

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ

จากการเก็บตัวอย่างน้ำเสียโรงงานชุบโลหะจากบ่อกักน้ำเสียรวมของบริษัทกำจัดกากอุตสาหกรรม จำนวนทั้งสิ้น 4 ครั้ง ในวันที่ 11 16 23 และ 30 ธันวาคม 2546 โดยทำการเก็บตัวอย่าง และปรับพีเอชของน้ำเสียให้เท่ากับ 12.5 ด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และนำมาวิเคราะห์หาค่าความเข้มข้นไซยาไนด์อิสระ อิติทีเอ โลหะหนัก และอื่นๆ ได้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์น้ำเสียโรงงานชุบโลหะจากบริษัทกำจัดกากอุตสาหกรรม

พารามิเตอร์	หน่วย	11/12/03	16/12/03	23/12/03	30/12/03
การนำไฟฟ้า (Conductivity)	มิลลิซีเมนส์/ซม.	12.47	11.39	16.74	13.58
ของแข็งละลายทั้งหมด (TDS)	กรัม/ลิตร	6.22	5.70	8.37	6.79
คาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TIC)	มก. C/ลิตร	30.27	48.70	31.80	33.15
คาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC)	มก. C/ลิตร	111.57	244.43	284.07	672.33
อิติทีเอ	กรัม/ลิตร	11.75	13.48	15.17	18.87
ไซยาไนด์ไอออน	มก. CN/ลิตร	95.28	264.72	74.38	99.44
ทองแดง (Cu)	มก./ลิตร	12.689	28.6775	3.8664	12.4665
สังกะสี (Zn)	มก./ลิตร	0.5087	1.3294	8.16925	1.2491
โครเมียม (Cr)	มก./ลิตร	30.212	26.5835	8.8857	26.8155
นิกเกิล (Ni)	มก./ลิตร	30.0605	9.3674	17.917	31.163
เงิน (Ag)	มก./ลิตร	0.70591	0.0133385	0.022979	0.106725

- **ไซยาไนด์ไอออน** ความเข้มข้นเฉลี่ยของน้ำเสียเท่ากับ 100 มิลลิกรัม/ลิตร ในรูป  $\text{CN}^-$  หรือเท่ากับ  $3.84 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร
- **อิติทีเอ** ความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ 14.82 กรัม/ลิตร ในรูป  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  หรือเท่ากับ 0.05 โมลต่อลิตร

- ค่าของแข็งละลายทั้งหมด เจลลี่ได้เท่ากับ 6.77 กรัมต่อลิตร ซึ่งเมื่อแทนค่าในสูตรกำลังไอออน  $(I) = 2.5 \times 10^{-5} \times$  ค่าของแข็งละลายทั้งหมด(มิลลิกรัมต่อลิตร) จะสามารถคำนวณกำลังไอออนของน้ำเสียเจลลี่ได้เท่ากับ 0.17 โมลต่อลิตร

## 4.2 ผลการทดลองบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยไฟฟ้า

### 4.2.1 ผลของกระแสไฟฟ้าที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์

จากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการออกซิเดชันไซยาไนด์ด้วยไฟฟ้า นั่นคือ ไซยาเนต (CNO) โดยจะสังเกตได้จากความเข้มข้นของไซยาเนตที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นของไซยาไนด์จะมีค่าลดลง (รูปที่ 4-1) โดยถ้าในน้ำเสียยังมีไซยาไนด์หลงเหลืออยู่ ความเข้มข้นของ ไซยาเนตจะเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ จนกระทั่งถึงจุดสูงสุด ซึ่งจะตรงกับจุดที่ความเข้มข้นของไซยาไนด์ลดลงจนเหลือศูนย์ จากนั้นไซยาเนตในน้ำเสียจะเริ่มมีความเข้มข้นลดลง แต่ด้วยอัตราที่ช้ากว่าการลดลงของไซยาไนด์ เนื่องมาจากอัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์ที่มีค่าสูงกว่า ไซยาเนต โดยผลจะสังเกตได้ชัดเจนเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ใช้ เช่น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้กระแสไฟฟ้า 1.0 แอมแปร์และ 5.0 แอมแปร์ ดังรูป 4-1

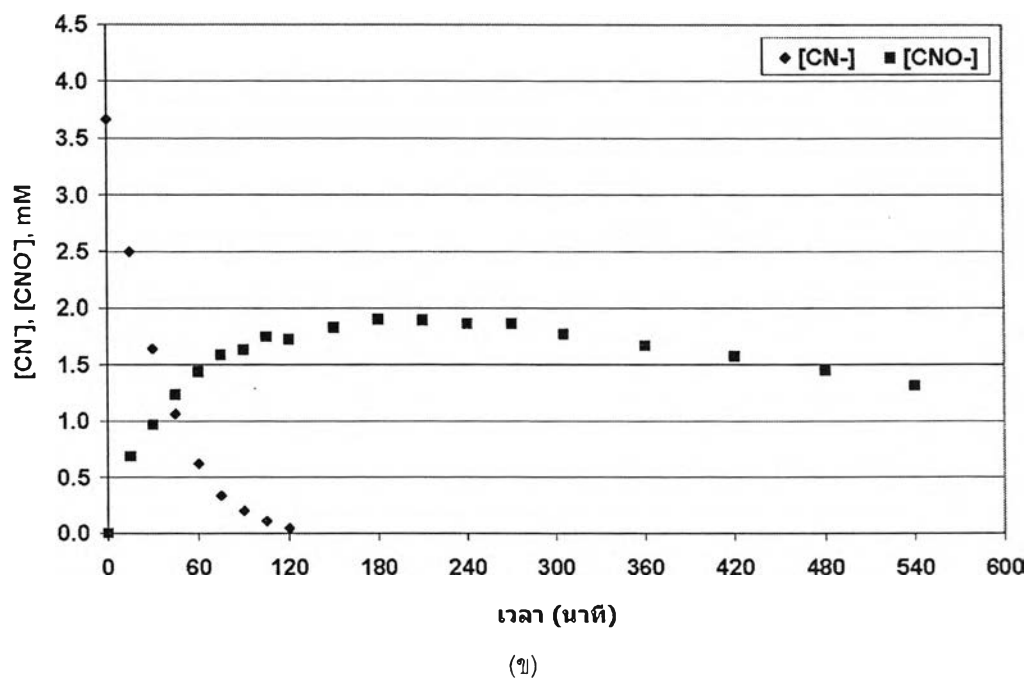
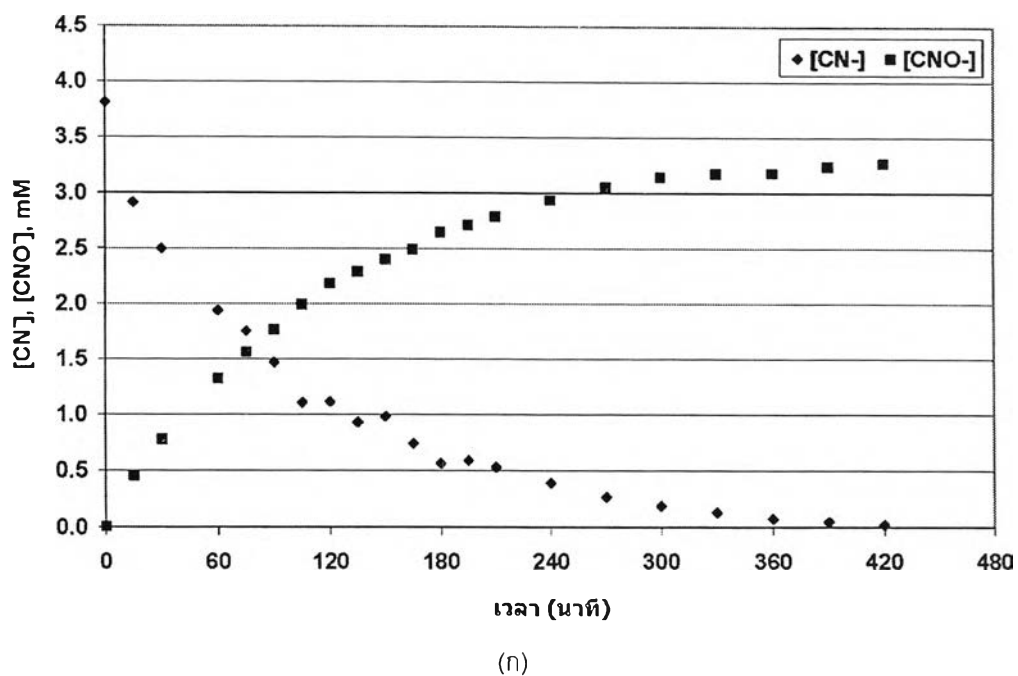
รูปที่ 4-2 แสดงความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าในช่วง 0.5 ถึง 5.0 แอมแปร์ และมีความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นเท่ากับ 100 มิลลิกรัม  $CN^-$  ต่อลิตร ซึ่งผลการทดลองแสดงว่า การเพิ่มกระแสไฟฟ้าจะมีผลให้อัตราการออกซิเดชันไซยาไนด์มีค่าเพิ่มขึ้น ตารางที่ 4-2 แสดงเวลาที่ต้องใช้ในการกำจัดไซยาไนด์ 90% และ 99% เป็นฟังก์ชันของกระแสไฟฟ้า โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไซยาไนด์ ซึ่งสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\frac{dC(t)}{dt} = -KC(t) \quad (4-1)$$

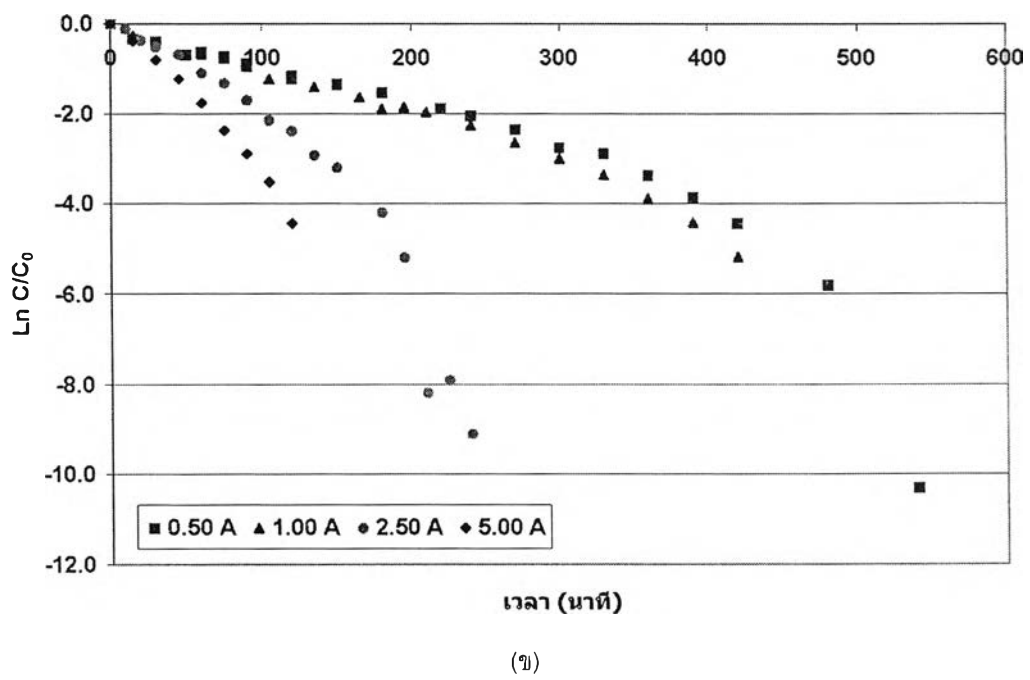
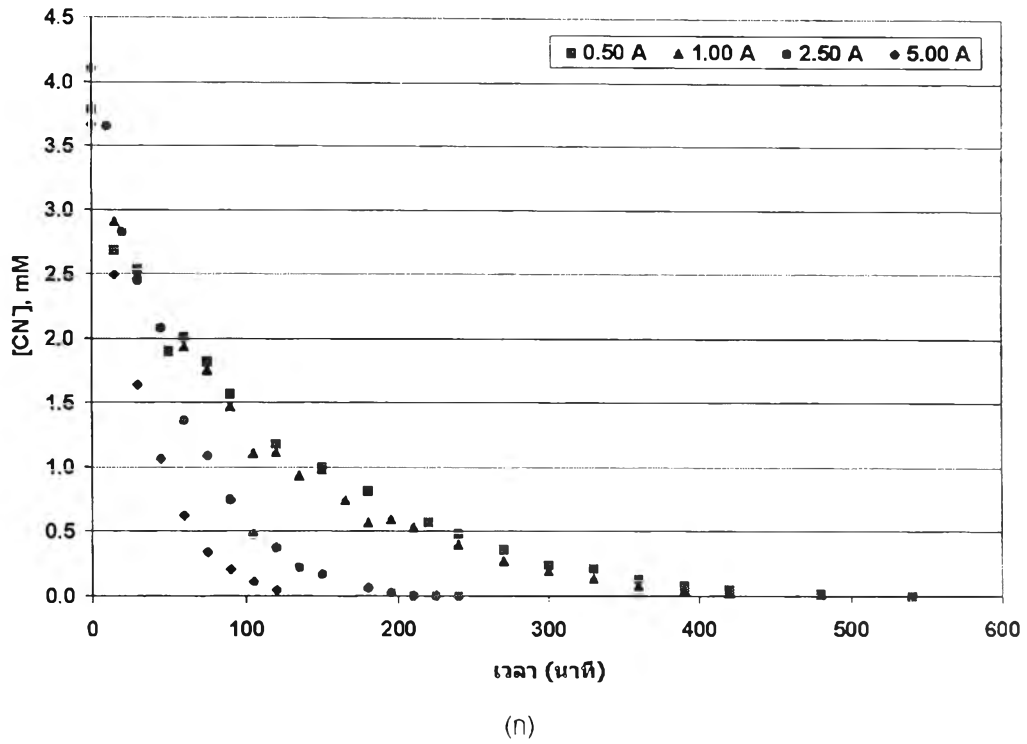
เมื่อทำการแก้สมการแล้วจะได้สมการดังรูป

$$C(t) = C(0) e^{-Kt} \quad (4-2)$$





รูปที่ 4-1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไซยาไนด์ไอออน (CN<sup>-</sup>) และไซยาเนตไอออน (CNO<sup>-</sup>) ที่เวลาต่างๆ และกระแสไฟฟ้าเท่ากับ (ก) 1.0 แอมแปร์ (ข) 5.0 แอมแปร์

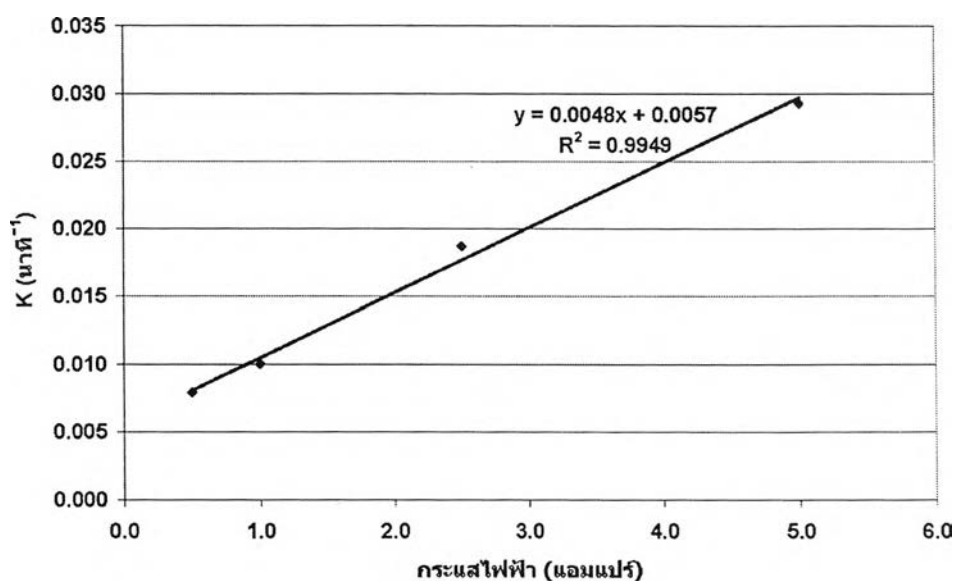


รูปที่ 4-2 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไซยาไนด์ และเวลา ที่กระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln C/C_0$  และกับเวลา ที่กระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ

ตารางที่ 4-2 เวลาที่ต้องใช้เพื่อกำจัดไซยาไนด์ 90% และ 99% เป็นฟังก์ชันของกระแสไฟฟ้าที่ใช้

กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)	$t_{90\%}$ (นาที)	$t_{99\%}$ (นาที)
0.5	272.5	445.0
1.0	250.0	400.0
2.5	120.0	187.5
5.0	75.0	120.0

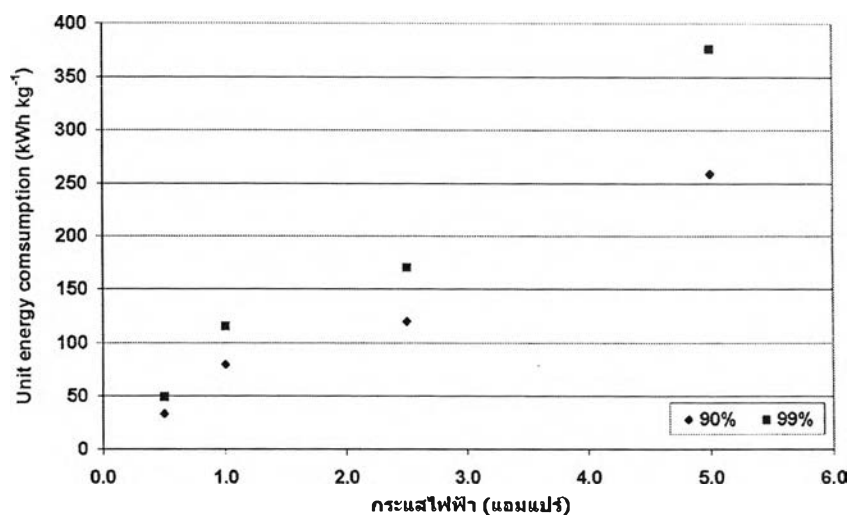
โดยค่าคงที่  $K$  ที่คำนวณได้นั้นเมื่อนำมาพล็อตเทียบกับกระแสไฟฟ้าที่ใช้จะได้กราฟดังรูปที่ 4-3 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าในช่วงของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองนั้น ค่าคงที่  $K$  นั้นจะเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นเมื่อเทียบกับกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 4-3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตรา,  $K$  (นาที<sup>-1</sup>) กับกระแสไฟฟ้า

ในทุกการทดลองจะพบว่าสารละลายสุดท้ายหลังจากการทดลองพบว่าเกิดขึ้นฟิล์มสีดำอยู่บนผิวของแอโนด ซึ่งจากการทดลองของ Szpyrkowicz et al. (1998) ได้ ระบุไว้ว่าเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งชั้นฟิล์มนี้สามารถหลุดออกได้อย่างง่าย เกิดเป็นสารแขวนลอยอยู่ในสารละลาย

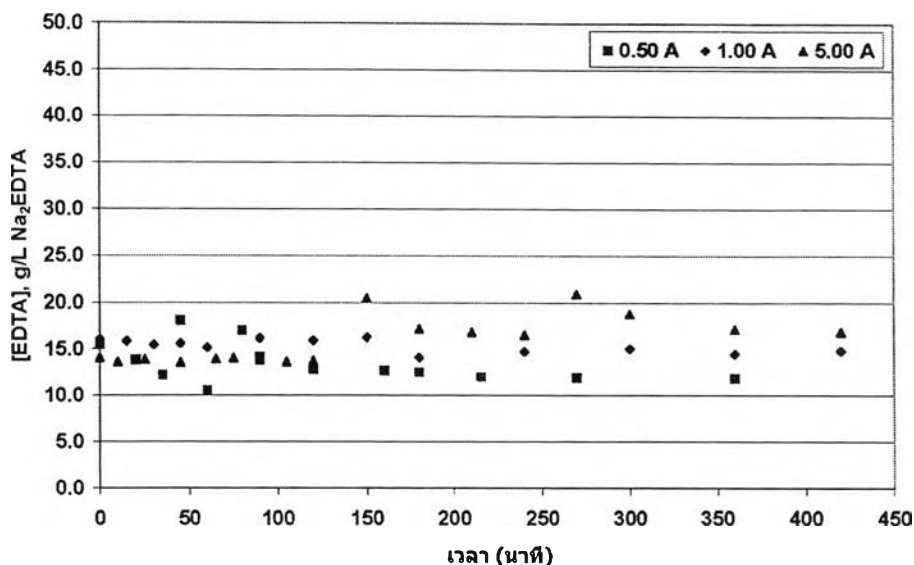
รูปที่ 4-4 แสดงพลังงานที่ต้องใช้ไปในการกำจัดไซยาไนด์ 1 กิโลกรัม ให้ลดลงมีค่าความเข้มข้นไซยาไนด์ที่เหลือ 90% และ 99% ซึ่งข้อมูลจากรูปที่ 4-4 ได้จากการทดลองซึ่งแสดงผลในรูปที่ 4-2 เมื่อกระแสไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 5.0 แอมแปร์ และความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นประมาณ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งกราฟแสดงให้เห็นว่า พลังงานที่ต้องใช้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ โดยจะเพิ่มขึ้นในลักษณะของกราฟเชิงเส้น โดยพลังงานที่ต้องใช้เพื่อกำจัดไซยาไนด์ 99% นั้นจะมีค่ามากกว่าที่ต้องเพื่อออกซิไดส์ไซยาไนด์ไป 90% อยู่ประมาณครึ่งหนึ่งหรือ 50% ซึ่งดูได้จากเวลาที่ต้องใช้ในการกำจัด 90% ซึ่งมากกว่าที่ต้องใช้เพื่อกำจัด 99% อยู่ประมาณ 50% เช่นกัน



รูปที่ 4-4 พลังงานที่ต้องใช้ต่อการกำจัดไซยาไนด์ 1 กิโลกรัม เป็นฟังก์ชันของกระแสไฟฟ้าที่ใช้

#### 4.2.2 ผลของกระแสไฟฟ้าที่มีต่อการกำจัดอิตีทีเอ

จากรูปที่ 4-5 แสดงความเข้มข้นของอิตีทีเอที่เวลาต่างๆ เมื่อทำการทดลองที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.50 1.00 และ 5.00 แอมแปร์ และมีความเข้มข้นเริ่มต้นของอิตีทีเอเท่ากับ 15 กรัมต่อลิตร ซึ่งผลการทดลองแสดงว่าไม่มีการลดลงของอิตีทีเออย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฟฟ้าเคมี ในช่วงกระแสไฟฟ้าที่ทำการทดลองนั้นไม่สามารถที่จะกำจัดอิตีทีเอได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 4-5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอีดีทีเอ กับเวลา เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ

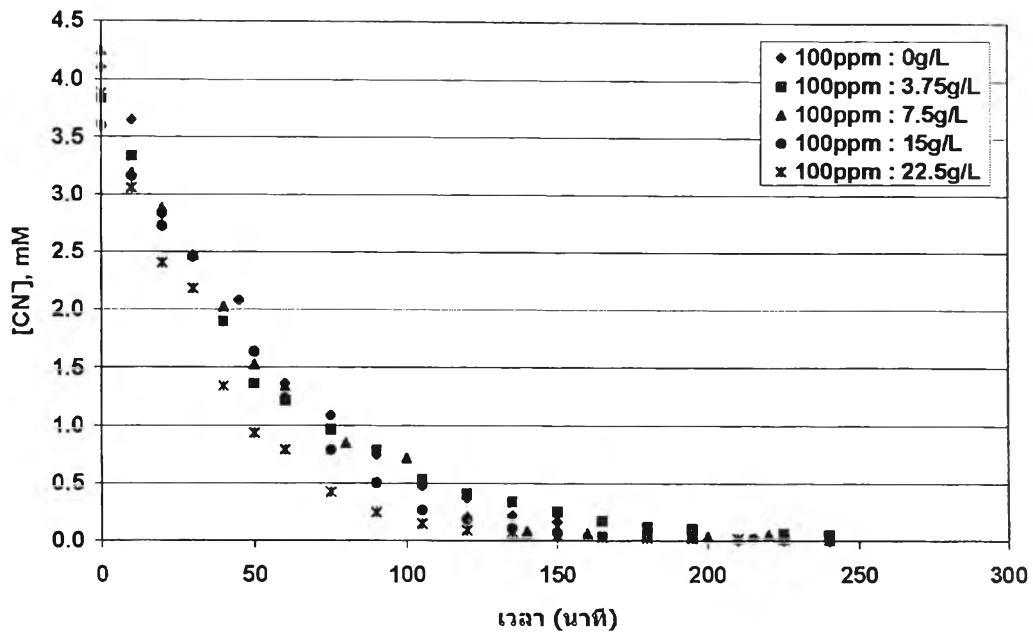
#### 4.2.3 ผลของอีดีทีเอที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์

อีดีทีเอในน้ำเสียไซยาไนด์นั้น จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดไซยาไนด์ (รูปที่ 4-6) โดยจะทำให้อัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์มีค่าเปลี่ยนแปลงไป เมื่อความเข้มข้นของอีดีทีเอในน้ำเสียมีค่าเปลี่ยนแปลงไป

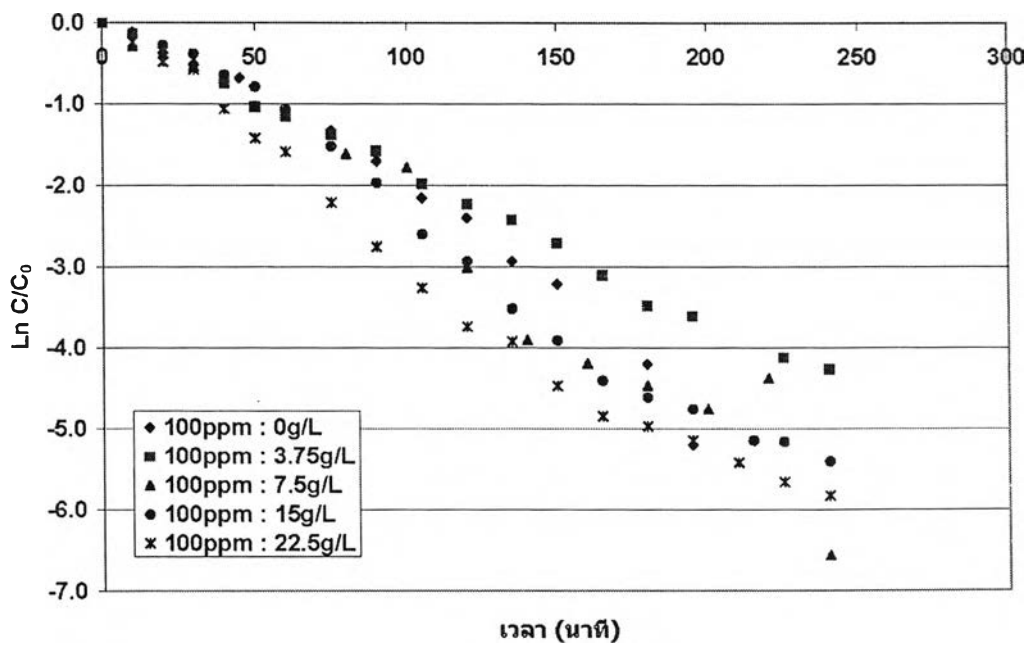
ซึ่งเมื่อสมมติให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับไซยาไนด์ และ ทำการแก้สมการแล้วจะได้สมการดังรูป

$$C(t) = C(0) e^{(-Kt)} \quad (4-2)$$

ซึ่งค่า  $K$  ที่คำนวณได้นั้นได้แสดงไว้ในตารางที่ 4-3 จึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อน้ำเสียมีส่วนประกอบของทั้งไซยาไนด์ และอีดีทีเอ การเพิ่มขึ้นของอีดีทีเอจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของไซยาไนด์มีอัตราที่สูงขึ้นเล็กน้อย โดยสังเกตได้จากค่าคงที่  $K$  ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนอีดีทีเอต่อไซยาไนด์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะสังเกตได้อย่างชัดเจนเมื่อมีอีดีทีเอในน้ำเสียสังเคราะห์ถึง 22.5 ลิตรต่อนาที่ ซึ่งจะสอดคล้องกับพลังงานที่ต้องดั่งที่แสดงใช้ในรูปที่ 4-7



(ก)



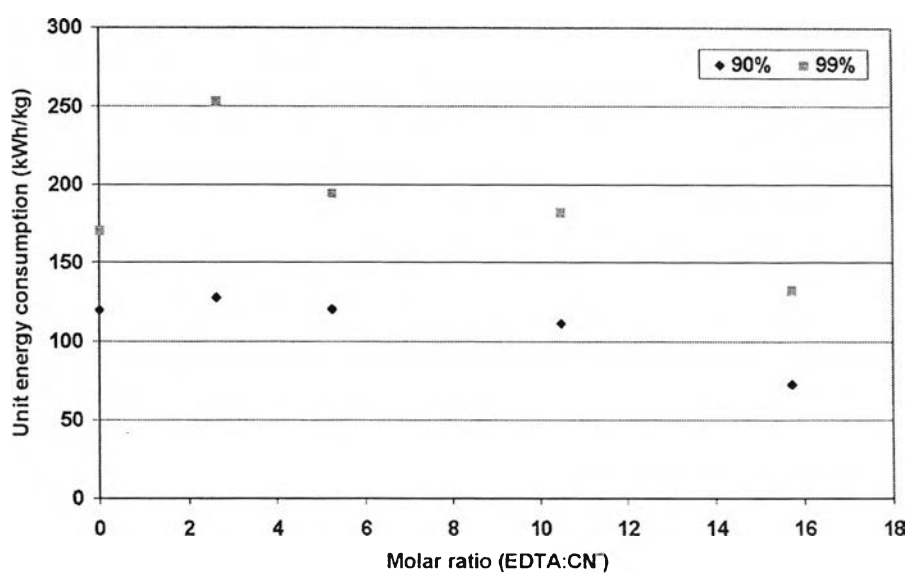
(ข)

รูปที่ 4-6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไซยาไนด์ และเวลา เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 แอมแปร์ ที่อัตราส่วนที่ดีที่เอตต่อไซยาไนด์ต่างๆ



ตารางที่ 4-3 ค่าคงที่อัตรา  $K$  ที่คำนวณได้ของกระบวนการออกซิเดชันด้วยไฟฟ้า เมื่อน้ำเสียสังเคราะห์มีไซยาไนด์ และอิตีทีเอ

EDTA : CN <sup>-</sup> (Molar ratio)	K, นาที <sup>-1</sup>
0	0.0248
2.62	0.0183
5.24	0.0252
10.48	0.0252
15.72	0.0261



รูปที่ 4-7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมล และพลังงานที่ต้องใช้เพื่อกำจัดไซยาไนด์ 1 กิโลกรัม

เมื่อมีอิตีทีเอในน้ำเสียสังเคราะห์จะทำให้พลังงานที่ต้องใช้เพื่อกำจัดไซยาไนด์นั้นมีค่าน้อยลง โดยถ้าในน้ำเสียมีเพียงไซยาไนด์เพียงอย่างเดียวพบว่า ถ้าต้องการกำจัดไซยาไนด์ให้ได้ 90% จะต้องใช้พลังงาน 119.8 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัมไซยาไนด์ แต่เมื่อมีในน้ำเสียความเข้มข้นของอิตีทีเอเท่ากับ 22.5 กรัมต่อลิตร พลังงานที่ต้องใช้ในการกำจัดไซยาไนด์จะลดลงเหลือ 72.9 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัมไซยาไนด์ ซึ่งเมื่อทำการทดลองเพื่อหาค่าการนำไฟฟ้าของไซยาไนด์ไฮดรอกไซด์และอิตีทีเอ ในน้ำที่ปรับพีเอชให้มีค่าเท่ากับ 12.5 นั้น ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4-4 ซึ่งผลการทดลองแสดงว่าการเติมไซยาไนด์ และอิตีทีเอลงในน้ำพีเอช 12.5 นั้นไม่ได้เพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายแต่อย่างใด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การกำจัดไซยาไนด์ในน้ำเสียสังเคราะห์

ไซยาไนด์ และอีดีทีเอ นั้น การที่มีอีดีทีเอในน้ำเสียแล้วทำให้การกำจัดไซยาไนด์เกิดได้ดีขึ้นนั้น ไม่ได้เกิดจากการที่อีดีทีเอทำหน้าที่ในการเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ที่เพิ่มค่าการนำไฟฟ้าในน้ำเสีย แต่อาจเป็นกลไกที่อีดีทีเอสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของผิวสัมผัสของระหว่างอิเล็กโทรด/สารละลาย ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถ่ายเทได้ง่ายขึ้น (Rosangela et al., 2003)

ตารางที่ 4-4 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 12.5

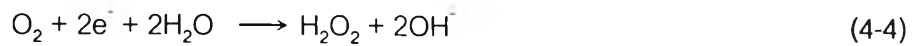
สารละลาย	ค่าการนำไฟฟ้า (มิลลิซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)
น้ำ Milli-Q	20.5
โปตัสเซียมไซยาไนด์ (KCN) 100 มิลลิกรัม CN ต่อลิตร	20.6
ไดโซเดียมอีดีทีเอ 15 กรัมต่อลิตร	19.2
โปตัสเซียมไซยาไนด์ (KCN) 100 มิลลิกรัม CN ต่อลิตร + ไดโซเดียมอีดีทีเอ 15 กรัมต่อลิตร	19.3

#### 4.3 ผลการทดลองบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์

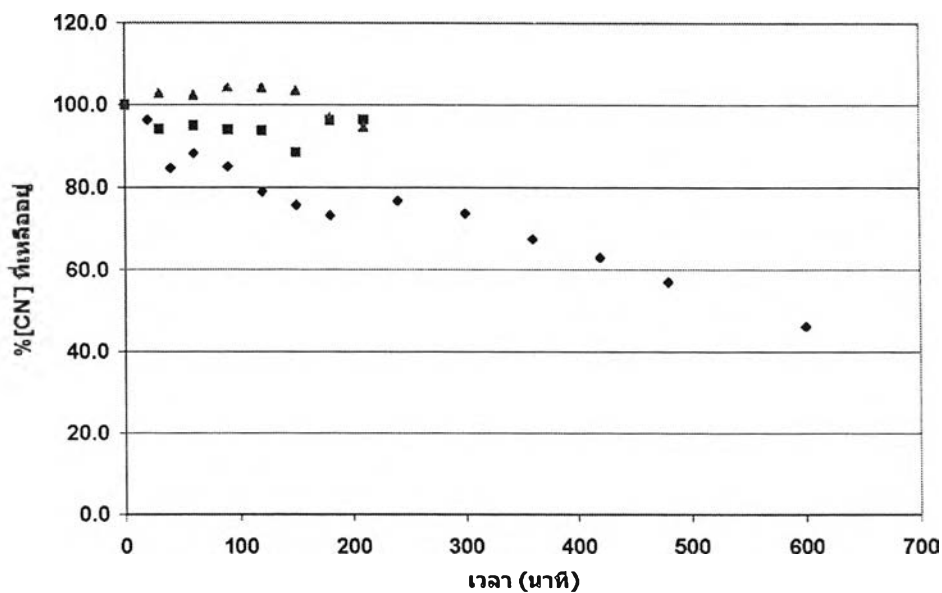
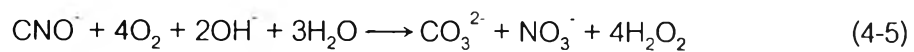
การทดลองโดยการใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตเพื่อกำจัดไซยาไนด์นั้น ในทุกการทดลองจะปรับพีเอชของสารละลายให้มีพีเอชเริ่มต้นประมาณ 12.5 ซึ่งความเข้มข้นของไซยาไนด์นั้นจะพบว่ามีค่าลดลง เมื่อเวลาในการทดลองเพิ่มขึ้น ในทุกการทดลองที่มีการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเติมอากาศ ในกรณีที่มีการเติมอากาศเพียงอย่างเดียว หรือไม่มีการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 4-8) พบว่าจะไม่เกิดการลดลงของไซยาไนด์แต่อย่างใด ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง Aguado et al. (2002) ที่แสดงไว้ว่าจะไม่เกิดการออกซิเดชันของไซยาไนด์ขึ้น ถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แหล่งกำเนิดแสง หรือ อากาศอย่างหนึ่งอย่างใด ส่วนการทดลองที่มีใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์ แต่ไม่มีการเติมอากาศนั้น จะพบว่า จะเกิดการออกซิเดชันขึ้นแต่ด้วยในอัตราที่ต่ำ แสดงว่าเกิดการถ่ายเทอากาศขึ้นที่ผิวหน้าของสารละลาย แต่ด้วยอัตราที่น้อยกว่าจะทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายเกิดการอิ่มตัว

เมื่อทำการวิเคราะห์ไอออนต่างๆ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป แสดงให้เห็นว่าไซยาเนตจะเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาการออกซิเดชันด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งรูปที่ 4-9 แสดงถึงความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลง และไซยาเนตที่เพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดลองโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ 0.1 กรัมต่อลิตร และอัตราการเติมอากาศเท่ากับ 1.1 ลิตรต่อนาที ซึ่งกลไกที่เสนอโดย Frank และ Bard (1977) และ Augugliaro et al. (1997) แสดงถึงการ

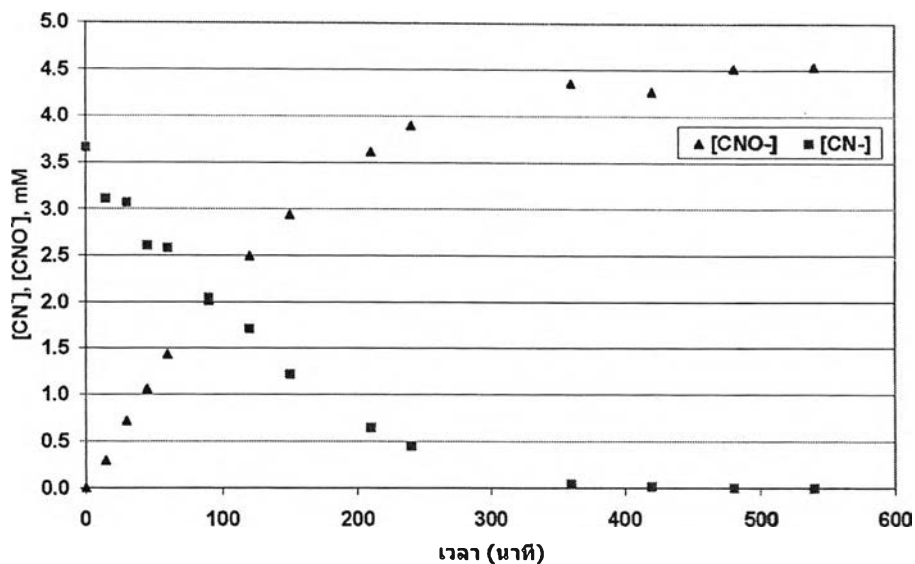
ออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยการเกิด Photogenerated holes ( $h^+$ ) และออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์โดยอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



Augugliaro et al. (1997) ยังได้รายงานว่าไซยาเนตสามารถที่จะถูกออกซิไดซ์ต่อไปได้เป็น ไนเตรต ตามสมการดังต่อไปนี้



รูปที่ 4-8 ความสัมพันธ์ระหว่าง %[CN] ที่เหลืออยู่ และเวลาของการทดลองต่างๆ โดย  $\Delta$  = มีการเติมอากาศเพียงอย่างเดียว (ไม่มีการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตและไททาเนียมไดออกไซด์),  $\square$  = ไม่มีการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ (มีการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต และเติมอากาศ) และ  $\diamond$  = ไม่มีการเติมอากาศ (ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต และมีไททาเนียมไดออกไซด์)



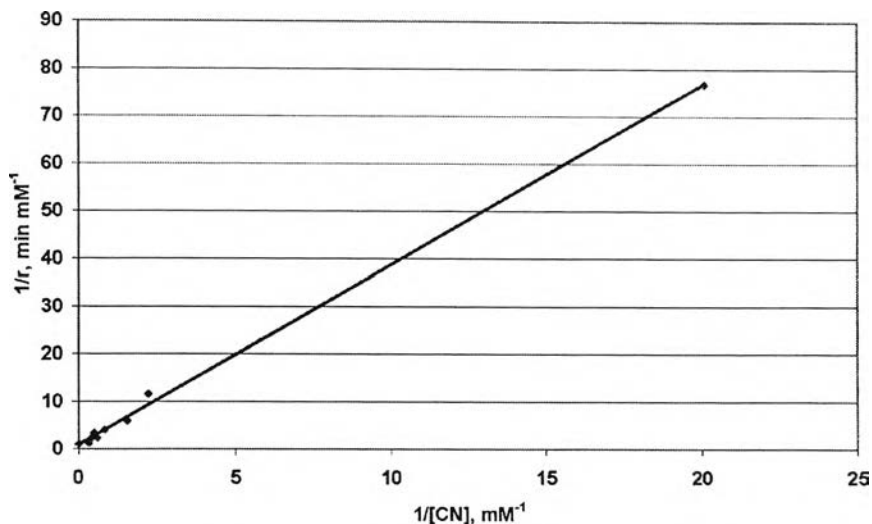
รูปที่ 4-9 ความเข้มข้นของไซยาไนด์ และไซยาเนต ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.1 กรัมต่อลิตร และอัตราการเติมอากาศ 1.1 ลิตรต่อนาที

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับจลนศาสตร์แบบ Langmuir-Hinshelwood เนื่องจากแบบจำลองนี้เกี่ยวข้องกับการย่อยสลายของไซยาไนด์ อัตราการหายไปของไซยาไนด์สามารถเขียนแสดงได้อย่างง่ายด้วยความสัมพันธ์ดังนี้

$$r = -\frac{d[CN]}{dt} = -\frac{kK[CN]}{1 + K[CN]} \quad (4-6)$$

เมื่อ  $[CN]$  คือความเข้มข้นของไซยาไนด์อิสระ (โมลาร์)  $k$  เป็นค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาจำเพาะสำหรับการย่อยสลายไซยาไนด์อิสระ (โมลาร์ต่อนาที) และ  $K$  เป็นค่าคงที่การดูดซับ (โมลาร์<sup>-1</sup>) ซึ่งเมื่อทำการกลับสมการที่ 4-6 จะได้สมการดังนี้

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \frac{1}{[CN]} + \frac{1}{k} \quad (4-7)$$



รูปที่ 4-10 กราฟ Langmuir-Hinshelwood สำหรับการย่อยสลายไซยาไนด์

รูปที่ 4-10 แสดงกราฟเชิงเส้นระหว่าง  $1/r$  และ  $1/[CN]$  ซึ่งจากกราฟนี้จะสามารถหาค่า  $k$  และ  $K$  ได้ ( $k = 1.0907 \times 10^{-3}$  โมลาร์ต่ออนาที และ  $K = 242.0578$  โมลาร์<sup>-1</sup>) ซึ่งภายใต้สภาวะที่ทำให้การทดลอง ความเข้มข้นสูงสุดของไซยาไนด์ที่ใช้เท่ากับ  $3.84 \times 10^{-3}$  โมลาร์ ซึ่งค่า  $K[CN]$  ที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากับ 0.9295 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 ซึ่งจากสมการที่ 4-6 จึงสามารถสรุปได้ว่าการออกซิเดชันของไซยาไนด์จะเป็นจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง ซึ่งตรงกันกับข้อมูลซึ่งรายงานโดย Dabrowski et al. (2002) และ Barakat et al. (2004)

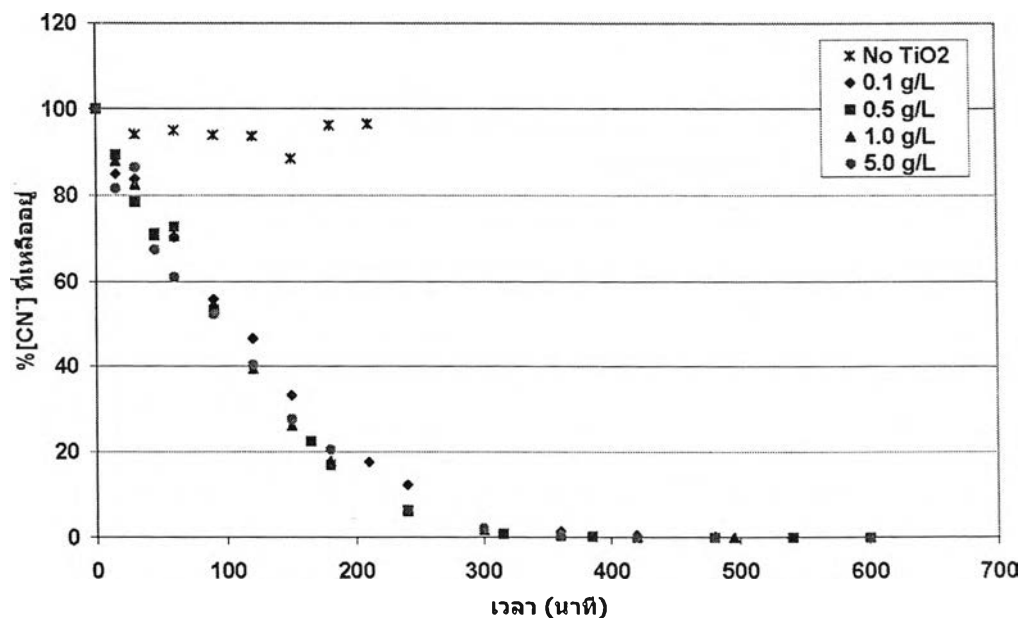
#### 4.3.1 ผลของความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์

ในช่วงแรกของการทดลองได้ทำการศึกษาถึงผลของไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยทำการทดลองออกซิไดซ์ไซยาไนด์ในสภาวะที่มี และไม่มีไททาเนียมไดออกไซด์เปรียบเทียบกัน ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4-11 สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าถ้าไม่มีการเติม ไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของไซยาไนด์นั้นจะไม่มีค่าลดลงแต่อย่างใด ซึ่งแสดงว่าไม่เกิดการกำจัดไซยาไนด์เกิดขึ้น แต่เมื่อมีการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปด้วยความเข้มข้นเพียง 0.1 กรัมต่อลิตร ก็จะสามารถกำจัดไซยาไนด์ได้ โดยการลดลงของไซยาไนด์สามารถสมมติได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ( $-d[CN]/dt = K[CN]$ ) จากนั้นจึงทำการทดลองโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ ซึ่งผลการทดลองแสดงว่าความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์ในช่วงที่ทำการทดลอง (0.1 – 5.0 กรัม/ลิตร) นั้น จะไม่มี

ผลใดๆต่ออัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์ โดยค่า  $K$  ที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากับ 0.0068 0.0065 0.0065 0.0072 นาที<sup>-1</sup> สำหรับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1 0.5 1.0 และ 5.0 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

อัตราการย่อยสลายโดยใช้แสงของสารมลพิษนั้นจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งที่ไวต่อปฏิกิริยา (Active site) และการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ การเติมสารกึ่งตัวนำให้มากเพียงพอนั้นจะเพิ่มอัตราในการเกิดของคู่ electron-hole ซึ่งทำให้การย่อยสลายสารมลพิษดีขึ้น อย่างไรก็ตามการเติมสารกึ่งตัวนำที่มากเกินไปก็จะส่งผลให้แสงสามารถทะลุผ่านสารแขวนลอยได้ลดลง (Doongr และ Chang, 1998)

ดังนั้นในการทดลองชุดต่อไปจึงเลือกใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 กรัมต่อลิตร เนื่องจากปริมาณที่น้อยทำให้เป็นการประหยัดค่าสารเคมีที่ต้องใช้ ในขณะที่ประสิทธิภาพในการกำจัดไซยาไนด์มีค่าไม่แตกต่างกันมาก

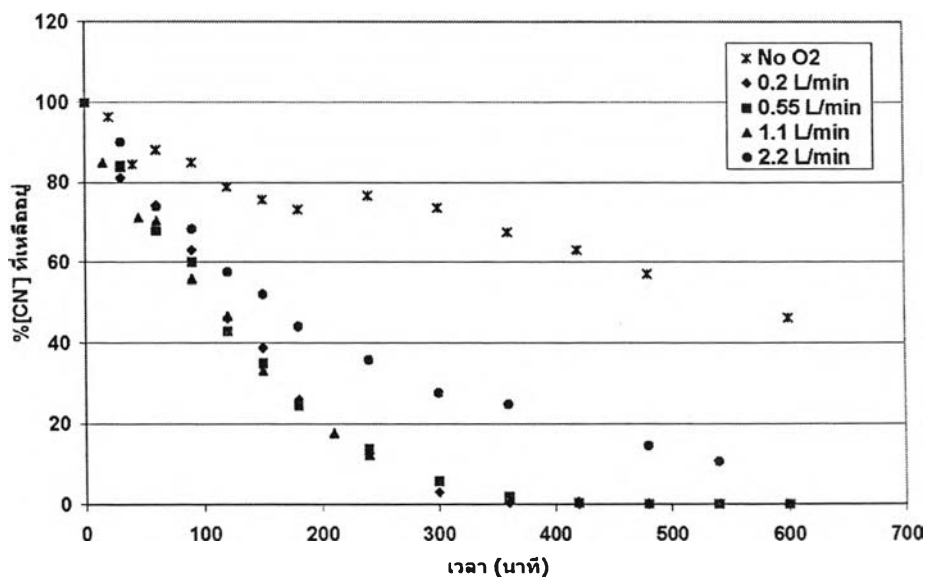


รูปที่ 4-11 ความสัมพันธ์ระหว่าง %[CN] ที่เหลืออยู่ และเวลา ที่ความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์ต่างๆ ทำการเติมอากาศด้วยอัตรา 1.1 ลิตรต่อนาที

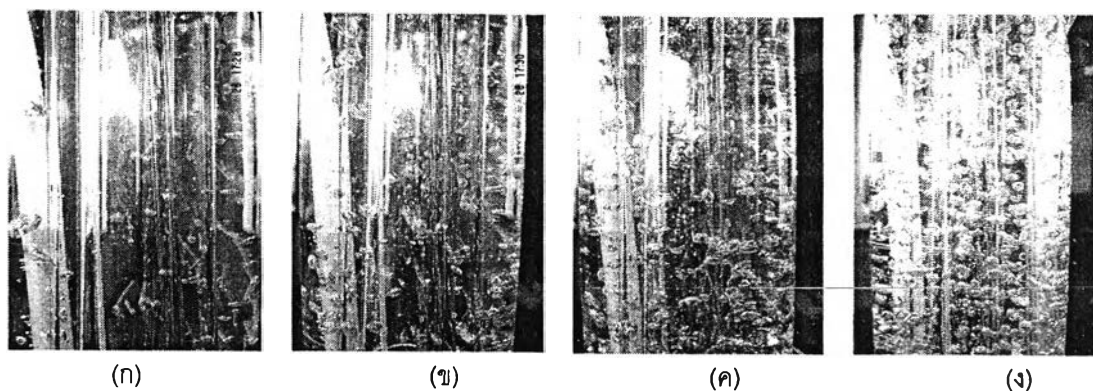
#### 4.3.2 ผลของอัตราการเติมอากาศที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์

การเติมอากาศลงไปในขณะที่ทำการทดลอง จะทำให้อัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์มีค่าสูงขึ้นมากกว่าอาศัยเพียงแค่การถ่ายเทออกซิเจนที่ผิวหน้าของสารละลายเพียงอย่างเดียว

แสดงว่าความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายจะมีผลอย่างมากต่ออัตราการออกซิเดชันของ ไชยาไนด์ โดยที่อัตราการเติมอากาศเท่ากับ 0.2 0.55 และ 1.1 ลิตรต่อนาที จะมีค่าคงที่อัตรา,  $K$  เท่ากับ 0.0063 0.0070 และ 0.0068 นาที<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเติมอากาศด้วยอัตราที่มากกว่านี้ (2.2 ลิตร/นาที) จะทำให้อัตราการออกซิเดชันเริ่มลดลง ค่า  $K$  ที่คำนวณได้มีค่าลดลงเหลือ 0.0045 นาที<sup>-1</sup> โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 4-12 ซึ่งอัตราการกำจัดไชยาไนด์ที่ลดลงอาจเกิดขึ้นเนื่องจากที่อัตราการเติมอากาศนี้ ฟองอากาศที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณมาก และมีขนาดใหญ่ (รูปที่ 4-13) ทำให้ไปบดบังทางเดินของรังสีอัลตราไวโอเล็ต ทำให้ประสิทธิภาพที่ได้มีค่าลดลง ดังนั้นในทุกๆ การทดลองจึงใช้การเติมอากาศที่ 1.1 ลิตร/นาที



รูปที่ 4-12 ความสัมพันธ์ระหว่าง %[CN] ที่เหลืออยู่ และเวลาเมื่อทำการทดลองโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ 0.1 กรัม/ลิตร ที่อัตราการเติมอากาศต่างๆ



รูปที่ 4-13 ลักษณะของฟองอากาศที่เกิดขึ้นจากการเติมอากาศด้วยอัตราการเติม (ก) 0.22 ลิตรต่อนาที, (ข) 0.5 ลิตรต่อนาที, (ค) 1.1 ลิตรต่อนาที และ (ง) 2.2 ลิตรต่อนาที

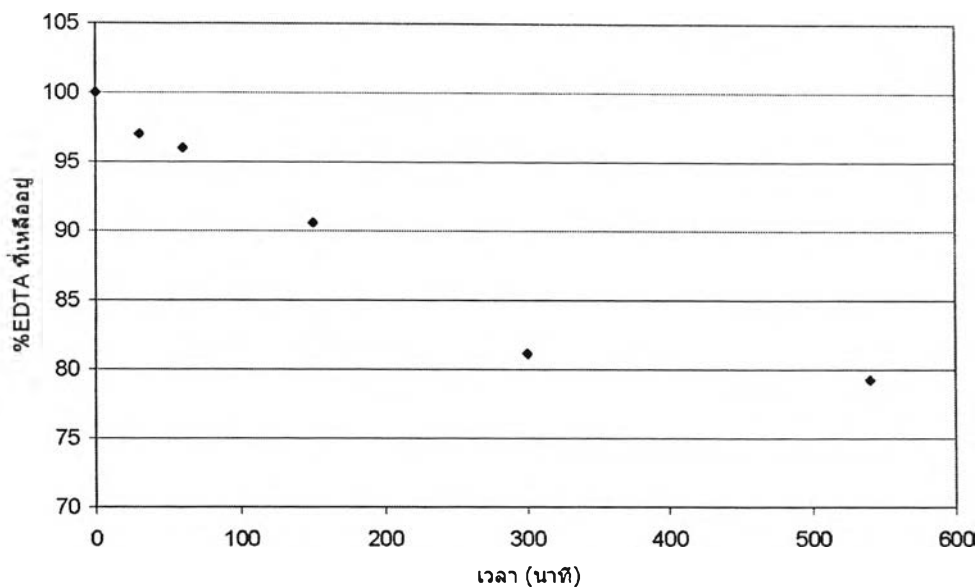
#### 4.3.3 การกำจัดอดีทีเอโดยใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไททานเนียมไดออกไซด์

การใช้กระบวนการออกซิเดชันด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อกำจัดอดีทีเอนั้น ได้ทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของอดีทีเอเท่ากับ 15 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นไททานเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.1 กรัมต่อลิตร และอัตราการเติมอากาศเท่ากับ 1.1 ลิตรต่อนาที ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4-14 โดยจะเห็นได้ว่าอดีทีเอสามารถถูกกำจัดได้โดยกระบวนการนี้ แต่เวลาที่ต้องใช้นั้นจะต้องใช้เวลาที่นาน เนื่องจากอัตราการออกซิเดชันที่ค่อนข้างช้าของอดีทีเอ

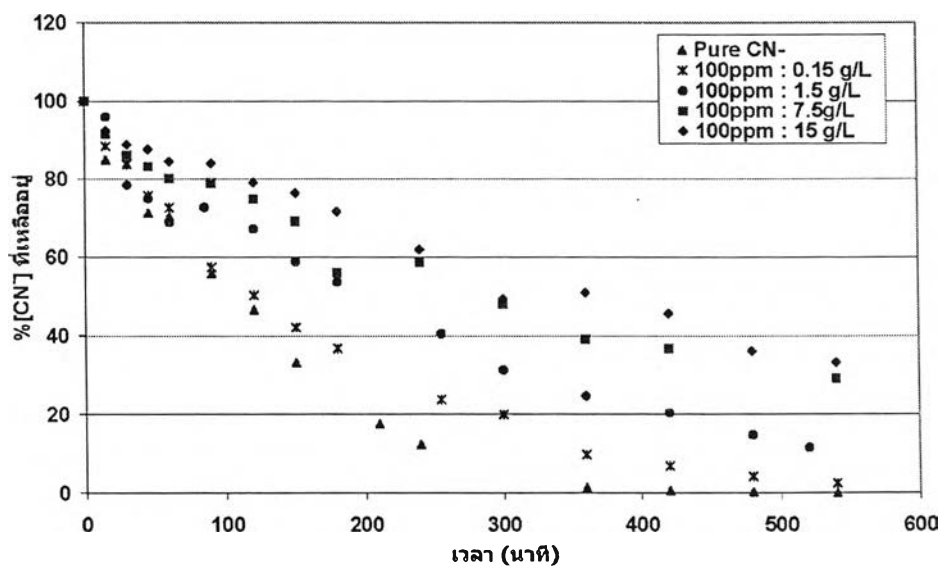
#### 4.3.4 ผลของอดีทีเอที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์

การเพิ่มขึ้นของอดีทีเอในน้ำเสียจะส่งผลให้อัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์มีค่าต่ำลง ซึ่งดูได้จากรูปที่ 4-15 โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง,  $K$  ที่อัตราส่วนอดีทีเอต่อไซยาไนด์ค่าต่างได้แสดงไว้ในตารางที่ 4-5 ซึ่งการลดลงของอัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์เมื่อความเข้มข้นของอดีทีเอเริ่มต้นเพิ่มขึ้น อาจจะต้องสมมติฐานได้ว่า บนผิวของไททานเนียมไดออกไซด์อาจจะเกิดกลไกในการแย่งพื้นที่ผิวดูดซับระหว่างไซยาไนด์ และอดีทีเอ ซึ่งสมการทางจลนศาสตร์แบบ Langmuir-Hinshelwood ของการกำจัดไซยาไนด์ และอดีทีเอ สามารถเขียนได้ดังนี้





รูปที่ 4-14 ความสัมพันธ์ระหว่าง %EDTA ที่เหลืออยู่ และเวลา เมื่อทำการทดลองโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.1 กรัมต่อลิตร และอัตราการเติมอากาศเท่ากับ 1.1 ลิตรต่อนาที



รูปที่ 4-15 ความสัมพันธ์ระหว่าง %[CN] ที่เหลืออยู่ และเวลา เมื่อทำการทดลองโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ 0.1 กรัม/ลิตร อัตราการเติมอากาศ 1.1 ลิตร/นาที โดยมี อัตราที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ

ตารางที่ 4-5 ค่าคงที่อัตรา  $K$  ที่คำนวณได้ของกระบวนการออกซิเดชันด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อน้ำเสียสังเคราะห์มีไซยาไนด์ และอิตีทีเอ

EDTA : CN <sup>-</sup> (Molar ratio)	$K$ , นาที <sup>-1</sup>
0	0.0068
0.0524	0.0039
0.524	0.0066
5.24	0.0023
10.48	0.0020

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{k'_c IK_c C_c}{1 + K_c C_c + K_e C_e} \quad (4-8)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{k'_e IK_e C_e}{1 + K_c C_c + K_e C_e} \quad (4-9)$$

เมื่อ  $C$ ,  $k'$ ,  $K$  คือ ความเข้มข้น ค่าคงที่อันดับหนึ่ง และค่าคงที่การดูดซับ ในขณะที่  $c$  และ  $e$  แทนความหมายของไซยาไนด์ และอิตีทีเอ ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อมีอิตีทีเอในน้ำเสียสูงขึ้น อัตราการกำจัดไซยาไนด์ และอิตีทีเอจึงมีค่าต่ำลง