



รายงานการวิจัย

การพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์เพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอแก๊ส
ที่ได้จากโรงงานแป้งมันสำปะหลัง

(Development of zeolite membrane for improving the
quality of bio-gas derived from tapioca starch factory)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์เพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอแก๊ส
ที่ได้จากโรงงานแป้งมันสำปะหลัง

(Development of zeolite membrane for improving the
quality of bio-gas derived from tapioca starch factory)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ บุญทาวิน

สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ

สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2560
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม 2562

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์เพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลที่ได้จากโรงงานแป่งมันสำปะหลัง” ได้ทำการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการหมัก อาคารปฏิบัติการ 10 ซึ่งสามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีและได้รับการสนับสนุนในการร่วมวิจัยจาก รศ.ดร. สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยให้คำปรึกษาและแนะนำในการดำเนินโครงการได้เป็นอย่างดี การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2560



รองศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ บุญทาวัน
สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ
สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
สิงหาคม 2562

บทคัดย่อภาษาไทย

แก๊สชีวภาพเป็นพลังงานทดแทนที่ผลิตจากกระบวนการย่อยสลายของชีวมวล ซึ่งเหมาะสมในการทดแทนการใช้พลังงานจากฟอสซิล แต่อย่างไรก็ตามแก๊สชีวภาพที่ได้จากการย่อยสลายโดยไม่ใช้อากาศจะมีความดันต่ำ ความถ่วงจำเพาะต่ำ และมีปริมาณแก๊สรวมสูง ทำให้ไม่เหมาะสมแก่การใช้ประโยชน์โดยตรง จึงมีกระบวนการต่างๆ มาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพในงานวิจัยนี้ใช้เมมเบรนสำหรับแยกแก๊ส เพื่อปรับปรุงคุณภาพของแก๊สชีวภาพ โดยซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ถูกใช้สำหรับเป็นชั้นในการแยกแก๊ส ซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค เป็นหนึ่งในเมทัลลอลอกานิคเฟรมเวิร์ค ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง และมีความโดดเด่นในด้านการทนทานความร้อนและทนสารเคมี ในการเตรียมอนุภาคของซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปดนี้จะถูกเตรียมในสัดส่วนของทุเมทิลอิมิตาโซเลต และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ต่างกันคือ 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1 ในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ด้วยอนุภาคขนาดเล็กของซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ในชั้นเลือกผ่านแก๊สแสดงถึงความสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผ่านเมมเบรนและประสิทธิภาพในการเลือกผ่านของแก๊สในกระบวนการทดสอบการแยกแก๊ส อนุภาคของซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ผลจากการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนสามารถหาความพรุนของพื้นผิวได้ 1,882 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดอนุภาค 150 นาโนเมตร ในสัดส่วนของทุเมทิลอิมิตาโซเลต และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 12:1 ในกระบวนการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ถูกสังเคราะห์ในวิธีซิดดิง ซีดแบบทุติยภูมิ และซิดแบบดูดติดผิว ความสำคัญของการสังเคราะห์เมมเบรน ซีดแบบทุติยภูมิ และ ซีดแบบดูดติดผิว ประกอบไปด้วยการขัดผิวให้เรียบและการสังเคราะห์สองชั้น เพื่อป้องกันการเกิดจุดบกพร่องของเมมเบรน และเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกแก๊สของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน เมมเบรนซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปดถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการทดสอบในการแยกแก๊ส ในการทดสอบการแยกแก๊สจะถูกทดสอบโดยใช้อุณหภูมิขณะทดสอบที่แตกต่างกันคือ 25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส และความดันขาเข้าที่ต่างกัน ตั้งแต่ 500 ถึง 800 กิโลปาสคาล การเลือกผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากมีเทนสามารถทำได้สำเร็จโดยเมมเบรนซีโอลิติกอิมิตาโซเลตเฟรมเวิร์ค-แปด ที่ความดันขาเข้า 500 กิโลปาสคาล และอุณหภูมิขณะทดสอบ 25 องศาเซลเซียส การซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในวิธีซิดแบบทุติยภูมิ สามารถทำได้ ถึง 6.98×10^{-6} ลูกบาศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐานเซนติเมตรต่อตารางเซนติเมตรวินาทีเซนติเมตรปรอท และค่าการเลือกผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนเท่ากับ 10.1

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are one of the metal organic frameworks (MOFs) and highly porous material, known for their remarkable thermal and chemical stability. ZIF-8 membranes were prepared by seed ZIF-8 particles on a porous α -alumina surface via seeding, secondary seed growth and suction methods. Secondary seedings of ZIF were used to minimize defects in the membranes. The synthesized ZIF-8 membranes with small ZIF-8 particles in a selective layer showed significant improvement in CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity in mixed gas permeation tests. Subsequently, the ZIF-8 particles were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Brunauer Emmett Teller surface area (BET). In this study, various preparations of ZIF-8 particles were synthesized using different ratios of metal cations and imidazolate anions (12:1, 9:1, 6:1 and 3:1). The result showed that BET surface area and Mean crystal size were 1,882 m²/g and 150 nm with 12:1 ratio of 2-methylimidazole: Zinc nitrate hexahydrate. The ZIF-8 membranes were analyzed using SEM, XRD and gas permeation tests at different operating temperatures (25°C, 35°C, and 45°C). The permeation and selectivity tests of CO₂ and CH₄ on ZIF-8 membranes were measured at different pressures in the feed side (500-800 kPa). The quality of the ZIF-8 selective layer on the surface of α -alumina support was confirmed by XRD and SEM. The finished selectivity of CO₂ removal from CH₄ was improve via ZIF-8 membrane. On feed pressure 500 kPa at 25°C, the CO₂ permeance can reach 6.98×10⁻⁶cm³(STP)·cm²·s⁻¹·cmHg⁻¹ and the selectivity of CO₂/CH₄ was 10.1, respectively.

Index Terms CO₂ removal, gas separation, Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) and biogas.

สารบัญเรื่อง

| | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| กิตติกรรมประกาศ..... | ก |
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ข |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | ค |
| สารบัญเรื่อง..... | ง |
| สารบัญภาพ..... | ฉ |
| สารบัญตาราง..... | ช |
| คำอธิบายสัญลักษณ์..... | ญ |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 9 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย..... | 9 |
| 1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย..... | 10 |
| 1.3 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง..... | 11 |
| 1.3.1 ไบโอบีโกลี..... | 11 |
| 1.3.2 น้ำเสียจากโรงงานมันสำปะหลังสำหรับการผลิตไบโอบีโกลี..... | 11 |
| 1.3.3 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียด้วยสภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerobic digestion) | 11 |
| 1.3.4 ไบโอบีโกลี..... | 12 |
| 1.3.5 การปรับปรุงคุณภาพไบโอบีโกลี (Gas purification) | 13 |
| 1.3.6 เทคนิคต่างๆในการแยกแก๊ส..... | 14 |
| 1.3.7 การแยกแก๊สโดยใช้เมมเบรน..... | 15 |
| 1.3.7.1 ชนิดของเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊ส..... | 16 |
| 1.3.7.2 กลไกของเมมเบรนในการแยกแก๊ส..... | 17 |
| 1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 19 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 19 |
| 1.6 แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย | 20 |
| บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 21 |
| 2.1 ขอบเขตของโครงการวิจัย..... | 21 |
| 2.2 อุปกรณ์และสารเคมี..... | 21 |
| 2.3 ผลิตเมมเบรนซีโอไลต์..... | 21 |
| 2.3.1 การขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับ..... | 23 |
| 2.3.2 การสังเคราะห์เม็ด SAPO-34 seeds..... | 23 |
| 2.3.3 การเตรียมเจลสำหรับขึ้นรูปเมมเบรน..... | 24 |
| 2.3.4 การเตรียมเมมเบรนชนิด SAPO-34 membranes..... | 24 |

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

หน้า

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.5 การผลิตเมมเบรนคอมโพสิตที่มีการเคลือบชั้นเลือกผ่านของสารละลายซีโอไลต์บน เมมเบรนเซรามิก..... | 25 |
| 2.4 การวิเคราะห์ลักษณะของเมมเบรน | 26 |
| 2.5 โมดูล..... | 26 |
| 2.6 การแยกและการซึมผ่านของ CO ₂ และ CH ₄ | 26 |
| 2.7 สารตั้งต้น และหัวเชื้อจุลินทรีย์ | 28 |
| 2.8 การออกแบบการทดลองการผลิตไบโอแก๊ส..... | 28 |
| 2.9 การวิเคราะห์..... | 28 |
| บทที่ 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล..... | 29 |
| 3.1 คุณสมบัติของวัตถุดิบและ yield ของแก๊สชีวภาพ..... | 29 |
| 3.2 ปริมาณแก๊สมีเทนและการสะสม yield ของแก๊สมีเทน..... | 31 |
| 3.3 ผลกระทบของ pH, กรดอินทรีย์ระเหยได้, แอมโมเนีย และของแข็งระเหย ในอัตราส่วนของ กากมันสำปะหลังต่อน้ำกากสาที่แตกต่างกัน..... | 31 |
| 3.4 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มปริมาณมีเทนในไบโอแก๊ส..... | 33 |
| 3.5 การศึกษาการผลิตเมมเบรนเซรามิกเชิงประกอบเบื้องต้นสำหรับแยก CO ₂ ออกจาก มีเทน..... | 35 |
| 3.6 การเตรียมอนุภาค ZIF-8..... | 38 |
| 3.7 ลักษณะโครงสร้างของออลูมินาซัพพอร์ต..... | 42 |
| 3.8 คุณสมบัติเมมเบรน SAPO ในการซีดีวิธีต่างๆ | 43 |
| 3.9 การเพิ่มสัดส่วนมีเทนในไบโอแก๊ส และการขยายขนาดการผลิต..... | 48 |
| 3.10 การทำสอบการแยกแก๊ส CO ₂ ออกจากแก๊สชีวภาพด้วยระบบ gas separation..... | 48 |
| 3.11 ผลการทดสอบการแยกแก๊สของเมมเบรน ZIF-8..... | 51 |
| บทที่ 4 บทสรุป..... | 60 |
| 4.1 สรุปผลการทดลอง..... | 60 |
| เอกสารอ้างอิง..... | 61 |
| ประวัติผู้วิจัย..... | 64 |
| ภาคผนวก: ผลงานวิจัยตีพิมพ์..... | 67 |

สารบัญภาพ

หน้า

รูปภาพ 1 ลักษณะการทำงานของเมมเบรนที่เป็นแบบ CO₂ rejection โดย (CO₂-selective membranes)18

รูปภาพ 2 เครื่องมือในการขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับ.....22

รูปภาพ 3 ผงดินขาวจากระนอง23

รูปภาพ 4 แผนภาพของเมมเบรนเชิงประกอบซีโอไลต์ที่มีการเคลือบด้านนอก โดยที่ชั้นในเป็นเมมเบรนเซรามิกที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เคลือบด้วยชั้นนอกที่เป็นเมมเบรนซีโอไลต์.....24

รูปภาพ 5 A dip-coating technique สำหรับการเคลือบซีโอไลต์ลงบนเมมเบรนเซรามิกที่เป็นแบบมีรูพรุน (Sato and Nakane, 2007)25

รูปภาพ 6 ลักษณะโมดูลเมมเบรน (Mirfendereski และคณะ,2008)26

รูปภาพ 7 ผลจากการทดลองกระบวนการหมักในอัตราส่วนต่างๆ.....30

รูปภาพ 8 แสดงค่า pH และกรดไขมันระเหยได้เทียบกับเวลาในแต่ละอัตราส่วน.....33

รูปภาพ 9 ระบบถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร สำหรับเลี้ยงหัวเชื้อน้ำเสีย.....34

รูปภาพ 10 กราฟแสดงการผลิตแก๊สชีวภาพต่อเวลา โดยใช้ถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร.....35

รูปภาพ 11 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแผ่นรองรับ (ซ้าย) และชั้นรองรับเซรามิกที่ผ่านกระบวนการเผาเรียบร้อยแล้ว.....36

รูปภาพ 12 การเตรียมสารประกอบซิลิกอนจากเปลือกข้าว (ซ้าย) และ ซี้เถ้าแกลบที่ผ่านการเผาแล้ว (ขวา)36

รูปภาพ 13 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ที่ผลิตขึ้นบนผิวของชั้นรองรับเซรามิก ณ กำลังขยายต่าง ๆ (ซ้าย) กำลังขยาย 2,000 เท่าและ (ขวา) กำลังขยาย 700 เท่าตามลำดับ37

รูปภาพ 14 การสังเคราะห์เมมเบรน SAPOในอัตราส่วนต่าง (12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1)39

รูปภาพ 15 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดในอัตราส่วนต่างๆ 12:1 (A), 9:1(B), 6:1(C) และ 3:1(D).40

รูปภาพ 16 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 12:1 (A), 9:1(B), 6:1(C) และ 3:1(D).....41

รูปภาพ 17 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแผ่นอะลูมินาซีฟพอร์ท.....42

รูปภาพ 18 ภาพพื้นผิว (A) และภาพตัดครึ่ง (B) ของอะลูมินาซีฟพอร์ท (C) โดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....43

รูปภาพ 19 เมมเบรน SAPOสังเคราะห์โดยการซัดแบบธรรมดา ซัดแบบจุ่ม และซัดแบบดูดติดผิว.....44

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปภาพ 20 กราฟผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของเมมเบรน SAPO โดยวิธีซีดแบบธรรมดา (A), วิธีซีดแบบจุ่ม (B) และวิธีซีดแบบดูดติดผิว (C)45

รูปภาพ 21 ภาพพื้นผิวของเมมเบรน SAPO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี seed แบบธรรมดา (A), seed แบบจุ่ม (B) และ seed แบบดูดติดผิว (C) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....46

รูปภาพ 22 ภาพตัดขวางของเมมเบรน SAPO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีดแบบธรรมดา (A), ซีดแบบจุ่ม (B) และ ซีดแบบดูดติดผิว (C) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....47

รูปภาพ 23 การศึกษาการเพิ่มสัดส่วนมีเทนในไบโอแก๊สโดยเสริมด้วยกากยีสต์จากการกลั่นเอทานอลใน อัตราส่วนที่แตกต่างกัน.....48

รูปภาพ 24 การออกแบบถังปฏิกรณ์ขนาด 1,200 ลิตรสำหรับผลิตไบโอแก๊สเพื่อใช้ในโครงการวิจัยนี้....48

รูปภาพ 25 ชุดระบบทดสอบการแยกแก๊ส CO₂ ออกจากแก๊สชีวภาพ (บน) และเซลล์ทดสอบ (ล่าง)....50

รูปภาพ 26 พลิกซ์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ในการทดลองที่ความดันขาเข้าและ อุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่างกัน 25 องศาเซลเซียส (A), 35 องศาเซลเซียส (B) และ 45 องศา เซลเซียส (C).52

รูปภาพ 27 กราฟการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรน SAPO ในการสังเคราะห์วิธีต่างๆ ณ อุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่างกัน 25 องศาเซลเซียส (A), 35 องศาเซลเซียส (B) และ 45 องศาเซลเซียส (C). และความดันขาเข้าที่ต่างกัน53

รูปภาพ 28 ผลกระทบของมีเทน (CH₄) แทรกซึมของเยื่อหุ้ม SAPO ที่สังเคราะห์หลายชนิดที่อุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกัน (25 ° C (A), 35 ° C (B) และ 45 ° C (C)) และแรงดันป้อนต่อแก๊สผสมของ CO₂ / CH₄.....54

รูปภาพ 29 ผลกระทบของปัจจัยการแยกของ SAPO membranes ที่สังเคราะห์ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกัน (25 ° C (A), 35 ° C (B) และ 45 ° C (C)) และแรงดันป้อนต่อแก๊สผสม ของ CO₂ / CH₄.....59

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ตาราง 1 องค์ประกอบของไบโอแก๊ส..... | 11 |
| ตาราง 2 องค์ประกอบและสิ่งปนเปื้อนของไบโอแก๊ส..... | 14 |
| ตาราง 3 แสดงปริมาณของแก๊สมีเทนในกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพในทุกอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อ น้ำกากส่า..... | 29 |
| ตาราง 4 ขนาดผลึกเฉลี่ย ปริมาณรูพรุนรวม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และพื้นที่ผิว BET ในการสังเคราะห์อนุภาค SAPOในอัตราส่วนที่ต่างกัน..... | 40 |
| ตาราง 5 การซึมผ่านและปัจจัยแยกของสารผสม CO ₂ / CH ₄ (60:40 vol.%) บนเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆที่ สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 25 ° C..... | 56 |
| ตาราง 6 การซึมผ่านและปัจจัยแยกของสารผสม CO ₂ / CH ₄ (60:40 vol.%) บนเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆที่ สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 35 ° C..... | 57 |
| ตาราง 7 การซึมผ่านและปัจจัยการแยกของสารผสม CO ₂ / CH ₄ (60:40 vol.%) ในเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆที่สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 45 ° C..... | 58 |

คำอธิบายสัญลักษณ์

| | |
|-----------------|-------------------------------------------------------|
| CO ₂ | คาร์บอนไดออกไซด์ |
| g/L | กรัมต่อลิตร |
| cm ³ | ลูกบาศก์เซนติเมตร |
| ppm | หนึ่งในล้านส่วน |
| BOD | ค่าปริมาณออกซิเจนที่จุลชีพใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ |
| A° | องศา |
| kV | กิโลโวลต์ |
| mA | มิลลิแอมแปร์ |



บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ทุกวันนี้โลกกำลังประสบกับวิกฤติปัญหาสิ่งแวดล้อมและพลังงาน พลังงานทางชีวภาพจึงยังมีความสำคัญมากขึ้น ปัจจุบันรัฐบาลของหลายประเทศรวมถึงประเทศไทยต่างก็มีการส่งเสริมการผลิตพลังงาน ชีวภาพในรูปแบบที่หลากหลาย พลังงานทดแทนทางชีวภาพอาจผลิตได้จากวัตถุดิบทางเกษตรหรือของเหลือทิ้งต่างๆ อีกหนึ่งวัตถุดิบคือน้ำเสียที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งนับว่ามีปัญหาหากปล่อยออกไปสู่ชุมชน ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหาก็มีหน่วยงานต่างๆ ศึกษาพัฒนาในนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์อย่างมากมาย อาทิเช่น การบำบัดน้ำเสียเพื่อหมุนเวียนน้ำกลับมาใช้ใหม่ และการผลิตไบโอแก๊สที่มีประโยชน์ ทั้งนี้สำหรับ น้ำเสียจากโรงงานแป้งมันสำปะหลังนั้น ถือว่ามีปริมาณและคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอแก๊สเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามพบว่า มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารปนเปื้อนจำนวนมากในการผลิตไบโอแก๊ส โดยจำเป็นจะต้องลดปริมาณแก๊สดังกล่าวลงเพื่อเพิ่มค่าความร้อนเนื่องจากเป็นตัวทำให้ค่าความร้อนลดลง และเพื่อให้ปริมาณมีเทนมากขึ้น นอกจากนี้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังก่อให้เกิดค่าความเป็นกรดกักกร่อน อุปกรณ์ต่างๆ ได้ อีกทั้งยังพบแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปริมาณต่ำ คือ ประมาณ 10-500 ppm เป็นหนึ่งใน สารพิษที่อันตรายที่สุด จึงจำเป็นต้องกำจัดออกก่อนเพื่อป้องกันการเป็นสนิมของอุปกรณ์เครื่องมือ การเผาไหม้ของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ สามารถทำให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำในชั้นบรรยากาศที่นำไปสู่ปัญหาฝนกรด ดังนั้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ จึงควรถูกกำจัดออกไปก่อนการนำไปใช้งาน และเพื่อไม่ก่อให้เกิดผลต่อการสึกกร่อนของอุปกรณ์ที่เป็น โลหะ หรือเมื่อมีการเผาไหม้จะก่อให้เกิดแก๊สพิษที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้

ดังนั้นในการศึกษาวิจัยนี้จึงมีการนำไบโอแก๊สที่ถูกผลิตขึ้นจากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมที่ตั้งอยู่ในจังหวัดนครราชสีมา ที่มีการใช้ชนิดและแบบของบ่อแก๊สชีวภาพ (Biogas Plant) แบบยูเอเอสบี (UASB หรือ Upflow Anaerobic Sludge Blanker) ซึ่งเป็นบ่อหมักเร็วที่ใช้ตะกอน ของสารอินทรีย์ (sludge) ที่เคลื่อนไหวภายในบ่อหมักเป็นตัวกลางให้จุลินทรีย์เกาะ ลักษณะการทำงานของบ่อหมักเกิดขึ้นโดยการ ควบคุมความเร็วของน้ำเสียให้ไหลเข้าบ่อหมักจากด้านล่างขึ้นสู่ด้านบน ตะกอนส่วนที่เบาจะลอยตัวไป พร้อมกับน้ำเสียที่ไหลล้นออกนอกบ่อตะกอนส่วนที่หนักจะจมลงก้นบ่อ สุดท้ายผลผลิตจะได้เป็นไบโอแก๊ส ที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผสมอยู่ จากนั้นจะมีการศึกษาเทคนิคการแยกแก๊สดังกล่าวออกจากระบบ เพื่อพัฒนาคุณภาพไบโอแก๊สที่ได้ โดยมีการศึกษาและพัฒนาการขึ้นรูป การติดตั้งเมมเบรน และการออกแบบ ระบบในการแยกแก๊ส เพื่อให้สามารถนำเมมเบรนไปใช้ในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพ เพื่อให้ได้เป็นไบโอมีเทนต่อไป สำหรับใช้เป็นแหล่งพลังงาน โดยใช้เป็นพลังงานน้ำมันเตา และกระแสไฟฟ้า ที่ใช้ในกระบวนการผลิตภายในโรงงานอุตสาหกรรมนั้นๆ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกออกนั้น จะถูกนำไปใช้สำหรับกระบวนการผลิตกรดซัคซินิก ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางการค้าสูง ถือเป็น การลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อมและ

เป็นเทคโนโลยีคาร์บอนต่ำ หรือเทคโนโลยีสีเขียว อีกด้วย

1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ซีโอไลต์ที่นำมาผลิตเมมเบรนในงานวิจัยนี้นั้น ถือเป็นวัสดุที่ดี และกระบวนการผลิตเมมเบรนซีโอไลต์ จะทำให้ได้เมมเบรนที่มีประสิทธิภาพ ที่จะนำประยุกต์ใช้สำหรับงานในวงกว้างเป็นรูปธรรม อีกทั้งมีการใช้ ค่าพลังงานต่ำ ถือเป็นเทคโนโลยีสะอาด เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์ที่ผลิตขึ้นจะไม่เกิดปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้ง่าย ทำให้ไม่ปล่อยมลพิษต่างๆออกมาระหว่างดำเนินงาน จึงถือได้ว่าเป็นเทคโนโลยีสีเขียว ที่เป็นทางเลือก หนึ่งในที่จะมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมได้อย่างเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

สำหรับไบโอมีเทนที่ผลิตขึ้นมานี้จะมีการนำไปโดยเฉพาะภาคการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยมีจุดมุ่งหมาย ในการใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งกำลังมีปัญหาทางด้านสังคมและสิ่งแวดล้อมอยู่ในขณะนี้ โดยเฉพาะ สารปนเปื้อนในเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ก่อให้เกิดปัญหาทางมลภาวะสิ่งแวดล้อมอย่างสูง และหากงานวิจัยนี้ มีความเป็นไปได้ในเชิงอุตสาหกรรม จะต้องมีการวิเคราะห์ถึงศักยภาพในการขยายขนาดกำลังการผลิต โดยจะทำการเชื่อมกับภาคเอกชนที่สนใจในการทดสอบระดับการผลิตที่สูงขึ้นเป็นลำดับต่อไป ส่วนการคำนวณ ความคุ้มทุนทางเศรษฐศาสตร์จะศึกษาซึ่งประกอบไปด้วยต้นทุนการผลิตทางด้านแรงงาน วัสดุ สารเคมีรวมถึง ค่าพลังงานที่ใช้ และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากโครงการโดยค่าต่างๆ เหล่านี้จะถูกนำไปคำนวณถึงความเป็นไปได้ ของโครงการ (feasibility) ความอ่อนไหวของระบบ (sensitivity) และระยะเวลาคืนทุน เป็นต้น

1.3 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 ไบโอแก๊ส

แก๊สชีวภาพ หรือ ไบโอแก๊ส คือ แก๊สที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติจากการหมัก และย่อยสลาย ของสารอินทรีย์ ภายใต้สภาวะที่ปราศจากออกซิเจน(anaerobic digestion) โดยทั่วไปจะหมายถึงแก๊สมีเทนที่เกิดจาก การหมัก (fermentation) ของสารอินทรีย์ องค์ประกอบของไบโอแก๊สส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทน (CH₄) ประมาณ 50-70% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ประมาณ 30-40% ส่วนที่เหลือเป็นแก๊สชนิดอื่น ๆ เช่น ไฮโดรเจน (H₂) ออกซิเจน (O₂) เป็นต้น ในช่วงทศวรรษที่ 1930 การหมักแก๊สในสภาวะไร้อากาศ เริ่มเป็นที่ รู้จักกันมากขึ้น โดยได้มีการวิจัยค้นคว้าและพบจุลินทรีย์ที่เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยา และมีการศึกษาถึงสภาวะ แวดล้อมที่เอื้อต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์เหล่านี้ สำหรับคุณสมบัติของไบโอแก๊สนั้น ไบโอแก๊ส 1 ลูกบาศก์เมตร มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน ร้อยละ 60 มีค่าความร้อนประมาณ 21 เมกะจูล/ลูกบาศก์เมตร (สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2538)

ตาราง 1 องค์ประกอบของไบโอแก๊ส

| ชนิด | ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์) |
|------------------|----------------------|
| มีเทน | 50-70 |
| คาร์บอนไดออกไซด์ | 30-50 |
| อื่นๆ * | เล็กน้อย |

* เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไอน้ำ

1.3.2 น้ำเสียจากโรงงานมันสำปะหลังสำหรับการผลิตไบโอแก๊ส

ประเทศไทยนั้นเป็นผู้ผลิตแป้งมันสำปะหลังส่งออกเป็นอันดับ 3 ของโลก (สมาคมแป้งมันสำปะหลัง ไทย, 2552) ในกระบวนการผลิตก่อให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการต่างๆของการผลิตแป้ง และกากมันสำปะหลัง ออกมาในปริมาณมาก ทำให้มีกลิ่นเหม็นไม่พึงประสงค์ ส่งผลเสียต่อชุมชนและสิ่งแวดล้อม อีกทั้งพบว่า การผลิตแป้งมันสำปะหลัง 1 ตัน มีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตสูง ถึง 11-22 ลูกบาศก์เมตร มีค่าความสกปรกในรูปสารอินทรีย์ (BOD) 6,500-12,600 มิลลิกรัมต่อลิตร น้ำเสียดังกล่าวมีศักยภาพในการผลิตไบโอแก๊สที่ดี มีปริมาณและคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอแก๊สได้ ทำให้โรงงาน อุตสาหกรรมจึงได้มีการใช้เทคโนโลยีการผลิตแก๊สชีวภาพ อีกทั้งมีมาตรการผลักดันให้มี การผลิตไบโอแก๊สจาก ภาครัฐเพื่อพัฒนาใช้เป็นพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า ซึ่งทำให้ลดรายจ่ายใน ส่วนนี้ลดไปได้มาก ทั้งยังมีข้อมูลรายงานว่าปริมาณน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ผลิตแป้งมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร สามารถผลิตไบโอแก๊สได้ 7.83 ลูกบาศก์เมตร (โครงการส่งเสริมเทคโนโลยีแก๊สชีวภาพ สำหรับโรงงาน อุตสาหกรรม, 2555) ซึ่งถือได้ว่าผลิตไบโอแก๊สได้มากเมื่อ เทียบจากโรงงานอุตสาหกรรม ด้านอื่นๆ

1.3.3 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียด้วยสภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerobic digestion)

กระบวนการย่อยหรือกระบวนการหมักชีวภาพในสภาวะไร้ออกซิเจน เกิดจากการหมักของ สารอินทรีย์ ในน้ำเสีย โดยมีจุลินทรีย์จำพวกแบคทีเรีย เช่น จุลินทรีย์กลุ่มสร้างมีเทน (methane-producing bacteria) หรือเรียกว่าพวกเมทาโนเจน และจุลินทรีย์กลุ่มสร้างกรด (acid-producing bacteria) (สำนักงานเทคโนโลยี และความปลอดภัย, 2553) มาช่วยย่อยในสภาวะไร้ออกซิเจนจากสาร โมเลกุลใหญ่เป็นสารที่มีโครงสร้าง โมเลกุลเล็กลง การใช้เทคโนโลยีในการผลิตไบโอแก๊สแบบไร้ออกซิเจน เป็นทางเลือกที่เหมาะสมในการบำบัด น้ำเสียที่มีค่าซีโอดีและบีโอดีความเข้มข้นสูงที่ได้จากอุตสาหกรรม สำหรับกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ ในน้ำเสียด้วยสภาวะไร้ออกซิเจนแบ่งเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้ คือ

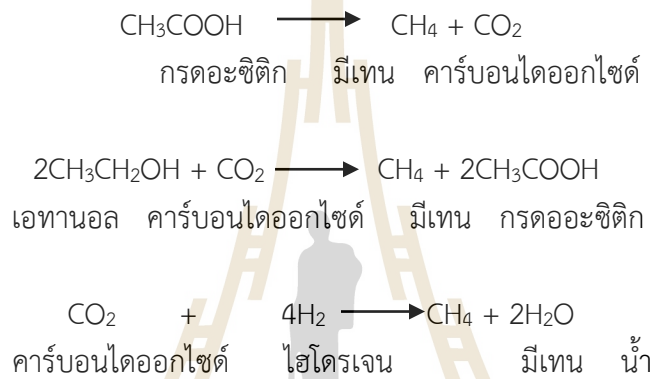
1. ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นขั้นตอนที่แบคทีเรียจะปล่อยเอนไซม์ extra-cellular enzyme มาช่วย

ละลายโครงสร้างโมเลกุลอันซับซ้อนของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ที่มีองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์โบไฮเดรต ไขมัน และโปรตีน ให้แตกลงเป็นโมเลกุลเชิงเดี่ยว (monomer)

2. แอซิติฟิเคชัน หรือ แอซิโตเจเนซิส (Acidification/Acidogenesis) เป็นขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์เชิงเดี่ยว (monomer) เป็นพวกกรดระเหยง่าย (volatile fatty acid) กรดคาร์บอน แอลกอฮอล์ คาร์บอนไดออกไซด์ แอมโมเนีย และไฮโดรเจน

3. อะซิโตเจเนซิส (Acetogenesis) เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนกรดระเหยง่ายเป็นกรดอะซิติกหรือ กลีอะซิเตต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นหลักในการผลิตมีเทน

4. เมทาไนเซชันหรือเมทาโนเจเนซิส (Methanization/Methanogenesis) เป็นขั้นตอนที่ กรดอะซิติกและอื่น ๆ จากขั้นตอนที่ 2 รวมถึงคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนบางส่วน จะเข้าสู่กระบวนการเปลี่ยนเป็นมีเทนโดยเมทาโนเจน (methanogen) ดังสมการ



จากการย่อยสลายสารอินทรีย์พบว่าส่วนใหญ่จะผลิตแก๊สมีเทน (Methane, CH₄) รองลงมาเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ไนโตรเจน (N₂) ไฮโดรเจน (H₂) และแก๊สอื่น ๆ โดยที่แก๊สมีเทนเป็นแก๊สที่ถูกผลิตขึ้นมากที่สุด มีคุณสมบัติไม่มีสี ไม่มีกลิ่นและติดไฟได้ เบากว่าอากาศ แต่ที่มีกลิ่นเหม็นนั้น เกิดจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) หรือ “แก๊สไข่เน่า” ซึ่งเมื่อจุดไฟแล้วกลิ่นเหม็นจะหมดไป

คุณสมบัติของไบโอแก๊ส ดังนี้

| | | |
|-------------------------------------|------|----------------------------------------------|
| ค่าความร้อนประมาณ | 21 | เมกกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร (ที่ปริมาณมีเทน 60%) |
| ความร้อนเปลวไฟ | 25 | เซนติเมตรต่อวินาที |
| อุณหภูมิเผาไหม้ในอากาศ | 650 | องศาเซลเซียส |
| อุณหภูมิจุดติดไฟ (CH ₄) | 600 | องศาเซลเซียส |
| ค่าความจุความร้อน | 1.6 | กิโลจูลต่อลูกบาศก์เมตรต่อองศาเซลเซียส |
| ความหนาแน่น | 1.15 | กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร |

1.3.4 ไบโอมีเทน

แก๊สมีเทนเป็นแก๊สที่มีค่าความร้อนสูง แต่หากเมื่อมีสัดส่วนของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผสมอยู่จะเป็นผลทำให้ค่าความร้อนรวมของแก๊สลดลง (สำหรับแก๊สมีเทนบริสุทธิ์จะ

