



Removal of Diclofenac in Wastewater Using Calcium Peroxide as a Catalyst in Ozonation Process

Papitchaya Chookaew and Chalor Jarusutthirak

EasyChair preprints are intended for rapid dissemination of research results and are integrated with the rest of EasyChair.

January 5, 2023

การบำบัดไดโคลฟีแนคในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้แคลเซียมเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโอโซนชัน

Removal of diclofenac in wastewater using calcium peroxide as a catalyst in ozonation process

ปพิชญา ชูแก้ว^a, ชลอ จารุสุทธิรักษ์^a

Papitchaya Chookaew^a, Chalor Jarusutthirak^a

^aภาควิชาเทคโนโลยีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

^aDepartment of Environmental Technology and Management, Faculty of Environment, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*Corresponding author. E-mail address: papitchaya.cho@ku.th

บทคัดย่อ

ไดโคลฟีแนค (Diclofenac: DCF) เป็นยาต้านอาการอักเสบที่ใช้อย่างแพร่หลาย จึงพบการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงต้องมีการบำบัดที่เหมาะสมก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนชันที่ใช้แคลเซียมเปอร์ออกไซด์ (CaO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ปริมาณโอโซน (O_3) ความเข้มข้นเริ่มต้น ค่าพีเอช ระยะเวลา และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณ O_3 pH ระยะเวลา และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นของ DCF ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดลดลง โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณ O_3 95 มก./ชม. ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 มก./ล. ค่าพีเอช 7 และ ปริมาณ CaO_2 1 ก./ล. ที่เวลา 120 นาที ให้ประสิทธิภาพการบำบัด DCF 77.95% การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนชันและกระบวนการโอโซนชันที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา(k) เท่ากับ 0.0095 min^{-1} และ 0.0137 min^{-1} ตามลำดับ

คำสำคัญ กระบวนการโอโซนชันที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา, แคลเซียมเปอร์ออกไซด์, ไดโคลฟีแนค

Abstract

Diclofenac (DCF) is widely used as an anti-inflammatory drug. Contaminations of DCF in environment cause harmful effects to some organisms in aquatic ecosystem. Therefore, it is necessary to be properly treated before being release into the environment. This research studied the removal efficiencies of DCF contaminated in synthetic wastewater by catalytic ozonation using calcium peroxide (CaO_2) as a catalyst. Factors affecting the removal efficiency, including, ozone dosage, initial concentration of DCF, solution pH and CaO_2 dosage were investigated. The results showed that the increase of O_3 dosage, pH, reaction time and catalyst dosage increased the DCF removal efficiencies. On the other hand, the increase of DCF concentration reduced the DCF removal efficiency. At optimum condition, i.e. ozone dosage of 95 mg/hr., initial concentration of 30 mg/L., solution pH of 7, and CaO_2 dosage of 1 g/L., the removal efficiency of DCF was 77.95% at the reaction time of 120 min. Kinetic study revealed that DCF degradation by ozonation and catalytic ozonation followed the patterns of first-order kinetic with reaction rate constants (k) of 0.0095 and 0.0137 min^{-1} , respectively.

Keywords: calcium peroxide, catalytic ozonation, diclofenac

คำนำ

ไดโคลฟีแนค (Diclofenac: DCF) เป็นยาในกลุ่มต้านการอักเสบที่ไม่ใช่สเตียรอยด์ (Non-steroidal anti-inflammatory drugs: NSAIDs) ที่นิยมใช้กันทั้งในประเทศไทยและต่างประเทศ มักใช้รักษาอาการปวดกล้ามเนื้อ ข้อ และกระดูก โดยร่างกายสามารถเมแทบอลิซึมและดูดซับ DCF ไว้ในร่างกายได้เพียงส่วนหนึ่งของปริมาณยาที่รับเข้าไป ส่วนที่เหลือจะถูกขับออกนอกร่างกาย (Davies and Anderson, 1997) จึงมีโอกาสปนเปื้อนในน้ำเสียชุมชนรวมทั้งในแหล่งน้ำธรรมชาติ ด้วยคุณสมบัติที่มีค่าครึ่งชีวิตในน้ำยาวนาน (Thalla and Vannarath, 2020) ทำให้มีการตรวจพบ DCF ในแหล่งน้ำธรรมชาติ และระบบบำบัดน้ำเสียในหลายพื้นที่ทั่วโลก (Sathishkumar et al., 2020) จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า DCF มีความเป็นพิษกับสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศหลายชนิด เช่น สาหร่ายสีเขียว ปลา และ สัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง (Zind et al., 2021) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

การบำบัด DCF ในน้ำเสียมียูหลายวิธีทั้งกระบวนการทางด้านชีวภาพ ได้แก่ กระบวนการแอกทิเวตเต็ดสลัดจ์ (Activated Sludge) ซึ่งเป็นการใช้จุลินทรีย์ในการบำบัด แต่เนื่องด้วยโครงสร้างที่ใหญ่และซับซ้อนของ DCF ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการบำบัดลดลง (Jabbari et al., 2020) วิธีการดูดซับ (Adsorption) ด้วยวัสดุดูดซับที่มีรูพรุนสูงสามารถลดปริมาณ DCF ที่ปนเปื้อนได้ในระยะเวลาอันสั้น (Santos et al., 2019) แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของการกำจัดตัวดูดซับและสารมลพิษที่ถูกดูดซับไว้หลังจากใช้งาน การออกซิเดชันทางเคมีเป็นอีกกระบวนการที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์ ทำให้สารอินทรีย์มีขนาดเล็กลง โอโซน (O_3) เป็นสารที่นิยมใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน เนื่องจากมีค่าศักยภาพในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์สูง และสลายตัวกลายเป็นก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าออกซิเจนละลายให้กับน้ำเสียและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ปฏิริยาออกซิเดชันโดยตรงของโอโซนยังมีข้อจำกัดในเรื่องความจำเพาะเจาะจงในการเข้าทำปฏิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิริยาและประสิทธิภาพในการบำบัด การใช้ตัวเร่งปฏิริยาสามารถช่วยเร่งการแตกตัวของก๊าซโอโซนให้เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH\cdot$) ซึ่งเป็นสารที่มีค่าศักยภาพออกซิไดซ์มากกว่าโอโซนและสามารถทำปฏิริยาได้อย่างไม่เฉพาะเจาะจง (Sun et al., 2019) จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดได้ แคลเซียมเปอร์ออกไซด์ (CaO_2) เป็นสารประกอบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องปฏิบัติการและเมื่อละลายในน้ำสามารถช่วยแตกตัวเพื่อสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ (Lu et al., 2017; Xiang et al., 2021) จากการศึกษาการใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการโอโซนชันในการบำบัดฟีนอล พบว่า สามารถกำจัดฟีนอลและ COD ได้ถึง 97.8% และ 87% ตามลำดับ (Honarmandrad et al., 2021) ซึ่งให้เห็นว่า CaO_2 มีศักยภาพที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการโอโซนชัน อย่างไรก็ตามยังไม่พบการศึกษาการใช้แคลเซียมเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิริยาสำหรับกระบวนการโอโซนชันเพื่อใช้ในการบำบัด DCF

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโอโซนชันที่มี CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิริยา ได้แก่ ปริมาณก๊าซ O_3 ค่า pH ของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของ DCF ระยะเวลาบำบัด และ ปริมาณ CaO_2 ที่ใช้ รวมทั้งศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิริยาปฏิริยาก ผลการสามารถใช้เป็นแนวทางในการบำบัด DCF ที่ปนเปื้อนในน้ำโดยใช้กระบวนการโอโซนชันที่มีตัวเร่งปฏิริยา รวมทั้งสามารถประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียสำหรับน้ำเสียชุมชน โรงพยาบาล และโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อน DCF หรือสารเภสัชภัณฑ์อื่นได้

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

นำแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) 40 g. ละลายในน้ำกลั่นและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ปริมาตร 400 และ 160 มล. ตามลำดับ จากนั้นค่อยๆเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาตร (H_2O_2) 208 มล. กวนผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชม. ด้วยเครื่องกวนสาร จากนั้นปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 5000 rpm เป็นเวลา 5 min. ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 1 ครั้ง ก่อนนำเข้าอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 h. (Vijuksungsith et al., 2021)

การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์

เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ DCF โดยละลายยาเม็ด DCF ยี่ห้อ Difelene ขนาด 50 มก. ในน้ำอาร์โอ (RO) ทำการปรับปริมาตรเพื่อให้ความเข้มข้นที่ต้องการ จากนั้นทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้น DCF ด้วยเครื่อง UV-spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 275 nm. (ชาญยุทธ, 2561)

การติดตั้งและการเดินระบบไอโซเนชัน

ตั้งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นถังอะคริลิกทรงสี่เหลี่ยมขนาด $12 \times 12 \times 15$ cm. โดยเครื่องผลิตก๊าซ O_3 มีอัตราการผลิต 2 ระดับ คือ 44 และ 95 มก./ชม. ถูกรับเข้ากับอุปกรณ์เวนจูรีเพื่อจ่ายก๊าซ O_3 แก่ระบบ ดังแสดงใน Fig.1 ในการเดินระบบน้ำเสียสังเคราะห์จะถูกสูบจากถังปฏิกิริยาผ่านอุปกรณ์เวนจูรี ทำให้เกิดเป็นสภาวะสูญญากาศในเส้นท่อทำให้ก๊าซ O_3 จากเครื่องเครื่องฯละลายผสมกับน้ำเสีย จากนั้นสารละลายจะไหลวนกลับถึงปฏิกิริยา สำหรับก๊าซ O_3 ส่วนเกินจะถูกจับไว้ด้วยสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม

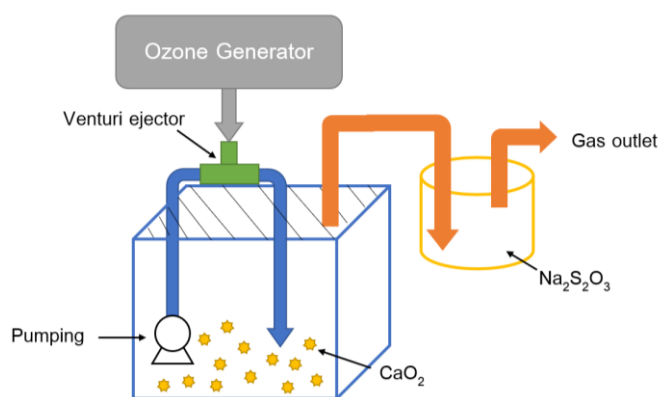


Fig.1 Schematic diagram of venturi-type ozonation

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการไอโซเนชันและกระบวนการไอโซเนชันที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้น้ำเสียสังเคราะห์ DCF ความเข้มข้น 25 มก./ล. ค่า pH 6 ปริมาตร 1 ล. ทำการแปรค่าปริมาณก๊าซไอโซเนโดยใช้เครื่องผลิตก๊าซไอโซเนที่มีกำลังการผลิต 44 และ 95 มก./ล. การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ DCF ทำการแปรค่าที่ 30, 35 และ 60 มก./ล. การศึกษาผลของค่า pH ทำการแปรค่าในช่วง 5 – 9 และทำการศึกษาเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการบำบัดเมื่อใช้ CaO_2 1 ก./ล. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไอโซเนชัน ทำการเก็บตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 30 มก. ที่เวลา 0 – 120 นาที และ หยด $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N 2 – 3 หยด ลงในน้ำตัวอย่างเพื่อเป็นการหยุดปฏิกิริยา (Gao et al., 2017)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการบำบัด DCF

ศึกษาจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ DCF ที่คงเหลือ กับ ระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ในรูปแบบของสมการเชิงเส้น เพื่อเปรียบเทียบกับสมการเชิงเส้นของการเกิดปฏิกิริยาในอันดับต่างๆ ว่าสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาในอันดับใด ดัง Eq. 1, 2 และ 3 ซึ่งพิจารณาจากค่า R^2 และหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) จากค่าความชันของสมการเส้นตรง

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับศูนย์} \quad [DCF]_t = [DCF]_0 - kt \quad (1)$$

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง} \quad \ln[DCF]_t = \ln[DCF]_0 - kt \quad (2)$$

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับสอง} \quad \frac{1}{[DCF]_t} = \frac{1}{[DCF]_0} + kt \quad (3)$$

โดย $[DCF]_0$ และ $[DCF]_t$ คือความเข้มข้นของ DCF ที่เวลาเริ่มต้น และ ที่ระยะเวลาใด ๆ ส่วน k และ t คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา และ ระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาตามลำดับ

ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาการบำบัด DCF ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโอโซนชัน

1) ผลของปริมาณ O_3 และระยะเวลาต่อประสิทธิภาพการบำบัด

การศึกษาผลของปริมาณ O_3 ต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนชันที่ความเข้มข้น DCF เริ่มต้น 30 มก./ล. ค่าพีเอชเท่ากับ 6 แปรค่าอัตราการผลิต O_3 ที่ 95 และ 44 มก./ชม. ในช่วงเวลา 120 นาที ผลการศึกษาแสดงดัง Fig. 2 พบว่าเมื่อปริมาณ O_3 มากขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัด DCF เพิ่มขึ้น โดยที่กำจัดผลิต O_3 44 มก./ชม. มีประสิทธิภาพการบำบัด 31.23% หากเพิ่มกำลังการผลิตเป็น 95 มก./ชม. ประสิทธิภาพการบำบัดจะเพิ่มขึ้นเป็น 56.91% ทั้งนี้การเพิ่มอัตราการผลิต O_3 และระยะเวลาทำให้ปริมาณ O_3 เข้าสู่ระบบละลายน้ำได้มากขึ้นและสามารถเกิดปฏิกิริยากับ DCF ได้มากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัด DCF เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลการศึกษาสอดคล้องกับ Jabbari et al. (2020) ในการทดลองขั้นต่อไปจึงเลือกใช้อัตราการผลิต O_3 ที่ 95 มก./ชม.

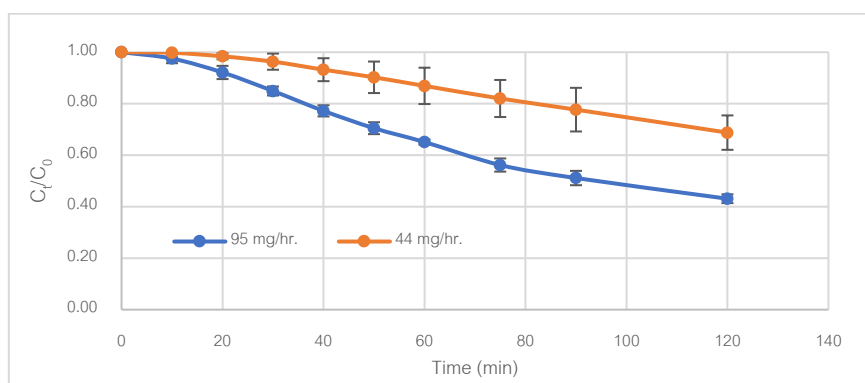


Fig. 2 Effect of ozone dosage on DCF removal by ozonation ($[DCF] = 30$ mg/L. and $pH = 6$)

2) ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อประสิทธิภาพการบำบัด

การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนที่ปริมาณ O_3 95 มก./ชม. ค่าพีเอช 6 แปรค่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 30, 35 และ 60 มก./ล. ผลการศึกษาแสดงดัง Fig. 3 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ DCF ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดลดลง โดยที่ความเข้มข้น 30, 35 และ 60 มก./ล. ให้ประสิทธิภาพการบำบัดเท่ากับ 56.91%, 46.67% และ 42.93% ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจาก O_3 มีอัตราการผลิตคงที่จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ DCF ได้อย่างจำกัด ส่งผลให้ความเข้มข้น DCF ยังคงค้างอยู่ในน้ำเสีย สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Xiang et al. (2021)

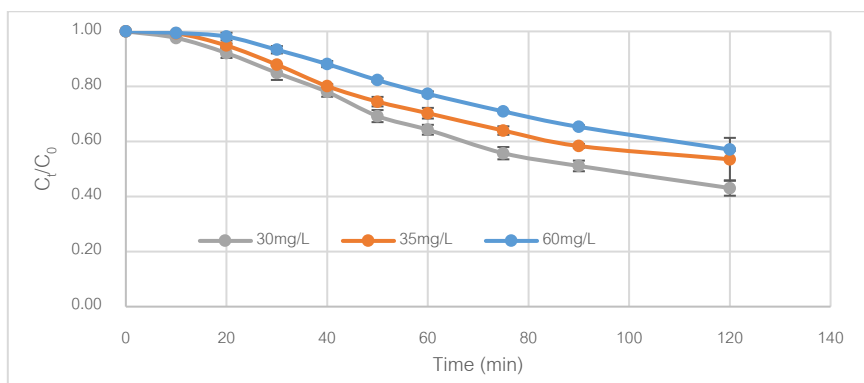


Fig. 3 Effect of initial concentration on DCF removal by ozonation (Ozone dosage = 95 mg/hr. and pH = 6)

3) ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการบำบัด

การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนที่ปริมาณ O_3 95 มก./ชม. ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มก./ล. แปรค่า pH ที่ 5, 6, 7 และ 9 ผลการศึกษาแสดงดัง Fig. 4 พบว่าในสภาวะเบสส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากในสภาวะเบสมีไฮดรอกซิลไอออนมาก ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของ O_3 ให้เกิดเป็น $OH\cdot$ (Mohsin and Mohammed, 2021) ที่มีค่าศักยภาพในการออกซิไดซ์สูงกว่าโอโซน จึงทำให้ประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่ม pH มากเกินไปอาจเกิดการสลายตัวของโอโซนทำให้เกิด $OH\cdot$ ในปริมาณมาก ซึ่งทำให้อนุมูลไฮดรอกซิลเกิดปฏิกิริยาระหว่างกันเอง (Self scavenging) ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัด DCF ลดลงได้ (Jabbari et al., 2020) จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการบำบัดที่สภาวะ pH 7 และ 9 มีค่าใกล้เคียงกันคือ 64.79% และ 62.51% ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของชาญยุทธ (2561)

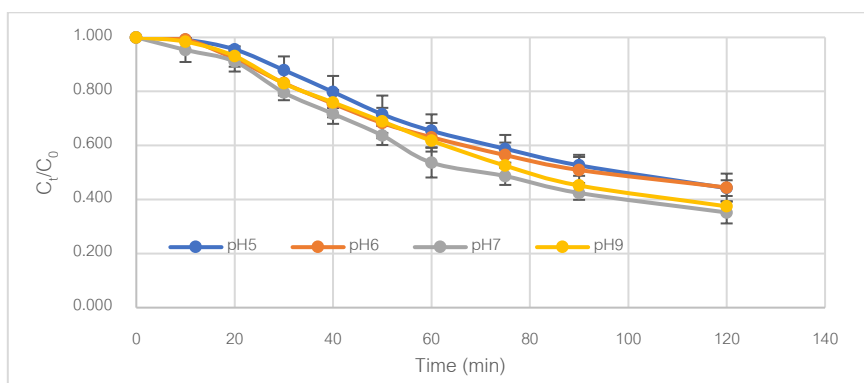


Fig. 4 Effect of pH on DCF removal efficiencies by ozonation (Ozone dosage = 95 mg/hr. and [DCF] = 30 mg/L.)

การศึกษาการบำบัด DCF ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโอโซนเนชันที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการบำบัด DCF ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโอโซนเนชันที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 ก./ล. เปรียบเทียบกับกระบวนการโอโซนเนชันเพียงอย่างเดียว ที่สภาวะเดียวกัน ได้แก่ ปริมาณ O_3 95 มก./ชม. ความเข้มข้น DCF เริ่มต้น 30 มก./ล. และค่าพีเอชเท่ากับ 7 ผลการศึกษาแสดงดัง Fig. 5 พบว่า เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัด DCF เพิ่มขึ้นจาก 64.79% เป็น 77.95% จากการศึกษาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่าประสิทธิภาพการบำบัดของการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียวและการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($p > 0.05$) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อ CaO_2 ละลายน้ำจะสลายตัวและเกิดผลิตภัณฑ์ได้แก่ H_2O_2 และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้ช่วยให้เกิดการสลายตัวของ O_3 เป็น $\text{OH}\cdot$ จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Xiang et al. (2021)

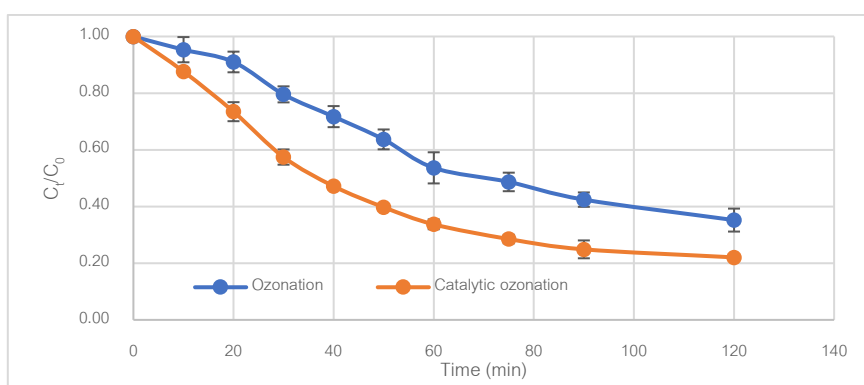


Fig. 5 Comparative study of DCF degradation by ozonation and catalytic ozonation using calcium peroxide as a catalyst (Ozone dosage = 95 mg/hr, [DCF] = 30 mg/L, pH = 7 and CaO_2 = 1 g/L)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนเนชันและโอโซนเนชันที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาการบำบัด DCF สอดคล้องกับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง โดยแสดงค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (k) ไว้ดัง Table 1 พบว่าที่สภาวะที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่า k สูงกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียว โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ pH 5 ค่า k เพิ่มขึ้นจาก 0.0075 min^{-1} เป็น 0.0169 min^{-1} เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วกว่าการใช้ O_3 เพียงอย่างเดียว ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Jabbari et al. (2020) และ Mohsin and Mohammed (2021)

Table 1 Kinetic study of DCF degradation by ozonation and catalytic ozonation using CaO_2 as a catalyst

pH	Ozonation		Catalytic Ozonation	
	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	R^2
5	0.0075	0.9854	0.0169	0.9803
6	0.0075	0.9825	0.0136	0.9687
7	0.0095	0.9827	0.0137	0.9389
9	0.0090	0.9886	0.0129	0.9786

ในการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นและการใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดสารผลพลอยได้ (By products) ชนิดต่าง ๆ จากการศึกษาคงของ Alharbi et al. (2016) พบสารผลพลอยได้ที่เกิดจากการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นมีมากถึง 11 ชนิด เช่น 2-[2,6-dichlorophenyl)-4- hydroxyphenyl) amino]-phenylacetic acid อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาสารผลพลอยได้ดังกล่าว ในงานศึกษาขั้นต่อไปจึงควรศึกษาชนิดและสารผลพลอยได้ที่อาจเกิดขึ้น รวมทั้งการทดสอบเพื่อหาสภาวะที่ทำให้ DCF เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวที่สมบูรณ์ และได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นก๊าซ CO_2 และ H_2O

สรุป

การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด DCF ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นพบว่าการเพิ่มปริมาณของ O_3 ระยะเวลาการบำบัด และค่าพีเอช ส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ O_3 และระยะเวลาจะส่งเสริมให้โอโซนเข้าทำปฏิกิริยากับสาร DCF ได้มากขึ้น อีกทั้งในสภาวะเบสยังช่วยในการสลายตัวของ O_3 ให้กลายเป็น $\text{OH}\cdot$ ที่มีศักยภาพการออกซิไดซ์สูงกว่าโอโซน อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ pH มากจนเกินไปอาจทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดลดลงได้ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง $\text{OH}\cdot$ ด้วยกันเอง การเพิ่มความเข้มข้น DCF เริ่มต้น ทำให้ประสิทธิภาพลดลง เนื่องมาจากอัตราการผลิต O_3 คงที่ ปริมาณของ O_3 ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มีอยู่จำกัด ส่งผลให้ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ DCF ได้ทั้งหมด จึงพบความเข้มข้นของ DCF ที่คงค้างอยู่ กระบวนการโอโซนเนชั่นที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ประสิทธิภาพการบำบัดเพิ่มขึ้นจาก 64.79% เป็น 77.95% โดยสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นที่มี CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณ O_3 95 มก./ล. ค่าพีเอช 7 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO_2 1 ก./ล. ที่ระยะเวลา 120 นาที การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการบำบัด DCF ด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นเพียงอย่างเดียวและโอโซนเนชั่นที่ใช้ CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยที่กระบวนการโอโซนเนชั่นที่มี CaO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0137 min^{-1} ซึ่งสูงกว่ากระบวนการโอโซนเนชั่นเพียงอย่างเดียว ที่มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0095 min^{-1}

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเทคโนโลยีการจัดการสิ่งแวดล้อม และกองทุนคณะสิ่งแวดล้อม ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- ชาญยุทธ เขี่ยมสำอางค์. 2561. การบำบัดไดโคลฟีแนคในน้ำเสียด้วยกระบวนการโอโซนเนชั่นที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา. โครงการวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม. คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Alharbi, S.K., Price, W.E., Kang, J., Fujjoka, T., Nghiem, L.D. 2016. Ozonation of carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole and trimethoprim and formation of major oxidation products. *Desalination Water Treat.* 57: 29340 – 29351. doi.org/10.1080/19443994.2016.1172986.
- Davies, N.M., Anderson, K.E. 1997. Clinical Pharmacokinetics of Diclofenac. *Clin. Pharmacokinet.* 33 (3): 184 – 213. doi.org/10.2165/00003088-199733030-00003.
- Dos Santos, J. M.N., Pereira, C.R., Foletto, E.L., Dotto, G.L. 2019. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *Int J Biol Macromol.* 131: 301 – 308.

- doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079
- Gao, G., Shen, J., Chu, W., Chen, Z., Yuan, L. 2017. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice. *Sep Purif Technol* 173: 55 – 62.
doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.016.
- Honarmandrad, Z., Javid, N., Malakootian, M. 2021. Removal efficiency of phenol by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *Appl Water Sci.* 11(2): 14. doi: 10.1007/s13201-020-01344-7.
- Jabbari, F., Eslami, A., Mahmoudian, J. 2020. Degradation of diclofenac in water using the O₃/UV/S₂O₈ advanced oxidation process. *Health Scope* 9(2): e99436. doi:10.5812/jhealthscope.99436.
- Lu, S., Zhang, X., Xue, Y. 2017. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review. *J Hazard Mater.* 337: 163 – 177. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.064.
- Mohsin, M.K., Mohammed, A.A. 2021. Catalytic ozonation for removal of antibiotic oxy-tetracycline using zinc oxide nanoparticles. *Appl Water Sci* 11: 9. doi.org/10.1007/s13201-020-01333-w.
- Sathishkumar, P., Meena, R.A.A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., Gu, F. L. 2020. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Sci Total Environ.* 698: 134057. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134057.
- Sun, Q., Lu, J., Wu, J., Zhu, G. 2019. Catalytic ozonation of sulfonamide, fluoroquinolone, and tetracycline antibiotics using nano-magnesium hydroxide from natural bischofite. *Air Soil Pollut.* 230: 55. doi: 10.1007/s11270-019-4108-y
- Thalla, A.K., Vannarath, A.S. 2020. Occurrence and environmental risks of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urban wastewater in the southwest monsoon region of India. *Environ Monit Assess.* 192(3): 193. doi: 10.1007/s10661-020-8161-1.
- Vijuksungsith, P., Satapanajaru, T., Chokeyaroenrat, C., et al. 2021. Remediating oxytetracycline-contaminated aquaculture water using nano calcium peroxide (nCaO₂) produced from flue gas desulfurization (FGD) gypsum. *Environ Technol Innov.* 24: 101861. doi.org/10.1016/j.eti.2021.101861.
- Zind, H., Mondamert, L., Remaury, Q.B., Cleon, A., Leitner, N.K.V., Labanowski, J. 2021. Occurrence of carbamazepine, diclofenac, and their related metabolites and transformation products in a French aquatic environment and preliminary risk assessment. *Water Res.* 196: 117052. doi: 10.1016/j.watres.2021.117052.