บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 กล่าวนำ

การย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจน สามารถใช้เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางชีววิทยา ผลที่ได้จะเป็นแก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนั้นยังมีแก๊สชนิดอื่น ๆ อีกในปริมาณเล็กน้อย เช่น แก๊สไนโตรเจน แก๊สออกซิเจน และแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) นอกจากนั้นกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการย่อยสลายของเสียแข็ง (solid waste) เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สชีวภาพได้เช่นกัน โดยมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาสำคัญ 3 ขั้นตอนดังนี้ (สุเมธ, 2529)

- Hydrolysis
- การสร้างกรด (Acidogenesis)
- การเกิดแก๊สมีเทน (Methanogenesis)

ในปัจจุบันการย่อยสลายสารอินทรีย์ไม่เพียงแต่เป็นที่สนใจเฉพาะในการบำบัดน้ำเสียเท่านั้น ยังมีการนำมาใช้สำหรับของเหลือทิ้งอื่น ๆ เช่น มูลสัตว์ ขยะ และ ของเหลือทิ้งระหว่างการเก็บเกี่ยว หรือระหว่างกระบวนการแปรรูป ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาปฏิกรณ์สำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนกันอย่างกว้างขวาง แต่เป็นการปฏิบัติการและการนำมาใช้ในพื้นที่ที่ผลิตและในขณะนั้น ไม่มีการกักเก็บเพื่อนำไปใช้ในพื้นที่อื่น ทั้งนี้เนื่องจากการกักเก็บแก๊สชีวภาพเพื่อการขนส่งต้องกระทำในสภาวะของเหลว ซึ่งต้องใช้วัสดุและค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นการนำแก๊สชีวภาพมาใช้เป็นแหล่งพลังงานในอุตสาหกรรมจึงมีไม่มากนัก เนื่องจากการดำเนินการไม่สะดวก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดำเนินการวิจัยกระบวนการย่อยสลายของแข็ง ไปเป็นสารโมเลกุลเล็กที่สามารถละลายน้ำได้ และจากสารโมเลกุลเล็กที่ละลายน้ำได้เปลี่ยนเป็นกรดไขมันระเหย ซึ่งเป็นสารตัวกลางในการเปลี่ยนเป็นแก๊สชีวภาพ สารตัวกลางนี้เมื่อแยกออกจากระบบการย่อยสลาย เพื่อนำไปกักเก็บไว้ในการผลิตแก๊สชีวภาพเมื่อต้องการ และขนส่งได้สะดวกกว่า นอกจากนั้นสารตัวกลางนี้ยังสามารถนำไปผลิตเป็นสารเคมีอื่น ๆ ได้ในกรณีที่ต้องการเปลี่ยน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วัตถุประสงค์ในการนำมาใช้ ซึ่งการเก็บกักสารตัวกลางในรูปของเหลวกระทำได้สะดวกกว่าการกักเก็บแก๊สชีวภาพโดยตรงและสามารถนำไปใช้ในแหล่งอื่น ๆ ตามที่ต้องการ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นการวิจัยในขั้นตอนการย่อยสลายจากของแข็งเพื่อเปลี่ยนเป็นสารโมเลกุลเล็กที่ละลายน้ำได้ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทดลองอื่น ๆ ในอนาคตได้

2.2 กระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน

การย่อยสลายสารอินทรีย์ไปเป็นแก๊สมีเทนนั้น ได้มีผู้ให้คำจำกัดความครั้งแรกโดย Bechamp (2) ได้อธิบายถึงกระบวนการที่ใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้น ต่อมาในปี ค.ศ. 1887 Hoppe - Seyler (3) สามารผลิตแก๊สมีเทนโดยตรงจากอะซีเตต (acetate) ต่อมาในช่วงปี ค.ศ. 1960 พบว่าแก๊สมีเทนเกิดจากการรวมตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการการเกิดแก๊สมีเทนต่อไปนี้

$$HCOOH \text{ --------} > CO_2 + H_2 \qquad \text{-------- (1)}$$

$$4\ H_2 + CO_2 \text{ ---------} > 2\ H_2O + CH_4 \qquad \text{-------- (2)}$$

$$CH_3COOH \text{ --------} > CH_4 + CO_2 \qquad \text{-------- (3)}$$

2.2.1 Hydrolysis หรือการแตกสลายสารโพลิเมอร์ (polymer break down) ในขั้นตอนนี้สารอินทรีย์อยู่ในรูปโมเลกุลใหญ่ เช่น คาร์โบไฮเดรต ไขมัน โปรตีน โดยแบคทีเรียปล่อยเอนไซม์ออกมานอกเซลล์ (external enzyme) เพื่อทำให้โมเลกุลเหล่านี้แตกออกเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ หรือเป็นสารละลายเสียก่อน เอนไซม์ที่แบคทีเรียส่งออกมานอกเซลล์ได้แก่ เอนไซม์พวก cellulolytic lipolytic และ proteolytic โดยแบคทีเรียจะใช้สารอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็กและละลายน้ำเหล่านี้เป็นอาหาร โดยวิธีซึมผ่านผิวเซลล์แบคทีเรีย

2.2.2 การสร้างกรด แบคทีเรียในขั้นตอนนี้เรียกว่า acetogenic bacteria ซึ่งอาจเป็นกลุ่ม facultative หรือ obligate anaerobes ก็ได้ โดยทำการย่อยสลายสารอินทรีย์ผ่านขั้นตอนแรกเป็นกรดอินทรีย์ (organic acid) ซึ่งเป็นกรดน้ำส้ม (acetic acid) ถึง 70 % ส่วนที่เหลือได้แก่ propionic acid และ lactic acid เนื่องจากแบคทีเรียในกลุ่มนี้เป็น facultative anaerobes จึงมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมต่าง ๆ ได้ดีนอกจากนั้นยังมีอัตราการเจริญ (growth rate) ที่ค่อนข้างสูงโดยเฉลี่ยสามารถเพิ่มจำนวนเป็น 2 เท่าได้ในเวลา 14 ชั่วโมง (Felix และคณะ, 1978) แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ genera *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcarigenes*, *Escherichia* และ *Aerobacter* ส่วนแบคทีเรียกลุ่มที่สร้างไฮโดรเจน ก็มีความสำคัญในขั้นตอนนี้ เช่น *Desulfovibrio desulfuricans* สามารถเปลี่ยนแลกเตตไปเป็นอะซีเตต แก๊สไฮโดรเจน และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แต่ต้องอยู่ในสภาวะที่มี การใช้แก๊สไฮโดรเจนโดยกลุ่มแบคทีเรียที่สร้างมีเทน (methanogens) ดังสมการ (Stafford และคณะ, 1980)

$$CH_2CHOHCOO^- + 2\ H_2O \text{ -----> } CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2\ H_2 \quad \text{---(4)}$$

2.2.3 การเกิดมีเทน (methanogenesis) แบคทีเรียในกลุ่มนี้เรียกว่า methanogens ซึ่งไวต่อออกซิเจนมาก ในกรณีที่มีออกซิเจนอยู่ methanogens จะหยุดการเจริญเติบโตหรือตายได้ จึงสามารถพบแบคทีเรียกลุ่มนี้ในบริเวณที่มีการย่อยสลายสารอินทรีย์ และออกซิเจนถูกกำจัดไปอย่างรวดเร็วโดยจุลินทรีย์ที่ผิวหน้าสัมผัสกับอากาศดังนั้นกลุ่ม methanogens จึงพบได้ที่บริเวณตกตะกอนของถังปฏิกรณ์ หรือในธรรมชาติก็สามารถพบได้ในบริเวณก้นบ่อของท่อน้ำทิ้ง หรือในโคลน การที่ methanogens ไวต่อออกซิเจนนี้ทำให้การแยกเชื้อจุลินทรีย์ชนิดนี้ให้บริสุทธิ์ เป็นไปได้ยากมาก

กลุ่ม methanogens มีอยู่หลาย genera สามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มได้ตามความสามารถในการใช้สารตั้งต้น ดังตารางที่ 2.1 (Stafford และคณะ, 1980)

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงความจำเพาะของ methanogens ต่อสารตั้งต้น และ cytrochome (Stafford และคณะ, 1980)

ชนิดจุลินทรีย์	สารตั้งต้น	presence of cytrochome
Methanobacterium thermoautotrophicum	$H_2 + CO_2$	-
Methanobrevibacter arboriphicus	$H_2 + CO_2$	-
Methanococcus vanniellii	$H_2 + CO_2$, HCOOH	-
Methanosporillum hungatei	$H_2 + CO_2$, HCOOH	-
Methanosarcina barkeri	$H_2 + CO_2$, CH_3OH, CH_3COOH, methylamines	+
Methanosarcina mazei	CH_3OH, CH_3COOH, methylamines	+
Methanothrix soehngenii	CH_3COOH	+
Methanolobus tindarius	CH_3OH, methylamines	+
Methanococcoides metyllutens	CH_3OH, methylamines	+
Methanophanus limicola	$H_2 + CO_2$, HCOOH	-

พบว่ากลุ่ม methanogens ไม่สามารถใช้สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ได้ ดังนั้น methanogens จึงต้องใช้สารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 1-2 อะตอมเท่านั้น ที่สามารถนำมาเปลี่ยนเป็นมีเทนได้ การใช้สารตั้งต้นของกลุ่ม methanogens สามารถนำมาแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มตามความสามารถในการใช้สารตั้งต้น

2.2.3.1 Obligate chemolithotrophic สามารถใช้คาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาการสร้างมีเทน

$$CO_2 + 4\ H_2 \text{ -------> } CH_4 + 2\ H_2O \qquad \text{-----(5)}$$

$\Delta G^{o'} = -136$ kj (-32.4 kcal)

จุลินทรีย์บางชนิดสามารถเจริญในแบบ quasi-chemolithotrophic ซึ่งใช้สารตั้งต้นกรดฟอร์มิก (HCOOH) และ คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ (CO) ในการสร้างมีเทนได้โดยส่งผ่านคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน

$$4\ HCOOH \text{ -------> } 4\ CO_2 + 4\ H_2 \qquad \text{-----(6)}$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \text{ -------> } CH_4 + 2\ H_2O \qquad \text{-----(7)}$$

$$4\ HCOOH \text{ -------> } CH_4 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O \qquad \text{-----(8)}$$

$\Delta G^{o'} = -144.2$ kj (-34.5 kcal)/โมล CH_4

$$4\ CO + 2\ H_2O \text{ --------> } CH_4 + 3\ CO_2 \qquad \text{-----(9)}$$

$\Delta G^{o'} = -211$ kj (-50.4 kcal)/โมล CH_4

2.2.3.2 Methylotrophic methanogens เป็นกลุ่มแบคทีเรียที่สามารถเจริญในกลุ่มสารตั้งต้นเป็นเมทานอล เมทิลามีน และ อะซีเตต ดังสมการต่อไปนี้

$$CH_3COOH \text{ -------> } CH_4 + 3\ H_2O \qquad \text{----(10)}$$

$\Delta G^{o'} = -37$ kj (-8.9 kcal)/โมล CH_4

แบคทีเรียที่สามารถใช้เป็นตัวอย่างในกลุ่มนี้เช่น *Methanosarcina barkeri* ซึ่งสามารถใช้เมทานอลและเมทิลามีนเป็นสารตั้งต้น ประมาณได้ว่า 1 ใน 4 ของสารตั้งต้นถูกออกซิไดซ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

$CH_3OH + H_2O$ -------> $CO_2 + 6\ H$ ----(11)

$3CH_3OH + 6H$ -------> $3\ CH_4 + 3\ H_2O$ ----(12)

(11)+(12) $4CH_3OH$ --------> $3CH_4 + CO_2 + 2\ H_2O$ ----(13)

โดยที่ $\Delta\ G^{o'} = -319.5$ kj (-76.4 kcal)/ปฏิกิริยา

$\Delta\ G^{o'} = -106.5$ kj (-25.5 kcal)/โมล CH_4

หรือ $4(CH_3)_3N + 6\ H_2O$ -------> $9\ CH_4 + 3\ CO_2 + 4\ NH_3$ ----(14)

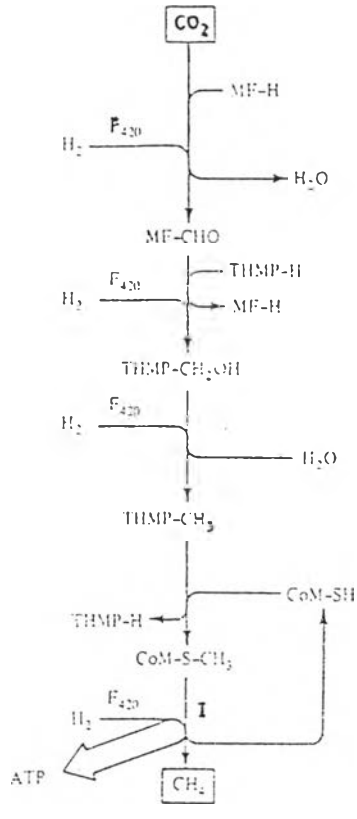
$\Delta\ G^{o'} = -638.2$ kj (-163.4 kcal)/ปฏิกิริยา

$\Delta\ G^{o'} = -106.5$ kj (-25.5 kcal)/โมล CH_4

จุลินทรีย์กลุ่มที่ 2 นี้สามารถผลิตมีเทนได้โดยตรงต่างจากกลุ่ม methylotrophic methanogens ซึ่งมีไซโตโครมภายในเซลล์ ดังนั้นแบคทีเรียในกลุ่มหลังนี้จึงต้องการ Na^+ ที่มีความเข้มข้นประมาณ 5 mM สำหรับการเจริญเติบโต (Gottschalk และคณะ, 1987) แต่กลไกและองค์ประกอบยังไม่เป็นที่แน่ชัด

2.3 วิถีการสร้างมีเทน

ขั้นตอนแรกจะพิจารณาการเกิดมีเทนว่ามาจาก คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน โมเลกุลที่เป็นตัวพา (carrier) ตัวแรกที่รู้จักได้แก่เมทาโนฟิวแรน (methanofuran) ซึ่งในปฏิกิริยานี้ต้องการคาร์บอนไดออกไซด์และ reducing equivalent เพื่อเปลี่ยนเป็นฟอร์มิลเมทาโนฟิวแรน (formyl methanofuran) กับกลุ่มฟอร์มิลที่อยู่ติดกับกลุ่มอะมิโนเมทิลของวงแหวนฟิวแรนดังรูปที่2.1 (Gottschalk และคณะ, 1987) การขนส่งคาร์บอนไปยังเตเตระไฮโดรเมทานอฟเทอรีน และเกิดรีดักชันของฟอร์มิลไปเป็นกลุ่มเมทิลต่อไป ในลักษณะคล้ายคลึงกันทางชีวเคมีของ เตตระไฮโดรโฟเลต (tetrahydrofolate) กับกลุ่มเมทิลที่อยู่ติดกับ N^5ของวงแหวนในที่สุดมีการขนส่งไปยังโคเอนไซม์เอ็ม (coenzyme M) และเปลี่ยนไปเป็นมีเทน ปฏิกิริยาเมทิลโคเอนไซม์ เอ็ม-เมทิลรีดักเตส ยังต้องมีการศึกษาในรายละเอียดเพราะเป็นเอ็นไซม์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนมาก เนื่องจากประกอบด้วยโปรตีนหลายชนิด เช่น factor 430



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภูมิการรีดักชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สมีเทน

MF = เมทาโนฟิวแรน THMP = เตตระไฮโดรเมทานอฟเทอรีน

I = เมทิลโคเอนไซม์ M = เมทิลรีดักเตส

และ factor B ซึ่งยังไม่มีการให้คำจำกัดความ (Stafford และคณะ, 1987)

พลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงไป และศักยภาพของการรีดอกซ์ของการเปลี่ยนแปลงไบคาร์บอเนตไปเป็นมีเทนเป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$HCO_3^- + H_2$ -------> $HCOO^-$, $\Delta G^{O'}$ = -1.3 kj (-0.3 kcal) ----(15)

$HCOO^- + H_2 + H^+$ ----> $CH_2O + H_2O$, $\Delta G^{O'}$ = 23 kj (5.5 kcal)-(16)

