

ออกซีเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาดำยแสงของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสีย



นางสาวพิมพ์สินทร์ แดงสระน้อย

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2189-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN WASTEWATER



Miss Pimsirin Dangsranoi

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-14-2189-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสีย

โดย

นางสาวพิมพ์สิรินทร์ แดงสรระน้อย

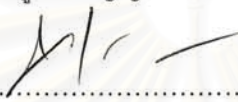
สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี

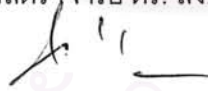
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้แก่นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... รักษาราชการแทนคณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)
รองคณบดีฝ่ายบริหาร

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ)

นางสาว พิมพ์สิรินทร์ แดงสระน้อย : ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารประกอบอินทรีย์
 ในน้ำเสีย. (PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN
 WASTEWATER) อ. ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี, 64 หน้า
 ISBN 974-14 -2189 -3.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกำจัดสารฟอรั้มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียโดยการออกซิเดชัน
 เชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงแล้วใช้เป็นตัวรองรับ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกทำ
 ให้ยึดเกาะอยู่บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค hydrolysis precipitation ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 ในระบบ กระบวนการเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตของไททาเนียมไดออกไซด์ถูกศึกษาเพื่อ
 กำจัดสารฟอรั้มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ บััจจัยที่ศึกษาได้แก่ ปริมาณ
 ของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอรั้มัลดีไฮด์ จากผล
 การศึกษาพบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตรให้การกำจัดสารฟอรั้มัลดีไฮด์สูงที่สุด นอก
 จากนี้ค่าความเป็นกรด-เบส และค่าเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอรั้มัลดีไฮด์ ต่างมีอิทธิพลอย่างมากต่อ
 การกำจัดฟอรั้มัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการนี้ การกำจัดสารฟอรั้มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียโดยการออกซิเดชัน
 เชิงเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลดีเมื่อทำในภาวะที่เป็นกรด ยิ่งไปกว่านั้นงานวิจัยนี้ยังพบว่าความสามารถในการ
 ขจัดฟอรั้มัลดีไฮด์จะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในระบบ โดยเมื่อเติม
 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เข้มข้นเท่ากับ 2 % โดยปริมาตรลงไปในระบบ ฟอรั้มัลดีไฮด์สามารถถูกขจัดออก
 ไปได้จนหมดภายในเวลา 40 นาที ในขณะที่ระบบที่ไม่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ฟอรั้มัลดีไฮด์จะ
 ถูกขจัดออกไปได้เพียง 60% อย่างไรก็ตามการหายไปของฟอรั้มัลดีไฮด์ภายในระบบนั้นยังรวมถึงความ
 สามารถในการระเหยของฟอรั้มัลดีไฮด์อีกด้วย โดยที่เวลา 60 นาทีฟอรั้มัลดีไฮด์จะระเหยได้ถึง 14.3 %

สถาบันนวัตกรรมการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค
 สาขาวิชา เคมีเทคนิค
 ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่อผู้จัดทำ.....พิมพ์สิรินทร์ แดงสระน้อย.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 H H

4672354723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: FORMALDEHYDE / PHOTOCATALYTIC / PHOTOCATALYST

MISS PIMSIRIN DANGSRANOI : PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN WASTEWATER. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR DR. SANGOBTIP PONGSTABODEE 64 pp.ISBN 974-14-2189 -3.

This research was to study removal of synthetic embalming wastewater by photocatalytic oxidation. Modified activated carbon was used as a supporter. TiO_2 supported on activated carbon was chosen as a photocatalyst that prepared by hydrolysis precipitation. Photocatalytic by TiO_2 /UV process was evaluated for degradation of the synthetic formaldehyde solution using a lab scale-batch reactor. The effects of catalyst dosage, pH and initial concentration of formaldehyde solution were studied. From the experimental results, it was found that the highest efficiency of formaldehyde degradation was achieved when employing the dosage of catalyst 1 g/l. Additional, both pH and initial concentration of formaldehyde had a significant effect on the removal. The photocatalytic degradation of formaldehyde was favored under an acidic condition. Furthermore, the experiment results showed that photocatalytic efficiency was enhanced when adding hydrogen peroxide. At hydrogen peroxide concentration was 2 % by volume, formaldehyde removal complete within 40 minutes. While no adding hydrogen peroxide in system, formaldehyde was removing only 60%. However, formaldehyde removal include volatility of its which at 60 minutes formaldehyde can loss 14.3 %

Department Chemical Technology

Field of study Chemical Technology

Academic year 2005

Student's signature.....*P. Domyon*.....

Advisor's signature.....*Sangobtip Pongstabodee*.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเพราะได้รับความกรุณาจากหลายๆฝ่ายผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ เป็นอย่างสูง ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในทุกสิ่ง ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้เขียนจนวิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. ฐราพงษ์ วิจิตรานันต์ และ รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการคุมสอบ ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการวิเคราะห์จากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและความสะดวกตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเงินทุนในการทำงานวิจัย จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัว ที่ให้โอกาสทางด้านการศึกษาและเป็นกำลังใจที่สำคัญเรื่อยมา

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคน ที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจเรื่อยมาจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สมบัติของพอร์มัลดีไฮด์.....	4
2.1.1 ข้อมูลทั่วไป.....	4
2.1.2 สมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมี.....	4
2.1.3 การใช้งานด้านต่างๆ.....	5
2.1.4 ความเป็นพิษ.....	6
2.1.5 การเข้าสู่สิ่งแวดล้อม.....	10
2.1.6 มาตรการทางกฎหมาย.....	11
2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	12
2.2.1 ทฤษฎีและหลักการทั่วไป.....	12
2.2.2 ปัจจัยหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	15
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	22
3.2 สารเคมี.....	23

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	24
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสง.....	24
3.3.2 การทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	25
3.4 ตัวแปรที่ศึกษา.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์.....	27
4.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
4.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารฟอร์มัลดีไฮด์.....	33
4.2.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
4.2.2 ค่าความเป็นกรด-เบส.....	34
4.2.3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์.....	38
4.2.4 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	39
4.2.5 ซิลเวอร์ไอออน.....	42
4.2.6 เพอร์ริสไอออน.....	43
4.2.7 แก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน.....	46
4.3 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ.....	47
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	48
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	49
รายการอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก.....	53
ภาคผนวก ก.....	54
ภาคผนวก ข.....	57
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	64

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 2.1 ปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่พบในอุตสาหกรรมแต่ละประเภท.....	8
ตาราง 2.2 ระดับความเป็นพิษของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ.....	9
ตาราง 2.3 ตำแหน่งของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด.....	16
ตาราง 4.1 ค่าพื้นที่ผิวสัมผัส ปริมาตรและขนาดของรูพรุน.....	29
ตาราง 4.2 ปริมาณธาตุต่างๆที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของพอร์รัลดีไฮด์ในสิ่งแวดล้อม.....	11
รูปที่ 2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อมีการฉายแสงให้สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า.....	13
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์.....	17
รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของแสง.....	18
รูปที่ 2.5 แถบการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสเปกตรัมของแสงอาทิตย์.....	18
รูปที่ 3.1 แผนผังอุปกรณ์ทดลองกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	25
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ (ข) 5,000 เท่า....	27
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ (ข) 5,000 เท่า.....	28
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ยึดเกาะด้วยอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ (ข) 5,000 เท่า.....	28
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM การกระจายตัวของไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวถ่านกัมมันต์	29
รูปที่ 4.5 EDX ของไททาเนียมไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
รูปที่ 4.6 XRD ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี Hydrolytic precipitation.....	32
รูปที่ 4.7 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ	34
รูปที่ 4.8 ค่าความเป็นกรด-ด่างต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ	35
รูปที่ 4.9 ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ณ เวลาใดๆ.....	35
รูปที่ 4.10 ค่าความเป็นกรด-ด่างต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง.....	36
รูปที่ 4.11 ค่า pH of zero point charge ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
รูปที่ 4.12 ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง.....	38
รูปที่ 4.13 การขจัดพอร์รัลดีไฮด์ของกระบวนการออกซิเดชันภายใต้ภาวะต่างๆ.....	41
รูปที่ 4.14 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ	41
รูปที่ 4.15 ซิลเวอร์ไอออนต่อสัดส่วนพอร์รัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ	42
รูปที่ 4.16 สีตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทดลอง (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลองการเติมซิลเวอร์ไอออน.....	43

รูปที่ 4.17	เปรียบเทียบระบบที่มีการเติมเฟอริรัสไอออนต่อสัดส่วนฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอริรัสไอออนแตกต่างกัน	45
รูปที่ 4.18	เฟอริรัสไอออนต่อสัดส่วนฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอริรัสไอออนเท่ากับ 500 เท่า.....	45
รูปที่ 4.19	เปรียบเทียบผลการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ของระบบที่มีการป้อนแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน ตามลำดับ.....	46



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว เพื่อสามารถตอบสนองความต้องการของประชากรในประเทศที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง การขยายตัวด้านเศรษฐกิจและสังคมก่อให้เกิดการพัฒนาส่งเสริมการผลิต ทั้งภาคเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม การศึกษาและเทคโนโลยี ตลอดจนการสาธารณสุข ความรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาของประเทศ ดังนั้นสารเคมีหลายๆชนิดจึงถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางซึ่งการนำมาใช้อาจก่อให้เกิดโทษหากผู้ใช้ขาดความระมัดระวังในการใช้ การจัดเก็บและดูแลรักษาที่ดี จะก่อให้เกิดอันตรายแก่ผู้ใช้เอง ซึ่งการได้รับพิษโดยตรงบางครั้งอาจรุนแรงถึงขั้นเสียชีวิตโดยเฉียบพลันหรืออาจเกิดโรคร้ายแรงตามมา เช่น โรคมะเร็ง อันตรายอื่นๆที่เกิดจากสารเคมีได้แก่ การระเบิดหรือเกิดไฟไหม้ซึ่งสามารถทำให้เกิดความเสียหายอย่างมหาดล อีกทั้งสารเคมียังเป็นแหล่งที่ก่อให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นผลจากการปล่อยของเสียประเภทสารอันตรายออกสู่ภายนอกโดยปราศจากการบำบัดที่ถูกต้อง การเสื่อมโทรมของสภาพแวดล้อมนี้จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ได้อีกด้วย

สารฟอร์มัลดีไฮด์หรือที่รู้จักกันดีในรูปของสารละลายฟอร์มัลลินเป็นอีกสารเคมีชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในงานหลายๆประเภทได้แก่ งานอุตสาหกรรมเคมีพลาสติก สิ่งทอ งานด้านเกษตรกรรม รวมไปถึงงานด้านการแพทย์ ซึ่งในโรงพยาบาลสารละลายฟอร์มัลลินถูกนำมาใช้เป็นน้ำยาดองศพ และยาฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามการนำมาใช้โดยปราศจากการควบคุมปริมาณการใช้และวิธีป้องกันอันตรายที่เหมาะสมแล้วจะทำให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ดังนั้นจึงเป็นธรรมดาที่จะตรวจพบการปนเปื้อนของสารนี้อยู่ในน้ำทิ้งของโรงพยาบาล ซึ่งถ้าปล่อยน้ำเสียนี้ลงสู่ระบบบำบัดน้ำเสียที่ไม่เหมาะสมแล้วโดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพ พบว่าความเป็นพิษและการปนเปื้อนในปริมาณมากของสารฟอร์มัลดีไฮด์จะทำให้ระบบบำบัดน้ำเสียเสื่อมสภาพเนื่องจากจุลินทรีย์ที่อยู่ในระบบเกิดการเสียสภาพและตายไปในที่สุด ฉะนั้นสารฟอร์มัลดีไฮด์จึงต้องควรถูกกำจัดออกจากน้ำเสียก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียนั้นเข้าสู่ระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพ

กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic oxidation process) เป็นกระบวนการหนึ่งที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียได้ โดยอาศัยสารที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semiconductor) นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสง (Photocatalyst) ซึ่งเป็นตัวกลางที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งจัดเป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงที่มีความว่องไวมากที่สุด แต่เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก จึงทำให้เกิดความยุ่งยากในการแยกไททาเนียมไดออกไซด์ออกจากน้ำเสียหลังการบำบัด

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาใช้เป็นวิธีการบำบัดเบื้องต้นเพื่อขจัดสารฟอर्मัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมหรือ ระบบบำบัดน้ำเสียรวม ทั้งนี้เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาหลักสองประการข้างต้น และประหยัดค่าใช้จ่ายที่จะต้องเสียไปในการแยกอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ออกจากระบบ ดังนั้นไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำให้ยึดเกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์ (TiO_2/AC) ซึ่งนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยต่างๆต่อการกำจัด สารฟอर्मัลดีไฮด์ในน้ำเสีย โดยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียที่มีฟอर्मัลดีไฮด์ปนเปื้อนอยู่ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสง โดยในงานวิจัยเลือกใช้สารละลายไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (titanium isopropoxide) เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ซึ่งถูกทำให้ยึดเกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคการตกตะกอน
2. ศึกษาการกำจัดสารฟอर्मัลดีไฮด์ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ช่วงความเข้มข้นสูงโดยความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอर्मัลดีไฮด์ที่ใช้ตลอดการทดลองเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการกำจัดสารฟอर्मัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียสังเคราะห์
4. ศึกษาผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และซิลเวอร์ไนเตรตต่อการกำจัดสารฟอर्मัลดีไฮด์ในน้ำเสียสังเคราะห์ ตามลำดับ

5. ศึกษาผลของก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนต่อกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเสียสังเคราะห์

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในเรื่องกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกตะกอน
2. เตรียมอุปกรณ์และคอลัมน์สำหรับการทดลอง
3. โดยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และจัดหาสารเคมีที่ใช้ในการทำงานวิจัย
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง
5. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
6. วิเคราะห์และสรุปผลการทำวิจัย
7. เขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้
2. ใช้เป็นต้นแบบในการกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียของโรงพยาบาล อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมเคมีพลาสติก และอุตสาหกรรมอื่นๆที่มีสารฟอร์มัลดีไฮด์ปนเปื้อนในน้ำเสีย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกจะกล่าวถึงสมบัติของสารฟอร์มัลดีไฮด์ การนำมาใช้งาน ความเป็นพิษรวมถึงการรักษาเมื่อได้รับสารนี้เข้าสู่ร่างกาย จากนั้นส่วนที่สองจะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์ในงานวิจัยนี้ ดังจะกล่าวต่อไป

2.1 สมบัติของสารฟอร์มัลดีไฮด์ (กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

2.1.1 ข้อมูลทั่วไป

ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นของเหลวใสมีกลิ่นฉุนเฉพาะตัว ไม่มีสี โดยทั่วไปสารนี้ใช้ในห้องปฏิบัติการโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ความเข้มข้นระดับนี้รู้จักกันในชื่อสารละลายฟอร์มาลิน ซึ่งกรมโรงงานอุตสาหกรรมและกรมประมงได้จัดให้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 2 ได้แก่ วัตถุอันตรายที่การผลิต การนำเข้า การส่งออก หรือมีไว้ครอบครองต้องแจ้งให้พนักงานเจ้าหน้าที่ทราบก่อนและต้องปฏิบัติตามหลักเกณฑ์และวิธีที่กำหนด ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารที่ค่อนข้างคงสภาพในสิ่งแวดล้อม โดยฟอร์มัลดีไฮด์เข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ 20°C จะคงสภาพเป็นเวลา 5 วัน และฟอร์มัลดีไฮด์อาจเกิดออกซิเดชันได้เมื่ออยู่ในน้ำที่มีออกซิเจนละลายอยู่

2.1.2 สมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมี

น้ำหนักโมเลกุล	30.03
ความหนาแน่น	1.04
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	-118
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	-19.02
ความดันไอ	220 kPa ที่ 0°C

จุดวาบไฟ

สูตร 37% (Methanol free)	85 °C
สูตร 15% (Methanol free)	50 °C
อุณหภูมิการติดไฟ	430 °C
n-octanol/water partition coefficient (log P _{ow})	-1
Distribution water / air : Henry constant(H)	0.02 Pa·m ³ / mol

2.1.3 การใช้งานด้านต่างๆ

ฟอร์มัลดีไฮด์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรม เกษตรกรรม และทางการแพทย์ ดังต่อไปนี้

ด้านอุตสาหกรรม

1. ฟอร์มัลดีไฮด์ใช้เป็นสารตั้งต้น และ สารตัวกลางในการผลิตพอลิเมอร์และพลาสติกหลายชนิดเช่น melamine-formaldehyde urea resins และ phenol-formaldehyde resins ซึ่งใช้ในการผลิต particle board, fiberboard และ plywood acetal resins ใช้เพื่อขึ้นรูปหล่อขึ้นส่วนที่เป็นพลาสติกของเครื่องยนต์ เครื่องมือภายในบ้าน อุปกรณ์ทำสวน และอุปกรณ์กีฬา เป็นต้น
2. การสังเคราะห์ uropine, propagyl alcohol ยา วัตถุระเบิด และสีต่างๆ เช่น สีคราม (indigo) สีแดง (rose mary) สีอะคริลิก (acrylic dyes) รวมถึงการฟอกหนังและสีแต่งอาหาร
3. การย้อมเพื่อปรับปรุงสีย้อมให้ติดแน่น
4. การฟอกสีและการพิมพ์
5. การผลิตกระดาษเพื่อให้กระดาษสิ้นทนความร้อนและกันน้ำได้
6. อุตสาหกรรมสิ่งทอเพื่อผลิตผงที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงลักษณะ น้ำหนักและความแข็งแรงของไหมสังเคราะห์
7. การผสมโลหะเพื่อระงับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
8. ใช้ในงานภาพถ่าย เพื่อให้เก็บรักษาได้นาน
9. เครื่องสำอาง
10. การรักษาเนื้อไม้

ด้านเกษตรกรรม

1. การป้องกันและกำจัดโรคพืชที่เกิดจากเชื้อจุลินทรีย์
2. การป้องกันผลผลิตการเกษตรจากความเสียหายในระหว่างการขนส่งและการเก็บรักษา
3. เป็นส่วนผสมของสารที่ใช้เคลือบผักและผลไม้ระหว่างการเก็บรักษา เพื่อชะลอการเน่าเสีย
4. การผลิตปุ๋ยเคมี
5. การฆ่าเชื้อโรคในดิน

ด้านการแพทย์

1. การเก็บรักษาตัวอย่างกายวิภาคของสัตว์ (anatomical specimens)
2. การดองศพ
3. ทำความสะอาดห้องผู้ป่วยตลอดจนเครื่องมือและอุปกรณ์ทางการแพทย์ต่างๆ

2.1.4 ความเป็นพิษ

ความเป็นพิษต่อสัตว์ทดลอง

พอร์มัลดีไฮด์จัดเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษปานกลาง กล่าวคือมีค่า LD50 ต่อนหนูเมื่อได้รับสารนี้ทางกระเพาะอาหารเท่ากับ 385 ± 28.72 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ทั้งนี้ความเป็นพิษอย่างเฉียบพลันที่เกิดกับสัตว์ทดลองเมื่อมีการฉีดพอร์มัลดีไฮด์เข้าสู่กระเพาะอาหาร จะเห็นได้จากการแสดงอาการตื่นตระหนก หลังจากนั้นจะเกิดการง่วงซึม อ่อนเพลีย หายใจขัดและตายภายใน 2-3 ชั่วโมงแรกที่ได้รับสารดังกล่าว

ส่วนในกรณีของความเป็นพิษเรื้อรังที่เกิดจากการได้รับพอร์มัลดีไฮด์ทางอาหารในปริมาณ 2-50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เป็นเวลา 129 วันพบว่า สัตว์มีน้ำหนักตัวลดลง จำนวนเม็ดเลือดแดงและฮีโมโกลบินในเลือดมีปริมาณลดต่ำลง สัตว์บางส่วนตายไประหว่างการทดลอง ซึ่งเมื่อนำซากมาทำการตรวจสอบพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านพยาธิสภาพ (pathology) ของตับ ไต ลำไส้ตอนบน กระเพาะอาหารและส่วนอื่นของทางเดินอาหาร

ความเป็นพิษต่อมนุษย์

เมื่อฟอร์มัลดีไฮด์เข้าสู่ร่างกายในปริมาณความเข้มข้นสูง ทำให้เกิดความเป็นพิษต่อระบบการทำงานของร่างกายได้ ก่อให้เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อเนื้อเยื่อเยื่อเมือกของระบบหายใจส่วนบน เช่น ในกรณีผู้ป่วยที่ดื่มฟอร์มาลิน 5% จำนวน 100 มิลลิลิตรเข้าไปจะมีอาการอาเจียน และทำให้ระคายเคืองต่อทางเดินอาหารและกระเพาะอาหารตอนบน จากนั้นผู้ป่วยจะเสียชีวิตภายใน 40 วันด้วยการเลือดออกในกระเพาะอาหารและลำไส้

