

การบำบัดน้ำเสียสีย้อมด้วยเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

Dye Wastewater Treatment Using Photocatalytic Reactor

คำนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่ทำรายได้เข้าประเทศโดยในปีพ.ศ. 2543 สามารถทำรายได้สูงถึง 2.7 แสนล้านบาท จัดอยู่เป็นอันดับ 3 รองจากอุตสาหกรรมเครื่องอิเล็กทรอนิกส์และอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า (กรมเจรจาการค้าระหว่างประเทศ, 2549) ซึ่งอุตสาหกรรมนี้ใช้วัตถุดิบที่สำคัญ คือ สีย้อม ซึ่งใช้ในขั้นตอนของการฟอกย้อม สีโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ สีย้อมธรรมชาติ และ สีย้อมสังเคราะห์ สีย้อมธรรมชาติผลิตมาจากพืช สัตว์ หรือจุลินทรีย์ ซึ่งสีพวกนี้เป็นสีที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม สามารถสลายตัวได้ดี ทำให้สามารถบำบัดสีย้อมประเภทนี้ ด้วยวิธีการทางชีวภาพได้ ในขณะที่สีย้อมสังเคราะห์ เป็นสีย้อมที่อันตรายมากกว่า เนื่องจากมีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบของสี เช่น แคดเมียม ปรอท โครเมียม (สำนักงานเกษตรจังหวัดมุกดาหาร, 2549) ซึ่งเป็นโลหะที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์หรือสัตว์ และสิ่งแวดล้อม อีกทั้งการบำบัดสีย้อมประเภทนี้ด้วยวิธีทางชีวภาพบำบัดนั้นทำได้ยาก

สำหรับอุตสาหกรรมฟอกย้อมจำเป็นต้องใช้สีย้อมสังเคราะห์ เนื่องจากสีย้อมสังเคราะห์มีความสามารถในการย้อมผ้าหรือเส้นด้ายดี ไม่หลุดหรือสลายตัวได้ง่าย ทนต่อแสงอาทิตย์ ในระหว่างขั้นตอนการผลิตย่อมมีการสูญเสียสีย้อมเกิดขึ้น โดยเฉพาะในกระบวนการฟอกย้อม สูงถึง 30 เปอร์เซ็นต์ (Lizama *et al.*, 2002) ซึ่งปริมาณสีย้อมที่ปนเปื้อนไปกับน้ำทิ้ง ประมาณ 1 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์ (Sauer *et al.*, 2002) เมื่อปล่อยน้ำเสียสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติทำให้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมได้ นอกจากนี้สีย้อมยังไปขัดขวางการส่องสว่างของแสง และออกซิเจน (ขนิษฐา และ พริยะ, 2546) และเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ ทำให้ไม่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ภายในน้ำได้ (วุฒินันท์, 2544)

กระบวนการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมสิ่งทอโดยทั่วไปมีอยู่ 3 วิธี ดังนี้คือ กระบวนการบำบัดทางกายภาพหรือกายภาพกับเคมี กระบวนการบำบัดทางเคมี และกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ (Stylidi *et al.*, 2003) กระบวนการบำบัดทางกายภาพเคมี เช่น วิธีรวมตะกอน ซึ่งใช้ได้ดี

สำหรับสีย้อมที่ไม่ละลายน้ำ เช่น สีย้อมแอททิฟ ซึ่งวิธีนี้จำเป็นต้องใช้สารเคมีจำนวนมาก และ ต้องนำตะกอนที่ได้ไปกำจัดอีกครั้งหนึ่ง ทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น วิธีการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ เป็นวิธีที่ให้ผลไม่แน่นอนโดยขึ้นกับค่าพีเอช และอุณหภูมิ วิธีนี้เหมาะกับสีย้อมที่ละลายน้ำได้น้อย เช่น สีย้อมเพอร์สตีแวนต์และเม็คซี (วุฒินันท์, 2544) แต่ต้องนำตัวดูดซับไปบำบัดต่อหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการ วิธีการตกตะกอนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี กำจัดสีได้เพียงร้อยละ 10.35 ถึง 10.65 (ขนิษฐา และ พริยะ, 2546) กระบวนการบำบัดทางเคมี ได้แก่ การใช้สารประกอบคลอรีนหรือโอโซนสามารถกำจัดสีและสารประกอบอินทรีย์ได้ แต่ต้องใช้ในปริมาณสูง กระบวนการบำบัดทางชีวภาพสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการบำบัดทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจนและแบบไม่ใช้ออกซิเจน กระบวนการบำบัดทางชีวภาพแบบใช้ออกซิเจน เช่น ระบบตกตะกอนเร่งวิธีนี้สามารถกำจัดสีได้เพียงร้อยละ 8.36 ถึง 13.02 (ขนิษฐา และ พริยะ, 2546) และไม่สามารถใช้ได้กับสีย้อมอะโซ ส่วนกระบวนการชีวภาพไม่ใช้ออกซิเจน สามารถบำบัดสีย้อมได้ดี แต่เกิดสารประกอบจำพวกอะโรมาติกเอมีนซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง (Stylidi *et al.*, 2003)

ดังนั้นในวิทยานิพนธ์นี้จึงได้เสนอแนวทางเลือกใหม่สำหรับการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมสี โดยมีจุดประสงค์เพื่อบำบัดน้ำเสียโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สร้างขึ้น โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียดังกล่าวนี้สามารถย่อยสลายสีในน้ำเสียให้เป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสร้างและทดสอบเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว
2. เพื่อศึกษาการย่อยสลายสีย้อมโดยดำเนินการแบบต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง

ขอบเขตของงานวิจัย

- 1 การศึกษานี้ทำการสร้างและทดสอบเครื่องปฏิกรณ์การเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยแสง ขนาด 1 ลิตร
2. สภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาการย่อยสลายสีของน้ำเสียสังเคราะห์สีเหลือง สีน้ำเงิน และ สีแดงโดยศึกษาผลของพีเอช ความเข้มข้นของสี ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ และอุณหภูมิ

การตรวจเอกสาร

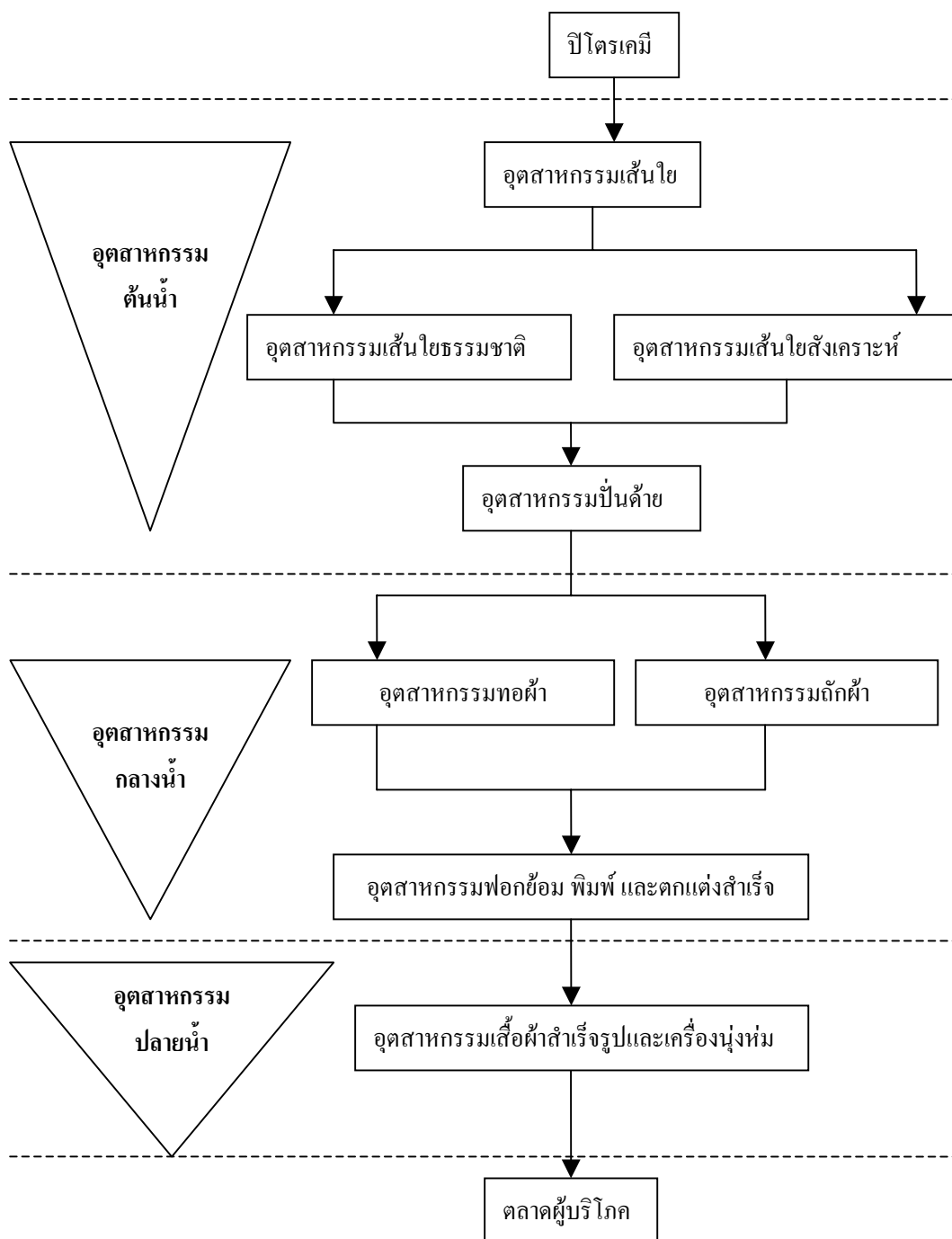
ความรู้ทั่วไปของอุตสาหกรรมสิ่งทอ

1. โครงสร้างของอุตสาหกรรมสิ่งทอ

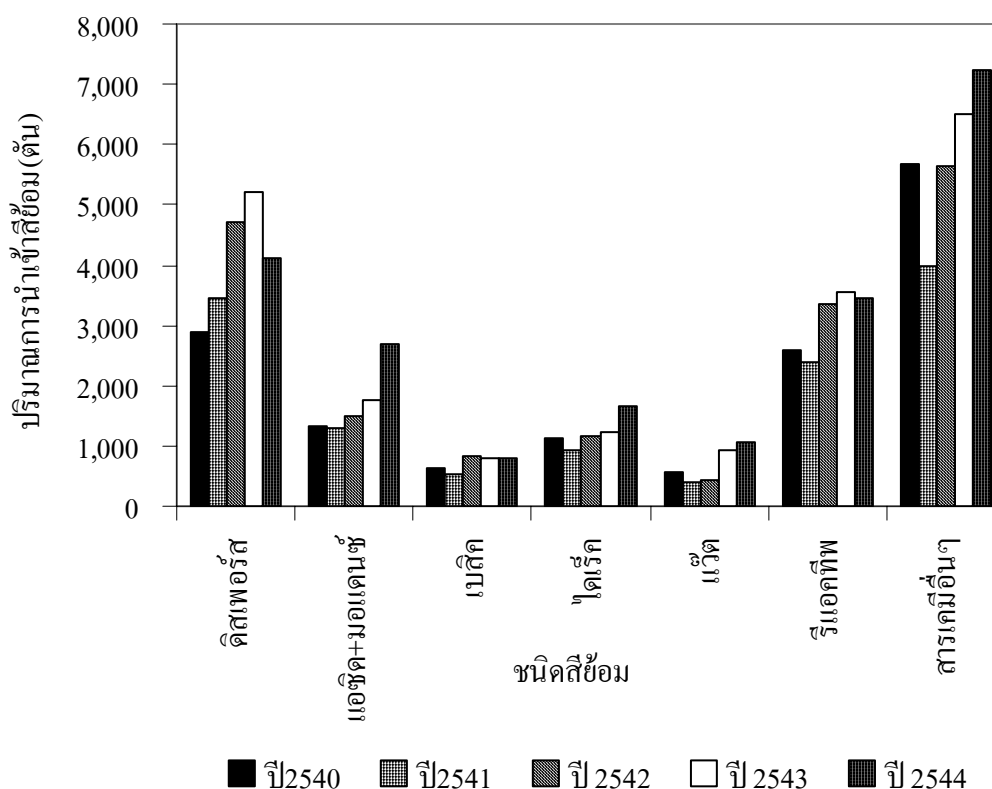
อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่ทำรายได้หลัก และมีความสำคัญกับระบบเศรษฐกิจของประเทศ เนื่องจากในแต่ละปีจะมีมูลค่าการส่งออกปีแสนล้านบาท เช่นในปี 2543 มูลค่าการส่งออกของสิ่งทอสูงถึง 2.7 แสนล้านบาท หรือคิดเป็นมูลค่าการส่งออกคิดร้อยละ 4.6 ของผลิตภัณฑ์มวลรวมภายในประเทศ (สำนักงานเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม, 2546) อุตสาหกรรมสิ่งทอของประเทศไทยมีลักษณะเป็นอุตสาหกรรมแบบครบวงจร คือมีตั้งแต่อุตสาหกรรมต้นน้ำถึงอุตสาหกรรมปลายน้ำ อุตสาหกรรมต้นน้ำ ได้แก่อุตสาหกรรมเส้นใย อุตสาหกรรมกลางน้ำ ได้แก่ อุตสาหกรรมปั่นด้าย อุตสาหกรรมทอผ้าและถักผ้า อุตสาหกรรมฟอกย้อม พิมพ์และตกแต่งสำเร็จ และอุตสาหกรรมสุดท้ายคือ อุตสาหกรรมปลายน้ำ ได้แก่อุตสาหกรรมเครื่องนุ่งห่ม ดังแสดงในภาพที่ 1

ความสำคัญของอุตสาหกรรมฟอกย้อมต่อสิ่งแวดล้อม

อุตสาหกรรมฟอกย้อม เป็นอุตสาหกรรมกลางน้ำของอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งสามารถเพิ่มมูลค่า 2 ถึง 3 เท่า ปัจจุบันการเจริญเติบโตเป็นอย่างมากจะเห็นได้ว่าในปี 2539 ถึงปี 2544 โรงงานฟอกย้อมมีถึง 414 โรงงาน (กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม, 2549) กระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมฟอกย้อม คือ การทำความสะอาด การลอกแป้ง การทำเมอร์ไชส์ การฟอกขาว และการย้อมสี ซึ่งในแต่ละขั้นตอนของการผลิตจะมีการใช้สารเคมี และสีย้อม ในปริมาณมากทำให้โอกาสที่สารเคมีหรือสีย้อมปนเปื้อนไปกับน้ำเสียได้ จากการเก็บรวบรวมข้อมูลการนำเข้าสีย้อมตั้งแต่ปี 2540 ถึงปี 2544 พบว่า ปริมาณนำเข้าสีย้อมแต่ละชนิดจะเพิ่มขึ้นทุกปี โดยเฉพาะสีรีแอคทีฟมีปริมาณนำเข้าสูงเป็นอันดับสอง รองจากสีดิสเพอร์ส ซึ่งเป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 1 โครงสร้างของอุตสาหกรรมสิ่งทอ
ที่มา: สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม (2546)



ภาพที่ 2 ปริมาณการนำเข้าสีย้อมประเภทระหว่างปี 2540 ถึง 2544

ที่มา: กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม (2549)

2. สีย้อม

สีย้อมสามารถแบ่งตามลักษณะการใช้งานได้เป็น 9 ชนิด (มณฑา, 2541) ดังนี้

2.1 สีย้อมแอซิด หรือ สีย้อมกรด (Acid Dyes) เป็นสีย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอน และอะคริลิก สีย้อมประเภทนี้โมเลกุลสีย้อมมีประจุลบ จะไปจับกับโมเลกุลเส้นใย ซึ่งเกิดการจับตัวเป็นพันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะไอออนิก การย้อมสีชนิดนี้จะต้องใช้สารช่วยติด (Mordant) ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Acid Blue 92