$CH_2O + H_2$ -------> CH_3OH , $\Delta G^{O'}$ = -44.8 kj (-10.7 kcal) --(17)

$CH_3OH + H_2$ ----> $CH_4 + H_2O$, $\Delta G^{O'}$ = -112.5 kj (-26.9 kcal)-(18)

$HCO_3^- + H^+ + 4\ H_2$ --------> $CH_4 + 3\ H_2O$ ----(19)

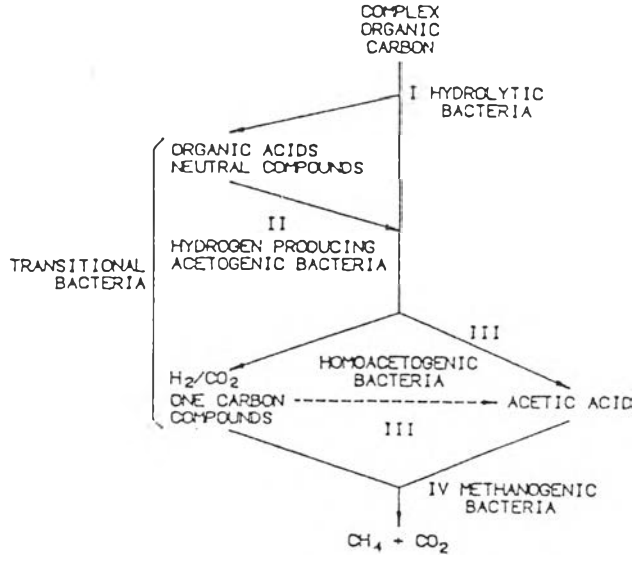
$\Delta G^{O'}$ = -135 kj (-32.4 kcal)

เป็นที่น่าสังเกตว่าสมการที่ (15) และ (16) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยาก ส่วนสมการที่ (18) เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนแก่ระบบมากดังนั้นปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในรูปของปฏิกิริยาที่ 18 ซึ่งเป็นการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นมีเทน ง่ายกว่าการใช้ไบคาร์บอเนต ตัวอย่างแบคทีเรียที่สามารถใช้เมทานอลเพื่อเป็นมีเทน ได้แก่

Methanosarcina barkeri

2.4 จุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้อง

สำหรับการแยกเชื้อจุลินทรีย์ที่เกิดขึ้นใน digester เป็นวิธีที่ยากต่อการปฏิบัติมาก เพราะสภาวะภายใน digester ดูเหมือนว่าไม่มีจุลินทรีย์ชนิดใด ๆ เจริญอยู่ได้ นอกจากนั้นการนับจำนวนจุลินทรีย์แต่ละชนิด (species) เป็นไปได้ยากยิ่งกว่า ในปัจจุบันเรามีความเข้าใจเกี่ยวกับจุลินทรีย์ใน digester ตั้งอยู่บนพื้นฐานของกลุ่ม trophic ซึ่งปรากฏอยู่ใน digester ทั่วๆไปดังในรูปที่ 2.2 ซึ่งประกอบไปด้วยกลุ่ม hydrolysis และ fermentative เป็นกลุ่มที่ 1 ส่วนแบคทีเรียกลุ่มที่ 2 เรียกว่า acidogens กลุ่มที่ 3 เรียกว่า methanogens ส่วนกลุ่มที่ 4 สามารถสังเคราะห์อะซีเตตมาจากไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เรียกแบคทีเรียกลุ่มนี้ว่า homoacetogenic bacteria



รูปที่ 2.2 ลำดับการเกิดเมตาบอลิซึมในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจน

2.4.1 Hydrolysis และ fermentative bacteria จุลินทรีย์ในกลุ่มนี้มีทั้ง facultative และ obligate anaerobes ทำหน้าที่รับผิดชอบในการกำจัดออกซิเจนที่มีอยู่ปริมาณเล็กน้อยใน digester การเปลี่ยนแปลงสารประกอบอินทรีย์ไปเป็นมีเทนเกี่ยวข้องกับกิจกรรมจุลินทรีย์หลายชนิด ซึ่งสารประกอบส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารโพลิเมอร์ที่ละลายน้ำได้ และกระบวนการ hydrolysis เป็นปฏิกิริยาขั้นตอนแรกในการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน โดยย่อยสลายโพลิเมอร์ให้มีขนาดเล็กลง ทันทีที่เกิดปฏิกิริยา hydrolysis นี้กลุ่มแบคทีเรียสร้างกรด (acid former) จะสร้างสารตัวกลาง (intermediate) ขึ้น เช่น กรดไขมันระเหย (volatile fatty acid) แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งสารเหล่านี้จะละลายเป็นสารตั้งต้นสำหรับกลุ่ม methanogens ต่อไป จำนวนจุลินทรีย์กลุ่มนี้ใน sewage digester ประมาณ 10^{8}-10^{9} cell/ml (Hawkes และคณะ, 1987) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนโพลีแซกคาร์ไรด์ เป็นขั้นตอนที่เกิดปฏิกิริยาช้าที่สุดเรียกว่า rate-limiting step ชีวมวลประเภทเซลลูโลสหลายชนิดประกอบไปด้วยเพกตินซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้ มีอยู่ประมาณครึ่งหนึ่งของชีวมวลชนิดนี้

กรดไขมันระเหยเช่น กรดน้ำส้ม กรดโพรไพโอนิก และกรดบิวทิริก เกิดการ turn over คราวละ 1 ชั่วโมง (Sleat และคณะ, 1987) หรือน้อยกว่านั้น การเพิ่มความเข้มข้นสารตัวกลางจะไปกระตุ้นการเปลี่ยนแปลงให้เกิดมีเทนมากขึ้น และอาจเป็นสาเหตุยับยั้งปฏิกิริยา hydrolysis ได้เช่นกัน

ความรู้เกี่ยวกับจุลินทรีย์กลุ่ม anaerobes ซึ่งย่อยสลายชีวมวลได้จากการศึกษานิเวศน์วิทยาของจุลินทรีย์ใน rumen แยกตามแหล่งของสารตั้งต้น ดังตารางที่ 2.2 (Sleat และคณะ, 1987)

ตารางที่ 2.2 แสดงผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ เพกติน โดยวิธี pure culture (Sleat และคณะ, 1987)

ชนิดจุลินทรีย์	แหล่งที่พบ	สารตั้งต้น	ผลิตภัณฑ์
Bacteroides succinogens	rumen	เซลลูโลส	F,A,S
Bacteroides fibrisolvens	rumen	เซลลูโลส	F,L,H,C
		เฮมิเซลลูโลส	F,B,L,H,C
		เพกติน	H,C
Bacteroides ruminicola	rumen	เฮมิเซลลูโลส	F,A,P,S
Ruminococcus flavefaciens	rumen	เซลลูโลส	F,A,S,H,C
Neocallimastix frontalis	rumen	เซลลูโลส	F,A,L,E,C
Lachnospira multiparus	rumen	เพกติน	F,A,L,M,E,H,C
Acetivibrio cellulolyticus	digester	เซลลูโลส	A,E,H,C
Clostridium thermocellum	digester	เซลลูโลส	A,E,H,C
Clostridium papyrosolvents	estuarine sediment	เซลลูโลส	F,A,L,E
Clostridium butyricum	wetwood disease	เพกติน	A,P,B,M,E,IP
	lake sediment	เพกติน	A,B,M,E,H,C

F = formate A = acetate C = CO_2 H = H_2 P = propionate

B = butyrate S = succinate L = lactate M = methanol E = ethanol

IP = isopropanol

2.4.2 Acidogens or Transition bacteria จุลินทรีย์ในกลุ่มนี้จัดเป็นแบคทีเรียกลุ่ม obligate proton producing เนื่องจากสามารถไปออกซิไดซ์ NADH สำหรับใน sewage digester มีจุลินทรีย์กลุ่มนี้ประมาณ $4x10^2$cells/ml (6) แต่การตรวจนับประชากรของจุลินทรีย์เป็นไปได้ยาก เพราะต้องตรวจนับภายใต้สภาวะที่ไม่มีไฮโดรเจนอยู่ ตัวอย่างจุลินทรีย์ที่พบใน sewage digester ได้แก่ *Syntrophomonas wolfei* ซึ่งจะออกซิไดซ์บิวทิริกไปเป็นอะซีเตต เมื่อมีการเจริญร่วมกับ methanogens นอกจากนั้นยังพบ *Syntrophobacter wolinii* สามารถย่อยสลายโพรไพโอเนตไปเป็นอะซีเตตและไฮโดรเจน ซึ่งสามารถเจริญได้ในที่มีซัลเฟตเท่านั้น หรือเรียกอีกชื่อว่า H_2 removing species สำหรับเหตุผลทางเทอร์โมไดนามิก การย่อยสลายโพรไพโอเนต ต้องการไฮโดรเจนในปริมาณต่ำกว่าการย่อยสลายบิวทิวเรต

จุลินทรีย์ในกลุ่มนี้สามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้โดย hydrolytic bacteria ไปเป็นสารตั้งต้นให้กลุ่ม methanogens สารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้เหล่านี้เข้าสู่กระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจนในปริมาณที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น methanogens อาจจะใช้อะซีเตตในกระบวนการเมตาบอลิซึม (metabolism) โดยตรง ไม่ขึ้นกับกระบวนการคาตาบอลิซึม (catabolism) กับแบคทีเรียชนิดอื่น ๆ ส่วนกรดไขมันระเหยซึ่งเป็นผลิตผลส่วนใหญ่ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไขมัน ถูกนำมาใช้ใน catabolism เริ่มต้นโดยใช้ proton-reducing acetogens และเปลี่ยนไปเป็นสารตั้งต้นให้แก่ methanogens และเปปไทด์เป็นผลิตผลจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโปรตีน และถูกย่อยต่อไปเป็นกรดอะมิโนซึ่งจะถูกนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานและแหล่งคาร์บอนโดยผ่านปฏิกิริยาการหมัก ซึ่งจุลินทรีย์ในกลุ่มนี้ยังสามารถแบ่งย่อยออกไปได้เป็นอีก 2 กลุ่ม ดังต่อไปนี้

2.4.2.1 Fermentative bacteria แบคทีเรียกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ไปเป็นอะซีเตต โพรไพโอเนต ไฮโดรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาการหมักจะส่งผ่านไปยัง ไพริดีนนิวคลีโอไทด์ (pyridine nucleotide) และในที่สุดจะถูกกำจัดไปโดยการลดโปรตอน เพื่อเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจน เป็นที่แน่นอนว่า ในปฏิกิริยาการหมักนี้จะเกิดไฮโดรเจนขึ้นในปริมาณความเข้มข้นต่ำ ขึ้นกับการกำจัดไฮโดรเจนของ H_2-oxidizing bacteria ผลที่มีความเข้มข้นไฮโดรเจนต่ำนี้เกิดขึ้นร่วมกับการเกิดการเกิดอะซีเตต ดังตาราง 2.3 (Sleat และคณะ, 1987)

019158

ตาราง 2.3 แสดงถึง Interspecies H_2-Transfer Couples (Sleat และคณะ, 1987)

	Substrate	Alone	with H_2 utilizer
S organism	EtOH, CO_2,	HAc, H_2,	HAc, CH_4
	PyA	HAc, EtOH, CO_2	HAC, CH_4, EtOH
		H_2	
Desulfovibrio	EtOH	HAc, H_2S	HAc, CH_4
	LA	HSuc, H_2, CO_2	HAc, CH_4, CO_2
Ruminococcus	Cellulose	HAc, HCOOH, HSuc,	CH_4, HAc, HSuc
flavifaciens		H_2, CO_2	
Selemonas	Glucose	HAc, HPr, CO_2,	CH_4, HAc, HPr,
ruminatium		LA, H_2	CO_2, LA
Clostridium	Glucose	HAc, EtOH, HCOOH,	CH_4, EtOH, HAc
cellobioparum		H_2, CO_2	
Clostridium	Cellulose,	HAc, EtOH, HBu,	CH_4, EtOH, HAc
thermocellum	LA, H_2, CO_2	LA, CO_2	
Ruminococcus	Glucose,	HAc, EtOH, HBu,	HAc, HSuc, CO_2*
albus	CO_2		

EtOH = ethanol; PyA = pyruvic acid; HAc = acetic acid; HSuc = succinic acid; HPr = propionic acid; LA = lactic acid; HBu = butyric acid

* fumarate added to medium

นอกจากนั้นการกำจัดไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง จะมีการกระตุ้นให้มีการสร้างไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น ซึ่งจะกลายเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ในถังหมักแทน และเมื่อประสิทธิภาพการกำจัดไฮโดรเจนของ methanogens ลดลง H_2 block electron จะถูกกำจัดไปโดยการลดจำนวนโปรตอน และ fermentative bacteria จะส่งผ่านอิเล็กตรอนไปทำลายที่ตำแหน่งอื่นแทน เป็นผลให้โพรไพโอเนต และบิวทิเรต เพิ่มขึ้น ซึ่งเรียกว่าจุดควบคุมไฮโดรเจนจุดที่ 1 (Iannotti และคณะ, 1983)

2.4.2.2 Obligate proton-reducing acetogens สารบางชนิดที่สามารถส่งไปให้ methanogens ใช้โดยตรง เช่น อะซีเตต และ ไฮโดรเจน เพื่อเปลี่ยนเป็นมีเทนได้ แต่ยังมีสารบางชนิดที่ไม่สามารถส่งให้ methanogensใช้ได้โดยตรงเช่น โพรไพโอเนต และ บิวทิวเรต ถึงแม้ว่าครึ่งหนึ่งของการย่อยสลายทางชีวภาพได้ โพรไพโอเนต หรือ บิวทิวเรต ซึ่งสาร 2 ชนิดนี้จะต้องนำมาเปลี่ยนเป็นอะซีเตต และไฮโดรเจนเสียก่อนโดย obligate proton-reducing acetogens ซึ่งเจริญร่วมกัน

2.4.3 Methanogens จัดเป็นกลุ่ม strictly anaerobes ซึ่งใน sewage digester มีประชากรกลุ่มนี้อยู่ประมาณ 10^6-10^8cells/ml เทคนิคที่จะรักษาสภาวะเรียกว่า Hungate (hungate,) ซึ่งเป็นเทคนิคสำคัญที่ใช้ในห้องปฏิบัติการทั่วไปสมการสำหรับกลุ่ม methanogens ในการสร้างพลังงานเป็นไปตามสมการ

$$4\ H_2 + CO_2 \text{ -------} > CH_4 + 2\ H_2O\ ,\ \Delta G^{o'} = -139\ kj \qquad \text{----(20)}$$

ในขณะที่มีอยู่ 9 ชนิด สามารถใช้ฟอร์เมตเพื่อเปลี่ยนไปเป็นมีเทน และ คาร์บอนไดออกไซด์ (Stafford และคณะ, 1980) และมีอยู่เพียง 3 ชนิดเท่านั้นที่สามารถเจริญในที่มีอะซีเตต เมทานอล และเมทาลามีน เพราะมีการศึกษาพบว่าการเกิดมีเทน 70 % มาจากอะซีเตต

$$CH_3COO^- + H_2O \text{ -------} > HCO_3^- + CH_4\ ,\ \Delta G^{o'} = -30\ kj \qquad \text{----(21)}$$

ในการเจริญเป็น 2 เท่าของ *M. barkeri* ในอาหารที่มีอะซีเตต คือ 50 ชั่วโมงซึ่งจะช้ากว่าการเจริญในที่มีไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ในระหว่างการย่อยสลายสารตั้งต้นที่มีองค์ประ

กอบที่ซับซ้อน เช่น ซูโครส จะเป็นขั้นตอนที่เกิดปฏิกิริยาช้าที่สุดซึ่งเรียกว่า rate-limiting step สำหรับ methanogens

methanogens มีโคเอนไซม์อยู่หลายชนิด ซึ่งมีอย่างน้อย 2 ชนิดที่สามารถเรืองแสงได้คือ แฟกเตอร์ 420 (F_{420}) และแฟกเตอร์ 430 (F_{430}) ซึ่งสามารถใช้โคเอนไซม์เหล่านี้ เป็นพื้นฐานสำหรับตรวจสอบความหนาแน่นของจำนวนประชากรภายใน digester

