

การบำบัดน้ำทะเลปนเปื้อนปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน ด้วยออกซิเดชันเคมี

Treatment of Petroleum Hydrocarbons Contaminated Seawater by Chemical Oxidation

อรมนี นิมมาลัยแก้ว¹ และ เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง^{1*}
Onmanee Nimmalaikaew¹ and Peangpit Glinrun^{1*}

Recived: 29 November 2022

Revised: 26 April 2023

Accepted: 28 April 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้กล่าวถึงการบำบัดน้ำทะเลปนเปื้อนปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์ด้วยการออกซิเดชันเคมีโดยใช้สารออกซิไดซ์ 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต สารละลายโซเดียมเปอร์ซัลเฟต และสารละลายโซเดียมเปอร์คาร์บอเนต ที่แปรผันปริมาณและ/หรือความเข้มข้นเป็น 25% 50% 100% 125% และ 150% ของปริมาณสารออกซิไดซ์ที่คำนวณได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโครซินในน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ 52 µg/l ปริมาตร 50 ml โดยใช้สมการเคมีที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ วิเคราะห์ปริมาณโครซินที่เหลืออยู่ด้วยวิธีฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปีโดยใช้ตัวทำละลายเฮกเซนเป็นตัวสกัด ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า สารละลายโซเดียมเปอร์ซัลเฟต ปริมาณ 50% ของที่คำนวณได้จากสมการ มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบโครซินในน้ำทะเลสังเคราะห์ได้สูงที่สุด รองลงมาคือ สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ปริมาณ 150% ของที่คำนวณได้จากสมการ และลำดับสุดท้ายคือ สารละลายโซเดียมเปอร์คาร์บอเนต ปริมาณ 100% ของที่คำนวณได้จากสมการ โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบโครซินในน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์สูงสุดเฉลี่ย 94.62% 89.87% และ 70.79% ตามลำดับ

คำสำคัญ: โครซิน ออกซิเดชันเคมี น้ำทะเลปนเปื้อน

¹สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมีและสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 10330

¹Department of Petrochemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Pathumwan Institute of Technology, Bangkok, Thailand 10330

*ผู้พิมพ์ประสานงาน (Corresponding author) e-mail: peangpit@pit.ac.th

ABSTRACT

This research discusses the treatment of petroleum hydrocarbons contaminated seawater by chemical oxidation. The 52 µg/l of chrysene contaminated in synthetic seawater was reacted with 3 types of oxidizing agents: potassium permanganate, sodium persulfate, and sodium percarbonate in solution with vary the amount and/or concentration to be 25%, 50%, 100%, 125% and 150% of required reactant calculated by complete oxidation stoichiometry. The remaining chrysene content was determined by fluorescence spectrophotometry using hexane solvent as the extraction agent. The experimental results show that 50% stoichiometry amount of sodium persulfate solution could remove chrysene from synthetic seawater very well as the best, next was 150 stoichiometry amount of potassium permanganate solution and lastly 100% stoichiometry amount of sodium percarbonate solution. The highest efficiency in removing chrysene compounds from synthetic contaminated seawater was 94.62%, 89.87% and 70.79% respectively.

Keywords: Chrysene; Chemical oxidation; Contaminated seawater

บทนำ

การรั่วไหลของน้ำมันดิบสามารถเกิดได้ทั้งตามธรรมชาติ และจากการกระทำของมนุษย์ การปล่อยทิ้งน้ำที่ปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำ หรือจากอุบัติเหตุที่มีน้ำมันดิบรั่วไหลในทะเลหรือแหล่งน้ำต่างๆ ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนของสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน (Total Petroleum Hydrocarbon, THP) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันดิบสู่สิ่งแวดล้อม เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงสภาพ ทั้งทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ เริ่มจากน้ำมันบางส่วนระเหยไป น้ำมันที่เหลือจะเปลี่ยนสภาพไปตามคุณสมบัติเฉพาะของชนิดน้ำมันนั้นๆ และปัจจัยต่างๆ เช่น แสงแดด กระแสน้ำ อุณหภูมิ ฯลฯ คราบน้ำมันที่ลอยอยู่บนผิวน้ำจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนในน้ำลดลง และปิดกั้นการสังเคราะห์แสงของแพลงก์ตอนพืช สาหร่าย และพืชน้ำต่างๆ เปลี่ยนแปลงสภาวะการย่อยสลายของแบคทีเรียในน้ำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดล้วนส่งผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำที่อาศัยอยู่บริเวณนั้น เช่น ปลา สัตว์หน้าดิน ปะการัง ฯลฯ รวมถึงนกน้ำด้วย เกิดการสะสมสารพิษในห่วงโซ่อาหารที่เริ่มตั้งแต่ผู้ผลิต (แพลงก์ตอนพืช) ผู้บริโภคขั้นต้น (แพลงก์ตอนสัตว์ ปลา) จนถึงผู้บริโภคขั้นสุดท้ายซึ่งก็คือมนุษย์ การศึกษาของ เศรษฐ์ ไกรทัศน์ และคณะ [1] พบว่า จากอุบัติเหตุของบริษัท พีทีที โกลบอลเคมิคอล จำกัด ในปี 2556 ทำให้มีปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนตกค้างในสัตว์น้ำ เช่น ปลา หอย และปู ที่อาศัยอยู่ในบริเวณเกาะเสม็ด 0.03-26.28 µg/g dry wt นอกจากนี้คราบน้ำมันยังส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมท่องเที่ยว ประมง และการเพาะเลี้ยงชายฝั่ง เช่น สัตว์น้ำตายจากคราบน้ำมัน ขาดออกซิเจน ขยายหาดสกปรกจากคราบน้ำมัน ทำลายทัศนียภาพ มีกลิ่นเหม็น ไม่เหมาะกับการท่องเที่ยวและพักผ่อน ส่งผลกระทบทางอ้อมต่อเศรษฐกิจในชุมชนท้องถิ่นและระดับประเทศ การศึกษาของ สมภาพ รุ่งสุภา [2] พบว่า จากอุบัติเหตุของบริษัท พีทีที โกลบอลเคมิคอล จำกัด ในปี 2556 ทำให้มีคราบน้ำมันดิบปกคลุม

ขยหาดอ่าวพร้าวของเกาะเสม็ด และมีปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลบริเวณชายหาด 0.12-9.08 $\mu\text{g/l}$ ซึ่งเกินค่ามาตรฐานสำหรับแหล่งทะเลชายฝั่งเพื่อการนันทนาการทางน้ำ