2.2 สีย้อมแอโซอิก (Azoic Dyes) นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสเท่านั้น ตัวสีไม่ละลายน้ำ ดังนั้น การที่สีจะเกาะติดบนเส้นใยต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลซึ่งต้องละลายน้ำก่อนแล้วจึงย้อมอีก

ครั้งด้วยเกลือไดอะโซเนียม (Diazonium Salt) ซึ่งเกลือนี้จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบฟีนอลซึ่งเกิดปฏิกิริยาคัปปลิง (Coupling) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบเอโซที่ให้สีบนเส้นใย ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Diazo32 + CI Coupling 4

2.3 สีเบสิก หรือสีแคทไอออน (Basic /Cationic Dyes) สีชนิดนี้ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอนและอะคริลิกได้ดี ขณะย้อมโมเลกุลของสีจะแตกตัวให้ประจุเป็นบวก ซึ่งจะไปจับกับโมเลกุลของเส้นใย สีย้อมชนิดนี้เป็นสีที่ติดทน แต่ไม่ทนต่อแสง ถ้าใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสต้องเติมสารช่วยติด สารช่วยติดได้แก่ กรดแทนทานิก เป็นต้น ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Basic Brown 1

2.4 สีไดเรกต์ หรือ สีย้อมโดยตรง (Direct Dyes) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ดี ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส สีย้อมสามารถติดเส้นใยโดยโมเลกุลของสีจะแทรกตัวในโมเลกุลเส้นใย และยึดด้วยพันธะไฮโดรเจน สีย้อมประเภทนี้ไม่ทนต่อการซัก ทำให้สีตกง่าย แต่ทนต่อแสง เหงื่อไคล แก๊สต่างๆ ได้ดี ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Direct Red 14

2.5 สีดิสเพอร์ส (Disperse Dyes) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ แต่จะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ในน้ำ เมื่อมีสารช่วยกระจายสามารถย้อมในน้ำโดยไม่ต้องใช้สารเคมีอื่นๆ ช่วยในการย้อม สีย้อมประเภทนี้ใช้สำหรับย้อมเส้นใยอะซิเตท เส้นใยโพลีเอสเตอร์ ไนลอน และ อะคริลิกได้ดี ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Disperse Blue 14

2.6 สีมอแดนต์ (Mordant) เป็นสีย้อมที่ต้องใช้สารช่วยติดเพื่อให้เกิดการติดสีบนเส้นใย สารช่วยติดที่ใช้คือ สารประกอบออกไซด์ของโลหะโครเมียม ดีบุก เหล็ก อะลูมิเนียม สีชนิดนี้ทนต่อการซักได้ดีมาก ใช้กับพิมพ์ผ้าขนสัตว์และใย ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Mordant Black 1

2.7 สีพิกเมนต์ (Pigment Dyes) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำและไม่ทำปฏิกิริยากับเส้นใย เมื่อใช้พิมพ์จำเป็นต้องใช้สารยึดสีกับเส้นใย (Binder) ซึ่งสารชนิดนี้ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างพิกเมนต์และเส้นใยติดกันดี ทำให้มีความคงทนต่อการซักดี แต่ไม่ทนต่อการซักและผิวสัมผัส ผ้ามักกระด้าง ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ได้แก่ สี CI Pigment Green 4

2.8 สีรีแอคทีฟ (Reactive Dyes) เป็นสีที่ใช้ย้อมใยเซลลูโลสได้ดี โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลส ด้วยพันธะโควาเลนต์ในสภาวะที่น้ำย้อมเป็นด่าง สีรีแอคทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูงระหว่าง 70 ถึง 75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอคทีฟให้สีที่สดใสทุกสี มีความคงทนในทุกสภาพ ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ ได้แก่ สี CI Reactive Blue 14

2.9 สีวัต (Vat Dyes) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ ในการใช้ต้องทำให้ละลายโดยใช้สารรีดิวซ์ และด่าง ก่อนจึงจะเกาะติดเส้นใย หลังจากนั้นทำการออกซิไดส์สีให้กลับเป็นสีเดิมที่ไม่ละลายน้ำจับอยู่ภายในเส้นใย สีวัตมีความคงทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ดี เหมาะกับเส้นใยเซลลูโลส ตัวอย่างสีย้อมประเภทนี้ ได้แก่ สี CI Vat Orange 5

3. ความเป็นพิษของสีย้อมในอุตสาหกรรมสิ่งทอ

สีย้อมสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 3 ทาง คือ ทางจมูก ด้วยการสูดดมสีที่ฟุ้งกระจายในอากาศ ทางผิวหนังโดยการสัมผัส และทางปากโดยปะปนไปกับอาหารที่รับประทานเข้าไป ซึ่งนิยมใช้ค่าแอลดี 50 เป็นค่าที่ใช้ตรวจวัดความเป็นพิษของสีย้อม (นันธิยา, 2539)

ค่าแอลดี 50 (Lethal dose 50, LD₅₀) คือปริมาณสารเคมีที่ทดสอบกับสัตว์ทดลองได้รับเพียงครั้งเดียว แล้วทำให้สัตว์ทดลองตายไป 50 เปอร์เซ็นต์ ของจำนวนสัตว์ทดลองเริ่มต้น ค่าแอลดี 50 เป็นค่าที่คำนวณได้จากผลการศึกษา ซึ่งจะใช้สัตว์ทดลองหลายกลุ่ม ปกติจะใช้หนูเป็นสัตว์ทดลอง และทำการทดลองโดยให้รับสารเคมีในปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วสังเกตอาการของสัตว์ ประมาณ 2 ถึง 3 วัน แต่ไม่เกิน 2 สัปดาห์ เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบความเป็นพิษของสารเคมีในสัตว์ต่างชนิดซึ่งมีน้ำหนักตัวแตกต่างกันได้ (กรมควบคุมมลพิษ, 2549) สารที่มีความเป็นพิษสูงจะมีค่าแอลดี 50 ต่ำมาก ค่าแอลดี 50 ของ สีย้อมที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าแอลดี 50 ของสีย้อมเมื่อเปรียบเทียบกับสารไซยาไนด์

สารตัวอย่าง	ค่าแอลดี 50
สีย้อม < 1 %	> 5000
สีย้อม 10 %	2000 - 5000
สีย้อม 82 %	> 250
ไซยาไนด์	15

ที่มา: ลัดดา (2545)

สารเคมีที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสีย้อม เช่น 2-แนฟทิลเอมีน (2-naphthylamine) และ เบนซิไดน์ (Benzidine) ซึ่งประเทศสหรัฐอเมริกาห้ามนำเข้าสารทั้งสองตัวนี้ เนื่องจากสารทั้ง 2 ตัว เป็นสารคาร์ซิโนเจน และ เป็นสารที่มีความเป็นพิษสูงกว่าสีย้อมที่ผลิตขึ้นจากสารชนิดนี้

4. กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากสี

การบำบัดน้ำเสียจากสี สามารถแบ่งได้เป็น 3 กระบวนการที่สำคัญ (เกรียงศักดิ์ และคณะ, 2544) คือ กระบวนการบำบัดทางกายภาพ หรือ กระบวนการบำบัดทางกายภาพเคมี กระบวนการบำบัดทางเคมี และ กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ ดังนี้

4.1 กระบวนการบำบัดทางกายภาพเคมี เป็นวิธีที่ประหยัดและใช้เป็นกระบวนการบำบัดขั้นต้นก่อนที่จะนำไปบำบัดขั้นถัดไป กระบวนการที่นิยมมีหลายวิธี เช่น

4.1.1 วิธี โคแอกกูเลชัน (Coagulation) ทำได้โดยการเติมสาร โคแอกกูแลนต์ (Coagulant) เช่น สารส้มลงไปในน้ำเสีย เพื่อทำให้คอลลอยด์หลายอนุภาคจับตัวกัน เกิดเป็นฟล็อก (Floc) จนมีน้ำหนักมากและตกเป็นตะกอนลงอย่างรวดเร็ว วิธีนี้ใช้ได้กับสีกลุ่มที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ และ สีดิสเพอร์ส แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ จำเป็นต้องกำจัดตะกอนที่แขวนลอยในของเหลวให้เปลี่ยนอยู่ในรูปของแข็ง ทำให้มีปริมาณสารพิษในตะกอนมีค่าสูงขึ้น อีกทั้งยังต้องนำตะกอนไปบำบัดอีกครั้งหนึ่ง (Prieto *et al.*, 2005) ทำให้เสียค่าใช้จ่ายในต้นทุนของการบำบัด วิธีนี้จึงไม่เหมาะสมกับสีที่ละลายน้ำ เช่น สีรีแอทีฟ สีแอซิด สีไคเร็ก เป็นต้น

4.1.2 วิธีการดูดซับ (Adsorption) เป็นวิธีที่ใช้ในการบำบัดสารอินทรีย์ที่ความเข้มข้นต่ำ ตัวดูดซับที่นิยมใช้คือ แอติเวเตคคาร์บอนหรือถ่านกัมมันต์ การใช้ถ่านกัมมันต์เพียงอย่างเดียวประสิทธิภาพในการดูดซับสีต่ำ ทำให้ต้องใช้ร่วมกับโพลีเมอร์เพื่อช่วยในการตกตะกอน วิธีบำบัดด้วยวิธีนี้ต้องคำนึงถึง พีเอช อุณหภูมิ ปริมาณที่ใช้ และระยะเวลาการสัมผัส เป็นต้น ซึ่งเหมาะกับสีที่ละลายน้ำได้น้อย เช่น สีย้อมเม้นต์ สีย้อมเพอร์ส (วูธนันท์, 2544) อีกทั้งวิธีนี้เมื่อสีถูกดูดซับของถ่านกัมมันต์จะไม่ทำให้โมเลกุลของสีหลุดออกได้ง่าย (ธารกมล, 2543)

4.2 กระบวนการบำบัดทางเคมี สีหลายชนิดสามารถบำบัดด้วยวิธีการบำบัดทางเคมีอย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการนี้ มีอยู่ด้วยกันหลายวิธีเช่น

4.2.1 การใช้คลอรีน วิธีนี้สามารถกำจัดสีได้ดีในน้ำเสียที่พีเอชเป็น 3.5 ซึ่งใช้ได้ผลดีกับ สีรีแอคทีฟ และแอซิด แต่สีย้อมเพอร์และไคเร็กซ์ไม่สามารถใช้ในการย่อยสลายได้ (Joshi and Purwar, 2004) นอกจากนี้วิธีนี้ยังทำให้เกิดคลอรีนตกค้างในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้ว

4.2.2 การใช้โอโซน วิธีนี้จะใช้ความสามารถของโอโซนในการย่อยสลายสี ซึ่งวิธีนี้สามารถกำจัดสีได้ดีที่พีเอชมากกว่า 8 และใช้ได้กับสีหลายชนิด เช่น สีรีแอคทีฟ สีแอโซอิก สีเบซิก แต่ในสีย้อมเพอร์สประสิทธิภาพการกำจัดไม่ดี แต่วิธีนี้มีข้อเสียเช่นเดียวกับวิธีการใช้คลอรีน กล่าวคือ โอโซนตกค้างอยู่ในน้ำเสีย (กาญจนา, 2539)

4.2.3 วิธีออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Process) ได้แก่ กระบวนการเฟนตัน และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาคัลเวส

ก. กระบวนการเฟนตัน (Fenton 'S reagent) เป็นกระบวนการที่สามารถกำจัดสารพิษหรือสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถใช้กระบวนการบำบัดทางชีวภาพกำจัดได้หลายชนิด สารเคมีที่ใช้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสซัลเฟต ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) หรือ เหล็ก (II) ซึ่งเหล็ก(II) จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นกรด (พีเอชอยู่ในช่วง 3 - 5) เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วจะเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล สามารถกำจัดสีในน้ำเสียได้ (Kusvuran *et al.*, 2004; US peroxide, 2006) ดังสมการที่ (1) ถึง (3) สีที่ใช้กำจัดมีหลายชนิด เช่น สีรีแอคทีฟ สีแวนดี และสีย้อมเพอร์ เป็นต้น วิธีนี้สามารถใช้กับมลพิษหรือของเสียทั้งที่เข้มข้นต่ำและที่เข้มข้นสูงได้ (Joshi and Purwar, 2004) แต่วิธี

นี้มีข้อเสียคือ มีสลดจ์เกิดขึ้นในระหว่างการบำบัด นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องนำสลดจ์ไปกำจัดสารปนเปื้อนก่อนนำไปทิ้ง



ข. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Herrmann, 1999)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis) ได้ถูกศึกษาและค้นคว้ามาตั้งแต่ ค.ศ. 1972 โดยการฉายแสงยูวีบนขั้วไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นขั้วแอโนดทำให้ น้ำแตกตัวเป็นก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่ขั้วแคโทดนั้นซึ่งเป็นขั้วแคโทด น้ำแตกตัวเป็นออกซิเจน (Kaneko and Okura, 2002; Saito, 1998; Fujishima et al., 2000)

4.3 กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา โดยทั่วไปมี 2 วิธี คือ แบบที่ใช้ออกซิเจนและแบบที่ไม่ใช้ออกซิเจน

4.3.1 กระบวนการบำบัดแบบใช้ออกซิเจน เช่น วิธีตะกอนเร่ง (Activated sludge) เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียของอุตสาหกรรมสิ่งทอ (Joshi and Purwar, 2004) วิธีนี้สามารถบำบัดได้ถึง 60 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ วิธีนี้เหมาะสมกับการกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ง่าย เช่น คาร์โบไฮเดรต ไขมัน และสารอินทรีย์อื่นๆ แต่ ไม่สามารถกำจัดสีย้อมได้ หรือกำจัดได้แต่ทำได้ช้า (Suarez-Parra et al., 2003) และสลดจ์ที่เกิดขึ้นมีความเป็นพิษ

4.3.2 กระบวนการบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจน ได้แก่ ระบบยูเอเอสบี (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASBR) เป็นระบบที่ใช้จุลินทรีย์ที่ไม่ใช้ออกซิเจน เมื่อทำการย่อยสารอินทรีย์ ทำให้มีสลดจ์เกิดขึ้น (Somasiri et al., 2006) วิธีนี้จะทำให้สีที่มีหมู่อะโซเป็นองค์ประกอบ เกิดการแตกตัวตรงหมู่ไนโตรและเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบเอมีน ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งที่มีความเป็นพิษมากกว่าสีย้อม (Muruganandham และ Swaminathan, 2004) เช่น การย่อยสลายสีแอซิดเยลโล่ 36 โดยใช้กระบวนการบำบัดทางชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน ทำให้เกิดกรด 3- อะมิโนเบนซีน-ซัลโฟนิค (3- aminobenzene-sulfonic acid) เป็นสารที่มีความเป็นพิษมากกว่าโมเลกุลของสี

5. หลักการกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง มีหลักการทำงานอยู่ 2 ขั้นตอนคือ ในขั้นแรกสีย้อมหรือสารอินทรีย์จะถูกดูดซับบนสารกึ่งตัวนำ ในขั้นที่สอง เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกฉายแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมถึง จะทำให้เกิดการทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ได้โดยมีรายละเอียดในแต่ละกระบวนการดังนี้

1) กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับ เป็นการทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดซับที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ในการดูดซับที่ผิวเป็นการดูดซับได้ทั้งทางเคมีและทางกายภาพ สารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง มักจะอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ หรือซัลไฟด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เฟอรัสออกไซด์ (Fe_2O_3) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เป็นต้น

แบบจำลองที่ใช้ในอธิบายกลไกการดูดซับ (Ozacar and Sengil, 2003) ในที่นี้จะกล่าวเพียงแบบจำลอง 2 แบบคือ

1.1) แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

แบบจำลองของแลงเมียร์มีสมมุติฐานของการดูดซับแบบแลงเมียร์ คือ โมเลกุลจะถูกดูดซับบนตัวดูดซับที่มีบริเวณที่แน่นอนบนพื้นผิวของสารดูดซับแบบโมเลกุลเดี่ยว และค่าพลังงานในการดูดซับมีค่าเท่ากันหมด สมการของแบบจำลองการดูดซับดังแสดงในสมการที่ (4)

$$q_e = \frac{K_a Q C_e}{1 + K_a C_e} \quad (4)$$

โดยที่

q คือ ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมของสีต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)

Q คือ ปริมาณการดูดซับสีย้อม (มิลลิกรัมของสีต่อกรัมตัวดูดซับ)

K_a คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)

C_e คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมของสีต่อลิตร)

สามารถเขียนสมการที่ (4) เป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ (5)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_d Q C_e} \quad (5)$$

เมื่อนำสมการที่ (5) มาเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{C_e}$ กับ $\frac{1}{q_e}$ จะได้จุดตัดแกน y คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุด (Q) และความชันคือ ค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์ (K_d)

1.2) แบบจำลองการดูดซับของฟรุนดริช (Freundlich adsorption isotherm)

แบบจำลองการดูดซับของฟรุนดริช มีสมมุติฐานที่ว่า การดูดซับ สารสามารถดูดซับได้หลายชั้น โดยพลังงานแต่ละชั้นไม่เท่ากัน และใช้สำหรับการดูดซับในของเหลวเท่านั้น เมื่อการดูดซับซึ่งแบบจำลองของฟรุนดริชสามารถเขียนได้ตามสมการที่ (6)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

โดยที่

K_F คือ ปริมาณการดูดซับสีย้อมสูงสุดของฟรุนดริช (มิลลิกรัมของสีย้อมต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)

n คือ จำนวนชั้นของการดูดซับ

สามารถเขียนสมการที่ (6) ให้เป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ (7)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

เมื่อนำสมการที่ (7) เขียนกราฟระหว่าง $\log C_e$ กับ $\log q_e$ จะได้เส้นตรง ซึ่งมีความชันเท่ากับ $1/n$ และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\log K_F$ จากสมการที่ (7) ถ้าค่า $n < 1$ แสดงถึงการดูดซับเกิดได้ไม่ดี (Unfavourable Adsorption) ถ้า n เท่ากับ 1 แสดงถึงการดูดซับที่เป็นสมการเส้นตรง และถ้า $n > 1$ แสดงการดูดซับเกิดได้ดี (Favourable Adsorption)

2) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกฉายแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงานแถบช่องว่าง จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) กระโดดขึ้นไปสู่แถบนำไฟฟ้า (Conductive Band) ทำให้เกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ขึ้น ใช้สัญลักษณ์แทน h^+_{VB} และเกิดอิเล็กตรอนที่แถบนำไฟฟ้า ใช้สัญลักษณ์แทน e^-_{CB}

สารกึ่งตัวนำสามารถใช้งานได้หรือไม่ ขึ้นกับพลังงานของแสงที่ฉายไปบนสารกึ่งตัวนำ ซึ่งต้องมีค่าพลังงานมากกว่าค่าพลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (8) โดยสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ เป็นต้น

$$\lambda = \frac{1240}{BGE} \quad (8)$$

โดยที่

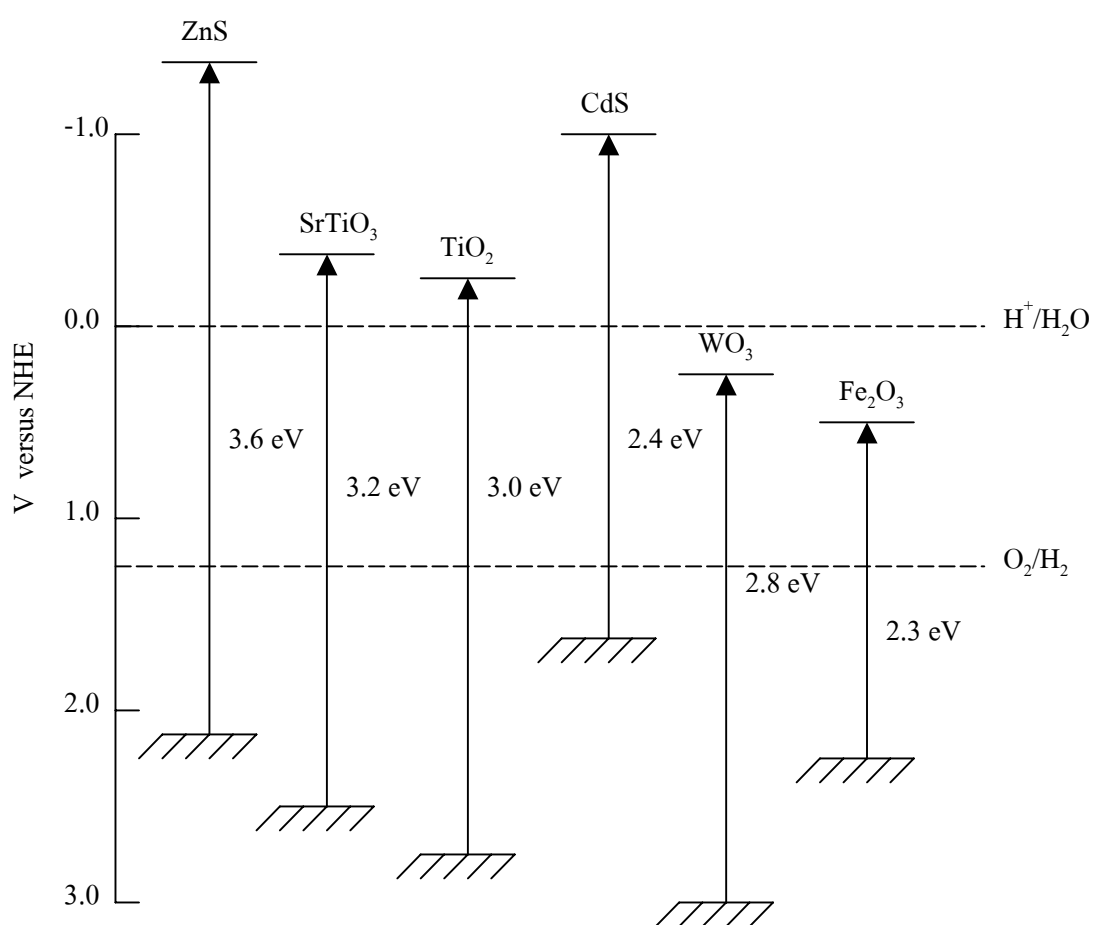
BEG คือ แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (อิเล็กตรอนโวลท์)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

ภาพที่ 3 แสดงแถบช่องว่างของพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่อเทียบกับขั้วมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ มีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.0 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือเทียบเท่ากับความยาวคลื่นที่ 410 นาโนเมตร ดังนั้นต้องใช้แสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ 410 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่า แถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า ศักย์ไฟฟ้าของ H^+/H_2O ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถให้อิเล็กตรอนจากแถบนำไฟฟ้า ทำปฏิกิริยากับโปรตอน เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ ในขณะที่แถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ต่ำกว่า ศักย์ไฟฟ้าของ O_2/H_2O ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โฮล (h^+_{VB}) สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดไปเป็นแก๊สออกซิเจนได้ ดังนั้นการเลือกใช้ชนิดของสารกึ่งตัวนำไปใช้จำเป็นต้องพิจารณาศักย์ไฟฟ้าของแถบวาเลนซ์ และแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเทียบกับศักย์ของปฏิกิริยาเคมีของสารที่ทำปฏิกิริยา

ไทเทเนียมไดออกไซด์ จัดเป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ในการกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเนื่องจาก เป็นสารที่มีความเสถียร ราคาถูก หาซื้อได้ง่าย และยังพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด (พี 25) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบในธรรมชาติ มีอยู่ 3 เฟส

คือ อนาเทส (Anatase) เฟสรูไทต์ (Rutile) และ เฟสbrookite (Brookite) ซึ่งเฟสอนาเทสมีความว่องไวกว่าเฟสรูไทต์ และเฟสbrookite นอกจากนี้ยังมีสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น เช่น ซิงค์ออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ เป็นสารที่สามารถใช้แสงในช่วงที่ตามองเห็น แต่ ซิงค์ซัลไฟด์ และ แคดเมียมซัลไฟด์ ไม่เสถียรต่อสภาวะออกซิเดชัน ซึ่งทำให้ซิงค์ซัลไฟด์ และ แคดเมียมซัลไฟด์ เปลี่ยนไปเป็น แคดเมียมออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้ยังเกิด แคดเมียมไอออน (Cd^{2+}) และซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้

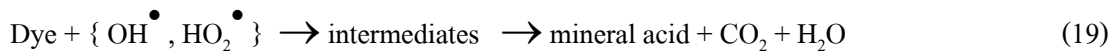


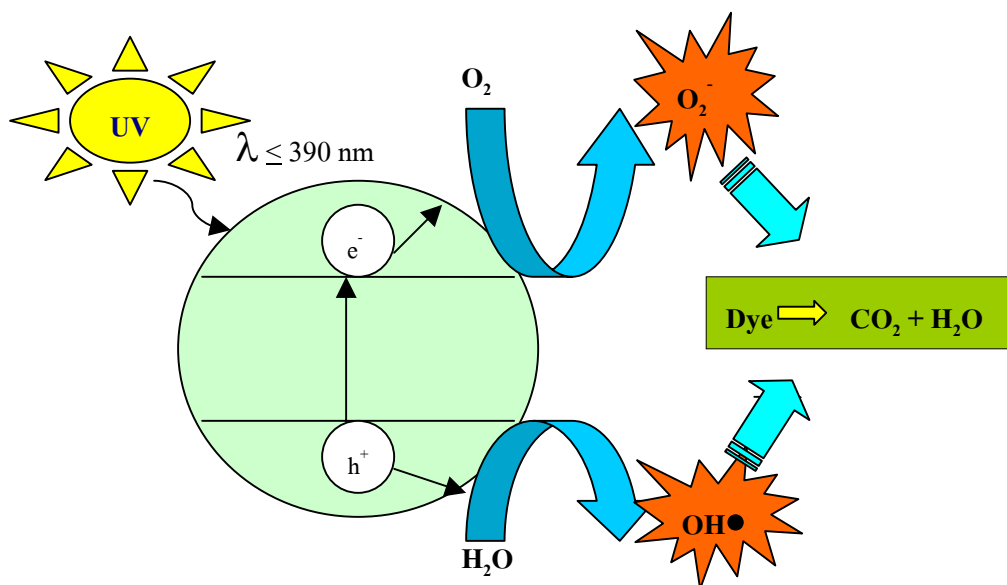
ภาพที่ 3 แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ที่มา: Serpone and Pelizzetti (1989)

ในภาพที่ 4 แสดงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสามารถเขียนกลไกอธิบายการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดังนี้ เมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ โดยในขั้นแรกไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อ

ถูกฉายแสงที่ความยาวคลื่นซึ่งมีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจากชั้นแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า และทำให้แถบวาเลนซ์เกิดเป็นโฮลขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (9) โฮลสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดไปเป็นโปรตอน (H^+) และไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\bullet$) ดังสมการที่ (10) และ โฮลสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ในขณะที่ e^-_{CB} ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ดังสมการที่ (12) ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลสามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับสารต่างๆ เกิดเป็นน้ำ และสารประกอบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ (13) ถึง (16) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์





ภาพที่ 4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

ที่มา: AIST (2006) ; Oppenlander (2003)

6. กฎอัตราการย่อยสลาย

ในการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงสามารถอธิบายกฎอัตราโดยใช้สมการแลงเมียร์-ฮินเชอร์วูด (Konstantinou and Albanis, 2004) ซึ่งเป็นกลไกการดูดซับสารบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้องกับสมการแลงเมียร์-ฮินเชอร์วูด สามารถเขียนได้ตามสมการที่ (20)

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{kKC_A}{1 + KC_A} \quad (20)$$

โดยที่

$-r_A$ คือ อัตราการย่อยสลายสาร A (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)

k คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)

K คือ ค่าคงที่ของการดูดซับสาร A (ลิตร ต่อ มิลลิกรัมต่อ นาที)

C_A คือ ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

จากสมการที่ (20) เราสามารถตัดเทอม KC_A ที่ได้ในกรณีที่สาร A มีความเข้มข้นต่ำได้เป็นสมการที่ (21)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kKC_A = k_{app}C_A \quad (21)$$

อินทิเกรตสมการที่ (21) ได้เป็นสมการที่ (22) เมื่อเวลาเริ่มต้น ($t = 0$) ความเข้มข้นของสาร A มีค่าเท่ากับ C_{A0} และ เมื่อเวลา t ความเข้มข้นของสารมีค่าเท่ากับ C_A ซึ่งจะได้เป็นสมการที่ (22) โดย k_{app} คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (นาที่⁻¹)

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_{app}t \quad (22)$$

หรือสามารถเขียนสมการที่ (22) ในรูปเอกโปเนนเชียลได้เป็นสมการที่ (23)

$$C_A = C_{A0}e^{-k_{app}t} \quad (23)$$

ค่าคงที่ต่างๆ ในสมการที่ (20) เราสามารถจัดรูปสมการที่ (20) ให้เป็นสมการเส้นตรงดังสมการที่ (24) โดย $(-r_A)$ จำเป็นต้องหาจากอัตราการย่อยสลายสาร A ที่เวลาเริ่มต้น ซึ่งค่า k คือ ส่วนกลับจุดตัดแกน y และความชันมีค่าเท่ากับ $1/kK$ โดยเขียนกราฟระหว่าง $-1/r_{A, initial}$ กับ $1/C_{A0}$

$$\frac{1}{-r_{A, initial}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{1}{C_{A0}} \quad (24)$$

โดยที่

$-r_{A, initial}$ คือ อัตราการย่อยสลายสาร A ที่เวลาเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)

C_{A0} คือ ความเข้มข้นสาร A ที่เวลาเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ในกรณีที่ทำการหาอัตราการย่อยสลายสาร A ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล อัตราการย่อยสลายจะเป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์ฮินเชอร์วูด (Bouzaza *et al.*, 2006) ซึ่งมีกลไกหลัก คือ

ในขั้นแรกเกิดการดูดซับโมเลกุลของสีก๊าซที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และในขั้นที่สองเกิดการย่อยสลายสีที่ถูกดูดซับ สมการการออกแบบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลสามารถแสดงดังสมการที่ (25)

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (25)$$

เมื่อ X_A คือ คอนเวอร์ชันของสาร A สามารถแทนด้วยสมการที่ (26)

V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (ลิตร)

F_{A0} คือ อัตราการไหลของสาร A ที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (โมลต่อนาที)

C_{A0} คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_A คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (26)$$

เปลี่ยนสมการที่ (25) ให้อยู่ในรูปของ C_A ในรูปสมการที่ (27)

$$\frac{V}{F_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (27)$$

แทนสมการที่ (20) ลงไปสมการที่ (27) จะได้สมการที่ (28)

$$\frac{V}{F_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{(1 + KC_A)dC_A}{kKC_A} \quad (28)$$

$$\frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = -\left[\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kK} + \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k} \right] \quad (29)$$

อินทิเกรตสมการที่ (29) จะได้สมการที่ (30)

$$\frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = - \left[\frac{1}{kK} \ln C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} + \frac{C_A}{k} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} \right] \quad (30)$$

$$F_{A0} = C_{A0} v \quad (31)$$

แทนสมการที่ (31) ลงใน สมการที่ (30)

$$\frac{VC_{A0}}{C_{A0} v} = - \left[\frac{1}{kK} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} + \left(\frac{C_A - C_{A0}}{k} \right) \right] \quad (32)$$

$$\frac{V}{v} = - \left[\frac{1}{kK} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} + \left(\frac{C_A - C_{A0}}{k} \right) \right] \quad (33)$$

เอา $\frac{kK}{(C_A - C_{A0})}$ คูณสมการที่ (33) จะได้สมการที่ (34)

$$\frac{VkK}{v(C_A - C_{A0})} = - \frac{\ln \frac{C_A}{C_{A0}}}{(C_A - C_{A0})} - K \quad (34)$$

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (35)$$

เมื่อ τ คือ เวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (นาท)

v คือ อัตราการไหลของสาร A (ลิตรต่อนาที)

จัดรูปสมการที่ (34) และแทนสมการที่ (35) จะได้เป็นสมการที่ (36)

$$\frac{\ln \frac{C_{A0}}{C_A}}{(C_{A0} - C_A)} = \frac{\tau kK}{(C_{A0} - C_A)} - K \quad (36)$$

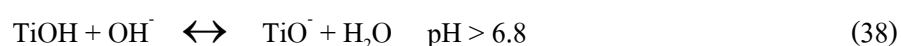
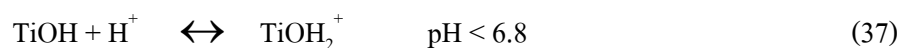
จากสมการ (36) สามารถหาค่าคงที่ต่างๆ ได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง $\frac{\ln(C_{A0}/C_A)}{(C_{A0} - C_A)}$ กับ $\frac{1}{(C_{A0} - C_A)}$ โดยใช้ข้อมูลความเข้มข้นของสีย้อมจาก ค่าความชันและจุดตัดของกราฟมีค่าเท่ากับ $kK\tau$ และ $-K$ ตามลำดับ สามารถอธิบายผลการทดลองการย่อยสลายสีแบบต่อเนื่องได้ดี นอกจากนี้จะได้ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าคงที่การดูดซับของ แลงเมียร์อินเซอร์วูดสามารถนำไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์

7. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการย่อยสลาย

ในกระบวนการย่อยสลายสารด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปตามสมการแลงเมียร์อินเซอร์วูด ซึ่งจำเป็นต้องมีกระบวนการดูดซับและกระบวนการเร่งด้วยแสง ยังมีปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลาย (Gogate and Pandit, 2004) ดังนี้

1. พีเอช

ค่าพีเอช ของสารละลายมีผลต่อความสามารถในการดูดซับสารบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าพีเอช มีผลต่อการแตกตัวของสาร และมีผลต่อประจุบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารกึ่งตัวนำ ทำให้เมื่อสารละลายมีค่าพีเอช ต่ำกว่าจุดประจุศูนย์ (Point of Zero charge) จะทำให้ประจุที่ผิวตัวเร่งมีประจุเป็นบวก และที่พีเอช มากกว่าจุดประจุศูนย์จะทำให้ผิวตัวเร่งมีประจุเป็นลบ และที่พีเอชมีค่าเท่ากับจุดประจุศูนย์ จะทำให้ผิวตัวเร่งมีประจุเป็นศูนย์ตามสมการที่ (37) และ (38) ตามลำดับ สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์มีจุดประจุศูนย์เท่ากับ 6.8 (Toor *et al.*, 2006; Sauer *et al.*, 2002) ทั้งนี้เนื่องจากที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่



2. ความเข้มข้นของสารอินทรีย์

จากสมการที่ (20) จะเห็นได้ว่าในช่วงต้นเมื่อความเข้มข้นของสารมีค่าเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการย่อยสลายมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเพิ่มขึ้นอีก จะไม่ทำให้อัตราการย่อย

สลายสีเพิ่มขึ้น นอกจากนี้กรณีที่สารที่มีความเข้มข้นสูงจะทำให้ความเข้มข้นแสงที่ตกกระทบตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์

3. ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับค่าแถบช่องว่างพลังงานดังที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีราคาถูก ทนต่อสารเคมี มีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

4. ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปเราทราบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น แต่สำหรับปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงพบว่า การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงแรกเมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยาถึงจุดหนึ่ง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ทั้งนี้ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงจะเกิดเมื่อแสงสามารถตกกระทบบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ความสามารถในการส่องผ่านแสงมีค่าลดลงทำให้ประสิทธิภาพมีค่าลดลง ส่วนใหญ่จะเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 5 กรัมต่อลิตร

5. ผลของเกลือสารอนินทรีย์

โดยปกติในการปรับพีเอช ของสารละลายจะทำให้มีปริมาณเกลืออนินทรีย์เพิ่มขึ้น โดยเกลืออนินทรีย์จะไปรบกวนการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง ซึ่งได้แก่ คลอไรด์ (Cl⁻) ไนไตรต์ (NO₂⁻) และไนเตรต (NO₃⁻) เป็นต้น ซึ่งเกลือพวกนี้สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าได้ ทำให้มีผลต่อการย่อยสลายสี (Muruganandham and Swaminathan, 2004)

6. อุณหภูมิ

ปกติการเพิ่มของอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ตามสมการของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ (39) แต่การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้ความสามารถในการดูดซับสารมีค่าลดลง ดังนั้นปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง จึงนิยมทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (39)$$

โดยที่

k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

A คือ แฟกเตอร์แห่งความถี่ (นาที่⁻¹)

E_a คือ พลังงานกระตุ้น (จูลต่อโมล)

R คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 8.314 จูลต่อเคลวินต่อโมล

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จัดรูปสมการที่ (39) ให้เป็นสมการเส้นตรงโดยใส่ $\ln$ ทั้งสองข้างจะได้ดังสมการที่ (40) ซึ่งสมการที่(40) จะนำไปใช้ในการหาค่าพลังงานกระตุ้น

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (40)$$

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tanaka *et al.* (2000) ศึกษาการย่อยสลายสีแอโซ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสอานาทาที่สังเคราะห์ขึ้น และย่อยสลายในสถานะไพเร็กซ์ และใช้แสงที่จากหลอดไฟปรอท ชนิดความดันสูง ขนาด 500 วัตต์ สีย้อมที่ใช้ในการทดสอบ คือ สี Orange G สี Acid Orange 7 สี New Coccine Acid Black 1 สี Tatraine Acid Yellow 17 และ สี Congo Red จากการทดลองพบว่าที่พีเอชต่ำการย่อยสลายสีของ Acid Orange 7 ย่อยได้ดี และการลดค่าพีเอชจาก 6.1 เป็น พีเอช 2 ทำให้อัตราการย่อยสลายสีเพิ่มขึ้นถึง 21 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเปรียบเทียบการย่อยสลายสีชนิดที่

เป็นโมโนอะโซ (Monoazo) กับ ไดอะโซ (Diaz) พบว่า สีมโนอะโซย่อยได้ดีกว่าสีไดอะโซ ซึ่งการกำจัดสีโมโนอะโซและไดอะโซ ใช้เวลาตั้งแต่ 60 นาที ถึง 240 นาที

Couto *et al.* (2002) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเพื่อศึกษาย่อยสลายสี คือ สีคริสตอลไวโอเลต (Crystal Violet) และ สีอะแซวบี (Azure B) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น ชิงค์ออกไซด์ซึ่งถูกตรึงบนอัลจินต์ที่มีความเข้มข้น 3 เปอร์เซ็นต์มวลต่อปริมาตรและทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดขนาด 2.5 ลิตร ความสูง 125 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเป็น 45 มิลลิเมตร และใช้หลอดปรอทความดันปานกลาง ขนาด 125 วัตต์จำนวน 4 หลอด เป็นแหล่งกำเนิดแสง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 1 กรัมต่อลิตร และมีการควบคุมอุณหภูมิเป็น 25 องศาเซลเซียส จากการทดลองแบบไม่ต่อเนื่องพบว่าสีคริสตอลไวโอเลตที่มีความเข้มข้น 3.6 มิลลิกรัมต่อลิตร ถูกย่อยไป 71.5 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 60 นาที แต่สีอะแซวบีที่มีความเข้มข้น 4 มิลลิกรัมต่อลิตร ถูกย่อยไปเพียง 61 เปอร์เซ็นต์ ในระยะเวลา 90 นาที และเมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาของสีคริสตอลและอะแซวบี พบว่า มีค่าเท่ากับ 0.0475 และ 0.157 นาที⁻¹ ตามลำดับ สำหรับการทดลองแบบต่อเนื่องทดสอบด้วยสีคริสตอลไวโอเลต และอะแซวบี พบว่า เปอร์เซ็นต์ในการย่อยสลายสีจะเข้าสู่สภาวะคงตัวจะใช้เวลา 1.4 ชั่วโมงเป็นต้นไป แต่สีอะแซวบีจะใช้เวลา 3.5 ชั่วโมง

Nam *et al.* (2002) ได้ศึกษาการย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์ ในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์ 3 เฟส ขนาด 2.5 ลิตร โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้หลอดไฟปรอทความดันต่ำ กำลังไฟ 15 วัตต์ เป็นแหล่งกำเนิดแสง เพื่อทดสอบปัจจัยต่างๆคือ ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของพีเอช ผลของอัตราการไหลของอากาศ ผลของความเข้มข้นสี และผลของอัตราการไหลออกซิเจน ต่อการย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์ จากงานวิจัย พบว่าสภาวะ การย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์ที่ดีที่สุดคือ พีเอช 3.1 อัตราการพ่นอากาศเป็น 1.5 ลิตรต่อนาที ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นเริ่มต้นสีเมทิลออเรนจ์ 20 พีพีเอ็ม และอัตราการไหลออกซิเจน 1.5 ลิตรต่อนาที ให้อัตราการย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์เกิดดีที่สุด

Sauer *et al.* (2002) ได้ทดสอบการย่อยสลายสีซาฟิรา (Safira HEXL) ซึ่งเป็นสีกลุ่มรีแอคทีฟ โดยใช้หลอดไฟปรอท ชนิดความดันปานกลางเป็นแหล่งกำเนิดแสง และใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการผลการทดลอง พบว่า การดูดซับสีบนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ และที่พีเอช 5 ให้ปริมาณการดูดซับสีสูงที่

สุด ส่วนสภาวะการย่อยสลายสีที่ดีที่สุดคือ พีเอช 5 และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1.0 กรัมต่อลิตร

Sakthivel *et al.* (2003) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีแอซิดบราว 14 (Acid Brown 14) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชนิด คือ ซิงค์ออกไซด์ ขนาดอนุภาค 0.1 ถึง 4 ไมโครเมตร ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) ขนาด 30 นาโนเมตร และพื้นที่ผิว 55 ตารางเมตรต่อกรัม ไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) พื้นที่ผิว 10 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ได้แก่ แคลเมียมซัลไฟด์ เหล็กออกไซด์ และทินออกไซด์ ขนาดอนุภาคประมาณ 1 ไมโครเมตร และมีพื้นที่ผิว 8.9 ตารางเมตรต่อกรัม โดยใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสง จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ย่อยสลายสีได้ดีที่สุดคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) และ ซิงค์ออกไซด์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดนี้ไปทดสอบ การย่อยสลายสีแอซิดบราว 14 พบว่า พีเอชที่เหมาะสมในการย่อยสลายสี คือ พีเอช 3 และ พีเอช 10 สำหรับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) และ ซิงค์ออกไซด์ ตามลำดับ สภาวะเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) ความเข้มข้นสีและความเข้มแสงเป็น 2.5 กรัมต่อลิตร 2×10^{-4} โมลต่อลิตร และ 1.32×10^5 ถึง 1.37×10^5 ลักซ์ตามลำดับ แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซิงค์ออกไซด์ ย่อยสลายสีได้เร็วกว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถลดความเข้มข้นสีได้ 100 เปอร์เซ็นต์ภายใน 120 นาที และ 300 นาทีตามลำดับ และส่วนระยะเวลาที่ย่อยสลายจนโมเลกุลสีสลายตัวได้สมบูรณ์คือ สำหรับซิงค์ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) จะใช้เวลาย่อยสลาย 360 และ 420 นาที ตามลำดับ

Akyol *et al.* (2004) ทำการศึกษาการย่อยสลายสีรีมาโซลเรด อาร์อาร์ (Remazol Red RR) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเป็นหอแก้วสูง 25 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 เซนติเมตร ล้อมรอบด้วยหลอดยูวี 6 หลอด มีการพ่นอากาศโดยปั๊มอากาศ ในอัตรา 150 มิลลิลิตรต่อ นาที เพื่อให้สารละลายอิมัลชันด้วยออกซิเจน และกวน ที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิภายนอกให้เป็น 25 ± 2 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามี 4 ชนิด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) ซิงค์ออกไซด์ พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า 5 ตารางเมตรต่อกรัม และ ทินออกไซด์ (SnO_2) จาก 2 บริษัท คือ บริษัท Merck และ Riedel- de Haen จากผลการทดลอง พบว่า ปัจจัยที่ดีที่สุดสำหรับย่อยสลายสี คือ ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 3.5 กรัมต่อลิตร ที่พีเอช 5 ความเข้มข้นของสีที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มแสงใช้ความเข้มแสงที่ 36 วัตต์

Muruganandham and Swaminathan (2004) ศึกษาการย่อยสลายสีรีแอคทีฟออเรนจ์ 4 (Reactive Orange 4) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับ (Sakthivel *et al.*, 2003) จากการทดลองพบว่า การดูดซับสีเกิดได้ดีที่พีเอช 5 ส่วนการย่อยสลายสีรีแอคทีฟออเรนจ์ 4 พบว่า เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 9 อัตราการย่อยสลายสีเพิ่มขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นสีจาก 1×10^{-4} เป็น 11×10^{-4} โมลต่อลิตร ความสามารถในการย่อยสลายลดลง โดยค่าคงที่ของปฏิกิริยาลดจาก 0.232 เป็น 0.008 นาที⁻¹ การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 4 กรัมต่อลิตร เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเพิ่มขึ้นโดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับ 4 กรัมต่อลิตร ส่วนการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทดสอบในช่วง 5 ถึง 20 มิลลิโมล พบว่า ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม คือ 15 มิลลิโมล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ย่อยสลายสีได้ดีที่สุดคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25)

Toor *et al.* (2006) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในการย่อยสีซีย้อมไคเร็กเซลโล่ 12 โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (พี 25) พื้นที่ผิว 50 ± 15 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดอนุภาค 30 นาโนเมตร และ ใช้หลอดยูวีขนาด 40 วัตต์ จำนวน 8 หลอด เป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งทำการทดลองในถังปฏิกรณ์บ่อตื้นขนาดกว้าง x ยาว x สูง คือ 4 นิ้ว 2.5 นิ้ว และ 2.5 นิ้ว จากการทดลอง พบว่าที่พีเอช 4.5 ให้ค่าการดูดซับสีได้ดีที่สุด และ สอดคล้องการดูดซับแบบแลงเมียร์ ส่วนสภาวะการย่อยสลายที่ดีที่สุด คือ พีเอช 4.5 ความเข้มข้นสีซีย้อม 100 พีพีเอ็ม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิเดนต์ ซึ่งใช้ที่ความเข้มข้น 2.5 กรัมต่อลิตร และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2.0 กรัมต่อลิตร