2.5 จลนพลศาสตร์สำหรับการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน

ในระบบที่มีสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งส่วนใหญ่จะพิจารณาถึงปริมาณเซลล์ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการย่อยสลายกรดไขมันใน digester (Sleat และคณะ, 1987)รูปแบบค่าจลนพลศาสตร์สำหรับการย่อยสลายทางชีววิทยาแบบต่อเนื่องโดยอาศัยสมการของ Monod ซึ่งมักจะนำมาประยุกต์ใช้กับระบบ activated sludge สมการพื้นฐานนี้ชี้ให้เห็นถึงการใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในระหว่างช่วง log phase

$$dN/dt = \mu N \qquad \text{----(22)}$$

โดยที่ N = จำนวนเซลล์/หน่วยปริมาตร และ μ = ค่าคงที่สำหรับการเจริญ หรือ

$$dX/dt = \mu X \qquad \text{เมื่อ } X = \text{มวลเซลล์/หน่วยปริมาตร} \qquad \text{----(23)}$$

ค่าคงที่ของการเจริญ (μ) เป็นฟังก์ชันผกผันกับค่าจำนวนเซลล์ที่เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า และค่า μ max เป็นค่าที่ใช้กับจุลินทรีย์ที่มีความเข้มข้นของอาหารเป็นข้อจำกัด (nutrient-limiting concentration)

ในระบบที่มีการเจือจางจำนวนประชากรแบคทีเรียอย่างต่อเนื่อง โดยเติมอาหารให้ตลอดเวลามวลเซลล์จะลดลงโดยค่า X (F/V) โดยกำหนดให้ F = อัตราการเติมสารอาหาร และ V = ปริมาตรถังหมัก ซึ่ง F/V = D (dilution rate) หรืออัตราการเจือจาง และเมื่อแทนค่าอัตราการเจือจางในสมการที่ 24 จะได้เป็น

$$dX/dt = \mu X - DX \qquad \text{----(24)}$$

ที่สภาวะสมดุล $dX/dt = 0$ ดังนั้น $\mu = D$

ในระบบหมักที่มีการหมักแบบครั้งคราว และไม่มีการเก็บกักของแข็งภายในระบบ (retention of solid) ทำให้ได้ค่า $\mu = D$ ส่วนในระบบหมักต่อเนื่องการเก็บกักจุลินทรีย์ในระบบจะมีค่า $\mu > D$ ดังนั้นค่า μ จึงเกี่ยวข้องกับ hydraulic flow และความเข้มข้นสารอินทรีย์ที่ป้อนสู่ระบบ

เนื่องจากในระบบต่อเนื่องที่มีจุลินทรีย์อยู่หลายชนิด เป็นการยากที่จะวัดค่าอัตราการเจริญต่ำสุด สำหรับการศึกษาในแง่จลนพลศาสตร์ของอัตราการเจริญต่ำสุด จะบ่งบอกถึงเมตาบอลิซึมของ ไขมันและกรดไขมันในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการย่อยสลายกรดไขมันโมเลกุลสายยาวไปเป็นมีเทน ซึ่งถือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ time-limiting สามารถใช้สมการที่ Mc Carty ที่พัฒนาขึ้นมาอธิบายได้ (Mc Carty, 1975)

$$dX/dt = a\,(dC/dt) - bX \qquad \text{----(25)}$$

โดยที่ dX/dt = การเจริญของจุลินทรีย์ในสารอาหารต่อหน่วยเวลา

dC/dt = อัตรา BOD ที่ถูกกำจัดไปต่อหน่วยเวลา

X = มวลของจุลินทรีย์

a = growth yeild constant

b = อัตราการย่อยสลายจุลินทรีย์ต่อเวลา

ดังนั้นจะได้สมการสำหรับการใช้สารตั้งต้นคือ

$$dC/dt = KX/(K_s + S) \qquad \text{----(26)}$$

โดย K = อัตราสูงสุดของสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นสูง

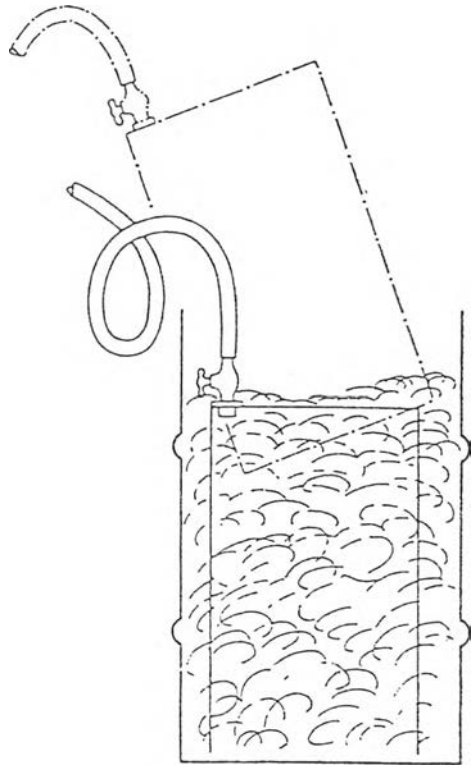
K_s = ความเข้มข้นสารตั้งต้นโดย dC/dt เป็นครึ่งหนึ่งของอัตราสูงสุด

S = ความเข้มข้นสารตั้งต้นที่ละลายน้ำได้

2.6 ชนิดของถังปฏิกรณ์ (reactor/digester)

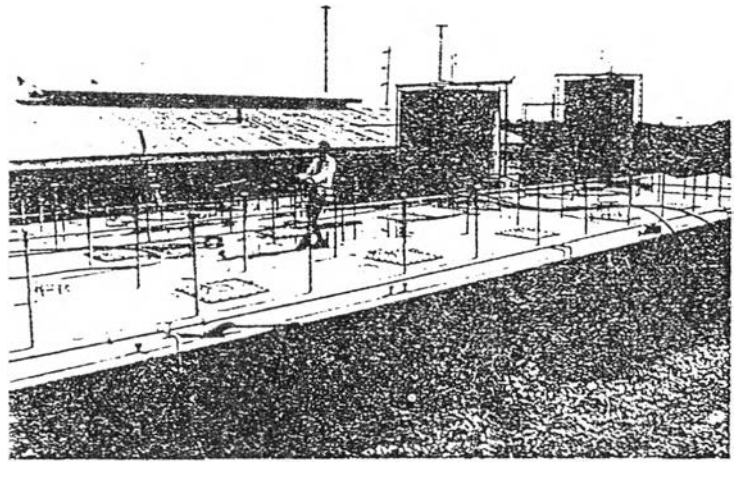
2.6.1 ถังปฏิกรณ์แบบครั้งคราว (batch digester) โดยกากของเสียหรือของเหลือทิ้งที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นจะนำมาบรรจุในถังปฏิกรณ์พร้อมทั้งเชื้อเริ่มต้น หลังจากนั้นจึงปิดภาชนะหรือถังปฏิกรณ์ให้สนิทเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศเข้า แล้วปล่อยทิ้งไว้จนกระทั่งกระบวนการย่อยสลายเกิดขึ้นสมบูรณ์ ชนิดของสารประกอบอินทรีย์ที่มักนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นได้แก่ ฟางข้าว ใบไม้ ของเหลือทิ้งจากการเกษตร อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมอาหาร และมักจะหมักร่วมกับมูลสัตว์ชนิดต่าง ๆ ซึ่งจะใช้เป็นแหล่งของ methanogens และมูลสัตว์แต่ละชนิดก็จะมีปริมาณ methanogens อยู่ต่างกัน แต่ทั้งนี้ปริมาณเชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้น (seed) จะต้องเหมาะสมสำหรับแต่ละวัตถุดิบที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้น เพราะถ้าไม่มีความเหมาะสมแล้วกระบวนการย่อยสลายอาจใช้เวลานานหลายเดือน ส่วนการย่อยสลายโดยไม่มีการเติม methanogens ลงไปแต่สามารถทำให้กระบวนการเร็วขึ้นได้โดย ปล่อยให้ถังปฏิกรณ์มีการย่อยสลายแบบ semi-aerobic นาน 2-4 สัปดาห์ ขึ้นกับปริมาตรถังปฏิกรณ์ และชนิดของสารตั้งต้น หลังจากนั้นทำการปิดถังปฏิกรณ์ให้สนิทเพื่อทำให้ปฏิกรณ์มีสภาวะแบบ anaerobic ภายใต้สภาวะเช่นนี้จะมีการผลิตแก๊สขึ้นภายใน 3-4 วัน(Stafford และคณะ, 1980) และเมื่อถังปฏิกรณ์เลิกผลิตแก๊สก็อาจจะตีความได้ว่าปฏิกิริยาภายในเกิดขึ้นสมบูรณ์ดังนั้นก็อาจจะถ่ายเทองค์ประกอบต่าง ๆ ในถังปฏิกรณ์ออกเพื่อเริ่มการทำงานครั้งใหม่ต่อไป

วิธีการจัดการที่ง่ายที่สุดในการจัดการเปลี่ยนถ่ายสารตั้งต้นในระบบนี้คือ ใช้ถังปฏิกรณ์ทรงกระบอกดังรูปที่2.3 โดยบรรจุสารตั้งต้นไว้ด้านนอกของถังปฏิกรณ์แล้วเติมเชื้อจุลินทรีย์ลงไป ส่วนภายในถังถูกดันให้จมลงไปในสารตั้งต้นเพื่อไม่ให้สัมผัสกับอากาศ และเมื่อปฏิกรณ์เริ่มทำงาน ถังภายนอกถูกดันสูงขึ้นซึ่งเป็นที่สังเกตได้ง่ายว่าได้เกิดแก๊สขึ้นแล้ว ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นภายในระยะแรกควรปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศ เพราะมีองค์ประกอบของอากาศมากอาจจะทำให้เกิดการระเบิดได้ที่มีอัตราส่วน มีเทน:อากาศ เท่ากับ 1:14 ถึง 1:4 ในกรณีที่มีประกายไฟ ดังนั้น ผลผลิตของแก๊สเริ่มต้น มักจะมีองค์ประกอบของคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณสูง ในการเติมสารตั้งต้นแก่ระบบนี้จะทำพร้อม ๆ กับการขนถ่ายของออกจากปฏิกรณ์และควรใช้สารตั้งต้นที่สดใหม่ ซึ่งจะเกิดความยุ่งยากในการปฏิบัติ แต่อย่างไรก็ตามระบบนี้มีประโยชน์ในแง่เริ่มต้นการทดลองในการสังเกตกลุ่ม methanogens ที่มีต่อสารตั้งต้นชนิดพิเศษที่ต้องการทดลอง



รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบครั้งคราวทรงกระบอก

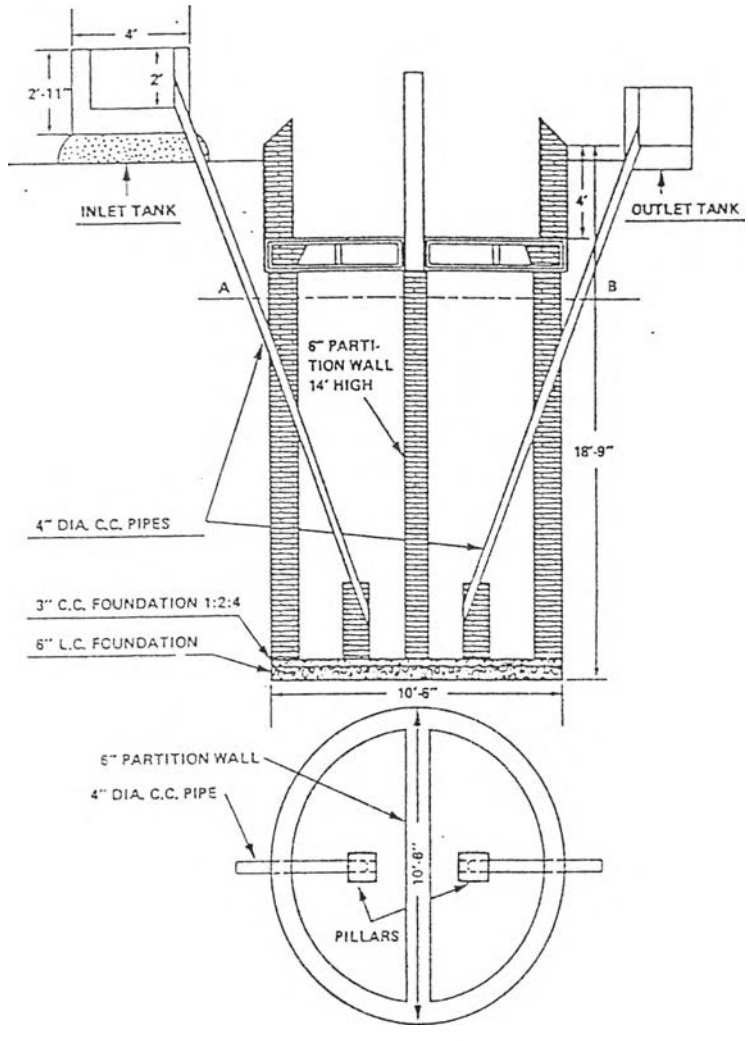
2.6.2 Continuous feed digester เป็นวิธีการที่ต้องการการป้อนอาหารไหลเข้าระบบ (influent) อย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ อัตราการป้อนสารอาหารเป็นไปตามทฤษฎี ซึ่งหมายความว่าต้องมีความต่อเนื่อง และมีประสิทธิภาพสูงที่สุด แต่ในทางปฏิบัติมักมีการเติมอาหารให้เป็นระยะ ๆ หรืออาจมีการเติมอาหารวันละครั้งก็ได้ สำหรับสภาวะสมดุล digester ต้องมีปริมาณสารอาหารภายในเท่ากันตลอดเวลา การให้อาหารสามารถทำได้ 2 วิธีคือ ในกรณีแบบง่าย ๆ ก็สามารถให้อาหารแก่ระบบโดยอาศัยแรงโน้มถ่วง หรืออีกวิธีการหนึ่งคือใช้ปั๊มชนิดต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับลักษณะของอาหาร การกำหนดอัตราการไหลเข้าของสารอาหาร (influent) และอัตราการไหลออกจากระบบ (effluent) สามารถควบคุมได้โดยอาศัยปั๊มและอุปกรณ์ควบคุมต่าง ๆ เข้าช่วย (รูป 2.4)



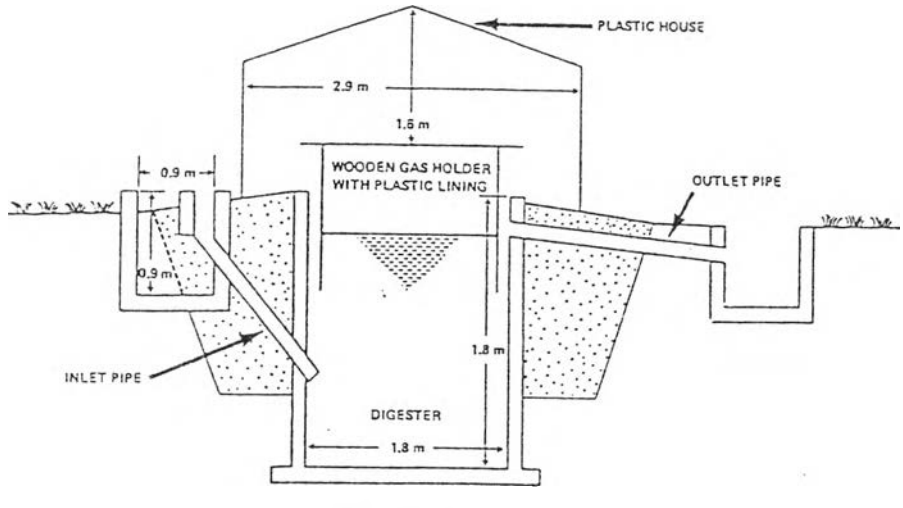
รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่มีการควบคุมโดยปั๊ม และอุปกรณ์ควบคุมในประเทศฟิลิปปินส์