ฐานข้อมูลความรู้ทางทะเล [3] กล่าวถึงวิธี การขจัดคราบน้ำมันที่รั่วไหลในแหล่งน้ำนั้น สามารถกระทำได้หลายวิธี โดยพิจารณาจากข้อมูลที่เกี่ยวข้อง เช่น ชนิดของน้ำมัน ปริมาณการรั่วไหล ทิศทางและความเร็วของกระแสน้ำ กระแสลม สภาพอากาศ ลักษณะทางภูมิศาสตร์และสิ่งแวดล้อม ซึ่งวิธีการขจัดคราบน้ำมันที่นิยมใช้ ได้แก่ การปล่อยให้สลายตัวตามธรรมชาติ (Biological Treatment) การกักเก็บสูบล้างและบำบัด (Pump and Treat) การใช้สารเคมีขจัดคราบน้ำมัน (Adsorption) และการเผาทำลาย (Combustion) โดยการปล่อยให้สลายตัวตามธรรมชาติเหมาะสมในกรณีที่มีการรั่วไหลจำนวนเล็กน้อย และชนิดของน้ำมันที่รั่วไหลสามารถสลายตัวเองได้ดีในธรรมชาติ เช่น น้ำมันดีเซล วิธีการปล่อยให้สลายตัวตามธรรมชาตินี้เป็นวิธีที่ต้องใช้ระยะเวลาในการดำเนินการนานที่สุด การกักเก็บสูบล้างและบำบัดจะมีการใช้ทุนน้ำมัน (Boom) จำกัดขอบเขตการแพร่กระจายของน้ำมันให้มีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น และใช้เครื่องเก็บน้ำมัน (Skimmer) เก็บคราบน้ำมัน ใช้เครื่องสูบล้างหรือใช้วัสดุดูดซับคราบน้ำมัน วิธีนี้เป็นวิธีการจัดการเชิงทางกายภาพ น้ำมันและคราบน้ำมันที่กักเก็บขึ้นมาได้ต้องถูกนำไปกำจัดหรือบำบัดด้วยขั้นตอนอื่นๆ ต่อไป การใช้สารเคมีขจัดคราบน้ำมันเป็นวิธีการกำจัดคราบน้ำมันบนผิวน้ำได้ในระยะเวลาอันสั้น เช่น การใช้สารเคมีที่ทำให้น้ำมันแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆ (Oil Spill Dispersant) หรือสารลดแรงตึงผิวชีวภาพ (Biosurfactant) ที่ผลิตจากจุลินทรีย์บางชนิด สารเคมีที่ใช้ต้องมีลพิษต่ำและต้องได้รับการอนุญาตจากหน่วยงานของรัฐที่เกี่ยวข้อง วิธีนี้มักใช้เมื่อการขจัดคราบน้ำมันด้วยวิธีอื่นไม่ได้ผลหรือไม่ทันการ และการเผาทำลาย วิธีนี้สามารถใช้ได้ก่อนที่คราบน้ำมันจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี คราบน้ำมันต้องมีความหนาดั้งแต่ 3 mm ขึ้นไป โดยเริ่มจากล้อมคราบน้ำมันด้วยทุ่นกักเก็บชนิดพิเศษที่ทนไฟได้ดี เช่น Ceramic-Type Boom และเริ่มทำการเผา การขจัดคราบน้ำมันด้วยวิธีนี้ต้องทำด้วยความเชี่ยวชาญพิเศษและมีการวางแผนเป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามการเผาทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ตามมา เช่น มลพิษทางอากาศ อุณหภูมิของแหล่งน้ำที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำได้

การออกซิเดชันเคมีเป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียทางเคมี (Chemical Treatment) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพดีในการกำจัดหรือบำบัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำ มีการใช้งานมาเป็นเวลานาน ใช้ระยะเวลาในการบำบัดน้อยหรือรวดเร็วกว่าวิธีทางชีวภาพ เช่น การศึกษาของ จริญญา บุญกาญจน์ และคณะ [4] บำบัดก๊าซไฮโดรเจน ซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพจากโรงเลี้ยงสุกร โดยการผ่านก๊าซเข้าไปในคอลัมน์บรรจุโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต พบว่า สามารถกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพได้ 100% และชนัตต์ โชคเจริญรัตน์ [5] ศึกษาการบำบัดเมธิลออเรนจ์ (Methyl Orange) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นวงเบนซินหลายวงที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดินด้วยวิธีออกซิเดชันเคมีด้วยโซเดียมเปอร์ซัลเฟต (Sodium Persulfate) แบบปลดปล่อยช้า (Slow Release) พบว่า เมธิลออเรนจ์ถูกกำจัดได้ 90% ในเวลา 36 ชั่วโมง ดังนั้น วิธีการออกซิเดชันเคมีจึงน่าจะสามารถนำมาใช้ในการกำจัดคราบน้ำมันหรือสารประกอบปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลได้ดี สามารถประยุกต์พัฒนาให้เป็นทางเลือกในการกำจัดคราบน้ำมันในสถานที่เกิดเหตุ (In-situ) เช่นเดียวกันกับการใช้สารเคมีที่ทำให้น้ำมันแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆ และเหมาะที่จะใช้บำบัดน้ำเสียที่กักเก็บสูบล้างขึ้นมาได้ด้วย รวมถึงงานวิจัยของ Marine Boulangé และคณะ [6] บำบัด PAHs ที่ปนเปื้อนในดินโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเปรียบเทียบกับเปอร์แมงกาเนตร่วมกับเหล็ก (Fenton Oxidation) พบว่า ประสิทธิภาพการออกซิเดชันโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสามารถกำจัด PAHs ได้ดีกว่าการใช้ Fenton Oxidation ถึง 58 เปอร์เซ็นต์ และการใช้โซเดียมเปอร์ซัลเฟต

เป็นสารออกซิไดซ์ สามารถกำจัด PAHs ที่ปนเปื้อนในสลัดจ์จากถังบำบัดน้ำเสียทั่วไปได้สูงสุด 90 เปอร์เซ็นต์ เมื่ออยู่ในสภาวะเหมาะสมในการบำบัด [7]

จากอุบัติเหตุท่อต่อจากหุ่นรับน้ำมันดิบกลางทะเลของพีทีทีโกลบอลเคมีคอลชำรุดเสียหาย ทำให้มีน้ำมันดิบรั่วไหลลงสู่ทะเลระยองเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม 2556 ศุภวัตร กาญจน์อดิเรกลภ [8] ได้ศึกษาความเข้มข้นของ Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) ในน้ำทะเลจากอ่าวมาบตาพุดหลังเกิดอุบัติเหตุ ในช่วงวันที่ 30 กรกฎาคม- 7 สิงหาคม 2556 พบว่า TPH ในน้ำทะเลมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.136-51.170 µg/l และสมภพ รุ่งสุภา [2] ได้ศึกษาความเข้มข้นของ TPH ในน้ำทะเลบริเวณเกาะเสม็ด ในช่วงเดือนสิงหาคม และเดือนพฤศจิกายน 2556 หลังเกิดเหตุการณ์อุบัติเหตุแล้วเป็นเวลา 1 และ 4 เดือน พบว่า TPH ในน้ำทะเลมีความเข้มข้นลดลงและอยู่ในช่วง 0.07-9.08 และ 0.12-0.92 µg/l ตามลำดับ ในการทดลองจึงใช้น้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ 52 µg/l ซึ่งเป็นค่าสูงสุดตามการศึกษาของ ศุภวัตร กาญจน์อดิเรกลภ [8]

การศึกษาวิจัยในครั้งนี้จึงมุ่งศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทะเลที่ปนเปื้อนปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยวิธีการออกซิเดชันเคมี โดยใช้สารออกซิไดซ์ชนิดและความเข้มข้นต่างๆ เพื่อเลือกสารออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนได้ดีที่สุด

วิธีดำเนินการวิจัย

1. อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมีสำหรับการเตรียมสารละลายมาตรฐาน และน้ำปนเปื้อนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์ประกอบด้วย ไครซีน (Chrysene; $C_{18}H_{12}$ 99.9%, Dr. Ehrenstorfer GmbH) เฮกเซน (Hexane; C_6H_{14}) $\geq 98.5\%$, Macron Fine Chemicals) และโซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride; NaCl 99.0%, Carlo Erba Reagents)

สารเคมีสำหรับทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชัน ประกอบด้วย โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium Permanganate; $KMnO_4$ 99.0%, KemAus) โซเดียมเปอร์ซัลเฟต (Sodium Persulfate; $Na_2S_2O_8$ 99.0%, Loba Chemie) โซเดียมเปอร์คาร์บอเนต (Sodium Percarbonate; $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ $\leq 100\%$, Sigma-Aldrich) และโซเดียมซัลเฟตแอนไฮไดรัส (Sodium Sulfate Anhydrous; Na_2SO_4 99.0%, Loba Chemie)

ทดสอบปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fluorescence Spectrophotometer) Shimadzu RF-6000

2. การเตรียมกราฟมาตรฐาน

เตรียมกราฟมาตรฐาน (Standard Calibration Curve) เพื่อหาความเข้มข้นของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยในงานวิจัยนี้ใช้สารไครซีนในเฮกเซนเป็นตัวแทนของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน การเตรียมจากสารละลาย Stock Solution ไครซีนในเฮกเซน 10000 µg/l เตรียมเป็น Standard Solution ไครซีนในเฮกเซนเข้มข้น 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 µg/l และนำไปทดสอบโดยวัดค่าการเรืองแสงด้วยวิธี UV Fluorescence Spectroscopy ที่ Excitation Wavelength 310 nm และ Emission Wavelength 360 nm

3. การเตรียมสารละลายน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์

น้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ เตรียมให้มีโครซินเข้มข้น $52 \mu\text{g/l}$ ให้มีความเค็ม 31 g/l โดยใช้โซเดียมคลอไรด์ละลายในน้ำปราศจากไอออน วัด pH ได้ 8.72 จึงไม่มีการปรับค่าพีเอช เพื่อให้คุณภาพน้ำใกล้เคียงกับคุณภาพน้ำทะเลจังหวัดระยองที่มีความเค็มเฉลี่ย 30.64 g/l และ pH 8.02 (ที่มา: ผลการสำรวจคุณภาพน้ำทะเลพื้นที่ชายฝั่งทั่วประเทศ ครั้งที่ 1 ปี 2559)

4. การทดสอบการบำบัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4.1 ปิบน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ 50 ml ลงในขวดรูปชมพู่ จำนวน 5 ขวด และปิเปตสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 0.0077 g/l ปริมาตร 1.25, 2.50, 5.00, 6.25 และ 7.00 ml (ความเข้มข้นโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 25%, 50%, 100%, 125% และ 150% of Stoichiometry ตามลำดับ) ปิดฝาขวดด้วยจุกยาง และนำไปเข้าเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้อง เพื่อผสมให้ทำปฏิกิริยากันได้อย่างทั่วถึงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2 สกัดโครซินที่เหลืออยู่ในน้ำด้วยการเติมตัวทำละลายเฮกเซน 50 ml ในกรวยแยกเขย่าเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นทิ้งให้ไว้เป็นเวลา 30 นาที แล้วไขเอาชั้นเฮกเซน (ชั้นบน) ใส่ในขวดเก็บสารละลายแบบปิดฝาได้

4.3 นำสารละลายชั้นล่างมาสกัดน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน 50 ml ด้วยวิธีการเดิมในข้อ 4.2 จากนั้นไขเอาชั้นเฮกเซน (ชั้นบน) ใส่ในขวดเก็บสารละลายแบบปิดฝาได้ขวดเดิม เติมนโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสจำนวนเล็กน้อย เพื่อกำจัดน้ำที่อาจหลุดรอดมา

4.4 นำสารสกัดตัวอย่างในขวดเก็บสารละลายแบบปิดฝาไประเหยแยกเฮกเซนออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) โดยใช้อุณหภูมิไม่เกิน 68°C ซึ่งเป็นจุดเดือดของเฮกเซนให้เหลือสารสกัดประมาณ 5 ml เก็บในขวดเก็บตัวอย่างสีขาแบบปิดฝาได้และควบคุมอุณหภูมิเพื่อป้องกันการย่อยสลายทางชีวภาพที่อาจเกิดขึ้นได้

