



การนำกลับของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคจากของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน

สุธีพร ทนคำ และ ไพลิน เกาตรการวิวัฒน์*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่ออุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0381 0222 อีเมล: pailin@eng.buu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2022.10.002

รับเมื่อ 3 ธันวาคม 2564 แก้ไขเมื่อ 22 กุมภาพันธ์ 2565 ตอรับเมื่อ 3 มีนาคม 2565 เผยแพร่ออนไลน์ 4 ตุลาคม 2565

© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

สารซัลฟอนเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดที่มีแนวโน้มความต้องการใช้เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการความตระหนักทางด้านสุขภาพส่วนบุคคลที่เป็นผลจากการแพร่ระบาดของ COVID-19 โดยองค์ประกอบหลักของสารซัลฟอน คือ สารลดแรงตึงผิว โดยเฉพาะอย่างยิ่ง กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (LAS) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ในสารซัลฟอน และผลิตได้จากกระบวนการซัลโฟเนชันของลิเนียร์อัลคิลเบนซีน (LAB) ร่วมกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แม้สภาวะในการดำเนินกระบวนการจะถูกควบคุมอย่างดี อย่างไรก็ตาม จะเกิดของเสียจากกระบวนการซึ่งมีองค์ประกอบของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (LAS) สูงถึงร้อยละ 78-88 การนำกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคที่มีอยู่ในของเสียกลับมาใช้ในการผลิตสารซัลฟอนจะทำให้สารซัลฟอนมีสีน้ำตาลและเป็นกรดส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เสียมูลค่า ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสีของของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปัจจัยที่ทำให้เกิดสี อีกทั้งศึกษาเสถียรภาพของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ พบว่า การปรับปรุงสีของของเสีย 30 กรัม ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก สามารถกำจัดสารที่ก่อให้เกิดสีเข้ม ประกอบด้วย ซัลโฟนและโอเลฟินส์ ส่งผลให้ค่าสี (Klett Color Scale) ลดลงจาก 874 เหลือ 35 ซึ่งมีค่าสีเท่ากับค่ามาตรฐาน และค่าสีมีความเสถียรอย่างน้อย 7 วัน อีกทั้งยังสามารถกำจัดกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เหลือร้อยละ 10.3 และค่าความเป็นกรด (Acid Value) เหลือ 263 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม ซึ่งยังมีค่าสูงกว่าค่ามาตรฐาน 3.5 เท่า และ 0.4 เท่า ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม การเติมไฮโดรเจนไฮดรอกไซด์จะไม่ทำลายสารลดแรงตึงผิวที่มีอยู่ โดยค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิวมีค่าคงที่ กระบวนการปรับปรุงคุณภาพของเสียจากกระบวนการนี้ ทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียในเตาเผา (Incinerator) ซึ่งลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และสารประกอบซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_x) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการกำจัดของเสีย ออกสู่บรรยากาศอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้น กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคที่นำกลับมาจากของเสียจากกระบวนการจะส่งเสริมเศรษฐกิจหมุนเวียน (Circular Economy) อีกด้วย

คำสำคัญ: ซัลโฟเนชัน การฟอกสี กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟเนต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เศรษฐกิจหมุนเวียน



The Recovery of Linear Alkylbenzene Sulfonic Acid from the Waste Sulfonation Process

Suteeporn Tonkhum and Pailin Ngaotrakanwivat*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chon Buri, Thailand

Research Unit of Developing Technology and Innovation of Alternative Energy for Industries, Burapha University, Chon Buri, Thailand

* Corresponding Author, Tel. 0381 0222, E-mail: pailin@eng.buu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2022.10.002

Received 3 December 2021; Revised 22 February 2022; Accepted 3 March 2022; Published online: 4 October 2022

© 2022 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Demand for detergent has been growing rapidly due to the impact of the COVID-19 pandemic on personal healthcare. The surfactant, particularly Linear Alkylbenzene Sulfonic acid (LAS), is the key component of detergent and is mainly synthesized via the sulfonation process between Linear Alkylbenzene (LAB) and Sulfur Trioxide (SO_3). Even though the parameters involving the sulfonation process are carefully controlled, the waste of the sulfonation process still occurs. The waste is rich in LAS (78%–88%); Recovery of rich LAS waste by directly being used in detergent production can cause brownish color and acidic in fresh detergent leading to the devalued product. Therefore, the LAS recovered from the waste cannot be supplied for detergent production. This research aims to bleach the LAS contained in the sulfonation waste by hydrogen peroxide. The parameter that caused the dark brown color of LAS was identified. Moreover, the stability of LAS after bleaching with hydrogen peroxide was also examined. The result showed that the bleaching of 30 g of sulfonation waste with 3.84 wt% of hydrogen peroxide exhibited the decreasing of the value of the Klett color scale from 874 to 35 which approaches the standard quality of LAS for detergent production. These phenomena are caused by the decomposition of sulfone and olefins contained in the waste by hydrogen peroxide. Moreover, the stability of bleached LAS color was expected to prolong at least 7 days. Moreover, the percent of sulfuric acid ($\%\text{H}_2\text{SO}_4$) and the Acid Value (AV) were diminished to 10.3% and 263 mg KOH/g sample which was 3.5 and 0.4 times higher than the standard quality of LAS, respectively. However, the addition of hydrogen peroxide could not destroy LAS due to the unchanged in the percent of active ingredients (%AI). This waste improvement process could reduce the cost of waste destruction in the incinerator which leads to the decline in the emission of CO_2 and SO_x from the destruction to the atmosphere. Furthermore, LAS recovered from the waste could be driving the Circular economy.

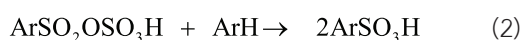
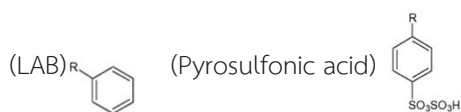
Keywords: Sulfonation, Bleaching, Linear Alkylbenzene Sulfonate, Hydrogen Peroxide, Circular Economy

Please cite this article as: S. Tonkhum and P. Ngaotrakanwivat, "The recovery of Linear alkylbenzene sulfonic acid from the waste sulfonation process," *The Journal of KMUTNB*, vol. 34, no. 1, pp. 1–16, ID. 241-035667, Jan.–Mar. 2024 (in Thai).

1. บทนำ

สารซักล้าง (Detergent) เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวัน ที่มีสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยการใช้สารซักล้างมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยมูลค่าการใช้สารซักล้างในภูมิภาคเอเชียแปซิฟิกใน พ.ศ. 2564 สูงถึง 34.5 พันล้านเหรียญสหรัฐ ซึ่งคิดเป็นประมาณร้อยละ 50 ของปริมาณการใช้ทั่วโลก ยิ่งไปกว่านั้น การคาดการณ์ความต้องการสารซักล้างทั่วโลกใน 6 ปีข้างหน้า จะมีมูลค่าสูงถึง 93 พันล้านเหรียญสหรัฐ เนื่องจากการความตระหนักทางด้านสุขภาพส่วนบุคคลที่เป็นผลจากการแพร่ระบาดของ COVID-19 [1] ส่งผลให้ความต้องการใช้สารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของสารซักล้างเพิ่มขึ้นสูงไปด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (Linear Alkylbenzene Sulfonic acid; LAS) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 96 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ในการผลิตสารซักล้าง

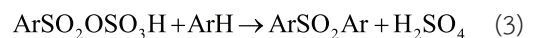
กระบวนการผลิตกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค เกิดจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation) ระหว่างลิเนียร์อัลคิลเบนซีน (Linear alkylbenzene; LAB) กับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิล์มไหลลง (Falling Film Reactor) [2] โดยกลไกการเกิดกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค เริ่มจากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิเนียร์อัลคิลเบนซีน กับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ เกิดเป็นกรดไพโรซัลโฟนิค (Pyrosulfonic Acid) ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ดังสมการที่ (1) ซึ่งสารนี้จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับลิเนียร์อัลคิลเบนซีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค ดังสมการที่ (2)



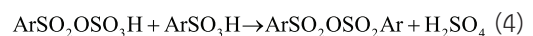
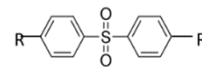
(Pyrosulfonic acid) (LAB) (LAS)



