การผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพารา โดยรวมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ ภายในชุดบำบัดเดียว

BIOGAS PRODUCTION FROM WASTEWATER FROM THE RUBBER PROCESSING INDUSTRY BY SIMULTANEOUS SULFATE-SULFIDE REMOVAL IN SINGLE STAGE DIGESTER

วิกาญดา ทองเนื้อแข็ง[1]* และสุปานดี มณีโลกย์[2]

Wikanda Thongnueakhaeng[1]* and Supandee Maneelok[2]

บทคัดย่อ

การศึกษาครั้งนี้เป็นการพัฒนาศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสารอินทรีย์และซัลเฟตสูง ด้วยระบบรวมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพภายในชุดบำบัดเดียว โดยทำการทดลองเดินระบบในสภาวะไร้อากาศที่อัตราส่วน Sulfate/Nitrate (S/N) 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 และศึกษาการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการจริง ผลการศึกษาพบว่า การเดินระบบที่สัดส่วน S/N 2.0 สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ดีที่สุด โดยมีอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพ 0.36±0.02 L/g$COD_{removed}$ มีองค์ประกอบของมีเทนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ 70.2±0.2% และ 8.0±0.1 ppm ตามลำดับ และยังพบว่าระบบมีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดซีโอดี ซัลเฟต และ ซัลไฟล์ อีกด้วย โดยซีโอดีในน้ำเสียก่อนและหลังการบำบัดมีค่าเฉลี่ย 12,818.25±13.25 และ 1,770.42±10.12 mg/L ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการบำบัดซีโอดีคิดเป็นร้อยละ 86.19 จากการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการผลิตยางแผ่น โดยมีการหมุนเวียนน้ำเสียซึ่งมีไนโตรเจนในรูปไนเตรตและไนไตรท์จากระบบไนตริฟิเคชั่นเข้าสู่ระบบผลิตก๊าซชีวภาพ เพื่อควบคุมสัดส่วน S/N ในน้ำเสียเข้าระบบที่ 2.0 พบว่า ระบบสามารถผลิตก๊าซมีเทน

[1]คณะวิทยาศาสตร์และนวัตกรรมดิจิทัล มหาวิทยาลัยทักษิณ อำเภอป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง 93210

[1]Faculty of Science and Digital Innovation, Thaksin University, Papayom District, Phatthalung 93210

[2]คณะวิทยาการสุขภาพและการกีฬา มหาวิทยาลัยทักษิณ อำเภอป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง 93210

[2]Faculty of Health and Sports Science, Thaksin University, Papayom District, Phatthalung 93210

*corresponding author e-mail: vikanda@tsu.ac.th

Received: 17 May 2024; Revised: 4 November 2024; Accepted: 4 November 2024

DOI: https://doi.org/10.14456/lsej.2024.30

ได้มากกว่าระบบเดิมที่ไม่มีการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และจากสมดุลพลังงาน พบว่า ระบบมีการใช้พลังงานไฟฟ้าสำหรับปั๊มสูบน้ำเสียและเครื่องเติมอากาศในกระบวนการไนตริฟิเคชั่น วันละ 1.5 kWh โดยระบบสามารถผลิตก๊าซมีเทนได้ 9.87 m^3/day ซึ่งสามารถทดแทนพลังงานไฟฟ้าได้วันละ 11.8 kWh

คำสำคัญ: ก๊าซชีวภาพ การกำจัดซัลเฟต การบำบัดน้ำเสีย น้ำเสียจากการแปรรูปยางพารา

Abstract

This study focuses on developing the capability to produce biogas from wastewater contaminated with high organic and sulfate concentration, through an integrated system of sulfate removal and biogas production within a single unit. The experiments were conducted under anaerobic conditions with Sulfate/Nitrate (S/N) of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5. Additionally, the applicability of the system in industry was investigated. This study indicates that operating at an S/N of 2.0 provided the most efficient biogas production, with a biogas generation of 0.36±0.02 L/g$COD_{removed}$. The composition comprised methane and hydrogen sulfide at 70.2±0.2% and 8.0±0.1 ppm, respectively. Moreover, this condition also showed high efficiency in COD, sulfate and sulfide removal. The average COD in influent and effluent was 12,818.25±13.25 and 1,770.42±10.12 mg/L, respectively. The efficiency in COD treatment was 86.19%. In addition, the system was applied in a rubber sheet manufacturing plant. Wastewater that contains nitrogen in form of nitrate-nitrite from the nitrification system was circulated into the biogas production system to control the S/N ratio in influent at 2.0. It was found that the system could produce more methane gas compared to the previous system that did not include sulfate-sulfide removal process. Through energy balance, electrical energy used for wastewater pump and aerator in the nitrification process was 1.5 kWh per day, while it could produce 9.87 m^3/day of methane gas. This implies that it can substitute 11.8 kWh per day of electricity.

Keywords: biogas, sulfate removal, wastewater treatment, latex transforming wastewater

บทนำ

ระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพ เป็นระบบที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์สูง เนื่องจากเป็นระบบที่ต้องการพลังงานในการเดินระบบต่ำ ลดการปลดปล่อยสารมลพิษออกสู่บรรยากาศ ซึ่งนอกจากจะสามารถบำบัดน้ำเสียให้มีคุณภาพดีขึ้นแล้ว ยังสามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์เป็นก๊าซชีวภาพ และสามารถนำก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มาใช้เป็นพลังงาน

ทดแทน ดังนั้น ระบบผลิตก๊าซชีวภาพจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดของเสียที่มีการปนเปื้อนสารอินทรีย์สูงจากแหล่งต่าง ๆ ในประเทศไทย เช่น โรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม โรงงานแป้งมันสำปะหลัง โรงงานผลิตน้ำตาล และฟาร์มสุกร เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ระบบผลิตก๊าซชีวภาพยังไม่ได้รับความนิยมในการนำมาประยุกต์ใช้กับน้ำเสียที่มีซัลเฟตสูง เช่น น้ำเสียจากการแปรรูปยางพารา เป็นต้น เนื่องจากจุลินทรีย์ที่ทำการย่อยสลายซัลเฟตในระบบไร้อากาศ (Sulfate Reducing Bacteria: SRB) จะทำการผลิตซัลไฟด์ ซึ่งเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ผลิตมีเทน (Methanogens) (Yekta et al., 2023) ทำให้ศักยภาพในการผลิตมีเทนของระบบลดลง เกิดความล้มเหลวในการเดินระบบได้ง่าย อีกทั้งทำให้เกิดการปนเปื้อนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพ

การปนเปื้อนของซัลเฟตเป็นปัญหาสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพารา Jawjit & Liengcharernsit (2010) ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพาราที่ไม่ผ่านการกำจัดซัลเฟตและซัลไฟด์ พบว่า ระบบมีประสิทธิในการกำจัดสารอินทรีย์ในรูปซีโอดี ประมาณ 82% และสามารถผลิตก๊าซมีเทนได้ 0.116 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ น้อยกว่าค่าเฉลี่ยตามทฤษฎีซึ่งกำหนดไว้ที่ 0.35 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ ประมาณ 67% Wongkittivimon (2000) ศึกษาการบำบัดน้ำเสียแปรรูปยางแผ่นด้วยระบบ Hybrid Anaerobic Reactor พบว่า มีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี 80.8% และมีอัตราการผลิตก๊าซมีเทนสูงสุดเท่ากับ 0.164 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ นอกจากนี้ Saritpongteeraka & Chaiprapat (2008) ศึกษาการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้นด้วยระบบ Anaerobic Baffled Reactor (ABR) ซึ่งออกแบบให้ซัลเฟตถูกกำจัดในส่วนต้นของ ABR ก่อนเข้าสู่ส่วนผลิตก๊าซชีวภาพ พบว่า ระบบดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการกำจัดซัลเฟต และซีโอดี เท่ากับ 96.60% และ 82.71% ตามลำดับ และสามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.30 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ ซึ่งมีศักยภาพในการผลิตก๊าซมีเทนสูงกว่าระบบซึ่งไม่มีการกำจัดซัลเฟตก่อนการผลิตก๊าซชีวภาพ อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มีการปนเปื้อนของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และไนโตรเจนสูง คือ 12.3-14.5% และ 3.1-5.0% ตามลำดับ เนื่องจากไม่มีการกำจัดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ

จะเห็นได้ว่าซัลเฟต-ซัลไฟด์เป็นปัญหาสำคัญในการประยุกต์ใช้ระบบผลิตก๊าซชีวภาพของน้ำเสียประเภทนี้ หากสามารถแก้ปัญหานี้ได้ จะสามารถพัฒนาระบบผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพาราที่มีศักยภาพ งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาระบบการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพภายในชุดบำบัดเดียว และเนื่องจากน้ำเสียจากการแปรรูปยางพารามีการปนเปื้อนของแอมโมเนียไนโตรเจนสูงและสถานประกอบการต้องกำจัดไนโตรเจนก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำ จึงได้นำไนเตรต-ไนไตรท์จากระบบกำจัดแอมโมเนียด้วยกระบวนการไนตริฟิเคชั่นมาเป็นตัวรับอิเล็คตรอนของจุลินทรีย์ในการกำจัดซัลไฟด์ เนื่องจากในกระบวนการไนตริฟิเคชั่น จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนียไนโตรเจนให้เป็นไนไตรท์และไนเตรต โดยจุลินทรีย์ Nitrifying Bacteria ในสภาวะมีอากาศ (Prosser, 2007) จึงสามารถกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตมีเทนได้ภายในชุดบำบัดเดียว เพิ่มประสิทธิภาพการทำงาน

ของจุลินทรีย์ผลิตมีเทนและเพิ่มศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพ อีกทั้งประหยัดพื้นที่และค่าใช้จ่ายในการจัดทำระบบ งานวิจัยครั้งนี้ ทำการทดลองพัฒนาระบบในระดับห้องปฏิบัติการในมหาวิทยาลัยทักษิณ และศึกษาการนำระบบไปประยุกต์ใช้จริง ณ สถานประกอบการผลิตยางแผ่นรมควันในจังหวัดนครศรีธรรมราช

