

การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอล
จากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิคร่วมกับกระบวนการเฟนตัน



นางสาวกัญต์กนิษฐ วสุศิริรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมระบบอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2565

STUDY ON THE COLOR REMOVAL EFFICIENCY OF WASTEWATER
FROM ETHANOL PRODUCTION FROM MOLASSES BY COMBINED
ULTRASONIC AND FENTON PROCESS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Industrial Systems and
Environmental Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2022

การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอล
จากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิคร่วมกับกระบวนการเฟนตัน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



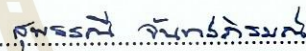
(รศ. ดร.บุญชัย วิจิตรเสถียร)

ประธานกรรมการ



(อ. ดร.อภิชน วัชเรนทร์วงศ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(อ. ดร.สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.ทรงเกียรติ ภัทรปัทมาวงศ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

กัณฑ์กนิษฐ วสุศิริรัตน์ : การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิคร่วมกับกระบวนการเฟนตัน (STUDY ON THE COLOR REMOVAL EFFICIENCY OF WASTEWATER FROM ETHANOL PRODUCTION FROM MOLASSES BY COMBINED ULTRASONIC AND FENTON PROCESS) อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร.อภิชน วัชรินทร์วงศ์, 135 หน้า.

คำสำคัญ : น้ำเสียจากเอทานอล, การกำจัดสี, คลื่นอัลตราโซนิค, กระบวนการเฟนตัน

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิคและกระบวนการเฟนตัน โดยที่น้ำเสียที่เกิดจากการผลิตเอทานอลนั้นมีสีน้ำตาลเข้มที่เกิดจากสารเมลานอยดินสูง ซึ่งระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพแบบดั้งเดิมนั้นมีความสามารถในการกำจัดสีในน้ำเสียที่ต่ำมาก ในขณะที่กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (AOP) นั้นเป็นกระบวนการที่ถูกใช้ในการศึกษาการกำจัดสีในน้ำเสียมากที่สุด ซึ่งในการศึกษานี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโน-เฟนตันในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ และน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}), ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2), สภาวะพีเอช, ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิค, ลักษณะของการจ่ายคลื่น และความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย ซึ่งผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันในน้ำเสียเมลานอยดินคือ อัตราส่วนความเข้มข้น $Fe^{2+}:H_2O_2$ ที่ 0.01:0.375 ที่สภาวะพีเอช 7 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่ร้อยละ 89 ในขณะที่เมื่อมีการเพิ่มการใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้ามากลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิคช่วยเพิ่มการแตกตัวของ H_2O_2 ให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($OH \cdot$) และผลการศึกษากำจัดสีในน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีในน้ำเสียคือ อัตราส่วนความเข้มข้น $Fe^{2+}:H_2O_2$ ที่ 0.01:0.375 ที่สภาวะพีเอช 6 โดยการจ่ายคลื่นแบบสลับ (Pulse mode) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีร้อยละ 72.41 ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับประสิทธิภาพในการกำจัด COD (ร้อยละ 69.44) ในขณะที่เมื่อจับปฏิกิริยาพบว่าค่า TDS มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับค่า TS และ TSS โดยพบว่าหากน้ำเสียมีค่าความเข้มข้นสีในน้ำเสียต่ำกว่า 3,500 ADMI พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นมากกว่าร้อยละ 85 โดยสามารถกำจัดสีในน้ำเสียให้มีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งได้ หากน้ำเสียมีค่าความเข้มข้นสีเริ่มต้นในน้ำเสียต่ำกว่า 2,500 ADMI และเมื่อพิจารณาค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีในน้ำเสียพบว่ากระบวนการโซโน-เฟนตัน (33.51 บาท/ลิตร) นั้นมีค่าใช้จ่ายที่สูงกว่ากระบวนการเฟนตัน (33.27 บาท/ลิตร) เพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 24.57 และในการศึกษาจลนศาสตร์การลดสีด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันพบว่าแบบจำลอง BMG (Behnajady-Modirshahla-Ghanbery) นั้นสามารถอธิบายการลดสีโดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน

ได้ดีกว่าแบบจำลองอื่น (First-order model และ Second order model) โดยที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 kHz มีความสามารถในการลดสีสูงสุด (0.035 min^{-1}) เมื่อเทียบกับที่ความถี่ 20 kHz และ 40 kHz ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz นั้น มีความสามารถในการออกซิเดชันสูงสุดโดยมีค่าอยู่ที่ 0.628 เมื่อเทียบกับที่ความถี่ 20 kHz และ 28 kHz



สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

KANKANIT WASUTHITIRAT : STUDY ON THE COLOR REMOVAL EFFICIENCY OF WASTEWATER FROM ETHANOL PRODUCTION FROM MOLASSES BY COMBINED ULTRASONIC AND FENTON PROCESS. THESIS ADVISOR : APICHON WATCHARENWONG, PH.D., 135 PP.

Keyword : WASTEWATER FROM ETHANOL/ COLOR REMOVAL/ ULTRASONIC WAVE/ FENTON PROCESSES

This research aimed to study the color removal efficiency of wastewater from ethanol production from molasses by ultrasonic and Fenton processes. The ethanol production wastewater is dark brown due to the high melanoidin content. The conventional biological wastewater treatment system has very low color removal efficiency. While advanced oxidation processes (AOPs) are the most used method for decolorization studies in wastewater. The color removal efficiency of wastewater by Fenton and Sono-Fenton processes was studied using melanoidin synthetic wastewater and real wastewater from ethanol production. The factors examined were Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration, pH condition, ultrasonic wave frequency, ultrasonic wave distribution characteristics, and initial color intensity of the wastewater. The optimum conditions for the Fenton process in melanoidin wastewater were a $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ concentration ratio of 0.01:0.375 at pH 7, with a color removal efficiency of 89%. While the use of ultrasonic waves in Fenton process, the color removal efficiency was increased. Because ultrasonic waves increase the decomposition of H_2O_2 to form $\text{OH}\cdot$ radicals. The results of the study of decolorization in wastewater from ethanol production by the Sono-Fenton process at a frequency of 40 kHz showed that the optimum condition for decolorization was $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ concentration ratio of 0.01:0.375 at pH 6 by pulse mode. Which has a color removal efficiency of 72.41%, which is in line with the COD removal efficiency (69.44%). Meanwhile, at the end of the reaction, the amount of TDS increased compared to the amount of TS, and TSS decreased. Furthermore, if the color intensity of the wastewater was less than 3,500 ADMI, the efficiency of color removal was more than 85%. Which was able to remove the color in the wastewater to be lower than the wastewater discharge standards when the wastewater has an initial color intensity in the wastewater less than 2,500 ADMI. And when considering the cost of color removal in wastewater, the sono-Fenton process (33.51 baht/L) was slightly higher when compared to the Fenton process (33.27 baht/L),

when compared to the 24.57% increase in color removal efficiency. In the study of the decolorization kinetics using the Fenton and Sono-Fenton processes, it was found that the Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG)'s kinetic models could explain the decolorization better than other models (First-order model and Second-order model). Where the sono-Fenton process at 28 kHz has the highest decolorization capacity (0.035 min⁻¹) compared to that at 20 kHz and 40 kHz, while the sono-Fenton process at 40 kHz has the highest oxidation capacity of 0.628 compared to 20 kHz and 28 kHz



School of Environmental Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature *กัญจน์*
Advisor's Signature *ชัย 985*

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่างๆ ได้แก่

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.อภิชน วัชรเนทรวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาดูแลเอาใจใส่ และให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนแนวทางการแก้ไขปัญหอันเป็นประโยชน์ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.บุญชัย วิจิตรเสถียร อาจารย์ ดร.สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.ทรงเกียรติ ภัทรปัทมาวงศ์ ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์และสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ ให้ความกรุณาแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมและบุคลากรทุกท่าน ที่คอยให้คำแนะนำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณทุนกิตติบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่อนุเคราะห์ทุนสนับสนุนการศึกษาทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม และเจ้าหน้าที่ส่วนอาคารสถานที่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้ความช่วยเหลือด้านการดำเนินการวิจัยเป็นอย่างดี และขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษาด้านวิชาการ ให้กำลังใจและความช่วยเหลือด้านต่างๆ ในการทำวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่อบรมเลี้ยงดู และส่งเสริมการศึกษา มาโดยตลอด และขอบคุณทุกๆ คนในครอบครัวที่คอยห่วงใย ดูแล และให้กำลังใจเสมอมา จนทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในชีวิตตลอดมา

กัณฑ์กนิษฐ วสุศิริรัตน์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.4 สมมติฐานงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ปรัชญารวบรวมกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 อุตสาหกรรมน้ำตาล.....	4
2.1.1 กระบวนการผลิตน้ำตาล.....	4
2.1.2 กากน้ำตาล หรือโมลาส (Molasses).....	5
2.2 เอทานอล (Ethanol).....	5
2.2.1 ประเภทของเอทานอล.....	5
2.2.2 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอล.....	6
2.2.3 กระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล.....	8
2.2.4 ผลพลอยได้จากการผลิตเอทานอล.....	11
2.3 ลักษณะน้ำเสียจากกระบวนการกลั่นเอทานอล.....	11
2.4 เมลานอยดิน (Melanoidin).....	12
2.4.1 การเกิดสีน้ำตาลของเมลานอยดิน.....	13
2.4.2 การเกิดสีน้ำตาลแบบไม่ใช่เอนไซม์.....	13
2.4.3 ขั้นตอนการเกิดเมลานอยดิน.....	17
2.4.4 คุณสมบัติและลักษณะของเมลานอยดิน.....	18

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5	เทคโนโลยีการกำจัดสีในน้ำเสียอุตสาหกรรม.....	19
2.5.1	เทคโนโลยีทางกายภาพ (Physical technology).....	19
2.5.2	เทคโนโลยีการกำจัดสีทางเคมี (Chemical Technology).....	20
2.5.3	เทคโนโลยีทางชีวภาพ (Biological technology).....	21
2.6	กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance Oxidation Processes).....	21
2.7	กระบวนการเฟนตัน (Fenton process).....	22
2.7.1	ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการเฟนตัน.....	24
2.8	คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic wave).....	24
2.8.1	ประเภทของคลื่นอัลตราโซนิก.....	25
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
2.9.1	งานวิจัยที่เกี่ยวกับกระบวนการเฟนตัน.....	26
2.9.2	งานวิจัยที่เกี่ยวกับคลื่นอัลตราโซนิก.....	28
2.9.3	งานวิจัยที่เกี่ยวกับการกำจัดเมลานอยดิน.....	30
2.9.4	สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
3	การศึกษาดำเนินงานวิจัย.....	32
3.1	สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	34
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	34
3.1.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	34
3.2	การเตรียมน้ำเสียที่ใช้ในการศึกษา.....	36
3.2.1	การสังเคราะห์น้ำเสียเมลานอยดิน.....	36
3.2.2	การเตรียมน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล.....	36
3.3	การศึกษาผลของกระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสีย เมลานอยดินสังเคราะห์.....	38
3.3.1	การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ต่อกระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดิน สังเคราะห์.....	38
3.3.2	การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อ กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดิน สังเคราะห์.....	39

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.3	การศึกษาผลของค่า pH ต่อกระบวนการฟenton ในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์	40
3.4	การศึกษาผลของการใช้กระบวนการโซโน-ฟenton ในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์	41
3.4.1	การศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....	41
3.5	การศึกษาผลกระบวนการโซโน-ฟenton ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล	43
3.5.1	การศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล	43
3.5.2	การศึกษาผลของสภาวะพีเอชด้วยกระบวนการโซโน-ฟenton ที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล	44
3.5.3	การศึกษาผลของ Fenton reagents ด้วยกระบวนการโซโน-ฟenton ที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล.....	45
3.5.4	การศึกษาผลของลักษณะการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียที่จริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโซโน-ฟenton ที่ความถี่ 40 kHz	46
3.5.5	การศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำเสียโดยกระบวนการโซโน-ฟenton ที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล.....	48
3.6	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสีย	49
3.7	การศึกษาค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีด้วยกระบวนการฟenton และกระบวนการฟenton ร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก	50
4	ผลการทดลองและอภิปรายผล	51
4.1	ส่วนที่ 1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....	51
4.1.1	ผลการศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการฟenton ต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์	52

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.2	ผลการศึกษาความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนด้วย กระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดิน สังเคราะห์	54
4.1.3	ผลการศึกษาสภาวะพีเอชของน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตัน ต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์	55
4.1.4	ผลการศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน ในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์	57
4.2	ส่วนที่ 2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียจากระบบ UASB และ AS จากการผลิตเอทานอล	59
4.2.1	ผลการศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน	59
4.2.2	ผลการศึกษาสภาวะพีเอชต่อการกำจัดสีด้วยกระบวนการ โซโน-เฟนตันด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz	62
4.2.3	ผลการศึกษาอัตราส่วนของ Fenton reagents ด้วย กระบวนการโซโน-เฟนตันด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz	66
4.2.4	ผลการศึกษาลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัดสี ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz	71
4.2.5	ผลการศึกษาความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้น	75
4.3	ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน ในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล	78
4.4	การคำนวณเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการดำเนินระบบในการกำจัดสี ด้วยกระบวนการเฟนตันและกระบวนการโซโน-เฟนตัน	82
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	86
5.1	สรุปผลการวิจัย	86
5.1.1	สรุปผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสีย เมลานอยดินสังเคราะห์	86
5.1.2	สรุปผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียจริง จากการผลิตเอทานอล	87
5.1.2.1	ผลของลักษณะของการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก ต่อกระบวนการเฟนตัน	88
5.1.2.2	ผลของความเข้มข้นในน้ำเสียเริ่มต้น	88

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
5.1.3	สรุปการศึกษาจลนศาสตร์การจัดสีด้วยกระบวนการเพนตัน และไซโน-เพนตัน	89
5.1.4	สรุปค่าใช้จ่ายในการจัดสีด้วยกระบวนการเพนตันและไซโน- เพนตัน	89
5.2	ข้อเสนอแนะ	89
เอกสารอ้างอิง		90
ภาคผนวก.....		96
ภาคผนวก ก	การหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมและกราฟมาตรฐาน	96
ภาคผนวก ข	ผลการจัดสีในน้ำเสียเมลาโนยดินสังเคราะห์	100
ภาคผนวก ค	ผลการจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล.....	105
ภาคผนวก ง	การคำนวณค่าใช้จ่ายในการจัดสีด้วยกระบวนการเพนตัน และไซโน-เพนตัน	111
ภาคผนวก จ	บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่	117
ประวัติผู้เขียน		135



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ตารางแสดงคุณสมบัติของน้ำากาส่า 12
2.2	ศักยภาพออกซิเดชันของอนุมูลอิสระชนิดต่างๆ โดยเปรียบเทียบกับ สารออกซิเดนต์ที่เป็นโมเลกุลปกติ 23
3.1	ลักษณะของน้ำเสียจริงจากที่ผ่านระบบ UASB และน้ำเสียที่ออกจากระบบ AS
3.1	3.2 ลักษณะของน้ำเสียจริงที่ใช้ในการทดลอง 37
4.1	ค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยาที่ 90 นาที ที่สภาวะพีเอชต่างๆ 37
4.2	ลักษณะของน้ำเสียสังเคราะห์ และค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยา ที่ 90 นาที ของกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20, 28 และ 40 kHz 57
4.3	ปริมาณของแข็งทั้งหมด (TS), ของแข็งแขวนลอย (TSS) และของแข็งละลายน้ำ (TDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 77
4.4	ค่าสัมประสิทธิ์จลนศาสตร์ของการลดสีของน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโน-เฟนตัน 82
4.5	ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 84
4.6	ตารางสรุปค่าใช้จ่ายในการเดินระบบต่างๆ ที่เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1 ลิตร 85
ก.1	การหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมต่อการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง 97
ข.1	ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี 101
ข.2	ผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี 102
ข.3	ผลของสภาวะ pH ของน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี 103
ข.4	ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของกระบวนการเฟนตันและกระบวนการโซโน- เฟนตันที่ความถี่ต่างๆ .ในน้ำเสียสังเคราะห์เมลานอยดิน 104
ค.1	ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน ที่ความถี่ต่างๆ ในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล 106
ค.2	ผลของสภาวะ pH ของน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริง จากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz 107
ค.3	ผลของความเข้มข้นของสาร Fenton reagent ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี ในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz 108

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ค.4	ผลของลักษณะของการจ่ายคลื่นต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสีย จริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz.....109
ค.5	ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นในน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสีย จริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz.....110
ง 1	ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz.....113



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แผนผังสรุปการเตรียมวัตถุดิบก่อนเข้ากระบวนการผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบ ทางการเกษตรต่างๆ 7
2.2	แผนผังกระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล..... 10
2.3	การเกิดสารสีน้ำตาลเนื่องจากปฏิกิริยาคาราเมลไลเซชัน 13
2.4	กลไกการเกิดสีน้ำตาลของเมลานอยดิน (melanoidin) 15
2.5	กลไกการเกิดสีน้ำตาลของสารเมลานอยดิน 16
2.6	การเกิดสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัฟรัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาเมลลาร์ด..... 18
2.7	การเกิดไฮดรอกซีลเรติคอล 21
2.8	การเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับสารมลพิษ..... 22
2.9	ช่วงความถี่คลื่นอัลตราโซนิก 25
2.10	อ่างอัลตราโซนิก 25
2.11	ลักษณะของฮอร์นชนิดต่างๆ 26
3.1	ขั้นตอนการทดลอง 33
3.2	เครื่องจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกแบบ self-made ultrasonic processor 35
3.3	เครื่องวัดสี ADMI และเครื่อง spectrophotometer 35
3.4	วิธีการสังเคราะห์น้ำเสีย (เมลานอยดิน)..... 36
3.5	การศึกษามลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 38
3.6	การศึกษามลของค่าความเข้มข้นของเหล็กเฟอรัสไอออน 39
3.7	การศึกษามลของสภาวะพีเอช..... 40
3.8	การศึกษามลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์..... 42
3.9	การศึกษามลของกระบวนการโซโน-เฟนตันโดยใช้น้ำเสียจริง 43
3.10	การศึกษามลของสภาวะพีเอชต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง 44
3.11	การศึกษามลของ Fenton reagents ต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง 46
3.12	การศึกษามลของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง 47
3.13	การศึกษามลของค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียต่อกระบวนการโซโน-เฟนตัน ที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง 49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1	ลักษณะน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....52
4.2	ผลของกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....52
4.3	ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการเฟนตันต่อ การกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....53
4.4	ผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนด้วยกระบวนการเฟนตัน ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....54
4.5	ผลของสภาวะพีเอชต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....56
4.6	ผลของคลื่นอัลตราโซนิกต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์.....58
4.7	ผลของคลื่นอัลตราโซนิกด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสีย จริงจากการผลิตเอทานอล.....60
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพ การกำจัด COD โดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันต่อการกำจัดสีของ น้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล.....61
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริง จากการผลิตเอทานอลโดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน.....62
4.10	ผลของสภาวะพีเอช ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วย กระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz.....63
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพ การกำจัด COD ของสภาวะ พีเอช ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิต เอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz.....64
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของสภาวะ pH จากการกำจัดสี ของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz.....65
4.13	ผลของ Fenton reagents ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้นของ H_2O_267
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพ การกำจัด COD ของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน- เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้น ของ H_2O_269

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้นของ H_2O_2 71
4.16	ผลของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัด สีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 72
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มสีที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 73
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของลักษณะ การจ่ายคลื่นจากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตัน ที่ความถี่ 40 kHz 74
4.19	ผลของความเข้มสีเริ่มต้นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 75
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มสีที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของความเข้มสีเริ่มต้นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz 71
4.21	การศึกษาจลนพลศาสตร์สำหรับการลดสีในน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโนเฟนตันที่ความถี่ 20, 28 และ 40 kHz โดยที่ a คือ first-order model, b คือ Second order model และ c คือ Behnjady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) kinetic models 80
ก.1	ผลการศึกษากาหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมของสารเมลานอยดี 98
ก.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณสารเมลานอยดีและค่าการดูดกลืนแสง 99

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

UASB	=	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
Fe ²⁺	=	เหล็กเฟอร์รัสไอออน
H ₂ O ₂	=	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
OH •	=	Hydroxyl radical
HO ₂ •	=	Hydroperoxyl radical
COD	=	Chemical Oxygen Demand
TS	=	Total Solids
TSS	=	Total suspended solids
TDS	=	Total dissolved solids
ADMI	=	หน่วยมาตรฐานในการวัดค่าสี
DI	=	Demineral Water
rpm	=	จำนวนรอบในหนึ่งนาทีเป็นหน่วยของความถี่ในการหมุน
nm	=	นาโนเมตร
mol/L	=	หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารเมลานอยดินเป็นสารสีน้ำตาลมีโครงสร้างซับซ้อนและมวลโมเลกุลสูง เมลานอยดินเกิดจากปฏิกิริยาของน้ำตาลและกรดอะมิโน (Wang et al., 2011) พบมากในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน และอุตสาหกรรมกลั่นสุรา โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมกลั่นสุรา ในอุตสาหกรรมกลั่นสุราจะมีน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการกลั่น แอลกอฮอล์ซึ่งเรียกว่า น้ำเสียกากสำ มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลที่เกิดจากสารเมลานอยดินคิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 2 ของปริมาณน้ำกากสำทั้งหมด (Naik et al., 2010) อุตสาหกรรมกลั่นสุราส่วนใหญ่ใช้ระบบชีวภาพในการบำบัดน้ำเสียซึ่งมีประสิทธิภาพดีในการบำบัดสารอินทรีย์ แต่ไม่สามารถบำบัดสีของเมลานอยดินได้ เนื่องจากเมลานอยดินมีคุณสมบัติในการยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ และมีความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์หลายประเภท (Sirianuntapiboon, 2004) ทำให้ยากต่อการบำบัดด้วยระบบชีวภาพ ระบบชีวภาพโดยทั่วไปสามารถบำบัดเมลานอยดินได้เพียงร้อยละ 6-7 เท่านั้น ทำให้ยังคงมีเมลานอยดินหลงเหลืออยู่และเมื่อปล่อยออกสู่แหล่งน้ำสาธารณะจะส่งผลกระทบต่อจุลินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำธรรมชาติซึ่งมีบทบาทต่อกระบวนการฟอกตัวเองของแหล่งน้ำ (water purification) ดังนั้นจึงควรกำจัดสารเมลานอยดินออกจากน้ำทิ้งก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำสาธารณะ จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมา เทคโนโลยีการบำบัดสารเมลานอยดินหรือสีของน้ำเสียอุตสาหกรรมต่างๆ มีหลากหลายกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการทางชีวภาพ (Biological process) การดูดซับ (Adsorption) การตกตะกอนด้วยเคมี (Coagulation-Flocculation) และการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (Electrocoagulation) เป็นต้น ซึ่งในแต่ละเทคโนโลยีต่างมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป เช่น กระบวนการดูดซับมีประสิทธิภาพการกำจัดเมลานอยดินได้ร้อยละ 64 มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดอยู่ที่ 124 mg/g (Nure et al., 2017) และจากการศึกษาของ Insoongnoen et al., (2020) นำถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากไม้กระถินยักษ์มาดูดซับสารเมลานอยดิน พบว่ามีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 625 - 869.57 mg/g แต่มีข้อเสีย คือ เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในรูปแบบคอลัมน์ การดูดซับทำให้มีความสามารถในการดูดซับลดลง เนื่องจากเกิดการอุดตันของตัวดูดซับทำให้ต้องใช้ปริมาณของตัวดูดซับมากส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการบำบัด การตกตะกอนด้วยเคมีเป็นกระบวนการที่สามารถกำจัดสีที่ไม่ละลายน้ำได้ดี จากการศึกษาของ Liang et al. (2009) มีประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมลานอยดินร้อยละ 96 แต่มีข้อเสีย คือ มีค่าใช้จ่ายในการใช้สารเคมีเพื่อใช้ในกระบวนการตกตะกอนปัญหาปริมาณกากตะกอนที่เกิดขึ้น และไม่สามารถกำจัดสารเมลานอยดินที่มีมวลโมเลกุลต่ำได้ (Liakos and Lazaridis, 2014) ทำให้ประสิทธิภาพจะลดลงเมื่อเป็นสีที่ละลายน้ำ (Kilic and Hosten, 2010) จากการศึกษาของ สุรางคณา อินชู (2563) ศึกษาการบำบัดสีย้อมชนิดละลายน้ำได้ที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอโดยใช้ระบบการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า ผลการศึกษาพบว่ามีความสามารถในการกำจัดสีมากกว่าร้อยละ 80 ดังนั้น กระบวนการตกตะกอน

ด้วยไฟฟ้าจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการนำมากำจัดสารเมลานอยดินออกจากน้ำเสีย เนื่องจากสามารถกำจัดได้ทั้งสีที่ละลายน้ำและไม่ละลายน้ำได้ (Phalakornkule et al., 2010) ไม่ต้องใช้สารเคมีในกระบวนการบำบัด มีปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นน้อยกว่ากระบวนการตกตะกอนด้วยเคมี น้ำเสียก่อนการบำบัดไม่ต้องทำการปรับสภาพเหมือนในระบบทางชีวภาพและสามารถทนความเป็นพิษของสารเมลานอยดินได้ อีกทั้งใช้เวลาในการบำบัดไม่นาน กระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าอาศัยกระบวนการทำลายเสถียรภาพของสารแขวนลอย โดยให้กระแสไฟฟ้าทำให้เกิดการละลายของขี้แขวนโนดละลายออกมาเป็นไอออนซึ่งมีประสิทธิภาพทำลายเสถียรภาพของอนุภาคหรือไอออนที่อยู่ในน้ำทำให้มีประจุเป็นกลาง และเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่และตกตะกอนหรือเป็นตะกอนลอย จากการศึกษาของ Wang et al. (2011) พบว่าสารเมลานอยดินเป็นสารที่มีประจุลบ เนื่องจากการแยกตัวของกลุ่มฟินอลและกรดคาร์บอกซิลิก ดังนั้นการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าจึงมีความเหมาะสมที่จะนำมากำจัดสารเมลานอยดินในน้ำเสีย จากการศึกษาของ Kobye and Gengec (2012) ทำการศึกษาการกำจัดสีของสารเมลานอยดินและ COD ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบกะ (batch) โดยใช้ขั้วอลูมิเนียม (Aluminum:Al) ผลการศึกษาพบว่าสามารถกำจัดสีของสารเมลานอยดินได้ร้อยละ 94.8 และกำจัด COD ได้ร้อยละ 98.4 อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่ากระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าจะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมลานอยดินได้ดีแต่การศึกษาส่วนใหญ่ที่ผ่านมาทำการศึกษาในรูปแบบกะ (batch) ซึ่งยากต่อการนำไปประยุกต์ใช้จริงในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้น ในการศึกษาครั้งนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสารเมลานอยดินด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบ batch เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม โดยเลือกทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อระบบตกตะกอนไฟฟ้าเคมี ได้แก่ ค่าการนำไฟฟ้า ความเข้มข้นเริ่มต้น แรงดันไฟฟ้า ค่า pH เริ่มต้น และระยะเวลาทำปฏิกิริยา เป็นต้น และศึกษา การนำไปประยุกต์ใช้กับระบบการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบไหลต่อเนื่อง (continuous) ซึ่งจะพัฒนามาจากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมา โดยใช้สภาวะในการเดินระบบที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองแบบ batch เพื่อประโยชน์ในการนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารเมลานอยดินในระดับอุตสาหกรรม ได้แก่ อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน และอุตสาหกรรมกลั่นสุรา ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการกำจัดสารเมลานอยดินโดยใช้กระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า ด้วยชุดการทดลองแบบ batch

1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารเมลานอยดินโดยใช้กระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า ด้วยชุดการทดลองแบบ continuous

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาวิจัยโดยนำกระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบ batch และแบบ continuous มาใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารเมลานอยดิน มีขอบเขตงานวิจัยดังต่อไปนี้

1.3.1 ชุดการทดลองการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบ batch มีปริมาตร 600 ml โดยใช้ขั้ว Al ขนาด 3x46x55 mm (กว้างxยาวxลึก) รวมพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาทั้งหมด 192 cm²

1.3.2 สังเคราะห์สารเมลานอยดินโดยอ้างอิงวิธีการจากงานวิจัย (Bernardo et al., 1997; Yaylayan and Kaminsky, 1998; Liang et al., 2009)

1.3.3 ระบบตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบ continuous พัฒนาการจากบททบทวนงานวิจัยที่ผ่านมา ได้แก่ สุรางคณา อินชู (2020) Demirer et. al. (2020) และ Benazzi et al. (2010)

1.3.4 ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องในชุดการทดลองแบบ batch ได้แก่ ค่าการนำไฟฟ้า ความเข้มข้นเริ่มต้น ระยะเวลาทำปฏิกิริยา แรงดันไฟฟ้า และค่า pH เริ่มต้น

1.3.5 ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดเมลานอยดินของชุดการทดลองแบบ batch และแบบ continuous

1.3.6 ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมลานอยดินในน้ำเสียอุตสาหกรรมกลั่นสุรา

1.4 สมมติฐานงานวิจัย

กระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าโดยใช้ขั้ว Al มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมลานอยดิน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาระบบตกตะกอนด้วยไฟฟ้าในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารเมลานอยดินปนเปื้อน เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมที่มีสารเมลานอยดินปนเปื้อนในน้ำเสีย เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน และอุตสาหกรรมกลั่นสุรา เป็นต้น

1.5.2 เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าแบบไหลต่อเนื่องเพื่อสามารถนำไปใช้ร่วมกับระบบบำบัดที่มีอยู่แล้ว เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อุตสาหกรรมน้ำตาล

อุตสาหกรรมน้ำตาลถือเป็นอุตสาหกรรมที่แปรรูปผลผลิตทางการเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมและมีกำลังการผลิตที่สูงโดยอุตสาหกรรมน้ำตาลมีข้อได้เปรียบจากการใช้วัตถุดิบภายในประเทศมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์น้ำตาลเพื่อรองรับความต้องการบริโภคภายในประเทศ และสามารถส่งออกทำรายได้ให้แก่ภาคอุตสาหกรรมรวมถึงเกษตรกรอีกด้วย

2.1.1 กระบวนการผลิตน้ำตาล (ฉันทนา พันธุ์เหล็ก, สมชาย มณีวรรณ, ประมวล ปูนปั้น, และ เอกวิทย์ ใยดี, 2557)

กระบวนการผลิตน้ำตาลดิบเป็นอุตสาหกรรมที่มีการใช้เครื่องจักรหนักหลากหลาย และใช้พลังงานและสาธารณูปโภคที่สูง ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการสกัดน้ำอ้อย การทำใส่น้ำอ้อย การต้ม การเคี้ยว การปั่นแยกผลึก โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) กระบวนการสกัดน้ำอ้อย (Juice Extraction) เป็นการสกัดน้ำอ้อยโดยใช้พลังงานทางกลในการสกัดโดยนำอ้อยเข้าไปในชุดลูกหีบหลายๆ ชุดต่อกันซึ่งกากอ้อยที่เหลือจากการหีบจะถูกส่งไปเป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ภายในเตาหม้อไอน้ำในการผลิตต่อไป

2) การทำความสะอาดหรือทำใส่น้ำอ้อย (Juice Purification) ขั้นตอนนี้ จะทำให้น้ำอ้อยที่มีสิ่งสกปรกต่างๆ ออกจากน้ำอ้อยซึ่งใช้วิธีทางกลต่างๆ เช่น การกรอง หรือวิธีทางเคมี เช่น การให้ความร้อน และผสมปูนขาว

3) การต้ม (Evaporation) โดยน้ำอ้อยที่ผ่านการทำใสแล้วจะถูกนำเข้าสู่ชุดหม้อต้ม (Multiple Evaporator) เพื่อไล่เอาน้ำออกประมาณร้อยละ 70 ซึ่งผลสุดท้ายออกจากหม้อต้มจะได้เป็นน้ำอ้อยที่ข้นที่เรียกว่าน้ำเชื่อม (Syrup)

4) การเคี้ยว (Crystallization) ในขั้นตอนนี้จะนำน้ำเชื่อมที่ได้เข้าสู่หม้อเคี้ยวระบบสุญญากาศ (Vacuum Pan) เพื่อไล่น้ำออกจนน้ำเชื่อมถึงจุดอิ่มตัวและตกผลึกน้ำตาล โดยผลึกน้ำตาลและกากน้ำตาลที่ได้จากการเคี้ยวนี้ถูกเรียกว่า แมสคิวทิต (Massecurite)

5) การปั่นแยกผลึกน้ำตาล (Centrifuging) แมสคิวทิตที่ได้จะถูกนำไปปั่นเพื่อแยก ผลึกน้ำตาลออกจากกากน้ำตาล (Molasses) ซึ่งผลึกที่ได้นี้จะเป็นน้ำตาลดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาวต่อไป

ซึ่งจากกระบวนการผลิตน้ำตาลดิบพบว่าของเสียที่ได้จากกระบวนการคือ กากตะกอนจากการทำใส่น้ำอ้อยซึ่งมีสารอาหารที่สำคัญสูงต่อพืชส่วนใหญ่จึงถูกนำไปใช้เป็นปุ๋ย อินทรีรี่และกากน้ำตาล (Molasses) ซึ่งไม่สามารถตกผลึกน้ำตาลได้อีกครั้งจึงถือเป็นของเสียที่ต้องมีการจัดการต่อไป

2.1.2 กากน้ำตาลหรือโมลาส (Molasses)

ถือเป็นผลพลอยได้ที่เกิดจากกระบวนการเคี้ยวน้ำตาล ซึ่งปริมาณกากน้ำตาลจะขึ้นกับปริมาณผลผลิตอ้อยในแต่ละปี โดยในกระบวนการผลิตน้ำตาลที่ใช้อ้อย 1 ตัน จะเกิดกากน้ำตาลจากการผลิตประมาณ 45-60 กิโลกรัม โดยกากน้ำตาลจะมีลักษณะเหนียวข้น มีสีน้ำตาลเข้มปนดำ โดยกากน้ำตาลนี้มีส่วนผสมของน้ำตาลในระดับที่ต่ำจึงไม่สามารถสกัดเป็นน้ำตาลได้อีก ซึ่งในปัจจุบันกากน้ำตาลมีความสำคัญมากขึ้นเนื่องจากมีแร่ธาตุและสารอาหารหลายชนิดจึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น การผลิตสุรา การผลิตแอลกอฮอล์ การผลิตผงชูรส อาหาร และการผลิตเอทานอล เป็นต้น

2.2 เอทานอล (Ethanol)

เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งโดยมีสูตรเคมี คือ C_2H_5OH ซึ่งมีคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยเอทานอลมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี ติดไฟได้ ไม่มีกลิ่น และสามารถ ละลายน้ำได้โดยเอทานอลถือเป็นสารอินทรีย์ที่ได้จากการหมักจากพืชที่เป็นแป้ง หรือน้ำตาลและมีการเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์โดยใช้เอนไซม์หรือกรดช่วยในการย่อย จากนั้นสามารถทำให้เอทานอลบริสุทธิ์ได้ด้วยกระบวนการกลั่นและแยกน้ำ โดยเอทานอลบริสุทธิ์มีจุดเดือดที่ 78.5 องศาเซลเซียส ในปัจจุบันเอทานอลถูกนำมาใช้ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวทำละลาย ยาเช็ดทำความสะอาดแผล หรือใช้เป็นเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ได้แก่ เบียร์ เหล้า ไวน์ ใช้ในการผลิตเครื่องสำอาง และใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น

ในปัจจุบันปริมาณการผลิตเอทานอลของโลกคาดว่าจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นในปี 2561 ที่ 105.9 พันล้านลิตร โดยการผลิตเอทานอลของบราซิลที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้ภาพรวมการผลิตเอทานอลโลกเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย รวมทั้งประเทศจีนก็มีปริมาณการผลิตเอทานอลที่เพิ่มมากขึ้นเป็น 5 พันล้านลิตร เนื่องจากรัฐบาลกำหนดให้มีอัตราการผสมเอทานอลในน้ำมันเบนซินเพิ่มขึ้น โดยประเทศไทยเองได้มีการเพิ่มปริมาณกากน้ำตาลและน้ำตาลทรายดิบในการผลิตเอทานอลซึ่งถือว่าเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มโดยการนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรม (กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ, 2561)

2.2.1 ประเภทของเอทานอล (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2557)

เอทานอล (Ethanol) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ซึ่งสามารถละลายทั้งในน้ำและสารละลายอินทรีย์อื่นๆ นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในรูปเอทานอลไร้น้ำ (Anhydrous ethanol) ที่มีความบริสุทธิ์สูง (มีความเข้มข้นร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร) หรืออาจใช้เป็นเอทานอลที่มีน้ำ (hydrous ethanol) การนำเอทานอลไปใช้นั้นสามารถนำไปใช้ได้หลายทาง ดังนี้

- 1) แอลกอฮอล์ที่ใช้รับประทานได้โดยตรง (Portable Alcohol) ส่วนใหญ่จะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสุรา เครื่องสำอางค์ และยา เป็นต้น
- 2) แอลกอฮอล์ที่ไม่ใช้รับประทานโดยตรง (Industrial Alcohol) ตัวอย่างเช่น กรดอะซิติก หรือกรดน้ำส้ม กรดมะนาวที่สามารถนำไปใช้ต่อในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมทางการแพทย์ และนอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใยและโลหะอีกด้วย

3) แอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เป็นแอลกอฮอล์ที่มีความบริสุทธิ์สูงร้อยละ 95 หรือร้อยละ 99.5 ถึงร้อยละ 99.6% โดยแอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 จะใช้แทนเชื้อเพลิงโดยตรง เช่น เบนซิน หรือดีเซล ส่วนแอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ถึงร้อยละ 96.5 จะนำไปผสมกับน้ำมันเบนซินซึ่งเรียกว่าแก๊สโซฮอล์

2.2.2 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอล

โดยวัตถุดิบส่วนใหญ่ที่ใช้ในการผลิตเอทานอลจะเป็นวัตถุดิบทางการเกษตรซึ่งสามารถแบ่งตามกลุ่มพืชทางการเกษตรที่ใช้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

1) การผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบประเภทน้ำตาล (Sugar) ได้แก่ กากน้ำตาล อ้อย โดยที่ยีสต์สามารถใช้วัตถุดิบประเภทนี้ได้เลยเนื่องจากวัตถุดิบเหล่านี้มีส่วนประกอบของน้ำตาลซูโครส (Sucrose) เป็นหลัก

2) การผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบประเภทแป้ง (Starch) ได้แก่ มันสำปะหลัง มันฝรั่ง และธัญพืช เป็นต้น โดยต้องนำวัตถุดิบมาผ่านกระบวนการย่อยเพื่อให้แป้งในรูปพอลิเมอร์เปลี่ยนเป็นน้ำตาลกลูโคส ซึ่งเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวก่อนจึงจะสามารถเปลี่ยนเป็นเอทานอลได้ โดยการย่อยแป้งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

2.1) การย่อยครั้งแรกหรือการทำให้เหลว (Liquefaction) ในขั้นตอนนี้เป็นใช้กรดหรือ เอนไซม์กลุ่มแอลฟาอะมิเลส (Alpha-amylase) ย่อยแป้งที่อุณหภูมิประมาณ 100-105 องศาเซลเซียสให้ได้โมเลกุลขนาดเล็กลง และมีความหนืดลดลงโดยของเหลวที่ได้จะมีค่าสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose equivalent ; DE) อยู่ในช่วง 10-15% เรียกว่า มอลโตเดกซ์ทริน (Maltodextrin)

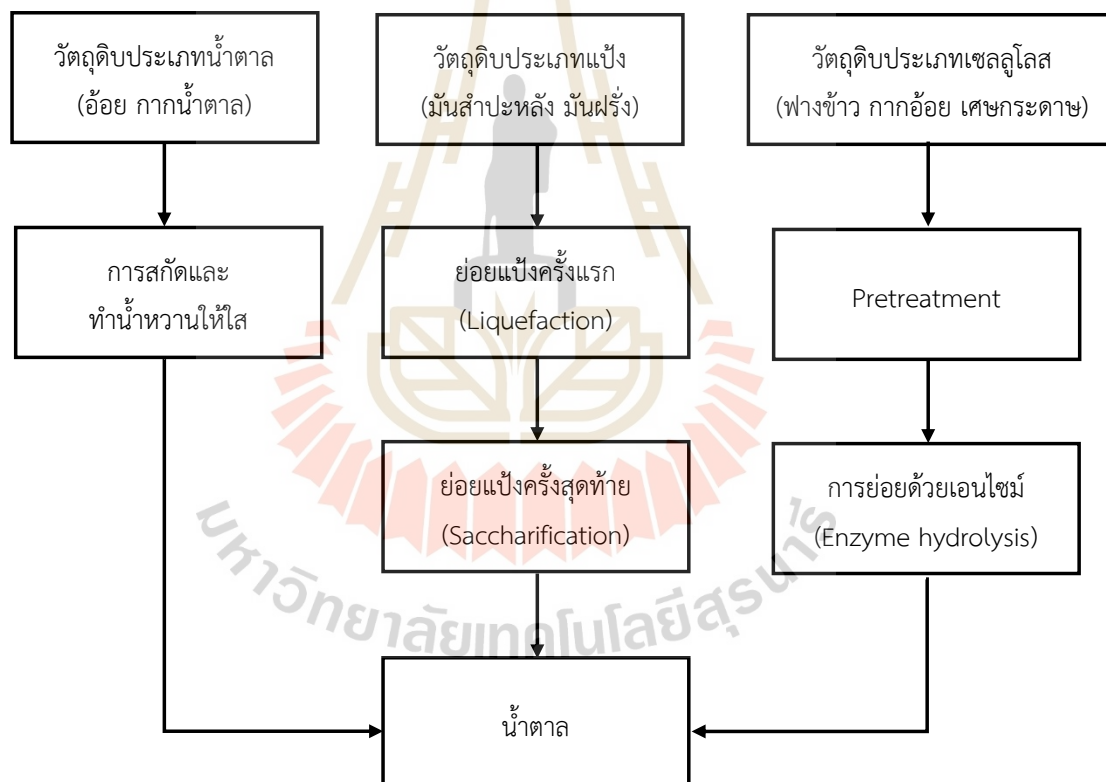
2.2) การย่อยครั้งสุดท้ายหรือการทำให้หวาน (Saccharification) สารละลายน้ำตาลที่ได้จากการย่อยแป้งควรมีสมมูลเดกซ์โทรส (Dextrose equivalent ; DE) สูงซึ่งจะทำให้ยีสต์สามารถทำงานได้ดี โดยขั้นตอนนี้เป็นการใช้เอนไซม์กลูโคอะมิเลส (Glucoamylase) เข้าไปย่อยให้ได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว โดยใช้เวลาในการย่อยระหว่าง 60-72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อสิ้นสุดการย่อยจะให้ความร้อนเพื่อหยุดกิจกรรมเอนไซม์และฆ่าเชื้อที่อาจปนเปื้อนก่อนที่จะเข้ากระบวนการหมักโดยยีสต์จะเปลี่ยนน้ำตาลเป็นเอทานอลเมื่ออยู่ในสภาพไร้อากาศ (หรือมีอากาศจำกัด)

3) การผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) วัตถุดิบในกลุ่มนี้จะเป็นผลพลอยได้จากการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร ได้แก่ ฟางข้าว กากอ้อย ชังข้าวโพด และของเสียจากอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ เป็นต้น โดยวัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลสประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ 3 ชนิดคือ เซลลูโลส (Cellulose) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคสและอยู่ในรูปผลึกมีลักษณะเป็นเส้นใยเหนียวและไม่ละลายน้ำ เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลเพนโตส (Pentose) หลายชนิด เช่น ไซโลส (Xylose) แมนโนส (Mannose) และอะราบินอส (Arabinose) เป็นต้น ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำและเสถียรน้อยกว่าเซลลูโลสมาก และลิกนิน (Lignin) เป็นพอลิเมอร์ของ Phenylpropane ซึ่งทนต่อการย่อยสลายอย่างมาก ดังนั้นในการผลิตเอทานอลจากลิกโนเซลลูโลสจึงประกอบด้วย ขั้นตอนหลักๆ 3 ขั้นตอน ดังนี้

3.1) ขั้นตอนการทำ Pretreatment เป็นการทำให้พันธะที่เซลลูโลสจับกับสารประกอบอื่นๆ ออกเพื่อให้เอนไซม์เซลลูเลส (Cellulose) สามารถเข้าถึงและย่อยเซลลูโลสได้ง่ายขึ้นโดยที่วิธีการทำ Pretreatment มีหลายวิธีทั้งวิธีทางเคมีได้แก่ การย่อยด้วยกรดเจือจาง, ย่อยด้วยกรดเข้มข้น และย่อยด้วยด่าง เป็นต้น และวิธีทางกายภาพคือ การระเบิดด้วยไอน้ำ (Steam explosion) เป็นต้น หรือบางครั้งสามารถใช้ทั้ง 2 วิธีร่วมกันได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบเป็นสำคัญ

3.2) ขั้นตอนการย่อย (Hydrolysis) มี 2 วิธี คือ การย่อยด้วยกรด และการย่อยด้วยเอนไซม์ การย่อยด้วยกรดจะมี 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือการย่อยเฮมิเซลลูโลสเป็นน้ำตาลเพนโตสและขั้นตอนที่สองคือ การย่อยเซลลูโลสเป็นน้ำตาลกลูโคส ส่วนการย่อยด้วยเอนไซม์เทคโนโลยีที่ใช้ปัจจุบันคือ Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) เป็นการรวมการย่อยและการหมักในถังหมักเดียวกัน

3.3) ขั้นตอนการเปลี่ยนน้ำตาลที่ได้เป็นเอทานอล โดยการหมักซึ่งใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่มีความสามารถใช้น้ำตาลชนิดนั้นๆ ได้



รูปที่ 2.1 แผนผังสรุปการเตรียมวัตถุดิบก่อนเข้ากระบวนการผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบทางการเกษตรต่างๆ (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2557)

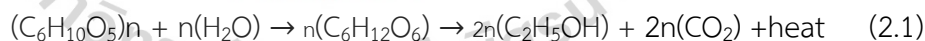
2.2.3 กระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2557)

กระบวนการผลิตเอทานอลประกอบด้วยกระบวนการหลักๆ คือ เตรียมวัตถุดิบ การเตรียมหัวเชื้อ กระบวนการหมัก และการแยกผลิตภัณฑ์เอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์

1) การเตรียมวัตถุดิบก่อนการหมัก หากเป็นวัตถุดิบประเภทน้ำตาล เช่น กากน้ำตาล หรือน้ำอ้อยเพียงเจือจางด้วยน้ำเพื่อปรับความเข้มข้นให้เหมาะสมกับการทำงานของยีสต์ก่อนเข้ากระบวนการหมัก

2) การเตรียมหัวเชื้อ (Inoculum) เป็นเตรียมความพร้อมของเชื้อจุลินทรีย์ให้มีความแข็งแรง และมีปริมาณเพียงพอในการหมัก ซึ่งในการหมักจะต้องไม่มีการปนเปื้อนเชื้อจุลินทรีย์อื่นที่ไม่ต้องการ และเมื่อหัวเชื้อมีปริมาณและความแข็งแรงเพียงพอก็นำเชื้อถ่ายลงในถังหมักผสมกับวัตถุดิบ จากนั้นต้องปรับและควบคุมสภาวะของการหมักให้เหมาะสมด้วยการปรับอัตราการให้อากาศ (Aeration rate) อัตราการกวน (Agitation rate) ค่าความเป็นกรด/เบส (pH) และอุณหภูมิในระหว่างการหมักซึ่งขึ้นกับชนิดของการหมัก ชนิดของผลิตภัณฑ์ และชนิดของจุลินทรีย์ที่ใช้ โดยในขั้นตอนการเตรียมหัวเชื้อไม่จำเป็นต้องมีหากมีการนำเอาเชื้อยีสต์แห้ง (Dried yeast หรือ Powder yeast) มาใช้แทน โดยการนำเชื้อยีสต์แห้งในปริมาณที่ต้องการผสมกับวัตถุดิบ (น้ำตาล) ในถังหมักและนำมาถ่ายลงในถังหมักได้เลย ซึ่งขั้นตอนการฆ่าเชื้อนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของการหมักและวัตถุดิบที่ใช้ เช่น กากน้ำตาลสามารถนำไปหมักเป็นแอลกอฮอล์ได้โดยไม่ต้องทำการฆ่าเชื้อก่อน เป็นต้น

3) การหมัก (Fermentation) คือการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีที่เกิดโดยการทำงานของเชื้อยีสต์ในการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนหรือมีออกซิเจนอย่างจำกัดเป็น แอลกอฮอล์ โดยทั่วไปการหมักแบบครั้งคราว (Batch fermentation) ใช้เวลาประมาณ 2-3 วัน เพื่อให้ได้แอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตรซึ่งตามทฤษฎียีสต์จะเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสเป็นแอลกอฮอล์ได้ร้อยละ 51.1 และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 48.9 โดยน้ำหนัก และมีความร้อนเกิดขึ้น ดังสมการที่ 2.1



ในทางปฏิบัติแอลกอฮอล์ที่ได้นั้นจะมาจากเปลี่ยนน้ำตาลเพียงร้อยละ 95 เป็นแอลกอฮอล์เท่านั้น เนื่องจากยีสต์จะใช้น้ำตาลสำหรับการเจริญเติบโตของตัวเอง และเปลี่ยนเป็นผลพลอยได้อื่นๆ โดยการหมักแอลกอฮอล์นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่

3.1) การหมักแบบครั้งคราว (Batch fermentation) เป็นกระบวนการหมักโดยการเติมวัตถุดิบ สารอาหาร และหัวเชื้อลงไปในถังหมักเพียงครั้งเดียวตลอดการหมัก

3.2) การหมักแบบเฟสแบท (Fed batch fermentation) เป็นกระบวนการหมักที่มีการเติมวัตถุดิบและสารอาหารลงไปในถังหมักมากกว่า 1 ครั้งขึ้นไปเพื่อให้เชื้อจุลินทรีย์สามารถใช้วัตถุดิบและสารอาหารได้ในปริมาณสูงขึ้น

3.3) การหมักแบบต่อเนื่อง (Continuous fermentation) เป็นกระบวนการหมักที่มีการเติมวัตถุดิบและสารอาหารเข้าไปในถังหมักตลอดเวลา ขณะเดียวกัน

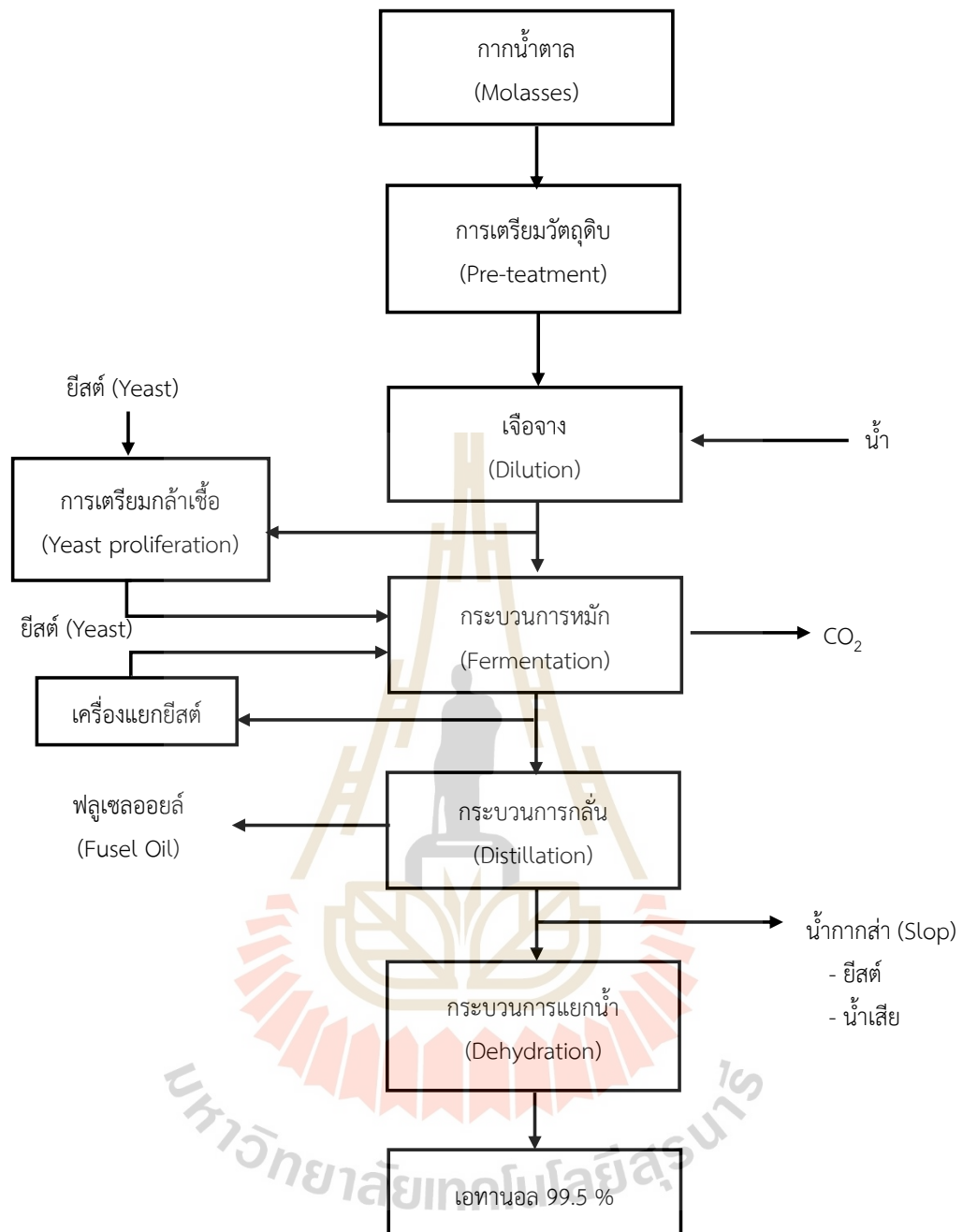
ก็มีการแยกเอาผลิตภัณฑ์ออกมาตลอดเวลาเช่นกัน ทำให้สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้สูงสุดในระยะเวลาเท่ากัน เมื่อเทียบกับการหมักแบบครั้งคราวและเฟสแบบ

4) การแยกผลิตภัณฑ์เอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์ คือ การแยกผลิตภัณฑ์เอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร ออกจากน้ำหมักหรือน้ำสำ โดยใช้กระบวนการทางเคมี ได้แก่ กระบวนการกลั่นลำดับส่วน ซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้ได้ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร ซึ่งกระบวนการกลั่นที่ความดันบรรยากาศจะไม่สามารถผลิตเอทานอลให้มีความเข้มข้นสูงกว่านี้ได้ แต่สำหรับการนำไปใช้ในวัตถุประสงค์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง จะต้องทำให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นที่ระดับไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร ซึ่งมีชื่อเรียกว่าเอทานอลไร้น้ำ (Anhydrous หรือ Absolute ethanol) ดังนั้นจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นๆ มาช่วยแยกน้ำออกจากแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร ซึ่งกรรมวิธีหรือเทคโนโลยีในการแยกน้ำเพื่อผลิตเอทานอลไร้น้ำมีวิธีที่นิยมใช้มีอยู่ 3 แบบ ประกอบด้วย

4.1) กระบวนการแยกด้วยวิธีกลั่นสกัดแยกกับสารตัวที่สาม (Extractive distillation with the third component) เป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้กันมาเป็นเวลานานซึ่งในปัจจุบันก็ยังใช้กันในเชิงพาณิชย์อยู่แต่มีการปรับเปลี่ยนสารตัวที่สามให้มีความอันตรายน้อยลงซึ่งจากเดิมใช้สารเบนซีน (Benzene) มาใช้สารไซโคลเฮกเซน (Cyclo-hexane) แทน

4.2) กระบวนการแยกด้วยวิธีเมมเบรน (Membrane pervaporation) เป็นการใชเยื่อหุ้มบางมาเป็นตัวซึมผ่าน และระเหยกลายเป็นไอเพื่อแยกน้ำออกจากเอทานอล

4.3) กระบวนการแยกด้วยวิธีโมเลกุลลาซีฟ (Molecular sieve separation) โดยการให้เอทานอลมีน้ำ (Hydrous ethanol) ผ่านวัสดุที่มีรูพรุนสูง เช่น Zeolite เพื่อให้รูพรุนนั้นดักเอาน้ำออก



รูปที่ 2.2 แผนผังกระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล
(กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2557)

2.2.4 ผลพลอยได้จากการผลิตเอทานอล (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2557)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตนอกจากได้เอทานอลเป็นผลิตภัณฑ์หลักแล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์รองอีกหลายๆ ผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พิวเซลลอยล์ และอื่นๆ นอกจากนี้ยังมีของเสียที่ออกมาจากกระบวนการผลิตด้วย เช่น น้ำเสียจากกระบวนการกลั่นกากที่ออกจากระดับขั้นตอนการหมัก และขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ เป็นต้น โดยไม่สามารถปล่อยไปสู่สิ่งแวดล้อมได้ เนื่องจากจะก่อให้เกิดมลภาวะ และเพื่อเป็นการช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมและลดต้นทุนการผลิต ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการใช้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์รองและของเสียขึ้น อาทิ กระบวนการกำจัดน้ำกากส่าโดยการแปรรูปไปเป็นปุ๋ยชีวภาพ อาหารสัตว์ หรือก๊าซชีวภาพ กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยการทำให้บริสุทธิ์ และแปรรูปไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องทำความเย็น น้ำอัดลม น้ำโซดา น้ำแข็งแห้ง และเครื่องมือดับเพลิง เป็นต้น รวมถึงกระบวนการกำจัดพิวเซลลอยล์โดยการแปรรูปไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตแล็กเกอร์ผสมทำกาว หรือน้ำหอมบางชนิด ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช และอื่นๆ

2.3 ลักษณะน้ำเสียจากกระบวนการกลั่นเอทานอล

โดยกระบวนการที่ทำให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมากคือกระบวนการกลั่นโดยน้ำเสียที่เกิดขึ้นเรียกว่า น้ำกากส่า (Vinasses, Slops, Distillery spent wash, Stillage) ซึ่งมีสีน้ำตาลเข้มและปริมาณสารอินทรีย์สูง นอกจากนี้ยังมีการพบโลหะหนัก เช่น โครเมียม ทองแดง นิกเกิลและสังกะสีสูงกว่าปกติ รวมถึงมลพิษสารอินทรีย์ โดยสีที่อยู่ในน้ำทิ้งจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม หากถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำเนื่องจากจะส่งผลกระทบต่อการเจริญของสัตว์น้ำ ซึ่งสีของน้ำเสียที่เกิดขึ้นสามารถเกิดจากสารประกอบฟีนอลิก (แทนนิน และกรดฮิวมิก) ซึ่งได้จากวัตถุดิบที่ใช้ และสารเมลานอยดินที่ได้จากปฏิกิริยา Maillard ของน้ำตาล (Wilkie, Kelly J. Riedesel, & John M. Owens, 2000) จากการศึกษาของณัฐกรณ์ มะวังนุกูล, ไปรยา เฉยไสย, และคะชู่อะกิ ชุทซุโอะ (2016) พบว่าน้ำเสียที่เกิดขึ้นมีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงตารางที่ 2.1

เนื่องจากองค์ประกอบของน้ำกากส่ามีความซับซ้อนฉะนั้นการนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านจุลชีววิทยาก็ต้องอาศัยจุลินทรีย์ที่มีความสามารถเฉพาะตัวที่สามารถย่อยน้ำกากส่าได้ พร้อมทั้งการนำน้ำกากส่ามาใช้ประโยชน์ยังไม่เป็นที่นิยมมากนักในปัจจุบัน แต่ก็ยังมีการนำมาใช้ประโยชน์อยู่บ้าง อาทิ การนำมาใช้ประโยชน์ในรูปของปุ๋ยซึ่งมีทั้งการนำไปใช้โดยตรงและการนำไปแปรรูปก่อน เช่น ประเทศบราซิล ได้นำน้ำกากส่ามาใช้ในการปลูกอ้อยพบว่าทำให้อ้อยมีผลผลิตเพิ่มขึ้น 3 เท่า และยังช่วยเพิ่มความหวานของอ้อยอีกด้วย นอกจากนี้มีการนำน้ำกากส่ามาเลี้ยงจุลินทรีย์เพื่อผลิตเป็นโปรตีนเซลล์เดียว เนื่องจากมีองค์ประกอบของน้ำตาลฟรุกโทสเหลืออยู่ซึ่งสามารถเป็นแหล่งคาร์บอนในการเจริญเติบโตของยีสต์ได้หลายชนิด ซึ่งหากมีการแยกยีสต์ออกพบว่าน้ำกากส่ามีค่า COD และ BOD ลดลงจึงถือว่าช่วยลดมลพิษของน้ำกากส่าได้ รวมถึงการนำไปหมักก๊าซมีเทน เป็นต้น (โอภาส ชุนทร และกนกพร สังขรัช, 2559)

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงคุณสมบัติของน้ำกากส่า (ณัฐกรณ์ มะวังนุฑูล และคณะ., 2016)

พารามิเตอร์	
พีเอช	4.3
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	36
COD (mg/L)	135,000
BOD (mg/L)	44,500
อัตราส่วน BOD/COD	0.33
ค่าของแข็งแขวนลอย (SS) (mg/L)	23,400
ค่าของแข็งแขวนลอยระเหย (VSS) (mg/L)	18,400
อัตราส่วนของแข็งระเหยต่อของแข็งแขวนลอย (VSS/SS)	0.78
ซัลเฟต (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	2,560
ค่าคลอไรด์ (Cl) (mg/L)	4,010
โพแทสเซียม (K ⁺) (mg/L)	9,720

2.4 เมลานอยดิน (Melanoidin)

การเกิดสีในน้ำกากส่าเกิดจากสารคอปเปอร์รีดิวซ์ที่ยีสต์ไม่สามารถใช้ในการหมักได้ เช่น คาราเมล (Caramel) ของน้ำตาลต่างๆ ที่ไม่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ และสารเมลานอยดิน ซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีไนโตรเจน โดยเกิดจากการควบแน่นของน้ำตาลชนิดต่างๆ กับกรดอะมิโนซึ่งมีสีน้ำตาลเข้มและส่งผลให้น้ำกากส่ามีสีที่เข้มขึ้น ซึ่งถือได้ว่าเมลานอยดินเป็นองค์ประกอบหลักที่ทำให้เกิดสีน้ำตาลเข้มในน้ำกากส่า (พงษ์เทพ บวรยรรยง, 2545) โดยเมื่อศึกษาโครงสร้างโมเลกุลพบว่า สารเมลานอยดินมีประจุลบซึ่งย่อยสลายได้ยาก ส่งผลให้เป็นปัญหาในการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำทิ้ง (อำนาจ ลีตติริวิริยะ, 2546)

โดยเมลานอยดินเกิดจากน้ำตาลและกรดอะมิโนทำปฏิกิริยากันตามปฏิกิริยามิลลาร์ด (Millard Reaction) ซึ่งเป็นสารที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง ortho-meta-para-amino benzoic acid กับน้ำตาล (กลูโคส, กาแลคโตส, อาราบิโนสหรือไซโลส) โดยเกิดปฏิกิริยาหลักๆ ได้เป็น 3 ขั้นตอนตามสมการที่ 2.2



โดย DH คือ 3-deoxyhexosulose ในปฏิกิริยาที่ สารตั้งต้นเป็นกลูโคสและ Int คือ สารประกอบที่ขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้น (เช่น 3, 4-dideoxyhexosulos-3-ene) อัตราการเกิดของเมลานอยดินนั้นจะขึ้นกับปริมาณสารตั้งต้นใน K₁ และ K₂ ซึ่งโครงสร้างของเมลานอยดินนั้นจะขึ้นกับสารตั้งต้น K₃ นอกจากนี้แล้วปริมาณการเกิดเมลานอยดินยังแปรผันตรงกับอุณหภูมิ และแปรผกผันกับความชื้นอีกด้วย (พงษ์เทพ บวรยรรยง, 2545)

2.4.1 การเกิดสีน้ำตาลของเมลานอยดิน (รุ่งทิพย์ วงศ์ต่อม, 2549)

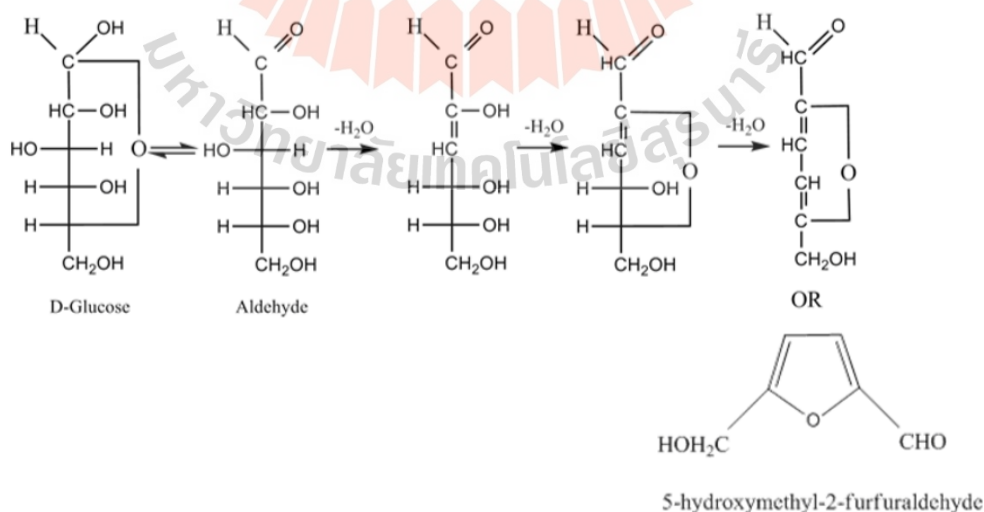
ในขั้นตอนการเกิดสีน้ำตาลสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ การเกิดสีน้ำตาลแบบเอนไซม์ (enzymatic browning) คือ เอนไซม์พินอลเลส และการเกิดสีน้ำตาลแบบไม่ใช่เอนไซม์ (non-enzymatic browning) คือ ปฏิกิริยาเมลลาร์ดคาราเมลไลเซชัน และออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิก แต่บางครั้งการเกิดสีน้ำตาลของการออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกอาจมีเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาการเกิดเมลานอยดินนั้นเกิดจากการเกิดสีน้ำตาลแบบไม่ใช่เอนไซม์

2.4.2 การเกิดสีน้ำตาลแบบไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzymatic browning)

ปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลที่ไม่เอนไซม์เกิดขึ้นเมื่ออาหารได้รับความร้อนจะมีการสูญเสียน้ำ (Dehydration) และนอกจากนี้ยังมีการสลายตัวและมีการรวมตัวของหมู่อะมิโนกับสารประกอบบริดิวซ์ที่สามารถถูกพัฒนาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถทำให้เกิดสีเหลืองจนถึงสีน้ำตาล และน้ำตาลแดง ซึ่งจะส่งผลให้อาหารมีกลิ่นและรสชาติเฉพาะขึ้นโดยการเกิดกลิ่นและรสชาติอาหารที่เกิดจากปฏิกิริยาเมลลาร์ดนั้นจะมีความแตกต่างกันซึ่งขึ้นกับระยะเวลาและอุณหภูมิที่ได้รับความร้อน เช่น การขึ้นสีเกิดขึ้นในระหว่างการคั่วเมล็ดกาแฟ หรือการไหม้ของน้ำตาล เป็นต้น การเกิดสีที่ไม่มีเอนไซม์เข้ามาเกี่ยวข้องสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทดังนี้

1) ปฏิกิริยาการเมลลาร์ด (Caramelization reaction)

เป็นการเกิดสีน้ำตาลจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น น้ำตาลกลูโคสที่อยู่ในสถานะที่อุณหภูมิสูงจนเกินจุดหลอมเหลวจนเกิดการสูญเสียน้ำโดยที่ไม่มีสารประกอบของพวกอะมิโนหรือโปรตีนร่วมด้วย โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสน้ำตาลบริสุทธิ์จะเกิดคาราเมลไลเซชันขึ้นโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ phosphate, alkalis, acids และเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาจะคล้ายกับการเกิดสีน้ำตาลระหว่างน้ำตาลและกรดอะมิโนที่ถูกเปลี่ยนเป็น Enolizationdehydration และแตกตัวได้ HMF ดังแสดงดังรูปที่ 2.3



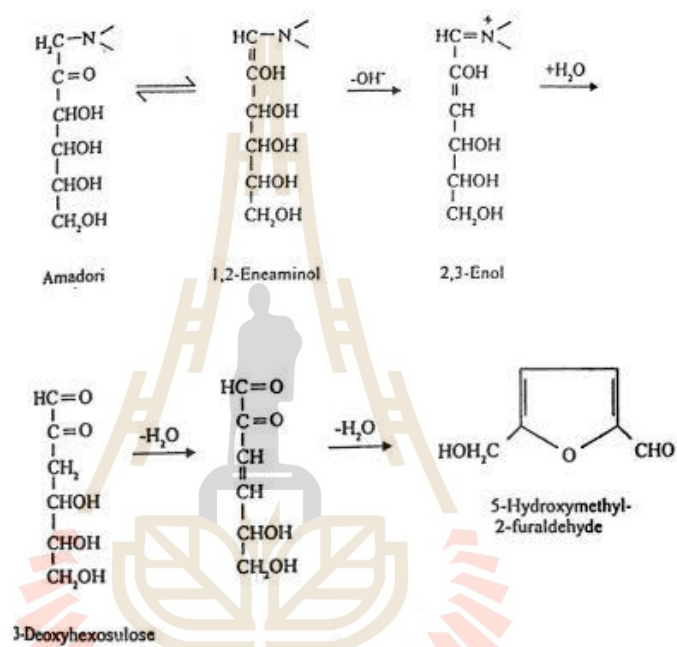
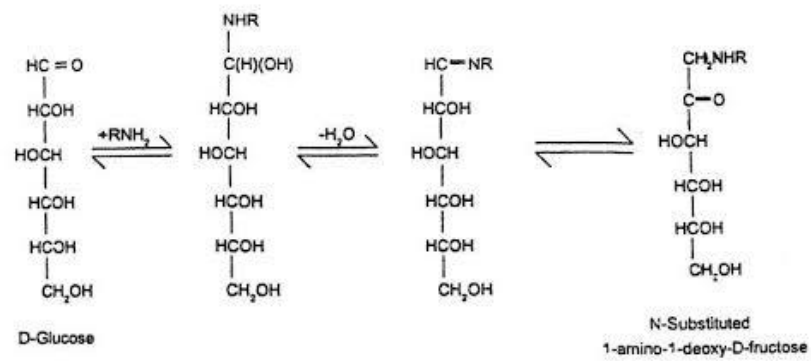
รูปที่ 2.3 การเกิดสารสีน้ำตาลเนื่องจากปฏิกิริยาการเมลลาร์ด

(พรพิมล ม่วงไทย, ยลรวี วิวัฒน์ชาญกิจ, และมะยูโซะ คุโนะ, 2557)

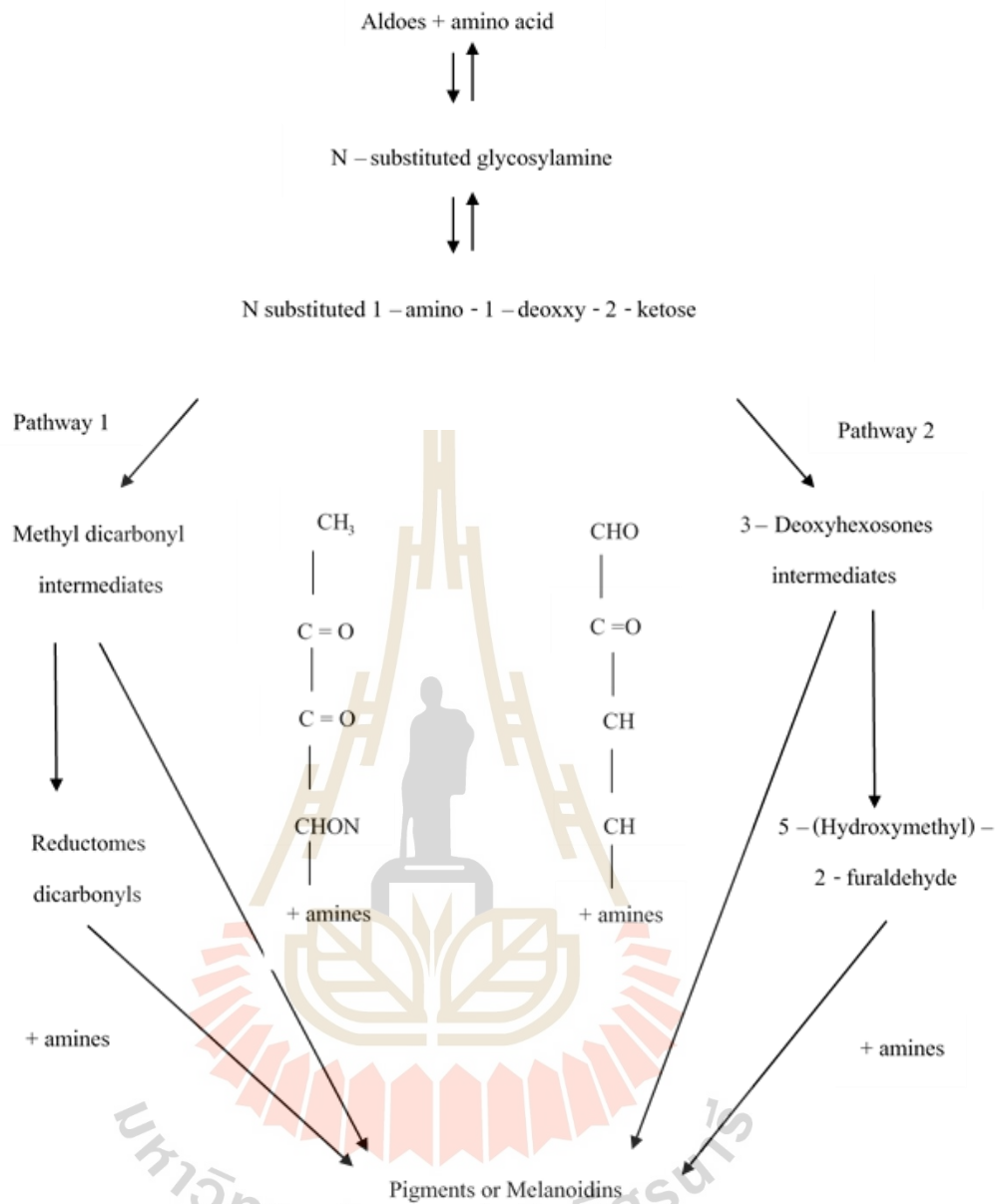
2) ปฏิกิริยาเมลลาร์ด (Maillard reaction)

เกิดจากการเปลี่ยนของปฏิกิริยาของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) และหมู่อะมิโนซึ่งเป็นกลไกหลักของการเกิดสีน้ำตาลของเมลานอยดิน (Melanoidin) โดยการเกิดจะบอกถึงระยะเวลาที่สามารถเก็บของน้ำผักและผลไม้รวมถึงผลิตภัณฑ์จากสัตว์ และยังมีเกิดการเกิดสีน้ำตาลที่ผลจากการย่อยสลายของน้ำตาลเอง หรือการออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกแล้วเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบคาร์บอนิลโดยกระบวนการอัลโดคอลลเดนเซชัน (Aldo condensation) หรือเกิดปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนได้ผลลัพธ์เป็นสารสีน้ำตาล ซึ่งปริมาณการเกิดสีน้ำตาลนั้นจะขึ้นกับสารตั้งต้นของการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด (Maillard precursor) สภาพะพีเอช water activity ปริมาณออกซิเจน เวลาและอุณหภูมิในการเก็บ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากการที่น้ำตาลรีดิวซ์ซึ่งทั้งคีโตสและแอลโดสรวมตัวกับหมู่อะมิโนได้เป็นไกลโคซิลเอมีน (N-substituted glycosylamine) ทำให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งทำให้เกิดเป็นอิมิน (Imine) หรือ Schiffbase) จากนั้นมีเกิดการเรียงตัวใหม่ซึ่งมีชื่อเรียกว่า Amadori rearrangement ได้เป็นแอลโดสเอมีน (Aldoseanine) หรือคีโตสเอมีน (Ketogeanine) เรียกว่า Amadori product พร้อมกับเกิดปฏิกิริยา Enolization ของ Amadori products แล้วได้เป็นคีโตสเอมีนหรือไดอะมิโน-โนซู โดยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อไปจะสามารถทำให้เกิดเป็นอนุพันธ์ของฟูแรน (Furan) โดยถ้าเป็นน้ำตาลเฮกโซสอนุพันธ์ฟูแรน คือ 5-ไฮดรอกซีเมทิล-2-เฟอร์ลดีไฮด์ (5-hydroxymethyl-2-furaldehyde หรือ (MMF) แสดงดังรูปที่ 2.4 อนุพันธ์ฟูแรนวงแหวนเช่น HMF ซึ่งจะเกิดพอลิเมอร์อย่างรวดเร็วได้เป็นสารสีน้ำตาลที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบและมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ซึ่งต่างจากการเกิดคาราเมลไลเซชันที่มีน้ำตาลเพียงอย่างเดียว ซึ่งพบได้ในอาหารที่มีน้ำตาลรีดิวซ์ซิง กรดอะมิโนโปรตีนหรือสารประกอบไนโตรเจน สารสีน้ำตาลที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าเมลานอยดิน แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดสีน้ำตาลของเมลานอยดิน (melanoidin)
(รุ่งทิพย์ วงศ์ต่อม, 2549)



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดสีน้ำตาลของสารเมลานอยดิน (รุ่งทิพย์ วงศ์ต่อม, 2549)

โดยการเกิดสีน้ำตาลจากปฏิกิริยาเมลลาร์ดขึ้นกับปัจจัยหลายๆ ปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดสีน้ำตาลที่มีปริมาณมากหรือน้อย ดังต่อไปนี้

น้ำตาล โดยที่อุณหภูมิห้องสามารถเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดของสารประกอบคาร์บอนิลและเอมีนได้ เนื่องจากมีความคงตัวต่ำและสามารถสลายตัวได้ง่าย โดยอาหารที่มีน้ำตาลรีดิวซ์ซึ่งสูงจะเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว เช่น น้ำตาลเพนโทสเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าน้ำตาลเฮกโซส และน้ำตาลเฮกโซเกิดปฏิกิริยาได้เร็วน้ำตาลรีดิวซ์ซึ่งเป็นไดแซ็กคาไรด์

กรดอะมิโน ซึ่งชนิดของกรดมีผลต่อปฏิกิริยาตัวอย่างเช่น หมู่อะมิโนในโมเลกุลของไลซีนจะเกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดสำหรับกรดอะมิโนที่มีสมบัติเป็นต่าง หรือกรดอะมิโนชนิดโอเมก้า การเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความยาวของสายในโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น

อุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นตามโดยที่สถานะที่สารมีความเข้มข้นสูงสุด และอุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุด เนื่องจากเกิด Autocatalytic ซึ่งอัตราเร็วจะเพิ่มขึ้นเป็น 5-10 เท่า และจะมากขึ้นหากมีปริมาณน้ำตาลมากขึ้น โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลต่อความเข้มข้นที่มากขึ้นของสีน้ำตาล

พีเอช ในสถานะที่เป็นกรดจะทำให้น้ำตาลมีความคงตัวมากที่สุดในรูป pyranose hemiacetal ring และเมื่อพีเอชสูงขึ้นน้ำตาลจะเปลี่ยนรูปเป็น reactive acyclic aldehyde ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำตาลและเอมีนอย่างรวดเร็ว โดยพีเอชที่เหมาะสมคือ พีเอช 3

Water activity ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจำเป็นจะต้องมีน้ำจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ที่อุณหภูมิสูงๆ การเสียน้ำจะสามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดเพราะทำให้น้ำเกิดขึ้นอีก ซึ่งหากมีน้ำมากเกินไปจะส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาช้าลง เนื่องจากเกิดการเจือจางของสารตั้งต้น (Substrate) โดยปริมาณที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 30 โดยประมาณ

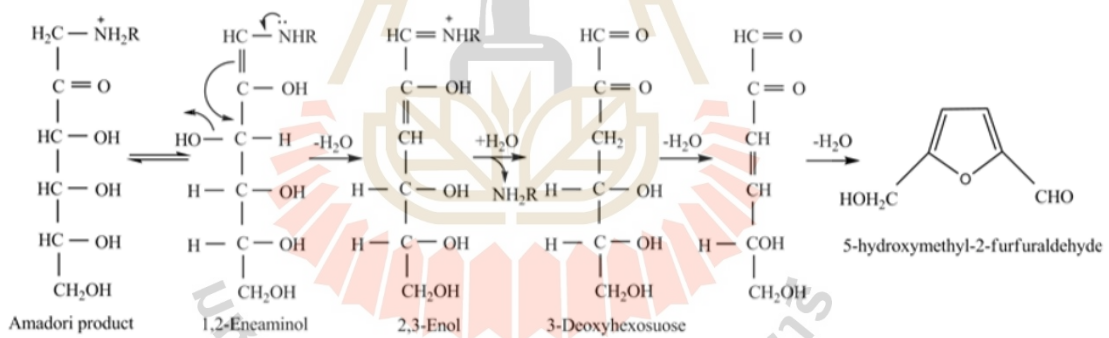
ออกซิเจน การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน

2.4.3 ขั้นตอนการเกิดเมลานอยดิน

สารเมลานอยดินเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเมลลาร์ด โดยมีสารตั้งต้นเป็นน้ำตาลกลูโคสที่ทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนไกลซีน โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ก่อให้เกิดสารสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งเรียกว่าเมลานอยดิน หรือสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Hydroxymethylfurfural : HMF) ซึ่งนอกจากจะมีสีน้ำตาลแล้วยังเป็นสารก่อมะเร็งที่อันตราย (พรพิมล ม่วงไทย et al., 2557)

โดยการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดสามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก คือ การเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น (Starting reaction) ซึ่งเป็นขั้นตอนการรวมตัว (Condensation) ระหว่างน้ำตาลรีดิวซ์กับกรดอะมิโนได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า Addition Compound ซึ่งจะเกิดการสูญเสียอย่างรวดเร็วทำให้เกิด Schiff's base จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยา cyclization โดยมีผลิตภัณฑ์เป็น N-substituted glycosylamine ซึ่งเป็นสารไม่เสถียรจึงสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล (Rearrangement) ซึ่งจากการจัดเรียงตัวใหม่แบบ Amadori rearrangement ส่งผลให้ได้ 1-amino-1-deoxy-2-ketose จากน้ำตาลรีดิวซ์ที่เป็นอัลโดส หรือหากมีการจัดเรียงตัวแบบ Heyns rearrangement ส่งผลให้ได้ 2-amino-2-deoxyaldose จากน้ำตาลรีดิวซ์ที่เป็นคีโตส ซึ่งในขั้นต้นของปฏิกิริยานี้ยังไม่เกิดสีน้ำตาล หรือเกิดสารให้กลิ่น โดยขั้นตอนที่ 2 คือการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลาย (Degradative reaction) ซึ่งจะเกิดการสลายตัว 2 แบบ คือ การสลายตัวให้ deoxyosones (Deoxyglucosan) 2 ชนิด คือ 1, 4-dideoxyxosutose (1, 4-dideoxy-D glucosone) และ 3-deoxyhexosulose (3-deoxy-D. glucosone) ซึ่งสารทั้งสองนี้จะเกิดปฏิกิริยาอัลดอลย้อนกลับได้ สารประกอบไดคาร์บอนิล (Dicarbonyl) ในสถานะที่ค่าพีเอชต่ำ และการสลายตัวแบบที่ 2 คือ Strecker degradation โดยเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างไดคาร์บอนิลกับกรดอะมิโนเป็นทั้ง 1-deoxypsonone และ 3-deoxyosone โดยสามารถเกิดการ retroatiazation ผลิตภัณฑ์จาก

Strecker degradation เป็นสารประกอบพวกอัลดีไฮด์และคีโตนซึ่งอาจเกิดการรวมตัวกันต่อไป เกิดเป็นสารให้กลิ่นรส ซึ่งในปฏิกิริยา Strecker degradation จะทำให้เกิดผลพลอยได้เป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และขั้นตอนที่ 3 คือการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ซึ่งทำให้เกิดสารที่มีสีเข้มขึ้นและทำให้ได้สารที่มีมวลโมเลกุลสูง ซึ่งสามารถเกิดพอลิเมอร์ได้ สารประกอบเท-เทอโรไซคลิกไนโตรเจน (Heterocyclic nitrogen compound) ปฏิกิริยาคาราเมลไลเซชันจะเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวแบบอัลดอลย้อนกลับ (Retro-aldol condensation) ของ deoxyhexose ได้สารประกอบคาร์บอนิลที่มีคาร์บอน 2 ถึง 4 อะตอม ซึ่งมีความสำคัญต่อการเกิดกลิ่นรสที่มีโครงสร้างเป็นเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic flavor) Furfural และ 5-hydroxyethylfurfural เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการสลายตัวของคาร์โบไฮเดรต โดย Dehydrotoneductone (1, 2-dicarbonyl) ที่ได้จากน้ำตาลเทกโซสสามารถเกิดโครงสร้างวงแหวนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 และตำแหน่งที่ 5 ซึ่งเกิดการสูญเสียน้ำได้เป็น 5-hydroxyethylfurfural โดยสารประกอบนี้จะให้กลิ่นคาราเมลอ่อนๆ แต่ไม่ใช่องค์ประกอบทางด้านกลิ่นหรือรสที่สำคัญ ส่วน Dehydrotoneductone ที่ได้จากน้ำตาลเพนโทสสามารถเกิดโครงสร้างที่เป็นวงแหวนและสูญเสียน้ำให้เป็น Furfural ซึ่งเป็นสารประกอบที่สำคัญในการให้กลิ่นคาราเมล (จักรพันธ์ ต้นสุวรรณ, 2559) โดยขั้นตอนสุดท้ายของปฏิกิริยาเมลลาร์ดจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ สารจำพวกเมลานอยดิน ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเกิดสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาเมลลาร์ด (พรพิมล ม่วงไทย et al., 2557)

2.4.4 คุณสมบัติและลักษณะของเมลานอยดิน

เมลานอยดินเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบโดยลักษณะมีสีน้ำตาลเข้มที่เกิดขึ้นจากการย่อยของน้ำตาล โดยเมลานอยดินเป็นสารที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อน และเป็นสาร anti-oxidant ซึ่งส่งผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพ จึงทำให้ยากที่จะกำจัดเมลานอยดินออกจากน้ำเสียได้ (Coca, Pena, & Gonzalez, 2007; Liang, Wang, Zhou, & Liu, 2009) โดยเมลานอยดินมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Renó, Olmo, Palacio, Lora, & Venturini, 2014) และนอกจากนี้ยังสามารถ

พบสารเมลานอยดินได้ในผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่ม (Chandra, Bharagava, & Rai, 2008) เช่น กาแฟ โกโก้ เบียร์ และผลิตภัณฑ์เบอเกอร์ เป็นต้น (Mohsin et al., 2018)

โดยความสามารถในการละลายน้ำของเมลานอยดินจะขึ้นกับมวลโมเลกุลและ ชนิดของขั้วประจุ ซึ่งขั้วของสารเมลานอยดินจะขึ้นกับกลุ่มคาร์บอกซิลิกโดยสารเมลานอยดินจะไม่ละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น aliphatic และ aromatic hydrocarbons (T. Obretenov & G. Verninb, 1998) พร้อมทั้งยังพบว่าคุณสมบัติทางเคมีของเมลานอยดินนั้นคล้ายกับกรดฮิวมิกในดิน (Kim, Hayase, & Kato, 2014) นอกจากนี้สารเมลานอยดินเป็นสารที่มีประจุลบโดนเกิดจากการแยกของกรดคาร์บอกซิลิก และสารกลุ่มฟีนอลิก และยังเป็นสารคอลลอยด์ที่อยู่ในน้ำอากาศที่มีสถานะเป็นกรด (บัณฑิต เลิศประชาอนุรักษ์, 2549)

2.5 เทคโนโลยีการกำจัดสีในน้ำเสียอุตสาหกรรม (วนิดา ชูอักษร, 2555)

เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสีในน้ำเสียอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ โดยแต่ละวิธีก็จะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน โดยการเลือกเทคโนโลยีที่เหมาะสมกับน้ำเสียของอุตสาหกรรมแต่ละประเภทจะต้องคำนึงถึงลักษณะน้ำเสีย ปริมาณน้ำเสีย ประสิทธิภาพ และค่าใช้จ่าย เป็นต้น

2.5.1 เทคโนโลยีทางกายภาพ (Physical technology)

การดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ คือวัสดุที่มีรูพรุนสูงและมีความสามารถดูดซับสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่อยู่ในของเหลว หรือก๊าซเอาไว้ได้ในปริมาณสูง เนื่องจากมีรูขนาดเล็ก (Microporosity) โดยถ่านกัมมันต์ส่วนใหญ่ทำมาจากวัสดุพวกสารอินทรีย์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ไม้ ถ่านหิน ปีโตรเลียม กะลามะพร้าว เปลือกถั่วเมล็ดแข็ง และกากขานอ้อย เป็นต้น โดยนำวัสดุมาเผาด้วยความร้อนในเตาในสภาวะะอับอากาศ และเผาแรงที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดความพรุน (Porosity) แล้วอัดด้วยไอน้ำร้อนยิ่งยวดที่อุณหภูมิประมาณ 200-1,600 องศาเซลเซียส เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับให้มากที่สุด โดยมีค่าความพรุนของพื้นที่ผิวสัมผัสต่อมวล (Surface area per mass ratio) ระหว่าง 500-1,600 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งชนิดของถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งได้ตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางได้ดังนี้ ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (Granular activated carbon) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1-2 มิลลิเมตร ส่วนถ่านกัมมันต์ชนิดผง (Powered activated carbon) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-50 ไมครอน ในการกำจัดสีนิยมใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด

การกรองด้วยเยื่อแผ่น (Membrane)

กระบวนการกรองด้วยเยื่อแผ่นสามารถแบ่งได้ 3 วิธี ได้แก่ ออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis) อัลตราฟิวเตรชัน (Ultrafiltration) และนาโนฟิวเตรชัน (Nanofiltration) ซึ่งวิธีอัลตราฟิวเตรชันไม่เป็นที่นิยมในการกำจัดสี เนื่องจากรูของเยื่อไม่สามารถกรองอนุภาคของเสียออกจากน้ำเสียได้ ส่วนกระบวนการกรองแบบออสโมซิสย้อนกลับสามารถกำจัดสีที่มีโมเลกุลใหญ่ เช่น สีแท้ ซึ่งถือเป็นการกรองน้ำแยกจากสารแขวนลอย หรือของแข็งละลายน้ำได้โดยใช้แรงดันเป็นแรงขับเคลื่อนน้ำให้ไหลผ่านรูพรุนขนาดเล็ก เช่นเดียวกับการกรองแบบนาโนฟิวเตรชันที่ใช้หลักการ

เดียวกันแต่การใช้เยื่อโนทำให้มีประสิทธิภาพมากกว่า เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าทำให้แยกสีได้ดีกว่า

2.5.2 เทคโนโลยีการกำจัดสีทางเคมี (Chemical Technology)

การรวมตะกอนและรวมตะกอน (Coagulation-flocculation)

การรวมตะกอนด้วยสารเคมีถือเป็นการกำจัดสีแท้และสีปรากฏในน้ำเสีย ซึ่งจะดำเนินการร่วมกับการปรับค่าความเป็นกรดต่าง โดยสารที่นิยมใช้เป็นสารสร้างตะกอน (Coagulant) คือ สารส้ม (Aluminum Sulfate; Alum) ปูนขาว (Calcium oxide) และเหล็กในรูปเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) หรือเฟอร์รัสคลอไรด์ (FeCl_2) ซึ่งหากโมเลกุลของสีละลายน้ำได้ดีจะส่งต่อการเกิดตะกอนของสี ซึ่งอาจไม่ก่อตะกอนได้จึงต้องมีการปรับปรุงการรวมตะกอนโดยการเติมสารช่วยให้เกิดการรวมตัวของตะกอน เช่น โพลีอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) โดยการสร้างและรวมตะกอนเป็นการทำให้ตะกอนหรือสารแขวนลอยขนาดเล็ก (Colloid) รวมตัวกันเป็นตะกอนขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถตกตะกอนลง โดยกระบวนการสร้างตะกอนเป็นการทำลายประจุของอนุภาคหรือทำให้อนุภาคเป็นกลาง โดยการเติมสารเคมีสร้างตะกอนเรียกว่า กระบวนการสร้างตะกอน (Coagulation) หลังจากนั้นเกิดกระบวนการรวมกันโดยการกวนผสมกันอย่างช้าๆ (Flocculation) หรืออาจมีการเติมสารเคมีรวมตะกอน (Flocculants) เข้าไปช่วยยึดหรือจับให้กลุ่มตะกอนที่รวมตัวกันเข้ามาจับเป็นกลุ่มตะกอนใหญ่ขึ้น ซึ่งเรียกว่า ฟล็อก (Floc) เมื่อตะกอนกลุ่มใหญ่ขึ้นก็มีน้ำหนักมากขึ้นและสามารถตกตะกอนออกจากน้ำเสียได้

การออกซิเดชันทางเคมี (Chemical Oxidation)

การใช้สารเคมีเป็นปัจจัยสำคัญในการออกซิไดส์สารประกอบต่างๆ ในน้ำเสีย โดยสารเคมี ที่นิยมใช้เป็นตัวออกซิเดนต์อย่างแพร่หลายได้แก่ สารเคมีเฟนต์ัน (Fenton's reagent) และ โอโซน (O_3)

กระบวนการเฟนต์ัน (Fenton process) คือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) โดยสามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ได้ โดยมีไอออนบวกของเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\text{OH}\cdot$) ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาเป็นตัวกลางสำคัญ ซึ่งอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลมีค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันสูง แสดงถึงความสามารถในการในการรับอิเล็กตรอนโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่ย่อยด้วยกระบวนการทางชีวภาพได้ยากให้เปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้

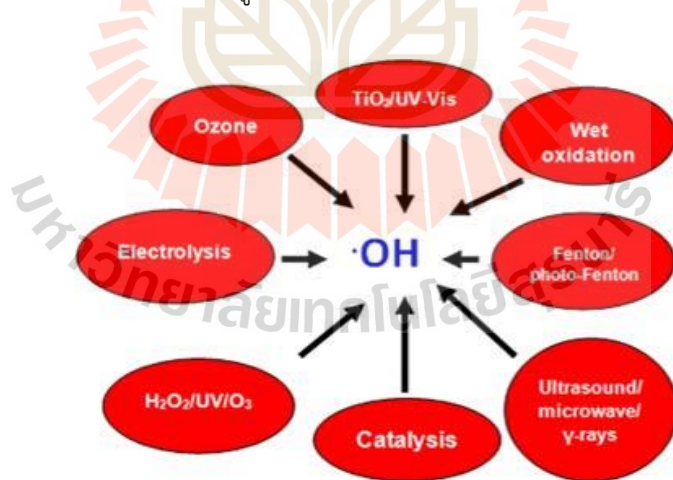
กระบวนการโอโซนออกซิเดชัน (Ozone oxidation) คือ การทำให้พันธะของโมเลกุลที่ทำให้เกิดสี (Chromophores) แตกออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กและทำให้สีหายไป โดยสามารถตัดโมเลกุลของสีที่มีความยาวมากให้มีขนาดสั้นลงทำให้สีของน้ำเสียลดลง ซึ่งโอโซนเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงมีประสิทธิภาพสูงในการทำลายสีในน้ำได้ประมาณ 20 เท่าของออกซิเจนที่ละลายในน้ำ โดยความสามารถในการกำจัดสีมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสัมผัสกับโอโซนให้นานขึ้นและสีของน้ำลดลงมากที่สุดเมื่อผ่านน้ำทิ้งเข้าระบบเป็นเวลา 60 นาที

2.5.3 เทคโนโลยีทางชีวภาพ (Biological technology)

เทคโนโลยีทางกายภาพและเคมีเป็นการใช้สารเคมีในการกำจัดสี ซึ่งทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายและเกิดตะกอนเคมีเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นเทคโนโลยีทางชีวภาพจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เช่น การดูดซับสีด้วยสาหร่าย (Algae absorption), การย่อยสลายสีโดยเชื้อรา (Fungi decomposition) และการย่อยสลายสีด้วยแบคทีเรีย (Bacteria decomposition) แต่เทคโนโลยีทางชีวภาพก็ยังมีข้อเสียเปรียบคือ ความสะดวกในการใช้งาน การเก็บรักษา รวมถึงการขนส่ง และการควบคุมปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับและย่อยสลายได้แก่ ความเข้มข้นของสีเริ่มต้น, ค่าความเป็นกรด-ด่าง, สารอาหารในการ เจริญเติบโตของจุลทรีย์ เป็นต้น

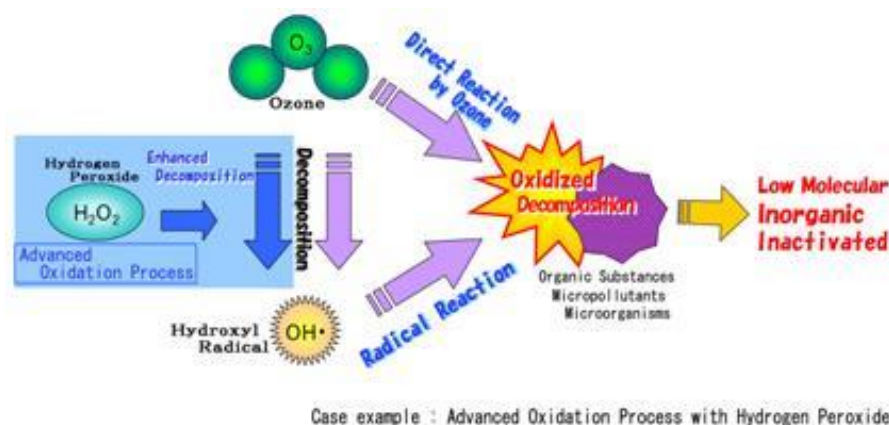
2.6 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance Oxidation Processes) (อาลักษณ์ ทิพย์รัตน์, 2561)

ถือเป็นกระบวนการทางเคมีโดยอาศัยสารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ที่มีค่าศักย์ออกซิเดชันสูง โดยในปัจจุบันถูกนำมาใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งย่อยสลายได้ยากหรือไม่สามารถย่อยสลายได้ (Recalcitrant) ด้วยการบำบัดทางชีวภาพ หรือเคมี ซึ่งในกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงนี้จะมุ่งเน้นการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, OH•) ดังรูป 2.7 เพื่อทำหน้าที่ย่อยหรือเปลี่ยนรูปสารมลพิษหรือเปลี่ยนโครงสร้างของสารอินทรีย์ โดยสารมลพิษที่อยู่ในน้ำเสียจะถูกออกซิไดส์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่หากการเกิดออกซิไดซ์ไม่สมบูรณ์สารมลพิษจะถูกเปลี่ยนรูปเป็นรูปที่มีพิษ หรือสร้างสภาวะมลพิษมากขึ้น ดังแสดงในรูป 2.8



รูปที่ 2.7 การเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (อาลักษณ์ ทิพย์รัตน์, 2561)

ที่มา : <http://www.chemeng.upatras.gr/en/content/%E2%80%9Cadvanced-oxidation-pr>



รูปที่ 2.8 การเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับสารมลพิษ (อาลักษณ์ ทิพยรัตน์, 2561) ที่มา : http://www.sbm.or.jp/english/ozonation_technology.html

โดยทั่วไปของกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงจะนิยมใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์หลักร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยา เช่น เกลือของโลหะ ไอออน รังสียูวี หรือ ความร้อน เป็นต้น ซึ่งจะสามารถช่วยเร่งการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้เร็วขึ้น โดยมีศักยภาพในการออกซิไดซ์ที่รุนแรงมากในปัจจุบันกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงมีการใช้งานมีหลายประเภท เช่น เฟนตันรีเอเจนต์ (Fenton's reagent) แสงยูวีร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (UV/TiO_2) แสงยูวีร่วมกับโอโซน (UV/O_3) เป็นต้น

2.7 กระบวนการเฟนตัน (Fenton process)

ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1894 โดย H.J.H Fenton ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดโดยเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และเกิดผลลัพธ์เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH\cdot$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง โดยมีค่าศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation potential) สูงรองจากฟลูออรีนเท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ดังนั้นจึงนำมาเป็นตัวออกซิไดซ์สารอินทรีย์และมลพิษในน้ำเสียได้เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง (นฤมล ประดิษฐ์เสวี, 2556)

ตารางที่ 2.2 ศักย์ออกซิเดชันของอนุมูลอิสระชนิดต่างๆ โดยเปรียบเทียบกับสารออกซิเดนต์ที่เป็นโมเลกุลปกติ (นฤมล ประดิษฐ์เสรี, 2556)

Oxidant	Potential (Volts)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
$HO^+ + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77
$MnO_4 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.39
$ClO_2(g) + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.95
$ClO_2^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.90

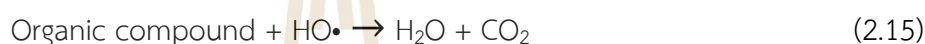
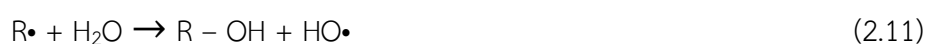
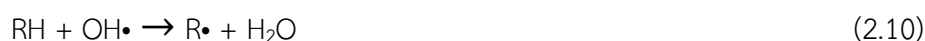
ปฏิกิริยาเฟนตันเป็นปฏิกิริยาที่ไม่คงตัว โดยทันทีที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเหล็กผสมกัน จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH\cdot$), Fe^{2+} และ O_2 โดยกลไกที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.3



นอกจากสมการที่ 2.2 ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ขึ้นอีกด้วยดังในสมการ 2.4 ถึง 2.8 แต่ปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นทุกปฏิกิริยา โดยการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับปริมาณของเฟอร์รัสไอออนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเมื่อมีปริมาณเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) มากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.3 และ 2.4 แต่หากมีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) มากเกินไปในสภาวะที่เป็นกรดจะเกิดแค่ปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.3, 2.5 และ 2.6



และหากปฏิกิริยาเฟนตันเกิดกับสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งจะสามารถเกิดได้ทั้งกลไกแบบลูกโซ่ (Chain) และไม่ใช่ลูกโซ่ (Non-chain) ดังสมการ 2.9 ถึง 2.14 และในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาด้วยกลไกแบบลูกโซ่ จะส่งผลให้การออกซิไดส์สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์เกิดได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นน้ำและ คาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 2.15 (พรรณี หล่อดำรงเกียรติ, 2554)



2.7.1 ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเฟนตัน (พรรณี หล่อดำรงเกียรติ, 2554)

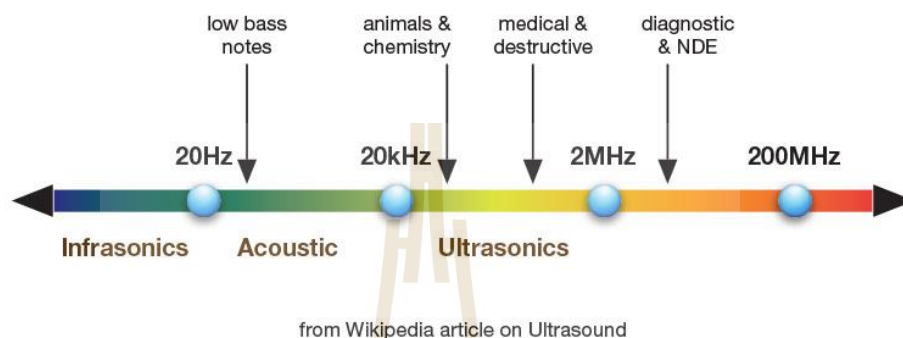
- 1) **พีเอช** ช่วงพีเอชที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันควรอยู่ในช่วงพีเอช 3 เนื่องจากค่าพีเอชที่เพิ่มขึ้นจะทำให้การออกซิเดชันลดลง
- 2) **อุณหภูมิ** อุณหภูมิที่สูงขึ้นจนถึง 40-50 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวเป็นน้ำและออกซิเจนซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพต่ำลง
- 3) **สัดส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเหล็กที่เหมาะสม** สัดส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเหล็กที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพเพิ่มสูงขึ้นแต่ในขณะเดียวกันก็จะทำให้ต้นทุนสูงขึ้นไปด้วยและต้องมีการควบคุมให้ได้สัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถผลิตไฮดรอกซิลคีโคลได้เพียงพอต่อการออกซิไดส์สารอินทรีย์
- 4) **ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์** หากมีมากเกินไปส่งผลให้ค่าซีโอดีเกินจริง พร้อมทั้งอาจทำให้เกิดตะกอนลอยจากออกซิเจนหรืออาจทำให้มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ตกค้างได้
- 5) **ความเข้มข้นของเพอร์สโตน** ส่งผลต่อค่าของแข็งละลายน้ำ ค่าการนำไฟฟ้า และมีตะกอนเพิ่มขึ้น

2.8 คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic wave) (สุทธิสา ยาอิต, 2560)

คือคลื่นเสียงที่มีค่าความถี่ตั้งแต่ 20 kHz ขึ้นไป ซึ่งมีความถี่สูงกว่าที่ช่วงที่หูมนุษย์โดยทั่วไปจะได้ยิน แสดงดังรูปที่ 2.9 โดยหลักการทำงานของคลื่นอัลตราโซนิก นั้นคือการส่งคลื่นความถี่สูงลงในสารละลายซึ่งทำให้โมเลกุลของเหลวเกิดการบีบอัดและขยายตัวเป็นจังหวะทำให้เกิดฟองอากาศสุญญากาศเล็กๆ จำนวนมากในของเหลวซึ่งเรียกว่า การอัดของเหลว (Cavitation) โดยฟองอากาศที่เกิดขึ้นนั้นจะมีพลังงานแฝงอยู่และสามารถเข้าถึงทุกมุมเล็กๆ ได้เนื่องจากฟองอากาศที่เกิดขึ้นไม่ใช่การเกิดจากการตีอากาศธรรมดา แต่เกิดจากคลื่นความถี่สูงซึ่งหากใช้ความถี่

ที่สูงขึ้นก็ส่งผลให้เกิดฟองอากาศมากขึ้น และมีพลังแฝงมากขึ้นอีกด้วยเนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกเป็นคลื่นที่มีทิศทางซึ่งสามารถเล็งคลื่นเสียงไปที่เป้าหมายได้โดยเจาะจงซึ่งทิศทาง คลื่นมีทั้งในรูปแบบ Prove และ Water bath จึงสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายอย่าง

Ultrasonics Range Diagram

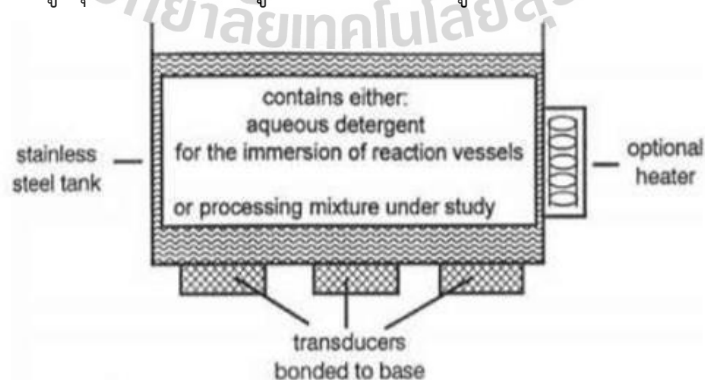


รูปที่ 2.9 ช่วงความถี่คลื่นอัลตราโซนิก ที่มา : <https://acoustiblok.com.mx/alguna-vez-escuchado-la-palabra-infrasonido-o-ultrasonido/>

2.8.1 ประเภทของเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic reactor)

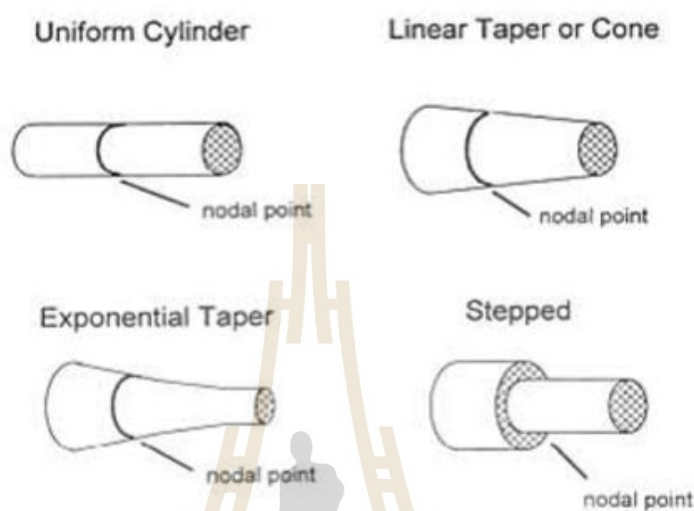
ในปัจจุบันเครื่องอัลตราโซนิกมีความแตกต่างกันตรงที่แหล่งกำเนิดไฟฟ้าโดยแหล่งกำเนิด คลื่นและตัวเครื่องหรือเซลล์ที่ใช้ร่วมกับแหล่งกำเนิดคลื่น สามารถแบ่งเป็นชนิดต่างๆ ดังนี้

1) อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic baths) นิยมและมีการใช้เป็นเวลานาน โดยเฉพาะในห้องปฏิบัติการเนื่องจากมีราคาไม่แพงโดยความถี่ที่ใช้งานส่วนใหญ่อยู่ที่ประมาณ 40 kHz ซึ่งพลังงานสูงสุดที่สร้างได้จะอยู่ตรงบริเวณระดับสูงค่าหนึ่งตลอดความลึกของอ่าง



รูปที่ 2.10 อ่างอัลตราโซนิก (สุทธิสา ยาอิต, 2560)

2) อัลตราโซนิกแบบโพรบ (Ultrasonic probe) โดยทั่วไปจะมีการต่อทรานส์ดีวเซอร์มาต่อกับฮอ์น (Mohsin et al.) โดยลักษณะของฮอ์นจะแตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.11 โดยแอมพลิฟายด์ที่สร้างขึ้นจะขึ้นกับรูปร่างลักษณะของฮอ์น โดยแหล่งกำเนิดพลังงานนั้นจะขึ้นกับคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้ในการผลิตทรานส์ดีวเซอร์และพื้นผิวที่ปล่อยคลื่น (Emitting surface)



รูปที่ 2.11 ลักษณะของฮอ์นชนิดต่างๆ (สุทธิสา ยาอืด, 2560)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.9.1 งานวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการเฟนตัน

จากการศึกษาวิจัยที่ใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดของเสียต่างๆ อาทิ การศึกษากระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงในการย่อยสลายมลพิษอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยใช้กรดสีส้ม สีส้ม (Azo dye acid Orange7:AO7) เป็นสารตัวอย่าง โดยพบว่ากระบวนการ MW-APO ที่ 800 W สามารถลดสี AO7 ความเข้มข้น 1500 mg/L ได้อย่างสมบูรณ์ภายใน 5-7 นาที และเมื่อมีคลอไรด์ 0.5 mol/L ก็ยังสามารถกำจัดสีได้อย่างสมบูรณ์ 100% แต่ใช้เวลาเพิ่มขึ้น 1-2 นาที และเมื่อใช้ ถ่านกัมมันต์มารวมกับ MW-APO พบว่าสีของ AO7 500 mg/L ลดลง 100% ภายใน 3 นาทีโดย MW-APO และใช้ถ่านกัมมันต์ 1.0 g/L ในขณะที่ไม่ใช้ persulfate พบว่ามีประสิทธิภาพการย่อยสลายยังคงอยู่ที่ 50% ที่ระยะเวลาประมาณ 5 นาที และพบว่า การกำจัด COD อยู่ที่ประมาณ 83-95% สำหรับความเข้มข้น AO7 500 mg/L โดย SO₄²⁻ สามารถลด AO7 ลงได้และมีความสำคัญต่อการกำจัดสีมากกว่า (Yang et al., 2009) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการบำบัดสีรีแอคทีฟบลู ความเข้มข้นสูงในช่วง 1,000-3,000 mg/L ด้วยปฏิกิริยาเสมือนเฟนตันจากการใช้ผงตะไบเหล็ก ขนาดน้อยกว่า 38, 38-45, 75-90 ไมครอน และคละขนาดเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเฟนตันที่ใช้เฟอร์รัสซัลเฟต โดยศึกษาค่า pH ตั้งแต่ 2.0-3.0, ความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสม และศึกษาสัดส่วนโดยโมลของเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม ซึ่งใช้ระยะเวลาการบำบัด 3 ชั่วโมง โดยผลการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาเฟนตันบำบัดสีได้เร็วกว่าปฏิกิริยาเสมือนเฟนตันมาก แม้ว่า

ประสิทธิภาพโดยรวมจะใกล้เคียงกัน (99.4-99.8%) แต่หากทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องจนถึง 35 ชั่วโมง พบว่าผงตะไบเหล็กขนาดสามารถกำจัดสีได้ใกล้เคียงกับปฏิกิริยาเฟนตัน ดังนั้นการนำผงตะไบเหล็กมาใช้ทดแทนเฟอร์รัสคลอไรด์จะช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายในการบำบัดสีได้มาก (ศิริพรรณ พฤกษารุ และภารดี ช่วยบำรุง, 2562) เนื่องจากกระบวนการโฟโต-เฟนตัน และโซโน-เฟนตันเป็นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง ซึ่งสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายยากได้โฟโต-เฟนตัน และโซโน-เฟนตันจะใช้รังสียูวีและคลื่นอัลตราซาวด์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายให้กับกระบวนการเฟนตันโดยทั่วไป และเนื่องจากการแยกกลินินในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษซึ่งทำให้เกิดน้ำเสียที่มีสีน้ำตาลถึงดำ จึงใช้กระบวนการเฟนตันโดยใช้เฟอร์รัสคลอไรด์และเฟนตันเสมือนโดยใช้แมกนีไทต์, เกอร์ไทต์, ฮีมาไทต์, เดลตาเฟอร์ริกออกไซด์ และไฮดรอกไซด์ และไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นกลินิน 200 mg/L ที่กระบวนการเฟนตันใช้พีเอชเริ่มต้นที่ 3 ความเข้มข้นเริ่มต้นเฟอร์รัสไอออน 80 mg/L และอัตราส่วนเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1:2. 5 ซึ่งสามารถกำจัดกลินิน สี และซีโอดีได้ร้อยละ 81.13, 96. 65, และ 94. 80 ตามลำดับ ส่วนในกระบวนการเสมือนเฟนตันพบว่าเมื่อใช้เดลตาเฟอร์ริกออกไซด์ไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้ประสิทธิภาพรวมดีที่สุดใน 30 นาทีสามารถกำจัดกลินิน สี และซีโอดีได้ร้อยละ 90. 32, 91. 66 และ 71. 5696 ตามลำดับ เมื่อใช้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเฟอร์รัสไอออน 5 g/L และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 100 mg/L และยังพบว่าเมื่อพีเอชเริ่มต้นสูงกว่า 3 ประสิทธิภาพในการกำจัดกลินิน สี และซีโอดีจะลดลง แต่ยังสามารถกำจัดกลินิน สี และซีโอดีได้ ยกเว้นเมื่อใช้ไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นได้นำสภาวะที่เหมาะสมมาประยุกต์ใช้กับน้ำเสียจริงจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ พบว่าประสิทธิภาพที่ได้ในการบำบัดกลินิน สี และซีโอดีใกล้เคียงกันกับประสิทธิภาพที่ได้เมื่อทดสอบกับน้ำเสียสังเคราะห์ (พรหมิ หล่อดำรงเกียรติ, 2554) เช่นเดียวกับการศึกษาทางานวิจัยที่นำน้ำเสียจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ ซึ่งมีองค์ประกอบด้วยกลินินซึ่งทำให้น้ำเสียมี COD และความเข้มข้นสูงโดยมีค่า COD และความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 2,000 mg/L และ 3,000 ADMI ตามลำดับ ซึ่งได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการโฟโต-เฟนตัน ดังนี้ กำหนดค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 0-500 ลักซ์ และระยะเวลาในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 0-40 นาที ส่วนการบำบัดด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันนั้น ได้ศึกษาระยะเวลาในการให้คลื่นความถี่เหนือเสียงในการเกิดปฏิกิริยา 0-40 นาที ซึ่งในการทดลองจะใช้ค่าความเข้มข้นเฟอร์รัสไอออน 0.03 โมล ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.06 โมล และพีเอช 3 ซึ่งผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการบำบัด COD และสีสูงที่สุดเมื่อให้ค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 200 ลักซ์ และระยะเวลาการฉายแสงยูวีที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที ในกระบวนการโฟโต-เฟนตันส่วนกระบวนการโซโน-เฟนตันนั้นมีประสิทธิภาพการบำบัดสูงที่สุด เมื่อใช้ระยะเวลาการให้คลื่นความถี่เหนือเสียงในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที ค่า COD และสีลดลงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์เมื่อบำบัดด้วยโฟโตเฟนตัน และ 97 เปอร์เซ็นต์ เมื่อบำบัดด้วยโซโนเฟนตัน เมื่อนำไปใช้กับน้ำเสียจริงพบว่ากระบวนการโฟโต-เฟนตันมีความสามารถในการบำบัด COD และสีได้มากกว่ากระบวนการโซโน-เฟนตัน ซึ่งสามารถบำบัด COD และสีได้ 95.07 และ 91.77 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ชมพูนุท ไชยรักษ์ และ สุภัญญา โป่งรักษ์, 2560) และในการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเฟนตันในการบำบัดน้ำเสียยางพาราและประสิทธิภาพในการบำบัด จากผลการศึกษา พบว่าลักษณะของน้ำ

เสียจากยางก้อนถ้วยมีสีดำ มีกลิ่นเหม็นฉุน ซึ่งปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อกระบวนการเพนตันในการบำบัดน้ำเสียจากพาราที่ทำการศึกษานี้ ได้แก่ pH ที่ 2, 3 และ 4 ระยะเวลาสัมผัส ที่ 90, 120 และ 150 นาที และอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง H_2O_2 ต่อ $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ที่ 5:1 10:1 และ 15:1 จากผลการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดค่าซีไอดีที่สูงที่สุด ($83.47 \pm 6.38\%$) คือที่ pH 3 อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง H_2O_2 : $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ที่ 5:1 และระยะเวลาสัมผัส 90 นาที การบำบัดค่าสารแขวนลอย ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ($51.30 \pm 8.26\%$) ที่ pH 2 อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง H_2O_2 : $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ที่ 15:1 และระยะเวลาสัมผัส 90 นาที ส่วนการบำบัดปริมาณของแข็งละลายน้ำพบว่า มีค่าเพิ่มขึ้น (วิภาดา เดชะปัญญา, ก้องเกียรติ ทวีวุฒิ, ปฐมวาทิ มังกรแก้ว, และ ชมลวรรณ เลขะวิวัฒน์, 2562) และนอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงกลั่น ซึ่งได้ทำการทดลองโดยกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงต่างๆ เช่น เพนตันและโอโซนด้วยการผสมระหว่างระบบ UV และ H_2O_2 โดยได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 , pH เริ่มต้น, ความเข้มข้นของ Fe^{2+} ในระบบ Fenton ในการกำจัดสีและซีไอดี โดยพบว่าระบบ Ozone-photo-Fenton สามารถกำจัดสีและซีไอดีได้ ร้อยละ 100 เมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นที่ศึกษาโดยใช้ระยะเวลาบำบัด 4 ชั่วโมง โดยเมื่อคำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้พบว่าระบบ Ozone-photo-Fenton ใช้พลังงานที่น้อยกว่าประมาณ $0.01 kWh/m^3$ สำหรับการกำจัดสีและซีไอดี (Asaithambi, Saravanathamizhan, & Matheswaran, 2014)

2.9.2 งานวิจัยที่เกี่ยวกับคลื่นอัลตราโซนิก

ในการศึกษางานวิจัยที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ผ่านพบว่าในปัจจุบันได้มีนำคลื่นอัลตราโซนิกมาประยุกต์ใช้ในหลายด้าน อาทิ การใช้คลื่นอัลตราโซนิกและโอโซนในการต่อศกยภาพของก๊าซมีเทนในน้ำเสียจากกากน้ำตาล ซึ่งผลการศึกษาพบว่า การบำบัดด้วยโอโซนทำให้ปริมาณซีไอดีลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสามารถกำจัดซีไอดีมากถึง 38% ที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าสีลดลงอย่างมากที่ระยะเวลา 20 นาที และเมื่อใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการทดลองแบบต่อเนื่องพบว่า สามารถผลิตมีเทนได้สูงสุดเท่ากับ $441.6 LCH_4/KgVS$ และสามารถกำจัดซีไอดีได้เมื่อมีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกตามด้วยการย่อยแบบไมใช้ออกซิเจน (Mischopoulou, Naidis, Kalamaras, Kotsopoulos, & Samaras, 2016) และจากการศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกและปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสถานะต่างโดยได้ทำการศึกษากการใช้รังสียูวี, การใช้คลื่นอัลตราโซนิก, การใช้รังสียูวีและคลื่นอัลตราโซนิก, การใช้โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่าง และการใช้โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่างร่วมกับอัลตราโซนิก ซึ่งผลการศึกษาพบว่าระบบ HP + US ทำได้สามารถกำจัดโพลีฟีนอลได้ร้อยละ 68%, ซีไอดี ร้อยละ 70 และสี ร้อยละ 48 ในขณะที่รองลงมาคือ HP ซึ่งสามารถกำจัด โพลีฟีนอลได้ร้อยละ 62, ซีไอดี ร้อยละ 58% และการกำจัดสี ร้อยละ 40 (Poblete, Cortes, Salihoglu, & Salihoglu, 2020) นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดของระบบบำบัดน้ำเสียด้วยระบบผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม ซึ่งได้ทำการศึกษาระบบการบำบัดน้ำเสียขั้นต้นด้วยวิธีการตกจมร่วมกับอัลตราโซนิกก่อนการบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพ ซึ่งสามารถกำจัดไขมันและน้ำมันในน้ำเสียได้ ร้อยละ 50.39 โดยผลการทดลองพบว่าน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการบำบัดขั้นต้นทำให้ผลผลิตมีเทนเพิ่มขึ้นร้อยละ 29.7 เมื่อเปรียบเทียบกับชุดที่ไม่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก นอกจากนี้พบว่า การบำบัดขั้นต้นด้วยอัลตราโซนิกมีผลทำให้น้ำตาลรีดิวซ์ในน้ำเสียเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 76 ส่วนประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์เมื่อเทียบกับชุดที่ไม่ผ่านการบำบัดขั้นต้นในรูปของซีไอดีมีค่า

เพิ่มขึ้น ร้อยละ 22.29 และประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีที่มีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 30.5 สำหรับประสิทธิภาพการกำจัดของแข็งแขวนลอย และการกำจัดสีในหน่วย ADMI มีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 10.5 และ 10.79 ตามลำดับ สำหรับสารอินทรีย์ในรูปอื่น ๆ หลังผ่านการหมักแบบไร้อากาศ พบว่าน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยการตกจมตามธรรมชาติร่วมกับอัลตราโซนิกสามารถกำจัดสารประกอบฟีนอล, ฟลาโวนอยด์, แอนโทไซยานิน, ลิกนิน และสารฮิวมิก ได้เพิ่มขึ้นร้อยละ 10.5, 10.2, 14.4, 21.1 และ 21.5 ตามลำดับเมื่อเทียบกับชุดควบคุม ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าการบำบัดขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกส่งผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีและสารอินทรีย์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อเข้าสู่การบำบัดในขั้นต่อไปของระบบบำบัด คือ ระบบบ่อบำบัดเสียร พร้อมทั้งยังมีแนวโน้มที่จะทำให้น้ำในบ่อสุดท้ายมีค่าสีและสารอินทรีย์ลดลงด้วย (สุทธิสา ยาอิด, 2560) นอกจากนี้ยังมีการนำคลื่นอัลตราโซนิกมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดสาหร่าย เช่นการใช้คลื่นบำบัดสาหร่ายพิษไมโครซิสติสในแหล่งน้ำ โดยได้ศึกษาการใช้คลื่นด้วยความถี่ 29, 43, 108, 200 และ 1,000 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่ค่าพลังงานของเครื่องทางด้านเข้ามีค่าคงที่ 3 วัตต์ ซึ่งพบว่าปริมาณน้ำที่ใช้วิเคราะห์เป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอัลตราโซนิก ในขณะที่ความเข้มข้นของเซลล์ *Microcystis* ไม่มีผลต่อการกำจัดที่คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 200 และ 108 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยสามารถกำจัดเซลล์ *Microcystis* ได้มากกว่า 98% และ 95% ภายในเวลา 30 วินาที เนื่องจากอัลตราโซนิกทำให้สาหร่ายสูญเสียการลอยตัว จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พบว่าคลื่นเสียงที่ความถี่ 200 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยใช้เวลา 240 วินาที สามารถทำให้เมือกที่หุ้มเซลล์สลายไป นอกจากนี้ยังพบว่ากลไกของอัลตราโซนิกทำให้เซลล์ทำให้ก๊าซแวกเซลและเยื่อหุ้มเซลล์ถูกทำลายไป โดยใช้อัลตราโซนิกที่ความถี่ 200 กิโลเฮิร์ตซ์ สามารถกำจัดไซยาโนแบคทีเรียได้ทั้ง 2 ชนิด แต่ *M. aeruginosa* กำจัดได้เร็วกว่า *M. wesenbergii* และสามารถลดสารพิษไมโครซิสตินได้ร้อยละ 80.8 ส่วนกลไกโคลนลดได้มากกว่าร้อยละ 60 ในเวลา 10 นาที จากการศึกษาสารอาหารและสารพิษจาก *M. aeruginosa* ที่เวลาเปิดเครื่องอัลตราโซนิกแตกต่างกัน ที่ความถี่ 200 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าเวลาที่เปิดเครื่องอัลตราโซนิกมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสารอาหาร เนื่องจากอนุมูลอิสระที่เกิดจากคลื่นอัลตราโซนิกทำให้เยื่อหุ้มเซลล์บางส่วนของเซลล์ไซยาโนแบคทีเรียเสียหาย (ปาวลี ศรีสุขสมวงศ์, 2555) เนื่องจากการประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกผ่านตัวกลางที่เป็นของเหลวจะทำให้เกิดคาวิตีชันจากการบีบอัดของคลื่นความถี่สูง ส่งผลให้สารแขวนลอยในตัวกลางมีโครงสร้างเล็กลงจึงได้ทำการทดสอบการย่อยสลายฟางข้าวขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกควบคู่กับความร้อน โดยใช้วิธีการต้มเปรียบเทียบกับการย่อยสลายฟางข้าวขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียว และการย่อยสลายฟางข้าวขั้นต้นด้วยความร้อนจากการต้มและการนึ่งเพียงอย่างเดียว ผลการศึกษาพบว่าการประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกคู่กับการต้มทำให้โครงสร้างของฟางข้าวมีขนาดเล็กลงและมีความพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) และเมื่อใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 37 และ 102 kHz และความถี่ร้อนด้วยการต้มที่ 10 และ 20 นาที ในการย่อยสลายขั้นต้น พบว่าเฮมิเซลลูโลสมีแนวโน้มที่จะลดลงและจะมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการย่อยสลายขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับการต้ม และสามารถนำมาใช้ในการย่อยสลายขั้นต้นฟางข้าวได้ดีเมื่อนำไปทดสอบศักยภาพการผลิตแก๊สมีเทน พบว่าการประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับความร้อนโดยวิธีการต้มทำให้ศักยภาพการผลิตแก๊สมีเทนของฟางข้าวดีขึ้น (ศรัลย์ ปานศรีพงษ์, 2556)

2.9.3 งานวิจัยที่เกี่ยวกับการกำจัดเมลานอยดิน

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบมีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มาใช้ในการกำจัดของเมลานอยดิน อาทิ การใช้กระบวนการ AOP กำจัดสีของเมลานอยดิน เช่น การศึกษาการสลายตัวของสารอินทรีย์ในโตรเจนที่ละลายน้ำและสี โดยการใช้กระบวนการ AOP โดยใช้ แสง UV และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลในการไปออกซิไดซ์ ซึ่งผลการศึกษาพบว่า การออกซิเดชันสามารถกำจัดสี สารอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำ และสารอินทรีย์ในโตรเจนละลายน้ำได้ร้อยละ 99 ร้อยละ 50 และร้อยละ 25 ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 3,300 mg/L ซึ่งจากการศึกษาสามารถบอกได้ว่าออกซิไดซ์ของสีไม่สามารถบอกถึงความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ในโตรเจนได้ (Dwyer, Kavanagh, & Lant, 2008) และหากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น TiO_2 จะสามารถกำจัดสีและ COD ของน้ำกากส่าซึ่งสามารถกำจัดสีได้สูงสุดที่ร้อยละ 79 โดยมีค่า COD 500 ppm ซึ่งใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.1g/L และความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.3 M ในสถานะที่ pH เท่ากับ 6 (Vineetha, Matheswaran, & Sheeba, 2013) รวมทั้งยังมีการนำกระบวนการ Electro-Fenton มาใช้ในการกำจัดสีของน้ำกากส่า ซึ่งได้ศึกษาพารามิเตอร์ๆ เช่น แรงดันไฟฟ้าที่ใช้, ปริมาณไฮดรอกเจนเปอร์ออกไซด์ และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งผลการวิจัยพบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่สูงถึงร้อยละ 88.50 โดยใช้แรงดันไฟฟ้า 2.86 โวลต์ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อน้ำเสียเท่ากับร้อยละ 15.8 ซึ่งมีระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยา 90.7 นาที (Thanapimmetha, Srinophakun, Amat, & Saisriyoot, 2017) นอกจากนี้ยังมีการใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า และฟลูอิดเซชันโดยเครื่องเครื่องปฏิกรณ์ที่ขั้วอิเล็กโทรดมีรูพรุนแบบพัลส์ หรือเครื่อง 3 พีโอมากำจัดสารเมลานอยดิน ซึ่งจากการวิเคราะห์พารามิเตอร์เบื้องต้นของน้ำกากส่า พบว่ามีค่า COD เท่ากับ 10,9165 mg/L, BOD เท่ากับ 23,738 mg/L, TS เท่ากับ 102,495 mg/L, TSS เท่ากับ 4,425 mg/L และ TDS เท่ากับ 98,070 mg/L โดยได้ศึกษาทั้งกระบวนการแบบกะและแบบต่อเนื่อง ซึ่งผลการทดลองพบว่าสถานะที่เหมาะสม คือ ขั้วอิเล็กโทรดเป็นแกรไฟต์ โดยมีความเข้มข้นของอะลูมิเนียมซัลเฟตเท่ากับ 4 g/L, ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 10 g/L และความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 10 แอมแปร์ ซึ่งสามารถกำจัดได้ร้อยละสูงสุดของการลดลงของสี, COD, BOD และ TSS เท่ากับ 98 35 54 และ 08 ตามลำดับ และเมื่อทำการทดลองแบบต่อเนื่องพบว่าสถานะที่เหมาะสมเกิดขึ้นที่อัตราการไหล 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง โดยให้ร้อยละสูงสุดของการลดสี, COD, BOD และ TSS เท่ากับ 80 26 30 และ 98 ตามลำดับ สัดส่วนของการบ้อนย้อนกลับที่เหมาะสมคือ 9 ต่อ 1 สามารถลดสีได้ร้อยละ 88 (บัณฑิต เลิศประชานุรักษ์, 2549) นอกจากนี้ยังได้มีการใช้กระบวนการดูดซับและกระบวนการตกตะกอนเพื่อกำจัดเมลานอยดินอีกด้วย เช่น การศึกษาการตกตะกอนด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์ซึ่งพบว่า มีประสิทธิภาพการกำจัดสีและ COD ที่ ร้อยละ 96 และ 86 ตามลำดับ (Liang et al., 2009) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ AlCl_3 และ PAC ซึ่งสามารถกำจัด COD ได้ร้อยละ 60 และ 72 ส่วนประสิทธิภาพการกำจัดพบว่าสามารถกำจัดได้ร้อยละ 86 และ 92 (Chaudhari, Mishra, & Chand, 2007) และในส่วนของกำจัดเมลานอยดินโดยกระบวนการดูดซับ พบว่าการใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (powdered activated charcoal: PAC) ในการดูดซับเมลานอยดินพบว่าการดูดซับสอดคล้องกับ isotherm แบบฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และเป็นการดูดซับที่ pseudo-second order ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับที่ 10-12 g/L นอกจากนี้ยังสามารถแยกเมลานอยดิน

นอกจากถ่านกัมมันต์ชนิดผงได้โดยการเติม sodium oleate และนอกจากนี้ยังมีการใช้สารส้มร่วมกับพอลิเมอร์เข้ามาช่วยในการตกตะกอน และศึกษาการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งพบว่าการใช้สารส้มร่วมกับพอลิเมอร์โดยใช้ปริมาณสารส้มที่ 4 g/L ที่พีเอช 10 และใช้พอลิเมอร์ประจุลบปริมาณ 1.2 g/L พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัด COD ร้อยละ 32.23 และกำจัดสีร้อยละ 56.12 และเมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ร่วมด้วยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด COD มีค่าร้อยละ 58.11 และ ประสิทธิภาพการกำจัดสีมีค่าร้อยละ 83.45 (เพิ่มศักดิ์ กาญจนบุตร, 2560) นอกจากนี้ยังมีการใช้โอโซนมากำจัดสารเมลานอยดินอีกด้วย เช่นงานวิจัยที่ใช้การ ozonolysis ซึ่งสามารถกำจัดสีได้ร้อยละ 84 ที่เวลา 10 นาที และร้อยละ 97 ที่เวลา 90 นาที พร้อมทั้งยังสามารถลดโมเลกุลของเมลานอยดินจาก 7000 เป็น 3000 ได้อีกด้วยหลังจาก ozonolysis เป็นเวลา 40 นาที (Kim et al., 2014) และเมื่อมีการใช้โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโอโซน พบว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถลดสีได้สูงกว่าการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีตัวเร่ง (Oliveira, Salla, Kuhn, Jahn, & Foletto, 2018)

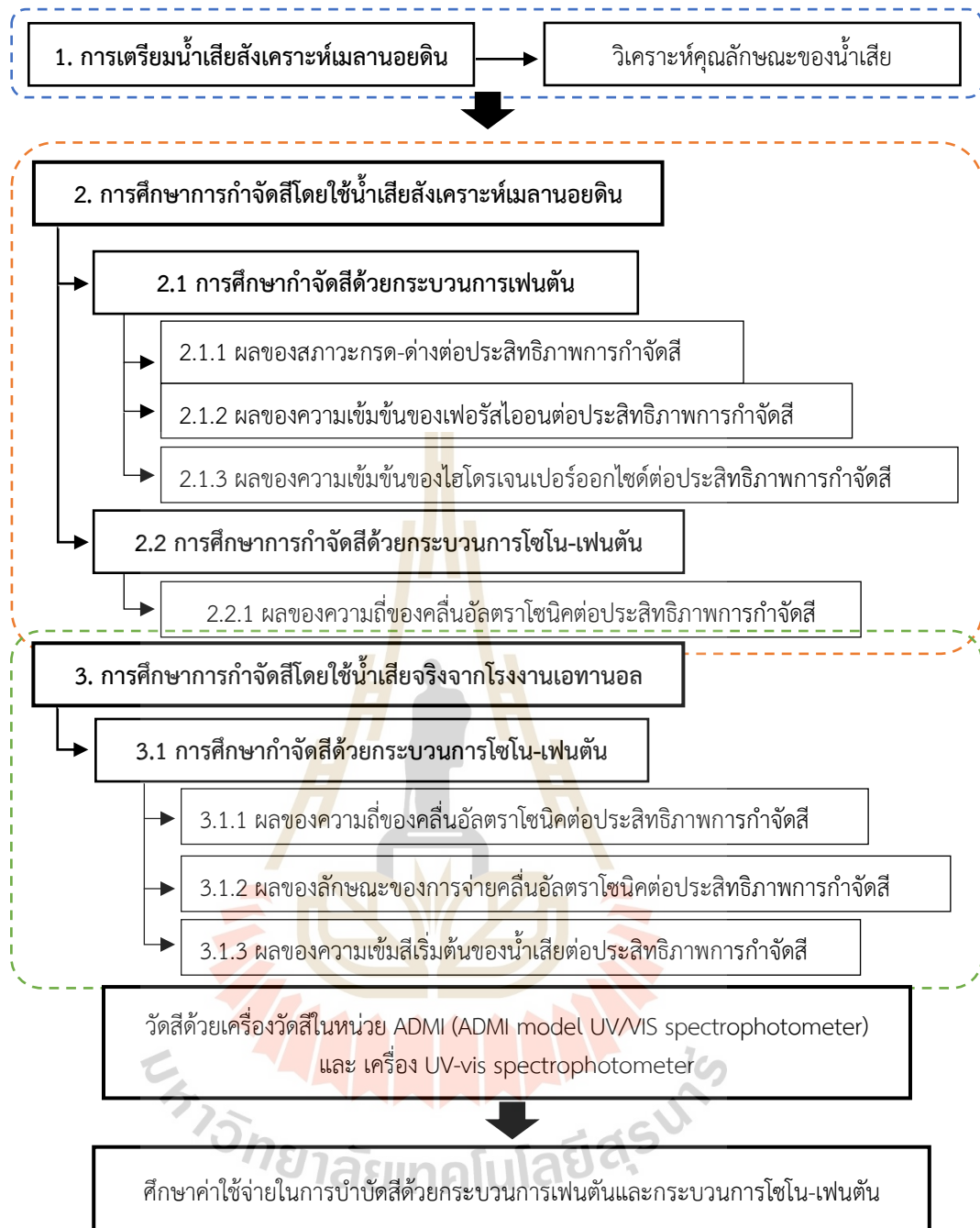
2.9.4 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าได้มีการประยุกต์ใช้ออกซิเดชันขั้นสูง เช่น กระบวนการเพนตัน, กระบวนการเสมือนเพนตัน และกระบวนการโฟโตเพนตันในการบำบัดสีในน้ำเสียหรือสารเมลานอยดิน โดยได้มีการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการ เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง, ความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสม, ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, สัดส่วนของเหล็กต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการเพนตัน และการศึกษาชนิดของเหล็กประเภทต่างๆ หรือความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่นำมาใช้กระบวนการเสมือนเพนตัน รวมถึงศึกษาผลของระยะเวลาในการฉายแสงยูวีในกระบวนการโฟโตเพนตัน แต่ในทางกลับกันพบว่างานวิจัยที่มีการประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเพนตันในการกำจัดสีจากน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของ เมลานอยดินยังไม่เป็นที่สนใจมากนัก

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและกระบวนการเพนตัน โดยการทดลองที่หนึ่ง คือการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีลักษณะของสีให้ใกล้เคียงกับน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ซึ่งในการศึกษานี้ได้ใช้การสังเคราะห์น้ำเสียที่มีส่วนประกอบจากสารเมลานอยดินในการศึกษาและในการทดลองส่วนที่สอง คือ การศึกษาการกำจัดสีของน้ำเสียโดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์เมลานอยดินด้วยกระบวนการเพนตันและโซโน-เพนตัน ซึ่งในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการเพนตันนั้นจะศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี ได้แก่ สภาวะกรด-ด่าง, ความเข้มข้นเริ่มต้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน และความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันนั้นจะศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ใช้ ในการทดลองในส่วนที่สาม คือการศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันโดยใช้น้ำเสียจริงจากโรงงานผลิตเอทานอล ซึ่งในการทดลองนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการกำจัดสี ดังนี้ ผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก, ผลของลักษณะของการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก และผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียจริง โดยในการทดลองจะทำการวัดสีด้วยเครื่องวัดสีในหน่วย ADMI (ADMI model UV/VIS spectrophotometer) และเครื่อง UV-vis spectrophotometer และในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการศึกษาค่าใช้จ่ายในการเดินระบบการกำจัดสีในน้ำเสียจริงด้วยสภาวะที่ดีที่สุดที่ได้จากการทดลองดังกล่าว (กระบวนการเพนตันและโซโน-เพนตัน) โดยการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมามีขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยและขั้นตอนการทดลอง ดังนี้



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลอง

3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์น้ำเสียเมลานอยดิน ได้แก่ ดี-กลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) (Carlo Erba, AR grade), ไกลซีน (C_2H_5NO) (LOBA, AR grade), และ โซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$) (Uni Lab, AR grade). โดยสารดังกล่าวจะถูกผสมด้วยน้ำ DI water ชนิด type II (ค่าการนำไฟฟ้า $< 1 \mu s/cm$, ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า $> 1 M\Omega \cdot cm$, และ total organic < 50 ppb) และในส่วนของสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเฟ้นต้นได้แก่ เหล็ก ferrous sulfate heptahydrate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, LOBA) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) 30% (QREC, AR grade). ซึ่งในการศึกษาใช้กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) 96% (RCI Labscan, AR grade) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) 99% (Micropearl) (RCI Labscan, AR grade) ในการปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

เครื่องมือหลักที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ เตาอบ เครื่องวัดค่าความเป็นกรดต่าง เตาให้ความร้อน (Hotplate) เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump) กระดาษกรองชนิด Nylon Membrane Circle, ขนาดรูพรุน $0.45 \mu m$ และเครื่องแก้วต่างๆ นอกจากนี้ในจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกใช้เครื่องจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20, 28 และ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ แบบ self-made ultrasonic processor แสดงดังรูปที่ 3.2 และเครื่องวัดสีในหน่วย ADMI รุ่น ADMI model UV/VIS spectrophotometer, with a 1.8 nm spectral bandwidth (Spectroquant® Prove 600, Merck KGaA, Darmstadt Germany) และเครื่อง spectrophotometer รุ่น UV-Vis Spectrophotometer, PG Instruments ที่ความยาวคลื่น 480 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.3



ความถี่ 20 kHz.



ความถี่ 28 kHz.



ความถี่ 40 kHz.

รูปที่ 3.2 เครื่องจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกแบบ self-made ultrasonic processor



เครื่องวัดสี ADMI

รุ่น ADMI model UV/VIS spectrophotometer



เครื่อง spectrophotometer

รุ่น UV-Vis Spectrophotometer

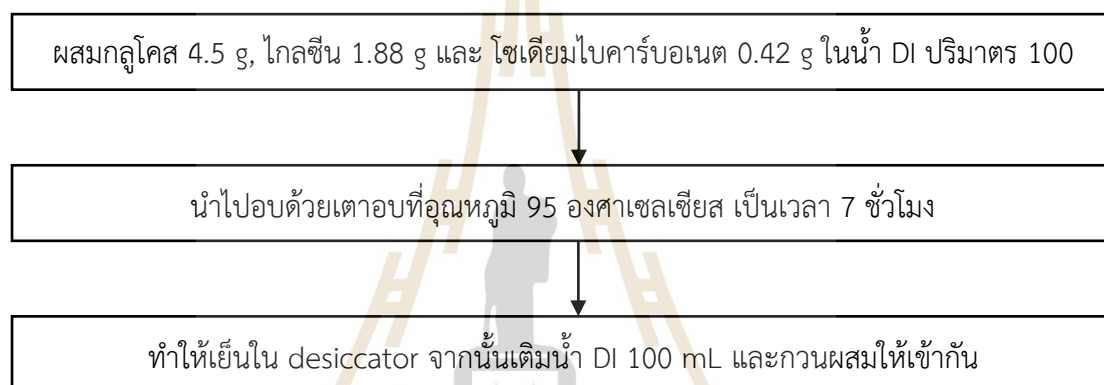
รูปที่ 3.3 เครื่องวัดสี ADMI และเครื่อง spectrophotometer

3.2 การเตรียมน้ำเสียที่ใช้ในการศึกษา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการเพนตัน และโซโน-เพนตัน โดยได้ทำการศึกษาทั้งในน้ำเสียสังเคราะห์เมลานอยดิน และน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.2.1 การสังเคราะห์น้ำเสียเมลานอยดิน

เตรียมน้ำเสียเมลานอยดินโดยการละลายกลูโคส 4.5 g, ไกลซีน 1.88 g และโซเดียมไบคาร์บอเนต 0.42 g ในน้ำ DI 100 mL และผสมให้เข้ากันจากนั้นนำส่วนผสมเข้าเตาอบ โดยอบที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จนแห้ง จากนั้นนำปีกเกอร์ออกมาและทำให้เย็นใน desiccator จากนั้นเติมน้ำ DI 100 mL โดยจะได้สารเมลานอยดิน ที่มีความเข้มข้น 25.5 g/L (Kotsiopoulou, Liakos, & Lazaridis, 2016) แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 วิธีการสังเคราะห์น้ำเสีย (เมลานอยดิน) (Kotsiopoulou et al., 2016)

3.2.2 การเตรียมน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการทดลองจะใช้น้ำเสียจริงจากโรงงานผลิตเอทานอลแห่งหนึ่ง โดยมีน้ำเสียที่ได้รับจากโรงงานสองส่วนคือ ส่วนที่หนึ่งน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยระบบ UASB โดยน้ำเสียมีลักษณะทางกายภาพคือ มีสีน้ำตาลเข้มปนดำ และมีกลิ่นเหม็น และน้ำเสียส่วนที่สองคือ น้ำเสียที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยระบบ AS โดยน้ำเสียมีลักษณะทางกายภาพคือ มีสีเหลืองเข้มถึงสีน้ำตาลอ่อน ไม่มีกลิ่น โดยเมื่อนำน้ำเสียดังกล่าวไปวิเคราะห์คุณสมบัติพบว่าน้ำเสียมีคุณสมบัติ ดังตารางที่ 3.1 ซึ่งในการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลนั้นจะศึกษาโดยนำเสียเสียจากระบบ UASB และ AS มาผสมกันจนได้ค่าสีที่ 5,000 ADMI ซึ่งน้ำเสียที่ได้นั้นมีสีน้ำตาลเข้ม โดยผสมกันในอัตราส่วนระหว่าง น้ำเสียจาก UASB : AS ที่ 1:4 โดยน้ำเสียดังกล่าวมีคุณลักษณะดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ลักษณะของน้ำเสียจริงจากที่ผ่านระบบ UASB และน้ำเสียที่ออกจากระบบ AS

พารามิเตอร์	น้ำทิ้งจากระบบ AS	น้ำเสียที่ออกจากระบบ UASB
สี (ADMI)	500-900	33,000-43,000
พีเอช	6.7-7.75	7-7.82
COD (mg/L)	300-400	25,000-30,000
TS (mg/L)	5,000-7,000	15,000-25,000
TSS (mg/L)	600-1,700	1,000-2,000
TDS (mg/L)	4,000-5,500	14,000-20,000

ตารางที่ 3.2 ลักษณะของน้ำเสียจริงที่ใช้ในการทดลอง

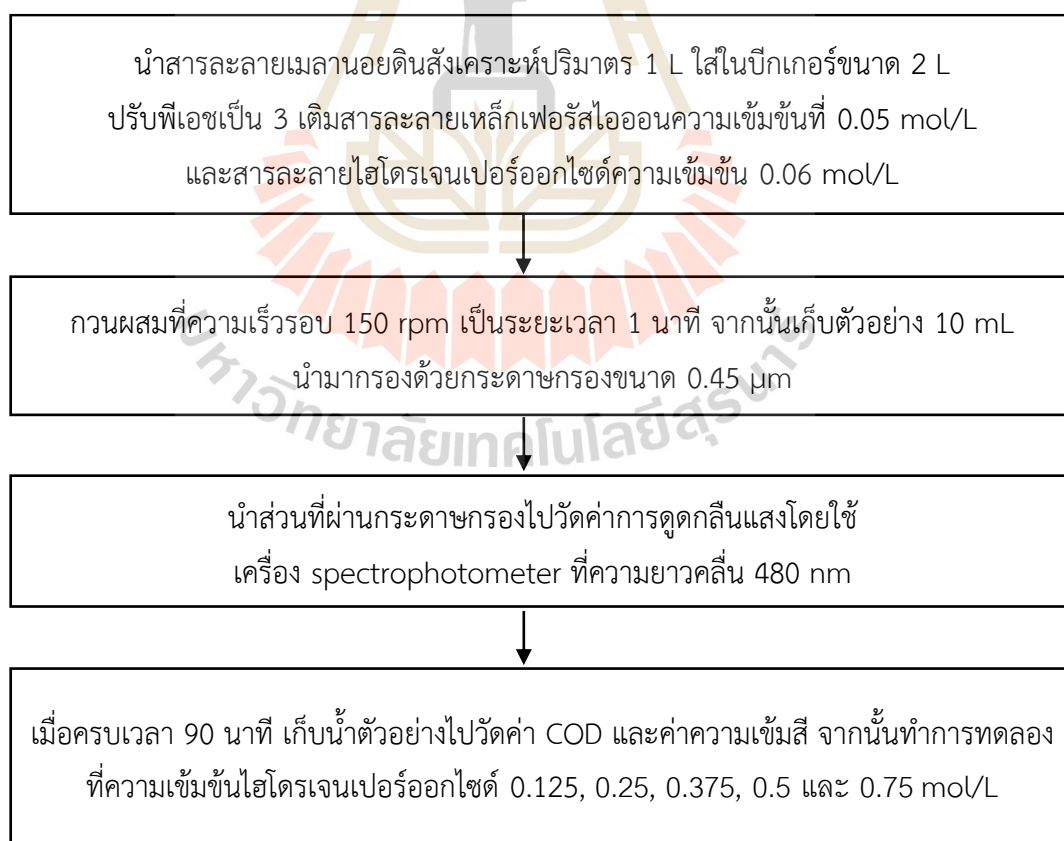
พารามิเตอร์	น้ำเสียจริงที่ใช้ในการทดลอง
สี (ADMI)	5,000-5,300
พีเอช	6.9-7.2
COD (mg/L)	4,500-6,000
TS (mg/L)	8,000-12,000
TSS (mg/L)	500-2,000
TDS (mg/L)	1,500-4,500

3.3 การศึกษาผลกระบวนการฟentonในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

3.3.1 การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกระบวนการฟentonในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

ในการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกระบวนการฟenton นั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.06, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 และ 0.75 mol/L โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำสารละลายเมลานอยดินสังเคราะห์ปริมาตร 1 L ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2 L ปรับค่าพีเอชเป็น 3 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ความเข้มข้นที่ 0.05 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.06 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 480 nm โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD ด้วยวิธีแบบ Close Reflux และค่าสีโดยวัดสีด้วยวิธี ADMI Method จากนั้นทำการทดลองที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 และ 0.75 mol/L (Asaithambi, Saravanathamizhan, & Matheswaran, 2014; ชมพูนุทไชยรักษ์ และสุกัญญา โป่งรักษ์, 2560) แสดงดังรูปที่ 3.5

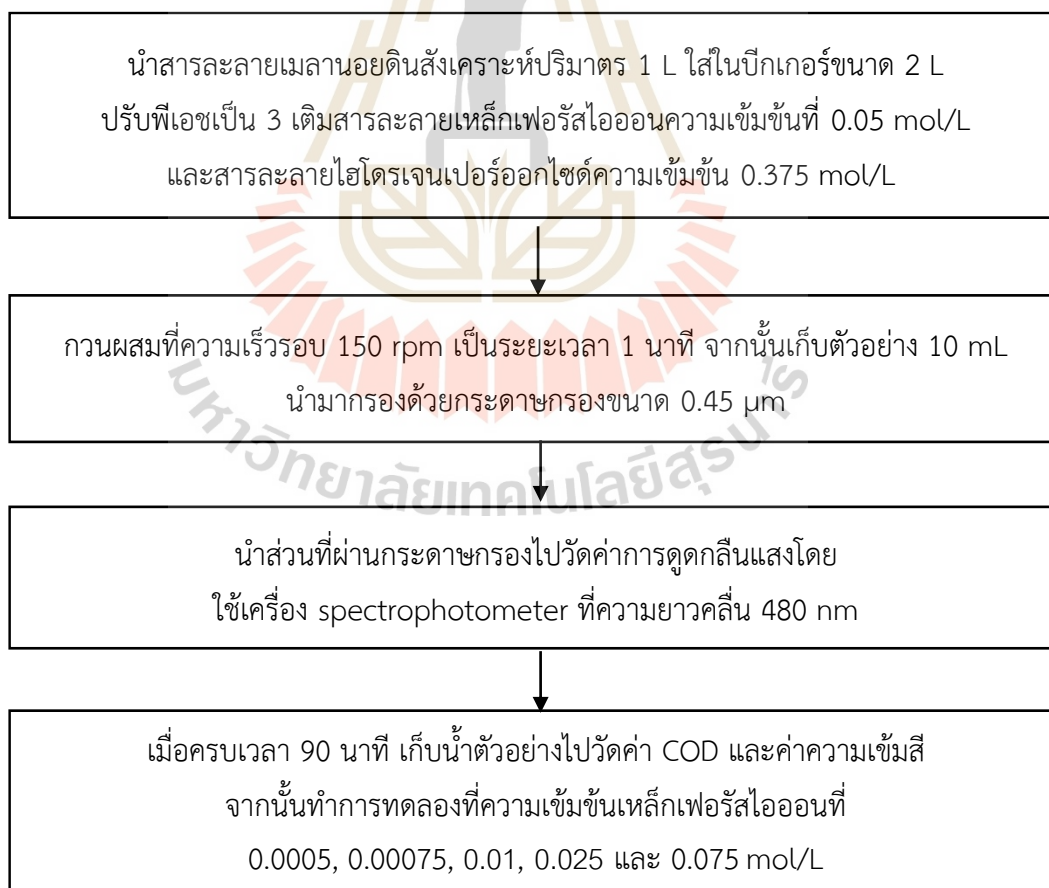


รูปที่ 3.5 การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

3.3.2 การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อกระบวนการเฟนตัน ในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

ในการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อกระบวนการเฟนตัน นั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 0.00075, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05 และ 0.075 mol/L โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำสารละลายเมลานอยดินสังเคราะห์ปริมาตร 1 L ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2 L ปรับค่าพีเอชเป็น 3 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ความเข้มข้นที่ 0.05 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 480 nm โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD ด้วยวิธีแบบ Close Reflux และค่าสีโดยวิธีด้วยวิธี ADMI Method จากนั้นทำการทดลองที่ความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออน 0.00075, 0.0005, 0.01, 0.025 และ 0.075 mol/L (ชมพูนุท ไชยรักษ์ และสุกัญญา โป่งรักษ์, 2560) (Asaithambi et al., 2014) แสดงดังรูปที่ 3.6

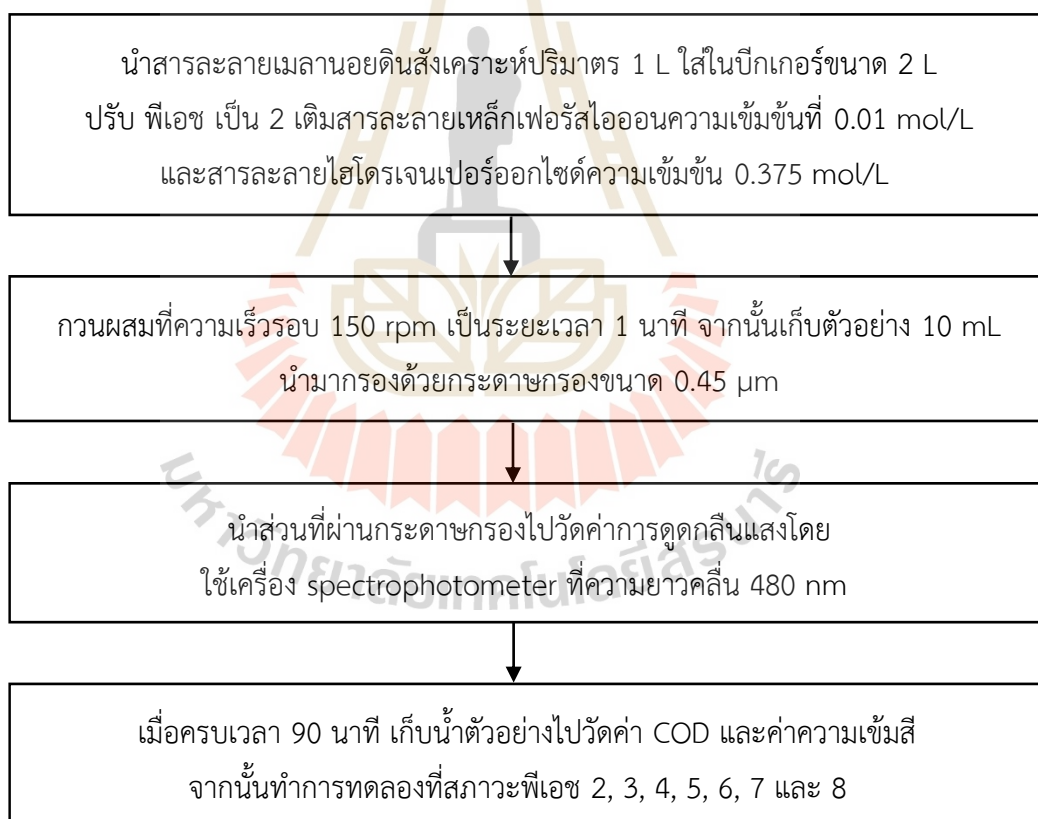


รูปที่ 3.6 การศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน

3.3.3 การศึกษาผลของสภาวะพีเอช ต่อกระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสีย เมลานอยดินสังเคราะห์

ในการศึกษาผลของค่า พีเอช ต่อกระบวนการเฟนตันนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันสภาวะ พีเอช ที่สภาวะ pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 และ pH 8 โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำสารละลายเมลานอยดินสังเคราะห์ปริมาตร 1 L ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2 L ปรับค่าพีเอชเป็น 2 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเพอร์สไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 480 nm โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD ด้วยวิธีแบบ Close Reflux และค่าสีโดยวัดสีด้วยวิธี ADMI Method จากนั้นทำการทดลองที่สภาวะ พีเอช 3, 4, 5, 6, 7 และ 8 แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การศึกษาผลของสภาวะพีเอช

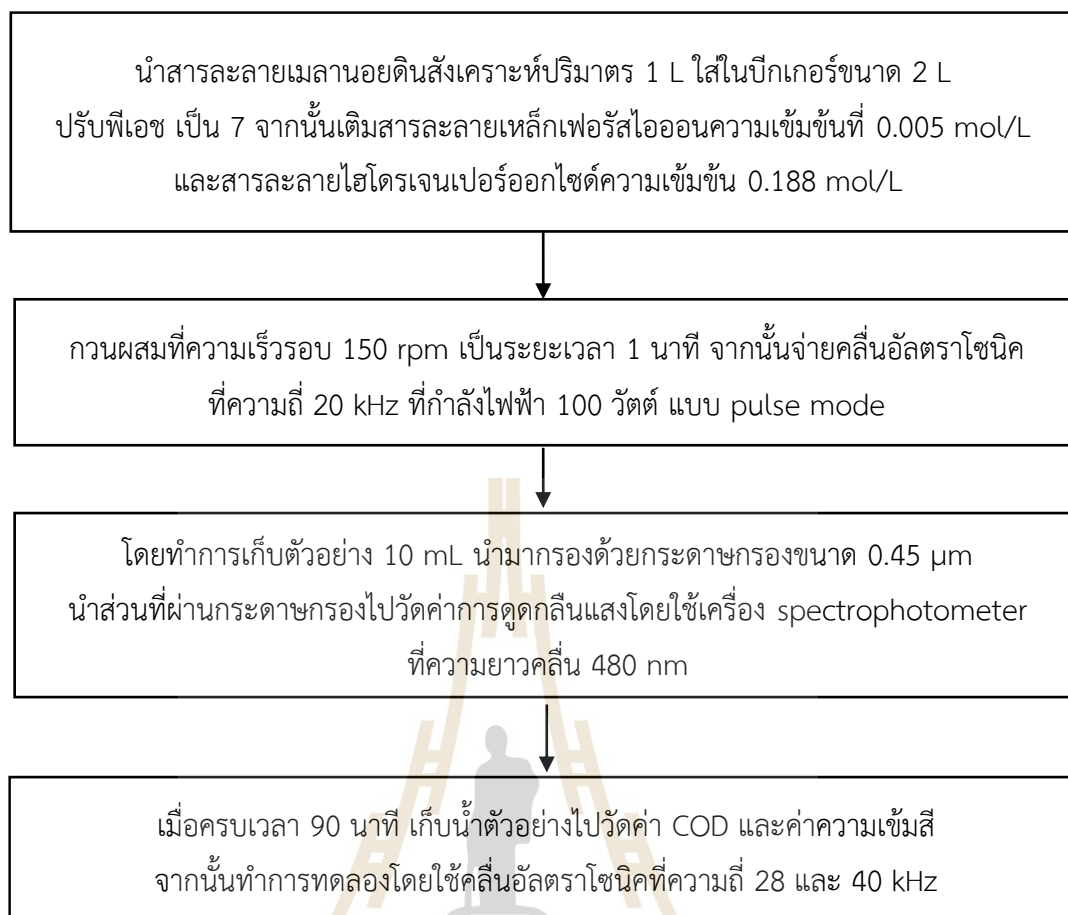
3.4 การศึกษาผลของการใช้กระบวนการโซน-เฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

3.4.1 การศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

ในการศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซน-เฟนตันนั้น จะทำการศึกษาโดยจะแปรผันความถี่ของคลื่นที่ 20 kHz, 28 kHz และ 40 kHz โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำสารละลายเมลานอยดินสังเคราะห์ปริมาตร 1 L ใส่ในปิกเกอร์ขนาด 2 L ปรับค่าพีเอชเป็น 7 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเพอร์สไอออนที่ความเข้มข้นที่ 0.005 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.188 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ โดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20 kHz ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 480 nm โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD ด้วยวิธีแบบ Close Reflux และค่าสีโดยวัดสีด้วยวิธี ADMI Method จากนั้นทำการทดลองโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20, 28 และ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 3.8





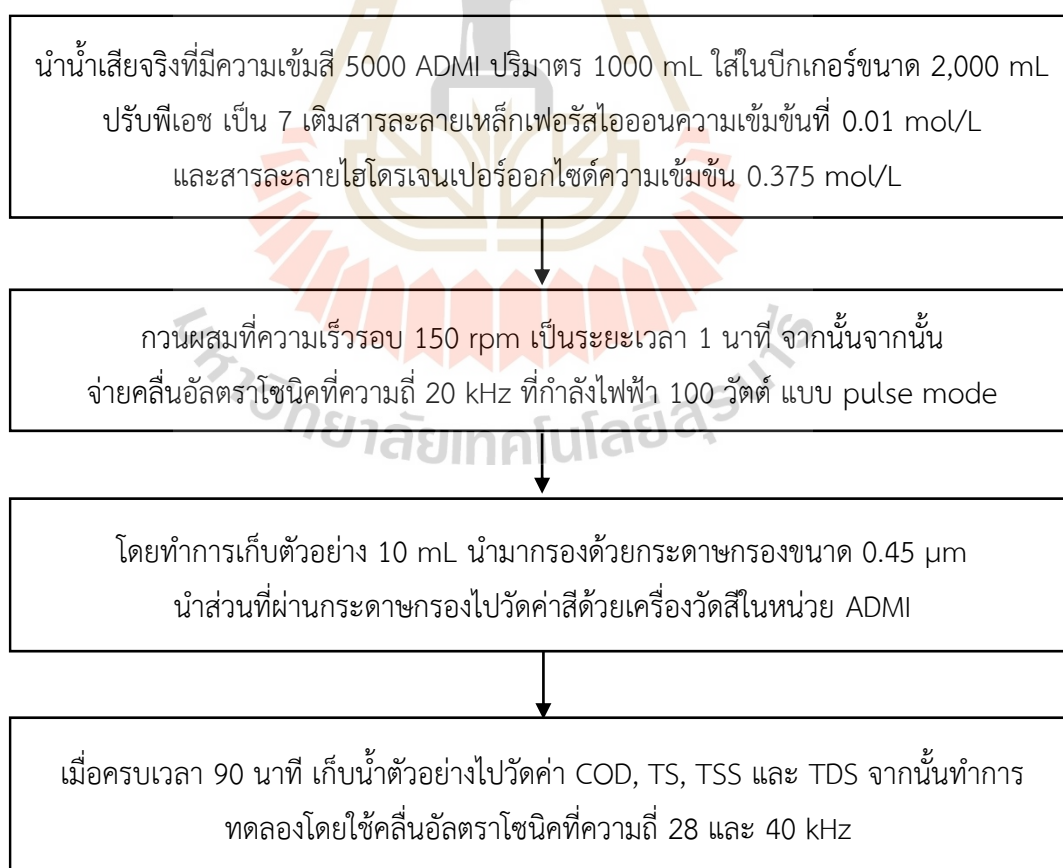
รูปที่ 3.8 การศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

3.5 การศึกษาผลกระบวนการโซโน-เฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

3.5.1 การศึกษาผลของควมถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการศึกษาผลของควมถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันในน้ำเสียจริงนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันควมถี่ของคลื่นที่ 20 kHz, 28 kHz และ 40 kHz โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำน้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้น 5000 ADMI ปริมาตร 1000 mL ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2000 mL ปรับค่าพีเอชเป็น 7 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเพอร์สไอออนที่มีความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ โดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ควมถี่ 20 kHz ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าสีด้วยวิธี ADMI โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD, TS, TSS และ TDS จากนั้นทำการทดลองโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ควมถี่ 28 และ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 3.9

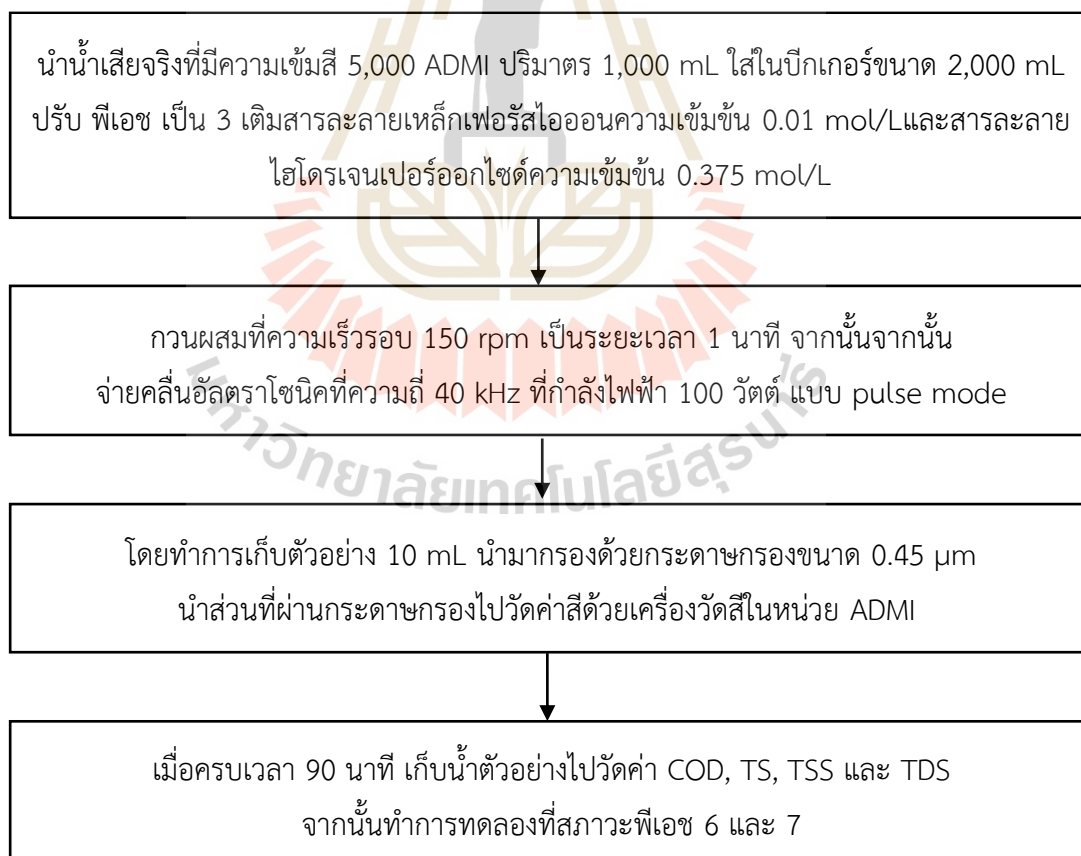


รูปที่ 3.9 การศึกษาผลของกระบวนการโซโน-เฟนตันโดยใช้น้ำเสียจริง

3.5.2 การศึกษาผลของสภาวะพีเอชต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการศึกษาผลของสภาวะ พีเอช ต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในน้ำเสียจริงนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันสภาวะพีเอช ดังนี้ pH 3 pH 6 และ pH 7 โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำน้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้น 5,000 ADMI ปริมาตร 1,000 mL ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL โดยในการทดลองนี้จะใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ 40 kHz. ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ และปรับพีเอชของน้ำเสียเป็น 3 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเพอร์ซอไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกโดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าสีด้วยวิธี ADMI โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD, TS, TSS และ TDS จากนั้นทำการทดลองดังกล่าวอีกครั้งโดยปรับค่า พีเอช ของน้ำเสียเป็น พีเอช 6 และ 7 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.10



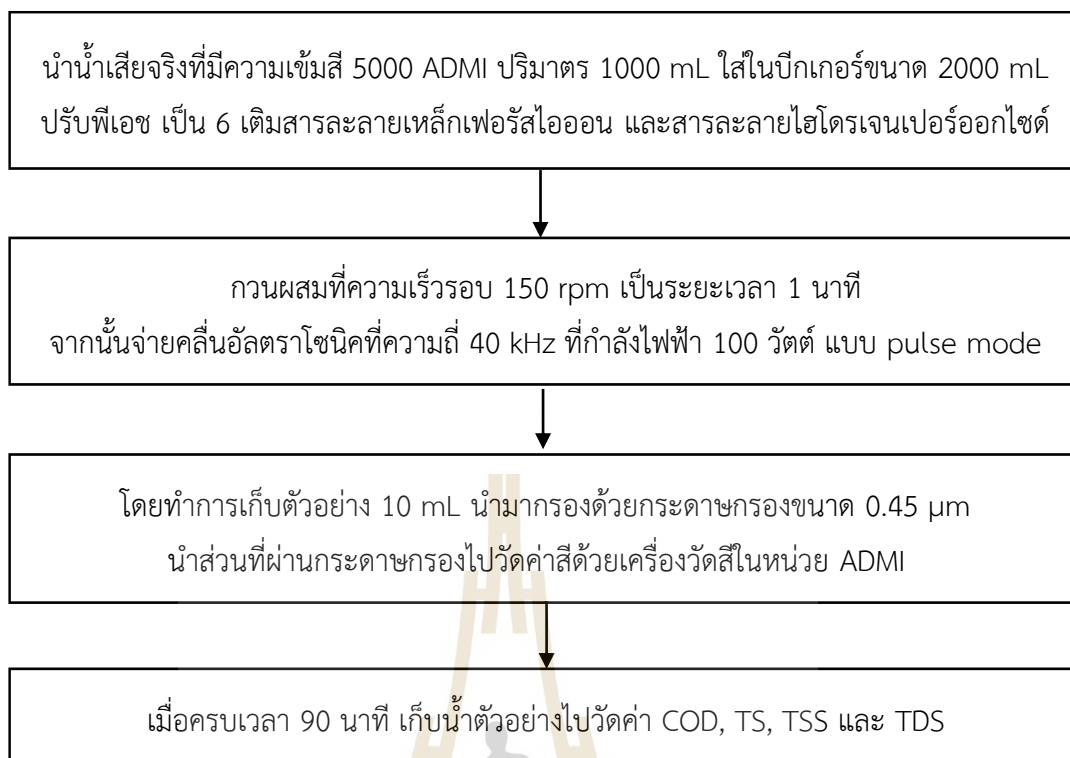
รูปที่ 3.10 การศึกษาผลของสภาวะพีเอชต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้ น้ำเสียจริง

3.5.3 การศึกษาผลของ Fenton reagents ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการศึกษาผลของ Fenton reagents ต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในน้ำเสียจริงนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.005 และ 0.01 mol/L และแปรผันความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.1, 0.2 และ 0.375 mol/L โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำน้ำเสียจริงที่มีค่าสีที่ 5,000 ADMI ปริมาตร 1,000 mL ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ปรับค่าพีเอชเป็น 6 โดยในการทดลองนี้จะใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ 40 kHz. ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งในการทดลองจะทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายเหล็กเพอร์สไอออนที่ความเข้มข้นที่ 0.005 และ 0.01 mol/L โดยใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกโดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าสีด้วยวิธี ADMI โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD, TS, TSS และ TDS จากนั้นทำการทดลองดังกล่าวอีกครั้งโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายเหล็กเพอร์สไอออนคงที่ที่ความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และได้แปรเปลี่ยนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2 และ 0.375 mol/L แสดงดังรูปที่ 3.11



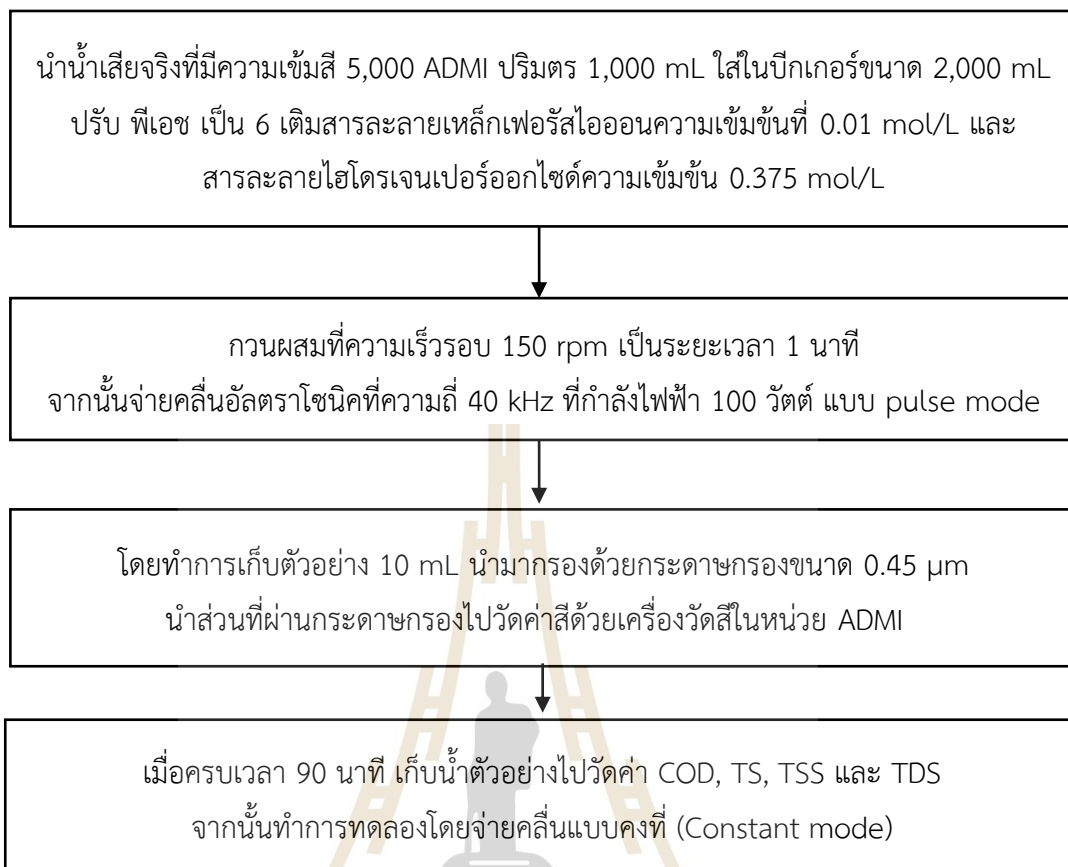


รูปที่ 3.11 การศึกษาผลของ Fenton reagents ต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง

3.5.4 การศึกษาผลของลักษณะการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

ในการศึกษาผลของลักษณะการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในน้ำเสียจริงนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันลักษณะของการจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode) และแบบคงที่ (constant mode) โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำน้ำเสียจริงที่มีค่าสีที่ 5,000 ADMI ปริมาตร 1,000 mL ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ปรับค่าพีเอชเป็น 6 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่มีความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที และจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ โดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าสีด้วยวิธี ADMI โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD, TS, TSS และ TDS จากนั้นทำการทดลองโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz ซึ่งจ่ายคลื่นคงที่ (Constant mode) ตลอดระยะเวลา 90 นาที แสดงดังรูปที่ 3.12



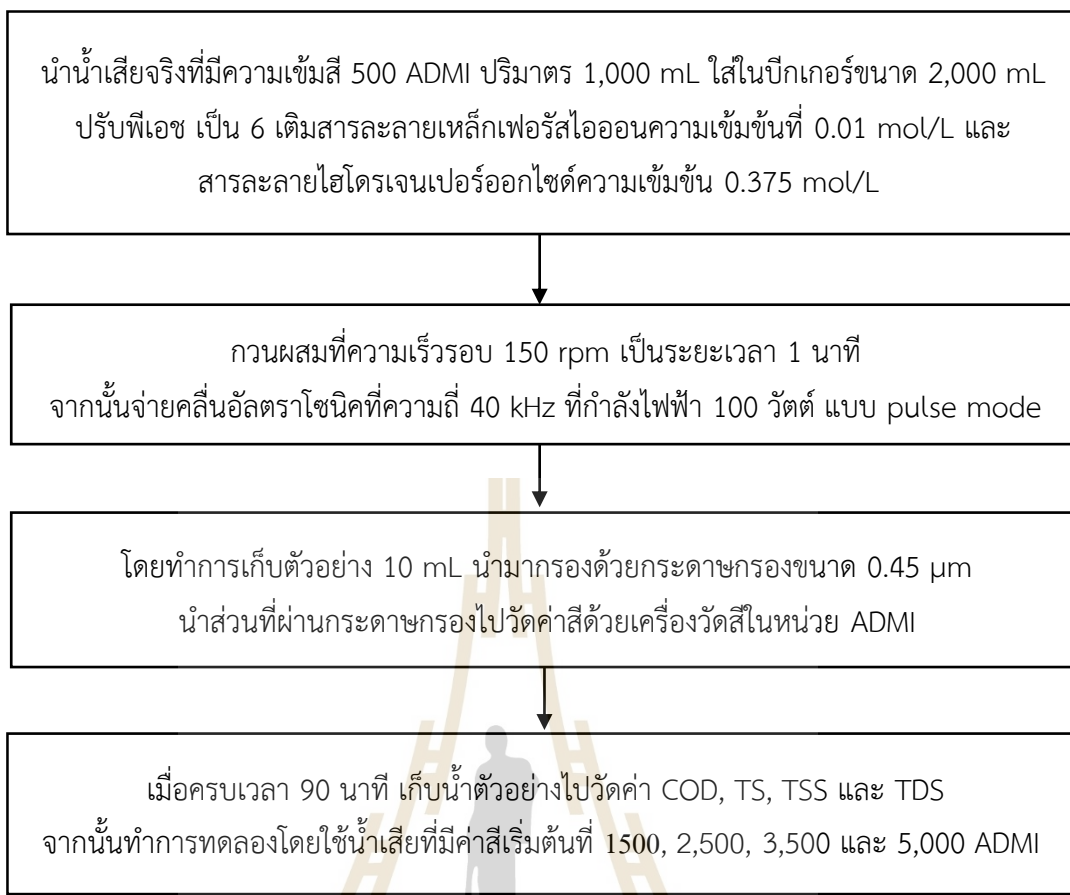
รูปที่ 3.12 การศึกษาผลของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง

3.5.5 การศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำเสียโดยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำเสียต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ในน้ำเสียจริงนั้นจะทำการศึกษาโดยจะแปรผันความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 500, 1,500, 2,500, 3,500 และ 5,000 ADMI โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

นำน้ำเสียจริงที่มีค่าสีที่ 500 ADMI ปริมาตร 1,000 mL ใส่ในปิกเกอร์ขนาด 2,000 mL ปรับค่าพีเอชเป็น 6 จากนั้นเติมสารละลายเหล็กเฟอร์สไอออนที่ความเข้มข้นที่ 0.01 mol/L และเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L จากนั้นกวนเพื่อผสมสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ความเร็วรอบ 150 rpm เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ โดยทำการจ่ายคลื่นเป็นเวลา 5 นาที และหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที (pulse mode) สลับกัน โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz ซึ่งทำการเก็บตัวอย่าง 10 mL นำมากรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำส่วนที่ผ่านกระดาษกรองไปวัดค่าสีด้วยวิธี ADMI โดยใช้ระยะเวลาในการศึกษา 90 นาที เมื่อครบเวลาเก็บน้ำตัวอย่างไปวัดค่า COD, TS, TSS และ TDS จากนั้นทำการทดลองโดยใช้น้ำเสียที่มีค่าสีเริ่มต้นที่ 1500, 2500, 3500 และ 5000 ADMI แสดงดังรูปที่ 3.13





รูปที่ 3.13 การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่มีความถี่ 40 kHz โดยใช้น้ำเสียจริง

3.6 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสีย

ในทดสอบความเข้มข้นของน้ำเสียด้วยเครื่องวัดสีในหน่วย ADMI รุ่น ADMI model UV/VIS spectrophotometer, with a 1.8 nm spectral bandwidth (Spec-troquant® Prove 600, Merck KGaA, Darmstadt Germany) และเครื่อง spectrophotometer รุ่น UV-Vis Spectrophotometer, PG Instruments เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณของแสง และความเข้มแสงในช่วงรังสียูวีจนถึงช่วงแสงขาว ที่เกิดจากทั้งการทะลุผ่าน การส่องผ่าน และการสะท้อนของตัวอย่าง โดยที่แต่ละความยาวคลื่นตลอดช่วงการวัดจะมีความสัมพันธ์กับทั้งในเชิงปริมาณ และชนิดของสาร โดยในการทดลองได้เตรียมสารละลายเมลานอยดินที่มีความเข้มข้น 10 ถึง 15,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อหาความยาวคลื่นที่เหมาะสม และสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งจากนั้นนำความเข้มข้นของน้ำเสียมาหาประสิทธิภาพการกำจัดสี ดังสมการที่ 3.1

$$\text{ประสิทธิภาพ (Efficiency)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ

C_0 คือ ความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้น

C_t คือ ความเข้มข้นของน้ำเสียหลังการบำบัด ณ เวลาต่างๆ

3.7 การศึกษาค่าใช้จ่ายในการกำจัดด้วยกระบวนการเฟนตันและกระบวนการโซโน-เฟนตัน
 ในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาค่าใช้จ่ายในการเดินระบบสำหรับการกำจัดของน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโน-กระบวนการเฟน โดยจะพิจารณาจากปัจจัยต่างๆ ดังนี้ ค่าสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเฟนตัน ค่าสารเคมีที่ใช้ในการปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง และค่าไฟฟ้าจากการเดินระบบ โดยจะนำสภาวะที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดมาคิดค่าใช้จ่าย โดยจะพิจารณารายละเอียดดังนี้

3.7.1 ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัด

- 1) เหล็กเพอร์ออกไซด์
- 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
- 3) สารปรับ พีเอช (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)

3.7.2 ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการโซโนเฟนตันในการกำจัด

- 1) เหล็กเพอร์ออกไซด์
- 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
- 3) สารปรับ พีเอช (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)
- 4) ค่าไฟฟ้าสำหรับการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก

บทที่ 4

ผลการศึกษาและการอภิปรายผลการศึกษา

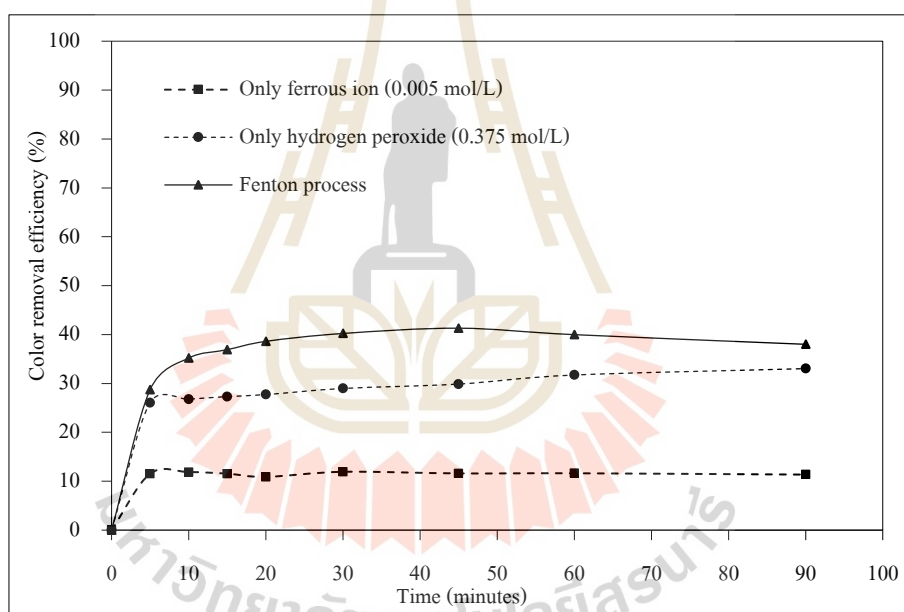
การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ร่วมกับกระบวนการเฟนตัน ซึ่งศึกษาถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสีย โดยสามารถแบ่งได้ 2 ส่วนหลักๆ ดังนี้ ส่วนที่ 1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ ได้แก่ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นเหล็กเพอร์สไอออน สภาวะพีเอช และความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก ส่วนที่ 2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ได้แก่ ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก อัตราส่วนของสาร Fenton reagents สภาวะพีเอช ลักษณะการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก และความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้น รวมถึงค่าใช้จ่ายในการเดินระบบกำจัดสีของน้ำเสียโดยมีรายละเอียดผลการศึกษา ดังต่อไปนี้

4.1 ส่วนที่ 1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

ในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาโดยใช้น้ำเสียน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ ซึ่งทำการสังเคราะห์น้ำเสียด้วยสารประกอบกลูโคส ไกลซีน และโซเดียมไบคาร์บอเนต พบว่าน้ำเสียมีสีน้ำตาลเข้ม ดังรูป 4.1 ซึ่งมีค่าสีในช่วง 20,000-25,000 ADMI COD อยู่ในช่วง 23,000-28,000 mg/L และพีเอช 6-7 ซึ่งลักษณะของน้ำเสียสังเคราะห์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ (Kotsiopoulou, Liakos, & Lazaridis, 2016) ซึ่งสังเคราะห์น้ำเสียเมลานอยดินด้วยสารประกอบ กลูโคส ไกลซีน และโซเดียมไบคาร์บอเนต ซึ่งมีค่า COD เท่ากับ 25,500 mg/L โดยในการศึกษานี้ได้นำน้ำเสียสังเคราะห์ดังกล่าวมาทำการเจือจางให้มีค่าสี 5,000 ADMI เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยต่างๆ ดังแสดงต่อไป ซึ่งในการศึกษาการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยสารละลายเหล็กเพอร์สไอออนเพียงอย่างเดียวที่ความเข้มข้น 0.005 mol/L นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่ต่ำมาก (ร้อยละ 11) เมื่อเทียบกับการกำจัดสีโดยใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวที่ความเข้มข้น 0.375 mol/L พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 33 ในขณะที่เมื่อใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีนั้นมีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 38 ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ลักษณะน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

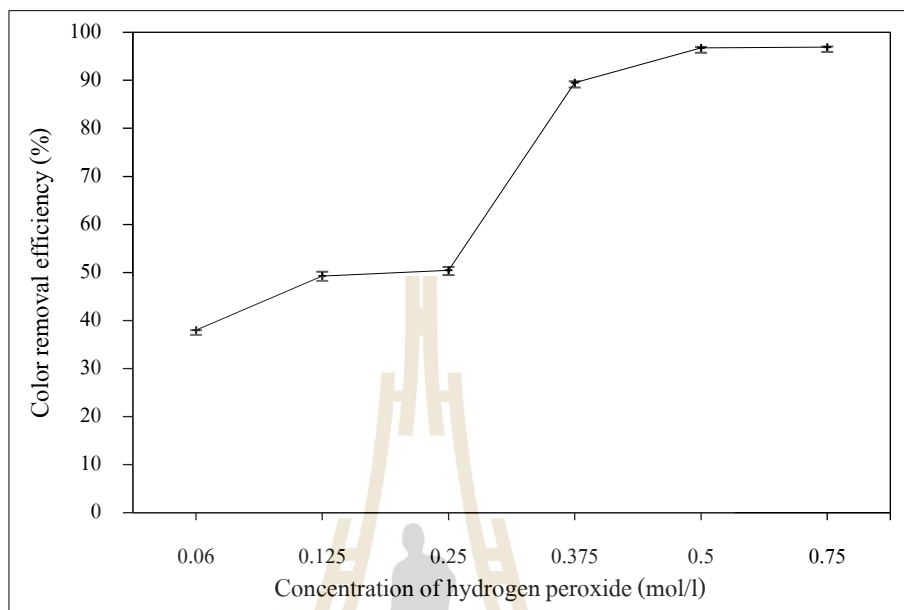


รูปที่ 4.2 ผลของกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

4.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

การศึกษากำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์โดยใช้น้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาณน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ 1,000 mL โดยในการศึกษาชุดการทดลองการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันได้กำหนดความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ใช้คือ 0.05 mol/L และสภาพพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 3 ซึ่งความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ศึกษาจะแปรผัน ดังนี้

0.06, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 และ 0.75 mol/L โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที ซึ่งผลการศึกษาระบุแสดงดังรูปที่ 4.3



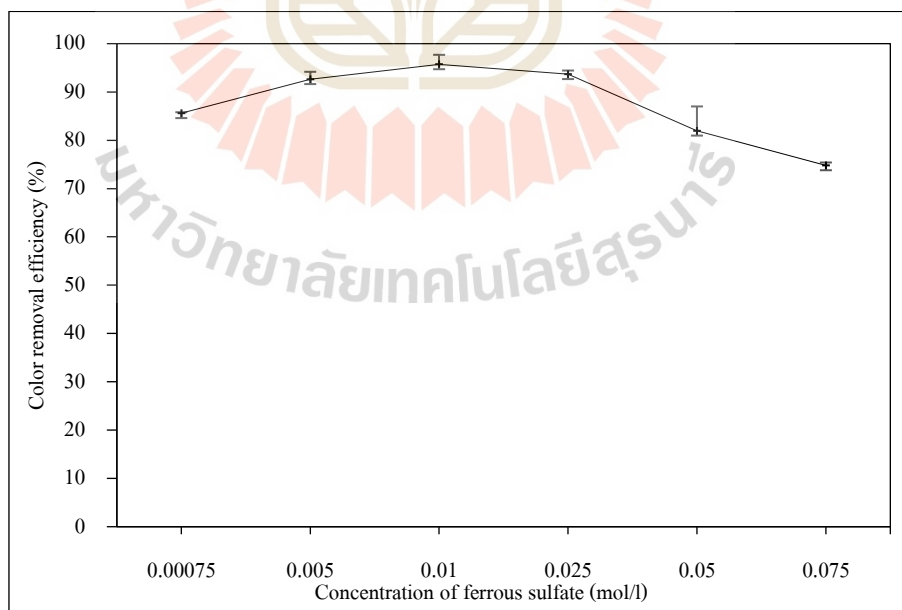
รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์นั้น มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์อยู่ช่วงร้อยละ 38-97 โดยที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.06, 0.125 และ 0.25 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ (ร้อยละ 38, ร้อยละ 49 และร้อยละ 51 ตามลำดับ) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 0.375, 0.5 และ 0.75 mol/L พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าร้อยละ 90 โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดที่ร้อยละ 97 ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.5 และ 0.75 mol/L เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเหล็กเฟอร์รัสไอออนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะสามารถผลิตอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ดังสมการที่ 2.2 โดยอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ที่เกิดขึ้นจะออกซิไดซ์เมลานอยดิน (สารประกอบอินทรีย์) ทำให้ค่าความเข้มสีในน้ำเสียมีค่าลดลง ดังสมการที่ 2.14 โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการเฟนตันจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจึงสามารถผลิต $\text{OH}\cdot$ ได้มากขึ้น โดยในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันนั้นอัตราส่วนของสาร Fenton reagent (อัตราส่วนระหว่าง $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) นั้นส่งผลต่อการเกิดอนุมูลอิสระในปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี โดยในการเกิดปฏิกิริยานั้นต้องมีอัตราส่วนของ Fe^{2+} ต่อสารที่เข้าปฏิกิริยาต่ำสุดที่อัตราส่วน 1:10-50 เพื่อที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาและได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ (ชนกฤต พรหมทอง, 2552) โดยที่

ความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ 0.375 นั้นมีอัตราส่วนของ $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ เท่ากับ 1:7.5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (นาถ ภูวงศ์ผา, เฉลิม เรืองวิริยะชัย, & และสุนันทา เลาว์ณย์ศิริ, 2555) ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาเฟนตันนั้นจะเกิดอย่างรวดเร็วเมื่ออัตราส่วนของ $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ เท่ากับ 1:5 จนถึงอัตราส่วน 1:10 ในขณะที่เมื่อใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีประมาณร้อยละ 33 โดยมีค่าสีเหลืออยู่ที่ 3334 ADMI ซึ่งสีของน้ำเสียยังมีสีน้ำตาลเข้ม เนื่องจากความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($E^0 = 1.763 \text{ V}$) นั้นมีความสามารถน้อยกว่าความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ของอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) แต่ในขณะเดียวกันหากในกระบวนการเฟนตันนั้นมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อต้นทุนการบำบัด (Raji, Mirbagheri, Ye, & Dutta, 2021) ดังนั้นจึงได้ทำการคัดเลือกความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L สำหรับการศึกษาครั้งต่อไป

4.1.2 ผลการศึกษาความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนด้วยกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

การศึกษาค้นคว้าความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยทำการทดลองในปิกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ 1,000 mL โดยในการศึกษาชุดการทดลองการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L และสภาวะพีเอช ของน้ำเสียเท่ากับ 3 ซึ่งจะทำให้การศึกษาผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน ดังนี้ 0.00075, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05 และ 0.075 mol/L ซึ่งผลการศึกษาดังรูปที่ 4.4



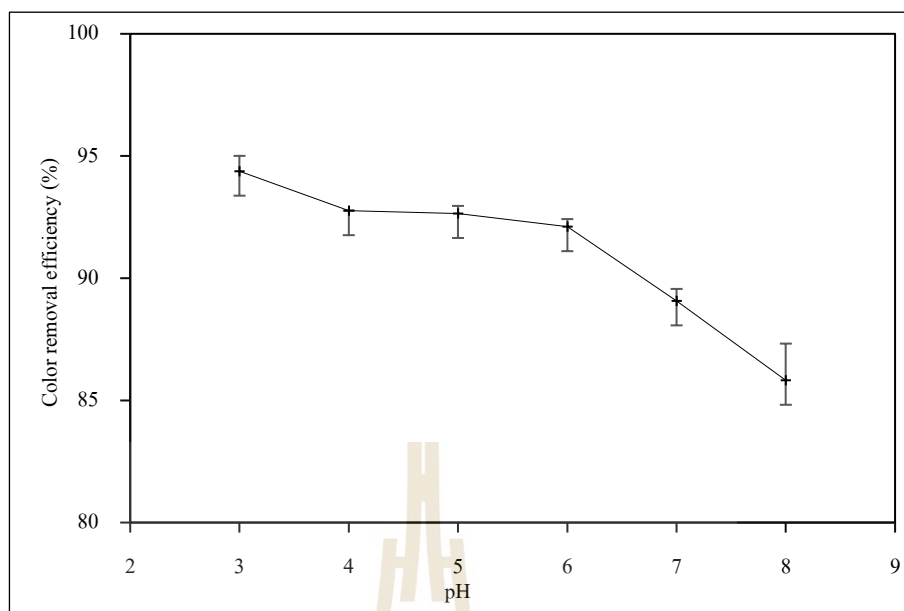
รูปที่ 4.4 ผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนด้วยกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

จากรูปที่ 4.4 พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเฟนตันนั้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของเพอร์ซอไอออนเพิ่มขึ้นจาก 0.00075 เป็น 0.01 mol/L ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์เพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้นเหล็กเพอร์ซอไอออน 0.00075 mol/L มีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 86 ที่ความเข้มข้นเหล็กเพอร์ซอไอออนที่ 0.005 mol/L ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 93 โดยที่ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอไอออนที่ 0.01 mol/L มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีร้อยละ 97 ซึ่งมีค่าสูงสุดในการทดลอง แต่เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอไอออนเพิ่มขึ้นกลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีมีค่าลดต่ำลง โดยที่ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอไอออนที่ 0.025 mol/L ประสิทธิภาพลดลงเหลือร้อยละ 94 ที่ความเข้มข้น 0.05 mol/L ประสิทธิภาพลดลงเหลือร้อยละ 80 และที่ความเข้มข้น 0.075 mol/L ประสิทธิภาพลดลงเหลือร้อยละ 74 ซึ่งมีประสิทธิภาพต่ำที่สุดที่ศึกษา โดยที่ความเข้มข้นเหล็กเพอร์ซอไอออนที่ 0.01 mol/L มีความสามารถในการลดค่าสีเหลืออยู่เท่ากับ 140 ADMI ในขณะที่เมื่อใช้เหล็กเพอร์ซอไอออนเพียงอย่างเดียวนั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่ร้อยละ 11 ซึ่งถือว่าไม่สามารถกำจัดสีของน้ำเสียสังเคราะห์เมลานอยดินได้ เมื่อเทียบกับการใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสี และหากในกระบวนการเฟนตันนั้นมีปริมาณเหล็กเพอร์ซอไอออนที่มากเกินไปจะส่งผลให้เหล็กเพอร์ซอไอออนทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ (Lucas & Peres, 2006) ดังสมการที่ 4.1 ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย (เมลานอยดิน) ของอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ทำให้ประสิทธิภาพต่ำลง (Li et al., 2009) ดังนั้นในการศึกษาขั้นต่อไปจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอไอออนที่ 0.01 mol/L ในการศึกษาขั้นต่อไป



4.1.3 ผลการศึกษาสภาวะพีเอชของน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตันต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

การศึกษาปัจจัยสภาวะพีเอชของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5000 ADMI ซึ่งในการศึกษาได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L และความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอไอออนคือ 0.01 mol/L ซึ่งในการทดลองจะทำการศึกษาผลของสภาวะพีเอช ดังนี้ พีเอช 3 พีเอช 4 พีเอช 5 พีเอช 6 พีเอช 7 และพีเอช 8 ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลของสภาวะพีเอชต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

จากรูปที่ 4.5 ในส่วนของการศึกษาปัจจัยสภาวะพีเอชของน้ำเสียเริ่มต้น พบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีลดลงเมื่อสภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเพิ่มมากขึ้น โดยที่สภาวะพีเอช 3 สามารถกำจัดสีได้สูงสุด (ร้อยละ 94) รองลงมาคือ พีเอช 4 และ พีเอช 5 มีประสิทธิภาพเท่ากันคือ ร้อยละ 93 รองลงมาคือ พีเอช 6 (ร้อยละ 92) แต่เมื่อสภาวะ พีเอช เพิ่มขึ้นเป็น พีเอช 7 และ พีเอช 8 กลับพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีในน้ำเสียลดลงจนต่ำกว่าร้อยละ 90 (ประสิทธิภาพการกำจัดสี ในน้ำเสียเท่ากับ 89 และ 86 ตามลำดับ) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Ertugay & Acar, 2017) ที่ศึกษาการกำจัดสีของสีย้อม DB71 ด้วยกระบวนการเฟนตันซึ่งผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าสภาวะ ที่เหมาะสมในการกำจัดสี คือ สภาวะพีเอช3 ซึ่งมีประสิทธิภาพการกำจัดที่ร้อยละ 94 ซึ่งสภาวะพีเอช นั้นมีอิทธิพลต่อความสามารถในการออกซิเดชันสารเมลานอยดินในน้ำเสีย ซึ่งสภาวะพีเอชนั้น ส่งผลโดยตรงต่อรูปของสารละลายเหล็กในปฏิกิริยา โดยในกระบวนการเฟนตันนั้นต้องการเหล็ก เพอร์ซอออน (Fe^{2+}) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.2 ซึ่งหากมีการเปลี่ยนแปลงความ เข้มข้นของเหล็กเพอร์ซอออนจะส่งผลต่ออัตราการเกิดอนุมูลอิสระ $OH\cdot$ ซึ่งจะมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพ การกำจัดสีในน้ำเสีย (Bouasla, Samar, & Ismail, 2010) จากงานวิจัยของ (Maezono, Tokumura, Sekine, & Kawase, 2011) พบว่าที่สภาวะ pH 3 นั้นมีปริมาณความเข้มข้นของ $OH\cdot$ ได้มากที่สุดในช่วง 50 นาที และหลังจากนั้นความเข้มข้นจะลดลง และเนื่องจากในการเกิดอนุมูล อิสระ $OH\cdot$ นั้นเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{2+} และ H_2O_2 ซึ่งที่สภาวะ pH ที่เป็นกรดนั้นจะพบ เหล็กในรูปของ Fe^{2+} (Pogliani, Ameta, & Haghi, 2020)

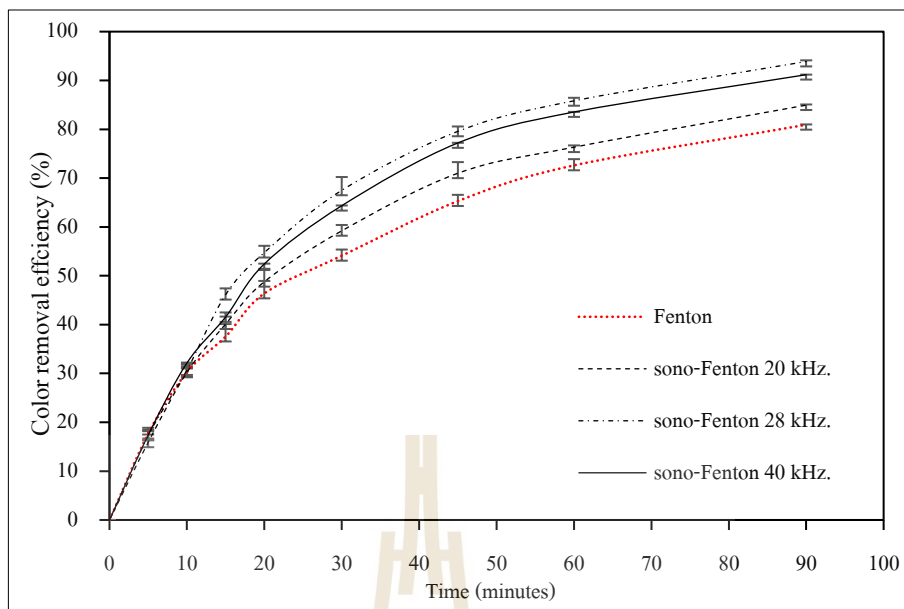
ตารางที่ 4.1 ค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยาที่ 90 นาที ที่สภาวะพีเอชต่างๆ

สภาวะพีเอชเริ่มต้น	สภาวะพีเอชหลังจบปฏิกิริยา	ความเข้มข้นที่เหลืออยู่ (ADMI)
3	2.64	283.83
4	2.98	343.17
5	2.98	371.17
6	2.96	374.17
7	3.12	518.17
8	3.01	715.67

เมื่อพิจารณาถึงค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังจากเวลา 90 นาที จากตารางที่ 4.1 พบว่าที่สภาวะ พีเอช 3 สามารถลดค่าสีจาก 5,000 ADMI จนเหลือ 283 ADMI ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้ง ในขณะที่สภาวะพีเอช 4-6 มีความสามารถในการลดสีที่เหลืออยู่ให้ต่ำกว่า 400 ADMI แต่ค่าสีที่เหลืออยู่ยังไม่ผ่านเกณฑ์ฯ เช่นเดียวกันกับที่สภาวะพีเอช 7 ซึ่งสามารถลดค่าสีลงจนเหลือ 518 ADMI อย่างไรก็ตามผลจากการทดลองนี้เมื่อสิ้นสุดระยะเวลาปฏิกิริยา 90 นาที พบว่าสภาวะพีเอชของน้ำเสียลดลงอยู่ในสภาวะกรด โดยมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 2-3 แต่จากการสังเคราะห์น้ำเสียเมลานอยดินพบว่ามีค่าสภาวะพีเอชอยู่ในช่วงกลาง (pH 6-7) และจากผลการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียที่สภาวะพีเอช 7 มีประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 90 ดังนั้นในการศึกษานี้จึงได้เลือกใช้สภาวะพีเอช 7 ในการศึกษาขั้นต่อไป

4.1.4 ผลการศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

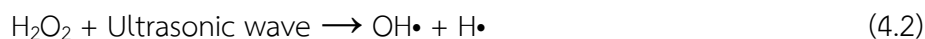
การศึกษากำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการเฟนตันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก หรือที่เรียกว่า กระบวนการโซโน-เฟนตัน (sono-Fenton) ซึ่งศึกษาโดยใช้น้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5000 ADMI โดยในการทดลองทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสียสังเคราะห์ 1,000 mL กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.1875 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนคือ 0.005 mol/L และสภาวะพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 7 โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที ซึ่งจะศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตัน โดยจะศึกษาทั้งหมด 3 ความถี่ได้แก่ 20 kHz 28 kHz และ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์เท่านั้น โดยลักษณะของคลื่นที่จ่ายจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ (Pulse mode) ซึ่งจะทำให้การจ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.6





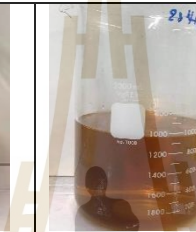
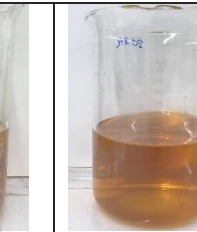
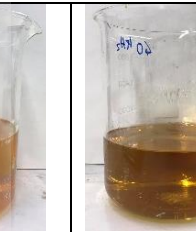
รูปที่ 4.6 ผลของคลื่นอัลตราโซนิกต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

จากรูปที่ 4.6 ในส่วนของการลดสีด้วยกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีต่ำที่สุด โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีร้อยละ 80 และเมื่อสังเกต ลักษณะทางกายภาพของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์หลังผ่านระยะเวลาปฏิบัติการพบว่าน้ำเสียยังคง มีน้ำสีน้ำตาล ซึ่งมีความเข้มข้นสีเหลืออยู่ที่ 840 ADMI ดังตารางที่ 4.2 และเมื่อใช้คลื่นอัลตราโซนิก ร่วมกับกระบวนการเฟนตันพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์นั้น มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกนั้นสามารถเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน-เปอร์ออกไซด์เพื่อสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}\cdot$) (Basturk & Karatas, 2014) ดังสมการที่ 4.2 โดย เมื่อพิจารณาที่ 20 นาทีแรกของการเกิดปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีของทั้ง 3 ความถี่นั้น มีค่าใกล้เคียงกัน (ร้อยละ 52-59) ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไปกลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสี ของกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 kHz มีแนวโน้มที่ต่ำกว่าที่ความถี่ 28 และ 40 kHz เมื่อสิ้นสุดระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 28 และ 40 kHz มี ประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่ร้อยละ 86.06 91.85 และ 94.51 ตามลำดับ และจากตารางที่ 4.2 เมื่อ สังเกตลักษณะของน้ำเสียหลังจบปฏิบัติการพบว่า สีน้ำเสียมีสีน้ำตาลที่อ่อนลงกว่าน้ำเสียเริ่มต้น และน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวแต่ยังคงมีสีที่เข้มกว่ากระบวนการโซโน-เฟนตัน ที่ความถี่ 28 และ 40 kHz ซึ่งค่าสีที่เหลืออยู่ยังคงสูงกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง แต่ในทางกลับกัน ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียจากกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 และ 40 kHz นั้นมี ค่าใกล้เคียงกันคือ ร้อยละ 91.85 และร้อยละ 94.51 ตามลำดับ โดยลักษณะของสีของน้ำเสียที่ผ่าน ปฏิบัติการดังกล่าวนี้พบว่าน้ำเสียมีสีที่ออกโทนส้มเหลือง โดยที่กระบวนการเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz มีค่าสีที่เหลืออยู่เท่ากับ 366.73 ADMI ซึ่งมีค่าที่มากกว่าเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งที่กำหนดให้ค่าสี ของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วต้องไม่เกิน 300 ADMI ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่

28 kHz นั้นมีค่าสีของน้ำเสียเหลืออยู่ที่ 247 ADMI:ซึ่งต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน ซึ่งในการเกิดอนุมูลอิสระ OH• นั้นเกิดจากปรากฏการณ์คาวิเทชัน (cavitation phenomenon) ที่เกิดจากการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกเข้าไปในของเหลว (Ammar, 2016) ซึ่งความถี่ของคลื่นนั้นส่งผลต่อการเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน และยังส่งผลต่อการเกิดอนุมูลอิสระ OH• ในปฏิกิริยาอีกด้วย (Mason, Coble, Graves, & Morgan, 2011; Pokhrel, Vabbina, & Pala, 2016)



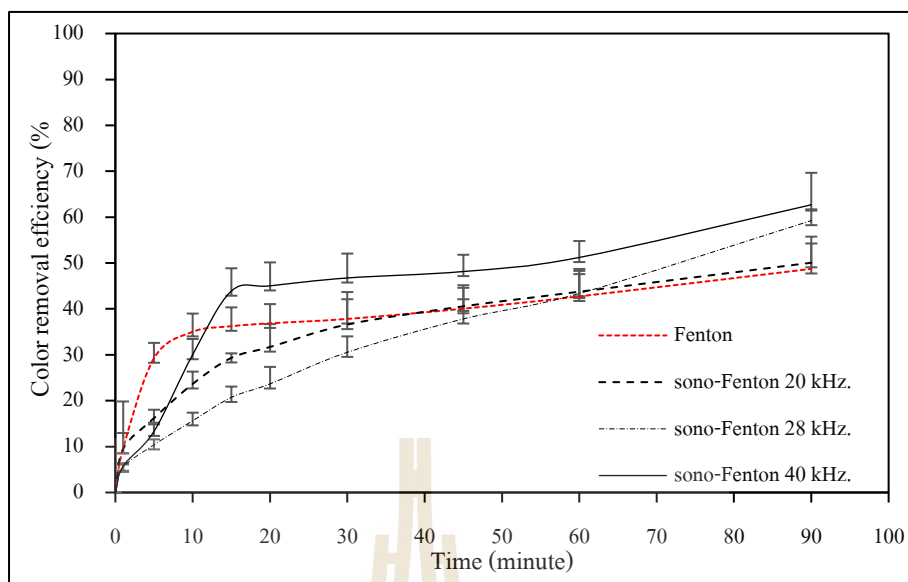
ตารางที่ 4.2 ลักษณะของน้ำเสียสังเคราะห์ และค่าความเข้มสีที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยาที่ 90 นาที ของกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 และ 40 kHz

				
น้ำเสียสังเคราะห์เริ่มต้น	กระบวนการเฟนตัน	กระบวนการโซโน-เฟนตัน 20 kHz	กระบวนการโซโน-เฟนตัน 28 kHz	กระบวนการโซโน-เฟนตัน 40 kHz
ความเข้มสีที่เหลือ	861 ADMI	627.42 ADMI	247 ADMI	366.73 ADMI

4.2 ส่วนที่ 2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

4.2.1 ผลการศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน

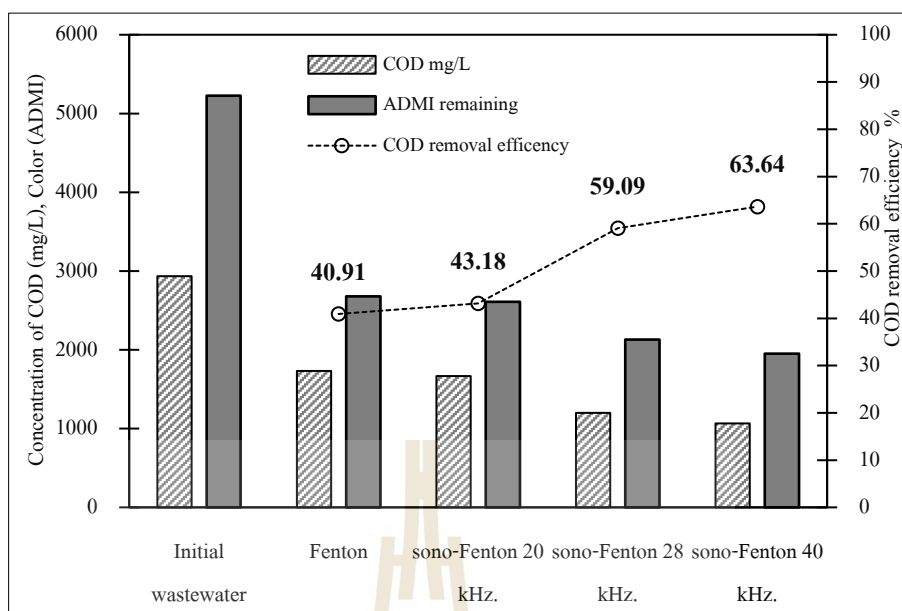
การศึกษากำจัดสีของน้ำเสียจริงโดยใช้กระบวนการเฟนตันร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก หรือที่เรียกว่า กระบวนการโซโน-เฟนตัน (sono-Fenton) ซึ่งศึกษาโดยใช้น้ำเสียจริงที่มีความเข้มสีเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยในการทดลองทำการทดลองในปิกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสียจริง 1,000 mL และในการศึกษาได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนคือ 0.01 mol/L และสถานะพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 7 โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที ซึ่งจะศึกษาผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตัน โดยจะศึกษาทั้งหมด 3 ความถี่ได้แก่ 20 kHz 28 kHz และ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์เท่านั้น โดยลักษณะของคลื่นที่จ่ายจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ ซึ่งจะทำการจ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ผลของคลื่นอัลตราโซนิกด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

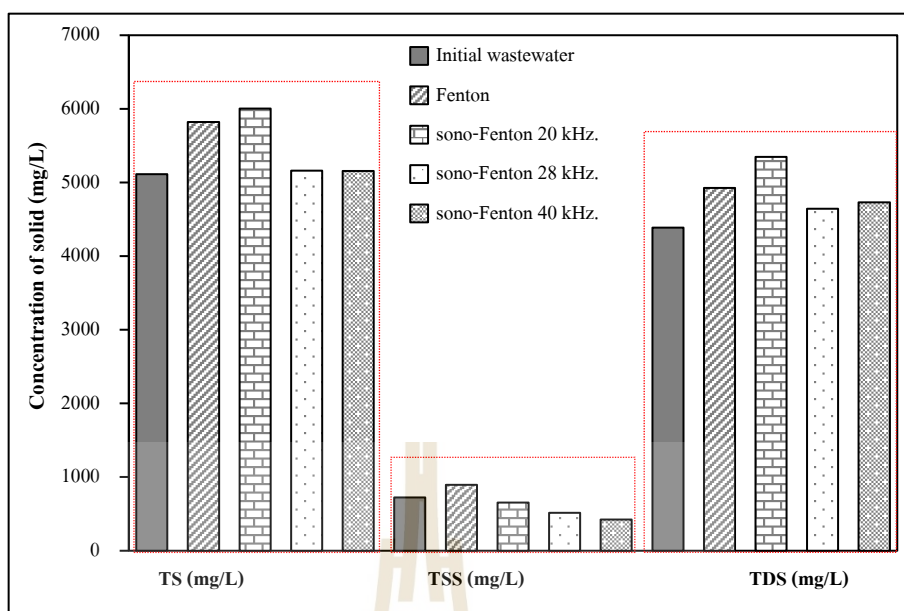
จากรูปที่ 4.7 พบว่าในช่วง 10 นาทีแรกของการเกิดปฏิกิริยาเส้นกราฟมีความชันมาก แสดงถึงความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกำจัดสีด้วยกระบวนการเพนตันนั้น มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เพนตัน เมื่อผ่านเวลาปฏิกิริยาที่ 15 นาที ประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และประสิทธิภาพการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันที่ 40 kHz มีประสิทธิภาพสูงกว่าทุกๆ สภาวะ จนเมื่อเวลาปฏิกิริยาที่ 90 นาที กลับพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการเพนตันนั้นมีค่าน้อยกว่าการกระบวนการโซโน-เพนตัน ซึ่งพบว่าที่ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ 20 kHz นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียใกล้เคียงกับกระบวนการเพนตันเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 50.06 และ ร้อยละ 48.72 ตามลำดับ ในขณะที่ความถี่ของคลื่นที่ 28 และ 40 kHz นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 59.24 และร้อยละ 62.69 ตามลำดับ

และความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD โดยกระบวนการเพนตันและโซโน-เพนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.8 เมื่อพิจารณาถึงประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีโอดีพบว่า กระบวนการเพนตันเพียงอย่างเดียวสามารถกำจัดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 40.90 ในขณะที่เมื่อใช้กระบวนการโซโน-เพนตัน พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นมีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน โดยมีแนวโน้มในการกำจัดซีโอดีได้สูงขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น โดยที่กระบวนการโซโน-เพนตันที่ความถี่ 20 kHz มีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 43.12 กระบวนการโซโน-เพนตันที่ความถี่ 28 kHz มีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 59.09 และกระบวนการโซโน-เพนตันที่ความถี่ 40 kHz มีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 63.63 ซึ่งแนวโน้มในการกำจัดสีและค่าซีโอดีของน้ำเสียนั้นมีค่าไปในทิศทางเดียวกัน (เพิ่มสูงขึ้น)



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD โดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

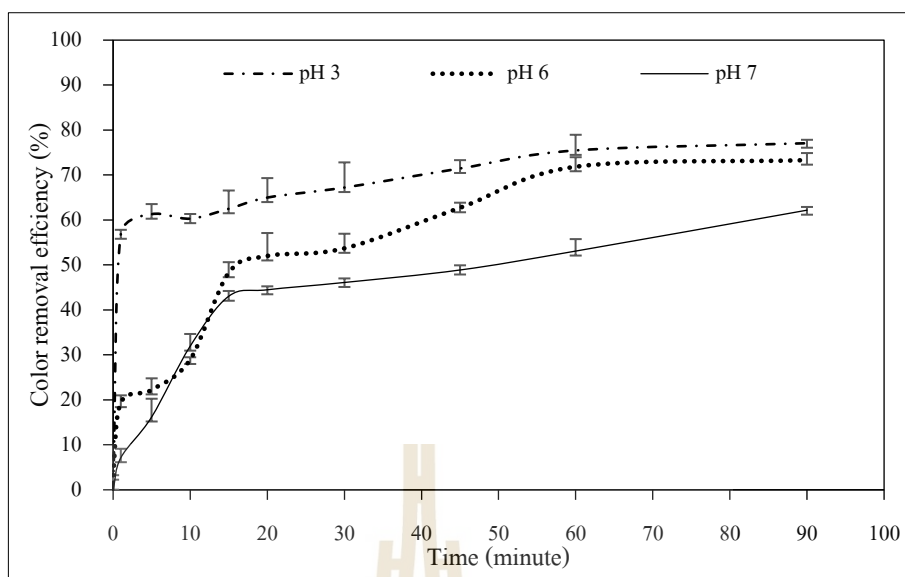
จากรูปที่ 4.9 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลโดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันในส่วนของปริมาณของแข็งทั้งหมดหลังจากจบกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับปริมาณของแข็งทั้งหมด โดยที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz มีปริมาณของแข็งทั้งหมดลดลงสูงที่สุด และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยทั้งหมด พบว่าในการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวและกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 kHz ปริมาณของแข็งแขวนลอยทั้งหมดเพิ่มสูงขึ้นจากน้ำเสียเริ่มต้น 665 mg/L เป็น 895 mg/L และ 925 mg/L ตามลำดับ ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 และ 40 kHz นั้นกลับพบว่าปริมาณของแข็งแขวนลอยทั้งหมดมีปริมาณที่ลดลง และเนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์คาวิตีชันจากการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกลงในของเหลวซึ่งทำให้ขนาดอนุภาคของของแข็งของในน้ำได้เปลี่ยนจากรูปของของแข็งทั้งหมดไปอยู่ในรูปของของแข็งละลายน้ำ (กงจักร ลมวิชัย, 2558) จึงส่งผลให้ปริมาณของแข็งละลายน้ำทั้งหมดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับปริมาณของแข็งละลายในน้ำเสียเริ่มต้น ซึ่งในส่วนของกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวนั้นกลับพบว่าปริมาณของแข็งละลายน้ำมีค่าลดต่ำลงเมื่อเทียบกับปริมาณของแข็งละลายในน้ำเสียเริ่มต้น โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดที่เกิดขึ้นหลังจบปฏิกิริยาที่สูงกว่าปริมาณของแข็งในน้ำเสียเริ่มต้นนั้นปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เท่ากับ 560 mg/L โดยในกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 kHz นั้นมีปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นจากทั้ง Fe^{2+} ที่เติมลงในระบบและจากสารอินทรีย์ ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 และ 40 kHz นั้นปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลโดยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน

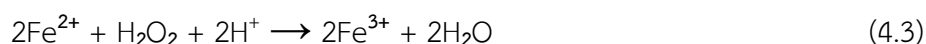
4.2.2 ผลการศึกษาสภาวะพีเอชต่อการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz

เนื่องจากสภาวะพีเอชของน้ำเสียนั้นมีอิทธิพลต่อความสามารถในการออกซิเดชัน ดังนั้นจึงได้ศึกษาการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล โดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน (sono-Fenton) ซึ่งศึกษาโดยใช้น้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยในการทดลองทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL และในการศึกษาได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเฟอรัสไอออนคือ 0.01 mol/L โดยใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์เท่านั้น โดยลักษณะของคลื่นที่ง่ายจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ ซึ่งจะทำการจ่ายคลื่น 5 นาที่ สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที่ จนครบเวลาปฏิบัติการ โดยจะศึกษาสภาวะพีเอชเริ่มต้นในน้ำเสียดังนี้ พีเอช 3 พีเอช 6 และ พีเอช 7 เนื่องจากที่สภาวะ พีเอช 3 นั้นสามารถผลิตอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ได้สูงสุด (Neyens & Baeyens, 2003) และเนื่องจากสภาวะพีเอช ของน้ำเสียเริ่มต้นอยู่ในช่วง พีเอช 6-7 จึงได้เลือกสภาวะดังกล่าวมาศึกษา ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.10

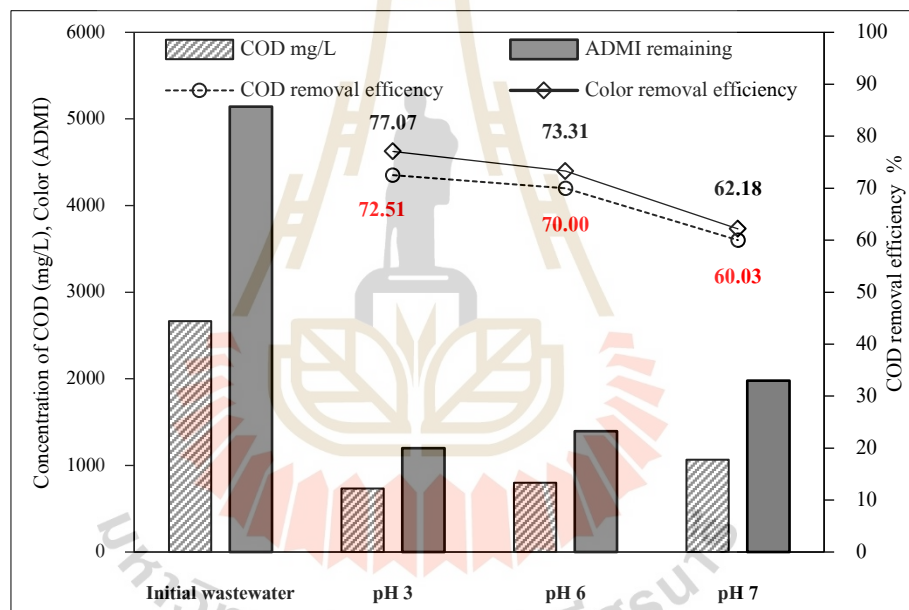


รูปที่ 4.10 ผลของสภาวะพีเอช ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโฟโนเพนตันที่ความถี่ 40 kHz

จากรูปที่ 4.10 ในช่วงระยะเวลา 10 นาที แรกของการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของที่สภาวะ พีเอช 3 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับสภาวะอื่นๆ ซึ่งจากสมการที่ 4.3 พบว่าในการเกิดปฏิกิริยานั้นจำเป็นต้องมี H^+ เพื่อช่วยในการย่อยสลายตัวของ H_2O_2 (Neyens & Baeyens, 2003) ซึ่งเมื่อครบเวลาปฏิกิริยาที่สภาวะ พีเอช 3 ประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดที่ร้อยละ 77.07 รองลงคือสภาวะ พีเอช 6 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีร้อยละ 73.31 และอันดับสุดท้ายคือสภาวะพีเอช 7 ซึ่งมีประสิทธิภาพร้อยละ 62.18 ซึ่งเมื่อจบปฏิกิริยาพบว่าที่สภาวะพีเอช 3 นั้นน้ำเสียมีค่าพีเอช อยู่ในช่วงสภาวะกรด (pH 2) ซึ่งสภาวะดังกล่าวนี้ทำให้น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วไม่สามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ จำเป็นต้องมีการปรับสภาวะให้อยู่ในช่วงตามมาตรฐานน้ำทิ้งก่อนปล่อย แต่ในขณะที่เมื่อจบปฏิกิริยาที่สภาวะ พีเอช 6 และ พีเอช 7 กลับพบว่าน้ำเสียมีค่า พีเอช อยู่ในช่วงกลางคือ 6.5 และ 7.8 ตามลำดับ ซึ่งถือว่าไม่จำเป็นต้องปรับสภาวะพีเอชของน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยเมื่อพิจารณาที่ประสิทธิภาพในการกำจัดสีร่วมกับเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้น จึงได้เลือกสภาวะพีเอช 6 ในการศึกษาขั้นต่อไป โดยในการเกิดปฏิกิริยาเพนตันนั้นจะเกิดจากเหล็กในรูปของ Fe^{2+} กับ H_2O_2 ในสภาวะ pH ที่เป็นกรด (pH 3-4) (Malakootian & Nastaran Asadzadeh, 2020) ซึ่งหาก pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เหล็กนั้นเปลี่ยนรูปเป็น Fe^{3+} ซึ่งทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 ได้เช่นเดียวกันแต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ากว่า โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเรียกว่า ปฏิกิริยาเสมือนเพนตัน (Fenton like) (Pignatello, Oliveros, & MacKay, 2006)



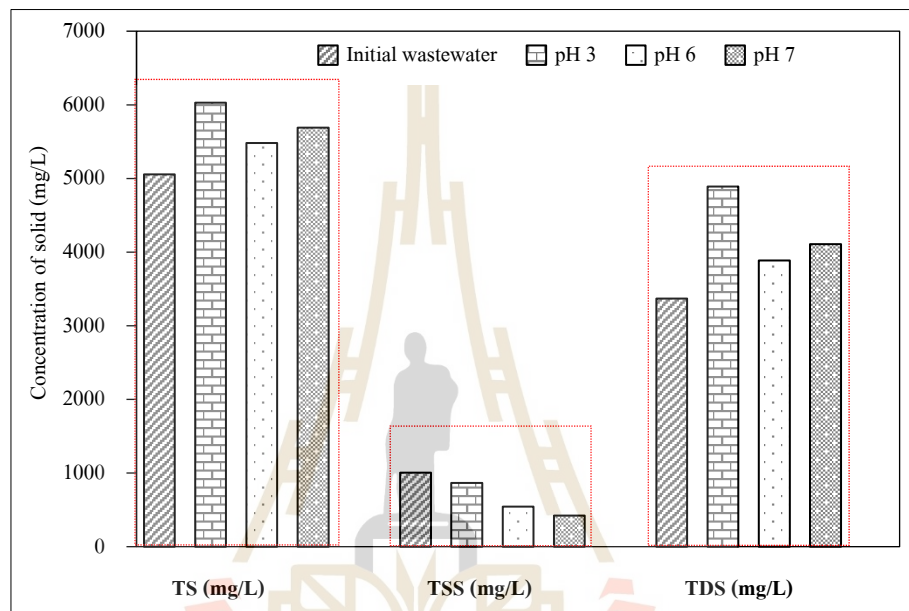
ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของสภาวะ pH ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริง จากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเพนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีโอดีมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน คือประสิทธิภาพในการกำจัดเพิ่มขึ้นเมื่อสภาวะพีเอชเข้าใกล้ความเป็นกรด โดยพบว่าที่สภาวะพีเอช 3 มีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่ร้อยละ 72.51 ซึ่งมีความสามารถสูงสุด โดยมีซีโอดีเหลืออยู่ 733 mg/L เมื่อเทียบกับที่สภาวะ พีเอช 6 และ พีเอช 7 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่ร้อยละ 70 และ 60.02 ตามลำดับ และมีค่าซีโอดีเหลืออยู่ที่ 800 และ 1,066 mg/L ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับประสิทธิภาพในการกำจัดสีของที่สภาวะต่างๆ แต่เมื่อพิจารณาจากค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่หลังจบบัญชีกริยานั้นจะเห็นได้ว่าค่าสีที่เหลืออยู่นั้นยังคงมีค่าเกินมาตรฐานในทุกสภาวะพีเอช โดยที่สภาวะพีเอช 3 มีค่าความเข้มข้นของน้ำเสียเหลืออยู่ต่ำที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1,198.33 ADMI ที่สภาวะพีเอช 6 มีค่าสีเหลืออยู่ที่ 1,395 ADMI และที่สภาวะ พีเอช 7 มีค่าสีเหลืออยู่ที่ 1976.67 ADMI



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของสภาวะพีเอชต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเพนตันที่ความถี่ 40 kHz

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของสภาวะพีเอช จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเพนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของสภาวะพีเอชโดยที่ปริมาณของของแข็งแขวนลอยนั้นมีแนวโน้มในการลดลงเมื่อหลังจากจบบัญชีกริยา ซึ่งแนวโน้มในการลดลงคือเมื่อสภาวะพีเอชเพิ่มขึ้นจากสภาวะกรดเป็นกลาง (pH 3 เป็น pH 7) ในขณะที่เมื่อพิจารณาที่ปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำกลับพบว่าทุกสภาวะพีเอชที่ศึกษากลับมีปริมาณของแข็ง

ละลายน้ำมากกว่าน้ำเสียเริ่มต้นที่ไม่ผ่านปฏิกิริยา โดยที่สถานะพีเอช 3 นั้นมีปริมาณของแข็งทั้งหมด และของแข็งละลายน้ำเพิ่มสูงกว่าที่สถานะพีเอช 7 และ พีเอช 6 ตามลำดับ โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดที่เกิดขึ้นหลังจบปฏิกิริยาที่สูงกว่าน้ำเสียเริ่มต้นนั้นปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เท่ากับ 560 mg/L โดยสถานะ pH 3 และ 7 นั้นมีปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นจากทั้ง Fe^{2+} ที่เติมลงในระบบและจากสารอินทรีย์ ในขณะที่สถานะ pH 6 นั้นปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เพียงอย่างเดียว



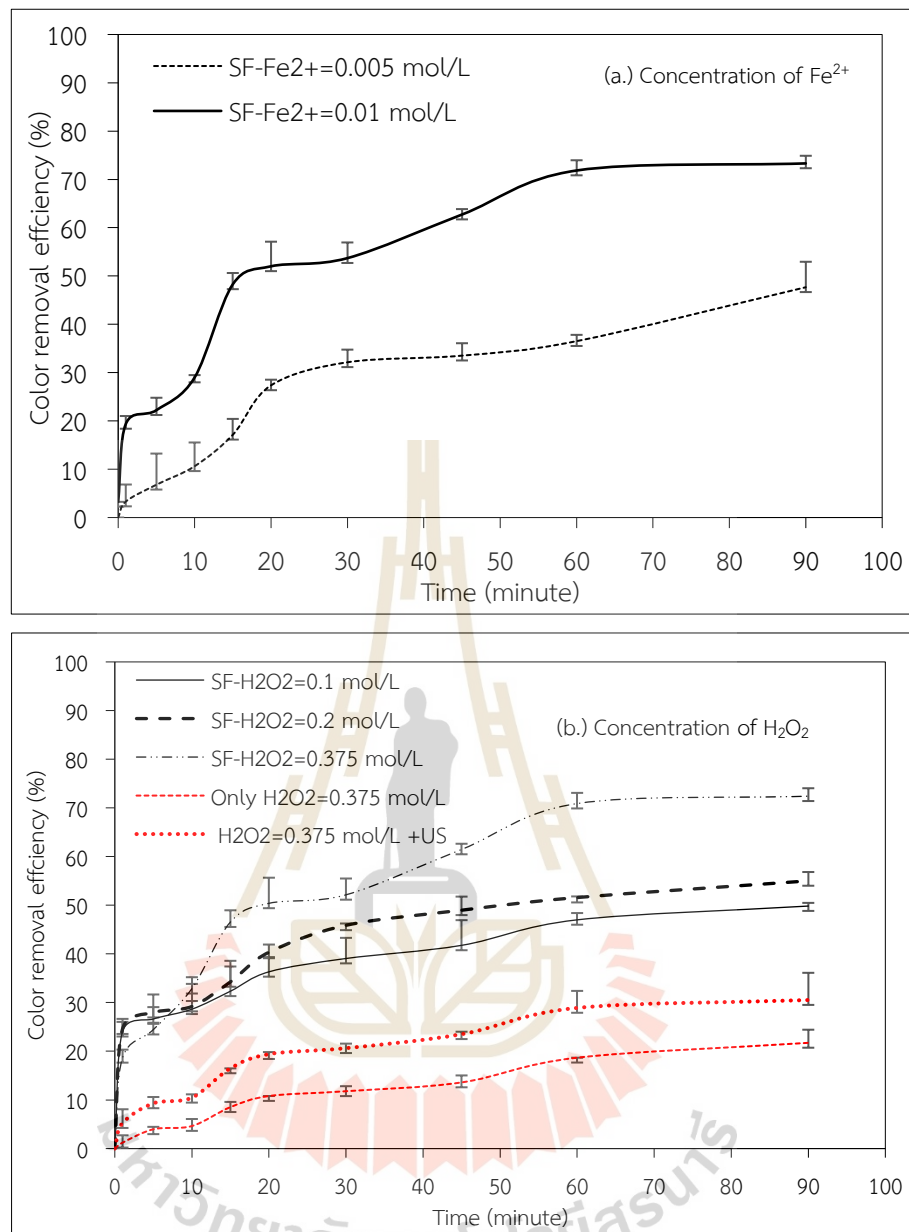
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของสถานะ pH จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริง จากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการบวมโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

4.2.3 ผลการศึกษาอัตราส่วนของ Fenton reagents ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่มีความถี่ 40 kHz

นอกจากจากสภาวะ pH ของน้ำเสียที่มีอิทธิพลต่อความสามารถในการออกซิเดชันแล้วความเข้มข้นที่เหมาะสมของสาร Fenton reagents ก็มีความสำคัญเช่นกันเนื่องจากปริมาณสารนั้นส่งผลโดยตรงต่อผลิตภัณฑ์ของกระบวนการโซโน-เฟนตันซึ่งจะเกิดเป็นน้ำ และออกซิเจน (วิภาดา เตชะปัญญา, ก้องเกียรติ ทวีวุฒิ, ปฐมาวดี มังกรแก้ว, & ธมลวรรณ เลขะวิวัฒน์, 2562) ดังนั้นปัจจัยของความเข้มข้นของสาร Fenton reagents ที่เหมาะสม ซึ่งศึกษาโดยใช้น้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยในการทดลองทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL และในการศึกษาได้กำหนดสภาวะพีเอชของน้ำเสียที่พีเอช 6 และได้แปรผันความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนดังนี้ 0.005 และ 0.01 mol/L โดยใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L หลังจากนั้นได้แปรผันความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ดังนี้ 0.1, 0.2 และ 0.375 mol/L โดยใช้ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.01 mol/L โดยใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์เท่านั้น โดยลักษณะของคลื่นที่จ่ายจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ ซึ่งจะทำให้การจ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิบัติการ

จากรูปที่ 4.13 แสดงถึงผลของ Fenton reagents ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสี ซึ่งในรูปที่ 4.13a แสดงให้เห็นถึงผลของความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี โดยพบว่าที่ความเข้มข้นเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.01 mol/L นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่มากกว่าความเข้มข้นเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.005 mol/L และจากรูปที่ 4.13b แสดงให้เห็นถึงผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสี และในการทดลองนี้ได้ทดลองเพิ่มเติมโดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิกควบคู่กับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เปรียบเทียบกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวอีกด้วย ผลการศึกษาพบว่าเมื่อจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกควบคู่กับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำเสียประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นจากการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 21.72 เป็นร้อยละ 30.52 เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกเข้าไปช่วยให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ (Tokumura, Ohta, Znad, & Kawase, 2006) ดังสมการที่ 4.4 ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มเหล็กเพอร์สไอออนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิกจะพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีได้สูงสุด ซึ่งในการศึกษาต่อไปจึงเลือกใช้อัตราส่วนระหว่างเหล็กเพอร์สไอออน:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ 0.01:0.375 mol/L เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีได้สูงสุด



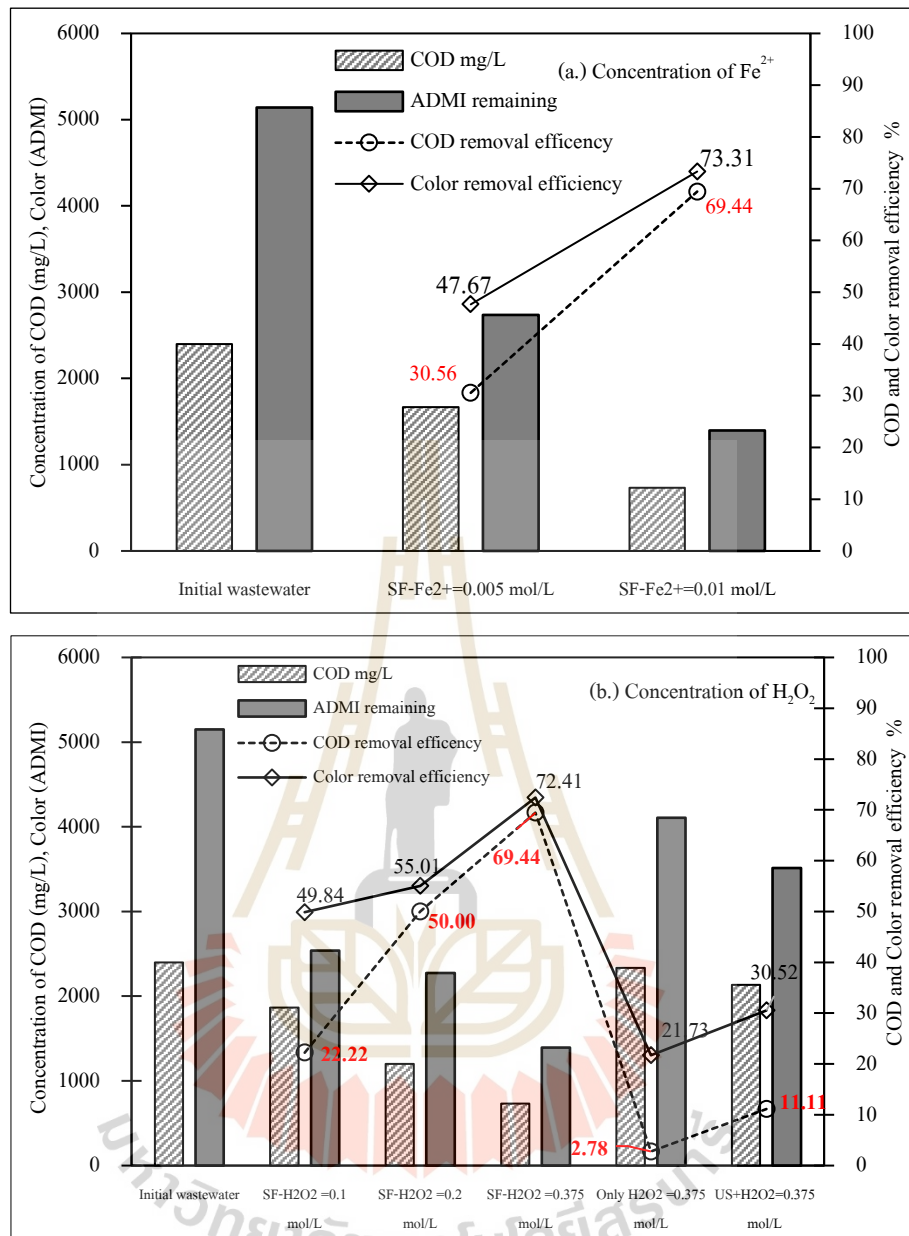


รูปที่ 4.13 ผลของ Fenton reagents ต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้นของ H_2O_2

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มสีที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งในรูป 4.14 a แสดงถึงผลของความเข้มข้นของเพอร์ซอไดออกไซด์ต่อปริมาณและประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี โดยที่ความเข้มข้นเหล็กเพอร์ซอไดออกไซด์ที่ 0.01 mol/L นั้นสามารถลดค่าซีโอดีจากน้ำเสียเริ่มต้นได้มากกว่าครึ่งหนึ่งจาก 2,400 mg/L จนเหลือ 733.33 mg/L ซึ่งมี

ประสิทธิภาพการกำจัดเท่ากับร้อยละ 69.44 ในขณะที่ความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 0.005 mg/L นั้นมีความสามารถในการกำจัดค่าซีโอดีต่ำ (ร้อยละ 30.55) โดยมีแนวโน้มเดียวกันกับประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีซึ่งที่ความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออนนั้นมีความสามารถในการกำจัดซีโอดีที่มีความเข้มข้นที่ 5,141.64 ADMI จนเหลือ 1,395 ADMI ซึ่งมีประสิทธิภาพร้อยละ 73.31 และที่ความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออน 0.005 นั้นพบว่ามีความสามารถในการกำจัดซีโอดีที่ร้อยละ 47.67 ซึ่งมีความเข้มข้นเหลืออยู่ที่ 2,735 ADMI

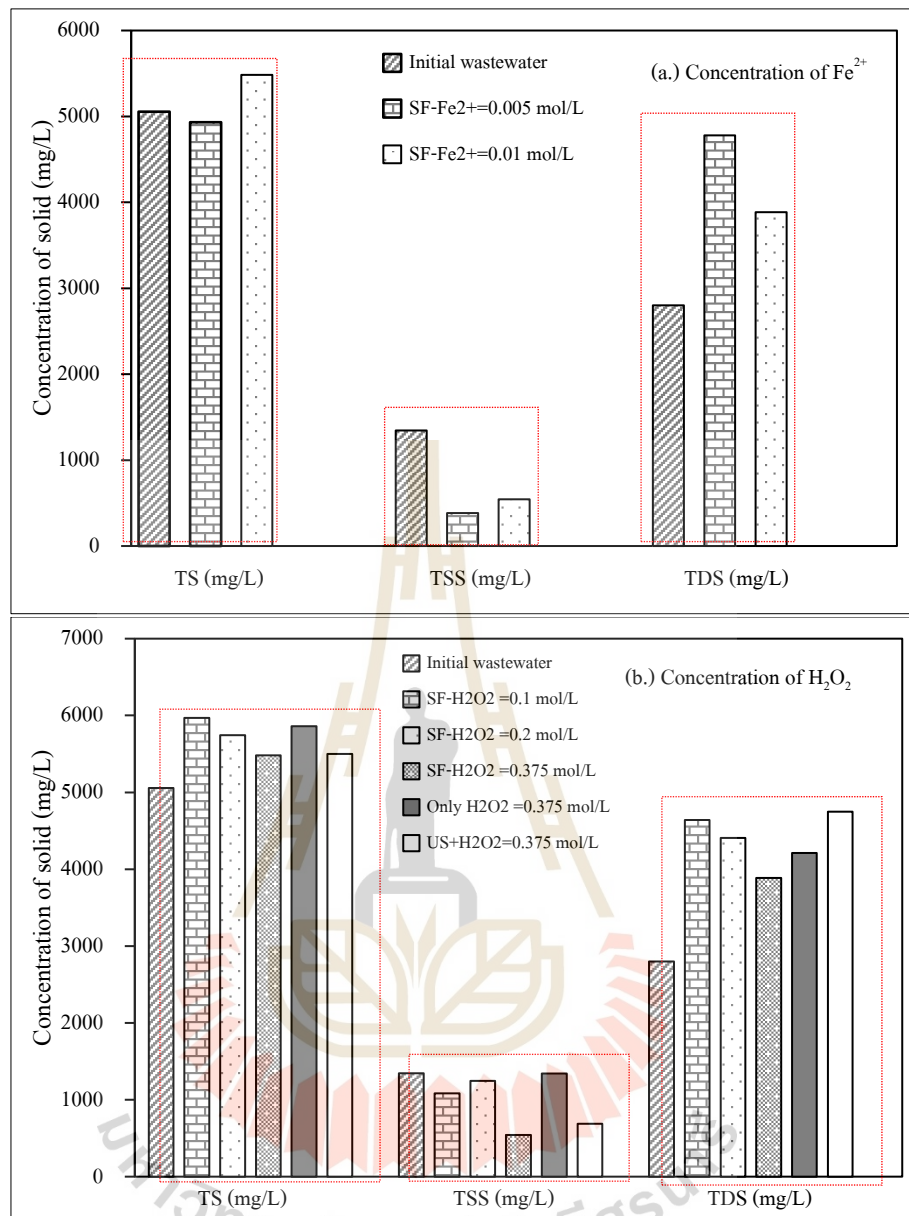
จากรูปที่ 4.14 b ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณและประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี ซึ่งความสามารถในการกำจัดซีโอดีของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวนั้นมีประสิทธิภาพต่ำมาก เมื่อเทียบกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวกับคลีนอัลตราโซนิกจะพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีเพิ่มขึ้นมาเล็กน้อย เนื่องจากคลีนอัลตราโซนิกนั้นสามารถช่วยเพิ่มอนุมูลอิสระ OH• ดังสมการที่ 4.4 ยังสามารถช่วยทำให้สารอินทรีย์ในน้ำเสียมีขนาดเล็กลง หรือที่เรียกว่ากระบวนการไฮโดรไลซิส ซึ่งจะช่วยให้โอกาสในการย่อยสลายของสารอินทรีย์ (ศรีลย์ ปานศรีพงษ์, 2556) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Nasser, Zahedi, mohammadi aghdam, & Azadeh, 2011) ที่ได้ทำการศึกษาการใช้คลีนอัลตราโซนิกในขั้นตอน pretreatment ก่อนเข้าสู่ระบบบำบัดแบบชีวภาพ เนื่องจากคลีนอัลตราโซนิกช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์ให้มีความพร้อมต่อจุลินทรีย์ในการย่อย ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มเหล็กเฟอร์รัสไอออนร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และคลีนอัลตราโซนิกพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L นั้นมีประสิทธิภาพสูงสุด (ร้อยละ 69.44 และร้อยละ 72.41 ตามลำดับ) รองลงมาคือที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.2 และ 0.1 mol/L ซึ่งมีประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีที่ ร้อยละ 55.01 และร้อยละ 50 (H₂O₂ ที่ 0.2 mol/L) และร้อยละ 49.84 และร้อยละ 22.22 (H₂O₂ ที่ 0.1 mol/L) โดยที่ซีโอดีและสีเหลืออยู่นั้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.1 mol/L มีค่าเท่ากับ 1,866.67 mg/L และ 2,536.67 ADMI และที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.2 mol/L มีค่าเท่ากับ 1,200 mg/L และ 2,275 ADMI และที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L มีค่าเท่ากับ 733.33 mg/L และ 1,395 ADMI ซึ่งมีปริมาณซีโอดีและสีเหลืออยู่ต่ำสุดที่เมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้นของ H_2O_2

จากรูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัด สี โดยที่เมื่อจบปฏิกิริยาของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำในการศึกษาผลของเหล็กเฟอร์สไออน (รูปที่ 4.15a) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (รูปที่ 4.15b) นั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นจากปริมาณในน้ำเสีย เริ่มต้นซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันในทุกความเข้มข้นที่ศึกษา โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดที่เกิดขึ้นหลังจบปฏิกิริยาที่สูงกว่าน้ำเสียเริ่มต้นซึ่งปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เท่ากับ 560 mg/L (ที่ $\text{Fe}^{2+} = 0.01 \text{ mol/L}$) และ 279.1 mg/L (ที่ $\text{Fe}^{2+} = 0.005 \text{ mol/L}$) โดยอัตราส่วน $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ที่ 0.01:0.1 และ 0.01:0.2 mol/L นั้นมีปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นจากทั้ง Fe^{2+} ที่เติมลงในระบบและจากสารอินทรีย์ ในขณะที่อัตราส่วน $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ที่ 0.005:0.375 และ 0.01:0.375 mol/L นั้นปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เพียงอย่างเดียว ซึ่งที่ความเข้มข้นของเหล็กที่ 0.01 mol/L และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 นั้นพบว่าปริมาณของแข็งละลายน้ำนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับที่ความเข้มข้นอื่นที่ศึกษา ในขณะที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยทั้งหมดนั้นกลับมีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับน้ำเสียเริ่มต้น ซึ่งจากรูปที่ 4.15b นั้นแสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L นั้นความสามารถในการกำจัดของแข็งแขวนลอยทั้งหมดที่มากที่สุด



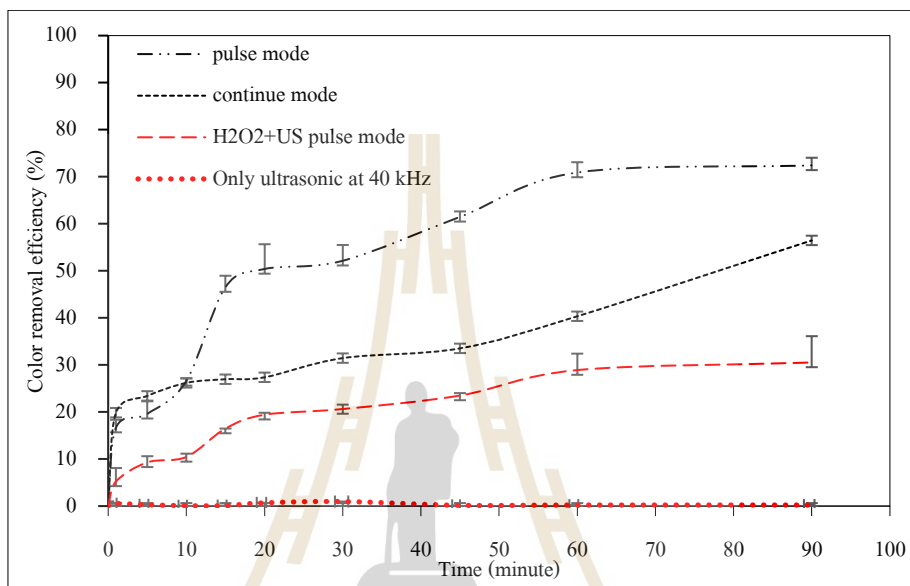


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่จากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยที่ (a.) ความเข้มข้นของ Fe^{2+} (b.) ความเข้มข้นของ H_2O_2

4.2.4 ผลการศึกษาลักษณะการย่อยสลายต่อการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz

การศึกษากำจัดสีของน้ำเสียจริง โดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน ซึ่งศึกษาโดยใช้น้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยในการทดลองทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL และในการศึกษาได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน

คือ 0.01 mol/L และสถานะพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 6 โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที และจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกในกระบวนการโซน-เพนตันที่ความถี่ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์เท่านั้น โดยจะแปรผันลักษณะของคลื่นที่จ่ายซึ่งจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ (pulse mode) ซึ่งจะทำให้การจ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา และจะจ่ายคลื่นแบบคงที่ตลอดระยะเวลาปฏิกิริยา (constant mode) ซึ่งผลการศึกษาดังรูปที่ 4.16

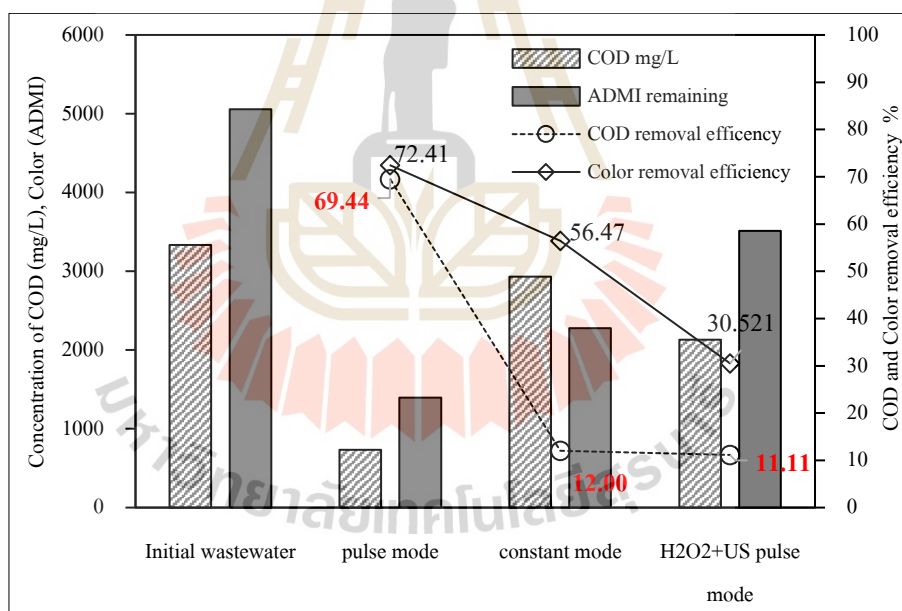


รูปที่ 4.16 ผลของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโซนเพนตันที่ความถี่ 40 kHz

จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีพบว่าการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียวไม่สามารถกำจัดสีในน้ำเสียได้ และเมื่อมีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับคลื่นพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเพิ่มขึ้นเท่ากับร้อยละ 30 และจากการใช้กระบวนการโซน-เพนตันในการกำจัดสี โดยที่พิจารณาที่ 10 นาทีแรกจะพบว่าการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกแบบคงที่ (Constant mode) นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดที่มากกว่าการจ่ายคลื่นแบบสลับ (Pulse mode) แต่หลังจาก 10 นาที นั้นกลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีโดยการจ่ายคลื่นแบบสลับนั้นกลับเพิ่มสูงซึ่งเพิ่มจากร้อยละ 26.19 เป็นร้อยละ 46.53 ในขณะที่การจ่ายคลื่นแบบคงที่กลับมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งเมื่อจบปฏิกิริยาจะพบว่าการจ่ายคลื่นแบบสลับมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีมากกว่าการจ่ายคลื่นแบบคงที่ ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 72.41 และร้อยละ 56.46 ตามลำดับ เนื่องจากในการศึกษาพบว่าในการจ่ายคลื่นแบบ constant mode นั้นส่งผลให้อุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเริ่มต้น ซึ่งอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นนั้นส่งผลต่อการยุบตัวของโพรงอากาศที่ลดลง ซึ่งส่งผลต่อการเกิดอนุมูลอิสระ $\cdot\text{OH}$ ในระบบที่ลดลง (Savun-Hekimoğlu, 2020) นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงเกินไป (40-50 องศาเซลเซียส) จะส่งผลให้ H_2O_2 นั้น

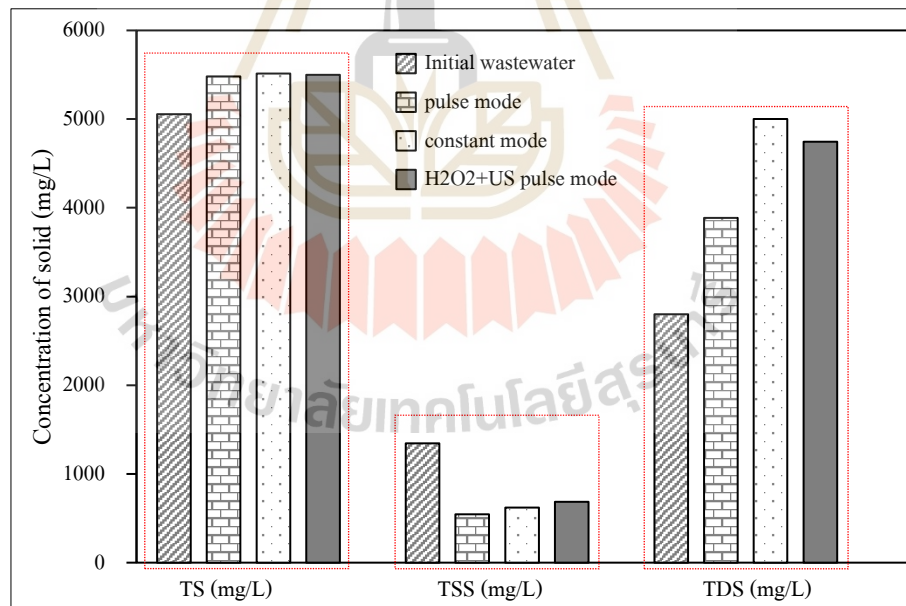
แตกตัวเป็น H_2O และ O_2 (Babuponnusami & Muthukumar, 2014) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Findik & Gunduz, 2007) ที่ศึกษาการย่อยสลายด้วย sonolysis ของกรดอะซิติกในสารละลายที่เป็นน้ำโดยใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ 40 kHz โดยแปรผันกำลังไฟฟ้าของการจ่ายคลื่นที่ 70, 84 และ 90 W ซึ่งผลการศึกษพบว่าอุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น 6 องศาเซลเซียส จาก 40 เป็น 46 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นสีที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงในรูป 4.17 ซึ่งความเข้มข้นของสีในน้ำเสียหลังจากจบกระบวนการทั้ง 2 กระบวนการ (โซโน-เฟนตันแบบจ่ายคลื่นสลับ และโซโน-เฟนตันแบบจ่ายคลื่นคงที่) นั้นกลับพบว่าค่าความเข้มข้นสียังคงเกินค่ามาตรฐานน้ำทิ้งอยู่ และประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นพบว่ากระบวนการโซโน-เฟนตันแบบจ่ายคลื่นสลับนั้นสามารถกำจัดซีโอดีได้มากกว่าการจ่ายคลื่นคงที่ โดยแนวโน้มของประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นใกล้เคียงกับประสิทธิภาพในการกำจัดสี ในขณะที่การจ่ายคลื่นแบบคงที่นั้นกลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นต่ำกว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีมาก โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่ร้อยละ 12



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นสีที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของลักษณะการจ่ายคลื่นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

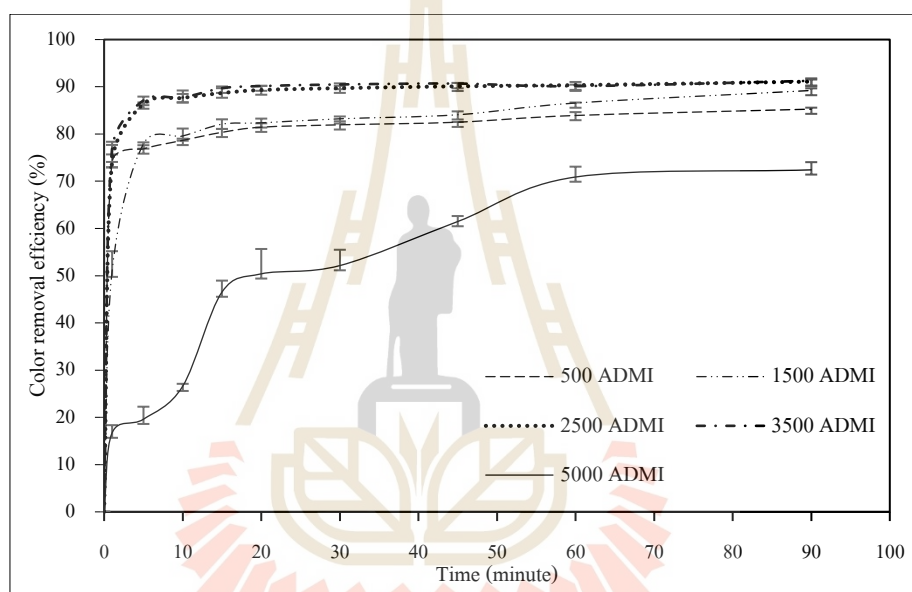
ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของลักษณะการจ่ายคลื่นจากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.18 ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำนั้นมีปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้นกว่าน้ำเสียเริ่มต้นเมื่อจบปฏิบัติการ โดยปริมาณของแข็งทั้งหมดที่เกิดขึ้นหลังจบปฏิบัติการที่สูงกว่าน้ำเสียเริ่มต้นซึ่งปริมาณของแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม Fe^{2+} เพียงอย่างเดียว ซึ่งมีค่าเท่ากับ 560 mg/L โดยเมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างกระบวนการโซโน-เฟนตันแบบจ่ายคลื่นสลับกับแบบคงที่พบว่าปริมาณของแข็งทั้งหมดเมื่อจบปฏิบัติการในทั้ง 2 ลักษณะการจ่ายคลื่นนั้นมีการเพิ่มขึ้นที่ใกล้เคียงกันจากปริมาณของแข็งในน้ำเสียเริ่มต้น 5,055 mg/L เป็น 5482.5 mg/L (แบบสลับ) และ 5515 mg/L (แบบคงที่) ในขณะที่ปริมาณของแข็งละลายน้ำนั้นกลับพบว่าการจ่ายคลื่นแบบสลับนั้นมีปริมาณของแข็งละลายน้ำที่เพิ่มขึ้นน้อยกว่าการจ่ายคลื่นแบบคงที่ เนื่องจากการจ่ายคลื่นแบบคงที่จะทำให้สารอินทรีย์ในน้ำเสียถูกเปลี่ยนรูปเป็นสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ (กงจักร ลมวิชัย, 2558) โดยพบว่ามีปริมาณของแข็งละลายน้ำเพิ่มขึ้นจาก 2,800 mg/L เป็น 3,886.67 mg/L ในกระบวนการโซโน-เฟนตันแบบจ่ายคลื่นสลับ ซึ่งในการจ่ายคลื่นแบบคงที่นั้นกลับมีปริมาณของแข็งละลายน้ำเพิ่มสูงถึง 5,002.5 mg/L ซึ่งเพิ่มขึ้นที่ร้อยละ 44.02 โดยที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยที่เมื่อจบปฏิบัติการกลับปริมาณที่ลดลงต่ำกว่าปริมาณของแข็งแขวนลอยในน้ำเสียเริ่มต้น ซึ่งการจ่ายคลื่นแบบสลับนั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดของแข็งแขวนลอยสูงกว่าการจ่ายคลื่นแบบคงที่



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็งที่เหลืออยู่ของลักษณะการจ่ายคลื่นจากการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

4.2.5 ผลการศึกษาความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้น

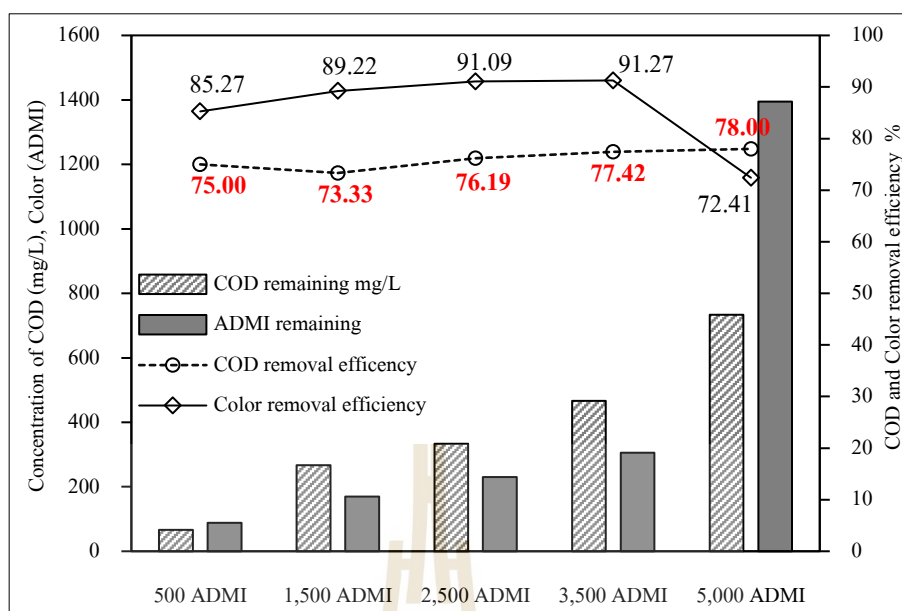
การศึกษากำจัดสีของน้ำเสียจริง โดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ที่กำลัง 100 วัตต์ โดยจ่ายคลื่นแบบสลับ ซึ่งในการทดลองทำการทดลองในบีกเกอร์ขนาด 2,000 mL ใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL และในการศึกษาได้กำหนดความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนคือ 0.01 mol/L และสภาวะพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 6 โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที ซึ่งในการศึกษาจะใช้น้ำเสียที่ออกจากระบบ UASB และน้ำทิ้งที่ออกระบบ AS มาผสมเจือจางให้ได้ความเข้มข้นเริ่มต้นตามที่ต้องการโดยจะแปรผันความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ 500-5,000 ADMI ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

จากรูปที่ 4.19 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสีเริ่มต้นในน้ำเสียที่อยู่ในช่วง 500-3,500 ADMI นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรกของปฏิกิริยา ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพมากกว่าร้อยละ 80 และเมื่อเวลาผ่านไปกลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่ความเข้มข้นสีเริ่มต้นที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 3,500 ADMI เมื่อจบระยะเวลาปฏิกิริยาที่ 90 นาที มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่มากกว่าร้อยละ 85 ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นสีที่ 5,000 ADMI นั้นกลับมีประสิทธิภาพต่ำกว่าร้อยละ 80 โดยประสิทธิภาพค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.20 ผลการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีที่ความเข้มข้นต่างๆ นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 73-78 โดยที่ความเข้มข้นที่ต่ำกว่า 3,500 ADMI นั้นมีค่าซีโอดีที่เหลืออยู่ต่ำกว่า 500 mg/L โดยที่ความเข้มข้นที่ 500 ADMI นั้นสามารถกำจัดซีโอดีให้เหลือต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งได้ ซึ่งมีซีโอดีเหลืออยู่ที่ 66.67 mg/L จาก 266.67 mg/L ที่ความเข้มข้น 1,500 ADMI มีความสามารถในการกำจัดซีโอดีจาก 1,000 mg/L จนเหลือ 266.67 mg/L ที่ความเข้มข้นที่ 2,500 ADMI มีความสามารถในการกำจัดซีโอดีจาก 1,400 mg/L จนเหลือ 333.33 mg/L และที่ความเข้มข้น 3,500 mg/L สามารถกำจัดซีโอดีจาก 2067.67 mg/L จนเหลือ 466.67 mg/L แต่ในทางกลับกันพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจนถึงที่ความเข้มข้นที่ 3,500 ADMI ซึ่งมีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 85.27 (500 ADMI), ร้อยละ 89.22 (1,500 ADMI), ร้อยละ 91.09 (2,500 ADMI) และร้อยละ 91.27 (3,500 ADMI) แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 5,000 ADMI กลับพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีลดลงเหลือร้อยละ 72.41 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียต่ำกว่า 3,500 ADMI ซึ่งความเข้มข้นของน้ำเสียที่เหลืออยู่หลังจากจบปฏิกิริยานั้นพบว่ามีค่าน้อยกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง โดยมีค่าสีเหลืออยู่ที่ 88 ADMI ($C_0=500$ ADMI), 170 ADMI ($C_0=1,500$ ADMI) และ 229.83 ADMI ($C_0=2,500$ ADMI) ในขณะที่ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียมีค่ามากกว่า 3,500 ADMI ค่าสีของน้ำเสียหลังจบปฏิกิริยายังคงมีค่าสูงกว่ามาตรฐาน โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 3,500 ADMI มีค่าสีในน้ำเสียหลังจบปฏิกิริยาที่ 305.33 ADMI ซึ่งเกินค่ามาตรฐานมาเล็กน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่า 5,000 ADMI พบว่าค่าสีของน้ำเสียหลังจบปฏิกิริยานั้นมีค่าสูงถึง 1,395 ADMI ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับงานวิจัยของ (Özdemir, Öden, Şahinkaya, & Kalipçi, 2011) ที่ศึกษาการกำจัดสีของสีย้อม RY 145 ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันเทียบกับกระบวนการเฟนตัน ซึ่งผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RY 145 ของทั้งสองกระบวนการมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเพิ่มขึ้นจาก 50 mg/L เป็น 250 mg/L



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า COD กับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ และประสิทธิภาพการกำจัด COD ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

ตารางที่ 4.3 ปริมาณของแข็งทั้งหมด (TS), ของแข็งแขวนลอย (TSS) และของแข็งละลายน้ำ (TDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

ความเข้มข้น (ADMI)	TS เริ่มต้น (mg/L)	TS ที่เหลืออยู่ (mg/L)	TSS เริ่มต้น (mg/L)	TSS ที่เหลืออยู่ (mg/L)	TDS เริ่มต้น (mg/L)	TDS ที่เหลืออยู่ (mg/L)
500	1750.00	2090.00	165.00	386.67	1637.50	1706.67
1,500	4582.50	4020.00	269.17	526.67	4089.17	3666.67
2,500	4690.00	4032.50	182.50	623.33	4567.50	3486.67
3,500	4717.50	3065.00	467.50	593.33	4345.00	2666.67
5,000	5055.00	5482.50	460.00	543.33	4640.00	4886.67

จากตารางที่ 4.3 แสดงถึงปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นต่อความเข้มข้นเริ่มต้น โดยเมื่อพิจารณาที่ค่าของแข็งทั้งหมดพบว่า ปริมาณของแข็งทั้งหมดเมื่อจบปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 1,500-3,500 ADMI นั้นมีค่าลดลง ในขณะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 500 และ 5,000 ADMI กลับมีค่าเพิ่มมากขึ้นจากน้ำเสียเริ่มต้น ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับปริมาณของแข็งละลายน้ำ ในขณะที่ปริมาณของของแข็งแขวนลอยนั้นกลับมีปริมาณเพิ่มขึ้นโดยเพิ่มขึ้นทุกความเข้มข้นที่ศึกษา

4.3 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การกำจัดสีด้วยกระบวนการโซน-เฟนตันในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ในการศึกษาจลนศาสตร์จะศึกษาจลนศาสตร์ของการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวเทียบกับกระบวนการโซน-เฟนตันที่ความถี่ของคลื่นที่ 20, 28 และ 40 kHz โดยใช้ น้ำเสียจริงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5000 ADMI ที่ปริมาตรน้ำเสีย 1000 mL และใช้ความเข้มข้นของสาร Fenton reagent ที่ H_2O_2 0.375 mol/L และ Fe^{2+} 0.01 mol/L และสภาวะพีเอช ของน้ำเสียเท่ากับ 6 โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 30 นาที โดยลักษณะของคลื่นที่จ่ายจะจ่ายคลื่นแบบโหมดสลับ ซึ่งจะดำเนินการโดยใช้ Kinetic model ได้แก่ first-order model, Second order model และ Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) kinetic models ดังสมการด้านล่าง

First-order kinetic model (Sun et al., 2009)

$$\frac{1}{C_t} = kt \quad (4.5)$$

Second-order kinetic model (Sun et al., 2009)

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (4.6)$$

Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) kinetic models (Behnajady, Modirshahla, & Ghanbary, 2007)

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{(m + bt)} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{t}{\left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right)} = m + bt \quad (4.8)$$

โดย C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียก่อนเกิดปฏิกิริยาในหน่วย ADMI และ C_t คือความเข้มข้นของน้ำเสียที่เวลาปฏิกิริยาใดๆ ในหน่วย ADMI ในขณะที่ตัวแปร k คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาใน first-order model มีหน่วยเป็น min^{-1} และตัวแปร t คือระยะเวลาใดๆ ในปฏิกิริยาในหน่วยนาที่ และในส่วนของตัวแปร $1/b$ และ $1/m$ เป็นค่าคงที่ที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะของค่าคงที่ เกี่ยวข้องกับความเร็วของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และความสามารถในการออกซิเดชันของปฏิกิริยา ซึ่งจากการพล็อตกราฟระหว่างตัวแปร $t/(1-(C_t/C_0))$ กับ ตัวแปร t จะได้เส้นตรงที่มีจุดตัดเป็นตัวแปร m และความชันเป็นตัวแปร b

จากสมการที่ 4.7 เมื่อพิจารณาช่วงเวลาสั้นๆ หรือ t เข้าใกล้ศูนย์จะได้ดังสมการที่ 4.9 โดยที่เมื่อค่า $1/m$ ที่สูงขึ้น แสดงถึงว่าอัตราการลดลงของสีเริ่มต้นจะเกิดเร็วขึ้น และเมื่อพิจารณาเวลาที่ยาวขึ้น หรือเข้าใกล้อนันต์ (Tunç, Gürkan, & Duman, 2012) จะได้ดังสมการที่ 4.10 โดยที่ค่า $1/b$ บ่งชี้ถึงเศษส่วนของการเปลี่ยนสีสูงสุดตามทฤษฎี ซึ่งเท่ากับความสามารถในการออกซิเดชันสูงสุดของกระบวนการเฟนตัน และกระบวนการโซโน-เฟนตันเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

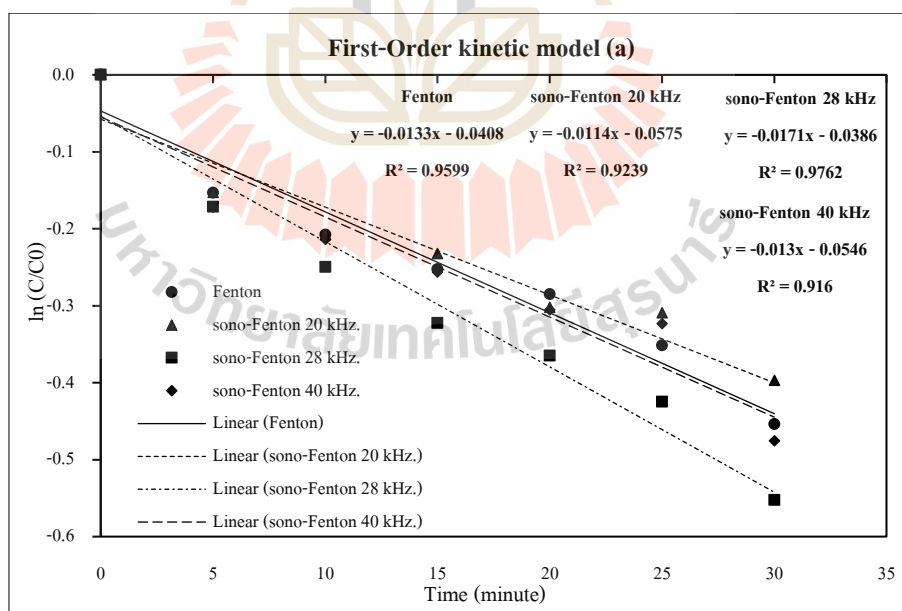
$$\frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt} = -\left(\frac{1}{m}\right) \quad (4.9)$$

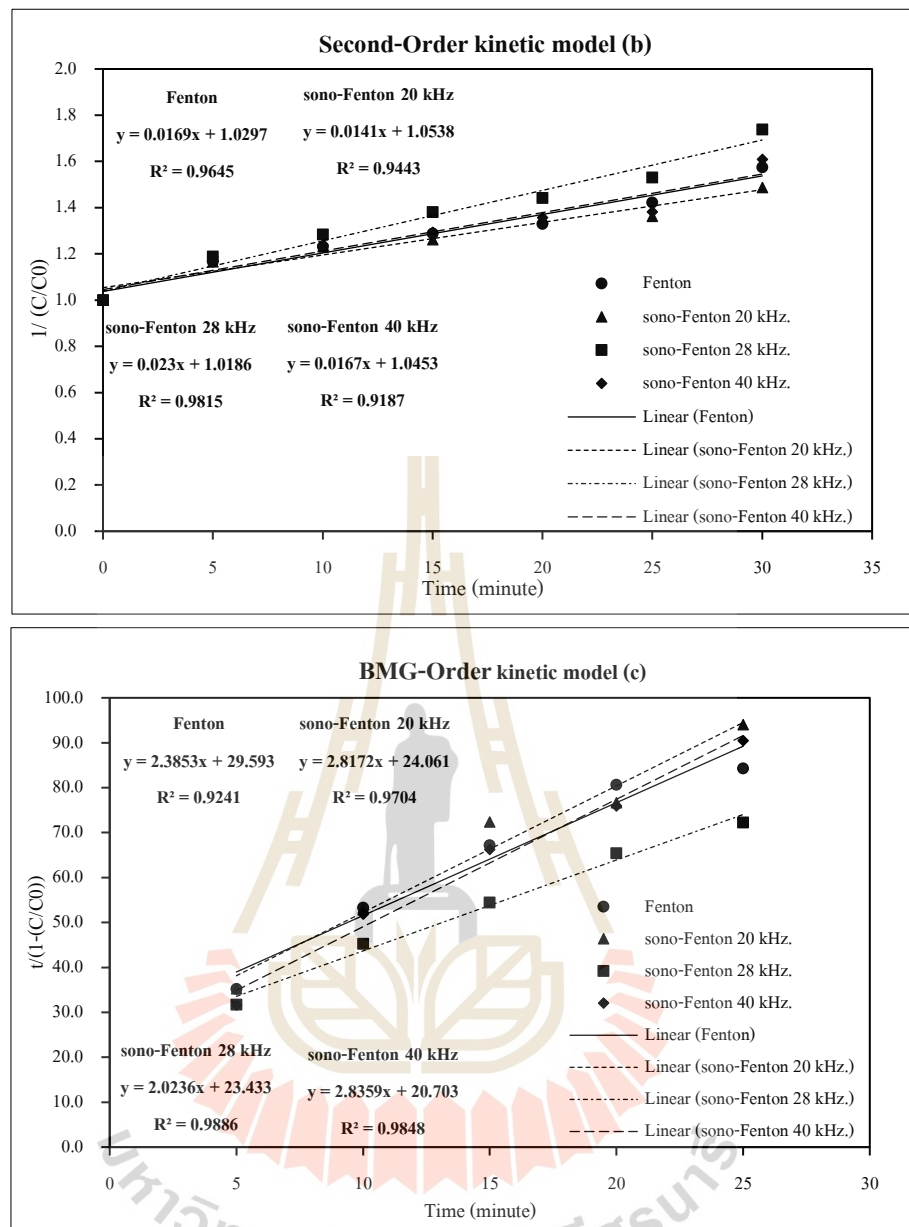
$$\frac{1}{b} = 1 - \left(\frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0}\right) \quad (4.10)$$

ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์สำหรับการลดสีในน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโนเฟนตันที่ความถี่ 20 28 และ 40 kHz แสดงดังรูปที่ 4.21 จากรูปที่ 4.21a ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรงระหว่าง $\ln C/C_0$ กับเวลา โดยความชันจากสมการเส้นกราฟที่ได้สามารถอธิบายถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน โดยเมื่อพิจารณาถึงค่า R^2 นั้นพบว่ามีความเท่ากับ 0.9599 (Fenton), 0.9239 (sono-Fenton 20 kHz), 0.9762 (sono-Fenton 28 kHz) และ 0.9160 (sono-Fenton 40 kHz) และเมื่อพล็อตค่าความสัมพันธ์ระหว่าง $1/(C/C_0)$ กับเวลา (รูปที่ 4.21b) จะแสดงให้เห็นว่าค่า R^2 มีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 0.9645 (Fenton), 0.9443 (sono-Fenton 20 kHz), 0.9815 (sono-Fenton 28 kHz) และ 0.9187 (sono-Fenton 40 kHz) ซึ่งในขณะที่เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $t/(1-(C/C_0))$ กับเวลา (รูปที่ 4.21c) พบว่ากระบวนการโซโน-เฟนตันนั้นมีค่า R^2 นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจนมากกว่า 0.97 โดยที่ค่า R^2 นั้นมีค่าเท่ากับ 0.9704 (sono-Fenton 20 kHz), 0.9886 (sono-Fenton 28 kHz) และ 0.9848 (sono-Fenton 40 kHz) ซึ่งเมื่อพิจารณาจากค่า R^2 ที่ได้จากความสัมพันธ์นั้นจะพบว่าหากใช้แบบจำลอง Kinetic models แบบ Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) จะสามารถอธิบายการลดสีโดยกระบวนการโซโน-เฟนตันได้ดีกว่าแบบจำลองอื่น (First-order model และ Second order model) เนื่องจากมีค่า R^2 ที่เข้าใกล้เคียง 1 มากกว่า เนื่องจากการลดสี

โดยกระบวนการเพนตันและโซโน-เพนตันจะเกิดขึ้นผ่านการดำเนินการสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก จะเกิดการลดลงของสีในน้ำเสียขึ้นอย่างรวดเร็วจากการออกซิไดซ์ของอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ และขั้นตอนที่สองจะเกิดการลดลงของสีในน้ำเสียจากการเกิดออกซิเดชันจากอนุมูลอิสระ hydroperoxyl radical ($\text{HO}_2\cdot$) (Cássia Sidney Santana, Márcio Daniel Nicodemos Ramos, Camila Cristina Vieira Velloso, & André Aguiar, 2019) ที่เกิดจากการสะสมของ Fe^{3+} และ H_2O_2 ซึ่งมีความสามารถในการออกซิเดชันต่ำกว่า จึงทำปฏิกิริยาได้ช้ากว่า (Barreto, Santana, & Aguiar, 2014) ในขณะที่แบบจำลอง Second order kinetic นั้นสามารถอธิบายการลดสีโดยกระบวนการเพนตันได้ดีกว่าแบบจำลอง first order และ BMG

จากตารางที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของแบบจำลอง BMG ส่วนใหญ่จะสูงกว่าแบบจำลองลำดับที่หนึ่งและลำดับที่สอง ดังนั้นแบบจำลองจลนศาสตร์ BMG จึงเป็นแบบจำลองที่ดีที่สุดในการอธิบายการลดสีของน้ำเสียโดยใช้กระบวนการโซโน-เพนตันโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($1/\text{m}$) พบว่าที่กระบวนการโซโน-เพนตันนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($0.0338\text{-}0.0483 \text{ min}^{-1}$) ในน้ำเสียจะเกิดได้เร็วกว่ากระบวนการเพนตัน (0.0169 min^{-1}) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการลดลงของสีในน้ำเสียด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันที่ความถี่ 40 kHz มีค่าสูงกว่าความถี่อื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ 0.0483 min^{-1} และหากพิจารณาที่ความสามารถในการออกซิเดชันกลับพบว่า กระบวนการโซโน-เพนตันที่ความถี่ 28 kHz นั้นมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงสุดเมื่อเทียบกับความถี่อื่นที่ศึกษา โดยมีค่าอยู่ที่ 0.4942 โดยการที่สีในน้ำเสียที่ลดลงนั้นเกิดจากอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ทั้งจากการรวมตัวกันของ Fe^{2+} และ H_2O_2 และการสลายตัวของ H_2O_2 ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (Özdemir et al., 2011)





รูปที่ 4.21 การศึกษาจลนพลศาสตร์สำหรับการลดสีในน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเพนตันและโซโนเพนตันที่ความถี่ 20, 28 และ 40 kHz โดยที่ a คือ first-order model, b คือ Second order model และ c คือ Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) kinetic models

ตารางที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์จลนศาสตร์ของการลดสีของน้ำเสียจริงด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน

process	First-Order kinetic model		Second-Order kinetic model		Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) kinetic models				
	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_1 (min ⁻¹)	R ²	R ²	m	1/m (min ⁻¹)	b	1/b
Fenton	0.0133	0.9599	0.0169	0.9645	0.9241	29.5930	0.0338	2.3853	0.4192
sono-Fenton 20 kHz	0.0114	0.9239	0.0141	0.9443	0.9704	24.0610	0.0416	2.8172	0.3550
sono-Fenton 28 kHz	0.0171	0.9762	0.0230	0.9815	0.9886	23.4330	0.0427	2.0236	0.4942
sono-Fenton 40 kHz	0.0130	0.9160	0.0167	0.9187	0.9848	20.7030	0.0483	2.8359	0.3526

4.4 การคำนวณเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการดำเนินระบบในการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันและกระบวนการโซโน-เฟนตัน

จากการศึกษาการกำจัดสีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล โดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน ซึ่งในการศึกษาจะต้องคำนวณค่าใช้จ่ายในการเดินระบบบำบัดน้ำเสีย เพื่อเป็นแนวทางในการตัดสินใจในการเลือกวิธีบำบัดน้ำเสียให้เหมาะสม ซึ่งจะต้องพิจารณาทั้งเรื่องค่าใช้จ่าย และประสิทธิภาพของการบำบัด โดยจะทำการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการเดินระบบ 2 ระบบคือ การกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียว เทียบกับการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งใช้น้ำเสียที่จริงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5000 ADMI ที่ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL และจะคำนวณจากสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการทั้ง 2 กระบวนการ โดยเลือกใช้ความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ 0.375 mol/L ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์ซัลเฟตคือ 0.01 mol/L และสภาวะ pH ของน้ำเสียเท่ากับ 6 ในทั้ง 2 กระบวนการเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงที่สุด โดยมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่ 90 นาที โดยในกระบวนการโซโน-เฟนตันนั้นจะเลือกลักษณะของการจ่ายคลื่นแบบแบบโหมดสลับ ซึ่งจะทำให้จ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา โดยจะแบ่งค่าใช้จ่ายในการเดินระบบเป็น 2 ส่วนคือ ค่าใช้จ่ายในการใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสี และค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีจากการกระบวนการโซโน-เฟนตัน ดังนี้

1. ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการเฟนตันในการกำจัดสี

โดยศึกษาที่สภาวะที่สามารถกำจัดสีได้ดีที่สุด คือที่อัตราส่วนของเพอร์ซัลเฟตต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 6 โดยมีรายการค่าใช้จ่ายดังนี้

- 1) เหล็กเพอร์ซัลเฟต
- 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
- 3) สารปรับ pH (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)

2. ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการโซโน-เพนตันในการกำจัดสี

โดยศึกษาที่สภาวะที่สามารถกำจัดสีได้ดีที่สุด คือที่อัตราส่วนของเพอร์สไอออนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 6 โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่มีความถี่ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode) โดยมีรายการค่าใช้จ่ายดังนี้

- 1) เหล็กเพอร์สซัลเฟต
- 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
- 3) สารปรับ pH (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)
- 4) ค่าไฟฟ้าสำหรับการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก

ตารางที่ 4.5 แสดงถึงค่าใช้จ่ายในการเดินระบบ ซึ่งในการทดลองการกำจัดสีด้วยกระบวนการเพนตันนั้นมีสภาวะเหมาะสมในการกำจัดสีสูงสุด โดยใช้ความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.01 mol/L โดยในปฏิกิริยาจะเติมเหล็กเพอร์สไอออนที่มีความเข้มข้น 2 mol/L ปริมาตร 5 mL เพื่อให้ในถังปฏิกิริยานั้นมีความเข้มข้นของเหล็กเพอร์สไอออนที่ 0.01 mol/L โดยที่ราคาเหล็กเพอร์สไอออนเท่ากับ 0.58 บาท/L โดยซึ่งเมื่อคิดเทียบกับปริมาณที่ใช้จริงในกระบวนการจะพบว่าราคาของเหล็กเพอร์สไอออนนั้นมีค่าอยู่ที่ 0.00290 บาท (ปริมาตร 5 mL) และนอกจากค่าใช้จ่ายจากการเติมเหล็กเพอร์สไอออนแล้วนั้น ยังคงมีค่าใช้จ่ายในการที่จะต้องเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในถังปฏิกิริยาอีกด้วย จึงจะทำให้ปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ โดยในการทดลองจะใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ซึ่งราคาของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 47.50 บาท/L โดยในกระบวนการจะต้องเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาตร 39 mL เพื่อให้ในปฏิกิริยามีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ซึ่งคิดค่าใช้จ่ายจากปริมาณที่ใช้จริงในกระบวนการนั้นจะพบว่ามีค่าเท่ากับ 1.56 บาท ซึ่งนอกจากค่าใช้จ่ายในการเติมสาร Fenton reagent แล้วยังมีค่าใช้จ่ายในการปรับสภาวะ pH ในน้ำเสียที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งหากต้องการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดที่สูงขึ้นจำเป็นจะต้องปรับสภาวะ pH ของน้ำเสียให้อยู่ในช่วงกรด ซึ่งจากรูปที่ 4.10 นั้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อสภาวะน้ำเสียเริ่มต้นที่ pH 3 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงกว่าที่ pH 6 ซึ่งในการปรับสภาวะให้เป็นช่วงสภาวะกรดนั้น จะมีค่าใช้จ่ายสำหรับการใช้กรดซัลฟิวริกในการปรับค่า pH โดยจะใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ 5 N ซึ่งมีราคาเท่ากับ 0.19 บาท/L โดยในการทดลองเลือกใช้สภาวะ pH 6 เนื่องจากมีค่าใกล้เคียงกับสภาวะ pH ของน้ำเสียที่ออกจากระบบ ดังนั้นจึงไม่จำเป็นที่จะต้องปรับสภาวะ pH ของน้ำเสีย

ในขณะที่การใช้กระบวนการโซโน-เพนตันในการกำจัดสีนั้นนอกจากจะมีค่าใช้จ่ายในเรื่องของ Fenton reagent แล้วยังต้องคำนวณถึงค่าใช้จ่ายจากการปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกอีกด้วย ซึ่งในการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกนั้นได้กำหนดกำลังไฟฟ้าที่ 100 วัตต์ ที่ความถี่ 40 kHz โดยในกระบวนการจะทำการจ่ายคลื่นแบบสลับ โดยที่จะทำการจ่ายคลื่น 5 นาที สลับกับไม่จ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา ดังนั้นระยะเวลาในการจ่ายคลื่นทั้งหมดจนครบปฏิกิริยา คือ 60 นาที ซึ่งเมื่อคิดเป็นค่าใช้จ่ายจะพบว่ามีค่าอยู่ที่ 0.40 บาท โดยสามารถสรุปค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีของโดยใช้กระบวนการเพนตัน และโซโน-เพนตัน ได้ดังตารางที่ 4.6 ซึ่งจะพบว่าค่าใช้จ่ายในการเดินระบบการกำจัดสีด้วยกระบวนการเพนตันมีค่าใช้จ่ายอยู่ที่ 1.56 บาท/L ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าใช้จ่ายในการเดินระบบกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันเล็กน้อย (1.96 บาท/L) ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงประสิทธิภาพ

ในการบำบัดสีกัลป์พบว่ากระบวนการโซโน-เฟนตันมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่มากกว่ากระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียวถึงร้อยละ 24.59

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

รายการ	สารเคมีเกรด Commercial grade	
	ความเข้มข้น/ปริมาณที่ใช้	หน่วย
ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัส (เพื่อให้ได้ Fe^{2+} 0.01 mol/L ในระบบ)	2	mol/L
การเตรียมเหล็กเฟอร์รัสความเข้มข้น 2 mol/L	111.69	g/L
ราคาเหล็กเฟอร์รัส จำนวน 1,000 kg	5,186.52	บาท
ราคาเหล็กเฟอร์รัส	5.19	บาท/kg
ราคาเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 2 mol/L	0.58	บาท/L
ปริมาตรเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ใช้ในระบบ	5	ml
ดังนั้นราคาเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 2 mol/L ที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	0.00290	บาท/L
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.375	mol/L
การเตรียมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.375 mol/L ต่อปริมาตรน้ำเสีย 1 L	33	ml
ราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35% จำนวน 20 L	950	บาท
ราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L	47.50	บาท/L
ปริมาตรไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในระบบ	33	ml
ดังนั้นราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	1.56	บาท/L
ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก	5	Normality
การเตรียมกรดซัลฟิวริก 5 N จำนวน 1 L	139	ml
ราคากรดซัลฟิวริก 96% จำนวน 20 L	765	บาท
ปริมาตรที่ใช้	5	ml
ราคากรดซัลฟิวริกที่ 5 N	0.19	บาท/L
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์	5	Normality

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz (ต่อ)

รายการ	สารเคมีเกรด Commercial grade	
	ความเข้มข้น/ปริมาณที่ใช้	หน่วย
การเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 N จำนวน 1 L	200	G
ราคาโซเดียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 30 kg	795	บาท
ปริมาตรที่ใช้	5	ml
ราคาโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 5 N	0.0265	บาท/L
คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 40 kHz จำนวน 1 เครื่อง กำลังไฟที่ใช้	100	watt
ค่าไฟฟ้า ต่อยูนิต	3.96	บาท
ระยะเวลาจ่ายคลื่น	1	ชั่วโมง
จำนวนหน่วยไฟฟ้าที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	0.10	หน่วย/ ชั่วโมง
ค่าไฟฟ้าที่ใช้ในการจ่ายคลื่น	0.40	บาท/นาที่

ตารางที่ 4.6 ตารางสรุปค่าใช้จ่ายในการเดินระบบต่างๆ ที่เวลา 1.5 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1 ลิตร

ระบบ	Fenton	Sono-Fenton
สารเคมีที่ใช้	1.56 บาท	1.56 บาท
ค่าไฟฟ้า	0 บาท	0.40 บาท
รวม	1.56 บาท	1.96 บาท

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเฟนตัน โดยจะทำการศึกษาทั้งในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์และน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ซึ่งสามารถสรุปผลการศึกษาได้เป็น 2 ส่วนหลักๆ ได้แก่ ส่วนแรกคือ ผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน และส่วนที่สองคือผลการศึกษาการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน โดยจากผลการศึกษาแต่ละส่วนสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 สรุปผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

การศึกษากำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการบำบัด ได้แก่ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน และสภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสีย ซึ่งศึกษาโดยใช้กระบวนการเฟนตันและผลการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 20 28 และ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งมีระยะเวลาปฏิกิริยา 90 นาที ดังนี้

1) ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$ ที่เพิ่มขึ้นตาม โดยที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต่ำกว่า 0.25 mol/L ประสิทธิภาพในการกำจัดสีน้อยกว่าร้อยละ 51 ในขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากกว่า 0.375 mol/L นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีมากกว่าร้อยละ 90 ซึ่งหากใช้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปจะส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการกำจัด ดังนั้นในการทดลองจึงใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดมากกว่าร้อยละ 90

2) ผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพในการกำจัดสีจะเพิ่มขึ้นตาม จนถึงค่าหนึ่งซึ่งคือความเข้มข้นเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 0.01 mol/L ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุด (ร้อยละ 97) แต่หากเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนเพิ่มขึ้นมากกว่า 0.025 mol/L จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีลดลง

3) ผลของสภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสีย พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์เพิ่มขึ้น หากสภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสียมีความเป็นกรดสูง โดยที่สภาวะพีเอช 3-6 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีมากกว่าร้อยละ 90 และเมื่อสภาวะพีเอช 7-8 ประสิทธิภาพลดลงเล็กน้อย ดังนั้นในการทดลองจึงเลือกใช้สภาวะกลาง (pH 7) ในการศึกษาเนื่องจากมีสภาวะใกล้เคียงกับสภาวะพีเอชของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์มากที่สุด

4) ผลของคลื่นอัลตราโซนิกต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ พบว่าเมื่อมีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเฟนตัน (โซโน-เฟนตัน) นั้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีมากขึ้นกว่าการใช้กระบวนการเฟนตันเพียงอย่างเดียว โดยประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดคือที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 kHz นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุด และที่ความถี่ 40 kHz มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีลดลงเล็กน้อย โดยที่ความถี่ 28 kHz สามารถลดความเข้มข้นที่เหลืออยู่ให้ต่ำกว่าค่ามาตรฐานได้ (ค่ามาตรฐานน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรม กำหนดให้มีค่าสีไม่เกิน 300 ADMI) ในขณะที่ความถี่ 20 และ 40 kHz นั้นค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่ยังคงมีค่าเกินมาตรฐาน

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสภาวะที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 5,000 ADMI ปริมาตร 1,000 mL มีค่าสูงสุดนั้นคือความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ความเข้มข้นเหล็กเพอร์ซอเออน 0.01 mol/L ที่สภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสียที่พีเอช 7 โดยเป็นการกำจัดสีในน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตัน และเมื่อเพิ่มคลื่นอัลตราโซนิกในกระบวนการจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสีได้ โดยที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 kHz นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดที่ร้อยละ 94.51 และมีค่าสีเหลืออยู่ที่ 247ADMI หลังปฏิกิริยา 90 นาที

5.1.2 สรุปผลการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

การศึกษาการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการบำบัด ได้แก่ ผลของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก สภาวะพีเอชเริ่มต้น ปริมาณความเข้มข้นของสาร Fenton reagent และลักษณะของจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก และความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้น ซึ่งศึกษาโดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน ดังนี้

1) ผลของคลื่นอัลตราโซนิกต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีไอดีนั้นเพิ่มขึ้น เมื่อมีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับกระบวนการเฟนตันโดยแนวโน้มของประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีไอดีนั้นมีแนวโน้มเดียวกัน ซึ่งประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีไอดีสูงสุดที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz โดยเมื่อพิจารณาถึงปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นพบว่าที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz มีปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งแขวนลอยหลังจบปฏิกิริยานั้นมีปริมาณลดลงโดยมีปริมาณลดลงมากที่สุดเมื่อเทียบกับที่ความถี่อื่น แต่ในขณะเดียวกันพบว่าปริมาณของแข็งละลายน้ำทั้งหมดกลับมีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่ 40 kHz สำหรับกระบวนการโซโน-เฟนตันในการทดลองต่อไป

2) ผลของสภาวะพีเอชน้ำเสียเริ่มต้น พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีไอดีของน้ำเสียด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่พีเอช 3 และพีเอช 6 นั้นมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ในขณะที่เมื่อสภาวะของน้ำเสียที่พีเอช 7 นั้นประสิทธิภาพกลับลดลงอย่างมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงปริมาณของแข็งที่เกิดขึ้นหลังจากจบปฏิกิริยานั้นพบว่า ปริมาณของแข็งทั้งหมดและปริมาณของแข็งแขวนลอยนั้นมีค่าลดลงโดยมีแนวโน้มลดลงเมื่อสภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสียมีค่าเข้าใกล้สภาวะกลาง (pH 7) ในขณะที่ปริมาณของของแข็งละลายน้ำกลับเพิ่มขึ้น ซึ่งที่สภาวะพีเอช 6 นั้นมีปริมาณของแข็งละลายน้ำเพิ่มขึ้นต่ำสุดเมื่อเทียบกับที่สภาวะอื่น ดังนั้นจึงเลือกใช้สภาวะพีเอช 6 นั้นในการ

ทดลองขั้นต่อไป นอกจากนี้ที่สภาวะพีเอชของน้ำเสียเริ่มต้นนั้นยังมีค่าที่ใกล้เคียงกับสภาวะพีเอช 6 จึงไม่จำเป็นต้องมีการปรับสภาพน้ำเสียเริ่มต้นก่อน

3) ผลของความเข้มข้นของสาร Fenton reagent ในกระบวนการโซโน-เฟนตัน พบว่าความเข้มข้นของสาร Fenton reagent ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) ที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดคือ ที่อัตราส่วน $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L เช่นเดียวกับประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี โดยเมื่อพิจารณาถึงปริมาณของแข็งที่เกิดหลังจบปฏิกิริยา พบว่าปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำนั้นมีค่าเพิ่มสูงกว่าปริมาณที่อยู่ในน้ำเสียเริ่มต้น ในขณะที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยนั้นกลับมีปริมาณลดลงเมื่อจบปฏิกิริยา

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสภาวะที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีและซีโอดีของน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 5,000 ADMI ปริมาตร 1,000 mL มีค่าสูงสุดนั้นคือ ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ความเข้มข้นเหล็กเฟอรัสไอออน 0.01 mol/L ที่สภาวะพีเอชเริ่มต้นของน้ำเสียที่พีเอช 6 ด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดร้อยละ 73.31 และมีค่าสีเหลืออยู่ที่ 1395 ADMI หลังปฏิกิริยา 90 นาที และมีปริมาณของแข็งละลายน้ำเพิ่มขึ้นต่ำสุด

5.1.2.1 ผลของลักษณะของการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิคต่อกระบวนการเฟนตัน

จากการศึกษาผลของลักษณะการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิคในกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz :ซึ่งผลการศึกษาที่นั่นแสดงให้เห็นว่าการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิคแบบสลับ (จ่ายคลื่น 5 นาทีสลับกับหยุดจ่ายคลื่น 5 นาที จนครบเวลาปฏิกิริยา) นั้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดมากกว่าการจ่ายคลื่นแบบคงที่ โดยมีประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 72.41 และมีค่าสีเหลืออยู่ที่ 1395 ADMI หลังปฏิกิริยา 90 นาที ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดี (ร้อยละ 69.44) โดยปริมาณของแข็งหลังจบปฏิกิริยานั้นพบว่า ปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้งการจ่ายคลื่นแบบสลับและแบบคงที่ ซึ่งการแบบสลับนั้นมีการเพิ่มของของแข็งทั้งหมดและของละลายน้ำเพิ่มขึ้นน้อยกว่าการจ่ายคลื่นแบบคงที่ ในขณะที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยหลังจบปฏิกิริยานั้นมีแนวโน้มที่มีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับปริมาณในน้ำเสียเริ่มต้น ดังนั้นในการทดลองจึงเลือกการจ่ายคลื่นแบบสลับในการศึกษาต่อไป

5.1.2.2 ผลของความเข้มข้นในน้ำเสียเริ่มต้น

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นในน้ำเสียเริ่มต้นกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz :ซึ่งผลการศึกษาที่นั่นแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นต่ำกว่า 3,500 ADMI ในช่วง 20 นาทีแรกของปฏิกิริยาประสิทธิภาพการกำจัดสีมากกว่าร้อยละ 80 ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพในการกำจัดสีเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งเมื่อความเข้มข้นมีค่า 5,000 ADMI พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีต่ำกว่าร้อยละ 80 ซึ่งแนวโน้มของประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีนั้นพบว่าประสิทธิภาพใกล้เคียงกันซึ่งมีประสิทธิผลต่ำกว่าร้อยละ 80 (อยู่ในช่วงร้อยละ 73-78) ซึ่งที่ความเข้มข้นในช่วง 500-2,500 ADMI พบว่ามีความเข้มข้นที่เหลือน้อยหลังจบปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง (ไม่เกิน 300 ADMI) แต่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 3,500 ADMI พบว่าความเข้มข้นที่เหลือน้อยหลังจบปฏิกิริยามีค่าเกินค่ามาตรฐานเล็กน้อย (305.3 ADMI) โดยความเข้มข้นที่เหลือน้อยหลังจบปฏิกิริยานั้นมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น

ตามความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณของแข็งทั้งหมดและของแข็งละลายน้ำ มีปริมาณเพิ่มขึ้นหลังจบปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณของแข็งแขวนลอยมีปริมาณลดลง

5.1.3 สรุปการศึกษาจลนศาสตร์การกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน

จากการศึกษาจลนศาสตร์การกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตันนั้น พบว่าแบบจำลอง Kinetic models แบบ Behnjady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) นั้นสามารถอธิบายปฏิกิริยาการกำจัดสีของทั้ง 2 ปฏิกิริยาได้ดีกว่าแบบจำลอง First-order model และ Second order model เนื่องจากค่า R^2 ของแบบจำลอง BMG นั้นมีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่าแบบจำลองอื่นที่ศึกษา ซึ่งกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 28 kHz แสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสีได้เร็วกว่าที่ความถี่อื่นๆ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.035 min^{-1} ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันที่ความถี่ 40 kHz นั้นมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงสุดเมื่อเทียบกับที่ความถี่อื่น ($1/b = 0.628$) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการกำจัดสีในน้ำเสียนั้นจะสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง BMG

5.1.4 สรุปค่าใช้จ่ายในการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีของน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตันและโซโน-เฟนตัน โดยค่าใช้จ่ายสำหรับกระบวนการทั้งสองนั้นจะประกอบไปด้วยค่าใช้จ่ายในเรื่องของสารเคมี Fenton reagent สำหรับกระบวนการเฟนตัน แต่หากใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน จะมีค่าใช้จ่ายในส่วนของคุณค่าไฟฟ้าเพิ่มเข้ามา เนื่องจากสถานะที่ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงสุดคือ อัตราส่วน $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L ที่สถานะพีเอช 6 ซึ่งน้ำเสียเริ่มต้นที่ใช้มีสถานะพีเอชที่อยู่ในช่วงพีเอช 6-7 อยู่แล้วจึงทำให้ไม่มีค่าใช้จ่ายในการที่ต้องปรับสภาพน้ำก่อน จึงทำให้ค่าใช้จ่ายสำหรับสารเคมี Fenton reagent นั้นจะคิดจากปริมาณและความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงเท่านั้น สำหรับค่าใช้จ่ายในการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกนั้นจะคิดจากกำลังไฟฟ้าที่ใช้ (100 วัตต์) เทียบกับระยะเวลาที่เปิดเครื่องจ่ายคลื่นซึ่งระยะเวลาที่จ่ายคลื่นคือ 60 นาที (จากการจ่ายคลื่นแบบสลับ) ซึ่งค่าใช้จ่ายสำหรับการกำจัดสีด้วยกระบวนการเฟนตันจึงมีค่าเท่ากับ 1.56 บาท ต่อปริมาตรน้ำเสีย 1 L ที่ระยะเวลา 90 นาที ในขณะที่กระบวนการโซโน-เฟนตันนั้นมีค่าใช้จ่ายจากสารเคมี Fenton reagent เท่ากับ 1.56 บาท และค่าใช้จ่ายจากการคลื่นเท่ากับ 0.4 บาท ซึ่งรวมเป็นเงิน 1.96 บาท ต่อปริมาตรน้ำเสีย 1 L ซึ่งจะพบว่าค่าใช้จ่ายนั้นต่างกันเล็กน้อย ในขณะที่ประสิทธิภาพในการกำจัดสีนั้นเพิ่มขึ้นร้อยละ 24.59

5.2 ข้อเสนอแนะ

ข้อเสนอแนะสำหรับการดำเนินงานไปต่อยอดและการนำไปใช้งานมีดังต่อไปนี้

5.1.1 ศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน โดยศึกษาที่กำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้น เนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้นส่งผลต่อปรากฏการณ์ควาเวชันซึ่งส่งผลต่อการเกิดอนุมูลอิสระ $\text{OH}\cdot$

5.2.2 ศึกษาการกำจัดสีด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตัน โดยศึกษาด้วยการทดลองแบบไหลต่อเนื่อง รวมถึงศึกษาถึงปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้น

5.2.3 ศึกษาผลปัจจัยเรื่องอุณหภูมิที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาในการกำจัดสีโดยใช้กระบวนการโซโน-เฟนตัน เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลต่อประสิทธิภาพ

เอกสารอ้างอิง

- กัจจกร ลมวิชัย. (2558). การเพิ่มศักยภาพการผลิตไบโอมีเทนจากกากมันสำปะหลัง โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคในกระบวนการย่อยสลายขั้นต้น. (ปริญาวิทยาศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. (2557). คู่มือการพัฒนาและการลงทุนผลิตเอทานอลเพื่อเป็นเชื้อเพลิง. In กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (Ed.), เชื้อเพลิงเอทานอล (7 ed.).
- กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ. (2561). สถานการณ์เอทานอล. Retrieved from กระทรวงอุตสาหกรรม.
- จักรพันธ์ ตันสุวรรณ. (2559). คุณลักษณะทางเคมีกายภาพของน้ำตาลใสและปัจจัยการผลิตที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของ ผลิตภัณฑ์น้ำตาลมะพร้าว. (มหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยศิลปากร, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- จิรวรรณ พิจารย์ม, วาสนา พันชน, มิกิ กัณณะ, สราวุฒิ สมนาม, & สัมพันธ์ วงศ์นาวา. (2558). การพอกสีสารละลายสีย้อมผสม (เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์) ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา 20(1).
- ฉันทนา พันธุ์เหล็ก, สมชาย มณีวรรณ, ประมวล ปูนปั้น, & เอกวิทย์ ไยดี. (2557). คาร์บอนฟุตพริ้นท์เพื่อการวางแผนจัดการด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมของอุตสาหกรรมน้ำตาล. Retrieved from มหาวิทยาลัยนเรศวร.
- ชมพูนุท ไชยรักษ์, & สุกัญญา โป่งรักษ์. (2560). การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษด้วยปฏิกิริยาโฟโต-เฟนตันและโซโน-เฟนตัน. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 25.
- ณัฐกรณ์ มะวังนุกุล, ไปรยา เฉยไสย, & และคะซุอะกิ ซุทซุโอะ. (2016). การบำบัดน้ำเสียโดยระบบบำบัดแบบไม่ใช้อากาศในโรงงานเอทานอลจากกากน้ำตาลในประเทศไทย. The National and International Graduate Research Conference.
- ธนกฤต พรหมทอง. (2552). การกำจัดสีและสารอินทรีย์ของน้ำทิ้งโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มด้วยน้ำหมักชีวภาพ และเฟนตันรีเอเจนต์. (วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- นฤมล ประดิษฐ์เสรี. (2556). การบำบัดน้ำชะขยะจากหลุมฝังกลบด้วยวิธีเฟนตัน. (วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์,
- นาถ ภูวงศ์ผา, เฉลิม เรื่องวิริยะชัย, & และสุนันทา เลาว์ณศิริ. (2555). การกำจัดสีและซีไอดีในน้ำเสียห้องปฏิบัติการเคมีด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน. วารสารวิทยาศาสตร์ มข., 40/4, 1272-1284.
- บัณฑิต เลิศประชาอนุรักษ์. (2549). การบำบัดสีและสารประกอบอินทรีย์ในน้ำกากส่าโดยเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้อเล็กโทรดมีรูพูนแบบพัลส์. (วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- ปาวลี ศรีสุขสมวงศ์. (2555). การพัฒนาเทคโนโลยีอัลตราโซนิกเพื่อการบำบัดสาหร่ายพิษ ไมโครซิสติสในแหล่งน้ำ. (วิทยาศาสตร์สุขภาพบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- พงษ์เทพ บวรยรรยง. (2545). การกำจัดสีน้ำจากสาหร่ายโดยยีสต์. (บัณฑิตวิทยาลัย). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พรพิมล ม่วงไทย, ยลรวี วิวัฒน์ชาญกิจ, & มะยูโซ๊ะ กูโน. (2557). การศึกษาการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาการเมลไลเซชัน และปฏิกิริยาเมลลาร์ดในระบบต้นแบบ. วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี), 12.
- พรรณณี หล่อดำรงเกียรติ. (2554). การกำจัดลิแกนด์ในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษด้วยกระบวนการเพนต์นเหมือน. (วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เพิ่มศักดิ์ กาญจนบุตร. (2560). การกำจัดซีโอที และสีของน้ำจากสาหร่ายโดยการตกตะกอนด้วยสารส้มกับโพลีเมอร์และ ถ่านกัมมันต์. (บัณฑิตวิทยาลัย). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- รุ่งทิพย์ วงศ์ต่อม. (2549). การเกิดปฏิกิริยาน้ำตาลในกระบวนการอบแห้งลำไย (*Euphoria longana* Lam.) แบบแห้งผล. (วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยศิลปากร, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- วนิดา ชูอักษร. (2555). เทคโนโลยีการกำจัดสีในน้ำเสียอุตสาหกรรม. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, 17.
- วิภาดา เดชะปัญญา, ก้องเกียรติ ทวีวุฒิ, ปฐมาวดี มังกรแก้ว, & ธมลวรรณ เลชะวิวัฒน์. (2562). การบำบัดน้ำเสียยางพาราโดยกระบวนการเพนต์น. วารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ., 12.
- ศรัลย์ ปานศรีพงษ์. (2556). การศึกษาเทคนิคการผลิตแก๊สชีวภาพจากฟางข้าวโดยการบำบัดขั้นต้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก. (วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- ศิริพรรณ พฤกษาร, & ภารดี ช่วยบ รุ่ง. (2562). การบำบัดน้ำสีรีแอกทีฟบลูความเข้มข้นสูงด้วยปฏิกิริยาเพนต์นและเหมือนเพนต์นที่ใช้ผงตะไบเหล็ก. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 27. doi:10.14456/tstj.2019.52
- สมสุข ไตรศุกิตติ, วัชรวิภา เสนาจักร, ปานเรขา เศษบุบผา, & เนตรนภา ฝูยสิงห์. (2557). การกำจัดสีขุ่นในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเพนต์น. วารสารวิจัยเพื่อพัฒนาสังคมและชุมชน มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม, 1(2).
- สุทธิสา ยาอืด. (2560). การเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตแก๊สชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยอัลตราโซนิก. (ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- อาลักษณ์ ทิพย์รัตน์. (2561). โครงการการทำลายฤทธิ์ของยาปฏิชีวนะในน้ำเสียจากผลิตยาของอุตสาหกรรมอาหารและยา โดยการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีแอดวานซ์ออกซิเดชันเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม. Retrieved from มหาวิทยาลัยบูรพา.
- อำนาจ ฐิตศิริวิริยะ. (2546). การกำจัดสีน้ำจากสารระหว่างการใช้โพลีอะลูมิเนียมคลอไรด์ร่วมกับแคลบเผา หรือซิลิกาอะลูมินา หรือเถ้าลอย. (วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- โอภาส ชูบุตร, & กนกพร สังข์รัช. (2559). การผลิตเอทานอลและการนำของเสียจากอุตสาหกรรมเอทานอลไปใช้ประโยชน์. วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ, 19.
- Ammar, H. B. (2016). Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution: Effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion. *Ultrason Sonochem*, 33, 164-169. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.04.035
- Asaithambi, P., Saravanathamizhan, R., & Matheswaran, M. (2014). Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(7), 2213-2220. doi:10.1007/s13762-014-0589-9
- Barreto, F., Santana, C. S., & Aguiar, A. (2014). Behavior of dihydroxybenzenes and gallic acid on the Fenton-based decolorization of dyes. *Desalination and Water Treatment*, 1-9. doi:10.1080/19443994.2014.966333
- Basturk, E., & Karatas, M. (2014). Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: a comparison between Fenton and Sono-Fenton process. *Ultrason Sonochem*, 21(5), 1881-1885. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.03.026
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *J Hazard Mater*, 148(1-2), 98-102. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.003
- Boonrung, S. S. a. W. (2010). Organic Compounds and Color Removal by Fenton and Coagulation Processes in Textile Wastewater. *RESEARCH AND DEVELOPMENT JOURNA*, 21.
- Bouasla, C., Samar, M. E.-H., & Ismail, F. (2010). Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254(1-3), 35-41. doi:10.1016/j.desal.2009.12.017
- Cássia Sidney Santana, Márcio Daniel Nicodemos Ramos, Camila Cristina Vieira Velloso, & André Aguiar. (2019). Kinetic Evaluation of Dye Decolorization by Fenton Processes in the Presence of 3-Hydroxyanthranilic Acid. *Environmental Research and Public Health*, 16. doi:doi:10.3390/ijerph16091602
- Chandra, R., Bharagava, R. N., & Rai, V. (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresour Technol*, 99(11), 4648-4660. doi:10.1016/j.biortech.2007.09.057
- Chaudhari, P. K., Mishra, I. M., & Chand, S. (2007). Decolourization and removal of chemical oxygen demand (COD) with energy recovery: Treatment of biodigester effluent of a molasses-based alcohol distillery using inorganic coagulants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1-3), 238-247. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.10.005

- Coca, M., Pena, M., & Gonzalez, G. (2007). Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater. *J Hazard Mater*, 149(2), 364-370. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.006
- Dwyer, J., Kavanagh, L., & Lant, P. (2008). The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H₂O₂ AOP. *Chemosphere*, 71(9), 1745-1753. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.11.027
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158-S1163. doi:10.1016/j.arabjc.2013.02.009
- Espana-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernandez-Zarate, G., & Alzate-Gaviria, L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Manag Res*, 29(12), 1235-1250. doi:10.1177/0734242X10387313
- Kim, S. B., Hayase, F., & Kato, H. (2014). Decolorization and Degradation Products of Melanoidins on Ozonolysis. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49(3), 785-792. doi:10.1080/00021369.1985.10866785
- Kotsiopoulou, N. G., Liakos, T. I., & Lazaridis, N. K. (2016). Melanoidin chromophores and betaine osmoprotectant separation from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 496-502. doi:10.1016/j.molliq.2016.01.063
- Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G., & Guo, J. (2009). Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *J Hazard Mater*, 167(1-3), 1028-1032. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.090
- Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., & Liu, H. (2009). Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride. *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 88-94. doi:10.1016/j.cej.2009.03.036
- Lucas, M., & Peres, J. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236-244. doi:10.1016/j.dyepig.2005.07.007
- Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., & Kawase, Y. (2011). Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*, 82(10), 1422-1430. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.052
- Malakootian, M., & Nastaran Asadzadeh, S. (2020). Oxidative removal of tetracycline by sono Fenton-like oxidation process in aqueous media. *Desalination and Water Treatment*, 193, 392-401. doi:10.5004/dwt.2020.25810
- Mason, T. J., Cogley, A. J., Graves, J. E., & Morgan, D. (2011). New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. *Ultrason Sonochem*, 18(1), 226-230. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.05.008

- Mischopoulou, M., Naidis, P., Kalamaras, S., Kotsopoulos, T. A., & Samaras, P. (2016). Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater. *Renewable Energy*, *96*, 1078-1085. doi:10.1016/j.renene.2015.11.060
- Mohsin, G. F., Schmitt, F. J., Kanzler, C., Dirk Epping, J., Flemig, S., & Hornemann, A. (2018). Structural characterization of melanoidin formed from d-glucose and l-alanine at different temperatures applying FTIR, NMR, EPR, and MALDI-ToF-MS. *Food Chem*, *245*, 761-767. doi:10.1016/j.foodchem.2017.11.115
- Nasser, M., Zahedi, A., mohammadi aghdam, A., & Azadeh, A. (2011). Application of Ultrasonic Wave Irradiation for Hydrolysis and Amortization of Ability of Biological Analysis of Organic Substances in Dairy Wastewater; Case Study: Tehran Pegah Dairy Complex. *Water and Wastewater*, *78*, 67-70.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, *98*(1-3), 33-50. doi:10.1016/s0304-3894(02)00282-0
- Oliveira, J. S. d., Salla, J. d. S., Kuhn, R. C., Jahn, S. L., & Foletto, E. L. (2018). Catalytic Ozonation of Melanoidin in Aqueous Solution over CoFe₂O₄ Catalyst. *Materials Research*, *22*(1). doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0405
- Özdemir, C., Öden, M. K., Şahinkaya, S., & Kalipçi, E. (2011). Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process. *CLEAN - Soil, Air, Water*, *39*(1), 60-67. doi:10.1002/clen.201000263
- Pant, D., & Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Bioresour Technol*, *98*(12), 2321-2334. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.027
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *36*(1), 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- Poblete, R., Cortes, E., Salihoglu, G., & Salihoglu, N. K. (2020). Ultrasound and heterogeneous photocatalysis for the treatment of vinasse from pisco production. *Ultrason Sonochem*, *61*, 104825. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104825
- Pogliani, L., Ameta, S. C., & Haghi, A. K. (2020). Chemistry and Industrial Techniques for Chemical Engineers.
- Pokhrel, N., Vabbina, P. K., & Pala, N. (2016). Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrason Sonochem*, *29*, 104-128. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.07.023
- Raji, M., Mirbagheri, S. A., Ye, F., & Dutta, J. (2021). Nano zero-valent iron on activated carbon cloth support as Fenton-like catalyst for efficient color and COD

- removal from melanoidin wastewater. *Chemosphere*, *263*, 127945. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127945
- Renó, M. L. G., Olmo, O. A. d., Palacio, J. C. E., Lora, E. E. S., & Venturini, O. J. (2014). Sugarcane biorefineries: Case studies applied to the Brazilian sugar–alcohol industry. *Energy Conversion and Management*, *86*, 981-991. doi:10.1016/j.enconman.2014.06.031
- Sun, S. P., Li, C. J., Sun, J. H., Shi, S. H., Fan, M. H., & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *J Hazard Mater*, *161*(2-3), 1052-1057. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.080
- T. Obretenov, & G. Verninb. (1998). Melanoidins in the Maillard reaction.
- Thanapimmetha, A., Srinophakun, P., Amat, S., & Saisriyoot, M. (2017). Decolorization of molasses-based distillery wastewater by means of pulse electro-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(3), 2305-2312. doi:10.1016/j.jece.2017.04.030
- Tokumura, M., Ohta, A., Znad, H. T., & Kawase, Y. (2006). UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction. *Water Res*, *40*(20), 3775-3784. doi:10.1016/j.watres.2006.08.012
- Tsiopstias, C., Petridis, D., Athanasakis, N., Lemonidis, I., Deligiannis, A., & Samaras, P. (2015). Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. *J Environ Manage*, *164*, 104-113. doi:10.1016/j.jenvman.2015.09.007
- Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, *181-182*, 431-442. doi:10.1016/j.cej.2011.11.109
- Vineetha, M. N., Matheswaran, M., & Sheeba, K. N. (2013). Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. *Solar Energy*, *91*, 368-373. doi:10.1016/j.solener.2012.09.013
- Wilkie, A. C., Kelly J. Riedesel, & John M. Owens. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, *19*.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Wei, G., Zhang, W., & Shan, L. (2009). A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, *21*(9), 1175-1180. doi:10.1016/s1001-0742(08)62399-2



ภาคผนวก ก

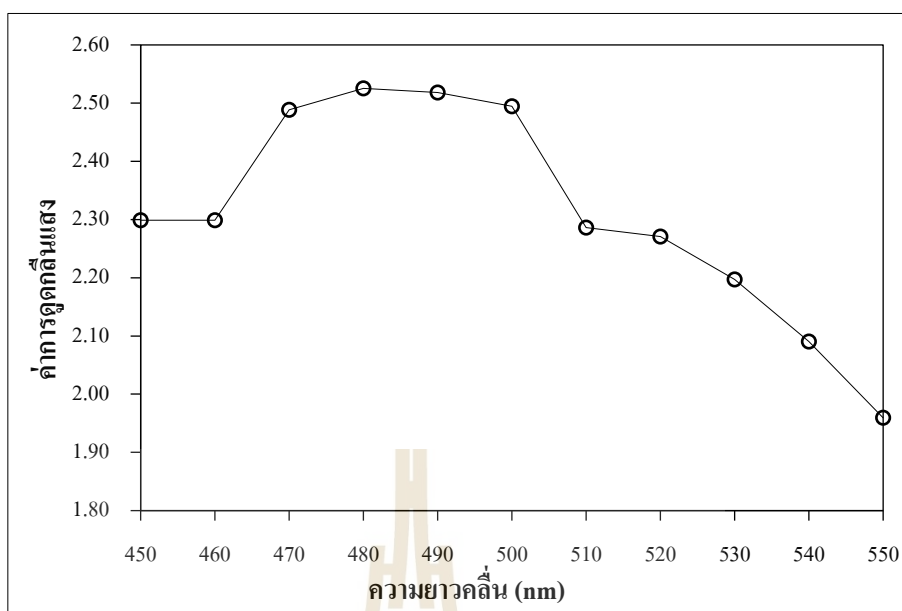
การหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมและกราฟมาตรฐาน

ก.1 การหาความยาวคลื่นที่เหมาะสม

ในการศึกษาการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์นั้นได้ทำการศึกษาถึงความยาวคลื่นที่เหมาะสมต่อการดูดกลืนแสง โดยในการหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมนั้นใช้น้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูง (COD ประมาณ 24,000 mg/L) โดยใช้เครื่อง spectrophotometer รุ่น UV-Vis Spectrophotometer, PG Instruments ซึ่งผลการศึกษาพบว่าความยาวคลื่น 480 nm นั้นเป็นช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณของเมลานอยดินในน้ำเสียสังเคราะห์ ดังตารางที่ ก.1 และรูปที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 การหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมต่อการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง

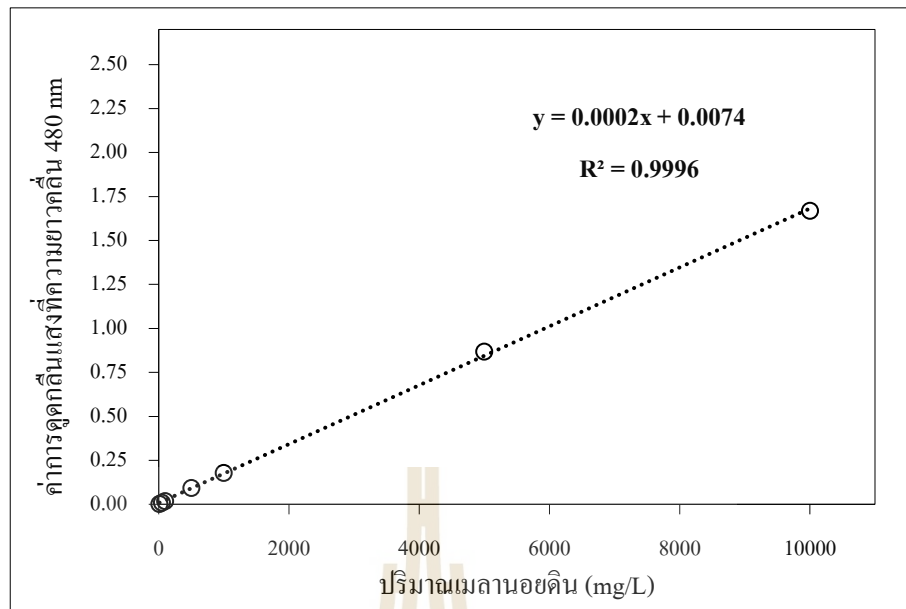
ความยาวคลื่น (nm)	ค่าการดูดกลืนแสง			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
450	2.297	2.299	2.301	2.299
460	2.299	2.299	2.298	2.299
470	2.49	2.487	2.489	2.489
480	2.525	2.525	2.526	2.525
490	2.517	2.518	2.52	2.518
500	2.493	2.494	2.496	2.494
510	2.285	2.286	2.288	2.286
520	2.273	2.27	2.27	2.271
530	2.197	2.196	2.198	2.197
540	2.09	2.091	2.091	2.091
550	1.961	1.957	1.96	1.959



รูปที่ ก.1 ผลการศึกษาการหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมของสารเมลานอยดิน

ก.2 การสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเมลานอยดินในน้ำเสียต่อค่าการดูดกลืน

ในการศึกษาการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์นั้นได้ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเมลานอยดินและค่าการดูดกลืน โดยได้ศึกษาที่ปริมาณสารเมลานอยดินในช่วงความเข้มข้น 10-10,000 mg/L โดยใช้ความยาวคลื่น 480 nm โดยผลการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณของเมลานอยดินในน้ำเสียสังเคราะห์เพิ่มขึ้นค่าการดูดกลืนแสงนั้นเพิ่มขึ้นตาม ซึ่งจากรูปที่ ก.2 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์เชิงเส้นของปริมาณสารเมลานอยดินกับค่าการดูดกลืนแสงโดยพบว่ามีค่า R^2 เท่ากับ 0.9996 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งแสดงถึงความแปรผันของปริมาณเมลานอยดินต่อการดูดกลืนแสงได้ดี



รูปที่ ก.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณสารเมลาโทนินและค่าการดูดกลืนแสง





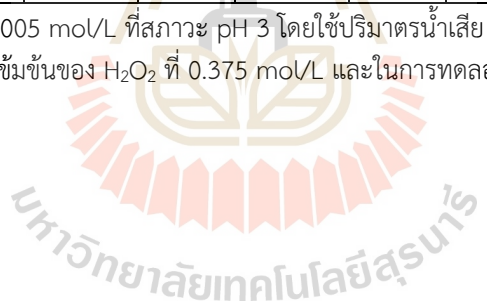
ภาคผนวก ข

ผลการกำจัดสีในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

ตารางที่ ข.1 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี

Time (minutes)	H ₂ O ₂ 0.06 mol/L		H ₂ O ₂ 0.125 mol/L		H ₂ O ₂ 0.25 mol/L		H ₂ O ₂ 0.375 mol/L		H ₂ O ₂ 0.50 mol/L		H ₂ O ₂ 0.75 mol/L		Control	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	4759.99	0.00	4717.26	0.00	4636.058	0.00	4734.35	0.00	4717.26	0.00	4627.51	0.00	5231.51	0.00
5	3392.44	28.73	3576.21	24.19	3259.959	29.68	2371.05	49.92	460.75	90.23	1588.98	65.66	3868.23	26.06
10	3084.74	35.19	3127.48	33.70	3033.458	34.57	1759.93	62.83	276.99	94.13	546.22	88.20	3831.20	26.77
15	3003.54	36.90	2952.26	37.42	2809.806	39.39	1507.78	68.15	238.52	94.94	291.23	93.71	3802.71	27.31
20	2922.34	38.61	2814.08	40.34	2636.013	43.14	1195.81	74.74	208.61	95.58	205.76	95.55	3781.34	27.72
30	2845.42	40.22	2608.95	44.69	2519.202	45.66	994.95	78.98	178.69	96.21	188.67	95.92	3715.81	28.97
45	2794.14	41.30	2540.57	46.14	2462.22	46.89	935.12	80.25	170.15	96.39	170.15	96.32	3668.80	29.87
60	2856.82	39.98	2506.38	46.87	2418.06	47.84	858.20	81.87	170.15	96.39	184.39	96.02	3571.93	31.72
90	2950.84	38.01	2409.51	48.92	2284.154	50.73	484.97	89.76	140.23	97.03	150.20	96.75	3503.55	33.03

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของ Fe²⁺ เท่ากับ 0.005 mol/L ที่สภาวะ pH 3 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI
 หมายเหตุ² ชุดการทดลอง Control คือชุดการทดลองที่ใช้ความเข้มข้นของ H₂O₂ ที่ 0.375 mol/L และในการทดลองไม่มีการเติมเหล็กเฟอร์รัสไอออน



ตารางที่ ข.2 ผลของความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสไอออนต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี

Time (minutes)	Fe ²⁺ 0.005 mol/L		Fe ²⁺ 0.0075 mol/L		Fe ²⁺ 0.01 mol/L		Fe ²⁺ 0.025 mol/L		Fe ²⁺ 0.05 mol/L		Fe ²⁺ 0.075 mol/L		Control	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	3845.44	0.00	2728.61	0.00	4435.199	0.00	4759.99	0.00	4656.00	0.00	4631.78	0.00	5231.51	0.00
5	2063.35	46.34	2472.19	9.40	1989.275	55.15	326.84	93.13	355.34	92.37	761.33	83.56	4627.51	11.55
10	1393.82	63.75	1825.45	33.10	1173.018	73.55	272.71	94.27	482.12	89.65	892.38	80.73	4610.42	11.87
15	694.37	81.94	1235.70	54.71	758.4785	82.90	165.87	96.52	584.69	87.44	1165.90	74.83	4627.51	11.55
20	345.36	91.02	853.92	68.70	533.4022	87.97	148.78	96.87	644.52	86.16	999.22	78.43	4661.70	10.89
30	276.99	92.80	426.56	84.37	355.3355	91.99	118.86	97.50	708.62	84.78	1054.78	77.23	4607.57	11.93
45	362.46	90.57	251.34	90.79	227.1275	94.88	108.89	97.71	764.18	83.59	1123.16	75.75	4624.66	11.60
60	460.75	88.02	225.70	91.73	201.4859	95.46	140.23	97.05	892.38	80.83	1161.62	74.92	4623.24	11.63
90	537.68	86.02	195.79	92.82	140.231	96.84	272.71	94.27	937.97	79.85	1218.60	73.69	4637.48	11.35

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของ H₂O₂ เท่ากับ 0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 3 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI

หมายเหตุ² ชุดการทดลอง Control คือชุดการทดลองที่ใช้ความเข้มข้นของ Fe²⁺ ที่ 0.005 mol/L และในการทดลองไม่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ ข.3 ผลของสภาวะ pH ของน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสี

Time (minutes)	pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	5046.67	0.00	4740.00	0.00	5046.67	0.00	4740.00	0.00	4740.00	0.00	5046.67	0.00
1	2874.17	43.05	3001.67	36.67	3013.33	40.29	3478.33	26.62	3363.33	29.04	3340.00	33.82
5	2391.67	52.61	2245.00	52.64	2460.00	51.25	2478.33	47.71	2861.67	39.63	2823.33	44.06
10	1985.83	60.65	1798.33	62.06	2185.00	56.70	2118.33	55.31	2575.00	45.68	2506.67	50.33
15	1612.50	68.05	1519.17	67.95	1826.67	63.80	1808.33	61.85	2408.33	49.19	2360.00	53.24
20	1335.00	73.55	1362.50	71.26	1554.17	69.20	1611.67	66.00	2041.67	56.93	2031.67	59.74
30	782.17	84.50	1184.17	75.02	1373.33	72.79	1280.83	72.98	1792.50	62.18	1750.00	65.32
45	490.67	90.28	662.33	86.03	830.17	83.55	802.17	83.08	1446.67	69.48	1507.50	70.13
60	367.50	92.72	462.17	90.25	582.00	88.47	673.83	85.78	881.33	81.41	1382.50	72.61
90	283.83	94.38	343.17	92.76	371.17	92.65	374.17	92.11	518.17	89.07	715.67	85.82

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของ Fe²⁺ : H₂O₂ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI

ตารางที่ ข.4 ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของกระบวนการฟentonและกระบวนการโซโน-ฟentonที่ความถี่ต่างๆ .ในน้ำเสียเมลานอยดินสังเคราะห์

Time (minutes)	Fenton		sono-Fenton 20 kHz		sono-Fenton 28 kHz		sono-Fenton 40 kHz	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	4502.152	0	4167.39	0.00	4033.48	0.00	4157.42	0.00
5	3737.178	16.99131	3504.98	22.15	3335.46	25.91	3435.18	23.70
10	3158.817	29.83762	2908.10	35.41	2795.56	39.91	2821.20	37.34
15	2878.184	38.07093	2496.41	44.55	2173.04	51.73	2429.46	47.04
20	2480.739	44.89881	2134.58	52.59	1825.45	59.45	1977.88	56.07
30	2033.436	54.83414	1700.10	62.24	1311.20	70.88	1482.14	67.08
45	1529.151	66.03511	1208.63	73.15	824.01	81.70	947.94	78.94
60	1200.084	73.34422	986.40	78.09	571.86	87.30	684.40	84.80
90	861.0449	80.87482	627.42	86.06	247.07	94.51	366.73	91.85

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของFe²⁺:H₂O₂ เท่ากับ 0.005:0.1875 mo/L ที่สภาวะ pH 7 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นสีเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode)



ภาคผนวก ค

ผลการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

ตารางที่ ค.1 ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของกระบวนการฟentonและโซโน-ฟentonที่ความถี่ต่างๆ ในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

Time (minutes)	Fenton		sono-Fenton 20 kHz		sono-Fenton 28 kHz		sono-Fenton 40 kHz	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	5006.67	0.00	5090.00	0.00	5006.67	0.00	5006.67	0.00
5	4295.00	14.21	4368.33	14.18	4216.67	15.78	4215.00	15.81
10	4166.67	16.78	4135.00	18.76	4110.00	17.91	4041.67	19.27
15	3888.33	22.34	4035.00	20.73	3626.67	27.56	3873.33	22.64
20	3765.00	24.80	3761.67	26.10	3475.00	30.59	3688.33	26.33
25	3521.67	29.66	3736.67	26.59	3173.33	36.62	3623.33	27.63
30	3180.00	36.48	3421.67	32.78	2881.67	42.44	3111.67	37.85
45	2745.00	45.17	3240.00	36.35	2860.00	42.88	3003.33	40.01
60	2663.33	46.80	3156.67	37.98	2683.33	46.40	2556.67	48.93
90	2650.00	47.07	2878.33	43.45	2525.00	49.57	2535.00	49.37

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของFe²⁺ : H₂O₂ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 7 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นสีเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode)

ตารางที่ ค.2 ผลของสภาวะ pH ของน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz

Time (minutes)	pH 3		pH 6		pH 7	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	5226.67	0.00	5056.67	3.25	5226.67	0.00
5	2256.67	56.82	4213.33	19.39	4853.33	7.14
10	2023.33	61.29	4065.00	22.23	4380.00	16.20
15	2075.00	60.30	3711.67	28.99	3556.67	31.95
20	1960.00	62.50	2703.33	48.28	2976.67	43.05
25	1830.00	64.99	2508.33	52.01	2901.67	44.48
30	1713.33	67.22	2420.00	53.70	2816.67	46.11
45	1491.67	71.46	1948.33	62.72	2671.67	48.88
60	1281.67	75.48	1471.67	71.84	2451.67	53.09
90	1198.33	77.07	1395.00	73.31	1976.67	62.18

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของ Fe²⁺ : H₂O₂ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode)

ตารางที่ ค.3 ผลของความเข้มข้นของสาร Fenton reagent ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz

Time (minutes)	sono-Fenton 40 kHz								Ultrasonic 40 kHz		Only H ₂ O ₂ 0.375 mol/L	
	Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 0.005:0.375 mol/L		Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 0.01:0.375 mol/L		Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 0.01:0.1 mol/L		Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 0.01:0.2 mol/L		H ₂ O ₂ 0.375 mol/L			
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	5226.67	0.00	5056.67	3.25	5056.67	0.00	5056.67	0.00	5056.67	0.00	5246.67	0.00
5	5053.33	3.32	4213.33	19.39	3841.67	24.03	3815.00	24.56	4791.67	5.24	5183.33	1.21
10	4871.67	6.79	4065.00	22.23	3710.00	26.63	3643.33	27.95	4586.67	9.29	5038.33	3.97
15	4671.67	10.62	3711.67	28.99	3608.33	28.64	3580.00	29.20	4528.33	10.45	5003.33	4.64
20	4331.67	17.12	2703.33	48.28	3421.67	32.33	3325.00	34.25	4223.33	16.48	4800.00	8.51
25	3796.67	27.36	2508.33	52.01	3220.00	36.32	3016.67	40.34	4075.00	19.41	4680.00	10.80
30	3546.67	32.14	2420.00	53.70	3081.67	39.06	2736.67	45.88	4013.33	20.63	4628.33	11.79
45	3475.00	33.51	1948.33	62.72	2945.00	41.76	2580.00	48.98	3868.33	23.50	4533.33	13.60
60	3318.33	36.51	1471.67	71.84	2680.00	47.00	2448.33	51.58	3595.00	28.91	4266.67	18.68
90	2735.00	47.67	1395.00	73.31	2536.67	49.84	2275.00	55.01	3513.33	30.52	4106.67	21.73

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความสภาวะ pH ของน้ำเสียที่ pH 6 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode)

ตารางที่ ค.4 ผลของลักษณะของการจ่ายคลื่นต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เฟนตันที่ 40 kHz

Time (minutes)	pulse mode		Constant mode		Only H ₂ O ₂ 0.375 mol/L pulse mode	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	5056.67	0.00	5230.00	0.00	5056.67	0.00
5	4213.33	16.68	4191.67	19.85	4791.67	5.24
10	4065.00	19.61	4005.00	23.42	4586.67	9.29
15	3711.67	26.60	3860.00	26.20	4528.33	10.45
20	2703.33	46.54	3820.00	26.96	4223.33	16.48
25	2508.33	50.40	3798.33	27.37	4075.00	19.41
30	2420.00	52.14	3585.00	31.45	4013.33	20.63
45	1948.33	61.47	3476.67	33.52	3868.33	23.50
60	1471.67	70.90	3120.00	40.34	3595.00	28.91
90	1395.00	72.41	2276.67	56.47	3513.33	30.52

หมายเหตุ¹ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของFe²⁺ : H₂O₂ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 6 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 5,000 ADMI โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์

ตารางที่ ค.5 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นในน้ำเสียต่อประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการโซโน-เพนตันที่ 40 kHz

Time (minutes)	500 ADML		1,500 ADML		2,500 ADML		3,500 ADML		5,000 ADML	
	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)	C _t (ADMI)	Efficiency removal (%)
0	597.33	0.00	1576.67	0.00	2580.00	0.00	3496.67	0.00	5056.67	0.00
5	155.50	73.97	776.50	50.75	672.83	73.92	815.33	76.68	4213.33	16.68
10	138.33	76.84	348.33	77.91	352.00	86.36	450.83	87.11	4065.00	19.61
15	127.50	78.66	321.83	79.59	318.67	87.65	429.00	87.73	3711.67	26.60
20	117.33	80.36	282.50	82.08	292.17	88.68	360.00	89.70	2703.33	46.54
25	110.83	81.45	278.00	82.37	275.50	89.32	344.50	90.15	2508.33	50.40
30	107.83	81.95	264.50	83.22	265.50	89.71	332.33	90.50	2420.00	52.14
45	104.50	82.51	251.00	84.08	255.33	90.10	325.83	90.68	1948.33	61.47
60	96.00	83.93	211.83	86.56	249.00	90.35	345.17	90.13	1471.67	70.90
90	88.00	85.27	170.00	89.22	229.83	91.09	305.33	91.27	1395.00	72.41

หมายเหตุ¹ ในการศึกษากำหนดความเข้มข้นของ Fe²⁺ : H₂O₂ เท่ากับ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะ pH 6 โดยใช้ปริมาตรน้ำเสีย 1,000 mL ที่ โดยจ่ายคลื่นอัลตราโซนิกที่ กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode)



ภาคผนวก ง
การคำนวณค่าใช้จ่ายในการกำจัดสี
ด้วยกระบวนการฟีนตันและโซโน-ฟีนตัน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

การคำนวณค่าใช้จ่ายในการเดินระบบการกำจัดสีในน้ำเสียจริงจากการผลิตเอทานอล

- ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการเพนตันในการกำจัดสี

โดยศึกษาที่สภาวะที่สามารถกำจัดสีได้ดีที่สุด คือที่อัตราส่วนของเฟอร์รัสไอออนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะพีเอช 6 โดยมีรายการค่าใช้จ่ายดังนี้

 - 1) เหล็กเฟอร์รัสซัลเฟต
 - 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
 - 3) สารปรับพีเอช (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)
- ค่าใช้จ่ายจากการใช้กระบวนการโซโนเพนตันในการกำจัดสี

โดยศึกษาที่สภาวะที่สามารถกำจัดสีได้ดีที่สุด คือที่อัตราส่วนของเฟอร์รัสไอออนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.01:0.375 mol/L ที่สภาวะพีเอช 6 โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 40 kHz ที่กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ ซึ่งจ่ายคลื่นแบบสลับ (pulse mode) โดยมีรายการค่าใช้จ่ายดังนี้

 - 1) เหล็กเฟอร์รัสซัลเฟต
 - 2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30%
 - 3) สารปรับพีเอช (กรดซัลฟิวริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์)
 - 4) ค่าไฟฟ้าสำหรับการจ่ายคลื่นอัลตราโซนิก

ตารางที่ ง.1 ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz

รายการ	สารเคมีเกรด Commercial grade	
	ความเข้มข้น/ปริมาณที่ใช้	หน่วย
ความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัส (เพื่อให้ได้ Fe^{2+} 0.01 mol/L ในระบบ)	2	mol/L
การเตรียมเหล็กเฟอร์รัสความเข้มข้น 2 mol/L	111.69	g/L
ราคาเหล็กเฟอร์รัส จำนวน 1,000 kg	5,186.52	บาท
ราคาเหล็กเฟอร์รัส	5.19	บาท/kg
ราคาเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 2 mol/L	0.58	บาท/L
ปริมาตรเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ใช้ในระบบ	5	ml
ดังนั้นราคาเหล็กเฟอร์รัสไอออนที่ 2 mol/L ที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	0.00290	บาท/L
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.375	mol/L
การเตรียมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.375 mol/L ต่อปริมาตรน้ำเสีย 1 L	33	ml
ราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35% จำนวน 20 L	950	บาท
ราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L	47.50	บาท/L
ปริมาตรไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในระบบ	33	ml
ดังนั้นราคาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.375 mol/L ที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	1.56	บาท/L
ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก	5	Normality
การเตรียมกรดซัลฟิวริก 5 N จำนวน 1 L	139	ml
ราคากรดซัลฟิวริก 96% จำนวน 20 L	765	บาท
ปริมาตรที่ใช้	5	ml
ราคากรดซัลฟิวริกที่ 5 N	0.19	บาท/L
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์	5	Normality
การเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 N จำนวน 1 L	200	g
ราคาโซเดียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 30 kg	795	บาท
ปริมาตรที่ใช้	5	ml

ตารางที่ ง.1 ตารางแสดงรายการคำนวณค่าเดินระบบบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตัน และโซโนเฟนตันที่ความถี่ 40 kHz (ต่อ)

รายการ	สารเคมีเกรด Commercial grade	
	ความเข้มข้น/ปริมาณที่ใช้	หน่วย
ราคาโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 5 N	0.0265	บาท/L
คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 40 kHz. จำนวน 1 เครื่อง กำลังไฟที่ใช้	100	watt
ค่าไฟฟ้า ต่อยูนิต	3.96	บาท
ระยะเวลาจ่ายคลื่น	1	ชั่วโมง
จำนวนหน่วยไฟฟ้าที่ใช้ในระบบต่อน้ำเสีย 1 L	0.10	หน่วย/ ชั่วโมง
ค่าไฟฟ้าที่ใช้ในการจ่ายคลื่น	0.40	บาท/นาที่

- การคำนวณค่าใช้จ่ายในการใช้เหล็กเฟอร์รัส**
 Iron(II) sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 500 กรัม ราคา 600 บาท
 ในการทดลองเตรียมความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัสเท่ากับ 2 mol/L เพื่อให้ได้เหล็กเฟอร์รัส
 ไอออนที่ 0.01 mol/L น้ำเสีย 1,000 mL
 ดังนั้น ราคา FeSO_4 ความเข้มข้น 2 mol/L

$$\frac{5,186.52 \text{ baht}}{1,000 \text{ Kg}} \times \frac{111.69 \text{ g}}{1 \text{ L}} = 0.58 \text{ baht / L}$$

ในการทดลองใช้ FeSO_4 ความเข้มข้น 2 mol/L จำนวน 5 ml ต่อน้ำเสีย 1 L ดังนั้นจะมีค่าใช้จ่าย

$$5 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{1,000 \text{ mL}} \times \frac{0.58 \text{ baht}}{1 \text{ L}} = 0.00290 \text{ baht}$$

- **การคำนวณค่าใช้จ่ายในการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์**

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35% จำนวน 20 ลิตร ราคา 950 บาท

ในการทดลองใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 0.375 mol/L

ดังนั้น ราคา H₂O₂ ความเข้มข้น 0.375 mol/L

$$\frac{950 \text{ baht}}{20 \text{ L}} = 47.50 \text{ baht / L}$$

มีค่าใช้จ่าย

ในการทดลองใช้ H₂O₂ ความเข้มข้น 0.375 mol/L จำนวน 33 ml ต่อน้ำเสีย 1 L ดังนั้นจะ

$$33 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1,000 \text{ mL}} \times \frac{47.50 \text{ baht}}{1 \text{ L}} = 1.56 \text{ baht}$$

- **การคำนวณค่าใช้จ่ายในการใช้สารปรับพีเอช**

กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄ 96%)

กรดซัลฟิวริก 96% จำนวน 20 ลิตร ราคา 765 บาท

ในการทดลองใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5 N

ดังนั้น ราคา H₂SO₄ ความเข้มข้น 5 N จำนวน 1 L (เตรียมโดยใช้กรด 139 mL ละลายใน

น้ำ 861 mL)

$$\frac{765 \text{ baht}}{20 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ L}}{1,000 \text{ mL}} \times 139 \text{ mL} = 5.32 \text{ baht / L}$$

ในการทดลองใช้ H₂SO₄ ความเข้มข้น 5 N จำนวน 5 ml ต่อน้ำเสีย 1 L ดังนั้นจะมีค่าใช้จ่าย

$$5 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1,000 \text{ mL}} \times \frac{5.32 \text{ baht}}{1 \text{ L}} = 0.19 \text{ baht}$$

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH 99%)

NaOH 99% จำนวน 30 Kg ราคา 795 บาท

ในการทดลองใช้ความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 5 N

ดังนั้น ราคา NaOH ความเข้มข้น 5 N จำนวน 1 L (เตรียมโดยใช้ NaOH 200 g ละลายในน้ำ

1 L)

$$\frac{795 \text{ baht}}{30,000 \text{ g}} \times 200 \text{ g} = 5.3 \text{ baht / L}$$

ในการทดลองใช้ NaOH ความเข้มข้น 5 N จำนวน 5 ml ต่อน้ำเสีย 1 L ดังนั้นจะมีค่าใช้จ่าย

$$5 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1,000 \text{ mL}} \times \frac{5.3 \text{ baht}}{1 \text{ L}} = 0.0265 \text{ baht}$$

- การคำนวณค่าใช้จ่ายในการบำบัดด้วยคลื่นอัลตราโซโนนิค ที่ความถี่ 40 kHz. ที่กำลังไฟ 100 วัตต์ จ่ายคลื่นแบบ pulse mood

$$\text{ค่าไฟฟ้าที่ใช้} = 100 \text{ W} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \times 1 \text{ เครื่อง} \times 1 \text{ hr} \times 3.96 \frac{\text{baht}}{\text{unit}} = 0.4 \text{ baht}$$

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ภาคผนวก จ

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- Kongka, K., Chawkorash, W., katkaew, B., Dankittikul, W., & Watcharenwong, A. (2019). Atrazine Removal Using Nano-Zero Valence Iron and Granular Activated Carbon Mixture. *International Journal of Environmental Science and Development*, 10(5), 137-140. doi:10.18178/ijesd.2019.10.5.1162
- Watcharenwong, A., Kongka, K., Kaeokan, A., Chojejaroenrat, C., & Sakulthaew, C. (2023). Decolorization of Melanoidin Using Sono–Fenton and Photo–Fenton Processes. *Waste*, 1(2), 455-467. Retrieved from <https://www.mdpi.com/2813-0391/1/2/27>



Atrazine Removal Using Nano-Zero Valence Iron and Granular Activated Carbon Mixture

Kawintra Kongka, Wuttiwat Chawkorash, Budsakom katkaew, Wut Dankittikul, and Apichon Watcharenwong

Abstract—This research aims to synthesize nano-zero valence iron coated on activated carbon (nZVI/GAC). Characteristics of the synthesized materials were investigated. The morphology was examined using scanning electron microscope (SEM). The synthesized material was used as the adsorbent material for atrazine removal. The comparisons of removal efficiency were studied in both cases of adsorption and Fenton-like reaction. The results showed that nZVI/GAC adsorbent materials can achieve 96% atrazine removal efficiency compared to GAC adsorption. The factors influencing the atrazine removal were the amount of material and the initial concentration of atrazine. Mixture ratios of Fe/GAC were also investigated for atrazine removal. The appropriate ratio for atrazine removal was 3:1.

Index Terms—Activated carbon, adsorption, nano zero valence iron, atrazine.

I. INTRODUCTION

At present, environmental issues are big and people are more interested in them. One interesting point is that pesticide residues in the crop area. Residues of these substances may contaminate raw water.

Atrazine is one of the most widely used plant nutrients. It is also related to the chemical industry. Which can be a precursor substances and products. It also has a molecular structure that cannot be degraded by enzymes in nature. It can also change the form so slowly that it tends to accumulate in the environment. In the present study, several researchers have studied the method of atrazine removal. One of the methods was to study the adsorption capacity of natural materials such as soybeans (SBB), corn stalks (CSB), rice stalks (RSB), poultry manure (PMB), cattle manure (CMB), and pig manure (PgMB). The adsorption capacity depends on the temperature and the initial concentration of atrazine, the adsorption capacity of the natural material as follows SBB>RSB>CMB>CSB>PMB>PgMB, which depends on the pore on the adsorbent material [1]. In addition, the adsorption activity of activated carbons (SAC) and carbonate-induced activated biochar (CAB) was also investigated. CAB is 4 times more efficient than SAC, as well as an increase in temperature [2]. There is also a comparative study of the

adsorption of atrazine in the presence of sodium chloride using hydrous iron oxide (HIOD301), hydrous aluminum oxide (HAOD301) and polymeric adsorbent (D301). HIOD301 and HAOD301 showed higher adsorption capacity than D301. Both adsorbents had an adsorption efficiency of more than 95% [3]. Another study also used the activated carbon (AC), nMgO and nZnO, and the composite of AC/MgO/ZnO to adsorb atrazine [4]. The effects of different operational parameters on the adsorption were evaluated. The pH of the solution had no significant effect on atrazine adsorption. The AC removed atrazine very well, while MgO and ZnO nanoparticles had low removal efficiency. The results of this study indicated that the prepared AC and AC/MgO/ZnO composite can be good alternative adsorbents for the removal of atrazine. Atrazine removal was also investigated by advanced oxidation process with the use of solar-sunlight Fenton-like processes with sulfate and iron ions to remove atrazine [5]. The atrazine oxidation by solar-sunlight with the addition of persulfate and iron ions (Solar/S₂O₈²⁻/Fe²⁺) gave the highest removal efficiency compared to the others (Unactivated S₂O₈²⁻, Solar-sunlight only, S₂O₈²⁻/Fe²⁺, Solar/S₂O₈²⁻).

Nano zero valence iron (nZVI) has a size in nano scale which is non-toxic and can act as potential alternative source of Fe²⁺ through the dissociation of ZVI by the following reactions.



ZVI had been successfully used to remove 2, 4-dinitrotoluene [6], 4-chlorophenol [7], aniline [8], [9], and alachlor [10] by Fenton-like process involving persulfate. Consequently, the objectives of the study described here were to compare the abilities of granular activated carbon (GAC) and mixture of nZVI/GAC to remove atrazine from contaminated water. The atrazine removal efficiency by Fenton-like process was also investigated using persulfate. The appropriate ratios of Fe:GAC for atrazine removal were also examined.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Synthetic of nZVI/GAC

FeSO₄·7H₂O was used to prepare the precursor solution at a concentration 0.054 M in volume of 250 ml. Then the pH was adjusted to pH 5 with hydrochloric acid and follow by addition of 0.756 g GAC. The solution was stirred for 1 hour at room temperature. Then nitrogen gas was purged into a

Manuscript received October 19, 2018; revised April 12, 2019. This work was supported by the Center of Excellence in Advanced Functional Materials, Suranaree University of Technology.

The authors are with School of Environmental Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (e-mail: kawintra.saiparn@gmail.com, wuttiwat.chaw@gmail.com, Kornbudsakom22@gmail.com, wut@sut.ac.th, w.apichon@sut.ac.th).

solution for 1 hours to eliminate the oxygen gas out of the solution. Then 0.108 M NaBH_4 was dropwise added to the solution and was kept stirring the mixture at room temperature for another 100 minutes. Then, the precipitates derived from the reaction were filtered with a 45 μm filter paper using vacuum filtration and rinsed with ethanol and deionized water, respectively. Finally, the precipitates were dry in an oven at 60° C for 24 hours. [8]

B. Removal of Atrazine

For the removal of atrazine, the experiments were divided into 2 parts. Part 1, the effect of the amount of adsorbent on atrazine removal was studied. The amount used is as follows: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 and 1.6 g / 20 ml of atrazine. The initial atrazine concentration was 25 mg/l and during the experiment the solution was stirring at 150 rpm for 6 hr. Part 2, the experiment for determine the optimal Fe:GAC ratio for the atrazine removal was conducted, by using the following Fe:Ac ratios of 1:1, 1:3, 1:5, 3:1, 5:1. Besides, the effect of initial atrazine concentration on removal efficiency was also investigated using material dosage of 5 g/1000 ml of atrazine solution. In this study, atrazine concentrations were measured with a UV-VIS spectrophotometer measured at 220 nm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Materials Characterization

Morphologies of materials used to remove atrazine in this study were characterized by scanning electron microscope (SEM). The images of SEM show in Fig. 1. were measured in different magnification. Fig. 1a. shows the morphology of GAC at magnification of 22X. Fig. 1b. shows the morphology of pure nZVI at magnification of 50000X. The nZVI were round shape particles with average diameter of 110 nm. Finally, for Fig. 1c. shows the morphology of nZVI/GAC at magnification of 15000X.

B. Removal of Atrazine by Adsorption and Fenton-Like on Fe:GAC 1:1

In this experiment, the atrazine removal was compared with two different materials, GAC and nZVI/GAC. The effect of addition of persulfate on atrazine removal efficiency was also examined. From Fig. 2a., during the first 200 minutes, atrazine adsorption rates of nZVI/GAC was found to be faster than the one which was adding persulfate. This phenomonal occurred maybe due to the underdoes of persulfate added. However, pure GAC achieve fastest atrazine removal efficiency compared with the others during the first 200 minutes. The mixture material between nZVI and GAC has less specific surface area than the pure GAC due to small particle of nZVI was occupied the adsorption site of GAC. Fig. 2b. shows the effect of material dosage on atrazine removal efficiency. With small dosage of material (< 0.8g in 20 ml of solution), GAC shows highest atrazine removal efficiency. While the atrazine removal efficiencies of nZVI/GAC and nZVI/GAC with persulfate were comparable. With the higher material dosage (>0.8 g in 20 ml of solution), the composite material shows better atrazine

removal efficiency than bare GAC. The atrazine removal efficiency of nZVI/GAC can reach 96% higher than that of other cases using the same material dosage of 1.5 g. This trend coincided with the removal of atrazine by using graphite (GR) and nZVI/GR as an adsorbent material with the addition of persulfate. It was found that the removal of atrazine by GR showed better efficiency than nZVI/GR. [11]

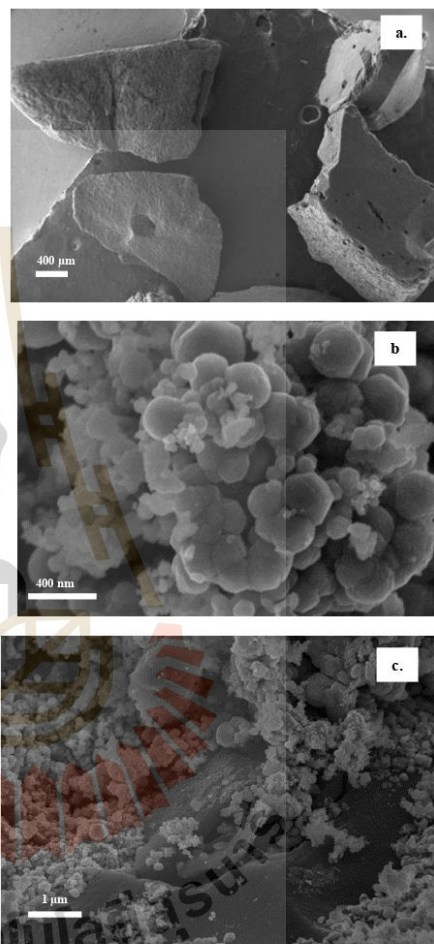
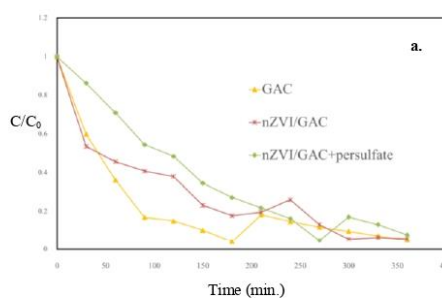


Fig. 1. SEM images of the a) GAC, b) pure nZVI, and c) nZVI/GAC.



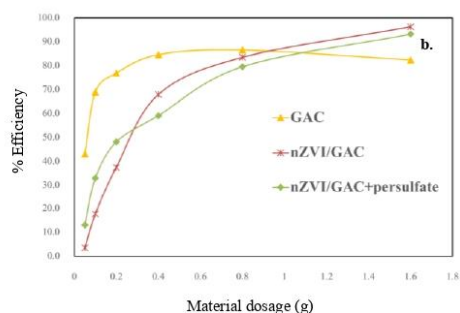


Fig. 2. Removal of atrazine by the Fe:GAC ratio of 1:1, by a) relationship between C/C_0 with time and b) relationship between the removal efficiency with the materials dosage.

Fig. 3 shows the effect of Fe:GAC ratios on C/C_0 values along with the reaction time. When increase amount of GAC with the constant amount of Fe, the atrazine removal efficiencies were gradually increased. But when amount of GAC were fixed and increase amount of Fe from 1 to 3 or to 5, the atrazine removal efficiencies were dramatically increased. This occurred because Fe or nZVI play a key role by Fenton-like reaction for atrazine removal. It was found that Fe:GAC ratio of 3:1 gave the best atrazine removal performance.

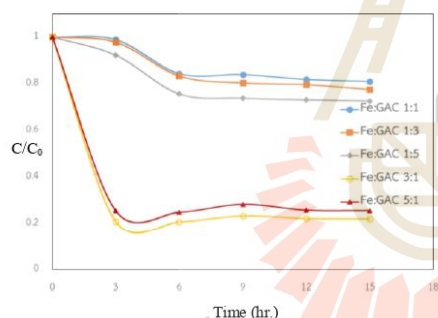


Fig. 3. Relationship between C/C_0 and reaction time by different ratios of Fe:GAC.

With the ratio Fe:GAC of 3:1, amount of atrazine removed per gram of materials were shown in Fig. 4a. For the first 3 hours of the experiments, the amount of atrazine removed was increased. After that it was constant even the reaction time get longer up to 50 hours. Wei *et al.* 2018 examined the adsorption of atrazine with apricot shells activated carbons (ASAC), wood activated carbons (WAC), and walnut shells (WSAC). It was found that during the first hour had fastest atrazine adsorption rate. After that the adsorption rate gradually increased (2 to 6 hours) and finally reached equilibrium. (6 to 12 hours) [12]. The initial concentration of atrazine was the factor that influence the amount atrazine removed, as shown in Fig. 4b. It was found that the initial atrazine concentration of around 15 to 20 mg/l can achieved the maximum amount of atrazine removed. The lower initial atrazine concentration than 15 mg/l or higher than 20 mg/l gave less amount of atrazine removed.

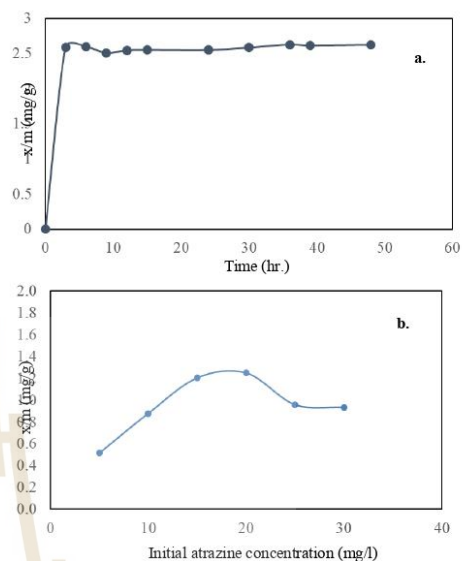


Fig. 4. The effect of atrazine removal at Fe:GAC ratio was 3:1 by a) Relationship between the amount of atrazine removed per gram of material with time. b) Relationship between the amount of atrazine removed per gram of material with initial atrazine concentration.

IV. CONCLUSION

In conclusion, atrazine adsorption efficiency of GAC better than nZVI/GAC. Since after mix nZVI with GAC the specific surface area of GAC was reduced. However, the atrazine removal performance by Fenton-like reaction gave better removal efficiency with the higher material dosage. The optimum Fe:GAC ratio for the removal of atrazine was 3:1. In this study, the material dosage and the initial concentration of atrazine had an effect on the atrazine removal efficiency. However, there are other important factors that this study does not investigate, such as temperature and pH, which should be further studied in the future.

ACKNOWLEDGMENT

Authors thank the Center for scientific and technological equipment, Suranaree University of Technology. The authors are also grateful to the Center of Excellence in Advanced Functional Materials, Suranaree University of Technology.

REFERENCES

- [1] N. Liu, A. B. Charua, C. H. Weng, X. Yuan, and F. Ding, "Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study," *Bioresour Technol*, vol. 198, pp. 55-62, August 2015.
- [2] A. Alahabadi and G. Moussavi, "Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from Calligonum Comosum biomass: Parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 242, pp. 40-52, June 2017.
- [3] D. Jia, A. Li, C. Li, G. Liu, and Y. Li, "Removal atrazine using two anion-exchange resins supported nanohydrated metal-oxide particle,"

Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 25, no. 2, pp. 180-186, August 2016.

- [4] M. Shimmardi, N. Alavi, E. C. Lima, A. Takdastan, A. H. Mahvi, and A. A. Babaei, "Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 103, pp. 23-35, June 2016.
- [5] M. Khandarkhaeva, A. Batoeva, D. Aseev, M. Sizykh, and O. Tsydenova, "Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 137, pp. 35-41, December 2016.
- [6] S.-Y. Oh, S.-G. Kang, and P. C. Chiu, "Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron," *Sci. Total Environ*, vol. 408, pp. 3464-3468, July 2010.
- [7] J. Zhao, Y. Zhang, X. Quan, and S. Chen, "Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, pp. 302-307, March 2010.
- [8] I. Hussain, M. Li, Y. Zhang, Y. Li, S. Huang, X. Du, G. Liu, W. Hayat, and N. Anwar, "Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 311, pp. 163-172, November 2016.
- [9] I. Hussain, Y. Zhang, and S. Huang, "Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 3502-3511, November 2013.
- [10] Q. Wang, Y. Shao, N. Gao, W. Chu, J. Deng, X. Shen, X. Lu, Y. Zhu, and X. Wei, "Degradation of atrazine with zero-valent iron activating persulfate oxidation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 63, pp. 1-7, June 2016.
- [11] S. Wu, H. He, X. Li, C. Yang, G. Zeng, B. Wu, S. He, and L. Lu, "Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and raphene: Performances and mechanisms," *Chemical Engineering Journal*, vol. 341, pp. 126-136, January 2018.
- [12] X. Wei, Z. Wu, Z. Wu, and B.C. Ye, "Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems," *Powder Technology*, vol. 329, pp. 207-216, January 2018.

He is lecturer at school of environmental engineering, institute of engineering, Suranaree University of Technology, Thailand since 2008. His current research interests are in the area of waste utilization, nanomaterial preparation, environmental technology, and hazardous and solid waste management.



Kawintra Kongka was born in November 1995. She obtained bachelor degree in Environmental Engineering at Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima Thailand in 2018. She has got a cooperative education internship at Consultants of Technology Co., Ltd. One project which she contributed to have been finished. It is study of appropriateness in the design of wastewater treatment system for condominium.



Wuttivat Chawkorash was born in December 1994. He obtained bachelor degree in Environmental Engineering at Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima Thailand in 2018. He has got a cooperative education internship at Thai Environmental Technic Limited. One project which he contributed to have been finished. It is assessing the adequacy of the water treatment system of sugar factory.



Budsakorn katkaew was born in August 1995. She obtained bachelor degree in environmental engineering at Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima Thailand in 2018. She has got a cooperative education internship at the Nawaloha Industry. One project which she contributed to have been finished. It is the design of the ventilation system to reduce air pollution from automotive painting process.



Apichon Watcharenwong was born in August 1978. He got his bachelor degree in civil engineering from Khonkaen University, Thailand in April 2001. He got his master degree in environmental engineering from King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand in October 2003. He graduated from Chulalongkorn University, Thailand where he obtained his Ph.D degree in environmental management in April 2008.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



Article

Decolorization of Melanoidin Using Sono-Fenton and Photo-Fenton Processes

Apichon Watcharenwong ^{1,2,*}, Kawintra Kongka ¹, Anusara Kaeokan ¹, Chanat Chokejaroenrat ³ and Chainarong Sakulthaew ⁴

- ¹ School of Environmental Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
² Center of Excellence in Advanced Electromagnetic Waves Engineering for the Industry, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
³ Department of Environmental Technology and Management, Faculty of Environment, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand
⁴ Department of Veterinary Technology, Faculty of Veterinary Technology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand
 * Correspondence: w.apichon@sut.ac.th; Tel.: +66-892-019-975

Abstract: Ethanol production wastewater contains high quantities of dark-brown pigments (melanoidin) that result in low color removal using conventional biological treatments. Advanced oxidation processes (AOPs) are the most documented methods for reducing the color associated with melanoidin. This study examines the degradation of melanoidin using AOPs based on photo-Fenton, sono-Fenton, and sono-photo-Fenton processes. Their effects on decolorization were investigated based on light intensity, ultrasonic frequency, and the iron concentration (Fe^{2+})–to– H_2O_2 ratio. This study showed that ultrasonic waves and UV light result in a higher melanoidin decolorization efficiency than Fenton reactions alone. The initial color values were reduced from 5000–5500 ADMI to below 500 ADMI for both processes because the ultrasonic waves and ultraviolet light induced H_2O_2 breakdown into the $\bullet\text{OH}$ radical. Reducing the color of the melanoidin using the photo-Fenton process resulted in a decolorization rate of 0.1126 min^{-1} , which was higher than the rates of both the sono-Fenton and sono-photo-Fenton processes. These results provide proof that the photo-assisted Fenton process is more applicable to treating dye-contaminated water than are other enhancing approaches.

Keywords: advanced oxidation processes; decolorization; melanoidin; photo-Fenton; sono-Fenton



Citation: Watcharenwong, A.; Kongka, K.; Kaeokan, A.; Chokejaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Decolorization of Melanoidin Using Sono-Fenton and Photo-Fenton Processes. *Waste* **2023**, *1*, 455–467. <https://doi.org/10.3390/waste1020027>

Academic Editor: Giovanni De Feo

Received: 2 March 2023

Revised: 4 April 2023

Accepted: 20 April 2023

Published: 5 May 2023



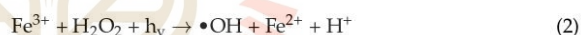
Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Thailand's ethanol industry is essential to supplying the high demand for ethanol. The wastewater produced by the ethanol distillation process contains a dark-brown pigment due to melanoidin (approximately 2%) produced by the reaction between amino acids and sugar [1]. The melanoidin-generated brown color in wastewater affects photosynthesis and is toxic to aquatic life, blocking sunlight penetration and eventually decreasing oxygen dissolution [2,3]. The estimated lethal concentration (LC_{50}) of wastewater from ethanol distillation was found to be 0.5% toxic to aquatic life [4]. LC_{50} is the concentration of the chemical that killed 50% of test animals during an observation period. In recent decades, melanoidin decolorization using conventional biological treatments, such as activated sludge systems, only partially eliminated color in wastewater [2]. A decolorization result of 26% was reported for distillery effluent through bio flocculation by *Synechocystis* sp. [5]. In addition, other techniques that were applied for melanoidin removal include coagulation, membrane filtration [6], electrocoagulation [7], and adsorption [8]. In electrocoagulation for decolorizing melanoidin wastewater using aluminum electrodes, decolorization was found to be as high as 98% at pH 4.2. The decolorization performance was dependent on pH where the initial pH of the wastewater was 6.5. Thus, a pH adjustment cost is incurred during this

process [9], in addition to the cost of sludge disposal [10]. Moreover, studies on melanoidin adsorption with activated carbon (AC) obtained from bagasse bottom ash (BBA) showed that it could reduce the melanoidin concentration from 100 mg/m^3 to 10 mg/m^3 [11]. In a study on removing melanoidin from molasses effluents via adsorption, it was found that the adsorption mechanism was physical adsorption, which would occur well in acidic pH conditions [8]. This may be a disadvantage of this process as it requires the neutralization of the wastewater and of by-products such as saturated adsorbents, which must be removed in the next step.

Advanced oxidation processes (AOPs) are the most recognized methods for reducing the color associated with melanoidin because no undesirable by-products are reported [4]. The Fenton process is one of the most popular advanced oxidation processes (AOPs) for color removal because $\bullet\text{OH}$ radicals arise from the reaction between ferrous ions (Fe^{2+}) and hydrogen peroxide (H_2O_2), which has a high oxidation potential [$E^0 = +2.80 \text{ V}$] [12]. Many studies investigated the use of the Fenton process for the decolorization of several dyes, such as Blue 71 azo dye, CI Acid Yellow 23, and Acid Red 66, and even for the decolorization of wastewater from the baker's yeast industry [13–16]. H_2O_2 was found to play a more critical role in removing color than FeSO_4 in decolorization and TOC removal [17]. UV-C irradiation can be intensified by the Fenton process, as it can amplify the production of $\bullet\text{OH}$ radicals through the Fenton reaction (Equations (1) and (2)) [18]. The photo-Fenton process was used to decolorize compost leachate [19], for the decolorization of industrial wastewater containing baker's yeast [20], and for the decolorization of wastewater from a distillery [21]. While UV-C radiation increases $\bullet\text{OH}$ radical production in the Fenton reaction, at the same time, using ultrasonic waves can increase $\bullet\text{OH}$ radical formation (Equation (3)) [22]. It was found that using ultrasonic waves in combination with the Fenton process can increase the efficiency of decolorization more than using the Fenton process alone, thereby negating the need for chemical addition and reducing contact time with Reactive Blue 181 [23].



To date, no studies focused on melanoidin decolorization using the Fenton process and UV irradiation nor on using ultrasonic waves in combination with the Fenton process for the decolorization of melanoidin. The highlight of this study is its innovative application of various combination processes of the Fenton method to solve the longstanding practical production problem of melanoidin decolorization, which overcomes the lower treatment efficiency of biological treatments and has practical significance. The present study aims to use the Fenton process with ultrasonic waves at varying ultrasonic frequencies and UV-C irradiation to reduce the brown color of melanoidin-contaminated water.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Reagents

In this study, melanoidin wastewater was synthesized using D-glucose (Carlo Erba, France, AR grade), glycine (LOBA Chemie, Boisar, Maharashtra, India, AR grade), and sodium bicarbonate (Uni Lab, Auburn, Australia, AR grade). The solution was mixed with DI water type II, which has conductivity $<1 \mu\text{s/cm}$, resistivity $>1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, and total organics $<50 \text{ ppb}$. The reagents for the Fenton process, photo-Fenton process, and sono-Fenton process used ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LOBA Chemie, Maharashtra, India), and 30% hydrogen peroxide (QR&C™, Gillman, Australia, AR grade). Additionally, the addition of 96% sulfuric acid (RCI Labscan, Bangkok, Thailand, AR grade) or 99%

sodium hydroxide (Micropearl) (RCI Labscan, Bangkok, Thailand, AR grade) was used to adjust pH.

2.2. Melanoidin Wastewater Synthesis

Synthetic melanoidin wastewater was prepared from 100 mL of deionized water mixed with D-glucose (4.5 g), glycine (1.88 g), and sodium bicarbonate (0.42 g). Then, the solution was heated in an oven for 7 h at 95 °C. During heating, the Maillard reaction between proteins and sugars occurred, which led to the formation of brown nitrogenous polymers and co-polymers, leading to the formation of the melanoidins responsible for the solution's dark-brown color [24]. The proposed carbohydrate-based melanoidin structure is shown in Figure 1 [25]. After 7 h, the mixture was removed from the oven and cooled in a desiccator before 100 mL of deionized water was added. The resulting synthetic wastewater had a concentration of 25.5 g/L [8,26]. This experiment studied decolorization based on the Fenton process in combination with ultrasonic waves and UV-C light, using 1000 mL of synthetic melanoidin wastewater with an initial synthetic wastewater concentration of approximately 10,000 mg/L. The synthetic wastewater was diluted to a concentration close to that of actual wastewater from ethanol production.

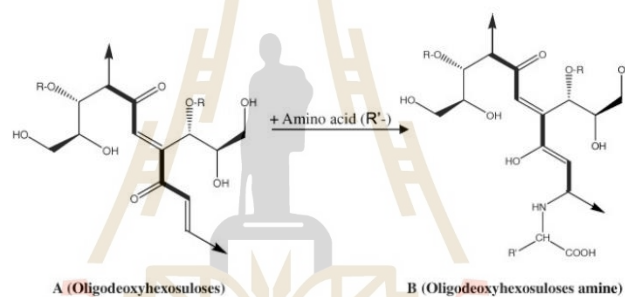


Figure 1. Proposed carbohydrate-based melanoidin structure R: H, Glc, (Glc)_n [25].

2.3. Fenton Process Experiment

In the Fenton process experiment, 5 mL of Fe²⁺ was added to wastewater. Fe²⁺ concentration was studied at 0.005, 0.0075, 0.01, 0.025, 0.05, and 0.075 mol/L, while H₂O₂ = 0.375 mol/L and pH 3 were fixed. Then, H₂O₂ concentration was studied at 0.06, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, and 0.75 mol/L, while Fe²⁺ = 0.05 mol/L and pH = 3 were controlled. The pH of the wastewater was studied at 3, 4, 5, 6, 7, and 8, while H₂O₂ = 0.375 mol/L and Fe²⁺ = 0.01 mol/L were fixed. The solution was then stirred at 150 rpm with a reaction time of 90 min. The effects of the initial pH, initial ferrous sulfate concentration, and initial hydrogen peroxide concentration on decolorization in the Fenton process (Fe²⁺/H₂O₂) were investigated. For the sono-Fenton experiment (Ultrasonic/Fe²⁺/H₂O₂), ultrasonic waves were combined with the Fenton process for decolorization using frequencies of 20, 28, and 40 kHz with a self-made ultrasonic processor with an electrical power of 100 W. During the experiment, ultrasonic waves were emitted in an alternating pulse mode for 5 min and then stopped for 5 min over a 90 min period. The photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) experiment used an ultraviolet germicidal lamp (Dako T5, 10 W, GL). The UV-C light intensity was studied at 0 W, 10 W, 30 W, and 60 W for a reaction time of 90 min using a self-made UV-c processor. For the sono-photo-Fenton experiment (Ultrasonic/UV/Fe²⁺/H₂O₂), a 60 W light intensity was used with ultrasonic waves at 40 kHz emitted in pulse mode for a reaction time of 90 min. The samples collected were color analyzed using a spectrophotometric model comprising a PG Instruments UV/VIS spectrophotometer and an ADMI model UV/VIS spectrophotometer with a 1.8 nm spectral bandwidth (Spectroquant® Prove

600, Merck KGaA, Darmstadt Germany). Decolorization efficiency was calculated using Equation (4) where C_0 and C_e were the initial and final melanoidin concentrations.

$$\text{Decolorization efficiency} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (4)$$

3. Results

3.1. Effect of Initial Fe^{2+} Dosage

An optimal ferrous (Fe^{2+}) concentration is essential to the Fenton process. In this experiment, Fe^{2+} concentrations were studied from 0.005 to 0.075 mol/L while $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.375$ mol/L and pH 3 were fixed. Figure 2 shows that color removal efficiency increased with increasing Fe^{2+} concentration in the range 0.005–0.075 mol/L. A Fe^{2+} concentration of 0.0075, 0.01, or 0.025 mmol/L produced a color removal efficiency superior to other concentrations of more than 90%, while at higher Fe^{2+} concentrations, the decolorization capacity decreased because excessive Fe^{2+} content affects the degradation efficiency of color. With an excessive dosage of Fe^{2+} , the decolorization rate dropped because $\bullet\text{OH}$ was reduced by Fe^{2+} (Equation (5)) [27], which was perhaps due to the reaction leading to Fe^{2+} and $\bullet\text{OH}$ recombination. Thus, the oxidation of pollutants was inhibited at high Fe^{2+} concentrations [28]. Consequently, Fe^{2+} higher than 0.025 mol/L was not recommended. A Fe^{2+} concentration of 0.01 mol/L was, therefore, chosen for the following study.

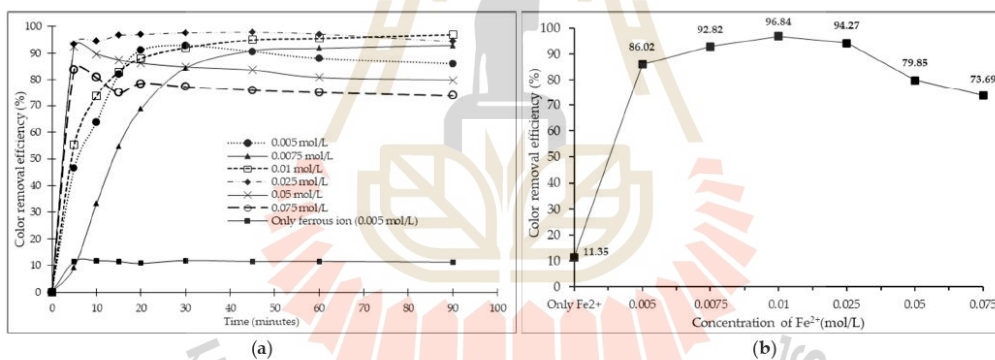
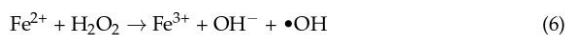


Figure 2. Effect of initial Fe^{2+} concentration on decolorization of melanoidin wastewater (initial melanoidin = 10,000 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.375$ mol/L, pH = 3, reaction time = 90 min). (a) Color removal efficiency vs. reaction time where \bullet is $\text{Fe}^{2+} = 0.005$ mol/L, \blacktriangle is $\text{Fe}^{2+} = 0.0075$ mol/L, \square is $\text{Fe}^{2+} = 0.01$ mol/L, \blacklozenge is $\text{Fe}^{2+} = 0.025$ mol/L, \times is $\text{Fe}^{2+} = 0.05$ mol/L, \circ is $\text{Fe}^{2+} = 0.075$ mol/L, and \blacksquare is only Fe^{2+} (0.005 mol/L). (b) Color removal efficiency vs. initial Fe^{2+} dosage at 90 min.

3.2. Effect of Initial H_2O_2 Concentration

The effect of the H_2O_2 concentration (in the range 0.060–0.750 mol/L) on the decolorization of melanoidin was studied using a concentration of ferrous of 0.05 mol/L at pH 3 (Figure 3). It was found that the decolorization capacity increased with an increase in the H_2O_2 concentration, indicating that more available H_2O_2 initiated the generation of $\bullet\text{OH}$. The color removal efficiency was greater than 80% with a concentration of H_2O_2 at 0.375, 0.500, or 0.750 mol/L. The hydrogen peroxide reaction with ferrous could produce more $\bullet\text{OH}$ radicals (Equation (6)). However, an increase in H_2O_2 necessarily affects the cost of color removal [29]. Thus, an H_2O_2 concentration of 0.375 mol/L was chosen for the following study.



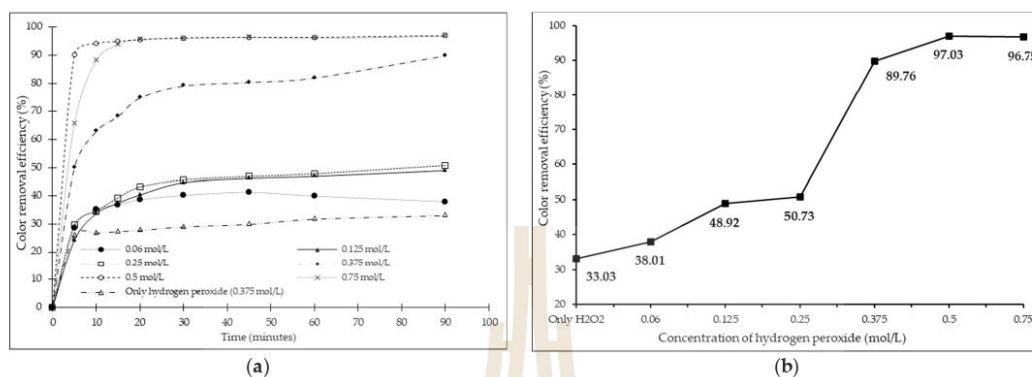


Figure 3. Effect of initial H₂O₂ concentration on decolorization of melanoidin wastewater (initial melanoidin = 10,000 mg/L, Fe²⁺ = 0.05 mol/L, pH = 3, reaction time = 90 min). (a) Color removal efficiency vs. reaction time where ● is H₂O₂ = 0.06 mol/L, ▲ is H₂O₂ = 0.125 mol/L, □ is H₂O₂ = 0.25 mol/L, ◆ is H₂O₂ = 0.375 mol/L, ○ is H₂O₂ = 0.5 mol/L, × is H₂O₂ = 0.75 mol/L, and Δ is only H₂O₂ (0.375 mol/L). (b) Color removal efficiency vs. initial H₂O₂ concentration at 90 min.

3.3. Effect of Initial pH

Solution pH is a critical controlling parameter influencing melanoidin elimination efficiency in AOP. Because a change in the pH can result in variation in the Fe²⁺ concentration, it directly impacts the mechanism of melanoidin oxidation. Thus, the production rate of •OH radicals accountable for the oxidation of melanoidin is limited [30]. The effects of pH on the decolorization rate of melanoidin based on evaluation at 6 initial pH values (3, 4, 5, 6, 7, or 8) were investigated (Figure 4). The color removal efficiency was higher than 85% at all pH values. In this experiment, the Fenton oxidation process at pH 3 produced the highest color removal efficiency consistent with the research of Ertugay [14]. Initially, the melanoidin wastewater had a neutral pH that resulted in the decolorization of 518 ADMI after 90 min, accounting for 89%. The experiments with initial pHs of 3, 4, 5, and 6 yielded a slightly better decolorization efficiency. Thus, it was not necessary to adjust the initial pH of the wastewater to pH 3.

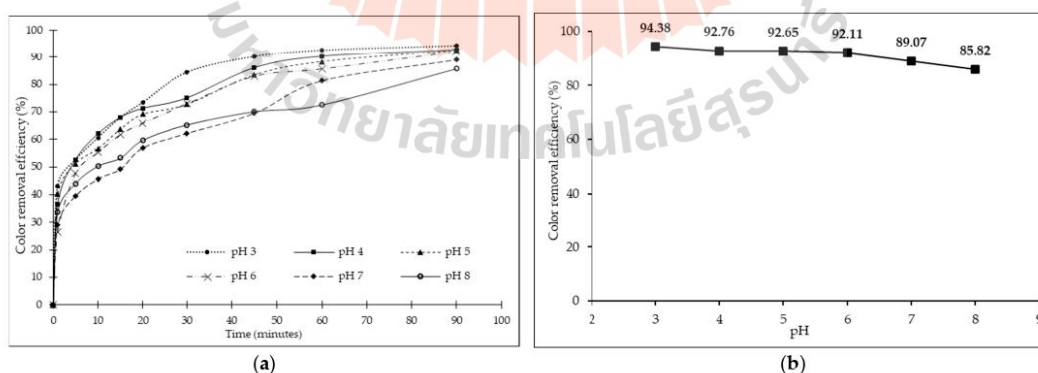


Figure 4. Effect of solution pH on decolorization of melanoidin wastewater (initial melanoidin = 10,000 mg/L, H₂O₂ = 0.375 mol/L, Fe²⁺ = 0.01 mol/L, reaction time = 90 min). (a) Color removal efficiency vs. reaction time where ● is pH 3, ■ is pH 4, ▲ is pH 5, × is pH 6, ◆ is pH 7, and ○ is pH 8. (b) Color removal efficiency vs. initial pH at 90 min.

3.4. Optimization for Decolorization of Melanoidin Wastewater Using Sono-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$) Process

These experiments varied the ultrasonic frequencies at 20, 28, or 40 kHz with a power of 100 W. In the experiment, ultrasonic waves were applied every 5 min, alternating in pulse mode until the end of the investigation. The results showed that the color removal efficiency increased by using ultrasonic waves combined with a Fenton reaction (Figure 5). At a frequency of 20 kHz, the melanoidin color was reduced from 4500 ADMI to 627 ADMI with a removal efficiency of 86%; at 28 kHz, the melanoidin color was reduced to 247 ADMI with a removal efficiency of 94%; and at 40 kHz, the melanoidin color was reduced to 366 ADMI with a removal efficiency of 91% (Figure 5). This increase in removal efficiency was due to the acceleration of the H_2O_2 dissolution to form $\bullet\text{OH}$ (Equation (3)) [12]. The $\bullet\text{OH}$ radical is generated by the cavitation phenomenon caused by the release of ultrasonic waves into the liquid phases [22]. The frequency of the ultrasonic waves results in the cavitation phenomenon [31]. By increasing the frequency, smaller and evenly distributed bubbles are produced [32,33]. Thus, an increased frequency has a more significant effect on $\bullet\text{OH}$ radical formation [34].

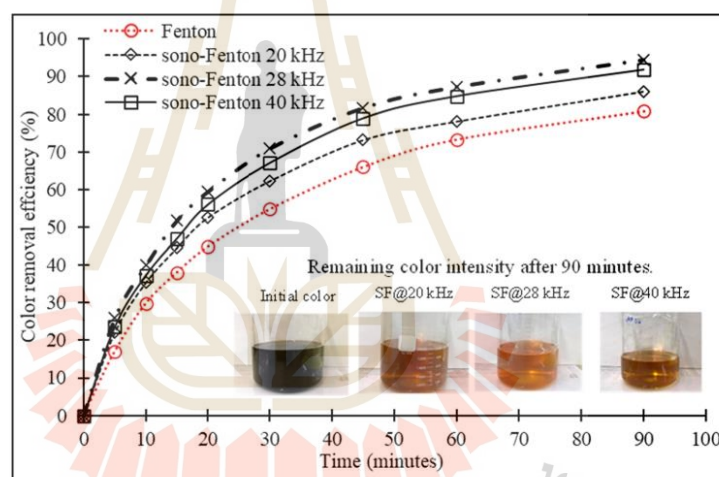


Figure 5. Effect of ultrasonic waves combined with Fenton process on decolorization of melanoidin wastewater (initial melanoidin = 10,000 mg/L, Fe^{2+} = 0.005 mol/L, H_2O_2 = 0.1875 mol/L, pH = 7, reaction time = 90 min) (where SF is sono-Fenton process).

3.5. Optimization for Decolorization of Melanoidin Wastewater Using Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) Process

The decolorization of melanoidin was studied using a photo-Fenton process with a 253.7 nm UV-C lamp (Figure 6). These experimental conditions were selected based on former optimization experiments carried out with melanoidin wastewater. The effect of UV-C for the photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) process was assessed using UV-C light power at 0 W, 10 W, 30 W, or 60 W for 90 min of irradiation. It was found that the UV-C power enhanced the decolorization rate of melanoidin wastewater. Adding UV-C light intensity up to 60 W for the photo-Fenton process increased the decolorization from 5467.99 ADMI to 285.53 ADMI (95.32%) (Figure 6). The decolorization in the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process was due to the generation of the hydroxyl radical by (i) a Fenton reaction (Equation (6)), (ii) the direct photolysis of H_2O_2 (Equation (1)), and (iii) the photoreduction of the Fe^{3+} formed during the irradiation (Equation (2)) [3,35].

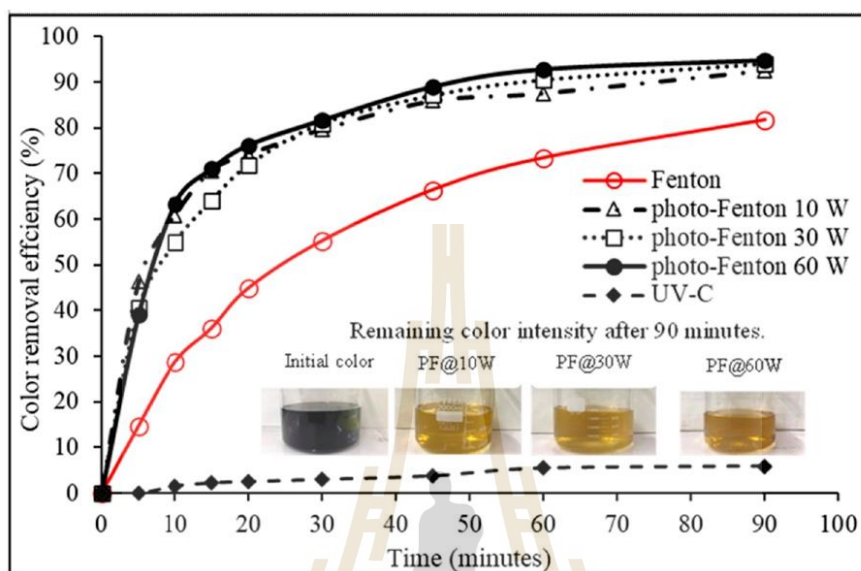


Figure 6. Effect of UV-C combination with Fenton process on decolorization of melanoidin wastewater (initial melanoidin = 10,000 mg/L, Fe^{2+} = 0.005 mol/L, H_2O_2 = 0.1875 mol/L, pH = 7, reaction time = 90 min) (where PF is photo-Fenton process).

3.6. Optimization for Decolorization of Melanoidin Wastewater Using Sono-Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}/\text{US}$) Process

The Fenton process combined with ultrasonic waves and UV-C light was studied at a frequency of 40 kHz. In these experiments, ultrasonic waves were applied with pulse mode alternation every 5 min using 60 W UV-C irradiation. The color removal efficiency of the Fenton process was 81%, with the use of ultrasonic waves and UV-C irradiation with the Fenton process increasing the efficiency of color removal by 8.287% and 13.091%, respectively (Figure 7). Ultrasonic waves and UV-C irradiation decreased the color to 286 ADMI and 285 ADMI, respectively (Figure 7). Color removal using the Fenton process in combination with ultrasonic waves and UV-C irradiation was more than 90% effective in decolorization for 60 min. Using ultrasonic waves and UV-C light significantly increased $\bullet\text{OH}$ radical formation in the reactions [12]. However, the color removal efficiency decreased after 60 min, which was perhaps because H_2O_2 disintegrated into the $\bullet\text{OH}$ radical via ultrasonic waves (sonolysis) and UV-C (photolysis) [Equations (1) and (3)]. Due to the limitation of available H_2O_2 , further reaction with Fe^{2+} was unlikely.

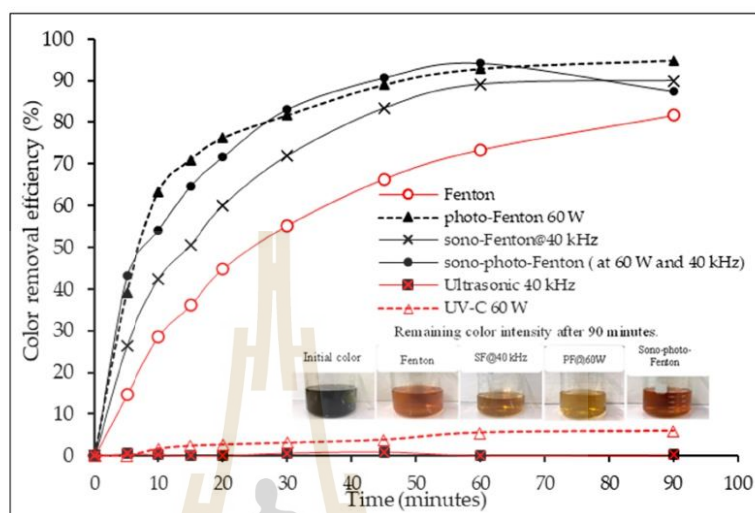


Figure 7. Effect of ultrasonic waves and UV-C in combination with Fenton process (initial melanoidin = 10,000 mg/L, Fe^{2+} = 0.005 mol/L, H_2O_2 = 0.1875 mol/L, pH = 7, reaction time = 90 min) (where SF@40 kHz is sono-Fenton process at 40 kHz and PF@60 W is photo-Fenton process at 60 W).

3.7. Kinetic Experiments

Figure 8a shows a plot of the linear equation between $\ln C/C_0$ and time, with m being the slope and b being the intercept. The slope in an equation can describe the reaction rate (k) of the process. The Fenton process had an R^2 of 0.9659, while the sono-Fenton process had an R^2 of 0.9853, which was closer to 1 than the R^2 for the photo-Fenton and sono-photo-Fenton processes (0.8967 and 0.7343, respectively) (Figure 8). In Figure 8b, the plot between $1/(C/C_0)$ against time showed that the Fenton process, the sono-Fenton process, and the photo-Fenton process had R^2 in the range 0.93 to 0.99, which were closer to 1 than the R^2 for the sono-photo-Fenton process (0.4969), indicating a far poorer correlation compared with those of other processes. The plot of $t/(1 - (C/C_0))$ versus time was used for the linearized equation of the BMG kinetic model (Figure 8c) and indicated that the Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton, and sono-photo-Fenton processes had R^2 greater than 0.95 (0.9889, 0.9798, 0.9839, and 0.9643, respectively) and closer to 1 than those of the other models (the first- and second-order kinetic models). This is because decolorization via the Fenton process takes place through a two-stage operation, with the first stage occurring rapidly due to the oxidation of the $\bullet\text{OH}$ radical and the second stage due to oxidation from other radicals occurring from the accumulation of Fe^{3+} and H_2O_2 , which have a lower oxidative capacity and thus react more slowly [36]. According to past research, this behavior was observed in decolorization via Fenton process reactions in a two-stage pattern [37,38]. The BMG kinetic model can, therefore, better explain the decolorization than first- and second-order kinetic models, since it explains the initial reduction by Equation (14) and considers the rapid decolorization and second-stage decolorization of Equation (15), describing the decolorization that occurs over time.

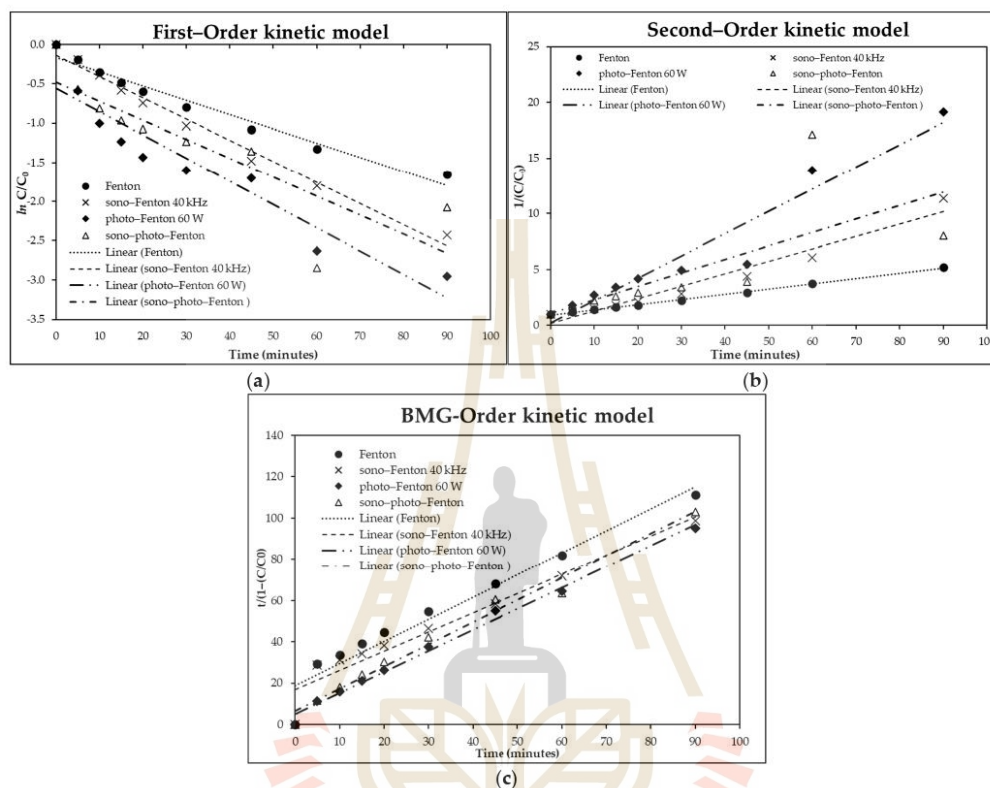


Figure 8. Plot of kinetic model for Fenton process and sono-Fenton process at 40 kHz, for photo-Fenton process at 60 W, and for sono-photo-Fenton process. (a) First-order kinetic model; (b) second-order kinetic model; (c) BMG kinetic model.

As seen in Table 1, the correlation coefficient values for the BMG model were mostly higher than those of the first-order and second-order models. Thus, the BMG kinetic model was the best model for describing the decolorization of melanoidin using the Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton, and sono-photo-Fenton oxidation processes. The decolorization rates of the four methods were in the order photo-Fenton > sono-photo-Fenton > sono-Fenton > Fenton with decolorization rates of 0.1126, 0.0914, 0.0415, and 0.0374 min^{-1} , respectively. It was clear that UV-C light played an important role in the decolorization of melanoidin. The $\bullet\text{OH}$ radical for chemical oxidation was generated from the UV-C irradiation of H_2O_2 , while the iron (Fe^{2+}) reaction with H_2O_2 induced the generation of a hydroxyl intermediate [3,35]. Decolorization occurred during the $\bullet\text{OH}$ radical oxidation of melanoidin.

Table 1. Kinetic values for Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton, and sono-photo-Fenton decolorization of melanoidin wastewater.

Process	First-Order		Second-Order		BMG				
	k_1^1 (min^{-1})	R^2	k_1^1 (min^{-1})	R^2	m^2	b^3	R^2	$1/m^4$	$1/b^5$
Fenton	0.0182	0.9659	0.0470	0.9974	26.7650	1.3434	0.9889	0.0374	0.7444
SF @ 40 kHz.	0.0270	0.9853	0.1108	0.9544	24.1070	1.1608	0.9798	0.0415	0.8615
PF @ 60 W	0.0296	0.8967	0.1998	0.9313	8.8821	1.3816	0.9839	0.1126	0.7238
SPF @ 40 kHz and 60 W	0.0242	0.7343	0.1206	0.4969	10.9350	1.4390	0.9643	0.0914	0.6949

¹ k_1 is rate constant of the first- and second-order models (slope). ² m is constant in the linear equation related to the reaction rate (y-intercept). ³ b is constant in the linear equation related to the oxidative capacity (slope). ⁴ $1/m$ is reaction rate when t is short or moves toward zero. ⁵ $1/b$ is maximum oxidation capacity when t is large and approaching infinity.

In the current research, first-order, second-order, and Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) reaction kinetics were used to examine the decolorization kinetics of melanoidin using the Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton, and sono-photo-Fenton oxidation processes. The individual terms are presented in the equations below:

First-order kinetic model [3,35]:

$$dc/dt = k_1 C_1 \quad (7)$$

$$1/C_t = kt \quad (8)$$

Second-order kinetic model [3,35]:

$$dc/dt = -k_2 C_2 t \quad (9)$$

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (10)$$

BMG kinetic models

The BMG kinetic model can be stated as follows [1,3]:

$$C_t/C_0 = 1 - (t/(m + b)) \quad (11)$$

$$t/(1 - (C_t/C_0)) = m + bt \quad (12)$$

where C_0 and C_t are the initial and final melanoidin concentrations (mg/L); k is the rate constant of the first-order model (min^{-1}); t is the reaction time (min); and b and m are two characteristic constants concerning the reaction kinetics and oxidation capacities.

A straight line with an intercept of m and a slope of b was obtained by plotting $t/(1 - (C_t/C_0))$ versus t . The terms m and b can be defined by taking the derivation of Equation (11):

$$d(C_t/C_0)/dt = -(m/(m + bt)^2) \quad (13)$$

When t is very short or moves toward zero, Equation (13) can be written as

$$d(C_t/C_0)/dt = -(1/m) \quad (14)$$

A higher $1/m$ value indicates a faster initial decolorization rate. When t is large and approaching infinity, Equation (14) can be written as

$$1/b = 1 - (C_{\rightarrow\infty}/C_0) \quad (15)$$

The $1/b$ value indicates the theoretical maximum decolorization fraction equal to the maximum oxidation capacity of the Fenton or photo-Fenton process at the end of the reaction.

4. Discussion

This study investigated the decolorization of melanoidin wastewater using Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton, and sono-photo-Fenton processes. The sono-Fenton process at 28 kHz produced the highest color removal efficiency of 93%. The sono-Fenton process clearly produced slightly higher melanoidin decolorization than did the Fenton process. The photo-Fenton process using a UV-C light intensity up to 60 W increased the decolorization from 5467.99 ADMI to 285.53 ADMI (95.32%). The power of the UV-C light and the ultrasonic wave enhanced the decolorization rate of melanoidin wastewater due to the ultrasonic wave and the UV-C light stimulating the generation of $\bullet\text{OH}$ from the Fenton reaction. The decolorization of melanoidin wastewater using the sono-photo-Fenton process had an efficiency of more than 90% during the 60 min of the experiment. The kinetic study showed that the correlation coefficient values for the BMG model were mostly higher than those for the first-order and second-order models. The decolorization rates of the four processes were in the order photo-Fenton > sono-photo-Fenton > sono-Fenton > Fenton with decolorization rates of 0.1126, 0.0914, 0.0415, and 0.0374 min^{-1} , respectively. Notably, this research may not only be applied to wastewater treatment in the ethanol production industry but can also be extended to other wastewater treatment applications such as the treatment of palm oil mill effluent, which has similar wastewater characteristics, being dark brown and possessing a high concentration of organic matter [39]. The photo-Fenton processes can also be applied in the decolorization of wheat straw black liquor, which is not easily biodegradable [40].

Author Contributions: Conceptualization, A.W. and C.C.; data curation, K.K.; formal analysis, K.K.; funding acquisition, A.W.; investigation, K.K.; methodology, K.K. and A.K.; project administration, A.W.; resources, A.W.; supervision, A.W.; validation, A.W., C.S. and C.C.; visualization, K.K.; writing—original draft, K.K., C.C., C.S. and A.W.; writing—review and editing, A.K., C.S., C.C. and A.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by a graduate scholarship at the Suranaree University of Technology, Thailand, contract number 9/2561.

Data Availability Statement: The authors confirm that the data supporting the findings of this study are available within the article.

Acknowledgments: We graciously thank Thanaset Thosdeekoraphat for providing an ultrasonic processor.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Tsiopstias, C.; Petridis, D.; Athanasakis, N.; Lemonidis, I.; Deligiannis, A.; Samaras, P. Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. *J. Environ. Manag.* **2015**, *164*, 104–113. [CrossRef] [PubMed]
2. Chandra, R.; Bharagava, R.N.; Rai, V. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4648–4660. [CrossRef]
3. Tokumura, M.; Ohta, A.; Znad, H.T.; Kawase, Y. UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction. *Water Res.* **2006**, *40*, 3775–3784. [CrossRef] [PubMed]
4. Pant, D.; Adholeya, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2321–2334. [CrossRef] [PubMed]
5. Patel, A.; Pawar, R.; Mishra, S.; Tewari, A. Exploitation of marine cyanobacteria for removal of colour from distillery effluent. *Indian J. Environ. Prot.* **2001**, *21*, 1118–1121.
6. Alavijeh, H.N.; Sadeghi, M.; Kashani, M.R.K.; Moheb, A. Efficient Chemical Coagulation-Electrocoagulation-Membrane Filtration Integrated Systems for Baker's Yeast Wastewater Treatment: Experimental and Economic Evaluation. *Clean. Chem. Eng.* **2022**, *3*, 100032. [CrossRef]

7. Kobya, M.; Delipinar, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 1133–1140. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Liakos, T.I.; Lazaridis, N.K. Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption. *J. Water Process. Eng.* **2016**, *10*, 156–164. [[CrossRef](#)]
9. Kobya, M.; Gengec, E. Decolorization of melanoidins by an electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Environ. Technol.* **2012**, *33*, 2429–2438. [[CrossRef](#)]
10. Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *17*, 145–155. [[CrossRef](#)]
11. Simaratanamongkol, A.; Thiravetyan, P. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash. *J. Food Eng.* **2010**, *96*, 14–17. [[CrossRef](#)]
12. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6570–6631. [[CrossRef](#)]
13. Behnajady, M.; Modirshahla, N.; Ghanbary, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 98–102. [[CrossRef](#)]
14. Ertugay, N.; Acar, F.N. Acar, Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S1158–S1163. [[CrossRef](#)]
15. Pala, A.; Erden, G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *127*, 141–148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Tunç, S.; Gürkan, T.; Duman, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181–182*, 431–442. [[CrossRef](#)]
17. Toor, U.A.; Duong, T.T.; Ko, S.-Y.; Hussain, F.; Oh, S.-E. Optimization of Fenton process for removing TOC and color from swine wastewater using response surface method (RSM). *J. Environ. Manag.* **2021**, *279*, 111625. [[CrossRef](#)]
18. Ravichandran, L.; Selvam, K.; Swaminathan, M. Photo-Fenton defluorination of pentafluorobenzoic acid with UV-C light. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *188*, 392–398. [[CrossRef](#)]
19. Mahdad, F.; Younesi, H.; Bahramifar, N.; Hadavifar, M. Optimization of Fenton and photo-Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process. *KSCE J. Civ. Eng.* **2015**, *20*, 2177–2188. [[CrossRef](#)]
20. Catalkaya, E.C.; Sengul, F. Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe(II) process. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *128*, 201–207. [[CrossRef](#)]
21. Asaithambi, P.; Saravanathamizhan, R.; Matheswaran, M. Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *12*, 2213–2220. [[CrossRef](#)]
22. Ammar, H.B. Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution: Effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *33*, 164–169. [[CrossRef](#)]
23. Basturk, E.; Karatas, M. Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton process. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1881–1885. [[CrossRef](#)]
24. Echavarría, A.P.; Pagán, J.; Ibarz, A. Melanoidins Formed by Maillard Reaction in Food and Their Biological Activity. *Food Eng. Rev.* **2012**, *4*, 203–223. [[CrossRef](#)]
25. Wang, H.-Y.; Qian, H.; Yao, W.-R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chem.* **2011**, *128*, 573–584. [[CrossRef](#)]
26. Kotsiopoulou, N.G.; Liakos, T.I.; Lazaridis, N.K. Melanoidin chromophores and betaine osmoprotectant separation from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* **2016**, *216*, 496–502. [[CrossRef](#)]
27. Lucas, M.S.; Peres, J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dye. Pigment.* **2006**, *71*, 236–244. [[CrossRef](#)]
28. Li, R.; Yang, C.; Chen, H.; Zeng, G.; Yu, G.; Guo, J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 1028–1032. [[CrossRef](#)]
29. Raji, M.; Mirbagheri, S.A.; Ye, F.; Dutta, J. Nano zero-valent iron on activated carbon cloth support as Fenton-like catalyst for efficient color and COD removal from melanoidin wastewater. *Chemosphere* **2021**, *263*, 127945. [[CrossRef](#)]
30. Bouasla, C.; Samar, M.E.-H.; Ismail, F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination* **2010**, *254*, 35–41. [[CrossRef](#)]
31. Pokhrel, N.; Vabbina, P.K.; Pala, N. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 104–128. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgou, Y.; Guemini, M. Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles—Theoretical study. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 815–819. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Brothie, A.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 084302. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Mason, T.J.; Copley, A.J.; Graves, J.E.; Morgan, D. New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 226–230. [[CrossRef](#)]

ประวัติผู้เขียน

นางสาวกัญต์กนิษฐ วสุศิริรัตน์ (ชื่อเดิม นางสาวกวินทรา คงคา) เกิดเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน พ.ศ.2538 ณ จังหวัดขอนแก่นสำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษา จากโรงเรียนแก่นนครวิทยาลัย อำเภอเมืองขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น ปีการศึกษา 2556 ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2560 และได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในปีการศึกษาถัดมา โดยได้รับทุนการศึกษากิตติบัณฑิตในการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เมื่อเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทได้ศึกษาและวิจัยในหัวข้อ การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีของน้ำเสียจากการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาลด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ร่วมกับกระบวนการเฟนตัน (STUDY ON THE COLOR REMOVAL EFFICIENCY OF WASTEWATER FROM ETHANOL PRODUCTION FROM MOLASSES BY COMBINED ULTRASONIC AND FENTON PROCESS.) ในขณะที่ศึกษาอยู่ได้มีโอกาสเป็นผู้ช่วยสอนในรายวิชาของสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม เพื่อเป็นการเพิ่มพูนความรู้ใหม่ ทักษะการวิจัย รู้จักการแก้ปัญหา และการทำงานกันเป็นกลุ่มเพื่อบรรลุเป้าหมายที่วางไว้ นอกจากนี้มีโอกาสเข้าร่วมการนำเสนอผลงานวิจัยในการเข้าร่วมประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 30th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICHe 2021) และงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 5th International Conference on Food and Environmental Sciences (ICFES 2019) ที่เมืองโฮจิมินห์ ประเทศเวียดนาม และได้รับการยืนยันการตีพิมพ์ใน International Journal of Environmental Science and Development 2019, 10(5), 137-140 เรื่อง Atrazine removal using nano-zero valence iron and granular activated carbon mixture จำนวน 1 ฉบับ และตีพิมพ์ใน Waste 2023, 1(2), 455-467 เรื่อง Decolorization of Melanoidin Using Sono-Fenton and Photo-Fenton Processes จำนวน 1 ฉบับ