

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

**การกำจัดแอนิลีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก
ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา**

**REMOVAL OF ANILINE IN SYNTHETIC WASTEWATER USING
CATALYTIC WET OXIDATION**



T110297

พงษ์เสรีฐ ศรีพรหม

PONGSERT SRIPROM

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....**110297**
วันเดือนปี.....**- 1 พ.ย. 2553**

b.....
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2553

KMITL-2010-EN-M-220-063

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**REMOVAL OF ANILINE IN SYNTHETIC WASTEWATER USING
CATALYTIC WET OXIDATION**



PONGSERT SRIPROM

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2010

KMITL-2010-EN-M-220-063

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2010

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

Thesis Title Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using Catalytic Wet Oxidation

นักศึกษา นายพงษ์เสรี ศรีพรหม

รหัสประจำตัว 50061155

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.พรสวรรค์ อิศวแสงรัตน์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2010-EN-M-220-063

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
รศ.ดร.ประกอบ	กิจไชยา	
ดร.สันติ	วัฒนานุสรณ์	
ดร.วัลย์รัตน์	จันทร์อัมพร	
ผศ.ดร.อาทิตย์	เนรมิตตกพงศ์	
ดร.พรสวรรค์	อิศวแสงรัตน์	
ผศ.ดร.สุชาสินี	เนรมิตตกพงศ์	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ. 2553 เวลา 13.00-15.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร A ชั้น 3 ห้องประชุม 2

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร.กอบชัย เคนหาญ)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ. 2553

สำนักทะเบียนและประมวลผล สจก.
วันที่ส่งเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
 วันที่ 31 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2553
 ลงชื่อ.....

ใช้สำหรับการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 วันที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ. 2553

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การกำจัดแอนิดินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา
นักศึกษา	นายพงษ์เสริฐ ศรีพรหม
รหัสประจำตัว	50061155
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2553
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ.ดร.สุรสาสินี เนรมิตตกพงศ์

บทคัดย่อ

การกำจัดแอนิดินและลดค่าซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก และการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองในถังปฏิกรณ์แรงดันสูงแบบกะขนาด 1000 มิลลิลิตร โดยการเติมอากาศเพื่อใช้เป็นแหล่งของออกซิเจนในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม โดยการทดลองนี้ศึกษาผลการลดลงของค่าซีไอดีและการกำจัดแอนิดินในน้ำเสียสังเคราะห์ ซึ่งใช้น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของแอนิดิน 2 กรัมต่อลิตร ทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรที่คาดว่าจะมีผลต่อการทำปฏิกิริยานั้นคือ อุณหภูมิ (160 - 230 องศาเซลเซียส) ความดัน (5 - 10 บาร์) และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลอง พบว่า กรณีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 76 และกำจัดแอนิดินได้ร้อยละ 99.97 โดยภาวะที่เหมาะสมและให้ประสิทธิภาพดีสุดคือ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ สำหรับกรณีที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา จำนวน 1 กรัม ของ $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ พบว่าสามารถลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 90 และกำจัดแอนิดินได้ร้อยละ 99.99 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุดคือ $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ในการลดค่าซีไอดีและกำจัดแอนิดินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกมีอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis	Removal of Aniline in Synthetic Wastewater using Catalytic Wet Oxidation
Student	Mr.Pongsert Sriprom
Student ID.	50061155
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2010
Thesis Advisor	Dr.Pornsawan Assawasangrat
Thesis Co-Advisor	Asst.Prof.Dr.Sutasinee Neramittagapong

Abstract

Aniline and COD were removed from synthetic wastewater by wet oxidation and catalytic wet oxidation. The reactions were carried out in a 1000 ml high pressure batch reactor at temperature range between 160 - 230 °C and under the air pressure of 5 and 10 bar for 2 hours. Cu/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ prepared by impregnation method were used to catalyze the catalytic wet oxidation of aniline. It has been found that 76% COD was removed and 99.97% aniline were removed by wet oxidation at temperature of 200 °C and pressure of 10 bar after 120 min of the reaction. The catalytic wet oxidation over Cu/Al₂O₃ catalyst showed higher COD removal percentage than that over Ni/Al₂O₃. Cu/Al₂O₃ could achieve 90% COD and 99.99% aniline removal at temperature of 200 °C and pressure of 10 bar after 120 min of the reaction. The wet oxidation and catalytic wet oxidation of COD were found dominant by pseudo first – order reaction.

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และ ผศ.ดร. สุชาติณี เนรมิตตกพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และให้ความช่วยเหลือตลอดจนให้ความรู้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ ที่ให้คำแนะนำ และให้ความช่วยเหลืออย่างมากในการทำการวิจัยจนประสบความสำเร็จ

ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือให้คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การวิจัยประสบผลสำเร็จได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

พงษ์เสริฐ ศรีพรหม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 น้ำเสีย	4
2.1.1 ประเภทของน้ำเสีย	5
2.1.2 ลักษณะของน้ำเสีย	5
2.2 อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเอนิลีน	6
2.3 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย	9
2.2.1 กระบวนการทางชีวภาพ	9
2.2.2 กระบวนการทางเคมี	11
2.2.3 กระบวนการทางกายภาพ	13
2.4 กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.5.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.5.2 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	17
2.5.4 การเคลือบโลหะ โดยการทำให้เอิบหุ้ม	20
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	23
3.1 การศึกษาผลของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	23
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	23
3.2.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา	23
3.2.2 การเติมโลหะนิกเกิลและทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา	24
3.2.3 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.2.3.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.2.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
3.2 กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	27
3.3.1 การศึกษาการกำจัดแอนนิลีนในน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	27
3.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของแอนนิลีนในน้ำเสีย	29
3.3.3 การวิเคราะห์หาซีโอดีในน้ำเสียสังเคราะห์	29
3.3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและนิกเกิล	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	34
4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4.1.1 ผลของการศึกษา โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4.1.2 ผลของการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	35
4.2 ผลของการลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	38
4.2.1 ผลของความดันต่อการลดลงของค่าซีไอดี	38
4.2.2 ผลของเวลาต่อการลดลงของค่าซีไอดี	39
4.2.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดลงของค่าซีไอดี	43
4.3 ผลของการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	44
4.3.1 ผลของความดันต่อการกำจัดแอมโมเนีย	45
4.3.2 ผลของเวลาต่อการกำจัดแอมโมเนีย	45
4.3.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดแอมโมเนีย	47
4.4 ผลของการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	49
4.5 การอภิปรายผล	50
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	51
5.1 สรุปผลการวิจัย	51
5.1.1 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	51
5.1.2 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา	51
5.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อการกำจัดแอมโมเนียและการลดลงของซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์	52
เอกสารอ้างอิง	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก	58
ภาคผนวก ก มาตรฐานของคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม	58
ภาคผนวก ข ผลการดำเนินการออกซิเดชันแบบเปียก	63
ภาคผนวก ค การเตรียมสาร	76
ภาคผนวก ง การคำนวณ	79
ภาคผนวก จ อุปกรณ์	81
ภาคผนวก ฉ ซีไอตี	84
ภาคผนวก ช การเผยแพร่งานวิทยานิพนธ์	93
ประวัติผู้เขียน	101



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.5.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.5.2 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิพันธุ์	17
2.5.4 การเคลือบโลหะ โดยการทำให้เอ็บซุ่ม	20
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	23
3.1 การศึกษาผลของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	23
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	23
3.2.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา	23
3.2.2 การเติมโลหะนิกเกิลและทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา	24
3.2.3 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.2.3.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.2.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
3.2 กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	27
3.3.1 การศึกษาการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	27
3.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของแอนิลินในน้ำเสีย	29
3.3.3 การวิเคราะห์หาซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์	29
3.3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและนิกเกิล	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	34
4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4.1.1 ผลของการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4.1.2 ผลของการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	35
4.2 ผลของการลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	38
4.2.1 ผลของความดันต่อการลดลงของค่าซีไอดี	38
4.2.2 ผลของเวลาต่อการลดลงของค่าซีไอดี	39
4.2.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดลงของค่าซีไอดี	43
4.3 ผลของการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	44
4.3.1 ผลของความดันต่อการกำจัดแอมโมเนีย	45
4.3.2 ผลของเวลาต่อการกำจัดแอมโมเนีย	45
4.3.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดแอมโมเนีย	47
4.4 ผลของการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	49
4.5 การอภิปรายผล	50
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	51
5.1 สรุปผลการวิจัย	51
5.1.1 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก	51
5.1.2 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา	51
5.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อการกำจัดแอมโมเนียและการลดลงของซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์	52
เอกสารอ้างอิง	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

น้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีส่วนใหญ่มีความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ค่อนข้างสูง สำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีบางกระบวนการ เช่น อุตสาหกรรมสี ย้อม อุตสาหกรรมยาง และอุตสาหกรรมสารกำจัดศัตรูพืช รวมถึงอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียม โดยน้ำเสียที่ปล่อยออกมาจากอุตสาหกรรมเหล่านี้มีองค์ประกอบของแอนิซีนอยู่ในปริมาณสูง ซึ่งแอนิซีนมีความเป็นพิษและอันตรายต่อมนุษย์ คือ เป็นสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้แล้วยังมีผลต่อระบบผิวหนัง และตา ถ้ามีปริมาณมากจะเกิดอันตรายร้ายแรงต่อตา คับ ไต ระบบหายใจ และระบบประสาทส่วนกลาง ซึ่งมีค่า Immediately Dangerous to Life or Health: IDLH เท่ากับ 100 ppm และค่า Threshold Limit Value: TLV เท่ากับ 2 ppm [1] นอกจากนี้แล้วยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตอื่นๆในธรรมชาติและมีอันตรายเมื่อปนเปื้อนในแหล่งน้ำดื่ม จึงมีความจำเป็นที่จะต้องบำบัดก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำสาธารณะ

การบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่มีแอนิซีนและอนุพันธ์ของแอนิซีนเป็นองค์ประกอบนั้น ส่วนใหญ่มีการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีการทางไฟฟ้า (electrolysis) สามารถบำบัดได้คือนอกจากนี้แล้วยังมีอีกหลายวิธี เช่น การดูดซับด้วยเรซิน (resin adsorption) การบำบัดด้วยแสง (photo decomposition) และการบำบัดด้วยโอโซน (ozonation) เป็นต้น ซึ่งวิธีการบำบัดเหล่านี้ไม่ก่อให้เกิดสารพิษตกค้างหลังการบำบัด ซึ่งวิธีเหล่านี้มีข้อจำกัดในเรื่องราคาที่สูงและบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่มีปริมาณน้อย และใช้ระยะเวลาในการบำบัดค่อนข้างนาน สำหรับกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradation) เป็นการบำบัดน้ำเสียที่สามารถใช้ได้วิธีหนึ่ง แต่มีข้อจำกัดเรื่องขนาดของถังปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่และใช้เวลาในการบำบัดนาน จึงมีนักวิจัยหลายคนได้เสนอวิธีการบำบัดแบบใหม่โดยการใช้ออกซิเดชันแบบเปียก (wet oxidation) ซึ่งเป็นวิธีการที่ทำการออกซิไดส์ด้วยอากาศภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัด ซึ่งพบว่ากรณีที่มีการบำบัดด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกสามารถที่จะบำบัดแอนิซีนได้ร้อยละ 80 - 90

ดังนั้นจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูงและสารละลายแอนิซีนก่อนที่จะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผู้ศึกษาก่อนหน้านี้มีข้อจำกัดด้านราคาที่สูง จึงควรศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันและราคาถูกกว่า มีรายงานว่าโลหะ Cu และ Ni บนตัวรองรับ Al_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีในปฏิกิริยาบำบัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยวิธีออกซิเดชันแบบเปียก [3] งานวิจัยนี้จึงทำการทดสอบการบำบัดแอนิซีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3 และ Ni/Al_2O_3

ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์แอนิซีนด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง และศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เหมาะสม

1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแอนิซีนและการลดลงของค่าซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์แอนิซีนให้มีความเข้มข้นของแอนิซีน 2 กรัมต่อลิตร
2. ศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ภาวะที่อุณหภูมิในช่วง 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส และความดัน 5 และ 10 บาร์
3. ศึกษาผลของการตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ต่อการลดลงของแอนิซีนและซีไอดี และศึกษาการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. สามารถบำบัดน้ำเสียที่ช่วยลดความเข้มข้นของแอมโมเนียในปริมาณไม่น้อยกว่า 2 กรัมต่อลิตร และลดค่าซีโอดีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2. สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดโดยลดอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้ค่าใช้จ่ายในการบำบัดด้วยวิธีนี้ลดลง

3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่มีค่าความเข้มข้นสูง เพื่อช่วยลดความเข้มข้นของน้ำเสียก่อนที่จะใช้บำบัดในขั้นตอนอื่นต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำเสีย

น้ำเสีย คือ น้ำที่ผ่านการใช้ประโยชน์จากกิจกรรมต่างๆแล้ว ทำให้น้ำมีลักษณะสมบัติต่างไปจากเดิม เนื่องจาก การปนเปื้อนของสิ่งสกปรกซึ่งขึ้นกับการใช้ประโยชน์ของน้ำนั้น จะทำให้น้ำเสียมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไป

2.1.1 ประเภทของน้ำเสีย

น้ำเสียสามารถแบ่งออกได้หลายรูปแบบ เช่น แบ่งตามแหล่งกำเนิด หรือแบ่งตามชนิดของสิ่งสกปรกในน้ำเสีย

2.1.1.1 น้ำเสียตามแหล่งกำเนิด

การแบ่งน้ำเสียประเภทนี้นิยมใช้กันมาก เนื่องจากทราบถึงแหล่งที่มาของน้ำเสีย ซึ่งประเภทของน้ำเสียที่เกิดจากแหล่งกำเนิดสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. น้ำเสียชุมชน (Domestic wastewater)

น้ำเสียที่เกิดจากแหล่งชุมชน หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าน้ำโสโครก (Sewage) ซึ่งน้ำเสียประเภทนี้ ได้แก่ น้ำทิ้งจากชุมชน บ้านพักอาศัย เป็นต้น โดยน้ำเสียดังกล่าวนี้มักเกิดจากกิจกรรมการอุปโภคบริโภค ซึ่งลักษณะส่วนใหญ่จะปนเปื้อนสารอินทรีย์

2. น้ำเสียเกษตรกรรม (Agricultural wastewater)

น้ำเสียที่เกิดจากการเกษตร ถูกปล่อยออกมาจากพื้นที่ที่มีกิจกรรมเกี่ยวกับการเกษตร ไม่ว่าจะเป็นการเพาะปลูกหรือพื้นที่เลี้ยงสัตว์ ซึ่งลักษณะน้ำเสียส่วนใหญ่มักจะเป็นสารอินทรีย์ ส่วนน้ำเสียจากการเพาะปลูกส่วนใหญ่มาจากการใช้ปุ๋ย ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช ที่ถูกใช้ในการเพาะปลูก

3. น้ำเสียอุตสาหกรรม (industrial wastewater)

น้ำเสียอุตสาหกรรมส่วนใหญ่มีการปนเปื้อนที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับประเภทของอุตสาหกรรม วัตถุประสงค์ที่ใช้ และกระบวนการผลิต ซึ่งลักษณะของน้ำเสียจะมีการปนเปื้อนสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรืออาจเป็นทั้งสอง

2.1.1.2 น้ำเสียตามชนิดของสิ่งสกปรก

การจำแนกชนิดของน้ำเสียประเภทนี้แบ่งตามลักษณะของสิ่งปนเปื้อนได้ 2 ชนิด คือ

1. น้ำเสียอินทรีย์ (organic wastewater)

น้ำเสียอินทรีย์เป็นน้ำเสียที่มีสิ่งปนเปื้อนเป็นสารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งน้ำเสียประเภทนี้ได้แก่ น้ำเสียชุมชน น้ำเสียจากอุตสาหกรรมอาหารและแปรรูปอาหาร เป็นต้น

2. น้ำเสียอนินทรีย์ (inorganic wastewater)

น้ำเสียอนินทรีย์เป็นน้ำเสียที่ปนเปื้อนสารอนินทรีย์ซึ่งจุลินทรีย์ไม่สามารถย่อยสลายได้ น้ำเสียประเภทนี้ได้แก่ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมฟอกย้อม เป็นต้น

2.1.2 ลักษณะของน้ำเสีย

การบ่งชี้ว่าน้ำจากแหล่งใดๆเป็นน้ำเสียนั้น สามารถพิจารณาจากดัชนีคุณภาพน้ำ ซึ่งแบ่งเป็น 3 ลักษณะ คือ

1. ลักษณะทางกายภาพ

บอกถึงลักษณะของน้ำที่รับรู้ได้ด้วยประสาทสัมผัสของมนุษย์ ได้แก่ การมองเห็น การสัมผัส กลิ่น รส เช่น สารแขวนลอย (Suspended Solid, SS) ความขุ่น สี รสและกลิ่น อุณหภูมิ เป็นต้น

2. ลักษณะทางเคมี

ลักษณะทางเคมีของน้ำเสีย ที่มีสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ที่อยู่ในรูปของของแข็งของเหลว และแก๊ส สามารถตรวจสอบด้วยดัชนีชี้วัด คือ ปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำ (Dissolved Oxygen, DO) ปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Biochemical Oxygen Demand, BOD) ปริมาณออกซิเจนที่ใช้อยู่สลายหรือใช้ออกซิไดซ์สารอินทรีย์ด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Oxygen Demand, COD) เป็นต้น

3. ลักษณะทางชีวภาพ

การวัดคุณภาพน้ำเสียทางชีวภาพจะทำการวัดจุลินทรีย์ต่างๆ เช่น แบคทีเรีย ไวรัส โปรโตซัว พยาธิ ที่ทำให้เกิดโรค เช่นการตรวจวัดจำนวนแบคทีเรีย E.coli เป็นดัชนีบอกความสกปรก ดังนั้นในกระบวนการบำบัดน้ำ จึงต้องมีขั้นตอนการฆ่าเชื้อโรคในขั้นสุดท้ายของการบำบัด ที่นิยมกันคือการเติมคลอรีนเพื่อฆ่าเชื้อโรค [2-3]

2.2 อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเอเนนส์

อุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอุตสาหกรรมที่ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มาจากสารตั้งต้นที่เป็นปิโตรเลียม โดยนำมาทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนตามลำดับ คือ

1. อุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น (upstream petrochemical industry) เป็นกระบวนการนำผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้มาจากสารตั้งต้นที่เป็นปิโตรเลียม โดยนำมาผ่านกระบวนการแตกโมเลกุล การเปลี่ยนรูป และการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งจะได้ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้น เป็นสารเคมีอินทรีย์พื้นฐาน 7 ชนิด คือ Methane, ethylene propylene, C4 stream, benzene, toluene, xylene (BTX)
2. อุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นกลาง (intermediate petrochemical industry) เป็นกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้นมาผ่านกระบวนการทางเคมี ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นปลาย ต่อไปตัวอย่างผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นปลายที่ได้จาก C1, C2, C3, C4 Stream, C6, C7 และ C8

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C1: Methane

- H₂ Hydrogen gas
- CH₃OH Methanol
- HCHO Formaldehyde
- CFCs Chlorofluorocarbon

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C2: Ethylene

- Ethanol
- Ethylene Dichloride
- Acetic Acid
- Vinyl Acetate

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C2 : Propylene

- Isopropyl Alcohol
- Propylene Oxide (PO)
- Acrylonitrile
- Acetone
- Cumene

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C4 Stream

- t-Butyl Alcohol
- Chloroprene
- Methyl-t-Butyl Ether (MTBE)
- Fumaric Acid

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C6 : Benzene

- Adipic Acid
- Caprolactam
- Aniline

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C7 : Toluene

- Benzene
- Xylene
- Toluene Diisocyanate(TDI)
- Trinitrotoluene (TNT)

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จาก C8 : Xylene

- Terephthalic Acid
- Phthalic Acid

3. อุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นปลาย (downstream petrochemicals industry) กระบวนการที่นำผลิตภัณฑ์จากขั้นต้นหรือเป็นขั้นกลางเป็นวัตถุดิบมาผลิตผลิตภัณฑ์ขั้นปลายซึ่งจะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้ประโยชน์ต่อไป ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเคมีขั้นปลายได้แก่ พลาสติก PP PE PVC และ PS เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นปลายยังได้แก่ ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น ยา สบู่ ผงซักฟอก แชมพู น้ำยาล้างจาน เป็นต้น และ ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเช่น ยาฆ่าแมลง ฟูเอเคมี เป็นต้น [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แอนิลีนเกิดจากอุตสาหกรรมเคมีขั้นปลายในกลุ่มของสารประกอบอะโรมาติก ที่มีคาร์บอนจำนวน 6 อะตอม มีสูตรโมเลกุล C_6H_5N ซึ่งจับกันในรูปของอะโรมาติกเอมีนดังรูปที่ 2.1 มีมวลโมเลกุล 93 กรัมต่อโมล จุดเดือด 184.13 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็น ของเหลวไม่มีสี คล้ายน้ำมัน เมื่อถูกแสงและอากาศจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ซึ่งผลิตมาจากไนโตรเบนซีน หรือฟีนอล ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไคเมทิลมีเทนไดไอโซไซยานเนต หรือ เอ็มดีไอสำหรับผลิตรีจิดพอลิยูรีเทน โฟม และใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีสำหรับผลิตภัณฑ์ยาง ได้แก่ แอกลูเทรเทอร์ การทำวัลคาไนเซชัน เป็นต้น แอนโทออกซิแดนต์ แอนโทไอโซแนนต์ อินฮิบิเตอร์ และสแทบิไลเซอร์ เป็นต้น[5] เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่ใช้ผลิตสีข้อมสังเคราะห์ ขาวดำวชพีช ขาวดำรา ขาวดำแมลง เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ได้แก่ สารป้องกันผ้าเปียกน้ำและสารป้องกันการติดไฟ เป็นต้น และใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไฮโดรควิโนน สำหรับอุตสาหกรรมทางภาพถ่าย และอุตสาหกรรมยา แต่ไม่มีการใช้ประโยชน์จากแอนิลีนโดยตรง