สำหรับผลต่อสุขภาพอนามัยของคนงานในโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ในกระบวนการผลิตปรากฏว่า จากการตรวจสอบสุขภาพคนงานจำนวน 278 คนจากโรงงานไม้อัดที่ใช้เรซิน หรือกาวชนิดคาร์บาไมด์-ฟอร์มัลดีไฮด์ (carbamide-formaldehyde) มีคนงานจำนวน 129 คนหรือร้อยละ 46 เกิดอาการเกี่ยวกับทางเดินหายใจ อันเนื่องมาจากสูดดมเอาไอของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ตรวจวัดความเข้มข้นได้ประมาณ 5 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร (3.33 พีพีเอ็ม) เข้าไป นอกจากนี้ในการตรวจสุขภาพคนงานหญิงที่มีอายุระหว่าง 25-40 ปี พบว่าคนงานเหล่านี้มักมีอาการปวดศีรษะ เกิดการระคายเคืองง่าย น้ำตาไหลเป็นประจำ และมีปัญหาในเรื่องการทรงตัว ซึ่งอาการต่างๆเหล่านี้มีสาเหตุมาจากการได้รับสารฟอร์มัลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในบรรยากาศการทำงาน โดยการตรวจวัดความเข้มข้นได้ประมาณ 5-78 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร (3.33-52 พีพีเอ็ม)

โรคจากพิษฟอร์มัลดีไฮด์

สาเหตุ เกิดจากการสัมผัสฟอร์มัลดีไฮด์ในงานอุตสาหกรรม ทั้งนี้ได้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางในงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การผลิตเรซิน แอลกอฮอล์ กรด และใช้ในอุตสาหกรรมยาง ฟอกหนัง กระดาษ ยา สีย้อม เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้ในด้านเกษตรกรรมต่างๆอีกด้วย ดังตาราง 2.1 แสดงปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีในอุตสาหกรรมแต่ละประเภท

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 ปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ที่พบในอุตสาหกรรมแต่ละประเภท(NIOSH, 1980)

Industry	Formaldehyde Level (ppm)
Fertilizer	0.2-1.9
Dyestuffs	<0.1-5.8
Textile Manufacture	<0.1-1.4
Resins (Foundry)	<0.1-5.5
Bronze Foundry	0.12-0.8
Iron Foundry	<0.02-18.3
Treated Paper	0.14-0.99
Hospital Autopsy Room	2.2-7.9
Plywood Industry	1.0-2.5

อาการที่แสดงเมื่อได้รับฟอร์มาลดีไฮด์เข้าสู่ร่างกาย คือ

1. การระคายเคืองต่อผิวหนัง ตา และเยื่อเมือกในทางเดินหายใจ
2. การสลับ
3. การเกิดอาการอื่นๆ เช่น คลื่นไส้ อาเจียน ปวดศีรษะ และอ่อนเพลีย

สำหรับอาการสลับพบได้ยาก เนื่องจากจะเกิดการระคายเคือง หรืออาการอื่นก่อนจึงทำให้สามารถหลีกเลี่ยงการสัมผัสที่ความเข้มข้นสูงมากจนเกินไปจนถึงกับทำให้สลับ

ผู้ที่สัมผัสฟอร์มาลดีไฮด์ที่ผิวหนังจะเกิดอาการต่างๆกัน ได้แก่

1. อาการเฉียบพลัน จะเกิดอาการผิวหนังอักเสบเป็นผื่นแดง อาจเป็นตุ่มพุพอง ตกสะเก็ด และแสบคันทันทีที่สัมผัส จะเกิดขึ้นที่ใบหน้า คอ ใต้คอ ข้อพับของแขน เปลือกตา เป็นต้น
2. อาการเรื้อรัง เกิดขึ้นหลังจากที่สัมผัสในระยะนานเป็นปี โดยเริ่มเป็นจากปลายนิ้วมือ หลังมือ ข้อมือ ท้องแขน และส่วนของร่างกายซึ่งเสียดสีกับเสื้อผ้า

โดยระดับความเป็นพิษของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆเป็นดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ระดับความเป็นพิษของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (ppm)	อาการและอาการแสดง
1	สามารถทำให้ได้กลิ่น
2-3	ทำให้เกิดความรู้สึกไม่สบายขึ้นได้โดยเฉพาะที่หลอดลม
4-5	ทำให้มีน้ำลาย(จำนวนเล็กน้อย) ไหลไม่หยุด บางคนอาจทนอยู่ในความเข้มข้นระดับนี้ได้นานถึง10-30 นาที
10	น้ำลาย (จำนวนมาก) ไหลไม่หยุด
10-20	ทำให้หายใจลำบาก จมูกและคอ แสบร้อน โดยอาการแสบร้อนนี้จะขยายไปถึงหลอดลมพร้อมกับมีอาการไอ
50-100 (ในระหว่าง 5-10 นาที)	เกิดการเจ็บป่วยอย่างรุนแรงได้

การรักษา โดยทั่วไปรักษาตามอาการ แบ่งได้เป็น

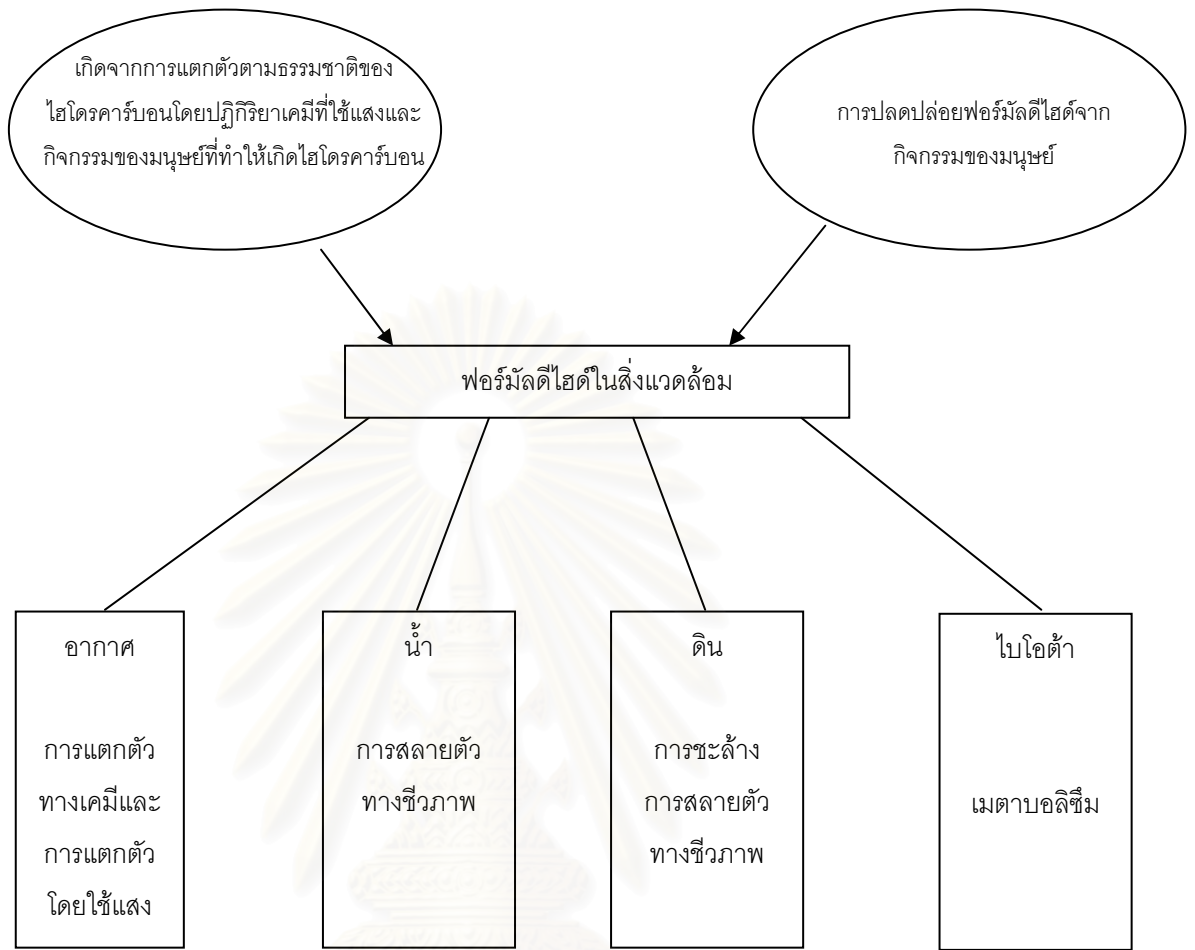
1. ผู้ป่วยที่ได้รับพิษอย่างเฉียบพลันจากการหายใจ
 - นำผู้ป่วยออกสู่อากาศบริสุทธิ์และให้สูดดมไอน้ำจากน้ำที่เติมแอมโมเนีย
 - ให้ออกซิเจน ยาบำรุงหัวใจ ยากระตุ้นการหายใจ และยาระงับประสาทตามความจำเป็น
2. ผู้ป่วยที่มีการระคายเคืองของทางเดินหายใจ ควรให้ mucosa alkaline หรือoil inhalations
3. ผู้ป่วยที่หลอดคอหรือหลอดลมปอดอักเสบอย่างเฉียบพลันและรุนแรง ให้ oil solution ที่ประกอบด้วย mentol หรือ campher 5%
4. ผู้ป่วยที่ไอรุนแรง ให้ยาประเภท codeine, libexine หรือ dionine
5. ผู้ป่วยที่เกิดการระคายเคืองตา ล้างด้วยน้ำเกลือ หรือน้ำสะอาด
6. ผู้ป่วยที่กินฟอร์มาลดีไฮด์เข้าไป ล้างท้องด้วย ammonium carbonate หรือ sodium carbonate หรือ acetate solution 3% ไซดีบ น้ำ นำนม หรือยาถ่ายชนิด saline
7. ผู้ที่สัมผัสฟอร์มาลดีไฮด์ทางผิวหนัง ให้ล้างออกทันทีด้วยน้ำสะอาดหรือน้ำยาแอมโมเนีย5%

2.1.5 การเข้าสู่สิ่งแวดล้อม

การประกอบกิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรมซึ่งมีการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ในกระบวนการผลิต นับเป็นแหล่งกำเนิดสำคัญที่ทำให้เกิดการแพร่กระจายของสารชนิดนี้เข้าสู่สิ่งแวดล้อม จากการเก็บตัวอย่างดินในแหล่งอุตสาหกรรมมาตรวจวิเคราะห์ พบว่ามีการตกค้างของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นตั้งแต่ 18-27 มิลลิกรัมต่อดินแห้ง 100 กรัม ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้อาจส่งผลกระทบต่อกรปนเปื้อนของฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำใต้ดินบริเวณดังกล่าวด้วยซึ่งการเข้าสู่สิ่งแวดล้อมของฟอร์มัลดีไฮด์นั้นสามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 2.1

ผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อม

1. ความเข้มข้นที่มีผลทำให้ปลาคาร์พตายหมด (LD_{100}) เท่ากับ 0.2 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นสูงสุดที่ปลาทนได้เท่ากับ 0.06 กรัมต่อลิตร
2. ฟอร์มัลดีไฮด์มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับให้มีได้ในอากาศเท่ากับ 0.02 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งความเข้มข้นนี้ก่อให้เกิดการยับยั้งกระบวนการสังเคราะห์แสงสูงสุดไม่เกินร้อยละ 10
3. ฟอร์มัลดีไฮด์มีผลต่อแบคทีเรียอย่างรุนแรง พบว่าดินในบริเวณแหล่งอุตสาหกรรมซึ่งปนเปื้อนฟอร์มัลดีไฮด์มีปริมาณแบคทีเรียน้อยกว่าที่อื่น กล่าวคือดินในแหล่งอุตสาหกรรมพบแบคทีเรีย 28,000 ถึง 40,000 ตัวต่อกรัม ในขณะที่ดินไม่ได้รับการปนเปื้อนพบแบคทีเรียถึง 90,000 ตัวต่อกรัม
4. ฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำใสโครกความเข้มข้นเกินกว่า 0.001 มิลลิกรัมลิตร จะยับยั้งการเจริญเติบโตและระบบหายใจของ microflora
5. ถ้าฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำมีความเข้มข้นเกินกว่า 500 มิลลิกรัมต่อลิตร การใช้ออกซิเจนในกระบวนการทางชีวภาพจะถูกยับยั้ง



รูปที่ 2.1 แสดงปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งแวดล้อม (ลิขิต ศรีประเสริฐสุข, 2540)

2.1.6 มาตรการทางกฎหมาย

มาตรฐานอากาศ

สำหรับประเทศไทย กรมแรงงาน กระทรวงมหาดไทย ได้กำหนดปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ในบรรยากาศการทำงาน ตลอดระยะเวลาการทำงานไม่เกิน 3 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยปริมาณเข้มข้นสูงสุดในระยะเวลา 30 นาที ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

มาตรฐานน้ำ

สำหรับประเทศไทย กรมโรงงานอุตสาหกรรม กำหนดความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม มีค่าไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร

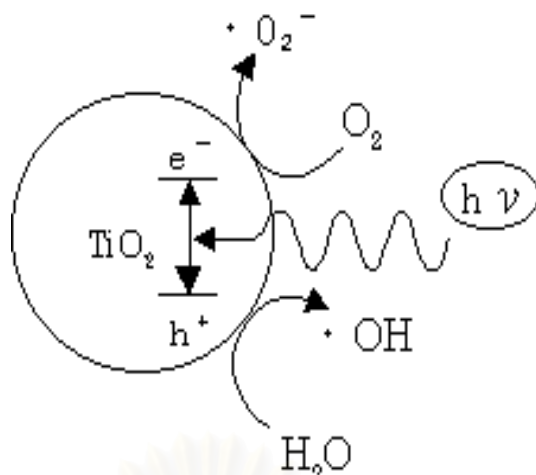
2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic Oxidation process)

2.2.1 ทฤษฎีและหลักการทั่วไป

คำว่า " photocatalysis" มาจาก photochemistry และ catalyst ดังนั้นกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงหมายความว่า แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพทางเคมี (chemical transformations) ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมและการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงคือวิธีการที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการกระตุ้นด้วยความร้อนจะถูกแทนที่โดยการกระตุ้นด้วยความเข้มแสง (Herrmann, 1999)

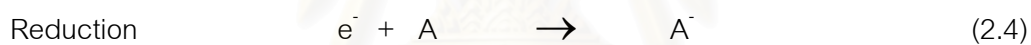
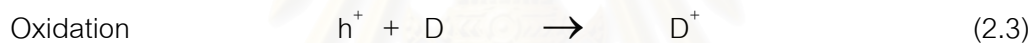
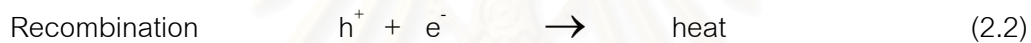
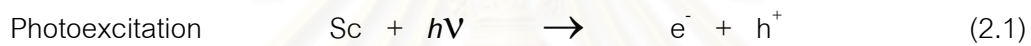
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นส่วนหนึ่งของเทคโนโลยีออกซิเดชันสมัยใหม่ (Advanced Oxidation Technologies, AOTs) ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่ดี เนื่องจากกระบวนการนี้สามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพให้กลายเป็นสารประกอบที่มีพิษเพียงเล็กน้อยหรือไม่มี ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้ส่วนใหญ่คือคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ สารประกอบอินทรีย์ที่มีฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และหมู่ฮาโลเจน อาจถูกออกซิไดส์ได้ผลผลิตคือ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และเฮไลด์ (X^-) ตามลำดับ โดยลักษณะทั่วไปของกระบวนการ AOTs คือ การผลิตอนุมูลอิสระซึ่งส่วนใหญ่เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical) (Litter, 1999)

หลักการพื้นฐานของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถอธิบายได้ดังที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็น สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor; Sc) ถูกอธิบายได้ด้วยโครงสร้างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band; VB) และแถบการนำ (conduction band; CB) โดยแถบนี้ถูกแยกออกจากกันด้วยแถบพลังงานที่เรียกว่า ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ (band gap; E_{bg}) เมื่อสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ พร้อมกันนั้นเกิดโพรงอิเล็กทรอนิกส์ (hole; h^+) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ อธิบายดังรูปที่ 2.2 (Fujishima และคณะ 1999)



รูปที่ 2.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อมีการฉายแสงให้กับสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Litter, 1999)

ในสารละลายที่มีสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ดูดซับโฟตอน ($h\nu$) ที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสมปนอยู่นั้น ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นแสดงได้ดังต่อไปนี้ (Robertson, 1996)

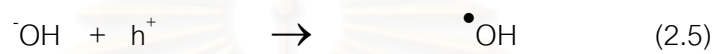


คู่อิเล็กตรอน (e^-) และโพรงอิเล็กตรอน (h^+) หลังจากถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้ว อาจกลับมารวมตัวกันใหม่ได้อย่างรวดเร็วในเวลาเพียงหนึ่งส่วนล้านของหนึ่งวินาที ผลทำให้ได้ความร้อนเกิดขึ้น หรือทั้งสองอาจจับอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ซึ่งเป็นที่ที่ทั้งอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนสามารถทำปฏิกิริยากับสปีชีส์อื่นๆ ที่ดูดซับหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างเช่น ถ้าสารที่มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor; D) ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารนี้จะทำปฏิกิริยากับโพรงอิเล็กตรอนและเกิดกระบวนการออกซิเดชันขึ้น ในทางตรงข้ามถ้าสารที่มีสมบัติรับอิเล็กตรอน (electron acceptor; A) ถูกดูดซับอยู่บนผิว สารนี้จะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น แสดงดังสมการที่ 2.1-2.4

สำหรับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของโมเลกุลสารอินทรีย์ที่อยู่ในสารละลาย มีกลไกทางเคมีที่เป็นไปได้อยู่ 2 กลไกคือ เมื่อสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับแสงที่มีพลังงานแสงมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของช่องว่างของแถบอิเล็กตรอนคือ 1) การออกซิเดชันโดยตรงกับโพรงอิเล็กตรอน และ 2) การเกิดกระบวนการออกซิเดชันโดยไฮดรอกซิลแรดิคัล (Ilsiz และ Dombi, 1999) ซึ่งโดยปกติการออกซิไดซ์โดยอนุมูลไฮดรอกซิลมีแนวโน้มเป็นกลไกหลักในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ส่วนการออกซิเดชันโดยตรงกับโพรงอิเล็กตรอน

นั้น โพรงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ดูดซับอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ขณะที่กระบวนการออกซิเดชันโดยอนุมูลไฮดรอกซิลนั้น โพรงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิลหรือโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่ที่ผิวได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งมีศักยภาพในการออกซิไดซ์สูง อนุมูลไฮดรอกซิลเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและไม่มีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ โดยจะเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้ให้กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ (De Lasa และคณะ 1992)

สมการที่เกี่ยวข้องกับการออกซิไดซ์ด้วยอนุมูลไฮดรอกซิลแสดงดังสมการที่ 2.5-2.7



การกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนนั้นจำเป็นต้องหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการกลับมารวมตัวกันใหม่นั้นจะเป็นการขัดขวางปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อาจเกิดขึ้น ดังนั้นการเติมสารที่สามารถกำจัดอิเล็กตรอน เช่น โมเลกุลออกซิเจนจะช่วยให้การกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนช้าลง โดยโมเลกุลออกซิเจนสามารถจับกับอิเล็กตรอนให้ออกมาจากโพรงอิเล็กตรอนและออกซิเจนจะเปลี่ยนรูปไปเป็นไอออนอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide radical ion; $\text{O}_2^{\bullet-}$) ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลให้สูงขึ้นอีกด้วย แสดงดังสมการที่ 2.8-2.10 (Litter, 1999)



จากที่กล่าวมาข้างต้นชี้ให้เห็นว่าทั้งโมเลกุลของน้ำและออกซิเจนเป็นสปีชีส์ที่จำเป็นในกระบวนการ ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

2.2.2 ปัจจัยหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบ่งได้เป็น 2 ปัจจัยหลักๆ คือ แสง และตัวเร่งปฏิกิริยา แสงเพียงปัจจัยเดียวไม่สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่แสงจะสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไททาเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสง (Photocatalyst)

สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงนั้นควรจะอยู่ในรูปออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะ ตัวอย่างเช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงนั้นควรจะเหมาะสมกับพลังงานที่ได้รับมาจากแหล่งกำเนิดแสง โดยพลังงานของแถบวาเลนซ์ แถบการนำ ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ และความยาวคลื่นที่เหมาะสมกับช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 2.3

ไททาเนียมไดออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงที่นิยมกันมาก เนื่องจากช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์อยู่ที่ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งสามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่ใกล้แสงอัลตราไวโอเล็ต (~380 nm) โดยสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดอื่นๆที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ หรือ แคดเมียมซัลไฟด์นั้นไม่ค่อยถูกนำมาใช้เนื่องจากความเป็นพิษของสารเหล่านี้ โดยพบว่าเมื่อฉายแสงให้แก่สารละลายที่มีซิงค์ออกไซด์ปนอยู่ ซิงค์ออกไซด์จะถูกกัดกร่อนด้วยแสงทำให้เกิดซิงค์ไอออน (Zn²⁺) ที่มีสมบัติเป็นพิษขึ้น (De Lasa และคณะ 1992) และพบว่าแคดเมียมซัลไฟด์นั้นมีปัญหาทางด้านความเป็นพิษ เนื่องจากแคดเมียมซัลไฟด์สามารถถูกกัดกร่อนได้ด้วยแสงนั่นเอง (Reutergardh และ langphasuk, 1997) ส่วนไททาเนียมไดออกไซด์มีเสถียรภาพและไม่ละลายในสารละลายเหมือนกับซิงค์ออกไซด์และแคดเมียมซัลไฟด์ ข้อดีอื่นๆของไททาเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงไม่เป็นพิษ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาไม่แพง ยิ่งไปกว่านั้นไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนและไม่สูญเสีย activity ไปเมื่อถูกนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

โดยทั่วไปแล้วไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันอยู่ 3 แบบได้แก่ anatase rutile และ brookite ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ anatase นั้นพบว่ามี ความว่องไวและเสถียรมากกว่าชนิดอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างชนิดนี้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่า นั้นเอง (Cheng และคณะ 1995)

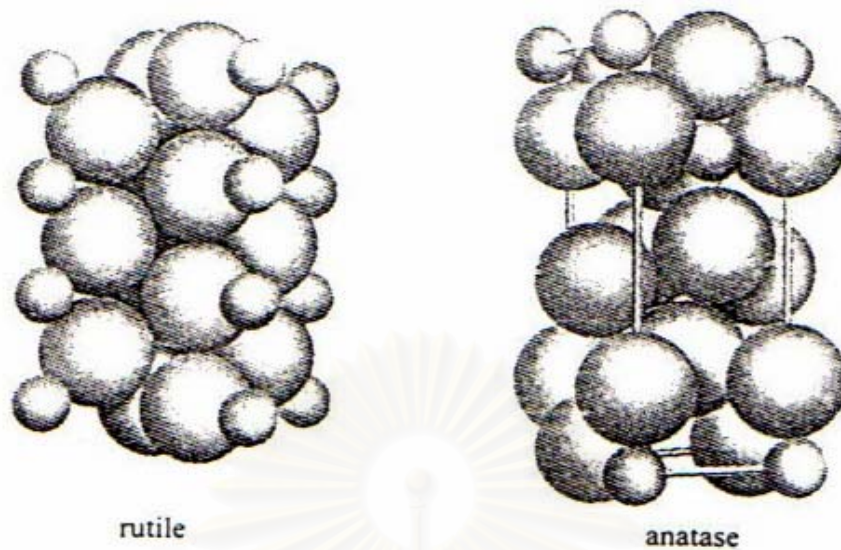
ตารางที่ 2.3 ตำแหน่งของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด (Robertson, 1996)

สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor)	แถบวาเลนซ์ (Valence band; eV)	แถบการนำ (Conduction band; eV)	ช่องว่างแถบ (Band gap; eV)	ความยาวคลื่นที่เหมาะสม กับช่องว่างแถบ (Band gap wavelength; nm)
TiO ₂	+3.1	+0.1	3.0	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	36
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540

โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์แบ่งได้เป็น 3 ชนิดได้แก่

1. Rutile มีเสถียรภาพมากที่สุดที่อุณหภูมิสูง ไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดนี้ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ ในการผลิตสินค้าอุตสาหกรรมหลายชนิดเช่น สี เครื่องสำอาง foodstuffs หรือบางครั้ง พบใน igneous rocks
2. Anatase มีเสถียรภาพมากที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ โดยทั่วไปไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดนี้จะให้ photoactivity สูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดอื่นๆ
3. Brookite โดยปกติแล้วไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดนี้จะถูกพบได้ในแร่เพียงอย่างเดียว และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ orthorhombic

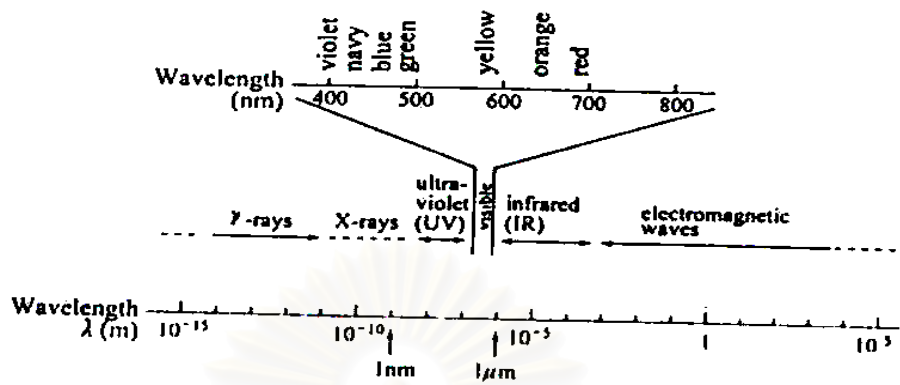
ทั้งไททาเนียมไดออกไซด์ชนิด rutile และ anatase มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal แสดงดังรูปที่ 2.2 และอีกเหตุผลหนึ่งที่ไททาเนียมไดออกไซด์ชนิด anatase มีความว่องไวต่อแสง มากกว่าชนิด rutile นั้นอาจเนื่องมาจากความแตกต่างของโครงสร้างแถบพลังงานนั่นเอง



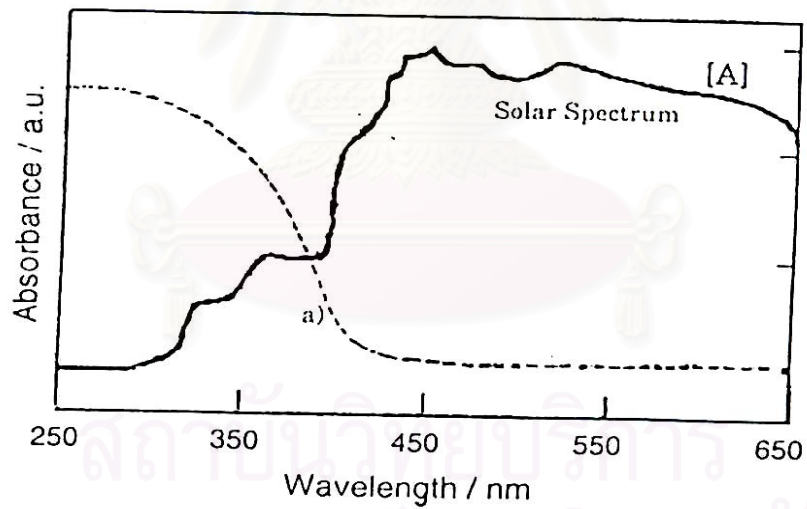
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ (Fujishima และคณะ 1999)

แสง (Light)

แสงเป็นรูปแบบของพลังงานที่ถูกแสดงลักษณะได้โดยคลื่น ซึ่งแสงแต่ละชนิดสามารถจำแนกออกได้ด้วยความยาวคลื่น โดยระยะทางระหว่างยอดคลื่นแสดงได้ดังรูปที่ 2.3 แสงขาวเป็นเพียงส่วนหนึ่งของแถบความยาวคลื่นแสงทั้งหมดซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400- 700 นาโนเมตร แต่โดยปกติแล้วแสงขาวไม่ถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้คือไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีพลังงานของช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งจะตกอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ตแสดงดังรูปที่ 2.4 ดังนั้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตจึงถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง



รูปที่ 2.4 สเปกตรัมของแสง (Fujishima และคณะ 1999)



รูปที่ 2.5 แถบการดูดซับของไททานเนียมไดออกไซด์ต่อสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ (Fujishima และคณะ 1999)

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tetsuro noguchi และคณะ (1998) ศึกษาการกำจัดก๊าซฟอर्मัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อใช้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงศึกษาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของฟอर्मัลดีไฮด์เปรียบเทียบกับอะเซทิลดีไฮด์ (acetyldehyde) โดยไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำให้ยึดเกาะอยู่บนแก้วด้วยเทคนิคการละลาย เลขที่เลข-21 (STS-21 Sol) พบว่าฟอर्मัลดีไฮด์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้ และในช่วงความเข้มข้นต่ำๆ ฟอर्मัลดีไฮด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าอะเซทิลดีไฮด์

Tryba และคณะ (2003) ศึกษาการขจัดฟีนอลออกจากน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่โหลดด้วยไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้ถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิค hydrolytic precipitation ตามด้วยนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650-900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้ภาวะไนโตรเจน และใช้เตตระไอโซโพรพิลออกไซด์ไททาเนต (tetraisopropyl orthotitanate) เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าถึงแม้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้จะมีค่าน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ก่อนการโหลดไททาเนียมไดออกไซด์ แต่ประสิทธิภาพการขจัดฟีนอลภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตนั้นยังคงมีค่าสูง

Arana และคณะ (2004) ศึกษาการสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของเมทานอล สารละลายฟอรัมาลิน และ สารฟอรัมาลินที่อยู่ในน้ำเสียที่ได้จากห้องทดลองของคณะสัตวแพทย์ มหาวิทยาลัย Las Palmas de Gran Canaria โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดพี-25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) จากการทดลองบ่งชี้ว่าในช่วงความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงๆ ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์จะมีความซับซ้อนและไม่แน่นอน จำนวนปัจจัยที่สามารถส่งผลต่อความซับซ้อนและไม่แน่นอนนี้มีอยู่จำนวนมาก ซึ่งพบได้ในการสลายสารละลายฟอรัมาลิน และเมทานอลด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ความเข้มข้นสูง พบว่าการอิมมูบิลิซิงของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเฉื่อยชาลง เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงนี้ สารประกอบเมทอกซี (methoxy compounds) ฟอรัเมต (formates) และกรดฟอรัมิกที่ดูดซับอยู่ที่ผิวนั้น อาจขัดขวางการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลผลทำให้กระบวนการสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง ดังนั้นการสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของฟอรัมาลินและเมทานอลจึงขึ้นอยู่กับภาวะการทดลองอย่างมีนัยสำคัญ

Swarnalatha และ Anjaneyalu (2004) ศึกษาการออกซิไดซ์ 2,6 ไดไนโตรฟีนอล (2,6-dinitrophenol) ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดพี-25 (TiO_2 -P25) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) (WO_3) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จากการทดลองบ่งชี้ว่า สารละลายที่แขวนลอยด้วย TiO_2 -P25 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นแสง 254 นาโนเมตร นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอล ระยะเวลาของการฉายแสง ค่าความเป็นกรด-เบส รวมถึงผลของการให้ออกซิเจนและไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพการสลาย 2,6 ไดไนโตรฟีนอล ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การกำจัด 2,6 ไดไนโตรฟีนอลสูงขึ้นจนถึงค่าหนึ่ง จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปเรื่อยๆ เปอร์เซ็นต์การกำจัดจะลดลง ส่วนที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอลและค่าความเป็นกรด-เบสสูงๆ จะส่งผลให้อัตราการกำจัดลดลงเช่นกัน โดยค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 8 และเมื่อให้ระยะเวลาของการฉายแสงยาวนานขึ้น พบว่าความเข้มข้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอลลดลง โดยที่ระยะเวลาของการฉายแสงมากกว่า 3 ชั่วโมง 2,6 ไดไนโตรฟีนอลจะถูกสลายไปอย่างสมบูรณ์ และภายใต้ภาวะที่เหมาะสมการให้ก๊าซออกซิเจนแก่สารละลายจะให้อัตราการกำจัดเร็วกว่าก๊าซไนโตรเจน

Sahoo และคณะ (2005) ศึกษาการกำจัดสีย้อมคริสตัลไวโอเลต (Crystal Violet) ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกลดด้วยไอออนของโลหะเงิน (silver ion doped TiO_2) ภายใต้ระบบที่ใช้แสงอัลตราไวโอเลตและแสงเลียนแบบแสงจากดวงอาทิตย์ (simulated Solar light) เป็นแหล่งกำเนิดแสง ตามลำดับรวมทั้งเปรียบเทียบการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปลง (untreated TiO_2) และ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ลดด้วยไอออนของโลหะเงิน พบว่าการลดไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยไอออนของโลหะเงินให้ประสิทธิภาพดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการลดเพียงเล็กน้อย และภายใต้ระบบที่ฉายแสงอัลตราไวโอเลตพบว่า สีย้อมถูกกำจัดได้มากกว่า 97% และมากกว่า 99 % ที่เวลา 105 นาที เมื่อใช้ไททาเนียมไดออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ลดด้วยไอออนของโลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ส่วนระบบที่ใช้แสงเลียนแบบแสงจากดวงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสงพบว่า หลังจากให้สารละลายได้รับแสงอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าสีย้อมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ

20 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถสลายได้ถึง 88 % เมื่อใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่โดปด้วย ไอออนของโลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Qamar และคณะ (2005) ศึกษาการกำจัดอนุพันธ์ของสีย้อม 2 ชนิด ได้แก่ โครโมโทรป 2 บี (Chromotrope 2B) และอะมิโดแบลค 10บี (Amido black 10B) ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในสารละลายที่มีไททาเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ภายใต้ภาวะต่างๆ โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์ ค่าความเป็นกรด-เบส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น ชนิดของตัวรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โพแทสเซียมโบรเมต ($KBrO_3$) และ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($[NH_4]_2S_2O_8$) รวมถึงโมเลกุลออกซิเจน ซึ่งพบว่าอัตราการสลายสีย้อมได้รับอิทธิพลอย่างมากจากปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้น โดยไททาเนียมที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดคือไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดพี-25

จากงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องนี้แสดงให้เห็นทราบว่า กระบวนการย่อยสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย แต่การนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้ในรูปแบบแขวนลอยในน้ำเสียนั้น จะทำให้เกิดความยุ่งยากในการขจัดอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ออกจากน้ำเสียหลังการบำบัด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะบนถ่านกัมมันต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะยึดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์ ค่าความเป็นกรด-เบส ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และซิลเวอร์ไนเตรต รวมถึง ผลของก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจน ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสีย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงเครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงวิธีการดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งเป็นหัวข้อต่างๆ ดังนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส ยี่ห้อ Horiba รุ่น F-22
2. เครื่องกวนแม่เหล็ก
3. เครื่องชั่งละเอียด
4. ตู้อบ (Oven)
5. เตาเผา (Furnace)
6. โถดูดความชื้น (desicator)
7. นาฬิกาจับเวลา
8. หลอดไฟ UV กำลังไฟฟ้า 11 วัตต์ ยี่ห้อ Sankyo รุ่น G11T5
9. เครื่อง Circulator aspirator ยี่ห้อ Sibata รุ่น WJ 20
10. เครื่อง Vacuum evaporator ยี่ห้อ Buch I รุ่น B-490
11. เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ยี่ห้อ Jasco รุ่น V – 530
12. เครื่อง X-ray fluorescence spectroscope ยี่ห้อ Philips รุ่น PW 2400
13. เครื่อง X-ray diffraction ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover
14. เครื่อง Surface area and porosity analyser ยี่ห้อ Micromertic รุ่น ASAP 2020
15. เครื่อง Scanning Electron Microscope ยี่ห้อ Jeol รุ่น JSM 6400
16. เครื่อง Zetasizer รุ่น 3000HS
17. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ถ่านกัมมันต์ (gigantic carbon)
2. กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3) ของบริษัท Univar และมีความบริสุทธิ์ 70%
3. ไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium isopropoxide, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) ของบริษัท Aldrich และมีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 97%
4. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH}$) ของบริษัท CARLO ERBA Quality Science 1853

3.2.2 การวิเคราะห์ฟอร์มัลดีไฮด์

1. ฟีนิลไฮดราซีนไฮโดรคลอไรด์ (Phenyl hydrazine hydrochloride, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2\cdot\text{HCl}$) ของบริษัท CARLO ERBA Quality Science 1853 เกรดวิเคราะห์
2. โพแทสเซียมเฟอริไซยาไนด์ (Potassium fericyanide, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) ของบริษัท CARLO ERBA Quality Science 1853 เกรดวิเคราะห์
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ของบริษัท CARLO ERBA Quality Science 1853 และมีความบริสุทธิ์ 37%

3.2.3 สารเคมีอื่นๆ

สารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ในการทดลองนี้ เป็นเกรดที่ใช้ในการวิเคราะห์ (analytical grade) ได้แก่

1. สารละลายฟอร์มัลลิน (Formalin solution, CH_2O) ประกอบด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ 40 % มวลต่อปริมาตร ของบริษัท CARLO ERBA Quality Science 1853
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ของบริษัท Merck และมีความบริสุทธิ์ 30%
3. ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate, AgNO_3) ของบริษัท Fisher Scientific
4. กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) ของบริษัท BDH และมีความบริสุทธิ์ 98.08%
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ของบริษัท BDH Analar และมีความบริสุทธิ์ 99%
6. เฟอร์รัส (II) ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (Ferrous (II) sulfate, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Riedel-deHaën

3.2.4 น้ำกลั่น

น้ำกลั่นที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นน้ำกลั่นที่ผ่านกระบวนการรีเวิร์สออสโมซิส (Reverse Osmosis) โดยใช้เครื่องของบริษัท แบงเทรดิง 1992 จำกัด รุ่น OS007BPM1

3.2.5 น้ำเสียตัวอย่าง

น้ำเสียตัวอย่างที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่ได้จากการเตรียมสารละลายฟอร์มาลินที่ความเข้มข้น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

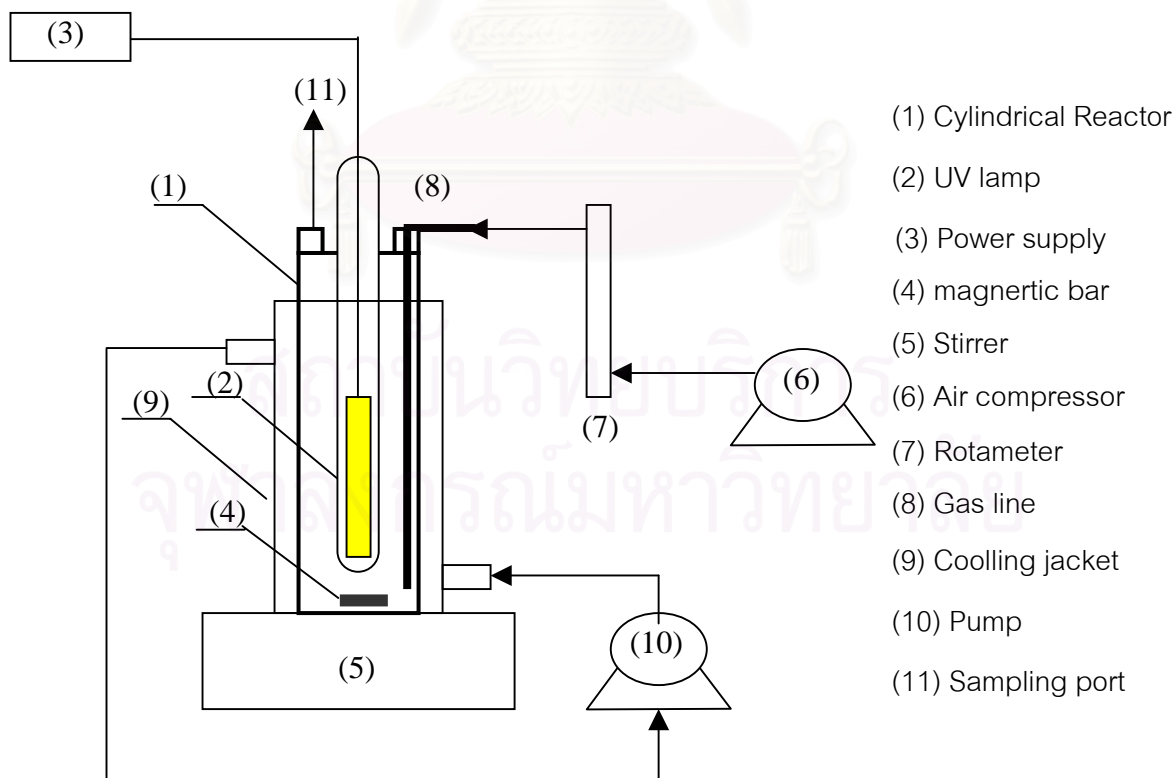
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งชนิดฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกรวบรวมขึ้นจากกระบวนการไฮโดรไลซิสของไททาเนียมไอโซพโรพอกไซด์ โดยทำให้ตกตะกอนบนถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่อง rotating vacuum evaporator เพื่อแยกตัวทำละลายออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. นำถ่านกัมมันต์มาบดและร่อนให้มีขนาด 75-100 ไมครอน จากนั้นนำมาต้มในกรดไนตริกเข้มข้น 6 โมลาร์ที่อัตราส่วน ระหว่างถ่านกัมมันต์และกรดไนตริก เท่ากับ 1 กรัม : 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที
2. ล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งเป็นกลาง แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (desicator)
3. ผสมไททาเนียมไอโซเพอร์ออกไซด์ ไอโซพโรพิลแอลกอฮอล์ และน้ำ ด้วยอัตราส่วน 40: 120: 400 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากขั้นตอนข้างต้นจำนวน 20 กรัมลงในของผสม ทำการแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศแบบหมุน (rotating vacuum evaporator) จะ ได้ ถ่านกัมมันต์ที่ปกคลุมไปด้วยอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส
5. ทำขั้นตอนที่ 3-5 ซ้ำเพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวถ่านกัมมันต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์และบ่งชี้ลักษณะด้วย เครื่อง X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) เครื่อง Surface area and porosity analyser (BET surface area) เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) เครื่อง X-ray diffraction (XRD) และเครื่อง Zeta potential