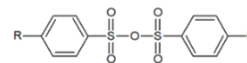
แม้จะมีการควบคุมสถานะของกระบวนการที่เหมาะสมได้แก่ อัตราส่วนการป้อน SO₃: LAB และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีองค์ประกอบของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค ร้อยละ 95-97 โดยน้ำหนัก กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ร้อยละ 1.5-2.5 โดยน้ำหนัก และน้ำมันอิสระ (Free Oil) ร้อยละ 1-2.5 โดยน้ำหนัก โดยที่น้ำมันอิสระจะประกอบด้วยลิเนียร์อัลคิลเบนซีน ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์พลอยได้ (By-Products) เช่น ซัลโฟน (Sulfone) และกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคแอนไฮไดรด์ (LAS-Anhydride) ที่เกิดขึ้นดังสมการที่ (3) และ (4) ตามลำดับ [2]



(Pyrosulfonic acid) (LAB) (Sulfone)



(Pyrosulfonic acid) (LAS) (LAS-Anhydride)



นอกจากนั้นแล้ว ไอของลิเนียร์อัลคิลเบนซีน และแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่า เทลแก๊ส (Tail Gas) จะถูกปล่อยออกด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ และแก๊สทั้งนี้จะถูกดักจับด้วยไซโคลน (Cyclone) และระบบดักฝุ่นแบบไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Precipitator; ESP) ตามลำดับ เกิดเป็นของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน (Sulfonation Waste) ที่มีลักษณะเหนียวข้นและมีสีดำ [3] โดยองค์ประกอบของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน จะประกอบด้วยกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคสูงถึงร้อยละ 88 โดยน้ำหนัก และสารประกอบที่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์



(Sulfur Compound) ร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก [4] ดังนั้น การพัฒนาแนวทางการนำกลับ (Recovery) ของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคจากของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน จะส่งเสริมเศรษฐกิจหมุนเวียน (Circular Economy) และลดการปลดปล่อยคาร์บอน ไดออกไซด์ (CO₂) และสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) จากกระบวนการกำจัดของเสียในเตาเผา (Incinerator) ออกสู่บรรยากาศอีกด้วย

การพัฒนาแนวทางการนำกลับของสารที่มีมูลค่าจากของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน สามารถทำได้ โดยให้ความร้อนแก่ของเสีย ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้เกิดแยกของสารในชั้นไอ (Gas Phase) และชั้นของเหลว (Liquid Phase) ซึ่งสารในชั้นไอจะกลั่นตัวเป็นของเหลวแยกชั้น โดยของเหลวชั้นบนที่มีลักษณะใส คือ ลิเนียร์อัลคิลเบนซิน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการผลิตกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค ในขณะที่ ของเหลวชั้นล่างจะมีลักษณะขุ่น คือ สารประกอบซัลเฟอร์และออกซิเจน (Sulfur Oxy Compounds) [4] อย่างไรก็ตาม กระบวนการนำกลับ (Recovery Process) ของสารที่มีมูลค่าจากของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน ที่ซับซ้อน จะไม่ทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

จากการศึกษาสมบัติของของเสียจากกระบวนการผลิตกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคเบื้องต้นพบว่า ของเสียที่ได้มีสีดํา ซึ่งเป็นสีที่เข้มกว่าค่าสีมาตรฐานของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคทางการค้า โดยค่าสี (Klett Color Scale) จัดเป็นสมบัติหลักที่ทำให้ไม่สามารถนำกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่มีอยู่ในของเสียกลับมาใช้งานได้ แม้ว่าในของเสียจะมีปริมาณกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคสูงถึงร้อยละ 88 ดังนั้นงานวิจัยจึงมุ่งเน้นปรับปรุงคุณภาพสีของของเสีย เพื่อให้สามารถนำกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่มีอยู่ในของเสีย กลับมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสารซักล้าง และลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสีย และเพิ่มรายได้จากการนำกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคกลับมาใช้

ปัจจัยที่น่าจะเป็นสาเหตุให้กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซิน

ซัลโฟนิคที่ได้จากกระบวนการผลิต มีสีน้ำตาลเข้ม ปัจจัยแรกอาจเกิดจากสารปนเปื้อนในลิเนียร์อัลคิลเบนซิน โดยการประเมินคุณภาพของลิเนียร์อัลคิลเบนซิน จะแสดงด้วยค่าดัชนีโบรมีน (Bromine Index; BI) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated Hydrocarbon) รวมถึงการมีอยู่ของพันธะคู่ (Olefin) ในสายคาร์บอนของโมเลกุลของลิเนียร์อัลคิลเบนซิน ซึ่งมีส่วนให้เกิดสีเข้ม ในทางกลับกัน การมีอยู่ของไดอัลคิลเตตราลิน (Dialkyl Tetralin; DAT) และการมีสายไฮโดรคาร์บอนแบบโซ่ตรง ส่งเสริมให้กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่ผลิตได้มีสีเหลืองใส [5] ปัจจัยที่สอง คือ การปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์พลอยได้ ได้แก่ ซัลโฟน (Sulfone) และกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคแอนไฮไดรด์ โดย David W. Roberts รายงานว่ากรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคแอนไฮไดรด์สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในสภาวะที่ไม่ควบคุม เกิดเป็นกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่มีสีเข้ม (Olefin Sulfonates) [2] ในขณะที่ Baochang Sun รายงานว่า ซัลโฟน และกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคแอนไฮไดรด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเนื่อง ทำให้เกิดสีและเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ [3] และปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมกระบวนการผลิต ได้แก่ อัตราการป้อนของ SO₃: LAB ที่สูง และอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่สูงเกินไป [6] จะทำให้กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่ผลิตได้มีสีเข้ม อย่างไรก็ตาม ยังคงไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนเกี่ยวกับการเกิดสีเข้มของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค

สีของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคเป็นหนึ่งในเกณฑ์หลักที่ผู้บริโภคมักตัดสินใจเลือกใช้ โดยกระบวนการปรับปรุงสีของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคทำได้โดยการไฮโดรไลซ์ (Hydrolyze) ด้วยกรดโปรติก (Protic Reagent) ชนิดต่างๆ เช่น น้ำ เมทิลแอลกอฮอล์ ในช่วงร้อยละ 5-6 โดยน้ำหนัก กระบวนการนี้ทำให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มสูงขึ้น ต้องลดอุณหภูมิลงมาในช่วง 23-40 องศาเซลเซียส แล้วจึงเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide) ในช่วงร้อยละ 0.2-4 โดยน้ำหนัก ทำให้สีของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคเปลี่ยนเป็นสีเหลืองใส โดย

ค่าสีที่ลดลงจะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของกรดโปรติก ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และค่าสีเริ่มต้นของ กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค ซึ่งได้จากกระบวนการที่ แตกต่างกัน โดยค่าสีของกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิล์มไหลลงจะมีค่าสีเริ่มต้น 109 ภายหลังจากการทำปฏิกิริยากับน้ำร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก และทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าสีลดลงเหลือ 24 [7] จากงานวิจัยข้างต้น มีขั้นตอนการปรับปรุงที่ยุ่งยาก คือการทำปฏิกิริยากับกรดโปรติกพร้อมๆ กับการลดอุณหภูมิลง จากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่ Unis M. M. A ได้รายงานถึงความสามารถในการกำจัดสีของสีย้อมด้วยกรดเปอร์ออกซี (Peroxyacid) ซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ (Derivative) ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดชนิดต่างๆ เช่น กรดเปอร์ฟอร์มิก (Performic Acid ซึ่งเป็นสารอนุพันธ์จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดฟอร์มิก) และกรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริก (Peroxymonosulphuric Acid ซึ่งเป็นสารอนุพันธ์จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดซัลฟิวริก) เป็นต้น โดยการกำจัดสี (Bleaching) ด้วยกรดเปอร์ออกซีจะเกิดขึ้นจากการแตกพันธะคู่ (Epoxidation) ที่อยู่ในโมเลกุลสี ซึ่งความแรงของกรดเปอร์ออกซี ดังนี้ กรดเปอร์อะซิติก < กรดเปอร์ฟอร์มิก < กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริก อีกทั้ง Rizaluddin และคณะ [8] ได้สังเคราะห์กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริก จากการหยดกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 95 น้ำหนักต่อน้ำหนัก (w/w) ลงในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 45 น้ำหนักต่อน้ำหนัก (w/w) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลกรดซัลฟิวริกต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 3 : 1 จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเจือจางด้วยน้ำเย็นทันทีเพื่อให้ได้กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริก กรดที่ได้ นำมาพอกสีเยื่อกระดาษ จากไม้เนื้อแข็ง (Acacia Mearnsii Pulps) ทำให้เยื่อกระดาษมีความสว่างมากขึ้น (Brightness) [9] จึงเป็นไปได้ว่ากรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกน่าจะมี ความแรงพอที่จะปรับปรุงสีของของเสียจากกระบวนการ ซึ่งมีองค์ประกอบของกรดซัลฟิวริกถึงร้อยละ 8-20 โดย น้ำหนัก โดยงานวิจัยนี้จะเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงใน

ของเสียกระบวนการ เพื่อกำจัดสีของของเสีย ด้วยอาศัยความสามารถในการออกซิไดส์สารของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการสังเคราะห์กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกภายในของเสียกระบวนการ (In-situ synthesis) ซึ่งเป็นการดำเนินการเพียงขั้นตอนเดียวและใช้กรดซัลฟิวริกที่มีอยู่เป็นสารตั้งต้นในการกำจัดสี แม้ว่างานวิจัย [9] จะใช้ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงถึงร้อยละ 45 หากแต่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 50 จะมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีอยู่ในระดับ 4 สามารถเกิดระเบิดขึ้นได้จากการปะทุ การสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเองที่อุณหภูมิและความดันปกติ [10] งานวิจัยนี้จะเลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 น้ำหนักต่อน้ำหนัก (w/w) ซึ่งมีความเป็นอันตรายของปฏิกิริยาเคมีอยู่ในระดับ 3 (สามารถเกิดระเบิดจากการปะทุได้ด้วยตัวเอง ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี ที่อุณหภูมิและความดันสูง) [11] เพื่อความปลอดภัยในการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงสีของของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้ได้กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคที่สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตสารซักล้างได้ อีกทั้งศึกษาเสถียรภาพของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ และศึกษาความสัมพันธ์ของค่าดัชนีโบรินและปริมาณซัลโฟเนตต่อค่าสีของของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

ของเสียได้มาจากเทลแก๊สที่เหลือจากกระบวนการผลิตกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค ด้วยกระบวนการซัลโฟเนชันระหว่างลิเนียร์อัลคิลเบนซีนกับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ โดยจะจัดเก็บจากระบบดักฝุ่นแบบไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Precipitator; ESP) ซึ่งของเสียที่ได้มีลักษณะข้นและมีสีน้ำตาลเคมีที่ใช้ประกอบด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide; H_2O_2) เข้มข้นร้อยละ 30 จากบริษัท Chem-Supply เอทานอล (Ethanol) เข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก เมทานอล (Methanol) เข้มข้นร้อยละ 99.5 โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์



(Potassium Hydroxide) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) แบเรียมคลอไรด์ (Barium Chloride) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid) จากบริษัท Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. ซัลโฟนาโซลลูชันอินดิเคเตอร์ (Sulfonaso III Solution Indicator) ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (Phenolphthalein indicator) โบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ (Bromothymol Blue Indicator) จากบริษัท Honeywell Fluka อินดิเคเตอร์กรดผสม (Acid mix Indicator) ประกอบด้วย ไดมิเดียมโบรไมด์ (Dimidium Bromide) และไดซัลไฟด์บลู (Disulfine Blue) จากบริษัท Sigma-Aldrich สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Grade)

2.2 การปรับปรุงคุณภาพของของเสียจากกระบวนการ

ของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชัน 30 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (Semi-batch Reactor) ที่มีการควบคุมอุณหภูมิด้วยน้ำหล่อเย็นให้ของเสียมีอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซ้ำๆ โดยปรับปริมาตรในช่วง 1-5 มิลลิลิตร ด้วยอัตราการป้อน 5 มิลลิลิตรต่อนาที และกวนสารที่ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเก็บสารที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพไว้ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน แล้วจึงนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนี้ ค่าสี ค่าความเป็นกรด (Acid Value; AV) ค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก (%H₂SO₄) ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%Active Ingredient; %AI) และค่าดัชนีโบรมีน เพื่อให้สามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในโมเลกุลของของเสียด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) อีกทั้งการวิเคราะห์ปริมาณซัลโฟน และกรดคลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคแอนไฮไดรด์ (LAS-Anhydride) ทำโดยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ตามวิธีของ Moreno และคณะ [12] สำหรับการศึกษาเสถียรภาพของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพจะเก็บของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน แล้ววิเคราะห์สมบัติข้างต้น

2.3 การวิเคราะห์สมบัติของของเสีย

สีของกรดคลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคที่ได้มาตรฐานจะมีสีเหลืองอ่อน ซึ่งค่าสีแสดงในหน่วยเคท ไมเกิน 35 ทำโดยการนำสารตัวอย่างมาเจือจางในน้ำปราศจากไอออน ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อหนัก (w/w) แล้ววิเคราะห์จากค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (5)

$$Klett = \frac{2 - \log (\%T)}{0.002} \quad (5)$$

โดย %T คือ ร้อยละการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ที่ความยาวคลื่นแสง 420 นาโนเมตร

ค่าความเป็นกรด (AV) แสดงถึงปริมาณสารที่มีฤทธิ์เป็นกรด (ได้แก่ กรดคลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค และกรดซัลฟิวริก) ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทำโดยการนำสารตัวอย่าง 1 กรัม ละลายในเอทานอลเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะได้ของเหลวขุ่น หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด จะได้ของเหลวสีเหลืองขุ่น แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH (aq.)) เมื่อถึงจุดยุติ (End point) จะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้า ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (6)

$$AV = \frac{56.10 \times C \times V}{W} \quad (6)$$

โดย C คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร) และ W คือ ปริมาณสารตัวอย่าง (กรัม) ที่ไม่รวมน้ำหนักที่เกิดจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก (%H₂SO₄) วิเคราะห์ได้จากการไทเทรตด้วยสารละลายแบเรียมคลอไรด์ (Barium Chloride; BaCl₂) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (7)

$$\%H_2SO_4 = \frac{9.8 \times C \times V}{W} \quad (7)$$

โดย C คือ ความเข้มข้นของสารละลายแบริยมคลอไรด์ (โมลต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารละลายแบริยมคลอไรด์ (มิลลิลิตร) และ W คือ ปริมาณสารตัวอย่าง (กรัม) ที่ไม่รวม น้ำหนักที่เกิดจากการปรับปรุงด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) เป็นการวิเคราะห์ ปริมาณของกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค โดยการไตเตรต ด้วยสารละลายไฮยามีน (Hyamine) ตามวิธีใน ASTM D3049-89 เมื่อถึงถึงจุดยุติ (End Point) จะเปลี่ยนจากสีชมพู เป็นสีฟ้าอมเทา คำนวณได้จากสมการที่ (8)

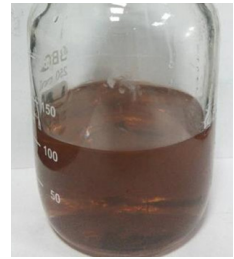
$$\%AI = \frac{5 \times C \times V \times MW \text{ of surfactant}}{W} \times 100 \quad (8)$$

โดย C คือ ความเข้มข้นของสารละลายไฮยามีน (โมล ต่อลิตร) V คือ ปริมาตรของสารละลายไฮยามีน (มิลลิลิตร) W คือ ปริมาณสารตัวอย่าง (กรัม) ที่ไม่รวมน้ำหนักที่เกิดจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ MW of surfactant คือ มวลโมเลกุลของกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคเท่ากับ 322 กรัมต่อโมล

การวิเคราะห์ค่าดัชนีโบรมีนเป็นการวิเคราะห์ปริมาณ โอลิฟินส์ (Olefin) หรือความไม่อิ่มตัวของไฮโดรคาร์บอน ด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ (Auto Titration) ด้วยวิธี คูลอมเมตริกไทเทรชัน (Coulometric Titration) ด้วย เครื่อง Excellence Titrator รุ่น T7 (Mettler-Toledo) ดำเนิน การตามมาตรฐาน ASTM 1492-08 ซึ่งทำโดยการนำ สารละลายโพแทสเซียมโบรมไนด์ (KBr) ความเข้มข้น 14.88 กรัมต่อลิตร มาป้อนกระแสไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำให้ เกิดแก๊สโบรมีนเกิดขึ้นในสารละลาย จากนั้นเมื่อนำสาร ตัวอย่างที่มีอัลคีน (Alkene) เป็นองค์ประกอบ ใส่ลงในสารละลายที่มีแก๊สโบรมีน แก๊สโบรมีนจะทำปฏิกิริยากับอัลคีน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าเคมี จึงทำให้สามารถคำนวณปริมาณของอัลคีน (พันธะคู่) ที่มีอยู่ ในสารตัวอย่างได้ โดยเริ่มจากการทดสอบสารอเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น (Glacial Acetic Acid) 600 มิลลิลิตร เมทิลแอลกอฮอล์ (Absolute Methanol) 260 มิลลิลิตร และโพแทสเซียมโบรมไนด์ 119 กรัมต่อลิตร



(ก)



(ข)

รูปที่ 1 ลักษณะของ (ก) ของเสียจากกระบวนการ เปรียบเทียบกับ (ข) กับกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค (LAS) มาตรฐาน

(Potassium Bromide) ปริมาตร 140 มิลลิลิตร นำสาร อเล็กโทรไลต์ 125 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ ค่าไฟฟ้าที่เกิดขึ้นใน ขณะไทเทรตจะถูกบันทึกเป็นค่า Blank [Bromine Index] หน่วยมิลลิคูลอมบ์ (mC) จากนั้นนำสารตัวอย่าง 1 กรัม ป้อน ลงในสารอเล็กโทรไลต์ 125 มิลลิลิตร ไทเทรตในลักษณะ เดียวกันกับการวัดสารอเล็กโทรไลต์ข้างต้น และถูกบันทึก เป็นค่า ICEQ โดยค่าดัชนีโบรมีนวิเคราะห์ได้ดังสมการที่ (9)

$$Bromine \ Index = \frac{ICEQ - Blank[Bromine \ Index]}{m} \quad (9)$$

3. ผลการทดลอง

ของเสียจากกระบวนการผลิตกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค เป็นของเสียที่เก็บหลังจากสิ้นสุดกระบวนการผลิต จึงทดลองสุ่มเก็บของเสียจากกระบวนการผลิตจำนวน 5 ครั้ง ในช่วงเวลา 3 ปี โดยลักษณะของของเสียที่ได้จากกระบวนการ จะมีสีดำ [ดังรูปที่ 1 (ก)] ในขณะที่ กรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิคที่มีคุณภาพตรงกับมาตรฐาน จะมีสีน้ำตาลเหลือง [ดังรูปที่ 1 (ข)] และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติของของเสียจาก กระบวนการเปรียบเทียบกับกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซินซัลโฟนิค ที่มีคุณภาพตามมาตรฐาน แสดงดังตารางที่ 1

พบว่า ของเสียจากกระบวนการ มีค่าสี 874 ± 44 ค่าความเป็นกรด (AV) 305 ± 15 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม (mg KOH/g) และค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก ($\%H_2SO_4$) 14 ± 6 ซึ่งมีค่าสูงกว่า LAS มาตรฐานถึง 24 เท่า



0.6 เท่า และ 6 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่ ค่าร้อยละสารลดแรงตึงผิว (%AI) ที่มีอยู่ในของเสียมีค่า 83 ± 5 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า LAS มาตรฐานร้อยละ 14 อีกทั้ง เพื่อให้มั่นใจว่า สมบัติของของเสียจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ก่อนทำการทดลองปรับปรุงคุณภาพ จึงทดสอบเก็บของเสียจากกระบวนการ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน แล้วทดสอบสมบัติ พบว่า ค่าสี ค่าความเป็นกรด (AV) ค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก ($\%H_2SO_4$) และค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) มีการเปลี่ยนแปลงไม่เกินร้อยละ 5 จากค่าเริ่มต้น

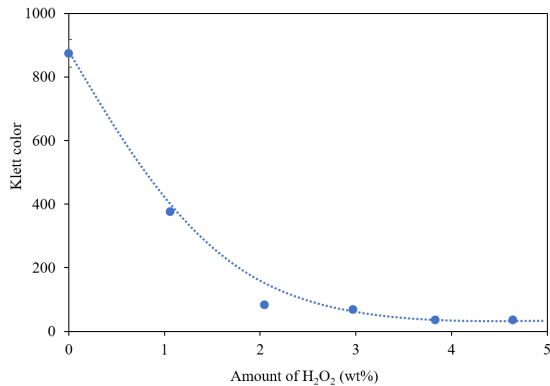
ตารางที่ 1 สมบัติของเสียจากกระบวนการ เปรียบเทียบกับกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (LAS) ที่มีคุณภาพตรงตามมาตรฐาน [13]

Qualities	LAS Standard	Waste
Klett color scale	35 max	874 ± 44
% AI	95-97	83 ± 5
AV	180-190	305 ± 15
% H_2SO_4	1.5-2.5	14 ± 6
Bromine index	16	677

3.1 ผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การศึกษาผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0, 1, 2, 3, 4, และ 5 มิลลิลิตร ที่มีต่อค่าสี แสดงดังรูปที่ 2 พบว่า การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0, 1, และ 2 มิลลิลิตร (คิดเป็นร้อยละ 0, 1.06, และ 2.05 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) ทำให้ค่าสีลดลงอย่างรวดเร็ว จาก 874 ± 44 เหลือ 375 ± 0.9 และ 82 ± 6.8 ตามลำดับ และเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 3, 4, และ 5 มิลลิลิตร (คิดเป็นร้อยละ 2.97, 3.84, และ 4.65 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) จะทำให้ค่าสีลดลงเพียงเล็กน้อย จาก 82 ± 6.8 เหลือ 68 ± 3.2 , 35 ± 0.8 และ 35 ± 0.1 ตามลำดับ

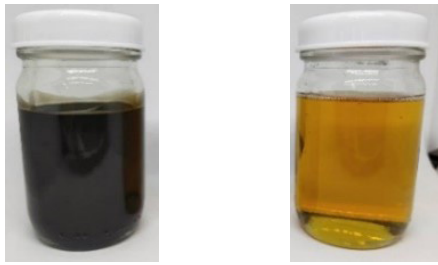
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการลดค่าสีของของเสียจากกระบวนการด้วยวิธีนี้ พบว่า การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 2.05 โดยน้ำหนัก สามารถลดค่าสีได้ 792 (ค่าสีจาก 874 เหลือ 82) ในขณะที่ การปรับปรุงคุณภาพสีด้วยการตกโปรติค (เติมน้ำร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก) และ



รูปที่ 2 ค่าสี (Klett color scale) ของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก สามารถลดค่าสีได้เพียง 85 (ค่าสีจาก 109 เหลือ 24) [7] กล่าวได้ว่า การปรับปรุงสีด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขั้นตอนเดียวนี้มีประสิทธิภาพสูง

นอกจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ยังพบว่า มีการนำโซเดียมไฮโปคลอไรท์ (Sodium Hypochlorite) ร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนัก มาปรับปรุงคุณภาพสีของสารซักล้างเปียกทำจากแอลฟา-ซัลโฟแพตตี้แอสเทอไรต์ (Alpha-sulfofatty Acid Ester Paste) ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้ค่าสีลดลงได้ 677 (ค่าสีจาก 975 เหลือ 298) และปรับปรุงสีต่อเนื่องด้วยการปรับสภาวะให้เป็นกรด ($pH = 4$) ด้วยการเติมกรดซัลฟิวริก กวนสารต่อเนื่องอุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก กวนผสมต่อเนื่อง 20 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส จะมีค่าสีเหลือเพียง 240 [14] แม้ว่าโซเดียมไฮโปคลอไรท์จะมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสีได้ดีกว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตาม การใช้โซเดียมไฮโปคลอไรท์จะเกิดแก๊สคลอรีนเป็นผลพลอยได้ ซึ่งเป็นพิษในขณะที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จัดเป็นสารสะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Green and Environmentally Benign Reagent) ซึ่งก่อให้เกิดเพียงน้ำและออกซิเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ลักษณะของเสียภายหลังการ



(ก)

(ข)

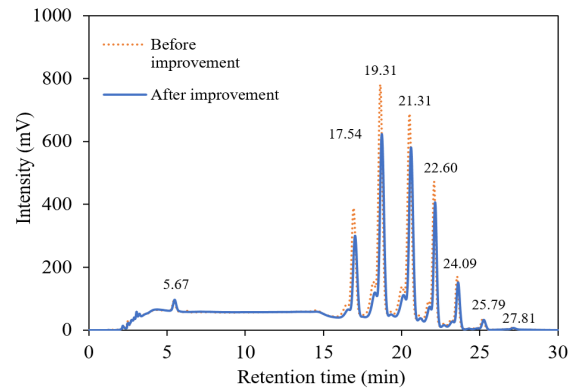
รูปที่ 3 ลักษณะของ(ก)ของเสียจากกระบวนการเปรียบเทียบกับ (ข) ของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก

ปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก จะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ดังรูปที่ 3 (ข) ในขณะที่ของเสียก่อนการปรับปรุงจะมีสีน้ำตาลเข้ม ดังรูปที่ 3 (ก)

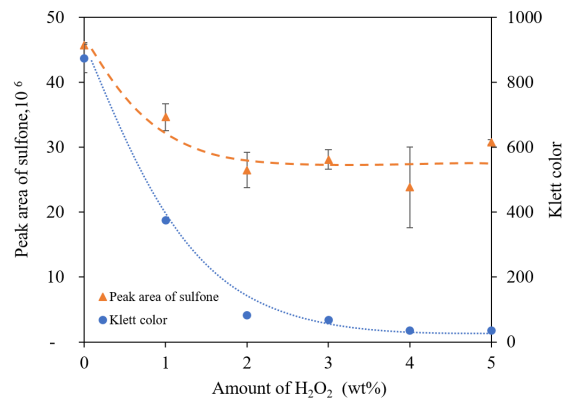
การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดสี ได้แก่ กรดคลอรีน อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิกแอนไฮไดรด์ และซัลโฟน ซึ่งสามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ด้วย HPLC ตามวิธีของ Moreno และคณะ [12] แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า ของเสียก่อนการปรับปรุงคุณภาพ จะปรากฏพีค (Peak) 7 พีคที่แสดงถึงการมีอยู่ของซัลโฟนที่เวลา (Retention Time) 17.54 นาที 19.31 นาที 21.13 นาที 22.60 นาที 24.09 นาที 25.79 นาที และ 27.81 นาที ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Moreno และคณะ อย่างไรก็ตาม พีคที่เกิดขึ้นจะเกิดที่เวลาที่ช้ากว่าเนื่องจากอัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ในงานนี้ ช้ากว่าอัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ในงานวิจัยของ Moreno อีกทั้ง ปรากฏพีคที่เวลา 5.67 นาที ซึ่งน่าจะเป็นพีคที่แสดงถึงกรดคลอรีนอัลคิลเบนซีนซัลโฟนิกแอนไฮไดรด์ ดังงานวิจัยของ Moreno และคณะ [12] กล่าวได้ว่า ของเสียจากกระบวนการจะมีองค์ประกอบของ กรดคลอรีนอัลคิลเบนซีนซัลโฟนิกแอนไฮไดรด์ และซัลโฟน

ภายหลังจากการปรับปรุงคุณภาพของของเสียจากกระบวนการด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่า ปริมาณซัลโฟนมีค่าลดลง ในขณะที่กรดคลอรีนอัลคิลเบนซีนซัลโฟนิกแอนไฮไดรด์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลโฟนกับค่าสีของ



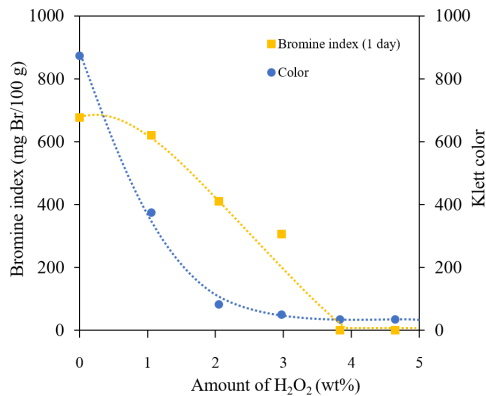
รูปที่ 4 สเปกตราก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง HPLC



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณซัลโฟนกับค่าสีของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5

พบว่า การปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก สามารถกำจัดซัลโฟนได้ประมาณร้อยละ 37 ของปริมาณที่มีอยู่ในของเสียก่อนการปรับปรุงพร้อมๆ กับทำให้ค่าสีลดลงเหลือ 375 ± 0.9 (ค่าสีลดลงจาก 874 ± 44) และเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก ปริมาณซัลโฟนมีแนวโน้มคงที่ แต่ค่าสีมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีโบรมีนกับค่าสีของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

จึงเป็นไปได้ว่า ซัลโฟนาอาจเป็นหนึ่งในสาเหตุของการเกิดสี แม้ว่ายังไม่มีการวิจัยที่ระบุอย่างชัดเจนว่าซัลโฟนาเป็นสารที่ก่อให้เกิดสีอย่างไรก็ตาม Baochang Sun กล่าวว่า ซัลโฟนาและกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกแอนไฮไดรด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเนื่อง ทำให้เกิดสีและเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ [3] อีกทั้งโครงสร้างของซัลโฟนาประกอบด้วยวงแหวนเบนซีนซึ่งจัดเป็นโครโมฟอร์ (Chromophore) หรือหมู่ที่ทำให้เกิดสี [15] และการมีออกโซโครม (Auxochrome) ได้แก่ $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ เป็นต้น มาเกาะโครโมฟอร์จะส่งเสริมให้เกิดสีได้แตกต่างกัน ขึ้นกับความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Radiation) [8]

สำหรับกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกแอนไฮไดรด์ จากผลการวิเคราะห์ HPLC พบว่า ของเสียก่อนการปรับปรุงมีพื้นที่พีค (Peak Area) ที่เกิดขึ้นที่เวลา 5.67 นาที เท่ากับ 0.040×10^6 และของเสียหลังการปรับปรุงมีพื้นที่พีคเท่ากับ 0.038×10^6 ดังนั้น กรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกแอนไฮไดรด์มีการเปลี่ยนแปลงเพียงร้อยละ 5 โดยจากรูปที่ 4 ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงพีคที่เวลา 5.67 นาที จึงเป็นไปได้ว่า กรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกแอนไฮไดรด์จะไม่ใช่อุณหภูมิหลักของการเกิดสีของเสียนี้

นอกจากซัลโฟนา และกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิก

แอนไฮไดรด์แล้ว โอลิฟินส์ ถูกกล่าวถึงว่าจะอาจจะเป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดสีเข้ม [5] จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณโอลิฟินส์ ซึ่งแสดงด้วยค่าดัชนีโบรมีนของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 6

พบว่า ของเสียก่อนการปรับปรุงคุณภาพ มีค่าดัชนีโบรมีน (BI) สูงถึง 677 มิลลิกรัมโบรมีน/100 กรัมของสารตัวอย่าง ซึ่งสูงกว่าค่าดัชนีโบรมีนของกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกมาตรฐาน ซึ่งมีค่าเพียง 16 มิลลิกรัมโบรมีน/100 กรัมของสารตัวอย่าง โดยความเป็นไปได้ของโอลิฟินส์ที่มีอยู่ในของเสียกระบวนการ ได้แก่ ไดอัลคิลเตตราลิน (DAT) กรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิกที่มีพันธะคู่อยู่ในสายไฮโดรคาร์บอน

เมื่อพิจารณาผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อค่าดัชนีโบรมีน พบว่า การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นที่ร้อยละ 0, 1.06, 2.05, 2.97, 3.84, และ 4.65 โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าดัชนีมีแนวโน้มลดลง โดยมีค่าเท่ากับ 677, 620, 411, 306, 0 และ 0 ตามลำดับ และค่าสีมีค่าลดลงจาก 874 ± 44 เหลือ 375 ± 0.9 , 82 ± 6.8 , 68 ± 3.2 , 35 ± 0.8 และ 35 ± 0.1 ตามลำดับ ดังรูปที่ 6

จะเห็นได้ว่า การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าสีลดลงอย่างมาก (จาก 874 เหลือ 375) โดยค่าดัชนีโบรมีนลดลงเพียงเล็กน้อย (จาก 677 เหลือ 620) ในขณะเดียวกัน ทำให้ปริมาณซัลโฟนาลดลงเหลือร้อยละ 63 ของปริมาณเริ่มต้น (ดังรูปที่ 5) จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าสีในช่วงแรก ปริมาณซัลโฟนาจะเป็นสาเหตุหลักของการลดค่าสี

