

สภาวะ pH ที่เหมาะสมของบ่อไร้อากาศในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น

Optimum pH of Anaerobic Pond in Latex Industry

Wastewater Treatment



สุพัตรา เฉลียวพงศ์

Supattra Chaleowpong

๐

เลขหมู่	TD755	ก/3	2570	๑.2
Order Key	28959			
Bib Key	136729			
1.9.ค.ค. 2543				

วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

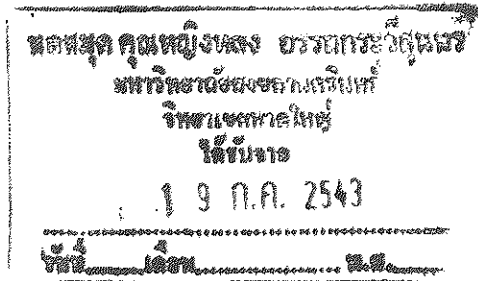
Master of Engineering Thesis in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2540

ชื่อวิทยานิพนธ์ สภาวะ pH ที่เหมาะสมของบ่อไร้อากาศในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงาน
น้ำยางขี้

ผู้เขียน นางสาวสุพัตรา เฉลียววงศ์
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2540



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาระบบบัพเฟอร์และปริมาณที่เหมาะสมของสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการปรับ pH ของน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางขี้ซึ่งมีความเป็นกรดสูง ได้เลือกศึกษาต่าง 3 ชนิด ได้แก่ Na_2CO_3 , NaOH และ Ca(OH)_2 ทำการทดลองแบบที่ละงวดในถังหมักที่มีขนาดความจุ 25 ลิตร ปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 7.2 - 7.6 โดยใช้เวลาในการบำบัด 20 วัน ผลการวิจัยพบว่าปริมาณต่าง Na_2CO_3 , NaOH และ Ca(OH)_2 เฉลี่ยที่ใช้ปรับ pH 1 หน่วยมีค่าเท่ากับ 3.9, 7.5 และ 4.2 มิลลิโมลต่อลิตรน้ำเสีย ตามลำดับ น้ำเสียที่มี pH เริ่มต้น 3.7 และเมื่อปรับ pH แล้วจะมีประสิทธิภาพการลดค่าความสกปรกได้ดีกว่าเมื่อไม่ปรับ pH สำหรับน้ำเสียที่มี pH เริ่มต้น 4.9 ประสิทธิภาพในการลดค่าความสกปรกของน้ำเสียที่ปรับ pH และไม่ปรับ pH จะใกล้เคียงกันโดยมีค่าเฉลี่ย 94.09 %COD และ 97.89 %BOD₅ ผลการศึกษา pH เริ่มต้นที่เหมาะสมของบ่อไร้อากาศ ศึกษาที่ pH 7.2, 7.6 และ 8.0 พบว่าเมื่อใช้ Na_2CO_3 เป็นตัวปรับ pH ที่เหมาะสมเท่ากับ 7.2 มีประสิทธิภาพการบำบัดเท่ากับ 85.55 % COD และ 92.20 % BOD₅ เมื่อใช้ NaOH ในการปรับ pH พบว่า pH 7.6 เป็น pH เริ่มต้นที่เหมาะสม ให้ประสิทธิภาพการบำบัดเท่ากับ 87.68 % COD และ 89.55 % BOD₅ และสุดท้าย pH ที่เหมาะสมในการใช้ Ca(OH)_2 ในการปรับ pH อยู่ที่ pH 7.6 มีประสิทธิภาพการบำบัดเท่ากับ 75.62 % COD และ 77.76 % BOD₅ ผลการศึกษาระบบบัพเฟอร์ในน้ำเสียก่อนเข้าบ่อไร้อากาศ พบว่า สารละลายบัพเฟอร์ที่มีความสำคัญคือ คาร์บอนไดออกไซด์ กรดระเหย และฟอสเฟต แบบจำลองสมดุลของค่าสภาพต่างจากการวิจัยแสดงได้เป็น

$$[Alk] = \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_p - [H^+]$$

ปริมาณที่ต้องการในการปรับ pH น้ำเสีย 1 หน่วยคำนวณจากสมการความจุบัฟเฟอร์ มีค่าเท่ากับ 7.57×10^3 กรัมสมมูลต่อลิตรน้ำเสีย ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 7.83×10^3 กรัมสมมูลต่อลิตรน้ำเสีย

Thesis Title Optimum pH of Anaerobic Pond in Latex Industry Wastewater
 Treatment
Author Miss Supattra Chaleowpong
Major Program Chemical Engineering
Academic Year 1997

Abstract

This research was to study buffer system and the suitable amount of alkali material used in adjusting the pH of wastewater from latex industry which, in general, has high acidity. The selected alkali materials, Na_2CO_3 , NaOH and Ca(OH)_2 were used in this experiment. The experiments were performed in a batch reactor of the volume of 25 liters. The pH was adjusted in the range 7.2 - 7.6. The batch cycle was 20 days. The experimental results shown that the average amount of alkali materials Na_2CO_3 , NaOH and Ca(OH)_2 used for increasing 1 unit of pH were 3.9, 7.5 and 4.2 millimole / liter of wastewater, respectively. The wastewater with original pH 3.7 has high efficiency in decreasing COD and BOD_6 when its pH was adjusted. It was no different for COD and BOD_6 treatment of wastewater which has original pH 4.9 whether its pH was adjusted or not. The average treatment efficiency was 94.09 %COD and 97.89 % BOD_6 . When Na_2CO_3 , NaOH and Ca(OH)_2 were used to adjust the pH of wastewater to 7.2, 7.6 and 8.0 for the anaerobic treatment, the results shown that they gave the treatment efficiency of 85.55 %COD and 92.20 % BOD_6 at pH 7.2, 87.68 %COD, 89.55 % BOD_6 at pH 7.6 and 75.62 %COD, 77.76 % BOD_6 at pH 7.6, respectively. The results from the study of buffer system shown that the solution contained carbondioxide, volatile acid and phosphate had strong buffering capacity. The equilibrium model of alkalinity from this study was

$$[Alk] = \frac{K_H K_{c1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{c2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_p - [H^+]$$

The calculated amount of base in gram equivalent per liter of wastewater required for 1 unit pH adjustment was 7.57×10^{-3} which was agreed with the experimental value of 7.83×10^{-3}

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยความกรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และ
แก้ไขข้อบกพร่องของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กัลยา ศรีสุวรรณ ประธานกรรมการที่
ปรึกษาและ ดร. วีระศักดิ์ ทองลิ้มปี กรรมการที่ปรึกษาร่วม ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณมา
ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรัญ หันพงศ์กิตติกุล และดร. อุดมผล
พีชนิไพบูลย์ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาสละเวลาในการสอบ เสนอแนะ
และแก้ไขข้อบกพร่อง ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ ถูกต้องยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบริษัทไทยฮั้วยางพารา จำกัด และ บริษัทเซาท์แลนด์รีเบอรั จำกัด
ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสีย

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้ทุนอุดหนุนการทำวิจัย เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรม
เคมี เจ้าหน้าที่ฝ่ายยานพาหนะคณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวก
สะดวก และพี่ๆเพื่อนๆน้องๆนักศึกษาปริญญาโททุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือด้วยดี

ท้ายสุดขอขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่ชาย ที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจ
ที่สำคัญตลอดมา

สุพัตรา เฉลียวพงศ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการตารางผนวก	(12)
รายการภาพประกอบ	(13)
รายการภาพประกอบผนวก	(15)
ตัวย่อและสัญลักษณ์	(16)
บทที่	
1. บทนำ	1
บทนำต้นเรื่อง	1
การตรวจเอกสาร	2
วัตถุประสงค์การวิจัย	23
ขอบเขตการวิจัย	23
2. วิธีการวิจัย	24
วัสดุ	24
อุปกรณ์	24
วิธีดำเนินการวิจัย	25
ศึกษาลักษณะสมบัติน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น	25
สภาวะที่เหมาะสมของบ่อไร้อากาศในการบำบัดน้ำเสียจาก	26
โรงงานน้ำยางชั้น	
การพัฒนาแบบจำลองสมดุลเพื่อใช้กับน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น	27
3. ผลการวิจัย	29
ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของน้ำเสีย	29

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
เปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการบำบัดแบบไร้อากาศ	32
pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศ	46
pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ Na_2CO_3	46
pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ NaOH	53
pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ Ca(OH)_2	60
การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์	67
ระบบบำบัดน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น	69
การตรวจสอบแบบจำลองของ Frederick และ Makram (1980)	70
ความเป็นไปได้ในการนำแบบจำลองสมดุมาใช้อธิบายสภาพน้ำเสีย	75
การปรับปรุงแบบจำลองเพื่อสะดวกในการใช้งาน	77
การทำนายปริมาณต่างที่เติมในน้ำเสียเพื่อปรับ pH	82
4. บทวิจารณ์	84
ระบบบำบัดน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น	84
สภาวะที่เหมาะสมของการบำบัดแบบไร้อากาศ	84
ผลการเปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการบำบัดแบบ ไร้อากาศ	85
ผลการศึกษา pH เริ่มต้นในการบำบัดแบบไร้อากาศ	86
การใช้แบบจำลองสมดุอธิบายระบบบำบัดน้ำเสีย	86
5. สรุปและข้อเสนอแนะ	88
บรรณานุกรม	90
ภาคผนวก	94
ประวัติผู้เขียน	120

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
1. ส่วนประกอบของน้ำยางสด	3
2. สมดุลกรด - เบสที่เกิดขึ้นในการบำบัดแบบไร้อากาศ	21
3. ลักษณะสมบัติน้ำเสียโรงงานจากแหล่งต่างๆ	31
4. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 1	33
5. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 2	33
6. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ ของน้ำเสียชุดที่ 1	34
7. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ ของน้ำเสียชุดที่ 2	34
8. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 1	35
9. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 2	36
10. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 1	37
11. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 2	37
12. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 1	39
13. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 2	39
14. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Na ₂ CO ₃ ปรับ pH	47
15. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ ของน้ำเสียที่ใช้ Na ₂ CO ₃ ปรับ pH	47
16. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Na ₂ CO ₃ ปรับ pH	49
17. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Na ₂ CO ₃ ปรับ pH	49
18. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Na ₂ CO ₃ ปรับ pH	51
19. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	53
20. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	54
21. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	54
22. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	55
23. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	55
24. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH) ₂ ปรับ pH	60

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
25. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ ของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH) ₂ ปรับ pH	61
26. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH) ₂ ปรับ pH	61
27. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH) ₂ ปรับ pH	62
28. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH) ₂ ปรับ pH	62
29. ปริมาณสารละลายที่มีอยู่ในน้ำเสียก่อนเข้าป้อไร้อากาศ	69
30. ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	71
31. ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลาย H ₂ CO ₃ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	72
32. ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลายผสมระหว่าง H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ และ NH ₃ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	73
33. ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลายผสมของ H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ NH ₃ และ CH ₃ COOH ที่ความเข้มข้นต่างๆ	74
34. ผลการคำนวณค่าคงที่สมดุล (K)	74
35. ค่าคงที่สมดุลที่ 25 °ซ	75
36. เปรียบเทียบระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลอง	76
37. ค่าสูงสุดและต่ำสุดของแต่ละพจน์ในแบบจำลอง	78
38. pH ที่คำนวณจากแบบจำลองที่ปรับปรุงเทียบกับค่า pH ที่วัดได้	80

รายการตารางผนวก

ตารางผนวก	หน้า
1. ค่าของแข็งแขวนลอยของต่างแต่ละชนิดที่เวลา 5 วัน	102
2. เปอร์เซ็นต์ CaO ในปูนขาวแต่ละชนิด	102
3. น้ำหนักและความเข้มข้นของน้ำยาเคมีที่ใช้กับขนาดของตัวอย่างต่างๆ	105
4. ช่วงของค่า BOD ₅ กับวิธีการเจือจางต่างๆของตัวเอง	109
5. การเลือกปริมาตรตัวอย่างให้เหมาะสม	114

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1. ภาพหน้าตัดตามยาวของถังป็นน้ำยางข้น	5
2. แหล่งที่มาของน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น	6
3. ขั้นตอนการเกิดมีเทน	11
4. ภาพตัดขวางของบ่อไร้อากาศ	13
5. ความสัมพันธ์ทางทฤษฎีระหว่าง CO_2 , pH และความเป็นต่างของบ่อไร้อากาศ	18
6. บ่อดักยางของโรงงานตัวแทน	30
7. ส่วนรับน้ำเสียเข้าบ่อดักเศษยางของโรงงานตัวแทน	30
8. บ่อไร้อากาศของโรงงานตัวแทน	31
9. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 1	40
10. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 2	40
11. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 ของน้ำเสียชุดที่ 1	41
12. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 ของน้ำเสียชุดที่ 2	41
13. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 1	42
14. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 2	42
15. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 1	43
16. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 2	43
17. pH ของน้ำเสียที่เติมต่างแต่ละชนิด	44
18. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 2	45
19. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 2	45
20. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	48
21. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	48
22. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	50
23. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	50

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
24. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	51
25. pH ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH	52
26. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	56
27. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_6 ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	56
28. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	57
29. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	57
30. pH ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	58
31. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH	59
32. ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	63
33. ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_6 ของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	63
34. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	64
35. ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	64
36. pH ของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	65
37. ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH	66

รายการภาพประกอบผนวก

ภาพประกอบผนวก	หน้า
1. กราฟมาตรฐานฟอสเฟตโดยวิธีกรดแอสคอร์บิก	119

ตัวย่อและสัญลักษณ์

- BOD_5 = (biochemical oxygen demand) คือปริมาณออกซิเจนที่แบคทีเรียใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดที่ย่อยสลายได้ ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 20 ± 1 °C เป็นเวลา 5 วัน, มก/ล
- COD = (chemical oxygen demand) คือปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการเพื่อใช้ในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยอาศัยหลักที่ว่า สารอินทรีย์เกือบทั้งหมดสามารถถูกออกซิไดส์โดยตัวเติมออกซิเจนอย่างแรงภายใต้สภาวะที่เป็นกรด, มก/ล
- pH = ค่าลอการิทึมของส่วนกลับของความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนต่อสารละลาย 1 ลิตร
- β = ความจุบัฟเฟอร์ คืออัตราส่วนของกรดแก่หรือด่างแก่ที่เติมลงไปในแต่ละครั้งต่อจำนวน pH ที่เปลี่ยนไป
- K = ค่าคงที่สมดุล, มีหน่วยเป็นความเข้มข้น
- K_a = ค่าคงที่สมดุลของกรดอะซิติก (HAc), mol/L
- K_{c_1} = ค่าคงที่สมดุลของกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3), mol/L
- K_{c_2} = ค่าคงที่สมดุลของไบคาร์บอเนต (HCO_3^-), mol/L
- K_{s_1} = ค่าคงที่สมดุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), mol/L
- K_{s_2} = ค่าคงที่สมดุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์อิออน (HS^-), mol/L
- K_n = ค่าคงที่สมดุลของแอมโมเนีย (NH_3), mol/L
- K_{p_1} = ค่าคงที่สมดุลของกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4), mol/L
- K_{p_2} = ค่าคงที่สมดุลของ $H_2PO_4^-$, mol/L
- K_{p_3} = ค่าคงที่สมดุลของ HPO_4^{2-} , mol/L
- K_w = ค่าคงที่สมดุลของน้ำ, mol/L
- K_H = ค่าคงที่สมดุลของ P_{CO_2} , mol/L atm
- C_c = ความเข้มข้นรวมของ H_2CO_3 , HCO_3^- และ CO_3^{2-} , mol/L
- Ca = ความเข้มข้นของกรดระเหย, mol/L
- C_s = ความเข้มข้นของซัลไฟด์, mol/L

ตัวย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

Cn = ความเข้มข้นของแอมโมเนีย-ไนโตรเจน, mol/L

Cp = ความเข้มข้นของฟอสเฟต, mol/L

C_B = ความเข้มข้นที่ต้องการปรับ pH, กรัมสมมูลต่อลิตร

มก/ล (mg/L) = มิลลิกรัมต่อลิตร

ก/ลบ.ซม. (g/cm³) = กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

mol/L = โมลต่อลิตร

mM = มิลลิโมลาร์

MW = molecular weight น้ำหนักโมเลกุล

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

ประเทศไทยเป็นประเทศที่ผลิตยางธรรมชาติได้มากเป็นอันดับ 1 ของโลก คิดเป็นร้อยละ 33 ของผลผลิตรวมของโลก (วิทยา, 2540) ผลผลิตร้อยละ 90 ของผลผลิตทั้งหมดมาจากทางภาคใต้ อีกประมาณร้อยละ 10 มาจากภาคตะวันออก จากรายงานของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร (2538) ในปี 2537 ประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกยางรวม 12.124 ล้านไร่ ได้ผลผลิตรวม 1,670,000 ตัน และมีเป้าหมายการผลิตปี 2539 กำหนดให้มีพื้นที่เพาะปลูก 12.238 ล้านไร่ ผลผลิต 1,842,000 ตัน ผลผลิตต่อไร่ 180 กิโลกรัม ผลผลิตยางธรรมชาติของไทยมีแนวโน้มขยายตัวสูงขึ้นเนื่องจากการขยายพื้นที่เพาะปลูกทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือ และได้ต้นยางพันธุ์ดีปลูกทดแทนและปลูกใหม่ มีอายุครบกำหนดสามารถเปิดกรี๊ดได้มากขึ้น อุตสาหกรรมน้ำยางธรรมชาติที่สำคัญและกำลังทำรายได้อย่างสูง เป็นที่ต้องการของตลาดโลกเพิ่มขึ้นเรื่อยๆในปัจจุบันคือ อุตสาหกรรมน้ำยางชั้น

จากการที่อุตสาหกรรมการผลิตน้ำยางชั้นมีการขยายตัวและมีกำลังการผลิตเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่ตามมาคือการจัดการน้ำเสียจากโรงงานก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ลักษณะน้ำเสียโรงงานน้ำยางชั้นที่สำคัญคือ มีความเป็นกรดสูงและมีความเข้มข้นของสารอินทรีย์สูง การบำบัดที่ไม่ถูกวิธีจะก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำได้ ระบบบำบัดน้ำเสียโรงงานน้ำยางชั้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย 1) บ่อดักยาง (rubber trap) มีหน้าที่เป็นตัวดักยางที่เหลือซึ่งจะลอยสูผิวหน้าน้ำ สามารถลดค่า COD, BOD₅ และของแข็งแขวนลอย (suspended solids) ได้ประมาณ 50 % และยังช่วยปรับ pH น้ำให้สูงขึ้น 2) บ่อไร้อากาศ (anaerobic pond) เป็นวิธีทางชีวภาพที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของอินทรีย์สารสูงๆ มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานต่ำกว่าระบบอื่น ให้ปริมาณตะกอนต่ำกว่าระบบเติมอากาศ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการขุดลอก โดยเฉพาะการทำงานในระบบปิดจะให้ผลผลิตเป็นก๊าซมีเทนที่มีคุณค่าด้านพลังงาน 3) บ่อเติมอากาศ (aerobic pond) สุดท้าย 4) บ่อขัดแต่ง (polishing pond) แต่เนื่องจากน้ำเสียจากโรง

งานน้ำยางชั้นมีความเป็นกรดสูง ไม่เหมาะต่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ดังนั้นจึงต้องมีการปรับ pH น้ำเสียให้เหมาะสมก่อนเข้าระบบ Speece (1980) กล่าวว่า ในระบบที่มี organic loading สูงๆ ขั้นตอนของการสร้างมีเทนเป็นขั้นการควบคุมกระบวนการ (rate controlling step) และการสร้างมีเทนเกิดขึ้นได้ดีใน pH เป็นกลาง การเติมต่างเป็นวิธีการเพิ่ม pH และความจุบัฟเฟอร์ (buffer capacity) ซึ่งป้องกันการลดลงของ pH และรักษาเสถียรภาพของระบบ Florencio (1996) กล่าวว่า ค่าสภาพด่าง (alkalinity) มีผลต่อประสิทธิภาพและความเสถียรของระบบ ระบบที่มีปริมาณด่างไม่เพียงพอต่อความต้องการเมื่อเวลาผ่านไป pH ของระบบมีค่าลดลงเนื่องจากมีความจุบัฟเฟอร์ไม่พอ pH ของระบบลดลงเมื่อเกิดการสะสมของกรดระเหย (volatile acid) การป้อน organic loading และค่าสภาพด่างไม่สม่ำเสมอมีผลรบกวนเสถียรภาพของระบบ ในทางอุตสาหกรรมวิธีที่ใช้ในการเติมต่างปรับ pH ได้จากการคาดคะเนหรือจากประสบการณ์จึงขาดความแม่นยำและความสม่ำเสมอ เนื่องจากความต้องการต่างของน้ำเสียไม่คงที่ การศึกษาถึงปริมาณต่าง ความจุบัฟเฟอร์จึงเป็นเรื่องสำคัญ นอกจากนี้ชนิดของด่างก็ให้ค่าสภาพด่างต่างกันที่ความเข้มข้นเท่ากัน เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาต่างกัน อุตสาหกรรมน้ำยางชั้นทั่วไปใช้ Ca(OH)_2 เป็นตัวปรับ pH เนื่องจากมีราคาถูก แต่ Ca(OH)_2 ไม่ละลายน้ำ ให้ปริมาณตะกอนสูง ทำปฏิกิริยาช้า (James, 1985) เพื่อให้ได้บ่อบำบัดแบบไร้อากาศที่มีประสิทธิภาพจึงทำการศึกษาถึงกลไกการทำงานของระบบ ความสำคัญของบัฟเฟอร์ การปรับปรุงแบบจำลองสมดุล (equilibrium model) เพื่อใช้ทำนายปริมาณต่างที่ต้องการ

การตรวจเอกสาร

1. ธรรมชาติและองค์ประกอบของน้ำยาง

น้ำยางธรรมชาติเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน มีความหนาแน่นระหว่าง 0.975 - 0.950 ก / ลบ.ซม. มี pH เท่ากับ 6.5 - 7.0 ของเหลวประกอบด้วยอนุภาคแขวนลอยขนาด 0.1 - 3.0 ไมครอน เรียกว่า ซีรัม (serum) ความแปรปรวนของส่วนประกอบน้ำยางสดขึ้นกับ พันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาลและวิธีการกรีดยาง ปริมาณเนื้อยางแห้งธรรมชาติอาจมีค่าตั้งแต่ 25 - 45 %

ตาราง 1 ส่วนประกอบน้ำยางสด

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
ของแข็งทั้งหมด	36
เนื้อยางแห้ง	33
โปรตีน	1 - 1.5
เรซิน	1 - 1.2
เถ้า (สูงถึง)	1
น้ำตาล	1
ที่เหลือเป็นน้ำรวม	100

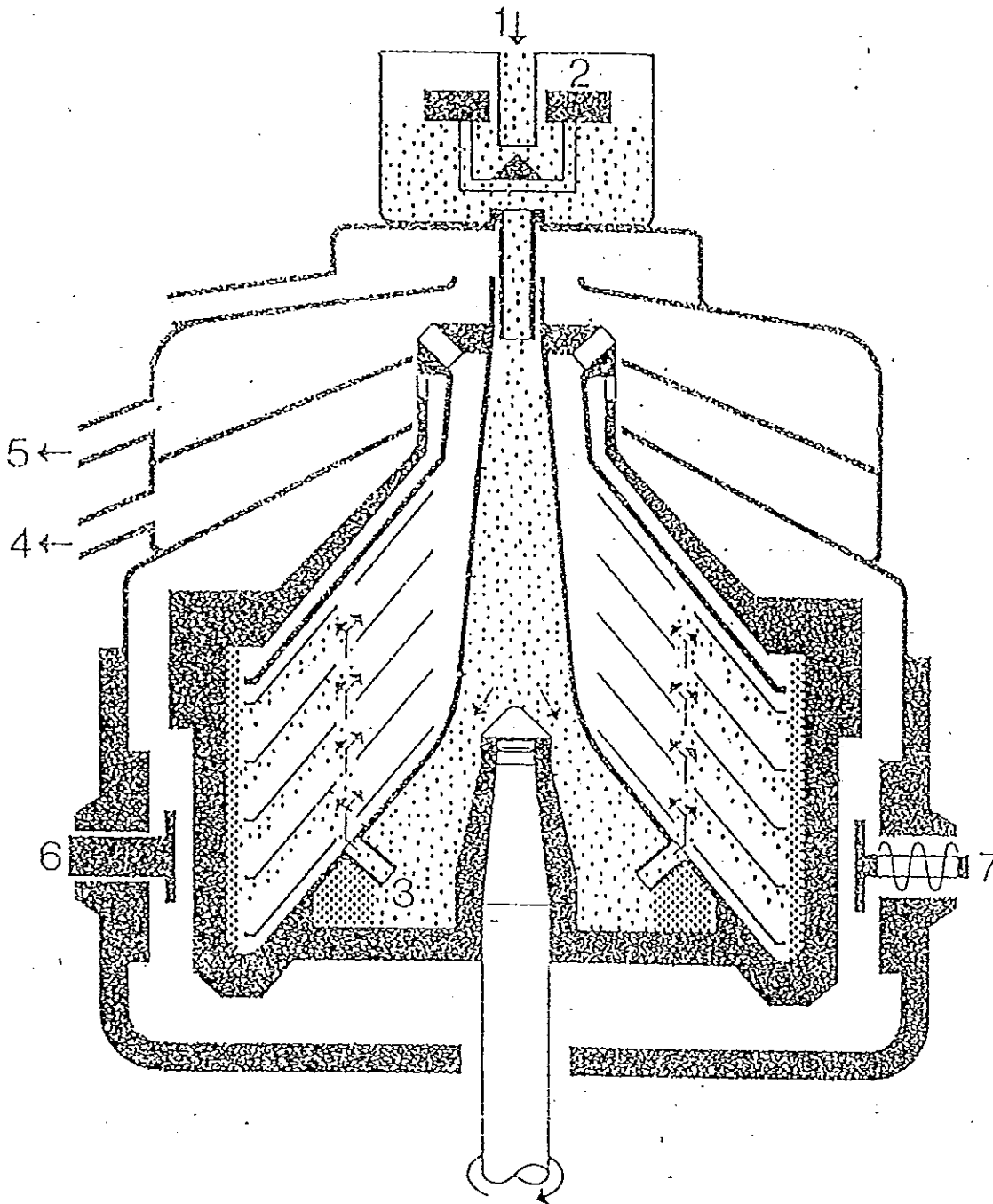
ที่มา : วราภรณ์ , ผลชิดและภัทรา (2531)

2. กรรมวิธีการผลิตน้ำยางข้น

วิธีการสำคัญสำหรับการผลิตน้ำยางข้นคือ วิธีการระเหยน้ำ (evaporation) วิธีการทำให้เกิดครีม (creaming) วิธีการปั่น (centrifuge) และวิธีการแยกด้วยไฟฟ้า (electrodecantation) วิธีการแรกเป็นการระเหยหรือเอาแต่ส่วนของน้ำเพียงอย่างเดียวออกจากน้ำยาง ดังนั้นปริมาณของสารที่ไม่ใช่ยาง (ที่นอกเหนือจากน้ำ) จึงยังคงอยู่ในน้ำยางข้น และอนุภาคขนาดต่างๆของยางที่กระจายอยู่ในน้ำยางยังคงเหมือนเดิม ส่วนสามวิธีหลังเป็นวิธีการแยกเอาส่วนอื่นๆที่ไม่ใช่ยางออกด้วย อนุภาคขนาดต่างๆของยางที่กระจายอยู่ในน้ำยางข้มนี้จะแตกต่างไปจากที่อยู่ในสถานะน้ำยางก่อนทำให้ข้น เพราะอนุภาคยางขนาดเล็กๆได้ถูกแยกออกไประหว่างกรรมวิธีการผลิตน้ำยางข้น วิธีการผลิตทั้งสี่ดังกล่าววิธีการปั่นยางเป็นวิธีที่นิยมและทำการค้ามากที่สุด ประมาณมากกว่า 90 % ของการผลิตน้ำยางข้นทั้งหมดใช้วิธีนี้ ส่วนวิธีอื่นนั้นจำกัดการใช้เพราะเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยากสิ้นเปลืองเวลา จึงไม่นิยมทำการค้า

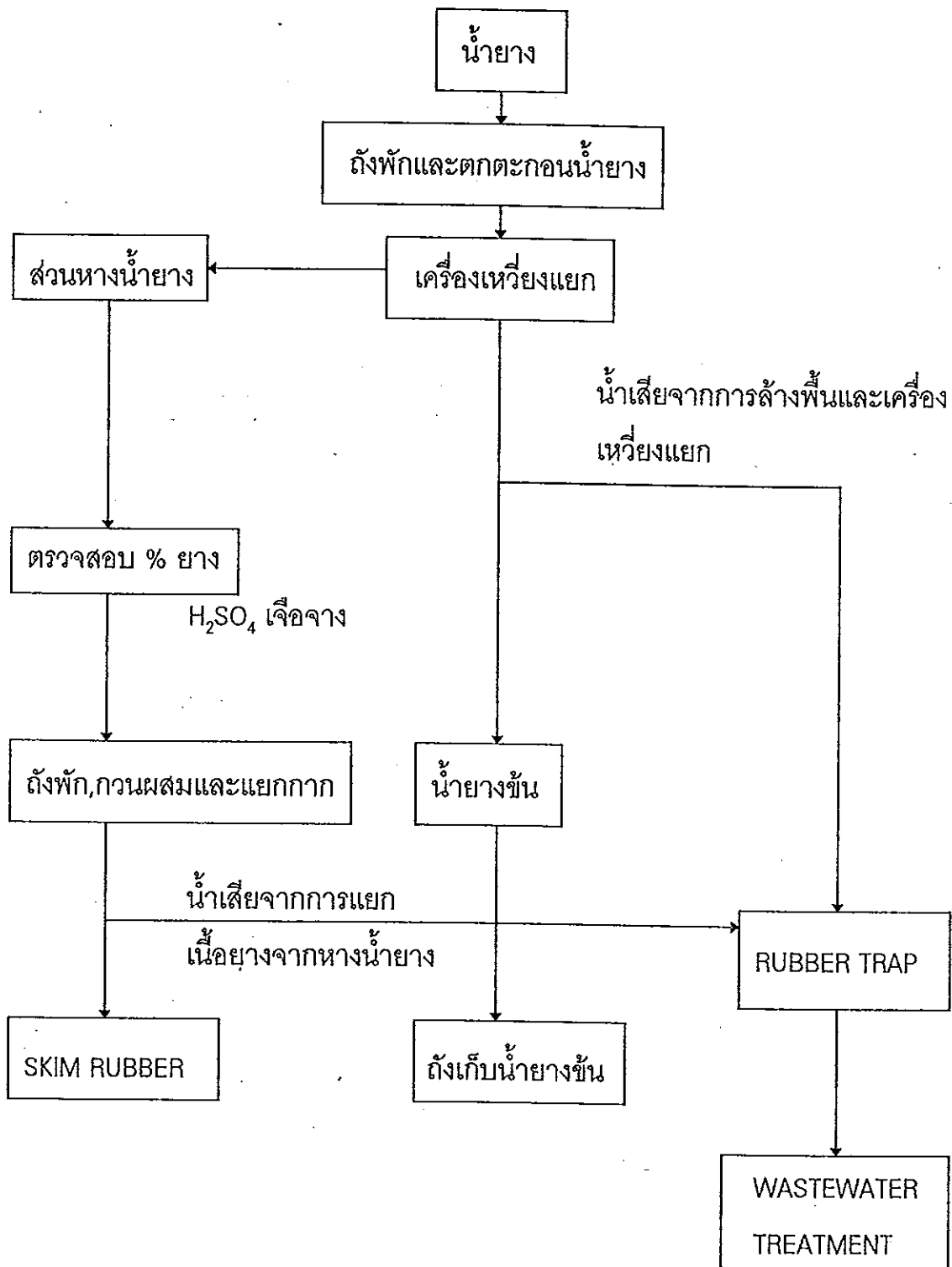
วิธีการผลิตน้ำยางข้นจะกล่าวถึงเฉพาะวิธีการปั่นเท่านั้น น้ำยางสดที่ได้มาจากสวนยางถ้าไม่ใส่สารเคมีป้องกันการจับตัว น้ำยางจะเสียสภาพคือเกิดการจับตัวภายในเวลาเพียงไม่กี่ชั่วโมงหลังการกรีดยาง ซึ่งการเสียสภาพดังกล่าวเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เนื่อง

จากปฏิกิริยาของแบคทีเรียกับสารอื่นๆที่ไม่ใช่ยางซึ่งมีอยู่ในน้ำยาง ดังนั้นการที่จะนำน้ำยางสดไปผลิตเป็นน้ำยางข้น จึงจำเป็นต้องมีการรักษาสภาพน้ำยางให้คงสภาพเป็นน้ำยาง โดยการเติมสารเคมีรักษาน้ำยางสด สารเคมีที่ใช้โดยทั่วไปได้แก่ แอมโมเนีย หรือ แอมโมเนียร่วมกับสารร่วมบางชนิด น้ำยางสดเมื่อถึงโรงงานผลิตน้ำยางข้นจะถูกกรองผ่านตะแกรงร่อนขนาด 80 เมช ลงสู่ถังรวมและนำตัวอย่างน้ำยางทดสอบหาปริมาณเนื้อยางแห้ง จากนั้นนำมาผ่านก๊าซแอมโมเนียปริมาณเกินกว่า 0.4 % ของน้ำยาง แล้วจึงปล่อยให้ น้ำยางได้ตกตะกอนสิ่งแปลกปลอมจนวันรุ่งขึ้น หากทดสอบพบว่าปริมาณแมกนีเซียมสูง ก็ให้เติม DAHP (diammonium hydrogen phosphate) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นแมกนีเซียม แอมโมเนียมฟอสเฟต (magnesium ammonium phosphate) ซึ่งจะตกตะกอนลงกันถึง ขณะทิ้งไว้ข้ามคืน ตะกอนเหล่านี้จะถูกแยกออกจากน้ำยาง และนำตัวอย่างน้ำยางนี้ไปทดสอบหาจำนวนกรดไขมันระเหยได้ เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำยางนี้ได้รับการรักษาสภาพพอเพียงที่จะนำไปผลิตน้ำยางข้นได้ น้ำยางธรรมชาติจัดเป็นสารละลายที่อยู่ในระบบคอลลอยด์ (colloid system) ที่ประกอบด้วยอนุภาคแขวนลอยอยู่ในซีรัม อนุภาคเหล่านี้มีการเคลื่อนไหวแบบไร้ทิศทาง (brownian) และเนื่องจากอนุภาคยางเบากว่าซีรัม ดังนั้นจึงมีแนวโน้มที่ระลอกตัวสุ่มผิวหน้าของน้ำยาง อัตราการเคลื่อนที่ของอนุภาคยางขึ้นกับแรงดึงดูดของโลก ซึ่งหากสามารถเพิ่มแรงดึงดูดได้ก็จะช่วยเพิ่มความเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคยางด้วย ฉะนั้นการปั่นจึงสามารถเพิ่มแรงดึงดูดได้เป็น 2,000 ถึง 3,000 เท่าของแรงดึงดูดโลก จึงสามารถเร่งการเคลื่อนที่ของอนุภาคยางได้ จากหลักการนี้จึงได้ถูกนำมาพิจารณาสร้างเครื่องปั่นน้ำยางเพื่อการผลิตน้ำยางข้น หรือเพื่อแยกส่วนที่เป็นเนื้อยางออกจากส่วนของซีรัมนั่นเอง เครื่องปั่นน้ำยางข้นแสดงหน้าตัดภายในดังปืนแบบ Alfa - Laval (รุ่น LRH 410) แสดงในภาพประกอบ 1 น้ำยางจะไหลเข้าทาง (1) ซึ่งอยู่ส่วนบนสุดของเครื่อง ระดับของน้ำยางจะปรับให้คงที่โดย (2) น้ำยางไหลโดยแรงโน้มถ่วง (gravity) ไปที่จุดกลางของถังปั่น และแรงปั่นของเครื่องจะปั่นให้น้ำยางไหลไปตามรูของชุดของจานแยก (3) จากนั้นน้ำยางจะถูกแยกเป็นสองส่วน คือส่วนที่มีน้ำหนัก (heavy phase) คือหางยางไหลสู่รอบนอกของถังปั่นและไปตามด้านบนของถัง ผ่านสกรูปรับสู่ที่เก็บแยกหางยาง (4) ซึ่งสามารถนำไปเติมกรดซัลฟริก (H_2SO_4) เพื่อจับน้ำยางที่ยังตกค้างอยู่ไปทำยางสกิม (skimmed rubber) ได้ผลิตภัณฑ์ต่อไป ส่วนชั้นของน้ำยาง (concentrate or cream) จะไหลเข้าสู่กลางถังปั่นไปยังด้านบนดังเข้าสู่ที่เก็บ (5) ส่วนน้ำยางข้นนั้นหลังจากปรับให้มีสารละลายแอมโมเนีย



ภาพประกอบ 1 ภาพหน้าตัดตามยาวของถังปั่นน้ำยางชั้น
 ที่มา : วราภรณ์ (2531)

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Feed | 5. Outlet for the concentrate |
| 2. Feed cup with float | 6. Mechanical brake |
| 3. Distribution tubes | 7. Magnetic brake |
| 4. Outlet for the skim | |



ภาพประกอบ 2 แหล่งที่มาของน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น

ประมาณ 0.7 % ก็พร้อมจะส่งเข้ากระบวนการผลิต เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์อื่นต่อไป ดังนั้นน้ำเสียจากกระบวนการผลิตนอกจากประกอบด้วยสารอินทรีย์จากน้ำยางธรรมชาติแล้ว ยังประกอบด้วยสารประกอบของแอมโมเนีย ฟอสเฟตและซัลไฟด์จากกระบวนการผลิตด้วย

ปกติน้ำยางชั้นที่ได้จากเครื่องบั่นจะมีความเข้มข้นประมาณ 60 % เนื้อยางแห้งเครื่องบั่นน้ำยางขนาดเล็กๆสามารถบั่นน้ำยางสดได้ประมาณ 15 ลิตร / ชั่วโมง และเครื่องขนาดใหญ่บั่นน้ำยางสดได้ 400 - 600 ลิตร / ชั่วโมง แผนภูมิการผลิตน้ำยางชั้นแสดงในภาพประกอบ 2 ปกติการเดินเครื่องบั่นจะสามารถเดินติดต่อกันได้อย่างมากครั้งละไม่เกิน 3 ชั่วโมง เพราะจำเป็นต้องหยุดเครื่องเพราะจำเป็นต้องทำความสะอาดล้างตมที่ติดอยู่ในเครื่อง น้ำเสียโรงงานจึงประกอบด้วย น้ำเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิต น้ำล้างอุปกรณ์ น้ำล้างพื้น ดังแสดงในภาพประกอบ 2

3. ระบบบำบัดแบบบ่อไร้อากาศ

บ่อไร้อากาศเป็นระบบบำบัดทางชีวภาพ ที่อาศัยการเจริญและเมตาบอลิซึมของจุลินทรีย์ที่ไม่ต้องการใช้ออกซิเจน นิยมใช้เป็นการบำบัดขั้นต้นเพื่อลดความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในน้ำเสียให้เหลือน้อยลง ก่อนส่งต่อไปให้การบำบัดแบบใช้ออกซิเจนทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่เหลือต่อไป การบำบัดแบบไร้อากาศ มีข้อดีคือ

- 1 ให้มวลชีวภาพ (biomass) ต่อหน่วยสารที่ใช้้น้อยกว่าจุลินทรีย์ที่ใช้อากาศ หมายความว่าความต้องการไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและสารอาหารตัวอื่น รวมทั้งปัจจัยในการเจริญเติบโตน้อยกว่า
- 2 สามารถรับ organic loading สูงๆได้ เนื่องจากไม่มีข้อจำกัดเรื่องอัตราการถ่ายโอนออกซิเจน
- 3 เกิดตะกอนขุ่นน้อยกว่าการบำบัดแบบใช้อากาศ มีเซลล์เกิดใหม่ในปริมาณต่ำ ไม่ต้องทำการหมุนเวียนตะกอน
- 4 ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการและจัดสร้างต่ำ
- 5 การทำงานในระบบปิดให้ผลผลิตสุดท้ายที่มีประโยชน์ ในรูปของมีเทนและมวลชีวภาพ(biomass)

กระบวนการบำบัดแบบไร้อากาศพิจารณาได้เป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. Hydrolysis คือการที่สสารถูกย่อยสลายเป็นสารองค์ประกอบพื้นฐานโดย

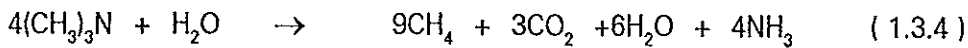
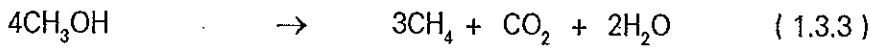
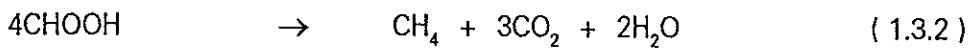
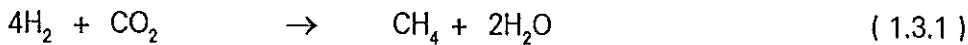
จุลินทรีย์ประเภท hydrolysis bacteria เช่น ไขมันกลายเป็นกลีเซอรอลหรือ long chain fatty acid, โพลีแซคคาไรด์ (polysaccharide) เป็นโมโนหรือไดแซคคาไรด์ (mono - , disaccharide), โปรตีนถูกย่อยให้เป็นหน่วยที่เล็กลง เช่น polypeptide , oligopeptide, amino acid จากแบคทีเรียซึ่งผลิตเอนไซม์ protease ส่วนใหญ่เป็นพวกที่สร้างสปอร์ได้ (spore - forming bacteria) เช่น *Clostridium* sp. ความสามารถในการไฮโดรไลซ์ (hydrolyzed) แบ่งมาจากแบคทีเรียพวก gram positive spore forming curved rod

2. Acid forming สารประกอบอินทรีย์อย่างง่าย ละลายน้ำได้ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ข้างต้น จะถูกแบคทีเรียประเภทที่ดำรงชีพอยู่ได้ทั้งสภาพที่มีและไม่มีออกซิเจนอิสระ (facultative bacteria) ใช้เป็นแหล่งคาร์บอนและพลังงานแบคทีเรียจำพวกนี้เรียกว่า แบคทีเรียพวกสร้างกรด (acid former หรือ non - methanogenic bacteria) ผลของปฏิกิริยาจะได้กรดระเหยที่มีคาร์บอนไม่เกิน 5 ตัว เช่น กรดอะซิติก (acetic acid) , กรดโพรพิโอนิก (propionic acid) , กรดบิวไทริก (butyric acid) , กรดวาเลอริก (valeric acid) ส่วนกรดระเหยที่เกิดจากกระบวนการอะซิโดจีเนซิส (acedogenesis) จะถูกเปลี่ยนให้เป็นอะซิเตท (acetate) , ฟอร์มेट (formate) , ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแบคทีเรียโฮโมอะซิโตเจนิค (homoacetogenic)

3. Methane formation ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ กรดฟอร์มิก และกรดอะซิติก ซึ่งเป็นผลของปฏิกิริยาแบคทีเรียที่สร้างกรดและไฮโดรเจนจะถูกใช้โดยแบคทีเรียอีกประเภทหนึ่งเพื่อสร้างมีเทน แบคทีเรียประเภทนี้เรียกว่า แบคทีเรียสร้างมีเทน (methanogenic bacteria) ขั้นตอนนี้จะเกิดการบำบัดตัวเอง (stabilization) ที่สมบูรณ์ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นก๊าซอย่างเดี่ยวซึ่งมีประสิทธิภาพสูงกว่า aerobic stabilization มีเทนเป็นผลผลิตสุดท้ายอุดมคติ (ideal end - product) ไม่เป็นพิษ แยกออกได้ด้วยกระบวนการแยก ไม่ละลายน้ำ ไม่ทำปฏิกิริยาในสภาวะไร้อากาศ สามารถเก็บได้ง่าย และเป็นแหล่งพลังงาน

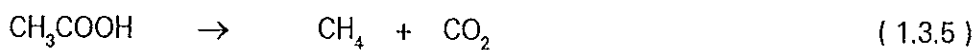
3.1 ชีวเคมีของกระบวนการสร้างมีเทน

methanogenic bacteria ส่วนใหญ่เป็นพวก *Methanobacterium* , *Methanosacina* , *Methanospirillum* และ *Methanococcus* ซึ่งมีความสามารถในการใช้ substrate ได้จำกัด ได้แก่ $CO_2 + H_2$, formate , methanol และ methylamines ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงแสดงได้ดังต่อไปนี้



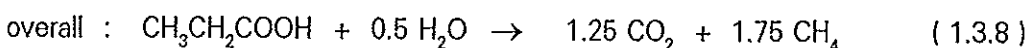
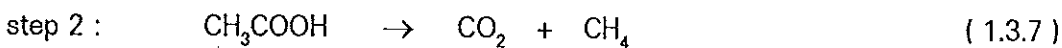
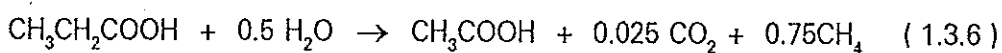
methanogenic bacteria ดำรงชีวิตอยู่ในที่ที่ไม่มีออกซิเจนเท่านั้นและเป็นแบคทีเรียที่มีความไวต่อออกซิเจนมาก นอกจากนี้ยังไม่สามารถเจริญเติบโตได้ดีถ้า redox potential ในสารละลายตัวกลางมีค่าต่ำกว่า - 500 mV ต้องการสารอาหารเพื่อการเจริญเติบโต ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ แอมโมเนีย และซัลไฟด์ แอมโมเนียเป็นแหล่งไนโตรเจนที่จำเป็นแบคทีเรียใช้ซัลไฟด์เป็นแหล่งซัลเฟอร์ บางชนิดสามารถใช้กรดอะมิโน cysteine เป็นแหล่งซัลเฟอร์ได้

methane formation จาก acetic acid เป็นกระบวนการขั้นตอนเดียวเกิดจาก 1 กลุ่มของ methanogenic bacteria

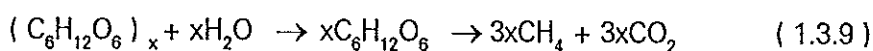


methane formation จาก propionic acid เป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอนเกิดจาก methanogenic bacteria 2 กลุ่ม และมี acetic acid เป็นสารตัวกลาง (intermediate step)

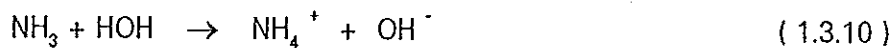
step1 :



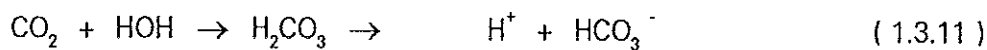
ใน overall anaerobic fermentation ของคาร์โบไฮเดรตเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ปริมาณก๊าซที่ได้เท่ากัน



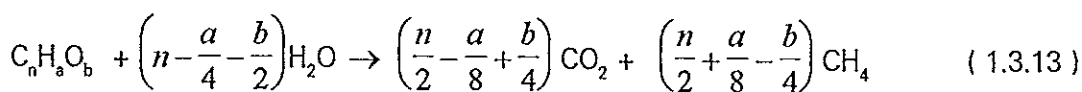
ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนละลายน้ำทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ในระบบกลายเป็นไบคาร์บอเนตไอออน (bicarbonate ion, HCO_3^-) ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายขึ้นกับกับ pH, ไบคาร์บอเนตไอออน, อุณหภูมิและองค์ประกอบของสาร การย่อยสลายโปรตีนได้แอมโมเนียซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำ



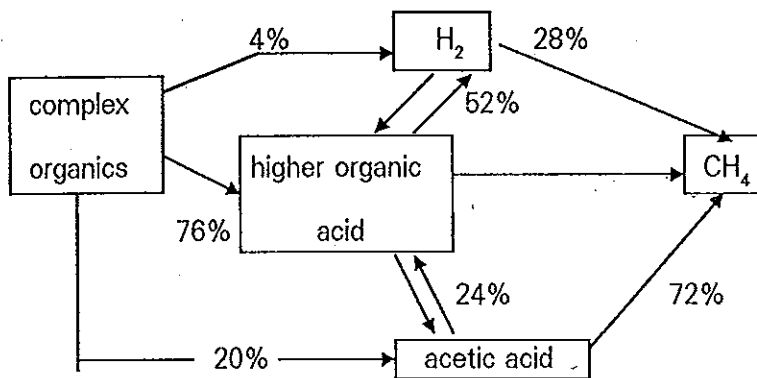
ซึ่งเป็นแหล่งของไฮดรอกไซด์ไอออนที่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ระหว่างปฏิกิริยา methanogenesis เพื่อเกิดเป็นไบคาร์บอเนตไอออน



ดังนั้นปริมาณโปรตีนในน้ำเสียจะมีผลกับปริมาณไบคาร์บอเนตที่ได้จากคาร์บอนไดออกไซด์ การให้ประโยชน์ของสารอินทรีย์ในน้ำเสียสัมพันธ์โดยตรงกับการผลิตมีเทน ซึ่งชนิด องค์ประกอบและปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในตะกอนชั้นทำให้ทราบปริมาณมีเทนที่ผลิตได้โดยสมการต่อไปนี้



การผลิตมีเทนตามทฤษฎีจากกระบวนการ stabilization ที่สมบูรณ์ 1 กิโลกรัม COD ได้มีเทน 0.348 ลบ.ซม. ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน McCarty (1981) เสนอแผนภูมิเชิงปริมาณของกระบวนการย่อยสลายอินทรีย์สารเป็นมีเทน ดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 ขั้นตอนการเกิดมีเทน

ที่มา : McCarty (1981)

3.2 ขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (overall rate controlling step)

rate controlling step ในกระบวนการทั้งหมดขึ้นกับชนิดของสารประกอบ รูปแบบกระบวนการ อุณหภูมิและ loading rate ในอุตสาหกรรมที่น้ำเสียประกอบด้วยปริมาณแอมโมเนียและน้ำตาลสูงๆซึ่งถูกหมักเป็นกรดระเหยอย่างรวดเร็ว rate controlling step คือขั้นตอนในการเปลี่ยนกรดระเหยเป็นมีเทน ในน้ำเสียที่มีองค์ประกอบซับซ้อนที่มีช่วงของอัตราการย่อยสลายที่ loading rate ต่ำๆ rate controlling step คือขั้นตอนการเกิดกรด เนื่องจากมีความเข้มข้นของกรดระเหยต่ำ แต่เมื่อ loading rate เพิ่มขึ้น rate controlling step คือขั้นตอนการเกิดมีเทน เนื่องจากเกิดการสะสมของกรดระเหย โดยทั่วไปแล้ว acid fermenting bacteria ทนต่อการเปลี่ยนแปลง pH และอุณหภูมิ และมีอัตราการเจริญเติบโตสูงกว่า methane fermenting bacteria ทำให้ methanogenic bacteria เป็นปัจจัยหลักในการควบคุม overall rate ของระบบบำบัดไร้อากาศ

3.3 การเกิดซัลไฟด์ (Sulfide production)

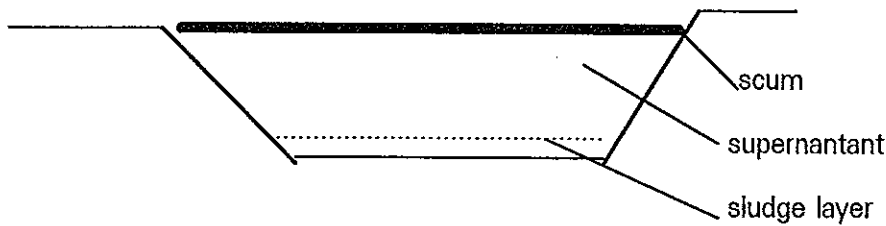
anaerobic bacteria สร้างซัลไฟด์ได้ 2 วิธี โปรตีนถูกย่อยเป็นกรดอะมิโนซึ่งประกอบด้วยซัลเฟอร์ เช่น cysteine , cystine และ methionine ถูกย่อยต่อไปเป็นซัลไฟด์ anaerobic bacteria ส่วนใหญ่สามารถผลิตซัลไฟด์จากโปรตีนได้ เช่น *Proteus* , *Bacteroides* และ *Clostridium* บางชนิด ในระบบน้ำเสียซัลไฟด์ส่วนใหญ่ได้จากการรีดิวซ์ซัลเฟต (sulfate reduction) จาก anaerobic sulfate - slitting bacterium เช่น *Desulforibrio desulfuricans* ซึ่งมีความสามารถใช้อาหารคาร์บอนได้จำกัด เช่น lactate , malate

จึงต้องอาศัยผลผลิตจากแบคทีเรียชนิดอื่นที่สามารถใช้ประโยชน์จากพวกสารประกอบอินทรีย์ที่ซับซ้อนขึ้น (more complex organic compound) เมื่อมีโลหะหนักปนอยู่ด้วยจะเกิดซัลไฟด์ในรูปเกลือที่ไม่ละลายน้ำ การเปลี่ยนสีเป็นสีดำในบ่อไร้อากาศ ซึ่งเกี่ยวข้องอย่างยิ่งกับการก่อสารประกอบ ferrous sulfide ถ้าไม่มีโลหะอยู่ซัลไฟด์ที่ละลายในน้ำหรืออยู่ในบรรยากาศจะอยู่ในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ในสภาพไร้อากาศการรีดิวซ์ซัลเฟตเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความสามารถในการแย่งชิงอิเล็กตรอนมากกว่าปฏิกิริยาการสร้างมีเทน sulfate reduction มีค่า half - saturation constant , K_s (ความเข้มข้นของสารประกอบที่จุลินทรีย์สามารถใช้ที่ครึ่งหนึ่งของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด) น้อยกว่า ดังนั้นที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนและอะซิเตตจำกัดปฏิกิริยาการเกิดซัลไฟด์จะเกิดขึ้นมากกว่าการเกิดมีเทน Li และคณะ (1996) กล่าวว่า การแข่งขันระหว่าง sulfate reduction bacteria กับ methane production bacteria ขึ้นกับปริมาณ sulfate ใน substrate ถ้ามีปริมาณ sulfate สูงปฏิกิริยา sulfate reduction และจำนวน sulfate reduction bacteria สูงกว่าของ methane production bacteria และผลของ sulfate reduction จะไปยับยั้งการสร้างมีเทน Parkin (1990) รายงานว่า ที่ความเข้มข้นของ dissolved sulfide 100 - 800 มก/ล เป็นพิษต่อการสร้างมีเทน และ free H_2S ที่ 50 - 200 มก/ล สามารถยับยั้งการเกิดมีเทนและยับยั้งการย่อยสลายของ substrate ที่ประกอบด้วย acetate, propionate, lactose เป็นต้น การปล่อยไฮโดรเจนซัลไฟด์ในบรรยากาศขึ้นกับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ความดัน อุณหภูมิ และ pH ไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้กลิ่นที่ไม่ต้องการ ซัลไฟด์เป็นสาเหตุของการกัดกร่อนของท่อคอนกรีตและมีความเป็นพิษสูง โดยเฉพาะในสภาวะปิดจะเป็นอันตรายต่อระบบและอวัยวะการหายใจของคนและสัตว์

3.4 ลักษณะของบ่อไร้อากาศ

การออกแบบบ่อไร้อากาศต่างจากระบบอื่นคือมีความลึกไม่จำกัด เนื่องจากการถ่ายเทออกซิเจนผ่านผิวน้ำ - อากาศในบ่อไร้อากาศไม่มีความสำคัญมากนัก ดังนั้นสามารถทำให้มีความลึกถึง 4 - 5 เมตร และเป็นการลดอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรให้มีการสูญเสียความร้อนน้อยที่สุด ในบ่อจะแบ่งเป็น 3 ชั้น

1. scum layer
2. supernatant layer
3. sludge layer



ภาพประกอบ 4 ภาพตัดขวางของบ่อไร่อากาศ

ที่มา : Warren และ Mark (1985)

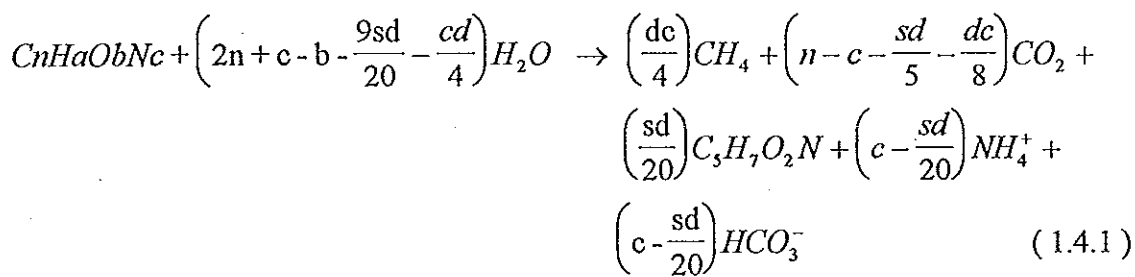
scum หรือชั้นไขมันซึ่งเกิดบนผิวหน้าบ่อมีความหนา 40 - 60 มิลลิเมตร ทำหน้าที่เป็นฉนวนให้กับบ่อ ป้องกันการเกิดการสูญเสียความร้อน กำจัดกลิ่น และรักษาสภาพไร่อากาศให้กับชั้น supernatant โดยการขจัดถ่ายเทออกซิเจนระหว่างผิวหน้าอากาศกับน้ำ supernatant เป็นบริเวณส่วนใหญ่ของบ่อ เป็นส่วนที่มีการเจริญเติบโตและการย่อยสลายของแบคทีเรีย sludge layer หรือชั้นตะกอนชั้นเกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายของจุลินทรีย์ ซึ่งต้องมีการขุดลอกเมื่อทับถมนานเข้า แม้ว่าสามารถวางท่อทางเข้าไว้ที่ผิวหน้าบ่อ แต่ระบบจะให้ประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อทางเข้าน้ำเสีย (influent) อยู่กึ่งกลางบ่อและอยู่ใกล้กับบ่อ ทางน้ำออกควรเป็นลักษณะไหลล้นที่มุมด้านตามทิศทางลม ซึ่งจะป้องกันการลัดวงจรของน้ำเสีย ทางน้ำล้นทั่วไปเป็น manhole หรือโครงสร้างลักษณะกล่อ่ง ถ้าพื้นที่บ่อเป็นดินร่วนซุย ก้นบ่อและด้านข้างควรมีการปูพื้นปิด เพื่อป้องกันการเกิดมลภาวะน้ำใต้ดิน สารที่ใช้เคลือบโดยทั่วไปใช้ดินเหนียว bentonite และพื้นที่รอบๆบ่อควรปลูกหญ้าคลุมควรมีการแบ่งเขตที่ชัดเจนเพื่อป้องกันการรูกล้ำเข้าไป ในบ่อและหลีกเลี่ยงการเลี้ยงสัตว์บริเวณนั้น

4. สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อการบำบัดแบบบ่อไร่อากาศ

4.1 อุณหภูมิ การย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไม่ใช้ออกซิเจนมีอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ 2 ช่วง คือระหว่าง 30 - 38 °ซ จุลชีพที่ทำงานในช่วงนี้เรียกว่า เมโซฟิลิกแบคทีเรีย (mesophilic bacteria) และอุณหภูมิระหว่าง 48 - 57 °ซ จุลชีพที่ทำงานในช่วงนี้เรียกว่า เทอร์โมฟิลิกแบคทีเรีย (thermophilic bacteria) โดยที่การทำงานของจุลชีพในช่วงเทอร์โมฟิลิกดีกว่าเมโซฟิลิก

4.2 สภาพความเป็นกรด - ด่าง pH ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 6.6 ถึง 7.6 ถ้าค่าสูงหรือต่ำกว่านี้ ประสิทธิภาพของระบบจะลดลง และถ้า pH ต่ำกว่า 6.2 ประสิทธิภาพของระบบจะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นค่า pH ที่นิยมใช้ควบคุมระบบแบบไร้อากาศอยู่ในช่วง 6.8 - 7.2 ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุมปริมาณกรดระเหย (volatile acid) และปริมาณต่าง โดยให้อัตราส่วนระหว่าง volatile acid กับ alkalinity ไม่เกิน 0.3 - 0.4

4.3 สารอาหารจำเป็นสำหรับสร้างเซลล์จุลินทรีย์ ปริมาณธาตุไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่จุลินทรีย์ต้องการในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียอุตสาหกรรมมีการคำนวณอย่างง่าย ๆ (McCarty , 1972)



เมื่อ $d = 4n + a - 2b - 3c$

s = fraction of waste synthesized

$C_nH_aO_bN_c$ = สูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ถูกย่อย

อย่างไรก็ตาม Specce และ McCarty (1964) แสดงให้เห็นว่าอย่างน้อยที่สุดต้องมีอัตราส่วนดังนี้ BOD : N : P เท่ากับ 100 : 1.1 : 0.2 ระบบบำบัดแบบไร้อากาศให้ปริมาณจุลินทรีย์ส่วนเกินน้อยกว่าระบบที่ใช้อากาศมาก ดังนั้นจึงมีปัญหาในการกำจัดตะกอนส่วนเกินน้อยกว่า อัตราส่วนระหว่าง BOD : COD บอกได้ถึงโอกาสที่จะประสบความสำเร็จในการบำบัดทางชีวภาพ Wilhelm (1989) รายงานว่า อัตราส่วน BOD : COD ที่สูงกว่า 0.5 แสดงว่า การย่อยสลายทางชีวภาพเกิดขึ้นได้ง่ายและดำเนินไปอย่างรวดเร็ว ถ้ามีค่าน้อยกว่า 0.5 แสดงว่า substrate ที่มีอยู่อาจย่อยสลายได้ไม่หมดหรือย่อยสลายได้ยากและการบำบัดทางชีวภาพอาจถูกยับยั้งจากการเป็นพิษ (toxic) การขาดแร่ธาตุที่จำเป็นหรือการมีการปรับตัวของจุลินทรีย์ในระบบอย่างช้าๆ น้ำเสียไม่สามารถใช้วิธีการบำบัดทาง

ชีวภาพได้ถ้ามีอัตราส่วนต่ำกว่า 0.2 จำเป็นต้องอาศัยการเจือจางก่อน หรือต้องมีการพัฒนาของแบคทีเรียชนิดใหม่ที่สามารถเจริญเติบโตในสภาวะเช่นนี้ได้ดี

4.4 แร่ธาตุ เนื่องจากการขาดความเข้าใจในเรื่องของ trace nutrient (ธาตุบางชนิดที่สัตว์และพืชต้องการเพียงเล็กน้อย) ของแบคทีเรียที่สร้างมีเทน จึงกลายเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำระบบไร้อากาศมาใช้งาน พบว่าความล้มเหลวของระบบบำบัดไร้อากาศไม่ได้เกิดจากการเป็นพิษตามธรรมชาติเพียงอย่างเดียวแต่รวมถึงการขาด trace nutrient ด้วย วัดได้จากการเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีสาเหตุของกรดระเหย การมี trace metal ไม่เพียงพออาจเป็นเหตุผลว่าทำไมน้ำเสียจากการแปรรูปอาหาร (ซึ่งประกอบด้วยสารที่ย่อยสลายได้ง่ายและรวดเร็ว) จึงไม่สามารถเกิดมีเทนได้ดี Lannotti และคณะ (1978) รายงานว่า ในระบบบำบัดที่ล้มเหลวพบว่า มีระดับของกรดพิพิอินิกและกรดระเหยง่ายสูง สะท้อนถึงการขาดสารอาหารในขั้นตอนการเกิดกรดที่จะเปลี่ยนกรดเป็นอะซิเตตและไฮโดรเจน ในภาวะที่ระดับของ higher volatile acid เพิ่มขึ้นนี้ อาจมีผลรบกวนการเจริญของแบคทีเรียที่สร้างมีเทน (hydrogen - utilizing methanogen) ซึ่งต้องรักษาระดับไฮโดรเจนให้ต่ำพอที่จะยอมให้มีการเปลี่ยน higher acid เป็นพลังงาน ระดับอะซิเตตที่สูงขึ้นมีผลต่อการเกิดมีเทนของจุลินทรีย์ Espinosa และคณะ (1996) รายงานว่าการเติม trace nutrient (Ni, Co, Mo) ในน้ำเสียที่มี organic loading สูงๆทำให้ประสิทธิภาพการลดค่า COD เพิ่มขึ้นมากกว่าการไม่มี trace nutrient ในระบบ ธาตุที่จำเป็น 4 ตัว ได้แก่ เหล็ก , โคบอล , นิกเกิลและซัลไฟด์ จำเป็นสำหรับ methanogen ที่จะเปลี่ยน acetate เป็น methane

4.5 สารพิษ ในระบบบำบัดต้องไม่มีสารที่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ อาทิเช่น โลหะหนักต่างๆ เกลืออนินทรีย์ เป็นต้น ความรุนแรงของพิษขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของสารนั้นๆ การปรับ pH ทำโดยการเติมปูนขาวหรือแอมโมเนีย (การเติมปูนขาวเป็นที่นิยมกว่า) พบว่าแคลเซียมออกไซด์ในปูนขาวอาจเป็นสาเหตุของปัญหาได้ถ้าเติมในปริมาณมากเกินไป ความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ (มก/ล) ที่มีผลต่อการยับยั้งการสร้างมีเทนคือ 2,500 - 4,500 มก/ล (ยับยั้งปานกลาง) 8,000 มก/ล (ยับยั้งอย่างมาก) ส่วนแอมโมเนียมีความเป็นพิษที่ความเข้มข้นระดับ 2 กรัม/ลิตร หรือมากกว่า (Schroeder, 1987) ดังนั้นการปรับค่า pH อาจก่อให้เกิดปัญหาตามมาได้ถ้าไม่มีความระมัดระวัง

5. กรรมวิธีที่ใช้ในการควบคุมพีเอช

การบำบัดของเสียที่เป็นกรดหรือด่างมีวิธีที่เป็นที่ยอมรับหลายวิธี การบำบัดของเสียทั้งสองชนิดนั้นขึ้นอยู่กับ การทำให้เป็นกลางทางเคมี (chemical neutralization) โดยทั่วไปทำให้มี pH 6 - 9 วิธีการเหล่านั้นได้แก่

5.1 การผสมของเสียที่เป็นกรดและด่างเข้าด้วยกัน เพื่อให้ผลลัพธ์ที่ได้สุทธิ มี pH เข้าใกล้ความเป็นกลาง

5.2 ผ่านน้ำเสียที่เป็นกรดใน limestone bed

5.3 ผสมน้ำเสียที่เป็นกรดกับ limeslurries หรือ dolomite lime slurries

5.4 เติมโซดาไฟ (NaOH) หรือ โซดาแอช (Na_2CO_3) เข้มข้นในจำนวนพอเหมาะในน้ำเสียที่เป็นกรด

5.5 การทำให้เกิด bubble ของ waste boiler - flue gas ผ่านน้ำเสียที่เป็นด่าง

ด่างที่ใช้ในการปรับน้ำเสียที่เป็นกรดให้เป็นกลางทั่วไปเลือกใช้โซดาไฟ (NaOH) , โซดาแอช (Na_2CO_3) และต่างชนิดอื่นๆ (สารประกอบแคลเซียมออกไซด์) ตัวแปรที่สำคัญในการเลือกชนิดของด่างประกอบด้วย ราคา อัตราการเกิดปฏิกิริยา วิธีการเก็บรักษา ค่าใช้จ่ายการดำเนินงาน และการเกิดผลผลิตสุดท้าย

- NaOH จะมีราคาแพงกว่าสารตัวอื่นแต่ก็นิยมใช้ เนื่องจากองค์ประกอบที่เป็นอันหนึ่งอันเดียว (composition uniformity) ง่ายต่อการเก็บรักษาและfeeding มีอัตราการเกิดปฏิกิริยารวดเร็ว และให้ผลผลิตสุดท้ายละลายน้ำได้

- Na_2CO_3 ไม่ทำปฏิกิริยามากเท่ากับ NaOH และมีปัญหาเกี่ยวกับการเกิดฟองเนื่องจากการปล่อย CO_2

- dolomite limestone ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$) เป็นตัวที่มีราคาถูก ใช้กันอย่างกว้างขวาง ต้องการการสัมผัสโดยตรงกับน้ำเสียที่เป็นกรด บางครั้งใช้เป็น pretreatment ก่อน

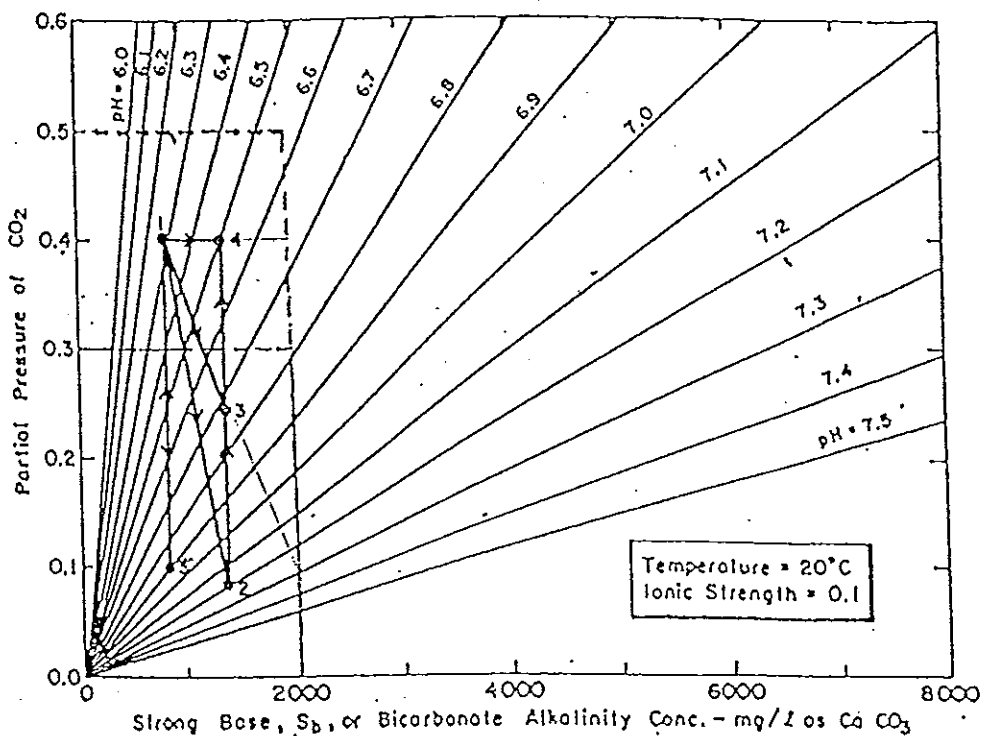
- limestone หรือ lime slurries มีแนวโน้มที่จะก่อสารประกอบฟอสเฟตที่ไม่ละลายน้ำ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ข้อเสียคือเกิดตะกอนชั้นปริมาณมากและเป็นตะกอนชั้นที่บด แต่ที่ pH สูงกว่า 6.5 จะไม่มีปัญหานี้เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อ pH สูงขึ้น

- hydrated lime (Ca(OH)_2) ส่วนใหญ่ใช้ในรูปของ hydrated lime slurry เนื่องจากสะดวกในการเติมและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า

Ca^{2+} จะทำปฏิกิริยากับ PO_4^{3-} ได้เป็นตะกอนของ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ที่ pH 8 (Carlsson, 1996) การทำให้เป็นกลางที่มีประสิทธิภาพที่สุดได้จากการใช้ multistage reaction tanks พร้อมกับ feedforward pH control การบำบัดที่มีประสิทธิภาพส่วนใหญ่ดำเนินการ 2 หรือ 3 ขั้นตอนของการทำให้เป็นกลาง James (1975) ได้ชี้ให้เห็น ว่าน้ำเสียที่ประกอบด้วยเกลือของเหล็ก เช่นน้ำเสียจากอุตสาหกรรมกระดาษสีโลหะต้องการปริมาณต่างที่ทำให้เป็นกลางมากเป็น 3-10 เท่าจากที่ต้องการจากสารละลายกรดที่ equivalent pH ที่ไม่ได้ประกอบด้วยเกลือของเหล็ก การทำให้เป็นกลางทั่วไปใช้ต่างในปริมาณที่มากกว่าจากการคำนวณสมการสมดุลกรด-เบส ใช้ในวัตถุประสงค์ดังนี้ 1) เพื่อทำให้กรดอิสระที่เหลือเป็นกลาง 2) เพื่อทำให้ combined acid (เช่น acid salt) เป็นกลาง 3) เพื่อตกตะกอนโลหะหนักในรูปเกลือของโลหะ 4) เพื่อให้โลหะหนักก่อสารประกอบ hydroxide ที่ไม่ละลายน้ำ

