

Manuscript II

Color and COD removal of wastewater from rubber
wood and packaging industries by Fenton reaction

การกำจัดสีและ COD ในน้ำทึ้งจากโรงงานอบไม้ย่างพาราและโรงงานผลิตกล่องกระดาษด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกรตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์

¹ลีอองค์ แก้วศรีจันทร์²ปฐมพร นันทากุล² จรัญ บุญกาญจน์³

ภาควิชาชีวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

โทรศัพท์ 074-28-7292, 074 -21-2896 E-mail lupong.k@psu.ac.th¹

บทคัดย่อ

การกำจัดสีและค่า COD ในน้ำทึ้งจากโรงงานแปรรูปไม้ย่างพาราและโรงงานผลิตกล่องกระดาษ ด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกรตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์ สภาพของน้ำทึ้งก่อนการบำบัดเป็นสีน้ำตาลดำเข้มและสีชมพูอมม่วง ค่า COD และ pH สำหรับโรงงานอบไม้ย่างพารามีค่าเท่ากับ 720 mg/L และ 8.5 ตามลำดับ ส่วนค่า COD และ pH สำหรับโรงงานผลิตกล่องกระดาษมีค่าเท่ากับ 2960 mg/L และค่า pH เท่ากับ 4.4 ตามลำดับ ค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของสารเฟนตันเรอเจนต์ (ไอโอนเนลิกและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์) และสารตกรตะกอน (แคลเซียมออกไซด์) คือ Fe: H₂O₂: Ca = 1:11.7:4.5 มีการปรับค่า pH ของปฏิกิริยาเฟนตันให้มีค่าเท่ากับ 2.3-3.3 ด้วยการดับพิวริก ผลของการทำปฏิกิริยาพบว่า น้ำทึ้งหลังการบำบัดสำหรับโรงงานอบไม้ย่างพารามีลักษณะใสไม่มีสี ค่า COD เท่ากับศูนย์ และ pH มีค่าเป็นกลางเท่ากับ 6.7 และน้ำทึ้งหลังการบำบัดสำหรับโรงงานผลิตกล่องกระดาษมีลักษณะใสสีชมพูอ่อน สามารถลดค่า COD ได้ร้อยละ 15 - 47 และ pH มีค่าเท่ากับ 4.5-8.5 อย่างไรก็ตามยังมีสารตกรตะกั่วของแคลเซียม โบราณ และซัลเฟตในน้ำทึ้งหลังการบำบัดของโรงงานอบไม้ย่างพาราในปริมาณเท่ากับ 400 mg/L, 510 mg/L และ 790 mg/L ตามลำดับ ส่วนสารตกรตะกั่วของแคลเซียม และซัลเฟตในน้ำทึ้งหลังการบำบัดของโรงงานผลิตกล่องกระดาษจะมีค่าเท่ากับ 400-1600 mg/L, และ 528-786 mg/L ตามลำดับนอกจากนี้ทั้งสองกรณีพบว่าปริมาณของเหล็กมากกว่า 85-99 % จากเฟอร์ซัลเฟตได้ฟอร์มตัวในรูปของตะกอน

Color and COD Removal of Wastewater from Rubber Wood and Packaging Industries by Fenton Reaction

Lupong Kaewsichan¹ Pathamaporn Nantakakul² Charun Bunyakan³

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112

¹E-mail lupong.k@psu.ac.th

Abstract

Color and COD removal of wastewater eliminated from rubber wood preservative plant and from packaging factory were treated by Fenton reaction together with precipitation by calcium oxide. The color, COD and pH of the waste from rubber wood preservative plant before treating were deep dark brown, 720 mg/L and 8.5, respectively. The color, COD and pH of the wastewater from packaging factory before treating were purple pink 2960 mg/L and 4.4, respectively. The weight ratio of Fenton reagents and precipitant were Fe: H₂O: Ca = 1:11.7:4.5 in which the reaction was adjusted by adding sulfuric acid to keep the pH in the range of 2.3-3.3. The results showed that treated wastewater from rubber wood preservative plant was crystal clear, the removal of COD was 100 % and the pH was adjusted to 6.7 whereas the treated wastewater from packaging factory was slightly pink, the removal of COD was 15-47 % and the pH was adjusted to 4.5 -8.5. However, the remains of calcium, boron and sulfate in the treated wastewater from rubber wood preservative plant was 400 mg/L, 510 mg/L and 790 mg/L and that of calcium and sulfate in the treated wastewater from packaging factory was 400-1600 mg/L, and 525-786 mg/L, respectively. For the both sources of wastewater, more than 85-99% of Fe from Fenton reagents was precipitated with calcium oxide.

Keywords: Fenton , Boron, Wood Preservative, Calcium Oxide

^{1*} Ph.D. (Chemical Engineering) , Lecturer, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

²M.E. (Chemical Engineering), student , Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

³Ph.D. (Chemical Engineering), Assist. Prof., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand

2. บทนำ

การใช้ประโยชน์ไม้ย่างพารามักพบในอุตสาหกรรมประเภทเครื่องเรือน ผลิตภัณฑ์แผ่นไม้ ประกอบ ถ่าน และอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ การนำดันย่างพาราที่มีประสิทธิภาพในการให้ปริมาณน้ำย่างต่ำมาใช้ประโยชน์เป็นที่นิยมกันมากเนื่องจาก มีปริมาณมากเพียงพอ เนื้อไม้มีสีขาว สวาย และสถานการณ์การขาดแคลนไม้ชนิดอื่น (พรรรณิกา, 2545a) และในปัจจุบันได้มีเทคโนโลยีในการอบไม้และอบน้ำยารักษาเนื้อไม้ย่างพาราสูงขึ้น สามารถลดปัญหาเรื่อง มอง และระเข้า ทำลาย สารเคมีที่ใช้กันในเขตภาคใต้ของประเทศไทยนั้นจะใช้สารที่เป็นสารประกอบโบราณ (www.scandasia.com) คือ กรดบอริก (H_3BO_3) และสารบอร์แรคซ์($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการควบคุมและกำจัดแมลงและรา และไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ แต่เป็นพิษต่อแมลงสาบ แมลงปีกแข็ง ตัวอ่อนของแมลง และแมลงอื่น ๆ (www.chemicalsand21.com) การรักษาเนื้อไม้ให้คงทนนั้นทำได้โดยการอัดน้ำยาเข้าไปในเนื้อไม้ ซึ่งจะให้ผลดีกว่าการทำน้ำยา ป้องกันแบบผิวเผินและสีนีเบลลิ่ง การอัดน้ำยานั้นอาจทบทวนได้นานถึง 20 ปี ส่วนการทำน้ำยาอาจทบทวนได้ 5 ปี หลังจากการอัดน้ำยาแล้วจะต้องผึ้งไม้และอบไม้ให้แห้งก่อนนำไปใช้งาน จากกระบวนการนี้จะทำให้น้ำยารักษาเนื้อไม้ที่อัดเข้าไปจะไปอยู่ในช่องว่างของเนื้อไม้ และเมื่อใช้น้ำยาซ้ำๆ ครั้ง อาจทำให้น้ำยาเมสิเบลลิ่นไปโดยน้ำที่ได้จะมีสีน้ำตาลจนถึงดำ ส่งผลต่อสีของเนื้อไม้ ที่การอัดน้ำยาในครั้งต่อไปโดยเมสิเบลลิ่น ความเข้มของสีที่เพิ่มขึ้นนั้นเกิดขึ้นมาจาก ลิกนินที่เป็นสารพอลิเมอร์ของสารพากะโรมาติก โพลีฟินอลซึ่งเป็นส่วนประกอบของผนังเซลล์ที่ให้สีน้ำตาล (พรรรณิกา, 2545b) ทำให้อายุการใช้งานของน้ำยานั้นลงและต้องทิ้งไปในลักษณะของน้ำเสียที่บังคับ มีสารเจือปนนั้น คือยังคงมีโบราณตกค้างอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นเพื่อลดการทิ้งและยืดอายุการใช้น้ำยารักษาเนื้อไม้ จึงได้หาวิธีการกำจัดสีที่เกิดขึ้น

สีในน้ำเสียจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษเป็นสีสังเคราะห์แตกต่างจากสีในน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ย่างพาราซึ่งเป็นสารอินทรีย์ประเภทลิกนินและสารประกอบฟีโนลิก(พรรรณิกา, 2545) ประเภทของสีสังเคราะห์จะจำแนกสีได้หลายประเภทขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง เช่นกลุ่มสีเอโซ (azo colorants) ซึ่งโครงสร้างของสีชนิดนี้จะต้องมีหมู่ $-N=N-$ อย่างน้อย 1 หมู่ เป็นองค์ประกอบ และเป็นสีกลุ่มใหญ่ที่สุด เนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่าย และให้สีครบถ้วน กลุ่มสีพthalocyanine (phthalocyanine colorants) เป็นกลุ่มสีที่อยู่ในรูปสารประกอบเชิงช้อนของไอออนของโลหะ (metal complex) หลายชนิด ส่วนใหญ่จะให้สีน้ำเงินและเขียวเข้ม กลุ่มสีสีไบบีน (stibene dyes) เป็นกลุ่มสีที่ให้สารเรืองแสง (fluorescent brightening agents) เป็นต้น (ภาวี, 2001)

การกำจัดสีโดยทั่วไปทำได้หลายวิธี ได้แก่การย่อยสลายโดยกระบวนการทางชีววิทยา, การดูดติดด้วยผงถ่าน การตอกตะกอนด้วยสารเคมี (chemical coagulation) การออกซิเดชันรีดักชันด้วยสารเคมี การแยกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการกรองด้วยเมมเบรน เป็นต้น ซึ่งในแต่ละวิธี ก็สามารถกำจัดสีได้มากน้อยแตกต่างกันไป ขึ้นกับชนิดของสีที่มีอยู่ในน้ำทิ้ง ในวิธีการต่างๆ ที่อยู่ด้วยกันนี้ สามารถใช้สีที่สุดวิธีหนึ่งได้แก่การออกซิเดชันรีดักชันโดยสารเคมี คือการนำบัดสีน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน โดยใช้เพนตันเรอเจนต์ประกอบด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ และไอโอดินของเหลว เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นวิธีที่มีผลกระทบจากสารเคมีต่อกล้ามเนื้อยกเว็บวิธีการนำบัดทางเคมีอีน ๆ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกกระทำด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ซึ่งไม่ตกล้างในน้ำโดยสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียถูกออกซิไดช์ในสภาพกรดที่มีไอโอดินของเหลวคลายอยู่ การแยกเอา

ไอออนของเหล็กที่ละลายอยู่ในน้ำสภาพเป็นกรดทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อกองเมื่อสารละลายน้ำเป็นเบส งานวิจัยนี้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการลดลงของ สี และ COD ในน้ำเสียในขณะเดียว ก็จะตรวจสอบปริมาณสารเคมีต่อกันทั้งนี้ก็เพื่อต้องการปานั้ดสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมระดับหนึ่ง ก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำต่อไป