รูปที่ 2.1 สูตร โครงสร้างของแอนิลีน

น้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีส่วนใหญ่จะมีความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ที่สูง สำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีบางกระบวนการ เช่น การสังเคราะห์สีข้อม สารเติมแต่งยาง และสารกำจัดศัตรูพืช รวมถึงอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียม น้ำเสียที่ปล่อยออกมา มีองค์ประกอบของแอนิลีนอยู่ในปริมาณที่สูง โดยแอนิลีนเป็นสารก่อมะเร็งและมีความเป็นพิษ ซึ่งอันตรายของแอนิลีนต่อมนุษย์ คือ เกิดการระคายเคืองต่อตา และระบบผิวหนัง ถ้ามีปริมาณมากจะเกิดอันตรายร้ายแรงต่อ ตา ตับ ไต ระบบหายใจและระบบประสาทส่วนกลาง ค่า Immediately Dangerous to Life or Health: IDLH เท่ากับ 100 ppm และ ค่า Threshold Limit Value: TLV เท่ากับ 2 ppm นอกจากนี้แล้วยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำและอันตรายต่อแหล่งน้ำดื่ม จึงมีความจำเป็นต้องทำการบำบัดก่อนทิ้งสู่แหล่งน้ำสาธารณะ

2.3 กระบวนการบำบัดน้ำเสีย [2]

กระบวนการบำบัดน้ำเสีย สามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

2.3.1 กระบวนการทางชีวภาพ

การกำจัดของเสียหรือสิ่งปนเปื้อนออกจากน้ำเสีย โดยวิธีการทางชีวภาพการอาศัยสิ่งมีชีวิต อาจจะเป็นจุลินทรีย์หรือพืชในการบำบัดหรือลดมลพิษในน้ำเสียวิธีการนี้เหมาะสมกับการแยกหรือบำบัดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนเป็นจำนวนมากวิธีการนี้มีค่าใช้จ่ายต่ำ และมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ซึ่งกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ ที่ใช้ส่วนใหญ่ประกอบด้วย

2.3.1.1 การบำบัดน้ำเสียแบบใช้ออกซิเจน (aerobic wastewater treatment) แบ่งเป็น suspended growth และ attached growth โดย suspended growth คือระบบที่มีการเจริญเติบโตของแบคทีเรียแขวนลอยอยู่ในน้ำเสีย เช่น แอคติเวตเต็ดสลัดจ์ บ่อเติมอากาศ ระบบบ่อบำบัด และ attached growth คือระบบที่จุลินทรีย์ที่ใช้บำบัดน้ำเสียเจริญเติบโตโดยยึดเกาะอยู่กับตัวกลาง โดยตัวกลางอาจเป็นหิน พลาสติก ระบบแบบนี้ได้แก่ ถานโปรยกรอง จานหมุนชีวภาพ เป็นต้น

แอคติเวตเต็ดสลัดจ์ (Activated – Sludge Process, AS) เป็นระบบที่มีการเลี้ยงตะกอนหรือระบบตะกอนเร่ง โดยมีการเติมอากาศอย่างต่อเนื่องเพื่อให้จุลินทรีย์ใช้ออกซิเจนในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียสำหรับให้พลังงานและการเจริญเติบโต ลักษณะของถังเติมอากาศเป็นถังปฏิกริยาที่รับน้ำเสียจากถังตกตะกอนที่ 2 มีการเติมอากาศด้วยเครื่องเติมอากาศเพื่อให้ออกซิเจนกับจุลินทรีย์ การเติมอากาศมีหลายแบบ ได้แก่ ถังเติมอากาศแบบปลั๊ก-โพล แบบ step-feed aeration หรือ step aeration แบบ tapered aeration ถังปฏิกริยาแบบกวนสมบูรณ์ แบบ contact stabilization แบบคลองเวียน แบบ deep shaft ถังปฏิกริยาแบบ Sequencing Batch Reactor (SBR) ถังปฏิกริยาแบบ pure oxygen เป็นต้น

ถังโปรยกรอง (Trickling Filter, TF) ประกอบด้วยถังที่กักเก็บน้ำได้ภายในบรรจุหินบด เติมน้ำเสียจากด้านบนให้สัมผัสกับเมือคหินช่วงเวลาหนึ่งจากนั้นระบายน้ำออกเข้าสู่ระยะพักและเริ่มเติมระบบใหม่ ส่วนประกอบของถังโปรยกรอง คือ ชั้นของตัวกลาง ระบบกระจายน้ำ และ ระบบระบายน้ำและอากาศ กระบวนการบำบัดจะมีการโปรยน้ำเสียผ่านเมือคหิน จุลินทรีย์เริ่มมีการเจริญเติบโต

โดยจุลินทรีย์และธาตุอาหารในน้ำและได้รับออกซิเจนจากอากาศเกิดเป็นเมือกจุลินทรีย์ที่หนาขึ้นแล้วลอยตัวออกมาเรียกว่า sloughing ปนกับน้ำเสียไหลผ่านชั้นหิน

งานหมุนชีวภาพ (Rotating Biological Contactor, RBC) ประกอบด้วย แผ่นพลาสติกที่มีผิวขรุขระทำจากพอลิสไตรีนหลายแผ่นสวมอยู่กับแกนหรือเพลลา กระบวนการบำบัดเมื่อแกนหมุนลงส่วนบนของงานจะจุ่มลงในน้ำเสียทำให้จุลินทรีย์ดูดซับสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำและเมื่อหมุนขึ้นจะสัมผัสอากาศทำให้จุลินทรีย์ได้รับออกซิเจนมีการเจริญเติบโตเกิดเมือกที่หนาขึ้น ข้อดีของงานหมุนชีวภาพลดค่าพลังงานได้เนื่องจากไม่ต้องมีการสูบเพื่อหมุนเวียนน้ำและเดินระบบง่าย

ระบบแอโรบิกรวม (combined aerobic treatment process หรือ dual) เป็นหน่วยบำบัดที่มีจุลินทรีย์เจริญแบบแขวนลอยกับแบบยึดเกาะกับตัวกลาง เพื่อให้สามารถรับน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูงและมีประสิทธิภาพมากขึ้น

2.3.1.2 การบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic wastewater treatment) เป็นการย่อยสลายสารอินทรีย์ให้อยู่ในรูปของมวลจุลินทรีย์และแก๊สชีวภาพ โดยแบคทีเรียพวก anaerobic ที่เจริญเติบโตได้ดีในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ข้อดีคือไม่ต้องเสียค่าพลังงานในการเติมอากาศ เกิดมวลตะกอนจุลินทรีย์น้อย สามารถบำบัดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์เข้มข้นสูง ต้องการสารอาหารต่ำ ข้อเสียคือใช้เวลาเริ่มต้นให้ระบบทำงานเพื่อสร้างชีวมวลนาน เกิดสารที่ไ้กลิ่นและก่ดกร่อน ไม่สามารถกำจัดไนโตรเจนกับฟอสฟอรัสได้ เป็นต้น ระบบบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนสามารถจำแนกได้เป็น

1. ระบบที่จุลินทรีย์เจริญแบบแขวนลอย (anaerobic suspended growth system) มี 3 แบบคือ ระบบ anaerobic digester ใช้สำหรับย่อยตะกอนมีการพัฒนาตัดแปลงให้มีประสิทธิภาพการทำงานดีขึ้น โดยจะมีแบบดั้งเดิม แบบอัตราการบำบัดสูง และแบบ 2 ชั้นตอน ระบบ anaerobic contact process และระบบ anaerobic sequencing batch (ASBR)

2. ระบบชั้นเม็ดตะกอน (anaerobic sludge blanket process) เป็นระบบที่มีการเลี้ยงตะกอนแบคทีเรียในน้ำเสียเป็นเวลานานตะกอนจะมีลักษณะเป็นเม็ด มี 3 แบบคือ แบบดั้งเดิม แบบดังปฏิกริยาที่มีแผ่นกั้นน้ำ และแบบดังปฏิกริยาที่มีการกวนผสมให้เม็ดตะกอนเคลื่อนที่ภายในชั้นตลอดเวลา

3. ระบบที่จุลินทรีย์เจริญยึดเกาะกับตัวกลาง (anaerobic attached growth system) เป็นระบบที่มีอัตราการบำบัดสูงและมีเสถียรภาพมาก สามารถบำบัดน้ำเสียที่มี COD ค่าที่อุณหภูมิทำได้ผลดี แบ่งตามลักษณะของน้ำเสียที่ไหลเข้าได้ 2 แบบคือ แบบไหลขึ้น และแบบไหลลง

กระบวนการบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพที่ใช้ในการกำจัดแอมโมเนียส่วนใหญ่พบว่ากระบวนการแอกคิเวเต็ดสแตตจ์จะไม่มีผลโดยตรงต่อการกำจัดแอมโมเนียแต่จะสามารถใช้ได้ดีกับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย โดยที่เป็นการยากที่จะใช้สลายหรือยับยั้งการสลายทางชีวภาพขององค์ประกอบทางเคมีอื่นๆ ดังนั้นกระบวนการทางชีวภาพจะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดแอมโมเนียได้ดีจะต้องใช้กระบวนการทางชีวภาพร่วมกัน เช่น กระบวนการที่ใช้ออกซิเจน กระบวนการไม่ใช้ออกซิเจน และทั้งสองกระบวนการนี้ร่วมกัน เป็นต้น [6]

2.3.2 กระบวนการทางเคมี

เป็นการกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่อยู่ในรูปของสารที่ละลายน้ำและสารแขวนลอย ซึ่งเป็นทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยการทำให้เป็นกลาง ทำให้ตกตะกอน การรวมตะกอน การเติมและลดออกซิเจนในสิ่งสกปรกหรือปนเปื้อน ทำให้มีค่าใช้จ่ายสูง วิธีการนี้เหมาะสมกับการแยกหรือบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

2.3.2.1 การปรับ pH และการทำให้เป็นกลาง (pH adjustment and neutralization) เพื่อกำจัดโลหะหนักโดยวิธีตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ การปรับ pH ของน้ำเสียที่เป็นกรดหรือเบสให้เป็นกลางเรียกว่า การทำให้เป็นกลาง มี 3 วิธีคือ การผสมกันระหว่างน้ำเสียที่เป็นกรดและเบสใช้ในอุตสาหกรรมที่มีน้ำเสียที่เป็นกรดและเบส การทำให้เป็นกลางโดยผ่านชั้นหินปูนใช้กับน้ำเสียที่เป็นกรดและการผสมน้ำเสียที่เป็นกรดกับปูนขาว ในการปรับ pH ของน้ำเสียมี 2 ระบบขึ้นกับอัตราการเกิดน้ำเสีย คือ

1. การบำบัดแบบเป็นครั้ง (batch operation) เป็นการบำบัดโดยใช้ถังปฏิกรณ์ 1 ถัง รับน้ำเสียจนถึงปริมาณที่ต้องการทำการปรับ pH ให้ได้ตามต้องการแล้วปล่อยออก

2. การบำบัดแบบต่อเนื่อง (continuous operation) จะมีการไหลเข้าและออกของน้ำอยู่ตลอดเวลา ส่วนประกอบของระบบจะประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ 2-3 เครื่องกวนผสม

เครื่องควบคุม pH อัตโนมัติ เครื่องสูบลำแสงสารเคมี มีการปรับ pH ของน้ำเสียแต่ละถังจะเปลี่ยนแปลงเป็นระยะๆ จนได้ pH ตามต้องการ

2.3.2.2 การสร้างตะกอนรวมทางเคมี (chemical coagulation and flocculation) เป็นวิธีที่ใช้แยกอนุภาคละเอียดและคอลลอยด์ออกจากน้ำเสีย เป็นกระบวนการที่ใส่สารเคมีลงไปในน้ำเสียเพื่อทำลายแรงผลักระหว่างอนุภาคเล็กๆ ในน้ำทำให้อนุภาคจับตัวกันและรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่จนมีน้ำหนักมากพอที่จะจมตัวลงและแยกออกจากน้ำได้ในที่สุด

2.3.2.3 การบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction) ปฏิกริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกริยาที่มีการให้หรือเสียอิเล็กตรอนให้ธาตุอื่น ปฏิกริยารีดักชันเป็นปฏิกริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนจากธาตุอื่น การบำบัดด้วยกระบวนการออกซิเดชันสามารถบำบัดไซยาไนด์ ฟีนอล ซัลไฟด์ สารอินทรีย์ เปลี่ยนเฟอร์รัสให้เป็นเฟอริก สารเคมีที่ใช้เป็นตัวออกซิไดส์ ได้แก่ โอโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คลอรีน คลอรีนไดออกไซด์ โพตัสเซียมเปอร์มังกานेट และออกซิเจน การบำบัดด้วยกระบวนการรีดักชัน มลสารที่ต้องการบำบัดจะถูกรีดิวซ์เกิดปฏิกริยารีดักชัน

1. ปฏิกริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ธาตุที่มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนได้ดีสามารถทำปฏิกริยากับสารที่สามารถรับอิเล็กตรอนได้ดี เช่น โลหะสังกะสี (Zn) กับคอปเปอร์ (II) อีออน (Cu^{2+})

2. การบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีออกซิเดชันทางเคมี (chemical oxidation) โดยมลสารที่ต้องการบำบัดถูกออกซิไดซ์หรือเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันให้อิเล็กตรอนกับสารเคมีที่เติมลงไป เมื่อสารที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์และมลสารที่บำบัดเป็นตัวรีดิวซ์

3. การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozonation) โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถทำปฏิกริยากับสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้ดีและผลิตภัณฑ์ของปฏิกริยาจะมีพิษน้อย ถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ ข้อเสียคือ โอโซนสลายตัวให้ออกซิเจนได้เร็วมากในบรรยากาศ จึงต้องผลิตที่แหล่งบำบัดโดยตรง ปฏิกริยาของโอโซนที่ทำต่อสารอินทรีย์มี 2 แบบ คือ โมเลกุลของโอโซนเข้าทำปฏิกริยากับโมเลกุลของสารอินทรีย์โดยตรง และแบบที่โอโซนในน้ำจะแตกตัวเป็นแรดิคัลที่ว่องไวต่อการออกซิไดซ์สารอินทรีย์

4. การออกซิไดส์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โมเลกุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีลักษณะสมมาตร ค่าต่างศักย์ไฟฟ้าที่ pH 0 เป็น 1.77 โวลต์ เกิดจากพันธะที่อ่อนแอระหว่างออกซิเจนอะตอม ในการบำบัดน้ำเสียจะใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์สารที่ย่อยสลายยากไปบางส่วนก่อนส่งเข้าบำบัดทาง

5. Advance Oxidation Process (AOP) ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อช่วยบำบัดน้ำเสียที่ย่อยสลายได้ยากๆ ด้วยระบบบำบัดทางชีวภาพ โดยทั่วไปคือการ ใช้สารออกซิไดส์ที่มีพลังสูงๆ การบำบัดสารอินทรีย์ย่อยสลายยากทำได้หลายวิธีคือใช้รังสียูวี โอโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก เป็นต้น หรือใช้ร่วมกันเพื่อให้เกิดเป็น hydroxyl radical ซึ่งเป็นสารออกซิไดส์ที่มีพลังสูงไปทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสีย เพื่อให้เปลี่ยนรูปจากสารประกอบที่ย่อยสลายได้ยากเป็นย่อยสลายได้ง่ายขึ้น หรืออาจจะเข้าไปเปลี่ยนรูปสารประกอบคาร์บอนในน้ำเสียให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ปริมาณคาร์บอนในน้ำเสียและความสกปรกของน้ำเสียน้อยลง ซึ่งแต่ละวิธีมีความสามารถในการบำบัดสารอินทรีย์ระดับหนึ่ง แต่เมื่อมีการนำมาใช้ร่วมกันจะทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มสูงขึ้นมาก

2.3.3 กระบวนการทางกายภาพ

เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียโดยการแยกวัสดุที่ปนมากับน้ำเสียทำให้น้ำเสียมีคุณภาพดีขึ้นเช่น การตกตะกอน การกรอง การกำจัดอนุภาคที่มีความหนาแน่นต่ำ ขนาดเล็ก จมตัวยากโดยใช้หลักการของการลอยตัวด้วยฟองอากาศ การแยกไขมัน น้ำมัน กระบวนการดูดซับ เป็นต้น

กระบวนการดูดซับ หมายถึง กระบวนการแยกมลสารซึ่งอาจอยู่ในรูปของโมเลกุลหรือคอลลอยด์ (ทั้งในสถานะของของเหลว และก๊าซ) ที่มีอยู่ในสารละลายหรือก๊าซ ให้เกาะอยู่บนผิวของของแข็ง ซึ่งจัดอยู่ในกระบวนการบำบัดทางกายภาพ-เคมี เพื่อให้สารละลายหรือก๊าซดังกล่าวมีความสะอาดมากขึ้นด้วยกลไกของกระบวนการดังกล่าว สารที่เกี่ยวข้องในกระบวนการดูดซับ ประกอบไปด้วยสารสำคัญ จำนวน 2 ชนิด คือ สารถูกดูดซับ (adsorbate) และสารที่ใช้ในกระบวนการดูดซับ ซึ่งเรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) กลไกของกระบวนการดูดซับ แบ่งออกได้ 2 แบบ คือ

1. กระบวนการดูดซับทางกายภาพ เกิดขึ้นเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ และเป็นกระบวนการแบบผันกลับ ซึ่งเมื่อประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับหมดสภาพไปแล้ว ต้องทำการฟื้นฟูสภาพใหม่ (regeneration) เพื่อให้วัสดุดูดซับมีความสามารถในการดูดซับได้ดีเช่นเดิม ซึ่งมักใช้

ความร้อนสูงในการฟื้นฟู ในขั้นตอนนี้จะเกิดการสูญเสียวัสดุดูดซับไปประมาณร้อยละ 5 ของปริมาณวัสดุดูดซับ และหากแรงระหว่างตัวถูกละลายกับวัสดุดูดซับมีค่ามากกว่าตัวทำละลายกับวัสดุดูดซับ จะเกิดการดูดซับตัวถูกละลายให้เกาะที่ผิวของวัสดุดูดซับ

2. กระบวนการดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งกับวัสดุดูดซับ และเป็นกระบวนการแบบไม่ผันกลับ ซึ่งเมื่อประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับหมดสภาพไปแล้ว ไม่สามารถทำการฟื้นฟูสภาพใหม่ (regeneration) ของวัสดุดูดซับเหมือนกับกระบวนการดูดซับแบบแรก

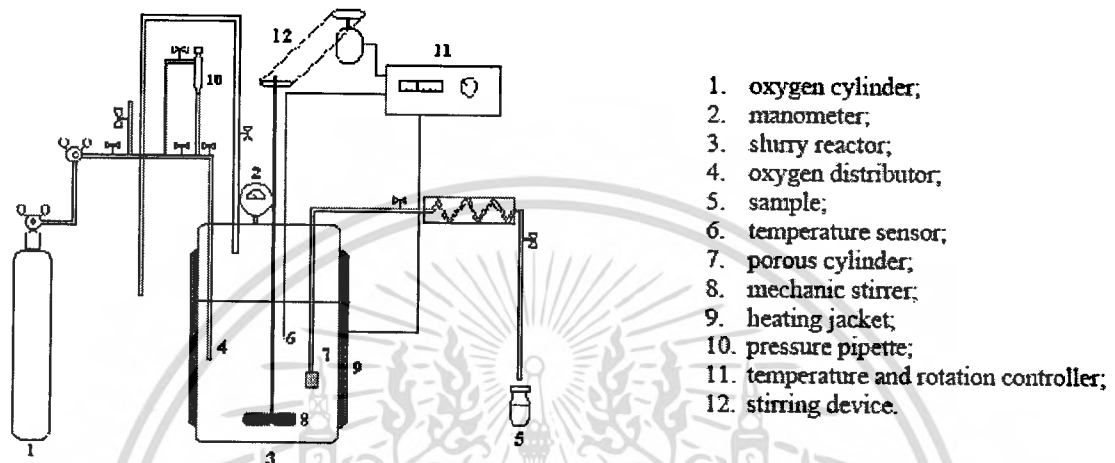
ตัวอย่างของสารดูดซับ ได้แก่ สารประกอบคาร์บอน ซึ่งมีการใช้งานอยู่ 2 ชนิด คือ แบบผง (Powder Activated Carbon : PAC) และแบบเกล็ด (Granular Activated Carbon : GAC) สารดูดซับชนิดนี้เรียกกันทั่วไปว่า ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon : AC) ซึ่งนิยมใช้ในกระบวนการดูดซับในการบำบัดน้ำเสียที่มีแอมโมเนีย

2.4 กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นกระบวนการที่เกิดการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ด้วยอากาศภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งกระทำการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่างๆที่อยู่ในวัฏภาคของเหลว เช่น ตะกอนจุลินทรีย์จากการบำบัดน้ำเสีย น้ำเสียที่มีสารประกอบอินทรีย์สูงที่มีความเข้มข้นสูงหรือมีค่าซีโอดีอยู่ในช่วง 10,000 – 100,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ในภาชนะปิดภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงที่ใช้คือ 150 – 320 องศาเซลเซียส และความดัน 5 – 225 บาร์ และเวลาสำหรับกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ปกติจะใช้เวลา 1 – 2 ชั่วโมง อากาศที่อัดลงไปในน้ำเสียภายใต้ความดันสูง จะทำให้ออกซิเจนละลายน้ำได้ดี แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ ซึ่งในน้ำเสียภาวะอุณหภูมิสูง สามารถละลายน้ำได้มากขึ้น ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสามารถลดปริมาณสารอินทรีย์ได้มาก และจะเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ไปอยู่ในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กถึงกลางที่สามารถทำการบำบัดทางชีวภาพต่อไปได้

กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกมีกระบวนการดำเนินการดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะดำเนินการภายในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (high pressure reactor) ที่มีใบกวน (magnetic stirrer) เป็นตัวกวนโดยการนำน้ำตัวอย่างลงในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง โดยจะมีขดลวดหล่อเย็น (cooling coil) ไหลผ่านเพื่อทำการแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำตัวอย่าง ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูงจะมีการให้ความร้อนครบถึงปฏิกรณ์

แล้วทำการอัดความดันและมีเครื่องมือวัดความดัน (pressure gauge) เป็นตัวควบคุมความดัน แล้วทำการผ่านแก๊สลงไปในกรด (acid trap) แล้วปล่อยแก๊สออกทางท่อไอเสีย (exhaust) [7-8]



รูปที่ 2.2 แผนภาพกระบวนการออกซิเดชัน (wet air oxidation) [20]

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) หมายถึง การทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น นอกจากนี้ยังเพิ่มค่าคงที่ของอัตรา (rate constant) โดยการทำให้เกิดพลังงานอิสระของภาวะกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าลดต่ำลง ซึ่งพลังงานอิสระของภาวะกระตุ้นในปฏิกิริยาหนึ่งๆจะประกอบไปด้วยค่าเอนโทรปี (entropy) และเอนทาลปี (enthalpy) ซึ่งปกติเอนทาลปีจะมีค่าน้อยกว่าเอนโทรปีของปฏิกิริยา

จากคำที่ว่า “ตำแหน่งของการเกิดสมดุลเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาหนึ่งๆเป็นตำแหน่งเดียวกับสมดุลเคมีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา” นั้นหมายความว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ทำให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนแปลง แต่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward rate) และอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) มีค่าเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเท่านั้น [9]

2.5.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น ดังนี้

2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง และมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาการคายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่คนละเฟส แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์คือ การแยกสารผลิตภัณฑ์และปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิหพันธ์ (heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟสต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้เร่งแบบวิวิหพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆอย่าง เช่น ปฏิกิริยาเป็นต้น เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ซึ่งข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในภาวะที่มีอุณหภูมิ และความดันสูงได้ มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย

2.5.2 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ เนื่องจากแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และมีความทนทานต่อความดันและอุณหภูมิที่สูง เหมาะกับการใช้งานในอุตสาหกรรมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นได้โดยการเปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ที่ทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง
2. โมเลกุลของสารตั้งต้นจะเปลี่ยน โครงสร้างและสารมัธยันต์ (intermediates) ซึ่งเป็นสารที่เกิดระหว่างปฏิกิริยาที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนน้อยจะสามารถผลิตสารที่เป็นผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆได้
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงจุดสิ้นสุดของปฏิกิริยา หรือการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (conversion) ที่ภาวะสมดุลจะยังคงเท่าเดิม ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะคงที่เสมอ โดยไม่ขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยานั้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่

5. ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน จึงมีผลต่อค่าการเลือกเกิด (Selectivity) ของสารผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา

2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพพันธุ์

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพพันธุ์ ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบที่ว่องไว (active component) เพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยา และส่วนที่เป็นตัวรองรับ (support) หรือตัวพา (carrier) ซึ่งมักจะเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งอาจมีสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

สารว่องไวสามารถออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลักได้แก่

1. สารว่องไวที่เป็นโลหะ ซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตัวอย่างของโลหะที่ใช้ส่วนใหญ่ เช่น นิกเกิล แพลตทินัม ทองแดง และเงิน เป็นต้น โดยโลหะบางตัวมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้ได้เพราะมักจะเกิดการเปลี่ยนรูปให้อยู่ในรูปของออกไซด์ ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะแพลตทินัมเท่านั้นที่ต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลตทินัมและแพลเลเดียมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองเป็นตัวดูดซับออกซิเจนได้น้อย จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดี ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้ดีกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะเกิดขึ้นได้ยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และสามารถดึงออกซิเจนออกจากสารอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนที่ผิวหน้าเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้

2. โลหะออกไซด์แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) เช่นสารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์แบบนี้มีโครงสร้างที่จับกันด้วยพันธะไอออนิก อีกกลุ่ม คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3/Al_2O_3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์ โดยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ดี

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งนี้มักประกอบไปด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่นสารประกอบซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุ

ฮาโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินา ปฏิริยาที่เร่งด้วยกรดมักขึ้นอยู่กับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิริยา

4. โลหะและกรดเป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ทำหน้าที่ทั้งสองอย่าง ตัวเร่งประเภทนี้ประกอบไปด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขึ้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ได้แก่ แพลตทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรด และ แพลเลเดียมบนซีโอไลต์

ตัวรองรับมีสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ คือ การมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารกัมมันต์ ที่ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิริยา ตัวเร่งปฏิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นตัวเร่งที่มีหลายเฟส (multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิริยาบนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา (silica, SiO_2) อะลูมินา (alumina, Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ซีโอไลต์ (zeolite) ซึ่งเราต้องการให้ตัวเร่งปฏิริยากระจายได้ดีบนตัวรองรับ โดยสมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับปฏิริยา มีดังต่อไปนี้

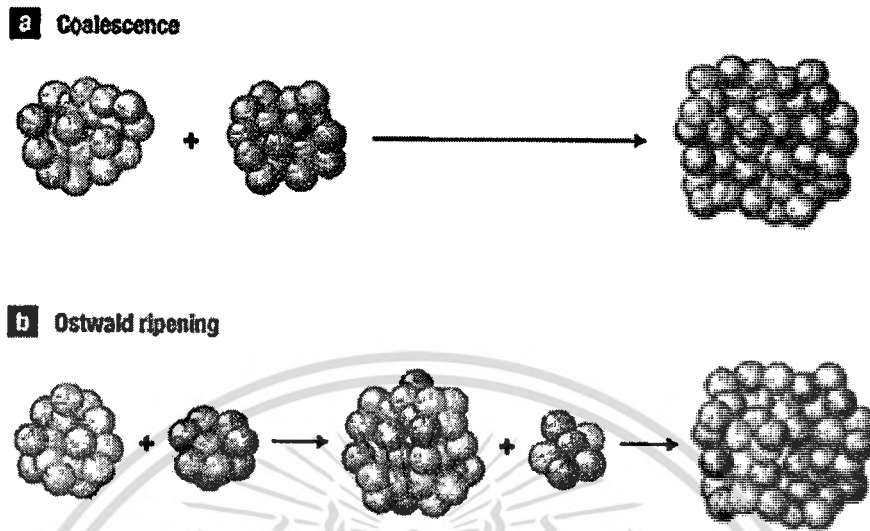
1. เชื้อต่อปฏิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือบีบอัด
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิริยาและช่วงของการ

เปลี่ยนแปลง

4. มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนที่สูง แต่ต้องขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุน ขนาดของรูพรุน รวมถึงการกระจายของรูพรุนที่พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงการมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก ถ้ารูพรุนขนาดเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีความเป็นโลหะสูง

5. มีราคาถูก เมื่อนำไปประยุกต์ใช้จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

นอกจากนี้สมบัติของตัวรองรับ ยังต้องการให้โลหะกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยาจะดี ถ้าผลึกของตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูง การกระจายตัวของผลึกบนผิวหน้าจะดีถ้าเส้นผ่าศูนย์กลางของผลึกมีขนาดเล็ก จะช่วยลดการเกิดซินเทอริง (sintering) คือการเคลื่อนที่ของอนุภาคของโลหะเข้ามารวมกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การเกิดซินเทอริง (sintering) [10]

ตัวรองรับควรมีผิวหน้าที่เสถียรสำหรับสารกัมมันต์ ซึ่งหมายถึงความเสถียรทางความร้อนและทางกล ความเสถียรภาพทางความร้อนแสดงว่าทนต่อความร้อนได้ดี หรือมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าสารกัมมันต์ สารที่มีจุดหลอมเหลวสูงส่วนใหญ่จัดเป็นเซรามิก เมื่อต้องพิจารณาสมบัติของสารแต่ละตัวว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีพื้นที่ผิวสูงได้ง่ายหรือไม่ และต้องคำนึงถึงความแข็งแรงในเชิงกลด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาหลายอย่างต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง

ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ (metal loading) มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย เนื่องจากปริมาณโลหะมีผลต่อการเกิดซินเทอริง ซึ่งการเกิดซินเทอริงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้นมีผลทำให้พื้นที่ผิวลดลง

การกระจายของโลหะบนตัวต่างชนิดกัน เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับ (metal – support interaction) ต่างกันและรูปร่างของผลึกที่แตกต่างกันจะจับบนตัวรองรับที่ต่างกัน เช่น มีการกระจายบนซิลิกาดีกว่าอะลูมินา การกระจายตัวดีกว่าจะทำให้มีกัมมันตภาพที่สูง

ตัวรองรับอะลูมินา

ตัวรองรับอะลูมินามีสูตรทั่วไป คือ Al_2O_3 เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากราคาไม่แพง ความสามารถในการเตรียมให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กได้ง่าย อีกทั้งในการเตรียมสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนได้ตามต้องการ อะลูมินาที่มีจำหน่ายพื้นที่ผิว

อยู่ระหว่าง 100 – 600 ตารางเมตรต่อกรัม การที่มีความพรุนสูงจะทำให้มีพื้นที่ผิวภายในสูง ทำให้อนุภาคของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีและเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา สำหรับของแข็งที่มีลักษณะที่หนาไม่เหมาะกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะจะทำให้พื้นที่ผิวดำ

อะลูมินาที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับในอุตสาหกรรม คือ แกมมา - อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งเตรียมได้จากการกำจัดน้ำออกจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 องศาเซลเซียส ซึ่งแกมมาอะลูมินามีความพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวสูงด้วย จึงนิยมใช้เป็นตัวรองรับ

2.5.4 การเคลือบโลหะโดยการทำให้เอิบซุ่ม (impregnation)

เทคนิคการทำให้เอิบซุ่ม เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุด เพื่อต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า incipient wetness มีขั้นตอนคร่าวๆดังนี้

- ขั้นตอนการเตรียมพื้นที่ผิวของตัวรองรับ โดยการทำความสะอาดด้วยสารละลาย
- ขั้นตอนการทำให้แห้ง
- ขั้นตอนการตัดแต่งรูปร่างของตัวรองรับ
- ขั้นตอนการฝังตัวโดยสารละลายเกลือของโลหะบนตัวรองรับ
- ขั้นตอนการทำให้แห้ง
- ขั้นตอนการแคลซิเนชัน โดยการเผา
- ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อทำการเปลี่ยนโลหะที่มีประจุ (M^+) ให้เป็นที่ไม่มี

ประจุ โดยการทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [11] ในกรณีที่ต้องการให้โลหะว่องไวอยู่ในสภาพที่เป็นโลหะ

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การกำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ได้มีการศึกษาโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป ซึ่งจะทำการหาภาวะที่มีความเหมาะสมที่สามารถกำจัดแอนิลินให้มีประสิทธิภาพได้มากที่สุด และทำการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดให้ดีขึ้นอีกด้วย ดังนั้นจึงมีผู้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเรื่อยมา Gome และคณะ[12] ได้ทำการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอน ที่ใช้ในกระบวนการกำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกและกระบวนการดูดซับ แล้วทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการกำจัดแอนิลินที่ได้จากกระบวนการทั้งสอง ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพของออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของคาร์บอนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกสามารถที่จะสลายแอนิลินได้ดีกว่าการดูดซับบนผิวของคาร์บอนด้วยกระบวนการดูดซับ ดังนั้นคาร์บอนซีโรเจล จึงถูกเลือกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดแอนิลินในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก จากนั้น Oliviero และคณะ [13] ได้ศึกษาวิถีทางของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีแอนิลิน ซึ่งในงานวิจัยที่กล่าวนี้ได้ทำการเลือก Ru/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทดลองที่ใช้เป็นการทดลองแบบกะ และภาวะของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกที่ใช้ เลือกใช้ที่อุณหภูมิ 160 – 230 องศาเซลเซียส ที่ความดันประมาณ 20 บาร์ พบว่า แอนิลินเกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์หรือสามารถสลายได้ถึงร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 200 และ 230 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 100 นาที แต่ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จะกำจัดแอนิลินได้เพียง ร้อยละ 93 ในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถกำจัดแอนิลินได้เพียง ร้อยละ 43 เท่านั้น และยังได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสลายแอนิลิน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ 3 วิถีทาง คือ วิถีทางแรกแอนิลินจะสลายตัวเกิดเป็นสารประกอบไดอะโรมาติก (di-aromatic) วิถีทางที่สองจะทำการกำจัดหมู่แอนิลินด้วยกระบวนการ ไฮดรอกซิเลชัน (hydroxylation) และจะทำการแยกวงเบนซีนให้กลายเป็นโซ่ตรง (ring cleavage) ส่วนวิถีทางที่สาม เกิดการออกซิเดชันกลุ่มของเอมีนด้วยกระบวนการไฮดรอกซิเลชัน ต่อมา Gome และคณะ [14] ใช้แพลตทินัม (Pt) เป็นโลหะที่ว่องไวเติมลงไป บนตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิว (carbon nanotube, MWNT) คาร์บอนซีโรเจล (Carbon Xerogel, CX) และ แอคติเวเต้ดคาร์บอน(Activated Carbon, AC) ซึ่งใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มี

แอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าแพลตินัมบนตัวรองรับที่แตกต่างกันทั้งสามที่กล่าวมาสามารถที่จะกำจัดแอนิลินได้ในกระบวนการนี้ได้ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 6.9 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งที่ใช้ทำให้ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันแต่ Pt/Cx และ Pt/Ac จะใช้ความดันน้อยกว่า แต่เวลามากกว่า Ru/CeO₂ และจะเห็นได้ว่า Pt/Cx และ Pt/Ac จะมีความเสถียรและเหมาะสมกว่า Pt/MWNT จากนั้น J.Garcia และคณะ [15] ได้ทำการใช้ตัวรองรับคาร์บอนนาโนทิว โดยทำการเติม รูทีโนซีน (ruthenocene) รูทีเนียม (ruthenium) และ รูทีเนียมไตรคลอไรด์ (ruthenium trichloride) ซึ่งสามารถสลายแอนิลินได้ทั้งหมดร้อยละ 100 ในเวลา 45 นาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์ จะเห็นได้ว่าถึงแม้จะใช้เวลาน้อยลงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น แต่จะใช้ความดันมากกว่า จากนั้น Gome และคณะ [16] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชัน (Cu, Cr และ V) บนตัวรองรับ MCM-41 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 6.2 บาร์ พบว่า สามารถกำจัดแอนิลินได้ร้อยละ 96 เมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง ซึ่งจะพบว่า Cu/MCM-41 จะให้ประสิทธิภาพในการบำบัดได้ดีที่สุด นอกจากนี้จะสามารถบำบัดแอนิลินแล้วยังสามารถบำบัดสารในกลุ่มของไนโตรเจนซึ่ง Kaewpuang-ngam S. และคณะ มีรายงานว่าโลหะ Cu บนตัวรองรับ Al₂O₃ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีในปฏิกิริยาบำบัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยวิธีออกซิเดชันแบบเปียก [17]

ซึ่งจะเห็นได้ว่าหลายงานวิจัยได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและหาภาวะที่เหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดแอนิลินที่ให้ผลดีที่สุด งานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อลดพลังงานและต้นทุนที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

ศึกษาการกำจัดแอนิตินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองนี้ใช้น้ำเสียสังเคราะห์จากแอนิติน เพื่อศึกษาผลของการกำจัดแอนิตินและการบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก มีการศึกษาดังนี้

3.1 การศึกษาผลของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

3.1.1 ศึกษาผลของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1.1 ผลของการลดลงของค่าซีไอดี

3.1.1.2 ผลของอุณหภูมิ ที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส

3.1.1.3 ผลของความดัน ที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 5 - 10 บาร์

3.1.2 การศึกษาผลของการกำจัดแอนิตินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.2.1 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่เหมาะสม ได้แก่ ทองแดงบนอะลูมินา ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และนิกเกิลบนอะลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา

3.2.1.1 สารเคมี

1. อะลูมินา (Al_2O_3)
2. คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)
3. นิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1.2 อุปกรณ์

1. เตาเผา
2. ตู้อบ

3.2.1.3 วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา ทำการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน ดังแสดงในรูป 3.1 ของสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟต ($Al_3(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$) กับสารละลายแอมโมเนีย โดยทำการปรับ pH ให้มีค่าเท่ากับ 7 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำเผาในที่ที่มีอากาศ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เก็บในหม้ออูดความชื้นนำไปวิเคราะห์หาลักษณะประกอบของอะลูมินาด้วยเครื่อง X-ray diffraction

3.2.2 การเติมโลหะนิกเกิลและทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา

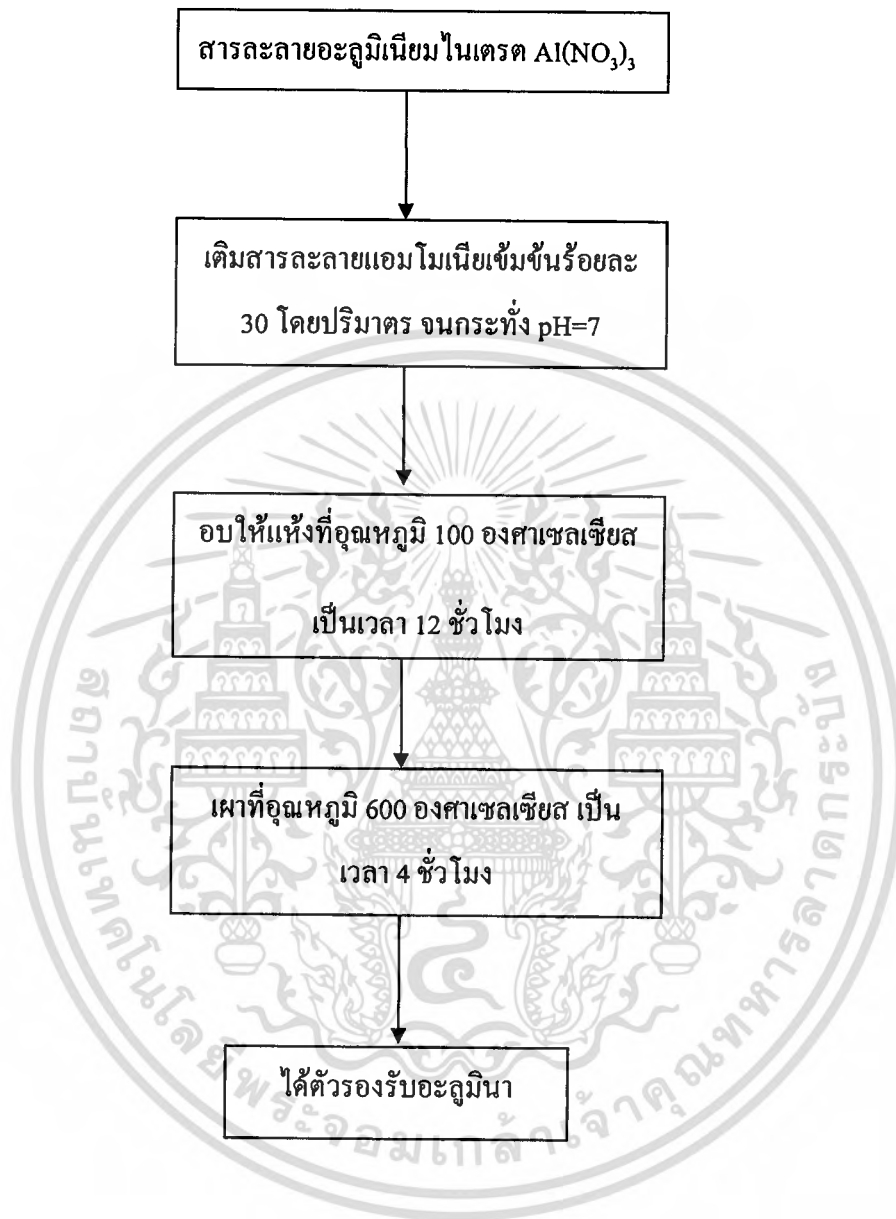
3.2.2.1 วิธีการทดลอง

การเติมโลหะทองแดงและนิกเกิลลงบนตัวรองรับอะลูมินา ทำการเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (wetness impregnation) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยการเติมสารละลายทองแดงและนิกเกิลที่เข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่ได้จากการเตรียมในขั้นตอน 3.1.1 ให้ท่วม จากนั้นทำการต้มจนแห้งทิ้งไว้ให้เย็นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วทำการเผาในที่ที่มีอากาศ ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำการหาลักษณะประกอบของโลหะทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยเครื่อง X-ray diffraction

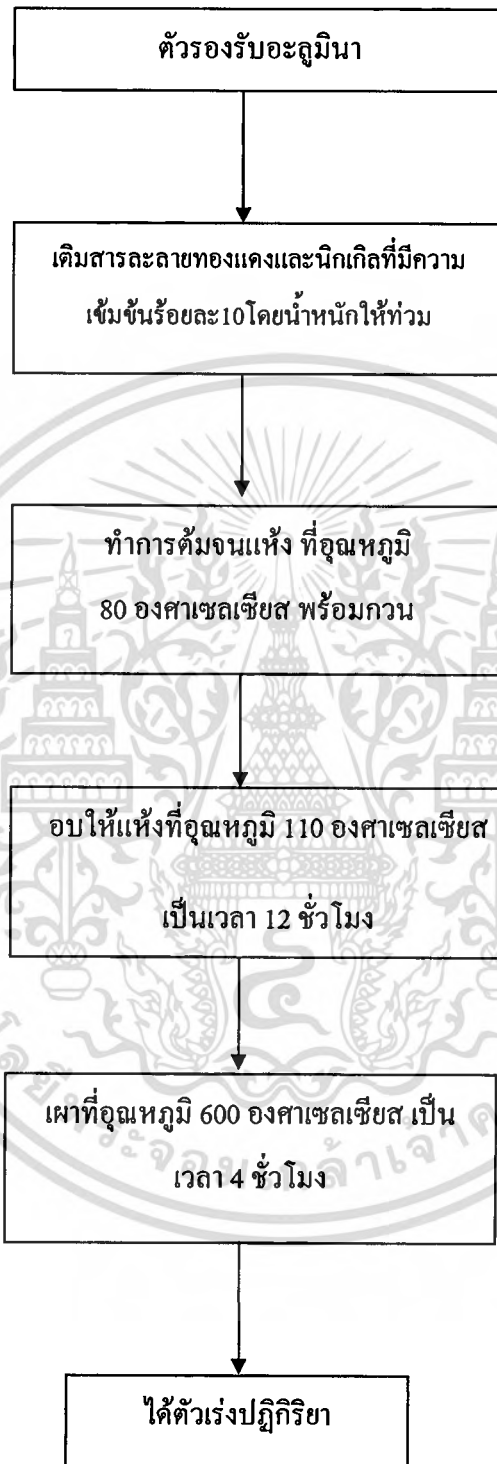
3.2.3 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD, D8 Advance AG) ในช่วงสแกน 5 – 100 องศา เพื่อทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม โดยให้สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะของแต่ละสารประกอบ ซึ่งสามารถบอกถึงลักษณะเชิงผลึกของสารได้ว่าเป็นผลึกหรือเป็นอสัณฐาน ดังนั้นเทคนิคนี้จึงมีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และชนิดของสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวิภาคของสารได้ [18]



รูปที่ 3.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีการตกตะกอน



รูปที่ 3.2 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยวิธีบีอีที (BET, Brunauer-Emmett-Teller Method) ซึ่งศึกษาโดยการอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (78 องศาเซลเซียส) โดยหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้ในการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ ดังสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆและปริมาณที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการดูดซับชั้นเดียว ดังสมการที่ 3.1

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (3.1)$$

- เมื่อ
- P : ความดันย่อยของ N_2
 - P_0 : ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ทำการศึกษา
 - V : ปริมาตรการดูดซับที่ความดัน P
 - V_m : ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว
 - C : ค่าคงที่

เมื่อคำนวณหาค่า V_m ได้แล้วสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ต่อไป

3.3 กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

3.3.1 การศึกษาการจัดแอนิทินในน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

3.3.1.1 สารเคมี

1. แอนิทิน
2. อากาศ (air zero)
3. น้ำกลั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (high pressure reactor)
2. ครอบอะลูมิเนียมขนาด 800 มิลลิเมตร

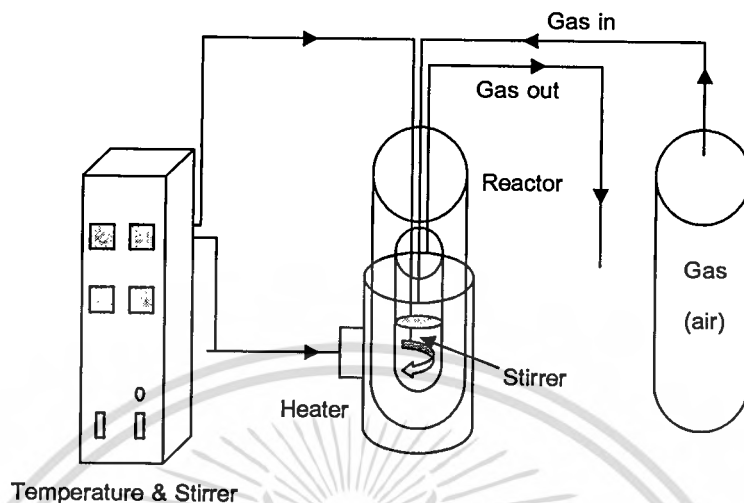
3.3.1.3 วิธีการทดลอง

3.3.1.3.1 กรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นการทดลองแบบกะ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (high pressure) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยนำสารละลายแอนิซีนเข้มข้น 2 กรัมต่อลิตร ปริมาณ 400 มิลลิเมตร ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 1 ลิตร เติมอากาศให้ความดันในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 10 บาร์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายครั้งละ 30 มิลลิเมตร ทุก 30 นาที ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของการทดลองเป็น 200 และ 230 องศาเซลเซียส จากนั้นเปลี่ยนความดันให้เท่ากับ 5 บาร์ ที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส

3.3.1.3.2 กรณีที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

เติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมตามขั้นตอน 3.1 จำนวน 1 กรัม ลงในสารละลายแอนิซีนเข้มข้น 2 กรัมต่อลิตร ปริมาณ 400 มิลลิเมตร ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 1000 มิลลิเมตร เติมอากาศให้ความดันในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 10 บาร์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของการทดลองเป็น 200 และ 230 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.3 แผนภาพชุดทดลองกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก

3.3.2 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของแอนิออนในน้ำเสีย

วิเคราะห์ความเข้มข้นของแอนิออนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) โดยใช้หลักการสำหรับแยกสารผสมที่เป็นแก๊ส โดยมีเฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊สเช่นกันแต่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพา (carrier) สารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ตามความเป็นขั้วของสารกับ โมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมก็จะแยกออกจากกัน

3.3.3 การวิเคราะห์หาซีโอติในน้ำเสียสังเคราะห์

ทำการวิเคราะห์เพื่อหาค่าซีโอติด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด (Close Reflux) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าวิธีการไทเทรต (titration method) ซึ่งมีการดำเนินการดังนี้

3.3.3.1 สารเคมี

1. โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$)
2. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4)
3. เฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ซิลเวอร์ไนเตรต (AgSO_4)
5. เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4)

3.3.3.2 อุปกรณ์

1. หลอดทดลองชนิด borosilicate พร้อมจุก TFE
2. เตาอบที่อุณหภูมิ 150 ± 2 องศาเซลเซียส
3. ปิเปตขนาด 1 และ 10 มิลลิลิตร
4. บิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
5. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.3.3.3 วิธีการทดลอง

1. ล้างหลอดย่อยสลาย (Digestion Tubes) และฝาจุกด้วยกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 20 ก่อนนำไปใช้ เพื่อป้องกัน การปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์

2. เลือกใช้ปริมาตรของตัวอย่างน้ำและสารเคมีที่เหมาะสม ตามตารางที่ 3

หมายเหตุ: ในกรณีที่ใช้น้ำย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate Digestion Solution) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์ ค่าซีไอดีของตัวอย่างน้ำ ควรอยู่ระหว่าง 50 - 400 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร ถ้าตัวอย่างน้ำมีค่าซีไอดีมากกว่านี้จะต้องทำการเจือจางตัวอย่างน้ำนั้นก่อน เพื่อให้ตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้วมีซีไอดีอยู่ในช่วงของการวิเคราะห์ การปิเปตตัวอย่างน้ำในปริมาณน้อยๆควรใช้ความระมัดระวังอย่างมากเนื่องจากอาจจะเกิดความ ผิดพลาดได้ง่าย วิธีที่อาจจะนำมาใช้เพื่อแก้ปัญหานี้คือการชั่งรีเอเจนต์และตัวอย่างรวมทั้งสารละลาย อื่นๆที่ใช้แทนการปิเปตโดยต้องคำนวณหาความหนาแน่นของสารละลายหรือรีเอเจนต์ที่ใช้

3. นำตัวอย่างน้ำมาใส่หลอดย่อยสลายหรือแอมพูลที่เตรียมไว้ เติมสารละลายที่ใช้ในการย่อยสลายซึ่งได้แก่ สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต

4. ค่อยๆเทกรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ลงไปในหลอดโดยให้กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ไหลลงก้นหลอดแก้วเพื่อให้ ชั้นของกรดอยู่ใต้ชั้นตัวอย่างน้ำและน้ำย่อยสลาย

5. ปิดจุกหลอดแก้วให้แน่นหรือถ้าใช้แอมพูลก็ให้เชื่อมให้สนิท แล้วคว่ำหลอดแก้วไปมาหลายๆครั้งเพื่อ ผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง ข้อควรระวัง -ในขณะที่ผสมในภาชนะให้ใส่

หน้ากากป้องกัน (face shield) และให้ใส่ถุงมือเพื่อกันความร้อนด้วย - ต้องผสมของผสมให้เข้ากันให้ดี ก่อนนำไปรีฟลักซ์ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนสะสมอยู่เฉพาะที่ ก้นหลอด เพราะอาจทำให้ระเบิด

6. นำหลอดทดลองเหล่านี้ไปใส่ในเครื่องย่อยสลาย (block digestion) หรือเตาอบ (Hot Air Oven) ซึ่งได้ทำให้ร้อนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ก่อน ใช้เวลารีฟลักซ์นาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง โดยนำหลอดทดลองมาวางไว้ในที่วางหลอดทดลอง(test tube rack) หมายเหตุ ฝาจุกของหลอดทดลองที่อาจเกิดการชำรุดในขณะที่ทำการย่อยสลายในเตาอบ จะทำให้เกิดการ ปนเปื้อนและทำให้มีการสูญหายของสารอินทรีย์ได้ ดังนั้นจึงควรที่จะต้องระมัดระวังสำหรับการย่อย สลายในเตาอบจะใช้อุณหภูมิที่ 150 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. เปิดฝาจุก แล้วจึงใส่แท่งแม่เหล็กที่หุ้มด้วยทีเอฟอี (TFE- coated Magnetic bar) ถ้าใช้แอมพูลให้เทของ ผสมลงในภาชนะที่ใหญ่กว่าเพื่อนำไปไทเทรต เดิมเพอโรอินอินดิเคเตอร์ 0.05 - 0.1 มิลลิลิตร (1 หรือ 2 หยด) คน โดยใช้เครื่องกวนชนิดใช้แม่เหล็ก (magnetic stirrer) อย่างเร็ว ในขณะที่ไทเทรตด้วย 0.1 โมลาร์ เฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate) จุดยุติจะเปลี่ยนอย่างรวดเร็วจากฟ้ามืด เป็นน้ำตาลแดง ถึงแม้บางครั้งสีฟ้ามืดอาจจะกลับมาให้เห็นอีก ในระยะเวลาอันสั้นก็ตาม ให้ถือว่าจุด ยุติอยู่ที่สีน้ำตาลแดงครั้งแรก

8. ด้วยวิธีทำเช่นเดียวกันแต่ใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่างน้ำ โดยการรีฟลักซ์น้ำ กลั่น (blank) แล้วไทเทรต แบลงค์ซึ่งมีรีเอเจนต์และปริมาตรน้ำกลั่นเท่ากับปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้ และสามารถคำนวณหาค่าซีโอดีได้ด้วยสมการ 3.2

$$\text{COD, mg/l} = \frac{(a - b) \times N \times 8000}{\text{MI sample}} \quad (3.2)$$

เมื่อ a: ปริมาตรของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) ที่ใช้ในการไทเทรต แบลงค์ (มิลลิลิตร)

b: ปริมาตรของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) ที่ใช้ในการไทเทรต น้ำ ตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

N: ความเข้มข้นของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) ในหน่วยความเข้มข้นนอมอลิตี

3.3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและนิกเกิล

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง AAS ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น AAnalyst 100 ซึ่งเป็นเครื่องมือใช้วัดปริมาณของธาตุในสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูง โดยอาศัยหลักการที่เกิดจากอะตอมเสรีของธาตุดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ในการทำให้อะตอมของธาตุสารประกอบเกิดเป็นอะตอมเสรีได้นั้น ต้องมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปซึ่งอยู่ในรูปที่แตกต่างกัน เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ หรือ พลังงานความร้อนจากไฟฟ้าเป็นต้น ความร้อนจะทำให้เกิดกระบวนการแตกตัวเป็นอะตอมหรือเปลี่ยนให้เป็นไอ หรืออาจแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรืออาจกลายเป็นไอออนก็ได้ โดยการทดลองนี้ใช้เทคนิค Flame Atomic Absorption Technique (FAA) เป็นกระบวนการทำให้สารละลายตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมอิสระด้วยเปลวไฟ



รูปที่ 3.4 เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วย AAS

1. การเตรียมการใช้งาน

1.1 เปิดถังแก๊สอะเซทิลีน Acetylene (C_2H_2) แล้วปรับความดันของถังให้ได้ประมาณ

10-15 psi แต่จะต้องไม่เกิน 20 psi

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 ทำการปล่อยน้ำที่อยู่ภายในเครื่องปั๊มอากาศ (Air pump) และตัวกรองอากาศออกให้หมด แล้วเปิดเครื่อง ปั๊มอากาศ

1.3 ใส่ Lamp ที่จะใช้ในการตรวจวัดหาปริมาณโลหะ

1.4 เปิดเครื่อง AAS

1.5 เปิดเครื่องดูดไอระเหย

2. การตั้งค่าควบคุมการทำงานของเครื่องควบคุมแก๊ส (Gas control unit) และการตั้งค่าพารามิเตอร์ (Analytical Parameters) ตามที่คู่มือกำหนด

3. การวิเคราะห์สาร

3.1 สารเคมี

1. กรดไนตริก เข้มข้นร้อยละ 69 โดยปริมาตร

2. เอทานอล เข้มข้นร้อยละ 98 โดยปริมาตร

3.2 การย่อยสารตัวอย่าง (Digestion)

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จำนวน 1 กรัม ละลายน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริก ร้อยละ 69 โดยปริมาตร จำนวน 5 มิลลิลิตร ใส่ลูกแก้ว (Glass bead) จำนวน 4-5 เม็ด จากนั้นทำการต้ม โดยให้มีอุณหภูมิพอดี (อุณหภูมิประมาณ 80 – 100 องศาเซลเซียส) ปิดด้วยกระดาษฟิวส์ แล้วสังเกตจนปริมาตรของสารละลายเหลือ 20 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็นกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 40 ล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร ก่อนทำการวัดด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์บชัน (AAS) ทำการเจือจางด้วยกรดไนตริกร้อยละ 1 โดยปริมาตร แล้วทำการวัด

3.3 สร้างกราฟมาตรฐาน (Standard curve)

3.4 วัดสารตัวอย่าง (Unknown sample)

หมายเหตุ ตัวอย่างที่นำมาวัดจะต้องใส่ ปราศจากตะกอน และควรกรองสารตัวอย่างก่อนการวัดทุกครั้ง

บทที่ 4

ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) และวิธีการเอิบชุ่ม (Impregnation) ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีบีอีที (BET) และวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD (X-ray Diffraction Spectroscopy) สำหรับกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกนั้นตัวแปรที่ใช้ศึกษา ได้แก่ ผลของการลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ ผลของการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ และผลของการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก โดยทำการแปรผันเวลา อุณหภูมิ ความดัน และตัวเร่งปฏิกิริยา

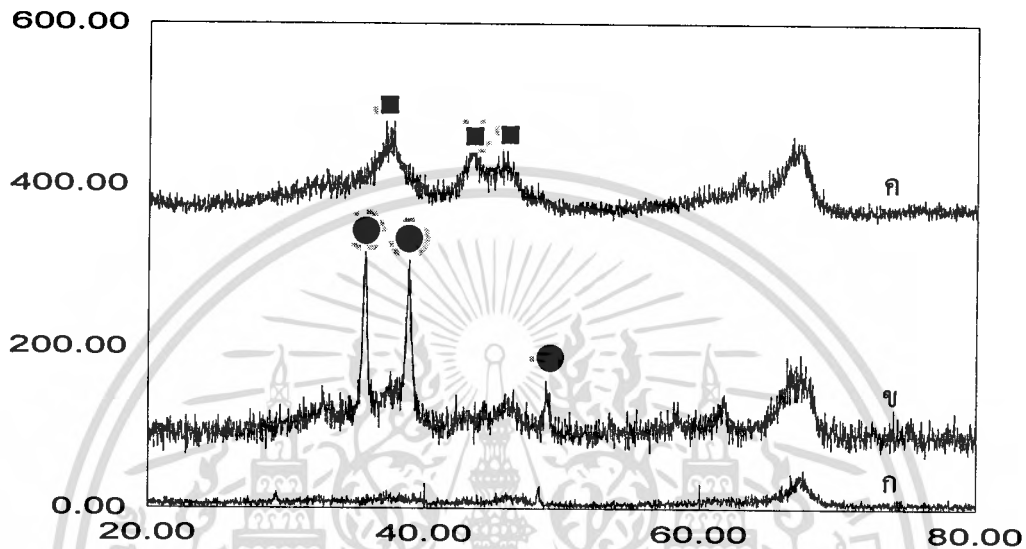
4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และ นิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งทำเต็มโลหะทองแดงและนิกเกิลลงบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีการเอิบชุ่ม แล้วทำการเผา (calcine) ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แล้วทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ได้ผลดังนี้

4.1.1 ผลของการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และ นิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่เตรียมได้จากวิธีการเอิบชุ่ม ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD (X-ray diffraction) พบว่าพีกของอะลูมินาเกิดที่ตำแหน่ง (2θ : 67.19, 67.27 และ 67.35) พีกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินาเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง (2θ : 35.65, 38.71 และ 61.07)

และพีคของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง (2θ : 35.63, 43.11, 43.45, 62.79 และ 63.09) ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ก. Al_2O_3 ข. $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ค. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (● CuO ■ NiO)

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่วิเคราะห์เพื่อหาลักษณะที่ประกอบด้วยเครื่อง XRD ดังรูปที่ 4.1 พบว่า ทองแดงที่อยู่บนตัวรองรับอะลูมินาอยู่ในรูปของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาอยู่ในรูปของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO)

4.1.2 ผลของการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอาศัยหลักการดูดซับ โดยการให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับและค่าพื้นที่ของโมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สที่ใช้เป็นตัวดูดซับ ซึ่งเรียกวิธีนี้ว่า BET จากการนำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

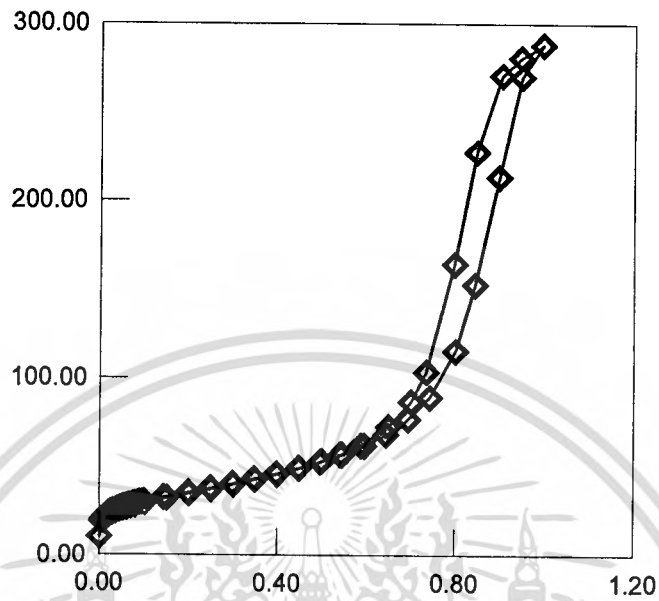
ทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่เตรียมทำการหาพื้นที่ผิวด้วยวิธี BET ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และรัศมีเฉลี่ยของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

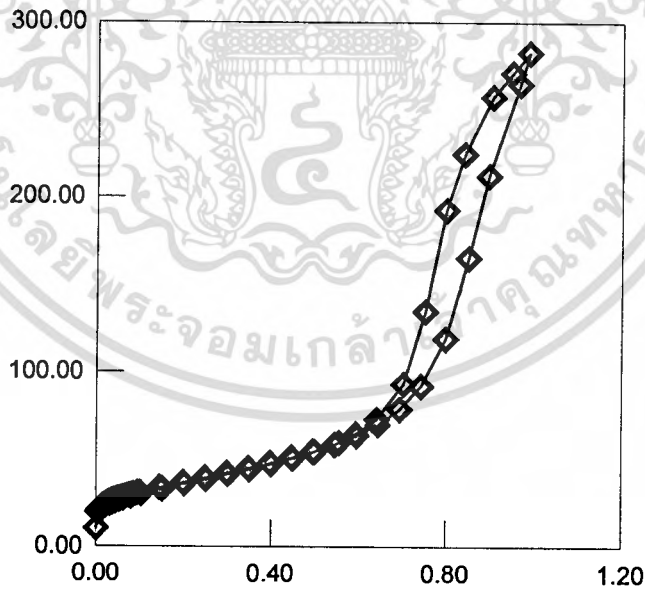
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	รัศมีเฉลี่ยของรูพรุน (A°)
Y-Al ₂ O ₃	100-600 [9]		
Cu/Al ₂ O ₃	125	28.64	142.89
Ni/Al ₂ O ₃	130	29.81	134.62

พบว่าแกมมาอะลูมินาที่ใช้จะมีพื้นที่ผิวอยู่ระหว่าง 100 – 600 ตารางเมตรต่อกรัม[9] และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินามีพื้นที่ผิวเท่ากับ 125 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ 28.64 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และรัศมีเฉลี่ยของรูพรุนเท่ากับ 142.89 A° และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินามีพื้นที่ผิวเท่ากับ 130 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ 29.81 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และรัศมีเฉลี่ยของรูพรุนเท่ากับ 134.62 A° จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินาถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่านิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา แต่จะมีรัศมีเฉลี่ยของรูพรุนมากกว่าซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงการกระจายตัวของโลหะทองแดงและนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

จากการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี BET ซึ่งเป็นการอาศัยหลักการดูดซับแก๊ส ดังนั้นจากวิเคราะห์ผล โดยนำข้อมูลปริมาตรการดูดซับมาทำการสร้างรูปรกราฟกับข้อมูล P/P₀ จะได้ไอโซ-เทอมของการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3



รูปที่ 4.2 กราฟไอโซเทอร์มของการดูดซึบของการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา



รูปที่ 4.3 กราฟไอโซเทอมของการดูดซึบของการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

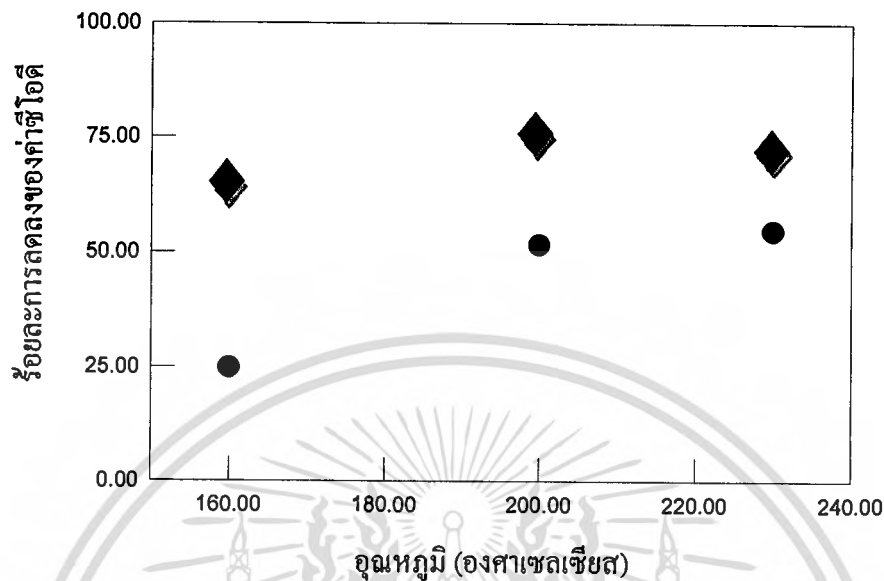
จากรูป 4.2 และ 4.3 พบว่าไอโซเทอมของการดูดซับเป็นชนิดที่ 4 ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนแบบมีโซพอร์ส (mesopore) คือ จะมีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร โดยการดูดซับช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำ แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อ P/P_0 มาก ซึ่งเกิดจากการควบแน่นรูขนาดเล็กแบบกะปิลารี ทำให้เกิดไอโซเทอมของการดูดซับแบบฮิสเทอรีซิส (hysteresis) ซึ่งพบว่าที่ภาวะความดันปานกลาง เส้นไอโซเทอมทั้งสองจะไม่ทับกันสนิท เพราะการคายเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงกะปิลารี

4.2 ผลของการลดค่าซีโอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

สารอินทรีย์ต่างๆที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจะอยู่ในรูปสารละลาย ซึ่งการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารอินทรีย์มีได้หลายวิธี อาทิเช่น สามารถหาในรูปของปริมาณออกซิเจนที่ต้องการใช้ในการสันดาปสารอินทรีย์ หรือปริมาณคาร์บอนในสารอินทรีย์ (COD, Chemical Oxygen Demand) เป็นต้น ดังนั้นค่าซีโอดีจึงเป็นตัวดัชนีชี้วัดลักษณะของน้ำเสีย ซึ่งการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก จึงใช้การลดลงของค่าซีโอดีเป็นตัวชี้วัด เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน เวลา และผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

4.2.1 ผลของความดันต่อการลดลงของค่าซีโอดี

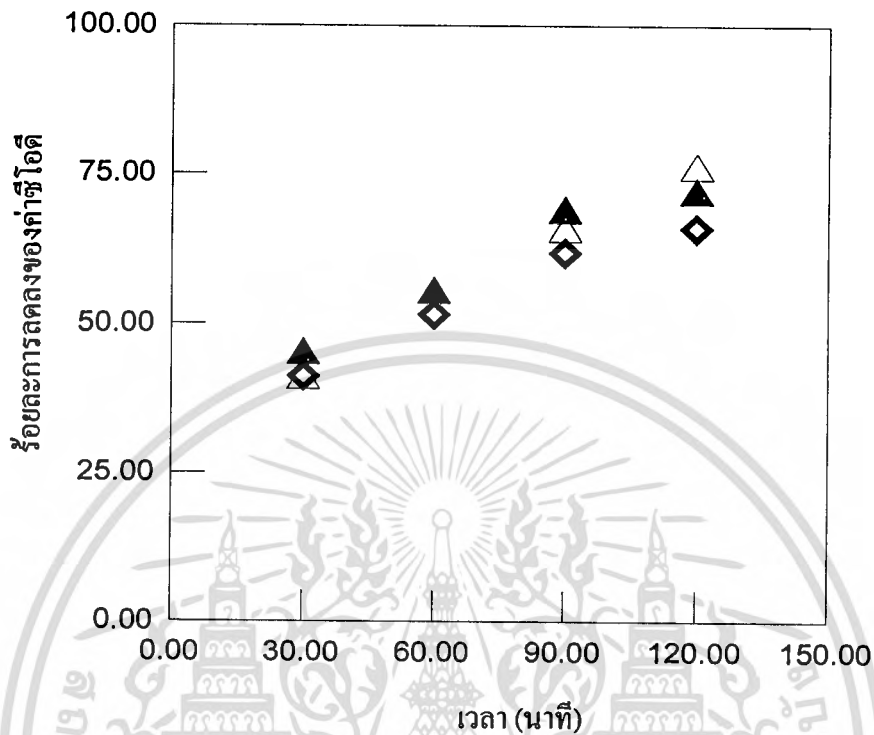
เมื่อนำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีแอนิลินที่มีความเข้มข้น 2 กรัมต่อลิตร ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนแปลงความดันที่ 5 และ 10 บาร์ เป็นเวลา 120 นาที ดังรูปที่ 4.1 พบว่าที่ความดัน 5 บาร์ อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส สามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 25, 52 และ 55 ตามลำดับ และ ที่ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส สามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 66, 76 และ 72 ตามลำดับ ดังนั้นเห็นว่าได้ว่าความดันมีผลต่อการลดลงของค่าซีโอดี ซึ่งที่ความดัน 10 บาร์สามารถลดค่าซีโอดีได้มากกว่าความดัน 5 บาร์ ซึ่งมีความแตกต่างกันในช่วงร้อยละ 30 – 60



รูปที่ 4.4 ผลของความดันต่อการลดลงของค่าซีไอดีที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที (● ความดัน 5 บาร์ ◆ ความดัน 10 บาร์)

4.2.2 ผลของเวลาต่อการลดลงของค่าซีไอดี

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 ที่ความดัน 10 บาร์ สามารถลดค่าซีไอดีได้มากกว่าความดัน 5 บาร์ จึงเลือกความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส เพื่อทำการศึกษาผลของเวลา โดยทำการเก็บตัวอย่างทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 120 นาที ซึ่งผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่า ที่เวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส สามารถลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 41, 52, 62 และ 66 ตามลำดับ สำหรับที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 41, 56, 66 และ ตามลำดับ และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 45, 56, 69 และ 72 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่เวลา 30, 60 และ 90 นาที สามารถลดค่าซีไอดีใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถลดค่าซีไอดีได้ในช่วงร้อยละ 10 - 20 แต่ที่เวลา 120 นาที ค่าซีไอดีที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส สามารถลดค่าซีไอดีได้สูงที่สุด จึงเป็นภาวะที่เหมาะสม



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาต่อการลดลงของค่าซีไอดีที่ความดัน 10 บาร์ เวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที

(▲ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส △ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ◆ อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส)

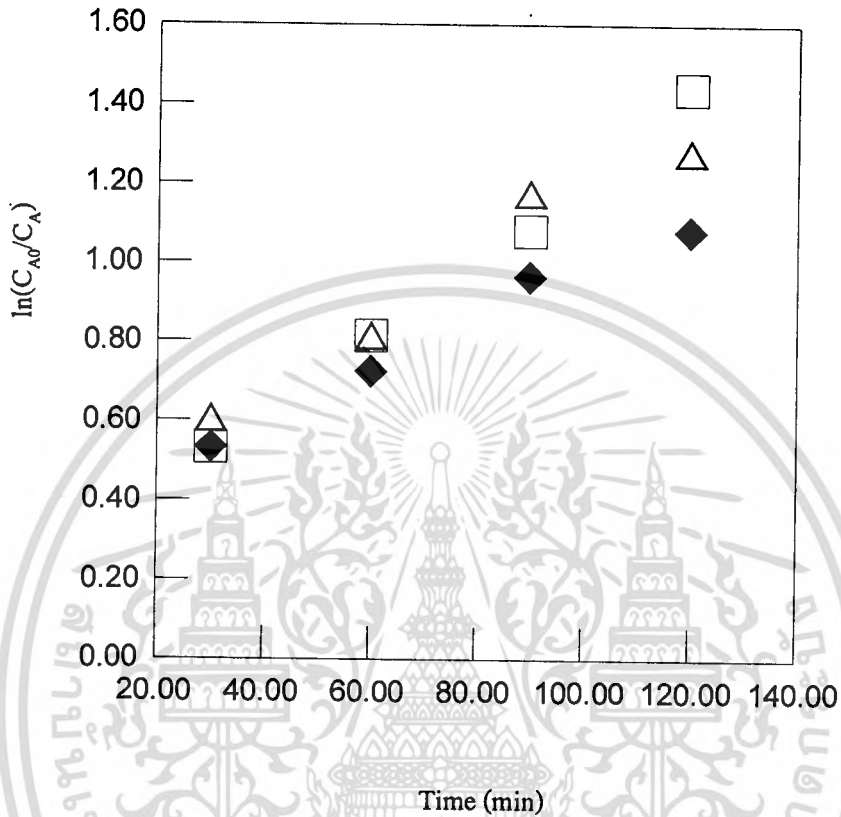
ซึ่งจากผลของเวลาสามารถหาอัตราการลดลงของค่าซีไอดีจากกระบวนการออกซิเดชันแบบเบี่ยงได้จากสมการ

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A \quad (4.1)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะได้สมการ

$$\ln(C_{A0}/C_A) = k_A t \quad (4.2)$$

เมื่อทำการสร้างรูปกราฟตามสมการ 4.2 จะได้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราการลดลงของค่าซีโอดีที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (◆ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส □ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส △ อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส)

จากรูป 4.6 พบว่าอัตราการลดลงของซีโอดีเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งดังสมการที่ 4.2 ซึ่งทำให้ทราบค่าคงที่ของอัตราจากความชันของกราฟดังนั้นค่าคงที่อัตราของอัตราการลดลงของค่าซีโอดีที่อุณหภูมิต่างๆ เท่ากับ 0.187, 0.238 และ 0.298 ต่อเวลาที่ตามลำดับ ดังนั้นเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตราขึ้นกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เนื่องจากอิทธิพลของตัวแปรอื่นที่มีต่อค่าคงที่อัตรามีน้อยมากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของอัตราดังสมการที่ 4.3

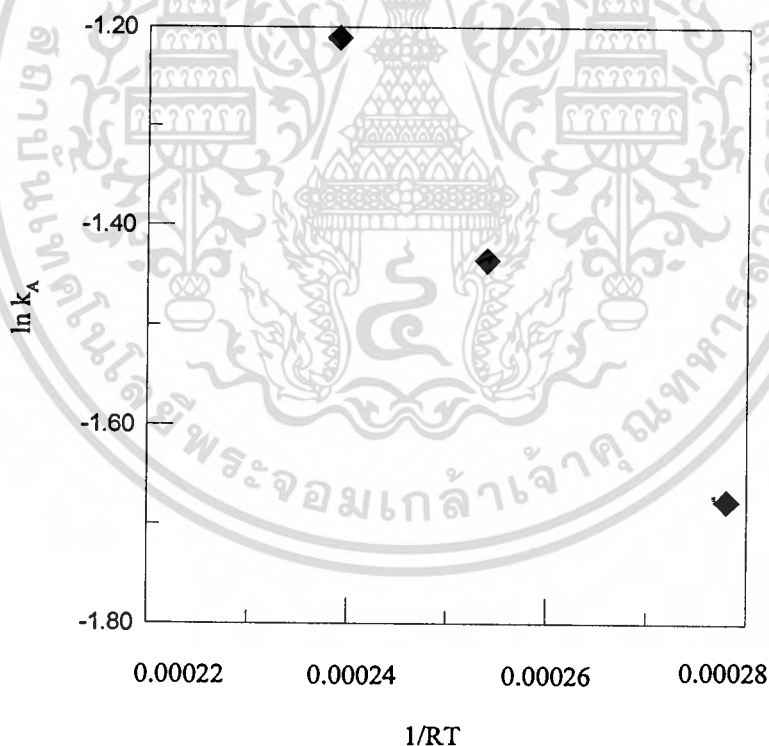
$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad (4.3)$$

เมื่อ E คือ พลังงานกระตุ้น

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการลดลงของค่าซีโอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก จากสมการที่ 4.3 จะได้สมการ

$$\ln k_A = \ln A - E_a(1/RT) \quad (4.4)$$

ทำการหาค่า E_a โดยการสร้างรูปกราฟจากสมการที่ 4.4 ดังนี้



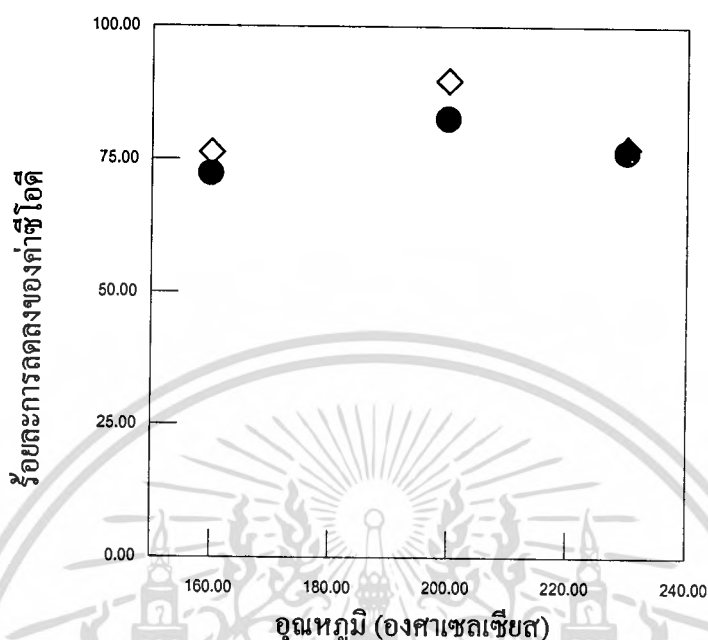
รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิต่อพลังงานกระตุ้นของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อสร้างรูปกราฟดังรูปที่ 4.7 ความชันของกราฟคือ $-E_g$ มีค่าเท่ากับ -11772 จูลต่อโมล ดังนั้นค่าพลังงานกระตุ้น สำหรับการลดลงของซีโอดีจากระบบการออกซิเดชันแบบเปียก มีค่าเท่ากับ 11772 จูลต่อ โมล

4.2.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดลงของค่าซีโอดี

เมื่อทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จำนวนอย่างละ 1 กรัม ในถังปฏิกรณ์ขนาด 1 ลิตร ซึ่งบรรจุน้ำเสียตัวอย่าง 400 มิลลิลิตร ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกที่ความดัน 10 บาร์และอุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 230 องศาเซลเซียส ร้อยละการลดลงของค่าซีโอดี กรณีที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แตกต่างกัน แต่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จะแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดีลงได้ จากรูปที่ 4.7 ที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเติมทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถลดค่าซีโอดีได้เท่ากับร้อยละ 76, 90 และ 77 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเติมนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 72, 83 และ 76 ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดลงของค่าซีโอดีที่ความดัน 10 บาร์และอุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส (◇ Cu/Al₂O₃; ● Ni/Al₂O₃)

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการลดค่าซีโอดีกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาของแคงบนตัวรองรับอะลูมินาจะสามารถลดค่าซีโอดีเพิ่มประมาณร้อยละ 15 และเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาจะสามารถลดค่าซีโอดีเพิ่มประมาณร้อยละ 9 ซึ่งเพิ่มขึ้นจากกรณีไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะสามารถเพิ่มได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแคงบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า นิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

4.3 ผลของการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปื่อย

ความเข้มข้นของแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC : Gas Chromatography) โดยใช้ capillary column (hp-5) และ FID detector ในการวิเคราะห์ ซึ่งให้ผลการลดลงของความเข้มข้นของแอนิลินดังนี้

4.3.1 ผลของความดันต่อการกำจัดแอนิลิน

ความเข้มข้นของน้ำเสียตัวอย่างที่มีแอนิลินเข้มข้น 2 กรัมต่อลิตร เมื่อผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเป็ยก ที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที โดยเปลี่ยนแปลงความดันที่ 5 และ 10 บาร์ พบว่า ที่ความดัน 5 บาร์สามารถกำจัดแอนิลินได้ร้อยละ 99.94, 99.95 และ 99.96 ตามลำดับ และที่ความดัน 10 บาร์ สามารถกำจัดแอนิลินได้ร้อยละ 99.95, 99.98 และ 99.97 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งเห็นได้ว่าที่ความดัน 10 บาร์สามารถกำจัดแอนิลินได้มากกว่าที่ความดัน 5 บาร์ จึงให้ความดัน 10 บาร์เป็นความดันที่เหมาะสมในการศึกษา

ตารางที่ 4.2 ผลของความดันต่อการกำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเป็ยก ที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 5 และ 10 บาร์ เวลา 120 นาที

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการกำจัดแอนิลิน
5	160	99.94
	200	99.95
	230	99.95
10	160	99.95
	200	99.97
	230	99.97

4.3.2 ผลของเวลาต่อการกำจัดแอนิลิน

เมื่อให้ความดันคงที่โดยเลือกใช้ความดัน 10 บาร์ โดยผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเป็ยกที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส โดยทำการเก็บตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 120 นาที พบว่า ที่ภาวะดังกล่าวนี้สามารถกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ถึงร้อยละ 99.95 - 99.97 ซึ่งเห็นได้ว่าตั้งแต่ที่เวลา 30 นาที สามารถกำจัดแอนิลินได้ถึงร้อยละ 99.95

และเมื่อเวลาผ่านไป 120 นาที การกำจัดแอนิลินสามารถกำจัดได้ร้อยละ 99.97 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแอนิ
ลินสามารถกำจัดได้ดีด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือกตั้งแต่ 30 นาที ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของเวลาต่อการกำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก ที่อุณหภูมิ 160,
200 และ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ เวลา 120 นาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (นาที)	ร้อยละการกำจัดแอนิลิน
160	30	99.95
	60	99.95
	90	99.95
	120	99.95
200	30	99.96
	60	99.96
	90	99.96
	120	99.97
230	30	99.96
	60	99.96
	90	99.96
	120	99.97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดแอนิลิน

เพื่อเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ จึงต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก ที่ภาวะ ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา และนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จำนวนอย่างละ 1 กรัม พบว่า ทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา สามารถกำจัดแอนิลินได้มากถึงร้อยละ 99.99 ซึ่งมากกว่าการเติมนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่สามารถกำจัดแอนิลินได้ร้อยละ 99.97 ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งมากกว่าเพียงเล็กน้อยหรือไม่แตกต่างกัน เนื่องจากว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถกำจัดแอนิลินได้เกือบสมบูรณ์

ตารางที่ 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก ที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ เวลา 120 นาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการกำจัดแอนิลิน	
	Cu/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃
160	99.96	99.96
200	99.99	99.97
230	99.99	99.97

ซึ่งเมื่อนำผลการกำจัดแอนิลิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al₂O₃ และ Ni/Al₂O₃ มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่กำจัดแอนิลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือก โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการทดลองเปรียบเทียบของกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกของแอนิลิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (°C)	$g_{\text{aniline}}/g_{\text{cat}}$	เวลา (ชม)	$X_{\text{aniline}}(\%)$	อ้างอิง
Ru/CeO ₂	20	160-230	0.46	3	93-100	[18]
Pt/MWNT						
Pt/CX	6.9	200	0.19	2	99-100	[13]
Pt/AC						
MCM-41						
VMCM-41	6.9	200	0.19	2	41-96	[15]
(Cr)MCM-41						
(Cu)MCM-41						
CX	6.9	200	0.19	5	97-99	[19]
ROX						
Cu/Al ₂ O ₃	10	160-230	0.80	0.50	99-100	งานวิจัยนี้
Ni/Al ₂ O ₃						

พบว่า จากตารางที่ 4.4 เมื่อทำการเปรียบเทียบแล้วพบว่าประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MWNT, Pt/CX และ Pt/AC [13] ซึ่งให้ค่าการกำจัดแอนิลินได้ใกล้เคียงกัน แต่งานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของ $g_{\text{aniline}}/g_{\text{cat}}$ มากกว่า และความดันมากกว่า แต่เวลาที่ใช้ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/CeO₂ แต่จะใช้ความดันที่ต่ำกว่า สามารถประหยัดพลังงานในการเดินระบบนี้ด้วยอีกทาง จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำเสนอในตารางที่ 4.4 ส่วนใหญ่จะมีราคาที่สูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการหาตัวเร่งที่เหมาะสมให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกันที่สำคัญ

ราคาถูก ดังนั้น Cu/Al_2O_3 และ Ni/Al_2O_3 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและราคาถูก สามารถที่จะใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นได้

4.4 ผลของการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเอิบซุ่ม โดยทำการเติมโลหะนิกเกิลและทองแดงลงบนตัวรองรับอะลูมินา หลังจากทำการเตรียมจนได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วทำการย่อย (Digest) ด้วยกรดไนตริก เข้มข้นร้อยละ 1 พบว่า ความเข้มข้นของทองแดงและนิกเกิลที่เติมลงไปบนตัวรองรับอะลูมินามีความเข้มข้น 49.68 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 24.10 มิลลิกรัมต่อลิตร

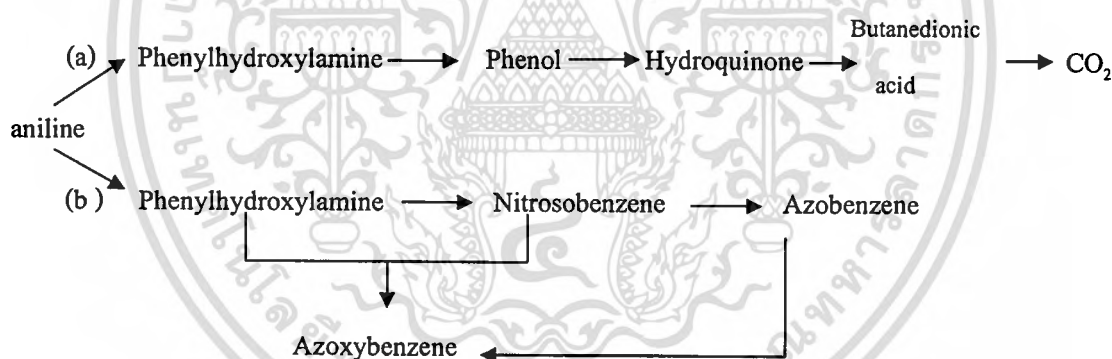
ตารางที่ 4.6 ร้อยละของโลหะที่ละลายออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละของนิกเกิลที่ละลาย	ร้อยละของทองแดงที่ละลาย
160	3	0.78
200	3.6	0.56
230	2.9	0.68

จากตารางที่ 4.6 พบว่า ทองแดงจะละลายออกมาน้อยกว่านิกเกิล เนื่องจากว่าความเสถียรของทองแดง ที่กระจายบนตัวรองรับอะลูมินามีมากกว่านิกเกิล ดังนั้นปริมาณโลหะที่ละลายออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ละลายออกมาในปริมาณน้อย ไม่เกินมาตรฐานน้ำทิ้ง โดยตามมาตรฐานน้ำทิ้งพบว่า น้ำทิ้งที่ปล่อยควรมีทองแดงไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่งานวิจัยนี้มีปริมาณทองแดงในปริมาณ 0.3-0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร เท่านั้น ส่วนของนิกเกิลควรมีไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับงานวิจัยนี้มีปริมาณนิกเกิลประมาณ 0.8-0.9 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งถือว่าไม่เกินมาตรฐานน้ำทิ้ง

4.5 การอภิปรายผลการทดลอง

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่า ผลการกำจัดแอนีลีนสามารถกำจัดแอนีลีนด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกได้เกือบสมบูรณ์ แต่การลดลงของค่าซีโอดีไม่สามารถลดลงได้สมบูรณ์ โดยสามารถลดลงได้เพียงร้อยละ 40 - 90 ทั้งกรณีไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของแอนีลีนในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก แอนีลีนจะถูกเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสารละลายอินทรีย์ชนิดอื่น ดังมีผู้ศึกษาถึงแนวทางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนีลีน พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนีลีนที่เป็นไปได้ 2 แนวทาง คือ (a) การกำจัดกลุ่มของแอนีลีนด้วยการออกซิไดซ์ด้วยปฏิกิริยา ไฮดรอกซิเลชันและการทำลายโครงสร้างแบบวงแหวนให้เป็นโซ่ตรง ซึ่งแนวทางนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอนีลีนอย่างสมบูรณ์ (b) การสร้างเป็นสารประกอบไดอะโรมาติก ซึ่งเป็นไปตามแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 กลไกการสลายแอนีลีนด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก [5]

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก โดยใช้ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งดำเนินการที่ภาวะต่างๆกัน สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

การกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแอนิลินในน้ำเสีย โดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่าการลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ที่ภาวะต่างๆ สามารถลดได้ร้อยละ 65 - 76 โดยอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 10 บาร์ ที่เวลา 120 นาที สามารถลดค่าซีไอดีได้มากที่สุดคือลดซีไอดีลงได้ร้อยละ 76 จึงเป็นภาวะที่เหมาะสมในการใช้กับกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก สำหรับการกำจัดแอนิลินพบว่า สามารถลดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ดี ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของแอนิลินได้ร้อยละ 99.95 - 99.97 โดยแอนิลินสามารถลดลงได้ตั้งแต่ 30 นาทีแรกของกระบวนการ จึงจะเห็นได้ว่ากระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูงๆ ได้ดี

5.1.2 ผลการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์และการกำจัดแอนิลินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำการเปรียบเทียบการกำจัดแอนิลินและการลดลงของค่าซีไอดี กับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับอะลูมินา (Cu/Al_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการกำจัดแอนิลินและลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ ซึ่งให้ผลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา (Ni/Al_2O_3) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ที่ให้ผลในการลดค่าซีไอดีได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลา 120 นาที โดยลดได้ร้อยละ 90 ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก กรณีไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถกำจัดแอนิ ลินได้ถึงร้อยละ 99.99 ซึ่งให้ผลในการกำจัดแอนิ ลินได้ดี

ซึ่งเห็นได้ว่าผลการกำจัดแอนิ ลินสามารถกำจัดแอนิ ลินด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก เกิดขึ้นได้เกือบสมบูรณ์ แต่การลดลงของค่าซี โอดีไม่สามารถลดลงได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากว่า ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของแอนิ ลิน ในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก แอนิ ลินจะถูกเปลี่ยน โครงสร้างเป็นสารละลายอินทรีย์ชนิดอื่น ซึ่งยังคงอยู่ในน้ำเสียตัวอย่าง

5.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อการกำจัดแอนิ ลินและการลดลงของซี โอดีในน้ำเสีย สังกะระห์

อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้การลดลงของค่าซี โอดีและการกำจัดแอนิ ลินเพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราการ ลดลงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำ ให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลงด้วย ดังสมการ

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad (5.1)$$

ดังนั้นเมื่อทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ลงไปในกระบวนการ จะเป็นการช่วยลดค่าพลังงาน กระตุ้น ซึ่งจะทำให้อัตราการสลายแอนิ ลินและการลดค่าซี โอดีของน้ำเสีย สังกะระห์ เกิดได้เร็วและง่าย ยิ่งขึ้น และจะช่วยในการประหยัดพลังงานที่ใช้ในการบำบัดด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองจะต้องมีการพัฒนาเพื่อการนำไปใช้งานจึงมีข้อเสนอแนะเพื่อการปรับปรุงและการ นำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ ดังนี้

1. กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเมื่อนำไปใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียของโรงงาน อุตสาหกรรม พบว่าอาจจะต้องใช้พลังงานในการบำบัดค่อนข้างสูง ทำให้มูลค่าของการลงทุนสูง ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้ร่วมกับกระบวนการบำบัดด้วยวิธีการบำบัดอื่นๆ ที่มีราคาถูกกว่า โดยจะใช้ กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นระบบ Pretreatment แล้วค่อยผ่านน้ำเสียจากกระบวนการนี้

ผู้กระบวนการบำบัดอื่นๆ เช่นกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ ซึ่งจะช่วยลดเวลาในการบำบัดให้เร็วขึ้น และลดขนาดพื้นที่ของบ่อบำบัดให้เล็กลง ซึ่งกระบวนการออกซิเดชันแบบเปือกนี้จะใช้ในกรณีที่มีปริมาณความเข้มข้นของน้ำเสียสูงๆ แต่ถ้าอัตราการผลิตต่ำก็ไม่จำเป็นต้องเปิดระบบกระบวนการนี้ เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการบำบัดด้วย

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีการพัฒนาเพื่อหาตัวเร่งที่เหมาะสม ราคาถูก ประสิทธิภาพดี ซึ่งจะเห็นได้ว่างานวิจัยนี้สามารถที่จะพัฒนาและต่อยอดงานวิจัยได้อีก สำหรับผู้ที่สนใจในการศึกษา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Richard P. Pohanish, Stanley A. Greene. **Hazardous chemical safety guide for the plastic industry**. Newyork:Mc Graw Hill. 2000
- [2] ยูพา ตันทวี.การควบคุมมลพิษทางน้ำ.กรุงเทพฯ.คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง; 2546.
- [3] สันทัด ศิริอนันต์ไพบุลย์.ระบบบำบัดน้ำเสีย การเลือกใช้ การออกแบบ การควบคุม และการปัญหา. กรุงเทพฯ.สำนักพิมพ์ท็อป; 2549.
- [4] ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดาณรงค์.ปิโตรเลียมเทคโนโลยี.พิมพ์ครั้งที่ 1.กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2543.
- [5] H.T.Gome, J.L.Figueirido, J.L.Feria, P.Serp and Ph.Klack. Carbon-support iridium catatysts support in the catalytic wet oxidation of carboxylic acid: kinetics and mechanistic interpretation. **J.Mol.Cat. A:Chem.** 182(2002); 47-60.
- [6] J.Garcia, H.T.Gome, P.Serp, Ph.Klack, J.L.Figueirido and J.L.Feria. Platinum catalysts support on MWNT for catalytic wet oxidation of nitrogen containg compound. **Catl.Today** 102(2005); 287-294.
- [7] V.S.Mishra, V.V.mahajani and J.B.Joshi. Review wet air oxidation.**Ind.Eng.Chem.Res.**34(1995); 2-48
- [8] คณะกรรมการวิชาการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมประจำปี 2545-2546 วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์.คู่มือวิเคราะห์น้ำ และน้ำเสีย. พิมพ์ครั้งที่ 1.กรุงเทพฯ: วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย; 2545.
- [9] จตุพร วิทยาคุณ, นุรักษ์ กฤษดาณรงค์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ:โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์; 2547

- [10] สมชัย อัครทิวา.ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป; 2546.
- [11] H.T.Gome, Bruno F.Machado, Andreia Ribeiro, Ivo Moreira, Adrin M.T.Silva, J.L.Figueirido and J.L.Feria. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. **Journal of hazardous materials** 159(2008);420-426.
- [12] L.Oliviero, H.Wahyu, J.Barbier Jr, D.Duprez, J.W.Poton, I.S.Metcalf and D.Mantzavinos. Experimental and predictive approach for determining wet air oxidation reaction pathway in synthetic wastewater. **ICChem** 81(2003); 384-394.
- [13] H.T.Gomes, P.V.Samant, Ph.Serp, Ph.Kalck, J.L.Figueirido and J.L.Feria. Carbon nanotube and xerogel as support of well-dispersed Pt Catalyst for environmental application.**B:Environmental** 54(2004); 175-182.
- [14] J.Garcia, H.T.Gomes, P.Serp, Ph.Kalck, J.L.Figueirido and J.L.Feria. Carbon nanotube support ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation. **Carbon** 44(2006); 2384-2391.
- [15] H.T.Gome, P.Selvam, S.E.Dapurkar, J.L.Figueirido and J.L.Feria. Transition metal (Cu, Cr and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline. **Microporous and Mesoporous Material** 86(2005);287-294
- [16] Kaewpuang-ngam S, Inazu K, Aika KI. Selective wet air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over co-precipitated transition metal-aluminium catalysts, **Research on Chemical Intermediates**, 28 (2002) 471 – 477.
- [17] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: กรุงเทพฯชนพิมพ์; 2539.
- [18] L.Oliviero, J.Barbier, D.Duprez. Wet air oxidation of nitrogen-containing organic compound and ammonia in aqueous media. **Appl.catal. B:Environmental**,40(2003) 163-184.

- [19] J.Barbier, L.Oliviero, B.Renard, D.Duprez.Role of ceria-supported noble metal catalyst (Ru,Pd,Pt) in wet air oxidation of nitrogen and containing compound.**Top Catal.33(2005)** 77-86
- [20] A. J. Luna, L. O. A. Rojas,D. M. A. Melo,M. Benachour,J. F. de Sousa. Total catalytic wet oxidation of phenol and its chlorinated derivates with MnO_2/CeO_2 catalyst in a slurry. **Brazilian Journal of Chemical Engineering,26(2009)**



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

มาตรฐานของคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

โดยเมื่อมีการบำบัดน้ำเสียแล้ว น้ำเสียที่มาจากกระบวนการบำบัดจะต้องผ่านมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ดังนี้

ตารางที่ 2.2 มาตรฐานของคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม		
ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
1. ค่าความเป็นกรดและด่าง	5.5-9.0	pH Meter
2. ค่าทีดีเอส (TDS หรือ Total Dissolved Solids)	<ul style="list-style-type: none"> ● ไม่เกิน 3,000 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 5,000 มก./ล. ● น้ำทิ้งที่จะระบายลงแหล่งน้ำกร่อยที่มีค่าความเค็ม (Salinity) เกิน 2,000 มก./ล. หรือสูงสู่ทะเลค่าทีดีเอสในน้ำทิ้งจะมีค่ามากกว่าค่าทีดีเอส ที่มีอยู่ในแหล่งน้ำกร่อยหรือน้ำทะเลได้ไม่เกิน 5,000 มก./ล. 	ระเหยแห้งที่อุณหภูมิ 103-105°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. สารแขวนลอย (Suspended Solids)	ไม่เกิน 50 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม หรือประเภทของระบบบำบัดน้ำเสีย ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่	กรองผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (Glass Fiber Filter Disc)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	ไม่เกิน 150 มก./ล.	
4. อุณหภูมิ (Temperature)	ไม่เกิน 40°C	เครื่องวัดอุณหภูมิ วัดขณะทำการเก็บตัวอย่างน้ำ
5. สีหรือกลิ่น	ไม่เป็นที่พึงรังเกียจ	ไม่ได้กำหนด
6. ซัลไฟด์ (Sulfide as H ₂ S)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Titrate
7. ไซยาไนด์ (Cyanide as HCN)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.	กลั่นและตามด้วยวิธี Pyridine Barbituric Acid

ตารางที่ 2.2

มาตรฐานของคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม		
ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
8. น้ำมันและไขมัน (Fat, Oil and Grease)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ลักษณะของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือ ประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 15 มก./ล.	สกัดด้วยตัวทำละลายแล้ว แยกหาน้ำหนักของน้ำมันและไขมัน
9. ฟอรัมาลดีไฮด์ (Formaldehyde)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Spectrophotometry
10. สารประกอบฟีนอล (Phenols)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	กลั่นและตามด้วยวิธี 4-Aminoantipyrine
11. คลอรีนอิสระ (Free Chlorine)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Iodometric Method
12. สารที่ใช้ป้องกันหรือกำจัดศัตรูพืชหรือสัตว์	ต้องตรวจไม่พบตามวิธีตรวจสอบที่กำหนด	Gas-Chromatography

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Pesticide)		
13. ค่าบีโอดี (5 วันที่อุณหภูมิตั้งที่ 20 °C (Biochemical Oxygen Demand : BOD)	ไม่เกิน 20 มก./ล. หรือแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควร แต่ไม่เกิน 60 มก./ล.	Azide Modification ที่อุณหภูมิตั้งที่ 20°C เป็นเวลา 5 วัน
14. ค่าทีเคเอ็น (TKN หรือ Total Kjeldahl Nitrogen)	ไม่เกิน 100 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควร แต่ไม่เกิน 200 มก./ล.	Kjeldahl
15. ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand : COD)	ไม่เกิน 120 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควร แต่ไม่เกิน 400 มก./ล.	Potassium Dichromate Digestion

ตารางที่ 2.2 มาตรฐานของคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม

มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม		
ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
16. โลหะหนัก (Heavy Metal)		
1. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.	Atomic Absorption Spectro Photometry ชนิด Direct
2. โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Hexavalent Chromium)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.	Aspiration หรือวิธี Plasma Emission Spectroscopy ชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. โครเมียมชนิดไตรวา เลนต์ (Trivalent Chromium)	ไม่เกิน 0.75 มก./ล.	Inductively Coupled Plasma : ICP
4. ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 2.0 มก./ล.	
5. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.03 มก./ล.	
6. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	
7. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.	
8. นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	
9. แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.	
10. อาร์เซนิก (As)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.	Atomic Absorption Spectrophotometry ชนิด
11. เซเลเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02 มก./ล.	Hydride Generation หรือวิธี Plasma Emission Spectroscopy ชนิด Inductively Coupled Plasma : ICP
12.ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005 มก./ล.	Atomic Absorption Cold Vapour Technique

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ผลการดำเนินการออกซิเดชันแบบเปียก

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	144	
	100	143	
	120	144	
	140	146	
0	160	155	
30	160	150	
60	168.4	158	
90	160.6	159	
120	154.7	132	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	147	
	100	141	
	120	143	
	160	160	
0	200	315	
30	200	300	
60	199.9	291	
90	199.8	284	
120	199.9	289	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	144	
	100	143	
	120	164	
	160	184	
	200	312	
0	230	501	
30	230.1	522	
60	230	523	
90	229.9	522	
120	231.2	511	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิลิน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	67	
	100	73	
	120	85	
	140	97	
0	160	109	
30	160	90	
60	168.4	118	
90	160.6	104	
120	154.7	85	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิซีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	80	
	100	88	
	150	112	
	180	209	
0	200	268	
30	200.3	271	
60	199.9	267	
90	200.1	270	
120	200	269	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เติม

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	67	
	100	72	
	150	100	
	200	250	
0	230	432	
30	230.6	444	
60	234.7	459	
90	230.2	440	
120	230	451	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิซีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Cu/Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	142	
	100	144	
	120	143	
	140	153	
0	160	178	
30	160	181	
60	168.4	199	
90	160.6	181	
120	160.2	180	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Cu/Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	142	
	100	146	
	120	152	
	160	199	
0	200	367	
30	200	360	
60	198.4	320	
90	196.6	317	
120	200	309	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Cu/Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	142	
	100	146	
	120	152	
	160	199	
0	200	367	
30	200	360	
60	198.4	320	
90	196.6	317	
120	200	309	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Ni/Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	146	
	100	141	
	120	139	
	140	139	
0	160	150	
30	167	157	
60	166	150	
90	155	147	
120	163	155	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Ni/Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	145	
	100	126	
	120	112	
	180	156	
0	200	245	
30	200	250	
60	198.4	252	
90	196.6	250	
120	200	250	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาวะ การดำเนินการ

สารละลายแอนิทีน เข้มข้น 2 g/l pH = 5

ปริมาตรสารละลาย 400 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์

ความเร็วรอบของการกวน 500 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ของ 10% wt Ni /Al₂O₃

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (Psi)	หมายเหตุ
	80	146	
	100	144	
	120	141	
	160	199	
	200	283	
0	230	483	
30	230	465	
60	228.4	455	
90	229.9	459	
120	230	459	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การเตรียมสาร

การเตรียมสารละลายน้ำเสียแอนิโคนสังเคราะห์

เตรียมสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์จากแอนิโคนที่มีความเข้มข้น 2 กรัมต่อลิตร โดยการเปิดสารละลายแอนิโคนเข้มข้น 1 กรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาณ 2 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นทำการเจือจางให้มีความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร

การเตรียมสารเคมีสำหรับวิเคราะห์ซีไอดี

1. นำย่าย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate Digestion Solution) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์

ซึ่งสารมาตรฐานปฐมภูมิ (primary standard) โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate) หนัก 4.913 กรัม ซึ่งถูกทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถทำแห้ง (Desiccator) ใส่ลงไปในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร ค่อยๆเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 167 มิลลิลิตร เติมนอร์คิวริกซัลเฟต 33.3 กรัม คนให้ละลาย ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วเจือจางให้มีปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. กรดซัลฟิวริกเรเจนต์ (Sulfuric Acid Reagent)

ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) จำนวน 5.5 กรัมต่อกรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) จำนวน 1 กิโลกรัม หรือ ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต จำนวน 22 กรัมในกรดซัลฟิวริก 4.0 กิโลกรัม โดยต้องใช้เวลาในการละลายนาน 1 - 2 วัน แต่ถ้าต้องการละลายให้เร็วขึ้นก็อาจจะใช้ วิธีการกวนอย่างต่อเนื่องซึ่งวิธีนี้จะสามารถละลายซิลเวอร์ซัลเฟตได้ภายในเวลา 30 นาที

3. เฟอโรอินอินดิเคเตอร์ (Ferroun Indicator) สามารถหาซื้อได้โดยทั่วไปหรืออาจจะเตรียมขึ้นเองโดยละลาย 1,10 - Phenanthroline Monohydrate ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) หนัก 1.48 กรัมและ Ferrous Sulfate Heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) หนัก 0.7 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 100 มิลลิลิตร

4. สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Standard Ferrous Ammonium Sulfate Solution) เข้มข้น 0.25 M

ละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ชนิดเออาร์ หนัก 98 กรัม ในน้ำ กลั่น เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 20 มิลลิลิตร ทำให้เย็นและเจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร การหาความเข้มข้น ปิเปตสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต (Standard Potassium Dichromate Solution) เข้มข้น 0.0417 M จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ลงในขวดเออร์เลนเมเยอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นลงไป 90 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็นแล้ว นำมาติเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Standard Ferrous Ammonium Sulfate Solution) เข้มข้น 0.25 M โดยใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์





ภาคผนวก ง
การคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณ

การคำนวณเตรียมสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ สารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Cu 63.55 กรัม อยู่ใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ จำนวน 232.59 กรัม

Cu 5 กรัม ต้องชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ จำนวน $\frac{232.59 \times 5}{63.55} = 18.29$ กรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร

สารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Ni 58.69 กรัม อยู่ใน $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ จำนวน 290.81 กรัม

Ni 5 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ จำนวน $\frac{290.81 \times 5}{58.69} = 24.78$ กรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร

การคำนวณหาค่าซีโอดี

สามารถคำนวณหาปริมาณซีโอดีได้จากสมการนี้

$$\text{COD} = (A-B)(8000M)/C$$

เมื่อ COD = ค่าซีโอดี หน่วยเป็นมิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร

A = ปริมาตรของสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการวิเคราะห์แบบลงค์ หน่วยเป็น

มิลลิลิตร

B = ปริมาตรของสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง หน่วยเป็น

M = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต หน่วยเป็นโมลาร์

C = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

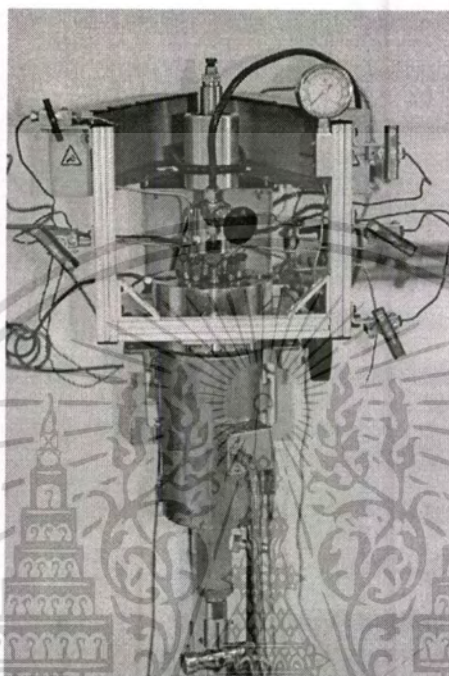
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

อุปกรณ์

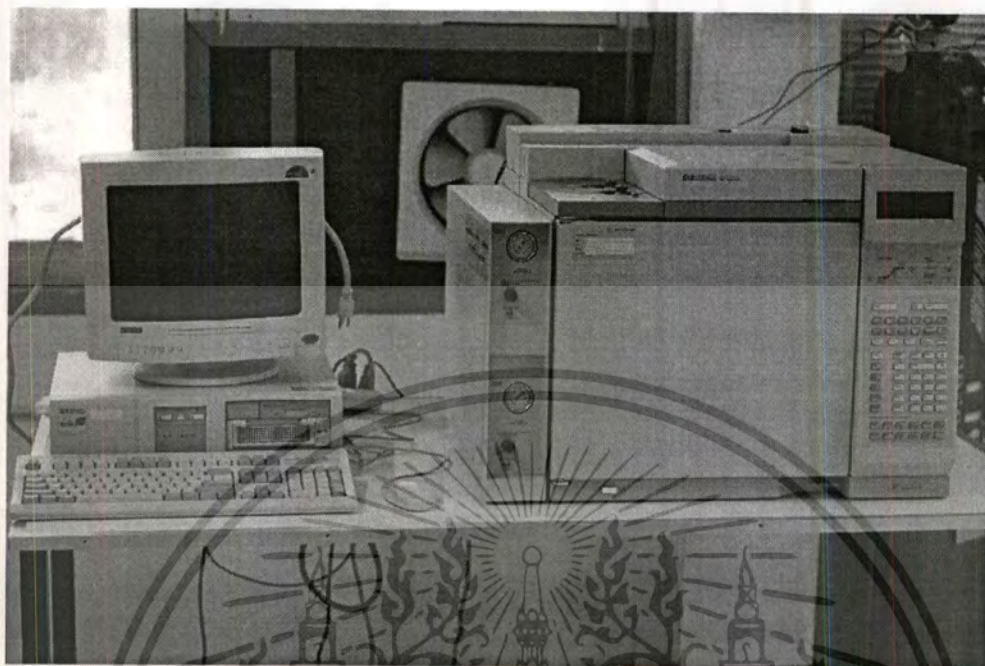


รูป จ 1 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (High Pressure Reactor)

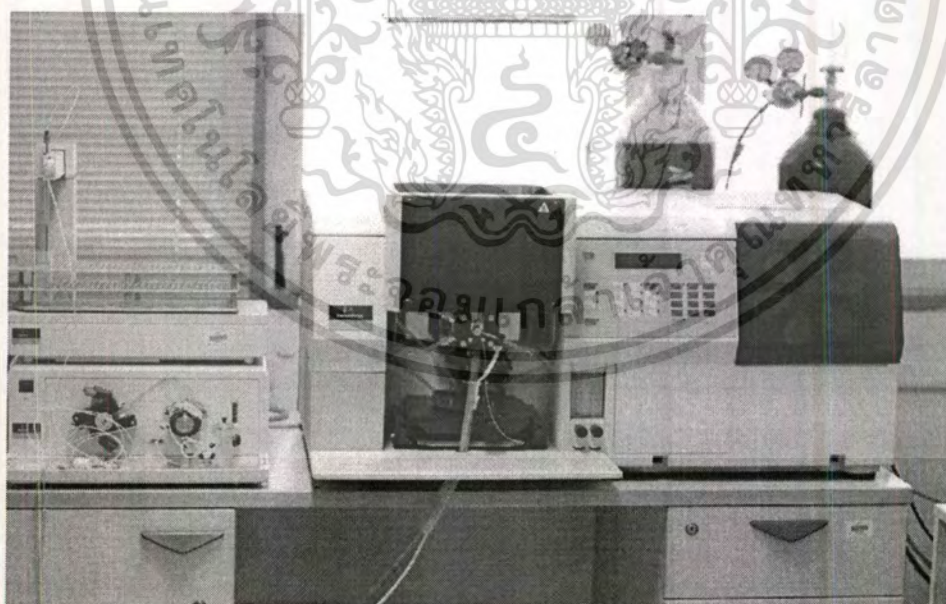


รูป จ 2 เครื่องควบคุมระบบของเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป จ 3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ GC



รูป จ 4 เครื่องอะตอมมิคแอบซอร์บชั่น AAS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

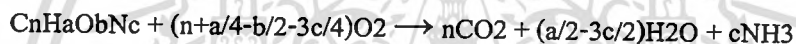


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

ซีไอดี (Chemical Oxygen Demand; COD)

ซีไอดี (Chemical Oxygen Demand ; COD) เป็นการวัดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่า (Oxygen Equivalent) ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในตัวอย่างอย่างสมบูรณ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong Chemical Oxidant) ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้หลักการที่ใช้ในการออกซิไดซ์คือสารประกอบอินทรีย์เกือบทุกชนิด (ยกเว้นสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbons) บางชนิด) จะถูกออกซิไดซ์โดยตัวออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong Oxidizing Agents) เช่น โพแทสเซียมไดโครเมต เป็นต้น ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและอะมิโนไนโตรเจนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอมโมเนีย ดังสมการ



ในตัวอย่างบางตัวอย่าง ค่าซีไอดีนี้จะสามารถเชื่อมโยงไปถึงค่าที่แสดงปริมาณสารอินทรีย์บางค่าได้ เช่น ค่า บีไอดี (Biochemical Oxygen Demand; BOD) ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total Organic Carbon; TOC) และ/หรือปริมาณสารอินทรีย์อื่นๆ เป็นต้น โดยที่ค่าซีไอดีจะสูงกว่าหรือเท่ากับค่าบีไอดี ทั้งนี้เนื่องจากสารอินทรีย์โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สารอินทรีย์ที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์หรือทางชีวะ (Biodegradable Organic Compounds) และสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์หรือทางชีวะ (Nonbiodegradable Organic Compounds) ดังนั้นค่าซีไอดีจะมีค่าสูงมากกว่าค่าบีไอดีมากขึ้น ถ้ามีสารอินทรีย์ที่ยากต่อการสลายทางชีวะอยู่มาก ดังนั้นข้อเสียอันหนึ่งของซีไอดีคือการไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสารอินทรีย์ที่สามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์หรือทางชีวะ (Biodegradable Organic Compounds) และ สารอินทรีย์ที่ไม่สามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ หรือทางชีวะ (Nonbiodegradable Organic Compounds) ได้ อีกประการหนึ่งการวิเคราะห์ค่าซีไอดีมีการใช้สารประกอบจำพวกสารปรอทที่เป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติงานและสิ่งแวดล้อมหากไม่มีวิธีการทำงานและระบบบำบัดที่ดีเพียงพอ

การหาค่าซีไอดีจะมีประโยชน์อย่างมากในการเฝ้าระวังและควบคุมคุณภาพน้ำเมื่อได้หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีไอดีและค่าบีไอดีในตัวอย่างที่ต้องการศึกษา เฝ้าระวังและควบคุมแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาในการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีสั้นกว่าระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าบีไอดีมากซึ่งเป็น

ข้อดีของการวิเคราะห์ค่าซีโอดี ตัวอย่างเช่น เวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีเท่ากับ 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับระยะเวลาในการบ่มตัวอย่างน้ำในตูบ่มในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีเท่ากับ 5 วัน ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถทราบผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดีได้อย่างรวดเร็วจึงทำให้มีประโยชน์อย่างมากในการควบคุมและแก้ไขปัญหาในเรื่องของมลพิษทางน้ำได้เป็นอย่างดีและทันควัน ค่าซีโอดีเป็นดัชนีคุณภาพน้ำที่มีความสำคัญมากในการเป็นข้อมูลพื้นฐานในการควบคุมมลพิษทางน้ำ เนื่องจากทำให้สามารถทราบคุณภาพของน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำเสียชุมชนที่ระบายลงสู่แหล่งรองรับน้ำทิ้งว่ามีคุณภาพดีหรือไม่เพียงใด ทั้งยังใช้ในการควบคุมระบบบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังทำให้ทราบถึงผลกระทบและศักยภาพของแหล่งรองรับน้ำทิ้งว่าจะสามารถรับความสกปรกได้มากน้อยเพียงใดด้วยอันจะเป็นประโยชน์ในการควบคุมและเฝ้าระวังให้น้ำในแหล่งน้ำที่เป็นแหล่งรองรับน้ำทิ้งมีคุณภาพดีไม่เน่าเสีย

การวิเคราะห์ค่าซีโอดีนั้นในปฏิกิริยาการออกซิเดชันสารอินทรีย์ จะต้องใช้ตัวออกซิไดซ์ที่แรงพอในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในตัวอย่าง ซึ่งมีสารหลายชนิดที่ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ได้ เช่น Potassium Dichromate, Potassium Permanganate เป็นต้น แต่ตัวออกซิไดซ์ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางคือ Potassium Dichromate ทั้งนี้เนื่องจาก Potassium Dichromate เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากและสามารถใช้กับตัวอย่างได้หลายชนิดรวมทั้งง่ายต่อการใช้และการดำเนินการวิเคราะห์ด้วย โดยทั่วไปการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 95 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในทางทฤษฎี สารไพริดีน(Pyridine) และสารประกอบของไพริดีนจะต่อต้านการออกซิไดซ์ สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds) จะถูกออกซิไดซ์ไม่หมดโดยจะถูกออกซิไดซ์จนถึงระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะลอยตัวอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือชั้นของสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด แอมโมเนียที่อยู่ในน้ำตัวอย่างหรือเกิดจากปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบก็ตามจะไม่ถูกออกซิไดซ์ถ้าไม่มีคลอรีนอิสระอิสระในปริมาณที่เพียงพอ

การเก็บตัวอย่าง

ควรเก็บตัวอย่างในขวดแก้วเก็บตัวอย่างและทำการวิเคราะห์หาซีโอดีในทันที หากไม่สามารถดำเนินการวิเคราะห์ได้ทันทีให้เก็บรักษาตัวอย่างโดยการทำให้ตัวอย่างเป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. Sulfuric Acid) โดยให้ตัวอย่างมีค่าความเป็นกรดต่าง(pH Value) ไม่เกิน 2 ก่อนทำการวิเคราะห์ควรผสมตัวอย่างให้ตะกอนและน้ำตัวอย่างผสมกันดีโดยใช้เครื่องกวนผสม(Homoginizer) ทั้งนี้เพื่อให้การเปิด

นำตัวอย่างจากขวดเก็บตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์เป็นตัวแทนของตัวอย่างน้ำที่เก็บมา ในกรณีนี้ที่นำตัวอย่างมีวิเคราะห์ประมาณ 50 มิลลิลิตร) แต่จะใช้สารประกอบโลหะต่างๆในปฏิกิริยาจำนวนมากตามไปด้วย เช่น สารประกอบโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag₂SO₄) และ สารประกอบโลหะที่ใช้ในการป้องกันการรบกวนจากสารประกอบเฮไลด์ คือ เมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate; HgSO₄) ส่วนวิธีที่ 2 และ 3 เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างประหยัดการใช้สารประกอบโลหะต่างๆ ในปฏิกิริยาแต่จะมีความผิดพลาดในการเปิดตัวอย่างหากตัวอย่างไม่ผสมกันดีเพียงพอเนื่องจากใช้ปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อยมาก (ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ 2.5 - 10.0 มิลลิลิตร) เมื่อเทียบกับวิธีที่ 1

หลักการทั่วไปและปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับซีโอดี

เมื่อผสมสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตกับกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายผสมระหว่างกรดโครมิกและกรดกำมะถันซึ่งสารละลายผสมนี้มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงมากในสภาวะที่ร้อน

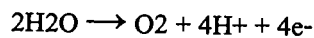


เมื่อเติมสารละลายผสมกรดโครมิกและกรดซัลฟิวริกนี้ลงในตัวอย่างที่มีสารประกอบอินทรีย์อยู่จะเกิดการออกซิไดซ์เมื่อทำให้ของผสมนี้ร้อน เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีสารประกอบโพแทสเซียมไดโครเมตเหลืออยู่ในปฏิกิริยาซึ่งปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่นี้จะสามารถหาได้โดยการติเตรตกับสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์ ดังปฏิกิริยาในสมการ

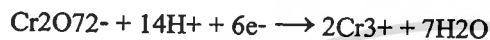


เมื่อทราบปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสายสารอินทรีย์ในตัวอย่างแล้ว ในการเทียบปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ออกมาเป็นปริมาณออกซิเจนเทียบเท่านั้น ทำได้โดยการใช้อัตราส่วนปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมต 1 โมล ต่อ ปริมาณออกซิเจน 1.5 โมล ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อโพแทสเซียมไดโครเมตอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เพียงพอจะทำให้โพแทสเซียมไดโครเมตสลายตัวให้ออกซิเจนดังสมการ

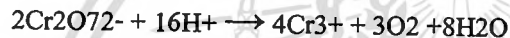
ครึ่งปฏิกิริยาของน้ำ



ครึ่งปฏิกิริยาของไดโครเมต



ปฏิกิริยารวม



ค่าซีไอดีสูงควรทำการเจือจางตัวอย่างก่อนมาทำการวิเคราะห์ทั้งนี้เพื่อลดความผิดพลาดในการปิเปตตัวอย่างในปริมาณน้อย

วิธีการวิเคราะห์

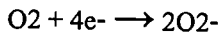
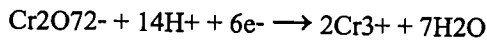
การวิเคราะห์ค่าซีไอดีมี 3 วิธี คือ

- 1) วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux Method)
- 2) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/การไตเตรท (Closed Reflux, Titrimetric Method)
- 3) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed Reflux, Colorimetric Method)

วิธีที่ 1 เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิดโดยใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำในการวิเคราะห์จำนวนมาก ลดความผิดพลาดในการสุ่มตัวอย่างและการปิเปตตัวอย่าง (ใช้ตัวอย่างในการจากสมการจะพบว่าไดโครเมต 1 โมล จะสลายตัวให้ออกซิเจน 1.5 โมล (48 กรัม) ฉะนั้นเมื่อทราบที่ใช้ปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตไปจำนวนเท่าใดก็สามารถเทียบเป็นการใช้ปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าได้

กรณีการคิดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าในรูปของซีไอดีโดยวิธีการเทียบอำนาจการออกซิไดซ์ระหว่างโพแทสเซียมไดโครเมตกับออกซิเจนก็สามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของออกซิเจนและไดโครเมตไอออน ดังนี้

เขียนสมการครึ่งปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนของ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ และ O_2 ดังสมการ



จากสมการจะพบว่า $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จำนวน 1 โมล สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จำนวน 6e^- เมื่อเทียบกับ ออกซิเจนโมเลกุล (Molecular Oxygen) จำนวน 1 โมล สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จำนวน 4e^-

∴ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ O_2 จำนวน

$$1 \text{ Mole } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \equiv 6\text{e}^-/4\text{e}^- \equiv 1.5 \text{ Mole } \text{O}_2 = 1.5 \times 32 \text{ g } \text{O}_2 = 48 \text{ g } \text{O}_2$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ถ้าใช้ปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมต ความเข้มข้น 0.0167 M จำนวน 3 มิลลิลิตร ในการย่อยสลาย สารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำ 5 มิลลิลิตร จะสามารถคำนวณหาปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าได้ดังนี้

1. โพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร

$$= (0.0167 \text{ M})(3 \text{ mL}/1000) \text{ โมล}$$

2. ปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร

$$= (0.0167 \text{ M})(3 \text{ mL}/1000)(48 \text{ g}) \text{ กรัม}$$

$$= (0.0167 \text{ M})(3 \text{ mL}/1000)(48 \text{ g})(1000) \text{ มิลลิกรัม}$$

3. การคำนวณค่าซีไอดี

เป็นการคำนวณเทียบปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยสารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำจำนวน

1 ลิตร

$$\text{ค่าซีไอดี} = \frac{(0.0167 \text{ M})(3 \text{ mL}/1000)(48 \text{ g})(1000 \text{ mg/g})(1000 \text{ mL/L})}{5 \text{ mL}}$$

$$5 \text{ mL}$$

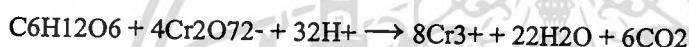
$$= 481 \text{ mg } \text{O}_2/\text{L}$$

สารมาตรฐานซีไอดี

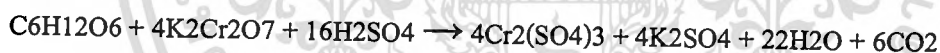
สารประกอบที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับการตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และการดำเนินการวิเคราะห์นั้นมีหลายชนิดแต่ที่ใช้กันโดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ กลูโคส (Glucose) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate)

1. กลูโคส (Glucose) เมื่อนำกลูโคสมาทำปฏิกิริยากับ โพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีไอดี กลูโคสจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ ตามทฤษฎีจะได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

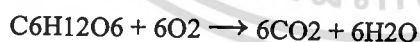
(ก) สมการในปฏิกิริยาการรีดักซ์ในสารละลายกรด



(ข) สมการปฏิกิริยาในกรดซัลฟูริก



(8) กรณีการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์กลูโคสในลักษณะเช่นเดียวกับการย่อยสลายกลูโคสแบบสมบูรณ์จะได้ดังสมการ

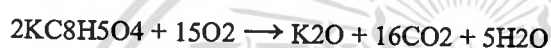


ทั้งนี้เนื่องจาก $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ O_2 จำนวน 1.5 โมล จากสมการ กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมต จำนวน 4 โมล และจากสมการ กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จำนวน 6 โมล และกลูโคสมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 32 กรัมต่อ โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น กลูโคส หนัก 180 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน = $6 \times 32 = 192$ กรัม กลูโคส หนัก 1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน = $192/180$ กรัม = 1.067 กรัม ∴ กลูโคส มีค่าซีไอดี เท่ากับ 1.067 กรัม ออกซิเจน (O₂) ต่อกรัมกลูโคสนั้นคือ เมื่อชั่งกลูโคสหนัก 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1 ลิตร จะทำให้สารละลายนี้มีค่าซีไอดี เท่ากับ 1067 มิลลิกรัมต่อลิตร

2. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate) เมื่อนำโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate) มาทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีไอดี โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ตามทฤษฎีได้ผลิตภัณฑ์คือ โพแทสเซียมออกไซด์ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์จะได้สมการ



จากสมการ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท จำนวน 2 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จำนวน 15 โมล แต่โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 204.1 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 32 กรัมต่อโมล ดังนั้น โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท หนัก 2×204.1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน หนัก 15×32 กรัม โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท หนัก 1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน = $(15 \times 32)/(2 \times 204.1)$ กรัม = 1.167 กรัม ∴ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท มีค่าซีไอดี เท่ากับ 1.067 กรัมออกซิเจน (O₂) ต่อกรัม นั่นคือ เมื่อชั่งโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท หนัก 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1 ลิตร จะทำให้สารละลายนี้มีค่าซีไอดี เท่ากับ 1167 มิลลิกรัมต่อลิตร

อินดิเคเตอร์

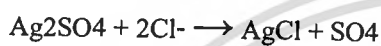
เฟอโรอินอินดิเคเตอร์เป็นสารประกอบระหว่าง 1,10-(ortho) Phenanthroline กับ Ferrous Sulfate ในอัตราส่วน 3 : 1 โมล

