



การเพิ่มปริมาณมีเทนจากกากมันสำปะหลัง ด้วยกระบวนการย่อยสลายด้วยสารต่างและความร้อนร่วมกับเศษเหล็ก

ธัญชนก พรตอน นิตยา บุญเทียน* ฉัตรลดา เพี้ยชัย และ Mohamad Padri

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 08 0481 0955 อีเมล: n.boontian@sut.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2020.12.006

รับเมื่อ 11 มีนาคม 2563 แก้ไขเมื่อ 27 เมษายน 2563 ตอบรับเมื่อ 8 มิถุนายน 2563 เผยแพร่ออนไลน์ 14 ธันวาคม 2563

© 2021 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

การเพิ่มปริมาณมีเทน (CH_4) จากกากมันสำปะหลัง เกิดขึ้นเมื่อทำลาย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน งานวิจัยนี้ใช้กระบวนการย่อยสลายด้วยด่าง (Alkaline Hydrolysis) และความร้อนร่วมกับเศษเหล็ก (Scrap Iron) ความเข้มข้น 50 ก.เศษเหล็ก/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ระยะเวลาเก็บกัก (HRT) 20 วัน ดำเนินการทดลองแบบกึ่งต่อเนื่องในถังกวนสมบูรณ์ จำนวนทั้งสิ้น 3 สภาวะ (Con.) คือ Con. 1 ปรับ pH กากมันสำปะหลังเป็น 7 Con. 2 ใช้ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน ปรับ pH 10 ควบคุมอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที และ Con. 3 ควบคุมการทดลองเหมือน Con. 2 และเติม Scrap Iron ที่ Con. 3 ปริมาณ CH_4 มีค่าสูงสุด 0.90 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมดเพิ่มขึ้น 2.00 เท่าของ Con. 1 และเพิ่มขึ้น 1.55 เท่าของ Con. 2 เมื่อสิ้นสุดการทดลอง Scrap Iron อยู่ในรูป Fe^{2+} 15.90% และ Fe^{3+} 84.10% (อยู่ในรูป Fe_3C สูงที่สุด) เนื่องจากจุลินทรีย์นำอิเล็กตรอนของเหล็ก (Fe^{2+}) ไปใช้มีผลต่อการลดลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ส่งผลทำให้เกิด CH_4 เพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาปริมาณ CH_4 ใน Con. 3 มีค่าแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($\alpha < 0.05$) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อเปรียบเทียบกับ Con. 1 และ Con. 2 ทดสอบสถิติ One-Way ANOVA : Post-hoc Tukey งานวิจัยนี้สามารถประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมก๊าซชีวภาพที่เกิดการถ่ายเทพลังงานความร้อนเกิดขึ้นขณะที่เครื่องผลิตไฟฟ้าจากก๊าซชีวภาพทำงาน ใช้ร่วมกับ Scrap Iron ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเครื่องจักรกลมาใช้ประโยชน์ ในกรณีที่ไม่มีความร้อนเหลือทิ้งและ Scrap Iron ไม่จำเป็นต้องใช้กระบวนการย่อยสลายแบบ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับ CH_4 ใน Con. 1 และ Con. 2 มีค่าไม่แตกต่างกัน เมื่อทดสอบสถิติ Pair t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ: กากมันสำปะหลัง ความร้อน สารต่าง มีเทน เศษเหล็ก

การอ้างอิงบทความ: ธัญชนก พรตอน, นิตยา บุญเทียน, ฉัตรลดา เพี้ยชัย และ Mohamad Padri, “การเพิ่มปริมาณมีเทนจากกากมันสำปะหลัง ด้วยกระบวนการย่อยสลายด้วยสารต่างและความร้อนร่วมกับเศษเหล็ก,” *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 31, ฉบับที่ 2, หน้า 216–230, เม.ย.-มิ.ย. 2564.



Enhanced Methane Production from Cassava Pulp by Using Alkaline Hydrolysis and Heat with Scraps Iron

Thunchanok Phorndon, Nittaya Boontian*, Chatlada Piasai and Mohamad Padri

School of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 08 0481 0955, E-mail: n.boontian@sut.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2020.12.006

Received 11 March 2020; Revised 27 April 2020; Accepted 8 June 2020; Published online: 14 December 2020

© 2021 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Methane (CH_4) production from cassava pulp can be increased when cellulose, hemicellulose, and lignin are optimally degraded. In this study, alkaline hydrolysis and heat combined with scrap iron at a concentration of 50 g Scrap iron/kg TVS were processed in Hydraulic Retention Time (HRT) of 20 days. Semi-continuous experiments were conducted in a completely stirred tank reactor in 3 conditions (Con.). In Con. 1, the pH of cassava waste was adjusted to 7. In Con. 2, pH 10 cassava waste was used in alkaline hydrolysis with heat at the controlled temperature of 100 degrees Celsius for 30 minutes. Con. 3 was like Con. 2 with additional scrap iron. CH_4 content had a maximum value of $0.90 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg TVS}$ in Con. 3, increasing by 2.00 times from Con. 1 and 1.55 times from Con. 2. After experiments, scrap iron was found in the form of Fe^{2+} (15.90 %) and Fe^{3+} (84.10 %) (the highest in the form of Fe_3C) because when the microbes used iron electrons (Fe^{2+}), they reduced carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S) and caused the increase of CH_4 . When considering the amount of CH_4 in Con. 3, there were significant differences ($\alpha < 0.05$) at a 95% confidence level compared with Con. 1 and Con. 2 using One-Way ANOVA : Post-hoc Tukey. This result can be applied to the biogas industries in which heat transfer energy occurs when the biogas power generator works simultaneously with scrap iron, waste material from the machinery industry. In the absence of waste heat and scrap iron, it is not necessary to use Alkaline hydrolysis with heat because when comparing CH_4 in Con. 1 and Con. 2, there was no significant difference in the Pair t-test at a 95% confidence level.

Keywords: Cassava Pulp, Heat, Alkaline, Methane, Scrap Iron

Please cite this article as: T. Phorndon, N. Boontian, C. Piasai, and M. Padri, "Enhanced methane production from cassava pulp by using alkaline hydrolysis and heat with scraps iron," *The Journal of KMUTNB*, vol. 31, no. 2, pp. 216-230, Apr.-Jun. 2021 (in Thai).

1. บทนำ

กระบวนการเกิดก๊าซชีวภาพมี 4 ขั้นตอน 1) Hydrolysis เป็นการย่อยสารโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก 2) Acidogenesis เปลี่ยนจากสารโมเลกุลเล็ก โดยใช้จุลินทรีย์พวกสร้างกรด (Acid Former Bacteria) ส่วนใหญ่ คือ กรดอะซิติก (Acetic Acid) และกรดโพรพิโอนิก (Propionic Acid) 3) Acetogenesis เปลี่ยนให้เป็นกรดไขมันระเหยง่าย (Volatile Fatty Acids; VFAs) ที่มีอะตอมไม่เกินสองอะตอม ประกอบด้วยกรดอะซิติก คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไฮโดรเจน (H_2) และ 4) Methanogenesis เป็นการผลิตมีเทน (Methane, CH_4) CO_2 ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และก๊าซอื่นๆ [1]

กากมันสำปะหลังมีองค์ประกอบของ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เป็นองค์ประกอบของเส้นใย ทำให้จุลินทรีย์ย่อยสลายกากมันสำปะหลังได้น้อย ซึ่งทำให้ CH_4 ลดลง การย่อยแ่งและเซลลูโลสทำได้โดยการ Hydrolysis เป็นการกำจัดลิกนินที่เปรียบเสมือนผนังของเซลล์ [2] จากการศึกษาของ Luo [3] ใช้กากมันสำปะหลัง ทำการปรับ pH ให้เป็น 6.5 พบว่า ได้ CH_4 0.25 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด จากการศึกษาของ Cheng และคณะ [4] พบว่า การเพิ่มปริมาณ CH_4 ต้องกำจัดลิกนินก่อนด้วยกระบวนการ Hydrolysis เพื่อเปลี่ยนแ่งเป็นกลูโคส การย่อยแ่งและเซลลูโลสทำได้โดยการย่อยสลายด้วยกรด (Acid Hydrolysis) การย่อยสลายด้วยสารต่าง (Alkaline Hydrolysis) และการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (Enzymatic Hydrolysis) จากการศึกษาของ Yoonan [5] พบว่า การใช้ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน สามารถเปลี่ยนแ่งและเซลลูโลสจากกากมันสำปะหลังให้กลายเป็นกลูโคส หรือน้ำตาลรีดิวิซ์ โดยใช้ Acid Hydrolysis ร่วมกับความร้อนที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที ที่ความเข้มข้นของกรดแตกต่างกัน โดยที่ 0.1 โมลาร์ (Molarity; M) สามารถเพิ่มน้ำตาลรีดิวิซ์ 66.28% ที่ 0.025 โมลาร์ สามารถเพิ่มน้ำตาลรีดิวิซ์ 63.29% และที่ 0.25 โมลาร์ สามารถเพิ่มน้ำตาลรีดิวิซ์ 30.36% จากการศึกษาของสิริวรรณ [6] พบว่า การเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตน้ำตาลรีดิวิซ์จากกากมันสำปะหลังความเข้มข้น 2%TS โดยการบำบัดขั้นต้นด้วย

กรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 60 นาที สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.25 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด และจากงานของ Appels และคณะ [7] ทำการศึกษา Alkaline Hydrolysis เพื่อปรับสภาพตะกอนจุลินทรีย์ร่วมกับความร้อน ซึ่งสามารถเพิ่ม CH_4 ได้ 55–65% สอดคล้องกับการศึกษาของ Kim และคณะ [8] พบว่า สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการ Hydrolysis ตะกอนจุลินทรีย์สูงถึง 2 เท่า เมื่อปรับสภาพด้วย Alkaline Hydrolysis โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH) pH 9 ร่วมกับความร้อน สามารถแตกโครงสร้างของลิกนินและลดการเกิดผลึกของเซลลูโลสได้ เนื่องจากลิกนินเปรียบเสมือนผนังป้องกันไม่ให้เอนไซม์เข้าไปย่อยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส กระบวนการปรับสภาพจึงมีความจำเป็นเพื่อกำจัดลิกนิน และปรับโครงสร้างของเซลลูโลสให้อยู่ในสภาพที่เหมาะสมต่อการ Hydrolysis เพื่อกลายเป็นกลูโคส หรือน้ำตาลรีดิวิซ์ [9] และไม่มีพิษต่อจุลินทรีย์เมื่อเปรียบเทียบกับ Acid Hydrolysis โดยการใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือไนตริก (Nitric Acid) มีผลทำให้ผลผลิต CH_4 ลดลง เพราะทำให้เกิดเป็น H_2S และไนโตรเจน (Nitrogen) ซึ่งเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ เพราะทำให้ค่า pH ลดลง [10] จากการศึกษาของกิตติกานท์ [11] ทำการเพิ่มปริมาณ CH_4 จากกากมันสำปะหลังด้วยวิธี Alkaline Hydrolysis ปรับ pH 13 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที HRT 30 วัน มีค่า CH_4 เท่ากับ 1.2 ลบ.ม./กก. ของแข็งทั้งหมด ซึ่งมากกว่ากากมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการ Hydrolysis ถึง 3 เท่า

การศึกษาของ Feng ใช้เศษเหล็ก (Scrap Iron) มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอน (e^-) ที่ดี ($E^0 = -0.447$) ซึ่งทำให้ CH_4 เพิ่มขึ้น Scrap Iron 20 ก./ล. สำหรับตะกอนจุลินทรีย์พบว่า เหล็กช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการ Hydrolysis โปรตีนและเซลลูโลส โดยโปรตีน VFAs และ CH_4 เพิ่มขึ้น 21.9 37.3 และ 43.5% ตามลำดับ [12] นอกจากนี้ Zhang [13] ศึกษาการเพิ่มปริมาณ CH_4 โดยใช้ Alkaline Hydrolysis ปรับ pH 10 Scrap Iron 10 ก./ล. ในขั้นตอน Methanogenesis พบว่า CH_4 เพิ่มขึ้น 91.5% จากชุดควบคุม จากการศึกษาของ Wei และคณะ [14] ใช้ Scrap Iron 1, 4 และ 20 ก./ล. พบว่า

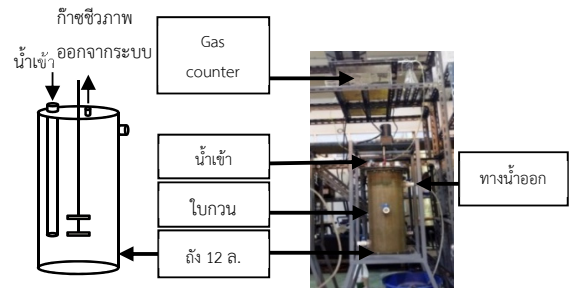
ที่ 20 ก./ล. ได้ CH_4 สูงสุด 0.44 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ในกรณีที่ไม่มีปริมาณ Scrap Iron เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ 26.90% จากการศึกษาของ Kong และคณะ [14] ใช้ Scrap Iron ในน้ำเสีย สามารถผลิต CH_4 ได้ 0.60 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด และจากการศึกษาของ Zhen และคณะ [15] ทำการทดลองโดยใช้ Steel Wool หรือฝอยขัดหม้อ มาใช้ในงานเกี่ยวกับน้ำเสีย พบว่าสามารถเพิ่มปริมาณ CH_4 0.18 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด [16] เหล็กเกิดการกัดกร่อน ทำให้เกิดไอออนของเหล็ก (Fe^{2+}) กับ e^- ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ (1)) เกิดขึ้น จุลินทรีย์นำ e^- ไปใช้เป็นพลังงาน ถูกเก็บอยู่ในรูปสารตัวกลาง ได้แก่ NADH คิวโนน ไฮโดโครม เมื่อสารตัวกลางถูกออกซิไดซ์ e^- ก็จะถูกส่งต่อเป็นทอดๆ ในกระบวนการขนส่ง e^- ระหว่างที่ e^- ถูกส่งต่อเป็นทอดๆ นั่นก็จะให้พลังงานแก่จุลินทรีย์ ดังการศึกษาของ Sujira [17]

จากงานวิจัยข้างต้นพบว่า การทำลายเส้นใยจากมันสำปะหลังที่ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินสามารถย่อยสลายด้วยกระบวนการแตกต่างกัน เพื่อผลิตมีเทน งานวิจัยนี้ศึกษาผลของ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน และในขั้นตอน Methanogenesis เติมน Scrap Ion ต่อปริมาณมีเทนที่เกิดขึ้นจากกากมันสำปะหลัง ทั้งนี้ Scrap Ion นำมาจากเศษวัสดุที่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเครื่องจักรกล

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 คำพารามิเตอร์ที่ต้องการศึกษา

วิเคราะห์พารามิเตอร์ก่อนเข้าระบบและหลังปิดระบบ คือ 1) ปริมาณของแข็งทั้งหมด (Total Solids; TS) อบแห้งที่ 103–105 องศาเซลเซียส 2) ของแข็งระเหยได้ทั้งหมด (Total Volatile Solids; TVS) อบแห้งที่ 103–105 องศาเซลเซียส 3) ปริมาณกรดไขมัน (Volatile Fatty Acids; VFAs) วิเคราะห์ด้วย Direct Titration Method 4) ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (Total Kjeldahl Nitrogen; TKN) วิเคราะห์ด้วย Kjeldahl 5) ปริมาณฟอสฟอรัส (Total Phosphate; TP) 6) ปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Chemical Oxygen Demand; COD) 7) ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH Meter)

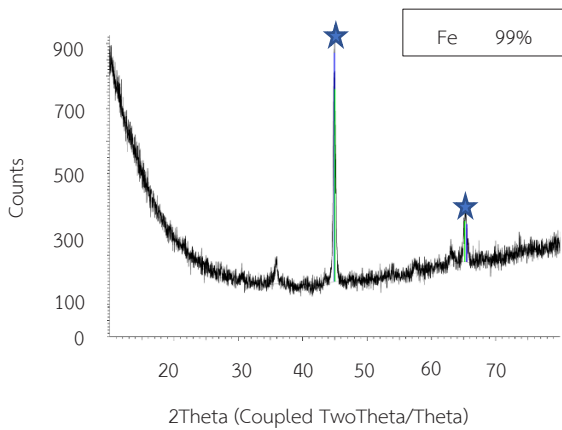


รูปที่ 1 ถังกวนสมบูรณ (Completely Stirred Tank Reactor; CSTR) ขนาด 12 ล.

8) ความเป็นด่าง (Alkalinity; Alk.) และ 9) ปริมาณของแข็งแขวนลอยที่ละลายได้ (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids; MLVSS) เพาที่ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดในน้ำเสีย วิเคราะห์โดยใช้วิธี Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water [18]

2.2 การทดลองระบบ CSTR และวิเคราะห์ Scrap Iron

ถังมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 ซม. สูง 38 ซม. มีปริมาตร 12 ล. โดยจะป้อนอาหารเข้าทางน้ำเข้า และเกิดการกวนสมบูรณโดยการกวนของใบกวน จะทำการวัด CH_4 , CO_2 , O_2 และ H_2S ที่ออกจากระบบจากทางด้านบน โดยใช้เครื่อง Geotech รุ่น Biogas 5000 และทำการเก็บตัวอย่างน้ำออกทางน้ำออกที่อยู่บริเวณด้านข้างของถังกวนสมบูรณ ดังรูปที่ 1 โดยถังกวนสมบูรณ (Completely Stirred Tank Reactor; CSTR) นำมาใช้เพื่อทำให้เกิดการสัมผัสระหว่างจุลินทรีย์กับของเสียได้อย่างทั่วถึง [19] และมีการใช้งานจริง โดยงานวิจัยนี้ใช้ HRT 20 วัน F/M ratio 0.5 และมีค่า OLR 2.96 กก./ลบ.ม. ต่อวัน ทำการทดลองแบบกึ่งต่อเนื่อง ให้อาหารวันละ 1 ครั้ง และความเร็วรอบใบกวน 70 รอบต่อนาที และทำการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM) รุ่น JEOL 6010LV ใช้ศึกษาลักษณะภายนอกของวัตถุ และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ของ BRUKER axsrุ่น D8 ADVANCE เป็นเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบน



รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron เริ่มต้น ด้วยเครื่อง XRD และ SEM

ของรังสีเอกซ์ โดยนำรังสีเอกซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดของสารประกอบ ซึ่งค่าองค์ประกอบทางเคมีของ Scrap Iron ทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ได้ Fe 99% ดังรูปที่ 2 โดยทำการแช่ Scrap Iron 33.95 ก. ในน้ำเสียโรงงานแป่งมันสำปะหลังสภาวะกรด 5.06 ล. (ใช้เป็นอาหารระบบได้ 90 วัน)

2.3 การทดลองสภาวะ Alkaline Hydrolysis และความ ร้อนร่วมกับ Scrap Iron

การทดลอง มี 4 ขั้นตอน 1) กากมันสำปะหลังผสมกับน้ำเสียโรงงานแป่งมันสำปะหลัง เนื่องจากน้ำเสียเป็นสิ่งที่โรงงานต้องทำการกำจัดทิ้ง จึงได้นำมาใช้ให้เกิดประโยชน์เพิ่มขึ้น โดยนำมาผสมกับกากมันสำปะหลัง ที่ 3%TS ดังงานของอุษา [20] งานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนกากมันสำปะหลังผสมกับน้ำเสียโรงงานแป่งมันสำปะหลัง ที่ 100 ก. : 650 มล. (3.02%TS) ดังตารางที่ 1 และกากมันสำปะหลังมีองค์ประกอบ ดังตารางที่ 2 องค์ประกอบของกากมันสำปะหลังแตกต่างกันตามคุณภาพของหัวมันสำปะหลังและประสิทธิภาพในการสกัดแบ่งในกระบวนการผลิตแป่งมันสำปะหลังของแต่ละโรงงานโดยองค์ประกอบส่วนใหญ่ของกากมันสำปะหลังแห้ง คือ แป่ง มีปริมาณเฉลี่ย 60.75% โดยน้ำหนัก รองลงมาคือ เส้นใย (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ

ลิกนิน) ประมาณ 12–20% โดยน้ำหนัก สำหรับปริมาณของโปรตีน ไขมัน และเถ้า พบในปริมาณที่ต่ำ 2) ปรับ pH เป็น 10 ด้วย NaOH ความเข้มข้น 5 N ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที 3) ตั้งตัวอย่างอุณหภูมิห้อง ปรับ pH ลงให้เป็น 7 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid; HCl) และ 4) บรรจุลงถังขนาด 12 ล. และใช้จุลินทรีย์จากระบบ Modified Covered Lagoon (MCL) มีค่า MLVSS 60,295 มก./ล. ซึ่งได้มาจากโรงงานแป่งมันสำปะหลัง โดยงานวิจัยนี้ใช้ HRT 20 วัน F/M ratio เท่ากับ 0.5 และความเข้มข้นของ Scrap Iron 50 ก. เศษเหล็ก/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด โดยการทดลองทั้งหมดมี 3 สภาวะ (Conditions; Con.) ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 1 ผลการทดลอง % TS และ % TVS ของกากมันสำปะหลังและอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อน้ำเสียโรงงานแป่งมันสำปะหลัง

วัตถุดิบ	% TS	% TVS	TS	TVS
กากมันสำปะหลัง	14.16 ±0.12	86.24 ±0.12	148.934 ± 0.12 (มก./ก.)	143.765 ± 0.12 (มก./ก.)
100 : 650*	3.02 ±0.13	98.28 ±0.13	23,284 ± 0.13 (มก./ก.)	22,644 ± 0.13 (มก./ก.)

* อัตราส่วนกากมันสำปะหลัง (ก.) : โรงงานแป่งมันสำปะหลัง (มล.)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางกายภาพและทางเคมีของกากมันสำปะหลัง

ส่วนประกอบภายในของกากมันสำปะหลัง	ผลการทดลอง (%)
แป่ง	46.70
เยื่อใย	14.50
เซลลูโลส	4.80
เฮมิเซลลูโลส	9.80
ลิกนิน	10.60

ตารางที่ 3 สภาวะการทดลองระบบ CSTR โดยใช้กากมันสำปะหลังในถังขนาด 12 ล. โดยปรับ pH เป็น 7 และ 10 ด้วย NaOH ความเข้มข้น 5 N

Con.	pH	สภาวะการทดลอง
1	pH 7	ปรับ pH 7
2	pH 10	ปรับ pH 10 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ
3	pH 10 Scrap Iron	100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที

3. ผลการทดลอง

3.1 ผลการทดลองน้ำเข้าระบบ CSTR

จากการทดลองน้ำเข้าระบบ CSTR มีค่า pH ของ Con. 1, 2 และ 3 มีค่าเท่ากับ 6.55, 6.67 และ 6.81 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ของความสามารถที่จุลินทรีย์สามารถอาศัยหรือดำรงชีวิตอยู่ได้ และค่าปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Chemical Oxygen Demand; COD) มีค่าเท่ากับ 9,600, 21,866.67 และ 21,866.67 มก./ล. ตามลำดับ VFAs เท่ากับ 2,041.56, 2,587.01 และ 1,792.21 มก./ล. ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อการทำงานของจุลินทรีย์ที่ผลิต CH_4 จากการศึกษาของ Saripan ค่า VFAs มีความสำคัญต่อระบบมาก เมื่อมีปริมาณ VFAs สูงเกินไป ทำให้ค่า pH ลดลง ซึ่งส่งผลทำให้เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ผลิต CH_4 [21] และจากการศึกษาของ Suihirun พบว่า ถ้าค่า VFAs สูงเกิน 2,000 มก./ล. ทำให้ไม่สามารถกำจัด H_2 และ VFAs และ pH จะลดลงจนระบบผลิตก๊าซไม่สามารถผลิตได้ [22] และจากงานวิจัยของ Suschka ศึกษาการย่อยของกากตะกอนเร่ง โดย pH ที่เหมาะสม คือ pH 9 พบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ VFAs มากที่สุด ได้ผล VFAs 1,800 มก./ล. เนื่องจากจุลินทรีย์นำไปผลิตเป็น CH_4 ซึ่งส่งผลให้ปริมาณ CH_4 เพิ่มขึ้น [23] ค่า Alkalinity เป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการต้านการเปลี่ยนแปลงค่า pH ในระบบซึ่งอยู่ในรูปของไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) และมีค่าที่เหมาะสมต่อการทำงานของจุลินทรีย์ซึ่งอยู่ในช่วง 2,000–3,000 มก. แคลเซียมคาร์บอเนต/ล. เท่ากับ 1,694.00, 1,611.11 และ 1,792.21 มก./ล. ตามลำดับ จากการศึกษาของวิทวัส และ

ซ์ชวาล [24] พบว่า ค่าของ VFAs : Alkalinity ควรอยู่ในช่วง 0.03–0.3 เพราะระบบจะมีความสามารถในการเป็นบัฟเฟอร์สูง

จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 1.21, 1.61 และ 1.00 ตามลำดับ ซึ่งไม่เป็นไปตามค่าในการควบคุมแสดงว่า ถ้ามีการเพิ่มขึ้นของ VFA ทำให้ค่า pH ของระบบลดลงอย่างรวดเร็ว [24] และสารอาหารที่เหมาะสมต่อการเกิดก๊าซชีวภาพ ควรมีค่า C : N : P เท่ากับ 100 : 1.1 : 0.2 [25] ในสภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerobic) จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 100 : 0.88 : 0.50, 100 : 0.34 : 0.19 และ 100 : 0.43 : 0.20 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ของน้ำเข้าระบบ CSTR ขนาดถัง 12 ล. โดยปรับ pH เป็น 7 และ 10

พารามิเตอร์	Con. 1 : pH 7	Con. 2 : pH 10	Con. 3: pH 10 Scrap Iron
1. pH	6.55 ± 0.23	6.67 ± 0.38	6.81 ± 0.32
2. COD (มก./ล.)	9,600 ± 388.27	21,866.67 ± 430.00	21,866.67 ± 287.20
3. VFAs (มก./ล.)	2,041.56 ± 293.63	2,587.01 ± 118.87	1,792.21 ± 246.41
4. Alk (มก./ล.)	1,694.00 ± 520.70	1,611.11 ± 133.30	1,792.21 ± 436.40
5. C : N : P	100 : 0.88 : 0.50	100 : 0.34 : 0.19	100 : 0.43 : 0.20

จากตารางที่ 5 พบว่า Con. 3 pH 10 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ความเข้มข้นของ Scrap Iron 50 ก. เศษเหล็ก/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ที่ HRT 20 วัน ได้ CH_4 สูงสุด เท่ากับ 0.90 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด เมื่อทำการเทียบกับ Con. 1 pH 7 ได้เพียง 0.45 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมดซึ่งมากกว่าที่ได้ CH_4 สูงสุดของ HRT 20 days ถึง 2 เท่า และเพิ่มขึ้น 1.55 เท่าจาก Con. 2 pH 10 7 ได้ CH_4 0.58 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด และจากตารางที่ 5 จากการศึกษาของ Luo [3] ใช้กากมันสำปะหลัง พบว่า ได้ CH_4 0.25 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็ง

ตารางที่ 5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการย่อยสลายด้วยกรรมวิธีต่างๆ เมื่อกวนผสมบูร์ณและใช้วัตถุดิบที่แตกต่างกัน

งานวิจัย	ขนาดถัง (ล.)	pH	ปรับ pH	ให้ความร้อน	ประเภทเหล็ก	วัตถุดิบ	CH ₄ *
การศึกษานี้	12	7	-	-	-	กากมันสำปะหลัง	0.45
		-	10	-	-		0.58
		-	10	10°C 30 min	Scrap Iron		0.90
Luo [3]	1.5	6.5	-	-	-	กากมันสำปะหลัง	0.25
Yoonan [5]	-	-	กรด	135°C 90 min	-	กากมันสำปะหลัง	เพิ่มขึ้น 66.28%**
Kaewchindung [6]	-	-	Acid	120°C 60 min	-	กากมันสำปะหลัง	0.25
Appels [7]	-	-	8.5	-	-	น้ำเสีย	CH ₄ เพิ่มขึ้น 55-60%
Sukwanitch [11]	-	-	13	100°C 90 min	-	กากมันสำปะหลัง	1.2***
Feng [12]	-	-	10	-	Scrap Iron	น้ำเสีย	CH ₄ เพิ่มขึ้น 43.5%
Zhang [13]	-	7	-	-	Scrap Iron	น้ำเสีย	0.30
Wei <i>et al.</i> [14]	3	5.9	-	-	Scrap Iron	น้ำเสีย	0.44
Kong [15]	0.5	7.45	-	-	Iron Powder	น้ำเสีย	0.60
Zhen <i>et al.</i> [16]	-	7	-	-	Steel wool	น้ำเสีย	0.18
Nkemka [26]	2.6	8.2	-	-	-	เศษอาหาร	1.84×10 ⁻⁴
Pisutpaisal [27]	5	-	-	-	-	เศษอาหาร	0.36

* หน่วย ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด

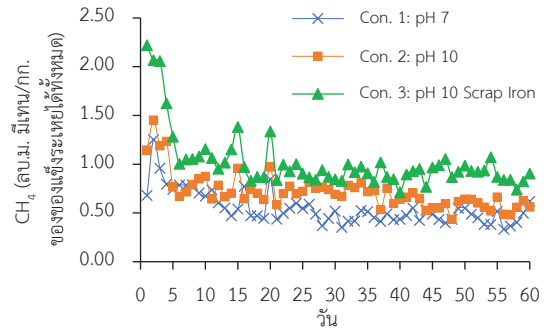
** น้ำตาลรีตีวซ์

*** หน่วย ลบ.ม./กก. ของแข็งทั้งหมด

ระเหยได้ทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบกับกรวดลงนี้ พบว่าต่างกันถึง 3.6 เท่า จากการศึกษานี้ของ Yoonan พบว่า การใช้ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน สามารถเปลี่ยนแป้งและเซลลูโลสจากกากมันสำปะหลัง ให้กลายเป็นกลูโคสหรือน้ำตาลรีตีวซ์ โดยใช้ Acid Hydrolysis ร่วมกับความร้อนที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที ที่ความเข้มข้นของกรดแตกต่างกัน โดยที่ 0.1 โมลาร์ (Molarity; M) สามารถเพิ่มน้ำตาลรีตีวซ์ 66.28% ที่ 0.025 โมลาร์ สามารถเพิ่มน้ำตาลรีตีวซ์ 63.29% และที่ 0.25 โมลาร์ สามารถเพิ่มน้ำตาลรีตีวซ์ 30.36% [5] จากการศึกษาของสิริวรรณ [6] พบว่า การเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตน้ำตาลรีตีวซ์จากกากมันสำปะหลังความเข้มข้น 2%TS โดยการบำบัดขั้นต้น ด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 M ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ระยะเวลา

60 นาที สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.25 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกรวดลงนี้ พบว่า น้อยกว่า 3.6 เท่า เนื่องจาก Scrap Iron ช่วยทำให้จุลินทรีย์มีความสามารถในการผลิต CH₄ ได้มากขึ้น และจากงานของ Appels ทำการศึกษา Alkaline Hydrolysis เพื่อปรับสภาพตะกอนจุลินทรีย์ร่วมกับความร้อน ซึ่งสามารถเพิ่ม CH₄ ได้ 55-65% [7] จากการศึกษาของกิตติกันท์ [11] ทำการทดลองกากมันสำปะหลัง โดยการ Hydrolysis และความร้อน ที่ pH 13 อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที มีค่าเท่ากับ 1.21 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกรวดลงนี้ พบว่า ได้น้อยกว่า 1.34 เท่า และการใช้กรวดมีผลทำให้ผลิต CH₄ ลดลง เพราะทำให้เกิด H₂S และ Nitrogen ทำให้เป็น

พืชต่อจุลินทรีย์ เพราะ pH ลดลง จากการศึกษาของ Feng และคณะ [12] ใช้ Scrap Iron ซึ่งทำให้ CH_4 เพิ่มขึ้น Scrap Iron 20 ก./ล. สำหรับตะกอนจุลินทรีย์ ในน้ำเสียพบว่า เหล็กช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการ Hydrolysis โปรตีนและเซลลูโลส โดยโปรตีน VFAs และ CH_4 เพิ่มขึ้น 21.9 37.3 และ 43.5% ตามลำดับ Zhang และคณะ [13] ศึกษาการเพิ่มปริมาณ CH_4 โดยใช้ Alkaline Hydrolysis ปรับ pH 10 Scrap Iron 10 ก./ล. ในขั้นตอน Methanogenesis พบว่า CH_4 เพิ่มขึ้น 91.5% จากชุดควบคุม เนื่องจากเหล็กเป็นสารอาหารรองของจุลินทรีย์ ทำให้ได้ CH_4 0.3 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด จากการศึกษาของ Wei และคณะ [14] ใช้ Scrap Iron 1, 4 และ 20 ก./ล. พบว่า ที่ 20 ก./ล. ได้ CH_4 สูงสุด 0.44 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ในกรณีที่ไม่มีปริมาณ Scrap Iron เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ 26.90% จากการศึกษาของ Kong และคณะ [15] ใช้ Scrap Iron ในน้ำเสียพบว่า ได้ CH_4 0.60 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด จากการศึกษาของ Zhen และคณะ [16] ทำการทดลองโดยใช้ Steel Wool ในน้ำเสียพบว่า ได้ CH_4 0.18 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด การศึกษาของ Nkemka และคณะ [26] ทำการทดลองก๊าซชีวภาพจากเศษอาหาร โดยใช้ถัง CSTR ขนาด 3 ล. ใช้ HRT 30 วัน มีค่าก๊าซชีวภาพเท่ากับ 1.84×10^{-4} ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด เมื่อทำการเปรียบเทียบการทดลองมีค่า CH_4 สูงสุดต่างกันถึง 4,891.30 เท่า จากการศึกษา Pisutpaisal และคณะ [27] ผลิต CH_4 จากเศษอาหาร พบว่าได้ CH_4 0.36 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทดลองนี้ต่างกันถึง 2.5 เท่าจากการทดลอง Con.1, Con.2 และ Con.3 อัตราภาระบรรทุกสารอินทรีย์ (Organic Loading Rate; OLR) 1.39, 2.96 และ 2.96 กก. ซีไอต์/ลบ.ม. ต่อวัน ตามลำดับ MLVSS เท่ากับ 60,295 มก./ล. ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ ที่พบปริมาณกรดอะซิติกมากที่สุด โดยกรดอะซิติกเป็นกลุ่ม VFAs ที่สามารถย่อยสลายได้ง่าย เนื่องจากสามารถถูกเปลี่ยนเป็น CH_4 ในกระบวนการ Methanogenesis ในจุลินทรีย์กลุ่มของ Methanogens ดังการศึกษาของ ฉัตรลดา และคณะ [28] และรูปที่ 3 ผลการทดลอง CH_4 ของ Con. 1



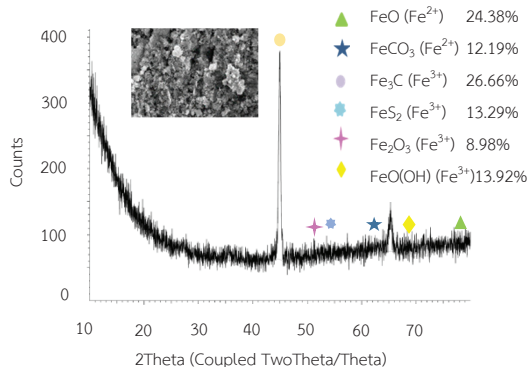
รูปที่ 3 ปริมาณ CH_4 ในระบบ CSTR ที่ HRT 20 วัน ระยะเวลาดทดลอง 60 วัน

(pH 7) ได้ 0.45 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด Con. 2 (pH 10) ได้ 0.58 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด และ Con. 3 (pH 10 เติม Scrap Iron) ได้ 0.90 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ Con. 1 พบว่า เพิ่มขึ้น 2.00 เท่าและเพิ่มขึ้น 1.55 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับ Con. 2

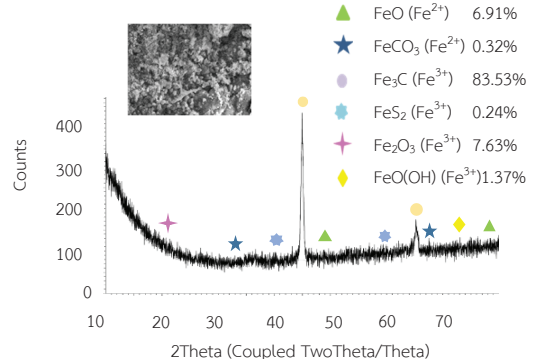
3.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ Scrap Iron

ผลการวิเคราะห์ XRD และ SEM ของอัตราภาวะความเป็นต่างต่อการเกิด CH_4 เมื่อใช้ร่วมกับ Scrap Iron ความเข้มข้น 50 ก. เศษเหล็ก/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด pH 10 อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และระยะเวลาให้ความร้อน 30 นาที ที่กำลังขยาย 10 ไมโครเมตร

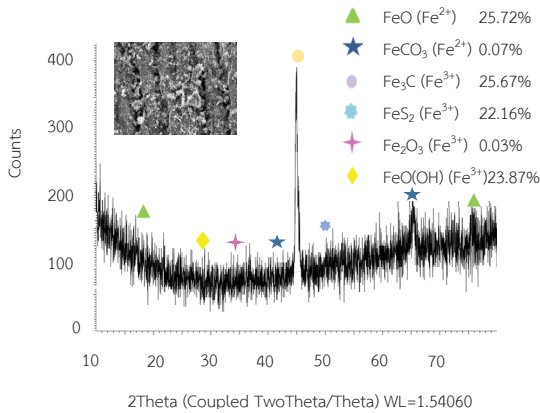
จากการทดลอง Scrap Iron 50 ก. เศษเหล็ก/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด จากรูปที่ 4 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 10 พบว่า มีค่า Fe^{3+} (Fe_3C , FeS_2 , Fe_2O_3 , FeOOH) 62.85% และอยู่ในรูปของ Fe^{2+} (FeO , FeCO_3) 36.57% มีค่า CO_2 33.70% และ H_2S 47.00 ppm ซึ่งพบว่า ค่า H_2S ของวันที่ 10 มีค่าที่ต่ำ เพราะ H_2S วันที่ 1 มีค่าเท่ากับ 6 ppm แสดงว่าเหล็กยังไม่มีการกำจัด H_2S ดังสมการที่ (9) และจากรูปที่ 4 มีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะที่ถูกกัดกร่อนเป็นร่องและคล้ายรูปเปลือกไม้ จากรูปที่ 5 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 20 พบว่า มีค่า Fe^{3+} (Fe_3C , FeS_2 , Fe_2O_3 , FeOOH) 71.73% และอยู่ในรูปของ Fe^{2+} (FeO , FeCO_3) 25.79% มีค่า CO_2 33.60%



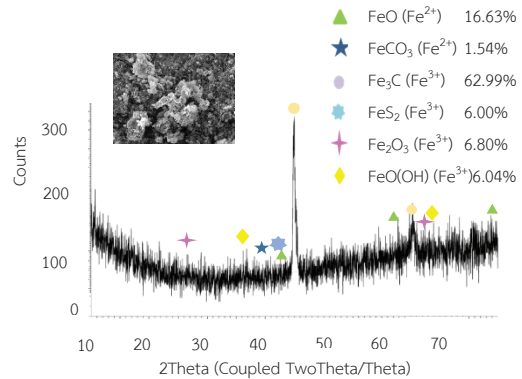
รูปที่ 4 วันที่ 10 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM



รูปที่ 6 วันที่ 30 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM



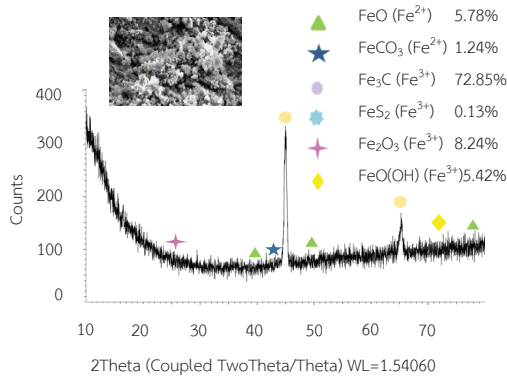
รูปที่ 5 วันที่ 20 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM



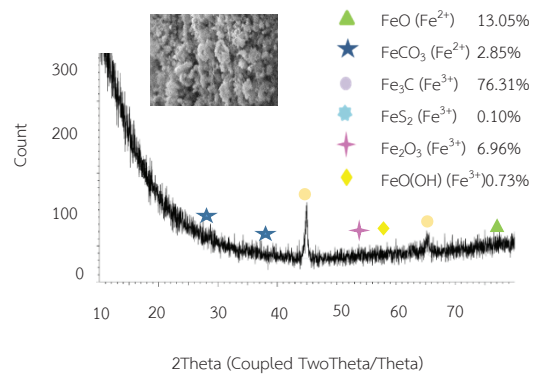
รูปที่ 7 วันที่ 40 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM

และ H₂S 121.00 ppm ซึ่งค่า CO₂ มีความคงที่ แต่ค่า H₂S เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเหล็กวันที่ 10 และจากรูปที่ 5 มีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะที่ถูกกัดกร่อน โดยบนผิวเหล็กคล้ายเกล็ดกระจายอยู่ พบว่า ค่า CH₄ จากรูปที่ 3 ไม่ Steady State พบว่า เหล็กช่วงวันที่ 1-20 ค่า CH₄ ที่เกิดขึ้นมีค่า SD อยู่ที่ 0.42 แสดงว่าค่า CH₄ ที่เกิดขึ้นมีความไม่น่าเชื่อถือหรือข้อมูลไม่เข้าสู่สภาวะ Steady State โดยทำการวิเคราะห์ค่าประจุเหล็ก ตั้งแต่วันที่ 0-60 ทางสถิติด้วยวิธี One - Way ANOVA : Post-hoc Tukey ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของเหล็ก พบว่า Fe₃C (Fe³⁺) มีความแตกต่างจากสภาวะเหล็กรูปอื่น ($\alpha < 0.05$) ซึ่งพบเหล็กอยู่ในรูป Fe₃C (Fe³⁺) มากที่สุด จาก

รูปที่ 6 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 30 พบว่า มี Fe³⁺ (Fe₃C, FeS₂, Fe₂O₃, FeOOH) 92.77% และอยู่ในรูปของ Fe²⁺ (FeO, FeCO₃) 7.23% มีค่า CO₂ 34.60% และ H₂S 147.00 ppm ซึ่งค่า CO₂ มีความคงที่ แต่ค่า H₂S เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 10 และจากค่า Fe²⁺ แสดงว่ามีการนำ Fe²⁺ ไปใช้อย่างมาก เนื่องจากเหล็กในปริมาณที่น้อย และพบ Fe³⁺ เป็นจำนวนมาก ซึ่งจากการทดลองได้ปริมาณ CH₄ 0.84 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ดังรูปที่ 3 และจากรูปที่ 6 มีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะที่ถูกกัดกร่อนบนผิวและคล้ายเกล็ดกระจายอยู่จากรูปที่ 7 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 40 พบว่า มี Fe³⁺ (Fe₃C, FeS₂, Fe₂O₃, FeOOH) 81.83% และอยู่ในรูปของ

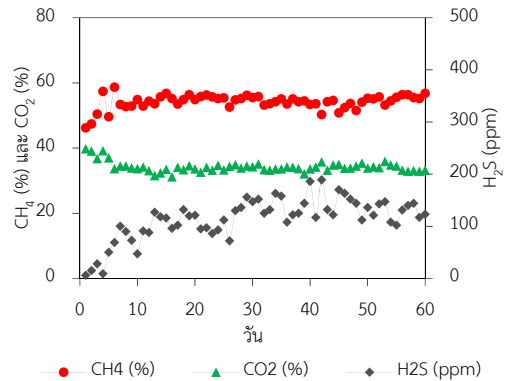


รูปที่ 8 วันที่ 50 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM



รูปที่ 9 วันที่ 60 ผลการวิเคราะห์ Scrap Iron ด้วยเครื่อง XRD และ SEM

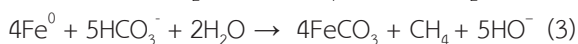
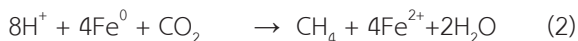
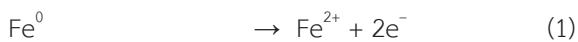
Fe²⁺ (FeO, FeCO₃) 18.17% มีค่า CO₂ 33.60% และ H₂S 186.00 ppm ซึ่งค่า CO₂ มีความคงที่ แต่ค่า H₂S เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 10 จากการทดลองได้ปริมาณ CH₄ 71 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ดังรูปที่ 3 และเหล็กมีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะที่ถูกกัดกร่อน มีเกล็ดกระจายอยู่บนเหล็ก จากรูปที่ 8 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 50 พบว่ามี Fe³⁺ (Fe₃C, FeS₂, Fe₂O₃, FeOOH) 92.77% และอยู่ในรูปของ Fe²⁺ (FeO, FeCO₃) 7.02% มีค่า CO₂ 33.90% และ H₂S 136.00 ppm ซึ่งค่า CO₂ มีความคงที่แต่ค่า H₂S เพิ่มขึ้น และในวันที่ 50 มีการนำ Fe²⁺ ไปใช้อย่างมาก เนื่องจากเหลือในปริมาณที่น้อย และพบ Fe³⁺ เป็นจำนวนมาก ซึ่งจากการทดลองได้ปริมาณ CH₄ สูงสุดที่ 0.99 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ดังรูปที่ 3 และเหล็กมีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะ ที่ถูกกัดกร่อนบนผิวเหล็กมีลักษณะเป็นเกล็ดกระจายอยู่ จากรูปที่ 9 ตัวอย่างเหล็กวันที่ 60 Scrap Iron ส่วนมากถูกออกซิไดซ์เป็นเหล็กออกไซด์ตั้งในรูปของ Fe³⁺ (Fe₃C, FeS₂, Fe₂O₃, FeOOH) 84.10% และอยู่ในรูปของ Fe²⁺ (FeO, FeCO₃) 15.90% มีค่า CO₂ 33.20% และ H₂S 123.00 ppm ซึ่งค่า CO₂ มีความคงที่ แต่ค่า H₂S ลดลง เมื่อเทียบกับค่า H₂S ในเหล็กวันที่ 50 ดังรูปที่ 10 แสดงว่าการนำ Fe²⁺ ไปใช้ในการผลิต CH₄ เนื่องจากเหลือในปริมาณที่น้อย และพบ Fe³⁺ เป็นจำนวนมาก ซึ่งจากการทดลองได้ปริมาณ CH₄ สูงรองจากวันที่ 50 ได้ 0.90 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด



รูปที่ 10 ค่า CH₄ (%) CO₂ (%) และ H₂S (ppm) ในช่วงวันที่ 1-60 ของ Con. 3

ดังรูปที่ 3 และเหล็กมีลักษณะคล้ายแผ่นโลหะที่ถูกกัดกร่อนบนผิวเหล็กมีลักษณะเป็นเกล็ดกระจายอยู่ จากตารางที่ 6 พบว่า ในช่วงเริ่มต้น CH₄ ที่เกิดขึ้นต่อวัน นั้นมีค่าสูงแต่เมื่อเวลาผ่านไป ค่า CH₄ ลดลง เนื่อง Fe²⁺ ไม่เพียงพอต่อการผลิต CH₄ สังเกตจากปริมาณ CH₄ ที่เกิดขึ้นในการทดลองลดลงเนื่องจาก Scrap Iron ในระบบแบบกวนผสมรูปที่ทำการแช่ภายนอกถัง โดยทำการแช่ 1 ครั้งต่อการทดลอง (สามารถใช้ได้ 90 วัน) จึงทำให้ Fe²⁺ ลดลง ดังการศึกษาของ Crosa [29] และ Guerinot [30] และนอกจากนี้ Scrap Iron ทำปฏิกิริยากับ CO₂ และ H₂ เพื่อเกิดเป็น CH₄ สามารถทำปฏิกิริยากับ VFA ในระบบเพื่อสร้าง CH₄ ในสภาวะเบส

เช่นเดียวกับของ Zise [31] จากการทดลองพบว่า กากมันสำปะหลังที่ pH 10 เดิม Scrap Iron ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ Fe^{3+} จากการศึกษาของ Crosa และ Guerinot [29], [30] Scrap Iron จะทำปฏิกิริยากับ CO_2 และ H_2 เพื่อเกิดเป็น CH_4 จากการทดสอบองค์ประกอบทางเคมีของ Scrap Iron เมื่อเกิดการกักต้อน ทำให้เกิดตัวอิเล็กตรอน (e^-) กับไอออนของเหล็ก (Fe^{2+}) ดังสมการที่ (1) จุลินทรีย์นำ e^- ของ Fe^{2+} ที่ถูกกักต้อนออกมาไปใช้ โดยจุลินทรีย์นำ e^- ไปใช้เป็นพลังงาน จะถูกเก็บอยู่ในรูปสารตัวกลาง ได้แก่ NADH คริวโนน หรือไฮโดรเจน เมื่อสารตัวกลางถูกออกซิไดซ์ ตัว e^- ก็จะถูกส่งต่อเป็นทอดๆ และให้พลังงานแก่จุลินทรีย์ ทำให้จุลินทรีย์ผลิต CH_4 ได้ดีขึ้น ดังสมการที่ (2) กับ (3) [29], [30] เมื่อเติม Scrap Iron พบว่า สามารถเพิ่ม CH_4 ได้ถึง 1.55 เท่า



ตารางที่ 6 ค่า Fe^{2+} และ Fe^{3+} ของ Con. 3 pH 10 เดิม Scrap Iron ในช่วงวันที่ 10–60

วัน	Fe^{2+} (%)			CH_4 (%)	CH_4^*
	FeO	$FeCO_3$	Fe^{2+}_{Total}		
10	24.38	12.19	36.57	54.9	1.15
20	25.72	0.07	25.79	54.9	1.34
30	6.91	0.32	7.23	55.5	0.84
40	16.63	1.54	18.17	53.4	0.71
50	5.78	1.24	7.02	55.3	0.99
60	13.05	2.85	15.90	56.8	0.90
วัน	Fe^{3+} (%)				
	Fe_3C	FeS_2	Fe_2O_3	FeOOH	Fe^{3+}_{Total}
10	26.66	13.29	8.98	13.92	62.85
20	25.67	22.16	0.03	23.87	71.73
30	83.53	0.24	7.63	1.37	92.77
40	62.99	6.00	6.80	6.04	81.83
50	72.85	0.13	8.24	5.42	86.64
60	76.31	0.10	6.96	0.73	84.10

* หน่วย ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด

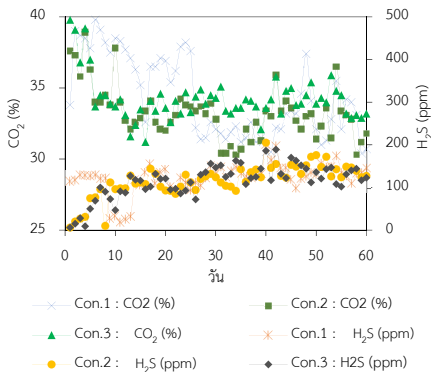
เมื่อทำการวัดค่า CH_4 พบว่า ค่า CH_4 เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาผ่านไป เช่นเดียวกับค่า Fe^{2+} และ Fe^{3+} เมื่อเวลาผ่านไป Fe^{2+} (FeO , $FeCO_3$) จะลดลง แต่ Fe^{3+} (Fe_3C , FeS_2 , Fe_2O_3 , $FeOOH$) กลับเพิ่มขึ้นตามค่า CH_4 ดังรูปที่ 10 และตารางที่ 6 จากการถ่ายทอด e^- ของ Fe^{2+} ไปใช้ NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) ถูกใช้เป็นพาหะของ e^- ทำให้เกิด NADH เนื่องจาก NAD^+ มีอย่างจำกัด จึงต้องมีการปลดปล่อย H^+ ออกจาก NADH ให้กลายเป็น NAD^+ ใหม่ เพื่อให้มีพาหะในการขนส่ง e^- ดังสมการที่ (4) และทำให้เกิดการขนส่ง e^- ให้กลายเป็นพลังงาน (Adenosine Triphosphate; ATP) ของจุลินทรีย์ และสามารถเพิ่ม ATP ได้ 1.17 เท่า ดังสมการที่ (5) [34]



อีกทางหนึ่งจุลินทรีย์ช่วยเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยน VFAs ไปเป็นอะซิเตท (Acetate) ได้มากขึ้น พบว่า มี CH_4 เกิดขึ้นประมาณร้อยละ 72 จากการใช้อินนูล Acetate ของจุลินทรีย์ ดังสมการที่ (6) [32] เหล็กสามารถรีดิวซ์ไฮโดรเจนไอออน (H^+) ในน้ำให้กลายเป็น H_2 ได้อีกด้วยตามการศึกษาของ Weber [32] ดังสมการที่ (7) จากนั้นจุลินทรีย์สร้าง CH_4 ใช้ H_2 เป็นตัวให้ e^- เพื่อทำให้เกิด CH_4 ทำให้มี CH_4 ประมาณร้อยละ 28 โดยร้อยละ 13 เกิดจากกรดไพรูโไวอิก และร้อยละ 15 เกิดจาก VFAs ในรูปของ Acetate เกิดขึ้นจากจุลินทรีย์ ดังสมการที่ (8)



และนอกจากนี้เหล็กสามารถกำจัดพิษและสารที่เป็นอันตรายต่อจุลินทรีย์ผลิต CH_4 ซึ่งทำให้เกิด CH_4 มากขึ้นดังสมการที่ (9) และจากรูปที่ 11 ทำการวัดค่า CO_2 และ H_2S ตั้งแต่วันที่



รูปที่ 11 ค่า CO₂ (%) และ H₂S (ppm) ในช่วงวันที่ 1-60 ของ Con. 1-3

1-60 พบว่า Con. 3 เฉลี่ยของ CO₂ อยู่ที่ 34.21% และ H₂S มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 114.16 ppm แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ Con. 1 pH 7 ไม่มีการย่อยสลายด้วยความร้อนและไม่เติม Scrap Iron (123.07 ppm) พบว่า CO₂ ลดลง 1.01 เท่า และ H₂S ลดลงถึง 1.08 เท่า และเมื่อทดสอบสถิติด้วย One-Way ANOVA : Post-hoc Tukey ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ทั้ง 3 Con. พบว่า ค่า CO₂ และ H₂S ไม่มีความแตกต่างจากทุกสภาวะ ($\alpha > 0.05$) แต่เมื่อทดสอบด้วยค่า CH₄ พบว่า Con. 3 แตกต่างจาก Con. 1 และ 2 อย่างมีนัยสำคัญ

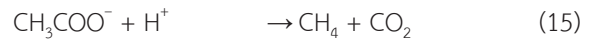
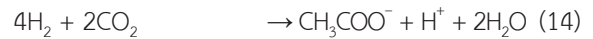
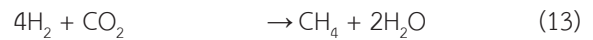
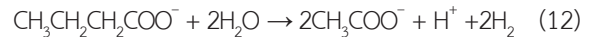
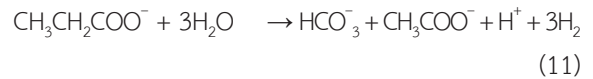


จากการศึกษาของ Zou และคณะ [33] เมื่อทำการจับ CO₂ ทำให้จุลินทรีย์ผลิต CH₄ แทนที่การผลิต CO₂ ซึ่งส่งผลทำให้ CH₄ เพิ่มขึ้น ดังสมการที่ (10) และทำให้ Fe₃C เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังตารางที่ 6



และนอกจากนี้ว่า Scrap Iron ทำปฏิกิริยากับ CO₂ และ H₂ เพื่อเกิดเป็น CH₄ สามารถทำปฏิกิริยากับ VFA ในระบบ ปริมาณ CH₄ ที่เกิดขึ้นในสภาวะเบสจึงเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ

ของ Zise [31] ดังสมการที่ (11)-(15)



4. อภิปรายผลและสรุป

จากการทดลองที่ HRT 20 วัน พบว่า Con. 1 ปรับ pH ของกากมันสำปะหลังเป็น 7 ได้ CH₄ 0.45 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด Con. 2 ใช้วิธี Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน ปรับ pH ของกากมันสำปะหลังเป็น 10 ด้วย NaOH ความเข้มข้น 5 N ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที ได้ CH₄ 0.58 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด และ Con. 3 ใช้วิธีเดียวกันกับ Con. 2 และเติม Scrap Iron ในขั้นตอน Methanogenesis ได้ CH₄ 0.90 ลบ.ม. มีเทน/กก. ของของแข็งระเหยได้ทั้งหมด ซึ่งเพิ่มขึ้นถึง 2.00 เท่า จาก Con. 1 และเพิ่มขึ้น 1.55 เท่า จาก Con. 2 การทดลอง Con. 3 พบว่า เหล็กอยู่ในรูป Fe³⁺ 84.10% และอยู่ในรูปของ Fe²⁺ 15.90% เนื่องจากจุลินทรีย์ใช้อิเล็กตรอน (e⁻) นำไปใช้เป็นพลังงาน โดย NAD เป็นพาหะของ e⁻ ทำให้เกิด NADH และทำการขนถ่าย e⁻ ให้กลายเป็น ATP ของจุลินทรีย์ (2NADH + ATP (5)) และเหล็กสามารถช่วยลด CO₂ และ H₂S ลง ทำให้จุลินทรีย์สามารถผลิต CH₄ ได้เพิ่มขึ้น เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ส่วนมาก Scrap Iron อยู่ในรูปของ Fe³⁺ เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติด้วยวิธี One-Way ANOVA : Post-hoc Tukey ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ทั้ง 3 Con. พบว่า pH 10 เติม Scrap Iron (Con. 3) เป็นสภาวะที่ดีที่สุด เนื่องจากได้ปริมาณ CH₄ โดยมีค่าสูงสุด มีความแตกต่างจากทุกสภาวะ ($\alpha < 0.05$) สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมก๊าซชีวภาพที่เกิดการถ่ายเทพลังงานความร้อนจากเครื่องผลิตไฟฟ้าจากก๊าซชีวภาพมาใช้ ในการให้ความร้อน และนอกจากนี้การนำ Scrap Iron ซึ่งเป็น