สำหรับ digester แบบนี้ได้รับความนิยมแพร่หลายในประเทศอินเดียเพื่อใช้ในการพัฒนาการสำหรับย่อยสลายมูลโค ซึ่งเริ่มมีการออกแบบสำหรับนำมาใช้ในปี 1939 (Stafford, 1980) โดย Gobar Gas Institute รูปแบบการทดลองเป็นไปดังรูป 2.5 และเริ่มนำมาใช้อย่างจริงจังในปี 1950 เป็นต้นมาจนกระทั่งเพิ่มจำนวนมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อสำรวจในปี 1973 พบว่ามีการใช้ digester ชนิดนี้จำนวนทั้งสิ้น 6000 หน่วย และในปี 1975 พบว่าเพิ่มขึ้นเป็น 12,000 หน่วยและเป้าหมายที่ต้องการคือสามารถสร้าง digester ชนิดนี้ได้ทั้งสิ้น 100,000 หน่วยในปี 1990

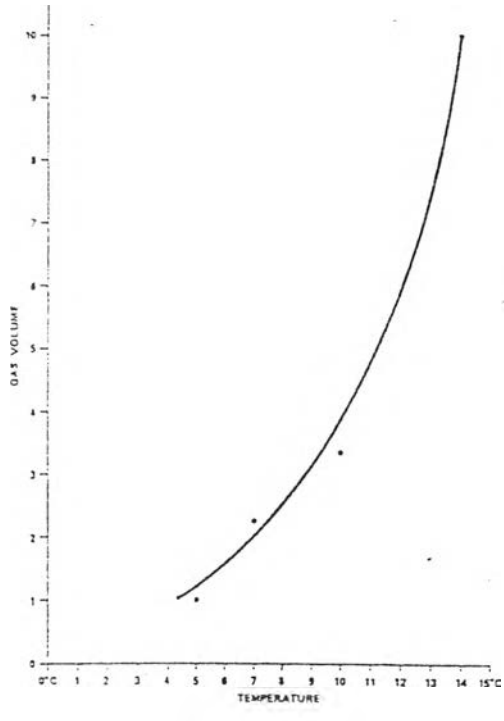
ในประเทศจีน มีรายงานว่ามี digester แบบนี้ที่สามารถทำงานได้ทั้งสิ้น 10,000 หน่วย แต่ส่วนใหญ่เป็นขนาดเล็กซึ่งลักษณะ digester มีลักษณะคล้ายคลึงกับในประเทศเกาหลี (รูป 2.6) ซึ่งในประเทศเกาหลีมี digester แบบนี้อยู่ประมาณ 25,000 หน่วย ในปี 1980 และมีขนาดระหว่าง 5-6 ลูกบาศก์เมตร (m^3) แต่ปัญหาในเกาหลีคือค่าเฉลี่ยอุณหภูมิตลอดปีต่ำกว่าประเทศอินเดียมาก ทำให้มีผลต่อการผลิตมีเทน และ ปริมาตรแก๊สชีวภาพทั้งหมด ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิมีผลต่อการผลิตแก๊ส



รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์ในประเทศอินเดีย

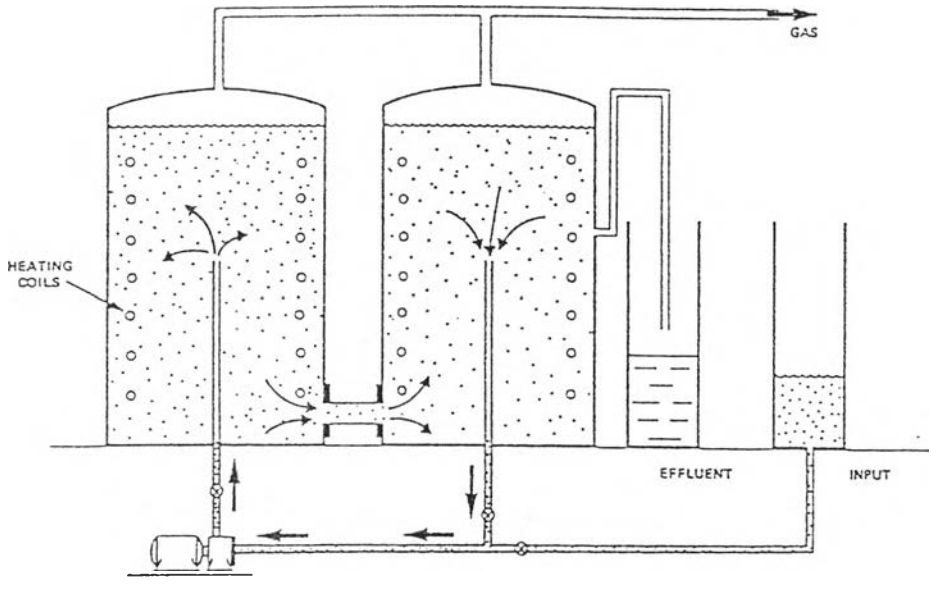


รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์ในประเทศเกาหลี



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในถังหมักกับการผลิตแก๊สชีวภาพ

เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 5 องศาเซลเซียสไปเป็น 15 องศาเซลเซียส พบว่าการผลิตแก๊สชีวภาพเพิ่มขึ้นเป็น 10 เท่า (Conethard และคณะ, 1976) สำหรับ digester อีกแบบที่ใช้ในประเทศเกาหลีเป็นดังรูป 2.8 เป็นdigesterแบบไม่มีการกวนผสมซึ่งชนิดนี้ สามารถรับปริมาณสารอินทรีย์ได้ในปริมาณต่ำ การเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นใต้พื้นดิน เนื่องจากมีอุณหภูมิสูงกว่าที่ผิวหน้าดิน รูป 2.9 ในกรณีนี้ retention time ยาวนานถึง 50-60 วัน หรือมากกว่านี้ การเพิ่มปริมาณการป้อนสารอินทรีย์แก่ระบบทำให้เกิดตะกอนผิวหน้า (scum) ทำให้การย่อยสลายประสิทธิภาพลดลง



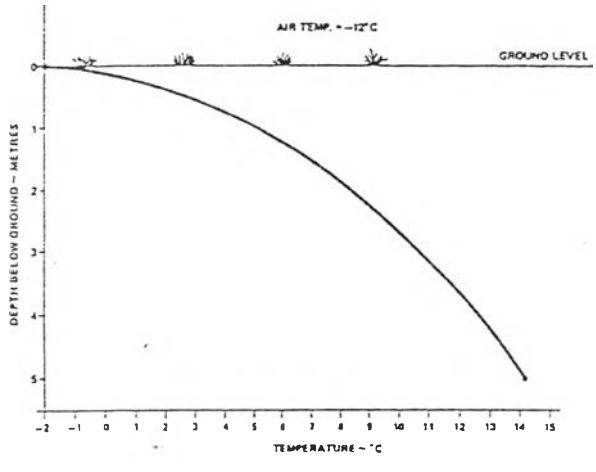
รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบมีใบพัดกวน

ส่วนถังปฏิกูล (septic tank) เป็น digester ขนาดเล็กที่ออกแบบไว้สำหรับรับของเสียจากคน โดยปกติ septic tank ไม่ได้ออกแบบมาเพื่อผลิตมีเทนแต่เป็นการออกแบบมาเพื่อเปลี่ยนสภาพของเสียที่คนขับถ่ายออกมาแล้วเปลี่ยนแปลงเพื่อไม่ให้เกิดมลพิษและภาพที่ไม่น่ามอง ลักษณะง่ายที่สุดคือ ลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าให้ส่วนรองรับของเหลวลึก 2 เมตร และกว้างเป็น 2-3 เท่า ของความลึก (รูปที่ 2.10) ในกรณีที่ออกแบบสำหรับใช้กับประชากรมากกว่า 30 คนขึ้นไปควรใช้ septic tank ที่ต่ออนุกรมกัน 2 ถัง (รูปที่ 2.11) โดยถังแรกมีปริมาตรเป็น 2 ใน 3 ของปริมาตรรวมทั้งหมด แต่สำหรับในกรณีที่มีประชากรมากกว่า 300 คนขึ้นไป สามารถคำนวณปริมาตรรวมทั้งหมดของ septic tank ที่ต้องสร้างดังนี้ (มีการเก็บตะกอนออกปีละ 2 ครั้ง) (Stafford และคณะ, 1980)

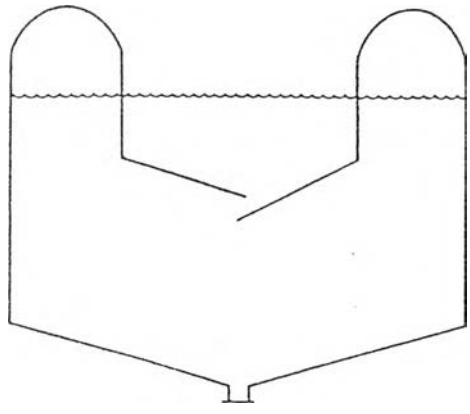
$$V = 0.138\ N + 1.84 \qquad \text{----(27)}$$

เมื่อ V = ปริมาตรของ septic tank (m^3)

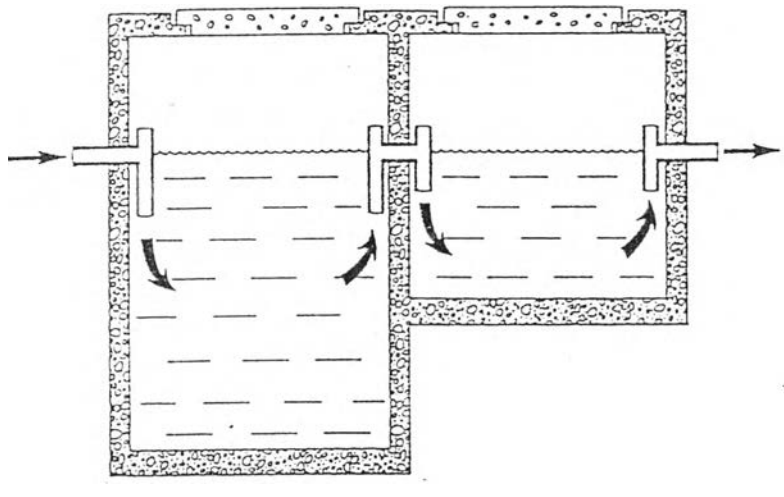
N = จำนวนประชากร



รูปที่ 2.9 ผลของความลึกของผิวดินกับอุณหภูมิ

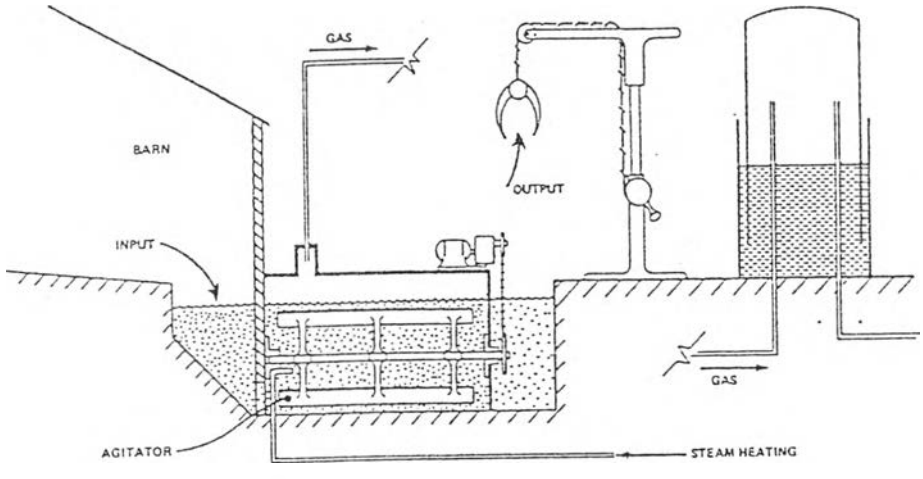


รูปที่ 2.10 septic tank แบบ Imhoff

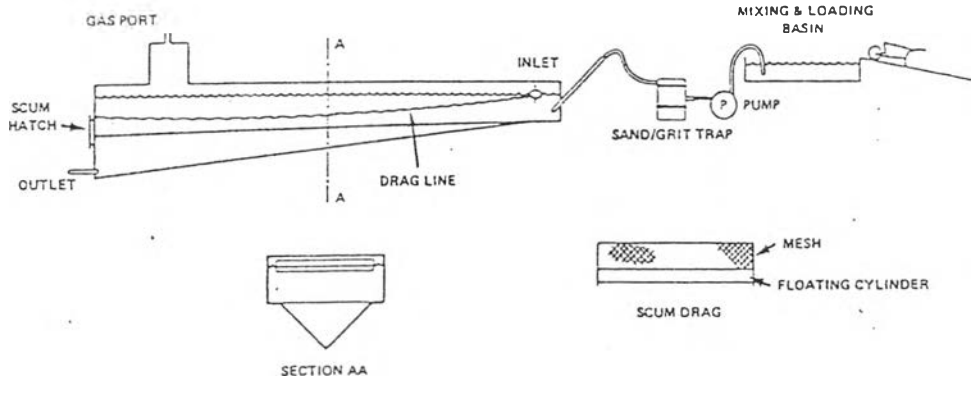


รูปที่ 2.11 septic tank ต่อแบบอนุกรม

2.6.3 Plug flow digester เป็นถังปฏิกรณ์ในแนวนอน ถ้าเปรียบเทียบกับในธรรมชาติสามารถเปรียบได้กับการหมักในคลอง (fermentation canal processs) ดังรูปที่ 2.12 ในระบบนี้มีของเสียที่มีปริมาณของแข็งอยู่มาก ซึ่งอาจจะเคลื่อนย้ายไปตามแนวท่อโดยการกวน ซึ่งต้องกวนวันละหลายครั้งและต้องมีการให้ความร้อนโดยใช้ไอน้ำ ในปี 1950-1959 บริษัท South Africa Hog Farmer (Stafford, 1980) ได้เริ่มใช้มีเทนซึ่งผลิตได้เองในฟาร์มโดยมีรูปแบบเฉพาะตัวดังในรูปที่ 2.13 หลักการคือ digester เป็นรูปถังทรงกระบอกยาวและแคบหรือเป็นลักษณะท่อโดยป้อนอาหารให้ที่ปลายท่อด้านหนึ่งเป็นช่วง ๆ และเมื่อมีการย่อยสลายเกิดขึ้นจะถูกดันออกมาที่ปลายท่ออีกด้าน ตะกอนที่เกิดขึ้นอยู่กับชนิดของของแข็ง และการกวาดตะกอนออกโดยอาศัย scraper mechanism



