบบำบัดน้ำกากสำที่มีใช้กันอยู่ทั่วไป คือระบบบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ (anaerobic digestion) ซึ่งอาศัยการทำงานของจุลินทรีย์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำกากสำภายใต้สภาวะไร้อากาศ ระบบบำบัดแบบนี้ นอกจากจะช่วยลดค่าซีโอดีในน้ำเสียได้แล้ว ยังมีแก๊สมีเทนซึ่งเป็นแก๊สเชื้อเพลิงเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการบำบัดอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตาม การลดค่าซีโอดีในน้ำกากสำด้วยกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศโดยทั่วไปยังมีประสิทธิภาพต่ำ เนื่องจากน้ำกากสำมักมีสารประกอบในกลุ่มซัลเฟต และฟีนอลเป็นองค์ประกอบ (Moraes et al., 2015) ซึ่งเป็นสารกลุ่มที่ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ (Xu et al., 2018) น้ำกากสำที่ผ่านกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศมาแล้วจึงจำเป็นต้องผ่านระบบบำบัดด้วยวิธีอื่นเพิ่มเติมอีก เพื่อให้ได้คุณภาพน้ำตรงตามมาตรฐานก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายให้กับโรงงาน นอกจากนี้ น้ำกากสำส่วนใหญ่ยังมีค่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N ratio) อยู่ในช่วงประมาณ 10-15 (Napolini et al., 2017; Mariano et al., 2009; Parnaudeau et al., 2008) ซึ่งต่ำกว่าค่าที่เหมาะสมต่อกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ เนื่องจากค่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่เหมาะสมควรอยู่ในช่วง 20-30 (Esposito et al., 2012) แนวทางหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศได้ คือการใช้วิธีการย่อยร่วม (co-digestion) โดยใช้สับสเตรทชนิดอื่นที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ

เข้ามาร่วมในกระบวนการหมัก (Xia et al., 2012) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการใช้กระบวนการย่อยร่วมระหว่าง สับสเตรทชนิดต่าง ๆ มีวัตถุประสงค์หลายประการ เช่น ช่วยปรับค่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม ช่วยเจือจางสารประกอบที่มีความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในสับสเตรทเดิม ช่วยเสริมธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับจุลินทรีย์ และช่วยเพิ่มอัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้สูงขึ้น (Angelidaki & Ellegaard, 2003)

กากน้ำตาลเป็นสับสเตรทชนิดหนึ่งที่มีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้ในกระบวนการย่อยร่วมกับน้ำกากส่าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์และผลิตแก๊สมีเทน เนื่องจากกากน้ำตาลเป็นวัตถุดิบที่มีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำตาลซูโครส ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานสำคัญของจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ นอกจากนี้ กากน้ำตาลส่วนใหญ่ยังมีค่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนอยู่ในช่วงสูงประมาณ 40-60 (Parnaudeau et al., 2008; Lutz et al., 1998) ทำให้การนำกากน้ำตาลมาใช้ในกระบวนการย่อยร่วมกับน้ำกากส่า เป็นการช่วยปรับค่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมได้ กากน้ำตาลจึงเป็นสับสเตรทที่ช่วยให้กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมีเทนจากน้ำกากส่าด้วยการย่อยร่วมกับกากน้ำตาล โดยศึกษาอัตราส่วนและความเข้มข้นของน้ำกากส่าและกากน้ำตาลที่เหมาะสมต่อการผลิตมีเทน และประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ นอกจากนี้ ยังศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์ของการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสมจากการทดลองโดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order kinetic reaction) ในการหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) สำหรับใช้ในการประเมินระยะเวลาเก็บ (hydraulic retention time; HRT) และอัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (organic loading rate; OLR) (Linke, 2006) ในการออกแบบกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพและออกแบบระบบบำบัดน้ำกากส่าจากโรงงานผลิตเอทานอลได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมสับสเตรทและหัวเชื้อจุลินทรีย์

น้ำกากส่าที่ใช้เป็นสับสเตรท เก็บรวบรวมมาจากโรงงานผลิตเอทานอลของบริษัท เอกรัฐพัฒนา จำกัด อ.ตาคี จ.นครสวรรค์ โดยนำน้ำกากส่ามาเก็บรักษาในตู้เย็นอุณหภูมิ 4°C ก่อนการนำมาใช้ กากน้ำตาลที่นำมาใช้ในกระบวนการย่อยร่วม ชื้อจากร้านขายอุปกรณ์การเกษตรในจังหวัดพิษณุโลก น้ำกากส่าและกากน้ำตาลส่วนหนึ่งถูกนำมาวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยวิธี Closed reflux วิเคราะห์ค่าของแข็งทั้งหมด (Total solid; TS) และค่าของแข็งระเหยง่าย (Volatile solid; VS) ตามวิธีมาตรฐานของ American Public Health Association (1995) เพื่อใช้ในการกำหนดความเข้มข้นของสับสเตรทเริ่มต้นในกระบวนการหมัก ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า กากน้ำตาลมีค่าซีโอดี ค่า TS และค่า VS เท่ากับ 770.12, 719.65 และ 646.61 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ในขณะที่น้ำกากส่ามีค่าซีโอดี ค่า TS และค่า VS เท่ากับ 135.69, 126.87 และ 99.17 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ

เม็ดตะกอนจุลินทรีย์จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไหลย้อนขึ้น (upflow anaerobic sludge blanket; UASB) ของบริษัทขอนแก่นบริวเวอรี่ จำกัด อ.เมือง จ.ขอนแก่น ใช้เป็นหัวเชื้อสำหรับกระบวนการผลิตมีเทน โดยเม็ดตะกอนจุลินทรีย์ที่เก็บรวบรวมมาได้ ถูกนำมาเก็บรักษาในตู้เย็นอุณหภูมิ 4°C

ก่อนการนำมาใช้ และส่วนหนึ่งได้นำมาวิเคราะห์ค่า TS และ VS ตามวิธีมาตรฐานของ American Public Health Association (1995) เพื่อใช้ในการกำหนดปริมาณหัวเชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้นในกระบวนการหมัก ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า ค่า TS และ VS ของมีดตะกอนจุลินทรีย์ที่เก็บรวบรวมมา มีค่าเท่ากับ 139.92 และ 124.89 กรัมต่อกิโลกรัมน้ำหนักเปียก ตามลำดับ

2. กระบวนการผลิตมีเทนจากน้ำกากส่าร่วมกับกากน้ำตาล

การวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 การทดลอง การทดลองที่ 1 คือ การศึกษาผลของอัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลที่มีต่อการผลิตมีเทน โดยการแปรผันอัตราส่วนระหว่างน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลตั้งแต่ 0:5, 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 และ 5:0 โดยปริมาตร (v/v) และใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5 g-VS/L และการทดลองที่ 2 คือ การศึกษาผลของความเข้มข้นของสับสเตรทที่มีต่อการผลิตมีเทน โดยการแปรผันความเข้มข้นของสับสเตรทตั้งแต่ 5, 10, 15 และ 20 g-VS/L และใช้อัตราส่วนที่เหมาะสมของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลจากการทดลองที่ 1 ทำการทดลองในกระบวนการหมักแบบกะ (batch) ในขวดซีรัมขนาด 120 mL ปริมาตรทำงานเท่ากับ 70 mL

ขั้นตอนแรก คือการเตรียมสับสเตรทสำหรับกระบวนการหมักโดยเจือจางน้ำกากส่าและกากน้ำตาลด้วยน้ำกลั่น แล้วนำมาผสมกันตามอัตราส่วนและความเข้มข้นที่กำหนดไว้ในแผนการทดลอง ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 7.0 ด้วยสารละลาย NaOH จากนั้น ชั่งหัวเชื้อจุลินทรีย์ใส่ลงในขวดซีรัมขนาด 120 mL ในอัตรา 1% VS (มีค่าเท่ากับ 0.7 g-VS ต่อ 1 ขวด) แล้วจึงตวงสับสเตรทที่เตรียมไว้ใส่ลงในขวดหมัก ปริมาตรขวดละ 70 mL ปิดฝาด้วยจุกยางและฟาลูมิเนียม ทำการไล่อากาศที่เหลืออยู่ในขวดด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ เพื่อสร้างบรรยากาศแบบไร้อากาศ เก็บตัวอย่างน้ำหมักในช่วงเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์ค่าซีโอดี แล้วจึงหมักทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยวัดปริมาตรแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นทุก 24 ชั่วโมงด้วยวิธี plunger displacement (Owen et al., 1979) ด้วย syringe แบบแก้ว และเก็บตัวอย่างแก๊สชีวภาพบรรจุลงในขวดซีรัมขนาด 10 mL โดยใช้เข็มเก็บแก๊ส พันทับฝาขวดด้วยแผ่นพาราฟิล์มเพื่อป้องกันแก๊สรั่วไหล ตัวอย่างแก๊สชีวภาพที่เก็บไว้จะถูกนำไปวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ของแก๊สมีเทนด้วยเครื่อง Gas chromatography (GC) ตามวิธีการของ Pattra et al. (2008) สำหรับใช้ในการคำนวณปริมาตรแก๊สมีเทนสะสม (Cumulative methane production) โดยเมื่อสิ้นสุดกระบวนการหมักคือไม่มีแก๊สชีวภาพเกิดขึ้นแล้ว จะทำการเปิดฝาขวดหมัก และเก็บตัวอย่างน้ำหมักไปวิเคราะห์ค่า pH ด้วย pH meter และวิเคราะห์ค่าซีโอดีในน้ำหมักด้วยวิธี Closed reflux

3. การศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์

การศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์เพื่อหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ของการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสมจากการทดลองในกระบวนการหมักแบบกะ ใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First order reaction) ดังแสดงในสมการที่ 1

$$\ln\left(\frac{M_{\max} - M}{M_{\max}}\right) = -kt \quad \dots\dots\dots(1)$$

- เมื่อ M_{\max} คือ ค่าผลได้ของมีเทนสูงสุด มีหน่วยเป็น mL/g-VS
- M คือ ค่าผลได้ของมีเทน ณ ช่วงเวลาต่างๆ มีหน่วยเป็น mL/g-VS
- k คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา มีหน่วยเป็น d^{-1} (ต่อวัน)
- t คือ เวลา มีหน่วยเป็น d (วัน)

เมื่อนำค่า M_{max} และ M ในแต่ละช่วงเวลามาแทนค่าลงในสมการ แล้วพล็อตกราฟสมการเส้นตรงระหว่างค่าที่คำนวณได้ (แกน Y) เทียบกับเวลา (แกน X) จะทำให้ได้ค่า k ซึ่งเป็นความชันของกราฟสมการเส้นตรง

ค่า k ที่ได้ สามารถนำมาใช้คำนวณหาค่า Hydraulic retention time (HRT) (มีหน่วยเป็น d หรือ วัน) สำหรับใช้ในการออกแบบกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง โดยคำนวณได้จากสมการที่ 2 (Linke, 2006)

$$HRT = \frac{P}{k \cdot (1 - p)} \dots\dots\dots(2)$$

เมื่อ p คือ absolute proportion ของค่า M_{max} หรือหมายถึง ค่าผลได้ของมีเทนที่คาดว่าจะได้จากกระบวนการหมักแบบต่อเนื่องเมื่อเทียบกับค่าผลได้ของมีเทนสูงสุดที่ได้จากกระบวนการหมักแบบกะ (ในการวิจัยนี้ กำหนดค่า p ไว้ 80% หรือเท่ากับ 0.8)

เมื่อหาค่า HRT ได้แล้ว สามารถนำค่า HRT มาใช้คำนวณหาค่า Organic loading rate (OLR) ของกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง (มีหน่วยเป็น g-VS/L.d) โดยใช้สมการที่ 3

$$OLR = \frac{C_{opt}}{HRT} \dots\dots\dots(3)$$

เมื่อ C_{opt} คือ ค่าความเข้มข้นของสับสเตรทที่เหมาะสม (ได้จากการทดลองในกระบวนการหมักแบบกะ มีหน่วยเป็น g-VS/L)

ผลการวิจัย

1. การเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมีเทนโดยใช้กระบวนการหมักร่วมแบบไร้อากาศระหว่างน้ำกากส่ากับกากน้ำตาล

1.1 ผลของอัตราส่วนและความเข้มข้นของสับสเตรทที่มีต่อปริมาตรแก๊สมีเทนสะสม

ในการทดลองที่ 1 ผลการทดลองพบว่า ทริทเมนต์ที่ใช้กากส่าเป็นสับสเตรทชนิดเดียว (อัตราส่วน 5:0) ใช้ระยะเวลาการเกิดแก๊สมีเทนนานกว่าทริทเมนต์ที่ใช้การย่อยร่วมกับกากน้ำตาล โดยแก๊สมีเทนถูกผลิตขึ้นในวันที่ 5 ของการหมัก ในขณะที่ทริทเมนต์อื่นเริ่มผลิตแก๊สมีเทนภายในวันที่ 1 ของการหมัก ดังภาพที่ 1A (Figure 1A) แสดงให้เห็นว่าทริทเมนต์ที่ใช้กากส่าเป็นสับสเตรทชนิดเดียวจะมีระยะพัก (lag phase) ของจุลินทรีย์กลุ่มผลิตมีเทนนานกว่าทริทเมนต์ที่ใช้การย่อยร่วมกับกากน้ำตาล โดยพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนของกากน้ำตาลให้สูงขึ้น จากอัตราส่วน 4:1 เป็น 3:2 ทำให้ปริมาตรแก๊สมีเทนสะสมเพิ่มขึ้นจาก 1,674 เป็น 1,769 mL แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกากน้ำตาลจากอัตราส่วน 3:2 เป็น 2:3 ส่งผลให้ปริมาตรแก๊สมีเทนสะสมสูงสุดลดต่ำลง ดังนั้น อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลที่เหมาะสมที่สุดจึงเท่ากับ 3:2 ได้ปริมาตรแก๊สมีเทนสะสมสูงสุดเท่ากับ 1,769 mL/L ซึ่งสูงกว่าการใช้น้ำกากส่าหรือกากน้ำตาลเป็นสับสเตรทชนิดเดียว (อัตราส่วน 5:0 และ 0:5 ตามลำดับ)

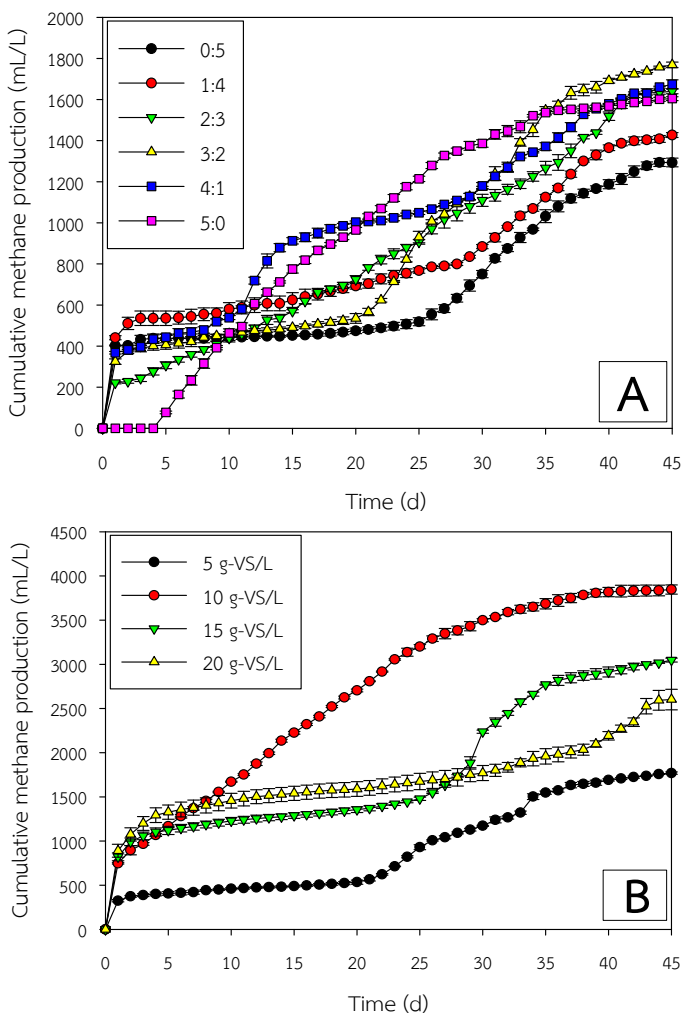


Figure 1 Cumulative methane production (mL/L)

- A) Experiment 1 – Effect of vinasse to molasses ratio by fixing substrate concentration of 5 g-VS/L
 B) Experiment 2 – Effect of substrate concentration by fixing vinasse to molasses ratio of 3:2

การทดลองที่ 2 ผลของความเข้มข้นสับสเตรทที่มีต่อปริมาณแก๊สมีเทนสะสม โดยใช้ อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 1 เท่ากับ 3:2 แสดงในภาพที่ 1B (Figure 1B) ซึ่งจะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของสับสเตรทที่แตกต่างกัน ไม่ส่งผลต่อระยะพักของจุลินทรีย์ กลุ่มผลิตมีเทน เนื่องจากทุกทริทเมนต์มีการผลิตมีเทนภายในวันที่ 1 ของการหมัก โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสับสเตรทจาก 5 เป็น 10 g-VS/L ส่งผลให้ปริมาณแก๊สมีเทนสะสมเพิ่มขึ้นจาก 1,769 เป็น 3,847 mL/L หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 2.2 เท่า แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสับสเตรทให้สูงกว่า 10 g-VS/L ส่งผลให้ปริมาณแก๊สมีเทนสะสมมีแนวโน้มที่ลดต่ำลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งทริทเมนต์ที่ใช้ความเข้มข้นของสับสเตรทเท่ากับ 20 g-VS/L ส่งผลให้ปริมาณแก๊สมีเทนสะสมมีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 2,601 mL/L

1.2 ผลของอัตราส่วนและความเข้มข้นของสับสเตรทที่มีต่อค่าผลได้ของมีเทน ประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดี และค่า pH ของน้ำหมัก

ค่าผลได้ของมีเทน ประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดี และค่า pH ของน้ำหมักหลังจากกระบวนการหมัก (effluent) เมื่อใช้อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลและความเข้มข้นของสับสเตรทที่แตกต่างกัน โดยพบว่าทริทเมนต์ที่มีปริมาณแก๊สมีเทนสะสมสูง จะมีค่าผลได้ของมีเทนที่สูงตามไปด้วย ซึ่งทริทเมนต์ที่ใช้อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลเท่ากับ 3:2 และใช้ความเข้มข้นของสับสเตรทเท่ากับ 10 g-VS/L มีค่าผลได้ของมีเทนสูงที่สุดเท่ากับ 384.7 mL/g-VS ในขณะที่ทริทเมนต์ที่ใช้ความเข้มข้นของสับสเตรท 20 g-VS/L มีค่าผลได้ของมีเทนต่ำที่สุดเท่ากับ 130.1 mL/g-VS ดังตารางที่ 1 (Table 1)

Table 1 Methane yield, COD removal efficiency, and pH of fermentation effluent

Vinasse to molasses ratio	Substrate concentration (g-VS/L)	Methane yield (mL/g-VS)	COD (g-COD/L)		COD Removal efficiency (%)	pH of effluent
			Initial	Effluent		
0:5	5	258.8±4.2	5.88±0.08	2.07±0.07	64.79±1.25	6.83±0.05
1:4	5	285.5±2.4	5.82±0.09	1.69±0.04	70.96±0.32	6.96±0.07
2:3	5	328.0±2.4	5.77±0.04	1.13±0.04	80.41±0.72	7.01±0.07
3:2	5	353.8±2.7	5.71±0.04	0.66±0.03	88.44±0.57	7.19±0.06
4:1	5	334.8±4.3	5.65±0.10	1.03±0.06	81.77±0.81	7.15±0.06
5:0	5	320.9±1.9	5.62±0.08	1.14±0.08	79.71±1.17	7.09±0.09
3:2	5	353.8±2.7	5.71±0.05	0.66±0.06	88.44±1.06	7.19±0.06
3:2	10	384.7±5.2	11.42±0.06	0.96±0.07	91.59±0.65	7.08±0.08
3:2	15	203.2±1.5	16.41±0.07	8.18±0.10	50.15±0.39	5.83±0.08
3:2	20	130.1±5.8	21.80±0.10	14.79±0.13	32.15±0.31	4.80±0.09

ประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดีของแต่ละทริทเมนต์ มีค่าแตกต่างกันตามอัตราส่วนและความเข้มข้นของสับสเตรท ดังแสดงในตารางที่ 1 (Table 1) ซึ่งมีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับปริมาณแก๊สมีเทนสะสม และค่าผลได้ของมีเทน กล่าวคือ ทริทเมนต์ที่มีปริมาณแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนสูง จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดีสูงตามไปด้วย โดยทริทเมนต์ที่ใช้อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลเท่ากับ 3:2 และใช้ความเข้มข้นของสับสเตรทเท่ากับ 10 g-VS/L มีประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดีสูงที่สุดเท่ากับ 91.59% และมีค่า pH ของน้ำหมักหลังจากกระบวนการหมักเท่ากับ 7.08 ซึ่งมีสถานะเป็นกลาง โดยที่ค่า pH ของน้ำหมักหลังจากกระบวนการหมักจะมีค่าที่สอดคล้องกันกับประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดี โดยจะเห็นได้ว่าทริทเมนต์ที่ใช้ความเข้มข้นของสับสเตรทเท่ากับ 20 g-VS/L มีประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอโอดีต่ำที่สุดเท่ากับ 32.15 % และมีค่า pH เท่ากับ 4.80 ซึ่งมีสถานะเป็นกรด

2. การศึกษาปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์ของการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสมเพื่อประเมินระยะเวลาที่เก็บและอัตราภาวะบรรทุกสารอินทรีย์

ค่า k ได้จากค่าความชันของกราฟสมการเส้นตรงปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสม คือ การใช้อัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลเท่ากับ 3:2 และใช้ความเข้มข้นของ

สับสเตรทเท่ากับ 10 g-VS/L จากภาพที่ 2 (Figure 2) จะเห็นได้ว่า สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งสามารถใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการผลิตมีเทน และหาค่า k จากค่าความชันได้ โดยมีค่า R^2 ของสมการเส้นตรงเท่ากับ 0.901 และได้ค่า k เท่ากับ 0.135 d^{-1}

เมื่อนำค่า k มาแทนค่าในสมการที่ 2 เพื่อหาค่า HRT และนำค่า HRT มาคำนวณหาค่า OLR โดยใช้สมการที่ 3 พบว่าค่า HRT ที่คำนวณได้ มีค่าเท่ากับ 30 d และค่า OLR มีค่าเท่ากับ 0.34 g-VS/L.d ตามลำดับ

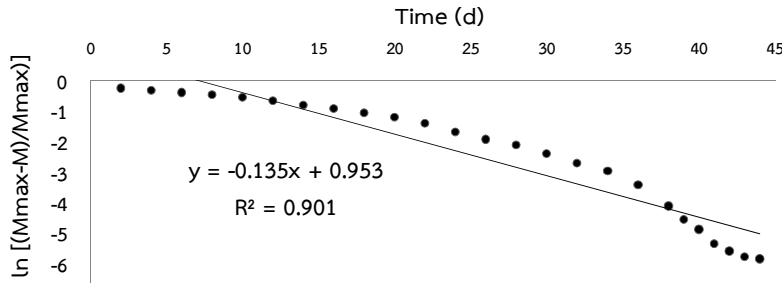


Figure 2 Linear graph of first-order reaction of methane production at optimum conditions

อภิปรายผล

การใช้กากน้ำตาลย่อยร่วมกับน้ำกากส่า ช่วยลดระยะพัก (lag phase) ของจุลินทรีย์กลุ่มผลิตมีเทนให้สั้นลง ส่งผลให้ปริมาณแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้น้ำกากส่าเป็นสับสเตรทชนิดเดียว เนื่องจากกากน้ำตาลมีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำตาลซูโครสที่ย่อยสลายได้ง่าย จึงเป็นการกระตุ้นการทำงานของจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศให้สูงขึ้น และเป็นการช่วยเจือจางสารประกอบในกลุ่มซัลเฟต และฟีนอลที่อยู่ในน้ำกากส่า ซึ่งเป็นสารกลุ่มที่ยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์ (Xu et al., 2018) โดยมีอัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลที่เหมาะสมเท่ากับ 3:2 ซึ่งเมื่อปรับอัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลเป็น 2:3 และ 1:4 พบว่าปริมาณแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าการใช้กากน้ำตาลในอัตราส่วนที่สูงขึ้นส่งผลกระทบต่อจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ เนื่องจากในกากน้ำตาลส่วนมากมีประจุโซเดียม (Na^+) และโพแทสเซียม (K^+) ความเข้มข้นสูงอยู่ในช่วง 10-50 กรัมต่อลิตร ทำให้การใช้กากน้ำตาลในอัตราส่วนที่สูง จะเป็นการเพิ่มประจุโซเดียมและโพแทสเซียมในกระบวนการหมักจนเกิดการยับยั้งกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพได้ (Fang et al., 2011) ดังนั้น จึงควรใช้กากน้ำตาลในอัตราส่วนที่เหมาะสม เพื่อไม่เป็นการยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ ซึ่งงานวิจัยของ Vrieze et al. (2015) ได้รายงานผลการใช้กากน้ำตาลเป็นสับสเตรทในกระบวนการย่อยร่วมกับกากตะกอนเร่งจากระบบบำบัดน้ำเสีย โดยทำการหมักแบบต่อเนื่องเปรียบเทียบกับหมักที่ใช้กากตะกอนเร่งจากระบบบำบัดน้ำเสียเพียงชนิดเดียว กับถังหมักที่ใช้การย่อยร่วมระหว่างกากตะกอนเร่งจากระบบบำบัดน้ำเสียกับกากน้ำตาล ผลการวิจัยพบว่า อัตราส่วนของกากน้ำตาลต่อกากตะกอนเร่งจากระบบบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมเท่ากับ 1:9 ส่งผลให้อัตราการผลิตแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นถึง 67% โดยมีอัตราการผลิตแก๊สมีเทนสูงที่สุดเท่ากับ 1.01 ลิตรต่อลิตรถังหมักต่อวัน เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Albanes et al. (2016) ซึ่งได้ศึกษากระบวนการย่อยแบบไร้อากาศเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้การย่อยร่วมระหว่างน้ำกากส่าและกากน้ำตาล มีการแปรผันอัตราส่วนและความเข้มข้นที่เหมาะสม

ผลการทดลองพบว่ากากน้ำตาลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ ส่งผลให้อัตราการผลิตไฮโดรเจนและประสิทธิภาพในการย่อยสลายสับสเตรทสูงขึ้น ซึ่งอัตราส่วนของน้ำกากส่าต่อกากน้ำตาลที่เหมาะสมเท่ากับ 66% ต่อ 33% ตามลำดับ และความเข้มข้นของสับสเตรทที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 6 g-COD/L

ในด้านความเข้มข้นของสับสเตรท พบว่าเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อปริมาตรแก๊สมีเทนสะสม ค่าผลได้ของมีเทน และประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดี โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสับสเตรทจาก 5 เป็น 10 g-VS/L พบว่าปริมาตรแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนเพิ่มขึ้นถึง 2.2 และ 1.1 เท่า ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสับสเตรทเป็นการเพิ่มแหล่งคาร์บอนให้กับกลุ่มจุลินทรีย์ในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ กิจกรรมการย่อยสลายและผลิตแก๊สมีเทนของจุลินทรีย์จึงมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นตามไปด้วย ดังจะเห็นได้จากประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดีของทรีทเมนต์ที่ใช้ความเข้มข้น 10 g-VS/L มีค่าสูงที่สุด ดังตารางที่ 1 (Table 1) แต่เมื่อความเข้มข้นของสับสเตรทเพิ่มขึ้นจาก 10 g-VS/L เป็น 15 และ 20 g-VS/L ปริมาตรแก๊สมีเทนสะสมและค่าผลได้ของมีเทนมีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากทฤษฎีของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ ที่ประกอบไปด้วยการทำงานของจุลินทรีย์ 2 กลุ่มหลักที่มีสภาวะในการเจริญเติบโตแตกต่างกัน กล่าวคือ จุลินทรีย์ที่ทำหน้าที่ย่อยสลายสารอินทรีย์และผลิตกรดในช่วงแรกของกระบวนการหมัก เป็นจุลินทรีย์กลุ่มที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์และเจริญเติบโตได้ไว ชอบค่า pH ต่ำ อยู่ในช่วง 4.5 - 5.5 (Fang & Liu, 2002) ในขณะที่จุลินทรีย์กลุ่มสร้างกรดอะซิติกและผลิตแก๊สมีเทน ซึ่งทำหน้าที่ในช่วงท้ายของกระบวนการหมักเป็นจุลินทรีย์กลุ่มที่มีการเจริญเติบโตช้า และชอบค่า pH เป็นกลาง อยู่ในช่วง 6.8-7.2 (Ward et al., 2008)

ดังนั้น การใช้สับสเตรทที่ย่อยสลายง่ายและมีความเข้มข้นสูง จะทำให้จุลินทรีย์กลุ่มผลิตกรดมีอัตราการย่อยสลายและผลิตกรดอินทรีย์ออกมาอย่างรวดเร็ว จนทำให้จุลินทรีย์กลุ่มผลิตมีเทนที่มีอัตราการเจริญเติบโตต่ำ ไม่สามารถเปลี่ยนกรดอินทรีย์เหล่านั้นให้กลายเป็นแก๊สมีเทนได้ทันต่อปริมาณกรดที่ถูกสร้างขึ้น ทำให้กรดอินทรีย์สะสมอยู่ในระบบมาก ส่งผลให้ค่า pH ลดต่ำลงจนไม่เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์กลุ่มผลิตมีเทน กระบวนการผลิตมีเทนจึงเสียสมดุลและหยุดชะงักลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกำจัดค่าซีโอดีของทรีทเมนต์ที่ใช้ความเข้มข้น 15 และ 20 g-VS/L มีค่าเพียง 50.15 และ 32.15% ตามลำดับ ดังตารางที่ 1 (Table 1) รวมถึงค่า pH ของน้ำหมักเมื่อสิ้นสุดกระบวนการหมักที่มีค่าเป็นกรด

นอกจากนี้ ผลการศึกษาด้านปฏิบัติการทางจลนพลศาสตร์ของการผลิตมีเทนที่สภาวะเหมาะสมแสดงให้เห็นว่าสมการปฏิกริยาอันดับหนึ่งสามารถใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกริยาของกระบวนการผลิตมีเทนจากการทดลองในกระบวนการหมักแบบกะได้ โดยค่า k ที่ได้จากสมการเส้นตรงสามารถนำไปคำนวณหาค่า HRT และ OLR ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการหมักแบบต่อเนื่องได้ แต่ทั้งนี้ ควรมีการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการโดยแปรผันค่า HRT หรือ OLR ในช่วงที่ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ เพื่อให้ได้ค่า HRT หรือ OLR ที่เหมาะสมที่สุด ก่อนที่จะนำไปใช้ออกแบบระบบในการใช้งานจริงต่อไป

สรุปผลการวิจัย

การย่อยร่วมระหว่างน้ำกากส่ากับกากน้ำตาลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตมีเทนและการกำจัดค่าซีโอดีในกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศให้สูงขึ้นได้ เมื่อเทียบกับการใช้น้ำกากส่าเป็นสับสเตรทชนิดเดียว โดยที่ความเข้มข้นของสับสเตรทเป็นปัจจัยสำคัญของการผลิตมีเทนที่จะต้องควบคุม

ให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม เพื่อเป็นการรักษาสมดุลของค่า pH และเสถียรภาพโดยรวมของกระบวนการย่อยแบบไร้อากาศ นอกจากนี้ สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งยังสามารถใช้ในการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการผลิตมีเทนจากการทดลองในกระบวนการหมักแบบกะได้ ทำให้สามารถประเมินค่า HRT และ OLR ที่เหมาะสมกับกระบวนการหมักแบบต่อเนื่อง ซึ่งเป็นข้อมูลสำคัญสำหรับใช้ในการศึกษาและออกแบบระบบบำบัดน้ำกากส่าในการใช้งานจริงต่อไปได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากกองทุนพัฒนาการวิจัยและบริหารจัดการงานวิจัย มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ประจำปีงบประมาณ 2560 (ทุนวิจัยเพื่อส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ สัญญารับทุนเลขที่ RDI-2-60-2-45) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท เอกรัฐพัฒนา จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำกากส่าสำหรับใช้ในการวิจัย ขอขอบคุณคณะเทคโนโลยีการเกษตรและอาหาร ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการของกลุ่มวิจัยการพัฒนาระบบการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารมูลค่าเพิ่มจากชีวมวลทางการเกษตร ทุนส่งเสริมกลุ่มวิจัย (เมธีวิจัยอาวุโส สกว. สัญญาเลขที่ RTA 5980004) มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สชีวภาพจากการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- Albanez R, Lovato G, Zaiat M. et al. 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*. 2016; 41: 20473-20484.
- American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington D.C.: American Public Health Association; 1995.
- Angelidaki I, Ellegaard L. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants; status and future trends. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2003; 109(1-3): 95-106.
- Department of Alternative Energy Development and Efficiency. *Current Ethanol Production Plant in Thailand*, 2017. Available at: http://www.dede.go.th/ewt_dl_link.php?nid=329. Accessed January 8, 2018.
- Esposito G, Frunzo L, Giordano A. et al. Anaerobic co-digestion of organic wastes, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 2012; 11: 325-341.
- Fang C, Boe K, Angelidaki I. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure; focusing on sodium and potassium inhibition, *Bioresource Technology*. 2011; 102: 1005-1011.
- Fang HHP, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture, *Bioresource Technology*. 2002; 82: 87-93.
- Linke B. Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing, *Biomass and Bioenergy*. 2006; 30: 892-896.
- Lutz H, Esuoso K, Kutubuddin M. et al. Low temperature conversion of sugar-cane by-products, *Biomass and Bioenergy*. 1998; 15(2): 155-162.
- Mariano AP, Crivelaro SHR, Angelis DF, Bonotto DM. The use of vinasse as an amendment to ex-situ bioremediation of soil and groundwater contaminated with diesel oil, *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2009; 52(4): 1043-1055.

- Moraes BS, Zaiat M, Bonomi A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015; 44: 888-903.
- Napolini BF, Machado ACO, Cravo Junior WB, Freire DMG, Cammarota MC. Bioconversion of sugarcane vinasse into high-added value products and energy, *BioMed Research International*. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/8986165>.
- Owen WF, Stuckey DC, Healy JB. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Research*. 1979; 13(6): 485-492.
- Parnaudeau V, Condom N, Oliver R. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes, *Bioresource Technology*, 2008; 99: 1553-1562.
- Patra S, Sangyoka S, Boonmee M. et al. Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33: 5256-5265.
- Vrieze JD, Plovie K, Verstraete W. et al. Co-digestion of molasses or kitchen waste with high-rate activated sludge results in a diverse microbial community with stable methane production. *Journal of Environmental Management*. 2015; 152: 75-82.
- Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, *Bioresource Technology*. 2008; 99: 7928-7940.
- Wilkie AC, Riedesel KJ, Owens JM. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks, *Biomass and Bioenergy*. 2000; 19: 63-102.
- Xia Y, Cai L, Zhang T. et al. Effects of substrate loading and co-substrates on thermophilic anaerobic conversion of microcrystalline cellulose and microbial communities revealed using high-throughput sequencing, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012; 37: 13652-13659.
- Xu R, Zhang K, Liu P. et al. A critical review on the interaction of substrate nutrient balance and microbial community structure and function in anaerobic co-digestion, *Bioresource Technology*. 2018; 247: 1119-1127.
- Zheng XJ, Yu HQ. Inhibitory effects of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures, *Journal of Environmental Management*. 2005; 74: 65-70.