

การบำบัดสีและซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยถังปฏิกรณ์โฟโตแคทาลิติกชนิดไหลต่อเนื่อง

ธรรมศักดิ์ วัฒนวิรุฬห์^{1*} สัณญา สิริวิทยาปกรณ์² และอรรณพ วัฒนวิรุฬห์³
thammasak@rmutt.ac.th¹, fengsys@ku.ac.th², orawan_r@rmutt.ac.th³

^{1,3} ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

² ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

Received: January 16, 2018
Revised: February 23, 2018
Accepted: August 20, 2018

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบบฟิล์มบางโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิติก และนำมาใช้ทดสอบประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมในถังปฏิกรณ์โฟโตแคทาลิติกชนิดไหลต่อเนื่องโดยใช้แหล่งกำเนิดแสงจากดวงอาทิตย์ ทั้งนี้ น้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมที่นำมาใช้มี 2 ลักษณะ ได้แก่ น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียแบบตะกอนเร่งของสถานประกอบการอุตสาหกรรมฟอกย้อม ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิติกสามารถบำบัดสีและซีโอทีในน้ำเสียทั้ง 2 ลักษณะที่นำมาใช้ทดสอบได้ โดยมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอทีสูงสุด เท่ากับ 39.85% และ 45.23% ตามลำดับ สำหรับน้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการฯ โดยใช้เวลาในการบำบัด 300 นาที และมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอทีสูงสุด เท่ากับ 28.21% และ 44.41% ตามลำดับ สำหรับน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการฯ โดยใช้เวลาในการบำบัด 300 นาที ทั้งนี้ จากผลการศึกษาสามารถหาค่าจลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในการบำบัดซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยสามารถหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้เท่ากับ 0.0121 และ 0.0107 min^{-1} ตามลำดับ สำหรับน้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมฟอกย้อม

คำสำคัญ: การบำบัดน้ำเสียขั้นสูง โฟโตออกซิเดชัน โซล-เจล อุตสาหกรรมสิ่งทอ

Removal of Color and COD from Dyestuff Industry with Continuous-photocatalytic Reactor

Thammasak Rojviroon^{1*}, Sanya Sirivithayapakorn² and Orawan Rojviroon³
thammasak@rmutt.ac.th¹, fengsys@ku.ac.th², orawan_r@rmutt.ac.th³

^{1*, 3} Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

² Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

Received: January 16, 2018
Revised: February 23, 2018
Accepted: August 20, 2018

Abstract

This research prepared a TiO_2 thin film photocatalyst for photocatalytic process. The removal efficiency of color and COD from dyestuff industry were examined in a continuous-photocatalytic reactor under sunlight as solar irradiation. The wastewater used in this research for photocatalytic performance test comprised of pre- and post-treatment wastewater from the wastewater treatment plant with activated sludge treatment process of dyestuff industry. The results show that the use of prepared TiO_2 photocatalyst in photocatalytic processes can remove color and COD in pre- and post-treatment wastewater with the maximum efficiency of color and COD removal of 39.85% and 45.23%, respectively for pre-treatment wastewater and with the maximum efficiency of 28.21% and 44.41%, respectively for post-treatment wastewater, after 300 minutes treatment. The kinetics of COD removal by photocatalytic process based on the results of this study can be explained by the first-order reaction equation. The calculated first-order reaction constant was 0.0121 min^{-1} and 0.0107 min^{-1} , respectively for pre- and post-treatment wastewater from the wastewater treatment plant of dyestuff industry.

Keywords: advanced wastewater treatment, photooxidation, sol-gel, textile industry

1. บทนำ

ในทิศทางที่ประเทศไทยมีการส่งเสริมให้เกิดการขยายตัวในภาคอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง ส่งผลเกี่ยวข้องกับปัญหามลพิษที่เกิดขึ้นจากภาคอุตสาหกรรม ซึ่งประกอบด้วยปัญหามลพิษทางน้ำ ของเสียทิ้งที่เป็นอันตรายและไม่เป็นอันตรายจากภาคอุตสาหกรรม มลพิษทางอากาศ รวมถึงการปนเปื้อนในดินและน้ำใต้ดิน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม การใช้สารเคมี และแนวทางการจัดการปัญหามลพิษทางด้านที่เกิดขึ้นในภาคอุตสาหกรรมซึ่งหากมีการจัดการปัญหามลพิษดังกล่าวโดยใช้เทคโนโลยีที่เหมาะสมและถูกต้องตามหลักวิชาการจะทำให้ลดผลกระทบจากปัญหาดังกล่าวได้ ในส่วนของอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่มีการใช้ปริมาณสารเคมีและน้ำในกระบวนการผลิตในทุกขั้นตอนการผลิตในปริมาณที่สูง หากผู้ประกอบการไม่มีการบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตต่างๆ อย่างเหมาะสมจะทำให้เกิดผลกระทบต่อระบบนิเวศทางน้ำในวงกว้าง ทั้งนี้ลักษณะสมบัติของน้ำ

เสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าวในบางช่วงบางตอนที่มีการผลิตสูงยังคงมีกลิ่นอุนหภูมิสูง องค์ประกอบของสารอินทรีย์ และสีที่มีโครงสร้างที่ย่อยสลายได้ยากทำให้ไม่สามารถบำบัดได้หมดโดยกระบวนการบำบัดน้ำเสียของภาคอุตสาหกรรมสิ่งทอ สำหรับกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่ใช้ในปัจจุบันของภาคอุตสาหกรรมดังกล่าว ได้แก่ กระบวนการก่อดักตะกอนทางเคมี กระบวนการบำบัดทางชีวภาพ กระบวนการโอโซนชัน กระบวนการเฟ้นตัน กระบวนการดูดซับ และกระบวนการใช้เมมเบรน เป็นต้น [1-5] ซึ่งในแต่ละกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่กล่าวข้างต้นยังคงมีข้อจำกัดในการดำเนินระบบ อาทิเช่น ไม่สามารถบำบัดสีปนเปื้อนในน้ำเสียได้หมด สิ้นเปลืองพลังงานและสารเคมี ก่อเกิดผลิตภัณฑ์

ที่เป็นสารพิษหรือสารก่อมะเร็ง ค่าใช้จ่ายในการเดินระบบสูง และมีความยุ่งยากซับซ้อนในการเดินระบบ รวมทั้งขาดบุคลากรที่มีความรู้ในการเดินระบบ เป็นต้น [6-8]

สำหรับงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการศึกษาการใช้กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยใช้กระบวนการโฟโตแคทาลิติก (Photocatalytic Process) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (Photocatalyst) ภายใต้แสงอาทิตย์ โดยกระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่มีศักยภาพและมีการประยุกต์ใช้งานในหลายลักษณะ เช่น การยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ การบำบัดมลพิษทางอากาศและทางน้ำ เป็นต้น [9-11] ประกอบกับเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และมีอุปกรณ์น้อยชิ้น ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ในกระบวนการโฟโตแคทาลิติก ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ราคาถูก และมีความเป็นพิษต่ำ รวมทั้งการใช้ TiO_2 ในกระบวนการดังกล่าวไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นอันตรายหรือก่อโรค และไม่ก่อให้เกิดสารตกค้างในขั้นตอนของกระบวนการบำบัด [12-14]

ทั้งนี้วัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อหาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียระบบบำบัดน้ำเสียแบบแอกทีเวเต็ดสลัดจ์ (Activated Sludge, AS) ของสถานประกอบการอุตสาหกรรม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นร่วมกับแสงอาทิตย์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิติก รวมทั้งทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในการบำบัดซีโอดีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าว

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบาง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางโดยวิธี Sol-gel สามารถเตรียมได้โดยผสมสารละลาย 2 ชนิด ได้แก่ไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, TTIP) ผสมกับสารละลายไอโซโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1:15 ปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 2-3 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กวนผสมในสภาวะปิดที่ไม่มีออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [15] สำหรับการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นลงบนตัวกลางซึ่งใช้เป็นแผ่นกระจกขนาด $9.0 \times 11.0 \times 0.4$ cm จำนวน 48 แผ่น โดยวิธีจุ่มเคลือบผิว (Dip coating) ในอุปกรณ์เคลือบผิว โดยทำการเคลือบผิวจำนวน 5 ชั้น ทั้งนี้หลังจากการจุ่มเคลือบในแต่ละชั้นของการเคลือบผิวแล้วจะนำแผ่นกระจกดังกล่าวไปอบที่อุณหภูมิ 100, 200, 250, 350 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์ในพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ลักษณะพื้นผิว ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ย พื้นที่ผิวปรากฏ และขนาดช่องว่างพลังงาน ทั้งนี้วิธีการและอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ วิเคราะห์และอุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบาง

พารามิเตอร์	วิธีวิเคราะห์/อุปกรณ์
ลักษณะพื้นผิว	AFM/Asylum Research รุ่น MFP-3DBIO
ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ยและพื้นที่ผิวปรากฏ	Gwyddion v.2.22
ขนาดช่องว่างพลังงาน	UV-Vis spectrometer/ Perkin Elmer รุ่น Lambda 650

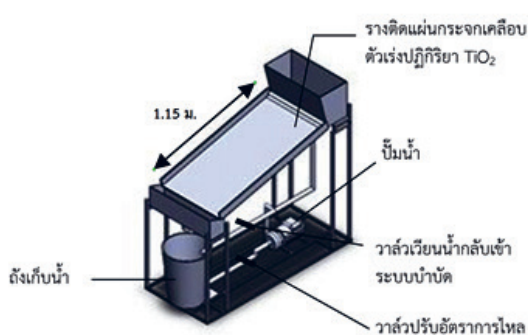
2.3 การหาประสิทธิภาพการบำบัดสี

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมที่นำมาศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีไอดี แบ่งเป็น 2 ส่วนได้แก่ น้ำเสียก่อนเข้าและหลังจากจากกระบวนการบำบัดน้ำเสียแบบ AS โดยนำน้ำเสียดังกล่าวมาวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่างๆ เบื้องต้น สำหรับพารามิเตอร์และวิธีการวิเคราะห์น้ำเสียดังกล่าวแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์และวิธีวิเคราะห์น้ำเสีย

พารามิเตอร์	วิธีวิเคราะห์
สี (ADMI)	ADMI methods
COD (mg/L)	Close reflux, Titrimetric method
SS (mg/L)	Gravimetric method
TDS (mg/L)	Gravimetric method
pH	Electrical potential method

โดยสามารถหาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีไอดี โดยใช้น้ำเสียก่อนเข้าและหลังออกจากกระบวนการบำบัดน้ำเสียแบบ AS และทำการทดลองในถังปฏิกรณ์โฟโตแคทาลิติกชนิดไหลต่อเนื่องดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งมีการจัดวางแผ่นกระจกซึ่งผ่านการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางจำนวน 48 แผ่น ลงบนรางของถังปฏิกรณ์ดังกล่าว จากนั้นเติมเข้าสู่ระบบผ่านทางถังเก็บน้ำปริมาตร 20 ลิตร โดยมีอัตราการไหลของน้ำเสียที่ไหลผ่านผิวกระจกเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางมีค่าคงที่เท่ากับ 0.25 ลิตรต่อวินาที และมีการไหลวนเวียนภายในถังปฏิกรณ์ดังกล่าว โดยมีความหนาของชั้นน้ำที่ไหลผ่านแผ่นกระจกอยู่ระหว่าง 2.0-2.5 cm ซึ่งการศึกษาดังกล่าวดำเนินการภายใต้สภาวะที่มีแสงจากดวงอาทิตย์เป็นเวลา 300 นาที โดยมีความเข้มแสงเฉลี่ยเท่ากับ $1,840 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีและซีไอดีในช่วงเวลา 0, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 และ 300 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 1 ถังปฏิกรณ์โฟโตแคทาลิติกชนิดไหลต่อเนื่อง

ทั้งนี้การหาค่าประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีไอดีจะทำการทดลองในชุดควบคุมในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางแต่ไม่มีการให้แสงอาทิตย์ (ชุดควบคุมที่ 1) และทดลองในชุดควบคุมในสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางแต่มีการให้แสงอาทิตย์ (ชุดควบคุม

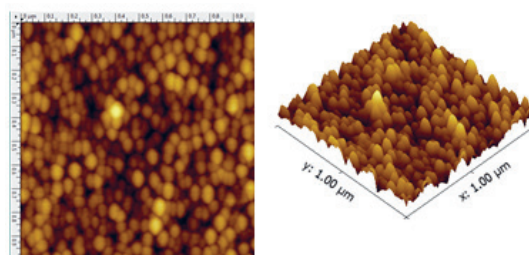
ที่ 2) เพื่อใช้เปรียบเทียบกับผลการทดลองในชุดทดลอง

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการศึกษาลักษณะทางภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางด้วยอุปกรณ์ Atomic Force Microscopy (AFM) รุ่น Asylum Research MFP-3DBIO ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2

จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นถึงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ฟิล์มบางเคลือบอยู่บนพื้นผิวแผ่นกระจกตัวกลางซึ่งสามารถสังเกตเห็นขนาดอนุภาคที่กลมมนมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งเกาะและมีการกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 อยู่ทั่วบริเวณพื้นผิวอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณพื้นผิว



รูปที่ 2 ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบาง

ทั้งนี้จากผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Gwyddion v.2.22 พบว่าขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 30-70 นาโนเมตร มีค่าความขรุขระเฉลี่ย เท่ากับ 3.97 และมีพื้นที่ปรากฏในพื้นที่ทำการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง ขนาด $1 \mu\text{m}^2$ เท่ากับ 1.05 นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ขนาดช่องว่างของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางด้วยอุปกรณ์ UV-Vis spectrometer รุ่น Lambda 650 Perkin Elmer พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมีขนาดช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.24 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 โดยทั่วไป โดยขนาดช่องว่างพลังงานดังกล่าวสามารถตอบสนองต่อแสงอาทิตย์ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้ [16-18]

3.2 ประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดี

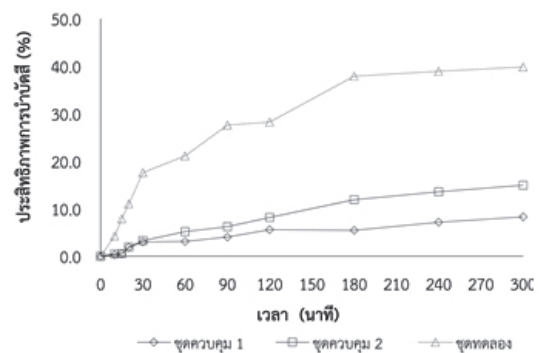
ผลการศึกษาลักษณะสมบัติต่างๆ ของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมแสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ลักษณะสมบัติของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฯ

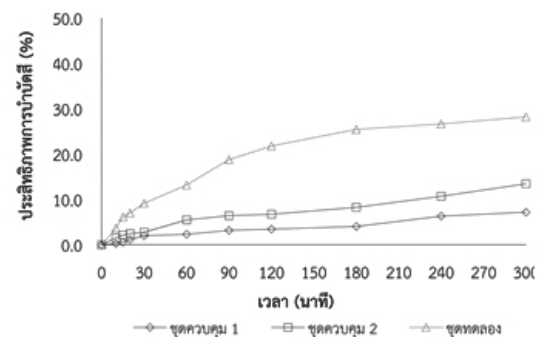
พารามิเตอร์	ก่อนผ่านระบบบำบัด	หลังผ่านระบบบำบัด	ค่ามาตรฐาน
สี (ADMI)	815.6	408.1	300.0
COD (mg/L)	658.8	213.7	120.0
pH	8.8	7.0	5.5-9.0
SS (mg/L)	417.5	35.0	≤ 50.0
TDS (mg/L)	2,743	2,368	$\leq 3,000$

จากข้อมูลลักษณะสมบัติของน้ำเสียดังกล่าวเมื่อพิจารณาในส่วนของคุณค่าสีและซีโอดีแสดงให้เห็นว่า ค่าสีและซีโอดีของน้ำเสียทั้งในส่วนก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียยังมีค่าเกินมาตรฐานตามที่กำหนดไว้ในประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม [19]

ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้น้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมทั้งในส่วนน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรม แสดงดังรูปที่ 3 และข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดสีสูงสุดด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดังกล่าวสามารถบำบัดสีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมทั้งในส่วนน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดของสถานประกอบการอุตสาหกรรมแสดงดังตารางที่ 4



ก. กรณีนี้นำน้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย



ข. กรณีนี้นำน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย

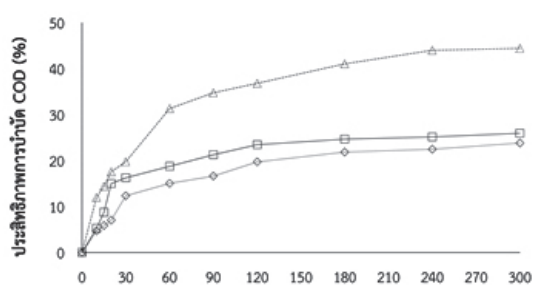
รูปที่ 3 ประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพการบำบัดสี

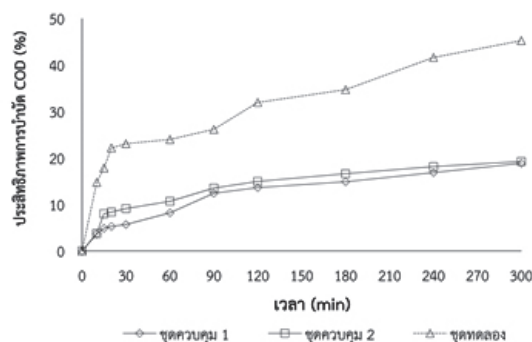
ชุดการทดลอง	ประสิทธิภาพการบำบัดสีโดยใช้น้ำเสีย (%)	
	ก่อนผ่านระบบบำบัด	หลังผ่านระบบบำบัด
ชุดทดลอง	39.85	28.21
ชุดควบคุม 1	8.28	7.18
ชุดควบคุม 2	14.95	13.46

ผลจากการทดลองหาประสิทธิภาพการบำบัดสี พบว่า ประสิทธิภาพการบำบัดสีสูงสุดด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกสำหรับชุดทดลองทั้งในส่วนน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดฯ มีค่าเท่ากับ 39.85% และ 28.21% ตามลำดับ ที่เวลา 300 นาที คิดเป็นค่าสีที่บำบัดได้เท่ากับ 325.0 ADMI และ 115.1 ADMI ตามลำดับ โดยมีค่าสีคงเหลือเท่ากับ 490.6 ADMI และ 293.0 ADMI ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีในส่วนของน้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อม แสดงให้เห็นว่ากระบวนการโฟโตแคทาลิติกสามารถบำบัดซีโอดีควบคู่ไปกับการบำบัดสี ทั้งนี้ข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกที่เวลาต่างๆ กรณีที่ใช้น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อมแสดงดังรูปที่ 4



ก. กรณีใช้น้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย



ข. กรณีใช้น้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย

รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีกรณีที่ใช้ น้ำเสียก่อนผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดฯ

สำหรับข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีสูงสุดด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก ทั้งในส่วนน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดของสถานประกอบการอุตสาหกรรมแสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดี

ชุดการทดลอง	ประสิทธิภาพการบำบัดสีโดยใช้น้ำเสีย (%)	
	ก่อนผ่านระบบบำบัด	หลังผ่านระบบบำบัด
ชุดทดลอง	45.23	44.41
ชุดควบคุม 1	23.82	18.86
ชุดควบคุม 2	25.94	19.25

ผลจากการทดลองหาประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีพบว่า ประสิทธิภาพการบำบัดซีโอดีสูงสุดด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกสำหรับชุดทดลองทั้งในส่วนน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดฯ มีค่าเท่ากับ 45.23% และ 44.41% ตามลำดับ ที่เวลา 300 นาที คิดเป็นค่าซีโอดีที่บำบัดได้เท่ากับ 298.0 mg/L และ 95.0 mg/L ตามลำดับ โดยมีค่าซีโอดีคงเหลือเท่ากับ 360.8 mg/L และ 118.7 mg/L ตามลำดับ

ภาพรวมการเปลี่ยนแปลงของสีและซีโอดีตลอดช่วงเวลาทำการทดลอง พบว่า ในชุดทดลองที่ประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและแสงอาทิตย์สามารถบำบัดสีได้ดีที่สุด เนื่องจากชุดทดลองดังกล่าวเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิติกส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้โดยอนุภาคของ TiO_2 ที่อยู่บนผิวหน้าของฟิล์มบางเมื่อได้รับแสงอาทิตย์ซึ่งมีพลังงานมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน พลังงานดังกล่าวเพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ (valance band) ให้มีระดับพลังงานเพิ่มขึ้นไปสู่แถบการกระตุ้น (conduction band) ส่งผลทำให้เกิดโฮล (hole) ที่แถบเวเลนซ์ โดยผลลัพธ์จากการที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นและหลุดออกไปจากแถบเวเลนซ์ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาในลักษณะที่เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงในรูปแบบต่างๆ ได้แก่ hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) และ superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) [20-23] ซึ่งผลิตภัณฑ์ดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ในน้ำเสียได้

เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในช่วงเริ่มต้นการทดลองในช่วงเวลา 30 นาทีแรกปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ค่อนข้างเร็วเนื่องจากบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ฟิล์มบางยังสะอาดทำให้ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวควบคู่ไปกับการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน ทั้งนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นไปตามลักษณะทั่วไปของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไป เนื่องจากเกิดปัจจัยจำกัดของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา [24-26]

ในกรณีที่เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอดีโดยพิจารณาในส่วนของปริมาณของสีและซีโอดีที่บำบัดได้ พบว่า

ประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดีในกรณีที่ใช้ น้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสียมีค่ามากกว่าประสิทธิภาพการบำบัดสีในกรณีที่ใช้ น้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันกับสารประกอบต่างๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียที่เป็นโมเลกุลเล็กและสามารถย่อยสลายได้ง่ายรวมทั้งมีจำนวนมากจะถูกกำจัดออกก่อน [27, 28] ซึ่งในน้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสียยังคงมีปริมาณสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ง่ายในปริมาณที่มากกว่าน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมซึ่งเป็นระบบบำบัดทางชีวภาพ ส่งผลให้ภาพรวมประสิทธิภาพการกำจัดสีและซีโอดีสำหรับในกรณีที่มีการติดตามประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดีในน้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดฯ มีค่าสูงกว่าในกรณีที่ใช้น้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียฯ เล็กน้อย แม้ว่าความเข้มข้นของสีในน้ำจะเป็นอุปสรรคสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว [29, 30]

ในทางกลับกันในกรณีที่มีการติดตามประสิทธิภาพการบำบัดสีในน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดฯ โดยน้ำเสียดังกล่าวผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพของสถานประกอบการอุตสาหกรรมมาแล้ว ส่งผลให้คงเหลือแต่สารประกอบต่างๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียที่เป็นโมเลกุลใหญ่ และย่อยสลายได้ยากทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมของกระบวนการมีค่าน้อยกว่า แต่ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าการใช้กระบวนการโฟโตแคทาลิติกยังทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันส่งผลให้สารประกอบต่างๆ ที่เป็นโมเลกุลใหญ่และยังปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมสามารถถูกกำจัดออกได้อีก

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาในส่วนของการทดลองในชุดความคุมทั้ง 1 และ 2 พบว่า ประสิทธิภาพ

การบำบัดสีมีค่าต่ำมาก เนื่องจากการมีแสงอาทิตย์หรือตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 फिल्मบางเพียงอย่างเดียวไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน และเมื่อเปรียบเทียบผลการบำบัดสีในชุดควบคุมทั้ง 2 ชุด ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 फिल्मบางในกรณีที่ไม่มีเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน เนื่องจากตามธรรมชาติแสงอาทิตย์ทำให้เกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันได้แต่ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ากว่าในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองในชุดควบคุมในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา फिल्मบางแต่ไม่มีการให้แสงพบว่า ในชุดควบคุมดังกล่าวไม่เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก แต่ยังคงพบว่ามีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอดีซึ่งเป็นผลจากโมเลกุลของสารปนเปื้อนในน้ำเสียถูกดูดติดผิวบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 फिल्मบาง [29]

สำหรับภาพรวมของการบำบัดน้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานควบคุมการระบายน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

พารามิเตอร์	ผลการบำบัดโดยใช้น้ำเสีย		ค่ามาตรฐาน
	ก่อนผ่านระบบบำบัด	หลังผ่านระบบบำบัด	
สี (ADMI)	490.6	293.0	300.0
COD (mg/L)	360.8	118.7	120.0
pH	9.1	7.2	5.5-9.0
SS (mg/L)	228.0	29.7	≤ 50.0
TDS (mg/L)	1,390	1,188	$\leq 3,000$

จากข้อมูลในตารางที่ 6 แสดงให้เห็นภาพรวมผลการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก ซึ่งแสดงให้เห็นการหายไปของ SS อย่างชัดเจน แต่ในส่วนของ TDS มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากการไหลเวียนภายในถังปฏิกิริยาทำให้ของแข็งแขวนลอยเกิดการแตกตัวและเปลี่ยนรูปไป ทั้งนี้จากกระบวนการดังกล่าวมีศักยภาพและสามารถประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่เกิดขึ้นในทั้ง 2 กรณีทั้งน้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมโดยเฉพาะอย่างยิ่งสามารถบำบัดน้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของสถานประกอบการอุตสาหกรรมให้เป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดขึ้นได้ในทุกพารามิเตอร์ที่กำหนดได้ และหากมีการพัฒนาใช้กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการช่วยเสริมศักยภาพในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมจะทำให้ช่วยลดปัญหามลพิษทางน้ำที่เกิดจากการปล่อยระบายน้ำทิ้งดังกล่าวได้

3.3 จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

สำหรับจลนพลศาสตร์ของกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก เมื่อพิจารณาจากค่าซีโอดีในน้ำเสียที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถอธิบายโดยสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง [2, 31] ดังสมการที่ 1

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (1)$$

ทั้งนี้สมการที่ 1 สามารถอินทิเกรตและจัดรูปใหม่ได้ ดังสมการที่ 2

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (2)$$

โดยที่

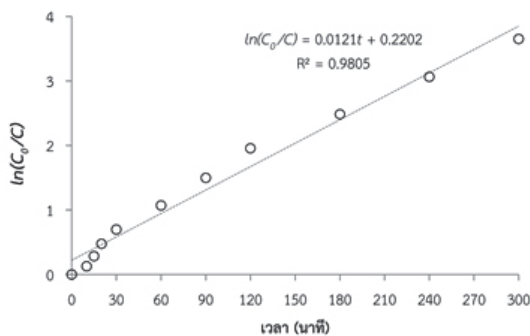
$$\frac{dC}{dt} = \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใดๆ (mol/L-min)}$$

$$C_0 = \text{ความเข้มข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น (mol/L)}$$

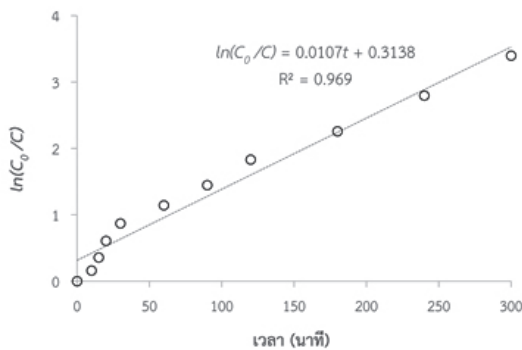
$$C = \text{ความเข้มข้นของสารที่เวลาใดๆ (mol/L)}$$

$$t = \text{เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (min)}$$

$$k_1 = \text{ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (min⁻¹)}$$



ก. กรณีใช้น้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย



ข. กรณีใช้น้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย

รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติกในการบำบัดซีโอทีในน้ำเสียที่ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการทางชีวภาพของสถานประกอบการอุตสาหกรรมตลอดระยะเวลา 300 นาที สามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันโดยสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในกระบวนการโฟโตแคทาลิติกได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0121 min^{-1} และ 0.0107 min^{-1} ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการกำจัดซีโอทีโดยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในกรณีใช้น้ำเสียก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดฯ มีค่าใกล้เคียงกัน โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวในส่วนของการใช้น้ำเสียก่อนผ่านระบบบำบัดฯ จะมีค่าสูงกว่าในกรณีใช้น้ำเสียหลังผ่านระบบบำบัดฯ เล็กน้อยซึ่งสอดคล้องกับค่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอทีของกระบวนการดังกล่าวเช่นเดียวกัน

4. สรุป

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นการประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตแคทาลิติกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มที่เตรียมขึ้นโดยวิธี Sol-gel โดยตัวเร่งปฏิกิริยาฯ ที่เตรียมขึ้นมีคุณสมบัติที่ดีและเหมาะสมในการใช้ร่วมกับกระบวนการโฟโตแคทาลิติก โดยแสดงให้เห็นประสิทธิภาพในการบำบัดการบำบัดสีและซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมได้เป็นอย่างดี

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปี 2560 และทำให้การดำเนินงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Lin Y-C, Lee H-S. Effects of TiO_2 coating dosage and operational parameters on a TiO_2/Ag photocatalysis system for decolorizing Procion red MX-5B. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1-3):462-70.
- [2] Amani-Ghadim AR, Alizadeh S, Khodam F, Rezvani Z. Synthesis of rod-like α -FeOOH nanoparticles and its photocatalytic activity in degradation of an azo dye: Empirical kinetic model development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015;408: 60-8.
- [3] Ge D, Zeng Z, Arowo M, Zou H, Chen J, Shao L. Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed. *Chemosphere*. 2016;146:413-8.
- [4] Yang R, Li D, Li A, Yang H. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. *Applied Clay Science*. 2018;151(Supplement C):20-8.
- [5] Qiu Z-L, Kong X, Yuan J-J, Shen Y-J, Zhu B-k, Zhu L-P, et al. Cross-linked PVC/hyperbranched polyester composite hollow fiber membranes for dye removal. *Reactive and Functional Polymers*. 2018;122(Supplement C):51-9.
- [6] Zhang T, Xu B, Wang A, Cui C. Degradation kinetics of organic chloramines and formation of disinfection by-products during chlorination of creatinine. *Chemosphere*. 2018;195 (Supplement C):673-82.
- [7] Tian F-X, Xu B, Lin Y-L, Hu C-Y, Zhang T-Y, Xia S-J, et al. Chlor(am)ination of iopamidol: Kinetics, pathways and disinfection by-products formation. *Chemosphere*. 2017;184 (Supplement C):489-97.
- [8] Nawaz MS, Ahsan M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*. 2014;53(3): 717-22.
- [9] Jing L, Xu Y, Huang S, Xie M, He M, Xu H, et al. Novel magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites: Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;199:11-22.
- [10] Zhong L, Haghighat F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies - Abilities and limitations. *Building and Environment*. 2015;91:191-203.

- [11] Ohtsu N, Yokoi K, Saito A. Fabrication of a visible-light-responsive photocatalytic antibacterial coating on titanium through anodic oxidation in a nitrate/ethylene glycol electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2015;262:97-102.
- [12] Bailón-García E, Elmouwahidi A, Álvarez MA, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;201:29-40.
- [13] Lai C, Wang M-M, Zeng G-M, Liu Y-G, Huang D-L, Zhang C, et al. Synthesis of surface molecular imprinted TiO₂/graphene photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2016;390:368-76.
- [14] Szczuka A, Parker KM, Harvey C, Hayes E, Vengosh A, Mitch WA. Regulated and unregulated halogenated disinfection byproduct formation from chlorination of saline groundwater. *Water Research*. 2017;122 (Supplement C):633-44.
- [15] Rojviroon T, Laobuthee A, Sirivithayapakorn S. Photocatalytic Activity of Toluene under UV-LED Light with TiO₂ Thin Films. *International Journal of Photoenergy*. 2012;2012:8.
- [16] Chen Q, Wu S, Xin Y. Synthesis of Au-CuS-TiO₂ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal*. 2016;302: 377-87.
- [17] EL-Sheikh SM, Khedr TM, Hakki A, Ismail AA, Badawy WA, Bahnemann DW. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. *Separation and Purification Technology*. 2017;173:258-68.
- [18] Zhou D, Chen Z, Yang Q, Dong X, Zhang J, Qin L. In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photocatalyst with enhanced visible-light-induced properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;157:399-405.
- [19] Ministry of Natural Resources and Environment, Establish Standards for the Control of Industrial Sewerage Industrial Estate and Industrial Area. 2559: 17-21(In Thai)

- [20] C. S, N. S. Bactericidal and Detoxification Effects of Irradiated Semiconductor Catalyst, TiO_2 . Current Science. 2003;85(10): 1431-8.
- [21] T. M, A. B, G. E, E. R. Algal Growth Inhibition on Cement Mortar: Efficiency of Water Repellent and Photocatalytic Treatments under UV/VIS Illumination. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014;89:115-25.
- [22] M. B, Z. Z, X. X, X. Y, L. H, D. F. Killing Effects of Hydroxyl Radical on Algae and Bacteria in Ship's Ballast Water and on Their Cell Morphology. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2010;30(6):831-40.
- [23] Zhang G, Wurtzler EM, He X, Nadagouda MN, O'Shea K, El-Sheikh SM, et al. Identification of TiO_2 photocatalytic destruction byproducts and reaction pathway of cylindrospermopsin. Applied Catalysis B: Environmental. 2015;163(Supplement C):591-8.
- [24] Petronella F, Truppi A, Ingrosso C, Placido T, Striccoli M, Curri ML, et al. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. Catalysis Today. 2017;281(Part 1):85-100.
- [25] Bagheri S, Muhd Julkapli N, Bee Abd Hamid S. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. The Scientific World Journal. 2014;2014:727496.
- [26] Chaturvedi S, Dave PN, Shah NK. Applications of nano-catalyst in new era. Journal of Saudi Chemical Society. 2012;16(3): 307-25.
- [27] Homlok R, Takács E, Wojnárovits L. Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. Chemosphere. 2013;91(3):383-9.
- [28] Miao J, Zhang R, Zhang L. Photocatalytic degradations of three dyes with different chemical structures using ball-milled TiO_2 . Materials Research Bulletin. 2018;97(Supplement C):109-14.
- [29] Rojviroon T, Rojviroon O, Sirivithayapakorn S. Photocatalytic decolourisation of dyes using TiO_2 thin film photocatalysts. Surface Engineering. 2016;32(8): 562-9.
- [30] Aazam ES. Photocatalytic oxidation of methylene blue dye under visible light by Ni doped Ag_2S nanoparticles. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014;20(6):4033-8.

- [31] Haritha E, Roopan SM, Madhavi G, Elango G, Al-Dhabi NA, Arasu MV. Green chemical approach towards the synthesis of SnO₂ NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2016;162:441-7.