

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การศึกษาวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อร้อยละการลดลงของค่า COD ด้วยปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn โดยเริ่มทำการศึกษาดังแต่ ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาผลของ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ผลดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 พื้นที่ผิว (surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง BET (Brunauer-Emmett-Teller Method) ซึ่งใช้วิธีการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน

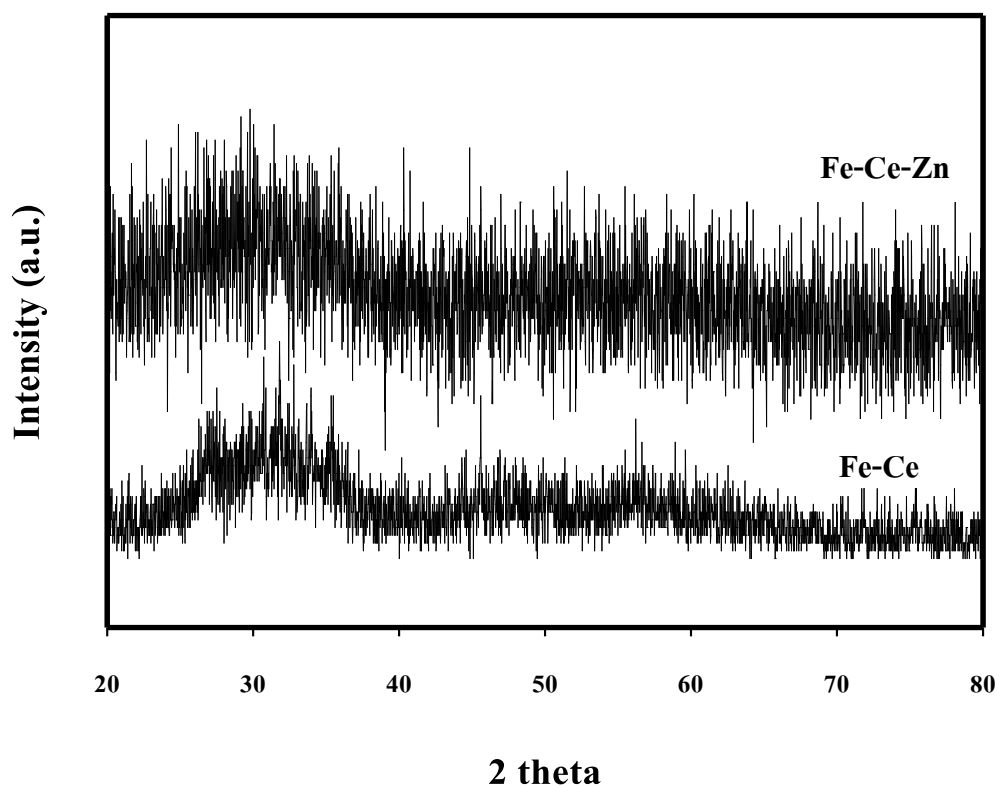
จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้มีพื้นที่ผิวไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET Surface Area (m ² /g)
Fe-Ce	33.4
Fe-Ce-Zn	34.5

4.1.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่อง XRD (X-ray Diffraction Spectroscopy)

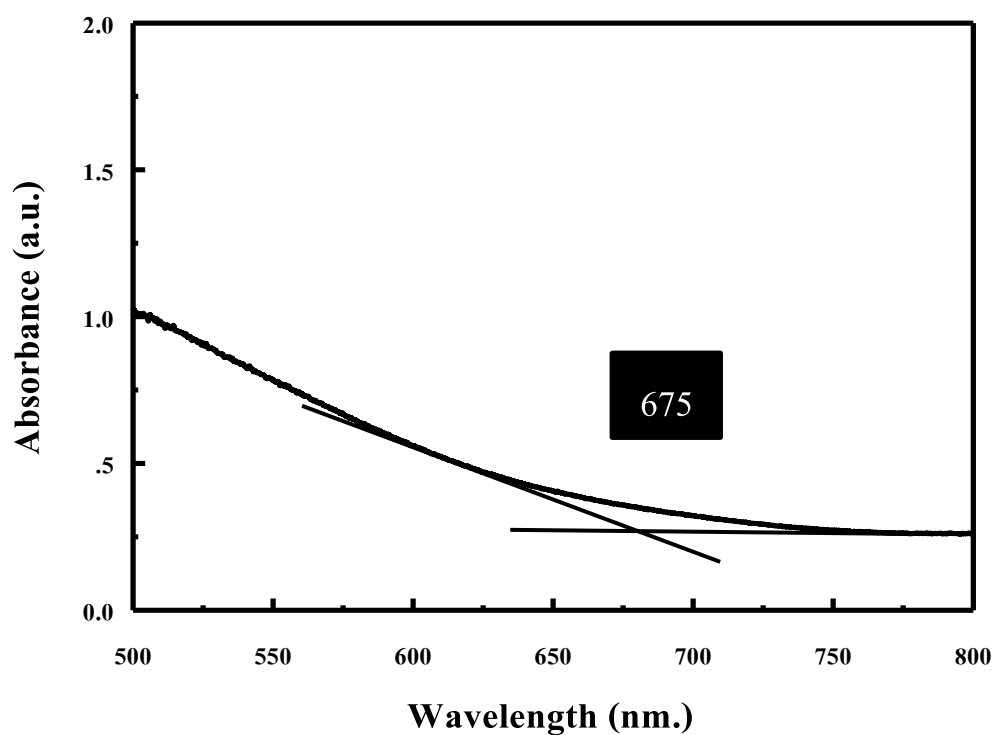
เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด คือ Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกคุณลักษณะเฉพาะด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้มีโครงสร้างเป็นแบบออสถูเนียนทั้งหมด ดังแสดงในภาพที่ 6 ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการที่เราได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยวิธีตกตะกอนร่วม ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดการจับตัวของโมเลกุลเป็นไปอย่างไม่เป็นระเบียบ



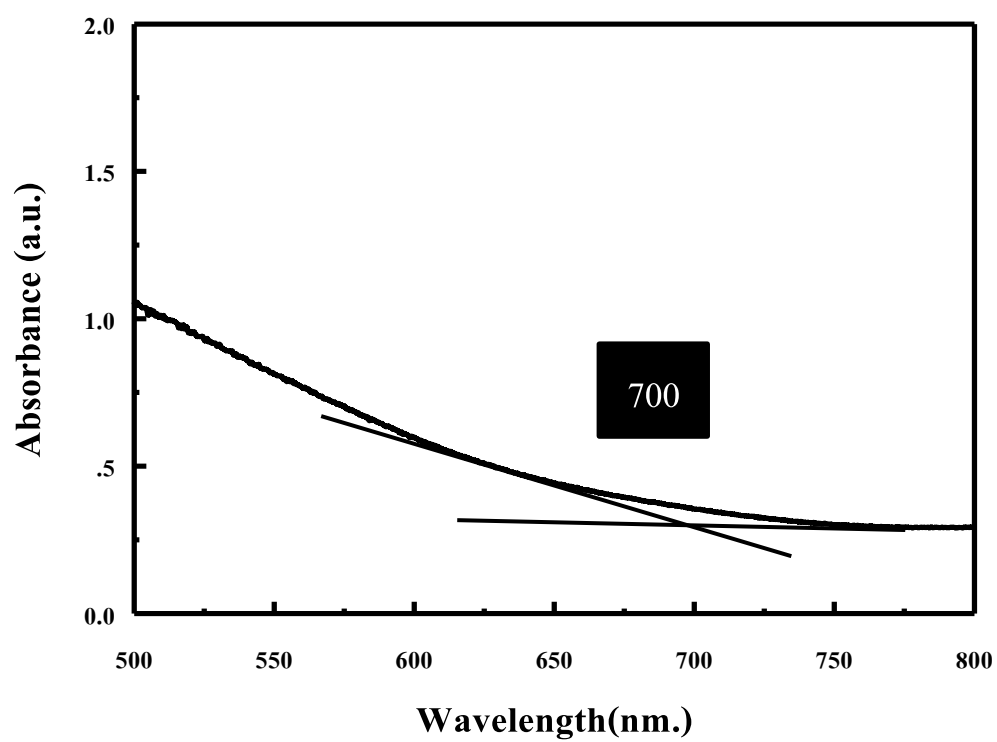
ภาพที่ 6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

4.1.3 การวิเคราะห์หาช่วงความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่อง UV-DR (UV-Diffuse reflectance)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce มาวิเคราะห์หาช่วงความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ดังภาพที่ 7 พบว่า ช่วงความยาวคลื่นแสงในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วงประมาณ 675 นาโนเมตร ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) และเช่นเดียวกันเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn มาวิเคราะห์หาช่วงความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน พบว่า ช่วงความยาวคลื่นแสงในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วงประมาณ 700 นาโนเมตร ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 7 ผลการวิเคราะห์โดยเครื่อง UV-DR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce



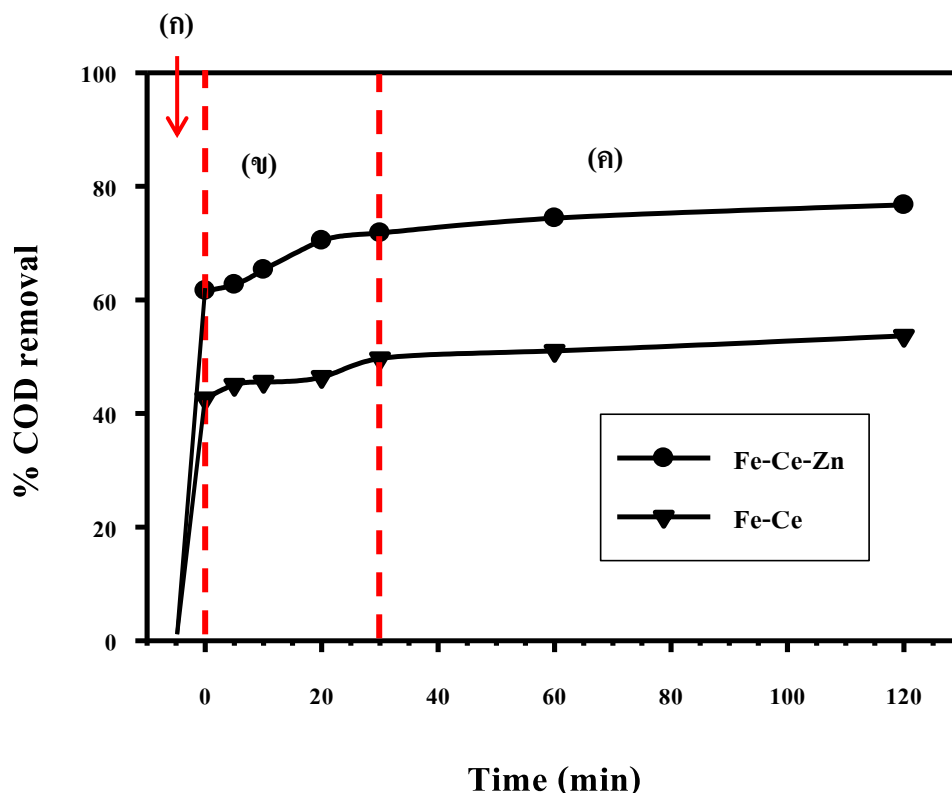
ภาพที่ 8 ผลการวิเคราะห์โดยเครื่อง UV-DR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง UV-DR (UV-Diffuse reflectance) เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn พบว่า เส้นกราฟมีแนวโน้มเลื่อนออกมาอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างกว่า Fe-Ce พบว่าการใส่ Zn สามารถเพิ่มช่วงการดูดซับของแสงที่กว้างขึ้น มีการตอบสนองของแสงอย่างรวดเร็ว [30] อันเป็นผลเนื่องมาจาก Zn-M มีบทบาทสำคัญในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาด้วยแสงช่วง Visible ที่กว้างขึ้น ทำให้รับพลังงานแสงได้มาก และมีการกระจายตัวของรูพรุน [13]

4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษด้วยปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

4.2.1 ผลของการดูดซับระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn

จากการทดลองปฏิกิริยาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษที่มีผลต่อประสิทธิภาพร้อยละการลดลงของค่า COD ซึ่งทำการปรับค่า pH เท่ากับ 3 เติมปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 6 กรัมต่อลิตร และทำการปิดแสง ใช้ระยะเวลา 120 นาทีในการทำปฏิกิริยา พบว่าที่ภาวะเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn มีการดูดซับได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce อันเป็นผลเนื่องมาจากการใส่ปริมาณความเข้มข้นของ Zn ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาในช่วงคลื่นแสงที่กว้างขึ้น ทำให้รับพลังงานแสงได้มากกว่า จึงทำปฏิกิริยาการดูดซับได้ดีกว่า [13] ดังแสดงในภาพที่ 9



ภาพที่ 9 ผลของการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ที่ pH =3 ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 6 กรัมต่อลิตร และทำการปิดแสง ใช้เวลา 120 นาที (ก) -5-0 นาที (ข) 0-30 นาที (ค) 30-120 นาที ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย 1,760 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากการทดลองข้างต้นดังภาพที่ 9 ปฏิกิริยาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn สามารถอธิบายได้จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 7 โดยพิจารณาที่ช่วงเวลาทั้งหมด 3 ช่วง คือ ช่วง (ก) คือช่วงเวลา 5 นาทีแรกที่ทำปฏิกิริยาการดูดซับ ช่วง (ข) คือช่วงเวลาที่ 0 ถึง 30 นาทีที่มีการดูดซับ และช่วงที่สุดท้าย คือช่วง (ค) ที่เวลา 30 ถึง 120 นาทีที่มีการดูดซับ พบว่าในช่วง (ก) และ (ข) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า Fe-Ce ถึงแม้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วง (ค) ของ Fe-Ce จะมากกว่า Fe-Ce-Zn นั่นถือว่าเพียงเล็กน้อย ซึ่งสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ทำปฏิกิริยาการดูดซับได้ดีกว่า Fe-Ce

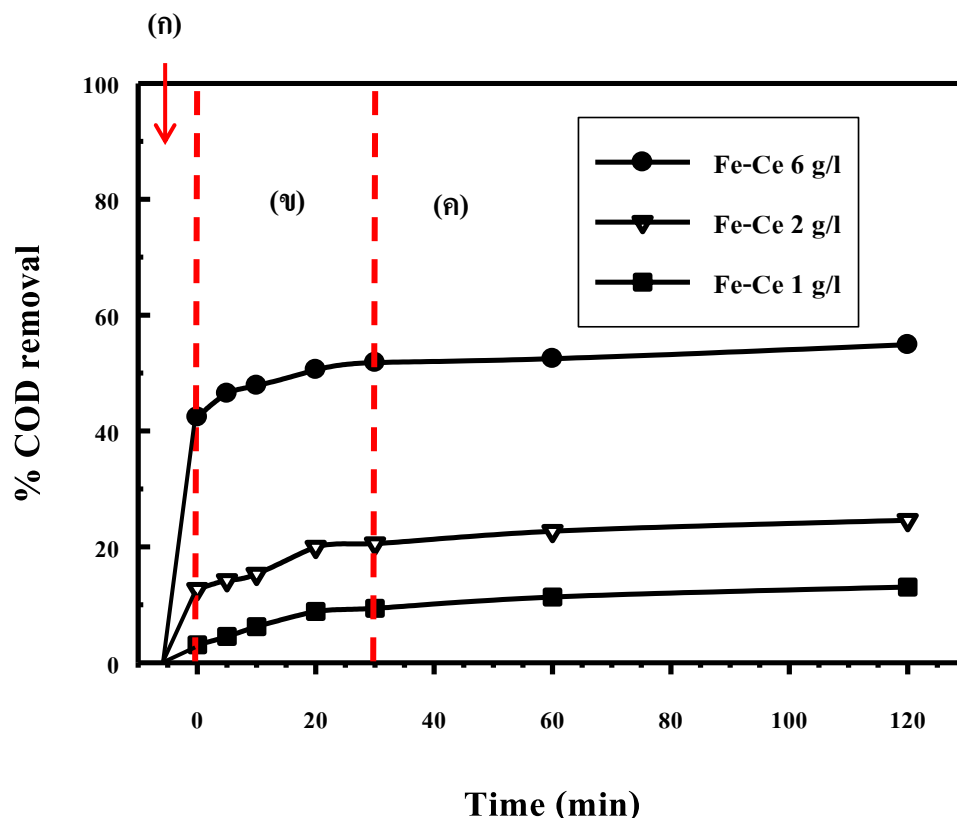
ตารางที่ 7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาทีก)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	
	Fe-Ce (กรัมต่อลิตร)	Fe-Ce-Zn (กรัมต่อลิตร)
(ก) -5-0	8.5	12.3
(ข) 0-30	0.2	0.3
(ค) 30-120	0.1	0.2

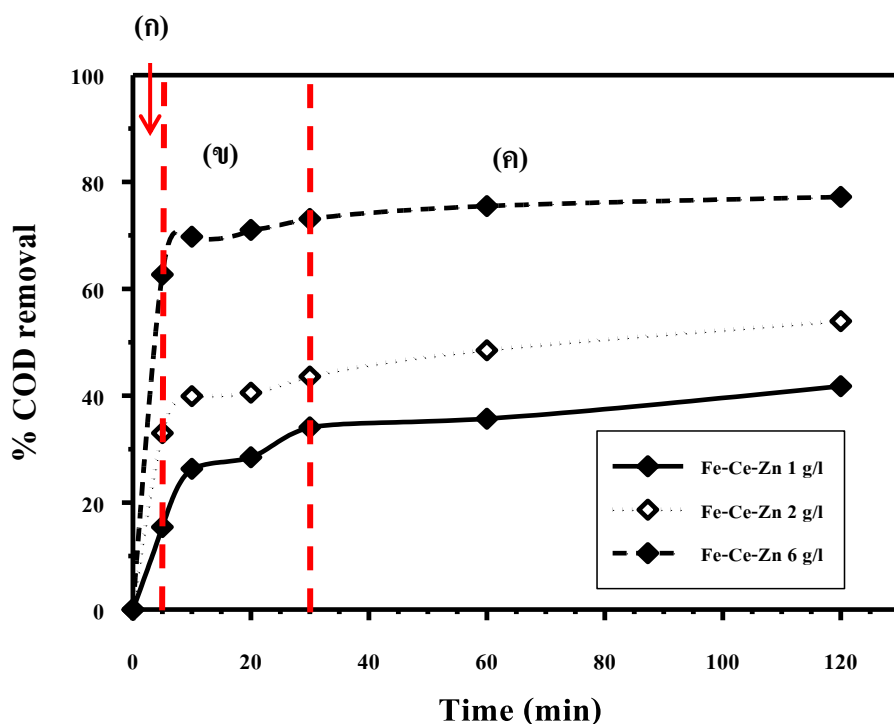
4.2.2 ผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ที่มีผลต่อร้อยละการลดลงของค่า COD

จากการทดลองใส่ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษด้วยปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ที่มีผลต่อประสิทธิภาพร้อยละการลดลงของค่า COD โดยมีค่าปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce 1, 2 และ 6 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งออกแบบการทดลอง โดยทำให้เกิดการดูดซับที่ 5 นาทีแรก แล้วจึงทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ดังภาพที่ 10 พบว่า ใน 5 นาทีแรก มีการดูดซับอย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาผ่านไปเส้นกราฟมีแนวโน้มคงที่เมื่อเข้าสู่เวลาที่ 120 สามารถลดร้อยละการลดลงของค่า COD 13.1, 24.6 และ 54.9 ตามลำดับ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้อัตราการลดลงของค่า COD สูงขึ้น เนื่องจาก ส่งผลให้มีการเพิ่มค่าพลังงานกระตุ้นทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสามารถดูดซับหรือย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษ [31]

จากการทดลองใส่ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษด้วยปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ที่มีผลต่อประสิทธิภาพร้อยละการลดลงของค่า COD โดยมีค่าปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn 1, 2 และ 6 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งออกแบบการทดลองโดยทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ดังภาพที่ 11 พบว่า ที่ 5 นาทีแรก ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการดูดซับและเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนควบคู่กัน เมื่อนาทีที่ 120 จะสามารถลดร้อยละการลดลงของค่า COD 41.8, 53.9 และ 77.2 ตามลำดับ จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้อัตราการลดลงของค่า COD สูงขึ้น เนื่องจาก ส่งผลให้มีการเพิ่มค่าพลังงานกระตุ้นทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสามารถดูดซับหรือย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษ [31]



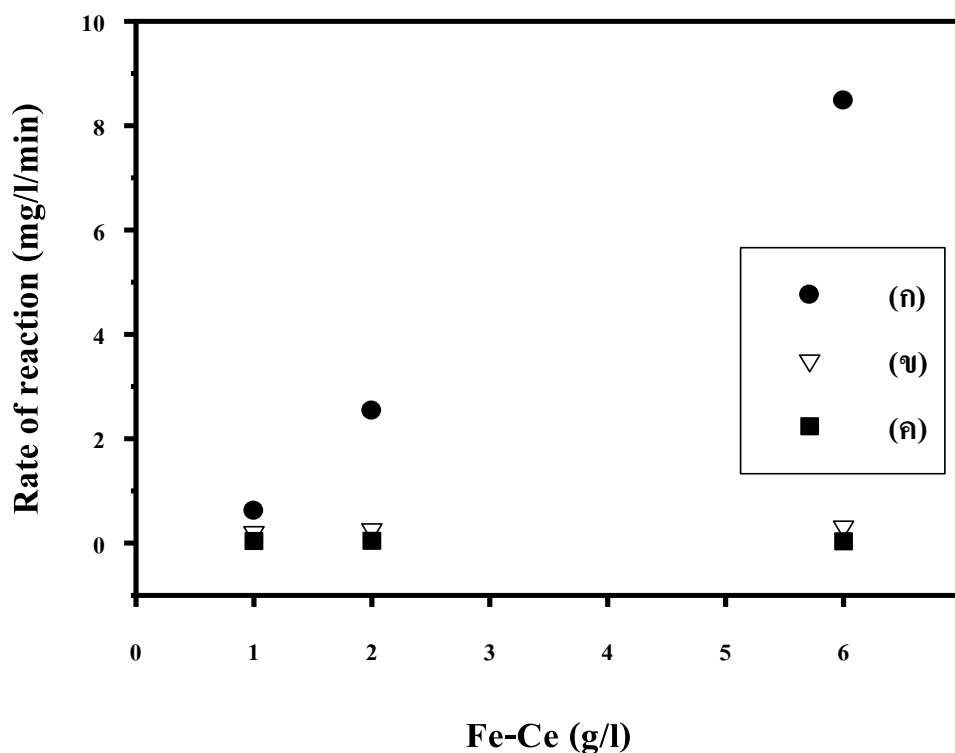
ภาพที่ 10 ผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce ที่ pH =3 H₂O₂ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้เวลา 120 นาที (ก) -5-0 นาที (ข) 0-30 นาที (ค) 30-120 นาที ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย 1,760 มิลลิกรัมต่อลิตร