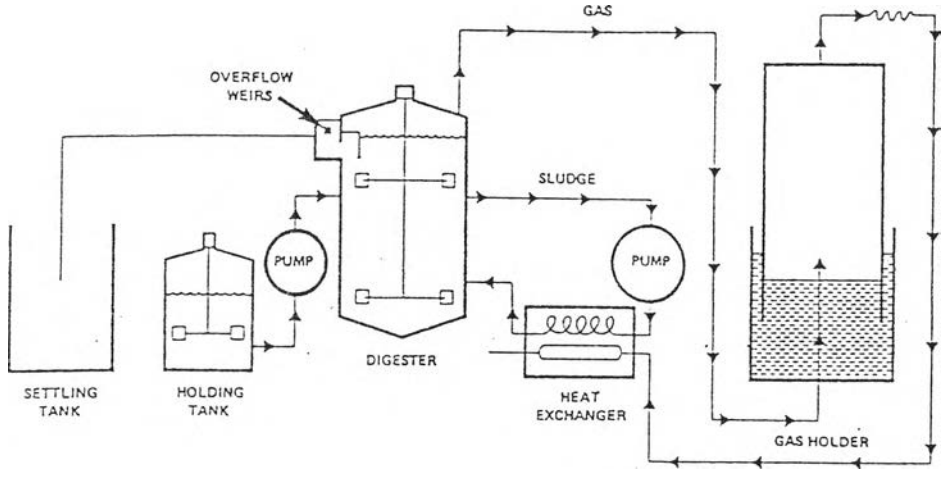
รูปที่ 2.12 เครื่องปฏิกรณ์แบบปล๊กโฟล



รูปที่ 2.13 เครื่องปฏิกรณ์แบบปล๊กโฟลของ Hog Farmer

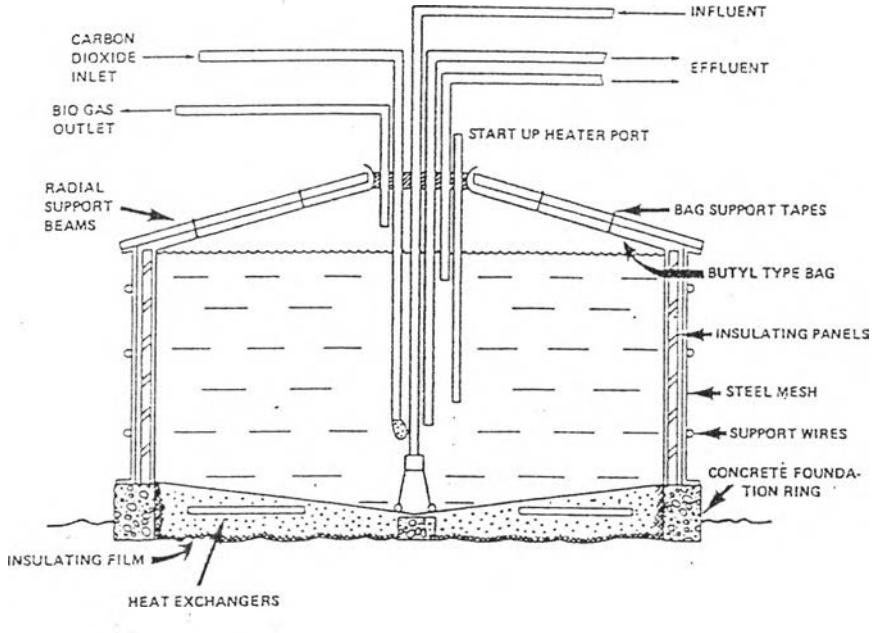
2.6.4 High-rate digester คำจำกัดความสำหรับ digester ชนิดนี้คือ การออกแบบให้มีการกวนผสมภายใน digester เพื่อให้เกิดสภาพการกวนผสมที่ดี และรวมถึงวิธีให้ความร้อนเพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่ง digester แบบนี้พัฒนามาเพื่อใช้กับการบำบัดน้ำทิ้ง โดยยึดหลักการที่ว่าให้ประสิทธิภาพสูงสุด ควบคู่กับการใช้ระยะเวลาบำบัดสั้นที่สุด และแนวทางเช่นนี้ยังเป็นสิ่งที่จำเป็นอยู่

Rowett Institute ในประเทศสกอตแลนด์ได้เริ่มดำเนินการปฏิบัติการใช้ digesterแบบ automatic single stage ในกิจการปศุสัตว์ตั้งแต่ปี 1973 (Coulter และคณะ,1980) ลักษณะเป็นไปดังรูป 2.14 โดยมีขนาด 13 m^3 สามารถรับของเสียได้ทุกชั่วโมงในรูป slurry ซึ่งในฟาร์มนี้ใช้มูลสุกร 300 ตัว โดยตัวถัง digester มีฉนวนหุ้ม และมีการกวนเป็นระยะ ๆ และด้านบนมีใบพัดสำหรับกวาด scum พลังงานที่ใช้ได้จากการหมุนเวียนตะกอนผ่านระบบทำความร้อนไปยังเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน โรงงานต้นแบบขนาดนี้มี retention time 10 วันให้ผลผลิต 0.3 m^3/kg total solid ที่เติมลงไปส่วน volatile solid เพิ่มขึ้นจาก total solid 70 % และมีเทน 70 %



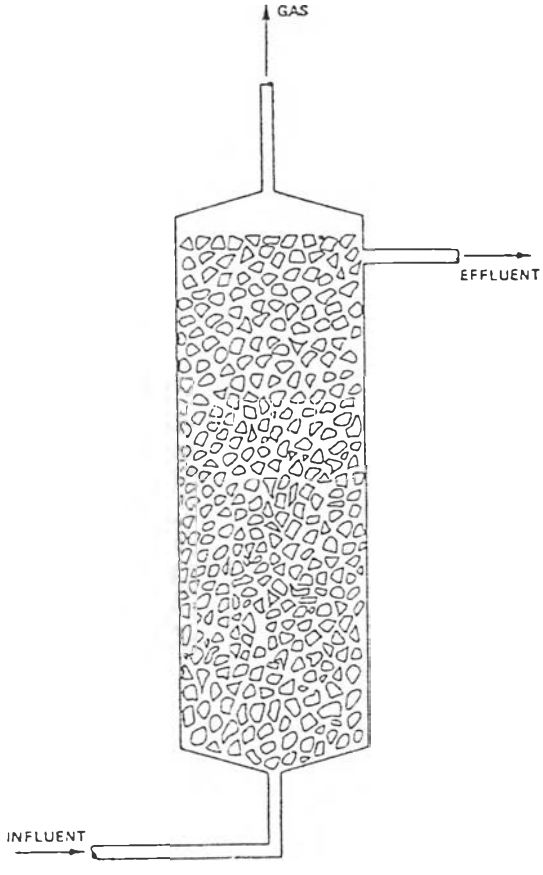
รูปที่ 2.14 เครื่องปฏิกรณ์แบบอัตนาการผลิตสูง

สำหรับงานวิจัยระบบ high rate biogas ในประเทศไทยมีการพัฒนามาตั้งแต่ปี 2522 โดยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี ได้ทดลองผลิตมีเทนจากน้ำทิ้งโรงงานแป้งมันสำปะหลังโดยทำการทดสอบในระดับโรงงานต้นแบบขนาด 100 m^3 (Tanticharoen และคณะ, 1986) และกำลังพัฒนาสำหรับใช้ในเชิงพาณิชย์ต่อไปและการออกแบบ digester แบบ high rate continuous แบบใหม่ที่ได้จดลิขสิทธิ์โดย Cone Thard (1980) มีลักษณะเป็น digester ขนาด 400 m^3ก่อสร้างโดยใช้ butyl rubber สำหรับเป็นฉนวนห้มถังเสตนเลสเอาไว้ (รูป 2.15) ชิ้นส่วนที่สำคัญทุกชิ้นต่อกับจุดกึ่งกลางของถัง รักษาอุณหภูมิที่เหมาะสมโดยใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งติดอยู่ใต้ digester ประสิทธิภาพของการปฏิบัติการใช้หลัก 2 ข้อคือมีการกวนโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์มาหมุนเวียนดังนั้นหลักการประยุกต์ใช้ digester นี้ควรนำไปใช้กับการผลิตสาหร่าย หรือสารตั้งต้นที่เป็นของเหลว ในกรณีที่ผลิตสาหร่าย จะแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สชีวภาพ เพื่อนำมาใช้หมุนเวียน ในกรณีเช่นนี้ทำให้องค์ประกอบมีเทนเพิ่มขึ้น และทำให้ไบคาร์บอเนตลดลง ซึ่งช่วยในการลังเคราะห์แสงของสาหร่ายอีกทางหนึ่ง นอกจากนั้นของเหลวที่ออกจาก digester มักจะนำมาใช้เลี้ยงสาหร่ายและสามารถป้อนของเหลวกลับเข้าระบบได้อีกครั้ง เพื่อไปสะเทินกรดที่เกิดขึ้นภาย digester เป็นการควบคุมพีเอชอีกวิธีการหนึ่ง วิธีการนี้มีแนวโน้มว่าสามารถป้องกันการยับยั้ง acid-sensitive bacteria ได้ และอัตราการย่อยสลายกรดไขมันจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารประกอบไนโตรเจนจากของเหลวส่วนที่ออกจากระบบจะส่งเสริมการเจริญเติบโตของสาหร่าย



รูปที่ 2.15 เครื่องปฏิกรณ์แบบอัตราการผลิตสูงของ Cone Thard

2.6.5 Anaerobic filtration เป็นอีกลักษณะหนึ่งของ high rate digester มี retention time ประมาณ 10 วัน โดยมีการถ่ายเทจำนวนประชากรแบคทีเรียออกประมาณ 1/10 ของประชากรทั้งหมด รูปแบบทั่วไปของแบบนี้เป็นไปตามรูป 2.16



รูปที่ 2.16 Anaerobic Filter

ภายในถังบรรจุวัสดุที่เหมาะสมสำหรับให้แบคทีเรียเกาะ และสามารถดูดซึมอาหารจากภายในถังมาใช้ได้ และเมื่อแบคทีเรียเจริญมากขึ้น หรืออาจจะตายไปจะกลายเป็นตะกอน (sludge) วัสดุสำหรับให้แบคทีเรียยึดเกาะนั้นอาจจะใช้กรวด ทราย หรือพลาสติกที่มีขนาดหรือรูปร่างต่าง ๆ ก็ได้โดยที่พลาสติกมีข้อดีในแง่มีพื้นที่ผิว/ปริมาตรมากกว่า กรวด หรือหิน นอกจากนั้นยังสามารถควบคุมได้ง่ายกว่าและมีน้ำหนักเบากว่า แต่อย่างไรก็ตามแบคทีเรียสามารถเกาะผิวของหิน หรือกรวดได้ดีกว่า และเร็วกว่าผิวพลาสติก

digester ชนิดนี้ได้มีการก่อสร้างและนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1957 โดย Coulter (Coulter,1957) และ 10 ปีถัดมาได้รับการพัฒนาอย่างจริงจังมากขึ้นโดยมีอุปกรณ์ที่พื้นฐานที่ประกอบด้วยแท่งแก้วเส้นผ่าศูนย์กลาง 152 มม. ยาว 1.83 ม. อัดแน่นด้วยหินควอไซต์ ขนาด

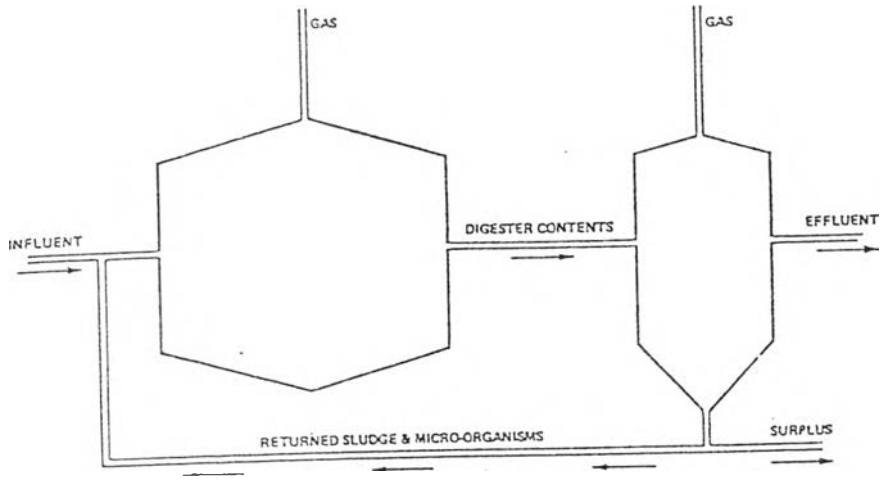
25-38 mesh มี void volume 42 % ของปริมาตรทั้งหมด การทดลองนี้ป้อนสารอาหารสังเคราะห์ 2 ชนิดประกอบด้วยกลูโคสและโปรตีน และอีกชนิดเป็นของผสมกรดอะซิติก+กรดโพรพิโอนิก โดยให้สารอาหารพอเพียงกับการเจริญของแบคทีเรียพบว่าการย่อยสลายส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณด้านล่างของ digester ผลเนื่องมาจากการสร้างกรดอินทรีย์ระเหย ขึ้นภายใน digester ซึ่งกรดอินทรีย์ระเหยนี้ทำให้ พีเอช และประสิทธิภาพลดลง

สำหรับ anaerobic filter ที่ใช้ในปัจจุบันมักจะนำมาใช้บำบัดน้ำเสียที่มีค่า BOD ในช่วง 200 - 10,000 mg/l และระบบนี้เหมาะสมสำหรับประเทศในเขตร้อนและอบอุ่นเท่านั้น แต่สำหรับประเทศในเขตหนาวนิยมใช้ anaerobic biological process ส่วนงานวิจัยที่มุ่งเน้นในการพัฒนาในด้านนี้คือการสร้าง anaerobic filter ขนาดเล็กขึ้นภายในถังตกตะกอนเพื่อจะใช้ในการบำบัด effluent ก่อนนำไปทำลายในขั้นตอนต่อไป

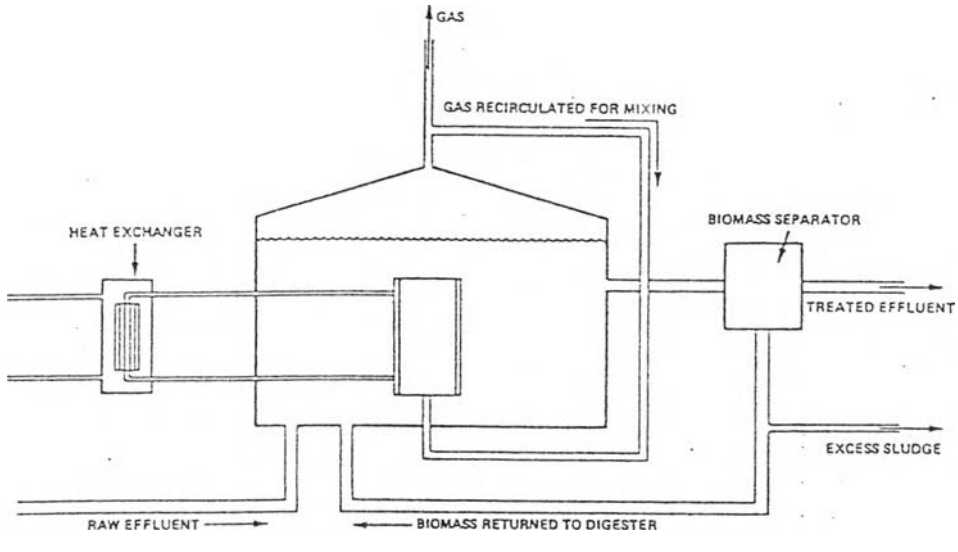
2.6.6 Anaerobic contact process เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่มีการเก็บกักจุลินทรีย์ไว้ภายใน digester ซึ่งมักจะนำมาใช้กับถังตกตะกอน (รูป 2.17) มี retention time อยู่ในช่วง 0.5-5 วัน วิธีการนี้จะทำให้ digester มีขนาดเล็กลง อย่างไรก็ตามการออกแบบยังต้องคำนึงถึงความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ด้วยเช่นกัน ข้อเสียของวิธีนี้คือการตกตะกอนของ sludge จะช้า เนื่องจากแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นจะผุดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของของเหลว ทำให้การแยกตะกอนทำได้ลำบาก การแก้ไขในปัญหานี้คือเพิ่มความเข้มข้นของ mixed-liquor โดยการเติมเถ้าหรือสารแขวนลอย นอกจากนั้นอาจจะให้มีการกวนอย่างรวดเร็ว หรือใช้วิธีการลดแก๊สโดยใช้สุญญากาศ

ในปี 1953 มีการศึกษาการใช้ anaerobic contact process ในประเทศสหรัฐอเมริกา (Fuclen, 1953) โดยวิธีติดตั้งปั๊มสุญญากาศเพื่อใช้ในการตกตะกอนและการไหลเวียนของ sludge ซึ่งในกรณีนี้ทำให้องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก คือเมื่อมีการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ไปมากกว่า 60 % ในส่วนของ degasifying chamber ทำให้ผลผลิตภายใน digester มีคาร์บอนไดออกไซด์เพียง 11 % เท่านั้น ในขณะที่มีมีเทนสูงถึง 85 %

ในปัจจุบันการก่อสร้าง anaerobic contact process จะเป็นไปดังรูป 2.17 โดยมีอุปกรณ์สำหรับแยกชีวมวลออกจาก effluent และนำกลับเข้าสู่ digester อีกครั้ง



รูปที่ 2.17 Anaerobic contact แบบต่อกับถังตกตะกอน



รูปที่ 2.18 Anaerobic contact แบบถังตกตะกอนแยกส่วน

โดยระบบนี้มี solid retention time 20-30 วัน ในขณะที่ของเหลวใช้เวลาผ่านระบบเพียง 1-5 วันเท่านั้น ระบบนี้สามารนำมาใช้กับน้ำทิ้งที่มีค่า BOD มากขึ้นซึ่งจะอยู่ในช่วง 1,500-50,000 mg/l และมีประสิทธิภาพบำบัดสูงถึง 85-95 %

2.6.7 การผลิตกรดระเหยจาก digester แก๊สชีวภาพเป็นของผสมระหว่างแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีปัญหาในการกักเก็บและนำมาใช้ เนื่องจากแก๊สมีเทนมีจุดวิกฤตต่ำกว่าอุณหภูมิห้องมาก ดังนั้นการกักเก็บต้องเก็บในถังที่มความดันสูงมากซึ่งไม่เหมาะกับการทดลองขนาดเล็ก ปัญหาอีกประการหนึ่งเนื่องจาก methanogens เป็นแบคทีเรียกลุ่ม strickly anaerobes ซึ่งไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พีเอช และ ออกซิเจน ดังนั้นเมื่อระบบเกิดล้มเหลวขึ้นทำให้การผลิตแก๊สมีเทนลดลง เป็นผลให้การสะสมกรดไขมันระเหยมากขึ้น ดังนั้นการออกแบบถังปฏิกรณ์ และวิธีการแยกกรดระเหยออกจากถังปฏิกรณ์จึงได้รับการออกแบบโดย Lau และคณะ (1990) ซึ่งได้ทดลองใช้ยางซิลิโคน (silicone rubber) ซึ่งชุ่มไปด้วย trioctyl phosphine oxide (TOPO) ในเคโรโซนเพื่อใช้เป็น membrane สำหรับแยกกรดไขมันระเหยออกจาก digester ผลปรากฏว่า flux ของกรดน้ำส้มและกรดโพรพิโอนิกแปรผกผันกับความเข้มข้นของ TOPO

1172083995

2.7 การย่อยสลายสารตั้งต้นสถานะของแข็งและกึ่งของแข็ง (Anaerobic fermentation of semi-solid and solid substrate)

การทำ anaerobic digestion ถูกมองว่าเป็นกระบวนการที่ไม่มีประสิทธิภาพมานาน เนื่องจากมีข้อจำกัดของการใช้สารตั้งต้น เพราะเดิมเชื่อกันว่าใช้ได้กับ สารประกอบอินทรีย์ที่มีปริมาณน้ำอยู่มากกว่า 90 % (wet organic) เท่านั้น (Jewell และคณะ, 1981) สารตั้งต้นที่นิยมนำมาใช้ เช่น sewage sludge มูลสัตว์ เป็นต้น แต่เมื่อมีการพัฒนาและทำความเข้าใจเกี่ยวทางด้าน จุลชีววิทยา ชีวเคมี และ thermodynamics มากขึ้น จึงมีนักวิจัยได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับ solid-substrate มากขึ้น สำหรับคำจำกัดความของ semi-solid substrate หมายถึงสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบของแข็งอยู่ 12-20 % และ solid substrate หมายถึง สารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบของแข็งมากกว่า 20 % (Bacre และคณะ, 1981) ซึ่งได้แก่ ของเหลือจากการเก็บเกี่ยว (corp residue) ของเหลือจากกระบวนการแปรรูปผลผลิตการเกษตรได้แก่มันสำปะหลัง มันฝรั่ง หัวบีทหวาน เป็นต้น ซึ่งมีแนวโน้มว่าจะเพิ่มขึ้นทุก ๆ ปี นอกจากนั้น MSW ยังถูกมองว่าเป็นแหล่งที่ สำคัญสำหรับนำมาผลิตแก๊สมีเทน เนื่องจากในแต่ละวันโดยเฉลี่ย หนึ่งคนจะผลิต MSW ออกมาวันละ 0.7- 0.8 กิโลกรัม (Bacre และคณะ, 1981) ซึ่งใน MSW ประกอบด้วยของแข็ง 55-60 % สำหรับการศึกษาเกี่ยวกับการการใช้ solid substrate เหล่านี้ สามารถแบ่งชนิดของ digester ออกได้เป็น 3 รูปแบบใหญ่ได้แก่

- conventional complete mixed digester
- two-phase digester
- dry anaerobic digester

2.7.1 Conventional complete mixed digesteer เป็นรูปแบบทั่วไปสำหรับมูลสัตว์ และ sewage sludge ระบบนี้ใช้ได้กับทั้ง solid และ semi-solid substrate แต่ต้องลดปริมาณของแข็งของสารตั้งต้นเหลือ 5 % โดยการเติมน้ำ โดยในปี 1978 มีการสร้าง digester ขนาดใหญ่ที่ฟลอริดา สหรัฐอเมริกา สามารถรับของเสียได้วันละ 100 เมตริกตัน แต่เกิดปัญหาตะกอนที่ผิวหน้า (scum) จึงไม่สามารถปฏิบัติการที่ เปอร์เซ็นต์ของแข็งเริ่มต้นในระบบเท่ากับ 5 % ได้จึงต้องดำเนินการที่ 3.5 % ของแข็งเริ่มต้นเท่านั้นซึ่งสามารถแก้ปัญหาการเกิดตะกอนที่ผิวหน้าได้ (Bacre และคณะ, 1981)

2.7.2 Two phase digester ในการย่อยสลายแบบนี้การเกิด liquid fraction และ การเกิดกรด จะแยกออกมาที่ถังปฏิกรณ์หนึ่งเรียกว่า liquifraction-acidogenesis reactor (LA-reactor) ในขณะที่การเกิดแก๊สมีเทนจะแยกไว้ที่ถังปฏิกรณ์ที่ 2 ซึ่งมักจะเรียกว่า flow-through reactor การย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอนนี้ถูกนำมาเผยแพร่ครั้งแรกโดย Ghosh และคณะ (1985)โดยใช้ MSW เป็นสารตั้งต้น ซึ่งถังปฏิกรณ์ที่ 1 มี HRT 3 วัน และถังที่ 2 เท่ากับ 5 วัน หลังจากนั้นก็มีการพัฒนาการหมักแบบ 2 ขั้นตอนอย่างกว้างขวาง ในปี 1986 Zubr (Zubr, 1986)ได้ทำการทดลองการผลิตแก๊สชีวภาพแบบ 2 ขั้นตอน จากส่วนต่าง ๆ พืชหลายชนิด ปรากฏว่าสามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ 66.4-71.8 % (V/V) ขึ้นกับองค์ประกอบของแต่ละส่วนของพืชและในปีถัดมา Verrier และคณะ (1987)ทำการทดลอง โดยใช้ส่วนที่เป็นของแข็งจากผัก เปรียบเทียบกับการทดลองย่อยสลายขั้นตอนเดียว ซึ่งทดลองที่ อุณหภูมิ 35 และ 55 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่า การทดลองการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอนให้ผลดีกว่าแบบขั้นตอนเดียวทั้ง 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยแบบ 2 ขั้นตอนมี HRT เพียง 4.3 วันในขณะที่แบบขั้นตอนเดียวที่ 35 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 23 วัน และที่ 55 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 13 วัน ส่วนเปอร์เซ็นต์แก๊สมีเทนในแก๊สชีวภาพ แบบ 2 ขั้นตอนมีองค์ประกอบเป็นแก๊สมีเทนสูงสุดถึง 75 %

2.7.3 Dry anaerobic digester สำหรับ dry digestion ถูกจำกัดความว่าเป็นการย่อยสลายที่มีปริมาณของแข็ง มากกว่าหรือเท่ากับ 20 % สำหรับในธรรมชาติการเกิด dry digestion พบที่ใต้ชั้นผิวดินซึ่งมีปริมาณของแข็งอยู่ประมาณ 40-70 % การเกิด anaerbic digestion ที่ผิวดินจะช้าแต่สามารถทำให้เกิดได้เร็วขึ้นได้โดย Buivid และคณะ (1987) ได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่สามารถเพิ่มอัตราการเกิดแก๊สที่ผิวดินมากขึ้น โดยการทดลองจำลองสถานการณ์ผิวหน้าดินขึ้น สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ 142 ลิตร/น้ำหนักขยะแห้ง ในระยะเวลา 3 เดือนการทำ dry digestion ไม่เพียงแต่เกิดที่ผิวดินเท่านั้นถ้ากระบวนการนี้สามารถควบคุมได้ และเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วพอสามารถนำมาปรับปรุงใช้ในถังปฏิกรณ์ได้ ข้อได้เปรียบของการทำ dry anaerobic fermentation มีดังนี้

- ใช้น้ำในปริมาณจำกัด ช่วยลดกระบวนการหลังการบำบัด (post pretreatment) และลดขนาดของขนาดถังปฏิกรณ์ลง

- ต้องการพลังงานลดลง เนื่องจากระหว่างกระบวนการย่อยสลายมีการปลดปล่อยพลังงานออกมา 401 kj/โมลกลูโคส

- ต้องการสารเคมีสำหรับการปรับความเหมาะสมเพื่อเหมาะสมกับการย่อยสลายลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการอื่น

2.8 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สมีเทน

2.8.1 อุณหภูมิ ในกลุ่ม methanogens ช่วงอุณหภูมิที่มีผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพที่น่าสนใจและสามารถปฏิบัติการได้มี 2 ช่วงอุณหภูมิได้แก่กลุ่ม mesophilic และ กลุ่ม thermophilic โดยในกลุ่มแรกมีช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30-37 องศาเซลเซียส แต่อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ 35 องศาเซลเซียส ส่วนในกลุ่มที่ 2 มีช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50-65 องศาเซลเซียส แต่ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 55 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นยังมี methanogens อีกกลุ่มหนึ่งที่สามารถเจริญที่อุณหภูมิต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส เรียกว่า pshychophilic ซึ่งไม่ค่อยมีความสำคัญมากนักเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดได้ช้าและให้ ผลผลิตแก๊สชีวภาพต่ำ นอกจากนั้นยังไม่มีการศึกษาในกลุ่มนี้มากนัก

เมื่อเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาพบว่าในกลุ่ม thermophilic เกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด รองลงมาได้แก่ mesophilic แต่การเลือกว่าจะใช้ methanogens ในกลุ่มที่เกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุดนั้นไม่ใช่เหตุผลทั้งหมดที่นำมาพิจารณา แต่ยังต้องคำนึงถึงความยากง่ายในการปฏิบัติงาน ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ เพราะการเลือกการทดลองที่อุณหภูมิสูงจะต้องใช้พลังงานส่วนหนึ่งในการรักษาช่วงอุณหภูมิที่ต้องการ ดังนั้นประเทศในเขตร้อนเช่นประเทศไทยจะได้เปรียบในแง่ที่สามารถปฏิบัติการที่ช่วง mesophilic ได้โดยไม่ต้องอาศัยพลังงานในการรักษาช่วงอุณหภูมิ เมื่อเปรียบเทียบกับประเทศในเขตหนาวจะต้องอาศัยฉนวนหุ้มเพื่อป้องกันความร้อนสูญหาย ฉนวนที่นิยมใช้ได้แก่ โพลียูรีเทน และ โพลิสไตรีน (Nyns และคณะ, 1986) นอกจากนั้น methanogens กลุ่ม mesophilic สามารถปรับตัวมาเจริญที่ช่วง thermophilic ได้เช่นกัน โดยใช้ระยะเวลาการปรับตัว 10-20 วัน (Nyns และคณะ, 1986)

งานวิจัยเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการย่อยสลายสารตั้งต้นโดย Hashimoto (1983) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นฟางข้าวผสมกับมูลสัตว์ในอัตราส่วนต่าง ๆ กันและทำการทดลองที่ 2 ช่วงอุณหภูมิคือ ช่วง mesophilic และ thermophilic ทำการทดลองแบบครั้งคราว ปรากฏว่าผลการทดลองในช่วง thermophilic ให้ผลผลิตแก๊สมีเทนสูงกว่า 2.1 เท่า และทำให้ระยะเวลาการเก็บกัก (hydraulic retention time, HRT) ลดลง นอกจากนั้นยังมี

การทดลองผลิตแก๊สมีเทนที่ช่วง thermophilic ของ Marique และคณะ (1989) โดยใช้ขยะจากเขตเทศบาล (municipal solid wastes, MSW) เป็นวัตถุดิบในงานวิจัย ทำการทดลองเปรียบเทียบการผลิตแก๊สชีวภาพที่อุณหภูมิ 35 และ 55 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส สามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้มากกว่า จึงทำให้ขนาดของ digester ลดลง แต่เมื่อเปรียบเทียบการใช้พลังงานในการรักษาช่วงอุณหภูมิก็พบว่าที่ 55 องศาเซลเซียส ต้องใช้พลังงานมากกว่า และเมื่อคำนวณสมดุลพลังงานที่เกิดขึ้นจากการผลิตแก๊สมีเทน และการใช้พลังงานในการรักษาช่วงอุณหภูมิ ปรากฏว่าที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส พบว่าพลังงานที่สูญหายไปน้อยกว่า

2.8.2 พีเอช (pH) กระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพมีพีเอชที่เหมาะสมในช่วง 7 - 8 แต่ก็มีสารตั้งต้นบางชนิดที่สามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้ที่พีเอชมากกว่า 8 ในทางกลับกันก็มีสารตั้งต้นบางชนิดที่สามารถผลิตแก๊สชีวภาพที่พีเอชต่ำกว่า 6.5 ในกรณีที่กระบวนการหมักมีภาวะเป็นกรดเนื่องจากมีการผลิตและสะสม H_3O^+ เป็นจำนวนมาก มีวิธีทางธรรมชาติที่เอาชนะภาวะการสะสมกรดภายใน digester โดยการเลือกสารตั้งต้นที่ไม่ผลิต H_3O^+ กับสารตั้งต้นที่ไม่เกิดภาวะการสร้างกรดในอัตราส่วนที่เหมาะสม ตัวอย่างเช่น เลือกใช้มูลสัตว์ผสมกับเยื่อกาแฟเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น ส่วนอีกวิธีการหนึ่งคือทำการหมักเพื่อสร้างกรดในถังหมักที่แยกออกต่างหาก เมื่อพิจารณาตามสมการต่อไปนี้พบว่า หลังจากเกิด H_3O^+ ขึ้นก็จะมาทำปฏิกิริยากับ HCO_3^- กลายเป็นน้ำ ในขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะออกจากถังปฏิกรณ์ ปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวามือมากขึ้น ซึ่งจะทำให้คุณสมบัติของสารตั้งต้นที่ให้กรดสูญเสียความสามารถในข้อนี้ไป (Verrier และคณะ, 1987)

$$H_3O^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO_{2(aq.)} \rightleftharpoons CO_{2(gas)} \quad \text{----(28)}$$

ข้อที่น่าสังเกตคือ กระบวนการเกิดแก๊สมีเทนเหมือนปฏิกิริยาการเกิดเบสเนื่องจากมีการใช้ H_3O^+ในปฏิกิริยา ดังนั้นสารตั้งต้นที่มีพีเอชต่ำ หากจำเป็นต้องนำมาใช้อาจจะรบกวนการปรับสภาพพีเอชภายใน digester ในกรณีที่มี $H_3O^+ < 10^{-3}$ โมลาร์ ของเหลวที่ออกจากระบบจะมีค่า alkalinity (ในรูป HCO_3^-) มากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อมีการนำของเหลวที่ออกจากระบบกลับเข้าสู่ระบบใหม่อีกครั้ง หมายความว่ามีการหมุนเวียนของเหลวภายในระบบ เป็นผลให้มีการเพิ่ม HCO_3^- แก่ระบบมากขึ้น เท่ากับเป็นการเพิ่ม buffering capacity แก่ระบบ ทำให้เสถียรภาพของพีเอชเพิ่มขึ้น

2.8.3 การกวนผสม (Mixing) เนื่องจากกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพเป็นกระบวนการที่ไม่ต้องการใช้ออกซิเจน ดังนั้นการกวนผสมที่จำเป็นต้องมีในบางกรณี จึงเป็นการกวนแบบช้า และต้องไม่มีการกวนแบบปั่นป่วน (turbulent) เพราะจะทำให้มีออกซิเจนละลายในของเหลวเพิ่มขึ้น เป็นผลเสียต่อการเกิดแก๊สมีเทน โดยทั่วไปกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพในกรณีที่จำเป็นต้องมีการกวนมักจะกวนเป็นระยะไม่ต่อเนื่อง การกวนผสมมีได้หลายวิธีดังนี้ (Comerford และคณะ, 1986)

- การกวนโดยวิธีทาง mechanism
- การใช้ของเหลวหมุนเวียน (liquid circulation)
- การอัดอากาศ (compressed air) ที่ก้นถัง
- การอาศัยการพาความร้อนจากแหล่งความร้อน

สำหรับจุดประสงค์ที่ต้องมีการกวนผสมเพื่อ

- เป็นการกระจายจุลินทรีย์ให้ทั่วถึง
- ป้องกันการจับตัวเป็นก้อนของวัตถุดิบ
- ป้องกันการเกิด dead area

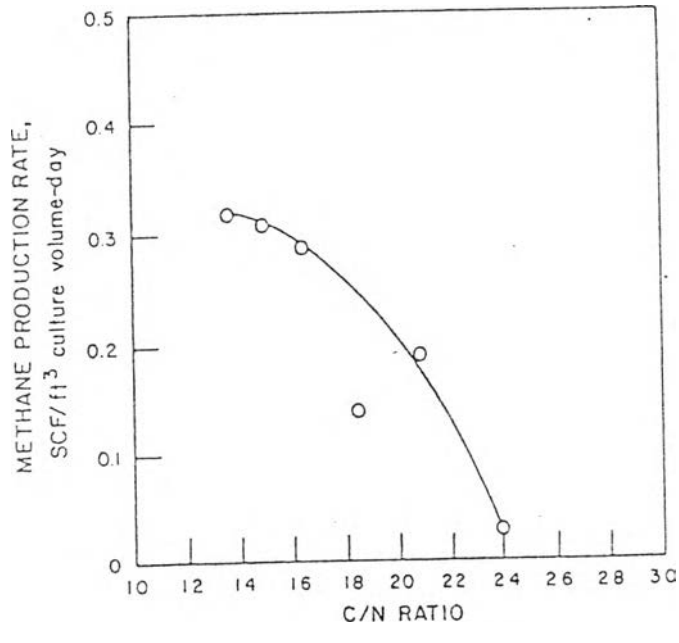
ในปี 1990 Rivard และคณะ มีงานวิจัยเพื่อเปรียบเทียบการกวนผสมมีผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพหรือไม่ โดยใช้น้ำเสียจากแหล่งชุมชนเป็นสารตั้งต้น ลักษณะการทดลองเป็นแบบ fed-batch ทำการทดลองที่ 37 องศาเซลเซียส และมีอัตราการกวนที่ 1, 5, 10 และ 25 รอบ/นาที ผลปรากฏว่าการผลิตแก๊สชีวภาพไม่แตกต่างกัน นอกจากนั้นองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้ก็ไม่มีความแตกต่างเช่นกัน

2.8.4 อัตราส่วนคาร์บอน/ไนโตรเจน (C/N ratio) การให้ความสำคัญต่อธาตุ 2 ชนิดนี้เนื่องจาก ไนโตรเจนในกระบวนการหมักเป็นปัจจัยที่ทำให้พีเอชมีสภาพเป็นกลาง เพราะไนโตรเจนจะให้ NH_4^+ แก่ระบบ อีกประการหนึ่งคือ ไนโตรเจนมีความจำเป็นต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ซึ่งจะไปมีผลต่อการผลิตแก๊สมีเทน

ในการคำนวณอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนจะคำนึงถึง คาร์บอนและไนโตรเจนที่ย่อยสลายได้เท่านั้น ส่วนไนโตรเจนหรือคาร์บอนที่ไม่ย่อยสลายหรือย่อยสลายได้ยาก จะไม่นำมาพิจารณา สำหรับกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพที่ดีมีอัตราส่วนคาร์บอน/ไนโตรเจน อยู่ระหว่าง

16-19 ดังนั้นถ้าสารตั้งต้นที่มีค่าคาร์บอน/ไนโตรเจนไม่เหมาะสม จำเป็นต้องมีการปรับสภาพโดยใช้สารตั้งต้นอีกชนิดเข้าช่วย ตัวอย่างเช่น สารตั้งต้นที่เป็นของผสมระหว่างมูลสัตว์ซึ่งเป็นสารที่มีไนโตรเจนอยู่จำนวนมาก ผสมกับเยื่อกาแฟที่เป็นสารที่มีคาร์บอนมาก อีกตัวอย่างของการใช้ของผสมเป็นสารตั้งต้นคือ การใช้ของเสียจากครัวเรือน (domestic waste) ผสมกับตะกอนจากการบำบัดน้ำทิ้ง (sewage sludge)

งานวิจัยที่สนับสนุนความเข้าใจเกี่ยวกับ ไนโตรเจนมีผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพของ Shiralipor และคณะ (1984) ได้ทำการทดลองผลิตแก๊สชีวภาพจากส่วนต่าง ๆ ของผักตบชวา ปรากฏว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณไนโตรเจน ทำให้การผลิตแก๊สมีเทนต่อปริมาตร digester เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนั้นยังมีการทดลองความสัมพันธ์ระหว่างค่าคาร์บอน/ไนโตรเจนโดยใช้สาหร่ายทะเล (kelp) เป็นสารตั้งต้นดังรูป 2.19 (Speece และคณะ, 1987)



รูปที่ 2.19 อัตราส่วนของคาร์บอน:ไนโตรเจนกับการผลิตแก๊สชีวภาพ

ตารางที่ 2.4 แสดงถึงความสัมพันธ์อัตราส่วนของคาร์บอน/ไนโตรเจนและค่าไนโตรเจน/ฟอสฟอรัสของ ของเหลือทิ้งและของเสียบางชนิด (Speece และคณะ, 1987)

ของเหลือทิ้ง	คาร์บอน/ไนโตรเจน	คาร์บอน/ฟอสฟอรัส
kelp	15	84
ผักตบชวา	10	94
หญ้าเบอร์มิวด้า	40	194
หญ้าเนเปียร์	41	527
ต้นยูคาลิปตัส	490	446
primary sludge	8	50
MSW	76	204

2.8.5 ธาตุอาหารเสริม (Micronutrients) งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ธาตุอาหารเสริมในกระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจนมีไม่มากนัก เพราะการทดลองส่วนใหญ่เน้นการใช้สารตั้งต้นที่มาจากของเหลือทิ้งรูปแบบต่างๆ ดังนั้นการเติมธาตุอาหารเสริมต้องคำนึงถึงความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามธาตุอาหารเสริมก็ยังจำเป็นต่อการผลิตแก๊สชีวภาพ พบว่าแบคทีเรียสร้างสาร 2 ชนิด คือ ไซเดอร์โรฟอร์ (siderophore)และเอนเทอร์โรเชลิน (enterochelin) เพื่อจับและขนส่งธาตุอาหารเสริมเหล่านี้เข้าสู่เซลล์ (Speece และคณะ, 1987)

มีหลักฐานที่กล่าวว่านิเกิลเป็นองค์ประกอบสำคัญในแบคทีเรียกลุ่มที่มียูรีเอส (urease) และแบคทีเรียกลุ่มที่สามารถเปลี่ยน H_2CO_2 ไปเป็นอะซีเตต พบว่านิเกิลมีคความจำเป็นต่อแฟกเตอร์ 430 (F 430) พบว่า methanogens ต้องการนิเกิลสำหรับการเจริญเติบโตในอัตรา 250 - 1,100 ไมโครโมลาร์/1 กรัมน้ำหนักแห้งของเซลล์ นอกจากนิเกิลแล้วยังพบว่าต้องการธาตุอาหารอื่น ๆ อีกเช่น เซเลไนท์ โมลิบดินัม เหล็ก เป็นต้น

ระยะการเจริญของจุลินทรีย์หนึ่งช่วงอายุเป็นฟังก์ชัน กับความเข้มข้นของสารอาหารที่มีอยู่ ความสำคัญของธาตุอาหารเรียงตามความสำคัญจากมากไปน้อยได้แก่ ไนโตรเจน กำมะถัน ฟอสฟอรัส เหล็ก โคบอลท์ นิเกิล โมลิบดินัม เซเลเนียม ไรโบฟลาวิน และวิตามินบี12 โดยธาตุอาหารที่มีความสำคัญน้อยกว่าจะเกิดปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อ ต้องมีธาตุอาหารที่สำคัญกว่าอย่างพอเพียง ตัวอย่างเช่น ถ้าในระบบไม่มีไนโตรเจนอย่างพอเพียงแล้ว กำมะถันจะไม่สามารกระตุ้นให้เกิดปกิกิริยาได้ และเมื่อไม่มีกำมะถันอย่างพอเพียง ก็ไม่สามารถนำเหล็กมาใช้ให้เกิดประโยชน์ได้เช่นกัน methanogens ส่วนใหญ่จะใช้ซัลไฟด์เป็นแหล่งกำมะถัน แต่สำหรับบางสายพันธุ์ก็สามารถใช้ซิสเตอีนได้

2.8.6 สารพิษ โดยรวมกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพมีความรู้สึกไวต่อสารพิษต่างๆ เช่น สารพิษอินทรีย์ สารพิษอนินทรีย์เป็นต้น

2.8.6.1 สารพิษอนินทรีย์ ได้แก่เกลืออนินทรีย์ โลหะอัลคาไลน์ และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ซัลไฟด์ ความเข้มข้นของซัลไฟด์อยู่ระหว่าง 50 - 100 mg/l นอกจากนั้นยังพบว่าเกลือของสารอนิทรีย์ที่แตกตัวเป็น cation เป็นพิษมากกว่า anion ขึ้นกับความเข้มข้นที่มีอยู่ เพราะในบางลักษณะถ้ามีสารเหล่านี้ในปริมาณน้อยสามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 2.5 แสดงความเข้มข้นของการกระตุ้น และยับยั้งของอัลคาไลน์ และอัลคาไลน์เอิร์ท ที่มีประจุเป็นบวก (Dikert และคณะ, 1984)

cation	ความเข้มข้น (mg/l)		
	การกระตุ้น	ยับยั้งปานกลาง	มีผลยับยั้งรุนแรง
โซเดียม	100-200	3,500-5,500	8,000
โพแทสเซียม	200-400	2,500-4,500	12,000
แคลเซียม	100-200	2,500-4,500	8,000
แมกนีเซียม	75-150	1,000-1,500	3,000

พบว่า cation แต่ละชนิดมีความเป็นพิษไม่เท่ากัน cation ที่มีวาเลซซี่เท่ากับ 1 มีพิษต่อแบคทีเรียน้อยกว่า cation ที่มีวาเลนซี่ 2 ซึ่งพิษของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} เป็นพิษมากกว่า Na^{+} และ K^{+} อยู่ 10 เท่า ดังนั้นพิษของ cation จะเพิ่มขึ้นเมื่อวาเลนซี่สูงขึ้น และน้ำหนักอะตอมมากขึ้น ในกรณีที่ cation สามารถกระตุ้นการทำงานของแบคทีเรียได้ เนื่องจาก cation เหล่านั้นเป็น mettalic activators สำหรับแฟกเตอร์ร่วม เพื่อช่วยให้เอนไซม์ทำปฏิกิริยากับสารต่างๆได้ดียิ่งขึ้น

2.8.6.2 สารพิษอินทรีย์ ได้แก่ อนุพันธ์ของกรดอะมิโน แอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 5-12 อะตอม คีโตนที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 5-8 อะตอม นอกจากนั้นยังมีคลอโรฟอร์ม ($CHCl_3$) ซึ่งเป็น analogue กับมีเทนมีศักยภาพในการยับยั้งในกลุ่ม methanogenic archae bacteria เมื่อมีความเข้มข้น 1 mg/l

2.8.6.3 ยาปฏิชีวนะ เนื่องจากกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพมุ่งการนำเอาของเหลือทิ้งต่าง ๆ มาใช้ประโยชน์ เช่น การใช้ของเหลือทิ้งจากการเก็บเกี่ยว หรือของเหลือทิ้งจากกระบวนการแปรรูปการเกษตรบางครั้งอาจจะมียาปฏิชีวนะตกค้างอยู่ เมื่อนำไปผลิตแก๊สชีวภาพทำให้มีผลต่อการผลิต ดังนั้นก่อนนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตแก๊สชีวภาพต้องพิจารณาว่ามีสารเหล่านี้ตกค้างอยู่หรือไม่ และทำการกำจัดทิ้ง หรือ ทำให้เจือจางลง ยาปฏิชีวนะที่มีผลต่อการยับยั้งการผลิตแก๊สชีวภาพได้แก่ คลอแรมเฟนิคอลไปมีผลยับยั้งต่อการสร้างไขมันของผนังเซลล์ นอกจากนั้นได้แก่ สไปราไมซิน ไทโรซิน และ เวอร์จินิอะไมซิน เป็นต้น

2.9 คุณสมบัติของแก๊สชีวภาพ (Properties of biogas)

2.9.1 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ โดยทั่วไปแก๊สชีวภาพประกอบด้วยแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนั้นอาจจะมีแก๊สชนิดอื่น ๆ อีกในปริมาณเล็กน้อยเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แอมโมเนีย (NH_3) ไนโตรเจน และ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เป็นต้น แต่เมื่อกล่าวถึงแก๊สชีวภาพจะพิจารณาและวัดปริมาณแก๊ส 2 ชนิดเท่านั้นคือแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการย่อยสลายของจุลินทรีย์กลุ่ม anaerobes จะให้แก๊สมีเทน และสารประกอบอินทรีย์ เช่น ไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก

เนื่องจากกระบวนการเกิดแก๊สมีเทนเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ออกซิเจน ดังนั้นระบบนิเวศน์ทั้งหมดที่เกี่ยวข้อง จึงไม่มีปฏิกิริยา oxidation เกิดขึ้นภายในระบบ ดังนั้นชีวมวลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจึงมีค่า oxidation number คงที่ หมายความว่าถ้าแก๊สชีวภาพมีองค์ประกอบเป็นแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น สารประกอบอนินทรีย์อื่นๆ ในแก๊สชีวภาพต้องลดลงเป็นสัดส่วน เช่น HCO_3^- และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นต้น ความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สมีเทน และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น การละลายของน้ำ พีเอช และค่า alkalinity

ตารางที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Henry's constant และองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพต่างๆ ที่ละลายในน้ำ (Gandy และคณะ, 1988)

	T	H_2	N_2	Air	O_2	CH_4	CO_2	H_2S
K_H	20 °C	$7.93\ 10^{-4}$	$6.78\ 10^{-4}$	$7.77\ 10^{-4}$	$1.36\ 10^{-3}$	$1.45\ 10^{-3}$	$3.84\ 10^{-2}$	0.113
($mol_g\ l^{-1}_{H_2O}\ atm^{-1}$)	25 °C	$7.17\ 10^{-4}$	$5.85\ 10^{-4}$	$7.03\ 10^{-4}$	$1.16\ 10^{-3}$	$1.23\ 10^{-3}$	$3.11\ 10^{-2}$	$9.33\ 10^{-2}$
	35 °C	$6.59\ 10^{-4}$	$4.96\ 10^{-4}$	$5.95\ 10^{-4}$	$9.70\ 10^{-4}$	$1.005\ 10^{-3}$	$2.34\ 10^{-2}$	$7.24\ 10^{-2}$
$ml_g\ l^{-1}_{H_2O}\ atm^{-1}$	20 °C	18.20	15.42	18.70	31.03	33.80	878	2582
	25 °C	17.54	14.32	17.20	28.44	30.00	760	2282
	35 °C	16.66	12.54	15.04	24.52	25.40	592	1831

(Adapted from Bernard and Busnot, 1978, by courtesy of the authors)

เมื่อ K_H หมายถึงค่าคงที่ของความสามารถละลายในน้ำ

เมื่อพิจารณาจากตาราง 2.6 พบว่าที่ 35 องศาเซลเซียส ค่า Henry's constant สำหรับแก๊สมีเทนมีค่า 1.005 x 10^{-3} mol/l atm และสำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 2.34 x 10^{-2} mol/l atm หมายความว่าที่ 1ความดันบรรยากาศถ้าแก๊สชีวภาพประกอบด้วยแก๊สมีเทน 60 % และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 40 % พบว่ามีแก๊สมีเทนอยู่ 0.6 mM (0.84 mg/l) และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ 9.8 mM (39.2 mg/l) ความสามารถในการละลายของแก๊สเหล่านี้ ขึ้นกับพีเอช อุณหภูมิ และความดัน