3.3.2 การทดลองการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การศึกษากำจัดสารฟอรั่มัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทำการทดลองในถังปฏิกรณ์เคมีที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกภายในมีหลอดไฟกำลังไฟฟ้า 11 วัตต์ ซึ่งให้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 253.9 นาโนเมตร ด้านนอกของถังปฏิกรณ์เคมีควบคุมอุณหภูมิด้วยน้ำหล่อเย็นแสดงดังรูปที่ 3.1 เติตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.5 กรัม และน้ำเสียตัวอย่างปริมาณ 500 มิลลิลิตรลงสู่ถังปฏิกรณ์เคมี จากนั้นปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ระหว่างทำการทดลองป้อนอากาศจากด้านบนของถังปฏิกรณ์เคมีลงไปยังน้ำเสียตัวอย่างด้วยอัตราการไหลคงที่ ทำการทดลองเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเก็บตัวอย่างน้ำเสียประมาณ 5 มิลลิลิตรออกมาจากระบบที่ช่วงเวลาต่างๆกัน เพื่อนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นที่เหลือของสารฟอรั่มัลดีไฮด์ด้วยเครื่อง Spectrophotometer



รูปที่ 3.1 แผนผังอุปกรณ์ทดลองกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

3.4 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

3.4.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษามี 3 ระดับ คือ 0.2 1 และ 2 กรัมต่อลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.4.2 ค่าความเป็นกรด – เบส

ในการศึกษาตัวแปรนี้ได้้นำปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.4.1 และความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเสียเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตรมาใช้เพื่อศึกษาผลของค่าความเป็นกรด – เบส โดยทำการศึกษาค่าความเป็นกรด – เบส ในช่วง 3 – 11 และใช้กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เป็นสารละลายปรับค่าความเป็นกรด-เบส

3.4.3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเสียสังเคราะห์

ในการศึกษาได้นำภาวะที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดจากข้อที่ 3.4.1-2 มาใช้เป็นภาวะในการศึกษาผลของความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ในช่วง 1,000-10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.4.4 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เพื่อทำการศึกษาผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ จึงได้ทำการศึกษาค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0.5-3 % โดยปริมาตร

3.4.5 ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต

ผลของความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตได้ทำการศึกษาในช่วงความเข้มข้นเท่ากับ 0.05-2% โดยปริมาตร

3.4.6 ผลของออกซิเจนและไนโตรเจน

ก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนที่นำมาใช้ในการศึกษามีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.7% และ 99.99% ตามลำดับ

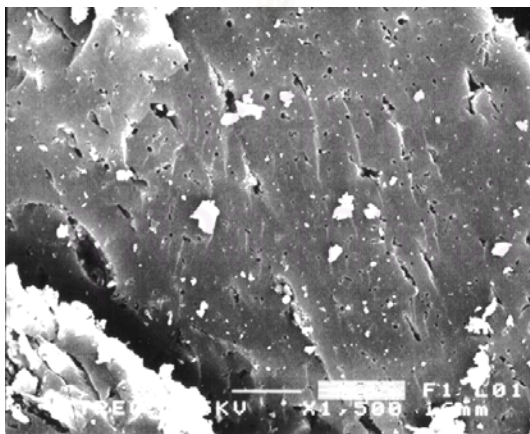
ขณะที่ทำการศึกษาผลของตัวแปรใด ตัวแปรอื่นๆ จะถูกควบคุมให้คงที่ และจากการศึกษาผลดังกล่าวข้างต้นจะทำให้ทราบถึงภาวะที่เหมาะสมในการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสีย

ผลการทดลองและวิจารณ์

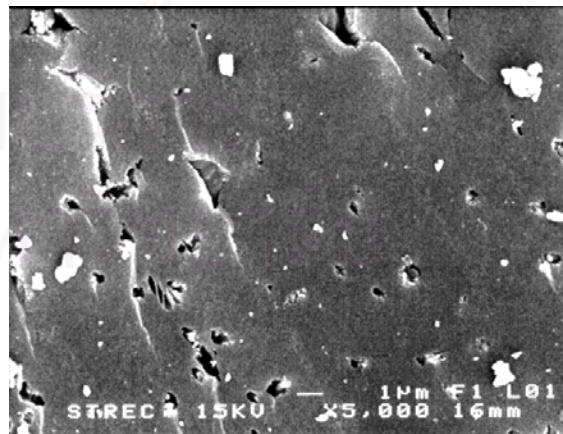
4.1 ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นเองด้วยเทคนิค Hydrolytic precipitation (Tryba และคณะ, 2003) ซึ่งจะได้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะอยู่บนถ่านกัมมันต์ เพื่อนำมาใช้ในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือหลายชนิด เพื่อศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดที่กำลังขยายต่างๆ ตามลำดับเพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา ทั้งนี้การบำบัดถ่านกัมมันต์ด้วยกรดมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้สูงขึ้นทำให้สามารถรองรับปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ได้มากขึ้น รวมถึงขจัดสารมลทินที่ปนเปื้อนอยู่ในถ่านกัมมันต์ (Xingwang Zhang, 2006) จากภาพแสดงให้เห็นว่าที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ถูกบำบัดด้วยกรดนั้นมีรูพรุนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ปกติ จากนั้นเมื่อทำการตกตะกอนไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนถ่านกัมมันต์ที่ถูกบำบัดด้วยกรดพบว่า รูพรุนถูกปิดทับด้วยไททาเนียมไดออกไซด์อย่างหนาแน่น แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งการที่มีไททาเนียมไดออกไซด์ยึดเกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์เป็นจำนวนมากนั้นจะมีจำนวน active site ที่สามารถทำปฏิกิริยามากขึ้นไปด้วย

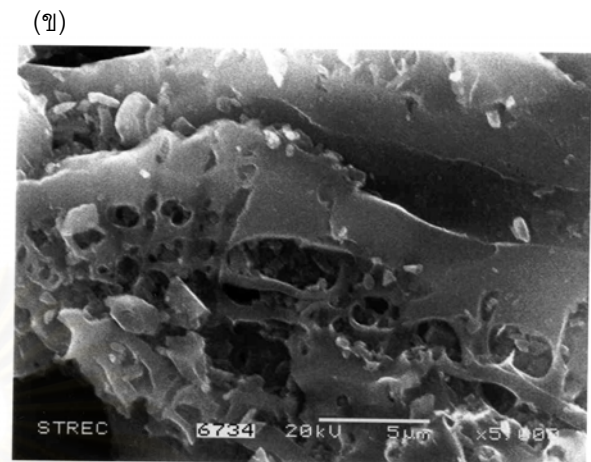
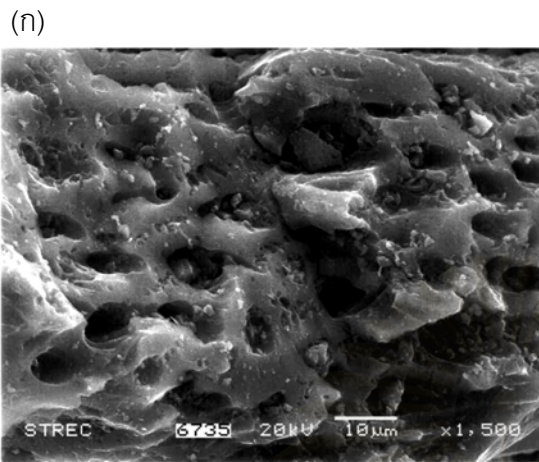
(ก)



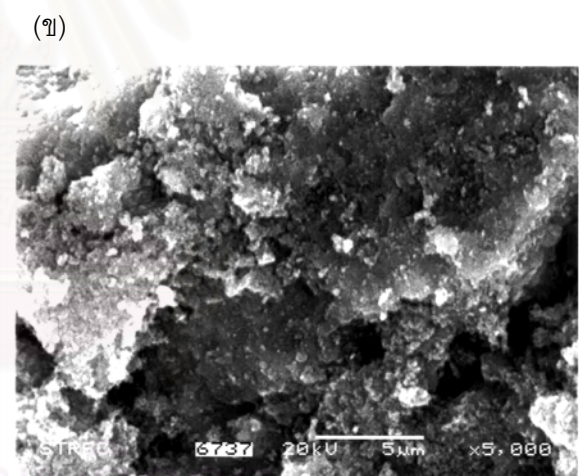
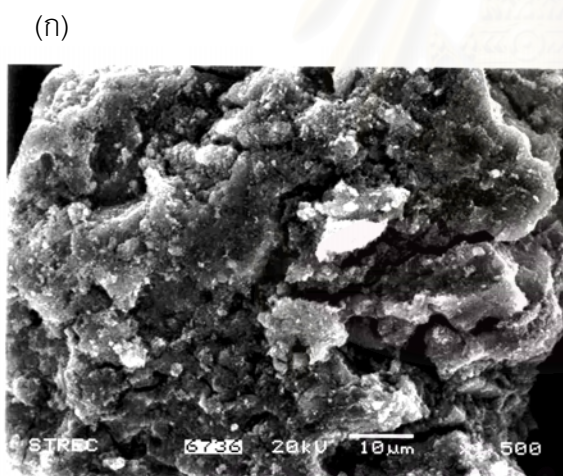
(ข)



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ(ข) 5,000 เท่า



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ (ข) 5,000 เท่า



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ยืดเกาะด้วยอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่กำลังขยาย (ก) 1,500 และ(ข) 5,000 เท่า

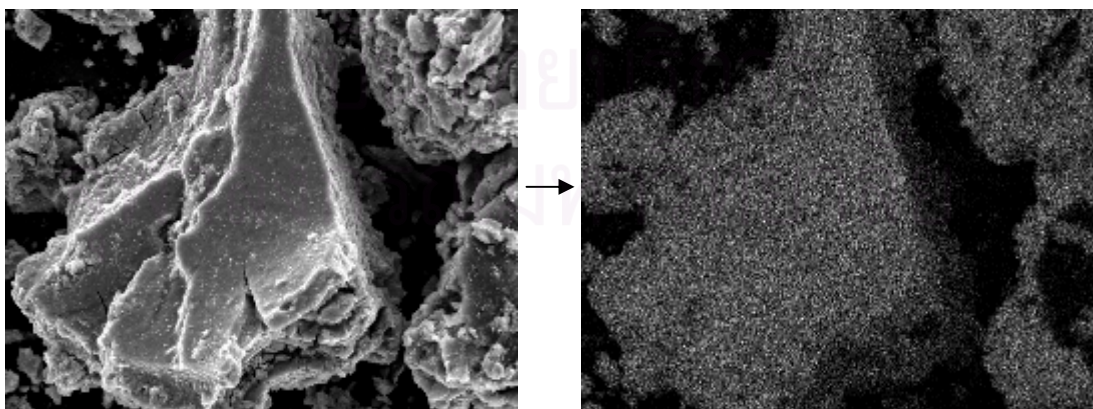
ผลจากภาพถ่าย SEM ที่แสดงข้างต้น สามารถยืนยันได้ด้วยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area; S_{BET}) ค่าขนาดและปริมาตรรูพรุนที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง Specific surface area analyser แสดงดังตารางที่ 4.1 จากตารางพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดนั้นมีค่ามากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกไหลด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อทำการไหลไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรด

พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง แต่ขนาดของรูพรุนกลับมีค่ามากกว่า ทั้งนี้ เพราะรูพรุนที่เกิดขึ้นหลังจากการโหลดไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนถ่านกัมมันต์เป็นรูพรุนที่เกิดขึ้น เนื่องจากการเรียงตัวยึดเกาะกันของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ในขณะที่รูพรุนที่เกิดขึ้นบนผิวของถ่านกัมมันต์นั้นเป็นรูพรุนของเนื้อถ่านกัมมันต์จริงนั่นเอง

ตารางที่ 4.1 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุน

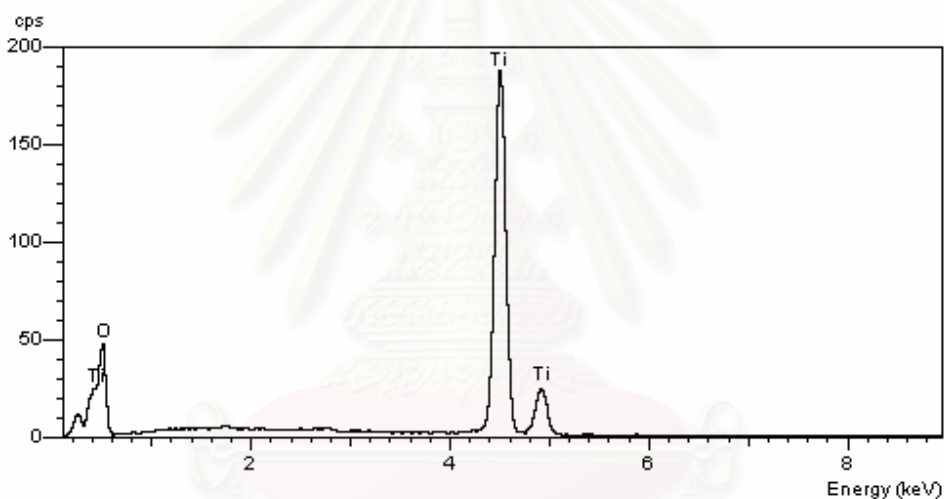
	พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) (m ³ /g)	ขนาดรูพรุน (Pore size) (Å)
ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยกรด	884.40	0.44	19.89
ถ่านกัมมันต์ที่ถูกโหลดด้วยไททาเนียมไดออกไซด์	472.02	0.37	31.14

เมื่อพิจารณาการศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะอยู่ที่ผิวของถ่านกัมมันต์ จากรูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายจากเครื่อง SEM เพื่อดูการกระจายตัวของไททาเนียมไดออกไซด์ จากรูปพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดได้ทุกทิศทางของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่งผลให้ความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัสได้เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM การกระจายของไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวถ่านกัมมันต์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

เมื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่จริงบนผิวของถ่านกัมมันต์ ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence (XRF) เพื่อให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นประกอบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ และสารอื่นๆเป็นจำนวนเท่าไร แสดงดังรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.2 ตามลำดับ จากกราฟพบว่าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีไททาเนียมไดออกไซด์อยู่จริง ซึ่งมีปริมาณอยู่เท่ากับร้อยละ 72.5 โดยน้ำหนัก และ จากตารางยังพบว่ามีสารประกอบมลทินอื่นๆได้แก่ สารประกอบเหล็ก ซิลิกา ซัลเฟอร์ และคลอรีนปนเปื้อนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของสารเหล่านี้กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่เป็นจำนวนมากแล้ว อาจถือได้ว่าสารประกอบเหล่านี้มีจำนวนน้อยมากจนอาจไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง



รูปที่ 4.5 EDX ของไททาเนียมไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 ปริมาณธาตุต่างๆที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

ธาตุ (Analyze)	สารประกอบ (Compound)	ปริมาณความเข้มข้น (Concentration, %)
Si	SiO ₂	0.111
S	SO ₃	0.055
Cl	Cl	0.052
Ti	TiO ₂	72.509
Fe	Fe ₂ O ₃	0.072

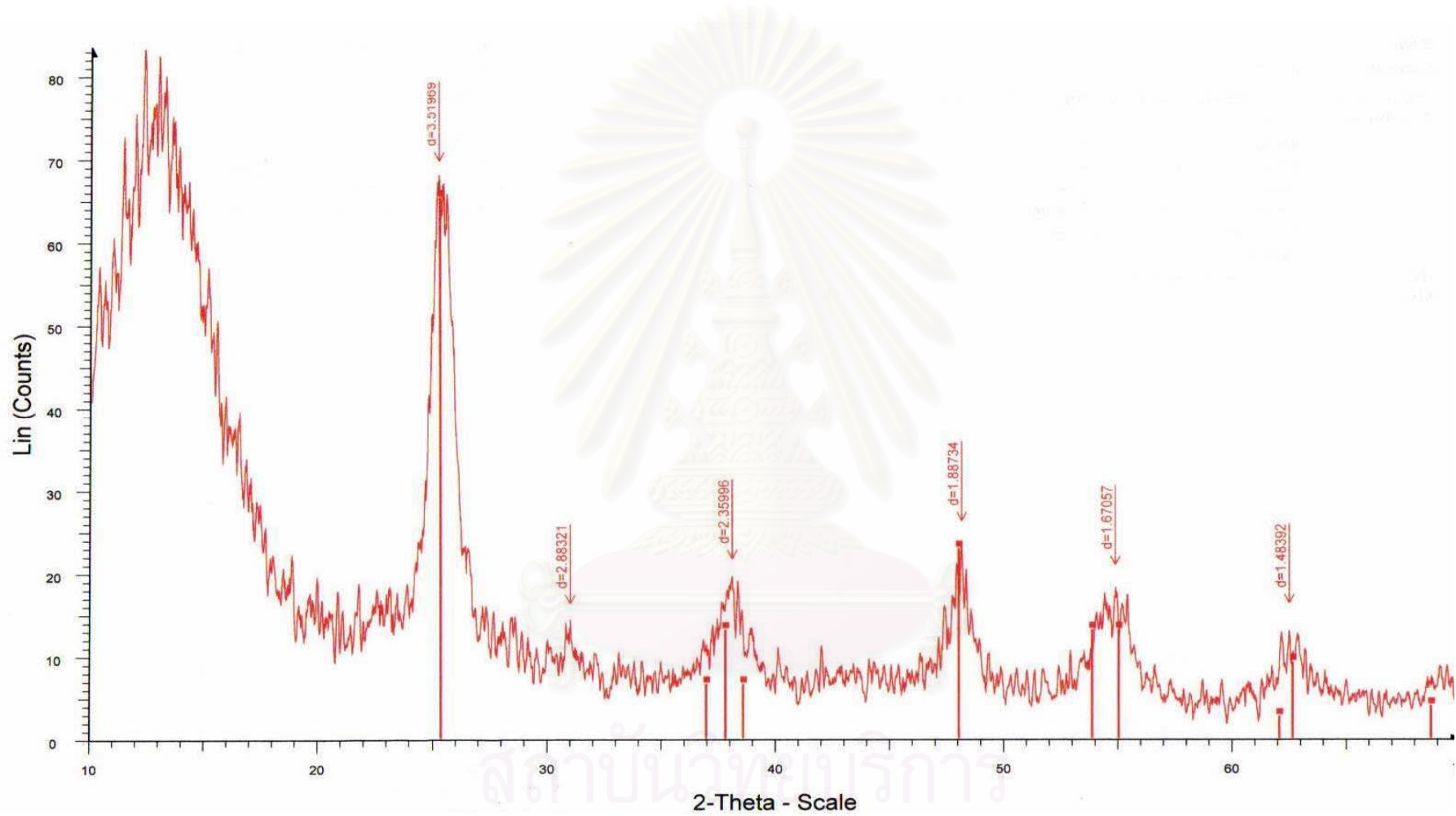
ลักษณะโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะอยู่ที่ผิวของถ่านกัมมันต์นั้นถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction จากรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี hydrolysis precipitation พบว่าพีคหลักบนรูปแบบ XRD ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้อยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.28° แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบ anatase หรือเรียกอีกอย่างได้ว่ามีโครงสร้างแบบ tetragonal ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ขนาดของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นสามารถคำนวณได้จากพีคหลักที่พบในรูปแบบ XRD โดยใช้สมการ Debye-Scherrer แสดงดังต่อไปนี้ (Edward และคณะ 2005)

$$d = k\lambda / b \cos\theta \quad (4.1)$$

- เมื่อ λ = ค่าความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
 K = ค่าคงที่ Debye-Scherrer (สมมติให้เท่ากับ 0.9)
 b = ค่า FWHM (the full width at half maximum)
 θ = the Bragg angle of the reflection (deg.)
 d = ขนาดผลึก (นาโนเมตร)

จากสมการสามารถคำนวณขนาดของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้เท่ากับ 7.00 นาโนเมตร ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะนั่นคือ ถ้าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กจะส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีขึ้น (Fundu และคณะ 2005) แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำให้ยึดเกาะอยู่ที่ผิวของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นการที่อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กจะส่งผลต่อปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสและจำนวนของ active site บนผิวถ่านกัมมันต์ รวมถึงความสามารถในการยึดเกาะของไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวถ่านกัมมันต์ อีกด้วย



รูปที่ 4.6 XRD ของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี Hydrolysis precipitation

4.2 กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารฟอร์มัลดีไฮด์

ในการศึกษาการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการศึกษาเป็นความเข้มข้นในช่วงสูง ทั้งนี้เพื่อให้สอดคล้องกับน้ำเสียจริงที่เกิดขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นถูกนำมาใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายฟอร์มัลดีไฮด์ตลอดทั้งการทดลอง โดยรายงานผลการทดลองในรูป สัดส่วนของความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลายต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0)

4.2.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

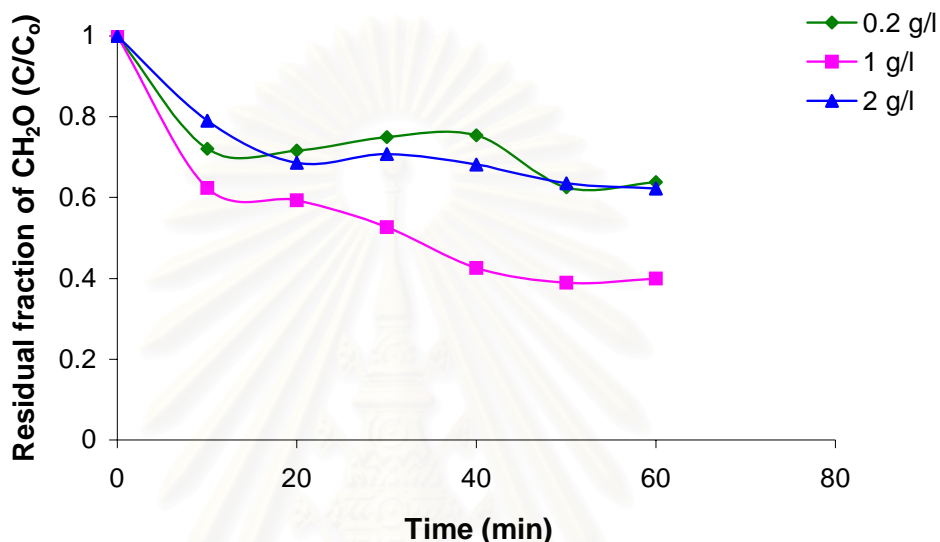
การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ออกจาก น้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันนั้น ภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ ความเข้มข้นเริ่มต้น ของฟอร์มัลดีไฮด์ (C_0) เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเป็น กลาง เก็บน้ำเสียตัวอย่างออกมาที่ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ความ เข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ ขณะนั้น (C) จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถส่งผลต่ออัตราการสลายสารประกอบอินทรีย์ของ กระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

จากรูปที่ 4.7 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่างๆ คือ 0.2 1 และ 2 กรัมต่อลิตรต่อสัดส่วนของความเข้มข้นฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย พบว่าเมื่อเพิ่ม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพในการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลทำให้จำนวน active sites ในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่การฉายแสงมากขึ้นส่งผลให้ ประสิทธิภาพในการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์สูงขึ้น หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น เป็น 2 กรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพที่ได้กลับลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในจำนวนที่ มากเกินไป รวมทั้งในงานวิจัยนี้ได้ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะอยู่บนถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติ ทึบแสงตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าไปบดบังแสงกันเอง ทำให้เกิดการกระเจิงของแสง (light scattering) ผลคือแสงสามารถทะลุผ่านสารละลายได้น้อยลง ประสิทธิภาพการสลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่ได้จึง ลดลง (Noorjahan และคณะ 2003)

ทั้งหมดนี้อาจกล่าวได้ว่า ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นต่ำๆนั้น การเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยาในปริมาณที่เพียงพอให้แก่สารละลาย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่ม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในระบบที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงๆนั้นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใน ปริมาณที่ไม่เพียงพอจะมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้มีน้อย ดังนั้นการเพิ่มปริมาณ

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่ได้ถูกจำกัดไว้นั่นเอง (Matthew. 1990)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร มาใช้เป็นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อใช้ในการศึกษาผลของปัจจัยอื่นๆต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ต่อไป



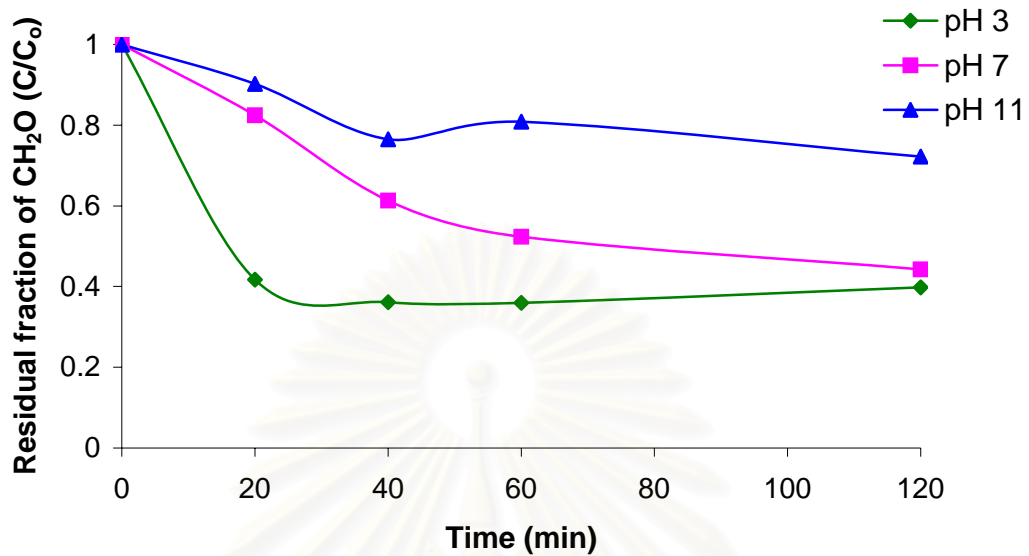
รูปที่ 4.7 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ

(ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 7)

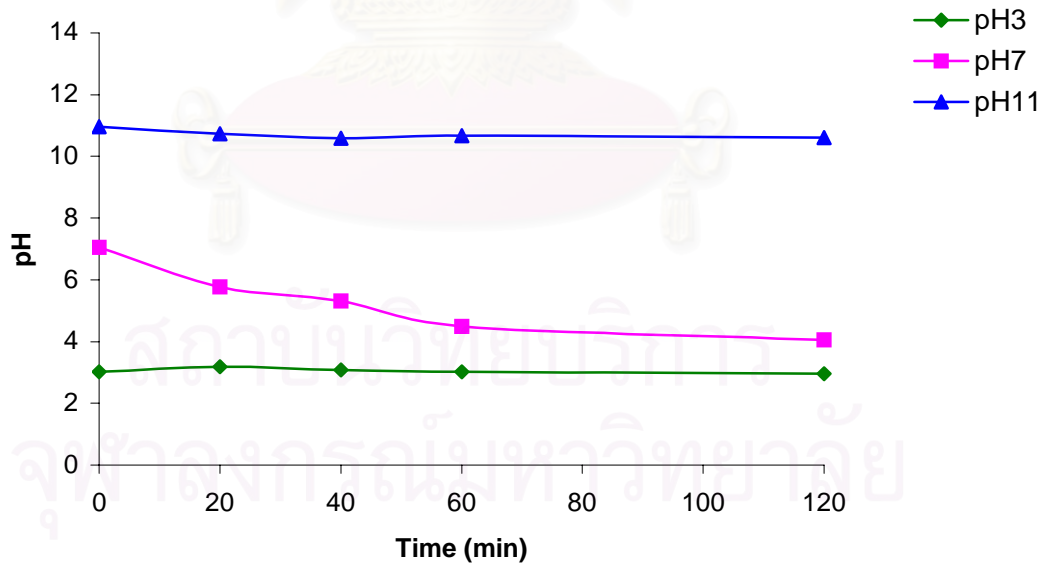
4.2.2 ค่าความเป็นกรด-เบส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ในช่วง 3-11 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ เวลาใดๆที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างๆ พบว่าการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์เกิดขึ้นได้ดีในช่วงค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3 จากนั้นเมื่อทำการเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้มีค่าสูงขึ้น พบว่าประสิทธิภาพที่ได้ลดลงแสดงดังรูปที่ 4.10 ทั้งนี้เนื่องจากค่าความเป็นเบสสูงๆ มีผลทำให้ไททานเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ผิวของถ่านกัมมันต์จะละลายออกมาปนอยู่ในสารละลายส่งผลให้ประสิทธิภาพที่ได้ลดลง ซึ่งจากรูป 4.9 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่เวลาต่างๆ พบว่าในช่วงค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 นั้น ค่าความเป็นกรด-เบสไม่ได้มีค่าลดลงเหมือนกับช่วงค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ทั้งนี้เนื่องมาจากค่า

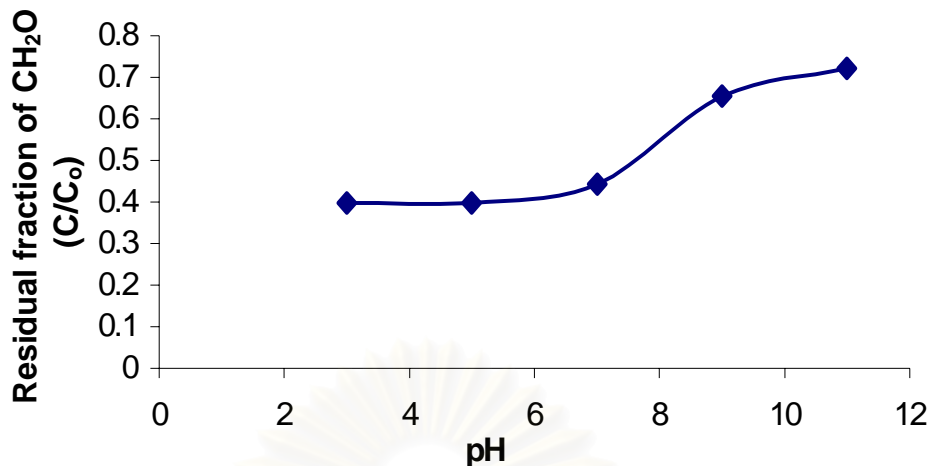
ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 นั้น ไฮดรอกไซด์ไอออนที่มีอยู่เป็นจำนวนมากในสารละลายไม่ได้ถูกออกซิไดซ์ให้กลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลมีผลทำให้ประสิทธิภาพที่ได้ลดลง



รูปที่ 4.8 ผลของค่าความเป็นกรด-เบสต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร)

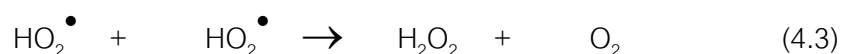
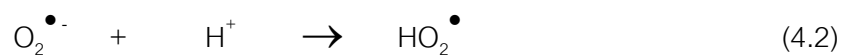


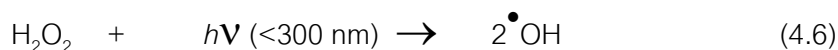
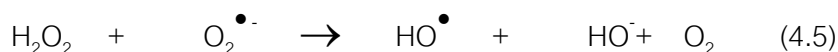
รูปที่ 4.9 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ



รูปที่ 4.10 ค่าความเป็นกรด-เบสต่อสัดส่วนฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร)

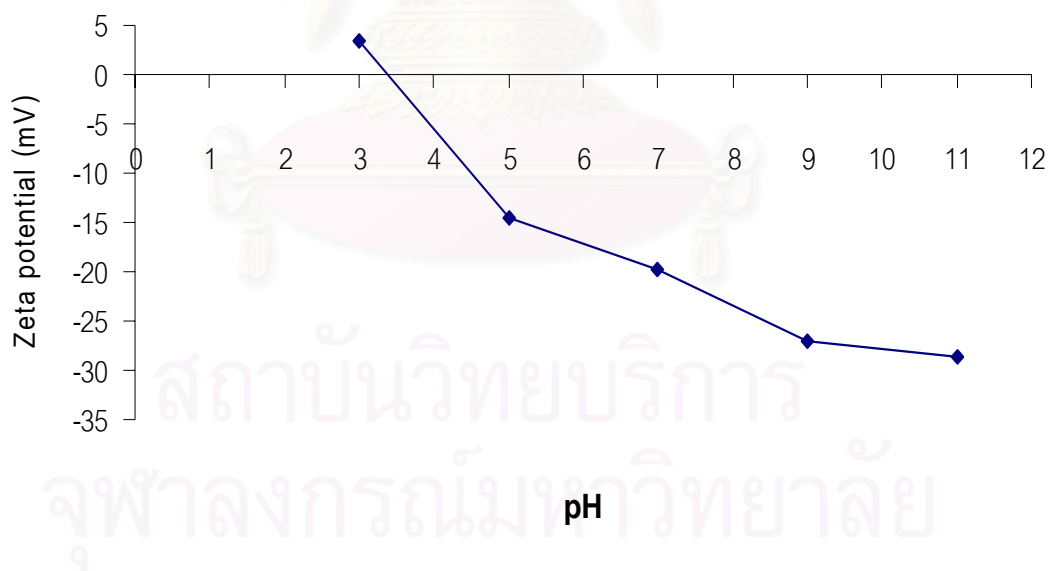
โดยปกติเป็นที่ทราบกันดีว่าประสิทธิภาพของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับของสารมลพิษบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของอนุมูลไฮดรอกซิลในระบบ ซึ่งค่าความเป็นกรด-เบสนั้นมีอิทธิพลต่อระบบเคมีไฟฟ้า โดยทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ยิ่งไปกว่านั้นยังส่งผลถึงประจุที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าโดยจะไปมีผลต่อการดูดซับของสารมลพิษ ค่าความเป็นกรด-เบสไม่เพียงแต่ส่งผลต่อสมบัติของผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังมีผลต่อการเกิดขึ้นของอนุมูลไฮดรอกซิล ในกรณีที่ไม่มีการละลายของไททาเนียมไดออกไซด์ออกมาปนอยู่ในสารละลาย การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้ภาวะเบสนั้นเกิดมาจากการมีไฮดรอกซิลไอออนมากในสารละลาย ส่งผลให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลมากขึ้นตามไปด้วย ส่วนภายใต้ภาวะที่สารละลายมีความเป็นกรดนั้นจะเกิดเปอร์อนุมูลไฮดรอกซิลขึ้น (perhydroxyl radical; HO₂[•]) โดยการทำปฏิกิริยากันระหว่างไอออนอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์กับโปรตอนแสดงดังสมการที่ 4.2 ผลที่สุดคืออนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิลสามารถรวมตัวกันได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นดังสมการที่ 4.3 ซึ่งจะเป็นการเพิ่มอนุมูลไฮดรอกซิลให้แก่ระบบส่งผลให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นดังสมการที่ 4.4-4.6 (De Lasa และคณะ 1992)





ภายใต้ภาวะที่สารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบสแตกต่างกันนั้น ค่า pH of zero point charge (pH_{zpc}) ของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญที่สามารถบ่งชี้ลักษณะความเป็นประจุที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อค่าความเป็นกรด-เบสมีค่ามากกว่าค่า pH_{zpc} ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์จะมีประจุเป็นลบเกิดเป็น TiO⁻ และ Ti-OH⁻ ในขณะที่ TiOH₂⁺ จะเกิดขึ้นเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสน้อยกว่าค่า pH_{zpc} (Kuo-Hua Wang และคณะ 2000)

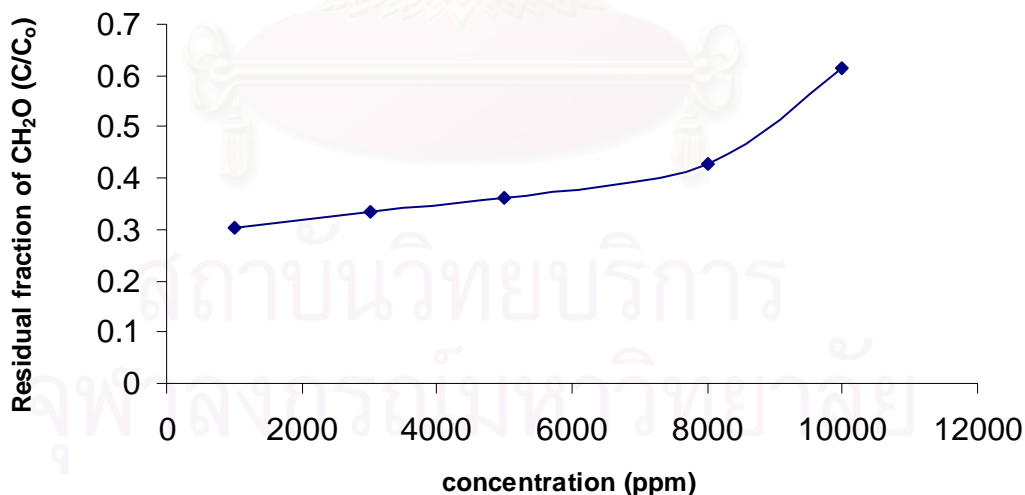
ทั้งนี้จากการวัดค่า zeta potential ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้พบว่าค่า pH_{zpc} มีค่าประมาณ 3.5 แสดงดังรูปที่ 4.11 ดังนั้นที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3 ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประจุเป็นบวกจึงส่งผลดีต่อฟอร์มัลดีไฮด์ที่เมื่อแตกตัวแล้วมีประจุเป็นลบ นั่นคือทำให้สารนั้นเข้ามาใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีจึงทำให้การสลายเกิดได้ดีขึ้น ทั้งนี้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงส่วนใหญ่จะเกิดได้ดีที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง



รูปที่ 4.11 ค่า pH of zero point charge ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์

การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ภาวะที่ใช้ในการศึกษาเป็นภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาในช่วงแรก ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเป็น 3 โดยความเข้มข้นเริ่มต้นที่ศึกษาอยู่ในช่วง 1,000-10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่าที่ความเข้มข้นสูง ประสิทธิภาพที่ได้ต่ำกว่าเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นต่ำ และยังพบว่าเมื่อลดค่าความเข้มข้นเริ่มต้นลงไปเรื่อยๆ ประสิทธิภาพการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์ก็กลับแตกต่างกันไม่มากนักจะเห็นได้จากช่วงความเข้มข้น 1,000-5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นไปเป็น 10,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพที่ได้กลับแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจเนื่องจากที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงๆ โมเลกุลของฟอร์มัลดีไฮด์จะเข้ามาดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก ทำให้แสงเข้าไปไม่ถึงผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการอิมตัวที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฉื่อยชาต่อการทำปฏิกิริยาเลย ในการศึกษาผลของความเข้มข้นในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้นสูงๆ ทั้งนี้เพื่อให้สอดคล้องกับน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริง ดังนั้นผลของการอิมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์ออกจากน้ำเสีย (Arana และคณะ 2004)



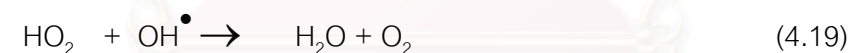
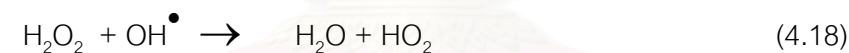
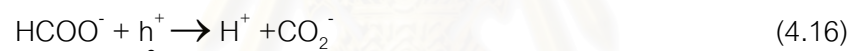
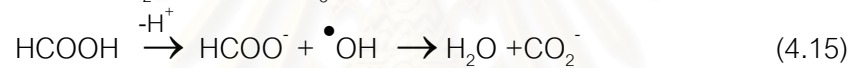
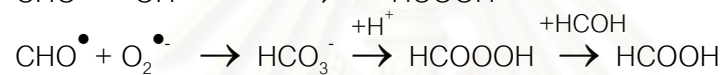
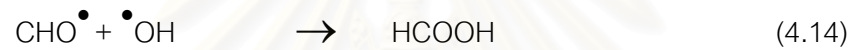
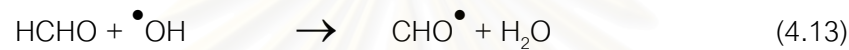
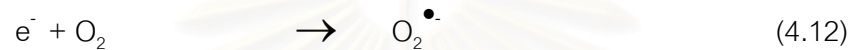
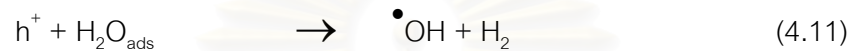
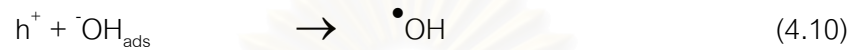
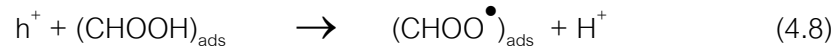
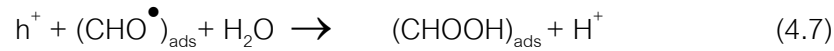
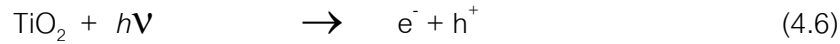
รูปที่ 4.12 ความเข้มข้นเริ่มต้นต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสียเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3)

4.2.4 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

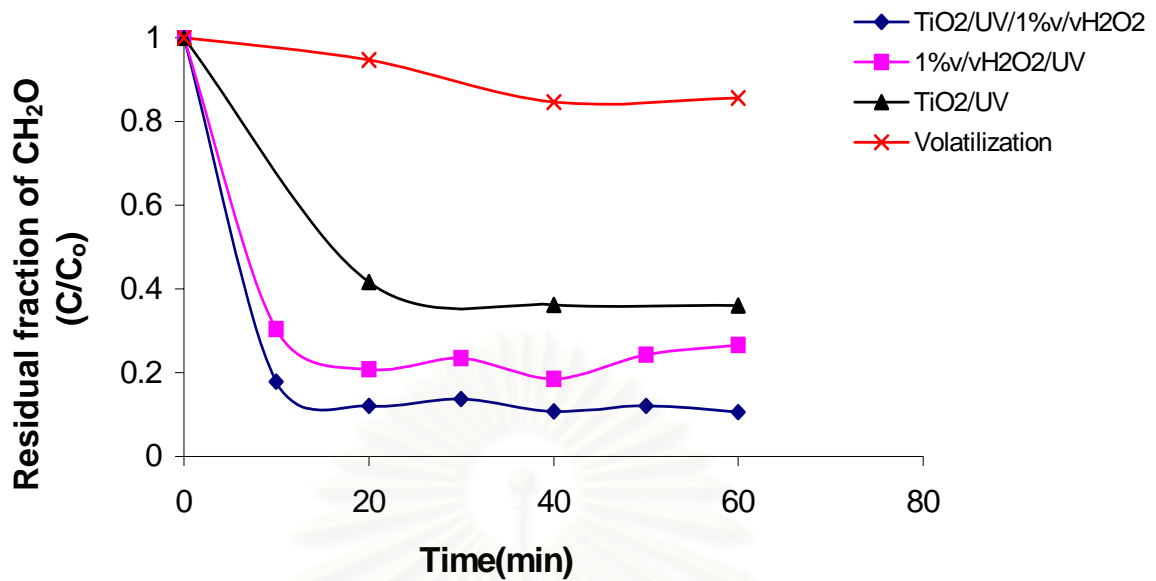
สำหรับการศึกษาผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการศึกษามีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเป็น 3 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 1 กรัมต่อลิตร โดยในการศึกษาได้ทำการเปรียบเทียบกระบวนการออกซิเดชันแบบต่างๆต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์และศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากรูปที่ 4.13 แสดงผลของกระบวนการออกซิเดชันภายใต้ภาวะต่างๆต่อการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ (รวมถึงผลเนื่องจากการระเหยไปของฟอร์มัลดีไฮด์ด้วย) พบว่าระบบที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (UV/TiO_2) ฟอร์มัลดีไฮด์สามารถสลายไปได้ 60 % ทั้งนี้เนื่องจากดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 คือ ในกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอิเล็กตรอนและโพรงอิเล็กตรอนจะถูกแยกออกจากกันโดยการกระตุ้นของแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นอิเล็กตรอน และโพรงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลที่ดูดซับอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ โมเลกุลออกซิเจน น้ำ หรือ สารมลพิษ ทำให้ได้ไฮดรอกซิลอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ อนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งทั้งสองจะเข้าไปออกซิไดส์สารฟอร์มัลดีไฮด์ผลทำให้สามารถสลายสารฟอร์มัลดีไฮด์ได้สูงขึ้น แสดงดังสมการที่ 4.6-4.17 (Arana และคณะ 2004, Jianjun และคณะ 2000) สำหรับระบบที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว (UV/H_2O_2) ให้ประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 73% ซึ่งให้ประสิทธิภาพสูงกว่าระบบ UV/TiO_2 ทั้งนี้เพราะว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถดูดซับแสงที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 254 นาโนเมตร ได้มากและแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลได้ดี แสดงดังสมการที่ 4.5 (Barakat และคณะ 2005) ซึ่งเป็นความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สำหรับระบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($H_2O_2/UV/TiO_2$) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยิ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพดีขึ้นอย่างมาก เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่สามารถจับอิเล็กตรอนได้ดี ดังนั้นการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จึงช่วยเพิ่มการเกิดของอนุมูลไฮดรอกซิลให้สูงขึ้น แสดงดังสมการที่กล่าวมาแล้วข้างต้น (Maria Bobu และคณะ 2005)

จากรูปที่ 4.14 แสดงผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ในระบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย จากกราฟพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลายลดลง โดยที่ความเข้มข้น 0.5% โดยปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ฟอร์มัลดีไฮด์ถูกขจัดออกไป 63% และที่ความเข้มข้น 2% โดยปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ฟอร์มัลดีไฮด์ถูกขจัดออกไปได้ถึง 100% ภายในเวลา 40 นาที แต่พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็น 3 % โดยปริมาตร ฟอร์มัลดีไฮด์กลับถูกขจัดออกไปได้เพียง 93% ทั้งนี้เพราะเมื่อเพิ่มไฮโดรเจน

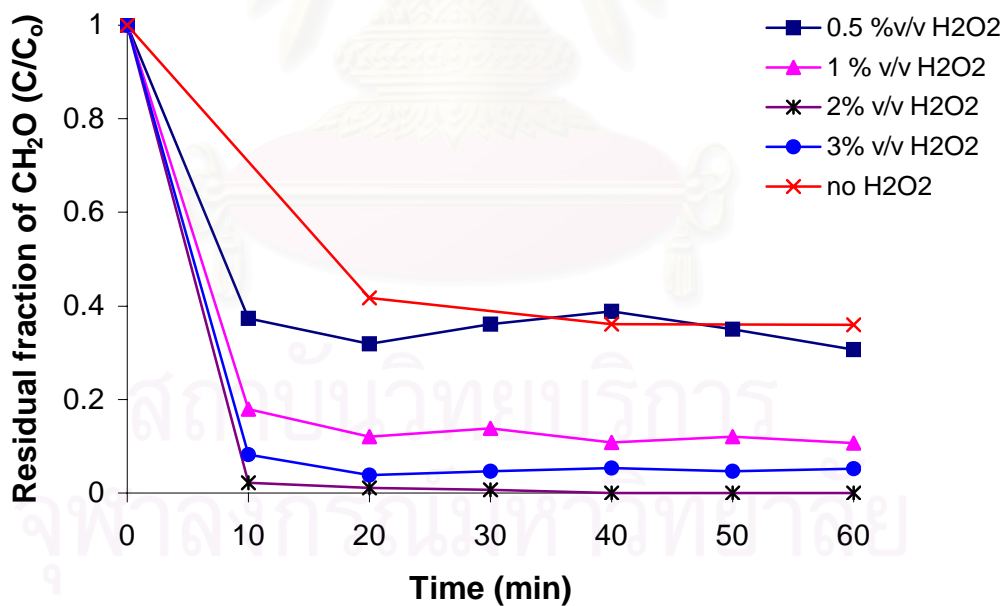
เปอร์ออกไซด์มากจนเพียงพอที่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.18-4.19 ผลการเพิ่มขึ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง (Walter และHuren. 1995)



ผลจากการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ฟอर्मัลดีไฮด์สามารถถูกขจัดออกไปได้อย่างรวดเร็วภายในเวลา 10 นาทีแรก ซึ่งการสลายไปได้อย่างรวดเร็วนี้อาจช่วยลดผลเนื่องจากการระเหยไปของฟอर्मัลดีไฮด์ โดยจากรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาในการดำเนินงานยาวขึ้นผลของการระเหยไปของฟอर्मัลดีไฮด์จะเริ่มมากขึ้น และการระเหยของฟอर्मัลดีไฮด์เข้าสู่บรรยากาศนั้นเป็นการก่อกมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกทางหนึ่งซึ่งเป็นเรื่องที่จำเป็นต้องหลีกเลี่ยง ดังนั้นการขจัดฟอर्मัลดีไฮด์ให้ได้อย่างรวดเร็วจึงเป็นสิ่งจำเป็น



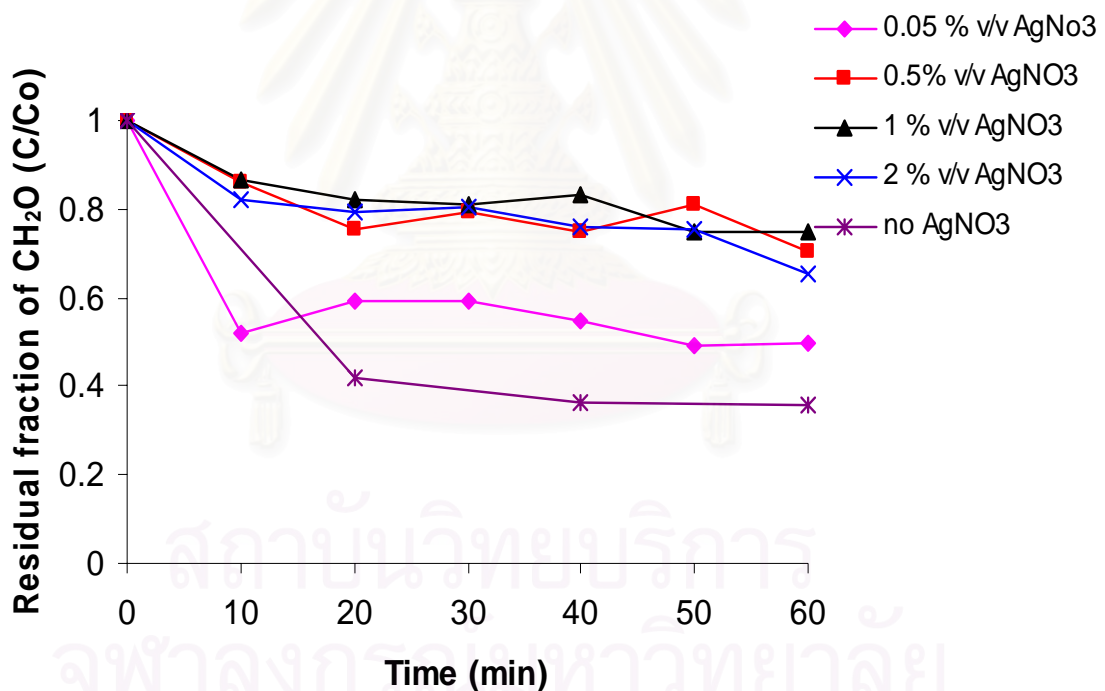
รูปที่ 4.13 การขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ของกระบวนการออกซิเดชันภายใต้ภาวะต่างๆ (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3)



รูปที่ 4.14 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3)

4.2.5 ซิลเวอร์ไอออน

การศึกษาผลของซิลเวอร์ไอออนในเตรต ได้ดำเนินการทดลองโดยเติมซิลเวอร์ไอออนในเตรตโดยตรงแก่สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3 จากรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่าการเติมซิลเวอร์ไอออนในเตรตโดยตรงแก่สารละลายไม่ช่วยให้ประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ดีขึ้น และพบว่าที่ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนในเตรตต่างๆ จะให้ประสิทธิภาพการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ที่ต่ำกว่าที่ความเข้มข้นสูงๆ ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเติมซิลเวอร์ไอออนในเตรตแก่สารละลายโดยตรงนั้น ซิลเวอร์ไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นโลหะเงิน (metallic silver) และยึดเกาะอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสังเกตได้จากสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนเป็นมีสีเข้มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.16 โดยการยึดเกาะของโลหะเงินมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา รวมถึงการที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเต็มไปด้วยโลหะเงินจะทำให้แสงเข้าถึงผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก ผลทำให้ประสิทธิภาพที่ได้ลดลง



รูปที่ 4.15 ซิลเวอร์ไอออนต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ

(ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3)

(ก)



(ข)



รูปที่ 4.16 สีตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทดลอง (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลองการเติมซิลเวอร์ในเตรต

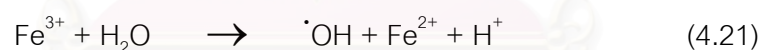
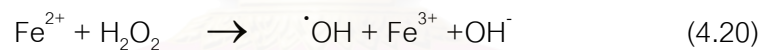
4.2.6 เฟอร์รัสไอออน

การศึกษาผลของเฟอร์รัสไอออนได้ทำการทดลองโดยเติมเฟอร์รัสไอออนเข้าไปโดยตรงแก่สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3 และมีไททานเนียมไดออกไซด์อยู่เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ทั้งนี้จากการศึกษาทางวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเฟอร์รัสไอออนจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีในระบบที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ ดังนั้นจึงเติม 2% ปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในระบบ ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตให้แก่ระบบ จากรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่าการเติมเฟอร์รัสไอออนให้แก่ระบบที่มีไททานเนียมไดออกไซด์อยู่นั้นจะไม่ช่วยให้ประสิทธิภาพในการขจัดฟอร์มัลดีไฮด์เกิดได้รวดเร็วและสูงกว่าระบบที่ใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเฟอร์รัสไอออนที่ถูกเติมลงจะแข่งกับโมเลกุลออกซิเจนในการเข้าไปรับอิเล็กตรอนบนผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ (Sahoo และคณะ 2005) รวมทั้งการที่เฟอร์รัสไอออนเข้าไปเกาะอยู่ที่ผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ทำให้ความสามารถในการทำงานของเฟอร์รัสไอออนร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นลดลงผลทำให้ขจัดฟอร์มัลดีไฮด์ลดลง

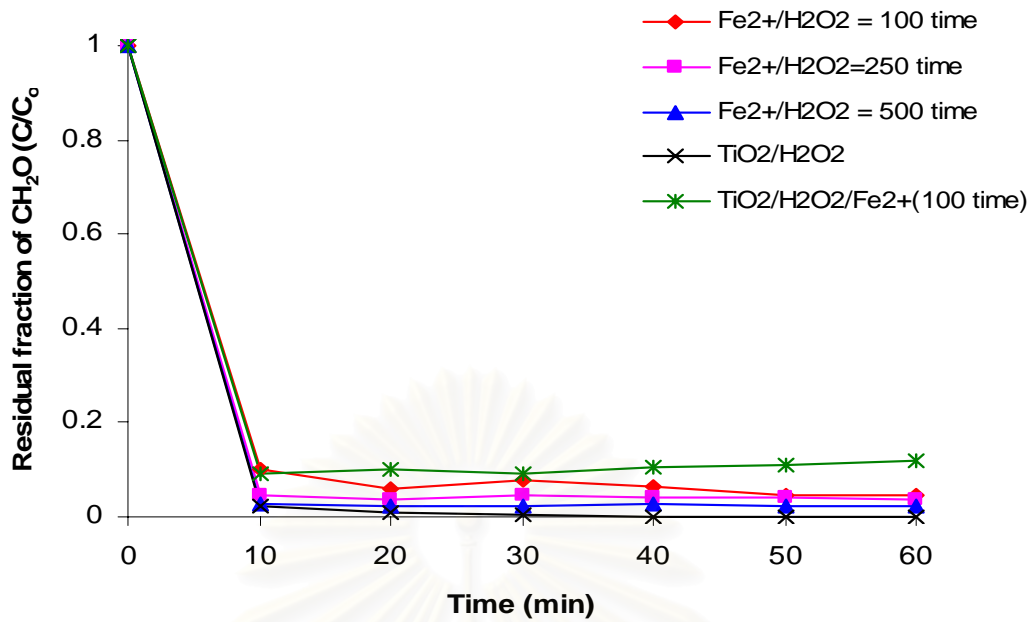
Muruganandham และคณะ 2004 ศึกษาปริมาณเฟอร์รัสไอออนที่เหมาะสมในการให้ OH^\cdot คือต้องอยู่ในปริมาณโมลของเฟอร์รัสน้อยกว่าโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 100 เท่า ปฏิกิริยาจึงจะเกิดขึ้นได้ดี ดังนั้นการศึกษาผลของเฟอร์รัสไอออนต่อการสลายฟอร์มัลดีไฮด์ในงานวิจัยนี้ จึงได้ทำการศึกษาหาอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อเฟอร์รัสไอออนที่

จำนวนเท่าต่างๆคือ 100 250 และ 500 เท่าต่อความสามารถในการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ออกจากน้ำเสีย ดังนั้นจากรูปที่ 4.17 จึงได้เปรียบเทียบระบบที่มีการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พร้อมทั้งเติมเฟอร์รัสไอออน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน โดยปราศจากการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 500 เท่า ให้การขจัดฟอร์มาลดีไฮด์สูงกว่าที่ 100 และ 250 เท่า แต่อย่างไรก็ตามก็ยังให้ความสามารถในการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ต่ำกว่ากระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีทั้งไททาเนียมไดออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่นั่นเอง ซึ่งระบบที่ใช้เฟอร์รัสไอออน ทำงานร่วมกันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแสงอัลตราไวโอเล็ตนั้นถูกเรียกว่ากระบวนการโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton)

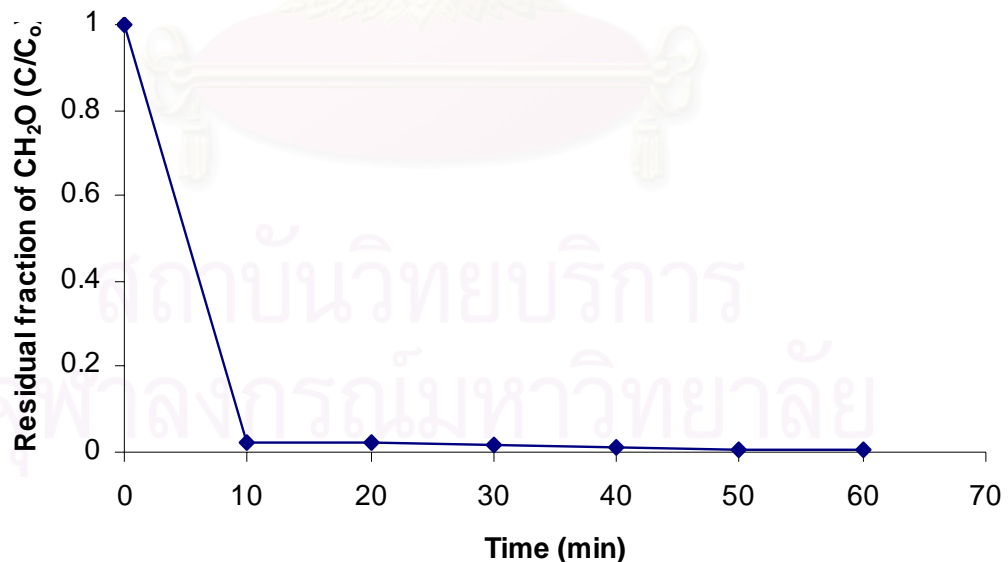
กระบวนการโฟโตเฟนตอน (Photo-Fenton)เป็นเทคโนโลยีออกซิเดชันสมัยใหม่อีกวิธีหนึ่งที่เกิดจากการทำงานร่วมกันระหว่างเฟอร์รัสไอออน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแสงอัลตราไวโอเล็ต ทั้งนี้เฟอร์รัสไอออนสามารถเร่งการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้ได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$) ได้ โดย $\cdot\text{OH}$ จะมีค่า oxidation potential ที่สูงมาก 2.8 อิเล็กตรอนโวลต์ (Mandal และคณะ 2004) และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีในตุ๊กกลางที่เป็นกรด ปฏิกิริยานี้จะให้ $\cdot\text{OH}$ อย่างช้าๆ แสดงดังสมการ 4.20 -4.21 ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า $\cdot\text{OH}$ นั้นเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการนี้ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่อาจเป็นไปได้นั้นได้แสดงไว้แล้วดังสมการที่ 4.13 - 4.17



ดังนั้นจากการศึกษาข้างต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยเลือกอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนเท่ากับ 500 เท่ามาทำการศึกษาต่อไป โดยทำการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จาก 2% ไปเป็น 3 % โดยปริมาตร ซึ่งจากรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 3% โดยปริมาตร และมีอัตราส่วนโดยโมลกับเฟอร์รัสไอออนเท่ากับ 500 เท่า ฟอร์มาลดีไฮด์ถูกขจัดจนหมดไปที่เวลา 60 นาที ซึ่งเวลาในการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์จนหมดที่ได้จากกระบวนการโฟโตเฟนตอนนั้นต้องใช้เวลามากกว่ากระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ให้หมดไปภายในเวลา 40 นาที



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบระบบที่มีการเติมและไม่เติมเฟอร์ริสไอออนต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริสไอออนแตกต่างกัน (สำหรับระบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 2% โดยปริมาตร)

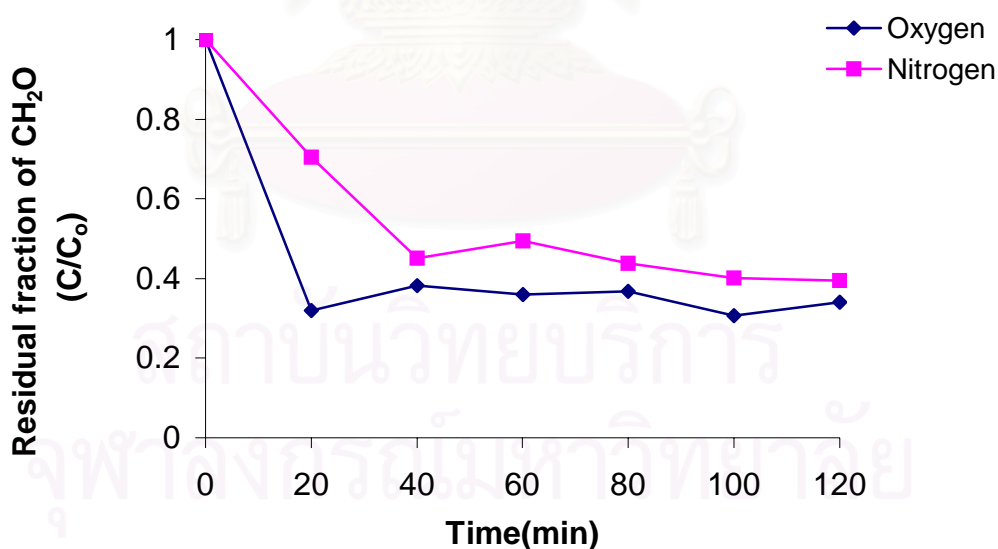


รูปที่ 4.18 เฟอร์ริสไอออนต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริสไอออนเท่ากับ 500 เท่า (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 3% โดยปริมาตร)

4.2.7 แก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน

จากการศึกษาปัจจัยอื่นๆที่ผ่านมา อากาศถูกป้อนเข้ากระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง แต่ในการศึกษาผลของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนนี้ แก๊สออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.7% และ แก๊สไนโตรเจนมีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.99% ได้ถูกนำมาป้อนแก่สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้ภาวะความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3 โดยแก๊สได้ถูกป้อนแก่สารละลายที่อัตราการไหลคงที่คือ 650 มิลลิตรต่อนาทีตามลำดับ

จากรูป 4.19 แสดงผลของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนต่อสัดส่วนของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลาย พบว่าที่ระยะเวลาของการฉายแสงเท่ากัน สัดส่วนของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลืออยู่ในสารละลายเมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนแก่สารละลายน้อยกว่าเมื่อป้อนแก๊สไนโตรเจนลงไป ทั้งนี้เนื่องจาก ออกซิเจนเป็นหนึ่งในสารที่มีสมบัติสามารถรับอิเล็กตรอนคล้ายกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แต่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จัดเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดีกว่าออกซิเจน (Sahoo และคณะ 2005) โดยปกติการเติมออกซิเจนจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพราะออกซิเจนจะช่วยทำให้การกลับมารวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฟรงอิเล็กตรอนช้าลง แต่การป้อนแก๊สให้แก่สารละลายในอัตราการไหลที่สูงนั้น อาจเป็นอีกทางหนึ่งที่ทำให้เกิดการระเหยไปของฟอร์มัลดีไฮด์



รูปที่ 4.19 กราฟเปรียบเทียบผลการกำจัดฟอร์มัลดีไฮด์ของระบบที่มีการป้อนแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน ตามลำดับ(ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 3)

4.3 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆที่เงื่อนไขดีที่สุด

	Arana และคณะ (2004)	Tetsuro และคณะ (1998)	งานวิจัยนี้	
ระบบ	Photocatalytic (dossification)	Photocatalytic	Photocatalytic	
ตัวเร่งปฏิกิริยา	TiO ₂ ชนิด p25	TiO ₂ /soda lime glass	TiO ₂ /Ac	
เทคนิคการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา	Commercial	Impregnation	Hydrolysis precipitation	
ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)	360-385	365	254	
สถานะของฟอร์มัลดีไฮด์	สารละลาย	แก๊ส	สารละลาย	
ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ ฟอร์มัลดีไฮด์	100 มิลลิกรัมต่อลิตร	30-2,000 มิลลิกรัมต่อลิตร	5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร	
ค่าความเป็นกรด- ด่าง	3-7	-	3-11	
อัตราการไหลของ แก๊สที่ป้อนเข้าระบบ	100 มิลลิลิตรต่อนาที	-	~650 มิลลิลิตรต่อนาที	
ไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์	เต็ม	ไม่เต็ม	ไม่เต็ม	เต็ม
เปอร์เซ็นต์การขจัด ฟอร์มัลดีไฮด์	100%	100% ที่ ความเข้มข้น 280 มิลลิกรัมต่อ ลิตร	60%	100%

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากงานวิจัยนี้สามารถบ่งชี้ได้ว่าการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ยึดเกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์นั้นมีอิทธิพลอย่างมากต่อการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ออกจากน้ำเสีย การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตนั้นจะช่วยเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 4 คือระบบที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น ($H_2O_2/UV/TiO_2$) จะสามารถขจัดฟอร์มาลดีไฮด์รวดเร็วและมากกว่าระบบที่ไม่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (UV/TiO_2) ทั้งนี้เพราะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้การฉายแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมคือ 254 นาโนเมตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแตกตัวให้อนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งจะไปช่วยเพิ่มอัตราการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ให้แก่ระบบ การขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ให้ได้อย่างรวดเร็วนั้นเป็นสิ่งที่ต้องการ ทั้งนี้เพื่อหลีกเลี่ยงผลเนื่องจากการระเหยไปของฟอร์มาลดีไฮด์ที่อาจเกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการระเหยของฟอร์มาลดีไฮด์นั้นอาจเป็นผลมาจากการเติมก๊าซให้แก่ระบบที่อัตราการไหลสูงๆ รวมถึงอุณหภูมิของสารละลายขณะทำการทดลอง นอกจากนี้ในงานวิจัยพบว่าการเติมซิลเวอร์ไอออนและเฟอร์รัสไอออนโดยตรงแก่สารละลาย ไม่ได้ช่วยให้การขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้น

ผลการทดลองที่ได้จากกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ของงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร
2. ในภาวะที่สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดจะสามารถขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ได้สูงกว่าเมื่อสารละลายมีฤทธิ์เป็นเบส โดยค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมของงานวิจัยนี้ เท่ากับ 3
3. การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มความสามารถในการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ของกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างมาก โดยพบว่าที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบเท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ฟอร์มาลดีไฮด์ถูกขจัดได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากเดิมที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ได้เพียง 60 เปอร์เซ็นต์
4. เมื่อเปรียบเทียบผลจากการเติมก๊าซออกซิเจนให้แก่สารละลายกับระบบที่เติมก๊าซไนโตรเจน พบว่าการเติมก๊าซออกซิเจนนั้นช่วยให้การขจัดฟอร์มาลดีไฮด์เกิดขึ้นดีกว่าก๊าซไนโตรเจน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาการขจัดสารฟอร์มาลดีไฮด์ในน้ำเสีย โดยใช้แสงจากดวงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสง แต่อย่างไรก็ตามอาจจำเป็นต้องออกแบบระบบและถึงปฏิกรณ์เคมีให้เหมาะสมเพื่อให้น้ำเสียสามารถรับแสงได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากประเทศไทยเป็นเมืองร้อนการประยุกต์ใช้งานจากแสงอาทิตย์ อาจช่วยลดต้นทุนในการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ออกจากน้ำเสียได้

2. ควรมีการศึกษาการขจัดฟอร์มาลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจริง โดยนำภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากงานวิจัยมาประยุกต์ใช้งาน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, กรมควบคุมมลพิษ, กองจัดการของเสียอันตรายและกากของเสีย. (2541). ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde). (ม.ป.ท.)
- สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, (2531). รายงานผลการศึกษา เรื่องฟอร์มัลดีไฮด์. (ม.ป.ท.)
- ลิขิต ศรีประเสริฐสุข. (2540). การตรวจวัดฟอร์มัลดีไฮด์ภายในอาคารโดยใช้ท่อบรรจุตัวดูดซับชนิดของแข็ง. ปริญญามหาบัณฑิต สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ภาษาอังกฤษ

- Arana, J., Martinez Nieto, J.L., Herrera Melian, J.A., Dona Rodriguez, J.M., Gonzalez Diaz, O., Perez Pena, J., Bergasa, O., Alvarez, C., and Mendez, J. (2004). Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. Chemosphere. 55: 893-904
- Barakat, M.A., Tseng, J.M., and Huang, C.P. (2005). Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, Applied Catalysis B: Environmental 59: 99-104
- Cheng, S., Tsai, S.J., and Lee, Y.F. (1995). Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures. Catalysis Today. 26: 87-96
- De Lasa, H.I., Dogu, G., and Ravella, A. (Eds.). (1992). Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Product. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 577-608
- Edward Carpio, Patricia Zuniga, Silvia Ponce, Jose Solis, Juan Rodriguez, and walter Estrada. (2005). Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 228, 293-298
- Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T. (1999). TiO₂ Photocatalysis Fundamental and Applications. (n.p.): BKC.

- Funda Sayilkan, Meltem Asilturk, Sema Erdemoglu, Murat Akarsu, Hikmet Sayilkan, Murat erdemoglu, and Ertugrul Arpac.(2005). Characterization and photocatalytic properties of TiO₂-nanosols synthesized by hydrothermal process at low temperature, *Materials Letter*. Available from : www.elsevier.com/locate/matlet.
- Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53: 115-129
- Ilisz, I., and Dombi, A. (1999). Investigation of the photodecomposition of phenol in near UV irradiated aqueous TiO₂ suspension II: Effects of charge trapping species on product distribution. *Applied Catalysis A: General*. 180: 35-45
- Jianjun Yang, Dongxu Li, Zhijun Zhang, Qinglin Li, Hanging Wang. (2000). A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*. 137: 497-202
- Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hsieh, Chung-Hsin Wu, Chen-Yu Chang., (2000). The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere*. 40: 389-394
- Litter, M.I. (1999). Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23: 89-114
- Mandal, A., Ojha, K., Asim K. De.,Bhattacharjee, S. (2004). Removal of catchol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Journal of Chemical Engineering*.102 :203-208.
- Muruganandham, M., swaminathan, M., (2004). Decolorization of Reactive Orange 4 by Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*. 63: 315-321
- Maria bobu, Steven Wilson, Type greibrokk,Elsa lundanes, and Ilie siminiceanu. (2005). Comparisons of advanced oxidation processes and identification of monuron photodegradation products in aqueous solutions, *Chemosphere*, Available from: www.elsevier.com/locate/chemosphere

- Noorjahan, M., Prapat Reddy, M., Durga Kumari, V., Lavedrine, B., Boule, P., and Subrahmanyan, M. (2003). Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspension. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 156: 179-187
- Qamar M., Saquib M., and Muneer M. (2005). Photocatalytic degradation of two selected dye derivative chromotrope 2B and amida black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. Dyes and pigments. 65: 1-9
- Robertson, P.K.J. (1996). Semiconductor photocatalysis: An environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. J. Cleaner Prod. 4:3-4: 203-212
- Reutergardh, L.B. and Langphasuk, M. (1997). Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis. Chemosphere. 35:3: 585-596
- Swarnalatha, B. and Anjaneyulu, Y. (2004). Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous TiO₂ suspension. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 223: 161-165
- Sahoo, C., Gupta, A.K., and Anjali Pal. (2005). Photocatalytic degradation of crystal violet (C.I. basic violet 3) on silver ion doped TiO₂. Dyes and Pigments. 66: 189-196
- Tetsuro Noguchi and Akira Fujishima. (1998). Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film. Environmental science & Technology. 32: 3831-3833
- Tryba, B., Morawski, A.W., and Inagaki M. (2003). Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. Applied Catalysis B: Environmental. 41: 427-433.
- Xingwang Zhang, Minghua Zhou, and Lecheng Lei. (2006). TiO₂ photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon. Carbon, 44, 325-333
- Walter, Z. Tang and Huren An. (1995). UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. Chemosphere. 31: 4157-4170
- [Http://www.cdc.gov/niosh/81111_34.html](http://www.cdc.gov/niosh/81111_34.html). 2000. DHHS (NIOSH) Publication No. 81-111. Current 34 Formaldehyde : Evidence of Carcinogenicity.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ฟอร์มัลดีไฮด์

ก-1 การบ่งลักษณะฟอร์มัลดีไฮด์

สูตรโมเลกุล	:	CH_2O [HCHO]
สูตรโครงสร้าง	:	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} $
CAS registry number	:	50-00-0
NIOSH RTECS registry number	:	LP 8925000
UN Class	:	3,8 ()
UN number	:	1198,2209,2213
EC number	:	605-001-01 (solution 5% to <25%) 605-001-02 (solution 1% to <5%) 605-001-005 (solution \geq 25%)
DOT Designation	:	Combustion liquid
IUPAC name	:	Methanal
Common synonyms	:	Formaldehyde, Methanal, Methylene oxide, Paraform, Oxymethylene, Formalin, Formal, BFV, Fyde, Methyladehyde, Oxomethane, Formic aldehyde, Formal, Ivalon, Karsan, Fannoform
Incompatibilities	:	Strong oxidizers, Strong alkalies, Acids, Phenol, Urea

ตารางที่ ก-1 แสดงชื่อการค้าและบริษัทผู้ผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2531)

ชื่อการค้า	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
MAGNUS-MTD	ECONOMIC LABORATORY INC.	สหรัฐอเมริกา
JARNIA SANERING SVATSKA	JEN VILLADSENS FABRIKER	เดนมาร์ก
OHILSSONS SANERING SVATSKA	A/S	เดนมาร์ก
RADAR SANERING SVATSKA	KEMANORD AB.	สวีเดน
AGUA-KEM KONCENTRAT	LINDE SG.	เยอรมัน
WEIBULLS KRUSBARSFORMALIN	WEI BULL SB, W.	สวีเดน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

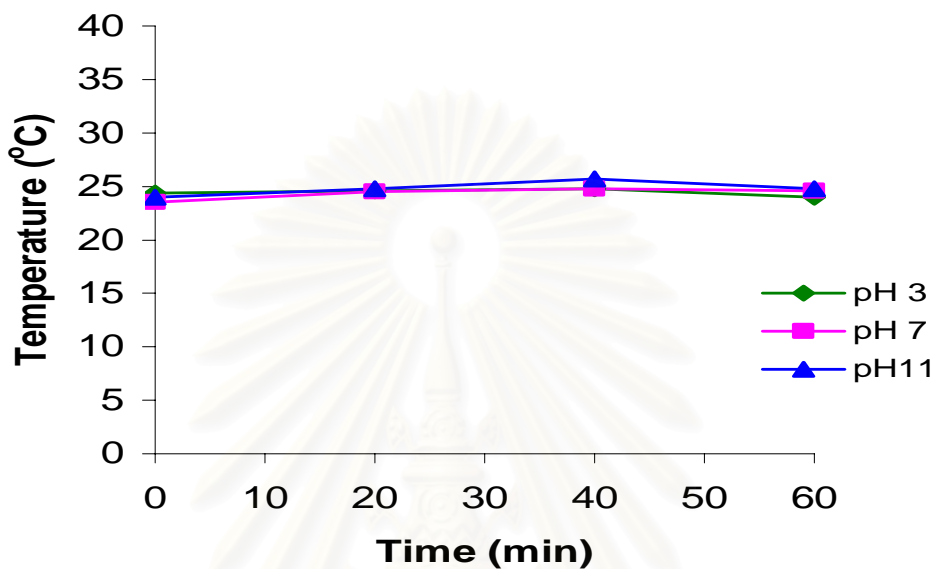
ตารางที่ ก-2 รายการผลิตภัณฑ์ที่ใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ในการผลิต (NIOSH, 1999)

Adhesives	Insulation, Form & Some Other
Cosmetics	Intermediate Chemicals
Deodorants	Laminates
Dyes	Leathers, Fur & Hair
Embalming Fluids	Lubricants, Synthetic
Explosives	Paints
Fertilizers	Pharmaceuticals
Fiberboard, Plywood (indoor-outdoor), Particle board	Plastics/molding (Automobile Appliances and sporting Equipment)
Filters	Rubber
Food	Surface Coating
Friction Materials	Textiles
Fuels	Urethane Resins
Fungicides	Water softening Chemical
Hardware, Garden	

ภาคผนวก ข

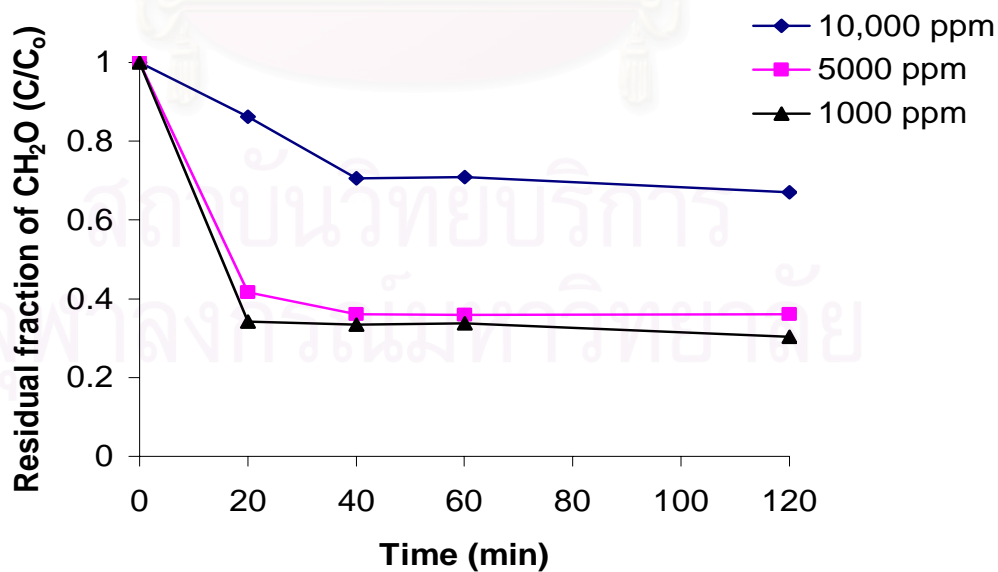
ผลการทดลองกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ข-1 ภาวะระหว่างการทดลองค่าความเป็นกรด-เบส

