

## การกำจัดสีและสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งล้างเรซินจากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว โดยใช้เหล็กประจุศูนย์กับเปอร์ซัลเฟต

### Color and Organic Removal of Resin Regeneration Wastewater from White Sugar Production Process Using Zero Valent Iron and Persulfate

พูลศิริ กลิ่นอุบล (Poonsiri Klin-ubon)\* ดร.ธัญลักษณ์ ราษฎร์ภักดี (Dr.Thunyalux Ratpukdi)<sup>1\*\*</sup>

(Received: July 8, 2023; Revised: August 8, 2023; Accepted: August 10, 2023)

#### บทคัดย่อ

น้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน (Resin regeneration waste, RRW) จากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาวของโรงงานน้ำตาลพบว่าเป็นน้ำเกลือที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์และสีน้ำตาลจาก“เมลานอยดิน” (Melanoidin) ความเข้มข้นสูงจึงอาจอุดตันระบบเยื่อกรองเมมเบรนที่ใช้น้ำกลั่นน้ำเกลือได้ ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการกำจัดสารอินทรีย์และสีของ RRW ด้วยกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงโดยใช้เปอร์ซัลเฟต (Persulfate, PS) ร่วมกับผงเหล็กประจุศูนย์ (Zero valent iron, ZVIP) เพื่อกระตุ้นการสลายอนุมูลซัลเฟต ( $SO_4^{\cdot-}$ ) ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของเปอร์ซัลเฟต และความเข้มข้นของ ZVIP/PS ผลการทดลองที่อุณหภูมิสูง (70 °C) พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดสารคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total organic carbon, TOC) สูงขึ้น โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัด TOC และสีสูงสุดเท่ากับ 46 และ 94% ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นที่ PS 5 g/L และได้เลือกความเข้มข้นที่ PS 5 g/L มาศึกษาต่อไปปัจจัยความเข้มข้นของ ZVIP และพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัด TOC ที่ดีที่สุดที่ ZVIP:PS 0.01 g/L: 5 g/L โดยกำจัดได้ 47% ซึ่งระบบ PS และ ZVIP:PS ที่อุณหภูมิ 70 °C นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัด TOC ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเติม ZVIP เข้าไปส่งผลให้สีเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการละลายของเหล็ก จากงานวิจัยนี้การใช้ PS เพียงอย่างเดียวที่อุณหภูมิสูงสามารถกำจัด TOC และสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

#### ABSTRACT

Resin regeneration spent wastewater (RRW) from white sugar production contain salt which can be recovered and reused. However, the wastewater also has high organic and color from melanoidin which leads to membrane fouling during brine recovery. This research investigated the removal of organic and color of RRW using persulfate based advanced oxidation process with zerovalent iron powder (ZVIP) to generate  $SO_4^{\cdot-}$  for oxidizing organics. The effect of temperature on the reaction of persulfate (PS) as well as ratio of ZVIP/PS were examined. The results at high temperature (70°C) showed superior TOC removal. At the best condition (PS 5 mg/L), TOC and color removal were 46% and 94%, respectively. This PS concentration (5 mg/L) was chosen to study the effect of iron concentration. The ratio of ZVIP:PS at 0.01 g/L:5 g/L gave the highest TOC removal of 47%. It was clear that increasing temperature provided better TOC removal. However, adding iron provided a small increase of TOC removal and may dissolve and added more color to the water. Therefore, the result of this work showed that only PS alone may be sufficient for TOC and color removal.

**คำสำคัญ:** เมลานอยดิน เหล็กประจุศูนย์ อนุมูลเปอร์ซัลเฟต

**Keywords:** Melanoidin, Persulfate radical, Zero valent iron

<sup>1</sup>Corresponding author: thunyalux@kku.ac.th

\*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

Students, Master of Engineering, Program in Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

\*\*รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

Associate Professor, Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

## บทนำ

อุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาลในประเทศไทยให้ความสำคัญในการนำน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วกลับมาใช้ใหม่ เพื่อเป็นการนำทรัพยากรน้ำภายในโรงงานมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด เช่น การนำกลับน้ำเกลือจากน้ำทิ้งที่เกิดจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซินของกระบวนการฟอกสีของน้ำเชื่อม เพื่อหมุนเวียนกลับไปใช้ฟื้นฟูสภาพเรซินใหม่ อย่างไรก็ตามการนำน้ำทิ้งจากการใช้พื้นฟูสภาพเรซินโดยตรงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากน้ำทิ้งมีสีและสารอินทรีย์ในความเข้มข้นสูง ซึ่งสารที่ทำให้เกิดสีเรียกว่า “เมลานอยดิน” (Melanoidin) [1] จากปฏิกิริยา Maillard ในระหว่างปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิสูงจะเกิดสารสีน้ำตาลเป็นสารสีที่ย่อยสลายได้ยากด้วยการบำบัดทางชีวภาพ

สำหรับการกำจัดสีและสารอินทรีย์ในน้ำเสียนั้น ได้มีการศึกษาโดยใช้เทคนิคหลายกระบวนการ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes, AOPs) ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการฆ่าเชื้อโรคและสารปนเปื้อน วิธีนี้กระตุ้นให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical,  $\text{OH}^\bullet$ ) [2] เป็นสารออกซิเดนต์ที่รุนแรงที่มีศักยภาพในการรีดอกซ์ (Redox potential,  $E_0 = 1.8\text{-}2.7\text{ V}$ ) ต่อมาได้มีการใช้สารออกซิเดนต์ทางเลือกที่กระตุ้นการเกิดอนุมูลซัลเฟต (Sulfate radical,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) ซึ่งมีศักยภาพในการรีดอกซ์ที่รุนแรงเทียบเท่ากับอนุมูลไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^\bullet$ ) ซึ่งศักยภาพในการรีดอกซ์อยู่ในช่วง  $2.5\text{-}3.1\text{ V}$  [3] นอกจากนี้ยังมีความเฉพาะเจาะจงในการเกิดสารผลิตภัณฑ์ (Higher selectivity) และมีปฏิกิริยาครึ่งชีวิต (Half life) ที่ยาวนานกว่า โดย  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  มีค่าปฏิกิริยาครึ่งชีวิตเท่ากับ  $30\text{-}40\text{ }\mu\text{s}$  และ  $\text{OH}^\bullet$  เท่ากับ  $20\text{ ns}$  [4]

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้ Persulfate (PS) ร่วมกับโลหะทรานซิชันที่ถูกนำมาใช้มากที่สุด คือ Ferrous ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกระตุ้นให้เกิด  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ต้นทุนต่ำ ไม่เป็นพิษ และสามารถพัฒนาได้ในเชิงพาณิชย์ [5] แต่ในการทำปฏิกิริยา  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกออกซิไดซ์เป็น  $\text{Fe}^{3+}$  จนหมดและไม่สามารถกระตุ้น PS เพื่อสร้าง  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ต่อไปได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้  $\text{Fe}^{2+}$  ในปริมาณมาก [5] ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวจึงมีการพัฒนาใช้ (Zero valent iron, ZVI) ในการกระตุ้นการเกิด  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  โดยที่ ZVI จะปลดปล่อย  $\text{Fe}^{2+}$  ในอัตราที่ช้า ทำให้สามารถกระตุ้นสาร PS และสร้าง  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  เป็นระยะเวลานาน หรือโดยการทำปฏิกิริยาโดยตรงบนพื้นผิวของอนุภาค ZVI [2, 6]

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้ ZVI ร่วมกับ PS ในการฟื้นฟูสภาพแหล่งน้ำใต้ดินและผิวดินที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน [7] และมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่ดื้อยาปฏิชีวนะ [8] โดยมีการศึกษาปริมาณของ ZVI ต่อ PS และปัจจัยที่มีผลต่อการเกิด  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  เช่น อุณหภูมิ ขนาดอนุภาคเหล็ก และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของ ZVI กับ PS ในการกำจัดสารมลพิษ ในน้ำชะขยะ น้ำเสียจากการฟอกย้อม น้ำเสียจากอุตสาหกรรมยาและปิโตรเคมี [8] อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันพบว่ายังไม่มีการศึกษาการบำบัดสีและสารอินทรีย์ โดยใช้ ZVI powder (ZVIP) ร่วมกับ PS น้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาประสิทธิภาพและปริมาณ ZVIP และ PS ที่เหมาะสมในการกำจัดสีและสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซินในกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว

## วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาการกำจัดสีในน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซินโดยใช้เหล็กประจุศูนย์ร่วมกับเปอร์ซัลเฟต (ZVI/PS)

## วัตถุประสงค์เฉพาะ

1. เพื่อศึกษาลักษณะน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน จากโรงงานน้ำตาลในกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว
2. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ ปริมาณของ ZVI และ PS ในอัตราส่วน ZVIP:PS ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีและสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน ของกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว

## วิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการ น้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน (RRW) ที่ใช้ในการทดลองเก็บจากถังพัก น้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน ก่อนเข้าสู่กระบวนการบำบัดด้วยวิธีนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) และรีเวอร์สออสโมซิส (Reverse osmosis) จากโรงงานน้ำตาลแห่งหนึ่งในจังหวัดชัยภูมิ

ส่วนที่ 1 ศึกษาลักษณะน้ำเกลือพื้นฟูสภาพเรซิน (RRW) และเหล็กประจุศูนย์ (ZVI)

1) วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ RRW โดยมีพารามิเตอร์ ได้แก่ สารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total organic carbon, TOC) และ คาร์บอนอินทรีย์ละลายน้ำ (Dissolved organic carbon, DOC) วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TOC/TN (Analytik Jena รุ่น multi N/C 2100s) Chemical oxygen demand (COD) วิเคราะห์ด้วยวิธี Closed Reflux สี (Color, Pt-Co) วิเคราะห์ด้วยวิธี Spectrophotometry ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (HACH รุ่น DR-6000) ของแข็งละลายทั้งหมด (Total dissolved solid, TDS) ใช้วิธี gravimetry สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, EC) วัดโดย conductivity meter คลอไรด์ (Chloride) วิเคราะห์ด้วยวิธี argentometric method, ความขุ่น (Turbidity) วัดด้วย turbidity meter และค่าพีเอช (pH) วัดด้วย pH meter

2) วิเคราะห์ลักษณะของเหล็กประจุศูนย์และโครงสร้างผลึกของ ZVIP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope, SEM) และการศึกษาโครงสร้างของสสารและวัสดุ (X-ray diffractometer, XRD)

ส่วนที่ 2 ศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีและสารอินทรีย์ของ PS ตัวอย่างน้ำ RRW ผ่านการกรองด้วยกระดาษกรองด้วยกระดาษกรอง cellulose เบอร์ 42 (2.5  $\mu\text{m}$ ) (ตารางที่ 1) โดยทำการทดลองใน Erlenmeyer flask 300 mL ทำการกวนผสมและควบคุมอุณหภูมิตัวอย่างด้วย Magnetic stirrer บน Hot plate สำหรับการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีและสารอินทรีย์ PS (g/L) และ ZVIP:PS (g/L: g/L) ที่ 70°C สภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 2 ในการทดลองดำเนินการเก็บตัวอย่าง (ปริมาตร 20 mL) ตามเวลา หยุดปฏิกิริยาด้วยกรด HCl 0.1 N ปริมาณ 0.01 mL ต่อตัวอย่างน้ำ 20 mL แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนบางส่วนออกก่อนทำการวิเคราะห์พารามิเตอร์ที่ทำการวิเคราะห์คือ TOC COD และ Color (Pt-Co)

ตารางที่ 1 การทดลองการกำจัดสีและสารอินทรีย์ ด้วย PS

| การทดลอง | ความเข้มข้น (g/L) | อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) |
|----------|-------------------|---------------|-------------|
| PS       | 10                | 25 $\pm$ 3    | 180         |
|          | 10                | 70            | 180         |

ตารางที่ 2 สภาวะการทดลองการกำจัดสีและสารอินทรีย์ ด้วย PS และ ZVIP:PS

| การทดลอง | ความเข้มข้น (g /L) |                    | อุณหภูมิ<br>(°C) | เวลา<br>(นาท) |
|----------|--------------------|--------------------|------------------|---------------|
|          | PS                 | ZVIP               |                  |               |
| PS       | 1, 5, 10 และ 20    | -                  |                  |               |
| ZVIP:PS  | 5                  | 0.01, 0.1, 1 และ 3 | 70               | 5-180         |
| ZVIP:PS  | 10                 | 3                  |                  |               |

## ผลการวิจัย

### ลักษณะน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน (RRW) และเหล็กประจุศูนย์ (ZVIP)

ลักษณะน้ำทิ้งผ่านการล้างพื้นฟูสภาพเรซินจากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว

ในกระบวนการทำใสของน้ำตาลทรายขาว น้ำเชื่อมที่มีสีจะถูกดูดซับด้วยเรซินและมีการล้างพื้นฟูสภาพเรซินด้วยน้ำเกลือ ตารางที่ 3 แสดงลักษณะน้ำทิ้งจากการล้างพื้นฟูสภาพเรซิน ซึ่งน้ำมีสีเหลืองเข้ม ขุ่นเล็กน้อย (ภาพที่ 1) จากตารางที่ 3 จะสังเกตได้ว่าน้ำทิ้งมีค่าของ EC และ คลอไรด์สูง เนื่องจากมีส่วนประกอบของน้ำเกลือที่ใช้เพื่อฟื้นฟูสภาพเรซินที่ล้างสารอินทรีย์ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของเรซินจึงทำให้มีค่า TOC สูงสีในน้ำทิ้งเกิดขึ้นจากกระบวนการเคี้ยวน้ำตาลเกิดเป็นสารประกอบเมลานอยดินที่เกิดจากปฏิกิริยา Millard ระหว่างน้ำตาลกับกรดอะมิโน [1]

ตารางที่ 3 ลักษณะน้ำทิ้งผ่านการล้างพื้นฟูสภาพเรซินจากกระบวนการทำใสน้ำเชื่อมโรงงานน้ำตาล

| Parameter*          | Value  | Unit  | Parameter*                   | Value | Unit  |
|---------------------|--------|-------|------------------------------|-------|-------|
| TOC                 | 970.5  | mg/L  | Electrical conductivity (EC) | 2.51  | mS/cm |
| DOC                 | 850    | mg/L  | Chloride                     | 794   | mg/L  |
| COD closed reflux   | 4242.4 | mg/L  | Total dissolved solid        | 1690  | mg/L  |
| Apparent Color      | 1221   | Pt-Co | pH                           | 3.28  |       |
| True color (465 nm) | 267    | Pt-Co | Turbidity                    | 597   | NTU   |

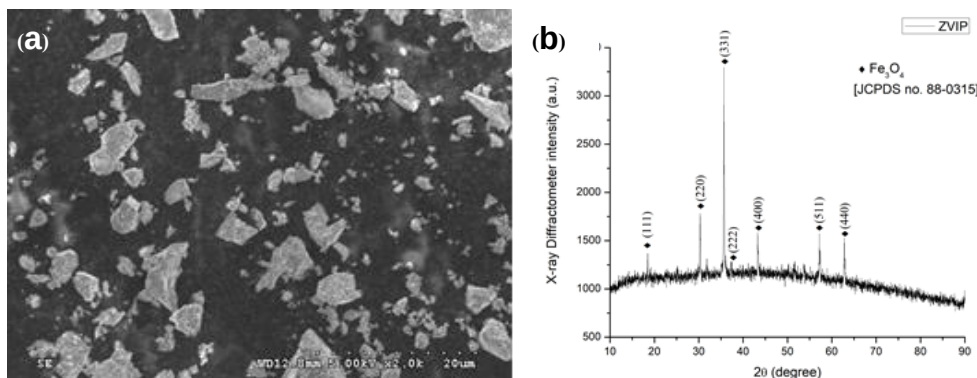
\*Temperature 70 °C วัด ณ จุดเก็บตัวอย่าง



ภาพที่ 1 น้ำทิ้งผ่านการล้างพื้นฟูสภาพเรซินจากกระบวนการทำใสน้ำเชื่อมโรงงานน้ำตาล

### ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกของผงเหล็กประจุศูนย์ (ZVIP)

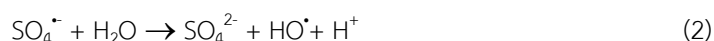
ภาพสะท้อนพื้นผิวของเหล็กประจุศูนย์ชนิดผง (ZVIP) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังภาพที่ 2a ลักษณะพื้นผิวของ ZVIP มีร่องรอยความขรุขระของผิวเหล็ก อนุภาคของ ZVIP มีขนาดเฉลี่ย  $60 \pm 3.4 \mu\text{m}$  ( $n = 17$ ) สำหรับโครงสร้างผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงในภาพที่ 2b จะสังเกตได้ว่า ZVIP แม้จะมีองค์ประกอบของแมกนีไทต์ (Magnetite:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ที่มี peak  $2\theta$  ที่  $30.1^\circ$   $35.7^\circ$   $43.3^\circ$   $57.5^\circ$  และ  $63.0^\circ$  [9] ซึ่งลักษณะของเหล็กออกไซด์นี้ อาจเกิดจากพื้นผิวที่สัมผัสกับอากาศทำให้เกิดการออกซิไดซ์ครอบคลุมบนพื้นผิวเหล็กภายนอก (Oxide shell) แต่ภายในยังเป็น ZVI



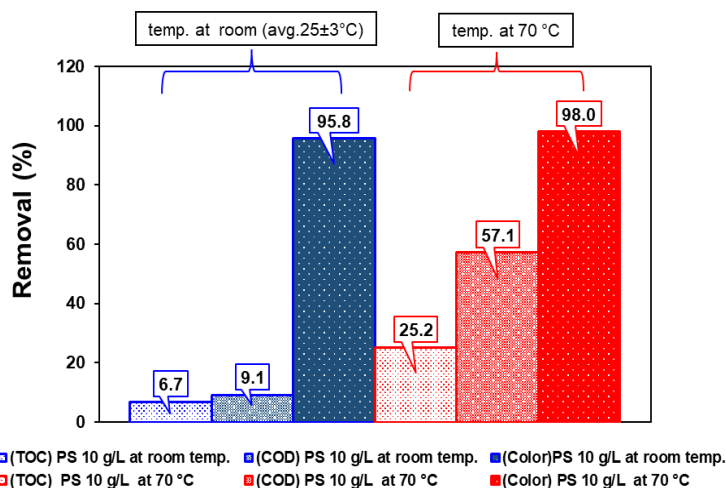
ภาพที่ 2 SEM (a) และการวิเคราะห์ XRD (b) ของเหล็กประจุศูนย์ ZVIP

### ปฏิกิริยาของเปอร์ซัลเฟตการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิห้อง ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) และ $70^\circ\text{C}$

การทดลองเพื่อเปรียบเทียบปัจจัยของอุณหภูมิ ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$  และ  $70 \pm 3^\circ\text{C}$ ) สำหรับการกำจัดสี พบว่า สามารถกำจัดสีได้อย่างมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เฉลี่ย 96% และ 98% ตามลำดับ (ภาพที่ 3) และเมื่อเปรียบเทียบการกำจัด TOC COD และสีในทั้งสองอุณหภูมิ พบว่าการกำจัด TOC และ COD เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  โดยการกำจัด TOC เพิ่มขึ้นจาก 6.7 % เป็น 25.2 % และการกำจัด COD เพิ่มขึ้นจาก 9.1 % เป็น 57.1 % ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาที่ศึกษาการกำจัดสาร Diuron (ยาฆ่าหญ้า) ด้วย PS ที่อุณหภูมิ  $40-70^\circ\text{C}$  โดยพบว่าสารดังกล่าวไม่สามารถกำจัดได้ที่  $40^\circ\text{C}$  และอัตราการกำจัดเพิ่มขึ้นจาก  $0.036$  เป็น  $1.32 \text{ min}^{-1}$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก  $50$  เป็น  $70^\circ\text{C}$  นอกจากนี้ Weng et al. [6] ได้รายงานว่าการกำจัดสี azo dye Remazol Golden Yellow เพิ่มขึ้น 30% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก  $50^\circ\text{C}$  เป็น  $60^\circ\text{C}$  ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นไปตามทฤษฎีการสลายตัวของ PS เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น (มากกว่า  $50^\circ\text{C}$ ) จะเร่งกลไกการสลายพันธะ O-O ของ  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ทำให้เกิด  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  อย่างรวดเร็วมากกว่าที่อุณหภูมิห้องและเกิด  $\text{HO}^{\cdot}$  จากการกระตุ้น  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า  $50^\circ\text{C}$ ) [4] ดังสมการที่ 1 และ 2



สำหรับการกำจัดสีที่ใกล้เคียงกันทั้งสองอุณหภูมินั้นอาจเป็นเพราะกลไกการกำจัดสีอาจมาจาก PS เพียงอย่างเดียวหรือ  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารอินทรีย์และ PS ที่เพียงพอแค่สลายพันธะของสีเท่านั้นแต่ไม่เพียงพอที่จะออกซิไดซ์สารอินทรีย์จนลด COD หรือ TOC ได้ [8]



ภาพที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัด TOC COD และสี Color (Pt-Co) โดย PS 10 g/L ณ อุณหภูมิห้อง  $25\pm 3^{\circ}\text{C}$  และ อุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  ที่เวลา 180 นาที ( $\text{TOC}_0 = 788 \text{ mg/L}$ ,  $\text{COD}_0 = 3058 \text{ mg/L}$ , True color<sub>0</sub> (Pt-Co) = 124.5)

#### การทดลองที่สภาวะอุณหภูมิ $70^{\circ}\text{C}$

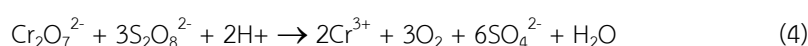
##### ผลของความเข้มข้น PS ต่อประสิทธิภาพการกำจัด TOC COD และ Color ที่สภาวะอุณหภูมิ $70\pm 3^{\circ}\text{C}$

การทดลองศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ของ PS ที่อุณหภูมิที่  $70\pm 3^{\circ}\text{C}$  ในช่วงเวลาที่ 0-180 นาที แสดงดังภาพที่ 4 ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์มีแนวโน้มค่อยๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ดังภาพที่ 4a แสดงให้เห็นว่าที่ PS 1 g/L ในช่วง 0-60 นาที มีแนวโน้มการกำจัด TOC เป็นเส้นตรง และค่อยๆ เพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่ช้าลงในช่วง 60-180 นาที สำหรับ PS 5 g/L นั้นไม่สามารถกำจัด TOC ได้ในช่วง 0-20 นาทีแรก ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากในช่วง 20 นาทีแรกเป็นการย่อยสลายสารอินทรีย์แต่ยังย่อยสลายไม่ถึงขั้นตอน Mineralization ที่จะเปลี่ยนไปเป็นก๊าซ  $\text{CO}_2$  แต่หลังจากนั้นสามารถกำจัด TOC ได้ 28 % ในเวลา 30 นาที และมีแนวโน้มการกำจัดเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่ช้าลงในช่วง 30-180 นาที สำหรับที่ PS 10 และ 20 g/L ในช่วง 0-20 นาที มีการกำจัด TOC อย่างรวดเร็ว และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วง 20-180 นาที ทั้งนี้ความเข้มข้น PS 1 5 10 และ 20 g/L ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดที่เวลา 180 นาที เท่ากับ 43 46 33 และ 38% ตามลำดับ

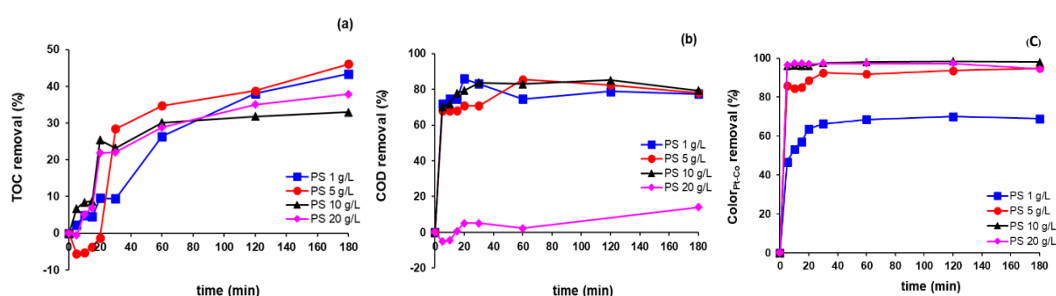
จากผลการทดลองสังเกตได้ว่าเมื่อเติม PS ความเข้มข้นสูง (10-20 g/L) จะมีอัตราการกำจัด TOC สูงในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เทียบกับการเติม PS ที่ความเข้มข้นต่ำ (1 g/L) ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณ PS ที่สูงขึ้นส่งผลให้เกิด  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  ที่สูงขึ้นในช่วงแรกที่ทำหน้าที่ย่อยสลาย TOC ได้รวดเร็ว อย่างไรก็ตามพบว่า PS ความเข้มข้น 10 และ 20 g/L ที่ให้ผลใกล้เคียงกันแต่น้อยกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยในอดีตของ Yang et al. [10] ที่ศึกษาการกำจัด สี Azo dye acid orange 7 (AO7) ด้วย PS พบว่าที่สัดส่วนโมล PS:AO7 เท่ากับ 10:1 50:1 และ 100:1 มีอัตราการกำจัดเท่ากับ 0.025 0.25 และ 0.26  $\text{min}^{-1}$  ซึ่งความเข้มข้น PS ที่สูงให้อัตราการกำจัดที่สูงขึ้น แต่ในกรณีที่สูงมากเกินไปก็จะให้ผลไม่ต่างกันเช่น สัดส่วนโมล PS:AO7 50:1 และ 100:1 หรืออาจจะทำให้ประสิทธิภาพลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  อาจรวมตัวกันเกิดเป็น  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [10] ดังสมการที่ 3



ในส่วนประสิทธิภาพในการกำจัด COD ที่อุณหภูมิที่  $70 \pm 3$  °C ในช่วงเวลา 0-180 นาที แสดงดังภาพที่ 4b โดยพบว่าประสิทธิภาพการกำจัด COD สูงสุดของ PS ความเข้มข้นที่ 1 5 และ 10 g/L ใกล้เคียงกันโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 78.26 % เมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที จากการศึกษาของ Deng & Ezyske [11] พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PS ที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้การกำจัด COD เพิ่มขึ้น โดยสัดส่วนของ  $PS:12COD_0 = 0.1-2$  ที่ pH 4 และ อุณหภูมิ 50°C ประสิทธิภาพการกำจัด COD เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 39 ถึง 91 ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่แสดงในภาพ 4b สำหรับที่ PS ความเข้มข้นที่ 20 g/L มีประสิทธิภาพในการกำจัด COD ที่ต่ำโดยมีประสิทธิภาพสูงสุดอยู่ที่ 14.07 % ในเวลา 180 นาที ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก PS เข้มข้นที่ 20 g/L อาจมาจากปริมาณ PS ที่มีมากเกินไปดังที่กล่าวมาข้างต้นในการศึกษาของ Yang et al. [10] เมื่อมี  $SO_4^{2-}$  มากเกินไปอาจส่งผลให้  $SO_4^{2-}$  รวมตัวกลับไปอยู่ในรูปของ  $S_2O_8^{2-}$  เป็นไปดังสมการที่ 3 และเมื่อมี  $S_2O_8^{2-}$  เหลือในน้ำ จะทำให้ค่า COD สูงขึ้นเนื่องจาก  $S_2O_8^{2-}$  ทำปฏิกิริยากับ  $Cr_2O_7^{2-}$  ที่ใช้วิเคราะห์ COD ดังสมการที่ 4



สำหรับประสิทธิภาพในการกำจัดสีของ PS ที่อุณหภูมิที่  $70 \pm 3$  °C ในช่วงเวลา 0-180 นาที แสดงดังภาพที่ 4c จากผลการทดลองสังเกตได้ว่าประสิทธิภาพการกำจัดสี เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 5-10 นาทีแรกของปฏิกิริยา สำหรับที่ความเข้มข้น PS 1 g/L มีประสิทธิภาพคงที่ในช่วง 63-68 % ในช่วงเวลา 20-180 นาที สำหรับความเข้มข้น PS ที่ 5 10 และ 20 g/L มีประสิทธิภาพการกำจัดสีใกล้เคียงกันเท่ากับ 94 98 และ 95 % ที่เวลา 180 นาที ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงถึงความเข้มข้น PS 1 g/L อาจเกิดปริมาณ  $SO_4^{2-}$  น้อยเกินไป ดังนั้น จากผลการทดลองนี้ ความเข้มข้น PS ที่เหมาะสมในการกำจัดสีเท่ากับ 5 g/L



ภาพที่ 4 ประสิทธิภาพการกำจัด (a) TOC (b) COD และ (c) Color Pt-Co ของ PS ที่อุณหภูมิ 70 °C  
( $TOC_0 = 947$  mg/L,  $COD_0 = 10125$  mg/L และ  $True\ Color_0 = 135$  Pt-Co)

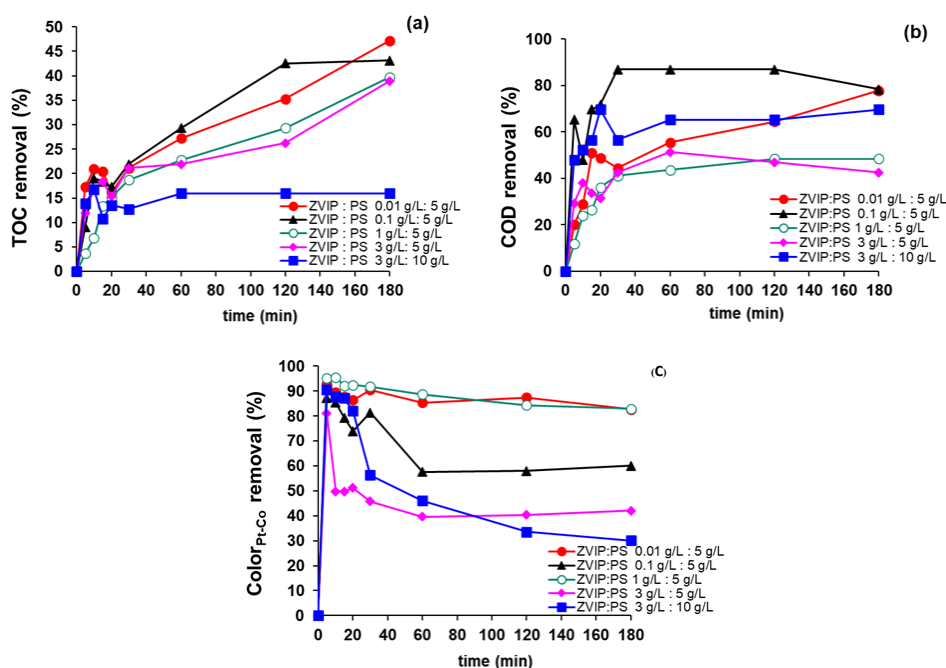
#### การกำจัด TOC COD และ Color (Pt-Co) ด้วย ZVIP:PS ที่สภาวะอุณหภูมิ 70 °C

การทดลองในส่วนของความเข้มข้นที่ ZVIP:PS ณ อุณหภูมิ  $70 \pm 3$  °C ประสิทธิภาพการกำจัด TOC COD และสี แสดงดังภาพที่ 5 จากการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัด TOC ของ ZVIP:PS ที่สัดส่วนความเข้มข้น ZVIP:PS (g/L:g/L) เท่ากับ 0.01:5 0.1:5 และ 3:5 มีแนวโน้มเพิ่มตามระยะเวลา (ภาพที่ 5a) โดยความสามารถในการกำจัด TOC สูงสุดที่เวลา 180 นาที คิดเป็น 47 43 และ 3% ตามลำดับ ซึ่งสังเกตได้ว่า ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ลดลงเมื่อ ความเข้มข้นของ ZVIP เพิ่มขึ้น และที่สัดส่วนความเข้มข้น ZVIP:PS 3 g/L:10 g/L มีแนวโน้มประสิทธิภาพการกำจัด TOC ไม่เพิ่มตามระยะเวลา โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัด TOC เพิ่มขึ้น 0-30 นาที และค่อนข้างคงที่ 12-15% ในช่วงเวลา 30-180 นาที ดังสมการ (5) โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งได้ศึกษาการกำจัด TOC ของน้ำกากส่า (Vinasse) ด้วย PS ร่วมกับ  $Fe^{2+}$  โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้น  $Fe^{2+}$  เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ลดลง [12]



ประสิทธิภาพในการกำจัด COD ของ ZVIP:PS แสดงดังภาพที่ 5b พบว่าประสิทธิภาพการกำจัด COD มีการเพิ่มขึ้นและลดลงของประสิทธิภาพในช่วง 15 นาทีแรก และประสิทธิภาพการกำจัด COD ที่ความเข้มข้น ZVIP:PS (g/L:g/L) 0.1:5 3:5 และ 3:10 มีแนวโน้มการกำจัดที่เพิ่มขึ้นและค่อยๆคงที่ ในช่วงเวลา 20-180 นาที สำหรับการกำจัดสี (ภาพที่ 5c) พบว่าที่สัดส่วนความเข้มข้น ZVIP:PS (g/L:g/L) 0.01:5 และ 1:5 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงสุดที่ 5 นาทีแรก (93-95%) และลดลงอย่างช้าจนเหลือ 82% ที่เวลา 180 นาที สัดส่วนความเข้มข้น ZVIP:PS (g/L:g/L) 0.1:5 3:5 และ 3 g/L:10 g/L มีแนวโน้มของผลการทดลองไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือ มีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงสุดที่ 5 นาทีแรก จากนั้นลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 5-60 นาที และคงที่ในช่วง 60-180 นาที โดยสภาวะการทดลองที่เดิมเหลืกมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ลดลง ซึ่งอาจอธิบายได้จากกลไกหลักที่เกิดจากอนุภาคหลักที่ละลายออกมาจาก ZVIP มีมากขึ้น

จากผลทดลองสังเกตเห็นได้ว่าในแต่ละสภาวะการทดลองให้ประสิทธิภาพการกำจัดของ TOC COD และสี สูงสุด ไม่ใช่สภาวะการทดลองเดียวกัน ดังนั้นจึงต้องเลือกพารามิเตอร์หลักมาใช้ในการตัดสินใจเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการนำปไปใช้และคำนวณค่าใช้จ่าย โดยผู้วิจัยเลือกค่า TOC เนื่องจากเป็นพารามิเตอร์ตัวแทนสารอินทรีย์คาร์บอนในน้ำทั้งหมดและใช้เป็นดัชนีบ่งชี้ถึงโอกาสการอุดตันของเยื่อกรองเมมเบรนได้



ภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการกำจัด (a) TOC และ (b) COD และ (c) Color Pt-Co ของ ZVIP:PS ที่อุณหภูมิ 70 °C ( $\text{TOC}_0 = 621 \text{ mg/L}$ ,  $\text{COD}_0 = 3409.1 \text{ mg/L}$  และ  $\text{True Color}_0 = 148 \text{ Pt-Co}$ )

## สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้อง ( $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ ) เป็นอุณหภูมิ  $70\pm 3^{\circ}\text{C}$  (PS 10 g/L, 180 นาที) ทำให้กำจัด TOC และ COD ได้เพิ่มขึ้น 18 และ 48% แต่ประสิทธิภาพในการกำจัด Color (Pt-Co) ที่อุณหภูมิห้อง และ  $70\pm 3^{\circ}\text{C}$  กำจัดได้ใกล้เคียงกัน (96% และ 98%) โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมีส่วนช่วยในการเร่งกลไก  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ทำให้เกิด  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  อย่างรวดเร็วมากกว่าที่อุณหภูมิห้อง สำหรับกระบวนการ PS และ ZVIP:PS พบว่ากระบวนการทั้งสองมีประสิทธิภาพในการกำจัด TOC ใกล้เคียงกัน โดยความเข้มข้น PS ที่เหมาะสมของระบบ PS เพียงอย่างเดียว สำหรับกำจัด TOC ได้แก่ 5 g/L สามารถกำจัด TOC ได้ 46% และ ZVI/PS ที่สัดส่วน ZVIP:PS 0.01 g/L:5 g/L กำจัดได้ 47% ที่เวลา 180 นาที โดยความเข้มข้นของเหล็กที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ลดลง และประสิทธิภาพในการกำจัด COD สูงสุดในระบบ PS เพียงอย่างเดียวที่ความเข้มข้น 5 g/L และ 10 g/L และ ระบบ ZVI/PS ที่สัดส่วน ZVIP:PS 0.01 g/L:5 g/L และ ZVIP:PS 0.1 g/L:5 g/L มีประสิทธิภาพในการกำจัดใกล้เคียงกันเท่ากับ 78% ที่เวลา 180 นาที สำหรับประสิทธิภาพในการกำจัดสีของระบบ PS ที่ความเข้มข้น 5-20 g/L มีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 94-98% และ ของระบบ ZVIP/PS ที่สัดส่วน ZVIP:PS 0.01 g/L:5 g/L สามารถกำจัดสีได้ ร้อยละ 83% ที่ช่วงเวลา 180 นาที จากผลการทดลองที่อุณหภูมิ  $70\pm 3^{\circ}\text{C}$  สามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัด TOC COD ของระบบ PS และ ZVI/PS นั้นไม่แตกต่างกัน และการเติม ZVI ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีลดลง

## ข้อเสนอแนะ

1. การศึกษานี้เป็นการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งล้างเรซินจากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาว ด้วยกระบวนการ PS และ PS ร่วมกับเหล็กประจุศูนย์ (ZVIP) โดยพบว่าไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ทั้งหมด แต่ยังหลงเหลือสารอินทรีย์ถึง 50% ที่อาจจะย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้บางส่วน จึงควรมีการศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่ผ่านกระบวนการ PS และ PS ร่วมกับเหล็กประจุศูนย์ (ZVIP) ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ
2. โดยทั่วไปแล้วในโรงงานผลิตน้ำตาล จะนำน้ำทิ้งล้างเรซินจากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายขาวผ่านกระบวนการเยื่อกรองด้วยนาโนฟิลเตรชันและรีเวอร์สออสโมซิสเพื่อนำกลับน้ำเกลือเอาไปใช้ล้างเรซิน กระบวนการ PS และ PS ร่วมกับเหล็กประจุศูนย์ (ZVIP) สามารถกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งได้ถึง 50% จึงควรมีการศึกษาผลกระทบของการลดสารอินทรีย์ต่อการลดการอุดตันของเยื่อกรอง อย่างไรก็ตามควรพิจารณาถึงปริมาณซัลเฟตที่เพิ่มขึ้นหลังจากการบำบัดแล้วต่อการอุดตันของเยื่อกรองที่ใช้ในการนำกลับน้ำเกลือด้วย

## กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โครงการการจัดการมลพิษและเพิ่มมูลค่าวัสดุเหลือทิ้งเพื่อความยั่งยืนทางสิ่งแวดล้อม และได้รับสนับสนุนงบประมาณโครงการจากฝ่ายวิจัยและบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยขอนแก่น และความช่วยเหลือจากเจ้าหน้าที่และเพื่อนในสาขาวิชา ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

## เอกสารอ้างอิง

1. Cartier S, Theoleyre MA, Decloux M. Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste using nanofiltration. *Desalination*, 113(1), 7-17. 1997.
2. Deng J, Shao Y, Gao N, Deng Y, Tan C, Zhou S. Zero-valent iron/persulfate ( $\text{Fe}^0/\text{PS}$ ) oxidation acetaminophen in water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(4), 881-890. 2014.
3. Guan Y, Ma J, Li X, Fang J, Chen L. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate System. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9308-9314.
4. Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517. 2018.
5. Graça CAL, Fugita LTN, de Velosa AC, Teixeira ACSC. Amicarbazone degradation promoted by ZVI-activated persulfate: study of relevant variables for practical application. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), 5474-5483. 2018.
6. Weng C, Tao H. Highly efficient persulfate oxidation process activated with  $\text{FeO}$  aggregate for decolorization of reactive azo dye Remazol Golden Yellow. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1292-1300. 2018.
7. Karim AV, Jiao Y, Zhou M, Nidheesh PV. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. *Chemosphere*, 265, 129057. 2021.
8. Giannakis S, Lin K A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal*, 406, 127083. 2021.
9. Li Z, Lowry GV, Fan J, Liu F, Chen J. High molecular weight components of natural organic matter preferentially adsorb onto nanoscale zero valent iron and magnetite. *Science of the Total Environment*, 628-629, 177-185. 2018.
10. Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 552-558. 2010.
11. Deng Y, Ezyske CM. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research*, 45(18), 6189-6194. 2011.
12. Fagier MA, Ali EA, Tay KS, Abas MRB. Mineralization of organic matter from vinasse using physicochemical treatment coupled with  $\text{Fe}^{2+}$ -activated persulfate and peroxymonosulfate oxidation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(4), 1189-1194. 2016.