

การกำจัดสีย้อมแอซิดในสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับโอโซนออกซิเดชัน

Decolorization of Acid Dye in Aqueous Solution by a Combined Adsorption–Ozonation Process

พัชรี คำธิตา* นัทธพงศ์ อติภาสวร

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี วิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรังสิต ปทุมธานี 12000

Patcharee Kamthita* Natthapong Atipasaworn

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Rangsit University, Pathumthani, 12000

*Corresponding author E-mail: patcharee.k@rsu.ac.th

(Received: February 27, 2023; Revised: July 10, 2023 ; Accepted: August 17, 2023)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการลดความเข้มข้นและย่อยสลายสีย้อมเหลืองแอซิด 36 ในสารละลาย โดยเปรียบเทียบกระบวนการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ที่เตรียมจากเศษบรรจุภัณฑ์อลูมิเนียม กระบวนการโอโซนออกซิเดชัน และกระบวนการร่วมระหว่างการดูดซับกับโอโซนออกซิเดชัน ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการกำจัดสีย้อม เช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม เวลาในการดูดซับ และเวลาในการใช้โอโซน ผลการศึกษาพบว่า การดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์และโอโซนออกซิเดชันแบบกระบวนการเดียวกันสามารถกำจัดสีย้อมได้ 98.2% และ 97.5% ลดค่าซีโอดีได้ 95% และ 65% ตามลำดับ ภายในเวลา 50 นาที ซึ่งกระบวนการโอโซนออกซิเดชันสามารถลดความเข้มข้นของสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพแต่ลดค่าซีโอดีได้น้อยกว่าการดูดซับ เมื่อใช้กระบวนการผสมผสานระหว่างการดูดซับร่วมกับโอโซนออกซิเดชันในระบบ 3 วัฏภาคที่สภาวะความเป็นกรดภายในเวลา 20 นาที สามารถลดความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายได้ 98.7% และลดค่าซีโอดีได้ 60% จาก 160 mg/L เหลือ 64 mg/L จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการกำจัดสีย้อมเหลืองแอซิด 36 พบว่าการดูดซับร่วมกับโอโซนออกซิเดชันสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสองเทียมที่มีค่าคงที่อัตราเร็วกว่าปฏิกิริยาอันดับสองเทียมของการดูดซับหรือโอโซนออกซิเดชันอย่างเดียว เห็นได้ว่ากระบวนการแบบผสมผสานนี้สามารถใช้เป็นทางเลือกหนึ่งในการลดเวลาการบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: สีย้อมเหลืองแอซิด 36 การดูดซับ อลูมินากัมมันต์ โอโซนออกซิเดชัน

ABSTRACT

This research aimed to study the decolorization and degradation of acid yellow 36 in an aqueous solution by comparing three different processes: adsorption on activated alumina prepared from aluminum packaging scrap, oxidation with ozone, and a combination of adsorption and ozone oxidation. The effects of pH, initial dye concentration, adsorption time, and ozonation time were investigated. The results showed that activated alumina adsorption and ozone oxidation with a single process could remove 98.2% and 97.5% of the dye concentration and reduce the COD by 95% and 65%, respectively,

in 50 minutes. The ozone oxidation process could effectively remove the dye concentration but reduce the COD less than adsorption. When using a combination process between adsorption and ozonation in a three-phase system at acidic conditions within 20 min, achieved 98.7% removal of acid dye and a 60% reduction of the COD from 160 mg/L to 64 mg/L. The kinetics of the acid yellow 36 removal were studied. It was found that the combined process corresponded to the pseudo-second-order reaction with a higher rate constant than the pseudo-second-order reaction of the single process. The combined process can be used as an alternative method to effectively reduce the wastewater treatment time.

Keyword: Acid yellow 36, adsorption, activated alumina, ozone oxidation (ozonation).

1. บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่ส่งผลโดยตรงต่อมลพิษทางน้ำ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการผลิตสิ่งทอมีการใช้น้ำเป็นส่วนสำคัญต่อกระบวนการฟอกย้อม สารเคมีหลักที่ใช้ในการย้อมเส้นใยคือสีย้อม เช่น สีย้อมแอซิด (acid dyes) เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการย้อมสิ่งทอเหมาะสำหรับย้อมเส้นใยโปรตีน เช่น ขนสัตว์ไหม และเส้นใยสังเคราะห์บางชนิด ได้แก่ ไนลอน เส้นใยพอลิเอไมด์ ตัวอย่างสีย้อมเช่น สีย้อมเหลืองแอซิด 36 (acid yellow 36) หรือมีชื่อเรียก metanil yellow acid, สีย้อม acid yellow G เป็นสีในเฉดเหลือง ส้ม แดง ขึ้นกับค่าความเป็นกรดของสารละลาย

สีย้อมแอซิดเป็นสีย้อมที่มีโครงสร้างโครโมฟอร์ (chromophores) ประกอบด้วยพันธะคู่ของไนโตรเจน ($-N=N-$) เชื่อมต่อวงแอโรมาติกส์ 2 วง ทำให้เกิดสีสดใสและเข้ม เมื่อละลายน้ำแล้วโมเลกุลสีย้อมมีประจุเป็นลบจึงเรียกว่า สีย้อมแอนไอออน (anionic dyes) เนื่องจากสีย้อมชนิดนี้สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี โมเลกุลของสีย้อมไม่เกาะกันเป็นกลุ่มๆ จึงทำให้ได้ผลการย้อมสีที่สม่ำเสมอ โครงสร้างโมเลกุลของสีย้อมส่วนใหญ่เป็นเกลือโซเดียมของกรดอินทรีย์สามารถย้อมและดูดติดเส้นใยได้ดีในสารละลายสีย้อมที่มีสภาพเป็นกรดช่วง pH 2-3 ซึ่งกลไกการดูดติดสีเกิดขึ้นระหว่างหมู่เอมีน (NH_2) ในเส้นใยกับหมู่ซัลเฟตของสีย้อม (NaO_3S) โดยอาศัยไฮโดรเจนไอออน (H^+) จากสภาวะความเป็นกรดของสารละลายสีย้อม สี

ย้อมชนิดนี้มีความคงทนต่อแสงแดด การขัดถูและทนต่อการซักล้างอยู่ในเกณฑ์ปานกลางถึงดีมาก ซึ่งในกระบวนการฟอกย้อมถ้ามีการปล่อยน้ำเสียที่มีสารเคมีเหล่านี้เจือปนอยู่ลงสู่แหล่งน้ำก่อนการบำบัดจะก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ ตลอดจนส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำ เนื่องจากสีย้อมมีองค์ประกอบของสารอินทรีย์ที่เป็นสารก่อมะเร็ง เช่น สารประกอบจำพวกแอโรมาติกส์ ถ้ามีปริมาณสารเหล่านี้เจือปนในน้ำสูงจะทำให้มีปริมาณออกซิเจนในน้ำต่ำ และมีความเข้มข้นสูงทำลายทัศนียภาพ จึงมีการควบคุมคุณภาพของน้ำทั้งจากกระบวนการฟอกย้อม โดยใช้การบำบัดน้ำเสียด้วยเทคนิคการบำบัดทางกายภาพ การบำบัดทางเคมีและการบำบัดทางชีวภาพ (physico-chemical and biological techniques) เช่น การตกตะกอนด้วยสารเคมีหรือกระบวนการโคแอกกูเลชัน การดูดซับด้วยสารดูดซับชนิดต่างๆ [1, 2, 3] การทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีด้วย $UV/H_2O_2/O_3$ เพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสีย้อม และการใช้โอโซนออกซิเดชันในการย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อม [4, 5, 6] ส่วนการบำบัดสีย้อมทางชีวภาพมีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำเนื่องจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีความเป็นพิษ ทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถย่อยสลายได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีกระบวนการบำบัดน้ำทั้งแบบผสมผสานด้วยวิธีการบำบัดทางกายภาพทางเคมีและกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (advanced

oxidation processes; AOPs) เช่น โคแอกกูเลชันร่วมกับ โอโซนออกซิเดชัน (coagulation–ozonation) สามารถ กำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งและช่วยลดค่าความต้องการ ออกซิเจนทางเคมีหรือซีโอดี (chemical oxygen demand; COD) โคแอกกูเลชันร่วมกับการดูดซับ (coagulation–adsorption) และการดูดซับร่วมกับการ ทำปฏิกิริยาโฟโตเคมี (adsorption–photochemistry) สามารถลดความเข้มข้นสีย้อมรีแอกทีฟหลายชนิด [1, 7] และการผสมผสานระหว่างโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการ ดูดซับ (ozonation–adsorption) ซึ่งวิธีการผสมผสานนี้ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย เช่นการกำจัดสี ย้อมแอซิด สีย้อมเบสิก และสีย้อมรีแอกทีฟ [8, 9, 10] การกำจัดสารอินทรีย์จำพวกสารประกอบฟีนอล [11, 12, 13] และการกำจัดไอออนของโลหะ [14] เนื่องจากโอโซน เป็นสารออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรงสามารถทำปฏิกิริยากับ สารอินทรีย์ที่เป็นอิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic) และมีความหนาแน่นของประจุลบมาก จึงเกิดปฏิกิริยากับ สารประกอบที่มีพันธะคู่ของคาร์บอน ($-C=C-$) หรือพันธะ คู่ของไนโตรเจน ($-N=N-$) ที่เชื่อมต่อกับวงแอโรเมติกส์ โดยการให้อิเล็กตรอนที่ตำแหน่งออร์โธและตำแหน่งพารา เกิดการแทนที่ด้วยไฮดรอกซิล ($-OH$) หรือเอมีน ($-NH_2$) และมีการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยเปลี่ยนโครงสร้างของ สารอินทรีย์ในน้ำทิ้งกลายเป็นสารประกอบชนิดต่างๆ แต่ กระบวนการโอโซนออกซิเดชันสามารถลดค่าซีโอดีได้น้อย [4, 5, 8] จึงมีการใช้กระบวนการดูดซับเข้ามาาร่วมด้วย เนื่องจากสารดูดซับมีพื้นที่ผิวมากและมีความสามารถในการดูดซับสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่และขนาดเล็กได้ แต่มีข้อจำกัดในด้านการจัดการกากของแข็งที่เป็น สารดูดซับหรือการนำกลับมาใช้ใหม่ เช่น ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพและ นิยมใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย แต่การผลิต ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพนั้นใช้ต้นทุนค่อนข้างสูง จึงได้มีการพัฒนาผลิตสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพและใช้ต้นทุน ต่ำ เช่นสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ (activated alumina) ที่เตรียมได้จากวัสดุอลูมิเนียมเหลือทิ้ง นำมาสังเคราะห์

เป็นอลูมิเนียมออกไซด์ชนิดแกมมาอลูมินา ($\gamma-Al_2O_3$) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีพื้นที่ผิวมากและมีความสามารถในการดูดซับสีย้อมแอซิดได้ดีภายใต้สภาวะความเป็นกรด โดยทำให้สภาพพื้นผิวของสารดูดซับอลูมินากัมมันต์มี ประจุบวกและดึงดูดกับสีย้อมแอซิดที่ละลายในน้ำแล้ว แยกตัวเป็นประจุลบได้ดี เช่นการดูดซับสีย้อม acid orange G และสีย้อม acid yellow36 [3, 15] นอกจากนี้ แกมมาอลูมินาได้ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ ปฏิกิริยาโอโซนออกซิเดชัน (heterogeneous catalytic ozonation) สามารถลดสารอินทรีย์คาร์บอนรวม (total organic carbon) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยให้ ปริมาณการใช้โอโซนลดลงเมื่อเทียบกับการทำโอโซน ออกซิเดชันอย่างเดียว [8] จึงเห็นได้ว่าการผสมผสาน เทคนิคทางกายภาพและทางเคมีในการบำบัดสารอินทรีย์ เช่น สีย้อมในน้ำเสียน่าจะเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่มี ประสิทธิภาพ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการบำบัดสีย้อมใน สารละลายโดยใช้การผสมผสานระหว่างการดูดซับด้วย อลูมินากัมมันต์ร่วมกับโอโซนออกซิเดชันในการลดความ เข้มข้นของสีย้อมและค่าซีโอดีในสารละลาย เพื่อเป็น แนวทางในการบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมฟอก ย้อมให้มีประสิทธิภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

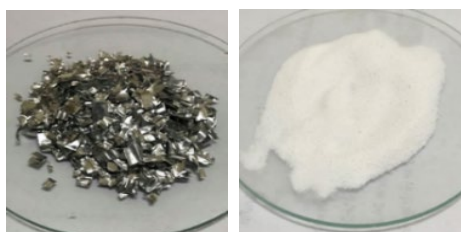
2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์สีย้อม เหลืองแอซิด 36 (acid yellow 36, AY36) โดยใช้วิธี ผสมผสานของการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ที่ผลิตจาก เศษบรรจุภัณฑ์อลูมิเนียมร่วมกับโอโซนออกซิเดชัน โดย ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดความเข้มข้นของสีย้อมและ ค่าซีโอดีในสารละลาย เช่น ความเป็นกรด-ด่าง ความ เข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม เวลาในการดูดซับและ เวลาที่ใช้โอโซน ทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบจลนศาสตร์ ของการดูดซับ โอโซนออกซิเดชัน และกระบวนการ ผสมผสานระหว่างการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ร่วมกับ โอโซนออกซิเดชัน เพื่อประเมินประสิทธิภาพในการกำจัด สีย้อมและลดค่าซีโอดีในสารละลาย

3. วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

สารดูดซับอลูมินากัมมันต์เตรียมจากเศษบรรจุภัณฑ์อลูมิเนียมด้วยวิธีการตกตะกอนในงานวิจัยที่ผ่านมา [15] แสดงดังรูปที่ 1 ซึ่งวิเคราะห์เฟสของอลูมินากัมมันต์ด้วย Bruker D5005 X-ray diffractometer (XRD) มีลักษณะเป็นแกมมาอลูมินา (γ - Al_2O_3) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วย Surface area and pore size analyzer มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) $286 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุน (BJH pore volume) $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ และวิเคราะห์ด้วย Particle size analyzer มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย $2.554 \text{ }\mu\text{m}$



รูปที่ 1 ลักษณะทางกายภาพของเศษบรรจุภัณฑ์อลูมิเนียมและสารดูดซับอลูมินากัมมันต์

สีย้อมเหลืองแอสิด 36 (acid yellow 36 หรือ AY36) เป็นสีย้อมชนิดแอนไอออนิก มีสูตรเคมี $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ มวลโมลาร์ 375.38 g/mol มีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) 414 nm ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2 ทำการเตรียมสารละลายสีย้อม AY36 ความเข้มข้น 1000 mg/L เป็นสารละลายตั้งต้นเก็บไว้ในขวดสีชา เพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น $50, 100$ และ 150 mg/L โดยปรับค่า pH $3, 7$, และ 10 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.1 M หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 M สารละลายทั้งหมดเตรียมด้วยน้ำกลั่น (สารเคมีที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ของ Ajax Finechem Pty Ltd.)

3.2 วิธีทดลอง

โดยออกแบบการทดลองเป็น 3 รูปแบบ ดังนี้

- 1) การกำจัดสีย้อมด้วยการดูดซับ

นำสารละลายสีย้อม AY36 ปริมาตร 150 mL ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น $50, 100$ และ 150 mg/L ปรับค่า pH $3, 7$ และ 10 ตามลำดับ ใส่ในขวดปฏิกิริยาและเติมสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ 0.3 g หรือ 2.0 g/L กวนผสมด้วยความเร็วรอบ 200 rpm เป็นเวลา $10, 20, 30, 40$ และ 50 min ตามลำดับ แยกสารดูดซับออกจากสารละลายและนำไปวิเคราะห์ทางเคมี



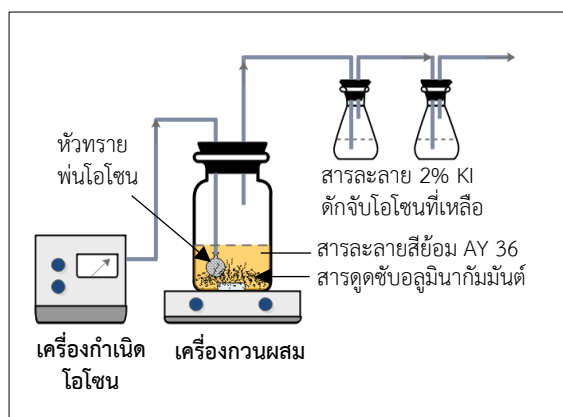
รูปที่ 2 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างทางเคมีของสีย้อมเหลืองแอสิด 36

- 2) การกำจัดสีย้อมด้วยโอโซนออกซิเดชัน

นำสารละลายสีย้อม AY36 ปริมาตร 150 mL ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นและค่า pH เช่นเดียวกับข้อ 1) ใส่ในขวดปฏิกิริยาและติดตั้งเครื่องกำเนิดโอโซนรุ่น N1668 ที่มีปริมาณการผลิตโอโซน 500 mg/h เป่าผ่านหัวทรายเพื่อช่วยเพิ่มการสัมผัสโอโซนกับสารละลายสีย้อม ใช้อัตราการไหล 1.5 L/min เวลาในการเป่าโอโซน $10, 20, 30, 40$ และ 50 min ตามลำดับ (ปริมาณโอโซนที่เหลือถูกดักจับด้วยสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดต์, KI 2%) จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายสีย้อมนำไปวิเคราะห์ทางเคมี

- 3) การกำจัดสีย้อมด้วยการดูดซับร่วมกับโอโซนออกซิเดชัน

นำสารละลายสีย้อม AY36 ปริมาตร 150 mL ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นและค่า pH เช่นเดียวกับข้อ 1) ใส่ในขวดปฏิกิริยา เติมสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ 0.3 g หรือ 2.0 g/L และเป่าโอโซนด้วยอัตราการไหล 1.5 L/min พร้อมกับการดูดซับ ดังรูปที่ 3 โดยใช้เวลา $3, 6, 10, 20, 30, 40$ และ 50 min ตามลำดับ จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายสีย้อมนำไปวิเคราะห์ทางเคมี



รูปที่ 3 อุปกรณ์ทดลองใช้ระบบโอโซนพร้อมกับการดูดซับ

3.1 การวิเคราะห์ทางเคมี

1) วิเคราะห์ความเข้มข้นของสีย้อม AY36 ในสารละลาย โดยใช้เครื่อง UV-VIS spectrophotometer (HACH รุ่น DR 6000) วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด $\lambda_{\max}$ 414 nm ใช้ quartz cell ขนาด 10 mm เปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายกับค่าการดูดกลืนแสง

2) วิเคราะห์ค่าซีโอดีของสารละลายสีย้อมด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิดและการไทเทรต [16] โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตและกรดซัลฟิวริกเป็นตัวออกซิไดซ์ไทเทรตโพแทสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วยเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอร์โรอินเป็นอินดิเคเตอร์แล้วคำนวณปริมาณของโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสลายและเทียบเป็นค่าซีโอดี

3) วิเคราะห์องค์ประกอบของสารในสารละลายที่เกิดขึ้นภายหลังการทำโอโซนออกซิเดชัน ด้วยเทคนิค GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) 7890A 5975C MSD วิธีทดสอบ FAME_SPLITLESS-1.M

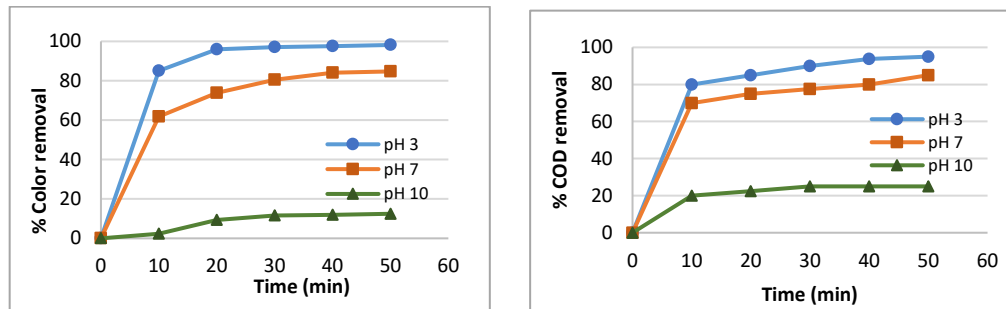
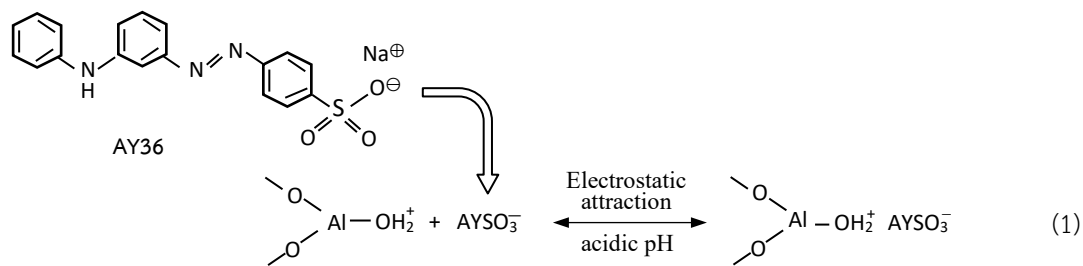
4. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการกำจัดสีย้อมเหลืองแอสิด 36 ในสารละลายด้วยการดูดซับ

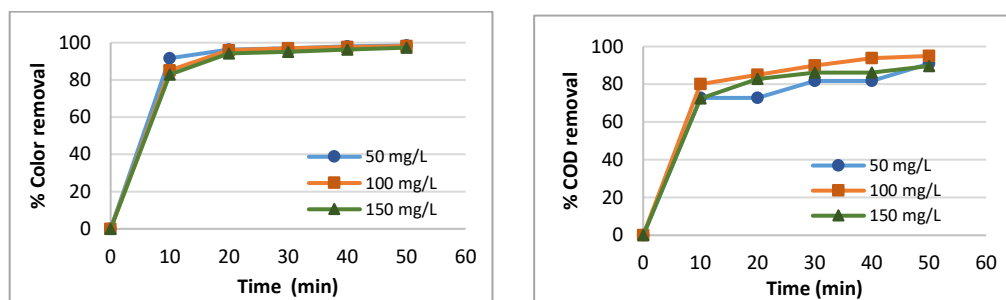
การกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในสารละลาย 100 mg/L และค่าซีโอดี

เริ่มต้น 160 mg/L ปรับค่า pH 3, 7 และ 10 ตามลำดับด้วยกระบวนการดูดซับ (adsorption) โดยใช้ปริมาณสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ 2.0 g/L มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม AY36 และค่าซีโอดี แสดงดังรูปที่ 4 พบว่าการดูดซับสีย้อม AY36 ที่มีค่า pH ของสารละลายต่างกัน มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมและการลดค่าซีโอดีที่แตกต่างกันชัดเจน ซึ่งการดูดซับสารละลายสีย้อมภายใต้สภาวะที่เป็นกรดค่า pH 3 ภายในเวลา 30 นาที มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมสูงถึง 97.0% และสามารถลดค่าซีโอดีได้ 90.0% จาก 160 mg/L เหลือ 16 mg/L แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมด้วยอลูมินากัมมันต์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดสามารถกำจัดสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีกลไกการดูดซับโมเลกุลของสีย้อม AY36 ที่แพร่กระจายบนพื้นผิวของอลูมินากัมมันต์ และเคลื่อนไปยังรูพรุนที่อยู่ภายในอนุภาคสารดูดซับที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก และเกิดการยึดติดอยู่ที่ผิวภายในรูพรุน ทั้งนี้เนื่องจากสีย้อม AY36 เป็นสีย้อมชนิดแอนไอออนิกเมื่อละลายในน้ำสามารถเกิดการแตกตัวให้อิออนลบที่เป็นหมู่ซัลเฟต (NaO_3S) และการปรับสภาพของสารละลายสีย้อมให้มีความเป็นกรดช่วยส่งผลให้พื้นผิวของสารดูดซับอลูมินากัมมันต์มีไฮโดรเจนไอออน (H^+) ล้อมรอบจึงสามารถดูดซับและเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับสีย้อมที่แตกตัวเป็นไอออนลบได้ดี [15] ดังสมการ (1)

เมื่อพิจารณาการกำจัดสีย้อม AY36 ที่มีค่า pH 3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในสารละลาย 50, 100 และ 150 mg/L และค่าซีโอดีเริ่มต้น 88, 160 และ 232 mg/L ตามลำดับ ด้วยการดูดซับโดยใช้ปริมาณสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ 2.0 g/L มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม AY36 และค่าซีโอดี แสดงดังรูปที่ 5 เห็นได้ชัดว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในสารละลายที่ต่างกัน มีการดูดซับสีย้อมด้วยอลูมินากัมมันต์สามารถลดความเข้มข้นของสีย้อมและค่าซีโอดีได้ดี และมีอัตราการดูดซับเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 50 นาที โดยมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม AY36 โดยเฉลี่ย 98.0% และเปอร์เซ็นต์การลดค่าซีโอดีโดยเฉลี่ย 91.8%



รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ด้วยการดูดซับเมื่อสารละลายสีย้อมมีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L



รูปที่ 5 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ด้วยการดูดซับเมื่อสารละลายสีย้อมมีค่า pH 3

4.2 ผลการกำจัดสีย้อมเหลืองแอซิด 36 ในสารละลายด้วยโอโซนออกซิเดชัน

การกำจัดสีย้อม AY36 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L ค่าซีโอดี 160 mg/L ที่มีค่า pH 3, 7 และ 10 ตามลำดับ ด้วยโอโซนออกซิเดชัน (ozonation) เปรียบเทียบการกำจัดสีย้อม AY36 และค่าซีโอดี แสดงดังรูปที่ 6 เห็นได้ว่ากระบวนการโอโซนออกซิเดชันกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายที่มีค่า pH ต่างกันนั้น มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมได้ใกล้เคียงกัน โดยมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมได้มากถึง 97.5% ภายในเวลา 50 นาที แต่มีเปอร์เซ็นต์การลดค่าซีโอดีต่างกันเล็กน้อย ซึ่งการใช้โอโซนออกซิเดชันในสารละลายที่มีความเป็นกรด

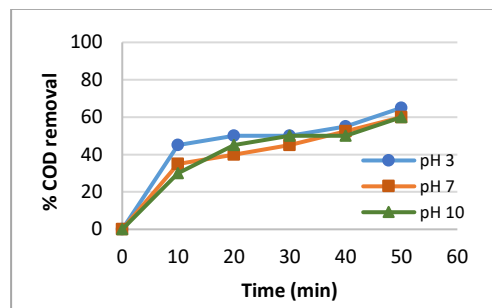
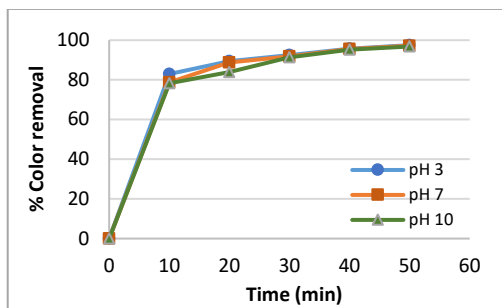
pH 3 สามารถลดค่าซีโอดีได้มากกว่าสารละลายที่มี pH 7 และ 10 โดยลดค่าซีโอดีจาก 160 mg/L เหลือ 56 mg/L หรือมีเปอร์เซ็นต์การลดค่าซีโอดี 65.0% ซึ่งค่าซีโอดีลดลงเนื่องจากโมเลกุลของสีย้อมถูกย่อยสลายเป็นสารประกอบต่างๆและบางส่วนยังคงอยู่ในสารละลายทำให้ค่าซีโอดีลดลงได้น้อยกว่ากระบวนการดูดซับ โดยที่โอโซนเป็นสารออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรง ซึ่งมีศักยภาพการเกิดออกซิเดชัน (oxidation potential) 2.07 V [8] สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของสีย้อม AY36 ซึ่งปฏิกิริยาโอโซนออกซิเดชันเกิดขึ้นผ่านกลไกแบบโดยตรงภายใต้สภาวะที่เป็นกรด โมเลกุลของโอโซนเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสีย้อม AY36 ที่มีโครงสร้างพันธะ

ชนิดไม่อิ่มตัวที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอน ($-C=C-$) พันธะคู่ของไนโตรเจน ($-N=N-$) และเกิดการสลายโครงสร้างโครโมฟอร์ของโมเลกุลสีย้อมที่มีวงแอโรเมติกส์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลกลายเป็นสารประกอบต่างๆ หลายชนิดที่ไม่มีสี ความเข้มข้นของสีย้อม AY36 ในสารละลายจึงลดลง ในขณะที่สารละลายสีย้อมที่มีสภาวะเป็นเบสสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิออกซิเดชันแบบโดยอ้อม มีการสลายตัวของไฮดรอกซิลในน้ำ เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical, $\bullet OH$) ที่มีศักยภาพการเกิดออกซิเดชันสูงถึง 2.80 V สามารถย่อยสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ได้ดี [8] ดังนั้นปฏิกิริยาไฮดรอกซิออกซิเดชันจึงลดความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายได้ทั้งในสภาวะที่เป็นกรดและเบส

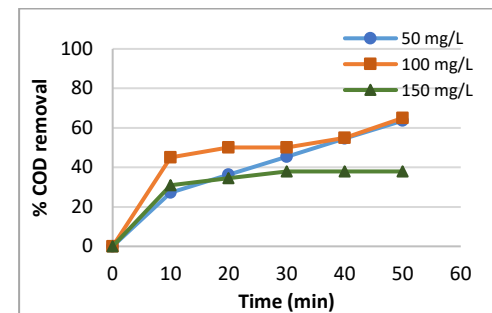
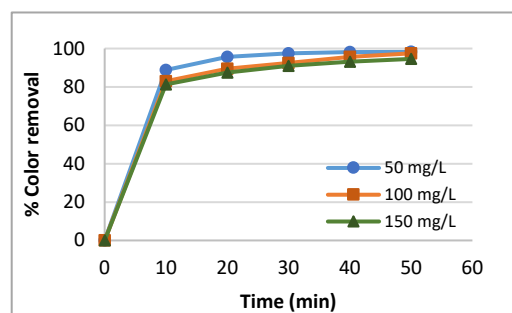
จากการทดลองนำสารละลายที่ผ่านกระบวนการไฮดรอกซิออกซิเดชันไปวิเคราะห์องค์ประกอบของสารต่างๆ ด้วยเทคนิค GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) พบว่ามีสารประกอบที่เกิดขึ้นจากการย่อยสลายโมเลกุลสีย้อม AY36 เช่น bis(2-ethylhexyl) adipate 79.98%, palmitic acid 5.64%, stearic acid

2.03%, octadecane 1.39%, cyclododecane 0.58% และอื่นๆ 10.38% ซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีสี เช่นเดียวกับผลการทดลองที่ใช้กระบวนการไฮดรอกซิออกซิเดชันในการกำจัดสีรีแอกทีฟ orange16 ทำให้เกิดสารประกอบที่ไม่มีสี [5]

เมื่อพิจารณาการกำจัดสีย้อม AY36 ที่มีค่า pH 3 ความเข้มข้นเริ่มต้น 50, 100 และ 150 mg/L ค่าซีโอดี 88, 160 และ 232 mg/L ตามลำดับ ด้วยกระบวนการไฮดรอกซิออกซิเดชัน เปรียบเทียบการกำจัดสีย้อม AY36 และค่าซีโอดี แสดงดังรูปที่ 7 เห็นได้ว่าการใช้ไฮดรอกซิออกซิเดชันกำจัดสีย้อม AY36 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่างกัน มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมได้ใกล้เคียงกัน แต่มีเปอร์เซ็นต์การลดค่าซีโอดีต่างกัน ซึ่งการใช้ไฮดรอกซิออกซิเดชันสามารถลดความเข้มข้นของสีย้อมและค่าซีโอดีได้รวดเร็วภายในเวลาประมาณ 10 นาที ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 50 นาที โดยมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม AY36 โดยเฉลี่ย 96.8% และเปอร์เซ็นต์การลดค่าซีโอดี 55.5%



รูปที่ 6 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ด้วยไฮดรอกซิออกซิเดชันเมื่อสารละลายสีย้อมมีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L

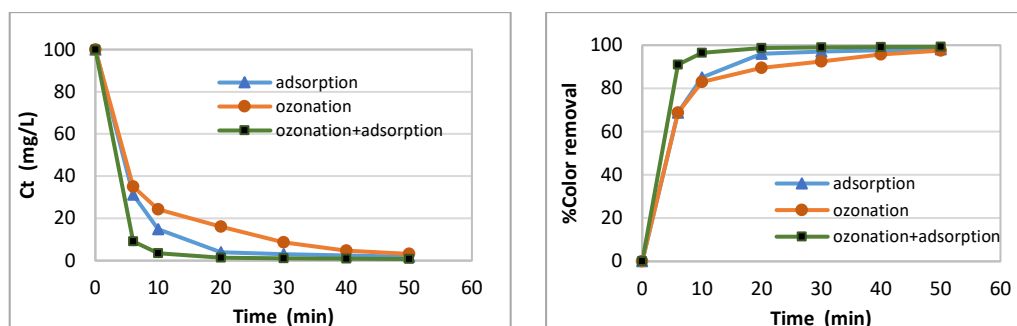


รูปที่ 7 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ด้วยไฮดรอกซิออกซิเดชันเมื่อสารละลายสีย้อมมีค่า pH 3

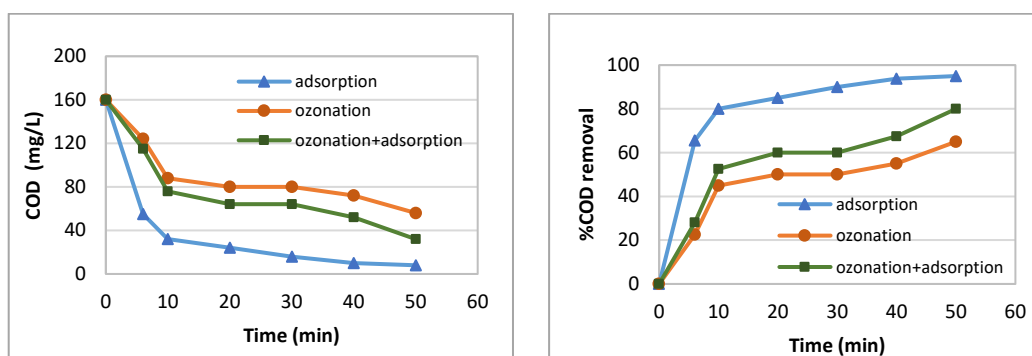
4.3 ผลการกำจัดสีย้อมเหลืองแอซิด 36 ในสารละลายด้วยการดูดซับร่วมกับโอโซนออกซิเดชัน

การกำจัดสีย้อม AY36 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 mg/L ค่าซีไอดี 160 mg/L โดยปรับสภาพของสารละลายสีย้อมให้มีความเป็นกรดค่า pH 3 เนื่องจากทั้งการดูดซับและโอโซนออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ดี ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายของทั้ง 3 วิธีคือการดูดซับ โอโซนออกซิเดชัน และโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับ พบว่าภายในเวลา 10 นาที มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม 85.1% 83.0% และ 96.5% ตามลำดับ ดังรูปที่ 8 และมีค่าซีไอดีเริ่มต้นจาก 160 mg/L ลดลงเหลือ 32, 88 และ 76 mg/L คิดเป็น 80.0% 45.0% และ 52.5% ตามลำดับ ดังรูปที่ 9 เห็นได้ว่าการกำจัดสีย้อมในสารละลายด้วยวิธีผสมผสานระหว่างโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับในระบบ 3 วัฏภาค (three-phase) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ทำให้สภาพพื้นผิวของอลูมินากัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสี

ย้อมได้ดี สามารถลดความเข้มข้นของสีย้อมได้รวดเร็วขึ้นและอลูมินากัมมันต์ช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้โอโซนย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อม ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อมเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้ความเข้มข้นของสีย้อม AY36 ลดลง และในขณะเดียวกันเกิดการดูดซับโมเลกุลสีย้อมที่เหลืออยู่และสารประกอบอื่นๆที่เกิดจากปฏิกิริยาโอโซนออกซิเดชัน จึงช่วยทำให้เกิดการกำจัดสีย้อมในสารละลายอย่างมีประสิทธิภาพ สามารถกำจัดสีย้อมได้ 98.7% ภายในเวลา 20 นาที และมีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมสูงถึง 99% ภายในเวลา 30 นาที เมื่อเปรียบเทียบการลดค่าซีไอดีในสารละลาย เห็นได้ว่าวิธีการดูดซับอย่างเดียวสามารถลดค่าซีไอดีของสารละลายสีย้อม AY36 ได้มากกว่าวิธีอื่น อย่างไรก็ตามการกำจัดสีย้อมในสารละลายทั้ง 3 วิธี สามารถลดค่าซีไอดีในสารละลายได้ต่ำกว่าค่ามาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงาน พ.ศ. 2560 ซึ่งต้องมีค่าซีไอดีไม่เกิน 120 mg/L



รูปที่ 8 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายที่มีค่า pH 3 ด้วยกระบวนการบำบัดต่างๆ



รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการลดค่าซีไอดีในสารละลายสีย้อม AY36 ที่มีค่า pH 3 ด้วยกระบวนการบำบัดต่างๆ

4.4 จลนศาสตร์ของการกำจัดสีย้อม

1) จลนศาสตร์การกำจัดสีย้อม AY36 ด้วยการดูดซับสีย้อมในสารละลาย มีอัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first order reaction rate) และอัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (pseudo second order reaction rate) ที่มีความสัมพันธ์ขึ้นอยู่กับปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับอยู่ในสารดูดซับ [16] ดังสมการ (2) และ (3) ดังนี้

อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_{ad1} (q_e - q_t)$$

$$\ln \frac{q_e}{(q_e - q_t)} = k_{ad1} t \quad (2)$$

อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

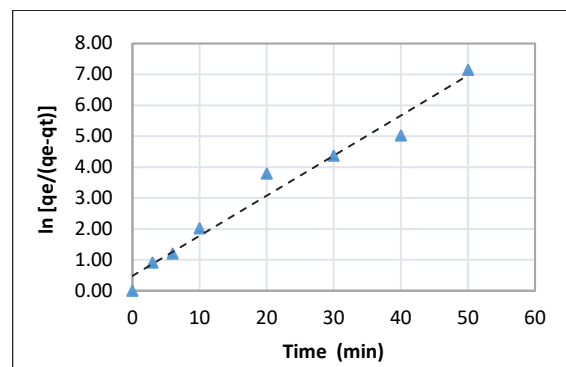
$$-\frac{dq_t}{dt} = k_{ad2} (q_e - q_t)^2$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ad2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

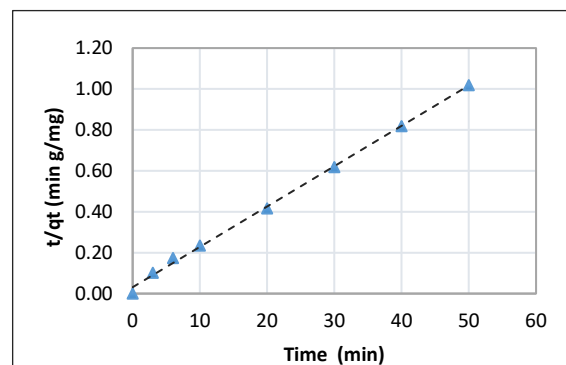
โดยที่ C_o , C_t และ C_e เป็นความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลาย (mg/L) ที่เวลาเริ่มต้น เวลาใดๆ และที่สมดุล ตามลำดับ q_t และ q_e เป็นปริมาณของสีย้อมที่ถูกดูดซับ (mg/g) ที่เวลาใดๆ และที่ภาวะสมดุล ตามลำดับ $q = \frac{(C_o - C)V}{m}$ โดยที่ V เป็นปริมาตรของสารละลายสีย้อม และ m เป็นปริมาณของสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ k_{ad1} เป็นค่าคงที่การดูดซับอันดับหนึ่ง (min^{-1}) และ k_{ad2} เป็นค่าคงที่การดูดซับอันดับสอง ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีย้อม AY36 ที่เหลืออยู่ในสารละลายกับเวลา เห็นได้ชัดว่าการดูดซับสีย้อมบนอนุภาคสารดูดซับอลูมินากัมมันต์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 10 นาทีแรก และหลังจากนั้นการดูดซับเริ่มเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 30 นาที เมื่อนำข้อมูลมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของอัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมระหว่าง $\ln \frac{q_e}{(q_e - q_t)}$ กับเวลา t ดังรูปที่ 10 (ก) และพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของอัตราปฏิกิริยา

อันดับสองเทียมระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ กับเวลา t ดังรูปที่ 10 (ข) พบว่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม ($R^2 = 0.9698$) มีค่าน้อยกว่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ($R^2 = 0.9980$) จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อม AY36 ในสารละลายจึงสอดคล้องกับอัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม



(ก) อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม



(ข) อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

รูปที่ 10 จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อม AY36 ด้วยสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ ในสารละลาย pH 3

2) จลนศาสตร์การกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายด้วยโอโซนออกซิเดชันโดยไม่เติมสารดูดซับอลูมินากัมมันต์ และการกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายด้วยโอโซนออกซิเดชันผสมผสานกับการเติมอลูมินากัมมันต์ ดังรูปที่ 11 และ 12 ตามลำดับ มีอัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและอัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียมที่มีความสัมพันธ์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [9] ดังสมการ (4) และ (5) ดังนี้

อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

$$-\frac{dC_{dye}}{dt} = k_{oz1} C_{dye}$$

$$\ln C_t = -k_{oz1} t + \ln C_o \quad (4)$$

อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

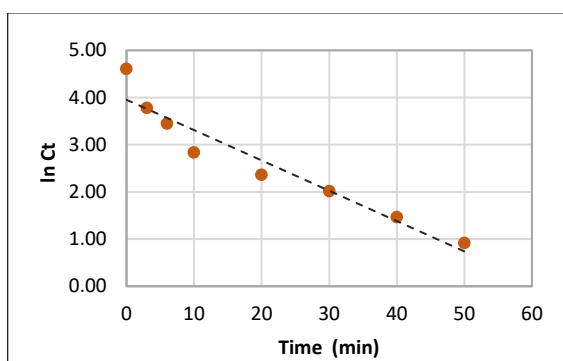
$$-\frac{dC_{dye}}{dt} = k_{oz2} C_{dye}^2$$

$$\frac{1}{C_t} = k_{oz2} t + \frac{1}{C_o} \quad (5)$$

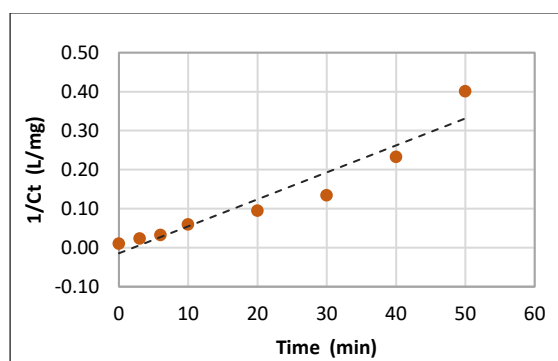
โดยที่ k_{oz1} เป็นค่าคงที่ไอโซนออกซิเดชันอันดับหนึ่ง (min^{-1}) และ k_{oz2} เป็นค่าคงที่ไอโซนออกซิเดชันอันดับ

สอง ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

จากการศึกษาอัตราปฏิกิริยาการลดลงของความเข้มข้นสีย้อม AY36 ในสารละลาย pH 3 ด้วยกระบวนการกำจัดสีย้อมทั้ง 3 วิธี ดังตารางที่ 1 โดยเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาและความสอดคล้องของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม พบว่าการดูดซับด้วยอลูมินาแกมมันต์มีค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมมากกว่าวิธีอื่น เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาและความสอดคล้องของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม พบว่าไอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับมีค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมากกว่าวิธีอื่น แสดงให้เห็นว่าไอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับด้วยอลูมินาแกมมันต์เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายได้อย่างรวดเร็ว

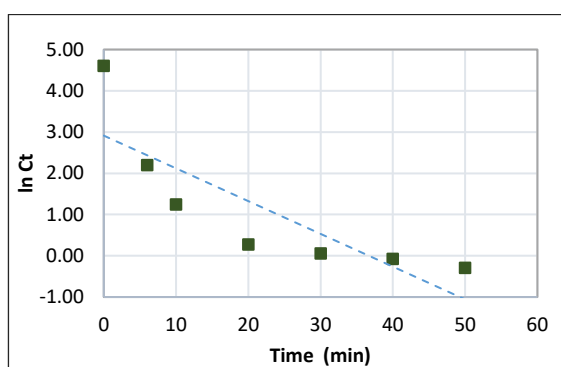


(ก) อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

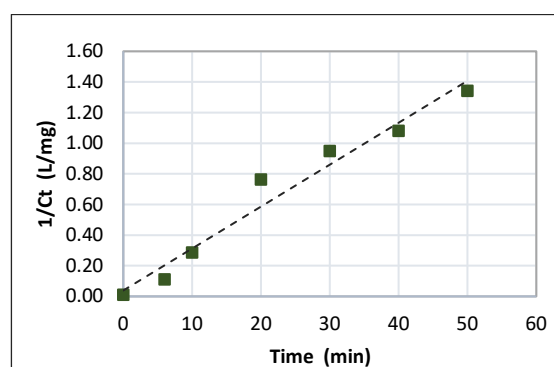


(ข) อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

รูปที่ 11 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาไอโซนออกซิเดชันต่อสีย้อม AY36 ในสารละลาย pH 3



(ก) อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม



(ข) อัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

รูปที่ 12 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาไอโซนออกซิเดชันต่อสีย้อม AY36

ในสารละลาย pH 3 ที่เติมสารดูดซับอลูมินาแกมมันต์

ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาของการดูดซับ โอโซนออกซิเดชัน และโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับ ในการกำจัดสีย้อม AY36

วิธีการกำจัดสีย้อม AY36	ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา อันดับหนึ่งเทียม		ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา อันดับสองเทียม	
	k_1	R^2	k_2	R^2
วิธีการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ (adsorption)	0.1298 min^{-1}	0.9698	$0.0126 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.9980
วิธีโอโซนออกซิเดชัน (ozonation)	0.0643 min^{-1}	0.9248	$0.0069 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.9121
วิธีโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับ (ozonation and adsorption)	0.0794 min^{-1}	0.6975	$0.0274 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.9651

5. สรุปผลการวิจัย

การกำจัดสีย้อมเหลืองแอซิด36 โดยใช้การดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์และการทำโอโซนออกซิเดชันแบบกระบวนการเดียวกัน มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมเท่ากับ 98.2% และ 97.5% และเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่าซีไอดี 95% และ 65% ตามลำดับ ภายในเวลา 50 นาที ที่สภาวะความเป็นกรด เห็นได้ว่าการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมและลดค่าซีไอดีในสารละลาย ในขณะที่โอโซนออกซิเดชันสามารถทำให้ความเข้มข้นของสีย้อมลดลงได้ แต่ยังคงมีปริมาณของสารประกอบอื่นที่เกิดจากการย่อยสลายด้วยโอโซนอยู่ในสารละลาย จึงทำให้ค่าซีไอดีในสารละลายลดลงได้น้อยกว่าวิธีการดูดซับ เมื่อใช้วิธีผสมผสานระหว่างโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ในรูปแบบของการสัมผัส 3 วัฏภาค (three-phase) พบว่าวิธีผสมผสานสามารถลดความเข้มข้นของสีย้อม AY36 ในสารละลายได้อย่างรวดเร็ว มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมสูงถึง 98.7% ภายในเวลา 20 นาที และลดค่าซีไอดีจาก 160 mg/L เหลือ 64 mg/L คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การลดลงของค่าซีไอดี 60.0% ซึ่งวิธีผสมผสานนี้โอโซนมีส่วนช่วยในการย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อมทำให้โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อมเปลี่ยนแปลงไป และการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์ทำให้ความเข้มข้นของสีย้อมและสารประกอบอื่นๆที่เกิดจาก

ปฏิกิริยาโอโซนออกซิเดชันลดลงอย่างรวดเร็ว และจากการศึกษาจลนศาสตร์ของการกำจัดสีย้อม AY36 ในสารละลายของแต่ละวิธีได้แสดงให้เห็นว่าวิธีผสมผสานระหว่างโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับสอดคล้องกับอัตราปฏิกิริยาอันดับสองเทียมที่มีค่าคงที่อัตรา $0.0274 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ มากกว่าค่าคงที่อัตราของการดูดซับหรือโอโซนออกซิเดชันแบบวิธีเดี่ยว ซึ่งวิธีผสมผสานสามารถใช้เวลาในการบำบัดสีย้อม AY36 ได้เร็วขึ้น 2.5 เท่า ดังนั้นการใช้วิธีผสมผสานโอโซนออกซิเดชันร่วมกับการดูดซับด้วยอลูมินากัมมันต์จึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการกำจัดสีย้อมกรด (acid dyes) ในสารละลายได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] F. I. Hai, K. Yamamoto and K. Fukushi, "Hybrid treatment systems for dye wastewater," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 315–377, May 2007.
doi: 10.1080/10643380601174723.
- [2] P. K. Malik, "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid

- Yellow 36,” *Dyes and Pigments*, vol. 56, no. 3, pp. 239–249, Mar. 2003, doi: 10.1016/s0143-7208(02)00159-6.
- [3] S. Banerjee, S. Dubey, R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya and Y. C. Sharma, “Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 8, pp.5339–5354, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2016.12.016.
- [4] J. Basiri Parsa and S. Hagh Negahdar, “Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods,” *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp.315–320, Sep.2012, doi: 10.1016/j.seppur.2012.06.041.
- [5] K. Turhan and S. A. Ozturkcan, “Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 224, no. 1, Nov. 2012, doi: 10.1007/s11270-012-1353-8.
- [6] C. Zulzikrami Azner Abidin, M. Ridwan Fahmi, O. Soon-An, S. Nurfatina Nadhirah Mohd Makhtar and N. Rosmady Rahmat, “Decolourization of an azo dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor,” *ScienceAsia*, vol. 41, no. 1, p. 49, 2015, doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2015.41.049.
- [7] B. Karwowska, E. Spierczyńska and L. Dąbrowska, “Water treatment in hybrid connection of coagulation, ozonation, UV irradiation and adsorption processes,” *Water*, vol. 13, no. 13, p. 1748, Jun. 2021, doi: 10.3390/w13131748.
- [8] J. Wang and H. Chen, “Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective,” *Science of The Total Environment*, vol. 704, p. 135249, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135249.
- [9] A. Ikhtlaq, M. Raashid, A. Akram, M. Kazmi and S. Farman, “Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption in combination with ozonation on iron loaded sodium zeolite: role of adsorption,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 237, pp. 302–306, 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.27744.
- [10] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão and M. F. R. Pereira, “Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon,” *Water Research*, vol. 39, no. 8, pp. 1461–1470, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.12.037.
- [11] W. Pratarn, T. Pornsiri, S. Thanit, C. Tawatchai and T. Wiwut, “Adsorption and Ozonation Kinetic Model for Phenolic Wastewater Treatment,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 19, no. 1, pp. 76–82, Feb. 2011, doi: 10.1016/s1004-9541(09)60180-4.
- [12] J. I. Lombraña, A. Menéndez, N. Villato, A. De Luis, and C. Rodriguez, “Kinetic modeling of the operational variants in a batch Ozonation-adsorption process,” in *15th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, Greece, 2017, pp. 390-394.

- [13] C. Ferreiro, A. de Luis, N. Villota, J. Lomas, J. Lombraña and L. Camarero, “Application of a combined adsorption–ozonation process for phenolic wastewater treatment in a continuous fixed-bed reactor,” *Catalysts*, vol. 11, no. 8, p. 1014, Aug. 2021, doi: 10.3390/catal11081014.
- [14] A. Ikhlaq, T. Aslam, A. M. Zafar, F. Javed, and H. M. S. Munir, “Combined ozonation and adsorption system for the removal of heavy metals from municipal wastewater: effect of COD removal,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 159, pp. 304–309, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24164.
- [15] P. Kamthita and S. Tiamsri, “Application of response surface methodology for optimization of γ -alumina nanoparticles synthesis and acid dye adsorption,” *Journal of Current Science and Technology*, vol. 9, no. 1, pp. 1-15, Jan. 2019.
- [16] P. Maimansomsuk, “COD Analysis,” in *Introduction to Water and Wastewater Analysis*, Department of Industrial Works, 2010, pp. 1-19.
- [17] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, May 2009, doi: 10.1631/jzus.a0820524.