วิธีดำเนินการวิจัย

การวางแผนการทดลอง

1. ศึกษาทดลองระดับห้องปฏิบัติการ

เดินระบบชุดทดลองไร้อากาศแบบ Batch ด้วยเชื้อจุลินทรีย์จากระบบผลิตก๊าซชีวภาพจากฟาร์มหมู ชุดทดลองมีขนาด 1000 มิลลิลิตร ทำการทดลองชุดการทดลองละ 3 ซ้ำ เติมสารละลายไนเตรตในน้ำเสียก่อนเข้าระบบ เพื่อใช้ไนเตรตเป็นตัวรับอิเล็คตรอนในการกำจัดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ โดยเติม KNO_3 (AR.grade ยี่ห้อ KemAus. Australia) ในน้ำเสียจากการผลิตยางแผ่นก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ ทำการควบคุม Sulfate/Nitrogen (S/N) ในน้ำเสียก่อนเข้าระบบที่สัดส่วนต่าง ๆ ได้แก่ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 โดยทำการตรวจวัดความเข้มข้นของซัลเฟตในน้ำเสียจากการผลิตยางแผ่นและคำนวณหาปริมาณ KNO_3 ที่ต้องเติมเพื่อให้น้ำเสียก่อนเข้าระบบมีสัดส่วน Sulfate/Nitrogen (S/N) ตามที่กำหนดของแต่ละชุดการทดลอง เดินระบบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 วัน ตรวจวัดอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพด้วยวิธีการแทนที่น้ำและเก็บตัวอย่างก๊าซเพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบก๊าซต่างๆ เก็บตัวอย่างและวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสียก่อนบำบัดและหลังผ่านการบำบัด และนำตัวอย่างตะกอนจุลินทรีย์จากชุดทดลองไปหาค่ากิจกรรมจุลินทรีย์ที่ผ่านการเดินระบบที่สัดส่วน S/N ต่าง ๆ

2. ศึกษาการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการ

ประยุกต์ใช้ระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียวในโรงงานผลิตยางแผ่น จังหวัดนครศรีธรรมราช โดยใช้ระบบบ่อหมักไร้อากาศขนาดความจุน้ำเสีย 160 ลูกบาศก์เมตร ที่มีอยู่เดิมของโรงงาน ทำการปรับปรุงเป็นระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียว ดังแผนผังแสดงการทำงานของระบบในภาพที่ 1 (Figure 1) โดยระบบบำบัดน้ำเสียหลังการปรับปรุงประกอบด้วย บ่อหมักไร้อากาศแบบปิดขนาดความจุน้ำเสีย 160 ลูกบาศก์เมตร เดินระบบที่ระยะเวลาเก็บกักน้ำเสีย 30 วัน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตก๊าซชีวภาพ และกำจัดซีโอดี ซัลเฟต และซัลไฟด์ น้ำผ่านการบำบัดจากระบบบ่อหมักไร้อากาศแบบปิดจะไหลเข้าสู่ระบบบ่อเติมอากาศ (Nitrification process) ขนาดความจุน้ำเสีย 12 ลูกบาศก์เมตร เดินระบบที่ระยะเวลาเก็บกักน้ำเสีย 2 วัน เพื่อเปลี่ยนแอมโมเนียเป็นไนเตรต-ไนไตรท์ จากนั้นน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของไนเตรต-ไนไตรท์ถูกป้อนกลับเข้าสู่บ่อหมักไร้อากาศแบบปิด เพื่อใช้ ไนเตรต-ไนไตรท์ เป็นตัวรับอิเล็คตรอนในปฏิกิริยากำจัดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ โดยทำการวิเคราะห์น้ำเสียจากการผลิตยางแผ่นและน้ำเสียหลังผ่านระบบไนตริฟิเคชั่นเพื่อคำนวณและควบคุมอัตราการหมุนเวียนน้ำเสียกลับเข้าสู่ระบบบ่อหมักไร้อากาศแบบปิด

ให้อัตราส่วนของ S/N ในน้ำเสียก่อนเข้าระบบมีค่าเท่ากับ 2.0 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่ได้จากผลการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ

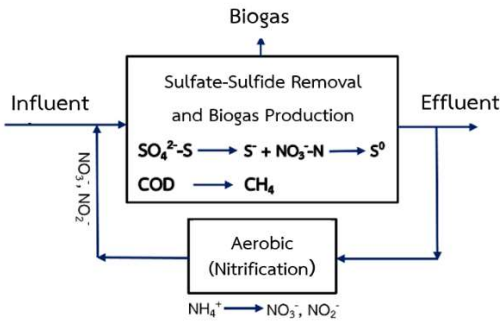

Figure 1 Latex transforming wastewater treatment by simultaneous sulfate-sulfide removal and biogas production.

การเก็บและวิเคราะห์ข้อมูล

ศึกษาประสิทธิภาพของระบบ โดยวิเคราะห์น้ำเสียก่อนและหลังบำบัดในพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่ pH, SS, COD, Sulfate, Sulfide, TKN, Nitrite และ Nitrate โดยใช้วิธีการใน Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ของ APHA, AWWA and WEF และสมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย ตรวจวัดอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพจากระบบ และศึกษาองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้ ได้แก่ CH_4, H_2S, N_2 และ CO_2

วิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ เปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของแต่ละระบบ แต่ละสภาวะในการเดินระบบในรูปของค่าเฉลี่ย (Mean) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation; SD) และวิเคราะห์ข้อมูลและเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากศึกษาด้วยโปรแกรม SPSS Version 28 (License code: 473342a6dc5274087c98) เทคนิค One-Way ANOVA Post-hoc analysis แบบ Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($p < 0.05$)

ผลการวิจัย

ผลการวิจัยประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ 1) ผลการทดลองระดับห้องปฏิบัติการ และ 2) ผลการศึกษาการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการผลิตยางแผ่น ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. ผลการทดลองระดับห้องปฏิบัติการ