4.5 นำสารสกัดที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี UV Fluorescence Spectroscopy ที่ Excitation Wavelength 310 nm และ Emission Wavelength 360 nm ตาม Intergovernmental Oceanographic Commission [9] คำนวณค่าความเข้มข้นของโครซินที่เหลืออยู่โดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน

4.6 ทดลองจากข้อ (1) – (5) โดยเปลี่ยนสารออกซิไดซ์เป็นสารละลายโซเดียมเปอร์ซัลเฟตเข้มข้น 0.00025 g/l และสารละลายโซเดียมเปอร์คาร์บอเนตเข้มข้น 0.0085 g/l ตามลำดับ ขั้นตอนดัง Fig.1

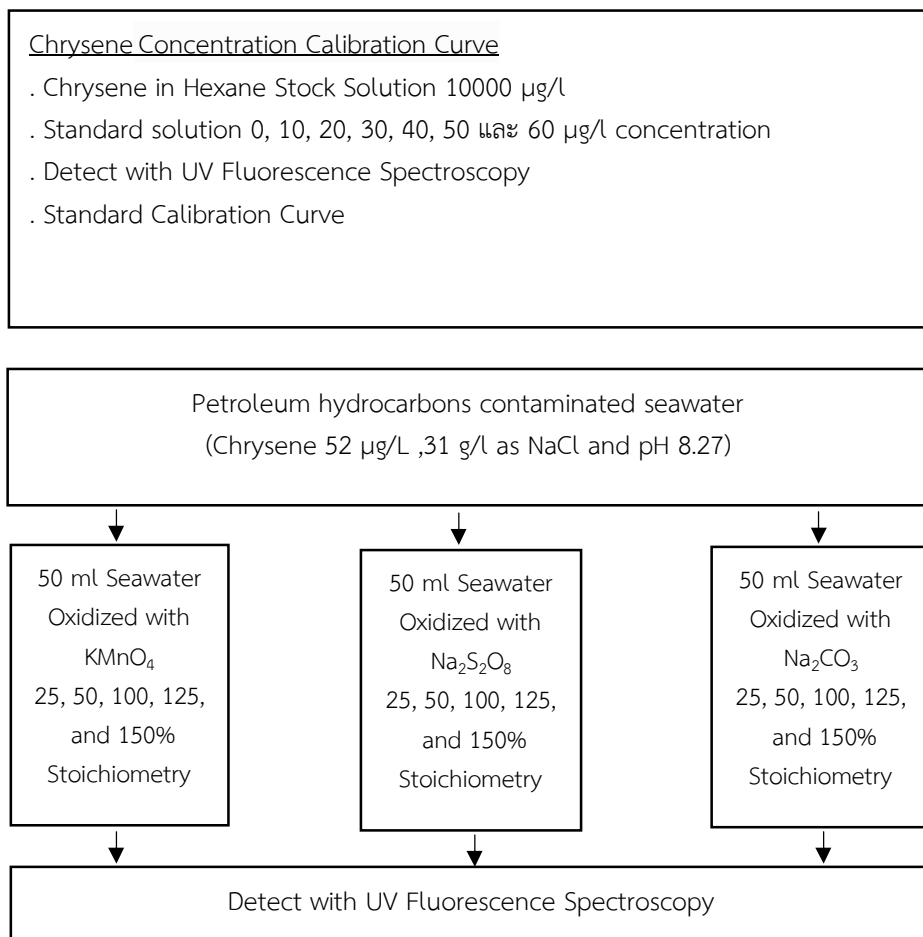


Figure 1 Operation steps

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมีโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นของสารออกซิไดซ์คือ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และโครซินเป็นไปตาม
สมการ (1) และ (2) Mohan B.D. et al [10]



จากสมการที่ (2) น้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ที่มีโครซินเข้มข้น 52 µg/l ปริมาตร 50 ml คิดเป็น
สารประกอบโครซิน 2.6 µg หรือ 1.14×10^{-8} mol เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 100% of

Stoichiometry จึงต้องใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต $(21) \times (1.14 \times 10^{-8})$ เท่ากับ 2.39×10^{-7} mol ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดัง Table 1

จากการบำบัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ได้ผลดัง Table 1 และ Fig.2 พบว่า โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ 150% of Stoichiometry มีความสามารถในการกำจัดโครซินสูงที่สุด โดยมีการกำจัด 89.87% รองลงมาคือ 125% of Stoichiometry และ 100% of Stoichiometry ซึ่งมีการกำจัด 86.03% และ 81.17% ตามลำดับ

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาแนวโน้มของผลการทดลองมีความเป็นไปได้ว่า โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ปริมาณมากกว่า 150% of Stoichiometry มีความสามารถในการกำจัดโครซินได้มากกว่านี้ คือมากกว่า 89.87% ขึ้นไปอีก

Table 1 Chrysene content upon reaction with potassium permanganate

KMnO ₄		Residual	Chrysene	% Removal
% of	mol	Chrysene	removal (µg/l)	
Stoichiometry		(µg/l)		
25	6.09×10^{-8}	42.338	9.662	18.58
50	1.21×10^{-7}	10.657	41.343	79.51
100	2.39×10^{-7}	9.794	42.206	81.17
125	3.04×10^{-7}	7.265	44.735	86.03
150	3.65×10^{-7}	5.269	46.731	89.87