ผลที่เกิดจากเติมสารเคมีต่างชนิดจะไม่เหมือนกัน เนื่องจากสารเคมีบางอย่าง เช่น ปูนขาวหรือโซดาไฟ สามารถดึงคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศเหนือน้ำมาทำปฏิกิริยาด้วย แต่สารบางอย่างเช่น โซเดียมไบคาร์บอเนตสามารถเพิ่มบัฟเฟอร์ให้กับน้ำได้โดยไม่ทำให้ระดับคาร์บอนไดออกไซด์เปลี่ยนแปลง เพื่ออธิบายความแตกต่างที่ได้รับจากการใช้สารเคมีต่างชนิดกัน พิจารณาภาพประกอบ 5 สมมติว่าสถานะเริ่มต้นอยู่ในตำแหน่ง (1) การเติมโซดาไฟ (NaOH) จะทำให้ระดับความเป็นด่างเพิ่มขึ้น และในขณะเดียวกันคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงด้วย ทำให้สถานะเลื่อนมาอยู่ที่ตำแหน่ง (2) แต่อย่างไรก็ดีแบบที่เรี่ยจะสร้างคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นมาใหม่ทดแทนส่วนที่ถูกใช้ไป ทำให้จุดสมดุลเลื่อนจากตำแหน่ง (2) ไปอยู่ที่ตำแหน่ง (4) เป็นที่สังเกตว่าระดับความเป็นด่างคงที่ ตำแหน่ง (4) จึงเป็นจุดสมดุลที่แท้จริงที่ได้จากการเติมโซดาไฟ การเติมโซดาแอช (Na_2CO_3) จำนวนโมลเท่ากับโซดาไฟลงไปแทน จุดสมดุลจะเลื่อนจาก (1) ไปที่จุด (3) ทั้งนี้เพราะมีการเพิ่มของบัฟเฟอร์เท่าเดิมแต่โซดาแอชทำลายหรือลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่า อย่างไรก็ตามจุดสมดุลที่แท้จริงยังคงเป็นจุด (4) เช่นเดิม โดยมีเหตุผลที่กล่าวไปแล้ว ในขณะเดียวกันถ้าเติมโซเดียมไบคาร์บอเนตจำนวนโมลเท่ากัน จุดสมดุลจะเลื่อนจากจุด (1) ไป (4) โดยตรง ทั้งนี้เพราะสารประกอบไบคาร์บอเนตไม่ถึงคาร์บอนไดออกไซด์ไปทำปฏิกิริยาด้วยระดับของก๊าซนี้จึงยังคงที่เช่นเดิม การเพิ่ม pH โดยการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปโดยตรงด้วยวิธีใดวิธีหนึ่งโดยที่ระดับความเป็นด่างไม่เพิ่มขึ้นด้วยจะทำให้ pH เพิ่มขึ้นได้ชั่ว

ขณะที่ผลสุดท้ายระดับ pH จะลดลงเหลือเท่าเดิม เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ถูกสร้างเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพประกอบ 5 จะเห็นว่าจุดสมดุลเลื่อนจาก (1) ไปเป็น (5) สุดท้ายเลื่อนไปที่จุดเดิมคือ (1) การเติมสารเคมีทั้งสามชนิดที่มีปริมาณโมลเท่ากันจะให้ผลสุดท้ายเหมือนกัน คือจุดสมดุลเลื่อนจาก (1) ไป (4) แต่วิถีของการบรรลุถึงจุดสมดุลที่แท้จริงนั้นแตกต่างกัน และพบว่าวิธีการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปโดยตรงไม่สามารถเปลี่ยนแปลง pH ได้



ภาพประกอบ 5 ความสัมพันธ์ทางทฤษฎีระหว่าง CO_2 , pH และความเป็นด่างของบ่อ
ไร่อากาศ

ที่มา : มั่นสิน (2538)

6. ระบบบัฟเฟอร์ที่เกิดขึ้นในบ่อไร่อากาศ

ระบบบำบัดทางชีวภาพจะไปรบกวนระบบ pH ทำให้เปลี่ยนแปลงไปและยากต่อการควบคุม จากการสลายตัวของอินทรีย์สารเนื่องจากจุลินทรีย์ การรบกวนนี้ถ้าไม่เกิดจากการล้นเข้ามาของน้ำเสียที่เป็นกรดหรือต่างอย่างแรง ก็เกิดจากปฏิกิริยาภายในทาง

ชีวภาพของจุลินทรีย์เอง ได้แก่ ปฏิกริยาการฟอร์มตัวของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ เช่น ปฏิกริยาการสังเคราะห์แสง กระบวนการหายใจ และการสังเคราะห์มีเทน จะไปรบกวนการตอบสนองของ pH (pH response) เมตาโบลิซึมของจุลินทรีย์และปฏิกริยาในสิ่งแวดล้อมนั้นๆ จะทำให้เกิดผลผลิตที่เรียกว่า “ บัฟเฟอร์ ”

สารละลายบัฟเฟอร์คือ สารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงของ pH เมื่อเติมกรดหรือด่างลงไป สารละลายนี้ประกอบด้วยกรดอ่อนและเกลือของกรดอ่อน หรือด่างอ่อนและเกลือของด่างอ่อน ซึ่งความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH นี้เรียกว่า ความจุบัฟเฟอร์ (buffer capacity , buffer action , buffer efficiency , buffer index , buffer value) Van Slyke (อ้างจากสมฤทัย, 2535) ได้ให้คำจำกัดความว่าเป็น อัตราส่วนของกรดแก่หรือด่างแก่ที่เติมลงไปในแต่ละครั้งต่อจำนวน pH ที่เปลี่ยนไปนั่นคือ ความจุบัฟเฟอร์ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 1 เมื่อเติมกรดแก่หรือด่างแก่ 1 กรัมสมมูลย์ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ ทำให้สารละลายเปลี่ยนแปลง pH ไป 1 หน่วย จากนั้นความจุบัฟเฟอร์สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\beta = \frac{d [\text{Base}]}{d \text{pH}} = \frac{- d [\text{Acid}]}{d \text{pH}} = \frac{d [\text{Alk}]}{d \text{pH}} \quad (1.6.1)$$

ระบบบัฟเฟอร์ที่เกิดจากการบำบัดทางชีวภาพยังคงเป็นไปตามกฎการวิเคราะห์สมดุล กรด - เบส พารามิเตอร์ที่สำคัญได้แก่ สภาพด่าง (alkalinity) ค่าการเกิดมีเทน (methane production) และอัตราส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน ($\text{CO}_2 / \text{CH}_4$) ในก๊าซ ความเข้มข้นของกรดระเหย (volatile acid) และอุณหภูมิ alkalinity ถูกวัดเป็นจำนวนกรดที่ต้องการเพื่อลด pH ของระบบให้มีค่าประมาณ 4 เพื่อความสะดวกส่วนใหญ่รายงานในหน่วยของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 , MW 100) ดังนั้น alkalinity จึงเป็นพารามิเตอร์ที่ไว (sensitive) กว่า pH การลดค่า alkalinity ของระบบจะรบกวนสมดุลอยู่นานก่อน pH จะเริ่มลดลง

7. การคำนวณเพื่อหาค่าความจุบัฟเฟอร์

ความจุบัฟเฟอร์ (β) หาได้จากความชันของกราฟการไตเตรตกรด-เบส หรือจากการคำนวณถ้าทราบความเข้มข้นขององค์ประกอบสารละลาย ตัวอย่างเช่น สารละลายที่

ประกอบด้วยกรดโมโนโพรติก (monoprotic acid) เข้มข้น C และจำนวนด่างที่เติมในสารละลายเข้มข้น C_B แล้ว สามารถเขียนดุลสมการได้ดังนี้



โดย $C = [HA] + [A^-] \quad (1.7.2)$



และจากสมการสมดุลการแตกตัว สมการ (1.7.1) เขียนใหม่ได้เป็น

$$C_B = \frac{K_W}{[H^+]} - [H^+] + [A^-] \quad (1.7.4)$$

$$\frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_B}{d[H^+]} \times \frac{d[H^+]}{dpH} \quad (1.7.5)$$

ดังนั้น $pH = -\log [H^+] = -\ln [H^+] / 2.303 \quad (1.7.6)$

$$d[H^+] / d pH = -2.303 [H^+] \quad (1.7.7)$$

และ $\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -2.303 \times [H^+] \times \frac{dC_B}{d[H^+]} \quad (1.7.8)$

differentiate สมการ (1.7.1) แล้วแทนใน (1.7.5)

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K_W}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CK_A[H^+]}{(K_A + [H^+])^2} \right] \quad (1.7.9)$$

ดังนั้นถ้ารู้ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์และความเข้มข้นของกรดอ่อนกับเกลือ ความจุบัฟเฟอร์คำนวณได้จากสมการ (1.7.9) ในกรณีต่างอื่น สมการ (1.7.9) แทน K_A ด้วย K_W / K_B ดังนั้น สามารถดัดแปลงใช้กับการวิเคราะห์หีสิ่งแวนดลุ่มในน้ำของการบำบัดแบบไร้อากาศ โดยระลึกว่าการเปลี่ยนแปลง pH จะเกิดขึ้นจากการสร้างขึ้นภายในหรือเติมกรด-เบส จากภายนอก

Frederick และ Makram (1980) ทำการศึกษาการทำนายความคงตัวของ pH ในระบบการบำบัดทางชีวภาพ พบว่า สารละลายบัฟเฟอร์ที่สำคัญในระบบบำบัดไร้อากาศ ได้แก่ CO_2 , CH_3COOH (HAc) , H_2S , NH_3 , H_3PO_4 ดังแสดงในตาราง 2 และเนื่องจากค่า pK ของกรดอะซิติกมีค่าใกล้เคียงกันกับ lower volatile fatty acid และ

activity ของมันถูกพิจารณาให้มีความแตกต่างกันน้อยมาก และปฏิกิริยาดังเดิมไม่มีอิทธิพลกับ pH จึงใช้เป็นตัวแทนของ lower volatile fatty acid

ตาราง 2 สมดุลกรด - เบส ที่เกิดขึ้นในการบำบัดแบบไร้อากาศ

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$[H_2CO_3^*] = K_H P_{CO_2}$$

$$[H^+][HCO_3^-] = K_{c1} [H_2CO_3^*] \quad C_c = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$[H^+][CO_3^{2-}] = K_{c2} [HCO_3^-]$$

$$[H^+][Ac^-] = K_a [HAc] \quad C_a = [HAc] + [Ac^-]$$

$$[H^+][HS^-] = K_{s1} [H_2S]$$

$$[H^+][S^{2-}] = K_{s2} [HS^-] \quad C_s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[NH_4^+][OH^-] = K_n [NH_3] \quad C_n = [NH_3] + [NH_4^+]$$

$$[H^+][H_2PO_4^-] = K_{p1} [H_3PO_4]$$

$$[H^+][HPO_4^{2-}] = K_{p2} [H_2PO_4^-] \quad C_p = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$[H^+][PO_4^{3-}] = K_{p3} [HPO_4^{2-}]$$

ที่มา : Frederick และ Makram (1980)

ดังนั้นจากสมดุลในตาราง 2 แทนค่าลงไปในสมการ (1.7.9) จะได้

$$\beta = 2.303 \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{[H^+]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_a K_a [H^+]}{([H^+] + K_a)^2} + \frac{C_p K_{p1} [H^+]}{(K_{p1} + [H^+])^2} + \frac{C_p K_{p2} [H^+]}{(K_{p2} + [H^+])^2} \right. \\ & + \frac{C_p K_{p3} [H^+]}{(K_{p3} + [H^+])^2} + \frac{C_s K_{s1} [H^+]}{(K_{s1} + [H^+])^2} + \frac{C_s K_{s2} [H^+]}{(K_{s2} + [H^+])^2} \\ & \left. + \frac{C_n K_n K_w [H^+]}{(K_n [H^+] + K_w)^2} + \frac{C_c K_{c1} [H^+]}{(K_{c1} + [H^+])^2} + \frac{C_c K_{c2} [H^+]}{(K_{c2} + [H^+])^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (1.7.10)$$

เนื่องจาก alkalinity เป็นจำนวนกรดที่ต้องการเพื่อลด pH ของระบบให้มี pH 4

(pH_f = 4)

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \left\{ [HCO_3^-] - [HCO_3^-]_f \right\} + 2 \left\{ [CO_3^{2-}] - [CO_3^{2-}]_f \right\} + \left\{ [Ac^-] - [Ac^-]_f \right\} \\
 & + \left\{ [HS^-] - [HS^-]_f \right\} + 2 \left\{ [S^{2-}] - [S^{2-}]_f \right\} + \left\{ [H_2PO_4^-] - [H_2PO_4^-]_f \right\} \\
 & + 2 \left\{ [HPO_4^{2-}] - [HPO_4^{2-}]_f \right\} + 3 \left\{ [PO_4^{3-}] - [PO_4^{3-}]_f \right\} + \left\{ [NH_3] - [NH_3]_f \right\} \\
 & + \left\{ [OH^-] - [OH^-]_f \right\} - \left\{ [H^+] - [H^+]_f \right\} \quad (1.7.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{Cl} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \\
 & \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (1.7.12)
 \end{aligned}$$

แบบจำลองสมดุล (equilibrium model) สำหรับ alkalinity ใช้สำหรับหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนหรือ pH เนื่องจากตัวแปรอื่นทั้งหมดเป็นตัวแปรนำ (input) ดังนั้นข้อมูลที่ต้องการประกอบด้วย partial pressure CO₂ ในหน่วย atm ความเข้มข้น volatile acid , sulfide , phosphate , ammonia ในหน่วย mol/L , alkalinity (mol/L) , end point pH ของ alkalinity titration, อุณหภูมิ (°C) การแก้สมการอาศัยการคำนวณจากคอมพิวเตอร์ (Newton - Raphson iteration) เมื่อ รู้ค่า pH จำนวนกรด-เบส ที่ต้องการในการปรับ pH ให้เป็นในระดับที่ต้องการ หาได้โดย Numerical integration ของสมการความจุไฟฟ้าโดยใช้ Runge - Katta integration

Frederick และ Makram (1980) ใช้แบบจำลองนี้ทำนายค่า pH ของระบบบำบัดตะกอนชั้นแบบไม่ใช้อากาศ (anaerobic sludge stabilization) ในระบบปิด พบว่า

equilibrium model ให้ผลสอดคล้องกันดีกับผลจากการทดลอง

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาถึงกลไกการบำบัดน้ำเสียโดยวิธีการย่อยสลายแบบปอหมักไร้อากาศ
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้นที่ปอหมักไร้อากาศ

ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาลักษณะสมบัติของน้ำเสียโรงงานน้ำยางชั้น
2. ศึกษาเปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการปรับ pH น้ำเสีย และ pH เริ่มต้นที่เหมาะสมของน้ำเสียในปอไร้อากาศ
3. ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แบบจำลองสมดุลของ Frederick และ Makram (1980) กับน้ำเสียโรงงานน้ำยางชั้น
4. การพัฒนาแบบจำลองสมดุลเพื่อใช้กับน้ำเสียโรงงานน้ำยางชั้น เพื่อให้คำนวณปริมาณต่างที่ต้องการในการปรับ pH

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

วัสดุ

1. น้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง

ตัวอย่างน้ำเสียที่ใช้ศึกษาคุณภาพน้ำเสีย ใช้น้ำเสียจากโรงงาน บริษัทไทยฮั้ว ยางพารา จำกัด ตั้งอยู่เลขที่ 5 หมู่ 10 ถนนเอเชีย ตำบลท่าช้าง อำเภอบางกล่ำ จังหวัดสงขลา เก็บรักษาน้ำเสียตัวอย่างที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

2. สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

ใช้สารเคมีระดับคุณภาพวิเคราะห์ (ระบุในภาคผนวก)

อุปกรณ์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วยอุปกรณ์สำหรับใช้เป็นแบบทดลองในห้องปฏิบัติการ อุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำ รวมทั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพน้ำ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. อุปกรณ์ที่ใช้เป็นแบบทดลองในห้องปฏิบัติการ

ถังหมักที่ใช้แทนป่อหมักในระบบจริง ใช้ถังพลาสติกทรงกระบอกขนาดความจุ 25 ลิตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 33.8 ซม ความสูง 37.5 ซม พร้อมฝาปิด

2. อุปกรณ์เก็บตัวอย่าง

- ขวดพลาสติกขนาด 1 ลิตร
- ถังแกลลอนขนาด 25 ลิตร

3. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียในห้องปฏิบัติการ

- 3.1 เครื่องมือวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) รุ่น 150 ของ Corning
- 3.2 ตาชั่งละเอียด 0.0001 กรัม ของ OHAUS
- 3.3 เครื่องดูดสูญญากาศ
- 3.4 ตู้อบ
- 3.5 reflux apparatus
- 3.6 เตาไฟฟ้า (hot plate)
- 3.7 ตู้ควบคุมอุณหภูมิ (air incubator)
- 3.8 เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.9 ชุดกลั่นแอมโมเนีย
- 3.10 spectrophotometer รุ่น UV - 120 - 01 ของ Shimadzu
- 3.11 เครื่องแก้วที่จำเป็นอื่นๆ (ระบุในภาคผนวก)

วิธีดำเนินการวิจัย

เลือกศึกษาน้ำเสียจาก บริษัทไทยฮั้วยางพารา จำกัด อำเภอบางกล่ำ จังหวัดสงขลา เนื่องจากเป็นโรงงานที่มีกำลังการผลิตค่อนข้างคงที่ สม่าเสมอ ใช้เวลาเดินทางสั้นในการเก็บตัวอย่าง

1. ศึกษาลักษณะสมบัติน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น

1.1 รวบรวมข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับระบบการบำบัดน้ำเสียโรงงาน

ศึกษาที่มาหรือแหล่งของน้ำเสีย ปริมาณการผลิตและปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้น รวมทั้งระบบบำบัดน้ำเสียที่ใช้ในโรงงาน

1.2 ลักษณะสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำเสียโรงงาน

น้ำเสียที่มาจากส่วนต่างๆของกระบวนการผลิตมีคุณลักษณะที่แตกต่างกันมาก ทำการศึกษาตัวอย่างน้ำเสียจากแหล่งต่างๆนี้ โดยเลือกเก็บน้ำเสียที่มาจากส่วนของเครื่องหมุนเหวี่ยง น้ำเสียจากบ่อขังสลักและน้ำเสียเข้าบ่อไร้อากาศ โดยเก็บที่ความลึกจากผิวน้ำระดับน้ำประมาณ 0 - 5 นิ้ว ตัวอย่างน้ำเสียทำการวิเคราะห์ลักษณะ

สมบัติต่างๆด้วยวิธีการต่อไปนี้

ก. พีเอช วัดโดยใช้เครื่องวัดความเป็นกรด - ด่าง (pH meter)

ข. อุณหภูมิ วัดโดยใช้เทอร์โมมิเตอร์แบบปรอท

ค. ค่า COD , BOD และค่าของแข็งแขวนลอย ตามวิธีมาตรฐานที่กำหนดใน

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

(APHA , AWWA and WPCF, 1985)

2. สภาพที่เหมาะสมของบ่อไร้อากาศในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น

2.1 การเก็บตัวอย่างน้ำเสีย

ขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียโรงงานประกอบด้วยบ่อดักเศษยาง (rubber trap) ซึ่งรับน้ำเสียจากเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuges) และน้ำเสียจากบ่ออย่างสกิม (skimmed rubber) แล้วลงสู่อุปกรณ์น้ำเสียก่อนเข้าสู่บ่อไร้อากาศ ทำให้น้ำเสียที่เข้าบ่อไร้อากาศมีลักษณะสมบัติค่อนข้างสม่ำเสมอ ไม่แปรผันมาก เหมาะสำหรับเป็นตัวแทนงานวิจัย ทำการเก็บตัวอย่างน้ำเสียที่ทางเข้าบ่อไร้อากาศ ที่ความลึกจากผิวน้ำระดับน้ำประมาณ 0 - 5 นิ้ว

2.2 การศึกษาเปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างๆที่ใช้ในการบำบัดแบบบ่อไร้อากาศ

พิจารณาต่าง 3 ชนิด ได้แก่ Na_2CO_3 , NaOH และ Ca(OH)_2 เป็นตัวปรับ pH น้ำเสีย ความเข้มข้นเริ่มต้นของต่าง (stock solution) เท่ากับ 1 โมลาร์ในปริมาณต่างๆกัน เพื่อให้มี pH เริ่มต้นอยู่ในช่วง 7.2 - 7.6 และชุดควบคุม 1 ชุดเป็นน้ำเสียที่ไม่ปรับ pH ทำการทดลองแบบเททีลลงวด (batch) ในถังหมักปริมาตร 25 ลิตร เก็บตัวอย่างน้ำเพื่อวัดคุณสมบัติทุกๆ 5 วัน เป็นเวลา 20 วัน ที่ระดับความลึก 10 - 13 ซม จากผิวน้ำน้ำ เก็บตัวอย่างน้ำครั้งละ 500 มล ทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่างๆ ครั้งละ 3 ซ้ำ โดยวิธีการตามข้อ 1.2 และเพิ่มการวิเคราะห์ค่าสภาพต่างและค่ากรดระเหย ตามวิธีการใน Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA , AWWA and WPCF, 1985)

2.3 pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศ

ศึกษา pH น้ำเสียเริ่มต้นที่เหมาะสมโดยการเติมต่างแต่ละชนิด ได้แก่ Na_2CO_3 , NaOH และ Ca(OH)_2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของต่าง (stock solution) เท่ากับ 1 โมลาร์ ในปริมาณต่างๆกันเพื่อปรับให้มี pH เริ่มต้นเท่ากับ pH 7.2 , 7.6 และ 8.0 ทำการทดลอง

และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติเช่นเดียวกับข้อ 2.2

2.4 ระบบบำบัดน้ำเสียที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง pH ในน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น

บัพเฟอร์ของน้ำเสียมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง pH เนื่องจากกรดที่เกิดจากกระบวนการหมัก การบำบัด การศึกษาบัพเฟอร์ของน้ำเสียจะเป็นข้อมูลพื้นฐานเพื่อความรู้ความเข้าใจ และใช้ในการพัฒนาประสิทธิภาพระบบบำบัดไร้อากาศต่อไป โดยทำการวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆ ด้วยวิธีการตามข้อ 2.2 โดยเพิ่มการวิเคราะห์

ก. ปริมาณซัลไฟด์ ใช้วิธีไอโอดิเมตริก (Iodometric method)

ข. ปริมาณฟอสเฟต ใช้วิธีกรดแอสคอร์บิก

ค. ปริมาณแอมโมเนีย - ไนโตรเจน ใช้วิธีการไตเตรชัน

ตามวิธีมาตรฐานที่กำหนดใน Standard Methods for The Examination Water and Wastewater (APHA, AWWA and WPCF, 1985)

3. การพัฒนาแบบจำลองสมดุลเพื่อใช้กับน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางข้น

3.1 ตรวจสอบแบบจำลองสมดุลที่มีอยู่เดิม

แบบจำลองสมดุลของ Frederick และ Markram (1980) (สมการ 1.7.12) เป็นแบบจำลองที่ใช้กับระบบบำบัดตะกอนชั้นแบบไม่ใช้อากาศ (anaerobic sludge stabilization) ในสภาวะปิด เพื่อยืนยันว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้ในสภาวะเปิดได้ โดยการเตรียมสารละลายที่เกี่ยวข้องในแบบจำลองที่ความเข้มข้นต่างๆ วัดค่าสภาพต่างและ pH แล้วแทนค่าในสมการ 1.7.12 คำนวณว่ามีความสัมพันธ์เดียวกันกับสมการของแบบจำลองหรือไม่

3.2 ความเป็นไปได้ในการนำแบบจำลองที่มีอยู่อธิบายสภาพน้ำเสีย

นำลักษณะสมบัติของน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น ตามข้อมูล (2.4) มาแทนค่าในแบบจำลองสมดุล (สมการ 1.7.12) คำนวณค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน โดยใช้วิธีของ numerical method จากนั้นหาความคลาดเคลื่อนระหว่าง pH ที่วัดได้ กับ pH จากการคำนวณ โดยใช้วิธีของ linear regression

3.3 การพัฒนาแบบจำลองเพื่อใช้กับน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น

พิจารณาความสำคัญของสารละลายบัพเฟอร์ โดยการแทนค่าในแบบจำลองสมดุล (สมการ 1.7.12) แล้วพิจารณาว่าสารละลายบัพเฟอร์ตัวใดที่ไม่มีอิทธิพลต่อความถูกต้องของแบบจำลองให้ตัดทิ้งได้ แบบจำลองที่ได้ใหม่คือสมการอธิบายความสัมพันธ์

ระหว่างค่าสภาพต่าง pH และสารละลายบัฟเฟอร์ที่สำคัญของน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางชั้น

3.4 การทำนายปริมาณต่างที่เติมในน้ำเสียเพื่อปรับ pH

ปริมาณต่างที่ต้องการคำนวณได้จากสมการความจุบัฟเฟอร์ ซึ่งได้จากแบบจำลอง สมดุลที่พัฒนาแล้ว ในข้อ 3.3

บทที่ 3

ผลการวิจัย

1. ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของน้ำเสีย

1.1 ลักษณะระบบบำบัดน้ำเสียโดยรวมของโรงงาน

ระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงาน บริษัทไทยฮั้วยางพารา จำกัด เป็นลักษณะบำบัดแบบพอธรรมชาติ ประกอบด้วย

1.2.1 บ่อดักยาง (rubber trap) 1 บ่อ ขนาด 4.95 x 45 x 2.0 เมตร (กว้าง x ยาว x สูง) แสดงในภาพประกอบ 6

1.2.2 บ่อไร้อากาศ (anaerobic pond) 4 บ่อ ขนาด 40 x 80 x 4.0 เมตร แสดงในภาพประกอบ 8

1.2.3 บ่อเติมอากาศ (aerobic pond) 2 บ่อ ขนาด 40 x 80 x 2.5 เมตร และ 40 x 54 x 2.5 เมตร

1.2.4 บ่อขัดแต่ง (polishing pond) 1 บ่อ ขนาด 40 x 34 x 2.0 เมตร

1.2 ลักษณะสมบัติของน้ำเสีย

น้ำเสียจากกระบวนการผลิตที่ไหลเข้าบ่อดักเศษยาง แบ่งเป็น 2 สาย สายที่ 1 น้ำเสียจากส่วนของเครื่อง centrifuges และน้ำล้างพื้น สายที่ 2 น้ำเสียจากส่วนของบ่อ skimmed rubber ซึ่งจะไหลผสมกันในบ่อ rubber trap ดังแสดงในภาพประกอบ 7

ลักษณะสมบัติน้ำเสียโรงงานจากส่วนของเครื่อง centrifuges จากส่วนของ skimmed rubber และน้ำเสียก่อนเข้าบ่อไร้อากาศ แสดงในตาราง 3

โรงงานน้ำยางข้น บริษัทไทยฮั้วยางพารา จำกัด สาขาบางกล้า มีกำลังการผลิตน้ำยางข้น 3,000 ตัน / เดือน ใช้เครื่อง centrifuges จำนวน 40 เครื่อง แต่ละเครื่องมีอัตราการป้อนสูงสุด 500 ลิตร / ชั่วโมง หรือได้เป็นน้ำยางข้น 250 ลิตร / ชั่วโมง ดำเนินการวันละ 12 ชั่วโมง มีอัตราการไหลของน้ำทิ้ง ประเมินจากน้ำทิ้งจากเครื่อง centrifuges รวมกับน้ำจาก skimmed rubber และน้ำทิ้งจากการล้างอุปกรณ์ประมาณ 750 ม³ / วัน



ภาพประกอบ 6 ปอดักยางของโรงงานตัวแทน



ภาพประกอบ 7 ส่วนรับน้ำเสียเข้าปอดักยางของโรงงานตัวแทน

ตาราง 3 ลักษณะสมบัติน้ำเสียโรงงานจากแหล่งต่างๆ

ลักษณะสมบัติ	แหล่งของน้ำเสีย		
	ส่วน centrifuges	ส่วน skimmed rubber	ก่อนเข้า anaerobic pond
อุณหภูมิ (°ซ)	27 - 29	27 - 29	27 - 29
pH	7.6 - 8.1	2.9 - 4.0	3.7 - 6.0
BOD ₅ (มก/ล)	2,200 - 6,500	4,000 - 8,000	2,200 - 4,600
COD (มก/ล)	3,000 - 12,000	8,000 - 18,000	2,500 - 8,500
ของแข็งแขวนลอย (มก/ล)	360 - 1,300	180 - 380	100 - 750



ภาพประกอบ 8 บ่อไร้อากาศของโรงงานตัวแทน

2. เปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการบำบัดแบบไร้อากาศ

การศึกษาต่างที่ใช้ในการบำบัดแบบไร้อากาศจะพิจารณาความสามารถในการลดค่า COD , BOD₅ เป็นหลัก การเปลี่ยนแปลงค่าของแข็งแขวนลอย ค่าสภาพต่างและกรดระเหยเป็นตัวประกอบ รวมถึงสังเกตการเปลี่ยนแปลงของ pH ได้ผลวิจัยดังต่อไปนี้

2.1 การลดค่าความสกปรก (COD, BOD₅)

ทำการทดลองน้ำเสีย 2 ชุด ชุดแรกมีค่า COD เริ่มต้น 2382 มก/ล, BOD₅ เริ่มต้น 1843 มก/ล, pH เริ่มต้น 4.9 น้ำเสียชุดที่ 2 มีค่า COD เริ่มต้น 5731 มก/ล, BOD₅ เริ่มต้น 4603 มก/ล, pH เริ่มต้น 3.7 เวลาในการบำบัด 20 วัน พบว่า การทดลองชุดที่ 1 ประสิทธิภาพการลดค่าความสกปรกของน้ำเสียที่ปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 7.2 - 7.6 และไม่ปรับ pH มีค่าใกล้เคียงกัน เฉลี่ย 94.25 %COD และ 97.90 %BOD₅ ผลการทดลองชุดที่ 2 น้ำเสียที่ปรับ pH ให้ประสิทธิภาพการลดค่าความสกปรกได้ดีกว่าน้ำเสียที่ไม่ปรับ pH มาก โดยน้ำเสียที่ใช้ Na₂CO₃ ให้ประสิทธิภาพการบำบัดดีกว่า NaOH และดีกว่า Ca(OH)₂ ดังแสดงในภาพประกอบ 10, 12

การทดลองในชุดที่ 1 มีค่า COD, BOD₅ ต่ำและมี pH ที่จุลินทรีย์สามารถเจริญและบริโภคสารอาหารในน้ำเสียนั้นได้ การปรับหรือไม่ปรับ pH จึงให้ค่าการบำบัดไม่ต่างกัน ในน้ำเสียที่มี COD, BOD₅ ต่ำ ขั้นตอนการสร้างกรดเป็นขั้นตอนการควบคุมกระบวนการนั้นคือขั้นตอนการใช้กรดแล้วเปลี่ยนเป็นมีเทนเกิดขึ้นได้ง่าย จากภาพประกอบ 15 กรดระเหยมีค่าลดลงตลอด 20 วัน ระบบมี pH สม่าเสมอตลอดช่วงของการบำบัด (ภาพประกอบ 17) แม้แต่ในชุดควบคุม pH มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น กราฟของประสิทธิภาพการบำบัดมีความชันสูงสุดใน 5 วันแรก (ภาพประกอบ 9, 11) ต่างจากการทดลองในชุดที่ 2 มีค่า COD, BOD₅ สูง ที่สำคัญมี pH ต่ำมาก (3.7) เป็น pH ที่จุลินทรีย์ส่วนใหญ่ไม่สามารถเจริญเติบโตได้ การปรับ pH ให้เป็นกลางทำให้แบคทีเรียฟื้นตัว แต่ยังคงต้องใช้เวลาในการปรับตัว ดังนั้นที่เวลาเท่ากัน ชุดทดลองที่ 1 จึงให้ประสิทธิภาพการบำบัดสูงกว่า

การทดลองชุดที่ 2 การเติมต่างเป็นการเพิ่ม pH โดยการเพิ่มสภาพต่างและลดปริมาณ CO₂ แต่ภายหลัง pH จะลดลง เนื่องจากแบคทีเรียสร้าง CO₂ ขึ้นมาใหม่ทำให้ pH ลดลงแต่สภาพต่างเท่าเดิม pH สุดท้ายยังคงสูงกว่า pH เริ่มต้นก่อนเติมต่าง สภาพต่างมีความสัมพันธ์กับบัพเฟอร์ ถ้าน้ำเสียมีค่าสภาพต่างสูงหมายความว่าบัพเฟอร์สูง ทำให้สามารถรักษาค่า pH ไม่ให้เปลี่ยนแปลงเนื่องจากปริมาณกรดที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการสร้าง

กรด จากตาราง 9 พบว่า Na_2CO_3 ให้ค่าสภาพต่างสูงสุด NaOH ให้ค่าสภาพต่างใกล้เคียงกับ Ca(OH)_2 สภาพต่างของทั้งสามมีค่าสม่ำเสมอตลอดช่วงของการบำบัด นั่นคือ ความจุบัฟเฟอร์ที่มีอยู่เพียงพอต่อความต้องการของระบบ Na_2CO_3 มีค่าสภาพต่างสูงสุด มีการลดของ pH น้อยที่สุด สามารถรักษา pH ให้เป็นกลางได้ดีที่สุด

ตาราง 4 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 1

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า COD (%)			
	Ca(OH)_2	NaOH	Na_2CO_3	control
0	0	0	0	0
5	70.50	75.00	60.00	63.10
10	96.40	86.40	83.20	87.10
15	92.70	86.60	87.30	93.20
20	94.10	93.90	93.20	95.80

ตาราง 5 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 2

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า COD (%)			
	Ca(OH)_2	NaOH	Na_2CO_3	control
0	0	0	0	0
5	30.88	32.51	33.73	0.2400
10	57.38	46.76	60.64	3.520
15	65.02	68.98	75.08	9.740
20	71.50	80.31	82.02	36.45

ตาราง 6 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียชุดที่ 1

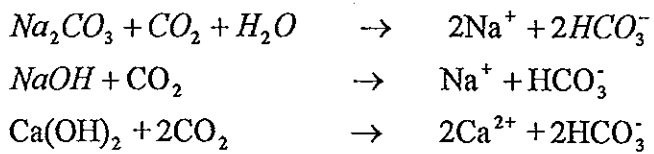
เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ (%)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	0	0	0	0
5	57.78	72.84	58.45	61.90
10	67.72	86.50	84.79	93.70
15	92.23	96.03	92.80	97.10
20	97.20	98.40	98.90	97.10

ตาราง 7 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียชุดที่ 2

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ (%)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	0	0	0	0
5	24.14	31.10	31.50	29.22
10	57.08	49.77	68.02	43.52
15	75.28	68.95	75.86	45.69
20	77.07	86.32	90.92	51.45

2.2 ค่าสภาพด่าง (Alkalinity)

น้ำเสียชุดที่ 1 มีค่าสภาพด่างเริ่มต้น 235.0 มก/ล CaCO₃ น้ำเสียชุดที่ 2 มีค่าสภาพด่างเริ่มต้น 0 มก/ล CaCO₃ หลังการเติมด่างจะทำให้มีค่าสภาพด่างเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 8, 9 ตามลำดับ ปริมาณด่างที่ใช้ในการปรับน้ำเสีย 1 ลิตร pH เปลี่ยนไป 1 หน่วย โดยเฉลี่ยมีค่าดังนี้ 3.9 mM ของ Na₂CO₃, 7.5 mM ของ NaOH และ 4.2 mM ของ Ca(OH)₂ การเกิดปฏิกิริยาระหว่างด่างกับ CO₂ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้



จำนวนโมลเท่ากัน ต่าง Na_2CO_3 ให้จำนวนโมลของ HCO_3^- มากกว่า NaOH และ Ca(OH)_2 เนื่องจาก Ca^{2+} ทำปฏิกิริยากับ HCO_3^- ก่อเป็นตะกอนของ CaCO_3 ดังสมการ



น้ำเสียทั้งสองชุดสามารถรักษาสภาพต่างได้สม่ำเสมอตลอดช่วงของการบำบัด แสดงว่า ปริมาณต่างที่เติมเพื่อปรับ pH ให้ค่าสภาพต่างเพียงพอต่อความต้องการของระบบ

ตาราง 8 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 1

เวลา (วัน)	ค่าสภาพต่าง (มก/ล CaCO_3)			
	Ca(OH)_2	NaOH	Na_2CO_3	control
0	1050	1200	2550	235.0
5	1108	1186	2398	225.0
10	1270	1315	2400	365.0
15	1322	1395	1792	360.0
20	1230	1235	2435	340.0

ตาราง 9 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 2

เวลา (วัน)	ค่าสภาพต่าง (มก/ล CaCO ₃)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	1619	1883	2647	0
5	1495	1514	2643	104.7
10	1869	1635	2684	164.5
15	1750	1791	2687	231.9
20	1810	1760	2907	319.4

2.3 ค่ากรดระเหย (Volatile acid)

