



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การบำบัดน้ำเสียที่มีสารไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยา fenton ร่วมด้วยการ
ตกตะกอนของเกลือซัลเฟต

**Wastewater Treatment of Hydrocarbons by Fenton Reaction and
Coagulation of Sulfate Salt**

คณะผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ (หัวหน้าโครงการ)

รองศาสตราจารย์ ดร. จรัญ บุญกาญจน์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนงบประมาณเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์

พ.ศ. 2545

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน ร่วมกับกระบวนการตกตะกอนโดยวิเคราะห์การลดลงของค่า COD และสารเคมีตกค้างในน้ำและตะกอน สารประกอบอินทรีย์ที่ใช้ศึกษาคือ ฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล พารามิเตอร์ที่ใช้ในการตรวจสอบ ประสิทธิภาพของการบำบัดคือ COD, TOC, pH และไอออนของซัลเฟต เหล็ก แคลเซียมและปริมาณของตะกอนที่ได้ โดยความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้คือ 1100 พีพีเอ็ม และ 550 พีพีเอ็ม ตามลำดับ กรณีที่ 1 (1100 ppm) ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบอินทรีย์ต่อไอออนของเหล็กเท่ากับ 1 : 0.65 และกรณีที่ 2 (550 ppm) เท่ากับ 1 : 0.45 โดยทั้งสองกรณีใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไอออนของเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 : 11.7 : 4.5 เนื่องจากเป็นอัตราส่วนที่สอดคล้องกับงานวิจัยอ้างอิง (ลือพงศ์และคณะ, 2545) ผลการศึกษาพบว่าการใช้ปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์สามารถบำบัด COD ในกรณีของฟีนอลได้ดีกว่ากรณีของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ทั้งสองอัตราส่วน โดยอัตราส่วนแรกบำบัด COD ได้ประมาณ 99 % และ 86 % ตามลำดับ และอัตราส่วนที่ 2 บำบัดได้ 98 % และ 93 % ตามลำดับ กรณีสารตกค้างในน้ำและตะกอน พบว่าในกรณีของฟีนอลมีปริมาณไอออนของซัลเฟตในตะกอนน้อยกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอลทั้งสองอัตราส่วน โดยอัตราส่วนแรกมีประมาณ 13 % และ 30 % ตามลำดับ ส่วนอัตราที่ 2 มีประมาณ 7 % และ 23 % ตามลำดับ กรณีปริมาณไอออนของเหล็กตกค้างทั้งสองกรณีพบว่าปริมาณไอออนของเหล็กอยู่ในตะกอนเกือบ 100 % และในกรณีปริมาณไอออนของแคลเซียมตกค้างในน้ำและตะกอนพบว่า ฟีนอลมีปริมาณไอออนของแคลเซียมตกค้างในตะกอนมากกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอลในทั้งสองอัตราส่วน โดยอัตราส่วนแรกมีประมาณ 62 % และ 46 % ตามลำดับ ส่วนอัตราส่วนที่ 2 มีประมาณ 51 % และ 41 % ตามลำดับ สำหรับเปอร์เซ็นต์ของตะกอนที่ได้เมื่อเทียบกับปริมาณของ CaO ที่เติม คือ 92.25 % (Phenol 1100 ppm) 95.94 % (Phenol 550 ppm) 64.04 % (2,4 DCP 1100 ppm) และ 65.64 % (2,4 DCP 550 ppm)

Abstract

The purpose of this study is a treatment of wastewater containing organic compounds. The treatment method was Fenton reaction and precipitation some ions in water with calcium oxide (CaO). Selected organic compounds for this study were phenol and 2,4 dichlorophenol. The procedure was the treatment's monitor of COD, TOC, pH, sulfate ion, iron ion, calcium ion and the quantities of sediments both before and after precipitation with CaO. The concentrations of organic compounds were 1100 ppm (ratio 1) and 550 ppm (ratio 2). The first ratio was based on the weight ratio of organic compounds: iron ion = 1: 0.65 and the second was 1: 0.45. For the both ratio, fixed weight ratio of iron ion: H₂O₂: CaO = 1: 11.7: 4.5 was introduced according to the previous study (Kaewsichan, et al., 2002). The results shown that COD removal efficiency in phenol solutions was higher than that of in 2,4 dichlorophenol solutions in the both ratios: ratio 1 by 99 % (for phenol) and 86 % (for 2,4 DCP) and ratio 2 by 98 % (for phenol) and 93 % (for 2,4 DCP) respectively. In case of substance remaining in solutions and sediments after adding CaO: The amount of sulfate ion in the sediment of phenol solutions were less than that of 2,4 DCP solutions in both ratios in that ratio 1 are 13 % (for phenol) and 30 % (for 2,4 DCP) and ratio 2 were 7 % (for phenol) and 23 % (for 2,4 DCP) respectively. The amount of iron ion was found approximately 100 % in sediments for all cases. The amount of calcium ion in the sediment of phenol solutions were more than that of 2,4 DCP solutions in both ratios in that ratio 1 are 62 % (for phenol) and 46 % (for 2,4 DCP) solutions in both ratios in that ratio 1 are 62 % (for phenol) and 46 % (for 2,4 DCP) and ratio 2 were 51 % (for phenol) and 41 % (for 2,4 DCP) respectively. The quantities of sediments after precipitation with CaO was 92.25 % (Phenol 1100 ppm) 95.94 % (Phenol 550 ppm) 64.04 % (2,4 DCP 1100 ppm) and 65.64 % (2,4 DCP 550 ppm)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัยจากเงินรายได้ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปี 2545 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ในการให้สถานที่ทำงานวิจัย และอุปกรณ์ต่างๆ ตลอดโครงการ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(1)
Abstract	(2)
กิตติกรรมประกาศ	(3)
สารบัญ	(4)
รายการตาราง	(5)
รายการภาพประกอบ	(6)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ตรวจสอบเอกสาร	
2.1 ข้อมูลสารเคมีและการบำบัดสารเคมี	4
2.2 กลไกของปฏิกิริยาเฟนตัน	6
2.3 ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของ อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล	7
2.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของไอออนเหล็ก	8
2.5 อิทธิพลของชนิดของเหล็กเฟอร์รัสหรือเฟอริก	9
2.6 อิทธิพลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	9
2.7 อิทธิพลของอุณหภูมิ	10
2.8 อิทธิพลของพีเอช	10
2.9 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา	11
2.10 หน้าที่ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการลดค่า BOD และ COD	11
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17

บทที่ 3 ระเบียบวิธีการวิจัย	
3.1 สารเคมี	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	22
3.3 วิธีการทดลอง	24
บทที่ 4 ผลและบทวิจารณ์	
4.1 ผลการศึกษาการบำบัดฟีนอลและ 2,4 ไตคลอโรฟีนอล ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน	26
4.2 การประเมินศักยภาพการบำบัดน้ำเสียเพื่อนำไปใช้งาน	35
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	36
บรรณานุกรม	38
ภาคผนวก	40
ภาคผนวก ก. วิธีการควบคุมการทำงานในการบำบัดน้ำทิ้ง ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน	40
ภาคผนวก ข. การเตรียมตัวอย่างดินตะกอนและวิธีการวิเคราะห์ คุณภาพน้ำทิ้ง	44
ภาคผนวก ค. มาตรการตามกฎหมายเกี่ยวกับน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม	52

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวออกซิแดนส์ที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำเสียแต่ละชนิด	12
2.2	สารประกอบที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน	21
2.3	สารเคมีที่ปฏิกิริยาเฟนตันไม่สามารถออกซิไดซ์ได้	21
3.1	รายละเอียดอุปกรณ์การทดลอง	23
3.2	วิธีวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย	25
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงการลดลงของค่า COD จากค่า COD เริ่มต้น)	27
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า TOC กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงการลดลงของค่า TOC จากค่า TOC เริ่มต้น)	28
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ	30
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟตกับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงถึงปริมาณของซัลเฟตที่มีอยู่ในสารละลายและตะกอน)	32
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเหล็กกับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงถึงปริมาณของเหล็กที่มีอยู่ในสารละลายและตะกอน)	33
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงถึงปริมาณของแคลเซียมที่มีอยู่ในตะกอน)	34
4.7	การประเมินค่าใช้จ่ายของสารเคมี	35
ผนวก 1	ค่าสีของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ	49

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า	
2.1	พีเอชที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน	12
2.2	ระดับของปฏิกิริยาออกซิเดชัน	14
2.3	การเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการทำให้เกิดฟลอก ก่อนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	15
3.1 (ก)	อุปกรณ์การทดลองและการติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง	22
3.1 (ข)	อุปกรณ์การทดลองและการติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง	23
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัด COD กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ	28
4.2	เปรียบเทียบระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ	29
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับสารละลายฟีนอลสารละลายฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่างๆ	30
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟต กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ	32
4.5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ	34

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

อุตสาหกรรมต่างๆได้มีการขยายตัวอย่างรวดเร็ว เช่นโรงงานน้ำมันปาล์มซึ่งพบว่ามีปริมาณของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์รวมในปริมาณที่สูง ทำให้ค่า COD, BOD, Suspended solids (SS) และสี สูงด้วย จึงเป็นแหล่งที่จะก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมได้ โดยเฉพาะในเรื่องสีของน้ำทิ้งซึ่งเป็นปัจจัยที่งานวิจัยนี้ให้ความสนใจ เนื่องจากสารประกอบฟีนอลิกทั้งฟีนอลและ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลต่างก็เป็นสารที่ให้สีเมื่อปะปนกับสารเคมีอื่นๆในน้ำเสีย จึงไม่สามารถที่จะนำน้ำที่นำไปใช้เพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยที่สิ่งที่แขวนลอยซึ่งทำให้เกิดสีที่ปรากฏ ได้แก่ ฟีชีเล็กๆในน้ำ เช่น Phytoplankton และ Zooplankton รวมทั้งสิ่งที่ไม่มีชีวิตบางประเภท เช่น กิ่งเล็กของซากพืชและสัตว์ต่างๆ ตะกอนของดินและทราย โรงงานหลายแห่ง เช่น โรงงานกระดาษ โรงงานทอผ้า โรงงานน้ำมันปาล์ม ฯลฯ มักทำให้เกิดปัญหาเนื่องจากสีของน้ำเสีย ซึ่งค่อนข้างยากในการแยกสีออกจากน้ำเสียได้หมดหรือการเกิดสาหร่ายมากๆในบ่อ หรือลำคลอง ก็จะเป็นสาเหตุทำให้น้ำมีสีเขียวได้

ผลเสียของสีในแหล่งน้ำธรรมชาติคือ (1) ขวางกันแสงแดดไม่ให้ส่องลงใต้น้ำ ซึ่งจะเป็นสาเหตุให้ลดการเกิดการสังเคราะห์แสง (2) เนื่องจากสีเป็นสิ่งที่มองเห็นด้วยตาเปล่า ดังนั้นจะทำให้ น้ำไม่น่าดูและเป็นที่น่ารังเกียจได้ และ (3) สีส่วนใหญ่แล้วเกิดจากสารอินทรีย์ชนิดที่สามารถละลายได้ในน้ำและพวกคอลลอยด์

การแก้ไขปัญหาเรื่องน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมจึงมีความจำเป็นอย่างมากก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียลงสู่แหล่งน้ำ โดยจำเป็นต้องมีกระบวนการบำบัดน้ำเสียให้เหมาะสมตามสภาพของแหล่งน้ำ หรือการดัดแปลงกระบวนการบางอย่างในการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรม โดยที่ส่วนประกอบของน้ำเสียจะมีของแข็งอินทรีย์ทั้งหลายและสารแขวนลอย ซึ่งจะเน่าเสียและเสื่อมสภาพ จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องบ่งชี้ว่า สารเคมีประเภทตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนที่มีในน้ำเสีย สามารถบำบัดได้ด้วยกรรมวิธีการย่อยสลายทางชีวภาพ โดยไม่ต้องเติมอากาศ แต่การบำบัดด้วยกรรมวิธีการย่อยสลายทางชีวภาพโดยไม่ต้องเติมอากาศ ต้องดำเนินการสลักรับกับหน่วยบำบัดแบบเติมอากาศ ซึ่งนับว่ามีความยุ่งยากอันเนื่องมาจากการควบคุมระบบจุลินทรีย์ที่ใช้ ซึ่งมีความว่องไวอย่างมีนัยสำคัญต่อสภาพของน้ำ

ในอดีตได้มีการใช้วิธีการบำบัดที่เป็นแบบง่าย ๆ เช่น เป็นบ่อคอนกรีตธรรมดา ซึ่งอาจเป็นกระบวนการตกจมการเติมอากาศ ถึงกรองหยด การฆ่าเชื้อ การดักตะแกรง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการบำบัดน้ำเสียทางเคมีซึ่งใช้ได้ดีแต่ก็มีปัญหาตะกอนเคมีเกิดตามมามากมาย

โดยคุณภาพน้ำทั้งยังมีสภาพเน่าเหม็นปรากฏอยู่ แต่อย่างไรก็ตามการบำบัดน้ำเสียทางเคมีด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งค้นพบในปี 1894 นับว่าเป็นอีกวิธีการหนึ่งซึ่งน่าจะมีผลกระทบจากสารเคมีตกค้างน้อยกว่าวิธีการบำบัดทางเคมีอื่นๆ เนื่องจากใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ไม่ตกค้างในน้ำ โดยสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียถูกออกซิไดซ์ในสภาวะกรดที่มีไอออนของเหล็กอยู่ จึงได้ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันตั้งแต่ปี 1930 เป็นต้นมา การแยกเอาไอออนของเหล็กที่ละลายอยู่ในน้ำสภาพเป็นกรดสามารถทำได้โดยวิธีการตกตะกอน เมื่อสารละลายมีสภาวะเป็นเบสงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณของฟีนอลและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ในน้ำเสียสังเคราะห์ ทั้งนี้ก็เพื่อต้องการบำบัดสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมในระดับหนึ่งก่อนที่จะมีการบำบัดทางชีวภาพแล้วจึงปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติต่อไป

ในสภาพปัจจุบันมีโรงงานอุตสาหกรรมมากมายที่ผลิตน้ำเสียที่มีสารเคมีประเภทตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนประเภทฟีนอลิก ตัวอย่างเช่น โรงงานผลิตกระดาษและบรรจุภัณฑ์ โรงงานผลิตเฟอร์นิเจอร์ โรงงานฟอกย้อม และโรงงานปิโตรเคมี เป็นต้น งานวิจัยนี้ต้องการใช้ฟีนอล และ 2,4 ไดคลอโรฟีนอล (2,4-DCP) เป็นตัวแทนของสารตกค้างในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆที่สามารถจะแพร่กระจายแหล่งน้ำดื่มน้ำใช้ในครัวเรือนได้ ถ้าหากไม่มีการบำบัดที่ถูกต้อง (www.epa.gov, 2001 and www.safe2use.com/health/2-4d-Dichlorophenol.htm, 2002) สารเคมีประเภทตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนฟีนอลิก ที่มีในน้ำเสียเหล่านี้ ไม่สามารถบำบัดได้อย่างมีประสิทธิภาพในหน่วยบำบัดน้ำเสียแบบเดิม (Panswad, T. *et al.*, 2001) จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องบ่งชี้ว่า สารเคมีประเภทตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ สามารถบำบัดได้ด้วยกรรมวิธีย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) (Kowulska, M., *et al.*, 1998) หรือด้วยกรรมวิธีย่อยสลายด้วยเคมีแสง (photochemical degradation) (Ghaly, H., *et al.*, 2001) การบำบัดด้วยกรรมวิธีธรรมชาติดังกล่าวจะใช้เวลาค่อนข้างนาน เนื่องจากมีความยุ่งยากอันเนื่องมาจากการควบคุมความเข้มของแสงที่ขึ้นกับฤดูกาล หรือการควบคุมระบบของจุลินทรีย์ซึ่งมีความว่องไวอย่างมากมีนัยสำคัญต่อสภาพทางเคมีและกายภาพของน้ำ

อนึ่งปฏิกิริยาเฟนตันเป็นปฏิกิริยาที่เพิ่งจะนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียเมื่อประมาณสองทศวรรษที่ผ่านมา (Balanosky, E. *et al.*, 2000) โดยพบว่าศักยภาพของปฏิกิริยาอันนี้มีมากในระดับที่สามารถออกซิไดซ์ไฮโดรคาร์บอนในน้ำเสียให้กลายเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำได้อย่างสมบูรณ์ (Safazadeh-Amiri, A. *et al.*, 1997) เมื่อปฏิกิริยาเฟนตันนี้ถูกใช้ควบคู่กันไปกับ การกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต หรือการกระตุ้นด้วยก๊าซโอโซน(Ormad, P. *et al.*, 1997) โดยปฏิกิริยาเฟนตันจะเกิดขึ้นในสภาวะสารละลายที่เป็นกรดเท่านั้น เมื่อสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียถูกออกซิไดซ์ในสภาวะกรดในสภาพที่มีไอออนของเหล็กละลายอยู่ การปล่อยน้ำทิ้งในสภาพที่เป็นกรดและยังมีไอออนของเหล็กและซัลเฟตจะเพิ่มมลภาวะให้แก่แหล่งน้ำและตะกอนดิน ดังนั้นกระบวนการเพิ่ม pH และลดปริมาณของไอออนดังกล่าว

โดยการตกตะกอนด้วยปูนขาวนับได้ว่าเป็นกระบวนการที่คุ้มค่า เพราะนอกจากจะได้ผลในด้าน การปรับสภาพความเป็นกรดของน้ำ และการลดปริมาณของเหล็กและซัลเฟตในน้ำได้แล้ว ยัง ช่วยในการลดปริมาณของ COD และ TOC อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ฟีนอลิกในน้ำเสียที่ สังกะหรี่ขึ้น และวิเคราะห์หาปริมาณสารเคมีตกค้างที่เหลืออยู่ในน้ำและมีอยู่ในตะกอน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้เป็นการเสนอวิธีการบำบัดน้ำเสียในขั้นต้นทางด้านเคมี ซึ่งสามารถนำผลที่ได้ จากการวิจัยไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการบำบัดน้ำเสียของแหล่งอุตสาหกรรมในปัจจุบัน เพื่อ ช่วยบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ

บทที่ 2

ตรวจเอกสาร

2.1 ข้อมูลสารเคมีและการบำบัดสารเคมี

ฟีนอล (C_6H_6O) และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ($C_6H_4Cl_2O$) อยู่ในกลุ่มของสารฟีนอลิก ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของเบนซีนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่เป็นหลัก และอาจจะมีหมู่แทนที่ต่างๆแทนที่ในตำแหน่งอื่นๆได้อีก สารฟีนอลิกตัวพื้นฐานที่ง่ายที่สุดคือ ฟีนอล ประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน 1 วง และหมู่ไฮดรอกซิล 1 หมู่ มีมวลโมเลกุล 94.11 เป็นผลึกรูปเข็ม ไม่มีสี แต่เมื่อโดนอากาศจะมีสีชมพูอ่อนๆ จุดหลอมเหลว 40.9 องศาเซลเซียส จุดเดือด 181.8 องศาเซลเซียส จุดวาบไฟ 78 องศาเซลเซียส ฟีนอล 8.2 ส่วน ละลายได้ในน้ำ 100 ส่วนโดยน้ำหนักที่ 15 องศาเซลเซียส สารละลายของฟีนอลเป็นกรดอ่อน มีค่า pKa 9.9 ที่สารละลายเจือจางมากๆจะมีรสค่อนข้างหวาน นอกจากนี้ฟีนอลยังละลายได้ในกลีเซอรอล คาร์บอนไดซัลไฟด์ และละลายได้ดีในอัลกอฮอล์ อีเธอร์ และคลอโรฟอร์ม (กฤษฎา กิริติวิทยายุต, 2528)

ฟีนอล มีกลิ่นเหม็น เป็นสารประกอบพื้นฐานของยาฆ่าวัชพืช ยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อรา สารป้องกันเชื้อจุลินทรีย์ ตัวอย่างของสารประกอบฟีนอลที่จัดเป็นสารมลพิษระดับอันตราย ได้แก่ ฟีนอล ออโร-ครีซอล เมตา-ครีซอล พารา-ครีซอล คาเทคอล ไซลีนอล เป็นต้น สารเหล่านี้ปนอยู่ในของเสียจากโรงงานหลายชนิด เช่น โรงงานผลิตพลาสติก สารป้องกันเนื้อไม้ โรงงานกระดาษ โรงงานผลิตไม้ ยาฆ่าเชื้อโรค ฟีนอลิกเรซิน ยากำจัดวัชพืช ยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง สี สารเคมีอินทรีย์ และโรงงานกลั่นน้ำมัน ฟีนอลจะเป็นอันตรายที่สุดสำหรับปลาโดยเฉพาะกับระบบประสาท ปลาที่อยู่ในน้ำที่มีสารมลพิษเหล่านี้ ปลาจะถูกกระตุ้นให้หายใจเคืองจนขาดการควบคุม วายน้ำไม่มั่นคง ครีบจะสั่นเทา ในที่สุดก็เสียชีวิต หมุนรอบๆและตายในที่สุด หรือไม่ก็อาจจะอยู่ในสภาพคล้ายกับไร้ความรู้สึก โดยเฉพาะฟีนอลและครีซอล จะมีผลต่อการรบกวนประสาทอย่างสูงตามด้วยการเป็นอัมพาต สารดังกล่าวยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตอื่นๆในน้ำและสัตว์ชั้นสูงอีกด้วย ที่ความเข้มข้นสูงสิ่งมีชีวิตในน้ำจะเป็นอัมพาต และสามารถทำให้ตายได้โดยฉับพลัน ในกบ ไซลีนหลังจะถูกรบกวนให้หายใจเคืองจนทำให้กล้ามเนื้อหดเกร็งอย่างรุนแรงในที่สุดก็เป็นอัมพาตอย่างสมบูรณ์ ในคน จะมีปฏิกิริยาต่อเยื่อในจมูกทำให้หายใจเคือง รู้สึกสับสน กล้ามเนื้อโครงกระดูกสั่นเทา ตามด้วยกล้ามเนื้อเกร็งอย่างรุนแรง และระบบหายใจล้มเหลวในที่สุด แม้ในปริมาณน้อยๆก็ทำให้คลื่นเหียน วิงเวียน เสียการทรงตัว หายใจไม่สม่ำเสมอได้ นอกจากนี้ยังมี ฟีนอลปนเปื้อนอยู่เพียงปริมาณน้อย

มาก ๆ เมื่อถูกคลอรีเนต (Chlorinated) ในกระบวนการทำน้ำให้บริสุทธิ์ สะอาด หรือฆ่าเชื้อโรค ก็ สามารถทำให้เกิดคลอโรฟีนอลได้เช่นกัน (กฤษฎิ์ กิริติวิทยาบุตร, 2528)

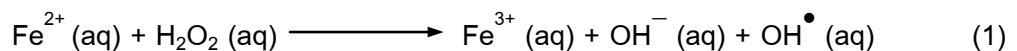
2,4-ไดคลอโรฟีนอล ประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน 1 วง หมู่ไฮดรอกซิล 1 หมู่ และ คลอรีน 2 อะตอม มีมวลโมเลกุล 163 ไม่มีสี เป็นผลึกรูปเข็ม 6 เหลี่ยมซึ่งเป็นลักษณะของเบนซีน จุดหลอมเหลว 45 องศาเซลเซียส จุดเดือด 210 องศาเซลเซียส จุดวาบไฟ 114 องศาเซลเซียส ความสามารถในการละลายน้ำ 4.5 กรัมต่อลิตร ที่ 20 องศาเซลเซียส สารละลายของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลมีค่า pKa 7.8 2,4-ไดคลอโรฟีนอล มีกลิ่นเหม็นมาก เป็นสารประกอบของยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าเชื้อแบคทีเรียและไซของสัตว์บางชนิด สารป้องกันเชื้อไม่ ตัวอย่างของสารประกอบ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ที่จัดเป็นสารมลพิษระดับอันตราย ได้แก่ 2,4-Dichlorophenoxyacetate, Bifenox & Dichlorprop herbicides, 4-(2,4-Dichlorophenoxy) Butyrate herbicide สารเหล่านี้ปนอยู่ในของเสียจากโรงงานหลายชนิด เช่น โรงงานผลิตกระดาษ ในขั้นตอนการฟอกขาวเยื่อกระดาษ น้ำยารักษาไม้ ยาฆ่าเชื้อโรค ยากำจัดวัชพืช ยาปราบศัตรูพืช และยาฆ่าแมลง 2,4-ไดคลอโรฟีนอลเมื่ออยู่ในบรรยากาศจะมีค่าครึ่งชีวิตเฉลี่ย 5.3 วัน และสามารถทำปฏิกิริยาเคมีโดยมีแสงเข้ามาเกี่ยวข้องหรือเป็นตัวเร่ง (Photochemical) เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals) ซึ่งในทางฟิสิกส์การเกิดฝน จะช่วยลดปริมาณ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลในอากาศได้ ส่วนในกรณีของดินและน้ำ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลสามารถอยู่ในรูปที่ไม่สามารถแตกตัวได้ (non-Dissociated) และในรูปของไอออน (Ionized form) ได้ทั้งสองกรณี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่า pH นอกจากนี้ได้มีการศึกษาพบว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอลสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ทั้งในสภาวะไร้อากาศและมีอากาศ (www.speclab.com/compound/c120832.htm, accessed 8th May, 2004) 2,4-ไดคลอโรฟีนอล จะมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำโดยเฉพาะปลาซึ่งจะส่งผลในระยะยาว รวมไปถึงสัตว์ชั้นสูงอีกด้วย ในกรณีของคนถ้าหากสัมผัสกับสารดังกล่าวโดยตรง (ซึ่งมีสถานะเป็นของเหลว) ในปริมาณที่มากพอสมควรจะทำให้ตายอย่างเฉียบพลันได้ ทั้งนี้เนื่องจากสารดังกล่าว สามารถซึมลงสู่ผิวหนังได้อย่างรวดเร็วโดยจะมีผลต่อการทำงานของกระบวนการ Phosphorylation (เป็นกระบวนการสังเคราะห์ Adenosine triphosphate, ATP จากโมเลกุลของ Adenosine diphosphate, ADP ซึ่งใช้ในการขนส่งพลังงานอิสระภายในเซลล์) ดังนั้นจึงทำให้ไม่สามารถขนถ่ายพลังงานภายในเซลล์ได้ นอกจากนี้อาการที่สังเกตเห็นได้ชัดก็คือ ตัวสั่น กล้ามเนื้อไม่มีกำลัง ชักกระตุก และ การหายใจติดขัด (www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm4923a3.htm accessed 8th May, 2004) ดังนั้นสารฟีนอลิกจึงถูกจัดเป็นสารมลพิษที่อันตรายที่สุดประเภทหนึ่งที่ EPA (The U.S.Environmental Protection Agency) ได้เสนอให้มีการควบคุมคุณภาพน้ำที่ใช้ตามครัวเรือนให้มีปริมาณสารฟีนอลิกทั้งหมดได้สูงสุดไม่เกิน 1 ไมโครกรัมต่อลิตร ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องบำบัดน้ำและทำการตรวจสอบคุณภาพของน้ำ ก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

ปฏิกิริยาเฟนตัน เป็นปฏิกิริยาที่ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1894 จนกระทั่งถึงปี 1930 ได้มีการศึกษากลไกของปฏิกิริยานี้อย่างสมบูรณ์ และได้นำมาใช้ในอุตสาหกรรมบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีสารพิษประเภทสารประกอบอินทรีย์ปะปนอยู่ เช่น ฟีนอล ฟอรั้มัลดีไฮด์ สารประกอบอะโรมาติก บี.ที.อี.เอ็กซ์ และสารเคมีต่างๆที่ได้มาจากวัสดุสีย้อม ยาฆ่าแมลง สารกันบูด พลาสติก และยาง รวมทั้งกระบวนการนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับพวกน้ำเสียตะกอนหรือดินที่มีสิ่งปนเปื้อนโดยมีผลดังนี้ (<http://www.h2O2.com/applications/industrial>, accessed 5th April 2004) (1) ทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ (2) ช่วยกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ (3) ลดค่า BOD และ COD (BOD and COD removal) และ (4) ลดกลิ่นและสี

2.2 กลไกของปฏิกิริยาเฟนตัน

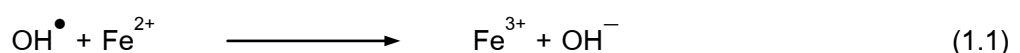
การใช้ปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งค้นพบเมื่อ 100 กว่าปีมาแล้ว โดย H.J.H. Fenton พบว่าศักยภาพของปฏิกิริยานี้มีมากในระดับที่สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสียให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำได้อย่างสมบูรณ์ (Bigda R.J., 1995)

ปฏิกิริยาเฟนตัน คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับไอออนของเฟอร์รัสซึ่งจะก่อให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ดังนี้ (Walling C., 1975)

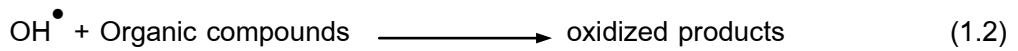


เมื่อปฏิกิริยา (1) เกิดขึ้นในน้ำเสีย ซึ่งมีสารประกอบอินทรีย์หลายประเภท พลังงานของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเริ่มแรกที่อนุมูลไฮดรอกซิล สามารถที่จะเหนี่ยวนำให้มีการย่อยสลายของสารประกอบอินทรีย์ได้ หนึ่งปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลของสารละลายในปฏิกิริยา (1) สามารถกระตุ้นให้เกิดได้มากขึ้น เมื่อมีแสงเหนือม่วง (Ultraviolet) หรือ ก๊าซโอโซน (O_3) เป็นคะตะลิสต์ (Arslan I., et al., 2000; Chou S., et al., 1999)

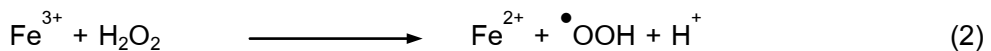
ปฏิกิริยาต่อมาก็คืออนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับไอออนของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) แล้วให้ไอออนของเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ดังนี้



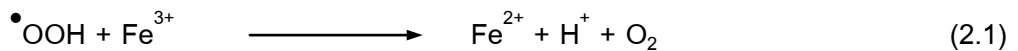
หรือในเวลาเดียวกันอนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายดังนี้



ต่อมาปฏิกิริยาจะมีการทำซ้ำโดยไอออนเฟอร์ริก (Fe^{3+}) จะช่วยเร่งให้มีการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไปเป็นก๊าซออกซิเจนและอนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิล (Perhydroxyl radicals) โดยที่ความเข้มข้นของไอออนของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ในขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะลดลงเรื่อยๆ ดังนี้ (Walling C., 1975)



และ



อนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิลเป็นตัวออกซิไดซ์ที่อ่อน (ระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์แมงกาเนต) แต่มีความสำคัญในกระบวนการเกิดไอออนของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) โดยเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะทำให้อนุมูลไฮดรอกซิลเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุมูลไฮดรอกซิลจะสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์เกือบทั้งหมดและให้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในขั้นสุดท้าย ปัญหาโดยตรงของปฏิกิริยานี้คือการควบคุมสารเคมี (Reagents) และพีเอช (pH) ซึ่งหากมีการควบคุมองค์ประกอบเหล่านี้ไม่ดีพอก็จะทำให้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเป็นเพียงน้ำและออกซิเจนเท่านั้น (Ghaly Montaser Y., et al., 2001)

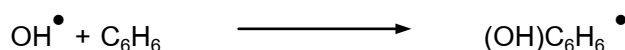
ผลิตภัณฑ์จากการออกซิเดชัน ที่ต้องการอย่างยิ่งในการบำบัดน้ำเสียก็คือคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะหมายถึงสารประกอบอินทรีย์ได้ถูกเปลี่ยนรูปจนหมดสภาพการเป็นสารพิษ และในแง่ของการตรวจสอบสมบัติของน้ำเสียก่อนการปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ด้วยการตรวจสอบค่า COD หรือค่า TOC ถ้าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จากการเกิดปฏิกิริยาคือคาร์บอนไดออกไซด์แล้วค่า COD หรือค่า TOC ที่ตรวจสอบหลังปฏิกิริยาขอมจะมีค่าน้อยจนสามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้

2.3 ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุมูลไฮดรอกซิล

(<http://www.h2O2.com/applications/industrial>, accessed 5th April 2004)

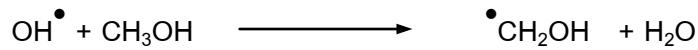
อนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical) เป็นอนุมูลที่รู้จักกันดีเนื่องจากเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงรองจากฟลูออรีน โดยปฏิกิริยาทางเคมีของอนุมูลไฮดรอกซิลแบ่งเป็น 4 ชนิด ดังนี้

2.3.1 การรวมตัว (Addition)



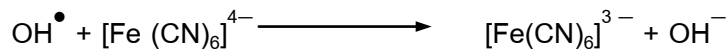
โดยอนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบไม่อิ่มตัว อะลิฟาติกหรืออะโรมาติก แล้วให้อนุมูลของผลิตภัณฑ์ (เช่น Cyclohexadienyl ดังตัวอย่างในสมการข้างต้น)

2.3.2 การสกัดไฮโดรเจน



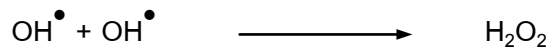
อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์ (Organic free radical)

2.3.3 การถ่ายโอนอิเล็กตรอน



อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนให้กับอนุมูลไฮดรอกซิลเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไอออนของไฮดรอกไซด์

2.3.4 การทำปฏิกิริยาค้ำกันของอนุมูล



โดยอนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิลอีกตัวหนึ่งเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาเฟนตันสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมจะมีสภาวะของปฏิกิริยาที่ถูกปรับเปลี่ยนอยู่ 2 กระบวนการคือ การสกัดไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) และการรวมตัว (Addition) ซึ่งมีผลมากกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ

2.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของไอออนเหล็ก

อนุมูลไฮดรอกซิลเกิดขึ้นได้น้อยมาก ถ้าหากในปฏิกิริยานั้นไม่มีไอออนของเหล็กเช่นการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในพื้นที่ที่มีฟีนอลอยู่โดยที่ไม่มีการเติมไอออนของเหล็กลงไป แต่หากมีการเติมไอออนของเหล็กลงไปก็จะเร่งให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลมากขึ้น จนถึงที่ความเข้มข้นของเหล็กค่าหนึ่งปฏิกิริยาจะไม่เพิ่มขึ้น

ปัจจัยที่มีผลต่อการทำให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตัน

1. ความเข้มข้นของไอออนเหล็กที่จุดเริ่มต้น 3-15 mg/L เป็นความเข้มข้นต่ำสุดที่จะกระตุ้นให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าภายในระยะเวลาที่เหมาะสมโดยไม่คำนึงถึงความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์
2. สัดส่วนคงที่ของไอออนเหล็กต่อสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (Substrate) เมื่ออยู่สูงกว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่กระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา คือ 1 ส่วนของไอออนเหล็กต่อ 10-50 ส่วนของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (Substrate) ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ
3. สารประกอบของเหล็กที่อิมพัลเป็นสมบัติของคีเลตซึ่งอยู่ในน้ำเสีย ดังนั้นจึงไม่ควรจะแยกไอออนเหล็กออกไป เพื่อใช้ไอออนเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล ทั้งนี้สัดส่วนโดยน้ำหนักของไอออนเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ควรอยู่ในช่วง 1 ต่อ 5-25 (wt/wt)

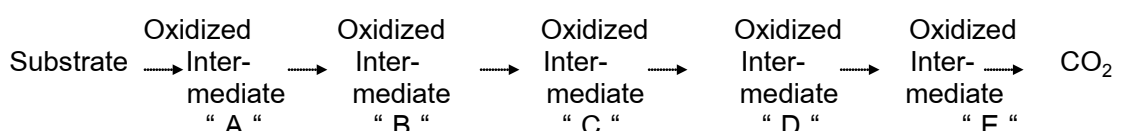
2.5 อิทธิพลของชนิดของเหล็กเฟอรัสหรือเฟอริก

ในการนำไปประยุกต์ใช้เราไม่สามารถรู้ได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงเป็นไอออนของเฟอรัส (Fe^{2+}) หรือไอออนของเฟอริก (Fe^{3+}) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำกลับมาใช้ใหม่ทันที ถ้ามีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารอินทรีย์อยู่มากพอ (ตามกลไกของปฏิกิริยาที่ได้เสนอไว้ข้างต้น)

อย่างไรก็ตามถ้าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าต่ำกว่า 10-25 mg/L ปฏิกิริยาจะเกิดกับไอออนของเฟอรัสได้ดีกว่าโดยที่ไอออนของเฟอรัสอาจจะมาจากเกลือของคลอไรด์หรือเกลือของซัลเฟตก็ได้

2.6 อิทธิพลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การใช้อนุมูลไฮดรอกซิลในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์เพื่อให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความสำคัญมาก ซึ่งสามารถนำมาเขียนปฏิกิริยาอย่างคร่าวๆ สำหรับการบำบัดน้ำเสียในแต่ละชนิด ได้ดังต่อไปนี้

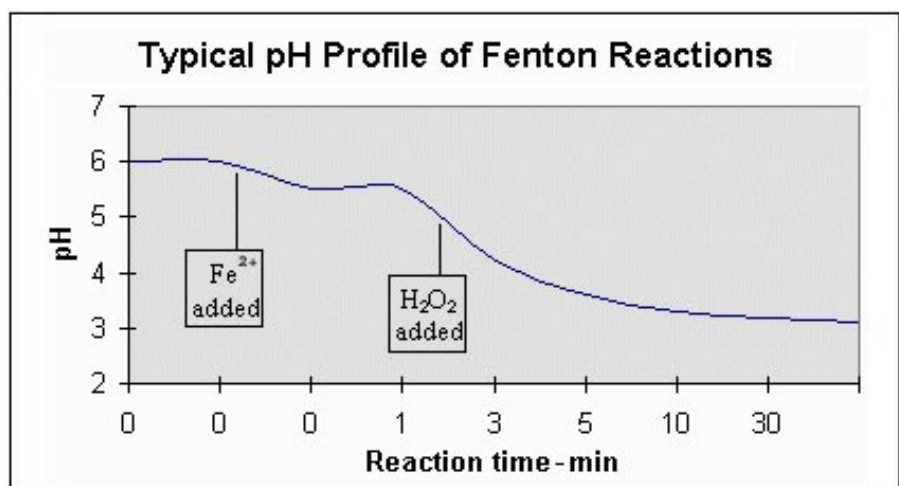


การเปลี่ยนแปลงในแต่ละลำดับที่ต่อเนื่องกันจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเอง โดยขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์นั้นๆ ตัวอย่างเช่นในกรณีของสารประกอบฟีนอลจะมีสารที่ไม่เสถียร นั่นก็คือ ควิโนน (Quinones) ซึ่งเป็นสารที่ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยปริมาณที่พอเหมาะจึงจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้นเพื่อให้เลยจุดที่เกิดเป็นสารที่ไม่เสถียร ซึ่งเราจะพบได้ในการบำบัดเบื้องต้นของสารประกอบอินทรีย์ที่มีความซับซ้อนเพื่อช่วยลดความเป็นพิษ ถ้ามีการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้ค่า COD ลดลง ความเป็นพิษอาจจะลดลงได้น้อยหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงจนกระทั่งถึงจุดที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ค่าหนึ่ง ซึ่งถ้าเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปอีกจะทำให้ความเป็นพิษลดลงอย่างรวดเร็ว

2.7 อิทธิพลของอุณหภูมิ

อัตราของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเฟนตันเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนเมื่ออุณหภูมिन้อยกว่า 20°C แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นมากกว่า $40-50^{\circ}\text{C}$ ประสิทธิภาพของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะค่อยๆลดลง เนื่องจากจะมีการเร่งให้เกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นออกซิเจนและน้ำ ในการประยุกต์ใช้ปฏิกิริยาเฟนตันจึงมักจะใช้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ $20-40^{\circ}\text{C}$

2.8 อิทธิพลของพีเอช



ภาพประกอบ 1.1 แสดงพีเอชที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน

จากกราฟความสัมพันธ์ในส่วนนี้ น้ำเสียจะเริ่มต้นที่ pH 6 การเปลี่ยนแปลงของกราฟในส่วนแรกไม่ได้ระบุเวลาไว้ เพราะเป็นเฉพาะขั้นตอนการเพิ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำการเติมเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) และในส่วนที่ 2 นั้น จะเป็นการลดลงของ pH ที่เกิดขึ้น เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปซึ่งจะค่อยๆลดลงอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นการแตกตัวของสารอินทรีย์แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดอินทรีย์ ค่า pH ที่เริ่มจะคงที่หรือลดลงช้ามาก อาจหมายความว่าปฏิกิริยาได้ถูกยับยั้งหรืออาจจะมีการผลิตภัณฑ์บางตัวที่ขัดขวางปฏิกิริยาเฟนตันได้เกิดขึ้น

2.9 อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาที่ต้องการทำให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตันที่สมบูรณ์นั้นจะขึ้นอยู่กับค่าตัวแปรต่างๆที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยส่วนใหญ่จะเน้นในเรื่องของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของน้ำเสียก่อนบำบัด สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอลเวลาของปฏิกิริยาควรอยู่ระหว่าง 30-60 นาที ส่วนน้ำเสียที่มีความเข้มข้นมากหรือมีสารที่มีความซับซ้อนมากในการเกิดปฏิกิริยาจึงอาจใช้เวลาหลายชั่วโมง สำหรับในกรณีนี้การเติมไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ละชั้นๆ จะมีประสิทธิภาพมากกว่าการเติมไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยปริมาณมากๆ ที่จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาเพียงครั้งเดียว

2.10 หน้าที่ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการลดค่า BOD และ COD

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกใช้ในการลดค่า BOD และ COD ในอุตสาหกรรมน้ำเสียมาหลายปีแล้ว เนื่องจาก

- ช่วยย่อยสลายสารประกอบที่เป็นพิษในน้ำเสียเบื้องต้นก่อนที่จะไปสู่กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ (เช่น ยาฆ่าแมลง สารให้ความเย็น เรซิน และพวกสีย้อม)
- ช่วยบำบัดน้ำเสียที่มีอัตราความเข้มข้นของน้ำเสียมากหรือน้อยในเบื้องต้นซึ่งการบำบัดทางชีวภาพไม่สามารถทำได้ ก่อนที่จะมีการปล่อยออกไป
- ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกสารอินทรีย์ ซึ่งใช้กระบวนการลอย หรือการตกจม
- ช่วยทำให้การละลายของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อมีการใช้ระบบบำบัดทางชีวภาพในขณะที่อุปกรณ์ให้ออกซิเจนไม่เพียงพอ หรือเกิดภาวะที่ปริมาณของน้ำเสียที่เข้ามาในระบบมากเกินไปเกินความสามารถของระบบจะรับได้

ปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการลดค่า BOD และ COD แบ่งเป็น 3 ชนิด ดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้โดยตรง (Direct Chemical Oxidation)

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถใช้เพียงลำพัง หรือใช้ร่วมกับคะตะลิสต์ซึ่งคะตะลิสต์ที่ใช้ได้แก่ ไอออนของเหล็ก (Fe^{2+} หรือ Fe^{3+}) แสงอุลตราไวโอเลต (UV) โอโซน (O_3) และพวกแอลคาไล (Alkali) ซึ่งสารเหล่านี้จะช่วยออกซิไดซ์สารประกอบในน้ำเสียทำให้ค่า BOD หรือ COD ในน้ำเสียลดลง

ในการทดสอบน้ำเสีย เราสามารถแบ่งชนิดของน้ำเสียออกเป็น 3 ชนิด ดังนี้

- Type A จะมีซัลไฟด์ (Sulfide) ไทโอซัลเฟต (Thiosulfate) และซัลไฟท์ (Sulfite) อยู่ในน้ำเสีย
- Type B จะมีฟีนอล (Phenols) ไซยาไนด์ (Cyanides) เอมีน (Amines) อยู่ในน้ำเสีย
- Type C จะมี BTEX และ Paraffins อยู่ในน้ำเสีย

โดยมีผลการทดลองดังนี้

ตาราง 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวออกซิเดนต์ที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำเสียในแต่ละชนิด

Oxidation System	Chemical Oxygen Demand		
	Type A	Type B	Type C
Type D			
H ₂ O ₂	×		
Type E			
H ₂ O ₂ / OH ⁻	×	×	
H ₂ O ₂ / M ⁺	×	×	
H ₂ O ₂ / H ⁺	×	×	
Type F			
H ₂ O ₂ / Fe	×	×	×
H ₂ O ₂ / O ₃	×	×	×
H ₂ O ₂ / UV	×	×	×

ที่มา: <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/bodcod.html>, accessed 8th May, 2004)

× หมายถึง การใช้ออกซิเดนต์สำหรับการกำจัดน้ำเสียในแต่ละชนิด

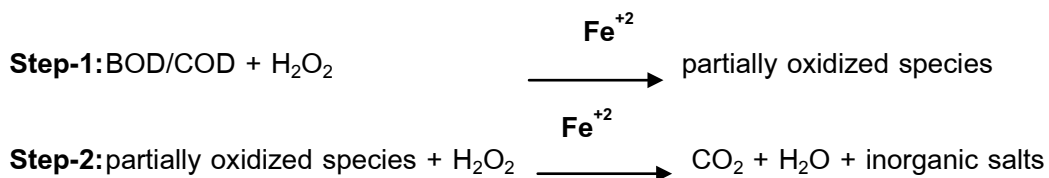
จากการทดลองจะเห็นว่า ถ้าใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว (ออกซิแดนส์ Type D) จะสามารถกำจัดซัลไฟด์ (Sulfide) ไทโอซัลเฟต (Thiosulfate) และซัลไฟท์ (Sulfite) แต่ทั้งนี้พบว่าค่า pH ของน้ำเสียมีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการกำจัดสารประกอบซัลไฟด์ที่อยู่ในน้ำเสีย แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นซัลเฟตหรือคอลลอยด์ของซัลเฟอร์ ซึ่งจะมีฤทธิ์เป็นกรดทำให้น้ำเสียมีค่า pH ต่ำ นั่นคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้ค่า pH ของน้ำเสียลดลงทำให้ประสิทธิภาพในการลดค่า BOD และ COD ลดลงด้วย

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถถูกกระตุ้นได้โดย

- 1) แอลคาไล ซึ่งจะเกิดเป็นไฮดรอกซิลเปอร์ออกไซด์ (Perhydroxyl ion, OOH^-) เป็นสารที่มีความว่องไวใช้ในกระบวนการฟอกขาว
- 2) โลหะทรานซิชัน เช่น ทังสเทน (Tungsten) วาเนเดียม (Vanadium) และ โมลิบดีนัม (Molybdenum) เป็นต้น ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน Peroxometal
- 3) กรดอนินทรีย์ เช่น ซัลฟูริก (Sulfuric) ซึ่งอยู่ในรูปอนุพันธ์ของกรดเปอร์ออกซี (Peroxyacid) เช่น Peroxymonosulfuric acid (Caro's Acid)

จากการทดลองจะเห็นว่า การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวกระตุ้นเหล่านี้ (ออกซิแดนส์ Type E) เหมาะสำหรับการกำจัดน้ำเสียประเภท Type A และ B ส่วนในกรณีของการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับคะตะลิสต์ (ออกซิแดนส์ Type F) สามารถใช้กำจัดน้ำเสียได้ทั้ง 3 ประเภท ซึ่งถ้าหากพิจารณาในเรื่องของการลดต้นทุนค่าใช้จ่าย แต่ประสิทธิภาพในการกำจัดของสารแต่ละชนิดยังเหมือนเดิม ควรจะใช้ตัวออกซิแดนส์ Type D สำหรับการกำจัดน้ำเสีย Type A ออกซิแดนส์ Type E เหมาะสำหรับการกำจัดน้ำเสีย Type B และออกซิแดนส์ Type F เหมาะสำหรับการกำจัดน้ำเสีย Type C เป็นต้น

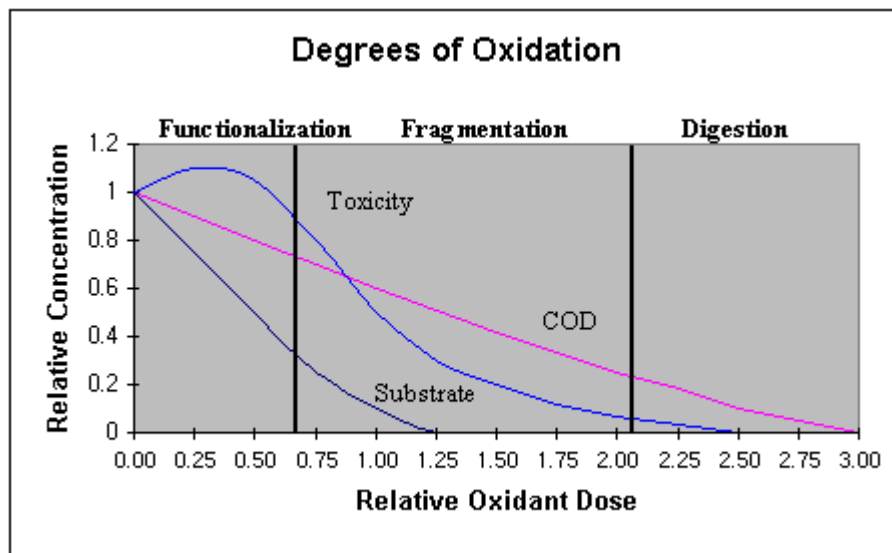
โดยทั่วไปการใช้สารเคมีของปฏิกิริยาเฟนตันเพื่อมาช่วยลดค่า BOD/COD สามารถเขียนกลไกได้ดังต่อไปนี้



ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งตามทฤษฎีพบว่าต้องใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Oxidant dose) ประมาณ 2.1 lbs ต่อ lb COD ที่ถูกออกซิไดซ์จึงจะทำให้ค่า COD และความเป็นพิษลดลงเกือบสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามในหลายๆ

กรณีก็ไม่จำเป็นต้องย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ ให้สมบูรณ์เพื่อให้ได้คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ เนื่องจากการใช้สารเคมีให้น้อยที่สุดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนเพียงพอที่จะช่วยให้เกิดสารประกอบที่ไม่เสถียร ซึ่งช่วยลดความเป็นพิษและค่า BOD/COD

จากกราฟจะเห็นว่า เมื่อใช้ปริมาณออกซิเดนต์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยที่เริ่มต้นสารตั้งต้นจะมีความเป็นพิษและ COD เท่ากัน แต่หลังจากที่สารตั้งต้นเปลี่ยนสภาพหรือเปลี่ยนโครงสร้างไป โดยที่ไม่ได้มีการแตกพันธะไปเป็นโมเลกุลขนาดเล็กๆ จะทำให้ความเป็นพิษเพิ่มขึ้นได้ และเมื่อผ่านขั้นตอนการทำให้เป็นโมเลกุลเล็กๆ ประสิทธิภาพในการกำจัด COD และความเป็นพิษจะลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่ปริมาณสารตั้งต้นจะหมดไปในขั้นตอนนี้ และเมื่อผ่านขั้นตอนการย่อยสลาย ประสิทธิภาพในการกำจัด COD และความเป็นพิษจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์



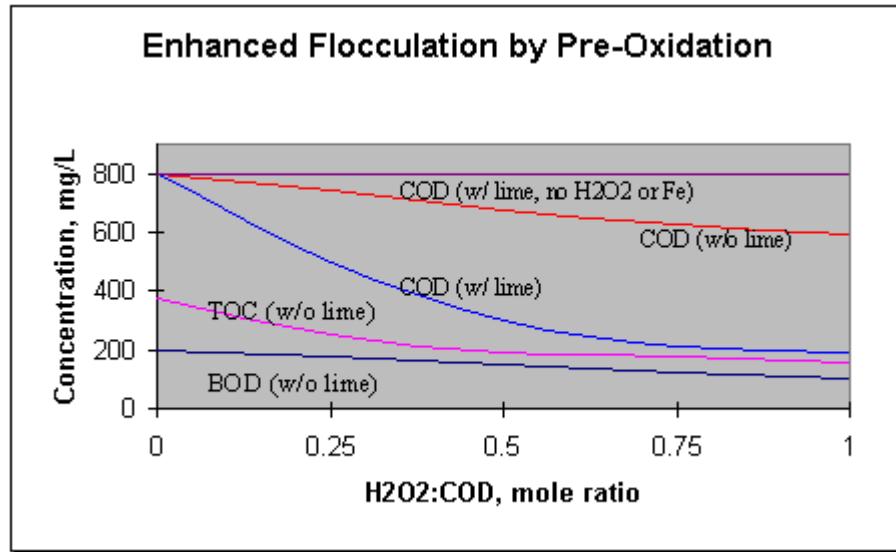
ภาพประกอบ 2.2 แสดงระดับของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ที่มา: <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/bodcod.html>, accessed 8th May 2004)

2. การเพิ่มประสิทธิภาพการแยกทางกายภาพ (Enhanced Physical Separation)

การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการลดค่า BOD/COD สามารถเกิดขึ้นได้ 2 กรณี คือ กรณีแรก การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นผลให้สารมีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนแล้วตกตะกอนลง และพบว่าเมื่อทำการทดลองโดยการเติมแคลเซียมออกไซด์ลงไปจะทำให้สารอินทรีย์เกิดการรวมตัวกันและเกิดการตกตะกอนมากขึ้นกว่าเดิม

กรณีที่ 2 เมื่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ละลายน้ำ จะเกิดการแตกตัวไปเป็นก๊าซออกซิเจน และน้ำ เป็นผลให้พวกไขมัน น้ำมัน และจาระบีเกิดการลอยตัวขึ้นมา และแยกชั้นกันอย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจากน้ำเป็นสารที่มีขั้วแต่ไขมัน น้ำมัน และจาระบีเป็นสารไม่มีขั้วจึงไม่ละลายซึ่งกันและกัน นอกจากนี้ความหนาแน่นของน้ำมันเบากว่าความหนาแน่นของน้ำ เพราะฉะนั้นน้ำมันจึงลอยตัวอยู่บนผิวน้ำ จึงทำให้สามารถกำจัดน้ำมันเหล่านี้ได้ง่ายขึ้น



ภาพประกอบ 2.3 แสดงการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการทำให้เกิดฟล็อก ก่อนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

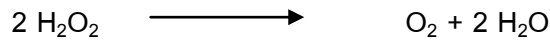
ที่มา: <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/bodcod.html>, accessed 8th May, 2004)

3. การเพิ่มแหล่งผลิตออกซิเจน (Supplemental Oxygen Source)

การลดค่า BOD โดยใช้กระบวนการบำบัดทางชีวภาพในสภาวะที่ต้องใช้อากาศ จะมีประสิทธิภาพเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ซึ่งได้แก่การไหลเข้าของน้ำเสีย อัตรา F: M อุณหภูมิ ปริมาณสารอาหาร และความเข้มข้นของค่า DO การบำบัดทางชีวภาพจะง่ายขึ้นถ้ามีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อช่วยเพิ่มการละลายของออกซิเจนในน้ำซึ่งทำให้ค่า BOD ในน้ำลดลง แต่เราไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ 100 % เนื่องจากการไหลเข้าของน้ำ การเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล(เช่นกระบวนการที่มีการใช้ผักและผลไม้เป็นส่วนประกอบ) และอุณหภูมิ กล่าวคือ ถ้าอากาศร้อนการละลายของออกซิเจนในอากาศจะลดลง

การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะช่วยเพิ่มค่า DO ซึ่งสามารถทำการวัดได้โดยตรงในระบบบำบัดทางชีวภาพ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

(Catalase Enzyme)



Theoretical H_2O_2 requirement: 0.48 lbs H_2O_2 (100%) per mg/L DO

เอนไซม์คะตะเลสเป็นเอนไซม์ตามธรรมชาติ ที่ช่วยในการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และพบในน้ำจากระบบตะกอนเร่ง ซึ่งเกิดจากพวกจุลินทรีย์ที่ใช้อากาศ เอนไซม์นี้ทำให้การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดได้เร็วขึ้น เป็นผลให้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งง่ายต่อการนำไปใช้ของพวกจุลินทรีย์ที่ใช้อากาศ

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นว่าต้องใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2 ส่วน จะได้ก๊าซออกซิเจน 1 ส่วน ดังนั้นในทางทฤษฎีการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานซึ่งมีปริมาณน้ำเสีย 5 เมกกะแกลลอนต่อวันจะต้องใช้ 50%ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 17 แกลลอนต่อวันจึงจะทำให้ค่า DO เพิ่มขึ้น 1 mg/L แต่ในความเป็นจริงแล้วอาจต้องใช้ปริมาณที่สูงกว่า เนื่องจากปฏิกิริยานี้ให้ปริมาณออกซิเจนน้อยกว่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี และมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับสารประกอบที่สามารถออกซิไดซ์ได้

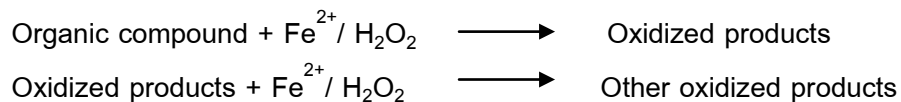
เมื่อทำการวัดค่า BOD หรือ COD ในการบำบัดน้ำเสียโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะต้องพิจารณาถึงความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เหลือก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเป็นตัวรบกวนการวิเคราะห์ในทั้ง 2 กรณี กรณีของการวิเคราะห์ BOD ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เหลือในตัวอย่างจะทำให้เกิดก๊าซออกซิเจนเป็นผลทำให้การวัดค่า BOD ผิดพลาดได้ โดยทำให้ค่าที่วิเคราะห์ได้ต่ำกว่าความเป็นจริง ($1 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2 = 0.5 \text{ mg/L DO}$) และสำหรับกรณีของการวิเคราะห์ COD ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมตทำให้การวัดค่า COD ผิดพลาดได้เช่นกัน โดยทำให้ค่าที่วิเคราะห์ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริง

ดังนั้นจึงมีการตรวจสอบความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา โดยอาจจะพิสูจน์ได้จากการตกค้างของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งรบกวนการวิเคราะห์น้ำเสีย การตกค้างของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อาจถูกกำจัดได้โดยการเพิ่มค่า pH 7-10 หรือการทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายไบซัลไฟต์ (Bisulfite) หรือเอนไซม์คะตะเลส เมื่อสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียถูกออกซิไดซ์ในสภาวะกรดในสภาพที่มีไอออนของเหล็กอยู่ การแยกเอาไอออนของเหล็กที่ละลายอยู่ในน้ำที่เป็นกรดสามารถทำได้โดยวิธีการตกตะกอนในสารละลายที่มีสภาวะเป็นเบส ซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกการเพิ่มค่า pH เพื่อกำจัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือ

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลือพงศ์และคณะ(2545) การบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟินอลด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอนโดยการวิเคราะห์การลดลงของค่า COD และการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ปฏิกิริยาเฟนตันใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาโดยมีเฟอร์รัสซัลเฟต ($FeSO_4$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำเสียสังเคราะห์มีความเข้มข้นของฟินอล 0.0118 โมล/ลิตร มีค่า COD 3400 มก./ลิตร และมีค่า pH เท่ากับ 5.4 สัดส่วนฟินอลต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสัดส่วนไอออนเหล็กต่อ ฟินอลมีอิทธิพลต่อการบำบัด โดยเมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของฟินอลต่อไอออนเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1: 0.436: 7.52 จะสามารถลดค่า COD ได้เหลือ 389 มก./ลิตร pH เท่ากับ 1.85 การใช้แคลเซียมออกไซด์ในการตกตะกอน จะช่วยในการลดปริมาณฟินอลเพิ่มขึ้นประมาณ 17 % และ pH มีประมาณ 10.7

Chamarro E., et al. (2001) ได้ศึกษาการใช้สารที่ใช้ในปฏิกิริยาเฟนตัน เพื่อการปรับปรุงการย่อยสลายของสารอินทรีย์โดยกระบวนการทางชีวภาพของกรดฟอร์มิก ฟินอล 4-คลอโรฟินอล 2,4-ไดคลอโรฟินอล และไนโตรเบนซีน ในสารละลายของน้ำ พบว่าในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันจะต้องใช้ 0.5 โมลของสารประกอบอินทรีย์ต่อ 1 โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ยกเว้นกรดฟอร์มิก จะต้องใช้อัตราส่วนประมาณ 1:1 โดยที่สารประกอบส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์ เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยตรง ตามกลไกดังต่อไปนี้



ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน คือ ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และความเข้มข้นของไอออนเหล็ก โดยปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีความสำคัญเนื่องจากเป็นสารออกซิแดนต์ ส่วนกรณีความเข้มข้นของไอออนเหล็กมีความสำคัญในทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา Ghaly Montaser Y., et al. (2001) ได้ศึกษาการใช้กระบวนการออกซิเดชันแบบก้าวหน้าด้วยเคมีแสง (Photochemical Advanced Oxidation Processes, AOPs) และปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton reaction) เพื่อย่อยสลาย *p*-Chlorophenol พบว่าปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน (ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ตัวเร่งเป็นไอออนของเฟอร์รัส/เฟอริกและคลื่นแสงภายใต้สภาวะที่เป็นกรด) เป็นกระบวนการบำบัดที่มีประสิทธิภาพมากและช่วยให้อัตราการย่อยสลาย *p*-Chlorophenol เพิ่มขึ้นและยังพบว่าปฏิกิริยาเฟนตันนี้เป็นปฏิกิริยาที่ขึ้นอยู่กับ pH ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้น ปริมาณของตัวเร่งของปฏิกิริยาหรือไอออนบวกของเหล็ก และชนิดของเกลือของไอออนเหล็ก เมื่อมีการ

เปรียบเทียบ ในแง่การใช้พลังงานระหว่างกระบวนการออกซิเดชันแบบก้าวหน้าด้วยเคมีแสง (เช่น UV/H₂O₂) และกระบวนการปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน พบว่าโฟโตเฟนตันสิ้นเปลืองพลังงานในกระบวนการบำบัดน้อยกว่า ซึ่งช่วยลดพลังงานได้ถึง 73-83 %

จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่า 0.02 mol/L และ pH มากกว่า 4 จะทำให้อัตราการย่อยสลาย *p*-Chlorophenol ลดลง เนื่องจากที่ pH มีค่าสูงๆจะทำให้เกิดการตกตะกอนของเหล็ก นอกจากนี้ถ้ามีปริมาณเกลือของไอออนเหล็กมากเกินไปจะทำให้มีน้ำมีสีน้ำตาลขุ่นได้และทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุมูลไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$ radical) ซึ่งในกรณีนี้ อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับ Fe²⁺ แทนการจับกับสารประกอบอินทรีย์ต่างๆในน้ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้อัตราส่วนระหว่าง H₂O₂ ต่อ Fe(II) ในปริมาณน้อยเพื่อหลีกเลี่ยงการรวมตัวกับ อนุมูลไฮดรอกซิลและช่วยลดการเกิดตะกอนจากสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก Kang Yun Whan and Hwang Kyung-Yub (2000) ได้ศึกษาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟนตันของน้ำใต้ดิน จากแหล่งทิ้งขยะของเมืองคิมโปประเทศเกาหลี จากการวิเคราะห์ปริมาณของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดโดยการออกซิเดชันและการตกตะกอนโดยสารเคมีเฟนตัน พบว่าการลดลงของค่า COD โดยการตกตะกอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเฟอร์ริซัลเฟต แต่ค่า COD จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงอีกเมื่อมีปริมาณของเฟอร์ริซัลเฟตมากกว่า 500 mg/L นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์มีเพียง 45 %

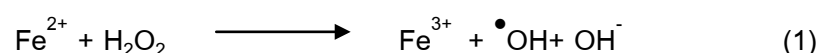
กระบวนการออกซิเดชันสำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนคือ การปรับสภาพ pH ปฏิกิริยาออกซิเดชัน การทำให้เป็นกลางร่วมกับทำให้เกิดการรวมตัวกัน และการตกตะกอน ดังนั้นในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการรวมตัวกัน สามารถช่วยในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำได้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเสถียรในช่วง pH 3-4 แต่อัตราการแตกตัวจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อ pH มากกว่า 5 ดังนั้นช่วงของ pH ที่เหมาะสมสำหรับการลดค่า COD โดยใช้วิธีการทำให้เกิดการรวมตัวกันจะอยู่ในช่วง 3-6 นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถออกซิไดซ์ไอออนไนไตรต์ (Nitrite ion) เป็นไอออนไนเตรท (Nitrate ion) ได้อย่างสมบูรณ์เมื่อเปรียบเทียบกับออกซิเจน เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีกำลังความสามารถในการออกซิไดซ์ได้มากกว่าออกซิเจน Yoon J., et al. (1998) ได้ศึกษาลักษณะพิเศษของการตกตะกอนแบบโคแอกกูเลชัน (Coagulation) เมื่อใช้ร่วมกับปฏิกิริยาเฟนตันเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ โดยต้องการปรับปรุงกระบวนการในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งพบว่ารูปแบบในการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน มีลักษณะเป็นทำนองเดียวกันกับกระบวนการโคแอกกูเลชัน โดยที่ทั้งสองกระบวนการ มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีขนาดใหญ่ได้อย่างรวดเร็ว และมีความสามารถในการเลือกกำจัดสารอินทรีย์ เช่น กระบวนการ โคแอกกูเลชันสามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า 500 ได้ 59-73 % และ 18 % ในกรณีสารอินทรีย์ที่มีมวล

โมเลกุลน้อยกว่า 500 ส่วนในกระบวนการเกิดเฟนตันสามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า 500 ได้ 72-89 % และ 43 % ในกรณีสารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า 500 Chen Jian, et al. (1997) ได้ศึกษาการกำจัดฟีนอล และลดค่า COD ในน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมด้วยเคมีแสง (Photochemical) ซึ่งเป็นการใช้ร่วมกับแสงอุลตราไวโอเลต (UV) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และสารประกอบเฟอร์ริก พบว่าสามารถลดค่า COD ของน้ำเสียที่มีความเป็นพิษได้ประมาณ 60-70% ภายในเวลา 1-4 ชั่วโมงแต่จะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำเสียด้วย โดยได้ใช้คะตะลิสต์ที่แตกต่างกันเช่น แสงอุลตราไวโอเลต เหล็กออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารประกอบของเหล็ก ($FeCl_3$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) ซึ่งเรียกว่า Fenton reagent ร่วมกับแคลเซียมออกไซด์ เพื่อใช้ในการบำบัดฟีนอลบริสุทธิ์ในสารละลาย (ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 25 ppm) และบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตฟีนอลิกเรซิน การทำน้ำมันให้บริสุทธิ์ โรงกลั่นน้ำมัน และโรงงานผลิตกรดแอฟทานิก

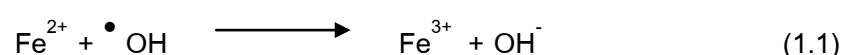
นอกจากนี้พบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สามารถช่วยในการกำจัดฟีนอลโดยที่แคลเซียมออกไซด์ ไปช่วยขัดขวางการลดลงของค่า pH เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์จะละลายอย่างต่อเนื่องในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่ และราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) Tang W.Z. and Huang C.P. (1996) ได้ศึกษาการเกิดออกซิเดชันทางจลนพลศาสตร์ของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล โดยใช้สารเคมีเฟนตัน และศึกษาอิทธิพลของ pH ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นของไอออนเฟอร์ริก และความเข้มข้นของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการกำจัดคลอรีนในทางจลนพลศาสตร์ พบว่า pH ที่เหมาะสมคือ 3.5 โดยที่การกำจัดคลอรีนจะเกิดได้ช้ากว่าการสลายตัวของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล เนื่องจากจะทำให้สารที่ไม่เสถียรของคลอรีน รวมตัวกันหลังจากที่ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิล ($\bullet OH$) และ $\bullet OH$ นี้จะไปออกซิไดซ์สารที่ไม่เสถียรของคลอรีนให้เพิ่มมากขึ้นเพื่อรวมตัวกันเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย เช่น ไอออนคลอไรด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยที่กระบวนการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์นี้ จะต้องเกิดช้ากว่าการย่อยสลายของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล

นอกจากนี้พบว่าอัตราส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อไอออนเฟอร์รัส (H_2O_2/Fe^{2+}) ที่เหมาะสมในการออกซิไดซ์ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล มีค่าประมาณ 11

ออกซิเดชันของปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton oxidation) เป็นกระบวนการที่ขึ้นอยู่กับค่า pH โดยที่ Fe^{2+} จะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการแตกตัว ดังกลไกต่อไปนี้



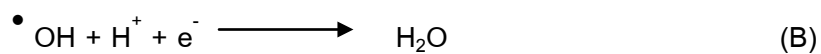
ในกรณีที่ไม่มีสารอินทรีย์ไอออนเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ที่มีปริมาณมากเกินไป จะรวมตัวกับ $\bullet OH$ ดังกลไกต่อไปนี้



ถ้าพิจารณาการเกิดน้ำร่วมด้วย สมการของ Fenton's reagent สามารถสรุปได้ดังนี้

$$2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{A})$$

ซึ่งจากสมการนี้จะเห็นไอออนไฮโดรเจน (H^+) มีความสำคัญต่อการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังนั้นจึงได้มีการคาดการณ์ล่วงหน้าว่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการเกิดออกซิเดชันของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลอยู่ในช่วงของความเป็นกรด แต่อย่างไรก็ตามถ้าความเข้มข้นของ H^+ สูงเกินไป H^+ จะเข้าทำปฏิกิริยากับ $\cdot\text{OH}$ ได้นำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการต่อไปนี้



Bigda R.J.(1995) ได้ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของปฏิกิริยาเฟนตันในการบำบัดน้ำเสีย พบว่าปฏิกิริยาเฟนตันเกิดขึ้นในสารละลายที่มีความเป็นกรด และมีตัวเร่งที่ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ขึ้นอยู่กับสัดส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารอินทรีย์ โดยที่ความเข้มข้นของไอออนเหล็กและอนุมูลเริ่มต้นจะเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเพื่อป้องกันความร้อนที่เกิดขึ้นจึงควรเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อย่างช้าๆ

นอกจากนี้พบว่า ก่อนการเติมเฟอร์รัสซัลเฟตในขั้นตอนการบำบัดน้ำเสีย ต้องปรับค่า pH ด้วยกรดซัลฟูริกเจือจางก่อน เพราะไฮดรอกไซด์ (Iron hydroxide) จะเกิดที่ pH ประมาณ 6 และกรดจะช่วยชะลอการตกตะกอนของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเฟนตันสามารถออกซิไดซ์สารเคมีได้หลายชนิด ดังแสดงในตาราง 2 แต่ก็มีบางชนิดที่ไม่สามารถออกซิไดซ์ ดังแสดงในตาราง 3

Talinli I. and Anderson G.K. (1992) ได้ศึกษาการรบกวนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการวิเคราะห์ค่า COD สารเคมีในน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการบำบัด ถ้าหากมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่จะเป็นตัวรบกวนในวิเคราะห์ค่า COD โดยทำให้ค่าที่วิเคราะห์ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริง

สารอนินทรีย์บางชนิดที่ประกอบด้วยไนไตรต์ (Nitrites) และคลอไรด์ (Chlorides) สามารถทำให้โพแทสเซียมไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ลดลงและเป็นตัวรบกวนในการวิเคราะห์ได้ ตัวรบกวนที่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบสามารถป้องกันได้โดยการเติมเมอร์คิวริกซัลเฟต ส่วนตัวรบกวนที่มีไนไตรต์เป็นองค์ประกอบสามารถป้องกันได้โดยการเติมกรดซัลฟามิก

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อผลที่วิเคราะห์ได้ คือคุณสมบัติของตัวทำละลาย ปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในสารละลาย ความบริสุทธิ์ของอะตอมลิสต์ จำนวนตัวอย่าง และอนุมูล ถ้า

ตัวอย่างน้ำหรือน้ำเสียมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ด้วย จะทำให้การวิเคราะห์ COD ผิดพลาด เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะไปลดการใช้โพแทสเซียมไดโครเมตและทำให้สังเกตจุดยุติยากขึ้น

ตาราง 2.2 สารประกอบที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน

Acids: Formic, Gluconic, Lactic, Malic, Malic, Propionic, Tartaric	Aromatics: Hydroquinone <i>para</i> -Nitrophenol, Phenol, Toluene, Trichlorophenol, xylene, Trinitrotoluene
Alcohols: Benzyl, <i>tert</i> -Butyl Ethanol, Ethylene Glycol, Glycerol, Isopropanol, Methanol, Propenediol	Amines: Aniline, Cyclic Amines, Diethylamine, Cyclic Amines, Dimethylformamide, Ethylenediaminetetraacetic, Acid (EDTA), Propanediamine, <i>n</i> -Propylamine Explosives (RDX, or cyclonite)
Aldehydes: Acetaldehyde, Benzaldehyde, Formaldehyde, Glyoxal, Isobutyraldehyde, Trichloroacetaldehyde	Dyes: Anthraquinone, Diazo, Monoazo
Aromatics: Benzene, Chlorobenzene, Chlorophenol, Creosote, Dichlorophenol	Ethers: Tetrahydrofuran Ketones: Dihydroxyacetone, Methyl Ethyl Ketone

ตาราง 2.3 สารเคมีที่ปฏิกิริยาเฟนตันไม่สามารถออกซิไดซ์ได้

Acetic Acid	Methylene Chloride
Acetone	Oxalic Acid
Carbon Tetrachloride	<i>n</i> -Paraffins
Chloroform	Tetrachlorethane
Maleic Acid	Trichlorethane
Malonic Acid	

บทที่ 3

ระเบียบวิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี

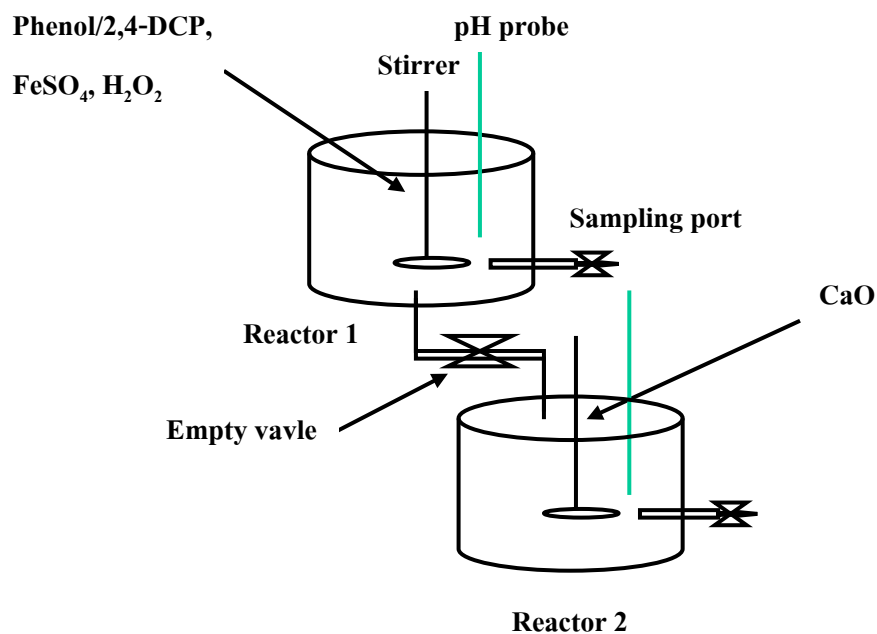
- 3.1.1 ฟีนอล (AR grade, BDH)
- 3.1.2 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ($C_6H_4Cl_2O$) (AR grade, Fluka)
- 3.1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (Reagent grade, AJAX)
- 3.1.4 เฟอรัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (AR grade, UNIVAR)
- 3.1.5 แคลเซียมออกไซด์ (CaO) (Lab grade, UNILAB)
- 3.1.6 สารเคมีที่ใช้วิเคราะห์ค่า COD
- 3.1.7 สารเคมีที่ใช้วิเคราะห์ซัลเฟต
- 3.1.8 สารละลายเหล็กมาตรฐาน
- 3.1.9 สารละลายแคลเซียมมาตรฐาน

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 ถึงปฏิบัติการ

รูปแบบของปฏิบัติการและอุปกรณ์เสริมอื่น ๆ ที่จะต้องสร้าง/ติดตั้ง
ภาพประกอบที่ 3.1 (ก) และ 3.1 (ข)

แสดงไว้ใน



ภาพประกอบ ที่ 3.1 (ก)



ภาพประกอบ ที่ 3.1 (ข)

ภาพประกอบ ที่ 3.1 (ก), (ข) อุปกรณ์การทดลองและการติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดอุปกรณ์การทดลอง

อุปกรณ์	จำนวน	
ปฏิกรณ์	2	พลาสติกชนิดทนกรดขนาด 15 ลิตรเป็นภาชนะเปิด/ มี Baffle
ใบพัดกวนพร้อมมอเตอร์	2	ความเร็วรอบเท่ากับ 200 rpm
ท่อต่อระหว่างปฏิกรณ์	1	ท่อกลมพลาสติกทนกรดมี Ball valve (Empty valve) สำหรับปิดเปิด
Sampling port	2	ท่อกลมพลาสติกทนกรดมี Ball valve สำหรับปิดเปิด

3.3.2 กระดาษกรอง GF/C 70 mm ϕ (ขนาดรูเปิด 1.2 μm)

3.2.3 magnetic bar and stirrer

3.2.4 pH meter

3.2.5 เครื่องมือวิเคราะห์ COD

3.2.6 UV-Visible Spectrophotometer รุ่น HEWLETT PACKARD 8453

3.2.7 Flame Atomic Absorption Spectrometer รุ่น PERKIN ELMER AAnalyst 100

3.2.8 Wet Oxidation TOC Analyzer ของ O.I. Corporation Analytical Model 1010

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารละลาย

- สารละลายฟีนอลเข้มข้น 0.0118 mol/L (1100 ppm) และ 0.0059 mol/L (550 ppm)
- สารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอลเข้มข้น 0.0068 mol/L (1100 ppm) และ 0.0034 mol/L (550 ppm)
- สารละลาย 30% H₂O₂ (d=1.112 g/ml) เข้มข้น 0.9812 mol/L และ 0.3434 mol/L เตรียมโดยการใช้ 30% H₂O₂ 100 มิลลิลิตร และ 35 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ 1 ลิตร
- เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (FeSO₄ .7H₂O) 2.88 กรัม และ 1 กรัม
- แคลเซียมออกไซด์ (CaO) 1.2960 กรัม และ 0.4537 กรัม

3.3.2 ขั้นตอนการทดลอง

ศึกษาการบำบัดฟีนอล หรือ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- (1) เตรียมน้ำเสียตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ (สารละลายฟีนอลหรือ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) เข้มข้น 0.0118 mol/L 8.0 ลิตร ใส่ไนตริกเกอร์ วัดค่า pH และ COD เริ่มต้น
- (2) หลังจากนั้นเติม FeSO₄ .7H₂O 28.8 กรัม และ H₂O₂ เข้มข้น 0.9812 mol/L 0.2 ลิตร
- (3) กวนด้วยใบพัดกวนใช้เวลา 60 นาที แล้วทิ้งไว้ในอุณหภูมิห้องโดยไม่มีการกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วแบ่งสารละลายหลังเกิดปฏิกิริยาเฟนตันออกเป็น 2 ส่วน: ส่วนแรก นำมาวิเคราะห์ pH, COD , ปริมาณไอออนของซัลเฟต , ปริมาณไอออนของเหล็ก และ TOC
- (4) นำส่วนที่ 2 มาเติม CaO 12.96 กรัม ในปฏิกรณ์ 2 กวนผสมเป็นเวลา 60 นาที แล้วทิ้งไว้ ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่มีการกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง วัดค่า pH
- (5) กรองด้วยกระดาษกรอง GF/C 70 mm φ (ขนาดรูเปิด 1.2 μm) แล้วนำทั้งตะกอนและสารละลายไปวิเคราะห์ pH, COD , ปริมาณไอออนของซัลเฟต, ปริมาณไอออนของเหล็ก, ปริมาณไอออนของแคลเซียม และ TOC

(6) หลังจากนั้นเปลี่ยนความเข้มข้นของน้ำเสียสังเคราะห์เป็น 0.0059 mol/L และเฟนตันรีเอเจนต์เป็น $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.00 กรัม และ H_2O_2 เข้มข้น 0.3434 mol/L

(7) ทำการทดลองตามขั้นตอนข้างต้น (ข้อ1-5) และในข้อ 4 ให้เปลี่ยนมาเติม CaO 0.4537 กรัม

ตารางที่ 3.2 วิธีวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย

พารามิเตอร์	วิธีวิเคราะห์ *
COD	Dichromate open reflux method
pH	Glass Electrode Method
TOC	Wet-oxidation method
Calcium	Atomic absorption spectrometric method
Iron	Atomic absorption spectrometric method
Sulfate	Turbidimetric Method
Color	Platinum-Cobalt Standard Method

* APHA, AWWA and WEP. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Washington D.C.: American Public Health Association.

บทที่ 4

ผลและบทวิจารณ์

4.1 ผลการศึกษาการบำบัดฟีนอลและ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน

จากผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ จะได้ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาเฟนตันที่ใช้ร่วมกับการตกตะกอน กับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ COD, pH, TOC, ปริมาณไอออนของซัลเฟต ปริมาณไอออนของเหล็ก และปริมาณไอออนของแคลเซียม โดยพิจารณาที่ความเข้มข้นน้ำเสียสังเคราะห์เริ่มต้น 1100 ppm และ 550 ppm เนื่องจากสะดวกต่อการเตรียมสารเคมีสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการ และดำเนินการที่อัตราส่วนดังนี้คือ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอัตราส่วนที่ 1 (สารละลาย 1100 ppm)

Phenol/2,4-DCP: Fe ion = 1.00 : 0.65

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอัตราส่วนที่ 2 (สารละลาย 550 ppm)

Phenol/2,4-DCP: Fe ion = 1.00 : 0.45

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ (สารละลาย 1100 ppm และ 550 ppm)

Fe ion: H₂O₂: CaO = 1.00 : 11.7 : 4.5

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD และ TOC กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (ดังตาราง 4.1, 4.2 และภาพประกอบ 4.1, 4.2) พบว่าลักษณะของกราฟของทั้งสองกรณีเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือ สารละลายฟีนอลเริ่มต้นจะมีค่า COD สูงกว่าสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ซึ่งสอดคล้องกับค่า TOC เนื่องจากที่ความเข้มข้นเท่ากันฟีนอลมีปริมาณของคาร์บอนสูงกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอล นอกจากนี้ฟีนอลสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าหรือเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอล

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ทำให้เกิดไอออนคลอไรด์ ซึ่งจะไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุมูลไฮดรอกซิลกับโมเลกุลของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล เป็นผลให้ค่า COD ของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลลดลงได้น้อยกว่าของฟีนอล ดังสมการ (a) (Tang W.Z. and Huang C.P., 1996)

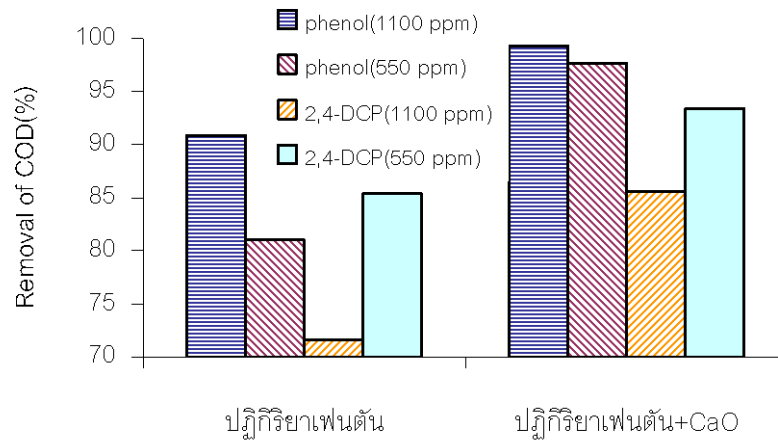


เมื่อทำให้ตกตะกอนโดยการเติม CaO พบว่าค่า COD และ TOC ของสารละลายฟีนอล ลดลงได้มากกว่าของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล (ดังตาราง 4.1 และ 4.2) นั่นคือ สารละลายฟีนอล สามารถลดค่า COD และ TOC ได้ประมาณ 98 % ทั้งสองกรณี ส่วนสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอลสามารถลดค่า COD และ TOC ได้ประมาณ 89 % และ 86 % ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากมีผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเคมีของฟีนอลน้อยกว่าของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ซึ่งสามารถจับกับ CaO เกิดเป็นตะกอนได้เร็วกว่า หรือ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลมีไอออนหลายชนิด กลไกการเกิดปฏิกิริยา จึงเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นจึงทำให้ค่า COD และ TOC ของฟีนอลลดลงได้มากกว่า

ค่า TOC ที่วิเคราะห์ได้ (ดังตาราง 4.2) เป็นการยืนยันให้เห็นว่าปฏิกิริยาเฟนตัน ($Fe^{2+} + H_2O_2$) สามารถช่วยลดค่า COD และ TOC ในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ (ในที่นี้คือ สารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) โดยค่า COD และ TOC ที่ลดลงแสดงให้เห็นว่าปริมาณสารประกอบอินทรีย์ในน้ำลดลง นอกจากนี้ปริมาณ CaO ที่เติมลงไปก็สามารถช่วยลดค่า COD และ TOC ได้เพิ่มขึ้นอีกด้วยซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen Jian, et al., (1997) ศึกษาการกำจัดฟีนอล และลดค่า COD ในน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมด้วยเคมีแสง พบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ช่วยในการกำจัด ฟีนอล และ ค่า COD อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับโซเดียมออกไซด์

ตาราง 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงการลดลงของค่า COD จากค่า COD เริ่มต้น)

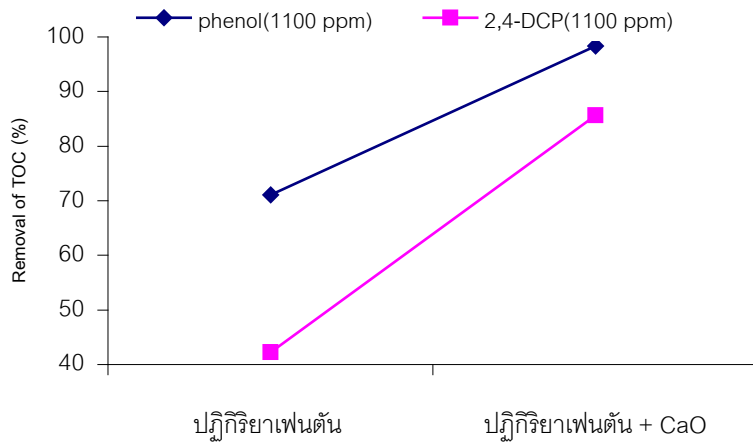
ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ค่า COD (mg/L)		
		เริ่มต้น	ปฏิกิริยาเฟนตัน	ปฏิกิริยาเฟนตัน+CaO
1100	ฟีนอล	2702	247.5 (90.84 %)	18.8(99.31 %)
550		1150	218.8 (80.99 %)	26.6(97.67 %)
1100	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	1345	382.0(71.60 %)	193.9(85.59 %)
550		725	106.0(85.38 %)	48.0(93.38 %)



ภาพประกอบ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัด COD กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตาราง 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า TOC กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงการลดลงของค่า TOC จากค่า TOC เริ่มต้น)

ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ปริมาณ TOC (mg/L)		
		เริ่มต้น	ปฏิกิริยาเฟนตัน	ปฏิกิริยาเฟนตัน + CaO
1100	ฟีนอล	890.1	257.5(71.07 %)	15.1(98.30 %)
	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	428.3	247.6(42.20 %)	61.5(85.65 %)



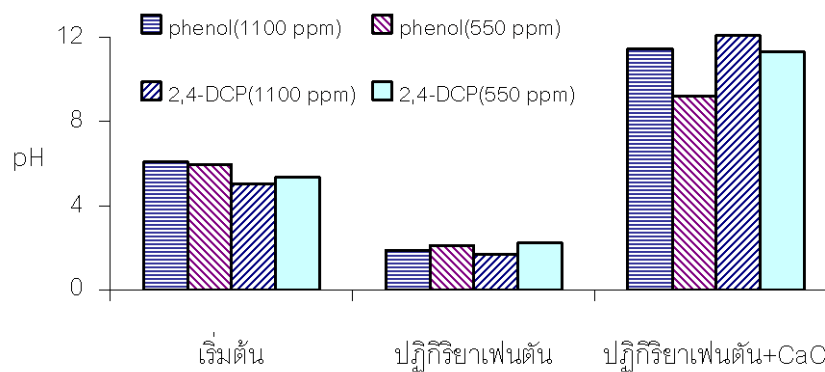
ภาพประกอบ 4.2 การเปรียบเทียบระหว่างเปอร์เซ็นต์การกำจัด TOC กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า pH กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (ดังตาราง 4.3) พบว่าลักษณะของกราฟของทั้งสองกรณีเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลมีค่า pH เริ่มต้นประมาณ 6.0 เมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน ค่า pH จะลดลงประมาณ 2.0

ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันจะเกิดได้ดีในสภาวะค่อนข้างเป็นกรดคือ pH ประมาณ 3-6 แต่เนื่องจากฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลเมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตันจะเกิด H^+ และ HCl ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้ความเป็นกรดเพิ่มขึ้น และเมื่อทำให้ตกตะกอนโดยการเติม CaO พบว่าค่า pH ของทั้งสองกรณีมีค่าเพิ่มขึ้น (ดังภาพประกอบ 4.3) เนื่องจาก CaO มีสภาพเป็นเบสจึงช่วยปรับค่า pH ให้เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยในการตกตะกอนของสารบางตัวได้อีกด้วย

ตาราง 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ค่า pH		
		เริ่มต้น	ปฏิกิริยาเฟนตัน	ปฏิกิริยาเฟนตัน+CaO
1100	ฟีนอล	6.1	1.9	11.5
550		5.9	2.1	9.2
1100	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	5.0	1.7	12.1
550		5.3	2.2	11.3



ภาพประกอบ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟต กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (ดังตาราง 4.4 และภาพประกอบ 4.4) พบว่าลักษณะของกราฟของทั้งสองกรณีเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือ เมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตันปริมาณซัลเฟตของสารละลายฟีนอลมีค่าใกล้เคียงกับสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ทั้งนี้เนื่องจากเพอร์ซัลเฟตสามารถละลายน้ำได้ดี จึงทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนของซัลเฟตได้ดีเช่นกัน

เมื่อใช้เวลา 3 ชั่วโมง ฟีนอลสามารถเกิดปฏิกิริยาเฟนตันได้มากกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอล จึงทำให้มีโอกาสที่จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลได้มากกว่า ซึ่งเกิดจากไอออนเหล็กที่ได้จากการแตกตัวแล้วไปเร่งให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการแตกตัว และเมื่อทำใหตกตะกอนโดยการเติม CaO (ดังตาราง 8) จึงพบว่าปริมาณซัลเฟตในสารละลายสภาพเป็นเบสของสารละลาย ฟีนอล (มีค่าประมาณ 87 % และ 93 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) มี

ค่าสูงกว่า 2,4- ไดคลอโรฟีนอล (มีค่าประมาณ 69 % และ 80 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) ดังนั้นปริมาณซัลเฟตที่พบในตะกอนของสารละลายฟีนอล (มีค่าประมาณ 13 % และ 7 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) จึงมีค่าน้อยกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอลด้วย (มีค่าประมาณ 31 % และ 20 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) ทั้งนี้เนื่องจาก 2,4-ไดคลอโรฟีนอลมีไอออนหลายชนิด ซึ่งอาจเกิดสารประกอบที่มีโครงสร้างซับซ้อนกับซัลเฟตแล้ว ตกตะกอนได้ดีกว่า

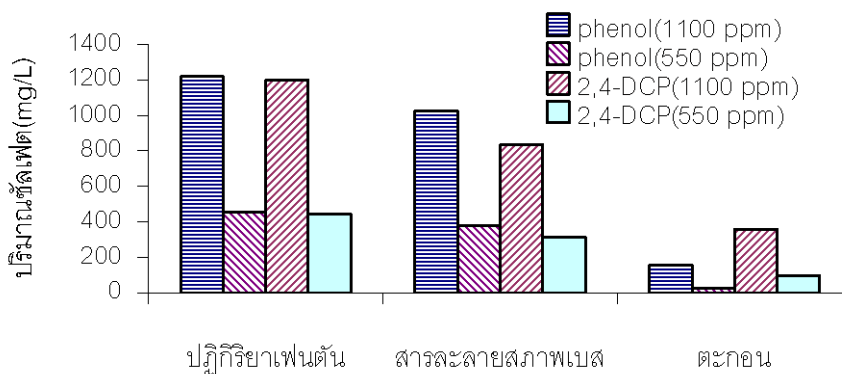
สำหรับเวลาที่ใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตันที่สมบูรณ์นั้นขึ้นอยู่กับ pH อุณหภูมิ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ชนิดของไอออนเหล็ก ความเข้มข้นของเหล็ก ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุมูลไฮดรอกซิล โดยเฉพาะปริมาณตัวเร่งและความเข้มข้นของน้ำเสียที่จะบำบัดเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาเป็นพิเศษ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลนั้น เวลาที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาก็คือ 30-60 นาที แต่ถ้าเป็นสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนหรือน้ำเสียมีความเข้มข้นมาก เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้น

จะเห็นได้ว่าการเติม CaO ช่วยลดปริมาณซัลเฟตได้เพียงบางส่วนเท่านั้นและเมื่อพิจารณาปริมาณตะกอนพบว่าตะกอนของฟีนอลทั้งสองกรณีมีปริมาณมากกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ทั้งนี้เนื่องจากฟีนอลถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า และเกิดปฏิกิริยาเฟนตันได้เร็วกว่า จึงทำให้เกิดการตกจมเป็นตะกอนได้มากกว่าเช่นกัน

ตาราง 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟตกับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโร - ฟีนอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (% แสดงถึงปริมาณของซัลเฟตที่มีอยู่ในสารละลายและตะกอน)

ความเข้มข้นของ สารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟต(mg/L)		
		ปฏิกิริยาเฟนตัน	ปฏิกิริยาเฟนตัน + CaO	
			สารละลายสภาพเบส	ตะกอน
1100	ฟีนอล	1219.0	1022.5(86.66 %)	157.4(13.34 %)
550		453.0	378.5(93.39 %)	26.8(6.61 %)
1100	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	1198.3	832.5(69.92 %)	358.2(30.08 %)
550		441.7	312.7(76.51 %)	96.0(23.49 %)

หมายเหตุ: น้ำหนักตะกอนของฟีนอลอัตราส่วนที่ 1 เท่ากับ 2.524 กรัม
 น้ำหนักตะกอนของฟีนอลอัตราส่วนที่ 2 เท่ากับ 0.915 กรัม
 น้ำหนักตะกอนของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลอัตราส่วนที่ 1 เท่ากับ 1.752 กรัม
 น้ำหนักตะกอนของ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลอัตราส่วนที่ 2 เท่ากับ 0.626 กรัม



ภาพประกอบ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลเฟตกับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเหล็ก กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (ดังตาราง 4.5) พบว่าทั้งสองกรณีเมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน ปริมาณเหล็กไอออนมีปริมาณใกล้เคียงกัน และเมื่อเติม CaO ทั้งสองกรณีจะพบปริมาณเหล็กอยู่ในตะกอนเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์

ตาราง 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเหล็ก กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงถึงปริมาณของเหล็กที่มีอยู่ในสารละลายและตะกอน)

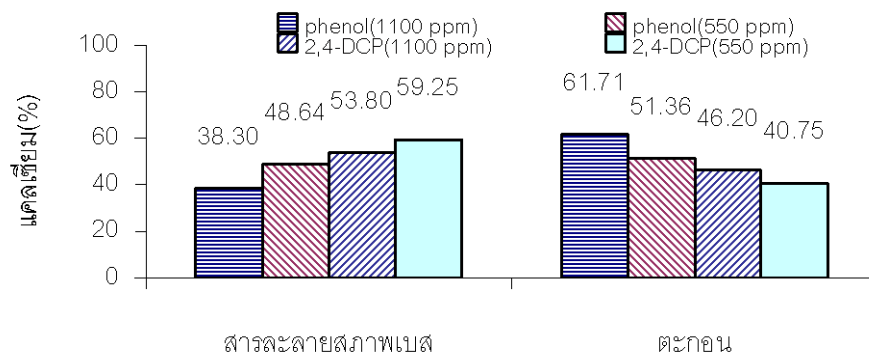
ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ปริมาณเหล็ก (mg/L)		
		ปฏิกิริยาเฟนตัน	ปฏิกิริยาเฟนตัน + CaO	
			สารละลายสภาพเบส	ตะกอน
1100	ฟีนอล	493.1	1.0(0.21 %)	491.6(99.79 %)
550		261.0	0.4(0.13 %)	260.6(99.87 %)
1100	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	554.8	0.2(0.03 %)	553.0(99.97 %)
550		290.7	0.1(0.04 %)	288.9(99.96 %)

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมกับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (ดังภาพประกอบ 4.5) ในช่วงการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันจะไม่มีปริมาณแคลเซียม แต่เมื่อทำให้ตกตะกอนโดยการเติม CaO พบว่าปริมาณแคลเซียมในสารละลายสภาพเป็นเบสของสารละลายฟีนอล (มีค่าประมาณ 38 % และ 49 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) มีค่าน้อยกว่าสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล (มีค่าประมาณ 54 % และ 59 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) เนื่องจากฟีนอลมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีน้อยกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอล ซึ่งสามารถจับกับ CaO เกิดเป็นตะกอนได้เร็วกว่า

ดังนั้นปริมาณแคลเซียมที่พบในตะกอนของสารละลายฟีนอล (มีค่าประมาณ 62 % และ 51 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) จึงมีค่าสูงกว่า 2,4-ไดคลอโรฟีนอลด้วย (มีค่าประมาณ 46 % และ 41 % ในอัตราส่วนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) แต่ทั้งนี้การเกิดตะกอนของแคลเซียมก็เกิดได้เพียงบางส่วนเท่านั้น ซึ่งเมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของปริมาณแคลเซียมในตะกอนจะสูงกว่าในสารละลายสภาพเป็นเบสเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (ดังแสดงในตาราง 10) ดังนั้นตะกอนที่เกิดขึ้นจึงมาจากไอออนของเหล็กมากกว่าไอออนของแคลเซียม

ตาราง 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (% แสดงถึงปริมาณของแคลเซียมที่มีอยู่ในสารละลายและตะกอน)

ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	ตัวอย่าง	ปริมาณแคลเซียม (mg/L)	
		ปฏิกิริยาเฟนตัน + CaO	
		สารละลายสภาพเบส	ตะกอน
1100	ฟีนอล	405.6(38.28 %)	653.9(61.72 %)
550		188.7(48.64 %)	199.3(51.36 %)
1100	2,4-ไดคลอโรฟีนอล	730.9(53.79 %)	627.8(46.21 %)
550		288.5(59.25 %)	198.4(40.75 %)



ภาพประกอบ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียม กับสารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.2. การประเมินศักยภาพการบำบัดน้ำเสียเพื่อนำไปใช้งาน

จากการประเมินค่าใช้จ่ายในเรื่องของสารเคมี จะเห็นว่า ค่าใช้จ่ายสำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าสูง ดังนั้นถ้าหากนำไปดำเนินงานจริงในโรงงานอุตสาหกรรม ถ้าเป็นไปได้ควรผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใช้เองด้วยกรรมวิธีที่ผ่านโอโซน หรือศึกษาหาสารเคมีตัวอื่นที่ให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แต่มีราคาถูกกว่า

ตาราง 4.7 การประเมินค่าใช้จ่ายของสารเคมี

สารเคมี	ราคาต่อหน่วย (บาท)	ปริมาณที่ใช้ต่อ น้ำเสีย 1 m ³	จำนวนเงิน (บาท)
เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (FeSO ₄ ·7H ₂ O) 1 กิโลกรัม	10	2	20
50 % ไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ (50 % H ₂ O ₂) 1 ลิตร	35	8	280
แคลเซียมออกไซด์ (CaO) 1 กิโลกรัม	18	0.66	12

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยเรื่องการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอน โดยวิเคราะห์การลดลงของค่า COD และสารเคมีตกค้างในน้ำและตะกอนสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาเฟนตันสามารถช่วยลดปริมาณสารประกอบอินทรีย์ได้ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้โดย COD และ TOC ในส่วนของการใช้ CaO ในการตกตะกอนนั้นนอกจากจะช่วยในการลดค่า COD และ TOC แล้วยังปรับค่า pH ให้สูงขึ้นได้อีกด้วย จากการทดลองในหัวข้อที่ 1 พบว่าอัตราส่วนที่ 2 (Organic Compounds: Fe ion = 1: 0.45) เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เพื่อบำบัดน้ำทิ้งจากบริษัททักซิณปาล์ม(2521) จำกัด โดยใช้น้ำทิ้งน้อยกว่าอัตราส่วนที่ 2 และใช้อัตราส่วน Fe ion: H₂O₂ = 1: 11.7 ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Walling C. (1975) ที่กล่าวว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของไฮดรอกซิลต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ควรอยู่ในช่วง 1 ต่อ 5-25 (wt/wt) และใช้ปริมาณ CaO 1.5-3.0 กรัม ซึ่งทำให้น้ำทิ้งมีความเป็นกลาง คือประมาณ 7.0 และลักษณะของน้ำทิ้งก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำมีลักษณะใส ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้:

ในการบำบัดน้ำทิ้งด้วยปฏิกิริยาเฟนตันสำหรับกรณีของน้ำเสียสังเคราะห์ (สารละลายฟีนอลและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) พบว่า ตอนแรกมีค่า pH ก่อนข้างเป็นกรดแต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตันค่า pH ยิ่งเป็นกรดเพิ่มขึ้นซึ่งถ้าเราปล่อยลงสู่แหล่งน้ำจะยิ่งเป็นอันตราย จึงได้มีการเติม CaO เพื่อช่วยปรับ pH ให้สูงขึ้น และนอกจากนี้ยังช่วยตกตะกอนของสารบางตัว การวิเคราะห์ค่า COD พบว่าปฏิกิริยาเฟนตันสำหรับสารละลายฟีนอลและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล จะสามารถลดค่า COD จากเริ่มต้นได้ประมาณ 81 % และ 85 % ตามลำดับ แต่เมื่อมีการใช้ CaO ในการตกตะกอนเข้ามาร่วมด้วยพบว่าสามารถช่วยลดค่า COD ได้ประมาณ 98 % และ 93 % ตามลำดับ ดังนั้นปริมาณของ CaO ที่เติมมีผลต่อการลดลงของค่า COD และการวิเคราะห์ TOC พบว่าเป็นไปในทำนองเดียวกับการวิเคราะห์ค่า COD นั่นคือ เริ่มต้นน้ำเสียสังเคราะห์ (สารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอลความเข้มข้น 1100 ppm) มีค่า TOC 890.1 mg/L และ 428.3 mg/L ตามลำดับ เมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตันแล้วสามารถช่วยลดค่า TOC ได้ 71.07 % และ 42.20 % ตามลำดับ หลังจากได้มีการใช้ CaO ในการตกตะกอนพบว่า สามารถช่วยลดค่า TOC ได้ 98.30 % และ 85.65 % ตามลำดับ การวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟต พบว่าเริ่มต้นในกรณีของน้ำเสียสังเคราะห์ (สารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) เมื่อเกิดปฏิกิริยาเฟนตันพบว่าปริมาณซัลเฟตประมาณ 450 mg/l และ 440 mg/l ตามลำดับ ต่อมาเมื่อใช้ CaO ในการตกตะกอนพบว่า ปริมาณซัลเฟตวิเคราะห์ได้ประมาณ 380 mg/L (93 %) และ 310 mg/L (76

) ตามลำดับ สำหรับกรณีของสารละลายสภาพเป็นเบสและในส่วนของตะกอนปริมาณซัลเฟตวิเคราะห์ได้ประมาณ 30 mg/L (7 %) และ 96 mg/L (24 %) ตามลำดับ การวิเคราะห์ปริมาณเหล็กพบว่าทั้งกรณีสารประกอบฟีนอลและสารประกอบ 2,4 ไดคลอโรฟีนอลมีปริมาณของเหล็กจะอยู่ในตะกอนเกือบ 100 % ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม พบว่าในกรณีของน้ำเสียสังเคราะห์(สารละลายฟีนอล และ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) เมื่อใช้ CaO ในการตกตะกอนพบว่าปริมาณแคลเซียมวิเคราะห์ได้ 188.7 mg/L(48.64 %) และ 288.5 mg/L (59.25 %) ตามลำดับ ในกรณีของสารละลายสภาพเป็นเบส และในส่วนของตะกอนปริมาณแคลเซียมวิเคราะห์ได้ 199.3 mg/L (51.36 %) และ 198.4 mg/L (40.75 %) ตามลำดับ

ปฏิกิริยาเฟนตัน ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) สามารถช่วยลดค่า COD และ TOC ในน้ำทิ้งและน้ำเสียสังเคราะห์ได้ (ในที่นี้คือ สารละลายฟีนอลและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล) โดยค่า COD และ TOC ที่ลดลงแสดงให้เห็นว่าปริมาณสารประกอบอินทรีย์ในน้ำลดลง นอกจากนี้ยังทำให้ความเข้มข้นของสีในน้ำทิ้งจางลงด้วย

บรรณานุกรม

- กฤษณล กิระติวิทยายุต. 2528. การหาปริมาณฟีนอลในแหล่งน้ำโดยใช้เทคนิคสเปคโตรโฟโตมิ
ตรี. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.(สำเนา)
- ลือพงษ์ แก้วศรีจันทร์ และคณะ. 2545. การลดฟีนอลในน้ำด้วยปฏิกิริยาเฟนต์ันร่วมกับการ
ตกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์. ในวิศวะ มอ. 2002 ครั้งที่ 1: วิศวกรรมศาสตร์เพื่อโลก
หน้าอยู่ 3-7 กรกฎาคม 2544.
- APHA, AWWA and WEP, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and
Wastewater. 19th edition. Washington D.C.: American Public Health Association.
- Arslan I.; Balcioglu I.A. and Bahnemann D.W. 2000. "Advanced chemical oxidation of
reactive dyes in simulated dyehouse effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and
TiO₂/UV-A processes". *Dyes and Pigments*. 47,207-218.
- Balanosky, E.; Herrera, F.; Lopez, A.; Kiwi, J. 2000. "Oxidative Degradation of Textile
Waste Water. Modelling Reactor Performance". *Water Research*. 34, 582-596.
- Bigda R.J. 1995. "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment". *Chemical
Engineering Progress*. 91(12), 62-66.
- Chamarro E.; Marco A. and Esplugas S. 2001. "Use of fenton reagent to improve
organic chemical biodegradability". *Wat.Res.* 35(4), 1047-1051.
- Chen Jian; Rulkens Wim H. and Bruning Harry.1997. "Photochemical elimination of
phenols and COD in industrial wastewaters". *Wat.Sci.Tech.* 35(4), 231-238.
- Chou S.; Huang C. and Huang Y-H. 1999. "Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a
fluidized bed reactor". *Chemosphere*. 39,1997-2006.
- Ghaly Montaser Y.; Härtel* Georg.; Mayer Roland and Haseneder Roland. 2001.
"Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton
process. A comparative study". *Waste Management*. 21,41-47.
- Kowalska, M., Bodzek, M.; Bohdziewicz, J. 1998. "Biodegradation of Phenols
and cyanides using membranes with immobilized microorganisms".
Process Biochemistry, 38 (2) , 189-197.
- Kang Yun Whan and Hwang Kyung-Yub.2000. "Effects of reaction conditions on
the oxidation efficiency in the fenton process".*Wat.Res.*34(10),2786-2790.

- Ormad, P., Cortes, S., Puig, A.; Ovelleiro, J.L. 1997. "Degradation of Organochloride Compounds by O₃ and O₃/H₂O₂". *Water Research*. 31 (9) , 2387-2391.
- Panswad, T.; Iamsamer, K.; Anotai, J. 2001. "Decolorization of Azo-reactive Dye by Polyphosphate- and glycogen-accumulating Organisms in An anaerobic-aerobic Sequencing Batch Reactor". *Bioresource Technology*. 76, 151-159.
- Safarzadeh-Amari, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. 1997. "Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated water". *Water Research*. 34, 787-798.
- Steiner Norbert and Gec Robert. 1992. "Plant Experience using hydrogen peroxide for enhanced fat flotation and BOD removal". *Environ. Progress*. 11(4), 261-264.
- Talinli I. and Anderson G. K. 1992. "Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test". *Wat. Res.* 26(1), 107-110.
- Tang W.Z. and Huang C.P. 1996. "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent". *Environmental Technology*. 17, 1371-1378.
- Walling C. 1975. "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.* 8, 125-131.
- Windholz M. *The Merck Index*, 10 ed.; Merck & Co., Inc.; Rahway, New Jersey, U.S.A., 1983.
- Yoon.J.; Cho.S.; Cho.Y. and Kim.S. 1998. "The characteristics of coagulation of fenton reaction in the removal of landfill leachate organics". *Wat. Sci. Tech.* 38(2), 209-218.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. วิธีการควบคุมการทำงานในการบำบัดน้ำทิ้ง ด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน

ตัวอย่างการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำทิ้งด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน

1. การคำนวณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารไฮโดรคาร์บอนต่อเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
ต่อแคลเซียมออกไซด์

อัตราส่วนที่ 1

1) น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml โดยใช้ Phenol ความเข้มข้น 0.0118 mol/L

$$\text{- Phenol มีความเข้มข้น } 0.0118 \text{ mol/L คิดเป็น } \frac{(0.0118 \text{ mol})(94.11 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 1.1105 \text{ g/L}$$

$$\text{ดังนั้น น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml มี Phenol คิดเป็น } \frac{(1.1105 \text{ g})(800 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 0.8884 \text{ g}$$

2) น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml โดยใช้ 2,4-DCP ความเข้มข้น 0.0068 mol/L

$$\text{- 2,4-DCP มีความเข้มข้น } 0.0068 \text{ mol/L คิดเป็น } \frac{(0.0068 \text{ mol})(163 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 1.1084 \text{ g/L}$$

$$\text{ดังนั้น น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml มี 2,4-DCP คิดเป็น } \frac{(1.1084 \text{ g})(800 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 0.8867 \text{ g}$$

3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.88 g

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 278.01 g ประกอบด้วย Fe 56 g

$$\text{ดังนั้น } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ น้ำหนัก 2.88 g ประกอบด้วย Fe } \frac{(56 \text{ g})(2.88 \text{ g})}{(278.01 \text{ g})} = 0.5801 \text{ g}$$

4) H_2O_2 0.9812 mol/L เตรียมจาก 30% H_2O_2 ($d=1.112 \text{ g/ml}$) 100 ml มาปรับ
ปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 L

$$\text{- } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ มีความเข้มข้น } 0.9812 \text{ mol/L คิดเป็น } \frac{(0.9812 \text{ mol})(34.01 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 33.37 \text{ g/l}$$

ดังนั้น H_2O_2 ที่ความเข้มข้น 0.9812 mol/L ปริมาตร 200 ml คิดเป็น

$$\frac{(33.37 \text{ g})(200 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 6.674 \text{ g}$$

5) CaO 1.2960 g ต่อสารละลาย 500 ml

- ดังนั้นในสารละลาย 1,000 ml จะมี CaO คิดเป็น $\frac{(1.2960 \text{ g})(1000 \text{ ml})}{(500 \text{ ml})} = 2.5920 \text{ g}$

เพราะฉะนั้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ

$$\begin{aligned} \text{Phenol/2,4-DCP: Fe: H}_2\text{O}_2: \text{CaO} &= 0.8884 : 0.5801 : 6.6740 : 2.5920 \\ &= 1 : 0.65 : 7.51 : 2.92 \\ \text{Fe: H}_2\text{O}_2: \text{CaO} &= 1 : 11.55 : 4.50 \end{aligned}$$

อัตราส่วนที่ 2

1) น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml โดยใช้ Phenol ความเข้มข้น 0.0059 mol/L

- Phenol มีความเข้มข้น 0.0059 mol/L คิดเป็น $\frac{(0.0059 \text{ mol})(94.11 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 0.5552 \text{ g/L}$

ดังนั้น น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml มี Phenol คิดเป็น $\frac{(0.5552 \text{ g})(800 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 0.4442 \text{ g}$

2) น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml โดยใช้ 2,4-DCP ความเข้มข้น 0.0034 mol/L

- 2,4-DCP มีความเข้มข้น 0.0068 mol/L คิดเป็น $\frac{(0.0034 \text{ mol})(163 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 0.5542 \text{ g/L}$

ดังนั้น น้ำเสียสังเคราะห์ 800 ml มี 2,4-DCP คิดเป็น $\frac{(0.5542 \text{ g})(800 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 0.4434 \text{ g}$

3) FeSO₄·7H₂O 1 g

- FeSO₄·7H₂O น้ำหนัก 278.01 g ประกอบด้วย Fe 56 g

ดังนั้น FeSO₄·7H₂O น้ำหนัก 1 g ประกอบด้วย Fe $\frac{(56 \text{ g})(1 \text{ g})}{(278.01 \text{ g})} = 0.2014 \text{ g}$

4) H₂O₂ 0.3434 mol/L เตรียมจาก 30% H₂O₂ (d=1.112 g/ml) 35 ml มาปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 L

- H₂O₂ มีความเข้มข้น 0.3434 mol/L คิดเป็น $\frac{(0.3434 \text{ mol})(34.01 \text{ g})}{(1\text{L})(1\text{mol})} = 11.6790 \text{ g/L}$

ดังนั้น H₂O₂ ที่ความเข้มข้น 0.3434 mol/L ปริมาตร 200 ml คิดเป็น

$$\frac{(11.6790 \text{ g})(200 \text{ ml})}{(1000 \text{ ml})} = 2.3358 \text{ g}$$

5) CaO 0.4537 g ต่อสารละลาย 500 ml

- ดังนั้นในสารละลาย 1,000 ml จะมี CaO คิดเป็น $\frac{(0.4537 \text{ g})(1000 \text{ ml})}{(500 \text{ ml})} = 0.9074 \text{ g}$

เพราะฉะนั้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ

$$\begin{aligned} \text{Phenol/2,4-DCP} : \text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{CaO} &= 0.4442 : 0.2014 : 2.3358 : 0.9074 \\ &= 1 : 0.45 : 5.26 : 2.04 \\ \text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{CaO} &= 1 : 11.69 : 4.53 \end{aligned}$$

2. การคำนวณปริมาณสารต่างๆในตะกอน

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณซัลเฟตในตะกอนของสารละลายฟีนอลในอัตราส่วนที่ 1(1100 ppm) ซึ่งมีน้ำหนักตะกอน 2.524 กรัม

- จากวิธีการเตรียมตะกอน 10 g ต้องเติมกรด HCl 0.5 N 100 ml
ดังนั้นตะกอน 2.524 g ต้องเติมกรด $\frac{(100 \text{ ml})(2.524 \text{ g})}{(10 \text{ g})} = 25.24 \text{ ml}$ (หรือ 0.02524 L) คิดเป็นสารละลายทั้งหมด
- ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV = 3117.67mg/L (วิเคราะห์จากสารละลาย 500 ml)
ดังนั้นในสารละลาย 1,000 ml = $\frac{(3117.67 \text{ mg/L})(1000 \text{ ml})}{(500 \text{ ml})}$
= 6235.34 mg/L
- ดังนั้นปริมาณซัลเฟตในตะกอน = 0.02524 L \times 6235.34 mg/L
= 157.38 mg

3. การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของตะกอนที่ได้เปรียบเทียบกับปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ที่เติม

ตัวอย่าง การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของตะกอนฟีนอล(1100 ppm) ที่ได้เปรียบเทียบกับปริมาณของแคลเซียมที่เติม 1.296 กรัม ซึ่งมีน้ำหนักของตะกอนฟีนอล 2.524 กรัม

3.1 กรณีไม่คิดปริมาณโดยน้ำหนักของสารตั้งต้น

ก่อนเติม CaO

- มีปริมาณของ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.88 กรัม
ดังนั้นปริมาณตะกอนทั้งหมด = 2.88 กรัม

หลังเติม CaO 1.296 กรัม (โดยแบ่งสารละลายจากส่วนแรกเป็น 2 ส่วนมาเติม CaO)

- ปริมาณตะกอนทั้งหมด $= \left(\frac{2.88}{2} \right) + (1.296)$
 $= 2.736$ กรัม
- ปริมาณตะกอนที่ได้จากการทดลอง = 2.524 กรัม
- เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์
 $= \left(\frac{2.524}{2.736} \right) \times 100 = 92.25 \%$

3.2 กรณีที่คิดปริมาณโดยน้ำหนักของสารตั้งต้น

ก่อนเติม CaO

- มีปริมาณของฟีนอล 0.8884 กรัม และ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.88 กรัม
ดังนั้นปริมาณตะกอนทั้งหมด $= (0.8884 + 2.88)$ กรัม
 $= 3.764$ กรัม

หลังเติม CaO 1.296 กรัม (โดยแบ่งสารละลายจากส่วนแรกเป็น 2 ส่วนมาเติม CaO)

- ปริมาณตะกอนทั้งหมด $= \left(\frac{3.764}{2} \right) + 1.296$
 $= 3.178$ กรัม
- ปริมาณตะกอนที่ได้จากการทดลอง = 2.524 กรัม
- เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์
 $= \left(\frac{2.524}{3.178} \right) \times 100 = 79.42 \%$

ภาคผนวก ข. การเตรียมตัวอย่างดินตะกอนและวิธีการวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียและน้ำทิ้ง

1. การเตรียมตัวอย่างดินตะกอน

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างดินตะกอน

- ตากตัวอย่างให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- บดตัวอย่างที่แห้งให้ละเอียดอย่างระมัดระวังไม่ให้ปริมาณของตะกอนเปลี่ยนไป
- ชั่งตัวอย่างให้ได้ 10 กรัมเติมกรดไฮโดรคลอริก 0.5 นอร์มัล 100 มล. แล้วปิดฝาให้แน่น
- เขย่าตัวอย่าง 16 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง
- นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ค่าต่างๆต่อไป

2. ลักษณะสมบัติของน้ำเสียที่สำคัญในการตรวจวิเคราะห์

2.1 ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand)

การวิเคราะห์หาค่า COD (Chemical Oxygen Demand) เป็นการวิเคราะห์ปริมาณความต้องการออกซิเจนเพื่อใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำเสีย การย่อยวิธีนี้แตกต่างจากการย่อยทาง BOD คือในการวิเคราะห์ BOD ตัวที่จะเป็นตัวย่อยของเสียหรือสารอินทรีย์ในน้ำคือแบคทีเรียแต่ในการวิเคราะห์ COD ตัวที่ทำการย่อยคือสารเคมีซึ่งมีอำนาจในการออกซิไดซ์สูงเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น เพื่อให้สารละลายมีสภาพเป็นกรดคือ การย่อยสารหรือต้มสาร ไอของสารที่ระเหยออกมาจะถูกทำให้ควบแน่นตกกลับลงไปในภาชนะที่บรรจุ ไม่ระเหยออกไปภายนอก

ซีโอดีโดยวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux Method)

สารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะถูกออกซิไดซ์ โดยสารละลายผสมของ Chromic และ Sulfuric acid ที่ต้มเดือด ตัวอย่างจะถูกรีฟลักซ์ ในสารละลายกรดแก่ที่รู้ปริมาณของ Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) หลังจากย่อยสลายแล้วทำการรีดิวซ์ $K_2Cr_2O_7$ ที่ถูกใช้ไป แล้วจึงนำมาคำนวณหาสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ โดยเปรียบเทียบกับปริมาณออกซิเจน

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดเครื่องมือการกลั่นแบบไหลกลับคืน (Reflux apparatus) ประกอบด้วยขวดรูปกรวยที่มีคอทำด้วยแก้วขนาด 20/40 ปริมาตร 500 หรือ 250 มล. และ Condenser 300-mm jacket liebig ที่มีข้อต่อขนาด 20/40
2. เตาให้ความร้อน (Hot plate) ที่มีกำลังอย่างน้อย 1.4 W/cm^2

รีเอเจนต์

1. Standard potassium dichromate solution 0.25 N : ละลาย 12.259 กรัม $K_2Cr_2O_7$ (อบแห้งที่ $103^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ในน้ำกลั่นแล้วเติมน้ำจนครบ 1 ลิตร
2. Silver sulfate, Ag_2SO_4 เป็นผลึกหรือผง
3. Sulfuric acid, H_2SO_4 conc.
4. Sulfuric acid reagent : เติม Ag_2SO_4 ลงใน conc. H_2SO_4 ในอัตราส่วน 22 กรัม Ag_2SO_4 ต่อ conc. H_2SO_4 4 กิโลกรัม ทิ้งไว้ 1-2 วัน เพื่อให้ Ag_2SO_4 ละลาย
5. Ferroin indicator solution: ละลาย 1.485 กรัม 1,10-Phenanthroline Monohydrate และ 0.695 กรัม $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ในน้ำกลั่นและเจือจางเป็น 100 มล.
6. Standard ferrous ammonium sulfate, 0.25: ละลาย 98 กรัม $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ ในน้ำกลั่น เติม 20 มล. Conc. H_2SO_4 ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเจือจางเป็น 1 ลิตร Standardize สารละลายนี้ก่อนใช้ด้วยสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ มาตรฐาน 10 มล. เติม Conc. H_2SO_4 30 มล. ทำให้เย็น ไตเตรตด้วย FAS โดยใช้ Ferroin Indicator Solution 2-3 หยด

Normality of FAS solution (M)

$$= \frac{\text{Volume 0.25 N Potassium Dichromate Solution titrated, ml} \times 0.25}{\text{Volume FAS used in titration, ml}}$$

7. Mercuric Sulfate : $HgSO_4$ ผลึกหรือผง

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งเมอร์คิวรีซัลเฟต ($HgSO_4$) ประมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในขวดกลั่น
2. ปิเปตตัวอย่างน้ำใส่ลงไป 20 มล. (หรือส่วนที่เจือจางเป็น 20 มล.)
3. ปิเปตสารละลายโปตัสเซียมไดโครเมตปริมาตร 10 มล. ใส่ลูกแก้ว เพื่อช่วยให้การเดือดสมบูรณ์
4. นำขวดสารที่เตรียมไว้ ต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์ของอุปกรณ์รีฟลักซ์แล้วเปิดน้ำหล่อเย็น ป้องกันไม่ให้สารที่ต้มระเหยออกไปได้
5. ค่อยๆ เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น ซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตอยู่ (Ag_2SO_4) แล้วลงไป 30 มล. โดยเติมผ่านคอนเดนเซอร์ ขณะเติมค่อยๆ เกล่งไปที่ละน้อยๆ เพื่อไม่ให้เกิดความร้อนจัดในขณะเทกรด
6. เปิดเตาให้ความร้อน ต้มสารจนเดือดติดต่อกันเป็นเวลา 2 ชม.

7. เมื่อครบกำหนดเวลา ปิดเตาปล่อยให้เย็น ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างคอนเดนเซอร์ เพื่อให้สารที่ค้างอยู่ในคอนเดนเซอร์ลงไปในช่วงน้ำกลั่น
8. เจือจางด้วยน้ำกลั่น ให้ได้ปริมาตร 140 มล. หยดอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด นำไปไตเตรทด้วยสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟต จนกระทั่งจุดยุติเปลี่ยนจากสีเขียวแกมฟ้า เป็นสีน้ำตาลแดง
9. การทำแบลนค์ (Blank) ทำไปพร้อมกับน้ำตัวอย่างโดยใช้สารเคมีเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ ตัวอย่างแตกต่างกันตรงที่ใช้น้ำกลั่นแทนน้ำตัวอย่าง

การคำนวณหาค่า COD

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{(a-b) \times C \times 8000}{\text{มล.น้ำตัวอย่าง}}$$

a = มล.ของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟตที่ใช้กับ Blank

b = มล.ของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟตที่ใช้กับตัวอย่าง

C = ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเพอร์สัลเฟต 0.1 mol/L

2.2 ซัลเฟต (Sulfate)

วิธี Turbidimetric เพราะเป็นวิธีที่ง่ายสะดวกรวดเร็วและสามารถหาซัลเฟต ปริมาณต่ำๆ ได้ดี (วัดซัลเฟตช่วง 1 ถึง 40 มิลลิกรัม/ลิตร) ถ้าซัลเฟตมีปริมาณสูงสามารถวิเคราะห์ได้โดยการเจือจางตัวอย่างด้วยน้ำ

หลักการ

BaSO₄ จะตกตะกอนและอยู่ในรูปคอลลอยด์ ซึ่งทำได้โดยการเติม BaCl₂ ใน acid medium (HCl) ซึ่งมี glycerol อยู่ วัดแอบซอร์เบอแन्ซ์ (Absorbance) ของ BaSO₄ suspension โดยใช้ Spectrophotometer วิธีนี้ต้องทำ Calibration Curve เพื่ออ่านค่าซัลเฟตของตัวอย่างเป็นวิธีที่ไวและใช้กันมาก โดยเฉพาะกับตัวอย่างที่มีซัลเฟตน้อย สำหรับปริมาณซัลเฟตที่มากกว่า 40 มิลลิกรัมต่อลิตร อาจใช้วิธีนี้ได้โดยใช้ตัวอย่างให้น้อยลงแล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 100 มล. ในการทำทุกครั้ง ควรทำ Standard ความคู่ไปด้วย วิธีนี้สามารถหาซัลเฟตได้น้อยถึง 1 มิลลิกรัมต่อลิตร

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องกวนสารละลายแบบแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) แท่งกวนสารละลายแบบแม่เหล็ก (Magnetic bar)
2. เครื่อง Spectrophotometer ที่ 420 นาโนเมตร และ light path 4-5 เซนติเมตร
3. นาฬิกาจับเวลา (Stop-Watch)
4. ช้อนตวงที่มีความจุ 0.2-0.3 มิลลิลิตร

รีเอเจนต์

1. เตรียม Conditioning reagent โดยการผสมกลีเซอรอล 50 มิลลิลิตร กับสารละลายที่ประกอบด้วยกรดเกลือเข้มข้น 30 มิลลิลิตร น้ำกลั่น 300 มิลลิลิตร 95 %เอธิลแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร และโซเดียมคลอไรด์ 75 กรัม
2. BaCl_2 crystal 23-30 mesh
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานซัลเฟต โดยการละลาย Na_2SO_4 (Anhydrous) 147.9 มิลลิกรัม ในน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร หรือโดยการนำกรดกำมะถัน 0.02 นอร์มัล มา 10.41 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (1 มิลลิลิตร = 100 ไมโครกรัมซัลเฟต = 100 มิลลิลิตรซัลเฟต/ลิตร = 100 ppm)

วิธีการวิเคราะห์

1. การเกิดความขุ่นของแบเรียมซัลเฟต (Formation of BaSO_4 Turbidity)
เติมตัวอย่าง 100 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปกรวยขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น Conditioning 5 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน โดยใช้เครื่องกวนสารแม่เหล็กและแท่งกวนสารแม่เหล็กคนช้า ๆ เติมน้ำ BaCl_2 crystal 1 ช้อน จับเวลาพอได้ 1 นาที ให้หยุดคนทันที
2. การวัดความขุ่นของแบเรียมซัลเฟต (Measurement of BaSO_4 Turbidity)
เทสารละลายจากข้อ 1 ลงใน absorption cell ของ spectrophotometer วัดค่าความขุ่น ทุกๆ 30 วินาที 420 นาโนเมตร เป็นเวลา 4 นาที ทั้งนี้เพราะ maximum turbidity จะเกิดขึ้นที่ 2 นาที และจะอยู่ตัวไปถึง 10 นาที ให้เอาค่าที่อ่านได้มากที่สุดภายใน 4 นาที
3. การเตรียมกราฟมาตรฐาน (Preparation of calibration curve)
เตรียมสารละลายมาตรฐานซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 มิลลิกรัมต่อลิตร (ถ้ามากกว่า 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ความแน่นอนของวิธีนี้จะลดลง) โดยการปิเปต 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 มิลลิลิตร ของสารละลายมาตรฐานซัลเฟตที่เตรียมไว้ในขวดรูปกรวยแล้วเติมน้ำจนได้ปริมาตรแต่ละขวดเป็น 100 มิลลิลิตร และทำทุกอย่างเหมือนตัวอย่าง

4. การทำ Correction สำหรับตัวอย่างน้ำที่มีสีหรือความขุ่น (Correction of sample color and turbidity) โดยการทำให้ Blank เหมือนตัวอย่างแต่ไม่ต้องเติม BaCl_2

2.3 สี (Color)

สีของตัวอย่างน้ำเสียจะมีลักษณะที่บ่งบอกถึงลักษณะประจำตัวได้ดี ถ้าตัวอย่างน้ำที่เก็บมามีสีเข้ม ผู้วิเคราะห์จะต้องระวังมากในเรื่องการวิเคราะห์พารามิเตอร์อื่นๆ ส่วนมากน้ำจากโรงงานที่มีสีคล้ำจะมีความสกปรกมากหรือมีอินทรีย์สารมากด้วย แต่หากตัวอย่างที่เก็บมาเป็นน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติซึ่งไม่มีการปนเปื้อนจากโรงงานอุตสาหกรรมและมีสี สีของน้ำนั้นเกิดจากการย่อยสลายของสารอินทรีย์ในซากพืช ซากสัตว์ในดิน หรือเกิดจากแร่ธาตุในดิน เช่น สีเกิดจากเหล็ก จะมีสีเหลือง บางครั้งสีอาจเกิดสารแขวนลอยก็ได้ ดังนั้นการวัดสีจึงแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1. สีจริง (true color) เกิดจากการย่อยสลายของพืชและสารอินทรีย์ในดิน
2. สีปรากฏ (apparent color) เกิดจากสารแขวนลอย

อุปกรณ์

สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร (nm)

รีเอเจนต์

1. สารละลายมาตรฐานคลอโรแพลทตินัมเตรียม โดยละลายโปตัสเซียมคลอโรแพลทตินัม (potassium chloroplatinate, K_2PtCl_6) 1.246 กรัม และโคบอลต์คลอไรด์ (cobaltous chloride, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1 กรัม ในน้ำกลั่นซึ่งเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl) 100 มล. คนให้สารละลายจนหมด ค่อยๆ เทใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร ล้างสารละลายที่ติดค้างอยู่เทใส่ลงไปหลายๆครั้ง แล้วเจือจางจนปริมาตรครบ 1 ลิตร สารละลายที่เตรียมได้นี้ จะมีความเข้มข้นของสีเท่ากับ 500 หน่วยสี (color unit) นำสารละลายที่เตรียมได้นี้ไปเตรียมสารละลายความเข้มข้นของหน่วยสีต่างๆ ดังตารางที่ ผผนวก 1

วิธีการวิเคราะห์

1. นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้ตามตารางมาวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbency) แล้วนำค่าที่วัดได้ไปพลอตกราฟระหว่างค่าของหน่วยสี และค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้
2. นำตัวอย่างน้ำที่จะทำการวัดค่าสีทำการแยกโดยใช้แรงเหวี่ยง เพื่อให้ของแข็งที่แขวนลอยอยู่ตกตะกอน นำไปวัดค่าสีอ่านค่าเป็นค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้จะเป็นสีจริงมิใช่สีปรากฏ

3. นำค่าการดูดกลืนแสงที่อ่านได้จากเครื่องวัด ไปพลอตกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าของสี และค่าการดูดกลืนแสงถ้าตัวอย่างที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง มีค่าสูงเกินกว่าค่ามาตรฐานที่เตรียมไว้ให้ทำการเจือจางตัวอย่างน้ำให้อยู่ในช่วงที่เตรียมไว้ก่อน แล้วนำผลที่วัดได้คูณด้วย เท่าของการเจือจาง หรืออาจจะใช้สูตร

$$\text{หน่วยสี Color Units} = \frac{A \times 50}{V} \quad A = \text{ค่าการดูดกลืนแสงที่อ่านได้}$$

V = ปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่นำมาเจือจาง

ตาราง ผนวก 1 ค่าสีของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ

ลบ.ซม.ของสารละลายมาตรฐาน เจือจางเป็น 50 ลบ.ซม.ด้วยน้ำกลั่น	ค่าของสีในหน่วยของ Co-Pt- Unit
0.0	0
0.5	5
1.0	10
1.5	15
2.0	20
2.5	25
3.0	30
3.5	35
4.0	40
4.5	45
5.0	50
5.5	55
6.0	60
6.5	65

2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะด้วยอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตเมตตรี การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียม (Calcium)

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. อะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตเมตตรีพร้อมด้วยอุปกรณ์
2. หัวเตาที่ช่องสามช่อง (Three-Slot-Burner head) ถ้าไม่มีหัวเตาชนิดนี้อาจใช้หัวเตาที่มีช่องเดียว

รีเอเจนต์

1. อากาศ โดยใช้เครื่องอัดอากาศ อากาศที่ใช้ต้องสะอาดและแห้งทำให้โดยการผ่านเครื่องกรองที่เหมาะสม
2. แก๊สอะเซทิลีน ใช้ชนิดมาตรฐานการค้าที่บรรจุในท่อ ควรหยุดใช้เมื่อความดันในถังลดลงถึง 7 กก./ตร.ซม. หรือ 100 psig เพื่อป้องกันมิให้แอสซิโตนออกมาด้วย
3. สารละลายแคลเซียม ชั่งแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) 630 มก. ละลายในกรดไฮโดรคลอริก(1+5) 50 ลบ.ซม. บางครั้งจำเป็นต้องต้มสารละลายให้เดือดช้าๆเพื่อให้ได้สารละลายใส ทำให้เย็นและเติมน้ำกลั่นจนครบ 1 ลิตร
4. น้ำกลั่นดีไอออนไนซ์ (Deionized distilled water)
5. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
6. สารละลายแลนทานัม (Lanthanum solution) ละลายแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) 58.65 กรัม ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 250 มล. โดยค่อยๆเติมจนกระทั่งแลนทานัมออกไซด์ละลายหมด แล้วเติมน้ำกลั่นจนครบ 1 ลิตร
7. สารละลายมาตรฐานแคลเซียม เติมน้ำ 50 มล. ลงในแคลเซียมคาร์บอเนต 2.497 กรัม แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่ละหยดเพื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกน้อยที่สุดและทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ เติมน้ำกลั่นจนครบ 1,000 มล.(1 มล. = 1 มก.Ca)

การสร้างกราฟมาตรฐาน

1. เลือกสารมาตรฐานแคลเซียมที่ความเข้มข้นต่างๆแล้ววัดค่าแอบซอร์ปแบนซ์
2. สำหรับการเตรียมสารละลายมาตรฐานแคลเซียม ให้ผสมสารละลายแลนทานัม 10 มล. ในสารละลายมาตรฐาน 100 มล.
3. การสร้างกราฟมาตรฐานแคลเซียมคิดจากความเข้มข้นเดิมของสารละลายมาตรฐาน ก่อนเจือจางด้วยสารละลายแลนทานัม

การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

1. การหาปริมาณแคลเซียมให้ผสมและเจือจางสารละลายตัวอย่าง 100 มล. ด้วยสารละลายแลนทานัม 10 มล.
2. วัดค่าแอมซอพแบนซ์ด้วยเครื่อง AAS

2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก (Iron)

เครื่องมือและอุปกรณ์

เหมือนกับการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียม

รีเอเจนต์

1. อากาศ และแก๊สอะเซทิลีน ใช้เหมือนกับการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียม
2. สารละลายเหล็ก เดิมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 20 มล. ลงในน้ำกลั่น 50 มล. อย่างช้าๆแล้วนำไปใช้ละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 1.404 กรัม เดิมโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) 0.1 นอร์มัล ที่จะหยดจนกระทั่งเกิดสีชมพูอ่อนๆ เดิมน้ำกลั่นจนได้ 1 ลิตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน

สารละลายนี้ 1.00 มล. = Fe 200 ไมโครกรัม

3. น้ำกลั่นดีไอออนไนซ์ (Deionized distilled water)
4. สารละลายมาตรฐานเหล็ก ปิเปตสารละลายเหล็ก(จากหัวข้อ 2) 5 มล. ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนครบปริมาตร

สารละลายนี้ 1.00 มล. = Fe 1.00 ไมโครกรัม

การสร้างกราฟมาตรฐาน

เลือกสารมาตรฐานเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆแล้ววัดค่าแอมซอพแบนซ์

การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

วัดค่าแอมซอพแบนซ์ด้วยเครื่อง AAS

ภาคผนวก ค. มาตรการตามกฎหมายเกี่ยวกับน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม (สำเนา)

ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2539 เรื่อง กำหนดลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน

1. ความเป็นกรดและด่าง (pH) มีค่าไม่น้อยกว่า 5.5 และไม่มากกว่า 9.0
2. โลหะหนักมีค่าดังนี้
 - 2.1 ปรอท (Mercury) ไม่มากกว่า 0.005 มก./ล.
 - 2.2 ซีเลเนียม (Selenium) ไม่มากกว่า 0.02 มก./ล.
 - 2.3 แคดเมียม (Cadmium) ไม่มากกว่า 0.03 มก./ล.
 - 2.4 ตะกั่ว (Lead) ไม่มากกว่า 0.2 มก./ล.
 - 2.5 อาร์เซนิก (Arsenic) ไม่มากกว่า 0.25 มก./ล.
 - 2.6 โครเมียม (Chromium)
 - 2.6.1 Hexavalent Chromium ไม่มากกว่า 0.25 มก./ล.
 - 2.6.2 Trivalent Chromium ไม่มากกว่า 0.75 มก./ล.
 - 2.7 บาเรียม (Barium) ไม่มากกว่า 1.0 มก./ล.
 - 2.8 นิกเกิล (Nickel) ไม่มากกว่า 1.0 มก./ล.
 - 2.9 ทองแดง (Copper) ไม่มากกว่า 2.0 มก./ล.
 - 2.10 สังกะสี (Zinc) ไม่มากกว่า 5.0 มก./ล.
 - 2.11 แมงกานีส (Manganese) ไม่มากกว่า 5.0 มก./ล.
3. ซัลไฟด์ (Sulphide) คิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไม่มากกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร
4. สารประกอบฟีนอล (Phenols Compounds) ไม่มากกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร
5. เพสตีไซด์ (Pesticide) ต้องไม่มี
6. อุณหภูมิ ไม่มากกว่า 40 องศาเซลเซียส
7. สี ต้องไม่เป็นที่พึงรังเกียจ
8. กลิ่น ต้องไม่เป็นที่พึงรังเกียจ
9. ค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand) ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เวลา 5 วัน ไม่มากกว่า 20 มิลลิกรัมต่อลิตร หรืออาจแตกต่างกันที่กำหนดไว้ ตามที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด แต่ต้องไม่มากกว่า 60 มิลลิกรัมต่อลิตร
10. ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand) ไม่มากกว่า 120 มิลลิกรัมต่อลิตร หรืออาจแตกต่างกันที่กำหนดไว้ ขึ้นกับปริมาณน้ำทิ้ง แหล่งรองรับน้ำ หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด แต่ต้องไม่มากกว่า 400 มิลลิกรัมต่อลิตร