

จลนพลศาสตร์ของการกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในระดับอุตสาหกรรมครัวเรือนโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ในระบบถังกวน

Kinetic of commercial dyes removal from dyeing process wastewater of household-scale industries by Montmorillonite clay in mixing tank system

จักรกฤษณ์ อัมพูช¹ และ รัตนาวรรณ (วิบูลย์สวัสดิ์) เกียรติโกมล²

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

¹โทรศัพท์ 044-223482 โทรสาร 044-224491

E-mail: jaggrit@hotmail.com

²โทรศัพท์ 044-224496 โทรสาร 044-224491

E-mail: ratanawa@sut.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการกำจัดสีย้อมเคมีในน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในอุตสาหกรรมระดับครัวเรือนด้วยวิธีการดูดซับโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติและ TDMA-clay (แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยสาร TDMA-Br) เป็นตัวดูดซับในระบบถังกวน โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนแรกศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดสีย้อมของตัวดูดซับในระดับห้องปฏิบัติการพบว่า สีย้อมเคมีในน้ำทิ้งเหล่านี้เป็นสารอินทรีย์ จึงทำให้ TDMA-clay ซึ่งเป็นตัวดูดซับที่ชอบสารอินทรีย์สามารถดูดซับสีย้อมได้ดีกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติซึ่งเป็นตัวดูดซับที่ชอบน้ำ พฤติกรรมการดูดซับเป็นไปตามไอโซเทอรั่มการดูดซับแบบ Langmuir และ Freundlich ขั้นตอนที่สองศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับในระบบถังกวน พบว่า อัตราการกำจัดสีย้อมเป็นไปตามกลไกอันดับสองเทียม และมีประสิทธิภาพของถังกวนอยู่ในช่วง 30 – 100 % ขึ้นอยู่กับชนิดของสีที่ใช้ย้อม นอกจากนี้ระบบถังกวนยังสามารถลดค่า COD ของน้ำเสียได้ด้วย

Abstract

This research aim was to study the kinetic of dye removal from dyeing process wastewater of household-scale industries by sorption method using natural and TDMA modified Montmorillonite. Batch sorption and 4-baffle-turbine mixing tank system were explored. The batch results indicated that the commercial dye was well removed from water by TDMA-clay and the sorption data were fitted with Langmuir and Freundlich isotherm. According to the mixing tank system, the sorption kinetic data correlated with a pseudo-second order mechanism. The efficiency of mixing tank in dye decolorization was varied from 30-100% depending on the type of dye colour. It is

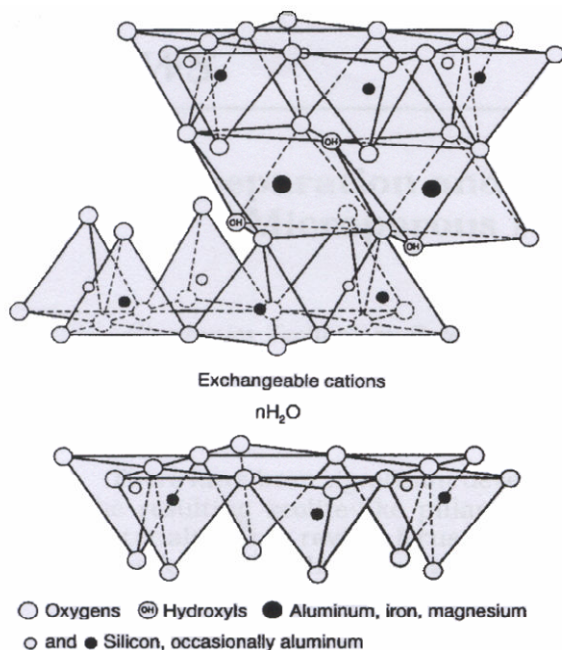
noticeable that COD of the wastewater was reduced in the mixing tank system. The results offer the possibility of using mixing tank sorption system for decolorization of commercial dyes from this wastewater.

1. บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอในระดับครัวเรือนมีการขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากได้รับการสนับสนุนจากรัฐบาลภายใต้โครงการหนึ่งผลิตภัณฑ์หนึ่งตำบล ประกอบกับสินค้าเหล่านี้ได้รับความนิยมมากขึ้นทั้งในและนอกประเทศเนื่องจากเป็นงานหัตถกรรมที่ต้องอาศัยฝีมือและความอดทนในการผลิต ในขั้นตอนการย้อมผ้าใช้น้ำและสารเคมีเป็นจำนวนมาก ดังนั้นน้ำเสียเหล่านี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการขยายของอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้เริ่มต้นโดยการสำรวจและเก็บข้อมูลภาคสนามมาจากกระบวนการย้อมผ้า ชนิดสีย้อม และตัวอย่างน้ำเสียที่เกิดขึ้นภายในพื้นที่จังหวัดนครราชสีมาทำการศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลนั้นคือกระบวนการย้อมผ้าสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ตามชนิดของเส้นใย นั่นคือ การผลิตผ้าฝ้าย และการผลิตผ้าไหม มีขั้นตอนการผลิตคือ การเตรียมเส้นใย การย้อมสีเส้นไหม การทอผ้าและการตัดเย็บแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์สิ่งทอ โดยน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการย้อมเส้นไหมนั้นชาวบ้านไม่ได้ทำการบำบัดก่อนเททิ้งลงสู่ลำน้ำหรือพื้นที่ว่างเปล่าภายในบริเวณบ้าน น้ำเสียเหล่านี้จึงสามารถปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำภายในชุมชนได้ สีย้อมที่ชาวบ้านนิยมใช้ คือ สีย้อมเคมีสังเคราะห์ เนื่องจากย้อมแล้วจะทำให้ผ้ามีสีสันสดใส ดึงดูดตาน ประกอบผลิตภัณฑ์มีราคาถูกและหาซื้อง่ายในท้องถิ่น สีย้อมเคมีเหล่านี้มีโครงสร้างที่ซับซ้อนและย่อยสลายได้น้อยตามธรรมชาติที่สภาวะปกติ [1]

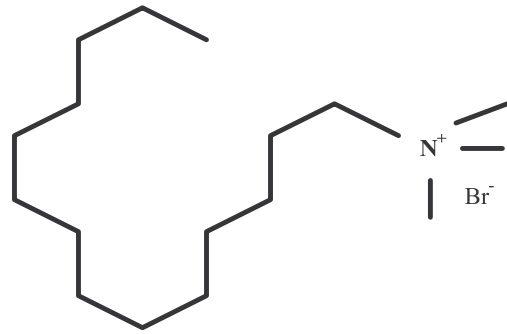
ดังนั้นในงานวิจัยจึงศึกษาวิธีการกำจัดสีย้อมเคมีเหล่านี้ด้วยวิธีทางกายภาพนั่นคือ วิธีการดูดซับ โดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากเป็นแร่ดินที่มีอยู่มากในแถบภาคเหนือของประเทศไทยและมีการผลิตในเชิงพาณิชย์อยู่แล้ว จึงทำให้มีราคาถูกและไม่มีปัญหาใน

ด้านปริมาณของแร่ดิน ลักษณะโครงสร้างของแร่ดินดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 [2] โดยในแต่ละชั้นดินจะประกอบไปด้วยสามแผ่นซ้อนกัน ได้แก่ แผ่นของซิลิกาที่มีรูปร่างของหน่วยเซลล์เป็นแบบทรงสี่หน้า 2 แผ่นประกบกับแผ่นของอะลูมินาที่มีรูปร่างของหน่วยเซลล์เป็นแบบทรงแปดหน้าอยู่ตรงกลาง เนื่องจาก Al^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Si^{4+} ในชั้นของซิลิกาได้ และ Mg^{2+} และ Fe^{2+} สามารถเข้าไปแทนที่ Al^{3+} ในแผ่นของอะลูมินาได้ จึงทำให้ประจุสุทธิของชั้นดินเป็นประจุลบส่งผลให้เกิดการผลักกันของระหว่างชั้นดินขึ้นเกิดเป็นช่องว่างระหว่างชั้นดินขึ้น ในธรรมชาติจึงมีประจุของ Na^+ และ Ca^{2+} แทรกอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นดินเหล่านี้ เพราะทำให้ประจุสุทธิของแร่ดินสมดุลกัน [3] และทำให้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นวัสดุที่ชอบน้ำ (hydrophilic)



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สามารถนำมาเปลี่ยนแปลงให้มีสมบัติพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการดูดซับสารอินทรีย์ โดยใช้สารลดแรงดึงผิวประเภท Quaternary Ammonium Cations (QACs) และแร่ดินหลังการเปลี่ยนแปลงสภาพการดูดซับนิยมเรียกว่า “Organo-clay” [4] ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สาร Tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TDMA-Br) เป็นสารลดแรงดึงผิว โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 286 มีสูตรอย่างง่ายคือ $[(CH_3(CH_2)_{13})(CH_3)_3N^+Br^-]$ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2 และเรียกแร่ดินที่ถูกปรับปรุงด้วยสาร TDMA-Br นี้ว่า “TDMA-clay” ซึ่งเป็นวัสดุที่ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic)



รูปที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของสาร TDMA-Br

2. วัสดุและวิธีการทดลอง

2.1 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ใช้งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์มาจากบริษัทไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีของแร่ดินดังแสดงไว้ในตารางที่ 1 โดยมีค่า CEC (Cation exchangeable capacity) เท่ากับ 80 meq/ 100 g ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

องค์ประกอบ	% weight	องค์ประกอบ	% weight
SiO ₂	56-60	MgO	1.5-2.0
Al ₂ O ₃	16-18	CaO	1.9-2.1
Fe ₂ O ₃	5-7	K ₂ O ₃	0.3-0.5
Na ₂ O	2.4-3	TiO ₂	1.2-1.5

2.2 การเตรียม TDMA-clay

เริ่มจากการคำนวณปริมาณของสาร QACs ที่จะนำมาใช้เปลี่ยนแปลงสภาพพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จากสมการที่ 1 ในการวิจัยนี้จะใช้ปริมาณของสาร TDMA-Br ในอัตราส่วน 2 เท่าของค่า CEC ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ โดยทำการเตรียมสารละลาย TDMA-Br ความเข้มข้น 26.92 g/L จำนวน 1 L ผสมกับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจำนวน 50 g เขย่าผสมกันด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทำการล้างแร่ดินด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าจนกระทั่งมีค่าน้อยกว่า 1.5 $\mu S/cm$ แล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปบดให้ละเอียด [5]

$$W = Ax Bx Cx D \quad (1)$$

เมื่อ W คือ น้ำหนักของสาร TDMA-Br (g)

A คือ จำนวนเท่าของค่า CEC ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ

B คือ ค่า CEC ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ

C คือ น้ำหนักของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ (g)

D คือ มวลโมเลกุลของสาร TDMA-Br (g/mole)

ดังนั้นถ้าต้องการเตรียม TDMA-clay จำนวน 50 กรัม ให้มีค่า CEC เป็น 2 เท่าของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติสามารถคำนวณได้ตามสมการต่อไปนี้

$$W = 2 \times 0.8 \frac{meq}{g} \times 50 \text{ g} \times 336.4 \frac{g}{meq} \times \frac{mole}{eq} \times \frac{eq}{1000meq} = 26.91 \text{ g}$$

2.3 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสีย้อมเคมี

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสีย้อมเคมีสังเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS-analyzer CNS-2000 LECO เพื่อหาปริมาณของธาตุองค์ประกอบได้แก่ C, H, N, S เป็นต้น

2.4 การดูดซับสีย้อมแบบขั้นตอนเดียวในระดับห้องปฏิบัติการ

ทำการทดลองโดยใช้น้ำเสีย 2 ชนิดได้แก่ น้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งเตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการจากสีย้อมเคมีที่ชาวบ้านนิยมใช้ให้มีความเข้มข้นเริ่มต้น 200 mg/L และน้ำเสียจริงจากการเก็บตัวอย่าง โดยใช้น้ำเสียปริมาตร 200 mL ผสมกับตัวดูดซับจำนวน 0.1 g นั่นคือ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติหรือ TDMA-clay ในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 mL เขย่าให้ผสมกันด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการแยกตัวดูดซับออกจากสารแขวนลอยโดยใช้วิธีหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปทำการวัดค่าแอมซอร์เบ้นซ์ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer รุ่น Cary 5E ของ Varian ที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณการดูดซับจากกราฟมาตรฐานของสีย้อม ซึ่งสมการกราฟมาตรฐานและค่า λ_{max} แสดงไว้ในตารางที่ 2

2.5 การดูดซับสีย้อมในระบบถังกวน

ทำการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์จากสีย้อมเคมีที่ชาวบ้านนิยมใช้ให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 250-500 mg/L จำนวน 50 L ในถังกวนปริมาตร 100 L มีใบพัด 4 อัน มีใบพัดแบบกังหัน (Turbine) ผสมกับตัวดูดซับที่สามารถดูดสีย้อมเคมีได้ดีที่สุดจากการดูดซับสีย้อมแบบขั้นตอนเดียวในระดับห้องปฏิบัติการและคำนวณปริมาณของตัวดูดซับจากสมการไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Langmuir จากนั้นทำการกวนผสมสีย้อมและตัวดูดซับในถังกวนที่ความเร็วรอบ 240 rpm แล้วทำการเก็บตัวอย่างทุก ๆ 10 นาที นำตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่า pH ค่าความขุ่น ค่าแอม

ซอร์เบ้นซ์โดยการแยกตัวดูดซับออกก่อนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบเท่ากับ 3000 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์ค่าซีไอดี

ตารางที่ 2 สมการกราฟมาตรฐานของสีย้อมเคมี

ชนิดสีย้อม	λ_{max} (nm)	สมการกราฟ มาตรฐาน	R ²
สีเขียวมรกต	401	A = 0.0108C	0.9969
สีน้ำเงิน	557	A = 0.0059C	0.9994
สีระกำทอง	404	A = 0.0075C	0.9911
สีเลือดหมู	507	A = 0.0102C	0.9990
สีเหลืองอ่อน	388	A = 0.0071C	0.9998
สีแดงน้ำตาล	460	A = 0.0040C	0.9988
สีกะปิ	502	A = 0.0008C	0.9898

หมายเหตุ A คือ ค่าแอมซอร์เบ้นซ์ และ C คือ ความเข้มข้นของสีย้อม

3.ผลการทดลอง

3.1 ผลการวิเคราะห์คุณภาพน้ำของน้ำเสียจริงจากการเก็บตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์ค่าตัวแปรที่บ่งบอกถึงคุณภาพน้ำของน้ำเสียจริงจากการเก็บตัวอย่างภาคสนามในเขตพื้นที่ของจังหวัดนครราชสีมา ดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งรัฐบาลได้กำหนดค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมให้มีค่าซีไอดีไม่เกิน 120 mg/L และค่าบีโอดีไม่เกิน 20 mg/L แต่พิจารณาจากตารางที่ 3 พบว่ามีค่าซีไอดีและค่าบีโอดีมีแนวโน้มสูงกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งที่รัฐบาลกำหนด จากข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าน้ำเสียเหล่านี้จำเป็นต้องทำการบำบัดก่อนปล่อยทิ้งสู่แหล่งรองรับทางธรรมชาติ มิฉะนั้นอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและส่งผลกระทบต่อสุขภาพของชาวบ้านในอนาคต เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าซีไอดีและค่าบีโอดีในตารางที่ 3 พบว่า ค่าซีไอดีจะมีค่าสูงกว่าค่าบีโอดีมาก แสดงว่าน้ำเสียเหล่านี้สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติที่สภาวะปกติได้น้อย ดังนั้นควรทำการบำบัดน้ำเสียเหล่านี้ด้วยวิธีการทางกายภาพ เช่น การดูดซับ เป็นต้น

ตารางที่ 3 ตัวแปรที่บ่งบอกถึงคุณภาพของน้ำเสียจริงจากการข้มฟ้า

ชนิดของน้ำเสีย	ตัวแปร				
	บีโอดี (mg/L)	ซีโอดี (mg/L)	pH	ของแข็ง ทั้งหมด (mg/L)	ความ ขุ่น (NTU)
สีม่วงขุ่น	15	1,577	8.29	11,036	23.8
สีม่วงอมชมพู	70	303	7.69	10,205	33.7
สีขาวนม	130	431	8.29	15,795	21.8
สีมีคมะปราง	120	1,415	8.39	10,345	180.0
สีพลอยแดง	70	170	8.65	8,315	17.3
สีดำ	-	-	-	27,675	-
สีชมพู	-	-	-	9,327	-
สีดำเข้ม	21	790	8.32	7,572	22.3
สีแสด	462	1,509	7.33	15,344	45.0
สีน้ำตาล	66	1,502	7.73	9,968	158.0
สีน้ำเงิน	355	1,413	-	-	-
สีเขียว	1,060	2,362	-	-	-
สีดำ	211	850	-	-	-
สีเขียวขุ่น	17	1,331	8.53	16,720	46.3

3.2 การศึกษาลักษณะกายภาพของตัวดูดซับ

ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับทั้งสองชนิดแสดงไว้ในตารางที่ 4 โดยใช้เครื่อง Automatic Surface Analyzer ASAP2010 Micromeritics ในการหาค่าพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ย ใช้เครื่อง Mastersizer ในการหาขนาดอนุภาค ใช้เครื่อง X-Ray Diffraction Bruker 50505 system ในการหาระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้างและใช้เครื่อง CHNS-analyzer CNS-2000 LECO ในการหาปริมาณคาร์บอน

เมื่อพิจารณาความกว้างของช่องว่างระหว่างชั้นดิน (d_{001}) พบว่า 200%CEC TDMA-clay มีระยะ d_{001} กว้างกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเนื่องมาจากโมเลกุลของ TDMA เข้าไปแทรกอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ส่งผลให้ค่า 2θ มีค่าลดลงและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ขึ้น นอกจากนั้น โมเลกุลขนาดใหญ่ของสาร TDMA จะเข้าไปปิดกั้นรูพรุนขนาดเล็กของแร่ดินทำให้มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของ 200%CEC TDMA-clay ใหญ่กว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ ตัวดูดซับ 200%CEC TDMA-clay จึงเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous material) เมื่อขนาดของรูพรุนของแร่ดินใหญ่ขึ้นจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ลดลงและสามารถยืนยันว่ามีโมเลกุลของ TDMA อยู่ในตัวดูดซับ 200%CEC TDMA-clay จริงได้ด้วยพิจารณาจากปริมาณของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นของ 200%CEC TDMA-clay

ตารางที่ 4 ลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับทั้งสองชนิด

สมบัติทางกายภาพ	ชนิดของตัวดูดซับ	
	แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	200%CEC TDMA-clay
พื้นที่ผิว BET (m^2/g)	55.80	9.30
d_{001}, A°	13.143	21.639
2θ	6.72	4.08
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)	6.3	24.2
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)	9.70	65.20
ปริมาณคาร์บอน (g/100g คาร์บอน)	0	14.71

3.2 องค์ประกอบทางเคมีของสีย้อมฟ้าเคมีสังเคราะห์

องค์ประกอบทางเคมีของสีย้อมเคมีสังเคราะห์ที่ชาวบ้านนิยมใช้ในการย้อมสีผ้า แสดงไว้ในตารางที่ 5 พบว่าองค์ประกอบหลักของสีย้อมเคมีเหล่านี้ได้แก่ ธาตุคาร์บอน และมีธาตุไฮโดรเจน ธาตุไนโตรเจน ธาตุกำมะถัน อยู่ในโมเลกุล จากข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าสีย้อมเคมีเหล่านี้มีความเป็นสารอินทรีย์ และน่าจะถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับที่ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic) ได้ดี

ตารางที่ 5 องค์ประกอบทางเคมีของสีย้อมเคมีสังเคราะห์

สีย้อมเคมี	%C	%H	%N	%S
สีเขียวมรกต	20.103	0.590	1.509	3.297
สีน้ำเงิน	21.206	0.633	0.883	3.466
สีระกาทอง	12.726	0.376	0.923	4.814
สีเลือดหมู	22.936	0.628	1.980	4.017
สีเหลืองอ่อน	15.900	0.425	1.239	3.532
สีแดงน้ำตาล	14.663	0.409	1.191	3.336
สีกะปิ	1.830	0.303	0.870	6.864

3.3 การศึกษาการดูดซับในระดับห้องปฏิบัติการ

3.3.1 ผลการดูดซับของสีย้อมเคมีในระดับห้องปฏิบัติการ

ตัวดูดซับทั้งสองชนิดสามารถกำจัดสีย้อมเคมีในน้ำเสียสังเคราะห์ได้แตกต่างกัน โดย TDMA-clay สามารถกำจัดสีย้อมเคมีสังเคราะห์ได้มากกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ ดังพิจารณาจาก % การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 6 และ % การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจริงดังแสดงในตารางที่ 7 ซึ่ง TDMA-clay จะมีค่า % ความสามารถในการกำจัดสีย้อมเคมีสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากสีย้อมเคมีเหล่านี้มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุคาร์บอนและมีความเป็นสารอินทรีย์จึงชอบตัวดูดซับที่ชอบสารอินทรีย์นั่นคือ TDMA-clay สำหรับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับที่ชอบน้ำจึงมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมเคมีเหล่านี้ได้น้อยกว่า TDMA-clay [6]

ตารางที่ 6 ความสามารถในการกำจัดสีของสีในน้ำเสียสังเคราะห์

ชนิดสี	% การกำจัดสีของสี	
	แรดิมอนต์มอร์ไลไนต์	TDMA-clay
สีเขียวมรกต	17.27	95.60
สีน้ำเงิน	26.92	99.57
สีระกำทอง	20.47	97.83
สีเลือดหมู	21.69	87.14
สีเหลืองอ่อน	0.33	98.00
สีแดงน้ำตาล	28.03	99.79
สีกะปิ	1.63	99.97

หมายเหตุ ความเข้มข้นของสีเริ่มต้นเท่ากับ 200 mg/L ใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 g

ตารางที่ 7 ความสามารถในการกำจัดสีของสีในน้ำเสียจริง

ชนิดสี	λ_{max} (nm)	% การกำจัดสีของสี	
		แรดิมอนต์มอร์ไลไนต์	TDMA-clay
สีเม็ดมะปราง	538	76.80	25.42
สีขานชม	390	41.64	8.42
สีม่วงอมชมพู	556	61.41	59.59
สีม่วงขุ่น	550	38.22	0.69

3.3.2 ไอโซเทอรั่มการดูดซับ

การศึกษาสมการการดูดซับโดยไอโซเทอรั่มการดูดซับของสีของสีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วย TDMA-clay ในการหาไอโซเทอรั่มทำได้โดยเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นในช่วง 100 – 500 mg/L ผสมกับ TDMA-clay จำนวน 0.1 g ในขวดรูปชมพู่แล้วทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วแยกตัวดูดซับออกมาโดยวิธีการหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าแอมบอร์บแนนซ์แล้วหาความเข้มข้นของสีในน้ำเสียสังเคราะห์จากกราฟมาตรฐาน

ไอโซเทอรั่มการดูดซับสามารถสร้างได้โดยสมการสมดุลมวลสารดังแสดงในสมการที่ 2 ไอโซเทอรั่มที่นิยมใช้ในกระบวนการดูดซับในระบบของเหลวได้แก่ ไอโซเทอรั่มแบบเส้นตรงดังแสดงในสมการที่ 3 ไอโซเทอรั่มแบบ Langmuir ดังแสดงไว้ในสมการที่ 4 และไอโซเทอรั่มแบบ Freundlich ดังแสดงไว้ในสมการที่ 5

สมการสมดุลมวลสาร;

$$(C_o - C_e) V = (q_e - q_o) m \quad (2)$$

ไอโซเทอรั่มเส้นตรง;

$$q_e = K_d C_e \quad (3)$$

ไอโซเทอรั่มแบบ Langmuir;

$$q_e = \frac{ac_e}{(1 + bc_e)} \quad (4)$$

ไอโซเทอรั่มแบบ Freundlich;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

เมื่อ C_o คือ ความเข้มข้นของสีของสีเริ่มต้น (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของสีของสีที่สมดุล (mg/L)

V คือ ปริมาตรของสี (mL)

q_o คือ ปริมาณของสีของสีบนตัวดูดซับเริ่มต้น (mg/g)

q_e คือ ปริมาณของสีของสีบนตัวดูดซับที่สมดุล (mg/g)

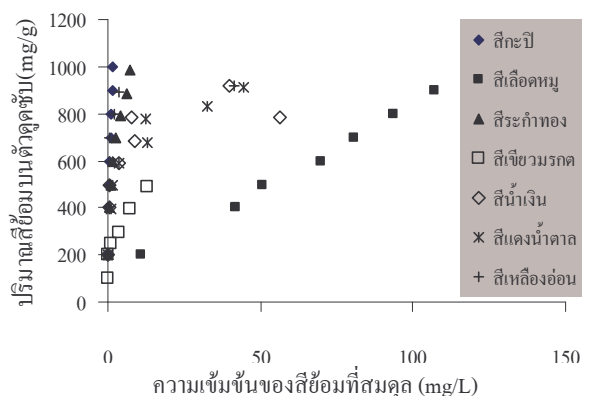
m คือ ปริมาณของตัวดูดซับ (g)

K_d คือ ค่าคงที่ไอโซเทอรั่มเส้นตรง

a, b คือ ค่าคงที่ของไอโซเทอรั่มแบบ Langmuir

K_f, n คือ ค่าคงที่ของไอโซเทอรั่มแบบ Freundlich

ลักษณะของไอโซเทอรั่มการดูดซับดังแสดงไว้ในรูปที่ 3 ซึ่งมีแนวโน้มไอโซเทอรั่มเป็นไปตามไอโซเทอรั่มการดูดซับของ Langmuir และไอโซเทอรั่มแบบ Freundlich ได้แก่ สีกะปิ สีระกำทอง สีเขียวมรกต สีน้ำเงิน สีแดงน้ำตาล และสีเหลืองอ่อน สำหรับสีเลือดหมูจะมีไอโซเทอรั่มการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ค่าตัวแปรของไอโซเทอรั่มแบบ Langmuir และ Freundlich แสดงไว้ในตารางที่ 8



รูปที่ 3 ไอโซเทอรั่มการดูดซับของสีในน้ำเสียสังเคราะห์

ตารางที่ 8 ความสามารถในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์

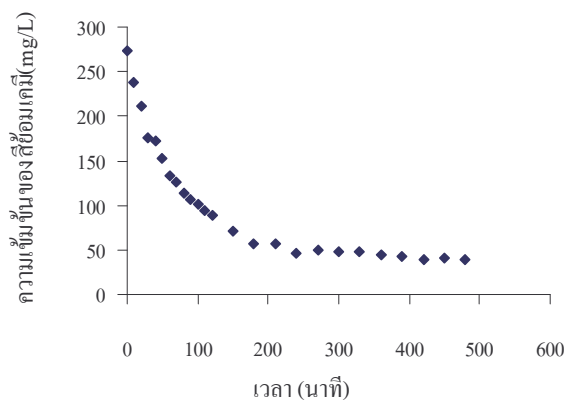
ชนิดสีย้อม	Langmuir isotherm		Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	R^2	K_f	n	R^2
สีเขียวมรกต	476.19	0.9992	-	-	-
สีน้ำเงิน	833.33	0.9909	-	-	-
สีระกำทอง	1000	0.9739	517.13	3.2	0.9869
สีเลือดหมู	833.33	0.8000	790.69	1.5	0.9849
สีเหลืองอ่อน	909.09	0.9999	-	-	-
สีแดงน้ำตาล	909.09	0.9920	441.51	5.2	0.9655
สีกะปิ	1428.57	0.8463	707.47	2	0.9658

หมายเหตุ q_m คือ ปริมาณ monolayer sorption capacity (mg/g)

3.4 การศึกษาการดูดซับในระบบถังกวน

3.4.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับสีย้อมเคมีในถังกวน

การดูดซับของสีย้อมในระบบถังกวนจะศึกษาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นและเวลาจะมีลักษณะของกราฟดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งแสดงพฤติกรรมของการกำจัดสีย้อมเคมีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วย TDMA-clay ในถังกวนขนาด 100 L ของสีน้ำเงิน ซึ่งความเข้มข้นของสีย้อมเคมีจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก ๆ แต่มีเวลาเพิ่มมากขึ้นความเข้มข้นจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยลงจนกระทั่งมีค่าคงที่นั่นคือระบบได้เข้าสู่สภาวะสมดุล



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีน้ำเงินกับความเข้มข้นเริ่มต้น 272.51 mg/L ปริมาณของ TDMA-clay เท่ากับ 20.63 g

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ จะพิจารณาอัตราของการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในระบบ การดูดซับในเชิงจลนพลศาสตร์จะแสดงให้เห็นถึงปัจจัยที่มีผลกระทบทางกายภาพและลักษณะทางเคมีคือ วัสดุที่ใช้เป็นตัวดูดซับซึ่งจะมีอิทธิพลต่อการดูดซับด้วย ขั้นตอนในการหากลไกของการดูดซับสามารถหาได้จากสมการของ Lagergren ซึ่งเป็นกลไกอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) และหาได้จากสมการของ Ho

[7-8] ซึ่งเป็นกลไกอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้

ก) สมการอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) จลนพลศาสตร์ของการดูดซับจะถูกอธิบายโดยปฏิกิริยา Pseudo-first order สมการเชิงอนุพันธ์แสดงไว้ดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับที่สมดุล (mg/g)

q_t คือ ปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับที่เวลา t (mg/g)

k_1 คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของสมการ Pseudo-first order (1/min)

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 6 โดยใช้ Boundary conditions ที่ $t = 0; q_t = 0$ และ $t = t; q_t = q_t$ จะได้

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (7)$$

ค่าคงที่ k_1 และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ R^2 สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ และ t

ข) สมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) จลนพลศาสตร์ของการดูดซับจะถูกอธิบายโดยสมการเชิงอนุพันธ์ดังแสดงต่อไปนี้

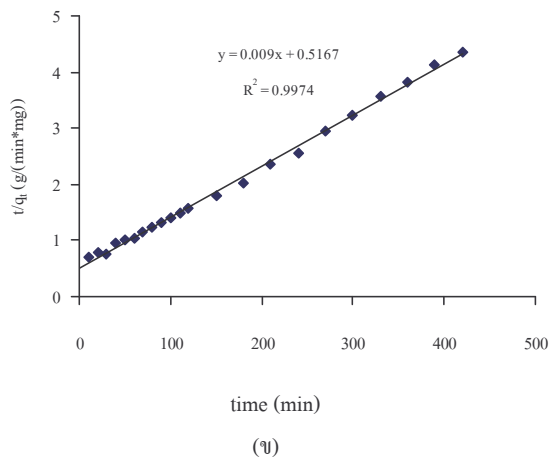
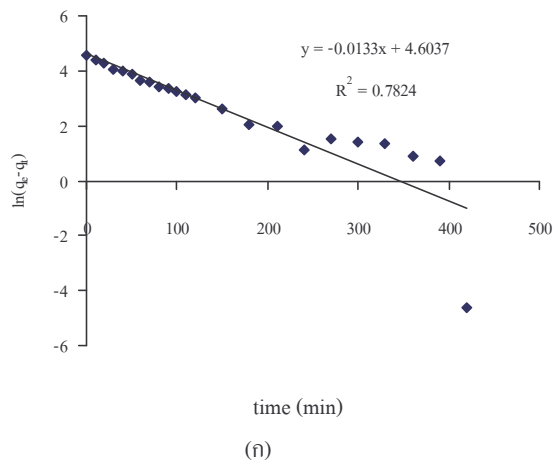
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

เมื่อ k_2 คือ ค่าคงที่ที่สมดุลของสมการ Pseudo-Second Order (g/mg*min)

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 8 โดยใช้เงื่อนไขขอบเขต (Boundary conditions) ที่ $t = 0; q_t = 0$ และ $t = t; q_t = q_t$ จะได้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

ค่าคงที่ k_2 , q_e และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ R^2 สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t และ t



รูปที่ 5 จลนพลศาสตร์การดูดซับน้ำเสียน้ำเงิน โดยใช้ TDMA-clay ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 272.51 mg/L

ก) กราฟการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order)

ข) กราฟการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order)

จากผลการทดลองพบว่า จลนพลศาสตร์การดูดซับสีช้อมเคมีในน้ำเสียน้ำเงินเป็นไปตามสมการอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) โดยพิจารณาจากรูปที่ 5 สามารถหาค่า k_2 และค่า R^2 ดังแสดงไว้ในตารางที่ 9 พบว่า แม้ความเข้มข้นของสีช้อมเคมีเริ่มต้นจะต่างกัน แต่ปริมาณของสีช้อมบนตัวดูดซับที่สมดุล (q_e) มีค่าคงที่ [9-10]

ตารางที่ 9 ค่าคงที่ของสมการ Pseudo-second order

ชนิดสี ย้อม	C_0 (mg/L)	TDMA- clay (g)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 g/(mg*min)
สีเขียว	250.71	39.38	476.19	1.0000	1.07×10^{-2}
มรกต	508.88	78.75	476.19	0.9980	3.55×10^{-4}
สีน้ำเงิน	272.51	20.63	833.33	0.9979	2.98×10^{-5}
	512.60	41.25	833.33	0.9481	1.92×10^{-4}
สีระกำ	248.13	18.75	1000	0.9998	7.24×10^{-5}
ทอง	517.47	37.50	1000	0.9941	4.15×10^{-5}
สีเลือด	251.06	9.38	2000	0.9834	8.95×10^{-6}
หมู	512.25	18.75	2000	0.9989	6.40×10^{-5}
สี	279.28	20.65	909.09	0.9957	2.32×10^{-4}
เหลือง	504.07	41.25	909.09	0.8922	7.11×10^{-5}
สีกะปิ	249.75	13.125	1000	0.9998	7.56×10^{-4}
	506.60	26.25	1000	0.9999	4.76×10^{-4}

3.4.2 ผลการลดค่า COD ในระบบถังกวน

ระบบถังกวนสามารถลดค่าซีโอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ได้ โดยพิจารณาจากข้อมูลในตารางที่ 10 ซึ่งการลดลงของค่าซีโอดีมีแนวโน้มลดลงในลักษณะเดียวกับการลดลงของความเข้มข้นสี

ตารางที่ 10 ความสามารถในการลดค่าซีโอดีของน้ำเสียสังเคราะห์ในระบบถังกวน

เวลา (นาที)	ความ เข้มข้นสี (mg/L)	ซีโอดี (mg/L)	เวลา (นาที)	ความ เข้มข้นสี (mg/L)	ซีโอดี (mg/L)
10	237.31	159.96	100	101.47	156.91
20	210.61	113.98	110	94.72	105.96
30	176.15	110.98	150	71.29	71.98
40	171.31	107.98	180	57.00	88.96
50	152.53	123.96	210	56.08	88.90
60	133.08	130.95	240	45.72	61.98
70	126.61	99.98	270	49.71	43.96
80	114.11	103.98	300	48.12	31.97
90	106.76	94.98	330	47.93	31.97

3.4.3 ประสิทธิภาพของระบบถังกวนในการดูดซับสีช้อมเคมี

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีช้อมเคมีในน้ำเสียของ TDMA-clay ของระบบถังกวนเทียบกับระบบการดูดซับในระดับ

ห้องปฏิบัติการ โดยแสดงในรูปของค่า % Utilities of clay ซึ่งคือการเปรียบเทียบค่า q_c จากระบบการดูดซับในถังกวนกับค่า q_m จากระบบการดูดซับในระดับห้องปฏิบัติการ ดังแสดงในตารางที่ 11 นอกจากนี้ยังพิจารณาประสิทธิภาพของถังกวนโดยเปรียบเทียบความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสุดท้ายพบว่ามีอยู่ในช่วง 30 – 99 % ขึ้นอยู่กับชนิดของสีย้อม

ตารางที่ 11 ประสิทธิภาพในการดูดซับของระบบถังกวน

ชนิดสีย้อม	C_0 (mg/L)	% Utilities of clay	ประสิทธิภาพ ของถังกวน (%)
สีเขียวมรกต	250.71	65.63	80
	508.88	38.18	95.30
สีน้ำเงิน	272.51	75.00	33.43
	512.60	25.06	31.53
สีระกำทอง	248.13	58.82	99.79
	517.47	66.67	100
สีเลือดหมู	251.06	62.50	100
	512.25	38.46	100
สีเหลืองอ่อน	279.28	24.45	86.24
	504.07	18.33	39.04
สีแดงน้ำตาล	251.43	99.91	87.15
	501.60	66.67	91.98
สีกะปิ	249.75	70.00	97.17
	506.60	70.00	56.83

4.สรุป

น้ำเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการย้อมสีผ้าในอุตสาหกรรมระดับครัวเรือนมีค่าซีไอดีเกินมาตรฐานที่รัฐบาลกำหนด จึงต้องบำบัดก่อนปล่อยทิ้งด้วยวิธีการดูดซับ เนื่องจากสีย้อมเคมีเหล่านี้เป็นสารอินทรีย์จึงสามารถถูกดูดซับด้วย TDMA-clay ได้ดี เนื่องจากเป็นตัวดูดซับที่ชอบสารอินทรีย์ (Organophilic) และไอโซเทอรั่มการดูดซับมีแนวโน้มเป็นไปตามไอโซเทอรั่มของ Langmuir และ Freundlich ในระบบการดูดซับแบบถังกวนพบว่า ความเข้มข้นของสีย้อมในน้ำเสียจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก ๆ แล้วค่อยๆ ที่ พฤติกรรมการกำจัดสีย้อมเคมีในน้ำเสียของ TDMA-clay เป็นไปตามสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม ประสิทธิภาพของถังกวนอยู่ในช่วง 30-99 % ขึ้นอยู่กับชนิดของสีย้อมและระบบถังกวนสามารถลดค่าซีไอดีได้ด้วย

5.กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จากบริษัทไทยนิปปอนด์เคมีภัณฑ์ จำกัด และได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) และโครงการทุนวิจัยมหาวิทยาลัย สำนักงานกองทุนวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Robison, B. Chandran and P. Nigam, "The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption", Biores. Technol., Vol. 85, 2002, pp. 119-124.
- [2] K. Ohtsuka, "Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids", Chem. Mater., Vol. 9, 1997, pp. 2039-2050.
- [3] C. Wang, L. Juang, C. Lee, T. Hsu, J. Lee, and H. Chao, "Effect of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite", J. Colloid Interface Sci., Vol.280, 2004, pp. 27 - 35.
- [4] Y.Z. El-Nahhal, and J.M. Safi, " Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water", J. Colloid Interface Sci., Vol. 269, 2004, pp. 265-273.
- [5] ปิยะมากรณ์ จารุงศ์ และรัตนวรรณ เกียรติโกมล, "การดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clay", วารสารเทคโนโลยีสุรนารี เล่มที่ 11, 2547, หน้า 39 – 51.
- [6] R. Wibulswas, "Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite", Sep. Purif. Technol., Vol.39, 2004, pp. 3-12.
- [7] Y.S. Ho, and C.C. Chiang, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", Water Research, Vol. 34, 2001, pp. 735-742.
- [8] Y.S .Ho, and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", Process Biochem., Vol. 34, 1999, pp. 451-465.
- [9] Y.S. Ho, and G. McKay, "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents", Process Biochem., Vol. 38, 2003, pp. 1047-1061.
- [10] Y.S. Ho, and C.C. Chiang, "Sorption studies of acid dye by mixed sorbents", Adsorption, Vol.7, 2001, pp. 139-147.