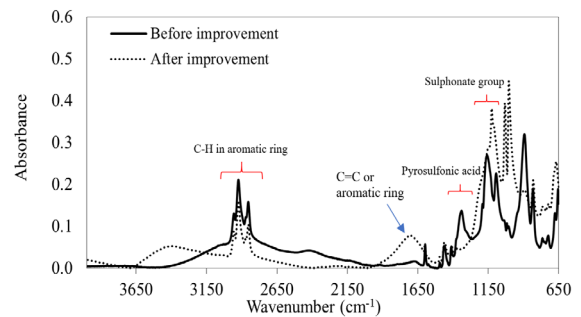
อย่างไรก็ตาม การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 2.05, 2.97, และ 3.84 โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าสีลดลงอย่างต่อเนื่อง (จาก 375 เป็น 35) ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงอย่างมากของค่าดัชนีโบรมีน (จาก 620 เป็น 0) ในทางกลับกันปริมาณซัลโฟนามีเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ (ดังรูปที่ 5) จึงเป็นไปได้ว่า การเปลี่ยนแปลงสีในช่วงนี้เกิดจากการสลายพันธะคู่ในสายไฮโดรคาร์บอนของกรดคลีนีร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนาิก อย่างไรก็ตาม การเติมไฮโดรเจน

เปอร์ออกไซด์ที่มากกว่าร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก จะไม่ส่งผลต่อการลดลงของค่าสีอีก เนื่องจากโอเลฟินส์ที่เป็นสาเหตุของสีอาจถูกทำลายจนหมด

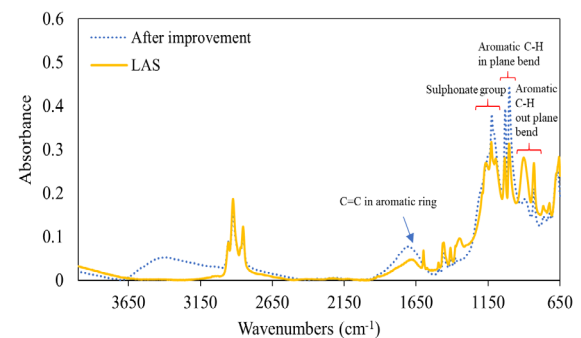
จึงสรุปได้ว่า ซัลโฟนเป็นหนึ่งในสาเหตุของการเกิดสี (การลดลงของซัลโฟนเหลือร้อยละ 63 ของปริมาณเริ่มต้น ทำให้ค่าสีเปลี่ยนแปลงไป 499 หน่วย) และโอเลฟินส์ก็เป็นสาเหตุของการเกิดสีเช่นกัน โดยปริมาณโอเลฟินส์ลดลงร้อยละ 91.6 ของปริมาณเริ่มต้น (ค่าดัชนีโบริมิลลดลงจาก 620 เป็น 0) ทำให้ค่าสีเปลี่ยนแปลงไปได้ถึง 340 หน่วย แม้ว่าดัชนีโบริมิลจะลดลงเท่ากับ 0 แต่ของเสียที่ผ่านการปรับปรุงยังคงมีค่าสีเท่ากับ 35 อาจเป็นเพราะปริมาณของซัลโฟนซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดสี มีเหลืออยู่จำนวนน้อย ในของเสียที่ผ่านการปรับปรุงจำนวนมากที่ไม่สี จึงทำให้เห็นเป็นสีเหลืองใสยิ่งไปกว่านั้น การวิเคราะห์โครงสร้างของของเสียจากกระบวนการหลังจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 7

พบว่า ของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ จะเกิดการลดลงของหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 2,800–2,900 เซนติเมตร⁻¹ (พันธะ C-H ในวงแหวนอะโรมาติก) และ 1,420–330 และ 1,140–1,350 เซนติเมตร⁻¹ (กรดไพโรซัลโฟนิก (Pyrosulfonic Acid)) ซึ่งอาจเกิดจากการถูกออกซิไดซ์โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในทางกลับกันจะเกิดการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 1650 เซนติเมตร⁻¹ (พันธะ C=C หรือวงแหวนอะโรมาติก) [16] โดยคาดว่าเป็นการเพิ่มขึ้นของวงแหวนอะโรมาติก ที่เกิดจากการแตกตัวจากซัลโฟน และกรดไพโรซัลโฟนิก และการเพิ่มขึ้นของของหมู่ฟังก์ชันที่ ตำแหน่ง 1,200–1,100 เซนติเมตร⁻¹ (สารซัลโฟเนต) [16] เนื่องจากกรดไพโรซัลโฟนิก สามารถแตกพันธะกลายเป็นกรดซัลโฟนิกได้ ดังแสดงในรูปที่ 7 (ก) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ivanchina และคณะ [16] อีกทั้ง โครงสร้างของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพมีความคล้ายคลึงกับกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิกมาตรฐาน แสดงในรูปที่ 7 (ข)

นอกจากผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อค่าสีของของเสียกระบวนการภายหลังการปรับปรุงแล้ว ยังส่งผลต่อค่าความเป็นกรด (AV) และร้อยละของ



(ก)

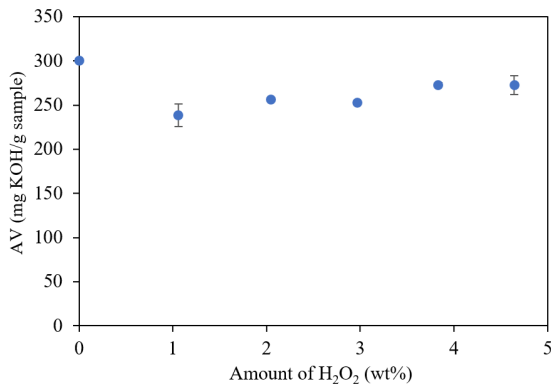


(ข)

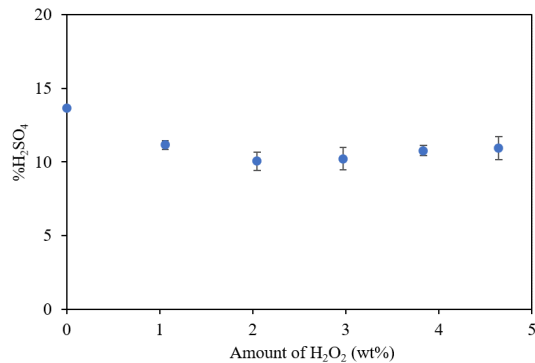
รูปที่ 7 สเปกตร้าจากเทคนิค FT-IR ของ (ก) ของเสียก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก และ (ข) ของเสียหลังการปรับปรุงเปรียบเทียบกับกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิก (LAS) มาตรฐาน

กรดซัลฟิวริก ดังรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด (AV) กับค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริกมีความสัมพันธ์กัน ตามปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

พบว่า การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก ทำให้มีค่าความเป็นกรด (AV) ลดลงจาก 305 ± 15 เป็นค่า 238 ± 12.6 ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐาน 0.3 เท่า (ค่า AV มาตรฐาน 180–190) และพบแนวโน้มการลดลงเช่นเดียวกันกับร้อยละของกรดซัลฟิวริก จากร้อยละ 14 ± 6 เหลือประมาณร้อยละ 11 ± 0.3 ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐาน 4.5 เท่า (ค่า %H₂SO₄ มาตรฐานร้อยละ 1.5–2.5) อย่างไรก็ตาม การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มากกว่าร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก จะไม่ส่งผลต่อค่าความเป็นกรด (AV) และค่าร้อยละ



(ก)



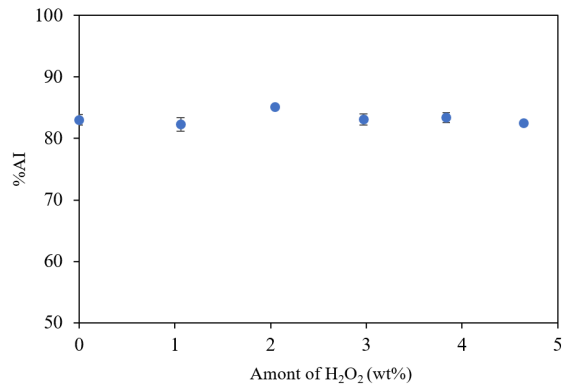
(ข)

รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าความเป็นกรด (AV) และ (ข) ค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก (%H₂SO₄) ของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ของกรดซัลฟิวริกอย่างมีนัยสำคัญ จึงอาจเป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาการกำจัดซัลโฟน ต้องใช้กรดซัลฟิวริกร่วมในการเกิดปฏิกิริยา

อีกทั้ง การวิเคราะห์ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) ของของเสียจากกระบวนการที่ผ่านปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 9

พบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณสารลดแรงตึงผิว (กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (LAS)) โดยมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 83.3 ± 1.1 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐาน 0.13 เท่า (ค่ามาตรฐาน %AI ร้อยละ 95-97) เนื่องจากของเสียกระบวนการเกิดจากสารตั้งต้น (SO₃) และ

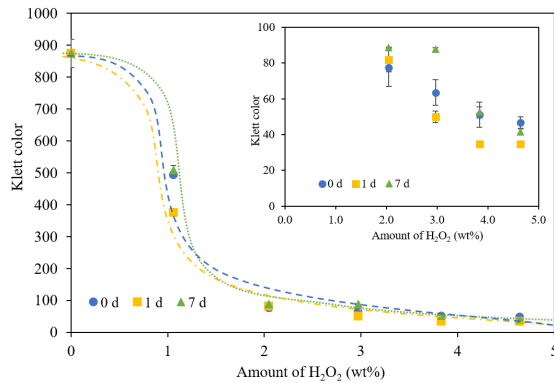


รูปที่ 9 ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) ของของเสีย หลังการปรับปรุงด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ

ลิเนียร์อัลคิลเบนซีน (LAB) ที่ไม่ทำปฏิกิริยา เมื่อถูกดักจับด้วยไซโคลน (Cyclone) และระบบดักฝุ่นแบบไฟฟ้าสถิต ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเกิดเป็นกรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค และกรดซัลฟิวริก จึงทำให้ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิวมีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐาน และปริมาณกรดซัลฟิวริกปนเปื้อนสูงกว่าค่ามาตรฐาน

3.2 เสถียรภาพของของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ

เมื่อนำของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ และมาควนผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ไม่เกิน 20 องศาเซลเซียส จากนั้นนำของเสียที่ได้มาจัดเก็บที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน โดยค่าสี แสดงดังรูปที่ 10 พบว่า การปรับปรุงคุณภาพของเสียด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 1.06 โดยน้ำหนัก เมื่อจัดเก็บของเสียที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพไว้ 1 วัน จะทำให้ค่าสีของของเสียลดลงเป็น 375 ± 0.9 แต่เมื่อจัดเก็บของเสียไว้ เป็นเวลา 7 วัน ค่าสีของของเสียกลับเพิ่มขึ้นเป็น 508 ± 14.6 (ใกล้เคียงกับค่าสีของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพที่ไม่ได้จัดเก็บซึ่งมีค่า 494 ± 3.5) และพบแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 2.05 และ 2.97 โดยน้ำหนัก กล่าวคือ การจัดเก็บของเสียหลังการปรับปรุง

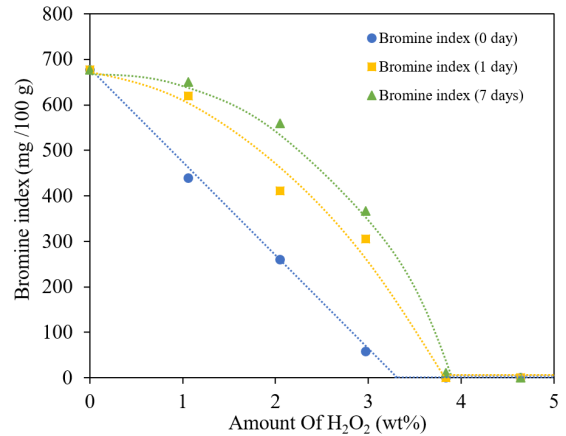


รูปที่ 10 เสถียรภาพของค่าสี (Klett Color Scale) ของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ในช่วงเวลาจัดเก็บ 7 วัน

คุณภาพเป็นเวลา 1 วัน จะทำให้ปฏิกิริยาระหว่างของเสียกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากของเสียมีความหนืดสูง อย่างไรก็ตาม หากปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ไม่เพียงพอในการกำจัดโอเลฟินส์ในของเสียได้หมด (ร้อยละ 1.06–2.97 โดยน้ำหนัก ในรูปที่ 11) อาจทำให้สารมัธยันต์ (Intermediate Substance) ที่มีอยู่ในของเสียสามารถทำปฏิกิริยากับโอเลฟินส์ต่อไปได้ ส่งผลให้ค่าสีของของเสียหลังการปรับปรุงแล้ว เปลี่ยนเป็นสีที่เข้มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณโอเลฟินส์ (ค่าดัชนีโบรมีน (BI)) ที่เพิ่มขึ้นหลังจัดเก็บของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพไว้ 7 วัน

ในทางกลับกัน การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณเพียงพอในการกำจัดโอเลฟินส์ทั้งหมด (ร้อยละ 3.84–4.65 โดยน้ำหนัก ในรูปที่ 11) พบว่า การจัดเก็บของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพเป็นระยะเวลา 1 วัน จะทำให้ค่าสีของของเสียค่าลดลง และค่าสีนี้มีค่าคงที่แม้เวลาผ่านไป 7 วัน แสดงให้เห็นว่า การทำปฏิกิริยาระหว่างของเสียกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นอย่างช้าๆ เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ และค่าสีของของเสียที่ผ่านการจัดเก็บแล้ว 1 วัน จะมีความเสถียรอย่างน้อย 7 วัน

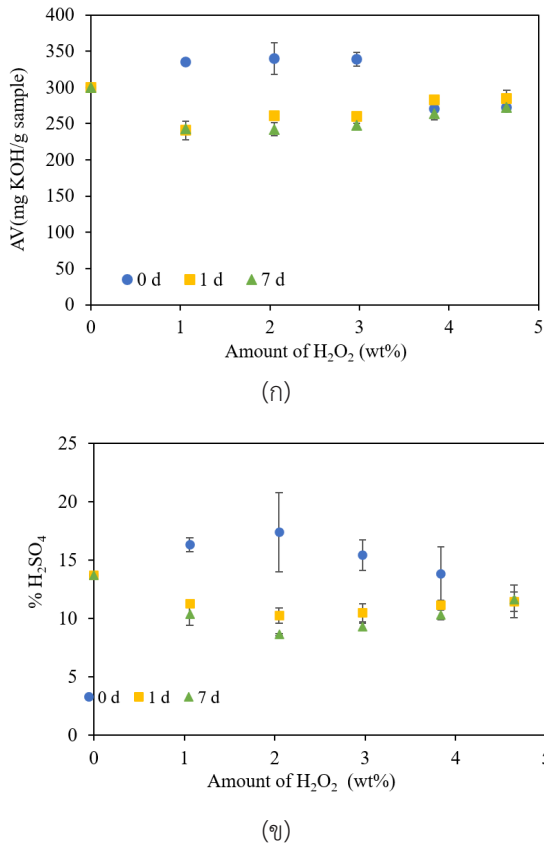
อีกทั้ง ค่าความเป็นกรด (AV) ของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 1.06–



รูปที่ 11 เสถียรภาพของค่าดัชนีโบรมีน (BI) ของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ในช่วงเวลาจัดเก็บ 7 วัน

2.97 โดยน้ำหนัก ทำให้ของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพ (ไม่ผ่านการจัดเก็บ) มีค่าประมาณ 330–340 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความเป็นกรด (AV) ของของเสียจากกระบวนการ (305 ± 15) จากตารางที่ 1 ดังรูปที่ 12 (ก) และเมื่อจัดเก็บเป็น ระยะเวลา 1 วัน พบว่า ค่าความเป็นกรด (AV) มีค่าลดลงโดยอยู่ในช่วง 240–284 และมีค่าคงที่แม้จัดเก็บไว้ 7 วัน แสดงให้เห็นว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณน้อย จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างช้าๆ โดยใช้เวลาประมาณ 1 วัน ในขณะที่ การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 3.84–4.65 โดยน้ำหนัก จะมีค่าความเป็นกรด (AV) ลดลงแม้จะไม่ผ่านการจัดเก็บ และมีค่าคงที่หลังจัดเก็บเป็น 7 วัน

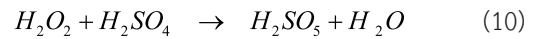
ยิ่งไปกว่านั้น ค่าร้อยละกรดซัลฟิวริก (%H₂SO₄) ของของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ ดังรูปที่ 12 (ข) มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่าความเป็นกรด (AV) แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดที่เป็นปฏิกิริยาตรงกับการเปลี่ยนแปลงค่าร้อยละกรดซัลฟิวริก กล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด (AV) แปรผันตรงกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดซัลฟิวริก อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมาว่า กรดซัลฟิวริกจะถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาร่วมในการกำจัดซัลโฟน เมื่อปฏิกิริยาการกำจัดซัลโฟนถูกระงับ จึงทำให้กรดซัลฟิวริกไม่เปลี่ยนแปลง ที่เป็นเช่นนี้อาจ