จากการศึกษาการเดินระบบที่อัตราส่วน Sulfate/Nitrate (S/N) 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 พบว่าน้ำเข้าระบบซึ่งเป็นน้ำเสียจากการผลิตยางแผ่นในการทดลองครั้งนี้ มีค่าความเข้มข้นของ Sulfate, COD และ TKN เฉลี่ย 122.54, 12,818.25 และ 156.50 mg/L ตามลำดับ โดยพบซัลเฟตในน้ำหลังการบำบัดมีความเข้มข้นเฉลี่ย 58.22, 44.25, 12.54, 8.41 และ 8.15 mg/L ในการเดินระบบที่

สัดส่วน S/N เท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ตามลำดับ ตารางที่ 1 (Table 1) แสดงให้เห็นว่า การเดินระบบที่สัดส่วน S/N ต่ำ (เติมไนเตรตในปริมาณที่มากเกินไป) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดซัลเฟตลดลง และยังพบว่าการเติมสารละลายไนเตรตเข้าสู่ระบบผลิตก๊าซชีวภาพ ทำให้ระบบมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีมากขึ้น โดยการเดินระบบที่สัดส่วน S/N เท่ากับ 0.5 พบประสิทธิภาพในการบำบัดซีโอดีสูงที่สุด เฉลี่ยร้อยละ 87.36±3.2 ขณะที่การเดินระบบโดยไม่มีการเติมไนเตรต ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 74.12±2.21

ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ปริมาณซัลไฟด์ในน้ำหลังการบำบัดมีความเข้มข้นน้อยลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีการเติมไนเตรต ซึ่งพบความเข้มข้นของซัลไฟด์มากถึง 103.43 mg/L ส่วนในระบบที่ควบคุมสัดส่วน S/N เท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 พบความเข้มข้นของซัลไฟด์ในน้ำหลังการบำบัด 15.35, 23.23, 25.22, 25.65 และ 28.68 mg/L ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 (Table 2) ทั้งนี้เนื่องจากไนเตรตเป็นตัวรับอิเล็คตรอนในการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ (Brito et al., 2018; Cortés et al., 2021; Wang et al., 2023) ผลการศึกษายังแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของซัลไฟด์ในระบบสูงขึ้นตามสัดส่วน S/N ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเดินระบบด้วยสัดส่วน S/N ที่เพิ่มขึ้น ปริมาณไนเตรตที่ป้อนเข้าสู่ระบบจะลดลง ทำให้ปริมาณไนเตรตไม่เพียงพอในการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ (Wang et al., 2023) ตารางที่ 2 (Table 2) ยังแสดงให้เห็นว่า การเดินระบบที่อัตราส่วน S/N ต่ำ (เติมไนเตรตในปริมาณมาก) สามารถกำจัดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบได้ดี แต่พบการสะสมของไนเตรตในระบบ โดยที่อัตราส่วน S/N 0.5 พบการสะสมของไนเตรตในน้ำหลังการบำบัดสูงที่สุด มีค่าเฉลี่ย 85.22±1.54 mg/L การสะสมของไนเตรตในการเดินระบบที่สัดส่วน S/N เท่ากับ 0.5 และ 1.0 คิดเป็นร้อยละ 34.75 และ 20.08 ตามลำดับ ส่วนที่ S/N เท่ากับ 1.5, 2.0 และ 2.5 ไม่พบการสะสมของไนเตรต

Table 1 COD, Sulfate, TKN and SS removal efficiency of anaerobic wastewater treatment reactor in various S/N ratio operation.

S/N	Removal efficiency (%)			
	COD	Sulfate	TKN	SS
No nitrate	74.12±2.21^{a}	75.22±2.32^{c}	0.85±0.11^{b}	76.39±3.25^{a}
0.5	87.36±3.20^{c}	52.49±1.22^{a}	1.46±0.22^{e}	77.70±2.25^{a}
1.0	87.25±2.54^{c}	63.89±3.12^{b}	1.13±0.25^{c}	74.65±3.45^{a}
1.5	86.13±1.85^{c}	89.77±2.34^{d}	0.70±0.03^{a}	77.08±2.22^{a}
2.0	86.19±1.68^{c}	93.14±3.05^{e}	0.89±0.08^{b}	75.00±2.32^{a}
2.5	84.88±1.10^{b}	93.35±2.85^{e}	1.20±0.11^{d}	74.32±3.23^{a}

Remark Values followed by a different character within columns are significantly different for α= 0.05

Table 2 Sulfide, nitrate and thiosulfate concentration and pH in influent and effluent of anaerobic wastewater treatment reactor operated at various S/N ratio.

S/N	Sulfide (mg-S/L)		Nitrate (mg-N/L)		Thiosulfate (mg-S/L)		pH -	
	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out
-	ND	103.43±5.35[d]	ND	ND	ND	ND	6.5±0.2	7.4±0.4
0.5	ND	15.35±2.22[a]	245.25±0.22	85.22±1.54	ND	2.21±0.54	6.8±0.2	7.8±0.1
1.0	ND	23.23±2.63[b]	125.12±0.32	25.12±0.65	ND	2.24±0.85	6.6±0.1	7.6±0.2
1.5	ND	25.22±2.45[b]	80.24±0.23	0.00±0.00	ND	2.12±0.54	6.5±0.1	7.4±0.4
2.0	ND	25.65±2.83[b]	62.32±0.36	0.00±0.00	ND	2.36±0.34	6.8±0.2	7.6±0.2
2.5	ND	28.68±3.05[c]	51.11±0.54	0.00±0.00	ND	2.15±0.52	6.5±0.2	7.5±0.3

Remark Values followed by a different character within columns are significantly different for α= 0.05
ND = Not Detected

เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพดังตารางที่ 3 (Table 3) พบว่า การเดินระบบด้วยชุดทดลองขนาด 1000 ลิตร ด้วยน้ำเสียจากการผลิตยางแผ่นซึ่งมีความเข้มข้น COD เฉลี่ย 12,818.25 mg/L โดยไม่เติมไนเตรต มีอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพ 0.17±0.05 L/g$COD_{removed}$ มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน และไฮโดรเจนซัลไฟด์ 68.2±0.5% และ 85.2±0.5 ppm ตามลำดับ เมื่อทำการควบคุมสัดส่วน S/N ที่ 2.0 พบอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพสูงสุด 0.36±0.02 L/g$COD_{removed}$ และมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ 70.2±0.2% และ 8.0±0.1 ppm ตามลำดับ

Table 3 Biogas production from anaerobic wastewater treatment reactor operated at various S/N ratio.

S/N ratio	Biogas (L/g$COD_{removed}$)	Biogas composting			
		CH_4 (%)	CO_2 (%)	N_2 (%)	H_2S (ppm)
No nitrate	0.17±0.05[a]	68.2±0.5	23.2±0.4	6.5±0.2	85.2±0.5
0.5	0.21±0.03[b]	63.8±0.4	22.5±0.6	12.2±0.3	0.0±0.0
1.0	0.22±0.03[b]	65.4±0.3	23.4±0.3	10.4±0.2	8.3±0.2
1.5	0.31±0.02[c]	69.6±0.3	22.5±0.2	7.2±0.1	10.2±0.2
2.0	0.36±0.02[d]	70.2±0.2	22.6±0.3	6.4±0.1	8.0±0.1
2.5	0.30±0.02[c]	68.6±0.2	23.5±0.3	6.5±0.1	18.5±0.2

Remark Values followed by a different character within columns are significantly different for α= 0.05

ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการเดินระบบที่สัดส่วน S/N 2.0 สามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ดีที่สุด และมีซัลไฟด์ตกค้างในระบบน้อยมาก ไม่พบการตกค้างของไนเตรตในระบบ เมื่อสัดส่วน S/N ลดลง (เติมไนเตรตในปริมาณมากขึ้น) พบประสิทธิภาพของระบบในการกำจัดซีโอดี สูงขึ้น แต่พบการตกค้างของไนเตรตในระบบในปริมาณมาก และเมื่อสัดส่วน S/N เพิ่มขึ้นเป็น 2.5 (เติมไนเตรตในปริมาณที่ลดลง) พบการตกค้างของซัลไฟด์ในระบบ แสดงให้เห็นว่าปริมาณไนเตรตไม่เพียงพอต่อการกำจัดซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ ดังนั้นในการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการจริง จึงทำการควบคุมสัดส่วน S/N ในน้ำเข้าระบบที่ 2.0

2. ประยุกต์ใช้ระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียว

นำระบบไปประยุกต์ใช้ในโรงงานผลิตยางแผ่น จังหวัดนครศรีธรรมราช โดยทำการปรับปรุงระบบผลิตก๊าซชีวภาพที่มีอยู่เดิมของโรงงานเป็นระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียว ดังที่ได้แสดงแผนภาพการทำงานของระบบไว้ในภาพที่ 1 (Figure 1)

จากการเก็บข้อมูลการเดินระบบ พบว่า น้ำเสียเข้าระบบมีค่าความเข้มข้นของ Sulfate, COD และ TKN เฉลี่ย 128.64, 12,795.15 และ 145.55 mg/L ตามลำดับ ระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียว มีประสิทธิภาพในการบำบัด COD, Sulfate, TKN และ SS สูงกว่าระบบเดิมของสถานประกอบการอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 4 (Table 4) จะเห็นได้ว่า ระบบก่อนปรับปรุงมีประสิทธิภาพในการบำบัด COD, Sulfate, TKN และ SS เฉลี่ยร้อยละ 55.36, 65.83, 4.70 และ 76.79 ตามลำดับ ระบบหลังการปรับปรุงมีประสิทธิภาพในการบำบัด COD, Sulfate, TKN และ SS เฉลี่ยร้อยละ 82.48, 74.86, 28.51 และ 84.00 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพและองค์ประกอบของก๊าซต่างๆ ในก๊าซชีวภาพ พบว่าระบบหลังปรับปรุงมีอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพเพิ่มขึ้นจาก 0.20±0.04 L/g$COD_{removed}$ เป็น 0.31±0.08 L/g$COD_{removed}$ และพบองค์ประกอบของก๊าซมีเทนที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 5 (Table 5)

Table 4 COD, sulfate, TKN and SS removal efficiency of wastewater treatment and biogas production system.

Parameters	Removal efficiency (%)	
	Before approving	After approving
COD	55.36±3.22^a	82.48±2.22^b
Sulfate	65.83±2.82^a	74.86±3.45^b
TKN	4.70±0.15^a	28.51±1.65^b
SS	76.79±2.34^a	84.00±2.46^b

Remark Values followed by a different character within rows are significantly different for α= 0.05

Table 5 Biogas production rate and gas composting in biogas.

System	Biogas production	Gas composting in biogas			
	($L/gCOD_{removed}$)	CH_4 (%)	CO_2 (%)	N_2 (%)	H_2S (ppm)
Before approving	0.20±0.04[a]	62.2±0.9[a]	30.6±0.3[a]	4.4±0.2[a]	122.0±8.0[a]
After approving	0.31±0.08[b]	70.2±0.5[b]	21.6±0.3[b]	6.8±0.4[b]	8.0±2.0[b]

Remark Values followed by a different character within columns are significantly different for α= 0.05

จากการทำสมดุลพลังงานของระบบบำบัดน้ำเสีย พบว่า ระบบต้องการพลังงานไฟฟ้าในการเดินระบบเฉลี่ยวันละ 1.5 กิโลวัตต์-ชั่วโมง (kWh) โดยสามารถผลิตก๊าซมีเทนได้ 9.87 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน (มากกว่าระบบผลิตก๊าซชีวภาพแบบเดิมที่ไม่มีการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ ที่สามารถผลิตมีเทนได้เพียง 7.9 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน) ซึ่งสามารถทดแทนพลังงานไฟฟ้าได้ 11.8 กิโลวัตต์-ชั่วโมง ระบบนี้จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพารา รายละเอียดการทำสมดุลพลังงานของระบบแสดงดังภาพที่ 2 (Figure 2)

การคำนวณสมดุลพลังงาน (Energy Balance)

พลังงานที่ได้จากระบบ = พลังงานที่ผลิตได้จากระบบ - พลังงานที่ใช้ในการเดินระบบ

= พลังงานไฟฟ้าจากก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้จากระบบ – (พลังงานไฟฟ้าสำหรับปั๊มสูบน้ำเสียเข้าระบบไร้อากาศ + พลังงานไฟฟ้าสำหรับปั๊มสูบน้ำเสียของระบบไนตริฟิเคชั่น + พลังงานไฟฟ้าสำหรับเครื่องเติมอากาศในระบบไนตริฟิเคชั่น)

= 11.80 – (0.60 + 0.072 + 0.84) kWh

= 10.3 kWh

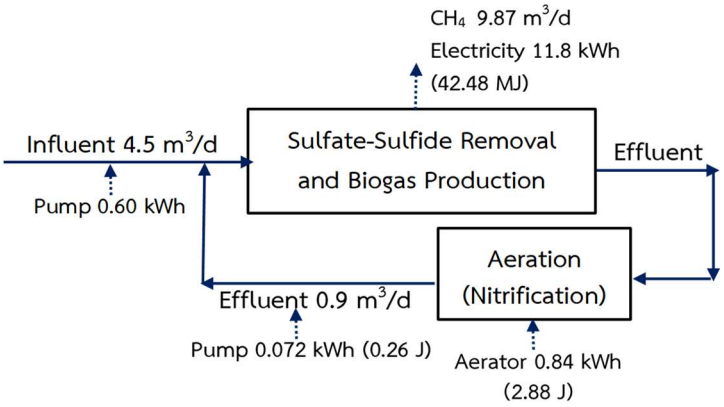

Figure 2 Energy balance.

อภิปรายผล

การศึกษาในครั้งนี้แสดงให้เห็นว่า ในการบำบัดบัดน้ำเสียและผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสารอินทรีย์และซัลเฟตสูงนั้น การควบคุมสัดส่วนซัลเฟตต่อไนเตรตไนโตรเจน (S/N ratio) ในน้ำเสียก่อนเข้าสู่ระบบที่ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ทำให้ระบบมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีและซัลเฟตมากขึ้น อีกทั้งมีศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการหมักแบบไร้อากาศ ซัลเฟตจะถูกเปลี่ยนเป็นสารละลายซัลไฟด์ ซึ่งมีความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในระบบโดยเฉพาะจุลินทรีย์สร้างมีเทน (Yekta et al., 2023) ไนเตรตเป็นตัวรับอิเล็คตรอนในการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ให้เป็นตะกอนซัลเฟอร์ (S^0) ซึ่งไม่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ (Brito et al., 2018; Cortés et al., 2021; Wang et al., 2023) ดังนั้นเมื่อซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบถูกกำจัด จุลินทรีย์ในระบบจึงทำงานได้ดีขึ้น จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของระบบทั้งในการบำบัดน้ำเสียและผลิตก๊าซชีวภาพดีขึ้น ในการศึกษาครั้งนี้น้ำหลังผ่านการบำบัดของระบบที่ไม่มีการเติมไนเตรต มีค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์สูงถึง 103.43 mg/L ส่วนในระบบที่มีการเติมไนเตรตเพื่อควบคุมอัตราส่วน S/N เท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 พบความเข้มข้นของซัลไฟด์ในน้ำหลังการบำบัดอยู่ในช่วง 15.35-28.68 mg/L โดยสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Avila et al. (2004); Cortés et al. (2021); Wang et al. (2023) ซึ่งรายงานว่าปริมาณไนเตรตที่เพียงพอในสภาวะที่มีการควบคุมอัตราส่วน S/N ต่ำ (เติมไนเตรตในปริมาณมาก) พบประสิทธิภาพสูงในการกำจัดซัลไฟด์ อย่างไรก็ตาม การศึกษาครั้งนี้ พบว่า แม้การเดินระบบที่อัตราส่วน S/N ต่ำ สามารถกำจัดซัลไฟด์ในระบบได้ดี แต่พบการตกค้างของไนเตรตในระบบ และพบประสิทธิภาพในการบำบัดซัลเฟตต่ำ เนื่องจากการเดินระบบในสภาวะที่มีไนเตรตสูง ซัลไฟด์จะถูกเปลี่ยนกลับไปเป็นซัลเฟต (SO_4^{2-}) มากกว่าจะเป็นตะกอนซัลเฟอร์ (S^0) สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Brito et al. (2018) และ Yuan et al. (2022) อีกทั้งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดซัลเฟตของการศึกษาครั้งนี้ ซึ่งพบว่า ในการเดินระบบที่สัดส่วน S/N เท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ประสิทธิภาพในการกำจัดซัลเฟตมีค่าเฉลี่ยร้อยละ 52.49, 63.89, 89.77, 93.14 และ 93.35 ตามลำดับ โดยน้ำหลังการบำบัดมีความเข้มข้นซัลเฟตเฉลี่ย 58.22, 44.25, 12.54, 8.10 และ 8.25 mg-S/L ตามลำดับ และอธิบายได้ดังสมการ 1) และ 2) (Avila et al., 2004; Chen et al., 2010)

$$HS^- + 0.4NO^-_3 + 1.4H^+ \xrightarrow{\text{bacteria}} S^0 + 0.2N_2 + 1.2H_2O \quad 1)$$

$$HS^- + 1.6NO^-_3 + 0.6H^+ \xrightarrow{\text{bacteria}} SO^{2-}_4 + 0.8N_2 + 0.8H_2O \quad 2)$$

สำหรับตะกอนซัลเฟอร์ (S^0) ที่เกิดขึ้นในระบบ เป็นซัลเฟอร์ในรูปที่ไม่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ (Wang et al., 2023) ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนลงสู่ก้นบ่อรวมกับตะกอนจุลินทรีย์ โดยได้ออกแบบระบบให้มีท่อดูดตะกอน เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ เช่น เป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยอินทรีย์ เป็นต้น

เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดก๊าซชีวภาพ พบว่า สำหรับระบบที่ไม่มีการเติมไนเตรตไนโตรเจน พบว่ามีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสูงที่สุด คือ 0.17 L/g$COD_{removed}$ มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ 68.2% และ 85.2 ppm ตามลำดับ เมื่อควบคุมสัดส่วน S/N ในน้ำเสียเข้าระบบที่ 2.0 พบว่าระบบมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพสูงที่สุด 0.36 L/g$COD_{removed}$ มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ 70.2% และ 8.0 ppm ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดในรูปซีโอดี ($COD_{removed}$) ถูกนำไปใช้ในการผลิตก๊าซมีเทนได้มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการใช้ไนเตรตเป็นตัวรับอิเล็คตรอนในการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ ช่วยลดความเป็นพิษของ ซัลไฟล์ที่มีต่อจุลินทรีย์ผลิตมีเทน (Brito et al., 2018; Cortés et al., 2021; Wang et al., 2023) ทำให้ศักยภาพในการผลิตมีเทนของระบบดีขึ้นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Saritpongteeraka & Chaiprapat (2008) ศึกษาการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้นด้วยระบบ Anaerobic Baffled Reactor (ABR) ซึ่งออกแบบให้ซัลเฟตถูกกำจัดในส่วนต้นของ ABR พบว่า ระบบมีประสิทธิภาพในการกำจัดซัลเฟต และซีโอดี ร้อยละ 96.60 และ 82.71 ตามลำดับ และสามารถผลิตก๊าซชีวภาพได้ 0.30 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ ขณะที่ผลการศึกษาของ Wongkittivimon (2000) และ Jawjit & Liengcharernsit (2010) ซึ่งศึกษาการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียแปรรูปยางพาราที่ไม่ผ่านการกำจัดซัลเฟต สามารถผลิตมีเทนได้เพียง 0.164 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ และ 0.116 L-CH_4/g-$COD_{removed}$ ตามลำดับ

จากการปรับปรุงระบบบ่อหมักไร้อากาศเดิมของสถานประกอบการผลิตยางแผ่นเป็นระบบร่วมการกำจัดซัลเฟต-ซัลไฟด์ และผลิตก๊าซชีวภาพในชุดบำบัดเดียว พบว่า ระบบมีประสิทธิภาพสูงขึ้นทั้งในการผลิตก๊าซชีวภาพ และการบำบัดน้ำเสียในรูปของ ซีโอดี ซัลเฟต และสารแขวนลอย สามารถผลิตก๊าซมีเทนได้มากกว่าระบบเดิม ในการศึกษาครั้งนี้ น้ำเสียก่อนและหลังบำบัดด้วยบ่อหมักไร้อากาศมีค่าไนโตรเจนในรูปทีเคเอ็น 148.45 และ 106.12 mg-N/L ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าน้ำผ่านการบำบัดด้วยระบบไร้อากาศยังมีความเข้มข้นของไนโตรเจนสูง เนื่องจากทีเคเอ็นไนโตรเจน คือไนโตรเจนในรูปแอมโมเนียเป็นหลัก ซึ่งจะกำจัดได้ดีในสภาวะมีอากาศ (Ruiz et al., 2006) จึงออกแบบระบบให้หมุนเวียนน้ำผ่านการบำบัดส่วนหนึ่งเข้าสู่ระบบไนตริฟิเคชั่น ซึ่งเป็นระบบเติมอากาศที่มีศักยภาพในการเปลี่ยนแอมโมเนียไนโตรเจนให้เป็นไนไตรท์-ไนเตรต (Carrera et al., 2004; Liang et al., 2022) จากนั้นจึงหมุนเวียนกลับเข้าสู่บ่อหมักไร้อากาศเพื่อควบคุม S/N ที่ 2.0 ซึ่งพบว่า สามารถใช้ไนเตรต-ไนไตรท์ที่ผลิตจากระบบไนตริฟิเคชั่นนี้ได้อย่างเพียงพอต่อการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ในระบบให้เป็นตะกอนซัลเฟอร์ ทำให้ระบบของสถานประกอบการหลังปรับปรุง มีศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพเพิ่มขึ้นจาก 0.20 L/g$COD_{removed}$ เป็น 0.31 L/g$COD_{removed}$ โดยก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มีก๊าซมีเทน (CH_4) เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้นจาก 62.2% เป็น 70.2% และยังสามารถลดการปนเปื้อนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ในก๊าซชีวภาพจาก 122.00 ppm เหลือเพียง 8.0 ppm ก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้จึงมีศักยภาพ

ในการนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนที่ดีขึ้น เพราะมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น ขณะที่มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง (Alengebawy et al., 2023)

สรุปผลการวิจัย

น้ำเสียจากการแปรรูปยางพารามีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์และซัลเฟตสูง เมื่อทำการบำบัดน้ำเสียและผลิตก๊าซชีวภาพด้วยระบบไร้อากาศ พบว่าซัลเฟตเกิดปฏิกิริยาชีวเคมีเปลี่ยนรูปเป็นซัลไฟด์ ซึ่งเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในระบบ การเติมไนเตรตไนโตรเจนเข้าสู่ระบบโดยควบคุมสัดส่วน S/N ที่เหมาะสม ทำให้ระบบมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น ทั้งในการผลิตก๊าซชีวภาพและการบำบัดซีโอดี และซัลเฟต โดยที่สัดส่วน S/N 2.0 ระบบมีอัตราการผลิตก๊าซชีวภาพและมีก๊าซมีเทนเป็นองค์ประกอบในก๊าซสูงที่สุด การเดินระบบที่ S/N ต่ำกว่า 2.0 พบการตกค้างของไนเตรตและซัลเฟตในน้ำหลังการบำบัด การเดินระบบที่ S/N มากกว่า 2.0 พบว่าปริมาณของไนเตรตไม่เพียงพอต่อการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในระบบ ทำให้พบซัลไฟด์ปริมาณมากในน้ำผ่านการบำบัด

จากการประยุกต์ใช้ระบบในสถานประกอบการผลิตยางแผ่น พบว่าสามารถใช้ไนเตรต-ไนไตรท์ที่ผลิตจากระบบไนตริฟิเคชั่นของสถานประกอบการได้อย่างเพียงพอโดยไม่ต้องเติมสารละลายไนเตรต การควบคุม S/N ratio ในระบบที่ 2.0 ทำให้ระบบมีศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพเพิ่มขึ้น และก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนที่ดีขึ้น เพราะมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น ขณะที่มีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยทักษิณ สำหรับสถานที่และวัสดุอุปกรณ์ในการศึกษาวิจัย และขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน

เอกสารอ้างอิง

Alengebawy A, Ghimire N, Abdelkhalek ST, Samer M. Conversion of bioenergy materials to secondary fuels. Elsevier Reference Collection in Earth Systems and Environmental Sciences 2023;Chapters 13825.

Avila J, Floresa ER, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. Water Research 2004;38:3313-3321.

Brito J, Valle A, Almenglo F, Ramírez M, Cantero D. Progressive change from nitrate to nitrite as the electron acceptor for the oxidation of H_2S under feedback control in an anoxic biotrickling filter. Biochemical Engineering Journal 2018;139:154-161.

Carrera J, Jubany I, Carvallo L, Chamy R, Lafuente J. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems. Process Biochemistry 2004;39(9): 1159-1165.

Chen C, Wang A, Ren n, Zhao Q, Liu L, Adav SS, et al. Enhancing denitrifying sulfide removal with functional strains under micro-aerobic condition. Process Biochemistry 2010;45:1007-1010.

Cortés MF, Trevilla JP, López FMC, Buitrón G, Quijano G. H2S oxidation coupled to nitrate reduction in a two-stage bioreactor: Targeting H2S-rich biogas desulfurization. Waste Management 2021; 120(1):76-84.

Jawjit S, Liengcharernsit W. Anaerobic treatment of concentrated latex processing wastewater in two-stage upflow anaerobic sludge blanket. Canadian Journal of Civil Engineering 2010;37(5):805-813.

Liang Z, Han H, Yi J, Dai X. Modified integrated fixed-film activated sludge process: Advanced nitrogen removal for low-C/N domestic wastewater. Chemosphere 2022;307(2):135827.

Prosser JI. Chapter 15 - The Ecology of Nitrifying Bacteria. Biology of the Nitrogen Cycle 2007; 223-243.

Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, Ciudad G, Chamy R. Nitrification–denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. Bioresource Technology 2006;97(2):330-335.

Saritpongteeraka K, Chaiprapat S. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater. Bioresource Technology 2008;99:8987-8994.

Wang Y, Jie M, Zhang H, Yang J, Xu M. High-efficiency mixotrophic denitrification for nitrate removal in high-sulfate wastewater using UASB reactor. Water 2023;15:2819.

Wongkittivimon A. Treatment of latex processing wastewater by a hybrid anaerobic reactor. Master of Engineering thesis in Environmental Engineering, KMUTT, Thailand;2000.

Yekta SS, Svensson BH, Skyllberg U, Schnürer A. Sulfide in engineered methanogenic systems-Friend or foe. Biotechnology Advances 2023;69:108249.

Yuan Z, Chen Y, Zhang M, Qin Y, Zhang M, Mao P, et al. Efficient nitrite accumulation and elemental sulfur recovery in partial sulfide autotrophic denitrification system: Insights of seeding sludge, S/N ratio and flocculation strategy. Chemosphere 2022;288(2):132388.