มีค่าความร้อนสูงถึง 35.64 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร แต่แก๊สชีวภาพหรือไบโอแก๊ส (ที่สัดส่วนแก๊สมีเทนต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับร้อยละ 60 ต่อ 40) จะมีค่าความร้อนรวมเพียง 21.6 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร เท่านั้น สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นส่วนผสมในแก๊สชีวภาพนั้น นอกจากจะมีผลทำให้ค่าความร้อนรวม ของแก๊สลดลงแล้ว ยังส่งผลทำให้ความเข้มข้นของแก๊สมีเทนไม่คงที่ ทำให้เกิดปัญหาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เปลวไฟไม่นิ่ง หรืออาจจะเกิดปัญหาไฟดับและเกิดปัญหาการระเบิดเกิดขึ้นในห้องเผาไหม้ ส่งผลทำให้ ประสิทธิภาพการทำงานของระบบลดลง อีกทั้งยังมีผลทำให้เกิดการกัดกร่อนภายในท่อส่งแก๊สอีกด้วย ดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ หรือการลดสัดส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สชีวภาพลงจะทำให้ สามารถลดปัญหาดังกล่าวลงได้ และแก๊สชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ แล้ว เรียกว่า ไบโอมีเทน

1.3.5 การปรับปรุงคุณภาพไบโอแก๊ส (Gaspurification)

องค์ประกอบและสิ่งปนเปื้อนของไบโอแก๊ส แสดงดังตารางที่ 2 สำหรับน้ำ (H₂O) ที่เกิดขึ้นในระบบนั้น สามารถแยกออกจากแก๊สได้โดยการควบแน่นโดยความเย็นและแยกออก หรือสามารถผ่านระบบการดูดซับ adsorption โดยใช้เครื่องมืออุปกรณ์ที่มีอยู่แล้วจากการดำเนินงานของผู้วิจัย ซึ่งเป็นระบบชุดเดียวกับระบบ การแยกน้ำออกจากเอทานอลในการทำบริสุทธิ์เชื้อเพลิงเอทานอล ที่ภายในระบบมี molecular sieve ชนิด 3A สำหรับการดูดซับน้ำออกได้ นอกจากนี้ยังต้องมีการแยกไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ออกโดยวิธีใช้ สารละลายที่มีคุณสมบัติเป็นเบส เข้าไปดูดซับเอาแก๊สเหล่านั้นออก ซึ่งสารละลายที่ใช้กัน โดยทั่วไปคือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K₂CO₃) เมื่ออิ่มตัวแล้ว K₂CO₃ สามารถนำกลับมาใช้ได้อีก และเรียก กระบวนการนี้ว่า กระบวนการเบนฟิลด์ (benfield process) สามารถเขียนเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



และเหตุที่ต้องแยก CO₂ และ H₂O ออกก่อน เนื่องจากสารทั้งสองนี้เมื่อเข้าสู่ระบบการแยกแก๊สในขั้นที่มีการลดอุณหภูมิ จะเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งทำให้ท่ออุดตันได้ การปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ หรือไบโอแก๊สนั้น จะเน้นไปที่การกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อให้ไบโอแก๊สที่ได้มีคุณภาพที่เหมาะสมกับ การประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ซึ่งประกอบด้วย ดังนี้

1.การดักน้ำในท่อส่งแก๊ส ซึ่งโดยปกติแล้วไบโอแก๊สที่ผลิตได้จะมีความชื้นสูง เกือบถึงจุดอิ่มตัว เมื่อแก๊สชีวภาพไหลผ่านท่อส่งแก๊สที่มีอุณหภูมิต่ำ จะทำให้ความชื้นหรือไอน้ำกลั่นตัวเป็นหยดน้ำและสะสมจนอุดตันทางเดินของแก๊ส วิธีแก้ไขจึงควรติดตั้งชุดดักไอน้ำเพื่อกำจัดหรือลดปริมาณน้ำในท่อส่งแก๊ส

2.การปรับลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การปรับลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จากไบโอแก๊สนี้เมื่อไบโอแก๊สที่ผลิตได้มีสัดส่วนของแก๊สมีเทนต่ำมากจนอยู่ในระดับที่จุดไฟติดยาก หรือ กรณีมีปริมาณน้อยกว่า 45%

3.การปรับลดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปนเปื้อนในไบโอแก๊สนั้น มีคุณสมบัติเป็นแก๊สพิษเมื่อสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำเพราะจะทำปฏิกิริยาเปลี่ยนสภาพเป็นกรดกำมะถัน หรือซัลฟูริก (H₂SO₄) ที่เป็นสาเหตุของฝนกรดหรือไอกรดที่สามารถกัดกร่อนโลหะและอุปกรณ์ได้ ดังนั้นการลดปริมาณ

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ก่อนนำไปใช้ประโยชน์จึงเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อมและช่วยยืดอายุการใช้งานของอุปกรณ์ต่างๆได้อีกด้วย (ปภัส, 2554)

องค์ประกอบทางเคมีของไบโอแก๊ส ประกอบด้วย แก๊สมีเทน, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, น้ำ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นต้น จึงควรมีการปรับปรุงคุณภาพแก๊ส โดยการกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อปรับค่าความร้อนและความหนาแน่นสัมพัทธ์ หลังจากการปรับปรุงคุณภาพแล้ว แก๊สที่ได้จะเรียกว่า ไบโอมิเทน ที่จะประกอบด้วยก๊าซมีเทนปริมาณสูงคือ 95-97% มีคุณภาพตามที่ต้องการ (Lu และคณะ, 2007)

ตาราง 2 องค์ประกอบและสิ่งปนเปื้อนของไบโอแก๊ส

| สารปนเปื้อน | ผลกระทบ |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| น้ำ | เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ |
| ฝุ่น | เกิดการอุดตันถึงเก็บแก๊ส |
| ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H ₂ S) | เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ |
| แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂) | ทำให้ค่าความร้อนต่ำลง |
| Siloxanes | ผสมกับ SiO ₂ เกิดการระเบิดได้ |
| Hydrocarbon | เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ |
| NH ₃ | ระเบิดได้หากละลายในน้ำ |
| O ₂ /air | อาจเกิดการระเบิดได้ หากมีในปริมาณสูง |
| Cl ⁻ | เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ |
| F ⁻ | เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ต่างๆ |

1.3.6 เทคนิคต่างๆในการแยกแก๊ส

กระบวนการในการแยกและดักจับแก๊สต่างๆหรือโดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทั่วไปจะใช้ เทคนิคหลายรูปแบบ ซึ่งแต่ละเทคนิคมีศักยภาพที่จะสามารถนำมาพัฒนาให้สามารถใช้ปรับปรุงไบโอแก๊ส เพื่อผลิตไบโอมิเทนได้ เทคนิคที่ใช้ในการแยกแก๊สโดยทั่วไป ได้แก่

1. การดักจับด้วยน้ำหรือ Water scrubbing เป็นเทคนิคการแยก แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ปนเปื้อนมาในไบโอแก๊สด้วยการสัมผัสกันโดยตรงของแก๊สและน้ำ ภายในกระบอกดูดซับในกระบวนการจะมีการป้อนแก๊สที่ถูกอัดแรงดันเข้าทางด้านล่างของกระบอกดูดซับ และภายในมีการสเปรย์น้ำเข้ากระบอก ดูดซับทางด้านบน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สัมผัสกับน้ำ จะละลายเข้าไปในน้ำได้โดยตรง แก๊สที่เหลือจาก กระบวนการดูดซับจะมีสัดส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงหรือไบโอมิเทนในปริมาณที่สูงขึ้น

2. การดูดซับโดยการเปลี่ยนความดัน หรือ Pressure swing absorption; PSA เป็นกระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สมีเทนด้วยการเปลี่ยนความดัน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของของแข็งที่มีรูพรุน ที่บรรจุอยู่ในกระบอกดูดซับโดยอาศัยความแตกต่างของ แรงดัน ระบบจะดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไว้ที่พื้นผิววัสดุดูดซับได้ดีเป็นพิเศษ ส่วนไบโอมิเทน ที่ได้จะมีความเข้มข้นสูงขึ้น

3. การดูดซับด้วยสารเคมีโดยใช้สารละลายเอมีน หรือ Amine Absorption Process เป็นกระบวนการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายเอมีน ซึ่งถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในภาคอุตสาหกรรมที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระบบ เช่น อุตสาหกรรมที่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง, การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สธรรมชาติหรือแก๊สเชื้อเพลิง เป็นต้น โดยตัวอย่างสารละลายเอมีนที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้ Mono Ethanolamine (MEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{N}_2\text{H}$), Diethanolamine (DEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$) และ Methyl Diglycolamine (MDEA) กระบวนการนี้สามารถหมุนเวียนสารละลายเอมีนกลับมาใช้ได้ใหม่ จึงเป็นกระบวนการที่มีความน่าสนใจ ทั้งนี้ในการวิจัยจะศึกษาการใช้สารละลาย Monoethanolamine ในการดูดซับ หรือเรียกได้ว่า Mono Ethanolamine Absorption Process

4. การดูดซับด้วยวัสดุ โดยธรรมชาติแล้ว CH_4 มักจะผสมอยู่กับ CO_2 การกำจัด CO_2 จาก $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ ที่เป็นแก๊สผสมเป็นกระบวนการสำคัญในการปรับปรุงคุณภาพแก๊สมีเทน สำหรับซีโอไลต์จัดเป็นวัสดุจำพวก อินทรีย์โลหะหรือ (MOFs), คาร์บอน, molecular sieve และดินเหนียว วัสดุเหล่านี้ได้รับความสนใจอย่างมากในการศึกษาเพื่อที่ใช้เป็นตัวดูดซับแยกแก๊สผสมของ CO_2 และ CH_4 โดยพบว่า Na_x และ CaA เป็นสองตัวดูดซับที่ดีเยี่ยมสำหรับการแยกแก๊สที่มีส่วนผสม CH_4 50% และ 90% ตามลำดับ (Li และคณะ, 2013)

5. การแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน หรือ Membrane Separation เป็นการแยกแก๊สคาร์บอน-ไดออกไซด์โดยใช้เยื่อเลือกผ่าน ในกระบวนการจะมีการป้อนไบโอแก๊สเข้าทางด้านหนึ่งของเมมเบรน ซึ่งจะควบคุมความดันไว้ที่ P1 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผสมอยู่ในไบโอแก๊สจะเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน ไปยังอีกด้านหนึ่งซึ่งควบคุมความดันไว้ที่ P2 ทั้งนี้ระบบจะมีการควบคุมให้ความดัน P1 และ P2 มีค่าแตกต่างกัน เป็นผลทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนสามารถแยกออกจากกันได้ค่อนข้าง สมบูรณ์ (วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง, 2556)

1.3.7 การแยกแก๊สโดยใช้เมมเบรน

ปัจจุบันการใช้เมมเบรนในการแยกแก๊สเป็นเทคนิคที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก สามารถแยกแก๊สได้เมื่อปริมาตรแก๊สเริ่มต้นมีปริมาตรที่น้อยได้ อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีนี้เป็น เทคโนโลยีที่ใหม่ และมีการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่ดี (Rongwong และคณะ, 2012) โดยทั่วไปเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สจำเป็นต้องมีสมบัติดังนี้คือ มีฟิล์มสูง มีค่าสมรรถนะการเลือกต่อแก๊สสูง มีความแข็งแรง มีความเสถียรตัวทางเคมีและทางความร้อนที่ดี และราคาถูก (Maghsoudi และ Soltanieh, 2014).

CO_2 มักจะพบในแก๊สชีวภาพหรือไบโอแก๊สจากการย่อยแบบไม่ใช้ออกซิเจน การแยก CO_2 จาก CH_4 มีความสำคัญในกระบวนการทางอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีเมมเบรนที่เป็นแบบแผ่น และแบบ ท่อกลวงที่ใช้ถูกนำมาใช้เป็นกระบวนการแยกแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ต้นทุนการผลิตของ เมมเบรนต่ำเป็นที่น่าสนใจมากสำหรับงานอุตสาหกรรม กระบวนการผลิตคงที่และปรับได้ตามต้องการ อีกทั้งมีอายุการใช้งานนาน มีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ นอกจากนี้เมมเบรน มีความน่าสนใจสำหรับกระบวนการแยกแก๊ส CO_2 ที่อุณหภูมิสูง สำหรับเมมเบร

นแบบท่อใยกลวง พบว่ามีแนวโน้มการแยก CO_2 ในแง่ของฟลักซ์สูง สำหรับการวิจัยในอนาคตมีความพยายามที่จะพัฒนา เมมเบรนให้มีความคงทนมากขึ้นและมีประสิทธิภาพการทำงานที่ดีขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในการแยก CO_2 ในงานด้านต่างๆมากขึ้น (Zhang และคณะ, 2013)

1.3.7.1 ชนิดของเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊ส

เมมเบรนสำหรับแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แบ่งตามวัสดุที่นำมาใช้ทำเมมเบรนดังนี้ คือ เมมเบรนที่ทำจากวัสดุอินทรีย์ (Organic membranes) คือ พอลิเมอร์ (Polymer) และเมมเบรนที่ทำจากวัสดุอนินทรีย์ (Inorganic membranes) ประกอบด้วย โลหะ (Metals) คาร์บอน (Carbon) และเซรามิกส์ (Ceramics) อีกทั้งสามารถแบ่งออกเป็นเมมเบรนที่มีรูพรุนและแบบหนาแน่นสูง โดยที่เมมเบรนแบบมีรูพรุนนั้นจะอยู่บน ตัวรองรับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า เพื่อเพิ่มความแข็งแรง และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกแก๊ส ให้ดียิ่งขึ้นและจากข้อมูลวารสารต่างๆ พบว่าโดยทั่วไปแล้ว เมมเบรนแบบหนาแน่นสูงจะมีค่าสมรรถนะ การเลือกที่สูงกว่า ยกตัวอย่างเช่น สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ได้ถึงร้อยละ 99.99 (วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง, 2556) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีการพัฒนาเมมเบรนที่มีลักษณะแบบ หนาแน่นสูง เพื่อให้สามารถแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้เป็นอย่างดี

- เมมเบรนพอลิเมอร์

วัสดุพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊ส เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene) พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Polymethylmethacrylate) พอลิซัลโฟน (Polysulfone) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) (Midilli และ Dincer, 2007) โดยวัสดุที่ได้รับความสนใจ นำมาใช้เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์มากที่สุดอยู่ในกลุ่มของไฮเดรตซัลโฟเนตพอลิเมอร์ (Hydrated sulfonated polymer), ซัลโฟเนตฟลูออโรคาร์บอน (Sulfonated fluorocarbon, NAFION (ชื่อทางการค้า)) และโดยทั่วไปเมมเบรนพอลิเมอร์มีอุณหภูมิการทำงานที่ต่ำคือ ที่ประมาณ 100 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการนำเมมเบรนพอลิเมอร์ไปใช้งานยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรง และเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีที่ต่ำ ทำให้ไม่สามารถใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงและในสภาวะที่รุนแรงได้ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง จะเข้าใกล้อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นแก้วของพอลิเมอร์ (Glass transition temperature, T_g) โดย T_g ของ NAFION มีค่าประมาณ 105 องศาเซลเซียส ทำให้เมมเบรนสูญเสียน้ำ เมมเบรนเกิดการเสื่อมสภาพ โดยเกิดการบวมตัว (Swelling) หรือการอัดตัว (Compaction) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สลดลง อีกทั้งปริมาณ CO_2 จะสามารถทำปฏิกิริยากับเมมเบรนพอลิเมอร์ ก่อให้เกิดการลดความสามารถในการ แยกสารลดลงได้

- เมมเบรนโลหะ

โลหะที่นำมาใช้ผลิตเป็นเมมเบรนสำหรับแยกแก๊สสามารถเป็นได้ทั้งโลหะบริสุทธิ์ เช่น วาเนเดียม (V) แทนทาลัม (Ta) ไนโอเบียม (Nb) แพลตตินัม (Pt) หรือโลหะผสม (Alloys) เมมเบรนโลหะมีข้อดี คือ

เมื่อนำมาใช้งานจะไม่เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน เมมเบรนที่ทำจากโลหะ อาทิเช่น พลาเดียม จะมีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 300-700 องศาเซลเซียส ปัญหาสำหรับในการใช้งานเมมเบรนชนิดนี้คือ มีความเสถียรต่ำ เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคทำให้เกิดการแตกเปราะได้ง่าย อีกทั้งโลหะพลาเดียมมีราคาแพง ส่งผลให้เมมเบรนที่ผลิตได้มีราคาแพง จึงไม่สามารถนำไปใช้งานได้อย่างแพร่หลาย

- เมมเบรนเชิงประกอบ

สำหรับงานวิจัยนี้จะมีการผลิตเมมเบรนเชิงประกอบ โดยมีเมมเบรนที่เป็นชั้นรองรับ (Supporting membrane) และชั้นเลือกผ่านที่เป็นเมมเบรนซีโอไลต์ ทั้งนี้เนื่องจากเมมเบรนชนิดแรกที่เป็นเมมเบรน เซรามิกนั้น มีอุณหภูมิการทำงานในช่วง 600-900 องศาเซลเซียส และมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ทำจากวัสดุชนิดอื่น ๆ คือ มีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีที่ดี จึงสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ อีกทั้งยังมีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงสามารถนำไปใช้ในสภาวะที่มีองค์ประกอบของแก๊สผสมและpHต่างๆได้ แต่เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สที่ปนมา อาทิเช่น แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ เพื่อป้องกันปัญหานี้ จึงได้มีการเคลือบเมมเบรนด้วยซีโอไลต์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกมีรูพรุนระดับจุลภาค ทั้งยังมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (ศิรินุช, 2556) และปัจจุบันได้มีข้อมูลว่ามีการนำเอาซีโอไลต์ มาประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรม อย่างหลากหลาย

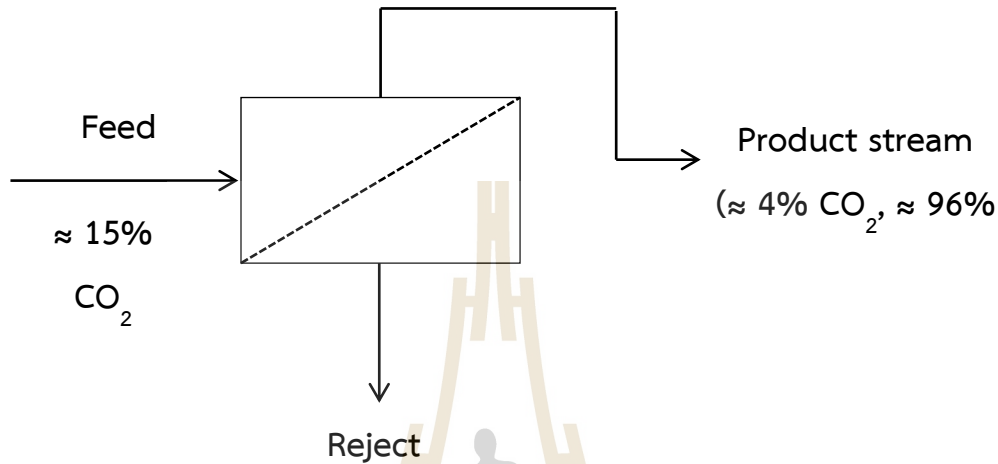
นอกจากนี้แล้ว พบว่า เมมเบรนซีโอไลต์เหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับการแยกแก๊ส เพราะมีความ เสถียรที่ความดันแก๊ส CO_2 สูง มีการระบายความร้อนและทนความร้อนได้ดี มีความคงตัวหรือ เสถียรภาพทางเคมี และมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดี โดยที่เมมเบรนชนิดนี้นั้น จะมีขนาดรูพรุนประมาณ 0.38 นาโนเมตร ที่มีค่าการเลือกผ่านระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) กับแก๊สมีเทน (CH_4) ที่สูง ทำให้เหมาะสมสำหรับ ในการคัดเลือกแก๊สผสมระหว่าง CO_2/CH_4 โดยที่ CO_2 จะแพร่กระจาย เข้าไปในรูพรุนเร็วกว่า CH_4 และสามารถดูดซับ กระจายตัวเข้าไปในเมมเบรนได้เร็วกว่า นอกจากนี้ จากวารสารต่างประเทศได้รายงานไว้ว่า เมมเบรน Sapo-34 ที่มีความยาว 5 เซนติเมตร เพื่อผลิตใช้สำหรับแยกแก๊ส CO_2 นั้น มีความสามารถแยกแก๊สดังกล่าวออกจาก CH_4 โดยมีการเลือกที่สูง ที่สภาวะความดัน 7 MPa ขึ้นไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเมมเบรนชนิดนี้ในการใช้เป็นเมมเบรน เลือกผ่านแก๊สผสมของไบโอแก๊สที่ได้

1.3.7.2 กลไกของเมมเบรนในการแยกแก๊ส

การแยกโดยการแพร่บนพื้นผิว (Surface-diffusion) เป็นการแยกที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุน แล้วเกิดการแพร่เคลื่อนที่ไปบนพื้นผิวของรูพรุนเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น โดยแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุนได้ดีกว่าจะสามารถซึมผ่านเมมเบรนออกมาได้มากกว่า (วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง, 2556)

แยกเมมเบรนมีข้อได้เปรียบกว่าเทคนิคอื่น เนื่องจากมีการใช้ค่าพลังงานต่ำเมื่อเทียบกับกระบวนการ แยกแก๊สแบบต่างๆ เช่น การดูดซับและการกลั่นที่อุณหภูมิต่ำ (Li และคณะ, 2015) สำหรับ

การแยกแก๊ส ด้วยเมมเบรนนั้นมีความท้าทายในการพัฒนาเมมเบรนให้มีประสิทธิภาพ นั้นไม่ใช่เรื่องง่าย จำเป็นต้อง อาศัยทักษะและความสามารถความชำนาญพอสมควร ทั้งนี้จะมีเมมเบรนแบ่งเป็นหลักๆ สำหรับการแยก แก๊สอยู่ 2 แบบ คือ ความสามารถในการเลือก CH_4 หรือ CO_2 ในกรณีการศึกษางานวิจัยนี้ จะเป็นแบบ CO_2 rejection (แสดงดังรูปภาพ 1)



รูปภาพ 1 ลักษณะการทำงานของเมมเบรนที่เป็นแบบ CO_2 rejection โดย (CO_2 -selective membranes)

1.3.8 การใช้ประโยชน์จากไบโอแก๊ส

รูปแบบการนำไบโอแก๊สไปใช้ประโยชน์เป็นพลังงานทดแทน มีอยู่ 3 ลักษณะ คือ การนำแก๊สชีวภาพ ไปใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานความร้อน หรือ การใช้รูปของความร้อนโดยตรง การนำแก๊สชีวภาพ ไปเผาไหม้ให้ความร้อนโดยตรงนั้น จะได้ประสิทธิภาพเชิงความร้อนสูง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหม้อ ต้มไอน้ำในโรงงาน สำหรับการนำไปใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับใช้ในโรงงาน หรือในกระบวนการผลิต นั้นมีการใช้ในรูปแบบของพลังงานร่วม โดยใช้ในการผลิตไฟฟ้าและให้ความร้อนกับกระบวนการผลิตร่วมกัน (แก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จะต้องมีปริมาณและคุณภาพมากพอ) การนำไบโอแก๊สไปใช้ยังเป็นการลดการปล่อย มลภาวะรวมถึงแก๊สเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อม และเพื่อลดค่าใช้จ่ายภายในโรงงานจากการใช้เป็นเชื้อเพลิง ดังกล่าวข้างต้น และช่วยรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อม อีกทั้งในด้านพลังงานทดแทนก่อให้เกิดประโยชน์ โดยไบโอแก๊สที่ผลิตได้ มีคุณสมบัติ เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถทดแทนพลังงานเชื้อเพลิง จากแหล่งอื่น ๆ เช่น ฟืน ถ่าน น้ำมัน ไฟฟ้า เป็นต้น และยังสามารถประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์ได้อีกด้วย

สำหรับโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการผลิตไบโอแก๊ส เมื่อเปรียบเทียบกับกำจัดการขยะรูปแบบอื่นๆ พบว่ามีข้อได้เปรียบอย่างมาก ทั้งในด้านการประหยัดพื้นที่ และมีการหมุนเวียนไบโอแก๊สที่ผลิตได้ เพื่อกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งนับเป็นแนวทางการจัดการด้านเศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อมที่ยั่งยืน ทั้งนี้ไบโอแก๊ส

จัดเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล จึงเป็นการเพิ่มเสถียรภาพด้านการจัดหาพลังงาน

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาพัฒนาการผลิตเมมเบรนซีโอไลต์สำหรับการปรับปรุงคุณภาพไบโอแก๊สเพื่อให้ได้ไบโอมีเทนสำหรับ การผลิตกระแสไฟฟ้าภายในโรงงาน
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆ เช่น ความดัน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊ส ที่มีผลต่อกระบวนการแยกแก๊ส
3. ออกแบบระบบในการแยกแก๊ส อาทิเช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไบโอแก๊ส และมีการเชื่อมต่ออุปกรณ์ต่างๆเพื่อนำแก๊สที่แยกมาได้นี้ไปใช้ประโยชน์ต่อไป
4. ศึกษาและพัฒนาเครื่องต้นแบบในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอแก๊ส และเมมเบรนซีโอไลต์ เพื่อให้สามารถต่อยอดในระดับการผลิตที่ใหญ่ขึ้นได้ต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้เพื่อเป็นการวิจัยและพัฒนา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของไบโอแก๊สจากโรงงานแป้งมันสำปะหลัง ให้มีคุณภาพมากยิ่งขึ้น โดยได้ผลผลิตเป็นแหล่งพลังงานราคาถูกสำหรับภาคการเกษตรและอุตสาหกรรม ต่อไป อีกทั้งสามารถนำเมมเบรนซีโอไลต์ที่ผลิตได้มาประยุกต์ใช้ในงานที่หลากหลายเพราะสามารถปรับปรุง สมบัติของซีโอไลต์ได้ตามวัตถุประสงค์ของการใช้งาน เพื่อประโยชน์ในเรื่องของต้นทุนการผลิตที่มีราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และสำหรับเมมเบรนซีโอไลต์ที่ผลิตได้สามารถเพิ่มปริมาณการผลิตขยายสู่ ระดับใหญ่ต่อไปได้ การสร้างองค์ความรู้ให้กับภาคอุตสาหกรรม นอกจากนี้กระบวนการจัดสร้าง อุปกรณ์และระบบต่างๆจะสามารถประยุกต์ใช้ ในงานสำหรับการแยกแก๊สที่ใกล้เคียงกัน และได้เทคโนโลยี ที่ผลิตขึ้นได้เองและเครื่องต้นแบบที่สร้างขึ้นภายในประเทศ ก่อให้เกิดความยั่งยืน นอกจากนี้การวิจัยมีการนำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกออกมาจะระบบไปใช้ในกระบวนการผลิตกรดซัคซินิค ในห้องปฏิบัติการ เพื่อเป็นสารในการผลิตพลาสติกชีวภาพต่อไป

สำหรับด้านงานวิชาการนั้นในการผลิตเมมเบรนพร้อมระบบการแยกไบโอแก๊สนี้ ถือได้ว่า ก่อให้เกิด ชิ้นงานหรือสิ่งประดิษฐ์ใหม่ นำไปสู่การขอจดสิทธิบัตรได้ อีกทั้งทั่วโลกในกระบวนการศึกษาวิจัยนั้นทำให้ได้ ผลการทดลองเพื่อนำไปเผยแพร่ในที่ประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและนานาชาติที่มี impact factor ทั้งยังสามารถเขียนลงในวารสารต่างประเทศเพื่อเผยแพร่ต่อไปได้ โดยคาดว่าจะตีพิมพ์ได้ในวารสาร อาทิเช่น Biochemical Engineering Journal, Membrane Science ที่เกี่ยวข้องกับ งานด้านแยกสารด้วยเมมเบรน และการคำนวณค่าการแยกต่างๆในระบบ ซึ่งผู้วิจัยได้มีการตีพิมพ์ ลงใน วารสารดังกล่าว ทำให้มีความรู้และประสบการณ์พอสมควร ส่งผลให้งานวิจัยนี้สามารถเผยแพร่ผลงานได้ ตามแผนที่วางไว้

1.6 แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย

โครงการจะก่อให้เกิดองค์ความรู้ที่มี ประโยชน์ สามารถนำโครงการดังกล่าวออกสู่เชิงพาณิชย์ได้ โดยอาจอยู่ในลักษณะของการเป็นที่ปรึกษา โครงการในระดับโรงงานอุตสาหกรรม และเพื่อสามารถเผยแพร่ต่อกลุ่มเป้าหมาย เป็นที่สนใจของโรงงาน อุตสาหกรรม อาทิเช่น โรงงานอุตสาหกรรมต่างๆที่มีการบำบัดน้ำเสีย และเกิดไปโอแก๊สที่มีแก๊สผสมอยู่ และจำเป็นต้องแยกออกเพื่อปรับปรุงคุณภาพของแก๊สมีเทน เป้าหมายของผลลัพธ์จากงานวิจัยนี้ คือ สามารถผลิตไปโอมีเทนได้ที่ความบริสุทธิ์มากกว่า 95% โดยใช้อุปกรณ์ต้นแบบสำหรับการแยกแก๊ส CO₂ ออกไป เพื่อนำไปโอมีเทนที่ผลิตได้นั้นไปใช้สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าและงานด้านต่างๆ จะเป็นอีกทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าผลผลิต อาจมีการร่วมกันระหว่างโรงงานอุตสาหกรรมกับมหาวิทยาลัยเพื่อให้ เกิดการนำไปใช้ได้จริง และพัฒนาต่อยอดระบบการผลิตต่อไปในอนาคต

ทั้งนี้ผู้วิจัยได้มีการสำรวจและสอบถามจากโรงงานแป่งมันสำปะหลัง และได้ข้อมูลว่าหากมีการแยก แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจาก ไปโอแก๊สที่ผลิตได้นั้น จะทำให้เกิดประโยชน์และเป็นที่ต้องการเป็นอย่างมาก งานวิจัยนี้จึงตอบโจทย์ดังกล่าวได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้โรงงานอุตสาหกรรมแล้วนั้น ยังมีประโยชน์ ต่อหน่วยงานราชการ ชุมชนต่างๆที่มีปัญหาและต้องการปรับปรุงคุณภาพไปโอแก๊ส ซึ่งการแก้ปัญหานี้ได้ จะเกิดประโยชน์ด้านพลังงานเป็นอย่างมาก ลดการใช้จ่ายพลังงานโดยรวมของประเทศ สามารถพึ่งพาตนเอง ด้านพลังงาน เป็นแนวทางการพัฒนาอย่างยั่งยืนในระดับชุมชน อุตสาหกรรม และภูมิภาคต่อไปได้

บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 ขอบเขตของโครงการวิจัย

นักวิจัยได้ทำการวิจัยก่อนหน้านี้นี้เรื่อง “การพัฒนาเมมเบรนเซรามิกชนิดที่อกลวงสำหรับการกำจัดน้ำออกจากสารละลายเอทานอลและการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดซัคซินิกที่ได้จากน้ำหมัก” โดยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ที่เป็นลักษณะโครงการ ที่ใกล้เคียงกัน และจากการวิจัยดังกล่าวทำให้ได้ผลเป็นที่น่าพอใจ เพียงพอที่จะประยุกต์ใช้ในการ แยกสารอื่นๆ งานวิจัยนี้จึงได้ต่อยอดขึ้นมาและพัฒนาให้คุณภาพของเมมเบรนมีประสิทธิภาพมากขึ้น เป้าหมายหลักของโครงการวิจัย คือ การพัฒนาเมมเบรน ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าเมมเบรนจาก ต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง ทั้งยังสามารถลดต้นทุนการผลิตในการนำเข้าเทคโนโลยีได้อีกทางหนึ่ง และจากการ ที่ได้ศึกษามา พบว่า เสถียรภาพความร้อนและสารเคมีของเมมเบรนเซรามิก จะสูงกว่าเยื่อจำพวกพอลิเมอร์ จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับ เพื่อรองรับชั้นเมมเบรนซีโอไลต์ ที่มีประสิทธิภาพในการแยก แก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สมีเทน (CO_2/CH_4) จากไบโอแก๊ส ที่ได้จากระบบบำบัดน้ำเสีย จากโรงงานแป่งมันสำปะหลัง ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการพัฒนาเมมเบรนดังกล่าว เพื่อให้มีประสิทธิภาพตาม วัตถุประสงค์

ส่วนใหญ่การศึกษาเมมเบรนเชิงประกอบเน้นไปที่การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจาก แก๊สมีเทน (CH_4) ในงานวิจัยนี้จะมีการพัฒนาเมมเบรนเชิงประกอบสำหรับการแยก CO_2 ออกจาก CH_4 ที่เป็นแก๊สผสมในไบโอแก๊สที่ผลิตได้จากการบำบัดน้ำเสีย จากโรงงานแป่งมันสำปะหลังในจังหวัดนครราชสีมา เมมเบรนเชิงประกอบอาทิเช่น Sapo-34 มีโครงสร้างเป็น silicoaluminophosphate ที่มีองค์ประกอบเป็น $6\text{Al}_y\text{P}_z\text{O}_2$ ที่ $x = 0.01-0.98$, $y = 0.01-0.60$, $z = 0.01-0.52$ อีกทั้ง Sapo-34 และ ZIP-8 เป็นชนิดของเมมเบรนที่มีความเหมาะสม ในการแยกแก๊สเป็นอย่างมาก โดยมีรายงานจากวารสารต่างๆที่ รายงานการศึกษาในการแยกสารผสม CO_2/CH_4 ด้วยเหตุนี้เมมเบรนซีโอไลต์จึงเหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับนำมาใช้ในการแยกในงานวิจัยนี้ (Li และ คณะ, 2004)