รูปที่ 12 เสถียรภาพของ (ก) ค่าความเป็นกรด (AV) และ (ข) ค่าร้อยละของกรดซัลฟิวริก (%H₂SO₄) ของของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ในช่วงเวลาจัดเก็บ 7 วัน

เป็นเพราะการกำจัดซัลโฟเนกเกิดขึ้นโดยกรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริก (Peroxymonosulphuric Acid ซึ่งเป็นสารอนุพันธ์จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดซัลฟิวริก) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดซ์ได้ดี [8] ในช่วงแรกของการทดลอง เมื่อหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในของเสียที่มีกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 14 ± 6 ระบบเกิดคายความร้อน ทำให้มีอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้นถึง 60–70 องศาเซลเซียส แม้จะมีการควบคุมอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 20 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับการสังเคราะห์กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกในงานวิจัย [9]

จึงเป็นไปได้ว่าการหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในของเสียกระบวนการจะเกิดการสังเคราะห์กรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกภายในของเสีย (In-situ Synthesis) ดังสมการที่ (10)



และเมื่อปริมาณของกรดซัลฟิวริกลดลง อีกทั้งเกิดการเจือจางเนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในระบบ รวมถึงอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ถูกควบคุมไว้ที่ 20 องศาเซลเซียส จึงทำให้สถานะในการเกิดของกรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกไม่เหมาะสม [9] ส่งผลให้การกำจัดซัลโฟเนกกระจับ และปริมาณกรดซัลฟิวริกไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก

เสถียรภาพของค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) ซึ่งแสดงถึงปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่มีอยู่ในของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพ ที่มีการจัดเก็บเป็นระยะเวลา 7 วัน แสดงดังรูปที่ 13 พบว่า ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) มีแนวโน้มคงที่ที่ร้อยละ 80–85 จึงเป็นการยืนยันว่าการปรับปรุงคุณภาพของของเสียจากกระบวนการด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณสารลดแรงตึงผิว

4. สรุป

สถานะในการปรับปรุงคุณภาพสีของของเสียจากกระบวนการซัลโฟเนชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้ได้กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟเนกที่สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตสารซักล้าง โดยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 3.84 โดยน้ำหนัก ลงในของเสียจากกระบวนการ 30 กรัม ที่มีกรดซัลฟิวริกปนเปื้อนในของเสียอยู่ร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก ทำให้สามารถกำจัดซัลโฟเนกและโอลิฟินส์ที่เป็นสาเหตุของการเกิดสี ได้ด้วยกรดเปอร์ออกซีโมโนซัลฟิวริกภายในของเสีย (In-situ Synthesis) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกินพอ ทำให้ของเสียหลังการปรับปรุงคุณภาพมีเสถียรภาพอย่างน้อย 7 วัน โดยมีสมบัติ

ดังนี้ ค่าสี เท่ากับ 35 ซึ่งเป็นไปตามค่าสีมาตรฐานของกรด
ลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค อีกทั้งยังสามารถกำจัดกรด
ซัลฟิวริกตกลงเหลือร้อยละ 10.3 และค่าความเป็นกรด (AV)
ลดลงเหลือ 263.8 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม
ซึ่งแม้ยังมีค่าสูงกว่าค่ามาตรฐาน 3.5 เท่า และ 0.4 เท่า
ตามลำดับ ในขณะที่ค่าร้อยละของสารลดแรงตึงผิว (%AI) มี
ค่าร้อยละ 79.7 ซึ่งของเสียภายหลังการปรับปรุงคุณภาพนี้
สามารถนำมาใช้ในการผลิตสารซักล้างอุตสาหกรรมเพื่อใช้ใน
การทำความสะอาดพื้นผิวได้ และหากเพิ่มกระบวนการแยก
กรดซัลฟิวริกออกจากของเสียที่ผ่านการปรับปรุง จะทำให้
กรดลิเนียร์อัลคิลเบนซีนซัลโฟนิคมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น
และเหมาะสมในการนำไปใช้สารซักล้างสำหรับเครื่องนุ่มห่ม
ได้ อีกทั้ง อาจมีการศึกษาที่เพิ่มเสถียรภาพของค่าสีของ
ของเสียที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยอาจเพิ่มการทดสอบ
สถานะในการจัดเก็บสารหรือเพิ่มขึ้นตอนเติมสารเคมีเพื่อเพิ่ม
เสถียรภาพของสารที่ผ่านการปรับปรุง

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนา
นักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ภายใต้คณะ
กรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.)
และสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และหน่วยวิจัย
พัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือก เพื่อภาค
อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

เอกสารอ้างอิง

- [1] Expertmarketresearch. (2020). *Asia Pacific Laundry Detergents Market*. [Online] Available from: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/asia-pacific-laundry-detergents-market>
- [2] D. W. Roberts, "Optimization of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture," *Organic Process Research & Development*, vol. 7, no. 2, pp. 172–184, 2003.
- [3] S. Baochang, L. Zhang, Z. Weng, L. Zhang, G. Chu, H. Zou, and J. Chen, "Sulfonation of alkylbenzene using liquid sulfonating agent in rotating packed bed: Experimental and numerical study," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 119, pp. 93–100, 2017.
- [4] L. K. Wu, K. Y. Chen, S. Y. Cheng, B. S. Lee, and C. M. Shu, "Thermal decomposition of hydrogen peroxide in the presence of sulfuric acid," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 93, no. 1, pp. 115–120, 2008.
- [5] *Handbook of Detergents Part F: Production*, 1st ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Madison Avenue, NY, 2009, pp. 44–89.
- [6] J. Ortega and T. Alfonso, "Sulfonation/sulfation processing technology for anionic surfactant manufacture," *Advances in Chemical Engineering*, vol. 11, pp. 269–294, 2012.
- [7] P. S. Tully, "Improved process for preparing linear alkylbenzene sulfonates," U.S. Patent 9616648, Apr. 24, 1997.
- [8] M. M. A. Unis, "Peroxide reactions of environmental relevance in aqueous solution," the University of Northumbria at Newcastle (United Kingdom), 2010.
- [9] A. T. Rizaluddin, Q. Liu, P. R. Panggabean, H. Ohi, and K. Nakamata, "Application of peroxymonosulfuric acid as a modification of the totally chlorine-free bleaching of acacia wood prehydrolysis-kraft pulp," *Journal of Wood Science*, vol. 61, pp. 292–298, 2015.
- [10] S. Anothairungrat and K. Piyamongkala, "Risk assessment of thermal hazard and reactivity of hydrogen peroxide by differential scanning calorimetry," *The Journal of KMUTNB*, vol. 29,



- no. 2, pp. 292–301, 2019 (in Thai).
- [11] LabChem. (2017, December). Hydrogen Peroxide, 30% w/w, Safety Data Sheet. [Online]. 77(58) Available: <http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC15430.pdf>
- [12] A. Moreno, C. Bengoechea, J. Bravo, and J. L. Berna, “A contribution to understanding secondary reactions in linear alkylbenzene sulfonation,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 6, pp. 137–142, 2003.
- [13] Tufailgroup. (2020). Products: LINEAR ALKYL BENZENE SULPHONIC ACID SOFT 96%. [Online]. Available: <https://tufailgroup.com/product/linear-alkyl-benzene-sulphonic-acid-soft-96-percent/>
- [14] D. Kloetzer, K. Linde, K. H. and Ojust, “Preparation of color-stable, light-colored, aqueous salt pastes of wash-active, α sulfofatty acid ester,” U.S. Patent 4547318, Oct. 15, 1985.
- [15] R. F. Langler, Z. A. Marini, and J. A. Pincock, “The photochemistry of benzylic sulfonyl compounds: The preparation of sulfones and sulfinic acids,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 7, pp. 903–907, 1978.
- [16] E. Ivanchina, E. Ivashkina, I. Dolganova, E. Frantsina, and I. Dolganov, “Influence of alkylaromatic hydrocarbons on the efficiency of linear alkylbenzene sulfonic acid synthesis,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 329, pp. 250–261, 2017.