

การบำบัดสีและซีโอดีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก

Removal of Color and COD from Dyestuff Industry by Photocatalytic Process

ธรรมศักดิ์ โรจน์วิรุฬห์¹, สันญา สิริวิทยาปกรณ², อรวรรณ โรจน์วิรุฬห์³, อมเรศ บกสุวรรณ⁴, สุขุม ลิปิเลิศ⁵

thammasak@rmutt.ac.th¹, fengsys@ku.ac.th², orawan_r@rmutt.ac.th³,

teerit8@yahoo.com⁴, sukhom.l@en.rmutt.ac.th⁵

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสี และ COD ของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 4 ชนิด ได้แก่ TiO_2 , $0.3\%\text{Fe-TiO}_2$, $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ และ $0.7\%\text{Fe-TiO}_2$ โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดรังสีอัลตราไวโอเลตชนิดเอ ซึ่งทำการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าว 2 ลักษณะ ได้แก่ น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม สำหรับผลการศึกษาการบำบัดสีและซีโอดีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการดังกล่าว พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ ในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอดีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมสูงสุด โดยมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอดีในน้ำเสียก่อนเข้าระบบบำบัดน้ำเสีย เท่ากับ 14.48% และ 29.29% ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีและซีโอดีในน้ำเสียหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม เท่ากับ 72.11% และ 54.22% ตามลำดับ ในระยะเวลาการบำบัด 180 นาที และเมื่อทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในการบำบัดซีโอดีในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียสูงสุด พบว่า จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นไปตามรูปแบบสมการ Langmuir Hinshelwood ที่ใช้ในการอธิบายปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แสง

คำสำคัญ: การบำบัดน้ำเสียขั้นสูง โฟโตออกซิเดชัน โซล-เจล อุตสาหกรรมสิ่งทอ

Abstract

This research aims to study the efficiency of color and COD removal in wastewater from dyestuff industry by photocatalytic process under UVA light irradiation. Four types of thin film photocatalyst including TiO_2 , $0.3\%\text{Fe-TiO}_2$, $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ and $0.7\%\text{Fe-TiO}_2$ were prepared by sol-gel method. The wastewater used in this study for photocatalytic activity test comprised of pre- and post-treatment wastewater from the wastewater treatment plant of dyestuff industry. The results of photocatalytic activity tests indicated that the $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ thin film photocatalyst was the most

^{1,3,4,5} อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

² อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

effective in color and COD removal with the efficiency of 14.48% and 29.29% for pre-treatment wastewater and with the efficiency of 72.11% and 54.22% for post-treatment wastewater at 180 minutes. Finally, the kinetics of photocatalytic reactions were able to describe by the Langmuir Hinshelwood model, which is a common model used to describe the kinetics of reactions that involved photocatalyst.

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

1. บทนำ

ปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะมลพิษทางน้ำที่เกิดจากการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอุตสาหกรรมสิ่งทอและฟอกย้อมเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำเป็นอันดับต้น ๆ เนื่องจากต้องใช้น้ำในทุกขั้นตอนของกระบวนการผลิต ทั้งนี้ลักษณะสมบัติของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าว ซึ่งผลกระทบต่อระบบนิเวศทางน้ำ ได้แก่ อุณหภูมิสูง สี และสารอินทรีย์ ตลอดจนส่งผลกระทบต่อการทำงานของสัตว์น้ำเนื่องจากมีปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำสูง ทำให้ปริมาณออกซิเจนละลายน้ำลดลง [1, 2] ซึ่งปัญหาและอุปสรรคของการบำบัดทั้งจากอุตสาหกรรมดังกล่าวโดยส่วนใหญ่ไม่สามารถบำบัดเสียออกมาได้ เนื่องจากเสียส่วนใหญ่ มักมีองค์ประกอบของมีสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างอะโรมาติกซึ่งเป็นส่วนประกอบที่ย่อยสลายได้ยาก [3, 4] ซึ่งกระบวนการบำบัดน้ำเสียดังกล่าวที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันทั้งกระบวนการบำบัดทางชีวภาพและกระบวนการทางเคมียังคงมีข้อจำกัด คือ ไม่สามารถบำบัดเสียในน้ำเสีย หรือบำบัดแล้วทำให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้ สำหรับกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่สามารถบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลากหลายกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการโอโซนชัน กระบวนการเพนตัน กระบวนการก่อก้อนทางไฟฟ้าและเคมี กระบวนการดูดซับ กระบวนการเมมเบรน และกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ เป็นต้น [5-7]

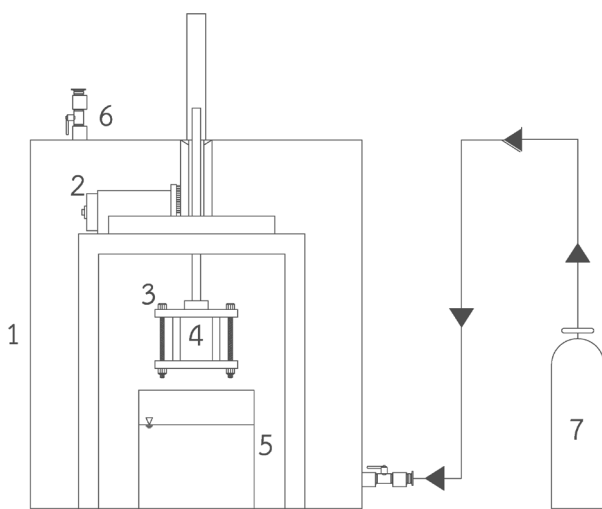
กระบวนการโฟโตคะตะลิติกเป็นกระบวนการหนึ่งซึ่งศักยภาพหลากหลายในงานด้านวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม อาทิ การยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ การบำบัดมลพิษทางอากาศและทางน้ำ เป็นต้น [8-10] นอกจากนี้กระบวนการดังกล่าวยังสามารถปรับใช้กับแหล่งกำเนิดแสงธรรมชาติ มีอุปกรณ์และขั้นตอนในการเดินระบบที่ไม่ซับซ้อน ทั้งนี้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะลิติก เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ราคาถูก และมีความเป็นพิษต่ำ ซึ่งทำให้ปลอดภัยจากสารตกค้างในขั้นตอนของกระบวนการบำบัด [11, 12] นอกจากนี้ TiO_2 ยังสามารถเพิ่มศักยภาพเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นด้วยการเติมสารเจือปนอื่น ๆ ได้ โดยมีคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาที่ดี และมีความคงตัวสูง [13]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการศึกษาการใช้กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิติก (Photocatalytic Process) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (Photocatalyst) และใช้แหล่งกำเนิดแสงจากหลอดรังสีอัลตราไวโอเลตชนิดเอ ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อหาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมก่อนและหลังผ่านระบบบำบัดน้ำเสียระบบบำบัดน้ำเสียแบบแอกทิเวเตดสลัดจ์ (Activated Sludge) โดยมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 4 ชนิด ได้แก่ TiO_2 , 0.3%Fe- TiO_2 , 0.5%Fe- TiO_2 และ 0.7%Fe- TiO_2 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติก รวมทั้งทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในการบำบัดซีโอทีในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมดังกล่าว

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง

ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ TiO_2 , $0.3\%\text{Fe-TiO}_2$, $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ และ $0.7\%\text{Fe-TiO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจล ในส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 สามารถเตรียมได้โดยผสมไทเทเนียมเตตระไฮโดรพรอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, TTIP) กับสารละลายไอโซโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) อัตราส่วน 1:15 โดยปริมาตร ทำการปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 2-3 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่มีการเติมสารเจือปนหลัก ได้แก่ $0.3\%\text{Fe-TiO}_2$, $0.5\%\text{Fe-TiO}_2$ และ $0.7\%\text{Fe-TiO}_2$ สามารถเตรียมได้ด้วยการเติมสารประกอบเฟอร์ริกไนเตรท ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ในสารละลายผสมไทเทเนียมเตตระไฮโดรพรอกไซด์กับสารละลายไอโซโพรพานอลที่มีการปรับ pH แล้วในอัตราส่วน 0.3%, 0.5% และ 0.7% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ตามลำดับ หลังจากนั้นทำการกวนผสมในสภาวะปิดที่ไม่มีออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปแช่เย็นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [14]



- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. โครงอุปกรณ์เคลือบผิว | 5. ภาพขณะบรรจุสารเคลือบ |
| 2. มอเตอร์ไฟฟ้า | 6. วาล์วแก๊ส |
| 3. ถาดบรรจุชิ้นงานเคลือบ | 7. ถังแก๊ส N_2 |
| 4. Petri dish | |

รูปที่ 1 ชุดอุปกรณ์เคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ทั้งนี้ขั้นตอนในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นลงบน Petri dish สามารถทำได้โดยวิธีจุ่มเคลือบผิว (Dip coating) ในอุปกรณ์เคลือบผิวดังรูปที่ 1 โดยทำการเคลือบผิวจำนวน 5 ชั้น ทั้งนี้หลังจากการจุ่มเคลือบในแต่ละขั้นของการเคลือบผิวแล้วจะนำ Petri dish ไปอบที่อุณหภูมิ 100, 200, 250, 350 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางชนิดต่าง ๆ ซึ่งทำการศึกษาในพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่ ลักษณะพื้นผิว ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ย พื้นที่ผิวปรากฏ และขนาดช่องว่างพลังงาน สำหรับรายละเอียดของวิธีวิเคราะห์ และอุปกรณ์ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ วิธีวิเคราะห์และอุปกรณ์

พารามิเตอร์	วิธีวิเคราะห์	อุปกรณ์
ลักษณะพื้นผิว	AFM	Asylum Research MFP-3DBIO
ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ยและพื้นที่ผิวปรากฏ	Software	Gwyddion version 2.22
ขนาดช่องว่างพลังงาน	UV-Vis spectrometer	Lambda 650 Perkin Elmer

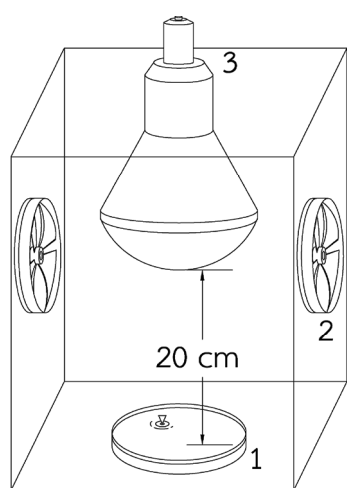
2.3 การหาประสิทธิภาพการกำจัดสีและซีโอดี

นำน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมมาวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่าง ๆ เบื้องต้น ทั้งในส่วนที่เป็นน้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยพารามิเตอร์และวิธีการวิเคราะห์น้ำเสียดังกล่าวแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์และวิธีวิเคราะห์น้ำเสีย

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

สำหรับการทดลองหาประสิทธิภาพการกำจัดสีและซีโอติ โดยใช้ น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกล้อมเติมลงใน Petri dish ปริมาตร 50 mL ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางและทำการให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเลตชนิดเอด้วยหลอด UVA ยี่ห้อ OSRAM ขนาด 300 วัตต์ ความเข้มแสงเท่ากับ $1,000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ในเครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 2 หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีและซีโอติในช่วงเวลา 10, 30, 60, 120, 150 และ 180 นาที ตามลำดับ ทั้งนี้การหาค่าประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอติจะทำการทดลองในชุดควบคุมในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางแต่ไม่มีการให้แสงเพื่อใช้เปรียบเทียบกับผลการทดลองในชุดทดลอง



1. Petri dish เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง
2. พัดลมระบายความร้อน
3. แหล่งกำเนิดแสง

รูปที่ 2 ถึงปฏิกรณ์สำหรับทดลอง

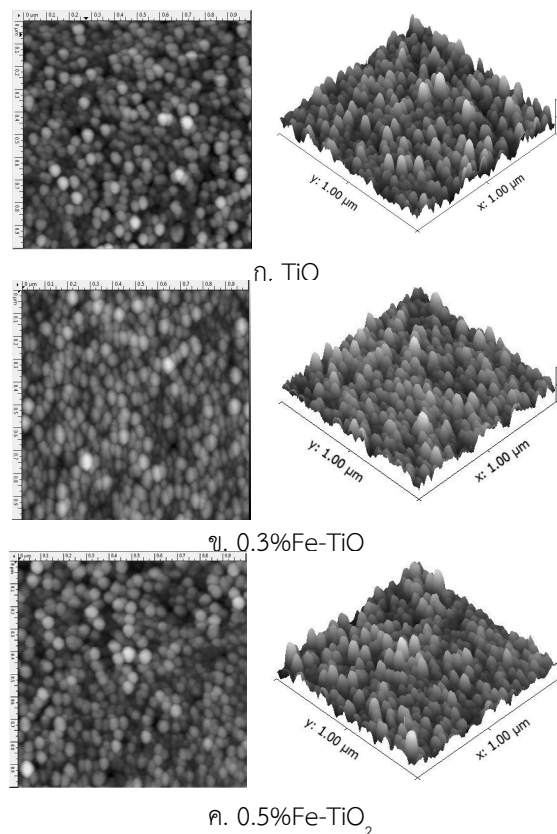
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

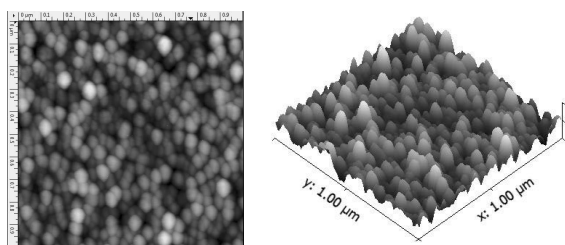
3.1 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ลักษณะทางภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด โดยลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดด้วยอุปกรณ์ Atomic Force Microscopy (AFM) รุ่น Asylum Research MFP-3DBIO ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3

จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นถึงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวดวกลางที่ยึดเกาะ โดยสามารถสังเกตเห็นการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณพื้นผิวและมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยึดเกาะมีขนาดใกล้เคียงกัน

ทั้งนี้จากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Gwyddion version 2.22 สามารถวิเคราะห์หาขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS) และพื้นที่ผิวปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดได้ ดังแสดงในตารางที่ 4





ค. 0.7%Fe-TiO₂

รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4 ขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS) และพื้นที่ผิวปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยา

พารามิเตอร์	ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง			
	TiO ₂	0.3%Fe-TiO ₂	0.5%Fe-TiO ₂	0.7%Fe-TiO ₂
ขนาดอนุภาค (nm)	30-90	45-90	50-80	40-90
RMS (nm)	4.81	3.02	1.87	4.03
พื้นที่ผิวปรากฏ (μm ²)	1.10	1.04	1.02	1.06

จากตารางที่ 4 เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดในส่วนขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS) และพื้นที่ผิวปรากฏ พบว่า ขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมขึ้นมีขนาดอยู่ในระดับนาโน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง TiO₂, 0.3%Fe-TiO₂, 0.5%Fe-TiO₂ และ 0.7%Fe-TiO₂ มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 30-90 nm มีค่าความขรุขระเฉลี่ย เท่ากับ 4.81, 3.02, 1.87 และ 4.03 ตามลำดับ และมีพื้นที่ปรากฏในพื้นที่ทำการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง ขนาด 1 μm² เท่ากับ 1.10, 1.02, 1.04 และ 1.06 μm² ตามลำดับ

สำหรับการวิเคราะห์ขนาดช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดด้วยอุปกรณ์ UV-Vis spectrometer รุ่น Lambda 650 Perkin Elmer ซึ่งสามารถหาขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดได้ ดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดช่องว่างพลังงาน (eV)
TiO ₂	3.24
0.3%Fe-TiO ₂	3.18
0.5%Fe-TiO ₂	3.11
0.7%Fe-TiO ₂	3.01

เมื่อพิจารณาขนาดช่องว่างพลังงานซึ่งเป็นคุณสมบัติเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด พบว่าการเติมสารเจือปนเหล็กลงในตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง TiO₂ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนซึ่งสัมพันธ์กับอัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อปริมาตรของสารเจือปนที่ใช้กับปริมาตรของสารละลาย TiO₂ จากผลการเติมสารเจือปนเหล็กดังกล่าวส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขึ้น อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valance band) ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำ (Conduction band) ได้ง่ายขึ้นและใช้พลังงานในการกระตุ้นเนื่องจากขนาดช่องว่างพลังงานมีขนาดลดลงซึ่งจะส่งผลต่อแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกเป็นไปในทิศทางที่ดีขึ้น [15-17]

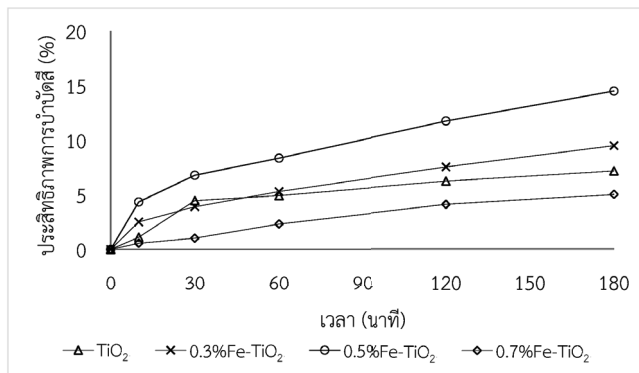
3.2 ประสิทธิภาพการกำจัดสีและซีโอดี

ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่าง ๆ เบื้องต้นทั้งในส่วนที่เป็นน้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม แสดงดังตารางที่ 6 จากข้อมูลลักษณะสมบัติน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมเมื่อพิจารณาในส่วนของค่าสีและซีโอดีของน้ำเสียดังกล่าวทั้งในส่วนก่อนและหลังผ่านการบำบัดโดยระบบบำบัดน้ำเสียของอุตสาหกรรมฟอกย้อม พบว่า น้ำเสียดังกล่าวมีค่าสีและซีโอดีเกินมาตรฐานน้ำทิ้งที่กำหนดตามประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม [18]

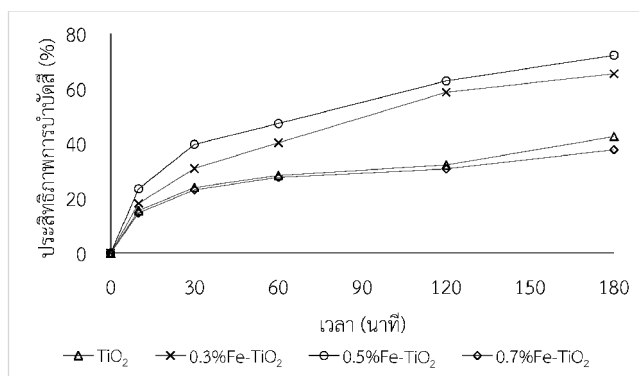
ตารางที่ 6 ลักษณะสมบัติของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฯ

พารามิเตอร์	ก่อนผ่านระบบบำบัด	หลังผ่านระบบบำบัด	มาตรฐานน้ำทิ้ง
สี (ADMI)	644.0	460.0	300.0
COD (mg/L)	460.0	139.2	120.0
pH	9.2	8.7	5.5-9.0
SS (mg/L)	311.0	16.5	£ 50.0
TDS (mg/L)	463.0	150.0	£ 3,000

สำหรับผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการบำบัดสีของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่เวลาต่าง ๆ กรณีที่ใช้น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อมแสดงดังรูปที่ 4 และ 5



รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการบำบัดสีกรณีที่ใช้ น้ำเสียก่อนผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดฯ



รูปที่ 5 ประสิทธิภาพการบำบัดสีกรณีที่ใช้ น้ำเสียหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดฯ

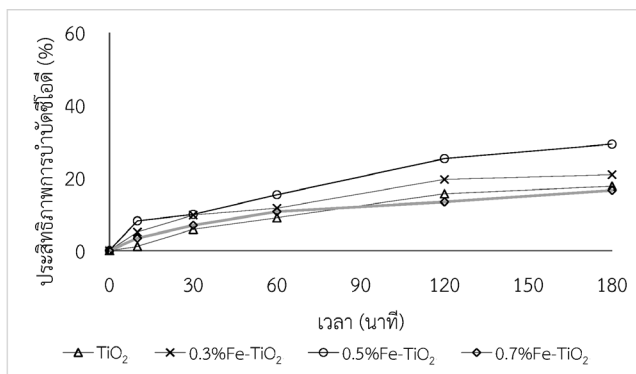
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในส่วนของการบำบัดสีก่อนผ่านการบำบัดพบว่า ประสิทธิภาพในการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกมีค่าต่ำมาก เนื่องจากน้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียก่อนผ่านการบำบัดฯ ซึ่งมีความเข้มของสีในน้ำเสียค่อนข้างสูง ทำให้การส่องผ่านของแสงอัลตราไวโอเลตชนิดเอไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมีค่าลดต่ำลงจนกระทั่งมีพลังงานไม่มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกเกิดได้ดี [19, 20] ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการดังกล่าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 0.5%Fe-TiO₂ มีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกสูงสุด เท่ากับ 14.48% ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองในชุดควบคุมในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางแต่ไม่มีการให้แสง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ในกรณีที่ทำการทดลองในชุดควบคุมปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกไม่สามารถเกิดได้ แต่ยังคงพบประสิทธิภาพในการบำบัดสีเนื่องจากโมเลกุลของสีในน้ำเสียเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [20]

ในทางกลับกันสำหรับกรณีการหาประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในส่วนของการบำบัดสีหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อม พบว่า กระบวนการดังกล่าวสามารถบำบัดสีในน้ำเสียดังกล่าวให้เป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม เนื่องจากความเข้มของสีในน้ำเสียอยู่ในระดับที่แสงอัลตราไวโอเลตชนิดเอยังคงสามารถส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกสามารถเกิดได้อย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในกรณีที่ใช้น้ำเสียดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการบำบัดสูงกว่าในกรณีแรก โดยผลจากการทดลองเปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีด้วยกระบวนการดังกล่าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด ยังคงพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 0.5%Fe-TiO₂ มีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกสูงสุดเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดสีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่เวลาต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 7

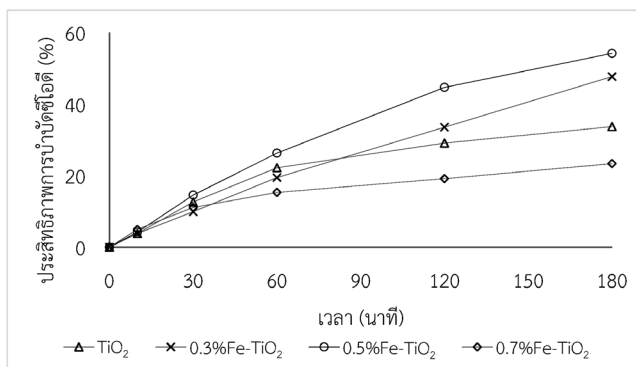
ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพการบำบัดสี

น้ำเสีย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประสิทธิภาพการบำบัดสี (%)	
		ชุดทดลอง	ชุดควบคุม
ก่อนเข้าระบบบำบัด	TiO ₂	7.15	1.34
	0.3%Fe-TiO ₂	9.47	1.96
	0.5%Fe-TiO ₂	14.48	2.23
	0.7%Fe-TiO ₂	5.01	1.25
หลังผ่านระบบบำบัด	TiO ₂	42.49	5.22
	0.3%Fe-TiO ₂	65.43	7.75
	0.5%Fe-TiO ₂	72.11	10.38
	0.7%Fe-TiO ₂	37.64	3.92

ในส่วนของประสิทธิภาพการบำบัดสีของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่เวลาต่าง ๆ กรณีที่ใช้น้ำเสียก่อนและหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อมแสดงดังรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 ประสิทธิภาพการบำบัดสีกรณีใช้น้ำเสียก่อนผ่านการบำบัดจากระบบบำบัด



รูปที่ 7 ประสิทธิภาพการบำบัดสีกรณีใช้น้ำเสียหลังผ่านการบำบัดจากระบบบำบัด

สำหรับประสิทธิภาพการบำบัดสีโดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิติกในน้ำเสียในส่วนก่อนและหลังผ่านการบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อม พบว่า ผลการทดลองเป็นไปในทิศทางเดียวกับการบำบัดสีซึ่งประสิทธิภาพการบำบัดสีดีขึ้นกับความเข้มข้นของสีในน้ำเสียเช่นกัน ทำให้ความสามารถในการบำบัดสีโดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะลิติกสำหรับการบำบัดน้ำเสียหลังผ่านการบำบัดมีประสิทธิภาพสูงกว่าการบำบัดน้ำเสียก่อนผ่านการบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อม โดยพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 0.5%Fe-TiO₂ มีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกสูงสุดเช่นเดียวกันกับกรณีการบำบัดสี ทั้งนี้ข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดสีของน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่เวลาต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ประสิทธิภาพการบำบัดสี

น้ำเสีย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประสิทธิภาพการบำบัดสี (%)	
		ชุดทดลอง	ชุดควบคุม
ก่อนเข้าระบบบำบัด	TiO ₂	17.70	2.04
	0.3%Fe-TiO ₂	20.90	2.62
	0.5%Fe-TiO ₂	29.29	3.14
	0.7%Fe-TiO ₂	16.57	2.91
หลังผ่านระบบบำบัด	TiO ₂	34.00	3.86
	0.3%Fe-TiO ₂	47.71	2.46
	0.5%Fe-TiO ₂	54.22	3.39
	0.7%Fe-TiO ₂	23.43	2.42

จากผลการศึกษาทำให้สามารถสรุปได้ว่ากระบวนการโฟโตคะตะลิติกมีศักยภาพในการบำบัดสีและซีโอไซด์ได้ โดยกระบวนการดังกล่าวเหมาะสมสำหรับน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดข้างต้นโดยระบบบำบัดของอุตสาหกรรมฟอกย้อม ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถบำบัดสีในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดที่มีค่าสีเท่ากับ 460.0 ADMI

ทั้งนี้ค่าดังกล่าวยังคงมีค่าสีเกินมาตรฐานน้ำทิ้งซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานสีในน้ำทิ้งตามประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง การกำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม ซึ่งกำหนดให้การระบายน้ำเสียที่บำบัดแล้วออกจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยเฉพาะกลุ่มอุตสาหกรรมสิ่งทอ พบว่าค่าสีในน้ำเสียที่ผ่านขั้นตอนการบำบัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกมีค่าผ่านเกณฑ์มาตรฐานซึ่งกำหนดให้ค่าสีในน้ำทิ้งที่ระบายมีค่าต่ำกว่า 300 ADMI จนมีค่าอยู่ต่ำกว่าเกณฑ์ของมาตรฐานน้ำทิ้งโดยมีค่าสีหลังจากผ่านกระบวนการโฟโตคะตะลิติก เท่ากับ 128.29 ADMI

3.3 จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติก

สำหรับจลนพลศาสตร์ของกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติก สามารถอธิบายโดยสมการ Langmuir Hinshelwood (LH-model) [21, 22] ดังสมการที่ 1

$$r = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (1)$$

ทั้งนี้สมการที่ LH-model เป็นสมการที่ใช้ในการอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโฟโตคะตะลิติก ซึ่งพิจารณาจาก 2 ปัจจัยที่มีบทบาทสำคัญในกระบวนการโฟโตคะตะลิติก ได้แก่ ปฏิกิริยาการดูดติดผิว และปฏิกิริยาการสลายตัว โดยสมการดังกล่าวสามารถจัดรูปสมการใหม่ได้ ดังสมการที่ 2

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

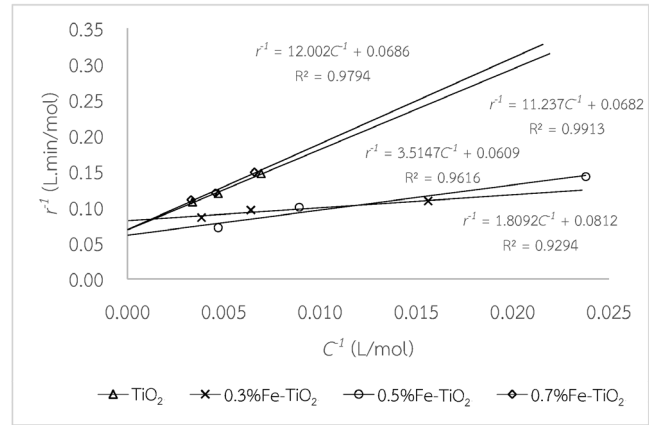
โดยที่

r = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (mol/L-min)

C = ความเข้มข้นของสารที่เวลาเริ่มต้น (mol/L)

k = ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (mol/L-min)

K = ค่าคงที่การปฏิกิริยาดูดติดผิว (L/mol)



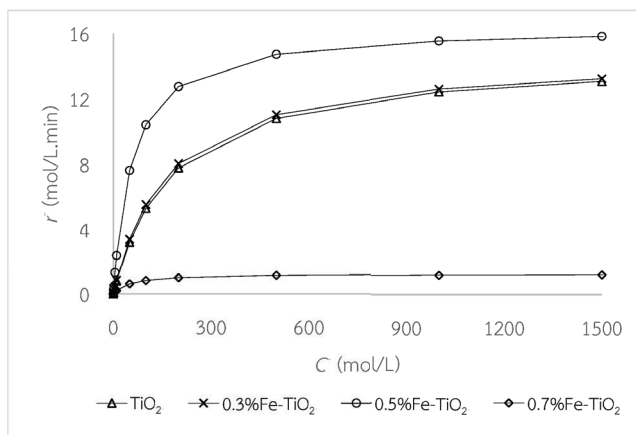
รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง r กับ C ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติก

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง r กับ C ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการบำบัดสีในน้ำเสียที่ผ่านระบบบำบัดสามารถหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้ง 4 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติก

ตัวเร่งปฏิกิริยา	k	K
	(mol/L-min)	(L/mol)
TiO_2	14.577	0.006
0.3%Fe- TiO_2	14.663	0.006
0.5%Fe- TiO_2	16.420	0.017
0.7%Fe- TiO_2	12.315	0.045

เมื่อพิจารณาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวในปฏิกิริยาดังกล่าวและทำการนำค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวที่วิเคราะห์ได้มาแทนค่าในสมการที่ 1 และทำการวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง r กับ C โดยพิจารณาปัจจัยที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้นที่มากขึ้นแสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่าง r กับ C ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติก

สำหรับกราฟความสัมพันธ์ r กับ C ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกแสดงให้เห็นว่าหากมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของน้ำเสียเริ่มต้นแล้ว เมื่อนำน้ำเสียดังกล่าวมาบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก ความเข้มข้นเริ่มต้นจะเป็นปัจจัยที่กำหนดอันดับของปฏิกิริยา โดยในกรณีที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่าต่ำลงส่งผลให้ค่า KC มีค่าน้อยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่าสูงมากขึ้นส่งผลให้ KC มีค่ามากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเข้าใกล้ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ [21] อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของปฏิกิริยาดังกล่าวในการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีนั้น หากมีความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียมีค่าสูงจะส่งผลให้สีในน้ำเสียมีความเข้มสีสูงขึ้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อกระบวนการโฟโตคะตะลิติกเนื่องจากกระบวนการดังกล่าวใช้แสงเป็นปัจจัยหลักในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นหากความเข้มสีของน้ำเสียที่นำมาบำบัดมีค่าสูง จะส่งผลให้เกิดการบดบังแสงและทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้ไม่ดี [20, 23]

ทั้งนี้ การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางชนิดต่าง ๆ เมื่อพิจารณาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา k พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Fe-TiO₂ มีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นทั้ง 3 ชนิด TiO₂, 0.3%Fe-TiO₂ และ 0.7%Fe-TiO₂ ซึ่งส่งผลให้สามารถบำบัดน้ำเสียได้ดีที่สุดโดยมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 16.420 mol/L.min และมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาต่อตติพจน์ เท่ากับ 0.017 L/mol ตามลำดับ และเมื่อ

พิจารณาผลการทดลองทั้งหมด พบว่า ลักษณะทางกายภาพในส่วนของคุณสมบัติระดับนาโน การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีพื้นที่ผิวเฉพาะ และขนาดช่องว่างพลังงาน นอกจากนี้ยังผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเติมสารเจือปนในปริมาณที่สูงไม่ส่งผลกระทบต่อขนาดอนุภาค การกระจายตัว และพื้นที่ผิวเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางบนพื้นผิวดวกล้างมากนัก แต่จะส่งผลกระทบโดยตรงกับขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน โดยผลจากปริมาณของการเติมสารเจือปนหลักลงในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานลดลงอย่างชัดเจนซึ่งขนาดช่องว่างพลังงานที่มีการเติมสารเจือปนหลักในปริมาณมากกว่าจะมีขนาดช่องว่างพลังงานลดลงอย่างเห็นได้ชัด

แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการบำบัดสีและซีโอดีในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นทั้ง 4 ชนิด พบว่า ผลของการเติมสารเจือปนหลักส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยการเติมสารเจือปนหลัก 0.3% และ 0.5% ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ในทางกลับกันแม้ว่าขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 0.7%Fe-TiO₂ จะมีขนาดช่องว่างพลังงานน้อยที่สุด แต่ไม่ได้ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมสารเจือปนในปริมาณที่มากเกินไปส่งผลให้อิเล็กตรอน-โฮลที่ผิวหน้าถูกขัดขวางการปฏิกิริยารวมทั้งทำให้อิเล็กตรอน-โฮลเกิดการรวมตัวกันใหม่มากขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกลดลง [24-25] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในการบำบัดซีโอดีในน้ำเสียดังกล่าว ส่งผลให้ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 0.7%Fe-TiO₂ จึงมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาต่ำที่สุด แสดงให้เห็นว่า ในการเติมสารเจือปนใด ๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาหลักเพื่อจุดประสงค์ในการเพิ่มศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องพิจารณาถึงปริมาณสารเจือปนที่เหมาะสมเพื่อให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกดำเนินไปอย่างมีประสิทธิภาพ

4. สรุป

จากผลการทดลองในการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เหมาะสมในการบำบัดสีและซีโอดีน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมได้ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีคุณสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสม ได้แก่ ขนาดอนุภาคระดับนาโน การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีพื้นที่ผิวเฉพาะสูง และมีขนาดช่องว่างพลังงานแคบลง รวมทั้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการโฟโตคะตะลิติก

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปี 2559-2560 และทำให้การดำเนินงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Motahare Ashrafi, Mansour Arab Chamjangali, Ghadamali Bagherian, and Nasser Goudarzi, 2017. "Application of Linear and Non-Linear Methods For Modeling Removal Efficiency of Textile Dyes From Aqueous Solutions Using Magnetic Fe₃O₄ Impregnated onto Walnut Shell", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. 171: 268-279.
- [2] Jun Fan, Haibo Li, Chendong Shuang, Wentao Li, and Aimin Li, 2014. "Dissolved Organic Matter Removal Using Magnetic Anion Exchange Resin Treatment on Biological Effluent of Textile Dyeing Wastewater", **Journal of Environmental Sciences**. 26, 8: 1567-1574.
- [3] Bo Chen, Yang Liu, Sijiang Chen, Xuesong Zhao, Xiangqi Meng, and Xuejun Pan, 2016. "Magnetically Recoverable Cross-Linked Polyethylenimine as a Novel Adsorbent

for Removal of Anionic Dyes with Different Structures from Aqueous Solution", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 67: 191-201.

- [4] Mahmoud Roushani, Zahra Saedi, and Tahereh Musa beygi, 2016. "Anionic Dyes Removal from Aqueous Solution Using TMU-16 And TMU-16-NH₂ as Isorecticular Nanoporous Metal Organic Frameworks", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 66: 164-171.
- [5] Yu-Chih Lin and Ho-Shan Lee, 2010. "Effects of TiO₂ Coating Dosage and Operational Parameters on a TiO₂/Ag Photocatalysis System for Decolorizing Procion Red MX-5B", **Journal of Hazardous Materials**. 179, 1-3: 462-470.
- [6] Ali Reza Amani-Ghadim, Shabnam Alizadeh, Fatemeh Khodam, and Zolfaghar Rezvani, 2015. "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**. 408: 60-68.
- [7] Deming Ge, Zequan Zeng, Moses Arowo, Haikui Zou, Jianfeng Chen, and Lei Shao, 2016. "Degradation of Methyl Orange by Ozone in the Presence of Ferrous and Persulfate Ions in a Rotating Packed Bed", **Chemosphere**. 146: 413-418.
- [8] Liquan Jing, Yuanguo Xu, Shuquan Huang, Meng Xie, Mingqiang He, Hui Xu, et al., 2016. "Novel magnetic CoFe₂O₄/Ag/Ag₃VO₄ composites: Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity", **Applied Catalysis B: Environmental**. 199: 11-22.

- [9] Lexuan Zhong and Fariborz Haghighat, 2015. "Photocatalytic Air Cleaners and Materials Technologies – Abilities and Limitations", **Building and Environment**. 91: 191-203.
- [10] Naofumi Ohtsu, Kento Yokoi, and Aki Saito, 2015. "Fabrication of a Visible-Light-Responsive Photocatalytic Antibacterial Coating on Titanium Through Anodic Oxidation in A Nitrate/Ethylene Glycol Electrolyte", **Surface and Coatings Technology**. 262: 97-102.
- [11] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Miguel A. Álvarez, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, and Francisco J. Maldonado-Hódar, 2017. "New Carbon Xerogel-TiO₂ Composites with High Performance as Visible-Light Photocatalysts for Dye Mineralization", **Applied Catalysis B: Environmental**. 201: 29-40.
- [12] Cui Lai, Man-Man Wang, Guang-Ming Zeng, Yun-Guo Liu, Dan-Lian Huang, Chen Zhang, et al., 2016. "Synthesis of Surface Molecular Imprinted TiO₂/graphene Photocatalyst and Its Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Target Pollutant under Visible Light Irradiation", **Applied Surface Science**. 390: 368-376.
- [13] Rodrigo Pereira Cavalcante, Renato Falcao Dantas, Bernardí Bayarri, Oscar González, Jaime Giménez, Santiago Esplugas, et al., 2016. "Photocatalytic Mechanism of Metoprolol Oxidation by Photocatalysts TiO₂ and TiO₂ Doped with 5% B: Primary Active Species and Intermediates", **Applied Catalysis B: Environmental**. 194: 111-122.
- [14] Thammasak Rojviroon, Apirat Laobuthee, and Sanya Sirivithayapakorn, 2012. "Photocatalytic Activity of Toluene under UV-LED Light with TiO₂ Thin Films", **International Journal of Photoenergy**. 2012: 8.
- [15] Qinghua Chen, Shuna Wu, and Yanjun Xin, 2016. "Synthesis of Au-CuS-TiO₂ Nanobelts Photocatalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Antibiotic Oxytetracycline", **Chemical Engineering Journal**. 302: 377-387.
- [16] Said M. El-Sheikh, Tamer M. Khedr, Amer Hakki, Adel A. Ismail, Waheed A. Badawy, and Detlef W. Bahnemann, 2017. "Visible Light Activated Carbon and Nitrogen Co-Doped Mesoporous TiO₂ as Efficient Photocatalyst for Degradation of Ibuprofen", **Separation and Purification Technology**. 173: 258-268.
- [17] Dantong Zhou, Zhi Chen, Qian Yang, Xiaoping Dong, Jingji Zhang, and Laishun Qin, 2016. "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**. 157: 399-405.
- [18] กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2559. "กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม นิคมอุตสาหกรรม และเขตประกอบการอุตสาหกรรม": 17-21.
- [19] Abdelhadi Bentouami, Mohand Said Ouali, and Louis-Charles De Menorval, 2010. "Photocatalytic Decolourization of Indigo Carmine on 1,10-Phenanthroline Intercalated Bentonite under UV-B and Solar Irradiation", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 212: 101-106.

- [20] Thammask Rojviroon, Orawan Rojviroon, and Sanya Sirivithayapakorn, 2016. “Photocatalytic Decolourisation of Dyes Using TiO₂ Thin Film Photocatalysts”, **Surface Engineering**. 32, 8: 562-569.
- [21] Kumar K. Vasanth, Porkodi K. and Selvaganapathi A., 2007. “Constrain in solving LangmuireHinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst”, **Dyes and Pigments**. 75: 246-249.
- [22] Kumar K. Vasanth, Porkodi K. and Rocha F., 2008. “Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study”, **Catalysis Communications**. 9: 82-84.
- [23] Lakshi Saikia, Diganta Bhuyan, Mrinal Saikia, Banajit Malakar, Dipak Kumar Dutta and Pinaki Sengupta, 2015. “Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light”, **Applied Catalysis A: General**. 490: 42-49.
- [24] Di Gu, Yanji Zhu, Zhigang Xu, Nan Wang, and Chuang Zhang, 2014. “Effects of Ion Doping on the Optical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells”, **Advances in Materials Physics and Chemistry**. 4: 187-193.
- [25] Uduak G. Akpan and Bassim H. Hameed, 2009. “Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-based Photocatalysts: A Review”, **Journal of Hazardous Materials**. 170, 2–3: 520-529.