3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kang และ Hwang (2000) ศึกษาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟนดันเร่อเจนต์ของน้ำได้ดินจากแหล่งทิ้งขยะของเมืองคิมโนประเทศเกาหลีใต้จากการวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัดโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันและการต่อกองโดยสารเคมีฟอนตัน (fenton's reagent) พบว่าการลดลงของค่า COD โดยการต่อกองจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเฟอร์สัลเฟต และค่า pH ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 3-6 แต่ค่า COD จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงอีกเมื่อปริมาณเฟอร์สัลเฟตมากกว่า 500 mg/L

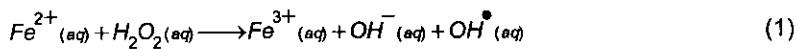
Sureyya และคณะ (2004) ศึกษาการบานั้ดน้ำเสียโดยใช้ปฏิกิริยาเฟนดัน งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาถึงความเข้มข้นของ FeSO_4 และ H_2O_2 , pH และ อุณหภูมิสูงสุดที่ให้การบานั้ดได้ดี จากการทดลองพบว่าในการบานั้ดน้ำเสีย reactive Black 5 ความเข้มข้น 100 mg/L สามารถบานั้ดที่ดีที่สุดคือ pH 3 อุณหภูมิ 40 °C ใช้ FeSO_4 เข้มข้น 100 mg/L, H_2O_2 เข้มข้น 400 mg/L ตามลำดับ สามารถบานั้ด COD ได้ 71% และบานั้ดสีได้ถึง 99% ส่วนน้ำเสียสี reactive Black 5 ความเข้มข้น 200 mg/L สามารถบานั้ดที่ดีที่สุดคือ pH 3 อุณหภูมิ 40 °C ใช้ FeSO_4 225 mg/L, H_2O_2 1000 mg/L สามารถบานั้ด COD ได้ 84% และบานั้ดสีได้มากกว่า 99% ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ ที่ใช้บานั้นน้ำเสียที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน 2 ค่า

N. Azbar และคณะ (2004) ศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงหลายกระบวนการกับการบานั้ดด้วยปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 และ FeSO_4 เพื่อลดค่า COD และ สี จากน้ำเสียที่มีสารโพลีเอสเตอร์และไฟเบอร์ที่ส่วนประกอบของสีอะซีเตท พบว่าเมื่อใช้สารเคมีอย่างเดียวแล้ว FeSO_4 จะให้ประสิทธิภาพในการลด COD และสีได้ 60% และ 49% ตามลำดับ pH และ FeSO_4 ที่เหมาะสมคือ 8.5 และ 350 mg/L กระบวนการเฟนดัน ลด COD และสีได้ 96% และ 94% ตามลำดับ pH, H_2O_2 และ FeSO_4 ที่เหมาะสมคือ 5, 300 mg/L และ 500 mg/L ตามลำดับ การใช้โอโซนสามารถลดค่า COD และสีได้ 92% และ 90% ตามลำดับ การใช้ O_3 / UV จะให้การลดลงของค่า COD และสีได้ 94% และ 93% ตามลำดับ การใช้ $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ สามารถลดค่า COD และสีได้ 90% และ 85% ตามลำดับ และการใช้ $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ร่วมกันนั้นจะให้การลดลงของ COD และ สีได้ถึง 99% และ 96% ตามลำดับ ดังนั้นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงจะทำให้ค่า COD และสีลดลงมากกว่า 85% ในเรื่องของค่าใช้จ่ายในการดำเนินการนั้น กระบวนการที่ใช้ โอโซน ($5.28\$/\text{m}^3$) และ UV($1.1\$/\text{m}^3$ ไม่รวม UV lamp และค่าแรง) นั้นจะมีค่าใช้จ่ายแพงกว่าการใช้กระบวนการเฟนดัน ($0.23 \text{ US\$}/\text{m}^3$) ซึ่งเป็นตัวเลือกที่ดีที่ให้การลดลงของ COD และสีมากกว่า 90 %

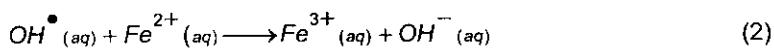
A. Lopez and J. Kiwi (2001) ศึกษาประสิทธิภาพการลดสีและการย้อมสีของสารละลายนazo dye (Orange II) โดยการใช้ Nafion-Fe (1.78%) membrane ใน photoreactor โดยใช้ 3 ความเข้มข้น ที่อัตราส่วนระหว่าง azo dye (Orange II): H_2O_2 เป็น 0.032 : 1 พบว่าที่ความเข้มข้นต่ำสุดคือ Orange II 0.16 mM : H_2O_2 5 mM ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาด้วยแสงที่ 36 วัตต์, pH เท่ากับ 3 เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและในที่มีดีอิก 20 ชั่วโมง จะทำให้ค่าเบอร์เช็นต์การลดลงของค่า TOC มีค่าสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นอื่น ๆ

4. กลไกของปฏิกิริยาเฟนตัน

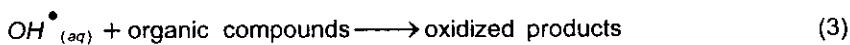
ปฏิกิริยาเฟนตัน คือปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายน้ำโดยเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับไอออนของเฟอรัส ซึ่งก่อให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals) ดังนี้ (www.lenntech.com and Waling et al. 1975)



ปฏิกิริยาต่อมาก็คือ อนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับไอออนของเฟอรัส (Fe^{2+}) แล้วให้ไอออนของเฟอริก (Fe^{3+}) ดังนี้



หรือในเวลาเดียวกันอนุมูล ไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับสารละลายน้ำดังนี้



ผลิตภัณฑ์จากการออกซิเดชันที่ต้องการอย่างยิ่งในการบ้าน้ำด้วยเสีย คือคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะหมายถึงสารอินทรีย์ได้ถูกเปลี่ยนรูปจนหมดสภาพการเป็นพิษ นอกจากนี้ปริมาณของค่า COD ก็จะหมดไปเมื่อปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนได้แปรสภาพไปเป็นก๊าซcarbonไดออกไซด์จนหมด