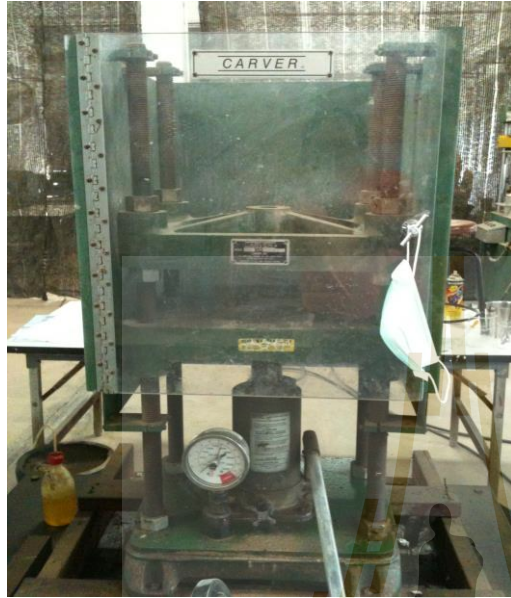
2.2 อุปกรณ์และสารเคมี

สำหรับอุปกรณ์และสารเคมีสำหรับการดำเนินงานวิจัยพร้อมทั้งเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ มีอยู่แล้วบางส่วน ณ อาคารปฏิบัติการศูนย์เครื่องมือ 10 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และทำวิจัยบางส่วนที่สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

2.3 ผลิตเมมเบรนซีโอไลต์

โดยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็นสองด้านใหญ่ ๆ คือ การพัฒนาระบบการแยกผลิตภัณฑ์ และการพัฒนา เมมเบรนแบบต่างๆ ผู้วิจัยถือเป็นผู้เชี่ยวชาญด้านพลังงานทดแทน โดยมีการควบคุมการดำเนินโครงการ ทั้งหมด มีการออกแบบงานวิจัยเพื่อให้โครงการมีกรอบที่ชัดเจนตรงตามวัตถุประสงค์ งานวิจัยนี้

ถือ เป็นงานต่อยอดจาก โครงการวิจัยก่อนหน้าที่มีการผลิตเมมเบรนซีโอไลต์สำหรับการแยกสารอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งผู้วิจัยทำได้ประสบความสำเร็จมาแล้ว ทำให้สามารถดำเนินการต่อไปในแนวโน้มที่จะเกิดประสิทธิภาพ และผลลัพธ์ที่ดี



รูปภาพ 2 เครื่องมือในการขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับ

งานวิจัยนี้จะมีการดำเนินการ ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาคารปฏิบัติการเครื่องมือ 10 โดยที่ครุภัณฑ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆอยู่ในอาคารดังกล่าว ทำให้มีความสะดวกในการปฏิบัติงานวิจัย อีกทั้งการขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับสำหรับงานวิจัยนี้ ได้มีการใช้เครื่องมือจากภาควิชาวิศวกรรมเซรามิค สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่มีอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆสำหรับการขึ้นรูปเมมเบรนได้อย่างมีประสิทธิภาพ (รูปภาพ 2) มีความพร้อมในการใช้งานเป็นอย่างมาก โดยครุภัณฑ์ที่มีอยู่เหล่านี้ จะมุ่งเน้นความปลอดภัยในการดำเนินงานระบบการวิเคราะห์ที่ได้มาตรฐาน ทำให้สนับสนุนสำหรับ ใช้ในงานวิจัยนี้ ให้มีการควบคุมที่ดีและมีคุณภาพด้วยครุภัณฑ์ที่ทันสมัย

อีกทั้งมีการแลกเปลี่ยนทางวิชาการ มีโครงการความร่วมมือกันกับผู้เชี่ยวชาญจากประเทศเยอรมัน คือ Prof. Dr. Juergen Rarey จาก Carl von Ossietzky University of Oldenburg ที่เป็นผู้มีความรู้ ความสามารถ ทำให้สามารถให้คำปรึกษาและช่วยเหลือในการศึกษาวิจัยในการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ในการคำนวณค่าตัวแปรต่างๆ และการออกแบบระบบ ทำให้มีความรู้เกี่ยวกับ หลักเคมีพื้นฐาน โดยเน้นไปที่สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic) ขณะเดียวกันยังจะได้เรียนรู้ถึงการ ใช้โปรแกรม แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เบื้องต้นเช่น โปรแกรม Aspen Plus หรือ CHEMCAD ในการคำนวณหาค่าทาง เทอร์โมไดนามิกส์ต่าง ๆ เช่น Activity coefficient, เอ็นโทรปีของระบบ เป็นต้น

2.3.1 การขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับ

โดยหน้าที่ของแผ่นรองรับนี้จะทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงกับเมมเบรนเท่านั้น แต่จะไม่ทำหน้าที่ ในการแยกแก๊ส โดยงานวิจัยส่วนแรกได้ทำการพัฒนาสูตรของสารเคลือบ (coating layer) ที่มีสมบัติเป็น molecular sieve เพื่อทำการเคลือบลงบนชั้นรองรับหรือ supportive layer โดยได้ทำการคัดเลือก ดินขาวจากจังหวัดระนอง (รูปภาพ 3) มาทำการขึ้นรูปโดยใช้กระบอกดัดด้วยเครื่องกด ที่แรงอัด 10,000 ปอนด์ จากนั้นนำไปเผาในเตาอบที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มขึ้น ของอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที) ซึ่งจะได้เป็นแผ่นรองรับที่มีลักษณะเป็นท่อ (Tubular) และมีขนาด ของรูพรุน ประมาณ 0.1-0.2 ไมครอน



รูปภาพ 3 ผงดินขาวจากระนอง

2.3.2 การสังเคราะห์เม็ด SAPO-34 seeds

เม็ด SAPO-34 seeds เตรียมจากด้วยองค์ประกอบโมลของ Al_2O_3 1.0: 2.0 P_2O_5 : 0.6 SiO_2 : 4.0 TEAOH: 150 H_2O ในการสังเคราะห์ Aluminum isopropoxide หรือ $(\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ เริ่มจากผสมสารประกอบข้างต้น กับน้ำปราศจากไอออนหรือน้ำ DI และกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมกรด phosphoric (H_3PO_4 , Sigma- Aldrich 85% โดยน้ำหนัก) และกวนต่ออีก 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Ludox AS-40 colloidal silica (40 โดยน้ำหนัก) กวนต่ออีก 3 ชั่วโมง และเติม Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH, Aldrich 35% โดยน้ำหนักสารละลาย) จากนั้นสารละลายนี้ถูกกวนค้างคืนที่อุณหภูมิ ประมาณ 22 องศาเซลเซียส จะได้เป็นเจลซึ่งเจลจะนำไปเข้าเครื่องนึ่งความดันและทำให้ร้อนในเตาไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำไปปั่นเหวี่ยง 3,300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที และนำไปล้างด้วยน้ำ DI ทำให้เกิดลักษณะเป็นเม็ด ทำกระบวนการดังกล่าวข้างต้นจำนวน 3 ครั้ง จากนั้นตากตะกอน แล้วนำไปอบค้างคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้เม็ด SAPO-34 ตามต้องการ (Shiquang และคณะ, 2010)

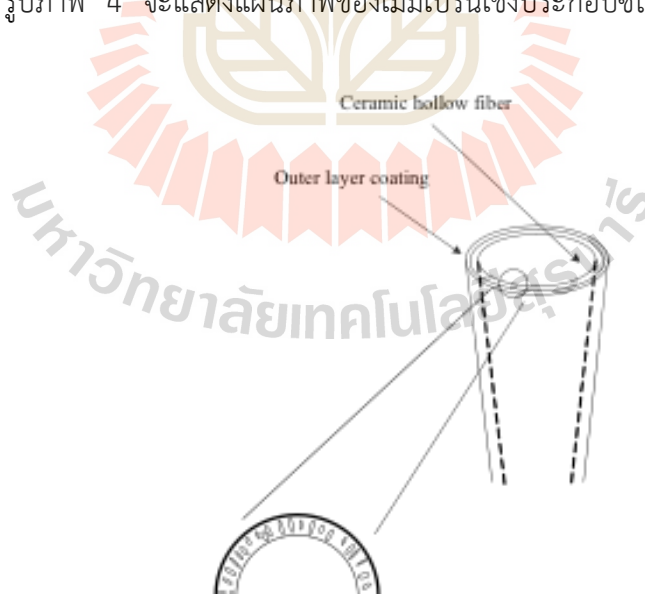
2.3.3 การเตรียมเจลสำหรับชั้นรูปเมมเบรน

เพื่อเตรียมเจลจะทำการผสม $\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ กับน้ำ DI พร้อมกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติม H_3PO_4 ลงไปในเจลและกวนอีก 2 ชั่วโมงกวน จากนั้นเติม Ludox AS-40 colloid silica กวนอีก 3 ชั่วโมง และเติม TEAOH (35% โดยน้ำหนักสารละลาย) จากนั้นก็เพิ่ม DPA (Acros 99%) หลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไป และเจลถูกกวนโดยควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ 45-50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 วันก่อนที่นำไปผลิตเมมเบรน

2.3.4 การเตรียมเมมเบรนชนิด SAPO-34 membranes

จากนั้นจะทำการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกของซีโอไลต์ลงบนผิวหน้าของชั้นรองรับ โดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ (dip-coating technique) และนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างเมมเบรนด้วยน้ำสะอาดและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมมเบรนจะถูกนำมาเผาอีกรอบเพื่อความแข็งแรง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงสุดท้ายจึงทำให้เย็นลงโดยการระบายความร้อน ซึ่งเหตุผลหลักของการทำเมมเบรนแบบ composite คือชั้นรองรับที่เป็นแบบรูพรุนจะมีหน้าที่ในการให้ความแข็งแรงแต่เพียงอย่างเดียว ส่วนชั้นคัดเลือกล้วนจะมี ความบางมาก ส่งผลทำให้เกิดการถ่ายเทมวลมีค่าสูงมาก

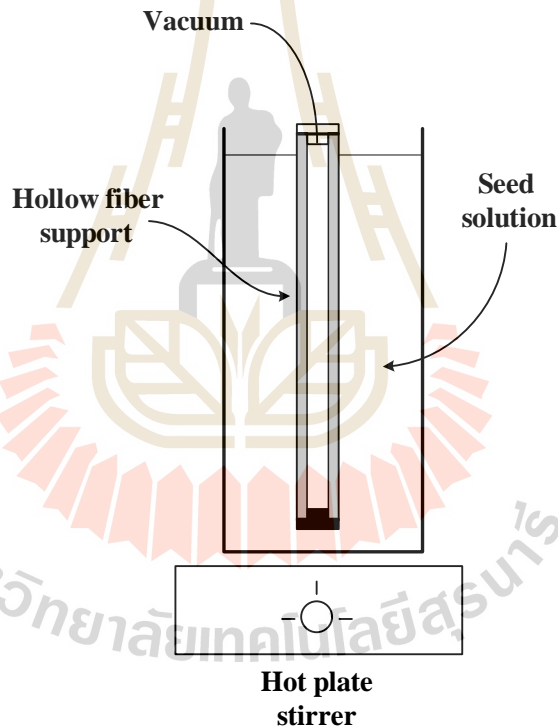
โดยทั่วไปแล้วการเตรียมเมมเบรนชั้นรองรับที่เป็นเซรามิกนั้น เริ่มต้นด้วยการผลิตเมมเบรนแบบท่อ (Tubular) ให้มีที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ประมาณ 40% จากนั้นจะใช้เทคนิคการเคลือบบางๆ ด้วยสารละลาย ซีโอไลต์ รูปภาพ 4 จะแสดงแผนภาพของเมมเบรนเชิงประกอบซีโอไลต์ที่มีการเคลือบด้านนอก



รูปภาพ 4 แผนภาพของเมมเบรนเชิงประกอบซีโอไลต์ที่มีการเคลือบด้านนอก โดยที่ชั้นในเป็นเมมเบรนเซรามิกที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เคลือบด้วยชั้นนอกที่เป็นเมมเบรนซีโอไลต์

2.3.5 การผลิตเมมเบรนคอมโพสิตที่มีการเคลือบชั้นเลือกผ่านของสารละลายซีโอไลต์บนเมมเบรนเซรามิก

บนพื้นผิวด้านบนและแบบตัดขวางของเมมเบรนที่ทำได้ผลิตได้นั้น จะทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อเปรียบเทียบกับความสามารถ ในการแยกแก๊สในการทดลอง สำหรับท่อเซรามิกเมมเบรนคอมโพสิตนั้นมีข้อได้เปรียบกว่าเยื่อแผ่น แบบโดยเฉพาอย่างยิ่งจะมีพื้นผิวเมมเบรนที่สูงขึ้นต่อหน่วยปริมาตร ในงานวิจัยนี้ดินขาว ที่ใช้สำหรับผลิต เมมเบรนเซรามิกของชั้นรองรับนั้น มีขนาดของรูพรุนที่เล็กมาก คือ ประมาณ 8-10 มิลลิเมตร และมี ขนาดความยาว 10 เซนติเมตร จากนั้นนำไปเคลือบชั้นเลือกผ่านโดยปลายด้านหนึ่งของท่อจะถูก ปิดและ ด้านอื่น ๆ ที่จะเชื่อมต่อกับปั๊มสุญญากาศ สารละลายซีโอไลต์จะซึมเข้าไปในด้านในของท่อเซรามิก ภายใต้ สภาวะความร้อน (hydrothermal synthesis) แสดงดังรูปภาพ 5



รูปภาพ 5 A dip-coating technique สำหรับการเคลือบซีโอไลต์ลงบนเมมเบรนเซรามิกที่เป็นแบบมีรูพรุน (Sato and Nakane, 2007)

ขั้นตอนการเคลือบผิวซีโอไลต์มีการเคลือบทั้งด้านในและด้านนอกโดยใช้เทคนิค dip-coating technique หรือเทคนิคการจุ่มเคลือบ (แสดงดังภาพด้านล่าง) สารละลายที่จะทำการเคลือบจะถูกวาง ในภาชนะแก้ว เครื่องกวนและให้ความร้อน (Hot plate stirrer) จะควบคุมอุณหภูมิของสารละลายนั้น ในการ

เคลื่อนจะมีการแปรผันด้านต่างๆ เช่น อุณหภูมิ, เวลาที่บ่มอยู่ในน้ำและสภาพสุญญากาศ ตามลำดับ และทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาและประสิทธิภาพของเมมเบรนที่ได้ ณ สภาวะต่างๆกัน

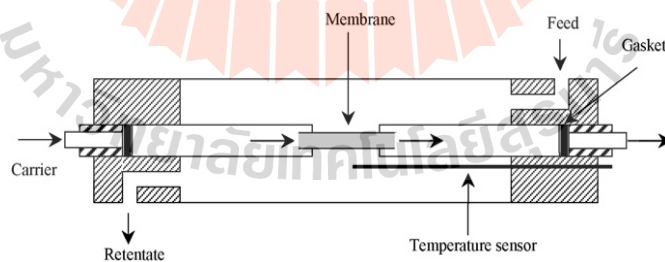
2.4 การวิเคราะห์ลักษณะของเมมเบรน

เมล็ดและคริสตัลที่เกิดรวบรวมจากด้านล่างของหลอดในระหว่างการสังเคราะห์เมมเบรนถูกนำมา วิเคราะห์ ด้วยเครื่อง X-ray diffraction ที่ 30 kV และ 25 mA ด้วยการฉายรังสี $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda/41.54059\text{\AA}$) เมมเบรน SAPO-34 จะถูกทำให้แตก เพื่อทำการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Shiguang และคณะ, 2010)

ค่า isotherms ของการดูดซับแก๊ส ถูกวัดโดยใช้ระบบ home-built adsorption ที่สามารถวัดปริมาณไนโตรเจน (N_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูงพิเศษ (99.999% Airgas) และ มีเทน หรือ CH_4 (99.999% Airgas) ผลึกของ SAPO-34 (ประมาณ 0.20 กรัม) อบที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นฮีเลียมถูกนำมาใช้ในการปรับค่ามาตรฐาน (Calibrate) สำหรับการดูดซับผลผลิตดังกล่าว หลังจาก การปรับค่ามาตรฐานแล้วระบบจะมีการสลับ N_2 หรือ CH_4 ถูกนำไปยังเซลล์ตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลง ความดันจะเกิดขึ้นระหว่างนี้ ซึ่งสามารถวัดค่าความดันเพื่อนำไปคำนวณค่าปริมาณการดูดซับแก๊ส ณ สภาวะสมดุล ที่ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงความดันที่เกิดขึ้น

2.5 โหมดูล

โหมดูลของเมมเบรนมีลักษณะเป็นทรงกระบอก (Tubular) (รูปภาพ 6) สารป้อนหรือ feed จะมีช่องให้แก๊สไหลผ่านเข้าไป เพื่อไหลผ่านเมมเบรน โดยที่แก๊สผสมนี้จะมีแรงผลักดัน driving force และมีช่องออกของแก๊ส ที่เรียกว่า retentate แยกออกไป ทั้งนี้มีการควบคุมอุณหภูมิในการทดลองอยู่ที่ 30 องศาเซลเซียส โดยมีตัววัดอุณหภูมิอยู่ในโหมดูล เพื่ออ่านค่าอุณหภูมิตามต้องการและต่อเนื่อง



รูปภาพ 6 ลักษณะโหมดูลเมมเบรน (Mirfendereski และคณะ,2008)

2.6 การแยกและการซึมผ่านของ CO_2 และ CH_4

CO_2 และ CH_4 ที่เป็นแก๊สเดี่ยวและแก๊สที่ผสมกันจะถูกนำมาศึกษาการซึมผ่านของแก๊สผ่านเมมเบรน โดยศึกษาในด้านการแปรผันของอุณหภูมิ ความดันของสารป้อน และค่าการลดความดันลงในระบบ

โดยจะทำการติดตั้งเมมเบรนในโมดูลที่ทำจากสแตนเลสที่ปิดผนึกส่วนท้ายด้วยการใช้โอริงซิลิโคน ความดันใน แต่ละด้านของเมมเบรนสามารถควบคุมหรือตั้งค่าได้อย่างอิสระ จะมีการใช้ mass flow meter ควบคุมการ ผสม CO₂ บริสุทธิ์และแก๊ส CH₄ ในอัตราส่วนที่ต้องการ โดยใช้อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที ความดันของแต่ละด้านของเมมเบรนจะมีการควบคุมตามต้องการที่สามารถทำได้อยู่ในช่วงค่าระหว่าง 84 ถึง 770 กิโลปาสคาล เพื่อดำเนินการแยกแก๊สที่อุณหภูมิสูง ระบบท่อโมดูลของเมมเบรนจะมีการห่อหุ้มด้วย เทปความร้อนและฉนวนกันความร้อนเพื่อดำเนินการแยกแก๊สต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง โมดูลเมมเบรนและระบบ ท่อต่างๆจะวางลงหรือจุ่มลงในอ่างที่มี ethyl glycol ต่อ น้ำ ในอัตราส่วน 50 / 50 อุณหภูมิต่ำสุด ที่ทำการศึกษาคือที่ -20 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบของสารป้อน (feed), retentate และ ด้าน permeate จะทำการตรวจวัดหลังจากเข้าสู่สถานะคงที่แล้ว โดยใช้เครื่อง Gas chromatography หรือ GC ที่มีตัวตรวจวัด (detector) เป็นแบบ thermal conductivity detector และเป็นคอลัมน์วิเคราะห์แบบ pack column อุณหภูมิที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างนี้ จะมีการตั้งอุณหภูมิของ oven, หัวฉีด (injector) และ ตัวตรวจวัด (detector) ที่ 40, 50 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

การศึกษาความคงทนหรือความอยู่ตัวของเมมเบรนนั้นสามารถทำได้โดยการทดสอบการไหลของ แก๊สผสม CO₂ / CH₄ mixture อย่างต่อเนื่องผ่านเมมเบรนเป็นเวลาหลายวัน สำหรับเมมเบรนเซรามิกที่เป็น เมมเบรนชั้นรองรับนั้น ทดสอบโดยใส่ในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และเก็บไว้ประมาณ 60 วัน จากนั้นนำกลับมาใช้ใหม่ และเปรียบเทียบดูประสิทธิภาพการทำงานของเมมเบรน สำหรับการแยกแก๊ส แบบเดิม (Li และคณะ, 2004)

ค่าการเลือกผ่าน (selectivity หรือ permselectivity) คือ อัตราส่วนของค่าฟลักซ์ของแก๊สเดี่ยว

$$\alpha_{i/j}^{\text{ideal}} = \frac{J_i^{\text{single}}}{J_j^{\text{single}}}$$

สำหรับแก๊สผสม ค่าซึมผ่าน (permeance) ของแก๊สชนิดหนึ่ง (i) คือ P_i ได้จาก

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p_{\ln,i}}$$

$$J_i = J_{\text{total}} x_{p,i}$$

$$\Delta p_{\ln,i} = \frac{(p_{f,i} x_{f,i} - p_{p,i} x_{p,i}) - (p_{r,i} x_{r,i} - p_{p,i} x_{p,i})}{\ln[(p_{f,i} x_{f,i} - p_{p,i} x_{p,i}) / (p_{r,i} x_{r,i} - p_{p,i} x_{p,i})]}$$

โดยที่ J_{total} คือ ค่าฟลักซ์ทั้งหมดที่ผ่านเมมเบรน ณ สถานะคงที่ p_{f,i}, p_{r,i} และความดันบางส่วน (partial pressure) และ x_{f,i}, x_{r,i}, x_{p,i} คือ ความเข้มข้นโมลของแต่ละส่วนผสม i ในสารป้อน (feed), retentate และด้าน permeate ตามลำดับ ค่าความสามารถในการแยกแก๊ส หรือ α คือ อัตราส่วนของ permeance ของแก๊สผสม

2.7 สารตั้งต้น และหัวเชื้อจุลินทรีย์

กากมันสำปะหลังในงานวิจัยนี้ได้รับจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง และน้ำกากส่าได้รับจากโรงงานผลิตเอทานอล ในจังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย หลังจากได้กากมันสำปะหลังมา กากมันจะถูกนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยบดละเอียดจนขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร น้ำกากส่าจะถูกนำมาใช้โดยตรงโดยไม่ต้องบำบัด กากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าถูกเก็บในห้องเย็นอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสก่อนนำมาใช้ หัวเชื้อจุลินทรีย์ในงานวิจัยนี้ได้รับมาจากส่วนบำบัดน้ำเสียแบบระบบยูเอเอสบี (UASB) ของโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง หัวเชื้อจุลินทรีย์จะถูกเก็บไว้ในอุณหภูมิ mesospheric 1 สัปดาห์ภายใต้สภาวะไร้อากาศเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผลิตไบโอแก๊ส จุดเด่นของหัวเชื้อจุลินทรีย์ในงานวิจัยนี้คือ มี pH และความแตกต่างของไบคาร์บอเนตที่เหมาะสม แสดงให้เห็นถึงหัวเชื้อนี้มีการควบคุม pH ที่เหมาะสม และสามารถลดการสะสมของกรดไขมันระเหยได้ในกระบวนการกระบวนการย่อยสลายแบบไร้อากาศ

2.8 การออกแบบการทดลองการผลิตไบโอแก๊ส

ถังหมักที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีขนาด 60 ลิตร ถังหมักในงานวิจัยนี้ใช้ถังพลาสติกโพลีเอททิลีน และประกอบด้วย วาล์วน้ำเข้า, วาล์วเก็บตัวอย่างน้ำ, วาล์วเก็บตัวอย่างแก๊ส และวาล์วเก็บแก๊ส ก่อนเริ่มกระบวนการหมัก จะทำให้ถังหมักเป็นระบบไร้อากาศโดยการเติมแก๊สไนโตรเจนลงในถัง เป็นเวลา 10 นาที โดยที่การทดลองทั้งหมดจะต้องอยู่ในสภาวะ mesophilic (35 ± 1 °C) การเก็บตัวอย่างไบโอแก๊สจากถังหมักเก็บโดยให้เทคนิคการแทนที่น้ำ ในแต่ละถังหมักจะเติมสารตั้งต้นความเข้มข้น 10 กรัม (ของแข็งระเหยต่อลิตร) เท่าๆกัน ในอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อหัวเชื้อจุลินทรีย์คือ 1:1 อัตราส่วนนี้ถูกเลือกมาจากการงานวิจัยที่ผ่านมา ในแต่ละถังจะถูกเติมอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าที่ต่างกันคือ 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1 และ 0:1 ตามลำดับ ในแต่ละสภาวะจะถูกทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

2.9 การวิเคราะห์

ของแข็งรวม (Total solid), ไนโตรเจนรวม (Total Kjeldahl nitrogen), ความแตกต่าง, ของแข็งระเหย (Volatile solid), ความเป็นกรดต่าง, ความชื้น, แอมโมเนียไนโตรเจน และกรดไขมันระเหยได้ ถูกวัดโดยวิธีพื้นฐาน ระดับคาร์บอนรวมและไนโตรเจนรวมถูกวัดโดยเครื่อง CHN628 Series Elemental Determinator (LECO, CHN628, USA) เพื่อนำมาหาอัตราส่วน คาร์บอนต่อไนโตรเจน ปริมาณของเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน ถูกวัดโดยวิธี Van Soest องค์ประกอบของไบโอแก๊สถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊ส (Geotech, Biogas 5000, USA)

บทที่ 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

3.1 คุณสมบัติของวัตถุดิบและ yield ของแก๊สชีวภาพ

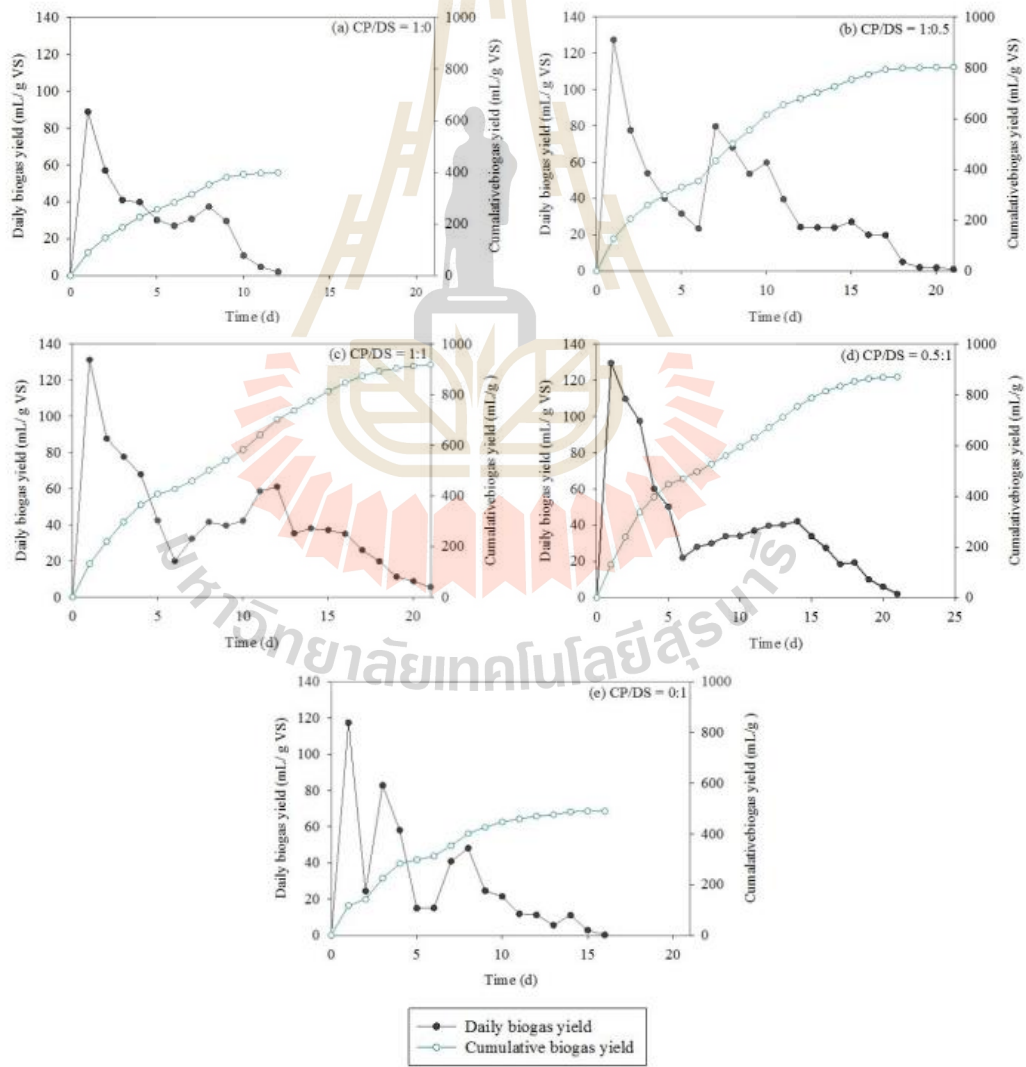
ตาราง 3 แสดงคุณสมบัติของถังหมักในอัตราส่วนกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าที่ต่างกัน ในงานวิจัยนี้อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนมีค่าระหว่าง 118.68 ถึง 16.86 เมื่ออัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนอยู่ที่ 20 ถึง 25 จะไม่มีความเสี่ยงที่จะเกิดความเป็นกรดสูงเนื่องจากมีความสมดุลของสารอาหารที่เหมาะสมในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ ในงานวิจัยนี้อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าที่เหมาะสมที่สุดคืออัตราส่วน 0.5:1 (อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน = 23.4) แต่ในส่วนของ การผลิตแก๊สชีวภาพที่สูงที่สุด (74.57%) พบได้ในถังหมักที่ใช้อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าที่ 1:1 แต่ทั้งหมดนี้ยังไม่ใช่อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่เหมาะสม ผลจากการทดลองชี้ให้เห็นว่าอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่เหมาะสมสำหรับการหมักแบบไร้อากาศจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัตถุดิบและหัวเชื้อจุลินทรีย์ด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Panichnumsin และคณะที่ทำการวิจัยการหมักแบบ co-digestion โดยใช้กากมันสำปะหลังและมูลสุกร ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่ 33 สามารถผลิตแก๊สมีเทนสูงถึง 41 เปอร์เซ็นต์

ตาราง 3 แสดงปริมาณของแก๊สมีเทนในกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพในทุกอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่า

| Parameters | CP/DS ratio (base on VS) | | | | |
|------------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1:0 | 1:0.5 | 1:1 | 0.5:1 | 0:1 |
| Cumulative methane yield (mL/g VS) | 212.64 | 551.46 | 685.10 | 674.10 | 333.06 |
| Methane content (%) | 56.78 | 68.64 | 74.57 | 71.96 | 66.39 |
| NH ₄ -N _{in} (mg/L) | 334.43 | 349.72 | 360.86 | 357.33 | 345.01 |
| NH ₄ -N _{out} (mg/L) | 503.15 | 495.34 | 457.26 | 476.53 | 416.72 |
| VFA _{in} | 237.20 | 387.10 | 598.60 | 649.10 | 674.30 |
| VFA _{out} | 107.90 | 125.00 | 174.50 | 224.30 | 262.30 |
| VS removal (%) | 53.40 | 70.60 | 80.20 | 77.40 | 69.80 |
| C/N ratio | 118.68 | 38.84 | 29.18 | 23.42 | 16.86 |

ผลจากการทดลองกระบวนการหมักในอัตราส่วนต่างๆ ส่วนใหญ่เสร็จสิ้นภายใน 21 วัน อย่างไรก็ตามมีบางอัตราส่วนใช้เวลาอันสั้นในการหมัก และอัตราส่วนที่ใช้เวลาที่สั้นที่สุดคือ 1:0 และ 0:1 (ภาพที่ 1(a) และ 1(e)) โดยใช้เวลามากจนแล้วเสร็จเพียง 12 และ 16 วันตามลำดับ เหตุผลที่ใช้ระยะเวลาการหมักน้อยนั้น เนื่องจากกากมันสำปะหลังนั้นมีองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสอยู่สูงทำให้ยากต่อการย่อยสลาย แต่ทว่าน้ำกากส่าที่ประกอบไปด้วยสายโซ่โมเลกุลที่สั้นทำให้ง่ายต่อการย่อยสลายของการทดลองพบว่าการผลิตแก๊สชีวภาพที่สูงที่สุดพบในวันแรกของการทดลอง (รูปภาพ 7) และมีค่า

ลดลงในวันถัดๆมา สาเหตุที่เป็นไปได้คือการย่อยสลายทางชีวภาพที่รวดเร็วของสารอินทรีย์ในสภาวะไร้อากาศ การสะสม yield ของแก๊สชีวภาพในการหมักแบบ mono-digestion ที่อัตราส่วน 1:0 และ 0:1 มีค่า 398.20 และ 489.30 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหย (รูปภาพ 6 (e)) สำหรับการทดลองการหมักแบบ co-digestion การสะสม yield ของแก๊สชีวภาพที่อัตราส่วนกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่า 1:1, 0.5:1 และ 1:0.5 มีค่า 981.73 870.93 และ 803.41 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ ดังแสดงในรูปภาพ 6(c), 6(d), และ 6(b) ตามลำดับ การหมักแบบ co-digestion ในอัตราส่วนทั้งหมดแสดงค่า yield ของแก๊สชีวภาพ มากกว่าการหมักแบบ mono-digestion เนื่องจากความสมดุลของสารอาหารที่ผสมอยู่ในสารตั้งต้นทำให้เพิ่มความหลากหลายทางชีวภาพในถังหมักและทำให้การย่อยของจุลินทรีย์มีประสิทธิภาพ ในงานวิจัยนี้อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่าที่เหมาะสมที่สุดคือ 1:1 โดยที่การสะสม yield ของแก๊สชีวภาพเพิ่มขึ้น 146.54 เปอร์เซ็นต์ และ 100.64 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กากมันสำปะหลังหรือน้ำกากส่าอย่างเดียว



