



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต(เทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม)

ปริญญา

เทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม

เทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการฟenton-ไลค์
ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

Remediation of Petroleum Hydrocarbon-contaminated Soil by Fenton-like Oxidation
and Persulfate Oxidation

นามผู้วิจัย นายฉัตรณรงค์ พงษ์เจริญ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ศุภวิทย์สถาปนจารุ, Ph.D.)

รักษาราชการแทน
หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์จักรกฤษณ์ มหัจฉริยวงศ์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิขสิขจิ มทววิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดย
กระบวนการฟenton-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

Remediation of Petroleum Hydrocarbon-contaminated Soil by
Fenton-like Oxidation and Persulfate Oxidation

โดย

นายฉัตรณรงค์ พงษ์เจริญ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม)

พ.ศ. 2555

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ฉัตรณรงค์ พงษ์เจริญ 2555: การฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดย
กระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน ปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม) สาขาวิชาเทคโนโลยีและ
การจัดการสิ่งแวดล้อม ภาควิชาเทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม อาจารย์ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ศุภวิทย์ สถาปนจารุ, Ph.D. 68 หน้า

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน
และเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันในการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด (Total
petroleum hydrocarbon, TPH) ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการฟื้นฟูดิน
ปนเปื้อนด้วยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันคือ ที่อัตราความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์
ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 200:1 และมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4.0
โดยให้ประสิทธิภาพในการกำจัดปริมาณ TPH ในดินปนเปื้อนที่มีความเข้มข้น 70 ± 7 กรัมต่อ
กิโลกรัมได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับการฟื้นฟูดินปนเปื้อน TPH
ที่มีความเข้มข้นเดียวกัน กระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน ผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของ
สารเปอร์ซัลเฟตที่เหมาะสมที่สุดมีค่าเท่ากับ ร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล ให้ประสิทธิภาพในการ
กำจัดปริมาณ TPH ในดินปนเปื้อนได้ประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 24 ชั่วโมง โดยค่า
ความเป็นกรด-ด่างในช่วงที่มีค่าเท่ากับ 3 – 10 นั้นให้ค่าประสิทธิภาพในการฟื้นฟูไม่แตกต่างกัน
อย่างมีนัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ($p < 0.05$)

ลายมือชื่อนิติ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Chatnarong Pongcharoen 2012: Remediation of Petroleum Hydrocarbon-contaminated Soil by Fenton-like Oxidation and Persulfate Oxidation. Master of Science (Environmental Technology and Management), Major Field: Environmental Technology and Management, Department of Environmental Technology and Management. Thesis Advisor: Associate Professor Tunlawit Satapanajaru, Ph.D. 68 pages.

This research objective was to study the effectiveness of the optimal treatment condition of Fenton-like oxidation process and Persulfate oxidation process to removal contaminant in petroleum contaminated soil. The result of Fenton-like oxidation process demonstrated that the optimum condition was that molar ratio of hydrogen peroxide to ferric ion ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{3+}$) was 200:1, the pH was 4.0. The effective of removal petroleum hydrocarbon was higher than 90% within 24 hours. The result of persulfate oxidation process demonstrated that the optimum concentration of persulfate was 30 % (w/w). Approximately 50 % of petroleum hydrocarbon removal was observed within 24 hours. The result of effect of pH condition on contaminant removal indicated that the difference pH condition which were ranged from 3 to 10 are not significantly difference at the 95% confidence level ($p < 0.05$)

Student's signature

Thesis Advisor's signature

/ /

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ตุลวิทย์ สถาปนจารุ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในเรื่องการเรียน การค้นคว้าวิจัย และคำแนะนำในด้านต่างๆ ที่เกี่ยวกับงานวิจัย ตลอดจนตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอพระคุณอาจารย์ภาควิชาเทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อมสิ่งแวดล้อมทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อมทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่างๆ

ขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุนทุนการนำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่าในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ปี 2555

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อกล้าณรงค์ พงษ์เจริญ คุณแม่ศศิพัชร พงษ์เจริญ พล.ต.อ.ดร.พงศพัศ พงษ์เจริญที่สนับสนุนในเรื่องการเรียน และขอบคุณพี่น้องร่วมถึงเพื่อนทุกๆ คน ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ชี้แนะและสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงได้

ฉัตรณรงค์ พงษ์เจริญ
ตุลาคม 2555

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	25
อุปกรณ์	25
วิธีการ	26
ผลและวิจารณ์	38
สรุปและข้อเสนอแนะ	52
สรุป	52
ข้อเสนอแนะ	53
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	54
ภาคผนวก	60
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	68

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดิบ	7
2 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ	8
3 ค่าศักย์มาตรฐานออกซิเดชัน-รีดักชัน (Standard Oxidation-Reduction Potential : E°) ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน	19
4 ค่าพลังงานรีแอคทีฟออกซิเดชัน	19
5 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของดินปนเปื้อนสังเคราะห์	39
6 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อการกำจัดปริมาณสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน	42
7 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อการกำจัดปริมาณสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินในกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน	49
ตารางผนวกที่	
1 ประเมินค่าการวิเคราะห์ของดิน	62

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 ตัวอย่างสารประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนบางชนิด	6
2 การเคลื่อนตัวของน้ำมันในดินที่มีลักษณะพรุนจากแหล่งกำเนิดที่มีการรั่วไหล	9
3 รูปแบบของน้ำมันที่ซึมลงในดินที่มีช่องว่างในดิน (soil permeability) แตกต่างกัน	10
4 ไคอะแกรมสามเหลี่ยมแฉงประเภทเนื้อดิน (soil texture triangle) ตามสัดส่วนโดยมวลของทราย ทรายแป้ง และดินเหนียว	13
5 แผนผังการทดลองการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน	27
6 แผนผังการทดลองอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสมในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน	29
7 แผนผังการทดลองสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน	31
8 แผนผังการทดลองระยะเวลาที่เหมาะสมในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน	33
9 แผนผังการทดลองความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่เหมาะสมในกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน	35
10 แผนผังการทดลองสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน	37
11 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟตที่แตกต่างกัน	41
12 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่อัตราส่วนเท่ากับ 50:1)	42

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
13 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริซัลเฟตที่อัตราที่มีค่าเท่ากับ 200:1)	43
14 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริซัลเฟตที่อัตราที่มีค่าเท่ากับ 400:1)	44
15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์รีดอกซ์ต่อค่าความเป็นกรด-ด่างของเหล็ก (Fe)	45
16 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริซัลเฟตเท่ากับ 200:1 และค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4)	46
17 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินที่ความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่มีค่าแตกต่างกัน (อัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์ริสไอออนมีค่าเท่ากับ 10:1)	48
18 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน (ค่าความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตเท่ากับร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวลและอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์ริสไอออนมีค่าเท่ากับ 10:1)	50
ภาพผนวกที่	
1 ไคอะแกรมสามเหลี่ยมพิจารณาประเภทของเนื้อดิน	67

**การฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดย
กระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน**

**Remediation of Petroleum Hydrocarbon-contaminated Soil by
Fenton-like Oxidation and Persulfate Oxidation**

คำนำ

การปนเปื้อนของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนลงสู่ดินนั้นเป็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่มีความสำคัญ ในปัจจุบันทั่วโลกได้สังเกตเห็นและตระหนักถึงอย่างมากในช่วงระยะเวลาสิบปีที่ผ่านมา ซึ่งปัญหาการปนเปื้อนของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ถึงแม้ว่าปิโตรเลียมจะเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานที่สำคัญในการพัฒนาเศรษฐกิจและสังคม แต่ก็สามารถเกิดการปนเปื้อนของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในสิ่งแวดล้อมได้ จากการใช้ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมในการเกษตรและอุตสาหกรรม หรือจากกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ หรือเกิดจากการรั่วไหลจากการขนส่ง อุบัติเหตุทางรถยนต์ การรั่วไหลจากถังกักเก็บบนดินหรือใต้ดิน จากการรั่วไหลของสารจากโรงงาน หรือจากการขุดเจาะน้ำมัน ซึ่งเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนลงสู่ทำให้เกิดความเป็นพิษต่อการเจริญเติบโตและพัฒนาของพืชและสัตว์ รวมไปถึงสุขภาพของมนุษย์ด้วย (Zhou *et al.*, 2005) กระบวนการฟื้นฟูที่มีการนำมาใช้ในการจัดการกับปัญหาดินที่มีการปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนมีทั้งวิธีทางกายภาพ ทางเคมีทางชีวภาพ หรือแบบผสมผสานกันมากกว่าหนึ่งวิธี เช่น กระบวนการฟื้นฟูทางกายภาพเคมี (physiochemical process) และวิธีบำบัดทางชีวภาพ (Gan *et al.*, 2009)

กระบวนการออกซิเดชันทางเคมีเป็นหนึ่งในเทคโนโลยีที่นำมาใช้ฟื้นฟูพื้นที่ปนเปื้อน โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือ กำจัดความเป็นพิษด้วยการใช้สารออกซิไดซ์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมี คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (LaGrega *et al.*, 2001) ซึ่งวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูง สามารถทำลายหรือกำจัดสารปนเปื้อนจำพวกสารอินทรีย์ได้หลายชนิด เช่น สารอินทรีย์ที่ระเหยได้ (volatile organic carbon, VOC) สารฟีนอล เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อีกด้วย เช่น สารไซยาไนด์ สารซัลไฟด์ เป็นต้น สารเคมีที่นิยมใช้เป็นสารออกซิไดซ์ได้แก่ โอโซน (O_3) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

(H_2O_2) และ โซเดียมเปอร์ซัลเฟต ($Na_2S_2O_8$) ฯลฯ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในจัดการแก้ไขปัญหการปนเปื้อนของน้ำมันที่ลงสู่สิ่งแวดล้อมได้ (เกรียงศักดิ์, 2546; Suthesan, 2002; Yap *et al.*, 2011)

อย่างไรก็ตามวิธีการออกซิเดชันเคมียังมีข้อจำกัด คือ การทำปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถเกิดได้ในหลายปัจจัย เช่น สภาพการบำบัดไม่เหมาะสม ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ไม่เพียงพอ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอ เป็นต้น (Boulding, 1996) ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งเน้นไปที่การศึกษาเกี่ยวกับประสิทธิภาพและสภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูดินปนเปื้อนปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด (total petroleum hydrocarbon, TPH) ด้วยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี ได้แก่ กระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาประสิทธิภาพในการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน
2. ศึกษาประสิทธิภาพในฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน



การตรวจเอกสาร

1. น้ำมันดิบ

น้ำมันปิโตรเลียมดิบหรือที่เรียกว่า น้ำมันดิบเป็นสารผสมที่สลับซับซ้อนองค์ประกอบส่วนใหญ่ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอนประเภทต่าง ๆ ตั้งแต่โมเลกุลเล็กที่สุดจนถึงพวกโมเลกุลใหญ่นอกจากนี้ก็มีสารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบอีกหลายชนิด น้ำมันดิบอาจมีแก๊สละลายอยู่ และอาจมีสารประกอบของโลหะบางชนิดเจือปนอยู่ด้วย น้ำมันดิบจะมีลักษณะและคุณสมบัติแตกต่างกันออกไป ทั้งนี้ เพราะสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนประเภทต่าง ๆ ที่มีอยู่จะมีสัดส่วนต่างกันออกไปโดยขึ้นอยู่กับแหล่งที่มา (ปราโมทย์ และ นุรักษ์, 2543)

1.1 ลักษณะและองค์ประกอบของน้ำมันดิบ

น้ำมันดิบเป็นสารผสมที่ซับซ้อน ประกอบด้วยสารเคมีจำนวนมากซึ่งส่วนใหญ่รู้จักกันในชื่อว่า “ไฮโดรคาร์บอน” องค์ประกอบของน้ำมันดิบแบ่งเป็นสองประเภทใหญ่ ๆ คือ

1.1.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ได้แก่สารที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด คือ คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับคาร์บอนอะตอมอื่นเกิดเป็นโครงสร้างต่าง ๆ (กฤติยาพร, 2538)

1) อัลเคน หรือ พาราฟิน (alkane or paraffin) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวสารกลุ่มนี้ได้แก่พวก นอร์มัลอัลเคน (n-alkane) มีสูตรทั่วไปคือ C_nH_{2n+2} น้ำมันดิบที่มีสารประกอบกลุ่มนี้มักจะเรียกว่า paraffin-based crude oil

2) ไซโคลอัลเคน หรือ แนพทีน (cyclo-alkane or naphthene) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว มีสูตรทั่วไปคือ C_nH_{2n} เรียกว่าอะลิไซคลิกไฮโดรคาร์บอน (alicyclic hydrocarbon) น้ำมันดิบที่มีสารประกอบกลุ่มนี้มักเรียกว่า naphthene-based crude oil

3) อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbons) เป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated hydrocarbons) ในโมเลกุลประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน (benzene ring) สารในกลุ่มนี้ชนิดที่มีโครงสร้างง่ายที่สุดคือเบนซีน นอกจากนี้ก็เป็นพวกสารประกอบ polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) ซึ่งโมเลกุลประกอบด้วยวงแหวนเบนซีนตั้งแต่ 2 วงขึ้นไป

1.1.2 สารประกอบอื่นที่ไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน

1) สารประกอบซัลเฟอร์ เมื่ออยู่ในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากและสลายตัวเมื่อถูกความร้อน ให้แก๊สไข่เน่า และสารอินทรีย์ซัลเฟอร์ (organic sulfur compounds) อื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า

2) สารประกอบออกซิเจน สามารถเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะคือ เป็นกรดอินทรีย์ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic) เป็นฟีนอล (phenol) หรือตระกูลเดียวกัน หรือเป็นสารอื่นที่ไม่เป็นกรด เช่น เอสเทอร์ (ester) และ เอไมด์ (amide) เป็นต้น

3) สารประกอบไนโตรเจน น้ำมันดิบบางประเภทมีสารประกอบไนโตรเจนอยู่ด้วยในรูปแร่ที่เป็นค่า (nitrogen base) และสารที่เป็นกลาง (neutral compounds)

4) สารประกอบอนินทรีย์ ในน้ำมันดิบมักมีสารประกอบอนินทรีย์อยู่สองชนิด คือ น้ำ และเกลือ น้ำมันดิบจะมีน้ำอยู่ด้วยเสมอ เนื่องจากเป็นไปตามสภาพธรณีวิทยาของแหล่งน้ำมันซึ่งจะมีน้ำใต้ดินอยู่ใกล้ ๆ

5) สารประกอบอินทรีย์ที่มีโลหะ โลหะพวกวานาเดียมและนิกเกิลมีอยู่ในน้ำมันดิบในปริมาณเล็กน้อย โดยประกอบตัวเป็นสารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบที่ซับซ้อน

ลักษณะตัวอย่างของสารประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนบางชนิดแสดงดังภาพที่ 1



(A) normal-alkane

(C) aromatic hydrocarbon

(E) pyrene

(B) cycloalkane

(D) condensed aromatic hydrocarbon

ภาพที่ 1 ตัวอย่างสารประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนบางชนิด

ที่มา: Bartha (1986)

1.2 คุณสมบัติของน้ำมันและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ

น้ำมันดิบ (crude oil) เมื่อผ่านขบวนการกลั่นน้ำมันแล้วจะได้น้ำมันหลายชนิดซึ่งแต่ละชนิดสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นในเชิงพาณิชย์หลายด้าน เช่น การเกษตรกรรม อุตสาหกรรม คมนาคมขนส่ง หรือแม้กระทั่งใช้ประโยชน์ในการดำเนินชีวิตประจำวัน เช่น ใช้ในการให้แสงสว่างและความร้อน เป็นต้น กรณีที่เกิดน้ำมันรั่วไหลลงสู่สภาพแวดล้อม ทั้งบนบกหรือในน้ำ ลักษณะและความรุนแรงของผลกระทบย่อมมีความแตกต่างกัน ดังนั้นในการควบคุมหรือกำจัดน้ำมันที่รั่วไหลสู่สภาพแวดล้อม จำเป็นอย่างยิ่งที่ควรจะต้องทราบถึงคุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดในเบื้องต้นเสียก่อน ทั้งนี้เพื่อที่จะนำมาประกอบการพิจารณาและประยุกต์วิธีการที่เหมาะสมในการกำจัดมลพิษดังกล่าวได้อย่างถูกต้องและถูกวิธี

1.2.1 น้ำมันดิบ (crude oil) เนื่องจากน้ำมันดิบที่มีอยู่ตามพื้นที่ส่วนต่าง ๆ ของโลกนั้น เกิดขึ้นมาจากแหล่งวัตถุดิบต้นกำเนิดและสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกันทำให้น้ำมันดิบที่เกิดขึ้นในแต่ละพื้นที่มีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน แบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ เช่น Libyan crude oil, Kuwait crude oil, Saudi Arabian crude oil, Venezuelan crude oil หรือ Texas crude oil เป็นต้น (ชรัตน์, 2533) อย่างไรก็ตาม น้ำมันดิบโดยทั่วไปจะมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดิบ

คุณสมบัติ	ค่าต่างๆ ของคุณสมบัติ
Specific gravity 15/15 (qC)	0.80-0.998
Initial boiling point (qC)	30-125
Kinetic Viscosity cS, 100 (qF)	4-25
Pour poin (qC)	-35-7
Sulphur (%wt)	0.08-5.00
Wax (%wt)	5-12
Asphaltense (%wt)	0.05-3.00
Flashpoint	ccvariable and can be varied

ที่มา: ชรัตน์ (2533)

1.2.2 ผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม (petroleum products) แบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 4 ประเภทคือ ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง น้ำมันหล่อลื่นและจาระบี ยางมะตอยและขี้ผึ้ง และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ เช่น ตัวทำละลายและสารเคมี อย่างไรก็ตามประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์ของน้ำมันที่ผลิตได้ ถูกนำมาทำผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ เพื่อนำมาเผาไหม้ให้เกิดพลังงานขับเคลื่อนเครื่องยนต์ และให้ความร้อนสำหรับกิจกรรมในโรงงานหรือครัวเรือน เชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่สำคัญประกอบด้วย แก๊สและแก๊สเหลว (liquid Petroleum) น้ำมันเบนซิน (gasoline) น้ำมันดีเซล (gas oil) น้ำมันก๊าด (kerosine) น้ำมันเครื่องบินเจ็ท (atur) น้ำมันเตา (fuel oil) (ปราโมทย์ และ นุรักษ์, 2543) คุณสมบัติโดยทั่วไปของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ตามมาตรฐานสากลที่ใช้กันอยู่แพร่หลายในต่างประเทศ แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

Type of Petroleum	Specific gravity	Boiling rank	Flashpoint (qC)	Kinetic Viscosity CS, 100 qF
Gasolines	0.68-0.77	30-200	-40	
Kerosine	0.78	160-285	55	1.48
Gas Oil	0.84	180-360	77	3.30
Fuel Oil	0.925-0.965	-	> 90	49.862

ที่มา : ทรัพย์สิน (2533)

1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่กระจายของน้ำมัน

1.3.1 ประเภทของการรั่วไหล (type of spill) ดูจากลักษณะการรั่วไหลว่าเกิดการรั่วไหลทันทีและในระยะเวลาสั้น หรือรั่วไหลอย่างต่อเนื่อง ซึ่งหากเกิดในกรณีหลัง โอกาสที่พื้นที่แพร่กระจายจะมากกว่ากรณีแรก

1.3.2 ประเภทของน้ำมัน (type of oil) น้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันเมื่อรั่วไหลในปริมาณที่เท่ากัน ขนาดพื้นที่ที่แพร่กระจายจะไม่เท่ากัน เพราะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะด้านความหนืด (kinematic viscosity) น้ำมันที่มีความหนืดสูงกว่าจะมีแรงต่อต้านการไหลสูงกว่าน้ำมันที่มีความหนืดต่ำกว่า