5. การทดลอง

5.1 สารเคมี

ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 30 wt% (Reagent grade, AJAX) , เฟอรัสชัลเฟตไฮเปตเต้ไฮเครต ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)(AR grade, UNIVAR), แคลเซียมออกไซด์(CaO) (Lab grade, UNILAB) และ กรดชัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4 96%, AJAX) นำสารเคมีเหล่านี้มาใช้โดยไม่ผ่านการทำรีสุทธ์ ข้าว น้ำเสียจากโรงงานอบไม้ย่างพาราและจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานรัตภูมิพาราภูด อ่าเภอรัตภูมิ จังหวัดสระบุรี และจากโรงงาน S-PAC อ่าเภอหาดใหญ่ จังหวัดสระบุรี น้ำเสียจากโรงงานอบไม้ย่างพาราเก็บจากบ่อเก็บน้ำยารักษาน้ำที่มีขนาด 20,000 ลูกบาศก์เมตร และใช้งานมาเป็นเวลา 1 เดือน สำหรับน้ำเสียจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษเก็บจากบ่อผึ้งซึ่งเป็นบ่อสุดท้ายหลังการบ้าน้ำด้วย

5.2 วิธีการทดลอง

เนื่องจากน้ำทึบจากห้องสองแหล่งมีภาวะของ COD ต่างกันประมาณ 4 เท่า ข้อมูลภาวะ COD และอีกชุดของน้ำทึบก่อนการบ้าน้ำแสดงไว้ใน Table 1 และ Figure 1 สำหรับสภาวะการทดลองสำหรับน้ำทึบจากโรงงานอบไม้ย่างพาราจะดำเนินการเหมือนกับวิธีการของลือพงศ์ และคณะ (2547) ส่วนน้ำทึบจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษจะแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุด โดยชุดแรก (ratio 1) จะใช้สภาวะเดียวกับสภาวะที่ใช้กับน้ำทึบจากโรงงานอบไม้ย่างพารา ซึ่งสภาวะการทดลองข้างต้นได้ใช้ค่าความเข้มข้นของ $FeSO_4$ ในน้ำเสียเท่ากับ 2.25×10^{-3} mole/L ส่วนชุดที่ 2 (ratio 2) จะเพิ่มสารเฟนตันเรอเจนต์เป็น 4 เท่าของการทดลองชุดแรก (ซึ่งสภาวะการทดลองชุดนี้ได้ใช้ค่าความเข้มข้นของ $FeSO_4$ ในน้ำเสียเท่ากับ 8.99×10^{-3} mole/L) Figure 2 แสดงลักษณะของระบบ

การนำบัดน้ำเสียจำลองขนาดถัง 20 ลิตร จำนวน 2 ถังต่อกันแบบอนุกรม มีเป้าหมายที่สามารถปรับความเร็วรอบได้

การวิเคราะห์ค่า COD pH และปริมาณไฮอนต์ต่างๆ ใช้วิธีการมาตรฐานต่อไปนี้ COD ใช้วิธี Open Reflux Method pH ใช้วิธี Glass Electrode (Hanna, HI221 Bench Top Model) ปริมาณของแคลเซียมใช้วิธี EDTA Titrimetric Method ปริมาณของชัลเฟต์ใช้วิธี Turbidimetric Method ปริมาณของเหล็กใช้วิธี Phenanthroline Method และปริมาณโนรอนใช้วิธี ICP OES 4300DV PERKIN ELMER USA. (Greenberg *et al.*, 1985) สำหรับปริมาณของสารแขวนลอยและสีไม่ได้วิเคราะห์เนื่องจากตะกอนที่ได้เป็นตะกอนหนัก โดยที่สารละลายนหลังจากการตกรตะกอนจะมีลักษณะใสปราศจากสารแขวนลอย ส่วนความแตกต่างของสีในขันตอนต่างๆ ในระหว่างการนำบัดมีความซัดเจนทำให้ไม่จำเป็นที่จะต้องใช้สเกลของสีในการตรวจสอบ

Table 1 Characters of wastewaters before treatment

	COD	pH	Color
โรงงานอับไม้ยางพารา	720	8.7	deep dark brown
โรงงานผลิตกล่องกระดาษ	2960	5.0	purple pink

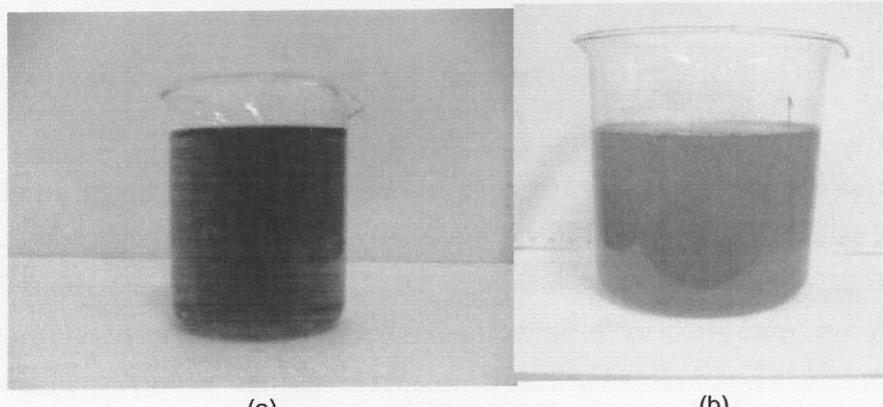


Figure 1 Colors of wastewaters before treatment (a) Rubber wood factory (b) Packaging factory

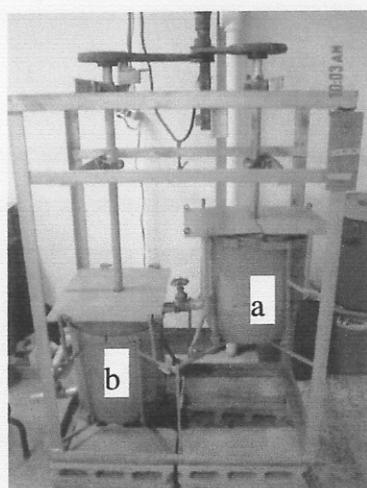


Figure 2 Scheme of the fenton and precipitation reactors: (a) Fenton reactor, (b) precipitation reactor.

5. ผลการทดลอง

5.1 การศึกษาปริมาณ สี สารแขวนลอย COD และ pH

จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ใช้กรดซัลฟิริกในปริมาณเล็กน้อยปรับ pH อยู่ในช่วง 2.3-3.3 โดยใช้กรดซัลฟิริกเข้มข้น (96%) พบร้าเมื่อเดิมกรดลงไปสีของน้ำเสียจะเปลี่ยนไป จากเดิมทันทีโดยจะมีสีน้ำตาลอ่อนอมเหลืองสำหรับกรณีน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ยางพารา และเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดงสำหรับโรงงานผลิตกล่องกระดาษ ดังแสดงไว้ใน Figure 3

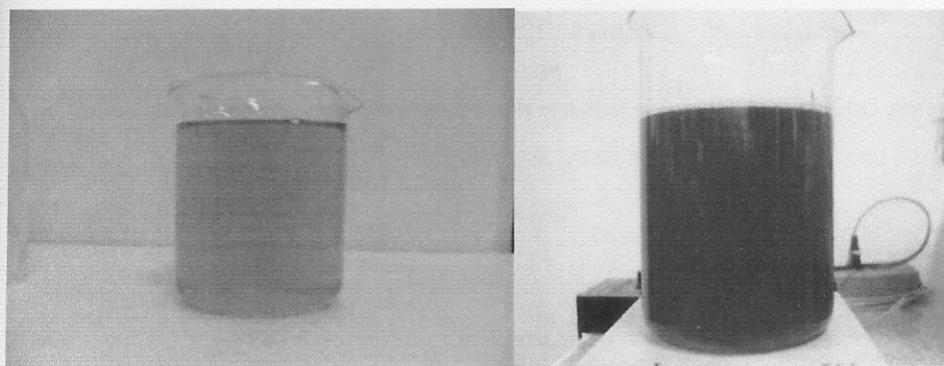


Figure 3 Colors of wastewaters before and after acidify with sulfuric acid (a) Rubber wood factory (b) Packaging factory

เมื่อพิจารณาค่า COD และเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD แล้วพบว่าปริมาณรีเอเจนต์ที่ใช้เพียงพอที่จะลดค่า COD หลังจากเกิดปฏิกิริยา芬น์ดันโดยเฉพาะกรณีของน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ยางพารา โดยที่เปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD จะเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ 15 เปอร์เซ็นต์ และ 47% สำหรับน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ยางพารา น้ำเสียจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษที่ใช้ปริมาณ芬น์ดันรีเอเจนต์เท่ากันกับ芬น์ดันรีเอเจนต์ของน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ยางพารา (ratio 1) และน้ำเสียจากโรงงานผลิตกล่องกระดาษที่ใช้ปริมาณ芬น์ดันรีเอเจนต์เป็น 4 เท่าของ芬น์ดันรีเอเจนต์ของน้ำเสียจากโรงงานอบไม้ยางพารา (ratio 2) ตามลำดับ Table 2 แสดงค่าของ COD ในขั้นตอนต่างๆ ดังแต่สภาวะเริ่มต้นจนถึงขั้นตอนการตกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์ Figure 4 และ Figure 5 เปรียบเทียบปริมาณการลดลงและเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่า COD ในขั้นตอนต่างๆ ของการบำบัด

Table 2 CODs of wastewaters before and after treatments by Fenton reagents and CaO precipitation: comparison between wastewater from rubber wood factory, packaging factory (ratio 1) and packaging factory (ratio 2)

	COD (mg/L)		
	Initial	after fenton reaction (%)	after precipitation with CaO (%)
Rubber wood factory	720	80 (90%)	0 (100%)
Packaging factory, ratio 1	2960	2874 (3%)	2159 (15%)
Packaging factory, ratio 2	2960	2808(5%)	1568(47%)

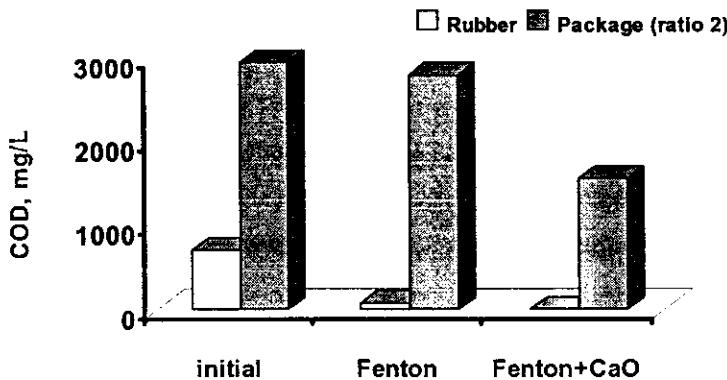


Figure 4 Decreasing of COD by Fenton reaction combination with CaO precipitation: comparison between wastewater from rubber wood factory and packaging factory (ratio 2)

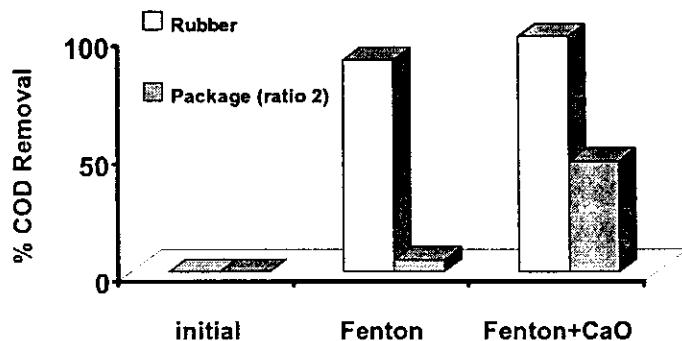
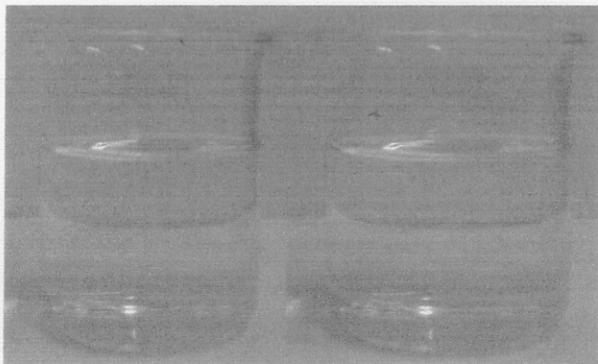


Figure 5 Per cent removal of COD by Fenton reaction combination with CaO precipitation: comparison between wastewater from rubber wood factory and packaging factory (ratio 2)

พิจารณาถึงสีที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเฟนตัน พนวณ้ำเสียเดิมมีสีดำคล้ำไม่มีตะกอนหลังจากเติมกรดซัลฟิวริกแล้วจะมีการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลเหลืองทันทีดังแสดงใน Figure 1 ข้างต้น เมื่อต้มไข่โดยเจนเพอร์ออกไซด์และเพอร์ซัลเฟตลงไว้แล้วจะเกิดสีที่เข้มขึ้นอีกเล็กน้อยและจะ渐渐เมือปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง ดังแสดงใน Figure 6(a), 6(c) และ 6(e) ในการนำบัดขันต่อไปคือการเติมแคลเซียมออกไซด์เพื่อปรับ pH และตกลตะกอนไอก้อนต่างๆแล้วกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อหยุดกวนผสมเพื่อให้เกิดการตกตะกอน แล้วจึงกรองแยกตะกอนออกจากไอก้อนแล้วลากายที่ใส่ไม่มีสีดังแสดงใน Figure 6(b), 6(d) และ 6(f)



6(a)

Fenton reaction

6(b)

Fenton + CaO precipitation



6(c)

Fenton reaction

6(d)

Fenton + CaO precipitation



6(e)

Fenton reaction

6(f)

Fenton + CaO precipitation

Figure 6 Colors of wastewaters after treatment with fenton reagent and after precipitation with CaO : 6(a), 6(b) represented wastewater from rubber wood factory, 6(c),6(d) represented wastewater from Packaging factory ratio 1 and 6(e),6(f) represented wastewater from packaging factory ratio 2

ฝ่ายนอสมุด
คุณหนูปิงหงส์ อรรถมกรชัยวัฒนา

เมื่อพิจารณาค่า pH จากน้ำเสียและน้ำเสียที่บำบัดด้วยเฟนตันรีเอเจนต์ พนวาน้ำเสียของโรงงานอบไม้ยางพารา มีค่า pH เริ่มต้นประมาณ 8 เมื่อปรับด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วจะได้ประมาณ 2.5 หลังเกิดปฏิกิริยาเฟนตันค่า pH มีค่าประมาณ 2.5 และเมื่อเติมแคลเซียมออกไซด์ จะทำให้ค่า pH ปรับสูงขึ้นเท่ากับ 6-7 ส่วนน้ำเสียของโรงงานอบไม้ยางพารา มีค่า pH เริ่มต้นประมาณ 4.5 เมื่อปรับด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วจะได้ประมาณ 3.1 หลังเกิดปฏิกิริยาเฟนตันค่า pH มีค่าประมาณ 2.6 และเมื่อเติมแคลเซียมออกไซด์ จะทำให้ค่า pH ปรับสูงขึ้นเท่ากับ 4.5-8.5 แสดงไว้ใน Table 3 และ Figure 7 (ควบคุมปริมาณของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ปรับค่า pH ในแต่ละการทดลองให้มีค่าเท่ากัน ทำให้ค่า pH หลังการปรับในแต่ละการทดลองมีค่าไม่เท่ากัน)

Table 3 pH of wastewaters before and after treatment

	ค่า pH			
	initial	H ₂ SO ₄ pH adjustment	Fenton reaction	Fenton Reaction+ CaO
Rubber wood factory	8.3	2.6	2.4	6.8
Packaging factory, ratio 1	4.4	3.1	2.6	4.45
Packaging factory, ratio 2	4.4	3.2	2.8	8.52

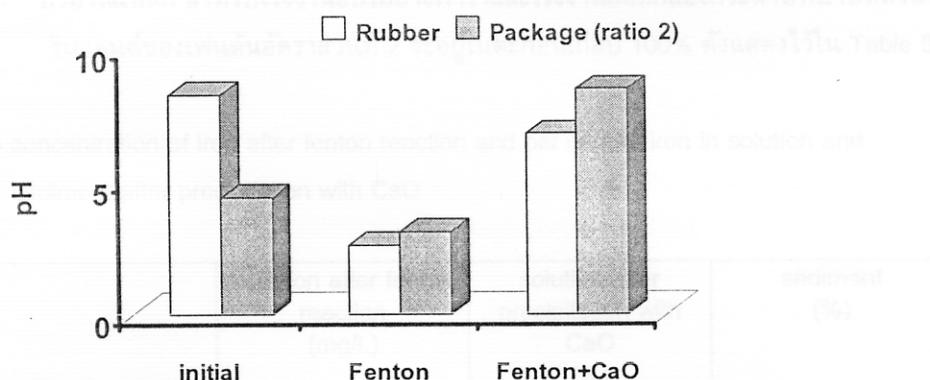


Figure 7 Change of pH by Fenton reaction combination with CaO precipitation:

Comparison between wastewater from rubber wood factory and packaging factory (ratio 2)

6.2 การศึกษาปริมาณสารตกค้างในสารละลายน้ำและตะกอน

การนำน้ำดันน้ำเสียทางเคมีนั้นมีสารเคมีตกค้างอยู่ในน้ำ และตะกอนหลังจากการนำน้ำดันน้ำเสียทางเคมีนี้จะศึกษาปริมาณของ ชัลเฟต เหล็ก แคลเซียม ซึ่งเป็นรีเอเจนต์ในการทำปฏิกิริยา และวิเคราะห์ธาตุโดยอนซึ่งเป็นสารที่ใช้เป็นสารรักษาเนื้อไม้ย่างพาราในกรณีโรงงานอบไม้ย่างพารา

1. ปริมาณชัลเฟต ซึ่งจะเห็นว่าในการนำน้ำดันขึ้นสุดท้าย ชัลเฟตจะยังคงอยู่ในสารละลายน้ำเป็นส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 70 - 99% ดังแสดงไว้ใน Table 4

Table 4 concentration of sulfate after Fenton reaction and per cent of sulfate in solution and sediment after precipitation with CaO

	Solution after fenton reaction (mg/L)	solution after precipitation with CaO (%)	sediment (%)
Rubber wood factory	790	98.8	1.2
Packaging factory, ratio 1	528	67	33
Packaging factory, ratio 2	786	87	13

2. ปริมาณเหล็ก สำหรับโรงงานอบไม้ย่างพาราและโรงงานผลิตกล่องกระดาษที่นำน้ำดันด้วยรีเอเจนต์ของเฟนตันอัตราส่วนที่ 2 จะอยู่ในตะกอนเกือบ 100% ดังแสดงไว้ใน Table 5

Table 5 concentration of iron after fenton reaction and per cent of iron in solution and sediment after precipitation with CaO

	Solution after fenton reaction (mg/L)	solution after precipitation with CaO (%)	sediment (%)
Rubber wood factory	115	0.6	99.4
Packaging factory, ratio 1	123	15.0	85.0
Packaging factory, ratio 2	428	0.1	99.9

3. ปริมาณแคลเซียม แคลเซียมจะมีอยู่ในสารละลายนเป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงไว้ใน Table 6

Table 6 concentration of calcium after fenton reaction and per cent of calcium in solution and sediment after precipitation with CaO

	Solution after fenton reaction (mg/L)	solution after precipitation with CaO %	sediment %
Rubber wood factory	410	98%	2
Packaging factory, ratio 1	410	88%	12
Packaging factory, ratio 2	1643	80%	20

4. ปริมาณบอรอน ในรอนจะมีอยู่ในสารละลายนเป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงไว้ใน Table 7

Table 7 concentration of boron after fenton reaction and per cent of boron in solution and sediment after precipitation with CaO

	Solution after fenton reaction (mg/L)	Solution after precipitation with CaO (%)	Sediment (%)
Rubber wood factory	509	99.6	0.4

7. สรุปและวิจารณ์

ผลจากการทดลองทั้งหมดแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการใช้เฟนตันในการนำบัด COD และ สี ซึ่งทำ ณ อุณหภูมิห้อง ปรับ pH ของน้ำเสียให้ได้ 2.5 – 3.3 เพราะเป็นช่วงที่เกิดปฏิกิริยา เฟนตันได้ดีโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น และใช้เฟนตันเรอเจนต์ (ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ และเพอร์ซัลเฟต) ในปริมาณน้อย โดยใช้ความเข้มข้นของเพอร์ซัลเฟตเท่ากับ 2.25 มิลลิโมลต่อ ลิตรสำหรับน้ำทึบที่มีค่า COD เท่ากับ 700 มิลลิกรัมต่อลิตร

การลดปริมาณของค่า COD สามารถทำได้ ถึง 88.92-100 % สีของสารละลายนไม่มีสี มี pH ประมาณ 7 แต่ถ้าใช้กรดตามยังมีสารตกค้างอยู่ในสารละลายนมากกว่าในตะกอน โดยที่ซัลเฟต ไอออนจะมีอยู่ในสารละลายน มีความเข้มข้นประมาณ 800 mg/L หรือเป็นประมาณมากกว่า 90 % ของปริมาณซัลเฟตทั้งหมดในระบบ (น้อยกว่า 10% อยู่ในตะกอน) โดยซัลเฟตส่วนใหญ่จะมาจากการดักลิฟิวริกที่ใช้สำหรับปรับสภาพ pH

สารแขวนลอยและสี เนื่องจากตะกอนที่เกิดขึ้นในการนำบัดขึ้นสุดท้ายจะเป็นตะกอนหนักและสารละลายนหลังการตกร่องจะมีลักษณะใส ทำให้ระดับความเข้มข้นของสีและปริมาณสารแขวนลอยมีค่าต่ำมาก และปัญหาที่จะต้องคำนึงถึงคือปริมาณของไอออนตกค้างหลังการนำบัด ซึ่งได้ผลจากการวิเคราะห์ดังนี้

สำหรับแคลเซียมซึ่งมีความเข้มข้นในช่วง 150- 650 mg/L เป็นประมาณมากกว่า 90 % ของปริมาณแคลเซียมทั้งหมดในระบบ (น้อยกว่า 10% อยู่ในตะกอน) โดยที่ปริมาณของแคลเซียม

ห้องทดลองจากแคลเซียมออกไซด์

เหล็กที่ตอกค้างหลังการบ้าบัดส่วนใหญ่จะตกตะกอนมากกว่า 90% โดยที่ปริมาณของเหล็กห้องทดลองจาก FeSO_4 ซึ่งเป็นเฟนตันรีเอเจนต์

* ใบอนชีงเดิมเป็นสารที่ใช้ในการทดสอบน้ำอบไม้ย่างนั้นจะยังคงตอกค้างอยู่ในสารละลายน้ำหลังจาก การตอกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์เกือบ 100%

การใช้ปฏิกิริยาเฟนตันและแคลเซียมออกไซด์ในการลดสีและ COD ของโรงงานอบไม้ย่างพารามีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากใช้ปริมาณของสารเคมีเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ กรณีของโรงงานผลิตกล่องกระดาษ นอกจากนี้ลักษณะของน้ำทึบหลังการบ้าบัดจากโรงงานอบไม้ย่างพารายังมีลักษณะใสสะอาด มีค่า COD เท่ากับศูนย์ และมีความเป็นไปได้ที่จะนำกลับมาใช้เป็นสารรักษาสภาพเนื้อไม้ได้ใหม่ เนื่องจากยังมีปริมาณของสารประกอบใบอนในระดับสูงและสารละลายน้ำหลังการบ้าบัดขึ้นสุดท้ายมีลักษณะใสสะอาด ค่าใช้จ่ายโดยรวมของการบ้าบัดมีค่าเท่ากับ 60 บาทต่อน้ำ 1 ลูกบาศก์เมตร โดยที่ค่าใช้จ่ายส่วนใหญ่เป็นของไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์และของกรดซัลฟิวริก สำหรับกรณีของการใช้ปฏิกิริยาเฟนตันและแคลเซียมออกไซด์ในการลดสีและ COD ของโรงงานผลิตกล่องกระดาษจะให้ผลไม่คุ้มค่าเนื่องจากจะสิ้นเปลืองปริมาณของสารเคมี ส่งผลให้มีไออกอนต่างๆตอกค้างอยู่ในน้ำทึบหลังการบ้าบัดต่อน้ำข้างสูง และค่า COD ของน้ำทึบหลังการบ้าบัดก็ยังคงมีปริมาณสูงอยู่แม้จะมีลักษณะใสไม่มีสีก็ตาม

จากการบ้าบัดน้ำทึบของโรงงาน 2 ประเภทจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเฟนตันสามารถบ้าบัดน้ำทึบที่มีแหล่งมาจากสารประกอบจากธรรมชาติในที่นี้คือสารประกอบประเทกโนลิกนินและฟีโนลิกจากต้นไม้ได้ดี ในขณะที่แหล่งน้ำทึบที่มีต้นตอมาจากสารสังเคราะห์ที่มีโครงสร้างไม่เกิดขึ้นซ้อนกัน เช่น ไมเลกูลของสีสังเคราะห์ การใช้ปฏิกิริยาเฟนตันจะไม่ได้ผลเหมือนการบ้าบัดน้ำทึบที่มีต้นตอจากสารประกอบในธรรมชาติ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินจากทุนสนับสนุนการวิจัย จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547 ขอขอบคุณภาควิชากรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในการเอื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์ต่างๆ

บรรณานุกรม

ภาวี ศรีภูลิกิต, 2001. หลักการย้อมสีงทอง.colourway, Vol33, March – April,p.14-17.

พรรณนิภา มาลانيตย์ .2002. ไม้ย่างพารา. วารสาร Woodshere. Vol 1. No 1. June-August, p.2.

พรรณนิภา มาลانيตย์. 2002. Wood decoration ตอนรักษาเนื้อไม้.woodshere vol 2. No 2. September-November, p.7.

ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ จิราวรรณ ศรีโภน และ จรัญ บุญกาญจน์. 2547. การบ้าบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบฟีโนลิกด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตอกตะกอนด้วยแคลเซียมออกไซด์. สงขลานครินทร์ วทท. (กำลังอยู่ระหว่างดำเนินการพิมพ์)

- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K. 2004. Comparison of various advanced oxidation Processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*.55: 35-43.
- Greenberg, A.E., Trussell, R.R., Clesceri, L. and Fransson, M.A.H. 1985. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 6th ed. American Public Health Assoc., Washington D.C.
- Lopez, A. and Kiwi, J., 2001. Modeling the performance of an Innovative Membrane-Based Reactor. Abatement of azo dye (Orange II) up to Biocompatibility. *Ind. Eng. Chem. Res*. 40: 1854-1858.
- Kang Yun Whan and Hwang Kyung- Yub, 2000. Effects of reaction condition on the oxidation efficiency in the fenton process. *Wat.Res*, 34(10): 2786-2790.
- Sureyya Meric, Deniz Kaptan and Tugba Olmez, 2004. Color and COD removal from Wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*.54: 435-441.
- Walling C.1975.Fenton's reagent revisited. *Acc.Chem.Res*, 8: 125-131.
- <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/industrialchem/inorganic/BORAX%20DECAHYDRATE.htm> Accessed Sep 28, 2004.
- <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/industrialchem/inorganic/BORIC%20ACID.htm>, Accessed Sep 28, 2004.
- <http://www.lenntech.com/Fenton-reaction.htm>, Accessed Sep 28, 2004.
- [http://www.scandasia.com/oldscandasia/Oldse02/ Malaysiatofight.php](http://www.scandasia.com/oldscandasia/Oldse02/Malaysiatofight.php), Accessed Sep 28, 2004.