

การกำจัดสีย้อมกกด้วยกระบวนการเพนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก

Reed dye removal using the Fenton oxidation process coupled with an ultrasonic-assisted method

รวินิภา ศรีมูล^{1*} และ สมยศ สันติมาลัย²

Rawinipa Srimoon^{1*} and Somyod Santimalai²

Received: 29 March 2024 ; Revised: 7 May 2024 ; Accepted: 31 May 2024

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกำจัดสีย้อมกกในน้ำด้วยกระบวนการเพนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก ผลการทดลองพบว่า ร้อยละของการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 และ Fe^{2+} อนุกรมไฮดรอกซิล (OH^\bullet) จะไปจับกับ H_2O_2 และ Fe^{2+} ที่มีอยู่ ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมแต่ปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} ยังคงที่ ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง เพราะอนุกรม OH^\bullet ไม่เพียงพอที่จะสลายโมเลกุลของสีย้อมได้ ร้อยละของการบำบัดสีย้อมสูงสุดเท่ากับ 86.69 ± 1.41 เมื่อใช้เวลาบำบัดนาน 30 นาที ความเข้มข้นของ H_2O_2 และ Fe^{2+} เท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อลิตร และ 1.0 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมกกที่ 1.5 กรัมต่อลิตร เมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิกช่วยเสริมการเกิดกระบวนการเพนตันออกซิเดชันเนื่องจากทำให้โมเลกุลของน้ำสลายตัวได้เป็นอนุกรม H^\bullet , HO_2^\bullet และ OH^\bullet แต่เมื่อเพิ่มความถี่ H_2O_2 สลายตัวเป็นน้ำและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง อย่างไรก็ตามอนุกรม OH^\bullet ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการอัลตราโซนิกเพียงพออย่างเดียวไม่เพียงพอกับการสลายโมเลกุลของสีย้อมที่มีในระบบ แต่เมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิก 4 จุด ความถี่ 80 เฮอร์ตซ์ กำลังไฟ 90 วัตต์ แรงดันไฟฟ้า 12-15 โวลต์ ร่วมกับกระบวนการเพนตันออกซิเดชัน การกำจัดสีย้อมเพิ่มสูงขึ้นเป็นร้อยละ 92.28 ± 0.90 ลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 52.51 ± 0.69 และมี Fe^{2+} เหลืออยู่ 0.315 ± 4.23 กรัมต่อลิตร

คำสำคัญ: อัลตราโซนิก, สีย้อมกก, กระบวนการเพนตันออกซิเดชัน

Abstract

The objective of this research was to study the reed dye removal using Fenton oxidation process coupled with ultrasonic method. The results showed that percentage of dye removal was increased by increasing H_2O_2 and Fe^{2+} concentration. However, the higher amount of H_2O_2 and Fe^{2+} decreased the efficiency of dye removal due to the scavenging of OH^\bullet radicals by the excess H_2O_2 and Fe^{2+} . When the initial dye concentration increased and the of H_2O_2 and Fe^{2+} remained constant, the removal efficiency decreased because of the insufficient OH^\bullet radical for the degradation of dye molecules. The maximum removal was $86.69 \pm 1.41\%$ at 30 minutes and the concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} were 10 mL/L and 1.0 g/L, respectively. The presence of ultrasonic during the Fenton oxidation reaction pronounced the efficiency of dye removal, on account of the abundance of H^\bullet , HO_2^\bullet and OH^\bullet radicals from the degradation of water molecules. However, the increasing of ultrasonic frequency raised the system temperature, leading the degradation of H_2O_2 to water and oxygen. The results revealed that the use of four-point ultrasonic transducer with 80 KHz

¹ รองศาสตราจารย์, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ประยุกต์และเทคโนโลยีชีวภาพ คณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรมและการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก วิทยาเขตจันทบุรี จังหวัดจันทบุรี 22210

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์, สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า โครงการจัดตั้งคณะวิศวกรรมศาสตร์บูรณาการและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก วิทยาเขตจันทบุรี จังหวัดจันทบุรี 22210

¹ Associate professor, Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-Ok, Chanthaburi Campus, Chanthaburi, 22210

² Assistant professor, Department of Electrical Engineering, Faculty of Integrated-Engineering and Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-Ok, Chanthaburi Campus, Chanthaburi, 22210

* Corresponding author. E-mail: rawinipa_sr@rmutto.ac.th

frequency, 90 W power, and 12-15 V electricity voltage decreased the color by $92.28 \pm 0.90\%$. The COD reduction was $52.51 \pm 0.69\%$ and the remaining Fe^{2+} was 0.315 ± 4.23 g/L.

Keywords: Ultrasonic, Reed dye, Fenton oxidation process

บทนำ

สีย้อมกก (Reed dyes) ถูกใช้ในการย้อมสีเส้นกอกในการทอเสื้อผ้าซึ่งเป็นอุตสาหกรรมพื้นบ้านของจังหวัดจันทบุรี สีที่ใช้ในการย้อมกกส่วนใหญ่เป็นสีอะโซ (Azo dye) ซึ่งละลายน้ำได้ดี น้ำทิ้งจากการทอเสื้อผ้าจะมีสีคล้ำและย่อยสลายได้ยาก เนื่องจากสีย้อมมีโครงสร้างเป็นวงแหวนแอมโรมาติกที่ยากต่อการย่อยสลาย (Lade *et al.*, 2012) ดัง Figure 1

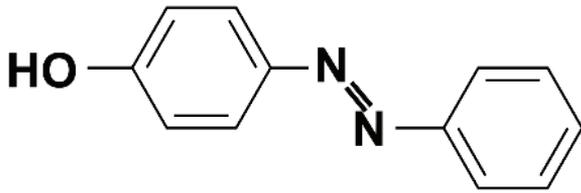
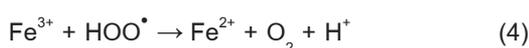
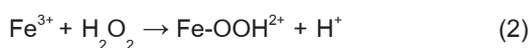
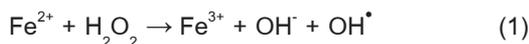
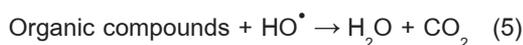


Figure 1 Azo dye structure

น้ำทิ้งจากการฟอกย้อมสามารถบำบัดได้หลายวิธี เช่น การกรอง การตกตะกอน การดูดซับ การย่อยสลายสีย้อมทางชีวภาพ การเกิดออกซิเดชัน หรือใช้หลายวิธีร่วมกัน (Asghar *et al.*, 2019) การบำบัดทางเคมีด้วยกระบวนการฟenton ออกซิเดชัน (Fenton oxidation) สามารถบำบัดสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และมีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (OH^\bullet) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ได้ดีมาก สามารถทำลายโครงสร้างของสีย้อมได้ ยิ่งปฏิกิริยาการเกิดอนุมูล OH^\bullet นี้เกิดได้ดีเท่าใด การสลายโมเลกุลของสีก็จะเกิดได้ดีขึ้นเท่านั้น ดังสมการ (Neyens & Baeyens, 2003)



เมื่อเกิดอนุมูล OH^\bullet แล้วอนุมูล OH^\bullet จะไปทำให้สารอินทรีย์สลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำกับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



ปฏิกิริยาฟentonถูกนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารปนเปื้อนที่เป็นพิษหรือสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายยาก เช่น สารประกอบแอมโรมาติก สีย้อม และฟีนอล ชั่วพลูคอปรีโอดี (Biochemical oxygen demand, BOD) ซีโอดี (Chemical oxygen demand, COD) กลิ่นและสี (Punzi *et al.*, 2015 ; Qin-He *et al.*, 2015 ; Slama *et al.*, 2024 ; Kaviani *et al.*, 2024) งานวิจัยของ Tavares *et al.* (2020) ใช้กระบวนการฟentonเพื่อกำจัดสีย้อม RR195, RB19 และ RY145 โดยใช้ Fe^{2+} 0.5 มิลลิโมลาร์ H_2O_2 50 มิลลิลิตร และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม 0.075 กรัมต่อลิตร ให้อัตราการกำจัดสีย้อมในสภาวะละลายสีผสมและน้ำทิ้งสีย้อมจริง เท่ากับร้อยละ 56 และ 22 ตามลำดับ

การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟentonทำได้โดยการเพิ่มปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} แต่จะเกิดปัญหาสารละลายขุ่นเนื่องจากสัจตัวของ Fe^{3+} (Fe (III)-iron sludge) ทำให้ต้องกำจัดสัจที่เพิ่มขึ้นอีก (Hsueh *et al.*, 2005) การใช้กระบวนการฟentonออกซิเดชันร่วมกับวิธีการอื่นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมให้ดีขึ้นได้โดยไม่ต้องเพิ่มปริมาณสารเคมี งานวิจัยของ Meddah *et al.* (2022) ซึ่งใช้หลายวิธีร่วมกับปฏิกิริยาฟenton ได้แก่ การใช้กระแสไฟฟ้า รังสีอัลตราไวโอเล็ต และคลื่นอัลตราโซนิก สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม Naphthol Blue Black (NBB) ได้ร้อยละ 98, 95 และ 65 ตามลำดับ ภายในเวลา 60 นาที จากที่กล่าวมาผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการใช้คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic) ซึ่งเป็นคลื่นเสียงที่มีความถี่อยู่ในช่วง 20-106 กิโลเฮิร์ตซ์ คลื่นอัลตราโซนิกทำให้เกิดโพรงอากาศขนาดเล็กๆ เมื่อความถี่สูงเพียงพอจะทำให้โพรงอากาศเหล่านี้ระเบิดออก ประกอบกับภายในโพรงอากาศมีอุณหภูมิและความดันสูงจะทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการสลายตัวได้เป็นอนุมูล H^\bullet , HO_2^\bullet และ OH^\bullet (Neppolian *et al.*, 2004) ดังสมการ



เมื่อ

)))) คือ คลื่นอัลตราโซนิก

ปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้กระบวนการฟenton ออกซิเดชัน เกิดได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม การใช้คลอรีนอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียวจะก่อให้เกิดอนุมูล OH^\bullet ที่เกิดขึ้นไม่เพียงพอต่อการสลายโมเลกุลของสีย้อมที่มีอยู่ แต่ถ้านำไปใช้ร่วมกับกระบวนการฟenton การกำจัดสีย้อมจะสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น Sun *et al.* (2007) พบว่าเมื่อใช้คลอรีนเสียงที่มีความถี่สูงหรือคลอรีนอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการฟenton ความถี่ 40 กิโลเฮิร์ตซ์ นาน 30 นาที สามารถกำจัดสีย้อม Acid black 1 ได้สูงถึงร้อยละ 98.83 สูงกว่าการใช้กระบวนการฟenton หรือใช้คลอรีนอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียว การวิจัยในครั้งนี้จะใช้กระบวนการฟenton ออกซิเดชันร่วมกับคลอรีนอัลตราโซนิกเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมมากกว่า ซึ่งผลจากการวิจัยในครั้งนี้จะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบสำหรับติดตั้งในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก ต่อไปในอนาคตเพื่อบำบัดสีย้อมในน้ำ

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

1. การเตรียมสารละลายสีย้อมกในห้องปฏิบัติการ

โดยปกติในการย้อมกในการทอเสื้อด้วยวิธีพื้นบ้าน จะใช้ผงสีประมาณ 2 ช้อนโต๊ะต่อน้ำ 1 ปี๊บ ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้สีย้อมกตราหัวช้าง ของบริษัทศิวิลสัมพันธ์ จำกัด (ประเทศไทย) โดยผสมผงสีย้อมกจำนวน 4 สี คือ แดง เขียว เหลือง และน้ำเงิน ผสมกับน้ำประปาปริมาตร 10 ลิตร ให้มีความเข้มข้นตามที่ต้องการสำหรับแต่ละการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยเป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) ได้แก่ เฟอร์รัสซัลเฟต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) โพแทสเซียมไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1,10-ฟีแนนโทรอลีน (1,10-phenanthroline) ชื่อจาก Univar Ajax Finechem (New Zealand) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 30 ($30\% \text{H}_2\text{O}_2$) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) Sodium acetate (CH_3COONa) ชื่อจาก QR&C (New Zealand) เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) เฟอร์โรอิน (ferroin) แอมโมเนียมเฟอร์รัสซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$) ชื่อจาก KemAus (Australia)

2. การหาความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมสูงสุด (Maximum wavelength, λ_{max}) หาความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อมซึ่งปกติจะเป็นสีผสม นำสารละลายสีย้อมเข้มข้น 1.5 กรัมต่อลิตร (ผสมสีย้อมกแต่ละสีหนัก 0.375 กรัม ในน้ำ 1 ลิตร) วัดความยาวคลื่นตั้งแต่ 400-800 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Libra S22 Biochrom, UK)

3. ศึกษาการกำจัดสีย้อมกด้วยกระบวนการฟenton ออกซิเดชัน

กระบวนการฟenton ออกซิเดชันใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ซึ่งในการทดลองนี้ได้จาก FeSO_4 ให้อนุมูลไฮดรอกซิล (OH^\bullet) เข้าไปออกซิไดส์สารอินทรีย์ ในที่นี้คือสารละลายสีย้อม (Patil & Raut, 2014) โดยผสมสีย้อมกับ H_2O_2 และ Fe^{2+} ความเข้มข้นที่เหมาะสม สารละลายให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ทิ้งให้ตกตะกอน จากนั้นกรองตะกอนออกด้วยผ้าขาวบาง นำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่เพื่อหา ร้อยละของการกำจัดสี (% Removal) จากสูตร

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

เมื่อ

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม

C_t คือ ความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลาสิ้นสุดการทดลอง

ดังนั้น จึงทำการศึกษาปัจจัย ได้แก่ ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ปริมาณเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม และเวลาที่ใช้บำบัด

3.1 ศึกษาปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+}

ปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกแบบการทดลองเป็นแบบ Bottle-point method แผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล 4×4 มีปัจจัยที่ศึกษา 2 ปัจจัย ได้แก่ ปริมาณ H_2O_2 4 ความเข้มข้น คือ 2.5, 5.0, 10.0 และ 20.0 มิลลิลิตรต่อลิตร และปริมาณ Fe^{2+} 4 ความเข้มข้น คือ 0.10, 0.50, 1.0 และ 2.0 กรัมต่อลิตร ใช้สีย้อมความเข้มข้น 1.5 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 ลิตร กวนสารละลายด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที นาน 30 นาที กรองสารละลายแล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร

3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม

ในการทดลองผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม จะเตรียมสารละลายสีย้อมกปริมาตร 10 ลิตร ความเข้มข้น 3 ค่า คือ 0.75, 1.5 และ 3.0 กรัมต่อลิตร H_2O_2 เข้มข้น 10.0 มิลลิลิตรต่อลิตร Fe^{2+} เข้มข้น 1.0 กรัมต่อลิตร กวนสารละลายด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที นาน 30 นาที กรองสารละลายแล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร

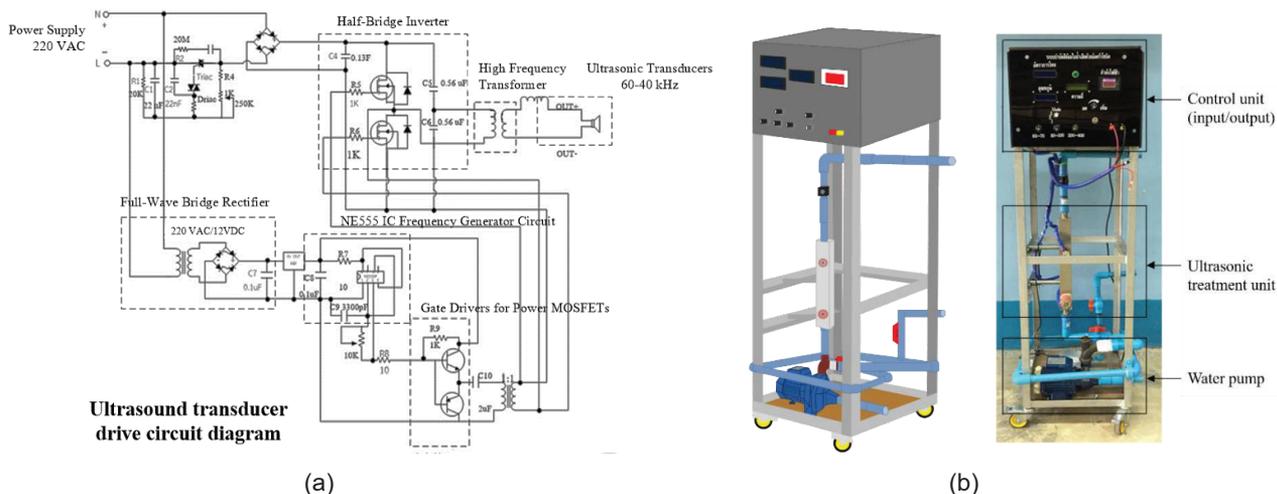


Figure 2 Ultrasound treatment system circuit diagram and (b) real equipment

3.3 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการกำจัด

หาเวลาที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมกด้วยกระบวนการเฟนตันออกซิเดชัน ใช้สารละลายสีย้อมเข้มข้น 1.5 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 ลิตร H₂O₂ เข้มข้น 10.0 มิลลิลิตรต่อลิตร และ Fe²⁺ เข้มข้น 1.0 กรัมต่อลิตร กวนสารละลายด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที นาน 10, 20, 30, 60, 90 และ 120 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดกรองสารละลายแล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร

4. ศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเฟนตันออกซิเดชัน

ออกแบบเครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกดัง Figure 2 ตัวเครื่องทำจากสแตนเลสติดตั้งหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกจำนวน 4 จุด ในช่วงความถี่ 60-400 กิโลเฮิร์ตซ์ ใช้วงจรสร้างความถี่ใช้ไอซีเบอร์ NE555 (Texas Instruments Incorporated, USA) กำเนิดความถี่แบบออสเตเบิลมัลติไวเบเรเตอร์ (Astable multivibrator) ให้แรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ 220 โวลต์ ผ่านหม้อแปลงไฟฟ้าแปลงแรงดันไฟฟ้าให้อยู่ในช่วง 12-15 โวลต์

4.1 การหาความถี่ที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

การทดลองหาความถี่ที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ตั้งแต่ 60-400 กิโลเฮิร์ตซ์ เพียงอย่างเดียว สารละลายสีย้อมเข้มข้น 1.5 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 ลิตร ปรับความถี่ 60, 70, 80, 100, 200 และ 400 กิโลเฮิร์ตซ์ พร้อมวัดกำลังที่ได้จริงในระบบ ให้คลื่นนาน 30 นาที กรองสารละลายแล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 512 นาโนเมตร

4.2 ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม ค่าซีโอดี (COD) และปริมาณ Fe²⁺ ที่เหลืออยู่ในสารละลายสีย้อมที่ผ่านกระบวนการเฟนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก

ทำการวิเคราะห์ปริมาณสีย้อมกที่กำจัดได้ ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand, COD) และปริมาณ Fe²⁺ ที่เหลืออยู่ (Remaining Fe²⁺) ในสารละลายสีย้อมที่ผ่านกระบวนการเฟนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก ใช้สารละลายสีย้อมเข้มข้น 1.5 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 ลิตร H₂O₂ เข้มข้น 10.0 มิลลิลิตรต่อลิตร และ Fe²⁺ เข้มข้น 1.0 กรัมต่อลิตร ให้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 80 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังไฟ 90 วัตต์ นาน 30 นาที กรองสารละลายแล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ปริมาณสีที่เหลืออยู่ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร ค่าซีโอดีวิเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open reflux method) โดยทำปฏิกิริยากับ HgSO₄ และสารละลาย K₂Cr₂O₇ ในกรด H₂SO₄ แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย Ferrous ammoniumsulfate โดยมี Ferroin เป็นอินดิเคเตอร์ ส่วนปริมาณ Fe²⁺ ที่เหลืออยู่ ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยทำให้เกิดสารเชิงซ้อน ของ Fe²⁺ กับสารละลาย 1,10-phenanthroline

5. การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

วิเคราะห์ความแปรปรวนด้วยวิธี Analysis of Variance (ANOVA) เปรียบเทียบความแตกต่างค่าเฉลี่ยของแต่ละกลุ่มทดลองด้วยวิธี Duncan's Multiple Range Test และ t-test กำหนดความเชื่อมั่นที่ระดับ p<0.05 (SPSS for Window) และรายงานผลเป็นค่าเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Mean±SD)

ผลการศึกษา

1. ผลการหาความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสี้อม

การหาความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสารละลายสี้อมผสมของสี้อมมก 4 สี ความเข้มข้นรวม 1.5 กรัมต่อลิตร ผลเป็นดัง Figure 3 พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสี้อมอยู่ที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร

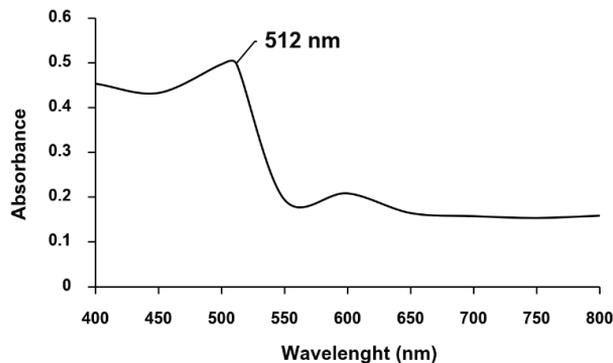


Figure 3 Maximum wavelength of dye solution

2. ผลการหาปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} ที่เหมาะสม

ปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} ที่เหมาะสม ผลเป็นดัง

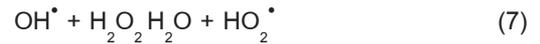
Table 1

Table 1 Effect of H_2O_2 and Fe^{2+} concentration on dye removal (n=3)

| [Fe ²⁺] (g/L) | [H ₂ O ₂] (mL/L) | | | |
|------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 2.5 | 5.0 | 10.0 | 20.0 |
| 0.1 | 36.20±0.08 ^a | 44.00±0.36 ^b | 61.10±0.67 ^c | 46.55±1.17 ^d |
| 0.5 | 39.70±0.10 ^e | 55.20±0.21 ^f | 72.70±0.92 ^g | 55.37±0.43 ^f |
| 1.0 | 49.20±0.20 ^h | 58.90±0.67 ⁱ | 88.20±0.45 ^j | 65.96±0.81 ^k |
| 2.0 | 50.10±0.08 ^l | 62.60±0.11 ^m | 87.50±0.93 ^j | 65.45±1.21 ^k |

The different superscript letters (^{a, b, c, ...}) showed the significant differences ($p < 0.05$)

จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 และ Fe^{2+} ร้อยละของสีที่กำจัดได้เพิ่มขึ้น ($p < 0.05$) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 เป็น 20.0 มิลลิลิตรต่อลิตร การกำจัดสี้อมลดลงเนื่องจาก H_2O_2 ที่สูงเกินไปจะสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล (OH^\bullet) มากเกินพอ ซึ่งจะไปจับกับ H_2O_2 ที่มีอยู่ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสี้อมลดลง (Li *et al.*, 2014) ดังสมการที่ (7)



หรือไปจับกับ Fe^{2+} ดังสมการที่ (8)



ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับ Suhan *et al.* (2021) ที่ใช้กระบวนการฟentonออกซิเดชันบำบัดสี Sudan black-B พบว่า ความเข้มข้น H_2O_2 ที่เหมาะสมเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และ Fe^{2+} อยู่ระหว่าง 50-100 มิลลิกรัมต่อลิตร หากใช้ความเข้มข้นสูงกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการกำจัดสีจะลดลง

จากการวิจัยในครั้งนี้พบว่า เมื่อใช้ Fe^{2+} 1.0 กรัมต่อลิตร และ H_2O_2 10 มิลลิลิตรต่อลิตร ร้อยละการกำจัดสีสูงสุดเท่ากับ 88.20 ± 0.45 แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้น Fe^{2+} เป็น 2.0 กรัมต่อลิตร ร้อยละของการกำจัดสีไม่แตกต่างกัน ($p > 0.05$) จึงเลือก Fe^{2+} ที่ความเข้มข้น 1.0 กรัมต่อลิตร และ H_2O_2 10 มิลลิลิตรต่อลิตร ในการทดลองต่อไป

3. ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสี้อมมก

ผลของความเข้มข้นของสารละลายสี้อมเป็นดัง

Table 2

Table 2 Effect of initial dye concentration on dye removal (n=3)

| Initial dye concentration (g/L) | % Removal |
|---------------------------------|-------------------------|
| 0.75 | 67.91±0.34 ^a |
| 1.50 | 88.12±0.69 ^b |
| 3.00 | 70.68±0.21 ^c |

The different superscript letters (^{a, b, c}) showed the significant differences ($p < 0.05$)

สี้อมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1.50 กรัมต่อลิตร ให้ร้อยละของการกำจัดสีสูงสุด เท่ากับ 88.12 ± 0.69 ซึ่งสูงกว่าที่ความเข้มข้น 0.75 และ 3.00 กรัมต่อลิตร อย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสี้อมเป็น 3.0 กรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการกำจัดสีลดลง เพราะอนุมูล OH^\bullet ไม่เพียงพอที่จะสลายโมเลกุลของสี้อมได้ในขณะที่ปริมาณ H_2O_2 และ Fe^{2+} คงที่ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang *et al.* (2022) ที่พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสี้อม Reactive yellow 3 มากกว่า 150 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการกำจัดสีจะลดลง แม้ว่าโดยทั่วไปแล้วสี้อมที่ความเข้มข้น

ต่ำๆ จะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงกว่าที่ความเข้มข้นสูง แต่จากผลการทดลองครั้งนี้พบว่าที่ความเข้มข้น 0.75 กรัมต่อลิตร ร้อยละการกำจัดสีต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 1.50 กรัมต่อลิตร ซึ่งอาจเนื่องมาจากที่ความเข้มข้น 1.50 กรัมต่อลิตร ยังมีอนุมูล OH[•] เพียงพอที่จะสลายโมเลกุลของสีย้อมได้ อย่างไรก็ตาม ในการย้อมสีก็ตามวิธีพื้นบ้านจะผสมสีให้มีความเข้มข้นประมาณ 1.7 กรัมต่อลิตร ใกล้เคียงกับความเข้มข้น 1.50 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีที่จะนำไปประยุกต์ใช้ได้จึงต้องพิจารณาจากผลการทดลองร่วมกับความเข้มข้นของสีที่ใช้จริง

4. ผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัด

ผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัดสีย้อมเป็นดัง Table 3 และ Figure 4 ร้อยละของการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และสูงสุดที่เวลา 30 นาที การกำจัดเท่ากับร้อยละ 86.69±1.41 หลังจากนั้นการกำจัดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่ไม่มีนัยสำคัญ (p>0.05) เนื่องจากปริมาณ H₂O₂ และ FeSO₄ คงที่ จากการศึกษาของ Barbusiński (2005) ก็พบว่า การกำจัดสีย้อม Azo dye acid red 18 ด้วยกระบวนการเฟนตัน ออกซิเดชัน เกิดขึ้นได้ดีในช่วง 60 นาทีแรก และเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนครบ 240 นาที

Table 3 Effect of contact time on dye removal (n=3)

| Time (min) | % Dye removal |
|------------|-------------------------|
| 10 | 44.59±2.49 ^a |
| 20 | 66.86±2.78 ^b |
| 30 | 86.69±1.41 ^c |
| 60 | 87.14±0.80 ^c |
| 90 | 87.60±1.76 ^c |

The different superscript letters (^{a, b, c}) showed the significant differences (p<0.05)

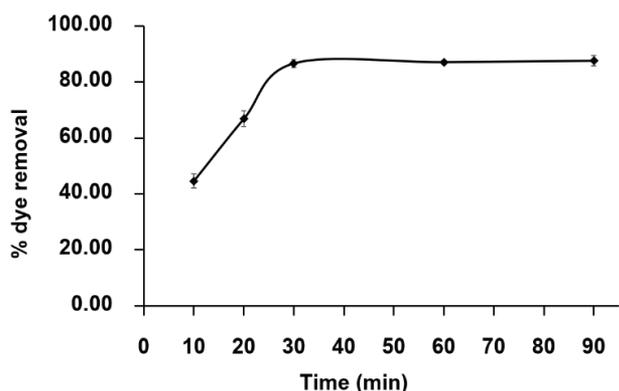


Figure 4 Effect of contact time on dye removal

5. ผลของคลื่นอัลตราโซนิคต่อการกำจัดสีย้อมกด้วยกระบวนการเฟนตันออกซิเดชัน

5.1 ผลการทดลองหาความถี่ที่เหมาะสม

เมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิคความถี่สูงเพียงพอในน้ำจะทำให้โมเลกุลของน้ำสลายตัวได้เป็นอนุมูล H[•], HO₂[•] และ OH[•] เมื่อทดลองให้คลื่นอัลตราโซนิคเพียงอย่างเดียวทำการกำจัดสีย้อม ผลเป็นดัง Table 4 คลื่นอัลตราโซนิคความถี่ 80 เฮิร์ตซ์ 90 วัตต์ สามารถกำจัดสีย้อมได้ร้อยละ 14.84±0.52 เมื่อเพิ่มความถี่ร้อยละของการกำจัดลดลง เนื่องจากเกิดความร้อนขึ้นในระบบที่วัดได้จริงสูงกว่า 45 องศาเซลเซียส (อยู่ระหว่าง 45-47 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความถี่เกิน 100 เฮิร์ตซ์) ความร้อนที่เกิดขึ้นทำให้ H₂O₂ สลายตัวได้เป็นน้ำและออกซิเจน ดังสมการ (9) ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง (Hashemian, 2013)



Table 4 Effect of ultrasonic frequency on dye removal (n=3)

| Frequency (KHz) | Power (W) | % Dye removal |
|-----------------|-----------|-------------------------|
| 60 | 68 | 5.80±1.122 ^a |
| 70 | 100 | 12.56±1.15 ^b |
| 80 | 90 | 14.84±0.52 ^c |
| 100 | 108 | 14.36±1.25 ^c |
| 200 | 80 | 12.38±1.39 ^b |
| 400 | 72 | 5.13±1.77 ^d |

The different superscript letters (^{a, b, c, d}) showed the significant differences (p<0.05)

5.2 การกำจัดสีย้อม ค่าซีโอดี และปริมาณ Fe²⁺ ที่เหลืออยู่ในสารละลายสีย้อมที่ผ่านกระบวนการเฟนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิค

จากมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2559) กำหนดให้ค่าซีโอดีเป็นหนึ่งในมาตรฐานน้ำทิ้ง และเมื่อมีการใช้เฟอร์รัสซัลเฟตในกระบวนการเฟนตันออกซิเดชัน จึงทำการวิเคราะห์ค่าซีโอดี และปริมาณ Fe²⁺ ที่เหลืออยู่ในสารละลายสีย้อมที่ผ่านกระบวนการเฟนตันออกซิเดชันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิค ผลเป็นดัง Table 5 คลื่น อัลตราโซนิคทำให้เกิดอนุมูล OH[•] ซึ่งสลายโมเลกุลของสีย้อมได้ แต่การใช้คลื่นอัลตราโซนิคเพียงอย่างเดียวประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมไม่สูงมากเพราะอนุมูล OH[•] ที่เกิดขึ้นไม่เพียงพอกับการสลายโมเลกุลของสีย้อมที่มี

อยู่ แต่เมื่อใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเฟนตัน ออกซิเดชัน การกำจัดสีย้อมเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 ได้ $Fe-OOH^{2+}$ และสลายตัวต่อได้ Fe^{2+} และ $HO\cdot$ ซึ่งจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อมีการใช้คลื่นอัลตราโซนิก (Sun *et al.*, 2007) นอกจากนี้ ยังช่วยให้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงขึ้นโดยที่ไม่ต้องเพิ่มสารเคมีในระบบ

Table 5 Percentage of dye removal, COD and remaining Fe^{2+} using Fenton oxidation couple with ultrasonic (n=3)

| Parameters | Before treatment | After treatment | % Reduction |
|---------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| Dye (g/L) | 1.50±0.0 | 0.116±1.3 | 92.28±0.90 |
| COD (mg/L) | 336.21±0.39 | 159.67±2.4 | 52.51±0.69 |
| Remaining Fe^{2+} (g/L) | 1.0±0.0 | 0.315±4.23 | - |

จากผลการปริมาณ Fe^{2+} ที่เหลืออยู่มีค่า 0.315±4.23 กรัมต่อลิตร เนื่องจากในปฏิกิริยาเฟนตันมีการใช้ Fe^{2+} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะเปลี่ยนไปเป็น Fe^{3+} และถึงแม้ว่า Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นจะถูกรีดิวซ์กลับมาเป็น Fe^{2+} อีกครั้งก็ตาม แต่ปฏิกิริยาอาจเกิดไม่สมบูรณ์ Fe^{3+} บางส่วนจะกลายเป็นเป็นสัณฐานที่กรองออกไปจากระบบ และอาจมาจากการที่ H_2O_2 ที่อยู่ในระบบไม่เพียงพอกับการทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ทำให้มี Fe^{2+} บางส่วนหายไปจากระบบได้ ผลการทดลองกำจัดสีย้อมกักในครั้งนี สามารถกำจัดสีย้อมได้ร้อยละ 92.28±0.90 และลดค่า COD ได้ร้อยละ 52.51±0.69 เมื่อเทียบกับการวิจัยของ Chaiyaraksa & Pongrak (2017) ซึ่งศึกษาการบำบัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษด้วยกระบวนการเฟนตันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก บำบัดสีได้ร้อยละ 64.01±0.19 ลดค่า COD ได้ร้อยละ 83.19±0.00 เนื่องจากมีการใช้ H_2O_2 เข้มข้นประมาณ 13.8 มิลลิลิตรต่อลิตร และ Fe^{2+} เข้มข้น 16.7 กรัมต่อลิตร ซึ่งสูงกว่าการวิจัยในครั้งนี อย่างไรก็ตาม ค่าซีโอดีที่บำบัดได้ในครั้งนี่ยังเกินค่ามาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม ของกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมซึ่งกำหนดไว้ไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งอาจต้องใช้วิธีอื่นร่วมด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดี

สรุปและวิจารณ์ผล

การกำจัดสีย้อมกักด้วยกระบวนการเฟนตัน ออกซิเดชันร่วมคลื่นอัลตราโซนิกซึ่งทำให้โมเลกุลน้ำสลายตัวเป็น $H\cdot$, $HO_2\cdot$ และ $OH\cdot$ เพิ่มการเกิดกระบวนการเฟนตันออกซิเดชันเมื่อใช้ H_2O_2 10 มิลลิลิตรต่อลิตร Fe^{2+} 1.0 กรัมต่อลิตร ความ

เข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม 1.5 กรัมต่อลิตร คลื่นอัลตราโซนิก ความถี่ 80 เฮอร์ตซ์ 90 วัตต์ นาน 30 นาที กำจัดสีย้อมได้ร้อยละ 92.28±0.90 ลดค่าซีโอดีร้อยละ 52.51±0.69 และมี Fe^{2+} เหลืออยู่ในระบบ 0.315±4.23 กรัมต่อลิตร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ประยุกต์และเทคโนโลยีชีวภาพ และ สาขาวิศวกรรมไฟฟ้าที่เอื้อเฟื้อสถานที่สำหรับทำการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. (2559). มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม. *ราชกิจจานุเบกษา*, เล่มที่ 133 ตอนพิเศษ 129ง, 17-21.
- Asghar, A., Ramzan, N., Jamal, B. U., Maqsood, M., Sajjadi, B., & Chen, W. Y. (2019). Low frequency ultrasonic-assisted Fenton oxidation of textile wastewater: Process optimization and electrical energy evaluation. *Water and Environment Journal*, 1-13. <https://doi.org/10.1111/wej.12482>
- Barbusiński, K. (2015). The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(3), 281-285.
- Chaiyaraksa, C., & Pongruk, S. (2017). Treatment of pulp process wastewater using photo-Fenton and sono-Fenton. *Journal of Science and Technology*, 25(3), 401-411.
- Hashemian, S., Tabatabaee, M., & Gafari, M. (2013). Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution. *Journal of Chemistry*, 509097, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2013/509097>
- Hsueh, C. L., Huang, Y. H., Wang, C. C., & Chen, C. Y. (2005). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, 58(10), 1409-1414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.091>
- Kavian, N., Asadollahfardi, G., Hasanbeigi, A., Delnavaz, M., & Samadi, A. (2024). Degradation of phenol in wastewater through an integrated dielectric barrier discharge and Fenton/photo-Fenton process. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 271, 115937. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.115937>

- Lade, H. S., Waghmode, T. R., Kadam, A. A., & Govindwar, S. P. (2012). Enhanced biodegradation and detoxification of disperse azo dye rubine GFL and textile industry effluent by defined fungal-bacterial consortium. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 72, 94-107. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.06.001>
- Li, B., Dong, Y. C., Zou, C., & Xu, Y. M. (2014). Iron (III)-alginate fiber complex as a highly effective and stable heterogeneous Fenton photocatalyst for mineralization of organic dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 4199-4206. <https://doi.org/10.1021/ie404241r>
- Li, Y. S., Tai, J. L., & Hua, C. (2009). Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 578-583. <https://doi.org/10.1002/jctb.20>
- Neppolian, B., Park, J. S., & Choi, H. C. (2004). Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(5), 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.11.001>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Patil, A. D., & Raut, P. D. (2014). Treatment of textile wastewater by Fenton's process as an advanced oxidation process. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 8(10), 29-32. <https://doi.org/10.9790/2402-081032932>
- Punzi, M., Anbalagan, A., Borner, R. A., Svensson, B. M., Jonstrup, M., & Mattiasson, B. (2015). Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chemical Engineering Journal*, 270, 290-299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.042>
- Qin-He, D., Wang, L. F., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2015). A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering. *Chemical Engineering Journal*, 272, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.034>
- Slama, H., Masmoudi, G., Fizer, M., Mariychuk, R., & Dhaouadi, H. (2024). Comprehensive study of Fenton reaction efficiency on textile wastewater treatment from dye solution to real effluent with emphasis on Fukui function analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 402, 124773. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124773>
- Suhan, M. B. K., Mahtab, S. M. T., Aziz, W., Akter, S., & Islam, M. S. (2021). Sudan black B dye degradation in aqueous solution by Fenton oxidation process: Kinetics and cost analysis. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4(3), 100126. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2021.100126>
- Sun, J. H., Sun, S. P., Sun, J. Y., Sun, R. X., Qiao, L. P., Guo, H. Q., & Fan, M. H. (2007). Degradation of azo dye acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 761-766. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.010>
- Tavares, M. G. R., Santos, D. H. S., Tavares, M. G., Duarte, J. L. S., Meili, L., Pimentel, W. R. O., Tonholo, J., & Zanta, C. L. P. S. (2020). Removal of reactive dyes from aqueous solution by Fenton reaction: Kinetic study and phytotoxicity tests. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 82. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4465-6>
- Wang, W. M., Li, X. Z., Du, X., & Fu, Q. Y. (2022). A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation. *Water Cycle*, 3, 100-105. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2022.06.002>