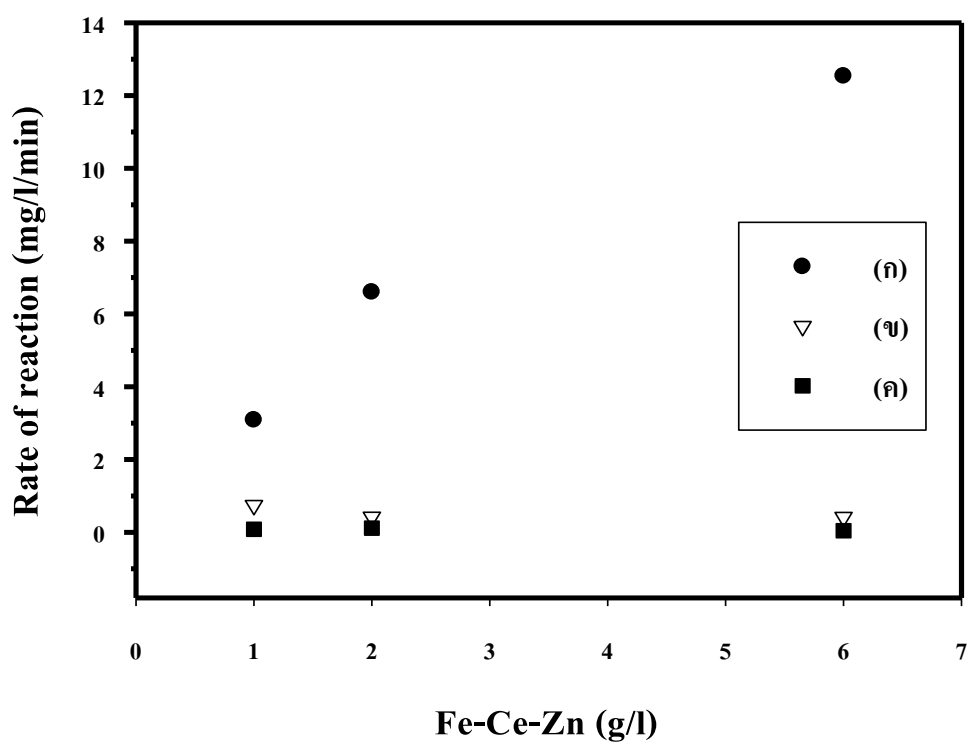
ภาพที่ 11 ผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ที่ pH=3 H_2O_2 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้เวลา 120 นาที (ก) -5-0 นาที (ข) 0-30 นาที (ค) 30-120 นาที ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย 1,760 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากการทดลองข้างต้น ดังภาพที่ 10 และ 11 โดยทำการทดลองเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn 1, 2 และ 6 กรัมต่อลิตร ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) คงที่ที่ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีแสงร่วมด้วยในปฏิกิริยา สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 12 และ 13 พบว่า เมื่อพิจารณาผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ในช่วง (ก) ที่เวลา -5 ถึง 0 นาที แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง อันเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ แต่เมื่อเวลาผ่านไป ในช่วง (ข) ที่เวลา 0 ถึง 30 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำลง เพราะในช่วงเวลานี้จะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับและปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนควบคู่กัน และช่วง (ค) ที่เวลา 30 ถึง 120 นาที เส้นกราฟจะมีแนวโน้มคงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำหรือแทบจะไม่มีค่าแตกต่างกัน เนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะส่งผลให้น้ำเสียมีสีขุ่น ทำให้แสงส่องผ่านได้ยาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าน้อย [3,25]

เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn ดังตารางที่ 8 แสดงให้เห็นว่า โดยภาพรวมนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn มีค่าสูงกว่า Fe-Ce อันเป็นผลเนื่องมาจากการใส่ปริมาณความเข้มข้นของ Zn ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาในช่วงคลื่นแสงที่กว้างขึ้น ทำให้รับพลังงานแสงได้มากกว่า จึงทำปฏิกิริยาการดูดซับได้ดีกว่า [13]



ภาพที่ 12 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce ที่ค่าต่างๆ (ก) 0-5 นาที (ข) 5-30 นาที (ค) 30-120 นาที



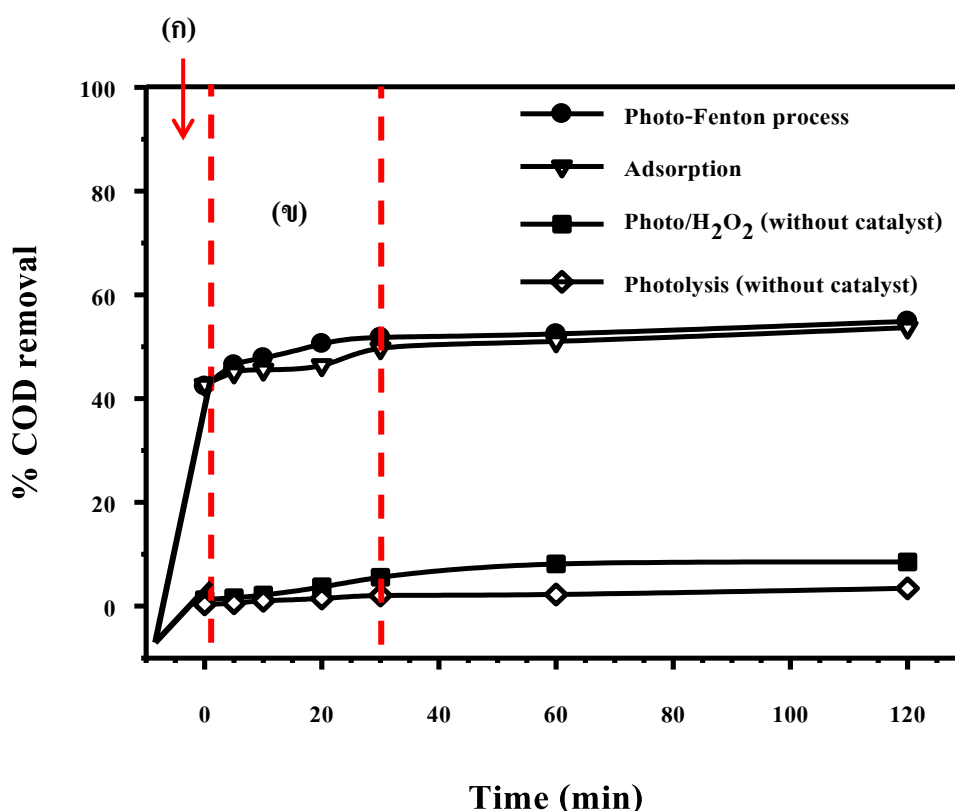
ภาพที่ 13 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ที่ค่าต่างๆ (ก) -5-0 นาที (ข) 0-30 นาที (ค) 30-120 นาที

ตารางที่ 8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วงเวลาต่างๆ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	
	(ก) -5-0 (นาที)	(ข) 0-30 (นาที)
Fe-Ce (กรัมต่อลิตร)		
1	0.6	0.2
2	2.5	0.3
6	8.5	0.3
Fe-Ce-Zn (กรัมต่อลิตร)		
1	3.1	0.8
2	6.6	0.4
6	12.5	0.4

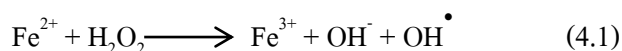
4.2.3 ผลของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton) ปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) ปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง (Photo/H₂O₂) และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง (Photolysis) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce และ Fe-Ce-Zn

จากการทดลองปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton) ปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) ปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง (Photo/H₂O₂) และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง (Photolysis) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce ดังภาพที่ 14 พบว่า เมื่อมีการรวมตัวของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce 6 กรัมต่อลิตร ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง visible ร่วมด้วยในปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน เมื่อเวลาผ่านไป 120 นาที สามารถลดค่าร้อยละการลดลงของค่า COD ได้ถึง 54.9 ซึ่งมีค่าสูงกว่าปฏิกิริยาการดูดซับ ปฏิกิริยาที่มีปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง ตามลำดับ [25]



ภาพที่ 14 ผลของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton) ปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) ปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง (Photo/H₂O₂) และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง (Photolysis) ของความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce 6 กรัมต่อลิตร H₂O₂ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เวลา 120 นาที

จากการทดลองข้างต้น ดังภาพที่ 14 เมื่อนำผลการทดลองของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน (photo-Fenton) ปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) ปฏิกิริยาที่ใช้แสงกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (photo/H₂O₂ (without catalyst)) และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง Photolysis (without catalyst) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce ในช่วง (ก) และ (ข) มาคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตาราง 9 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วง (ก) ที่เวลา -5 ถึง 0 นาที ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน และปฏิกิริยาการดูดซับไม่มีความแตกต่างกัน แต่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าปฏิกิริยาที่ใช้แสงกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง เนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนนั้น จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีเมื่อมีการรวมตัวกันของเหล็ก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และช่วงคลื่นแสงที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เพราะเหล็กสามารถออกซิไดซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ให้เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ทำให้ย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ ดังสมการที่ 4.1 [3]



ส่วนปฏิกิริยาการดูดซับ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ สามารถเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ ซึ่งเป็นขั้นตอนหนึ่งของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ [28] Fe-Ce เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะผสมเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีกลุ่ม M-OH เป็นพันธะระหว่างโลหะกับ OH ที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความเข้มข้นของกลุ่ม M-OH ที่พื้นที่ผิวสูง [11] ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้แสงกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำลงมา เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาร่วมกับแสงช่วง visible ทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ซึ่งสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำได้ แต่มีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ ดังสมการที่ 4.2 [3]

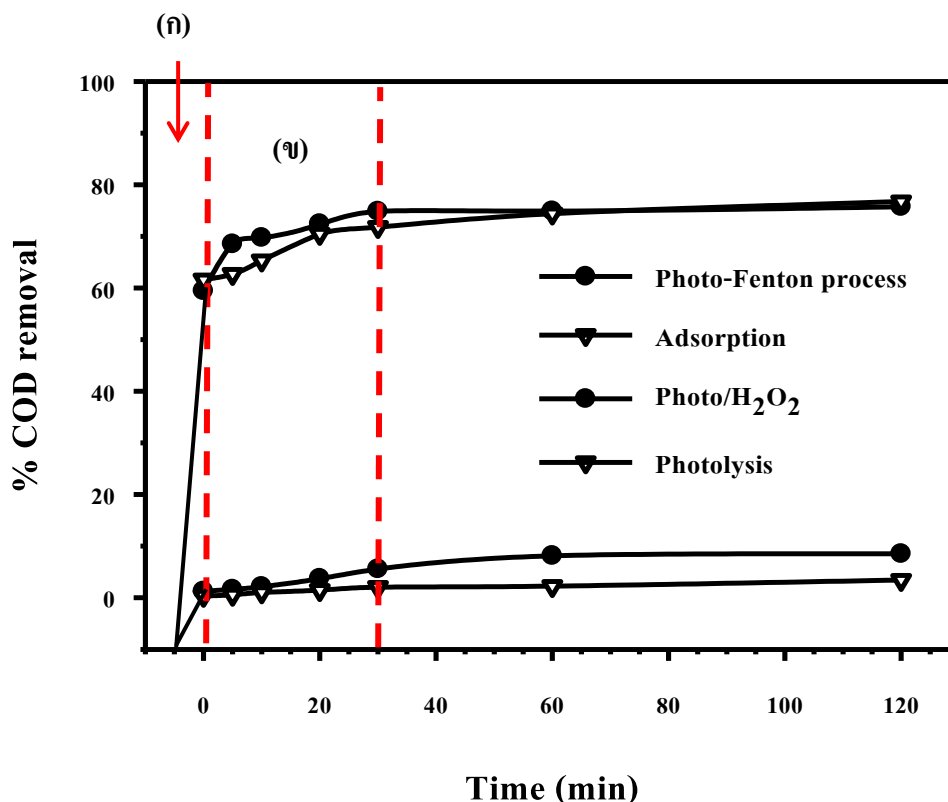


และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน แต่มีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำมาก เนื่องจาก มีเฉพาะพลังงานจากแสงในช่วงความยาวคลื่น visible มาใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย [3] ในช่วง (ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนสูงกว่าปฏิกิริยาการดูดซับเล็กน้อยหรือไม่แตกต่างกันมากนัก แต่สูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอื่นๆ

ตารางที่ 9 อัตราการการสลายตัวของ COD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce

ชนิดของปฏิกิริยา	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	
	(ก) -5-0 (นาที)	(ข) 0-30 (นาที)
Photo-Fenton	8.5	0.3
Adsorption	8.5	0.2
Photo/H ₂ O ₂ (without catalyst)	0.3	0.1
Photolysis (without catalyst)	0.1	0.1

จากการทดลองปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ปฏิกิริยาการดูดซับ ปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแสง และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ดังภาพที่ 15 พบว่า เมื่อมีการรวมตัวของ ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce 6 กรัมต่อลิตร ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 500 มิลลิกรัม ต่อลิตร และแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง Visible รวมด้วยในปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที สามารถลดค่าร้อยละการลดลงของค่า COD ได้ถึง 74.8 ซึ่งมีค่าสูงกว่าปฏิกิริยาการดูดซับ ปฏิกิริยาที่มี ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง ตามลำดับ [25]



ภาพที่ 15 ผลของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton) ปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) ปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสง (Photo/H₂O₂) และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง (Photolysis) ของความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn 6 กรัมต่อลิตร H₂O₂ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เวลา 120 นาที

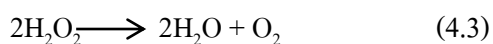
จากผลการทดลองข้างต้น ดังภาพที่ 15 เมื่อนำผลการทดลองของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ปฏิกิริยาการดูดซับ ปฏิกิริยาที่ใช้แสงกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแสง ในช่วง (ก) และ (ข) มาคำนวณหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตาราง 10 พบว่า ในช่วง (ก) ที่เวลา -5 ถึง 0 นาที เป็นช่วงของปฏิกิริยาการดูดซับ ซึ่งพบว่า เกิดปฏิกิริยาการดูดซับได้ดีกว่าปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนเพียงเล็กน้อย จากปฏิกิริยาการใช้แสงร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น 3 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้แสงโดยไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมด้วย [3] เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วง (ข) ที่เวลา 0 ถึง 30 นาที พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนสูงกว่าปฏิกิริยาการดูดซับ แต่เมื่อเวลาผ่านไปปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนนี้จะเกิดช้าอย่างต่อเนื่อง จากปฏิกิริยาการใช้แสงร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันหรือแทบจะไม่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้แสงโดยไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมด้วย

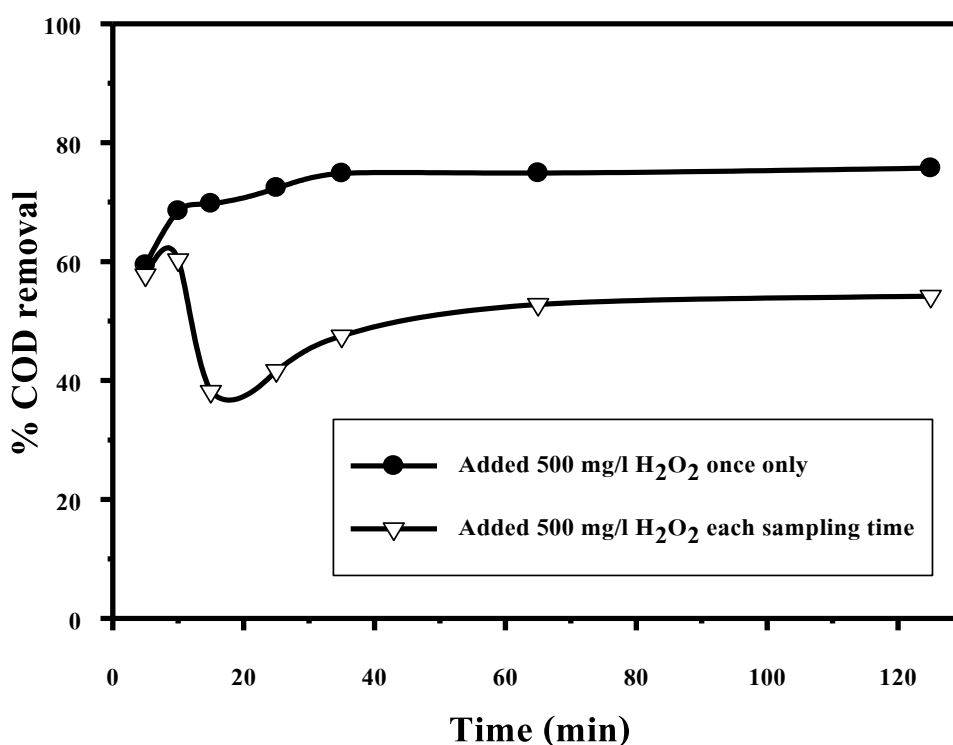
ตารางที่ 10 อัตราการการสลายตัวของ COD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

ชนิดของปฏิกิริยา	อัตราการเกิดปฏิกิริยา	
	(ก) -5-0 (นาทีก)	(ข) 0-30 (นาทีก)
Photo-Fenton	11.9	0.5
Adsorption	12.3	0.3
Photo/H ₂ O ₂ (without catalyst)	0.3	0.1
Photolysis (without catalyst)	0.1	0.1

4.2.4 ผลของปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ที่มีต่อประสิทธิภาพร้อยละการลดลงของค่า COD

จากการทดลองการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตเชื้อกระดาษด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตอน โดยมีปริมาณความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn 6 กรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และแสงช่วง visible ดังภาพที่ 16 พบว่าที่ 5 นาที่แรก เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) กราฟที่ได้จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงนาที่ที่ 120 สามารถลดร้อยละการลดลงของค่า COD ได้ถึง 75.7 แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการทดลองเปรียบเทียบที่ภาวะเดียวกัน ซึ่งมีการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ทุกจุดที่เก็บตัวอย่าง ที่ช่วงเวลา 5, 10, 20, 30, 60 และ 120 นาที่ ตามลำดับ ที่ช่วง 5 นาที่แรก จนกระทั่งถึงนาที่ที่ 10 สามารถลดร้อยละการลดลงของค่า COD ได้ 60.3 เส้นกราฟจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุด คือเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่าช่วงนาที่ที่ 10 จะเห็นได้ว่าเส้นกราฟมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากปริมาณความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) มากเกินไป จะทำให้ไฮดรอกซิลเรดิคัลที่ได้ ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดเป็น hydroperoxyl และน้ำ ทำให้ไม่มีไฮดรอกซิลเรดิคัลไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ ดังสมการที่ 4.3, 4.4 และ 4.5 [3]





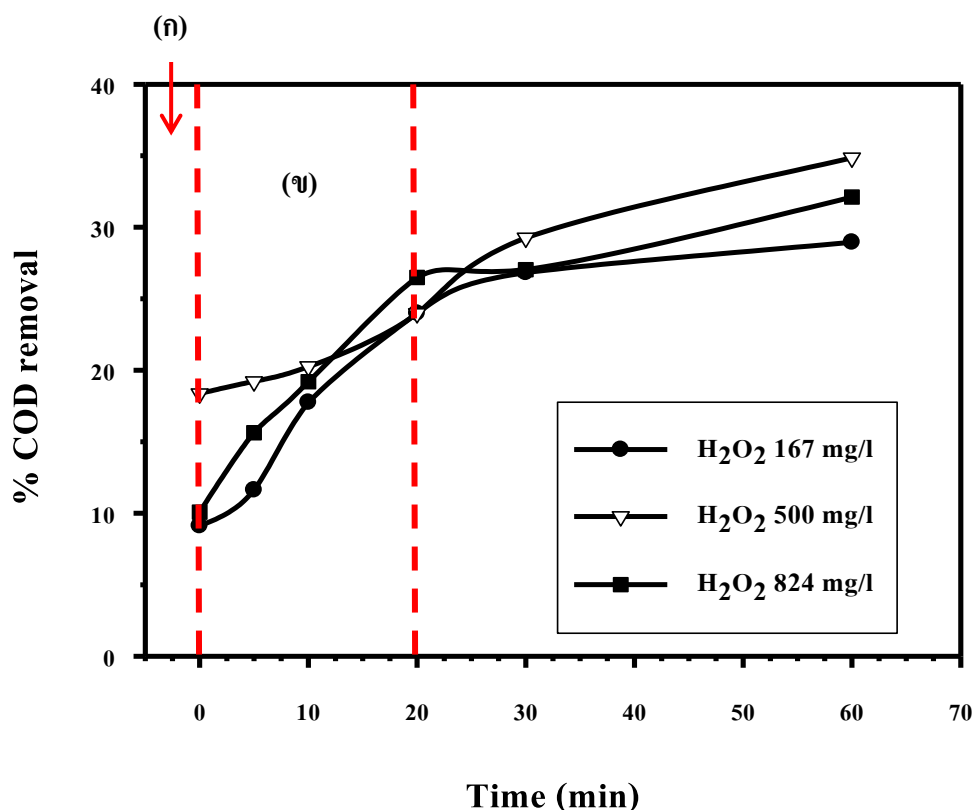
ภาพที่ 16 ผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ที่ Fe-Ce-Zn 6 กรัมต่อลิตร H₂O₂ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร pH=3 ใช้เวลา 120 นาที เปรียบเทียบที่ภาวะเดียวกัน แต่มีการเพิ่ม H₂O₂ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ทุกจุดที่เก็บตัวอย่าง ที่เวลา 5, 10, 20, 30, 60 และ 120 นาที ตามลำดับ

จากการทดลองข้างต้น ดังภาพที่ 16 เมื่อเปรียบเทียบทั้ง 2 ปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนที่มีการใส่ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ครั้งเดียวตลอดการทดลอง นั้น มีร้อยละการลดลงของค่า COD สูงกว่า ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนที่มีการใส่ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 500 มิลลิกรัมต่อลิตรตลอดทุกจุดการทดลอง อันเป็นผลเนื่องมาจากมีปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากเกินไปนั่นเอง [3]

เมื่อทำการทดลองโดยเลือกใช้ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าน้อยที่สุดในการทดลองนี้ เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าน้อยในปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนบนตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์นั้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนควบคู่กับปฏิกิริยาการดูดซับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับเพียงอย่างเดียว ซึ่งอาจเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองนี้มีการใส่ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn 1 กรัมต่อลิตร และทำการปรับค่าของปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) 167, 500 และ