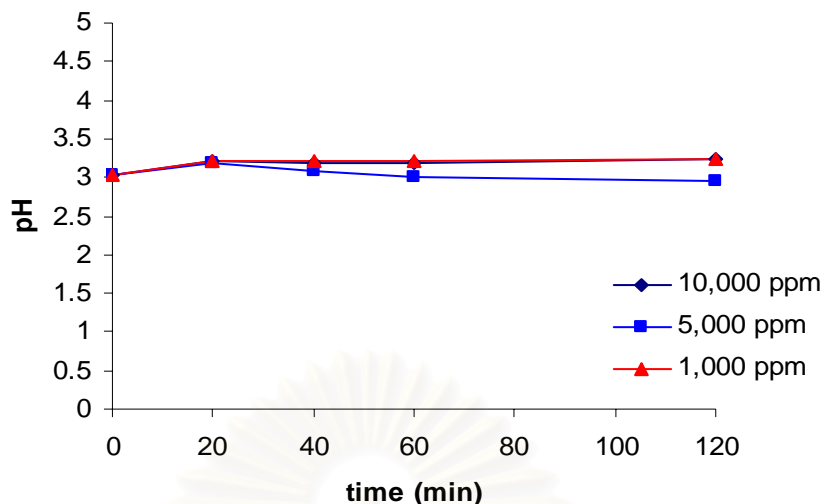


รูปที่ ข-1 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นแตกต่างกัน

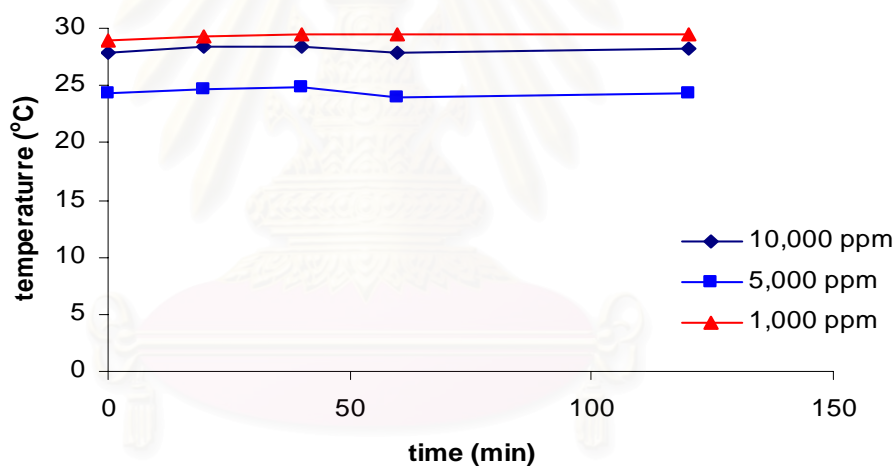
ข-2 ภาวะระหว่างการทดลองความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์



รูปที่ ข-2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อสัดส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ที่เหลือในน้ำเสีย ณ เวลาใดๆ



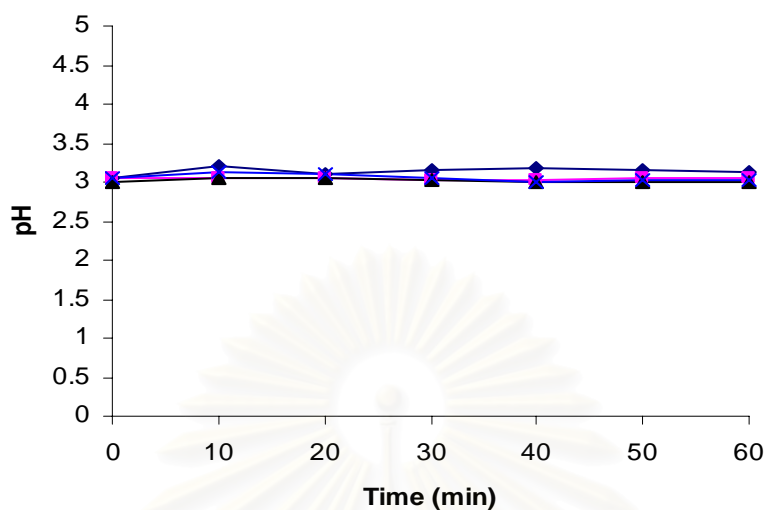
รูปที่ ข-3 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มาลดีไฮด์แตกต่างกัน



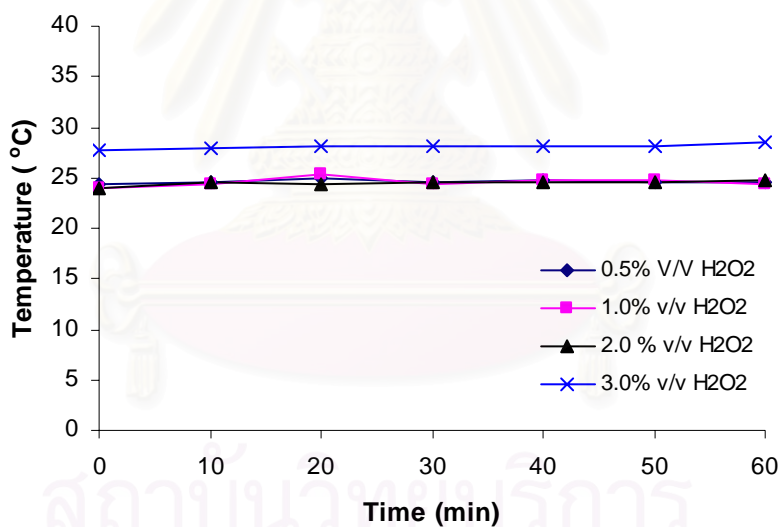
รูปที่ ข-4 ค่าอุณหภูมิของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟอร์มาลดีไฮด์แตกต่างกัน

เมื่อทำวัดค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิของสารละลายที่เวลาต่างๆ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ ข-3 และ ข-4 พบว่าค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน ณ เวลาต่างๆนั้นลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่อุณหภูมิของสารละลายค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับอุณหภูมิเริ่มต้นก่อนการทดลอง แต่อาจมีความแตกต่างกันของอุณหภูมิเริ่มต้นของการทดลองแต่ละครั้ง

ข-3 ภาพระหว่างการทำทดลองไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



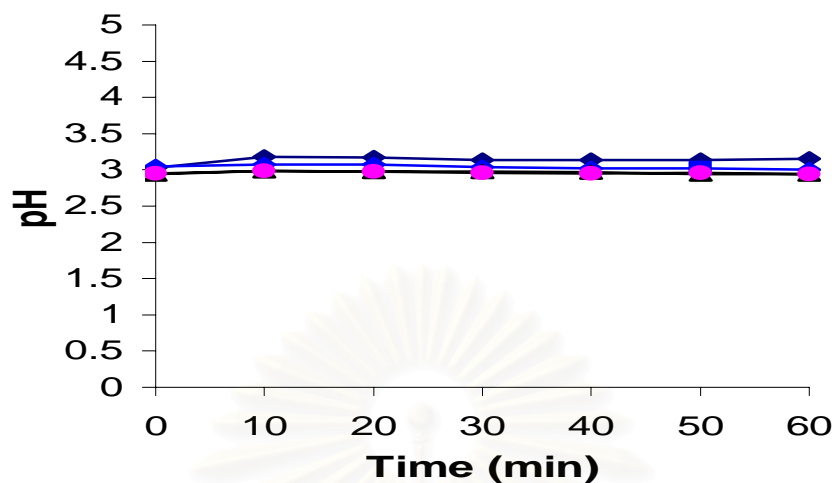
รูปที่ ข-5 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกต่างกัน



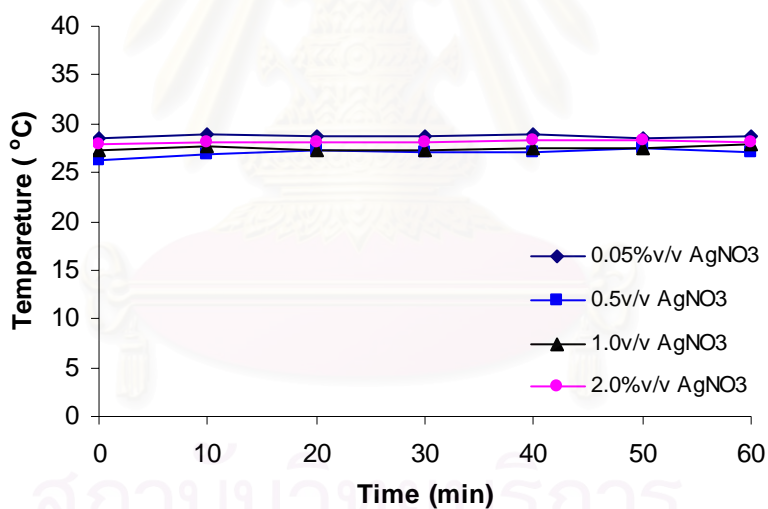
รูปที่ ข-6 ค่าอุณหภูมิของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกต่างกัน

รูปที่ ข-5 และ ข-6 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างทำการทดลองผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งพบว่าค่าการเปลี่ยนไปของค่าความเป็นกรด-เบสรวมถึงอุณหภูมิของสารละลายที่เวลาต่างๆนั้นไม่แตกต่างไปจากค่าเริ่มต้นมากนัก ทั้งนี้การควบคุมอุณหภูมิเพื่อหลีกเลี่ยงผลเนื่องจากการระเหยไปของฟอร์มัลดีไฮด์ พร้อมทั้งผลของอุณหภูมิที่มีต่อการกำจัดสารฟอร์มัลดีไฮด์อีกด้วย

ข-4 ภาพระหว่างการทำทดลองซิลเวอร์ไอออน



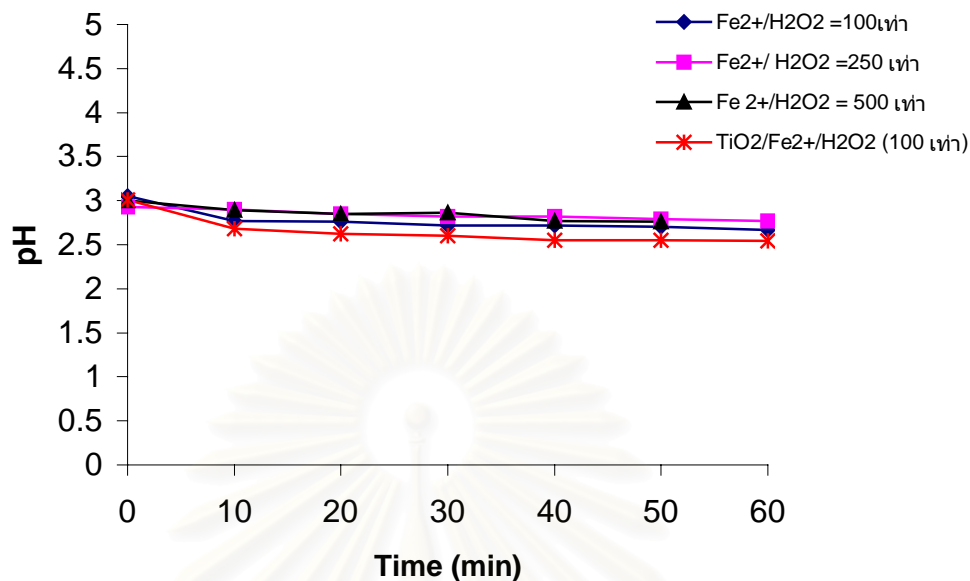
รูปที่ ข-7 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนแตกต่างกัน



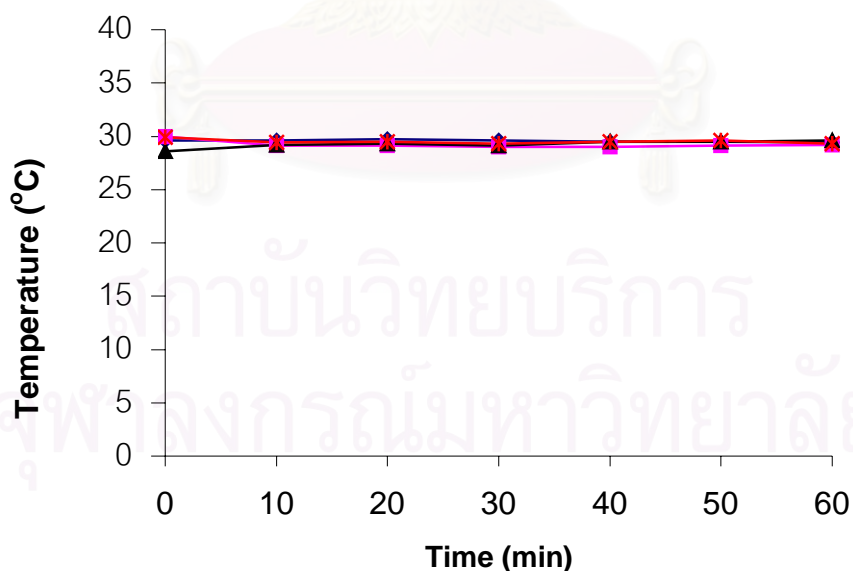
รูปที่ ข-8 ค่าอุณหภูมิของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนแตกต่างกัน

รูปที่ ข-7 และ ข-8 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิของสารละลายที่เวลาต่างๆ ที่ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนแตกต่างกัน พบว่าทั้งค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิค่อนข้างคงที่ตลอดการทำทดลอง

ข-5 ภาวะระหว่างการทดลองเฟอรัสไฮดรอกไซด์

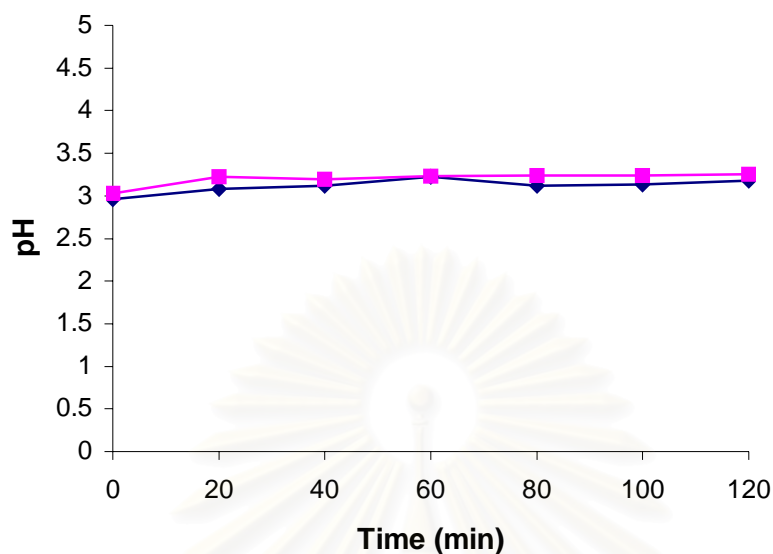


รูปที่ ข-9 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเฟอรัสไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แตกต่างกัน (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 2% โดยปริมาตร)

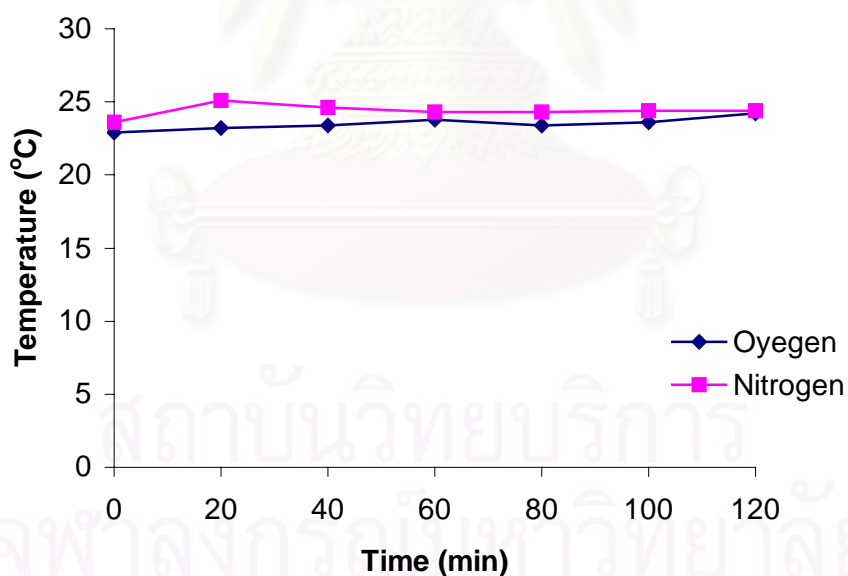


รูปที่ ข-10 ค่าอุณหภูมิของสารละลาย ณ เวลาใดๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเฟอรัสไฮดรอกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แตกต่างกัน (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 2% โดยปริมาตร)

ข-6. ภาวะระหว่างการทดลองแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน

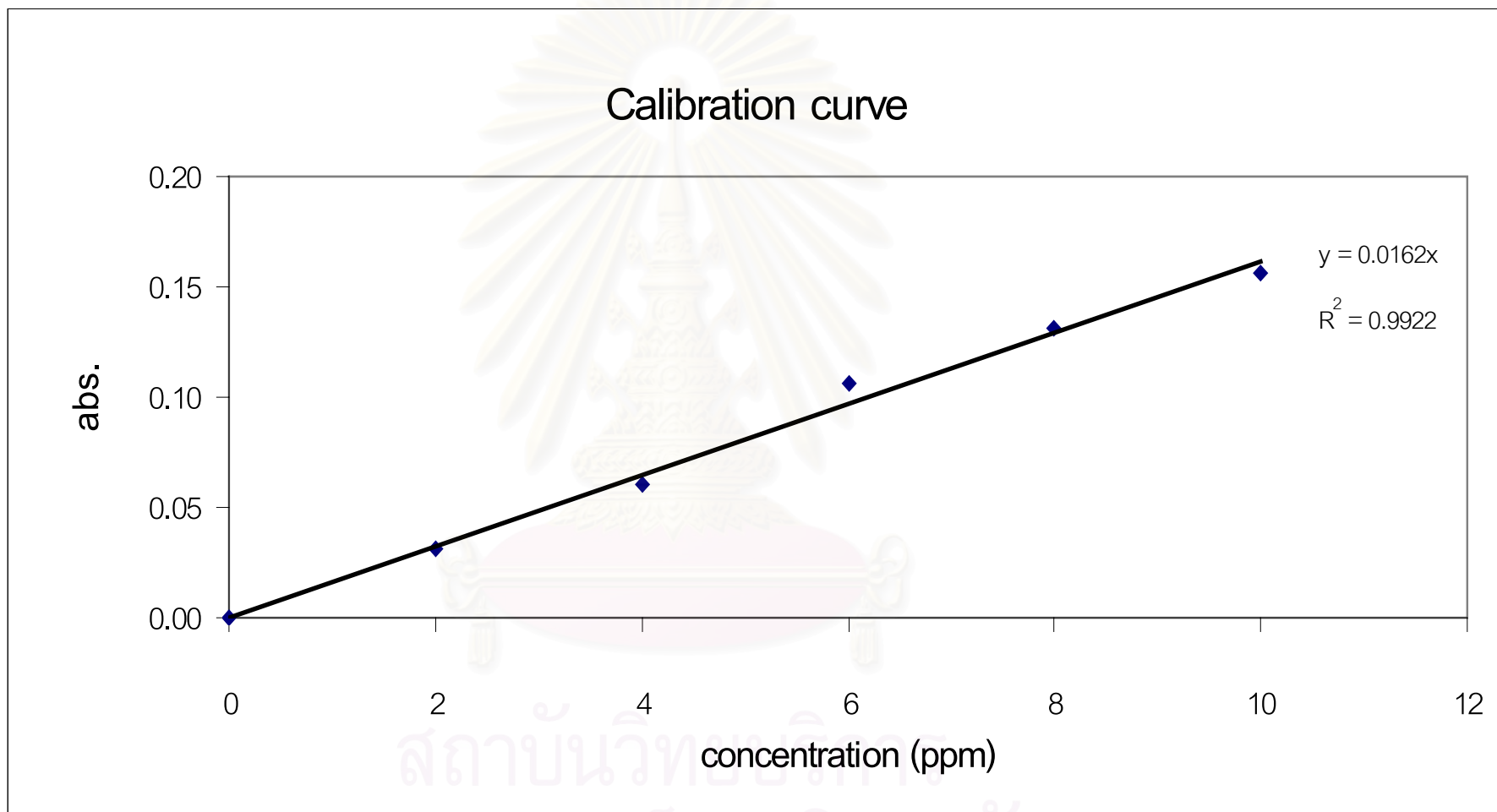


รูปที่ ข-9 ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ณ เวลาใดๆ เมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน ตามลำดับ



รูปที่ ข-10 ค่าอุณหภูมิของสารละลาย ณ เวลาใดๆ เมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน ตามลำดับ

รูปที่ ข-9 และ ข-10 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิของสารละลายที่เวลาต่างๆ ในการศึกษาผลของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจน พบว่าทั้งค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิค่อนข้างคงที่ตลอดการทดลอง



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพิมพ์สิรินทร์ แดงสระน้อย เกิดวันที่ 15 สิงหาคม พ.ศ. 2524 ที่จังหวัด นครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนบุญวัฒนา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี สาขาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2545 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อปีการศึกษา 2546



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย