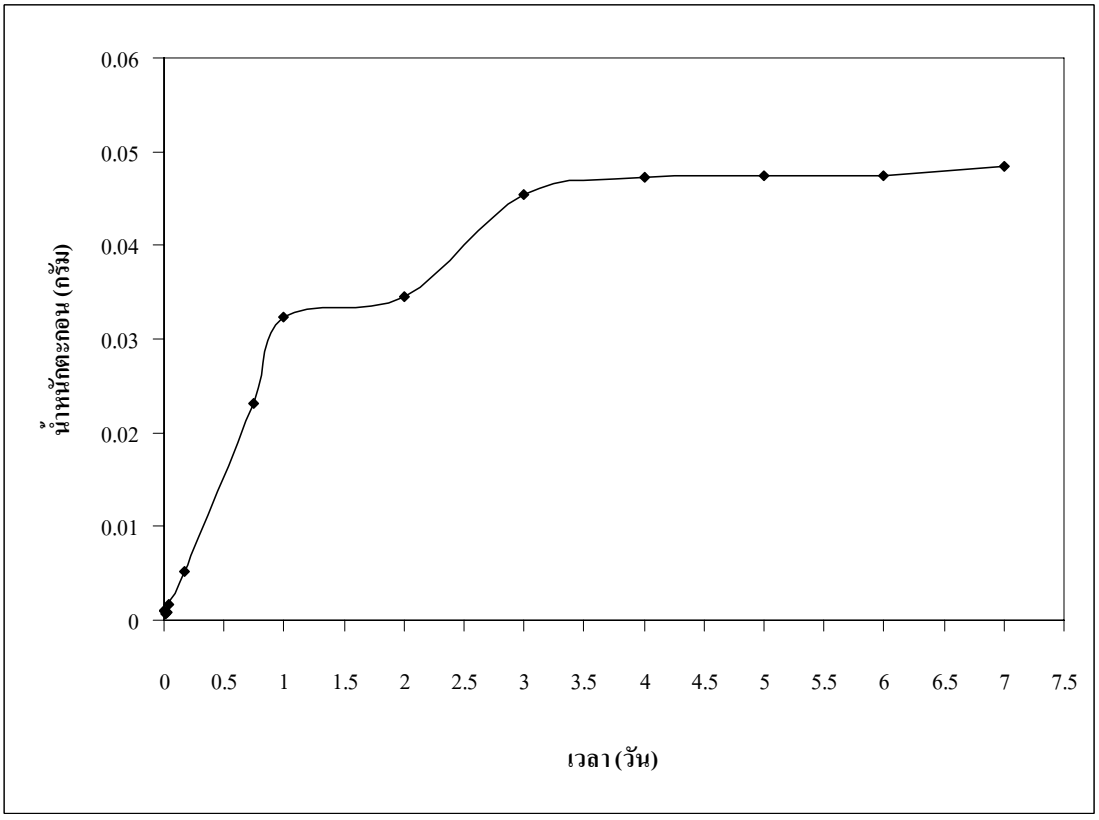
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การศึกษาการบำบัดโทลูอีนด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในระดับห้องปฏิบัติการ

การทดลองใช้โทลูอีนเข้มข้น 99.50% (pure phase) ทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 0.20 โมลาร์ ดังสมการที่ (7) ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 14

$$C_7H_8 + 36MnO_4^- + 36H^+ \longrightarrow 7CO_2 + 36MnO_2 + 58H_2O \qquad (7)$$

จากสมการเคมีการออกซิไดซ์โทลูอีนด้วยเปอร์แมงกาเนต ร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนไอออน พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลถึงสีดำ และน้ำ



ภาพที่ 14 ปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันเคมี เป็นเวลา 7 วัน

จากภาพที่ 14 จะเห็นว่า ปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาโดยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในระยะแรก และมีอัตราการเพิ่มขึ้นลดลงหลัง 3 วัน เห็นได้จากปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้นจาก 0.0006 กรัม ที่เวลา 15 นาที (0.01 วัน) เป็น 0.0454 กรัม ที่เวลา 3 วัน และเริ่มคงที่ตั้งแต่ประมาณวันที่ 3 ถึงวันที่ 7 มีปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์เฉลี่ยในช่วง 3-7 วัน เท่ากับ 0.0472(±0.0012) กรัม โดยค่าในวงเล็บ คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation; SD) การทำปฏิกิริยาที่ลดลงหลังจากวันที่ 3 นั้น อาจเนื่องมาจาก การลดลงของพื้นที่สัมผัส (interface) ระหว่างโทลูอีน และน้ำ จึงลดปริมาณการถ่ายเทมวล (mass transfer) ระหว่างทั้งสองสถานะ ซึ่งสอดคล้องกับการสังเกตุด้วยสายตาที่พบว่า สีม่วงของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตค่อยๆลดลง และมีสีน้ำตาลดำของตะกอนแมงกานีสออกไซด์เพิ่มมากขึ้น

ปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระยะเวลาทำปฏิกิริยา 1-3 วัน มีค่าน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากสมการเคมี เนื่องจากในการทดลองนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในน้ำ และโทลูอีน ซึ่งมีค่าการละลายน้ำไม่มากนัก คือ 421 มิลลิลิกรัมต่อลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส (Pankow and Cherry, 1996) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เพียงเล็กน้อย คือ เฉพาะส่วนที่ละลายน้ำ หรือส่วนที่สัมผัสกับน้ำเท่านั้น ซึ่งคือ บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสถานะที่แยกกัน (interphase) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากสมการเคมีคิดเป็น 139.17% เนื่องจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์มักมีโมเลกุลของน้ำ และไอออนโลหะบางชนิด เช่น โพแทสเซียม แทรกตัวอยู่ในโมเลกุล (Post, 1999) เป็น potassium rich manganeseoxide ทำให้มีน้ำหนักมากกว่าการคำนวณจากมวลโมเลกุล

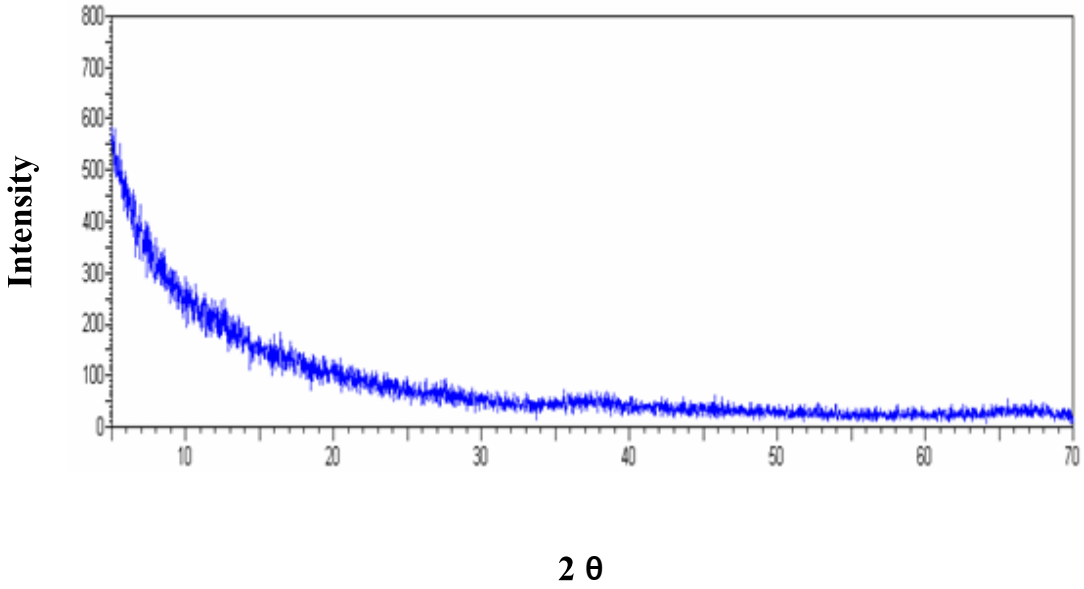
สำหรับการทำปฏิกิริยาของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตกับโทลูอีนในตัวกลางพรุน เช่น ทรายนั้น คาดว่า การเกิดปฏิกิริยาของสารทั้งสองชนิดจะเกิดขึ้นไม่มากนัก น่าจะเกิดเฉพาะส่วนที่มีการสัมผัสกันได้เท่านั้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากในตัวกลางทรายมีความพรุนเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสาร รวมถึงความเร็วของน้ำที่ผ่านช่องว่างด้วย อาจทำให้สามารถเกิดการทำปฏิกิริยาได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่จะเกิดตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดบริเวณพื้นผิว ทำให้มีโทลูอีนบางส่วนถูกกักเอาไว้ภายในไม่สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตได้

2. <u>การศึกษาโครงสร้างตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการออกซิเดชันเคมี</u>

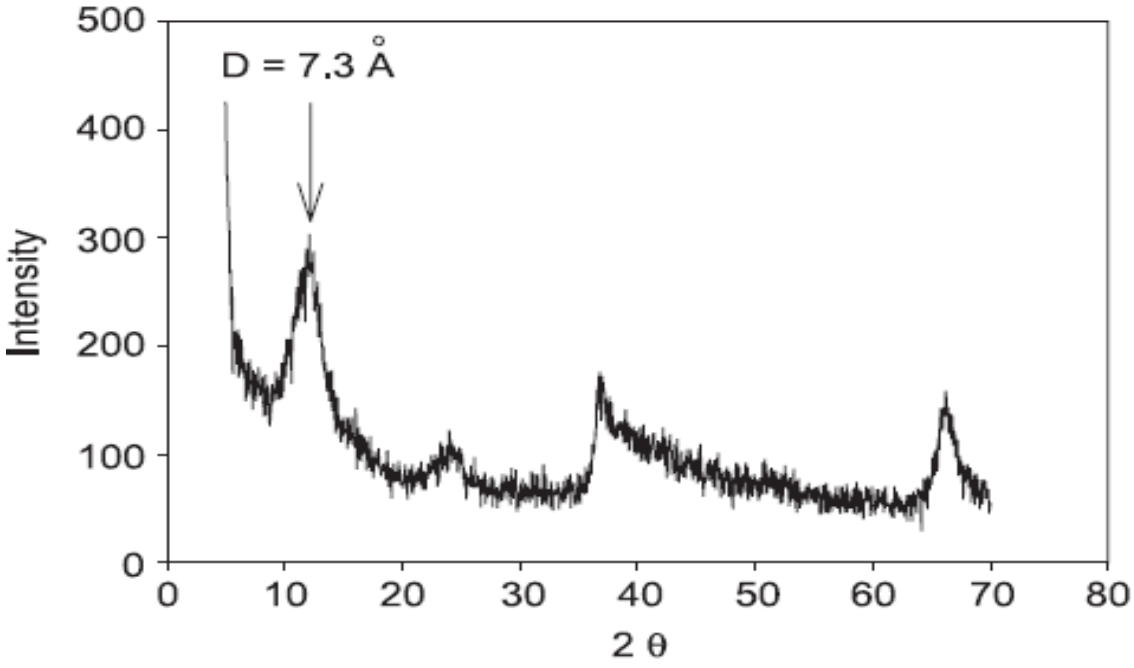
การทดลองนำตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติจากข้อ 1 ไปศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) ศึกษาโครงสร้างตะกอนด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) และศึกษารูปร่างลักษณะตะกอนพร้อมกับการถ่ายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

จากการศึกษาธาตุองค์ประกอบในตะกอนด้วยเครื่อง XRF พบว่า มีธาตุองค์ประกอบเท่าที่ความสามารถตรวจสอบได้ของเครื่องมือ ได้แก่ ซิลิคอน (Silicon; Si) โพแทสเซียม (Potassium; K) และ แมงกานีส (Manganese; Mn) โดยมีปริมาณเท่ากับ 9.79, 20.94 และ 69.26% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า มีปริมาณของธาตุแมงกานีสมากที่สุด เนื่องจากผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการออกซิเดชันเคมี คือ แมงกานีสออกไซด์ และจากสารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาซึ่งมีธาตุแมงกานีส และโพแทสเซียมเป็นส่วนประกอบ ทำให้ตรวจพบธาตุโพแทสเซียมด้วย ส่วนธาตุซิลิคอนที่ตรวจพบนั้น น่าจะมาจากการใช้กระดาษกรองใยแก้ว (GFC) กรองเอาตะกอนจากการทดลอง ซึ่งกระดาษกรองใยแก้วมีธาตุซิลิคอนเป็นส่วนประกอบด้วย หากไม่นับปริมาณซิลิคอนจากกระดาษกรองพบว่า ธาตุที่พบในตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมี คือ มีปริมาณโพแทสเซียม 23.22% และแมงกานีส 76.78%

จากการศึกษาโครงสร้างตะกอนด้วยเครื่อง XRD พบว่า ตะกอนมีลักษณะไม่เป็นผลึก (not crystallized) ไม่เป็นรูปร่างแน่นอน (amorphous) เมื่อทดสอบด้วยเครื่อง XRD จึงไม่ปรากฏยอด (peak)ใดๆ ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงประเภทของสารประกอบ ดังภาพที่ 15 แตกต่างจากการทดลองของ Li and Schwartz (2004a) ที่ทำการออกซิไดซ์สารไตรคลอโรเอททิลลีน (trichloroethylene; TCE) ด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งเมื่อศึกษาด้วยเครื่อง XRD พบว่า เกิดยอดที่ระยะห่างระหว่างชั้นของโมเลกุลแมงกานีสออกไซด์เท่ากับ7.3 อังสตรอม ดังภาพที่ 16 ซึ่งสามารถบอกได้ว่าเป็นโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ชนิด Bernessite



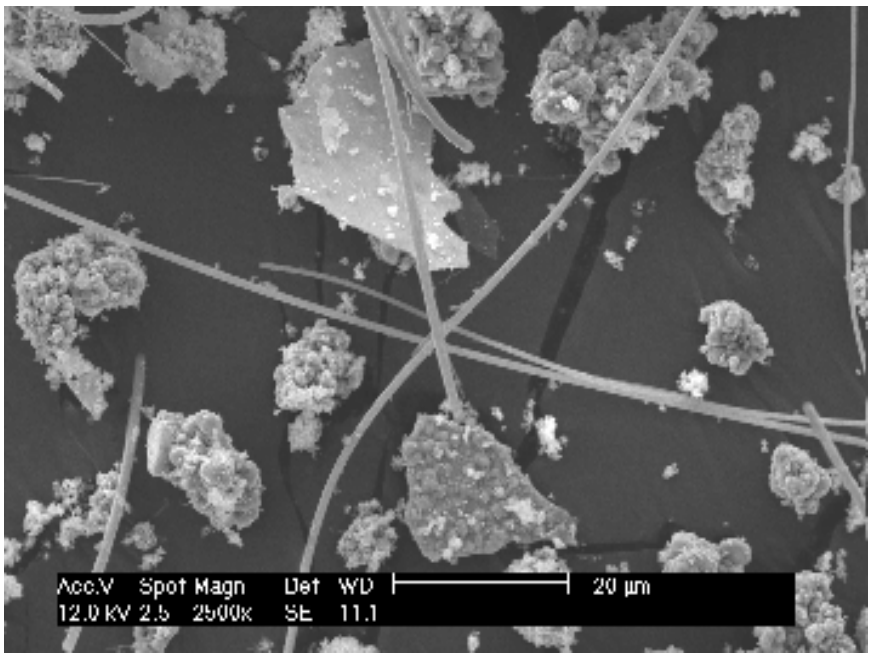
ภาพที่ 15 เส้นสเปคตรัมจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ทดสอบด้วยเครื่อง XRD



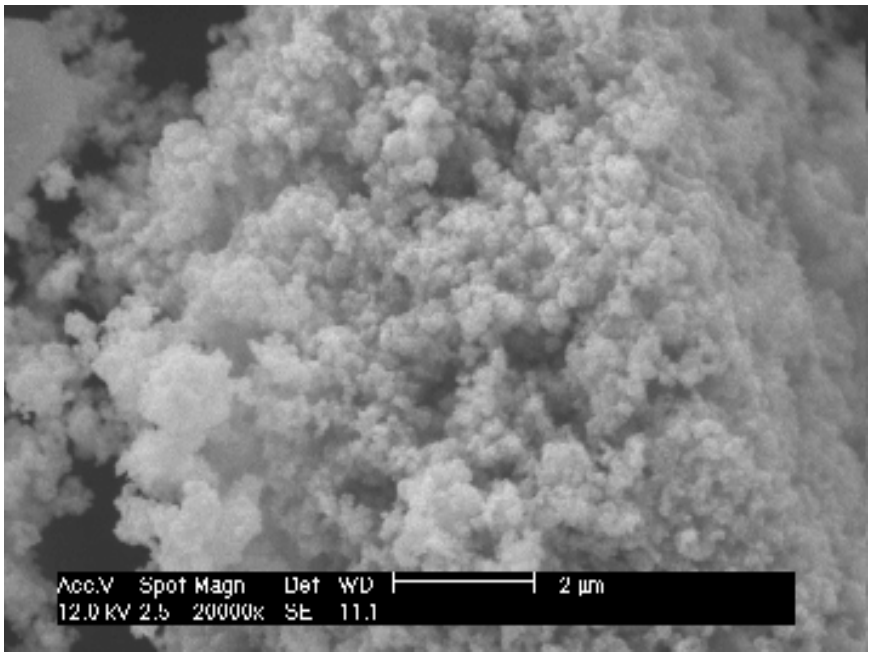
ภาพที่ 16 เส้นสเปคตรัมเปรียบเทียบจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดจาก TCE โดย Li and Schwartz

ที่มา: Li and Schwartz (2004a)

การศึกษารูปร่างลักษณะของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยเครื่อง SEM แสดงดังภาพที่ 17 และ 18

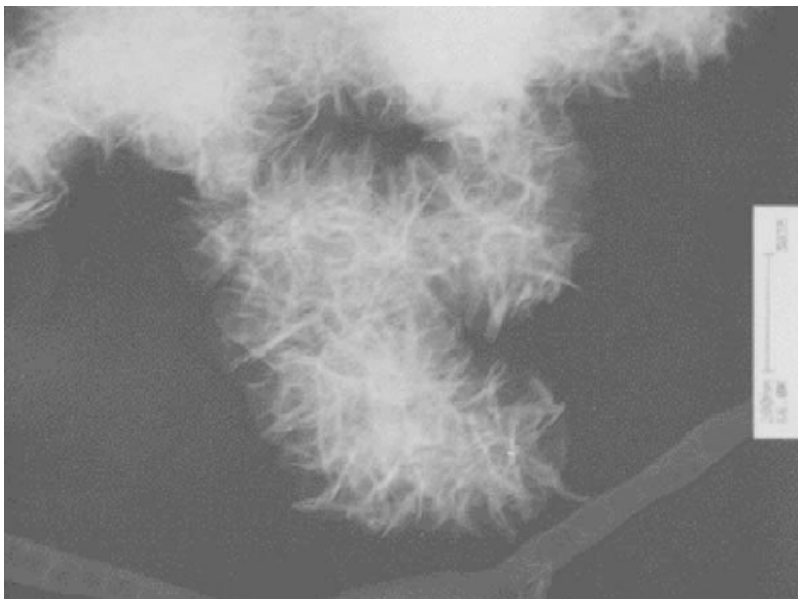


ภาพที่ 17 ลักษณะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ถ่ายด้วยเครื่อง SEM กำลังขยาย 2500 เท่า



ภาพที่ 18 ลักษณะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ถ่ายด้วยเครื่อง SEM กำลังขยาย 20000 เท่า

จากภาพที่ 17 ซึ่งถ่ายด้วยเครื่อง SEM ขนาดกำลังขยาย 2500 เท่า จะเห็นว่าตะกอนแมงกานีสออกไซด์มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน รูปร่างไม่แน่นอน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 20 ไมโครเมตร ส่วนสิ่งที่มีลักษณะเป็นเส้นใยในภาพนั้นคาดว่าเป็นเส้นใยของกระดาษกรอง ที่ใช้ในการทดลอง และติดมากับตะกอนแมงกานีสออกไซด์ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 20000 เท่า ในภาพที่ 18 จะเห็นว่า ตะกอนแมงกานีสออกไซด์มีลักษณะค่อนข้างหนาแน่น มีรูพรุนน้อยและขนาดเล็กมาก โดยเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร และมีลักษณะแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Li and Schwartz (2004a) ที่ทำการออกซิไดซ์สารไตรคลอโรเอททิลลีน (trichloroethylene; TCE) ด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งเมื่อศึกษาด้วยเครื่อง Transmission electron microscopy (TEM) พบว่าตะกอนมีลักษณะเป็นผลึกรูปแท่งเข็มขนาดเล็ก (small needle-shaped crystals) แสดงดังภาพที่ 19 ซึ่งน่าจะเป็นไปได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และโทลูอีนไม่ค่อยสมบูรณ์ จึงทำให้ไม่เกิดผลึกของแมงกานีสออกไซด์ที่ดี ต่างกับปฏิกิริยาที่เกิดจาก TCE รวมถึงการกวนผสมด้วยเครื่องเขย่าอาจเป็นการรบกวนการเกิดผลึกของแมงกานีสออกไซด์ด้วย และโดยทั่วไปแล้วแมงกานีสออกไซด์จะไม่ค่อยตกผลึก (crystallized) เพียงพอ หรือตกผลึกได้ไม่ดี ไม่เป็นรูปร่าง (poorly crystalline as amorphous) ที่จะนำไปวิเคราะห์ได้ โดยเฉพาะแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (Post, 1999)

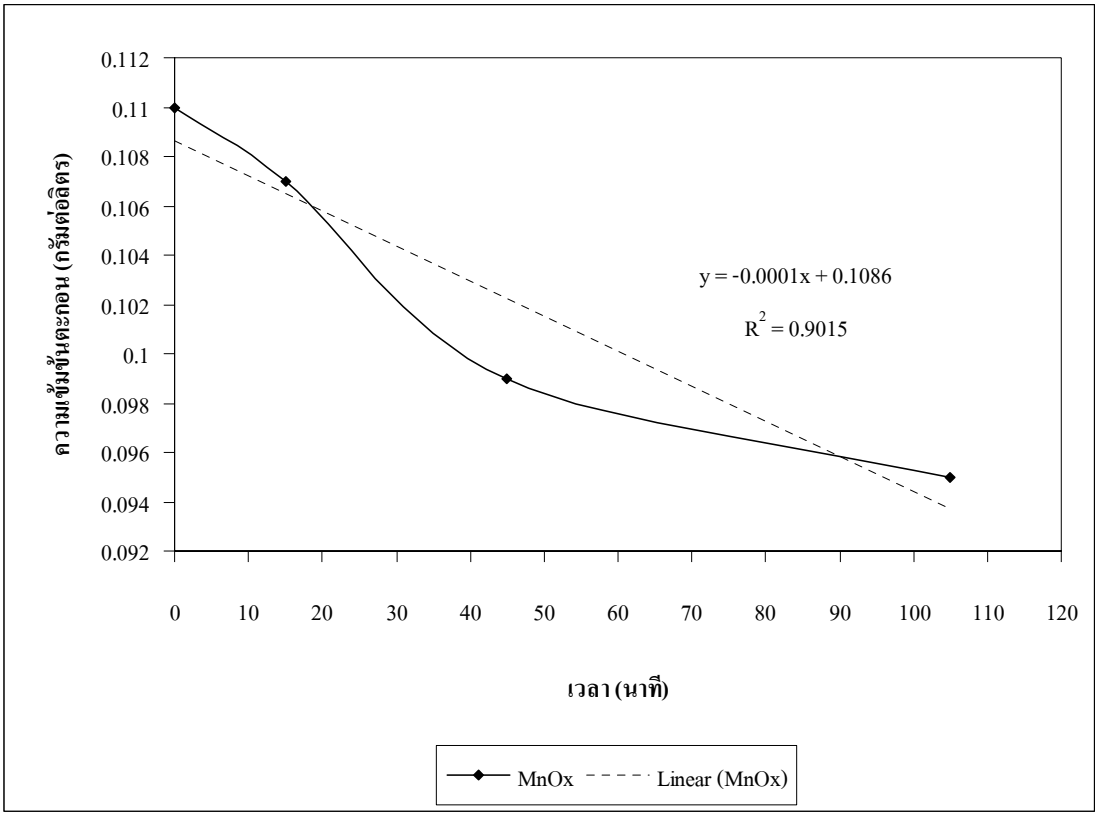


<u>ภาพที่ 19</u> ลักษณะตะกอนแมงกานีสออกไซด์จาก TCE ถ่ายด้วยเครื่อง TEM โดย Li and Schwartz
ที่มา: Li and Schwartz (2004a)

3. <u>การศึกษาการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริกในระดับห้องปฏิบัติการ</u>

3.1 แบบชั่งน้ำหนักตะกอน

การทดลองเตรียมตะกอนแมงกานีสออกไซด์ใส่ลงในน้ำ 0.1100 กรัมต่อลิตร ทำการละลาย (dissolution) ด้วยสารละลายกรดซิตริกความเข้มข้น 0.004 โมลาร์ ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ใช้ใน Li and Schwartz (2004a) เป็นเวลา 105 นาที แสดงผลการทดลอง ดังภาพที่ 20



<u>ภาพที่ 20</u> การละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริก เป็นเวลา 105 นาที

จากภาพที่ 20 ปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ถูกละลายด้วยกรดซิตริก โดยมีความเข้มข้นลดลงจาก 0.1100 กรัมต่อลิตร เป็น 0.0950 กรัมต่อลิตร นั่นคือ ลดลง 13% โดยมีการลดลงสัมพันธ์กับเวลาเป็นสมการเส้นตรง ดังสมการ

$y = 0.1086 – 0.0001x$ มีค่า $R^2 = 0.9015$

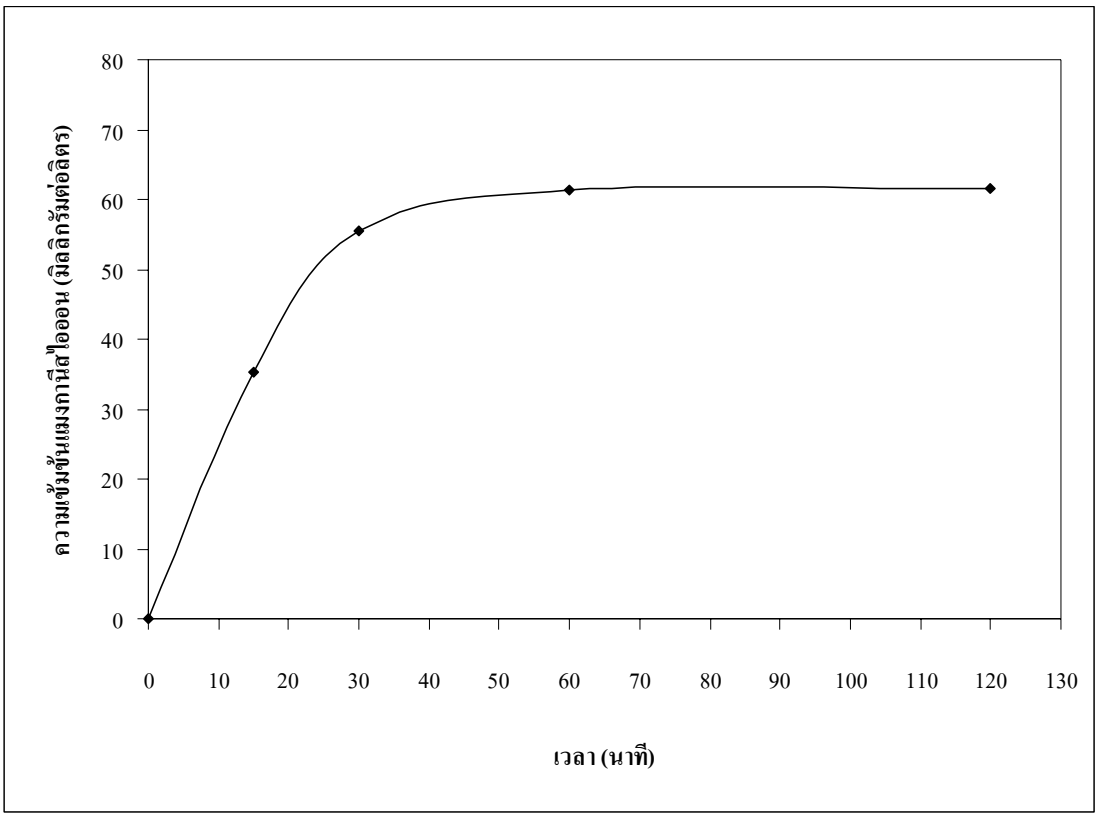
โดยที่ x = เวลา (นาที)

y = ความเข้มข้นของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ (กรัมต่อลิตร)

แสดงให้เห็นว่า กรดซิตริกความเข้มข้น 0.004 โมลาร์ มีอัตราเร็วในการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์เท่ากับ 0.0001 กรัมต่อลิตรต่อนาที

3.2 แบบวัดปริมาณแมงกานีสไอออน

การทดลองเตรียมตะกอนแมงกานีสออกไซด์ใส่ลงในน้ำ 0.1000 กรัมต่อลิตร ทำการละลายด้วยสารละลายกรดซิตริกความเข้มข้น 0.004 โมลาร์ เป็นเวลา 120 นาที แสดงผลการทดลอง ดังภาพที่ 21



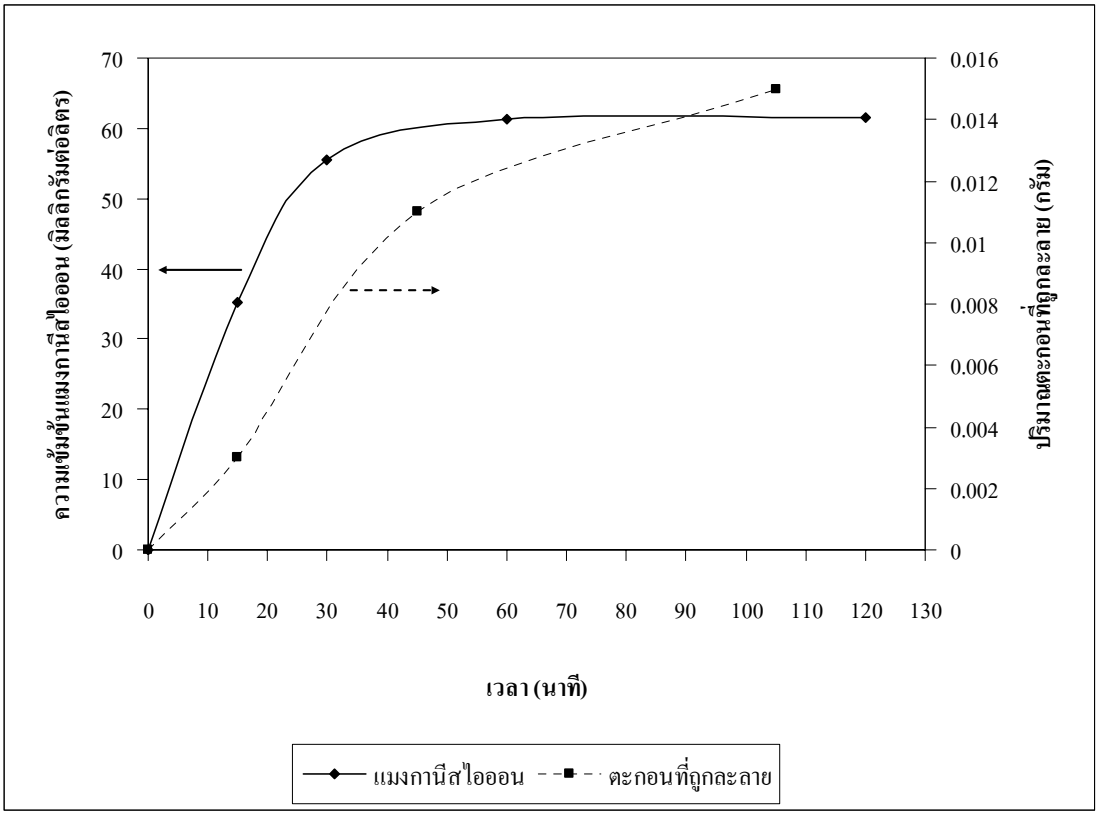
<u>ภาพที่ 21</u> การละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริก เป็นเวลา 120 นาที

จากภาพที่ 21 ตะกอนแมงกานีสออกไซด์ถูกละลายด้วยกรดซิตริกกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแมงกานีสไอออนซึ่งตรวจวัดด้วยเครื่อง AAS จะเห็นว่า ปริมาณแมงกานีสไอออนในสารละลายเพิ่มมากขึ้น เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นจาก 0 มิลลิกรัมต่อลิตรที่เวลา 0 นาทีเป็น 55.42 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เวลา 30 นาที และเริ่มมีความเข้มข้นคงที่ตั้งแต่ประมาณนาทีที่ 50 ถึงนาทีที่ 120 ความเข้มข้นเฉลี่ยประมาณ 61.45(±0.13) มิลลิกรัมต่อลิตร เนื่องจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ถูกละลายกลายเป็นแมงกานีสไอออนจนเกือบหมด

ผลการทดสอบทางเคมีดังกล่าวสอดคล้องกับการสังเกตุด้วยสายตาในระหว่างการทดลองสีของสารละลาย และปริมาณของแข็งสีน้ำตาลของแมงกานีสออกไซด์ โดยสารละลายจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีเหลืองอ่อนๆเมื่อเริ่มทำปฏิกิริยา สุดท้ายก็เปลี่ยนเป็นใสไม่มีสีอีกครั้ง ส่วนปริมาณของแข็งสีน้ำตาลในสารละลายก็มีปริมาณลดน้อยลงเรื่อยๆ เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น และจากการคำนวณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ 0.1000 กรัม จะมีปริมาณแมงกานีสไอออน 69.26 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับปริมาณแมงกานีสไอออนที่วัดได้จากสารละลายด้วย

เนื่องจากกรดซิตริก มีคุณสมบัติเป็นตัวคีเลต (chelating agent) ซึ่งมีอิเลกตรอนคู่ว่างหลายตำแหน่ง ทำให้เกิดพันธะโคออดิเนทโควาเลนท์ได้มากกว่าหนึ่งตำแหน่ง ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complex compounds) โดยมีไอออนของโลหะ (ไอออนบวก) เป็นอะตอมกลาง หรือเป็นผู้รับอิเลกตรอน และไอออนบวกของธาตุที่อยู่ในคีเลทนี้จะไม่ตกตะกอน ไม่ว่าจะอยู่ในสภาพใดสามารถละลายน้ำได้ (Muller *et al*., 1997) ในการทดลองนี้ไอออนบวกดังกล่าว คือ แมงกานีสไอออนในแมงกานีสออกไซด์ จึงทำให้กรดซิตริกสามารละลายตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ได้

เมื่อนำผลการทดลองทั้งสองแบบ คือ แบบชั่งน้ำหนักตะกอนและแบบวัดปริมาณแมงกานีสไอออนมาพลอทบนแกนเดียวกันเพื่อดูความสัมพันธ์ แสดงดังภาพที่ 22 โดยแบบชั่งน้ำหนักตะกอนจะวัดเป็นปริมาณตะกอนที่ถูกละลายไปแทนปริมาณตะกอนที่เหลืออยู่ในภาพที่ 20



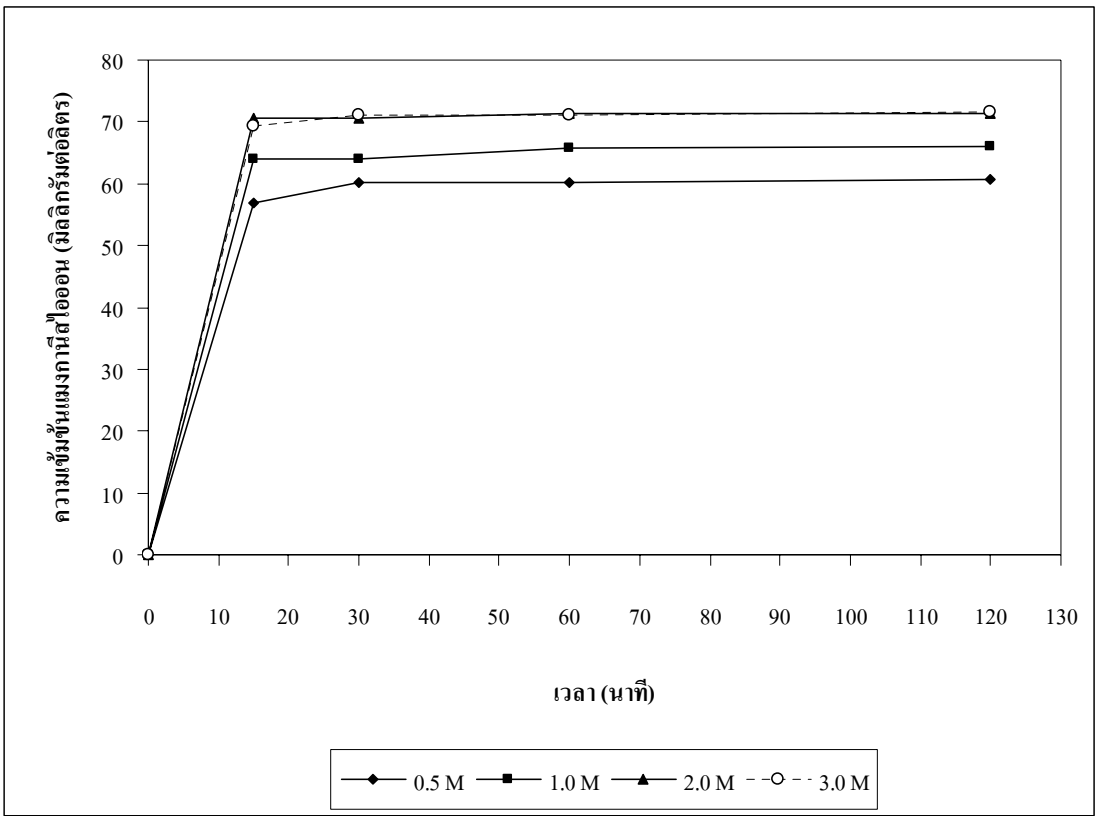
<u>ภาพที่ 22</u> การละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริกทั้ง 2 วิธี

จากภาพที่ 22 จะเห็นได้ว่า การวัดความสามารถในการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริกของทั้งสองวิธีนั้นมีความสัมพันธ์กัน และเป็นไปในทิศทางเดียวกัน โดยมีปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่ถูกละลายไปเพิ่มมากขึ้น เมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณแมงกานีสไอออนที่ละลายในน้ำก็เพิ่มมากขึ้น เมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน และมีแนวโน้มคงที่ในที่ท้ายสุด แต่ก็ไม่สามารถบอกได้ว่า ผลการทดลองนี้ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากในการทดลองใช้ปริมาตรกรดซิตริกไม่เท่ากัน

4. <u>การศึกษาหาความเข้มข้นของกรดซิตริกที่เหมาะสมสำหรับละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ในระดับห้องปฏิบัติการ</u>

การทดลองเตรียมตะกอนแมงกานีสออกไซด์ใส่ลงในน้ำ 0.1000 กรัมต่อลิตร ทำการละลายด้วยสารละลายกรดซิตริกความเข้มข้น 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โมลาร์ เนื่องจากกรดซิตริกมีความสามารถในการละลายน้ำเท่ากับ 590 กรัมต่อลิตร ณ 20 องศาเซลเซียส (International Programme on

Chemical Safety: IPCS, 1998) หรือประมาณ 3.0 โมลาร์ ทำการทดลองเป็นเวลา 120 นาที แสดงผลการทดลอง ดังภาพที่ 23



<u>ภาพที่ 23</u> การละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริกความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา120 นาที

การทดลองในภาพที่ 23 สอดคล้องกับการทดลองในข้อ 3 พบว่า ปริมาณแมงกานีสไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น และค่อนข้างคงที่หลังจาก 15 นาที ในการทำปฏิกิริยา และเกิดลักษณะเช่นเดียวกันในการทดลองนี้ และจากภาพที่ 23 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซิตริกให้สูงขึ้น ทำให้ปริมาณแมงกานีสไอออนในสารละลายเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 15 นาที กรดซิตริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ได้สารประกอบเชิงซ้อนของแมงกานีสไอออนความเข้มข้น 56.81 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซิตริก โดยเปลี่ยนเป็นกรดซิตริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนเพิ่มเป็น 63.93 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีผลการทดลองเป็นไปในลักษณะเดียวกันนี้ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซิตริกเป็น 2.0 และ 3.0 โมลาร์ แสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของกรดซิ

ตริกที่เพิ่มขึ้นสามารถปรับปรุงความสามารถในการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ให้สูงขึ้นได้ และเมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่นาทีที่ 20 ขึ้นไป พบว่า ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนเริ่มคงที่ คือ มีอัตราการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ลดน้อยลง

สำหรับกรดซิตริกความเข้มข้น 2.0 และ 3.0 โมลาร์ มีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนเฉลี่ยตั้งแต่เวลา 15 ถึง 120 นาที เท่ากับ 71.05(±0.41) และ 70.80(±1.02) มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ามีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนใกล้เคียงกันมาก (แตกต่างกันเพียง 0.33%) อาจเนื่องมาจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ในสารละลายซึ่งมีปริมาณคงที่ได้ถูกกรดซิตริกละลายกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแมงกานีสไอออนหมดแล้วตั้งแต่ก่อนนาทีที่ 60 จึงมีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนคงที่มาตลอด นั่นคือ อัตราการละลายของตะกอนใกล้เคียงศูนย์ เนื่องจากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ไม่เพียงพอในการทำปฏิกิริยา (น้อยเกินไป) และอาจมีกรดซิตริกส่วนเกินที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ด้วย (มากเกินพอ)

ส่วนกรดซิตริกความเข้มข้น 0.5 และ 1.0 โมลาร์ มีปริมาณแมงกานีสไอออนค่อยๆเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อยหลังนาทีที่ 30 นั่นคือ มีอัตราการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ลดลง (แต่ก็ยังละลายได้เล็กน้อย) มีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนเฉลี่ยตั้งแต่เวลา 15 ถึง 120 นาที เท่ากับ 59.45(±1.77) และ 64.95(±1.08) มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เนื่องจากกรดซิตริกทำปฏิกิริยากับตะกอนแมงกานีสออกไซด์หมดไปเรื่อยๆ ปริมาณกรดซิตริกที่เหลืออยู่ให้ทำปฏิกิริยาต่อไปจึงน้อยลงเรื่อยๆเช่นกัน และถ้าตะกอนแมงกานีสออกไซด์ถูกละลายด้วยกรดซิตริกจนหมดก็น่าจะทำให้มีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนประมาณ 76.78 มิลลิกรัมต่อลิตร (ความเข้มข้นสูงสุดที่เป็นไปได้จากการคำนวณ) ถ้ามีความปริมาณกรดซิตริกเหลือเพียงพอในการทำปฏิกิริยา แต่น่าจะต้องใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 120 นาทีมาก

เมื่อเปรียบเทียบเป็นเปอร์เซนต์ความแตกต่างของปริมาณแมงกานีสไอออนเฉลี่ยที่ละลายได้ที่ความเข้มข้นของกรดซิตริกต่างๆ เทียบกับปริมาณแมงกานีสไอออนที่เป็นไปได้จากการคำนวณ คือ 76.78 มิลลิกรัมต่อลิตร (เป็นปริมาณอ้างอิง) แสดงดังตารางที่ 5 ดังนั้นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ คือ กรดซิตริกความเข้มข้นมากกว่า 2 โมลาร์ ในการทดลองในข้อ 6 การศึกษากระบวนการออกซิเดชันเคมีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสลับด้วยการละลายตะกอนของกรดซิตริก จึงเลือกใช้กรดซิตริกความเข้มข้น 3.0 โมลาร์ ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้สามารถละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว

ตารางที่ 5 เปอร์เซนต์ความแตกต่างของปริมาณแมงกานีสไอออนที่ละลายด้วยกรดซิตริกความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของกรดซิตริก (โมลาร์)	เปอร์เซนต์ความแตกต่าง (%)
0.5	22.57
1.0	15.41
2.0	7.46
3.0	7.79

5. การศึกษากระบวนการออกซิเดชันเคมีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.1 ชุดควบคุมการทดลอง

ในชุดควบคุมเป็นการใช้น้ำกลั่น ปั๊มด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าไปในคอลัมน์ทดลองซึ่งบรรจุดินทรายที่ปนเปื้อนโทลูอีน จากนั้นเก็บตัวอย่างทดสอบที่ทางออกคอลัมน์ทดลองที่เวลาต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการทดสอบแสดงดังภาพที่ 24 และ 25 ซึ่งการทดลองนี้แสดงให้เห็นผลของกลไกที่ควบคุมการเคลื่อนที่ของสารแยกตัวจากน้ำ (non aqueous phase liquid) แบบยังไม่มีปฏิกิริยาเคมี มีกลไกที่ควบคุม คือ

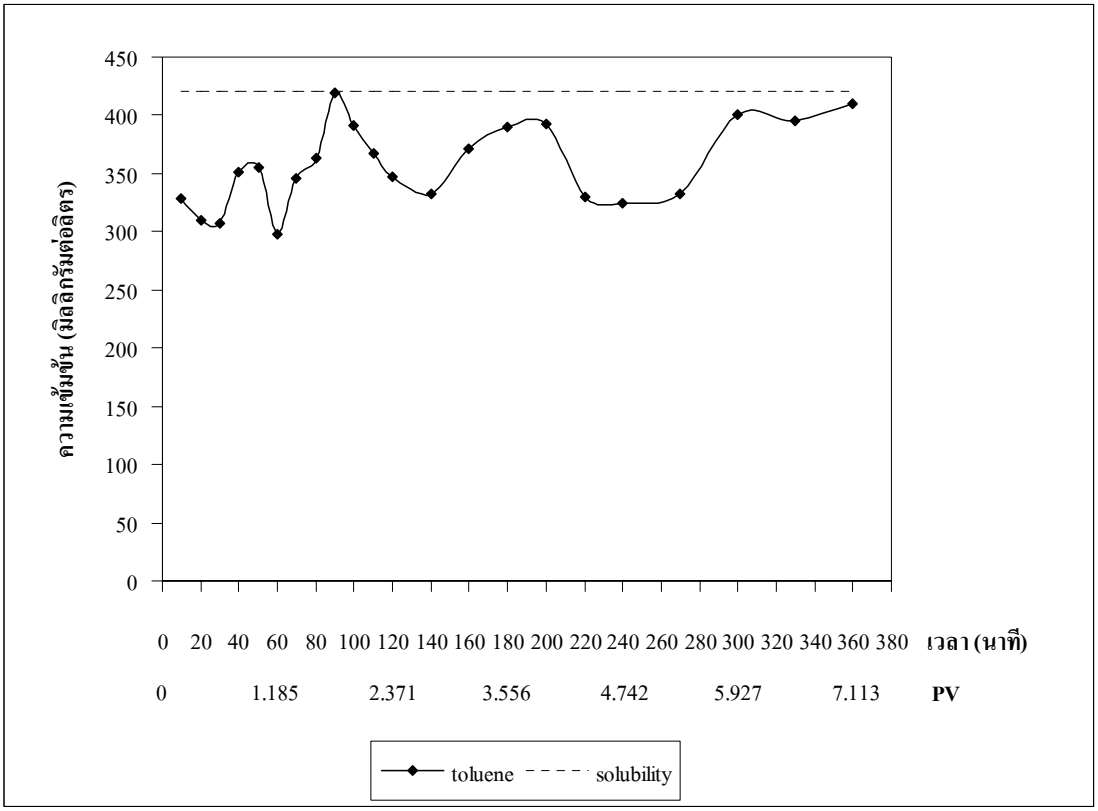
1. การถ่ายเทมวล (mass transfer) โดยการละลาย (dissolution) จากสถานะที่ไม่ใช่น้ำ (non aqueous) ของโทลูอีนไปยังน้ำ โดยค่าความสามารถในการละลายน้ำ (water solubility) ของโทลูอีน คือ 421 มิลลิกรัมต่อลิตร (Pankow and Cherry, 1996)

2. การเจือจาง (dilution) ของความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำ เมื่อรวมกับน้ำที่เข้า (influent) ไม่มีความเข้มข้นของโทลูอีน เนื่องจากความเข้มข้นของโทลูอีนเท่ากับ 0 มิลลิกรัมต่อลิตร

3. การแพร่ (diffusion) ซึ่งเกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลโทลูอีนในน้ำ จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า

4. การพา (advection) เนื่องจากน้ำมีความเร็วในคอลัมน์เท่ากับ 5.59 x 10^{-5} เมตรต่อวินาที คิดเป็นค่า Reynolds Number (Re) เท่ากับ 0.24 จัดเป็นการไหลแบบ laminar flow (Freeze and Cherry, 1979) จาก $Re = q \rho d_{50} / \mu n$ เมื่อ q คือ ความเร็วดาร์ซี (Darcy velocity) [m/s], ρ คือ ความหนาแน่นของน้ำ (density) [g/cm^3], d_{50} คือ ขนาดดินทรายโดยเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 [cm], μ คือ ความหนืดสัมบูรณ์ของน้ำ (viscosity) [g/cm•s] และ n คือ ความพรุน (porosity) [-]

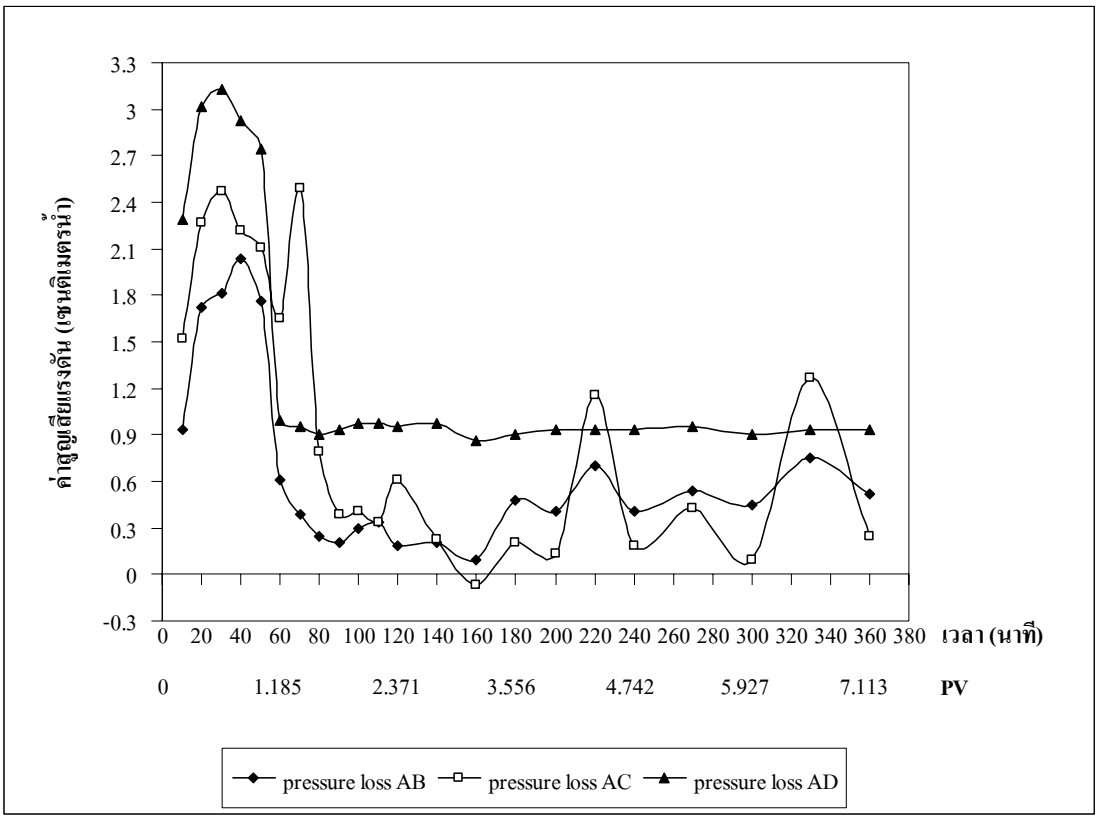
นอกจากนี้ในการทดลองอาจเกิด preferential flow ซึ่งเกิดจาก wall effect บริเวณขอบของคอลัมน์ ซึ่งจะส่งผลมากขึ้นเมื่อขนาดของคอลัมน์เล็กลง เมื่อพิจารณาจาก พื้นที่ผิวสัมผัสในคอลัมน์ต่อปริมาตรของคอลัมน์ ทำให้น้ำไหลผ่านบริเวณขอบของคอลัมน์มากกว่าที่จะผ่านบริเวณดินทรายหรือสารปนเปื้อนที่อยู่ส่วนกลาง



<u>ภาพที่ 24</u> ความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำ ในชุดควบคุมการทดลอง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาพที่ 24 แสดงค่าความเข้มข้นโทลูอีนในน้ำ เมื่อเทียบกับเวลา และ Pore volume (PV) ซึ่งวิธีการคำนวณแสดงดังภาคผนวก ก พบว่า ความเข้มข้นของโทลูอีนมีค่าอยู่ในช่วง 290-420

มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการละลายน้ำของโทลูอีน คิดเป็น 70.67-99.61% ของความสามารถในการละลายน้ำ ความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำออก (effluent) มีค่าค่อนข้างคงที่ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการละลายน้ำของโทลูอีนนั่นเอง มีค่าเฉลี่ยที่ 357.36(±82.14) มิลลิกรัมต่อลิตร แตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ จุฑารัตน์ (2548) ที่ทำการทดลองลักษณะเดียวกันเป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้คอลัมน์สแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.54 เซนติเมตร ความยาว 15.24 เซนติเมตร ใส่โทลูอีนลงในดินทราย 7.21 มิลลิลิตร พบว่า มีค่าเฉลี่ยของโทลูอีนที่ละลายในน้ำเท่ากับ 151.27(±33.72) มิลลิกรัมต่อลิตร คิดเป็น 35.93% ของความสามารถในการละลายน้ำ อาจเนื่องมาจากการเกิด preferential flow ทำให้น้ำไหลผ่านบริเวณขอบของคอลัมน์มากกว่าที่จะผ่านบริเวณดินทราย หรือสารปนเปื้อนที่อยู่ส่วนกลาง ปริมาณโทลูอีนที่ละลายในน้ำจึงมีค่าน้อย



<u>ภาพที่ 25</u> ค่าการสูญเสียแรงดัน ในชุดควบคุมการทดลอง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

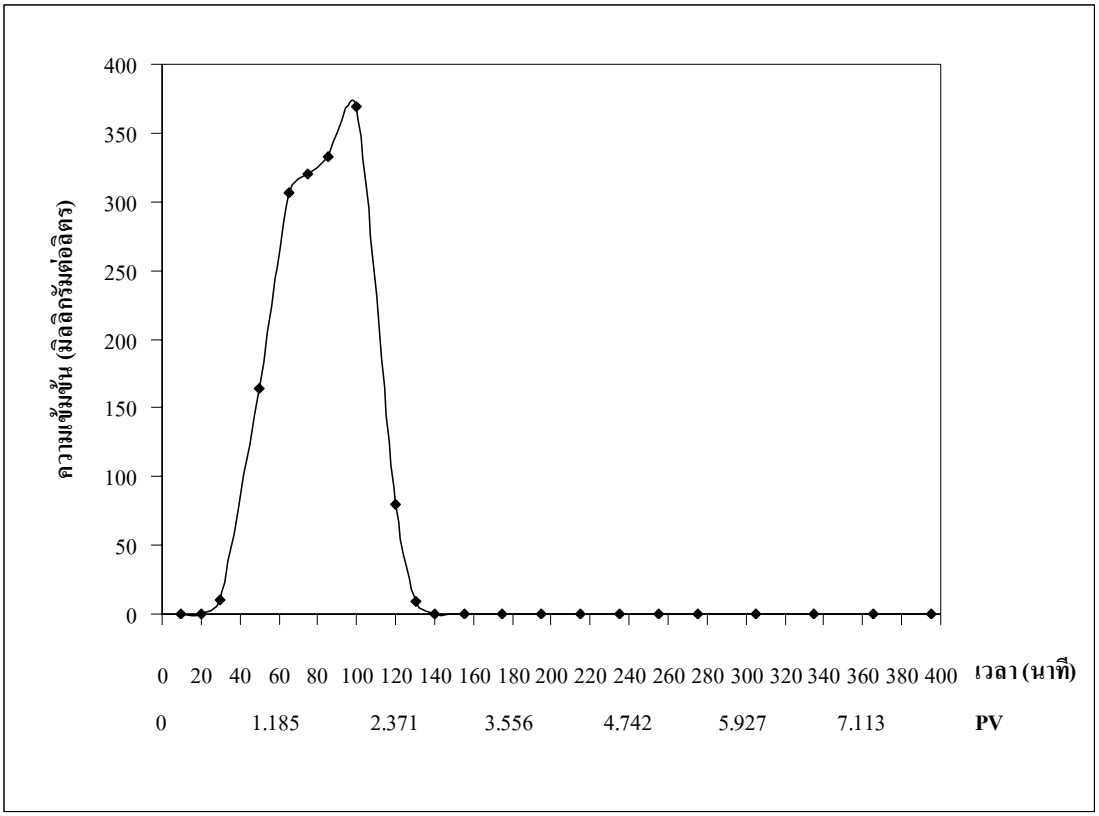
ภาพที่ 25 แสดงค่าการสูญเสียแรงดัน (pressure loss) ที่ระยะต่างๆ มีค่าต่ำ โดยต่ำกว่า 5 เซนติเมตรน้ำ และค่อนข้างคงที่ มีการสูญเสียแรงดัน เฉลี่ยเท่ากับ 0.34(±0.19), 0.37(±0.38) และ 0.82(±0.03) เซนติเมตร ซึ่งเป็นความดันสูญเสียระหว่างตำแหน่ง AB, AC และ AD (ในภาพที่ 8)

ตามลำดับ เนื่องจากความพรุนในคอลัมน์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แต่ในช่วงแรกที่มีการเปลี่ยนแปลงความดันเพิ่มขึ้น และลดลง อาจเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของเม็ดดินทรายในคอลัมน์ทดลองมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ทำให้ส่งผลถึงค่าความดัน ค่าการสูญเสียแรงดันในช่วงต้นมีค่าเป็นบวกค่อนข้างมาก อาจเนื่องมาจากแรงดันของน้ำในการไล่ฟองอากาศออกจากคอลัมน์ทดลอง ส่วนแรงดันที่มีค่าเป็นลบ อาจเนื่องมาจากฟองอากาศไปถึงจุดวัดแรงดันนั้นๆพอดี แรงดันที่จุดนั้นจึงมากกว่าที่จุดอ้างอิง (จุด A ในภาพที่ 8) วิธีการคำนวณค่าการสูญเสียแรงดันแสดงในภาคผนวก ก ซึ่งค่าการสูญเสียแรงดันนี้สามารถบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงของความสามารถในการซึมน้ำของทรายภายในคอลัมน์ได้ ถ้าความสามารถในการซึมน้ำมีค่ามาก น้ำก็สามารถไหลผ่านไปได้โดยง่าย ใช้แรงดันต่ำ ค่าการสูญเสียแรงดันจึงมีค่าน้อย และในทางเดียวกันถ้าความสามารถในการซึมน้ำมีค่าต่ำ น้ำก็สามารถไหลผ่านไปได้ยาก ใช้แรงดันสูง ค่าการสูญเสียแรงดันจึงมีค่ามาก ดังนั้นในการติดตามการเปลี่ยนแปลงของดินทรายในคอลัมน์ก็สามารถสังเกตุได้จากค่าการสูญเสียแรงดันนี้

และค่าการสูญเสียแรงดันนี้ยังสามารถใช้ในการคำนวณหาค่า K (hydraulic conductivity) ของดินทรายทั้งสามส่วน คือ AB BC และ CD ด้วย (วิธีการคำนวณค่า K แสดงดังภาคผนวก ก)

5.2 ศึกษาความสามารถในกระบวนการออกซิเดชันเคมีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