เมื่อเพิ่มความดันจะมีผลทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ละลายได้มากขึ้น แต่มีค่า Henry's constant ต่างกัน ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายได้มากกว่า ส่วนการเปลี่ยนแปลงพีเอชที่มีผลต่อการละลาย เราสามารพิจารณาได้จากสมการต่อไปนี้

$$CO_2 \qquad CO_2(sol) + H_2O \qquad H_2CO_3 \qquad H^+ + HCO_3^-$$

$$H^+ + CO_3^- \qquad \text{----(29)}$$

$K = 3.4 \times 10^{-3}$

$K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$ ที่ 25 องศาเซลเซียส

$K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$

sol = สารอยู่ในสถานะสารละลาย

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพีเอช มีผลต่อสมดุลของสมการ ที่พีเอชต่ำ (มี H^+มาก) ทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น เนื่องจากสมการดำเนินไปทางซ้ายมือมากขึ้น ในทางกลับกัน ถ้าพีเอชมากขึ้น (มี H^+น้อยลง) สมดุลของสมการจะดำเนินไปทางขวามือมากขึ้น ทำให้มี HCO_3^-มากขึ้น โดยอาศัยปรากฏการณ์นี้นำมาอธิบายการย่อยสลายกลุ่มที่ใช้อะซีเตตเพื่อเปลี่ยนเป็นมีเทน (acetate species) เมื่อพิจารณาที่พีเอชต่ำจะอยู่ในรูปกรดอะซิติก แต่ที่พีเอชมากกว่า 7 จะอยู่ในรูปอะซีเตต

$$CH_3COOH \qquad CH_4 + CO_2 \qquad \text{----(30)}$$

$$CH_3COO^- + Na + H_2O \qquad CH_4 + HCO_3^- + Na^+ \qquad \text{----(31)}$$

จากสมการที่ 30 ผลผลิตของแก๊สมีเทนเมื่อเปรียบเทียบในหน่วยโมล มีปริมาณเท่ากับกรดอะซิติก และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2.9.2 แก๊สอื่น ๆ ที่พบในปริมาณเล็กน้อยในแก๊สชีวภาพ เช่น แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) แก๊สไนโตรเจน (N_2) เป็นต้น ในกรณีของ H_2S เราสามารถพบได้หลาย ๆ ค่าความเข้มข้นขึ้นกับ ชนิดของสารตั้งต้น ระบบนิเวศน์ของจุลินทรีย์ โดย H_2S มีสมการการละลายดังนี้

$$H_2S\ (g) \rightleftharpoons H_2S\ (sol) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \text{----(32)}$$

$K_H = 7.74 \times 10^{-2}$ mol/l.atm ที่ 35 องศาเซลเซียส

$K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$ ที่ 18 องศาเซลเซียส

$K_2 = 1.1 \times 10^{-12}$

H_2 เป็นส่วนที่ได้จากผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการย่อยสลายของ obligate hydrogen producing acetogenic bacteria ซึ่งจะไปย่อยสลายกรดไขมันทั้งที่ระเหยได้และไม่ระเหย แอลกอฮอล์ และ สารอะโรมาติก ซึ่งสารเหล่านี้จะถูกย่อยสลายไปเป็น อะซีเตต คาร์บอนไดออกไซด์ และ H_2 ซึ่งสารเหล่านี้ก็จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในขั้น methanogenesis ต่อไป

N_2 ในแก๊สชีวภาพได้มาเนื่องจาก การย่อยสลายของสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนในวัตถุดิบที่นำมาผลิตแก๊สชีวภาพ นอกจากนั้นก็อาจจะมีไนเตรต (NO_3^-) ปะปนมาด้วย ส่วนแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) เป็นผลสุดท้ายจาก 2 กระบวนการ กระบวนการที่ 1 มาจาก mineralisation ของจุลินทรีย์ ส่วนอีกกระบวนการหนึ่งเนื่องมาจาก สมดุลทางกายภาพและทางเคมี จากการรีดิวซ์ NH_3 และ NH_4^+ ดังสมการต่อไปนี้

$$NH_3 \rightleftharpoons NH_{3\ sol} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \text{----(33)}$$

$K_H = 47.9$ mol/l atm

$K_D = 1.849 \times 10^{-5}$ ที่ 25องศาเซลเซียส

2.9.3 การละลายของแก๊สชีวภาพ ค่าคงที่ของการละลายของแก๊สชีวภาพเป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของแก๊สในสารละลายกับแก๊สที่อยู่เหนือสารละลาย ซึ่งเป็นไปตาม Henry's law สมมติว่ามีแก๊ส A ละลายในตัวทำละลายที่กำหนดปริมาตรให้ ที่อุณหภูมิคงที่จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันของแก๊ส A ซึ่งเขียนสมการได้ดังนี้

$$[A]_{liq} = K_H P_A \qquad \text{----(34)}$$

เมื่อ [A] = ความเข้มข้นในหน่วย mol/l

P_A = ความดันบรรยากาศในหน่วย atm

K_H = mol/l.atm

ค่า Henry's costant ของแก๊ส (K_H) เท่ากับความเข้มข้นของแก๊สชนิดนั้น ๆ ละลายในตัวทำละลาย ซึ่งสมดุลกับแก๊สที่ 1 ความดันบรรยากาศ จากตารางที่ 2.6 แสดงค่าคงที่ของอากาศ และองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่สมดุลกับน้ำ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

2.9.4 ความหนาแน่นของแก๊สชีวภาพ ความหนาแน่นของแก๊สชีวภาพคำนวณที่ 1 ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$d_g = \rho g / \rho a \qquad \text{----(35)}$$

d_g = ความหนาแน่นของแก๊ส

ρg = gas specific gravity (g/l)

ρa = air specific gravity (g/l)

$$\rho g = \mu g/22.4 \qquad \text{----(36)}$$

μg = gas molecular weight (g/mol)

22.4 gas molar volume (l/mol)

$$\mu g = \Sigma\, xi\ (12ic + 1\ iH + 16\ iO + 14\ iN + 32\ iS) \qquad \text{----(37)}$$

Nc = จำนวนองค์ประกอบแก๊สทั้งหมดในแก๊สชีวภาพ

xi = ความเข้มข้นของแต่ละองค์ประกอบ (ในหน่วย % ปริมาตร)

iC, iH, iS = องค์ประกอบทางเคมีแต่ละองค์ประกอบ

ตารางที่ 2.7 แสดงความหนาแน่นของแก๊สชีวภาพที่มีแก๊สมีเทนเป็นองค์ประกอบในปริมาตรต่างๆ กัน (Gandy และคณะ, 1988)

ปริมาณแก๊สมีเทน (%)	50	60	80	90	100
d_g*	1.040	0.942	0.745	0.652	0.555

d_g = ความหนาแน่นของแก๊สสัมพันธ์กับอากาศ

2.9.5 จุดวิกฤต จุดวิกฤตที่สถานะ thermodynamics สามารถพิจารณาได้จากตารางที่ 2.8 ซึ่งแสดงถึงจุดวิกฤตขององค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ พบว่าแก๊สมีเทนมีจุดวิกฤตที่ -82.5 องศาเซลเซียส ที่ 46.7 bar หมายความว่าที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ แก๊สมีเทนไม่สามารถรักษาสถานะของของเหลวไว้ได้

ตารางที่ 2.8 จุดวิกฤตของแก๊สชนิดต่าง ๆ

	H_2	N^{-2}	NH_3	O_2	CH_4	CO_2
อุณหภูมิ (°C)	-239.9	-147.1	132.4	-118.57	-82.5	100.4
ความดัน (bar)	13.1	34.2	113.9	50.8	46.7	90.1

2.9.6 อุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถเกิดประกายไฟได้เอง (Minimum auto-ignition temperature, MAIT) MAIT เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญสำหรับการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ แต่ MAIT ไม่ใช่คุณสมบัติพื้นฐานของเชื้อเพลิง เพราะยังขึ้นกับอัตราส่วนของอากาศต่อเชื้อเพลิงด้วย นอกจากนั้นยังขึ้นกับความดัน และวิธีการวัด ซึ่งตารางที่ 2.9 จะแสดงให้เห็นค่า MAIT ของมีเทนที่ค่าต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 2.9 เปรียบเทียบการวัดค่าการทดลองของ MAIT ของแก๊สมีเทนในอากาศ (Gandy และคณะ, 1988)

MAIT (°C)	ชนิดและขนาดของอุปกรณ์ที่ใช้ทดลอง
606-650	ท่อแก้วทรงกระบอก ขนาด 0.24 ลิตร
675	ท่อแก้วทรงกระบอก ขนาด 0.275 ลิตร
632	ทรงกระบอกทำจากควอทซ์ ขนาด 0.44 ลิตร
656	หลอดเซรามิก ไม่บอกขนาด
748	ท่อเหล็กกล้า เส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm. ยาว 165 mm.
673	ทรงกระบอกทำจากซิลิกา ขนาด 0.19 ลิตร
659	เหล็กปลอดสนิม ทรงกลม ขนาด 0.2 ลิตร
601	เหล็กปลอดสนิมทรงกลม เคลือบผิวด้วยกรดบอริก ขนาด 0.8 ลิตร

2.9.7 ความเร็วของเปลวไฟ (Flame velocity) เปลวไฟในช่วงปฏิกิริยาวัดได้หมายถึงที่ภาวะราบเรียบ (laminar) เท่านั้น โดยความเร็วของเปลวไฟขึ้นกับหลาย ๆ ปัจจัย

ตารางที่ 2.10 แสดงค่าความเร็วของเปลวไฟของแก๊สต่าง ๆ ที่ 25 องศาเซลเซียส

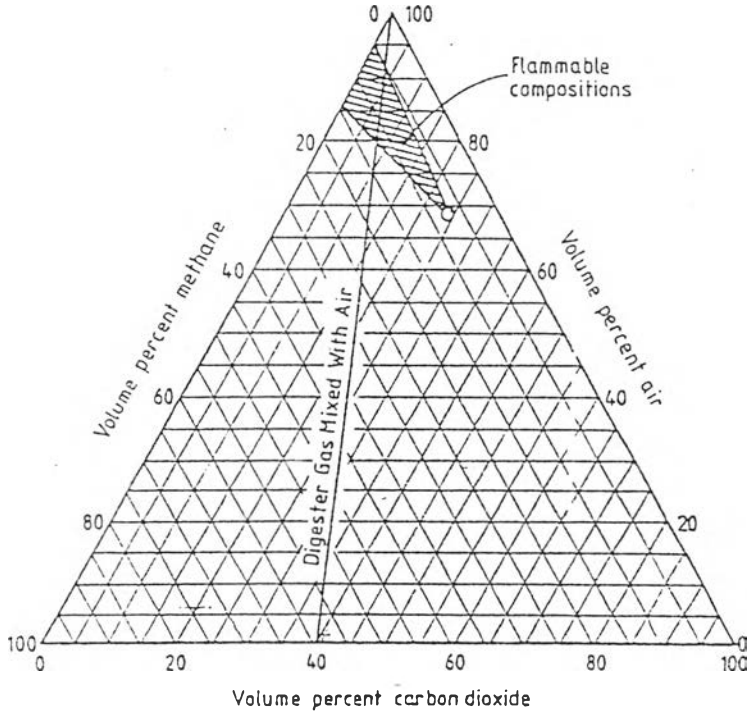
แก๊สที่ให้เปลวไฟ	ความเร็วของเปลวไฟ (cm/sec)
มีเทน	43.4
ไฮโดรเจนซัลไฟด์	39.1
โพรเพน	45.6
บิวเทน	44.8
ไฮโดรเจน	170
เอทานอล	48.4
เมทานอล	48
น้ำมันแกสโซลีน	40

เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าความเร็วเปลวไฟของเชื้อเพลิงแต่ละชนิดแตกต่างกันออกไป ขึ้นกับปัจจัยอื่น ๆ เช่น วิธีการ และรูปร่างภาชนะที่ใช้ทดลอง แต่ค่าที่ทดลองที่ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นค่ามาตรฐาน (V_o, T_o) ส่วนที่ค่าอุณหภูมิสูงกว่านี้ (H_1) จะทำให้ความเร็ว (V_1) เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$V_1 = V_o \times (T_1/T_o) \qquad \text{----(38)}$$

สำหรับเปลวไฟที่มีความเร็วช้า ในกรณีของแก๊สมีเทน การเพิ่มความดันเป็นผลให้ความเร็วลดลง สำหรับที่เงื่อนไขตามหลัก aerodynamics มีผลต่อความเร็วเปลวไฟของแก๊สมีเทนจะเพิ่มขึ้น เมื่อเกิดการปั่นป่วน (turbulent)

2.9.8 ข้อจำกัดของความสามารถในการเกิดเปลวไฟ (Flamability limits) ค่าความเร็วเปลวไฟที่ลดลงจากจุดสูงสุด จนกระทั่งถึงศูนย์ ของอัตราส่วนอากาศ ต่อ เชื้อเพลิง เรียกว่า ขีดต่ำสุดที่สามารถเกิดเปลวไฟได้ ในระบบของแก๊สชีวภาพความสามารถในการวาบไฟ ของแก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถอธิบายได้ด้วยรูป 2.20 (Gandy และคณะ, 1988) ซึ่งเป็นกราฟสามเหลี่ยม โดยแต่ละจุดในกราฟสามารถบอกค่าองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ ที่สามารถวาบไฟได้เกิดขึ้นในช่วงที่เรียกว่า flamable composition เท่านั้น



พิจารณาจากรูป 2.20 ที่จุด o เมื่อลากเส้นมาตัดที่แกน % CO_2 ตามแนวเส้นขนานจะอ่านค่าได้ 24 % ในทำนองเดียวกัน ถ้าลากตามเส้นขนานไปตัดกับแกน % CH_4 จะอ่านค่าได้ปริมาณแก๊สมีเทนเท่ากับ 8 % และได้อัตราส่วนของอากาศ 68 % และจากช่วง flamable composition พบว่า มีเทนในอากาศมีข้อจำกัดในการจุดไฟติดตั้งแต่ 5.3 - 14 % ส่วนของผสมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ ถ้ามีค่ามากกว่า 75 % จะไม่สามารถเกิดการเผาไหม้ได้เลย

2.9.9 คุณสมบัติการกัดกร่อนขององค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ (Corrosive properties of biogas components) องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพบางชนิดมีคุณสมบัติการกัดกร่อน ได้แก่ H_2S และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดย H_2S มีคุณสมบัติการกัดกร่อนโลหะสูง โดยเฉพาะ ทองแดง เหล็ก และ mild steel นอกจากนั้นแก๊สชีวภาพยังมีความชื้นจากไอน้ำเป็นองค์ประกอบ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเร่งให้เกิดการกัดกร่อนเร็วขึ้น และ H_2S จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น SO_3 และ SO_2 ในระหว่างการเผาไหม้แก๊สชีวภาพซึ่งในปฏิกิริยามีไอน้ำอยู่ด้วย ทำให้เกิดการรวมตัวของ ซัลเฟอรัส (H_2SO_3) และกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ซึ่งล้วนเป็นอันตรายต่อโลหะทั้งสิ้น

ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อาจเป็นสารที่ทำให้เกิการกัดกร่อนที่สำคัญ เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศสูง ๆ และในที่มีน้ำอยู่ด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะละลายน้ำ เป็นกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ความเป็นกรดของสารละลายขึ้นกับความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$pH = 3.8 - 1/2 \log_{10} P \quad \text{ที่ 20 องศาเซลเซียส} \qquad \text{----(39)}$$

P = ความดันบรรยากาศ หน่วยเป็น bar

ตัวอย่างเช่น ถ้าแก๊สชีวภาพมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ 40 % เก็บที่ความดัน 350 bar ที่ 20 องศาเซลเซียส และมีปริมาณน้ำเพียงเล็กน้อย พีเอชที่ได้เท่ากับ 2.73