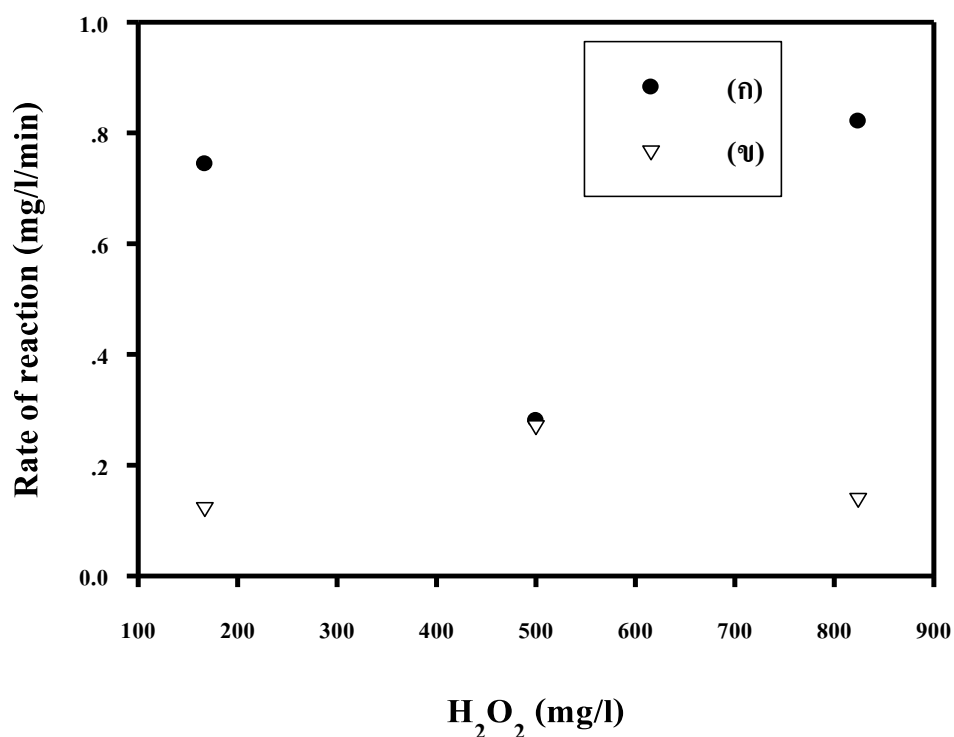
824 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ที่ pH เท่ากับ 3 ใช้ระยะเวลาทั้งหมด 60 นาที ดังภาพที่ 4.12 สามารถลดค่า COD ได้ 28.9%, 34.8% และ 32.1% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) มากขึ้นเรื่อยๆ ร้อยละการลดลงของค่า ซีโอดี ก็จะเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ แต่เมื่อถึงความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุด คือ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสูงกว่า 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละการลดลงของค่าซีโอดีก็จะลดลง เพราะว่า เมื่อใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) มากเกินไป จะทำให้ไฮดรอกซิลแรดิคอลที่ได้ ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดเป็น hydroperoxyl และน้ำ ดังสมการที่ 4.3, 4.4 และ 4.5 [3]

ทำให้ไม่มีไฮดรอกซิลแรดิคอลไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ และพบว่าในการทดลองนี้ ที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) นั้น เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการบำบัดน้ำเสียเพื่อลดค่าซีโอดี



ภาพที่ 17 ผลของปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ภาวะ H_2O_2 167, 500 และ 832 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ pH=3 Fe-Ce-Zn 1 กรัมต่อลิตร ใช้เวลา 60 นาที (ก) -5-0 นาที (ข) 20-60 นาที

จากการทดลองข้างต้นดังภาพที่ 17 สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังภาพที่ 18 ทำการทดลองโดยเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 167, 500 และ 824 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn คงที่ที่ 1 กรัมต่อลิตร และมีแสงร่วมด้วยในปฏิกิริยา สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่า เมื่อพิจารณาผลของปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในช่วง (ก) ที่เวลา 0 ถึง 20 นาที พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 167, 500 และ 824 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ 0.74, 0.28 และ 0.82 มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที ตามลำดับ ในช่วง (ข) ที่เวลา 20 ถึง 60 นาที พบว่าสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ 0.12, 0.27 และ 0.14 มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที ซึ่งในช่วง (ข) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า เมื่อใส่ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าสูง เมื่อเปรียบเทียบกับที่ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 824 มิลลิกรัมต่อลิตร เนื่องจากมีปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไป [3] แสดงว่าในการทดลองนี้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร มีความเหมาะสมในการบำบัดน้ำเสีย



ภาพที่ 18 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของความเข้มข้น H₂O₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.2.5 ผลการวิเคราะห์การดูดซับสารที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง TGA (Thermal gravimetric analysis)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ในขั้นตอนต่างๆ ได้แก่ ขั้นตอนที่ยังไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา (Fresh) ขั้นตอนช่วงระยะเวลา 5 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยาการดูดซับ ขั้นตอนช่วงระยะเวลา 5 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ขั้นตอนช่วงระยะเวลา 120 นาทีของการทำปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน มาทำการวิเคราะห์การดูดซับสารที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analysis (TGA) เพื่อคูนน้ำหนักที่หายไปเทียบกับอุณหภูมิ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ นั้น มีการหายไปของน้ำหนักแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 50-350 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของปริมาณความชื้นหรือสารที่ระเหยง่าย ส่วนในช่วงที่สองนั้นคือช่วงของปฏิกิริยาการเผาไหม้ของสารที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง ซึ่งช่วงอุณหภูมิซึ่งเริ่มเกิดการเผาไหม้ของสารที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 350-700 องศา จากการวิเคราะห์การดูดซับสารที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า น้ำหนักที่หายไปแต่ละขั้นตอนแทบจะไม่มี ความแตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าในระหว่างทำปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร มีอายุการใช้งานยาวนาน ซึ่งสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 การดูดซับสารที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ	ร้อยละการหายไปของน้ำหนัก	
	50-350 องศาเซลเซียส	350-700 องศาเซลเซียส
Fresh	10.5	2
ช่วง 5 นาทีแรกของการปฏิกิริยาการดูดซับ	14	2
ช่วง 5 นาทีแรกของการปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน	14	2
ช่วง 120 นาทีของการปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน	15	2.5

4.3 ผลการทดลองการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design

การศึกษาปัจจัยทั้ง 3 ปัจจัยหลักนั้น ได้นำค่าร้อยละการลดลงของค่า COD มาออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design และทำการวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยการออกแบบการทดลอง ได้ภาวะต่างๆที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด 15 ภาวะ และได้แสดงร้อยละการลดลงของค่า COD ดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ผลการทดลองร้อยละการลดลงของค่า COD เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design

Run	pH	H ₂ O ₂ concentration (mg/l)	Catalyst loading (g/l)	Y (%)
1	7	0	6.0	53.0
2	7	412	3.5	50.7
3	3	412	6.0	37.6
4	11	0	3.5	25.0
5	7	412	3.5	64.2
6	11	412	6.0	35.7
7	7	824	6.0	54.6
8	3	412	1.0	57.6
9	11	824	3.5	26.3
10	7	0	1.0	21.6
11	3	0	3.5	51.4
12	3	824	3.5	42.4
13	7	824	1.0	15.8
14	7	412	3.5	54.7
15	11	412	1.0	14.1

ตารางที่ 13 เป็นตารางแสดงค่าทางสถิติที่ได้จากการนำชุดข้อมูลที่ผ่านการตรวจสอบความถูกต้อง มาวิเคราะห์และออกแบบการทดลองโดยใช้สมการ quadratic มาออกแบบการทดลอง ซึ่งได้ทำการศึกษา ปัจจัยหลัก 3 ปัจจัย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

ตารางที่ 13 ค่าทางสถิติของการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design

ตัวแปร	ค่าสัมประสิทธิ์	P
Constant	56.533	0.000
pH	-10.988	0.045
H_2O_2	-1.488	0.734
Catalyst loading	8.975	0.083
pH*pH	-10.129	0.158
$H_2O_2 * H_2O_2$	-10.129	0.158
Catalyst loading* Catalyst loading	-10.154	0.157
pH* H_2O_2	2.575	0.679
pH* Catalyst loading	10.400	0.136
H_2O_2 * Catalyst loading	1.850	0.765
$R^2 = 81.80\%$		

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าของข้อมูลในตารางที่ 13 จะสามารถพิจารณาได้ว่าปัจจัยใดมีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยการพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.05$ แสดงว่า ปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.05$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญที่ความเชื่อมั่น 95% และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH มีผลต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย เมื่อได้กำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 95% แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าพิจารณาค่าความเชื่อมั่น 90% โดยพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย

เมื่อวิเคราะห์หาภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยในการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

เพื่อให้ได้ร้อยละการลดลงของค่า COD ในปริมาณสูงที่สุด สามารถนำข้อมูลจากตารางที่ 13 ไปสร้างสมการทำนาย โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์ไปแทนค่าในสมการทางคณิตศาสตร์แบบ quadratic ได้ดังสมการที่ 4.6

$$Y = 56.533 - 10.988X_1 - 1.488X_2 + 8.975X_3 - 10.129X_1^2 - 10.129X_2^2 - 10.154X_3^2 + 2.575X_1X_2 + 10.4X_1X_3 + 1.85X_2X_3 \quad (4.6)$$

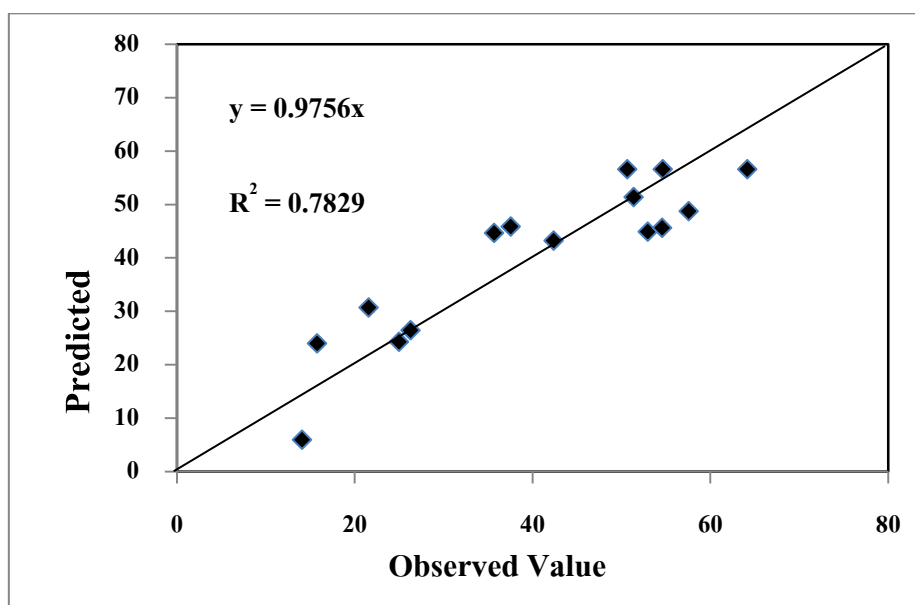
เมื่อ Y คือ ร้อยละการลดลงของค่า COD

X_1 คือ pH

X_2 คือ ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

X_3 คือ ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

หลังจากทำการทดลองได้นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองและข้อมูลที่ได้จากการทำนายมาพล็อตกราฟ เพื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของทั้งสองค่า พบว่าข้อมูลที่ได้มีค่าเข้าใกล้เส้นตรง ซึ่งแสดงว่าค่าทั้งสองเป็นค่าที่ถูกต้องและมีความน่าเชื่อถือ ดังแสดงในภาพที่ 19