สารแทรกสอด

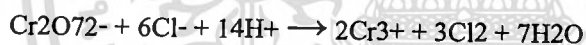
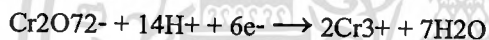
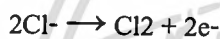
สารประกอบพวกอะลิเฟติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายจะถูกออกซิไดซ์ได้น้อยเนื่องจากสารประกอบประเภทนี้จะลอยตัวเป็นไออยู่ในช่องว่างเหนือสารละลายที่ใช้ออกซิไดซ์ทำให้ไม่สัมผัสกับตัวออกซิไดซ์ ส่วนสารประกอบพวกอะลิเฟติกประเภทโซ่ตรงจะถูกออกซิไดซ์ได้ดีกว่าสารประกอบพวกอะ

ลิเฟติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายโดยการเติมสารประกอบโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) ลงไปในปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณเฮไลต์อียอนมากจะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์เฮไลต์ทำให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์และยังทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าซีไอดีที่ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริงด้วย

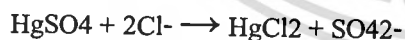
การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์อียอนและซิลเวอร์ซัลเฟตเกิดขึ้นดังสมการ



การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์อียอนและโครเมต เกิดขึ้นดังสมการ



ในกรณีการแทรกสอดโดยเฮไลต์อียอนนี้จะสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารประกอบโลหะที่ใช้ในการป้องกันการรบกวนจากสารประกอบเฮไลต์ คือ เมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate; HgSO_4) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



โดยทั่วไปจะใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต ในปริมาณ 1 กรัม สำหรับตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร กรณีที่ใช้ตัวอย่างน้อยกว่า 50 มิลลิลิตร ก็สามารถใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณที่ลดลงตามส่วนได้ถ้าทราบว่าในตัวอย่างน้ำที่ต้องการวิเคราะห์ค่าซีไอดีมีปริมาณคลอไรด์น้อยกว่า 2000 มิลลิกรัม / ลิตร ทั้งนี้ต้องใช้อัตราส่วนของเมอร์คิวริกซัลเฟต และคลอไรด์ ไม่น้อยกว่า 10:1 ในกรณีที่น้ำตัวอย่างมีปริมาณคลอไรด์มากกว่า 2000 มิลลิกรัม/ลิตร จะต้องเปลี่ยนแปลงวิธีการวิเคราะห์บ้างซึ่งจะได้กล่าวต่อไป [8]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19
ความร่วมมือทางการวิจัยระหว่างภาคการศึกษาและภาคอุตสาหกรรมในประเทศไทย
Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand

วันที่ 26-27 ตุลาคม 2552 ณ เฟลิกซ์ ริเวอร์ แคว รีสอร์ท กาญจนบุรี



ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ได้รับเกียรติให้เป็นเจ้าภาพร่วมกับ

สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

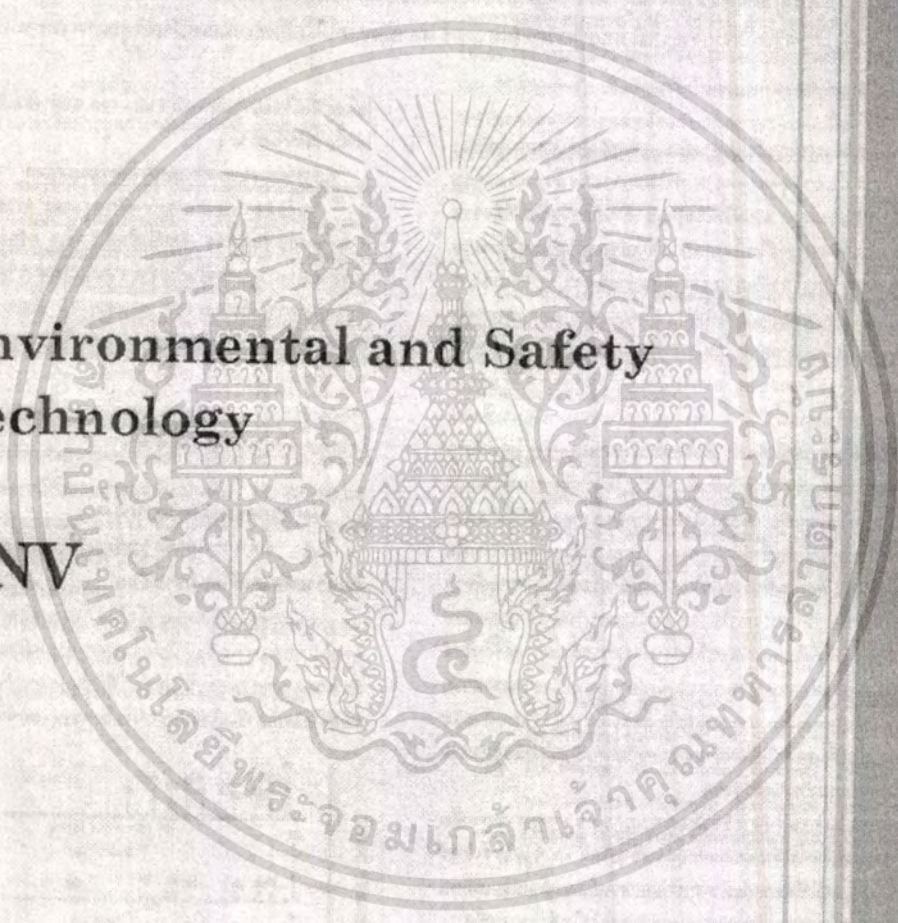
เพื่อจัดการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19 ประจำปี 2552

ระหว่างวันที่ 26-27 ตุลาคม 2552 ณ เฟลิกซ์ ริเวอร์ แคว รีสอร์ท จ.กาญจนบุรี

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Environmental and Safety Technology

ENV



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปทำประโยชน์อื่นใด
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งในกรณีใดๆ

การกำจัดแอนิลีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

Removal of Aniline in Synthetic Wastewater using Catalytic Wet Oxidation

พงษ์เสวีฐ ศรีพรหม¹ พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์¹ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์² สุธาสนิ์ เนรมิตตกพงศ์²

1) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

2) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

บทคัดย่อ

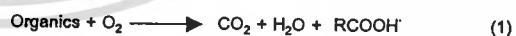
กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกของการกำจัดแอนิลีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยอากาศบนตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ จำนวน 0 - 4 กรัม ซึ่งตัวรองรับ Al_2O_3 เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) และทำการเติมโลหะ Cu ด้วยวิธีแบบเอ็บซุ่ม (impregnation) ผลการทดลองจะแสดงให้เห็นว่าภายใต้ภาวะดังกล่าวประสิทธิภาพการลดซีไอซีโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถลดค่าซีไอซีที่อุณหภูมิ 160, 200 และ 230 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละ 42, 44 และ 48 ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 มีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเป็น 7.78, 8.12 และ 9.19 ต่อโมลลิวินาที ตามลำดับ สำหรับกรณีที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการซีไอซีสามารถลดได้ร้อยละ 67 ซึ่งสูงกว่ากรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเป็น 12.99 ต่อโมลลิวินาที

1.บทนำ

น้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น การสังเคราะห์สีย้อม สารเติมแต่งยาง และสารกำจัดศัตรูพืช รวมถึงอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียม มักมีองค์ประกอบของแอนิลีนอยู่ในปริมาณที่สูง ถ้ามีปริมาณมากจะเกิดอันตรายร้ายแรงต่อ ตา ตับ ไต ระบบหายใจและระบบประสาทส่วนกลาง มีการรายงานค่า สภาวะที่มีอันตรายถึงชีวิตหรือสุขภาพแบบเฉียบพลัน (Immediately Dangerous to life or Health: IDLH) เท่ากับ 100 ppm และ ค่าระดับความเข้มข้นของสารเคมีที่อนุญาตให้มีได้ในบรรยากาศของการทำงานปกติ โดยเฉลี่ยตลอดระยะเวลาการทำงาน 8 ชั่วโมงโดยไม่เกิดอันตรายต่อสุขภาพ (Threshold Limit Value: TLV) เท่ากับ 2 ppm [1] ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างต่ำมาก

เนื่องจากว่าน้ำเสียอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งกระบวนการบำบัดน้ำเสียอุตสาหกรรมประเภทนี้จะมี 3 วิธีการ หลักๆ คือการบำบัดทางชีวภาพ โดยจะใช้บำบัดน้ำเสียจากชุมชน เป็นส่วนมาก ซึ่งวิธีการนี้ราคาจะถูกกว่าวิธีแต่จะใช้เวลานาน

และไม่สามารถบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูงได้ ดังนั้นเมื่อมีกากของเสียที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้ำเสียจะใช้วิธีการเผาของเสียนั้นแต่วิธีการนี้จะใช้ได้กับกากของเสียที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ในน้ำเสียส่วนวิธีสุดท้ายคือการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นวิธีที่สามารถออกซิไดส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถทำให้สารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่เล็กลงเพื่อง่ายต่อการบำบัดทางชีวภาพหรือวิธีอื่น ๆ ได้ ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่มีแอนิลีน นิยมใช้วิธี electrolysis, resin adsorption, photodecomposition, ozone oxidation หรือด้วยวิธีทางชีวภาพ โดยวิธีเหล่านี้ไม่ใช่วิธีทางชีวภาพนี้มีข้อจำกัดคือ บำบัดได้ดีเมื่อน้ำเสียมีความเข้มข้นไม่สูงมาก ส่วนกระบวนการบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพนั้นสามารถใช้ได้ แต่มีข้อจำกัดเรื่องขนาดของถังปฏิกรณ์ที่ใหญ่และต้องใช้เวลาในการบำบัดนาน จึงมีการนำเสนอวิธีการบำบัดแบบใหม่โดยการใช้กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก (Wet Oxidation) ซึ่งเป็นวิธีการที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยอากาศภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Ru/CeO_2 , Rd/CeO_2 , MCM-41 เป็นต้น [2,4-6] พบว่าปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็วและเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็กที่สามารถย่อยสลายต่อด้วยวิธีการอื่นๆ ได้ ซึ่งมีปฏิกิริยาอย่างง่ายดังนี้



เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผู้ศึกษาก่อนหน้านี้มีข้อจำกัดด้านราคาแพง จึงควรศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันและราคาถูกกว่า มีรายงานว่าโลหะ Cu บนตัวรองรับ Al_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีในปฏิกิริยาบำบัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยวิธีออกซิเดชันแบบเปียก [3] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการทดสอบการบำบัดแอนิลีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

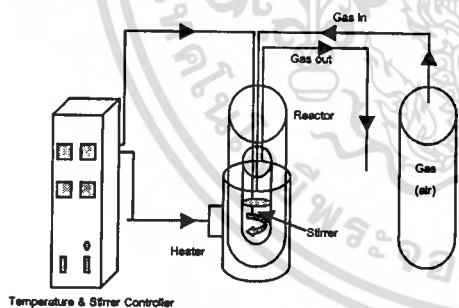
2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับอะลูมินาเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) จากสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรท $Al(NO_3)_3$ นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ และเผาที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ การเติมโลหะ Cu ทำด้วยวิธีเอ็บซุ่ม (Impregnation) สารละลายคอปเปอร์ไนเตรทบนตัวรองรับอะลูมินาเพื่อให้ได้ Cu เข้มข้น 5 %wt ลงบนตัวรองรับอะลูมินา นำไปอบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ แล้วเผาที่อุณหภูมิ $500^\circ C$

2.2 การบำบัดแอนิไลน์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกเป็นการทดลองแบบกะ โดยนำสารละลายแอนิไลน์เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ปริมาณ 300 มิลลิลิตร ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง อัดอากาศให้ความดันในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 10 บาร์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $160^\circ C$ เป็นเวลา 120 นาที ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายครั้งละ 5 มิลลิลิตร ทุก 30 นาที ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิทดลองเป็น 200 และ $230^\circ C$ และทดสอบในกรณีเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3 จำนวน 1 กรัม ที่อุณหภูมิ $160^\circ C$ แล้วดำเนินการตามภาวะข้างต้น เครื่องมือการทดลองแสดงในรูปที่ 1 นำสารละลายที่ได้จากกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกนี้ ทำการวิเคราะห์ค่าซีไอดีเพื่อคำนวณหาประสิทธิภาพการบำบัดแอนิไลน์ในน้ำเสียสังเคราะห์



รูปที่ 1 แผนภาพชุดทดลองกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก

2.3 การวิเคราะห์ค่าซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์

สารละลายตัวอย่างจำนวน 5 มิลลิลิตร เติมสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น H_2SO_4 จำนวน 7 มิลลิลิตร และสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต $K_2Cr_2O_7$ จำนวน 3 มิลลิลิตร ในหลอดย่อยสลาย เขย่าให้สารละลาย นำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นไทเทรตกับสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate, FAS) โดยหยดสารละลาย

เฟอร์รัสอินดิเคเตอร์ จำนวน 2-3 หยด จากนั้นให้สารละลายเปลี่ยนแปลงเป็นสีน้ำตาลแดง คำนวณหาปริมาณซีไอดี ดังสมการนี้

$$COD = \frac{(a - b) \times N \times 8000}{sample} \quad (2)$$

โดย a คือ ปริมาณของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)$ ที่ใช้ไทเทรต Blank

b คือ ปริมาณของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)$ ที่ใช้ไทเทรตน้ำตัวอย่าง

N คือ ความเข้มข้นในหน่วยนอร์มัลลิตี Normality ของเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2)$ ที่ใช้

2.4 การวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่ละลายจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง Cu ที่ละลายในน้ำเสียสังเคราะห์ตัวอย่างหลังจากผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำน้ำเสียตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิลิตร วิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์บชัน สเปกโทรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

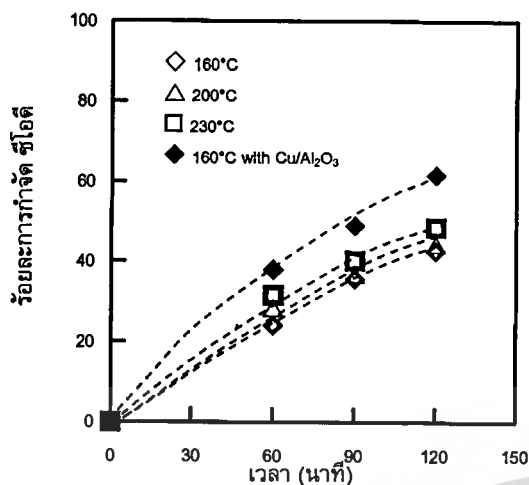
3. ผลการวิจัย

3.1 ผลของอุณหภูมิและการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3 ต่อการลดค่าซีไอดีของน้ำเสียสังเคราะห์

ค่าซีไอดีจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของคาร์บอนไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์และไนโตรเจน และต้องการออกซิเจนเพื่อใช้ในการออกซิไดส์ สารประกอบอินทรีย์ให้กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและ องค์ประกอบอินทรีย์ที่ไม่เลกุลเล็กลง ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นเช่นเดียวกับการเกิดออกซิเดชันแบบเปียก ดังนั้นแอนิไลน์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น C_6H_7N เมื่ออยู่ในน้ำเสียจึงสามารถใช้วัดปริมาณซีไอดีที่ลดลงแทนปริมาณแอนิไลน์ที่ถูกกำจัดได้ จากรูปที่ 2 แสดงถึงค่าการลดลงของซีไอดีในน้ำเสียสังเคราะห์โดยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียก ซึ่งทำการทดลองที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันดังนี้ 160, 200 และ $230^\circ C$ พบว่าค่าซีไอดีลดลงร้อยละ 42 44 และ 48 ตามลำดับแต่พบว่าเมื่อใช้ Cu/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ $160^\circ C$ ซึ่งเลือกเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ เนื่องจากว่าในภาวะอื่นขณะไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการลดซีไอดีไม่แตกต่างกันมากนักจึงเลือกที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าเพื่อลดต้นทุนในการบำบัดด้วยกระบวนการนี้ พบว่าสามารถลดค่าซีไอดีได้ร้อยละ 62 เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองกับกรณีไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถลดค่าซีไอดีได้ดีกว่าโดยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการลดค่าซีไอดีได้ถึงร้อยละ 20 เมื่อเทียบกับการกำจัดที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2 ร้อยละการกำจัดซีโอดีต่อเวลาที่ความดันเริ่มต้น 10 บาร์ (ความดันย่อยออกซิเจน 2 บาร์)

3.2 ผลของการละลายของโลหะจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

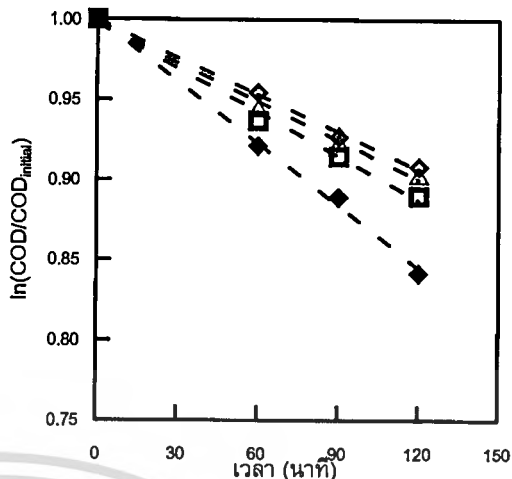
จากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ จำนวน 1 กรัม ในน้ำเสียสังเคราะห์ตัวอย่างปริมาณ 300 มิลลิลิตร จะมีปริมาณความเข้มข้นของทองแดง 3.33 ppm เมื่อผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกแล้ว ทำการวิเคราะห์ด้วย AAS พบว่า ปริมาณทองแดงที่ละลายในสารละลายตัวอย่างมี 0.77 ppm ซึ่งจะเห็นได้ว่าทองแดงที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายในน้ำเสียตัวอย่างระหว่างเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร้อยละ 20 แต่การละลายของทองแดงจะไม่มีผลต่อการลดลงของค่าซีโอดี เนื่องจากว่าทองแดงไม่ใช่สารประกอบอินทรีย์ที่จะสามารถออกซิไดส์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้

3.3 ผลทางจลนศาสตร์ของการลดค่าซีโอดีของกำจัดแอมโมเนีย

กระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกคาดว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่งซึ่งสามารถหาได้ดังสมการ

$$\frac{dC_{COD}}{dt} = -kC_{COD} \quad (3)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 2 เพื่อหาอันดับของการเกิดปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังแสดงในรูปที่ 3 มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง มีค่า Correlation Coefficient (R^2) มากกว่า 0.99 สำหรับทุกกลุ่มข้อมูล ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่หาได้จากความชันกราฟ พบว่าเป็น 7.78, 8.12, 9.19 และ 12.99 มิลลิวินาที⁻¹ สำหรับการทดลองที่ 160, 200 และ 230°C ตามลำดับ ในกรณีที่เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเป็น 12.99 มิลลิวินาที⁻¹ ซึ่งสูงกว่ากรณีทำการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 160°C ถึงร้อยละ 67



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ของ $\ln(\text{COD}/\text{COD}_{\text{initial}})$ กับเวลา

4. สรุปผลการวิจัย

การกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกนั้น พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะสามารถเพิ่มอัตราการกำจัดแอมโมเนียได้เพียงเล็กน้อย แต่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ จะสามารถช่วยกำจัดแอมโมเนียได้เพิ่มมากขึ้น โดยพบว่าอัตราการลดลงของแอมโมเนียเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Richard P. Pohanish, Stanley A. Greene. *Hazardous chemical safety guide for the plastic industry*. New York: Mc Graw Hill, 2000
- [2] C. Milone, M. Fazio, A. Piston, S. Galvagno, *Catalytic wet air oxidation of p-coumaric acid on CeO₂ platinum and gold supported on CeO₂ catalysis*, Applied Catalysis B: Environmental 68(2006) 28-37.
- [3] Kaewpuang-ngam S, Inazu K, Aika KI, *Selective wet air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over co-precipitated transition metal-aluminium catalysts*, Research on Chemical Intermediates, 28 (2002) 471 – 477.
- [4] L. Oliviero, H. Wahyu, J. Barbier Jr, D Duprez, J.W. Ponton, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Experimental and predictive approach for determining wet air oxidation reaction pathways in synthetic wastewater*, IChem 81(2003) 384-392.

- [5] H.T.Gomes, P.V.Samant, Ph.Serp, Ph.Kalck, J.L.Figueiredo, J.L.Feria, Carbon nanotube and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalyst for environmental applications, *Applied Catalysis B:Environmental* 54(2004) 175-182
- [6] J.Garcia, H.T.Gomes, P.Serp, P.Klack, J.L.Figueirido, J.L.Feria, Carbon nanotube support ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation, *Carbon* 44(2006) 2384-2391.
- [7] H.T.Gomes, P.Selvam, S.E.Dapurkar, J.L.Figueiredo, J.L.Feria, Transition metal (Cu, Cr and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline, *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005) 287-294.
- [8] J.Garcia, H.T.Gomes, P.Serp, P.Klack, J.L.Figueirido, J.L.Feria, Platinum catalysts support on MWNT for catalytic wet air oxidation of nitrogen containing compound, *Cat. Today* 102(2005) 101-109
- [9] H.T.Gome, J.L.Figueirido, J.L.Feria, P.Serp, P.Klack, Carbon-support iridium catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acid: kinetics and mechanistic interpretation, *J.Mol. Cat. A: Chem.* 182(2002) 47-60.
- [10] Li Wang, Suzelle Barrington, Jin-Woo kim, Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater, *Journal of Environmental Manaement* 83(2007) 191-197.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ – นามสกุล	นายพงษ์เสรีฐ ศรีพรหม
วัน เดือน ปีเกิด	17 กุมภาพันธ์ 2526
ที่อยู่	174 ถนนชัยพฤกษ์ หมู่ที่ 2 ตำบลนาคำ อำเภอศรีเมืองใหม่ จังหวัด อุบลราชธานี 34250 โทร.084-9703987
ประวัติการศึกษา	2549 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	“การกำจัดแอนิโธนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเคชันแบบเปียก ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19. 2552



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้