น้ำเสียชุดที่ 1 มี pH เริ่มต้นเท่ากับ 4.9 และมีค่ากรดระเหยเท่ากับ 510.0 มก/ล CaCO₃ พบว่า กรดระเหยมีค่าลดลงตลอดช่วงเวลา 20 วัน ดังแสดงในตาราง 10 ภาพประกอบ 15 สำหรับน้ำเสียชุดที่ 2 มี pH เริ่มต้นเท่ากับ 3.7 และมีค่ากรดระเหยเริ่มต้นเท่ากับ 1255 มก/ล CaCO₃ พบว่า น้ำเสียที่เติม NaOH มีค่ากรดระเหยเพิ่มขึ้นจนถึงวันที่ 10 แล้วลดลง น้ำเสียอื่นคงที่ในวันที่ 5 แล้วลดลง การเพิ่มขึ้นของกรดระเหยเกิดจากปฏิกิริยาการสร้างกรด ทำให้การลดค่า COD, BOD₅ ต่ำกว่าตัวอื่น ไม่มีการสะสมของกรด กรดที่สร้างขึ้นถูกนำไปใช้ในขั้นตอนการสร้างมีเทน ยกเว้น control ในชุดที่ 2 ซึ่งไม่มีการปรับ pH มีกรดระเหยเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จาก 1255 มก/ล CaCO₃ จนเป็น 1768 มก/ล CaCO₃ ในวันที่ 15 จากนั้นคงที่ ดังแสดงในตาราง 11 ภาพประกอบ 16 แสดงให้เห็นถึงการขาดกระบวนการสร้างมีเทน เนื่องจาก pH มีค่าต่ำไม่เหมาะสมกับการเจริญของแบคทีเรีย ทำให้ประสิทธิภาพการลดค่า COD, BOD₅ ต่ำ

ตาราง 10 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 1

เวลา (วัน)	ค่ากรดระเหย (มก/ล CaCO ₃)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	510.0	510.0	510.0	510.0
5	135.0	150.0	156.0	300.0
10	100.0	65.00	140.0	100.0
15	65.00	130.0	60.00	80.0
20	45.00	70.00	80.00	110.0

ตาราง 11 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 2

เวลา (วัน)	ค่ากรดระเหย (มก/ล CaCO ₃)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	1255	1255	1255	1255
5	1192	1601	1271	1260
10	803.7	1593	1141	1502
15	763.9	1058	728.9	1768
20	427.9	441.2	282.5	1725

2.4 pH

สำหรับน้ำเสียที่มี pH เริ่มต้นเท่ากับ 4.9 พบว่า น้ำเสียที่เติม Ca(OH)₂ ในการปรับ pH มี pH ค่อนข้างคงที่ สุดท้าย pH มีค่าเฉลี่ย 7.8 น้ำเสียที่เติม NaOH ในการปรับ pH มี pH เป็น 2 ช่วง คือ ช่วงวันที่ 4 - 10 มีค่าเฉลี่ย 7.9 ช่วงวันที่ 11 - 20 มีค่าเฉลี่ย 8.3 น้ำเสียที่เติม Na₂CO₃ ในการปรับ pH มีค่าโดยรวมเพิ่มขึ้น มี pH สุดท้ายเท่ากับ 8.9 น้ำเสียที่ไม่มีการเติมสารเคมีปรับ pH พบว่า ระบบมีแนวโน้มว่าจะมี pH เพิ่มขึ้น มีค่าถึง pH 7 ในวันที่ 15 และในวันที่ 20 มี pH เท่ากับ 7.2 เนื่องจากปริมาณกรดลดลงจากการทำงานของจุลินทรีย์ สำหรับน้ำเสียชุดที่ 2 มี pH เริ่มต้น 3.7 หลังเติมสารเคมีปรับ pH พบว่า

ตัวอย่างทุกตัวมีแนวโน้มเดียวกันคือ มี pH ตกลงอย่างเห็นได้ชัดแล้วค่อยๆเพิ่มขึ้น น้ำเสียที่เติม Na_2CO_3 รักษาระดับ pH ได้ดีกว่าน้ำเสียที่เติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ NaOH (มี pH สูงกว่า) น้ำเสียที่ไม่มีการปรับ pH พบว่า ระบบมีแนวโน้มที่จะมี pH สูงขึ้น ในช่วง 6 - 17 วัน น้ำเสียมี pH เฉลี่ย 4.5 วันที่ 20 น้ำเสียมี pH เท่ากับ 5.9 ดังแสดงในภาพประกอบ 17

2.5 ของแข็งแขวนลอย (suspended solids)

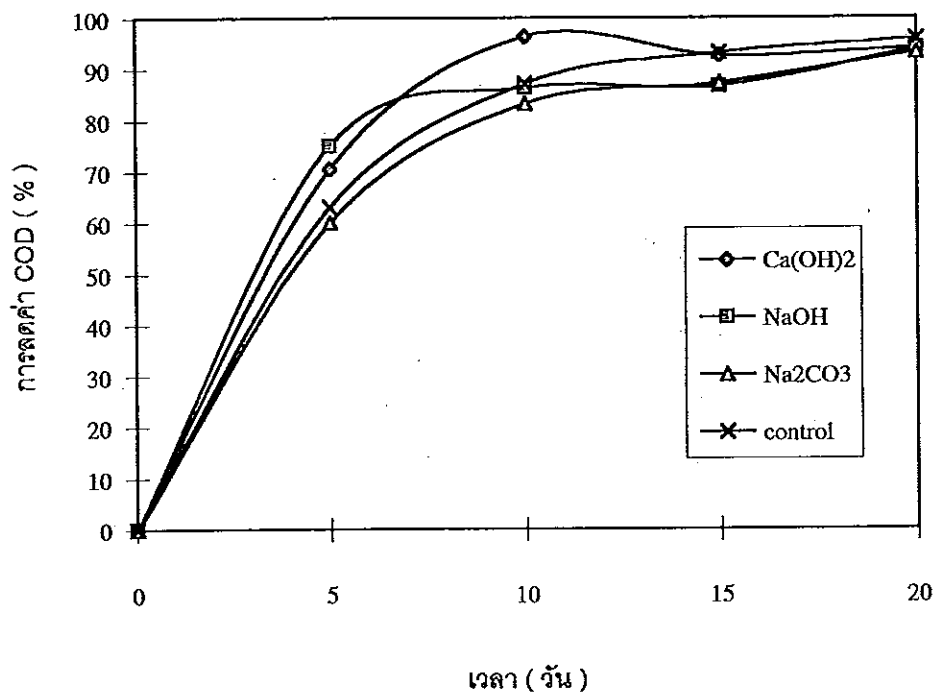
น้ำเสียชุดที่ 1 มีค่าของแข็งแขวนลอยเริ่มต้นเฉลี่ยเท่ากับ 367.0 มก/ล ตลอดช่วงของการบำบัดมีค่าลดลงเรื่อยๆ น้ำเสียชุดที่ 2 มีค่าของแข็งแขวนลอยเฉลี่ยเท่ากับ 384.2 มก/ล พบว่า น้ำเสียที่เติม Na_2CO_3 และ NaOH ในวันที่ 5 มีค่าของแข็งแขวนลอยลดลงเมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้น ส่วนน้ำเสียที่เติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$ มีค่าเพิ่มขึ้นในวันที่ 5 ทั้งนี้เนื่องมาจาก Ca^{2+} จะก่อตะกอนกับ CO_3^{2-} เป็น CaCO_3 การตกจมขึ้นกับขนาดของตะกอน แท้จริงแล้วถ้าคิดจากค่าของแข็งแขวนลอยที่วัดภายหลังการเติมต่าง ตัว $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สร้างตะกอนน้อยกว่า Na_2CO_3 และ NaOH (ตารางผนวก 1) สุดท้ายน้ำเสียที่ปรับ pH มีค่าของแข็งแขวนลอยลดลง แต่สำหรับน้ำเสียที่ไม่มีการเติมต่างปรับ pH พบว่า มีค่าของแข็งแขวนลอยค่อนข้างคงที่ แสดงในตาราง 14 น้ำเสียชุดที่ 1 และ 2 มีค่าเริ่มต้นใกล้เคียงกัน แต่น้ำเสียชุดที่ 1 มีค่าของแข็งแขวนลอยภายหลังการบำบัดต่ำกว่า แสดงว่า อัตราการทำงานของแบคทีเรียช่วยลดปริมาณของแข็งแขวนลอยในน้ำเสีย การเปลี่ยนแปลงค่าของแข็งแขวนลอยในน้ำเสียขึ้นกับจำนวนและขนาดของ solid ขณะที่ระบบกำลังดำเนินการอยู่นั้น แบคทีเรียย่อยสลาย soluble solid ได้เป็น insoluble solid จำนวนของแข็งแขวนลอยเพิ่มขึ้น การรวมตัวของตะกอนแขวนลอยในน้ำเสียทำให้มีอนุภาคใหญ่ขึ้นจนตกจมลงสู่ก้นถัง ทำให้ของแข็งแขวนลอยในน้ำเสียลดลง

ตาราง 13 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 1

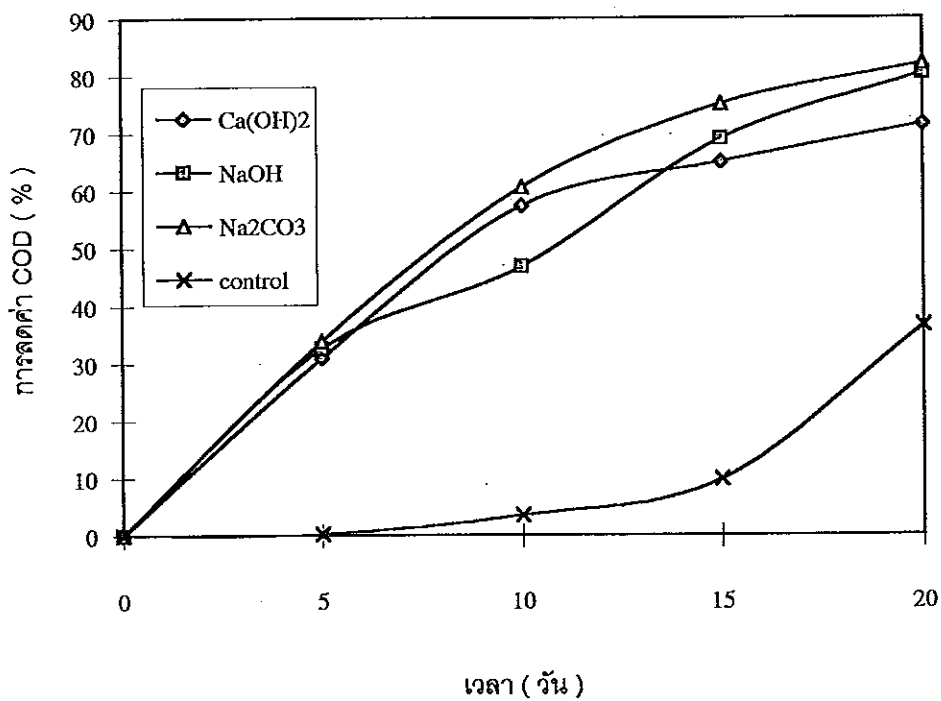
เวลา (วัน)	ของแข็งแขวนลอย (มก/ล)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	367.0	367.0	367.0	367.0
5	277.2	195.5	224.0	156.0
10	131.1	187.4	116.0	100.0
15	106.7	119.6	97.50	32.00
20	74.80	72.40	60.00	37.00

ตาราง 14 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 2

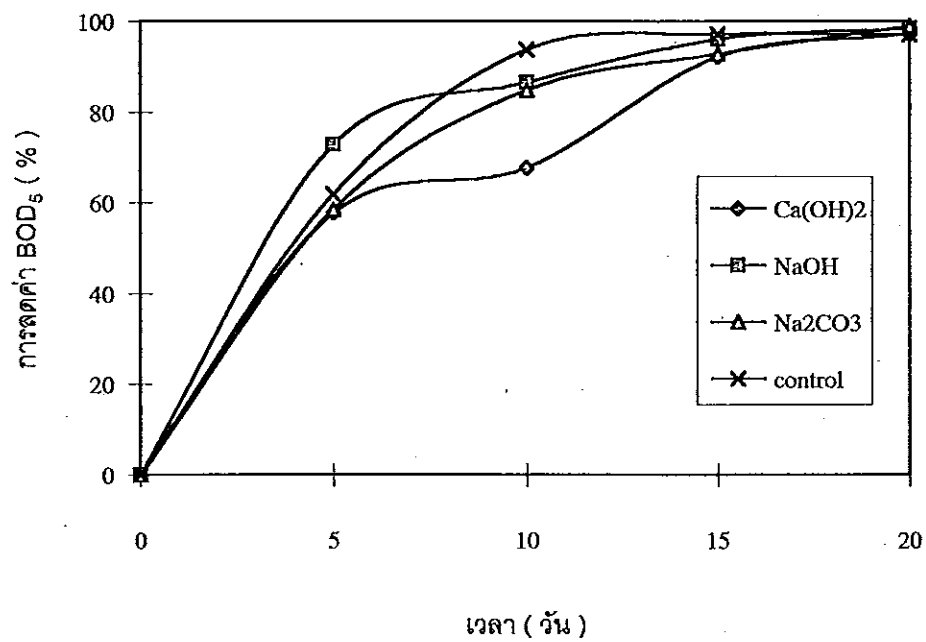
เวลา (วัน)	ของแข็งแขวนลอย (มก/ล)			
	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	control
0	384.2	384.2	384.2	384.2
5	502.2	262.7	284.1	188.5
10	470.4	233.5	298.3	200.9
15	330.7	257.3	192.8	232.4
20	284.5	184.4	142.9	153.1



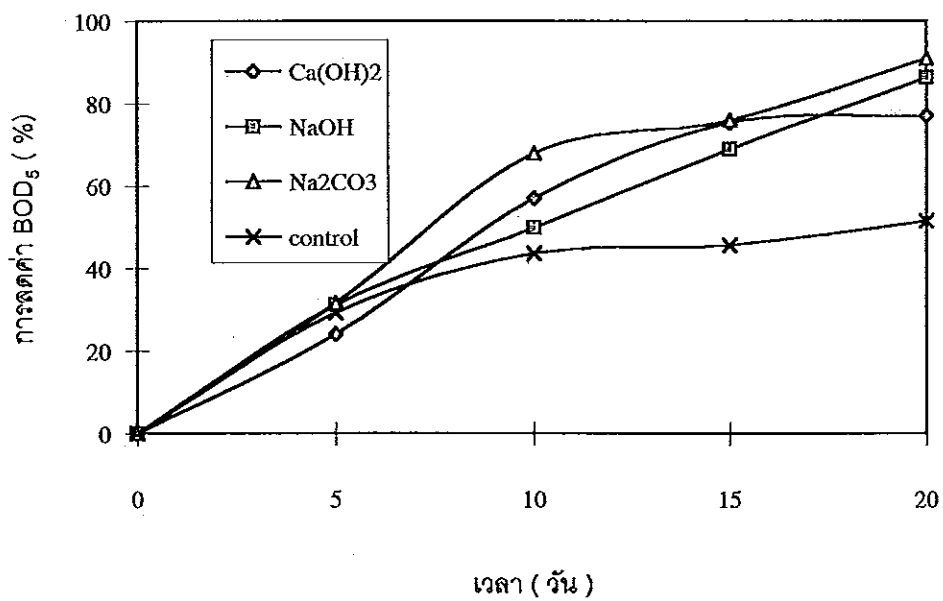
ภาพประกอบ 9 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 1



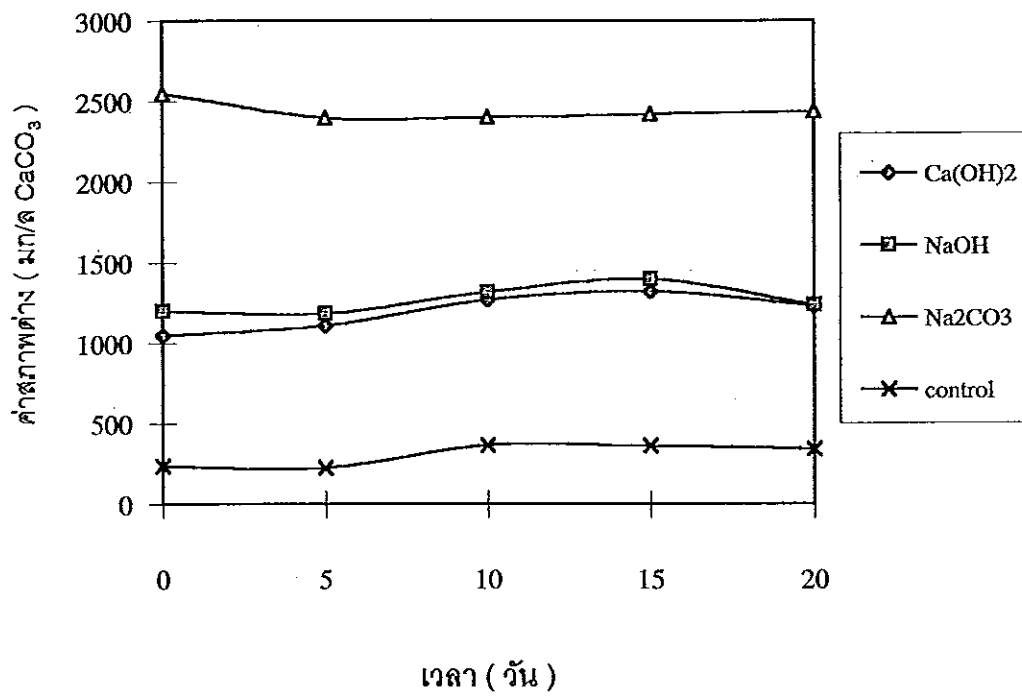
ภาพประกอบ 10 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียชุดที่ 2



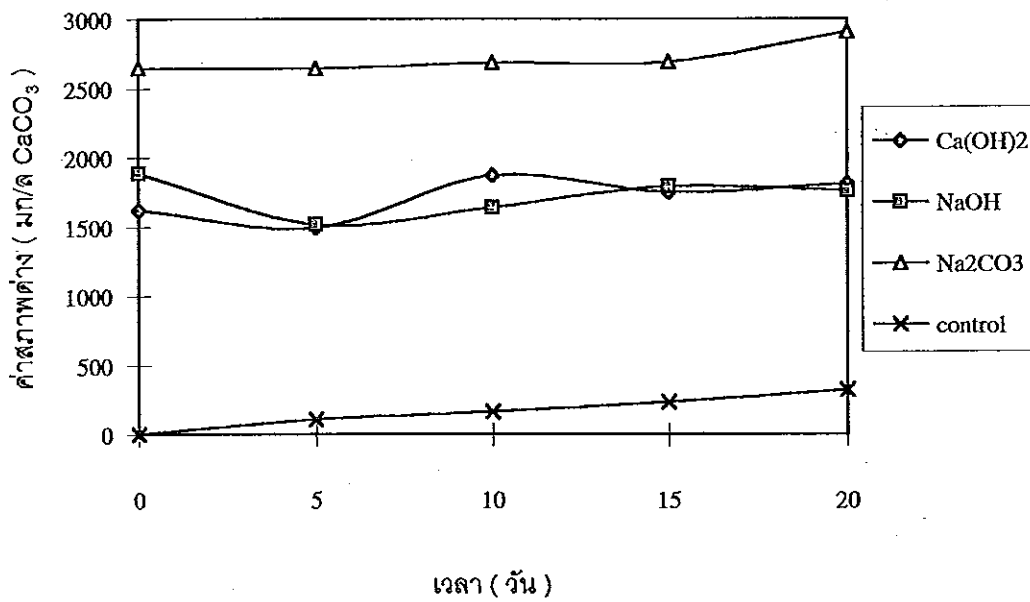
ภาพประกอบ 11 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียชุดที่ 1



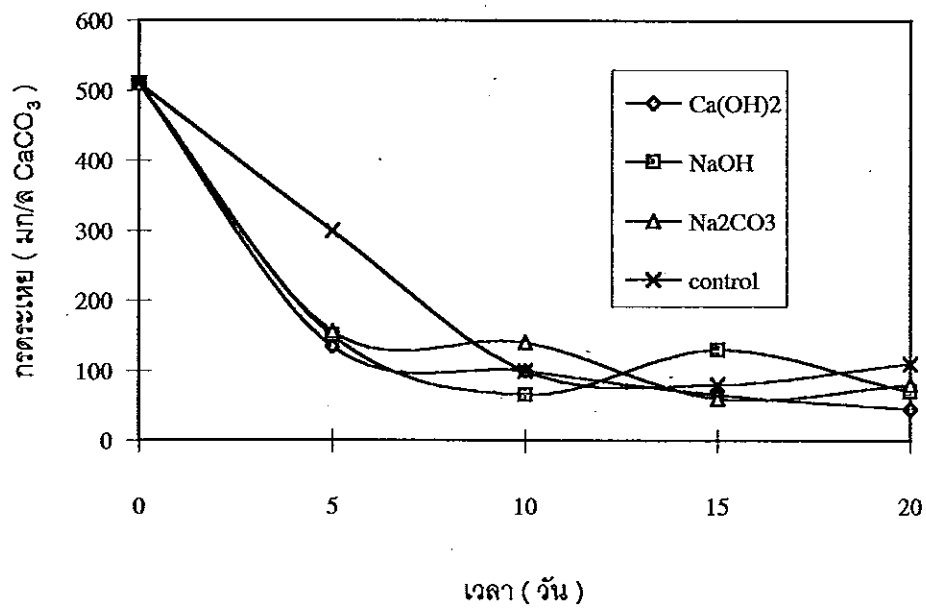
ภาพประกอบ 12 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียชุดที่ 2



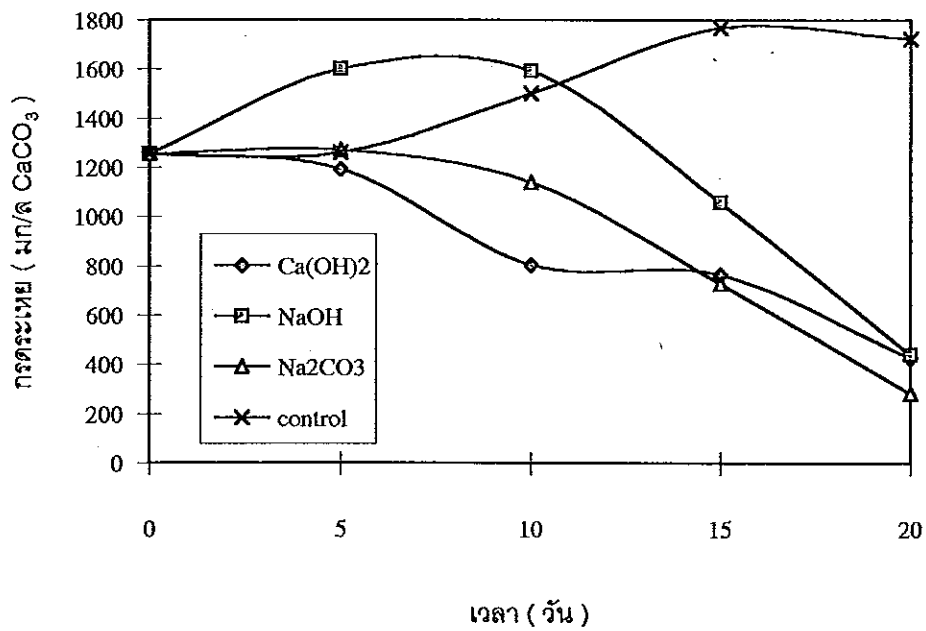
ภาพประกอบ 13 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 1



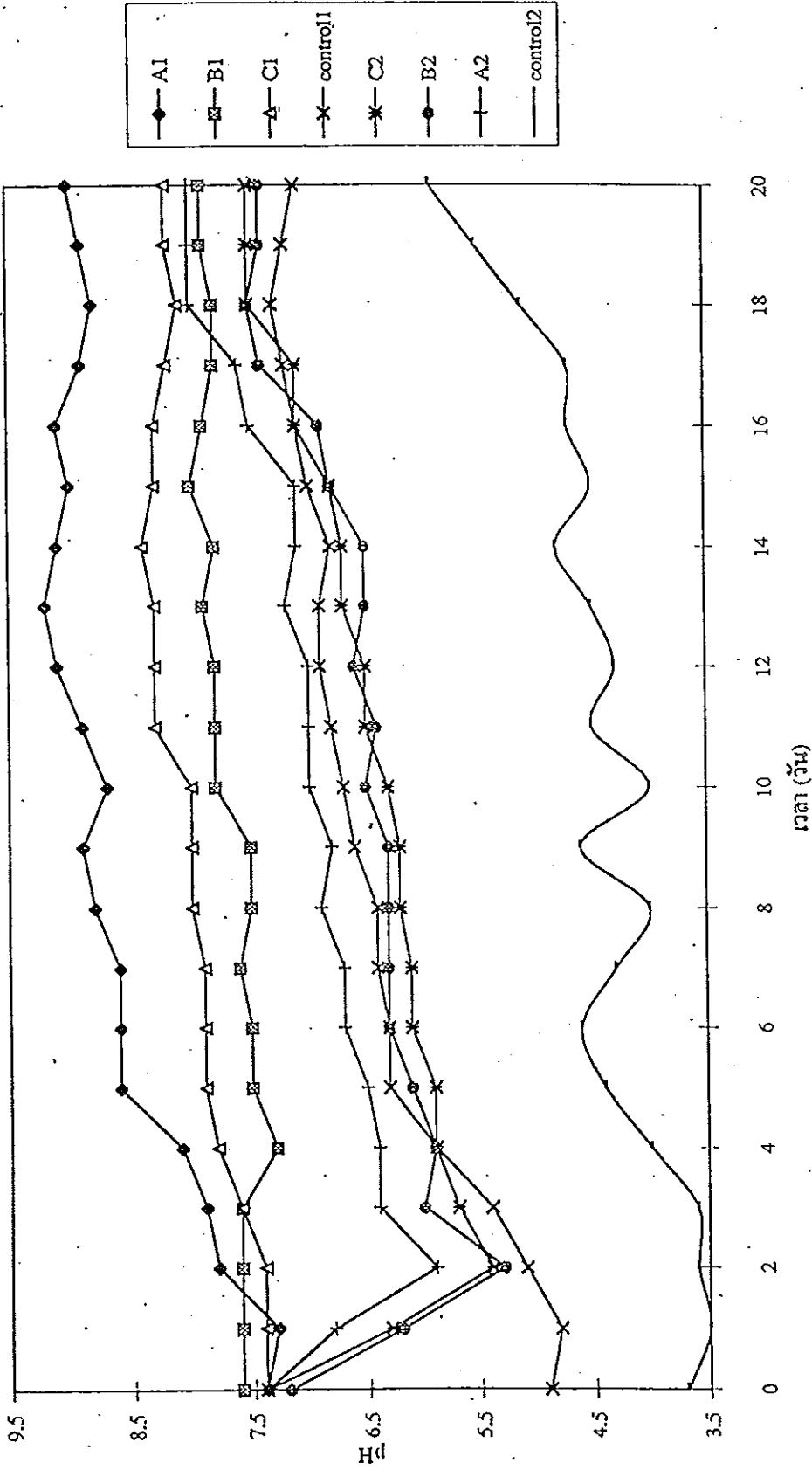
ภาพประกอบ 14 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียชุดที่ 2



ภาพประกอบ 15 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 1

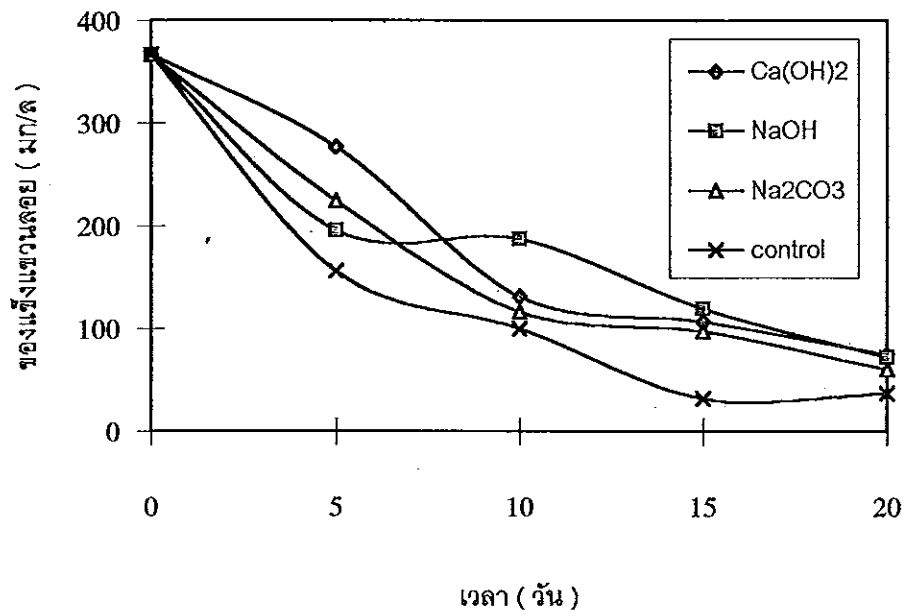


ภาพประกอบ 16 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียชุดที่ 2

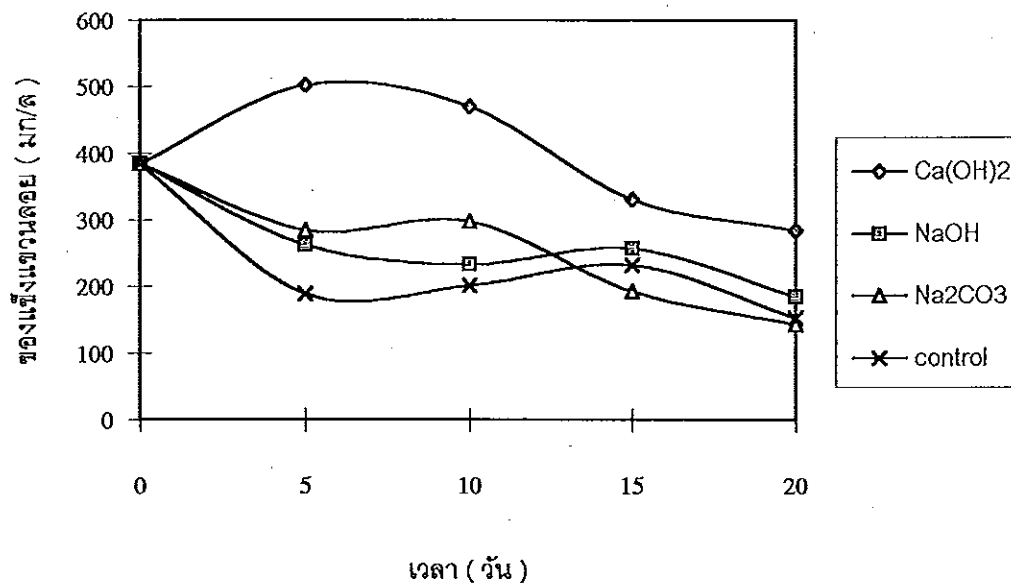


ภาพประกอบ 17 pH ของน้ำเสียที่เติมต่างแต่ละชนิด

หมายเหตุ A = น้ำเสียที่เติม Na_2CO_3 1 = การทดลองชุดที่ 1
 B = น้ำเสียที่เติม NaOH 2 = การทดลองชุดที่ 2
 C = น้ำเสียที่เติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$



ภาพประกอบ 18 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 1



ภาพประกอบ 19 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียชุดที่ 2

3. pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศ

การศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดแบบไร้อากาศของน้ำเสียที่เดิมต่างแต่ละชนิด ที่ pH 7.2 , 7.6 และ 8.0 ได้ผลการวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ Na_2CO_3

น้ำเสียก่อนเดิมต่างมี COD 7712 มก/ล, BOD₅ 4115 มก/ล, ค่าสภาพต่าง 711.7 มก/ล CaCO_3 , กรดระเหย 1428 มก/ล CaCO_3 , pH เริ่มต้น 5.0 เวลาในการบำบัด 20 วัน การลดค่า COD, BOD₅ ของน้ำเสียทั้งสามมีค่าใกล้เคียงกัน อัตราส่วน volatile acid : alkalinity มีค่าต่ำกว่า 0.4 โดยที่น้ำเสียที่ปรับ pH เท่ากับ 7.2 ให้มีประสิทธิภาพการบำบัดดีกว่าน้ำเสีย pH 7.6 และน้ำเสีย pH 8.0 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดน้อยที่สุด ดังแสดงในตาราง 14, 15 และภาพประกอบ 20, 21

ค่าสภาพต่างของน้ำเสียทุกชุดมีค่าคงที่ตลอดเวลาของการบำบัด 20 วัน แสดงว่าระบบมีความจุบัฟเฟอร์เพียงพอต่อความต้องการ ต่างชนิดเดียวกัน pH เริ่มต้นเท่ากัน ค่าสภาพต่างเริ่มต้นเท่ากัน จำนวนโมลของด่างที่ใช้แปรผันกับ pH ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น น้ำเสีย pH 8.0 จึงมีสภาพต่างสูงสุด แต่ประสิทธิภาพการบำบัดน้อยที่สุด แสดงว่า การมีความจุบัฟเฟอร์สูงในระบบ ทำให้การเปลี่ยนแปลง pH จากกระบวนการสร้างกรดหรือมีเทนน้อย ความเสถียรภาพของระบบสูง แต่ pH 8.0 ค่อนข้างเป็นด่าง ไม่เหมาะสมต่อการเจริญและการใช้สารอาหารของแบคทีเรีย ทำให้มีประสิทธิภาพการบำบัดต่ำกว่าน้ำเสียที่มี pH เป็นกลาง

การมีบัฟเฟอร์เพียงพอต่อความต้องการของระบบทำให้ไม่พบการสะสมของปริมาณกรดระเหย สุดท้ายภายหลังการบำบัด ค่ากรดระเหยลดลงจากเริ่มต้นอย่างเห็นได้ชัด น้ำเสีย pH 8.0 ปริมาณกรดค่อนข้างคงที่จนถึงวันที่ 15 บอกรถึงกรดถูกใช้ไปน้อย สอดคล้องกับประสิทธิภาพการลดค่า COD, BOD ที่มีค่าต่ำกว่าตัวอื่น

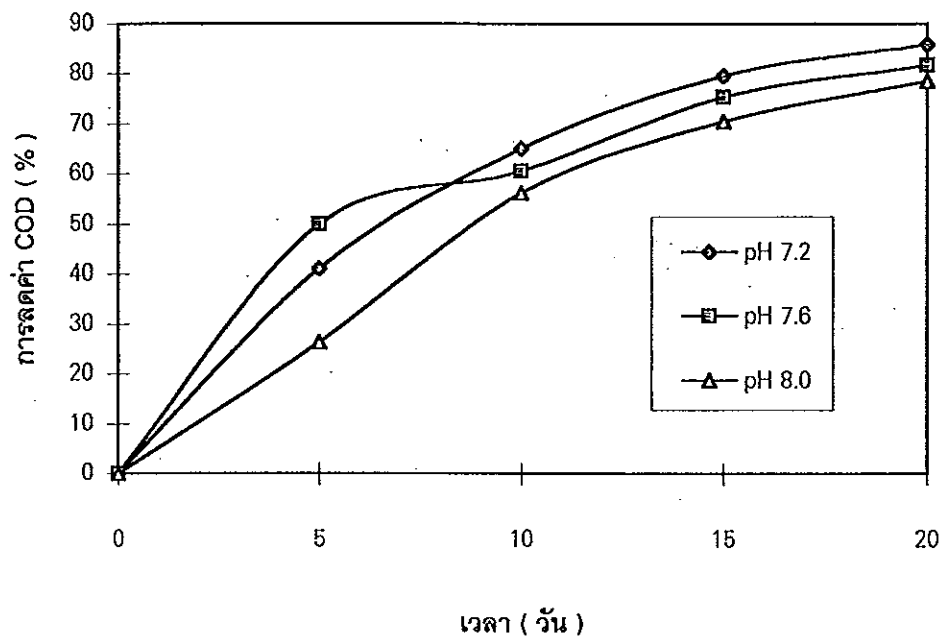
ด่าง Na_2CO_3 สามารถลดค่าของแข็งแขวนลอยในน้ำเสียได้ ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียภายหลังการบำบัดน้อยกว่าค่าเริ่มต้น น้ำเสีย pH 8.0 มีค่าของแข็งแขวนลอยค่อนข้างคงที่ใน 10 วันสุดท้าย น่าจะมีผลมาจากอัตราการทำงานของแบคทีเรียทำให้ค่าของแข็งแขวนลอยสูงกว่าตัวอื่น

ตาราง 14 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

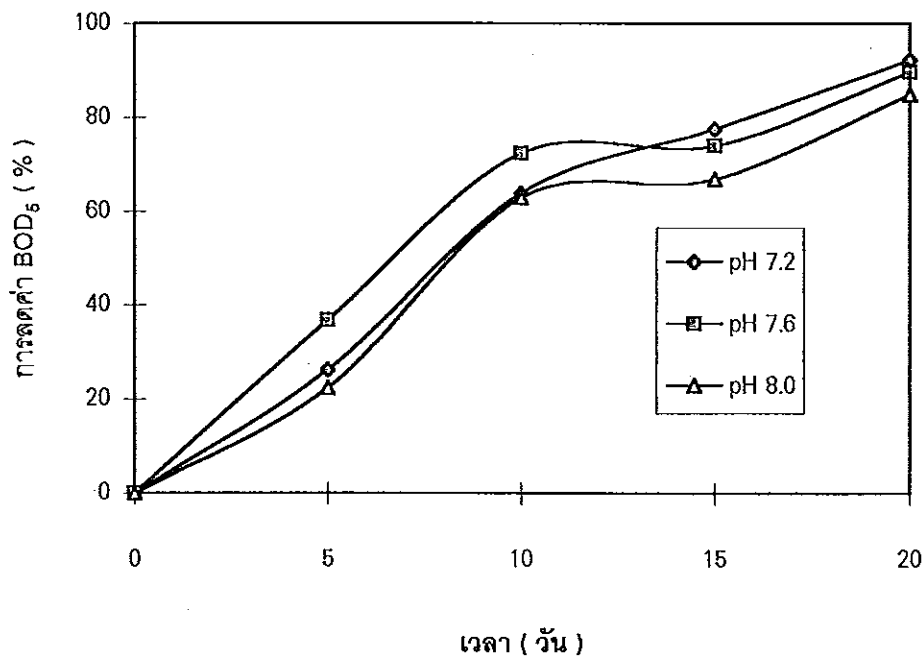
เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า COD (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	41.03	50.01	26.38
10	65.14	60.54	56.13
15	79.73	75.37	70.44
20	85.88	81.74	78.50

ตาราง 15 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	26.22	36.79	22.36
10	63.73	72.30	62.82
15	77.49	73.93	66.83
20	92.20	89.63	84.83



ภาพประกอบ 20 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH



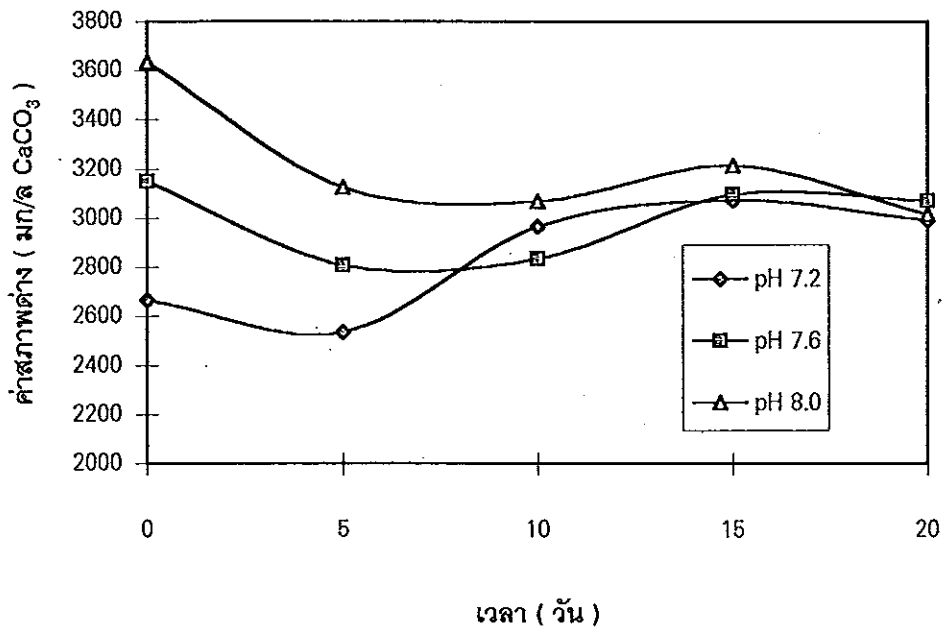
ภาพประกอบ 21 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

ตาราง 16 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

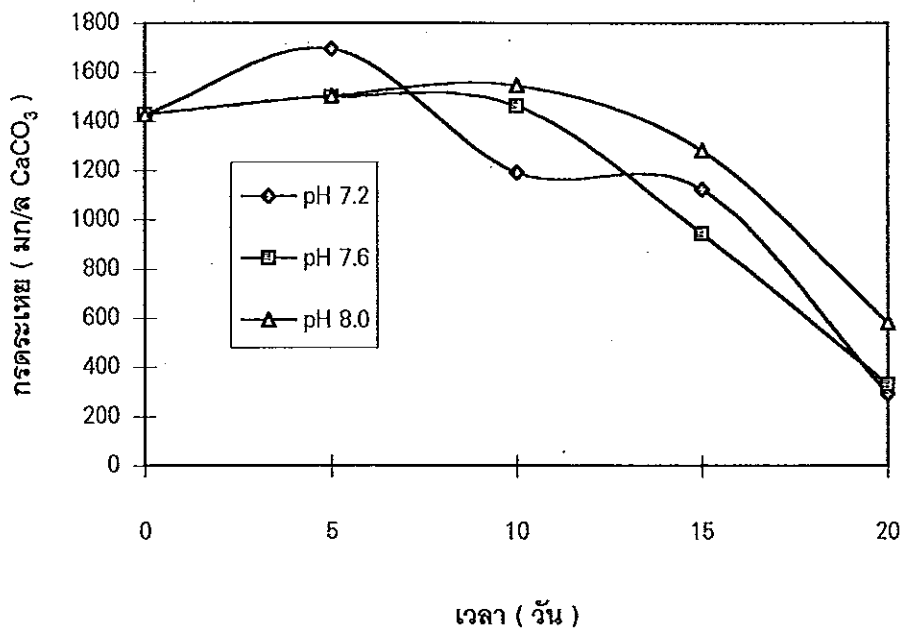
เวลา (วัน)	ค่าสภาพต่าง (มก/ล CaCO_3)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	2666	3150	3635
5	2535	2808	3125
10	2966	2858	3068
15	3072	3098	3215
20	2992	3070	3015

ตาราง 17 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

เวลา (วัน)	ค่ากรดระเหย (มก/ล CaCO_3)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	1428	1428	1428
5	1694	1492	1503
10	1192	1462	1546
15	1124	943.0	1280
20	294.0	330.8	581.0



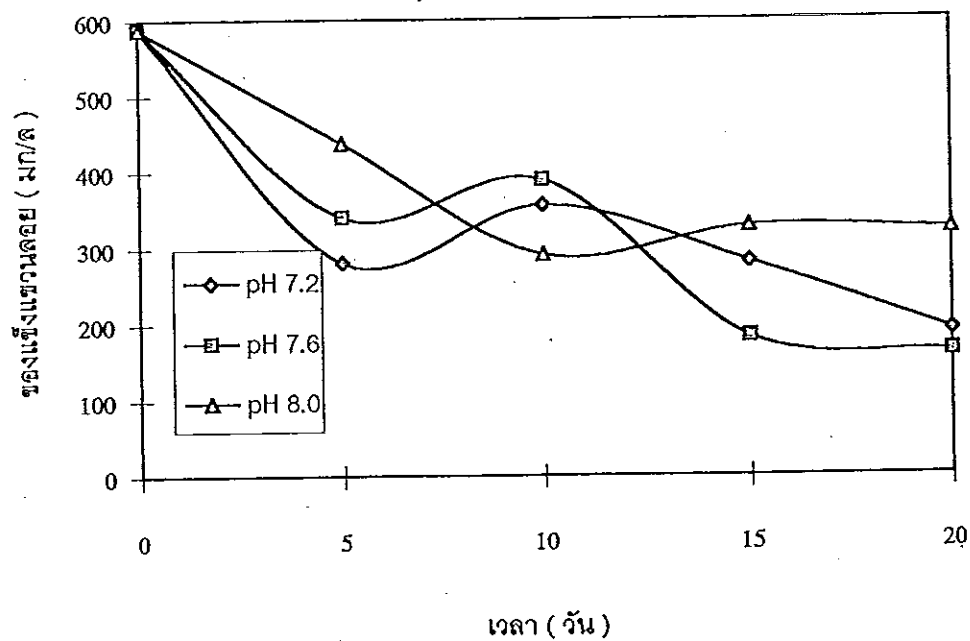
ภาพประกอบ 22 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH



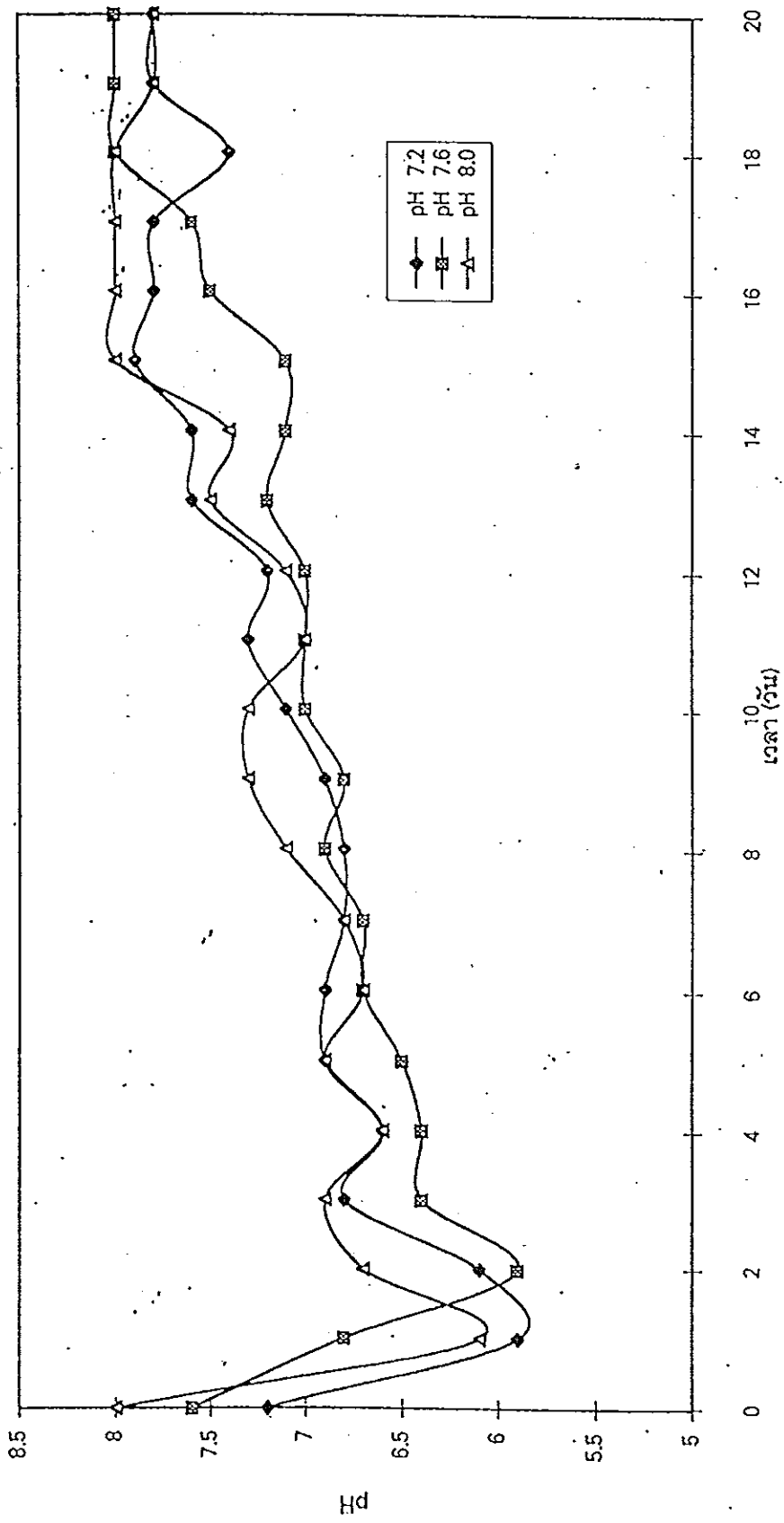
ภาพประกอบ 23 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

ตาราง 18 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

เวลา (วัน)	ค่าของแข็งแขวนลอย (มก/ล)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	588.0	588.0	588.0
5	280.8	340.6	437.3
10	356.2	389.5	290.7
15	281.8	182.5	328.1
20	190.8	162.8	324.0



ภาพประกอบ 24 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH



ภาพประกอบ 25 pH ของน้ำเสียที่ใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH

3.2 pH เริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ NaOH

น้ำเสียก่อนเติมต่างมีค่า COD 7052 มก/ล, BOD₅ 4278 มก/ล, ค่าสภาพต่าง 711.7 มก/ล, กรดระเหย 1428 มก/ล, pH เริ่มต้น 5.0 ที่เวลาในการบำบัด 20 วัน การลดค่า COD, BOD₅ ของน้ำเสียทั้งสามมีค่าใกล้เคียงกัน อัตราส่วนของ volatile acid : alkalinity มีค่าต่ำกว่า 0.4 น้ำเสียที่ปรับ pH เริ่มต้นเท่ากับ 7.6 มีประสิทธิภาพการบำบัดดีกว่าน้ำเสีย pH 7.2 และดีกว่าน้ำเสีย pH 8.0 ดังแสดงในตาราง 19, 20 ภาพประกอบ 26, 27

ปริมาณกรดระเหยของน้ำเสีย pH 7.2 มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงวันที่ 15 แล้วลดลง ปริมาณกรดระเหยของน้ำเสีย pH 7.6 มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงวันที่ 10 แล้วลดลง ปริมาณกรดระเหยของน้ำเสีย pH 8.0 มีค่าลดลงตลอดช่วง 20 วัน แต่ค่าสภาพต่างของน้ำเสียทั้ง 3 ค่าคงที่ตลอด 20 วัน แสดงว่าปริมาณกรดระเหยไม่มีผลไปลดค่าสภาพต่าง

ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียทั้งสามมีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่าง ดังแสดงในภาพประกอบ 30

ตาราง 19 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า COD (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	48.70	57.64	46.2
10	68.26	63.25	67.45
15	76.98	84.08	71.39
20	87.68	88.28	82.48

ตาราง 20 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	46.44	56.16	35.99
10	73.54	66.53	69.74
15	80.81	84.0	74.36
20	89.55	94.50	86.88

ตาราง 21 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

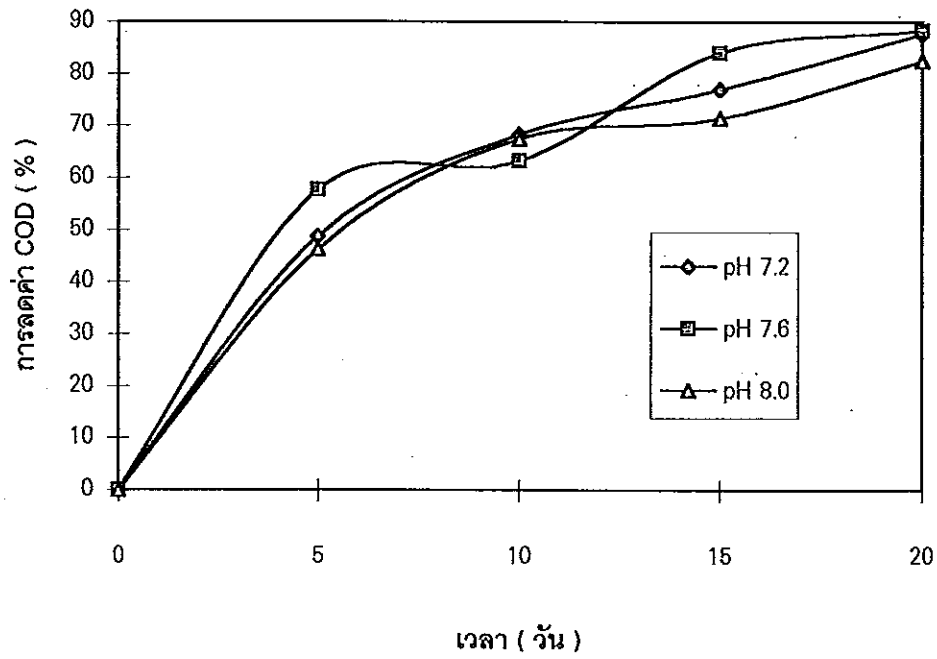
เวลา (วัน)	ค่าสภาพต่าง (มก/ล CaCO ₃)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	2349	2541	3529
5	2126	2520	3390
10	2467	2547	3494
15	2178	2828	3661
20	2133	2860	3640

ตาราง 22 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

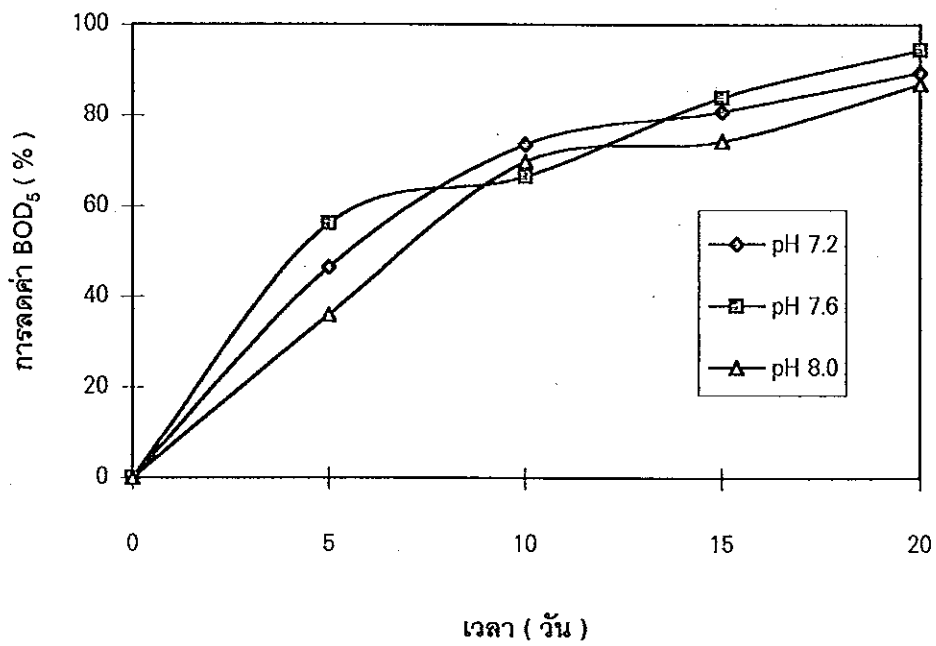
เวลา (วัน)	ค่ากรดระเหย (มก/ล CaCO ₃)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	1428	1428	1428
5	1647	1612	1188
10	1708	1528	990.0
15	1510	598.0	825.0
20	496.1	397.5	150.0

ตาราง 23 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

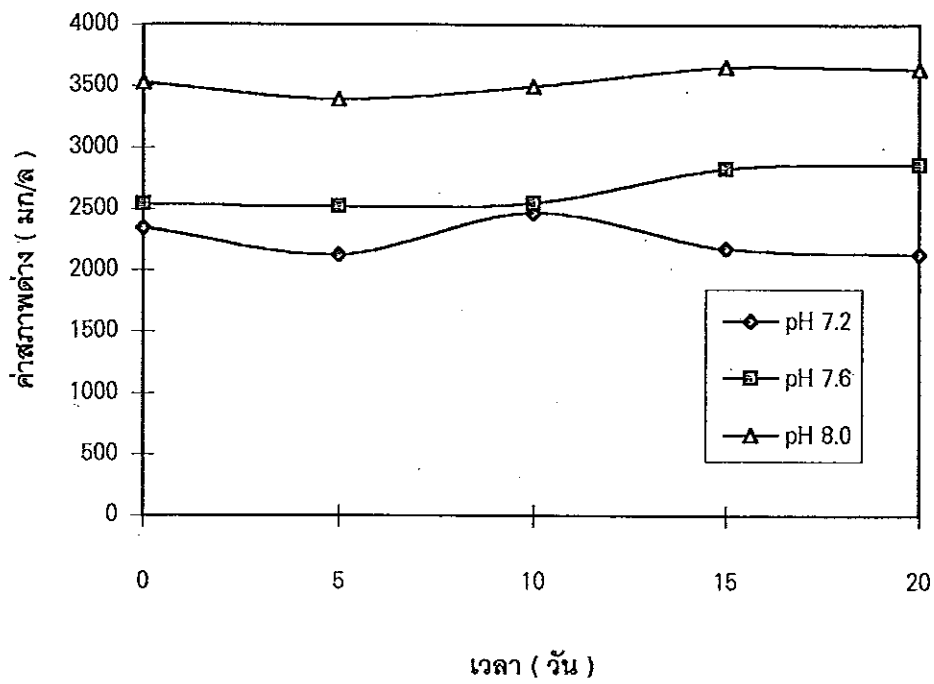
เวลา (วัน)	ค่าของแข็งแขวนลอย (มก/ล)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	422.7	422.7	422.7
5	352.4	239.3	193.2
10	303.0	218.1	218.4
15	284.0	233.4	169.4
20	201.3	189.7	197.2



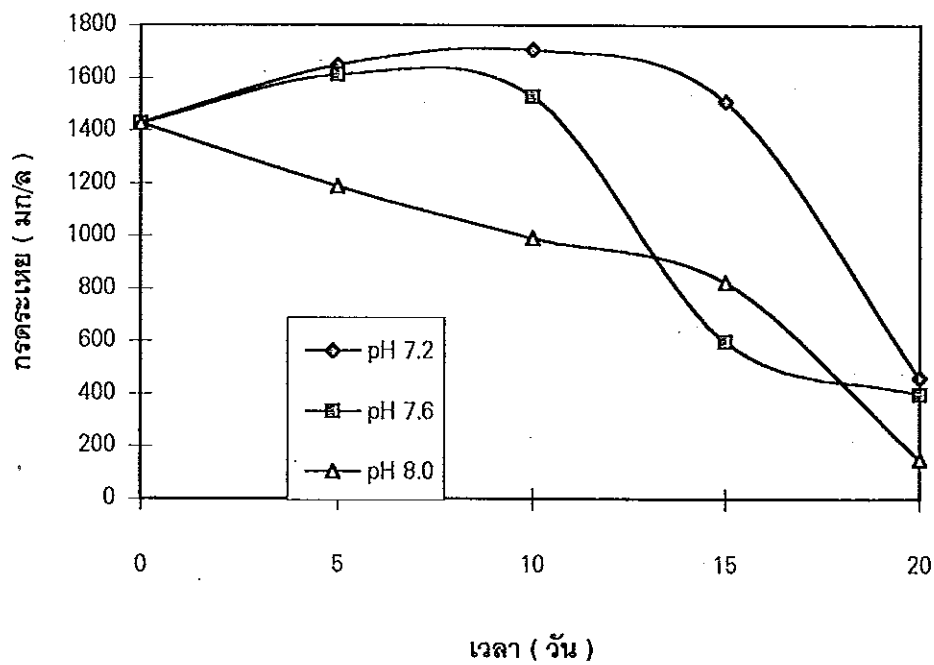
ภาพประกอบ 26 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH



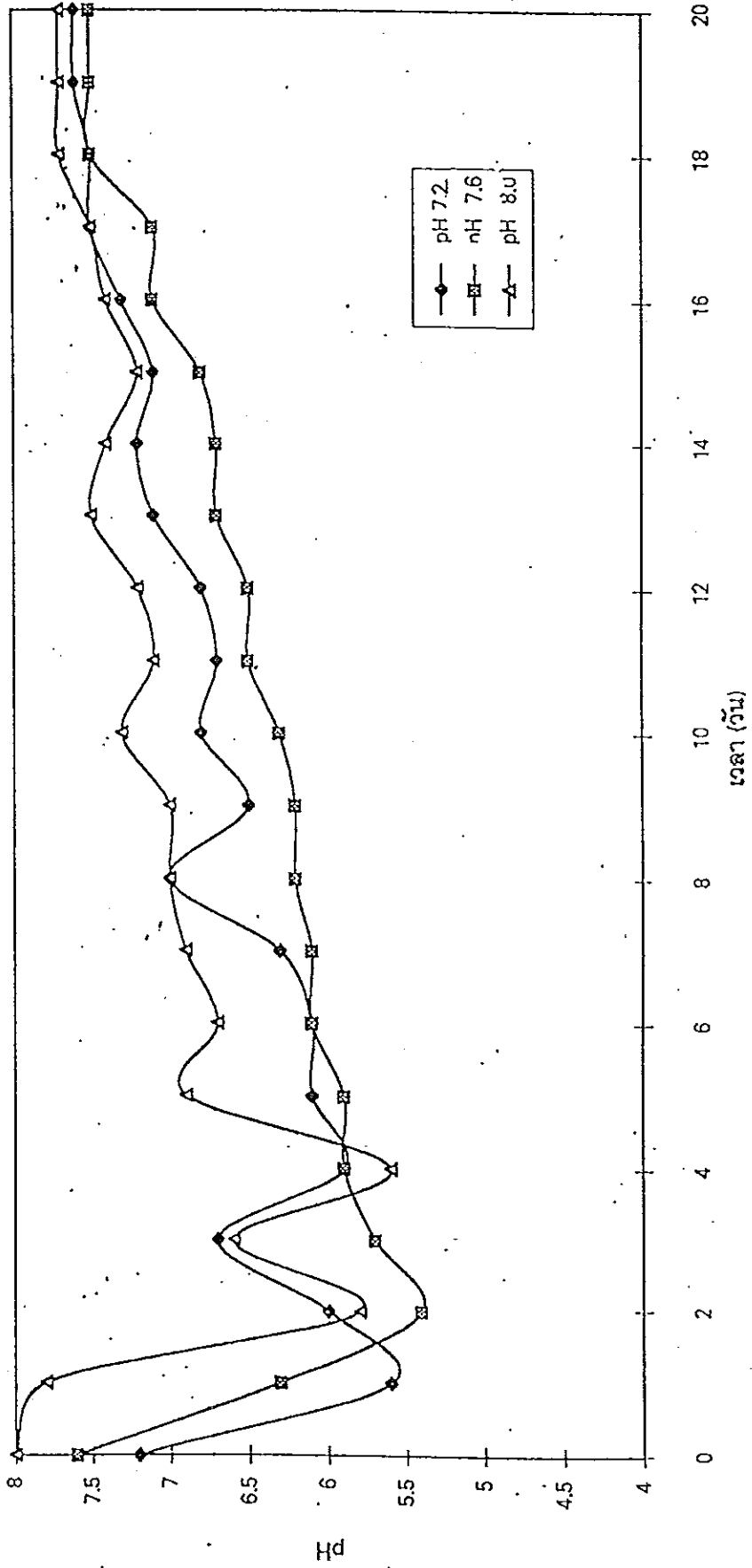
ภาพประกอบ 27 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH



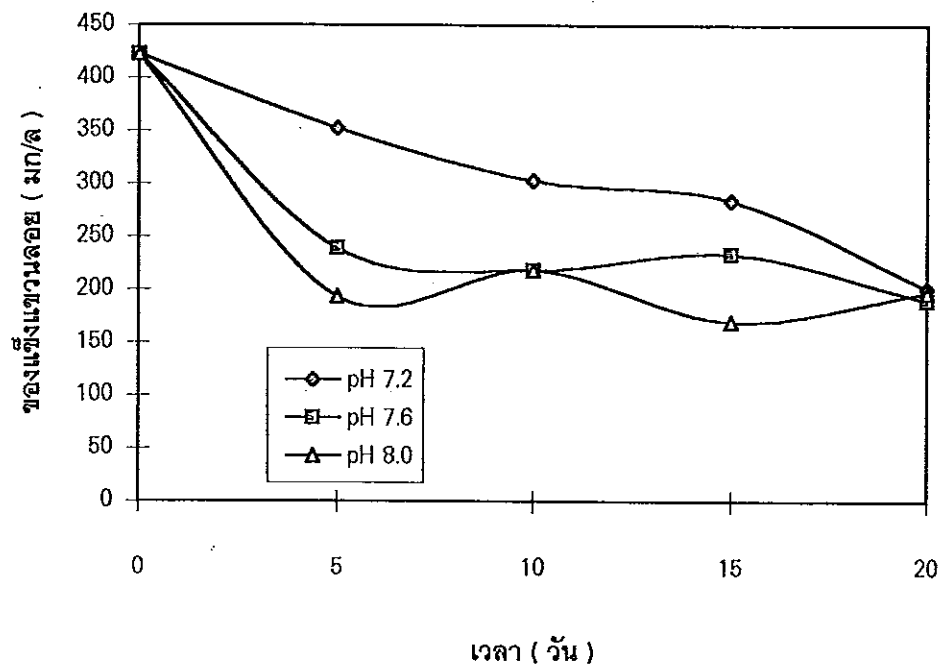
ภาพประกอบ 28 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH



ภาพประกอบ 29 ค่าการตระเหยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH



ภาพประกอบ 30 pH ของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH



ภาพประกอบ 31 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ NaOH ปรับ pH

3.3 ที่เอชเริ่มต้นที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศโดยใช้ Ca(OH)_2

น้ำเสียก่อนเติมต่างมีค่า COD 6235 มก/ล, BOD₅ 3944 มก/ล, ค่าสภาพต่าง 265.5 มก/ล CaCO_3 , กรดระเหย 1424 มก/ล CaCO_3 , pH เริ่มต้น 5.0 ที่เวลาในการบำบัด 20 วัน น้ำเสียที่ปรับ pH เท่ากับ 7.6 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดดีกว่าน้ำเสีย pH 7.2 และดีกว่าน้ำเสีย pH 8.0 ดังแสดงในตาราง 24, 25 ภาพประกอบ 32, 33

อัตราส่วนของ volatile acid : alkalinity ของน้ำเสีย pH 7.6 เท่ากับ 0.16 ของน้ำเสีย pH 7.2 และ 8.0 มีค่าเท่ากับ 0.65 และ 0.76 ตามลำดับ อัตราส่วนที่มากกว่า 0.4 แสดงให้เห็นถึงความไม่สมดุลของขั้นตอนการเกิดกรดและการเกิดมีเทน ทำให้มีประสิทธิภาพการบำบัดน้อยกว่าน้ำเสีย pH 7.6

ค่าสภาพต่างของน้ำเสียทั้ง 3 ค่อนข้างคงที่ เป็นที่สังเกตว่าค่ากรดระเหยของน้ำเสีย pH 8.0 ที่เวลา 20 วัน ยังคงมีค่าเท่ากับค่าเริ่มต้น แสดงว่าขั้นตอนการใช้กรดเกิดขึ้นน้อย ในช่วงเวลา 9 - 15 วัน น้ำเสีย pH 8.0 จะมีค่า pH ลดลง

ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสีย pH 7.2 และ 8.0 ไม่แตกต่างกัน แต่น้ำเสีย pH 7.6 สามารถลดค่าของแข็งแขวนลอยได้มากที่สุด

ตาราง 24 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า COD (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	25.28	43.98	25.32
10	44.72	71.65	40.14
15	62.55	79.28	53.58
20	75.62	84.90	59.59

ตาราง 25 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD₅ ของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)₂ ปรับ pH

เวลา (วัน)	ประสิทธิภาพการลดค่า BOD ₅ (%)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	0	0	0
5	29.19	43.22	29.22
10	56.07	61.38	46.14
15	73.49	80.90	69.80
20	77.76	88.58	73.57

ตาราง 26 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)₂ ปรับ pH

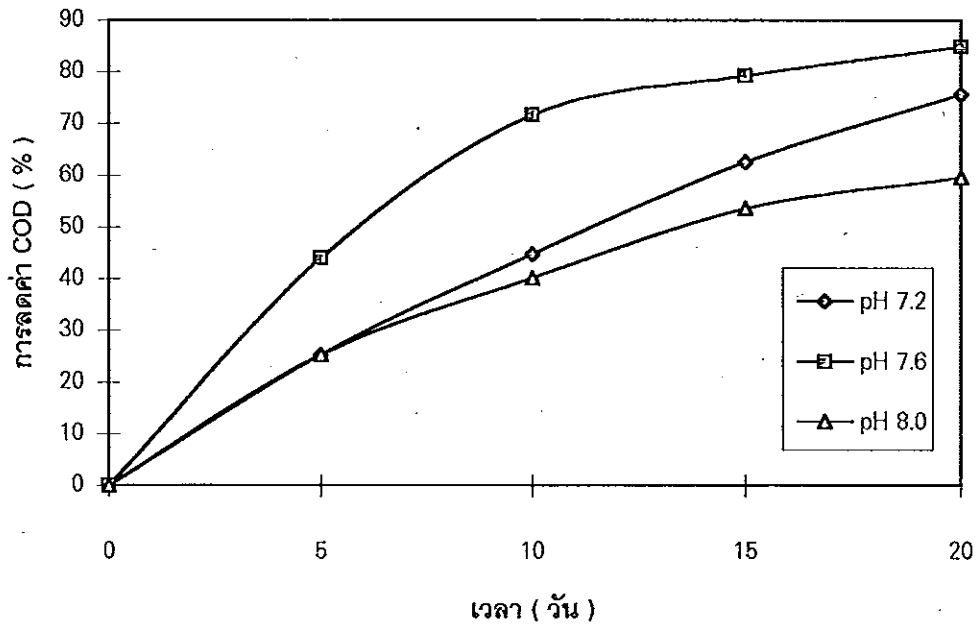
เวลา (วัน)	ค่าสภาพต่าง (มก/ล CaCO ₃)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	1552	1834	2116
5	1236	1797	2129
10	1549	1863	2110
15	1455	1902	2059
20	1533	1974	2038

ตาราง 27 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH

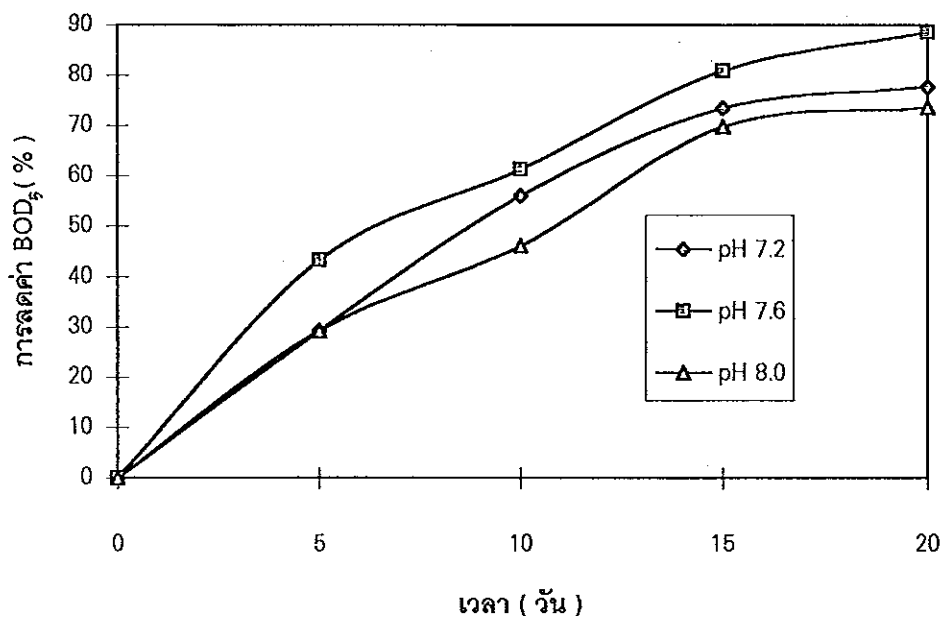
เวลา (วัน)	ค่ากรดระเหย (มก/ล CaCO_3)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	1432	1432	1432
5	1745	832.5	2276
10	1416	406.2	1711
15	980.4	310.0	1594
20	853.5	210.0	1555

ตาราง 28 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH

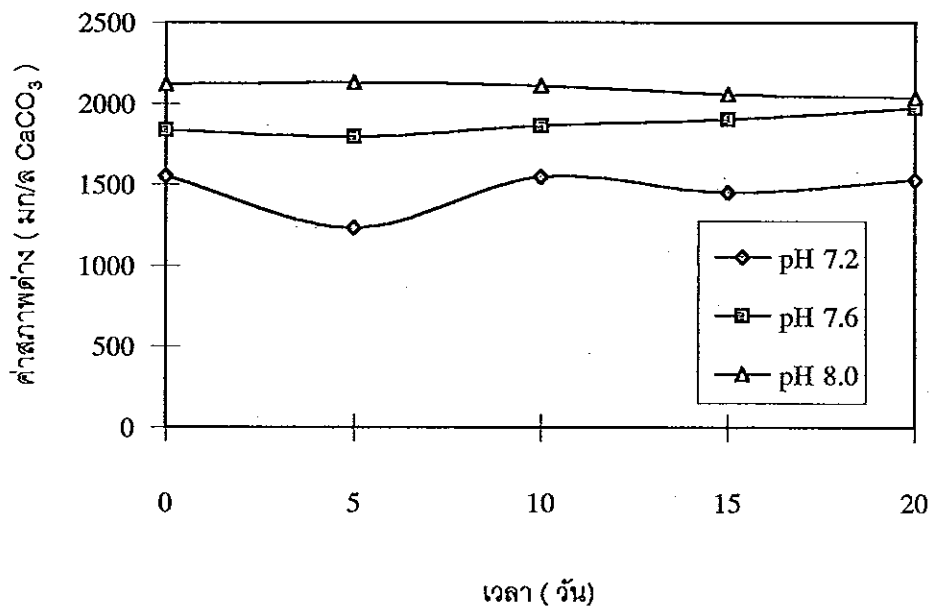
เวลา (วัน)	ค่าของแข็งแขวนลอย (มก/ล)		
	pH 7.2	pH 7.6	pH 8.0
0	235.7	235.7	253.7
5	426.7	374.5	419.5
10	431.4	366.0	508.0
15	433.7	491.3	458.3
20	402.0	233.3	405.5



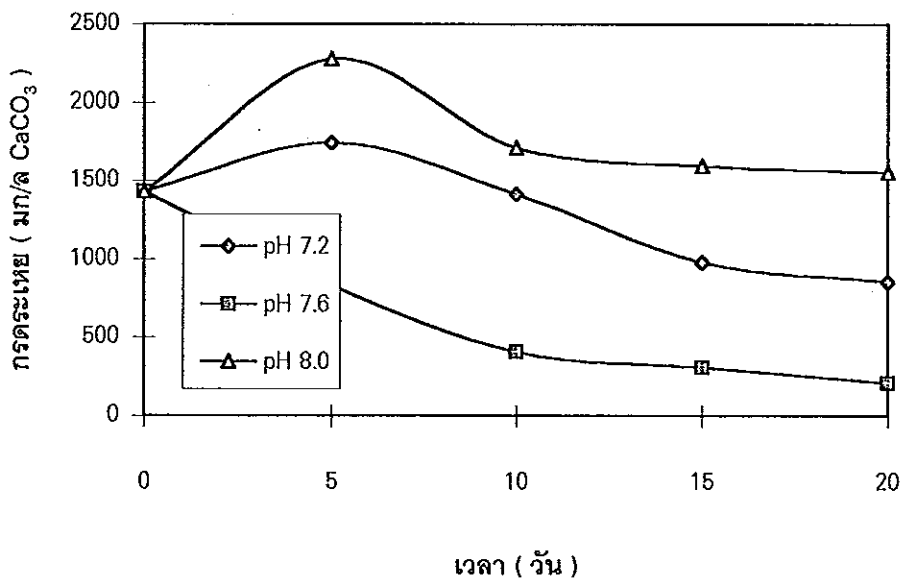
ภาพประกอบ 32 ประสิทธิภาพการลดค่า COD ของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH



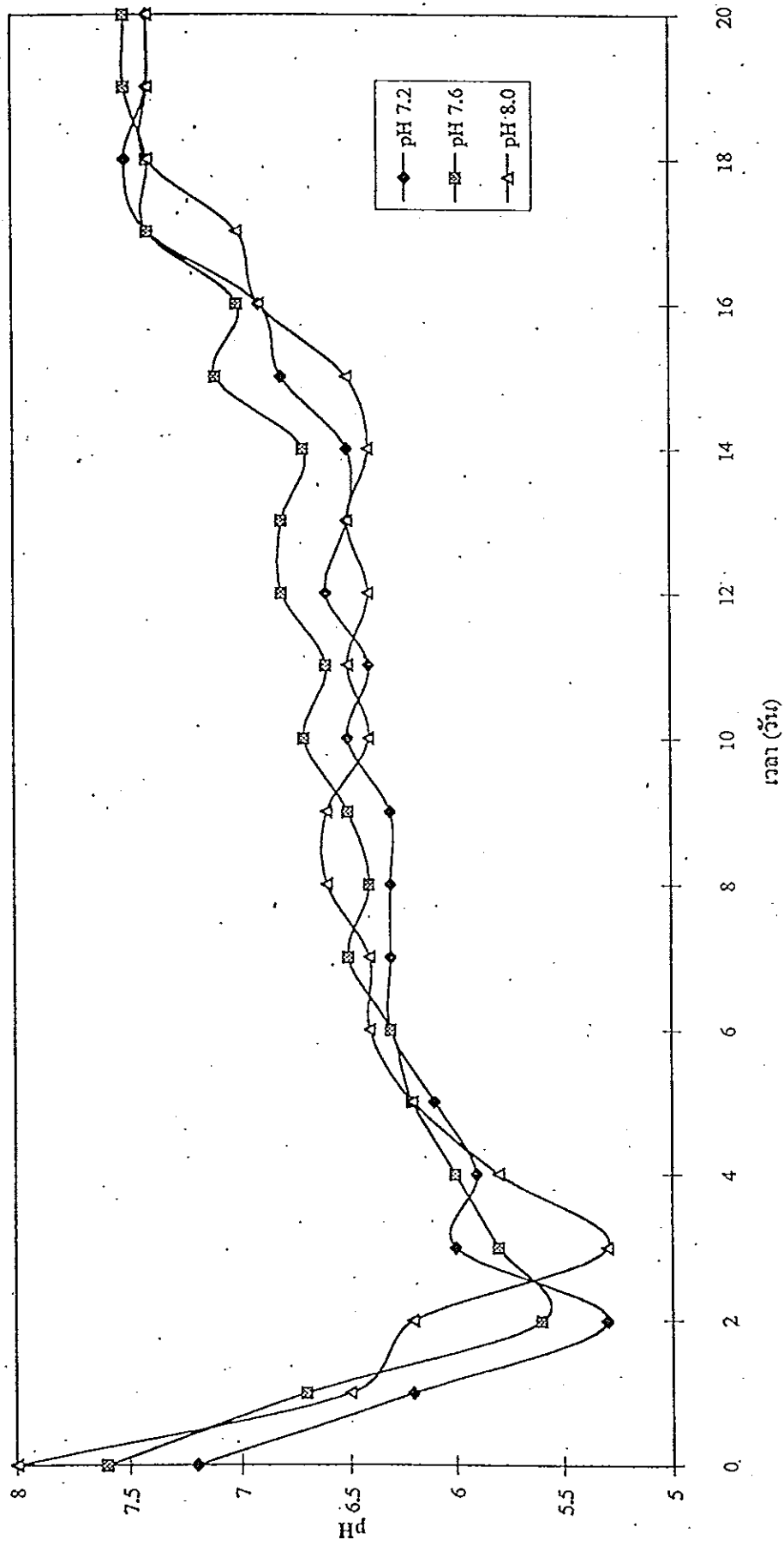
ภาพประกอบ 32 ประสิทธิภาพการลดค่า BOD_5 ของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH



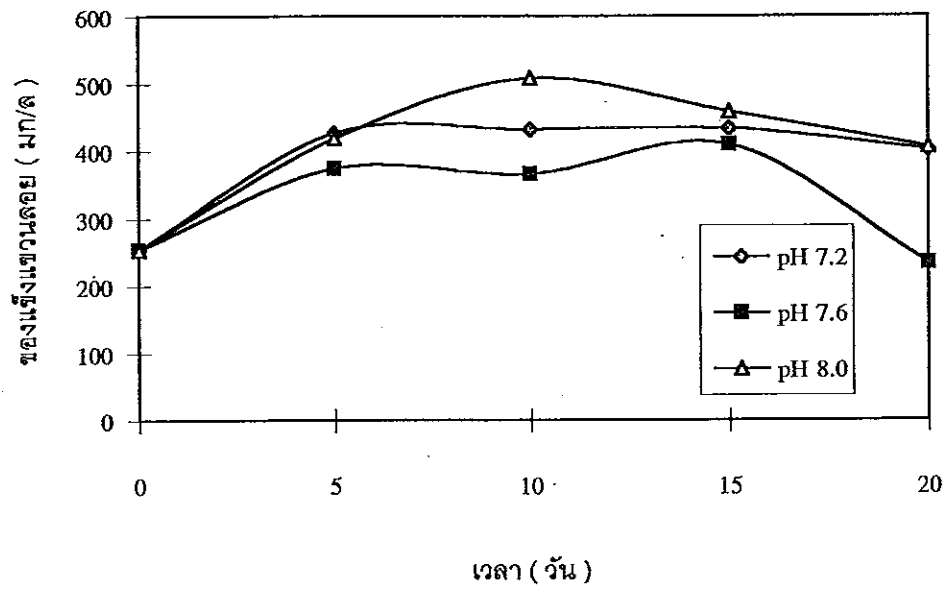
ภาพประกอบ 34 ค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH



ภาพประกอบ 35 ค่ากรดระเหยของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH



ภาพประกอบ 36 pH ของน้ำเสียที่ใช้ Ca(OH)_2 ปรับ pH



ภาพประกอบ 37 ค่าของแข็งแขวนลอยของน้ำเสียที่ใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH

4. การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าต่าง Na_2CO_3 ให้ประสิทธิภาพในการลดค่า COD, BOD_5 สูงสุด รองลงมาคือ NaOH และสุดท้าย Ca(OH)_2 ดังนั้นจึงนำผลที่ได้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในเรื่องของสารเคมีที่ใช้แต่ละตัว

ต่าง Na_2CO_3 ในทางการค้าอยู่ในรูปของโซดาแอช ราคา กิโลกรัมละ 11.00 บาท ต่าง NaOH อยู่ในรูปโซดาไฟ ราคา กิโลกรัมละ 20.00 บาท และต่าง Ca(OH)_2 อยู่ในรูปปูนขาว ราคา กิโลกรัมละ 2.50 บาท (ค่าเฉลี่ยจากราคาในท้องตลาด)

โดยทั่วไปต่างที่ใช้ในการปรับ pH น้ำเสียของโรงงานใช้ปูนขาว ซึ่งมีราคาถูก แต่มีข้อด้อยคือ ไม่ละลายน้ำและให้ตะกอนปริมาณมาก ทำให้ต้องเพิ่มถึงกวนในการใช้ในรูปแบบของเหลว สร้างปัญหาในเรื่องการตื่นเขินของบ่อและต้องเสียค่าใช้จ่ายในการขุดลอกสำหรับโซดาไฟมีข้อเสียคือ มีความสามารถดูดความชื้นสูง ยากในการเก็บรักษาและทำปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำ ให้ก๊าซพิษ จากผลการวิจัยพบว่า น้ำเสียที่เติม Ca(OH)_2 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดที่ pH ต่างๆแตกต่างกันมากกว่ามากกว่าต่าง NaOH ในปัจจุบันปริมาณต่างที่ใช้ขึ้นกับการคาดคะเนและจากประสบการณ์ แต่ pH น้ำเสียที่เข้าบ่อไร้อากาศค่อนข้างไม่คงที่ ทำให้ pH ภายหลังจากเติมต่างไม่คงที่ สูงหรือต่ำขึ้นกับ pH น้ำเสียที่ออกจากบ่อดักยาง ความไม่สม่ำเสมอของ pH น้ำเสียมีผลต่อความเสถียรของระบบ และต่าง Ca(OH)_2 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดต่ำกว่าต่าง NaOH (ตาราง 5,7)

โซดาแอชราคา กิโลกรัมละ 11.00 บาท และต้องการ Na_2CO_3 เฉลี่ย 3.9 mM/L

$$\text{คิดเป็น } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 3.9 \times 106 = 413.4 \text{ mg/L}$$

$$\text{คิดเป็นเงิน} = 413.4 \times 10^{-3} \times 11 = 4.55 \text{ บาท / m}^3 \text{ / หน่วย pH}$$

โซดาไฟราคา กิโลกรัมละ 20.00 บาท ความต้องการต่าง NaOH ในการปรับ pH เท่ากับ 7.5 mM/L

$$\text{คิดเป็น } \text{NaOH} = 7.5 \times 40 = 300 \text{ mg/L}$$

$$\text{คิดเป็นเงิน} = 300 \times 10^{-3} \times 20.00 = 6.0 \text{ บาท / m}^3 \text{ / หน่วย pH}$$

ปูนขาวในรูป commercial grade มีเปอร์เซ็นต์ของ CaO อยู่เฉลี่ยเท่ากับ 81.47 % (ตารางผนวก 2) ราคาปูนขาว กิโลกรัมละ 2.50 บาท และความต้องการ Ca(OH)_2 เฉลี่ย 4.2 mM/L

$$\text{คิดเป็น } \text{CaO} = 4.2 \times 56 = 235.2 \text{ mg/L}$$

$$\text{ได้จากปูนขาว} = 235.2 \times 100 / 81.47 = 288.7 \text{ mg/L}$$

$$= 288.7 \text{ g/ m}^3$$

$$\text{คิดเป็นเงิน} = 288.7 \times 10^{-3} \times 2.50 = 0.70 \text{ บาท/ m}^3/\text{หน่วย pH}$$

โซดาแอช (Na_2CO_3) และโซดาไฟ (NaOH) มีราคาค่าใช้จ่ายแพงกว่า ปูนขาวมาก (Ca(OH)_2) ในทางปฏิบัติยังคงต้องเลือกใช้ปูนขาว

5. ระบบบัฟเฟอร์ที่สำคัญในน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น

สารละลายบัฟเฟอร์ในการบำบัดแบบไร้อากาศที่สำคัญได้แก่ CO_2 , CH_3COOH , H_2S , NH_3 , H_3PO_4 ระบบบ่อไร้อากาศที่มีประสิทธิภาพควรมี pH เป็นกลาง แต่น้ำเสียที่เข้าระบบมี pH เป็นกรด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับ pH ให้เป็นกลางเสียก่อน สมการสมดุลกรด - เบสทั่วไป ไม่สามารถคำนวณปริมาณที่ต้องการได้ เนื่องจากน้ำเสียนั้นประกอบด้วยสารละลายซึ่งทำให้เกิดสถานะที่เรียกว่า บัฟเฟอร์ การศึกษาระบบบัฟเฟอร์ที่มีอยู่ในน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางข้น เป็นหัวข้อพื้นฐานเพื่อนำไปสู่การศึกษาถึงการคำนวณเกี่ยวกับปริมาณต่างที่ใช้ปรับ pH ต่อไป พิจารณาระบบบัฟเฟอร์ที่กล่าวถึงนี้ในน้ำเสียก่อนเข้าบ่อไร้อากาศ เก็บตัวอย่างน้ำเสียเพื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณสารละลายที่เกี่ยวข้องกับความเป็นบัฟเฟอร์ โดยเก็บตัวอย่างตั้งแต่เดือนกันยายนถึงเดือนมกราคม พบว่า มีค่าสภาพต่างในช่วง 2.637 - 27.78 mM ของ H^+ , CO_2 - partial pressure 0.027 - 0.130 atm กรดอะซิติกเข้มข้น 8.150 - 19.32 mM , ซัลไฟด์เข้มข้น 0.3725 - 1.6328 mM แอมโมเนีย - ไนโตรเจนเข้มข้น 1.645 - 12.02 mM , ฟอสเฟตเข้มข้น 0.592 - 1.841 mM ดังแสดงในตาราง 29 ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก

ตาราง 29 ปริมาณสารละลายที่มีในน้ำเสีย

alkalinity (mM H^+)	pH	P_{CO_2} (atm)	acetic acid (mM)	sulfide (mM)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mM)	phosphate (mM)
3.500	4.3	0.087	13.28	0.3725	3.412	1.042
5.938	4.9	0.037	8.81	0.4844	1.645	2.153
2.900	4.3	0.072	12.41	0.7556	4.072	0.592
5.217	4.4	0.103	15.56	1.5703	4.205	0.686
5.317	4.5	0.083	10.48	0.9903	3.933	0.885
4.750	4.5	0.076	8.48	1.6328	2.317	0.913
8.450	4.8	0.069	9.94	1.3275	3.839	0.866
5.417	4.7	0.059	9.22	1.3259	1.662	1.058
11.52	5.2	0.040	12.05	1.2597	3.968	0.879

ตาราง 29 (ต่อ) ปริมาณสารละลายที่มีในน้ำเสีย

alkalinity (mM H ⁺)	pH	P _{∞2} (atm)	acetic acid (mM)	sulfide (mM)	NH ₃ -N (mM)	phosphate (mM)
7.300	4.8	0.061	8.15	1.5266	3.914	0.738
8.033	4.9	0.055	10.35	1.5209	4.36	0.774
4.850	4.4	0.087	17.42	0.7659	5.464	1.590
13.59	5.1	0.053	11.81	0.8962	3.420	1.454
5.250	4.3	0.13	16.72	0.9131	6.990	0.713
16.67	5.2	0.052	16.08	1.1516	5.238	0.630
14.23	5.0	0.07	15.79	0.990	5.955	2.104
24.25	6.0	0.012	15.15	0.4816	7.620	1.237
27.78	5.7	0.027	19.32	0.6916	6.790	1.841
15.59	5.1	0.061	17.90	0.6759	12.02	1.675
14.08	4.9	0.088	15.35	0.5659	8.673	1.306
8.875	4.8	0.069	12.22	0.8025	7.702	0.696
6.650	4.5	0.104	16.95	0.8336	6.952	1.106
9.383	4.7	0.092	14.52	0.5456	4.928	1.191
2.638	4.2	0.082	12.88	0.5494	5.188	1.348
11.38	4.9	0.071	16.65	0.6825	4.045	1.458
4.033	4.3	0.10	12.32	0.6444	4.116	1.009
4.775	4.5	0.075	12.80	0.5722	3.877	1.484
5.917	4.5	0.092	11.48	0.5303	2.542	1.313

6. การตรวจสอบแบบจำลองของ Frederick และ Makram (1980)

แบบจำลองสมดุลของ Frederick และ Makram (1980) กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพต่างกับสารละลายบัฟเฟอร์และ pH ดังแสดงในสมการ 1.7.12 เพื่อทำการตรวจสอบแบบจำลองได้เตรียมสารละลายจำลองขึ้น ทำการวัดค่าสภาพต่างและวัด pH นำ

ค่าที่ได้แทนในสมการ (3.6.1), (3.6.2), (3.6.3) และ (3.6.4) ตัวอย่างการคำนวณแสดง
ในภาคผนวก

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \\
 & \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (1.7.12)
 \end{aligned}$$

6.1 สารละลายจำลองที่มีเฉพาะความเข้มข้นของ NH_3

$$[Alk] = \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (3.6.1)$$

ตาราง 30 ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นสารละลาย NH_3 (mol/L)	ค่าสภาพต่าง (mol/L H^+)	pH
0.01	1.09×10^{-4}	5.6
0.05	1.635×10^{-4}	5.8
0.1	2.18×10^{-4}	6.1
0.5	3.27×10^{-4}	6.4
1.0	1.635×10^{-3}	6.6

6.2 สารละลายจำลองที่มีเฉพาะความเข้มข้นของ H_2CO_3

$$[Alk] = \frac{K_H K_{Cl} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \left[\frac{[H^+]}{[H^+]} \right] \quad (3.6.2)$$

ตาราง 31 ค่าสภาพต่างและ pH ของสารละลาย H_2CO_3 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นสารละลาย H_2CO_3 (mol/L)	ค่าสภาพต่าง (mol/L H^+)	pH
0.0005	5.45×10^{-4}	9.0
0.001	1.036×10^{-3}	9.1
0.005	4.85×10^{-3}	9.9
0.01	9.701×10^{-3}	10.1
0.05	4.796×10^{-2}	10.9

6.3 สารละลายผสมระหว่าง H_2CO_3 , H_3PO_4 และ NH_3

$$[Alk] = \frac{K_H K_{Cl} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} + \frac{\left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\}}{[H^+]} - [H^+] \left[\frac{[H^+]}{[H^+]} \right] \quad (3.6.3)$$

ตาราง 32 ค่าสภาพต่างของสารละลายผสมระหว่าง H_2CO_3 , H_3PO_4 และ NH_3 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (mol/L)			ค่าสภาพต่าง (mol/L H^+)	pH
H_2CO_3	H_3PO_4	NH_3		
0.0005	0.0005	0.01	3.179×10^{-4}	7.2
0.001	0.001	0.05	5.678×10^{-4}	7.4
0.005	0.005	0.1	2.453×10^{-3}	7.8
0.01	0.01	0.5	4.905×10^{-3}	7.9
0.05	0.05	1.0	2.310×10^{-2}	8.0

6.4 สารละลายผสมของ H_2CO_3 , H_3PO_4 , NH_3 และ CH_3COOH

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} \\
 & + \frac{C_P}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]
 \end{aligned}
 \tag{3.6.4}$$

ตาราง 33 ค่าสภาพต่างของสารละลายผสมระหว่าง H_2CO_3 , H_3PO_4 , NH_3 และ CH_3COOH ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (mol/L)				ค่าสภาพต่าง (mol/L H^+)	pH
H_2CO_3	H_3PO_4	NH_3	HAc		
0.0005	0.0005	0.01	0.001	0	4.5
0.001	0.001	0.05	0.005	0	3.8
0.005	0.005	0.1	0.01	3.236×10^{-3}	6.1
0.01	0.01	0.5	0.05	3.168×10^{-3}	6.1
0.05	0.05	1.0	0.1	1.468×10^{-2}	6.3

ตาราง 34 ผลการคำนวณค่าคงที่สมดุล (K)

	ค่า K ที่ 25 °ซ	ค่า K จาก ข้อ 5.1	ค่า K จาก ข้อ 5.2	ค่า K จาก ข้อ 5.3	ค่า K จาก ข้อ 5.4
K_H	3.7×10^{-2}		4.832×10^{-3}	3.7×10^{-2}	3.14×10^{-2}
K_{c_1}	4.47×10^{-7}		5.837×10^{-8}	4.469×10^{-7}	3.791×10^{-7}
K_{c_2}	4.68×10^{-11}		5.309×10^{-12}	4.622×10^{-11}	3.457×10^{-8}
K_{p_1}	7.5×10^{-3}			7.5×10^{-3}	7.5×10^{-2}
K_{p_2}	6.2×10^{-8}			6.2×10^{-8}	6.2×10^{-8}
K_{p_3}	4.8×10^{-13}			4.8×10^{-13}	4.8×10^{-13}
K_n	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}		1.8×10^{-5}	1.833×10^{-5}
K_w	1.0×10^{-14}	7.19×10^{-15}		1.99×10^{-16}	7.631×10^{-13}
K_a	1.8×10^{-5}				1.748×10^{-5}

ค่าคงที่สมดุลจากสารละลายจำลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ 25 °ซ ดังนั้นแบบจำลองนี้สามารถใช้กับสารละลายที่สภาวะเปิดได้

7. ความเป็นไปได้ในการนำแบบจำลองสมดุลมาใช้อธิบายสภาพน้ำเสีย

Frederick และ Makram (1980) รายงานว่า แบบจำลองสมดุลสำหรับสภาพต่าง (สมการ 1.7.12) มีไว้สำหรับหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนหรือ pH โดยสามารถใช้ได้ดีกับระบบบำบัดตะกอนชั้นแบบไร้อากาศ (anaerobic sludge stabilization) ในสภาวะปิด เพื่อศึกษาว่าแบบจำลองสมดุลนี้สามารถอธิบายความสัมพันธ์เดียวกันนี้ได้หรือไม่ในระบบน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางข้น โดยให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนหรือ pH เป็นตัวแปรตาม (output) และตัวแปรอื่นทั้งหมดเป็นตัวแปรนำ (input) เนื่องจากน้ำเสียมีอุณหภูมิค่อนข้างคงที่ 27 - 29 °ซ ดังนั้นค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) สมมติว่าไม่เปลี่ยนแปลงจากค่าที่อุณหภูมิมาตรฐาน (25 °ซ) แสดงในตาราง 35 แทนค่าทั้งหมดในสมการ 1.7.12 การแก้สมการอาศัยการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ ผลของ pH ที่คำนวณแสดงในตาราง 36 ผลต่างระหว่าง pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลอง มีค่าตั้งแต่ 0.004 - 1.449 คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน 0.08 - 24.1% ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก

ตาราง 35 ค่าคงที่สมดุลที่ 25 °ซ

Reaction	K	
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	1.8×10^{-5}	Ka
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	4.47×10^{-7}	Kc ₁
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$	4.68×10^{-11}	Kc ₂
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	9.1×10^{-8}	Ks ₁
$\text{H}^+ + \text{S}^- \rightarrow \text{HS}^-$	1.3×10^{-13}	Ks ₂
$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3$	1.8×10^{-5}	Kn
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	7.5×10^{-3}	Kp ₁
$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	6.2×10^{-8}	Kp ₂
$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	4.8×10^{-13}	Kp ₃
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1×10^{-14}	Kw
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Pco}_2$	0.037	K _H

ที่มา : Sawyer และ McCarty (1978)

ตาราง 36 เปรียบเทียบระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลอง

measured pH	predicted pH	measured pH - predicted pH	% error
4.2	3.857	0.343	8.2
4.3	4.115	0.185	4.3
4.3	4.118	0.182	4.2
4.3	4.316	-0.016	0.4
4.3	4.268	-0.032	0.7
4.4	4.359	0.041	0.9
4.4	4.118	0.280	6.4
4.5	4.604	-0.104	2.3
4.5	4.653	-0.153	3.4
4.5	4.430	0.070	1.6
4.5	4.290	0.210	4.7
4.5	4.566	-0.066	1.5
4.7	4.691	0.009	0.2
4.7	4.967	-0.267	5.7
4.8	5.204	-0.404	8.4
4.8	5.287	-0.487	10.1
4.8	5.035	-0.235	4.9
4.9	4.621	0.279	5.7
4.9	5.090	-0.190	3.9
4.9	5.368	-0.468	9.6
4.9	4.904	-0.004	0.08
5.0	5.230	-0.235	4.9
5.1	5.971	-0.871	17.1
5.1	5.258	-0.158	3.1
5.2	5.530	-0.330	6.3

ตาราง 36 (ต่อ) เปรียบเทียบระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลอง

measured pH	predicted pH	measured pH - predicted pH	% error
5.2	5.948	-0.748	14.4
5.7	7.062	-1.362	23.9
6.0	7.449	-1.449	24.1

เมื่อนำค่า pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลองมาทดสอบหาความสัมพันธ์พบว่า ค่า root mean square (r^2) ของตัวแปรทั้งสองมีค่าเท่ากับ 0.9295 และมีรูปแบบสมการดังนี้

$$Y = 1.9675 X - 4.4143$$

เมื่อ

$$X = \text{measured pH}$$

$$Y = \text{predicted pH}$$

และค่า

$$X \text{ มีค่าระหว่าง } 4.2 - 6.0$$

$$Y \text{ มีค่าระหว่าง } 3.857 - 7.447$$

8. การปรับปรุงแบบจำลองเพื่อสะดวกในการใช้งาน

8.1 เรียงลำดับความสำคัญของแต่ละพจน์ในสมการ

พิจารณาค่าของแต่ละพจน์ในสมการ 1.7.12 โดยการแทนค่าจากข้อมูลในตาราง 29 เทียบกับค่าสภาพต่าง ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \\
 & \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (1.7.12)
 \end{aligned}$$

ตาราง 37 ค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดของแต่ละพจน์ในแบบจำลอง

	ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด
พจน์ของ CO_3^{2-}	2.149×10^{-3}	1.985×10^{-4}
พจน์ของ CH_3COOH	2.859×10^{-3}	1.74×10^{-2}
พจน์ของ H_2S	6.763×10^{-7}	4.017×10^{-5}
พจน์ของ NH_3	5.266×10^{-8}	4.231×10^{-6}
พจน์ของ PO_4^{3-}	1.042×10^{-3}	1.713×10^{-3}
พจน์ของ OH^-	1.585×10^{-10}	1.0×10^{-8}
พจน์ของ H^+	6.310×10^{-5}	1.0×10^{-6}

จากตารางเรียงลำดับจากน้อยไปหามากได้ดังนี้

1. พจน์ของ OH^- $\frac{K_w}{[H^+]}$

2. พจน์ของ NH_3 $\frac{C_n}{1 + \frac{K_n[H^+]}{K_w}}$

3. พจน์ของ H_2S $\frac{C_s}{\left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{K_{s2}}{[H^+]}\right\}} \left\{1 + 2 \frac{K_{s2}}{[H^+]}\right\}$

4. พจน์ของ H^+

5. พจน์ของ CO_3^{2-} $\frac{K_H K_{c1} P_{\text{CO}_2}}{[H^+]} \left\{1 + 2 \frac{K_{c2}}{[H^+]}\right\}$

6. พจน์ของ PO_4^{3-} $\frac{C_p}{\left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{p2}} + \frac{K_{p3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{p1}K_{p2}}\right\}} \left\{\frac{[H^+]}{K_{p2}} + 2 + 3 \frac{K_{p3}}{[H^+]}\right\}$

7. พจน์ของ CH_3COOH $\frac{C_a}{\left\{\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right\}}$

8.2 การปรับปรุงแบบจำลองอย่างง่าย

ทำการปรับปรุงแบบจำลองสมดุโดยการตัดพจน์ที่มีค่าน้อยออกที่ละพจน์แล้ว พิจารณาค่า %error และ root mean square เป็นที่น่าสังเกตว่าในพจน์ของ PO_4^{3-} แฟคเตอร์ที่มาคูณร่วมกับค่าความเข้มข้นของ PO_4^{3-} มีค่าเท่ากับ 1 ผลของการคำนวณแสดงในตาราง 38

การตัดพจน์ของ OH^- จะได้รูปแบบสมการใหม่เป็น

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \\
 & \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} - [H^+] \quad (B)
 \end{aligned}$$

การตัดพจน์ OH^- และการแทนตัวคูณร่วมของ C_p ด้วย 1

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + C_p - [H^+] \quad (C)
 \end{aligned}$$

การตัดพจน์ OH^- การแทนตัวคูณร่วมของ C_p ด้วย 1 และการตัดพจน์ของ NH_3

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + C_p - [H^+] \quad (D)
 \end{aligned}$$

การตัดพจน์ OH^- การแทนตัวคูณร่วมของ C_p ด้วย 1 การตัดพจน์ของ NH_3 และการตัดพจน์ของ H_2S จะได้รูปแบบสมการใหม่เป็น

$$[\text{Alk}] = \frac{K_{\text{H}} K_{\text{C1}} P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{\text{C2}}}{[\text{H}^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_p - [\text{H}^+] \quad (\text{E})$$

ตาราง 38 ค่า pH ที่คำนวณจากแบบจำลองที่ปรับปรุงเทียบกับค่า pH ที่วัดได้

pH A	pH B	pH C	pH D	pH E	%error B	%error C	%error D	%error E
4.2	3.847	3.839	3.840	3.840	8.4	8.6	8.6	8.6
4.3	4.115	4.113	4.114	4.114	4.3	4.4	4.3	4.3
4.3	4.118	4.117	4.117	4.117	4.2	4.3	4.3	4.3
4.3	4.317	4.316	4.316	4.316	0.4	0.4	0.4	0.4
4.3	4.263	4.261	4.262	4.262	0.9	0.9	0.9	0.9
4.4	4.359	4.359	4.359	4.359	0.9	0.9	0.9	0.9
4.4	4.118	4.116	4.116	4.116	6.4	6.4	6.4	6.4
4.5	4.604	4.604	4.604	4.604	2.3	2.3	2.3	2.3
4.5	4.653	4.653	4.653	4.655	3.4	3.4	3.4	3.4
4.5	4.430	4.430	4.430	4.430	1.6	1.6	1.6	1.6
4.5	4.290	4.289	4.289	4.289	4.7	4.7	4.7	4.7
4.5	4.566	4.566	4.566	4.566	1.5	1.5	1.5	1.5
4.7	4.691	4.691	4.691	4.692	0.2	0.2	0.2	0.2
4.7	4.845	4.845	4.845	4.846	3.1	3.1	3.1	3.1
4.8	5.205	5.206	5.206	5.210	8.4	8.5	8.5	8.5
4.8	5.388	5.289	5.290	5.297	10.2	10.2	10.2	10.4
4.8	5.030	5.031	5.032	5.033	4.8	4.8	4.8	4.8

ตาราง 38 (ต่อ) ค่า pH ที่คำนวณจากแบบจำลองที่ปรับปรุงเทียบกับค่า pH ที่วัดได้

pH A	pH B	pH C	pH D	pH E	%error B	%error C	%error D	%error E
4.9	5.091	5.091	5.092	5.095	3.9	3.9	3.9	4.0
4.9	5.368	5.371	5.373	5.375	9.6	9.6	9.6	9.7
4.9	4.904	4.904	4.904	4.905	0.1	0.1	0.1	0.1
4.9	4.621	4.621	4.621	4.621	5.7	5.7	5.7	5.7
5.0	5.230	5.233	5.233	5.235	4.6	4.7	4.7	4.7
5.1	5.975	5.993	5.999	6.020	17.2	17.5	17.6	18.0
5.1	5.258	5.260	5.261	5.263	3.1	3.1	3.2	3.2
5.2	5.532	5.535	5.537	5.547	6.3	6.4	6.5	6.7
5.2	5.953	5.955	5.962	5.985	14.5	14.5	14.5	14.5
5.7	7.090	7.116	7.150	7.175	24.4	24.8	25.4	25.9
6.0	7.518	7.496	7.577	7.597	25.3	24.9	26.3	26.6

หมายเหตุ pH A = pH ที่วัดได้

pH B = pH ที่คำนวณจากการตัดพจน์ OH^-

pH C = pH ที่คำนวณจากการตัดพจน์ OH^- และการแทนตัวคูณร่วมของ Cp ด้วย 1

1

pH D = pH ที่คำนวณจากการตัดพจน์ OH^- การแทนตัวคูณร่วมของ Cp ด้วย 1

และการตัดพจน์ของ NH_3

pH E = pH ที่คำนวณจากการตัดพจน์ OH^- การแทนตัวคูณร่วมของ Cp ด้วย 1

การตัดพจน์ของ NH_3 และการตัดพจน์ของ H_2S

% error B,C,D,E = ค่าเบี่ยงเบนของ pH B,C,D,E จาก pH measured

ความสัมพันธ์ระหว่าง pH ที่วัดได้กับ pH ที่คำนวณจากแบบจำลองที่สภาวะต่างๆแสดงดังนี้

$$\text{pH B} = 1.9929 \text{ pH A} - 4.5323$$

$$r^2 = 0.9283$$

$$\text{pH C} = 2.0012 \text{ pH A} - 4.5764$$

$$r^2 = 0.9285$$

$$\text{pH D} = 2.0271 \text{ pH A} - 4.6943$$

$$r^2 = 0.9287$$

$$\text{pH E} = 2.0412 \text{ pH A} - 4.7567$$

$$r^2 = 0.9282$$

แบบจำลองสมดุลที่ปรับปรุงให้อยู่ในรูปแบบอย่างง่ายเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$[Alk] = \frac{K_H K_{Cl} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_p - [H^+] \quad (3.8.1)$$

9. การทำนายปริมาณต่างที่เติมในน้ำเสียเพื่อปรับ pH

สมการ 3.8.1 บอกได้ว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่สำคัญในน้ำเสียประกอบด้วย CO_2 , PO_4^{3-} และกรดระเหย (volatile acid) ดังนั้นสมการความจุบัฟเฟอร์ (1.7.10) สามารถลดรูปได้ดังนี้

$$\beta = 2.303 \left\{ \begin{aligned} & \left[[H^+] + \frac{C_a K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} + \frac{C_p K_{P1} [H^+]}{(K_{P1} + [H^+])^2} + \frac{C_p K_{P2} [H^+]}{(K_{P2} + [H^+])^2} \right] \\ & + \frac{C_p K_{P3} [H^+]}{(K_{P3} + [H^+])^2} + \frac{C_c K_{C1} [H^+]}{(K_{C1} + [H^+])^2} + \frac{C_c K_{C2} [H^+]}{(K_{C2} + [H^+])^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.9.1)$$

$$\text{เมื่อ } C_c = K_H P_{CO_2} \left\{ 1 + \frac{K_{C1}}{[H^+]} + \frac{K_{C1} K_{C2}}{[H^+]^2} \right\} \quad (3.9.2)$$

จากตาราง 29 ปริมาณสารละลายที่มีอยู่ในน้ำเสียโดยเฉลี่ยมีค่าดังนี้

CO_2 - partial pressure (P_{CO_2})	= 0.071 atm
phosphate (C_p)	= 1.189 mM
volatile acid (C_c)	= 13.42 mM
$[H^+]$ (pH = 4.6)	= 2.512×10^{-5} M

ค่าคงที่สมดุลแสดงในตาราง 35 และหาค่า C_c โดยการแทนค่าในสมการ 3.8.2 แล้วแทนค่าทั้งหมดในสมการ 3.7.1

$$C_c = (0.037)(0.071) \left\{ 1 + \frac{4.47 \cdot 10^{-7}}{2.512 \cdot 10^{-5}} + \frac{(4.47 \cdot 10^{-7})(4.68 \cdot 10^{-11})}{(2.512 \cdot 10^{-5})^2} \right\}$$

$$= 2.67 \times 10^{-3}$$

$$\beta = 2.303 \left\{ \frac{(2.512 \cdot 10^{-5}) + \frac{(1.32 \cdot 10^{-2})(1.8 \cdot 10^{-5})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(1.8 \cdot 10^{-5}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2}}{(1.189 \cdot 10^{-3})(7.5 \cdot 10^{-3})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(7.5 \cdot 10^{-5}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2} + \frac{(1.189 \cdot 10^{-3})(6.2 \cdot 10^{-8})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(6.2 \cdot 10^{-8}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2} + \frac{(1.189 \cdot 10^{-3})(4.8 \cdot 10^{-13})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(4.8 \cdot 10^{-13}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2} + \frac{(2.674 \cdot 10^{-3})(4.68 \cdot 10^{-11})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(4.68 \cdot 10^{-11}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2} + \frac{(2.674 \cdot 10^{-3})(4.47 \cdot 10^{-7})(2.512 \cdot 10^{-5})}{[(4.47 \cdot 10^{-7}) + (2.512 \cdot 10^{-5})]^2} \right\}$$

$$\beta = 7.57 \times 10^{-3}$$

จากสมการ 1.7.8 สามารถหาปริมาณต่าง (C_B) ที่ต้องการได้

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH}$$

$$dC_B = \beta dpH$$

$$C_B = \beta (pH_2 - pH_1)$$

เมื่อ pH 1 = pH เริ่มต้น

pH 2 = pH ที่ต้องการ

$$C_B = (7.57 \times 10^{-3})(7.2 - 4.6)$$

$$= 0.019 \text{ กรัมสมมูลย์ต่อลิตร}$$

ปริมาณต่างที่ ต้องการในการปรับน้ำเสีย 1 ลิตรจาก pH 4.6 ให้มี pH 7.2 เท่ากับ 0.019 กรัมสมมูลย์

บทที่ 4

บทวิจารณ์

1. ระบบบำบัดน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้น

บ่อดักเศษยางที่รับน้ำเสียจาก skim rubber และ centrifuges สามารถลดค่า COD และ BOD₅ ได้สูงถึง 30 - 50 % ทั้งนี้เนื่องจาก pH ของน้ำเสียทั้งสองแหล่ง น้ำทิ้งจากส่วนของ centrifuges จะมีปริมาณเนื้อมีเยื่ออยู่ในน้ำค่านึง เมื่อผสมกับน้ำจากส่วนของ skimmed rubber ที่มีความเป็นกรดสูง น้ำกรดจะทำให้ยางส่วนที่เหลือจับตัวเป็นก้อน ลอยตัวสู่น้ำผิวน้ำ เป็นการลดปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และในน้ำเสียอุดมไปด้วยสารอาหารเหมาะสำหรับการเจริญของจุลินทรีย์ จึงเกิดการใช้อินทรีย์สารในบ่อดักเศษยางนี้ด้วย

อัตราส่วนระหว่าง BOD₅ : COD เฉลี่ยเท่ากับ 0.74 หมายความว่า น้ำเสียประกอบด้วยสารซึ่งสามารถย่อยสลายได้ง่ายด้วยวิธีทางชีวภาพ วิธีบำบัดแบบบ่อไร้อากาศสามารถบำบัดน้ำเสียจากน้ำยางข้นได้

ค่า COD, BOD₅ ของน้ำเสียจากส่วนของเครื่อง centrifuges ทั่วไปมีค่าสูงกว่าน้ำเสียจากส่วนของ skimmed rubber แต่งานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่า เนื่องจากเวลาในการเก็บตัวอย่าง เก็บหลังเวลา 10.00 น ซึ่งเป็นเวลาพักเครื่องล้างถัง น้ำทิ้งที่ได้เป็นน้ำล้างเครื่องที่มีค่าความสกปรกต่ำกว่าปกติ

2. สภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดแบบไร้อากาศ

อุณหภูมิน้ำเสียโรงงานน้ำยางข้นค่อนข้างคงที่สม่ำเสมอตลอดปี มีค่า 27 ± 2 °C เนื่องจากไม่มีการใช้พลังงานความร้อน ความเย็นในกระบวนการผลิต และในฤดูร้อน (เดือนมีนาคม - เดือนเมษายน) และฤดูฝน (เดือนพฤศจิกายน - เดือนธันวาคม) ที่มีอุณหภูมิสูงและต่ำ เป็นช่วงของการหยุดการผลิต เนื่องจากไม่มีน้ำยางจากสวนยาง ทำให้อุณหภูมิของระบบบำบัดน้ำเสียคงที่

น้ำเสียที่ทำการทดลองในชุดที่ 1 (เดือนพฤษภาคม - เดือนกรกฎาคม) ให้ผลการวิจัยแตกต่างจากน้ำเสียที่ทำการทดลองในชุดที่ 2 (เดือนกันยายน - เดือนพฤศจิกายน) มี

สาเหตุมาจาก

ก. pH เริ่มต้น น้ำเสียชุดที่ 2 มี pH เริ่มต้น 3.7 ซึ่งแบคทีเรียส่วนใหญ่ไม่สามารถเจริญเติบโตได้ ถึงแม้จะมีการปรับ pH ให้เป็นกลางแต่ต้องการเวลาในการปรับตัว ต่างจากน้ำเสียชุดที่ 1 ที่มี pH เริ่มต้น 4.9 แบคทีเรียบางชนิดมีอยู่ในน้ำเสียสามารถใช้ substrate ได้ ทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดของน้ำเสียชุดที่ 1 สูงกว่าชุดที่ 2

ข. ปริมาณ COD, BOD₅ เริ่มต้น น้ำเสียชุดที่ 1 มีค่า COD, BOD₅ เริ่มต้นต่ำกว่าน้ำเสียชุดที่ 2 นั่นคือ substrate ที่ต้องการกำจัดน้อยกว่า ขั้นตอนการเกิดกรดให้ปริมาณกรดที่เกิดขึ้นน้อยกว่า ขั้นตอนการเกิดมีเทนเกิดขึ้นรวดเร็ว และให้ pH ของระบบคงที่

ค. อุณหภูมิ อุณหภูมิระหว่างการบำบัดในถังหมักจำลองชุดที่ 1 อยู่ในช่วง 30 ± 2 °C (เดือนพฤษภาคม - เดือนกรกฎาคม) ซึ่งจุลินทรีย์สามารถเจริญเติบโตได้ดีและมีกิจกรรมสูง แต่การบำบัดในถังหมักจำลองชุดที่ 2 ในเดือนกันยายน - เดือนพฤศจิกายน มีอุณหภูมิเฉลี่ย 27 ± 2 °C กิจกรรมของจุลินทรีย์ลดลง ทำให้ความสามารถในการลดค่า COD และ BOD₅ ของระบบลดลง

3. ผลการเปรียบเทียบสารเคมีประเภทต่างที่ใช้ในการบำบัดแบบไร้อากาศ

สารเคมีชนิด Na_2CO_3 และ NaOH เป็นด่างที่ละลายน้ำได้จึงง่ายต่อการเตรียม แต่ Ca(OH)_2 เป็นด่างที่ไม่ละลายน้ำ จึงต้องเตรียมในขณะที่กำลังใช้งานในกรณีน้ำเสียระบบการเททีละงวด (batch) และใช้อุปกรณ์ประเภทถังกวนในกรณีเป็นระบบต่อเนื่อง (continuous)

การใช้ Ca(OH)_2 เป็นตัวปรับ pH น้ำเสีย พบว่าจะให้ปริมาณตะกอนสูงกว่าต่าง NaOH และ Na_2CO_3 การเกิดตะกอนนั้นเกิดขึ้นทันทีภายหลังการเติมด่างและเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยระหว่างช่วงการบำบัด (ตารางผนวก 1) ดังนั้นถ้าเลือกให้ Ca(OH)_2 เป็นด่างปรับ pH สามารถป้องกันการตีขึ้นเขินของบ่อได้โดยการมีบ่อพักให้ตะกอนหินปูนตกจมลงก้นบ่อ ก่อนก่อนเข้าบ่อไร้อากาศ

ชุดน้ำเสียที่เติม Na_2CO_3 ให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสูงสุด รองลงมาคือชุดน้ำเสียที่เติม NaOH ชุดท้ายคือชุดน้ำเสียที่เติม Ca(OH)_2 และ Na_2CO_3 เป็นด่างที่ให้ค่าสภาพต่างสูงสุด เมื่อเทียบกับ NaOH และ Ca(OH)_2 สภาพต่างเกี่ยวข้องกับความจุบัฟเฟอร์ ซึ่ง

บอกถึงความสามารถในการรักษา pH ให้คงที่ ระหว่างการบำบัดไร้อากาศค่าสภาพต่างของน้ำเสียที่ปรับ pH ด้วยต่างทั้งสามชนิดและ pH มีค่าค่อนข้างคงที่ แสดงว่าระบบมีความจุบัฟเฟอร์เพียงพอต่อความต้องการ

4. ผลการศึกษา pH เริ่มต้นในการบำบัดแบบไร้อากาศ

น้ำเสียที่เติมต่างทั้ง 3 ชนิด พบว่า น้ำเสียที่ปรับ pH น้ำเข้าระบบเท่ากับ 8.0 จะให้ค่าสภาพต่างสูงสุด แต่มีประสิทธิภาพในการบำบัดต่ำกว่า pH 7.2 และ 7.6 นั่นคือ แม้ว่าค่าสภาพต่างจะมีความสำคัญในการรักษา pH ของน้ำเสียให้คงที่เพื่อความเสถียรของระบบ แต่ pH ยังคงเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการบำบัดมากกว่า ที่ pH 8.0 ค่อนข้างเป็นด่างไม่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์

น้ำเสียที่เติม Na_2CO_3 และ NaOH ที่ pH น้ำเสียเริ่มต้น 7.2, 7.6 และ 8.0 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดไม่แตกต่างกันมากนัก แต่น้ำเสียที่เติม Ca(OH)_2 ให้ประสิทธิภาพการบำบัดที่ pH ต่างๆแตกต่างกัน ดังนั้นถ้าเลือก Ca(OH)_2 เป็นด่างปรับ pH น้ำเสียต้องระวังในเรื่องของปริมาณต่างเพื่อให้ น้ำเสียมี pH ที่เหมาะสม

5. การใช้แบบจำลองสมดุลอธิบายระบบบัฟเฟอร์ของน้ำเสีย

แบบจำลองสมดุลของ Frederick และ Makram (1980) สามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพต่าง ระบบบัฟเฟอร์ของน้ำเสียและ pH ได้ตามสมการเชิงซ้อน (1.7.12) แต่ที่น้ำเสีย pH 5.7 - 6.0 ไม่สามารถใช้แบบจำลองนี้อธิบายได้ เนื่องจากระบบบัฟเฟอร์ที่มีอิทธิพลหลักในน้ำเสีย คือ bicarbonate buffer ($pK = 6.35$) และ volatile acid buffer ($pK = 4.74$) ขึ้นกับ pH ของน้ำเสีย ที่ pH น้ำเสียต่ำกว่า 6.35 volatile acid buffer มีอิทธิพลต่อระบบมากกว่า แบบจำลองนี้ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวแทนของกรดระเหยทั้งหมดเนื่องจากมีค่า pK ใกล้เคียงกัน แต่ที่ pH 5.7 - 6.4 มี polyprotic acid บางตัวที่สามารถแตกตัวให้ H^+ ตัวที่ 2 ได้ มีผลให้แบบจำลองไม่สามารถใช้ได้ ที่ pH ในช่วงนี้

สารละลายบัฟเฟอร์ที่สำคัญของระบบบัฟเฟอร์ในน้ำเสียประกอบด้วย CO_2 , PO_4^{3-} และกรดระเหย (volatile acid) และสมการอย่างง่ายของความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพต่าง สารละลายบัฟเฟอร์และ pH น้ำเสียแสดงดังสมการ (3.8.1)

$$[Alk] = \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_p - [H^+] \quad (3.8.1)$$

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

ข้อสรุป

1. ระบบบำบัดแบบไร้อากาศสามารถดำเนินการได้ดีกับน้ำเสียจากโรงงานน้ำยางข้น
2. น้ำเสียที่ปรับ pH ก่อนเข้าบ่อไร้อากาศจะเพิ่มประสิทธิภาพการลดค่า COD จาก 36.45 % เป็น 71.5 - 82.0 %
3. สารเคมีประเภทต่างทั้ง 3 ชนิดสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสีย โดย Na_2CO_3 ให้ประสิทธิภาพสูงสุด รองลงมาคือ NaOH และสุดท้าย $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4. pH น้ำเสียของโรงงานน้ำยางข้นที่เหมาะสมก่อนเข้าบ่อไร้อากาศเมื่อใช้ Na_2CO_3 ปรับ pH เท่ากับ 7.2
5. pH น้ำเสียของโรงงานน้ำยางข้นที่เหมาะสมก่อนเข้าบ่อไร้อากาศเมื่อใช้ NaOH ปรับ pH น้ำเสียเท่ากับ 7.6
6. pH น้ำเสียของโรงงานน้ำยางข้นที่เหมาะสมก่อนเข้าบ่อไร้อากาศเมื่อใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ปรับ pH น้ำเสียเท่ากับ 7.6
7. ค่าสภาพต่างของน้ำเสียขึ้นกับระบบบัฟเฟอร์ที่สำคัญคือ CO_2 , PO_4^{3-} , กรดระเหย และ pH อธิบายความสัมพันธ์ด้วยสมการ (3.8.1) และสมการความจุบัฟเฟอร์เขียนได้ดังสมการ (3.9.1)

$$[Alk] = \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \times \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + C_P - [H^+] \quad (3.8.1)$$

$$\beta = 2.303 \left\{ \begin{aligned} & \left[[H^+] + \frac{C_a K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} + \frac{C_P K_{P1} [H^+]}{(K_{P1} + [H^+])^2} + \frac{C_P K_{P2} [H^+]}{(K_{P2} + [H^+])^2} \right] \\ & + \frac{C_P K_{P3} [H^+]}{(K_{P3} + [H^+])^2} + \frac{C_C K_{C1} [H^+]}{(K_{C1} + [H^+])^2} + \frac{C_C K_{C2} [H^+]}{(K_{C2} + [H^+])^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.9.1)$$

8. ความจุบัฟเฟอร์ของน้ำเสียโรงงานตัวแทนเท่ากับ 7.57×10^3 นั่นคือปริมาณด่างแก่ที่ต้องการในการปรับ pH 1 หน่วย เท่ากับ 7.57×10^3 กรัมสมมูลต่อลิตร

ข้อเสนอแนะ

1. ประสิทธิภาพของระบบบำบัดอากาศขึ้นกับค่าความสกปรก (COD, BOD₅) และ pH ดังนั้นการเพิ่มประสิทธิภาพบำบัดอากาศทำได้โดยการปรับปรุงประสิทธิภาพบำบัดก๊วยง ให้สามารถลดค่า COD, BOD₅ สูงสุดและออกแบบให้บ่อมีการผสมน้ำเสียที่เป็นกรดและด่างมากที่สุด เพื่อให้ pH น้ำออกบ่อดักก๊วยงมีค่าสูงขึ้น
2. การควบคุม pH น้ำเสียก่อนเข้าบ่อบำบัดอากาศจะทำได้แม่นยำขึ้น โดยการพัฒนาใช้ alkalinity controller แทน pH controller เนื่องจากค่าสภาพด่างมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงได้เร็วกว่า pH
3. การใช้ Ca(OH)₂ เป็นด่างปรับ pH ทำให้เกิดปัญหาการตีขึ้นของบ่อ การมีบ่อพักเพื่อตกตะกอนหินปูนหรือใช้เฉพาะส่วนใสของสารละลาย Ca(OH)₂ เป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยลดปัญหาได้

บรรณานุกรม

กรรณิการ์ สิริสิงห์. 2528. เคมีของน้ำ น้ำใต้ดิน และการวิเคราะห์. กรุงเทพฯ
: มหาวิทยาลัยมหิดล

ไทยฮั้วยางพารา จำกัด, บริษัท. 2537. การคำนวณเพื่อออกแบบระบบบำบัดน้ำเสีย
ม.ป.ท. : ม.ป.พ.

เพชรพร เชาวกิจเจริญ. 2538. การควบคุมดูแลระบบบำบัดน้ำเสีย. ภาควิชาสิ่งแวดล้อม
ล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

มันสิน ตันทุลเวศม์. 2538. คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

วราภรณ์ ขจรไชยกุล. 2524. การผลิตยางธรรมชาติ. ม.ป.ท. : ม.ป.พ.

วราภรณ์ ขจรไชยกุล, ผลชิต บัวแก้ว และภัทรา กานตศิลป์. 2531. น้ำยางข้นและการ
ผลิตถุงมือยาง. ม.ป.ท. : ม.ป.พ.

ศิริวรรณ จัง. 2534. การบำบัดน้ำเสียของโรงงานแปรรูปอาหารทะเล ด้วยระบบไม่ใช้
อากาศในถังหมักตัวกรอง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา
วิชาเทคโนโลยีชีวภาพ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เศรษฐกิจการเกษตร, สำนักงาน. 2536. ที่ 58 / 2536. การค้าสินค้าเกษตร. เอกสาร
เศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์

เศรษฐกิจการเกษตร,สำนักงาน. 2538. ที่ 45 / 2538. เป้าหมายการผลิตสินค้าเกษตรกรรม

ที่สำคัญ ปี 2538 / 39. เอกสารเศรษฐกิจการเกษตร. กระทรวงเกษตรและ
สหกรณ์.

สมฤทัย จิตภักดิ์ดินรินทร์. 2535. บัพเฟอร์และสารละลายไอโซโทนิก. ม.ป.ท. : ม.ป.พ

American Water Works Association. 1990. Water Quality and Treatment. : A
Handbook of Community Water Supplies. 4 th ed. New York :
McGraw - Hill.

Albertson, Orris E. 1976. Operation of Wastewater Treatment Plants. Lancaster :
Lancaster Press.

APHA, AWWA and WPCF. 1985. Standard Methods for the Examination of Water and
Wastewater. 16 th ed. New York : American Public Health Association.

Arquiaga, M. et al. 1993. Microbiology of High - Sodium - Nitrite - Wastewater Treatment
Environmental Pollution. 81 : 1 - 6.

Dennis, R. et al. 1983. Chemical Changes in Concentrated , Acidic , Metal - Bearing
Wastewaters when Treated with Lime. Environmental Science &
Technology. 17 (4) : 217 - 223.

Florencio, J. L. et al. 1996. pH - Stability in Anaerobic Bioreactors Treating Methanolic
Wastewaters. Water Science & Technology. 33 (3) : 177 - 184.

Frederick, G. and Makram, T. 1980. Chemistry of Wastewater Technology. Ann Arbor
: Mich Ann Arbor Science.

Huang, J. and Pinder, K. L. 1995. Effect of Calcium on Development of Anaerobic Acidogenic Biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, 45 : 212 - 218.

Li, Yu - You, Lam, Shirley and Fang, Herbert H. P. 1996. Interactions Between Methanogenic, Sulfate - reduction and Syntrophic Acetogenic Bacteria in the Anaerobic Degradation of Benzoate. *Water Science & Technology*. 7 (30) : 1555 - 1562.

Mahan, Bruce H. 1969. University Chemistry. 2 nd ed. U.S.A. : Addison Wesley Publishing Company, Inc.

Manahan, Stanley E. 1991. Environmental Chemistry. 5 th ed. U.S.A. : Lewis Publishers.

Mandez, Leme, Juan M. and Soto. 1995. Treatment of Seafood - processing Wastewaters in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Filters. *Water Environment Research*. 67 (1) : 33 - 45.

Novaes, R.F.V. 1986. Microbiology of Anaerobic Digestion. *Water Science & Technology*. 17 (12) : 1 - 14.

Patterson, James W. 1975. Wastewater Treatment Technology. Ann Arbor : Michigan Ann Arbor Science.

Pavlostathis, Spyros G. et al. 1995. Anaerobic Processes. *Water environment research*. 67 (4) : 459 - 470.

- Perrin, D.D. and Dampsey, Boyd. 1974. Buffer for pH metal Iron Control.
New York : Chapman and Hall.
- Pretorious, William A. 1994. pH - Controlled Feed - on - demand for High - rate Anaerobic Systems. Water Science & Technology. 30 (8) : 1 - 8.
- Romli, M. et al. 1994. The Influence of pH on the Performance of Two - stage Anaerobic Treatment System : Model Prediction and Validation. Water Science & Technology. 30 (8) : 35 - 44.
- Sawyer, clair N. and McCarty, Perry L. 1978. Chemistry of Environmental Engineering. 3 rd ed. Singapore : McGraw - Hill.
- Schroeder, Edward D. 1977. Water and Wastewater Treatment. New York : McGraw - Hill.
- Speece, Richard E. 1983. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment. Environmental Science Technology. 17 (9) : 416A - 427A.
- Tchobanoglous, George and Burton, Franklin L. 1991. Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, and Reuse. 3 rd ed. Singapore : McGraw - Hill
- Viessman, Warren, JR. And Hammer, Mark J. 1985. Water supply and Pollution Control. New York : Harper and Row publishers.
- Vooren, L. Van et al. 1996. Automatic Buffer Capacity Based Sensor for Effluent Quality Monitoring. Water Science & Technology. 33 (1) : 81 - 87.

ภาคผนวก

การคำนวณ CO_2 - Partial pressure

ความสามารถในการละลายของ CO_2 ขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน ที่ 25°C 1 atm คุณสมบัติของกลุ่มที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังนี้

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = K_S = 10^{-1.14} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 10^{-6.35} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 10^{-10.33} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14} \quad (4)$$

ถ้าไม่มีตัวถูกละลายอื่นๆ ความเข้มข้นรวมของอิออนบวกจะสมดุลกับอิออนลบ หรือเขียนเป็น

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

เนื่องจากเป็นสารละลายเจือจาง กิจกรรมของอิออน (ion activity) และความเข้มข้นที่แท้จริงจะมีค่าเท่ากัน ปริมาณ P_{CO_2} คือ ความดันส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะก๊าซ นั่นคือ เปรอ์เซ็นต์โดยปริมาตรของ CO_2 คูณด้วยความดันรวมในบรรยากาศ และที่ pH 4.6 ถึง 8.3 ชนิดของด่างเป็นพวกไบคาร์บอเนต (HCO_3^-)

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{ค่าสภาพด่าง} = 175 \quad \text{mg/L CaCO}_3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 175 \quad \text{mg/L}$$

$$= 175 / 61 \quad \text{mmol/L}$$

$$= 2.87 \times 10^{-3} \quad \text{mol/L}$$

$$\text{ที่ pH 4.3 ดังนั้น} \quad [\text{H}^+] = 5.012 \times 10^{-5} \quad \text{mol/L}$$

แทนค่าในสมการ (2)

$$[H_2CO_3] = \frac{(2.87 \cdot 10^{-3})(5.01 \cdot 10^{-5})}{10^{-6.35}}$$

$$[H_2CO_3] = 0.3219 \quad \text{mol/L}$$

แทนค่าในสมการ (1)

$$0.3219 / 10^{-1.43} = P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = 8.66 \quad \% \text{ CO}_2$$

$$= 0.087 \quad \text{atm}$$

การตรวจสอบแบบจำลองโดยใช้ Mathcad

$$a := 0.037$$

$$b := 4.47 \times 10^{-7}$$

$$c := 4.68 \times 10^{-11}$$

$$d := 1.8 \times 10^{-5}$$

$$e := 9.1 \times 10^{-8}$$

$$f := 1.3 \times 10^{-13}$$

$$g := 1.8 \times 10^{-5}$$

$$h := 1 \times 10^{-14}$$

$$i := 7.5 \times 10^{-3}$$

$$j := 6.2 \times 10^{-8}$$

$$k := 4.8 \times 10^{-13}$$

$$x1 := 0.087$$

$$x3 := 1.328 \times 10^{-2}$$

$$x4 := 0.372 \times 10^{-3}$$

$$x5 := 3.412 \times 10^{-3}$$

$$x6 := 1.042 \times 10^{-3}$$

$$x2 := 7.674 \times 10^{-5}$$

$$\text{root} \left[\begin{array}{l} \frac{a \cdot b \cdot x1 \left(1 + 2 \cdot \frac{c}{x2}\right) + \frac{x3}{\frac{x2}{d} + 1} + \frac{x4}{\left(1 + \frac{x2}{e} + \frac{f}{x2}\right)} \left(1 + 2 \cdot \frac{f}{x2}\right) + \frac{x5}{\left(1 + \frac{g \cdot x2}{h}\right)} \\ + \frac{x6}{\left(\frac{x2}{j} + \frac{k}{x2} + \frac{x2^2}{i \cdot j} + 1\right)} \left(\frac{x2}{j} + 2 + 3 \frac{k}{x2}\right) + \frac{h}{x2} - x2 - y, x2 \end{array} \right] \\ = 7.674 \cdot 10^{-5}$$

$$-\log(7.674 \times 10^{-5}) = 4.115$$

การตรวจสอบแบบจำลองโดยใช้ Plot 50 Program

pattern

parameter

$$a = 1.8e-5$$

$$b = 1.0e-14$$

variable

$$x1 = \text{col} (1)$$

$$x2 = \text{col} (2)$$

$$y = \text{col} (3)$$

equation

$$m = x1 / (1 + a*x2 / b) + b / x2 - x2$$

give m = y

answer

1	2	3	4
0.01	2.512e-6	1.09e-4	1.8e-5
0.05	1.585e-6	1.635e-4	7.19e-15
0.1	7.943e-7	2.18e-4	
0.5	3.981e-7	3.27e-4	
1.0	2.512e-7	1.625e-4	

การคำนวณค่าของแต่ละพจน์ในสมการ (1.7.12)

ค่าคงที่สมดุลได้จากตาราง 29

$$[Alk] = 3.500 \text{ mM } H^+$$

$$P_{CO_2} = 0.087 \text{ atm}$$

$$\text{acetic acid} = 13.28 \text{ mM}$$

$$\text{sulfide} = 0.372 \text{ mM}$$

$$NH_3\text{-N} = 3.412 \text{ mM}$$

$$\text{phosphate} = 1.042 \text{ mM}$$

$$[H^+] = 5.012 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\begin{aligned}
 [Alk] = & \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]} \left\{ 1 + 2 \frac{K_{C2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_a}{\left\{ \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right\}} + \frac{C_s}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}} + \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\}} \\
 & \left\{ 1 + 2 \frac{K_{S2}}{[H^+]} \right\} + \frac{C_n}{1 + \frac{K_n [H^+]}{K_w}} + \frac{C_p}{\left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{P2}} + \frac{K_{P3}}{[H^+]} + \frac{[H^+]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right\}} \\
 & \left\{ \frac{[H^+]}{K_{P2}} + 2 + 3 \frac{K_{P3}}{[H^+]} \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (1.7.12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
3.5 \cdot 10^{-3} &= \frac{(0.037)(4.47 \cdot 10^{-7})(0.087)}{(5.012 \cdot 10^{-5})} \left\{ 1 + 2 \frac{4.68 \cdot 10^{-11}}{5.012 \cdot 10^{-5}} \right\} + \frac{1.328 \cdot 10^{-2}}{\left\{ \frac{5.012 \cdot 10^{-5}}{1.8 \cdot 10^{-5}} + 1 \right\}} + \\
&\quad \frac{0.372 \cdot 10^{-3}}{\left\{ 1 + \frac{5.012 \cdot 10^{-5}}{9.1 \cdot 10^{-8}} + \frac{1.3 \cdot 10^{-13}}{5.012 \cdot 10^{-5}} \right\}} \left\{ 1 + 2 \frac{1.3 \cdot 10^{-13}}{5.012 \cdot 10^{-5}} \right\} + \\
&\quad \frac{3.412 \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{(1.8 \cdot 10^{-5})(5.012 \cdot 10^{-5})}{1 \cdot 10^{-14}}} + \\
&\quad \frac{1.042 \cdot 10^{-3}}{\left\{ \frac{5.012 \cdot 10^{-5}}{6.2 \cdot 10^{-8}} + \frac{4.8 \cdot 10^{-13}}{5.012 \cdot 10^{-5}} + \frac{(5.012 \cdot 10^{-5})^2}{(7.5 \cdot 10^{-3})(6.2 \cdot 10^{-8})} + 1 \right\}} \times \\
&\quad \left\{ \frac{5.012 \cdot 10^{-5}}{6.2 \cdot 10^{-8}} + 2 + 3 \frac{4.8 \cdot 10^{-13}}{5.012 \cdot 10^{-5}} \right\} + \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.012 \cdot 10^{-5}} - 5.012 \cdot 10^{-5} \\
3.50 \cdot 10^{-3} &= (2.871 \cdot 10^{-5}) + (3.509 \cdot 10^{-3}) + (6.763 \cdot 10^{-7}) + (3.782 \cdot 10^{-8}) + \\
&\quad (1.042 \cdot 10^{-3}) + (1.995 \cdot 10^{-10}) - (5.012 \cdot 10^{-5})
\end{aligned}$$

การปรับปรุงแบบจำลองโดยพิจารณาจากค่าของแต่ละพจน์

pH	CO ₃ ²⁻	Hac	H ₂ S	NH ₃ -N	H ₃ PO ₄	Alk
4.2	2.149*10e-5	2.859*10e-3	7.912*10e-7	4.568*10e-8	0.001	2.638*10e-3
4.3	2.871*10e-5	3.509*10e-3	6.763*10e-7	3.782*10e-8	1.042*10e-3	3.5*10e-3
4.3	2.376*10e-5	3.279*10e-3	1.369*10e6	4.514*10e-8	5.888*10e-4	2.9*10e-3
4.3	4.29*10e-5	4.418*10e-3	1.655*0e-6	4.748*10e-8	7.091*10e-4	5.25*10e-3
4.3	3.3*10e-5	3.256*10e-3	1.168*10e-6	4.562*10e-8	0.001	4.033*10e-3
4.4	4.279*10e-5	4.485*10e-3	3.581*10e-6	5.868*10e-8	6.834*10e-4	5.217*10e-3
4.4	3.614*10e-5	5.424*10e-3	1.747*10e-6	7.625*10e-8	0.002	4.85*10e-3
4.5	4.341*10e-5	3.802*10e-3	2.842*10e-6	6.909*10e-8	8.83*10e-4	5.317*10e-3
4.5	3.975*10e-5	3.076*10e-3	4.685*10e-6	4.07*10e-8	9.11*10e-4	4.75*10e-3
4.5	5.439*10e-5	6.148*10e-3	2.393*10e-6	1.221*10e-8	0.001	6.65*10e-3
4.5	3.923*10e-5	4.643*10e-3	1.642*10e-6	6.811*10e-8	0.001	4.775*10e-3
4.5	4.821*10e-5	4.164*10e-3	1.522*10e-6	4.466*10e-8	0.001	5.917*10e-3
4.7	4.891*10e-5	4.373*10e-3	6.02*10e-6	4.627*10e-8	0.001	5.417*10e-3
4.7	7.626*10e-5	6.886*10e-3	2.477*10e-6	1.372*10e-7	0.001	9.388*10e-3
4.8	7.2*10e-5	5.286*10e-3	7.579*10e-6	1.346*10e-7	8.675*10e-4	8.45*10e-3
4.8	6.366*10e-5	4.334*10e-3	8.715*10e-6	1.372*10e-7	7.393*10e-4	7.3*10e-3
4.8	7.2*10e-5	6.498*10e-3	4.581*10e-6	2.7*10e-7	6.972*10e-4	8.875*10e-3
4.9	4.861*10e-5	5.184*10e-3	1.091*10e-5	7.259*10e-8	0.002	5.937*10e-3
4.9	7.226*10e-5	6.09*10e-3	3.476*10e-6	1.924*10e-7	7.765*10e-4	8.033*10e-3
4.9	1.156*10e-4	9.033*10e-3	4.061*10e-6	3.827*10e-7	0.001	1.408*10e-2
4.9	9.328*10e-5	9.798*10e-3	4.898*10e-6	1.785*10e-7	0.001	1.138*10e-2
5	1.158*10e-4	0.0102	8.928*10e-6	3.308*10e-7	0.002	1.423*10e-2
4.1	1.104*10e-4	8.914*10e-3	1.015*10e-5	2.392*10e-7	0.001	1.359*10e-2
5.1	1.27*10e-4	0.0124	7.656*10e-6	8.403*10e-7	0.002	1.559*10e-2
5.2	1.049*10e-4	8.922*10e-3	1.791*10e-5	3.494*10e-7	8.868*10e-4	1.152*10e-2
5.2	1.363*10e-4	0.0119	1.637*10e-5	3.612*10e-7	6.356*10e-4	1.667*10e-2
5.7	2.238*10e-4	0.0174	3.017*10e-5	1.89*10e-6	0.002	2.778*10e-2
6	1.985*10e-4	0.0144	4.017*10e-5	4.231*10e-6	0.001	2.425*10e-2

วิธีการวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสีย

1. ซีโอดี (chemical oxygen demand , COD) โดยวิธี dicromate reflux metod (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. reflux apparatus ประกอบด้วยขวดขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งมีคอที่ทำด้วย ground glass 24/40 และ condenser 300-mm Jacket Liebig ซึ่งมีข้อต่อซึ่งทำด้วย ground glass 24/40 เช่นกัน

2. hot plate

3. บuret ขนาด 50 มิลลิลิตร

น้ำยาเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.250 นอร์มัล ละลาย 12.259 กรัม $K_2Cr_2O_7$ (อบให้แห้งที่ $103^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ในน้ำกลั่น แล้วเติมน้ำจนได้ปริมาตร 1 ลิตร

2. กรดกำมะถัน เติม 22 กรัม Ag_2SO_4 ลงในขวด conc. H_2SO_4 ขนาด 9 ปอนด์ หรือ 4 กิโลกรัม ตั้งทิ้งไว้ 1-2 วันเพื่อให้ละลาย

3. สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต 0.10 นอร์มัล ละลาย 19.5 กรัม $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ในน้ำกลั่น เติม 10 มิลลิลิตร conc. H_2SO_4 ลงไป ทำให้เย็น แล้วเติมน้ำกลั่นลงไปให้ครบ 500 มิลลิลิตร

4. สารละลายเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ ละลาย 1.485 กรัม 1-10 phenanthroline-monohydrate และ 695 กรัม $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ในน้ำกลั่น เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

การหาค่ามาตรฐานสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต

ดูดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตมา 10.0 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เติม 30 มิลลิลิตร conc. H_2SO_4 ทิ้งไว้ให้เย็นไตเตรตด้วยสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต ใช้เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด

$$\text{นอร์มัลลิตี} = \frac{\text{มิลลิลิตร } K_2Cr_2O_7 \times 0.25}{\text{มิลลิลิตร } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

วิธีการหา

1. ดูดตัวอย่าง 5-10 มิลลิลิตร (ขึ้นกับความสกปรกของตัวอย่าง) เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 20 มิลลิลิตรใส่ในขวดรีฟลักซ์ 250 มิลลิลิตร
2. เติม 0.4 กรัม HgSO_4 (อาจใช้ reagent spoon วัดเป็นปริมาตรเพื่อความสะดวก) พร้อมด้วย glass beads
3. เติมกรดกำมะถันผสม 5 มิลลิลิตร เติมซ้ำๆ พร้อมเขย่า ควรทำให้เย็น
4. เติม 0.250 นอร์มัล $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 มิลลิลิตร
5. นำขวดรีฟลักซ์ต่อเข้า condenser เปิดให้น้ำไหลผ่าน
6. เติมกรดกำมะถันผสม 25 มิลลิลิตร ผ่านปลายด้านบนเปิดของ condenser แกว่งผสมให้เข้ากันดี ก่อนเปิดให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. ใช้ปิเปตเตอร์เล็กปิดปลายด้านบนเปิดของ condenser ทิ้งไว้ให้เย็น ใช้น้ำกลั่นล้าง condenser
8. เจือจางของผสมให้มีปริมาตรเป็นสองเท่าด้วยน้ำกลั่น ปล่อยให้ทิ้งไว้ให้เย็น
9. ไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐาน $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ใช้เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 3 หยด (ควรใช้ปริมาตรที่คงที่ทุกครั้ง) ที่จุดยุติจะเปลี่ยนสี blue-green เป็น reddish brown
10. ทำ blank โดยใช้น้ำกลั่นปริมาตรเท่าตัวอย่าง ทำการรีฟลักซ์เหมือนตัวอย่างทุกประการ

การคำนวณ

$$\text{มิลลิกรัม / ลิตร COD} = \frac{(a - b) N \times 8000}{\text{ปริมาตรตัวอย่าง}}$$

เมื่อ COD = ค่า chemical oxygen demand จากไตโครเมต

a = มิลลิลิตรของ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ที่ใช้ในการไตเตรตแบลนด์

b = มิลลิลิตรของ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ที่ใช้ในการไตเตรตตัวอย่าง

N = นอร์มัลลิตีของ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ที่ใช้

ตารางผนวก 3 น้ำหนักและความเข้มข้นของน้ำยาเคมีที่ใช้กับขนาดของตัวอย่างต่างๆ

sample size	0.25 N standard dicromate (ml)	conc. H ₂ SO ₄ with Ag ₂ SO ₄ (ml)	HgSO ₄ (ml)	normality of Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	Final volume before titration (ml)
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	280
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

2. ออกซิเจนละลาย (dissolved oxygen, DO) โดยวิธี azide modification (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. ขวดบีโอดี ขนาด 300 มิลลิลิตร พร้อมจุกแก้วเป็น ground joint
2. ขวดรูปกรวยขนาด 500 มิลลิลิตร
3. บuret ขนาด 500 มิลลิลิตร

น้ำยาเคมี

1. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต ละลาย MnSO₄·4H₂O 480 กรัม หรือ MnSO₄·2H₂O 400 กรัม หรือ MnSO₄·H₂O 364 กรัม ในน้ำกลั่น เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลิตร สารละลายที่เตรียมได้ไม่ควรให้สีกับน้ำแข็งเมื่อเติมลงไปในการละลายที่ทำให้เป็นกรดแล้วของ KI
2. alkali - iodide azide reagent ละลาย NaOH 500 กรัม (หรือ KOH 700 กรัม) และ NaI 135 กรัม (หรือ KI 150 กรัม) ในน้ำกลั่น เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลิตร ละลาย NaN₃ 10 กรัม ในน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร แล้วเติมลงในสารละลายข้างต้น
3. กรดกำมะถันเข้มข้น (36 นอร์มัล)

4. น้ำแป้ง ละลาย soluble starch 5 กรัม ในน้ำต้มประมาณ 800 มิลลิลิตรคนให้เข้ากัน เติมน้ำให้ได้ 1 ลิตร ต้มให้เดือดประมาณ 2 - 3 นาที ตั้งค้างคืนไว้ใช้แต่น้ำใสๆ ข้างบนควรเติม salicylic acid 1.25 กรัมต่อน้ำแป้ง 1 ลิตร หรือ toluene 2 - 3 หยด เพื่อป้องกันการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย

5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟต 0.0250 นอร์มัล ละลาย 6.205 กรัม $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำต้มที่ทำให้เย็นแล้ว เติมน้ำได้ปริมาตร 1 ลิตร เติมหคลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร หรือ NaOH 1 กรัม ต่อสารละลาย 1 ลิตร ในการเก็บรักษา

5.1 สารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไดโครเมต 0.025 นอร์มัล สารละลายซึ่งจะสมมูลย์กับ 0.0250 นอร์มัล โซเดียมไฮโอซัลเฟตจะมี $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ อยู่ 1.226 กรัมต่อลิตร $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ที่จะใช้ต้องอบให้แห้งที่ 103°C ประมาณ 2 ชั่วโมง

การหาค่ามาตรฐานสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต

ละลาย KI ประมาณ 2 กรัม ในขวดรูปกรวยด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นของ $1 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4$ ลงไป ตามด้วย 20.0 มิลลิลิตรสารละลายมาตรฐาน $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.025 นอร์มัล ทิ้งไว้ในที่มืด 5 นาที เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ไตเตรต I_2 ซึ่งถูกขับออกมาด้วยสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมไว้ ให้เติมน้ำแป้งเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ ซึ่งสังเกตได้จากสีของสารละลายเป็นสีฟางข้าว ถ้าสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ มีความเข้มข้น 0.025 นอร์มัลพอดี ปริมาตรที่ใช้ในการไตเตรตจะเท่ากับ 20.0 มิลลิลิตรพอดี ปกติแล้วมักปรับความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ให้เท่ากับ 0.0250 นอร์มัลพอดี เพื่อความสะดวกในการคำนวณ

วิธีการหา

1. เก็บตัวอย่างน้ำในขวดบีโอดีให้เต็ม 2 ขวด
2. เติมสารละลายต่อไปนี้
 - 2.1 2 มิลลิลิตรของสารละลายแมงกานีสซัลเฟตลงไปได้ผิวน้ำ
 - 2.2 2 มิลลิลิตรของสารละลาย alkali - iodide azide ลงไปได้ผิวน้ำ
 - 2.3 ปิดจุกและเขย่าอย่างแรง โดยการกลับขวดไปมาประมาณ 15 ครั้ง
 - 2.4 ปลอ่ยให้ตะกอนนอนกัน เขย่า แล้วปลอ่ยให้ตกตะกอนนอนกันอีกครั้ง

ภายหลังจนสังเกตเห็นน้ำใสข้างบนมีปริมาตรได้ประมาณ 100 มิลลิลิตร ให้เติมกรดกำมะถันเข้มข้น 2.0 มิลลิลิตร โดยค่อยๆ ปลอ่ยให้กรดไหลลงเป็นสายลงไปตามคอขวด

2.5 ปิดจุกแล้วเขย่าขวดโดยกลับขวดไปมา จนกระทั่งตะกอนละลายหมด

2.6 ตั้งทิ้งไว้เพื่อให้ไอโอดีนที่เกิดกระจายไปทั่วขวดก่อนริน

3. ริน 0.025 นอร์มัล $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ลงในบูเรตที่สะอาดและแห้ง

4. คำนวณปริมาตรของตัวอย่างที่จะใช้ในการไตเตรต โดยยึดถือปริมาตรเริ่มต้นของตัวอย่าง 200 มิลลิลิตรเป็นหลัก นั่นคือ ถ้าขวดขนาด 300 มิลลิลิตร และเติมน้ำยาเคมี MnSO_4 และ alkali - iodide azide ลงไปทั้งหมด 4 มิลลิลิตร ปริมาตรที่จะต้องนำมาไตเตรตจะเป็น

$$200 \times 300 / (300 - 4) = 203 \text{ มิลลิลิตร}$$

5. ไตเตรตด้วย 0.0250 นอร์มัล $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ 1 - 2 มิลลิลิตร สีของจุดยุติจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี

การคำนวณ

เนื่องจาก 1 มิลลิลิตรของ 0.025 นอร์มัล $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ สมมูลกับ 0.200 มิลลิกรัม DO ดังนั้นแต่ละมิลลิลิตรของ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จะสมมูลกับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร DO เมื่อใช้ปริมาตรของตัวอย่างเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร หรือใช้ปริมาตรตัวอย่างซึ่งเติมน้ำยาเคมีแล้ว 203 มิลลิลิตร

3. บีโอดี (biocheal oxygen demand , BOD_5) (APHA, AWWA and WPCF,1992)

เครื่องมือ

1. incubation bottle ขนาด 250 - 300 มิลลิลิตรพร้อมจุกปิดสนิท ส่วนใหญ่ใช้ขวดพิเศษเพื่อการหา DO โดยเฉพาะ (ขวดบีโอดี)

2. air incubator หรือ water bath ซึ่งควบคุมอุณหภูมิได้ที่ 20 ± 1 °ซ และต้องมีเพื่อป้องกันการเกิด DO จากสาหร่ายในตัวอย่าง

3. เครื่องแก้วทุกอย่างเหมือนที่ใช้ในการหา DO

น้ำยาเคมี

1. น้ำกลั่น

2. สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ละลาย 8.5 กรัม K_2HPO_4 , 33.4 กรัม $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ 1.7 กรัม NH_4Cl ในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรครบ 1 ลิตร พีเอชของสารละลายนี้ควรจะเป็นประมาณ 7.2 โดยไม่ต้องปรับ

3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ละลาย 22.5 กรัม $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ในน้ำกลั่น แล้วเติมน้ำกลั่นจนปริมาตรครบ 1 ลิตร

4. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ละลาย 27.5 กรัม anhydrous $CaCl_2$ ในน้ำกลั่น เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลิตร

5. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ละลาย 0.25 กรัม $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ในน้ำกลั่น เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลิตร

6. สารละลายกรดและด่าง 1 นอร์มัลเพื่อใช้ในการปรับค่าพีเอชของตัวอย่างน้ำเสีย ให้เป็นกลาง

วิธีการหา

1. การเตรียมน้ำสำหรับใช้เจือจาง

1.1 ตวงน้ำกลั่นให้มีปริมาตรมากกว่าที่จะใช้ 1 ลิตร ใส่ในขวดที่สะอาด

1.2 ปรับอุณหภูมิน้ำให้เท่ากับ 20 ± 1 °ซ

1.3 เป่าอากาศที่สะอาดเพื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำอย่างน้อย 1 ชั่วโมง

1.4 เติมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ แมกนีเซียมซัลเฟต แมกนีเซียมคลอไรด์ และเฟอร์ริกคลอไรด์ ตามลำดับ ให้สารละลายแต่ละชนิด 1 มิลลิลิตรต่อน้ำเจือจาง 1 ลิตร

2. การเตรียมน้ำตัวอย่างที่จะหา

ตัวอย่างน้ำที่เป็นด่างหรือกรด ต้องปรับพีเอชให้เป็น 7.0 ด้วย 1 นอร์มัล H_2SO_4 หรือ NaOH

3. วิธีการทำเจือจาง

3.1 ปกติควรทำ 3 dilution แต่ถ้าทราบความเข้มข้นคร่าวๆก็อาจทำเพียง 2 dilution และผลของ BOD_5 ที่ได้จากการทำเจือจางซึ่งทำให้ออกซิเจนลดลงมากกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีออกซิเจนเหลืออยู่อย่างน้อย 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงจัดได้ว่าเป็นค่าที่เชื่อถือได้

ตารางผนวก 4 ช่วงของค่า BOD₅ กับวิธีการเจือจางต่างๆ ของตัวเอง

ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ช่วง BOD ₅
0.02	30,000 - 105,000
0.05	12,000 - 42,000
0.10	6,000 - 21,000
0.20	3,000 - 10,500
0.50	1,200 - 4,200
1.0	600 - 2,100
2.0	300 - 1,050
5.0	120 - 420
10.0	60 - 210
20.0	30 - 105
50.0	12 - 42
100	6 - 21
300	0 - 7

3.2 ค่อยๆรินน้ำเจือจางใส่ขวดบีโอดี 3 ขวด ปิดจุก นำไปบ่มในตู้ที่ $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 2 ขวด ส่วนขวดที่เหลือนำไปหา DO ทันที เพื่อทราบค่า DO ที่จุดเริ่มต้น (D_i)

3.3 การหาค่าปริมาณ DO ที่จุดเริ่มต้น ใช้วิธี azide modification ดังกล่าวในการหาค่า DO

4 การเพาะเลี้ยง (incubation)

เพาะเลี้ยงโดยเก็บ 2 ขวดของแต่ละเปอร์เซ็นต์ตัวอย่างเจือจาง ในตู้บ่ม $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 วัน จึงนำออกมาหาปริมาณ DO (DO₂) ตามข้อ 3

5. การคำนวณ

$$\text{BOD}_5 \text{ (มิลลิกรัม / ลิตร)} = \frac{(D1 - D2) \times 300}{\text{มิลลิลิตรตัวอย่าง}}$$

4. ของแข็งแขวนลอย (suspended solid) (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. glass fiber filter disks (Whatman GF / C)
2. เครื่องมือสำหรับกรอง
 - 2.1 ถ้วยกรองทึบ จู 25 มิลลิลิตรสำหรับ glass fiber filter ขนาด 2.2 เซนติเมตร
 - 2.2 ขวดดูด (suction flask) จู 500 มิลลิลิตร
3. เครื่องดูดสุญญากาศ

วิธีการหา

1. อบกระดาศกรองให้แห้งในตู้อบ 103 - 105 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่ง และเก็บไว้ในเดสิเคเตอร์จนถึงเวลาใช้
2. วางกระดาศกรองที่ทราบน้ำหนักบนถ้วยกรองทึบ เปิดเครื่องสุญญากาศ
3. กรองตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร (เขย่าให้เข้ากันดีก่อน)
4. นำกระดาศกรองวางบนจานแก้ว อบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 - 105 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. วางทิ้งไว้ให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่ง ทำการอบแห้งและชั่งซ้ำ จนกระทั่งได้น้ำหนักคงที่ หรือจนกระทั่งน้ำหนักที่สูญหายไปน้อยกว่า 0.5 มิลลิกรัม

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งแขวนลอย (suspended solid)} = \frac{(A - B) \times 1,000}{\text{มิลลิลิตรตัวอย่าง}}$$

(มิลลิกรัม / ลิตร)

มิลลิลิตรตัวอย่าง

5. ความเป็นกรดและค่าสภาพต่าง (acidity and alkalinity)

เครื่องมือ

1. เครื่องวัดความเป็นกรด ต่าง (pH meter)
2. บิวเรต ขนาด 50 ลบ.ซม. 2 อัน และขาตั้งบิวเรต
3. เตาไฟฟ้า (hot plate)

4. เครื่องกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
5. ปีกเกอร์ ขนาด 200 ลบ.ซม. 2 ใบ
6. บีเปต ขนาด 50 หรือ 100 ลบ.ซม

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ pH 7.143
2. สารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ pH 4.008
3. สารละลายมาตรฐานกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์
4. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

วิธีการหา

1. ดูตัวอย่างน้ำทิ้งเฉพาะส่วนใส ใส่ในปีกเกอร์ 2 ใบๆละ 50 มิลลิลิตร
2. ปรับค่ามาตรฐานเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ pH 7.143
3. วัดค่า pH น้ำทิ้งตัวอย่าง
4. ไตเตรตน้ำทิ้ง 50 ลบ.ซม. ซึ่งอยู่ในปีกเกอร์ด้วยสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟูริก 0.050 โมลาร์ วางบนเครื่องกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กจนกระทั่ง pH เป็น 4 จดจำนวนกรดที่ใช้ (A) แล้วไตเตรตต่อจน pH ระหว่าง 3.5 ถึง 3.3
5. ต้มให้เดือดเบาๆประมาณ 3 นาที แล้วทิ้งให้เย็นในอ่างน้ำเย็นจนมีอุณหภูมิเท่าเดิม ระหว่างนี้ให้ปรับค่ามาตรฐานเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ pH 4.008
6. ไตเตรตน้ำทิ้งจากตัวอย่างข้อ 5 ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.100 โมลาร์ จน pH ขึ้นเป็น 4 ไตเตรตต่อจนถึง 7 จดจำนวนต่างที่ใช้ในการไตเตรตจาก pH 4 ถึง 7 (B)
7. ไตเตรตน้ำทิ้ง 50 ลบ.ซม. ซึ่งอยู่ในปีกเกอร์อีกใบด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.100 โมลาร์ จนมี pH เป็น 8.2 จดจำนวนต่างที่ใช้ (C)

การคำนวณ

1. ความเป็นต่างทั้งหมด (มิลลิกรัม / ลิตร CaCO_3)

$$= \frac{A \times 0.05 \times 50 \times 1000}{\text{ลบ.ซม ของน้ำตัวอย่าง (50)}}$$

2. ความเป็นกรดทั้งหมด (มิลลิกรัม / ลิตร CaCO_3)

$$= \frac{C \times 0.1 \times 50 \times 1000}{\text{ลบ.ชม ของน้ำตัวอย่าง (50)}}$$

3. ความเป็นด่างของกรดระเหย (มิลลิกรัม / ลิตร CaCO_3)

$$= \frac{B \times 0.1 \times 50 \times 1000}{\text{ลบ.ชม ของน้ำตัวอย่าง (50)}}$$

4. ค่าของกรดระเหย

กรณี 1 ถ้าความเป็นด่างของกรดระเหยมากกว่า 180 มิลลิกรัม / ลิตร
กรดระเหย (มิลลิกรัม / ลิตร CaCO_3) = ความเป็นด่างของกรดระเหย \times 1.5

กรณี 2 ถ้าความเป็นด่างของกรดระเหยน้อยกว่า 180 มิลลิกรัม / ลิตร
กรดระเหย (มิลลิกรัม / ลิตร CaCO_3) = ความเป็นด่างของกรดระเหย \times 1.0

6. แอมโมเนียไนโตรเจน โดยวิธีไตเตรชัน (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. ชุดกลั่นแอมโมเนีย
2. ขวดรูปกรวยขนาด 300 มล.
3. เครื่องวัด pH
4. ขวดเคลดดาห์ขนาด 800 มล.
5. บิวเรตขนาด 50 มล.

สารเคมี

1. น้ำกลั่นที่ปราศจากแอมโมเนีย ใช้วันนี้เพื่อเตรียมน้ำยาเคมีและเจือจางตัวอย่าง
2. สารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ (borate buffer solution) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล จำนวน 88 มล.ลงในสารละลายโซเดียมเตตระบอเรต 0.025 โมลาร์ (เตรียมได้โดย $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 9.5 กรัม/น้ำ 1 ลิตร) ปริมาณ 500 มล. ผสมให้เข้ากัน แล้วเจือจางให้เป็น 1 ลิตร ด้วยน้ำกลั่น
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 นอร์มัล
4. สารละลายกรดบอริก (absorbent solution) ละลาย H_3BO_3 20 กรัม ในน้ำกลั่นเจือจางเป็น 1 ลิตร

5. สารละลายอินดิเคเตอร์ผสม (mixed indicator solution)

ละลายเมทิลเรด 200 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ 95% หรือในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 100 มล. และละลายเมทิลีนบลู 100 มก. ในเอทิลแอลกอฮอล์ 95% หรือในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 50 มล. นำสารละลายทั้งสองชนิดมาผสมกัน เตรียมใช้แต่ละเดือน

6. สารละลายกรดบอริกที่เติมอินดิเคเตอร์ (indicating boric acid solution)

ละลายกรดบอริก (H_3BO_3) 20 กรัม ในน้ำกลั่นเติมสารละลายอินดิเคเตอร์ผสม 10 มล. เจือจางให้เป็น 1 ลิตร เตรียมใช้แต่ละเดือน

7. สารละลายมาตรฐานกรดกำมะถัน 0.02 นอร์มัล

วิธีการ

1. การเตรียมชุดกลั่น

ล้างส่วนต่าง ๆ ของชุดกลั่นให้สะอาดแล้วกลั่นล้างอีกทีโดย เติมน้ำกลั่นที่ปราศจากแอมโมเนีย 500 มล. และสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ 20 มล. ปรับ pH ให้เป็น 9.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 นอร์มัล เทใส่ขวดกลั่นเติมลูกแก้ว 2-3 เม็ด นำไปกลั่นล้างเครื่องมือจนกระทั่งสารที่กลั่นออกมาไม่มีแอมโมเนียหรือน้อยมาก

2. การเตรียมตัวอย่าง

ตวงตัวอย่าง 500 มล. ใส่ลงในปิ๊กเกอร์ ถ้า pH สูงหรือต่ำมากควรปรับให้เป็น 7 เสียก่อนเติมสารละลาย บอเรตบัฟเฟอร์ 25 มล. ปรับ pH ให้เป็น 9.5 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 นอร์มัล เทตัวอย่างน้ำลงขวดกลั่น

3. การกลั่น

นำขวดกลั่นที่ใส่ตัวอย่างเข้าเครื่องกลั่นเปิดน้ำหล่อเย็นให้พร้อม (ควรจะนำตัวอย่างเข้ากลั่นทันทีหลังจากกลั่นล้างชุดกลั่นแล้ว) ตวงสารละลายอินดิเคเตอร์ในกรดบอริก 50 มล. ใส่ในขวดรูปกรวย นำเข้าไปต่อกับชุดกลั่นโดยให้ปลายหลอดที่ต่อน้ำไอน้ำและแอมโมเนียที่กลั่นออกมาจุ่มอยู่ที่สารละลาย เปิดไฟให้กลั่นด้วยอัตรา 6-10 มล./นาที ให้กลั่นจนได้สารละลายจากการกลั่น (distillate) ในขวดรูปกรวย อย่างน้อย 300 มล. แล้วจึงดึงปลายหลอดให้พ้นสารละลาย กลั่นต่ออีก 2-3 นาที เพื่อทำความสะอาดชุดกลั่น นำสารละลายที่ได้จากการกลั่นมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 500 มล. ถ้ามีแอมโมเนีย สารละลายที่ได้จะมีสีเขียว ถ้าไม่มีแอมโมเนียจะเป็นสีม่วงเดิมของกรดบอริกอินดิเคเตอร์ นำไปหาปริมาณแอมโมเนียโดยวิธีไตเตรตต่อไป

4. วิธีไตเตรชัน

- นำสารละลายที่ได้จากการกลั่น (distillate) มาไตเตรตด้วยกรดกำมะถัน 0.02 นอร์มัล จนกระทั่งสีเขียวของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีม่วง
- แบลงค์ ใช้น้ำกลั่นและทำขั้นตอนทุกอย่าง (ทั้งการกลั่นและการไตเตรต) เหมือนทำตัวอย่าง

การคำนวณ

$$\text{แอมโมเนีย (mM ในรูป N)} = \frac{(A-B) \times N \times 1,000}{\text{ปริมาตรตัวอย่าง (มล.)}}$$

- เมื่อ A = มล. ของกรดกำมะถันที่ใช้ไตเตรตตัวอย่าง
 B = มล. ของกรดกำมะถันที่ใช้ไตเตรตแบลงค์
 N = ความเข้มข้นของกรดกำมะถันเป็นนอร์มัลลิตี

ข้อเสนอนะและข้อควรระวัง

- การเลือกปริมาตรตัวอย่าง ควรเลือกให้เหมาะสมกับปริมาณแอมโมเนียที่มีในตัวอย่าง ดังแสดงในตารางผนวก 5
- ควรตรวจดูจุดกลั่นบริเวณข้อต่อต่างๆ ว่าแน่นสนิทดีหรือไม่ เพื่อป้องกันไม่ให้แอมโมเนียระเหยหลุดออกมาภายนอกได้

ตารางผนวก 5 การเลือกปริมาตรตัวอย่างให้เหมาะสม

แอมโมเนีย-ไนโตรเจน ในตัวอย่าง (มก/ล)	ปริมาตรตัวอย่างน้ำ (มล)
5 - 10	250
10 - 20	100
20 - 50	50.0
50 - 100	25.0

การเก็บรักษาตัวอย่างน้ำ

การหาแอมโมเนียโดยใช้ตัวอย่างที่เก็บมาใหม่ ๆ ถ้ามีคลอรีนตกค้างต้องทำลายทันที ถ้าจะเก็บรักษาตัวอย่างน้ำไว้วิเคราะห์ภายหลังให้เติมกรดกำมะถันเข้มข้น 0.8 มล. ต่อตัวอย่างน้ำ 1 ลิตร แล้วนำไปแช่เย็นเมื่อจะนำไปวิเคราะห์

7. ปริมาณฟอสเฟต (phosphate) โดยวิธีกรดแอสคอร์บิก (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งมีอินฟราเรดไฟโตทิวบ์สำหรับใช้กับความยาวคลื่น 880 นาโนเมตร
2. เครื่องแก้วที่ล้างด้วยกรดและน้ำกลั่นจนสะอาด

สารเคมี

1. กรดซัลฟูริก 5 นอร์มัล เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 70 มล. ลงในน้ำกลั่นแล้วเติมน้ำกลั่นจนครบ 500 มล.
2. สารละลายแอนติโมนิโพลิตัสเซียมตาร์ทเรต (potassium antimonyl tartrate solution) ละลาย $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$ 1.3715 กรัม ในน้ำกลั่น 400 มล. แล้วเจือจางเป็น 500 มล. ในขวดวัดปริมาตร เก็บในขวดแก้ว
3. สารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต (ammonium molybdate solution) ละลาย $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 20 กรัม ในน้ำกลั่น 500 มล. เก็บในขวดพลาสติกที่อุณหภูมิ 4° ซ
4. กรดแอสคอร์บิก (ascorbic acid) 0.1 โมลาร์ ละลายกรดแอสคอร์บิก 1.76 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มล. สารละลายนี้จะคงตัวประมาณ 1 สัปดาห์ถ้าเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4° ซ
5. น้ำยารวม (Combined Reagent)

ผสมน้ำยาเคมีที่กล่าวแล้วข้างบนในสัดส่วนสำหรับ 100 มล. ดังนี้	
กรดซัลฟูริก 5 นอร์มัล	50 มล.
สารละลายแอนติโมนิโพลิตัสเซียมตาร์ทเรต	5 มล.
สารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต	15 มล.
สารละลายกรดแอสคอร์บิก	30 มล.

ก่อนผสมต้องปล่อยให้สารละลายแต่ละชนิดอยู่ที่อุณหภูมิห้องก่อนนำมาผสม โดยผสมให้เข้ากันทุกครั้งเมื่อเติมส่วนผสมของแต่ละชนิด (ให้เติมเรียงลำดับไป) ถ้ามีความขุ่นเกิดขึ้นในน้ำยารวมหลังจากเติมสารละลายแอนติโมนิลโปตัสเซียมโมลิบเดตให้เขย่าน้ำยาเคมีรวมนี้แล้วตั้งทิ้งไว้ 2-3 นาที จนกระทั่งความขุ่นหายไป จึงจะเติมน้ำยาตัวอื่นต่อไป น้ำยารวมนี้อยู่ตัวได้นาน 4 ชม

6. สารละลายสต็อกฟอสเฟต ละลาย anhydrous KH_2PO_4 219.5 มก. ในน้ำกลั่น เจือจางให้เป็น 1,000 มล.

7. สารละลายมาตรฐานฟอสเฟต นำสารละลายสต็อกฟอสเฟตมา 50.0 มล. เติมน้ำกลั่นจนได้ 1000 มล.

สารละลายนี้ 1.00 มล. = P 2.5 ไมโครกรัม

วิธีการ

1. การเตรียมตัวอย่าง

ปิเปตตัวอย่างน้ำ 50.0 มล. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 125 มล. เติมสารละลายฟีนอร์ทาลีนอินดิเคเตอร์ 1 หยด ถ้าเป็นสีแดงให้หยด กรดซัลฟูริก 5 นอร์มัล ลงไปที่ละหยดจนกระทั่งสีแดงหายไป เติมน้ำยารวม 8.0 มล. เขย่าให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 10 นาที แต่ไม่เกิน 30 นาที นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbtion) ที่ความยาวแสง 880 นาโนเมตร โดยใช้ Reagent Blank เทียบศูนย์

2. การทำ correction สำหรับตัวอย่างน้ำที่มีสีหรือความขุ่น

โดยทั่วไปสีของน้ำธรรมชาติจะไม่ขัดขวางการหาที่ความยาวคลื่นสูงๆ ซึ่งใช้อยู่ แต่ในกรณีที่น้ำขุ่นหรือมีสีมากให้ใช้น้ำตัวอย่างเป็นแบลนค์ โดยเติมน้ำยาทุกอย่างยกเว้นสารละลายกรดแอสคอร์บิกและสารละลายแอนติโมนิลโปตัสเซียมตาร์ทเรตลงในตัวอย่าง นำไป Set absorbtion แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงตัวอย่างน้ำที่เติมน้ำยาครบทุกชนิด

3. การเตรียมกราฟมาตรฐาน

เตรียมอนุกรมความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตดังนี้ 5, 10, 15, 20, 25, และ 30 ไมโครกรัม โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานฟอสเฟต (1 มล. = 2.5 ไมโครกรัม P) มา 0, 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.0 มล. แต่ละขวด แล้วเติมน้ำกลั่นให้ครบขีดปริมาตร เขย่าให้เข้ากัน เทใส่ขวดรูปกรวย ขนาด 125 มล. เติมน้ำยารวม 8.0 มล. เขย่าให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 10 นาที แต่ไม่เกิน

30 นาที นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 880 นาโนเมตร โดยใช้ขวดที่มีความเข้มข้น 0 ไมโครกรัมเป็นแบล็คด์ พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นเป็นไมโครกรัมกับค่าการดูดกลืนแสง ที่ได้แต่ละความเข้มข้น

การคำนวณ

$$\text{ฟอสเฟต (mg P/L)} = \frac{\text{ไมโครกรัมฟอสเฟตที่อ่านได้จากกราฟ}}{\text{ปริมาตรตัวอย่าง (ml)}}$$

$$\text{ฟอสเฟต (mM,P)} = \text{ฟอสเฟต (mg/L)} / 31$$

8. ปริมาณซัลไฟด์ (sulfide) โดยวิธี iodometric method (APHA, AWWA and WPCF, 1992)

เครื่องมือ

1. ขวดปิไอดี
2. บิวเรต ขนาด 50 มล.
3. ขวดรูปกรวย
4. กระจกทรง GF/C ขนาด 7 ซม.
5. กรวยบุคเนอร์ เส้นผ่านศูนย์กลาง 7 ซม.
6. เครื่องดูดสุญญากาศ

สารเคมี

1. กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 นอร์มัล
2. สารละลายมาตรฐานไอโอดีน เข้มข้น 0.025 นอร์มัล ละลายปอตัสเซียมไอโอดัดจำนวน 20-25 กรัม ในน้ำเล็กน้อยและเติมไอโอดีน 3.2 กรัม เขย่าให้ละลายแล้วเติมน้ำกลั่นให้เป็น 1 ลิตร เทียบมาตรฐานกับสารละลายโซเดียมไอโอดัด 0.025 นอร์มัล ใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์
3. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไอโอดัด 0.025 นอร์มัล (ดูวิธีเตรียมในเรื่องออกซิเจนละลาย)
4. น้ำแบ่ง (ดูวิธีการเตรียม ในเรื่องออกซิเจนละลาย)
5. สารละลายสังกะสีอะเซเตต 2 นอร์มัล ละลายสังกะสีอะเซเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 220 กรัม ในน้ำกลั่น 870 มล. แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลิตร

6. สารละลายไซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 นอร์มัล

วิธีการ

1. หยดสารละลายสังกะสีอะเซเตต 0.45 มล. ลงในขวดปิไอดีขนาด 300 มล. หรือน้อยกว่า แล้วเติมน้ำกลั่นจนเป็น 300 มล. (ทำตามขั้นตอนที่กำหนดให้) แล้วเติมไซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 นอร์มัล 0.3 มล. ขณะนี้ขวดปิไอดีจะเต็มพอดี และปิดจุก โดยไม่ให้มีช่องว่างของอากาศอยู่ภายในขวดเขย่าขวดไปมาอย่างแรง (อย่าลืมกดจุกแก้วไว้ด้วย) จนกระทั่งเกิดการตกผลึกของสังกะสีซัลไฟด์ (ZuS) ภายในขวด ตั้งทิ้งไว้เวลานาน 30 นาที เพื่อให้ผลึกเกิดการตกตะกอน

2. รินน้ำใส่ทิ้ง และกรองผลึกผ่านกระดาษกรอง GF/C เก็บกระดาษกรองที่มีผลึกตะกอนไว้วิเคราะห์ต่อไป

3. ใส่กระดาษกรองที่มีผลึกของสังกะสีซัลไฟด์ ในขวดรูปกรวยและเติมน้ำกลั่น 100 มล.

4. เติมกรดไฮโดรคลอริก 6 นอร์มัลจำนวน 2 มล. แล้วเติมสารละลายไอโอดีน 10 มล. เขย่าให้เข้ากัน ในขณะที่ตัวอย่างน้ำควรมีสีเหลือง ของไอโอดีน แต่ถ้าไม่มีสีเหลืองเกิดขึ้นให้เติมสารละลายไอโอดีนอีก 5 มล. เพื่อให้มีสีเกิดขึ้น ถ้ายังไม่มีสีให้เติมสารละลายไอโอดีนจนกระทั่งมีสีเกิดขึ้นและจดปริมาณของสารละลายไอโอดีนที่เติมทั้งหมด (สารละลายไอโอดีน 1 มล. เท่ากับซัลไฟด์ 0.04 มก.)

5. นำสารละลายในขวดรูปกรวยมาไตเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานไซเดียมไฮโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล โดยใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์จนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป (จดปริมาตรที่ใช้ไตเตรต)

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด (mM)} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 500}{\text{ปริมาตรตัวอย่าง (ml)}}$$

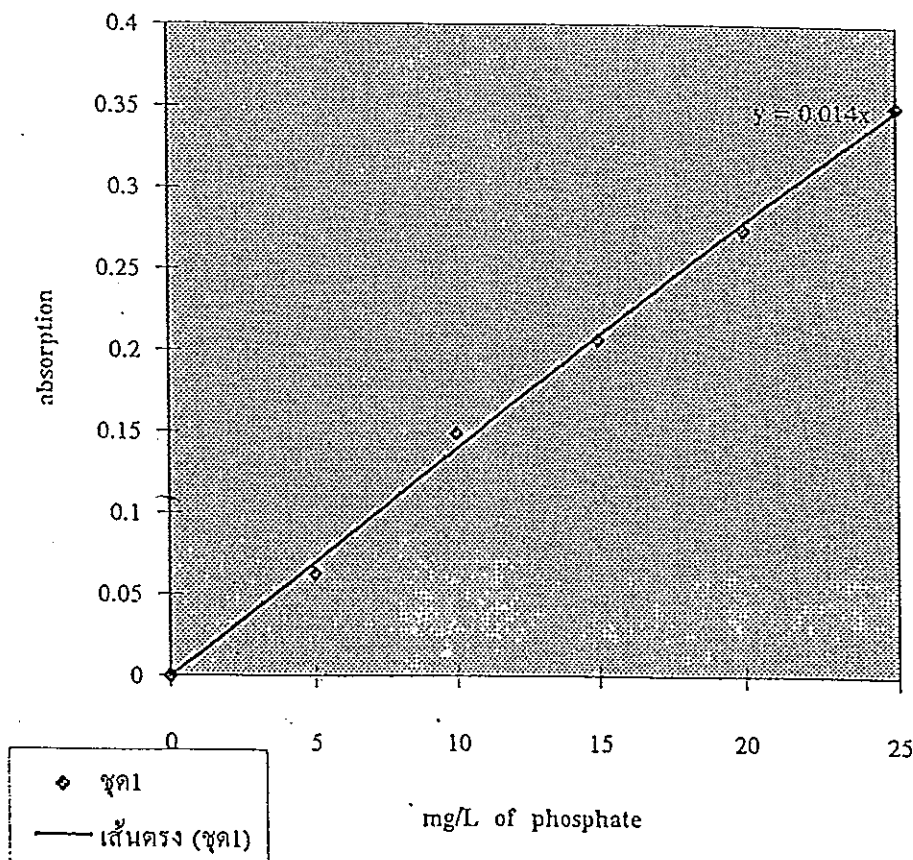
โดยที่	A	=	ปริมาณ (ml) ของสารละลายไอโอดีนที่ใช้
	B	=	ความเข้มข้น (N) ของสารละลายไอโอดีน
	C	=	ปริมาณ (ml) ของสารละลายไซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้
	D	=	ความเข้มข้น (N) ของสารละลายไซเดียมไฮโอซัลเฟต

ข้อเสนอน้ำและข้อควรระวัง

ในการเลือกปริมาณตัวอย่างน้ำ พยายามอย่าเลือกใช้ปริมาณตัวอย่างมากเกินไป เพราะเมื่อเวลาทำให้ตกผลึกของสังกะสีซัลไฟด์จะเกิดผลึกมากทำให้กรองยาก

วิธีการเก็บและรักษาตัวอย่าง

การซักตัวอย่างน้ำเมื่อวิเคราะห์ซัลไฟด์ ต้องกระทำในลักษณะที่ทำให้มีการสัมผัสกับอากาศเกิดขึ้นน้อยที่สุด ส่วนวิธีเก็บรักษาตัวอย่างน้ำเพื่อวิเคราะห์ซัลไฟด์ทั้งหมดสามารถกระทำได้โดยเติมสังกะสีอะเซเตต (zinc acetate) ในขวดก่อนเก็บตัวอย่างน้ำ ใช้ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 2 N จำนวน 4 หยดต่อตัวอย่างน้ำทุกๆ 100 มล. เติมตัวอย่างน้ำให้เต็มขวดจริงๆ และปิดฝาให้แน่น (ขอแนะนำให้ใช้ขวดปิโอดีขนาด 300 มล.)



ภาพประกอบผนวก 1 กราฟมาตรฐานฟอสเฟตโดยวิธีแอสคอร์บิก

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวสุพัตรา เจลีย์วพงศ์
วัน เดือน ปีเกิด 1 พฤษภาคม 2514
วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (อุตสาหกรรมเกษตร)	คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่	2535