ภาพที่ 19 ร้อยละการลดลงของค่า COD จากการทดลองและการทำนาย

เพื่อยืนยันว่าสมการ quadratic ที่คำนวณได้นั้นมีความน่าเชื่อถือจริง จึงมีการปรับสมการการทำนายอื่นเพื่อเปรียบเทียบกับสมการ quadratic โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์ไปแทนค่าในสมการทางคณิตศาสตร์แบบสมการเส้นตรง โดยมีข้อมูลตารางที่ 14 เป็นตารางแสดงค่าทางสถิติที่ได้จากการนำชุดข้อมูลที่ผ่านมา

ตรวจสอบความถูกต้องมาวิเคราะห์และออกแบบการทดลองโดยใช้สมการแบบเส้นตรง มาออกแบบการทดลอง ซึ่งได้ทำการศึกษาปัจจัยหลัก 3 ปัจจัย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

ตารางที่ 14 ค่าทางสถิติของการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design

ตัวแปร	ค่าสัมประสิทธิ์	P
Constant	40.313	0.000
pH	-10.988	0.048
H_2O_2	-1.487	0.769
Catalyst loading	8.975	0.096
$R^2 = 43.13\%$		

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าของข้อมูลในตารางที่ 14 จะสามารถพิจารณาได้ว่าปัจจัยใดมีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยการพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.05$ แสดงว่า ปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.05$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH มีผลต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย เมื่อได้กำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 95% แต่อย่างไรก็ตาม ถ้ากำหนดค่าความเชื่อมั่น 90% โดยพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย

เมื่อวิเคราะห์หาภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยในการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เพื่อให้ได้ร้อยละการลดลงของค่า COD ในปริมาณสูงที่สุด สามารถนำข้อมูลจากตารางที่ 14 ไปสร้างสมการทำนาย โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์ไปแทนค่าในสมการทางคณิตศาสตร์แบบสมการเส้นตรง ได้ดังสมการที่ 4.7

$$Y = 40.313 - 10.988X_1 - 1.487X_2 + 8.975X_3 \quad (4.7)$$

เมื่อ Y คือ ร้อยละการลดลงของค่า COD

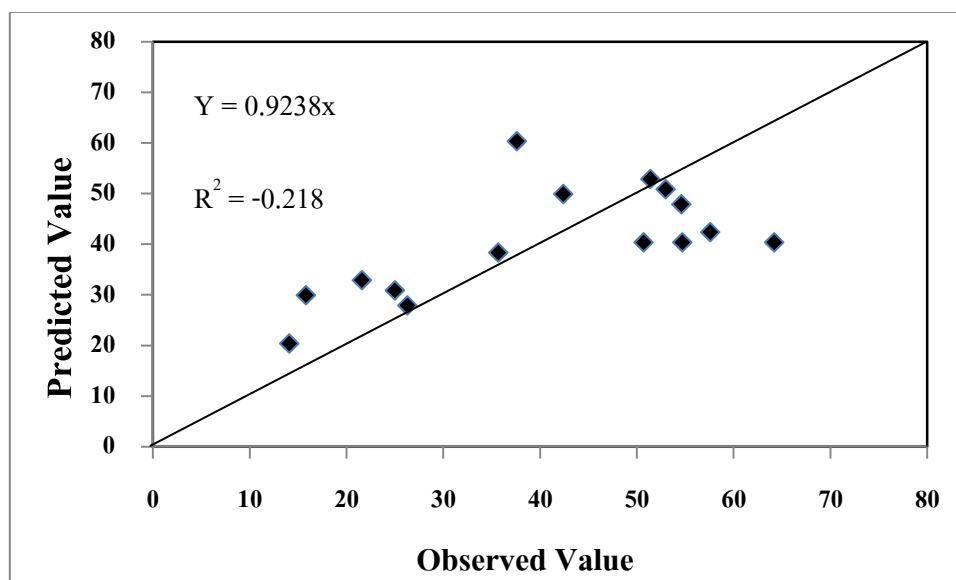
X_1 คือ pH

X_2 คือ ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

X_3 คือ ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

หลังจากทำการทดลองได้นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองและข้อมูลที่ได้จากการทำนายมาพล็อตกราฟ เพื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของทั้งสองค่า พบว่าข้อมูลที่ได้นำค่าเข้าใกล้เส้นตรงค่อนข้างน้อย ส่วนใหญ่จะมีการกระจายตัวไปทางค่าจากการทำนาย ซึ่งแสดงว่าค่าทั้งสองยังไม่เป็นที่เชื่อถือมากนัก ดังแสดงในภาพที่

20



ภาพที่ 20 ร้อยละการลดลงของค่า COD จากการทดลองและการทำนาย

ดังนั้นจึงมีการปรับสมการการทำนาย โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์ไปแทนค่าในสมการทางคณิตศาสตร์แบบสมการเส้นตรงและกำลังสองของตัวแปรที่สนใจ โดยมีข้อมูลตารางที่ 15 เป็นตารางแสดงค่าทางสถิติที่ได้จากการนำชุดข้อมูลผ่านการตรวจสอบความถูกต้องมาวิเคราะห์และออกแบบการทดลอง โดยใช้สมการแบบสมการเส้นตรงและกำลังสองของตัวแปรที่สนใจ มาออกแบบการทดลอง ซึ่งได้ทำการศึกษาปัจจัยหลัก 3 ปัจจัย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

ตารางที่ 15 ค่าทางสถิติของการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken design

ตัวแปร	ค่าสัมประสิทธิ์	P
Constant	56.533	0.000
pH	-10.988	0.033
H ₂ O ₂	- 1.487	0.736
Catalyst loading	8.975	0.068
pH*pH	-10.129	0.145
H ₂ O ₂ *H ₂ O ₂	-10.129	0.145
Catalyst loading* Catalyst loading	-10.154	0.144
$R^2 = 69.27\%$		

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าของข้อมูลในตารางที่ 15 จะสามารถพิจารณาได้ว่าปัจจัยใดมีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยการพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.05$ แสดงว่า ปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.05$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH มีผลต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย โดยได้กำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 95% แต่อย่างไรก็ตาม ถ้ากำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 90% โดยพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า ผลของ pH และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย

เมื่อวิเคราะห์หาภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยในการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย ได้แก่ pH ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เพื่อให้ได้ร้อยละการลดลงของค่า COD ในปริมาณสูงที่สุด สามารถนำข้อมูลจากตารางที่ 15 ไปสร้างสมการทำนาย โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์ไปแทนค่าในสมการทางคณิตศาสตร์แบบสมการเส้นตรงและกำลังสองของตัวแปรที่สนใจ ได้ดังสมการที่ 4.8

$$Y = 56.533 - 10.988X_1 - 1.487X_2 + 8.975X_3 - 10.129X_1^2 - 10.129X_2^2 - 10.154X_3^2 \quad (4.8)$$

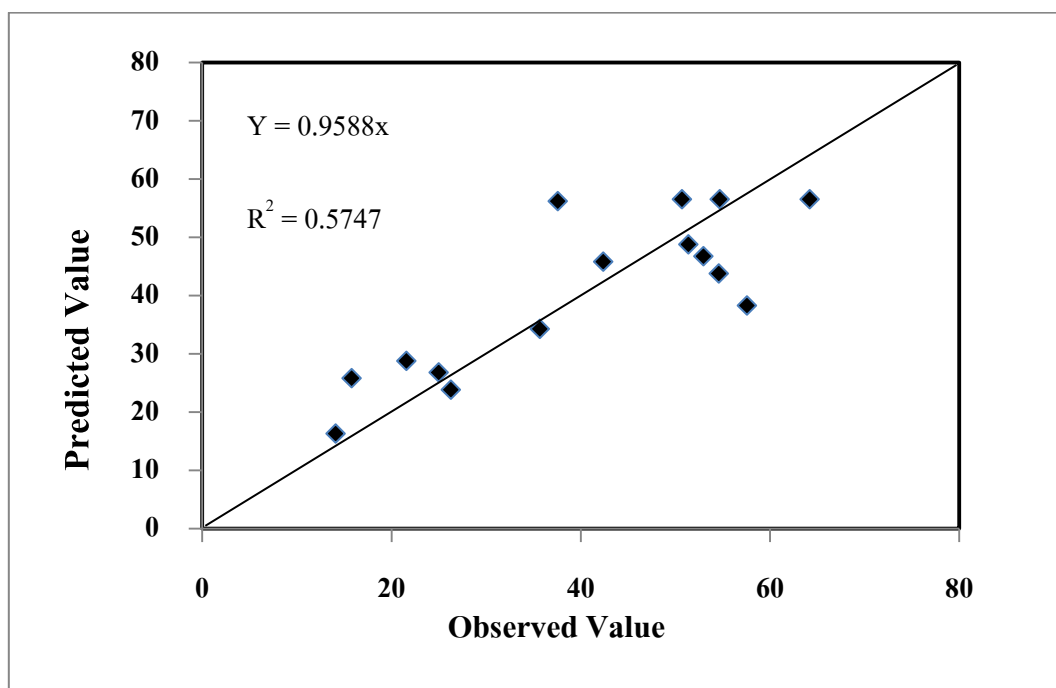
เมื่อ Y คือ ร้อยละการลดลงของค่า COD

X_1 คือ pH

X_2 คือ ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

X_3 คือ ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

หลังจากทำการทดลองได้นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองและข้อมูลที่ได้จากการทำนายมาพล็อตกราฟ เพื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของทั้งสองค่า พบว่าข้อมูลที่ได้มีค่าเข้าใกล้เส้นตรงค่อนข้างน้อย ซึ่งแสดงว่าค่าทั้งสองยังไม่เป็นที่น่าเชื่อถือนัก ดังแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 ร้อยละการลดลงของค่า COD จากการทดลองและการทำนาย

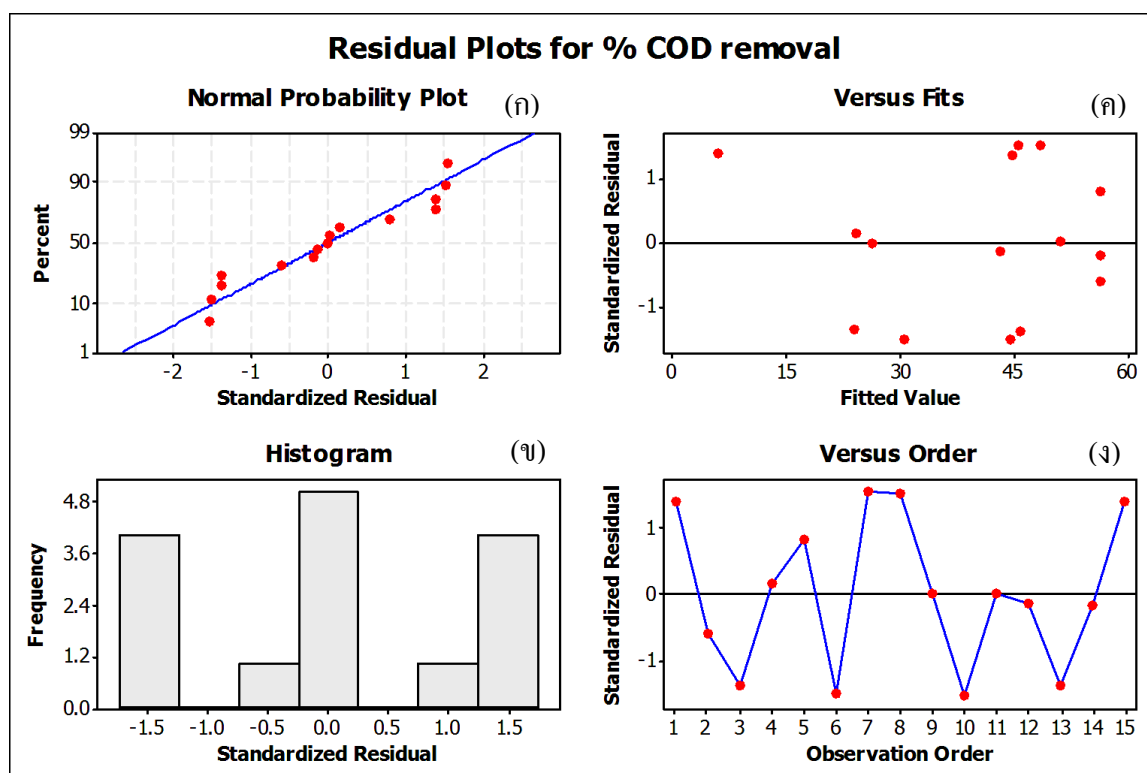
ข้อมูลทางสถิติในข้างต้น ได้แสดงให้เห็นเพียงค่าความถูกต้องของข้อมูล ไม่ได้บอกถึงความแม่นยำของข้อมูล ดังนั้นจึงได้มีการคำนวณหาค่าความแม่นยำด้วย ANOVA ดังแสดงในตารางที่ 16 เมื่อพิจารณาค่า P สามารถหาปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษ โดยได้กำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 95% พบว่าผลของ pH มีค่า P น้อยกว่า 0.05 แสดงให้เห็นว่า pH เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อร้อยละการลดลงของค่า COD ส่วนปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn นั้นไม่มีนัยสำคัญ เนื่องจากค่า P มากกว่า 0.05 แต่อย่างไรก็ตาม ถ้ากำหนดค่าความเชื่อมั่นที่ 90% โดยพิจารณาจากค่า P ซึ่งถ้าปัจจัยใดมีค่า $P > 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นไม่มีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า $P < 0.1$ แสดงว่าปัจจัยนั้นมีนัยสำคัญ และผลจากการทดลองโดยพิจารณาจากค่า P พบว่า

ผลของ pH และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn เป็นปัจจัยที่มีนัยสำคัญต่อการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสีย ส่วนปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถือว่าไม่มีผลต่อร้อยละการลดลงของค่า COD จึงสรุปได้ว่า สมการ quadratic มีค่า R^2 มากที่สุด คือ 0.8180 ดังนั้นสมการที่ 4.6 จะเหมาะสมที่สุดในการทำนายจุดที่ดีที่สุด ซึ่งเป็นภาวะที่ทำให้ร้อยละการลดลงของค่า COD มีค่าได้สูงที่สุด ค่าทางสถิติที่ได้จากการนำชุดข้อมูลที่ผ่านมาตรวจสอบความถูกต้องมาวิเคราะห์และออกแบบการทดลองโดยใช้สมการแบบ quadratic มาออกแบบการทดลองมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ

ตารางที่ 16 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดลอง

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	9	3087.34	3087.34	343.04	2.50	0.163
Linear	3	1627.91	1627.91	542.64	3.95	0.087
pH	1	965.80	965.80	965.80	7.03	0.045
H ₂ O ₂	1	17.70	17.70	17.70	0.13	0.734
Catalyst loading	1	644.41	644.40	644.40	4.69	0.083
Square	3	986.58	986.58	328.86	2.39	0.185
pH*pH	1	281.30	378.83	378.83	2.76	0.158
H ₂ O ₂ *H ₂ O ₂	1	324.58	378.83	378.83	2.76	0.158
Catalyst loading*Catalyst loading	1	380.70	380.70	380.70	2.77	0.157
Interaction	3	472.85	472.85	157.62	1.15	0.415
pH*H ₂ O ₂	1	26.52	26.52	26.52	0.19	0.679
pH*Fe-Ce-Zn	1	432.64	432.64	432.64	3.15	0.136
H ₂ O ₂ *Fe-Ce-Zn	1	13.69	13.69	13.69	0.10	0.765
Residual Error	5	686.99	686.99	137.40		
Lack-of-Fit	3	590.83	590.83	196.94	4.10	0.202
Pure Error	2	96.17	96.17	48.08		
Total	14	3774.34				

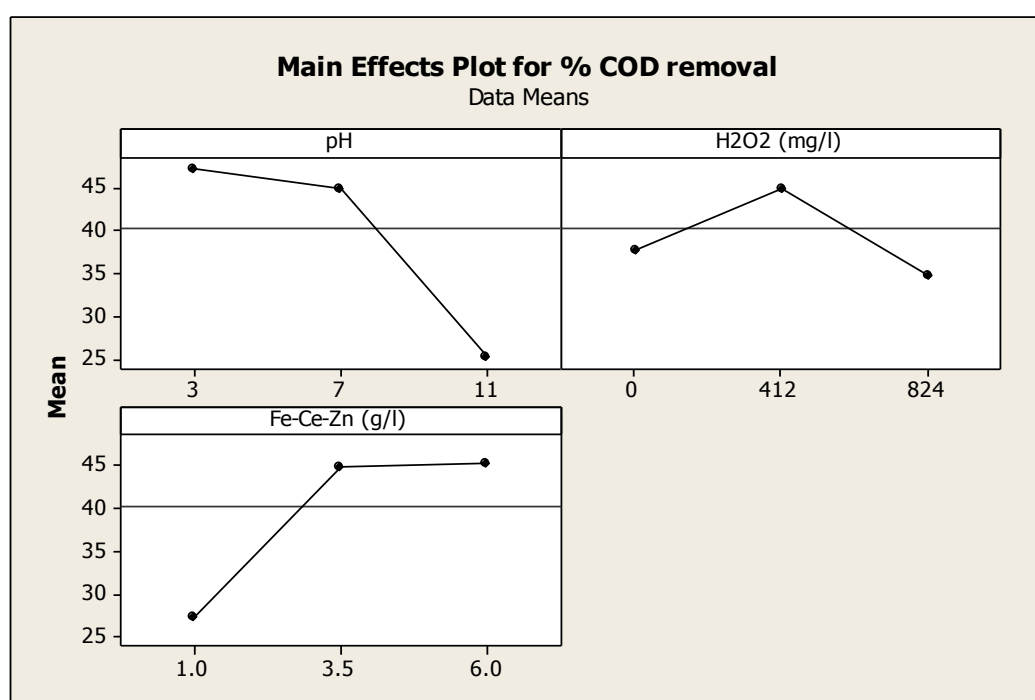
ภาพที่ 22 (ก-ง) เป็นกราฟที่บ่งบอกถึงค่าความถูกต้องของข้อมูล ซึ่งเป็นการพิจารณาค่าความผิดพลาดจากการทดลอง โดยภาพที่ 22 (ก) เป็นภาพ normal probability plot เป็นกราฟที่แสดงถึงความผิดพลาดของข้อมูล คือ ถ้าชุดข้อมูลที่ได้อยู่บนเส้นตรงแสดงถึงข้อมูลที่ถูกต้อง แต่ถ้าข้อมูลห่างออกจากเส้นตรงจะแสดงถึงความผิดพลาดของข้อมูลในชุดการทดลอง และข้อมูลที่ได้จากการทดลองพบว่าชุดข้อมูลมีการกระจายตัวอยู่บนเส้นตรง ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีความถูกต้อง ภาพที่ 22 (ข) เป็นภาพ histogram ซึ่งถ้ากราฟที่ได้มีแนวโน้มเป็นเส้นโค้งปกติ (normal curve) แสดงว่าข้อมูลที่ได้มีความถูกต้อง และจากผลการทดลองพบว่าแนวโน้มเป็นเส้นโค้งปกติ (normal curve) แสดงถึงข้อมูลที่ได้มีความถูกต้อง ภาพที่ 22 (ค) เป็นภาพ versus fit กราฟแสดงถึงการกระจายตัวของข้อมูล ซึ่งข้อมูลที่มีความถูกต้องควรมีการกระจายตัวของข้อมูล และผลจากการทดลองพบว่าข้อมูลมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี แสดงถึงข้อมูลที่ได้มีความถูกต้อง ภาพที่ 22 (ง) เป็นภาพ versus order มีการกระจายตัวเป็นอย่างดี ไม่เป็นระเบียบแบบแผน แสดงถึงข้อมูลที่ได้มีความถูกต้อง ผลข้างต้นไม่แสดงข้อมูลจากการทดลองที่ไม่ถูกต้องจนมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสามารถนำข้อมูลไปวิเคราะห์ในทางสถิติต่อไปได้



ภาพที่ 22 ค่าความผิดพลาดมาตรฐานของข้อมูลเมื่อเปรียบเทียบกับ normal probability plot, histogram, versus fit และ versus order

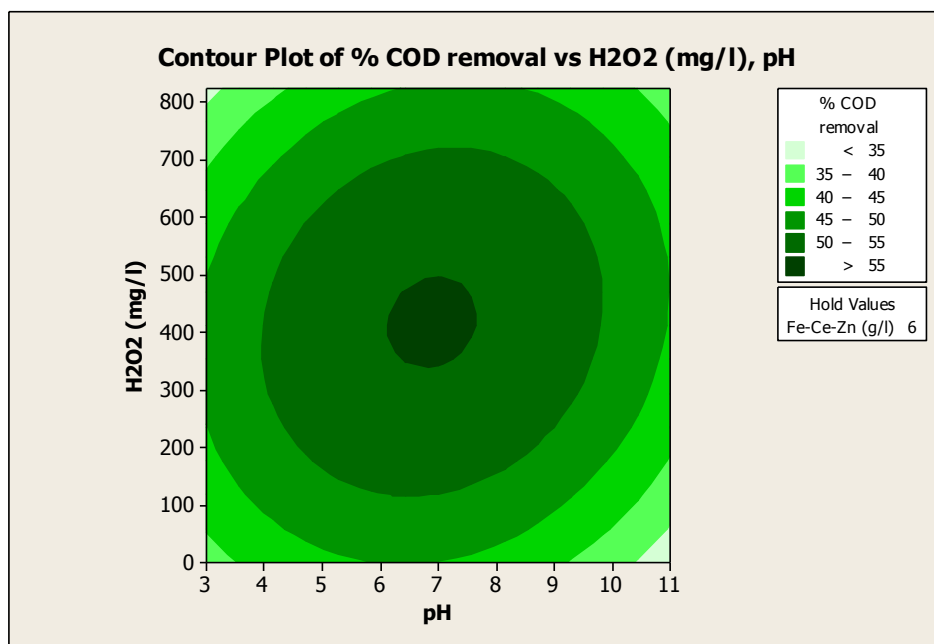
จากการทดลองหาปัจจัยหลักของแต่ละตัวแปร เมื่อพิจารณาที่ค่ากลาง พบว่า ผลของค่า pH ที่เป็นกรด จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนได้ดี เมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาลดลงหรือเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ ส่วนผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ถ้าใส่ในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี ต้องมีปริมาณที่พอเหมาะ [3] และผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ถ้าใส่ในปริมาณน้อย จะเห็นผลของปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนได้ชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ขึ้นเรื่อยๆ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับมากกว่าปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ถ้ามีปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป ส่งผลให้เกิดการบดบังแสงที่เข้าทำปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้ [3] ดังภาพที่