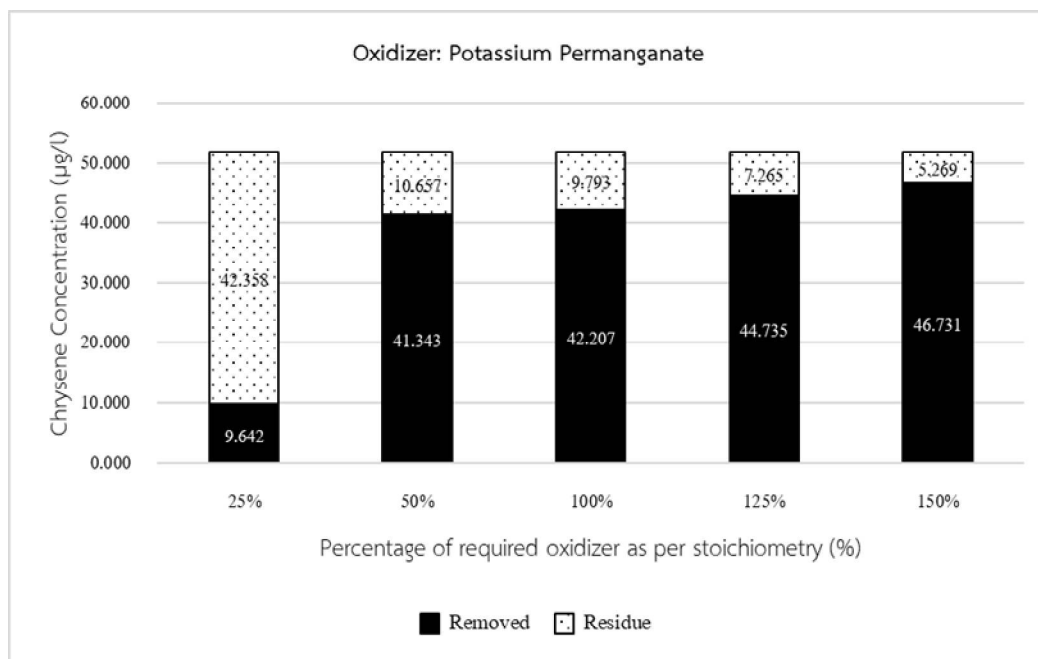
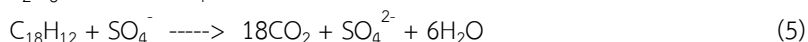


Figure 2 Concentration of Chrysene removed by Potassium permanganate

2. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมีโดยใช้โซเดียมเปอร์ซัลเฟต

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นของสารออกซิไดซ์คือ โซเดียมเปอร์ซัลเฟต และโครซินเป็นไปตามสมการ

(3)- (5) Mohan B.D. et al [10]



จากสมการที่ (5) น้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ที่มีโครซินเข้มข้น 52 µg/l ปริมาตร 50 ml คิดเป็นสารประกอบโครซิน 2.6 µg หรือ 1.14×10^{-8} mol เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 100% of Stoichiometry ต้องใช้ SO_4^- 1.14×10^{-8} mol และเตรียมจากสาร $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ เท่ากับ 5.25×10^{-9} mol และที่ความเข้มข้นอื่นแสดงดัง Table 2

จากการบำบัดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของโซเดียมเปอร์ซัลเฟต ได้ผลดังจากผลการทดลองใน Table 2 และ Fig.3 พบว่า โซเดียมเปอร์ซัลเฟตที่ 50% of Stoichiometry มีความสามารถในการกำจัดโครซินสูงสุด โดยมีการกำจัด 94.62% รองลงมาคือ 100% of Stoichiometry และ 150% of Stoichiometry ซึ่งมีการกำจัด 92.89% และ 92.08% ตามลำดับ

นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่ 100%, 125% และ 150% of Stoichiometry มีร้อยละการกำจัดที่ใกล้เคียงกันมากหรือคงที่ประมาณ 93% นั่นเอง เมื่อพิจารณาแนวโน้มของปฏิกิริยาแล้วอาจกล่าวได้ว่า หากเราเพิ่มปริมาณของสารออกซิไดซ์หรือโซเดียมเปอร์ซัลเฟตให้มากกว่านี้ ความสามารถในการกำจัดโครซินน่าจะคงที่อยู่ที่ประมาณ 93% เช่นเดิม สอดคล้องกับการศึกษาของ Hao Wu et al. [11] ที่ใช้โซเดียมเปอร์ซัลเฟตบำบัด Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) ที่ปนเปื้อนในดิน ซึ่งพบว่าเมื่อใช้เปอร์ซัลเฟตเกินกว่าความเข้มข้นหนึ่ง คือ 2.5 mmol/g soil จะไม่สามารถกำจัด TPH เพิ่มขึ้นได้อีก โดยให้เหตุผลว่าเปอร์ซัลเฟตทำปฏิกิริยากับ TPH ด้วยความเร็วปานกลางและสารที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาก็มีโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้นยากต่อการกำจัดมากขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในการทดลอง 480 นาทีนั้น หลังจากนั้นที่ 60 เป็นต้นไป เปอร์ซัลเฟตก็หยุดการเกิดปฏิกิริยากำจัด TPH เปอร์เซ็นต์การกำจัดคงที่ตลอดหลัง 60 นาที บ่งชี้ว่าเปอร์ซัลเฟตทำปฏิกิริยาได้แค่ 60 นาทีแรกเท่านั้น ซึ่งอาจเนื่อง มาจากสารออกซิไดซ์ ไม่เพียงพอกับการทำปฏิกิริยากับสารโครงสร้างซับซ้อนที่เกิดขึ้นต่อไป ขาดแรงขับเคลื่อน (Driving Force) และความจำกัดของการเกิด Sulfate Radical SO_4^+ ซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงสุด

Table 2 Chrysine content upon reaction with sodium persulfate

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$		Residual Chrysene (µg/l)	Chrysene removal (µg/l)	% Removal
% of	mol			
Stoichiometry				
25	1.31×10^{-9}	6.847	45.153	86.83
50	2.63×10^{-9}	2.797	49.203	94.62
100	5.25×10^{-9}	3.696	48.304	92.89
125	6.57×10^{-9}	4.669	47.331	91.02
150	7.88×10^{-9}	4.116	47.884	92.08