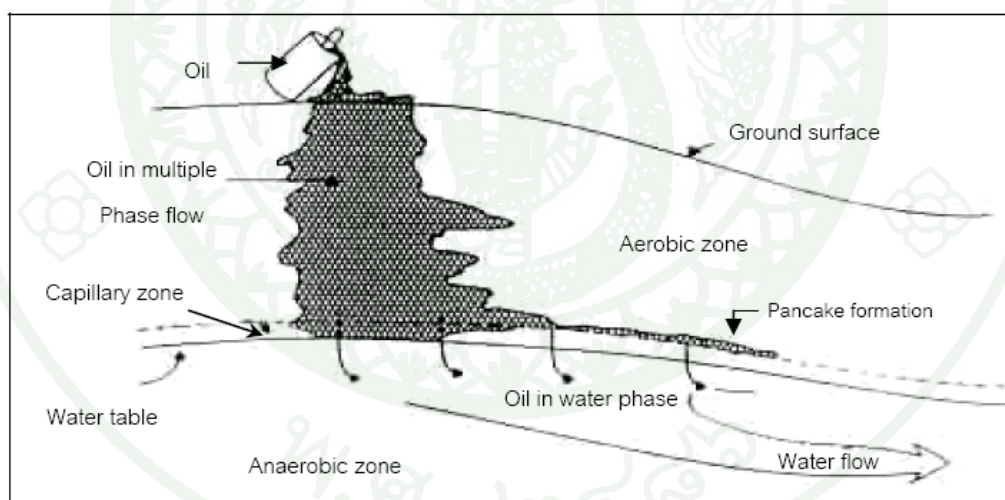
1.3.3 สถานที่ (location) ลักษณะของพื้นที่มีอิทธิพลที่สำคัญต่อการแพร่กระจายของน้ำมันเป็นอย่างมาก โดยพื้นที่ที่มีความลาดชันจะมีผลทำให้ น้ำมันแพร่กระจายได้รวดเร็วกว่าพื้นที่ที่เป็นที่ราบหรือน้ำมันที่รั่วไหลลงสู่แม่น้ำจะมีพื้นที่แพร่กระจายตามรูปแบบของลำน้ำ ต่างจากน้ำมันที่รั่วไหลในทะเลรูปแบบการแพร่กระจายจะไม่แน่นอนขึ้นกับปัจจัยด้านสภาพแวดล้อม

1.3.4 ระยะเวลาที่เกิด (time of occurrence) ระยะเวลาที่เกิดการรั่วไหลจะเป็นดัชนี ช่วยทำให้การคาดการณ์เป็นไปอย่างถูกต้องและแม่นยำมากยิ่งขึ้น หากตัดปัจจัยด้านอื่นออกหมดอาจกล่าวได้ว่าพื้นที่แพร่กระจายของน้ำมันจะแปรผันตามระยะเวลาที่เกิดการรั่วไหลนั่นเอง

1.3.5 สภาพแวดล้อม (environmental condition) เงื่อนไขสภาพอากาศ ลักษณะอุทกวิทยา สมุทรศาสตร์ เป็นข้อมูลในลักษณะที่เคลื่อนไหวตลอดเวลา มีอิทธิพลอย่างมากต่อทิศทางและการเคลื่อนตัวของมวลน้ำมันในน้ำ และกรณีที่น้ำมันรั่วไหลลงสู่พื้นดินก็จำเป็นต้องทราบถึงลักษณะและคุณสมบัติทางกายภาพของดินด้วย ทั้งนี้เพื่อที่จะสามารถคาดการณ์การแทรกซึมของน้ำมันลงสู่ดินว่าจะมีทิศทางแพร่กระจาย

1.4 การเคลื่อนตัวของน้ำมันในดิน

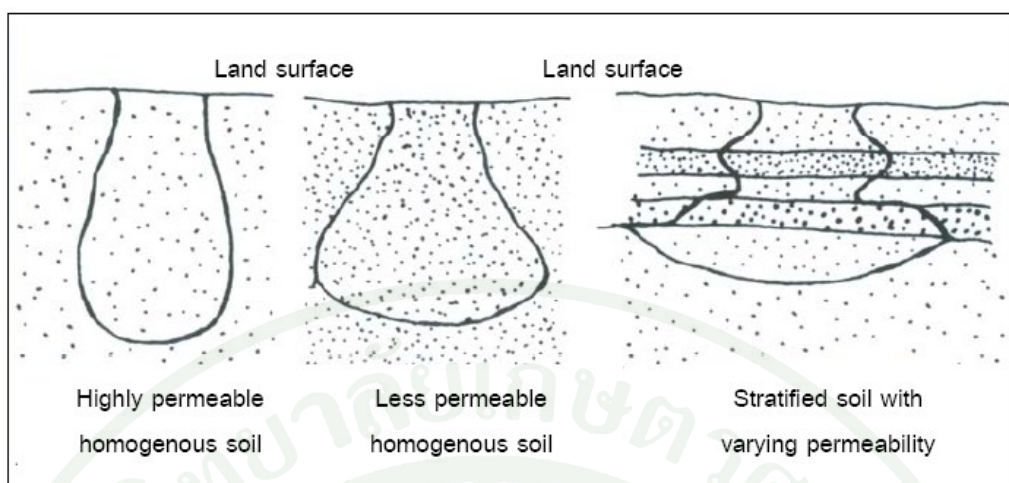
เมื่อน้ำมันเกิดการรั่วไหลลงบนพื้นดิน น้ำมันบางส่วนจะซึม (percolation) ลงตามช่องว่างของดิน (permeable soil) ไปตามแนวตั้งด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก (gravity force) และบางส่วนจะซึมออกด้านข้างของชั้นดิน ตามช่องว่างหรือรอยแยก (fissure) ของเนื้อดิน มักจะเกิดขึ้นตอนนี้น้ำกับเนื้อดินที่มีหินคลุกอยู่มากหรือชั้นหิน แต่ในบางกรณีรอยแยกของเนื้อดินกลับทำหน้าที่เป็นตัวกักกัน (fissure wall) การซึมด้านข้างของน้ำมันได้เหมือนกัน (ชรัตน์, 2533) แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 การเคลื่อนตัวของน้ำมันในดินที่มีลักษณะพรุนจากแหล่งกำเนิดที่มีการรั่วไหล

ที่มา: Bossert and Bartha (1984)

ขนาดและรูปแบบของน้ำมันเมื่อซึมลงในดิน ขึ้นกับลักษณะทางกายภาพของดิน โดยดินที่มีช่องว่างในดินสูง น้ำมันที่ซึมผ่านลงในดินจะมีรูปแบบคล้ายทรงกระบอก ส่วนดินที่มีช่องว่างในดินน้อยจะมีรูปแบบการซึมคล้ายรูปทรงกรวย แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 รูปแบบของน้ำที่ซึมลงในดินที่มีช่องว่างในดิน (soil permeability) แตกต่างกัน

ที่มา: ชรัตัน (2533)

อัตราการแทรกซึมของน้ำ (rate of penetration) ในดินจะมีค่าสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของน้ำและคุณสมบัติทางกายภาพของดินนั้น ๆ ตัวอย่างเช่น ดินที่มีกรวดหรือทรายหยาบมาก น้ำสามารถแทรกซึมผ่านได้ในอัตราสูงกว่าดินที่มีอนุภาคดินเหนียวสูง เป็นต้น นอกจากนี้ อัตราการแทรกซึมรวมทั้งขบวนการแทรกซึมของน้ำจะสิ้นสุดก็ต่อเมื่อ

- 1) ชั้นดินเต็มไปด้วยน้ำ ไม่สามารถระบายออกสู่ชั้นดินบริเวณใกล้เคียงได้
- 2) น้ำแทรกซึมถึงชั้นน้ำใต้ดิน
- 3) เกิดการอิ่มตัวด้วยน้ำ (residual saturation) ในอนุภาคดิน

2. ดิน

ดินเป็นทรัพยากรธรรมชาติ เกิดขึ้นจากผลของการแปรสภาพหรือผุพังของหินและแร่ กับอินทรีย์วัตถุผสมคลุกเคล้ากัน เกิดขึ้นเป็นชั้นบาง ๆ ห่อหุ้มผิวโลก (ศุภมาส, 2539) นิยามของดินสามารถให้ได้หลากหลาย โดยขึ้นอยู่กับความสนใจของผู้ให้คำนิยาม เช่น ในด้านการเกษตรดินอาจหมายถึงตัวกลางหรือที่ยึดเหนี่ยวของรากพืชเพื่อให้พืชเจริญเติบโตได้ ในด้านวิศวกรรมดินอาจหมายถึงที่รองรับอาคารหรือสิ่งปลูกสร้าง (ภัทรา, 2552)

2.1 องค์ประกอบของดิน

2.1.1 ส่วนที่เป็นอนินทรีย์ (inorganic matter) เกิดจากการแตกหรือสลายตัวของหินและแร่ ด้วยกระบวนการผุพังและสลายตัวทางกายภาพและเคมี ประกอบด้วยอนุภาคดินหลักๆ คือ ทราย (sand) ทรายแป้ง (silt) และดินเหนียว (clay) มีหน้าที่สำคัญในการเป็นแหล่งกำเนิดของธาตุอาหารพืช และจุลินทรีย์ดิน กำหนดเนื้อดิน (soil texture) และบทบาทอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับแร่ดินเหนียว

2.1.2 ส่วนที่เป็นอินทรีย์ (organic matter) เกิดจากการย่อยสลายของเศษซากพืชและสัตว์ โดยมีหน้าที่สำคัญในการเป็นแหล่งธาตุอาหาร แหล่งคาร์บอนของพืชและจุลินทรีย์ดิน และช่วยในการเกิดโครงสร้างของดิน (soil structure)

2.1.3 น้ำในดิน (soil water) อาจแทรกตัวอยู่ใน โพรงดินหรือช่องว่างระหว่างเม็ดดินและอนุภาคดิน โดยมีหน้าที่ในการเป็นแหล่งน้ำให้แก่พืชและสิ่งมีชีวิตในดิน อีกทั้งช่วยในการละลาย การเคลื่อนที่ และดูดซับสารต่าง ๆ ในดิน เช่น ธาตุอาหาร

2.1.4 อากาศในดิน (soil air) มักพบเช่นเดียวกับน้ำ คือ อยู่ระหว่างโพรงหรือช่องว่างในดิน โดยหากน้ำระเหยออก อากาศจะเข้าแทนที่ หรือถ้าหากน้ำมีปริมาณมากจะเข้าแทนที่อากาศในดินได้เช่นกัน หน้าที่ของอากาศในดิน คือ เป็นแหล่งออกซิเจนให้แก่พืชและจุลินทรีย์ดิน หรือในบางครั้งเป็นแหล่งคาร์บอน (จากคาร์บอนไดออกไซด์) อีกทั้งไนโตรเจนในอากาศยังเป็นแหล่งไนโตรเจนแก่ดินที่สำคัญด้วย

2.2 คุณสมบัติของดิน

2.2.1 คุณสมบัติด้านฟิสิกส์

เนื้อดิน (Soil Texture) หมายถึง สัดส่วนสัมพัทธ์ของอนุภาคในกลุ่มขนาดของทราย (sand) ทรายแป้ง (silt) และดินเหนียว (clay) ซึ่งเนื้อดินจะเป็นประเภทใดขึ้นอยู่กับสมบัติเด่นของกลุ่มขนาดหลักในดินชนิดนั้น ในสภาพดินธรรมชาติที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ นั้น หากอนุภาคในกลุ่มขนาดใดมีอยู่เป็นจำนวนมากถือเป็นกลุ่มขนาดหลักของดิน ดินประเภทนั้นย่อมมีสมบัติโน้มไปทางลักษณะเด่นออกมาให้เห็นได้ โดยเนื้อดินสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ดังนี้ (ศุภมาส, 2539)

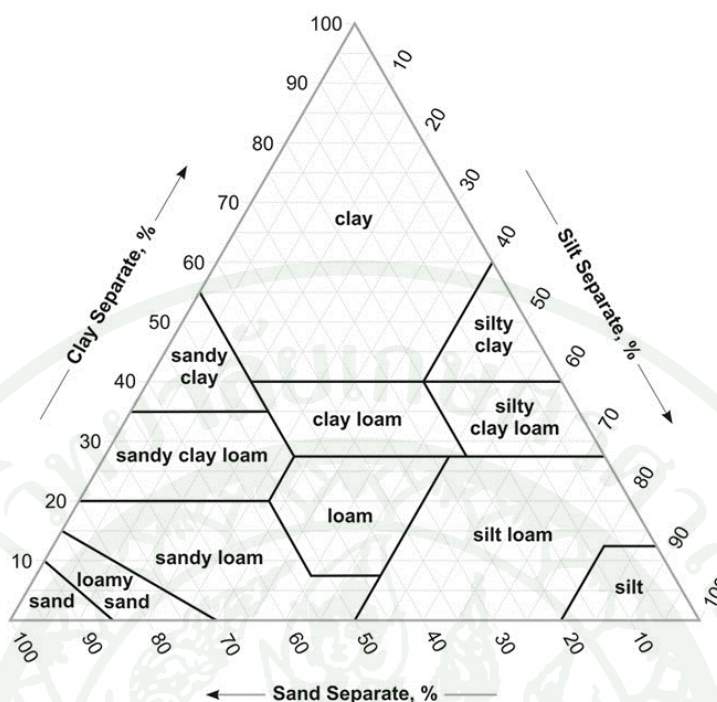
1) ดินเนื้อหยาบหรือดินทราย มีลักษณะเด่น คือ จับดูจะสากมือ เมื่อขึ้นจะไม่เหนียวติดมือ อุ่นน้ำได้น้อย แต่ระบายอากาศได้ดี เป็นต้น

2) ดินร่วน เป็นดินที่แสดงสมบัติเด่นของอนุภาคใหญ่กลุ่มทราย ซิลต์ และดินเหนียว ไม่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด หรือแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย

3) ดินเนื้อละเอียด หรือดินเหนียว มีลักษณะเด่นคือ จะแข็งเมื่อแห้ง ปั้นเป็นเส้นได้ยาว เมื่อขึ้น เหนียวเหนอะหนะเมื่อเปียก อุ่นน้ำได้มาก แต่ระบายอากาศได้ไม่ดี เป็นต้น

วิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาเนื้อดินคือ วิธีไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer method) โดยใช้เครื่องไฮโดรมิเตอร์เป็นตัววัดสารแขวนลอยในดินหลังจากได้ทราบค่ากลุ่มขนาดของเนื้อดินเป็นเปอร์เซ็นต์ของทราย ทรายแป้ง และดินเหนียวแล้วจึงนำมาเทียบกับไดอะแกรมสามเหลี่ยมแฉงประเภทเนื้อดินดังภาพที่ 4 (เกษมศรี, 2541)

เนื้อดินบอกถึงปริมาณคอลลอยคอลลอยด์อินทรีย์อย่างหยาบได้ ทั้งนี้เพราะอนุภาคดินเหนียวมีขนาดเล็กมากอยู่ในสภาพคอลลอยด์ จึงมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยน้ำหนักปริมาณมาก ดินที่มีเนื้อละเอียดขึ้นจะมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น หากอนุภาคในดินเกาะยึดกันเองเป็นเสถียร (stable aggregate) จะมีความพรุนสูงมาก ในทางตรงกันข้ามหากไม่เกาะยึดกัน ลักษณะเช่นนี้จะแน่นทึบมาก น้ำและอากาศไหลเทได้ยากมาก ดินเนื้อละเอียดจะมีช่องขนาดเล็กมากกว่า มีความสามารถที่อุ้มน้ำเป็นประโยชน์ (available water capacity, AWC) ต่อพืชมากกว่า



ภาพที่ 4 ไคอะแกรมสามเหลี่ยมแรงประเภทเนื้อดิน (soil texture triangle) ตามสัดส่วนโดยมวลของทราย ทรายแป้ง และดินเหนียว

ที่มา: USDA (2011)

เนื้อดินกับการดูดซับและดูดซึม ในดินตัวดูดซับคืออนุภาคดินเหนียวและอนุภาคอินทรีย์วัตถุ ดินที่มีอนุภาคดินเหนียวมาก จะดูดซึมน้ำได้มาก ปริมาณอินทรีย์วัตถุในดินที่สูงก็จะอุ้มน้ำไว้ได้มาก ดินที่มีเนื้อละเอียดจะมีอินทรีย์วัตถุสูงกว่าดินเนื้อหยาบ ในดินเนื้อหยาบจะมีอัตราการสลายตัวของอินทรีย์วัตถุสูงกว่า เพราะมีการกระจายอากาศที่ดีกว่า ทำให้ปริมาณอินทรีย์วัตถุในดินน้อยกว่าดินเนื้อละเอียด

2.2.2 คุณสมบัติด้านเคมี

ความเป็นกรดเป็นด่างของดิน (Soil pH) ดินเป็นสิ่งที่มีความประจุบวกและลบ แต่มีค่าประจุลบมากกว่า ธาตุอาหารพืชส่วนใหญ่มีประจุเป็นบวก จึงถูกดินดูดซับเอาไว้ ธาตุอาหารที่ถูกดินดูดซับเอาไว้ย่อมมีโอกาสให้พืชดึงดูดเอาไปใช้ได้ ดินบริเวณที่เป็นดินตะกอนน้ำทะเล (marine deposits) จะเป็นดินที่มีความเข้มข้นของเกลือสูง มีสารประกอบไพไรต์ (pyrite : FeS_2) ความเป็นกรดเป็นด่างจะมีค่าแปรผันอยู่ระหว่าง 2.5 - 6.0 (สนิท, 2532) สำหรับดินบริเวณที่ห่างฝั่งทะเล ส่วนใหญ่เกิดจาก

ตะกอนแม่น้ำ ความเป็นกรดเป็นด่างจะอยู่ในช่วง 7 - 8.5 สภาพดินเป็นกลางปริมาณเกลือในดินปานกลางถึงสูง (เอิบ, 2533)

สภาพออกซิเดชันรีดักชันของดิน (soil oxidation reduction) สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) เป็นผลมาจากการระบายน้ำและอากาศของดิน ซึ่งสภาพอากาศในดินเป็นตัวกำหนดชนิดจุลินทรีย์ในดินที่จะเป็นตัวกลางย่อยสลายสารอินทรีย์ และการเปลี่ยนรูปไนโตรเจนในดิน หากดินมีการระบายอากาศที่ดี การสลายตัวของคาร์บอนอินทรีย์ย่อมจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ แต่หากดินขาดออกซิเจน การสลายตัวจะไม่สมบูรณ์ ทำให้ได้กรดอินทรีย์แทน ส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจน ในไนโตรเจนอินทรีย์จะเปลี่ยนรูปเป็นแอมโมเนียก่อน หากดินมีการถ่ายเทอากาศดีก็จะเกิดกระบวนการไนตริฟิเคชัน (nitrification) โดยจุลินทรีย์ในดิน ซึ่งก็คือการออกซิไดซ์แอมโมเนียเป็นไนเตรท แต่ถ้าดินเกิดขาดออกซิเจน จุลินทรีย์จะใช้ไนเตรทในกระบวนการหายใจอันเป็นกระบวนการรีดิวซ์ไนเตรทนั่นเอง (ศุภมาส, 2539)

คอลลอยด์ดิน (soil colloid) คือ กลุ่มอนุภาคของแร่ดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุในรูปของอิวมัส ซึ่งไวต่อปฏิกิริยามีบทบาทอย่างมากต่อดิน ทั้งนี้เกิดจากประจุที่ผิวของคอลลอยด์ (surface charge) ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ เรียกว่าเป็นประจุแบบอิเล็กโตรสแตติก (electrostatic charge) โดยสถานะทั่วไปพื้นที่ผิวคอลลอยด์จะเป็นประจุลบ (net negative charge) ซึ่งประจุลบเหล่านี้จะดึงดูดประจุบวกในสารละลายดินเข้ามาติดผิวของคอลลอยด์ เรียกว่า ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของดิน (cation exchange capacity) นอกจากนี้คอลลอยด์สามารถดึงดูดประจุลบในสารละลายดินได้อีกทั้งน้ำยังสามารถเกาะติดกับอนุภาคคอลลอยด์ได้ (ภัทธา, 2552)

3. เทคโนโลยีการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม (Remediation Technology)

เทคโนโลยีการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม (Remediation Technology) คือ การทำความสะอาดพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน โดยไม่ว่าจะเกิดขึ้นจากการเกิดอุบัติเหตุ การกระจาย การรั่วไหล รวมไปถึงการจัดการและการจัดเก็บของเสียอันตรายอย่างไม่เหมาะสม ทำให้เกิดการหลุดและปนเปื้อนของสารเหล่านั้นไปยังสิ่งแวดล้อมโดยรอบทั้งดิน น้ำ อากาศ โดยสารอันตรายดังกล่าวส่วนใหญ่ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ตัวทำละลาย โลหะหนัก สารกำจัดศัตรูพืช รวมทั้งสารกัมมันตภาพรังสี

เทคโนโลยีการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมที่มีการปนเปื้อนสามารถทำได้ทั้งในพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน (In situ) หรือสามารถนำออกมาทำนอกพื้นที่ (Ex situ) โดยเทคโนโลยีการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 4 ประเภท

- 1) การฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมทางกายภาพ (Physical Remediation) เช่น การทำคั้ม (Capping) หรือการตัดออก (excavation)
- 2) การฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมทางฟิสิกส์-เคมี (Physio-chemical Remediation) เช่น วิธี Soil flushing, Soil vapor extraction หรือ Air sparging
- 3) การฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมทางเคมี (Chemical Remediation) เช่น Permeable reactive barrier หรือ Chemical oxidation
- 4) การฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมทางชีวภาพ (Biological Remediation) เช่น Landfarming, Bioventing หรือ Phytoremediation

4. การฟื้นฟูดินทางเคมีโดยใช้วิธีการออกซิเดชัน ทางเคมี (Chemical Remediation)

กระบวนการออกซิเดชันทางเคมี (Chemical Oxidation) เป็นกระบวนการลดพิษ (detoxify) ของสารปนเปื้อน โดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของสารปนเปื้อนให้อยู่ในรูปของสารที่มีพิษน้อยลงและยังเป็นวิธีที่ใช้อย่างกว้างขวางในการบำบัดทั้งของเสียอันตรายและไม่อันตราย น้ำดื่ม และน้ำเสียชุมชน เป็นวิธีที่น่าเชื่อถือ มีความปลอดภัยในการใช้งาน สามารถบำบัดปนเปื้อนจำพวกสารอินทรีย์ได้หลากหลาย เช่น ฟีนอล (Phenol) สารกำจัดศัตรูพืช สารอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbon) เบนซีน (Benzene) และโทลูอิน (toluene)

ซึ่งกระบวนการบำบัดนี้ เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction : Redox reaction) เป็นปฏิกิริยาเกิดสภาวะออกซิเดชัน เปลี่ยนอะตอมของสารประกอบก่อให้เกิดการโยกย้าย (Transfer) อิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปสู่อีกสารหนึ่ง สารประกอบที่ให้ตัวอิเล็กตรอนนั้นเรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) เป็นสารที่ค่า Oxidation number เพิ่มขึ้น (สูญเสียอิเล็กตรอน) แต่ถ้าสภาวะออกซิเดชันก่อให้เกิดค่า Oxidation number ของสารเคมีลดลง (ได้รับอิเล็กตรอน) เรียกสารเคมีนั้นว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ซึ่งในทางวิศวกรรมศาสตร์ ปฏิกิริยารีดอกซ์ จะถูกใช้แยกจากกัน โดย

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ถูกใช้เมื่อสารปนเปื้อนเป็นตัวออกซิไดซ์ และปฏิกิริยารีดักชัน ถูกใช้เมื่อสารเคมีที่ใช้บำบัดเป็นตัวรีดิวซ์

โดยกระบวนการการเกิดออกซิเดชันเคมีเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพและใช้ในการบำบัดสารปนเปื้อนได้หลากหลายชนิด เนื่องจากมีการใช้สารเคมีที่แรง โดยสารปนเปื้อนที่ถูกทำปฏิกิริยา (Oxidized) ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ หรือเปลี่ยนเป็นสารชนิดอื่นที่เป็นพิษลดลง หรือ สารประกอบที่พบได้ตามธรรมชาติโดยทั่วไป (Suthesan, 2002) ซึ่งเกรียงศักดิ์ (2546) รายงานว่า เมื่อเกิดการออกซิเดชันเคมีกับสารอันตราย อาจเกิดผลลักษณะดังต่อไปนี้

- 1) เกิดการย่อยสลายโครงสร้างหลักของสารอันตราย
- 2) เกิดการย่อยสลายในโครงสร้างหลักของสารจนทำให้ความเป็นพิษลดลง
- 3) เกิดการย่อยสลายจนทำให้สารอินทรีย์คาร์บอนกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
- 4) เกิดการย่อยสลายในโครงสร้างหลักจนทำให้สารอันตรายเพิ่มความเป็นพิษ

ส่วนมากสารเคมีที่ใช้ในการบำบัดด้วยวิธีการเกิดออกซิเดชันเคมีคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ออกซิเจน (O_2) โอโซน (O_3) เปอร์แมงกานेट (MnO_4^-) เปอร์ซัลเฟต ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) และคลอรีน (Cl_2) เป็นต้น สารเคมีเหล่านี้ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการบำบัดได้สูง เมื่อความเข้มข้นของสารปนเปื้อนมีค่าต่ำ ($\text{COD} < 5000 \text{ mg/l}$) เนื่องจากถ้าความเข้มข้นของปนเปื้อนมีค่าสูงแล้ว มีผลต่อค่าบำบัดทำให้มีราคาแพง เพราะสารเคมีที่ใช้ในการบำบัดถูกใช้ในปริมาณมากและมีราคาสูง สารเคมีมากมายหลายชนิดที่สามารถเป็นตัวออกซิไดซ์ได้ แต่มีน้อยมากที่จะสามารถใช้งานในพื้นที่น้ำเสียและของเสียอันตราย การเลือกสารเคมีที่ใช้ในการบำบัดนั้น ถูกกำหนดด้วยหลายปัจจัย คือ ค่าศักย์รีดอกซ์ (Redox potential) ความเป็นพิษของสารเคมี ราคาของสารเคมี และผลิตภัณฑ์พลอยได้ (By-product) จึงจำเป็นต้องมีการทำการทดลองแต่ละสถานที่ เพื่อเลือกตัวออกซิไดซ์ ที่เหมาะสมในการใช้งานในพื้นที่ปนเปื้อน

ข้อดีของกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี คือ เป็นเทคโนโลยีที่มีความน่าเชื่อถือ ถูกใช้ในการฟื้นฟูพื้นที่ปนเปื้อนมาหลายสิบปี มีประสิทธิภาพในการทำลายสารปนเปื้อนได้อย่างรวดเร็ว และทำปฏิกิริยาในทันที แม้ว่าราคาของสารเคมีจะมีราคาสูง เมื่อเทียบกับการบำบัดทางชีวภาพ แต่

วิธีทางเคมีนั้นถูกใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากกว่าวิธีทางชีวภาพ (Suthesan, 2002) และ กระบวนการออกซิเดชันทางเคมีสามารถใช้งานวิธีเดี่ยว หรือใช้ร่วมกับวิธีอื่นๆ เช่นทำงานร่วมกับการฟื้นฟูด้วยกระบวนการทางชีวภาพ โดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี จะใช้เป็นกระบวนการบำบัดขั้นต้นก่อนการใช้วิธีทางชีวภาพ

อีกเหตุผลสำคัญที่กระบวนการออกซิเดชันเคมี ถูกเลือกใช้ในการฟื้นฟูดิน คือ ความสามารถของสารเคมีที่ใช้ในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษ แต่ในกรณีนี้ต้องเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ (Nyer, 1992) และกระบวนการออกซิเดชันเคมีสามารถใช้ในการบำบัดฟื้นฟูพื้นที่ที่ปนเปื้อนได้ทั้ง สารอินทรีย์ เช่น น้ำมัน น้ำชะมูลฝอย เป็นต้น และสารอนินทรีย์ เช่น โลหะหนัก เป็นต้น และข้อดีที่สำคัญอีกข้อของกระบวนการนี้ คือ สามารถฆ่าเชื้อโรค (disinfection) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Nyer, 1992)

ข้อเสียของวิธีนี้คือมีราคาแพง โดยวิธีออกซิเดชันเคมีนี้ จะเกี่ยวกับปฏิกิริยา exothermic reaction ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาก่อให้เกิดความร้อน และความดันของก๊าซเพิ่มมากขึ้น โดยขึ้นอยู่กับน้ำหนักของสารและอัตราของปฏิกิริยา สารออกซิไดซ์ที่แรง ก่อให้เกิดการกัดกร่อนและมีการระเบิดได้ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมเป็นอย่างดีเมื่อขณะปฏิบัติงาน ข้อที่สำคัญที่สุดในปฏิกิริยา oxidation คือ จะเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ต่อสารปนเปื้อนที่สะสมอยู่ในชั้นดิน จึงไม่สามารถฟื้นฟูได้ทั้งหมด โดยสารปนเปื้อนที่ถูกกักเก็บไว้ในโพรงสามารถไหลออกมาสู่น้ำใต้ดินหรือชั้นดินที่ผ่านการบำบัดแล้ว ด้วยกระบวนการแพร่ (diffusion) และการพา (advection) โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดเนื่องจากความเข้มข้นของสารที่ไม่เท่ากัน โดยน้ำใต้ดินหรือที่ถูกบำบัดแล้ว จะมีความเข้มข้นของสารปนเปื้อนต่ำ หรือแทบไม่มีเลยก่ให้เกิดการแพร่และการพาจากโพรงที่สารปนเปื้อนถูกเก็บไว้นั้น ไหลออกมาปนเปื้อนสู่น้ำใต้ดิน

วิธีการออกซิเดชันเคมีนั้น ต้องมีการควบคุม pH ซึ่งในบางกรณีต้องมีการควบคุมความร้อนและก๊าซที่เกิดขึ้น เพราะสามารถควบคุมได้ยาก สารออกซิไดซ์ เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate) แม้ว่าจะมีราคาแพงแต่มีความเสถียรมากกว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) และมีประสิทธิภาพในช่วงของ pH ที่กว้าง แต่กระบวนการออกซิเดชันของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต นั้นก่อให้เกิดแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งเป็นตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ ก่อให้เกิดการอุดตัน หรือในกรณีของไฮโดรเจนที่ใช้ในการบำบัดสารปนเปื้อนในชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำและมีราคาถูกกว่าเปอร์แมงกาเนต (permanganate) กับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แต่ในข้อคำนึงที่

สำคัญในการใช้โอโซน คือ มีสถานะเป็นก๊าซซึ่งอาจแพร่กระจายได้ดีในชั้นไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ แต่ต้องมีการกำจัดการระเหย จึงจำเป็นต้องมีการพิจารณาความคุ้มทางเศรษฐศาสตร์

ข้อจำกัดอีกประการที่สำคัญของวิธีออกซิเดชันเคมี คือ เมื่อมีการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีไม่สมบูรณ์จะก่อให้เกิดสารตัวกลางและผลิตภัณฑ์รอง สารตัวกลางเหล่านี้อาจก่อให้เกิดสารอันตรายอีกชนิดในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ อาจเกิดมาจากสาเหตุของปริมาณของสารออกซิไดซ์ไม่เพียงพอ สภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสม เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิ เป็นต้น ความแรงของสารเคมี สารประกอบธรรมชาติที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ได้ เช่น ตัวกลางที่อยู่ในชั้นน้ำใต้ดินประเภทดินหรือหินที่มีสารอินทรีย์ (Boulding, 1996) ซึ่ง Seller (1999) ได้กล่าวว่าสารประกอบคาร์บอนเนต และ ฟอสเฟต ที่เป็นสารธรรมชาติที่อยู่ในน้ำใต้ดินนั้นสามารถใช้สารเคมี(oxidizing agent) ในการทำปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องการมีเติมสารเคมีอย่างมากเกินพอในการทำปฏิกิริยา และปัจจัยต่อมาที่ทำให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อทำการบำบัดด้วยกระบวนการออกซิเดชันเคมี ควรมีการติดตามตรวจสอบสารปริมาณสารเคมีที่คงค้างอยู่ในพื้นที่ที่ปนเปื้อน, สารปนเปื้อน และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย

ตัวอย่างสารออกซิเดนต์ (oxidizing agent) ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ออกซิเจน (O_2) โอโซน (O_3) เปอร์แมงกานेट (MnO_4^-) เปอร์ซัลเฟต ($S_2O_8^{2-}$) และคลอรีน (Cl) เป็นต้น เนื่องจากสารเคมีกลุ่มนี้เป็นสารเคมีที่หาง่ายในท้องตลาด ความเป็นพิษต่ำเมื่อเทียบกับสารออกซิไดซ์ประเภทอื่น และง่ายต่อการใช้งาน โดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมทั้งในพื้นที่ (in situ chemical oxidation, ISCO) และ กระบวนการแอดวานซ์ออกซิเดชัน (advanced oxidation process : AOP) เช่น เฟนตันออกซิเดชัน (fenton oxidation) การใช้โอโซน การใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกานेट ($KMnO_4$) และ โซเดียมเปอร์ซัลเฟต ($Na_2S_2O_8$) (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2554)

4.1 เฟนตันออกซิเดชัน (Fenton oxidation)

สารละลายเฟนตันนั้นเป็นการผสมกันระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับเหล็ก (Fe^{3+}) โดยมีเหล็กเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา (Catalyst) โดยจะทำปฏิกิริยาอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล (hydroxyl radicle) ซึ่งค่าศักย์มาตรฐานออกซิเดชัน-รีดักชัน (Standard Oxidation-Reduction Potential : E°)

ของปฏิกิริยาออกซิเดชันได้แสดงในตารางที่ 3 และมีค่าศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation Potential) สูง ซึ่งสูงกว่าคลอรีน และสูงกว่าโอโซน (O_3) แต่มีค่าสูงรองจาก ฟลูออรีน แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 3 ค่าศักย์มาตรฐานออกซิเดชัน-รีดักชัน (Standard Oxidation-Reduction Potential : E°) ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาเคมี	E° (Volt)
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$	2.01
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	7.70

ที่มา: Xie *et al.* (2012)

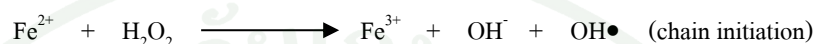
ตารางที่ 4 ค่าพลังงานรีแอคทีฟออกซิเดชัน

Oxidant Reagent	Relative Oxidation Power ($Cl_2 = 1.0$)
Fluorine	2.23
Hydroxyl radical	2.06
Atomicoxidation (singlet)	1.78
Hydrogen peroxide	1.31
Perhydroxyl radical	1.25
Permanganate	1.24
Hypobromous acid	1.17
Chlorine dioxide	1.15
Hypochlorous acid	1.10
Hypiodous acid	1.07
Chlorine	1.00

ที่มา: มณฑา (2550)

ความสามารถในการออกซิไดซ์ที่สูงของอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล ซึ่งได้จากสารละลายเฟนตันนั้นทำให้มีการนำสารละลายเฟนตัน ไปใช้งานกันอย่างกว้างขวาง

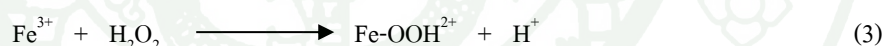
Neyens and Baeyens (2003) ได้อธิบายสมการการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายเฟนตัน โดยสมการที่จะแสดงต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะปฏิกิริยา ที่จะเกิดสำหรับสารละลายเฟนตันเท่านั้น



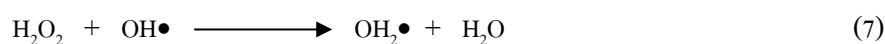
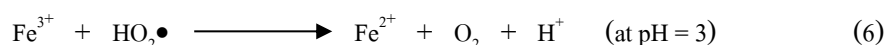
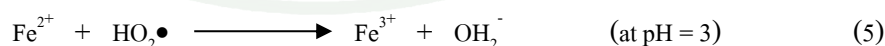
เฟอร์ริกไอออน (Fe^{2+}) เป็นตัวเริ่มต้น และเป็นตัวคาตาลิสต์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เกิดอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล ($\text{OH}\bullet$) โดยอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยาสมมูลกับ aqueous solution



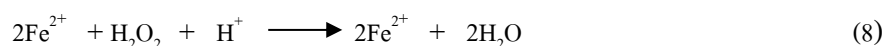
นอกจากนี้แล้วเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) นั้นอาจจะเป็นตัวคาตาลิสต์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ ซึ่งมันสามารถแตกตัวได้น้ำและออกซิเจน



จาก (3) และ (4) ปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับ เฟอร์ริกไอออนนั้น เราเรียกว่า เฟนตัน-ไลค์รีแอคชัน (Fenton-like reaction)



ดังนั้นปฏิกิริยารวมของเฟนตันออกซิเดชัน



จากปฏิกิริยา (7) นั้นจะพบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลได้ (OH•) ดังนั้นผลที่ได้ก็คือ จะเกิดปฏิกิริยา (7) ขึ้นอีก ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain) ยาวออกไปอีก ดังนั้นจึงทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์หรือ สารอนินทรีย์ได้อย่างสมบูรณ์ยิ่งขึ้น (สงกรานต์, 2546; Neyens and Baeyens, 2002)

โดยสมการทั้งหมด จะไม่ได้เกิดขึ้นทุกสมการ แต่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ เหล็ก (Fe^{2+}) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยเมื่อ

เฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) มีปริมาณมากเกินไป การเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปตามสมการ (1) และสมการ (2)

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีปริมาณมากเกินไปในสภาวะที่เป็นกรดการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (3) และ (6) จะไม่เกิดขึ้น แต่จะเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (1), (5), (7) แทน

จากปฏิกิริยารวมของเฟนตันออกซิเดชันสมการที่ (8)



จากปฏิกิริยาที่ (8) จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจนไอออน (H^+) นั้นมีความจำเป็นต่อการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังนั้น ในการศึกษาปฏิกิริยาของเฟนตันนั้นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือ สภาวะเป็นกรดโดยมีนักวิจัยหลายท่านได้ศึกษาไว้ว่า ที่ระดับความเป็นกรด-ด่างใกล้เคียงกับ 3 เป็นสภาวะที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

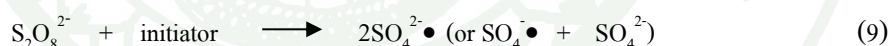
Schrank *et al.* (2005) ได้กล่าวไว้ว่าที่ค่าความเป็นกรด-ด่างมากกว่า 5 นั้นประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของสารอินทรีย์ลดลง ผลมาจากความสามารถในการแตกตัวของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ลดลง ไม่เพียงเท่านั้น แต่ยังเป็นการลดความสามารถของ เฟอร์รัสแคตาไลติก ที่เกิดจากสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาที่ลดลงเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการสร้างหรือตกตะกอนของเฟอร์ริกออกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)

การใช้สารเฟนตัน (Fenton reagent) ในการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อมในพื้นที่นั้น สำหรับดินทำ
ได้โดยการเติม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ลงสู่ดินที่มีการปนเปื้อน โดยโลหะทรานซิชันที่เป็น
ตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตันออกซิเดชันนั้น จะมีอยู่แล้วในดิน แต่อาจจะอยู่ในรูปของออกไซด์ หรือ
ไฮดรอกไซด์ Teel *et al.* (2001) พบว่า iron oxy-hydroxide เช่น goethite (α -FeOOH) สามารถเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาเฟนตันออกซิเดชันในการฟื้นฟูดินที่มีการปนเปื้อน TCE ได้ อย่างไรก็ตามการที่จะให้
ประสิทธิภาพของการฟื้นฟูดินด้วยเฟนตันออกซิเดชันให้ได้ผลดีที่สุด ดินจะต้องถูกปรับความเป็น
กรด-ด่างให้เหมาะสม

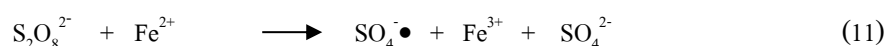
4.2 เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน (Persulfate Oxidation)

แอนไอออนเปอร์ซัลเฟต ($S_2O_8^{2-}$) ได้ถูกพัฒนาเป็นสารตัวเลือกและได้รับความนิยมเพิ่ม
มากขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีกับสารมลพิษ เนื่องจากเป็นสารออกซิเดชันที่รุนแรงมี
ค่าศักย์มาตรฐานออกซิเดชัน-รีดักชัน (Standard Oxidation-Reduction Potential : E°) เท่ากับ 2.01 Volt
เป็นสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเฉพาะกับสารบางชนิด และมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยาที่
อุณหภูมิห้อง

Oh *et al.* (2009) และ Liang *et al.* (2011) ได้อธิบายสมการการเกิดปฏิกิริยาของสาร
เปอร์ซัลเฟตโดยสมการที่จะแสดงในสมการต่อไปนี้



เฟอร์รัสไอออนและแสงสามารถเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา (Catalyst) ทำให้
เปอร์ซัลเฟตแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระของซัลเฟต ($SO_4^{\cdot-}$)



ปฏิกิริยาเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน เมื่อไม่มีการเติมตัวกระตุ้น ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้แต่ใช้ระยะเวลาที่ยาวนาน ซึ่งการกระตุ้นด้วยความร้อนและเพอร์สไอออน ส่งผลให้เปอร์ซัลเฟตเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น (Liang *et al.*, 2008)

การฟื้นฟูดินปนเปื้อนดินปนเปื้อนปิโตรเลียมโดยใช้กระบวนการเปอร์ซัลเฟต ซึ่งแปรผันตามความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตและเหล็ก (Fe^{2+}) จากรายงานการวิจัยศึกษาตัวออกซิเดนต์ 3 ชนิดคือ เปอร์ซัลเฟต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเปอร์แมงกาเนต จากผลการศึกษาพบว่า เปอร์ซัลเฟตต่อเหล็กที่มีความเข้มข้นสูงส่งผลให้อัตราการย่อยสลายของดินปนเปื้อนน้ำมันเพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถปรับใช้กับดินที่ปนเปื้อนน้ำมันปิโตรเลียม (Yen *et al.*, 2011)

อัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ระเหย โดยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารออกซิเดนต์ (Huang *et al.*, 2005)

เหล็ก (Fe^{2+}) สามารถกระตุ้นให้เปอร์ซัลเฟตเกิดปฏิกิริยาเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันได้เร็วกว่า แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) นอกจากนั้นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็ก (Fe^{2+}) สามารถช่วยให้เกิดการออกซิไดซ์สารปิโตรเลียมได้มากขึ้นกว่าการไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (Do *et al.*, 2010)

5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lu *et al.* (2010) ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันในการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนด้วยสาร Total dichloromethane-extractable organics (TEO) โดยศึกษาเกี่ยวกับอัตราความเข้มข้นของอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอร์ซัลเฟต โดยผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดมีค่าเท่ากับ 300:1 โดยสามารถลดปริมาณของ TEO จากความเข้มข้น 32,400 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เหลือ 21,800 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

Tsai and Kao (2009) ศึกษาการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนด้วยน้ำมันเชื้อเพลิงและดีเซลด้วยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน โดยใช้ basic oxygen furnace slag (BOF slag) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดน้ำมันเชื้อเพลิงและดีเซลเท่ากับ 76 % และ 96 % ตามลำดับ (ความเข้มข้นของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อนเท่ากับ 10,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) เมื่อฟื้นฟูด้วยสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 15 % และ BOF slag ความเข้มข้น 100 กรัมต่อกิโลกรัม ภายในระยะเวลา 40 ชั่วโมง

Yen *et al.* (2011) ศึกษาการใช้กระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันในการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน และศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนโดยใช้สารออกซิเดนต์ชนิดต่าง ๆ ประกอบด้วย เปอร์ซัลเฟต, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเปอร์แมงกานेटพบว่า เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันสามารถใช้ในการฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนด้วยสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนได้ เมื่อและเพิ่มความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตและเฟอร์รัสไอออน ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับผลการศึกษการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารออกซิเดนต์ทั้ง 3 ชนิด พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ > เปอร์แมงกานेट > เปอร์ซัลเฟต

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. เครื่องมือ

- 1.1 เครื่อง UV-Spectrophotometer รุ่น SHIMADZU UV-1700
- 1.2 เครื่องชั่งสารไฟฟ้าแบบละเอียด
- 1.3 เครื่องเขย่าสาร
- 1.4 เครื่องเหวี่ยงสาร
- 1.5 เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง
- 1.6 เครื่องแก้ว ยกตัวอย่างเช่น ขวดปรับปริมาตร บีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ ฯลฯ

2. สารเคมี

- 2.1 Sodium persulfate : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 2.2 Ferrous Sulfate : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 2.3 Toluene : $\text{C}_7\text{H}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$
- 2.4 Nitric acid : Conc. HNO_3
- 2.5 Sodium Hydroxide : NaOH
- 2.6 Ferric sulfate : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 2.7 Hydrogen peroxide : H_2O_2
- 2.8 น้ำกลั่น

วิธีการ

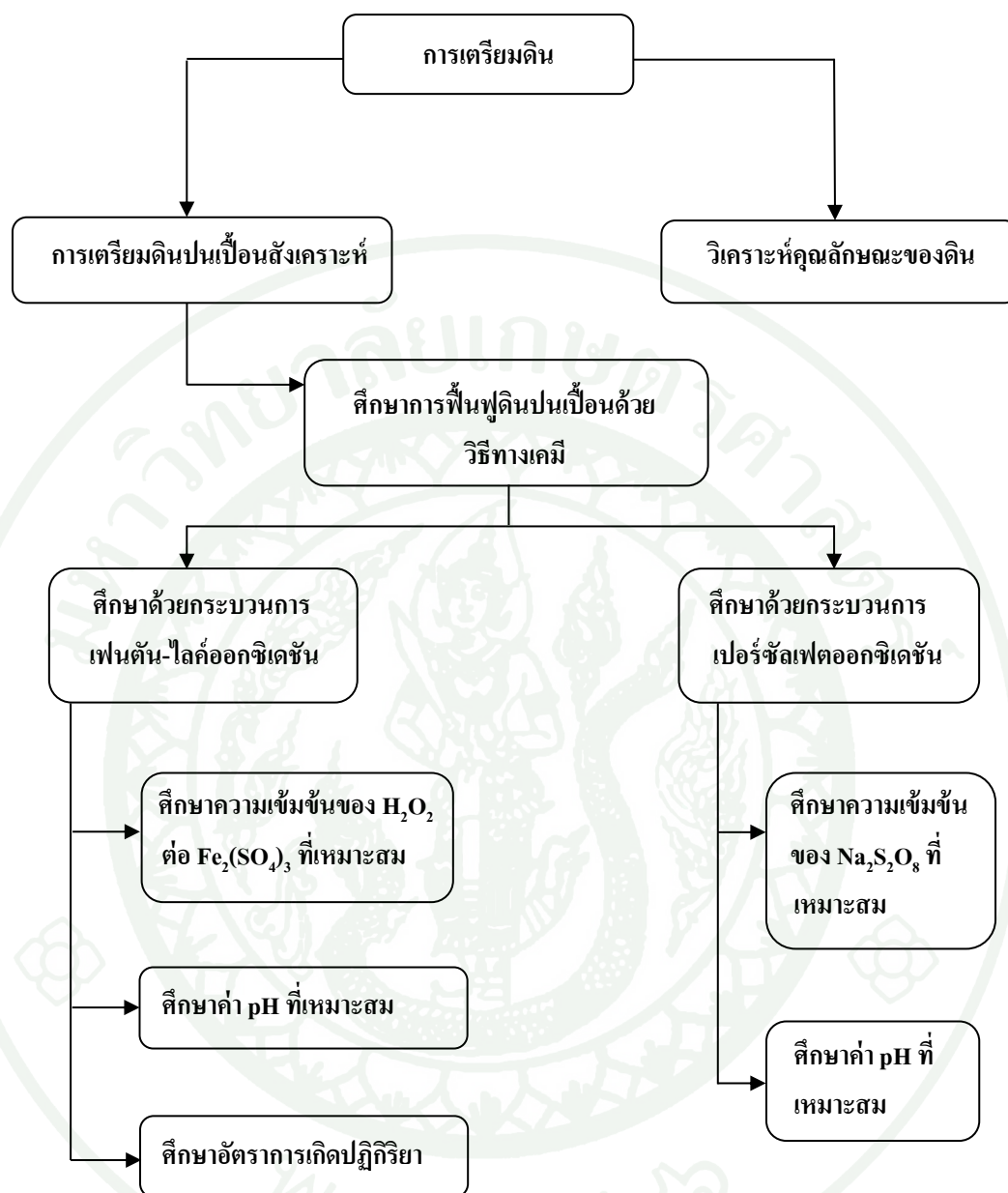
แผนผังการทดลองการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการ
เฟ้นต้น-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันดังภาพที่ 5

1. การศึกษาลักษณะของดินที่ใช้ในการศึกษา

นำดินที่ไม่มีการผสมแกลบ ปุ๋ยหรือมูลสัตว์ ซึ่งนำมาจากอำเภอเมืองตราด จังหวัดตราด
นำมาผึ่งลมให้แห้ง คัดแยกกิ่งไม้และกรวดขนาดใหญ่ออกจากดิน บดให้มีขนาด 2 มิลลิเมตร
หลังจากนั้นนำดินที่ได้ไปทำการศึกษาลักษณะของเนื้อดิน ค่าความชื้น ค่าความเป็นกรด-ด่าง
ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ปริมาณสารอินทรีย์ ธาตุฟอสฟอรัส โพแทสเซียมและ
ไนโตรเจน ที่กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

วิธีการเตรียมดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมสังเคราะห์

ดินที่มีการปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในการทำการศึกษานี้เป็นดินปนเปื้อน
สังเคราะห์ โดยนำดินที่ได้หลังจากการคัดแยกกิ่งไม้กรวดขนาดใหญ่ออก และบดให้ได้ขนาด 2
มิลลิเมตร นำไปผสมกับน้ำมันเบนซิน 95 ในอัตราส่วน 1:1 ในภาชนะปิด ทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 7 วัน
เมื่อครบกำหนด ขั้นตอนต่อไปทำการสกัดหาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด (Total
petroleum hydrocarbon, TPH) ที่ปนเปื้อนอยู่ในเนื้อดิน โดยการนำดินตัวอย่างปริมาณ 10 กรัม ผสม
กับสารโทลูอินปริมาตร 20 มิลลิลิตรลงในหลอดเข็นดีฟิวท์ขนาด 40 มิลลิลิตร นำหลอดไปเขย่า 150
รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำหลอดเข้าเครื่องเหวี่ยง และเหวี่ยงด้วยความเร็ว 4000
รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกดินและสารละลายออกจากกัน นำดินไปวัดค่าการดูดกลืนแสง
ด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาวคลื่นที่ได้ไป
เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเริ่มต้น
(Adesodun and Mbagwu, 2008)



ภาพที่ 5 แผนผังการทดลองการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

2. การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการเฟ้นต้น-ไลค์ออกซิเดชัน

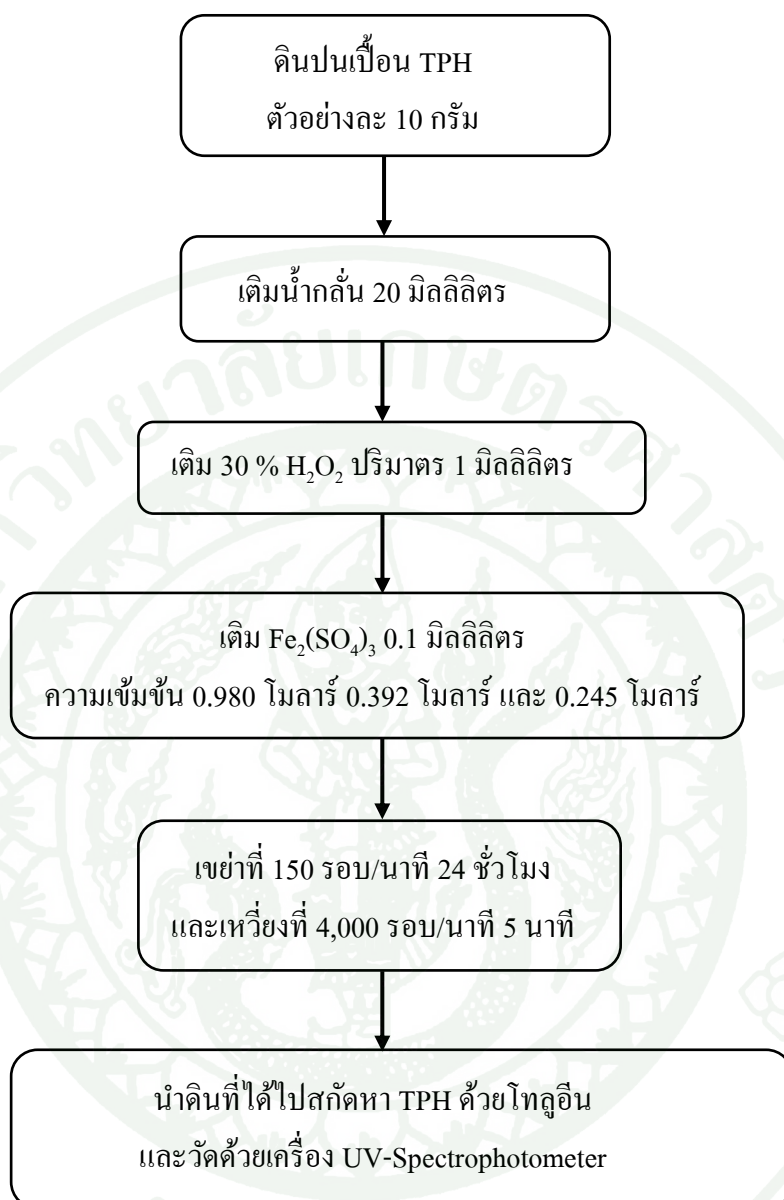
2.1 การศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอริกซัลเฟตที่เหมาะสม

การทดลองเพื่อศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นที่เหมาะสมของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเพอริกซัลเฟต โดยแบ่งเป็น 3 ชุดการทดลอง กำหนดอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเพอริกซัลเฟต มีค่าเท่ากับ 50:1, 200:1 และ 400:1 แผนผังการทดลองแสดงดังภาพที่ 6

ก. การทดลองทำโดยการนำดินที่ปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในปริมาณตัวอย่างละ 10 กรัม เติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร (w/v) ตัวอย่างละ 1 มิลลิลิตรและใช้เพอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแต่ละชุดการทดลองที่อัตราส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเพอริกซัลเฟตเท่ากับ 50:1, 200:1 และ 400:1 ใช้เพอริกซ์ที่มีความเข้มข้น 0.980 โมลาร์ 0.392 โมลาร์ และ 0.245 โมลาร์ ตามลำดับ โดยใส่ในปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร

ข. นำสารละลายแต่ละตัวอย่างที่ได้ไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด นำสารละลายตัวอย่างไปเข้าเครื่องเหวี่ยง เหวี่ยงที่ 4000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกสารละลายและตกตะกอนดิน นำส่วนที่เป็นดินไปทำการสกัดหาปริมาณสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่กำจัดได้

ค. สกัดหาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด โดยนำดินที่ได้ผสมด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที และนำตัวอย่างไปเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 รอบ/นาที นาน 5 นาที เพื่อแยกชั้นของสารละลาย จากนั้นนำสารละลายส่วนบนไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาวคลื่นที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นและคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อน



ภาพที่ 6 แผนผังการทดลองอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสมในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน

2.2 การศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม

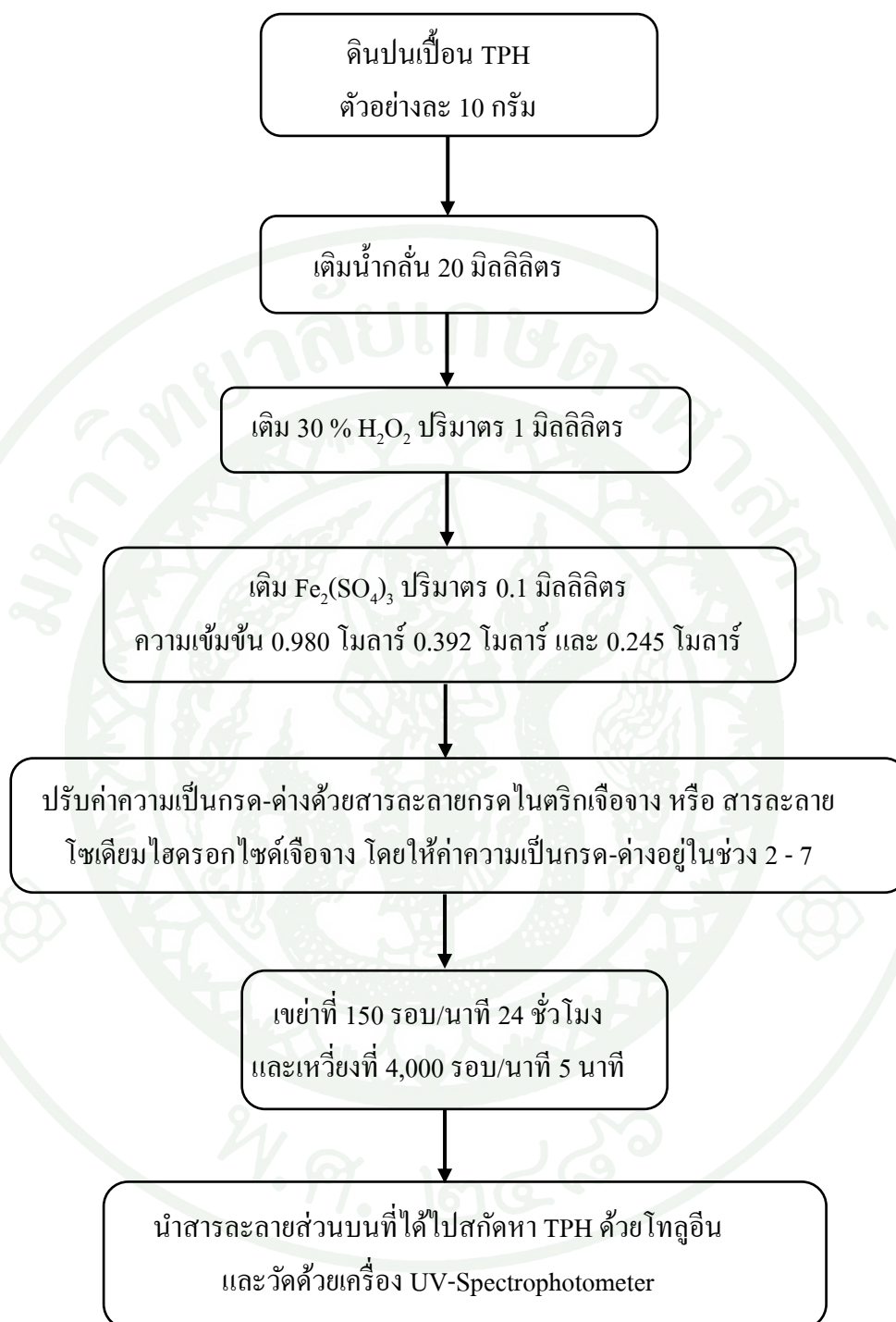
การทดลองเพื่อศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม โดยแบ่งชุดการทดลองเป็น 3 ชุดการทดลอง กำหนดอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟต เท่ากับ 50:1, 200:1 และ 400:1 ซึ่งในแต่ละชุดการทดลอง ทำการกำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 แผนผังการทดลองแสดงดังภาพที่ 7

ก. การทดลองทำโดยการนำดินที่ปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดใน ปริมาณตัวอย่างละ 10 กรัม เติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร เติมหิโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์ โดยมวลต่อปริมาตร (w/v) ตัวอย่างละ 1 มิลลิลิตรและใช้เฟอร์ริกซัลเฟต เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา โดยแต่ละชุดการทดลองที่อัตราส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟตเท่ากับ 50:1, 200:1 และ 400:1 ใช้เฟอร์ริกซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 0.980 โมลาร์ 0.392 โมลาร์ และ 0.245 โมลาร์ ตามลำดับ โดยใส่ในปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร

ข. ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ด้วยสารละลายกรด ในตริกเจือจางความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจางความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

ค. นำสารละลายแต่ละตัวอย่างที่ได้ไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบ ระยะเวลาที่กำหนด นำสารละลายตัวอย่างไปเข้าเครื่องเหวี่ยง เหวี่ยงที่ 4000 รอบ/นาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกสารละลายและตกตะกอนดิน นำส่วนที่เป็นดิน ไปทำการสกัดหาปริมาณสาร ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่กำจัดได้

ง. สกัดหาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด โดยนำดินที่ได้ผสมด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที และนำตัวอย่างไปเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 รอบ/นาที นาน 5 นาที เพื่อแยกชั้นของสารละลาย จากนั้นนำสารละลายส่วนบนไปวัดค่าการ ดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาว คลื่นที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นและคำนวณประสิทธิภาพการกำจัด ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อน



ภาพที่ 7 แผนผังการทดลองความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในกระบวนการเฟ้นต้น-ไลค์ออกซิเดชัน

2.3 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

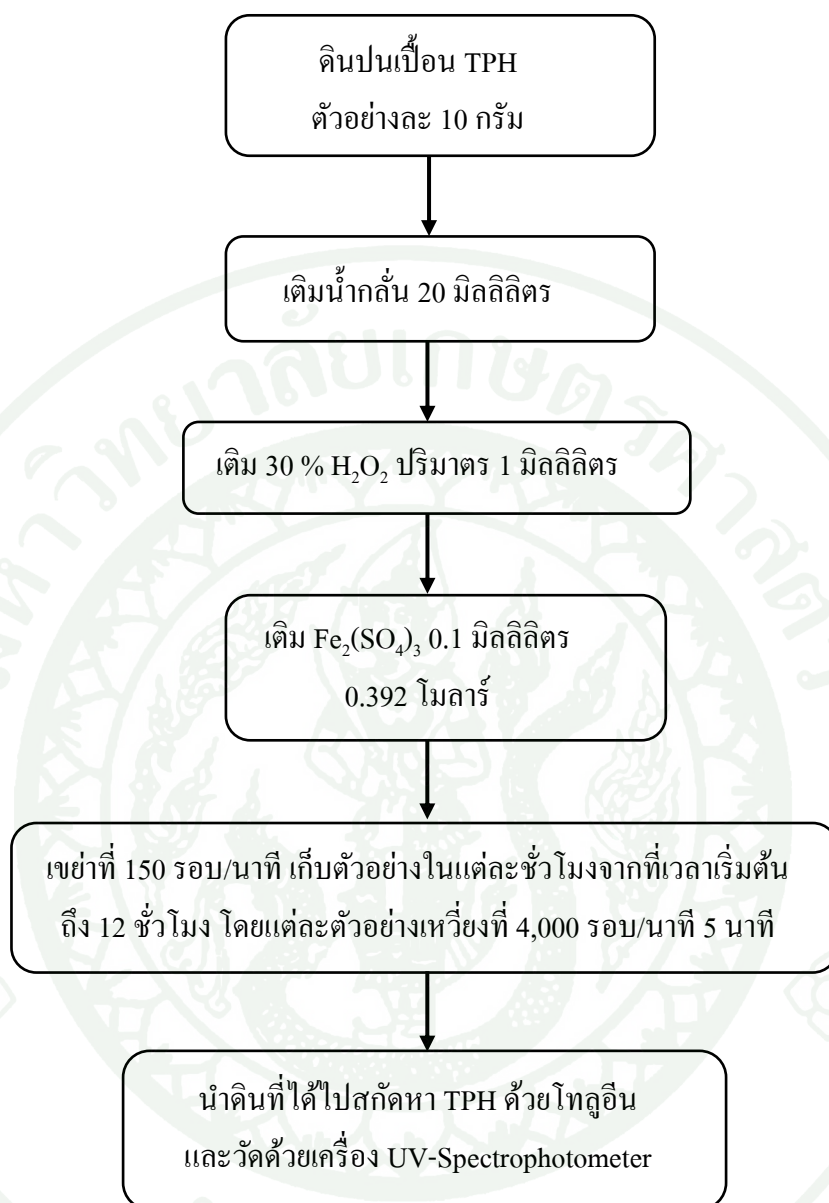
การทดลองเพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำโดยแบ่งชุดการทดลองเป็น 13 ชุดการทดลอง แบ่งตามการทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาในแต่ละชั่วโมง เริ่มตั้งแต่จุดเริ่มต้นถึงชั่วโมงที่ 12 กำหนดอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟต มีค่าเท่ากับ 200:1 ซึ่งในแต่ละชุดการทดลอง ทำการกำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างให้มีค่าเท่ากับ 4 แผนผังการทดลองแสดงดังภาพที่ 8

ก. การทดลองทำโดยการนำดินที่ปนเปื้อนสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในปริมาณตัวอย่างละ 10 กรัม เติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร เติมน้ำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30 % โดยมวลต่อปริมาตร (w/v) ตัวอย่างละ 1 มิลลิลิตรและใช้เฟอร์ริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแต่ละชุดการทดลองที่อัตราส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟต มีค่าเท่ากับ 200:1 ใช้เฟอร์ริกซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 0.392 โมลาร์ โดยใส่ในปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร

ข. ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้มีค่าเท่ากับ 4 ด้วยสารละลายกรดไนตริกเจือจางความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

ค. นำสารละลายแต่ละตัวอย่างที่ได้ไปเขย่า 150 รอบ/นาที เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดในแต่ละชั่วโมง นำสารละลายตัวอย่างไปเข้าเครื่องเหวี่ยง เหวี่ยงที่ 4000 รอบ/นาทีเป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกสารละลายและตกตะกอนดิน นำส่วนที่เป็นดินไปทำการสกัดหาปริมาณสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่กำจัดได้

ง. สกัดหาปริมาณปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด โดยนำดินที่ได้ผสมด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที และนำตัวอย่างไปเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 รอบ/นาที นาน 5 นาที เพื่อแยกชั้นของสารละลาย จากนั้นนำสารละลายส่วนบนไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาวคลื่นที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นและคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อน



ภาพที่ 8 แผนผังการทดลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน

3. การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

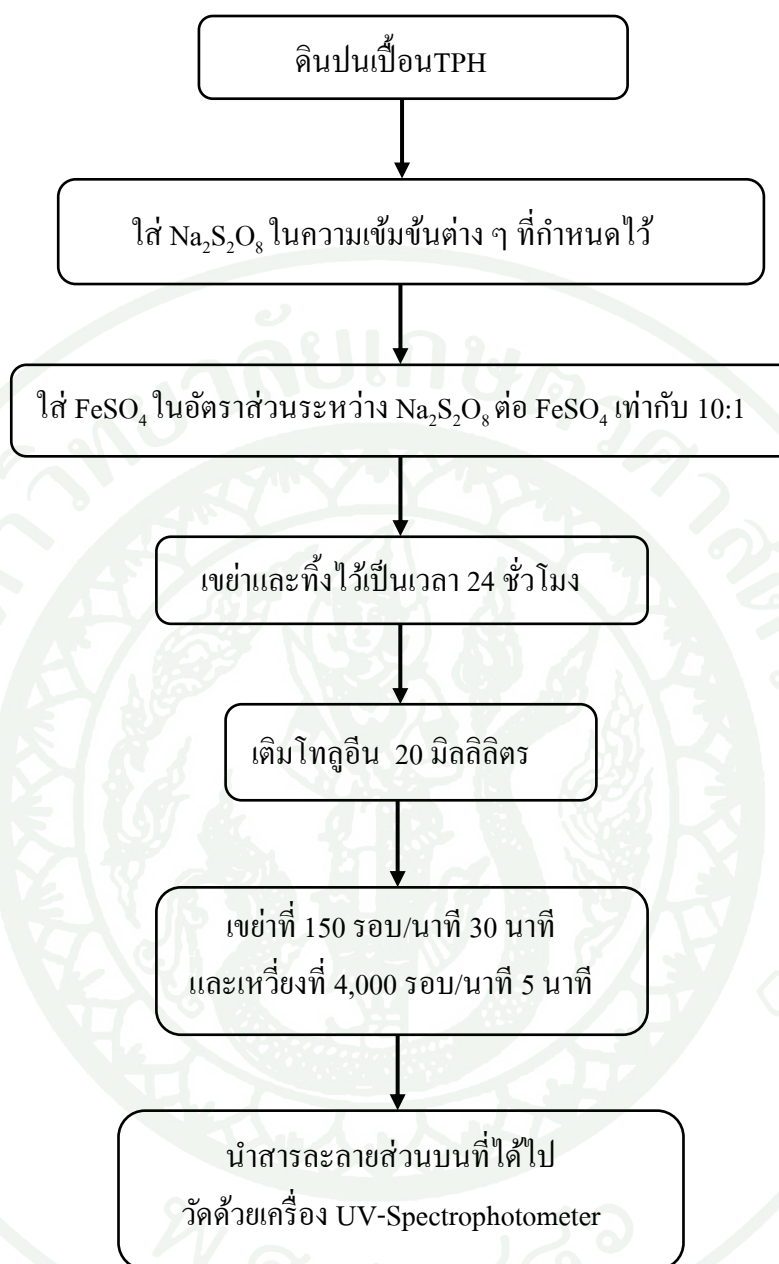
3.1 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของเปอร์ซัลเฟต

การทดลองเพื่อศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของเปอร์ซัลเฟต แบ่งเป็น 3 ชุดการทดลอง โดยกำหนดความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตให้มีค่าร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w) ตามลำดับ ใช้เฟอร์รัสซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 10:1 แผนผังการทดลองแสดงดังภาพที่ 9

ก. การทดลองทำโดยการนำดินที่ปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดผสมกับโซเดียมเปอร์ซัลเฟตให้มีค่าความเข้มข้นร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w)

ข. เติมเฟอร์รัสซัลเฟตในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 10:1 ในแต่ละตัวอย่าง เขย่าและปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ค. สกัดหาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่สกัดได้ โดยนำดินที่ได้ผสมด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที และนำตัวอย่างไปเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 รอบ/นาที นาน 5 นาที เพื่อแยกชั้นของสารละลาย จากนั้นนำสารละลายส่วนบนไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาวคลื่นที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นและคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อน



ภาพที่ 9 แผนผังการทดลองความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่เหมาะสมในกระบวนการ
เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

3.2 การศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม

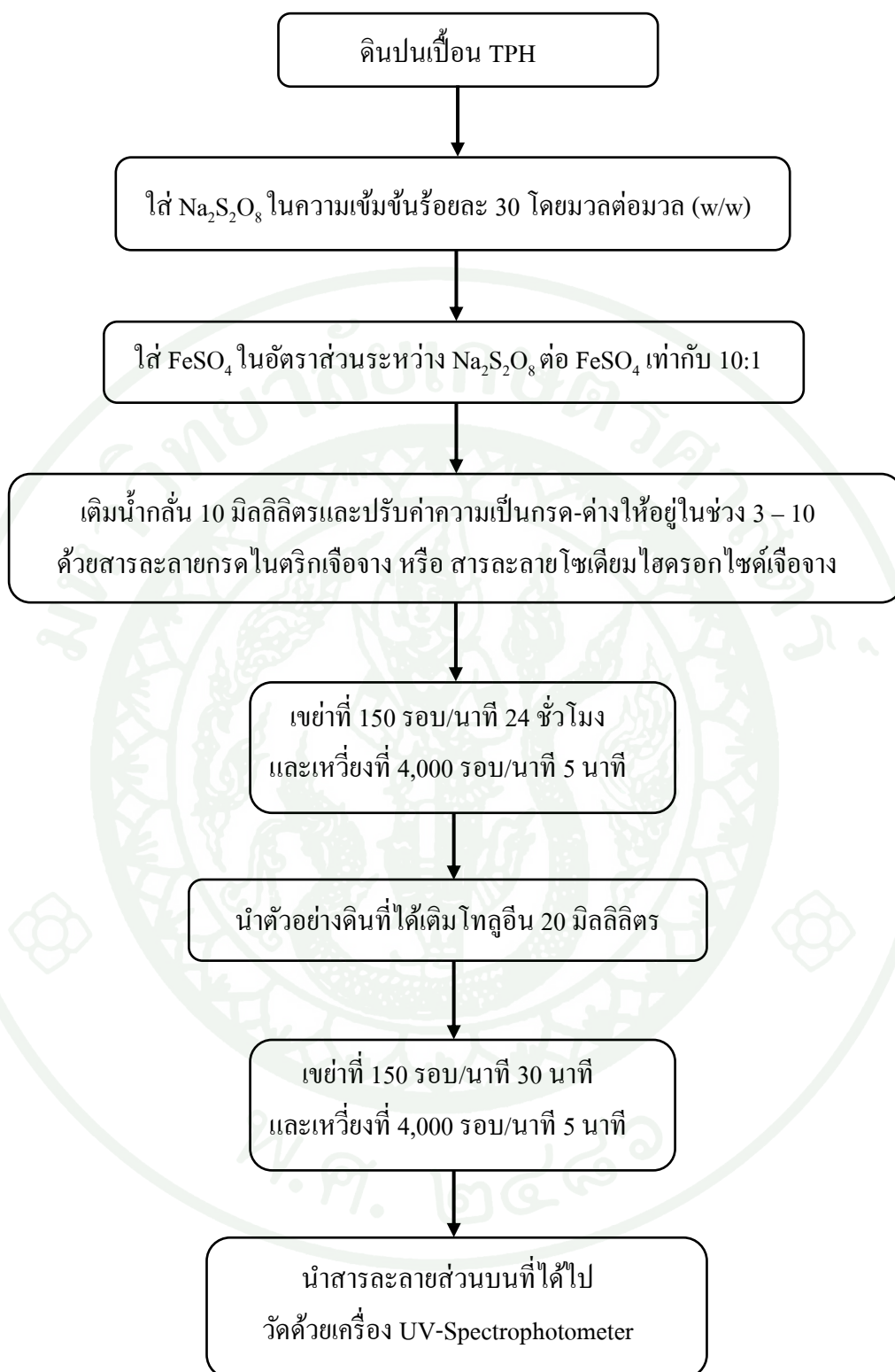
การทดลองเพื่อศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม แบ่งเป็น 3 ชุดการทดลอง โดยกำหนดความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตให้มีค่าร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w) ตามลำดับ ใช้เปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเปอร์ซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 10:1 และกำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 ดังแสดงในภาพที่ 10

ก. การทดลองทำโดยการนำดินที่ปนเปื้อนสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดผสมกับโซเดียมเปอร์ซัลเฟตให้ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w)

ข. เติมเปอร์ซัลเฟตในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเปอร์ซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 10:1 หลังจากนั้น เติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตรและปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 ด้วยสารละลายกรดไนตริกเจือจางความเข้มข้น 0.5 โมลาร์หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจางความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

ค. นำสารละลายแต่ละตัวอย่างที่ได้ไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด นำสารละลายตัวอย่างไปเข้าเครื่องเหวี่ยง เหวี่ยงที่ 4000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกสารละลายและตกตะกอนดิน นำส่วนที่เป็นดินไปทำการสกัดหาปริมาณสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน

ง. สกัดหาปริมาณปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่สกัดได้ โดยนำดินที่ได้ผสมด้วยโทลูอิน 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที และนำตัวอย่างไปเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 รอบ/นาที นาน 5 นาที เพื่อแยกชั้นของสารละลาย จากนั้นนำสารละลายส่วนบนไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นำค่าความยาวคลื่นที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นและคำนวณประสิทธิภาพการกำจัดปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อน



ภาพที่ 10 แผนผังการทดลองความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

ผลและวิจารณ์

จากการทดลองทำการหมักดินปนเปื้อนสังเคราะห์ด้วยน้ำมันเบนซิน 95 ในอัตราส่วนของดินและน้ำมันเบนซินเท่ากับ 1:1 ทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 7 วัน หลังจากนั้นนำดินปนเปื้อนสังเคราะห์มาทำการทดสอบหาประสิทธิภาพในการฟื้นฟูดินด้วยวิธีการออกซิเดชันทางเคมีโดยใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งสำหรับสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำการศึกษาในเรื่องอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอร์ซัลเฟต ค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมและอัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับสารเปอร์ซัลเฟต ทำการศึกษาในเรื่องความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตและค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม ได้ผลการศึกษาดังนี้

1. ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินปนเปื้อนสังเคราะห์

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างดิน โดยหาค่าความชื้น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณอินทรีย์วัตถุ ปริมาณไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและโพแทสเซียม ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวกในดินและชนิดของเนื้อดินแสดงในตารางที่ 5 โดยชนิดของเนื้อดินที่นำมาทำการศึกษามีส่วนประกอบของอนุภาคทราย ทรายแป้งและดินเหนียวเท่ากับ 46, 20 และ 34 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อนำมาเทียบกับไดอะแกรมสามเหลี่ยมพิจารณาประเภทเนื้อดินพบว่าดินชนิดนี้เป็นดินประเภท Sandy Clay Loam ดินมีปริมาณอินทรีย์วัตถุเท่ากับ 3.26 เปอร์เซ็นต์ มีปริมาณธาตุอาหาร ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส โพแทสเซียมเท่ากับ 0.163 เปอร์เซ็นต์ 32 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมและ 52 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับและมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวก 5.5 cmol/kg ความเข้มข้นของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินปนเปื้อนสังเคราะห์มีค่าเท่ากับ 70 ± 7 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดิน ได้แก่ ประเภทของเนื้อดิน อินทรีย์วัตถุในดินและอินทรีย์วัตถุในดิน จากงานศึกษาวิจัยของ Fine *et al.* (1997) เกี่ยวกับการดูดซับสารเคโรซีน (kerosene) ในดินพบว่า ลักษณะของเนื้อดินที่มีปริมาณดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุสูง และมีปริมาณความชื้นต่ำ สามารถดูดซับเคโรซีนได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 5 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของดินปนเปื้อนสังเคราะห์

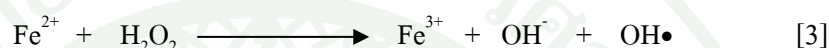
ค่าที่วัด	ผล
ทราย (เปอร์เซ็นต์)	46
ทรายแป้ง (เปอร์เซ็นต์)	20
ดินเหนียว (เปอร์เซ็นต์)	34
ความชื้น (เปอร์เซ็นต์)	16
ค่าความเป็นกรด-ด่าง	4.6
อินทรีวัตถุในดิน (เปอร์เซ็นต์)	3.26
ปริมาณไนโตรเจน (เปอร์เซ็นต์)	0.16
ฟอสฟอรัส (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	32
โพแทสเซียม (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	52
ความเข้มข้นสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	70±7

2. ผลการศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดโดยกระบวนการเฟ้นต้น-ไลค์ออกซิเดชัน

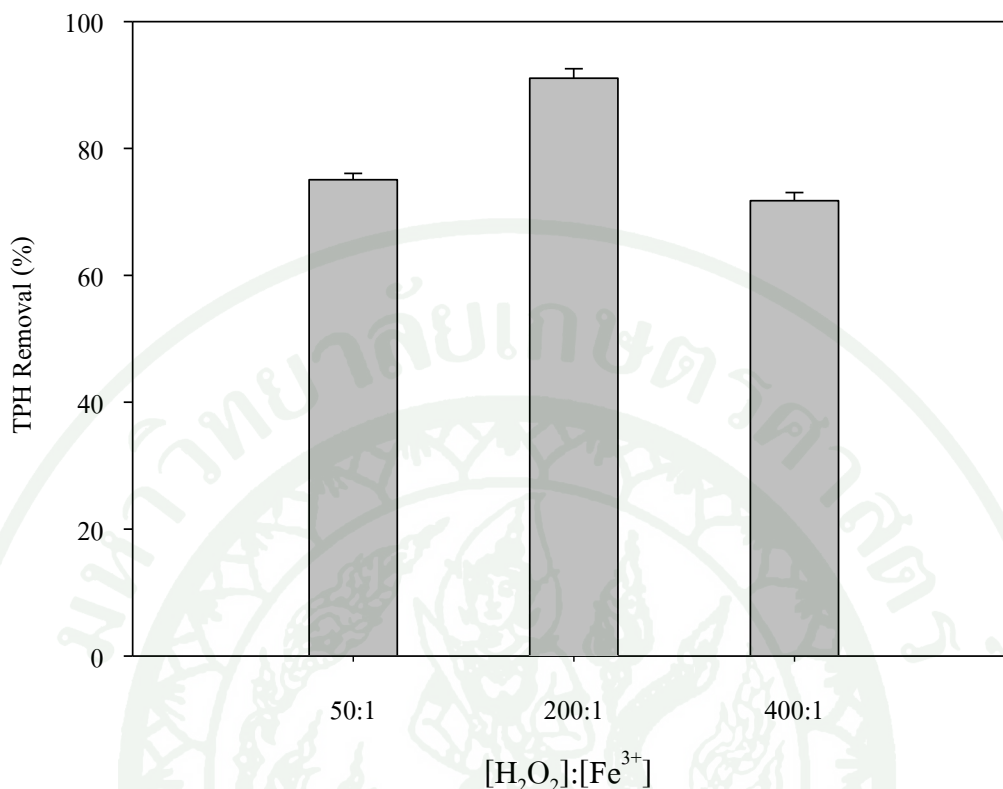
2.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอริซัลเฟตที่เหมาะสม

ผลของการศึกษาเกี่ยวกับอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอริซัลเฟตที่อัตราความเข้มข้นเท่ากับ 50:1, 200:1 และ 400:1 แสดงดังภาพที่ 11 พบว่า อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอริซัลเฟตที่มีค่าเท่ากับ 200:1 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนได้มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 91.07 เปอร์เซ็นต์ ส่วนอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเพอริซัลเฟตที่มีค่าเท่ากับ 50:1 และ 400:1 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 75.07 และ 71.76 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

ซึ่งผลการศึกษาที่ได้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Lu *et al.* (2010) ที่ผลงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าค่าที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันในการกำจัดสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน โดยมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตมีค่าเท่ากับ 200:1 และความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7.0 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเท่ากับ 84.46 เปอร์เซ็นต์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังสมการที่ [1] ถึง [4]



นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของปริมาณของเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนและเมื่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกไอออนในปฏิกิริยามีต่ำลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดลดลงตามไปด้วย ในทางตรงกันข้ามถ้าเฟอร์ริกไอออนมีความเข้มข้นสูงเกินกว่าระดับที่เหมาะสมจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนลดลงเช่นกัน เนื่องจากเฟอร์ริกไอออนลงในความเข้มข้นที่ต่ำ ส่งผลให้เฟอร์ริกไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเกิดเป็นอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล ($\text{OH}\bullet$) เกิดขึ้นในปริมาณที่ต่ำและไม่เพียงพอในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 11 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกซัลเฟตที่แตกต่างกัน

เมื่อเฟอร์ริกไอออนในปฏิกิริยามีความเข้มข้นมากกว่าระดับที่เหมาะสม ส่งผลให้มีการทำปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลและเฟอร์ริกไอออนทำให้เกิดเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ (Fe(OH)₃) ซึ่งเป็นตะกอนเกิดขึ้นตามมา เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินปนเปื้อนลดลง (Lu *et al.*, 2010) ดังนั้น เพื่อความเหมาะสมทั้งในด้านของประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนและในด้านของการประหยัดต้นทุนด้านสารเคมี จึงควรเลือกพิจารณาการใช้สารเฟอร์ริกซัลเฟตในปริมาณหรือความเข้มข้นที่เหมาะสม

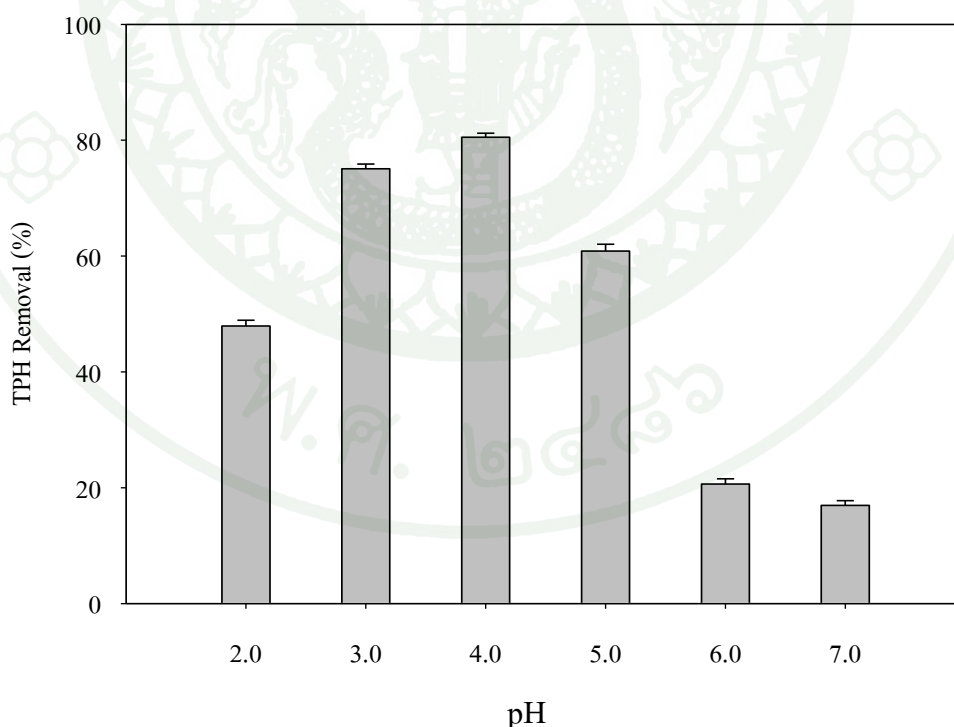
2.2 ผลการศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม

ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างต่อการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดโดยกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน โดยกำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง 2 – 7 และกำหนดค่าอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตเท่ากับ 50:1 200:1 และ 400:1 ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 6 และภาพที่ 12 – 14

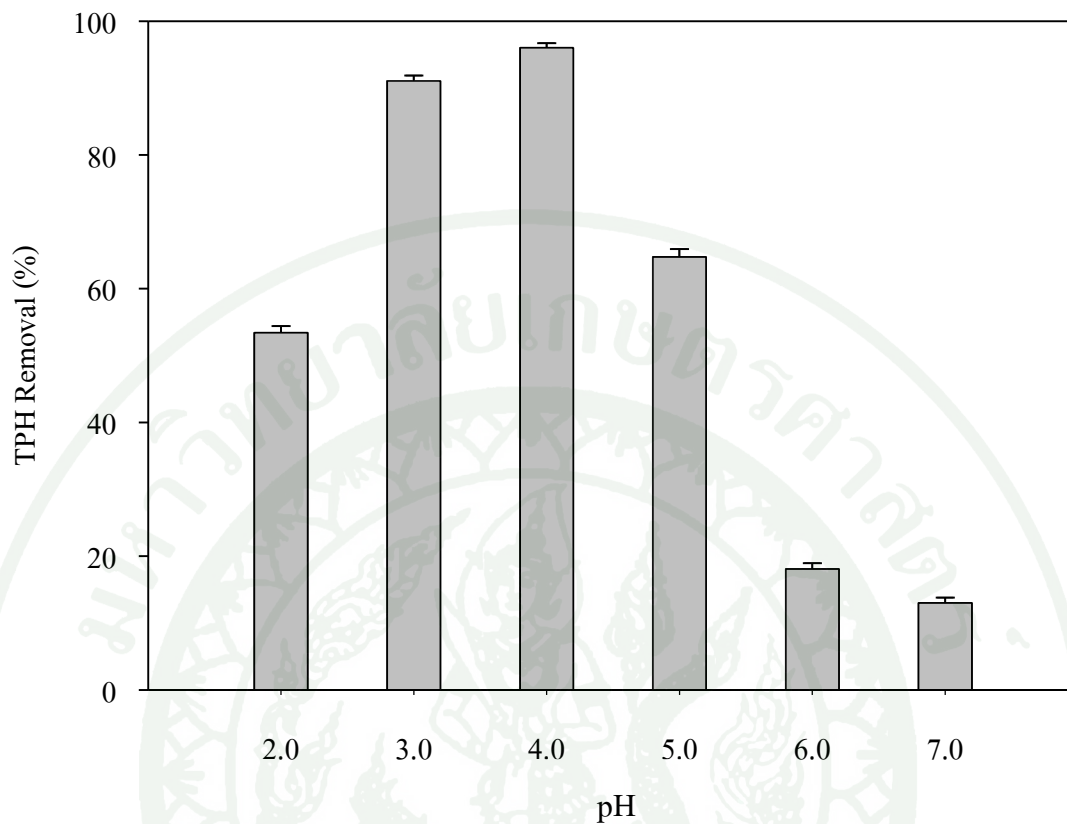
ตารางที่ 6 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อการกำจัดปริมาณสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินในกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชัน

[H ₂ O ₂ :Fe ³⁺]	TPH removal (%)						
	pH	2	3	4	5	6	7
50:1		47.92	75.07	80.51	60.85	20.65	16.96
200:1		53.04	91.07	96.02	64.73	18.06	12.99
400:1		26.90	71.76	77.93	64.02	20.65	17.12

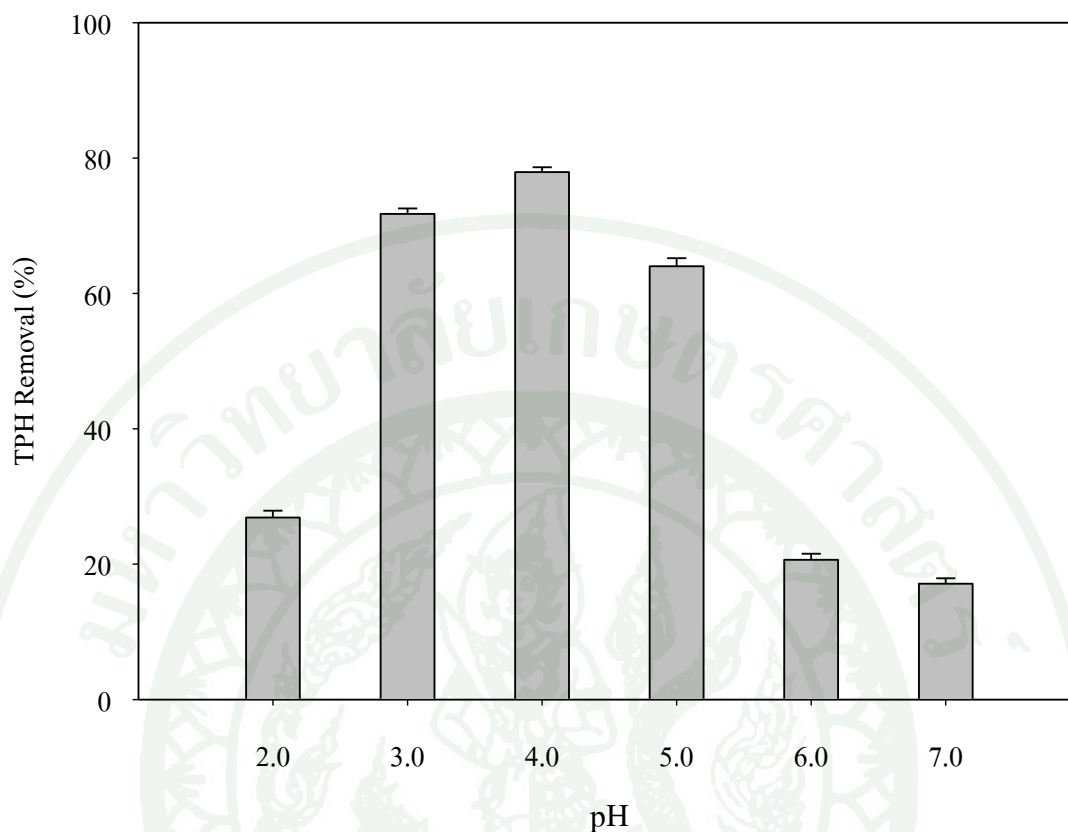
จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าค่าความเป็นกรดเป็นด่างที่มีค่าเท่ากับ 4 ให้ประสิทธิภาพในการฟื้นฟูสูงที่สุดในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดิน ในทุกอัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟต โดยอัตราส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 50:1 200:1 และ 400:1 สามารถกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่ปนเปื้อนได้เท่ากับ 80.51 96.02 และ 77.93 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



ภาพที่ 12 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่อัตราส่วนเท่ากับ 50:1)



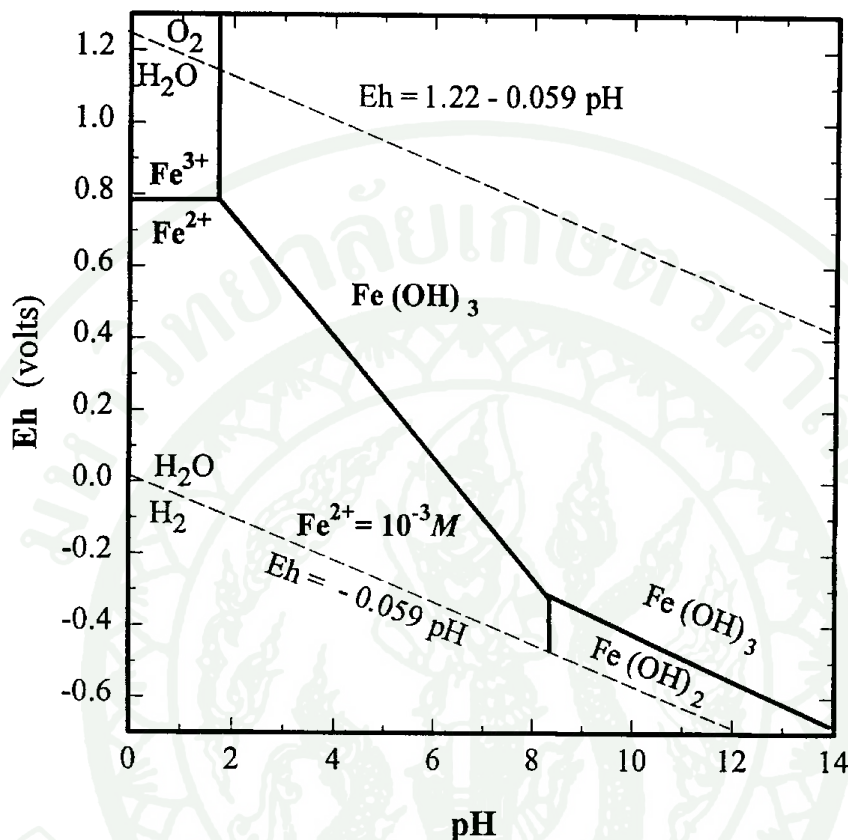
ภาพที่ 13 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่อัตรามีค่าเท่ากับ 200:1)



ภาพที่ 14 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างกัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตที่อัตรามีค่าเท่ากับ 400:1)

ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดสูงที่สุด เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) มีเสถียรภาพสูงสุดในสภาวะเป็นกรด ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อนสูงขึ้น แต่ที่ระดับความเป็นกรด-ด่างที่ต่ำมาก ($pH < 2$) การนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) ของเฟอร์รัสไอออนจะถูกรบกวนเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์ริกไอออนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะถูกยับยั้ง และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เปลี่ยนสภาพอยู่ในรูปออกซาเนียมไอออน ($H_3O_2^+$) (Bautista *et al.*, 2006) สำหรับในการศึกษานี้ใช้เฟอร์ริกไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในระดับที่ต่ำมาก ($pH < 2$) ทำให้เฟอร์ริกไอออนมีความเสถียรสูง เนื่องจากมีค่าพลังงานศักย์รีดอกซ์อยู่ในระดับที่สูงกว่าเฟอร์รัสไอออน เป็นสาเหตุทำให้เฟอร์ริกไอออนเปลี่ยนรูปเป็นเฟอร์รัสไอออนได้น้อยและเกิด

อนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลได้น้อย ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์รีดอกซ์และค่าความเป็นกรด-ด่างของเหล็กแสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์รีดอกซ์ต่อค่าความเป็นกรด-ด่างของเหล็ก (Fe)

ที่มา: Zasoski (2009)

ในทางตรงกันข้ามที่ระดับค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีค่าสูงขึ้น ($\text{pH} > 4$) ทำให้ปริมาณของเฟอร์ริกไอออนลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวของสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ หรือส่งผลทำให้เฟอร์รัสไอออนเกิดไม่เสถียรและเปลี่ยนรูปเป็นเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์หรือเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นการลดปริมาณของเฟอร์รัสไอออนที่จะเข้าทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Bacocchi *et al.*, 2003; Di Palma, 2005; Langwaldt, 2005) นอกจากนี้การสูงขึ้นของค่าความเป็นกรด-ด่างก่อให้เกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้ออกซิเจน (O_2) และน้ำ (H_2O) (ธีระดา, 2541; Jeong and Yoon, 2005) เป็นสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อนลดลง

2.3 ผลการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ผลของการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตเท่ากับ 200:1 และค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4 แสดงดังภาพที่ 16 เนื่องจากความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ซัลเฟตมากเกินไป ลักษณะปฏิกิริยาจึงเป็นแบบ pseudo first order kinetic โดยที่

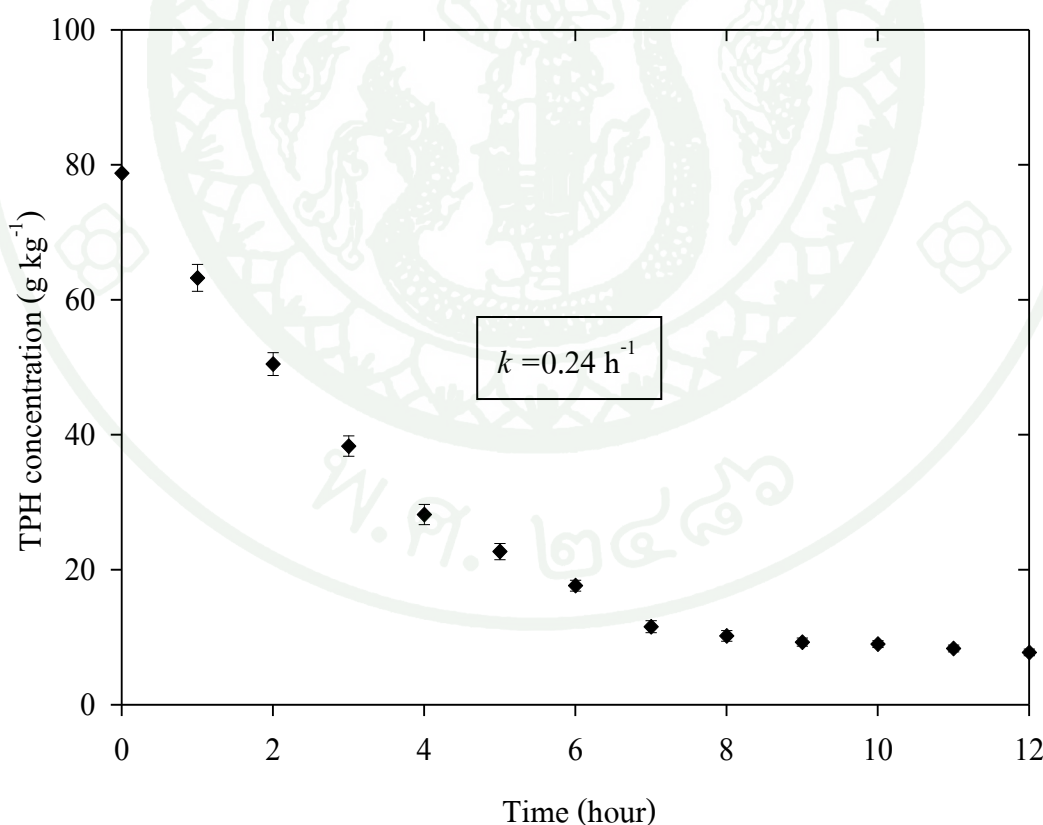
$$\frac{d[\text{TPH}]}{dt} = -k[\text{TPH}]$$

โดยที่

k = ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

t = เวลา

$[\text{TPH}]$ = ความเข้มข้นของปีโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด



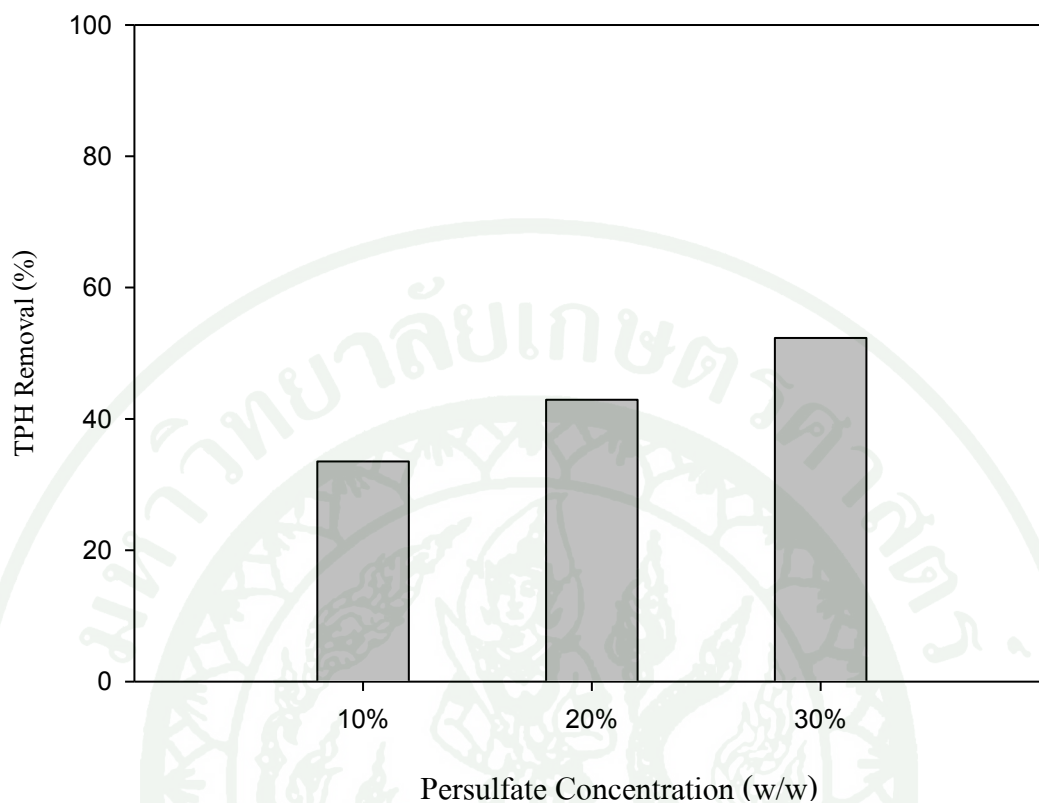
ภาพที่ 16 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟenantรีน-ไลค์ออกซิเดชัน (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตเท่ากับ 200:1 และค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4)

ผลการศึกษาพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเฟนตัน-ไลค์ออกซิเดชันเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจากจุดเริ่มต้นจนถึงชั่วโมงที่ 7 และเริ่มลดลงอย่างช้าๆ จากชั่วโมงที่ 8 จนถึงชั่วโมงที่ 12 โดยค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) มีค่าเท่ากับ 0.24 ต่อชั่วโมง

3. ผลการศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดโดยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

3.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารเปอร์ซัลเฟต

ประสิทธิภาพการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดโดยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันที่ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตเท่ากับร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w) โดยมีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสไอออนเท่ากับ 10:1 ผลการศึกษาแสดงดังภาพที่ 17 โดยที่เมื่อปริมาณความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตสูงขึ้น ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินปนเปื้อนเพิ่มสูงขึ้น โดยความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดต่อการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด 52.33 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนของค่าความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตเท่ากับร้อยละ 10 และ 20 โดยมวลต่อมวล มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเท่ากับ 33.25 และ 49.92 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



ภาพที่ 17 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดในดินที่ความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่มีค่าแตกต่างกัน (อัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสไอออนมีค่าเท่ากับ 10:1)

จากผลการศึกษาที่ได้ มีความสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Yen *et al.* (2011) ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของสารเปอร์ซัลเฟตเพิ่มมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น โดยมีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสไอออนเท่ากับ 10:1 เช่นเดียวกัน

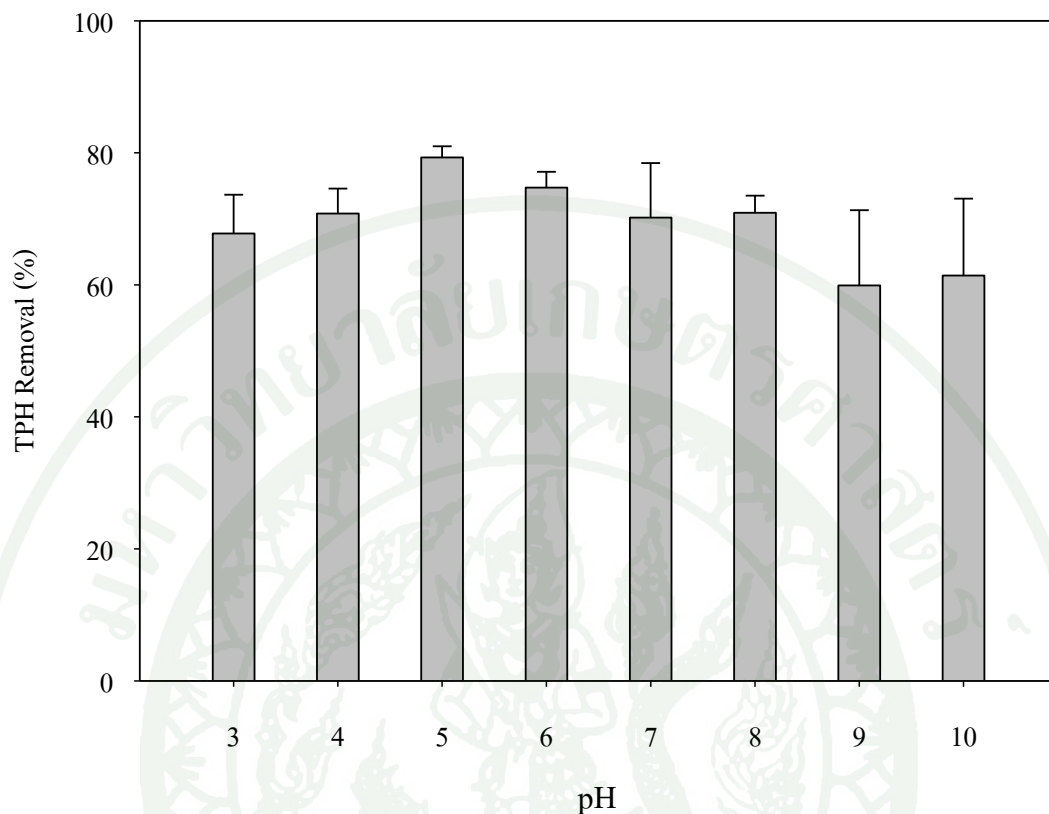
3.2 ผลการศึกษาสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม

ผลของการศึกษาเกี่ยวกับค่าความเป็นกรด-ด่างต่อกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน โดยกำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างให้มีค่าอยู่ในช่วง 3 – 10 ที่ค่าความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตมีค่าเท่ากับร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล และอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสไอออนมีค่าเท่ากับ 10:1 ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 7 และภาพที่ 18

ตารางที่ 7 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อการกำจัดปริมาณสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินในกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

pH	TPH removal (%)
3	67.67
4	69.57
5	78.45
6	75.87
7	71.43
8	74.04
9	59.74
10	61.29

จากตารางที่ 7 พบว่าที่ระดับค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 5 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดสูงที่สุด โดยมีประสิทธิภาพเท่ากับ 75.87 เปอร์เซ็นต์ และที่ระดับค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 9 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดน้อยที่สุด โดยมีประสิทธิภาพเท่ากับ 59.74 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 18 ประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในดินที่ค่าความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน (ค่าความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตเท่ากับร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวลและอัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตต่อเฟอร์รัสไอออนมีค่าเท่ากับ 10:1)

จากงานวิจัยของ Fang *et al.* (2012) ได้อธิบายถึงอิทธิพลของสภาวะความเป็นกรด-ด่างต่อประสิทธิภาพการกำจัดปนเปื้อนสารอินทรีย์ไว้ว่า ในสภาวะที่เป็นกรด ($\text{pH} < 7$) ประสิทธิภาพของการกำจัดสารปนเปื้อนอินทรีย์ Polychlorinated biphenyls (PCB) จะมีค่ามากกว่าในสภาวะที่เป็นด่าง ($\text{pH} > 7$) เนื่องจากเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นด่าง จะส่งผลให้อนุมูลอิสระของซัลเฟต ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) มีปริมาณลดลง เป็นสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพของการกำจัดสารปนเปื้อนลดลง และในทางกลับกันเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าต่ำลง ($\text{pH} < 5$) ทำให้ปริมาณของอนุมูลอิสระของซัลเฟตเพิ่มขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตามการที่ปริมาณอนุมูลอิสระของซัลเฟตมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ไม่ได้ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสารปนเปื้อนมากขึ้นตามไปด้วยแต่กลับทำให้ประสิทธิภาพลดลง มีเหตุผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระของซัลเฟตกับอนุมูลอิสระของซัลเฟต หรือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระของซัลเฟตกับเปอร์ซัลเฟตไอออน ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยา

เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าและรวดเร็วกว่า การเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุโมลอิสระของซัลเฟตกับสารปนเปื้อน ซึ่งผลการศึกษาวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นนั้นมีส่วนสอดคล้องกับผลการศึกษาที่ได้

แต่จากการคำนวณทางสถิติพบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดสถานะความเป็นกรด-ด่างที่มีค่าอยู่ในช่วง 3 – 10 นั้น ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 ($p < 0.05$) ซึ่งคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Lin *et al.* (2011) ที่กล่าวว่า ผลของการศึกษาเกี่ยวกับสถานะความเป็นกรด-ด่างไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในการกำจัดสาร ฟีนอลโดยกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน

ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความเป็นบัฟเฟอร์ของดิน (buffering of soils) โดยดินสามารถจะต้านการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่างเมื่อเติมกรดหรือเบสลงไปในดินได้ในระดับหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบที่เป็นกรดหรือด่างในดินหรือไอออนที่อยู่ในสารละลายดินหรืออยู่บนอนุภาคดินจะถูกลดปล่อยเพื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่เติมเข้าไป (ภัทรา, 2552) ตัวอย่างเช่น

Carbonate mineral buffering



Exchangeable cations buffering



Variable charge surface



ซึ่งดินที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4.6 ซึ่งเหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของเปอร์ซัลเฟต

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการทดลองการทดลองการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการเฟนตอน-ไลค์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน กระบวนการทั้ง 2 กระบวนการ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้

1. อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟต และสภาวะความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมมากที่สุดในการบวนการเฟนตอน-ไลค์ออกซิเดชันมีค่าเท่ากับ 200:1 และค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 4 ตามลำดับ ซึ่งสามารถกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

2. ความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่เหมาะสมที่สุดในการบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันมีค่าเท่ากับร้อยละ 30 โดยมวลต่อมวล (w/w) สามารถกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดได้มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า ผลที่ได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 ($p < 0.05$)

ข้อเสนอแนะ

การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการฟันทัน-ไคต์ออกซิเดชันและกระบวนการเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชัน มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. การศึกษาเกี่ยวกับการหาจุดเหมาะสมของการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนควรเพิ่มการศึกษาเกี่ยวกับปริมาณความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ให้มากขึ้น
2. การศึกษาเกี่ยวกับการหาจุดเหมาะสมของการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน โดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีควรศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาและระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาด้วย
3. การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีโดยใช้ดินจากพื้นที่ที่มีการปนเปื้อนจริง หรือทำการบำบัดบนพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน
4. การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี โดยใช้สารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น หรือสารพิษชนิดอื่น รวมไปถึงการใช้สารออกซิไดซ์ชนิดอื่นๆ
5. การศึกษาการฟื้นฟูดินปนเปื้อนสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น หรือเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างอื่นด้วย เช่น ความร้อนและแสง เป็นต้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. 2554. แนวทางการฟื้นฟูดินปนเปื้อนจากการประกอบการอุตสาหกรรม. ส่วนมลพิษดิน สำนักเทคโนโลยีน้ำและสิ่งแวดล้อม โรงงาน กรมโรงงานอุตสาหกรรม, กรุงเทพฯ.

กฤติยาพร ทัททะหัต. 2538. ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลและตะกอนบริเวณชายฝั่งทะเล จังหวัดระยอง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์. 2546. ของเสียอันตราย. ครั้งที่ 1. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรังสิต, ปทุมธานี.

เกษมศรี ชับซ้อน. 2541. ปฐพีวิทยา. พิมพ์ครั้งที่ 3 ศูนย์ฝึกอบรมวิศวกรรมเกษตร บางพูน กองวิทยาลัยเกษตรกรรม กรมอาชีวศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ, ปทุมธานี.

ชรัตน์ รุ่งเรืองศิลป์. 2533. น้ำมัน. กองวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, กรุงเทพฯ.

ณัฐฐา แสงนรินทร์. 2553. การบำบัดดินปนเปื้อนน้ำมันหล่อลื่นด้วยหญ้ากีนีสีม่วง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ธีระดา ไสดำเพาะ. 2541. การลดค่าซีโอดีของน้ำเสียจากโรงงานผลิตยาปฏิชีวนะโดยเฟนตอนรีเอเจนต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2543. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. พิมพ์ครั้งที่ 1 ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

พงษ์สิทธิ์ บุญรักษา. 2546. การบำบัดดินที่ปนเปื้อนน้ำมันหล่อลื่นผ่านกระบวนการหมักทำปุ๋ยโดยใช้มูลสุกรเป็นวัสดุร่วมในการหมัก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ภัทรา เฟงธรรมกীরติ. 2552. เอกสารคำสอน รายวิชา 01425321 สารมลพิษในดิน (Soil Pollutants).
ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

มณฑา ประดิษฐจำ. 2550. การปรับปรุงกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางเคมีของโรงงานผลิตเคมีภัณฑ์
โดยเฟนตันออกซิเดชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

วิภา ตันแพง. 2546. การกำจัดคราบน้ำมัน (สารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน) ด้วยวิธี
ผสมผสานระหว่างการใช้แบคทีเรียและสารลดแรงตึงผิว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท,
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา. 2539. ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 1
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

โศรยา ชีระวัฒนกิตติ. 2552. การบำบัดน้ำใต้ดินที่ปนเปื้อนโทลูอินและไตรคลอโรเอทхіลีนใน
ตัวกลางน้ำใต้ดินที่ต่างกันด้วยวิธีออกซิเดชันเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท,
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

สงกรานต์ คำศรี. 2546. การกำจัดสีและซีโอดีในน้ำชะมูลฝอยโดยการออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย
เฟนตัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

สนิท อักษรแก้ว. 2532. ป่าชายเลน นิเวศวิทยาและการจัดการ. หจก. คอมพิวเตอร์แอดเวอไท-
ซิงค์, กรุงเทพฯ.

สุรัตน์ดา โคตรวงษ์. 2551. แนวทางการบำบัดดินปนเปื้อนสารโททอลปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน.
สารนิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สถาบันบัณฑิตพัฒนบริหารศาสตร์.

เอิบ เขียวรีนรมณ์. 2533. ดินของประเทศไทย ลักษณะการแตกกระจายและการใช้.
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

- Adesodun, J. K. and J.S.C. Mbagwu. 2008. Distribution of heavy metals and hydrocarbon contents in an alfisol contaminated with waste-lubricating oil amended with organic wastes. **Biosource technology** 99: 3195-3204.
- Ahmad, A. L., S.S. Wong, T.T. Teng, and A. Zuhairi. 2007. Optimization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. **Journal of hazardous materials** 145:162-168.
- Bacocchi, R., M.R. Boni and L.D. April. 2003. Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils. **Journal of Hazardous Materials** B96, 305–329.
- Bartha, R. 1986. Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. **Microbiology Ecology** 12:155-172.
- Bautista, P., A.F. M, M.A. G, J.A. Casas and J.J Rodriguez. 2006. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials** B138: 112-120.
- Bossert, I. and R. Bartha. 1984. **The Fate of Petroleum in Soil Ecosystems**. In R.M. Atlas ed. Macmillan Publishing Company, New York.
- Boulding, J.R. 1996. **EPA Environmental Engineering Source Book**. Ann Arbor Press. Inc, Michigan.
- Di Palma, L. 2005. In situ chemical oxidation of environments combined with hazardous materials. In: P. Lens, T. Grotenhuis, G. Malina and H. Tabak. **Soil and Sediment Remediation: Mechanisms**. Technologies and Applications. IWA Publishing. London. London, 200–222.

- Do, S.H., Y.J. Kwon and S.H. Kong. 2010. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. **Journal of hazardous materials** 182:933-936.
- Fang, G.D., D.D. Dionysiou, D.M. Zhou, Y. Wang, X.D. Zhu, J.X. Fan, L. Cang and Y.J. Wang. 2012. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature. **Chemosphere** (Inpress)
- Fine, P., E.R. Graber and B. Yaron. 1997. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. **Soil Technology** 10:133-153.
- Gan, S., E.V. Lau and H.K. Ng. 2009. Remediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs). **Journal of hazardous materials** 172(2-3):532-549.
- Huang, K., Z. Zhao., G.E. Hoag., A. Dahmani and P.A. Block. 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. **Chemosphere** 61: 551-560.
- Jeong, J. and J. Yoon. 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Waste Research** 39: 2893-2900.
- LaGrega, M.D., P.L. Buckingham and J.C. Evans. 2001. **Hazardous Waste Management**. 2nd ed. McGraw-Hill, Inc., USA.
- Langwaldt, J.H., 2005. Stimulated in situ soil treatment: biodegradation coupled to Fenton's reaction. In: P. Lens, T. Grotenhuis, G. Malina and H. Tabak. **Soil and Sediment Remediation: Mechanisms**. Technologies and Applications. IWA Publishing, London. 223–247.
- Liang, C., C. Huang and Y. Chen. 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. **Water Research** 42: 4091-4100.

- Liang, S.H., C.M. Kao, Y.C. Kuo, K.F. Chen and B.M. Yang. 2011. In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. **Water Research** 45:2496-2506.
- Lin, Y.T., C. Liang and J.H. Chen. 2011. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. **Chemosphere** 82:1168-1172.
- Lu, M., Z. Zhang, W. Qiao, X. Wei, Y. Guan, Q. Ma and Y. Guan. 2010. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. **Bioresource Technology** 101:2106-2113.
- Lu, M., Z. Zhang, W. Qiao, X. Y. Guan, M. Xiao and C. Peng. 2010. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. **Journal of Hazardous Materials** 179:604-611.
- Neyens, E. and J. Baeyens. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials** 98: 33-50.
- Nyer, K.N. 1992. **Groundwater Treatment Technology**. 2nd ed. Vannoststrand reinhold, New York.
- Oh, S.K., H.W. Kim, J.M. Park, H.S. Park and C. Yoon. 2009. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron. **Journal of hazardous materials** 168:346-351.
- Sathesan, S. 2002. **Natural and Enhanced remediation system**. CRC Press Inc, Florida.
- Schrank, S.G., H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira and H.Fr. Schroder. 2005. Applicability of Fenton and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ reactions in the treatment of tannery wastewater. **Chemosphere** 60: 644-655.

Seller, K. 1999. **Fundamental of Hazardous Waste site Remediation**. CRC Press. LLC, Florida.

Teel, A.L., C.R. Warberg, D.A. Atkinson and R.J. Watts. 2001. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalyst for the treatment of trichloroethene. **Water Research** 35:977-984.

Tsai, T.T. and C.M. Kao. 2009. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. **Journal of hazardous materials** 170:466-472.

Xie, X., Y. Zhang, W. Huang and S. Huang. 2012. Degradation kinetics and mechanism of aniline by heat-assisted persulfate oxidation. **Journal of Environmental Science** 24(5):821-826.

Yap, C.L., S. Gan and H.K. Ng. 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated-soils. **Chemosphere** 83:1414-1430.

Yen, C.H., K.F. Chenb, C.M. Kao, S.H. Liang and T.Y. Chend. 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. **Journal of hazardous materials** 186:2097-2102.

USDA. 2011. **Soil texture triangle**. Available Source: <http://www.soils.usda.gov/education/resources/lessons/texture>, December 15, 2011.

Zasoski, R. J. 2009. **Section 9: Oxidation-Reduction reactions in soil systems**, SSC 102-Soil Chemistry. Available source: <http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/Section9.pdf>, September 13, 2012.

Zhou, Q., F. Sun and R. Liu. 2005. Joint chemical flushing of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. **Environment International** 31:835-839.



ภาคผนวก

วิธีเคราะห์ดิน

1. การหาความชื้นในดิน

1.1 นำ Moisture can มาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ Moisture can ที่อบแล้วมาใส่ Desiccator ทิ้งไว้ให้เย็น

1.2 ชั่งน้ำหนัก Moisture can ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บันทึกน้ำหนัก ชั่งดินประมาณ 5 กรัม ใส่ลงใน Moisture can จดบันทึกน้ำหนักที่วัดได้

1.3 นำ Moisture can ที่มีดินอยู่ไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาใส่ที่ทิ้งไว้ให้เย็นใน Desiccator แล้วทำการชั่งน้ำหนักดินหลังอบอีกครั้ง

1.4 คำนวณหาความชื้นของดินดังนี้

$$W = \frac{(W1 - W2) \times 100}{W1}$$

เมื่อ

W = ความชื้นของดิน(%)

W1 = น้ำหนักของดินก่อนทำการอบ

W2 = น้ำหนักของดินหลังทำการอบ

2. การวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด-ด่างของดิน

2.1 นำดินที่ผ่านการบดแล้วมาผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร ชั่งดินดังกล่าวประมาณ 10 กรัม นำใส่ลงใน Beaker ขนาด 50 มิลลิเมตร เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ใช้แท่งแก้วคนคร่ำๆ ให้เข้ากันแล้วตั้งทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที เพื่อให้ดินและน้ำทำปฏิกิริยากัน

2.2 ทำ standardize pH meter ด้วย buffer solution pH 7.0 และ 4.0 ก่อนการวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของดิน แล้วนำค่าความเป็นกรด-ด่างของดินที่บันทึกไว้แล้วนำมาประเมินค่าการวิเคราะห์ของดิน โดยเทียบระดับกับตารางมาตรฐาน ค่าความเป็นกรด-ด่างของดินของดินในตารางผนวกที่ 1

3. การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจน

3.1 ใช้วิธีมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ (Standard Operating Procedure) Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) โดยวิธี Kjehdahl และ Titration ซึ่งตัวอย่างดิน 1 กรัม, โพแทสเซียมซัลเฟต 2 กรัม และ คอปเปอร์ซัลเฟต 0.8 กรัม ใส่ในหลอดทดลอง เติมกรดซัลฟิวริก 12 มิลลิลิตร ทำการย่อยที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.2 เมื่อครบ 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นประมาณ 15 นาที หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่น 70 มิลลิลิตร นำไปย่อยกับกรดบอริกความเข้มข้น 4 % 30 มิลลิลิตร เป็นเวลา 4 นาที จะได้สารละลายที่มีสีเขียวอมฟ้า จากนั้นไตเตรตด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 โมลาร์ จนสารละลายเป็นสีชมพูอมม่วง

ตารางผนวกที่ 1 ประเมินค่าการวิเคราะห์ของดิน

ระดับ (rating)	pH
เป็นกรดจัดมาก (extremely acid)	< 4.5
เป็นกรดจัด (very strong acid)	4.5 – 5.0
เป็นกรดแก่ (strong acid)	5.1 – 5.5
เป็นกรดปานกลาง (moderate acid)	5.6 – 6.0
เป็นกรดเล็กน้อย (slightly acid)	6.1 – 6.5
เป็นกลาง (neutral)	6.6 – 7.3
เป็นด่างอย่างอ่อน (slightly alkaline)	7.4 – 7.8
เป็นด่างปานกลาง (moderate alkaline)	7.8 – 8.4
เป็นด่างแก่ (strong alkaline)	8.5 – 9.0
เป็นด่างจัด (extreme alkaline)	> 9.0

ปฏิกิริยาของดิน (soil reaction), ค่าความเป็นกรด-ด่าง (ดิน:น้ำ = 1:1)

ที่มา : กรมพัฒนาที่ดิน (2545)

4. การวิเคราะห์สารอินทรีย์

4.1 ชั่งตัวอย่างดินปริมาณ 1 กรัม ใส่ลงใน Erlenmeyer flask 250 มิลลิลิตร เติมสารโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 โมลาร์ ลงไปปริมาณ 10 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 15 มิลลิลิตร เขย่าเบาๆ ประมาณ 1-2 นาที และตั้งทิ้งไว้ให้สารละลายและดินทำปฏิกิริยากันเป็นเวลาประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นลงไป 50 มิลลิลิตร แล้วตั้งทิ้งไว้ให้สารละลายอุณหภูมิลดลง

4.2 หยด O-phenanthroline indicator จำนวน 5 หยด ไตเตรตสารละลายด้วยสาร $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 N จนสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีน้ำตาลแดงบันทึกค่า ปริมาตร $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้

4.3 ทำ blank เช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ดิน จากนั้นคำนวณหาปริมาณ คาร์บอนอินทรีย์ สารอินทรีย์

4.5 คำนวณหาปริมาณอินทรีย์วัตถุดังนี้ (Organic matter: OM)

$$\%OC = \frac{(B-T) \times (100) \times (3) \times (100)}{N \times 77 \times 10^3 \times X}$$

เมื่อ B = จำนวนมิลลิลิตรของ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ไตเตรตกับสารละลาย blank

T = จำนวนมิลลิลิตรของ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ไตเตรตกับตัวอย่างดิน

N = ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไดโครเมต

X = น้ำหนักของดิน (กรัม)

$\%OM = \% \text{ organic matter} \times 1.724$

5. การวิเคราะห์ค่าการแลกเปลี่ยนประจุลบ (CEC: Cation Exchange Capacity)

5.1 ชั่งดินขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร หนัก 5.00 กรัม ไล่ลงไปในกระดวยกรองที่วางพับไว้ในกรวยกรองซึ่งวางอยู่บนขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

5.2 ชะดินด้วยสารละลาย NH_4OAc ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์, ค่าความเป็นกรด-ด่าง 7.0 ครั้งละ 25 มิลลิลิตร จำนวน 4 ครั้ง ซึ่งในการชะดินแต่ละครั้งต้องรอให้ NH_4OAc ผ่านกระดวยกรองลงสู่ขวดให้หมดก่อน แล้วจึงทำการชะครั้งต่อไป

5.3 ชะดินในกระดวยกรองต่อด้วย NH_4Cl ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ครั้งละ 25 มิลลิลิตร 2 ครั้ง ชะดินด้วย $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ ความเข้มข้น 40% ครั้งละ 25 มิลลิลิตร อีกจำนวน 4 ครั้ง เพื่อไล่ Free NH_4^+

5.4 ชะดินด้วยโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 10% ครั้งละ 25 มิลลิลิตร 4 ครั้ง โดยใช้ขวดปริมาตร 100 มิลลิลิตร รองรับและปรับปริมาตรด้วยโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 10%

5.5 นำไปกลั่นด้วยซุกกลั่น โดยเปิดสารที่ผ่านการย่อยมา 20 มิลลิลิตร และเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 32% จำนวน 5 มิลลิลิตร เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและรองรับสิ่งกลั่นด้วย H_3BO_3 ความเข้มข้น 4% ปริมาตร 5 มิลลิลิตร โดยหยด mixed indicator 3 – 4 หยด สารละลาย H_3BO_3 จะมีสีเขียว หลังจากนั้นทำการกลั่นประมาณ 5 นาที จนได้สิ่งกลั่นประมาณ 20 มิลลิลิตร

5.6 นำสารละลายที่กลั่นได้ไปทำการไตเตรตกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.12 โมลาร์ จนถึงจุดสิ้นสุด โดยสีเขียของสารละลายบอริคนั้นจะเปลี่ยนเป็นสีชมพู

5.7 บันทึกปริมาตรของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ไป เพื่อนำมาคำนวณต่อไป ทำการกลั่น reagent blank ควบคู่ไปด้วยทุกครั้งที่ทำกรวิเคราะห์

5.8 คำนวณหาค่าการแลกเปลี่ยนประจุบดงนี้

$$C.E.C = N \times (T - B) \times A \times 100$$

- เมื่อ
- N = Normality ของสารละลายของกรดซัลฟิวริกมาตรฐาน (ใช้ 0.02 N)
 - T = ปริมาตรของสารละลายของกรดซัลฟิวริกมาตรฐานที่ใช้ไตเตรต sample
 - B = ปริมาตรของสารละลายของกรดซัลฟิวริกมาตรฐานที่ใช้ไตเตรต sample
 - A = ปริมาตรทั้งหมดของ aliquot

6. การวิเคราะห์เนื้อดิน

6.1 ชั่งตัวอย่างดินที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ปริมาณ 60 กรัม ใส่ใน beaker เติมน้ำปริมาตร 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมน้ำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไป โดยการเติมจะทำการเติมทีละน้อยปริมาณ 5 – 10 มิลลิลิตร ทุกครั้งที่เติมนั้นต้องรอให้ปฏิกิริยาสงบลงก่อน สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้โดยการให้ความร้อนด้วย hot plate เมื่อดินไม่เกิดปฏิกิริยาอีกต่อไปแล้ว ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดพองหมดไป และลดอุณหภูมิ

6.2 ถ้ายดินออกจาก beaker ลงในกรวยซึ่งรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ให้หมดแล้วจะดินในกรวยกรองด้วยน้ำกลั่นครั้งละ 50 มิลลิลิตร จนกระทั่งครบ 200 มิลลิลิตร

6.3 นำดินในกรวยกรองไปใส่ลงใน beaker นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 – 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 – 24 ชั่วโมง แล้วนำไปทิ้งไว้ให้เย็นใน desiccator

6.4 ชั่งน้ำหนักของดินที่ได้ 40 กรัม ลงใน dispersion cup เติมสารละลายแคลคอนความเข้มข้น 5% และน้ำกลั่นตามลงไปปริมาตรอย่างละ 100 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที นำไปกวนด้วยเครื่องกวนเป็นระยะเวลา 5 นาที

6.5 ถ่ายตัวอย่างดินที่กวนแล้วลงใน sedimentation cylinder เติมน้ำกลั่นลงไป 100 – 200 มิลลิลิตร ทำการหย่อน hydrometer ลงไปแล้วเติมน้ำกลั่นลงไปจนถึงขีดล่างของ sedimentation cylinder

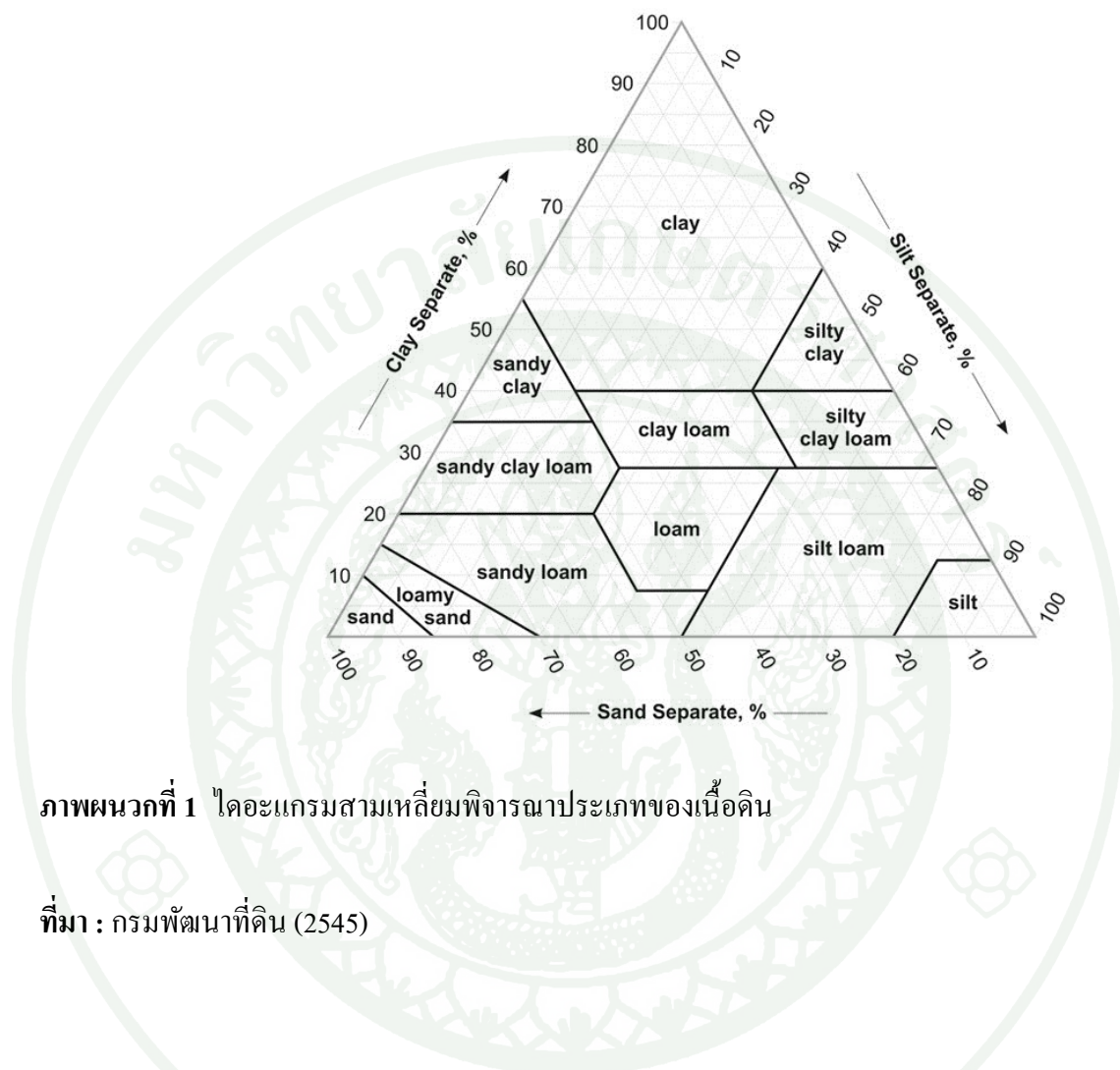
6.6 ยก hydrometer ออก ใช้จุกยางปิด sedimentation cylinder ให้แน่น เขย่าเบาๆ เพื่อให้อนุภาคของดินกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ หลังจากนั้นน้ำเปิดจุกยางแล้วเริ่มจับเวลา

6.7 เมื่อถึงเวลาวินาทีที่ 20 ให้หย่อน hydrometer ลงไปในสารแขวนลอย อ่านค่าที่ได้เมื่อถึงวินาทีที่ 40 นับตั้งแต่วาง sedimentation cylinder ลงบนโต๊ะ วัดอุณหภูมิของสารแขวนลอยตรงบริเวณระดับศูนย์กลางของปริมาตรของกระเปราะ hydrometer ทำการบันทึกค่าไว้ และปฏิบัติซ้ำอีกครั้ง เมื่อได้เวลาอีก 20 วินาทีจะครบ 2 ชั่วโมง อ่านและบันทึกค่าเมื่อระยะเวลาถึง 2 ชั่วโมงพอดี

6.8 เติมสารละลายแคลคอนความเข้มข้น 5% และน้ำกลั่นตามลงไปปริมาตรอย่างละ 100 มิลลิลิตร ลงใน sedimentation cylinder อีกใบหนึ่ง ปฏิบัติตามข้อที่ 7 แล้วจดบันทึกค่าไว้เพื่อนำไปคำนวณ

6.9 คำนวณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทราย, ทรายแป้งและอนุภาคดินเหนียว ในส่วนที่เป็นอนินทรีย์สารของตัวอย่างดินที่ใช้ในการวิเคราะห์นี้ โดยถือว่าขณะที่อ่านค่าเมื่อวินาทีนั้น ไม่มีอนุภาคจำพวกทรายอยู่รอบกระเปราะ hydrometer และขณะที่อ่านค่าเมื่อเวลา 2 ชั่วโมง ไม่มีอนุภาคทรายและทรายแป้งอยู่รอบกระเปราะ hydrometer

6.10 ใช้ไดอะแกรมสามเหลี่ยมเพื่อพิจารณาประเภทของเนื้อดิน



ภาพผนวกที่ 1 ไดอะแกรมสามเหลี่ยมพิจารณาประเภทของเนื้อดิน

ที่มา : กรมพัฒนาที่ดิน (2545)

สูตรคำนวณ

C	ได้จากการเปิดตาราง T
Corr 40 sec	ได้จากการคำนวณจากสูตร $100 - [(Hydro. + C) \times 2] = \%Sand$
Corr 1 hour	ได้จาก $[(Hydro. + C) \times 2] = \%Clay$
%Silt	ได้จาก $100 - (Sand + Clay)$

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ – นามสกุล	นายฉัตรณรงค์ พงษ์เจริญ
เกิดวันที่	4 พฤศจิกายน 2529
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดจันทบุรี
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนการนำเสนอผลงานต่างประเทศจากบัณฑิตวิทยาลัย เรื่อง Remediation of Petroleum Hydrocarbon- contaminated Soil Slurry by Fenton Oxidation ในงาน ประชุมทางวิชาการ ICBESE 2012 ประเทศสิงคโปร์