23



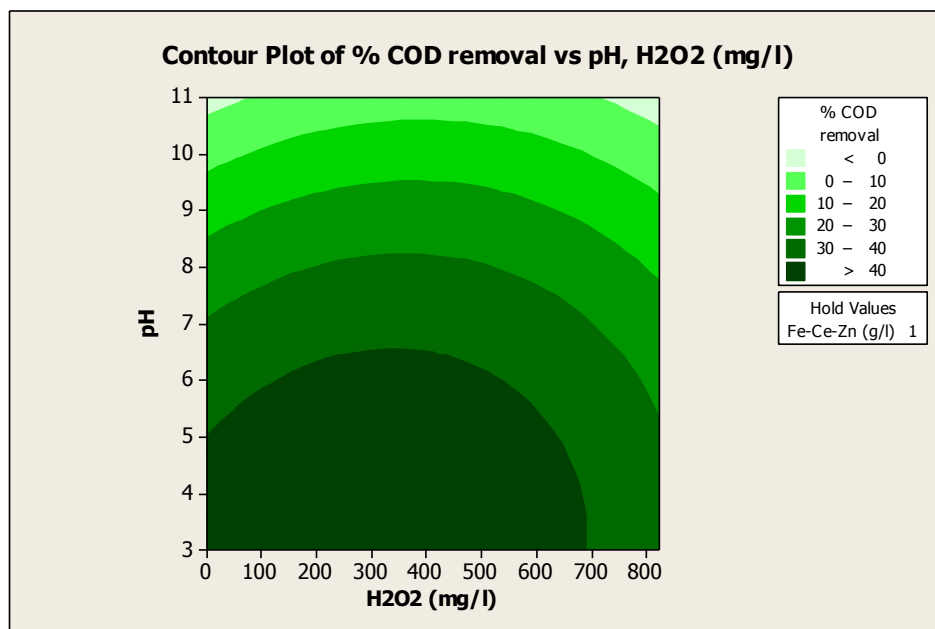
ภาพที่ 23 ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการลดลงของค่า COD

นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของแต่ละปัจจัย ดังภาพที่ 24-28 ผลระหว่างปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ pH ดังภาพที่ 24 เมื่อเติมปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ในปริมาณที่สูง พบว่าจะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน ในภาวะ pH ที่เป็นกลาง โดยใช้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อยก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถึงร้อยละ 55



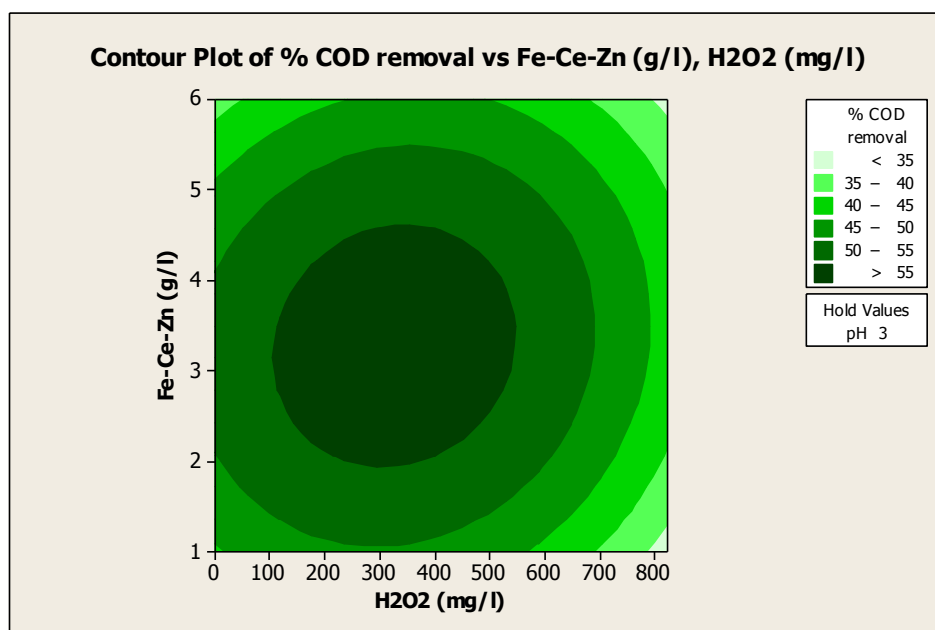
ภาพที่ 24 ผลระหว่างความเข้มข้น H₂O₂ และ pH

แต่เมื่อเติมปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ในปริมาณเล็กน้อย พบว่าสามารถเกิดทั้งปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนและปฏิกิริยาการดูดซับที่ pH ต่ำ และปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ในช่วงกว้าง สามารถย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียได้มากกว่า 40% ดังภาพที่ 25



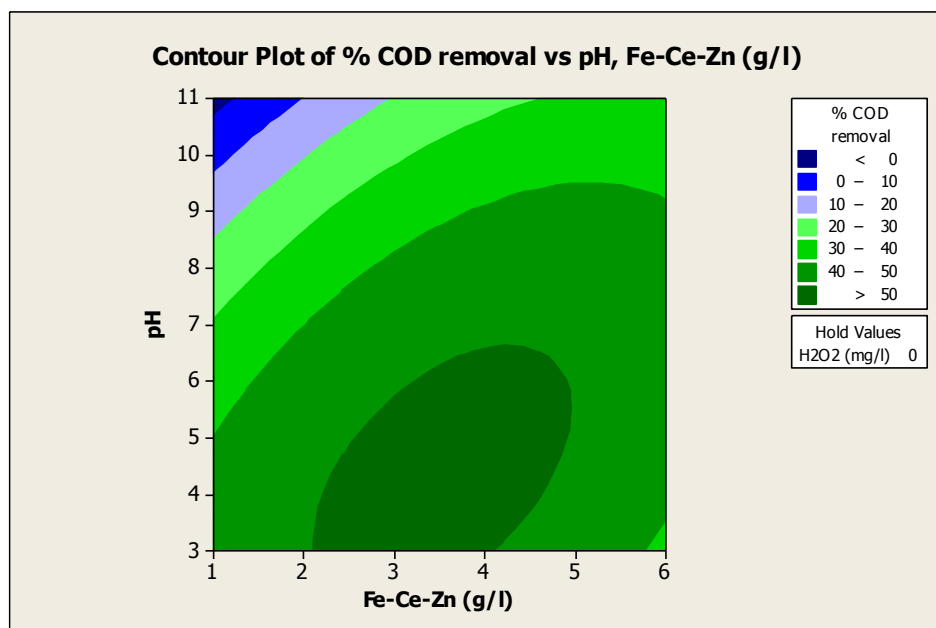
ภาพที่ 25 ผลระหว่างความเข้มข้น H₂O₂ และ pH

ผลระหว่างปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn พบว่า ที่ pH เท่ากับ 3 ดังภาพที่ 26 การย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียจะเกิดได้ดีเมื่อมีการใส่ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn ในช่วง 2 ถึง 4 กรัมต่อลิตร และเติมปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงเล็กน้อย ก็สามารถเกิดการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียได้สูงกว่าร้อยละ 55



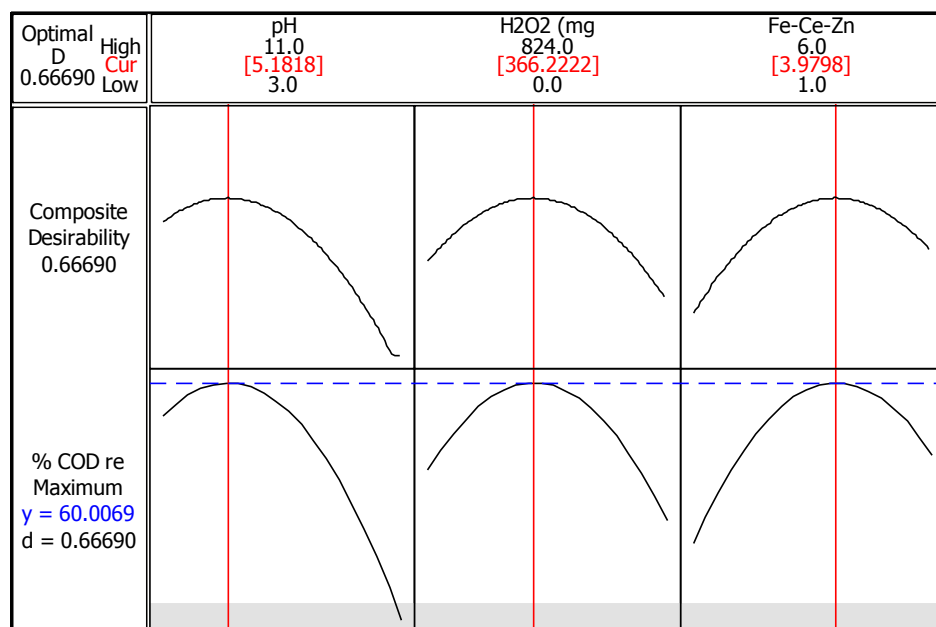
ภาพที่ 26 ผลระหว่างความเข้มข้น H_2O_2 และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn

ผลระหว่างปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและ pH ดังภาพที่ 27 เมื่อปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ไม่มีผล พบว่าการย่อยสลายลิกนินในน้ำเสียเกิดได้ดีที่ pH ต่ำ และเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับ ส่งผลให้การลดลงของค่า COD มีค่าสูงกว่า 50%



ภาพที่ 27 ผลระหว่างความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn และ pH

จากการคำนวณผลจากสมการ 4.3 ซึ่งเป็นสมการแบบ quadratic มีค่า R^2 เท่ากับ 81.80% สามารถทำนายค่าร้อยละการลดลงของค่า COD ที่จุดที่ดีที่สุดเท่ากับ 60 ค่า pH เท่ากับ 5.2 ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 366 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Ce-Zn 4.0 กรัมต่อลิตร ดังภาพที่ 28



ภาพที่ 28 ร้อยละการลดลงของค่า COD ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานเชื้อและกระดาษ

ผลการทดลองทั้งหมดข้างต้นแสดงให้เห็นว่า pH มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอน และเกิดได้ดีที่ pH ค่อนไปทางกรด แต่เมื่อ pH เพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเฟนตอนลดลง ซึ่งจะเกิดเป็นปฏิกิริยาการดูดซับมากกว่า ที่ปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-CeZn สูง และปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูง พบว่ามีการย่อยสลายลิกลินในน้ำเสียจากโรงงานเยื่อและกระดาษได้น้อยลง เมื่อเทียบกับภาวะที่มีปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น้อยกว่า เนื่องจากเกิดการแตกตัวของไฮดรอกซิลแรดิคอลมากเกินไป ทำให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างไฮดรอกซิลแรดิคอลกับเหล็กมากเกินไป จะทำให้ไฮดรอกซิลแรดิคอลที่ได้ ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดเป็น hydroperoxyl และน้ำ ทำให้ไม่มีไฮดรอกซิลแรดิคอลไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ ส่งผลให้การลดลงของค่าซีไอดีลดลง [31]