รูปภาพ 7 ผลจากการทดลองกระบวนการหมักในอัตราส่วนต่างๆ

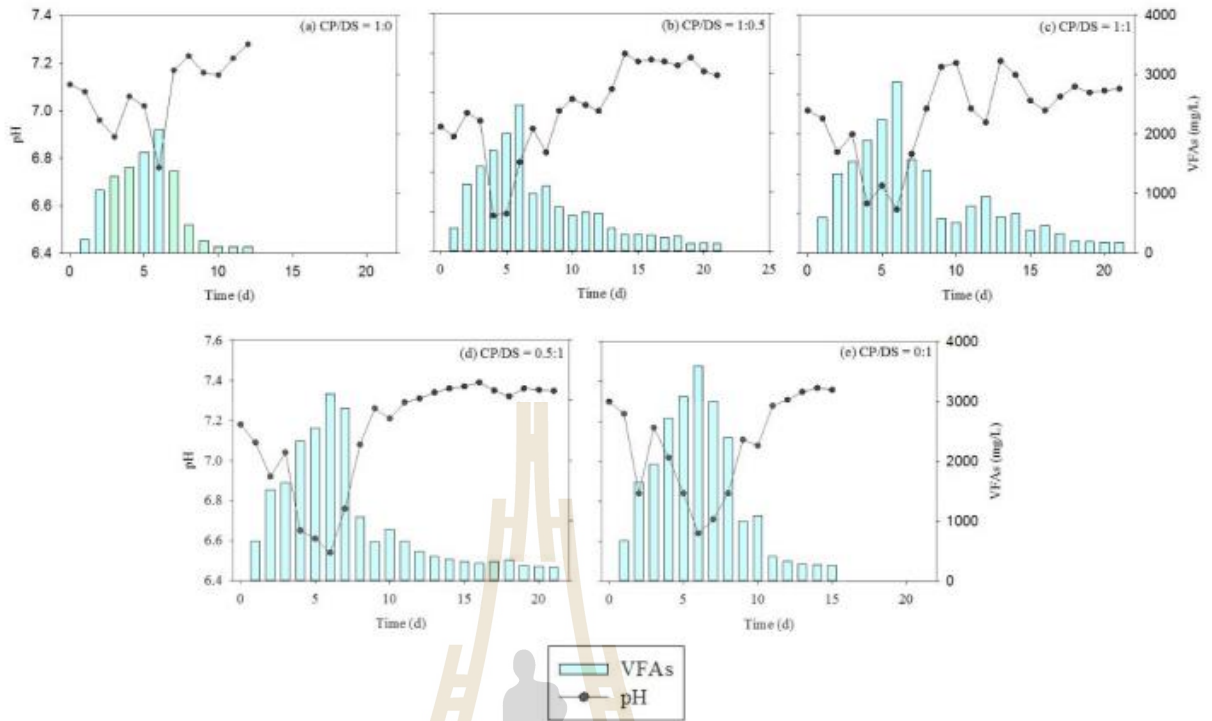
3.2 ปริมาณแก๊สมีเทนและการสะสม yield ของแก๊สมีเทน

ตาราง 3 แสดงปริมาณของแก๊สมีเทนในกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพในทุกอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่า การหมักแบบ mono-digestion ในงานวิจัยนี้ตามอัตราส่วน 1:0 และ 0:1 สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ 56.78 และ 66.39 เปอร์เซ็นต์ มากไปกว่านั้นการหมักแบบ co-digestion ในอัตราส่วน 1:0.5, 1:1 และ 0.5:1 สามารถผลิตแก๊สมีเทนได้ 68.64, 74.57 และ 71.96 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จากผลการทดลองการหมักแบบ co-digestion โดยใช้สารตั้งต้นคือกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่า สามารถผลิตปริมาณแก๊สมีเทนได้สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการหมักแบบ mono-digestion ที่ใช้กากมันสำปะหลังหรือน้ำกากส่าเพียงอย่างเดียวอย่างใดอย่างหนึ่ง ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเนื่องจากมีสารอาหารที่สมดุลและมีสภาพแวดล้อมที่ดีสำหรับจุลินทรีย์ ผลการทดลองการสะสม yield ของแก๊สมีเทนแสดงในตารางที่ 3 การหมักแบบ co-digestion ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าในอัตราส่วน 1:1 สามารถผลิตการสะสม yield ของแก๊สมีเทนได้สูงที่สุด 685.10 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ เปรียบเทียบกับการหมักแบบ mono-digestion ที่ใช้กากมันสำปะหลังเพียงอย่างเดียวสามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้ 212.64 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ และใช้น้ำกากส่าเพียงอย่างเดียวสามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้ 333.06 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ การสะสมของ yield ของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นเป็น 222.19 และ 105.70 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ในอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่าที่ 1:1 ในงานวิจัยนี้สามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้สูงกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ Panichnumsin และคณะ พบว่าในอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อมูลสุกรที่ 2:3 จะสามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนที่สูงที่สุดได้ 391 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ ในขณะที่งานวิจัยอื่นสามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้ 370 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ ในอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อมูลสุกรที่ 60:40 มากไปกว่านั้น Zhang และคณะสามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้ 242 และ 333 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้ โดยใช้การหมักแบบ co-digestion โดยใช้สารตั้งต้นเป็นกากมันสำปะหลังและหัวเชื้อจุลินทรีย์จากตะกอนน้ำเสีย ดังนั้นจากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการหมักแบบ co-digestion โดยที่สารตั้งต้นเป็นกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่าที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน 29.2 สามารถผลิต yield ของแก๊สมีเทนได้ดีที่สุด

3.3 ผลกระทบของ pH, กรดอินทรีย์ระเหยได้, แอมโมเนีย และของแข็งระเหย ในอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่าที่แตกต่างกัน

รูปภาพ 8 แสดงค่า pH และกรดไขมันระเหยได้เทียบกับเวลาในแต่ละอัตราส่วน จากการทดลองพบว่าในทุกถังหมักจะมีค่า pH ลดลงในระหว่าง 6 วันมีค่าเท่ากับ 6.5 ถึง 6.8 (รูปภาพ 8 (a-e)) ค่า pH แรกเริ่มของทุกถังหมักจะมีความสมดุลโดยมีความจุบัฟเฟอร์ที่สูงที่มาจากหัวเชื้อจุลินทรีย์โดยจะมีค่า pH อยู่ที่ 7.0 ถึง 7.3 ในขั้นตอนสุดท้ายของการหมักแบบไร้อากาศค่า pH สุดท้ายอยู่ที่ 7.2 ถึง 7.3 ค่า pH คือค่าที่มีปัจจัยหลักต่อการดำเนินงานเนื่องจากค่า pH มีผลกระทบอย่างมากในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ ในกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพนี้โดยปกติจะมีกลุ่มจุลินทรีย์อยู่หลากหลายกลุ่ม และในแต่ละกลุ่ม

ยังต้องการค่า pH ที่เหมาะสมแตกต่างกันด้วย ค่า pH ที่เหมาะสมของจุลินทรีย์กลุ่ม hydrolytic และ acidogenic จะมีค่าระหว่าง 5.5 และ 6.5 ในขณะที่กลุ่ม methanogenic ต้องการค่า pH ประมาณ 7.0 อย่างไรก็ตามค่า pH ที่เหมาะสมของแบคทีเรียกลุ่ม methanogenic ที่สามารถลดการสะสมของกรดไขมันระเหยได้ในการหมักแบบไม่ใช้อากาศแบบ single-stage อยู่ที่ 6.8-7.2 เหตุผลหลักในการลดลงของค่า pH ณ จุดเริ่มต้นของการหมักแบบไร้อากาศเนื่องจากการเปลี่ยนสารอินทรีย์ไมโครโมเลกุลไปเป็นกรดอินทรีย์ ดังนั้นค่าของกรดอินทรีย์ระเหยได้จึงเพิ่มขึ้น ค่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ระเหยได้ของทุกถังหมักในระยะเวลา 6 วันแรกจะมีค่าสูงดังแสดงในรูปภาพ 8 ในถังหมักที่มีความเข้มข้นของน้ำกากส่าสูง (อัตราส่วน 0:1) จะแสดงค่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ระเหยได้ที่สูงที่สุด เนื่องจากน้ำกากส่าประกอบไปด้วยสายโซ่โมเลกุลขนาดสั้นเป็นจำนวนมาก ทำให้การย่อยไปเป็นกรดอินทรีย์ระเหยได้เกิดขึ้นได้ง่าย อย่างไรก็ตามการสะสมของกรดอินทรีย์ระเหยได้จะลดลงหลังจากวันที่ 6 และจะลดลงเรื่อยๆจนสิ้นสุดการทดลอง การทดลองในการหมักแบบ mono-digestion และ co-digestion ได้ค่า pH ไม่แตกต่างกันเนื่องจากมีความจุบัฟเฟอร์สูงถึง 46 จึงทำให้การสะสมของกรดอินทรีย์ระเหยได้ลดลง และยังทำให้สภาพแวดล้อมในการหมักคงที่ด้วย สอดคล้องกับหลายๆงานวิจัยที่รายงานว่าหัวเชื้อจุลินทรีย์ที่มีปริมาณสูงจะช่วยให้การหมักเริ่มต้นรวดเร็วขึ้นและป้องกันการเกิดกรดจากกรดไขมันระเหยได้ ในการหมักแบบไร้อากาศยังมีอีกดัชนีที่สำคัญคือการยับยั้ง สาเหตุหลักของการยับยั้งคือแอมโมเนีย ($\text{NH}_4\text{-N}$) ค่าของแอมโมเนียในงานวิจัยนี้แสดงในตารางที่ 3 ค่าความเข้มข้นของแอมโมเนียจากการทดลองค่าอยู่ระหว่าง 33.4 - 503.15 มิลลิกรัมต่อลิตร ในงานวิจัยอื่นซึ่งหมักแก๊สชีวภาพในสภาวะที่มีความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงกว่า 1500 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำให้เกิดการยับยั้งของระบบจนทำให้ระบบล้มเหลวได้จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการหมักแก๊สชีวภาพที่มีสภาวะความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงจะยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียกลุ่ม methanogenic ซึ่งเป็นแบคทีเรียกลุ่มหลักที่ผลิตแก๊สชีวภาพ ในงานการทดลองนี้ค่าความเข้มข้นของแอมโมเนียเริ่มต้นในทุถังหมักจะมีค่าไม่เกิดกว่ากำหนด การหมักแบบ co-digestion จะทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดของของแข็งระเหยได้เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3 อัตราการกำจัดของของแข็งระเหยได้สูงสุดในการหมักแบบ co-digestion พบในอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่า 1:1 ตามด้วยอัตราส่วน 0.5:1 (77.4 เปอร์เซ็นต์) และ 1:0.5 (70.6 เปอร์เซ็นต์) ในขณะที่อัตราการกำจัดของของแข็งระเหยในการหมักแบบ mono-digestion ในอัตราส่วน 0:1 (62.8 เปอร์เซ็นต์) และ 1:0 (53.4 เปอร์เซ็นต์) มากไปกว่านั้นอัตราการกำจัดของของแข็งระเหยมีส่วนสำคัญในการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของแก๊สมีเทน เมื่ออัตราการกำจัดของของแข็งระเหยเพิ่มขึ้นค่าความเข้มข้นของมีเทนก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ผลดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากประสิทธิภาพการในการนำสารอินทรีย์ไปใช้ส่งผลสำคัญต่อการเกิด yield ของแก๊สมีเทน

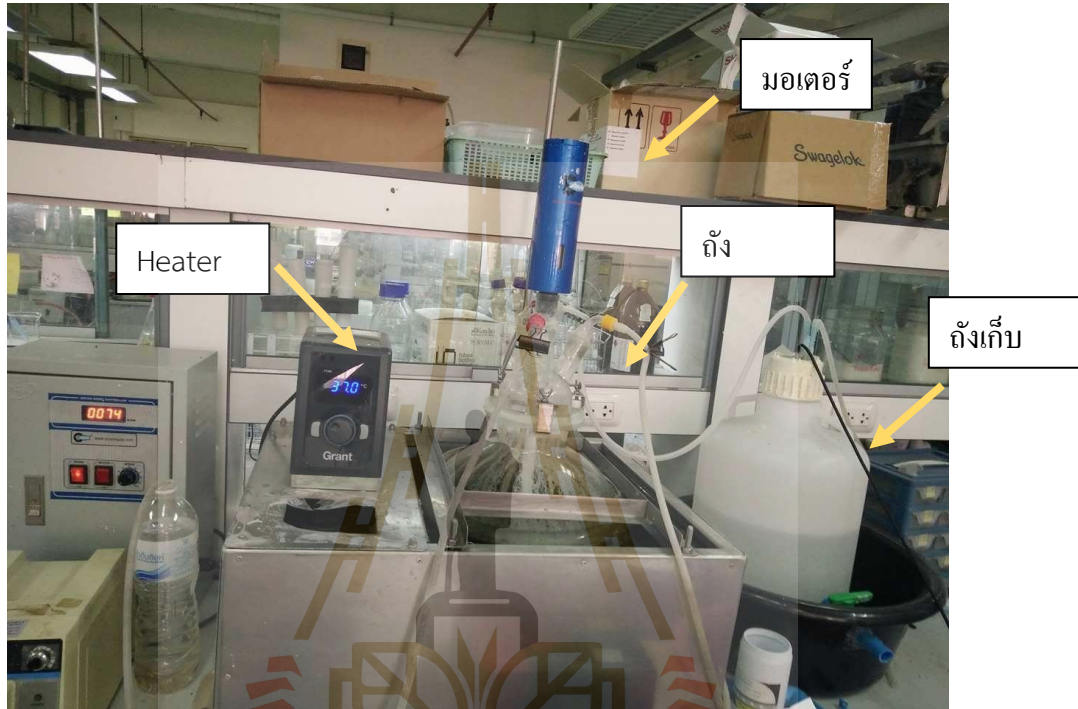


รูปภาพ 8 แสดงค่า pH และกรดไขมันระเหยได้เทียบกับเวลาในแต่ละอัตราส่วน

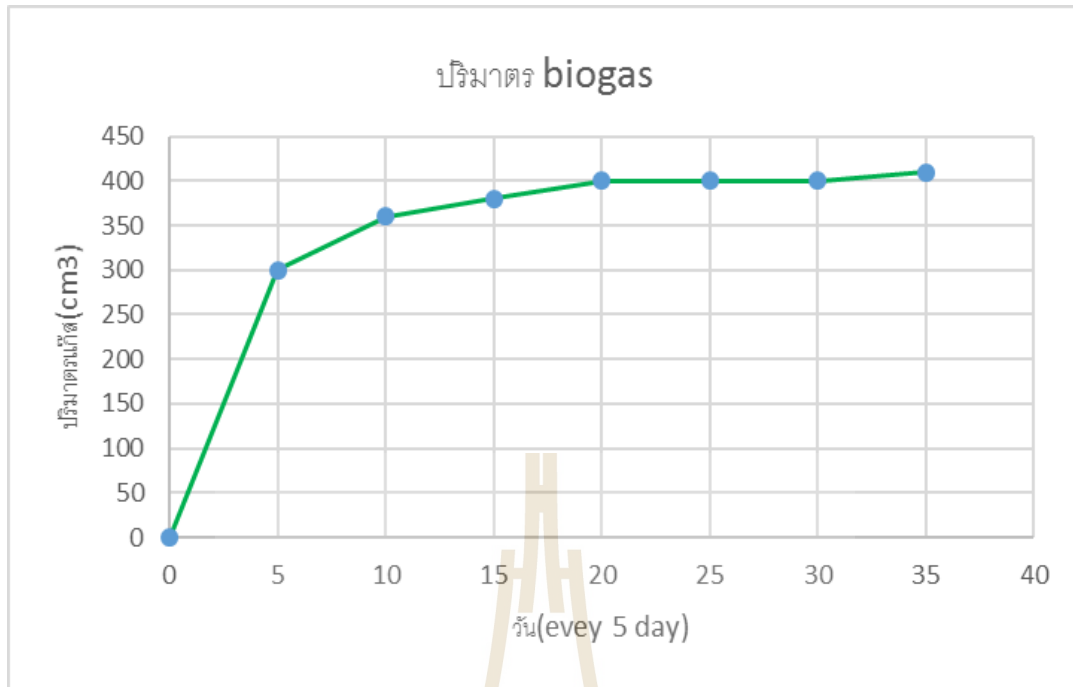
3.4 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มปริมาณมีเทนในไบโอแก๊ส

หัวเชื้อน้ำเสีย (seeding culture) ได้รับการอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลังแห่งหนึ่ง โดยได้ถูกนำมาเลี้ยงในระบบถังปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปภาพ 9 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์แก้วขนาด 20 ลิตร มีระบบกวนด้วยมอเตอร์ซึ่งต่อกับใบพัดที่อยู่ด้านใน ตัวถังแก้วต่อวางอยู่ในอ่างที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 37 องศาเซลเซียสด้วยหัวให้ความร้อน (heater) ส่วนอาหารที่ใช้ป้อนถังปฏิกรณ์ในโครงการวิจัยนี้ ได้ใช้น้ำเสียที่เกิดขึ้นจากระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง แก๊สที่ผลิตขึ้นจากถังปฏิกรณ์จะถูกเก็บไว้ในถังเก็บแก๊สโดยการแทนที่น้ำในถัง จากนั้นทำการวัดปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นทุก ๆ 5 วัน จากนั้นทำการวิเคราะห์สัดส่วนของมีเทนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography) ซึ่งใช้อุปกรณ์วัดแบบ Thermal conductivity detector (TCD) ใช้คอลัมน์ Porapak N column (1500 × 6.35 มม) โดยใช้แก๊สตัวพา คือฮีเลียมในอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่ออนาที ในระหว่างทำการวิเคราะห์ตัวอย่างนั้น ได้ทำการตั้งอุณหภูมิของคอลัมน์ detector และ injector ไว้ที่ 28, 38 และ 128 องศาเซลเซียสตามลำดับ การวิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สที่ผลิตขึ้นนั้น สามารถทำได้โดยการฉีดแก๊สเป็นปริมาตร 1 มิลลิลิตรเข้าไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้หลอดฉีดยาแบบแก้วชนิดกันแก๊สรั่ว (gas tight syringe) ของยี่ห้อ SGE โดยสามารถคำนวณได้จากการ integrate พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สมีเทนและ

คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งจากการทดลองพบว่าองค์ประกอบค่าเฉลี่ยของแก๊สมีเทนจะอยู่ที่ประมาณ 66.3% เท่านั้น รูปภาพ 10 เป็นผลการทดลองการผลิตแก๊สชีวภาพในถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร โดยในช่วงแรกของการดำเนินการพบว่ามีแก๊สเกิดขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นช่วงที่เชื้อจุลินทรีย์กำลังปรับตัวให้เข้ากับสภาวะแวดล้อมใหม่ หลังจากนั้นจะพบว่าอัตราการผลิตแก๊สชีวภาพจะเพิ่มขึ้นและมีอัตราการผลิตแก๊สที่คงที่ในอัตรา 120 มิลลิลิตรต่อวัน



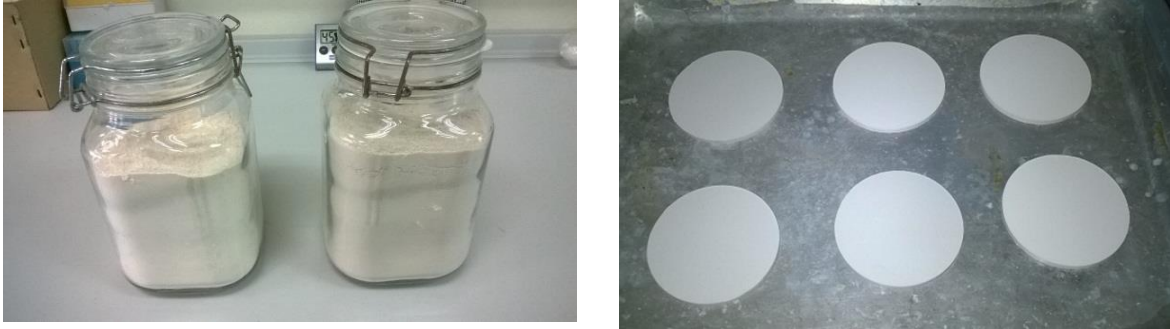
รูปภาพ 9 ระบบถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร สำหรับเลี้ยงหัวเชื้อน้ำเสีย



รูปภาพ 10 กราฟแสดงการผลิตแก๊สชีวภาพต่อเวลา โดยใช้ถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร

3.5 การศึกษาการผลิตเมมเบรนเซรามิกเชิงประกอบเบื้องต้นสำหรับแยก CO₂ ออกจากมีเทน

ในขั้นตอนแรกการผลิตเมมเบรนเชิงประกอบเซรามิก (composite ceramic membrane) ซึ่งประกอบไปด้วยสองส่วนคือชั้นรองรับ (supportive layer) และชั้นคัดแยก (selective layer) โดยในชั้นแรกจะเป็นการผลิตชั้นรองรับหรือ supportive layer ซึ่งได้ทำการคัดเลือกดินขาวจากจังหวัดระนองมาทำการร่อนให้มีขนาดเล็กกว่า 100 mesh ล้างให้สะอาด ก่อนที่จะอบให้แห้ง จากนั้นชั่งน้ำหนักให้ได้ 5 กรัมและทำการขึ้นรูปโดยใช้กระบอกดัดให้ได้รูปทรงที่เป็นแผ่นกลม (circular disc) ที่แรงอัด 10,000 ปอนด์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแผ่นรองรับที่มีลักษณะของความเปราะสูง มีขนาดของรูพรุนประมาณ 0.1-0.2 ไมครอน ซึ่งหน้าที่ของแผ่นรองรับนี้จะทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงกับเมมเบรนเท่านั้นและจะไม่ทำหน้าที่ในการแยก CO₂ ออกจากแก๊สมีเทนแต่อย่างใด งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการ ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาคารปฏิบัติการเครื่องมือ 10 และเครื่องมือ 6 ซึ่งประกอบไปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเมมเบรนชั้นรองรับขนาด 10,000 ปอนด์ และเตาเผาประสิทธิภาพสูง 1,400 องศาเซลเซียส โดยได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ทำให้มีความสะดวกในการปฏิบัติงานวิจัยเป็นอย่างมาก ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้



รูปภาพ 11 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแผ่นรองรับ (ซ้าย) และชั้นรองรับเซรามิกที่ผ่านกระบวนการเผาเรียบร้อยแล้ว

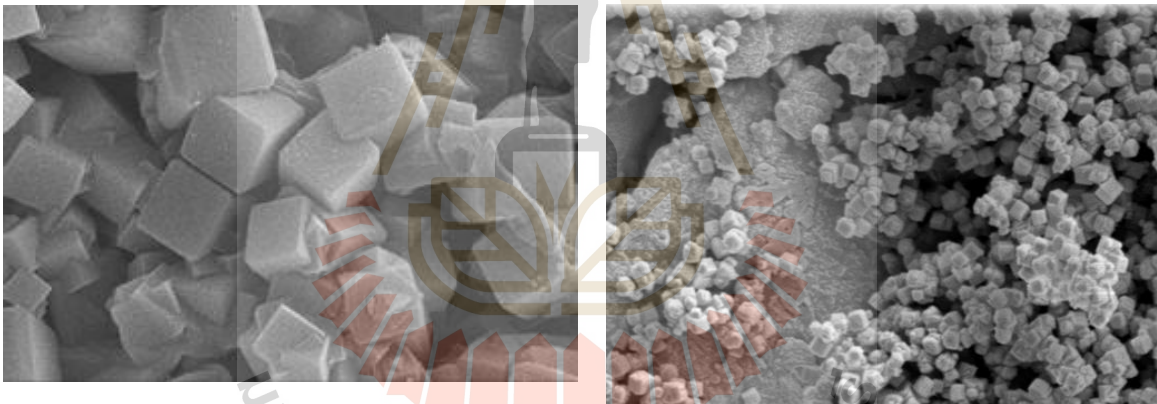
ในขั้นตอนถัดมาคือการผลิตชั้นคัดเลือก (selective layer) โดยการสังเคราะห์เม็ด SAPO-34 seeds ซึ่งเม็ด SAPO-34 seed ได้ถูกเตรียมมาจากด้วยองค์ประกอบโมลของ Al_2O_3 : 1.0: P_2O_5 : 0.6 SiO_2 : 4.0 TEAOH: 150 H_2O ซึ่งในการทดลองนี้ได้ทำการผลิต SiO_2 ขึ้นมาใช้เองในโครงการวิจัย โดยสามารถเตรียมได้จากขี้เถ้าแกลบ (Rice Husk Ash, RHS) โดยทำการนำเปลือกข้าวมาล้างให้สะอาด และต้มด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน ก่อนที่จะนำไปเข้าอบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส 30 นาที และ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ (รูปภาพ 12)



รูปภาพ 12 การเตรียมสารประกอบซิลิกอนจากเปลือกข้าว (ซ้าย) และ ขี้เถ้าแกลบที่ผ่านการเผาแล้ว (ขวา)

ในขั้นตอนถัดมาคือการสังเคราะห์ Aluminum isopropoxide หรือ $\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ โดยเริ่มจากผสมสารประกอบข้างต้นทั้งหมดกับน้ำปราศจากไอออนหรือน้ำ DI และกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมกรด phosphoric (H_3PO_4 , Sigma- Aldrich 85% โดยน้ำหนัก) และกวนต่ออีก 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม Ludox AS-40 colloidal silica (40 โดยน้ำหนัก) กวนต่ออีก 3 ชั่วโมง จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนที่จะเติม Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH, Aldrich 35% โดยน้ำหนัก) สารละลาย จากนั้นสารละลายนี้ถูกกวนค้างคืนที่อุณหภูมิ ประมาณ 22 องศาเซลเซียส จะได้เป็นเจลซึ่งเจลจะนำไปเข้า เครื่องนึ่งความดันและทำให้ร้อนในเตาไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำไปปั่นเหวี่ยง 3,300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที และนำไปล้างด้วยน้ำ DI ทำให้เกิดลักษณะเป็นเม็ด ทำกระบวนการดังกล่าวข้างต้นจำนวน 3 ครั้ง จากนั้นตากตะกอนแล้วนำไปอบค้ำคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้เม็ด SAPO-34 ตามต้องการ ขั้นตอนถัดมา คือทำการเหนียวน้ำให้เกิดผลึกของซีโอไลต์ลงบนผิวหน้าของชั้นรองรับ โดยใช้เทคนิคการจุ่ม เคลือบ (dip-coating technique) และนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างเมมเบรนด้วยน้ำสะอาดและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมมเบรนจะถูกนำมาเผาอีกรอบเพื่อความแข็งแรง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงสุดท้ายจึงทำให้เย็นลงโดยการระบายความร้อน ซึ่งเหตุผลหลักของการทำเมมเบรนแบบ composite คือชั้นรองรับที่เป็นแบบรูพรุนจะมีหน้าที่ในการให้ความแข็งแรงแต่เพียงอย่างเดียว ส่วนชั้นคัดเลือกล้วนจะมีความบางมาก ส่งผลให้เกิดการถ่ายเทมวลมีค่าสูงมาก ส่วนการที่จะประสบความสำเร็จในการดำเนินโครงการวิจัยนั้น จะต้องทำการวิเคราะห์ชิ้นงานที่ผลิตขึ้นเสียก่อน โดยในที่นี้ ได้ใช้การทดสอบสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ซึ่งจะพบว่าเกิดการตกผลึกบนผิวหน้าของเมมเบรนชั้นรองรับพอสมควร แต่ยังไม่ดีนัก ซึ่งจะต้องทำการปรับปรุงเทคนิคการตกผลึกให้เรียบและสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นต่อไป



รูปภาพ 13 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ที่ผลิตขึ้นบนผิวของชั้นรองรับเซรามิก ณ กำลังขยายต่าง ๆ (ซ้าย) กำลังขยาย 2,000 เท่าและ (ขวา) กำลังขยาย 700 เท่าตามลำดับ

ทั้งนี้จากการศึกษาแล้วพบว่าการสังเคราะห์ SAPO-34 ทำการตกผลึกไม่ดีเท่าที่ควร จึงทำการเปลี่ยนชนิดของสารซีโอไลต์ไปเป็น ZIP-8 ทั้งนี้จากการทบทวนวรรณกรรมจากวารสารต่างๆพบว่าการศึกษาสารซีโอไลต์ชนิดดังกล่าว ซึ่งผลการศึกษาเป็นไปในแนวโน้มที่ดีที่จะพัฒนาประยุกต์ในการแยกแก๊สดังโครงการนี้ได้ ซึ่งจะแสดงผลการศึกษาในหัวข้อต่อไป

3.6 การเตรียมอนุภาค ZIF-8

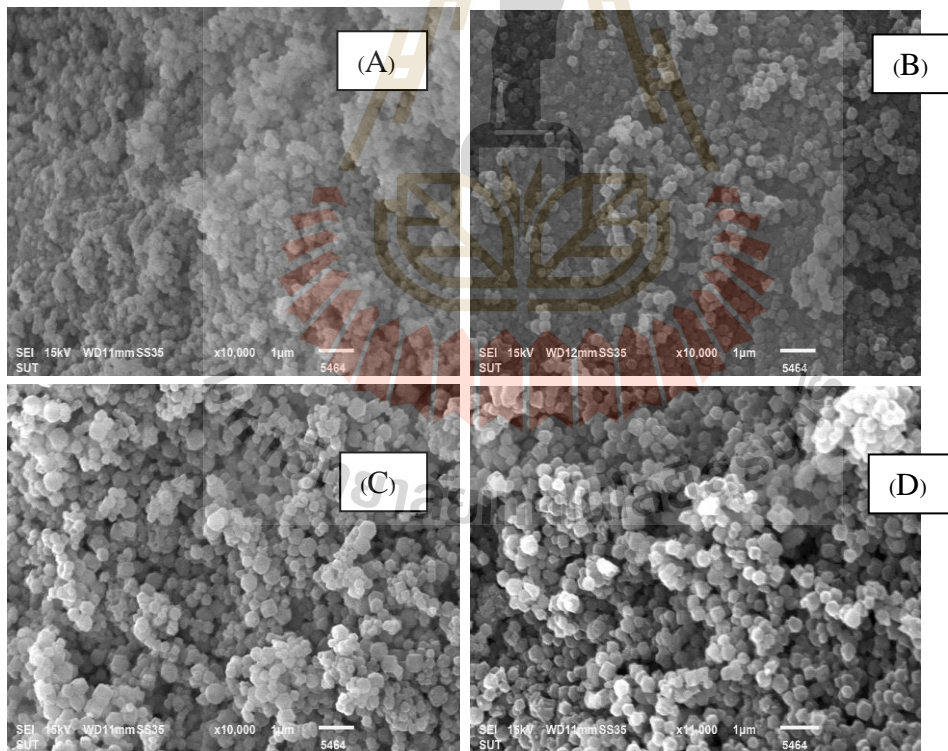
การสังเคราะห์อนุภาค ZIF-8 ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมทั้งหมด 4 ตัวอย่าง โดยความคุมสัดส่วนของ ทุเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต เป้าหมายของการวิเคราะห์อนุภาค ZIF-8 เพื่อเป็นการหาสภาวะการให้ความร้อนที่เหมาะสมรวมถึงส่วนผสมของสารเคมีเพื่อให้ได้อนุภาค ZIF-8 ที่บริสุทธิ์ (รูปภาพ 14) ผงของอนุภาค ZIF-8 ถูกสังเคราะห์ในสัดส่วนที่ต่างกันของ ทุเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค ZIF-8 จากการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันตามสัดส่วนทุเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต แสดงในรูปภาพ 15 A, B, C และ D จากผลวิเคราะห์การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในตัวอย่างทั้งหมดแสดงให้เห็นในทุกตัวอย่างสามารถตกผลึกเป็น ZIF-8 ได้ แต่อย่างไรก็ตามอนุภาคในแต่ละสัดส่วนมีขนาดที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นอนุภาค ZIF-8 ยังถูกทดสอบความเป็นผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อยืนยันความเป็นผลึกของ ZIF-8 ในแต่ละตัวอย่าง (รูปภาพ 15 A, B, C และ D) จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงจุดพิกที่สำคัญ ณ ตำแหน่งที่ $2\theta = 7.30^\circ, 10.35^\circ, 12.70^\circ, 14.80^\circ, 16.40^\circ$ และ 18.00° สามารถยืนยันได้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกของ ZIF-8 แบบ sodalite (Bux et al., 2009) และจากการสังเกตจากจุดพิกจะเห็นความคมชัดของผลึกอนุภาค ZIF-8 สูง ผลการคำนวณพื้นที่ผิว BET ของอนุภาค ZIF-8 ในสัดส่วน 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1 ได้ประมาณ 1,882, 1,752, 1,548 และ 1,449 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับอ้างอิงจากงานวิจัยอื่นๆ ของอนุภาค ZIF-8 ได้ 1,630 ตารางเมตรต่อกรัม (Liu et al., 2012), 1,781 ตารางเมตรต่อกรัม (He et al., 2012), และ 1,947 ตารางเมตรต่อกรัม (Park et al. 2006) จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าพื้นที่ผิวมากไปน้อยจะแสดงในสัดส่วน 12:1, 9:1, 6:1 and 3:1 ตามลำดับ จากผลการคำนวณขนาดรูพรุนของตัวอย่างอนุภาคทั้งหมดแตกต่างกันในทุกสัดส่วนดังแสดงในตาราง 4 ค่าการดูดซับไนโตรเจน และพื้นที่ผิว BET สูงสุดอยู่ที่สัดส่วนทุเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 12:1 ในงานวิจัยของ Chi et al., (2015) กล่าวว่าขนาดอนุภาคของ ZIF-8 ที่มีขนาดเล็กจะสามารถกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าอนุภาคของ ZIF-8 ที่มีขนาดใหญ่



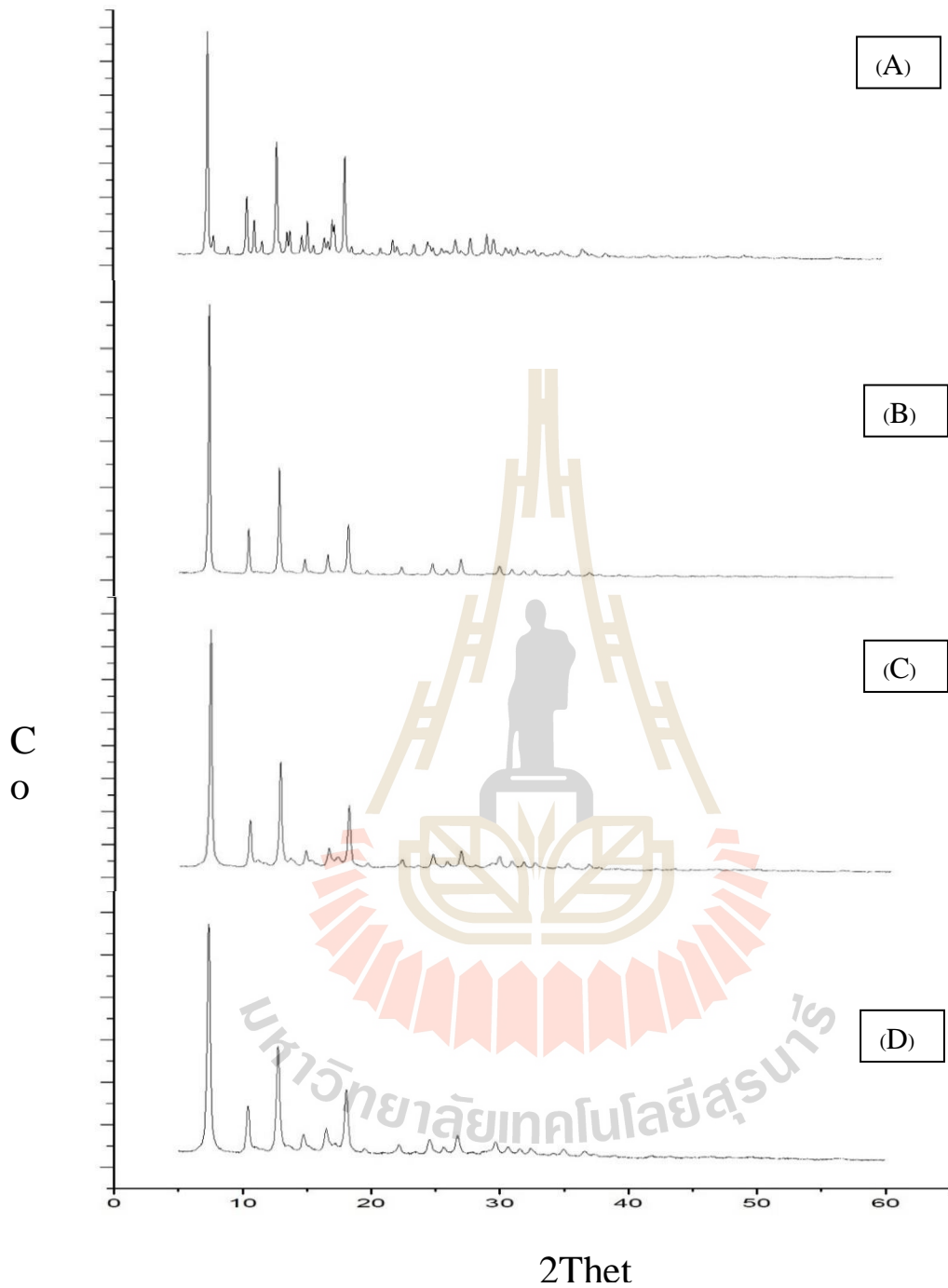
รูปภาพ 14 การสังเคราะห์เมมเบรน ZIF-8 ในอัตราส่วนต่าง (12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1)

ตาราง 4 ขนาดผลึกเฉลี่ย ปริมาตรรูพรุนรวม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และพื้นที่ผิว BET ในการสังเคราะห์อนุภาค ZIF-8 ในอัตราส่วนที่ต่างกัน

| อัตราส่วนทูเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต | 12:1 | 9:1 | 6:1 | 3:1 |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร) | 150 | 250 | 300 | 350 |
| ปริมาตรรูพรุนรวม (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) | 1.352 | 1.344 | 1.117 | 1.182 |
| ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร) | 3.298 | 3.314 | 3.329 | 3.316 |
| พื้นที่ผิว BET (ตารางเมตรต่อกรัม) | 1,882 | 1,752 | 1,548 | 1,449 |



รูปภาพ 15 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดในอัตราส่วนต่างๆ 12:1 (A), 9:1(B), 6:1(C) และ 3:1(D).



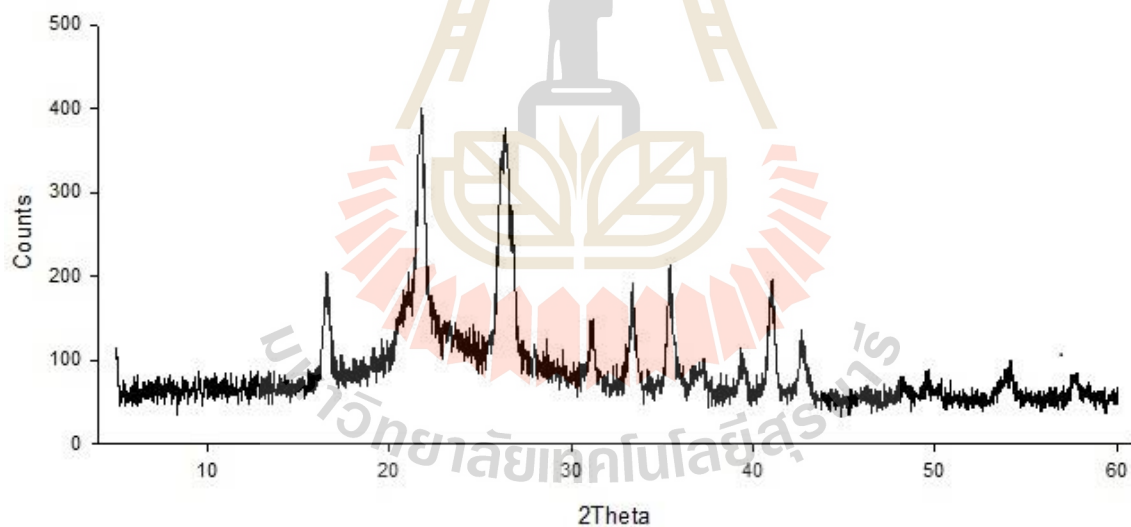
รูปภาพ 16 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 12:1 (A), 9:1(B), 6:1(C) และ 3:1(D).

ในงานวิจัยนี้อนุภาค ZIF-8 ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วนที่ต่างกัน จากผลการวิเคราะห์ไม่เพียงแต่มีขนาดอนุภาคที่ต่างกัน แต่ปริมาตรรูพรุนที่ต่างกันอีกด้วย และจากการวิเคราะห์พบว่า

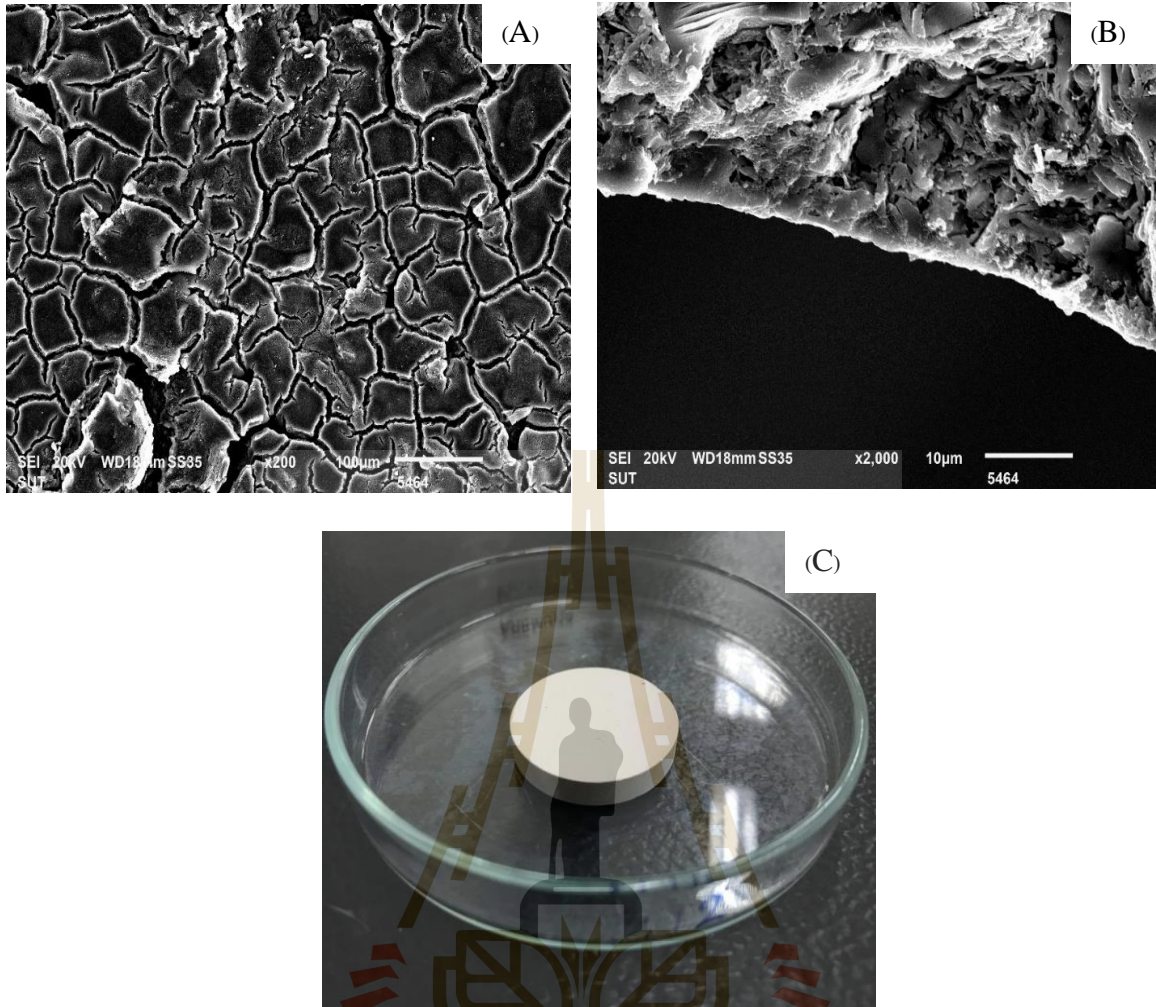
อนุภาคที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิว BET เยอะที่สุดคืออัตราส่วนทุเมททิลอิมิดาโซเลท และซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 12:1 เพราะฉะนั้นอัตราส่วน 12:1 จึงถูกเลือกให้นำไปสังเคราะห์เมมเบรน ZIF-8 ในขั้นต่อไป

3.7 ลักษณะโครงสร้างของอลูมินาซัพพอร์ท

ในงานวิจัยนี้หลังจากเตรียมอลูมินาซัพพอร์ทแล้ว อลูมินาซัพพอร์ทจะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วอลูมินาซัพพอร์ทถูกนำมาใช้เป็นส่วนหนึ่งในการสังเคราะห์เมมเบรน อลูมินาซัพพอร์ทที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนได้สูง ซึ่งถูกใช้ในกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงได้ดี อลูมินาซัพพอร์ทในกระบวนการแยกแก๊สถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย (Hara *et al.*, 2014, Xu *et al.*, 2011 and Tao *et al.*, 2013) ในรูปภาพ 18 A, B และ C ได้แสดงพื้นผิวและรูปร่างโครงสร้างของอลูมินาซัพพอร์ท จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าพื้นผิวหน้าของอลูมินาซัพพอร์ทมีความพรุนสูง ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอลูมินาซัพพอร์ทประมาณ 1-2 ไมครอน การวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอลูมินาซัพพอร์ท แสดงดังรูปภาพ 17



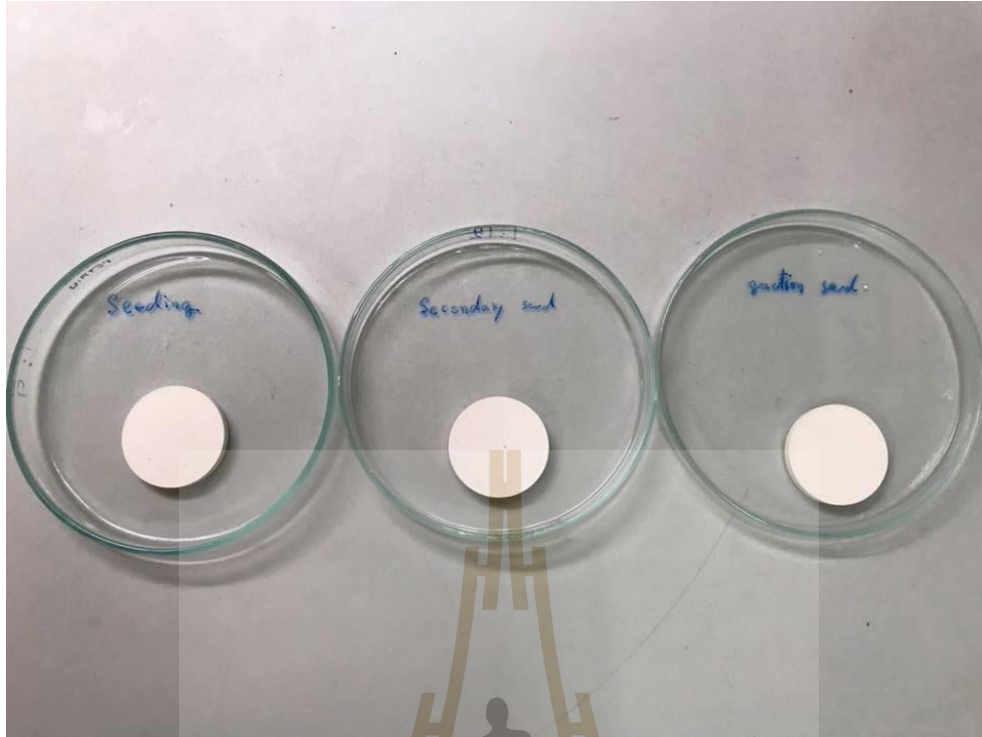
รูปภาพ 17 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแผ่นอะลูมินาซัพพอร์ท



รูปภาพ 18 ภาพพื้นผิว (A) และภาพตัดครึ่ง (B) ของอะลูมินาซิงค์ฟอสเฟต (C) โดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

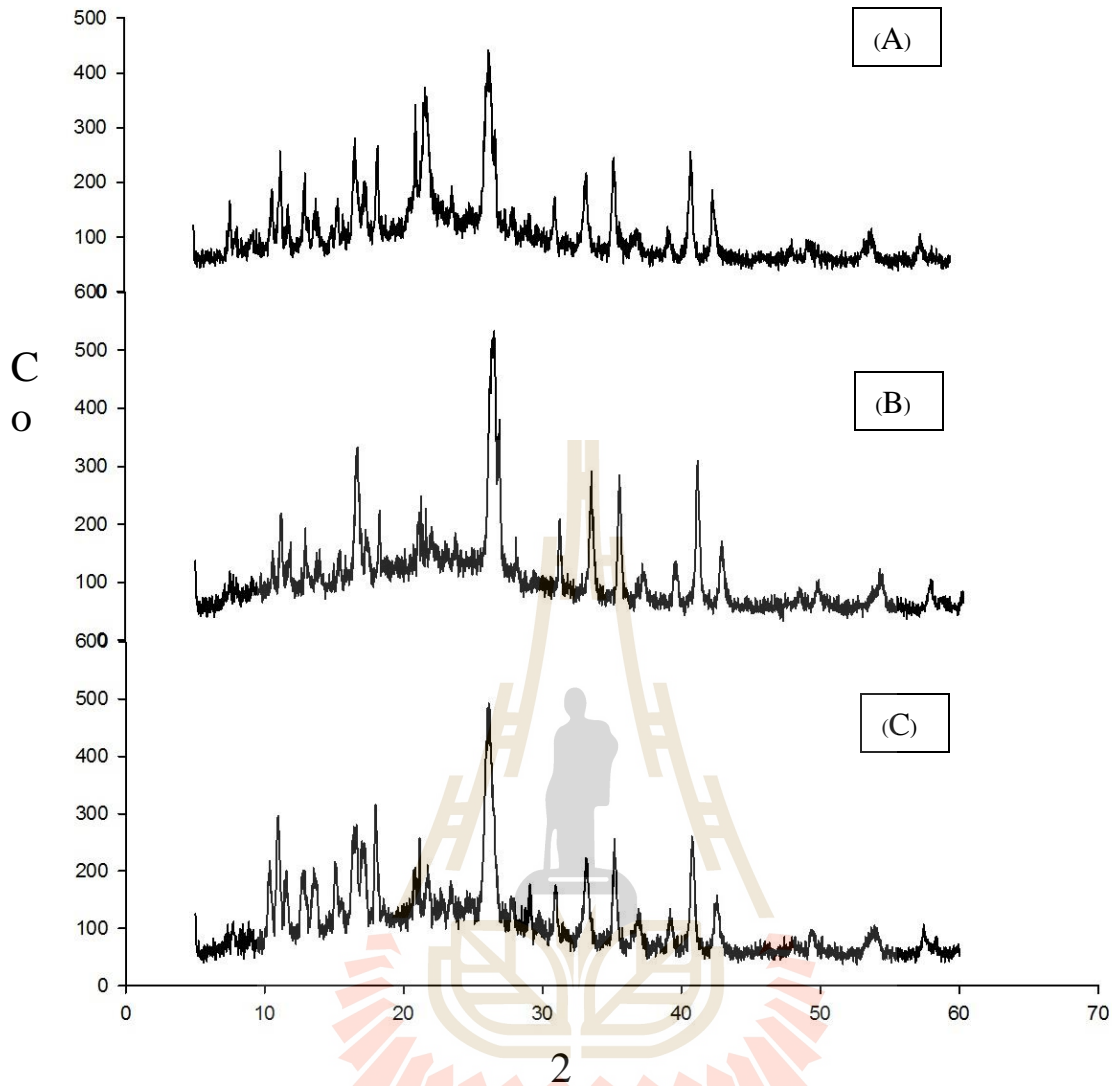
3.8 คุณสมบัติเมมเบรน ZIF-8 ในการซีดวิธีต่างๆ

อนุภาค ZIF-8 สามารถตกผลึกบนผิวของอะลูมินาซิงค์ฟอสเฟตได้สำเร็จในทุกวิธี มากไปกว่านั้นในการซีดวิธีต่างๆ จะส่งผลกระทบต่อการใช้ของเมมเบรนในส่วนของการไหลของแก๊ส และความสามารถในการเลือกผ่านของแก๊ส การซีดที่แตกต่างกันประกอบด้วยวิธีการซีดแบบธรรมดา ซีดแบบจุ่ม และซีดแบบดูดติดผิว ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ (รูปภาพ 19) การซีดแบบธรรมดา (*in situ* growth) คือการสร้างผลึก ZIF-8 บนผิวของอะลูมินาซิงค์ฟอสเฟตโดยไม่มีผลึกใดๆ ติดอยู่บนผิวของอะลูมินาซิงค์ฟอสเฟต



รูปภาพ 19 เมมเบรน ZIF-8 สังเคราะห์โดยการซัดแบบธรรมดา ซัดแบบจุ่ม และซัดแบบดูดติดผิว

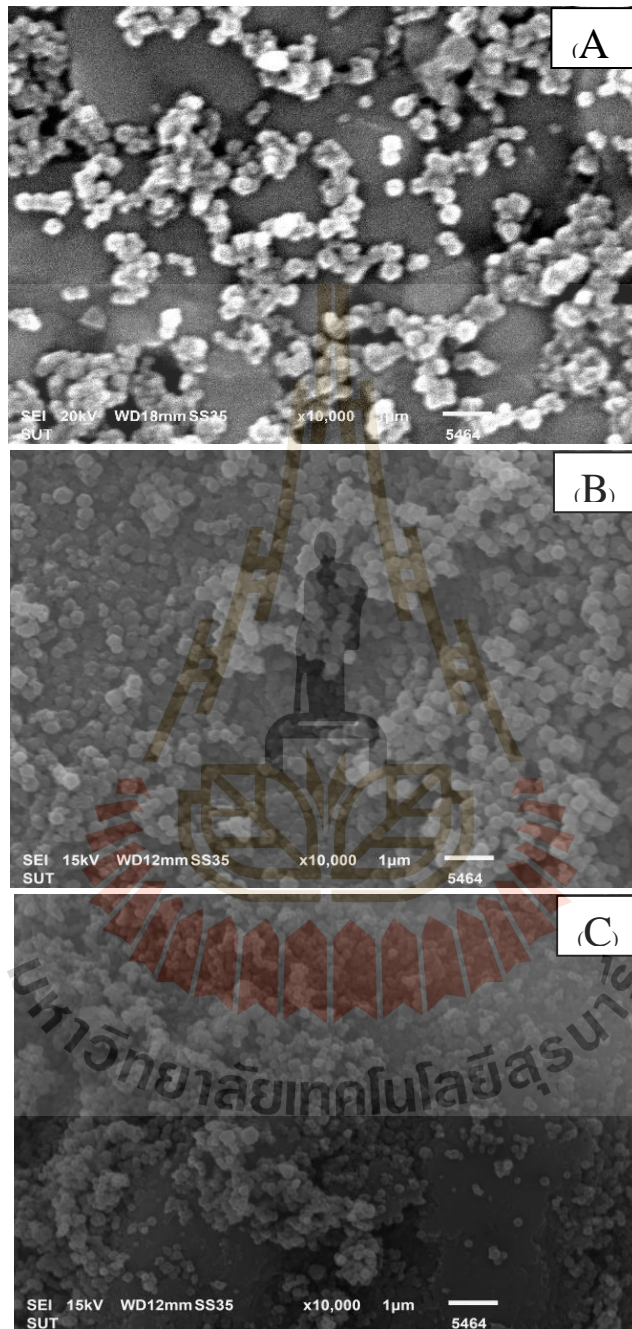
เทคนิคนี้สามารถทำได้โดยจุ่มซัพพอร์ทลงในสารละลาย ZIF-8 หลังจากได้เวลาที่เหมาะสมซัพพอร์ทจะถูกนำมาทำให้แห้งในอุณหภูมิที่สูง แล้วผลึก ZIF-8 จะเริ่มก่อผลึกเกิดขึ้นบนผิวของซัพพอร์ท การสังเคราะห์ประเภทนี้การเกิดผลึกต้องใช้เวลาและควบคุมการเกิดผลึกได้ยาก การซัดแบบทุติยภูมิจะสังเคราะห์โดยการสะสมผลึก ZIF-8 บนผิวของอลูมินาซัพพอร์ทก่อนที่จะสังเคราะห์แบบ hydrothermal จะก่อให้เกิดการก่อตัวของผลึก ZIF-8 อย่างสม่ำเสมอ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือการใช้การซัดแบบทุติยภูมิบนผิวหน้าของ อะลูมินาซัพพอร์ท สามารถควบคุมการเกิดผลึกได้ดีกว่า การซัดแบบทุติยภูมิมีหลายวิธี เช่น ซัดแบบจุ่ม การซัดแบบการใช้ปฏิกิริยา และการซัดแบบใช้คลื่นสั้น (Li *et al.*, 2010 and Shah *et al.*, 2012) ในการสังเคราะห์เมมเบรนแยกแก๊สทั้งสามวิธีในงานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์ผลึก ZIF-8 บนผิวของอลูมินาซัพพอร์ทได้ในทุกวิธี หลังจากสังเคราะห์เมมเบรน ZIF-8 แล้ว ชั้นของผลึก ZIF-8 จะถูกนำไปวิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (รูปภาพ 20)



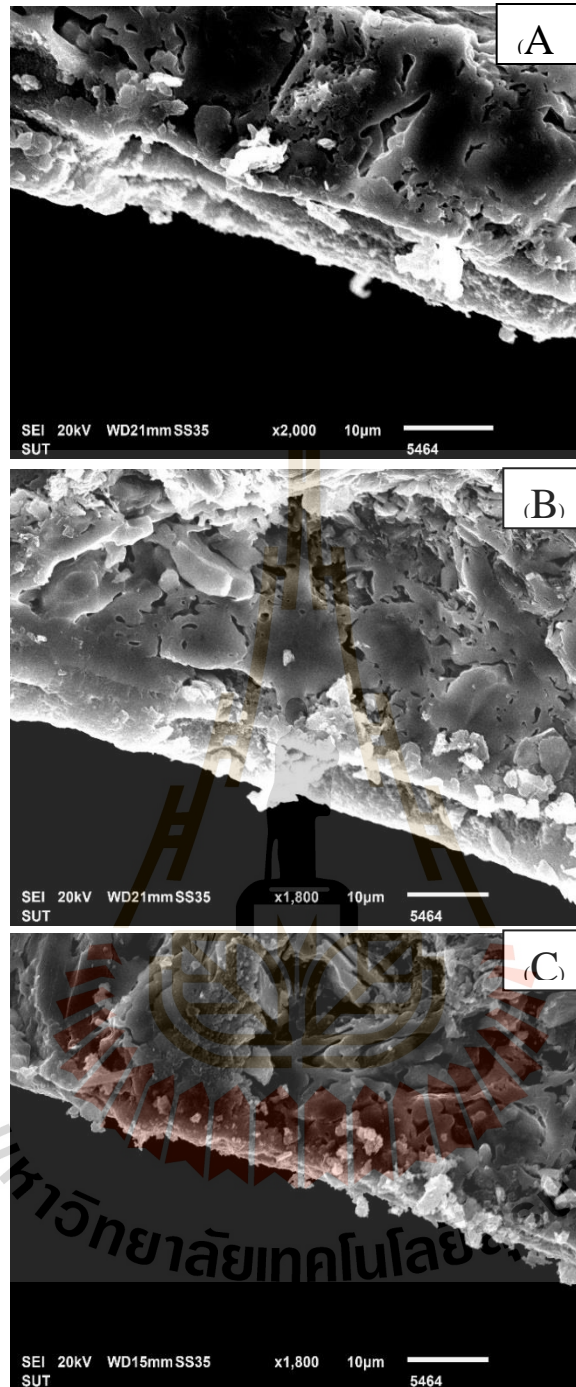
รูปภาพ 20 กราฟผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของเมมเบรน ZIF-8 โดยวิธีซีตแบบธรรมดา (A), วิธีซีตแบบจุ่ม (B) และวิธีซีตแบบดูดติดผิว (C)

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ปรากฏว่าพบพีคที่สำคัญของ ZIF-8 และอลูมินาซัพพอร์ทในทุกวิธีการสังเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในทุกวิธีการสังเคราะห์แสดงในรูปภาพ 21 ในวิธีการซีตแบบจุ่ม และซีตแบบดูดติดผิว ผลึกของ ZIF-8 สามารถเกิดขึ้นบนผิวของอลูมินาซัพพอร์ทได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามในชั้นของผลึก ZIF-8 ของวิธีการซีตแบบธรรมดาจะพบจุดบกพร่องของการซีตอย่างเห็นได้ชัดเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความหนาชั้น ZIF-8 ของวิธีซีตแบบธรรมดา ซีตแบบดูดติดผิว และซีตแบบจุ่ม ได้ 2, 4.5 และ 5 ไมโครเมตรตามลำดับดังแสดงในรูปภาพ 22 การไหลของแก๊สสูงสุดของเมมเบรนแยกแก๊สสามารถพบได้ในเมมเบรนที่มีความหนาที่น้อย และในผลการวิเคราะห์พบว่าความหนาของเมมเบรนในงานวิจัยนี้มี

ความหนาอยู่ระหว่าง 2-5 ไมโครเมตรสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ใช้ความหนาที่น้อย Hara *et al.*, (2014), Li *et al.*, (2013), Dong *et al.*, (2012) and Pan *et al.*, (2011).



รูปภาพ 21 ภาพพื้นผิวของเมมเบรน ZIF-8 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี seed แบบธรรมดา (A), seed แบบจุ่ม (B) และ seed แบบฉีดผิว (C) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด



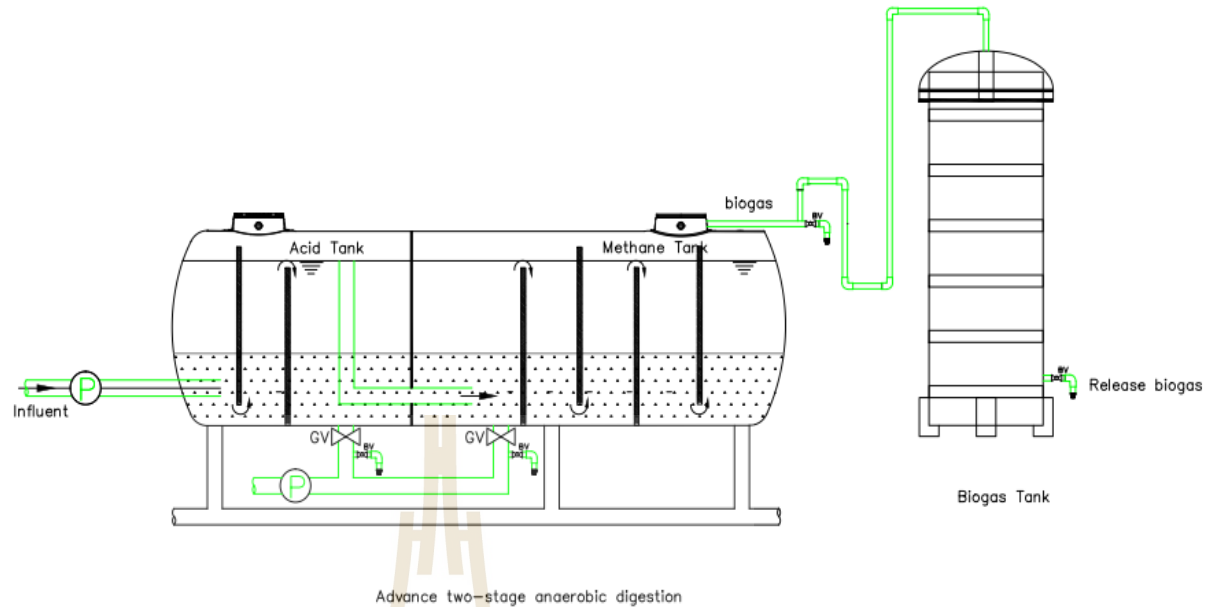
รูปภาพ 22 ภาพตัดครึ่งของเมมเบรน ZIF-8 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีตแบบธรรมดา (A), ซีตแบบจุ่ม (B) และ ซีตแบบดูดติดผิว (C) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

3.9 การเพิ่มสัดส่วนมีเทนในไบโอแก๊ส และการขยายขนาดการผลิต

ขณะนี้นักวิจัยกำลังดำเนินการวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มสัดส่วนมีเทนในแก๊สชีวภาพ ซึ่งจากการทดลองเบื้องต้นพบว่า มีสัดส่วนมีเทนประมาณร้อยละ 66.3% เท่านั้น โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบสัดส่วนมีเทนที่ได้จากโรงเลี้ยงสุกร พบว่ามีสัดส่วนมีเทนมากถึงร้อยละ 85% ทำให้นักวิจัยมีความต้องการที่จะเพิ่มสัดส่วนมีเทนให้ได้ใกล้เคียงกับโรงเลี้ยงสุกร จึงได้ทำการตั้งสมมุติฐานว่า น้ำเสียจากโรงงานแปงมันสำหรับหลังจากจะมีส่วนประกอบทางเคมีที่แตกต่างจากน้ำเสียจากโรงเลี้ยงสุกร โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่า C:N ratio ดังนั้นจึงได้ดำเนินการจัดสร้างถังแบบไร้อากาศ (anaerobic digestion tank) ขึ้นมาจำนวน 8 ถัง ดังแสดงในรูปภาพ 23 จากนั้นจะทำการผสมน้ำเสียจากโรงงานแปงมันสำหรับและกากยีสต์จากโรงงานกลั่นเอทานอลในอัตราส่วนที่ต่างกัน สำหรับงานที่จะทำเป็นลำดับต่อไปคือการขยายขนาดกำลังการผลิต โดยจะใช้สัดส่วนของน้ำเสียจากโรงแปงและสารสกัดจากยีสต์ที่ได้จากโรงกลั่นเอทานอลที่เหมาะสมทำในถังปฏิกรณ์ขนาด 1,200 ลิตร ดังรูปภาพ 24 โดยจะทำการเก็บแก๊สที่ได้อัดลงใส่ถังขนาด 7 m³ ด้วยเครื่อง compressor และจะใช้แก๊สจากถังนี้เป็นสารป้อนสำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สมีเทนต่อไป



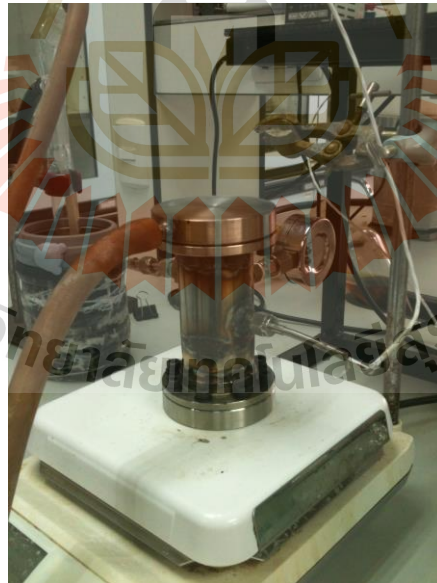
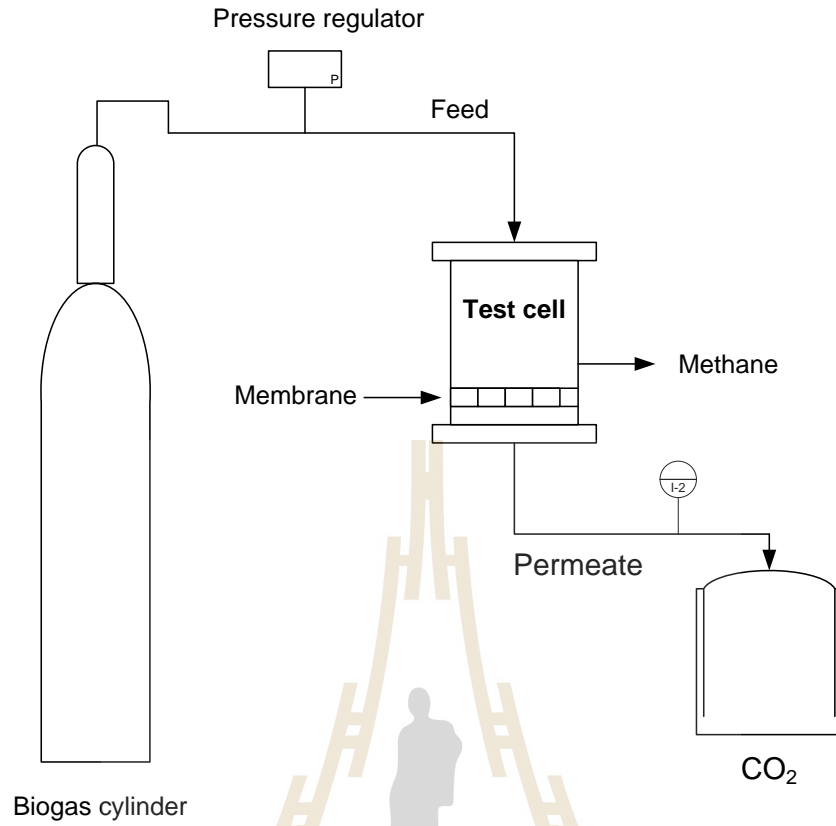
รูปภาพ 23 การศึกษาการเพิ่มสัดส่วนมีเทนในไบโอแก๊สโดยเสริมด้วยกากยีสต์จากการกลั่นเอทานอลในอัตราส่วนที่ต่างกัน



รูปภาพ 24 การออกแบบถังปฏิกรณ์ขนาด 1,200 ลิตรสำหรับผลิตไบโอแก๊สเพื่อใช้ในโครงการวิจัยนี้

3.10 การทดสอบการแยกแก๊ส CO₂ ออกจากแก๊สชีวภาพด้วยระบบ gas separation

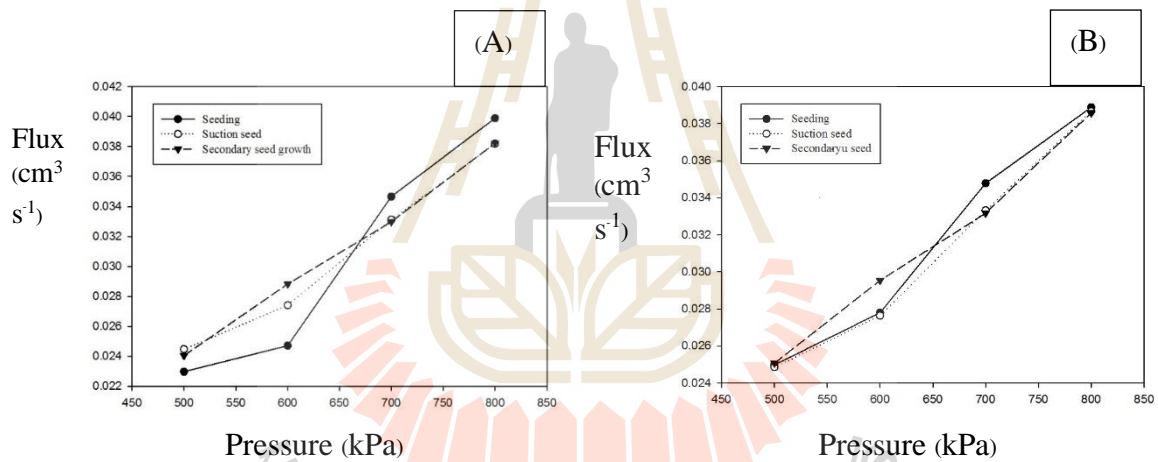
เมื่อทำการผลิตเมมเบรนที่เหมาะสมแล้ว ขั้นตอนถัดไปคือจะทำการทดสอบประสิทธิภาพในการแยกแก๊ส โดยมีเป้าหมายในการแยกแก๊ส CO₂ ออกจากแก๊สชีวภาพ เพื่อให้สัดส่วนของมีเทนสูงขึ้น โดยทำการจัดชุดการทดลองดังแสดงในรูปภาพ 25 ซึ่งประกอบไปด้วยถังแก๊สชีวภาพ (biogas cylinder) ตัวชุดทดสอบการแยกแก๊สพร้อมเมมเบรน (test cell with membrane) และ ถังเก็บ CO₂ ซึ่งเป็น permeate โดยเมมเบรนที่ผลิตขึ้นจะถูกนำมาประกอบเข้าเป็นชุดทดสอบ จากนั้นจะทำการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการแยก สัดส่วนของแก๊สในด้านของสารป้อนและ เพอร์มิเอท ก่อนที่จะทำการคำนวณค่าฟลักซ์และสัมประสิทธิ์การแยก (separation factor) ต่อไป

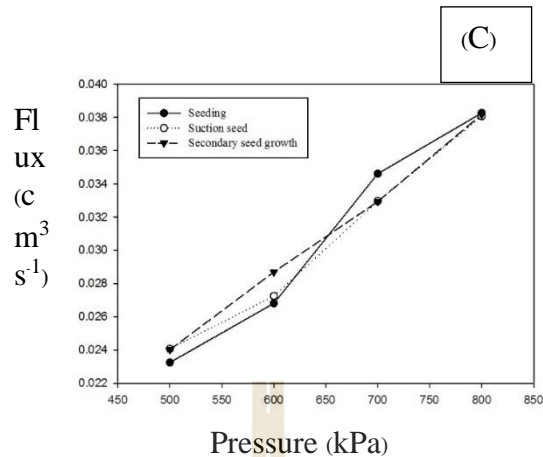


รูปภาพ 25 ชุดระบบทดสอบการแยกแก๊ส CO₂ ออกจากแก๊สชีวภาพ (บน) และเซลล์ทดสอบ (ล่าง)

3.11 ผลการทดสอบการแยกแก็สของเมมเบรน ZIF-8

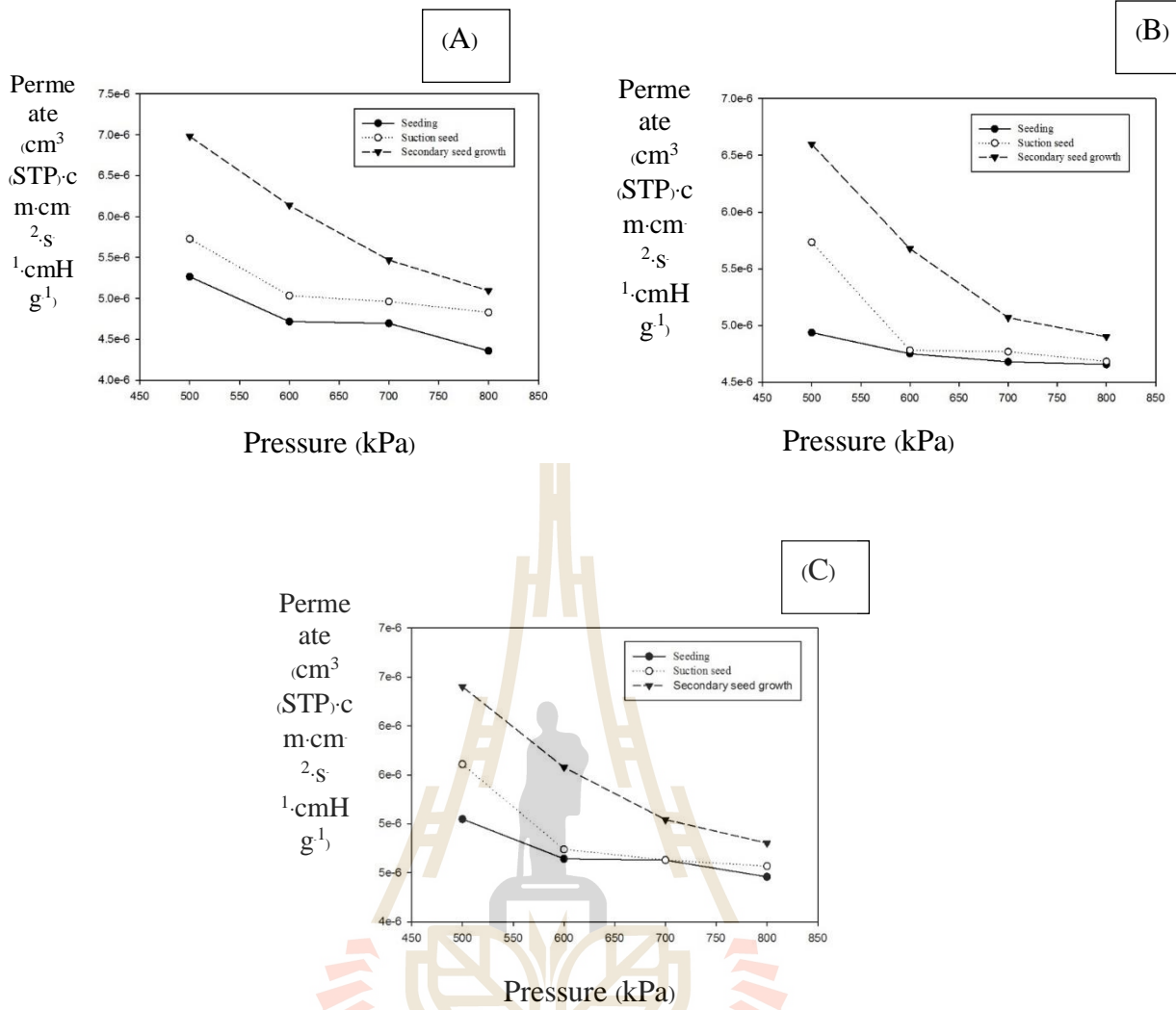
ในงานวิจัยนี้เมมเบรน ZIF-8 ในการสังเคราะห์ในวิธีซีตแบบธรรมดา ซีตแบบจุ่ม และซีตแบบดูดติดผิว ถูกนำมาทดสอบในสภาวะต่างๆ ประกอบด้วยความดันขาเข้าของแก็สที่ต่างกัน (500-800 กิโลปาสกาล) และ อุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่างกัน (25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส) ในการทดสอบผลการไหลของแก็สด้วยความดันขาเข้าที่ต่างกัน (500-800 กิโลปาสกาล) ภายใต้อุณหภูมิขณะทดสอบ 25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส แสดงในรูปภาพ 26 (A), (B) และ (C) ตามลำดับ จากกราฟแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันขาเข้าจะทำให้อัตราการไหลของแก็สรวมเพิ่มขึ้นตามไปด้วย อัตราการไหลของแก็สรวมสูงสุดพบได้ในความดันขาเข้าที่สูงที่สุดในวิธีซีตแบบจุ่ม และซีตแบบดูดติดผิว และในรูปภาพ 27 แสดงถึงผลกระทบของความดันขาออกของแก็สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรน SAPO ในการสังเคราะห์วิธีต่างๆ ทดสอบด้วยอุณหภูมิที่ต่างกัน (25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส) ตามลำดับ





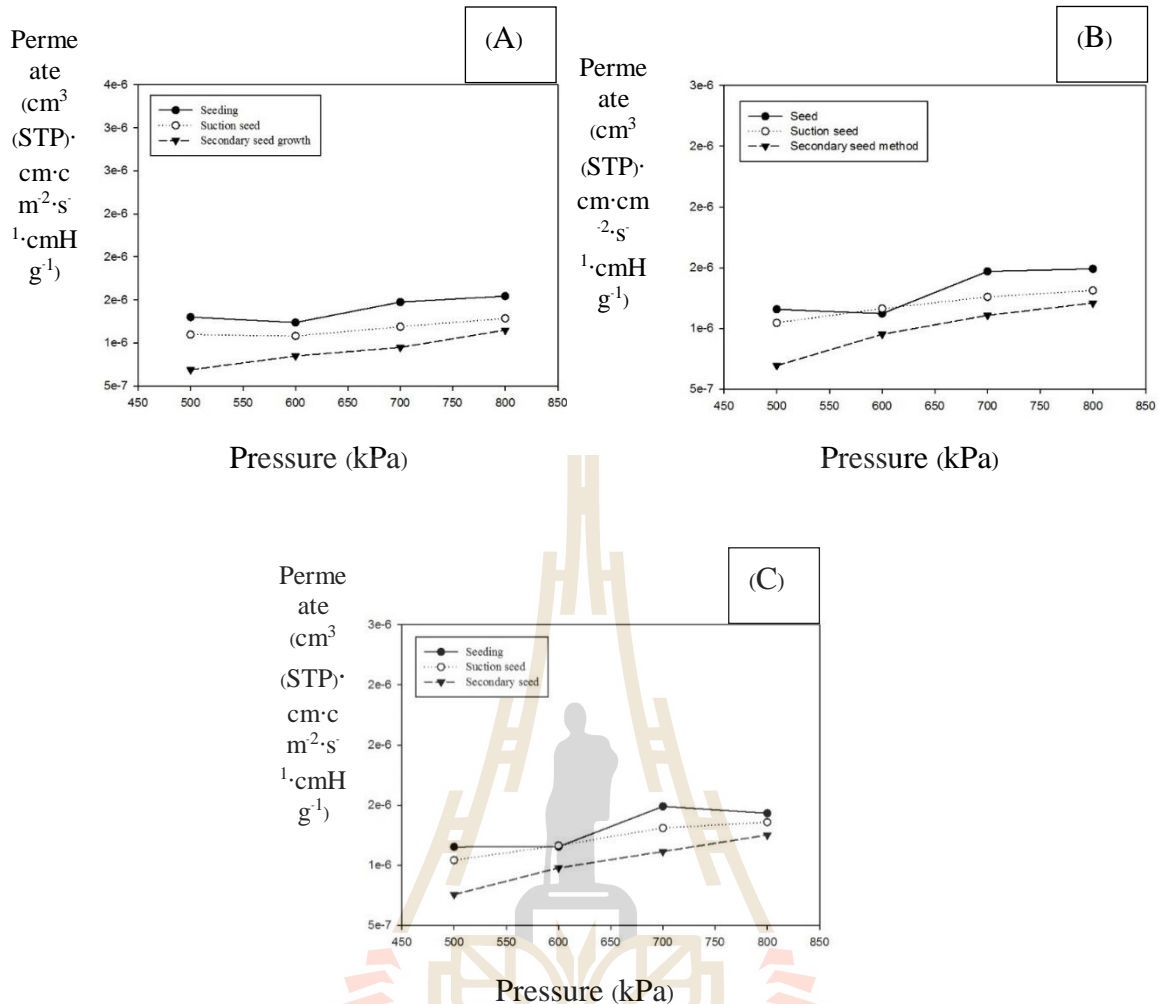
รูปภาพ 26 ฟลักซ์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ในการทดลองที่ความดันขาเข้าและอุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่างกัน 25 องศาเซลเซียส (A), 35 องศาเซลเซียส (B) และ 45 องศาเซลเซียส (C).

จากผลการทดสอบปรากฏว่าความดันขาเข้าส่งผลกระทบต่ออัตราการซึมผ่านของแก๊ส การซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรนจะลดลงเมื่อเพิ่มความดันฝั่งขาเข้าในทุกๆ อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปภาพ 27 การซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดพบในอุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่ำที่สุด ในอุณหภูมิขณะทดสอบที่ 25 องศาเซลเซียส การซึมผ่านของแก๊สสูงสุดคือ 6.98×10^{-6} ลูกบาศก์เมตรที่ความดันมาตรฐานเซนติเมตรต่อตารางเซนติเมตรวินาทีเซนติเมตรปรอท โดยใช้เมมเบรนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีตแบบจุ่ม ตามด้วย 6.59×10^{-6} และ 6.39×10^{-6} ลูกบาศก์เมตรที่ความดันมาตรฐานเซนติเมตรต่อตารางเซนติเมตรวินาทีเซนติเมตรปรอท ในวิธีซีตแบบดูดติดผิว และซีตแบบธรรมดาตามลำดับ ในรายงานของ Bux *et al.*, 2010 รายงานว่า การซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนเมมเบรน ZIF-8 จะถูกดูดซับไปพร้อมๆ กับการแพร่ของแก๊สไปทั่วแผ่นเมมเบรน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้การแพร่ของแก๊สกระจายไปทั่วแผ่นเมมเบรนทำให้การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้การซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรนน้อยลงไปด้วย ในทางกลับกันการซึมผ่านของแก๊สมีเทนผ่านเมมเบรน ZIF-8 แสดงผลตรงข้ามกันกับผลของการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรน ดังแสดงในรูปภาพ 28 ผลของการซึมผ่านของแก๊สมีเทนในทุกวิธีสังเคราะห์แสดงให้เห็นการซึมผ่านที่สูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น



รูปภาพ 27

กราฟการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเมมเบรน ZIF-8 ในการสังเคราะห์วิธีต่างๆ ณ อุณหภูมิขณะทดสอบที่ต่างกัน 25 องศาเซลเซียส (A), 35 องศาเซลเซียส (B) และ 45 องศาเซลเซียส (C). และความดันขาเข้าที่ต่างกัน



รูปภาพ 28 ผลกระทบของมีเทน (CH₄) แทรกซึมของเยื่อหุ้ม ZIF-8 ที่สังเคราะห์หลายชนิดที่อุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกัน (25 ° C (A), 35 ° C (B) และ 45 ° C (C)) และแรงดันป้อนต่อแก๊สผสมของ CO₂ / CH₄

ผลจากการทดสอบการซึมผ่านของแก๊ส และค่าความสามารถในการแยกแก๊สของเมมเบรนในทุกระบบที่แสดงในตารางที่ 5, 6 และ 7 จากผลการทดสอบการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าความสามารถในการเลือกผ่านของแก๊สมีค่าสูงสุดโดยการใช้ความดันขาเข้าและอุณหภูมิที่ต่ำที่สุด (500 กิโลปาสกาล และ 25 องศาเซลเซียส) ในทางกลับกันการซึมผ่านของแก๊ส และค่าความสามารถในการแยกแก๊สที่ต่ำที่สุด พบในการทดสอบที่ใช้ความดันขาเข้าและอุณหภูมิขณะทดสอบที่สูงที่สุด (800 กิโลปาสกาล และ 45 องศาเซลเซียส) และจากการทดสอบยังพบว่า การซึมผ่านของแก๊ส และค่าความสามารถในการแยกแก๊สสูงสุดไปหาต่ำสุด พบได้ในวิธีสังเคราะห์เมมเบรนแบบจุ่ม แบบดูดติดผิว และแบบธรรมดาตามลำดับ ในรูปภาพ 29 แสดงกราฟแนวโน้มของค่าความสามารถในการแยกแก๊สของแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สมีเทน ในทุกๆ วิธีการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิขณะทดสอบที่ 25, 35 และ 45 องศาเซลเซียส ค่าความสามารถในการแยกแก๊สจะลดลงเมื่อเพิ่มความดันขาเข้าจาก 500 กิโลปาสคาล ถึง 800 กิโลปาสคาล ในทุกวิธีการสังเคราะห์ จากรูปภาพ 28 พบว่าเส้นแนวโน้มของค่าความสามารถในการเลือกผ่านของแก๊สจะคล้ายเส้นแนวโน้มของค่าการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ Li *et al.*, 2005 กล่าวว่าปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิขณะทดสอบที่สูงจะทำให้การแพร่ของแก๊สกระจายไปทั่วแผ่นเมมเบรน และในขณะเดียวกันจะทำให้การซึมผ่านของแก๊สลดลง จากการทดสอบสรุปได้ว่าการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขณะทดสอบซึ่งเป็นผลมาจากการแพร่กระจายของแก๊สในเมมเบรน และค่าการซึมผ่านสูงสุดของแก๊สได้ 6.98×10^{-6} ลูกบาศก์เมตรที่ความดันมาตรฐาน เซนติเมตรต่อตารางเซนติเมตรวินาทีเซนติเมตรปรอท และสภาวะที่ดีที่สุดในการแยกคือใช้ความดันขาเข้าเท่ากับ 500 กิโลปาสคาล ที่อุณหภูมิขณะทดสอบที่ 25 องศาเซลเซียส

การทดสอบความสามารถในการแยกผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สมีเทนในงานวิจัยนี้สามารถทำได้ถึง 10.14 ± 0.44 โดยใช้วิธีสังเคราะห์แบบจุ่มโดยมีหลายงานวิจัยที่ใช้วิธีเดียวกันในการหาความสามารถในการแยกผ่านของแก๊ส เช่น Jame *et al.*, (2016) ได้ 3.7 โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 130 องศาเซลเซียส และยังมีหลายงานวิจัยที่ใช้ซัพพอร์ทที่ผ่านการปรับปรุงมาใช้ในการแยกแก๊สอีกด้วย Xie *et al.*, (2012), Huang *et al.*, (2014) and Zhang *et al.*, (2013). (7.2, 7.3 และ 4.7 ตามลำดับ). แต่อย่างไรก็ตามค่าความสามารถในการแยกผ่านยังคงมีค่าน้อยการวิธีการสังเคราะห์แบบจุ่ม

ในกระบวนการสังเคราะห์เมมเบรน SAPO ในการแยกแก๊สนั้นมีหลายวิธีที่สามารถสังเคราะห์ได้ เช่น สังเคราะห์แบบธรรมดา สังเคราะห์แบบทุติยภูมิ และใช้เทคโนโลยีนวัตกรรมใหม่ในการผลิต ตารางที่ 7 เป็นตารางเปรียบเทียบวิธีสังเคราะห์ สภาวะในการสังเคราะห์ ประเภทของซัพพอร์ท และคุณสมบัติการแยกแก๊สของเมมเบรนนั้นๆ การซิดแบบธรรมดา (*In situ growth*) คือการซิดที่ไม่มีการก่อผลึกใดๆบนผิวของซัพพอร์ท การซิดวิธีนี้จะสังเคราะห์โดยการจุ่มแผ่นซัพพอร์ทลงในสารละลาย ZIF-8 โดยตรง หลังจากได้เวลาที่เหมาะสม แผ่นซัพพอร์ทจะถูกนำมาให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดชั้นผลึกบนผิวของซัพพอร์ท และเกิดเป็นเมมเบรน ZIF-8 ในวิธีซิดแบบธรรมดา วิธีการสังเคราะห์ประเภทนี้ จะมีข้อเสียคือชั้นของผลึกเกิดผลึกไม่สม่ำเสมอ จะพบจุดบกพร่องของผลึกเยอะ และใช้เวลานานในการสังเคราะห์ ในการสังเคราะห์ประเภทนี้ควรจะใช้ควบคู่กับวิธีสังเคราะห์แบบอื่นเช่น การปรับปรุงแผ่นซัพพอร์ทก่อนการล่อผลึก (Manuel *et al.*, 2010) และการซิดแบบธรรมดานี้มีหลายงานวิจัยที่ใช้วิธีซิดประเภทนี้ เช่น (Venna *et al.*, 2016, Lai *et al.*, 2016, Xie *et al.*, 2012 และ Huang *et al.*, 2014) กระบวนการผลิตเมมเบรน SAPO ด้วยการซิดแบบทุติยภูมิคือ การซิดแบบที่ใช้ซัพพอร์ทที่มีการก่อผลึกบนชั้นผิวของซัพพอร์ท มีทั้งก่อผลึกแบบกายภาพหรือทางเคมี ใดๆก็ได้ ไม่เหมือนกับการซิดธรรมดาเนื่องจากมีการกระจายตัวของผลึกได้ดี ไม่เกิดจุดบกพร่องที่ผิวของชั้นผลึก การผลิต ZIF เมมเบรนแบบทุติยภูมิมีหลายวิธีในการสังเคราะห์เช่นการซิดแบบ rubbing, dip coating, slip coating, electro-spinning, และ microwave radiation (Ge *et al.*, 2012 และ Melga *et al.*, 2015).

ตาราง 5 การซึมผ่านและปัจจัยแยกของสารผสม CO₂ / CH₄ (60:40 vol.%) บนเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆที่สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 25 ° C

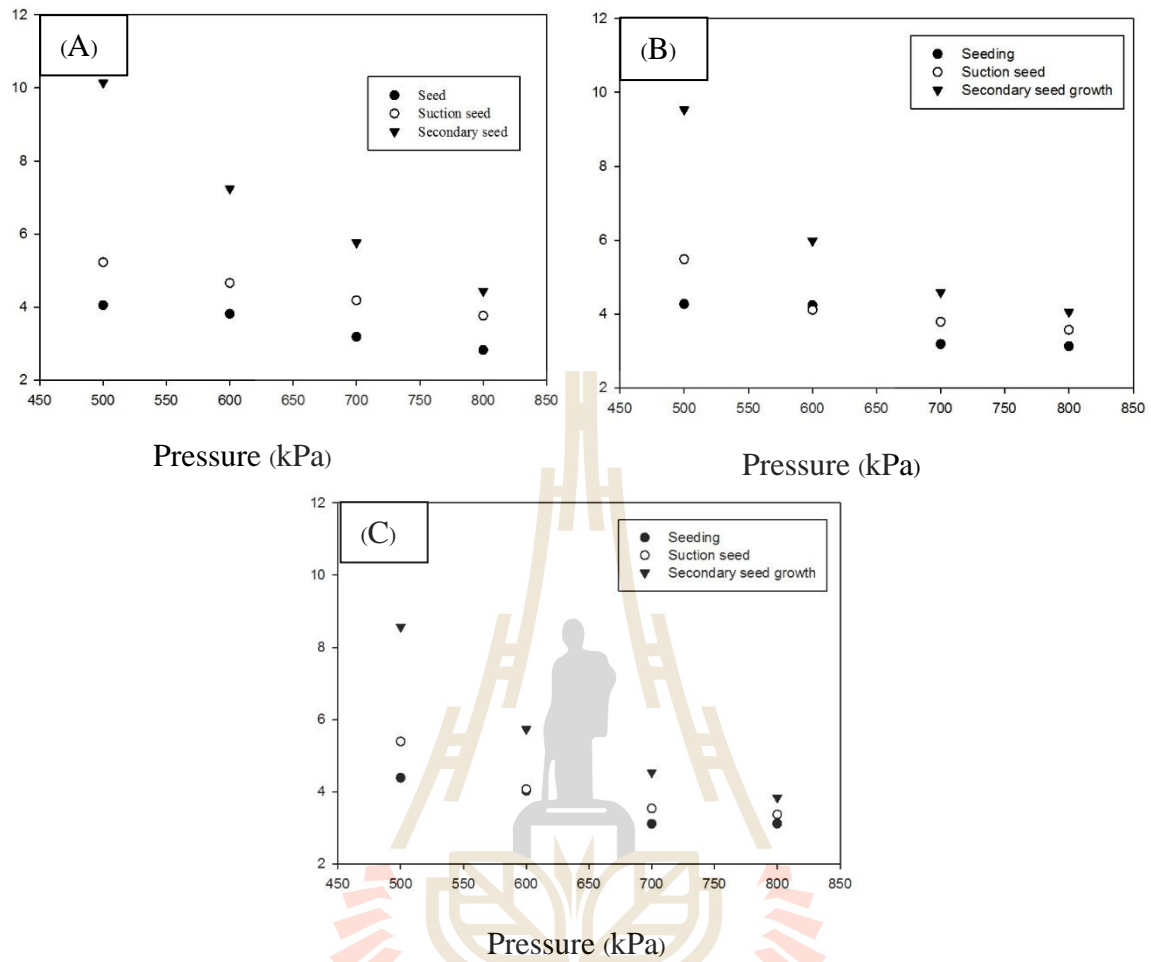
| Synthesis methods | Feed pressures (kPa) | Permeate | | Separation factor |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| | | $(\times 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \text{ (STP) cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1})$ | | |
| | | CO ₂ | CH ₄ | |
| | | | | |
| Seeding | 500 | 3.88 | 0.826 | 4.7±0.055 |
| | 600 | 3.61 | 0.866 | 4.1±0.145 |
| | 700 | 3.58 | 0.965 | 3.7±0.048 |
| | 800 | 3.36 | 0.995 | 3.3±0.097 |
| Suction seed | 500 | 5.73 | 1.1 | 5.2±0.076 |
| | 600 | 5.03 | 1.08 | 4.6±0.068 |
| | 700 | 4.96 | 1.19 | 4.1±0.320 |
| | 800 | 4.83 | 1.29 | 3.7±0.092 |
| Secondary seed growth | 500 | 6.98 | 0.689 | 10.1±0.441 |
| | 600 | 6.14 | 0.849 | 7.2±0.336 |
| | 700 | 5.47 | 0.949 | 5.7±0.241 |
| | 800 | 5.09 | 1.150 | 4.4±0.159 |

ตาราง 6 การซึมผ่านและปัจจัยแยกของสารผสม CO₂ / CH₄ (60:40 vol.%) บนเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆที่สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 35 ° C

| Synthesis methods | Feed pressures (kPa) | Permeate | | Separation factor |
|-----------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| | | $(\times 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1})$ | | |
| | | CO ₂ | CH ₄ | |
| Seeding | 500 | 3.57 | 0.83 | 4.2±0.037 |
| | 600 | 3.61 | 0.85 | 4.2±0.127 |
| | 700 | 3.55 | 0.96 | 3.6±0.100 |
| | 800 | 3.33 | 1.01 | 3.2±0.048 |
| Suction seed | 500 | 5.73 | 1.05 | 5.4±0.235 |
| | 600 | 4.78 | 1.16 | 4.1±0.016 |
| | 700 | 4.77 | 1.26 | 3.7±0.033 |
| | 800 | 4.68 | 1.31 | 3.5±0.086 |
| Secondary seed growth | 500 | 6.60 | 0.69 | 9.5±0.583 |
| | 600 | 5.68 | 0.95 | 5.9±0.453 |
| | 700 | 5.07 | 1.11 | 4.5±0.306 |
| | 800 | 4.90 | 1.21 | 4.0±0.119 |

ตาราง 7 การซึมผ่านและปัจจัยการแยกของสารผสม CO₂ / CH₄ (60:40 vol.%) ในเยื่อหุ้ม ZIF- 8 ต่างๆ ที่สังเคราะห์ที่ความดันป้อนต่างกัน 45 ° C

| Synthesis methods | Feed pressures (kPa) | Permeate | | Separation factor |
|-----------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| | | $(\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1})$ | | |
| | | CO ₂ | CH ₄ | |
| Seeding | 500 | 3.67 | 0.83 | 4.3±0.106 |
| | 600 | 3.54 | 0.88 | 4.0±0.106 |
| | 700 | 3.53 | 0.99 | 3.5±0.106 |
| | 800 | 3.29 | 1.06 | 3.1±0.106 |
| Suction seed | 500 | 5.61 | 1.04 | 5.3±0.318 |
| | 600 | 4.74 | 1.16 | 4.0±0.008 |
| | 700 | 4.63 | 1.31 | 3.5±0.009 |
| | 800 | 4.57 | 1.36 | 3.3±0.119 |
| Secondary seed growth | 500 | 6.4 | 7.57 | 8.5±1.410 |
| | 600 | 5.58 | 9.78 | 5.7±0.631 |
| | 700 | 5.04 | 1.11 | 4.5±0.317 |
| | 800 | 4.8 | 1.25 | 3.8±0.100 |



รูปภาพ 29

ผลกระทบของปัจจัยการแยกของ ZIF-8 membranes ที่สังเคราะห์ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกัน (25 ° C (A), 35 ° C (B) และ 45 ° C (C)) และแรงดันป้อนต่อแก๊สผสมของ $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$

บทที่ 4 บทสรุป

4.1 สรุปผลการทดลอง

ผลที่ได้รับจากงานวิจัยนี้สามารถเป็นแนวทางในการหมักไบโอแก๊สโดยวิธี co-digestion ระหว่างกากมันสำปะหลังและน้ำกากส่า ที่มีแนวโน้มการเพิ่มสูงขึ้นของ yield ไบโอแก๊ส และ yield แก๊สมีเทน 64.20%–146.54% และ 65.57%–222.19% เมื่อเปรียบเทียบกับ mono-digestion ของกากมันสำปะหลัง อัตราการกำจัดของแข็งระเหยได้ (80.20%), yield ของไบโอแก๊ส (981.73 มิลลิลิตรต่อกรัม ของแข็งระเหย) และ yield แก๊สมีเทน (685.10 มิลลิลิตรต่อกรัม ของแข็งระเหย) ที่สูงที่สุดได้รับการทดลองในอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อน้ำกากส่า 1:1 การหมักแบบไร้อากาศที่มีเสถียรภาพสูงนั้นมาจากผลของการปรับแต่งแบบ co-digestion ของกากมันสำปะหลัง, น้ำกากส่า และหัวเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งช่วยให้เพิ่มความจุของบัฟเฟอร์ และป้องกันการสะสมของกรดไขมันระเหยได้ อีกนัยหนึ่งการผลิตเมมเบรนการผลิตเมมเบรนเชิงประกอบซีโอไลต์ สามารถใช้สำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากมีเทน และทำการทดสอบในระดับห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ยังได้วางแผนในการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังได้

เอกสารอ้างอิง

- ปภัส ชนะโรค (2554). การพัฒนากระบวนการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพสำหรับใช้ในยานพาหนะ. ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- สำนักงานเทคโนโลยี และความปลอดภัย . 2553. คู่มือการปฏิบัติงานเกี่ยวกับการออกแบบการผลิตการควบคุมคุณภาพและการใช้แก๊สชีวภาพ (Biogas). พิมพ์ครั้งที่1. กรมโรงงานอุตสาหกรรม.
- “โครงการส่งเสริมเทคโนโลยีแก๊สชีวภาพสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม.”. [ออนไลน์]: <http://www.thaibiogas.com> 2556.
- สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (2538). ข้อเสนอโครงการส่งเสริมแก๊สชีวภาพจากมูลสัตว์เพื่อเป็นพลังงานทดแทนและปรับปรุงสิ่งแวดล้อมส่วนที่1ฟาร์มขนาดกลาง และขนาดใหญ่. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- ศิรินุช ลอยหา, 2556. ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์ (Zeolite and Zeolite Technology), KCU Sci. J. 41(1) 56-66.
- วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 22 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม, 2556.
- Chi, W. S. , Hwang, S. , Lee, Park, S., Bae, Y.S. , Ryu, D. Y. , Kim, J. H. , Kim, J. “Mixed matrix Membranes consisting of SEBS block Copolymers and size-controlled SAPOnanoparticles for CO₂ capture.” *Journal of Membrane Science*, vol.495, pp. 479-488, Dec 2015.
- Dong,X., Huang, K.,Liu,S. Ren,R., Jin,W. Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination. *Journal of Materials*, 2012, 36: 19222-19227.
- Hara, N., Yoshimune, M., Negishia, H., Haraya, K., Haraa, S., Yamaguchib, T., Diffusive separation of propylene/propane with SAPOmembranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 450, 15 January 2014, Pages 215-223.
- Li, Y. , Liang, F. , Bux, H. , Yang, W. , Caro, J. “Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation,” *Journal of Membrane Science*. Vol. 354, pp. 48-5415, May 2010.
- Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D., 2004. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science* 241: 121–135.
- Li, S., Zong, Z., Zhou, S. J., Huang, Y., Song, Z., Feng, X., Zhou, R., Meyer, H. S., Yu, M., and Carreon, M. A., 2015. SAPO-34 Membranes for N₂/CH₄ separation: Preparation, characterization, separation performance and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* 487:141–151.
- Li, Y., Yi, H., Tang, X., Li, F., Yuan, Q., 2013. Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture

- on the commercial zeolites at atmospheric pressure. *Chemical Engineering Journal* 229: 50–56.
- Lu, G.Q., Diniz da Costa, J.C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R.H. and Kreutz, T., 2007. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 589-603.
- Pan, Y. , Li, T. , Lestari, G. , Lai, Z. “Effective separation of propylene/propane binary mixtures by SAPOmembranes,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 390–391, pp. 93-9815, Feb 2012.
- Park, K.S., Ni, Z., Côté, A. P. , Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M., and Yaghi, O.M. “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.” *Proceedings of the National Academy of Sciences. U.S.A.*, vol. 103, pp. 10186-10191, Mar 2016.
- Phair, J.W. and Badwal, S.P.S., 2006. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Solid State Ionics*, 12.103-115.
- Maghsoudi, H., Soltanieh, M., 2014. Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by a high silica CHA-type zeolite membrane, *Journal of Membrane Science* 470: 159–165.
- Midilli, A. and Dincer, I., 2007. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5), 511-524.
- Mirfendereski, S. M., Mazaheri, T., Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., 2008, CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure. *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 317–323.
- Rongwong, W. Boributh, S., Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N., and Jiratananon, R., 2012, Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor. *Journal of Membrane Science* 392–393: 38–47.
- Sato, K. and Nakane, T., 2007. A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane, *Journal of Membrane Science*. 301:151–161.
- Shiguang, L., Carreon, M. A., Zhang, Y., Funke, H. H., Noble, R. D., Falconer, J. L., 2010, Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science* 352: 7–13.
- Xu, G., Yao, J., Wang, K., He, L., Webley, P.A, Chena, C.S., Wang, H. “Preparation of SAPOmembranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated

synthesis gel,” *Journal of Membrane Science*, vol. 385-386, pp. 187-193, Dec 2011. Tao *et al.*, 2013)

Zhang, Y., Sunarso, J., Liud, S., Wang, R., 2013. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12: 84–107.



ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ(ภาษาไทย) นาย.....อภิชาติ.....นามสกุล...บุญทาวน.....

(ภาษาอังกฤษ) Mr.....Apichat Boontawan.....

ตำแหน่งปัจจุบัน

รองศาสตราจารย์ ประจำสาขาเทคโนโลยีชีวภาพ สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถนน มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
Tel: 044-224234; Fax: 044-224154; E-mail: apichat@sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

| ระดับการศึกษา | ปีที่สำเร็จการศึกษา | สถานศึกษา | วิชาเอก |
|---------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| ปริญญาตรี | 2537 | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร |
| ปริญญาโท | 2543 | University of Birmingham, U.K. | Biochemical Engineering |
| ปริญญาเอก | 2548 | Imperial College London, U.K. | Chemical Engineering |

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Bioseparation Engineering, Membrane separation processes

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- 1 Boontawan, A., Stuckey D.C. (2005), Mass Transfer of Terpenes through a Silicone Rubber Membrane in a Liquid-Liquid Contacting System, *Biotechnol Prog*, 21:1680-1687.
- 2 Boontawan, A., Stuckey D.C. (2005), A Membrane Bioreactor for the Biotransformation of α -Pinene Oxide to Isonovalal by Resting Cells of

Pseudomonas fluorescens NCIMB 11671, *Appl Microbiol biotechnol*, 69:643-649.

- 3 **Boontawan, A.**, Schausberger, P., Bösch, P., and Friedl, A. (2008) Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Pervaporation and Vapor Permeation Technique, *J Appl Membr Sci Technol*, 5:1-7
- 4 Boontawan, P., Kanchanatawee, S., and **Boontawan A.** (2011) Extractive Fermentation of L-(+)-lactic acid by *Pediococcus pentosaceus* using Electrodeionization (EDI) Technique, *Biochem Eng J*, 54:192-199
- 5 Boontawan, P., and **Boontawan A.** (2011) Isolation and characterization of *Jatropha* oil-degrading *Enterococcus faecalis* and *Burkholderia cenocepacia* W-1 under anaerobic condition, *Afr J Biotechnol*, 10(63): 13841-13851
- 6 Khunnonkwao, P., Boontawan, P., Haltrich, D., Maischberger, T., and **Boontawan, A.** (2012) Purification of L-(+)-Lactic Acid from Pre-treated Fermentation Broth using Vapor Permeation-Assisted Esterification, *Process Biochem*, 47(12): 1948-1956
- 7 Pimkaew, S., and **Boontawan, A.** (2011) Process Optimization for Motor Fuel Grade Ethanol Production using Hybrid Vapor Permeation and Pressure Swing Adsorption Technique, *Euro J of Sci Res*, 64(4): 644-657
- 8 Lubsungneon, J., Srisuno, S., Rodtong, S., and Boontawan, A., (2014) Nanofiltration coupled with Vapor Permeation-Assisted Esterification as an Effective Purification Step for Fermentation-Derived Succinic Acid, *J Membr Sci*, 459: 132-142

งานประชุมทั้งในระดับชาติและนานาชาติ

1. **Boontawan, A.**, Schausberger, P., Boesch P., Brinkmann, T., and Friedl, A. Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Vapor Permeation Technique. *2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 12nd-18th July 2008, Hawaii, United State of America. (Poster presentation)
2. Boesch, P., Schausberger, P., **Boontawan, A.**, and Friedl, A. Modelling and Process Integration of Membranes for Ethanol Dehydration. *2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 12nd-18th July 2008, Hawaii, United State of America. (Oral presentation)
3. Panvichit, P., Kanchanatawee, S. and **Boontawan, A.** Mass transfer characteristic of ethanol from diluted aqueous solution through silicone

membranes in a liquid-liquid contacting system. *Membrane Science & Technology 2006*, 26th-29th April 2006, Nanyang Technological University, Singapore. (Poster presentation)

4. **Boontawan, A.** and Stuckey, D.C. A Membrane Bioreactor for Biotransformation of Monoterpene. *3rd Regional Symposium on Membrane Science & Technology 2005*, 27th-28th April 2005, Institut Teknologi Bandung, Indonesia. (Oral presentation)
5. **Boontawan, A.**, Schausberger, P., Bösch, P., Brinkmann, T., and Friedl, A. Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Pervaporation and Vapor Permeation Technique. *The 6th Regional Symposium on Membrane Science and Technology 2008*, 13rd-15th August 2008, Phuket, Thailand (Oral presentation)
6. Panvichit, P., **Boontawan, A.**, and Kanchanatawee, S. Selection of Lactic Acid Bacteria for L-Lactic Acid Fermentation from Cassava Starch. *The 3rd International Conference on Renewable Resources and Biorefineries 2007*, 4th-6th June 2007, Ghent University, Belgium. (Poster presentation)
7. **Boontawan, A.** Molecular Diffusion in PVA Membrane for Separation Dehydration of EtOH/H₂O Mixtures using Vapor Permeation Technique. *Nanotech Insight Conference*, 29th March-2nd April 2009, Barcelona, Spain. (Poster presentation)
8. Molina S., Lertsiriyothin W., and Boontawan A., Production and Purification of D-(-)-Lactic Acid from Concentrated Fermentation Broth using Esterification, Distillation, and Hydrolysis Techniques, *The 4th international on fermentation technology for value added agricultural products (FERVAAP 2011)*, 29th-31st August 2011, Khon Khan, Thailand (Oral presentation)

ภาคผนวก
ผลงานตีพิมพ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Enhanced biogas production from cassava pulp by co-digestion with distillery stillage

C. Witchayapong, P. Tittabutr, and A. Boontawan

Abstract— The anaerobic co-digestion of cassava pulp (CP) and distillery stillage (DS) was studied. Effect of five different CP/DS ratios including 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1, and 0:1 based on volatile solids (VS) was investigated for biogas production. Batch anaerobic digesters were presented in term of mesophilic condition at 35 ± 1 °C. Experimental results showed that the biogas and methane yield from co-digestion were higher than the mono-digestion of CP and DS. The optimal mixing ratio of CP/DS was obtained at 1:1. The cumulative biogas, the cumulative methane yield, and VS removal were 918.70 mL/g VS, 685.10 mL/g VS, and 80.20%, respectively. Compared with the mono-digestion of CP and DS, the increasing of methane yield was 222.19% and 105.70%, respectively. The co-digestion effectively showed the improvement for the methane production and energy output from bio-wastes.

Index Terms—Biogas, anaerobic co-digestion, cassava pulp, distillery stillage.

I. INTRODUCTION

Cassava is the third largest source for human consumption with an estimated annual world production of about 210 million metric tons [1]. In Thailand, cassava is mostly used to produce native starch, modified starch, and ethanol, respectively. However, the production process generates a large amount of cassava pulp (CP) known as cassava dregs. About 0.33 ton of cassava pulp is generated from 1 ton of fresh cassava root [2]. Cassava pulp has become a major problem of solid waste such as odor problems, pollution of soil, and groundwater [3]. Cassava pulp, containing 50.77% starch and 39.91% lignocellulose on the dry basis, has a great potential as a raw substrate for anaerobic digestion [4].

Anaerobic digestion (AD) is an efficient technology for treatment of CP, and the production of biogas. However, this process might have limitation due to its very high C/N ratio, resulting in providing insufficient nitrogen to maintain cell biomass, and leading to fast nitrogen degradation by microbes. Moreover, high carbohydrate content of cassava pulp is easy failure for the process because the accumulation of volatile fatty acid (VFAs) inhibit methanogenesis [5]. One way to stop rapid volatile fatty acid (VFA) is the co-digestion which high nitrogen content substrate.

Anaerobic co-digestion has main benefit to balance of nutrients and C/N ratio, to improve microorganism diversity, to increase buffering of system, and to enhance the specific methane yield, respectively [6-8].

Distillery stillage (DS) is a residual product of the ethanol production process, and it is rich in nitrogen content from yeast cell, and other organic materials. Nitrogen content in

DS has been reported for approximately 4.57 wt% with low carbon content of about 42.13 wt% of the total solid (TS) [9].

In this work, the C/N ratios for co-digestion of CP and DS were investigated for biogas production. The main objective of this study was to obtain the optimum C/N ratio in terms of volatile solid (VS) removal rate, biogas and methane production rate, and stability of system, respectively.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Substrates and Inoculums

CP was collected from a cassava starch factory whilst DS was obtained from an ethanol production plant in Nakhon Ratchasima, Thailand. After being collected, the CP was dried at 60 °C for 24 h, and subsequently crushed into small particles of less than 1 mm in size. DS was used without further treatment. Both substrates were stored at 4 °C in cold-room before using.

The inoculum was obtained from an up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) from a cassava starch factory. The inoculum was kept at mesospheric temperature for one week under anaerobic conditions in order to reduce residual biogas production. The characteristics of the two substrates and inoculums are presented in Table I. The main advantage of the inoculum used in this study is its rich in pH, and bicarbonate alkalinity content, indicating that it can help to maintain pH in an optimal range, and can reduce VFAs accumulating in the AD process.

TABLE I: THE CHARACTERISTICS OF SUBSTRATES AND INOCULUM

| Parameters | CP | DS | Inoculum |
|--------------------------------------------------|--------|-------|----------|
| TS (%) | 92.45 | 11.63 | 2.78 |
| VS (%) | 89.48 | 8.83 | 2.01 |
| TS/VS (%) | 96.78 | 75.89 | 2.14 |
| pH | NA | 4.95 | 8.41 |
| Alkalinity (mg/L HCO ₃ ⁻) | NA | NA | 956.84 |
| NH ₄ -N (mg/L) | NA | 140 | 326.75 |
| Cellulose (% TS) | 23.65 | NA | NA |
| Hemi-cellulose (% TS) | 18.58 | NA | NA |
| Lignin (% TS) | 8.54 | NA | NA |
| C (% TS) | 40.35 | 41.65 | 36.62 |
| N (% TS) | 0.34 | 2.47 | 6.86 |
| C/N | 118.68 | 16.86 | 5.34 |

Note: NA (no analysis)

TABLE II: EXPERIMENTAL DESIGN

| Substrate CP/DS | Mass of VS (g) | | | | Mass (g) | | | | |
|--------------------|----------------|--------|----------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|
| | CP | DS | Inoculum | Total | CP | DS | Inoculum | water | Total |
| 1:0 | 500.00 | 0.00 | 500.00 | 1000.00 | 558.66 | 0.00 | 25000.00 | 24441.34 | 50000.00 |
| 1:0.5 | 375.00 | 125.00 | 500.00 | 1000.00 | 418.99 | 1420.45 | 25000.00 | 23160.55 | 50000.00 |
| 1:1 | 250.00 | 250.00 | 500.00 | 1000.00 | 279.33 | 2840.91 | 25000.00 | 21879.76 | 50000.00 |
| 0.5:1 | 125.00 | 375.00 | 500.00 | 1000.00 | 139.66 | 4261.36 | 25000.00 | 20598.97 | 50000.00 |
| 0:1 | 0.00 | 500.00 | 500.00 | 1000.00 | 0.00 | 5681.82 | 25000.00 | 19318.18 | 50000.00 |

B. Experimental design

Batch digester was conducted in a 60 L reactor with the working volume of 50 L. The digester was made from polyethylene tank composed of feed inlet valve, sampling outlet valve, gas sampling valve, and gas collecting valve connected to a gas collecting tank. After started, the reactor was flushed with nitrogen for 10 min to ensure anaerobic conditions. All experiments were operated at mesophilic condition (35 ± 1 °C). The biogas produced from the AD reactor was kept in a gas collecting tank using a water displacement method [10], [11].

Each reactor was added at the same substrate concentration (10g VS/L). The substrate/Inoculum (S/I) ratio was 1:1 based on the VS. This ratio of S/I was selected according to our previous experiment (data not shown). The addition of five CP/DS ratios (1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1, and 0:1, respectively) in each reactor are given in Table II. All batch digesters were performed in triplicate.

C. Analytical methods

Total solid (TS), Kjeldahl nitrogen (TKN), alkalinity, Volatile solid (VS), pH, moisture content, ammonia nitrogen, and VFA were measured according to the standard methods [12]. Total carbon and total nitrogen levels were determined by using the CHN628 Series Elemental Determinator (LECO, CHN628, USA) in order to calculate the C/N ratio. Amount of cellulose, hemicellulose, and lignin were determined using the Van Soest method [13]. The compositions of biogas were analyzed using a gas analyzer (Geotech, Biogas 5000, USA).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Characteristics of feedstock and biogas yield

The characteristics of reactors with different CP/DS ratios are presented in Table III. The C/N ratios in this experimental work ranged from 118.68 to 16.86. When the C/N ratio was about 20 to 25, it can be considered that the anaerobic process was appropriate in term of nutrient balance without the risk of acidification [14]. In this study, CP/DS ratio of 0.5:1 was considered as the optimal condition (C/N ratio = 23.4). Nevertheless, the highest biogas production (74.57%) was achieved at CP/DS ratio 1:1. This is not the optimal C/N ratio, indicated that the optimal C/N ratio for AD depended on the characteristics of the feedstock and the inoculum. According to Panichnumsin et al. [5], co-digestion of cassava pulp and pig manure at C/N ratio of 33 achieved 41% higher specific methane yield.

The time course for daily biogas yield and cumulative biogas yield for co-digestion of CP with DS at the CP/DS ratios of 1:0, 0.5:1, 1:1, 0.5:1.5 and 0:1 are shown in Fig. 1. Most of the batch digestion process finished within 21 days; however, some digesters took shorter time to finish. The shortest duration was mono-digestion including CP/DS ratio of 1:0 (Fig. 1(a)) and 0:1 (Fig. 1(e)) which took 12 and 16 days, respectively. The reason for a shorter duration of the CP was a high content of lignocellulose portion, which was hard to digest using AD. Whereas, DS contained high amount of short chain molecules that was easy to be degraded by bacteria causing a shorter time of AD [15].

The highest biogas production was observed since the first day for all experiments (Fig. 1), and the value gradually declined for the subsequent days. The possible cause includes a fast biodegradability of organic materials under anaerobic condition [16].

The cumulative biogas yield of mono-digestion at CP/DS ratio 1:0, 0:1 was 398.20 mL/g VS (Fig. 1(a)), and 489.30 mL/g VS (Fig. 1(e)), respectively. For the co-digestion experiments, the highest cumulative biogas yield at CP/DS ratio 1:1, 0.5:1, 1:0.5 was 981.73 mL/g VS, 870.93 mL/g VS and 803.41 mL/g VS as shown in Fig. 1(c), Fig. 1(d), and Fig. 1(b), respectively. All of the co-digestion ratios showed higher biogas yield than mono-digestion, indicating that the balanced nutrients in the mixed substances enhanced the biodiversity in the reactor and promote microbial activity. In this work, the optimal CP/DS ratio was obtained at 1:1 where the cumulative biogas yield increased 146.54%, and 100.64% in comparison to CP and DS only.

B. The methane content and cumulative methane yield

The methane content of biogas produced in all CP/DS ratios was shown in Table III. 56.78% and 66.39% of methane content were obtained in mono-digestion of 1:0, 0:1 CP/DS ratio, respectively. Moreover, the methane content of co-digestion of 1:0.5, 1:1 and 0.5:1 CP/DS ratio were 68.64%, 74.57%, 71.96%, respectively. The higher methane content was obtained in co-digestion of CP and DS in comparison to CP or DS only. This phenomena occurred probably because of the balanced nutrient supply and an optimal living environment for the microorganisms [17].

The result of cumulative methane yield was also presented in Table III. The co-digestion of CP/DS with the 1:1 ratio was obtained as the highest cumulative methane yield (685.10 mL/g VS). Compared with mono-digestion of CP (212.64 mL/g VS) and DS (333.06 mL/g VS), the cumulative methane yield was increased 222.19% and 105.70%, respectively. In addition, the optimal CP/DS ratio (1:1) of this study showed that the cumulative methane yield

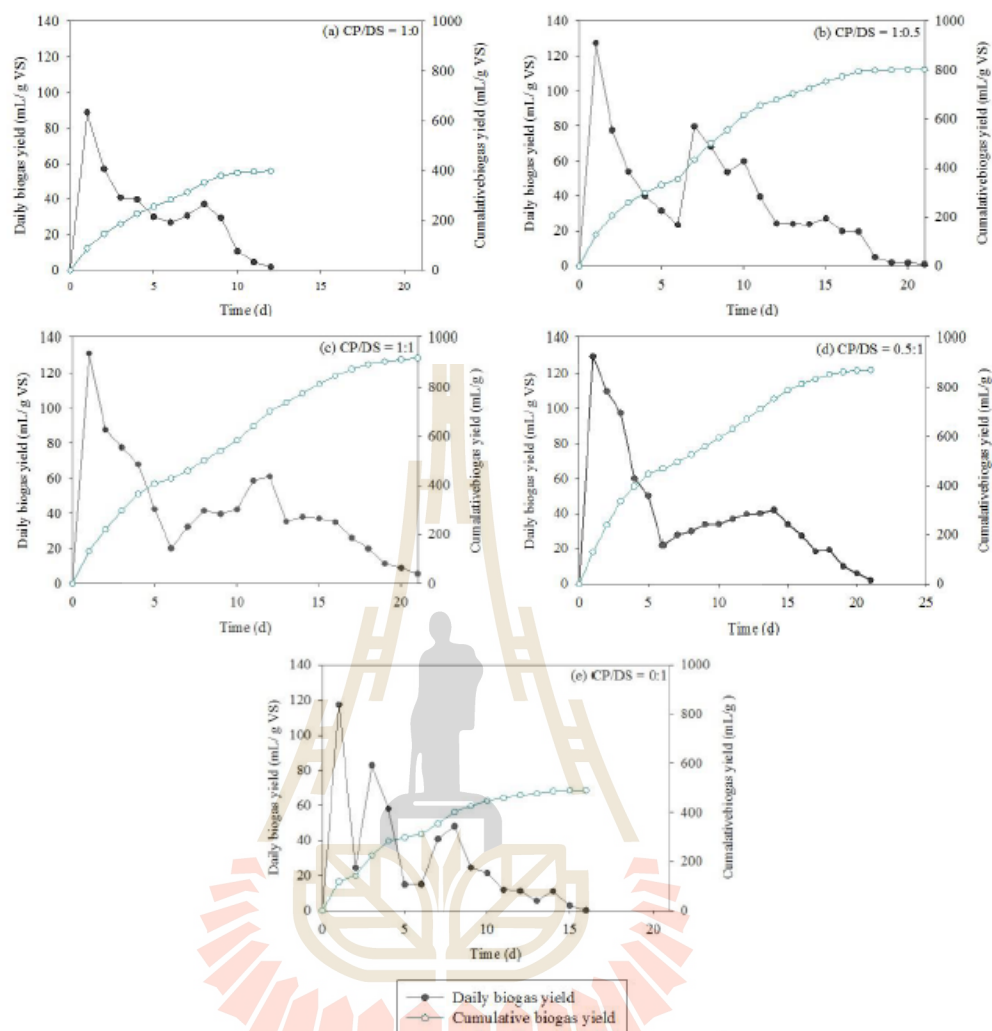


Fig. 1. Daily biogas yield, and cumulative biogas yield for co-digestion of CP with DS at mixing ratio of 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1, 0:1 based on VS

superior than previous studies. Panichnumsin et al. [5] found that the highest cumulative methane yield of 391 mL/g VS, was obtained at 2:3 ratio of CP and pig manure (PM) while other literature reported that the highest cumulative methane yield of 370 mL/g VS was obtained at 60:40 ratio of CP/PM [18]. Moreover, Zhang et al. [4] found the cumulative methane of 242 and 333 mL/g VS during the co-digestion of CP and Sewage Sludge Inoculum. Therefore, it could be concluded that the co-digestion of CP and DS attained an optimal C/N ratio (29.2) leading to achieve the highest cumulative methane yield.

C. The effect of pH, VFA, NH_4-N , VS removal rate in different CP/DS ratios

The time course for pH and VFAs values at different CP/DS ratios are presented in Fig. 2. All pH values of the five reactors dropped during the 6 days, with the values from 6.5 to 6.8 (Fig 2.a-e). The initial pH of all reactors were balance with rich buffer capacity from inoculum into range from 7.0 to 7.3. At the end of the AD, final pH values were 7.2 to 7.3. The pH value is one of the main operational factors which

greatly affect the anaerobic digestion process [19]. In biogas production process, generally, there are several groups of microorganisms that require different optimal pH values. The optimal pH of hydrolytic and acidogenic microorganism ranges between 5.5 and 6.5, while methanogenic microorganism requires pH around 7.0. However, the suitable pH range for methanogenic bacteria to reduce accumulate VFAs in single-stage anaerobic digestion is 6.8–7.2 [20], [21]. The main reason for pH decreasing at the beginning of AD process was due to the conversion of micro-molecular organic matters was to organic acids. Consequently, the value of VFAs increased.

The time course VFAs concentration of all reactor was high during first 6 days as present in Fig. 2. The reactor which contained the high concentration of DS (CP/DS ratio 0:1) presented higher VFAs. Due to the high content of short chain molecular substances was degraded easily into VFAs. However, the VFAs accumulation reached plateau after 6 days, and gradually declined until the end of experiment. The co-digestion pH values was not very different from the mono-digestion. This indicates that high buffer capacity of

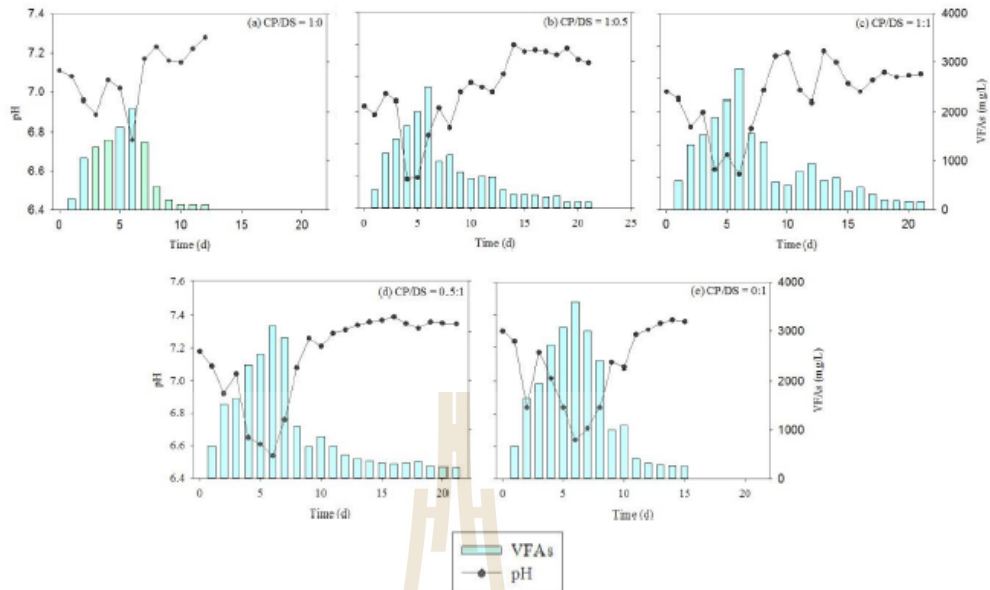


Fig. 2. pH and VFAs for co-digestion of CP with DS at mixing ratio of 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1, 0:1 based on VS

the inoculum could reduce VFAs accumulation, and maintain a stable fermentation environment. According to various studies, there were reported that a large amount of inoculum could help AD to shorten the start-up period, and prevent the acidification caused by accumulation of VFAs [22], [23].

One of inhibition factors in AD is ammonia ($\text{NH}_4\text{-N}$). The ammonia ($\text{NH}_4\text{-N}$) was showed on Table III. The average of ammonia ($\text{NH}_4\text{-N}$) concentration was varied from 334.43-503.15 mg/L. At high concentration, $\text{NH}_4\text{-N}$ is a strong inhibitor for methanogenic bacteria [24]. When the concentration of the ammonia are in excess of 1500 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$, it leads to the process instability, and eventually system failure [25]. In this experiment, the initial $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration of all reactors were not above the limit.

The VS removal was showed on Table III. The VS removal increased with the co-digestion. The highest VS removal rate of co-digestion (80.2%) was the 1:1 ratio of CP/DS, followed by the 0.5:1 (77.4%), and 1:0.5(70.6%), whilst the VS removal rate of mono-digestion was the ratio

0:1(62.8%) and ratio 1:0 (53.4%), respectively. Moreover, the change in methane content is significantly correlated with the VS removal rate. When the VS removal rate increased, the methane content also increased. This consequence was due to the effective utilization rate of organic matter contributed to the methane yield.

IV. CONCLUSIONS

The results obtained in this study suggested that the co-digestion of CP and DS is a promising approach for increasing the cumulative biogas yield and methane yield by 64.20%–146.54% and 65.57%–222.19% compared to the mono-digestion of CP. The highest VS removal rate (80.20%), cumulative biogas yield (981.73 mL/g VS) and methane yield (685.10 mL/g VS) was obtained at 1:1 mixing ratio of CP/DS. A high stability of the anaerobic digestion was the result of adaptation of co-digestion (CP and DS) and inoculum, which helps to increase the buffering capacity, and prevent VFAs accumulation.

TABLE III: THE CUMULATIVE METHANE YIELD, METHANE CONTENT, $\text{NH}_4\text{-N}$, VFAs AND VS REMOVAL FOR EACH DIFFERENT CP AND DS RATIO

| Parameters | CP/DS ratio (base on VS) | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1:0 | 1:0.5 | 1:1 | 0.5:1 | 0:1 |
| Cumulative methane yield (mL/g VS) | 212.64 | 551.46 | 685.10 | 674.10 | 333.06 |
| Methane content (%) | 56.78 | 68.64 | 74.57 | 71.96 | 66.39 |
| $\text{NH}_4\text{-N}_{in}$ (mg/L) | 334.43 | 349.72 | 360.86 | 357.33 | 345.01 |
| $\text{NH}_4\text{-N}_{out}$ (mg/L) | 503.15 | 495.34 | 457.26 | 476.53 | 416.72 |
| VFA_{in} | 237.20 | 387.10 | 598.60 | 649.10 | 674.30 |
| VFA_{out} | 107.90 | 125.00 | 174.50 | 224.30 | 262.30 |
| VS removal (%) | 53.40 | 70.60 | 80.20 | 77.40 | 69.80 |
| C/N ratio | 118.68 | 38.84 | 29.18 | 23.42 | 16.86 |

ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the Suranaree University of Technology (SUT), and by the office of the higher education commission under NRU project of Thailand.

REFERENCES

- [1] A. Ghimire, R. Sen, A. P. Annachhatre, "Biosolid management options in cassava starch industries of Thailand: present practice and future possibilities," *Procedia Chemistry*, vol. 14, pp. 66-75, 2015.
- [2] O. Chavalparit, M. Ongwandee, "Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand," *Journal of Cleaner Production*, vol. 17, no. 2, pp. 105-110, Jan 2009.
- [3] P. Panichnumsin, A. Nopparatana, B. K. Ahring, P. Chairprasert, "Anaerobic Co-digestion of Cassava Pulp and Pig manure: Effects of Waste Ratio and Inoculum Substrate Ratio," in *Proc. Sustainable Energy and Environment*, pp. 21-23, 2006.
- [4] J. Zhang, J. Y. Xu, D. Q. Wang, N. Q. Ren, "Anaerobic digestion of cassava pulp with sewage sludge inocula," *Bioresour. Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 451-465, 2016.
- [5] P. Panichnumsin, A. Nopparatana, B. Ahring, P. Chairprasert, "Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure," *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 8, pp. 1117-1124, Aug 2010.
- [6] R. Alvarez, G. Liden, "Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste," *Renewable Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 726-734, Apr 2008.
- [7] M. M. Estevez, Z. Sapci, R. Linjordet, J. Morken, "Incorporation of fish by-product into the semi-continuous anaerobic co-digestion of pre-treated lignocellulose and cow manure, with recovery of digestate's nutrients," *Renewable Energy*, vol. 66, pp. 550-558, Jun 2014.
- [8] A. Serrano, J. Ángel Siles López, A. F. Chica, M. Martín, F. Karouach, A. Mesfioui, H. El Bari, "Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and orange peel waste," *Environmental Technology*, vol. 35, no. 7, pp. 898-906, May 2014.
- [9] V. Dubrovskis, I. Plume, "Methane production from stillage," in *Proc. the international scientific conference*, 2017, pp. 431-436.
- [10] W. Zhang, Q. Wei, S. Wu, D. Qi, W. Li, Z. Zuo, R. Dong, "Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions," *Applied Energy*, vol. 128, pp. 175-183, Sep 2014.
- [11] X. Huang, S. Yun, J. Zhu, T. Du, C. Zhang, X. Li, "Mesophilic anaerobic co-digestion of aloe peel waste with dairy manure in the batch digester: Focusing on mixing ratios and digestate stability," *Bioresour. Technology*, vol. 218, pp. 62-68, Oct 2016.
- [12] APHA (American Public Health Association), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. DC, USA; 1998.
- [13] P. J. Van Soest, R. H. Wine, "Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate," *Association of Official Analytical Chemists*, vol. 51, pp. 780-785, 1968.
- [14] H. W. Yen, D. E. Brune, "Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane," *Bioresour. Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 130-134, Jan 2007.
- [15] J. Syaichurrozi, S. Sumardiono, "Biogas production kinetic from vinasse waste in batch mode anaerobic digestion," *World Applied Sciences Journal*, vol. 26, no. 11, pp. 1464-1472, 2013.
- [16] F. M. Espinoza-Escalante, C. Pelayo-Ortiz, J. Navarro-Corona, Y. González-García, A. Bories, Gutiérrez-Pulido H, "Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: the effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 1, pp. 14-20, Jan 2009.
- [17] X. Huang, S. Yun, J. Zhu, T. Du, C. Zhang, X. Li, "Mesophilic anaerobic co-digestion of aloe peel waste with dairy manure in the batch digester: Focusing on mixing ratios and digestate stability," *Bioresour. Technology*, vol. 218, pp. 62-68, Oct 2016.
- [18] P. Panichnumsin, A. Nopparatana, B. Ahring, P. Chairprasert, "Enhanced biomethanation in co-digestion of Cassava pulp and pig manure using a two-phase anaerobic system," *Journal of Sustainable Energy and Environment*, vol. 3, no. 2, pp. 73-79, 2012.
- [19] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreve, R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 6, pp. 755-781, Dec 2008.
- [20] Z. Mei, X. Liu, X. Huang, D. Li, Z. Yan, Y. Yuan, Y. Huang, "Anaerobic mesophilic codigestion of rice straw and chicken manure: effects of organic loading rate on process stability and performance," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 179, no. 5, pp. 846-862, Jul 2016.
- [21] B. Dai, J. Xu, Y. He, P. Xiong, X. Wang, Y. Deng, Z. Yin, "Acid inhibition during anaerobic digestion of biodegradable kitchen waste," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 023-118, Apr 2015.
- [22] Y. Dang, J. Ye, Y. Mu, B. Qiu, D. Sun, "Effective anaerobic treatment of fresh leachate from MSW incineration plant and dynamic characteristics of microbial community in granular sludge," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, no. 24, pp. 10563-10574, Dec 2013.
- [23] L. Yang, F. Xu, X. Ge, Y. Li, "Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, pp. 824-834, Apr 2015.
- [24] J. Lin, J. Zuo, L. Gan, P. Li, F. Liu, K. Wang, H. Gan, "Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, no. 8, pp. 1403-1408, Aug 2011.
- [25] Van Velsen, A. F. M. "Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations," *Water Research*, vol. 13, no. 10, pp. 995-999, 1979.



C. witchayapong

Choradee witchayapong was born in Chiang Mai, Thailand, in 1993. She received the bachelor's degree in environmental engineering from the University of Ubon Ratchathani, Ubon Ratchathani, Thailand, in 2015, and is studying Master's degree in biotechnology at the Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, in 2015 – now.



P. Tittabutr

Asst. Prof. Dr. Panlada Tittabutr was born on 12th December, 1978 in Bangkok, Thailand. She graduated with the Bachelor's degree in Food Technology. Then, she received the Royal Golden Jubilee (RGJ) Scholarship and finished her Doctoral Degree in Biotechnology from Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima Thailand in 2005. She had an experience on Post-doctoral research work for two years at University of Hawaii, USA (Jan 2006- Dec 2007). She works as the lecturer in School of Biotechnology, Institute of Agricultural Technology, Suranaree University of Technology, Thailand (2008-Present).



A. Boontawan

Assoc. Prof. Dr. Apichat Boontawan was born on 1st July, 1973 in Chiang Mai, Thailand. He graduated with the bachelor's degree in Food Science and Technology. He then got the Royal Thai Government Scholarship and received his Master Degree in Biochemical Engineering from the University of Birmingham, UK in 2000, and doctoral degree of Chemical Engineering from Imperial College London, UK in 2005. He had an experience on ASEA-UNINET Post-doc research work for one year at Vienna University of Technology, Vienna, Austria (June 2007- May 2008). He works as the lecturer in the School of Biotechnology, Institute of Agricultural Technology, Suranaree University of Technology (2005-Present), Thailand. His research is now focus on bio-separation, fermentation, and biochemical engineering. Assoc. Prof. Dr. Apichat Boontawan published the paper entitled Extractive fermentation of L-(+)- lactic acid by *Pediococcus pentosaceus* using electrodeionization (EDI) technique, *Biochem Eng J*, vol. 54, pp. 192-199, 2011, the title of Purification of L-(+)-lactic acid from pre-treated fermentation broth using vapor permeation-assisted esterification, *Process Biochem*, vol. 47, pp.1948-1956, 2012, the title of Nanofiltration coupled with vapor permeation-assisted esterification as an effective purification step for fermentation-derived succinic acid in *J Mem Sci*, vol. 459, pp.132-142, 2014, and the title of Production of Very-High Purity Succinic Acid from Fermentation Broth using Microfiltration and Nanofiltration-Assisted Crystallization in *J Mem Sci*, vol. 524, pp. 470-481, 2016, and the paper entitled Fermentation and crystallization

Preparation of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes for quality upgrading of bio-gas

W. Laiphadittagron^a, S. Amnuaypanich^b, A. Boontawan^c

Abstract— Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a subclass of metal organic frameworks (MOFs), are noted for their remarkable thermal and chemical stability. ZIF-8 membranes were crystallized on porous α -alumina disks surface by seeding method to achieve a great improvement for the quality of synthetic biogas. Secondary coatings of ZIFs were used to avoid holes or defects in the membranes. The resulted of ZIF-8 membranes with thin selective layer showed significant improvement in CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity in mixed gas permeation tests, which are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In this study, we successfully synthesized a ZIF-8 membrane on the surface of α -alumina disk by a seeding method at different times for synthesis ZIF-8 membranes (2, 4 and 6 hours). The permeation and selectivity tests of ZIF-8 membrane were measured for CO₂ and CH₄ at different pressure at the feed side (500-800 kPa). The ZIF-8 membrane separation has been achieved for separation factors of CO₂ from mixed gases. At ambient temperature, the CO₂ permeance can reach 7.13×10^{-7} cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹ respectively, and the ideal separation factors of CO₂ / CH₄ was 8.57 ± 1.41 .

Index Terms CO₂ removal, gas separation, Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) and biogas.

1. INTRODUCTION

Recently, the world is changing with the environment and energy concern. Fossil fuels have contributed to the development of the world in an extensive way; however, man is also not been spared from its dangers as a result of the exploration activities. The world is affected by oil spillage, global warming, acid rain, Greenhouse gases emission (GHGs), and many more [1]. As a result, bioenergy is gaining more and more significance as an attractive energy all around the world, especially biogas. Biogas presents to be a cleaner energy compared to the other fossil fuels. Biogas has a wide application such as heating, gas grid injection, fuel cells, compressed natural gas (CNG) and power generation, etc. Biogas contains mainly CH₄ and non-hydrocarbon components, such as CO₂. However, CO₂ needs to be removed from biogas because it is a non-flammable gas resulting in a reduction of the heat as well as a corrosion of the pipelines [2].

Membrane gas separation technologies are promising alternatives for gas separation due to their low energy requirements, small carbon footprint and environmental friendliness [3] - [4], they have various applications in hydrogen separation, nitrogen recovery, carbon dioxide removal, and biogas purification, respectively [5].

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a subcategory of metal organic frame work (MOF). Unlike MOFs, ZIF is one of the most studied materials for gas separation due to its intrinsic affinity for this CO₂ [6]-[11], and great hydrothermal stability and frameworks flexibility [12]. ZIF-8 is present a high stability due to the strong bonding between metal cations (Zn²⁺), and imidazolate anions (MeIM) forming a sodalite (SOD) [13]. Many researchers reported about CO₂ removal from CO₂/CH₄ mixture using ZIF-8 membranes. Chi *et al.*, 2015 reported the highest separation factor of 5.4 at the pressure of 100 kPa, and temperature of 30 °C. The CO₂ permeance was reported at 454.6 Barrer (1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹) [14]. Meanwhile, Jomekian *et al.*, 2017 reported the separation factor of 36 ± 1.7 for ZIF-8 membrane at feed pressure of 1,600 kPa with the CO₂ and CH₄ permeance up to 261 ± 7 Barrer, and 7.25 ± 4.1 Barrer, respectively [15]. In addition, Mohamad *et al.*, 2016 obtained the CO₂/CH₄ separation factor of 3.37, CO₂ permeance of 78.90 Barrers, and CH₄ permeance of 23.40 Barrers at the feed pressure of 200 kPa [16].

In this study, we report the gas permeability and selectivity of CO₂ and CH₄ via seeding ZIF-8 on the surface of porous α -alumina supports. The ZIF-8 membranes were synthesized for 2, 4, and 6 hours at 70 °C. The membranes were characterized, and were tested for CO₂/CH₄ separation at different feed pressures from 500 to 800 kPa at ambient temperature.

2. EXPERIMENT

2.1 Materials

Zinc nitrate hexahydrate [Zn (NO₃)₂·6H₂O] was purchased from Ajax Finechem Pty Ltd. (New Zealand). 2-methylimidazole (MeIM) was obtained from RIC Labscan, Thailand. Methanol (99.99%) and N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) were purchased from Merck (Germany). All other chemicals were of analytical grade, and were used as received. Gas mixture of CO₂/CH₄ was purchased from SungNeon Oxygen (Thailand).

2.2 Preparation of ZIF-8 seed solution

ZIF-8 crystals were prepared by the method reported previously [14]. The 0.54g of Zn (NO₃)₂·6H₂O and 1.477g of 2-methylimidazole was individually dissolved in 12 mL of methanol for 1 hour. The two prepared solutions were mixed, and stirred at 70 °C in an oil bath, and covered by aluminum foil (solvothermal treatment) for 30 min, followed by sonication for 1 min. The obtained ZIF-8 particles were collected by centrifugation at 6,000 rpm for 15 min, and were washed several times with fresh methanol.

The particles were dried overnight at 70 °C. Finally, the particles were dispersed into fresh methanol to form a 0.1 wt% seed solution.

2.3 ZIF-8 membrane synthesis

A porous α -alumina disk with the thickness of 4 mm and 30 mm in diameter was used as a support. The disk was fabricated by pressing alumina powder, and sintering at 1200 °C for 6 hour, the coating side of the α -alumina disk was finely polished with an abrasive paper (no. 1000 silicon carbide, Nash, Thailand) in order to smooth the surface. The supporting disks was then sonicated for 10 min in 20 mL of deionized water, and subsequently washed with fresh methanol several times for the removal of impurities. The disk was subsequently dried in oven at 100 °C for 12 hour, and was cooled down to room temperature before use. The supporting disk was undergone a simple slip-coating method. Firstly, the polished side of α -alumina disk was half immersed two times in the above prepared seed solution for about 20 s, and then carefully slid away and held vertically. The supporting disk was then dried in oven at 70 °C for 6 hour. After dried, the seeded disk was placed horizontally in a 45 mL Teflon lined stainless steel autoclave filled with the secondary seeded growth synthesis solution. The solution was prepared by mixing 0.54 g of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.477 g of (MeIM), and 30 mL methanol. The syntheses were carried out at 70 °C from 2, 4 and, 6 hours, respectively. After synthesis the ZIF-8 membrane disks were taken out, and rinsed several times with fresh methanol. Finally, the disks were dried under ambient conditions for 24 hour before use.

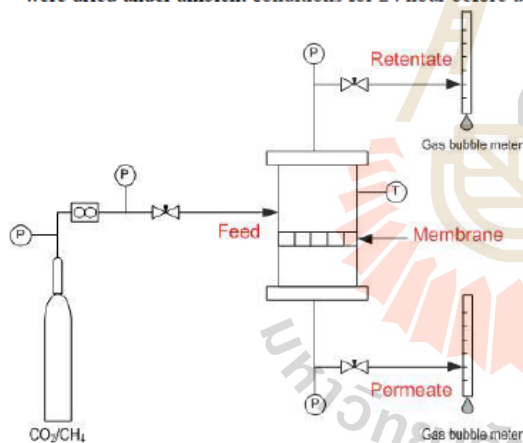


Fig.1. Experimental setup for membrane synthesis and permeation testing

2.4. Characterization

The surface morphology examination of the ZIF-8 membranes was observed using a scanning electron microscopy, SEM (JEOL JSM-6010LV, Japan). X-ray diffraction (XRD) spectra of the alumina support, ZIF-8 membranes, and ZIF-8 powder were obtained using a D2 PHASER with Cu K α radiation anode from 5° to 60° (2 θ) with a 0.025 s⁻¹ steps (Bruker, Germany).

2.5 Gas permeation

A gas permeation test system was shown in Fig. 1 at ambient temperature. Firstly, the ZIF-8 membrane was loaded into stainless steel module sealed with a silicon o-ring to prevent the leakage of gas. The feed pressure was adjusted accordingly with the total pressure difference ranging from 500 kPa to 800 kPa whilst the pressure at the permeate side was maintained at atmospheric pressure. For mixed gas separation, the gas mixture of 40 vol. % CO₂ and 60 vol. % CH₄ was employed for mixed gas separation test. After attaining steady state condition, the permeate flux was measured by using a bubble flow meter. The collected gas was analyzed by a gas detector (Geotech Biogas 5000, U.K.). The permeation results for each membrane were collected from 3 distinct samples of that membrane by the same procedures, and the average errors were reported. The permeabilities of mixed gas tests were directly calculated from the gas flux data measured by gas bubble meter using the Eq. (1) as followed;

$$P_i = \frac{Q_i \times l}{A \times (p_{fi} - p_{pi})} \quad (1)$$

Where, P_i is permeability coefficient (cm³ (STP) ·cm·cm⁻²·s⁻¹·cmHg⁻¹) of the component i , Q_i is the volumetric permeation rate of component i (cm³ s⁻¹), l is the thickness of selective layer (cm), A is the effective membrane area (cm²) for gas permeation, and p_{fi} and p_{pi} are partial pressures of component i at feed and permeate side (cmHg), respectively [17].

The separation factors α_{CO_2/CH_4} was defined as the gas permeability ratio of more permeable gas (P_{CO_2}) to the less permeable gas (P_{CH_4}) as shown in Eq. (2);

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (2)$$

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1 ZIF-8 membrane synthesis

Fig.2 A, B, C, and D shows the SEM images of the surface views of the ZIF-8 powder, and the ZIF-8 seed layer prepared by secondary seeded growth of the alumina support with different synthesis times (2, 4, and 6 hours). The concentration of ZIF-8 solution and synthesis times is the main parameter in controlling the quality of the ZIF-8 layer. Fig. 2(A) shows the crystalline structure of ZIF-8 powder as a SOD. Fig. 2(B) shows that there were some defects, and the crystals of ZIF-8 were not completely as a SOD structure on the surface of ZIF-8 membrane selective layer. However, the synthesized times of 4 and 6 h (Fig. 2(C), and Fig. 2(D)) showed good structure forming of ZIF-8 as SOD. In addition, Fig. 2(D) showed the highest quality of ZIF-8 layer, the highest crystal structure was obtained with 6 hour synthesized time. The X-ray diffraction analyses of ZIF-8 membranes at different synthesized times are presented in Fig.3. The XRD patterns are corresponding SEM images of the ZIF-8 membranes secondary seeded growth. The XRD peaks of the ZIF-8 layer confirms of the deposited ZIF-8

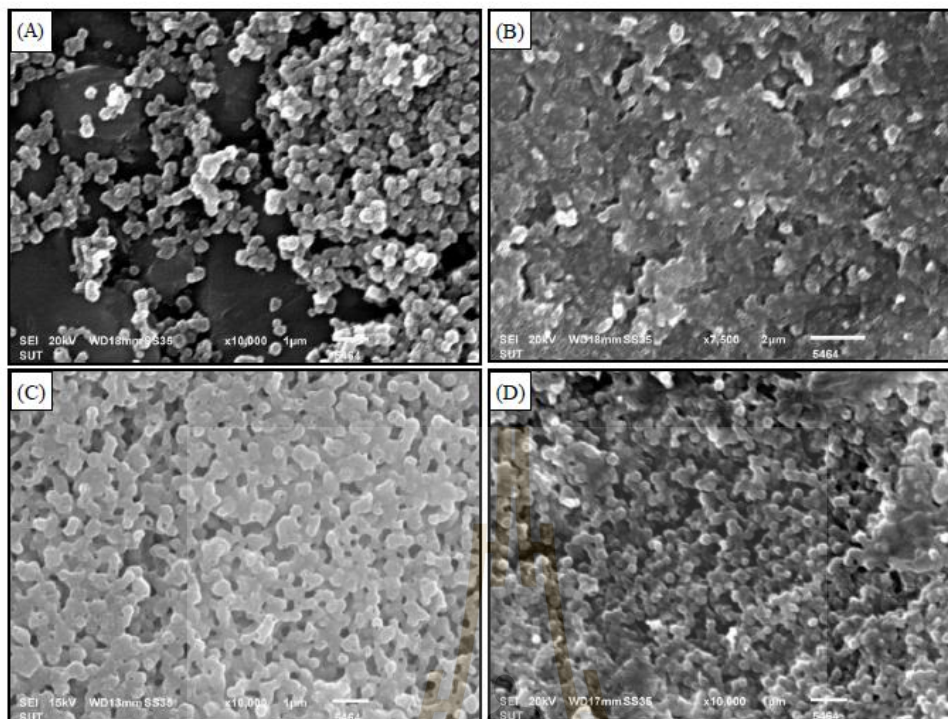


Fig. 2. Scanning electron micrographs of ZIF-8 Powder (A), and membranes after seeding ZIF-8 on the alumina surface at 2 h (ZIF-8/M2) (B), 4 h (ZIF-8/M4) (C), and 6 h (ZIF-8/M6) (D), respectively.

layer. XRD peaks for the ZIF-8 layer synthesized at 6 hour are sharper than those at lower synthesis times. This suggests for an increasing crystalline of the ZIF-8 layers as synthesis times increased.

3.2. Gas permeation study

Fig. 4 shows the permeate flux of CO_2 and CH_4 for three ZIF-8 membranes with different synthesized times (2, 4, and 6 hours). The permeate on these experiments were presented as the function of synthesis times. At the feed pressure of 500 kPa, the highest permeate was obtained at $7.13 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ for the synthesized times of 6 hour. In contrary, the lowest permeate ($3.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) was obtained on 2 hour synthesized time at 800 kPa.

TABLE I. shows the separation factors of the three ZIF-8 membranes at different operating pressures (500-800 kPa). In general, the separation factor of ZIF-8 membranes decreased with an increasing in feed pressure. For the ZIF-8/M2, a slight decrease in separation factor from 3.66 ± 0.18 to 2.78 ± 0.12 with an increasing feed gas pressure was observed. For the ZIF-8/M4 membrane, separation factor decreased from 5.39 ± 0.32 to 3.37 ± 0.12 with an increasing in the feed pressure. The highest separation factor of 8.57 ± 1.41 was obtained on ZIF-8/M6 at the lowest feed pressure (500 kPa). The separation factors were corresponding to the result of permeability (Fig.4), the separation factors decreased with an increasing in the permeate.

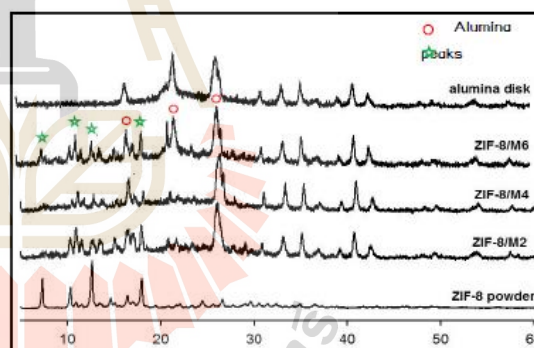


Fig. 3. XRD patterns of alumina disk, ZIF-8 powder and ZIF-8 membranes at different synthesized times were ZIF-8/M2 is 2 hour, ZIF-8/M4 is 4 hour, and ZIF-8/M6 is 6 hours

In this section, different synthesis methodologies of ZIF membranes such as *in situ* growth, secondary growth and innovative techniques were discussed. The synthesis method and conditions, type of support, thickness, and gas separation performance of the synthesized ZIF membranes were summarized in Tables II. *in situ* growth is not containing any seeded on support surface. This method is completed by immersing the support in a seeded solution. After a sufficient amount of time was given at an elevated temperature, nucleation begins to proceed where the ZIF starts to grow on the support, and the membrane was formed.

TABLE I: SEPARATION FACTORS OF CO₂/CH₄ GAS MIXTURES ON DIFFERENT ZIF-8 MEMBRANES.

| Membrane | Feed pressure (kPa) | Separation factor (CO ₂ /CH ₄) |
|----------|---------------------|-------------------------------------------------------|
| ZIF-8/M2 | 500 | 3.66 ± 0.175 |
| | 600 | 3.44 ± 0.142 |
| | 700 | 2.82 ± 0.105 |
| ZIF-8/M4 | 800 | 2.78 ± 0.121 |
| | 500 | 5.39 ± 0.319 |
| | 600 | 4.07 ± 0.009 |
| ZIF-8/M6 | 700 | 3.54 ± 0.009 |
| | 800 | 3.37 ± 0.119 |
| | 500 | 8.57 ± 1.410 |
| | 600 | 5.73 ± 0.631 |
| | 700 | 4.53 ± 0.317 |
| | 800 | 3.84 ± 0.101 |

In this type of synthesis, nucleation, growth, and intergrowth of the crystals were not decoupled, occurring instead during the same step for an extended period of time. *In situ* growth can be conducted using both unmodified and modified supports [27]. *In situ* growths were used for the growth of a ZIF membrane on a porous support [5], [18], [21-22]. Secondary seeded growth is related to the synthesis of ZIF membranes on supports that contain can be attached by means of physical or chemical attached seeding crystals.

Unlike *in situ* synthesis, crystal nucleation, growth, and intergrowth do not occur simultaneously in secondary growth synthesis. Moreover, the layer growth is independent of the substrate. Depending on the manner in which the crystals are seeded on the supports, this type of synthesis can be classified as secondary growth on supports with chemically attached seeds. ZIF membranes have been synthesized using secondary growth with prior seeding, which is accomplished via rubbing, dip-coating, slip-coating, electro-spinning, and microwave radiation.

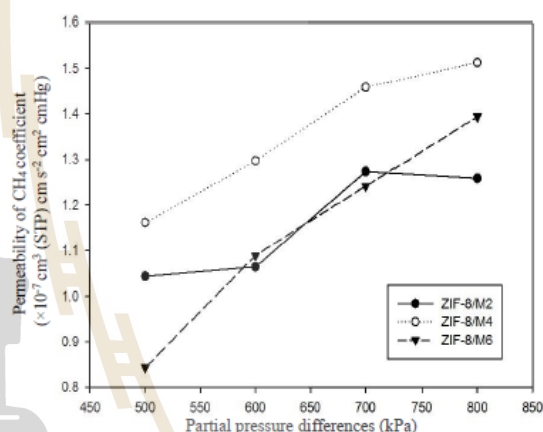
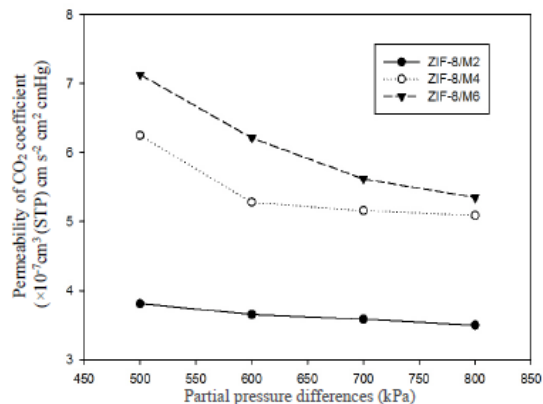
Fig. 4. Effect of difference synthesized times and feed pressure on mixed gas of CO₂/CH₄

TABLE II: THE COMPARISONS SEPARATION FACTORS OF GASES MIXTURES ON DIFFERENT SYNTHESIS METHOD AND TYPE OF SUPPORT

| Membrane | Type of support | Synthesis method | Separation factor | Ref. |
|----------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------|
| ZIF-8 | α -alumina disks | In situ solvent thermal at 140 °C for 5 h | 5.07 (CO ₂ /CH ₄) | [18] |
| ZIF-8 | α -alumina disks | Secondary seeded growth at 130 °C for 6.5 h. | 3.7 (CO ₂ /CH ₄) | [19] |
| ZIF-8 | α -alumina disks | Secondary seeded growth at 70 °C for 6 h. | 8.57 ± 1.410 (CO ₂ /CH ₄) | This study |
| ZIF-8 | α -alumina tubes | In situ solvent thermal at 25-200 °C for 5 h. | 7.1 (H ₂ /CO ₂) | [5] |
| ZIF-8 | α -alumina tubes | Rubbing seeding followed by hydrothermal growth at 150 °C for 5 h | 4-7 (CO ₂ /CH ₄) | [20] |
| ZIF-22 | APTES-modified TiO ₂ disks | In situ solvent thermal conditions at 150 °C for 72 h. | 7.2 (H ₂ /CO ₂) | [21] |
| ZIF-90 | APTES-modified α -alumina disks | In situ solvent thermal conditions at 100 °C for 18 h | 7.3 (H ₂ /CO ₂) | [22] |
| ZIF-7 | α -alumina disks | Dip-coating seeding followed by microwave-assisted solvent thermal growth at 100 °C for 3 h | 6.48 (H ₂ /CO ₂) | [23] |
| ZIF-69 | α -alumina disks | Dip-coating seeding followed by solvent thermal growth at 100 °C for 72 h | 2.7 (CO ₂ /CH ₄) | [24] |
| ZIF-7 | α -alumina disks | Dip-coating seeding with PEI followed by microwave-assisted secondary growth at 100 °C for 2 h | 6 (H ₂ /CO ₂) | [25] |
| ZIF-90 | Torlon1 hollow fibers | Dip-coating seeding followed by solvent thermal conditions at 65 °C for 4 h | 1.5 (CO ₂ /CH ₄) | [26] |

4. CONCLUSION

The zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes have been successfully fabricated via secondary seeded growth on the surface of a porous α -Al₂O₃ disc at different synthesis times. The significant of seeding methods, including a polishing and a second times synthesis followed by polishing, finishing to avoid holes or defects in the ZIF-8 membranes, improved the quality of ZIF-8 membranes for CO₄/CO₂ separation.

ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the Suranaree University of Technology (SUT), and by the office of the Higher Education Commission under NRU project of Thailand.

REFERENCES

- [1] O. Dada, C. Mbohwa, "Biogas upgrading to biomethane from landfill wastes: A Review," *Procedia manufacturing*, vol. 7, pp. 333-338, 2017.
- [2] T.C. Merkel, M. Zhou, R.W. Baker, "Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant," *Journal of Membrane Science*, vol. 389, pp. 441-450, Feb 2012.
- [3] T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation," *Progress in Polymer Science*, vol.32, pp. 483-507, Apr 2007.
- [4] W.J. Koros, G.K. Fleming, "Membrane-based gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol.83, pp.1-80, Aug 1993.
- [5] S.R. Venna, M.A. Carreon, "Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 76-78, Jul 2016.
- [6] V. Nafisi, M.B. Hagg, "Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture," *Journal of Membrane Science*, vol. 459, pp. 244-255, Jun 2014.
- [7] M. Fang, C. Wu, Z. Yang, T. Wang, Y. Xia, J. Li, "ZIF-8/PDMS mixed matrix membranes for propane/nitrogen mixture separation: experimental result and permeation model validation," *Journal of Membrane Science*, vol. 474, pp. 103-113, Jan 2015.
- [8] V.M.A. Melgar, J. Kim, M.R. Othman, "Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: a review of synthesis methods and gas separation performance," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 1-15, Aug 2015.
- [9] S. Hwang, W.S. Chi, S.J. Lee, S.H. Im, J.H. Kim, J. Kim, "Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 480, pp. 11-19, Apr 2015.
- [10] N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, R. Surya Muralia and T. Matsuurab, "The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO₂/CH₄ separation using asymmetric mixed matrix membrane," *RSC Advances*, Issue 94, pp. 52530-52541, 2014.
- [11] K.S. Park, Z.Ni, A. P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M.O'Keeffe, and O.M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.*, vol. 103, pp. 10186-10191, Mar 2016.
- [12] G.Xu, J.Yao, K.Wang, L.He, P.A.Webley, C.S. Chena, H.Wang, "Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel," *Journal of Membrane Science*, vol. 385-386, pp. 187-193, Dec 2011.
- [13] H. Bux, C. Chmelik, J. M.V. Baten, R. Krishna, J.Caro, "Novel MOF membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling," *Advances Material*, vol. 22, pp. 4741-4743, Sep 2010.
- [14] W. S. Chi, S. Hwang, S.J. Lee, S.Park, Y.S. Bae, D. Y. Ryu, J. H. Kim, J. Kim, "Mixed matrix Membranes consisting of SEBS block Copolymers and size-controlled ZIF-8 nanoparticles for CO₂ capture," *Journal of Membrane Science*, vol.495, pp. 479-488, Dec 2015.
- [15] A. Jomekiana, B. Bazooyara, R. M. Behbahania, T. Mohammadib, A. Kargaric, "Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO₂ from CH₄, N₂ and H₂," *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 652-662, Feb 2017.
- [16] M. B. Mohamad, Y.Y. Fong, A. Shariff, "Gas Separation of Carbon Dioxide from Methane using Polysulfone Membrane Incorporated with Zeolite-T," *Procedia Engineering*, Vol. 148, pp. 621 - 629, 2016.
- [17] A. Jomekian, R. M. Behbahani, T. Mohammadi, A.Kargari, "CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 31, pp. 562-574, Apr 2016.
- [18] L.S. Lai, Y. F. Yeong, T. L. Chew, K.K. Lau, M.S. Azmi, "CO₂ and CH₄ gas permeation study via zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8 membrane," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 34, pp. 509-519, Aug 2016.
- [19] J. B. James, Y.S. Lin, "Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations," *Journal of Membrane Science*, vol. 532, pp. 9-19, Jun 2017.
- [20] J. Yao, Li Li, W. H. B. Wong, C. Tan, D.Dong, H. Wang, "Formation of ZIF-8 membranes and crystals in a diluted aqueous solution," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 139, pp. 1003-1008, May 2013.
- [21] Z. Xie, J. Yang, J. Wang, J. Bai, H. Yin, B. Yuan, J. Lu, Y. Zhang, L. Zhou, C. Duan, "Deposition of chemically modified α -Al₂O₃ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube," *Journal of Chemical Communications*, Issue 48, 2012.
- [22] A. Huang, Q. Liu, N. Wang, J. Caro, "Highly hydrogen permselective ZIF-8 membranes supported on polydopamine functionalized macroporous stainless-steel-nets," *Journal of Materials Chemistry A*, Issue. 22, 2014.
- [23] Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, "Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 354, pp. 48-5415, May 2010.
- [24] Y.S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.L. Li, W.S. Yang, J. Caro, "Controllable Synthesis of Metal-Organic Frameworks: From MOF Nanorods to Oriented MOF Membranes," *Journal of Advanced Materials*, Vol. 22, pp.3322-3326, Aug 2010.
- [25] Y. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. Lai, "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 390-391, pp. 93-9815, Feb 2012.
- [26] A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, J. Caro, "Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker," *Journal of Membrane Science*, Vol. 350, pp. 5-915, Mar 2010.
- [27] V. Manuel, A. Melgar, J. Kim, M. R. Othman, "Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker," *Journal of Membrane Science*, Vol. 350, pp. 5-9, 15 Mar 2010.



W. Laipradithagron

Wittawat Laipradithagron was born in Ubon Ratchathani, Thailand, in 1993. He received the bachelor's degree in environmental engineering from the University of Ubon Ratchathani, Ubon Ratchathani, Thailand, in 2015, and studying Master's degree in biotechnology from the Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, in 2015 – now.



S. Amnuaypanich

Assoc. Prof. Dr. Sittipong Amnuaypanich graduated with the bachelor's degree in Chemical Engineering, Prince of Songkla University, Thailand. He obtained Master Degree in Chemical Engineering from Lehigh University, U.S.A. in 2000, and Ph.D. of Chemical Engineering from Lehigh University, U.S.A. in 2003.



A. Boontawan

Assoc. Prof. Dr. Apichat Boontawan was born on 1st July, 1973 in Chiang Mai, Thailand. He graduated with the bachelor's degree in Food Science and Technology. He got the Royal Thai Government Scholarship and received his Master Degree in Biochemical Engineering from the University of Birmingham, UK in 2000, and doctoral degree of Chemical Engineering from Imperial College London, UK in 2005.

A. He had an experience on ASEA-UNINET Post-doc research work for one year at Vienna University of Technology, Vienna, Austria (June 2007-May 2008). He works as the lecturer in the School of Biotechnology, Institute of Agricultural Technology, Suranaree University of Technology (2005-Present), Thailand. His research is now focus on bio-separation, fermentation, and biochemical engineering. Assoc. Prof. Dr. Apichat Boontawan have been published the paper entitled Extractive fermentation of L-(+)- lactic acid by *Pediococcus pentosaceus* using electrodeionization (EDD) technique, Biochem Eng J, vol. 54, pp. 192-199, 2011, the title of Purification of L-(+)-lactic acid from pre-treated fermentation broth using vapor permeation-assisted esterification, Process Biochem, vol. 47, pp.1948-1956, 2012, the title of Nanofiltration coupled with vapor permeation-assisted esterification as an effective purification step for fermentation-derived succinic acid in J Mem Sci, vol. 459, pp.132-142, 2014, and the title of Production of Very-High Purity Succinic Acid from Fermentation Broth using Microfiltration and Nanofiltration-Assisted Crystallization in J Mem Sci, vol. 524, pp. 470-481, 2016, and the paper entitled Fermentation and crystallization of succinic acid from *A. succinogenes* ATCC55618 using fresh cassava root as the main substrate in Bioresour Technol, vol. 233, pp. 342-342, 2017, respectively.