วัสดุที่ต้องกำจัดทิ้งจากอุตสาหกรรมเครื่องจักรกลเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับ Scrap Iron และเมื่อเปรียบเทียบกับ CH_4 ใน Con. 1 และ Con. 2 มีค่าไม่แตกต่างกัน เมื่อทดสอบสถิติ Pair t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่า ทั้ง 2 สภาวะมีความเหมือนกันอย่างมีนัยสำคัญ ($\alpha > 0.05$) แสดงว่า ในกรณีที่ไม่มีความร้อนเหลือทิ้ง และ Scrap Iron ไม่จำเป็นต้องใช้ Alkaline Hydrolysis ร่วมกับความร้อน

เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Li, C. Li, W. Liu, and S. Zou, "Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion," *Bioresource Technology*, vol. 123, pp. 189–194, 2012.
- [2] C. Niwaswong and C. Ruangviriyachai, "Production of cellulosic ethanol in Thailand," *KKU Science Journal*, vol. 40, no. 4, pp. 1073–1088, 2012 (in Thai).
- [3] G. Luo, L. Xie, Z. Zou, W. Wang, Q. Zhou, and H. Shim, "Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 1173–11737, 2010.
- [4] G. P. Cheng, X. W. Duan, Y. M. Jiang, J. Sun, S. Y. Yang, B. Yang, S. G. He, H. Liang, and Y. B. Luo. "Modification of hemicellulose polysaccharides during ripening of postharvest banana fruit," *Food Chemical*, vol. 115, no. 1, pp. 43–47, 2009.
- [5] K. Yoonan, "Study of the optimum condition for sugars production from cassava peel and pulp," M.S. thesis, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 2006 (in Thai).
- [6] S. Kaewchindung, "Enhancing efficiency for reducing sugar production from cassava bagasse by pretreatment," M.S. thesis, Department of Environmental Technology and Management, Kasetsart University, 2011 (in Thai).
- [7] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreve, and R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 6, pp. 755–781, 2008.
- [8] D. H. Kim, E. Jeong, S. E. Oh, and H. S. Shin. "Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration," *Water Research*, vol. 44, no. 10, pp. 3093–3100, 2010.
- [9] R. Pawongrat, "Pretreatment processes for enhancing the efficiency of ethanol production from lignocellulosic agricultural wastes," *Veridian E-journal Science and Technology Silpakorn University*, vol. 2, no. 1, pp. 143–157, 2015 (in Thai).
- [10] N. Klaichom, J. Chutmanop, and P. Srinophakun, "Reducing sugar production from sweet sorghum bagasse by acid hydrolysis," *Kasetsart Engineering Journal*, vol. 24, no. 75, pp. 91–102, 2011 (in Thai).
- [11] K. Sukwanitch, "Comparison of biogas production improvement from cassava pulp between acid and alkaline hydrolysis processes," M.S. thesis, Graduate School, Chiang Mai University, 2011 (in Thai).
- [12] Y. Feng, Y. Zhang, X. Quan, and S. Chen, "Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron," *Water Research*, vol. 52, pp. 242–250, 2013.
- [13] Y. Zhang, Y. Feng, and X. Quan, "Zero-valent

- iron enhanced methanogenic activity in anaerobic digestion of waste activated sludge after heat and alkali pretreatment,” *Waste Management*, vol. 38, pp. 297–302, 2015.
- [14] W. Wei, Z. Cai, J. Fu, G.K. Xie, A. Li, X. Zhoue, B.J. Ni, D. Wang, and Q. Wang, “Zero valent iron enhances methane production from primary sludge in anaerobic digestion,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 351, pp. 1159–1165, 2018.
- [15] X. Kong, S. Yu, W. Fang, J. Liu, and H. Li, “Enhancing syntrophic associations among clostridium butyricum, syntrophomonas and two types of methanogen by zero valent iron in an anaerobic assay with a high organic loading,” *Bioresource Technology*, vol. 257, pp. 181–191, 2018.
- [16] G. Zhen, X. Lu, L. Su, T. Kobayashi, G. Kumar, T. Zhou, K. Xu, YY. Li, X. Zhu, and Y. Zhao, “Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe^{2+} vs. Fe^0) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability,” *Water Research*, vol. 134, pp. 101–114, 2018.
- [17] S. Sujira, “Microbial fuel cell and wastewater treatment,” *Environmental Journal*, vol. 16, no. 2, 2012 (in Thai).
- [18] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, M. A. H. Franson, A. P. H. A., A. W. W. A., and W. E. F., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 th ed., American Public Health Association, 2005.
- [19] Z. Tang, W.S. Kim, and T. Yu, “Continuous synthesis of silver plates in a continuous stirring tank reactor (CSTR),” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, pp. 411–418, 2018.
- [20] U. Yingchon, “The increase in efficiency of biogas production from treated cassava pulp by zero valent iron (Fe^0),” M.S. thesis, Graduate School, Suranaree University of Technology, 2017 (in Thai).
- [21] K. Saripan, “Effect of initial pH on biohydrogen production from pineapple peel by microbial consortium in cow dung,” *Phranakhon Rajabhat Research Journal (Science and Technology)*, vol. 12, no. 1, 2017 (in Thai).
- [22] R. Suihirun, “Biogas production from beverages industry waste by Co-digestion,” M.S. thesis, Graduate School, Chulalongkorn University, 2016 (in Thai).
- [23] J. Suschka, E. Kowalski, J. Mazierski, and K. Gröbel, “Alkaline solubilisation of waste activated sludge (WAS) for soluble organic substrate – (SCOD) production,” *Archives of Environmental Protection*, vol. 41, no. 1, pp. 29–38, 2015.
- [24] T. Wittawat and A. Chatchaval, “Performance of a novel anaerobic reactor for treatment of tapioca wastewater,” presented at the 12 th National Graduate Research Conference, Khon Kaen, Thailand, Feb. 12–13, 2009 (in Thai).
- [25] C. Khunpakdee, K. Khuanmar, and S. Yodthongdee, “Development of the biogas production system from a Co-digestion of inoculums chicken manure and napier grass in covered lagoon with circulating,” presented at the National and International Graduate Research Conference 2017, Khon Kaen, Thailand, Mar. 10, 2017 (in Thai).



- [26] V. N. Nkemka, H. Marchbank, and X. Hao, "Anaerobic digestion of paunch in a CSTR for renewable energy production and nutrient mineralization," *Waste Management*, vol. 43, pp. 123–129, 2015.
- [27] N. Pisutpaisal, C. Nathao, and U. Sirisukpoka, "Biological hydrogen and methane production in from food waste in two-stage CSTR," *Energy Procedia*, pp. 719–722, 2014.
- [28] C. Piasai, N. Boontian, U. Yingchon, T. Phorndon, and M. Padri, "Optimum conditions to produce acetic acid from various excess sludge for using in biological phosphorus removal processes," *Thai Science and Technology Journal*, vol. 28, no. 2, pp. 274–293, 2020 (in Thai).
- [29] JH. Crosa, "Genetics and molecular biology of siderophore-mediated iron transport in bacteria," *Microbiological Reviews*, vol. 53, no. 4, pp. 517–530, 1989.
- [30] ML. Guerinot, "Microbial iron transport," *Annual Review Microbiology*, vol. 48, pp. 743–72, 1994.
- [31] W. Zise, X. Chunchun, C. Xis, and X. Ben, "The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 15, no. 3, pp. 433–438, 2007.
- [32] EJ. Weber, "Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism," *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no. 2, pp. 716–719, 1996.
- [33] Y. Zou, S. Zhang, L. Huo, G. Sun, X. Lu, M. Jiang, and X. Yu, "Wetland saturation with introduced Fe (III) reduces total carbon emissions and promotes the sequestration of DOC," *Geoderma*, vol. 325, pp. 141–151, 2018.
- [34] A. Parkpoom, "Efficiency of single chamber microbial fuel cell in electricity generation from awine wastewater," M.S. thesis, Graduate School, Chulalongkorn University, 2011 (in Thai).