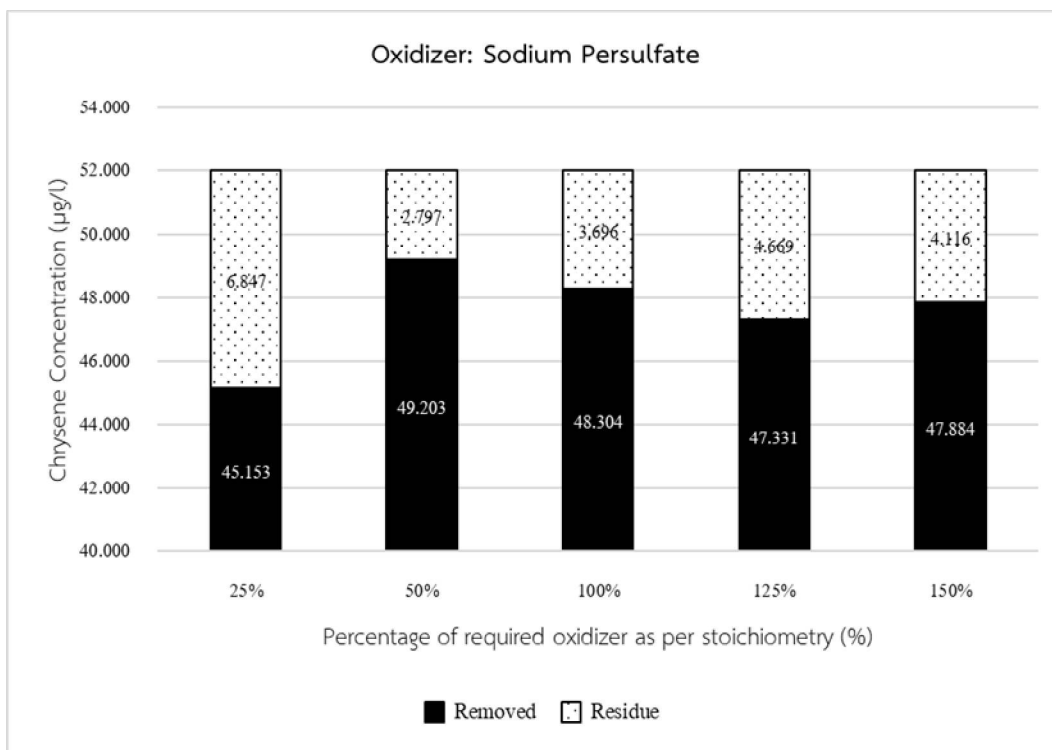
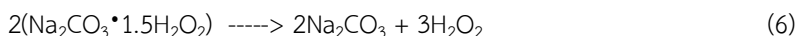


Figure 3 Concentration of Chrysene removed by Sodium sulfate

3. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเคมีโดยใช้โซเดียมเปอร์คาร์บอเนต

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นของสารออกไซด์คือ โซเดียมเปอร์คาร์บอเนต และโครซินเป็นไปตามสมการ

(6) และ (7) Mohan B.D. et al [10]



จากสมการที่ (7) น้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ที่มีโครซินเข้มข้น 52 µg/l ปริมาตร 50 ml คิดเป็นสารประกอบโครซิน 2.6 µg หรือ 1.14×10^{-8} mol เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 100% of Stoichiometry จึงต้องใช้ H_2O_2 $(36) \times (1.14 \times 10^{-8})$ เท่ากับ 4.104×10^{-7} mol และเตรียมจากสารละลาย $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ ปริมาณ 2.71×10^{-7} mol และที่ความเข้มข้นอื่นแสดงดัง Table 3

จากผลการทดลองใน Table 3 และ Fig. 4 พบว่า โซเดียมเปอร์คาร์บอเนตที่ 100% of Stoichiometry มีความสามารถในการกำจัดโครซินสูงที่สุด โดยมีการกำจัด 70.79% รองลงมาคือ 125% of Stoichiometry และ 50% of Stoichiometry ซึ่งมีการกำจัด 48.80% และ 47.13% ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลการกำจัดโครซินโดยใช้สารออกไซด์คือ โซเดียมเปอร์คาร์บอเนตปริมาณมากกว่า 100% of Stoichiometry จะเห็นว่าความสามารถในการกำจัดลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งอาจเกิดจากการทำ

ปฏิกิริยากันเองของอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\text{OH}^\bullet$) ที่ได้จากการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการ



สันติพันธ์ เญียบแหลม และคณะ [12] อธิบายว่าเนื่องจาก pH ที่สูงหรือมีลักษณะเป็นเบสเป็น การเพิ่มอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\text{OH}^\bullet$) หากมีอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลมากเกินไป จะทำให้เกิดการรวมตัว กันเองได้ ส่งผลให้อนุมูลอิสระไฮดรอกซิลในระบบลดลง ทำให้ประสิทธิภาพในบำบัดสารอินทรีย์ลดลงไปด้วย

Table 3 Chrysine content upon reaction with sodium percarbonate

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$		Residual Chrysene	Chrysene removal	% Removal
% of	mol	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	
Stoichiometry				
25	6.77×10^{-8}	38.145	13.855	26.64
50	1.35×10^{-7}	27.490	24.51	47.13
100	2.71×10^{-7}	15.191	36.809	70.79
125	3.38×10^{-7}	26.623	25.377	48.80
150	4.06×10^{-7}	37.059	14.941	28.73

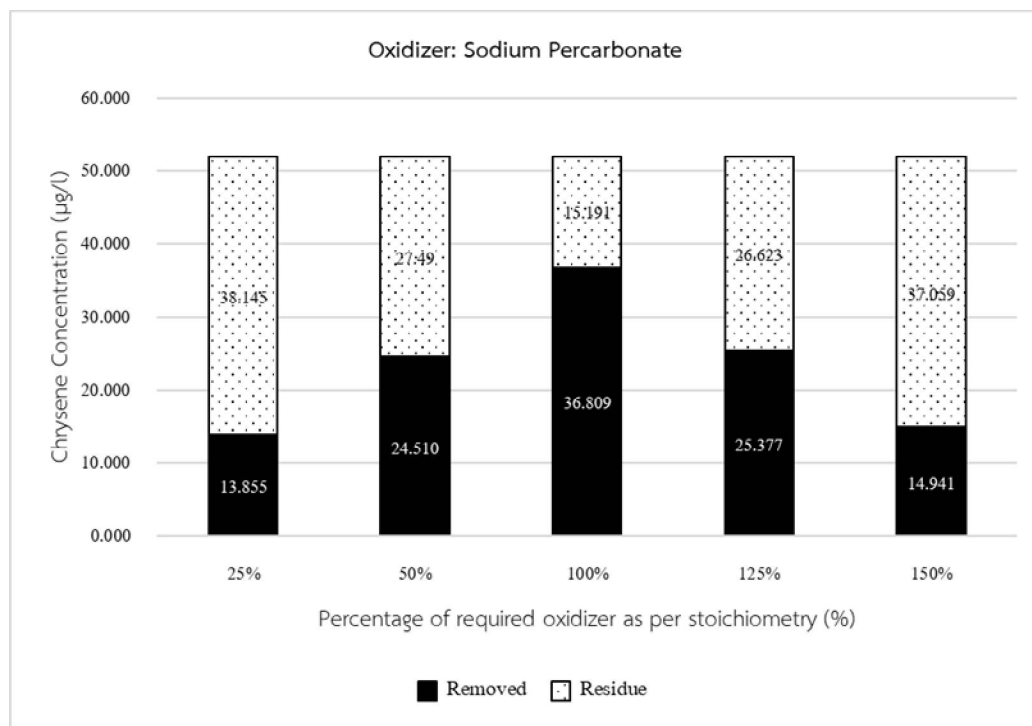


Figure 4 Concentration of Chrysene removed by Sodium percarbonate

4. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารประกอบโครซินที่ปนเปื้อนในน้ำทะเล

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดโครซินในน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ด้วยสารออกซิไดซ์แต่ละชนิด ใน Fig.5 จะเห็นว่า โซเดียมเปอร์ซัลเฟต 50% of Stoichiometry มีประสิทธิภาพในการกำจัดโครซินมากที่สุด รองลงมาคือ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 150% of Stoichiometry และโซเดียมเปอร์คาร์บอเนต 100% of Stoichiometry น้อยที่สุด โดยมีการกำจัดที่ดีที่สุดเท่ากับ 94.62% 89.87% และ 70.79% ตามลำดับ

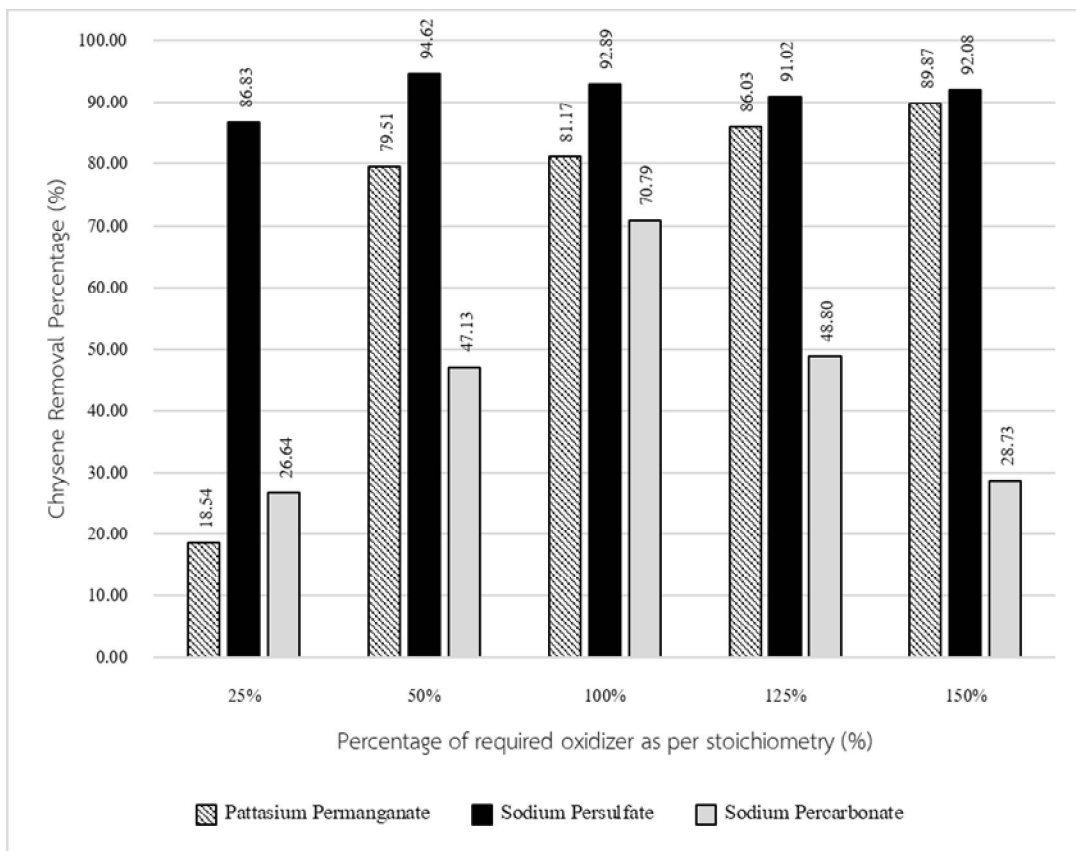


Figure 5 Chrysene removal percentage by various oxidizer

สภาวะในขณะที่ทำการทดลอง ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำในที่มืด ที่อุณหภูมิห้อง และ pH ของน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ที่เป็นเบส คือ 8.27 จาก Table 4 จะเห็นได้ว่า อนุพันธ์ของเปอร์ซัลเฟต ทำงานได้ดีโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำงานได้ดีมีความร้อน ทำงานได้ดีเมื่อพีเอชสูง จึงเป็นไปได้ว่าประสิทธิภาพการกำจัด โครซินจึงดีที่สุด อนุพันธ์ของเปอร์แมงกาเนต ทำงานได้ดีโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีประสิทธิภาพการกำจัดโครซินรองลงมา ขณะที่อนุพันธ์ของเปอร์คาร์บอเนต จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนของเหล็กหรือ Ferrous(II) ion จึงทำให้มีประสิทธิภาพการกำจัดโครซินได้น้อยที่สุด

นอกจากนี้หากพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานอนุพันธ์ต่างๆ อนุพันธ์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูง จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ดีกว่าหรือมีประสิทธิภาพการกำจัดมากกว่าอนุพันธ์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้า

มาตรฐานต่ำกว่า ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอนุพันธ์ที่ทำปฏิกิริยาตาม Table 5 จะพบว่า อนุพันธ์จากกลุ่มเปอร์ซัลเฟตมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมากที่สุด คือมากกว่า 2 V รองลงมาคืออนุพันธ์จากกลุ่มเปอร์คาร์บอเนต และเปอร์แมงกาเนต ตามลำดับ โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากกลุ่มเปอร์คาร์บอเนต และเปอร์แมงกาเนตไอออนนั้นมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานใกล้เคียงกันที่ประมาณ 1.7 V

อีกข้อสังเกตหนึ่ง เนื่องจากผลการทดลองของการใช้อนุพันธ์ของเปอร์คาร์บอเนต อนุมานได้ว่า H_2O_2 เป็นอนุพันธ์ในปฏิกิริยามากกว่าจะเป็น $OH^\bullet$ ไม่เช่นนั้นแล้วประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยากำจัดโครซินของเปอร์คาร์บอเนตจะดีกว่าเปอร์แมงกาเนตไอออน เพราะ $OH^\bullet$ มีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงถึง +2.8 V อย่างไรก็ตาม ในการทดลองนี้ยังไม่สามารถระบุอย่างจำเพาะเจาะจงได้ว่าอนุพันธ์ใดในกลุ่มสารออกซิไดซ์แต่ละชนิดมีปริมาณเท่าใด

Table 4 Oxidation catalysts [12]

Oxidant	Formula	Activator	Reactive Species
Persulfate	$Na_2S_2O_8$	None, Fe(II), Fe(III), heat, H_2O_2 , high pH	$SO_4^{\bullet -}$
Permanganate	$KMnO_4$	None	MnO_4^-
Percarbonate	$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$	Fe(II)	H_2O_2 , $OH^\bullet$

Table 5 Oxidant strengths [12]

Reactive Species	Formula	Standard Oxidation Potential
Sulfate Radical	$SO_4^{\bullet -}$	+2.6 V
Persulfate Anion	$S_2O_8^{2-}$	+2.1 V
Permanganate Anion	MnO_4^-	+1.7 V
Hydrogen Peroxide	H_2O_2	+1.77 V
Hydroxyl Radical	$OH^\bullet$	+2.8 V

เมื่อพิจารณาค่าใช้จ่ายในการกำจัดหรือบำบัดโครซินโดยใช้สารออกซิไดซ์ทั้ง 3 ชนิดจะพบว่า การใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมีค่าใช้จ่ายมากที่สุด รองลงมาคือโซเดียมเปอร์คาร์บอเนต และโซเดียมเปอร์ซัลเฟตมีค่าใช้จ่ายน้อยที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 1.39 0.41 และ 0.05 บาทต่อลบม.ตามลำดับ ดัง Table 6 โดยพิจารณาจากราคาสารออกซิไดซ์ชนิด Analytical Reagent: AR Grade ที่ใช้ในการทดลอง

Table 6 Comparison of initial cost of oxidative Chrysene treatment

Oxidizer	Cost (฿ /m ³ waste water)
Sodium persulfate	0.05
50% of Stoichiometry	(2,300 ฿/ 500 g) [*]
Potassium permanganate	1.39
150% of Stoichiometry	(600 ฿/ 500 g) [*]
Sodium percarbonate	0.41
100% of Stoichiometry	(240 ฿/ 500 g) [*]

^{*} Unit price based on early 2022

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการกำจัดโครซินในน้ำทะเลปนเปื้อนสังเคราะห์ ที่มีโครซินเข้มข้น 52 µg/L ในสภาวะความเค็ม 31 g/l as NaCl และ pH 8.27 พบว่าสารออกซิไดซ์โซเดียมเปอร์ซัลเฟต 50% of Stoichiometry มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน(โครซิน)ได้มากที่สุด รองลงมาคือ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 150% of Stoichiometry และโซเดียมเปอร์คาร์บอเนต 100% of Stoichiometry สามารถกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนได้น้อยที่สุด โดยมีร้อยละการกำจัดที่ดีที่สุดเท่ากับ 94.62 89.87 และ 70.79 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าใช้จ่ายในการกำจัดหรือบำบัดโครซินโดยใช้สารออกซิไดซ์ทั้ง 3 ชนิดจะพบว่า การใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมีค่าใช้จ่ายมากที่สุด รองลงมาคือ โซเดียมเปอร์คาร์บอเนต และโซเดียมเปอร์ซัลเฟตมีค่าใช้จ่ายน้อยที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 1.39 0.41 และ 0.05 บาทต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ การเลือกใช้โซเดียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ในการกำจัดสารปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน(โครซิน) จึงมีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากใช้ความเข้มข้นน้อยที่สุด ค่าใช้จ่ายถูกที่สุด

References

- [1] Kraitat, S., et al. (2021). The Contamination of Total Petroleum Hydrocarbons in Marine Animals from the Oil Spill at Samet Island, Rayong Province. *Burapha Science Journal*, 26(2), 1259-1277. (in Thai)
- [2] Rungsupha, S. (2013). Total Petroleum hydrocarbon contamination in seawater from PTTGC oil spill, Rayong bay and Samet island 2013. In *The 4th Marine Science Conference: Blue Ocean Science* (p. 626-632). 10 -12 June, 2014, Songkhla, Thailand.
- [3] Marine Knowledge Hub. (2016). *Oil Spill*. Available from <http://www.mkh.in.th>. Accessed date: 12 November 2021. (in Thai)
- [4] Arunraj, P. (2009). *Kinetics of the oxidation and removal of hydrogen sulfide by potassium permanganate*, (Master thesis, Prince of Songkla University). (in Thai)
- [5] Chokejaroenrat, C. & Sakulthaew, C. (2017). Treating methyl orange by in situ chemical oxidation using slow-release persulfate activated with zero-valent iron.

Research Article

Journal of Advanced Development in Engineering and Science

Vol. 13 • No. 37 • May - August 2023

- Journal of Animal Health Science and Technology (Thailand)*, 1(1), 37-41. (in Thai)
- [6] Boulangé, M., et al. (2019). Fenton-Like and Potassium Permanganate Oxidations of PAH-Contaminated Soils: Impact of Oxidant Doses on PAH and Polar PAC (Polycyclic Aromatic Compound) Behavior. *Chemosphere*, 224, 437-444.
- [7] Mokhtari, A. S., et al. (2021). Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Sewage Sludge using Advanced Oxidation Process (Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate). *Desalination and Water Treatment*, 213, 311-318.
- [8] Kan-attireklap, S. (2021). *The Management of Marine and Coastal Resources for Oil Spills in Thailand* (Research reports). Bangkok: Marine and Coastal Resources Research and Development Institute. (in Thai)
- [9] Intergovernmental Oceanographic Commission. (1989). *Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches*. Paris: Marine Pollution Research and Monitoring Unit.
- [10] Dang, B. D., et al. (2022). A comparison of the soil natural oxidant demand exerted by permanganate, hydrogen peroxide, sodium persulfate and sodium percarbonate. *Environmental Challenge*, 7, 100456.
- [11] Wu, H., et al. (2016). Persulfate oxidation for the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(2), 851-857.
- [12] Chiaplam, S., et al. (2018). Treatment Efficiency of 17 Alpha-Methyltestosterone in Aqueous Solution by Advanced Oxidation Processes. *Thai Environmental Engineering Journal*, 32(1), 51-60. (in Thai)
- [13] Huling, S. G. & Pivetz, B. E. (2006). *In-situ chemical oxidation*. Cincinnati, OH: Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory.