



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจาก
โรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาลเพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วย
ระบบกรองชีวภาพร่วมกับการดูดซึมทางเคมี

โดย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

พฤศจิกายน 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจาก
โรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาลเพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วย
ระบบกรองชีวภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมี

ผู้วิจัย

- รศ.ดร.สุเมธ ไชยประพัทธ์
- รศ.ดร.ดวงพร คันธ์โชติ
- นางสาวบุญญา ชาญนอก

สังกัด

- คณะวิศวกรรมศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์
คณะกรรมการจัดการสิ่งแวดล้อม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้นเพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมี

ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ) Hydrogen Sulfide Removal in Biogas from Concentrated Latex Industry for Sulfuric Acid Production by Biofiltration with Chemical Absorption

หัวหน้าโครงการ

ชื่อ-สกุล รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธ ไชยประพัทธ์

หน่วยงาน ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ที่อยู่ ตำบลคอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

โทรศัพท์/โทรสาร 074 286834/ 074 429758 E-mail sumate.ch@psu.ac.th

ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ-สกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงพร คันทโชติ

หน่วยงาน ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ที่อยู่ ตำบลคอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

โทรศัพท์ 074 288333 E-mail duangporn.k@psu.ac.th

นักศึกษา

ชื่อ-สกุล นางสาวบุญญา ชานูนอก

หน่วยงาน คณะการจัดการสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ที่อยู่ ตำบลคอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

โทรศัพท์/โทรสาร 074 286834/ 074 429758 E-mail boonya_ch@yahoo.com

งบประมาณทั้งโครงการ 350,000 บาท

ระยะเวลาดำเนินโครงการ 38 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2552 ถึงวันที่ 3 พฤศจิกายน 2555

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจหลักของประเทศไทย ปัจจุบันประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกวัตถุดิบเป็นอันดับ 1 ของโลกหรือประมาณร้อยละ 30 ของผลผลิตทั่วโลก ในช่วงมกราคม ถึง ตุลาคม 2550 มูลค่าการส่งออกยางพารารวมทั้งสิ้น 153,492 ล้านบาท ปริมาณ 2.050 ล้านตัน โดยในจำนวนนี้เป็นยางแผ่นรมควัน 0.713 ล้านตัน ยางแท่ง 0.681 ล้านตัน น้ำยางธรรมชาติ 0.027 ล้านตัน น้ำยางข้น 0.436 ล้านตัน และยางธรรมชาติอื่นๆ 0.148 ล้านตัน (สำนักวิจัยเศรษฐกิจการเกษตร, 2551)

คณะผู้วิจัยได้พัฒนาระบบกรองชีวภาพแบบตัวกลางชั้นเดียวกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ความเข้มข้นระหว่าง 10,986-17,161 ppm และมีเทนเฉลี่ย $73.4 \pm 10.5\%$ ซึ่งสามารถผลิตกรดซัล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์กำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เพื่อผลิตกรดซัลฟูริก และปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพ ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี และระบบกรองชีวภาพ ในก๊าซชีวภาพจากโรงงานผลิตน้ำยางข้น ที่มีความเข้มข้นตลอดการทดลองเฉลี่ย H_2S $6,690 \pm 2,648$ ppm CH_4 $79.2 \pm 3.1\%$ CO_2 $15.0 \pm 4.4\%$ O_2 $0.4 \pm 0.2\%$ และอื่นๆ $5.3 \pm 2.9\%$ ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบดูดซึมทางเคมีโดยเปรียบเทียบสารดูดซึม 4 ชนิด ได้แก่ น้ำ $NaOH$ DEA และ K_2CO_3 ซึ่งพบว่า $NaOH$ มีประสิทธิภาพกำจัด H_2S CO_2 และประสิทธิภาพรวม เท่ากับ $0.0495 \text{ mol } H_2S/\text{mol}_{\text{absorbent}}$ $0.7911 \text{ mol } CO_2/\text{mol}_{\text{absorbent}}$ และ $0.8406 \text{ mol } H_2S+CO_2/\text{mol}_{\text{absorbent}}$ โดยตลอดการเดินระบบเป็นรอบๆ ละ 5 h ตรวจไม่พบ H_2S บริเวณทางออก ที่สภาวะความเข้มข้น $NaOH$ 0.10 mol/L และ อัตราไหล่ก๊าซชีวภาพ 0.19 mL/min ด้วยอัตรา mass loading ของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ $95 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$ และ $3,192 \text{ gCO}_2/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัดมีความเข้มข้นมีเทนลดลงร้อยละ 5 สำหรับการกำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพ พบว่าสภาวะ pH เริ่มต้นของน้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพซึ่งใช้เป็นของเหลวหมุนเวียนในระบบเท่ากับ 4, EBRT เท่ากับ 180 s และ ALRR เท่ากับ $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริก ได้สูงสุดร้อยละ 97 และ $0.41 \text{ gH}_2\text{SO}_4/\text{g inlet } H_2S$ ตามลำดับ ด้วย elimination capacity เท่ากับ $167 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ ที่ mass loading rate $200 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$

การศึกษาเสถียรภาพการกำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริก ด้วยการเดินระบบกรองชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมีแบบต่อเนื่อง แบคทีเรีย *Acidithiobacillus* sp. เป็นจุลินทรีย์กลุ่มหลักที่มีบทบาทสำคัญในการออกซิไดซ์ H_2S เป็นกรดซัลฟูริกในระบบกรองชีวภาพ โดยที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลวเท่ากับ 4, EBRT 180 s (เทียบเท่าอัตราการระบรทุกเชิงมวล $195 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$) และ ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ได้เฉลี่ยร้อยละ 90 ความเข้มข้นออกจากระบบมีค่าเฉลี่ย 677 ppm สูงกว่าค่าที่แนะนำให้ใช้สำหรับเครื่องยนต์เผาไหม้ที่ 500 ppm เพียงเล็กน้อย และระบบกรองชีวภาพสามารถเปลี่ยนรูป H_2S ไปเป็นกรดซัลฟูริกได้ร้อยละ 30 ของปริมาณที่เข้า ($190 \text{ gH}_2\text{SO}_4/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$) ส่วนอีกร้อยละ 60 ของปริมาณ H_2S ที่เข้าระบบ จะอยู่ในรูป elemental sulfur และอีกร้อยละ 10 เป็นส่วนที่เหลือนอกจากระบบ ก๊าซชีวภาพที่ออกจากระบบกรองชีวภาพถูกบำบัดด้วยระบบดูดซึมทางเคมี ที่ความเข้มข้น $NaOH$ 0.1 mol/L ที่อัตราไหล่ 0.19 L/min ซึ่งก๊าซชีวภาพที่ผ่านระบบบำบัดตรวจไม่พบ H_2S นอกจากนี้ก๊าซชีวภาพที่ได้ยังมีความเข้มข้น CH_4 เฉลี่ยร้อยละ 81.8 ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงาน ประเมินต้นทุนการเดินระบบทั้งหมด $1.52 \text{ Baht}/\text{m}^3_{\text{biogas}}$

Abstract

This research aims to remove hydrogen sulfide (H_2S) simultaneously with sulfuric acid production from biogas in concentrated rubber latex industry by chemical absorption and combined with biofiltration. The biogas containing H_2S $6,690 \pm 2,648$ ppm, CH_4 $79.2 \pm 3.1\%$, CO_2 $15.0 \pm 4.4\%$, O_2 $0.4 \pm 0.2\%$ and others $5.3 \pm 2.9\%$ was used for this study. Water, NaOH, DEA, and K_2CO_3 were used in chemical absorption tests to remove H_2S and CO_2 . The highest removal efficiencies of H_2S , CO_2 and H_2S plus CO_2 were found to be $0.0495 \text{ mol}_{H_2S}/\text{mol}_{\text{absorbent}}$, $0.7911 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{\text{absorbent}}$, and $0.8406 \text{ mol}_{H_2S+CO_2}/\text{mol}_{\text{absorbent}}$, respectively, during 5 h of batch operation when 0.10 mol/L of NaOH was used as absorbent and biogas flow rate 0.19 L/min , equivalent to mass loading rate of H_2S and CO_2 $95 \text{ g}_{H_2S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$ and $3,192 \text{ g}_{CO_2}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$, respectively. The H_2S was not detected at gas effluent; however, effluent CH_4 concentration was declined by 5 %. In the biofiltration system, H_2S removal efficiency reached the highest value of 97% with sulfuric acid production of $0.41 \text{ g}_{H_2SO_4}/\text{g Inlet } H_2S$ at an initial pH of recirculation liquid of 4, EBRT 180 s and ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. This condition gave the biofiltration elimination capacity of $167 \text{ g}_{H_2S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$ at a mass loading rate of $200 \text{ g}_{H_2S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$.

The biofiltration with chemical absorption in series were operated continuously. *Acidithiobacillus* sp. was the predominant microorganism to oxidize H_2S to sulfuric acid in biofiltration unit. At an initial pH of the recirculation liquid of 4, EBRT 180 s, equivalent to mass loading rate of $195 \text{ g}_{H_2S}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$, and ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, the average removal efficiency of H_2S was 90% with the outlet H_2S concentration of 677 ppm which is higher than the recommend value at 500 ppm for internal combustion engine. Within this 90% of the H_2S removed, 30% of inlet H_2S was converted to sulfuric acid, $190 \text{ g } H_2SO_4/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$, while another 60% was in elemental sulfur. The biofilter effluent was fed to the chemical absorption unit that used 0.10 mol/L of NaOH as absorbent with biogas flow rate 0.19 L/min . The H_2S was completely absorbed by NaOH solution. Additionally, the concentration of effluent CH_4 was improved to as high as 81.8% which is suitable for further processing. The estimated operation cost was $1.52 \text{ Baht}/\text{m}^3_{\text{biogas}}$.

สารบัญ

รายงานสรุปสำหรับผู้บริหาร	i-iii
บทคัดย่อ	iv-v
สารบัญ	vi
สารบัญตาราง	vii-ix
สารบัญภาพ	x-xii
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มา และความสำคัญ	1-2
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตโครงการวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กระบวนการผลิตน้ำยางข้นและน้ำเสีย	3-4
2.2 ก๊าซชีวภาพ (Biogas)	5-6
2.3 ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide)	6-7
2.4 การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์	7-15
2.5 การผลิตกรดซัลฟูริกทางชีวภาพ (Biological sulfuric production)	15-16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ	17-23
3.2 วิธีวิจัย	23-32
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์	
4.1 ศึกษาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับระบบบำบัดน้ำเสียและผลิตก๊าซชีวภาพ	33-40
4.2 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยการดูดซับทางเคมี	40-52
4.3 การกำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองทางชีวภาพ	52-62
4.4 การเดินระบบกรองทางชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซับทางเคมี	62-68
4.5 คุณภาพก๊าซชีวภาพ	69-71
4.6 จุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้องในระบบกรองชีวภาพ	71-74
4.7 การประเมินต้นทุน	75-78
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 บทสรุป	79
5.2 ข้อเสนอแนะ	79
เอกสารอ้างอิง	80-83
ภาคผนวก	84-161

สารบัญ (ตาราง)

ตารางที่ 2.1 ชนิดแบคทีเรียที่ใช้ในการศึกษาการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ	13
ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ และวิธีวิเคราะห์ลักษณะน้ำเสียและก๊าซชีวภาพ	23
ตารางที่ 3.2 สภาวะการทดลองกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี	26
ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ และวิธีการวิเคราะห์	26
ตารางที่ 3.4 แผนการทดลอง	28
ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ และวิธีการวิเคราะห์	30
ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ ความถี่และวิธีการวิเคราะห์ของการทดลองเดินระบบกรองชีวภาพเชื่อมต่อบระบบดูดซึมทางเคมี	31
ตารางที่ 4.1 ลักษณะน้ำเสียจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	34
ตารางที่ 4.2 ประสิทธิภาพการกำจัด COD และซัลเฟต	35
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพ	35
ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพและต้นทุนการกำจัด H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพ	49
ตารางที่ 4.5 Regression model ของประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ	54
ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ของระบบกรองชีวภาพ	58
ตารางที่ 4.7 เงื่อนไขการประเมินค่าพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากก๊าซชีวภาพกรณีผ่านการจัด H_2S	70
ตารางที่ 4.8 จุลินทรีย์ และประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ	74
ตารางที่ 4.9 การออกแบบระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	75
ตารางที่ 4.10 การคำนวณต้นทุนเดินระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	76
ตารางที่ 4.11 สรุปต้นทุนการเดินระบบกรองชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี	77
ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบต้นทุน และรายได้ ที่อัตราผลิตก๊าซชีวภาพ $1,500 \text{ m}^3/\text{d}$	78

สารบัญภาคผนวก

ตารางภาคผนวกที่ ก-1 pH ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	84
ตารางภาคผนวกที่ ก-2 ความเข้มข้นสารอินทรีย์ในรูป COD ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	84
ตารางภาคผนวกที่ ก-3 ความเข้มข้นไนโตรเจนในรูป TKN ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	85
ตารางภาคผนวกที่ ก-4 ความเข้มข้น Sulfate ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	85
ตารางภาคผนวกที่ ก-5 ความเข้มข้นซัลไฟด์ละลายน้ำในน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	85
ตารางภาคผนวกที่ ก-6 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	86
ตารางภาคผนวกที่ ก-7 ประสิทธิภาพการกำจัดซัลเฟตของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	86
ตารางภาคผนวกที่ ก-8 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ข้อมูลเบื้องต้น)	86
ตารางภาคผนวกที่ ก-9 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ UASB (ข้อมูลเบื้องต้น)	86
ตารางภาคผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR (พฤศจิกายน 2552 - พฤษภาคม 2554)	87-91
ตารางภาคผนวกที่ ก-11 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบดูดซึมทางเคมี	92-93
ตารางภาคผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ	94-98
ตารางภาคผนวกที่ ก-13 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	99
ตารางภาคผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด	100-106
ตารางภาคผนวกที่ ข-1 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% การกำจัด H_2S ด้วย NaOH	107
ตารางภาคผนวกที่ ข-2 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย DEA	108
ตารางภาคผนวกที่ ข-3 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย K_2CO_3	109
ตารางภาคผนวกที่ ข-4 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min	110
ตารางภาคผนวกที่ ข-5 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min	110
ตารางภาคผนวกที่ ข-6 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min	111
ตารางภาคผนวกที่ ข-7 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min	111

สารบัญภาคผนวก

ตารางภาคผนวกที่ ข-8 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min	112
ตารางภาคผนวกที่ ข-9 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min	112
ตารางภาคผนวกที่ ข-10 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min	113
ตารางภาคผนวกที่ ข-11 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min	113
ตารางภาคผนวกที่ ข-12 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min	114
ตารางผนวกที่ ค-1 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 2	115
ตารางผนวกที่ ค-2 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 3	116
ตารางผนวกที่ ค-3 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 4	117
ตารางผนวกที่ ค-4 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 2	118
ตารางผนวกที่ ค-5 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 3	119
ตารางผนวกที่ ค-6 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 4	120
ตารางผนวกที่ ค-7 pH ของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 2	121
ตารางผนวกที่ ค-8 pH ของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 3	122
ตารางผนวกที่ ค-9 pH ของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 4	123
ตารางผนวกที่ ค-10 Elimination capacity ของระบบกรองชีวภาพ	124
ตารางผนวกที่ ง-1 ผลการทดลองเดินระบบต่อเนื่องของระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	125-126
ตารางผนวกที่ ง-2 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพการเดินระบบแบบต่อเนื่อง	127-128
ตารางผนวกที่ จ-1 กิจกรรมและผลสำเร็จของการดำเนินโครงการ	129
ตารางผนวกที่ ฉ-1 คำชี้แจงการแก้ไขรายงานฉบับสมบูรณ์	130

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 กรรมวิธีการผลิตน้ำยางข้นด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง	4
ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงของสารอินทรีย์ไปเป็นก๊าซมีเทนด้วย ปฏิกิริยาชีวเคมีแบบไร้อากาศ	6
ภาพที่ 2.3 Biotrickling filter	9
ภาพที่ 2.4 การทำงานของไบโอฟิล์ม	10
ภาพที่ 2.5 วัฏจักรซัลเฟอร์	10
ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า EC และความเข้มข้นก๊าซเสียในระบบ	12
ภาพที่ 3.1 ตัวกลางสำหรับระบบกรองชีวภาพ	17
ภาพที่ 3.2 ถุงเก็บก๊าซชีวภาพ Tedlar bag	18
ภาพที่ 3.3 Peristaltic pump	18
ภาพที่ 3.4 Aerator	19
ภาพที่ 3.5 pH meter	19
ภาพที่ 3.6 DO meter	19
ภาพที่ 3.7 เครื่องวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ	20
ภาพที่ 3.8 Colorimeter และสารเคมีสำหรับวิเคราะห์ซัลเฟต	20
ภาพที่ 3.9 แบบจำลองถังปฏิกรณ์ระบบดูดซึมทางเคมี	21
ภาพที่ 3.10 แบบจำลองถังปฏิกรณ์ระบบกรองชีวภาพ	22
ภาพที่ 3.11 อาคารติดตั้งระบบดูดซึมทางเคมี และระบบกรองชีวภาพ	23
ภาพที่ 3.12 ระบบผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียของ บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด	24
ภาพที่ 3.13 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี	25
ภาพที่ 3.14 การเตรียมตัวกลางเปลือกมะพร้าว	27
ภาพที่ 3.15 การเก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพเพื่อตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ	29
ภาพที่ 3.16 ระบบกรองชีวภาพเชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี	31
ภาพที่ 4.1 การสำรวจคุณภาพน้ำทิ้ง และก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ	34
ภาพที่ 4.2 ความเข้มข้น H_2S ในก๊าซชีวภาพจากระบบ Sulfate reduction reactor	36
เดือนพฤศจิกายน 2552 – พฤษภาคม 2554	
ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากระบบ Sulfate reduction reactor	36
เดือนพฤศจิกายน 2552 – พฤษภาคม 2554	
ภาพที่ 4.4 ปริมาณ H_2S ในก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR ช่วงเดือนพฤศจิกายน 2552 ถึง กุมภาพันธ์ 2553	37

สารบัญภาพ

ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR ช่วงเดือนพฤศจิกายน 2552 ถึง กุมภาพันธ์ 2553	37
ภาพที่ 4.6 ความเข้มข้น H_2S ที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ	38
ภาพที่ 4.7 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ	38
ภาพที่ 4.8 ความเข้มข้น H_2S ที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด	39
ภาพที่ 4.9 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด	39
ภาพที่ 4.10 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยน้ำ	41
ภาพที่ 4.11 ประสิทธิภาพการกำจัด CO_2 ด้วยน้ำ	41
ภาพที่ 4.12 ประสิทธิภาพการกำจัด CH_4 ด้วยน้ำ	42
ภาพที่ 4.13 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย $NaOH$ 0.01 mol/L	43
ภาพที่ 4.14 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย $NaOH$ 0.05 mol/L	44
ภาพที่ 4.15 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย $NaOH$ 0.10 mol/L	44
ภาพที่ 4.16 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3 0.01 mol/L	45
ภาพที่ 4.17 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3 0.05 mol/L	46
ภาพที่ 4.18 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3 0.10 mol/L	46
ภาพที่ 4.19 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย DEA 0.01 mol/L	47
ภาพที่ 4.20 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย DEA 0.05 mol/L	48
ภาพที่ 4.21 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย DEA 0.10 mol/L	48
ภาพที่ 4.22 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น $NaOH$ 0.01 mol/L	50
ภาพที่ 4.23 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น $NaOH$ 0.05 mol/L	51
ภาพที่ 4.24 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น $NaOH$ 0.10 mol/L	51
ภาพที่ 4.25 มวล H_2S และ O_2 เข้าระบบกรองชีวภาพ	53
ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 2	55
ภาพที่ 4.27 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 3	55
ภาพที่ 4.28 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 4	56
ภาพที่ 4.29 Elimination capacity ของระบบกรองชีวภาพที่ pH เริ่มต้นของเหลว 4	57
ภาพที่ 4.30 ประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริก	60
ภาพที่ 4.31 การสะสม elemental sulfur ระหว่างชั้นตัวกลางในระบบกรองชีวภาพ	61
ภาพที่ 4.32 กรดซัลฟูริกที่ผลิตจากระบบกรองชีวภาพ	62

สารบัญภาพ

ภาพที่ 4.33 การเชื่อมต่อระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	63
ภาพที่ 4.34 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ของระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	64
ภาพที่ 4.35 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และการเปลี่ยนแปลง pH ของเหลวหมุนเวียน	65
ภาพที่ 4.36 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ	65
ภาพที่ 4.37 ดุลมวลซัลเฟอร์ในระบบกรองชีวภาพ	67
ภาพที่ 4.38 การตกค้าง elemental sulfur บนตัวกลางของระบบกรองชีวภาพ	67
ภาพที่ 4.39 การกำจัด CO_2 ด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	68
ภาพที่ 4.40 ความเข้มข้น CH_4 ที่ออกจากระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี	70
ภาพที่ 4.41 DGGE pattern ของจุลินทรีย์ในระบบ TB ก่อนและหลังการเดินระบบ 20 วัน	73

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจหลักของประเทศไทย ปัจจุบันประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกวัตถุดิบเป็นอันดับ 1 ของโลกหรือประมาณร้อยละ 30 ของผลผลิตทั่วโลก ในช่วงมกราคม ถึง ตุลาคม 2550 มูลค่าการส่งออกยางพารารวมทั้งสิ้น 153,492 ล้านบาท ปริมาณ 2.050 ล้านตัน โดยในจำนวนนี้เป็นยางแผ่นรมควัน 0.713 ล้านตัน ยางแท่ง 0.681 ล้านตัน น้ำยางธรรมชาติ 0.027 ล้านตัน น้ำยางข้น 0.436 ล้านตัน และยางธรรมชาติอื่นๆ 0.148 ล้านตัน (สำนักวิจัยเศรษฐกิจการเกษตร, 2551) ในปัจจุบันอุตสาหกรรมยางพารากำลังได้รับความสนใจจากนักลงทุนอย่างกว้างขวาง เพราะเป็นอุตสาหกรรมที่สามารถให้ผลตอบแทนสูง เนื่องจากตลาดอุปโภคมีความต้องการสินค้าที่แปรรูปจากยางพาราจำนวนมาก เช่น ยางรถยนต์ ถังมือยาง ยางหุ้มสายไฟ ของเด็กเล่น เป็นต้น จึงทำให้กลุ่มอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับยางพาราขยายตัวอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้นที่แปรรูปน้ำยางสดเป็นน้ำยางข้นเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบขั้นต้นสำหรับการผลิตสินค้าแปรรูปจากยางพารา อย่างไรก็ตามในกระบวนการผลิตได้ก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบสูง ซึ่งมีศักยภาพสูงในการผลิตเป็นก๊าซชีวภาพเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน (renewable energy) ตามแนวนโยบายส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนของประเทศ เพื่อลดการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศและลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้พลังงานที่ไม่สะอาด อันนำไปสู่การพัฒนาอุตสาหกรรมที่ยั่งยืน

โรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้นจัดเป็นแหล่งกำเนิดมลพิษทางน้ำที่สำคัญของภาคใต้ เนื่องจากในขั้นตอนการผลิตยางสกิมมีการใช้กรดซัลฟิวริกจับเนื้อยางในน้ำซีรัมสกิมที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำยางข้น ทำให้น้ำเสียรวมที่เกิดขึ้นมีมลพิษในรูปซัลเฟต $1,819 \pm 483$ mg/L และซีโอดี $5,430 \pm 2,046$ mg/L (Saritpongteeraka and Chaiprapat, 2008) เมื่อนำมาผลิตก๊าซชีวภาพได้ความเข้มข้นของมีเทน $73.4 \pm 10.5\%$ (โรฮานา หมดทั้ง, 2551) นอกจากนี้ กลุ่มจุลินทรีย์ sulfate reducing bacteria (SRB) รีดิวซ์ซัลเฟตเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ที่มีความเข้มข้นสูง 10,986-17,161 ppm (โรฮานา หมดทั้ง, 2551) เมื่อนำก๊าซชีวภาพที่มีความเข้มข้นของ H_2S สูงกว่า 500 ppm มาใช้เป็นเชื้อเพลิงจะทำให้เครื่องยนต์เกิดความเสียหาย (Janssen et al., 2009) จากการสำรวจพบว่าอุตสาหกรรมน้ำยางข้นบางแห่งได้นำก๊าซชีวภาพมาเผาไหม้เพื่อผลิตเป็นพลังงานความร้อนในการอบยาง แต่ยังมีข้อจำกัดไม่สามารถใช้พลังงานความร้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อรวมตัวกับไอน้ำในขณะที่ถูกหนุมิลดลงจะเกิดการควบแน่นกลายเป็นกรดซัลฟิวริก ซึ่งสามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์และอุปกรณ์ต่างๆ ในระบบการเผาไหม้ ดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพเพื่อกำจัด H_2S จึงมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม

การกำจัด H_2S สามารถแบ่งได้ 3 วิธี คือ (1) วิธีทางกายภาพ เช่น การควบแน่น การใช้เยื่อกรอง การดูดซับ เป็นต้น (2) วิธีทางเคมี เช่น การดูดซับด้วยสาร hydroxide สารในกลุ่ม amine และ potassium carbonate เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้ยังมีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในก๊าซชีวภาพเพื่อเพิ่มค่าพลังงานต่อหน่วย (energy content) ของก๊าซชีวภาพได้อีกด้วย โดยทั้ง 2 ระบบ มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดก๊าซเสียหลายชนิดพร้อมกัน แต่มีข้อจำกัดคือมีต้นทุนค่าสารเคมีที่สูง และมีของเสียที่ต้องนำไปกำจัด (3) วิธีทางชีวภาพ อาทิ การกรองทางชีวภาพเป็นการใช้จุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติกำจัด H_2S ทำให้มีประสิทธิภาพต่ำกว่าระบบดังกล่าวและไม่สามารถกำจัด CO_2 ได้ แต่มีข้อดีคือต้นทุนในการเดินระบบต่ำ เนื่องจากใช้ปริมาณสารเคมีเพียงเล็กน้อย และแทบจะไม่มีของเสียที่ต้องนำไปกำจัด นอกจากนี้ยังได้กรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ที่มี pH ประมาณ 2 (Carlsen and Sonnevile, 2000) นอกจากนี้การศึกษาน้ำชีรุ่มสกิมซึ่งมี pH ประมาณ 2.54 ± 0.02 เป็นของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพ สามารถทำให้ได้กรดซัลฟูริกในน้ำชีรุ่มสกิมที่ pH ประมาณ 1 ซึ่งมีศักยภาพที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตยางสกิม (โรธานา หมาดทั้ง, 2551) อย่างไรก็ตามคุณภาพก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัดด้วยระบบกรองชีวภาพเพียงอย่างเดียวยังมีสัดส่วนมีเทน (CH_4) ต่ำ และยังมี H_2S ตกค้าง

ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นถึงความสำคัญของการศึกษาในการกำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพร่วมกับระบบดูดซับทางเคมี ซึ่งจะทำให้ได้ก๊าซเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูงทั้งในด้านสิ่งเจือปนและพลังงานความร้อน และเป็นการหมุนเวียนใช้กรดซัลฟูริกเป็นวัตถุดิบเพื่อลดต้นทุนการผลิต ซึ่งหากการศึกษานี้พบว่าวิธีการดังกล่าวสามารถดำเนินการได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์ ก็จะเป็นแนวทางในการเพิ่มขีดความสามารถของการแข่งขันทางการตลาดของอุตสาหกรรมน้ำยางข้นของประเทศได้อย่างยั่งยืน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 กำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกความเข้มข้นสูงด้วยระบบกรองชีวภาพ
- 1.2.2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพสารดูดซับประเภทต่างๆ เพื่อเพิ่มค่าพลังงาน (Energy content) และความบริสุทธิ์ของก๊าซชีวภาพ
- 1.2.3 ประเมินต้นทุนการเดินระบบกรองชีวภาพร่วมกับระบบการดูดซับทางเคมี เพื่อปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพพร้อมกับผลิตกรดซัลฟูริก

1.3 ขอบเขตโครงการวิจัย

การวิจัยในครั้งนี้ ใช้ก๊าซชีวภาพและน้ำเสียจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ และน้ำเสียจากระบวนการผลิตยางแท่งและน้ำยางข้น เพื่อศึกษาการกำจัด H_2S ในก๊าซชีวภาพ เพื่อผลิตเป็นกรดซัลฟูริกความเข้มข้นสูงด้วยระบบกรองชีวภาพชนิดตัวกลาง 1 และ 3 ชั้น ภายใต้สภาวะกรดสูง โดยทำการศึกษาที่บริษัท โรงงานอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด

บทที่ 2

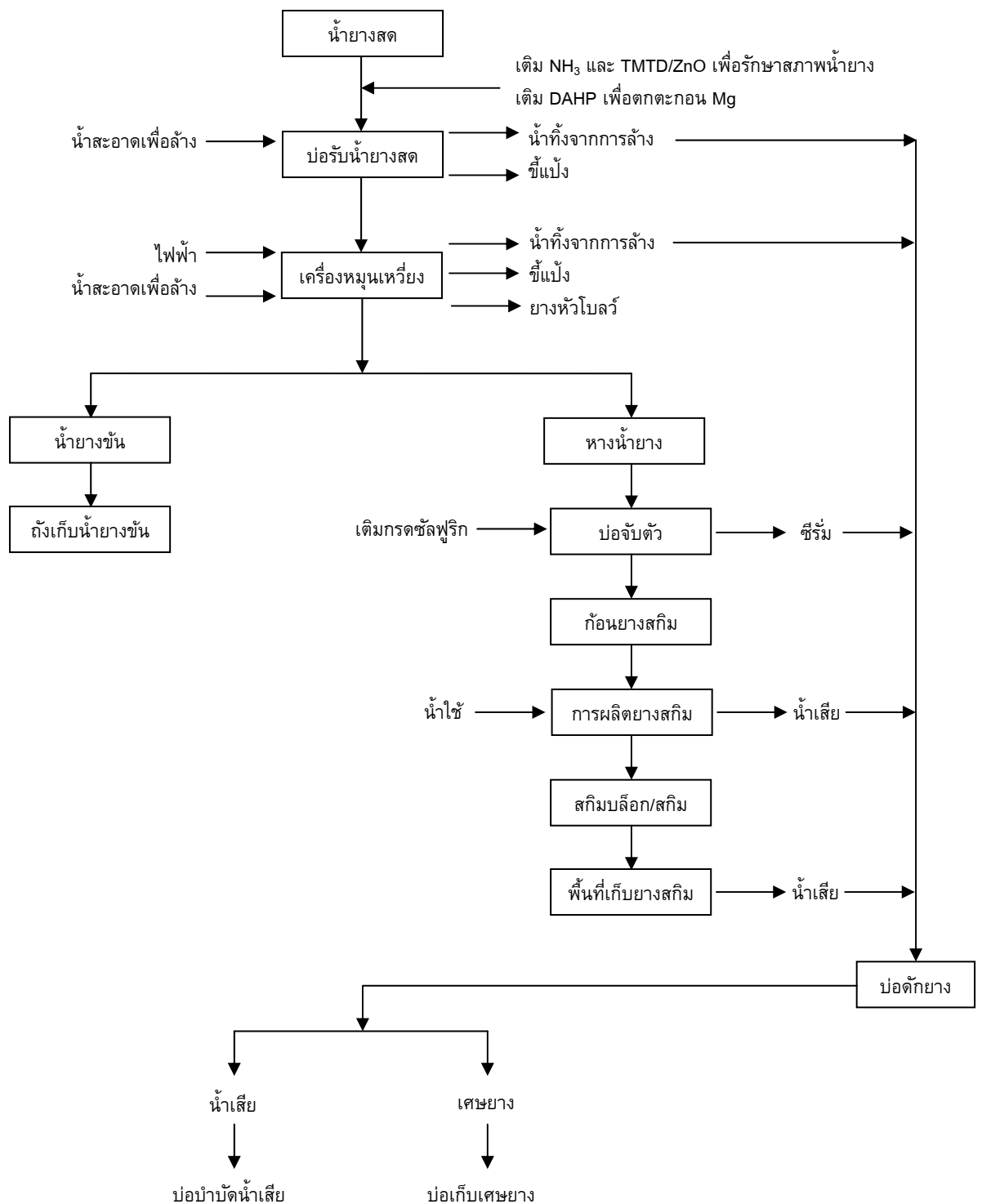
ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการผลิตน้ำยางข้นและน้ำเสีย

น้ำยางธรรมชาติเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่ได้จากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวหรือสีครีม จัดเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน (C_5H_8)_n ประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายอยู่ในของเหลว เรียกว่า ซีรัม (serum) มีความหนาแน่นระหว่าง 0.975-0.980 g/cm³ และมีพีเอชประมาณ 6.5-7.0 น้ำยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติเพื่อการส่งออกได้แก่ ยางแผ่นรมควัน ยางแท่งมาตรฐาน ยางสีกมเครพ ยางสีกมบล็อก และน้ำยางข้น เป็นต้น ซึ่งอุตสาหกรรมแปรรูปน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นจัดว่าเป็นอุตสาหกรรมต้นน้ำที่ผลิตน้ำยางข้นเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมต่อเนื่องอื่นๆ เช่น อุตสาหกรรมยางรถยนต์ ถู่มือยาง ยางเส้น ของเล่นเด็ก เป็นต้น

การผลิตน้ำยางข้นเชิงการค้ามี 4 วิธีได้แก่ วิธีการระเหยน้ำ (evaporation) วิธีการทำให้เกิดครีม (creaming) วิธีการหมุนเหวี่ยง (centrifuging) และวิธีการแยกด้วยไฟฟ้า ปัจจุบันประเทศไทยผลิตน้ำยางข้นด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงเพียงอย่างเดียว กรรมวิธีการผลิตดังภาพที่ 2.1 น้ำยางถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ น้ำยางข้นซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่นำไปใช้ประโยชน์ ส่วนหางน้ำยางเป็นส่วนที่ยังมีเนื้อยางตกค้าง สามารถเติมกรดซัลฟูริกเพื่อจับเนื้อยางให้เป็นก้อน แล้วนำไปผ่านการตัดย่อย อบ อัดแท่งเป็นยางสีกม

น้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตน้ำยางข้นมาจากขั้นตอนต่างๆ ดังภาพที่ 2.1 น้ำเสียรวมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตทั้งหมด มีอุณหภูมิ 27 ± 4.6 °C pH 4.73 ± 0.82 ปริมาณสารอินทรีย์ในรูปซีไอดี $5,430 \pm 2,046$ mg/L ของแข็งแขวนลอย 501 ± 330 mg/L และซัลเฟต $1,819 \pm 483$ mg/L (Saritpongteeraka and Chaiprapat, 2008) น้ำเสียมีความเข้มข้นซัลเฟตสูง เนื่องจากการใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอนการผลิตยางสีกม ซึ่งระบายน้ำเสีย เรียกว่า น้ำซีรัมสีกม มี pH เฉลี่ย 2.54 ± 0.02 (โรธานา หมดทั้ง, 2551)



ภาพที่ 2.1 กรรมวิธีการผลิตน้ำยางข้นด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง
ที่มา : (กรมควบคุมมลพิษ, 2548)

2.2 ก๊าซชีวภาพ (Biogas)

การผลิตก๊าซชีวภาพ (ภาพที่ 2.2) ประกอบด้วยการหมักน้ำเสียแบบไร้อากาศ มีการย่อยสลายทางชีววิทยา 3 ขั้นตอน ดังนี้ (Metcalf and Eddy, 2004)

ขั้นตอนที่ 1 Hydrolysis

สารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ในน้ำทิ้ง เช่น โปรตีน คาร์โบไฮเดรต ไขมัน เป็นต้น จะถูกแบคทีเรียในกลุ่มการหมักปล่อยเอนไซม์ออกมาเพื่อไฮโดรไลซ์และย่อยสลายสารอินทรีย์เหล่านี้ให้เป็นสารประกอบอินทรีย์อย่างง่าย ซึ่งเป็นการดอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็กหลายชนิด เช่น น้ำตาลกลูโคส กรดอะมิโน กรดไขมัน เป็นต้น

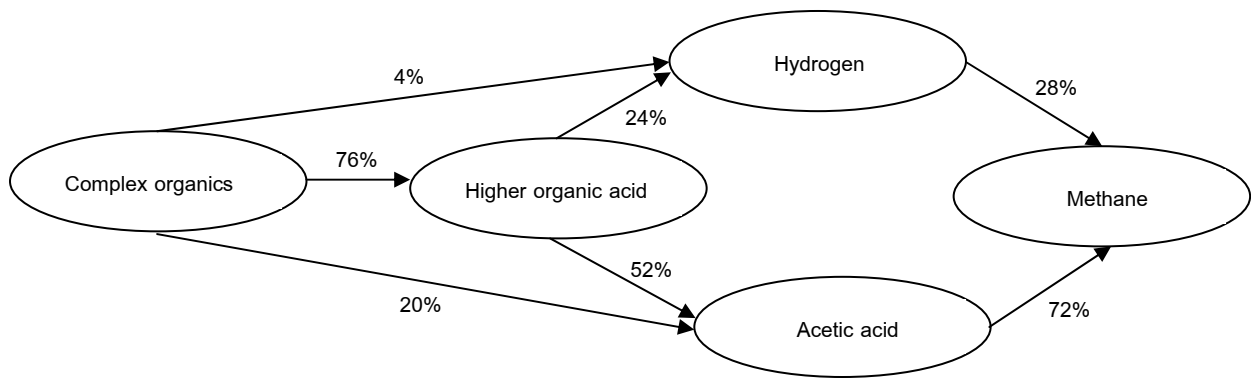
ขั้นตอนที่ 2 Acidogenesis

สารประกอบอินทรีย์อย่างง่ายที่ละลายน้ำได้ ซึ่งสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสถูกแบคทีเรียพวกสร้างกรด (acid former หรือ Non-methanogenic bacteria) อยู่ในประเภท facultative anaerobe ใช้เป็นแหล่งคาร์บอนและพลังงานในกระบวนการหมัก (fermentation) ทำให้เกิดกรดหลายชนิด เช่น กรดอะซิติก (acetic acid) กรดโพรไพโอนิก (propionic acid) กรดบิวไทริก (butyric acid) และกรดวาเลอริก (valeric acid) เป็นต้น

ขั้นตอนที่ 3 Methanogenesis

กระบวนการในขั้นตอนนี้เกิดขึ้น โดยจุลินทรีย์กลุ่ม methanogens ที่สามารถสร้างก๊าซมีเทนได้ ซึ่งการบำบัดจำเป็นต้องควบคุมสภาวะแวดล้อมให้เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์กลุ่มสร้างกรดและกลุ่มที่สร้างมีเทน เพื่อให้เกิดทำงานได้อย่างต่อเนื่อง ปัจจัยที่สำคัญต่อแบคทีเรีย ได้แก่ สภาพไร้อากาศ อุณหภูมิ ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ สภาพต่าง กรดอินทรีย์ระเหย โลหะเป็นพิษ อัตราการเติมสารอินทรีย์ต่อวัน และเวลาในการบำบัด

ก๊าซชีวภาพที่เกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน โดยทั่วไปมีองค์ประกอบ CO_2 25-50%, H_2S 0-0.5%, แอมโมเนีย (NH_3) 0-0.05%, ไนโตรเจน (N_2) 0-5%, ซิลอกเซน (siloxanes) 0-50 mg/m^3 , น้ำ 1-5% และ CH_4 55-70% ซึ่งมีค่าพลังงาน 6.0-6.5 kWh/m^3 เทียบเท่า 0.60-0.65 $\text{L}_{\text{oil}}/\text{m}^3$ (Deublein and Steinhauser, 2008) นอกจากนี้ก๊าซชีวภาพอาจมีองค์ประกอบ CH_4 และ CO_2 อยู่ในช่วง 30–70% และ 20–60% ตามลำดับ (Nikiema et al., 2005) H_2S 100 ppm ถึง 2-3% (Janssen et al., 2009) ส่วนก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น มีองค์ประกอบ CH_4 $73.4 \pm 10.5\%$ และ H_2S 10,986-17,161 ppm (โรธานา หมดทัง, 2551) ซึ่งความเข้มข้นของ H_2S ควรไม่เกิน 500 ppm เพื่อหลีกเลี่ยงการกัดกร่อนเครื่องยนต์ สำหรับการผลิตไฟฟ้าด้วยก๊าซชีวภาพของ “Industriewater Eerbeek B.V.” ได้กำหนดความเข้มข้นของ H_2S ไม่เกิน 60 ppm (Janssen et al., 2009) ดังนั้นการกำจัด H_2S ในก๊าซชีวภาพจึงมีความสำคัญต่อการป้องกันการกัดกร่อนเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซชีวภาพเป็นเชื้อเพลิง

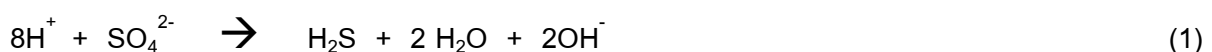


ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงของสารอินทรีย์ไปเป็นก๊าซมีเทนด้วยปฏิกิริยาชีวเคมีแบบไร้อากาศ
ที่มา : (Metcalf and Eddy, 2004)

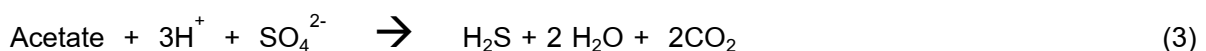
2.3 ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide)

H₂S เกิดจากกระบวนการหมักแบบไร้อากาศของน้ำเสียที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบดังเช่นในน้ำเสียรวมจากโรงงานผลิตน้ำยางข้น โดย anaerobic bacteria กลุ่มที่หายใจแบบใช้ซัลเฟตเป็นตัวรับอิเล็กตรอนตัวสุดท้าย (sulfate respiration) ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนอิสระ แบ่งได้ 2 แบบ ดังนี้

1. การรีดิวซ์ซัลเฟตเป็น H₂S โดยแบคทีเรียที่รีดิวซ์ซัลเฟต หรือ Desulfuricants ซึ่งเป็นกลุ่มออบลิเกตแอนแอโรบิกเจริญเติบโตในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนเท่านั้น แบคทีเรียกลุ่มนี้ได้แก่ *Desulfovibrio desulfuricans* เป็นต้น ดังสมการที่ 1



2. การรีดิวซ์ซัลเฟตเป็น H₂S โดยแบคทีเรีย *Desulfuromonas acetoxidans* ออกซิไดส์อะซิเตตและรีดิวซ์ซัลเฟตหรือซัลเฟต ดังสมการที่ (2) (Sawyer et al., 1994) และสมการที่ (3) (Brock and Madigan, 1991) ตามลำดับ



H₂S เป็นก๊าซพิษ ไม่มีสี มีกลิ่นเหม็นเหมือนไข่เน่า มีค่า Lower Explosive Limit (LEL) 4.3% v/v ค่า Upper Explosive Limit (UEL) 45 v/v หนักกว่าอากาศซึ่งมีค่าความถ่วงจำเพาะ 1.539 g/L ที่อุณหภูมิ 0 °C ละลายน้ำได้ด้วยค่าการละลาย 1 g ในน้ำ 242 mL ที่อุณหภูมิ 20 °C (Genium, 1999) ค่า Henry's constant = 47 MPa/molar fraction (Wang et al., 2005) เมื่อละลายน้ำมีการแตกตัวเป็น H₂S, HS⁻

และ S^{2-} ดังสมการที่ (4) และ (5) (Sawyer et al., 1994) เมื่อ pH สูงซัลไฟด์ส่วนมากจะอยู่ในรูป S^{2-} ส่วนที่ pH เป็นกลางส่วนมากจะอยู่ในรูป HS^- และ pH ต่ำมักอยู่ในรูป H_2S ซึ่งเป็นก๊าซที่ละลายน้ำ เป็นพิษต่อจุลินทรีย์อื่นๆ ในระบบบำบัดน้ำเสียและพร้อมที่จะระเหยจากน้ำส่งกลิ่นเหม็น โรงงานจึงใช้ปูนขาวเติมลงในบ่อเพื่อปรับสภาพ pH ให้สูงขึ้นและบรรเทาปัญหาเรื่องกลิ่น



2.4 การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์

เทคโนโลยีกำจัด H_2S แบ่งได้ 3 ประเภท ได้แก่ การกำจัดทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ ซึ่งระบบกายภาพและเคมีมีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดก๊าซเสีย แต่มีต้นทุนค่าพลังงาน สารเคมี และการกำจัดของเสียเพื่อใช้ในการเดินระบบกำจัดก๊าซเสียสูง ในขณะที่ระบบชีวภาพมีประสิทธิภาพต่ำกว่า แต่มีต้นทุนในการเดินระบบต่ำกว่า เนื่องจากใช้ปริมาณสารเคมีน้อย (สารอาหารจุลินทรีย์และสารปรับ pH) และแทบจะไม่มีของเสียเหลือที่ต้องนำไปกำจัด นอกจากนี้ยังได้กรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ pH 1-2 (Carlsen and Sonnevile, 2000; โรธานา หมาดทั้ง, 2551) ซึ่งควรได้รับการพัฒนาเพื่อให้สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตยางสกิม ดังนั้นการกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริกจากก๊าซชีวภาพด้วยกระบวนการทางชีวภาพเชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมีจึงเป็นอีกทางเลือกในการลดการปลดปล่อยของเสียด้วยการนำก๊าซชีวภาพกลับมาใช้เป็นพลังงานและกรดซัลฟูริกซึ่งเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตยางสกิมของอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น

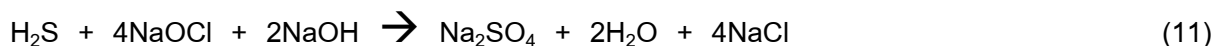
2.4.1 การดูดซึมทางเคมี (Chemical absorption)

เทคโนโลยีทางเคมีที่กำจัด H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพทางเคมีหลายวิธี อาทิ เทคโนโลยีในกลุ่ม sorption ซึ่ง dry sorption เป็นเทคนิคเก่าแก่ที่สุด ต่อมาได้พัฒนาเป็น liquid absorption ซึ่งเทคนิคทั้งสองเรียกรวมกันว่า chemical sorption มีจุดเด่นตรงที่สามารถควบคุมประสิทธิภาพการกำจัดได้ง่ายเพราะใช้สารเคมีทำปฏิกิริยา liquid absorption อาศัยหลักการสัมผัสและทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซและสารเคมีในสถานะของเหลว โดยสารมลพิษในอากาศจะเคลื่อนจากสภาวะก๊าซเข้าสู่สภาวะของเหลวแล้วทำปฏิกิริยาทางเคมีกับสารดูดซึม จึงทำให้ก๊าซที่ผ่านการบำบัดสะอาดขึ้น นอกจากนี้การดูดซึมทางเคมียังมีต้นทุนการก่อสร้างที่เหมาะสมและการดำเนินการที่เหมาะสมมากในการกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย potassium carbonate (K_2CO_3), sodium hydroxide (NaOH), Alcazid M และ methyldiethanolamine (Deublein and Steinhauser, 2008)

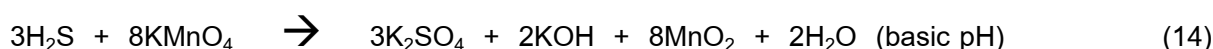
การกำจัด H_2S สามารถใช้ sodium hypochlorite, potassium permanganate และ hydrogen peroxide เป็นสารดูดซึม ปฏิกิริยาดังสมการที่ 11-16 หาก H_2S มีความเข้มข้นสูงมักใช้ sodium

hydroxide ทดแทนสารดังกล่าว (Metcalf and Eddy, 2004) และที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.25 mol/L มีความสามารถดูดซึมสูงสุด 2.6 และ 7.0 L_{gas}/L_{liquide} ตามลำดับ ในการกำจัด CO₂ เข้มข้น 10 % ที่อุณหภูมิปกติ และความดันบรรยากาศ (Georgiou et al., 2007)

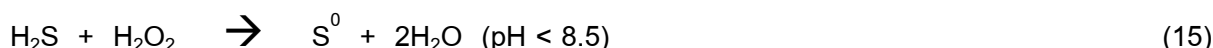
Sodium hypochlorite



Potassium permanganate



Hydrogen peroxide



Sodium hydroxide

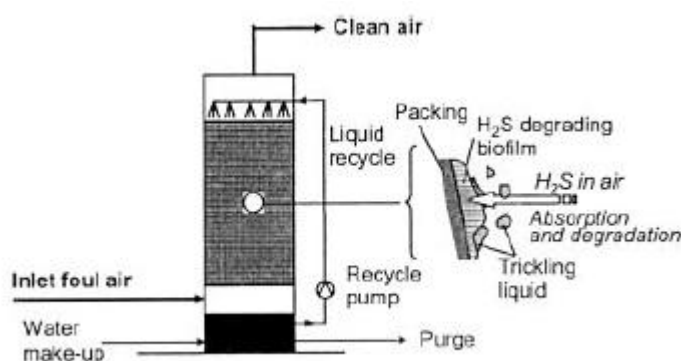


การกำจัด H₂S และ CO₂ พร้อมกันด้วยวิธีการดูดซึมทางเคมีนั้น มีการใช้สารดูดซึมหลายชนิด เช่น potassium carbonate (K₂CO₃), sodium hydroxide (NaOH), Alcazid M และ alkanolamine ซึ่งเป็นสารในกลุ่ม amine ได้แก่ monoethanolamine (MEA) diethanolamine (DEA) diisopropanolamine (DIPA) และ N-methyldiethanolamine (MDEA) (Jensen and Webb, 1995; Mandal and Bandyopadhyay, 2005) aqueous carbonate solution (Urban and Johnson, 1985) ซึ่งในปัจจุบัน MEA และ DEA นิยมใช้กันมากในการกำจัดก๊าซทั้งสองพร้อมกันจากก๊าซธรรมชาติและก๊าซในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะ DEA เป็นสารดูดซึมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการกำจัด H₂S ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน (Kohl and Riesenfeld, 1985) การผสม 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) กับ DEA ที่ความเข้มข้นรวม 3 kmol/m³ ร่วมกับการปรับสภาวะการไหลของสารดูดซึม สามารถเพิ่มอัตราการดูดซึม H₂S และ CO₂ ความเข้มข้น 1% และ 10 % ตามลำดับ ที่ความดันบรรยากาศและการเพิ่มอุณหภูมิจาก 20 °C จนถึง 40 °C จะทำให้การดูดซึม H₂S ลดลงในขณะที่การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น (Mandal and Bandyopadhyay, 2005) นอกจากนี้ก๊าซชีวภาพที่มีของแข็ง ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₄) ไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และออกซิเจน (O₂) เป็นองค์ประกอบ จะลดประสิทธิภาพการดูดซึมของสารกลุ่ม amine (Deublein and Steinhauser, 2008)

เมื่อพิจารณาต้นทุนการดูดซับทางเคมี พบว่าต้นทุนการก่อสร้างเหมาะสมและการดำเนินการเหมาะสมมากในการกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย potassium carbonate (K_2CO_3), sodium hydroxide (NaOH), Alcazid M และ methyldiethanolamine (Deublein and Steinhauser, 2008)

2.4.2 การกรองชีวภาพ (Biofiltration)

การกรองชีวภาพเป็นเทคโนโลยีการกำจัดสารมลพิษทางชีวภาพโดยใช้จุลินทรีย์ย่อยสลายมลสารให้เป็นสารที่มีพิษต่ำเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ ผลิตภัณฑ์อื่นๆ (by product) และชีวมวล (biomass) โดยทั่วไปการกรองชีวภาพสามารถแบ่งเป็น bioscrubber, biotrickling filter และระบบกรองทางชีวภาพ (biofilter) สำหรับการทำงานของ bioscrubber และ biotrickling filter นั้นก๊าซเสียจะละลายในของเหลวก่อนถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ที่อยู่ในสภาวะแขวนลอยหรือยึดเกาะวัสดุตัวกลาง ตามลำดับดังภาพที่ 2.3 ส่วนระบบกรองชีวภาพนั้น ก๊าซเสียจะไหลผ่านตัวกลางและถูกดูดซับเข้าสู่ฟิล์มจุลินทรีย์ที่ยึดเกาะบนตัวกลางเพื่อย่อยสลายมลสารในก๊าซ



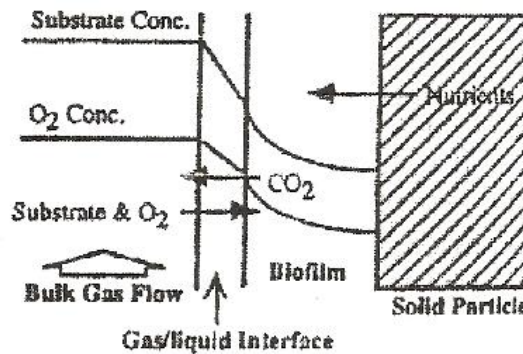
ภาพที่ 2.3 Biotrickling filter
(Gabriel and Deshusses, 2003)

การทำงานของ การกรองชีวภาพประกอบด้วยกระบวนการดูดซับ การดูดซับ การย่อยสลายและการปลดปล่อยก๊าซออกจากระบบ โดยการผ่านก๊าซเสียเข้าไปในระบบ ซึ่งจะเกิดการดูดซับ (absorption) บนพื้นผิวชุ่มน้ำของตัวกลาง (water film) และจุลินทรีย์ที่อาศัยอยู่ที่ผิวของตัวกลางจะรับพลังงานจากการออกซิไดส์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในก๊าซเสียที่ละลายในชั้นฟิล์มของน้ำ กระบวนการที่เกิดขึ้นบริเวณรอบๆ ผิวของไบโอฟิล์มในสภาวะที่มีสารอาหารและออกซิเจน (ภาพที่ 2.4) สามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน (Swanson and Loehr, 1997) ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 สารมลพิษที่อยู่ในก๊าซเสียได้แพร่กระจายผ่านเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางที่มีไบโอฟิล์มเกาะอยู่และผ่านชั้นของเหลวที่เคลือบบนผิวไบโอฟิล์ม

ขั้นตอนที่ 2 สารมลพิษได้แพร่ผ่านไปยังไบโอฟิล์มหรือกลุ่มของจุลินทรีย์

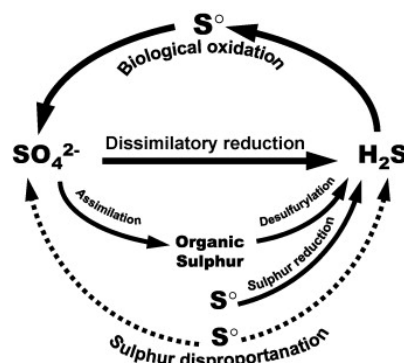
ขั้นตอนที่ 3 จุลินทรีย์ได้รับพลังงานจากการออกซิไดส์สารมลพิษในก๊าซเสียที่แพร่เข้าสู่เซลล์ พร้อมกับการใช้ก๊าซออกซิเจนในอากาศ และปล่อยผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ภายนอก



ภาพที่ 2.4 การทำงานของไบโอฟิล์ม

ที่มา : (Swanson and Loehr, 1997)

ระบบกรองชีวภาพสามารถกำจัด H_2S ได้ เนื่องจาก H_2S สามารถละลายน้ำและถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ดี (Devanny et al., 1999) ซึ่ง H_2S จะถูกออกซิไดส์ทางชีวภาพ (biooxidation) เป็นซัลเฟตหรือซัลเฟตโดยจุลินทรีย์ในกลุ่ม sulfur oxidizing bacteria (SOB) ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 วงจรซัลเฟต

ที่มา : (Tang et al., 2009)

ประสิทธิภาพของการกรองทางชีวภาพขึ้นอยู่กับลักษณะและความเข้มข้นของสารมลพิษที่จะกำจัด ชนิดของจุลินทรีย์ และสภาวะการเดินระบบเช่น ปริมาณออกซิเจน อุณหภูมิ pH ของระบบและระยะเวลาที่เก็บก๊าซ (retention time: RT) ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีความสำคัญต่อการส่งเสริมการออกซิไดส์ H_2S เป็นซัลเฟตหรือกรดซัลฟูริก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบ

โดยทั่วไประบบกรองชีวภาพมีองค์ประกอบหลักและการทำงานคล้ายคลึงกัน ประสิทธิภาพของระบบกรองชีวภาพยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซเสียที่เข้าระบบและค่า RT ด้วย ซึ่งถ้าความเข้มข้นของก๊าซเสียสูง อาจต้องเพิ่มปริมาตรถังปฏิกรณ์หรือค่า RT เพื่อให้จุลินทรีย์มีเวลาสัมผัสและทำปฏิกิริยากับสารมลพิษในก๊าซเสียมากขึ้น โดยค่า RT หาได้จากสมการที่ (6) (Devinny et al., 1999)

$$RT = \frac{V \times P}{Q} \quad (6)$$

เมื่อ	RT	=	ระยะเวลาที่กักเก็บก๊าซในชั้นตัวกลาง (s)
	V	=	ปริมาตรชั้นตัวกลาง (m ³)
	P	=	ความพรุนของชั้นตัวกลาง
	Q	=	อัตราการไหลของก๊าซ (m ³ /hr)

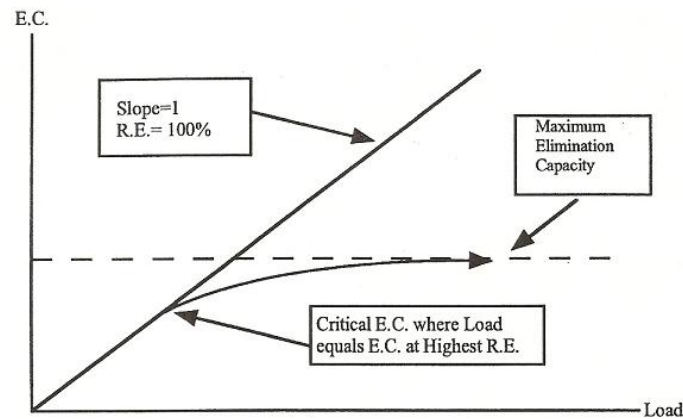
ประสิทธิภาพของแต่ละระบบกรองชีวภาพแตกต่างกัน ซึ่งทำให้ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับระบบกรองชีวภาพอื่นได้ ดังนั้นความสามารถในการกำจัดก๊าซเสีย (eliminate capacity, EC) จึงเป็นอีกดัชนีชี้วัดประสิทธิภาพของแต่ละระบบ ซึ่งสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ โดยค่า EC หาได้จากสมการที่ (7) (Devinny et al., 1999)

$$EC = \frac{(C_{in} - C_{out}) \times Q}{V} \quad (7)$$

เมื่อ	EC	=	ความสามารถในการกำจัดมลสาร (g/m ³ /hr)
	C _{in}	=	ความเข้มข้น H ₂ S ในก๊าซที่เข้าระบบกรองชีวภาพ (g/m ³)
	C _{out}	=	ความเข้มข้น H ₂ S ในก๊าซที่ออกจากระบบกรองชีวภาพ (g/m ³)
	Q	=	อัตราการไหลของก๊าซที่เข้าระบบ (m ³ /hr)
	V	=	Empty bed volume (m ³)

EC คือ ปริมาณมลสารที่ถูกกำจัดต่อหน่วย Empty bed volume ต่อชั่วโมง และจากภาพที่ 2.6 แสดงค่า maximum EC (EC_{max}) หรือความสามารถในการกำจัดก๊าซเสียสูงสุดของระบบกรองชีวภาพ ส่วนค่า critical EC (EC_{cri}) หรือความสามารถในการกำจัดก๊าซเสียเมื่อใส่ load สูงสุดที่ระบบยังคงมี RE เท่ากับ 100% โดยสังเกตได้จากกราฟทั้งสองเส้นที่เชื่อมติดกันก่อนแยกออกจากกัน เช่น การกำจัด H₂S ด้วย *Thiobacillus thioparus* CH11 พบว่าเมื่อใส่ load เท่ากับ 25 gS/m³/hr ระบบกรองชีวภาพมี RE 100% แต่เมื่อเพิ่ม load เป็น 33 gS/m³/hr RE ลดลงเหลือ 70% ดังนั้น เพื่อให้ระบบมี RE เท่ากับ 100% จึงควรเพิ่มปริมาตรถังปฏิกรณ์หรือเพิ่มค่า RT นอกจากนี้ที่ค่า RT เท่ากับ 28-140 s และความเข้มข้น H₂S เข้าระบบเท่ากับ 60 ppm ทำให้ระบบมี RE 98% (Chung et al., 1996) เมื่อศึกษาการ

กำจัด H_2S ด้วย *Thiobacillus thiooxidans* โดยใช้ porous lava เป็นตัวกลาง ความเข้มข้น H_2S เข้าระบบ 900 ppm RE ของระบบกรองชีวภาพเท่ากับ 99.99% และ RT เท่ากับ 12 s (Cho et al., 2000) แต่สำหรับการวิจัยในครั้งนี้ นำก๊าซชีวภาพที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมน้ำยางข้นซึ่งมีความเข้มข้นไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ในช่วง 10,986-17,161 ppm (โรฮานา หมาดทั้ง, 2551) ซึ่งสูงกว่างานวิจัยอื่นๆ มาก ดังนั้นจึงต้องกำหนดค่า RT ที่สูงกว่าเพื่อให้ระบบสามารถกำจัด H_2S ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า EC และความเข้มข้นก๊าซเสียเข้าระบบ
ที่มา : (Devinny et al., 1999)

Sulfur oxidizing bacteria (SOB) เป็นกลุ่มแบคทีเรียที่ออกซิไดซ์ H_2S ทางชีวภาพ มี 2 กลุ่มคือ chemolithotroph และ photoautotroph แบคทีเรียทั้งสองกลุ่มใช้ซัลไฟด์เป็นตัวให้อิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นซัลเฟตและซัลเฟต แบคทีเรียกลุ่ม chemolithotroph ใช้ออกซิเจนหรือไนโตรเจนและไนไตรต์ ในขณะที่ photoautotroph ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Tang et al., 2009)

Phototrophic bacteria ย่อยสลายซัลไฟด์ในสภาวะไร้อากาศโดยแบคทีเรียในกลุ่ม green sulfur bacteria และ purple sulfur bacteria ซึ่งใช้ H_2S เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเพื่อรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ซัลเฟต คาร์โบไฮเดรต และน้ำ เป็นผลิตภัณฑ์ใน photosynthesis reaction (Tang et al., 2009)

Chemolithotrophic bacteria บางครั้งเรียกว่า colorless sulfur bacteria แบ่งได้ 4 กลุ่ม คือ chemolithotrophs, facultative chemolithotrophs, chemolithoheterotrophs และ chemoorganoheterotrophs ซึ่งซัลไฟด์ ซัลเฟตและไทโอซัลเฟตถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟตโดยแบคทีเรียกลุ่ม chemolithotrophics sulfur oxidizer เช่น *thiobacillus*, *thiomicrospira* เป็นต้น ซึ่งเจริญเติบโตได้ในช่วง pH 1 ถึง 9 (Tang et al., 2009) pH ต่ำกว่า 3 มักจะปรากฏแบคทีเรียจำพวก *T. thiooxidans* มากที่สุด (Devinny et al., 1999) และ *thiobacillus* เป็นแบคทีเรียเพียงกลุ่มเดียวที่สามารถอาศัยอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 4 ถึง 90°C (Tang et al., 2009)

การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้นนั้น ได้มีการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพโดยจุลินทรีย์จากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น ใช้ granular activated carbon เป็นตัวกลาง เมื่อความเข้มข้นเข้าระบบ 200-4000 ppm พบว่า RE สูงกว่า 98% และ EC 125 g H_2S /m³/hr

พบแบคทีเรีย *Pseudomonas stutzeri* A1501 และ *Microbacterium oxydans* strain S28n. (Rattanapan et al., 2009) ในงานวิจัยอื่นได้มีการรายงานว่า *Thiobacillus thiooxidans* เป็นแบคทีเรียที่มีบทบาทความสำคัญต่อการกำจัด H_2S ในระบบกรองชีวภาพ (Sercu et al., 2006) นอกจากนี้ยังมี SOB ชนิดอื่นๆ ที่ได้เคยมีการศึกษาดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชนิดแบคทีเรียที่ใช้ในการศึกษาการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ

ชนิดจุลินทรีย์	อ้างอิง
<i>Thiobacillus</i> sp.IW	(Oh et al., 1998)
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	(Cho et al., 2000)
<i>Thiobacillus thioparus</i>	(Aroca et al., 2007; V.L. Barbosa, 2006)
<i>Thiobacillus thioparus</i> CH11	(Chung et al., 1996)
<i>Thiobacillus thioparus</i> ATCC23645	(Oyarzún et al., 2003)
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	(Ebrahimi et al., 2003; Pagella and De Faveri, 2000)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> TAS	(Lee et al., 2005)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	(Aroca et al., 2007; Duan et al., 2005; Lee et al., 2006)
<i>Thiobacillus novellus</i> SRM	(Myung Cha et al., 1999)
<i>Thiobacillus</i> spp.	(Degorce-Dumas et al., 1997)

การออกซิไดส์ H_2S โดย SOB หากมีออกซิเจนไม่เพียงพอจะเกิดการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ทำให้ได้ซัลเฟอร์ดั่งสมการที่ (8) ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นซัลเฟตในสภาวะที่มีออกซิเจนเพียงพอ ดังสมการที่ (9) (Oyarzún et al., 2003) หรือถูกออกซิไดส์เป็นกรดซัลฟูริกซึ่งเป็นการออกซิเดชันสมบูรณ์ (complete oxidation) ดังสมการที่ (10) (Brock and Madigan, 1991) การกำจัด H_2S ใน fluidized bed พบว่าปริมาณออกซิเจนละลายสูงกว่า 0.1 mg/L จะทำให้เกิดการออกซิเดชันสมบูรณ์ทางชีวภาพได้ซัลเฟตหรือกรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ที่ load ระบบ 0.13-1.6 kgS/m³/d มี RE 90% (Annachhatre and Suktrakoolvait, 2001) ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการนำกรดซัลฟูริกไปใช้ประโยชน์



pH เป็นปัจจัยสำคัญต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของกรรกรองชีวภาพ ดังเช่นการกำจัด H_2S ด้วย cross-flow horizontal biotrickling filter โดยใช้ SOB แบบผสม ซึ่งมี *Acidithiobacillus thiooxidans* เป็นตัวเด่นเกาะอยู่บน activated carbon ซึ่งเป็นตัวกลางของระบบ พบว่า EC_{max} เท่ากับ 133 gH₂S/m³ hr ที่อัตราการไหลของก๊าซ 900 m³/m³ hr (ความ

เข้มข้น H_2S เข้าระบบ 92 ppm) นอกจากนี้จุลินทรีย์กลุ่มดังกล่าวยังสามารถทำงานได้ที่ระดับ pH 4.5 ถึง 1 อย่างไรก็ตามที่ pH ของระบบต่ำกว่า 1 ประสิทธิภาพการกำจัดซัลไฟด์ลดลง เนื่องจากความเป็นกรดสูงได้ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ทำให้จุลินทรีย์ในระบบลดลง และการเปลี่ยนแปลง pH ในช่วง 1 ถึง 3.6 ยังเป็นอีกสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพของระบบลดลง เนื่องจากจุลินทรีย์ไม่สามารถปรับตัวได้ทันต่อสภาวะการเปลี่ยนแปลง pH จึงทำให้มีจำนวนจุลินทรีย์ลดลงอย่างรวดเร็ว (Duan et al., 2005) สอดคล้องกับการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพชนิดตัวกลาง 3 ชั้น ที่ความเข้มข้นเข้าระบบ 40 g/m^3 ตัวกลางชั้นล่างมีการสะสมของกรดซัลฟูริกทำให้ pH ต่ำลง ส่งผลให้ RE ลดต่ำกว่า 90% (Elías et al., 2000) ส่วน *A.thiooxidans* strain AZ11 สามารถออกซิไดซ์ซัลเฟอร์และซัลไฟด์ได้ที่ pH ในระบบต่ำ ด้วยอัตราการออกซิไดซ์ซัลเฟอร์สูงสุด $21.2 \text{ gS/g dry cell}$ ในขณะที่มีปริมาณซัลเฟตในระบบ 4.2 g sulfate/L นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดการออกซิไดซ์ที่สมบูรณ์ได้เมื่อความเข้มข้นซัลไฟด์เข้าระบบ 2,000 ppm ที่ load ของซัลไฟด์เข้าระบบ $670 \text{ g/m}^3\text{hr}$ (Lee et al., 2006)

อุณหภูมิเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการกรองทางชีวภาพ ช่วงอุณหภูมิ $30\text{-}40^\circ\text{C}$ มีความเหมาะสมสำหรับกำจัด H_2S ด้วย *Thiobacillus* sp.IW ที่ pH 7 ด้วยความเข้มข้นเข้าระบบ 50-200 ppm และอัตราการไหล 1-2 L/min มี RE มากกว่า 94% และ EC_{max} เท่ากับ $770 \text{ mgH}_2\text{S/L/min}$ (Oh et al., 1998) การเดินระบบ biotrickling filter โดยทั่วไปควบคุมอุณหภูมิค่าต่ำกว่า 40°C การให้กลูโคสและกลูตามิคแก่ระบบจะทำให้เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ในอุณหภูมิสูงถึง 70°C ซึ่งพบว่าสามารถกำจัด H_2S สูงสุด $40 \text{ gH}_2\text{S/m}^3$ ที่ pH 4.0-5.0 (Datta et al., 2007)

ลักษณะการออกแบบของระบบกรองชีวภาพเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S อาทิเช่นการออกแบบระบบกรองชีวภาพเพื่อกำจัด H_2S ออกจากก๊าซชีวภาพที่มีก๊าซมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักที่ผลิตจากมูลวัว ระบบกรองชีวภาพมีลักษณะทรงกระบอก ใช้วัสดุสังเคราะห์ (พลาสติก) และวัสดุธรรมชาติ (ปุ๋ย เปลือกไม้ พืช) เป็นตัวกลาง ขณะเดินระบบมีการพ่นน้ำจากด้านบนให้ไหลผ่านตัวกลางตลอดเวลา เพื่อให้ความชื้นแก่จุลินทรีย์และปรับ pH ของระบบให้เป็นกลาง ก๊าซชีวภาพไหลจากด้านล่างผ่านชั้นตัวกลางขึ้นไปด้านบน สุดท้ายจะได้ก๊าซชีวภาพที่มี H_2S ต่ำ สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง (Daly, 2005) การศึกษาการกำจัด H_2S ความเข้มข้น $2327 \pm 98 \text{ ppm}$ และ RT 40 s ด้วยระบบกรองชีวภาพแบบอากาศไหลขึ้น ใช้ตัวกลางเปลือกมะพร้าวชั้นเดียว สูง 35 cm และเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 5 cm ในขณะที่เดินระบบใช้น้ำซีรั่มสกิมไหลหมุนเวียนเพื่อให้ความชื้นแก่ระบบ พบว่าจุลินทรีย์กลุ่ม Autotroph มีปริมาณน้อยที่สุดบริเวณชั้นกลางของตัวกลาง ($2.7 \times 10^7 \text{ CFU}$) เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นบน ($5.7 \times 10^8 \text{ CFU}$) และชั้นล่าง ($4.5 \times 10^8 \text{ CFU}$) เนื่องจากได้รับ H_2S ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานของจุลินทรีย์น้อยกว่าชั้นล่างสุดและการหมุนเวียนของซีรั่มในระบบทำให้จุลินทรีย์บางส่วนไหลไปตามกระแสของซีรั่มสะสมยังส่วนบนของชั้นตัวกลาง (โรฮานา หมาดทึง, 2551)

การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพแบบตัวกลางวัสดุการเกษตร 3 ชั้น ที่อัตรา H_2S เข้าระบบ 10 ถึง $40 \text{ g/m}^3\text{hr}$ ช่วงอุณหภูมิ $20\text{-}25^\circ\text{C}$ พบว่ามีประสิทธิภาพการกำจัด H_2S สูงกว่า 90% เมื่อพิจารณาการทำงานของแต่ละชั้นตัวกลาง ชั้นบนมีอุณหภูมิสูงสุดและได้รับ H_2S มากที่สุดทำให้จุลินทรีย์เจริญเติบโตมากกว่าชั้นล่าง นอกจากนี้ความดันลดของระบบยังมีค่า 3 cm WC.

ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน 25 cm WC. เพราะการแบ่งตัวกลางเป็น 3 ชั้น ทำให้ลดการอัดตัวของชั้นตัวกลางและลดการอุดตันของจุลินทรีย์ (Elías et al., 2000) นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาระบบกรองชีวภาพ 2 ชุดเชื่อมต่อกัน เพื่อกำจัดก๊าซเสียผสม H_2S , dimethyl sulfide, mercaptane และ carbon disulfide โดยใช้จุลินทรีย์ *Thiobacillus sp.* TJ330 DSM 8985 แขนงลอยในของเหลวและยึดเกาะบนถ่านหินซึ่งเป็นตัวกลาง ในการเดินระบบก๊าซเสียจะถูกพ่นให้เป็นฟองในของเหลว เพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ก๊าซเสียด้วยจุลินทรีย์ที่แขวนลอย จากนั้นปัมของเหลวขึ้นไปด้านบนของระบบกรองชีวภาพทั้ง 2 ชุด แล้วพ่นให้ไหลผ่านตัวกลางลงสู่ด้านล่าง ส่วนก๊าซเสียที่ไม่ละลายในของเหลว จะระเหยขึ้นจากของเหลว แล้วไหลผ่านตัวกลางจากส่วนบนลงสู่ด้านล่าง เกิดการออกซิไดซ์ระหว่างชั้นตัวกลาง จากนั้นไหลเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพชุดที่ 2 เพื่อออกซิไดซ์ก๊าซเสียครั้งสุดท้ายจึงได้ก๊าซที่สะอาดขึ้น (Hartikainen et al., 1995)

ตัวกลาง (Media) เป็นวัสดุสำหรับให้จุลินทรีย์ยึดเกาะ เป็นองค์ประกอบที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซชีวภาพ วัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวกลาง เช่น ปุ๋ยหมัก ถ่านกัมมันต์ เปลือกไม้ เปลือกหอย ชี้อัด ไยมะพร้าว หรือเป็นวัสดุแบบผสม เป็นต้น โดยวัสดุต่างชนิดกันจะให้ประสิทธิภาพในการบำบัดก๊าซเสียที่ต่างกัน ลักษณะที่เหมาะสมของตัวกลางที่ใช้ในระบบกรองชีวภาพ ดังนี้

- มีความพรุนสูง ทำให้ตัวกลางสามารถดูดซับน้ำได้มาก หรือเก็บกักความชื้นได้ดี ซึ่งค่าความชื้นควรอยู่ระหว่าง 40-80% โดยน้ำหนัก (Devinny et al., 1999) ถ้าตัวกลางมีความชื้นน้อยเกินไปจะส่งผลต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ ทำให้จำนวนจุลินทรีย์ลดลง แต่ถ้าตัวกลางมีความชื้นมากเกินไป จะทำให้เกิดความดันลดสูงขึ้น เนื่องจากจำนวนจุลินทรีย์มีความหนาแน่นมาก ส่งผลให้เกิดการอุดตันของตะกอนจุลินทรีย์ในระบบกรองชีวภาพ
- มีโครงสร้างคงตัว เพื่อป้องกันการย่อยสลายโดยธรรมชาติ ซึ่งทำให้ต้องเปลี่ยนตัวกลางบ่อยๆ
- มีพื้นผิวสัมผัสมาก เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้จุลินทรีย์ยึดเกาะ ส่งผลให้จุลินทรีย์สามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซเสียได้มาก
- มีพื้นผิวสัมผัสหยาบ เนื่องจากการเกิดไบโอฟิล์มมีแนวโน้มเกิดได้ดีในวัสดุที่มีพื้นผิวหยาบมากกว่าวัสดุที่มีผิวเรียบ

2.5 การผลิตกรดซัลฟูริกทางชีวภาพ (Biological sulfuric production)

การกำจัด H_2S ด้วยวิธีทางชีวภาพ ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนเพียงพอ ทำให้ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นซัลเฟตหรือกรดซัลฟูริก ดังเช่นการกำจัด H_2S จากก๊าซผสมที่ออกมาจากรอยแยกของเปลือกโลก ความเข้มข้น 4,000 ppm ด้วย bioscrubber 2 ชุดทดลองเชื่อมต่อกัน ระหว่างการเดินระบบอัตราหมุนเวียนน้ำและสารอาหาร 100 g/min อุณหภูมิ 25-45°C พบว่าจุลินทรีย์ออกซิไดส์ H_2S เป็นซัลเฟตหรือกรดซัลฟูริกได้เกือบ 100% โดยทำให้อาหารเลี้ยงเชื้อที่หมุนเวียนในระบบมี pH ลดลงจนเหลือประมาณ 1-2 (Carlsen and Sunneville, 2000) การกำจัด H_2S ในก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากระบบบำบัดน้ำ

เสียของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้นด้วยระบบกรองชีวภาพที่ใช้เปลือกมะพร้าวเป็นตัวกลางและจุลินทรีย์จากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น ความเข้มข้นของ H_2S และ CH_4 10,986-17,161 ppm และ 73.4 ± 10 % ตามลำดับ ถูกเจือจางด้วยอากาศอัตราส่วน 1 : 4 และควบคุมความชื้นด้วยการหมุนเวียนน้ำซีรั่มที่มีปริมาณซัลเฟต $6,270 \pm 453$ mg/L และ pH of 2.54 ± 0.02 ผลการศึกษาพบว่าที่ RT 40 s สามารถผลิตซัลเฟตได้ความเข้มข้น $26,390 \pm 1,091$ mg/L เทียบเท่ากับกรดซัลฟูริก 0.039 ± 0.003 mol และมีประสิทธิภาพ 81.9% ในการกำจัด H_2S จนมีความเข้มข้นต่ำกว่า 500 ppm อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของมีเทนมีค่าต่ำกว่า 60% ซึ่งไม่สามารถนำก๊าซชีวภาพไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตพลังงานไฟฟ้าและไม่มีผลการรายงานความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการศึกษานี้ อยู่ภายใต้โครงการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมน้ำยางพาราชั้นโดยระบบหมักไร้อากาศซัลไฟโดเจเนออัตราสูงและการผลิตกรดซัลฟูริกจากก๊าซชีวภาพเสีย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

ดังนั้นการศึกษากำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกครั้งนี้ จึงเป็นการพัฒนาระบบกรองชีวภาพให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริกความเข้มข้นสูงขึ้นพร้อมกับการใช้ระบบดูดซึมทางเคมีเพื่อเพิ่มค่าพลังงานของก๊าซชีวภาพให้สูงขึ้น

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

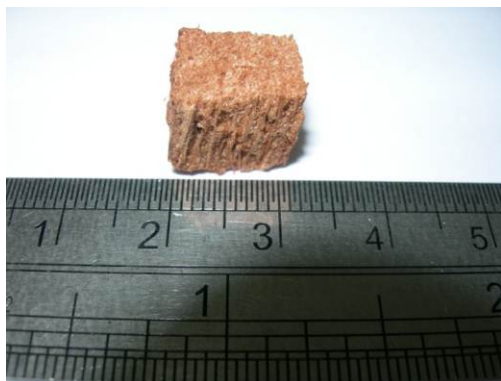
3.1.1 ก๊าซชีวภาพ และของเหลวหมุนเวียน

ก๊าซชีวภาพจากระบบ Sulfate reduction reactor (SRR) และของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพ เป็นน้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมผลิต น้ำยางข้น จำกัด ตำบลบ้าน อำเภोजะนะ จังหวัดสงขลา

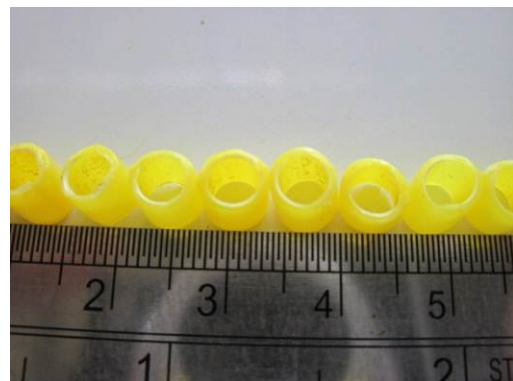
3.1.2 น้ำเสียสำหรับเพาะเชื้อ ใช้น้ำเสียก่อนเข้าระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ของ บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น จำกัด ตำบลบ้าน อำเภोजะนะ จังหวัดสงขลา

3.1.3 ตัวกลางของระบบกรองชีวภาพ

ตัวกลางสำหรับระบบกรองชีวภาพ เป็นเปลือกมะพร้าว รูปทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัส ขนาด $1 \times 1 \times 1$ cm³ และ Rachig ring ซึ่งเป็นพลาสติกทรงกระบอก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 cm และ ยาว 0.5 cm (ดังภาพที่ 3.1) อัตราส่วนผสม 8 :1 โดยปริมาตร



ตัวกลางเปลือกมะพร้าว



ตัวกลาง Rachig ring

ภาพที่ 3.1 ตัวกลางสำหรับระบบกรองชีวภาพ

3.1.4 ถังเก็บก๊าซชีวภาพ (Tedlar bag) ขนาด 3 L ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ถังเก็บก๊าซชีวภาพ Tedlar bag

3.1.5 Peristaltic pump ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 Peristaltic pump

3.1.6 Aerator ดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 Aerator

3.1.7 pH meter ยี่ห้อ Eutech รุ่น Cyberscan pH 300 ดังภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 pH meter

3.1.8 เครื่องวัดออกซิเจนละลาย ยี่ห้อ YSI model 52 ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 DO meter

3.1.9 เครื่องวัดก๊าซชีวภาพ portable gas analyzer รุ่น Biogas check ดังภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 เครื่องวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ

3.1.10 เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (Colorimeter) ยี่ห้อ HACH รุ่น DC/690 และสารเคมีที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟต (กรดซัลฟูริก) ดังภาพที่ 3.8



Colorimeter สำหรับวัดซัลเฟตในน้ำ

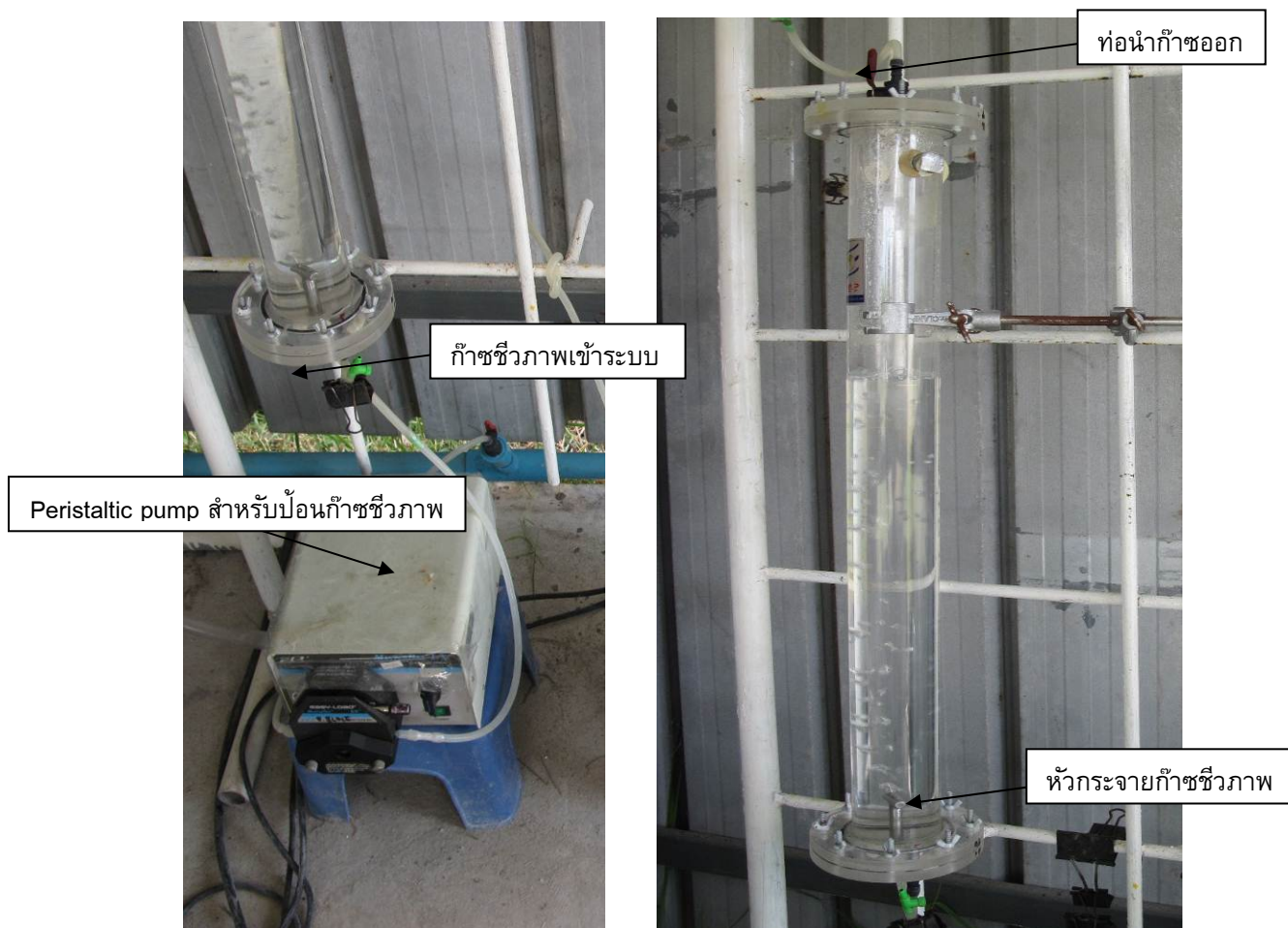


สารเคมีสำหรับวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟต

ภาพที่ 3.8 Colorimeter และสารเคมีสำหรับวิเคราะห์ซัลเฟต

3.1.11 แบบจำลองระบบดูดซึมทางเคมี

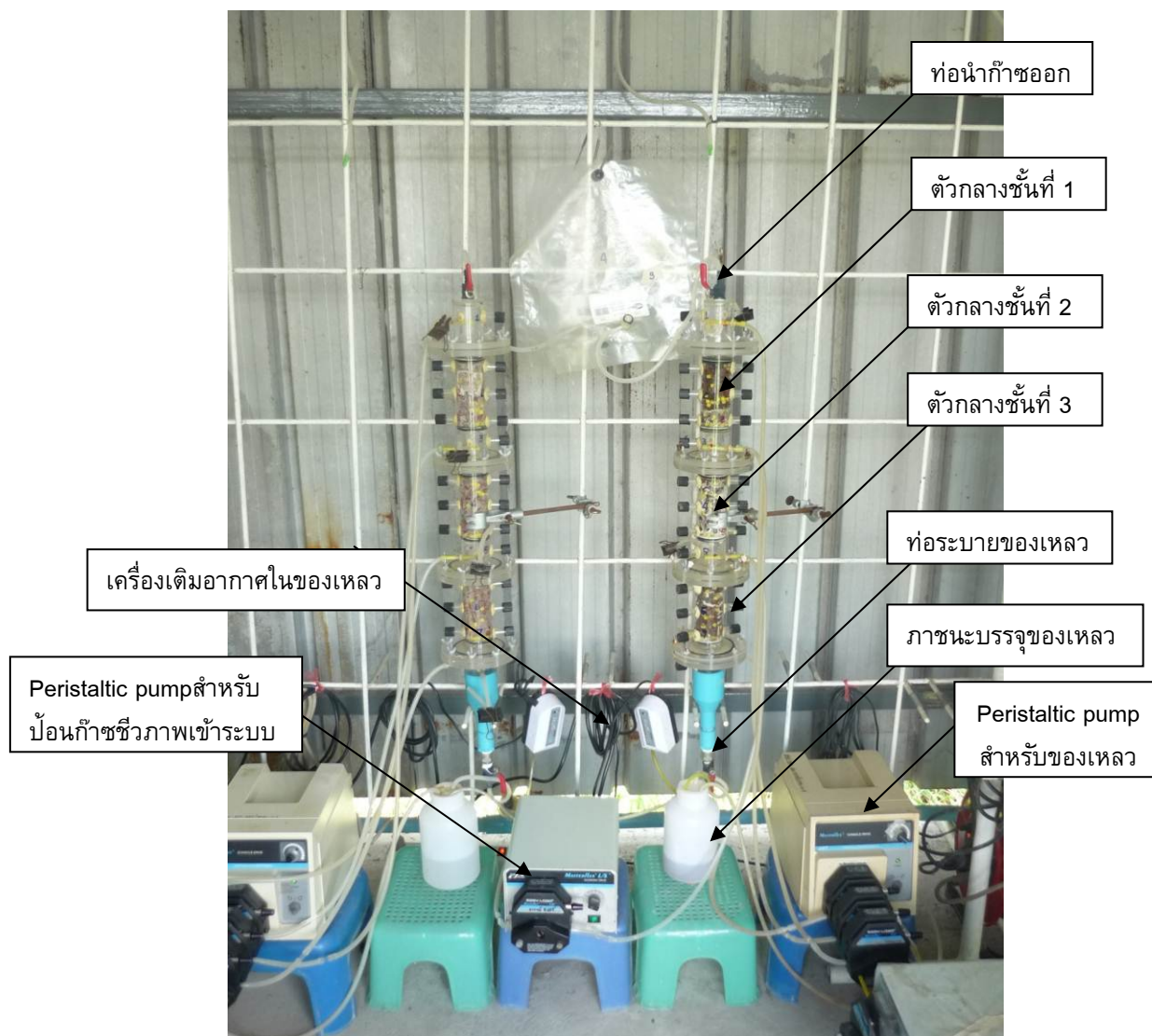
ถึงปฏิกรณ์ชุดดูดซึมทางเคมี จำนวน 1 ชุด สร้างจากอะคลิริกซึ่งเป็นวัสดุทนกรดทนกรดบอกล เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6.4 cm สูง 65 cm ปริมาตร 2.1 L ปริมาตรและความสูงของสารดูดซึม 1.5 L และความสูง 46.6 cm ตามลำดับ ขณะทำงานป้อนดูดก๊าซไหลเข้าด้านบนผ่านหัวพ่นก๊าซด้านล่างใต้ผิวสารดูดซึมเพื่อให้ก๊าซชีวภาพทำปฏิกิริยากับสารดูดซึม จนกระทั่งสารดูดซึมอิ่มตัวด้วยก๊าซ ก๊าซสะอาดแทรกขึ้นจากสารดูดซึมผ่านท่อระบายด้านบน ดังภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 แบบจำลองถึงปฏิกรณ์ระบบดูดซึมทางเคมี

3.1.12 แบบจำลองระบบกรองทางชีวภาพ

แบบจำลองระบบกรองชีวภาพผลิตด้วยวัสดุอะคลีริกใสทรงกระบอก ซึ่งเป็นวัสดุทนกรด เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4.4 cm สูง 66.1 ซม. ปริมาตร 10,053 cm³ ภายในถึงปฏิกรณ์บรรจุตัวกลางกามะพร้าวที่ผ่านการตรึงจุลินทรีย์ จำนวน 3 ชั้น แต่ละชั้นมีความสูง 10 cm และปริมาตร 152.1 cm³ ความสูงของชั้นตัวกลางรวม 30 cm และปริมาตรตัวกลางรวม 3 ชั้น เท่ากับ 456.3 cm³ ภาชนะบรรจุของเหลวหมุนเวียนมีขนาด 1,000 cm³ ซึ่งบรรจุของเหลวปริมาตร 500 cm³ ดังภาพที่ 3.10



ภาพที่ 3.10 แบบจำลองถึงปฏิกรณ์ระบบกรองชีวภาพ

การทำงานของระบบกรองชีวภาพ ระบบการเคลื่อนที่ของก๊าซชีวภาพและของเหลวเป็นแบบไหลสวนทาง (counter current mode) ซึ่งก๊าซชีวภาพถูกดูดด้วย peristaltic pump ผ่านท่อนำเข้าสู่ถึงปฏิกรณ์ทางด้านล่าง แล้วไหลขึ้นสู่ด้านบนโดยผ่านตัวกลางที่มีจุลินทรีย์เกาะอยู่โดยรอบ ในขณะที่เดียวกันของเหลวที่บรรจุในภาชนะด้านล่างถึงปฏิกรณ์ที่ได้รับออกซิเจนด้วยการเติมอากาศโดยปั๊มอากาศถูกดูดด้วย peristaltic pump เข้าสู่ถึงปฏิกรณ์ด้านบนของตัวกลางทุกชั้น แล้วกระจายไหลผ่านช่องว่างระหว่างตัวกลางซึ่งบริเวณนี้ ไฮโดรเจนซัลไฟด์แพร่เข้าสู่ฟิล์มจุลินทรีย์ แล้วเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพกลายเป็นกรดซัลฟูริก ก๊าซชีวภาพที่ผ่านการกำจัด H_2S แล้ว ไหลออกจากถึงปฏิกรณ์ทางท่อระบายด้านบน ส่วนของเหลวไหลจากชั้นตัวกลางลงสู่ภาชนะรองรับด้านล่าง เพื่อรับการเติมออกซิเจน แล้วถูกหมุนเวียนกลับสู่ถึงปฏิกรณ์จนกระทั่ง pH มีค่าประมาณ 0.5 ถ้วยของเหลวออก แล้วบรรจุของเหลวใหม่ ปริมาตร 500 mL จากนั้นจึงเดินระบบต่อ

3.1.13 อาคารติดตั้งระบบกำจัด H₂S

อาคารติดตั้งระบบกำจัด H₂S ดังภาพที่ 3.11 เป็นอาคารชั่วคราวตั้งอยู่ที่ บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด อำเภอจะนะ จังหวัดสงขลา ใช้เพื่อติดตั้ง และเดินระบบดูดซึมทางเคมี และระบบกรองชีวภาพ



ภาพที่ 3.11 อาคารติดตั้งระบบดูดซึมทางเคมี และระบบกรองชีวภาพ

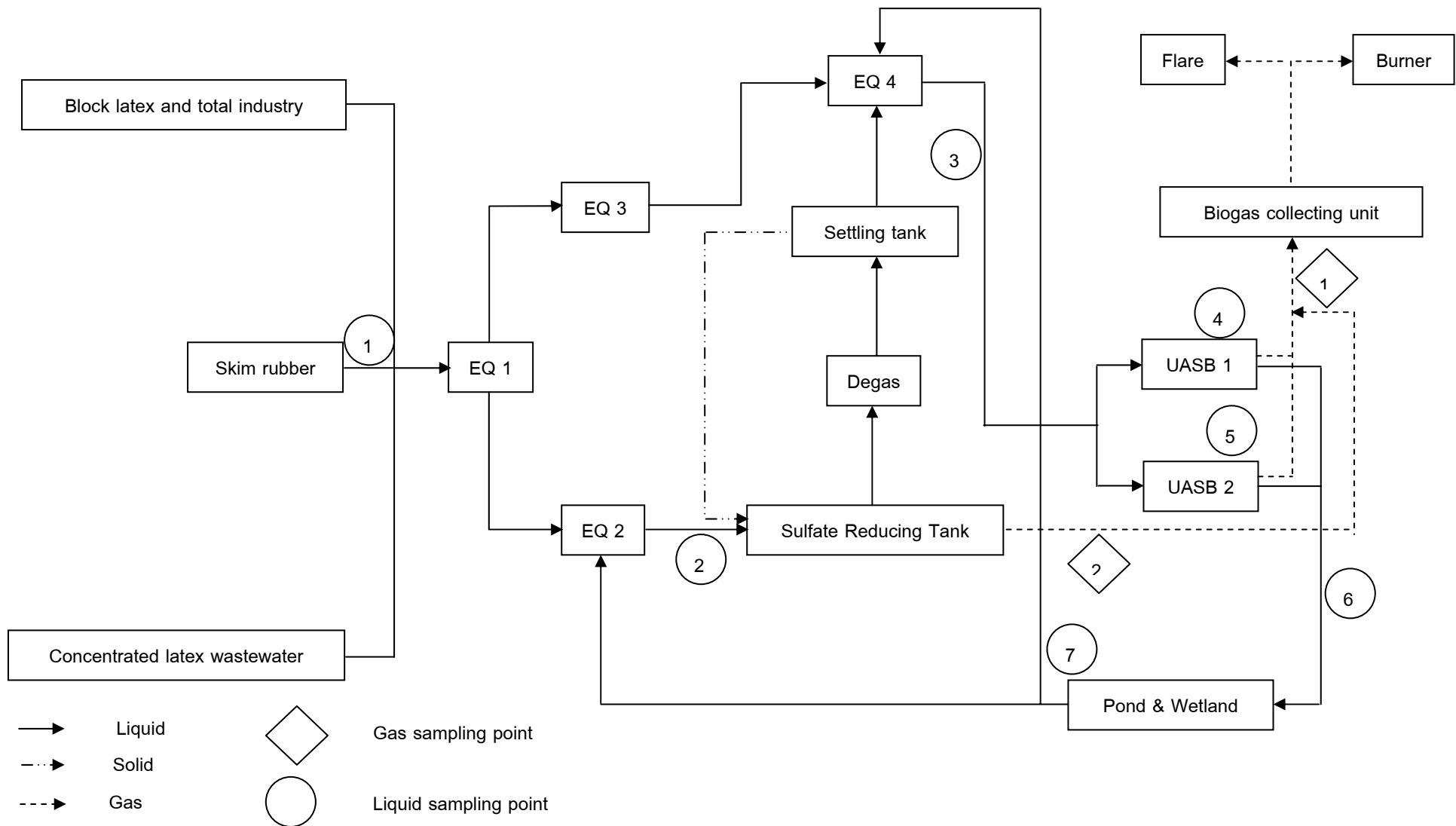
3.2 วิธีวิจัย

3.2.1 สํารวจข้อมูลเบื้องต้นของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ และสมบัติก๊าซชีวภาพ

ทำการสำรวจสมบัติน้ำเสีย และองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ (ตารางที่ 3.1) จากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ซึ่งประกอบด้วยระบบ Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) Sulfate reduction reactor (SRR) และหน่วยอื่นๆ (ดังภาพที่ 3.12) ที่ บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด ต.บ้านนา อ.จะนะ จ.สงขลา

ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ และวิธีวิเคราะห์ลักษณะน้ำเสียและก๊าซชีวภาพ

น้ำเสียและก๊าซชีวภาพ	พารามิเตอร์	วิธีการ	อ้างอิง
น้ำเสีย			
- น้ำเสียเข้าระบบ sulfate reduction reactor	pH	pH meter	(APHA et al., 1998)
- น้ำเสียออกจาก sulfate reduction reactor	COD	Close reflux	(APHA et al., 1998)
- น้ำเสียออกจาก desulfide reactor	Sulfate	HACH colorimeter	-
- น้ำเสียออกจาก Upflow anaerobic sludge blanket	TKN	Total Kjeldahl method	(APHA et al., 1998)
- น้ำเสียจาก Polishing pond	Total sulfide	Gravimetric method	(APHA et al., 1998)
ก๊าซชีวภาพจาก sulfate reduction reactor และ Upflow anaerobic sludge blanket	CH ₄	Biogas portable analyzer	-
	CO ₂		
	O ₂		
	H ₂ S	Cadmium sulfide	(Jacob, 1960)



ภาพที่ 3.12 ระบบผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียของ บริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด

3.2.2 ศึกษาการกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี

เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพ โดยระบบดูดซึมทางเคมีที่สภาวะความดันบรรยากาศ ด้วยสารดูดซึม 4 ชนิด แยกกัน คือ น้ำ, sodium hydroxide (NaOH), potassium carbonate (K_2CO_3) และ diethanol amine (DEA) ที่ความเข้มข้นสารดูดซึม 0.01 0.05 และ 0.1 mol/L และความเร็วก๊าซชีวภาพ 0.1 0.2 และ 0.3 cm/s (เทียบเท่าอัตราไหลก๊าซชีวภาพเข้าสู่ระบบ 0.19 0.39 และ 0.58 L/min) ระหว่างการเดินระบบเก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบนาที่ที่ 15 30 45 60 และทุกๆ 60 นาทีจนกว่าสารดูดซึมอิ่มตัว (ภาพที่ 3.13 และตารางที่ 3.2 และ 3.3) เมื่อความเข้มข้น H_2S เข้าระบบเท่ากับความเข้มข้นที่ออกจากระบบ ซึ่งประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซดังกล่าวด้วยน้ำได้คำนวณในรูปความเข้มข้นก๊าซออกจากระบบต่อความเข้มข้นก๊าซที่เข้าสู่ระบบ (C_{out}/C_{in}) เนื่องจากความเข้มข้นของ H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพที่เข้าสู่ระบบดูดซึมไม่เท่ากัน ส่วนสารเคมีอีก 3 ชนิด ได้คำนวณในรูปสัดส่วนโมลของก๊าซที่ถูกดูดซึมต่อสารดูดซึม ที่ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S 100% จะทำให้มี H_2S อยู่ในเกณฑ์ทั่วไป (ไม่เกิน 500 ppm) ที่สามารถใช้ก๊าซชีวภาพเป็นก๊าซเชื้อเพลิงได้ นอกจากนี้ยังได้ประเมินความเข้มข้น CH_4 ในก๊าซชีวภาพที่ออกจากระบบ เพื่อพิจารณาความเหมาะสมในการนำไปผลิตพลังงาน (มากกว่า 60 %) การศึกษานี้ใช้ก๊าซชีวภาพที่มี H_2S CO_2 และ CH_4 เข้มข้น เฉลี่ย $8,309 \pm 3,838$ ppm 21.4 ± 5.1 และ $76.1 \pm 4.3\%$ ตามลำดับ



ก. ระบบดูดซึมทางเคมี



ข. เก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพ



ค. การตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ

ภาพที่ 3.13 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี

ตารางที่ 3.2 สภาวะการทดลองกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี

สภาวะการทดลอง	อัตราไหลของก๊าซชีวภาพ (L/min)	ความเข้มข้นสารดูดซึม (mol/L)
T _{a1}	0.19	0.01
T _{a2}	0.19	0.05
T _{a3}	0.19	0.10
T _{a4}	0.39	0.01
T _{a5}	0.39	0.05
T _{a6}	0.39	0.10
T _{a7}	0.58	0.01
T _{a8}	0.58	0.05
T _{a9}	0.58	0.10

หมายเหตุ ทำการทดลองโดยใช้สารดูดซึม 4 ชนิด

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ และวิธีการวิเคราะห์

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์	เอกสารอ้างอิง
ความเข้มข้น H ₂ S	Cadmium Sulfide Method	(Jacob, 1960)
ความเข้มข้น CH ₄	Portable gas analyzer	-
ความเข้มข้น CO ₂	Portable gas analyzer	-
อุณหภูมิห้อง	Thermometer	(APHA et al., 1998)

เมื่อสิ้นสุดการทดลอง คัดเลือกชนิดสารดูดซึมและสภาวะที่มีประสิทธิภาพกำจัด H₂S และ CO₂ สูงสุด รวมทั้งต้นทุนที่ยอมรับได้ เพื่อใช้ในการทดลองข้อ 3.2.4

3.2.3 การกำจัด H₂S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองทางชีวภาพ

1) การเตรียมตัวกลาง

งานวิจัยนี้ใช้ตัวกลางผสม ระหว่างเปลือกมะพร้าว (ผ่านการตรึงเชื้อจุลินทรีย์แล้ว) และ Rachig ring ที่สัดส่วน 8 :1 โดยปริมาตร

การเลี้ยงเชื้อและการตรึงจุลินทรีย์บนตัวกลางเปลือกมะพร้าวเพื่อใช้ในระบบการกรองชีวภาพ กระทำโดยนำเปลือกมะพร้าวแห้ง ทรงสี่เหลี่ยมจตุรัส ขนาด 1 x 1 x 1 cm³ ปริมาตร 3 L แช่ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตน้ำยางข้น และยางแท่ง เพื่อให้เกิดฟิล์มจุลินทรีย์บนตัวกลาง ถ่ายน้ำเสียออก 2 ลิตร และเติมน้ำเสียใหม่ 2 ลิตร ทุกๆ 2 วัน และเติมอากาศตลอดเวลา ระยะเวลา 2 สัปดาห์ ดังภาพที่

3.14 ทำการสุ่มเก็บตัวกลาง เพื่อนำไปสกัดด้วยสารละลายน้ำเกลือ ความเข้มข้น 0.85% แล้วนำไปวิเคราะห์ชนิดจุลินทรีย์ ด้วยวิธี Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE)



ก. การตัดตัวกลางโยมะพร้าว



ข. ตัวกลางเปลือกมะพร้าว



ค. การตรึงเชื้อจุลินทรีย์บนเปลือกมะพร้าว



ง. เปลือกมะพร้าวหลังตรึงจุลินทรีย์

ภาพที่ 3.14 การเตรียมตัวกลางเปลือกมะพร้าว

2) ศึกษาการกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริก

เปรียบเทียบผลของระยะ EBRT, อัตราหมุนเวียนของเหลว (Aerated Liquid Recirculation Rate ; ALRR) และ pH เริ่มต้นของเหลวหมุนเวียน ที่มีต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ออกจากก๊าซชีวภาพด้วยระบบ SB และ TB ภายใต้สภาวะกรดสูง

การศึกษานี้กำหนดให้ EBRT (180, 140 และ 100 s) และ ALRR (2.4, 4.7 และ 7.1 $m^3/m^2/h$) เป็นตัวแปรต้น (independent factors) ส่วนประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และความเข้มข้นกรดซัลฟูริกเป็นตัวแปรตาม (dependent factor) ซึ่งทำการศึกษาทั้งหมด 3 ชุดการทดลอง คือ ที่ pH เริ่มต้นของของเหลวหมุนเวียนในระบบที่ 4, 3 และ 2 ตามลำดับ ดังตารางที่ 3.4 โดยใช้วิธี Response surface methodology: RSM ในการออกแบบการทดลอง และประเมินผล เลือกประเภทการออกแบบ central composite design (CCD) ซึ่งนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับ second-order model (Montgomery, 2001) ซึ่งมีสมการแสดงความสัมพันธ์ (สมการ 3.1) R^2 (coefficient of determination) ถูกใช้เพื่อพิจารณาความสามารถในการทำนายของ model ที่ถูกสร้างจากข้อมูลการทดลอง และ p-value เพื่อประเมินความสมบูรณ์ของ model ส่วนผลกระทบร่วมของ EBRT และ ALRR ที่มีต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S จะถูกนำเสนอในรูปแบบ three dimensional plots

ตารางที่ 3.4 แผนการทดลอง

Experiment	Coded variables		Natural variables	
	GRT (s)	Liquid recirculating rate (mL/min)	GRT (s)	Liquid recirculating rate (m ³ /m ² /h)
1	-1	-1	100	2.4
2	-1	0	100	4.7
3	-1	1	100	7.1
4	0	-1	140	2.4
5	0	0	140	4.7
6	0	0	140	4.7
7	0	0	140	4.7
8	0	1	140	7.1
9	1	-1	180	2.4
10	1	0	180	4.7
11	1	1	180	7.1

หมายเหตุ ทำการทดลองที่ pH ของเหลวหมวนเวียนเริ่มต้นที่ 4, 3 และ 2

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 + E \quad (3.1)$$

เมื่อ Y = Predicted response (H₂S removal)

X = Evaluated parameter (X_1 = EBRT และ X_2 = ALRR)

$b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ = Regression coefficients ของโมเดล

E = Standard error

ของเหลวที่ใช้ในการทดลองถูกปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 N หลังจากนั้นวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟต ดังตารางที่ 3-3 แล้วจึงนำไปใช้หมวนเวียนในระบบกรองชีวภาพ ทำการเติมอากาศให้ระบบโดยวิธีพ่นอากาศให้ของเหลว มีค่าออกซิเจนละลายมากกว่า 2 mg/L ซึ่งจะใช้ในการหมวนเวียนในระบบตลอดเวลา ระหว่างการเดินระบบ H₂S ถูกออกซิไดซ์ เป็นกรดซัลฟูริกอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้ pH ของเหลวลดลงอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งสิ้นสุดการทดลองที่ คือ pH ของเหลวมีค่าประมาณ 0.5 ตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ไหลออกมาจากถังปฏิกรณ์ (ดังภาพที่ 3.15) พร้อมกับตรวจวัด pH และอุณหภูมิตลอดจนวิเคราะห์ความเข้มข้นซัลเฟต และ ค่า DO ของเหลว ดังตารางที่ 3.5 ทำการทดลอง 3 ซ้ำ/สภาวะการทดลอง (experiment)

พิจารณาคัดเลือกสภาวะการศึกษา ที่มีประสิทธิภาพการกำจัด H₂S และการผลิตกรดซัลฟูริก เพื่อนำศึกษาเสถียรภาพการเดินระบบระยะยาว (20 วัน)



ก. การเก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพ



ข. การตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ



ค. การเก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพเพื่อวัด H_2S



ง. การดูดซึม H_2S ด้วยแคดเมียมซัลไฟด์



จ. การวิเคราะห์ H_2S ด้วยวิธี Cadmium Sulfide Method

ภาพที่ 3.15 การเก็บตัวอย่างก๊าซชีวภาพเพื่อตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ

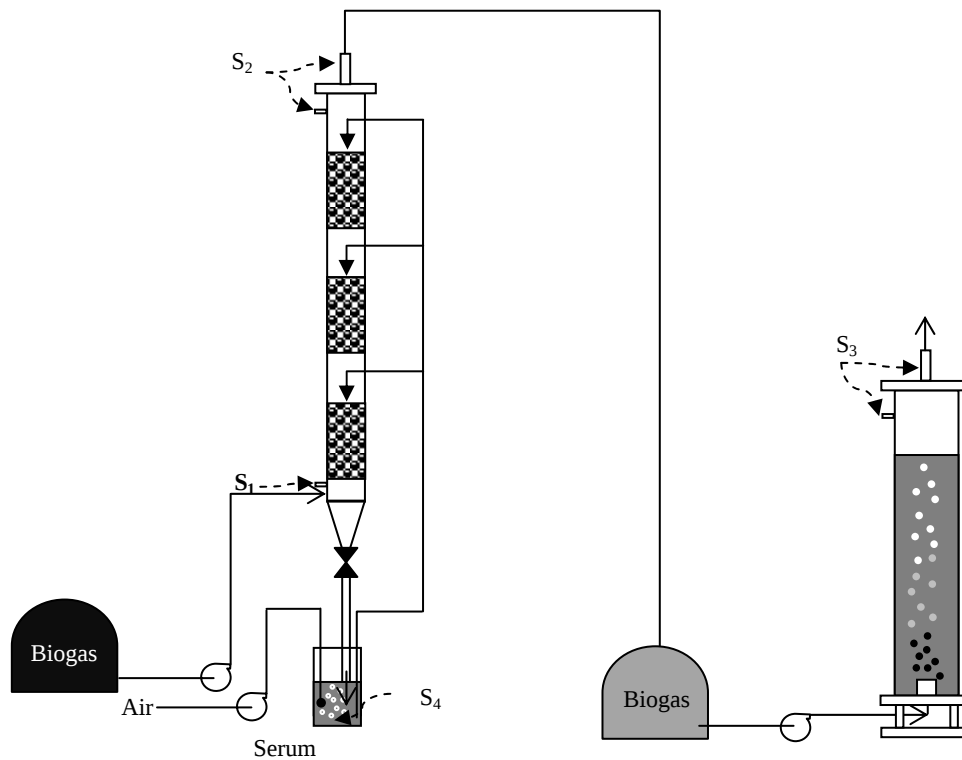
ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ และวิธีการวิเคราะห์

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์	เอกสารอ้างอิง
ความเข้มข้น H_2S	Cadmium Sulfide Method	!! ADDIN EN.CITE
ความเข้มข้นมีเทน	Portable Gas Analyzer Portable	-
อุณหภูมิห้อง/ของเหลว	Thermometer	(APHA et al., 1998)
pH	pH meter	(APHA et al., 1998)
ซัลเฟต	Turbidimetric Method	(APHA et al., 1998)
DO	DO meter	-

หมายเหตุ วิเคราะห์ 2 ครั้ง/ชุดการทดลอง และทำการทดลอง 3 ซ้ำ/สภาวะการทดลอง

3.2.4 การเดินระบบกรองชีวภาพเชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี

ทำการเชื่อมต่อบรรบบกรองชีวภาพ กับระบบดูดซึมทางเคมี ดังภาพที่ 3.16 เดินระบบแบบกะกึ่งต่อเนื่อง (semi-batch) ด้วยสภาวะการทดลองที่ได้รับการคัดเลือกจากข้อ 3.2.3 และ 3.2.2 ตามลำดับ ทำการเดินระบบกรองชีวภาพ ก๊าซที่ออกจากระบบจะถูกเก็บไว้ในถุงเก็บก๊าซ จากนั้นดูดก๊าซจากถุงเก็บก๊าซด้วย peristaltic pump เข้าสู่ระบบดูดซึมทางเคมี เพื่อกำจัด H_2S ส่วนที่ตกค้าง และ CO_2 ระหว่างการเดินระบบกรองชีวภาพจะเปลี่ยนของเหลวหมุนเวียน เมื่อมี pH ลดลงจนเท่ากับ 0.5 ซึ่งน้ำกรดที่ได้จากการทดลองจะนำไปผสมกับน้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ เพื่อปรับ pH แล้วจึงนำมาใช้หมุนเวียนในระบบต่อ นอกจากนี้จะเปลี่ยนสารดูดซึมเมื่อ H_2S ที่ออกจากระบบดูดซึมเคมีมีความเข้มข้นมากกว่า 500 ppm ระหว่างการทดลองจะเก็บตัวอย่างก๊าซที่จุดเก็บ S_1 S_2 และ S_3 และตัวอย่างของเหลวหมุนเวียนที่จุดเก็บ S_4 แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติดังตารางที่ 3.6 เมื่อสิ้นสุดการทดลอง (20 วัน) เก็บตัวอย่างไยมะพร้าวของระบบกรองชีวภาพ เพื่อวิเคราะห์ชนิดจุลินทรีย์กลุ่มหลักที่มีบทบาทสำคัญต่อการกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริก ด้วยเทคนิค Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE)



- S1 ก๊าซเข้าระบบกรองชีวภาพ
 S2 ก๊าซออกจากระบบกรองชีวภาพ
 S3 ก๊าซออกจากระบบดูดซึมทางเคมี
 S4 น้ำชะ

ภาพที่ 3.16 ระบบกรองชีวภาพเชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี

ตารางที่ 3.6 พารามิเตอร์ ความถี่และวิธีการวิเคราะห์ของการทดลองเดินระบบกรองชีวภาพเชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์	ความถี่ในการวิเคราะห์	เอกสารอ้างอิง
ความเข้มข้น H_2S	Cadmium sulfide	1 ครั้ง/วัน	(Jacob, 1960)
ความเข้มข้น CO_2	Portable Gas Analyzer Portable	1 ครั้ง/วัน	-
ความเข้มข้น CH_4	Portable Gas Analyzer Portable	1 ครั้ง/วัน	-
pH ของเหลว	pH meter	1 ครั้ง/วัน	(APHA et al., 1998)
ซัลเฟตในของเหลว	Turbidimetric Method	1 ครั้ง/วัน	(APHA et al., 1998)
ออกซิเจนละลายในของเหลว	DO meter	1 ครั้ง/วัน	(APHA et al., 1998)

ประเมินประสิทธิภาพการจัด H_2S และการผลิตกรดซัลฟูริก ตลอดจนต้นทุนการเดินระบบ
กรองชีวภาพเชื่อมต่อบบดซึมทางเคมีต่อปริมาตรก๊าซชีวภาพ ซึ่งจะนำไปเปรียบเทียบกับราคาของ
เชื้อเพลิง และกรดซัลฟูริกที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ศึกษาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับระบบบำบัดน้ำเสียและผลิตก๊าซชีวภาพ

บริษัท จดลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด เป็นผู้ผลิตน้ำยางข้นและยางแท่ง ในกระบวนการผลิตแต่ละขั้นได้ก่อให้เกิดน้ำเสียซึ่งมีองค์ประกอบสารอินทรีย์สูง ทางบริษัทจึงได้ติดตั้งระบบบำบัดน้ำเสียร่วมกับระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ซึ่งประกอบด้วย Sulfate reduction reactor (SRR) Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) และบ่อบำบัดอื่นๆ ระบบ SRR และ UASB (ดังภาพที่ 3.12) เป็นหน่วยผลิตก๊าซชีวภาพที่รับน้ำเสียรวมจากกระบวนการผลิตทั้งหมด แม้ว่าในปัจจุบันจะมีการใช้สาร polymer ร่วมกับกรดซัลฟูริก เพื่อลดปริมาณการใช้กรดซัลฟูริกในการจับตัวเนื้อยางที่ตกค้างในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตน้ำยางข้น ซึ่งยางที่ได้ เรียกว่า ยางสกิม อย่างไรก็ตาม จากการสำรวจสมบัติน้ำเสีย และน้ำทิ้ง ภาพที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำเสียจากขั้นตอนผลิตยางสกิมของกระบวนการผลิตน้ำยางข้น มีค่า pH ค่อนข้างต่ำ (5.2) ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณซัลเฟตตกค้าง 2,067 mg/L อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาน้ำเสียจากกระบวนการผลิตโดยรวมก่อนเข้าระบบผลิตก๊าซชีวภาพ พบว่าค่าซัลเฟตลดลงเป็น 130 mg/L



ก. การเก็บน้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ



ข. การวิเคราะห์ COD ในน้ำทิ้ง



ค. การวิเคราะห์ของแข็งในน้ำทิ้ง



ง. การวิเคราะห์ TKN ในน้ำทิ้ง



จ. การเก็บก๊าซชีวภาพเพื่อวิเคราะห์ H_2S



ฉ. การดูดซึมไฮโดรเจนซัลไฟด์ลงใน $CdCl$



ช. การตรวจวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ

ภาพที่ 4.1 การสำรวจคุณภาพน้ำทิ้ง และก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

ตารางที่ 4.1 ลักษณะน้ำเสียจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	pH	COD	TKN	Sulfate	H_2S
Skim serum effluent	5.20	30,133	1,073	2,067	54
Influent of SRR	5.82	6,160	383	130	31
Influent of UASB	6.81	4,373	401	77	35
Effluent of UASB (1)	7.42	432	406	11	63
Effluent of UASB (2)	7.41	672	418	9	47
Effluent of UASB (total)	7.50	600	387	5	59
Pond	8.69	128	10	36	1

หมายเหตุ (1) ทุกพารามิเตอร์ใช้หน่วย mg/L ยกเว้น pH
(2) ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ยจากการเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ 3 ครั้ง

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการกำจัดสารอินทรีย์ในรูป Chemical oxygen demand (COD) และการกำจัดซัลเฟต พบว่า ระบบ UASB มีประสิทธิภาพการกำจัด COD และซัลเฟตสูง ร้อยละ 89 และ 96 ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ประสิทธิภาพการกำจัด COD และซัลเฟต

Operation unit	% Removal	
	COD (mg/L)	Sulfate (mg/L)
SRR	27±15	40±8
UASB	86±6	94±6
Overall	89±6	96±4

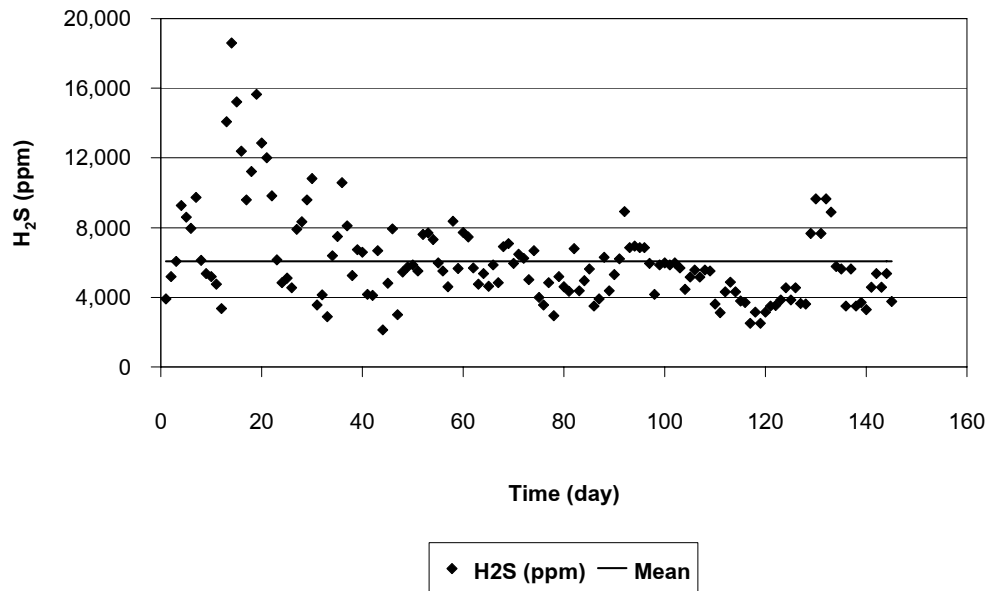
ก๊าซชีวภาพที่ได้จากระบบผลิตก๊าซชีวภาพมี H₂S ความเข้มข้นสูงเมื่อเทียบกับก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากน้ำเสียของอุตสาหกรรมประเภทอื่นๆ เนื่องจากน้ำเสียที่เข้าระบบผลิตก๊าซชีวภาพ มีส่วนผสมของน้ำสกิมชีร์มซึ่งเป็นน้ำเสียจากกระบวนการผลิตยางสกิมที่มีปริมาณซัลเฟตสูง เพราะใช้กรดซัลฟูริก ซึ่งมีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบในกระบวนการผลิตยางสกิม ในอดีตโรงงานได้ใช้กรดซัลฟูริกเป็นสารจับตัวเนื้อยาง (rubber coagulant) ทำให้มีปริมาณซัลเฟตตกค้างในน้ำสกิมชีร์ม 6,270±453 mg/L (โรฮานา หมดทั้ง, 2551) เมื่อผสมน้ำสกิมชีร์มกับน้ำเสียจากกระบวนการอื่นๆ กลายเป็นน้ำเสียรวมเพื่อป้อนเข้าระบบผลิตก๊าซชีวภาพที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบ 1,819±483 mg/L (Saritpongteeraka and Chaiprapat, 2008) ในสภาวะไร้อากาศซัลเฟตซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนตัวสุดท้าย (electron acceptor) จะถูกรีดิวซ์เป็น H₂S โดยแบคทีเรียในกลุ่ม Sulfur Reducing Bacteria (SRB) ซึ่ง H₂S ที่ได้มีความเข้มข้น 10,986-17,161 ppm (โรฮานา หมดทั้ง, 2551) เป็นพิษต่อ Methanogenic Bacteria ซึ่งเป็นจุลินทรีย์กลุ่มผลิต CH₄ ต่อมาโรงงานได้ปรับปรุงกระบวนการผลิตยางสกิมด้วยการใช้สารโพลีเมอร์ร่วมกับกรดซัลฟูริกเป็นสารจับตัวเนื้อยางเพื่อลดปริมาณซัลเฟตในน้ำเสียสกิมชีร์ม ตลอดจนน้ำเสียรวมพบว่าซัลเฟตในน้ำสกิมชีร์มมีค่าลดลงร้อยละ 71 เหลือปริมาณซัลเฟตตกค้างในน้ำสกิมชีร์ม 1,800 mg/L และน้ำเสียรวมก่อนเข้าระบบผลิตก๊าซชีวภาพ 130 mg/L (ตารางที่ 4.1) ทำให้ปริมาณ H₂S ในก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากระบบ UASB และ SRR ลดลงเหลือ 10,556± 1,464 และ 11,220±1,503 ppm ตามลำดับ (ตารางที่ 4.3) ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการสำรวจได้นำมาใช้วางแผนการทดลอง

ตารางที่ 4-3 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพ¹

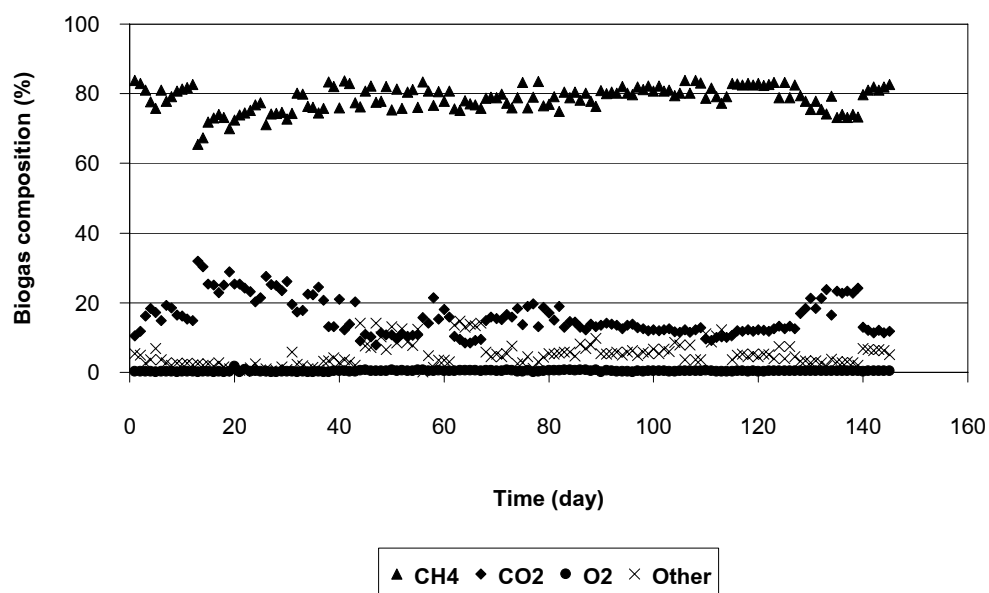
Biogas (%)	Operation unit	
	SRR	UASB
Methane	77.5±2.9	75.6±2.1
Carbon dioxide	20.9±2.9	22.9±2.0
Oxygen	0.3±0.1	0.3±0.1
Hydrogen sulfide (ppm)	10,556± 1,464	11,220±1,503
Other	1.2±0.5	1.2±0.7

หมายเหตุ ¹ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ยจากการเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ 3 ครั้ง

จากการสำรวจในช่วงเดือนพฤศจิกายน 2552 – พฤษภาคม 2554 ดังภาพที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR มีค่าความเข้มข้น H_2S เฉลี่ย $6,078 \pm 2,691$ ppm CH_4 $78.6 \pm 3.6\%$ CO_2 $15.8 \pm 5.3\%$ O_2 $0.4 \pm 0.2\%$ และอื่นๆ $5.1 \pm 3.4\%$



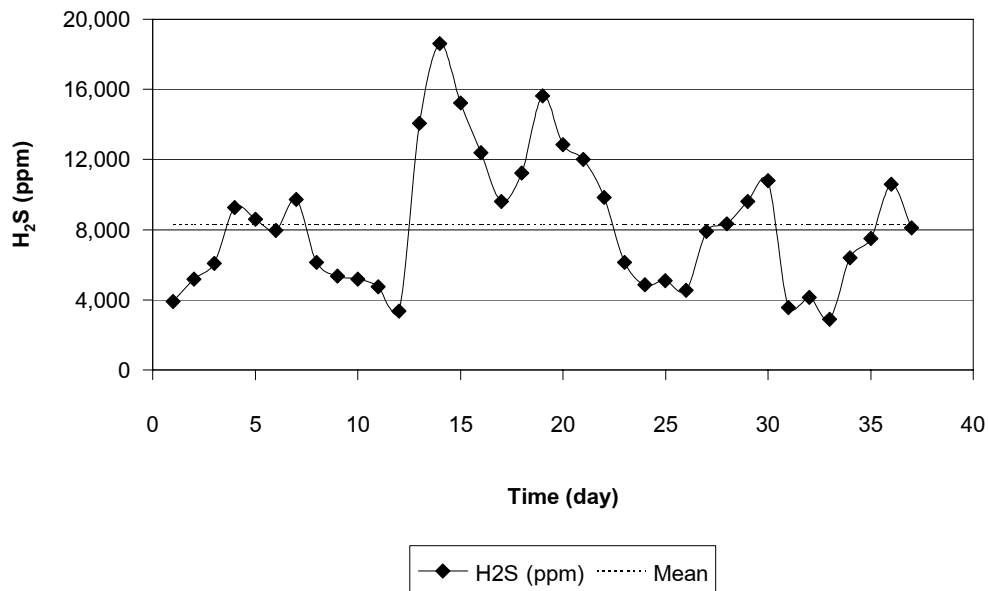
ภาพที่ 4.2 ความเข้มข้น H_2S ในก๊าซชีวภาพจากระบบ Sulfate reduction reactor เดือนพฤศจิกายน 2552 – พฤษภาคม 2554



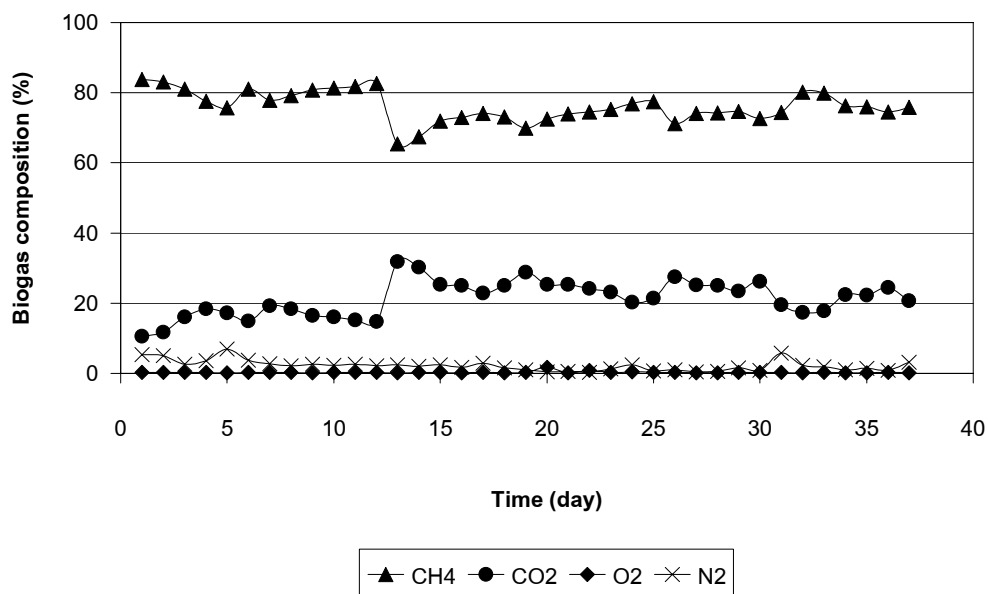
ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ผลิตจากระบบ Sulfate reduction reactor เดือนพฤศจิกายน 2552 – พฤษภาคม 2554

เนื่องจากความเข้มข้นของ H_2S และ CH_4 มีค่าไม่คงที่ ดังนั้นจึง แบ่งความเข้มข้นขององค์ประกอบก๊าซชีวภาพเป็น 3 ช่วงของการศึกษา ดังนี้

(1) การทดลองเดินระบบเคมี มีความเข้มข้น H_2S $8,309 \pm 3,833$ ppm CO_2 $21.4 \pm 5.1\%$ CH_4 $76.1 \pm 4.3\%$) ดังภาพที่ 4.4 และ 4.5



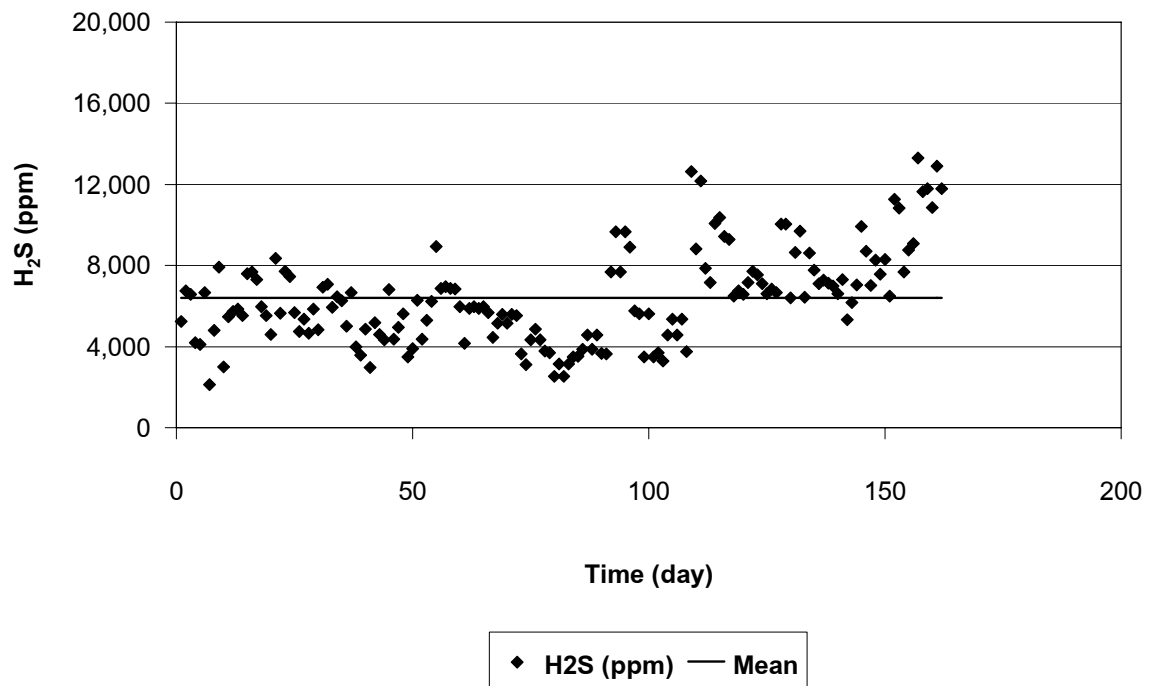
ภาพที่ 4.4 ปริมาณ H_2S ในก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR ช่วงเดือนพฤศจิกายน 2552 ถึง กุมภาพันธ์ 2553



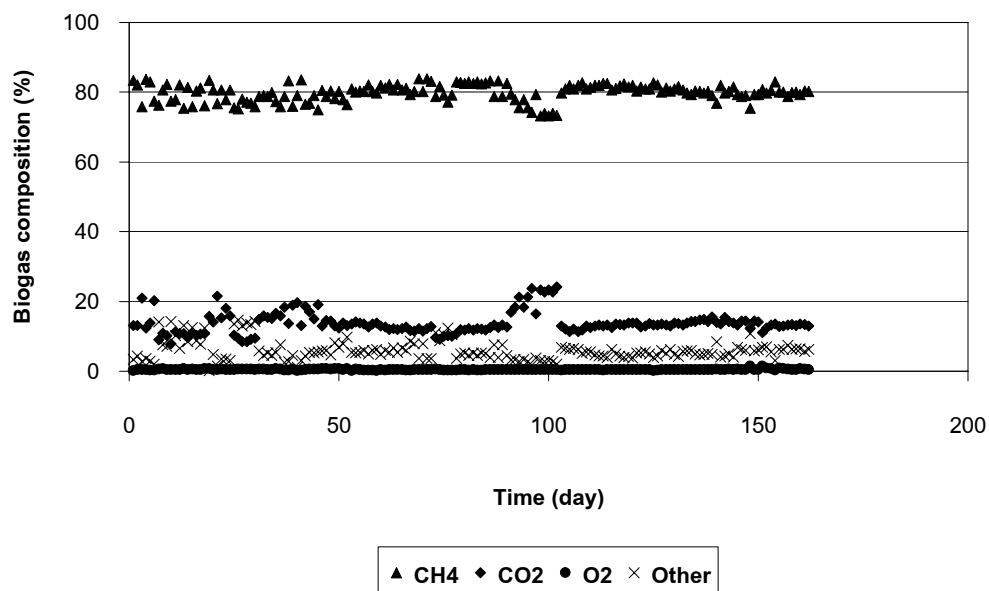
ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR ช่วงเดือนพฤศจิกายน 2552 ถึง กุมภาพันธ์ 2553

(2) การทดลองเดินระบบกรองชีวภาพ ที่ได้จากระบบผลิตก๊าซชีวภาพมีค่าต่ำกว่าการศึกษาที่ผ่านมา เนื่องจากเกิดฝนตกในช่วงต้นปี 2554 ซึ่งเป็นช่วงของการทดลอง ทำให้มีน้ำยางขุ่นสู่

กระบวนการผลิตต่ำ ดังนั้น ในช่วงการทดลองระบบกรองชีวภาพที่ pH 2 จึงได้สังเคราะห์ H_2S ผสมกับ ก๊าซชีวภาพที่ได้จาก SRR เพื่อใช้ในการทดลอง ทำให้ได้ช่วงความเข้มข้นของการทดลอง คือ H_2S $6,395 \pm 2,309$ ppm CH_4 $79.8 \pm 2.5\%$ CO_2 $13.8 \pm 3.1\%$ ออกซิเจน O_2 $0.5 \pm 0.2\%$ และอื่นๆ $5.9 \pm 2.8\%$ ดังภาพที่ 4.6 และ 4.7

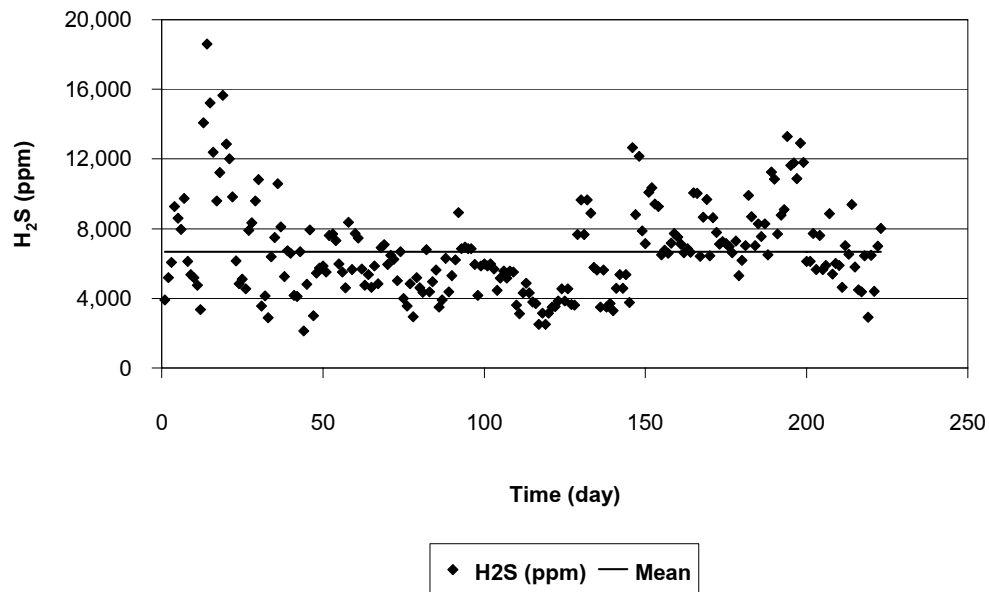


ภาพที่ 4.6 ความเข้มข้น H_2S ที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ

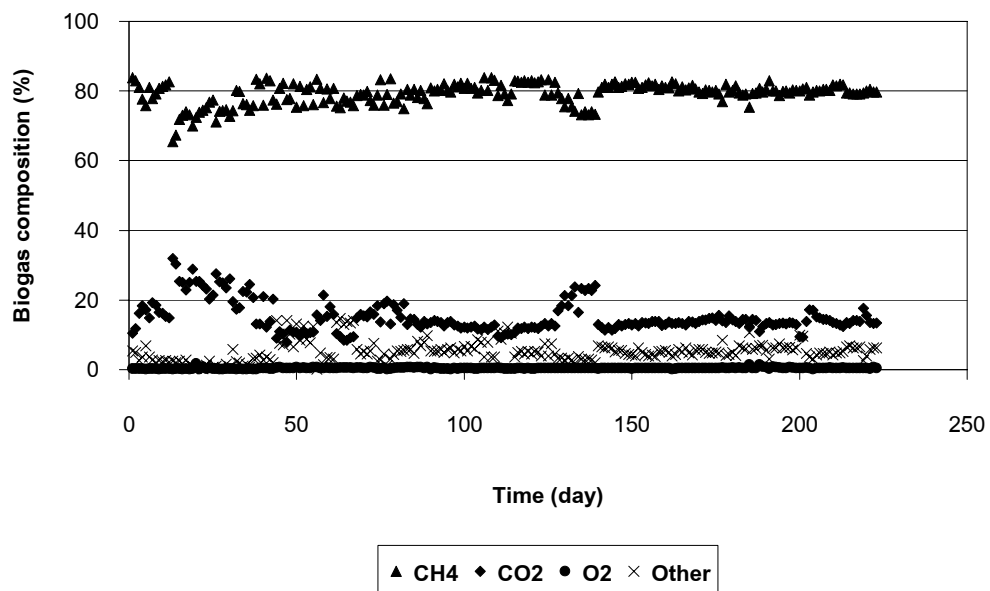


ภาพที่ 4.7 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ

(3) การทดลองเดินระบบระยะยาว (20 วัน) ใช้ก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ ซึ่งมีความเข้มข้น H_2S $6,538 \pm 1,582$ ppm CH_4 $80.2 \pm 0.9\%$ CO_2 $14.1 \pm 1.8\%$ O_2 $0.4 \pm 0.1\%$ และอื่นๆ $5.3 \pm 1.5\%$ ตลอดจนการทดลองทั้งหมดก๊าซชีวภาพที่ได้จากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ และจากการสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเฉลี่ย H_2S $6,690 \pm 2,648$ ppm CH_4 $79.2 \pm 3.1\%$ CO_2 $15.0 \pm 4.4\%$ O_2 $0.4 \pm 0.2\%$ และอื่นๆ $5.3 \pm 2.9\%$ ดังภาพที่ 4.8 และ 4.9 ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ไม่นำมาใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของระบบ



ภาพที่ 4.8 ความเข้มข้น H_2S ที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด



ภาพที่ 4.9 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด

อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันโรงงานได้นำก๊าซชีวภาพ ที่มีก๊าซมีเทนสูงกว่าร้อยละ 60 ซึ่งมีศักยภาพสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ผลิตความร้อนเพื่ออบยางในกระบวนการผลิตยางแท่งและยางสกิม แต่พบว่าสามารถทดแทน LPG ได้เพียงประมาณร้อยละ 20 ของปริมาณ LPG ที่ใช้ทั้งหมด เนื่องจากความเข้มข้นของ H_2S มีค่าสูงกว่า 500 ppm ซึ่งเป็นค่ากำหนดทั่วไปสำหรับเครื่องยนต์ผลิตไฟฟ้า ทำให้วัสดุและอุปกรณ์ที่เป็นโลหะถูกกัดกร่อนจนเกิดความเสียหาย เนื่องจากในขณะเผาไหม้ก๊าซชีวภาพ H_2S ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในก๊าซเสียที่มีไอน้ำเป็นองค์ประกอบรวมด้วย ขณะถูกระบายออกสู่บรรยากาศภายนอกอุณหภูมิก๊าซที่ลดลงจนถึงจุด dew point ทำให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดการควบแน่นกลายเป็นกรดซัลฟูริกซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนสร้างความเสียหายแก่วัสดุและอุปกรณ์ที่เป็นโลหะ การปลดปล่อยก๊าซเผาไหม้ที่มีซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบยังก่อให้เกิดสภาวะฝนกรด ซึ่งเป็นหนึ่งในปัญหามลพิษทางอากาศที่ส่งผลกระทบในวงกว้างต่อสภาพแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นการกัดกร่อนสิ่งก่อสร้าง พืชผลทางการเกษตร หรือแม้กระทั่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัย นอกจากนี้ H_2S ยังส่งผลกระทบต่อสุขภาพโดยตรง ที่ระดับความเข้มข้นประมาณ 600 ppm หากได้รับนานกว่า 1 ชั่วโมง อาจเป็นอันตรายถึงแก่ชีวิตได้ (Wang et al., 2005)

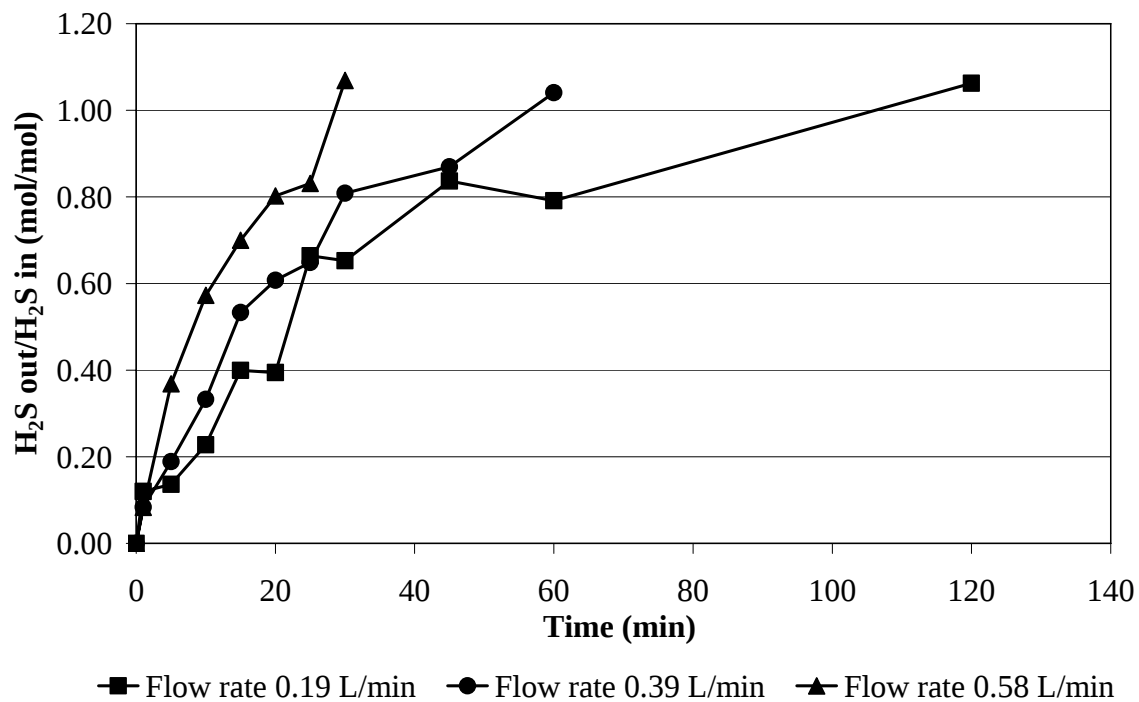
ดังนั้นการกำจัด H_2S ยังคงมีความสำคัญ ในการส่งเสริมการผลิตพลังงานจากของเสีย (waste to energy) เพื่อใช้ทดแทนพลังงานหลัก นำไปสู่การลดต้นทุนการผลิตในอุตสาหกรรมน้ำยางข้น และอุตสาหกรรมอื่นๆ ตลอดจนลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อม

4.2 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยการดูดซับทางเคมี

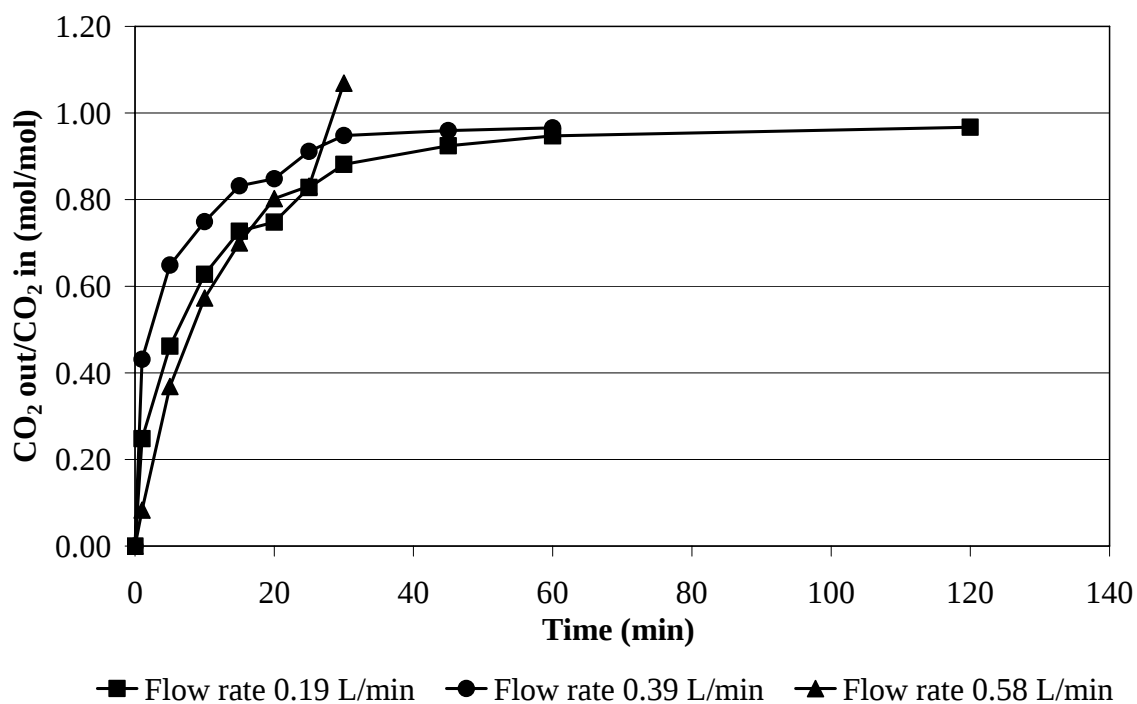
เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด CO_2 และ H_2S ในก๊าซชีวภาพ ระหว่างการใช้ น้ำ NaOH DEA และ K_2CO_3 เป็นสารดูดซับ ที่อัตราการไหลของก๊าซชีวภาพ 0.19, 0.39 และ 0.58 L/min (ความเร็วก๊าซชีวภาพ 0.1 0.2 และ 0.3 cm/s หรือ mass H_2S loading 95.56, 196.6, 292.4 g H_2S /m³/h (89.94, 185.04 และ 275.2 gS/m³/h ตามลำดับ) และ 3,192.7, 6,553.5 9,746.19 g CO_2 /m³/h ตามลำดับ) และ ความเข้มข้นของสารดูดซับ 0.01 0.05 และ 0.1 mol/L ปริมาตร 1.5 ลิตร ในแบบจำลองถึงปฏิกรณ์ระบบดูดซับทางเคมี ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

4.2.1 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยน้ำ

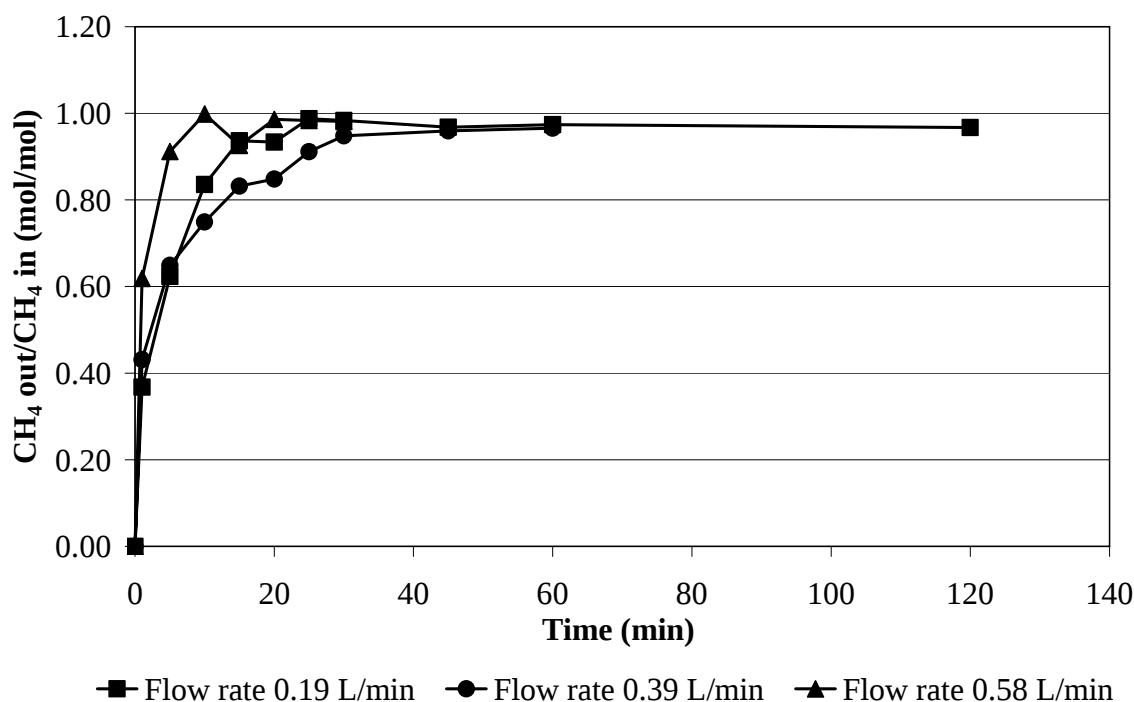
ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วยน้ำ และ CH_4 ที่ถูกดูดซับ (ภาพที่ 4.10 ถึง 4.11) มีแนวโน้มเหมือนกัน คือประสิทธิภาพลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อเพิ่มเวลาการดูดซับ จนกระทั่งน้ำถึงจุดอิ่มตัว (absorptive capacity) เมื่อ C_{out}/C_{in} เท่ากับ 1 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราไหลก๊าซชีวภาพ จะทำให้น้ำมีประสิทธิภาพการดูดซับลดลงอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 4.10 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยน้ำ



ภาพที่ 4.11 ประสิทธิภาพการกำจัด CO₂ ด้วยน้ำ



ภาพที่ 4.12 ประสิทธิภาพการกำจัด CH₄ ด้วยน้ำ

นอกจากนี้ยังพบว่า CH₄ ถูกดูดซึมด้วยน้ำเช่นกัน แม้ว่า CH₄ จะมีความสามารถละลายในของเหลวได้ต่ำกว่า H₂S และ CO₂ (Henry's constant H₂S = 550 CO₂ = 1,510 CH₄ = 37,600 atm.m³/mol (Metcalf and Eddy, 2004)) เนื่องจากระยะเวลาสัมผัสระหว่างน้ำ และก๊าซ (contact time) (7.89 3.85 และ 2.59 min ที่อัตราการไหลก๊าซชีวภาพ 0.19 0.39 และ 0.58 L/min) มีมากพอที่ CH₄ สามารถถ่ายโอนมวลเข้าสู่ชั้นของเหลวได้

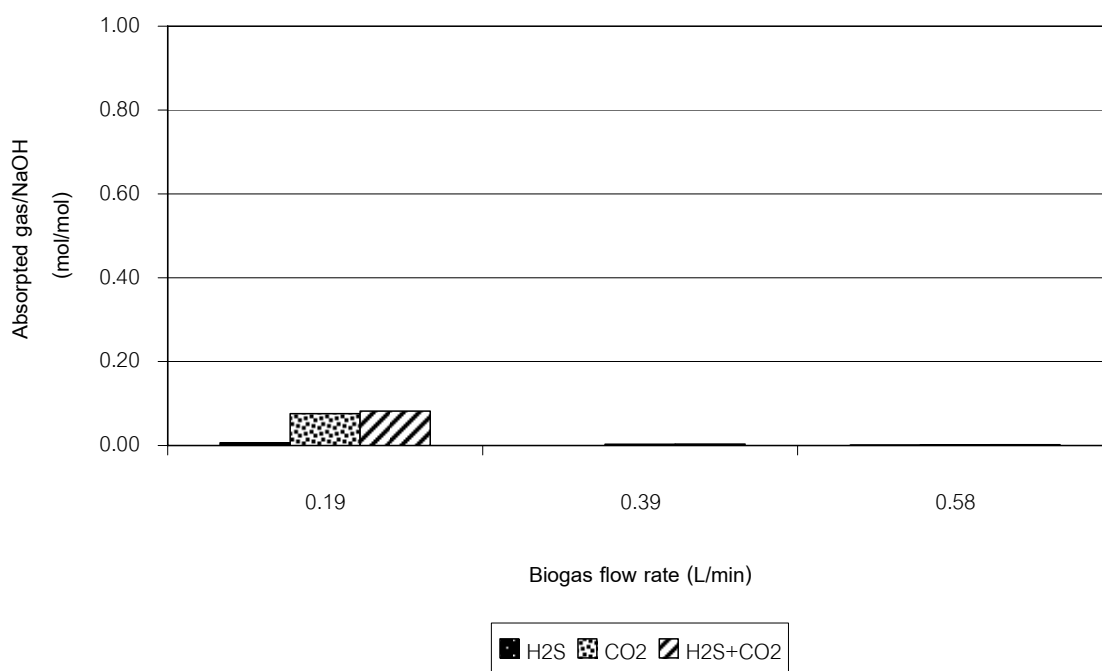
จากผลการศึกษา สรุปได้ว่าน้ำเป็นสารดูดซึมที่ไม่สามารถกำจัด H₂S ให้มีความเข้มข้นต่ำกว่า 500 ppm นอกจากนี้ยังดูดซึม CH₄ ทำให้ก๊าซชีวภาพที่ได้มีค่าพลังงานลดลง ดังนั้น น้ำจึงไม่มีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นสารดูดซึมในสภาวะที่ทำการศึกษา อย่างไรก็ตาม การเพิ่มแรงดันในระบบถึงปฏิกรณ์ เป็นแนวทางเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ แต่มีต้นทุนด้านพลังงานสูงขึ้นด้วย

4.2.2 การดูดซึม H₂S และ CO₂ ด้วย NaOH

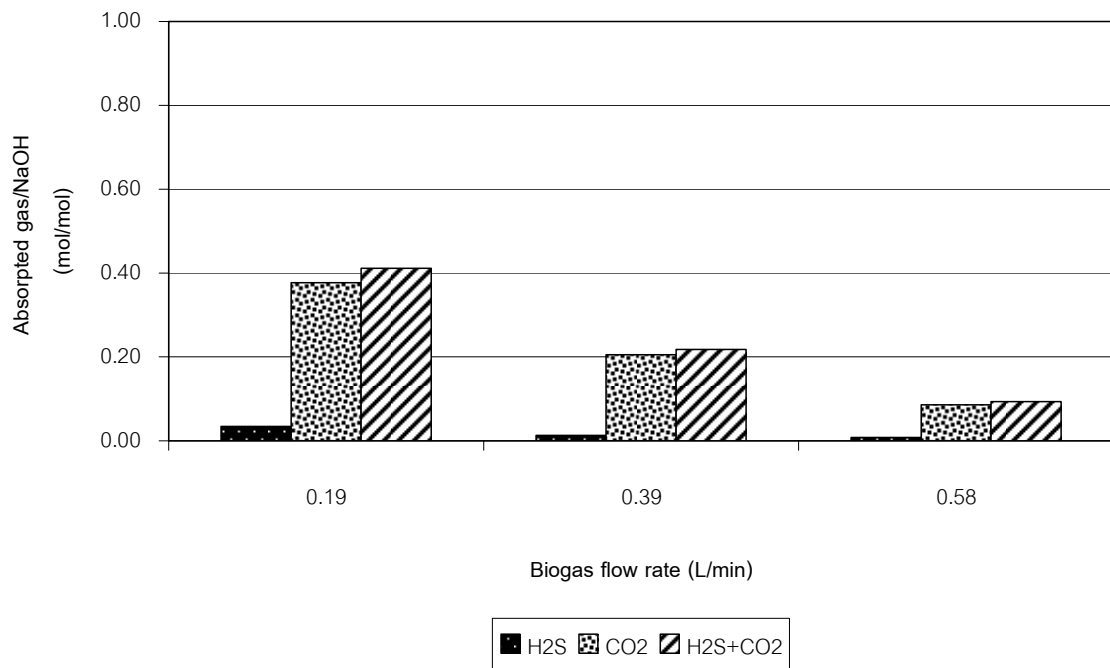
การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย NaOH ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.10 mol/L และอัตราการไหลก๊าซชีวภาพ 0.19, 0.39 และ 0.58 L/min ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.13 ถึง 4.15 NaOH สามารถดูดซึมได้ทั้ง H₂S และ CO₂ ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นสารดูดซึมที่อัตราไหลเดียวกัน จะทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซทั้งสอง แสดงในรูปสัดส่วนโดยโมลของก๊าซที่ถูกดูดซึมต่อสารดูดซึมเพิ่มขึ้น กล่าวคือ ที่ความเข้มข้น 0.1 mol/L มีประสิทธิภาพกำจัดก๊าซทั้งสองได้สูงที่สุด สอดคล้องกับการศึกษาของ Georgiou et al., (2007) ซึ่งได้ใช้ NaOH เป็นสารดูดซึมเพื่อกำจัด CO₂ ความเข้มข้น 10±0.5%

พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นสารดูดซับจาก 0.1 mol/L เป็น 0.25 mol/L จะทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มจาก 2.6 เป็น 7.0 L_{CO_2}/L_{abs} ที่อัตราไหลก๊าซ 1 L/min

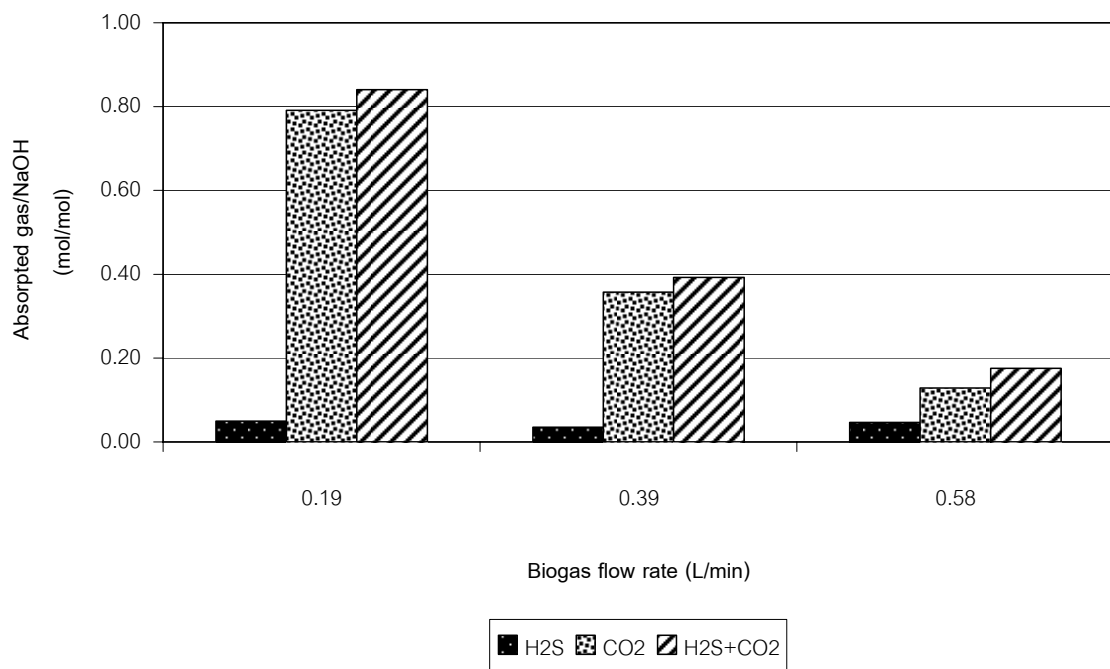
นอกจากนี้ การศึกษาครั้งนี้ยังพบอีกว่าการลดอัตราการไหลก๊าซชีวภาพจาก 0.58 L/min เป็น 0.19 L/min จะทำให้ประสิทธิภาพการเดินระบบเพื่อกำจัด H_2S CO_2 และก๊าซทั้งสอง เพิ่มขึ้น 1.06, 6.14 และ 4.79 เท่า ตามลำดับ ดังนั้น สภาวะที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดคือ ที่ความเข้มข้นสูงสุด (0.1 mol/L) และอัตราไหลต่ำสุด (0.19 L/min) ด้วยเวลาเดินระบบ 5 hr ที่อัตรา mass loading ของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ $95.56 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ และ $3,192.7 \text{ gCO}_2/\text{m}^3/\text{h}$ ตามลำดับ (ความเข้มข้นเฉลี่ย H_2S 8,309 ppm และ 21.4%)



ภาพที่ 4.13 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย NaOH 0.01 mol/L



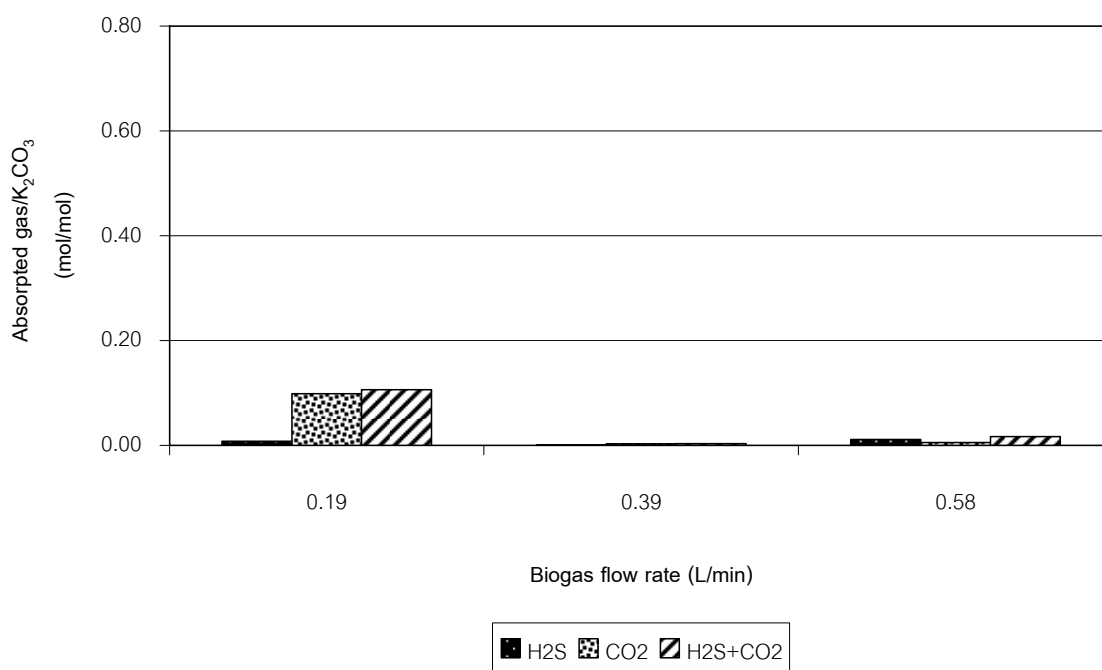
ภาพที่ 4.14 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย NaOH 0.05 mol/L



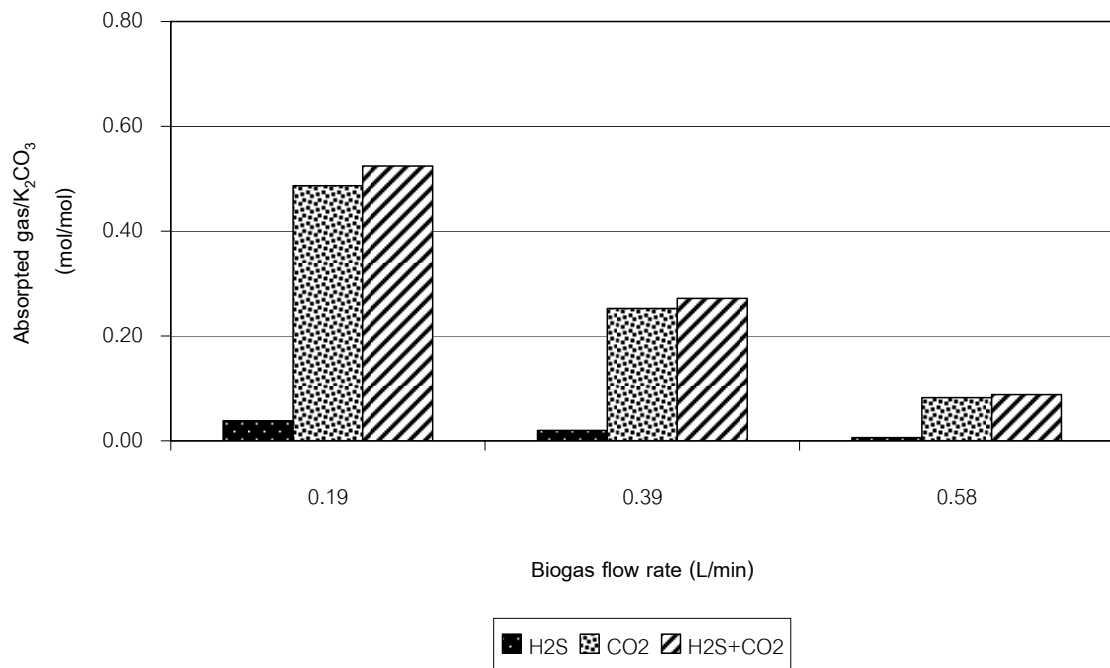
ภาพที่ 4.15 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย NaOH 0.10 mol/L

4.2.3 การดูดซึม H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3

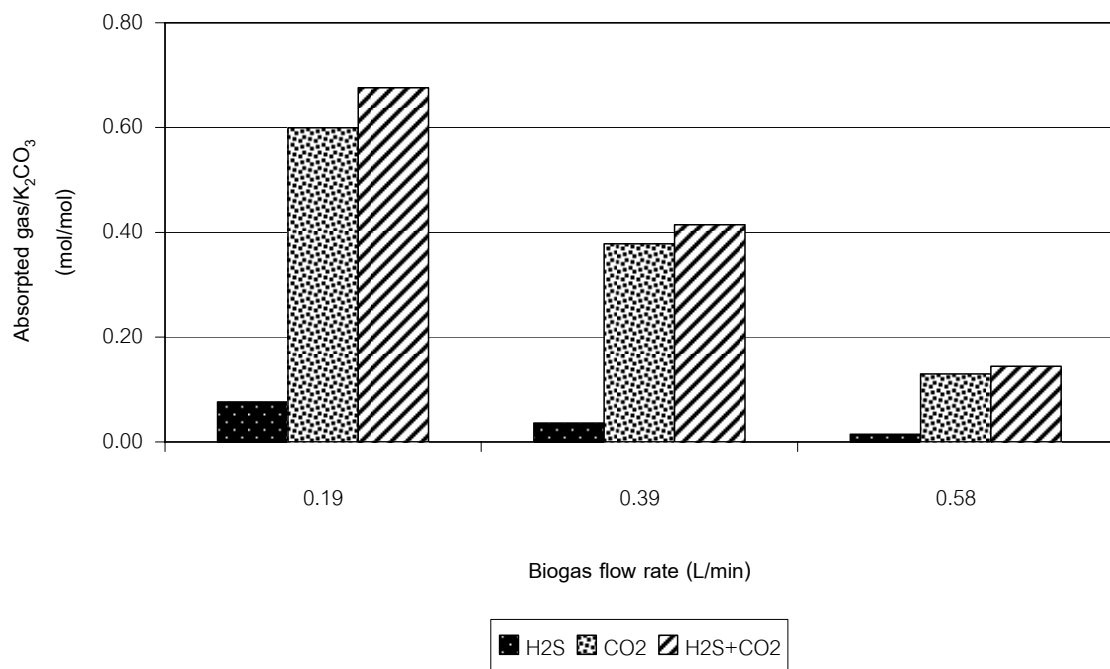
การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3 ที่ช่วงความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.1 mol/L และอัตราการไหลก๊าซชีวภาพ 0.19, 0.39 และ 0.58 L/min ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.16 ถึง 4.18 K_2CO_3 สามารถดูดซึมได้ทั้ง H_2S และ CO_2 ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นสารดูดซึมที่อัตราไหลเดียวกัน จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซทั้งสองในรูป สัดส่วนโดยโมลของก๊าซที่ถูกดูดซึมต่อสารดูดซึมเพิ่มขึ้น กล่าวคือ ที่ความเข้มข้น 0.1 mol/L มีประสิทธิภาพกำจัดก๊าซทั้งสองได้สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การลดอัตราการไหลก๊าซชีวภาพจาก 0.58 L/min เป็น 0.19 L/min จะทำให้ประสิทธิภาพการเดินระบบ เพื่อกำจัด H_2S CO_2 และก๊าซทั้งสอง เพิ่มขึ้น 5.26, 4.62 และ 4.68 เท่า ตามลำดับ ดังนั้น สภาวะที่มี ประสิทธิภาพสูงที่สุดคือ ที่ความเข้มข้นสูงสุด (0.1 mol/L) และอัตราไหลต่ำสุด (0.19 L/min) ด้วยเวลา 2.8 hr ที่อัตรา mass loading ของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ $95.56 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ และ $3,192.7 \text{ gCO}_2/\text{m}^3/\text{h}$ ตามลำดับ (ความเข้มข้นเฉลี่ย H_2S 8,309 ppm และ 21.4%)



ภาพที่ 4.16 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย K_2CO_3 0.01 mol/L



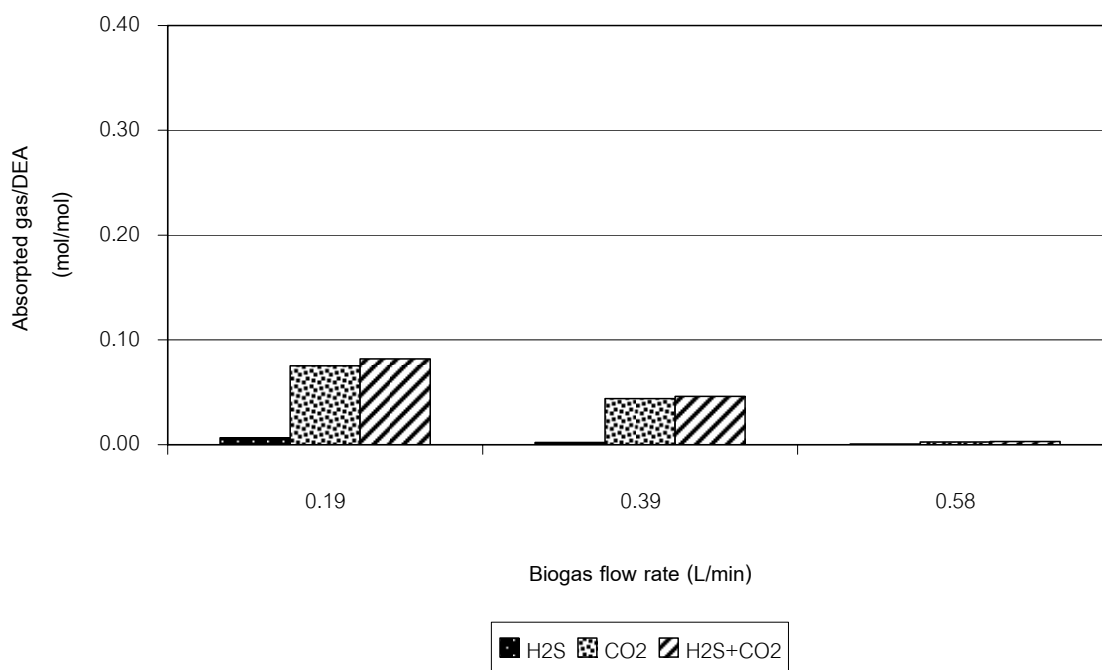
ภาพที่ 4.17 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย K₂CO₃ 0.05 mol/L



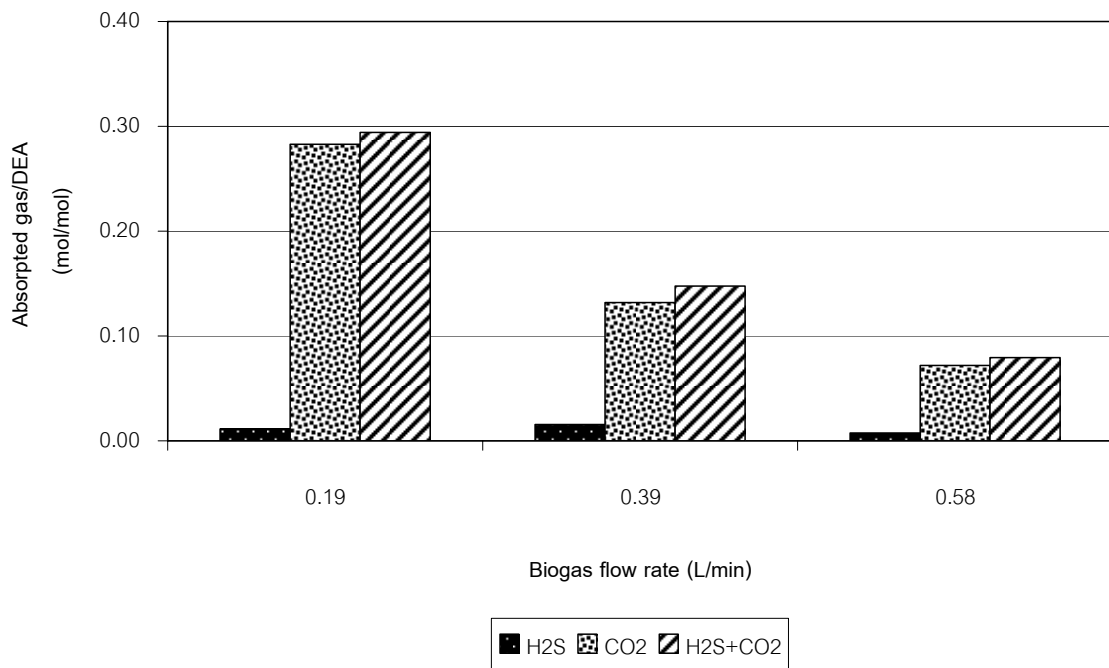
ภาพที่ 4.18 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย K₂CO₃ 0.10 mol/L

4.2.4 การดูดซึม H_2S และ CO_2 ด้วย DEA

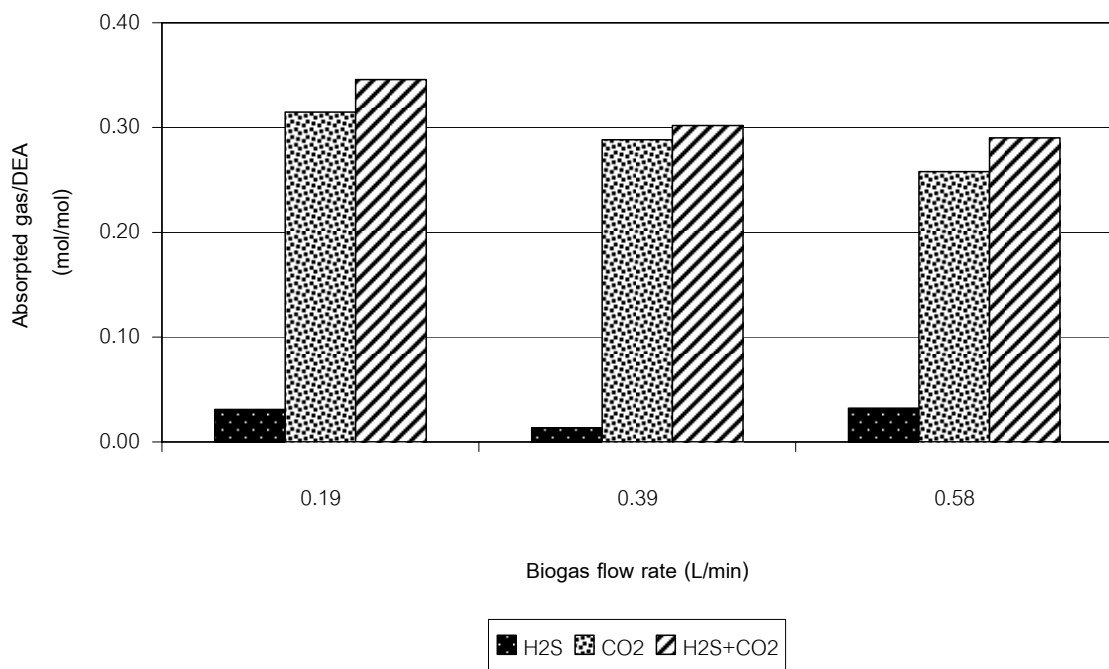
การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย DEA ที่ช่วงความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.1 mol/L และอัตราการไหลก๊าซชีวภาพ 0.19, 0.39 และ 0.58 L/min ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.19 และ 4.21 DEA สามารถดูดซึมได้ทั้ง H_2S และ CO_2 ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นสารดูดซึมที่อัตราไหลเดียวกัน จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดก๊าซทั้งสองในรูป สัดส่วนโดยโมลของก๊าซที่ถูกดูดซึมต่อสารดูดซึมเพิ่มขึ้น กล่าวคือ ที่ความเข้มข้น 0.1 mol/L มีประสิทธิภาพกำจัดก๊าซทั้งสองได้สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบอีกว่า การลดอัตราการไหลก๊าซชีวภาพจาก 0.58 L/min เป็น 0.19 L/min จะทำให้ประสิทธิภาพการเดินระบบ เพื่อกำจัด H_2S CO_2 และก๊าซทั้งสองเพิ่มขึ้น 0.96, 1.22 และ 1.19 เท่า ตามลำดับ ดังนั้น สมภาวะที่มี ประสิทธิภาพสูงที่สุดคือ ที่ความเข้มข้นสูงสุด (0.1 mol/L) และอัตราไหลต่ำสุด (0.19 L/min) ด้วยเวลา 1 hr ที่อัตรา mass loading ของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ $95.56 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ และ $3,192.7 \text{ gCO}_2/\text{m}^3/\text{h}$ ตามลำดับ (ความเข้มข้นเฉลี่ย H_2S 8,309 ppm และ 21.4%)



ภาพที่ 4.19 การกำจัด H_2S และ CO_2 ด้วย DEA 0.01 mol/L



ภาพที่ 4.20 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย DEA 0.05 mol/L



ภาพที่ 4.21 การกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย DEA 0.10 mol/L

4.2.5 เปรียบเทียบการกำจัด H₂S และ CO₂ ด้วย NaOH K₂CO₃ และ DEA

น้ำเป็นสารดูดซับที่ไม่มีประสิทธิภาพในการกำจัด H₂S ส่วนสารดูดซับ NaOH K₂CO₃ และ DEA พบว่าสภาวะที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัด H₂S และ CO₂ เหมือนกัน คือที่ความเข้มข้นสารดูดซับ 0.10 mol/L และ อัตราการไหลก๊าซชีวภาพ 0.19 L/min (mass loading 89.94 gH₂S/m³/h และ 3,192.7 gCO₂/m³/h หรือความเร็วก๊าซชีวภาพ 0.1 cm/s ที่สภาวะแรงดัน 1 atm) เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารดูดซับทั้ง 3 ชนิด ดังตารางที่ 4.4 พบว่า NaOH มีประสิทธิภาพกำจัด H₂S และ CO₂ รวม 0.84 mol/mol_{abs} ในเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งสูงกว่า K₂CO₃ และ DEA ประมาณ 1.2 และ 2.4 เท่า ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพ 0.68 และ 0.35 mol/mol_{abs} ตามลำดับ (ความเข้มข้นเข้าระบบเฉลี่ย H₂S 8,309 ppm และ CO₂ 21.4%)

การใช้ NaOH ด้วยสภาวะที่ศึกษาดังกล่าว สามารถมีประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ได้ 100% ไกล่เคียงกับใช้สารดูดซับ Fe(II)SO₄ เข้มข้น 1 mol/L (pH 6.7) ที่ความเร็วก๊าซ 2 cm/s มีประสิทธิภาพ 99% ในการกำจัด H₂S เข้มข้น 10,000-40,000 ppm (1-4%) (Ter Maat et al., 2005)

การใช้ NaOH ยังมีต้นทุนสารเคมี (1.26 Baht/m³) ต่ำกว่า DEA และ K₂CO₃ ประมาณ 8 และ 15 เท่า ตามลำดับ ส่วนน้ำเป็นสารดูดซับที่ไม่สามารถกำจัดสารทั้งสองได้ให้ความเข้มข้นต่ำกว่า 500 ppm ซึ่งเป็นค่าแนะนำสำหรับเครื่องยนต์เผาไหม้ จึงไม่มีความเหมาะสมที่จะนำมาเป็นสารดูดซับ

ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพและต้นทุนการกำจัด H₂S และ CO₂ ในก๊าซชีวภาพ

Absorbent	Absorbed gas/Absorbent (mol/mol) ¹			Time ⁴ (hr)	Volume gas (L)	Absorbent cost (Baht/m ³ biogas)
	@ 100% H ₂ S removal					
	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S+CO ₂			
Water	-	-	-	0	0	-
NaOH	0.050	0.79	0.84	5.0	57	1.26
K ₂ CO ₃	0.076	0.60	0.68	2.8	32	18.75
DEA	0.031	0.31	0.35	1.0	11	10.64

Note ¹ At biogas flow rate 0.19 L/min and absorbent concentration 0.1 mol/L

² Comercial absorbent cost ; NaOH 12 Baht/kg (0.48 Baht/mol_{abs}), K₂CO₃ 29 Baht/kg (4.00 Baht/mol_{abs}) and DEA 49 Baht/kg (0.78 Baht/mol_{abs}).

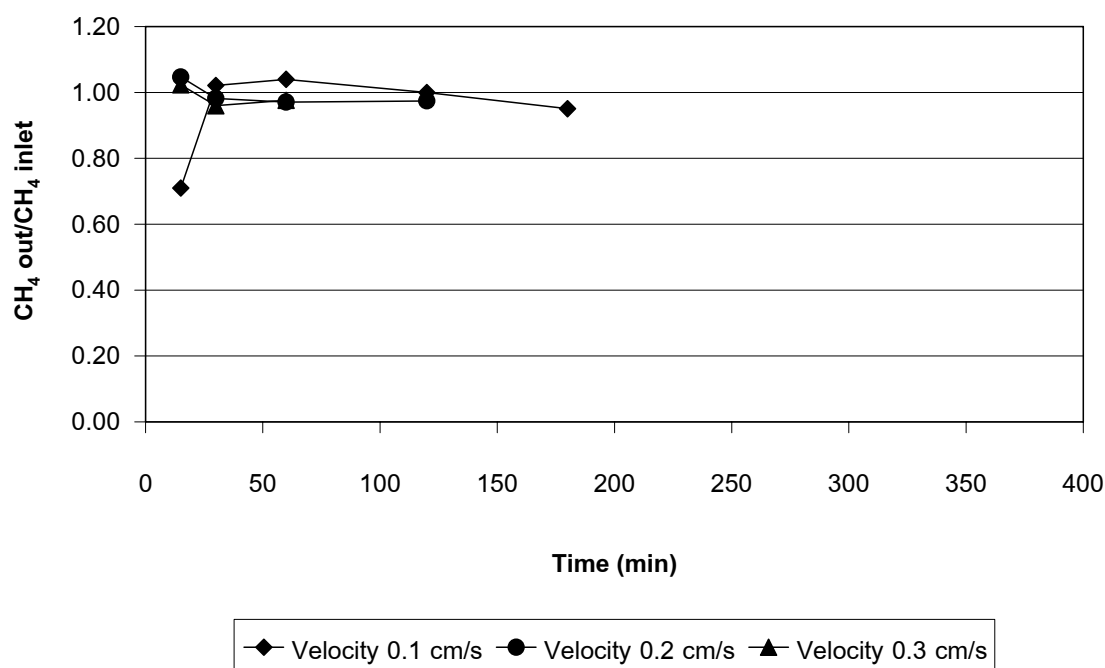
³ 0.15 mol of absorbents were used (0.1 mol/L x 1.5 L).

⁴ Operation time @ 100% H₂S removal.

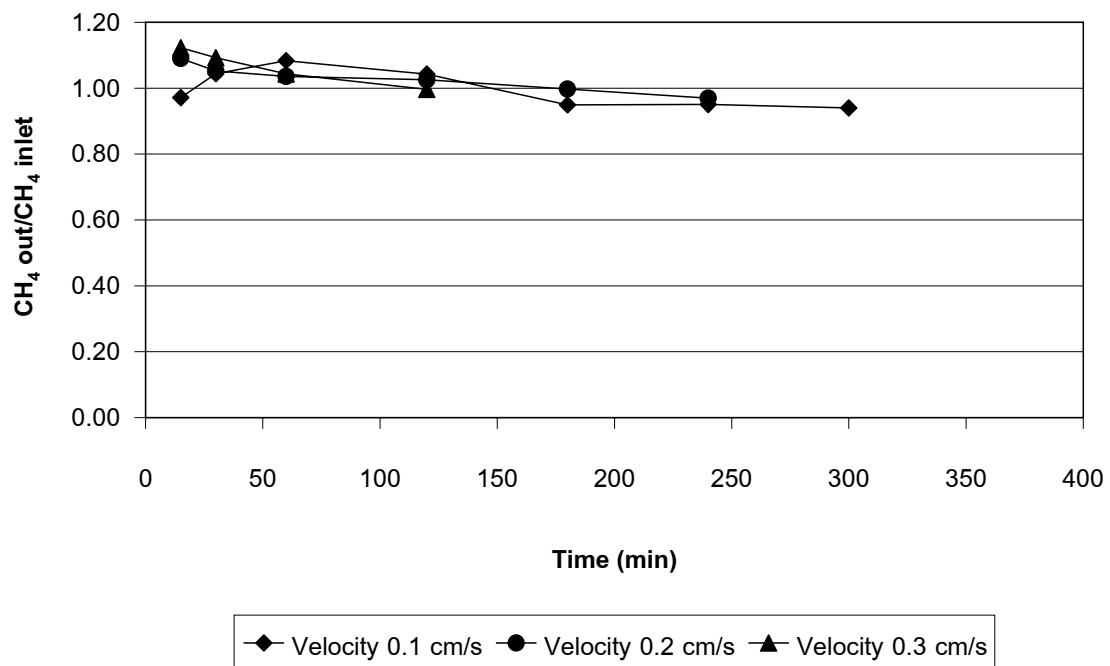
4.2.6 ความเข้มข้น CH_4 ที่ผ่านการดูดซึมด้วย NaOH

จากผลการศึกษาข้างต้น พบว่า NaOH เป็นสารดูดซึมที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด ในการกำจัดทั้ง H_2S และ CO_2 เนื่องจาก CH_4 เป็นองค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ให้พลังงาน ความเข้มข้นมากกว่า 60% เหมาะสมสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตความร้อน ดังนั้นควรได้รับการประเมินผลกระทบจากการกำจัดก๊าซทั้งสองด้วย จากภาพที่ 4.22 ถึง 4.24 พบว่า CH_4 ที่ออกจากระบบมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มความเข้มข้น NaOH จาก 0.05 เป็น 0.10 mol/L เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.1 mol/L และอัตราไหลก๊าซชีวภาพ 0.19 L/min (เดินระบบ 5 ชั่วโมง) ซึ่งเป็นสภาวะที่มีประสิทธิภาพ H_2S และ CO_2 สูงสุด และมีต้นทุนสารเคมีต่ำที่สุด CH_4 ที่ออกจากระบบมีความเข้มข้นสูงกว่าที่ออกจากระบบประมาณ 5% ในช่วงเวลาเดินระบบ 150 นาที ประเมินเป็นความเข้มข้นที่ออกจากระบบ 82.8-84.5% หากยังเดินระบบต่อจนถึง 300 นาที (5 ชั่วโมง) จะทำให้ความเข้มข้นลดลงประมาณ 5% ประเมินเป็นความเข้มข้นออกจากระบบ 75.0-76.5% แม้ว่าจะเกิดการสูญเสียมีเทนบ้างในระหว่างการเดินระบบ แต่ความเข้มข้นที่ได้ยังมีค่าสูงกว่า 60% ซึ่งมากเพียงพอที่จะนำไปใช้ในการเผาไหม้

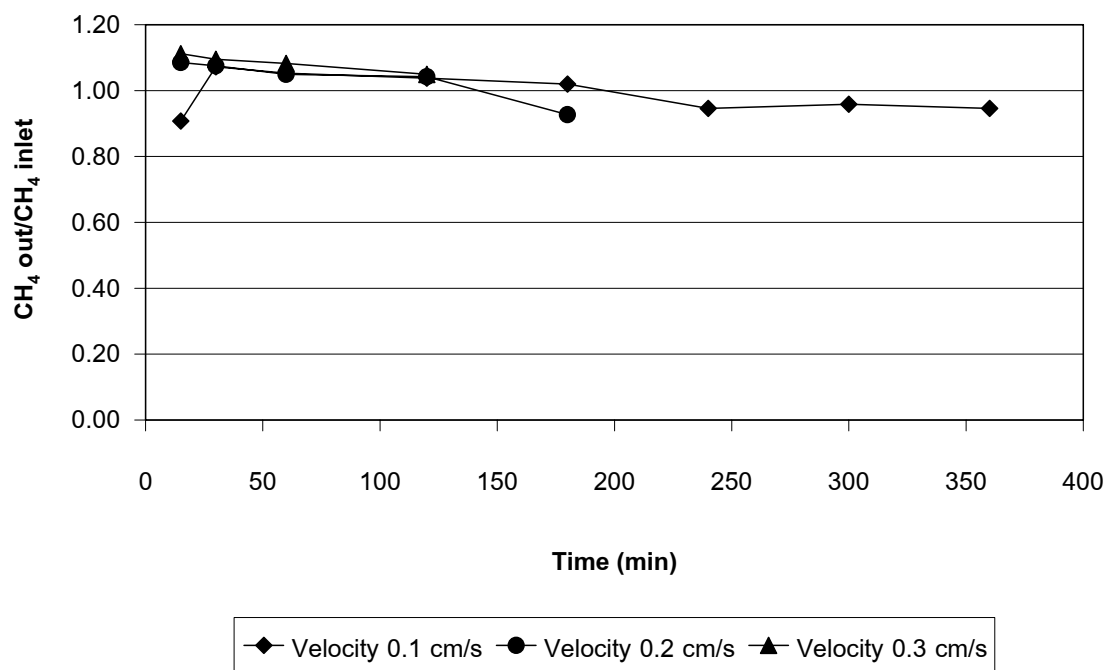
แม้ว่าต้นทุนการเดินระบบกำจัด H_2S ด้วยระบบเคมีจะมีต้นทุนสูงกว่าระบบชีวภาพ (Devinny et al., 1999) อย่างไรก็ตาม ระบบเคมีทำให้เกิดการสูญเสียมีเทนต่ำกว่าระบบกรองทางชีวภาพที่ใช้อากาศผสม ซึ่งพบว่า H_2S เข้าระบบด้วยความเข้มข้น 2,235 ppm ด้วยอัตราส่วนก๊าซชีวภาพต่ออากาศ 1: 4 ระบบกรองชีวภาพสามารถลดความเข้มข้น H_2S และ CO_2 ได้ต่ำกว่า 500 ppm แต่ความเข้มข้น CH_4 ก็ลดลงด้วยจนมีค่า 8.0% (Chaiprapat et al., 2011) ไม่สามารถนำไปเผาไหม้ได้อย่างคุ้มค่า



ภาพที่ 4.22 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L



ภาพที่ 4.23 สัดส่วนความเข้มข้น CH₄ ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L



ภาพที่ 4.24 สัดส่วนความเข้มข้น CH₄ ออก/เข้าระบบ ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L

ดังนั้น NaOH จึงเป็นสารดูดซับที่เหมาะสมที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ K_2CO_3 DEA และน้ำ ที่สามารถนำไปใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพทั้งในด้านสิ่งเจือปน และพลังงาน ในระบบการดูดซับชนิด bubble reactor ภายใต้ความดันบรรยากาศ ที่สภาวะอัตราไหลก๊าซชีวภาพ 0.19 L/min และความเข้มข้น 0.10 mol/L ซึ่งต้องเปลี่ยนสารดูดซับใหม่ ทุกๆ การเดินระบบ 5 ชั่วโมง ระบบมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพได้ 0.050 mol H_2S /mol $_{abs}$ และ 0.79 mol CO_2 /mol $_{abs}$ ตามลำดับ ที่อัตรา mass loading เข้าระบบของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ 95.56 g H_2S /m³/h และ 3,192.7 g CO_2 /m³/h ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกัน mass loading ของ CH_4 เท่ากับ 4,128.6 g CH_4 /m³/h (ความเข้มข้นเข้าระบบเฉลี่ย H_2S 8,309 ppm CO_2 21.4% และ CH_4 76.1%)

4.3 การกำจัด H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองทางชีวภาพ

4.3.1 การกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ

ศึกษาการกำจัด H_2S ที่ pH เริ่มต้นของเหลว 2 3 และ 4 เดินระบบจนกระทั่ง pH ลดลงประมาณ 0.5 เนื่องจากจุลินทรีย์ใช้ออกซิเจนออกซิไดซ์ H_2S กลายเป็นกรดซัลฟูริก นอกจากนี้ยังศึกษาสภาวะ EBRT และ ALRR ที่มีผลต่อประสิทธิภาพกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริก ผู้วิจัยได้ใช้โปรแกรม essential regression 97 ประมวลผลการศึกษา

EBRT เป็นระยะเวลาที่ก๊าซชีวภาพถูกกักเก็บไว้ในชั้นตัวกลาง การศึกษานี้ได้ทำการทดลองที่ 100, 140 และ 180 s เทียบเท่าอัตรา biogas loading rate 36.0, 25.7 และ 19.7 m³/m³/h ตามลำดับ หรือ mass loading 349 249 และ 189 g H_2S /m³/h ตามลำดับ เมื่อคำนวณจากความเข้มข้นเฉลี่ยของ H_2S ที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด เท่ากับ 6,395±2,309 ppm

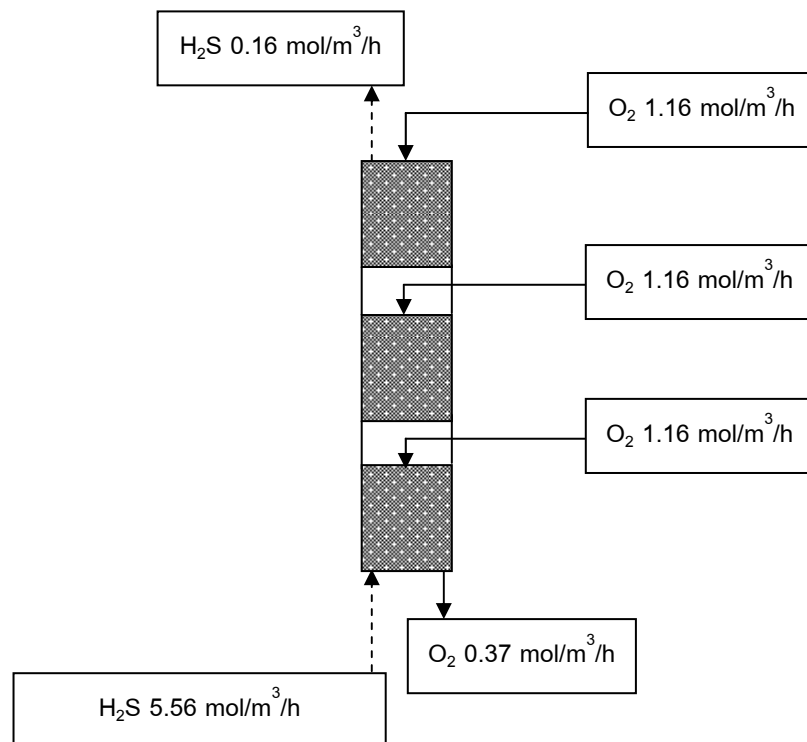
ส่วน ALRR เป็นอัตราไหลของเหลวที่หมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพ ซึ่งของเหลวที่ออกจากระบบได้ถูกเติมอากาศ (aeration) ตลอดเวลาก่อนหมุนเวียนเข้าสู่ระบบ ทำการทดลองที่ 2.4 4.7 และ 7.1 m³/m²/h ในระหว่างการทดลองพบว่า ของเหลวมีค่าออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen; DO) เข้าระบบ 4.7-5.2 mgO₂/L และออกจากระบบ 0.5-0.8 mgO₂/L ตามลำดับ (ดังภาพที่ 4.25) ของเหลวที่ออกจากระบบมีปริมาณออกซิเจนละลาย เป็นการยืนยันการเกิดสภาวะ aerobic ของระบบ

ประเมินประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ด้วยสมการที่ 4.1

$$\text{ประสิทธิภาพการกำจัด } H_2S (\%) = [(C_{in}-C_{out}) \times 100] / C_{in} \quad (4.1)$$

เมื่อ C_{in} = ความเข้มข้น H_2S ก่อนเข้าระบบ

C_{out} = ความเข้มข้น H_2S ออกจากระบบ



ภาพที่ 4.25 มวล H_2S และ O_2 เข้าระบบกรองชีวภาพ
 หมายถึง สภาวะ pH 4, EBRT 180 s และ ALRR 7.1 m³/m²/h

ข้อมูลจากการศึกษาถูกนำมาสร้างเป็น second-order polynomial model หรือเรียกว่า regression equation ดังตารางที่ 4.5

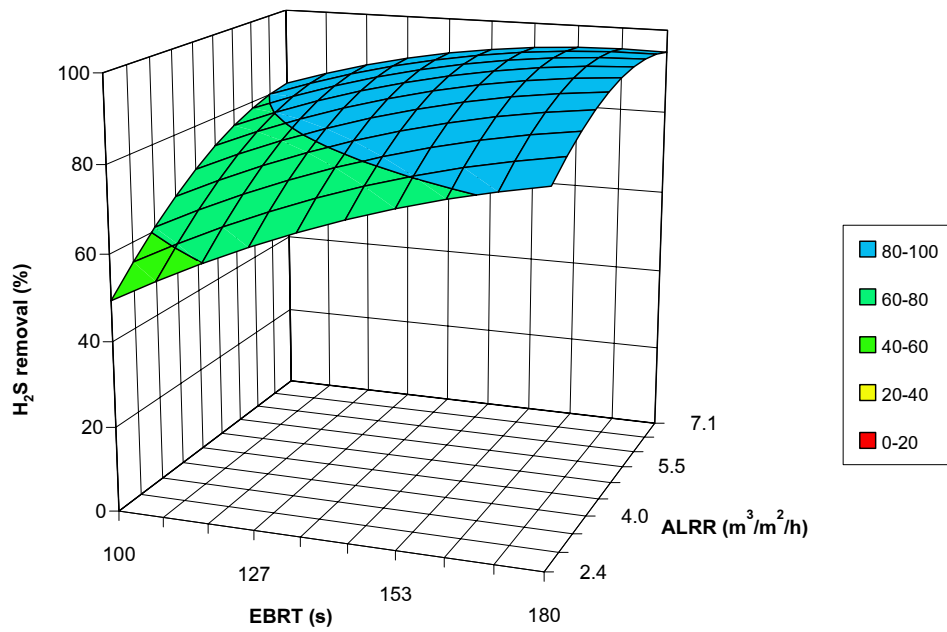
$$\text{H}_2\text{S removal (\%)} = b_0 + b_1 \cdot \text{EBRT (s)} + b_2 \cdot \text{ALRR (m}^3/\text{m}^2/\text{h)} + b_3 \cdot \text{EBRT (s)} \cdot \text{EBRT (s)} + b_4 \cdot \text{ALRR (m}^3/\text{m}^2/\text{h)} \cdot \text{ALRR (m}^3/\text{m}^2/\text{h)} + b_5 \cdot \text{EBRT (s)} \cdot \text{ALRR (m}^3/\text{m}^2/\text{h)}$$

ตารางที่ 4.5 Regression model ของประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพ

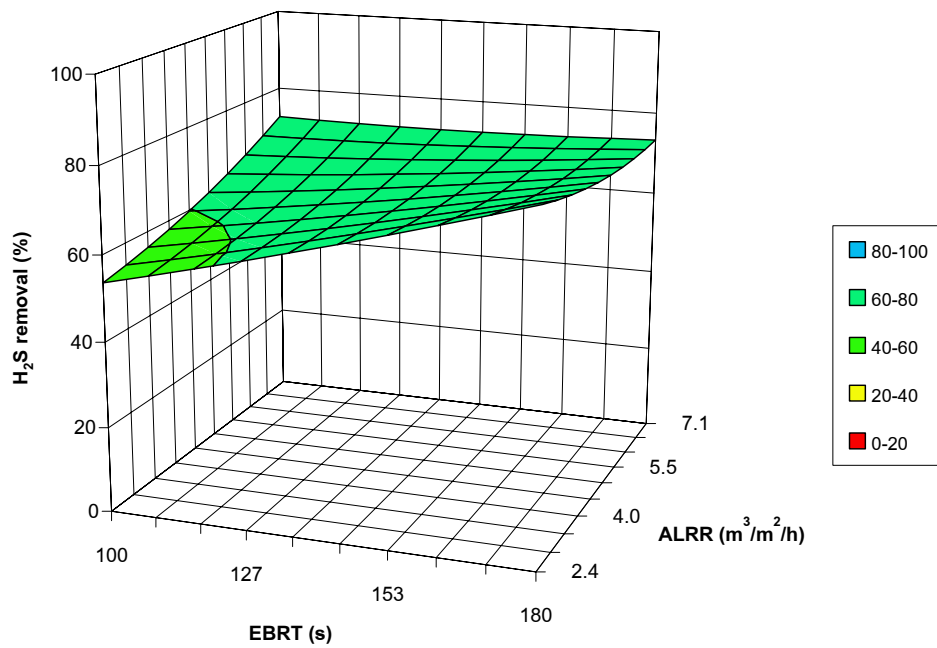
	Coefficient		
	pH2	pH3	pH4
b0	-90.05	11.76	-3.731
b1*EBRT (s)	1.308	0.344	0.757
b2*ALRR (m ³ /m ² /h)	22.97	6.718	9.263
b3*EBRT (s)*EBRT (s)	- 0.00271	0.000493	- 0.00199
b4*ALRR (m ³ /m ² /h)*ALRR (m ³ /m ² /h)	-1.148	0.415	-0.667
b5*EBRT (s)*ALRR(m ³ /m ² /h)	- 0.05319	- 0.06649	- 0.00266
R ²	0.98	0.92	0.95
R ² adjust	0.96	0.83	0.90
F-significant	0.00038	0.010	0.0031

จากการศึกษาพบว่า pH ของเหลว มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการกำจัด H₂S กล่าวคือ ที่ pH เริ่มต้นของเหลว 4 และ 2 ระบบมีประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ร้อยละ 97 และ 95 ตามลำดับ ส่วนที่ pH 3 มีประสิทธิภาพต่ำที่สุด (ร้อยละ 78) ดังนั้น ที่ pH เริ่มต้นของเหลวเท่ากับ 4 เป็นสภาวะที่ระบบมีประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ได้ดีที่สุด

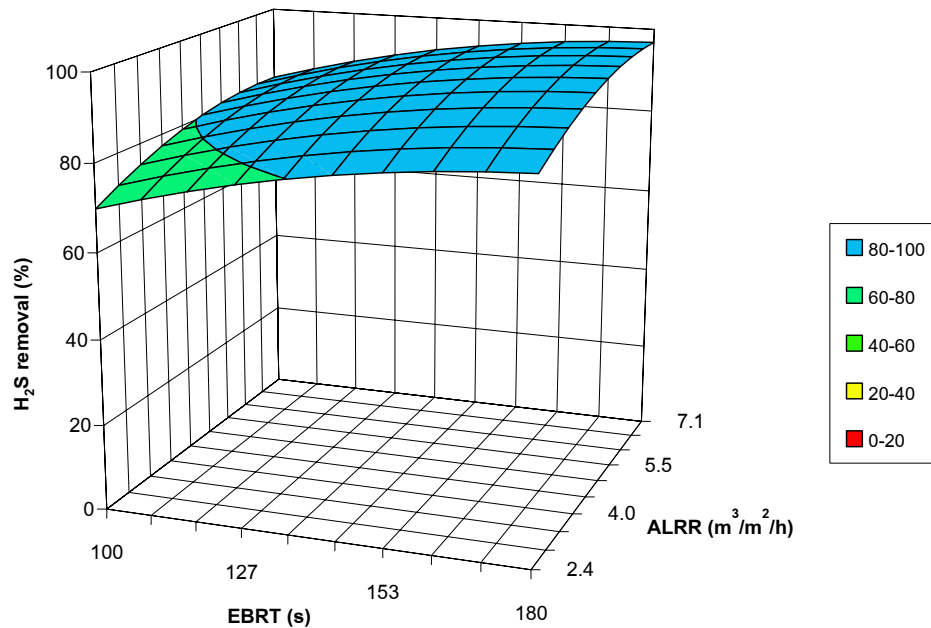
ระบบมีประสิทธิภาพกำจัด H₂S ได้สูงขึ้น เมื่อเพิ่ม ALRR และ EBRT (ภาพที่ 4.26 ถึง 4.28) เนื่องจากการเพิ่ม ALRR เป็นการเพิ่มปริมาณออกซิเจนเข้าสู่ระบบ ในขณะที่การเพิ่ม EBRT เป็นการเพิ่มระยะเวลาการดูดซึม H₂S เข้าสู่ชั้นของเหลว และชั้นฟิล์มจุลินทรีย์ (mass transfer) ทั้งสองปัจจัยร่วมกันส่งเสริมให้เกิดการออกซิไดซ์ H₂S ดังนั้น จึงทำให้ประสิทธิภาพของระบบเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 2

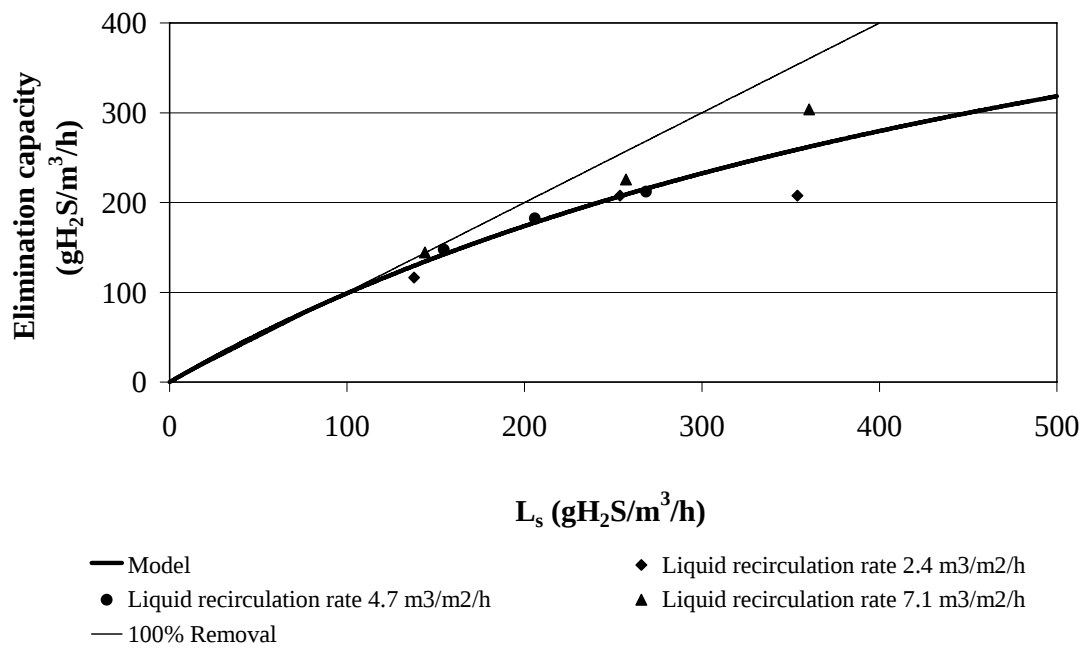


ภาพที่ 4.27 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 3



ภาพที่ 4.28 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่ pH 4

ระบบกรองชีวภาพมีค่า coefficient ของ ALRR สูงที่สุด (22.97, 6.72 และ 9.26 ตามลำดับ) เมื่อเปรียบเทียบกับ EBRT และปัจจัยร่วม (ตารางที่ 4.5) แสดงว่าปริมาณ และวิธีการป้อน O_2 ละลายในของเหลวเข้าระบบเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S เนื่องจากกลไกการกำจัด H_2S จุลินทรีย์ใช้ O_2 เพื่อออกซิไดซ์ H_2S ให้กลายเป็นกรดซัลฟูริก ที่ pH 4 EBRT 100, 140 และ 180 s การเพิ่ม ALRR จาก 2.4 เป็น 7.1 $m^3/m^2/h$ มีผลให้เพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ร้อยละ 14.9 และ 13 ตามลำดับ เมื่อพิจารณา Elimination capacity (EC) (ดังภาพที่ 4.29) ซึ่งเป็นความสามารถของระบบในการกำจัด H_2S มีค่า 167 $gH_2S/m^3/h$ หรือมีประสิทธิภาพร้อยละ 84 เมื่อ mass loading rate เข้าใกล้ หรือมากกว่า 200 $gH_2S/m^3/h$ (ค่าเฉลี่ยที่ทำการทดลอง 189 $gH_2S/m^3/h$) ซึ่งสูงกว่าการรายงานของ Chaiprapat et al., (2011) 114 $gH_2S/m^3/h$ (ตารางที่ 4.6) เนื่องจากระบบกรองชีวภาพนี้เป็นแบบตัวกลาง 3 ชั้น ใช้วิธีป้อน O_2 ที่ละลายในของเหลวเข้าสู่แต่ละชั้นตัวกลางทั้ง 3 ชั้น (ภาพที่ 4.25) ในขณะที่ระบบกรองชีวภาพของ Chaiprapat et al., (2011) (แบบตัวกลางชั้นเดียว) ผสมก๊าซชีวภาพ และ O_2 ก่อนป้อนเข้าสู่ส่วนล่างของชั้นตัวกลาง ทั้งสองระบบต้องรับภาระ H_2S ความเข้มข้นสูงบริเวณส่วนล่างของชั้นตัวกลาง O_2 ที่ละลายในของเหลวส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2S เพราะ O_2 ละลายสามารถถ่ายโอนมวลเข้าสู่ชั้นฟิล์มจุลินทรีย์ได้ดีกว่าในสภาวะก๊าซ



ภาพที่ 4.29 Elimination capacity ของระบบกรองชีวภาพที่ pH เริ่มต้นของเหลว 4

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ของระบบกรองชีวภาพ

Parameter	This study)	Chaiprapat et al. (2011)
Type of biofilter	Triple stage	Single stage
Recirculation liquid	Wastewater effluent	Skim serum wastewater
O ₂ supply	Aerated in liquid DO = 4.7±0.4	Air feeding
pH	4.01-0.39	4.0-1.0
EBRT (s)	180	40
ALRR (m ³ /m ² /h)	7.1	-
Inlet H ₂ S (ppm) ¹	6,395±2,309	2,348±91.4
H ₂ S removal efficiency (%)	97±2	81.9±3.5
H ₂ S mass loading (gH ₂ S/m ³ /h)	189	138.9±5.5
Elimination capacity (gH ₂ S/m ³ /h)	167	113.5±9.7
Inlet CH ₄ (%) ²	79.0±1.7	14.4±1.0
Outlet CH ₄ (%) ²	83.5±2.3 (+3.7)	8.0±1.5 (-6.4)
Inlet CO ₂ (%) ²	13.3±0.6	-
Outlet CO ₂ (%) ²	7.6±0.6 (-5.7)	-
Efficiency of sulfuric acid production (gH ₂ SO ₄ -S/g inlet H ₂ S-S)	0.41±0.09	-
Sulfuric acid production rate (kgH ₂ SO ₄ /m ³ /d)	4.3±0.2	-
หมายเหตุ	¹ mean±SD ของการศึกษาระบบกรองชีวภาพ ² mean±SD ของสภาวะที่ศึกษา	

งานวิจัยที่ผ่านมาได้ผสมอากาศกับก๊าซชีวภาพ (หรือ H₂S) แล้วป้อนเข้าสู่ระบบ (Ramírez et al., 2009) ซึ่งเป็นผลให้ก๊าซชีวภาพบริเวณทางออกมีความเข้มข้นของ CH₄ ต่ำกว่าร้อยละ 60 ดังนั้น จึงมีคุณภาพไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง Chaiprapat et al.(2011) รายงานการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพ (ตารางที่ 4.6) โดยผสมก๊าซชีวภาพต่ออากาศที่อัตราส่วน 1: 4 เติมนระบบที่ EBRT 40 s พบว่ามีประสิทธิภาพร้อยละ 81.9 ในการกำจัด H₂S ที่เข้าระบบ 2,235 ppm อย่างไรก็ตาม ก๊าซชีวภาพที่ได้มีความเข้มข้น CH₄ ร้อยละ 8.0 จากประเด็นดังกล่าวจึงต้องการปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพที่ออกจากระบบให้มีความเข้มข้นของ CH₄ อย่างน้อยร้อยละ 60 ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ ได้ประสบความสำเร็จในการปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัด โดยก๊าซชีวภาพจากระบบกรองชีวภาพ

มีค่า $83.45 \pm 1.72\%$ (pH เริ่มต้นของเหลว 4 และ ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$) ดังนั้นการป้อน O_2 เข้าสู่ระบบ ด้วยการละลายในของเหลวหมุนเวียน ซึ่งปริมาณ O_2 ที่เข้าระบบขึ้นอยู่กับอัตราหมุนเวียนของเหลวเข้าสู่ระบบ ALRR จึงเป็นแนวทางที่มีศักยภาพปรับปรุงคุณภาพก๊าซชีวภาพในด้านพลังงาน

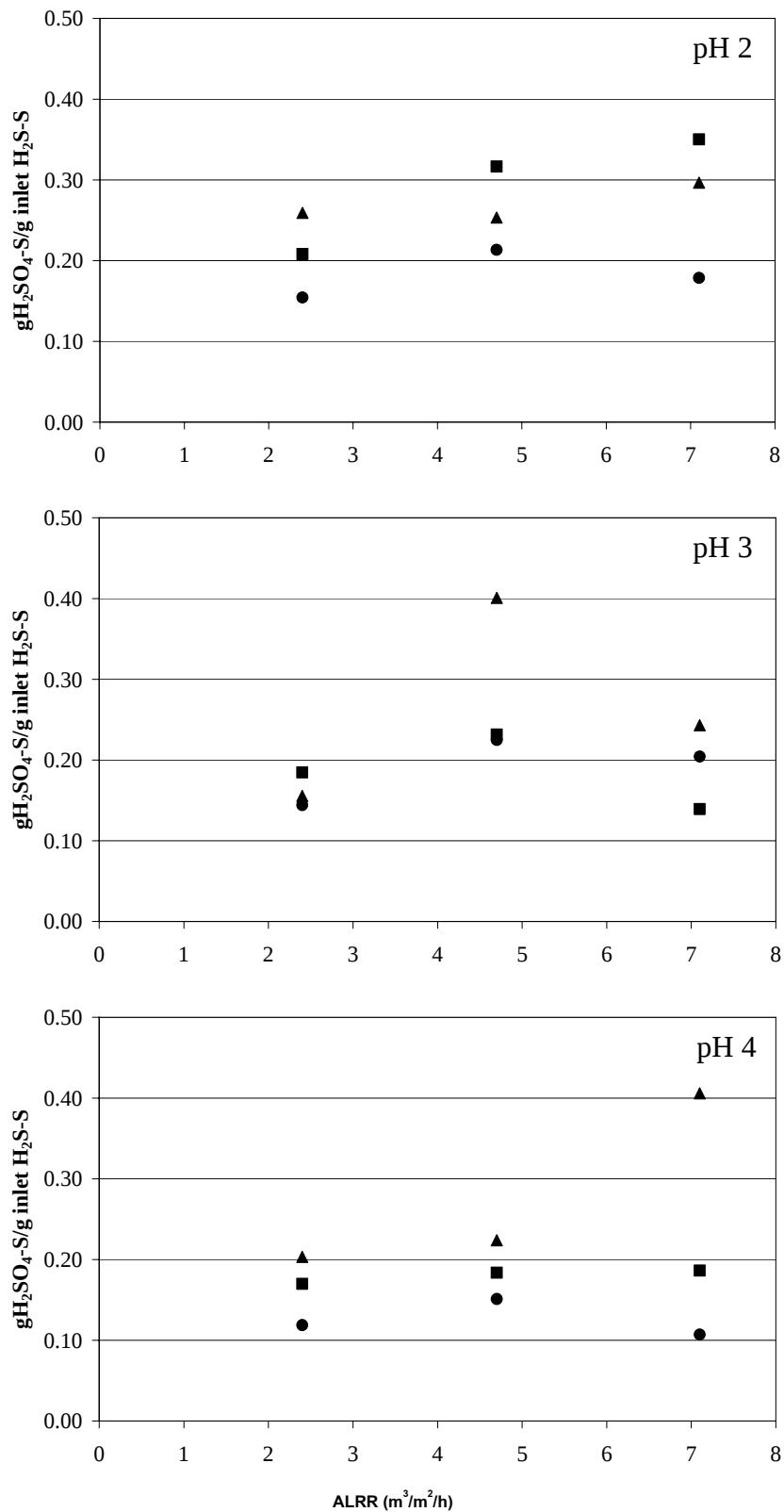
นอกจากนี้ปริมาณ O_2 ที่เข้าระบบยังขึ้นอยู่กับความสามารถละลายได้ของ O_2 จากการศึกษาพบว่าของเหลวหมุนเวียนมีค่าออกซิเจนละลายที่ pH 2 3 และ 4 เท่ากับ 5.3 4.9 และ 4.3 mg/L ต่ำกว่าค่าออกซิเจนละลายในน้ำ (เท่ากับ 7 mg/L ที่อุณหภูมิ 35°C ภายใต้ความดัน 1 atm) เนื่องจากน้ำที่ใช้หมุนเวียนในระบบเป็นน้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ซึ่งมีการปนเปื้อนทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ นอกจากนี้ยังมีกรดซัลฟูริกที่ถูกผลิตโดยระบบกรองชีวภาพ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้มีออกซิเจนละลายได้ต่ำกว่าค่าทั่วไป

แม้ว่า EBRT จะมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S น้อยกว่า ALRR แต่ EBRT ก็ยังมีความสำคัญในส่วนของการกำหนด mass loading rate และ ขนาดของระบบ การเพิ่ม EBRT เป็นการเพิ่มระยะเวลาการดูดซึม H_2S เข้าสู่ชั้นของเหลว และชั้นฟิล์มจุลินทรีย์ (mass transfer) ทำให้ประสิทธิภาพของระบบเพิ่มขึ้น จากภาพที่ 26 ถึง 28 ที่ pH เริ่มต้นของเหลว 4 และ ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ เมื่อเพิ่ม EBRT 100 s เป็น 180 s พบว่าระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นร้อยละ 14 (จากร้อยละ 83 เป็น 97)

Chaiprapat et al. (2011) กำจัด H_2S ความเข้มข้น 2,235 ppm มีประสิทธิภาพร้อยละ 81.9 ที่ EBRT 40 s (ตารางที่ 4.6) สำหรับการศึกษาครั้งนี้ ที่ pH เริ่มต้นของเหลวเท่ากับ 4 ระบบกรองชีวภาพมีความสามารถของระบบในรูป EC (ภาพที่ 4.29) เมื่อ mass loading rate เท่ากับ $200 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ (ค่าเฉลี่ยที่ทำการทดลอง $189 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$) เทียบเท่า EBRT 180 s ระบบกรองชีวภาพเริ่มมีความสามารถในการกำจัด H_2S ได้ $167 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ ซึ่งมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S เท่ากับร้อยละ 84 ในขณะที่ (Ramírez et al., 2009) รายงานประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ที่อัตรา mass loading $3.1 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$ และ $12.2 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$ (2.89 และ $11.5 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$) ระบบมีประสิทธิภาพมากกว่าร้อยละ 90 ที่ EBRT มากกว่า 90s ในขณะที่ Moghanloo et al. (2010) ศึกษาการกำจัด H_2S ด้วย airlift reactor พบว่าที่ mass loading $163 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$ ($4.8 \text{ mol S}/\text{m}^3/\text{h}$) ระบบมีประสิทธิภาพ 100 %

4.3.2 การผลิตกรดซัลฟูริก

EBRT มีผลต่อประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริก ภาพที่ 4.30 พบว่าที่ทุก pH เริ่มต้นของเหลว EBRT 100 s มีประสิทธิภาพต่ำที่สุด อยู่ในช่วง $0.11\text{--}0.22 \text{ gH}_2\text{SO}_4\text{-S}/\text{g inlet H}_2\text{S-S}$ หรือร้อยละ 11-22 ของ H_2S ที่เข้าระบบ ในขณะที่การเพิ่ม EBRT เป็น 180 ทำให้ระบบมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นอีกประมาณ 2 เท่า ($0.16\text{--}0.41 \text{ gH}_2\text{SO}_4\text{-S}/\text{g inlet H}_2\text{S-S}$ หรือร้อยละ 16-41)



ภาพที่ 4.30 ประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริก

หมายเหตุ ● EBRT 100 s ■ EBRT 140 s ▲ EBRT 180 s

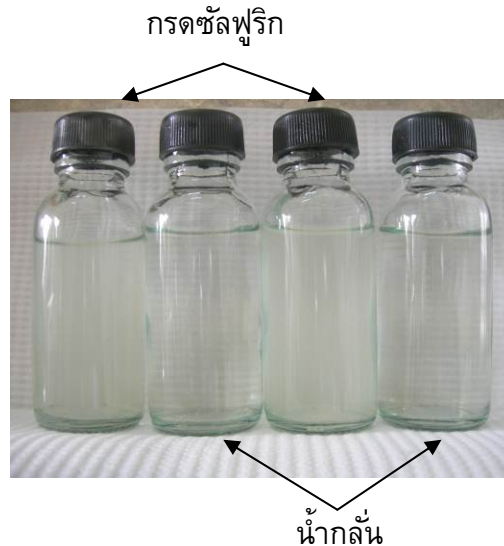
นอกจากนี้ยังพบว่าที่ pH เริ่มต้นของเหลว 4 EBRT 180 s และ ALRR 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ระบบมีประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริกได้สูงที่สุด 0.41 $\text{gH}_2\text{SO}_4\text{-S/g inlet H}_2\text{S-S}$ เนื่องจากระยะเวลากักเก็บก๊าซชีวภาพนานเพียงพอสำหรับการถ่ายโอนมวล H_2S และ O_2 เข้าสู่ชั้นฟิล์มจุลินทรีย์ ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ALRR มีผลต่อประสิทธิภาพการผลิตกรดซัลฟูริกอย่างไม่ชัดเจน (ภาพที่ 4.30) แม้ว่าการเพิ่ม ALRR ทำให้เพิ่มปริมาณ O_2 ให้แก่ระบบ ส่งเสริมการเกิดออกซิเดชันของ H_2S เพื่อผลิตกรดซัลฟูริก แต่มี O_2 บางส่วนถูกใช้ในปฏิกิริยา partial oxidation ได้ elemental sulfur เป็นผลิตภัณฑ์ (ภาพที่ 4.31) เป็นสาเหตุที่ทำให้ผลิตรกรดซัลฟูริกได้น้อยลง แสดงว่าสัดส่วนของ H_2S ต่อ O_2 ต่ำกว่าการเกิดปฏิกิริยา complete oxidation ดังสมการที่ 8 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ให้กรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม elemental sulfur ที่เกิดขึ้นมีโอกาสถูกออกซิไดซ์ต่อจนกลายเป็นกรดซัลฟูริกได้สูงหากมี O_2 เพียงพอ เนื่องจากมีค่า $\Delta G = -150 \text{ kcal}$ ต่ำกว่าปฏิกิริยา partial oxidation ($\Delta G = -50 \text{ kcal}$) (Maier et al., 2000) (ผู้วิจัยได้นำเสนอข้อมูลมวลสารของซัลเฟอร์ในหัวข้อ การเดินระบบต่อเนื่อง) ที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลว 4 และ EBRT 180 s การเพิ่ม ALRR จาก 2.4 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ เป็น 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ระบบมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นจาก 0.11 เป็น 0.41 $\text{gH}_2\text{SO}_4\text{-S/g inlet H}_2\text{S-S}$ หรือคิดเป็นร้อยละ 30



ภาพที่ 4.31 การสะสม elemental sulfur ระหว่างชั้นตัวกลางในระบบกรองชีวภาพ

อย่างไรก็ตาม Elemental sulfur ที่ตกค้างบนชั้นตัวกลางในระบบ สัมผัสด้วยของเหลวหมุนเวียนในระบบตลอดเวลา ทำให้ถูกชะล้างสู่ภาชนะรองรับของเหลวหมุนเวียน เป็นสาเหตุทำให้กรดซัลฟูริกที่ได้มีความขุ่น (ภาพที่ 4.32) ดังนั้น กรดซัลฟูริกควรได้รับการกำจัดตะกอน elemental sulfur ก่อนนำไปใช้งาน เพื่อลดการปนเปื้อนต่อผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 4.32 กรดซัลฟูริกที่ผลิตจากระบบกรองชีวภาพ

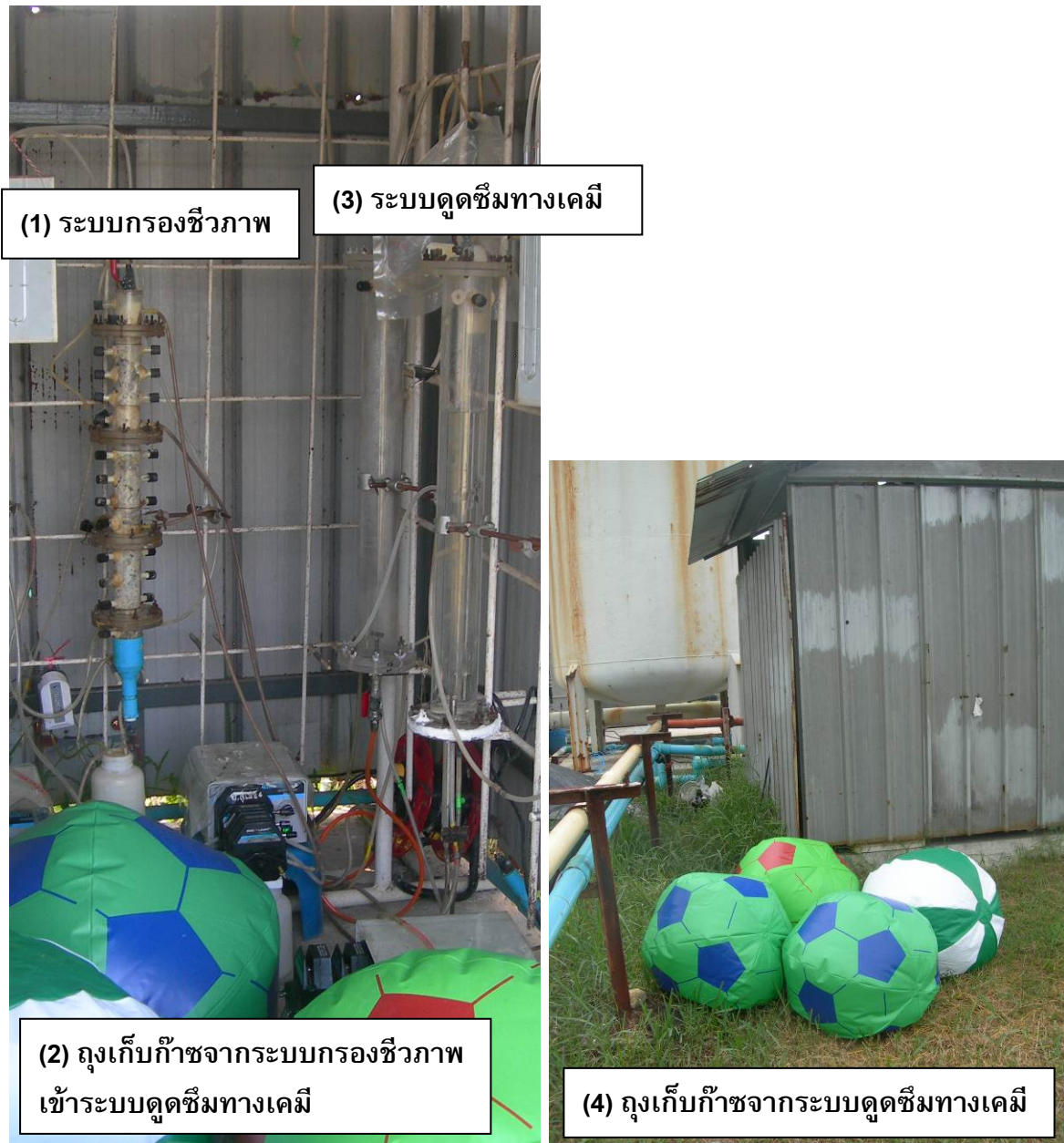
ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S สูงสุด ร้อยละ 97 และผลิตกรดซัลฟูริกสูงที่สุด $0.41 \pm 0.09 \text{ gH}_2\text{SO}_4\text{-S/g inlet H}_2\text{S-S}$ (ร้อยละ 41) หรือประเมินเป็น $4.3 \pm 0.2 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3/\text{d}$ ที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลว 4 EBRT 180 s และ ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ซึ่งระบบมีความสามารถกำจัด H_2S ในรูป EC เท่ากับ $167 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ ที่ หรือ mass loading $189 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ (biogas loading $19.7 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{h}$)

4.4 การเดินระบบกรองชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี

จากการศึกษาดังกล่าว พบว่าระบบกรองชีวภาพมีความสามารถกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริกได้สูงสุดที่สภาวะ EBRT 180 s (อัตราไหล 219 L/d หรือ mass loading $189 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$) ALRR $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ และ pH ของเหลวเริ่มต้น 4 และระบบดูดซึมทางเคมีด้วย NaOH ความเข้มข้น 0.1 mol/L ที่อัตราไหลก๊าซชีวภาพ 0.19 L/min (269 L/d) และที่ HRT ของสารดูดซึม 5 h ดังนั้น จึงเดินระบบกรองชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี ดังภาพที่ 4.33 จำนวน 20 วัน เพื่อประเมินเสถียรภาพของประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และการผลิตกรดซัลฟูริก ตลอดจนศึกษาจุลินทรีย์กลุ่มที่มีบทบาทสำคัญต่อการทำงานของระบบกรองชีวภาพ

เนื่องจากระบบกรองชีวภาพสามารถบำบัดก๊าซชีวภาพได้ 219 L/d ในขณะที่ระบบดูดซึมทางเคมีสามารถบำบัดก๊าซได้ (267 L/d) สูงกว่าระบบกรองชีวภาพ และจำเป็นต้องเปลี่ยนสารดูดซึมทุกๆ 5 h (จากที่ศึกษาข้างต้น) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ติดตั้ง และเดินระบบในพื้นที่โรงงาน ทำให้ไม่สามารถเก็บตัวอย่าง และทำการทดลองได้ในช่วงเวลากลางคืน ดังนั้น จึงเดินระบบกรองชีวภาพแบบต่อเนื่องรวบรวมก๊าซที่ได้ในแต่ละวัน (เก็บในบอลลูน) ป้อนเข้าสู่ระบบดูดซึมทางเคมี แล้วเดินระบบเป็นเวลา 5 h

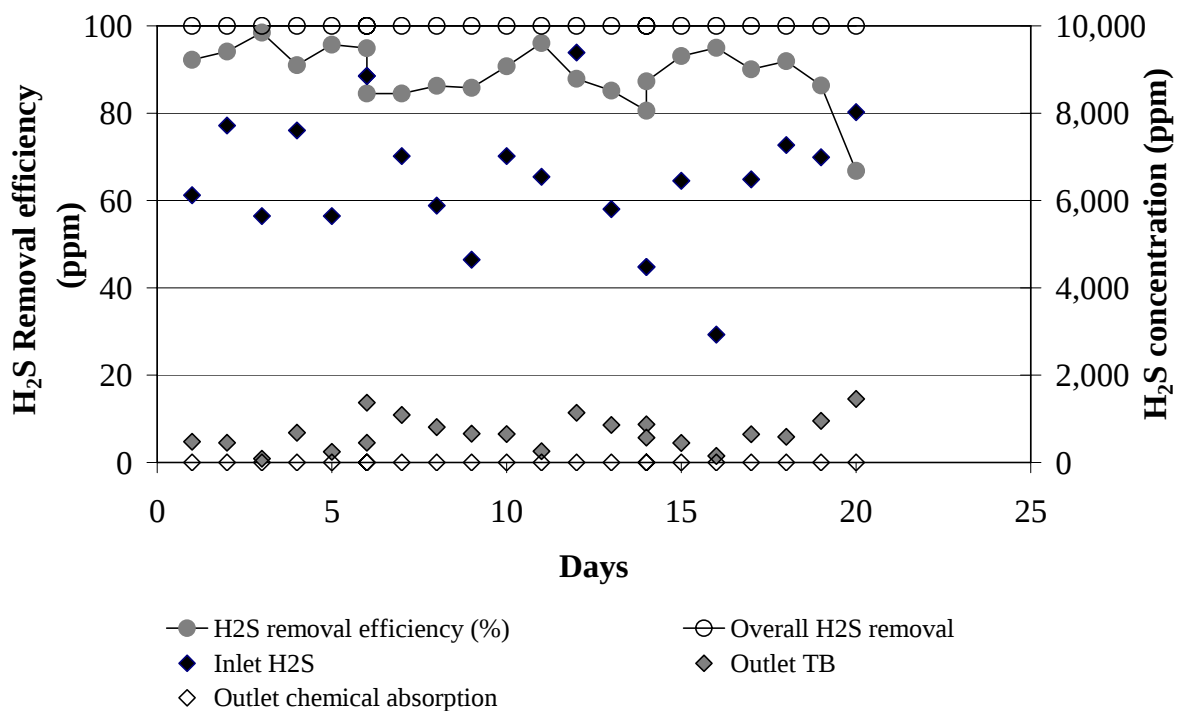
(ปริมาตรก๊าซ 22.25 L หรือ ร้อยละ 10 ของปริมาตรก๊าซจากระบบกรองชีวภาพ) เพื่อเป็นตัวแทนของก๊าซทั้งหมด (ดังภาพที่ 4.33)



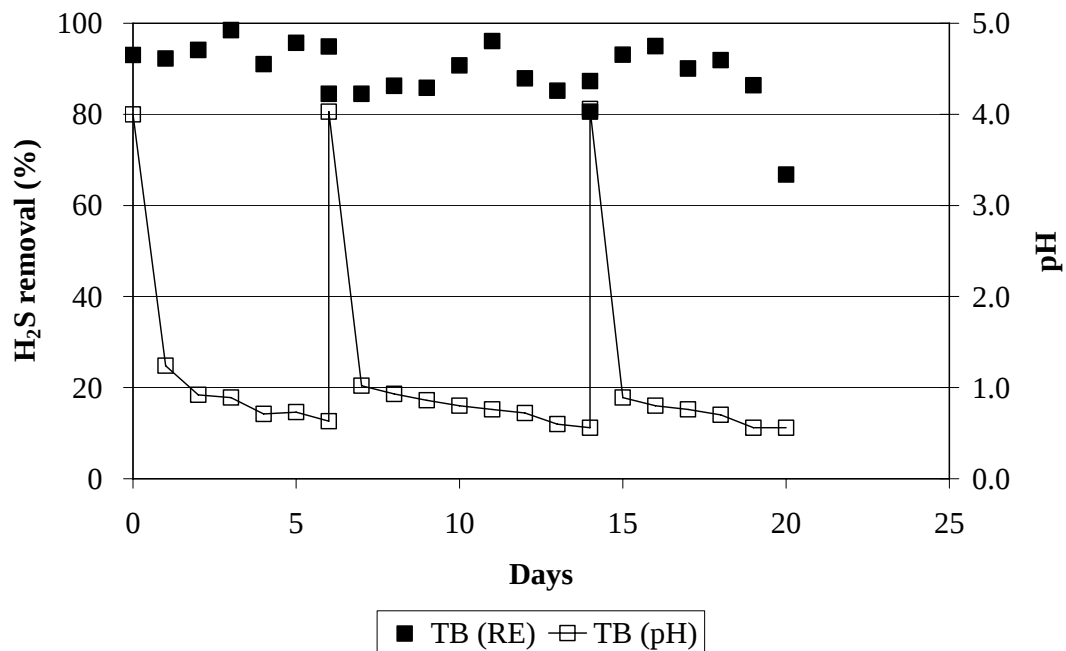
ภาพที่ 4.33 การเชื่อมต่อระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี

สำหรับระบบกรองชีวภาพ ผู้วิจัยได้ปรับปรุงการควบคุม pH เริ่มต้นของเหลวก่อนเข้าสู่ระบบเพื่อให้สอดคล้องกับการใช้งานจริง โดยใช้กรดซัลฟูริกที่ได้จากการทดลองมาปรับ pH ซึ่งทำให้ของเหลวที่ใช้เริ่มเดินระบบมีความเข้มข้นของซัลเฟตมากกว่าที่ทำการศึกษาข้างต้นเป็น $1,883 \pm 577$ mgSO_4/L หรือ $1,923 \pm 589$ $\text{mgH}_2\text{SO}_4/\text{L}$

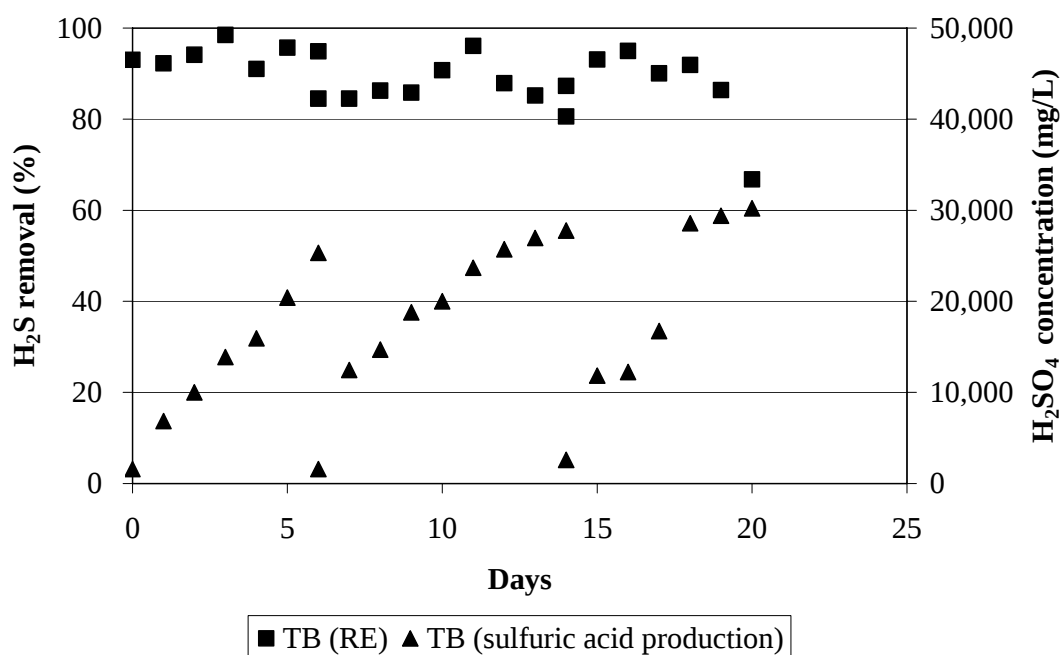
ผลการศึกษาระบบกรองชีวภาพ ดังภาพที่ 4.34 ที่ความเข้มข้นเฉลี่ยของ H_2S เข้าระบบ $6,538 \pm 1,582$ ppm ระบบมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S เฉลี่ยร้อยละ 89 ± 7 ซึ่งความเข้มข้นที่ออกจากระบบมีค่าอยู่ในช่วง 86-1,454 ppm (เฉลี่ย 677 ± 368 ppm) นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ของระบบยังไม่คงที่ ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเปลี่ยนแปลง pH และการสะสมกรดซัลฟูริกในระบบ ซึ่งประสิทธิภาพของระบบสูงขึ้นเล็กน้อยหลังจากวันที่เปลี่ยนของเหลว 2 วัน เนื่องจากแบคทีเรียอยู่ในสภาวะ pH ต่ำประมาณ 0.5 (ภาพที่ 4.35) เมื่อเปลี่ยนของเหลวใหม่ที่มีค่าสูงขึ้น (pH 4) ทำให้แบคทีเรียต้องปรับตัวในระยะแรก ประสิทธิภาพจึงลดลง อย่างไรก็ตาม หลังจากนั้นระบบเริ่มมีประสิทธิภาพสูงขึ้น หลังจากนั้นในวันที่ 5-6 ระบบเริ่มมีประสิทธิภาพลดลงอีกครั้งเมื่อของเหลวในระบบมี pH ลดลงใกล้เคียงกับ 0.5 ทั้งนี้ เนื่องจากเป็นสภาวะที่ pH ลดต่ำมากทำให้ยับยั้งการทำงานของแบคทีเรีย นอกจากนี้ยังมีการสะสมกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง เฉลี่ย $27,767 \pm 2,450$ mg/L ซึ่งเป็นอีกปัจจัยที่ยับยั้งการทำงานของแบคทีเรียกลุ่ม Sulfide oxidizing bacteria (ภาพที่ 4.36)



ภาพที่ 4.34 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ของระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี



ภาพที่ 4.35 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และการเปลี่ยนแปลง pH ของเหลวหมวนเวียน



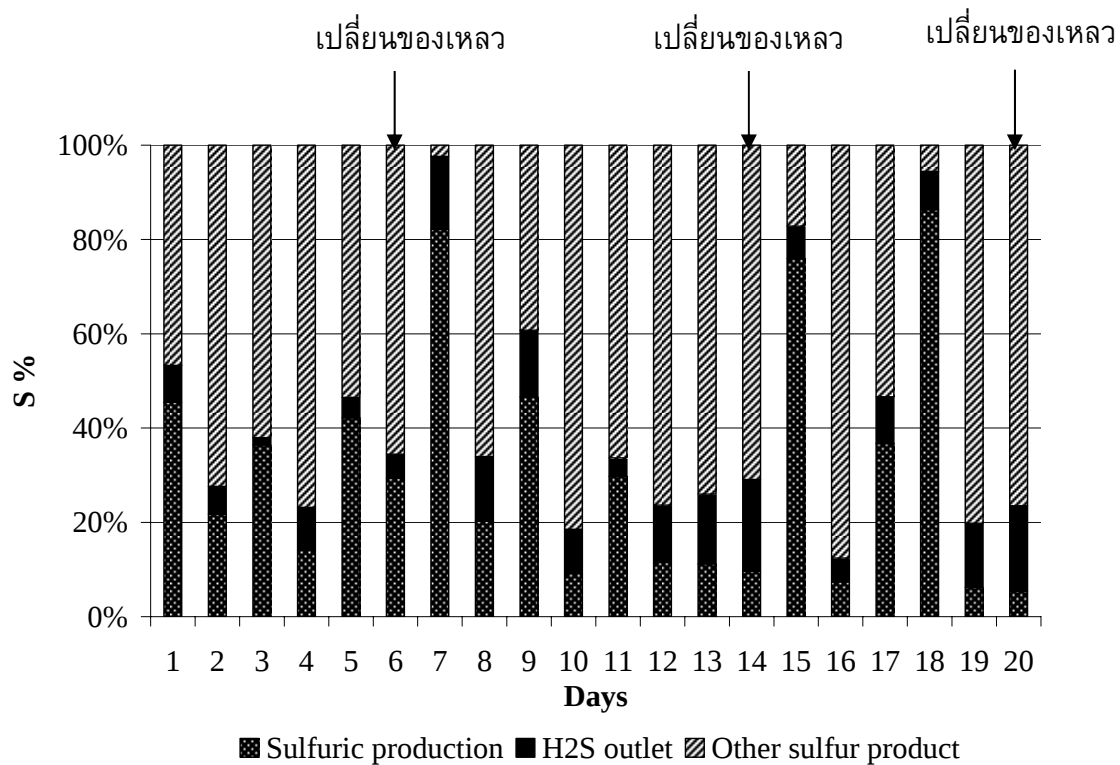
ภาพที่ 4.36 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ

กรดซัลฟูริกที่ได้จากการทำงานของระบบกรองชีวภาพมีความเข้มข้นเฉลี่ย $27,767 \pm 2,450$ mg/L เมื่อประเมินเฉพาะวันที่ 6 , 14 และ 20 ของการเดินระบบ (ภาพที่ 4.36) เนื่องจากเป็นวันที่ถ่ายของเหลวออกจากระบบ แล้วนำของเหลวใหม่เข้าสู่ระบบ (pH 4) เพื่อทดแทนของเหลวที่มีค่า pH ต่ำ ภายใต้การควบคุม คือ 0.5 ดังนั้น ของเหลวที่นำออกมาจึงเป็นกรดซัลฟูริกที่สามารถนำไปใช้งานได้

กรดซัลฟูริกที่ได้มีความเข้มข้นใกล้เคียงกับการศึกษาของ Chaiprapat et al.(2011) ได้รายงานการผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพชนิดตัวกลาง 1 ชั้น โดยใช้ skim serum (6,642 mgH₂SO₄/L หรือ 6,506 mgSO₄²⁻/L) ซึ่งเป็นน้ำเสียจากขั้นตอนการผลิตยางสกิม เป็นของเหลวหมุนเวียนในระบบกรองชีวภาพ พบว่ากรดซัลฟูริกที่ได้มีความเข้มข้น 26,941 mgH₂SO₄/L (26,391 mgSO₄²⁻/L) อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้สามารถผลิตกรดซัลฟูริก 25,844 mgH₂SO₄/L (27,767-1,923 mgH₂SO₄/L) สูงกว่า Chaiprapat et al.(2011) (20,299 mgH₂SO₄/L = 26,941-6,642mgH₂SO₄/L) ประมาณ 5,545 mgH₂SO₄/L

สำหรับการเดินระบบระยะยาวนี้ ทุกๆ 6 วันของการเดินระบบจะได้กรดซัลฟูริกปริมาตร 500 mL (สมมติฐานไม่เกิดการสูญเสียในระบบ) อย่างไรก็ตามต้องมีการควบคุม pH ของเหลวเป็น 4 ก่อนนำเข้าสู่ระบบ ซึ่งจากการทดลองได้ใช้น้ำทิ้งจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ต่ออัตราส่วนกรดซัลฟูริก เท่ากับ 9: 1 ดังนั้น ทุกๆ 6 วันจะได้กรดซัลฟูริก 450 mL หรือคิดเป็น 60 m³/m³_{media}/year หรือ ประเมินเป็น น้ำหนักกรดซัลฟูริก 1,666 kg/m³_{media}/year (27,767 mg/L x 60 m³/m³_{media}/year x 1,000L/m³ /1,000,000Kg/mg) หรือ 4.56 kg/m³_{media}/d หรือ 62.04 gS/m³/h ที่อัตรา mass loading rate 195±47 gH₂S/m³_{media}/h หรือ 184±45 gS/m³_{media}/h

แบคทีเรียกลุ่ม SOB ใช้ออกซิเจนออกซิไดซ์ H₂S กลายเป็นผลิตภัณฑ์หลายชนิด ได้แก่ กรดซัลฟูริก H₂S บางส่วนที่ไม่ถูกออกซิไดซ์ ซึ่งปล่อยออกจากระบบ และซัลเฟอร์ในรูปอื่นๆ (elemental sulfur, Thiosulfate และอื่นๆ) จากการเดินระบบต่อเนื่องเป็นเวลา 20 วัน เปลี่ยนของเหลวทุกๆ 6 วัน (วันที่ 6 14 และ 20 ของการเดินระบบ) สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวในรูปซัลเฟอร์ พบว่ามีค่า 30: 10: 60 (ภาพที่ 4.37) ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพในการกำจัด H₂S ออกจากก๊าซชีวภาพรวมร้อยละ 90 ในส่วนนี้ประกอบด้วย กรดซัลฟูริกร้อยละ 30 ที่ความเข้มข้นเฉลี่ย 27,767±2,450 mg/L และ ผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น elemental sulfur ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ดังภาพที่ 4.38 สอดคล้องกับการกำจัด H₂S ด้วยการผสมอากาศกับก๊าซ H₂S ก่อนเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพ พบว่า ร้อยละ 60 ของ H₂S ที่ถูกกำจัด อยู่ในรูป elemental sulfur (Degorce-Dumas et al., 1997) ในขณะที่มีเพียงร้อยละ 10 ของปริมาณซัลเฟอร์ที่เข้าระบบทั้งหมด ที่ระบบกรองชีวภาพไม่สามารถกำจัดได้ จำเป็นต้องได้รับการบำบัดในระบบดูดซึมทางเคมี เนื่องจากมีความเข้มข้นเฉลี่ยร้อยละ 677±368 ppm (ภาพที่ 4.34) สูงกว่าค่าที่ยอมรับเพื่อการผลิตพลังงานสำหรับ Boiler (ต่ำกว่า 500 ppm), เครื่องยนต์เผาไหม้ภายใน (ต่ำกว่า 200-400 ppm) และเครื่องยนต์ก๊าซธรรมชาติ (ต่ำกว่า 30 ppm)



ภาพที่ 4.37 ดุลมวลซัลเฟอร์ในระบบกรองชีวภาพ



ก. Elemental sulfur ตกค้างบนตัวกลาง



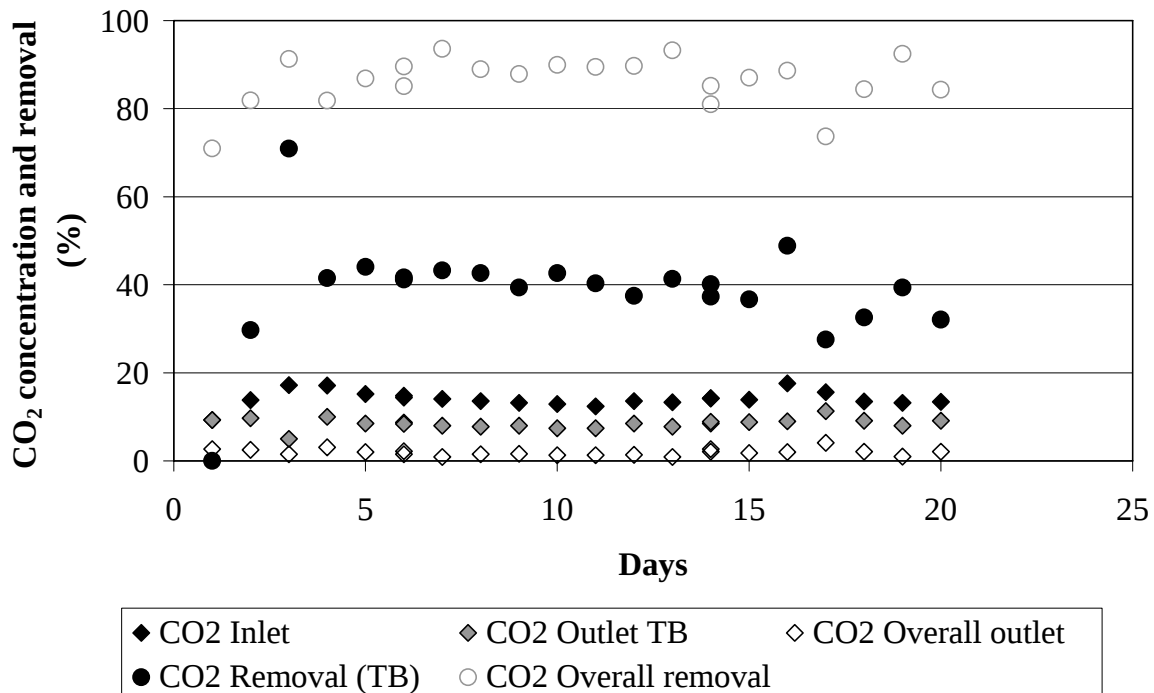
ข. Elemental sulfur ปกคลุมรอบตัวกลาง

ภาพที่ 4.38 การตกค้าง elemental sulfur บนตัวกลางของระบบกรองชีวภาพ

หมายเหตุ หลังจากเดินระบบ 20 วัน

ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ของระบบดูดซึมทางเคมี พบว่าก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัด มีความเข้มข้นของ H₂S ต่ำมาก จนตรวจวัดไม่พบ (ความสามารถในการตรวจวัด 60 ppm) (ภาพที่ 4.34)

ก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองมี CO_2 เป็นองค์ประกอบ $14.1 \pm 1.8\%$ ซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอนสำหรับจุลินทรีย์กลุ่ม SOB ที่ทำหน้าที่ออกซิไดซ์ H_2S ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพกำจัด CO_2 ร้อยละ 39 ± 12 เมื่อผ่านก๊าซดังกล่าวเข้าสู่ระบบดูดซึมทางเคมี พบว่าการทำงานร่วมกันของระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมีมีประสิทธิภาพการกำจัดรวมร้อยละ 86 ± 6 ซึ่งความเข้มข้นออกจากระบบ 8.5 ± 1.2 และ $1.9 \pm 0.8 \%$ ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.39



ภาพที่ 4.39 การกำจัด CO_2 ด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี

ประเมินปริมาณการใช้สารดูดซึม NaOH ความเข้มข้น 0.1 M พบว่าการเดินระบบกรองชีวภาพต่อเนื่อง (24 h/d) สามารถบำบัดก๊าซชีวภาพได้ 219 L/d (mass loading rate $195 \pm 47 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ หรือ $184 \pm 45 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$) ในขณะที่ระบบดูดซึมทางเคมีทำหน้าที่กำจัด H_2S ได้ 267 L/d (mass loading rate $20 \pm 11 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ หรือ $19 \pm 10 \text{ gS}/\text{m}^3/\text{h}$) ซึ่งทำการเปลี่ยนสารดูดซึมทุกๆ 5 h (ประเมินเป็นเวลาเดินระบบ 19 h/d) ใช้ปริมาณสารดูดซึม 15 L/d ($1.5 \text{ L/batch} \times 10 \text{ batch/d} = 15 \text{ L/d}$) คำนวณเป็นน้ำหนักสารเคมี 60 g/d หรือคิดเป็น $0.27 \text{ kg}/\text{m}^3$ ของก๊าซชีวภาพที่เข้าระบบดูดซึมเคมี

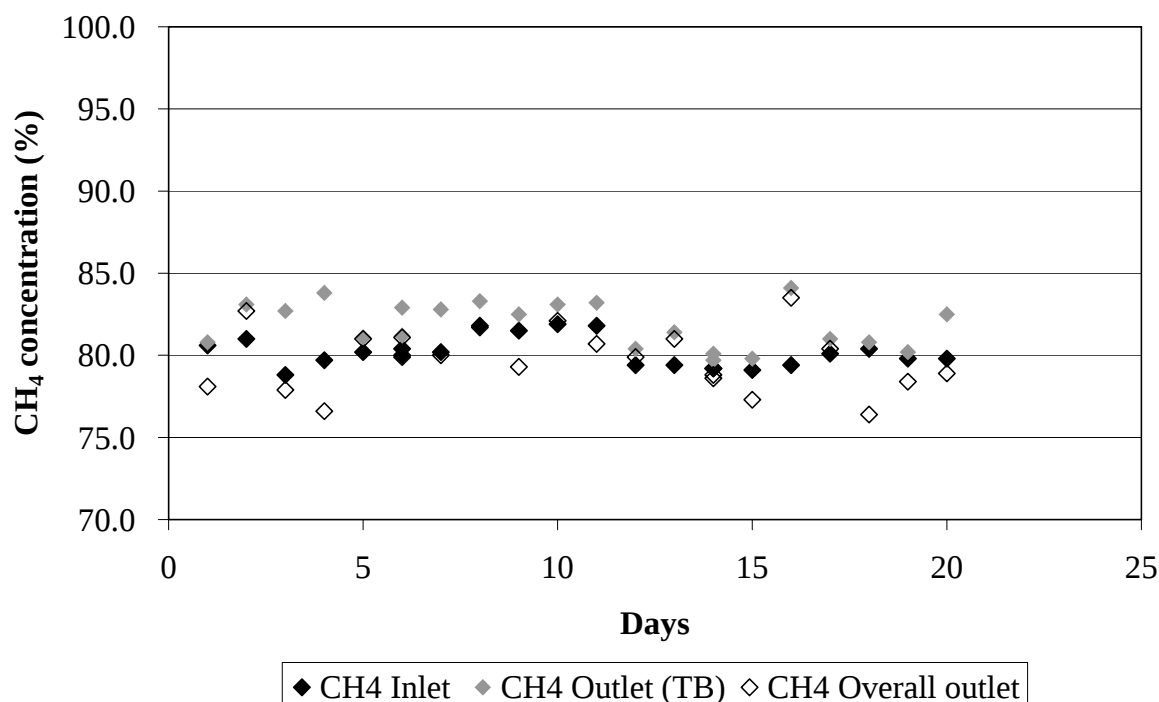
เมื่อประเมินประสิทธิภาพการเดินระบบทั้งหมด พบว่าที่ความเข้มข้นเฉลี่ยของ H_2S เข้าระบบ $6,538 \pm 1,582 \text{ ppm}$ ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพกำจัด H_2S ได้ร้อยละ 89 ± 7 ซึ่งร้อยละ 30 ของ H_2S ที่เข้าระบบสามารถผลิตเป็นกรดซัลฟูริก และส่วนที่เหลือร้อยละ 10 ถูกกำจัดโดยระบบดูดซึมทางเคมี

4.5 คุณภาพก๊าซชีวภาพ

พิจารณาความเข้มข้นของ CH_4 ซึ่งเป็นก๊าซให้พลังงานในก๊าซชีวภาพ (ภาพที่ 4.40) เพื่อประเมินคุณภาพด้านพลังงานของก๊าซชีวภาพที่ผ่านการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี

CH_4 ที่ออกจากระบบกรองชีวภาพ มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเฉลี่ย 1.7 ± 1.3 (ความเข้มข้นเฉลี่ยเพิ่มจาก $80.2 \pm 0.9\%$ เป็น $81.8 \pm 1.4\%$) (ภาพที่ 4.40) เนื่องจาก CO_2 ซึ่งเป็นอีกหนึ่งองค์ประกอบหลักของก๊าซชีวภาพมีค่าลดลง $5.6 \pm 2.1\%$ (ความเข้มข้นเฉลี่ยลดลงจาก $14.1 \pm 1.8\%$ เป็น $8.5 \pm 1.2\%$) เนื่องจาก CO_2 มีความสามารถในการละลายในของเหลวได้สูงกว่า CH_4 ประมาณ 26 เท่า ($37,600 \text{ atm}/1,420 \text{ atm}$) เพราะ CO_2 มีค่า Henry's constant ต่ำกว่า CH_4 ($\text{CO}_2 = 1,420 \text{ atm}$ และ $\text{CH}_4 = 37,600 \text{ atm}$ ที่อุณหภูมิ 20°C) นอกจากนี้ แบคทีเรียกลุ่ม SOB ยังใช้ CO_2 เป็นแหล่งคาร์บอน ดังนั้นเมื่อ CO_2 มีสัดส่วนลดลง จึงทำให้สัดส่วนหรือความเข้มข้นของ CH_4 เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ก๊าซชีวภาพมีค่าพลังงานเพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อผ่านระบบดูดซึมทางเคมี พบว่าความเข้มข้นเฉลี่ย CH_4 ที่ออกจากระบบทั้งสอง ลดลง $0.4 \pm 1.8\%$ (ความเข้มข้น $79.7 \pm 1.9\%$) เนื่องจากเกิดการสูญเสีย CH_4 ให้แก่ระบบดูดซึมทางเคมี เพราะอัตราไหลก๊าซในการเดินระบบต่ำ อย่างไรก็ตาม เป็นสภาวะที่สามารถกำจัด H_2S ได้มีประสิทธิภาพสูงสุด



ภาพที่ 4.40 ความเข้มข้น CH_4 ที่ออกจากระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี

ตามทฤษฎี 1 kg COD ผลิต CH_4 ได้ 0.35 m^3 จากการสำรวจสมบัติน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบผลิตก๊าซชีวภาพ (ตารางที่ 4.1 และ 4.2) พบว่ามีค่า COD 6,160 mg/L และประสิทธิภาพการกำจัด COD รวมร้อยละ 89 และจากการทดลองเดินระบบต่อเนื่อง พบว่าก๊าซชีวภาพมีความเข้มข้น CH_4 เฉลี่ยร้อยละ 80.2 ดังนั้น น้ำเสียปริมาตร 1 m^3 สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ 2.4 m^3 การคำนวณดังนี้ และเงื่อนไขการคำนวณดังตารางที่ 4.7

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= 6,160 \text{ mg/L} \times (1 \text{ kg}/10^6 \text{ mg}) \times 1000 \text{ L}/\text{m}^3 \times 0.35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgCOD} \times 89\% \div 80.2\% \\ &= 2.4 \text{ m}^3 \text{ biogas}/\text{m}^3_{\text{wastewater}} \end{aligned}$$

ตารางที่ 4.7 เงื่อนไขการประเมินค่าพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากก๊าซชีวภาพกรณีผ่านการกำจัด H_2S

Description	
COD influent (mg/L)	6,160
COD removal efficiency (%)	89
CH_4 content before treated (%)	80.2
CH_4 content after treated (%)	79.7
Energy content in biogas ($\text{MJ}/\text{m}^3_{\text{biogas}}$ or $\text{kWH}/\text{m}^3_{\text{biogas}}$)	28 or 8
Energy ($\text{Btu}/\text{ft}^3 \text{ CH}_4$ or $\text{MJ}/\text{m}^3 \text{ CH}_4$)	950 or 36
Engine efficiency (%)	32
Conversion factor MJ/kWH	3.6

ก๊าซชีวภาพปริมาตร 2.4 m³ ที่ผลิตจากน้ำเสียปริมาตร 1 m³ เมื่อผ่านการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี พบว่าก๊าซชีวภาพที่ได้มีองค์ประกอบ CH₄ ร้อยละ 79.7 ดังนั้น สามารถผลิตเป็นพลังงานได้ ดังนี้

$$\begin{aligned}\text{พลังงานไฟฟ้า} &= 2.4 \text{ m}^3 \text{ biogas} / \text{m}^3 \text{ wastewater} \times 0.79 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{m}^3 \text{ biogas} \times 36 \text{ MJ/m}^3 \text{ CH}_4 \times 32\% \div 3.6 \text{ MJ/kWh} \\ &= 6 \text{ kWh/m}^3 \text{ wastewater}\end{aligned}$$

จากรายงานเทคโนโลยีสะอาดสำหรับอุตสาหกรรมน้ำยางข้น กระบวนการผลิตน้ำยางข้น ก่อให้เกิดน้ำเสีย 6.6 m³/ton น้ำยางข้น (บุญญา ชาญนอก, 2553) ซึ่งสามารถผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ 40 kWh/ton น้ำยางข้น (6 kWh/m³ น้ำเสีย x 6.6 m³ น้ำเสีย/ton น้ำยางข้น) หากโรงงานมีกำลังการผลิต 50,000 ton/year ดังนั้น สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้

$$\begin{aligned}\text{พลังงานไฟฟ้า} &= 50,000 \text{ ton/year} \times 6.6 \text{ m}^3 \text{ wastewater/ton latex} \times 6 \text{ kWh/m}^3 \text{ wastewater} \\ &= 1,980,000 \text{ kWh/year} \\ &= 226 \text{ kW}\end{aligned}$$

กระบวนการผลิตน้ำยาง ใช้พลังงานไฟฟ้าขับเคลื่อนเครื่อง centrifuge เพื่อปั่นแยกส่วนน้ำยางข้น และหางน้ำยาง ซึ่งใช้พลังงานไฟฟ้า 77 kWh/ton น้ำยางข้น (บุญญา ชาญนอก, 2553) หากกำลังผลิตน้ำยางข้น 50,000 ton/year ต้องการพลังงานไฟฟ้า 3,850,000 kWh/year ดังนั้น ก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัดด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี สามารถทดแทนพลังงานหลักได้ ร้อยละ 51 (1,980,000 kWh/year x 100/3,850,000 kWh/year)

นอกจากนี้กระบวนการผลิตยางสกิม เป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการผลิตน้ำยางข้น โรงงานผลิตน้ำยางข้นได้ใช้พลังงานไฟฟ้า 166 kWh/ton ยางสกิม และ LPG 25 kg/ton ยางสกิม (340 kWh/ton ยางสกิม) (บุญญา ชาญนอก, 2553) ซึ่งก๊าซชีวภาพมีศักยภาพเป็นเชื้อเพลิงทดแทน LPG ผลิตความร้อนเพื่ออบยาง

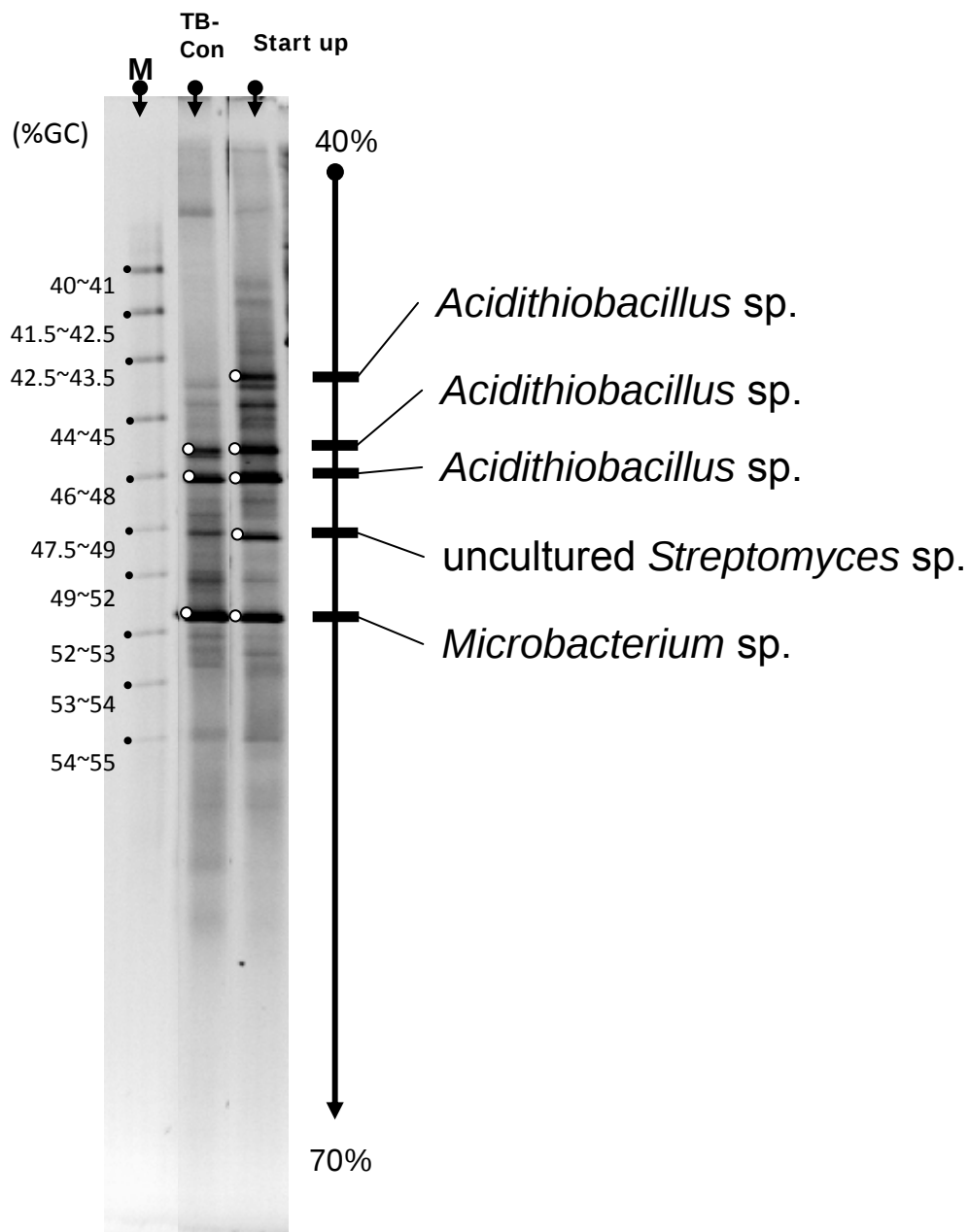
4.6 จุลินทรีย์ที่เกี่ยวข้องในระบบกรองชีวภาพ

จุลินทรีย์ที่มีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการกำจัด H₂S และผลิตกรดซัลฟูริก Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) เป็นเทคนิคการวัดระดับโมเลกุล ซึ่งแยกความแตกต่างของโปรตีนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยตัวกลางเป็นเจล ซึ่งจะแยกโมเลกุลของดีเอ็นเอที่มีลำดับเบสต่างกัน ได้แม้ว่าขนาดความยาวของดีเอ็นเอจะเท่ากัน สามารถนำมาประยุกต์ใช้ตรวจสอบความหลากหลายของแบคทีเรียในธรรมชาติ หรือระบบกรองชีวภาพดังเช่นการศึกษา

ก่อนเดินระบบ แบคทีเรียที่พบบนตัวกลางเปลือกมะพร้าวที่ได้จากการเพาะเลี้ยงด้วยน้ำเสียจากกระบวนการผลิตน้ำยางข้น และยางแท่ง แบ่งเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ *Acidithiobacillus* sp. *Microbacterium* sp. และ Uncultured *Streptomyces* sp. (ภาพที่ 4.41) ซึ่งพบว่า *Acidithiobacillus* sp. เป็นแบคทีเรียกลุ่มหลัก เนื่องจากในน้ำเสียที่ใช้เพาะเชื้อมีองค์ประกอบซัลไฟด์ ประมาณ 31 mg/L ซึ่งแบคทีเรียกลุ่มนี้สามารถออกซิไดซ์ซัลไฟด์ด้วยออกซิเจน ได้ซัลเฟตหรือกรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ (Metcalf and Eddy, 2004; Sawyer et al., 1994)

เมื่อสิ้นสุดการเดินระบบตรวจพบแบคทีเรีย 2 กลุ่ม ได้แก่ *Acidithiobacillus* sp. และ *Microbacterium* sp. ส่วน Uncultured *Streptomyces* sp. เป็นแบคทีเรียกลุ่ม gram positive ที่พบก่อนการเดินระบบเท่านั้น เนื่องจากเป็นแบคทีเรียที่สามารถพบได้ในธรรมชาติ ซึ่งอาจอยู่ในน้ำเสียที่ใช้เพาะเลี้ยงแบคทีเรียกลุ่ม SOB แต่เมื่อเดินระบบ พบว่าแบคทีเรียกลุ่มนี้ไม่สามารถเจริญเติบโตในสภาวะเป็นกรดสูง pH 4-0.5

Acidithiobacillus sp. ยังคงเป็นแบคทีเรียกลุ่มหลักที่ตรวจพบในระบบ (ภาพที่ 4.41) ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบ (Gram-negative) ที่มีบทบาทสำคัญในการออกซิไดซ์ซัลไฟด์เป็นกรดซัลฟูริก ในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้ แบคทีเรียดังกล่าวสามารถอาศัยอยู่ได้ในสภาวะที่เป็นกรด ในช่วง 4-0.5 สอดคล้องกับการศึกษาของ Lee et al. (2006) ที่ได้รายงาน *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11 สามารถอยู่ในสภาวะที่เป็นกรดได้ที่ pH 0.2 ซึ่งที่ pH 1.5 พบว่ามี maximum specific sulfur oxidation 21.2 g-S/gDry cell weight/d มีรายงานการใช้แบคทีเรียชนิดอื่นเพื่อกำจัด H_2S ดังตารางที่ 4.8 แบคทีเรียที่เกี่ยวข้องกับการกำจัด H_2S แบ่งเป็น 2 กลุ่มหลัก คือ *Acidithiobacillus* ซึ่งมีรายงานความสามารถในการกำจัด H_2S เท่ากับ 113, 170 และ 39 g H_2S /m³/h (Aroca et al., 2007; Duan et al., 2005; Lee et al., 2006) ซึ่งใกล้เคียงกับการศึกษานี้ (167 g H_2S /m³/h) นอกจากนี้ยังมีอีกกลุ่ม คือ *Thiobacillus* มีรายงานค่า EC สูงสุด 455 g H_2S /m³/h (Cho et al., 2000) อย่างไรก็ตาม Aroca et al. (2007) ได้รายงานว่า *Acidithiobacillus thiooxidans* มีความสามารถกำจัด H_2S (370 gS/m³/h=393 g H_2S /m³/h) ได้สูงกว่า *Thiobacillus thioparus* (14 gS/m³/h=15 g H_2S /m³/h) โดยไม่ต้องควบคุม pH ภายในระบบ Trickling filter ในขณะที่ *Thiobacillus thioparus* ต้องควบคุม pH ที่ 5.5-7.0



ภาพที่ 4.41 DGGE pattern ของจุลินทรีย์ในระบบ TB ก่อนและหลังการเดินระบบ 20 วัน

ตารางที่ 4.8 จุลินทรีย์ และประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพ

Immobilized material	Microorganism	Hydrogen sulfide elimination capacity (g H ₂ S/m ³ /h)	Reference
Porous ceramic	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> KS1	54 ¹	(Shinabe et al., 1995)
Porous lava A, B and C	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> (KCTC8929p)	455 (A and B) ² and 421 (B) ³	(Cho et al., 2000)
Magallanic peat	<i>Thiobacillus thioparus</i> (ATCC23645)	EC _{max} 55	(Oyarzún et al., 2003)
Organic waste-based granule	Pig manure and sawdust	46	(Barona et al., 2004)
Activated carbon	Mix SOB culture containing predominant <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ,	EC _{max} 113	(Duan et al., 2005)
Porous ceramic	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> AZ11	EC _{critical} 170 ⁴	(Lee et al., 2006)
SOB from activated sludge stream at the secondary sedimentation tank	Pellet activated carbon	EC _{max} 181	(Duan et al., 2006)
Polyethylene ring	<i>Thiobacillus thioparus</i> <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	EC _{max} 15 ⁵ EC _{max} 39 ⁶	(Aroca et al., 2007)
Inorganic packing material NOVAINERT [®]	Hot pool around Lake Rotorua in New Zealand	EC 40	(Datta et al., 2007)
Polyurethane pall rings	Activated sludge	EC _{max} 6.4	(Jin et al., 2007)
Granule activated carbon	Sulfide oxidizing bacteria isolated from concentrated latex wastewater	125	(Rattanapan et al., 2009)
Lava rock	-	EC _{critical} 200 EC _{max} 232	(Ramírez-Sáenz et al., 2009)
Coconut shell	Sulfide oxidizing bacteria isolated from concentrated latex wastewater	114	(Chaiprapat et al., 2011)
Coconut fiber	<i>Acidithiobacillus</i> sp.	167	This study

แบคทีเรียที่พบในระบบกรองชีวภาพของการศึกษานี้ คือ *Acidithiobacillus* sp. มีประสิทธิภาพกำจัด H₂S ได้ร้อยละ 90 และมีศักยภาพผลิตกรดซัลฟูริกได้ร้อยละ 30 (0.26 kg H₂SO₄/m³/h) ที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลว 4 EBRT 180 s และ ALRR 7.1 m³/m²/h ด้วยอัตรา mass loading rate 189 gH₂S/m³/h

4.7 การประเมินต้นทุน

ประเมินต้นทุนการเดินระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี ด้านการใช้พลังงานไฟฟ้า และสารเคมี ที่อัตราการไหลของก๊าซชีวภาพ 1,500 m³/d รายละเอียด ดังตารางที่ 4.9 ถึง 4.12 ซึ่งใช้ผลการศึกษาการเดินระบบต่อเนื่องมาใช้ในการประเมิน

ตารางที่ 4.9 การออกแบบระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี¹

Description	Value
Biofiltration	
- Biogas flow rate (m ³ /h)	62.5
- Mass loading rate (g _{H2S} /m ³ _{media} /h)	195
- Initial pH of recirculation liquid	4
- HRT (s)	180
- ALRR (m ³ /m ² /h)	7.1
- ALRR flow rate (m ³ /h)	4.05
- volume ratio of liquid recirculation volume: bed volume	1.1
- Bed volume (m ³)	3.3
- Bed height (m) (1.9 m/bed x 3 bed)	5.7
- Diameter of bed (m)	0.85
Chemical absorption	
- Biogas flow rate (m ³ /h)	62.5
- Biogas loading rate (m ³ _{biogas} /m ³ _{abs} /h) or (g _{H2S} /m ³ _{abs} /h)	20
- HRT absorbent (h)	5
- Height: diameter Ratio of absorbent	7.3
- Absorbent volume (m ³)	1.65
- Absorbent height (m)	2.2
- Diameter (m)	0.3

หมายเหตุ ¹ อัตราไหลก๊าซชีวภาพ 1,500 m³/d

ตารางที่ 4.10 การคำนวณต้นทุนเงินระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซับทางเคมี¹

Description	Value
Biogas flow rate (m^3/d)	1,500
Sulfuric acid price @commercial grade (Baht/kg) or (Baht/L)	7.05 (12.97)
General concentration of sulfuric acid mol/L	36
Density of sulfuric acid 1.84 kg/L	1.84
Sulfuric acid price (Baht/kg _{H₂SO₄})	3.67
Electricity price (Baht/kWh)	2.68
Biofiltration operating cost	
- Biogas flow rate (m^3/h)	62.5
- Biogas blower (Hp) or (kW)	1 (0.75)
- Biogas blower operating time (h/d)	24
- Biogas blower cost (Baht/d) [0.75 kW x 24 h x 2.68 Baht/kWh]	48
- Recirculation liquid flow rate (m^3/h)	4.05
- Recirculation liquid pump (Hp) or (kW)	0.5 (0.37)
- Liquid recirculation cost (Baht/d) [0.375 kW x 24 h x 2.68 Baht/kWh]	24
- Aeration maintain dissolved oxygen ($\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{L}$)	4.7-5.2
- Aeration basin tank volume (m^3)	3.6
- Air require for aeration basin (fine bubble) (m^3/h) or (CFM)	56 (95)
- Blower for aeration basin tank (Hp) or (kW)	5.5 (4.12)
- Diffuser cost (Baht/d) [4.12 kW x 24 h x 2.68 Baht/kWh]	265
Total biofiltration cost (Baht/d)	337
- Biofiltration cost (Baht/ m^3)	0.22
Sulfuric production cost	
- Sulfuric acid production ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{year}$) or ($\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{year}$)	1,666 (60)
- Sulfuric acid production ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{d}$) or ($\text{g}/\text{m}^3_{\text{media}}/\text{h}$)	4.56 (190)
- Sulfuric concentration ($\text{gH}_2\text{SO}_4/\text{L}$) or ($\text{molH}_2\text{SO}_4/\text{L}$)	27.77 (0.28)
- Sulfuric acid production (kg/d) or (mol/d)	15 (153)
- Sulfuric acid production cost (Baht/ $\text{m}^3_{\text{media}}/\text{d}$)	102.12
- Sulfuric acid production cost (Baht/kg _{H₂SO₄})	22.47
- Sulfuric acid production cost (Baht/d)	337
Chemical absorption operating cost	
- Biogas flow rate (m^3/h)	62.5
- Biogas blower (Hp) or (kW)	1 (0.75)
- Biogas blower cost (Baht/d) [0.75 kW x 24 h x 2.68 Baht/kWh]	48
- Sodium hydroxide price (US\$/ton) or (Baht/kg) or (Baht/mol)	400 (12) (0.48)
- Sodium hydroxide using ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{biogas}}$)	0.27
- Sodium hydroxide using (kg/d)	405
- Sodium hydroxide cost (Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$)	1.26
- Sodium hydroxide using (Baht/d)	1,890
Total Chemical absorption cost (Baht/d)	1,938
- Total chemical absorption-operating cost (Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$)	1.29
Total operating cost (Baht/d)	2,275
- Operating cost (Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$)	1.52

หมายเหตุ ¹คำนวณที่อัตราแลกเปลี่ยน 1 US\$ = 30 baht

ตารางที่ 4.11 สรุปต้นทุนการเดินระบบกรองชีวภาพ เชื่อมต่อกับระบบดูดซึมทางเคมี¹

Description	Baht/d		
	Biofilter	Chemical absorption	Total
Electricity			
- Aeration	265	-	265
- Biogas blower	48	48	96
- Liquid pump	24	-	24
Chemical	-	1,890	1,890
Total	337	1,938	2,275

หมายเหตุ ¹ อัตราไหล่ก๊าซชีวภาพ 1,500 m³/d

การบำบัดก๊าซชีวภาพด้วยระบบกรองชีวภาพร่วมระบบดูดซึมทางเคมี มีต้นทุนการเดินระบบ 2,275 Baht/d ที่อัตราก๊าซชีวภาพเข้าสู่ระบบ 1,500 m³/d (ตารางที่ 4.1) ต้นทุนหลักของการเดินระบบกรองชีวภาพ คือการเติมอากาศ ซึ่งประเมินเป็นร้อยละ 79 ของการเดินระบบกรองชีวภาพ ในขณะที่ระบบดูดซึมเคมีมีต้นทุนหลักเป็นสารเคมี คิดเป็นร้อยละ 98 ของการเดินระบบดูดซึมทางเคมี เมื่อเปรียบเทียบระบบทั้งสอง พบว่าต้นทุนการเดินระบบกรองชีวภาพต่ำกว่าระบบดูดซึมทางเคมี ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 15 ของต้นทุนการเดินระบบทั้งหมด สอดคล้องกับการรายงานของ Gabriel and Deshusses (2003) ระบบบำบัดน้ำเสียที่รองรับอัตราน้ำเสียเข้าระบบ 910,000 m³/d มีต้นทุนสารเคมีในการบำบัดก๊าซเสียที่ระบายออกจากระบบบำบัดเสียด้วยระบบ chemical scrubber 105 million Baht/year (3.5 million USD/year) การเปลี่ยนระบบบำบัดทางเคมี chemical scrubber เป็นระบบกรองชีวภาพ สามารถลดต้นทุนการบำบัดได้ 900,000 Baht/year (30,000 USD/year คำนวณที่อัตราแลกเปลี่ยน 30 Baht/USD)

การกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพร่วมกับระบบทางเคมีของการศึกษานี้ มีต้นทุน (1.52 Baht/m³ biogas คำนวณเป็น 180 Baht/kg-S removed ที่ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S 90%) สูงกว่าการกำจัดด้วยระบบ micro aeration ประมาณ 3 เท่า (micro aeration เป็นระบบกำจัดทางชีวภาพ ใช้น้ำเสียจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพเป็นตัวกลางให้เชื้อจุลินทรีย์แวนดอลอยเพื่อทำหน้าออกซิไดซ์ H₂S มีต้นทุนการเดินระบบ 63 Baht/kg-S removed) (Duangmanee, 2009) เนื่องจากร้อยละ 85 เป็นต้นทุนที่เกิดจากการทำงานของระบบดูดซึมทางเคมี ซึ่งยังคงมีความสำคัญที่ต้องการลดความเข้มข้น H₂S ที่ออกจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานการใช้งานกับเครื่องยนต์เผาไหม้ (ต่ำกว่า 500 ppm) เพื่อลดความเสียหายจากการกัดกร่อนภายในเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตาม การทำงานของระบบ micro aeration ดังกล่าว ได้ควบคุมสภาวะเป็นแบบ partial oxidation ซึ่งได้ตะกอนซัลเฟอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ในขณะที่ระบบกรองชีวภาพของงานวิจัยนี้ ได้ควบคุมการทำงานที่ complete oxidation ทำให้ได้กรดซัลฟูริกเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีแนวโน้มสามารถใช้ทดแทนกรดซัลฟูริกที่นำเข้า

จากต่างประเทศในอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น เพื่อลดต้นทุนในกระบวนการผลิตยางสกิม และลดการแพร่กระจายกรดซัลฟูริก หรือซัลเฟตออกสู่สิ่งแวดล้อม

จากตารางที่ 4.7 ก๊าซชีวภาพที่ผ่านการกำจัด H_2S ด้วยระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี มีค่าพลังงาน 8 kWh/m^3_{biogas} หากโรงงานผลิตน้ำยางข้นสามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้วันละ 1,500 m^3_{biogas}/d ดังนั้นสามารถผลิตเป็นพลังงานที่ประสิทธิภาพเครื่องยนต์ร้อยละ 32 ได้ 3,840 kWh/d ($1,500 m^3_{biogas}/d \times 8 kWh/m^3_{biogas} \times 0.32$) หรือประเมินเป็นมูลค่าพลังงานไฟฟ้า 10,291 Baht/d ($3,840 kWh/d \times 2.68 Baht/kWh$) (ตารางที่ 4.12)

โรงงานผลิตน้ำยางข้นมีต้นทุนผลิตก๊าซชีวภาพ (บำบัดน้ำเสีย) 5.64 Baht/ $m^3_{wastewater}$ (บุญญา สาณนอก, 2553) ประเมินเป็นน้ำเสียจากกระบวนการผลิตที่ต้องบำบัด 625 $m^3_{wastewater}/d$ ($1,500 m^3_{biogas}/d \div 2.4 m^3_{biogas}/m^3_{wastewater}$) (ข้อ 4.5) ดังนั้น ต้นทุนการผลิตก๊าซชีวภาพ 3,525 Baht/d ($625 m^3_{wastewater}/d \times 5.64 Baht/m^3_{wastewater}$) (ตารางที่ 4.12)

ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบต้นทุน และรายได้ ที่อัตราผลิตก๊าซชีวภาพ 1,500 m^3/d

Description	Baht/d	
	Operating cost	Income
Electricity for biogas production	3,525	-
Biogas treatment	2,275	-
Electricity	-	10,291
Total	5,800	10,291
Income – Operating cost	4,491	

เมื่อพิจารณาต้นทุนการผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพ (ตารางที่ 4.10) พบว่า มีต้นทุน 22.47 Baht/ $kg_{H_2SO_4}$ ซึ่งสูงกว่าการนำเข้าจากต่างประเทศ 6 เท่า ($3.67 Baht/kg_{H_2SO_4}$) อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปกรดซัลฟูริกนับว่าเป็นของเสียจากระบบกรองชีวภาพ หากสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตยางสกิม จะทำให้ลดต้นทุนการจัดการของเสีย และลดการนำเข้ากรดซัลฟูริกจากต่างประเทศ ในขณะที่เดียวกันก๊าซชีวภาพที่ผ่านการกำจัด H_2S มีแนวโน้มสามารถผลิตพลังงานทดแทนพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในหน่วยผลิตก๊าซชีวภาพได้อย่างคุ้มทุน และยังมีพลังงานเหลือเพียงพอที่จะรองรับกระบวนการผลิตน้ำยางข้นได้ 4,491 Baht/d

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 บทสรุป

- 5.1.1 NaOH เป็นสารเคมีที่มีศักยภาพมากที่สุด ในการกำจัด H_2S และ CO_2 ในก๊าซชีวภาพที่มีความเข้มข้น $8,309 \pm 3,833$ ppm และ $21.4 \pm 5.1\%$ ตามลำดับ และ CH_4 $76.1 \pm 4.3\%$ เมื่อเปรียบเทียบกับ K_2CO_3 DEA และน้ำ ที่สภาวะความเข้มข้นสารดูดซึม 0.10 mol/L และความเร็วก๊าซ 0.1 cm/s (ความดันบรรยากาศ) ด้วยระยะเวลาการเดินระบบ 5 hr ที่อัตรา mass loading ของ H_2S และ CO_2 เท่ากับ 0.099 kg $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ และ 3.19 kg $\text{CO}_2/\text{m}^3/\text{h}$ ตามลำดับ (ความเข้มข้นเฉลี่ย H_2S $8,309$ ppm และ 21.4%) ก๊าซชีวภาพที่ผ่านการบำบัดมีความเข้มข้นมีเทนลดลงร้อยละ 5 ซึ่งมีต้นทุนสารเคมี 1.26 Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$
- 5.1.2 ระบบกรองชีวภาพมีประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และผลิตกรดซัลฟูริกได้สูงสุดร้อยละ 97 และ 0.41 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$ Inlet H_2S ตามลำดับ ที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลว 4 EBRT 180 s และ ALRR 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ระบบมีความสามารถในการกำจัด H_2S ($\text{EC}=167$ g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$) ที่ mass loading 200 g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ ด้วยต้นทุนการเดินระบบ 0.22 Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$
- 5.1.3 การศึกษาเสถียรภาพการเดินระบบกรองชีวภาพ พบว่าแบคทีเรียกลุ่ม *Acidithiobacillus* sp. เป็นจุลินทรีย์กลุ่มหลักที่มีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการกำจัด H_2S ได้ร้อยละ 90 ซึ่งความเข้มข้นที่ออกจากระบบร้อยละ 10 มีค่าเฉลี่ย 677 ppm สูงกว่าค่าที่แนะนำให้ใช้สำหรับเครื่องยนต์เผาไหม้ (500 ppm) เพียงเล็กน้อย และมีศักยภาพผลิตกรดซัลฟูริกได้ร้อยละ 30 ของปริมาณ H_2S ที่เข้าระบบ (190 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3/\text{h}$) ส่วนอีกร้อยละ 60 ของปริมาณ H_2S ที่เข้าระบบ อยู่ในรูป elemental sulfur และอื่นๆ ที่สภาวะ pH เริ่มต้นของเหลว 4 EBRT 180 s และ ALRR 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ด้วยอัตรา mass loading rate 195 g $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ นอกจากนี้ ก๊าซชีวภาพที่ไต่ยังมีความเข้มข้น CH_4 เฉลี่ยร้อยละ 81.8 ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงาน ด้วยต้นทุนการเดินระบบทั้งหมด 1.52 Baht/ $\text{m}^3_{\text{biogas}}$ หรือคิดเป็น 22.47 Baht/kg

H_2SO_4

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรศึกษาแนวทางการปรับปรุงคุณภาพกรดซัลฟูริกเนื่องจากเกิดตะกอน elemental sulfur ปะปนในกรดซัลฟูริก และการนำไปใช้ rubber recovery ในของเสียที่มียางเป็นองค์ประกอบ เพื่อลดการสูญเสียเนื่องจากในอุตสาหกรรมน้ำยางข้น และยางแท่ง

เอกสารอ้างอิง

- Annachhatre, A.P., Suktrakoolvait, S., 2001. Biological Sulfide Oxidation in a Fluidized Bed Reactor. *Environmental Technology*, 22, 661-672.
- APHA, AWWA, WEF, 1998. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Maryland.
- Aroca, G., Urrutia, H., Núñez, D., Oyarzún, P., Arancibia, A., Guerrero, K., 2007. Comparison on the removal of hydrogen sulfide in biotrickling filters inoculated with *Thiobacillus thioparus* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10, 514-520.
- Barona, A., Elías, A., Arias, R., Cano, I., González, R., 2004. Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. *Biochemical Engineering Journal*, 22, 25-31.
- Brock, D.T., Madigan, T.M., 1991. Biological of microorganism. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Carlsen, B., Sonnevile, A., 2000. Method and device for hydrogen sulfide abatement and production of sulfuric acid. MidAmerican Energy Holdings Co. (Omaha, NE), United States.
- Carlsen, B., Sunneville, A., 2000. Method and device for hydrogen sulfide abatement and production of sulfuric acid. C01B 17/69 ed. in: U.S. Patent (Ed.). MidAmerican Energy Holdings Co., Omaha, Nebr., USA.
- Chaiprapat, S., Mardthing, R., Kantachote, D., Karnchanawong, S., 2011. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, 46, 344-352.
- Cho, K.-S., Ryu, H.W., Lee, N.Y., 2000. Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90, 25-31.
- Chung, Y.-C., Huang, C., Tseng, C.-P., 1996. Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal. *Journal of Biotechnology*, 52, 31-38.
- Daly, L., J., 2005. Methane cleansing by microbial removal of H₂S. C12N ed. in: W.I.P. Organization (Ed.) The Patent Cooperation Treaty
- Datta, I., Fulthorpe, R., Sharma, S., Allen, D., 2007. High-temperature biotrickling filtration of hydrogen sulphide. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, 708-716.
- Degorce-Dumas, J.R., Kowal, S., Cloirec, P.L., 1997. Microbiological oxidation of hydrogen sulphide in a biofilter. *Canadian Journal of Microbiology*, 43, 264-271.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. Biogas from waste and renewable resources. An introduction. Wiley-VCH.
- Devanny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S., 1999. Biofiltration for Air Pollution Control. Lewis Publishers, New York.
- Duan, H., Koe, L.C.C., Yan, R., 2005. Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 67, 143-149.

- Duan, H., Koe, L.C.C., Yan, R., Chen, X., 2006. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. *Water Research*, 40, 2629-2636.
- Duan, H., Yan, R., Koe, L., 2005. Investigation on the mechanism of H₂S removal by biological activated carbon in a horizontal biotrickling filter. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 350-357.
- Duangmanee, T., 2009. Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas. Civil Engineering (Environmental Engineering). Iowa State University, Ames, pp. 126.
- Ebrahimi, S., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 2003. Kinetics of the reactive absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, 58, 417-427.
- Elías, A., Barona, A., Ríos, F.J., Arreguy, A., Munguira, M., Peñas, J., Sanz, J.L., 2000. Application of biofiltration to the degradation of hydrogen sulfide in gas effluents. *Biodegradation*, 11, 423-427.
- Gabriel, D., Deshusses, M.A., 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 6308-6312.
- Gabriel, D., Deshusses, M.A., 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100, 6308-6312.
- Genium, 1999. Genium's handbook of safety, health, and environmental data for common hazardous substances. McGraw-Hill, New York.
- Georgiou, D., Petrolekas, P.D., Hatzixanthis, S., Aivasidis, A., 2007. Absorption of carbon dioxide by raw and treated dye-bath effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 369-376.
- Hartikainen, T.T., Martikainen, P.J., Ruuskanen, A.A.J., Mutka, K.A., Nyronen, T.M.T., Kallstrom, M.T., Vanhatalo, M.K., 1995. Process and apparatus for the purification of gases. in: W.I.P. Organization (Ed.).
- Jacob, M.B., 1960. The Chemical Analysis of Air Pollutants. Interscience Publ, New York.
- Janssen, A.J.H., Lens, P.N.L., Stams, A.J.M., Plugge, C.M., Sorokin, D.Y., Muyzer, G., Dijkman, H., Van Zessen, E., Luimes, P., Buisman, C.J.N., 2009. Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification. *Science of The Total Environment*, 407, 1333-1343.
- Jensen, A.B., Webb, C., 1995. Treatment of H₂S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 2-10.
- Jin, Y., Veiga, M.C., Kennes, C., 2007. Co-treatment of hydrogen sulfide and methanol in a single-stage biotrickling filter under acidic conditions. *Chemosphere*, 68, 1186-1193.
- Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C., 1985. Gas Purification. Gulf Publishing Company, Huston.
- Lee, E.Y., Cho, K.-S., Ryu, H.W., 2005. Simultaneous removal of H₂S and NH₃ in biofilter inoculated with *Acidithiobacillus thiooxidans* TAS. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99, 611-615.

- Lee, E.Y., Lee, N.Y., Cho, K.-S., Ryu, H.W., 2006. Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101, 309-314.
- Maier, R.M., Pepper, I.L., Gerba, C.p., 2000. Environmental Microbiology. Academic Press, San Diego.
- Mandal, B.P., Bandyopadhyay, S.S., 2005. Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine. *Chemical Engineering and Science*, 60, 6438-6451.
- Metcalf, Eddy, 2004. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. 4 ed. McGraw-Hill, New York.
- Moghanloo, G.M.M., Fatehifar, E., Saedy, S., Aghaeifar, Z., Abbasnezhad, H., 2010. Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor. *Bioresource Technology*, 101, 8330-8335.
- Montgomery, D.C., 2001. Design and Analysis of Experiments. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Myung Cha, J., Suk Cha, W., Lee, J.-h., 1999. Removal of organo-sulphur odour compounds by *Thiobacillus novellus* SRM, sulphur-oxidizing microorganisms. *Process Biochemistry*, 34, 659-665.
- Nikiema, J., Bibeau, L., Lavoie, J., Brzezinski, R., Vigneux, J., Heitz, M., 2005. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chemical Engineering Journal*, 113, 111-117.
- Oh, K.J., Kim, D., Lee, I.-H., 1998. Development of effective hydrogen sulphide removing equipment using *Thiobacillus* sp.IW. *Environmental Pollution*, 99, 87-92.
- Oyarzún, P., Arancibia, F., Canales, C., Aroca, G.E., 2003. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*. *Process Biochemistry*, 39, 165-170.
- Pagella, C., De Faveri, D.M., 2000. H₂S gas treatment by iron bioprocess. *Chemical Engineering Science*, 55, 2185-2194.
- Ramírez-Sáenz, D., Zarate-Segura, P.B., Guerrero-Barajas, C., García-Peña, E.I., 2009. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1272-1281.
- Ramírez, M., Gómez, J.M., Aroca, G., Cantero, D., 2009. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, 100, 4989-4995.
- Rattanapan, C., Boonsawang, P., Kantachote, D., 2009. Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource Technology*, 100, 125-130.
- Saritpongteeraka, K., Chaiprapat, S., 2008. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 8987-8994.
- Sawyer, N.C., McCarty, L.P., Parkin, F.G., 1994. Chemistry for environmental Engineering. 4 ed. McGraw-Hill, New York.

- Sercu, B., Boon, N., Verstraete, W., Van Langenhove, H., 2006. H₂S degradation is reflected by both the activity and composition of the microbial community in a compost biofilter. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, 1090-1098.
- Shinabe, K., Oketani, S., Ochi, T., Matsumura, M., 1995. Characteristics of hydrogen sulfide removal by *Thiobacillus thiooxidans* KS1 isolated from a carrier-packed biological deodorization system. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80, 592-598.
- Swanson, W.J., Loehr, R.C., 1997. Biofiltration: Fundamentals, Design and Operations Principles, and Applications. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 538-546.
- Tang, K., Baskaran, V., Nemati, M., 2009. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 73-94.
- Ter Maat, H., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F., 2005. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, 43, 183-197.
- Urban, P., Johnson, W.R., 1985. Process for removal of hydrogen sulfide and carbon dioxide from gas streams. in: U.S. Patent (Ed.).
- V.L. Barbosa, S.D.A., V.P. Barbosa, J.E. Burgess, R.M. Stuetz, 2006. Characterization of *Thiobacillus thiooxidans* isolated from an activated sludge bioreactor used for hydrogen sulfide treatment. *Journal of Applied Microbiology*, 101, 1269-1281.
- Wang, L.K., Pereira, N.C., Hung, Y.-T., 2005. Advanced Air and Noise Pollution Control. Humana Press, New Jersey.
- กรมควบคุมมลพิษ, 2548. แนวทางปฏิบัติที่ดีด้านการป้องกันและลดมลพิษอุตสาหกรรมน้ำยางข้น. สถาบันสิ่งแวดล้อมไทย, กรุงเทพฯ.
- บุญญา ชำญนอก, 2553. เทคโนโลยีสะอาดสำหรับอุตสาหกรรมน้ำยางข้น, สงขลา, pp. 44.
- โรธานา หมดทิ้ง, 2551. สภาวะที่เหมาะสมต่อการทำงานของระบบกรองชีวภาพเพื่อเปลี่ยนก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จากการหมักแบบไร้อากาศเป็นกรดซัลฟูริก สำหรับอุตสาหกรรมน้ำยางข้น. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.
- สำนักวิจัยเศรษฐกิจการเกษตร, 2551. ยางพารา. วารสารเศรษฐกิจการเกษตร, 54, 30-31.

ภาคผนวก ก
ข้อมูลทั่วไป

ตารางผนวกที่ ก-1 pH ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	pH				
	1	2	3	Mean	SD
Skim serum effluent	4.76	4.65	6.18	5.20	0.85
Influent of SRR	7.44	7.32	7.50	7.42	0.09
Influent of UASB	7.40	7.40	7.44	7.41	0.02
Effluent of UASB (1)	7.47	7.48	7.55	7.50	0.04
Effluent of UASB (2)	6.89	6.83	6.70	6.81	0.10
Effluent of UASB (total)	6.13	5.50	5.83	5.82	0.32
Pond	7.45	9.30	9.32	8.69	1.07

ตารางผนวกที่ ก-2 ความเข้มข้นสารอินทรีย์ในรูป COD ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	COD (mg/L)				
	1	2	3	Mean	SD
Skim serum effluent	44,800	23,200	22,400	30,133	12,708
Influent of SRR	336	640	320	432	180
Influent of UASB	576	800	640	672	115
Effluent of UASB (1)	480	1,000	320	600	356
Effluent of UASB (2)	2,720	5,600	4,800	4,373	1,487
Effluent of UASB (total)	3,680	6,400	8,400	6,160	2,369
Pond	144	80	160	128	42

ตารางผนวกที่ ก-3 ความเข้มข้นไนโตรเจนในรูป TKN ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	TKN (mg/L)				
	1	2	3	Mean	SD
Skim serum effluent	1,365	840	1,015	1,073	267
Influent of SRR	403	483	331	406	76
Influent of UASB	406	464	383	418	42
Effluent of UASB (1)	384	504	273	387	116
Effluent of UASB (2)	467	312	424	401	80
Effluent of UASB (total)	406	382	361	383	23
Pond	10	4	16	10	6

ตารางผนวกที่ ก-4 ความเข้มข้น Sulfate ของน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	Sulfate (mg/L)				
	1	2	3	Mean	SD
Skim serum effluent	1,800	3,600	800	2,067	1,419
Influent of SRR	27	2	3	11	14
Influent of UASB	20	4	2	9	10
Effluent of UASB (1)	11	2	2	5	5
Effluent of UASB (2)	84	80	67	77	9
Effluent of UASB (total)	136	120	133	130	9
Pond	31	31	45	36	8

ตารางผนวกที่ ก-5 ความเข้มข้นซัลไฟด์ละลายน้ำในน้ำเสียในระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Sources	Dissolved sulfide (mg/L)				
	1	2	3	Mean	SD
Skim serum effluent	24	74	65	54	26
Influent of SRR	24	82	82	63	33
Influent of UASB	25	49	66	47	21
Effluent of UASB (1)	28	81	70	59	28
Effluent of UASB (2)	30	23	51	35	15
Effluent of UASB (total)	25	26	42	31	10
Pond	1	1	2	1	1

ตารางผนวกที่ ก-6 ประสิทธิภาพการกำจัด COD ของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Operation unit	COD Removal (%)				
	1	2	3	Mean	SD
SRR	26	13	43	27	15
UASB	82	82	93	86	6
Overall	87	84	96	89	6

ตารางผนวกที่ ก-7 ประสิทธิภาพการกำจัดซัลเฟตของระบบผลิตก๊าซชีวภาพ

Operation unit	Sulfate Removal (%)				
	1	2	3	Mean	SD
SRR	38	33	50	40	8
UASB	87	98	97	94	6
Overall	92	98	98	96	4

ตารางผนวกที่ ก-8 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ข้อมูลเบื้องต้น)

Biogas	Concentration (%)				
	1	2	3	Mean	SD
CH ₄	79.8	74.2	78.5	77.5	2.9
CO ₂	18.3	24.1	20.4	20.9	2.9
O ₂	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1
H ₂ S (ppm)	9,192	12,102	10,373	10,556	1,464
Other	1.6	1.3	0.7	1.2	0.5

ตารางผนวกที่ ก-9 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ UASB (ข้อมูลเบื้องต้น)

Biogas	Concentration (%)				
	1	2	3	Mean	SD
CH ₄	78	74.1	74.7	75.6	2.1
CO ₂	20.6	23.8	24.2	22.9	2.0
O ₂	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1
H ₂ S (ppm)	10,153	10,568	12,938	11,220	1,503
Other	1.0	2.0	0.7	1.2	0.7

ตารางผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบ SRR (พฤศจิกายน 2552-พฤษภาคม 2554)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
1	83.9	10.5	0.3	5.4	3,896
2	83.0	11.7	0.2	5.0	5,192
3	81.0	16.1	0.3	2.6	6,079
4	77.6	18.4	0.4	3.6	9,258
5	75.8	17.2	0.2	6.9	8,595
6	81.1	14.9	0.3	3.7	7,961
7	77.8	19.2	0.3	2.7	9,730
8	79.2	18.5	0.2	2.1	6,126
9	80.7	16.5	0.2	2.6	5,354
10	81.3	16.1	0.3	2.3	5,192
11	81.8	15.3	0.3	2.7	4,740
12	82.7	14.8	0.3	2.2	3,356
13	65.4	31.9	0.2	2.5	14,076
14	67.4	30.3	0.2	2.1	18,605
15	71.9	25.3	0.3	2.5	15,214
16	73.0	25.1	0.2	1.8	12,392
17	74.1	22.8	0.2	2.8	9,604
18	73.1	25.1	0.2	1.7	11,235
19	69.9	28.8	0.2	1.0	15,643
20	72.5	25.4	1.8	0.4	12,860
21	73.9	25.3	0.2	0.5	12,009
22	74.6	24.2	0.9	0.3	9,839
23	75.3	23.1	0.3	1.3	6,142
24	76.9	20.2	0.4	2.5	4,852
25	77.5	21.5	0.3	0.8	5,089
26	71.2	27.6	0.2	1.0	4,550
27	74.1	25.2	0.2	0.5	7,896
28	74.3	25.0	0.2	0.6	8,341
29	74.7	23.5	0.3	1.5	9,599
30	72.7	26.2	0.3	0.8	10,804
31	74.4	19.5	0.3	5.8	3,551
32	80.2	17.3	0.1	2.3	4,152
33	80.0	17.9	0.3	1.9	2,893
34	76.3	22.5	0.2	1.0	6,386
35	76.0	22.3	0.2	1.4	7,498

ตารางผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
36	74.5	24.5	0.3	0.8	10,596
37	75.9	20.8	0.2	3.2	8,115
38	83.4	13.1	0.2	3.3	5,242
39	82.1	13.1	0.5	4.3	6,748
40	75.9	21.0	0.4	2.7	6,588
41	83.7	12.3	0.4	3.6	4,183
42	82.9	13.9	0.3	2.9	4,099
43	77.4	20.2	0.3	2.1	6,664
44	76.3	9.0	0.6	14.1	2,119
45	80.7	10.9	0.8	7.6	4,796
46	82.2	10.2	0.5	7.1	7,919
47	77.5	7.9	0.4	14.2	3,012
48	77.9	11.4	0.5	10.2	5,465
49	82.1	10.8	0.5	6.6	5,744
50	75.4	10.8	0.7	13.1	5,856
51	81.4	9.6	0.5	8.5	5,521
52	75.8	11.1	0.6	12.5	7,596
53	80.4	10.4	0.5	8.7	7,696
54	81.2	10.6	0.5	7.7	7,306
55	76.1	10.8	0.7	12.4	5,967
56	83.4	15.7	0.7	0.2	5,521
57	80.7	14.1	0.4	4.8	4,613
58	76.7	21.5	0.4	1.4	8,365
59	80.6	15.3	0.6	3.5	5,647
60	77.9	18.1	0.5	3.5	7,719
61	80.7	15.9	0.4	3.0	7,459
62	75.6	10.4	0.5	13.5	5,688
63	75.2	9.5	0.6	14.7	4,740
64	78.0	8.4	0.6	13.0	5,354
65	77.1	8.4	0.6	13.9	4,647
66	76.8	9.2	0.6	13.4	5,856
67	75.8	9.5	0.5	14.2	4,833
68	78.7	14.9	0.6	5.8	6,915
69	79.0	15.9	0.6	4.5	7,083
70	78.8	15.4	0.5	5.3	5,943

ตารางผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
71	79.9	15.1	0.5	4.5	6,469
72	77.3	16.6	0.7	5.4	6,246
73	75.9	15.9	0.6	7.6	5,019
74	78.8	18.4	0.3	2.5	6,664
75	83.2	13.7	0.3	2.8	3,998
76	76.0	18.9	0.6	4.5	3,569
77	79.0	19.7	0.2	1.1	4,850
78	83.5	13.1	0.3	3.1	2,956
79	76.5	18.6	0.5	4.4	5,187
80	76.9	17.1	0.6	5.4	4,601
81	79.1	15.0	0.6	5.3	4,350
82	74.9	19.0	0.6	5.5	6,804
83	80.5	13.0	0.7	5.8	4,369
84	78.8	14.6	0.7	5.9	4,963
85	80.4	14.4	0.6	4.6	5,633
86	78.2	13.0	0.7	8.1	3,486
87	80.2	12.3	0.7	6.8	3,904
88	77.9	13.8	0.5	7.8	6,291
89	76.4	13.1	0.7	9.8	4,378
90	80.9	13.5	0.2	5.4	5,312
91	80.1	14.1	0.6	5.2	6,218
92	80.4	13.8	0.4	5.4	8,934
93	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
94	82.1	12.6	0.3	5.0	6,949
95	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
96	79.7	13.9	0.2	6.2	6,849
97	81.9	12.9	0.4	4.8	5,956
98	81.2	12.6	0.3	5.9	4,160
99	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
100	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
101	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
102	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
103	81.1	12.6	0.3	6.0	5,688
104	79.4	11.7	0.3	8.6	4,450
105	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153

ตารางผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
106	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
107	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153
108	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
109	83.1	12.8	0.4	3.6	5,521
110	78.7	9.6	0.6	11.1	3,625
111	81.7	9.2	0.4	8.7	3,123
112	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
113	77.2	10.2	0.3	12.3	4,874
114	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
115	82.9	10.7	0.3	3.6	3,792
116	82.8	11.9	0.4	4.9	3,692
117	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
118	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
119	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
120	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
121	82.4	12.1	0.3	5.2	3,491
122	82.7	11.8	0.4	5.1	3,513
123	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
124	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
125	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
126	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
127	82.5	12.6	0.4	4.5	3,658
128	79.5	16.9	0.4	3.2	3,625
129	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
130	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
131	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
132	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
133	74.2	23.7	0.4	1.7	8,901
134	79.3	16.4	0.5	3.8	5,767
135	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
136	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
137	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
138	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
139	73.3	24.2	0.5	2.0	3,692
140	79.8	13.0	0.3	6.9	3,302

ตารางผนวกที่ ก-10 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพจากระบบผลิตก๊าซชีวภาพ SRR (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
141	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
142	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354
143	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
144	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354
145	82.7	11.8	0.4	5.1	3,748
Mean	78.6	15.8	0.4	5.1	6,078
SD	3.6	5.3	0.4	5.1	2,691

ตารางผนวกที่ ก-11 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบดูดซึมทางเคมี

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
1	83.9	10.5	0.3	5.4	3,896
2	83.0	11.7	0.2	5.0	5,192
3	81.0	16.1	0.3	2.6	6,079
4	77.6	18.4	0.4	3.6	9,258
5	75.8	17.2	0.2	6.9	8,595
6	81.1	14.9	0.3	3.7	7,961
7	77.8	19.2	0.3	2.7	9,730
8	79.2	18.5	0.2	2.1	6,126
9	80.7	16.5	0.2	2.6	5,354
10	81.3	16.1	0.3	2.3	5,192
11	81.8	15.3	0.3	2.7	4,740
12	82.7	14.8	0.3	2.2	3,356
13	65.4	31.9	0.2	2.5	14,076
14	67.4	30.3	0.2	2.1	18,605
15	71.9	25.3	0.3	2.5	15,214
16	73.0	25.1	0.2	1.8	12,392
17	74.1	22.8	0.2	2.8	9,604
18	73.1	25.1	0.2	1.7	11,235
19	69.9	28.8	0.2	1.0	15,643
20	72.5	25.4	1.8	0.4	12,860
21	73.9	25.3	0.2	0.5	12,009
22	74.6	24.2	0.9	0.3	9,839
23	75.3	23.1	0.3	1.3	6,142
24	76.9	20.2	0.4	2.5	4,852
25	77.5	21.5	0.3	0.8	5,089
26	71.2	27.6	0.2	1.0	4,550
27	74.1	25.2	0.2	0.5	7,896
28	74.3	25.0	0.2	0.6	8,341
29	74.7	23.5	0.3	1.5	9,599
30	72.7	26.2	0.3	0.8	10,804
31	74.4	19.5	0.3	5.8	3,551
32	80.2	17.3	0.1	2.3	4,152
33	80.0	17.9	0.3	1.9	2,893
34	76.3	22.5	0.2	1.0	6,386
35	76.0	22.3	0.2	1.4	7,498

ตารางผนวกที่ ก-11 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบดูดซึมทางเคมี (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
36	74.5	24.5	0.3	0.8	10,596
37	75.9	20.8	0.2	3.2	8,115
Mean	76.1	21.4	0.3	2.2	8309
SD	4.3	5.1	0.3	1.6	3838

ตารางผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
1	83.4	13.1	0.2	3.3	5,242
2	82.1	13.1	0.5	4.3	6,748
3	75.9	21.0	0.4	2.7	6,588
4	83.7	12.3	0.4	3.6	4,183
5	82.9	13.9	0.3	2.9	4,099
6	77.4	20.2	0.3	2.1	6,664
7	76.3	9.0	0.6	14.1	2,119
8	80.7	10.9	0.8	7.6	4,796
9	82.2	10.2	0.5	7.1	7,919
10	77.5	7.9	0.4	14.2	3,012
11	77.9	11.4	0.5	10.2	5,465
12	82.1	10.8	0.5	6.6	5,744
13	75.4	10.8	0.7	13.1	5,856
14	81.4	9.6	0.5	8.5	5,521
15	75.8	11.1	0.6	12.5	7,596
16	80.4	10.4	0.5	8.7	7,696
17	81.2	10.6	0.5	7.7	7,306
18	76.1	10.8	0.7	12.4	5,967
19	83.4	15.7	0.7	0.2	5,521
20	80.7	14.1	0.4	4.8	4,613
21	76.7	21.5	0.4	1.4	8,365
22	80.6	15.3	0.6	3.5	5,647
23	77.9	18.1	0.5	3.5	7,719
24	80.7	15.9	0.4	3.0	7,459
25	75.6	10.4	0.5	13.5	5,688
26	75.2	9.5	0.6	14.7	4,740
27	78.0	8.4	0.6	13.0	5,354
28	77.1	8.4	0.6	13.9	4,647
29	76.8	9.2	0.6	13.4	5,856
30	75.8	9.5	0.5	14.2	4,833
31	78.7	14.9	0.6	5.8	6,915
32	79.0	15.9	0.6	4.5	7,083
33	78.8	15.4	0.5	5.3	5,943
34	79.9	15.1	0.5	4.5	6,469
35	77.3	16.6	0.7	5.4	6,246

ตารางผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
36	75.9	15.9	0.6	7.6	5,019
37	78.8	18.4	0.3	2.5	6,664
38	83.2	13.7	0.3	2.8	3,998
39	76.0	18.9	0.6	4.5	3,569
40	79.0	19.7	0.2	1.1	4,850
41	83.5	13.1	0.3	3.1	2,956
42	76.5	18.6	0.5	4.4	5,187
43	76.9	17.1	0.6	5.4	4,601
44	79.1	15.0	0.6	5.3	4,350
45	74.9	19.0	0.6	5.5	6,804
46	80.5	13.0	0.7	5.8	4,369
47	78.8	14.6	0.7	5.9	4,963
48	80.4	14.4	0.6	4.6	5,633
49	78.2	13.0	0.7	8.1	3,486
50	80.2	12.3	0.7	6.8	3,904
51	77.9	13.8	0.5	7.8	6,291
52	76.4	13.1	0.7	9.8	4,378
53	80.9	13.5	0.2	5.4	5,312
54	80.1	14.1	0.6	5.2	6,218
55	80.4	13.8	0.4	5.4	8,934
56	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
57	82.1	12.6	0.3	5.0	6,949
58	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
59	79.7	13.9	0.2	6.2	6,849
60	81.9	12.9	0.4	4.8	5,956
61	81.2	12.6	0.3	5.9	4,160
62	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
63	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
64	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
65	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
66	81.1	12.6	0.3	6.0	5,688
67	79.4	11.7	0.3	8.6	4,450
68	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153
69	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
70	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153

ตารางผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
71	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
72	83.1	12.8	0.4	3.6	5,521
73	78.7	9.6	0.6	11.1	3,625
74	81.7	9.2	0.4	8.7	3,123
75	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
76	77.2	10.2	0.3	12.3	4,874
77	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
78	82.9	10.7	0.3	3.6	3,792
79	82.8	11.9	0.4	4.9	3,692
80	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
81	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
82	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
83	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
84	82.4	12.1	0.3	5.2	3,491
85	82.7	11.8	0.4	5.1	3,513
86	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
87	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
88	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
89	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
90	82.5	12.6	0.4	4.5	3,658
91	79.5	16.9	0.4	3.2	3,625
92	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
93	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
94	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
95	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
96	74.2	23.7	0.4	1.7	8,901
97	79.3	16.4	0.5	3.8	5,767
98	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
99	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
100	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
101	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
102	73.3	24.2	0.5	2.0	3,692
103	79.8	13.0	0.3	6.9	3,302
104	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
105	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354

ตารางผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
106	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
107	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354
108	82.7	11.8	0.4	5.1	3,748
109	81.0	13.0	0.4	5.6	12,648
110	81.4	12.5	0.5	5.6	8,810
111	82.0	13.0	0.4	4.6	12,160
112	81.9	13.3	0.4	4.4	7,864
113	82.5	12.9	0.3	4.3	7,151
114	82.5	13.2	0.4	3.9	10,076
115	80.7	12.5	0.5	6.3	10,362
116	81.1	13.5	0.4	5.0	9,426
117	81.8	13.4	0.4	4.4	9,278
118	82.4	13.3	0.4	3.9	6,503
119	81.5	13.8	0.5	4.2	6,759
120	81.9	13.8	0.5	3.8	6,593
121	80.4	13.9	0.5	5.2	7,174
122	81.5	12.7	0.5	5.3	7,714
123	81.0	13.0	0.5	5.5	7,528
124	80.9	13.7	0.4	5.0	7,099
125	82.7	13.2	0.1	4.0	6,614
126	82.1	13.2	0.3	4.4	6,847
127	80.1	13.6	0.4	5.9	6,658
128	81.2	13.3	0.4	5.1	10,051
129	80.3	12.9	0.5	6.3	10,042
130	80.9	13.8	0.5	4.8	6,409
131	81.7	13.7	0.4	4.2	8,650
132	80.6	13.2	0.5	5.7	9,693
133	79.8	13.9	0.5	5.8	6,437
134	79.3	14.3	0.5	5.9	8,619
135	80.3	14.3	0.5	4.9	7,785
136	80.2	14.7	0.5	4.6	7,104
137	79.8	14.9	0.5	4.8	7,270
138	80.2	14.2	0.5	5.1	7,137
139	79.1	15.6	0.5	4.8	6,978
140	76.9	14.0	0.6	8.5	6,612

ตารางผนวกที่ ก-12 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
141	81.9	13.5	0.5	4.1	7,293
142	79.7	15.4	0.5	4.4	5,319
143	80.2	14.3	0.6	4.9	6,184
144	81.5	13.9	0.5	4.1	7,031
145	79.4	13.2	0.6	6.8	9,927
146	78.8	14.4	0.5	6.3	8,700
147	79.1	14.4	0.5	6.0	7,027
148	75.4	12.4	1.5	10.7	8,272
149	79.3	14.4	0.5	5.8	7,557
150	79.4	14.1	0.4	6.1	8,291
151	80.8	11.0	1.4	6.8	6,506
152	79.7	12.4	0.9	7.0	11,265
153	80.5	13.2	0.8	5.5	10,838
154	83.0	13.6	0.3	3.1	7,696
155	80.0	12.8	0.9	6.3	8,774
156	80.0	13.0	0.8	6.2	9,090
157	78.7	13.3	0.6	7.4	13,294
158	79.9	13.4	0.5	6.2	11,634
159	80.0	13.1	0.5	6.4	11,790
160	79.4	13.5	0.7	6.4	10,866
161	80.3	13.4	0.6	5.7	12,901
162	80.2	13.0	0.5	6.3	11,801
Mean	79.8	13.8	0.5	5.9	6,395
SD	2.5	3.1	0.2	2.8	2,309

ตารางผนวกที่ ก-13 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองระบบกรองชีวภาพ และระบบดูดซึมทางเคมี

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
1	80.6	9.3	0.5	9.6	6,124
2	81.0	13.8	0.6	4.6	7,717
3	78.8	17.2	0.4	3.6	5,643
4	79.7	17.1	0.1	3.1	7,603
5	80.2	15.2	0.4	4.2	5,643
6	80.0	14.8	0.4	4.8	8,850
7	80.4	14.4	0.5	4.7	8,850
8	80.2	14.1	0.6	5.1	7,016
9	81.8	13.6	0.4	4.2	5,883
10	81.5	13.2	0.5	4.8	4,646
11	81.9	12.9	0.4	4.8	7,018
12	81.8	12.4	0.6	5.2	6,544
13	79.4	13.6	0.4	6.6	9,388
14	79.4	13.3	0.5	6.8	5,800
15	79.2	14.2	0.4	6.2	4,480
16	79.2	14.2	0.4	6.2	4,480
17	79.1	13.9	0.4	6.6	6,451
18	79.4	17.6	0.4	2.6	2,928
19	80.1	15.6	0.4	3.9	6,484
20	80.4	13.5	0.3	5.8	7,270
21	79.8	13.2	0.7	6.3	6,990
22	79.8	13.4	0.5	6.3	8,024
Mean	80.2	14.1	0.4	5.3	6,538
SD	0.9	1.8	0.1	1.5	1,582

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
1	83.9	10.5	0.3	5.4	3,896
2	83.0	11.7	0.2	5.0	5,192
3	81.0	16.1	0.3	2.6	6,079
4	77.6	18.4	0.4	3.6	9,258
5	75.8	17.2	0.2	6.9	8,595
6	81.1	14.9	0.3	3.7	7,961
7	77.8	19.2	0.3	2.7	9,730
8	79.2	18.5	0.2	2.1	6,126
9	80.7	16.5	0.2	2.6	5,354
10	81.3	16.1	0.3	2.3	5,192
11	81.8	15.3	0.3	2.7	4,740
12	82.7	14.8	0.3	2.2	3,356
13	65.4	31.9	0.2	2.5	14,076
14	67.4	30.3	0.2	2.1	18,605
15	71.9	25.3	0.3	2.5	15,214
16	73.0	25.1	0.2	1.8	12,392
17	74.1	22.8	0.2	2.8	9,604
18	73.1	25.1	0.2	1.7	11,235
19	69.9	28.8	0.2	1.0	15,643
20	72.5	25.4	1.8	0.4	12,860
21	73.9	25.3	0.2	0.5	12,009
22	74.6	24.2	0.9	0.3	9,839
23	75.3	23.1	0.3	1.3	6,142
24	76.9	20.2	0.4	2.5	4,852
25	77.5	21.5	0.3	0.8	5,089
26	71.2	27.6	0.2	1.0	4,550
27	74.1	25.2	0.2	0.5	7,896
28	74.3	25.0	0.2	0.6	8,341
29	74.7	23.5	0.3	1.5	9,599
30	72.7	26.2	0.3	0.8	10,804
31	74.4	19.5	0.3	5.8	3,551
32	80.2	17.3	0.1	2.3	4,152
33	80.0	17.9	0.3	1.9	2,893
34	76.3	22.5	0.2	1.0	6,386
35	76.0	22.3	0.2	1.4	7,498

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
36	74.5	24.5	0.3	0.8	10,596
37	75.9	20.8	0.2	3.2	8,115
38	83.4	13.1	0.2	3.3	5,242
39	82.1	13.1	0.5	4.3	6,748
40	75.9	21.0	0.4	2.7	6,588
41	83.7	12.3	0.4	3.6	4,183
42	82.9	13.9	0.3	2.9	4,099
43	77.4	20.2	0.3	2.1	6,664
44	76.3	9.0	0.6	14.1	2,119
45	80.7	10.9	0.8	7.6	4,796
46	82.2	10.2	0.5	7.1	7,919
47	77.5	7.9	0.4	14.2	3,012
48	77.9	11.4	0.5	10.2	5,465
49	82.1	10.8	0.5	6.6	5,744
50	75.4	10.8	0.7	13.1	5,856
51	81.4	9.6	0.5	8.5	5,521
52	75.8	11.1	0.6	12.5	7,596
53	80.4	10.4	0.5	8.7	7,696
54	81.2	10.6	0.5	7.7	7,306
55	76.1	10.8	0.7	12.4	5,967
56	83.4	15.7	0.7	0.2	5,521
57	80.7	14.1	0.4	4.8	4,613
58	76.7	21.5	0.4	1.4	8,365
59	80.6	15.3	0.6	3.5	5,647
60	77.9	18.1	0.5	3.5	7,719
61	80.7	15.9	0.4	3.0	7,459
62	75.6	10.4	0.5	13.5	5,688
63	75.2	9.5	0.6	14.7	4,740
64	78.0	8.4	0.6	13.0	5,354
65	77.1	8.4	0.6	13.9	4,647
66	76.8	9.2	0.6	13.4	5,856
67	75.8	9.5	0.5	14.2	4,833
68	78.7	14.9	0.6	5.8	6,915
69	79.0	15.9	0.6	4.5	7,083
70	78.8	15.4	0.5	5.3	5,943

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
71	79.9	15.1	0.5	4.5	6,469
72	77.3	16.6	0.7	5.4	6,246
73	75.9	15.9	0.6	7.6	5,019
74	78.8	18.4	0.3	2.5	6,664
75	83.2	13.7	0.3	2.8	3,998
76	76.0	18.9	0.6	4.5	3,569
77	79.0	19.7	0.2	1.1	4,850
78	83.5	13.1	0.3	3.1	2,956
79	76.5	18.6	0.5	4.4	5,187
80	76.9	17.1	0.6	5.4	4,601
81	79.1	15.0	0.6	5.3	4,350
82	74.9	19.0	0.6	5.5	6,804
83	80.5	13.0	0.7	5.8	4,369
84	78.8	14.6	0.7	5.9	4,963
85	80.4	14.4	0.6	4.6	5,633
86	78.2	13.0	0.7	8.1	3,486
87	80.2	12.3	0.7	6.8	3,904
88	77.9	13.8	0.5	7.8	6,291
89	76.4	13.1	0.7	9.8	4,378
90	80.9	13.5	0.2	5.4	5,312
91	80.1	14.1	0.6	5.2	6,218
92	80.4	13.8	0.4	5.4	8,934
93	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
94	82.1	12.6	0.3	5.0	6,949
95	80.2	13.6	0.3	5.9	6,860
96	79.7	13.9	0.2	6.2	6,849
97	81.9	12.9	0.4	4.8	5,956
98	81.2	12.6	0.3	5.9	4,160
99	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
100	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
101	82.2	12.0	0.4	5.4	5,867
102	80.7	12.2	0.4	6.7	5,967
103	81.1	12.6	0.3	6.0	5,688
104	79.4	11.7	0.3	8.6	4,450
105	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
106	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
107	80.2	11.5	0.4	7.9	5,153
108	83.8	12.2	0.4	3.6	5,577
109	83.1	12.8	0.4	3.6	5,521
110	78.7	9.6	0.6	11.1	3,625
111	81.7	9.2	0.4	8.7	3,123
112	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
113	77.2	10.2	0.3	12.3	4,874
114	79.2	10.0	0.3	10.5	4,328
115	82.9	10.7	0.3	3.6	3,792
116	82.8	11.9	0.4	4.9	3,692
117	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
118	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
119	82.5	11.8	0.4	5.3	2,521
120	83.0	12.2	0.3	4.5	3,157
121	82.4	12.1	0.3	5.2	3,491
122	82.7	11.8	0.4	5.1	3,513
123	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
124	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
125	83.2	12.5	0.4	3.9	3,859
126	78.8	13.2	0.5	7.5	4,562
127	82.5	12.6	0.4	4.5	3,658
128	79.5	16.9	0.4	3.2	3,625
129	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
130	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
131	77.9	18.3	0.5	3.3	7,674
132	75.5	21.3	0.5	2.7	9,659
133	74.2	23.7	0.4	1.7	8,901
134	79.3	16.4	0.5	3.8	5,767
135	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
136	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
137	73.2	23.3	0.4	3.1	5,633
138	74.0	22.7	0.5	2.8	3,491
139	73.3	24.2	0.5	2.0	3,692
140	79.8	13.0	0.3	6.9	3,302

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
141	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
142	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354
143	81.0	12.1	0.4	6.5	4,573
144	81.9	11.4	0.4	6.3	5,354
145	82.7	11.8	0.4	5.1	3,748
146	81.0	13.0	0.4	5.6	12,648
147	81.4	12.5	0.5	5.6	8,810
148	82.0	13.0	0.4	4.6	12,160
149	81.9	13.3	0.4	4.4	7,864
150	82.5	12.9	0.3	4.3	7,151
151	82.5	13.2	0.4	3.9	10,076
152	80.7	12.5	0.5	6.3	10,362
153	81.1	13.5	0.4	5.0	9,426
154	81.8	13.4	0.4	4.4	9,278
155	82.4	13.3	0.4	3.9	6,503
156	81.5	13.8	0.5	4.2	6,759
157	81.9	13.8	0.5	3.8	6,593
158	80.4	13.9	0.5	5.2	7,174
159	81.5	12.7	0.5	5.3	7,714
160	81.0	13.0	0.5	5.5	7,528
161	80.9	13.7	0.4	5.0	7,099
162	82.7	13.2	0.1	4.0	6,614
163	82.1	13.2	0.3	4.4	6,847
164	80.1	13.6	0.4	5.9	6,658
165	81.2	13.3	0.4	5.1	10,051
166	80.3	12.9	0.5	6.3	10,042
167	80.9	13.8	0.5	4.8	6,409
168	81.7	13.7	0.4	4.2	8,650
169	80.6	13.2	0.5	5.7	9,693
170	79.8	13.9	0.5	5.8	6,437
171	79.3	14.3	0.5	5.9	8,619
172	80.3	14.3	0.5	4.9	7,785
173	80.2	14.7	0.5	4.6	7,104
174	79.8	14.9	0.5	4.8	7,270
175	80.2	14.2	0.5	5.1	7,137

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
176	79.1	15.6	0.5	4.8	6,978
177	76.9	14.0	0.6	8.5	6,612
178	81.9	13.5	0.5	4.1	7,293
179	79.7	15.4	0.5	4.4	5,319
180	80.2	14.3	0.6	4.9	6,184
181	81.5	13.9	0.5	4.1	7,031
182	79.4	13.2	0.6	6.8	9,927
183	78.8	14.4	0.5	6.3	8,700
184	79.1	14.4	0.5	6.0	7,027
185	75.4	12.4	1.5	10.7	8,272
186	79.3	14.4	0.5	5.8	7,557
187	79.4	14.1	0.4	6.1	8,291
188	80.8	11.0	1.4	6.8	6,506
189	79.7	12.4	0.9	7.0	11,265
190	80.5	13.2	0.8	5.5	10,838
191	83.0	13.6	0.3	3.1	7,696
192	80.0	12.8	0.9	6.3	8,774
193	80.0	13.0	0.8	6.2	9,090
194	78.7	13.3	0.6	7.4	13,294
195	79.9	13.4	0.5	6.2	11,634
196	80.0	13.1	0.5	6.4	11,790
197	79.4	13.5	0.7	6.4	10,866
198	80.3	13.4	0.6	5.7	12,901
199	80.2	13.0	0.5	6.3	11,801
200	80.1	9.5	0.5	9.9	6,124
201	80.6	9.3	0.5	9.6	6,124
202	81.0	13.8	0.6	4.6	7,717
203	78.8	17.2	0.4	3.6	5,643
204	79.7	17.1	0.1	3.1	7,603
205	80.2	15.2	0.4	4.2	5,643
206	80.0	14.8	0.4	4.8	5,876
207	80.4	14.4	0.5	4.7	8,850
208	80.4	14.4	0.5	4.7	5,392
209	80.2	14.1	0.6	5.1	6,016
210	81.8	13.6	0.4	4.2	5,883

ตารางผนวกที่ ก-14 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

No. Sample	Biogas composition (%)				
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	H ₂ S (ppm)
211	81.5	13.2	0.5	4.8	4,646
212	81.9	12.9	0.4	4.8	7,018
213	81.8	12.4	0.6	5.2	6,544
214	79.4	13.6	0.4	6.6	9,388
215	79.4	13.3	0.5	6.8	5,800
216	79.2	14.2	0.4	6.2	4,480
217	79.2	14.2	0.4	6.2	4,387
218	79.1	13.9	0.4	6.6	6,451
219	79.4	17.6	0.4	2.6	2,928
220	80.1	15.6	0.4	3.9	6,484
221	80.4	13.5	0.3	5.8	4,410
222	79.8	13.2	0.7	6.3	6,990
223	79.8	13.4	0.5	6.3	8,024
Mean	79.2	15.0	0.4	5.3	6,690
SD	3.1	4.4	0.2	2.9	2,648

ภาคผนวก ข
การดูดซึมทางเคมี

ตารางภาคผนวกที่ ข-1 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S และ CO₂ ที่ 100% การกำจัด H₂S ด้วย NaOH

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H ₂ S/mol _{abs}			mol CO ₂ /mol _{abs}		
		1	2	Mean	1	2	Mean
0.19	0.01	0.0087	0.0041	0.0064	0.0793	0.0719	0.0756
0.19	0.05	0.0172	0.0514	0.0343	0.2481	0.5059	0.3770
0.19	0.10	0.0459	0.0531	0.0495	0.6343	0.9479	0.7911
0.39	0.01	0.0001	0.0002	0.0001	0.0026	0.0032	0.0029
0.39	0.05	0.0083	0.0174	0.0129	0.1151	0.2954	0.2052
0.39	0.10	0.0282	0.0423	0.0352	0.2901	0.4245	0.3573
0.58	0.01	0.0003	0.0005	0.0004	0.0009	0.0017	0.0013
0.58	0.05	0.0037	0.0119	0.0078	0.0690	0.1025	0.0858
0.58	0.10	0.0699	0.0235	0.0467	0.0895	0.1679	0.1287

ตารางภาคผนวกที่ ข-1 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S และ CO₂ ที่ 100% ด้วย NaOH (ต่อ)

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H ₂ S+CO ₂ /mol _{abs}		mean
		1	2	
0.19	0.01	0.0879	0.0760	0.0820
0.19	0.05	0.2653	0.5573	0.4113
0.19	0.10	0.6803	1.0010	0.8406
0.39	0.01	0.0027	0.0033	0.0030
0.39	0.05	0.1235	0.3128	0.2181
0.39	0.10	0.3183	0.4668	0.3925
0.58	0.01	0.0012	0.0022	0.0017
0.58	0.05	0.0727	0.1144	0.0936
0.58	0.10	0.1594	0.1914	0.1754

ตารางภาคผนวกที่ ข-2 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย DEA

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H_2S /mol _{abs}		mean	mol CO_2 /mol _{abs}		mean
		1	2		1	2	
0.19	0.01	0.0069	0.0061	0.0065	0.0619	0.0889	0.0754
0.19	0.05	0.0148	0.0077	0.0113	0.3264	0.2396	0.2830
0.19	0.10	0.0279	0.0340	0.0310	0.2474	0.3822	0.3148
0.39	0.01	0.0028	0.0016	0.0022	0.0449	0.0429	0.0439
0.39	0.05	0.0171	0.0141	0.0156	0.1550	0.1089	0.1319
0.39	0.10	0.0114	0.0155	0.0134	0.1405	0.4363	0.2884
0.58	0.01	0.0003	0.0007	0.0005	0.0010	0.0042	0.0026
0.58	0.05	0.0039	0.0110	0.0075	0.0564	0.0874	0.0719
0.58	0.10	0.0389	0.0256	0.0322	0.2695	0.2463	0.2579

ตารางภาคผนวกที่ ข-2 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย DEA (ต่อ)

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H_2S+CO_2 /mol _{abs}		mean
		1	2	
0.19	0.01	0.0688	0.0950	0.0819
0.19	0.05	0.3412	0.2473	0.2943
0.19	0.10	0.2753	0.4162	0.3458
0.39	0.01	0.0478	0.0445	0.0462
0.39	0.05	0.1721	0.1229	0.1475
0.39	0.10	0.1519	0.4518	0.3019
0.58	0.01	0.0013	0.0049	0.0031
0.58	0.05	0.0603	0.0984	0.0794
0.58	0.10	0.3084	0.2718	0.2901

ตารางภาคผนวกที่ ข-3 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย K_2CO_3

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H_2S /mol _{abs}		mean	mol CO_2 /mol _{abs}		mean
		1	2		1	2	
0.19	0.01	0.0065	0.0091	0.0078	0.0707	0.1260	0.0984
0.19	0.05	0.0342	0.0414	0.0378	0.4323	0.5407	0.4865
0.19	0.10	0.0824	0.0702	0.0763	0.5140	0.6853	0.5996
0.39	0.01	0.0003	0.0004	0.0003	0.0021	0.0036	0.0029
0.39	0.05	0.0227	0.0164	0.0196	0.3194	0.1851	0.2523
0.39	0.10	0.0298	0.0423	0.0360	0.2998	0.4566	0.3782
0.58	0.01	0.0116	0.0113	0.0114	0.0084	0.0025	0.0055
0.58	0.05	0.0064	0.0055	0.0059	0.1121	0.0528	0.0824
0.58	0.10	0.0107	0.0183	0.0145	0.0637	0.1962	0.1299

ตารางภาคผนวกที่ ข-3 ประสิทธิภาพการกำจัด H_2S และ CO_2 ที่ 100% ด้วย K_2CO_3 (ต่อ)

Biogas flow rate (L/min)	Absorbent concentration (mol/L)	mol H_2S+CO_2 /mol _{abs}		mean
		1	2	
0.19	0.01	0.0772	0.1352	0.1062
0.19	0.05	0.4665	0.5821	0.5243
0.19	0.10	0.5964	0.7555	0.6760
0.39	0.01	0.0025	0.0040	0.0032
0.39	0.05	0.3422	0.2015	0.2718
0.39	0.10	0.3296	0.4989	0.4142
0.58	0.01	0.0197	0.0140	0.0168
0.58	0.05	0.1185	0.0582	0.0884
0.58	0.10	0.0744	0.2145	0.1444

ตารางภาคผนวกที่ ข-4 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C ₀				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	77.0	77.0	79.7	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	77.8	77.8	79.2	49.8	47.6	69.1	0.64	0.61	0.87	0.71	0.14
30	77.8	77.8	79.1	80.1	76.8	82.4	1.03	0.99	1.04	1.02	0.03
60	77.3	77.3	79.1	80.8	81.8	81.0	1.04	1.05	1.02	1.04	0.02
120	77.3	77.3	78.7	77.9	78.5	77.8	1.00	1.01	0.98	1.00	0.02
180	77.6	77.6	79.3	73.0	76.5	73.2	0.94	0.99	0.92	0.95	0.03
240	78.0	78.0	79.3	72.2	72.9	62.8	0.93	0.94	0.79	0.89	0.08
Mean	77.5	77.5	79.2	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-5 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C ₀				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	81.9	81.8	75.0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	81.2	81.7	75.2	79	75.3	75.6	0.98	0.93	1.01	0.97	0.04
30	81.4	81.2	75.2	89.8	83.6	74.2	1.11	1.03	0.99	1.04	0.06
60	81.3	81.1	74.8	90.0	84.2	82.3	1.11	1.04	1.10	1.08	0.04
120	81.1	81.3	74.0	84.5	81	81.3	1.04	1.00	1.09	1.04	0.05
180	80.7	81.0	74.4	79.9	77.2	68.1	0.99	0.95	0.91	0.95	0.04
240	79.7	80.7	74.0	78.2	76.6	70.4	0.97	0.94	0.94	0.95	0.01
300	80.8	81.1	74.9	75.7	74.5	72.4	0.93	0.92	0.97	0.94	0.03
Mean	81.0	81.2	74.7	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-6 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.19 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	81.9	81.8	83.5	81.9	81.8	83.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	81.2	81.7	83.2	81.2	81.7	83.2	0.94	0.84	0.94	0.91	0.06
30	81.4	81.2	82.6	81.4	81.2	82.6	1.11	1.05	1.05	1.07	0.04
60	81.3	81.1	82.6	81.3	81.1	82.6	1.04	1.08	1.04	1.05	0.03
120	81.1	81.3	82.7	81.1	81.3	82.7	0.97	1.12	1.02	1.04	0.08
180	80.7	81.0	81.3	80.7	81.0	81.3	1.04	0.99	1.03	1.02	0.03
240	79.7	80.7	81.9	79.7	80.7	81.9	0.92	0.96	0.96	0.95	0.02
300	80.8	81.1	82.3	80.8	81.1	82.3	0.93	1.01	0.94	0.96	0.04
360	78.2	81.3	82.2	78.2	81.3	82.2	0.89	1.00	0.94	0.95	0.05
Mean	80.8	81.3	82.6	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-7 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	71.5	71.4	71.5	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	71.6	71.5	71.1	72.8	74.7	76.5	1.01	1.05	1.08	1.05	0.03
30	71.8	71.2	70.9	73.1	67	70.1	1.02	0.94	0.99	0.98	0.04
60	71.9	71.3	71.1	72.2	65.5	70.1	1.01	0.92	0.99	0.97	0.05
120	72.0	71.1	70.4	70.6	69.0	69.0	0.98	0.97	0.97	0.97	0.01
Mean	71.8	71.3	71.0	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-8 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	83.5	82.2	81.2	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	83.2	82	83.3	89	90.1	90.4	1.08	1.10	1.09	1.09	0.01
30	82.6	82	82.9	85.9	86.7	87.5	1.04	1.06	1.06	1.05	0.01
60	82.6	82.3	82.8	86.0	83.9	86.2	1.04	1.02	1.04	1.04	0.01
120	82.7	81.6	82.8	86.2	81.7	85.6	1.04	1.00	1.04	1.03	0.02
180	81.3	81.6	82.7	79.7	82	84.9	0.96	1.00	1.03	1.00	0.03
Mean	83.5	82.2	81.2	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-9 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.39 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	71.5	76.1	73.1	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	71.6	76.1	72.6	78.5	84.2	75.8	1.10	1.11	1.05	1.08	0.03
30	71.8	76.4	72.3	76.1	83.2	77.1	1.06	1.09	1.07	1.08	0.02
60	71.9	76.2	72.4	72.4	83.0	75.3	1.01	1.09	1.05	1.05	0.04
120	72.0	76.1	72.2	70.2	83.1	76.0	0.98	1.09	1.06	1.04	0.06
180	71.5	75.9	69.4	64.9	74.9	64.1	0.91	0.98	0.89	0.93	0.05
Mean	71.6	76.1	72.0	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-10 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.01 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	82.2	76.9	76.9	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	82.0	74.3	74.3	83.2	76.2	77.3	1.02	1.02	1.03	1.02	0.01
30	82.0	73.1	73.1	75.3	73.0	73.6	0.92	0.98	0.98	0.96	0.04
60	81.6	74.7	74.7	77.1	74.4	74.2	0.94	1.00	0.99	0.98	0.03
Mean	82.0	74.8	74.8	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-11 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.05 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	71.5	71.5	75.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	71.1	71.1	75.2	79.5	79.9	83.8	1.12	1.13	1.12	1.12	0.00
30	70.9	70.9	75.2	76.3	78.2	82.2	1.08	1.10	1.10	1.09	0.01
60	71.1	71.1	74.8	74.1	72.2	79.8	1.05	1.02	1.07	1.04	0.02
120	70.4	70.4	74.0	70.0	70.7	75.1	0.99	1.00	1.00	1.00	0.01
Mean	70.9	70.9	74.8	-	-	-	-	-	-	-	-

ตารางภาคผนวกที่ ข-12 สัดส่วนความเข้มข้น CH_4 ที่ความเข้มข้น NaOH 0.10 mol/L และอัตราการไหล 0.58 L/min

Operation time (min)	Inlet (%)			Outlet (%)			C/C_0				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Mean	SD
0	81.2	63.6	76.1	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	83.3	66.0	76.1	80.8	78.4	88.4	0.98	1.20	1.16	1.11	0.12
30	82.9	65.7	76.2	88.7	73.6	82.9	1.07	1.12	1.09	1.10	0.03
60	82.8	65.8	76.4	86.0	70.6	85.9	1.04	1.08	1.13	1.08	0.04
120	82.8	66.0	76.1	84.0	69.1	82.0	1.02	1.06	1.08	1.05	0.03
180	82.7	65.8	75.9	82.4	63.1	77.0	1.00	0.96	1.01	0.99	0.02
Mean	82.7	65.5	76.1	-	-	-	-	-	-	-	-

ภาคผนวก ค
การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยระบบกรองชีวภาพ

ตารางผนวกที่ ค-1 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 2

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)			
		3 h	24 h	mean	SD
100	2.4	46	63	52	13
		39	74		
		45	46		
100	4.7	66	66	68	6
		75	60		
		73	65		
100	7.1	74	83	82	7
		93	78		
		83	79		
140	2.4	71	72	67	9
		56	74		
		56	74		
140	4.7	87	89	89	2
		93	87		
		90	88		
140	7.1	91	92	92	2
		94	92		
		89	92		
180	2.4	85	89	84	6
		79	80		
		77	91		
180	4.7	97	94	95	2
		98	93		
		97	93		
180	7.1	93	92	94	1
		95	95		
		94	95		

ตารางผนวกที่ ค-2 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 3

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)			
		3 h	24 h	mean	SD
100	2.4	71	37	54	20
		75	32		
		72	37		
100	4.7	53	57	58	5
		63	56		
		66	55		
100	7.1	76	74	75	2
		74	75		
		71	78		
140	2.4	57	78	67	15
		67	87		
		44	68		
140	4.7	75	62	67	5
		61	66		
		66	68		
140	7.1	65	70	69	4
		70	74		
		69	63		
180	2.4	72	80	78	4
		82	75		
		75	82		
180	4.7	99	99	75	19
		60	65		
		62	66		
180	7.1	69	78	74	4
		70	77		
		78	73		

ตารางผนวกที่ ค-3 ประสิทธิภาพการกำจัด H₂S ด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 4

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)			
		3 h	24 h	mean	SD
100	2.4	68	71	69	10
		76	80		
		51	68		
100	4.7	84	83	80	5
		74	80		
		87	74		
100	7.1	71	90	83	6
		87	85		
		82	84		
140	2.4	80	86	83	3
		78	87		
		83	86		
140	4.7	94	90	90	3
		92	91		
		85	87		
140	7.1	91	93	92	3
		95	89		
		89	95		
180	2.4	82	86	84	10
		100	83		
		70	85		
180	4.7	100	100	96	7
		100	100		
		82	95		
180	7.1	100	95	97	2
		96	98		
		97	95		

ตารางผนวกที่ ค-4 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 2

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	Sulfuric production (g H ₂ SO ₄ -S/g Inlet H ₂ S-S)		
		Data	mean	SD
100	2.4	0.17	0.15	0.02
		0.16		
		0.13		
100	4.8	0.23	0.21	0.02
		0.19		
		0.22		
100	7.1	0.21	0.18	0.02
		0.17		
		0.16		
140	2.4	0.26	0.21	0.05
		0.19		
		0.17		
140	4.8	0.35	0.32	0.08
		0.23		
		0.37		
140	7.1	0.40	0.35	0.04
		0.33		
		0.33		
180	2.4	0.21	0.26	0.04
		0.30		
		0.27		
180	4.8	0.23	0.25	0.03
		0.28		
		0.25		
180	7.1	0.29	0.30	0.01
		0.30		
		0.30		

ตารางผนวกที่ ค-5 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 3

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	Sulfuric production (g H ₂ SO ₄ -S/g Inlet H ₂ S-S)		
		Data	mean	SD
100	2.4	0.16	0.14	0.03
		0.16		
		0.11		
100	4.8	0.23	0.22	0.01
		0.22		
		0.22		
100	7.1	0.17	0.20	0.04
		0.19		
		0.25		
140	2.4	0.20	0.18	0.01
		0.17		
		0.19		
140	4.8	0.22	0.23	0.06
		0.29		
		0.18		
140	7.1	0.09	0.14	0.05
		0.15		
		0.18		
180	2.4	0.19	0.16	0.03
		0.14		
		0.13		
180	4.8	0.37	0.40	0.04
		0.39		
		0.45		
180	7.1	0.27	0.24	0.02
		0.22		
		0.24		

ตารางผนวกที่ ค-6 การผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพที่ pH 4

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	Sulfuric production (g H ₂ SO ₄ -S/g Inlet H ₂ S-S)		
		Data	Mean	SD
100	2.4	0.14	0.12	0.03
		0.13		
		0.09		
100	4.8	0.18	0.15	0.02
		0.15		
		0.13		
100	7.1	0.09	0.11	0.02
		0.11		
		0.12		
140	2.4	0.25	0.17	0.07
		0.15		
		0.12		
140	4.8	0.14	0.18	0.06
		0.16		
		0.25		
140	7.1	0.17	0.19	0.04
		0.15		
		0.24		
180	2.4	0.23	0.20	0.07
		0.26		
		0.12		
180	4.8	0.24	0.22	0.02
		0.22		
		0.21		
180	7.1	0.49	0.41	0.09
		0.42		
		0.31		

ตารางผนวกที่ ค-7 pH ของเหลวมวนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 2

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)		
		0 h	3 h	24 h
100	2.4	2.01	1.22	1.11
		1.99	1.41	1.13
		2.01	1.28	1.13
Mean±SD		2.00±0.01	1.30±0.10	1.12±0.01
100	4.7	1.99	1.37	1.12
		1.99	1.31	1.22
		2.00	1.28	1.2
Mean±SD		1.99±0.01	1.32±0.05	1.18±0.05
100	7.1	2.01	1.34	1.07
		2.01	1.3	1.25
		2.01	1.33	1.25
Mean±SD		2.01±0.00	1.32±0.02	1.19±0.10
140	2.4	2.01	1.43	1.08
		2.00	1.18	0.93
		2.00	1.42	1.08
Mean±SD		2.00±0.01	1.34±0.14	1.03±0.09
140	4.7	2.01	1.32	1.20
		2.01	1.32	1.17
		1.99	1.36	1.22
Mean±SD		2.00±0.01	1.33±0.02	1.20±0.03
140	7.1	2.01	1.30	1.10
		2.01	1.28	1.12
		2.00	1.29	1.16
Mean±SD		2.01±0.01	1.29±0.01	1.13±0.03
180	2.4	2.01	1.30	1.12
		2.03	1.31	1.11
		2.04	1.31	1.12
Mean±SD		2.03±0.02	1.31±0.01	1.12±0.41
180	4.7	2.00	1.40	1.94
		2.01	1.40	1.21
		2.01	1.40	1.23
Mean±SD		2.01±0.01	1.40±0.00	1.46±0.42
180	7.1	2.03	1.30	1.04
		2.02	1.27	1.02
		1.99	1.26	1.01
Mean±SD		2.01±0.02	1.28±0.02	1.02±0.02

ตารางผนวกที่ ค-8 pH ของเหลวมวนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 3

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)		
		0 h	3 h	24 h
100	2.4	3.04	1.71	0.62
		3.01	1.59	0.59
		2.99	1.71	0.57
Mean±SD		3.01±0.03	1.67±0.07	0.59±0.03
100	4.7	3.04	0.45	0.23
		3.05	0.62	0.13
		3.05	0.46	0.16
Mean±SD		3.05±0.01	0.51±0.10	0.17±0.05
100	7.1	3.05	0.72	0.30
		3.03	0.63	0.27
		3.04	0.63	0.12
Mean±SD		3.04±0.01	0.66±0.05	0.23±0.10
140	2.4	3.03	0.84	0.54
		2.98	0.92	0.52
		3.00	0.96	0.56
Mean±SD		3.00±0.03	0.91±0.06	0.54±0.02
140	4.7	3.00	1.60	0.68
		3.03	1.04	0.55
		3.01	0.99	0.52
Mean±SD		3.01±0.02	1.21±0.34	0.58±0.09
140	7.1	3.03	1.13	1.04
		3.04	1.58	1.53
		3.04	1.98	1.39
Mean±SD		3.04±0.01	1.56±0.43	1.32±0.25
180	2.4	3.02	0.86	0.47
		3.01	0.83	0.48
		3.04	0.76	0.32
Mean±SD		3.02±0.02	0.82±0.05	0.42±0.09
180	4.7	2.96	0.88	0.45
		3.04	0.70	0.56
		3.05	0.84	0.57
Mean±SD		3.02±0.05	0.81±0.09	0.53±0.07
180	7.1	2.98	0.89	0.37
		3.03	0.73	0.39
		3.03	0.75	0.46
Mean±SD		3.01±0.03	0.79±0.09	0.41±0.05

ตารางผนวกที่ ค-9 pH ของเหลวมวนเวียนในระบบกรองชีวภาพที่ pH 4

EBRT (s)	Aerated liquid recirculation rate (m ³ /m ² /h)	H ₂ S removal (%)		
		0 h	3 h	24 h
100	2.4	3.97	0.86	0.46
		3.99	0.87	0.52
		3.99	0.81	0.50
Mean±SD		3.98±0.01	0.85±0.03	0.49±0.03
100	4.7	3.99	0.58	0.37
		4.03	0.67	0.50
		4.01	0.83	0.44
Mean±SD		4.01±0.02	0.69±0.13	0.44±0.07
100	7.1	3.98	0.79	0.46
		4.00	0.90	0.35
		3.99	0.97	0.47
Mean±SD		3.99±0.01	0.89±0.09	0.43±0.07
140	2.4	4.04	1.10	0.47
		3.98	0.51	0.18
		3.95	0.91	0.56
Mean±SD		3.99±0.05	0.84±0.30	0.40±0.20
140	4.7	4.00	0.91	0.47
		4.04	0.90	0.50
		4.02	0.62	0.19
Mean±SD		4.02±0.02	0.81±0.16	0.39±0.17
140	7.1	4.05	0.87	0.44
		4.04	0.87	0.49
		4.04	0.81	0.42
Mean±SD		4.04±0.01	0.85±0.03	0.45±0.04
180	2.4	3.99	0.88	0.52
		4.01	0.84	0.39
		4.04	1.30	0.73
Mean±SD		4.01±0.03	1.01±0.25	0.55±0.17
180	4.7	4.01	0.66	0.44
		4.01	0.61	0.47
		3.99	0.79	0.40
Mean±SD		4.00±0.01	0.69±0.09	0.44±0.04
180	7.1	4.04	0.74	0.30
		3.98	0.93	0.42
		4.00	0.87	0.46
Mean±SD		4.01±0.03	0.85±0.10	0.39±0.08

ตารางภาคผนวกที่ ค-10 Elimination capacity ของระบบกรองชีวภาพ

EBRT (s)	ALRR (m ³ /m ² /h)	Mean EC (g H ₂ S/m ³ /h)	Ls=(Q/V)C _{in} (gH ₂ S/m ³ /h)	EC Model (g H ₂ S/m ³ /h)
100	2.4	208	354	259
100	4.7	212	268	215
100	7.1	304	360	262
140	2.4	208	254	207
140	4.7	182	206	178
140	7.1	226	257	209
180	2.4	116	138	130
180	4.7	148	155	172
180	7.1	144	144	134

ภาคผนวก ง
การเดินระบบแบบกะกึ่งต่อเนื่อง

ตารางผนวกที่ ง-1 ผลการทดลองเดินระบบต่อเนื่องของระบบกรองชีวภาพและระบบดูดซับทางเคมี¹

Days	Biofiltration					Chemical absorption	
	Inlet H ₂ S ppm	Outlet H ₂ S ppm	H ₂ S removal %	pH	Sulfuric acid mg/L	Outlet H ₂ S ppm	H ₂ S removal %
0 ²	6,124	461	93	4.00	1,582	ND ⁴	100
1	6,124	475	92	1.24	6,840	ND	100
2	7,717	453	94	0.92	10,004	ND	100
3	5,643	86	98	0.89	13,883	ND	100
4	7,603	682	91	0.71	15,925	ND	100
5	5,643	243	96	0.73	20,417	ND	100
6 ³	8,850	452	95	0.63	25,317	ND	100
6 ²	8,850	1,370	85	4.03	1,582	ND	100
7	7,016	1,087	85	1.02	12,454	ND	100
8	5,883	808	86	0.93	14,700	ND	100
9	4,646	659	86	0.86	18,783	ND	100
10	7,018	651	91	0.80	20,008	ND	100
11	6,544	257	96	0.76	23,683	ND	100
12	9,388	1,138	88	0.72	25,725	ND	100
13	5,800	859	85	0.60	26,950	ND	100
14 ³	4,480	870	81	0.56	27,767	ND	100
14 ²	4,480	569	87	4.06	2,603	ND	100
15	6,451	446	93	0.89	11,842	ND	100
16	2,928	147	95	0.80	12,250	ND	100
17	6,484	645	90	0.76	16,742	ND	100
18	7,270	589	92	0.70	28,583	ND	100
19	6,990	953	86	0.56	29,400	ND	100
20 ³	8,024	1,454	67	0.56	30,217	ND	100
Mean	6,538	677	89	-	27,767	ND	100
SD	1,582	368	7	-	2,450	ND	0

หมายเหตุ ¹ สภาวะ EBRT 180 s ALRR 7.1 m³/m²/h และ pH เริ่มต้นของเหลว 4

² ของเหลวหมุนเวียนที่ป้อนเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพ

³ กรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ

⁴ ND = Not detected (มีค่าต่ำกว่า 60 ppm)

ตารางผนวกที่ ง-1 ดุลมวลซัลเฟอร์ในระบบกรองชีวภาพ¹ (ต่อ)

Days	H ₂ S removal %	Sulfur balance in biofilter (%)		
		Sulfuric acid production	H ₂ S emission	Other sulfur from
0 ²	93	-	-	-
1	92	46	8	47
2	94	22	6	72
3	98	36	2	62
4	91	14	9	77
5	96	42	4	54
6 ³	95	29	5	66
6 ²	85	0	15	85
7	85	82	15	2
8	86	20	14	66
9	86	47	14	39
10	91	9	9	81
11	96	30	4	66
12	88	12	12	76
13	85	11	15	74
14 ³	81	10	19	71
14 ²	87	0	13	87
15	93	76	7	17
16	95	7	5	88
17	90	37	10	53
18	92	86	8	6
19	86	6	14	80
20 ³	67	5	18	76
Mean	89	30	10	60
SD	7	25	5	25

หมายเหตุ ¹ สภาวะ EBRT 180 s ALRR 7.1 m³/m²/h และ pH เริ่มต้นของเหลว 4

² ของเหลวหมุนเวียนที่ป้อนเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพ

³ กรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ

ตารางผนวกที่ ง-2 องค์ประกอบก๊าซชีวภาพการเดินระบบแบบต่อเนื่อง¹

Days	Inlet				Outlet@biofilter				Outlet@chemical unit			
	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	CH ₄	CO ₂	O ₂	other	CH ₄	CO ₂	O ₂	other
0 ²	80.1	9.5	0.5	9.9	-	-	-	-				
1	80.6	9.3	0.5	9.6	80.8	9.3	1.1	8.8	78.1	2.70	3.7	15.5
2	81.0	13.8	0.6	4.6	83.1	9.7	0.9	6.3	82.7	2.50	1.8	13
3	78.8	17.2	0.4	3.6	82.7	5.0	1.8	10.5	77.9	1.50	1.9	18.7
4	79.7	17.1	0.1	3.1	83.8	10.0	0.5	5.7	76.6	3.10	2.2	18.1
5	80.2	15.2	0.4	4.2	81.1	8.5	1.4	9.0	81.0	2.00	1.8	15.2
6 ³	80.0	14.8	0.4	4.8	82.9	8.7	1.0	7.4	79.9	2.20	2.3	15.6
6 ²	80.4	14.4	0.5	4.7	81.2	8.4	1.2	9.2	81.1	1.50	1.6	15.8
7	80.2	14.1	0.6	5.1	82.8	8.0	1.1	8.1	80.0	0.90	2.3	16.8
8	81.8	13.6	0.4	4.2	83.3	7.8	1.1	7.8	81.7	1.50	1.8	15.0
9	81.5	13.2	0.5	4.8	82.5	8.0	1.2	8.3	79.3	1.60	2.1	17.0
10	81.9	12.9	0.4	4.8	83.1	7.4	1.1	8.4	82.1	1.30	1.7	14.9
11	81.8	12.4	0.6	5.2	83.2	7.4	1.1	8.3	80.7	1.30	2.1	15.9
12	79.4	13.6	0.4	6.6	80.4	8.5	1.0	10.1	79.9	1.40	1.7	17.0
13	79.4	13.3	0.5	6.8	81.4	7.8	1.1	9.7	81.0	0.90	1.7	16.4
14 ³	79.2	14.2	0.4	6.2	80.1	8.5	1.2	10.2	78.6	2.10	2.0	17.3
14 ²	79.2	14.2	0.4	6.2	79.7	8.9	1.0	10.4	78.8	2.70	2.0	16.5
15	79.1	13.9	0.4	6.6	79.8	8.8	1.2	10.2	77.3	1.80	2.2	18.7
16	79.4	17.6	0.4	2.6	84.1	9.0	1.1	5.8	83.5	2.00	2.1	12.4
17	80.1	15.6	0.4	3.9	81.0	11.3	1.1	6.6	80.4	4.10	1.8	13.7
18	80.4	13.5	0.3	5.8	80.8	9.1	1.2	8.9	76.4	2.10	2.2	19.3
19	79.8	13.2	0.7	6.3	80.2	8.0	1.5	10.3	78.4	1.00	2.2	18.4
20 ³	79.8	13.4	0.5	6.3	82.5	9.1	1.0	7.4	78.9	2.10	2.2	16.8
Mean	80.2	14.1	0.4	5.3	81.8	8.5	1.1	8.5	79.7	1.9	2.1	16.3
SD	0.9	1.8	0.1	1.5	1.4	1.2	0.2	1.5	1.9	0.8	0.4	1.8

หมายเหตุ ¹สภาวะ EBRT 180 s ALRR 7.1 m³/m²/h และ pH เริ่มต้นของเหลว 4

²ของเหลวหมุนเวียนที่ป้อนเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพ

³กรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ

ตารางผนวกที่ ง-2 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบก๊าซชีวภาพการเดินระบบแบบต่อเนื่อง¹ (ต่อ)

Days	Biofiltration		Chemical absorption	
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
0 ²	-	-	-	-
1	+0.2	-0.0	-2.5	-6.6
2	+2.1	-4.1	1.7	-11.3
3	+3.9	-12.2	-0.9	-15.7
4	+4.1	-7.1	-3.1	-14.0
5	+0.9	-6.7	0.8	-13.2
6 ³	+2.9	-6.1	-0.1	-12.6
6 ²	+0.8	-6.0	0.7	-12.9
7	+2.6	-6.1	-0.2	-13.2
8	+1.5	-5.8	-0.1	-12.1
9	+1.0	-5.2	-2.2	-11.6
10	+1.2	-5.5	0.2	-11.6
11	+1.4	-5.0	-1.1	-11.1
12	+1.0	-5.1	0.5	-12.2
13	+2.0	-5.5	1.6	-12.4
14 ³	+0.9	-5.7	-0.6	-12.1
14 ²	+0.5	-5.3	-0.4	-11.5
15	+0.7	-5.1	-1.8	-12.1
16	+4.7	-8.6	4.1	-15.6
17	+0.9	-4.3	0.3	-11.5
18	+0.4	-4.4	-4.0	-11.4
19	+0.4	-5.2	-1.4	-12.2
20 ³	+2.7	-4.3	-0.9	-11.3
Mean	+1.7	-5.6	-0.4	-12.2
SD	1.3	2.1	1.8	1.8

หมายเหตุ ¹สภาวะ EBRT 180 s ALRR 7.1 m³/m²/h และ pH เริ่มต้นของเหลว 4

²ของเหลวหมุนเวียนที่ป้อนเข้าสู่ระบบกรองชีวภาพ

³กรดซัลฟูริกที่ได้จากระบบกรองชีวภาพ

ภาคผนวก จ
ผลสำเร็จการดำเนินโครงการ

ตารางผนวกที่ จ-1 กิจกรรมและผลสำเร็จของการดำเนินโครงการ

กิจกรรม	ผลสำเร็จ (%)	สาเหตุของการล่าช้า
1. ศึกษาข้อมูลโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น	100%	-
2. สร้างระบบถังปฏิกรณ์	100%	มีการปรับการออกแบบถัง และซ่อมแซมถังที่สร้าง จากการรั่วซึม
3. เดินระบบกำจัด H ₂ S และ CO ₂ ด้วยระบบดูดซึมทางเคมี	100%	ต้องมีการขนก๊าซชีวภาพใส่ถุงเก็บจากโรงงานอุตสาหกรรมและมาทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการในมหาวิทยาลัย เกิดความล่าช้าขึ้นบ้าง
4. เดินระบบกรองชีวภาพเพื่อผลิตกรดซัลฟูริก	100%	เนื่องจากพื้นที่ภาคใต้ประสบปัญหาน้ำท่วมทำให้ปริมาณน้ำยางเข้าสู่กระบวนการผลิตของโรงงานต่ำ นอกจากนี้ โรงงานยังปรับแผนการผลิตโดยลดอัตราการผลิตน้ำยางข้นทำให้ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไม่คงที่ มีผลต่อการศึกษา นอกจากนี้ ในพื้นที่ศึกษา ซึ่งเป็นหน่วยผลิตก๊าซชีวภาพ มีการสะสมของ H ₂ S และความชื้นในอากาศสูง ตลอดจนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูง เป็นสาเหตุให้เครื่องมือ และอุปกรณ์วิจัยหลักเสียหายบ่อยครั้ง ต้องใช้เวลาซ่อมบำรุงค่อนข้างนานเป็นประจำ ซึ่งประเด็นเหล่านี้เป็นข้อด้อยของการทำวิจัย ณ สถานที่ประกอบการ ทำให้การดำเนินงานวิจัยล่าช้า
5. เดินระบบกรองชีวภาพร่วมกับการดูดซึมทางเคมี	100%	เช่นเดียวกับข้อ 3
6. ประเมินต้นทุนเบื้องต้นการเดินระบบ	100%	-
7. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง	100%	-

ภาคผนวก จ
คำชี้แจงการแก้ไขรายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยขนาดเรื่องยางพารา (Medium Projects on Rubber: MPR) ปี 2552
โครงการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตน้ำยางข้น
เพื่อผลิตกรดซัลฟูริกด้วยระบบกรองชีวภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมี

ตารางผนวกที่ จ-1 คำชี้แจงการแก้ไขรายงานฉบับสมบูรณ์

ข้อเสนอแนะ	การปรับปรุง
1. ภาพที่ 4.2-4.7 ใช้คำอธิบายแกน X เป็น “no sample” ควรเปลี่ยนเป็น “time”	ผู้วิจัยได้ปรับปรุงภาพที่ 4.2-4.7 ดังข้อเสนอแนะของกรรมการ และได้เพิ่มเติมการปรับปรุงในภาพที่ 4.8-4.9 ด้วยเช่นเดียวกัน ดังหน้า 36-39
2. ควรจะเพิ่มข้อมูลต้นทุนการกำจัด H_2S เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น หรือที่ผู้วิจัยท่านอื่นได้ศึกษาไว้เป็นอย่างไร	ผู้วิจัยได้เพิ่มการเปรียบเทียบต้นทุนกำจัด H_2S กับงานวิจัยที่กำจัด H_2S ด้วยระบบทางด้านเคมี และระบบทางด้านชีวภาพ ดังหน้า 77

.....
(รศ.ดร.สุเมธ ไชยประพัทธ์)
หัวหน้าโครงการ

ภาคผนวก ข
ร่างบทความทางวิชาการ

Hydrogen Sulfide Removal Using Step Feed Acidic Biotrickling Filter with Dissolved
Oxygen Recirculating Liquid

Boonya Charnnok¹ Duangporn Kantachote² Shihwu Sung³ Sumate Chaiprapat^{4,5,*}

¹ Faculty of Environmental Management, Prince of Songkla University, Hat Yai Campus, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

² Department of Microbiology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai Campus, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

³ Department of Civil, Construction and Environmental Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3232, USA

⁴ Energy Technology Research Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai Campus, Hat Yai, Songkhla 90110, Thailand

⁵ National Center of Excellence for Environment and Hazardous Waste Management, PSU Satellite Center, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90110,

* Corresponding author address: Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Hat Yai Campus, Hat Yai, Prince of Songkla University, Songkhla 90110, Thailand. Fax: +66 74 459396. Email address: sumate.ch@psu.ac.th

Abstract

This work aimed to evaluate the effects of initial pH of recirculating liquid (pH_i), empty bed retention time (EBRT) and specific hydraulic loading rate (q), of triple stage biotrickling filter (T-BTF) for H_2S removal in biogas. The T-BTF was fed with the biogas containing H_2S $6,395 \pm 2,309$ ppm and CH_4 $79.8 \pm 2.5\%$. Response surface methodology was used to derive regression model. The model predicts, the highest H_2S removal reached 94.1% at pH_i 4.0, EBRT 167.9 s and q $6.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ at a mass loading rate of $205.6 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$. The separate run was performed with the use of digester effluent as pH controlling at a duration of 20 days at pH_i 4.0, EBRT 180.0 s and q $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ and mass loading rate $195.4 \pm 47.3 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ for confirmation the accuracy of the model and comparing the performance with single stage biotrickling filter (S-BTF). The observed value was difference from the valued predicted by 3.2%. T-BTF has higher H_2S removal ($89.7 \pm 5.0\%$) at EC $175.1 \pm 42.9 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ compared to S-BTF ($80.1 \pm 10.2\%$) by 9.6%. Since, O_2 supply by step feed improved sulfide oxidation taking place at bottom stage of packing bed. Thus, the treatment of H_2S under extreme acidic condition by T-TBF was considered as a feasibility operation for concentrations in biogas approximately 6,400 ppm.

Keywords: step feed; biotrickling filter; hydrogen sulfide; biogas; dissolved oxygen

1. Introduction

Waste to energy approach in industries is now becoming a standard practice. The stream of waste materials can be converted into different kinds of energy. Biogas from waste is the most common method to transform liquid or semi-solid wastes to methane gas, which in turn can be used as an alternative fuel to substitute the conventional energy leading to energy cost reduction in industrial plants. Hydrogen sulfide (H_2S) is an odorous and corrosive

gas which is normally in mix in the natural gas. H_2S is generated under anaerobic degradation with sulfur containing substance. In many industries such as petrochemical plant, ethanol plant and other agricultural product processing plants, H_2S must be removed from the fuel through separation and purification process.

Thailand is one of the leading food and agricultural product exporters in the world. With a large volume of production, these agro industrial plants have generated tremendous amount of wastewater. Many of those are high strength wastewaters, i.e. pig farms, palm oil mills, starch plants, sugar mill, ethanol plants, and concentrated latex factories that usually caused environmental problems to nearby communities due to their improper and insufficient treatment. Nowadays, these wastewaters are treated in anaerobic digester to retrieve biogas followed by the aerobic methods. Governmental subsidy from the Ministry of Energy was put in place in 1991 to stimulate local industries to construct anaerobic digesters. So far, factories in Thailand have installed over 70 biogas systems across various sectors (Thailand Energy Policy and Planning Office, 2012). Among these industries, the concentrated latex industry has very low interest in biogas technology although its wastewater has a potential and more importantly its high sulfate wastewater often caused severe environmental impact through offensive odor of H_2S . Moreover, the high H_2S biogas from the digester renders it difficult to be utilized. In our survey, a medium concentrated latex factory with a capacity to process 50 ton of block rubber and 80 ton of field latex per day could produce biogas from its wastewater at approximately $1,300\text{ m}^3/\text{d}$. Its biogas has methane content above 60% (Charnnok et al., 2011). This value is higher than that in biogas produced from pig farms, 45-55% CH_4 . However, the heavy use of sulfuric acid in the production of skim rubber caused intense H_2S production within the anaerobic digester by sulfate reducing bacteria. It was reported that H_2S concentration in the biogas digester in a concentrated latex factory reached

as high as 13,000-26,000 ppm (Chaiprapat et al. (2011) and Saelee et al. (2009)). Only 3 concentrated latex factories in Thailand use anaerobic digester for wastewater treatment.

Hydrogen sulfide has detrimental effects in environment. At 1,000-3,000 ppm, human exposure to H_2S can cause instantaneous death (Wang et al., 2005). Combustion of the H_2S containing biogas generates SO_2 which is an acid rain precursor leading to damages to vegetation, architectures and human health. For suitable biogas utilization, H_2S level below 500 is the general recommended upper limit to avoid severe corrosion of combustion engine. Nowadays, high H_2S in biogas from concentrated latex industry wastewater can be partly dealt with by using polymer supplement to the sulfuric acid in skim rubber production. However, H_2S content in such biogas is still at around 6,300 ppm (Charnnok et al., 2011) that still requires further purification prior to use with standard liquid petroleum gas (LPG) as fuel.

Traditional technologies of gas decontamination are based on physical, chemical and thermal principles that normally require high operation cost and generate waste to be disposed. Recently, several biological treatments are widely applied to decontaminate gas stream containing biodegradable or bio-convertible compounds since it is effective, economical and generates little waste to be disposed (Devinny et al., 1999; Gabriel and Deshusses, 2003). The biofiltration is suitable for H_2S removal in biogas due to different water solubility of H_2S and CH_4 . Higher H_2S solubility (Henry's constant of 483 atm for H_2S and 37,600 atm for CH_4 at 20 °C) (Metcalf and Eddy, 2004), makes it diffuse to the liquid subjected to microbial oxidation while methane is preserved in the gas stream. In addition, H_2S has a better biodegradability compared to CH_4 (Devinny et al., 1999) and could go through biological oxidation with CH_4 with selective degradation.

In biofiltration system, the active microbes are immobilized onto bed material. Gaseous H_2S and O_2 are absorbed to liquid phase then diffuse to the attached biofilm where

oxidation is occurred. That H_2S is biochemically oxidized to metabolic products, elemental sulfur and sulfuric acid depending on whether partial oxidation or complete oxidation are taking place (Eq.1 and Eq.2) (Devinny et al., 1999; Maier et al., 2009; Yamanaka, 2008). However, both reactions are carried out by sulfide oxidizing bacteria (SOB), to what degree each reaction will precede depends on the biotrickling filter operation and the micro environment within the biotrickling filter bed.



pH of liquid film in touch with the biofilm is one of factors in biofiltration which affects H_2S removal efficiency. This pH regulates the biochemical reactions of the cells and the transportation of materials across the cytoplasmic membrane. Some microorganisms are capable of living in extreme pH because their ability for adaptations that involve changes to the cytoplasmic membrane, which controls ion transport, and not to the cytoplasm itself (McArthur, 2006). Microbial activity was evidently different at pH 4.5 and pH 7.0 in biotrickling filters (Gabriel and Deshusses, 2003). Although the acidic recirculating liquid could not induce much solubility of H_2S into liquid phase, SOB could remove H_2S more effectively from 50 to 90% when the pH changed from near-neutral to pH below 3. Some groups of sulfide oxidizing organisms were effective in acidic environment. Low pH environment also has an advantage in biogas cleanup process by biofilter since it could help prevent loss of methane by limiting the growth of methane oxidizing bacteria (Chaiprapat, 2011). Operation to promote continuous solubilization of H_2S with sufficient oxygen leading to H_2S oxidation is key to successful biofiltration. Our previous study found that H_2S removal efficiency of the biotrickling filter obtained reached $97.3 \pm 4.2\%$ at the highest value of EBRT

180 s, specific hydraulic loading rate (q) $4.7 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ and initial pH of recirculating liquid (pH_i) 4.0 under averaged H_2S mass loading rate of $153.2 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$. Biologically, *Acidithiobacillus* sp. was found to be a major microbial community to carry out sulfide oxidation under such low pH condition.

EBRT represents a relationship between a gas flow rate to an empty bed volume of a biotrickling filter. Lee et al. (2006) reported H_2S removal by *A. thiooxidans* AZ11 decreased when EBRT in their systems dropped from 9 to 7 and to 6 s. even though high removal efficiencies were still achieved at 99.9, 98.0, and 94.0%, respectively. Aroca et al. (2007) reported that an inlet H_2S of 4,600 ppm resulted in successful removal (100%) for EBRT at 120 s. while Chaiprapat et al. (2011) reported an increase from 85.6 to 94.7% with increasing EBRT from 78 to 313 s. in the biogas with H_2S 2,327 ppm. At EBRT 313 s, its efficiency was nevertheless decreased to 43.9% when H_2S concentration was increased to 8,732 ppm. Thus, only EBRT, which is always used as main control parameter, may not be an effective control parameter in biofiltration. Instead, other parameters such as the oxygen delivery rate, operating pH, media characteristics and etc. can play a significant role to biotrickling filter removal efficiency.

Sufficient O_2 is required in H_2S removal. Oxygen availability is one of the limiting factors for biological H_2S oxidation because of its low solubility in water at 6.93 mg/L at 35 °C (Metcalf and Eddy, 2004) and low rate of diffusion into liquid (Maier et al., 2009). Over supply of oxygen through air injection, which composed of only 21% oxygen and 78% nitrogen will cause dilution of the biogas. In addition, when utilization of the treated biogas is considered, excessive O_2 can induce higher risk of explosion. Duangmanee (2009) succeeded in control of O_2 at lower than 5% in off gas by micro-aeration for removing H_2S with partial oxidation. In our previous study, it was proven that the digester effluent can be aerated and used as the recirculating liquid. It has a capability to provide sufficient O_2 in single stage

biotrickling filter for H₂S removal efficiency of 97.3% at specific hydraulic loading rate 4.7 m³/m³/h without CH₄ dilution. In addition, the aerated liquid recirculation is advantageous because it can remove an accumulated sulfuric acid product off the biofilm, which will facilitate the reaction to proceed continuously at high rate. The nutrients can be delivered through this recirculating liquid as well. Multiple stage biotrickling filter with step feed of liquid recirculation possibly makes the distribution of O₂ more evenly on the media in biotrickling filter. Thus, the sulfide oxidation should be enhanced to improve the efficiency of sulfide removal. Therefore, the aim of this research was to investigate the effects of initial pH of recirculating liquid (pH_i), EBRT and specific hydraulic loading rate (q) on H₂S removal efficiency of triple stage step feed biotrickling filter using Response Surface Methodology (RSM) technique. RSM is a group of mathematical and statistical techniques that are based on the fit of empirical models to the experimental data obtained in relation to experimental design (Myers et al., 2009). The method is widely used to optimize the response factors (Bezerra et al., 2008; Rezvani et al., 2012), and it will be applied in our experiments to optimize sulfide removal. Finally, the triple stage step feed biotrickling filter was operated in continuous operation to verify H₂S removal and to compare with the single stage single feed point biotrickling filter.

2. Materials and Methods

2.1 Triple stage step feed biotrickling filter system and operation

A laboratory triple stage step feed biotrickling filter (T-BTF) was made of cylindrical acrylic with an inner diameter of 4.4 cm and 90 cm in height (Fig. 1). The packed bed was divided into 3 stages (lower, middle and upper), 10 cm height of each stage, to improve O₂ distribution to the bed. The coconut fiber was chosen as packed bed media because it has a

large specific surface area, moisture storage, low cost and is abundantly available in the area. It was made into cubical shape at an approximate size of $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Since coconut fiber is degradable, the cylindrical plastic pieces 0.5 cm in diameter and 0.5 cm height were mixed with the coconut fiber to prevent complications arising from bed compaction and aging over the experimental period. The filter was packed with 1:8 mixture of cylindrical plastic to coconut fiber, which is equivalent to an empty bed volume of 456.3 cm^3 (118.7 cm^3 in each stage). Biogas was introduced, by a peristaltic pump, at the bottom of lower stage of the packed bed, then proceeded through the upper two stages, and to the gas outlet port located at the top of the reactor. There are sampling ports on top of each packed bed layer (stage). Aerated recirculating liquid was sprayed on the packed beds through a perforated pipe installed on top of each stage. The returned liquid was recirculated by another peristaltic pump. The recirculating liquid not only provided O_2 , moisture and nutrients to bacteria inside the bed but also help remove the by-products from the biochemical reactions. The dissolved oxygen (DO) was maintained in a range of 4.3-5.3 mgO_2/L . The effluent wastewater from a full scale digester was used as a recirculating liquid which initially was adjusted to desire pH's with 6 N HCl to initial pH (pH_i) 4, 3, and 2. pH was let swing in cycle between pH_i and 0.5 where each experiment was accomplished when pH of the recirculating liquid fell below 0.5 and was replaced by a fresh pH adjusted liquid for the next run. Biogas and effluent wastewater used for this study were described in previous study.

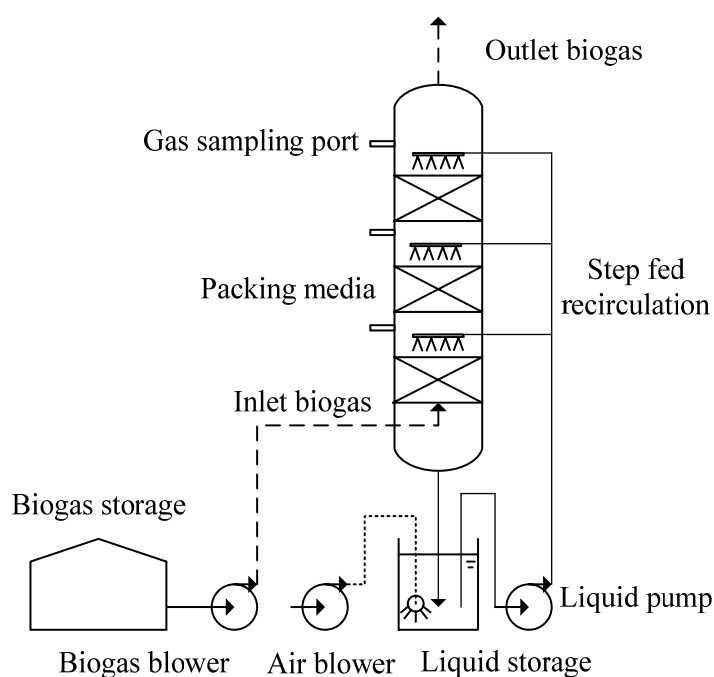


Fig. 1 Triple stage step feed biotrickling filter (T-BTF) system

2.2 Inoculation

The coconut fiber was inoculated by native microorganisms in order to establish an initial active biofilm. The media was submerged in the wastewater of concentrated latex factory, which contained a sulfide level approximately 31 mg/L. During a 2-week inoculation, aeration was applied at all time as the wastewater was replaced every 2 days. The media was then randomly packed into the biotrickling filters.

2.3 Experimental design

The experiment was separated in 2 parts. In part 1, interactive effects of three independent variables; EBRT, specific hydraulic loading rate (q) and initial pH of recirculating liquid (pH_i); on H_2S removal efficiency was investigated using response surface methodology (RSM). The experiments were performed according to face centered cube central composite design (CCD) with seventeen experiments. Each experiment consisted of at

least triplicate runs to ensure the repeatability of the experiment. The experimental design was carried out at three levels for each of the independent variables as illustrated in Table 1. In order to evaluate the pure error, the central point (zero level) at EBRT 140 s, q 4.7 m³/m²/h and pH_i 3 was chosen and carried out at 3 replicates, Experiment 15, 16, and 17 in Table 1. The Essential Regression 97 software was used for regression and graphical analyses of the data obtained. Verification of the model was carried out to evaluate the analysis of variance (ANOVA). H₂S removal efficiency data were fitted to second-order polynomial equation that the general form (Bezerra et al., 2008) follows Eq.3. Finally, results from our previous work (previous study) of the single stage biotrickling filter (S-BTF) were regressed and analyzed in comparison with T-BTF.

Table 1 Experimental design matrix for three variables in coded and natural units, and H₂S removal efficiency

Experiment	Code variable			Natural Variable			Avg.
				EBRT (s)	q (m ³ /m ² /h)	pH _i	H ₂ S Removal
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(%)
1	+1	+1	-1	180	7.1	2.0	93.9
2	+1	+1	+1	180	7.1	4.0	96.7
3	+1	0	0	180	4.7	3.0	75.2
4	+1	-1	-1	180	2.4	2.0	83.5
5	+1	-1	+1	180	2.4	4.0	84.5
6	0	+1	0	140	7.1	3.0	68.7
7	0	0	+1	140	4.7	4.0	90.1
8	0	-1	0	140	2.4	3.0	66.8
9	0	0	-1	140	4.7	2.0	88.9

10	-1	+1	-1	100	7.1	2.0	81.7
11	-1	+1	+1	100	7.1	4.0	83.2
12	-1	0	0	100	4.7	3.0	58.5
13	-1	-1	-1	100	2.4	2.0	52.1
14	-1	-1	+1	100	2.4	4.0	69.0
15	0	0	0	140	4.7	3.0	68.8
16	0	0	0	140	4.7	3.0	63.5
17	0	0	0	140	4.7	3.0	67.2

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

Where, Y is response variable, X_i is the independent variable, β_0 is the constant term, β_i is the coefficients of the linear parameter, β_{ii} is the coefficients of the quadratic parameter, k is the number of variables, and ε is the residual associated to the experiments.

In part 2, the recirculating liquid at pH 0.5 was recharged with the digester effluent to return to pH 4. This was to simulate the real operational method where a full size filter would be put in operation. The acidic recirculating liquid was taken off the storage and then filled in the digester effluent. Both T-BTF and S-BTF were operated for 480 hours under the condition of high acid production according to Charnnok et al. (2011). The results were compared to the second-order polynomial equation (in part 1) in order to verify the accuracy of the model. In addition, the single stage biotrickling filter with equal size of packing volume (details in previous study) was operated for comparison to T-BTF. The measurements of cumulative H_2S removal efficiency at different depths of both biotrickling filters were conducted.

2.4 Analytical methods

During operations in part 1, the gaseous samples were taken at gas inlet and outlet ports at time 3 h and 24 h from the start of each run for H₂S analysis by cadmium sulfide method (Jacobs, 1960). pH of the recirculating liquid at liquid outlet port of the reactor bottom was measured while dissolved oxygen (DO) was measured in the liquid storage by DO meter (Model 52, Yellow Springs Instrument Co. Ltd, Ohio, USA). The efficiency of the reactor is represented by the removal efficiency (RE) according to Eq. (4) and elimination capacity (EC) was determined to evaluate performance of the reactor (Eq. 5).

$$RE(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (4)$$

where C_{in} = Concentration of inlet H₂S in gas (gH₂S/m³)

C_{out} = Concentration of outlet H₂S in gas (gH₂S/m³)

$$EC = \frac{(C_{in} - C_{out}) \times Q}{V} = \frac{RE}{100} \times C_{in} \times \frac{Q}{m^3/h} \quad (5)$$

where Q = Flow rate of mixed gas entering biotrickling filter (m³/h)

V = Empty Bed Volume (m³)

In part 2, the gaseous samples were taken daily at gas inlet and three sampling ports above each 10-cm packing bed stage in T-BTF for H₂S analysis by cadmium sulfide method (Jacobs, 1960) while CH₄ was measured by portable biogas analyzer (Model Geotech Biogas Check Analyser, Geotechnical Instruments (UK) Ltd.). pH of the recirculating liquid was

measured at the liquid outlet port at the reactor bottom. The S-BTF was operated at identical conditions with the same sample analyses. The saturation curve (Eq. 6) imitating enzyme kinetics Michaelis-Menten equation was used to describe the behavior of both biotrickling filters.

$$RE = RE_{max} \frac{D}{D + A} \quad (6)$$

Where, RE is the H_2S removal efficiency (%), see Eq. (4), RE_{max} is the maximum H_2S removal efficiency, and A represents half saturation constant or bed depth at $0.5 RE_{max}$.

3. Results and Discussion

3.1 Modeling H_2S removal of triple stage step feed biotrickling filter

The biogas used in this research was from a full scale anaerobic digester receiving wastewater from concentrated latex process that uses sulfuric acid in the skim rubber production process. The biogas consisted of H_2S $6,395 \pm 2,309$ ppm and CH_4 $79.8 \pm 2.5\%$.

RSM was used for optimization of our three variables to predict the best performance condition with reduced numbers of experiments. In this study, the interaction effect of variables, EBRT, q and pH_i was evaluated to attain the highest H_2S removal. Results of the average H_2S removal efficiency at seventeen different conditions are shown in Table 1. Although pair-wise or group-wise comparison could be done, it is more useful to employ multiple regression analysis to describe the system behavior. The regression model coefficients and probability with the second-order polynomial regression equation are shown in Table 2. The mathematical model is well fitted to the experimental data indicated by low probability F-test value of 0.003. The determination coefficient value (R^2) of 0.931 was

obtained indicating the good fit to the experimental data with our variables. Low value of the coefficient of variance (CV) justifies a satisfied precision and reliability of the experiment performed. The polynomial model for the H₂S removal efficiency was regressed by all the terms and the equation was shown as follows (Eq. 7). Thus, the model could satisfactorily predict the behavior of our triple stage step feed biotrickling filter for H₂S removal efficiency.

Table 2 Regression model of H₂S removal efficiency

Functions	Coefficient estimate	Probability
b0	79.754	0.098
b1*EBRT	1.159	0.083
b2*q	14.004	0.068
b3*pHi	-100.877	0.002
b4*EBRT *EBRT	-0.002	0.265
b5*q*q	-0.525	0.386
b6*pHi*pHi	18.837	0.001
b7*EBRT*q	-0.028	0.187
b8*EBRT*pHi	-0.046	0.347
b9*q*pHi	-0.718	0.383
R ²	0.931	
F-significant	0.003	
Coefficient of variance (CV)	6.748	

Note: The units of EBRT and q are second and m³/m²/h, respectively

$$Y = 79.754 + 1.159*EBRT + 14.004*q - 100.877*pH_i - 0.002*EBRT^2 - 0.525*q^2 + 18.837*pH_i^2 - 0.028*EBRT*q - 0.046*EBRT*pH_i - 0.718*q*pH_i \quad (7)$$

The response surface of the model for H₂S removal is expressed by graphical representations of the regression equation (Fig. 2). They were plotted as a function of two variables, while the other variable was confined at the zero level. They are used to evaluate the relationship of the variables.

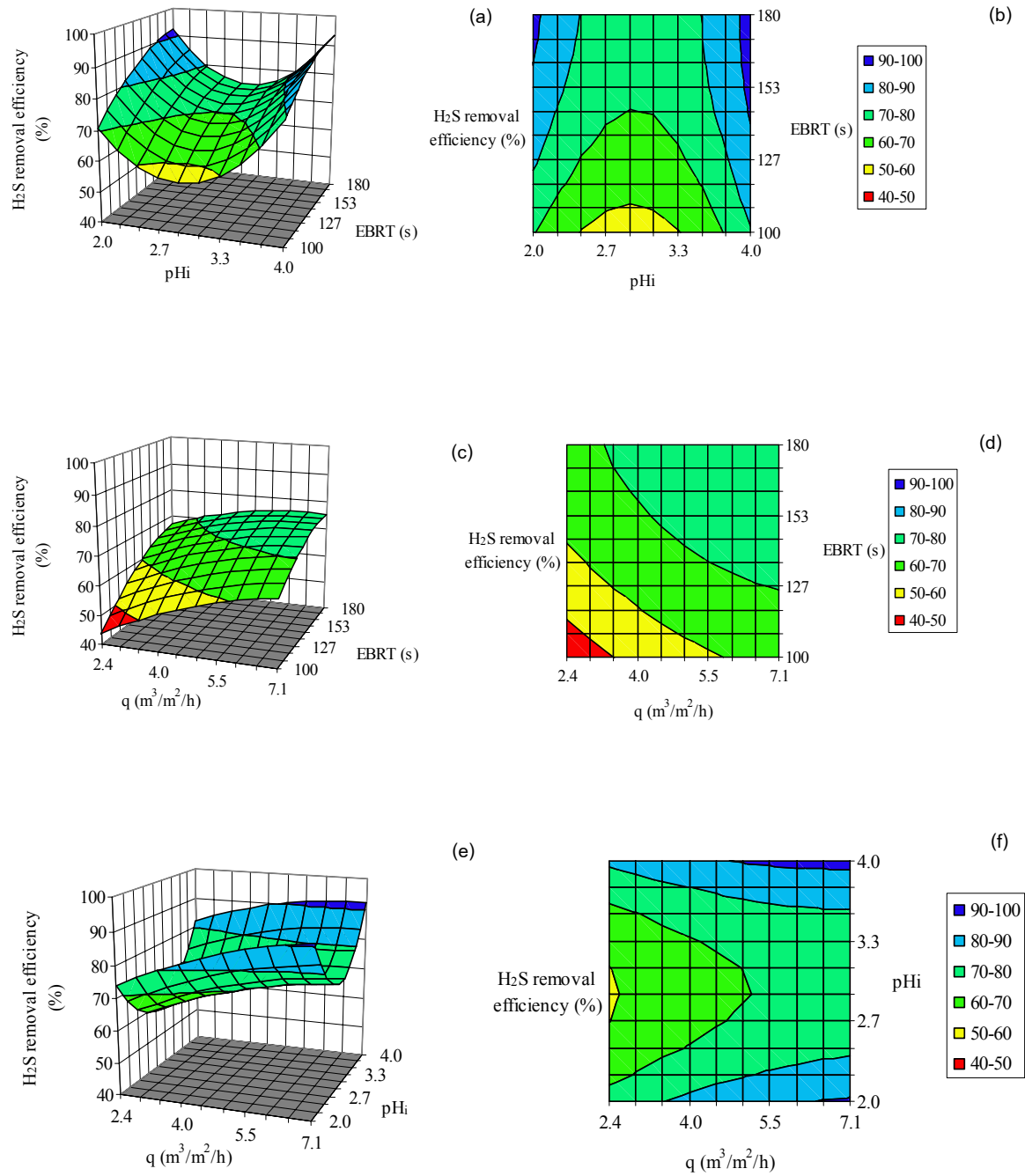


Fig. 2 The interaction and response surface of the three variables on the H₂S removal efficiency

(a) and (b) at q 4.7 m³/m²/h, (c) and (d) at pH_i 3, (e) and (f) at EBRT 140 s

3.2 Interaction of EBRT and initial pH of recirculating liquid (pH_i)

Figure 2a and 2b show the simultaneous effect of EBRT and pH_i on H₂S removal obtained from Eq. 6 at q of 4.7 m³/m²/h. Increasing trend in H₂S removal with increasing EBRT was observed. This was due to the longer contact time of H₂S within the reactor that could enhance gas absorption into liquid phase which subsequently diffused to the biofilm layer where H₂S is oxidized more completely. Furthermore, the reaction of sulfide oxidation is a rather fast reaction ($\Delta G = -150$ kcal for complete oxidation) as long as the reactants, H₂S and O₂, are available in abundant. It is interesting that we observed sharp increase in H₂S removal when pH_i was near 2.0 and 4.0. This was thought to be the ability of the acidophiles in our system that could reportedly proliferate in extreme acidic environment pH of below 2 to around 0.5 which is consistent with Lee et al. (2006). And at higher pH (pH 4) the absorption of H₂S into the liquid films was enhanced, promoting higher H₂S solubility and high flux to the biofilm. In this latter case, the phenomena could be microbial H₂S consumption limited while it was solubilization limited in the first case. Thus, pH_i of 2.0 and 4.0 were of focus as to yield the highest H₂S removal.

From our model (Eq. 6), increasing EBRT from 100 to 180 s at pH_i 2.0 improved H₂S efficiency as much as 21.6% as compared to 14.3% at pH_i 4 as also seen in Fig. 2a and 2b. This extended EBRT did prolong the contact time between H₂S gas and the recirculating liquid resulting in the enhanced solubility of sulfide through the contact interphase. However, higher H₂S removal calculated at pH_i 4.0 (93.3%) was slightly higher than pH_i 2.0 (92.2%) at EBRT 180 s. Therefore, operating biotrickling filter at lower pH_i would require longer

contact time to reach the same H_2S removal efficiency as the higher pH_i . That our experiments were carried out at rather short EBRTs enabled us to observe such phenomenon.

3.3 Interaction of EBRT and specific hydraulic loading rate (q)

In addition, the H_2S removal was also affected by the available O_2 supply in the form of dissolved oxygen (DO) in recirculating liquid. The amount of oxygen is necessary for a degree of H_2S oxidation (Eq.1 and Eq.2). It was clearly seen that H_2S removal increased with q as illustrated in Fig. 2c and 2d. At EBRT 100 s, an increase in q from 2.4 to 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ improved H_2S removal from 43.7 to 62.7% (19.0% increase). At higher EBRT, the effect of q diminished, an increase from 66.9 to 75.3% (8.37% increase) at q 180 s, because high H_2S mass loading at low EBRT would require more oxygen. Therefore, enhanced removal efficiency at low EBRT could potentially be carried out by doping more oxygen to the biotrickling filter to satisfy H_2S oxidation. This could be done by increased recirculation rate. However, saturation curve type (flat tail) was observed at longer EBRT indicating that the system became H_2S solubilization limited. Effectiveness of increased EBRT would diminish in such region.

Solubility of O_2 in the recirculating liquid could be a limiting factor. O_2 could be generally saturated in water at 8.24 mg/L at temperature 25°C, 1 atm. In our study, DO of recirculating liquid was between 4.3-5.3 mgO_2/L . At EBRT 100 s and q 7.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, overall $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ molar ratio for our biotrickling filter was 1:0.37 which is less than the theoretical requirements of 1:1 and 1:2 for the partial and complete H_2S oxidation, respectively (Eq. 1-2). Thus, it is possible to enhance H_2S removal efficiency through higher oxygen delivery. Increasing O_2 by excessive q would cause bed flooding resulting in low porosity in the packed bed and reduced gas-liquid contact interphase. Increased DO concentration in the

liquid could also be possible when the aeration unit is operated above the atmospheric pressure, such as that in the dissolved air flotation (DAF) unit. Nevertheless, the careful selection of q and EBRT in relation to H_2S mass loading is a key for this dissolved air biotrickling filter. In our experiments, at EBRT 180 s, which is equivalent to mass loadings 124.0-264.0 $gH_2S/m^3/h$, and q 7.1 $m^3/m^2/h$, the $H_2S:O_2$ molar ratio was improved to 1:0.70. This ratio was still lower than the theoretical requirement. The presence of elemental sulfur was clearly noticeable as yellowish particle on media revealing that partial oxidation occurred similar to the single stage biotrickling filter (previous study) and biotrickling filter with oxygen supply from air injection (Chaiprapat et al., 2011; Degorce-Dumas et al., 1997). Partial and complete oxidations of H_2S are inevitable in the biofiltration operation. However, the dissolved O_2 supply is advantageous over directly air supply in which remaining O_2 in off-gas is very low, which stabilize further degradation of the CH_4 gas and good for operational safety.

3.4 Interaction of initial pH of recirculating liquid (pH_i) and specific hydraulic loading rate (q)

Figures 2e and 2f emphasize the effect of pH_i on H_2S removal. The response demonstrates a hyperbolic-like shape. It signifies the range of pH that affects the metabolisms of specific microorganisms in the system. At pH_i around 3, it was less desirable for the predominant species of the consortia inside the packed bed. Further detailed investigations on molecular biology of the microbial communities should be carried out to explain this phenomenon in the ensuing study.

In addition, sulfide oxidation at low pH_i appeared to need more liquid recirculation rate. At pH_i 2.0, H_2S removal reached 81.9% at q 3.9 $m^3/m^2/h$, while it required q 2.4 $m^3/m^2/h$ to reach the same H_2S removal efficiency at pH_i 4.0. This was because of the higher

solubility of sulfide at higher pH (Speece, 2008) (Eq. 8) which in turn promoted the oxidation of H₂S at the biofilm.

$$R = \frac{[H_2S]}{[H_2S] + [HS^-]} = \frac{1}{10^{pH - pK_a} + 1} \quad (8)$$

Where, R is the sulfide fraction ratio and “[]” represents the concentration in liquid in molar.

H₂S gas could be partially washed out by the recirculating liquid flowing down to the storage. Generally, liquid recirculation in biotrickling filter is not only responsible for reserving moisture in the packing bed but it also washed out some microbial cells to the storage. The dissolved total sulfide (H₂S and HS⁻) in the storage could be further oxidized. The left over soluble H₂S in the storage liquid was once more recirculated to the packing media and being re-oxidized. Increasing q could promote higher H₂S convection to the storage liquid resulting in the improved overall H₂S removal.

When pH of the recirculating liquid started at higher level, higher H₂S could dissolve into the recirculating liquid and oxidized at higher rate. But when pH got lower to around 1.0-1.5, the higher oxidation rate of H₂S became to take over the effect of high solubilization due to higher pH since biodegradation of H₂S by acidophilic bacteria is prefer at low pH (Smet et al., 1998), especially *Acidithiobacillus thiooxidans* which is generally favorite at pH between 1.0-1.5 (Gabriel and Deshusses, 2003).

Operation at pH_i 4.0 was preferable for T-BTF because of lower recirculation rate requirement, thus, lowering the energy use for pumping. In addition, sulfide is preferably converted to elemental sulfur instead of sulfuric acid at lower pH around 2, compared to higher pH's, in biotrickling filter (Jin et al., 2005) resulting in a higher potential clogging in the packing bed.

3.5 Comparison of T-BTF and S-BTF

In order to operate the biotrickling filter to reach a high H₂S removal, the interaction effect of three variables, EBRT, q and pH_i was optimized. The highest values of H₂S removal was calculated by placing the respective parameters values to Eq.6, which was carried out by the software. The highest H₂S removal of T-BTF calculated from the regression model is 94.1% at the condition pH_i 4.0, EBRT 169.7 s and q 6.0 m³/m²/h. For S-BTF, the optimal condition in our tested range was at pH_i 4.0, EBRT 180 s and q 4.0 m³/m²/h that yielded 94.7% removal (previous study). S-BTF requires higher EBRT with lower q to reach the same level removal efficiency.

In order to compare a comprehensive performance of the biotrickling filters, elimination capacity (EC) determined with H₂S removal obtained from the regression model (Eq. 6) was used. It was calculated according to Eq. 5 using the average inlet H₂S concentration of 6,395 ppm. This was done to eliminate the interference effect of H₂S fluctuation in the incoming biogas. The highest EC of T-BTF was 193.5 gH₂S/m³/h, which was higher than S-BTF of 183.8 gH₂S/m³/h. The best operational condition of both filters was found at pH_i 4.0. In Fig.3a, both biotrickling filters showed increasing EC as the H₂S mass loading increased. T-BTF had approximately 1.3-9.4% higher EC than the single stage one. The superior distribution of oxygen by step feed in T-BTF played a role in this situation. Two-third of the available oxygen in the recirculating liquid was diverted to the two lower stages where high concentration of H₂S arrived. It should be noted that the EC of our T-BTF (193.5 gH₂S/m³/h) is higher than other works with direct air mix to biogas such as EC=181 gH₂S/m³/h (Duan et al., 2006) and EC=125.0 gH₂S/m³/h (Rattanapan et al., 2009) of the activated carbon biofilters, and EC=24 gH₂S/m³/h of Pall rings biotrickling filter (Jin et al., 2005) and EC=113.5 gH₂S/m³/h of coconut fiber single stage biotrickling filter (Chaiprapat et

al., 2011). The dissolved air supply with recirculating liquid was deemed to be more effective.

In Fig. 3b, the behavior of S-BTF and T-BTF at different specific hydraulic loading rate, q , was simulated at two H_2S mass loadings. At low mass loading rate $194.2 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ (EBRT 180 s), the S-BTF showed higher EC at q below $5.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ whereas the T-BTF had higher EC at q beyond $5.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. The EC at the intersection point is $182.0 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$. It seems more economical because of the low energy requirement at low q to use S-BTF in low mass loading range. However, the oxidation at low O_2 to H_2S ratio could be carried out partially. With the end product being more of the insoluble elemental sulfur particle, its high accumulation in the packed bed increase a risk of clogging in the system for long term operation (Mannucci et al., 2012).

At higher H_2S mass loading of $400 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ (EBRT 87 s), T-BTF showed significant improvement over S-BTF over the specific hydraulic loading rates. When q got above $2.4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, T-BTF began to surpass S-BTF at $EC=250.4 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$. The highest EC of S-BTF was $289.7 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ at $q 6.8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, while T-BTF reached the maximum EC of $322.3 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$ at $q 8.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. This shows that T-BTF was more sensitive to q , and at q above such peak values, the performance of the biotrickling filters would reduce progressively.

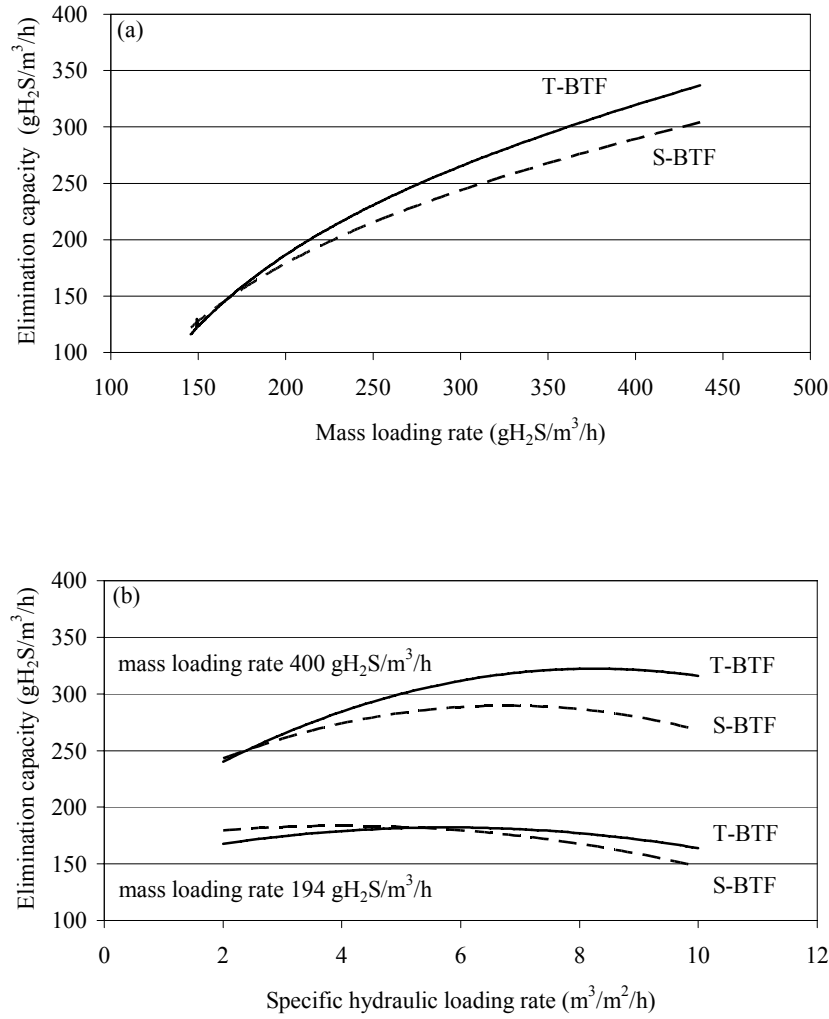


Fig. 3 Comparison of the elimination capacity (EC) of T-BTF and S-BTF at (a) pH_i 4.0 and $q = 7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, and (b) pH_i 4.0 and H₂S mass loadings 194 and 400 gH₂S/m³/h

3.6 Comparison of T-BTF and S-BTF in recharged recirculating liquid mode

Sulfuric acid (H₂SO₄) is a metabolic end product from sulfide oxidation. The acidic recirculating liquid must be properly handled at the end. Instead of neutralization, the sulfuric acid solution was tested in the rubber skimming process for rubber recovery in the latex factory. Without going into details in our tests, the sulfuric acid solution could be used to supplement a fresh sulfuric acid. Thus, there is no need for waste disposal and it helps save some of the fresh sulfuric acid use to lower skim rubber production cost. With such internal

recycling within its production process, a sustainable operation of our proposed biogas treatment system in concentrated latex factory is realized. In our previous experiments of S-BTF, data showed that the sulfuric acid recovery efficiency was highest at 0.39 gH₂SO₄-S/gH₂S-S under EBRT 180 s, q 7.1 m³/m²/h and pH_i 4.0. At such condition, H₂S removal reached 94.1% with the predicted value of 92.9%, the highest in our tested range. Therefore, this condition was selected to run our two biotrickling filters side by side in a recharged recirculating liquid mode where the digester effluent was filled in to mix with the pH 0.5 recirculating liquid until pH returned to 4. Noted that the volume of the recirculating liquid was the same at each start of every cycle.

The biogas with an average inlet H₂S concentration of 6,538±1,582 ppm, equivalent to mass loading rate of 195.4 ±47.3 gH₂S/m³/h, and CH₄ 80.2±0.9% was introduced into the biotrickling filters. The results of removal efficiency of the two systems are illustrated in Fig. 4. The average H₂S removal reached 89.7±5.0% that is slightly lower than the predicted value 92.9%. This was a result of the fluctuation in H₂S concentration in the biogas used in our experiment which was from a full scale digester.

According to Fig. 5, higher performance of T-BTF was found in average at EC 175.1±42.9 gH₂S/m³/h compared to 158.0±46.5 gH₂S/m³/h of S-BTF. The removal efficiency of T-BTF and S-BTF oscillated in relation with the pH changes. The biodegradation of H₂S produce sulfuric acid that was accumulated in the recirculating liquid. In each cycle, stress on the biofilms was created as the microorganism had to bare the changes in proton concentration approximately 3.5 folds from 10⁻⁴ to 10^{-0.5} molar. At pH 0.5 of each cycle, the H₂S removal was averaged at 84.6±2.7% for T-BTF and 69.2±15.4% for S-BTF. However, after the fresh liquid medium was replaced, H₂S removal was noticeably improved to 89.7±5.0% for T-BTF that was higher than S-BTF (80.1±10.2%). Nevertheless, H₂S in off gas of both biotrickling filters was not qualified to substitute conventional fuel as it still

contained H_2S in a range of 86-1,454 ppm. Longer EBRT or secondary treatment of the off gas from our experiment should be used to meet the gas engine standard. The operation with the recharged medium gave the advantages by (1) no chemical requirement for pH controlling by using digester effluent to adjust pH of the acidic recirculating liquid, (2) no nutrients requirement since they are in the digester effluent, and (3) the recovered acidic recirculating liquid has a potential to substitute fresh sulfuric acid in skim rubber process.

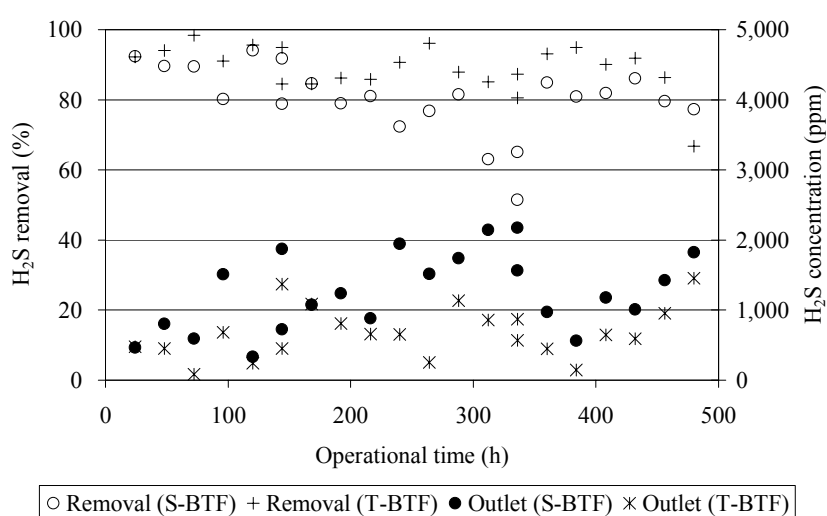


Fig. 4 Comparison the H_2S removal efficiency of single stage and triple stage biotrickling filter

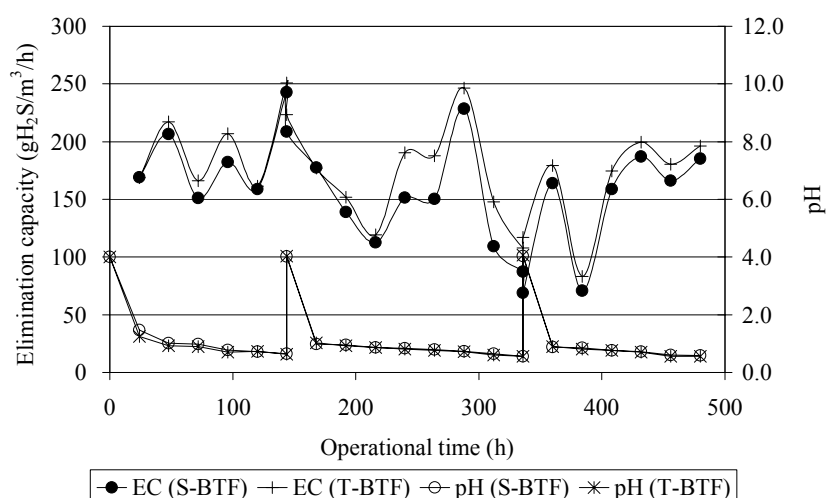


Fig. 5 Comparison the H₂S elimination capacity of single stage and triple stage biotrickling filter

3.7 Removal efficiency profile of T-BTF and S-BTF

Described in Fig. 6, the relationship of H₂S removal data with packing bed height of both biotrickling filters was mathematically modeled with saturation growth of enzyme kinetics Michaelis-Menten equation. In our model, the cumulative removal along the depth of the packed bed grew rapidly in early stage of the bed, i.e. the first 10 cm. The overall H₂S removals, at the exit top of the bed reached 73.5% and 89.4% for the S-BTF and T-BTF, respectively.

The bottom stage of biotrickling filter (first 10 cm packing bed) contributed around 50.0% and 73.6% of the total removal efficiency in S-BTF and T-BTF, respectively. High concentration of H₂S in the incoming biogas, representing high partial pressure, compared to the dissolved H₂S concentration in the recirculating liquid had created the concentration gradient which was the key mechanism in gas solubility. This obeyed the Henry's law of gas solubility equilibrium. At this bottom bed layer in the T-BTF, a lower dissolved H₂S liquid was introduced; hence, the concentration difference between the two phases, so-called concentration gradient, was larger than that in the single stage one. Additionally, H₂S oxidation was stimulated by the higher oxygen availability from the higher DO recirculating liquid. The superior removal efficiency in the lower section in T-BTF was achieved owed to the benefit of the step feed operation scheme.

However, the removal efficiency was slowly growing up along the packing bed height from 10 to 30 cm (middle and top stage). Only 46.4% and 26.4% of total inlet H₂S passed to the middle stage of S-BTF and T-BTF, respectively. The concentration gradient was certainly less than that of the bottom stage. The additional H₂S removals of the middle and top stages

in S-BTF (15.8% and 7.7%) were higher than T-BTF (11.2% and 4.6%). The top stage of T-BT had low additional removal efficiency due to the low inlet concentration remaining compared to S-BTF. In these top stages in both biotrickling filters, the situation of high DO with low H_2S loading prompted a more complete oxidation that yielded sulfuric acid. This was consistent with our observation of dense yellowish color at lower stage in the biotrickling filters. Approximately two-third of O_2 supply was given to the top and middle stages combined while receiving only 26.4% of the overall sulfide to the system.

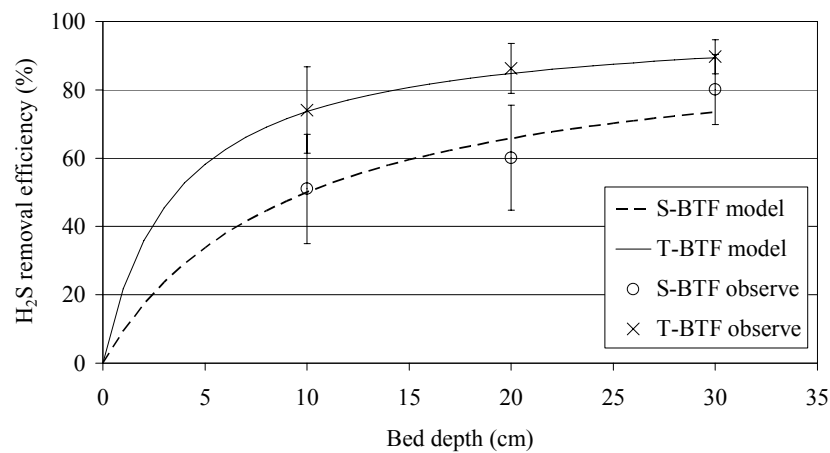


Fig. 6 Comparison H_2S removal efficiency of each stage of single and triple stage biotrickling filter at pH_i 4.0, EBRT 180 s and q $7.1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

3.8 Methane Dilution

In biogas purification, the unwanted components must be removed while preserving the desired components with the least loss. The loss of CH_4 or the degradation of CH_4 in the biogas clean up system can be troublesome if too much air is introduced into the system and the microbial CH_4 oxidation takes place. It has been described in Chaiprapat (2011) and previous study that operation of biotrickling filter at acidic range could prevent CH_4

oxidation by applying a selective pressure to exclude CH₄ oxidizing bacteria from our acidic environment.

Generally, CH₄ content should be above 50-60% for general use as LPG substitute or mix. With our dissolved oxygen delivery scheme through liquid recirculation, the CH₄ content of the outlet biogas from both S-BTF and T-BTF increased by 1.5% and 1.6% respectively, to be 81.7±2.7 and 81.8±1.4%, respectively. This was obviously because of precise oxygen delivery by the aerated recirculation liquid. It should be noted that nitrogen gas (N₂) in the air almost non dissolved in the water (Henry's constant N₂=80,400 atm, O₂=41100 atm) (Metcalf and Eddy, 2004). Only O₂ is dissolved and delivered in limited amount to the exact site the microorganisms need. Air feeding will certainly cause dilution of CH₄ rendering the biogas less energy content (Chaiprapat et al., 2011). Thus, the O₂ supply by aerated recirculating liquid has a potential application in H₂S biotrickling filter system for biogas improvement and operation safety with low oxygen contamination in the treated biogas.

Conclusion

Cleaning up biogas prior to use is mandatory particularly for the use in combustion engine. The proposed operations are the cyclic pH swing from the initial pH to 0.5 with the dissolved oxygen liquid recirculation. The optimizing condition by RSM showed the highest efficiency of H₂S removal of 94.1% at pH_i 4.0, EBRT 170 s and q 6.0 m³/m²/h for T-BTF. The T-BTF was superior in H₂S removal compared to S-BTF when operated at higher specific hydraulic loading rate and high H₂S mass loading rate. A more even distribution of dissolved oxygen in step feed mode could improve the performance of T-BTF over S-BTF. In addition, the use dissolved oxygen supply effectively prevented dilution of CH₄. Triple stage

step feed biotrickling filter has a potential for effective biogas clean up under highly acidic condition.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided by Prince of Songkla University Graduate Studies Grant, Graduate School of Prince of Songkla University (PSU), annual research budget of PSU contract no. ENG530040S, the Office of National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund Grant number RDG5250076. The authors would like to thank Chalong Latex Industry Co., Ltd. Songkhla, Thailand for research facilities and the biogas. The authors would also like to recognize the support from the Biogas Research Laboratory, Energy System Research Institute of Prince of Songkla University (PERIN).

References

- Aroca, G., Urrutia, H., Núñez, D., Oyarzún, P., Arancibia, A., Guerrero, K., 2007. Comparison on the removal of hydrogen sulfide in biotrickling filters inoculated with *Thiobacillus thioparus* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10, 514-520.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- Chaiprapat, S., Mardthing, R., Kantachote, D., Karnchanawong, S., 2011. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, 46, 344-352.
- Charnnok, B., Chaiprapat, S., Boonsawang, P., Suksaroj, T., 2011. The effect of retention time and liquid recirculation on H₂S removal by biofiltration. in: Thaksin University (Ed.) The 2011 International Conference on Alternative Energy in Developing

- Countries and Emerging Economies. Masterpiece & Crochet Co., Ltd., Prince of Songkla University, pp. 52-55.
- Degorce-Dumas, J.R., Kowal, S., Cloirec, P.L., 1997. Microbiological oxidation of hydrogen sulphide in a biofilter. *Canadian Journal of Microbiology*, 43, 264-271.
- Devinny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S., 1999. Biofiltration for Air Pollution Control. Lewis Publishers, New York.
- Duan, H., Koe, L.C.C., Yan, R., Chen, X., 2006. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. *Water Research*, 40, 2629-2636.
- Duangmanee, T., 2009. Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas. Civil Engineering (Environmental Engineering). Iowa State University, Ames, pp. 126.
- Gabriel, D., Deshusses, M.A., 2003. Performance of a full-scale biotrickling filter treating H₂S at a gas contact time of 1.6 to 2.2 seconds. *Environmental Progress*, 22, 111-118.
- Gabriel, D., Deshusses, M.A., 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100, 6308-6312.
- Jin, Y., Veiga, M.C., Kennes, C., 2005. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. John Wiley & Sons, Ltd., pp. 998-1004.
- Jin, Y., Veiga, M.C., Kennes, C., 2005. Effects of pH, CO₂, and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 92, 462-471.
- Lee, E.Y., Lee, N.Y., Cho, K.-S., Ryu, H.W., 2006. Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101, 309-314.

- Maier, R.M., Pepper, I.L., Gerba, C.p., 2009. Environmental Microbiology. 2 ed. Academic Press, San Diego.
- Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., Lubello, C., 2012. Biomass accumulation modelling in a highly loaded biotrickling filter for hydrogen sulphide removal. *Chemosphere*, 88, 712-717.
- McArthur, J.V., 2006. Microbial Ecology: An Evolutionary Approach. Academic Press, New York.
- Metcalf, Eddy, 2004. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. 4 ed. McGraw-Hill, New York.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., 2009. Response Surface Methodology : Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 3 ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Rattanapan, C., Boonsawang, P., Kantachote, D., 2009. Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource Technology*, 100, 125-130.
- Rezvani, E., Schleining, G., Taherian, A.R., 2012. Assessment of physical and mechanical properties of orange oil-in-water beverage emulsions using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*, 48, 82-88.
- Saelee, R., Chungsiriporn, J., Intamanee, J., Bunyakan, C., 2009. Removal of H₂S in biogas from concentrated latex industry with iron(III)chelate in packed column. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 31, 195-203.
- Smet, E., Lens, P., Van Langenhove, H., 1998. Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28, 89-117.
- Speece, R.E., 2008. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters. Archae Press, Tennessee.

- Thailand Energy Policy and Planning Office, 2012. Biogas plant: Industry name. <http://www.thaibiogas.com/index2.php>. Accessed 11/21/2012.
- Wang, L.K., Pereira, N.C., Hung, Y.-T., 2005. Advanced Air and Noise Pollution Control. Humana Press, New Jersey.
- Yamanaka, T., 2008. Chemolithoautotrophic Bacteria: Biochemistry and Environmental Biology. Springer, Tokyo.