

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ปริมาณโทลูอินและสารปนเปื้อนอื่นในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการเคมี

4.1.1 ปริมาณโทลูอินในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการเคมี

จากการสำรวจข้อมูลการสั่งซื้อโทลูอินของคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี พบว่ามีการสั่งซื้อโทลูอินทุกปีการศึกษา และมีการใช้สารโทลูอินทุกปี ซึ่งในระยะเวลาตั้งแต่ปี 2546-2552 มีข้อมูลการสั่งซื้อโทลูอินดังตารางที่ 4.1 (ข้อมูลจากงานพัสดุ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, http://scitech.pn.psu.ac.th/material/view_mat_past.php)

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลการสั่งซื้อโทลูอินคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีปีการศึกษา 2546-2552

| หน่วยงาน | ปริมาณการสั่งซื้อ (L)/ปีการศึกษา | | | | | | | รวม |
|-------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|---------|
| | 2546 | 2547 | 2548 | 2549 | 2550 | 2551 | 2552 | |
| แผนกวิชาเคมี | 352.5 | 270.0 | 420.0 | 0.0 | 5.0 | 71.5 | 79.0 | 1,198.0 |
| ภาควิชาเทคโนโลยี ยางและพอลิเมอร์ | 415.0 | 200.0 | 174.5 | 135.0 | 399.5 | 59.5 | 159.0 | 1,482.5 |

ทั้งนี้สามารถแบ่งประเภทการใช้สารโทลูอิน ได้เป็น 2 กลุ่ม โดยกลุ่มแรกเป็นการใช้โทลูอินเพื่องานวิจัยในการเป็นตัวทำละลายยาง พอลิเมอร์และพลาสติก กลุ่มที่สองเป็นการใช้โทลูอินเพื่อการเรียนการสอนในบางรายวิชาของแผนกวิชาเคมีและภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ ทั้งการใช้โทลูอินปริมาณน้อยเพื่อทำปฏิกิริยาเคมี หรือใช้ในปริมาณมากเพื่อเป็นตัวทำละลายสารเคมี ยางพอลิเมอร์ รวมทั้งเพื่อการกลั่นและสกัดสารเคมีระดับกิ่งอุตสาหกรรมในเทอมที่ 1 ที่มีรายงานการใช้โทลูอินมากที่สุดรวมเฉลี่ย 200 ลิตรต่อเทอม (ข้อมูลจากแผนกวิชาเคมี) ทั้งนี้การทำปฏิบัติการเรื่องการสกัดแบบของแข็ง-ของเหลวจะเกิดมีของเสียเกิดขึ้น 2 ส่วนคือของเสียโทลูอิน ซึ่งเกิดจากการสกัดแยกโทลูอินจากสารละลายรวมทั้งผ่านการใช้งานแล้ว และแยกเก็บไว้เพื่อรอการจัดการหรือนำกลับมาใช้ใหม่ โดยมีการปนเปื้อนสารเคมีชนิดอื่นเล็กน้อย และส่วนที่สองคือน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ เป็น

น้ำทิ้งที่เกิดจากการล้างอุปกรณ์และพื้นที่ภายในห้องปฏิบัติการหลังกิจกรรมการทดลอง ซึ่งเป็นน้ำทิ้งที่มีโทลูอินปนเปื้อนอยู่ในระดับต่ำเมื่อเทียบกับของเสียโทลูอิน ซึ่งจะทิ้งลงสู่บ่อพักน้ำเสียต่อไป

การวิเคราะห์ปริมาณโทลูอินจากแหล่งของเสียทั้ง 2 แหล่ง โดยวิธี HPLC พบว่า น้ำเสียจากบ่อพักน้ำทิ้งหลังจากที่มีกิจกรรมของห้องปฏิบัติการ 1 สัปดาห์ มีปริมาณโทลูอิน 104.4 mg.L^{-1} ส่วนของเสียโทลูอินที่เก็บหลังจากการกลั่นพบว่ามีความเข้มข้นของโทลูอินร้อยละ 83.83 โดยปริมาตร

น้ำเสียภายในบ่อพักน้ำทิ้งอาคารเคมีอุตสาหกรรมมีกลิ่นเหม็น น้ำมีสีน้ำตาลอ่อน มีตะกอนปนอยู่เล็กน้อย (รูปที่ 4.1) เมื่อวิเคราะห์ปริมาณโทลูอินในน้ำเสียจากบ่อพักน้ำทิ้งหลังจากกิจกรรมการทดลองผ่านไปมากกว่า 1 สัปดาห์ พบว่ามีความเข้มข้นของโทลูอินลดลง แสดงดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.1 บ่อพักน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการเคมีอุตสาหกรรมเมื่อวันที่ 12 พฤศจิกายน 2550

ตารางที่ 4.2 ความเข้มข้นของโทลูอินและค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการเคมีอุตสาหกรรมและน้ำเสียสังเคราะห์

| วันที่ | ช่วงเวลา | ความเข้มข้นโทลูอิน (mg.L ⁻¹)±SD | pH |
|------------|--|--|------|
| 12 พ.ย. 50 | กิจกรรมของห้องปฏิบัติการผ่านไป 1 สัปดาห์ | 104.4±1.4 | 6.44 |
| 5 พ.ย. 51 | กิจกรรมของห้องปฏิบัติการผ่านไป 1 ปี | 3.63±0.2 | 5.69 |
| 15 พ.ค. 52 | กิจกรรมของห้องปฏิบัติการผ่านไป 4 เดือน | 1.87±0.3 | 7.33 |
| 21 ธ.ค. 52 | กิจกรรมของห้องปฏิบัติการผ่านไป 2 เดือน | 0.86±0.4 | 6.21 |
| | น้ำเสียสังเคราะห์ 100 mg.L ⁻¹ | 98.7±0.1 | 5.96 |

น้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการที่มีกิจกรรมผ่านไป 1 สัปดาห์ พบว่ามีปริมาณโทลูอินเข้มข้น 104.4 mg.L⁻¹ ซึ่งเกิดจากการล้างถังปฏิกรณ์ในกิจกรรมปฏิบัติการการสกัดสาร รวมทั้งเกิดจากการล้างพื้นและเครื่องมือต่างๆ ในห้องปฏิบัติการทำให้ชะล้างโทลูอินลงสู่บ่อพักน้ำเสีย โดยความเข้มข้นที่ตรวจวิเคราะห์ได้คาดว่าเป็นความเข้มข้นสูงสุดที่อาจเกิดการปนเปื้อนในบ่อพักน้ำเสียนี้ เนื่องจากเป็นช่วงที่มีการใช้โทลูอินในปฏิบัติการมากที่สุด หากมีการปนเปื้อนของโทลูอินสูงกว่าระดับนี้ โทลูอินมีโอกาที่จะรวมตัวกันอยู่ที่ผิวน้ำ เพราะโทลูอินมีความสามารถในการละลายน้ำได้ต่ำเท่ากับ 0.5 g.kg⁻¹ ที่ 20°C (MSDS, 2006) โทลูอินส่วนใหญ่ที่ลอยขึ้นผิวน้ำมีโอกาที่แสงแดดและออกซิเจนในอากาศจะออกซิไดส์โทลูอินมากกว่า ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจโทลูอินที่ละลายอยู่ในน้ำและเก็บตัวอย่างน้ำที่ระดับกึ่งกลางความลึกเพื่อหาปริมาณโทลูอินที่ละลายในน้ำจริง

ทั้งนี้ปริมาณโทลูอินที่มีความเข้มข้นถึง 104.4 mg.L⁻¹ เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของ American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) และ Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ซึ่งกำหนดให้มีค่ามาตรฐานสูงสุดในการสัมผัสของผู้ปฏิบัติงานต่อ 8 ชั่วโมง หรือ TLV-PEL (Threshold Limit Value-Permissible Exposure Limit) เท่ากับ 50, 100 และ 200 mg.L⁻¹ ตามลำดับ (MSDS, 2006) พบว่าโทลูอินที่ปนเปื้อนอยู่ในบ่อพักน้ำเสียมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานของ OSHA แต่มีค่าเกินมาตรฐานของ ACGIH และ NIOSH นอกจากนี้ โทลูอินที่อยู่ในบ่อพักน้ำทิ้งอาจแทรกซึมลงสู่ใต้ดินและทำให้น้ำใต้ดินมีการปนเปื้อนโทลูอินสูงกว่าที่มาตรฐานกำหนดได้ โดยมาตรฐานในข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดินให้มีโทลูอินได้ไม่เกิน 1 mg.L⁻¹ (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543) จึงถือว่ามีความเสี่ยงต่อผู้ปฏิบัติงานและผู้เกี่ยวข้องกับน้ำเสียและอาจมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อมได้

ผู้วิจัยเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์เพื่อใช้ในการงานวิจัยที่มีความเข้มข้นของโทลูอินเท่ากับ 100 mg.L^{-1} เพื่อให้มีความใกล้เคียงกับความเข้มข้นสูงสุดของโทลูอินที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ ซึ่งมีความเข้มข้น 104.4 mg.L^{-1} และใช้เป็นตัวแทนของน้ำเสียที่ปนเปื้อนโทลูอินตลอดการทดลอง เนื่องจากเป็นความเข้มข้นสูงสุดของโทลูอินในน้ำเสียที่เก็บทั้ง 4 ครั้ง ซึ่งการที่ไทเทเนียสามารถสลายโทลูอินความเข้มข้นสูงได้ ย่อมน่าจะสลายโทลูอินที่มีความเข้มข้นต่ำกว่านี้ได้

ส่วนค่าความเป็นกรด-ด่างพบว่าน้ำเสียที่เก็บจากบ่อพักน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการมีค่า pH อยู่ในช่วงคือ 5.69–7.33 ความแตกต่างของ pH ในแต่ละช่วงเวลาอาจเกิดจากกิจกรรมของปฏิบัติการที่เปลี่ยนไป เช่น ปฏิบัติการสกัดสารอินทรีย์ ปฏิบัติการการกลั่น หรือปริมาณน้ำฝน โดยช่วง pH ที่ไม่เป็นกรดหรือด่างจนเกินไปของน้ำเสียจริงมีค่าใกล้เคียงกับน้ำเสียสังเคราะห์ที่เตรียมขึ้นมาที่มีค่า pH เท่ากับ 5.96 ทำให้สามารถใช้น้ำเสียสังเคราะห์ในการทดลองได้โดยไม่ต้องปรับ pH

4.1.2 ปริมาณสารเคมีชนิดอื่นในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ

จากการวิเคราะห์ปริมาณสารมลพิษชนิดต่างๆ ในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ พบว่านอกจากโทลูอินแล้วยังมีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์อีก 3 ชนิดหลัก คือ แอซีโตน เมทานอลและเอทานอล ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ โดยวิเคราะห์ด้วยวิธี HPLC

| สารปนเปื้อน | ความเข้มข้น (mg.L^{-1}) \pm SD |
|-------------|---|
| โทลูอิน | 104.4 \pm 1.4 |
| แอซีโตน | 60.8 \pm 1.6 |
| เมทานอล | 27.4 \pm 0.7 |
| เอทานอล | 24.4 \pm 0.4 |

ในการทดลองที่ 3.2.1.3 ได้วิเคราะห์ปริมาณสารปนเปื้อนที่คาดว่าจะพบในน้ำเสียทั้งหมด 5 ชนิด คือ แอซีโตน เฮกเซน เมทานอล เอทานอล และเอทิลอีเทอร์ โดยพิจารณาจากกิจกรรมของห้องปฏิบัติการ พบว่ามีปริมาณ โทลูอิน แอซีโตน เมทานอล และเอทานอลเข้มข้น 104.4, 60.8, 27.4 และ 24.4 mg.L^{-1} ส่วนเฮกเซนและเอทิลอีเทอร์ตรวจไม่พบ ซึ่งค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานหรือ SD ของสารที่ตรวจพบข้างต้นมีค่าค่อนข้างต่ำ เนื่องจากการวิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างน้ำเสียใช้ตัวอย่างที่เก็บจากบ่อพักน้ำเสียจำนวน 5 ซ้ำ รวมเป็น 1 ชุด ก่อนนำมาแยกวิเคราะห์ 3 ซ้ำ เพราะการเก็บตัวอย่างน้ำแต่ละครั้งจะมีปริมาณ โทลูอินและสารปนเปื้อนอื่น แตกต่างกันมาก เนื่องจากโทลูอินมีความหนาแน่นต่ำอาจลอยขึ้นมาบนผิวน้ำและการเก็บตัวอย่างหลายๆ ครั้งจะทำให้ น้ำเสียขุ่นหรือทำให้ตะกอนกระจายตัวใน

บ่อพักน้ำเสีย อาจทำให้ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนในน้ำเสียแต่ละชั่วโมงมีค่าต่างกันมากเกินความเป็นจริง

จากการทดลองหาสารปนเปื้อนชนิดอื่นนอกจากโทลูอิน ผู้วิจัยมุ่งวิเคราะห์เฉพาะสารอินทรีย์ที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง HPLC ซึ่งพบว่ามีสารปนเปื้อนของแอสีโตน เมทานอล และเอทานอล ในระดับต่ำ ทั้งนี้ความเป็นอันตรายของสารทั้ง 3 ชนิด มีน้อยเมื่อเทียบกับโทลูอิน โดยค่า LD_{50} Orl-rat ของแอสีโตน เมทานอลและเอทานอล มีค่าเท่ากับ 9,570, 5,628 และ 7,060 $mg.kg^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีความเป็นอันตรายต่ำมากเมื่อเทียบกับโทลูอินที่มีค่า LD_{50} Orl-rat เท่ากับ 636 $mg.kg^{-1}$ (MSDS, 2006)

จากการศึกษาเบื้องต้นนี้ พบว่าโทลูอินที่เป็นสารอินทรีย์ปนเปื้อนอันตรายมีความเข้มข้นสูงสุดในแหล่งน้ำที่ทำการศึกษา ส่วนแอสีโตน เมทานอลและเอทานอล ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนที่มีปริมาณรองลงมา และมีความเป็นพิษต่ำสามารถสลายได้ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน (Horikoshi *et al.*, 2009) ดังนั้นการสลายโทลูอินด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกจึงคาดว่าจะส่งผลให้สามารถลดสารปนเปื้อนอินทรีย์อีก 3 ชนิดดังกล่าวลงได้

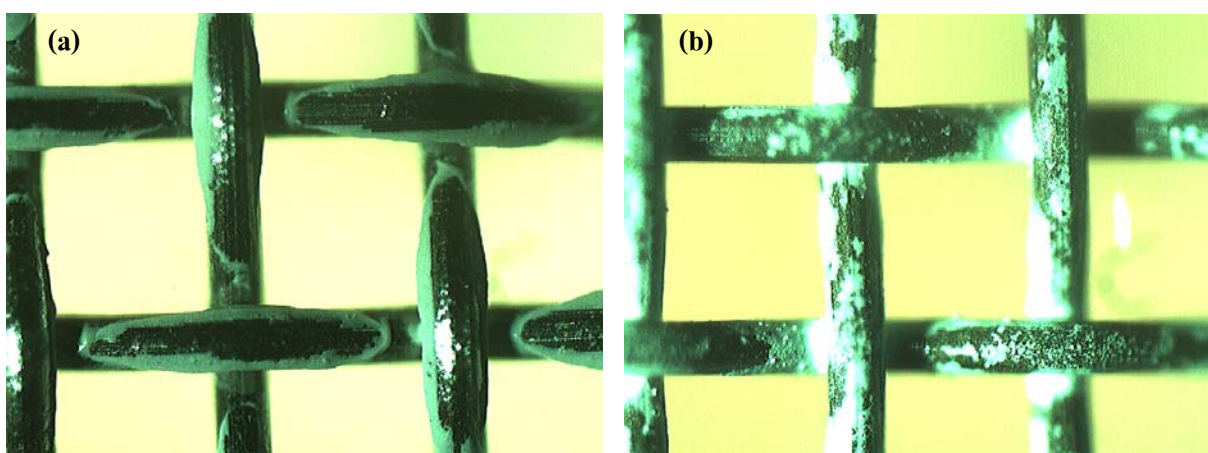
4.2 สภาพการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม

4.2.1 ผลของตัวกลางที่ใช้ในการกระจายตัวของไทเทเนียมต่อการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม

การเคลือบไทเทเนียมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (Dipping coat) บนผิวตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมส่วนใหญ่นิยมใช้วิธีการกระจายตัวของไทเทเนียมในน้ำ (Chen and Dionysiou, 2006; Einaga *et al.*, 2002) แต่การกระจายตัวของไทเทเนียมในน้ำซึ่งมีจุดเดือดและความหนืดสูงกว่าสารอินทรีย์อาจส่งผลให้ผงไทเทเนียมเกาะกันเป็นก้อน กระจายตัวไม่ดีเท่าที่ควร ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาเปรียบเทียบการกระจายตัวของไทเทเนียมในสารอื่นคือไอโซโพรพานอล เนื่องจากไอโซโพรพานอลเป็นสารละลายที่มักใช้ในกระบวนการ Sol-gel (Negishi *et al.*, 2006) และเป็นสารที่มีจุดเดือดและความหนืดต่ำกว่าน้ำ คาดว่าจะทำให้ไทเทเนียมเกิดการกระจายตัวในไอโซโพรพานอลได้ดีกว่าในน้ำ

จากการทดลองการกระจายตัวของไทเทเนียมในตัวกลาง 2 ชนิด คือน้ำและไอโซโพรพานอล ก่อนเคลือบบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมและเผาที่ $200^{\circ}C$ พบว่าการใช้ไทเทเนียมกระจายตัวในน้ำและเคลือบบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมทำให้ไทเทเนียมจับกันอยู่บริเวณมุมของตะแกรงไทเทเนียมจึงมีลักษณะเป็นชั้นหรือก้อนมาก แตกต่างจากไทเทเนียมที่กระจายตัวในไอโซโพรพานอล ที่พบว่าไทเทเนียมมีการกระจายตัวบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมได้มากกว่า อาจยังมีการกระจุกตัวที่มุมของตะแกรงบ้าง แต่น้อยกว่าการใช้ในน้ำ ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากน้ำมีความหนืดสูงกว่าไอโซโพรพานอล น้ำจึงมีโอกาสติดคู่กันมากกว่าไอโซโพรพานอล นอกจากนี้แรงเชื่อมแน่น

(Cohesive force) ของน้ำที่มีค่าสูงกว่าแรงเชื่อมแน่นของไอโซโพรพานอล ซึ่งเกิดจากน้ำมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแกร่งกว่าไอโซโพรพานอล น้ำจึงมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำด้วยกันมากกว่าการแรงดึงดูดกับพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิม แม้ว่าผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมจะเคลือบไว้ด้วย $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความเป็น Hydrophilic ก็ตาม (Giromelli *et al.*, 2006) จากเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้แรงยึดติด (Adhesive force) ของผิวเหล็กกล้าไร้สนิมต่อ ไอโซโพรพานอล ที่มีค่าสูงกว่าแรงยึดติดของผิวเหล็กกล้าไร้สนิมต่อน้ำ ส่งผลให้ไทเทเนียมที่กระจายตัวด้วยไอโซโพรพานอล กระจายตัวบนพื้นผิวของตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมได้ดีกว่าไทเทเนียมที่กระจายตัวในน้ำ แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม โดย (a) ไทเทเนียมกระจายตัวในน้ำ และ (b) ไทเทเนียมกระจายตัวในไอโซโพรพานอล และเผาที่ 200°C เป็นเวลา 2 ชม. (กำลังขยาย 4 เท่า)

4.2.2 การเตรียมตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมและอุณหภูมิการเผาไทเทเนียมที่มีผลต่อการเกาะติดของไทเทเนียม

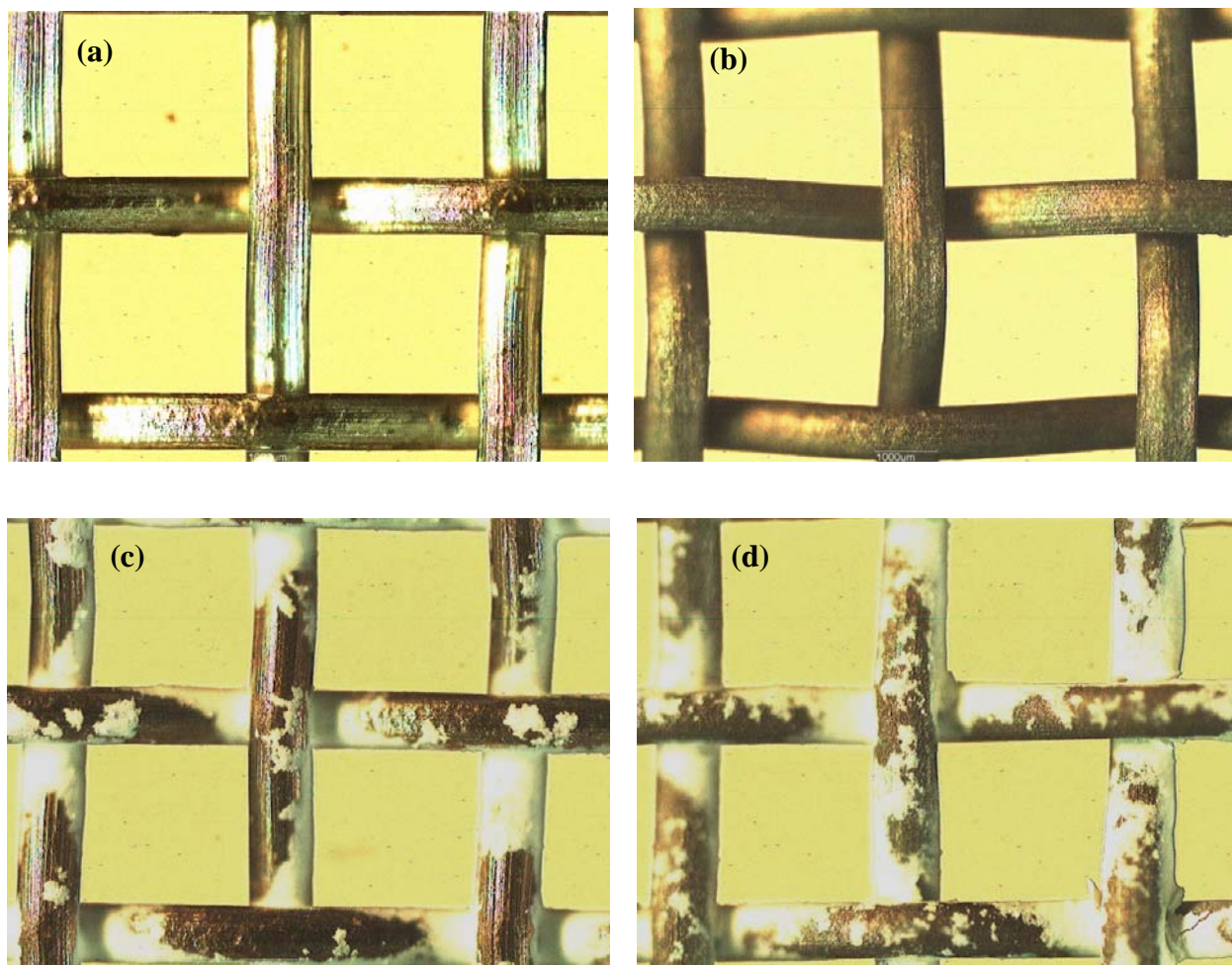
การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเกาะติดของไทเทเนียมที่เคลือบบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวตะแกรงที่ต่างกัน แสดงด้วยค่าร้อยละการคงเหลือของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีวิธีการเตรียมตะแกรงแตกต่างกัน

| ตัวอย่าง | Treated solvent | ร้อยละการคงเหลือ (%±SD) |
|----------|-----------------------------|-------------------------|
| E600 | Ethanol/Ethyl methyl ketone | 87.4±2.4 |
| S600 | 30% Sulfuric acid | 93.0±0.5 |

ร้อยละการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่ปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 ให้ค่าการเกาะติดเท่ากับร้อยละ 93 ที่ดีกว่าการล้างตะแกรงด้วยเอทานอลและเอทิลเมทิลคีโตนที่มีค่าร้อยละ 87.4 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ทั้งนี้ปริมาณไทเทเนียมที่หายไปเกิดจากการหลุดออกในสารละลายที่ทำการทดลองการเกาะติดเป็นหลัก รวมถึงไทเทเนียมที่อาจร่วงหล่นในขณะที่เคลื่อนย้ายและชั่งน้ำหนัก แต่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

สาเหตุที่การเตรียมตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 ทำให้ไทเทเนียมเกาะติดบนเหล็กกล้าไร้สนิมได้ดีกว่าการเตรียมตะแกรงด้วยการล้างด้วยเอทานอลและเอทิลเมทิลคีโตน เนื่องจากการล้างตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเอทานอลและเอทิลเมทิลคีโตนเป็นเพียงการล้างคราบไขมันบนพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิม พื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมยังคงเรียบและมันวาวอยู่เหมือนเดิม ต่างจากการแช่ล้างตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 โดยกรดเข้มข้นจะเกิดปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะได้ง่าย ทำให้สามารถกำจัด Cr_2O_3 หรือ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ซึ่งเป็นฟิล์มปกป้อง (Passive film) ที่เคลือบอยู่บนผิวหน้าของเหล็กกล้าไร้สนิม (Giromelli *et al.*, 2006) ทำให้ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมที่เรียบลื่นเกิดความขรุขระ ส่งผลดีในการยึดเกาะของไทเทเนียมมากกว่าพื้นผิวที่เรียบลื่น (Chen and Dionysiou, 2006) ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการต่างกันก่อนเคลือบไทเทเนียม; (a) ล้างด้วยเอทานอลและเอทิลเมทิลลิจิโตน (b) ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 (c) ตะแกรงที่ล้างด้วยเอทานอลและเอทิลเมทิลลิจิโตนเคลือบไทเทเนียมและเผาที่ 600°C (d) ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 เคลือบไทเทเนียมและเผาที่ 600°C

ดังนั้นการเตรียมตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมโดยการล้างด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 30 จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมก่อนการเคลือบไทเทเนียม สำหรับผลของอุณหภูมิในการเผาไทเทเนียมที่เคลือบบนตะแกรงต่อการเกาะติดของไทเทเนียมโดยเปรียบเทียบอุณหภูมิที่นิยมใช้ในการเผาไทเทเนียมคือที่ 200, 400 และ 600°C รวมทั้งไทเทเนียมที่ให้ความร้อนที่ 105°C เพียงอย่างเดียวให้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.5

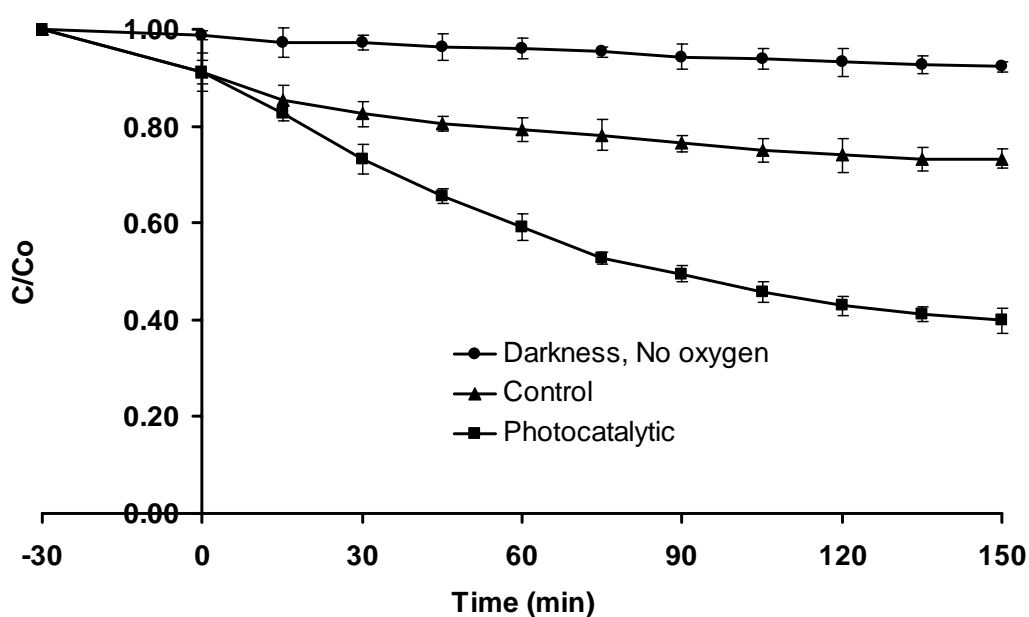
ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพการเกาะติดของไทเทเนียมต่ออุณหภูมิการเผาไทเทเนียม

| ตัวอย่าง | อุณหภูมิที่เผา (°C) | ร้อยละการเกาะติด (%±SD) |
|----------|---------------------|-------------------------|
| S105 | 105 | 84.5±2.8 |
| S200 | 200 | 89.4±1.1 |
| S400 | 400 | 91.2±1.9 |
| S600 | 600 | 93.0±0.5 |

ลำดับของร้อยละการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงจากมากไปน้อยเท่ากับ 93.0, 91.2, 89.4 และ 84.5 สำหรับตะแกรงที่เผาที่ 600°C (S600), 400°C (S450), 200°C (S200) และ 105°C (S105) ตามลำดับ การเผาไทเทเนียมที่อุณหภูมิ 600°C ให้ค่าการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมสูงกว่าที่ 200°C และ 105°C อย่างมีนัยสำคัญที่ค่าความเชื่อมั่น 95% และมีค่าสูงกว่าการเผาที่ 400°C แต่ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งเห็นได้ว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้ไทเทเนียมเคลือบบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมมากกว่าการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือไม่เผา ผู้วิจัยจึงเลือกการเผาไทเทเนียมที่เคลือบอยู่บนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ 600°C ในการทดลองลำดับต่อไป เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ไทเทเนียมเกิดการเกาะกันเป็นก้อน (Agglomeration) ได้มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ (Hsiang and Lin, 2008) ซึ่งจะส่งผลดีต่อการเกาะติดของไทเทเนียมบนตะแกรงมีความแข็งแรงมากขึ้น ซึ่ง Chen และ Dionysiou (2006) ได้ระบุว่าการเผาไทเทเนียมที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม S304 ที่อุณหภูมิ 600°C ให้ค่าการเกาะติดสูงและมีความแข็งแรงสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งยังให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกสูง

4.3 การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอย

การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยเป็นการติดตามการเปลี่ยนแปลงปริมาณโทลูอินในระบบที่มีและไม่มีกระบวนการโฟโตแคตาไลติกภายใต้ 3 การทดลอง คือ การทดลองกวนน้ำเสียสังเคราะห์โดยไม่มีการเติมแก๊สออกซิเจน ไม่เปิดแหล่งแสงและไม่เติมไทเทเนียม เพื่อพิจารณาว่ามีการลดลงของโทลูอินในสภาวะดังกล่าวหรือไม่ และทดลองชุดที่ 2 มีการเติมแก๊สออกซิเจนในสารละลายด้วยอัตราการไหล 30 mL.min⁻¹ โดยไม่มีไทเทเนียมและแหล่งแสง (ต่อไปนี้เรียกว่า ชุดควบคุม) เพื่อพิจารณาการลดลงของโทลูอินจากการระเหยเป็นไอเมื่อมีการผ่านแก๊สออกซิเจน ส่วนชุดการทดลองที่ 3 เป็นการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยร่วมกับแสงยูวีจากหลอดยูวีชนิดปรอทขนาด 20 W ให้ผลการศึกษาดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วย 3 สภาวะ คือ สภาวะที่ไม่มีการเติมออกซิเจนไม่มีไทเทเนียไม่มีแหล่งแสง (●) สภาวะที่เติมออกซิเจนแต่ไม่มีไทเทเนียไม่มีแหล่งแสง (▲) และสภาวะที่เติมออกซิเจนเติมไทเทเนียรูปแบบแวนดอยร่วมกับแสงยูวี (■)

จากรูปที่ 4.4 พบว่า เมื่อเก็บน้ำเสียสังเคราะห์โทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ไว้ในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที ก่อนฉายแสงยูวีเพื่อให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแวนดอยอิ่มตัวด้วยสารละลาย พบว่าชุดการทดลองที่ 2 และ 3 ซึ่งมีการเติมแก๊สออกซิเจน มีการลดลงของโทลูอินเล็กน้อยแต่มากกว่าชุดการทดลองที่ 1 โดยค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) ที่เวลา 0 นาทีของชุดการทดลองที่ 1, 2 และ 3 มีค่าเท่ากับ 0.99, 0.91 และ 0.91 ตามลำดับ

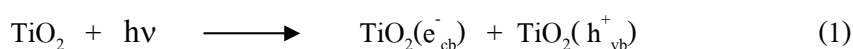
เมื่อเริ่มฉายแสงยูวี ปริมาณโทลูอินในชุดการทดลองที่ไม่เติมอากาศมีการลดลงของโทลูอินเพียงเล็กน้อย ส่วนชุดการทดลองที่ 2 และ 3 (เติมแก๊สออกซิเจน) มีการลดลงของโทลูอินอย่างเห็นได้ชัด แต่ชุดการทดลองที่ 3 ที่มีการเติมไทเทเนียเพื่อทำปฏิกิริยาร่วมกับแสงยูวีมีอัตราการลดลงมากกว่า

เมื่อถึงเวลา 150 นาที พบว่าชุดการทดลองที่ไม่เติมอากาศและชุดการทดลองควบคุมเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) โดยชุดการทดลองที่ไม่เติมอากาศ ชุดการทดลองควบคุม และชุดการทดลองโฟโตแคตาไลติก มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.92, 0.73 และ 0.40 ตามลำดับ ซึ่งการสลายโทลูอิน

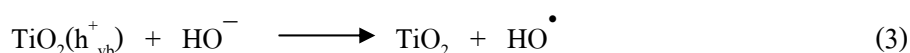
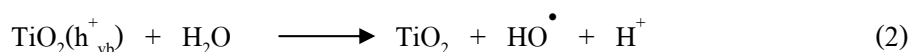
ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกในชุดการทดลองที่ 3 มีประสิทธิภาพสูงกว่าการไม่เติมไทเทเนีย และไม่มีพลังงานจากแหล่งแสงยูวีอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ทั้งนี้ ในระบบที่ไม่เติมออกซิเจนและไม่เติมไทเทเนียพบว่าโทลูอีนมีปริมาณลดลงเล็กน้อย การลดลงเกิดจากผิวของไทเทเนียดูดซับโทลูอีนไว้บางส่วน นอกจากนี้โทลูอีนที่มีความหนาแน่นเพียง 0.866 g.mL^{-1} อาจเกิดการลอยขึ้นมาอยู่บนผิวน้ำและสามารถระเหยกลายเป็นไอได้ เนื่องจากโทลูอีนมีค่าความดันไอสูงกว่าน้ำ (36.7 mmHg ที่ 30°C) ซึ่งคาดว่าโทลูอีนที่ระเหยเป็นไอจะลอยอยู่เพียงภายในช่องว่างที่เหลือของถังปฏิกรณ์ และอาจจะระเหยออกจากถังปฏิกรณ์ได้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากมีการรีฟลักซ์ที่ตำแหน่งช่องทางออกอากาศ อีกทั้งยังมีการกวนน้ำเสียสังเคราะห์อยู่ตลอดเวลา เพื่อให้โทลูอีนละลายอยู่ในน้ำได้มากที่สุด ทำให้ปริมาณโทลูอีนลดลงในช่วงแรกเล็กน้อยก่อนจะเริ่มคงที่ในเวลาต่อมา และเมื่อทำการทดลองโดยการเติมแก๊สออกซิเจนลงไปในระบบด้วยอัตราการไหล 30 mL.min^{-1} พบว่ามีการสลายของโทลูอีนจากระบบของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งคาดว่าโทลูอีนสามารถระเหยเป็นไอได้มากขึ้น แต่การเติมสารลดแรงตึงผิวคาดว่าจะช่วยให้โทลูอีนมีความสามารถในการละลายในน้ำมากขึ้น ไม่ลอยขึ้นมาอยู่ที่ผิวของน้ำ และอาจจะทำให้การสูญเสียโทลูอีนจากการระเหยลดลง ซึ่งจะมีการศึกษาการเติมสารลดแรงตึงผิวต่อไป

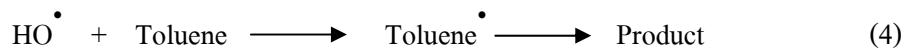
สำหรับกระบวนการสลายโทลูอีนในชุดการทดลองที่ 3 เป็นการสลายโทลูอีนด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียร่วมกับพลังงานแสงจากหลอดยูวี โดยพลังงานจากแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 388 nm หรือน้อยกว่าซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่ให้พลังงานแถบช่องว่าง (Band gap energy, E_g) เท่ากับ 3.2 eV หรือมากกว่าจะกระตุ้นอิเล็กตรอนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจากแถบเวเลนซ์ (Valence band) ไปยังแถบการนำ (Conduction band) เกิดอิเล็กตรอนอิสระ (e_{cb}^-) และโฮล (h_{vb}^+) ดังสมการที่ (1)



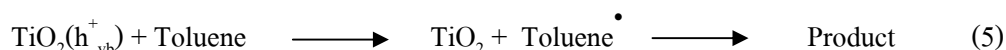
ไทเทเนียเป็นได้ทั้งตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) และตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันผ่านทางกระตุ้นโฮลและอิเล็กตรอนตามลำดับ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับสารที่ดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย เช่น น้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ส่งผลให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (HO^\bullet) ดังสมการ (2) และ (3)



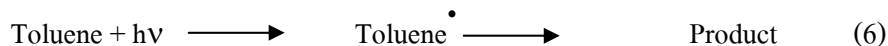
อนุมูลไฮดรอกซิล (HO^\bullet) ที่เกิดขึ้นจะเข้าสลายโทลูอินอย่างรวดเร็วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ออกมา ดังสมการที่ (4)



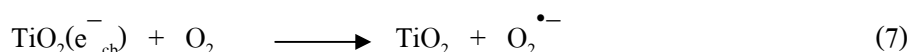
นอกจากนี้ ไฮไลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับโทลูอินที่ดูดซับอยู่บนผิวไทเทเนียเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาได้เช่นกัน ดังสมการที่ (5)



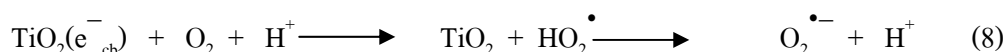
โทลูอินที่ไม่ได้ดูดซับอยู่บนผิวของไทเทเนียก็ยังมีโอกาสสลายได้โดยตรงด้วยแสงยูวีเช่นเดียวกันผ่านปฏิกิริยาการสลายด้วยแสง (Photolysis) ดังสมการที่ (6)



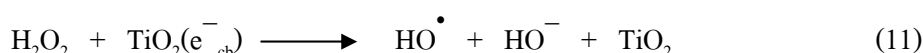
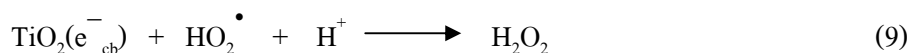
อีกด้านหนึ่ง การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนอิสระ (e^-_{cb}) ที่แถบเวเลนซ์ จะรีดิวส์ O_2 ไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออน ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ดังสมการที่ (7)



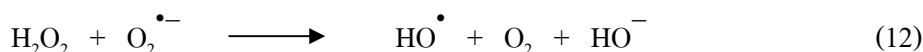
O_2 สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยมี H^+ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น HO_2^\bullet และ $\text{O}_2^{\bullet-}$ ตามลำดับ ดังสมการ (8)



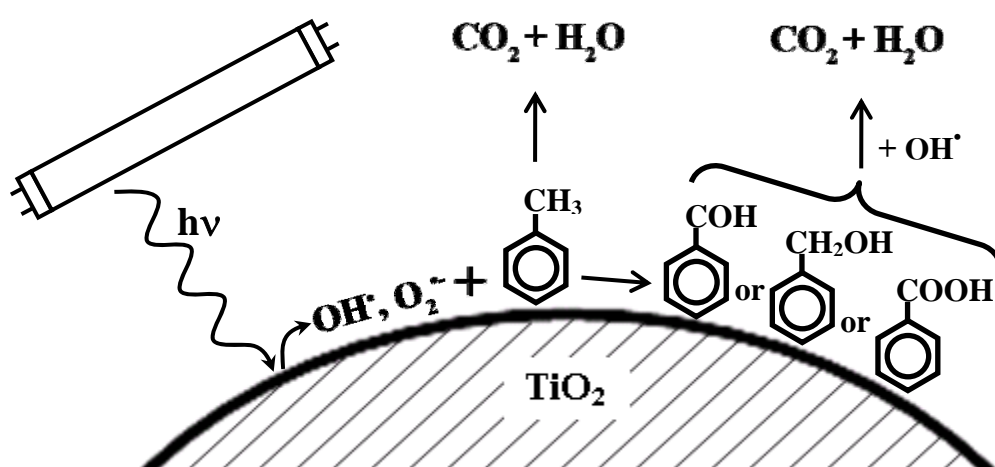
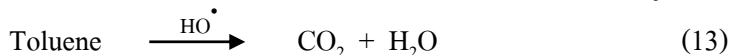
นอกจากนี้ H^+ สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ HO_2^\bullet จากสมการที่ (8) ได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการที่ (9) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะสลายได้ด้วยแสงกลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลได้ในสมการที่ (10) หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนผิวไทเทเนียได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิลเช่นกัน ดังแสดงในสมการที่ (11)



H_2O_2 ที่เกิดจากสมการที่ (9) สามารถทำปฏิกิริยากับซูเปอร์ออกไซด์ไอออน ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ที่เกิดจากสมการที่ (7) และ (8) เกิดเป็น HO^\bullet ได้อีกทางหนึ่ง ดังสมการ (12)



HO^\bullet ที่เกิดขึ้นจากสมการที่ (10)–(12) จะย้อนกลับสู่สมการที่ (4) และสลายโทลูอินได้อย่างรวดเร็วกลายเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ (13) หรืออาจเกิดเป็นสารมัธยันต์หลัก เช่น กรดเบนโซอิก เบนซิลแอลกอฮอล์ เบนซาลดีไฮด์ (Negishi *et al.*, 2006) ก่อนจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ (14) และรูปที่ 4.5

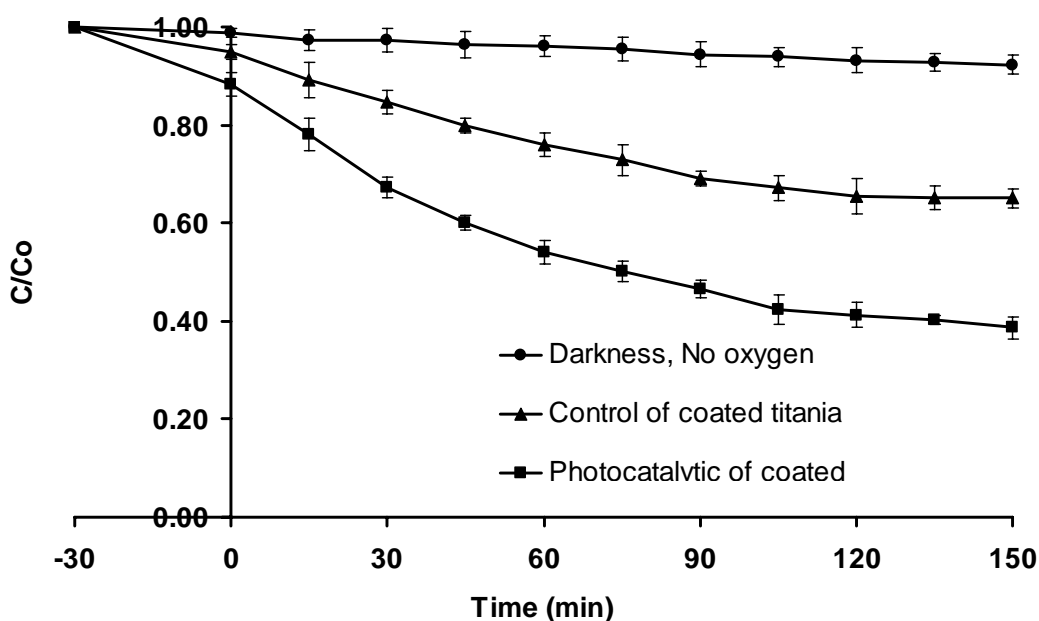


รูปที่ 4.5 กลไกการสลายโทลูอินบนพื้นผิวไทเทเนียม

จากปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยร่วมกับแสงยูวีข้างต้น เห็นได้ว่าไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยสามารถสลายโทลูอินได้เป็นอย่างดี แต่ปัญหาที่พบคือการนำไทเทเนียมกลับมาใช้ใหม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการกรองที่มีความยุ่งยาก เนื่องจากอนุภาคไทเทเนียมมีขนาดเล็ก ทำให้อุดตันแผ่นกรอง ส่งผลให้เสียเวลาในการกรองและสิ้นเปลืองวัสดุกรอง งานวิจัยชิ้นนี้จึงสนใจศึกษารูปแบบการใช้ไทเทเนียมอีกรูปแบบหนึ่งด้วย คือรูปแบบจุ่มเคลือบ ซึ่งเป็นรูปแบบที่นิยมใช้รองลงมาจากรูปแบบแขวนลอย เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพและความสะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยคาดว่า การใช้ไทเทเนียมในรูปแบบจุ่มเคลือบจะสามารถลดความยุ่งยากในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้

4.4 การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบ

การสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียมที่เคลือบอยู่บนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมผ่านกระบวนการโฟโตแคตาไลติกแสดงผลดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วย 3 สภาวะ คือ สภาวะที่ไม่มีการเติมออกซิเจนไม่มีไทเทเนียไม่มีแหล่งแสง (●) สภาวะที่เติมออกซิเจนแต่ไม่มีไทเทเนียไม่มีแหล่งแสงยูวี (▲) และสภาวะที่ใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับแสงและแก๊สออกซิเจน (■)

เมื่อเก็บน้ำเสียสังเคราะห์โทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ไว้ในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีก่อนการฉายแสงยูวี ความเข้มข้นของโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ลดลง คล้ายกับการทดลองการสลายโทลูอินที่ใช้ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอย โดยค่าสัมประสิทธิ์การสลาย (C/C_0) ที่เวลา 0 นาทีของชุดควบคุมและชุดการทดลองของไทเทเนียแบบจุ่มเคลือบมีค่าเท่ากับ 0.95 และ 0.88 ตามลำดับ ซึ่งมีปริมาณโทลูอินต่ำกว่าการทดลองที่ใช้ไทเทเนียแบบแขวนลอยเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการสลายโทลูอินโดยใช้ไทเทเนียที่จุ่มเคลือบบนตะแกรงมีการกวนของใบพัดที่แรงกว่าการใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก คาดว่าโทลูอินมีโอกาสระเหยมากกว่า แต่เมื่อคำนวณความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นทั้ง 2 ชุดการทดลองด้วยสถิติ One way ANOVA พบว่าทั้งสองชุดการทดลองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

เมื่อครบกำหนดเวลา 150 นาที พบว่ามีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.65 และ 0.39 สำหรับชุดควบคุม และชุดการทดลองโฟโตแคตาไลติกตามลำดับ ซึ่งการสลายโทลูอินโดยใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีประสิทธิภาพสูงกว่าชุดควบคุมอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เนื่องจาก

กระบวนการโฟโตแคตาไลติกซึ่งประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม แสงยูวี รวมทั้งแก๊สออกซิเจนและน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่ก่อให้เกิด Oxidizing agent ที่รุนแรงอย่างอนุมูลไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$) หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ ต่างจากชุดควบคุมที่ไม่มีการเติมไทเทเนียมและไม่ฉายแสงยูวี ทำให้ไม่เกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติก จึงทำให้การสลายโพลูอินเกิดขึ้นได้น้อย

ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายโพลูอินที่เวลา 150 นาทีของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยกับรูปแบบจุ่มเคลือบ ซึ่งให้ค่า C/C_0 เท่ากับ 0.40 และ 0.39 หรือมีค่าร้อยละการสลายเท่ากับ 60 และ 61 ตามลำดับ เมื่อใช้สถิติ One way ANOVA วิเคราะห์ข้อมูลพบว่าประสิทธิภาพการสลายโพลูอินด้วยไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ส่วนน้ำหนักของไทเทเนียมบนตะแกรงที่ใช้ในการสลายน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.0213 ± 0.0022 g ซึ่งถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณไทเทเนียมที่ใช้ในรูปแบบแขวนลอยที่มีค่าเท่ากับ 0.125 g ในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL

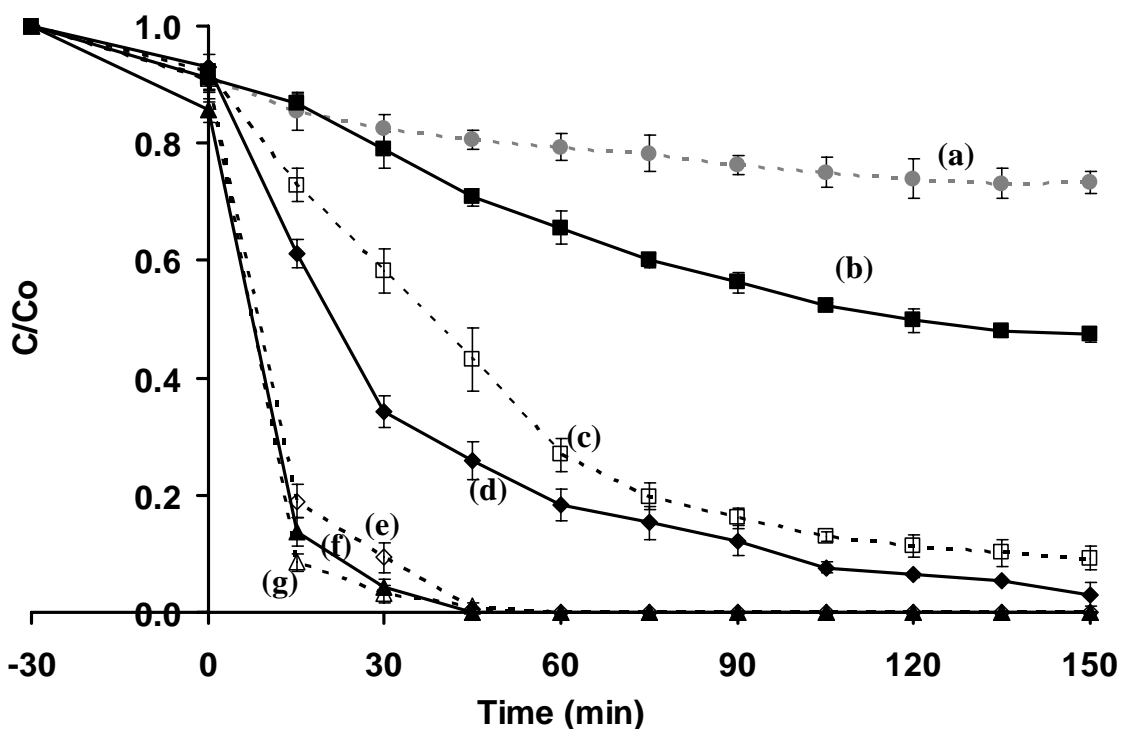
4.5 การเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมในการสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์

4.5.1 การเติมสารลดแรงตึงผิว

4.5.1.1 ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Sodium dodecylsulfate (SDS) ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการสลายโพลูอิน

การที่ผู้วิจัยเลือกศึกษาการใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวในการสลายโพลูอิน เนื่องจาก SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีราคาถูกและเป็นที่ยอมรับในการสลายสารมลพิษ ทั้งนี้ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ SDS มีส่วนประกอบของแอลคิลสายยาว ซัลเฟตและโซเดียมเป็นหลักและ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด Anionic คือโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำมีสภาพเป็นประจุลบ

จากการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิว SDS ต่อประสิทธิภาพการสลายโพลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอย โดยศึกษาผลของ SDS ที่ความเข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.7

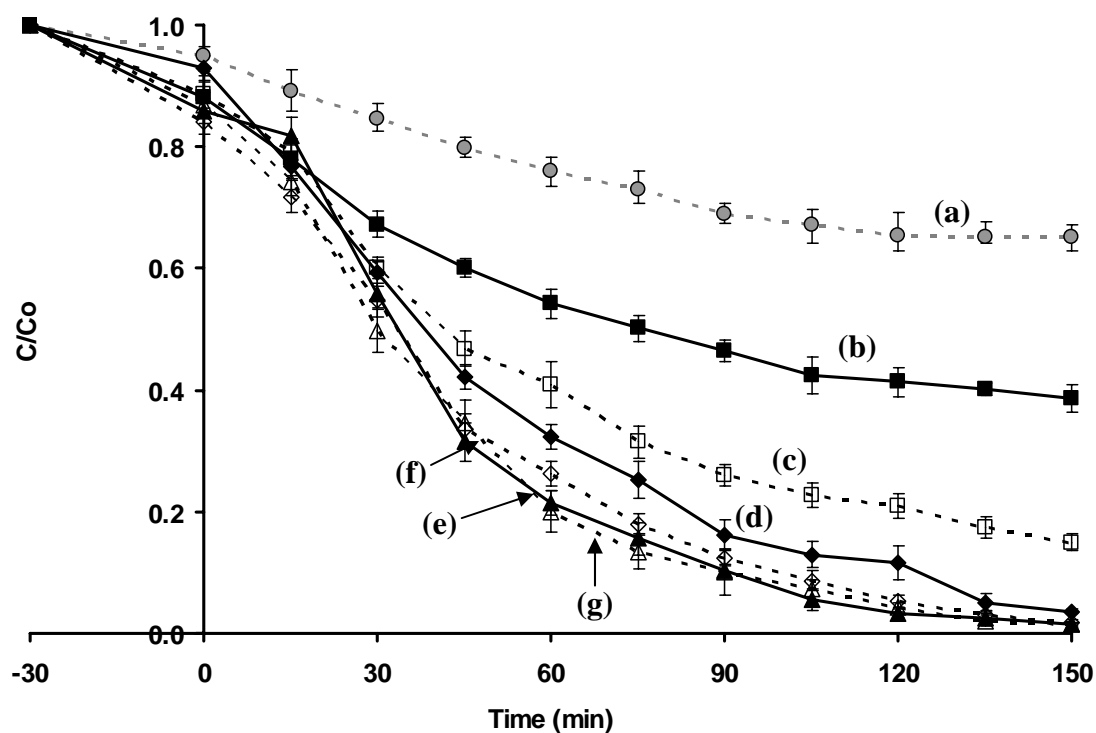


รูปที่ 4.7 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Sodium dodecylsulfate ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน; (a) Control, (b) SDS 0.0 mM , (c) SDS 0.2 mM , (d) SDS 0.4 mM , (e) SDS 0.6 mM , (f) SDS 0.8 mM และ (g) SDS 1.0 mM

เมื่อเก็บน้ำเสียสังเคราะห์โทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ในช่วง 30 นาทีแรกในที่มีปริมาณโทลูอินทุกชุดการทดลองมีการลดลงเล็กน้อย (รูปที่ 4.7) ค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) อยู่ในช่วง $0.86-0.94$ ในช่วง 30 นาทีแรกที่เริ่มฉายแสงยูวี ปริมาณโทลูอินทุกชุดการทดลองมีการลดลงอย่างเห็นได้ชัด หลังจากนั้นอัตราการสลายโทลูอินจะเริ่มช้าลง โดยนาที่ที่ 60 สารละลายที่เติม SDS $0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 mM มีค่า C/C_0 เท่ากับ $0.66, 0.27, 0.18, 0.00, 0.00$ และ 0.00 ตามลำดับ ส่วนในสารละลายควบคุมที่เวลา 60 นาที มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.79

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ SDS ต่อประสิทธิภาพการสลายโทลูอิน พบว่าชุดการทดลองที่มีการเติม SDS 0.6 mM ให้ค่าการสลายโทลูอินที่ 60 นาที ได้ดีกว่าการใช้ SDS ที่ความเข้มข้น $0.0, 0.2$ และ 0.4 mM อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และการใช้ SDS เข้มข้น 0.6 mM ให้ค่าการสลายไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับการใช้ SDS ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 0.8 และ 1.0 mM โดยการสลายโทลูอินในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกพร้อมกับ SDS เข้มข้น 0.6 mM แสดงสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินเท่ากับ 0.09 ที่ 30 นาที, 0.01 ที่ 45 นาทีและเท่ากับ 0 ตั้งแต่นาทีที่ 60 เป็นต้นไป

สำหรับการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิว SDS ต่อประสิทธิภาพการสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบ โดยศึกษาผลของความเข้มข้น SDS 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Sodium dodecylsulfate ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน; (a) Control, (b) SDS 0.0 mM, (c) SDS 0.2 mM, (d) SDS 0.4 mM, (e) SDS 0.6 mM, (f) SDS 0.8 mM และ (g) SDS 1.0 mM

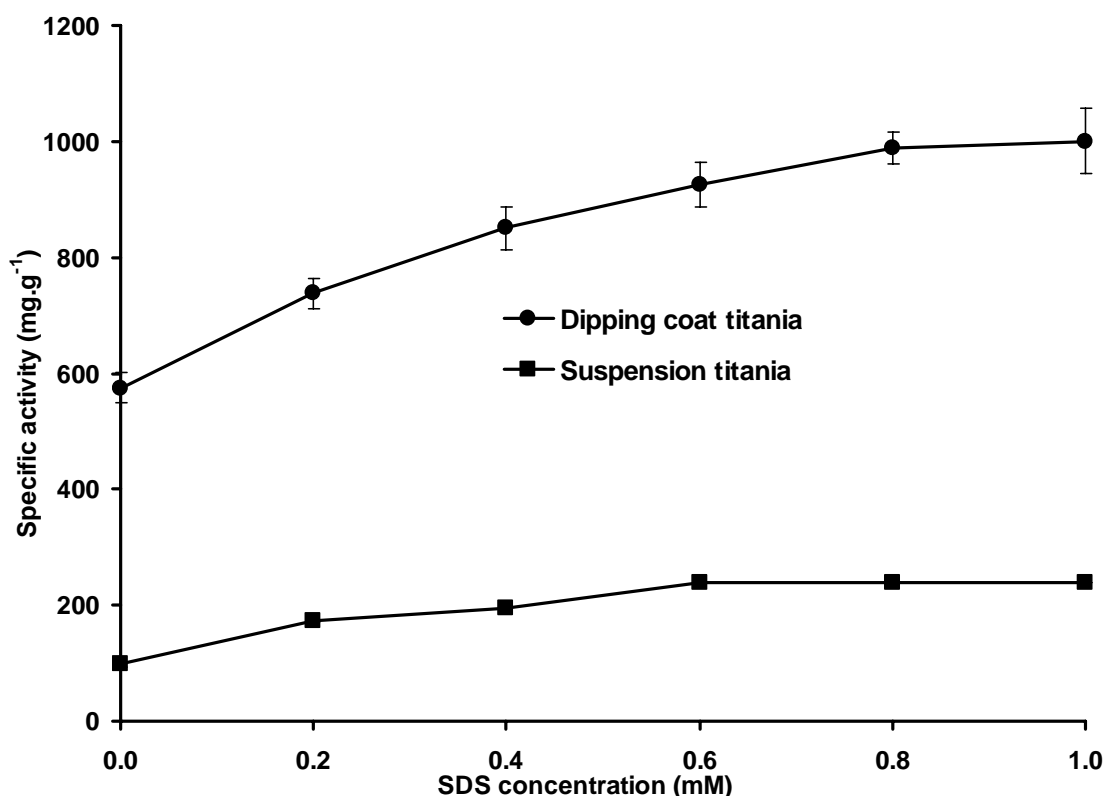
การสลายโทลูอินโดยใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เติม SDS พบว่าเมื่อเก็บน้ำเสียสังเคราะห์โทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ทุกชุดการทดลองไว้ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการฉายแสงยูวี ปริมาณโทลูอินในการทดลองที่ใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบลดลงเล็กน้อยและมีค่าใกล้เคียงกับชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียร์แบบแขวนลอย โดยค่าสัมประสิทธิ์การสลาย (C/C_0) มีค่าอยู่ในช่วง 0.84-0.93

เมื่อเริ่มฉายแสงยูวี ปริมาณโทลูอินทุกชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบมีการลดลงเหมือนกับการใช้ไทเทเนียร์แบบแขวนลอย คือมีการลดลงของโทลูอินอย่างเห็นได้ชัดในช่วง 30 นาทีแรก จากนั้นอัตราการสลายโทลูอินจึงเริ่มช้าลง และนาฬิกาที่ 60 ของการฉายแสงยูวี สารละลายที่เติม SDS 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.54, 0.41, 0.32, 0.26, 0.21

และ 0.20 ตามลำดับ ส่วนในชุดสารละลายควบคุม พบว่าที่เวลา 60 นาที มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.76 ซึ่งเมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ SDS ต่อประสิทธิภาพการสลายโทลูอีน พบว่าชุดการทดลองที่เติม SDS 0.6 mM ให้ค่าการสลายโทลูอีนที่ 60 นาที ได้ดีกว่าการใช้ SDS ที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.4 mM อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และให้ค่าการสลายไม่แตกต่างกับการใช้ SDS ที่ความเข้มข้นสูงกว่าคือ 0.8 และ 1.0 mM ทั้งนี้เหตุผลที่การเติม SDS มีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอีนและการเพิ่มความเข้มข้นของ SDS ที่มีผลต่ออัตราการสลายโทลูอีนได้อธิบายไว้พร้อมกับการใช้ Triton X-100 ในผลการทดลองที่ 4.5.1.2

การพิจารณาประสิทธิภาพการสลายโทลูอีนด้วยไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยและจุ่มเคลือบโดยการใช้ค่า C/C_0 ถือว่าเป็นการพิจารณาถึงประสิทธิภาพของถังปฏิกรณ์หรือรูปแบบของไทเทเนียร์ในการสลายโทลูอีน แต่การพิจารณาถึงประสิทธิภาพที่แท้จริงของไทเทเนียร์ ผู้วิจัยได้พิจารณาค่ากัมมันตภาพเฉพาะ (Specific activity) ซึ่งเป็นสัดส่วนของโทลูอีนที่ลดลงต่อปริมาณไทเทเนียร์ที่ใช้จริง (mg.g^{-1}) เพื่อใช้ในการอธิบายถึงประสิทธิภาพที่แท้จริงของไทเทเนียร์ ความคุ้มค่า และการนำไปประยุกต์ใช้งานในขั้นตอนต่อไป ซึ่งการคิดค่า Specific activity ของไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยจะต้องคำนวณเฉพาะไทเทเนียร์ที่แขวนลอย ทั้งนี้การทดลองที่ใช้ไทเทเนียร์หนัก 0.125 g ในถังปฏิกรณ์ขนาด 250 mL พบว่ามีน้ำหนักไทเทเนียร์แขวนลอยจริงเท่ากับ 0.105 ± 0.010 g หรือเท่ากับ 0.42 ± 0.04 g.L^{-1} เมื่อคำนวณเป็นร้อยละของไทเทเนียร์ที่แขวนลอยจึงมีค่าเท่ากับ 84

ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่า Specific activity เพื่อหาความสามารถของไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบในการสลายโทลูอีนที่เวลา 60 นาที ให้ผลดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ค่า Specific activity ของไทเทเนียในการสลายโพลูอินที่เวลา 60 นาทีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ไทเทเนียไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบ (●) เปรียบเทียบกับรูปแบบแขวนลอย (■) ร่วมกับ SDS 0.0-1.0 mM

การเปรียบเทียบความสามารถในการสลายโพลูอินที่เวลา 60 นาทีโดยการเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยและไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่แสดงผ่านค่า C/C_0 ในรูปที่ 4.7 และ 4.8 พบว่าการสลายโพลูอินในถังปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยให้ผลดีกว่าถังปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบ แต่เมื่อพิจารณาถึงปริมาณไทเทเนียต่อความจุของระบบที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสลายโพลูอิน จากการทดลองที่ 3.2.4.1 การหาน้ำหนักไทเทเนียที่อยู่บนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมต่อปริมาตรน้ำเสียสังเคราะห์ 250 mL พบว่าไทเทเนียที่เคลือบอยู่บนตะแกรงทั้ง 4 ใบที่ใช้ในถังปฏิกรณ์ปริมาตร 250 mL มีน้ำหนักเท่ากับ 0.0213 ± 0.0022 g ส่วนปริมาณไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตรเท่ากันมีค่าเท่ากับ 0.125 g ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบปริมาณไทเทเนียของทั้ง 2 รูปแบบ พบว่า ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยมีปริมาณไทเทเนียมากกว่าไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบถึง 6 เท่า

การเปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพของไทเทเนียจึงใช้ค่า Specific activity ของไทเทเนียเพื่อหาประสิทธิภาพที่แท้จริงของไทเทเนีย ซึ่งค่า Specific activity มาจากปริมาณโพลูอินที่

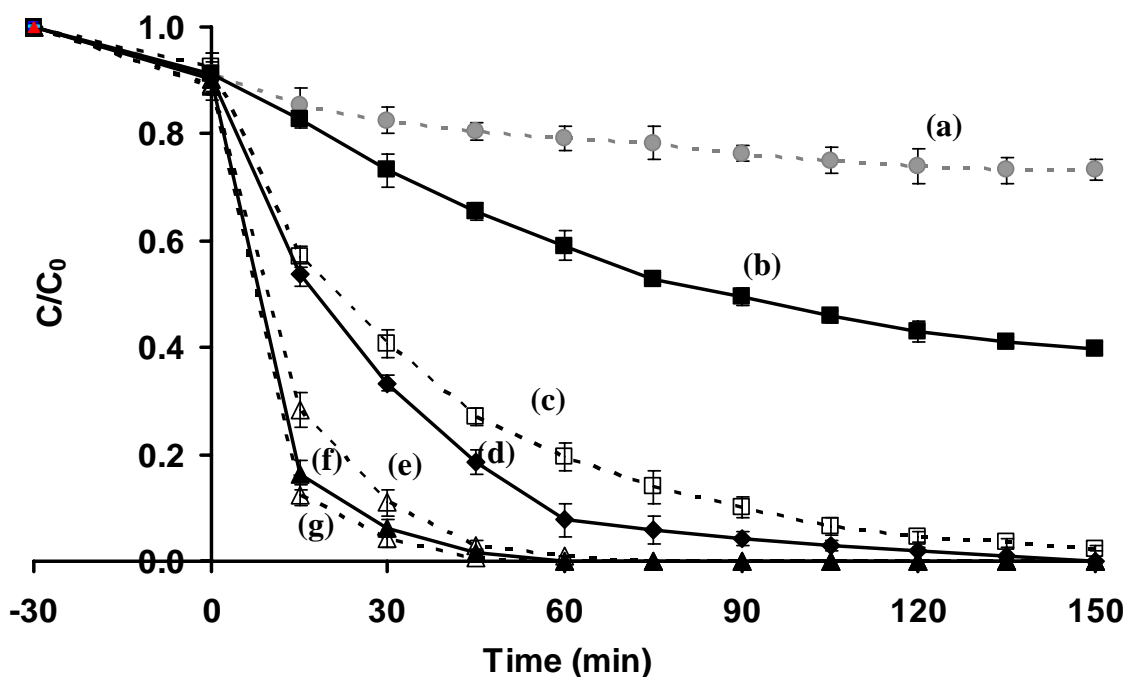
สลายตัวไปในหน่วย mg ต่อน้ำหนักของไทเทเนียมในหน่วย g ซึ่งค่า Specific activity ในการสลายโทลูอินของไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยจากรูปที่ 4.9 มีค่าเท่ากับ 98, 174, 195, 138, 138 และ 138 mg.g^{-1} เมื่อเติม SDS 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM ตามลำดับ แต่การสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบมีค่า Specific activity เท่ากับ 575, 738, 850, 925, 988 และ 1,000 mg.g^{-1} เมื่อเติม SDS 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM ตามลำดับ จึงเห็นได้ว่าการสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ด้วยการใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่เติม SDS เข้มข้น 1.0 mM สามารถสลายโทลูอินได้มากถึง 1,000 mg.L^{-1} ต่อไทเทเนียม 1 g ภายในเวลา 1 ชั่วโมง แม้ว่าในน้ำเสียสังเคราะห์ยังคงเหลือโทลูอินเข้มข้น 20 mg.L^{-1} ก็ตาม การสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบจึงให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินที่สูงกว่าการใช้ไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยที่มีปริมาณไทเทเนียมปริมาณสูงกว่า เนื่องจากไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบมีปริมาณน้อยกว่าไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยถึง 6 เท่า การทดลองที่ใช้ไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยจึงอาจมีอนุภาคไทเทเนียมมากเกินไป อาจเป็นสาเหตุให้เกิดผลกระทบด้านการกระเจิงแสงและการบดบังแสง (Scattering and screening effects) ซึ่งผลกระทบดังกล่าวส่งผลให้ค่า Specific activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Wei *et al.*, 2009; Nam *et al.*, 2009) อนุภาคไทเทเนียมที่มีมากเกินไปจะทำให้สารละลายขุ่น ซึ่งสังเกตได้ในระหว่างการทดลอง นอกจากสาเหตุเรื่องการกระเจิงแสงและการบดบังแสงของไทเทเนียมแล้ว ไทเทเนียมที่มากจะมีการรวมตัวกันของอนุภาคไทเทเนียมอาจเป็นสาเหตุให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงได้ (Jiang *et al.*, 2008) ดังนั้นค่าประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินของไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยจึงต่ำกว่าไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบ

4.5.1.2 ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Triton-X 100 ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการสลายโทลูอิน

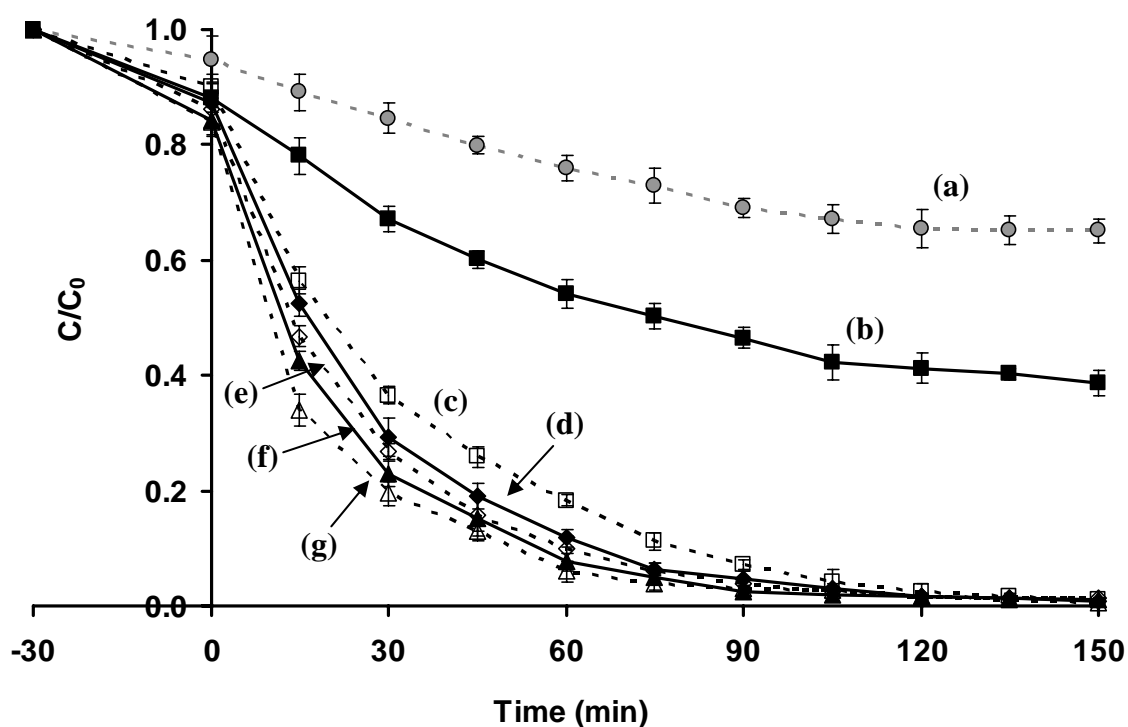
นอกจากการศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิว SDS ผู้วิจัยยังศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวชนิด Triton X-100 ด้วย เพราะแม้ว่าสารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิดจะเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีราคาถูกและเป็นที่ยอมรับในการสลายสารมลพิษ แต่ที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาเปรียบเทียบผลของสารลดแรงตึงผิวสองชนิดในการสลายโทลูอินในระบบของแข็ง-ของเหลวมาก่อน ซึ่งความแตกต่างของสารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิด คือสภาพประจุและลักษณะโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดย SDS เป็น สารลดแรงตึงผิวชนิด Anionic คือโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำมีสภาพเป็นประจุลบ มีส่วนประกอบของแอลคิลสายยาว ซัลเฟตและโซเดียมเป็นหลัก ส่วน Triton X-100 ที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ โมเลกุลประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่เบนซีนและ polyethylene oxide ซึ่งปลายโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำเป็นหมู่อัลกอฮอล์

การใช้ Triton X-100 ในการสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ทำในถึงปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียมรูปแบบแวนดอลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับสารลดแรงตึงผิวเข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM เช่นเดียวกับการทดลอง SDS ให้ผลดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความ

เข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 การสลายโกลูอิน 100 mg.L^{-1} มีค่าเพิ่มขึ้นทั้งการใช้ไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบเช่นเดียวกับการทดลองที่เติม SDS ส่วนพฤติกรรมของการลดลงของโกลูอินในช่วงที่เก็บไว้ในที่มีดและช่วงเวลาที่ใช้ในการสลายโกลูอินจนครบ 150 นาที มีแนวโน้มเช่นเดียวกับการลดลงของโกลูอินในสารละลายที่เติม SDS



รูปที่ 4.10 การสลายโกลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยใช้ไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน; (a) Control, (b) Triton X-100 0.0 mM, (c) 0.2 mM, (d) 0.4 mM, (e) 0.6 mM, (f) 0.8 mM และ (g) 1.0 mM

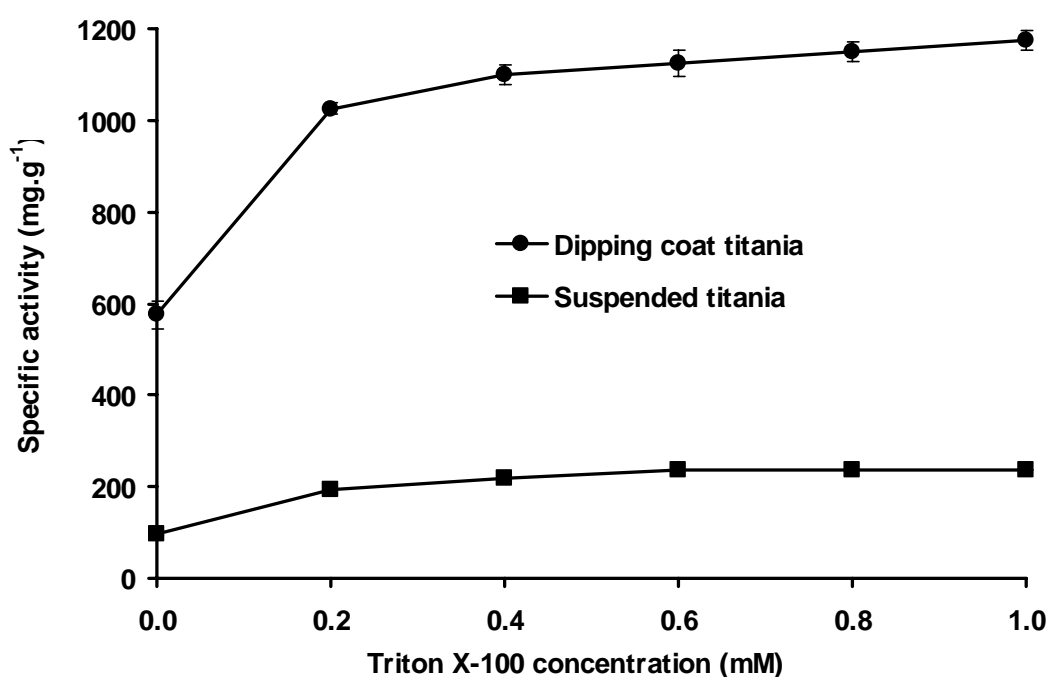


รูปที่ 4.11 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน; (a) Control, (b) Triton X-100 0.0 mM , (c) 0.2 mM , (d) 0.4 mM , (e) 0.6 mM , (f) 0.8 mM และ (g) 1.0 mM

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ Triton X-100 ต่อการสลายโทลูอินที่เวลา 60 นาที ของการใช้ไทเทเนียร์ทั้งสองรูปแบบ พบว่า การใช้ไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยให้ค่าการสลายดีกว่าการใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบ ยกเว้นชุดการทดลองที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.2 mM ที่มีค่าการสลายโทลูอินใกล้เคียงกัน โดยชุดการทดลองที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ให้ค่าการสลายโทลูอินดีกว่าการใช้ Triton X-100 ที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.4 mM อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และให้ค่าการสลายไม่แตกต่างกับการใช้ Triton X-100 ที่ความเข้มข้น 0.8 และ 1.0 mM สูงกว่า ดังนั้นการเติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการสลายโทลูอินทั้งการใช้ไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบ

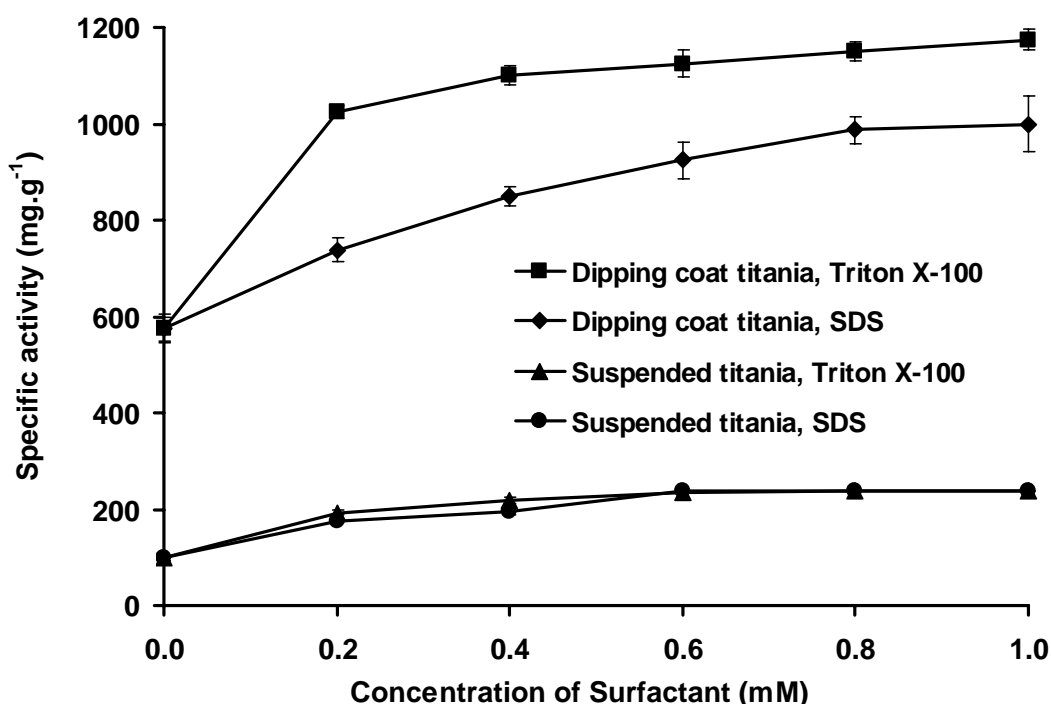
เมื่อพิจารณาถึงค่า Specific activity ของไทเทเนียร์ในถึงปฏิกรณ์ที่ใช้ไทเทเนียร์ทั้งสองรูปแบบ พบว่าในนาที่ที่ 60 สารละลายที่เติม Triton X-100 เข้มข้น $0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 mM มีค่า Specific activity เท่ากับ $98, 193, 219, 236, 238$ และ 238 mg.g^{-1} ตามลำดับ สำหรับการใช้ไทเทเนียร์รูปแบบแขวนลอยและมีค่า Specific activity เท่ากับ $575, 1,025, 1,100, 1,125, 1,150$ และ

1,175 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ตามลำดับ สำหรับการใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งสาเหตุที่การใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบให้ประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินสูงกว่าไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยเกี่ยวข้องกับปริมาณไทเทเนียมในรูปแบบแขวนลอยที่มีปริมาณสูงกว่ารูปแบบจุ่มเคลือบถึง 6 เท่า รวมถึงเรื่องการกระเจิงแสงและการบดบังแสงของไทเทเนียม ดังที่ได้อธิบายไว้ในผลการทดลองที่ 4.5.1.1



รูปที่ 4.12 ค่า Specific activity ของไทเทเนียมในการสลายโทลูอินที่เวลา 60 นาทีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยเปรียบเทียบกับไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับ Triton X-100 ที่ความเข้มข้น 0.0-1.0 mM

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการสลายโทลูอินด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกด้วยไทเทเนียมร่วมกับการเติมสารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน คือ SDS และ Triton X-100 ที่ความเข้มข้นช่วง 0.0-1.0 mM พบว่า Triton X-100 ให้ค่าการสลายโทลูอินที่ดีกว่า SDS เมื่อเทียบที่ความเข้มข้นเดียวกัน (รูปที่ 4.13)



รูปที่ 4.13 ค่า Specific activity ของไทเทเนียมในการสลายโพลูอินที่เวลา 60 นาทีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ไทเทเนียมเปรียบเทียบรูปแบบแขวนลอยและรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับสารลดแรงตึงผิว SDS เปรียบเทียบกับ Triton X-100 ที่ความเข้มข้น 0.0-1.0 mM

ค่า Specific activity ของไทเทเนียมรูปแบบแขวนลอยที่เติมสารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิดมีค่าต่ำกว่าค่า Specific activity ของไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบทุกความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว SDS และ Triton X-100 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และเมื่อเปรียบเทียบค่า Specific activity ของไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่ใช้สารลดแรงตึงผิวต่างกัน พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Triton X-100 มีค่า Specific activity สูงกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด SDS ทุกความเข้มข้นอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

สาเหตุที่การเติมสารลดแรงตึงผิวสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายโพลูอินได้เกิดจากสารลดแรงตึงผิวส่งผลให้สารมัธยันต์ที่สลายจากโพลูอิน และสะสมอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาหลุดออกสู่สารละลาย ทำให้โพลูอินเข้าสู่จุดจับบนผิวของไทเทเนียมได้มากขึ้น ส่งผลให้กระบวนการโฟโตแคตาไลติกเกิดได้มากกว่าสารละลายที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิว (Marcí *et al.*, 2003; Pernyeszi and Dékány, 2004; Fabbri *et al.*, 2006)

นอกจากนี้ สารลดแรงตึงผิวช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของโพลูอินที่มีค่าการละลายในน้ำต่ำให้สามารถละลายและเกิดการกระจายตัวในระบบของเหลวได้มากขึ้น โดยคาดว่า

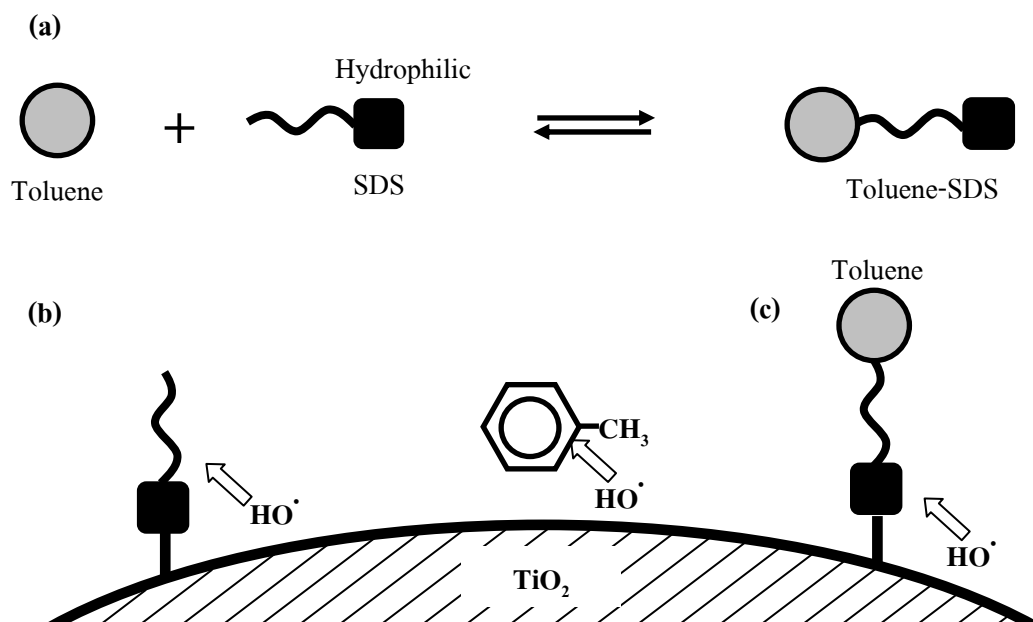
สารลดแรงตึงผิวจะดึงดูดกับโพลีเมอร์ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ทำให้โพลีเมอร์มีสภาพขั้วสูงขึ้นจึงสัมผัสกับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมได้เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการส่งถ่ายอนุมูลไฮดรอกซิลจากไทเทเนียมไปยังโพลีเมอร์และทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ในปริมาณสูงขึ้น (Marcí *et al.*, 2003; Oppenländer, 2003; Vargas and Núñez, 2008)

การเพิ่มความเข้มข้นของ SDS ส่งผลให้อัตราการสลายโพลีเมอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากโพลีเมอร์ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้น 100 mg.L^{-1} หรือคำนวณได้เท่ากับ 1.09 mM มีความเข้มข้นสูงกว่าสารลดแรงตึงผิว SDS ที่มีความเข้มข้น $0.2\text{--}1.0 \text{ mM}$ อัตราส่วนในการดึงดูดกันระหว่างโมเลกุลของ SDS และโพลีเมอร์จึงมีไม่เท่ากัน เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวความเข้มข้นต่ำ อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อโพลีเมอร์จึงมีค่าน้อย แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวโพลีเมอร์จะสามารถดึงดูดกับโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวได้มากขึ้น ส่งผลให้โพลีเมอร์สามารถละลายได้ดีขึ้นและสัมผัสกับผิวไทเทเนียมได้เพิ่มขึ้น

การเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนหรือแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างโพลีเมอร์กับ SDS จะไม่มีความเสถียร สามารถแยกกลับเป็น SDS และโพลีเมอร์ในตัวกลางสารละลายและเกิดสลับไปมาได้ตลอดเวลาโดยอยู่ในสภาวะสมดุล (รูปที่ 4.14 a) พื้นผิวของไทเทเนียมที่มีสภาพขั้วสูง หรือมีสภาพเป็น Hydrophilic เพราะมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จะสามารถดึงดูดโพลีเมอร์ที่จับกับ SDS ได้ โดยคาดว่าออกซิเจน หรือ Ti^{4+} บนพื้นผิวไทเทเนียมจะดึงดูดโมเลกุลของ SDS ส่งผลให้อนุมูลไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมส่งไปโพลีเมอร์และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโพลีเมอร์ได้ (รูปที่ 4.14 c) นอกจากนี้เมื่อใช้ความเข้มข้นของ SDS ที่ 0.8 และ 1.0 mM พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับการสลายโพลีเมอร์ที่ใช้ SDS เข้มข้น 0.6 mM ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% การที่ความสามารถในการสลายเริ่มคงที่เป็นเพราะโมเลกุลของ SDS ที่จับกับโพลีเมอร์เกิดการแข่งขันกับ SDS ที่เป็น monomer รวมทั้งโมเลกุลโพลีเมอร์ที่ไม่จับกับ SDS ดังแสดงในรูปที่ 4.14 b (Fabbri *et al.*, 2006; Vargas and Núñez, 2008) ส่งผลให้การใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นสูงเกินไปอาจไม่ได้ช่วยเพิ่มอัตราการสลายโพลีเมอร์ได้นัก ทั้งนี้โมเลกุลของโพลีเมอร์ที่มีสภาพขั้วต่ำ ต่างจากพื้นผิวของไทเทเนียมที่มีสภาพขั้วสูงทำให้โพลีเมอร์มีโอกาสในการเข้าสัมผัสกับพื้นผิวไทเทเนียมได้น้อย น้ำเสียสังเคราะห์ที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวจึงเกิดปฏิกิริยาการสลายโพลีเมอร์ได้น้อย (รูปที่ 4.7, 4.8, 4.10 และ 4.11) แต่การสลายโพลีเมอร์ที่ผิวของไทเทเนียมเกิดขึ้นได้นั้นคาดว่าเกิดจากหลักทางกลศาสตร์ของสารละลายที่มีการกวนน้ำเสียสังเคราะห์อยู่ตลอดเวลา โมเลกุลของโพลีเมอร์จึงสามารถเคลื่อนที่เข้าสัมผัสกับพื้นผิวไทเทเนียมและถูกออกซิไดส์ด้วยอนุมูลไฮดรอกซิลได้

ทั้งนี้ปัจจัยเรื่องโมเชลล์ของสารลดแรงตึงผิวทั้งสองไม่มีผลต่อการสลายโพลีเมอร์ในน้ำเสียสังเคราะห์ เนื่องจากโพลีเมอร์ที่อยู่ในน้ำเสียสังเคราะห์สามารถละลายได้ดีเพราะมีความเข้มข้นเพียง 100 mg.L^{-1} ซึ่งน้อยกว่าค่าการละลายน้ำสูงสุดที่มีค่าเท่ากับ 500 mg.L^{-1} (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ,

2541) นอกจากนี้ SDS มีค่า CMC เท่ากับ 8.2 mM ที่ 25°C ซึ่งในงานวิจัยมีการใช้ SDS เข้มข้นสูงสุดเพียง 1.0 mM เท่านั้น

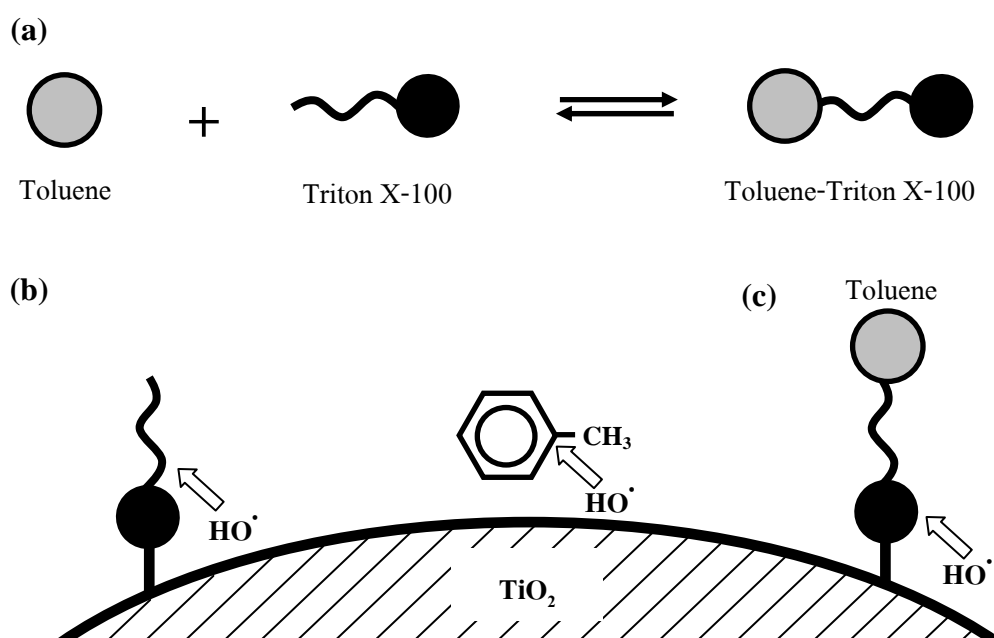


รูปที่ 4.14 แบบจำลอง (a) การดึงดูดกันของโทลูอินและ SDS (b) SDS และโทลูอินที่สัมผัสอยู่ที่ผิวของไทเทเนียม (c) SDS ที่ดึงดูดกับโทลูอิน และสัมผัสกับผิวของไทเทเนียม

สำหรับปัจจัยของประจุของสารลดแรงตึงผิว SDS และค่าความเป็นกรด-ด่างที่ทำให้อนุภาคไม่มีประจุ (Point of zero charge, zpc) ของไทเทเนียมมีผลต่อกลไกการสลายโทลูอินเช่นกัน เนื่องจาก SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด Anionic ที่มีประจุลบบนโมเลกุล ส่วนไทเทเนียมมีค่า zpc เท่ากับ 6.5 (Saien and Nejati, 2007; Vargas and Núñez, 2008) ซึ่งหมายถึงว่าหากสภาพแวดล้อมของไทเทเนียมมีค่า pH มากกว่า 6.5 ผิวของไทเทเนียมจะแสดงประจุลบและหากสภาพแวดล้อมมีค่า pH น้อยกว่า 6.5 ผิวของไทเทเนียมจะแสดงประจุบวก เนื่องจากเกิดอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวของไทเทเนียมมาก ซึ่งช่วยให้เกิดการผลิตอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole formation) มากขึ้นด้วยตามทฤษฎีไฟฟ้าสถิต (Electrostatic) (Prevot and Pramauro, 1999; Saïen and Nejati, 2007) จากการวิเคราะห์น้ำเสียสังเคราะห์ในการทดลองที่ 4.1.1 พบว่าน้ำเสียสังเคราะห์มีค่า pH ประมาณ 5.9 มีแนวโน้มไปในทางกรดเล็กน้อย ดังนั้นผิวของไทเทเนียมที่ใช้ในการทดลองจึงมีสภาพเป็นประจุบวกเนื่องจากน้ำเสียสังเคราะห์มีค่า pH น้อยกว่า pH_{zpc} พื้นผิวของไทเทเนียมจึงมีโอกาสดึงดูดโมเลกุลของโทลูอินที่จับกับ SDS ที่มีประจุของโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำเป็นลบ SDS จึงเป็นสารลดแรงตึงผิวที่ช่วยให้การสลายโทลูอินมีค่าเพิ่มขึ้น แม้ว่าธรรมชาติของสารลดแรงตึงผิวชนิด Anionic นั้นโมเลกุลจะแสดงประจุลบ

ได้มากเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีสภาพเป็นด่างมากกว่าสภาพกรด ซึ่ง Prevot และ Pramauro (1999) ได้ยืนยันแล้วว่า การสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เติม SDS ในสภาวะด่างให้ประสิทธิภาพสูงกว่าในสภาวะกรด (Prevot and Pramauro, 1999) ส่วนการใช้ไทเทเนียที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวสลายสารอินทรีย์ในสภาวะเป็นกรด มักให้ผลดีกว่าในสภาวะที่เป็นด่าง (Prevot and Pramauro, 1999; Saien and Nejati, 2007; Vargas and Núñez, 2008)

สารลดแรงตึงผิว Triton X-100 มีผลในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอีน เช่นเดียวกันกับ SDS โดยเหตุผลมาจากการลดสารมัธยันต์บนผิวของไทเทเนีย การดึงดูดด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างโทลูอีนกับ Triton X-100 เช่นเดียวกับการใช้ SDS ทำให้โทลูอีนกระจายตัวและสัมผัสกับพื้นผิวของไทเทเนียได้มากขึ้นดังรูปที่ 4.15 a, 4.15 b และ 4.15 c



รูปที่ 4.15 แบบจำลอง (a) การดึงดูดกันของโทลูอีนและ Triton X-100 (b) Triton X-100 และโทลูอีนที่สัมผัสอยู่ที่ผิวของไทเทเนีย (c) Triton X-100 ที่ดึงดูดกับโทลูอีน และสัมผัสกับผิวของไทเทเนีย

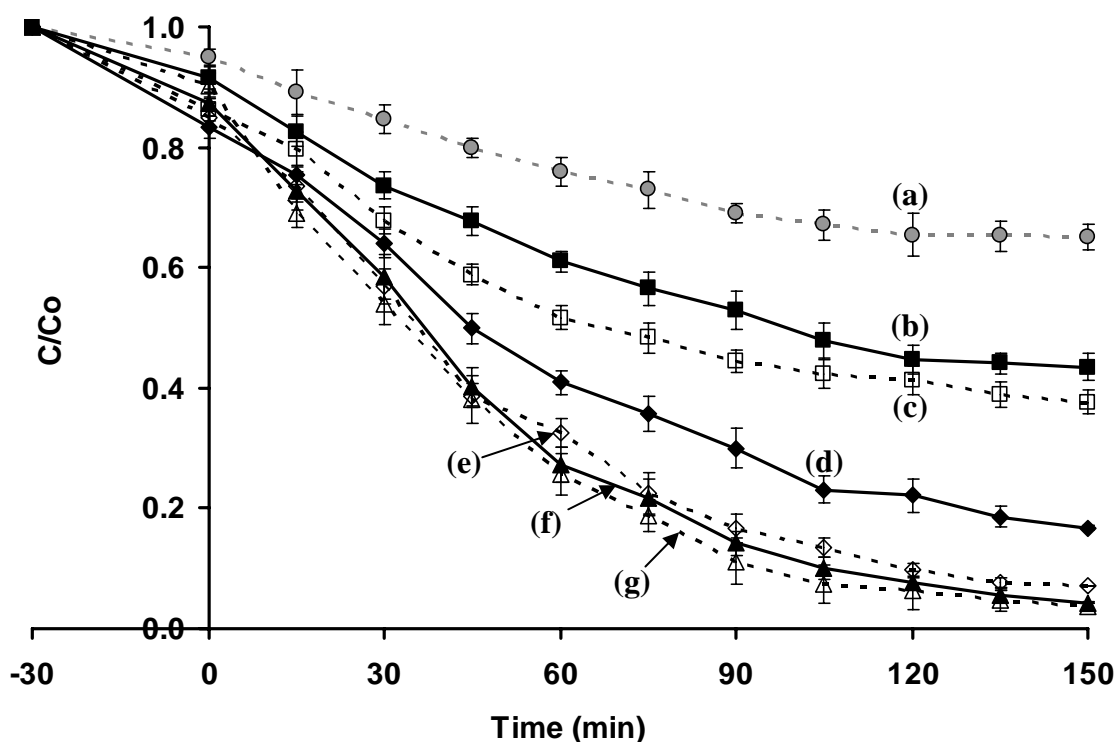
Triton X-100 เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ จึงไม่มีการเกิดประจุบวกหรือลบ บนด้านที่ชอบน้ำ ทำให้ปัจจัยเรื่อง pH ไม่มีผลต่อ Triton X-100 ในการดูดซับบนผิวของไทเทเนีย แต่ปัจจัยที่คาดว่าช่วยส่งเสริมให้การใช้ Triton X-100 มีประสิทธิภาพในการสลายโทลูอีนสูงกว่าการใช้ SDS เกิดจากโครงสร้างโมเลกุลของ Triton X-100 มีหมู่ polyoxyethylene สายยาวและมีหมู่ OH ที่ปลายของโมเลกุล ทำให้หมู่ไทเทเนอล (Titanol, TiOH) บนผิวไทเทเนียสามารถดึงดูดกับออกซิเจนในหมู่อีเทอร์และที่ปลายโมเลกุลตำแหน่งไฮดรอกซิล ทำให้อนุมูลไฮดรอกซิลสามารถส่งผ่านไปยัง

โทลูอินและเกิดการสลายโทลูอินได้ต่อไป อีกทั้ง Triton X-100 ยังสามารถส่งผ่านกระแสไฟฟ้าหรือประจุภายในสารละลายได้ดี โดยเฉพาะเมื่อ Triton X-100 มีความเข้มข้นสูงกว่าค่า CMC (Criado *et al.*, 1997; Jung *et al.*, 2009) การที่ Triton X-100 สามารถส่งผ่านประจุภายในสารละลายได้ดี คาดว่าจะทำให้ Triton X-100 ส่งอนุมูลไฮดรอกซิลผ่านไปยังโทลูอินได้มากขึ้นเมื่อสัมผัสกับผิวไทเทเนีย ทำให้กระบวนการออกซิเดชันเกิดขึ้นได้มากและการสลายโทลูอินด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกเกิดขึ้นเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองข้างต้น ผู้วิจัยได้พิจารณาเลือกสภาวะที่ดีที่สุดในการสลายโทลูอินจาก 2 ปัจจัยที่สำคัญ คือ ความสะดวกในการนำไทเทเนียกลับมาใช้ใหม่และประสิทธิภาพในการสลายโทลูอิน โดยการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบและรูปแบบแขวนลอยที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ที่เวลา 60 นาทีมีค่าร้อยละการสลายเท่ากับ 90 และ 99 ตามลำดับ แม้ว่าการใช้ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยจะสามารถสลายโทลูอินได้สูงกว่าการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แต่เมื่อพิจารณาถึงค่า Specific activity พบว่าไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ให้ค่า Specific activity เท่ากับ $1,125 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ส่วนไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยที่เติม Triton X-100 0.6 mM ให้ค่า Specific activity เท่ากับ $198 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบจึงมีประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินที่สูงกว่าไทเทเนียรูปแบบแขวนลอย อีกทั้งไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ง่ายกว่าไทเทเนียรูปแบบแขวนลอย ดังนั้นสภาวะที่ดีที่สุดในการสลายโทลูอิน $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ปริมาตร 250 mL คือการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ซึ่งสภาวะนี้จะใช้ในการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียด้วยการเติมไอออนของโลหะและการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยแสงอาทิตย์

4.5.1.3 การคืนสภาพของไทเทเนียและประสิทธิภาพการสลายโทลูอินครั้งที่ 2

การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยไทเทเนียที่ผ่านการคืนสภาพโดยการเผาที่อุณหภูมิ 600°C ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิด SDS ความเข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.16

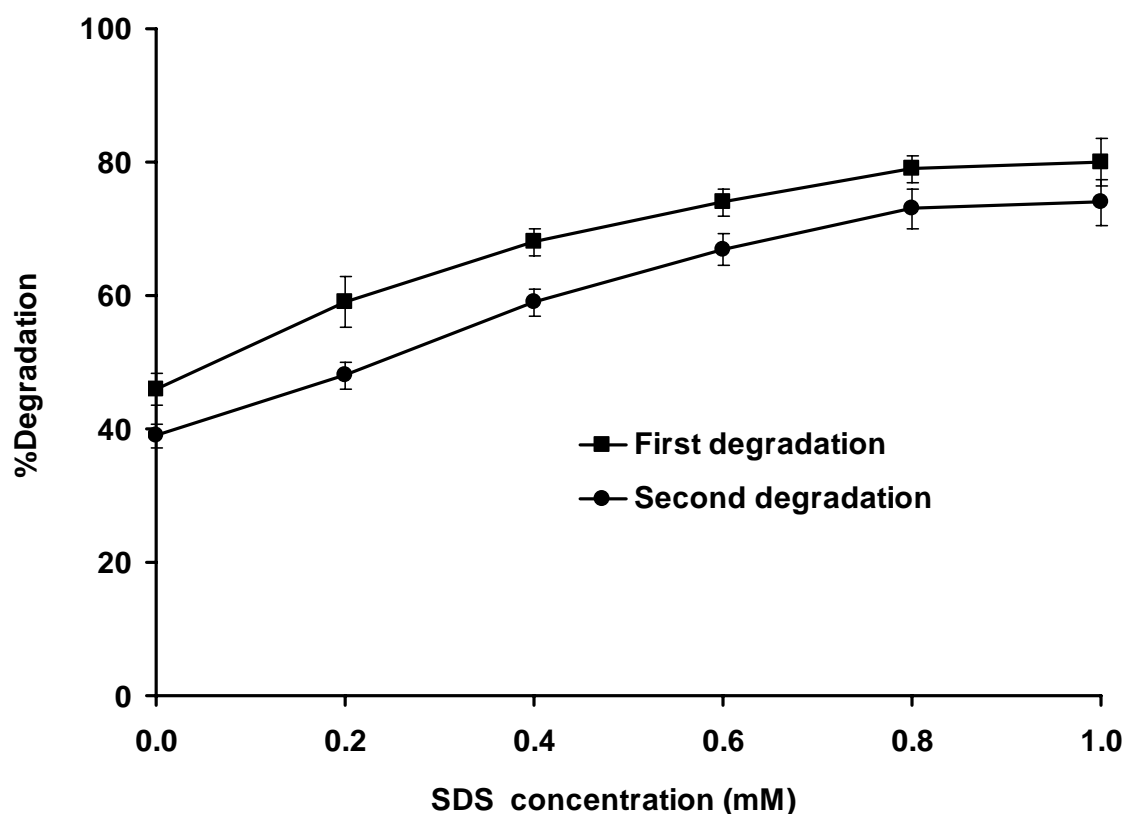


รูปที่ 4.16 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยใช้ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบรอบที่ 2 ที่ผ่านการคืนสภาพแล้วร่วมกับสารลดแรงดึงผิวชนิด SDS ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน; (a) Control, (b) SDS 0.0 mM , (c) 0.2 mM , (d) 0.4 mM , (e) 0.6 mM , (f) 0.8 mM และ (g) 1.0 mM

ไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบที่ผ่านการคืนสภาพเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600°C แล้วสามารถสลายโทลูอิน 100 mg.L^{-1} ได้ดี มีลักษณะการสลายคล้ายคลึงกับการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบในรอบแรก โดยเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที ค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) เท่ากับ 0.61, 0.52, 0.41, 0.31, 0.27 และ 0.26 ในสารละลาย SDS เข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 mM ตามลำดับ ส่วนในชุดสารละลายควบคุม ที่เวลา 60 นาที มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.76 เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ SDS ต่อประสิทธิภาพการสลายโทลูอิน พบว่าชุดการทดลองที่มีการเติม SDS 0.6 mM ให้ค่าการสลายโทลูอินที่ 60 นาที ได้ดีกว่าการใช้ SDS ที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.4 mM อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และให้ค่าการสลายไม่แตกต่างกับการใช้ SDS ที่ความเข้มข้น 0.8 และ 1.0 mM

ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียร์รูปแบบจุ่มเคลือบที่ผ่านการคืนสภาพกับไทเทเนียร์ที่เตรียมขึ้นใหม่ (รูปที่ 4.17) พบว่าตะแกรงที่ใช้งานรอบที่ 2 มีอัตราการสลายโทลูอินลดลงกว่าการใช้ไทเทเนียร์ที่เตรียมขึ้นใหม่ทุกความเข้มข้นของ SDS ที่เติมในสารละลาย

ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ด้วยสถิติ One way ANOVA พบว่าประสิทธิภาพการสลายโทลูอินของไทเทเนียที่ใช้ งานรอบที่ 2 ของชุดการทดลองในสารละลาย SDS ที่ความเข้มข้น 0.0, 0.2 และ 0.4 mM ลดลงกว่าการใช้ไทเทเนียที่เตรียมขึ้นใหม่อย่างมีนัยสำคัญ แต่ชุดการทดลองที่เติม SDS 0.6, 0.8 และ 1.0 mM มีค่าประสิทธิภาพการสลายโทลูอินลดลงกว่าการใช้ไทเทเนียที่เตรียมขึ้นใหม่ แต่ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95%



รูปที่ 4.17 ร้อยละการสลายโทลูอินที่เวลา 60 นาทีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เปรียบเทียบกัน ระหว่างการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบในครั้งแรกและครั้งที่สองร่วมกับ SDS ที่ความเข้มข้น 0.0-1.0 mM

การสลายโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมีประสิทธิภาพลดลงเรื่อยๆ ตามเวลาในการสลายและเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัวที่เวลาประมาณ 75-135 นาที ทั้งนี้การเข้าสู่สภาวะคงตัวเกิดจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค (Particle failure) การเกิดพอยซันนิง (Poisoning) การเกิดถ่านโค้ก (Coking) การซินเทอริง (Sintering) (จตุพร และ นุรักษ์, 2547) ซึ่งสาเหตุหลักที่ทำให้ไทเทเนียที่ใช้ในการสลายโทลูอินเสื่อมสภาพน่าจะเกิดจากการเกิดพอยซันนิง ทั้งนี้สารพอยซันนิงในกระบวนการสลายโทลูอินคือสารมัธยันต์ที่เกิดจากการสลายโทลูอิน เช่น เบนซิลอัลกอฮอล์ กรดเบนโซอิก และ

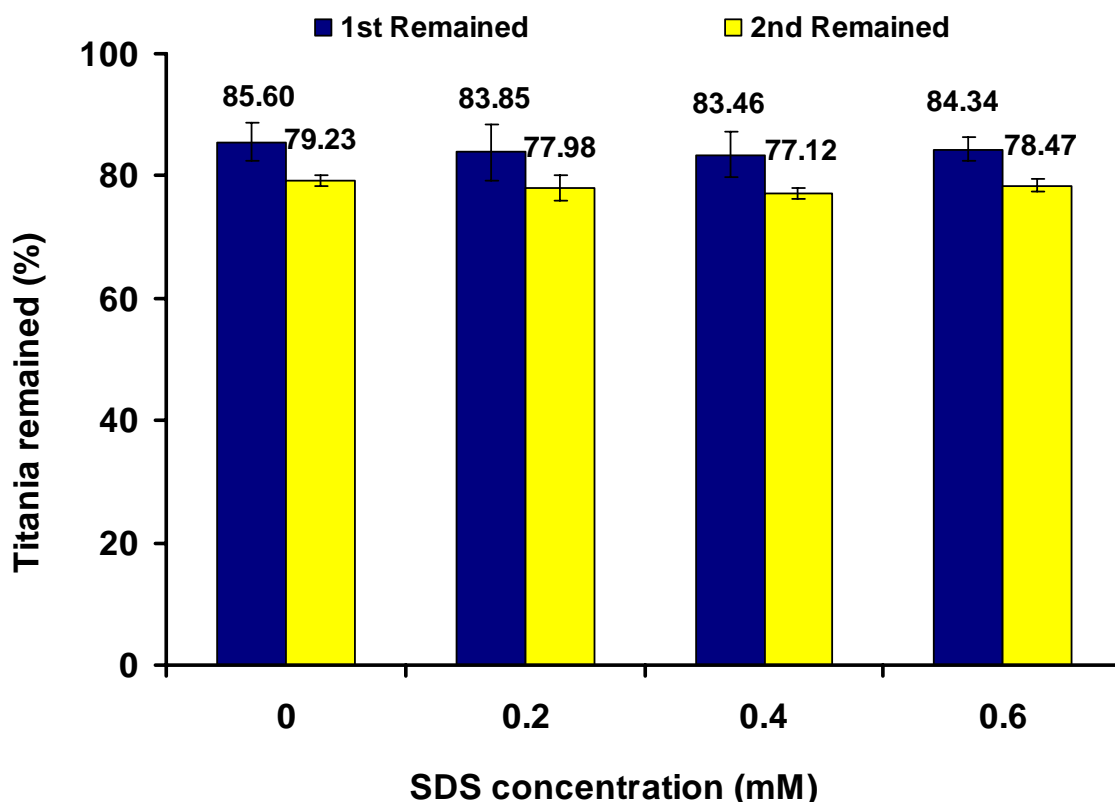
เบนซาลดีไฮด์ โดยสารมัธยันต์จะเกาะติดบนตำแหน่งกระตุ้นของพื้นผิวไทเทเนียมด้วยพันธะที่แข็งแรง ทำให้สมบัติของพื้นผิวไทเทเนียมเปลี่ยนไปและไม่สามารถสลายโทลูอินได้ ซึ่งวิธีการคืนสภาพให้ไทเทเนียมหรือการกำจัดสารมัธยันต์บนผิวไทเทเนียมในระบบของแข็ง-ของเหลวที่ง่ายที่สุดคือการเผาที่อุณหภูมิสูง

การคืนสภาพไทเทเนียมด้วยการเผาที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. พบว่าไทเทเนียมสามารถกลับมาสลายโทลูอินได้เช่นเดิม แต่มีประสิทธิภาพที่ลดลงตามที่ได้รายงานผลไว้ข้างต้น การที่ไทเทเนียมสามารถกลับมาสลายโทลูอินได้อีกครั้งเกิดจากสารมัธยันต์ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวไทเทเนียมถูกกำจัดออกไปด้วยการเผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการเผาไทเทเนียมที่ผ่านการใช้งานแล้วที่อุณหภูมิ 420°C เวลา 2 ชม. สามารถสลายสารมัธยันต์และกลุ่มคาร์บอนที่เกิดจากโทลูอินบนผิวไทเทเนียมได้ (Cao *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2004)

เมื่อพิจารณาการลดลงของประสิทธิภาพไทเทเนียมที่ผ่านการคืนสภาพแล้วเทียบกับไทเทเนียมที่เตรียมใหม่ โดยเฉพาะกับการใช้ SDS ที่ 0.0–0.6 mM พบว่ามีแนวโน้มคล้ายคลึงกันและคำนวณค่าร้อยละการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียมที่ผ่านการคืนสภาพโดยเฉลี่ยรวมทุกความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวพบว่ามีค่าเท่ากับร้อยละ 85.9 เมื่อเทียบกับการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียมที่เตรียมใหม่ และหากพิจารณาปริมาณไทเทเนียมที่คงเหลือจากการสลายโทลูอิน 1 รอบ (ผลการทดลองที่ 4.5.1.4) พบว่ามีค่าร้อยละไทเทเนียมคงเหลือจากไทเทเนียมเริ่มต้นเท่ากับ 84.3 จึงเห็นได้ว่าอัตราการสลายโทลูอินที่ลดลงไม่ได้เกิดจากการลดลงของประสิทธิภาพของไทเทเนียมเป็นหลัก แต่เกิดจากปริมาณของไทเทเนียมบนตะแกรงที่ลดลง

4.5.1.4 การสูญเสียไทเทเนียมบนตะแกรงในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เติม SDS

การสูญเสียไทเทเนียมบนตะแกรงหลักกล้าไร้สนิมที่ใช้ในกระบวนการสลายโทลูอินเป็นเวลา 3 ชั่วโมง คำนวณจากน้ำหนักแห้งของไทเทเนียมที่เหลือเปรียบเทียบกับน้ำหนักแห้งของไทเทเนียมก่อนการทดลอง ทั้งนี้ศึกษาปริมาณไทเทเนียมที่หายไปหลังจากการใช้งานครั้งที่ 1 และการใช้ซ้ำรอบที่ 2 โดยศึกษาเฉพาะระบบที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว SDS เข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4 และ 0.6 mM ซึ่งผลการทดลองแสดงรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 ร้อยละการคงเหลือของไทเทเนียมบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ในการสลายโพลูอิน 2 ครั้ง

การคงเหลือของไทเทเนียมบนตะแกรงที่ใช้ทดสอบการสลายโพลูอินครั้งที่ 1 มีร้อยละการคงเหลือเท่ากับ 85.60, 83.85, 83.46 และ 84.34 สำหรับสารละลายที่เติม SDS เข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4 และ 0.6 mM ตามลำดับ ซึ่งเมื่อคำนวณด้วยสถิติ One way ANOVA พบว่าค่าร้อยละการคงเหลือของไทเทเนียมในการสลายโพลูอินรอบที่ 1 ที่แต่ละความเข้มข้นของ SDS ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95%

การคงเหลือของไทเทเนียมบนตะแกรงที่ใช้ทดสอบการสลายโพลูอินครั้งที่ 2 มีร้อยละการคงเหลือเท่ากับ 79.23, 77.98, 77.12 และ 78.47 สำหรับสารละลายที่เติม SDS เข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4 และ 0.6 mM ตามลำดับ ซึ่งเมื่อคำนวณด้วยสถิติ One way ANOVA พบว่าค่าร้อยละการคงเหลือของไทเทเนียมในการสลายโพลูอินรอบที่ 2 ที่ความเข้มข้นของ SDS 0.0-0.6 mM ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95%

ทั้งนี้ เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการคงเหลือของการไทเทเนียมบนตะแกรงในการสลายโพลูอินเฉลี่ยทุกความเข้มข้นของ SDS ในการสลายโพลูอินครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 พบว่ามีค่าเท่ากับ 84.3

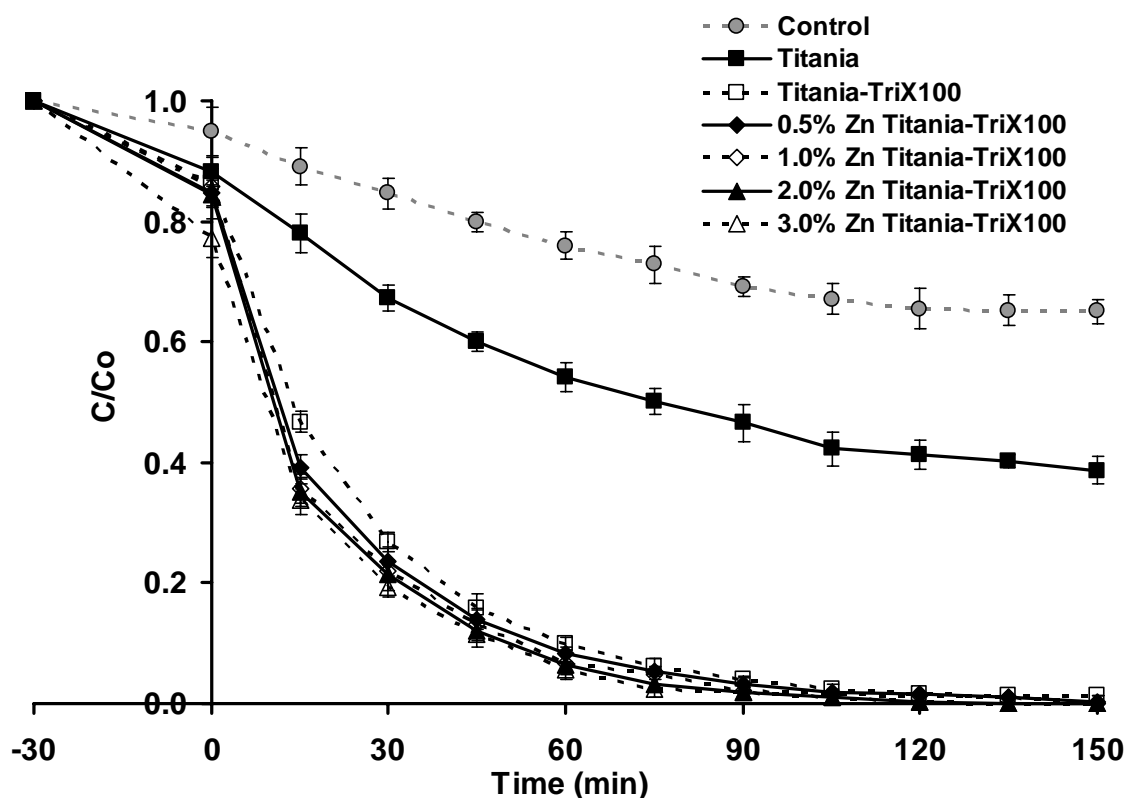
และ 78.2 ซึ่งไทเทเนียมที่คงเหลือจากการสลายโทลูอินรอบแรก มีค่ามากกว่าการสลายโทลูอินรอบที่ 2 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าจำนวนครั้งในการใช้งานไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบมีผลต่อร้อยละการเกาะติดของไทเทเนียบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม แต่ความเข้มข้นของ SDS ไม่มีผลต่อร้อยละการเกาะติดของไทเทเนียม โดยปริมาณไทเทเนียมที่คงเหลือมากถึงร้อยละ 84.3 ในการสลายโทลูอินครั้งแรกเกิดจากปัจจัยด้านการเตรียมตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกรดที่ทำให้ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมมีลักษณะขรุขระทำให้ไทเทเนียมสามารถยึดเกาะได้ดีขึ้น นอกจากนี้ความมีขี้ของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ประกอบด้วย Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 ยังสามารถดึงดูดไทเทเนียมให้ยึดเกาะบนผิวตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมได้เป็นอย่างดี (Chen and Dionysiou, 2006; Giromelli *et al.*, 2006) ซึ่งไทเทเนียมที่คงเหลือบนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมยังคงสามารถสลายโทลูอินซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพหลังจากผ่านการคืนสภาพแล้ว ดังแสดงในผลการทดลอง 4.5.1.3 แต่การใช้ตะแกรงที่เคลือบไทเทเนียมเพื่อการสลายโทลูอินแต่ละครั้งจะทำให้ไทเทเนียมหลุดออกไปเรื่อยๆ จากการหมุนของใบพัดที่ทำให้อนุภาคของไทเทเนียมสัมผัสและเกิดแรงเสียดทานกับน้ำเสียสังเคราะห์ ทำให้ไทเทเนียมที่จัดเรียงตัวไม่สม่ำเสมอหลุดออกมาได้ การลดความเร็วรอบในการหมุนใบพัดลงอาจช่วยลดปริมาณการหลุดออกของไทเทเนียมได้

4.5.2 การกระจายตัวของสังกะสี (II) ไอออน และ นิกเกิล (II) ไอออนบนไทเทเนียม

4.5.2.1 ชนิดและความเข้มข้นของไอออนของโลหะที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการสลายโทลูอิน

การใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะร่วมกับการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ต่อประสิทธิภาพการสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L⁻¹ ปริมาตร 250 mL โดยกระจายตัวไอออนของโลหะด้วยวิธีการทำให้เอิบซุ่ม และเผาที่ 400°C โดยใช้ไอออนของสังกะสี (II) และไอออนของนิกเกิล (II) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบกับการใช้ไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวและไทเทเนียมที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.19



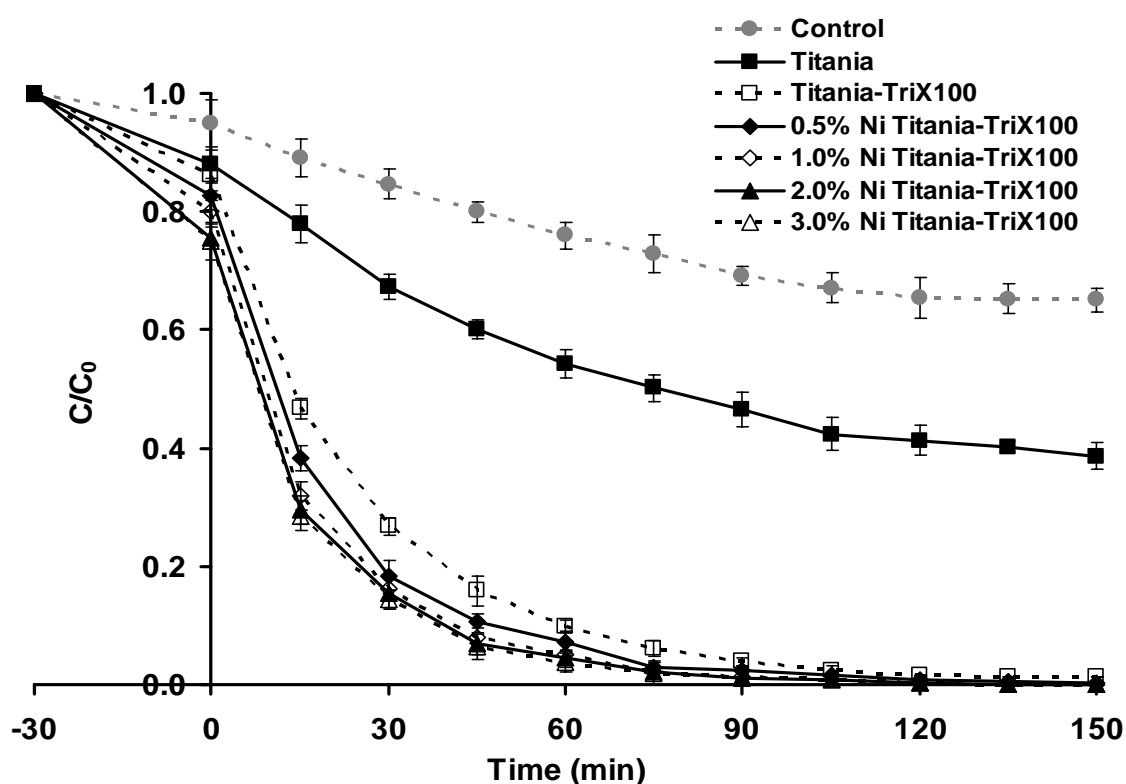
รูปที่ 4.19 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก

สัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินต่ำลงเพียงเล็กน้อยในช่วง 30 นาที ก่อนการฉายแสง และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเริ่มฉายแสงอยู่เป็นการยืนยันว่าโทลูอินที่ลดลงเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียมทั้งการใช้ไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวและไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะกระจายตัวอยู่ โดยการใช้ไทเทเนียมที่ไม่เติม Triton X-100 ให้ค่าการสลายโทลูอินได้ปานกลาง คือมีค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) เท่ากับ 0.54 ที่เวลา 60 นาที ต่างจากการใช้ไทเทเนียมที่เติม Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM มีค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) เท่ากับ 0.10 ที่เวลาเดียวกัน ซึ่งสามารถสลายโทลูอินได้ดีกว่าอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ที่เวลา 60 นาที (รูปที่ 4.21) ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักให้ค่าร้อยละการสลายได้เท่ากับ 92, 93, 94 และ 94 ซึ่งไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยเวลาที่สามารถสลายโทลูอินได้อย่างสมบูรณ์มีค่าแตกต่างกัน คือเท่ากับ 135, 120, 120 และ 120 นาที ตามลำดับ จึงเห็นได้ว่าที่เวลา 60 นาที การสลายโทลูอิน 100 mg.L^{-1} โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีทุกความเข้มข้นมีประสิทธิภาพการสลายโทลูอินสูงกว่าการใช้ไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความ

เชื่อมั่น 95% และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายโทลูอินของไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสี ร่วมกับ Triton X-100 กับการใช้ไทเทเนียมที่เติม Triton X-100 แต่ไม่มีไอออนของสังกะสี พบว่ามีเพียงไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักเท่านั้นที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าไทเทเนียมที่เติม Triton X-100 เพียงอย่างเดียวอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักมีค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินเท่ากัน ดังนั้นไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักจึงให้ประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินดีที่สุด ซึ่งสาเหตุที่ไอออนของสังกะสีที่กระจายตัวอยู่บนไทเทเนียมมีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอินได้จะอธิบายพร้อมกับผลของไอออนของนิกเกิลที่กระจายตัวอยู่บนไทเทเนียมต่อไป

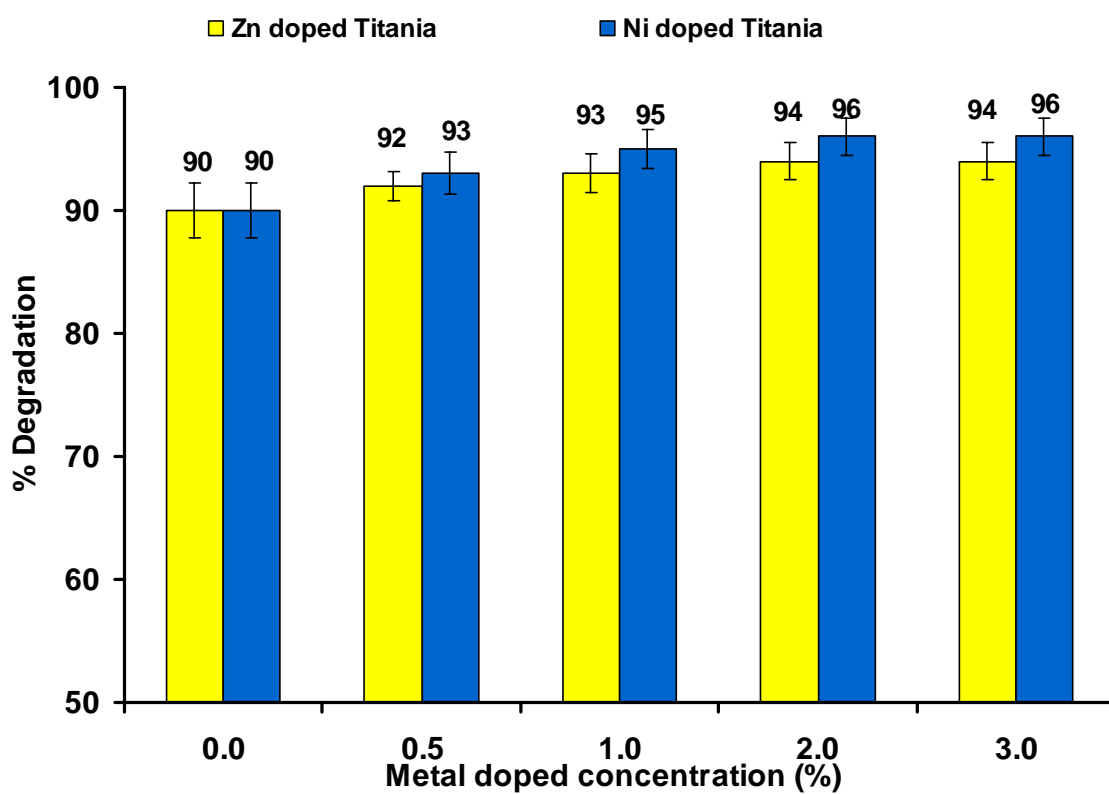
การสลายโทลูอิน 100 mg.L^{-1} โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของนิกเกิล (รูปที่ 4.20) มีลักษณะการสลายโทลูอินตั้งแต่ช่วง 30 นาทีแรกที่เก็บในที่มืดจนถึงสิ้นสุดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ 150 นาทีคล้ายคลึงกับการใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสี ซึ่งที่เวลา 60 นาที ไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลเข้มข้นร้อยละ 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละการสลายได้เท่ากับ 90, 93, 95, 96 และ 96 (รูปที่ 4.21)



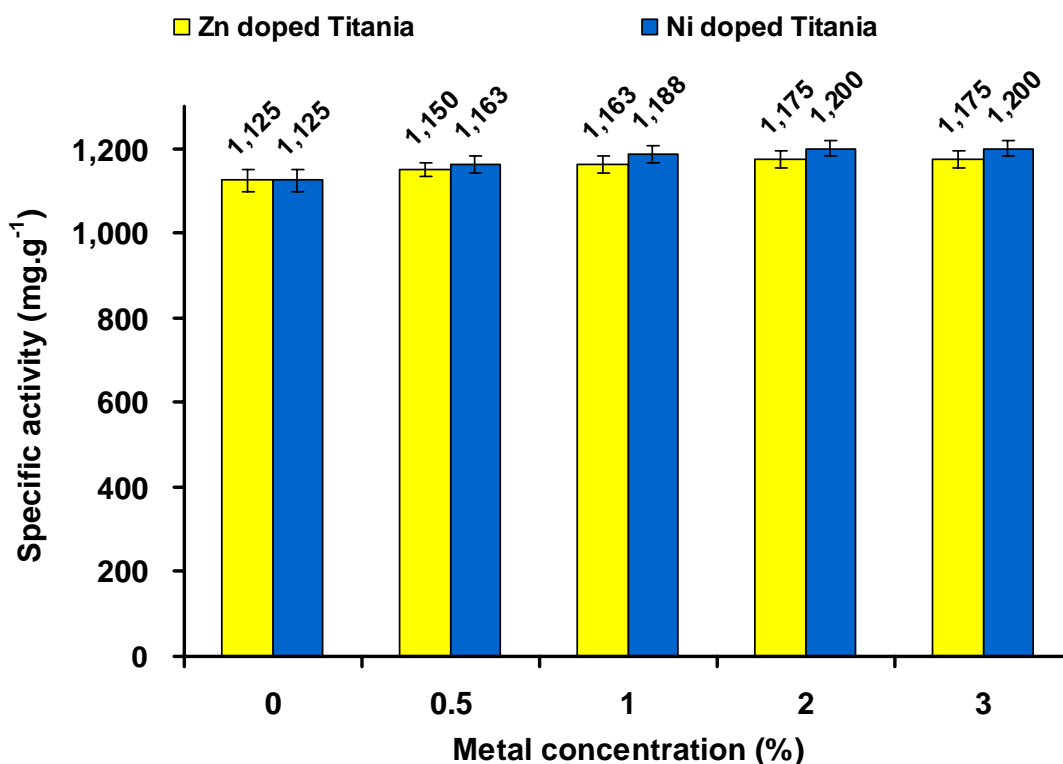
รูปที่ 4.20 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ปริมาตร 250 mL ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของนิกเกิลเข้มข้นร้อยละ 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก

การสลายโทลูอินในระบบของไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลทุกความเข้มข้นสลายโทลูอินที่เวลา 60 นาที มีประสิทธิภาพการสลายโทลูอินสูงกว่าการใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียวรวมทั้งการใช้ไทเทเนียที่เติม Triton X-100 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออนของนิกเกิลที่กระจายตัวบนไทเทเนีย ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินมีค่าเพิ่มขึ้น ยกเว้นการใช้ไอออนของนิกเกิลร้อยละ 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก ที่มีร้อยละการสลายโทลูอินเท่ากัน แต่เมื่อคำนวณค่าทางสถิติ One way ANOVA พบว่าการสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลทุกความเข้มข้นไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

รูปที่ 4.21 เป็นการเปรียบเทียบร้อยละการสลายโทลูอินของไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะทั้ง 2 ชนิดกระจายตัวอยู่ จะเห็นได้ว่าการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินสูงกว่าการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีทุกความเข้มข้นที่เท่ากัน แต่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายด้วยสถิติ One way ANOVA พบว่าทุกความเข้มข้นที่เปรียบเทียบกันไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ทั้งนี้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก มีค่า Specific activity เท่ากับ 1,150, 1,163, 1,175 และ 1,175 mg.g^{-1} ตามลำดับ ส่วนไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก มีค่า Specific activity เท่ากับ 1,163, 1,188, 1,200 และ 1,200 mg.g^{-1} ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.22 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ไทเทเนียที่มีการกระจายตัวของไอออนของสังกะสีและนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ร่วมกับการเติม Triton X-100 ให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินดีที่สุดที่ แม้ว่า Ni^{2+} จะให้ค่า Specific activity สูงกว่า Zn^{2+} ก็ตาม แต่ค่าทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %



รูปที่ 4.21 ร้อยละการสลายโทลูอิน ที่เวลา 60 นาทีด้วยไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลกระจายตัวอยู่บนไทเทเนียร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM



รูปที่ 4.22 ค่า Specific activity ของไทเทเนียในการสลายโทลูอินที่เวลา 60 นาทีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่ใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าไอออนของโลหะที่กระจายตัวบนไทเทเนียสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอินได้ โดยไทเทเนียที่ได้รับพลังงานจากแสงยูวีจะผลิตอิเล็กตรอนและโฮลขึ้นมา ดังสมการที่ (15)



อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นได้มากและอยู่ได้ยาวนานเป็นสิ่งสำคัญต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ซึ่งไอออนของสังกะสีและนิกเกิลที่กระจายตัวอยู่บนผิวของไทเทเนียจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ช่วยลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Xu *et al.*, 2004; Zuo *et al.*, 2006; Yue *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008) สังกะสี (II) ไอออนและนิกเกิล (II) ไอออนจะรับอิเล็กตรอนและเกิดเป็น Zn^+ และ Ni^+ ตามลำดับ ดังแสดงในสมการที่ (16) และ (17) ทั้งนี้ Zn^+ และ Ni^+ ที่เกิดขึ้นดังกล่าวจะรับโฮลและกลับมาเป็น Zn^{2+} และ Ni^{2+} ได้ตามลำดับ ดังสมการที่ (18) และ (19) ทำให้ยืระยะเวลาที่อิเล็กตรอนและโฮลแยกออกจากกันได้นานขึ้น ปฏิกิริยาการสลายโทลูอินจึงเกิดได้นานและมากขึ้นกว่าเดิม แม้เพียงเล็กน้อยก็ตาม



อิเล็กตรอนจากไทเทเนียมที่สามารถถ่ายเทไปยังไอออนของโลหะ (สมการ 16 และ 17) ที่อยู่บนผิวและที่แทรกอยู่ในรูพรุนของไทเทเนียมทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในไทเทเนียมลดลง (Paola *et al.*, 2002) ส่งผลให้พื้นผิวของไทเทเนียมมีพื้นที่ว่างให้อิเล็กตรอนเกิดใหม่ได้มากขึ้น จำนวนอนุมูลไฮดรอกซิลจึงเกิดได้มากขึ้นเช่นกัน การออกซิไดส์ไททูลูอินในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกจึงเพิ่มมากขึ้น (Xu *et al.*, 2004; Zuo *et al.*, 2006)

ทั้งนี้ไอออนของโลหะที่รับอิเล็กตรอนยังช่วยเพิ่มตัวรีดิวส์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เพิ่มอัตราการสลายได้มากขึ้น โดย Ni^+ ที่เกิดจาก Ni^{2+} รับอิเล็กตรอนจากในสมการที่ (17) รีดิวส์แก๊สออกซิเจนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O_2^-) (Tseng *et al.*, 2009) ดังแสดงในสมการที่ (20)



ในกรณีของสังกะสี คาดว่า Zn^+ ที่เกิดจากสมการที่ (16) ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน ดังแสดงในสมการที่ (21)



นอกจากนี้ Ni^+ ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ Titanium (IV) ion ในไทเทเนียมเกิดเป็น Titanium (III) ion ดังสมการที่ (22) และคาดว่า Zn^+ ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน ดังในสมการที่ (23)



Ti^{3+} ที่เกิดขึ้นจะสามารถรีดิวส์ O_2 ได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O_2^-) เช่นเดียวกัน ดังสมการที่ (24)



ซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O_2^-) ที่เกิดขึ้นจากสมการที่ (20), (21) และ (24) จะทำปฏิกิริยากับโซลที่อยู่บนผิวไทเทเนียมเกิดเป็นอนุมูลออกซิเจน (O_2^\bullet) ดังสมการที่ (25)

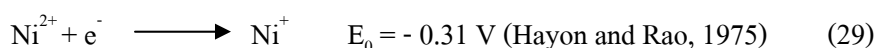
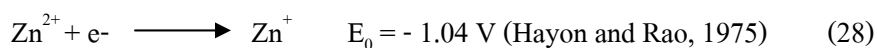


อนุมูลออกซิเจน (O_2^\bullet) ที่เกิดขึ้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่รุนแรงเช่นเดียวกับอนุมูลไฮดรอกซิล (OH^\bullet) ที่ช่วยในการสลายโทลูอินดังสมการที่ (26)-(27)

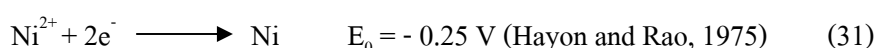
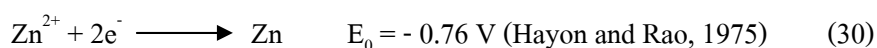


จากเหตุผลข้างต้นจึงทำให้ไอออนของโลหะที่กระจายตัวอยู่บนไทเทเนียมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอินได้เป็นอย่างดี

สาเหตุที่ไทเทเนียมซึ่งมีไอออนของนิกเกิลให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินสูงกว่าไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีคาดว่าเกิดจากค่า E_0 ในปฏิกิริยารีดักชันของ Ni^{2+} ในการรับอิเล็กตรอน 1 ตัว มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า Zn^{2+} ดังสมการสมการที่ (28) และ (29)



ส่วน Zn^{2+} หรือ Ni^{2+} ก็มีโอกาสรับอิเล็กตรอน 2 ตัว ซึ่งค่า E_0 ของปฏิกิริยารีดักชันของ Ni^{2+} ก็ยังมีค่าสูงกว่า Zn^{2+} ดังสมการสมการที่ (30) และ (31)

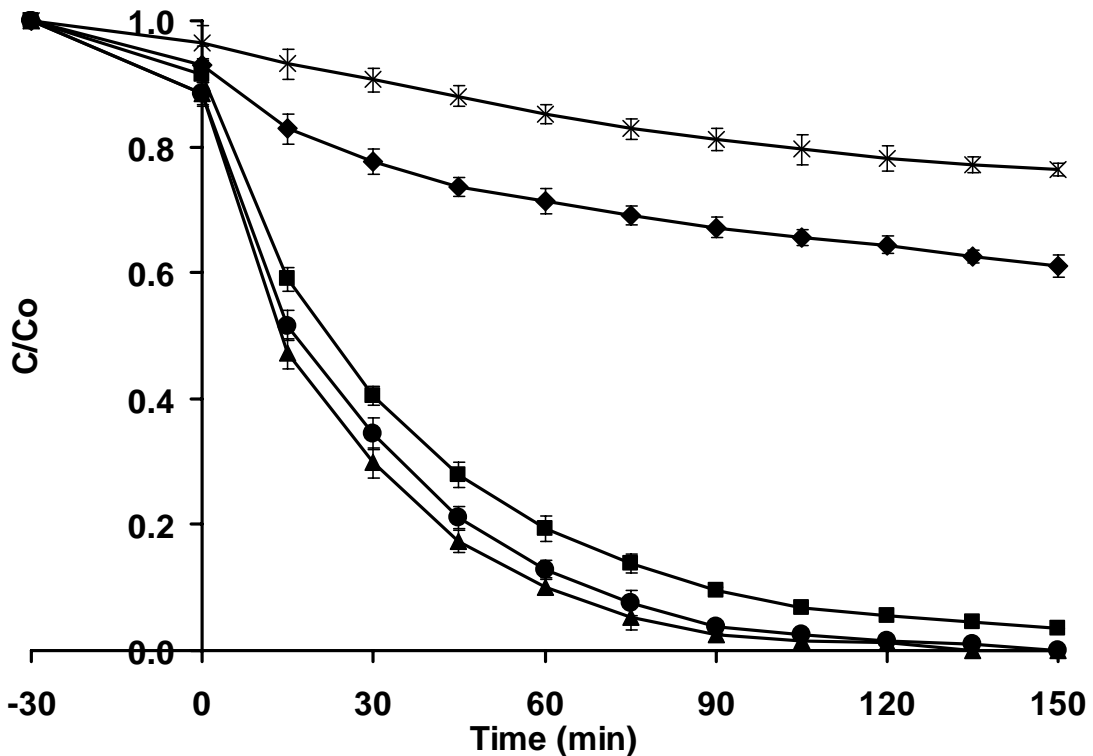


จากสมการที่ (28)–(31) จึงเห็นได้ว่า Ni^{2+} มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า Zn^{2+} ทำให้การดึงอิเล็กตรอนออกมาจากระบวนการ electron-hole recombination และการผลิตตัวออกซิไดส์บนผิวของไทเทเนียมทำได้ดีกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในกระบวนการสลายโทลูอินมีสูงกว่า

4.5.3 การสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยไทเทเนียมและแสงยูวีร่วมกับสภาวะที่เหมาะสมที่สุด

การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ตามผลการทดลองที่ 4.2–4.5.2 ซึ่งศึกษาารูปแบบไทเทเนียม การเตรียมตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อใช้ในการเคลือบไทเทเนียม อุณหภูมิการเผาไทเทเนียม การเติมสารลดแรงตึงผิวในน้ำเสีย ชนิดและปริมาณไอออนของโลหะที่กระจายตัวบนไทเทเนียม พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสลายโทลูอินเข้มข้น $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL คือการใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของนิกเกิลหรือสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM จึงใช้สภาวะดังกล่าวในการทดลองเพื่อสลาย

โทลูอินในน้ำเสียจริงแทนน้ำเสียสังเคราะห์ใน 5 ชุดการทดลองคือ ชุดควบคุม (Control) ชุดการสลายด้วยแสง (Photolysis) ชุดไทเทเนียมร่วมกับ Triton X-100 0.6 mM (Titania/Triton) ชุดไทเทเนียมที่มีสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับ Triton X-100 0.6 mM (Zn/Titania/Triton) และชุดไทเทเนียมที่มีนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับ Triton X-100 0.6 mM (Ni/Titania/Triton) ทั้งนี้ยังคงใช้แหล่งแสงจากหลอดยูวี (20 W, Philips) ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 การสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL; ชุดควบคุมที่เติมออกซิเจนตลอดเวลา (X) การสลายด้วยแสงจากหลอดยูวี (Photolysis) (◆) เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (■) ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (●) และเมื่อไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (▲)

จากผลการทดลองชุดควบคุมมีการลดลงของโทลูอินในอัตราคงที่และลดลงเพียงเล็กน้อยโดยสัมพันธ์กับการลดลงของโทลูอินเท่ากับ 0.88 ที่เวลา 60 นาที ต่างจากการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยแสงยูวีจากหลอดยูวีชนิดปรอท (20 W, Philips) ที่มีการลดลงของโทลูอินเร็วกว่าหลังจากเริ่มฉายแสงและเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที สัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินเท่ากับ 0.71 แต่ก็ยังมีการลดลงน้อยกว่าการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบร่วมกับการเติม

สารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM การสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลร่วมกับการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ที่มีการลดลงของโทลูอินอย่างรวดเร็วหลังจากเปิดแสงยูวีและลดลงมากกว่าการใช้แสงยูวีเพียงอย่างเดียว โดยค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินที่เวลา 60 นาทีเท่ากับ 0.19, 0.13 และ 0.10 ตามลำดับ และเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 150 นาที สังเกตได้ว่าการทดลองที่ใช้ไทเทเนียในการสลายโทลูอินทุกการทดลองเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัว

ที่เวลา 60 นาที การใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของโลหะทั้งสองชนิดร่วมกับการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ให้ประสิทธิภาพการสลายสูงกว่าการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่ไม่มีไอออนของโลหะร่วมกับการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แต่ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินระหว่างไทเทเนียที่เติมไอออนของสังกะสีและนิกเกิลไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ผลการศึกษาดังกล่าวคล้ายคลึงกับการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้หลอดยูวีเป็นแหล่งแสง แต่ร้อยละการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงมีค่าน้อยกว่าร้อยละการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริงที่เวลา 60 นาที

| การทดลอง | ร้อยละการสลายโทลูอิน | | One way ANOVA at 95% |
|-------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|
| | โทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ | โทลูอินในน้ำเสียจริง | |
| Titania/Triton | 90.0 ± 1.0 | 81.0 ± 1.0 | แตกต่าง |
| Zn/Titania/Triton | 94.0 ± 1.5 | 87.0 ± 1.5 | แตกต่าง |
| Ni/Titania/Triton | 96.0 ± 1.5 | 90.0 ± 1.5 | แตกต่าง |

ไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะกระจายตัวอยู่ทั้งไอออนของสังกะสีและไอออนของนิกเกิลสามารถสลายโทลูอินได้ดีกว่าไทเทเนียที่ไม่มีไอออนของโลหะเนื่องจากทฤษฎีการลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลของไทเทเนีย รวมทั้งการที่ไอออนของโลหะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้ลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนผิวของไทเทเนียและสามารถเพิ่มสารออกซิไดส์ในปฏิกิริยาสลายโทลูอินได้ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในผลการทดลองที่ 4.5.2

การสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียในน้ำเสียจริงให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าไทเทเนียที่สลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์อาจเกิดจากการแข่งขันกันของสารมลพิษอื่นในการเข้าสัมผัสพื้นผิวของ

ไทเทเนียเพื่อเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกในน้ำเสียจริง เนื่องจากการวิเคราะห์สารปนเปื้อนจากการทดลองที่ 4.1.2 พบว่าน้ำเสียจริงมีแอมโมเนีย ไนโตรเจน และฟอสฟอรัสปนเปื้อนอยู่ด้วย ซึ่งปริมาณไทเทเนียที่ใส่น้ำในน้ำเสียจริงเท่ากันกับการทดลองการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ แต่ต้องใช้เพื่อสลายสารมลพิษอื่นด้วย (Einaga *et al.*, 2002) จึงทำให้พื้นที่ผิวของไทเทเนียที่จะเกิดการเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนน้อยกว่าการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ แต่ทั้งนี้ เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริงแต่ละชุดการทดลองแล้วจะเห็นได้ว่าที่เวลา 60 นาที ร้อยละการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงมีค่าต่ำกว่าร้อยละการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์เพียงร้อยละ 9, 7 และ 6 เท่านั้นสำหรับชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียร่วมกับ Triton X-100 ชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีร่วมกับ Triton X-100 และชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับ Triton X-100 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลร้อยละ 2 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 0.6 mM สามารถใช้สลายโทลูอินในน้ำเสียจริงได้ดีเช่นเดียวกันกับการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ แม้ว่าประสิทธิภาพจะต่ำกว่าเล็กน้อยก็ตาม ผู้วิจัยจึงใช้สภาวะที่เหมาะสมนี้ในการประยุกต์ใช้แสงอาทิตย์ทดแทนแหล่งแสงจากหลอดยูวีในการสลายน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริงต่อไป

4.6 การสลายโทลูอินโดยใช้ไทเทเนียแบบจุ่มเคลือบกับสภาวะที่เหมาะสมร่วมกับแสงอาทิตย์

สภาวะที่เหมาะสมในการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริงที่ได้จากผลการทดลอง 4.2–4.5 คือการใช้ไทเทเนียแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของนิกเกิลหรือสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-1000 เข้มข้น 0.6 mM จึงใช้สภาวะดังกล่าวเพื่อสลายโทลูอินทั้งในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริงด้วยแสงอาทิตย์ทดแทนหลอดยูวีชนิดปรอท เนื่องจากแสงอาทิตย์เป็นพลังงานสะอาดและสามารถลดต้นทุนของแหล่งแสงได้ นอกจากนี้การปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนียด้วยการกระจายตัวไอออนของโลหะบนไทเทเนียยังคาดว่าจะเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียในการสลายโทลูอินเมื่อใช้แหล่งแสงอาทิตย์ เนื่องจากไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะสามารถใช้พลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่าปกติที่อยู่ในช่วงยูวีในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ โดยผู้วิจัยได้วัดความเข้มแสงของแหล่งแสงทั้งสองคือแสงยูวีจากหลอดยูวีชนิดปรอทและจากแสงอาทิตย์ระหว่างการสลายโทลูอิน มีผลการทดลองดังนี้

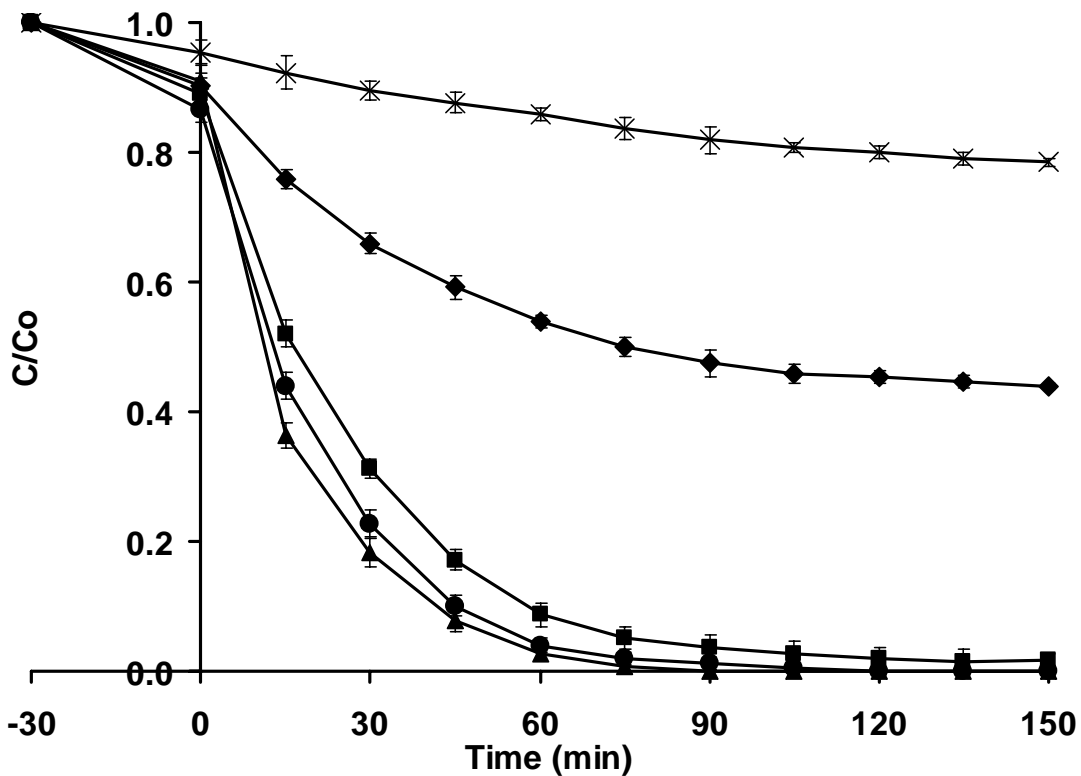
4.6.1 การเปรียบเทียบความเข้มแสงของหลอดยูวีกับแสงอาทิตย์

เมื่อวัดความเข้มแสงรวมของแสงอาทิตย์เฉลี่ย 3 วัน ณ เวลา 9.00, 12.00 และ 15.00 น. ในเดือนพฤศจิกายน 2552 ที่มีการศึกษาการสลายโทลูอินด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้แสงอาทิตย์ และวัดความเข้มแสงรวมของแสงจากหลอดยูวีชนิดปรอทขนาด 20 W (Philips) ที่ระยะห่าง 10 cm ซึ่งเป็นระยะห่างที่ใช้ในการสลายโทลูอินด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก พบว่าความเข้มแสงรวมของแสงอาทิตย์ที่จังหวัดปัตตานี ช่วงเวลา 9.00-15.00 น. ในเดือนพฤศจิกายน 2552 มี

ค่าเฉลี่ยรวมสูงถึง $88.48 \text{ Watt.m}^{-2}$ สูงกว่าความเข้มแสงรวมของหลอดยูวีชนิดปรอทขนาด 20 W ที่มี ความเข้มแสงเท่ากับ 0.42 Watt.m^{-2} ถึง 200 เท่า สาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความเข้มแสงรวมของหลอดยูวีมีค่า น้อยกว่าแสงอาทิตย์มาก อาจเป็นเพราะแสงจากหลอดยูวีมีความเข้มแสงในช่วงแคบกว่าแสงอาทิตย์ นอกจากนี้งานวิจัยของ Colmenares และคณะ (2006) ได้ระบุว่าแสงอาทิตย์ให้ช่วงแสงที่สามารถใช้ใน กระบวนการโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียมเพนทาร้อยละ 5 ของแสงทั้งหมดเท่านั้น เมื่อกำหนดค่าความ เข้มแสงร้อยละ 5 ที่สามารถใช้ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของแสงอาทิตย์ที่วัดได้ที่จังหวัด ปัตตานีโดยการนำค่า $88.48 \text{ Watt.m}^{-2}$ คูณด้วยร้อยละ 5 จึงมีค่าเท่ากับ 4.42 Watt.m^{-2} ซึ่งมีค่าสูงกว่า พลังงานจากหลอดยูวีประมาณ 10 เท่า โดยผลของแสงอาทิตย์ต่อการสลายโพลูอินในน้ำเสียได้รายงาน ต่อไปในผลการทดลองที่ 4.6.2 ทั้งนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแสงอาทิตย์ที่มีค่าสูง เกิดจากการวัด ความเข้มแสงต่างช่วงเวลากัน คือ 9.00, 12.00 และ 15.00 น. และการบังคับของเมฆบนท้องฟ้าในแต่ละ ช่วงเวลาการวัด ถึงแม้ว่าผู้วิจัยจะเลือกวันที่ท้องฟ้าปลอดโปร่งในการทำวิจัย

4.6.2 การสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบในสถานะที่ เหมาะสมร่วมกับแสงอาทิตย์

เมื่อได้สถานะที่เหมาะสมที่สุดในการสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์จากผลการ ทดลองที่ 4.5 โดยใช้หลอดยูวีชนิดปรอทเป็นแหล่งพลังงานแสงในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ผู้วิจัยจึงศึกษาการใช้แหล่งพลังงานสะอาดและประหยัดต้นทุนแทนการใช้หลอดยูวีด้วยสถานะที่ดีที่สุด ดังกล่าว โดยทดลองสลายโพลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยแสงอาทิตย์ใน ถึงปฏิกรณ์ปริมาตร 250 mL และถึงปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ปริมาตร 10 L ที่ทำจากวัสดุอะคริลิก มีการ ทดลองการสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยแสงอาทิตย์เพียงอย่างเดียว ด้วยแสงอาทิตย์ร่วมกับ ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบและสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM ด้วยแสงอาทิตย์ร่วมกับ ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีการกระจายตัวของไอออนของสังกะสีและนิกเกิล ร้อยละ 2.0 โดย น้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM โดยไม่ได้ทำการทดลองสลายโพลูอิน ด้วยแสงอาทิตย์ร่วมกับไทเทเนียมที่ไม่เติม Triton X-100 เนื่องจากผลการทดลองที่ 4.5 ได้ระบุให้ทราบ แล้วว่า Triton X-100 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโพลูอินได้มากขึ้นถึง 2 เท่า โดยรูปที่ 4.24 และ 4.25 ได้แสดงผลการทดลองการสลายโพลูอินในถึงปฏิกรณ์ปริมาตร 250 mL และถึงปฏิกรณ์ขนาด ปริมาตร 10 L ตามลำดับ

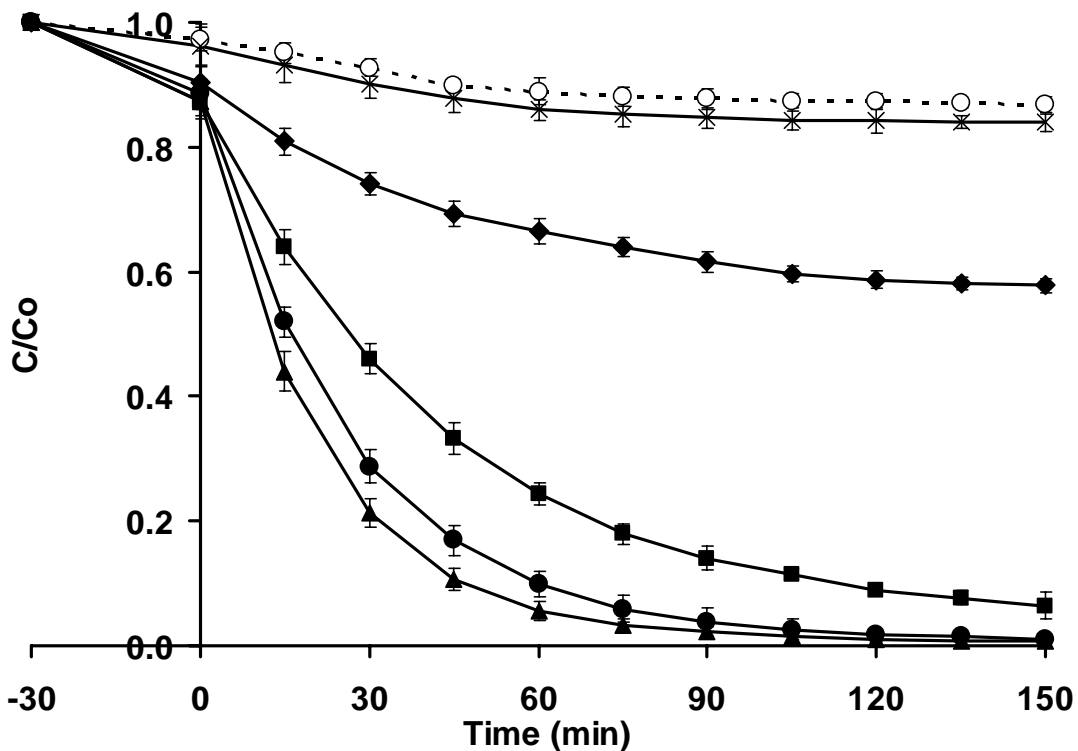


รูปที่ 4.24 การสลายโทลูอินเข้มข้น 100 mg.L^{-1} ในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL โดยใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งแสง; ชุดควบคุมที่เติมออกซิเจนตลอดเวลา (X) การสลายด้วยแสงอาทิตย์ (◆) เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (■) ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยนำหน้ากร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (●) และเมื่อไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยนำหน้ากร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (▲)

การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL ด้วยแสงอาทิตย์เพียงอย่างเดียว (รูปที่ 4.24) มีการลดลงของโทลูอินด้วยอัตราเร็วปานกลางเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไทเทเนียร่วมกับแสงอาทิตย์ในการสลายโทลูอิน โดยโทลูอินที่ลดลงดังกล่าวเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 120 นาที และมีค่าสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอิน (C/C_0) เท่ากับ 0.54 และ 0.44 ที่เวลา 60 และ 150 นาที ตามลำดับ ส่วนถึงปฏิบัติการชุดควบคุมที่ไม่เติมไทเทเนียและไม่มีแหล่งแสง แต่เติมแก๊สออกซิเจนตลอดเวลา มีการลดลงของโทลูอินเพียงเล็กน้อย คือมีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.78 ที่เวลา 150 นาที โทลูอินที่ลดลงคาดว่าเกิดจากผิวของไทเทเนียดูดซับ โทลูอินไว้และการระเหยของโทลูอินปริมาณเล็กน้อย นอกจากนี้การทดลองที่ใช้แสงอาทิตย์พบว่ามอดุณหภูมิของน้ำเสียสังเคราะห์สูงขึ้นมากกว่าการใช้หลอดยูวีปกติที่มีค่าเท่ากับ $27\text{-}28^\circ\text{C}$ โดยน้ำเสียสังเคราะห์ที่ทดลองด้วยแสงอาทิตย์มีอุณหภูมิ $29\text{-}31^\circ\text{C}$

ทำให้คาดว่าโพลีอีนมีโอกาสระเหยงขึ้นมาอยู่บนช่องว่างของถังปฏิกรณ์ได้มากขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอุณหภูมิที่สูงขึ้นประมาณมา 2-4°C น่าจะทำให้โพลีอีนระเหยเพิ่มขึ้นมาอีกเล็กน้อยเท่านั้น อีกทั้งจุดเดือดของโพลีอีนมีค่าเท่ากับ 110.4°C ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์มาก นอกจากนี้การกวนของใบพัดที่ 60 rpm คาดว่าทำให้โพลีอีนละลายในน้ำได้ดีและมีโอกาสลอยขึ้นมาบนผิวน้ำได้น้อยรวมถึงมี Triton X-100 ช่วยทำให้โพลีอีนละลายน้ำได้ดี

ส่วนชุดการทดลองที่เติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ทั้งไทเทเนียเพียงอย่างเดียว ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสี และไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลมีการลดลงของโพลีอีนอย่างรวดเร็วในช่วง 60 นาทีแรก ซึ่งที่เวลา 60 นาที ของการทดลองที่ใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียว ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสี และไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลมีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.09, 0.04 และ 0.03 ตามลำดับ การละลายโพลีอีนในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL ด้วยแสงอาทิตย์โดยใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะทั้งสองชนิดจึงมีค่าสูงกว่าการใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียว แต่ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลไม่มีความแตกต่างของค่า C/C_0 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งในความเป็นจริงแล้วการลดลงของโพลีอีนในการทดลองที่ใช้ไทเทเนียนั้นย่อมเกิดจากปัจจัยของกระบวนการสลายด้วยแสงเช่นเดียวกัน เนื่องจากโพลีอีนในน้ำเสียสังเคราะห์สามารถสลายด้วยแสงอาทิตย์พร้อมกับการสลายด้วยไทเทเนีย แต่ผู้วิจัยรายงานรวมไปในกระบวนการสลายด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกเพื่อมิให้เกิดความสับสนในการวิเคราะห์ข้อมูล



รูปที่ 4.25 การสลายโทลูอินเข้มข้น $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 10 L โดยใช้แสงอาทิตย์ เป็นแหล่งแสง; ชุดควบคุมที่ไม่เติมออกซิเจนจนอิ่มตัวก่อนการสลายโทลูอิน (○) ชุดควบคุมที่ไม่เติมออกซิเจนตลอดเวลา (×) การสลายด้วยแสงอาทิตย์ (◆) เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (■) ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (●) และเมื่อไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (▲)

การสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 10 L (รูปที่ 4.25) ได้วิเคราะห์ปริมาณโทลูอินที่ลดลงในถังปฏิกรณ์ชุดควบคุมที่ไม่เติมแก๊สออกซิเจนในระหว่างการทดลองเปรียบเทียบกับถังปฏิกรณ์ที่เติมแก๊สออกซิเจนตลอดเวลาการทดลองเพื่อพิสูจน์ว่าโทลูอินไม่ได้ลดลงจากการรั่วของถังปฏิกรณ์อะคริลิกขนาด 10 L พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 150 นาที ค่า C/C_0 ของโทลูอินในถังปฏิกรณ์ที่ไม่เติมและเติมแก๊สออกซิเจนในระหว่างการทดลองมีค่า 0.87 และ 0.84 ตามลำดับ ซึ่งไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ส่วนโทลูอินในถังปฏิกรณ์ที่ฉายแสงอาทิตย์เพียงอย่างเดียวมีการลดลงตามลำดับคล้ายคลึงกับการใช้ถังปฏิกรณ์แก้ว pyrex ขนาด 250 mL และมีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.66 ที่เวลา 60 นาที ซึ่งน้อยกว่าการสลายโทลูอินในถังปฏิกรณ์แก้ว pyrex ขนาด 250 mL ที่มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.54 อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ส่วนการใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียว

ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลให้ค่า C/C_0 เท่ากับ 0.24, 0.10 และ 0.06 ตามลำดับที่เวลา 60 นาที เมื่อคำนวณด้วยสถิติ One Way ANOVA พบว่าการใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะทั้งสองชนิดสลายโพลูอินได้ดีกว่าการใช้ไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แต่ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญสำหรับการสลายโพลูอินด้วยไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิล

การสลายโพลูอินด้วยไทเทเนียมร่วมกับแสงอาทิตย์ของถังปฏิกรณ์ทั้งสองมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยชุดการทดลองที่ใช้แสงอาทิตย์ ชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียมร่วมกับ Triton X-100 ชุดที่ใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร่วมกับ Triton X-100 และชุดที่ใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับ Triton X-100 มีค่าร้อยละการสลายโพลูอินที่เวลา 60 นาทีเท่ากับ 46, 91, 96 และ 97 สำหรับน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL และมีค่าร้อยละการสลายโพลูอินเท่ากับ 34, 76, 90 และ 94 สำหรับน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 10 L ซึ่งถังปฏิกรณ์ชนิด pyrex ปริมาตร 250 mL สามารถสลายโพลูอินได้มากกว่าถังปฏิกรณ์ชนิดอะคริลิกปริมาตร 10 L อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ทุกชุดการทดลองที่ใช้สภาวะเดียวกัน

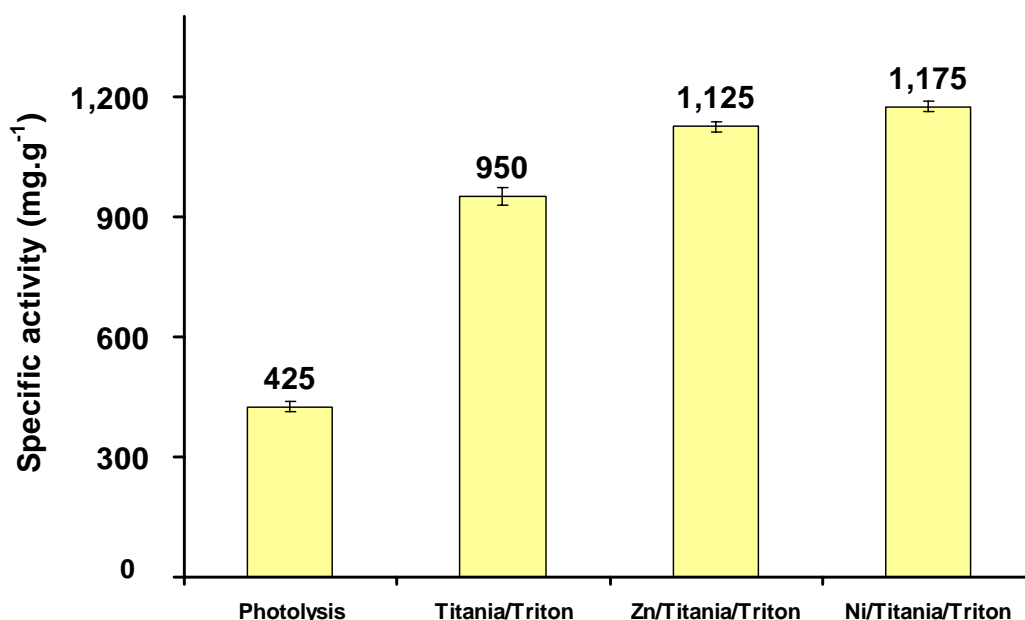
เมื่อพิจารณาถึงแหล่งแสงที่ใช้ในการสลายโพลูอินด้วยไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะเปรียบเทียบกันระหว่างไทเทเนียมที่ใช้แหล่งแสงยูวีในรูปที่ 4.21 และไทเทเนียมที่ใช้แสงอาทิตย์ในรูปที่ 4.24 และ 4.26 พบว่าการใช้แสงยูวีร่วมกับไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลสามารถสลายโพลูอินในถังปฏิกรณ์ชนิด pyrex ปริมาตร 250 mL ได้ร้อยละ 94 และ 96 ตามลำดับ โดยมีค่าน้อยกว่า แต่ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% กับการใช้แหล่งแสงอาทิตย์สลายโพลูอินในถังปฏิกรณ์ชนิดเดียวกันเมื่อไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลได้ร้อยละ 96 และ 97 ตามลำดับ ส่วนถังปฏิกรณ์ชนิดอะคริลิกขนาด 10 L ไม่มีการทดลองร่วมกับแสงจากหลอดยูวี

ทั้งนี้การสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL โดยใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลสามารถสลายโพลูอินได้ดีกว่าการใช้แสงอาทิตย์ (Photolytic) และการใช้ไทเทเนียมเพียงอย่างเดียว แต่ไม่มีความแตกต่างกับไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เช่นเดียวกับการสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 10 L เมื่อใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลสามารถสลายโพลูอินได้ดีกว่าการใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีเล็กน้อยแต่ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

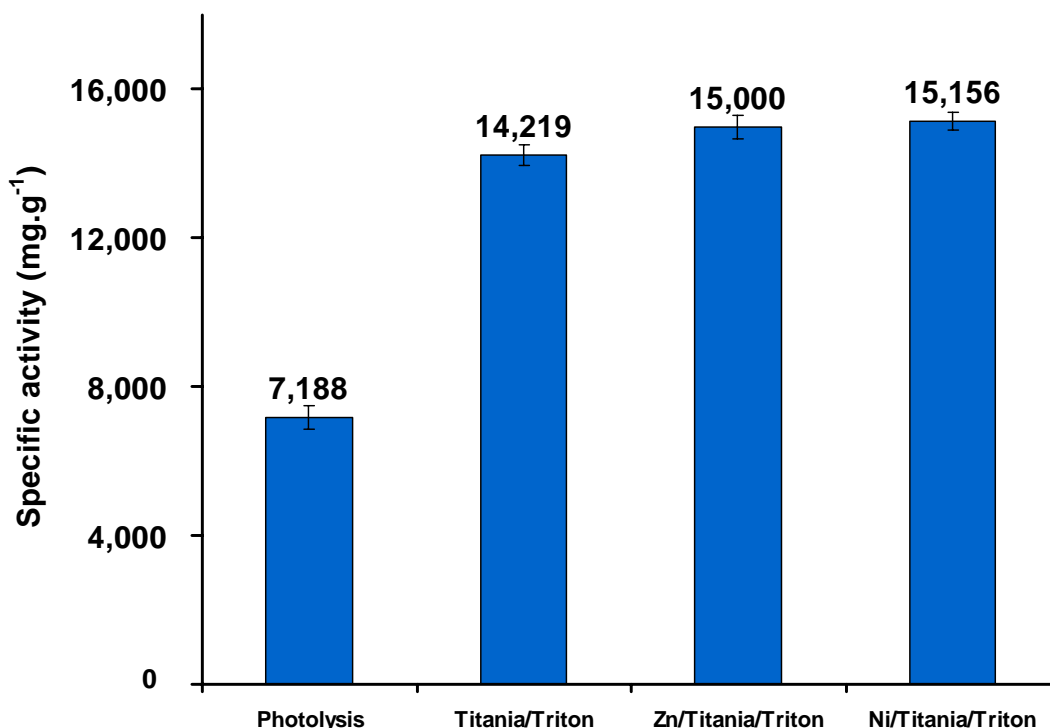
การที่มีไอออนของนิกเกิลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมในการสลายโพลูอินได้มากกว่าไอออนของสังกะสีเพียงเล็กน้อยอาจเกิดจากไอออนของนิกเกิลมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนที่ดีกว่าไอออนของสังกะสี (Hayon and Rao, 1975) คาดว่าทำให้สามารถแยกอิเล็กตรอนและโฮลออกจากกันได้มากกว่าและยังสามารถผลิตสารออกซิไดส์ที่มีผลต่อการสลายโพลูอินได้มากกว่าด้วย ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในผลการทดลองที่ 4.6.2 ซึ่งนอกจากปัจจัยของไอออนของโลหะที่ทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน โดยตรงดังที่ได้อธิบายแล้ว การที่มีไอออนของโลหะกระจายตัวและสร้าง

พันธะกับไทเทเนียมยังส่งผลให้โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมมีค่าแถบช่องว่างพลังงานแคบลงและทำให้ความยาวคลื่นที่ทำให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียมเปลี่ยนไปโดยมีแนวโน้มสูงขึ้นคือเลื่อนไปยังช่วงวิสิเบิล ซึ่งจะอธิบายต่อไปในผลการทดลองที่ 4.7.1.2

เมื่อพิจารณาถึงค่า specific activity ของไทเทเนียมในถังปฏิกรณ์ชนิด pyrex ปริมาตร 250 mL พบว่ามีค่า specific activity ที่เวลา 60 นาที เท่ากับ 425, 950, 1,125 และ 1,175 mg.g^{-1} สำหรับชุดการทดลองที่ใช้แสงอาทิตย์ ชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียมร่วมกับ Triton X-100 ชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร่วมกับ Triton X-100 และชุดการทดลองที่ใช้ไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับ Triton X-100 ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.26 ส่วนถังปฏิกรณ์ชนิดอะคริลิกขนาด 10 L มีค่า Specific activity เท่ากับ 7,188, 14,219, 15,000 และ 15,156 mg.g^{-1} สำหรับชุดการทดลองเดียวกันตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.26 ค่า Specific activity ที่เวลา 60 นาทีของไทเทเนียมในการสลายโทลูอีนในน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 250 mL ด้วยแสงอาทิตย์ ด้วยไทเทเนียมร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Titania/Triton) ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Zn/Titania/Triton) และไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Ni/Titania/Triton)



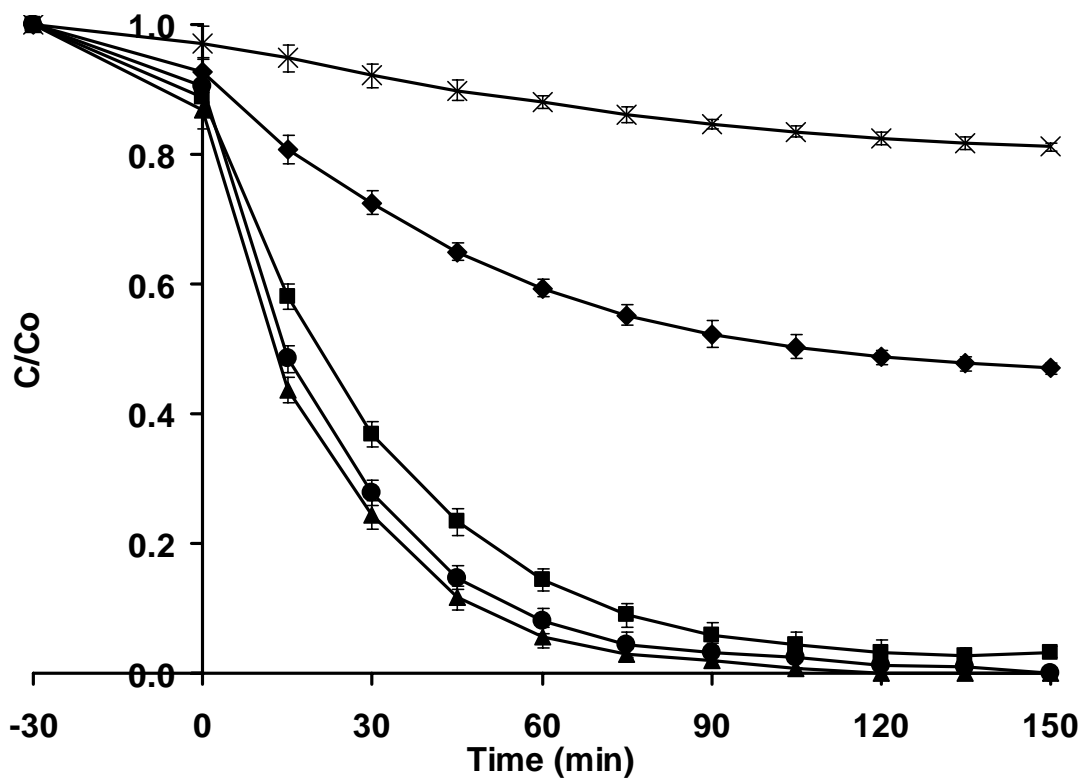
รูปที่ 4.27 ค่า Specific activity ที่เวลา 60 นาทีของไทเทเนียในการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 10 L ด้วยแสงอาทิตย์ ด้วยไทเทเนียร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Titania/Triton) ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Zn/Titania/Triton) และไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลร่วมกับการเติม Triton X-100 0.6 mM (Ni/Titania/Triton)

สาเหตุที่ถึงปฏิกิริยชนิด pyrex ปริมาตร 250 mL สามารถสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ได้สูงกว่าในถึงปฏิกิริยชนิดอะคริลิกปริมาตร 10 L อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นทุกชุดการทดลอง อาจเกิดจากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ของตะแกรงที่เคลือบไทเทเนียต่อปริมาตรของน้ำเสียสังเคราะห์ในถึงปฏิกิริยขนาด 250 mL มีค่ามากกว่าชุดการทดลองที่สลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ในถึงปฏิกิริยขนาด 10 L เนื่องจากถึงปฏิกิริยขนาด 250 mL มีไทเทเนียที่วิเคราะห์จากผลการทดลองที่ 4.4.1 ประมาณ 0.02 g หรือมีค่าความเข้มข้นเท่ากับ 0.08 g.L⁻¹ ส่วนถึงปฏิกิริยขนาด 10 L มีไทเทเนียประมาณ 0.064 g อัตราส่วนของไทเทเนียต่อปริมาตรสารละลายจึงมีค่าเท่ากับ 0.0064 g.L⁻¹ ทำให้ปริมาณของไทเทเนียในถึงปฏิกิริยปริมาตร 250 mL สามารถสัมผัสกับโทลูอินได้มากกว่าโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการสลายโทลูอินจึงมากกว่า นอกจากนี้ถึงปฏิกิริยขนาด 10 L ที่ทำจากอะคริลิกสามารถให้แสงช่วงวิสิเบิลทะลุผ่านร้อยละ 92 และแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า 320 nm สามารถทะลุผ่านได้มากกว่าร้อยละ 85 แต่เมื่อความยาวคลื่นของแสงยูวีต่ำกว่า 320 nm ความสามารถ

ในการทะลุผ่านวัสดุอะคริลิกจะลดลงอย่างรวดเร็วและวัสดุอะคริลิกจะดูดกลืนแสงได้อย่างสมบูรณ์เมื่อความยาวคลื่นต่ำลงถึง 250 nm (Wen, 2008) ทำให้ไทเทเนียมที่มีไอออนของของสังกะสีและนิกเกิลในถึงปฏิกิริยาคะคริลิกไม่สามารถใช้ประโยชน์จากแสงอาทิตย์ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 nm ได้อย่างเต็มที่

4.6.3 การสลายโพลูอินในน้ำเสียจริงโดยใช้ไทเทเนียมรูปแบบจุ่มเคลือบในสภาวะที่เหมาะสมร่วมกับแสงอาทิตย์

การสลายโพลูอินในน้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL ด้วยไทเทเนียมที่ใช้แสงยูวีจากหลอดยูวีชนิดปรอทเป็นแหล่งแสงในผลการทดลองที่ 4.5.3 ให้ประสิทธิภาพในการสลายโพลูอินมากกว่าร้อยละ 80 ที่เวลา 60 นาที ทั้งการทดลองที่ใช้ไทเทเนียมโดยไม่มีไอออนของโลหะและไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะกระจายตัวอยู่ (รูปที่ 4.23) และเมื่อใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานแสงยังทำให้ประสิทธิภาพในการสลายโพลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นกว่าการใช้แหล่งแสงหลอดยูวีขนาด 20 W (รูปที่ 4.26) ซึ่งการศึกษาการสลายโพลูอินในน้ำเสียจริงโดยใช้แสงอาทิตย์ ใช้น้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL เนื่องจากน้ำเสียจริงที่เก็บจากบ่อกักน้ำเสีย ณ ช่วงที่มีโพลูอินสูงประมาณ 100 mg.L^{-1} มิไม่ถึง 10 L ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 การสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL โดยใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งแสง; ชุดควบคุมที่เติมออกซิเจนตลอดเวลา (X) การสลายด้วยแสงอาทิตย์ (◆) เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (■) ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของสังกะสีร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (●) และเมื่อไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบมีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM (▲)

การสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL โดยใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียว ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก มีสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินที่เวลา 60 นาที เท่ากับ 0.14, 0.08 และ 0.06 ตามลำดับ (รูปที่ 4.28) ซึ่งประสิทธิภาพการสลายโทลูอินของไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แต่มีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้ไทเทเนียเพียงอย่างเดียวอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ส่วนการสลายโทลูอินด้วยแสงอาทิตย์ (Photolysis) ที่มีค่า C/C_0 เท่ากับ 0.59 มีประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินน้อยกว่าการใช้ไทเทเนียทุกชุดการทดลองอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ลักษณะการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงดังกล่าวคล้ายคลึงกับการสลายโทลูอินในน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 250 mL (รูปที่ 4.24) คือมีสัมประสิทธิ์การลดลงของโทลูอินที่เวลา 60 นาทีเท่ากับ 0.09, 0.04 และ 0.03 ตามลำดับ แต่ประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงมีค่าน้อยกว่าอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ทุกชุดการทดลอง สาเหตุอาจเกิดจากการแข่งขันกันของสารมลพิษอื่นๆ เพื่อเข้าสัมผัสพื้นผิวของไทเทเนียในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ดังที่อธิบายไว้ในผลการทดลองที่ 4.5.3 แต่ประสิทธิภาพของไทเทเนียในการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงก็ยังสามารถสลายโทลูอินได้จนเหลือปริมาณโทลูอินต่ำกว่าระดับที่กำหนดตามมาตรฐาน NIOSH, OSHA และ ACGIH ทั้งนี้การสลายโทลูอินด้วยไทเทเนียเพียงอย่างเดียว ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลโดยใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งแสงเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัวที่เวลาประมาณ 120 นาที

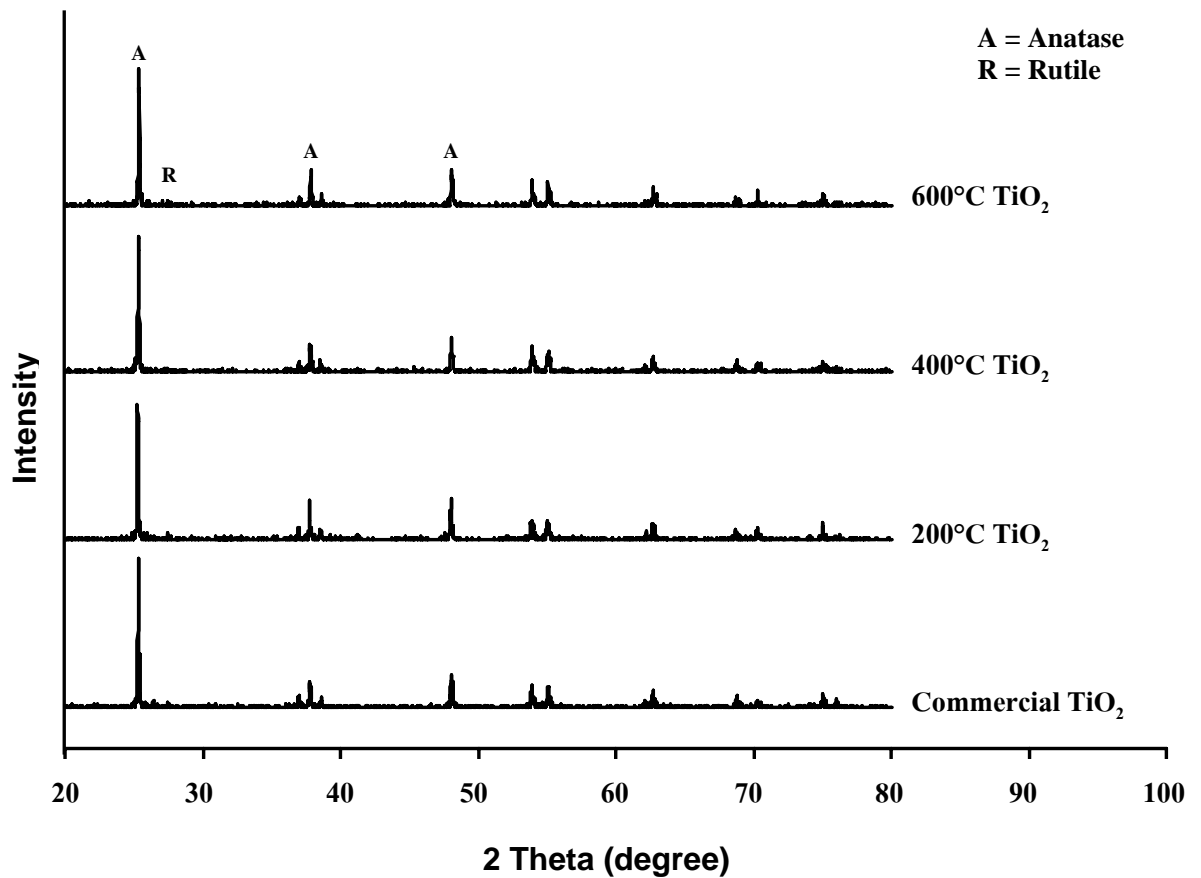
นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาค่า Specific activity ของไทเทเนียในการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงปริมาตร 250 mL ด้วยแสงอาทิตย์ของไทเทเนีย ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ร่วมกับ Triton X-100 0.6 mM พบว่ามีค่าเท่ากับ 1,075, 1,150 และ 1,175 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสลายโทลูอินในน้ำเสียจริงด้วยแสงอาทิตย์คือการใช้ไทเทเนียรูปแบบจุ่มเคลือบที่มีไอออนของสังกะสีหรือนิกเกิลร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักร่วมกับสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 เข้มข้น 0.6 mM

4.7 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไทเทเนีย

4.7.1 การวิเคราะห์วัฏภาคของไทเทเนียด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

4.7.1.1 การเปรียบเทียบวัฏภาคของไทเทเนียเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

การวิเคราะห์ไทเทเนียด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของไทเทเนียที่เกิดจากการเผาไทเทเนียที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ ไทเทเนียทางการค้า (Merck, Germany) ที่ไม่ผ่านการเผา และไทเทเนียที่เผา ณ อุณหภูมิ 200, 400 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. แสดงรูปแบบการกระจายรังสีเอ็กซ์ของวัฏภาคไทเทเนียดังรูปที่ 4.29



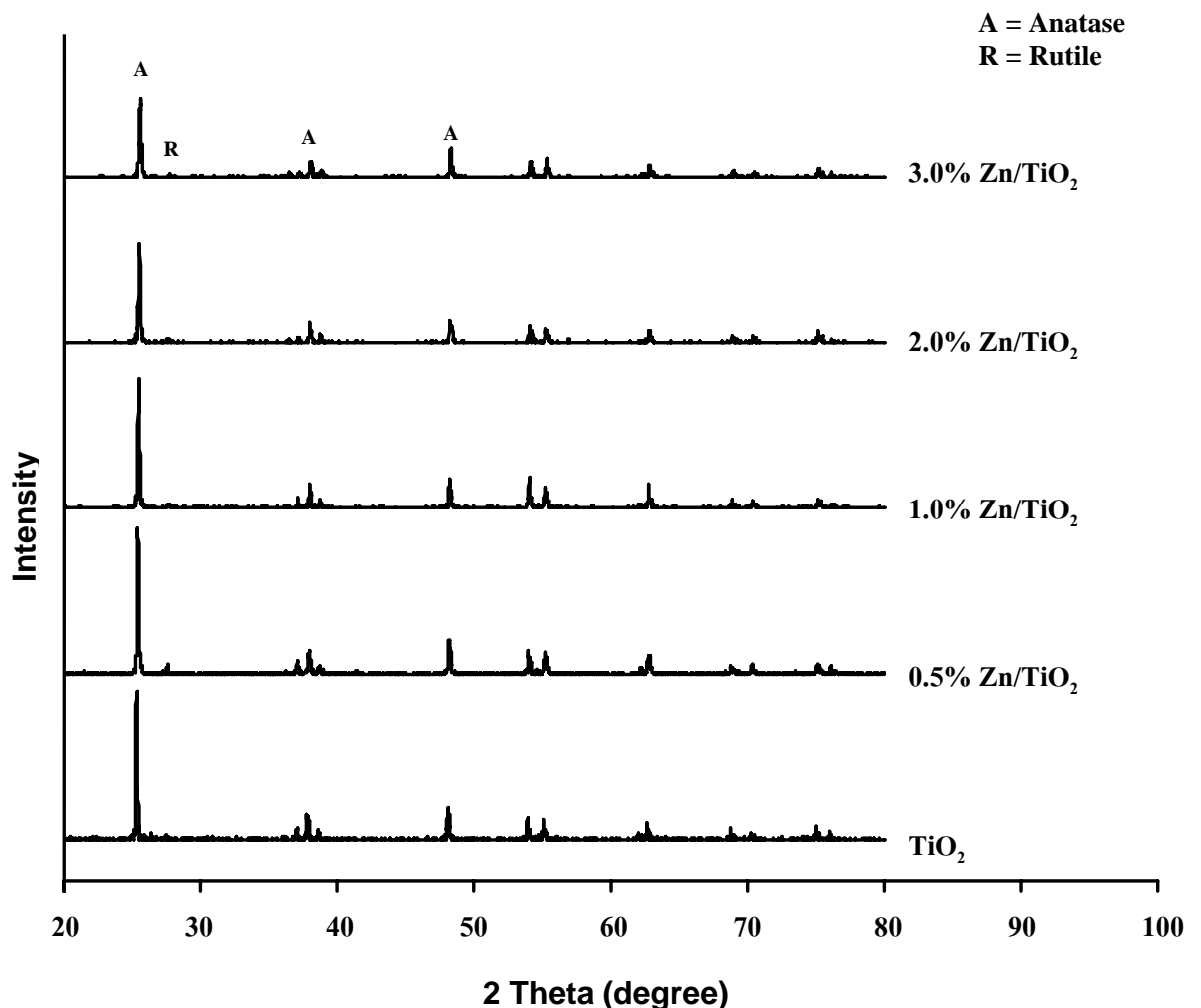
รูปที่ 4.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมทางการค้าและผงไทเทเนียมเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 200, 400 และ 600°C

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.29 ไทเทเนียมทางการค้าเกิดพีคหลักของแอนาเทส (1 0 1) ที่ 2θ เท่ากับ 25.3° และพีครองคือแอนาเทส (0 0 4) ที่ 2θ เท่ากับ 38° และแอนาเทส (2 0 0) ที่ 2θ เท่ากับ 48° (Hsiang and Lin, 2004; Wetchakun and Phanichphant, 2008) และยังมีพีคหลักของรูไทล์ (1 1 0) ปริมาณเล็กน้อยที่ 2θ เท่ากับ 27.5° แสดงให้เห็นว่าผงไทเทเนียมที่ใช้ในการทดลองมีวัฏภาคเป็นแอนาเทสค่อนข้างบริสุทธิ์ ซึ่งวัฏภาคแอนาเทสเป็นวัฏภาคที่ให้ประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกสูงกว่าวัฏภาครูไทล์ (Hsiang and Lin, 2004; Zhang, 2005; Wetchakun and Phanichphant, 2008) จึงทำให้แน่ใจได้ว่าประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินในน้ำเสียเกิดจากไทเทเนียมที่ค่อนข้างบริสุทธิ์และมีวัฏภาคแอนาเทสปริมาณสูง ส่วนไทเทเนียมที่เผาที่อุณหภูมิ 200, 400 และ 600°C เกิดพีคของแอนาเทส (1 0 1), (0 0 4) และ (2 0 0) ที่ 2θ เท่ากับ 25.3°, 38° และ 48° (Hsiang and Lin, 2004) และพีคหลักของรูไทล์ (1 1 0) ยังคงปรากฏเล็กน้อยที่ 2θ เท่ากับ 27.5° เช่นเดียวกับไทเทเนียมทางการค้า แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาไทเทเนียมที่ไม่เกิน 600°C ไม่ทำให้แอนาเทสลดลงและไม่เกิดวัฏภาครูไทล์เพิ่มขึ้น ดังนั้นการเผาไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะที่อุณหภูมิ 600°C จึง

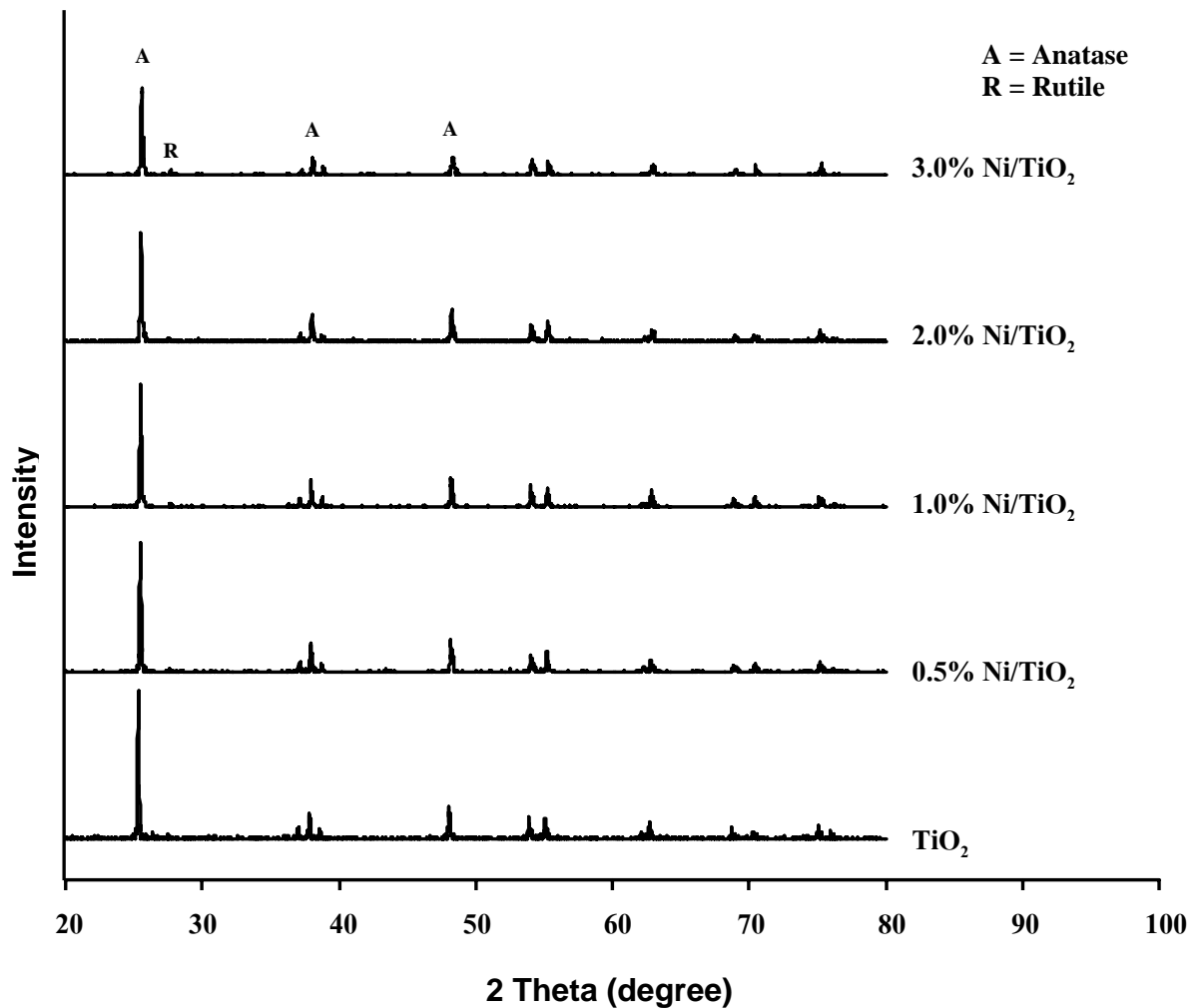
ไม่น่าจะมีผลต่อปริมาณวัฏภาคแอนาเทส ทำให้ไทเทเนียมีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกสูงเช่นเดิม ซึ่งงานวิจัยหลายฉบับได้รายงานไว้แล้วว่าวัฏภาคแอนาเทสจะเปลี่ยนไปเป็น วัฏภาครูไทล์ได้เมื่อเผาไทเทเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C (Bickley, 1991) หรือ 800°C (Hsiang and Lin, 2004; Hsiang and Lin, 2008; Ogden *et al.*, 2008; Wetchakun and Phanichphant, 2008)

4.7.1.2 วัฏภาคของไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลที่ความเข้มข้นต่างๆ

วัฏภาคของไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลเข้มข้นร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1 ชม. เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่ารูปแบบการกระจายรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่างๆ ของไทเทเนียแสดงดังรูปที่ 4.30 และ 4.31



รูปที่ 4.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักและไทเทเนียหลังเผาที่อุณหภูมิ 400°C



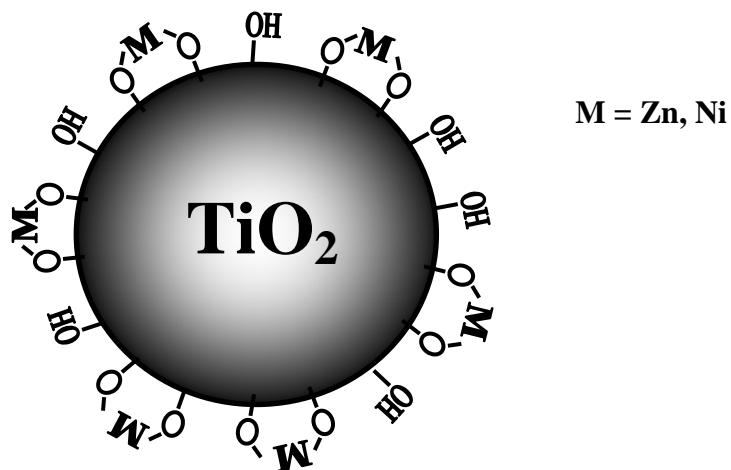
รูปที่ 4.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักและไทเทเนียมหลังเผาที่อุณหภูมิ 400°C

วัฏภาคของไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิล (รูปที่ 4.30 และ 4.31) เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ยังคงแสดงพีคหลักของแอนาเทส (1 0 1) (0 0 4) และ (2 0 0) ที่ 2θ เท่ากับ 25.3° , 38° และ 48° (Hsiang and Lin, 2004) ที่มีความเข้มสูง และแสดงพีคหลักของรูไทล์ (1 1 0) ที่ 2θ เท่ากับ 27.5° เพียงเล็กน้อย ทำให้ยืนยันว่าไอออนของโลหะที่กระจายตัวบนไทเทเนียมหลังเผาที่ 400°C ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อปริมาณแอนาเทสหรือรูไทล์ ซึ่งเป็นผลดีต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่มีวัฏภาคแอนาเทสปริมาณสูงอยู่เช่นเดิม

นอกจากนี้ การวิเคราะห์ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีหรือนิกเกิลและเผาที่ 400°C ด้วยวิธี XRD ไม่พบออกไซด์ของสังกะสีและออกไซด์ของนิกเกิล อาจเป็นเพราะปริมาณธาตุน้อยเกินไปที่จะตรวจวัดด้วย XRD ซึ่งปกติออกไซด์ของสังกะสีจะแสดงพีคหลักที่ 2θ เท่ากับ 31.6° , 34.2° , 36.0° , 47.4° , 31.4° , 62.7° , 67.7° และ 68.9° ของ ZnO ที่ระนาบผลึก (100), (002), (101), (102), (110),

(103), (112) และ (201) ตามลำดับ (Jajarmi, 2009; Shukla *et al.*, 2009) ส่วนออกไซด์ของนิกเกิลจะแสดงพีคหลักที่ 2θ เท่ากับ 37.3° , 43.3° , 62.9° , 75.4° และ 79.4° ของ NiO ที่ระนาบผลึก (2 0 0), (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) และ (2 2 2) ตามลำดับ (Ji *et al.*, 2005; He *et al.*, 2010)

สำหรับการกระจายตัวของไอออนโลหะบนไทเทเนีย พบว่าไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) และนิกเกิล (Ni^{2+}) ที่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 74 และ 69 pm มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีของ Ti^{4+} ซึ่งมีค่า 60.5 pm (Jing *et al.*, 2005) ทำให้สามารถสร้างพันธะกับออกซิเจนในลักษณะทรงแปดหน้า (octahedral coordination) เหมือนกับ Ti^{4+} ได้และสามารถแทรกในโครงสร้างผลึกไทเทเนียแทนตำแหน่ง Ti^{4+} บางตำแหน่งได้ (Jing *et al.*, 2005) ซึ่ง Zn^{2+} และ Ni^{2+} จะสร้างพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนที่อยู่บนผิวของไทเทเนีย (Xu *et al.*, 2004) ดังรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.32 แบบจำลองไอออนของโลหะที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวไทเทเนีย

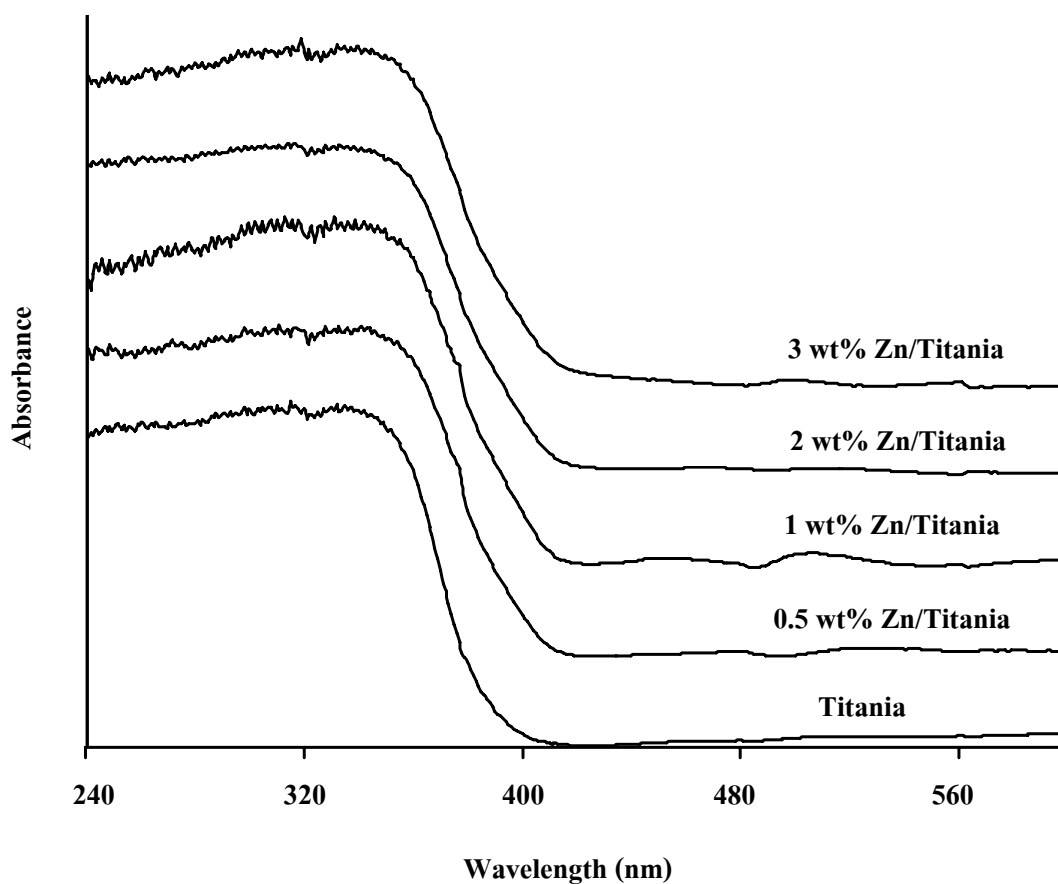
ไทเทเนียที่เติมไอออนของสังกะสีและนิกเกิลไม่มีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและไม่ปรากฏสังกะสีออกไซด์หรือนิกเกิลออกไซด์ และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.21 และ 4.22 ซึ่งพบว่าไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะสังกะสีและนิกเกิลไม่ได้ทำให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินของไทเทเนียลดลง แต่ในทางตรงกันข้าม ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินกลับเพิ่มขึ้นมากกว่าไทเทเนียที่ไม่เติมไอออนของโลหะ โดยสาเหตุที่ทำให้ไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะมีประสิทธิภาพในการสลายโทลูอินสูงขึ้น คาดว่าเกิดจากการลดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล รวมทั้งไอออนของสังกะสีและนิกเกิลสามารถเพิ่มสารออกซิไดส์ในปฏิกิริยาการสลายโทลูอินได้ดังที่อธิบายไว้แล้วในผลการทดลองที่ 4.5.2.1

นอกจากนี้ ไอออนของสังกะสีและนิกเกิลยังมีผลในการเลื่อนความยาวคลื่นที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกให้สูงขึ้นไปทางช่วงแสงวิสิเบิล อาจจะทำให้ประสิทธิภาพการสลายโทลูอินที่ใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งแสงได้ หลักการและเหตุผลของการวิเคราะห์

ค่าการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมออกไซด์โดยใช้เทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy ซึ่งได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.7.2

4.7.2 การวิเคราะห์ค่า Band gap energy ของไทเทเนียมด้วยเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

การวิเคราะห์สมบัติการสะท้อนแสงยูวี-วิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเป็นในการพิจารณาถึงความยาวคลื่นแสงที่ไทเทเนียมดูดกลืนเพื่อใช้ในกระบวนการสลายโทลูอิน ทั้งไทเทเนียมทางการค้าและไทเทเนียมที่ผ่านการเตรียมที่อุณหภูมิสูงและไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลที่มีผลต่อค่าพลังงานแถบช่องว่าง (Band gap energy) และค่าความยาวคลื่นแสงในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ซึ่งส่งผลถึงการใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานในการสลายโทลูอิน โดยผลการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงของไทเทเนียมหลังเผาที่ 400°C และไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีและไอออนของนิกเกิลด้วยเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy แสดงดังรูปที่ 4.33 และ 4.34



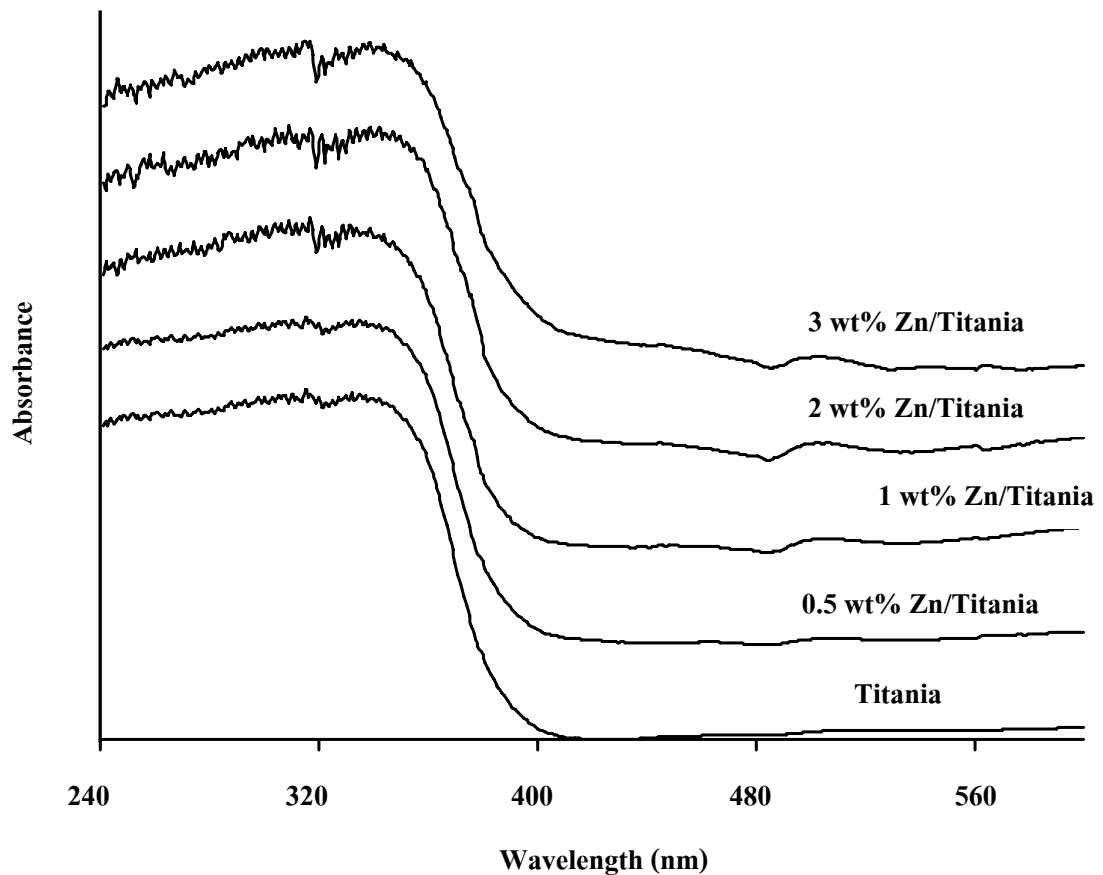
รูปที่ 4.33 UV-Vis absorbance spectra ของไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะและไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก

ค่าการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 340–360 nm จากนั้นค่าการดูดกลืนแสงจึงค่อยๆ ลดลงและสิ้นสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 400–420 nm ซึ่งจากรูปที่ 4.32 จะเห็นว่าไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีปริมาณเพิ่มขึ้นจะสามารถดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้นเช่นกัน การที่ไทเทเนียมสามารถดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นแม้ว่าเพียงเล็กน้อย เป็นผลดีในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอินด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกโดยใช้แสงอาทิตย์ ดังแสดงผลการสลายโทลูอินในรูปที่ 4.22 และ 4.26

ไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะมีค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{\max}) เท่ากับ 335 nm ส่วนไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดเท่ากับ 344, 348, 349 และ 350 nm ตามลำดับ ซึ่งแม้ว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของไทเทเนียมจะมีค่าต่ำกว่าค่าทางทฤษฎี แต่ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสียังสามารถดูดกลืนแสงได้ต่อไปอีกหลังค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดแม้ว่าจะมีค่าลดลงตามลำดับ โดยไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสี 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก สามารถดูดกลืนแสงได้ถึง ความยาวคลื่นที่ 414, 416, 419 และ 419 nm ตามลำดับ แต่ไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะดูดกลืนแสงได้ถึงเพียง 412 nm การที่ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีสามารถดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นมากกว่าไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะเป็นผลดีต่อการใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เนื่องจากแสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่มีคลื่นรังสีช่วงกว้างและมีความเข้มของรังสีช่วงวิสิเบิลหรือที่ความยาวคลื่น 400-700 nm สูงกว่ารังสีช่วงอื่นๆ โดยจากความยาวคลื่นสูงสุดของไทเทเนียมชุดการทดลองต่างๆ ดังกล่าว สามารถคำนวณหาค่าพลังงานได้ตามสูตรนี้ (Colmenares *et al.*, 2006)

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV}\cdot\text{m}^{-1}}{\lambda}$$

ไทเทเนียมที่เติมไอออนของสังกะสีร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดเท่ากับ 344, 348, 349 และ 350 nm คำนวณค่าพลังงานการดูดกลืนเท่ากับ 3.61, 3.56, 3.55 และ 3.54 eV ตามลำดับ ส่วนไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของสังกะสีมีความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 335 nm คำนวณค่าพลังงานการดูดกลืนได้เท่ากับ 3.76 eV ซึ่งต่างไปจากค่าพลังงานแสงที่สามารถดูดกลืนได้โดยไทเทเนียมตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ 3.20 eV (Oppenländer, 2003)



รูปที่ 4.34 UV-Vis absorbance spectra ของไทเทเนียมที่ไม่มีไอออนของโลหะ และไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก

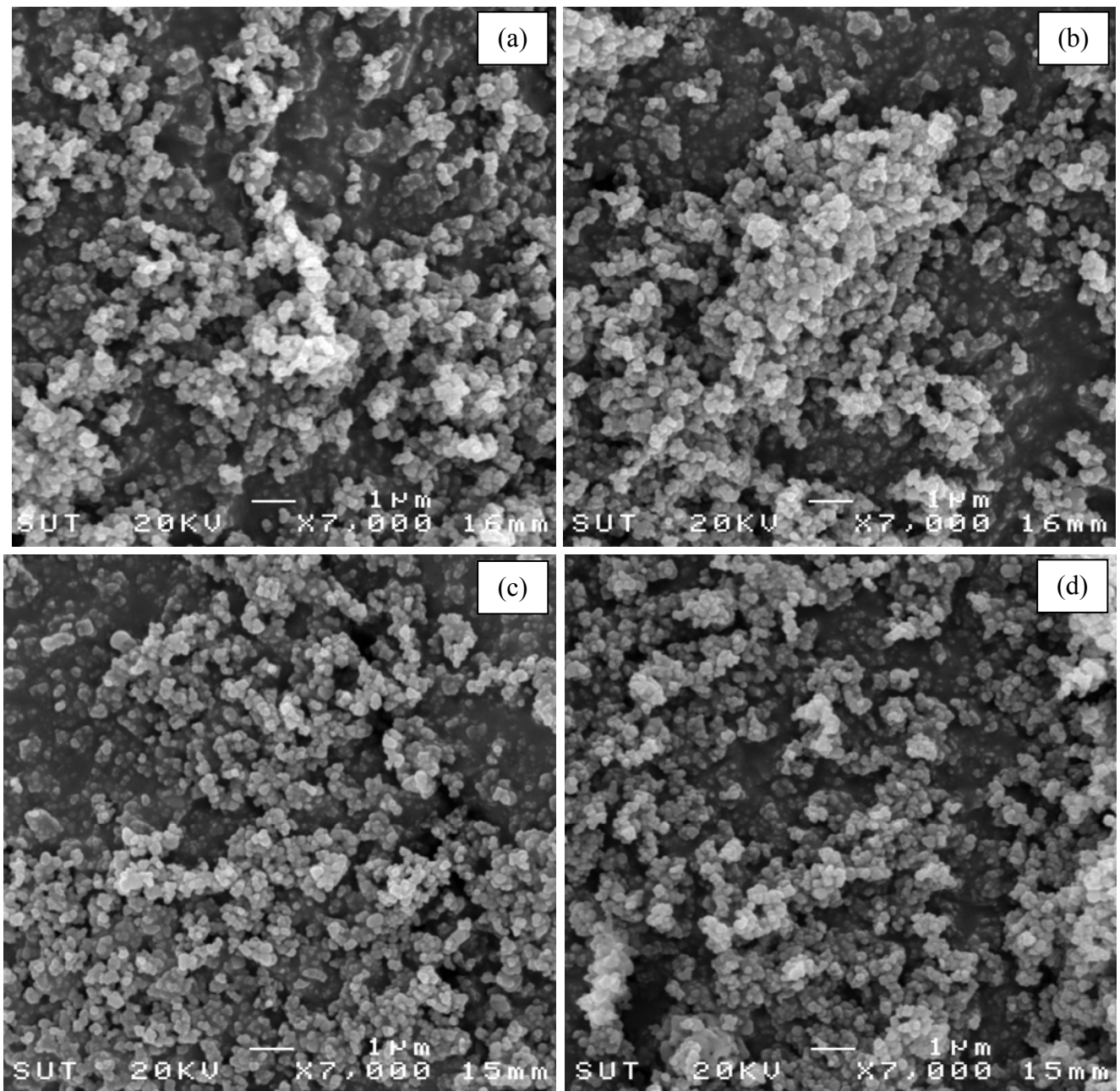
ส่วนการเลื่อนไปของค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของไทเทเนียมที่เติมไอออนของนิกเกิลร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.34) มีลักษณะคล้ายคลึงกับไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสีแต่เลื่อนไปน้อยกว่าไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสี เมื่อวัดค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของไทเทเนียมที่เติมไอออนของนิกเกิลร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 พบว่ามีค่าเท่ากับ 336, 338, 339 และ 340 nm คำนวณค่าพลังงานการดูดกลืนได้เท่ากับ 3.69, 3.67, 3.66 และ 3.65 eV ตามลำดับ แต่ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลก็ยังมีค่าสูงกว่าไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวที่มีค่าเท่ากับ 335 nm คำนวณค่าพลังงานการดูดกลืนได้เท่ากับ 3.76 eV

การเกิดปรากฏการณ์ red shift หรือการเลื่อนค่าการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะไปทางแสงช่วงวิสิเบิลเกิดจากไอออนของโลหะทรานซิชันเข้าแทรกและเกิดพันธะเคมีภายในโครงสร้างของไทเทเนียม ทำให้ช่องว่างของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมเปลี่ยนไป แถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะแทรกอยู่จึงมีค่าลดลง เช่น ไทเทเนียมที่มีไอออนของสังกะสี

มีค่า band gap energy ลดลงจาก 3.2 eV เหลือ 3.14 eV (Ghasemi *et al.*, 2009) หรือไทเทเนียมที่มีไอออนของนิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนักมีค่า band gap energy เท่ากับ 2.72 eV (Kim *et al.*, 2008) ไทเทเนียมที่มีไอออนของโลหะแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึกทำให้ค่า band gap energy เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางลดลงและทำให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของไทเทเนียมเลื่อนไปทางแสงช่วงวิสิเบิล (Ghasemi *et al.*, 2009; Colmenares *et al.*, 2006; Uhm *et al.*, 2006) การเลื่อนค่าการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมช่วยให้ไทเทเนียมมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเมื่อใช้แหล่งแสงอาทิตย์เพื่อสลายโพลูอิน ทั้งนี้ประสิทธิภาพของไทเทเนียมในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกไม่ได้ขึ้นอยู่กับสมบัติด้านการดูดกลืนแสงเพียงอย่างเดียว แต่ยังเกี่ยวข้องกับปัจจัยอื่นๆ เช่น ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว รูพรุน การเกิดไฮดรอกซิล (Hydroxylation) ที่ต่างกัน สมบัติความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณและชนิดของสารตั้งต้นที่สัมผัสกับผิวไทเทเนียม

4.7.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของไทเทเนียมด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมมีผลต่อประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เนื่องจากขนาดอนุภาคและรูพรุนของไทเทเนียมเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ทำให้โพลูอินเข้าสัมผัสกับไทเทเนียมได้มากหรือน้อย โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นอุปกรณ์ที่มีกำลังขยายสูง ช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้า รูปร่าง 3 มิติ ขนาดอนุภาคและรูพรุนของไทเทเนียม โดยผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของไทเทเนียมที่ใช้ในการทดลองเมื่อเตรียม ณ อุณหภูมิแตกต่างกันด้วยกล้อง SEM แสดงในรูปที่ 4.35



รูปที่ 4.35 ภาพถ่าย SEM (a) โทเทเนียทางการค้า (b) โทเทเนียหลังเผาที่ 200°C (c) โทเทเนียหลังเผาที่ 400°C (d) โทเทเนียหลังเผาที่ 600°C (กำลังขยาย 7,000 เท่า)

ผงโพลีเอทิลีนทางการค้าที่ไม่ผ่านการเผา (รูปที่ 4.35 a) และโพลีเอทิลีนที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200, 400 และ 600°C (รูปที่ 4.35 b-4.35 d) มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันคือมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 0.2 μm อนุภาคเป็นทรงกลม มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันดีและมีการกระจายตัวดี

การเผาผงโพลีเอทิลีนทางการค้าที่อุณหภูมิ 200–600°C ไม่มีผลต่อขนาดอนุภาคโพลีเอทิลีน อีกทั้งยังไม่มีเกาะกันเป็นก้อนแม้ว่าจะเผาที่อุณหภูมิที่ 600°C ยืนยันว่าผงโพลีเอทิลีนทาง

การค้ำที่ใช้ในงานวิจัยมีความเสถียรต่อความร้อน ขนาดอนุภาคและรูปร่างทรงกลมไม่เกิดการเกาะหรือรวมตัวเป็นก้อนที่อุณหภูมิสูง