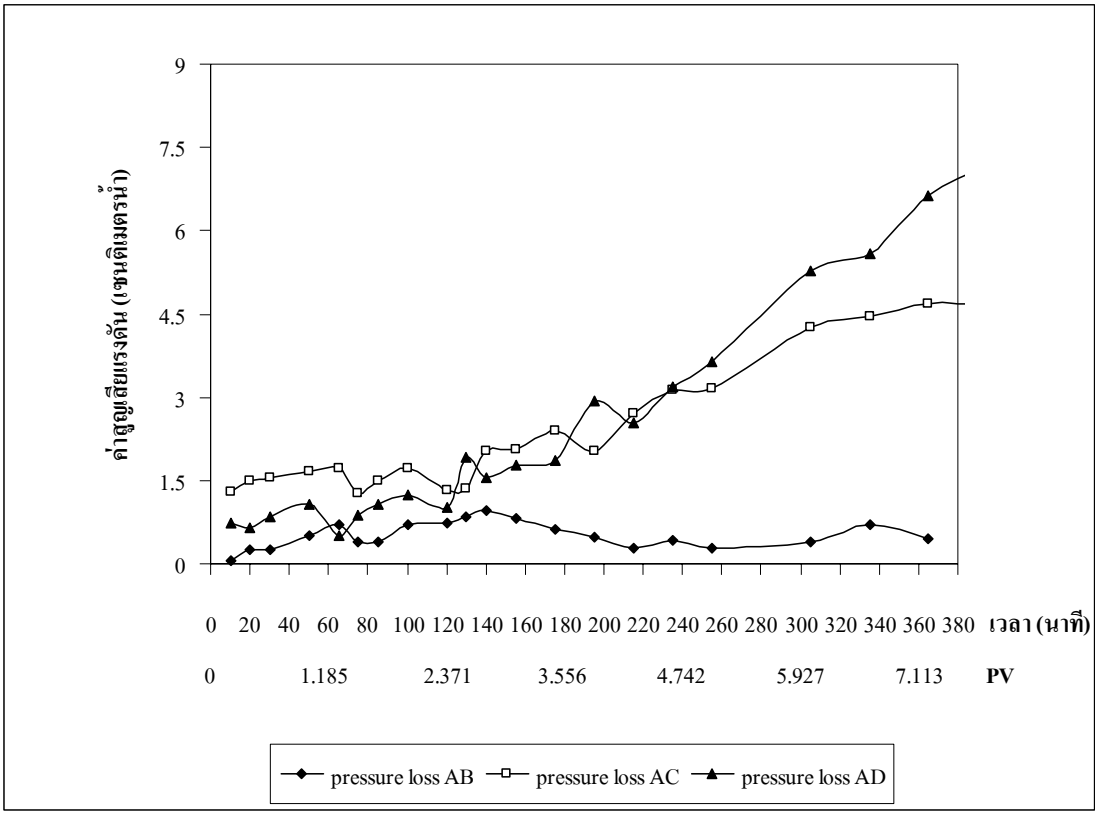
การทดลองใช้สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ความเข้มข้น 0.20 โมลาร์ ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ใช้ในการศึกษาของ จุฑารัตน์ (2548) ไหลผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที ในการบำบัดโทลูอีนที่ปนเปื้อนในดินทรายในคอลัมน์ทดลอง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงผลการทดลอง ดังในภาพที่ 26 และ 27



<u>ภาพที่ 26</u> ความเข้มข้นโทลูอีนในน้ำภายหลังการออกซิเดชันเคมี เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาพที่ 26 ความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำเริ่มตรวจวัดได้ตั้งแต่นาทีที่ 30 (PV = 0.59) และมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนถึงนาทีที่ 100 (PV = 1.97) อันเนื่องมาจาก ในการทดลองนี้ เมื่อมีการปั๊มสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้าไป น้ำในคอลัมน์มีความเร็ว (seepage velocity) เท่ากับ 5.59×10^{-5} เมตรต่อวินาที ดังนั้นน้ำส่วนที่อยู่ในคอลัมน์ทดลองต้องเดินทางเป็นระยะทาง 50 เซนติเมตร (เท่าความยาวคอลัมน์) ใช้เวลา 150 นาที (PV = 2.96) โดยปราศจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีน้ำในส่วนนี้ซึ่งมีโทลูอีนละลายอยู่จึงออกมา ส่วนน้ำที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเดินทางมาถึงส่วนที่ปนเปื้อนโทลูอีน คือ ประมาณนาทีที่ 63 จนถึงนาที่ 92 (PV = 1.24-1.82) ความเข้มข้นโทลูอีนในน้ำจึงลดลงอย่างสม่ำเสมอ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 198.80(±151.37) มิลลิกรัมต่อลิตร จนถึงนาทีที่ 140 (PV = 2.76) จึงไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอีนได้ (not detected) นั่นคือ ปริมาณโทลูอีนในน้ำลดน้อยลงเหลือน้อยกว่าความสามารถในการตรวจวัดของตัวตรวจจับ (detector limit) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร มีประสิทธิภาพในการบำบัดโทลูอีนในน้ำมากกว่า 99.88% และจากระยะเวลาทำปฏิกิริยา 140 นาที หรือ PV เท่ากับ 2.76 นี้ ก็

นำไปใช้เป็นปัจจัยหนึ่งในการตัดสินใจหยุดชะคอลัมน์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและเปลี่ยนไปชะคอลัมน์ด้วยกรดซิตริกในการทดลองต่อไปในข้อ 6 ด้วย



<u>ภาพที่ 27</u> ค่าการสูญเสียแรงดันในการออกซิเดชันเคมี เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาพที่ 27 ค่าการสูญเสียแรงดันที่ระยะ AB, AC และ AC นั้น ทั้งสามระยะมีค่าการสูญเสียแรงดันเพิ่มมากขึ้นอย่างสม่ำเสมอ เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.32(±0.66), 2.39(±1.16) และ 2.36(±2.09) สำหรับระยะ AB, AC และ AD ตามลำดับ แสดงว่า มีการเปลี่ยนแปลงของความสามารถในการซึมน้ำของดินทรายภายในคอลัมน์ทดลอง โดยมีความสามารถในการซึมน้ำลดน้อยลงทำให้ต้องใช้แรงดันเพิ่มมากขึ้นในการทำให้น้ำผ่านดินทรายได้ อันเนื่องมาจากการเกิดกระบวนการออกซิเดชันโทลูอีนด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตนอกจากมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ (4) ยังมีตะกอนแมงกานีสออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตะกอนสีน้ำตาลของแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นบางส่วนเกาะกับดินทรายและบางส่วนตกตะกอนอยู่ภายในช่องว่างต่างๆ ทำให้ดินทรายมีค่าความพรุนลดลง ความสามารถในการซึมน้ำลดลง ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นทำให้มีแรงดันของก๊าซร่วมด้วย จึงทำให้

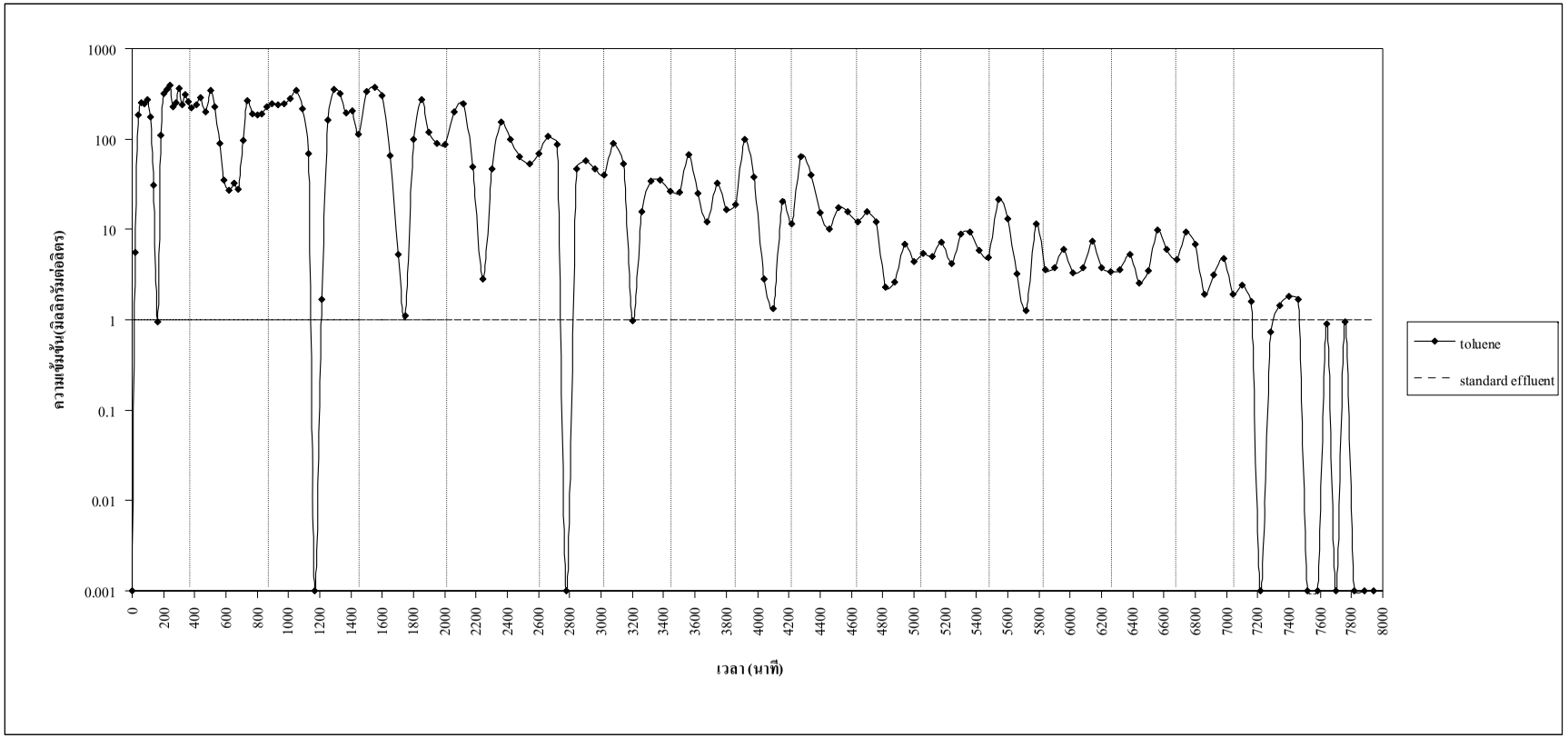
ระบบมีแรงดันเพิ่มมากขึ้น และเมื่อระยะเวลานานมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็สะสมมากขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลา โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนปลดปล่อยออกมากับน้ำออกได้ ทั้งในรูปของฟองก๊าซ ที่ถูกพาออกมา และในรูปที่ละลายมากับน้ำ เพราะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความสามารถในการละลายน้ำได้ มีค่าการละลายเท่ากับ 1.45 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ 25 องศาเซลเซียส (David, 1992)

ค่าการสูญเสียแรงดันระยะ AB มีค่าน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับระยะ AC และ AD เนื่องจากอยู่มีการสูญเสียแรงดันจากระยะทางน้อย และอยู่ต้นน้ำ (upstream) ก่อนการทำปฏิกิริยา จุด AC มีการสูญเสียแรงดันจากระยะทางมากกว่า และยังมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีในช่วงความยาวนี้อีกด้วย จึงมีค่าการสูญเสียแรงดันมากขึ้น ระยะ AD ก็เช่นเดียวกันกับระยะ AC มีระยะทางมากที่สุด ดังภาพที่ 8 และน้ำที่จะไหลมาถึงระยะนี้ต้องไหลผ่านช่วงความยาวที่เกิดปฏิกิริยามา ทำให้แรงดันน้ำลดลงมาก จึงมีค่าการสูญเสียแรงดันมาก และที่เวลา 365 นาที (PV = 7.21) ค่าการสูญเสียแรงดันสุดท้ายเพิ่มขึ้นจากค่าสูญเสียแรงดันเริ่มต้นเท่ากับ 3.63 และ 9.16 เท่า สำหรับระยะ AC และ AD ตามลำดับ ส่วนระยะ AB ค่อนข้างคงที่โดยตลอดการทดลอง

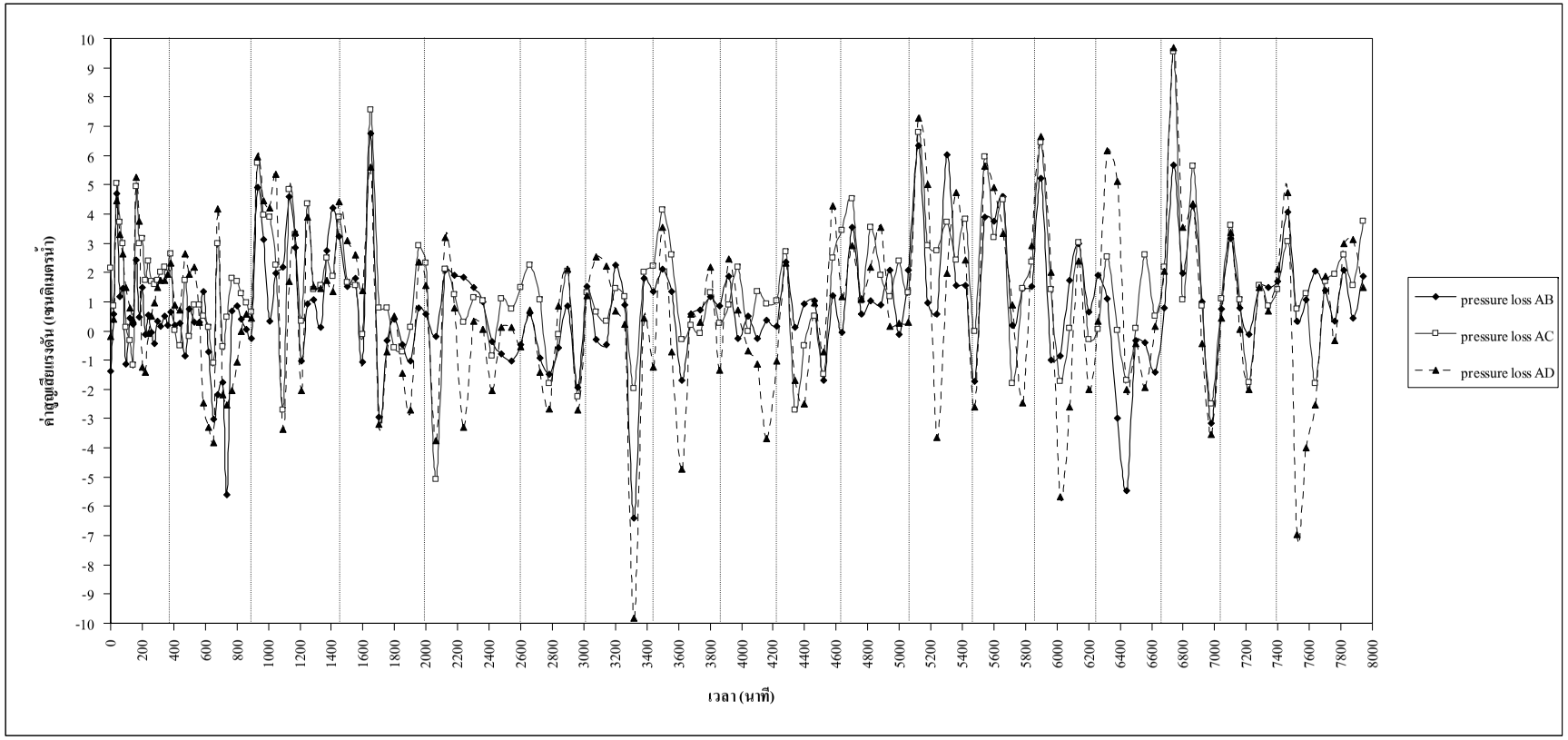
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า มีความสัมพันธ์กันระหว่างการลดลงของความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำจากกระบวนการออกซิเดชัน กับค่าการสูญเสียแรงดันที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อเวลานานขึ้น ดังนั้นถ้าระยะเวลาการทดลองนานมากกว่า 6 ชั่วโมง (PV มากกว่า 7.11) ก็น่าจะทำให้มีค่าการสูญเสียแรงดันเพิ่มมากขึ้นไปอีกด้วยเช่นกัน

6. <u>การศึกษากระบวนการออกซิเดชันเคมีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสลับด้วยการละลายตะกอนของกรดซิตริก</u>

การทดลองใช้สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ความเข้มข้น 0.20 โมลาร์ ไหลผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที ในการบำบัดโทลูอีนที่ปนเปื้อนในดินทรายในคอลัมน์ทดลอง ร่วมกับการใช้กรดซิตริก ความเข้มข้น 3.0 โมลาร์ เพื่อละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าว สลับกันไปเป็นวัฏจักรของ $KMnO_4$/กรดซิตริก แสดงผลการทดลอง ดังในภาพที่ 28 และ 29



ภาพที่ 28 ความเข้มข้นโทลูอีนในน้ำภายหลังการออกซิเดชันด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสลับกับการละลายตะกอนด้วยกรดซิตริก



ภาพที่ 29 ค่าการสูญเสียแรงดันในการออกซิเดชันเคมีด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสลับกับการละลายตะกอนด้วยกรดซิตริก

จากการทดลองใช้ระยะเวลาทั้งหมด 7940 นาที (PV = 156.87) เป็นวัฏจักรของ $KMnO_4$/กรดซิตริก 18 วัฏจักร จากภาพที่ 28 จะเห็นว่า เมื่อชะคอลัมน์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำออกมีแนวโน้มการลดลงอย่างสม่ำเสมอ จนอาจถึงระดับไม่สามารถตรวจวัดได้ (not detected) คือ ที่เวลา 1170 นาที (PV = 23.11) ในวัฏจักรที่ 3 ที่เวลา 2780 นาที (PV = 54.92) ในวัฏจักรที่ 6 และที่เวลา 7200 นาที (PV = 142.25) ในวัฏจักรที่ 17 นั่นคือ ปริมาณโทลูอีนในน้ำลดน้อยลงเหลือน้อยกว่าความสามารถในการตรวจวัดของตัวตรวจจับ (detector limit) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร หลังจากนั้นเมื่อเกิดการอุดตันของคอลัมน์ด้วยตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ คือ ค่าการสูญเสียแรงดันมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการสังเกตุด้วยสายตา ที่พบว่ามีตะกอนสีน้ำตาลดำเกาะอยู่กับทรายในคอลัมน์ส่วนที่ปนเปื้อนโดยโทลูอีน ดังภาพที่ 30 เช่นเดียวกับการทดลองของ Schroth *et al*. (2001) หลังจากนั้นจึงทำการชะคอลัมน์ด้วยสารละลายกรดซิตริก จะเห็นว่าความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำออกก็มีการเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ค่าการสูญเสียแรงดันก็ลดลง เนื่องจากตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ถูกละลายออกไปจนหมด เมื่อสังเกตุด้วยสายตา และเป็นเช่นเดียวกันนี้ในทุกๆวัฏจักร มีการลดลงของปริมาณโทลูอีนในน้ำออกอย่างสม่ำเสมอในทุกๆวัฏจักร คือ ความเข้มข้นโทลูอีนในน้ำออกลดลง เมื่อชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และกลับเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เมื่อชะด้วยสารละลายกรดซิตริก แต่ก็ไม่มากเกินความเข้มข้นก่อนที่จะชะด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ยิ่งระยะเวลานานมากขึ้น ปริมาณโทลูอีนในน้ำออกก็ยิ่งลดน้อยลงจนไม่สามารถตรวจวัดได้ในที่สุด แสดงให้เห็นว่า มีสารโทลูอีนที่ถูกกักเอาไว้ภายในกรอบผิวนอกของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ (ส่วนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมีก่อน) จึงมีโทลูอีนส่วนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอีกเป็นจำนวนมากอยู่ภายใน ทำให้เกิดเหตุการณ์ที่เรียกว่า การไหลผ่าน (bypassing) เมื่อทำการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ดังกล่าวด้วยกรดซิตริกแล้ว สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจึงเข้าไปทำปฏิกิริยากับส่วนที่เหลือถัดไปได้ และเกิดกรอบผิวนอกของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ขึ้นอีกครั้ง จึงทำการละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซิตริกอีกครั้งเป็นวัฏจักรไป นั่นคือ การทำให้กรอบผิวนอกของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ซึ่งมีโทลูอีนอยู่ภายในในแต่ละวัฏจักรให้เล็กลงไปเรื่อยๆ จนทำปฏิกิริยากำจัดโทลูอีนที่ถูกกักอยู่ภายในจนหมด

(A) การทดลองเมื่อ 80 นาที

(B) การทดลองเมื่อ 100 นาที

(C) การทดลองเมื่อ 120 นาที

(D) การทดลองเมื่อ 160 นาที

(E) การทดลองเมื่อ 200 นาที

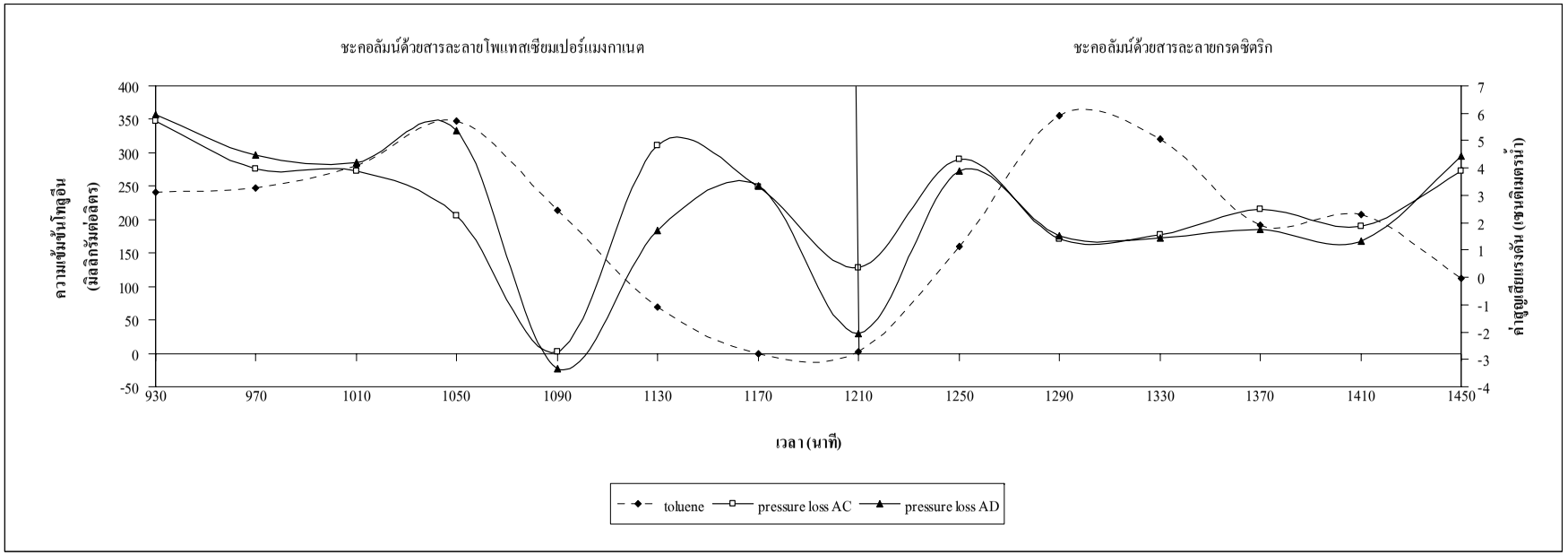
(F) การทดลองเมื่อ 240 นาที

<u>ภาพที่ 30</u> คอลัมน์ทรายขณะชะด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและกรดซิตริก

จากภาพที่ 30 (A) (B) และ (C) จะเห็นว่าสีของคอลัมน์ทรายแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 เป็นคอลัมน์ทรายอิ่มตัวด้วยน้ำที่ไม่มีการปนเปื้อนของโทลูอีนซึ่งมีสีน้ำตาลอ่อนของทราย เมื่อมีการชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจึงเห็นสีม่วงเช่นเดียวกับสีของสารละลาย ดังภาพที่ 30 (A) ตอนต้นของคอลัมน์ ส่วนที่ 2 เป็นส่วนที่ทรายปนเปื้อนด้วยโทลูอีน เมื่อมีการชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต จึงเกิดการออกซิเดชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีน้ำตาลดำของแมงกานีสออกไซด์ จึงเห็นสีของคอลัมน์ในส่วนนี้เป็นสีน้ำตาล ดังภาพที่ 30 (B) ตอนกลางของคอลัมน์ และในส่วนที่ 3 ก็เป็นส่วนที่ไม่มีการปนเปื้อนเช่นเดียวกับส่วนที่ 1 แต่มีการละลายของโทลูอีนจากส่วนที่ 2 ออกมาผ่านส่วนที่ 3 ดังนั้น ในเวลาต่อมาของการทดลองจึงเห็น คอลัมน์ใน

ส่วนที่ 3 ก็มีสีน้ำตาลดำจางๆของแมงกานีสออกไซด์ผสมกับสีม่วงของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ดังภาพที่ 30 (C) ตอนปลายของคอลัมน์ รวมทั้งในตัวอย่างน้ำออกก็จะมีตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่ถูกพัดพาออกมาด้วย เมื่อชะด้วยสารละลายกรดซิตริกซึ่งเป็นสารละลายใสไม่มีสี จะเห็นว่า สารละลายกรดซิตริกละลายตะกอนสีน้ำตาลดำของแมงกานีสออกไซด์ที่เกาะกับทราย จนเห็นเป็นสีน้ำตาลอ่อนของทรายเช่นเดียวกับสีก่อนการทดลองชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ดังภาพที่ 30 (D) (E) และ (F)

และในส่วนของค่าการสูญเสียแรงดัน แสดงดังภาพที่ 29 จะเห็นได้ว่า ค่าการสูญเสียแรงดันในทั้ง 3 ระยะ มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น และลดลงตลอดเวลาในแต่ละวัฏจักร เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าการสูญเสียแรงดันที่มีความสัมพันธ์กับการเกิดออกซิเดชันของโทลูอีนอย่างชัดเจนมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่นในวัฏจักรที่ 3 ที่ระยะเวลา 930 ถึง 1450 นาที (PV = 18.37-28.64) แสดงดังภาพที่ 31



ภาพที่ 31 ความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำ และค่าการสูญเสียแรงดันในวัฏจักรที่ 3

จากภาพที่ 31 ช่วงระยะเวลา 930 ถึง 1210 นาที เป็นการชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และระยะเวลา 1210 ถึง 1450 นาที เป็นการชะด้วยสารละลายกรดซิตริก จะเห็นได้ว่า เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นปริมาณโทลูอีนในน้ำมีแนวโน้มลดลงขณะที่ชะด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นขณะที่ชะด้วยสารละลายกรดซิตริก ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการสูญเสียแรงดันด้วย โดยแปรผกผันกัน คือ ค่าการสูญเสียแรงดันมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณโทลูอีนในน้ำมีค่าลดลง และมีค่าลดน้อยลงเมื่อปริมาณโทลูอีนในน้ำมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากขณะที่ชะคอลัมน์ด้วยสาระละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตนั้น เกิดการออกซิเดชันโทลูอีนได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ และฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดการลดลงของค่าการซึมน้ำในดินทราย แรงดันน้ำจึงเพิ่มมากขึ้นเพื่อให้สามารถไหลผ่านไปได้ เมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดในคอลัมน์ก็เพิ่มมากขึ้น แรงดันน้ำก็ยิ่งสูงขึ้น แม้ว่าผลิตภัณฑ์บางส่วนจะถูกพัดพาออกมากับน้ำออกก็เพียงเล็กน้อยเท่านั้น บางส่วนเคลื่อนตัวจากจุดหนึ่งไปอยู่ที่อีกจุดหนึ่ง ก็ทำให้แรงดันน้ำ ณ จุดนั้นๆเพิ่มมากขึ้นจนอาจมากกว่าที่จุดอ้างอิง (จุด A ในภาพที่ 8) ได้ จึงทำให้ค่าการสูญเสียแรงดันที่จุดนั้นๆมีค่าเป็นลบได้ และขณะที่ชะคอลัมน์ด้วยสารละลายกรดซิตริก กรดซิตริกก็ทำปฏิกิริยาละลายตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ทำให้ค่าการซึมน้ำกลับเพิ่มมากขึ้น แรงดันน้ำจึงลดลง และไหลผ่านไปได้ เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นตะกอนแมงกานีสออกไซด์ก็ถูกกรดซิตริกละลายจนหมด แรงดันจึงลดลง แต่อาจไม่เท่ากับค่าเริ่มต้น เพราะยังมีฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันหลงเหลืออยู่ภายในคอลัมน์ ไม่ถูกพัดพาออกมากับน้ำออก

และจากวัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ที่ต้องการบำบัดโทลูอีนให้มีความเข้มข้นลดน้อยลงจนผ่านมาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาล นั่นคือ มีปริมาณโทลูอีนในน้ำน้อยกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร (พระราชบัญญัติคุณภาพน้ำบาดาล, 2542) จากผลการทดลองพบว่า น้ำออกเริ่มผ่านมาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ระยะเวลา 7520 นาที (PV = 148.57) ในวัฏจักรที่ 18 และเมื่อตรวจวัดปริมาณโทลูอีนในน้ำออกต่อไปจนถึงระยะเวลา 7940 นาที (PV = 156.87) ก็ไม่มีความเข้มข้นของโทลูอีนในน้ำที่มีค่าเกินค่ามาตรฐานน้ำใต้ดิน นั่นคือ ต่ำกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร แม้จะทำการชะคอลัมน์ด้วยสารละลายกรดซิตริก มีประสิทธิภาพการบำบัดโทลูอีนในน้ำมากกว่า 99.88% โดยไม่เกิดปัญหาการลดลงของค่าการซึมน้ำ (permeability) หรือการอุดตันของตัวกลางทราย รวมทั้งการไหลผ่าน (bypassing) ไม่เข้าทำปฏิกิริยากับโทลูอีนที่ถูกกักไว้ในตะกอนแมงกานีสออกไซด์ด้วย

เมื่อทำการคำนวณสมดุลมวล (mass balance) ของโทลูอีนอย่างง่าย จะได้

$$\text{Input} = \text{Output} + \text{Accumulation}$$

$$= M_{oxidation} + M_{effluent} + M_{adsorption} + M_{loss} + M_{LNAPL} \quad (11)$$

โดยที่

Input คือ มวลของโทลูอีนที่ใส่ลงในระบบ (กรัม)

Output คือ มวลของโทลูอีนที่ออกจากระบบ (กรัม)

$M_{oxidation}$ คือ มวลของโทลูอีนส่วนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมี (กรัม)

$M_{effluent}$ คือ มวลของโทลูอีนส่วนที่ออกมากับน้ำออก (กรัม)

$M_{adsorption}$ คือ มวลของโทลูอีนส่วนที่ถูกดูดซับไว้ในทราย (กรัม)

M_{loss} คือ มวลของโทลูอีนส่วนที่สูญเสียไป อาจเนื่องจาก การระเหย (volatile) หรือ ความผิดพลาด (error) อื่นๆของการทดลอง (กรัม)

M_{LNAPL} คือ มวลของโทลูอีนส่วนที่ตกค้าง (residue) อยู่ภายในคอลัมน์ (กรัม)

ดังนั้น

Input = มวลของโทลูอีนที่ใส่ลงในระบบ

ในการทดลองนี้ใส่โทลูอีนเข้มข้น 99.5% ลงในทรายจำนวน 15 มิลลิลิตร โทลูอีนมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.87 กรัมต่อมิลลิลิตร

Input = 15 มิลลิลิตร x 0.87 กรัมต่อมิลลิลิตร

= 13.05 กรัม

$M_{effluent}$ = มวลของโทลูอีนส่วนที่ออกมากับน้ำออก

การหาปริมาณโทลูอีนในน้ำออก โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ ในภาพที่ 28 พบว่า มีปริมาณโทลูอีนในน้ำออกรวมเท่ากับ 1.0361 กรัม

$M_{adsorption}$ = มวลของโทลูอีนส่วนที่ถูกดูดซับไว้ในทราย

ดินทรายที่ใช้ในการทดลองนี้มีค่าสารอินทรีย์คาร์บอนกับ 0.04% และโทลูอีนมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (Adsorption coefficient; K_{OC}) เท่ากับ 135

$$M_{adsorption} = K_d \times C_{toluene} \times M_{sand} \text{ (วรณัฐ, 2547)} \quad (12)$$

โดย K_d = ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายดิน (soil distribution coefficient)

$= K_{OC} \times f_{OC}$

$= 135 \times 0.0004$

$= 0.054$ มิลลิลิตรต่อกรัม

$C_{toluene}$ = ความเข้มข้นสารโทลูอีนที่เกิดการละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ในการทดลองนี้ใช้ระยะเวลาทั้งหมด 7940 นาที ด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที

ดังนั้น ปริมาณน้ำทั้งหมด (W) = 7940 นาที x 2 มิลลิลิตรต่อนาที

= 15880 มิลลิลิตร หรือ 15.88 ลิตร

$C_{toluene} = M_{effluent}/W$

= 1.0361 กรัม/15.88 ลิตร

= 0.0652 กรัมต่อลิตร หรือ 65.2455 มิลลิกรัมต่อลิตร

M_{sand} = มวลของทรายเกิดการดูดซับ คือ มวลของทรายที่ใช้ในคอลัมน์

= 924 กรัม

จาก $M_{adsorption} = K_d \times C_{toluene} \times M_{sand}$

= 0.054 มิลลิลิตรต่อกรัม x 65.2488 มิลลิกรัมต่อลิตร x 924 กรัม

= 3.2556 มิลลิกรัม หรือ 0.0032 กรัม

M_{loss} = มวลของโทลูอีนส่วนที่สูญเสียไป อาจเนื่องจาก การระเหย (volatile) หรือ ความผิดพลาด (error) อื่นๆของการทดลอง

เนื่องจากในการทดลองเป็นระบบปิด จึงกำหนดให้มวลของโทลูอีนส่วนที่สูญเสียไปมีค่าใกล้เคียง หรือเท่ากับ 0 กรัม

M_{LNAPL} = มวลของโทลูอีน (pure phase) ส่วนที่ตกค้าง (residue) อยู่ภายในคอลัมน์

สามารถหาได้โดยทำการทดลองสกัดโทลูอีน ส่วนที่ตกค้างอยู่ในทรายออกมา อาจใช้ตัวทำละลายบางชนิดเป็นตัวสกัด แล้ววัดปริมาณโทลูอีนในตัวทำละลายนั้นๆ เนื่องจากในการทดลองบำบัดโทลูอีนในน้ำจนมีความเข้มข้นน้อยกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงกำหนดให้มวลของโทลูอีนส่วนที่ตกค้างอยู่ในคอลัมน์มีค่าใกล้เคียง หรือเท่ากับ 0 กรัม

จาก

$$Input = M_{oxidation} + M_{effluent} + M_{adsorption} + M_{loss} + M_{LNAPL}$$

$$13.05 = M_{oxidation} + 1.0361 + 0.0032 + 0 + 0$$

ดังนั้น

$$M_{oxidation} = 12.0107 \text{ กรัม}$$

คิดเป็นประสิทธิภาพการกำจัดโทลูอีนเท่ากับ 92.04 เปอร์เซนต์

และเมื่อพิจารณาสมการที่ (7)

$$C_7H_8 + 36MnO_4^- + 36H^+ \longrightarrow 7CO_2 + 36MnO_2 + 58H_2O \qquad (7)$$

ในการทดลองใส่โทลูอีนลงในระบบเท่ากับ

13.02 กรัม/92.14 กรัมต่อโมล = 0.1416 โมล

ปริมาณเปอร์แมงกาเนตที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ

36 x 0.1416 โมล = 5.0976 โมล

ในการทดลองทำการชะคอลัมน์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ อัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลารวมทั้งหมด 3790 นาที

ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ

0.2 โมลต่อลิตร x 2 มิลลิลิตรต่อนาที x 3790 นาที = 15.1600 โมล

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่จริงกับปริมาณที่คำนวณได้จากสมการที่ (7) พบว่า ปริมาณเปอร์แมงกาเนตที่ใช้จริงมากกว่าปริมาณที่คำนวณได้ 3 เท่า แสดงให้เห็นว่า ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใส่ให้กับระบบมากเกินพอ (excess)