

การกำจัดมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยเคลือบสารผสม
ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์
บนผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านแก๊วียน



นายรชานนท์ กลอนดอน

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2556

**REMOVAL OF AIR POLLUTANTS BY
PHOTOCATALYTIC PROCESS
USING TiO₂-SiO₂ COATED
DAN KWIAN POTTERY**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2013**

การกำจัดมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยเคลือบสารผสม
ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์บนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ

(อ. ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(อ. ดร.อภิชน วัชรเนตรวงศ์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

รชานนท์ กลอนดอน : การกำจัดมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดย
เคลือบสารผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์บนผิวเครื่องปั้นดินเผา
เกวียน (REMOVAL OF AIR POLLUTANTS BY PHOTOCATALYTIC PROCESS
USING TiO₂-SiO₂ COATED DAN KWIAN POTTERY) อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์
ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์, 180 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง ไทเทเนียมไดออกไซด์ กับ
ซิลิกอนไดออกไซด์ และนำไปเคลือบลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาเกวียนเพื่อกำจัดมลพิษทาง
อากาศ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และโอเบนซีนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยแบ่ง
การศึกษาออกเป็น 5 ส่วนหลัก เริ่มจากส่วนแรกศึกษาการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ จากแคลบข้าว
โดยการนำแคลบแช่ในสารละลายกรด 3 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และกรดไนตริก
หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-1,000°C ในส่วนที่สองศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์
บริสุทธิ์ด้วยวิธีการโซล-เจล และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400-600°C ในส่วนที่สามศึกษาการเตรียม
วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ
ด้วยวิธีการโซล-เจล ส่วนที่สี่ศึกษาการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผา
เกวียนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ พ่นเคลือบ และเคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านด้านเกวียน และทดสอบ
ประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป
และโอเบนซีน สำหรับการศึกษาในส่วนสุดท้ายคือการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส
เบื้องต้นโดยอาศัยวิธีการมอดัลคาร์โด

ผลการศึกษาดังนี้ ในส่วนแรกพบว่าซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่เหมาะสมในงานวิจัย
นี้เตรียมได้จากการแช่แคลบในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5M เผาที่อุณหภูมิ 600°C ให้ค่า
พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 301.76 m²/g ความบริสุทธิ์สูงเท่ากับ 98.4% ซึ่งมีโครงสร้างผลึก
เป็นออสันฐาน ในส่วนที่สองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์
บริสุทธิ์ในงานวิจัยนี้คือสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 500°C ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ 100% มี
โครงสร้างผลึกเป็นอนาเทส 19.8% และรูไทล์ 80.2% มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 10 μm และพื้นที่
ผิวจำเพาะเท่ากับ 12.86 m²/g ซึ่งผลการทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส พบว่า
สามารถสลายเมทิลีนบลูสูงสุดเท่ากับ 95.2% ในเวลา 12 ชั่วโมง ในส่วนที่สาม การเตรียมวัสดุตัวเร่ง
ปฏิกิริยาผสม ซึ่งเตรียมด้วยสภาวะเดียวกับการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ พบว่าสัดส่วนของ
ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อซิลิกอนไดออกไซด์เท่ากับ 1 : 1 ให้ประสิทธิภาพในการสลาย
เมทิลีนบลูสูงสุดเท่ากับ 95.5% ในเวลา 3 ชั่วโมง และสามารถหาความสัมพันธ์กับสมการแลงเมียร์-

อินเซลวูด โดยมีค่าคงที่ $K_{LH}=0.261$ L/mg และค่า $k_r=0.135$ mg/L-min ผลการศึกษาในส่วนที่สี่ซึ่งทำการเคลื่อนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสัดส่วน 1:1 ลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน 3 วิธี พบว่าวิธีการเคลื่อนแบบจุ่มเคลื่อนและพ่นเคลื่อน ด้วยสูตรผสมที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัมและผงดินละเอียด 3 กรัม) มีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกันคือ 6.7 และ 7.4% ในเวลา 5 ชั่วโมง ตามลำดับ สำหรับการทดสอบการสลายไอเบนซีน ทดสอบโดยใช้ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลื่อนด้วยสูตรที่ 2 ของวิธีจุ่มเคลื่อน พบว่ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นจากการสลายไอเบนซีนเท่ากับ 0.3% และผลการศึกษาในส่วนท้ายสุด การจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสอย่างง่าย พบว่าตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือขนาดของระบบจำลอง ระยะทางในการจำลองการเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบจำลอง



RACHANON KLONDON : REMOVAL OF AIR POLLUTANTS BY
PHOTOCATALYTIC PROCESS USING $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ COATED DAN KWIAN
POTTERY. THESIS ADVISOR : SUPUNNEE JUNPIROM, Ph.D., 180 PP.

PHOTOCATALYTIC PROCESS/SEMICONDUCTOR/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /DAN-KWIAN
POTTERY/MONTE CARLO SIMULATION

This work aimed to study the preparation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite photocatalyst. This photocatalyst was coated on Dan Kwian pottery and applied to degrade air pollutants i.e. carbon monoxide (CO) and benzene vapor (C_6H_6) by photocatalysis. There are five main parts of this work. The first part is the preparation of SiO_2 from rice husk by impregnation in different 3 acids and further calcination at temperature in the range of $400\text{-}1,000^\circ\text{C}$. These acids are HCl , H_2SO_4 and HNO_3 . The second part is TiO_2 preparation by using sol-gel method with variation of calcination temperature between $400\text{-}600^\circ\text{C}$. The third part is the preparation of composite photocatalyst by adding SiO_2 into TiO_2 preparation process with variation the mass ratio of TiO_2 and SiO_2 . The fourth part is the study of the coating effect of composite photocatalyst on the Dan Kwian pottery surface by using dip coating, spray coating and hand coating. The photocatalytic activity of coated samples was investigated by degradation of CO generated from incense and C_6H_6 . Finally, the last part is the preliminary study on simple simulation of pollutant degradation by the photocatalysis based on Monte Carlo algorithms.

The first part gave the optimum condition to prepare the SiO_2 which is the impregnation with 0.5M of H_2SO_4 and calcination at 600°C . The obtained SiO_2 has

highest specific surface area of $301.76 \text{ m}^2/\text{g}$, 98.4% purity with an amorphous structure. The second part provided the optimum condition to produce TiO_2 is calcination at 500°C . Structure of this TiO_2 was found to consist of 19.8% anatase and 80.2% rutile, with an average particle size of $10 \mu\text{m}$ and specific surface area of $12.86 \text{ m}^2/\text{g}$. Its photocatalytic activity for methylene blue (MB) degradation is 95.2% for 12 hours. In the third part, the composite photocatalyst of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mass ratio 1:1 gave the highest efficiency of 95.5% MB degradation within 3 hours. The experimental data are in good agreement with Langmuir-Hinshelwood equation with the optimized parameters of $K_{\text{LH}}=0.261 \text{ L/mg}$ and $k_{\text{r}}=0.135 \text{ mg/L-min}$. This best composite photocatalyst was then selected to coat on the surface of Dan Kwian pottery with 3 different methods for coating. It was found that the dip coating and spray coating with the coated slip No.2 (4g of composite photocatalyst and 3g of clay) gave the similar efficiency of CO degradation for 6.7 and 7.4% within 5 hours, respectively. The dip coated surface was further used to degrade the C_6H_6 vapor. It was observed that the CO_2 was generated about 0.3% during the C_6H_6 degradation. From the last part, the photocatalytic process can be simulated by the Monte Carlo simulation. The main parameters of the simulation are the system volume, the moving distance of molecules and the catalyst loading.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคล และกลุ่มบุคคลต่อไปนี้ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือ อย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย

อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทรภิรมณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่เมตตาให้การอบรม สั่งสอน ชี้แนะ ช่วยเหลือ ในด้านการทำงานวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียน และตรวจสอบ แก้ไขวิทยานิพนธ์นี้จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด ประธานกรรมการ และ อาจารย์ ดร.อภิชน วัชรนทร์วงศ์ กรรมการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และตรวจทานเนื้อหาวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

คณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่กรุณาอบรมสั่งสอน ให้คำปรึกษาและแนะนำการทำวิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนการศึกษาสำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษา ระดับบัณฑิตศึกษาในมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย

คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี และบุคลากรประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัย

นางสาวปิยนุช ชัยเมือง และนางสาวอารีย์ กองอาษา นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี นายโชติวัฒน์ อินทรประพงค์ นายภาวิ จิงจรรยา และนายพงศกร เมฆขุนทด นักเรียน โครงการห้องเรียนวิทยาศาสตร์ โรงเรียนราชสิมาวิทยาลัย ที่ร่วมศึกษาการเตรียมซิลิกอน ไดออกไซด์จาก แกลบข้าว รวมถึงเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำวิจัยนี้

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอุปการะอบรมเลี้ยงดู ตลอดจนส่งเสริม การศึกษา และให้กำลังใจเป็นอย่างดีเสมอมา อีกทั้งขอกราบขอบพระคุณนางสาวน้ำฝน เกือบจังหวัง นางจารุณี ชำนิจันทิก และญาติ ๆ ทุกคน ที่ส่งเสียค่าเล่าเรียน ค่าใช้จ่ายอื่น ๆ และเป็นกำลังใจให้ จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ

รชานนท์ กลอนดอน

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ต
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2 ปรัชมนวัตกรรมกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 บทนำ	5
2.1.1 กระบวนการดูดซับ	5
2.1.2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก	8
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสง	20
2.2.1 วัสดุกิ่งตัวนำ	22
2.2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์	25
2.3 วิธีการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์	26
2.3.1 วิธีการโซล-เจล	26
2.4 วัสดุเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติก	29
2.4.1 ซิลิกอนไดออกไซด์	29

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5	วัสดุรองรับการเคลือบ	30
2.5.1	เครื่องปั้นดินเผาต้านกรีน.....	31
2.6	สารมลพิษ.....	31
2.6.1	คาร์บอนมอนอกไซด์.....	32
2.6.2	เบนซีน.....	34
2.7	มลพิษในอากาศบริเวณถนนในเขตอำเภอเมืองจังหวัดนครราชสีมา	36
2.8	วิธีการมอนิเตอร์โลเพื่อจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	37
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
2.9.1	งานวิจัยที่ศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลติก.....	38
2.9.2	งานวิจัยที่ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการ โฟโตคะตะไลติก	41
3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	43
3.1	บทนำ.....	43
3.2	สารเคมีและเครื่องมือ.....	43
3.2.1	วัสดุและสารเคมี	43
3.2.2	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง	43
3.2.3	เครื่องมือวัดและวิเคราะห์	44
3.3	วิธีการทดลอง	46
3.3.1	การเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์.....	47
3.3.2	การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ด้วยวิธีการโซล-เจล	48
3.3.3	การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวของเครื่องปั้นดินเผาต้านกรีน	49
3.3.4	การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.3.5	การทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการ โฟโตคะตะไลติก ในห้องปฏิบัติการ.....	56
3.4	วิธีการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ด้วยวิธีการมอนิเตอร์โล	57

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4	ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล	61
4.1	บทนำ.....	61
4.2	ซิลิกอน ไดออกไซด์จากแคลบ	61
4.2.1	ผลการเตรียมซิลิกอน ไดออกไซด์จากกรดไฮโดรคลอริก	63
4.2.2	ผลการเตรียมซิลิกอน ไดออกไซด์จากกรดซัลฟิวริก	65
4.2.3	ผลการเตรียมซิลิกอน ไดออกไซด์จากกรดไนตริก	67
4.3	ผลการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ด้วยวิธีการ โซล-เจล	68
4.3.1	ผลการศึกษาอุณหภูมิในการเตรียมไทเทเนียม ไดออกไซด์	69
4.3.2	ผลการศึกษาการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมได- ออกไซด์กับซิลิกอน ไดออกไซด์	75
4.4	ผลการเคลื่อนวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน	87
4.4.1	ผลการศึกษาการเคลื่อนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ	88
4.4.2	ผลการศึกษาการเคลื่อนด้วยวิธีการพ่นเคลือบ	100
4.4.3	ผลการศึกษาการเคลื่อนด้วยวิธีของชาวบ้านต้านเกวียน	102
4.4.4	ผลการทดสอบประสิทธิภาพของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ที่ผ่านการเคลือบแล้ว หลังจากนำไปวางไว้ในสภาพแวดล้อมจริง	103
4.4.5	ผลการทดสอบการสลายไอเบนซีนของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่ เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียม ไดออกไซด์กับ ซิลิกอน ไดออกไซด์	106
4.4.6	การประเมินราคาชิ้นงานหลังจากเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	108
4.4.7	ผลกระทบของการเติม SiO ₂ ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม TiO ₂ -SiO ₂	110
4.5	ผลการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการ มอนติคาร์โล.....	112
4.5.1	ปริมาณของระบบสำหรับการจำลองด้วยโปรแกรม	115
4.5.2	ระยะทางในการเคลื่อนที่ของ 1 โมเลกุลต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง.....	118
4.5.3	จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	120

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5	บทสรุป	122
5.1	สรุปผลงานวิจัย.....	122
5.1.1	ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมซิลิกอน ไดออกไซด์จากแคลบ	122
5.1.2	ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมไทเทเนียม ไดออกไซด์ด้วยวิธีการ โซล-เจล	122
5.1.3	ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมได- ออกไซด์กับซิลิกอน ไดออกไซด์.....	123
5.1.4	อิทธิพลของวิธีการเคลือบต่อประสิทธิภาพของชิ้นงานในปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลติก	123
5.1.5	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของ ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนที่เคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ	124
5.1.6	ตัวแปรที่มีผลต่อการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการ โฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล	124
5.2	ข้อเสนอแนะ	125
	รายการอ้างอิง	128
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก แคลบขาวหลังจากการแช่กรด.....	136
	ภาคผนวก ข ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีต่าง ๆ.....	139
	ภาคผนวก ค การคำนวณตัวแปรต่าง ๆ	148
	ภาคผนวก ง บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่	156
	ภาคผนวก จ การจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยโปรแกรม FORTRAN	166
	ภาคผนวก ฉ ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับงานวิจัย	175
	ประวัติผู้เขียน	180

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แถบพลังงานและช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงานของสารสารกึ่งตัวนำที่ pH=1 23
2.2	สมบัติโดยทั่วไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 33
2.3	ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในบรรยากาศ 34
2.4	สมบัติโดยทั่วไปของเบนซีน 36
4.1	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดไฮโดรคลอริก 64
4.2	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดซัลฟิวริก 66
4.3	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดไนตริก 68
4.4	สัดส่วนโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ 72
4.5	ค่าความบริสุทธิ์และพื้นที่ผิวจำเพาะ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ต่าง ๆ 73
4.6	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ ซิลิกอนไดออกไซด์ 77
4.7	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ ซิลิกอนไดออกไซด์ในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF 79
4.8	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ กับ ซิลิกอนไดออกไซด์ ในอัตราส่วนต่าง ๆ 80
4.9	ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ ในการดูดซับเมทิลีนบลู ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง ไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ 83
4.10	ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง ไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วน 1 : 1 87
4.11	ส่วนผสมหลักที่ใช้ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านแก้วด้วย วิธีจุ่มเคลือบ 88
4.12	ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 96
4.13	ส่วนผสมหลักที่ใช้ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านแก้วด้วย วิธีการพ่นเคลือบ 101

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.14 ราคาวัสดุที่ใช้ในการเคลือบ	108
4.15 ประเมินราคาซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบข้าว โดยใช้กรดซัลฟิวริก	109
4.16 ประเมินราคาตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ในสัดส่วน 1 : 1	109
4.17 ประเมินราคาวัสดุที่ใช้ในการเคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัมต่อ ผงดินละเอียด 3 กรัม) ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ	110
4.18 ตัวอย่างการคำนวณปริมาตรของระบบของการจำลองด้วยโปรแกรม	116
1ข สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ	145
2ข สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีพ่นเคลือบ	147
3ข สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียน	147



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก..... 8
2.2	ความยาวคลื่นของแสง..... 21
2.3	โครงสร้างอะตอม..... 22
2.4	แผนภาพการกระตุ้นจากพลังงานแสงของธาตุโลหะ และสารกึ่งตัวนำ..... 24
2.5	ค่าพลังงานที่ขอบบน - ต่ำของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ..... 24
2.6	โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์..... 26
2.7	ถนนเส้นหลักของอำเภอเมืองจังหวัดนครราชสีมา..... 37
2.8	กระบวนการสลาย NO_x ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก..... 39
3.1	ชุดทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก..... 45
3.2	แผนผังการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา..... 46
3.3	แผนผังการเคลือบผิวเครื่องปั่นดินเผาด้วยวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา..... 47
3.4	หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF..... 54
3.5	แผนผังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี..... 55
3.6	UV-VIS spectrum ของเมทิลีนบลู..... 56
3.7	จำลองขอบเขตของระบบ..... 57
3.8	การกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ภายในระบบ..... 57
3.9	การจำลองให้โมเลกุลสารมลพิษเข้าสู่ระบบโดยมีการกระจายแบบสุ่ม ณ เวลาเริ่มต้น ($t = 0$)..... 58
3.10	การจำลองโมเลกุลสารมลพิษถูกสลายไปเป็นสารที่ไม่เป็นพิษ ณ เวลา (t) ใด ๆ..... 59
3.11	แผนผังการสลายสารมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล..... 60
4.1	เส้นแถบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 400°C (ข) 600°C (ค) 800°C และ(ง) 1000°C 62
4.2	XRD pattern ของซัลฟิดอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างกัน..... 63
4.3	ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซัลฟิดอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่เคลือบใน กรดไฮโดรคลอริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน..... 64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่แกลบในกรดซัลฟิวริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน.....	66
4.5 ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่แกลบในกรดไนตริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน.....	67
4.6 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ อุณหภูมิสังเคราะห์ต่าง ๆ (กำลังขยาย 2500 เท่า).....	70
4.7 XRD pattern ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ต่างกัน	71
4.8 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่าง ๆ ณ เวลา 12 ชั่วโมง	74
4.9 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนของปริมาณสารที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 2500 เท่า).....	76
4.10 XRD pattern ของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในปริมาณสัดส่วนต่างกัน	78
4.11 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของซิลิกอนไดออกไซด์ (กำลังขยาย 5000 เท่า).....	81
4.12 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 6mg/L ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ	82
4.13 ไอโซเทิร์มการดูดซับเมทิลีนบลู ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ	83
4.14 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ	86
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 ที่ได้จากการทดลองการสลายเมทิลีนบลูและการคำนวณจากสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอัตราส่วน 1:1	87
4.16 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากวันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ	89

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่แตกต่างกัน ต่อปริมาณของผงดินละเอียดคงที่ 90	90
4.18 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 4 : 3 และ 7 : 0..... 91	91
4.19 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 4 : 3 และ 4 : 9..... 92	92
4.20 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ต่อปริมาณของผงดินละเอียด 1 : 3 เปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 1 : 3 และ 4 : 3 93	93
4.21 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 100 200 300 และ 1000 ppm ตามลำดับ สำหรับชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 94	94
4.22 ตัวอย่างการสลายมลพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นของมลพิษต่างกัน ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก..... 96	96
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 ที่ได้จากการทดลองการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ การคำนวณจากสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 97	97
4.24 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปที่อัตราการไหลวน ภายในระบบ 50 100 200 และ 300 ml/min ของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2..... 98	98
4.25 ประสิทธิภาพของการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ในการใช้ซ้ำของตัวอย่าง เดิมของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2..... 99	99
4.26 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานที่เคลือบด้วย สูตรเดียวกัน แต่ต่างชิ้นกัน สำหรับชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 100	100
4.27 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีพ่นเคลือบ 101	101
4.28 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานเครื่องปั้น ดินเผาต้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบโดยวิธีการจุ่มเคลือบ พ่นเคลือบและเคลือบด้วย วิธีของชาวบ้านต้านเกวียน 103	103

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.29 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผา ด้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบโดยวิธีจุ่มเคลือบ ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อม จริง เป็นเวลา 1 สัปดาห์	104
4.30 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผา ด้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 8 เคลือบโดยวิธีพ่นเคลือบ ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะ แวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์	105
4.31 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผา ด้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบ โดยวิธีเคลือบของชาวบ้านด้านเกวียน ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์	106
4.32 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ จากการสลายไอเบนซีน ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผา ด้านเกวียนที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 ของวิธีจุ่มเคลือบ	107
4.33 ขอบเขตระบบของการจำลองด้วยโปรแกรม	112
4.34 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาภายในระบบ	113
4.35 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาภายในระบบ ณ เวลาเริ่มต้น	113
4.36 การสะท้อนกลับของโมเลกุลที่เคลื่อนที่ออกนอกระบบ	114
4.37 ระบบเมื่อ โมเลกุลของมลพิษมีการเคลื่อนที่ และสลายไปจากการเกิดปฏิกิริยา	115
4.38 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกจากการจำลองด้วยโปรแกรม ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลู ที่จำนวนเท่าต่างๆ	117
4.39 เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลจากการจำลองด้วยโปรแกรมของอัตราส่วนระหว่าง ไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลู 30 : 13710 โดยมีปริมาตรของระบบเป็น 10-100 เท่า	118
4.40 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ที่ค่า Q ต่าง ๆ	119
4.41 เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการจำลองด้วยโปรแกรม	120
4.42 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จากการจำลองด้วยโปรแกรม สำหรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	121
1ก แกลบข้าว ก่อนนำไปแช่กรด	137

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2ก	แคลบข้าว หลังนำไปแช่กรดไฮโดรคลอริก 137
3ก	แคลบข้าว หลังนำไปแช่กรดซัลฟิวริก 138
4ก	แคลบข้าว หลังนำไปแช่กรดไนตริก 138
1ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวก่อนเคลือบ 140
2ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ เสร็จใหม่ ๆ 140
3ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ หลังผ่านการอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C ก่อนนำไปเผา Calcination..... 140
4ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ หลังเผา Calcination ที่อุณหภูมิ 800°C..... 141
5ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ..... 142
6ข	ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านต้านเคียว..... 142
7ข	เปรียบเทียบชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการต่าง ๆ โดยใช้สูตรเคลือบเดียวกันคือสูตรที่ 2 142
8ข	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวก่อนเคลือบ (กำลังขยาย 2500 เท่า) 143
9ข	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียว หลังเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ 143
10ข	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียว หลังเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ..... 146
11ข	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียว หลังเคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านต้านเคียว..... 147
1ค	ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันทูบ 149
2ค	Calibration Curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 153
3ค	ผลการวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทราบค่าแน่นอน ด้วยเครื่อง แก๊สโครมาโตกราฟฟี 154
4ค	ผลการทดลองการสลายไอเบนซีน ณ เวลา 17 ชั่วโมง 155

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
1ฉ	เครื่องทดสอบชิ้นงานด้วยสภาพอากาศแบบเร่ง..... 177
2ฉ	การพัฒนาของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นจากการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง..... 179



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Å	=	อังสตรอม
atm	=	Atmospheric
CB	=	พลังงานชั้นคอนดักชันแบน
cP	=	เซนติพอยส์
D	=	Debye หน่วยของความถี่
E	=	พลังงาน
E_F	=	พลังงาน ณ ตำแหน่ง Fermi level
E_g	=	ช่องว่างแถบพลังงาน
e^-	=	อิเล็กตรอน
eV	=	อิเล็กตรอน โวล
g	=	กรัม
h^+	=	โฮล
$h\nu$	=	พลังงานแสง
H_2O_2	=	Hydrogen peroxide
Hz	=	เฮิรตซ์
J	=	จูล
K_α	=	พลังงานชั้น K_α
K_β	=	พลังงานชั้น K_β
L, l	=	ลิตร
M	=	ความเข้มข้น โมลาร์
m	=	เมตร
m^2	=	ตารางเมตร
mg	=	มิลลิกรัม
min	=	นาที
mol	=	โมล
nm	=	นาโนเมตร

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

NO_x	=	สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน
O_2	=	แก๊สออกซิเจน
O_2^-	=	Superoxide anions
OH^-	=	Hydroxide ion
pH	=	ค่าความเป็นกรด-ด่าง
ppb	=	part per billion
ppm	=	part per million
VB	=	พลังงานชั้นวาเลนซ์แบน



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันปัญหามลพิษทางน้ำและอากาศได้ทวีความรุนแรงมากยิ่งขึ้นเป็นลำดับ ซึ่งเป็นปัญหาที่ต้องหาทางแก้ไขอย่างเร่งด่วนด้วยวิธีการที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสม เนื่องจากมลพิษเหล่านี้ก่อให้เกิดผลเสียต่อระบบนิเวศน์และสุขภาพร่างกายของสิ่งมีชีวิต ดังนั้นงานวิจัยในเรื่องการกำจัดมลพิษจึงเป็นหัวข้อที่ควรได้มีการศึกษาและพัฒนาอย่างจริงจัง ที่ผ่านมามีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทำการศึกษาเพื่อหาแนวทางวิธีการแก้ไขปัญหามลพิษต่าง ๆ เหล่านี้ด้วยวิธีการที่หลากหลาย ในช่วงปี ค.ศ. 1969 มีนักวิจัยกลุ่มหนึ่งในประเทศญี่ปุ่นได้แก่ Fujishima, Honda and Kikuchi ได้นำเสนอกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation) ในการกำจัดมลพิษ จากนั้น Fujishima and Honda (1972) และนักวิทยาศาสตร์ท่านอื่น ๆ พยายามอธิบายกลไกของกระบวนการที่เกิดขึ้น (Linsebigler, Lu. G. and Yates, 1995) โดยพวกเขาเชื่อว่ากระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็น กระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากสามารถสลายหรือกำจัดโมเลกุลของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ให้กลายเป็นโมเลกุลที่มีความเสถียร (Yang et al, 2006) มีความเป็นพิษน้อยลงหรือกำจัดได้ง่ายขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเพื่อประโยชน์ต่าง ๆ ได้อย่างหลากหลาย (Kim. H., Lee, Han and Park, 2005) กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยมีวัสดุกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพลังงานแสงทำหน้าที่กระตุ้นวัสดุกึ่งตัวนำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ OH^- เกิดเป็น OH^\bullet และเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 เป็น O_2^- ซึ่ง OH^\bullet จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารมลพิษต่อไป โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น (Fujishima, Zhang and Tryk, 2008)

เนื่องจากประชาชนได้ตระหนักถึงความปลอดภัยของสุขภาพ และความเป็นอยู่ที่ปราศจากมลพิษ เพื่อสุขอนามัยที่ดีกันมากขึ้น และให้ความสนใจกับเทคโนโลยีใหม่ ๆ ที่เกี่ยวข้องกับความสะดวก ความบริสุทธิ์ปราศจากเชื้อโรค กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับชีวิตประจำวันได้ ตัวอย่างเช่น การนำวัสดุกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปผสมในสีทาบ้าน เนื่องจากสะท้อนแสงได้ดี และยังสามารถช่วยลดมลพิษได้อีก หรือ

การนำเอาไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเคลือบบนกระเบื้องทางเท้า กระเบื้องฝาผนัง หรือแม้กระทั่งบนกระจกทั้งในและนอกอาคาร (Chen. J. and Poon, 2009) เป็นต้น สำหรับการนำวัสดุกิ่งตัวนำไปประยุกต์ใช้งานในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้น จำเป็นต้องคำนึงถึงสมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุกิ่งตัวนั้น ๆ เช่น โครงสร้างเฟส (Phase structure) ขนาดอนุภาค (Particle size) พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และอื่น ๆ ที่ส่งผลโดยตรงต่อกลไกการทำให้เกิดปฏิกิริยา

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนา และประยุกต์ใช้งานสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เช่น งานวิจัยของ H. Kim et al (2005) นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบลงบนเซรามิกที่มีรูพรุนเพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย Gao. B., Yap, Lim. T.M. and Lim. T.T. (2011) ได้ศึกษาการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ให้มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และ Tobaldi, Tucci, Camera-Roda, Baldi and Esposito (2008) ศึกษาการผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับซิลิกาเคลือบลงบนผิววัสดุต่าง ๆ เช่น กระเบื้องมุงหลังคา กระเบื้องปูพื้น เป็นต้น

จากความสามารถในการกำจัดมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกและอีกหลายคุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ อีกทั้งไม่เป็นพิษต่อร่างกาย ส่งผลให้ความต้องการของมนุษย์ในการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ปัจจุบันจึงมีการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าหลากหลายชนิดเพื่อให้เหมาะสมสำหรับการนำไปผสมกับวัสดุต่าง ๆ ตัวอย่างเช่นผสมในสีเคลือบรถยนต์ สีเคลือบโลหะ ผสมกับวัสดุพอลิเมอร์ เคลือบบนผิวเซรามิก และเคลือบบนผิวของกระดาษ เป็นต้น (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD., Online) เพื่อเพิ่มประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหล่านั้นอีกด้วย ในประเทศสหรัฐอเมริกาได้เขียนรายงานเกี่ยวกับการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานด้านอุตสาหกรรมสี หรือนำไปผสมกับวัสดุอื่น ๆ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในทุกทุกปีส่งผลให้การตลาดของไทเทเนียมไดออกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน (Barnes Reports, Online)

งานวิจัยนี้เป็นอีกหนึ่งงานที่มีความสนใจ ในการลดปัญหามลพิษที่ก่อให้เกิดผลเสียทางอากาศที่เกิดขึ้นใกล้ตัว และสามารถประยุกต์เพื่อให้ใช้งานได้ภายในท้องถิ่น โดยมลพิษที่มีปริมาณมากได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมลพิษจำพวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย ที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในควันรถยนต์ ควันบุหรี่ และควันธูป เป็นต้น ซึ่งเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงได้ยากในชีวิตประจำวันของเรา โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเข้ามาช่วยแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งจะเลือกใช้วัสดุกิ่งตัวที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น ในงานวิจัยนี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการ โซล-เจล ผสมกับซิลิกอนไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบ และเคลือบลงบนพื้นผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนซึ่งเป็นสิ่งประดิษฐ์จากภูมิปัญญาชาวบ้าน นิยมนำไปประดับตกแต่งสวน บ้านเรือน และบริเวณเกาะกลางถนน เพื่อ

ไม่ให้วัสดุเหล่านั้นเป็นเพียงของตกแต่งเพียงอย่างเดียว ยังสามารถช่วยลดมลพิษในบริเวณนั้น ๆ ได้ และเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้าจากภูมิปัญญาชาวบ้านอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีการศึกษาวิธีการมอนติคาร์โล (Monte Carlo method) เพื่อจำลองปรากฏการณ์การสลายตัวของโมเลกุลสารมลพิษที่เกิดขึ้นบนผิวชิ้นงานที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อให้สอดคล้องกับสิ่งที่เกิดขึ้นจริง และสามารถนำโปรแกรมดังกล่าวไปประยุกต์ใช้งาน เพื่อทำนายผลการทดลอง แทนการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ ซึ่งจะนำผลที่ได้ไปออกแบบเครื่องมือต่าง ๆ ได้อย่างเหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

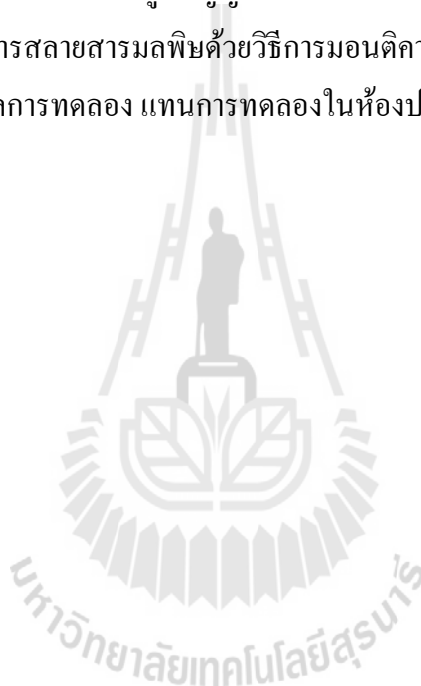
- 1) เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุตั้งต้นนำเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
- 2) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านแกวียน ในการกำจัดมลพิษทางอากาศ โดยศึกษาที่ความเข้มข้นใกล้เคียงกับสภาวะแวดล้อมจริง
- 3) เพื่อสร้างแบบจำลองการสลายสารมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบข้าว โดยการแช่ในกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และกรดไนตริก
- 2) เตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง ด้วยวิธีการโซล-เจล
- 3) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD XRF SEM และ BET specific surface area เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
- 4) ทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยเคลือบลงบนผิวของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านแกวียน เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป และไอเบนซีน
- 5) สร้างแบบจำลองการสลายสารมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และการนำไปประยุกต์ใช้ในสภาวะแวดล้อมจริง สำหรับการกำจัดมลพิษที่ไม่พึงประสงค์ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และพวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย ที่เกิดขึ้นในชีวิตประจำวัน โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนพื้นผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน
- 2) เพิ่มสมบัติให้กับชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่ไม่เพียงแต่เป็นวัสดุตกแต่งให้สวยงาม ยังสามารถช่วยกำจัดมลพิษที่อยู่บริเวณใกล้เคียงให้มีความสะอาดบริสุทธิ์
- 3) เพิ่มมูลค่าให้กับสินค้าจากภูมิปัญญาชาวบ้าน ส่งเสริมอุตสาหกรรมครัวเรือนและชุมชน
- 4) แบบจำลองการสลายสารมลพิษด้วยวิธีการมอดิฟายด์ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำนายผลการทดลอง แทนการทดลองในห้องปฏิบัติการได้



บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) หรือกระบวนการโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชัน (Photocatalytic oxidation) เป็นกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ใช้พลังงานแสงเป็นตัวกระตุ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ เรียกสารนี้ว่าสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหรือโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalyst) เกิดจากการรวมกันของ “โฟโต” (Photo) ใช้นำหน้าคำที่แสงเข้ามาเกี่ยวข้อง และ “คะตะลิสต์” (Catalyst) คืออนุภาคตัวเร่งที่เป็นตัวกลางในการทำให้เกิดอัตราการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นวิธีการหนึ่ง ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำหรืออากาศ โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกประกอบไปด้วย 2 กระบวนการหลักคือกระบวนการดูดซับ และกระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

2.1.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)

กระบวนการดูดซับเป็นปรากฏการณ์หนึ่งที่สารในสถานะของเหลวหรือแก๊สถูกดึงให้มายึดเกาะและติดบริเวณพื้นผิวของของแข็ง สำหรับในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ของแข็งในที่นี้คือตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการดูดซับสารแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดและสมบัติของสารนั้น ๆ การยึดเกาะของโมเลกุลบริเวณพื้นผิวของสารสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยแรงทางกายภาพหรือแรงทางเคมีหรือทั้งสองอย่างพร้อมกัน ซึ่งจากกลไกที่แตกต่างกันนี้ จึงแบ่งการดูดซับได้ 2 ประเภท ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับ มี 2 แรงหลัก ๆ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ และแรงทางไฟฟ้าสถิตย์

1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน เป็นกระบวนการคายความร้อนที่มักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าความร้อนของการดูดซับต่ำ ทำให้กระบวนการสามารถผันกลับ (Reversible) ไปมาได้ ส่งผลให้ตัวดูดซับฟื้นฟูสภาพ (Regenerate) ได้ง่ายขึ้น ที่ความดันสูงจะสามารถเกิดการดูดซับบนผิวของตัวดูดซับได้หลายชั้นซึ่งจำนวนชั้นของ

สารถูกดูดซับจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับและขนาดของรูพรุน แต่ที่ความดันต่ำ โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับไว้แบบชั้นเดียว ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิหรือลดความดันภายในระบบ จะทำให้ความสามารถในการดูดซับสารบนผิวของตัวดูดซับลดลง เกิดการปล่อยหรือคายสารที่ดูดซับออกมา (Desorption) ซึ่งการปล่อยนี้จะไม่ผลทำให้ตัวดูดซับและสารถูกดูดซับเปลี่ยนแปลงไปแต่ประการใด

2) แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วกับสารที่มีขั้ว ระหว่างสารที่ไม่มีขั้วกับสารที่ไม่มีขั้วด้วยกัน หรือระหว่างสารที่มีขั้วกับสารที่ไม่มีขั้ว

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดจากการยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงที่มากกว่าการดูดซับทางกายภาพ โดยเกิดจากการที่หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกับสารถูกดูดซับ เกิดการสร้างพันธะเคมีขึ้นระหว่างกัน ทำให้มีค่าพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องส่งผลให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูง การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างจำเพาะเจาะจงบนผิวตัวดูดซับเพียงชั้นเดียวเท่านั้น ซึ่งเมื่อเกิดการดูดซับแล้ว สารถูกดูดซับจะไม่สามารถหลุดออกมาจากผิวตัวดูดซับได้ ซึ่งจะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกการดูดซับจะเกิดจากการยึดเกาะด้วยแรงทางเคมีเป็นหลัก

สมมูลและไอโซเทิร์มของการดูดซับ ในการศึกษากระบวนการดูดซับเมื่อการดูดซับเข้าสู่สมมูล จำนวน โมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มาติดที่ผิวของตัวดูดซับมีค่าเท่ากับจำนวน โมเลกุลของสารถูกดูดซับที่ออกจากผิวของตัวดูดซับ กล่าวได้ว่าที่สถานะสมมูลนี้เป็นสถานะที่มีปริมาณการดูดซับได้สูงสุด ตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับมีหลายตัวแปรด้วยกัน เช่น ชนิดของตัวดูดซับและสารถูกดูดซับ ตัวทำละลาย และค่าความเป็นกรด-ด่าง เป็นต้น แต่ตัวแปรหลักๆ ที่สำคัญ 2 ตัวแปรคือ อุณหภูมิและความดัน กราฟสมมูลที่นิยมนำมาใช้อธิบายระบบการดูดซับนี้คือ กราฟไอโซเทิร์มที่อุณหภูมิคงที่ กราฟไอโซบาร์ที่ความดันคงที่ และกราฟไอโซสเทียร์ที่ปริมาณสารถูกดูดซับคงที่ จึงได้มีการนำเสนอแบบจำลองการดูดซับในรูปแบบต่าง ๆ เกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น

สมการแลงเมียร์ (Langmuir equation) ได้ถูกเสนอขึ้นโดย เออร์วิง แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ในปีค.ศ. 1916 สำหรับใช้อธิบายการดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวชั้นเดียว (Monolayer adsorption) โดยมีสมมติฐานดังนี้

- 1) โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับในปริมาณที่แน่นอน และตำแหน่งที่แน่นอน
- 2) ตัวดูดซับแต่ละ โมเลกุลจะดูดซับ โมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่ง โมเลกุลเท่านั้น
- 3) ค่าความร้อนของการดูดซับจะเท่ากันและคงที่ตลอดพื้นที่การดูดซับ
- 4) ไม่มีแรงกระทำระหว่างกันสำหรับโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน

จากสมมติฐานดังกล่าว สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับในสถานะแก๊สได้ ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.1)$$

เขียนในรูปสมการเส้นตรงได้

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.2)$$

เมื่อ V = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ ณ จุดสมดุล (mol/g)

V_m = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับสูงสุดต่อปริมาณของตัวดูดซับ (mol/g)

b = ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (1/atm)

P = ความดันย่อยของสารถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (atm)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{P}{V}$ กับ P จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{V_m}$ และ จุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{bV_m}$ ทำให้สามารถหาค่า V_m และ b ได้ และจาก V_m ที่ได้นี้สามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะได้จากสมการ

$$S = V_m A_m N_A \quad (2.3)$$

เมื่อ S = พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)

A_m = พื้นที่ผิวหน้าตัดที่ถูกปกคลุมด้วยสารถูกดูดซับหนึ่งโมเลกุล (m^2)

N_A = ค่าคงที่อะโวกาโดร (6.02×10^{23} molecules/mol)

และสามารถแสดงความสัมพันธ์การดูดซับในสภาวะของเหลว ในรูปของความเข้มข้นได้ดังนี้

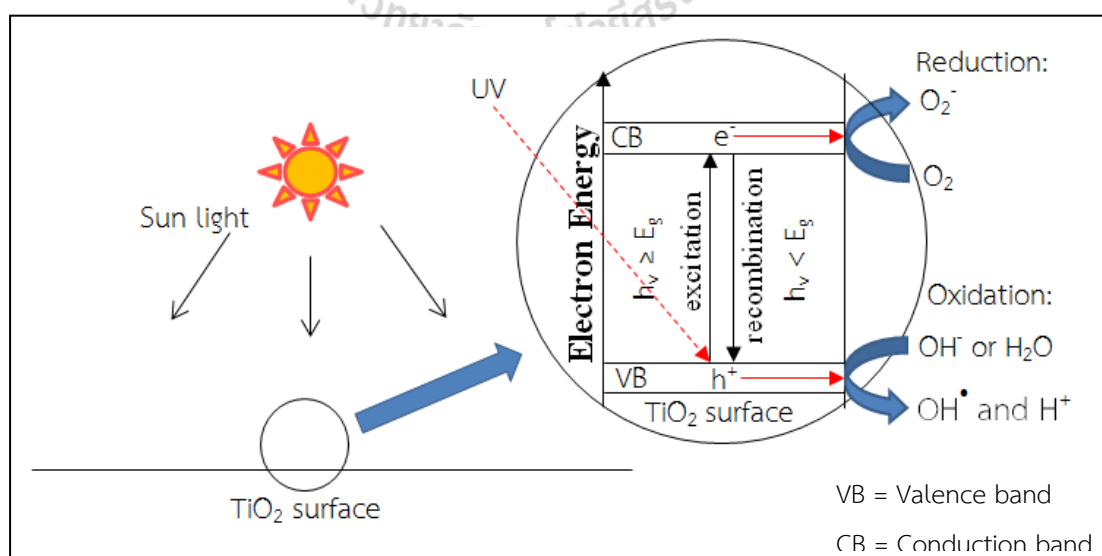
$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2.4)$$

- เมื่อ q_e = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ ณ จุดสมดุล (mg/g)
 q_m = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับสูงสุดต่อปริมาณตัวดูดซับ (mg/g)
 C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย ณ จุดสมดุล (mg/L)
 b = ค่าคงที่ของการดูดซับ (L/mg)

และยังมีอีกหลายแบบจำลองการดูดซับที่ได้มีการนำเสนอโดยนักวิทยาศาสตร์หลายท่าน เช่น สมการฟรอยด์ลิช (Freundlich equation) และสมการ BET (Brunauer Emmett Teller equation) เป็นต้น

2.1.2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)

การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะเกิดขึ้น เมื่อมีสารถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการฉายแสงจากดวงอาทิตย์หรือหลอดฟลูออเรสเซนต์ (สุเมธ ภูมิภักดิ์, ออนไลน์, 2550) ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา พลังงานแสง ($h\nu$) ที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงาน Energy band gap (E_g) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะกระตุ้นอิเล็กตรอนขึ้นนอกสุดที่เรียกว่าวาเลนซ์แบน (Valence band) ให้กระโดดไปยังชั้นคอนดักชันแบน (Conduction band) แสดงดังรูปที่ 2.1 ทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดโฮล (Hole or hole trapping) หรือประจุบวก h_{VB}^+ ที่ชั้นวาเลนซ์แบน และชั้นคอนดักชันแบนเกิดอิเล็กตรอน (Electron trapping) หรือประจุลบ e_{CB}^- ดังสมการที่ 2.5 เพื่อไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ดังแสดงรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2.6-2.12 (Yang et al, 2006) ดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก



โดยโฮล (h^+) จากวาเลนซ์แบน สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ หรือไอออนต่าง ๆ ในน้ำ ดังนี้



โดยที่ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) OH^{\bullet} ที่เกิดขึ้น จะไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ และในส่วนของ e_{CB}^- ในคอนดักชันแบน จะทำปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 ที่มีอยู่ในระบบได้ ประจุลบของซูเปอร์ออกไซด์ O_2^- (Superoxide anions) (สุเมธ ภูมิภริณี, ออนไลน์) ดังสมการ



จากนั้นประจุลบของ O_2^- จะทำปฏิกิริยากับ H_2O เกิดเป็น H_2O_2 ดังสมการ

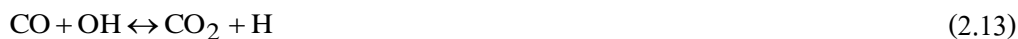


จากสมการที่ 2.9 H_2O_2 ที่ได้จะทำปฏิกิริยากับ e^- ที่ชั้นคอนดักชันแบนเกิดเป็น OH^- และ OH^{\bullet} ดังนี้



ซึ่ง OH^{\bullet} ที่ได้จะเป็นตัวที่เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารอื่น ๆ เพื่อสลายสารชนิดนั้น ๆ โดยทั่วไปปฏิกิริยาในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ตัวอย่างเช่น การสลายคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

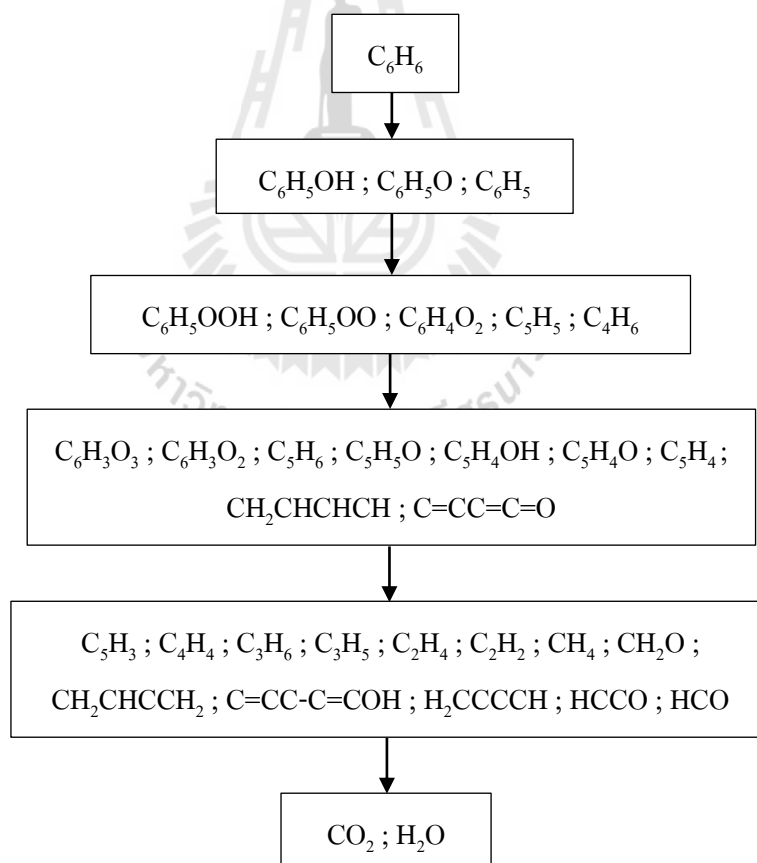




และการสลายสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย เบนซีน (C_6H_6)



ซึ่งสามารถอธิบาย Reaction path ในการสลายสารเบนซีน เพื่อเปลี่ยนเป็น CO_2 และ H_2O ได้ดังรูปที่ 2.2 โดยแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการสลายสารเบนซีน (Dinero et al, 2000) แสดงดังสมการที่ 2.15-2.86



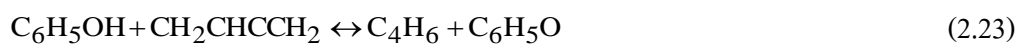
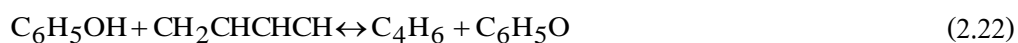
รูปที่ 2.2 ลำดับขั้นของการสลายสารเบนซีน เพื่อเปลี่ยนเป็น CO_2 และ H_2O

สมการที่เป็นไปได้ในการสลายสารเบนซีน เพื่อเปลี่ยนเป็น CO_2 และ H_2O แสดงดังต่อไปนี้

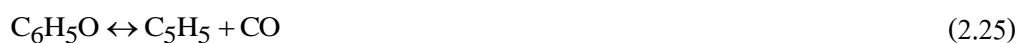
C_6H_6 reactions;



$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ reactions;



$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ reactions;

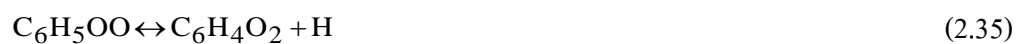
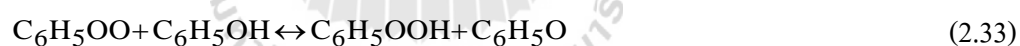




C_6H_5 reactions;

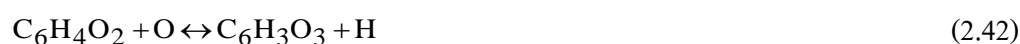


$\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}$ reactions;



$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ reactions;





$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ reactions;



$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ reactions;



$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ reactions;





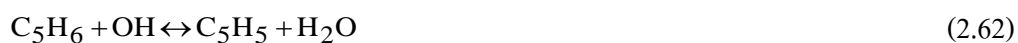
C_5H_4 reactions;

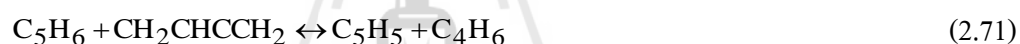
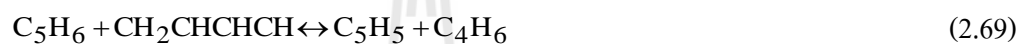


C_5H_3 reactions;

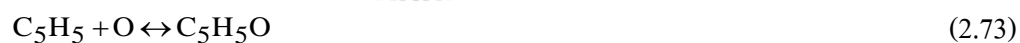


C_5H_6 reactions;





C_5H_5 reactions;





C₄ reactions;



C₂ reactions;



C₁ reactions;



จากกระบวนการดังกล่าวสามารถใช้สมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการ โดยจะทำการศึกษาดังต่อไปนี้

การศึกษากลไกของปฏิกิริยาเคมี สามารถอธิบายอัตราการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการทางเคมี หรือ “อัตราการเกิดของปฏิกิริยา” ซึ่งอันดับของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับกระบวนการหรือขั้นตอนการเกิดของปฏิกิริยานั้น ๆ ดังนั้นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจึงสามารถอธิบายอัตราการเกิดของปฏิกิริยาได้โดยใช้สมการของปฏิกิริยาอันดับที่ n เทียม และประยุกต์ใช้

สมการของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เทียบร่วมกับสมการแลงเมียร์ เรียกว่า สมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood mechanism, 1996) ซึ่งจะอธิบายดังนี้

1) การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ด้วยปฏิกิริยาอันดับที่

n เทียม (Pseudo n^{th} order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับที่ n เทียม เป็นอันดับปฏิกิริยาที่เกิดจากการลดลำดับปฏิกิริยาจากอันดับที่ $n+1$ ให้เป็นอันดับที่ n เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณทางคณิตศาสตร์ กรณีที่จะสามารถลดอันดับของปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งมีค่าคงที่ (อาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือสารตั้งต้นที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยามากเกินพอ) จึงสามารถที่จะรวมกลุ่มเข้ากับค่าคงที่ ยกตัวอย่างเช่น ถ้ากำหนดให้ B เป็นสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคงที่ จากอัตราการเกิดปฏิกิริยา $r_A = kC_A C_B$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง สามารถลดอันดับปฏิกิริยาได้เป็น $r_A = k' C_A$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เรียกว่าปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เทียม สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกก็เช่นเดียวกันคือ มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นคงที่ จึงสามารถลดอันดับของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ n เทียมได้

ตัวอย่างการแสดงวิธีการคำนวณทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เทียม มีดังสมการต่อไปนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2.87)$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (2.88)$$

จากนั้นทำการอินทิเกรตทั้งสองข้าง

$$-\int_{C_0}^C \frac{1}{C} dC = \int_0^t k dt \quad (2.89)$$

$$\int_C^{C_0} \frac{1}{C} dC = kt \quad (2.90)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (2.91)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ k และตัดแกน y ที่จุด $(0,0)$

- เมื่อ
- r = อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา (mol/L-min)
 - t = เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)
 - C = ความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกในสารละลาย ณ เวลาใด ๆ (mol/L)
 - C_0 = ความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ณ จุดเริ่มต้น (mol/L)
 - k = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (1/ min)

2) การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ด้วยสมการ

แลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood equation)

สมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด เป็นสมการที่อาศัยหลักการของปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียมประยุกต์ใช้ร่วมกับสมการแลงเมียร์ เพื่อนำมาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในระบบที่มีการดูดซับและเกิดปฏิกิริยาขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน ดังเช่นกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Chan, Chen, J.N. and Lu, M.C., 2001) ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

จากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น จึงได้มีการประยุกต์ใช้สมการแลงเมียร์ เพื่อหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแปลงปริมาณของสารที่ถูกดูดซับให้อยู่ในรูปความเข้มข้นของสาร ณ บริเวณพื้นผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{C_{\text{ads}}}{C_{\text{max}}} = \frac{K_{\text{LH}} C}{1 + K_{\text{LH}} C} \quad (2.92)$$

- เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกสารละลาย ณ เวลาใด ๆ (mg/L)
- C_{ads} = ความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวโฟโตคะตะลิสต์ต่อน้ำหนักของโฟโตคะตะลิสต์ (mg/L)
- C_{max} = ความเข้มข้นของสารสูงสุดที่โฟโตคะตะลิสต์สามารถดูดซับได้ต่อน้ำหนักของโฟโตคะตะลิสต์ (mg/L)
- K_L = ค่าคงที่ของการดูดซับของสมการแลงเมียร์ (L/mg)

สามารถประยุกต์ใช้ร่วมกับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียม ในความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของโฟโตคะตะลิสต์ โดยการแทนค่า C_{ads} จากสมการที่ 2.92 ใน C ของสมการที่ 2.87 ได้สมการดังนี้

$$r = -\frac{dC_{ads}}{dt} = kC_{ads} = \frac{k_r K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \quad (2.93)$$

- เมื่อ r = อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (mg/L-min)
- t = เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)
- k_r = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา = kC_{max} (mg/L-min)
- k = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (1/min)
- K_{LH} = ค่าคงที่ของการดูดซับของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (L/mg)

ในระหว่างที่มีการสลายสารมลพิษบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจจะมีควมซับซ้อนเกิดขึ้นในระบบ เนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์การดูดซับ และย่อยสลายไปพร้อม ๆ กัน ดังนั้นจึงเลือกใช้จุดเริ่มต้นในการคำนวณ เพื่อหาค่าคงที่ของสมการ เพราะว่าในช่วงเวลานี้มีผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงของปัจจัยอื่น ๆ น้อยมาก จึงสามารถตัดทิ้งได้ และใช้ความเข้มข้นเริ่มต้น แทนความเข้มข้น ณ จุดสมมูล ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าจะให้ผลเหมือนกัน (Guettaï and Amar, 2005) ดังนั้นจากสมการที่ 2.93 สามารถเขียนให้อยู่ในความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ณ จุดเริ่มต้น ได้ดังนี้

$$r_0 = \left(-\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k_r K_{\text{LH}} C_0}{1 + K_{\text{LH}} C_0} \quad (2.94)$$

สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{\text{LH}}} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (2.95)$$

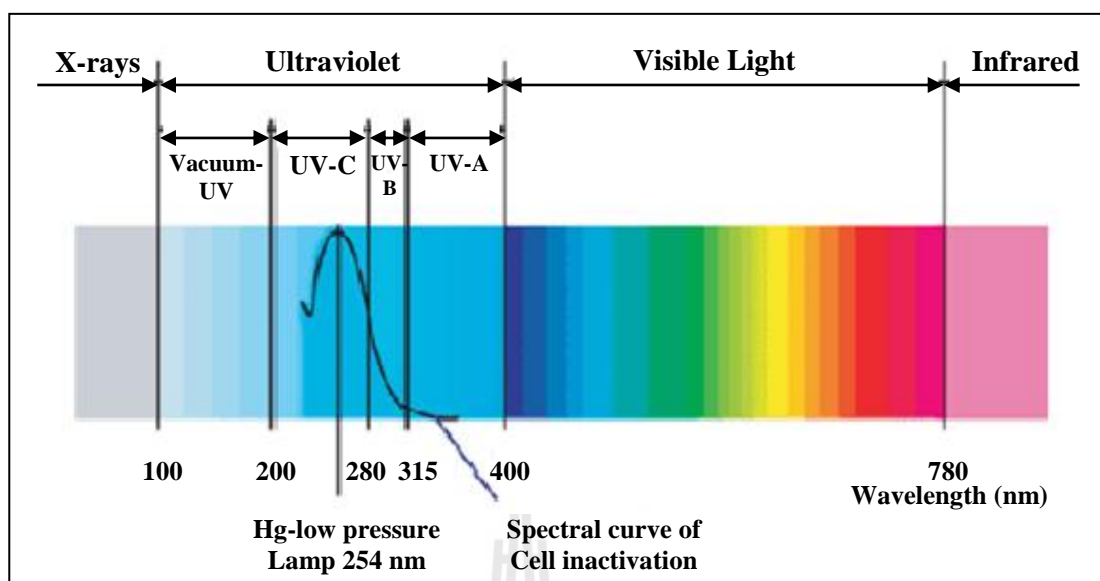
เมื่อ r_0 = อัตราของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ณ เวลาเริ่มต้น (mg/L-min)

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยแสง (Photocatalyst)

โฟโตคะตะลิสต์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง มักจะเป็นวัสดุจำพวกวัสดุกึ่งตัวนำ จะทำหน้าที่คล้ายคลึงกับคลอโรฟิลล์ (Chlorophyll) ในพืชสีเขียวที่ใช้สังเคราะห์แสงเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแป้งและแก๊สออกซิเจน ซึ่งเป็นกระบวนการสร้างอาหารของพืช สำหรับโฟโตคะตะลิสต์จะถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นไม่มีพิษหรือมีพิษน้อยลง

ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก สิ่งที่สำคัญไม่ได้ในกระบวนการนี้คือแสงที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถจำแนกแสงตามช่วงความยาวคลื่นได้ดังนี้ (Venturini and Bacchi, 2009) (รูปที่ 2.3)

- Ultraviolet (UV)	= 100-400 nm
Ultraviolet Vacuum (UV-V)	= 100-200 nm
Ultraviolet C (UV-C)	= 200-280 nm
Ultraviolet B (UV-B)	= 280-315 nm
Ultraviolet A (UV-A)	= 315-400 nm
- Visible light	= 400-780 nm
- Infrared	= 780-1000 nm



รูปที่ 2.3 ความยาวคลื่นของแสง (Venturini and Bacchi, 2009)

ความสัมพันธ์ของพลังงานโฟตอนกับความยาวคลื่นสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.96)$$

เมื่อ E = พลังงานโฟตอน (Photon Energy)

h = ค่าคงที่ของ Planck (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} J-s

ν = ค่าความถี่ (Hz)

λ = ค่าความยาวคลื่น (nm)

C = ค่าความเร็วแสง (3×10^8 m/s)

เมื่อทราบค่าแถบพลังงานของวัสดุกึ่งตัวนำจะสามารถคำนวณหาความยาวคลื่นของโฟตอนที่มีค่าแถบพลังงานเท่ากับวัสดุกึ่งตัวนำนั้น ตัวอย่างเช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าแถบพลังงาน 3.2eV สามารถคำนวณได้ดังนี้

จากสมการที่ 2.96

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$\lambda = \frac{(6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3 \times 10^8 \text{ m/s})}{3.2 \text{ eV}} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

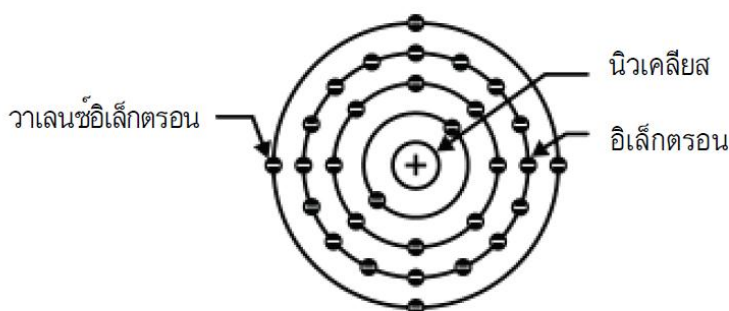
$$= 0.388 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$= 388 \text{ nm}$$

ดังนั้นสามารถบอกได้ว่าค่าความยาวคลื่นแสงที่มีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 3.2eV ของวัสดุกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์คือ 388 nm ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต

2.2.1 วัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำเป็นธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งในธาตุทุกชนิดจะประกอบไปด้วยอะตอม โดยที่ภายในอะตอมของธาตุนั้นจะประกอบไปด้วยโปรตอน นิวตรอนและอิเล็กตรอน โปรตอนกับนิวตรอนจะอยู่ในนิวเคลียส ซึ่งเป็นจุดศูนย์กลางของอะตอมและมีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่รอบนอกคล้ายๆ กับวงโคจรในระบบสุริยะ โดยที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้กับนิวเคลียสจะมีระดับพลังงานต่ำเนื่องจากนิวเคลียสสามารถดึงดูดอิเล็กตรอนเหล่านี้ไว้ได้ ขณะที่อิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสที่อยู่ห่างไกลออกไปจะมีระดับพลังงานสูง และพร้อมที่จะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระถ้าได้รับพลังงานกระตุ้นจากภายนอกอย่างเพียงพอ อิเล็กตรอนในวงโคจรนอกสุดของอะตอมนั้นๆ เรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ เรื่องสารกึ่งตัวนำ, ออนไลน์)



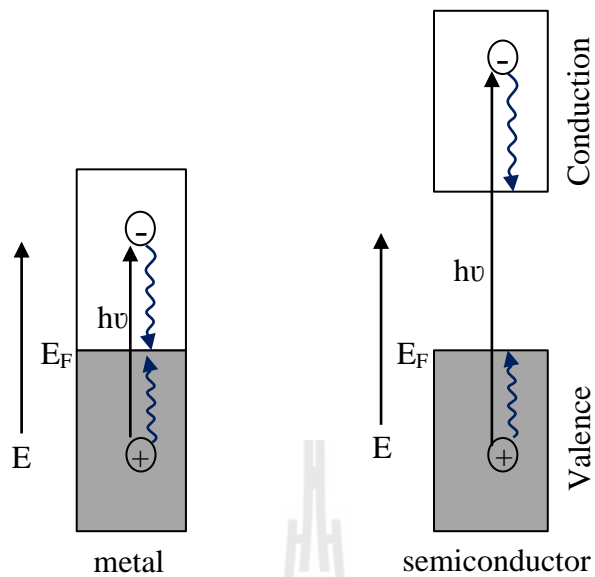
รูปที่ 2.4 โครงสร้างอะตอม

วัสดุกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์ในการบำบัดมลพิษโดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกมีหลายชนิดได้แก่ WO_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , CdS , MoS_2 , ZnS , ZnTe

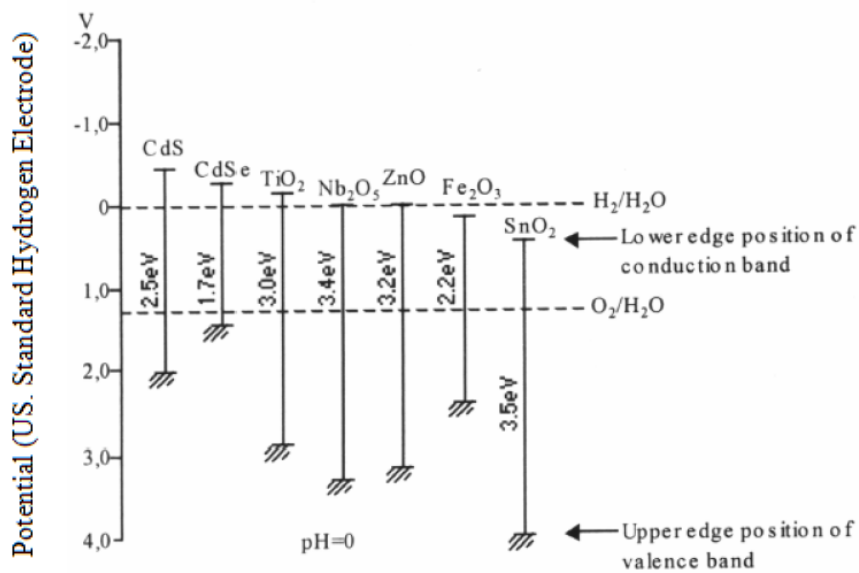
และ CdSe เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ในแถวแนวตั้งสุดท้ายแสดงถึงช่วงคลื่นของพลังงานแสงที่ต้องการไปกระตุ้นต่อสารกึ่งตัวนำนั้น ๆ ซึ่ง e- จากเวเลนซ์แบนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (Serpone and Pelizzetti, 1989) และแสดงค่าพลังงานที่ขอบบน-ล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (เสริย์ ตู๊ประกาย, ออนไลน์)

ตารางที่ 2.1 แถบพลังงานและช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่ pH=1

วัสดุ	แถบพลังงาน (eV)	ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงาน (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	388
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	388
ZnS	3.7	336



รูปที่ 2.5 แผนภาพการกระตุ้นจากพลังงานแสงของธาตุโลหะ และสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.6 ค่าพลังงานที่ขอบบน-ล่าง ของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (ซีรีส์ ตู้ประกาย, ออนไลน์)

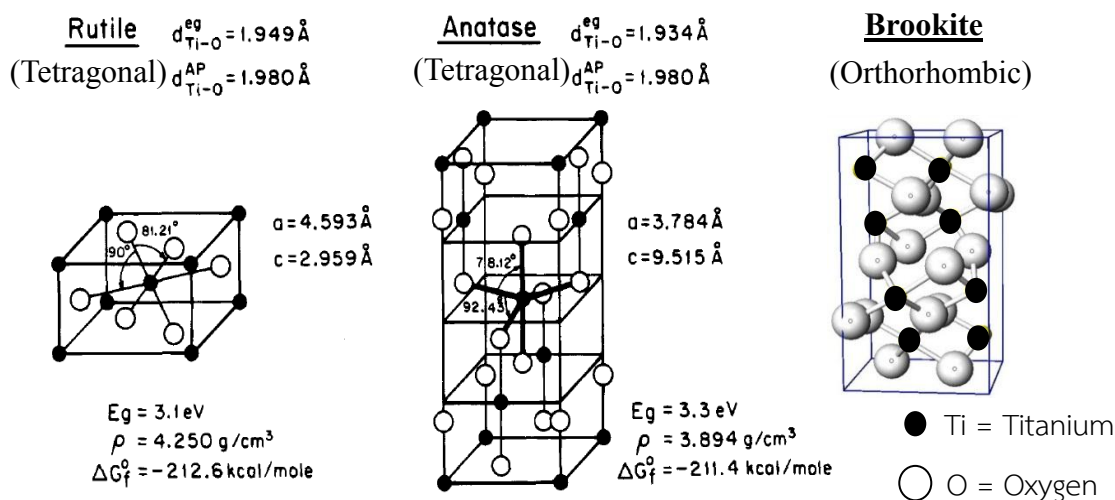
2.2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จัดว่าเป็นสารกึ่งตัวนำ เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติฆ่าเชื้อโรคในรูปอนุภาคนาโน โดยกระบวนการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Fujishima et al, 2008; Kim. H. et al, 2005; Chen. J. and Poon, 2008; Yang et al, 2006) ฉายไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก สามารถใช้กำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศ ที่สัมผัสกับพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ ดังที่กล่าวมาแล้วในก่อนหน้านี้

ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถช่วยกำจัดหรือลดมลพิษได้ อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์ยังเป็นวัสดุที่ราคาไม่แพงมาก ให้ประสิทธิภาพสูง มีความเสถียรทางเคมีสูง ไม่เป็นพิษต่อร่างกาย (ชุตินา สุขอนันต์ และคณะ, 2011) สามารถทำงานได้ภายใต้ความดันและอุณหภูมิปกติ และผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) สมบัติชอบน้ำนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning) ตัวอย่างเช่นการทำความสะอาดตัวเองของกระเบื้องหรือการป้องกันหมอกจับกระจกรถยนต์ตอนอากาศเย็น (Kanai et al, 2004) มีอายุการใช้งานคงทน สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับของใหม่ (Chen. J. and Poon, 2008) แต่ตามธรรมชาติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ไม่สามารถดูดซับสารอินทรีย์แบคทีเรีย เชื้อรา หรือมลพิษต่าง ๆ ในน้ำหรืออากาศได้ เว้นแต่ว่าสารเหล่านั้นจะมาเกาะติดที่พื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเอง และจะไม่สามารถทำงานได้ถ้าปราศจากแสง (สุเมธ ภูมิอิทธิ, ออนไลน์)

จึงได้มีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษาวิจัยและพัฒนาวัสดุช่วยดูดซับ เช่น เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวของถ่านกัมมันต์ (Gao et al, 2011) เพื่อที่จะแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว โดยวัสดุเหล่านั้นจะช่วยดูดซับสารอินทรีย์ และสารมลพิษต่าง ๆ ในสภาวะที่มีแสง และไม่มีแสงอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จะทำการย่อยสลายเมื่อได้รับแสงแดดหรือแสงจากหลอดฟลูออเรสเซนต์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 รูปแบบได้แก่ อนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคท์ (Brookite) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก คือ อนาเทส และรูไทล์ ตามลำดับ



รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

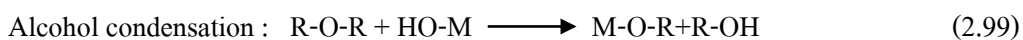
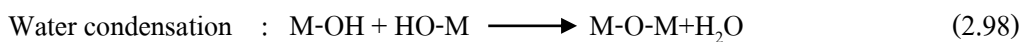
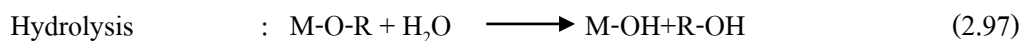
(Linsebigier, Lu. G. and Yatses, 1995; Crystal structure, online)

2.3 วิธีการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีวิธีการเตรียมหลายวิธีด้วยกัน ซึ่งวิธีการที่นิยมใช้กันส่วนใหญ่ เช่น วิธีการเอโนไดเซชัน (Anodization) วิธีการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (Fanda et al, 2007) และวิธีการโซล-เจล (Sol-gel) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้ทำการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจล เนื่องจากต้องการไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นของแข็งอนุภาคขนาดเล็ก มีความบริสุทธิ์สูง ค่าใช้จ่ายไม่สูงมาก และสามารถผสมกับสารอื่นเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ให้เหมาะสมกับการใช้งาน

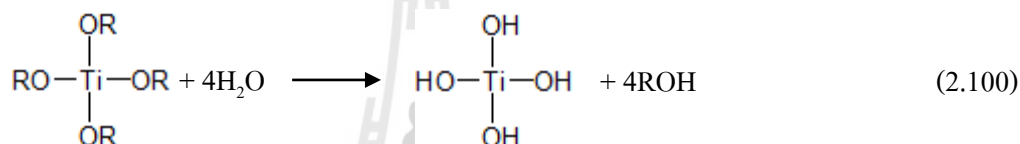
2.3.1 วิธีการโซล-เจล (Sol-gel method)

กระบวนการโซลเจลคือกระบวนการเปลี่ยน สถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมาก อยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอนเป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ปฏิกริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจลมี 3 ปฏิกริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นของน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการ (2.97) – (2.99) ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อ อัตราการเกิดปฏิกริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกริยา อัตราส่วน โมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ใน สภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซล และเจลที่ได้มีสมบัติโครงสร้างต่างกัน (จุฬามาศลีประเสริฐ และนิชกมล นิธิมัย, 2546)

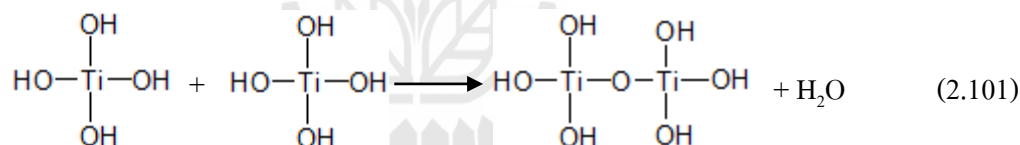


เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ R แทน Alkoxy group ยกตัวอย่างเช่นแทน M เป็น Ti จะเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

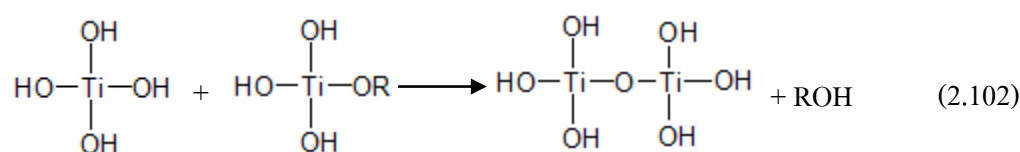
Hydrolysis:



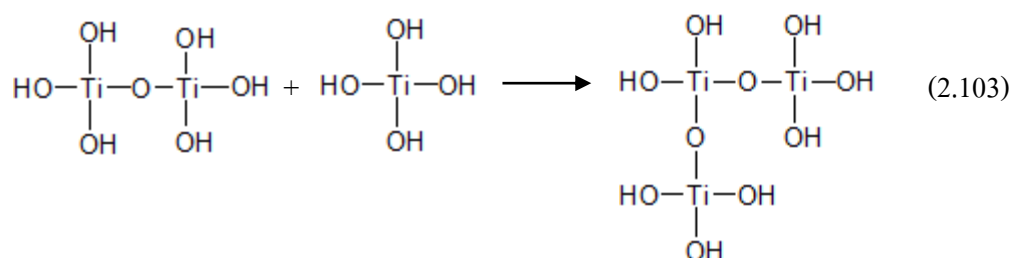
ในขณะที่เดียวกันจะเกิดปฏิกิริยา Water condensation:



หรือเกิดปฏิกิริยา Alcohol condensation:



สารที่เกิดขึ้นจะเชื่อมต่อกันไปเรื่อย ๆ เป็นเครือข่าย เปลี่ยนจากสารละลายกลายเป็นเจล



สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจลเป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal Alkoxide ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็นโซล และเจล เมื่อเข้าสู่วัฏจักรกระบวนการทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น fiber aerogel xerogel powder และ coating film

การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น อยู่ในรูปของผงละเอียด ฟิล์มบาง และเส้นใย เป็นต้น ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิต ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูงเนื่องจากกระบวนการโซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำวิธีการโซล-เจลมาใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวอย่างเช่น Yang et al (2006) ศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยเผาผลึกที่อุณหภูมิ 500 และ 650°C พบว่าได้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฟสเป็นอนาเทส และอนาเทสกับรูไทล์ ตามลำดับ และนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ไปทดสอบประสิทธิภาพโดยการสลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) พร้อมกับศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฟสเป็นอนาเทสให้ประสิทธิภาพดีกว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอนาเทสกับรูไทล์ และพบว่าค่า pH และการเติม H₂O₂ มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เมื่อนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 2 จะให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้งานในครั้งแรก

Neppolian, Wang, Jung and Choi (2008) ใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วยในการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการโซล-เจล ใช้ TTIP เป็นสารตั้งต้นและเผาที่อุณหภูมิ 500°C 3 ชั่วโมง โดยทำการศึกษาความแตกต่างของแหล่งกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก 2 ชนิด คือ Bath (แหล่งกำเนิดคลื่นอยู่ด้านนอกของระบบ) และ Tip (แหล่งกำเนิดคลื่นอยู่ภายในระบบ) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จากทั้ง 2 ระบบ มีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นอนาเทส บรูคไคท์ และรูไทล์ ตามลำดับ โดยระบบที่ใช้ Tip มีขนาดของผลึกเล็กกว่าระบบที่ใช้ Bath และมีประสิทธิภาพในการสลาย 4-chlorophenol ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้ถึง 80% และ 83% ตามลำดับ

Eshaghi, Ak. , Mozaffarinia, Pakshir and Eshaghi, Am. (2011) ได้ศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด MT-150A ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยทำการจุ่มเคลือบบนผิวของแท่งแก้วให้เกิดเป็นฟิล์มบาง ซึ่งศึกษาการเติม MT-150A ที่ปริมาณต่าง ๆ และเผาที่อุณหภูมิ 500°C เพื่อ

หาปริมาณที่เหมาะสม และนำไปทดสอบประสิทธิภาพโดยการสลายเมทิลออเรนจ์ พบว่าปริมาณ 10g/L จะได้ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด MT-150A ที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด

2.4 วัสดุเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติก

เมื่อเร็ว ๆ นี้มีหลายผลงานวิจัยได้ศึกษาและพัฒนากระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนพื้นผิวของตัวดูดซับเช่น ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และซิลิกอนไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งตัวดูดซับแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกัน สำหรับงานวิจัยนี้ก็เช่นเดียวกันคือศึกษาการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนพื้นผิวของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากเถ้าแกลบ เพื่อเพิ่มสมบัติการดูดซับ สมบัติโดยทั่วไปของซิลิกอนไดออกไซด์ในการการดูดซับคือจะชอบดูดซับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งโมเลกุลน้ำมีความสำคัญมากในการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล OH^\bullet ของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายโมเลกุลของสารมลพิษ

2.4.1 ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide)

ซิลิกอนไดออกไซด์หรือที่รู้จักกันโดยทั่วไปว่า ซิลิกา คือสารประกอบระหว่างออกไซด์และซิลิกอนรวมตัวกันเป็นสูตรทางเคมีคือ SiO_2 ซิลิกามักพบได้ทั่วไปในธรรมชาติในรูปของทรายหรือควอตซ์ และในผนังเซลล์ของไดอะตอม ซิลิกาเป็นสารประกอบที่มีจำนวนมาก โดยทั่วไปบนเปลือกโลก ซิลิกาถูกใช้เป็นตัวดูดซับในการผลิตที่หลากหลาย อาทิ แก้ว คริสตัล เจล แอโรเจล ซิลิการมควัน และคอลลอยคอลลซิลิกา

ซิลิกาใช้เป็นวัสดุเบื้องต้นในการผลิตกระจก แก้วน้ำและขวดแก้ว สายใยแก้วที่ใช้ในการโทรคมนาคมก็เป็นผลิตผลจากซิลิกาเช่นเดียวกัน และยังใช้เป็นวัสดุดิบแรกเริ่มในผลิตภัณฑ์จำพวกเซรามิกเช่น เครื่องปั้นดินเผา เครื่องหิน เครื่องลายคราม และการผลิตพอร์ตแลนด์ซีเมนต์

แกลบเป็นวัสดุดิบหนึ่งที่มีองค์ประกอบของซิลิกาอยู่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากแกลบเป็นวัสดุดิบที่มีปริมาณมาก หาได้ง่ายในชุมชน ราคาไม่แพง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกสกัดซิลิกาจากแกลบเพื่อนำไปเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

งานวิจัยของ An, Guo, Zhu and Wang. Z. ในปี ค.ศ. 2010 ได้ศึกษาการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบด้วยวิธีการคาร์บอนเนชัน (Carbonation) โดยใช้สารละลาย Na_2CO_3 ในการสกัดซิลิกอนไดออกไซด์ สามารถผลิตซิลิกอนไดออกไซด์ได้ 72.52% จากที่มีอยู่ในสารตั้งต้นทั้งหมด ต่อมา Yan Liu et al (2011) ได้ศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ไปพร้อมกับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากแกลบ ซึ่งสามารถผลิตซิลิกอนไดออกไซด์ได้ 72-98% จากที่มีอยู่ทั้งหมด มีขนาดอนุภาค 40-50 nm และสามารถผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ $570 \text{ m}^2/\text{g}$ ได้อีกด้วย และ Liou (2004) ได้ศึกษาการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบด้วยวิธีการที่ไม่ยุ่งยาก

โดยการนำแคลบไปผ่านการบำบัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกแล้วนำไปเผาภายใต้อากาศบริสุทธิ์ (99.999% Air) ได้ซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีขนาด 60 nm และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 235 m²/g เป็นต้น

Yalcin and Sevinc (2001) ศึกษาการเตรียมซิลิกาจากแคลบโดยการบำบัดด้วยสารเคมี ได้แก่ HCl H₂SO₄ และ NaOH โดยเผาแคลบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าซิลิกอนไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.03-100 μm มีโครงสร้างผลึกเป็นอสัณฐาน ซึ่งซิลิกอนไดออกไซด์ที่ใช้กรด HCl บำบัดทั้งก่อนเผาและหลังเผามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 321 m²/g ขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.0045 μm ปริมาตรจำเพาะของรูพรุนเท่ากับ 4.7297 cm³/g และมีความบริสุทธิ์สูง 99.66%

สำหรับงานวิจัยที่ได้นำซิลิกอนไดออกไซด์ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้งานในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เช่น Machida, Notimoto and Watanabe (1999) ได้ศึกษาการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีสมบัติชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ไปผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ขึ้นเป็นฟิล์มบาง (Thin film) พบว่าการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ 10-30% โดยโมล ให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และปริมาณการดูดซับน้ำเพิ่มมากขึ้น และมีงานวิจัยของ Kim, K.D. and Kim, H.T. (2005) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมกับซิลิกอนไดออกไซด์โดยการเตรียมจาก 2 วิธี ได้แก่ วิธีโซล-เจล และวิธี ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion method) พบว่าอัตราการเจริญเติบโตของผลึกด้วยวิธีการโซล-เจล มีค่ามากกว่าวิธี ไมโครอิมัลชัน หรือทำให้เกิดอนุภาคได้เร็วกว่า ดังนั้นวิธีการโซล-เจล จึงมีความเหมาะสมกว่าสำหรับการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนอนุภาคซิลิกอนไดออกไซด์

2.5 วัสดุรองรับการเคลือบ (Coated substrate)

การประยุกต์ใช้งานของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกกำลังเป็นที่นิยมในปัจจุบัน มีหลากหลายงานวิจัยได้ประยุกต์ใช้งานโดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเคลือบบนผิววัสดุต่าง ๆ เช่น กระเบื้องปูพื้น กระเบื้องมุงหลังคา รวมถึงบนถนนยางมะตอย สำหรับงานวิจัยนี้สนใจที่จะนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานโดยการเคลือบลงบนพื้นผิวของเครื่องปั้นดินเผาต่าง ๆ เนื่องจากเป็นวัสดุภูมิปัญญาชาวบ้านที่มีอยู่ในท้องถิ่น และเป็นที่ยอมรับสำหรับนำมาใช้ตกแต่งบ้านเรือน ตกแต่งสวน หรือแม้กระทั่งตกแต่งบริเวณเกาะกลางถนน ดังนั้นเพื่อไม่ให้เป็นเพียงแค่วัสดุตกแต่งที่สวยงามเท่านั้น ยังเพิ่มความสามารถให้กับวัสดุเหล่านี้คือช่วยลดมลพิษในสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

2.5.1 เครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน (Dan Kwian Pottery)

ด่านเกวียน เป็นหมู่บ้านหนึ่งของ ตำบลด่านเกวียน อำเภอโชคชัย จังหวัดนครราชสีมา ตั้งอยู่ห่างจากตัวเมืองนครราชสีมาทางทิศตะวันออกเฉียงใต้ประมาณ 15 กิโลเมตร โดยมีทางหลวงหมายเลข 224 สายนครราชสีมาโชคชัยผ่านกลางหมู่บ้านซึ่งมีร้านค้าเครื่องปั้นดินเผา ด่านเกวียน เรียงรายอยู่สองฟากฝั่งและมีลำน้ำมูลทอดขนานอยู่ทางฝั่งทิศตะวันออกหมู่บ้าน ด่านเกวียนนั้นแต่เดิมพ่อค้าจากนางรอง-บุรีรัมย์-สุรินทร์-ขุนหาญ-ขุขันธ์ เรือ่ยไปจนถึงเขมรจะเดินทางเข้ามาติดต่อค้าขายกับพ่อค้าชาวโคราชและมักจะพักกองคาราวานเกวียนกัน เป็นประจำจนได้ชื่อหมู่บ้านว่า “บ้านด่านเกวียน” และในขณะที่พัก พ่อค้าเหล่านั้นก็มักนำดินจากสองฟากฝั่งลำน้ำมูล มาทำภาชนะใช้สอยต่าง ๆ เช่น โอ่ง อ่าง ไหปลา ฯลฯ โดยลอกเลียนแบบจากชนชาวข่าซึ่งเป็นกลุ่มชนที่อาศัยในพื้นที่แต่เก่าก่อน หลังจากนั้นเมื่อนำภาชนะเหล่านั้นกลับภูมิลำเนาของตน และด้วยคุณภาพพิเศษ ของภาชนะทั้งในด้านสีสันความคงทนต่อการใช้งาน จึงทำให้ภาชนะด่านเกวียนเป็นที่นิยมชมชอบของผู้คนจน ได้รับการเผยแพร่มากขึ้นเป็นลำดับ จนกระทั่งได้รับความสนใจยิ่ง จนกลายเป็นสินค้าหนึ่งในการค้าขายกันในยุคอดีตจวบจนปัจจุบัน ลักษณะเฉพาะของเครื่องปั้นดินเผา ด่านเกวียนนั้นขึ้นกับสมบัติของดินที่นำมาใช้ กล่าวคือดินด่านเกวียนเป็นดินเหนียวเนื้อละเอียดที่ขุดขึ้นมาจากริมฝั่งแม่น้ำมูล (ซึ่งห่างออกไปจากทางหลวง 224 ทางทิศตะวันออกประมาณ 2 - 3 กิโลเมตร) ในพื้นที่ที่ชาวบ้านเรียกว่า “กูด” หรือแม่น้ำคั่วนี้มีลักษณะเป็นลำน้ำที่คดเคี้ยว กัดเซาะตะลิ่ง จนขาดและเกิดลำน้ำคั่วขึ้น ส่วนที่เป็นแนวกัดเซาะจะกลายเป็นแหล่งทับถมดิน ดินดังกล่าวนี้เป็นดินซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษ ง่ายต่อการขึ้นรูปทนทานต่อการเผา ไม่บิดเบี้ยวหรือแตกหักง่าย และที่น่าสนใจอย่างยิ่งคือดินนี้เมื่อถูกเผาจะให้สีโดยธรรมชาติเป็นสีแดงซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากธาตุเหล็ก (Iron Oxide) หรือสนิมเหล็กที่มีอยู่จำนวนมากในเนื้อดิน (ด่านเกวียน.คอม, ออนไลน์)

2.6 สารมลพิษ (Pollutants)

จากปัญหาเกี่ยวกับมลพิษในปัจจุบัน ก่อให้เกิดปัญหาทางสังคม ชีวิตความเป็นอยู่ของสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ รวมทั้งมนุษย์อีกด้วย ซึ่งมลพิษต่าง ๆ เหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้ในหลายกิจกรรมในชีวิตประจำวันเช่น การเดินทาง การทำงาน หรือแม้กระทั่งการจูดรูปเทียนบูชา ซึ่งอาจเป็นสิ่งที่ไม่ได้คาดคิด

ในการศึกษาวิจัยนี้จึงเน้นการกำจัดมลพิษที่เกิดขึ้น ในกิจกรรมที่มนุษย์เรามีส่วนเกี่ยวข้อง และพบในบรรยากาศของการดำเนินชีวิตประจำวัน ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของรถยนต์ คิวบิวรี จากรูปเทียนบูชา และจากการปล่อยแก๊สเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม และไอเบนซีน เป็นต้น


2.6.1 คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide)

คาร์บอนมอนอกไซด์ มีสูตรทางเคมี “CO” พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับออกซิเจนเป็นพันธะสาม มีความยาวพันธะเท่ากับ 112.8 พิโกเมตร สามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้ดังนี้



เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส แต่มีความเป็นพิษอย่างร้ายแรง เมื่อหายใจเข้าไป แก๊สนี้จะรวมตัวฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) ในเม็ดเลือดแดงได้มากกว่าออกซิเจนถึง 200-250 เท่า เกิดเป็นคาร์บอกซีฮีโมโกลบิน (Carboxyhemoglobin : CoHb) ซึ่งลดความสามารถของเลือดในการเป็นตัวนำออกซิเจนจากปอดไปยังเนื้อเยื่อต่าง ๆ โดยทั่วไป องค์ประกอบสำคัญที่ทำให้เกิด CoHb ในเลือดมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ในอากาศ ที่สูดหายใจเข้าไปและระยะเวลาที่อยู่ในสภาวะนั้น สำหรับอาการตอบสนองของมนุษย์ขึ้นอยู่กับเปอร์เซ็นต์ของ CoHb และความรู้สึกละแวกของแต่ละบุคคลที่ไวต่อแก๊สชนิดนี้ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบคาร์บอน โดยเฉพาะเครื่องยนต์สันดาปภายใน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดขึ้นมากเมื่อออกซิเจนไม่เพียงพอในการสันดาป และโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ เมื่อเผาไหม้ในอากาศจะเกิดเปลวเพลิงสีน้ำเงินและให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา แม้ว่าจะมีความเป็นพิษอย่างร้ายแรงคาร์บอนมอนอกไซด์ก็มีประโยชน์ในโลกปัจจุบันอย่างมากเพราะเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์อย่างอื่นนานาชนิด (คาร์บอนมอนอกไซด์, ออนไลน์)

ตารางที่ 2.2 สมบัติโดยทั่วไปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, online)

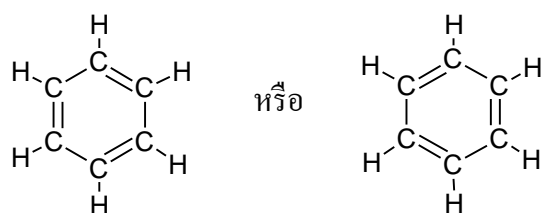
Properties of Carbon monoxide	
Molecular formula	CO
Molar mass	28.01 g/mol
Appearance	Colorless gas
Odor	odorless
Density	789 kg/m ³ , liquid 1.250 kg/m ³ at 0 °C, 1 atm 1.145 kg/m ³ at 25 °C, 1 atm
Melting point	-205.02 °C, 68 K, -337 °F
Boiling point	-191.5 °C, 82 K, -313 °F
Solubility in water	27.6 mg/1 L (25 °C)
Solubility	soluble in chloroform, acetic acid, ethyl acetate, ethanol, ammonium hydroxide, benzene
Refractive index (n_D)	1.0003364
Dipole moment	0.122 D
Hazards (NFPA 704)	

ตารางที่ 2.3 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในบรรยากาศ (Carbon monoxide, online)

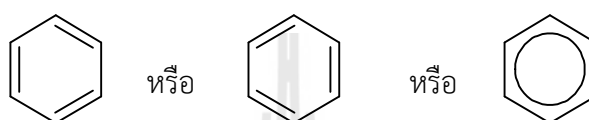
ความเข้มข้น	แหล่งที่เกิด
0.1 ppmv	Natural atmosphere level (MOPITT)
0.5–5 ppmv	Average level in homes
5–15 ppmv	Near-properly adjusted gas stoves in homes, modern vehicle exhaust emissions
17 ppmv	Atmosphere of Venus
100–200 ppmv	Exhaust from automobiles in the Mexico City central area
700 ppmv	Atmosphere of Mars
5,000 ppmv	Exhaust from a home wood fire
7,000 ppmv	Undiluted warm car exhaust without a catalytic converter

2.6.2 เบนซีน (Benzene)

โมเลกุลของเบนซีนประกอบด้วยคาร์บอน 6 อะตอมต่อกันเป็นวง มีสูตรโครงสร้างเป็น C_6H_6 พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว พันธะระหว่างคาร์บอนทั้ง 6 อะตอมมีความยาวเท่ากันคือ 136 พิโกเมตร เบนซีนจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เรียกว่า อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เขียนสูตรโครงสร้างได้ดังนี้



หรือเขียนเป็นสูตรย่อได้ดังนี้




เบนซีน เกิดขึ้นได้จากปรากฏการณ์ทางธรรมชาติต่าง ๆ เช่น ไฟป่า และภูเขาไฟระเบิด นอกจากนี้แหล่งที่พบทั่วไป คือ เกิดจากผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากเบนซีนเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติก ไนลอน และผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น สารหล่อลื่น สี ยาง เป็นต้น

ร่างกายมนุษย์สามารถรับเบนซีนได้จากแหล่งต่าง ๆ ได้แก่ ไอเสียจากยานพาหนะ คาร์บอนที่ปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรม และจากผลิตภัณฑ์ที่มีเบนซีนเป็นองค์ประกอบ เช่น กาว สี เป็นต้น ซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพ เมื่อได้รับเบนซีนเข้าไปในระยะแรก ๆ จะเกิดอาการวิงเวียน คลื่นไส้ ถ้าดื่มหรือกินอาหารที่มีเบนซีนปนเปื้อนอยู่สูง จะทำให้มีอาการปวดท้องเนื่องจากกระเพาะถูกกัดกร่อน เวียนศีรษะ คลื่นไส้ อาเจียน ง่วงนอน ชัก หัวใจเต้นแรง และอาจเสียชีวิตได้ เมื่อหายใจเอาเบนซีนเข้าไปในระดับสูงและเป็นเวลานานอาจทำให้เชื่องซึม วิงเวียน หมดสติ ใจสั่น อารมณ์รุนแรงถึงขั้นเสียชีวิตและเมื่อสูดดมเป็นเวลานานจะทำให้เป็นโรคมะเร็งเม็ดเลือด (Leukemia) หรือเป็นโรคโลหิตจาง (Anemia) ได้ เนื่องจากเบนซีนจะเข้าไปทำลายไขกระดูก ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้จำนวนเม็ดเลือดลดลง และทำลายระบบภูมิคุ้มกันภายในร่างกายได้

ดังนั้นควรหลีกเลี่ยงบริเวณที่จะทำให้เราได้รับอันตรายจากเบนซีน พยายามไม่เข้าไปใกล้บริเวณที่มีเบนซีนอยู่เป็นเวลานานจนเกินไป และถ้าได้รับเบนซีนเข้าไปในร่างกาย ควรรีบปรึกษาแพทย์ทันที (บทความเรื่องเบนซีน, สสวท)

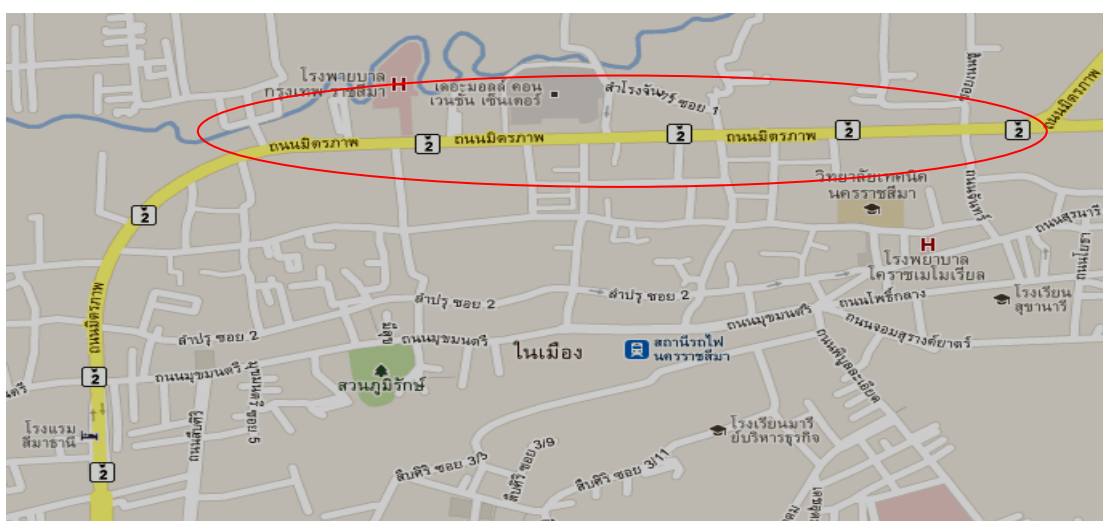
ตารางที่ 2.4 สมบัติโดยทั่วไปของเบนซีน (Benzene, online)

Properties of Benzene	
Molecular formula	C_6H_6
Molar mass	78.11 g/mol
Appearance	Colorless liquid
Odor	aromatic, gasoline-like
Density	0.8765(20) g/cm ³
Melting point	5.5 °C, 278.7 K, 41.9 °F
Boiling point	80.1 °C, 353.3 K, 176.18 °F
Solubility in water	1.79 g/L (15 °C)
Solubility	soluble in alcohol, chloroform, CCl ₄ , diethyl ether, acetone
Refractive index (n_D)	1.50108
Viscosity	0.652 cP at 20 °C
Dipole moment	0 D
Hazards (NFPA 704)	

2.7 มลพิษในอากาศบริเวณถนนในเขตอำเภอเมืองจังหวัดนครราชสีมา

สถานะแวดล้อมของท้องถนนภายในเขตอำเภอเมืองจังหวัดนครราชสีมาเป็นอีกสถานที่หนึ่งที่มีความน่าสนใจสำหรับการศึกษารวดลมพิษอากาศ โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเข้ามามีส่วนเกี่ยวข้อง เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีการใช้พาหนะยานยนต์เป็นจำนวนมาก ทำให้มีการปล่อยแก๊สพิษจำพวกไอของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สจำพวก NO_x ในปริมาณที่น่าเป็นห่วงต่อชีวิตความเป็นอยู่ของประชาชนที่อาศัยอยู่ในบริเวณ

ดังกล่าว ซึ่งปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในเขตอำเภอเมืองจังหวัดนครราชสีมาที่ผ่านมา มีปริมาณอยู่ในช่วง 0.6-1.3 ppm ต่อวัน (ค่าเฉลี่ย 8 ชั่วโมง) ซึ่งปริมาณขั้นต่ำที่ไม่เป็นพิษต่อมนุษย์อยู่ในช่วง 0.3-0.7 ppm สำหรับผู้ใหญ่ (กรมควบคุมมลพิษ, ออนไลน์) ปริมาณแก๊สส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในบริเวณที่มีการใช้พาหนะยานยนต์เป็นจำนวนมาก ซึ่งบริเวณที่มีการปล่อยแก๊สมากที่สุดคือถนนเส้นหลักของอำเภอเมืองนครราชสีมา (บริเวณวงกลมสีแดง) ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ถนนเส้นหลักของตัวเมืองจังหวัดนครราชสีมา
(แผนที่ตัวเมืองจังหวัดนครราชสีมา, ออนไลน์)

2.8 วิธีการมอนติคาร์โลเพื่อจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

วิธีการมอนติคาร์โล เป็นวิธีการจำลอง (Simulation) สถานการณ์หรือเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นโดยวิธีการสุ่ม (Random) และทำการวิเคราะห์ความน่าจะเป็นเชิงปริมาณ เพื่อหาปัจจัย (Factor) ที่เกี่ยวข้องหรือทำให้ได้ผลใกล้เคียงน่าเชื่อถือกับเหตุการณ์จริง ในรูปสมการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งจะสามารถนำสมการที่ได้ไปทำนายผลของเหตุการณ์ที่กำลังจะเกิดขึ้นหรือไม่เกิดขึ้นได้

ในช่วงประมาณปี ค.ศ. 1930 Enrico Fermi ได้ทำการทดลองวิธีการมอนติคาร์โลในการศึกษาการแพร่ของนิวตรอน แต่ไม่ได้มีการเผยแพร่ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1946 John von Neumann, Stanislaw Ulam และ Nicholas Metropolis นักฟิสิกส์ของสถาบันวิจัย Los Alamos National Laboratory มีความคิดที่จะใช้วิธีการทดลองแบบสุ่มเพื่อช่วยแก้ปัญหาที่ไม่สามารถแก้ไขแบบปกติได้ พวกเขาจึงได้ปรับปรุงและพัฒนาาระบบสุ่มนี้ในงานวิจัยของพวกเขา และได้ตั้งชื่อให้กับระบบนี้ว่า “Monte Carlo” เป็นชื่อที่ตั้งขึ้นเพื่อสอดคล้องกับ Monte Carlo Casino เมืองคาสีโน

ที่มีชื่อเสียงแห่งหนึ่งใน Monaco เนื่องจากการพนันใช้หลักการสุ่ม ซึ่งต่อมาวิธีการมอนติคาร์โลเป็นวิธีที่จำเป็นอย่างมากในการจำลองในการทำงานที่ชื่อว่า Manhattan project ของพวกเขา (Monte Carlo, online)

ในหลายปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยหลากหลายแขนง ได้นำเอาวิธีการมอนติคาร์โลไปประยุกต์ใช้ในศาสตร์ของตน เพื่อจำลองและอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกก็เช่นเดียวกัน ดังพบได้ในงานของ Moreira, Serrano, Ortiz and Lasa (2010) ได้ศึกษาการจำลองการดูดกลืน (absorption) โฟตอนของสารละลายผสมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ในถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลติกรูปวงแหวน (Annular photocatalytic reactor) ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล เพื่อศึกษาพฤติกรรมและปริมาณการดูดกลืนของโฟตอนบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ จากการจำลองด้วยวิธีการมอนติคาร์โล พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด P25 degussa ที่มีความเข้มข้น 0.14 g/L สามารถดูดกลืนโฟตอนได้เหมาะสมที่สุด และจากผลการดูดกลืนโฟตอน เมื่อศึกษาต่อเนื่องในกระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก เพื่อสลายสารฟีนอล พบว่าผลจากแบบจำลองมีค่าใกล้เคียงกับผลจากการทดลอง จึงบอกได้ว่าการจำลองนี้มีความแม่นยำ และงานวิจัยของ Changrani and Raupp (1999) ได้ศึกษาการจำลองการดูดกลืนของโฟตอนจากการฉายแสงไปยังถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลติกรูปวงแหวนเช่นเดียวกัน และพบว่าการจำลองด้วยวิธีการมอนติคาร์โลนี้ เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการทำงานที่แม่นยำ

ในงานวิจัยนี้ได้้นำเอาวิธีการมอนติคาร์โลมาจำลองปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารมลพิษ ที่ถูกสลายไปในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในรูปแบบสถานะการจำลอง และนำเอาแบบจำลองที่ได้ไปทำนายหรือประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกอื่น ๆ ต่อไป

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

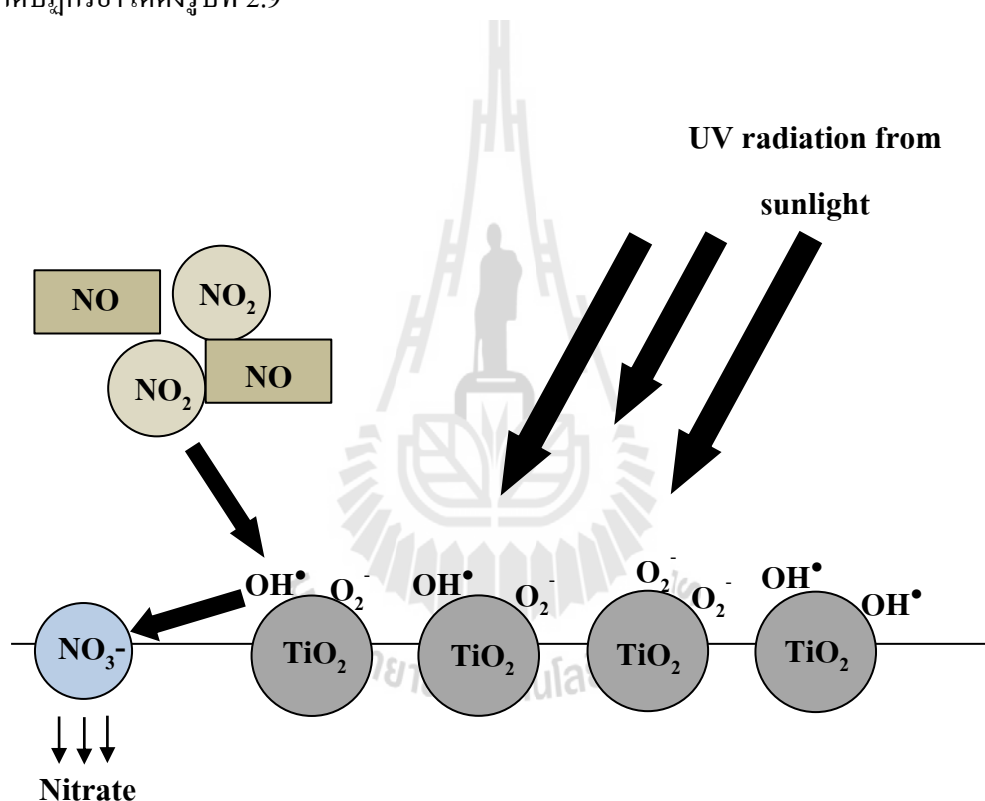
กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ จึงมีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษาและพัฒนา ดังเช่น

2.9.1 งานวิจัยที่ศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลติก

Maness et al (1999) ได้ศึกษาการกำจัดแบคทีเรียโดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติก มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต จะเกิด e_{CB}^- และ h_{VB}^+ ที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้แบคทีเรียเกิดการแตกตัว ในงานวิจัยนี้อธิบายปฏิกิริยา lipid peroxidation ที่เป็นกลไกพื้นฐานในการทำให้เซลล์

Escherichia coli K-12 ตาย โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จะช่วยทำให้เกิดออกซิเดชันขององค์ประกอบของ phospholipids polyunsaturated ของเยื่อไขมัน

Dalton et al (2002) ได้ศึกษาปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ออกซิเดชันในการสลายแก๊สพิษจำพวก NO_x โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อจะนำไปใช้งานจริงร่วมกับคอนกรีต ในประเทศสหราชอาณาจักร และญี่ปุ่น ในการทดลองพวกเขาได้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าสองชนิดเพื่อเปรียบเทียบกัน และใช้เทคนิค SEM XPS และ Raman Spectroscopy ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ซึ่งจากการทดลองสามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 2.9



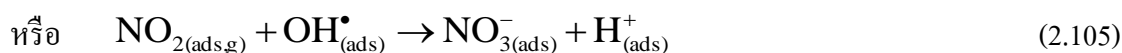
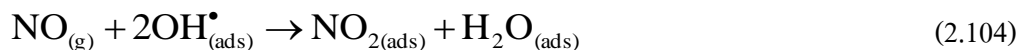
รูปที่ 2.9 กระบวนการสลาย NO_x ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

ซึ่งสามารถอธิบายเป็นกลไกได้ดังนี้

การเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกดังสมการที่ 2.5 และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ของโฮลและอิเล็กตรอนสมการที่ 2.6 กับ 2.8 ตามลำดับ

สำหรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ NO_x สามารถอธิบายโดยแบ่งออกเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากไฮดรอกซิลเรดิคัล: OH^\bullet



2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดย “active oxygen”: O_2^-



ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการรวมจากสมการที่ 2.104 2.105 และ 2.106 ได้ดังนี้



จากนั้นสามารถกำจัดสารประกอบไนเตรทที่อยู่ในรูปของกรดไนตริกออกจากบริเวณพื้นผิวได้โดยการชะล้างด้วยน้ำดังสมการ



Kim et al (2005) ได้ศึกษาการเคลื่อนที่ของไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนเซรามิกรูพรุนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบเพื่อนำไปใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์ ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ออกซิเดชันเพื่อใช้ในการกำจัดมลพิษจำพวกสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) เช่น ฟีนอล พบว่าเซรามิกรูพรุนที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ไปประสิทธิภาพถึง 99%

Demeestere, Dewulf, Witte, Beeldens and Langenhove (2008) ศึกษาการกำจัดโอโซนในอากาศ โดยใช้กระเบื้องมุงหลังคา และแผ่นกระดาษลูกฟูก ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิ 25°C และ RH=47% ความเข้มข้นเริ่มต้นของโอโซน 17-35 ppbv กระเบื้องมุงหลังคาสามารถสลายโอโซนได้ 23-63% และแผ่นกระดาษลูกฟูกสามารถสลายโอโซนได้ 22% เนื่องจากกระเบื้องมุงหลังคามีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์มากกว่าแผ่นกระดาษลูกฟูก และปัจจัยของค่า %RH ในระบบมีผลต่อประสิทธิภาพคือเมื่อค่า %RH เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการสลายโอโซนลดลง

Chen and Liu (2010) ได้ศึกษาการกำจัดสารกลุ่ม NO_x (NO และ NO_2) ที่เกิดจากควันของยานพาหนะ ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยทำการพ่นสารละลายผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบลงบนพื้นผิวถนนตามสภาวะแวดล้อมจริงของบริเวณนั้น จากนั้นติดตามผลการเปลี่ยนแปลงของปริมาณ NO_x โดยเปรียบเทียบก่อนและหลังเคลือบพบว่าสามารถที่จะลดปริมาณ NO_x ที่เกิดขึ้นจากควันของยานพาหนะบนถนนนั้นได้ 6 - 12 %

Yao and Wang (2010) ได้ศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 Sol) ด้วยวิธีการโซล-เจล เพื่อใช้ในการสลายสารเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV ขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้เท่ากับ 22.5 nm และใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์พบว่ามีการสร้างเฟสเป็นอนาเทสเพียงอย่างเดียว สัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.2 g/L สามารถลดค่าสีของสารละลายเมทิลีนบลูได้ถึง 92.3% ในเวลา 160 นาที และได้ศึกษาผลกระทบของค่า pH พบว่าที่ pH เท่ากับ 2 จะมีประสิทธิภาพมากกว่า 9 และ 7 ตามลำดับ แสดงว่าการเติม H_2O_2 จะช่วยให้ประสิทธิภาพของกระบวนการเพิ่มขึ้น

2.9.2 งานวิจัยที่ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

รมิดา รัตนคาม และ อรรถธีรา วรยิ่งยง พ.ศ. 2548 ได้ศึกษาผลกระทบจากการเตรียมซีเรียม/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส) ด้วยวิธีโซลเจล จากผลการทดลองที่ศึกษาพบว่า เจลที่ได้จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนโมลของน้ำต่อ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย จะได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นอนาเทสที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา และในการเตรียมซีเรียมไอออนร่วมกับโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะใช้ซีเรียมในเตรทที่สามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ ซึ่งจะทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และการควบแน่นเพิ่มขึ้น ต่างจากสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์เดิม

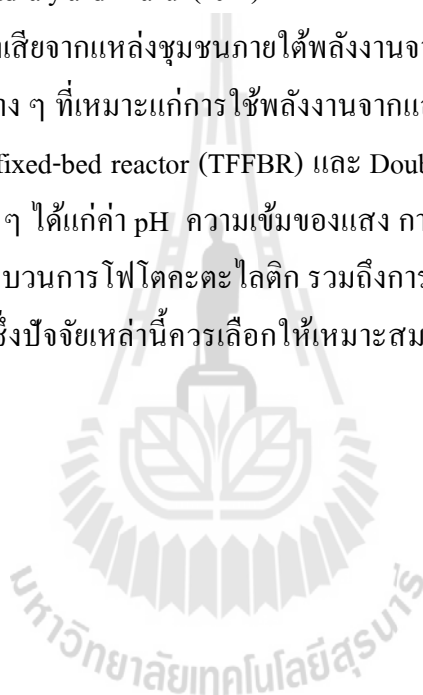
Tobaldi et al (2008) ได้ศึกษาการผสมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับซิลิกา เพื่อนำไปใช้เป็นสารโฟโตคะตะลิสต์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ในการทดลองนี้วิเคราะห์ผลของลักษณะโครงสร้างโดยใช้เทคนิค SEM TEM XRD และทำการวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยสมการ BET เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมที่สุดเพื่อลดมลพิษทางอากาศ และไม่เป็นพิษต่อร่างกายของมนุษย์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอนาเทสเป็นโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ และเมื่อทำการผสมซิลิกาเข้ากับผงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ สำหรับงานกลางแจ้ง เช่นกระเบื้องผนังหลังคา กระเบื้องปูพื้น เป็นต้น

Akpan and Hameed (2010) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยการเติมสารเติมร่วมกับ TiO_2 ด้วยวิธีการโซล-เจล ได้แก่ธาตุต่าง ๆ (B และ N) กลุ่มโลหะทรานซิชัน (Cr^{3+} และ Mo^{3+}) กลุ่มแร่โลหะใน rare earth (La^{3+} Ce^{3+} Er^{3+} Pr^{3+} Gd^{3+} Nd^{3+} และ Sm^{3+}) กลุ่มโลหะ

ใน alkaline earth (Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} และ Ba^{2+}) และกลุ่มโลหะและอโลหะที่มีไอออนต่าง ๆ ซึ่งพบว่าการเติมสารเติมทุกชนิดที่ทำการศึกษามีความสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ แต่จะช่วยให้ในลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมชนิดนั้น

Gao et al (2011) ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการเตรียมสารไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยได้ทำการศึกษากการสลาย Acid red 88 ซึ่งเป็นสีจำพวกเบสพบว่าสามารถสลาย Acid red 88 ได้มากกว่าใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวถึง 1.6 เท่า

Singh, Chaudhary and Thakur (2011) ได้รวบรวมการพัฒนากระบวนการโฟโตคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารมลพิษในน้ำเสียจากแหล่งชุมชนภายใต้พลังงานจากแสงอาทิตย์ โดยเริ่มจากรวบรวมชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ต่าง ๆ ที่เหมาะแก่การใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ได้แก่ Parabolic through reactor (PTR) Thin-film-fixed-bed reactor (TFBR) และ Double skin sheet reactor (DSSR) และตัวแปรที่มีผลกระทบต่าง ๆ ได้แก่ค่า pH ความเข้มของแสง การเติม H_2O_2 และการเติมสารที่เป็นไอออนที่เหมาะสมต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก รวมถึงการคำนวณค่าพลังงานที่จำเป็นต้องใช้ในการทดลองแต่ละระบบ ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ควรเลือกให้เหมาะสมต่อสภาวะการใช้งานจริง เพื่อให้มีความคุ้มค่าด้านเศรษฐกิจ



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 บทนำ

บทนี้แสดงรายการสารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและการทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของชิ้นงาน ซึ่งประกอบไปด้วยวัสดุและสารเคมีที่จำเป็น เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง เครื่องมือวัดและวิเคราะห์ จากนั้นอธิบายวิธีการทดลองที่ละขั้นตอนเพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจ รวมถึงอธิบายการใช้งานของเครื่องมือวัดและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ โดยละเอียด

3.2 สารเคมีและเครื่องมือ

3.2.1 วัสดุและสารเคมี

- 1) ไทเทเนียม (เตตระ) นอมอล-บิวทอกไซด์ (Titanium (IV) n-butoxide, 99%)
- 2) เอทานอลเข้มข้น (Ethanol absolute, C_2H_5OH)
- 3) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4)
- 4) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)
- 5) กรดไนตริกเข้มข้น (Nitric acid, HNO_3)
- 6) น้ำ DI (Deionization water, $18.2 M\Omega\text{ cm}$)
- 7) ธูป (Incense)
- 8) เบนซีน (Benzene, C_6H_6)
- 9) แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ (Oxygen, O_2)
- 10) เมทิลีนบลู (Methylene blue)
- 11) สีน้ำพลาสติก, สีทาบ่าน (สีขาว, ยี่ห้อ Beauty, U.R. Chemical CO., LTD)
- 12) ขี้ผึ้งขัดพื้น (WAX, ยี่ห้อ BRACO, TKS Chemical (THAILAND) CO., LTD)

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

อุปกรณ์การทดลองหลักได้แก่ ชุดทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photoreactor setup) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งประกอบไปด้วย

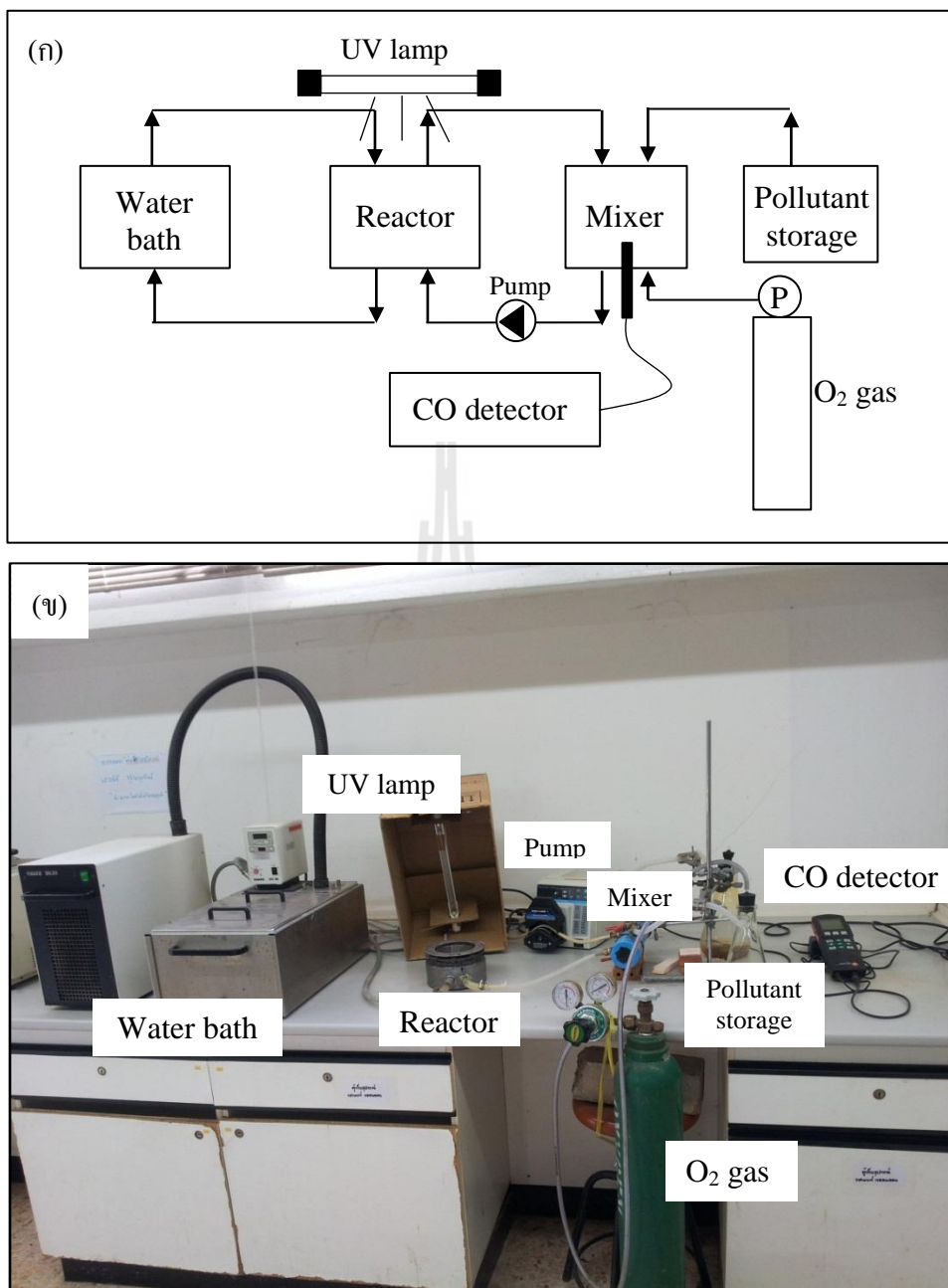
- 1) เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)
- 2) หลอดไฟยูวี (UV lamp, TOKIVA G16T5)
- 3) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 4) ปั๊มรีด (Peristaltic pump)

และอุปกรณ์การทดลองอื่น ๆ ได้แก่

- 5) ชุดเครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer + Magnetic bar)
- 6) เตาเผา (Furnace)
- 7) ตู้อบ (Oven)
- 8) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifugal)
- 9) ชุดพ่นสี (Painting gun)
- 10) อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ

3.2.3 เครื่องมือวัดและวิเคราะห์

- 1) เครื่องวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD)
(รุ่น D2 PHASER ยี่ห้อ BRUKER)
- 2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) (รุ่น JSM-6010LV ยี่ห้อ JEOL)
- 3) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Accelerated Surface Area and Porosimetry System (รุ่น ASAP 2010 ยี่ห้อ Micromeritics)
- 4) เครื่องวิเคราะห์ส่วนประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF)
(รุ่น XGT-5200 ยี่ห้อ HORIBA)
- 5) เครื่องมือตรวจวัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO detector)
- 6) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC)
- 7) เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer)
(รุ่น 8453 UV-Vis ยี่ห้อ Agilent)
- 8) เครื่อง Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer
(รุ่น LA-950 ยี่ห้อ HORIBA)

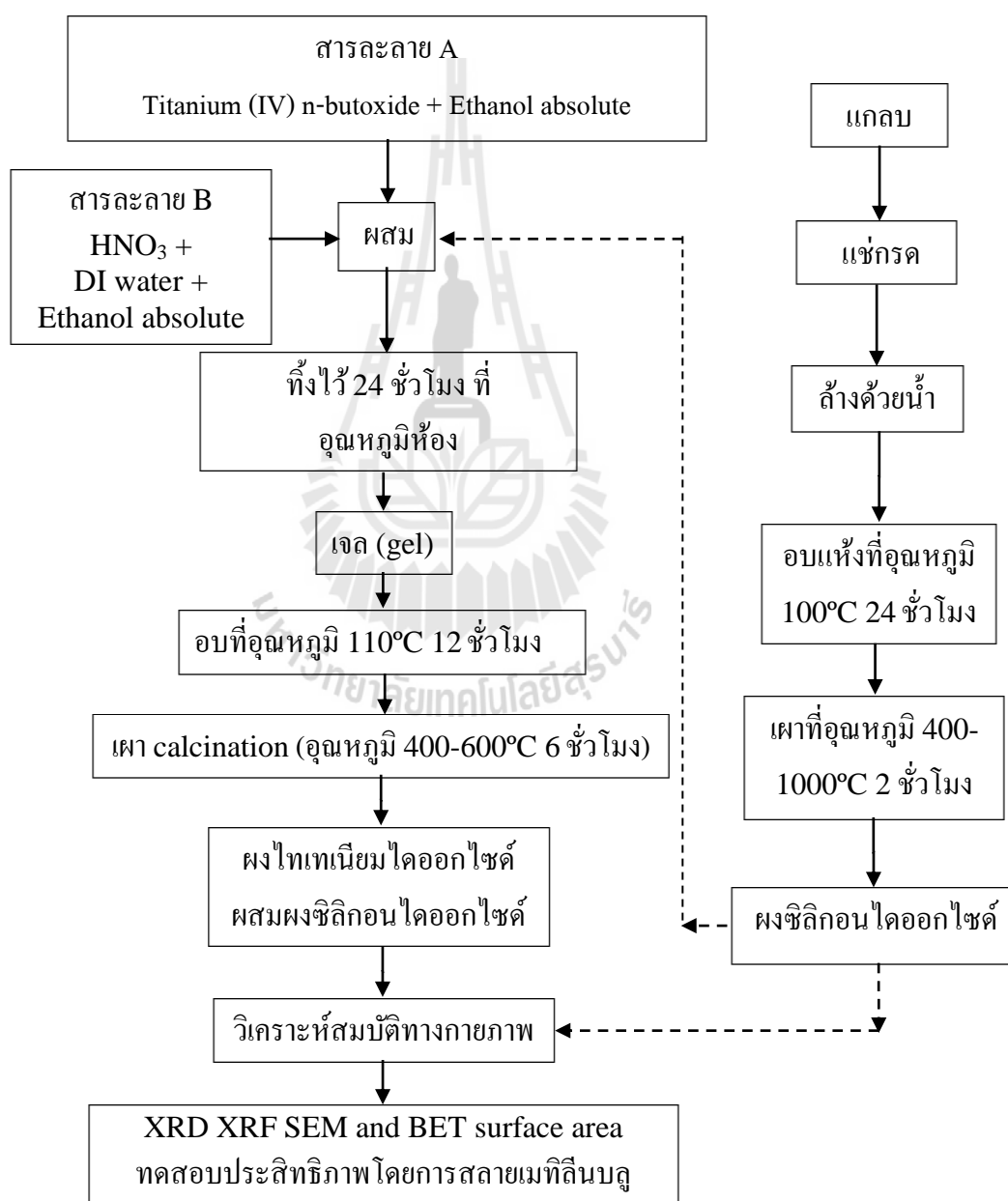


รูปที่ 3.1 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

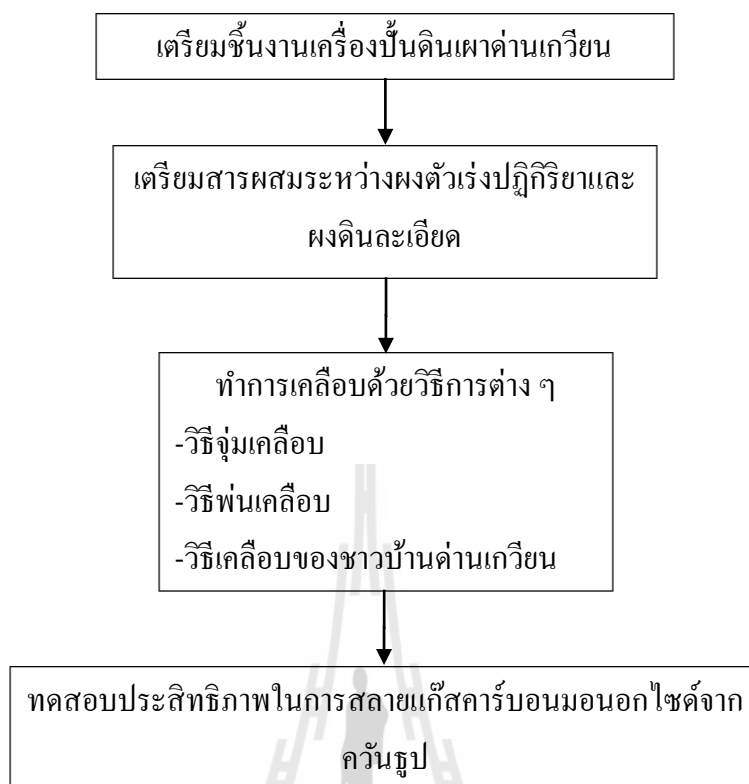
(ก) Schematic diagram (ข) ชุดทดสอบจริง

3.3 วิธีการทดลอง

สำหรับงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ โดยในส่วนแรกคือส่วนของการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาคู่วิธีการ โซล-เจล และวิเคราะห์สมบัติ ดังแผนผังรูปที่ 3.2 และในส่วนที่สองคือการนำวัสดุเร่งปฏิกิริยามาเคลือบลงบนพื้นผิวของเครื่องปั้นดินเผาผ่านเคียวและทดสอบประสิทธิภาพเพื่อหาสัดส่วนในการเคลือบที่เหมาะสม ซึ่งจะแสดงขั้นตอนการทดลองโดยสังเขป ดังแผนผังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 แผนผังการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.3 แผนผังการเคลื่อนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนด้วยวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

จากแผนผังวิธีการทดลองดังที่ได้แสดงข้างต้น สามารถอธิบายได้อย่างละเอียดดังนี้

3.3.1 การเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์

วิธีการเตรียมผงซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ล้างแกลบให้สะอาด จากนั้นพักจนหมาด อบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2) นำแกลบที่ล้างแล้ว 100g แช่ในสารละลายกรดเข้มข้น 0.5 1.0 2.0 และ 3.0M ปริมาตร 1 ลิตร และกวนเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิจุดเดือดของกรดแต่ละชนิด
- 3) หลังจากนั้น นำไปล้างให้สะอาดแล้วอบแห้งที่ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) เผาที่อุณหภูมิ $400-1000^{\circ}\text{C}$ ในเตาเผาแบบใช้อากาศ อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 5) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของผงซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้

3.3.2 การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการโซล-เจล

การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลาย A โดยผสม Titanium (IV) n-butoxide 17 กรัม ในสารละลายเอทานอลเข้มข้น 40 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง
- 2) เตรียมสารละลาย B โดยผสมกรดไนตริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร ลงในสารละลายเอทานอลเข้มข้น 35 มิลลิลิตร และน้ำ DI 15 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง (Akpan and Hameed, 2010)
- 3) หยดสารละลาย B ลงในสารละลาย A ที่ละหยดพร้อมกับผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องผสมสาร (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 30-60 นาที ที่วางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) สารละลายจะกลายเป็นเจล นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 5) จากนั้นเผา calcination ที่อุณหภูมิ 400 450 500 550 และ 600°C ตามลำดับ ในอัตรา 3°C/นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 6) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
- 7) ทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการสลายสารละลายเมทิลีนบลู

สำหรับการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลาย A โดยผสม Titanium (IV) n-butoxide 17 กรัม ในสารละลายเอทานอลเข้มข้น 40 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง
- 2) เตรียมสารละลาย B โดยผสมกรดไนตริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร ลงในสารละลายเอทานอลเข้มข้น 35 มิลลิลิตร และน้ำ DI 15 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง (Akpan and Hameed, 2010)
- 3) หยดสารละลาย B ลงในสารละลาย A ที่ละหยดพร้อมกับผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องผสมสาร (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 30-60 นาที ที่วางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) เติมผงซิลิกอนไดออกไซด์ลงไปในสารละลาย A ในสัดส่วนต่าง ๆ (x %w/w) ในระหว่างหยดสารละลาย B ลงในสารละลาย A
- 5) สารละลายจะกลายเป็นเจล นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- 7) จากนั้นเผา calcination ที่อุณหภูมิ 400 450 500 550 และ 600°C ตามลำดับ ในอัตรา 3°C/นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 8) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
- 9) ทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการสลายสารละลายเมทิลีนบลู

3.3.3 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวของเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวิน

จากแผนผังรูป 3.3 ขั้นตอนการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนพื้นผิวของเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวิน มีวิธีการดังต่อไปนี้

- 1) การเคลือบด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating)
 - I) เตรียมชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวินขนาด 2 นิ้ว x 2 นิ้ว ทำความสะอาดและอบที่อุณหภูมิ 100°C 24 ชั่วโมง
 - II) เตรียมน้ำสลิบ โดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและผงดินละเอียดในอัตราส่วนต่าง ๆ กับ น้ำ 40 ml และสารช่วยกระจายตัว 10 หยด ผสมโดยใช้หม้อบด เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
 - III) นำน้ำสลิบที่ได้ไปวัดค่าความถ่วงจำเพาะ
 - IV) นำชิ้นงานที่เตรียมไว้มาทำการจุ่มเคลือบในน้ำสลิบ โดยจุ่ม 3 ครั้ง ครั้งละ 1 นาที แต่แต่ละครั้งจะพักช่วงห่างกัน 10 นาที
 - V) ปลอ่ยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบ 100°C 12 ชั่วโมง และเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 800°C ในอัตรา 10°C/นาที 2 ชั่วโมง
 - VI) นำชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวินที่ผ่านการเคลือบแล้วไปทดสอบประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป
- 2) การเคลือบด้วยวิธีการพ่น (Spray coating)
 - I) เตรียมชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวิน โดยทำความสะอาดและอบที่อุณหภูมิ 100°C 24 ชั่วโมง
 - II) จากนั้นรองพื้นชิ้นงาน โดยพ่นสีรองพื้น (สีขาว)
 - III) เตรียมน้ำสลิบ โดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม และผงดินละเอียด 3 กรัม กับน้ำ 40 ml และสารช่วยกระจายตัว 10 หยด ผสมโดยใช้หม้อบด เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
 - IV) นำน้ำสลิบที่ได้ไปวัดค่าความถ่วงจำเพาะ

- V) นำชิ้นงานที่เตรียมไว้มาทำการพ่นเคลือบ ด้วยน้ำสลิป 2 ครั้ง แต่ละครั้งจะพักช่วงห่างกัน 10 นาที ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง
 - VI) นำชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบแล้วไปทดสอบประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป
- 3) การเคลือบด้วยวิธีการเคลือบของชาวบ้านด้านเกวียน
- I) เตรียมชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการทำความสะอาดและอบที่อุณหภูมิ 100°C 24 ชั่วโมง
 - II) เตรียมสารผสมระหว่างผงตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม และผงดินละเอียด 3 กรัม บดผสมให้เข้ากันกับน้ำ 10 ml
 - III) จากนั้นทาลงบนผิวของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการให้สม่ำเสมอ (สังเกตด้วยตาเปล่า) และนำฟองน้ำไปป้าย wax ขาว ทาทับลงไปเพื่อเพิ่มการยึดติดบนชิ้นงาน ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง
 - IV) นำชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบแล้วไปทดสอบประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD)

เครื่อง XRD ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือเมื่อรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสี รังสีจะสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ จากหลักการดังกล่าวในปี ค.ศ.1912 W.H.Bragg และ W.L.Bragg ได้นำมาใช้ในการศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึก และต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้นเครื่อง X-ray Diffractometer ขึ้นในปี ค.ศ. 1948 และพัฒนาต่อเนื่องมาโดยตลอด (สรินทร ลิมปนาท, ออนไลน์) เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง โดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ ดีเอ็นเอ โปรตีนที่มีอยู่ตามธรรมชาติ รวมถึงวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น ผู้ผลิตได้พัฒนาเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคนี้ให้มีความสามารถมากยิ่งขึ้นและใช้งานได้ง่ายขึ้น ทำให้เอื้อประโยชน์สำหรับนักวิทยาศาสตร์ที่จะนำไปใช้ปรับปรุง พัฒนา หรือยกระดับการวิเคราะห์ วิจัย หรือตรวจสอบในระดับสูงขึ้นไป โดยขั้นตอนในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD มีดังนี้

- 1) เตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดสอบ
- 2) วางตัวอย่างที่เตรียมได้ในเครื่อง X-Ray Diffractometer
- 3) เครื่องจะทำการฉายรังสีเอ็กซ์ไปยังชิ้นตัวอย่าง

4) ผลที่ได้จะแสดงเป็นกราฟ diffractogram (XRD pattern)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (3.1)$$

เมื่อ

$$n = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$\lambda = \text{ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์}$$

$$d = \text{ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก}$$

$$\theta = \text{มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก}$$

2) การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

เครื่อง SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง Transmission electron microscope (TEM) ซึ่งเครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร กล้องชนิดนี้มีไว้เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัตถุ การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM ไม่จำเป็นที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ขั้นตอนในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM มีดังนี้

- 1) เตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดสอบ
- 2) วางตัวอย่างที่เตรียมได้ในเครื่อง SEM
- 3) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะทำการยิงอิเล็กตรอนไปยัง condenser lens อิเล็กตรอนจะสะท้อนผนัง condenser lens ผ่าน beam deflector ไปยัง objective lens และสะท้อนไปยังตัวอย่าง
- 4) อิเล็กตรอนที่กระทบกับตัวอย่าง จะสะท้อนเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณอิเล็กตรอนอนิกซ์ ตามลำดับ

5) สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ถูกแปลงเป็นภาพแสดงในจอแสดงผล

การเตรียมตัวอย่างสำหรับเครื่อง SEM

การเตรียมตัวอย่างในแบบทั่วไป (Hi-vacuum Mode)

- 1) ตัวอย่างต้องอยู่ในสถานะของแข็งทุกลักษณะ เช่น เป็นผง เป็นแผ่น เป็นแท่ง ฯลฯ
- 2) ถ้ามีขนาดใหญ่ต้องตัดส่วนที่จะดูให้เล็กอยู่ที่ประมาณ 1 ลบ.ซม.
- 3) ต้องแห้งไม่มีความชื้น ไม่มีการระเหยของสารใดๆ และไม่มีการฟุ้งกระจายของตัวอย่าง
- 4) ถ้าตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าดีตลอดทั้งชิ้นงานจะสามารถนำเข้าเครื่อง SEM ดูได้เลย
- 5) ถ้าตัวอย่างไม่มีการนำไฟฟ้าหรือนำได้เพียงบางจุด จะต้องมีการนำไปเคลือบทองก่อน

การเตรียมตัวอย่างแบบไม่นำไฟฟ้า (Variable pressure Mode)

- 1) เตรียมด้วยวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบทั่วไป
 - 2) ไม่ต้องมีการเคลือบทองก็สามารถนำเข้าเครื่อง SEM ได้
 - 3) การใช้งานในระบบนี้จะยากกว่าและเสียเวลามากกว่าแบบปกติ ดังนั้นจึงสามารถทำได้บางกรณีเท่านั้น
- 3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Accelerated Surface Area Porosimeter (รุ่น ASAP2010 ยี่ห้อ Micromeritics) จะใช้หลักการของการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77K หรือ -196°C ขั้นตอนการทดลองแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน คือขั้นตอนแรกเป็นการไล่แก๊ส (Degas) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนในตัวอย่าง ส่วนขั้นตอนที่สองคือการวิเคราะห์ตัวอย่าง ซึ่งทั้งสองขั้นตอนมีวิธีการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ประมาณ 0.27 กรัม ไล่ลงไปในห้องทดลอง แล้วประกอบเข้ากับเครื่องมือวิเคราะห์
- 2) ตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการไล่แก๊ส ในการทดลองนี้ตั้งค่าไว้ที่ 200°C ที่ความดันต่ำกว่า 50 ไมโครเมตรปรอท จากนั้นเริ่มทำการไล่แก๊ส

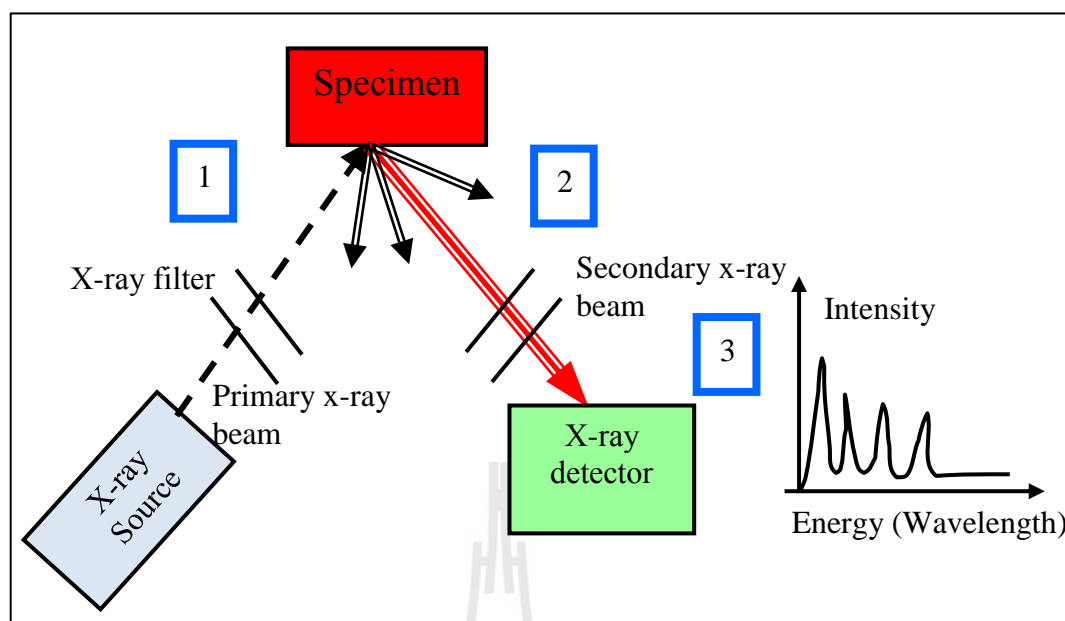
- 3) เมื่อได้แก๊สเสร็จแล้ว ทำการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างที่เหลือและกรอกข้อมูลลงในโปรแกรม พร้อมทั้งตั้งค่าระบบต่างๆ ของโปรแกรมให้สอดคล้องกับตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ จากนั้นจึงเริ่มการวิเคราะห์ตัวอย่าง
- 4) หลังจากเสร็จสิ้นการวิเคราะห์แล้ว ระบบจะทำการบันทึกข้อมูลไอโซเทอรั่มการดูดซับไนโตรเจน และค่าที่ผ่านการวิเคราะห์ต่างๆ ดังนี้
- ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
 - ปริมาตรรูพรุนรวมโดยคำนวณจากปริมาตรการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน สัมพัทธ์ (P/P^0) เท่ากับ 0.98
 - ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางจากสมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)
 - ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กโดยใช้สมการของ Dubinin-Radushkevich (DR)
 - ขนาดรูพรุนเฉลี่ยจากสมการ $4V/A$
 เมื่อ $V =$ ปริมาตรรูพรุนรวม (m^3/g)
 $A =$ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ($S_{BET}, m^2/g$)

4) เครื่องวิเคราะห์ส่วนประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF)

เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ชนิดของธาตุ (Qualitative) และปริมาณธาตุ (Quantitative) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งของเหลวและของแข็ง เป็นการทดสอบที่ไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้โดยไม่ต้องมีการเตรียมผิวชิ้นงานมาก่อน และยังสามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีความเข้มข้นน้อย ๆ ประมาณ 5-500 ppm ได้ แต่มีข้อจำกัดคือไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic number) น้อยกว่า 11 ได้ (H He Li Be B C N O F Ne และ Na)

หลักการทำงานของ XRF แสดงในรูปที่ 3.4 สามารถอธิบายเป็นลำดับได้ดังต่อไปนี้

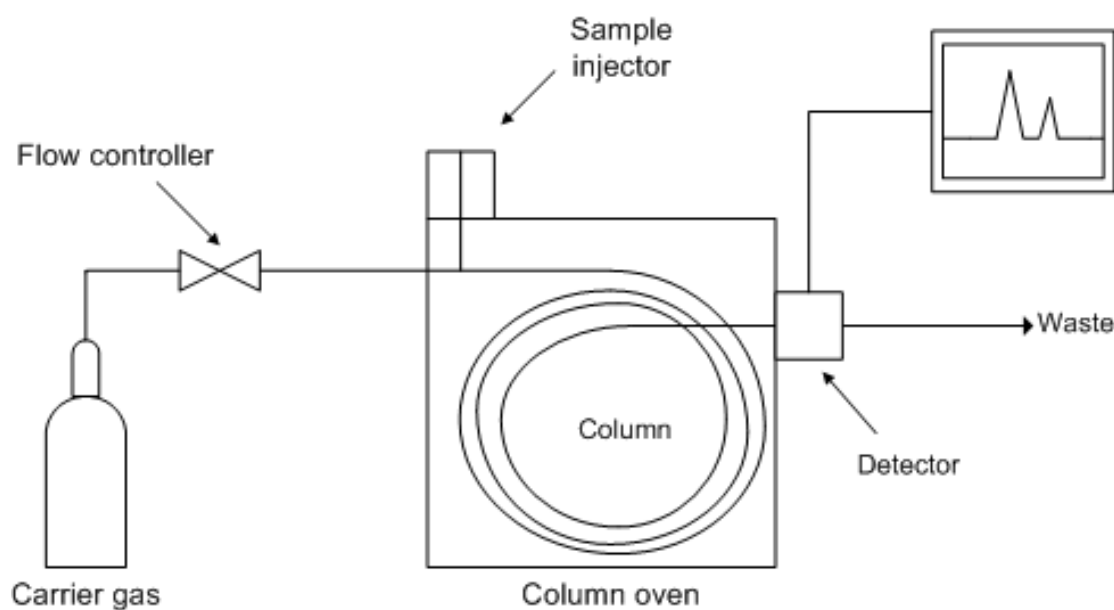
- 1) ยิง X-ray ที่มีพลังงานเพียงพอไปกระตุ้นชิ้นงานโดยตรง (Primary x-ray beam)
- 2) Secondary x-ray beam ถูกปล่อยออกมาจากชิ้นงานไปสู่ x-ray detector
- 3) X-ray detector จะวัดค่า energy wavelength ของ K_{α} และ K_{β} จากนั้นเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานเพื่อให้ทราบว่าเป็นธาตุชนิดใด



รูปที่ 3.4 หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

5) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)

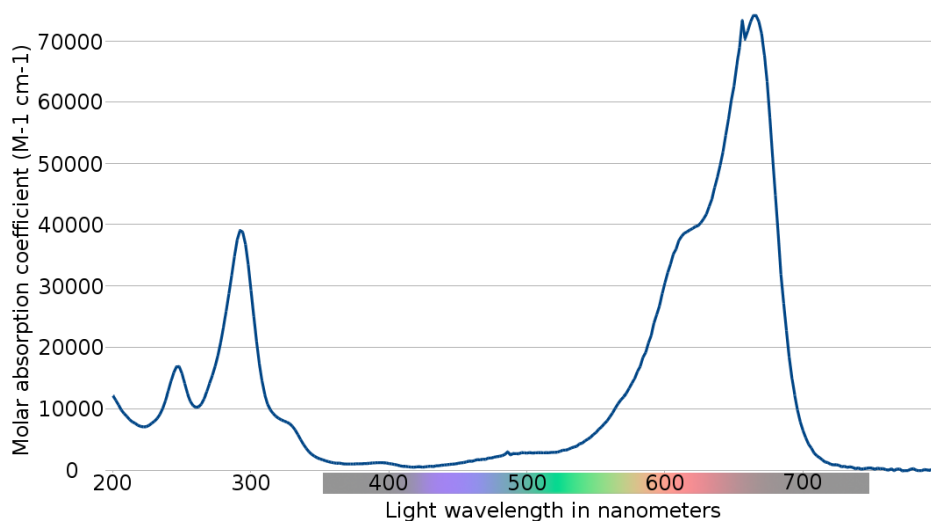
เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีสำหรับการแยกองค์ประกอบของสารเคมีในตัวอย่างที่ซับซ้อน หลักการทำงานของ GC จะเริ่มต้นจากการฉีดสารเคมีที่ต้องการจะวิเคราะห์ให้ไหลผ่านแคพิลลารีคอลัมน์ (Capillary column) หรือแพ็คคอลัมน์ (Packed column) โดยการพาของแก๊สเฉื่อย (Carrier gas, mobile phase) พร้อมกับให้ความร้อน การทำงานในขั้นตอนนี้จะเป็นการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยสารแต่ละชนิดจะเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ที่เวลาต่างกันตามสมบัติในสถานะแก๊สของสารนั้น ๆ สามารถตรวจพบสารต่าง ๆ ได้ที่ส่วนท้ายคอลัมน์ที่เวลาต่างกันด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 สำหรับพารามิเตอร์ที่มีผลกระทบต่อลำดับหรือเวลาของสารที่จะออกมาจากคอลัมน์ ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สตัวพา อุณหภูมิ ความยาว และชนิดของคอลัมน์



รูปที่ 3.5 แผนผังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

6) เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer)

UV-VIS spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า Intensity ของตัวอย่างโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือ สารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน และปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่าง ๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ถูกนำไปคำนวณตามกฎของ Beer-Lambert และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 UV-VIS spectrum ของเมทิลีนบลู

3.3.5 การทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในห้องปฏิบัติการ

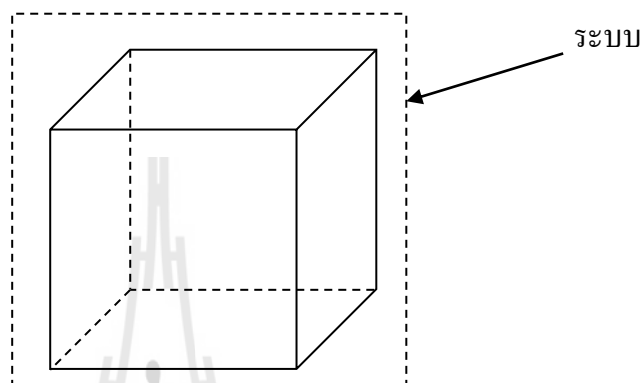
การทดสอบในสถานะของเหลว เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ก่อนนำไปเคลือบบนเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน โดยการสลายสารละลายเมทิลีนบลู จะใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) ในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนไป เพื่อนำไปคำนวณหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ

การทดสอบในสถานะแก๊ส ซึ่งงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบแล้วถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ในระดับห้องปฏิบัติการด้วยชุดทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (รูปที่ 3.1) โดยจะทำการศึกษาที่สภาวะต่าง ๆ เพื่อให้มีความใกล้เคียงกับสภาวะแวดล้อมจริง ซึ่งชิ้นงานจะถูกวางไว้ตรงกลางของเครื่องปฏิกรณ์ และมีการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าไปภายในระบบบริเวณถึงผสม ใช้แก๊สออกซิเจนช่วยในการปรับความเข้มข้นเริ่มต้น จากนั้นใช้ปั๊มรีดเพื่อให้เกิดการไหลวนภายในระบบ และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ภายในระบบด้วยเครื่องตรวจวัดแก๊ส CO detector ระบบดิจิทัล ในการติดตามผล และนำผลที่ได้ไปประเมินเพื่อหาประสิทธิภาพของชิ้นงานในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

3.4 วิธีการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

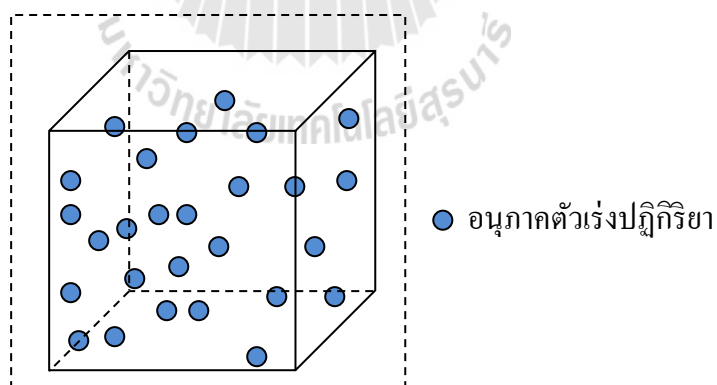
วิธีการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารมลพิษ ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

- 1) กำหนดขอบเขตของระบบ



รูปที่ 3.7 จำลองขอบเขตของระบบ

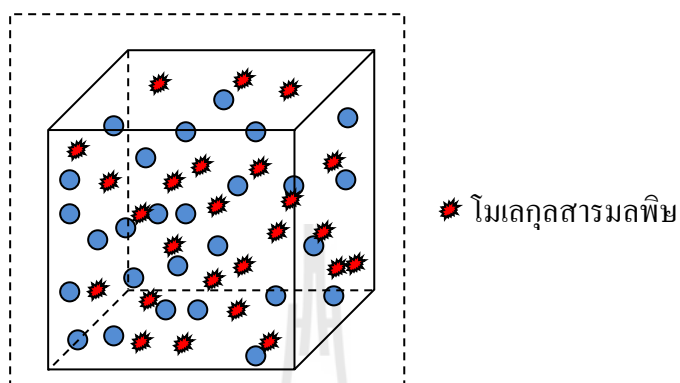
- 2) การเพิ่มอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในระบบ



รูปที่ 3.8 การกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ภายในระบบ

3) จำลองให้โมเลกุลของสารมลพิษเข้าสู่ระบบ

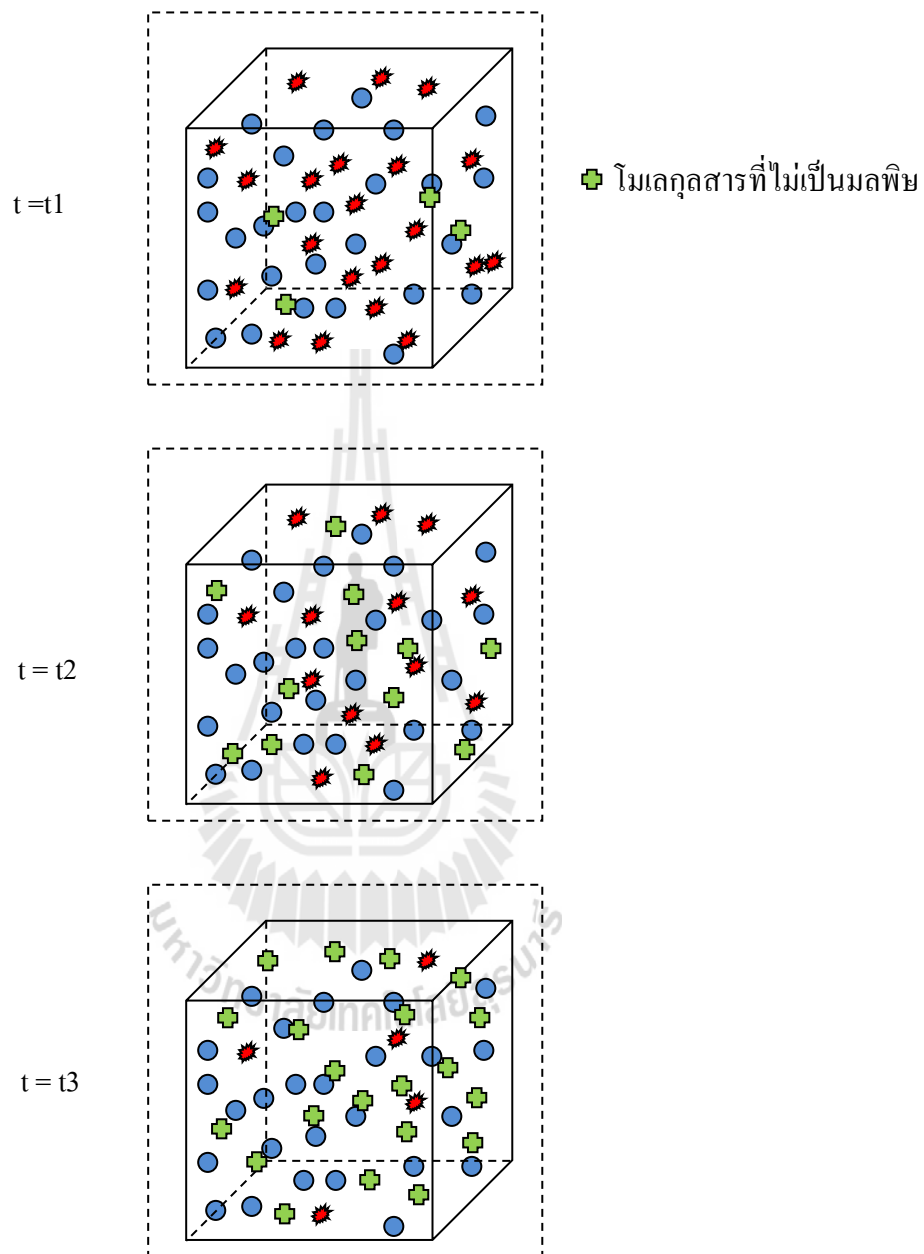
โมเลกุลของสารมลพิษถูกจำลองให้เข้าไปในระบบ โดยมีการกระจายแบบสุ่ม แต่ละโมเลกุลไม่มีการซ้อนทับกัน และไม่ซ้อนทับอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.9 การจำลองให้โมเลกุลสารมลพิษเข้าสู่ระบบ โดยมีการกระจายแบบสุ่ม ณ เวลาเริ่มต้น ($t=0$)

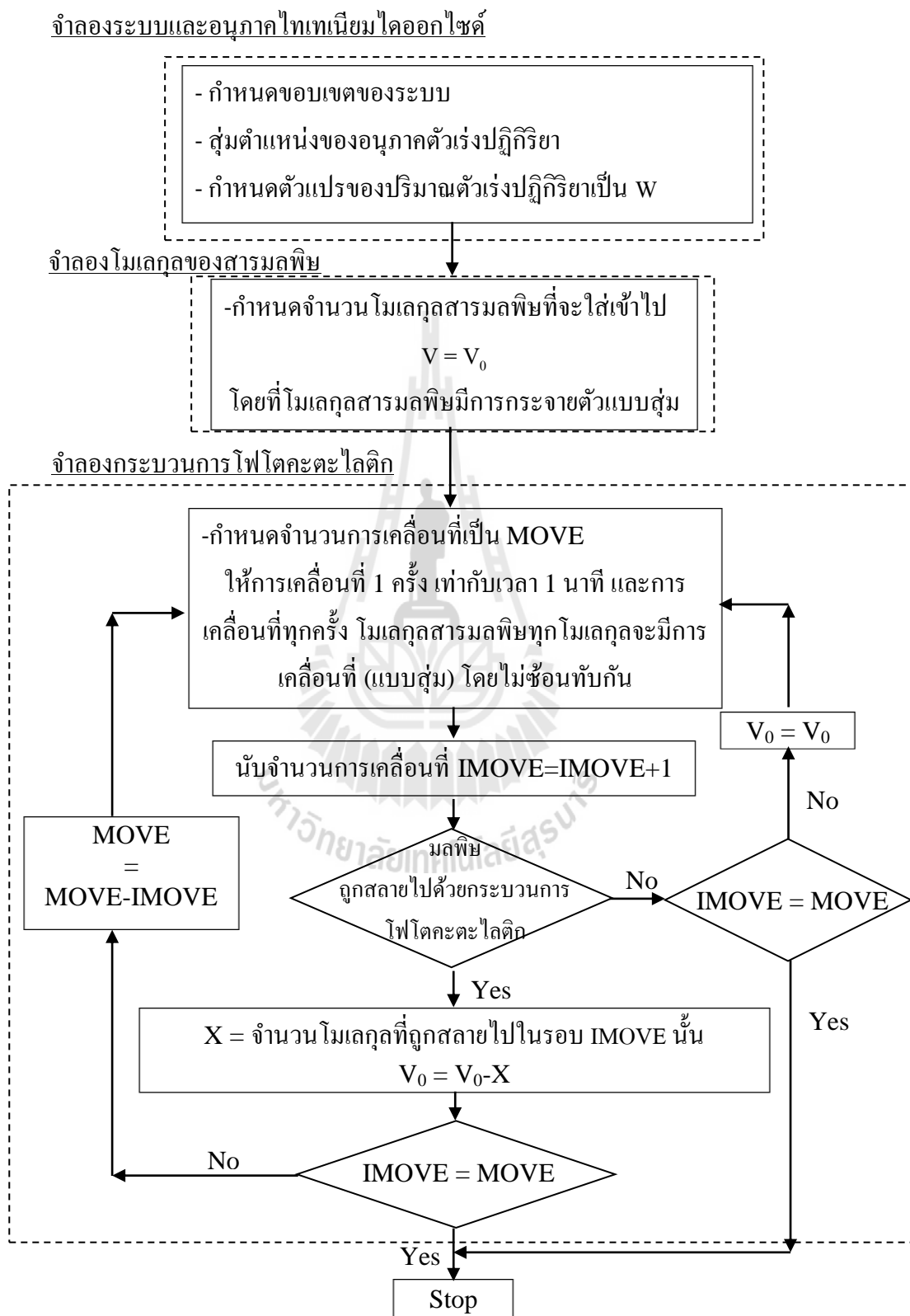
4) จำลองการสลายตัวของมลพิษด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

โมเลกุลของสารมลพิษภายในระบบจะเคลื่อนที่แบบสุ่ม มีทิศทางไม่แน่นอนไม่ซ้อนทับกัน และเมื่อไปสัมผัสกับอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ OH^\bullet บนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นจากพลังงานแสง สลายตัวไปเป็น CO_2 และ H_2O หรือสารที่มีพิษน้อยกว่า ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของสารมลพิษเดิมมีค่าลดลงจนกว่าจะหมดไปหรือเท่ากับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และนับจำนวนโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เพื่อติดตามการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.10 การจำลองโมเลกุลสารมลพิษถูกสลายไปเป็นสารที่ไม่เป็นพิษ ณ เวลา (t) ใด ๆ

จากการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในข้อ 1-4 สามารถเขียนเป็นแผนผังโดยรวม ได้ดังนี้



รูปที่ 3.11 แผนผังการสลายสารมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

บทที่ 4

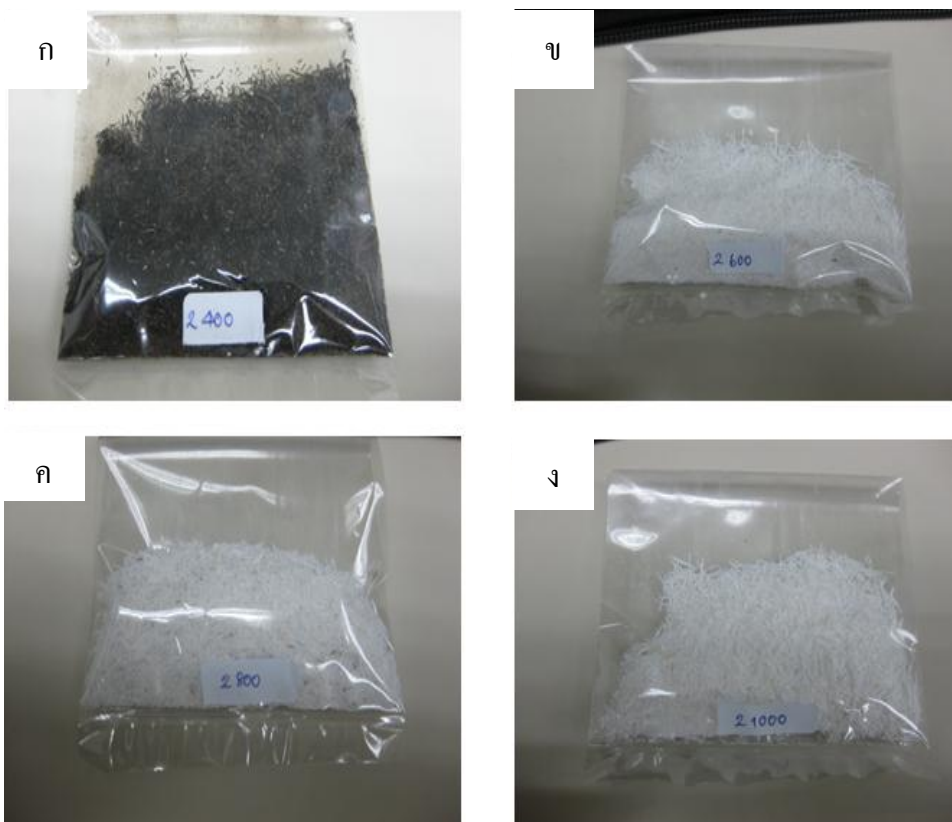
ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล

4.1 บทนำ

บทนี้จะนำเสนอผลการศึกษาและวิเคราะห์สมบัติของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจาก แกลบในสถานะต่าง ๆ ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการ โซล-เจล และวัสดุตัวเร่ง ปฏิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน รวมถึงผลการเคลือบตัวเร่งปฏิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบที่แตกต่างกัน และทดสอบประสิทธิภาพโดยการสลายมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการ โฟโตคะตะไลติก ทำยสุด นำเสนอผลการจำลองการสลายสารมลพิษของกระบวนการ โฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

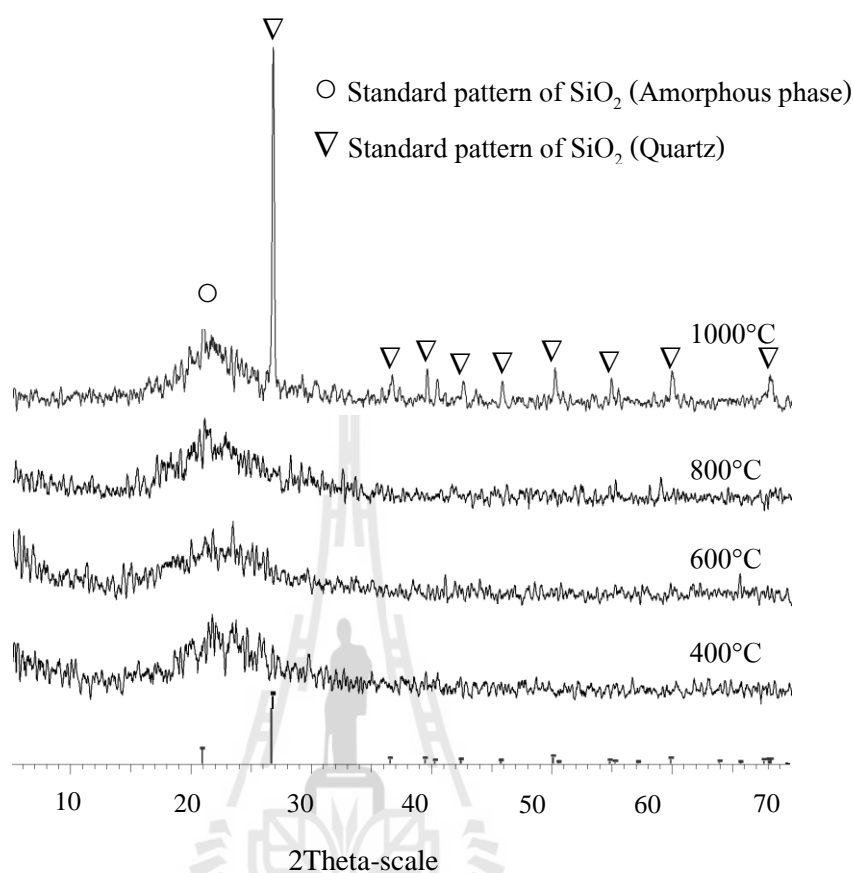
4.2 ซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ถูกเตรียมจากแกลบ เพื่อให้ได้ ซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสำหรับช่วยดูดซับใน กระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้ทำการศึกษาทั้งหมด 3 ตัวแปร ตัวแปรแรกได้แก่ชนิดของกรดที่ใช้ในการแช่แกลบก่อนเผาคือ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และกรดไนตริก ตัวแปรที่สอง ศึกษาความเข้มข้นของกรดทั้ง 3 ชนิดดังนี้ 0.5 1.0 2.0 และ 3.0M และตัวแปรของอุณหภูมิโดยนำ แกลบหลังจากแช่ด้วยกรดเพื่อชะสิ่งเจือปนออกเรียบร้อยแล้วไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 400 600 800 และ 1000°C ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของแฉ่แกลบ แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าสีของแฉ่แกลบ หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 400°C แฉ่ที่ได้มีสีดำ แสดงให้เห็นว่ายังมีสิ่งเจือปนจำพวกคาร์บอน หลงเหลืออยู่ หรือเผาไหม้ไม่หมด ส่วนแฉ่ที่อุณหภูมิการเผาอื่น ๆ มีสีขาวซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นสีของ ซิลิกอนไดออกไซด์ที่บริสุทธิ์ จากข้อสันนิษฐานดังกล่าวสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้เทคนิคอื่น เพื่อ บอกถึงความบริสุทธิ์ โดยผลการวิเคราะห์จะแสดงในลำดับต่อไป



รูปที่ 4.1 เถ้าแกลบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ก) 400°C (ข) 600°C (ค) 800°C และ(ง) 1000°C

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบที่เตรียมได้ทั้งหมด ด้วยเทคนิค XRD พบว่า XRD pattern ของตัวอย่างที่อุณหภูมิเผา 400-600°C มีโครงสร้างผลึกเป็นอสัณฐาน (Amorphous phase) และที่อุณหภูมิการเผาที่ 1000°C มีโครงสร้างผลึกเป็นควอตซ์ (Quartz) ดังแสดงในรูปที่ 4.2



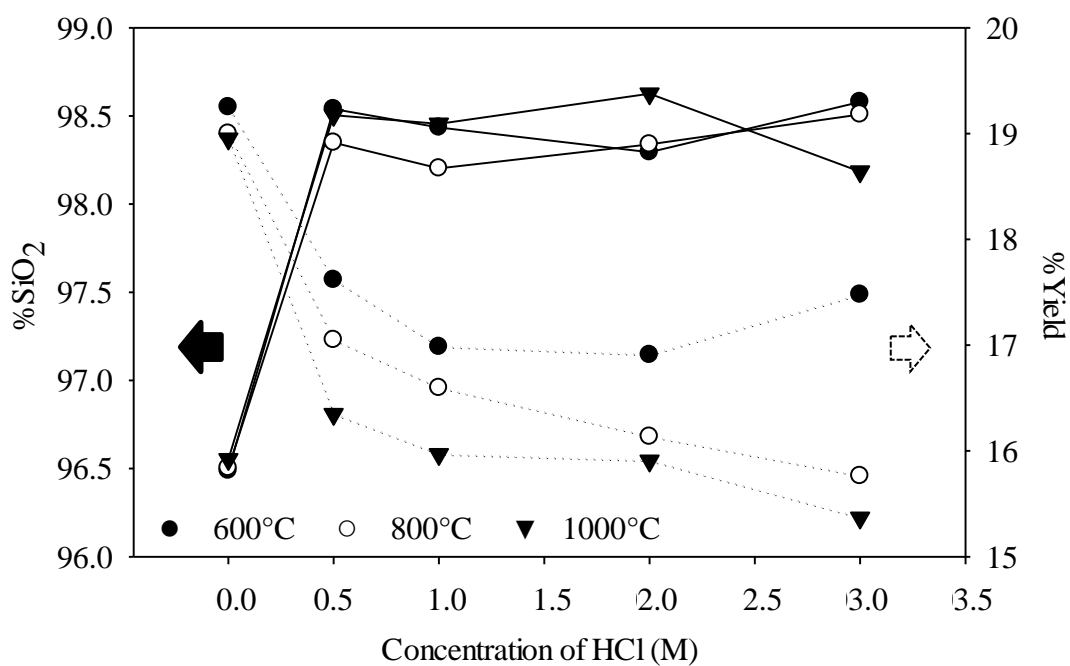
รูปที่ 4.2 XRD pattern ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาเกลือที่อุณหภูมิต่างกัน

สามารถสรุปได้ว่าสีของแก้วและโครงสร้างของซิลิกอนไดออกไซด์จากแก้วเปลี่ยนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเท่านั้น โดยจะไม่ขึ้นกับปัจจัยอื่น ๆ ที่ทำการศึกษา และเนื่องจากสีของแก้วที่อุณหภูมิเผา 400°C มีสีดำ ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ต่ำ จึงไม่ได้นำไปวิเคราะห์สมบัติด้วยเทคนิคอื่น ๆ ต่อไป

4.2.1 ผลการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก

ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค XRF และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากการใช้กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และที่อุณหภูมิเผา 600 800 และ 1000°C ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้มีค่าความบริสุทธิ์อยู่ในช่วง 98.2-98.6% และร้อยละผลได้มีค่าระหว่าง 15.4-17.6% ของปริมาณเกลือเริ่มต้นที่ใช้ในการเตรียม ซึ่งค่าความบริสุทธิ์ที่ได้จะให้ค่าที่สูงกว่าซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมโดยไม่ใช้กรดอย่างชัดเจน และค่าความบริสุทธิ์จะแปรผกผันกับร้อยละผลได้ คือ เมื่อความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นร้อยละผลได้

จะมีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณสิ่งเจือปนถูกกำจัดออกไป เหลือเพียงซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ใน แกลบเท่านั้น จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง ASAP 2010 เพื่อหาพื้นที่ผิว จำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากกรดไฮโดรคลอริก โดยใช้สมการ BET ในการคำนวณ ได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะดังตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.3 ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่แกลบใน กรดไฮโดรคลอริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน

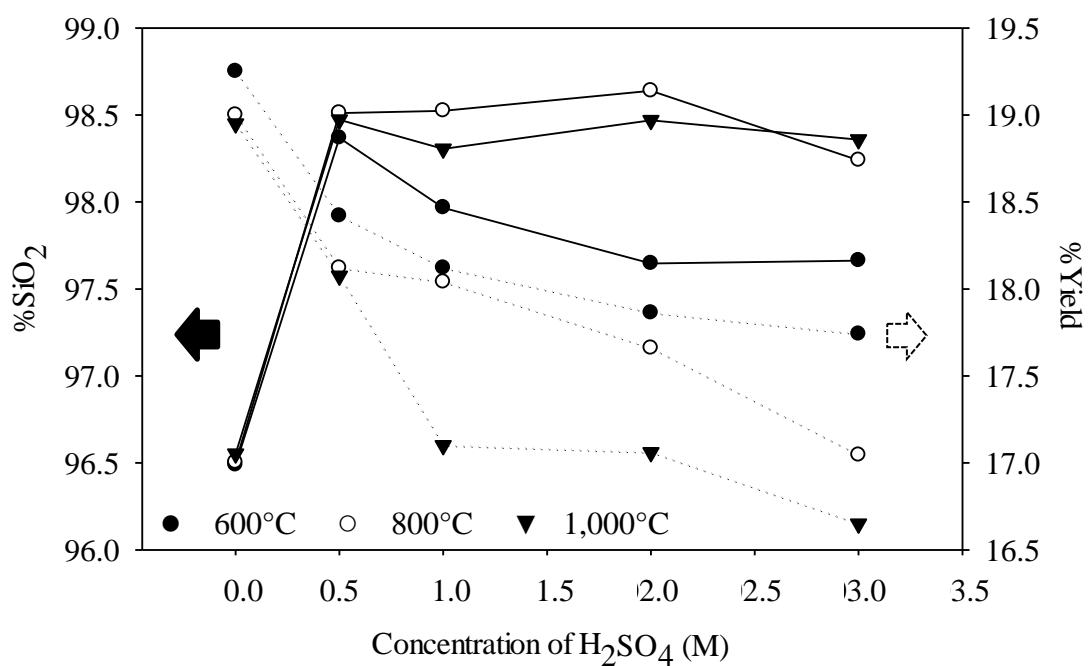
ตารางที่ 4.1 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดไฮโดรคลอริก

กรด ไฮโดรคลอริก เข้มข้น (M)	อุณหภูมิการเผา	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)		
		600°C	800°C	1000°C
0.5		280.22	171.99	6.60
1.0		280.84	170.97	7.84
2.0		160.24	135.94	6.49
3.0		150.32	130.55	5.65

ผลของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิเผา 600°C มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิเผา 800 และ 1000°C ตามลำดับ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้การหลอมรวมกันภายในโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น โดยเปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกที่เป็นออสติเนียนหรือมีรูปร่างไม่แน่นอนเป็นโครงสร้างผลึกที่มีรูปร่างแน่นอนเพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิการเผา เป็นไปตามผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ณ อุณหภูมิเผา 1000°C ซึ่งแสดงพิกของโครงสร้างผลึกแบบควอตซ์ของซิลิกอนไดออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งผลึกควอตซ์เกิดจากโมเลกุลของ Si กับ O เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบแบบ Hexagonal มีความแข็งแรงสูง แต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ใช้แช่แกลบก่อนเผา พบว่าพื้นที่ผิวของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้หลังจากเผาแล้วมีค่าลดลง เนื่องจากการแช่กรดนั้นจะช่วยชะเอาสารจำพวกเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่อยู่ในแกลบออกไป ดังนั้นเมื่อใช้กรดความเข้มข้นต่ำจะสามารถชะสารเหล่านี้ออกไปได้เพียงเล็กน้อย ทำให้สิ่งเจือปนที่เหลืออยู่แพ็คตัวร่วมกับซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในแกลบ เมื่อเผาไล่สิ่งเจือปนออกจะได้ซิลิกอนไดออกไซด์ที่บริสุทธิ์ และบริเวณที่สิ่งเจือปนเหล่านั้นเคยแพ็คตัวอยู่ก็จะเกิดเป็นที่ว่างจำนวนมาก เป็นผลทำให้ซิลิกอนไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวสูง และเมื่อใช้กรดความเข้มข้นสูงจะสามารถชะสิ่งเจือปนออกได้เพิ่มมากขึ้น สิ่งเจือปนที่เหลือจะแพ็คตัวกับซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ แต่เนื่องจากสิ่งเจือปนเหลืออยู่มีปริมาณน้อยลงทำให้โมเลกุลของซิลิกอนไดออกไซด์มีความใกล้ชิดกันมากขึ้น เมื่อเผาไล่สิ่งเจือปนออก บริเวณที่สิ่งเจือปนเคยแพ็คตัวอยู่จะเกิดช่องว่างแต่จะไม่มากนักเพราะมีสิ่งเจือปนแพ็คตัวอยู่น้อย ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากการแช่กรดความเข้มข้นต่ำกว่า

4.2.2 ผลการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์โดยใช้กรดซัลฟิวริก

ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค XRF และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากการแช่กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และที่อุณหภูมิเผา 600 800 และ 1000°C ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 4.4 พบว่ามีค่าความบริสุทธิ์อยู่ในช่วง 97.6-98.6% และร้อยละผลได้มีค่าระหว่าง 16.6-18.4% ของปริมาณแกลบเริ่มต้น โดยที่ความบริสุทธิ์จะแปรผกผันกับร้อยละผลได้เช่นเดียวกับซิลิกอนไดออกไซด์จากการแช่กรดไฮโดรคลอริก และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะยังมีค่าใกล้เคียงกับซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากกรดไฮโดรคลอริก แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งผลกระทบจากอุณหภูมิการเผาและความเข้มข้นของกรดต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ มีแนวโน้มเดียวกันกับการใช้กรดไฮโดรคลอริก



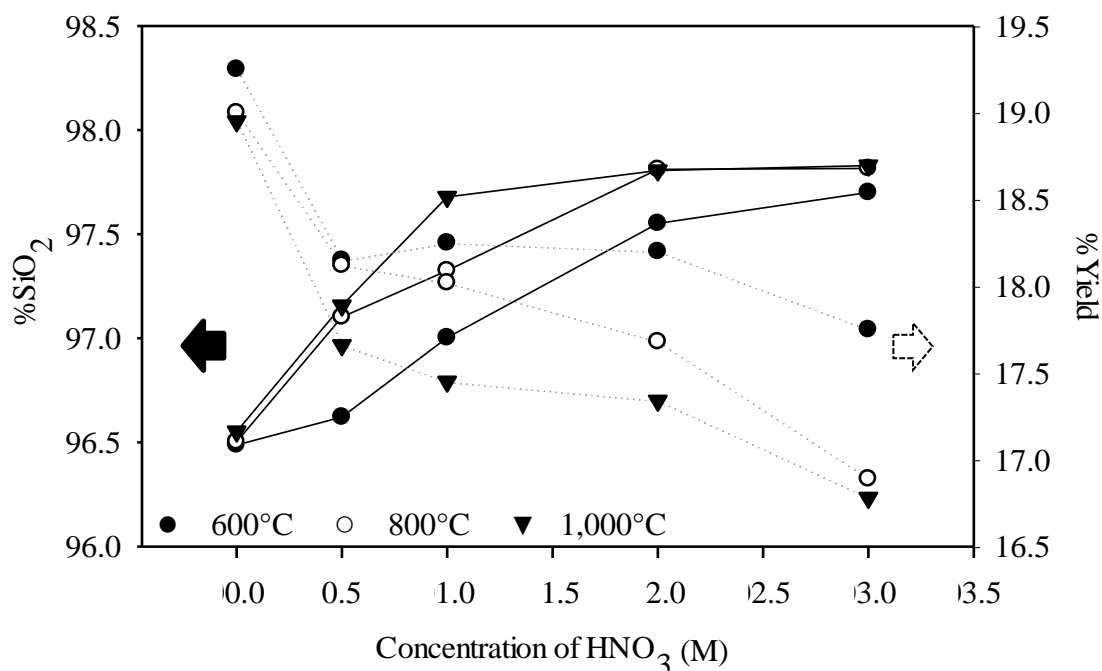
รูปที่ 4.4 ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซิลิกอน ไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่เกลบในกรดซัลฟิวริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน

ตารางที่ 4.2 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอน ไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดซัลฟิวริก

กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (M)	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)		
	600°C	800°C	1000°C
0.5	301.76	158.39	11.23
1.0	289.04	140.26	8.36
2.0	250.13	139.40	7.26
3.0	199.54	130.19	4.26

4.2.3 ผลการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์โดยใช้กรดไนตริก

ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค XRF และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากการแช่กรดไนตริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และที่อุณหภูมิเผา 600 800 และ 1000°C ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ามีค่าความบริสุทธิ์อยู่ในช่วง 96.6-97.8% และร้อยละผลได้มีค่าระหว่าง 16.8-18.3% ของปริมาณแคลบเริ่มต้น โดยที่ซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากกรดไนตริกความเข้มข้นต่ำ มีความบริสุทธิ์ต่างจากซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมโดยไม่แช่กรดไม่มากนัก แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้นค่าความบริสุทธิ์จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกับการแช่กรดทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวมาในข้างต้น และค่าความบริสุทธิ์ยังคงแปรผกผันกับร้อยละผลได้เช่นเดิม สำหรับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มโดยรวมเช่นเดียวกับการแช่กรดทั้ง 2 ชนิด ดังที่ได้อธิบายก่อนหน้านี้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกในการแช่แคลบ จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่แตกต่างกันไม่มากนัก เนื่องจากในระหว่างการแช่แคลบด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ 100°C แคลบส่วนใหญ่จะถูกดันให้ลอยอยู่นือสารละลายกรดไนตริกเพราะความดันไอของกรดไนตริกมีค่าสูงพอที่จะดันแคลบให้ลอยขึ้น เป็นผลทำให้แช่กรดได้ไม่เต็มที่ และยังเป็นสาเหตุที่ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับกรดไฮโดรคลอริกและซัลฟิวริก แสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.5 ค่าความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแช่แคลบในกรดไนตริก แล้วเผาที่อุณหภูมิต่างกัน

ตารางที่ 4.3 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยกรดไนตริก

กรด ไนตริก เข้มข้น (M)	อุณหภูมิการเผา	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)		
		600°C	800°C	1000°C
0.5		206.31	140.00	8.16
1.0		201.08	149.90	6.18
2.0		191.97	149.43	5.53
3.0		191.49	149.68	3.89

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากกรดทั้ง 3 ชนิด ในสภาวะต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค XRD XRF และ BET surface area ถูกนำมาเป็นข้อมูลในการตัดสินใจเลือกสภาวะการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในการศึกษานานวิจัยนี้ในขั้นต่อไป ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์สำหรับช่วยเพิ่มสมบัติการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้คือ การเตรียมโดยแช่กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5M เเผาที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งจะได้ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 98.4% ร้อยละผลได้ 18.4% โครงสร้างผลึกเป็นออสติเนียนและมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 301.76 m²/g เนื่องจากสภาวะนี้ให้ความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ค่อนข้างสูง ใช้สารละลายกรดความเข้มข้นต่ำทำให้ไม่เปลืองสารเคมี อุณหภูมิเผาไม่สูงมากใช้พลังงานน้อย รวมถึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างสูง ตรงตามวัตถุประสงค์ของการศึกษาในขั้นถัดไป

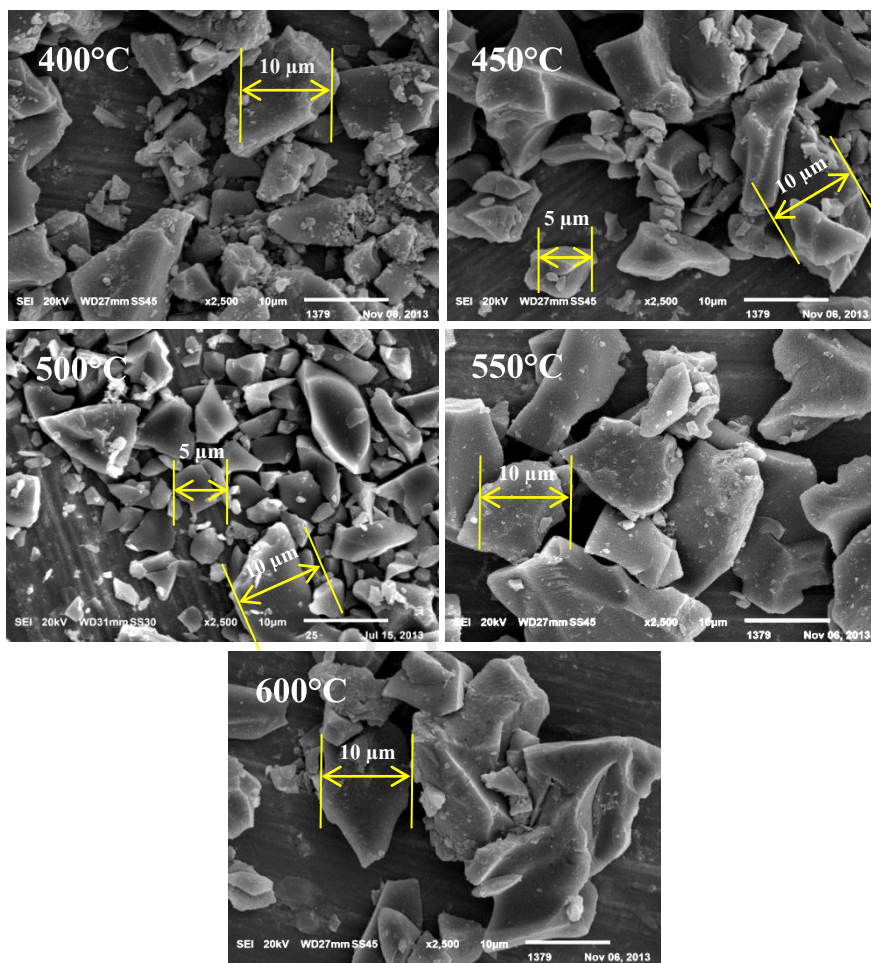
4.3 การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ด้วยวิธีการโซล-เจล

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีตัวแปรที่สำคัญ 2 ตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Calcination temperature) คือ 400 450 500 550 และ 600°C และ สัดส่วนโดยมวลของสารผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ คือ 1:0.25 1:0.5 1:1 1:1.5 และ 1:2 ซึ่งผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

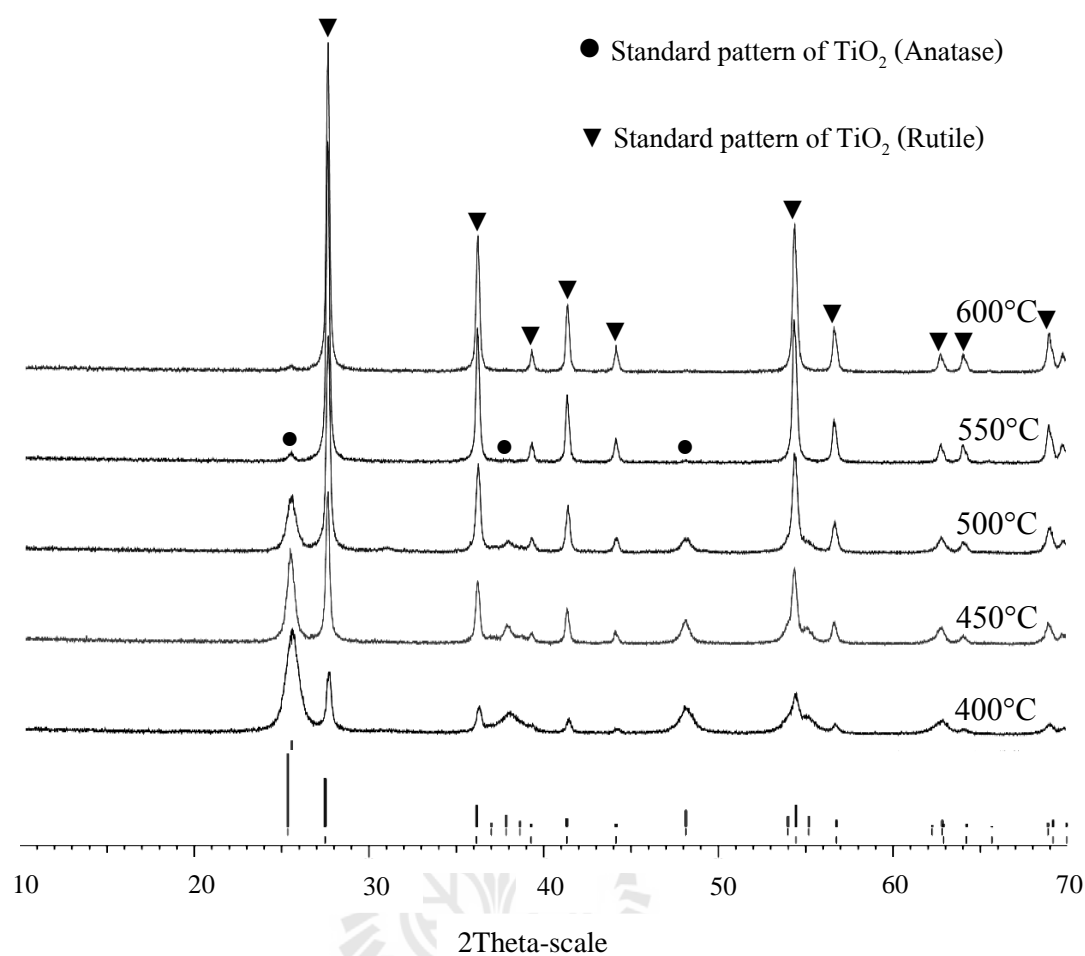
4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล โดยสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิเผาต่าง ๆ ได้นำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM XRD XRF และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ASAP 2010 โดยใช้สมการ BET ในการคำนวณพื้นที่ผิว รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 2500 เท่า พบว่าที่อุณหภูมิเผา 400°C มีขนาดอนุภาคประมาณ 10 μm และมีอนุภาคขนาดเล็กกว่า 1 μm ปะปนอยู่ ที่อุณหภูมิเผา 450°C มีขนาดอนุภาคประมาณ 10 μm เช่นเดียวกัน และยังคงมีอนุภาคขนาดประมาณ 1 μm ปะปนอยู่ ที่อุณหภูมิ 500°C ขนาดอนุภาคเริ่มมีความสม่ำเสมออยู่ในช่วง 5-10 μm สำหรับที่อุณหภูมิ 550 และ 600°C ขนาดอนุภาคประมาณ 10 μm จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคแสดงให้เห็นรูปร่างลักษณะของอนุภาคที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้อย่างชัดเจน แต่ยังไม่สามารถบ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นได้ จึงจำเป็นต้องมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อให้ทราบถึงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ของแต่ละอุณหภูมิการสังเคราะห์ ซึ่งพบว่าผลของ XRD เป็นดังรูปที่ 4.7





รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ณ อุณหภูมิสังเคราะห์ต่าง ๆ (กำลังขยาย 2500 เท่า)



รูปที่ 4.7 XRD pattern ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ต่างกัน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 4.7 พบว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างเป็นแบบอนาเทสและรูไทล์เป็นหลัก โดยความสูงของพีค (Intensity) ของแต่ละโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เปลี่ยน แสดงว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของการสังเคราะห์ สามารถคำนวณสัดส่วนโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้จากสมการที่ 4.1-4.3 (Sheng et al, 2006)

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (4.1)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (4.2)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (4.3)$$

เมื่อ W = สัดส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึก A, R และ B

A_A, A_R, A_B = Intensities ของ อนาเทส (101), รูไทล์ (110) และ บรুকไคท์ (121)

A = โครงสร้างอนาเทส

R = โครงสร้างรูไทล์

B = โครงสร้างบรुकไคท์

$k_A = 0.886$

$k_B = 2.721$

ผลการคำนวณสัดส่วนโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ไม่พบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นอนาเทส รูไทล์ หรือบรुकไคท์ ที่บริสุทธิ์ แต่พบโครงสร้างผลึกที่เป็นอนาเทส และรูไทล์ผสมกันอยู่ในสัดส่วนต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ โดยที่ปริมาณโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ตรงกันข้ามกับแบบรูไทล์ที่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงมีพลังงานเพียงพอที่จะไปกระตุ้นพันธะระหว่าง Ti-O ปรับเปลี่ยนให้มีความแข็งแรงมากขึ้น ซึ่งในขั้นตอนนี้ โครงสร้างอนาเทสที่มีการเรียงตัวแบบ Zig-Zag ถูกเปลี่ยนเป็น Octahedral ซึ่งเป็นการเรียงตัวของโครงสร้างรูไทล์ (Emerson and Clair, 1972)

ตารางที่ 4.4 สัดส่วนโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

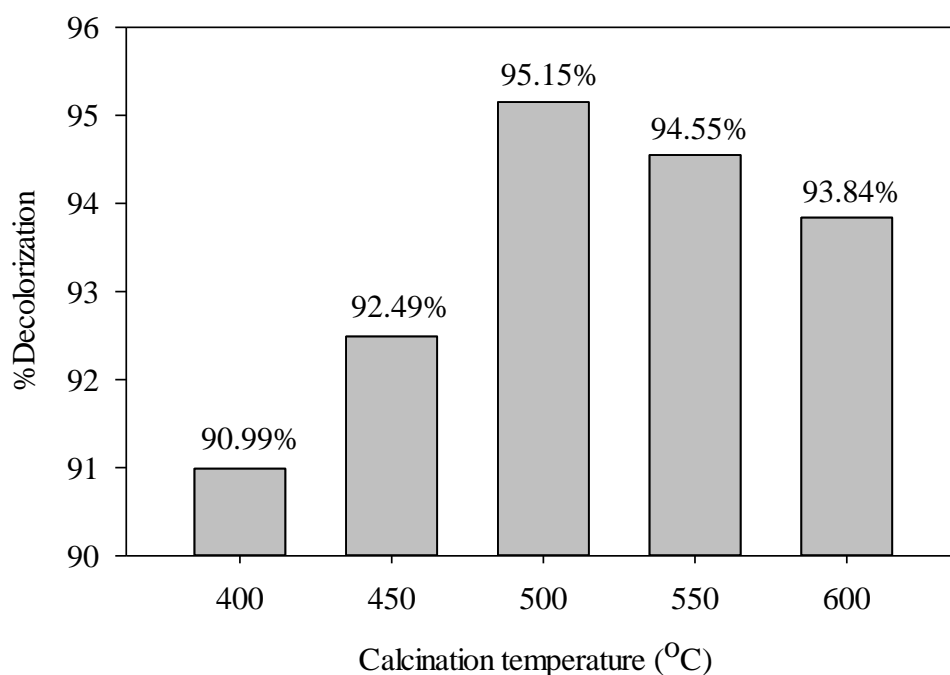
อุณหภูมิในการสังเคราะห์ (°C)	สัดส่วนโครงสร้าง (%)	
	อนาเทส	รูไทล์
400	59.4	40.6
450	35.9	64.1
500	19.8	80.2
550	3.9	96.1
600	2.6	97.4

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRF และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการ BET แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ของทุกอุณหภูมิมีความบริสุทธิ์ถึง 100% ปราศจากสิ่งเจือปนใด ๆ และสำหรับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ทำให้โครงสร้างผลึกแบบรูโพล์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน จากโครงสร้างผลึกแบบรูโพล์ที่มีการจัดเรียงโมเลกุลเป็นระเบียบกว่าและมีขนาดเล็กกว่าแบบอนาเทส เมื่อรวมกันเป็นอนุภาคจะได้อนุภาคที่แข็งแรงและขนาดใหญ่กว่าแบบอนาเทส ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค (SEM) คือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นขนาดอนุภาคจะมีความสม่ำเสมอและมีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 ค่าความบริสุทธิ์และพื้นที่ผิวจำเพาะ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ต่าง ๆ

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ (°C)	ความบริสุทธิ์ (%)		พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
	ไทเทเนียมไดออกไซด์	อื่น ๆ	
400	100	-	77.52
450	100	-	23.98
500	100	-	12.86
550	100	-	5.70
600	100	-	2.45

หลังจากที่ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์และวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพเรียบร้อยแล้ว ทำการทดสอบประสิทธิภาพโดยศึกษาการสลายสารละลายสีเมทิลีนบลู ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 6 mg/L โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิกรัมต่อสารละลายเมทิลีนบลู 20 มิลลิลิตร ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต โดยนำผลของประสิทธิภาพในช่วงเวลาเดียวกันคือ 12 ชั่วโมงมาเปรียบเทียบกัน เนื่องจากเป็นช่วงเวลาที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นค่อนข้างสมบูรณ์ เพื่อเลือกสถานะอุณหภูมิการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำให้ประสิทธิภาพสูงไปใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์จากการทดลองในส่วนนี้ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่าง ๆ ณ เวลา 12 ชั่วโมง

พบว่าประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500°C ให้ประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลูสูงสุดคือ 95.15% มีโครงสร้างผลึกเป็นอนาเทส 19.8% และรูไทล์ 80.2% และมีความบริสุทธิ์ 100% ซึ่งในทางทฤษฎีแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติกควรมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมากกว่าแบบรูไทล์ เนื่องจากมีค่า Refractive Index ต่ำกว่า ทำให้ได้รับการกระตุ้นจากพลังงานแสงได้มากกว่า (Yang, Zhu and Pan, 2004) ซึ่งผลการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่าไม่เป็นไปตามผลที่พบในงานวิจัยดังกล่าว ดังผลของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 450°C ที่มีปริมาณโครงสร้างแบบอนาเทสมากกว่าแบบรูไทล์ แต่ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า 500 550 และ 600°C สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากความไม่เสถียรและความไม่แข็งแรงของโครงสร้าง เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ไม่สูงมาก โดยสังเกตจากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่อุณหภูมิ 400 และ 450°C อนุภาคนาขนาดเล็กที่ปะปนอยู่อาจเกิดจากความไม่แข็งแรงของอนุภาคก็เป็นได้ ส่วนผลจากอุณหภูมิ 500 550 และ 600°C พบว่าเป็นไปตามแนวโน้มที่พบในงานวิจัยอื่น เมื่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพลดลงตามลำดับ

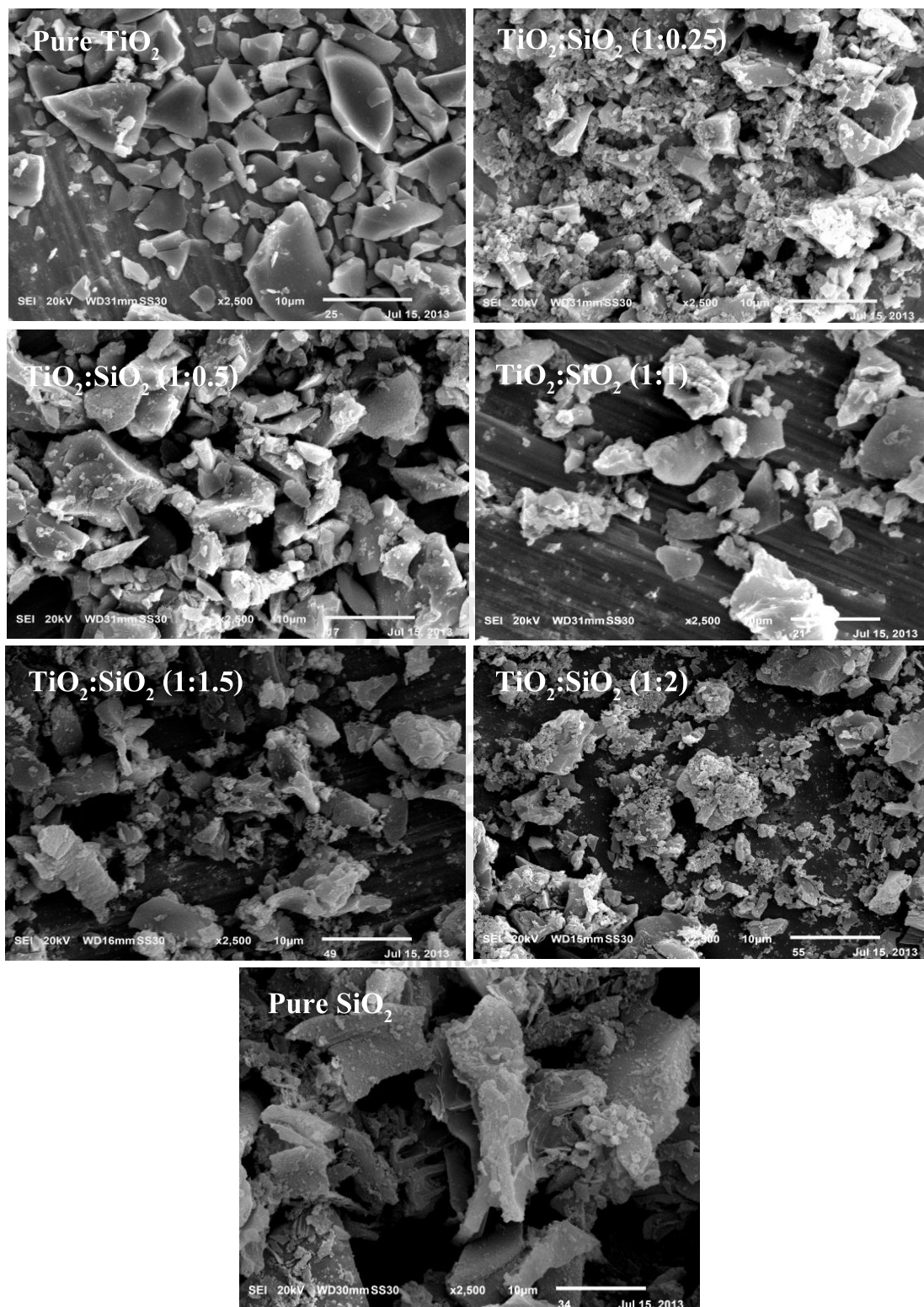
ดังนั้นในการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ในขั้นตอนถัดไปจึงเลือกสภาวะการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่อุณหภูมิ 500°C เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีความแข็งแรงและมีประสิทธิภาพสูงที่สุด ในหัวข้อถัดไปจะเรียกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ 500°C ว่า “ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure TiO_2)”

4.3.2 ผลการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ

ซิลิกอนไดออกไซด์

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ทุก ๆ อัตราส่วนจะถูกเตรียมด้วยอุณหภูมิในการสังเคราะห์ 500°C เช่นเดียวกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ด้วยเครื่อง SEM XRD XRF และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ASAP2010 โดยใช้สมการ BET ในการคำนวณพื้นที่ผิว และทำการทดสอบเพื่อหาไอโซเทิร์มของการดูดซับ รวมถึงทดสอบประสิทธิภาพโดยการสลายสารละลายสีเมทิลีนบลู ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 6 mg/L โดยใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมปริมาณ 5 มิลลิกรัมต่อสารละลาย 20 มิลลิลิตร ทำการศึกษา ณ เวลาต่างๆ ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล มีขนาดอนุภาคและรูปร่างใกล้เคียงกัน กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นเมื่อผสมซิลิกอนไดออกไซด์ในระหว่างการสังเคราะห์ในอัตรา $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ (1:0.25) พบว่ามีอนุภาค 2 ขนาดที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเกิดขึ้น โดยอนุภาคขนาดเล็กมีมากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากสัดส่วนในการผสมที่ยังไม่เหมาะสม อาจเปรียบเทียบได้กับการผสมปูนซีเมนต์กับหินและทราย ถ้าหากสัดส่วนไม่เหมาะสมคือมีบางส่วนน้อยไปหรือมากไป จะทำให้ของผสมที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันหรือยึดเกาะกันได้ไม่ดี เมื่อเพิ่มอัตราส่วนเป็น 1:0.5 พบว่ามียังคงมีอนุภาค 2 ขนาดเกิดขึ้น แต่อนุภาคขนาดใหญ่มีมากกว่าอนุภาคขนาดเล็ก และปริมาณของอนุภาคขนาดเล็กมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเป็น 1:1 จากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเท่ากับ 1:1.5 และ 1:2 ปริมาณของอนุภาคขนาดเล็กจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งตามลำดับ ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากความไม่เหมาะสมของสัดส่วนของของผสมเช่นเดิม และภาพสุดท้ายคือซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้จากแคลบ พบว่าขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ มีลักษณะขรุขระทำให้มีโครงสร้างไม่แน่นอน



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนของปริมาณสารที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 2500 เท่า)

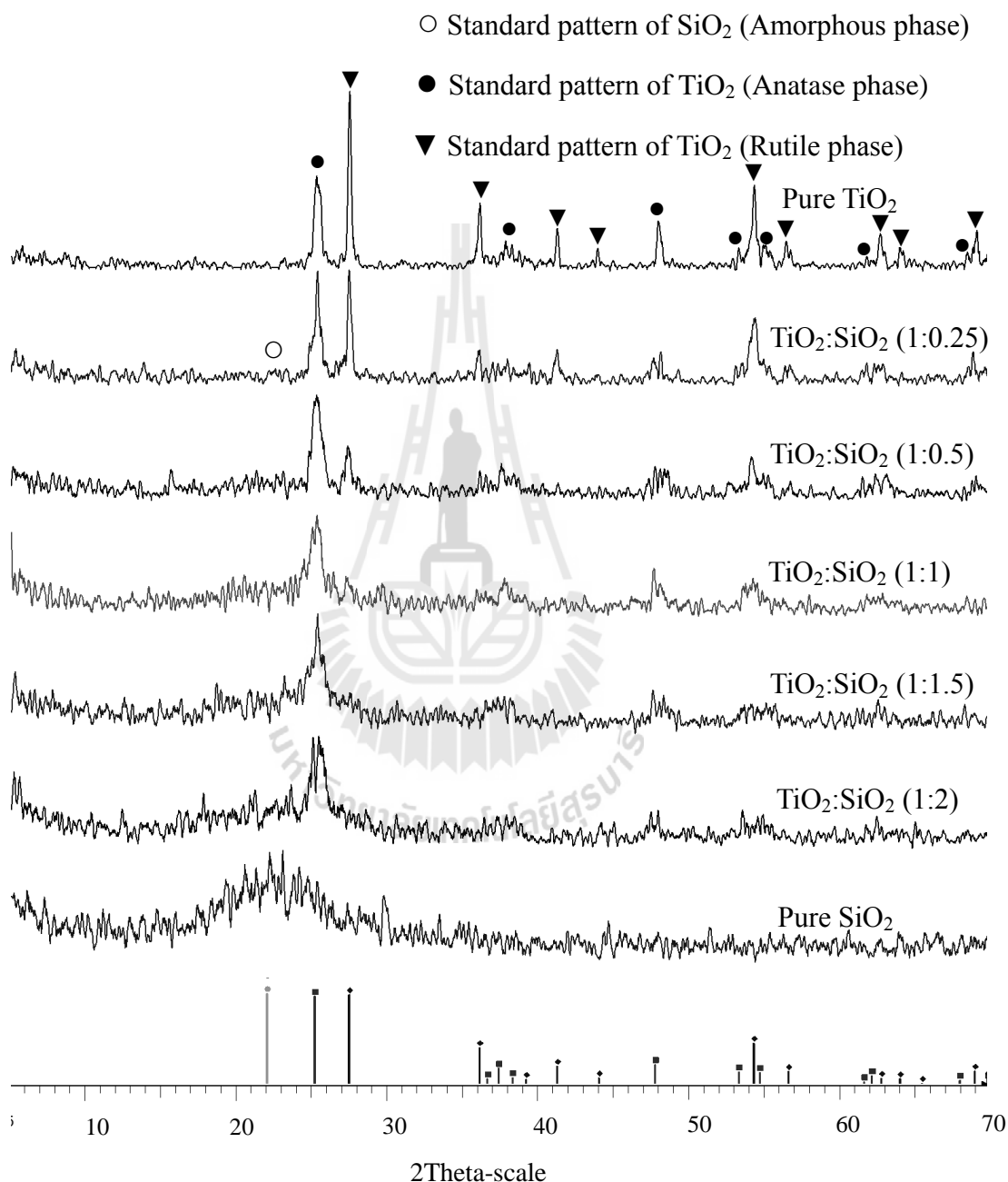
จากการวัดค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผสมด้วยเครื่อง Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer ได้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.6 พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มีขนาดเล็กที่สุด เมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ ทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากซิลิกอนไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยมากที่สุด นอกจากนี้เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคมีข้อจำกัดของช่วงขนาดอนุภาคคือ ถูกออกแบบให้สามารถวัดขนาดอนุภาคที่อยู่ในช่วง $0.1 \mu\text{m} - 3000 \mu\text{m}$ แต่เครื่องจะสามารถตรวจวัดค่าที่แม่นยำได้ในช่วง $1 \mu\text{m} - 3000 \mu\text{m}$ จึงไม่สามารถวัดอนุภาคขนาดเล็กกว่าได้ จากภาพถ่ายทางจุลภาคสังเกตได้ว่ามีอนุภาคที่ขนาดเล็กกว่า $1 \mu\text{m}$ ดังนั้นควรจะต้องนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นเพิ่มเติมเพื่อให้ทราบค่าขนาดของอนุภาคที่ครอบคลุมทั้งหมด

ตารางที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (TiO ₂ :SiO ₂)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	Mean Size (μm)
Pure TiO ₂	5.0	27.9	120.5	48.1
(1:0.25)	9.24	36.9	112.1	51.2
(1:0.5)	10.8	42.3	108.4	52.6
(1:1)	11.2	49.5	125.6	60.4
(1:1.5)	12.3	55.2	132.2	65.0
(1:2)	14.9	58.5	130.8	67.5
Pure SiO ₂	13.4	62.8	145.7	72.5

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.10 พบว่าจากเดิมไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะมีโครงสร้างเป็นแบบรูไทล์มากกว่าอนาเทส แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ในระหว่างการสังเคราะห์ โครงสร้างที่เป็นรูไทล์ของไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์มีแนวโน้มลดลง จนหายไปในที่สุด ณ สัดส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อซิลิกอนไดออกไซด์เท่ากับ 1:1.5 และ 1:2 ในทางกลับกันความไม่ราบเรียบของกราฟก็จะเพิ่มขึ้นเป็นผลจากการเพิ่มขึ้นของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ผสมในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้โครงสร้างที่เป็นอสังฐานค่อย ๆ ปรากฏขึ้น เป็นไปได้ว่าการเติมซิลิกอนไดออกไซด์จะช่วยยับยั้งการเกิดโครงสร้างแบบรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ก็เป็นได้ (Tobaldi, Tucci, Skapin and Esposito,

2010) ซึ่งน่าจะเป็นผลดีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากตามทฤษฎีโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกคือโครงสร้างแบบอนาเทส และรูไทล์ ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 XRD pattern ของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในปริมาณสัดส่วนต่างกัน

การวิเคราะห์ส่วนประกอบของสารผสมในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ด้วยเทคนิค XRF พบว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ มีสัดส่วนใกล้เคียงกับสัดส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังนั้นสามารถใช้ข้อมูลดังกล่าวยืนยันสัดส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์จริงได้

ตารางที่ 4.7 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ

ซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (TiO ₂ :SiO ₂)	ส่วนประกอบ (%)			คิดเป็น TiO ₂ :SiO ₂
	ไทเทเนียมไดออกไซด์	ซิลิกอนไดออกไซด์	อื่น ๆ	
Pure TiO ₂	100	-	-	1:0
(1:0.25)	86.27	13.73	-	1:0.16
(1:0.5)	69.20	30.74	0.06	1:0.45
(1:1)	50.49	48.55	0.96	1:0.96
(1:1.5)	44.20	55.65	0.15	1:1.26
(1:2)	33.70	66.30	-	1:1.97
Pure SiO ₂	-	98.37	1.63	0:1

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับ N₂ ที่อุณหภูมิ 77K แล้วคำนวณค่าพื้นที่ผิวด้วยสมการ BET ได้ผลดังตารางที่ 4.8 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มีค่าเพียง 12.86 m²/g ซึ่งต่ำมาก เมื่อเทียบกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่มีค่าพื้นที่ผิวสูงถึง 301.75 m²/g และเมื่อผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่จะไม่สูงกว่าค่าของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยสันนิษฐานได้ว่าการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์จะช่วยเพิ่มการดูดซับในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และยังช่วยเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเกิดได้เร็วและมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น

ตารางที่ 4.8 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ ซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (TiO ₂ :SiO ₂)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
Pure TiO ₂	12.86
(1:0.25)	82.72
(1:0.5)	126.15
(1:1)	182.72
(1:1.5)	215.86
(1:2)	238.09
Pure SiO ₂	301.75

จากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ สามารถนำมาคำนวณโดยประมาณ เพื่อพิสูจน์ว่าซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จากแคลบนี้มีรูพรุนหรือไม่ โดยกำหนดอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม สามารถหาความสัมพันธ์ของขนาด ปริมาตรและพื้นที่ผิวของอนุภาคได้ดังนี้

$$\frac{V}{A} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{D}{6} \quad (4.4)$$

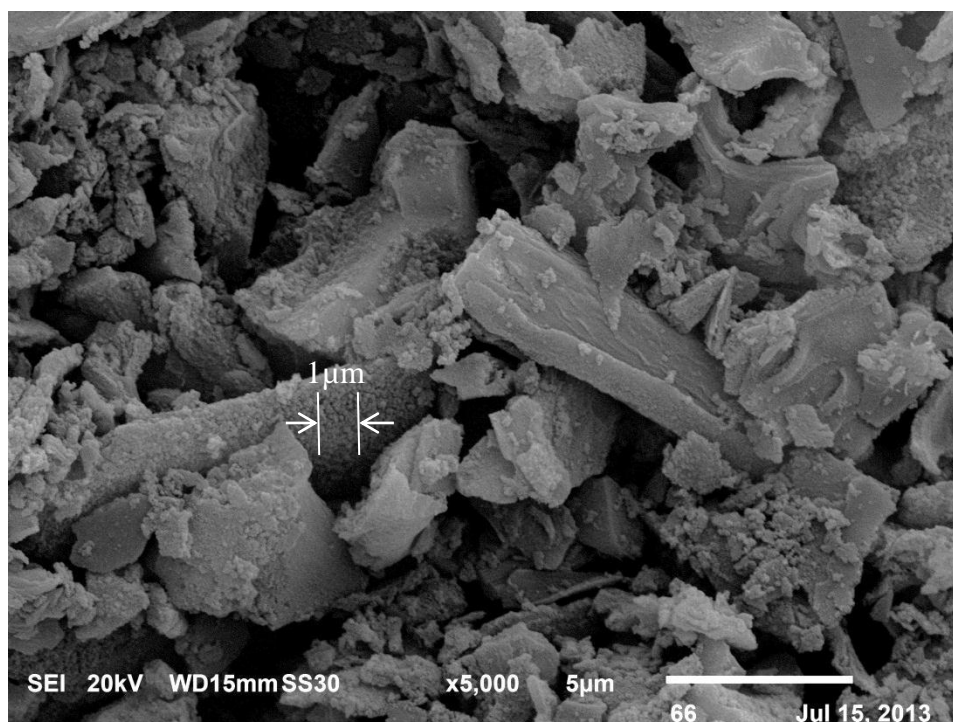
เมื่อ A คือพื้นที่ผิวของอนุภาค

D คือขนาดของอนุภาค

V คือปริมาตรจำเพาะของอนุภาค = 1/ความหนาแน่น

ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์มีความหนาแน่นที่แท้จริง (True density) เท่ากับ 2.4 g/cm³ จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ 301.75 m²/g สามารถคำนวณขนาดของอนุภาคได้เท่ากับ 8.6 nm ซึ่งมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซิลิกอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้คือ 72.5 μm จึงเป็นไปได้ที่อนุภาคขนาด 72.5 μm จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะถึง 301.75 m²/g แต่จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของซิลิกอนไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 5000 เท่า ในรูปที่ 4.11 สามารถยืนยันได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กกว่า 1 μm อยู่จำนวนมาก และอนุภาคขนาดใหญ่ที่ปรากฏในภาพถ่ายเป็นการ

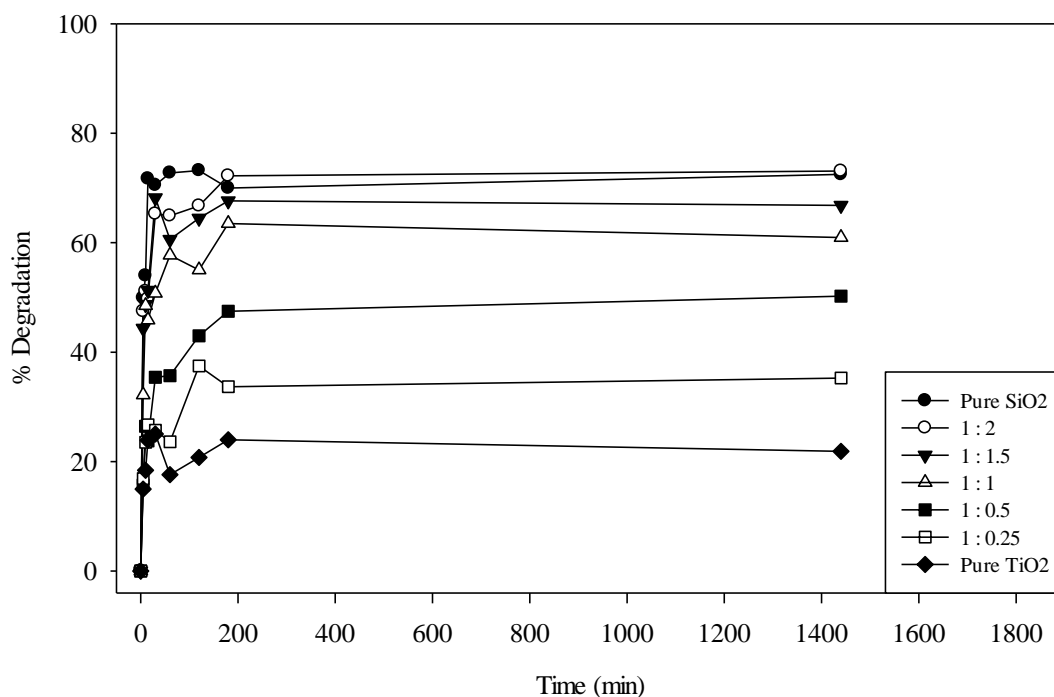
รวมกันของอนุภาคขนาดเล็กเหล่านั้น ดังนั้นสรุปได้ว่าซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากรวมกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น และมีช่องว่างหรือพื้นที่ผิวสัมผัสจำนวนมากทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง



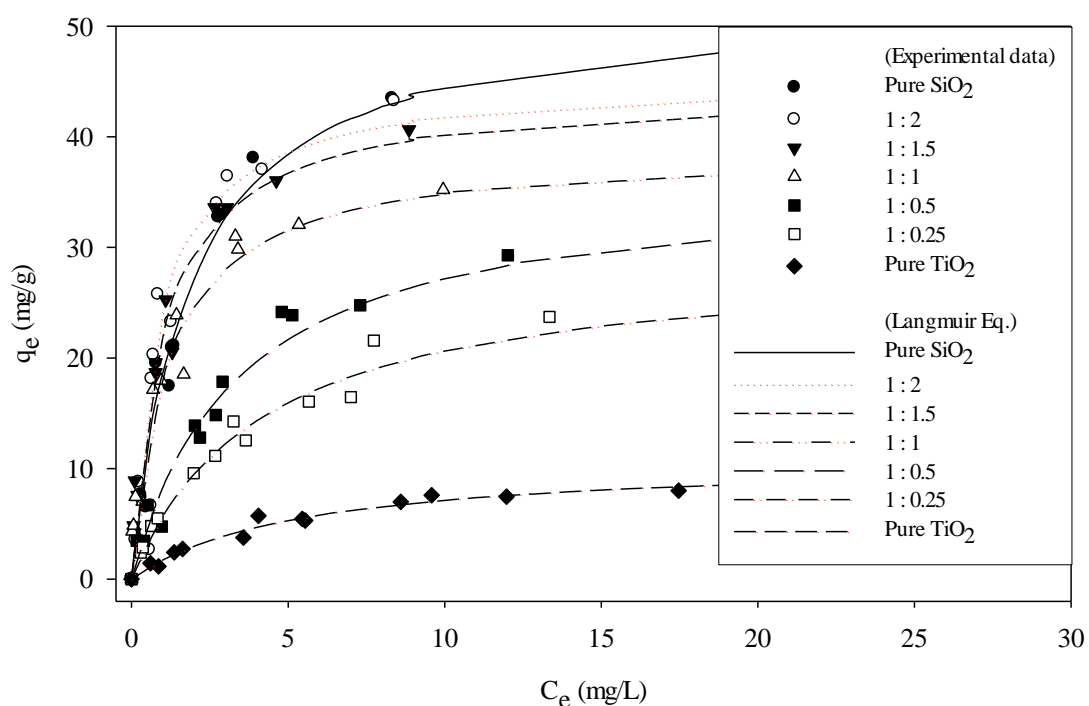
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของซิลิกอนไดออกไซด์ (กำลังขยาย 5000 เท่า)

ผลการทดสอบไอโซเทิร์มของการดูดซับ ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในการดูดซับเมทิลีนบลู โดยทำการทดลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับเพื่อหาจุดสมดุลการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแต่ละสัดส่วนด้วยเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเป็น 6mg/L ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าความสามารถในการดูดซับเริ่มคงที่หลังจาก 3 ชั่วโมงเป็นต้นไป ดังนั้นในการคำนวณค่าไอโซเทิร์มสามารถนำผลการทดลองการดูดซับหลังจากเวลา 3 ชั่วโมงไปใช้ในการคำนวณได้ เพื่อให้แน่ใจว่าการดูดซับถึงจุดสมดุลจริงในงานวิจัยนี้จึงทำการดูดซับเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเปรียบเทียบค่าไอโซเทิร์มการดูดซับที่คำนวณได้จากการทดลองกับทฤษฎีของแลงเมียร์ ซึ่งสมมติให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของสัดส่วนนั้น ๆ มีพฤติกรรมดูดซับที่สม่ำเสมอตามสมมติฐานของแลงเมียร์ พบว่าค่าปริมาณการดูดซับ ณ จุดสมดุล ที่ได้จากการทดลองมีความสอดคล้องกับผลการคำนวณด้วยสมการแลงเมียร์

โดยปริมาณการดูดซับของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแต่ละสัดส่วนมีค่าที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ สำหรับไอโซเทิร์มของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ในช่วงต้นจะเพิ่มขึ้นช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอัตราส่วน 1:1 1:1.5 และ 1:2 เนื่องจากดูดซับได้ปริมาณน้อยกว่า แต่ท้ายที่สุดสามารถดูดซับได้ปริมาณสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 6mg/L ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ในสัดส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.13 ไอโซเทิร์มการดูดซับเมทิลีนบลู ของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ

ตารางที่ 4.9 ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ ในการดูดซับเมทิลีนบลู ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (TiO ₂ :SiO ₂)	q _m (mg/g)	b (mg/L)	R ²
Pure TiO ₂	10.905	0.188	0.944
(1:0.25)	29.155	0.242	0.936
(1:0.5)	36.364	0.295	0.830
(1:1)	38.911	0.857	0.818
(1:1.5)	44.248	0.974	0.902
(1:2)	45.455	1.134	0.918
Pure SiO ₂	52.356	0.555	0.972

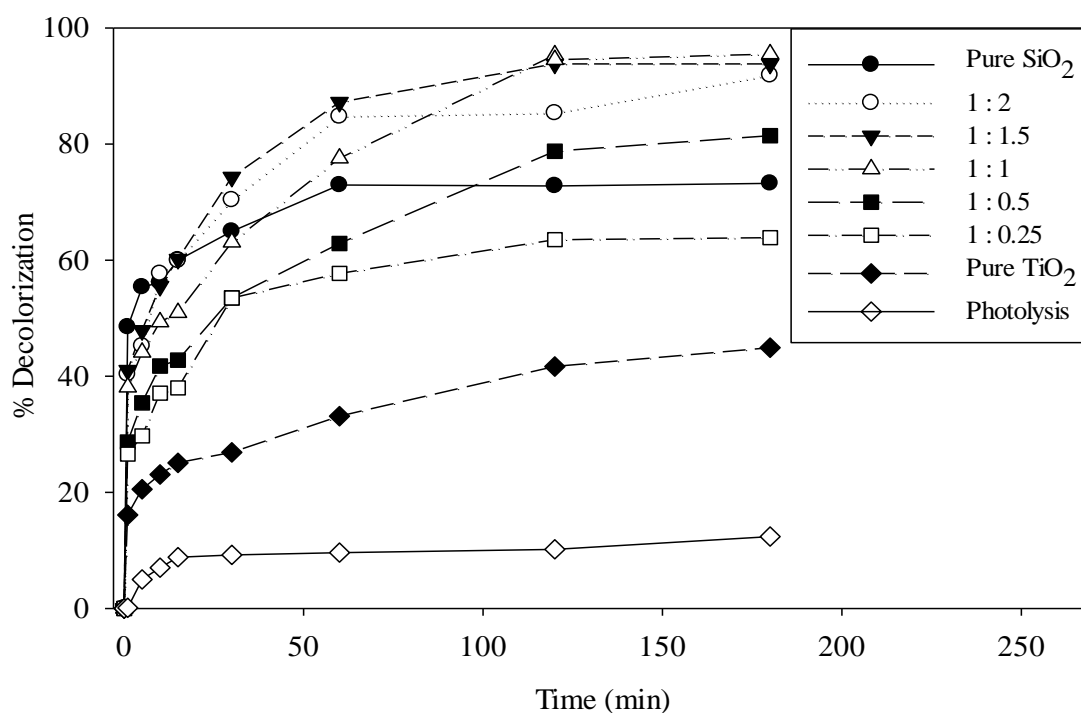
ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ ที่มีความสัมพันธ์กับผลการทดลอง แสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าความสามารถในการดูดซับได้ปริมาณสูงสุด (q_m) คือ ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ และลดลงตามสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ค่าต่ำสุดคือไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งแตกต่างจากซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ถึง 5 เท่า และค่าคงที่ในการดูดซับ (b) ของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำสุดด้วยเช่นกัน เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่มีความสามารถในการดูดซับมากนัก แต่ค่าปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นน่าจะมาจากการที่สารเมทิลีนบลูมาเกาะติดบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้จากตารางที่ 4.9 ยังพบว่าค่าคงที่ในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าคงที่ในการดูดซับของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์จะมีค่าต่ำกว่า 1: 1 1:1.5 และ 1:2 ซึ่งเกิดลักษณะของไอโซเทิร์มที่เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ในช่วงต้น ดังที่กล่าวมาแล้วในช่วงต้น และท้ายที่สุดคือค่าความบ่งบอกความเหมาะสมของความสัมพันธ์ระหว่างผลการทดลองและผลการคำนวณจากทฤษฎี (Correlation of determination, R^2) สังกัดได้ว่าวัสดุที่มีความบริสุทธิ์จะให้ค่า R^2 ที่สูงกว่าเช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐานของสมการแลงเมียร์คือใช้คำนวณค่าการดูดซับของวัสดุที่มีลักษณะพื้นผิวที่สม่ำเสมอนั่นเอง

จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ รวมถึงการทดสอบความสามารถในการดูดซับ สรุปได้ว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกันทั้งการทดลองและการคำนวณเชิงทฤษฎี สามารถอธิบายภาพรวมของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ได้เป็นอย่างดีหลังจากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทดสอบความสามารถในการดูดซับเรียบร้อยแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกเพื่อสลายเมทิลีนบลู ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 6 mg/L โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 5 มิลลิกรัมต่อสารละลายเมทิลีนบลู 20 มิลลิลิตร ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าการสลายเมทิลีนบลูของปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (Photolysis) หรือปฏิกิริยาที่ใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตเพียงอย่างเดียวไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องในกระบวนการ จะให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสทั้งหมดในทุกช่วงเวลา โดย ณ เวลา 3 ชั่วโมง สามารถสลายเมทิลีนบลูได้เพียง 10% เนื่องจากไม่มีตัวช่วยในการทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น จากนั้นเมื่อเติมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) ลงไป เห็นได้ว่าประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูเพิ่มมากขึ้น 2-4 เท่าตัว ในช่วงเวลา 3 ชั่วโมง อันเนื่องมาจากไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวที่มีช่วงของพลังงาน อยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานที่เท่ากับหรือมากกว่าพลังงานจากแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้อิเล็กตรอนภายในเคลื่อนที่จากชั้นพลังงานวาเลนซ์แบนไปยังคอนดักชันแบน และทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียงทำให้

โมเลกุลออกไซด์นั้นจะไม่เสถียร จึงมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เป็นเหตุทำให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยที่ไทเทเนียมไดออกไซด์จะยังคงเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เช่นเดิมไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีการดูดซับเมทิลีนบลูเฉพาะผิวภายนอกของอนุภาคเท่านั้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูยังไม่สูงมากนัก จึงได้ทำการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ลงไปในช่วงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนโดยมวลต่าง ๆ เนื่องจากซิลิกอนไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความสามารถดูดซับที่ดี เหมาะสำหรับนำมาช่วยเพิ่มสมบัติการดูดซับในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ดังกล่าวพบว่าประสิทธิภาพเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ดังผลการทดลองของอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ เป็น 1:0.25 1:0.5 และ 1:1 ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพเริ่มคงที่ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:1.5 จากนั้นลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเป็น 1:2 เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ทำให้สัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง เป็นผลทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดขึ้นได้ช้า ถึงแม้ว่าซิลิกอนไดออกไซด์จะช่วยให้การดูดซับเพิ่มมากขึ้น แต่ซิลิกอนไดออกไซด์ยังมีจุดอิมพัลส์หรือที่เรียกว่า “จุดสมมูลของการดูดซับ” นั้นเอง ซึ่งสามารถสังเกตได้จากผลการทดลองของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure SiO_2) เมื่อถึง ณ เวลานั้นประสิทธิภาพจะคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

จากผลการทดลองทั้งหมด ในรูปที่ 4.14 ช่วงเวลา 0 ถึง 15 นาทีแรก ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์สูงจะให้ประสิทธิภาพสูงด้วยเช่นเดียวกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าในช่วง 15 นาทีแรก ประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นมาจากผลของการดูดซับมากกว่าผลของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก และหลังจากนั้นถึงแม้ว่าสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้น แต่ไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นนั้นให้ประสิทธิภาพสูงสุด จากเหตุผลดังที่กล่าวมาข้างต้น จึงสามารถสรุปได้ว่าช่วงเวลาหลังจาก 15 นาที ประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกมากกว่าผลจากการดูดซับ



รูปที่ 4.14 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลีนบลูของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วนต่าง ๆ

งานวิจัยนี้จึงทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 เพื่อนำไปใช้ในการศึกษาในวัตถุประสงค์ลำดับถัดไป เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงสุด ณ เวลา 3 ชั่วโมง เป็น 95.5% และมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามเวลา

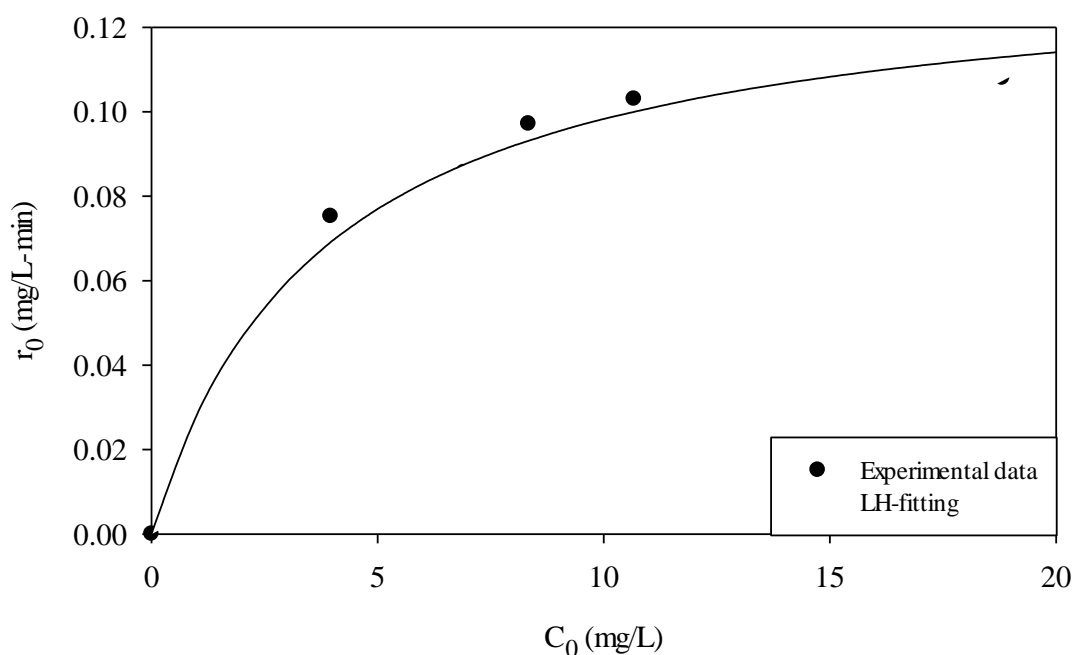
จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ของการสลายเมทิลีนบลูจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกและการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 ด้วยสมการของแลงเมียร์-อินเชลวูด (สมการที่ 2.20) จากรูปที่ 4.14 ในช่วงเวลา 0-5 นาที กราฟมีความชันสูงมาก แสดงว่าการหายไปของเมทิลีนบลูเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว คาดว่าเป็นผลจากการดูดซับโดยส่วนใหญ่ โดยพิจารณาจากผลของจลนศาสตร์การดูดซับในรูปที่ 4.12 หลังจากนั้นในช่วงเวลาต่อมาความสามารถในการดูดซับจะลดลงทำให้ความชันของกราฟจะลดลงเช่นเดียวกัน และการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเริ่มมีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ดังนั้นในการคำนวณค่า r_0 จึงใช้ข้อมูลการทดลองที่เวลา 5-15 นาที เนื่องจากคาดว่าเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเริ่มเกิดขึ้น ทำให้ได้ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-อินเชลวูด ดังในตารางที่ 4.10 ส่วนความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 (รูปที่ 4.15) แสดงค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี พบว่ามีค่าความแม่นยำ R^2 เท่ากับ 0.984 ถือว่าค่าที่ได้

จากทฤษฎีมีความใกล้เคียงกับผลการทดลองค่อนข้างสูง หรือบอกได้ว่าการทดลองเป็นไปตามทฤษฎีของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด

ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง

ไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ ในสัดส่วน 1:1

แลงเมียร์-ฮินเชลวูดพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
k_r (mg/L-min)	0.135
K_{LH} (L/mg)	0.261
R^2	0.984



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 ที่ได้จากการทดลองการสลายเมทิลีนบลูและการคำนวณจากสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอัตราส่วน 1:1

4.4 ผลการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน

ในส่วนของการศึกษาการเคลือบวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน ได้มีการศึกษาวิธีการเคลือบทั้งหมด 3 วิธี เพื่อให้เห็นถึงประสิทธิภาพของชิ้นงานในการเคลือบแต่ละวิธี คือการจุ่มเคลือบ การพ่นเคลือบ และการเคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียน ศึกษา

ส่วนผสมที่ใช้ในการเคลือบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผงดินละเอียด และศึกษาผลกระทบต่าง ๆ ในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอเบนซีน ผลการทดลองเป็นดังต่อไปนี้

4.4.1 ผลการศึกษาการเคลือบด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

ส่วนผสมที่ศึกษาด้วยวิธีการการจุ่มเคลือบมีทั้งหมด 7 สูตร ดังแสดงในตารางที่ 4.11 โดยทุกสูตรจะมีส่วนผสมของน้ำปริมาตร 40 ml และสารช่วยกระจายตัว 10 หยด เท่ากัน

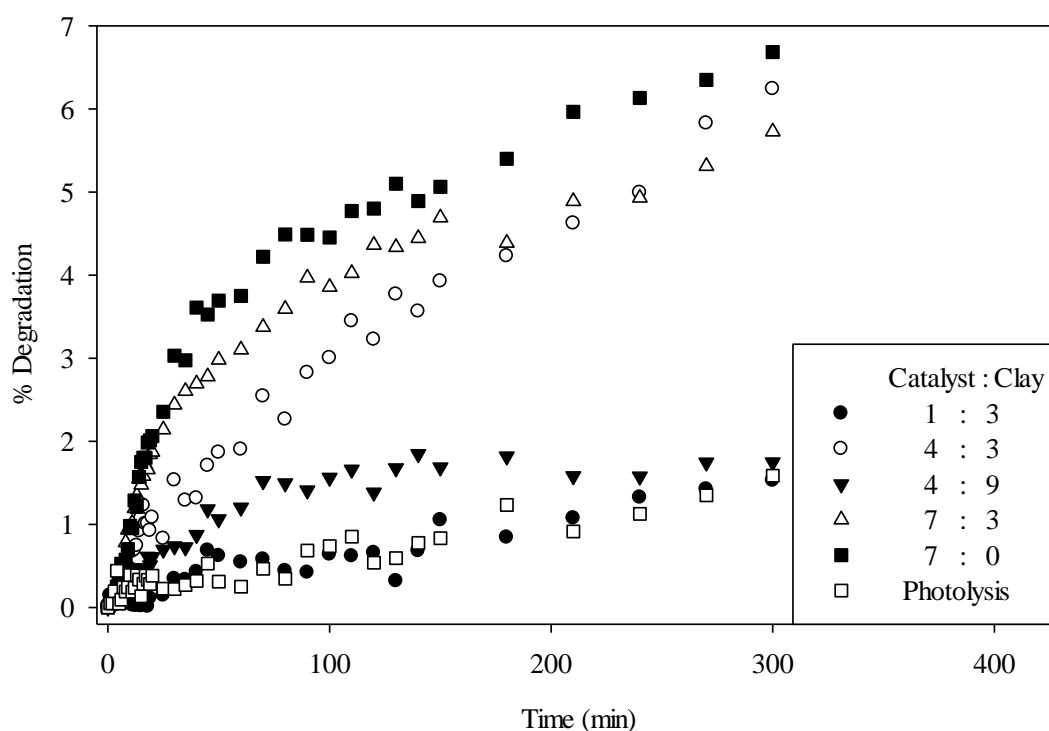
ตารางที่ 4.11 ส่วนผสมหลักที่ใช้ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

สูตรที่	ส่วนผสม	
	ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)
1	1	3
2	4	3
3	7	3
4	7	0
5	4	9
	ไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)
6	4	3
7	1	3

ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ มีดังต่อไปนี้

1) ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปของส่วนผสมต่าง ๆ โดยมีสภาวะคงที่คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 200 ppm อัตราการไหลวนภายในระบบ 100 ml/min และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนที่เคลือบด้วยสูตรที่ 4 (Catalyst : Clay, 7 : 0) มีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปสูงที่สุด เนื่องจากมีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพียงอย่างเดียว รองลงมาคือสูตรที่ 3(7 : 3) 2(4 : 3) 5(4 : 9) และ 1(1 : 3) ตามลำดับ เนื่องจากมีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดมากที่สุดและลดลงตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพที่ได้จากกระบวนการโฟโตไลซิส (Photolysis) พบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่ 1 มี

ประสิทธิภาพใกล้เคียงกับกระบวนการโฟโตไลซิส มาก แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดในสัดส่วน 1 : 3 ไม่เหมาะสมสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากมีส่วนผสมของผงดินละเอียดมากเกินไป ทำให้บดบังตัวเร่งปฏิกิริยาจากพลังงานแสง ไม่สามารถเกิดการกระตุ้นเพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้ อีกทั้งยังมีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ต่ำเกินไปอีกด้วย ทั้งนี้จึงเป็นเหตุให้ศึกษาสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

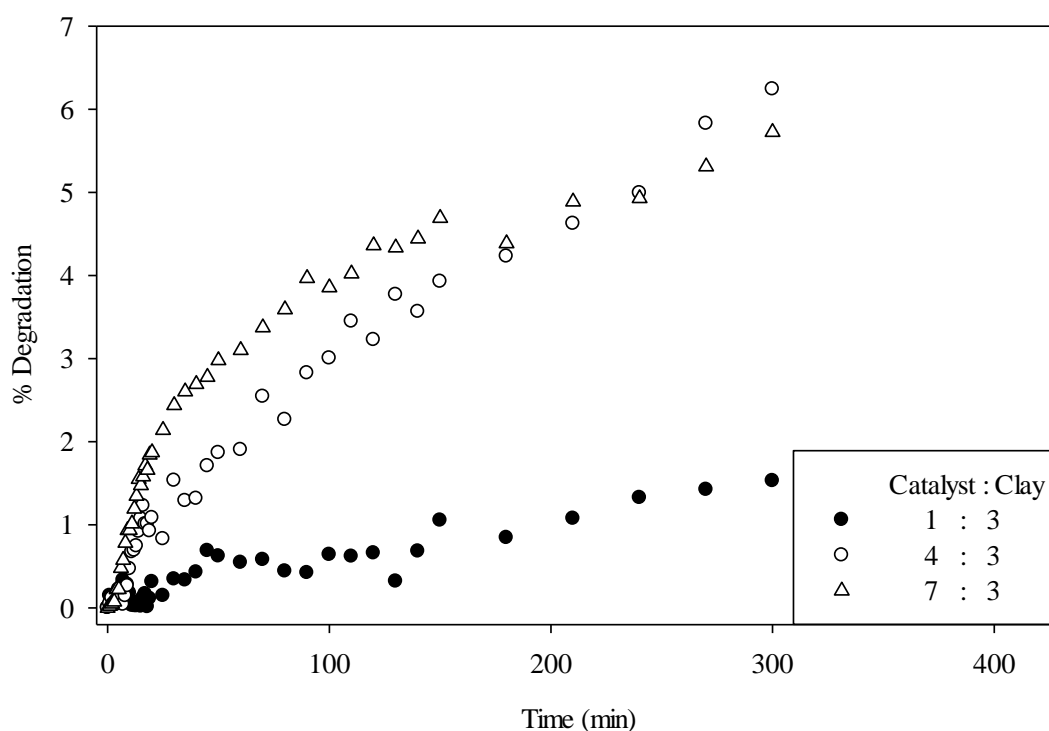


รูปที่ 4.16 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

จากผลการศึกษาในรูปที่ 4.16 สามารถพิจารณาแยกในแต่ละความสัมพันธ์ เพื่อให้มีความชัดเจนยิ่งขึ้น ซึ่งจะอธิบายดังต่อไปนี้

จากการศึกษาสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพิ่มขึ้น และผงดินละเอียดคงที่ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากควันธูปจะเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่เคลือบลงบนผิวชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกรรมวิธีสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ อีกทั้งยังสามารถพิจารณาสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดจากผลของประสิทธิภาพในการทดลอง เพื่อให้ได้สัดส่วนที่เหมาะสมต่อการจุ่มเคลือบ โดยผลการทดลองดังกล่าว พบว่าในช่วง 3 ชั่วโมงแรกชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกรรมวิธีที่เคลือบด้วยสัดส่วน 7 : 3 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด

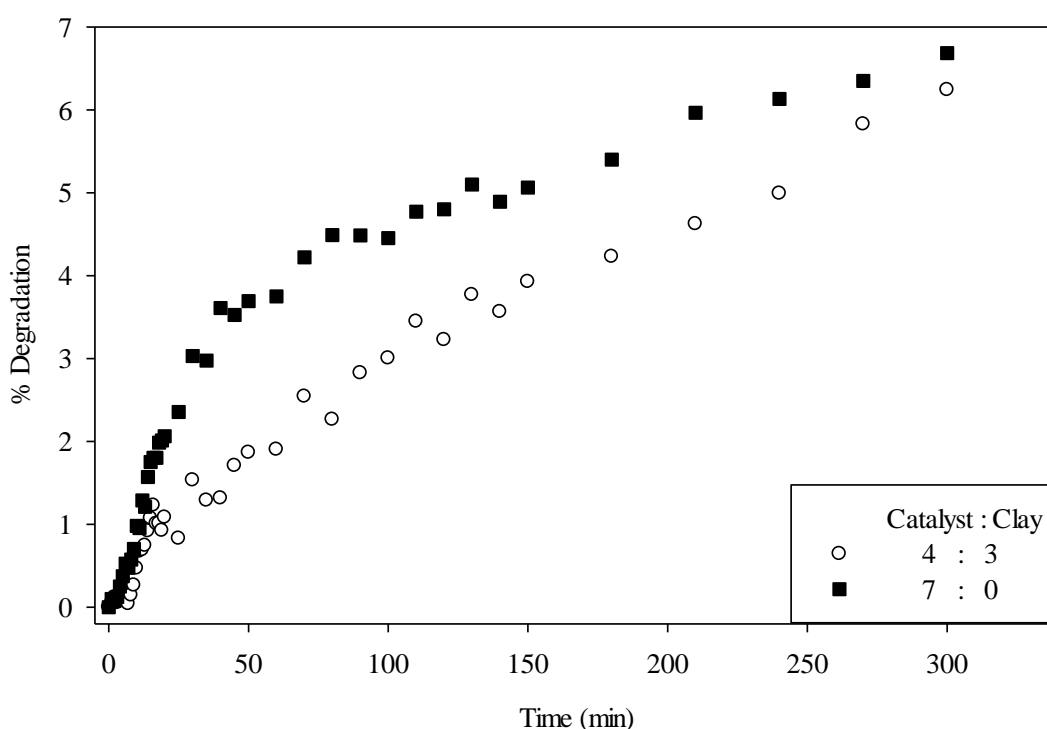
หลังจากนั้นประสิทธิภาพจะเริ่มใกล้เคียงกับสัดส่วน 4 : 3 จนกระทั่งหลังจาก 4 ชั่วโมง ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยสัดส่วน 4 : 3 มีประสิทธิภาพสูงกว่าสัดส่วน 7 : 3 ดังนั้นฐานได้ว่าปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นจากความไม่คงทนในการยึดติดผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนของส่วนผสมที่ใช้เคลือบ ทำให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อใช้เป็นเวลานาน ซึ่งมีเหตุผลสนับสนุนคือเมื่อใช้นิ้วมือลูบเบา ๆ บนผิวชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่ผ่านการจุ่มเคลือบพบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยสัดส่วน 7 : 3 จะมีผงละเอียดติดขึ้นมา คาดว่าเป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดที่ไม่ยึดติดหรือยึดติดไม่มั่นคงกับผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ในทำนองเดียวกันเมื่อใช้นิ้วมือลูบชิ้นงานที่เคลือบด้วยสัดส่วน 4 : 3 และ 1 : 3 ไม่พบผงละเอียดติดขึ้นมาแสดงว่ามีการยึดติดคงทนกว่า



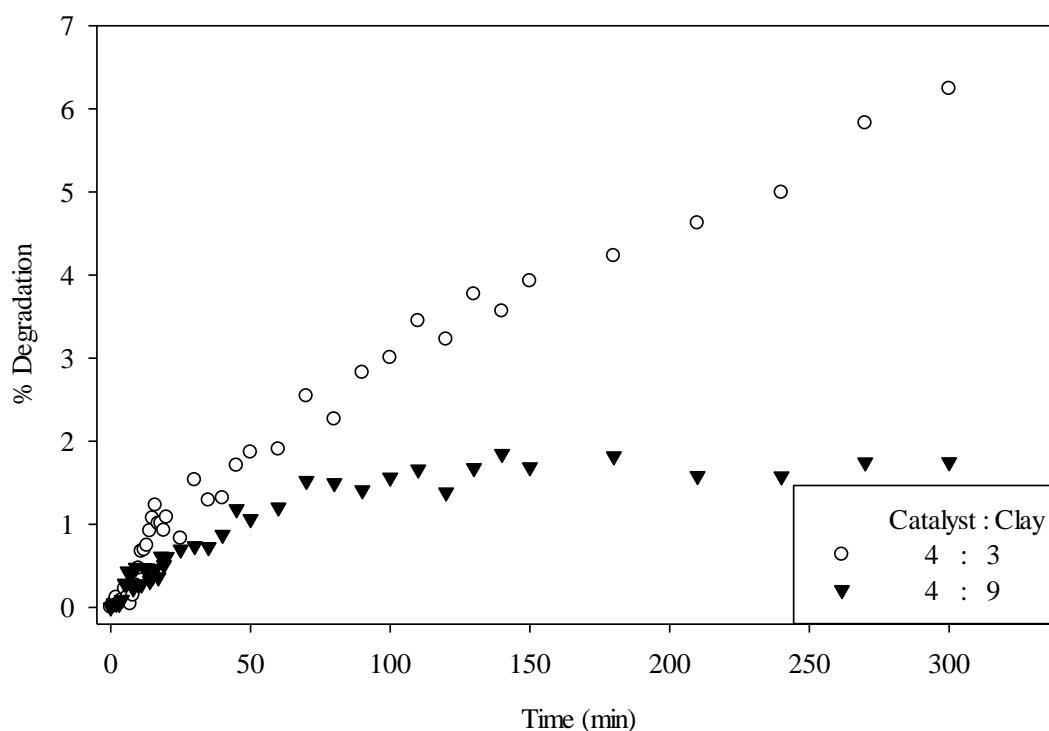
รูปที่ 4.17 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบสำหรับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่แตกต่างกัน ต่อปริมาณของผงดินละเอียดคงที่

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสัดส่วน 4 : 3 ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดมีความเหมาะสมกว่าสัดส่วน 1 : 3 เนื่องจากมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมากกว่า และยังเหมาะสมกว่าสัดส่วน 7 : 3 เมื่อถูกใช้งานเป็นระยะเวลา

จากที่กล่าวมาข้างต้นคือประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น รวมถึงความต้องการในการเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้น จึงทำการศึกษาโดยนำสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียด 4 : 3 รวมเป็น 7 : 0 ซึ่งคาดว่าสัดส่วนนี้จะให้ประสิทธิภาพสูง และมีความคงทนในการยึดติดผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวิน แสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดในสัดส่วน 7:0 มีประสิทธิภาพสูงกว่าสัดส่วน 4 : 3 ซึ่งเป็นไปตามที่คาดไว้ แต่เมื่อพิจารณาที่เวลา 4-5 ชั่วโมงประสิทธิภาพของสัดส่วน 4 : 3 เริ่มเข้าใกล้ประสิทธิภาพของ 7 : 0 และมีแนวโน้มที่จะเข้าใกล้เรื่อย ๆ จนสูงกว่าในที่สุด ณ เวลาหนึ่ง เนื่องจากชิ้นงานที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดในสัดส่วน 7 : 0 เมื่อใช้น้ำลูบบนผิวชิ้นงานจะพบผงละเอียดติดขึ้นมาด้วย คล้ายกับสัดส่วน 7 : 3 เนื่องจากเหตุนี้ จึงสามารถบอกได้ว่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มากเกินไป จะทำให้ความคงทนในการยึดติดลดลง หรืออีกนัยหนึ่งสามารถบอกได้ว่าผงดินละเอียดมีหน้าที่ช่วยในการยึดติดชิ้นงาน แต่หากมีมากเกินไปจะทำให้มีการบดบังระหว่างพลังงานแสงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น โดยสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.18 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 4 : 3 และ 7 : 0

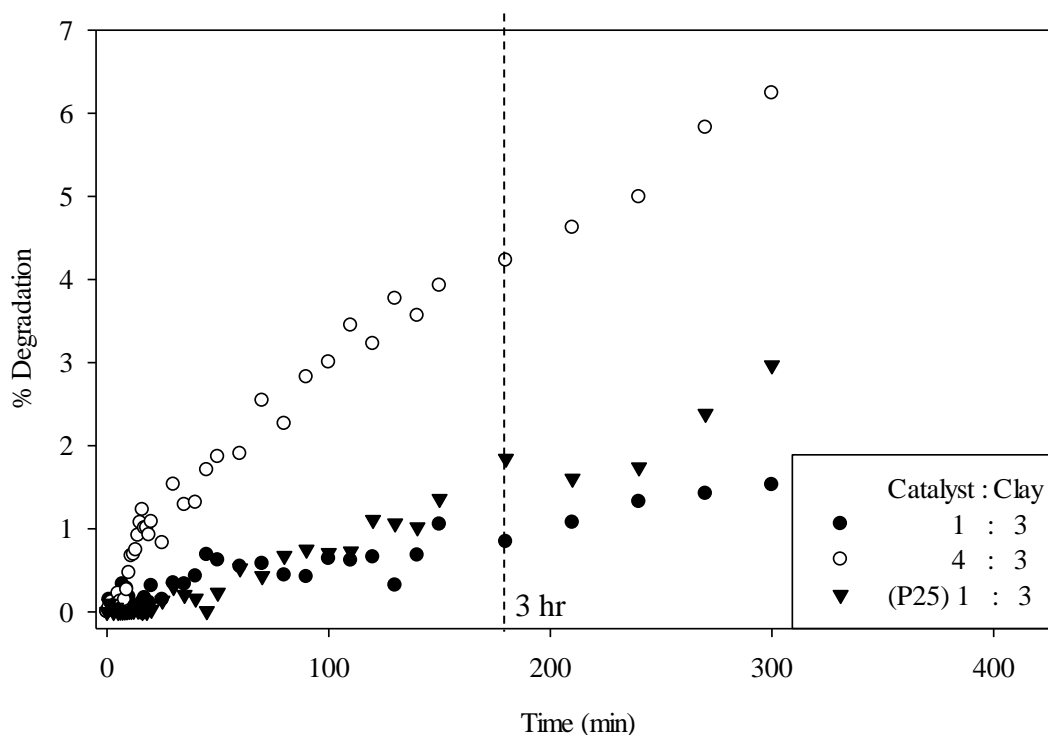


รูปที่ 4.19 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ สำหรับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 4 : 3 และ 4 : 9

จากรูปที่ 4.19 เมื่อเพิ่มปริมาณของผงดินละเอียดจาก 3 กรัม เป็น 9 กรัม หรือเพิ่มขึ้น 3 เท่า พบว่าประสิทธิภาพลดลงอย่างเห็นได้ชัด เป็นเหตุผลช่วยสนับสนุนข้อสันนิษฐานที่ว่าหากมีปริมาณผงดินละเอียดมากเกินไป จะเกิดการบดบังระหว่างพลังงานแสงกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพต่ำ แต่ความคงทนในการยึดติดผิวของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน

จากสัดส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียดคือ 4 : 3 สำหรับวิธีการจุ่มเคลือบ เมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า ชนิด P25 โดยใช้สัดส่วนเดิม พบว่าหลังจากเคลือบเสร็จแล้ว และทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมงก่อนนำเข้าตู้อบ บริเวณผิวของชิ้นงานที่ผ่านการจุ่มเคลือบเกิดการแตกร้าว ดังรูปที่ 4ข (ภาคผนวก ข) แสดงว่าสัดส่วนนี้ไม่เหมาะสมต่อการจุ่มเคลือบเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 แทนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม จึงทำการปรับสัดส่วนให้ลดลงเป็น 1 : 3 เพื่อให้สามารถจุ่มเคลือบได้ พบว่าสามารถเคลือบติดได้ ไม่เกิดการแตกร้าวของผิวเคลือบ และเมื่อใช้นิ้วมือลูบผิวเคลือบเพื่อทดสอบการยึดติดพบว่าไม่มีผงละเอียดติดขึ้นมา จากนั้นนำไปทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าชิ้นงาน

เครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่จุ่มเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ต่อปริมาณของผงดินละเอียด ในสัดส่วน 1 : 3 มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับสัดส่วน 1 : 3 ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียดในช่วงต้น และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ในอัตราที่ค่อนข้างคงที่ และสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียดที่ช่วงเวลาหลังจาก 3 ชั่วโมง แสดงว่าประสิทธิภาพที่ได้มาจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกมากกว่าการดูดซับ โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ที่ถูกเคลือบติดบนผิวชิ้นงานทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพยังคงสม่ำเสมอเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งต่างจากชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับผงดินละเอียดคือในช่วงแรกการดูดซับจะมีอิทธิพลมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก และช่วงเวลาต่อมาปริมาณการดูดซับจะลดลง การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกก็จะมีอิทธิพลเพิ่มมากขึ้น

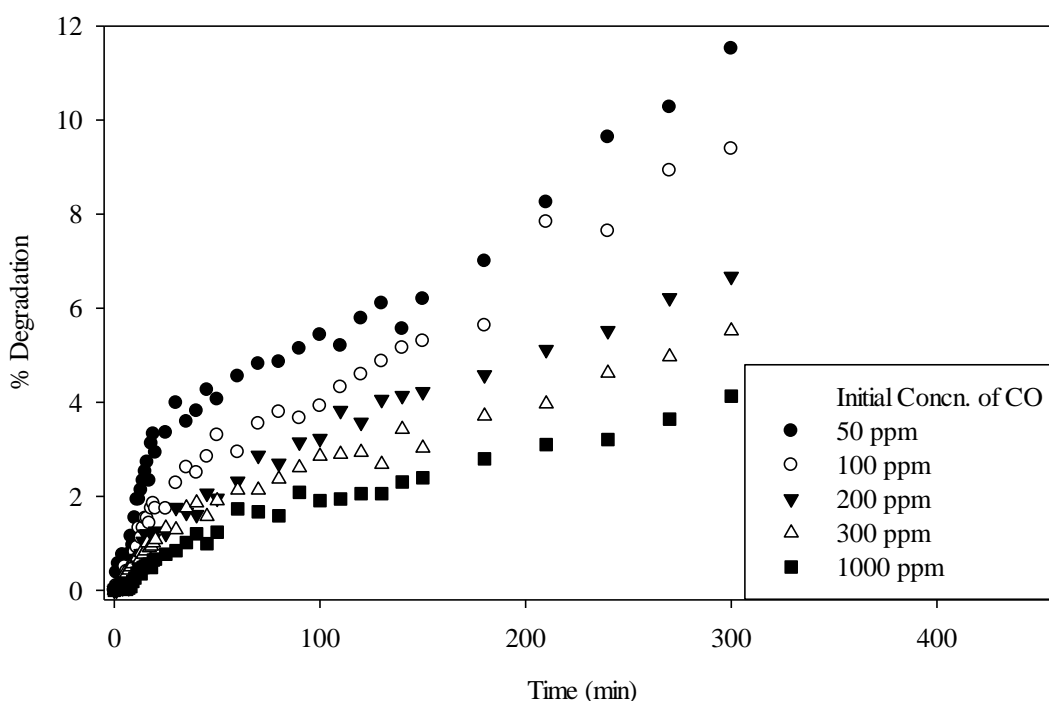


รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป ด้วยวิธีจุ่มเคลือบสำหรับสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ต่อปริมาณของผงดินละเอียด 1 : 3 เปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อปริมาณของผงดินละเอียด 1 : 3 และ 4 : 3

ทั้งนี้จากผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมาในช่วงต้นสำหรับงานวิจัยนี้ พบว่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อผงดินละเอียด ที่ 4 : 3 มีความเหมาะสมสำหรับการจุ่มเคลือบมากที่สุด จึง

เลือกชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียนที่เคลือบด้วยสัดส่วน 4 : 3 ในการศึกษาผลกระทบต่าง ๆ ในการศึกษาถัดไป

2) ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 100 200 300 และ 1000 ppm ตามลำดับ โดยใช้ชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) และมีสภาวะคงที่ คือ อัตราการไหลวนภายในระบบ 100 ml/min และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำมีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปสูงกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูง แต่ไม่ได้หมายความว่าชิ้นงานนี้มีประสิทธิภาพดีสำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ ซึ่งความจริงแล้วชิ้นงานนี้มีความสามารถในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เท่ากันไม่ว่าจะความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ หรือสูง หรืออีกนัยหนึ่งคือความสามารถในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารมลพิษ เพียงแต่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ ๆ มีจำนวนโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่น้อย ดังนั้นเมื่อมีการสลายของโมเลกุลที่เท่ากันกับความเข้มข้นเริ่มต้นสูงกว่า จะทำให้ประสิทธิภาพที่คำนวณได้จะมีค่าสูงกว่า เนื่องจากการคิดเทียบสัดส่วน



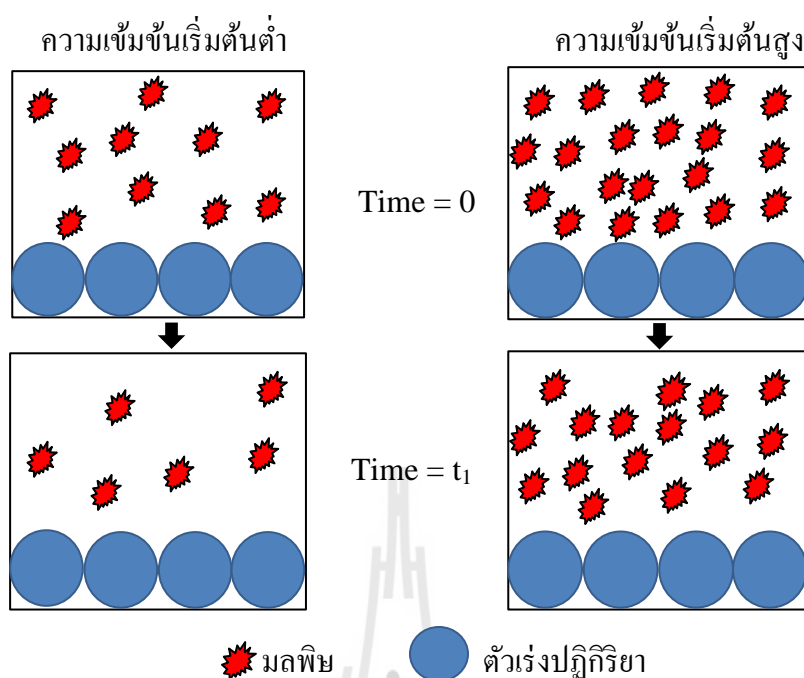
รูปที่ 4.21 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 100 200 300 และ 1000 ppm ตามลำดับ สำหรับชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

ยกตัวอย่างการเปรียบเทียบการสลายมลพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของมลพิษแตกต่างกัน ในรูปที่ 4.22 โดยแบ่งออกเป็น 2 ระบบคือความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำและความเข้มข้นเริ่มต้นสูง ซึ่งทั้ง 2 ระบบมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน เริ่มต้นจาก Time=0 ระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำจะมีมลพิษอยู่ 10 โมเลกุล และระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นสูงจะมีมลพิษอยู่ 20 โมเลกุล จากนั้นเริ่มกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่สลายโมเลกุลของมลพิษ โดยกำหนดให้ 1 โมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสลายโมเลกุลของมลพิษได้ครั้งละ 1 โมเลกุล ที่เวลา Time = t_1 พบว่าจำนวนโมเลกุลของมลพิษจะถูกสลายไปเท่ากับจำนวนโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาคือระบบละ 4 โมเลกุล ทำให้ระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ เหลือมลพิษอยู่ 6 โมเลกุล ในเวลาเดียวกันระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นสูงจะเหลือมลพิษอยู่ 16 โมเลกุล ดังนั้นหากคำนวณประสิทธิภาพจากสมการที่ 4.5

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้น} - \text{ความเข้มข้นขณะนั้น}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้น}} \times 100 \quad (4.5)$$

สามารถคำนวณประสิทธิภาพของระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำได้เท่ากับ 40% และคำนวณประสิทธิภาพของระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นสูงได้เท่ากับ 20% ซึ่งมีค่าน้อยกว่าระบบที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำถึง 2 เท่า ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 ppm สูงกว่าที่ความเข้มข้น 100 200 300 และ 1000 ppm ตามลำดับ นั่นเอง

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าความสามารถในการสลายโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

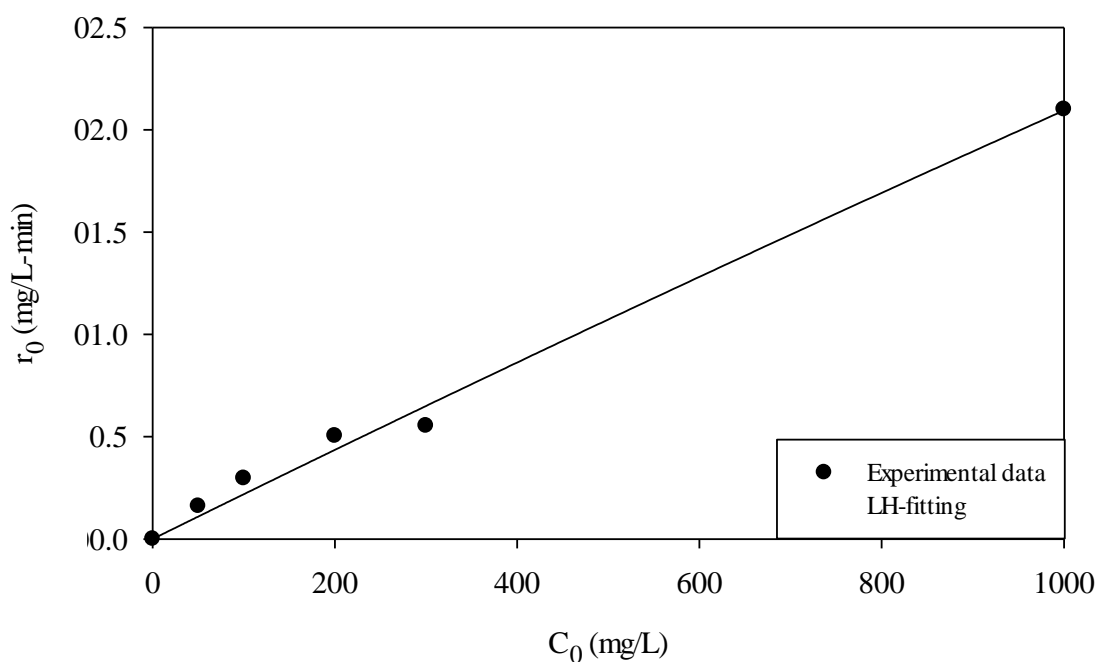


รูปที่ 4.22 ตัวอย่างการสลายมลพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นของมลพิษต่างกัน ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

ความสัมพันธ์ของการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกและการดูดซับของชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 ด้วยสมการของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ได้ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 ในรูปที่ 4.23 แสดงค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี พบว่ามีลักษณะเป็นเส้นตรง หมายความว่าค่าที่ได้จากการทดลองเป็นค่าในช่วงต้นของความสัมพันธ์แลงเมียร์-ฮินเชลวูด มีค่าความแม่นยำ R^2 เท่ากับ 0.993 โดยที่ค่า k_r มีค่าสูงกว่าค่า K_{LH} มาก แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกมากกว่าการดูดซับ

ตารางที่ 4.12 ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ของชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

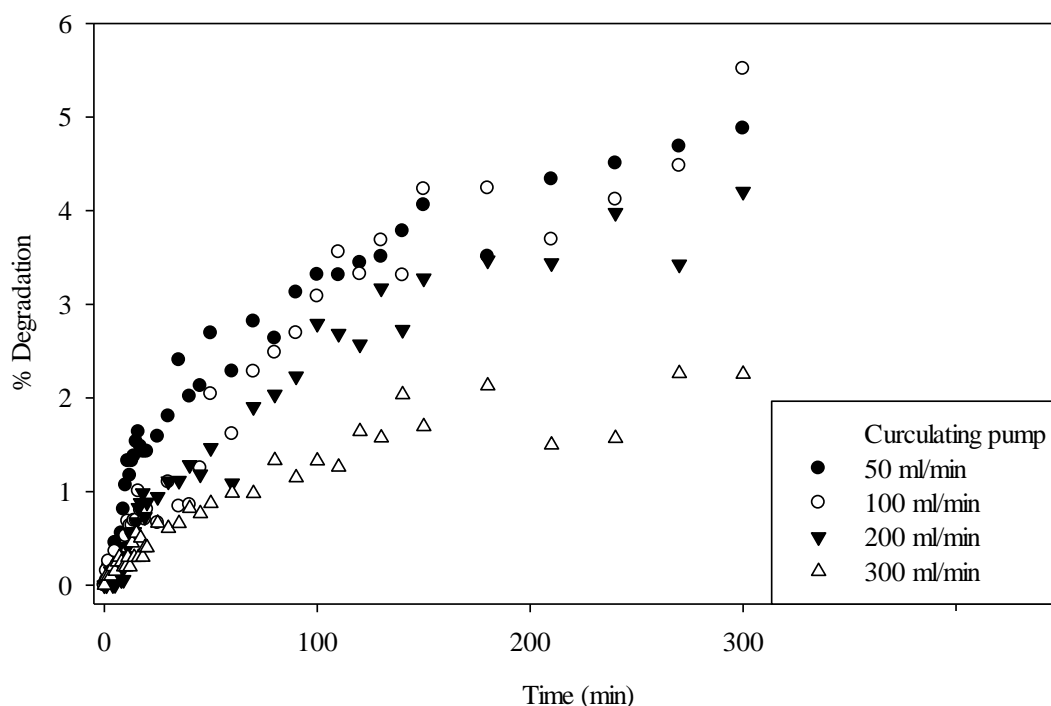
แลงเมียร์-ฮินเชลวูดพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
k_r (mg/L-min)	43.40
K_{LH} (L/mg)	5.07×10^{-5}
R^2	0.993



รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_0 กับ C_0 ที่ได้จากการทดลองการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และการคำนวณจากสมการแลงเมียร์-อินเซลวูด ของชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

3) ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันทดลองที่อัตราการไหลวนภายในระบบ 50 100 200 และ 300 ml/min โดยใช้ชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) และมีสภาวะคงที่ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าที่อัตราการไหลวนที่ 300 ml/min ให้ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุด เนื่องจากอัตราการไหลวนสูง ๆ จะทำให้โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก แต่สัมผัสด้วยระยะเวลาที่รวดเร็วเกินไป ไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยายึดติดอยู่กับที่ เมื่อลดอัตราการไหลวนลงที่ 200 100 และ 50 ml/min ตามลำดับ ประสิทธิภาพที่ได้จะสูงขึ้นตามลำดับ เนื่องจากมีเวลาเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยา แต่โอกาสในการสัมผัสจะลดลง และประสิทธิภาพจะมีค่าใกล้เคียงกันที่ 50 และ 100 ml/min อาจเกิดจากที่อัตราการไหลวน 50 ml/min แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีโอกาสที่จะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก แต่มีเวลามากเกินไปสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราการไหลวน 100 ml/min เป็นไปในทำนองเดียวกัน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีโอกาสที่จะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 50 ml/min แต่มีระยะเวลาใน

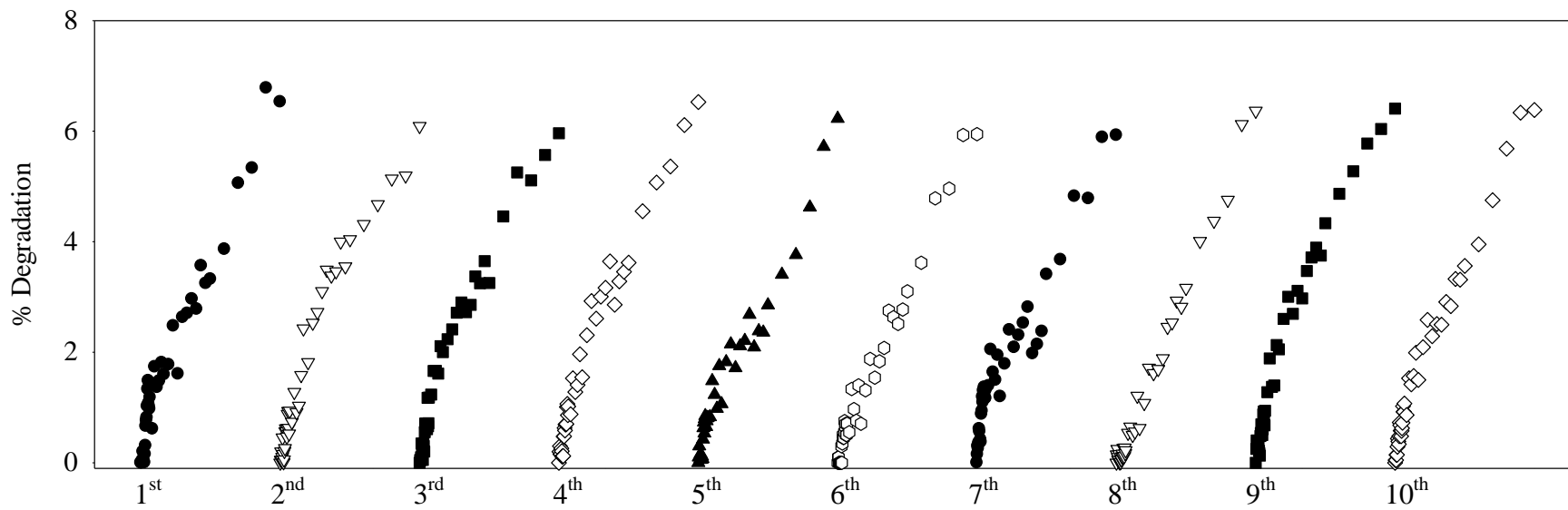
สัมพัทธ์ที่สั้นกว่า เป็นเหตุให้ประสิทธิภาพโดยรวมมีค่าใกล้เคียงกัน งานวิจัยนี้จึงเลือกอัตราการไหลวนที่ 100 ml/min เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ เนื่องจากที่ 100 ml/min แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 50 ml/min และมีระยะเวลาสัมผัสเพื่อให้เกิดปฏิกิริยานานกว่า 200 และ 300 ml/min ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปที่อัตราการไหลวนภายในระบบ 50 100 200 และ 300 ml/min ของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

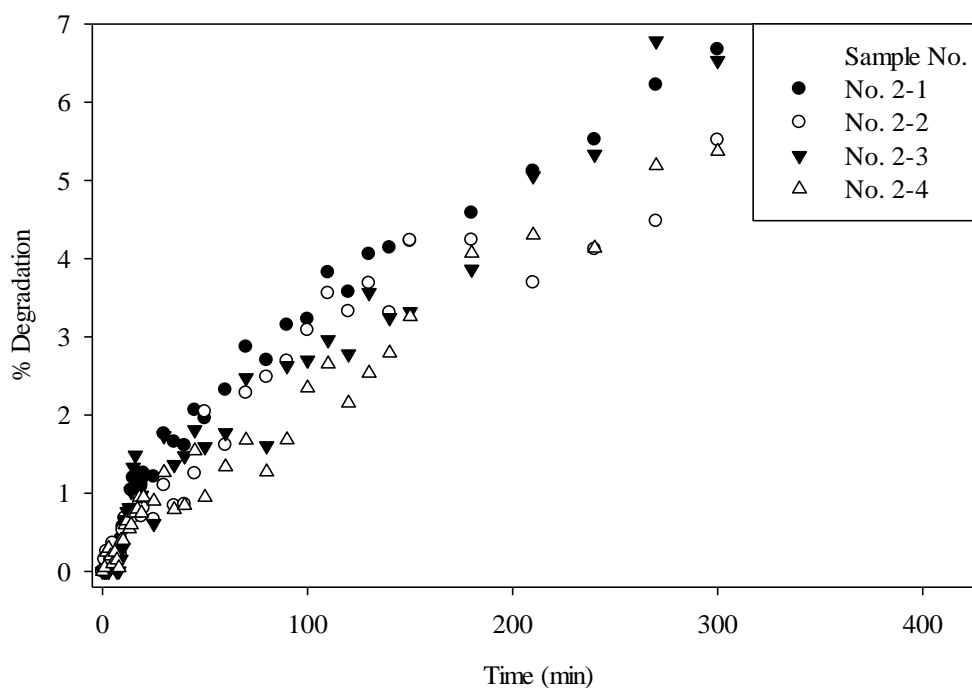
4) ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ในการใช้ซ้ำของตัวอย่างเดิม โดยใช้ชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) และมีสถานะคงที่ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm อัตราการไหลวนภายในระบบ 100 ml/min และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C

ผลการทดสอบการใช้ซ้ำทั้งหมด 10 ครั้ง ในรูปที่ 4.25 พบว่าชิ้นงานจุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันทั้งหมด และยังมีแนวโน้มที่จะมีประสิทธิภาพคงเดิมเมื่อทดลองซ้ำอีกหลายครั้ง แสดงว่าชิ้นงานนี้สามารถใช้งานได้หลายครั้งหรือมีระยะเวลาการใช้งานเป็นเวลานาน



รูปที่ 4.25 ประสิทธิภาพของการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ในการใช้ซ้ำของตัวอย่างเดิมของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

5) ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรเดียวกัน แต่ต่างชั้นกัน สำหรับชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) และมีสภาวะคงที่ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm อัตราการไหลวนภายในระบบ 100 ml/min และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C โดยศึกษาเพื่ออธิบายว่าชิ้นงานแต่ละชั้นมีความเหมือนหรือแตกต่างกันอย่างไร ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.26 พบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรเดียวกัน แต่ต่างชั้นกันมีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปไม่แตกต่างกัน หากคิดตามหลักสถิติจะมีค่าการกระจายตัวของประสิทธิภาพ หรือค่า SD อยู่ในช่วง 0.04-1.03 สรุปได้ว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรเดียวกัน แต่ต่างชั้นกัน มีองค์ประกอบและคุณสมบัติไม่แตกต่างกัน สามารถใช้ทดแทนกันได้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก



รูปที่ 4.26 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรเดียวกัน แต่ต่างชั้นกัน สำหรับชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2

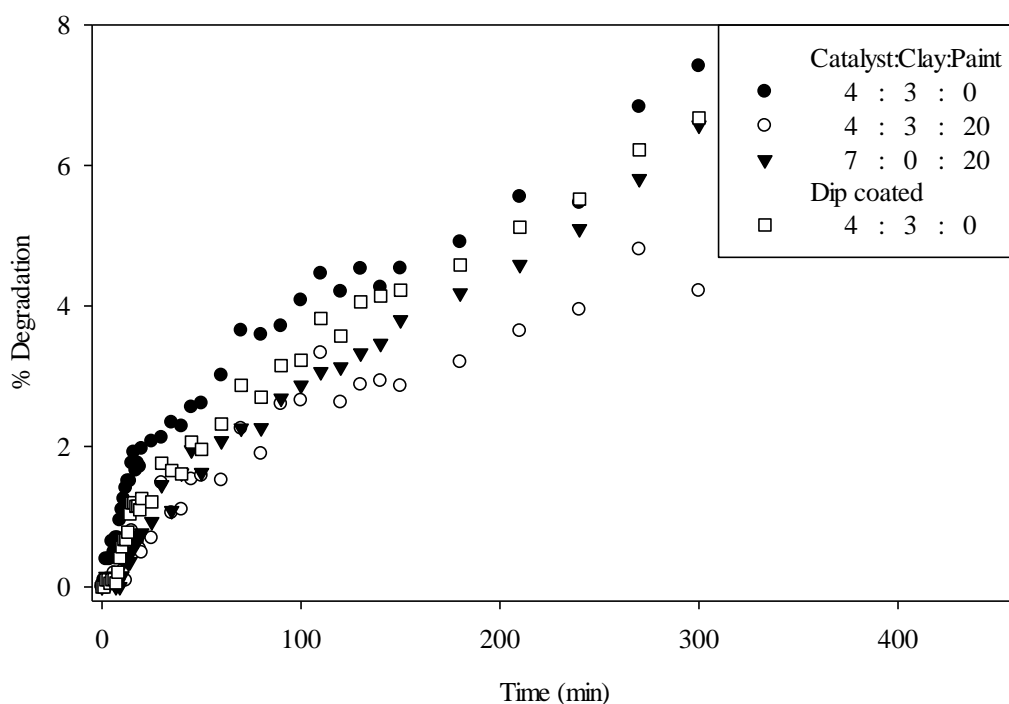
4.4.2 ผลการศึกษาการเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ

ส่วนผสมที่ใช้ในการศึกษาการเคลือบด้วยวิธีการพ่นนี้ ถูกเลือกจากสูตรที่เหมาะสมในการศึกษาการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบคือ สูตรที่ 2 โดยมีอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม และส่วนผสมอื่น ๆ เช่นเดียวกัน จากนั้นได้ทำการเพิ่มสูตรที่ใช้ในการ

พ่นเคลือบอีก 2 สูตร โดยการผสมสีทาบ้านเพื่อให้ช่วยในการยึดเกาะบนผิวเครื่องปั้นดินเผาต้าน
 เกรียน เนื่องจากชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการพ่นจะไม่ถูกนำไปเผาฟีนิกเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและการ
 ยึดเกาะเช่นเดียวกับการเคลือบแบบจุ่ม ซึ่งสูตรที่ใช้ในการพ่นเคลือบแสดงในตารางที่ 4.13 และผล
 การทดสอบประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป แสดงดังรูปที่ 4.27 โดย
 มีสภาวะคงที่ในการทดลอง คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm อัตราการไหลวนภายในระบบ 100
 ml/min และอุณหภูมิน้ำหล่อเย็น 25°C

ตารางที่ 4.13 ส่วนผสมเพิ่มเติมที่ใช้ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาต้านเกรียน
 ด้วยวิธีพ่นเคลือบ

สูตรที่	ส่วนผสม		
	ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)	สีทาบ้าน (กรัม)
2	4	3	-
8	4	3	20
9	7	0	20



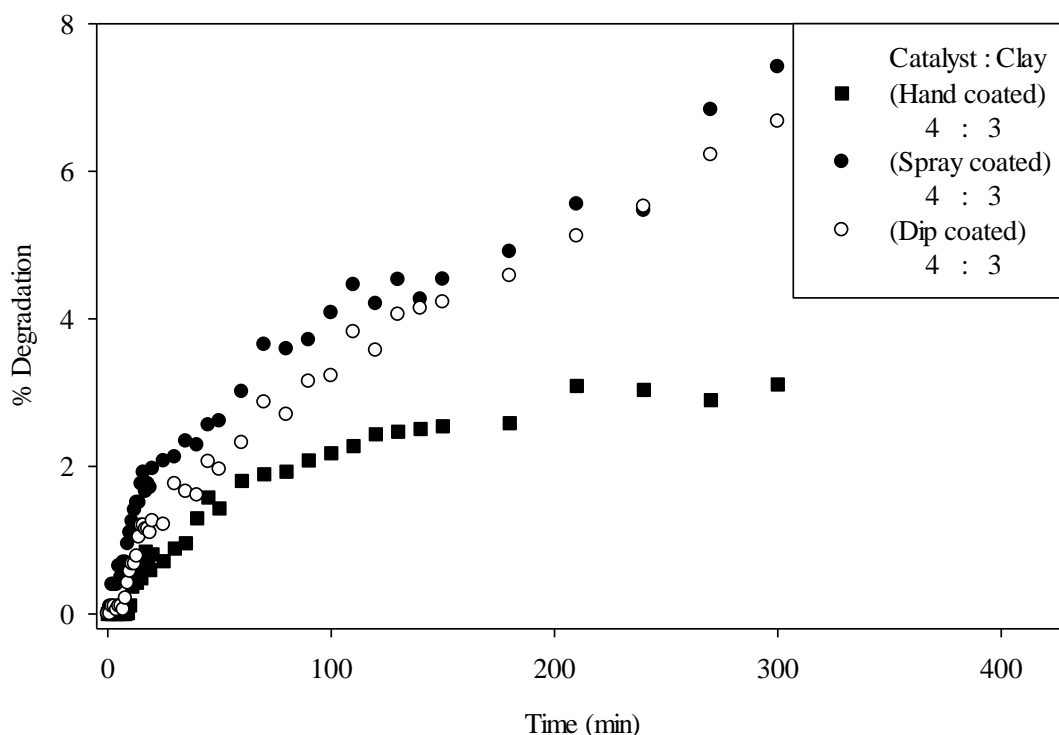
รูปที่ 4.27 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ด้วยวิธีพ่นเคลือบ

จากรูปที่ 4.27 พบว่าชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่พ่นเคลือบด้วยสูตรที่ 2 ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรเดียวกันเพียงเล็กน้อย แต่ชิ้นงานที่พ่นเคลือบด้วยสูตรที่ 2 จะเกิดปัญหาการไม่ยึดเกาะบนผิวชิ้นงานหรือยึดติดไม่แน่นของสารเคลือบ เนื่องจากไม่ได้นำไปเผาผนึกเพื่อเพิ่มความแข็งแรง จึงทำการเพิ่มส่วนผสมของสีทาบ้านเข้าไปเพื่อช่วยในการยึดติดบนผิวชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนดังสูตรที่ 8 นั้นหมายความว่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมและผงดินละเอียดที่อยู่บนผิวชิ้นงานจะลดลง ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ลดปัญหาการไม่ยึดเกาะชิ้นงานของสารเคลือบลงได้ ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ชิ้นงานจึงจำเป็นต้องเพิ่มสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโดยตัดสัดส่วนของผงดินละเอียดออกเป็นดังสูตรที่ 9 เนื่องจากผงดินละเอียดไม่ได้มีคุณสมบัติช่วยการยึดติดผิวของชิ้นงานในวิธีการพ่นเคลือบ ทำให้ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดิม

ดังนั้นสูตรที่เหมาะสมต่อวิธีการพ่นเคลือบคือสูตรที่ 9 เป็นสูตรที่ยึดติดชิ้นงานได้ดีและให้ประสิทธิภาพสูงเช่นกัน ทั้งนี้ยังมีแนวโน้มที่จะเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ชิ้นงานได้อีกโดยการเพิ่มสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมให้สูงขึ้น แต่มีข้อเสียคือจะต้องใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มากขึ้นด้วย ดังนั้นหากต้องการเพิ่มสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมควรคำนึงถึงค่าใช้จ่ายที่สูงขึ้น ความจำเป็นในการใช้งาน และปริมาณที่เหมาะสม

4.4.3 ผลการศึกษาการเคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียน

นอกเหนือจากการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบและวิธีการพ่นเคลือบดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ชาวบ้านด่านเกวียนยังมีวิธีการเคลือบที่เป็นเทคนิคเฉพาะเพื่อเพิ่มลวดลายและความสวยงามให้กับชิ้นงาน งานวิจัยนี้จึงนำเอาวิธีการเคลือบแบบชาวบ้านด่านเกวียนมาเป็นอีกหนึ่งในกรณีศึกษาสำหรับการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาผสมลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน โดยใช้ส่วนผสมของสูตรเคลือบที่ 2 ในการเคลือบ เมื่อนำชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียนไปทดสอบการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป พบว่าสามารถสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เช่นเดียวกัน แต่มีประสิทธิภาพต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับการเคลือบด้วยวิธีจุ่มเคลือบและวิธีพ่นเคลือบด้วยสูตรเคลือบเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.28 เนื่องจากในการเคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียนต้องใช้ Wax เคลือบเพื่อให้สารเคลือบเกาะบนชิ้นงาน ทำให้มลพิษไม่สามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรง หรือมีพื้นที่ผิวสัมผัสลดลงเป็นเหตุทำให้ประสิทธิภาพต่ำ



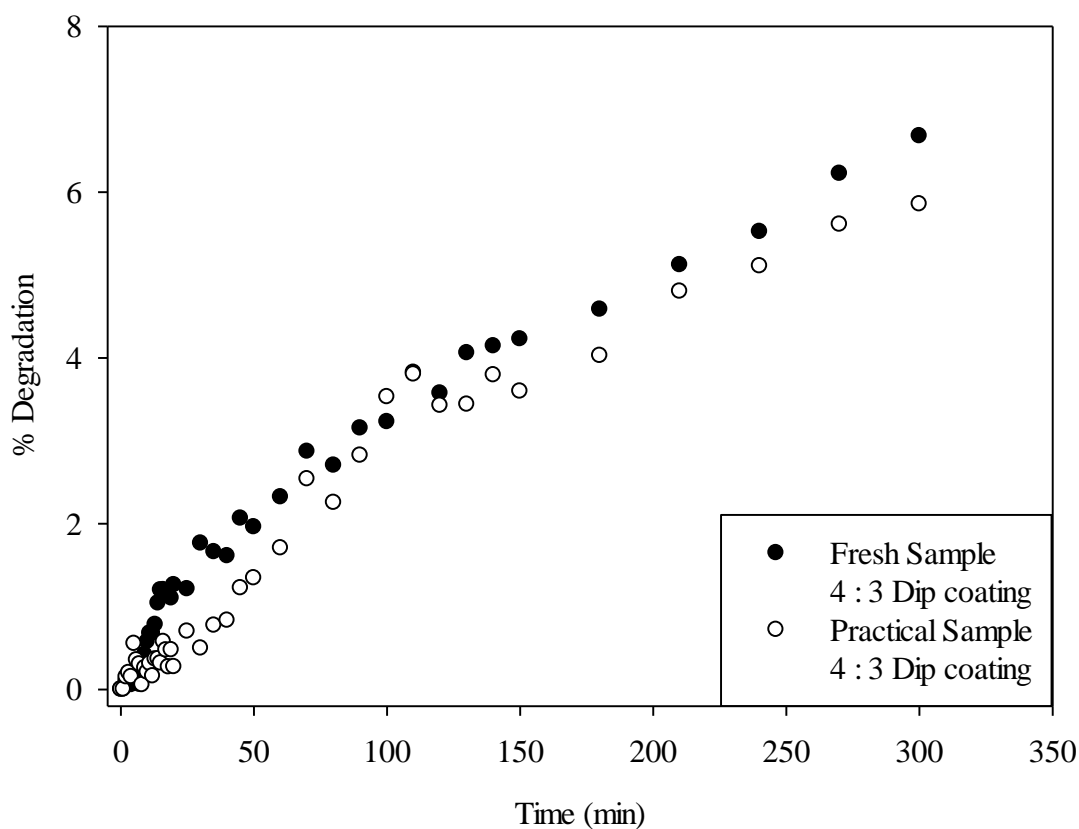
รูปที่ 4.28 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบโดยวิธีการจุ่มเคลือบ พ่นเคลือบและเคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านต้านเกวียน

4.4.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่ผ่านการเคลือบแล้ว หลังจากนำไปวางไว้ในสภาพแวดล้อมจริง

ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 ของทั้ง 3 วิธี ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์ ซึ่งสภาพอากาศในระหว่างนั้นมีฝนตกเป็นบางเวลา มีแดดออกบ้างในเวลากลางวัน อีกทั้งยังมีอากาศเย็นประมาณ 25°C ในเวลากลางคืน จากนั้นนำชิ้นงานกลับมาทดสอบประสิทธิภาพในห้องปฏิบัติการ โดยสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูปเช่นเดิม และใช้สภาวะต่าง ๆ ในการทดสอบเหมือนกันกับชิ้นงานที่ไม่ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริง ซึ่งจะได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

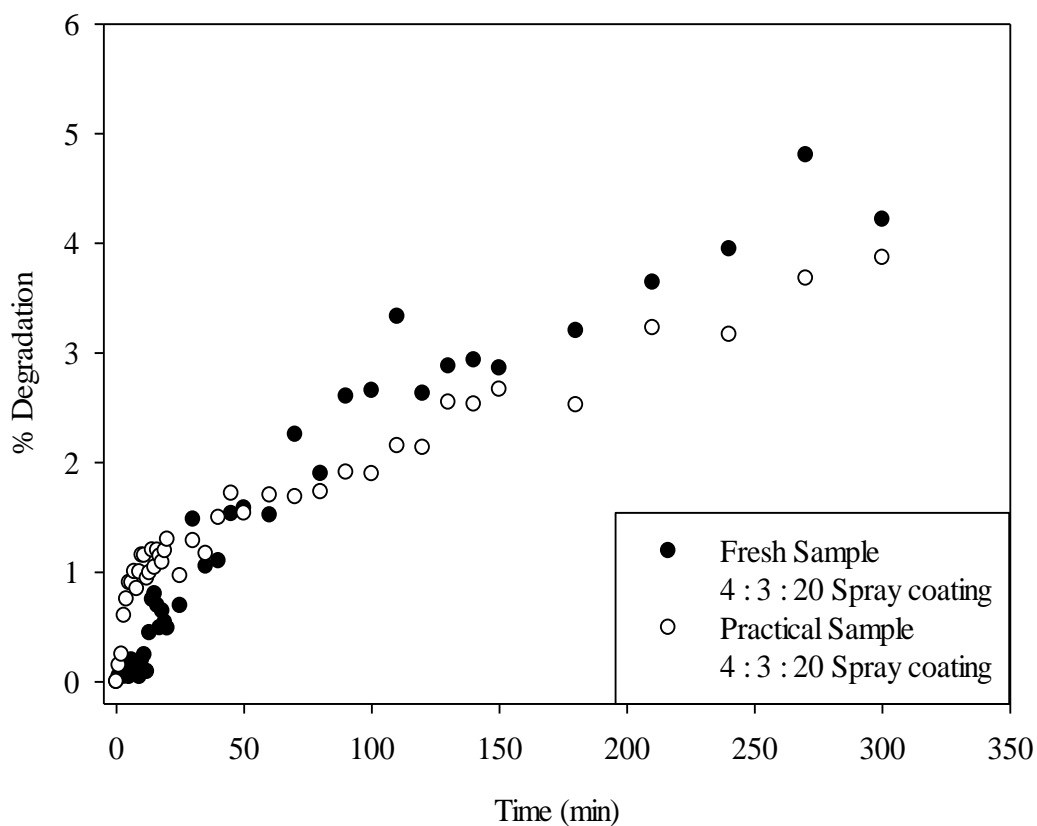
การสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยวิธีจุ่มเคลือบ ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 และถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์ ในรูปที่ 4.29 พบว่ามีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ไม่ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริง

แสดงว่าชิ้นงานนี้สามารถทนกับสภาพอากาศฝนตก แดดออก และอากาศเย็นในเวลากลางคืนได้เป็นอย่างดี ผิวเคลือบไม่หลุดออกจากชิ้นงานทำให้ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพใช้ได้เป็นเวลานาน



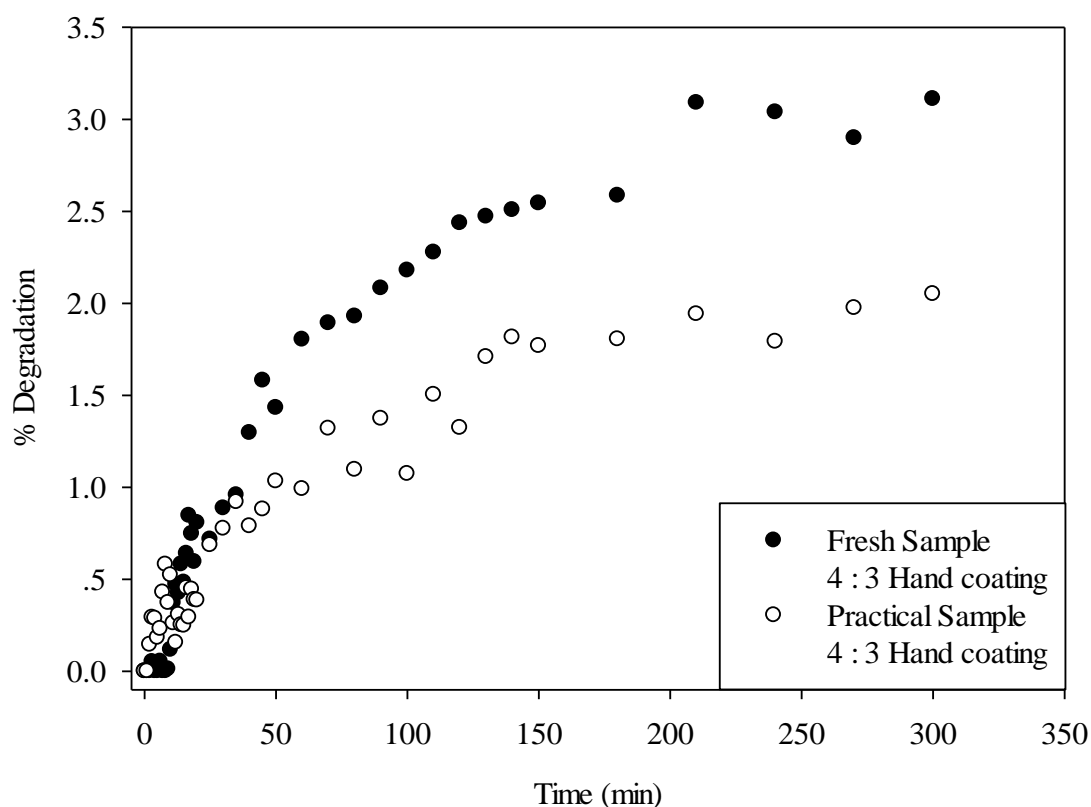
รูปที่ 4.29 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากวันรูป ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบโดยวิธีจุ่มเคลือบ ถูนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์

การสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบ ด้วยวิธีพ่นเคลือบ ด้วยสูตรเคลือบที่ 8 และถูนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์ ในรูปที่ 4.30 พบว่ามีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ไม่ถูนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริง แสดงว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการพ่นนี้สามารถทนกับสภาพอากาศฝนตก แดดออก และอากาศ เย็นในเวลากลางคืนได้เป็นอย่างดี ผิวเคลือบไม่หลุดออกจากชิ้นงานทำให้ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพใช้ได้เป็น เวลานานเช่นกัน



รูปที่ 4.30 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 8 เคลือบโดยวิธีพ่นเคลือบ ถูนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์

การสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบ ด้วยวิธีการพ่นเคลือบ ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 และถูนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์ ในรูปที่ 4.31 พบว่ามีประสิทธิภาพต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่ถูนำไปวางไว้ในสภาพแวดล้อมจริง แสดงว่า ชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านต้านเกวียน ยังทนกับสภาพอากาศฝนตก แดดออก และ อากาศเย็นในเวลากลางคืนได้ยังไม่ดีเท่าที่ควร ซึ่งสารเคลือบอาจจะยังยึดติดผิวชิ้นงานยังไม่แข็งแรง พอ เมื่อได้รับแรงกระทบจากฝนที่ตกลงมา ทำให้สารเคลือบบางส่วนหลุดออกไป หากต้องการให้ ชิ้นงานนี้ใช้งานได้เป็นระยะเวลานานควรต้องมีการปรับปรุงส่วนผสมที่ใช้เคลือบ รวมถึงขั้นตอน การเคลือบบางประการเพื่อเพิ่มการยึดเกาะให้มากขึ้น จะทำให้ชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการของ ชาวบ้านต้านเกวียนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น และใช้งานได้นานขึ้น

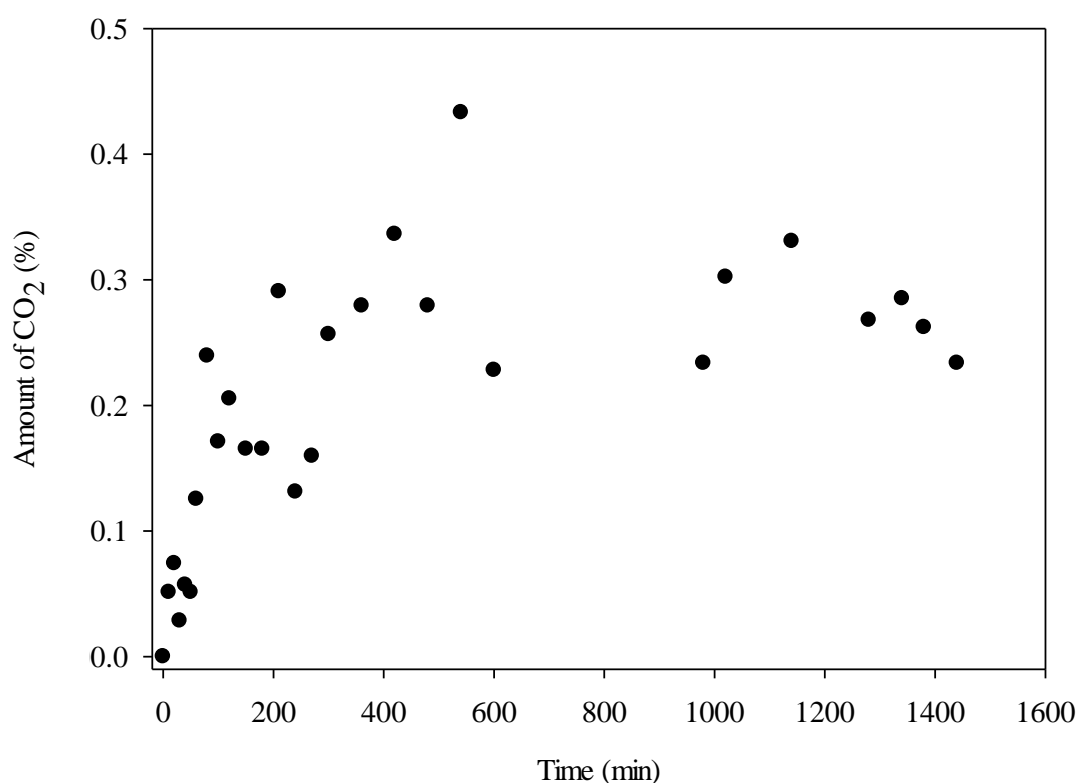


รูปที่ 4.31 ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน ด้วยสูตรเคลือบที่ 2 เคลือบโดยวิธีเคลือบของชาวบ้าน ด้านเกวียน ถูกนำไปวางไว้ในสภาวะแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์

4.4.5 ผลการทดสอบการสลายไอเบนซีนของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการสลายไอเบนซีน ใช้ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) ของวิธีจุ่มเคลือบ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 90°C อัตราการไหลวนของระบบ 100 ml/min และใช้เบนซีนบริสุทธิ์ ปริมาตรเริ่มต้น 1 ml/L สำหรับทำให้เกิดไอเบนซีนในระบบที่มีปริมาตร 1 ลิตร จากนั้นติดตามผลการสลายไปของไอเบนซีนในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีที่ตรวจวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในระบบ เนื่องจากโมเลกุลของไอเบนซีนสลายไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ ดังสมการที่ 2.1 ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.32 พบว่ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระบบ หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปยังชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียน โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาและเริ่มคงที่เมื่อในระบบมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ประมาณ 0.3% หรือหลังจากเวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งสังเกตได้ว่าช่วงเวลา 0-10 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานสามารถสลายไอบนซินเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างสม่ำเสมอ แต่ได้ปริมาณน้อยมาก อาจเป็นเพราะ โมเลกุลของเบนซินที่มีคาร์บอนถึง 6 อะตอม จึงต้องใช้เวลานานในการสลายพันธะ C-C และ C=C ภายในโมเลกุลเบนซิน และปฏิกิริยาในการสลายเบนซินสามารถเป็นไปได้หลายวิธีการ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้า หรือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวชิ้นงานมีจำนวนน้อยไป ทำให้สลายไอบนซินได้น้อย อีกทั้งอาจเป็นไปได้ว่าไอบนซินสลายไปเป็นสารชนิดอื่นที่ไม่ใช่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่เดียวกันเมื่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น โมเลกุลของน้ำก็เพิ่มขึ้นเช่นกันส่งผลให้ความชื้นภายในระบบสูงขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าสาเหตุที่ทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ตรวจวัดได้หลังจาก 10 ชั่วโมง ที่มีค่าใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Demeestere et al (2008) ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณความชื้นภายในระบบเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกลดลง



รูปที่ 4.32 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ จากการสลายไอบนซิน ของชิ้นงาน เครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียนที่เคลือบด้วยสูตรที่ 2 ของวิธีจุ่มเคลือบ

จากผลการศึกษาทั้งหมดที่นำเสนอในหัวข้อ 4.4 นี้พบว่าประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากควันรูปของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีต่าง ๆ มีค่าค่อนข้างต่ำ เนื่องจากจำเป็นต้องเติมส่วนผสมอื่น ๆ ให้เหมาะสมกับวิธีเคลือบนั้น ๆ เพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยายึดติดกับชิ้นงาน เป็นเหตุให้เกิดผลกระทบต่าง ๆ เช่นการบดบังระหว่างพลังงานแสงกับตัวเร่งปฏิกิริยา บดบังระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับมลพิษ เป็นต้น แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นถือว่าเป็นที่น่าพอใจที่ชิ้นงานเหล่านี้สามารถกำจัดสารที่เป็นมลพิษได้ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ถึงแม้ว่าจะเพียงเล็กน้อยก็ตาม ซึ่งสามารถที่จะพัฒนาหรือปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นจากงานวิจัยนี้ได้ มีหลายงานวิจัยที่มีประสิทธิภาพต่ำเมื่อทำการประยุกต์ใช้ในสภาวะจริงเช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Chen and Liu (2010) ที่ศึกษาการกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนในบริเวณท้องถนนจริง โดยการพ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนพื้นผิวถนน และติดตามการเปลี่ยนแปลงของปริมาณสารมลพิษ พบว่าสามารถลดปริมาณสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนที่เกิดจากควันรถยนต์ได้เพียง 6-12%

4.4.6 การประเมินราคาชิ้นงานหลังจากเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

การเคลือบผิวชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ต้นทุนในการผลิตเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถประเมินราคาต้นทุนที่เพิ่มขึ้นได้ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.14 ราคาวัสดุที่ใช้ในการเคลือบ

รายการ	ราคาต่อหน่วย (บาท)	หมายเหตุ
ไทเทเนียม (เตตระ) นอมอล-บิวทอกไซด์	5,585	1 กิโลกรัม
เอทานอลเข้มข้น	800	2.5 ลิตร
กรดไนตริกเข้มข้น	700	2.5 ลิตร
กรดซัลฟิวริก	650	2.5 ลิตร
สีน้ำพลาสติก (สีขาว)	120	0.9 ลิตร
ขี้ผึ้งขัดพื้น (WAX)	120	0.454 กิโลกรัม
ผงดินละเอียด	50	1 กิโลกรัม

การประเมินราคาซิลิกอนไดออกไซด์ที่เตรียมจากแกลบข้าว โดยแช่แกลบข้าวในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5M แสดงดังตารางที่ 4.15 พบว่าการเตรียมโดยใช้แกลบข้าวแช่ในกรดซัลฟิวริก

จะได้ซิลิกอนไดออกไซด์ปริมาณ 18.4 กรัม คิดค่าใช้จ่ายเป็นเงิน 7.25 บาท (ไม่รวมค่าพลังงานที่ใช้ในการให้ความร้อน) หรือประมาณ 40 สตางค์ต่อ 1 กรัม

ตารางที่ 4.15 ประเมินราคาซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบข้าว โดยใช้กรดซัลฟิวริก

รายการ	จำนวน	ราคา (บาท)
แคลบข้าว	100 กรัม	ฟรี
สารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5M	1 ลิตร ต้องใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 27.83 ml	7.25
รวม		7.25

การประเมินราคาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ สัดส่วน 1 : 1 แสดงดังตารางที่ 4.16 พบว่าการเตรียมในสัดส่วนนี้จะได้ปริมาณจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมปริมาณ 8 กรัม คิดค่าใช้จ่ายเป็นเงิน 121.45 บาท (ไม่รวมค่าพลังงานที่ใช้ในการให้ความร้อน) หรือประมาณ 15.20 บาทต่อ 1 กรัม

ตารางที่ 4.16 ประเมินราคาตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ในสัดส่วน 1 : 1

รายการ	จำนวน	ราคา (บาท)
ไทเทเนียม (เตตระ) นอมอล-บิวทอกไซด์	17 กรัม	95
เอทานอลเข้มข้น	75 ml	24
กรดไนตริกเข้มข้น	3 ml	0.85
ซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบข้าว	4 กรัม	1.60
รวม		121.45

การประเมินราคาวัสดุที่ใช้ในการเคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัมต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ แสดงในตารางที่ 4.17 พบว่าการเตรียมน้ำสลিপของสูตรเคลือบที่ 2 คิดค่าใช้จ่ายเป็นเงิน 60.95 บาท โดยน้ำสลิปที่เตรียมได้ 1 ครั้งสามารถเคลือบชิ้นงานด้วยวิธีการจุ่มได้ประมาณ 10 ชิ้น คิดค่าใช้จ่ายต่อชิ้นเป็นเงิน 6.10 บาทต่อชิ้น และชิ้นงานแต่ละชิ้นมีขนาดเป็น 2 นิ้ว x 2 นิ้ว คิดค่าใช้จ่ายต่อพื้นที่ผิวของชิ้นงานเป็นเงิน 1.53 บาทต่อตารางนิ้ว หรือประมาณ 593 บาทต่อตารางเมตร

ตารางที่ 4.17 ประเมินราคาวัสดุที่ใช้ในการเคลือบด้วยสูตรที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัมต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ

รายการ	จำนวน	ราคา (บาท)
ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	4 กรัม	60.80
ผงดินละเอียด	3 กรัม	0.15
สารช่วยกระจายตัว	10 หยด	-
รวม		60.95

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ลงบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกรียนด้วยสูตรเคลือบที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ ทำให้ราคาค้นทุนสูงขึ้นประมาณ 593 บาทต่อตารางเมตร

4.4.7 ผลกระทบของการเติม SiO₂ ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม TiO₂-SiO₂

จากการเติม SiO₂ ในระหว่างการเตรียม TiO₂ ด้วยวิธีการโซล-เจล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก สำหรับระบบที่เป็นแก๊สสามารถอธิบายผลกระทบที่เกิดขึ้นได้จากประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกรียนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง TiO₂:SiO₂ (1:1) โดยเปรียบเทียบกับชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกรียนที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าที่สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผงดินละเอียดเท่ากับ 1 กรัม : 3 กรัม ชิ้นงานที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 มีประสิทธิภาพสูงกว่า ชิ้นงานที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพียงเล็กน้อย ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่จริงในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมปริมาณ 0.5 กรัม ต่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด P25 1 กรัม จากการทดสอบเบื้องต้นในการสลายเมทิลีนบลู พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 แสดงว่าการเติม SiO₂ ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็น 4 กรัม (TiO₂ 2 กรัม และ SiO₂ 2 กรัม) ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม มีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด P25 1 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม 2-3 เท่า ดังนั้นหากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 2 กรัม โอกาสที่จะมีประสิทธิภาพมากกว่าถึง 1-2 เท่า

จากปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า SiO_2 ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม สัดส่วน 1:1 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่กระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้จริง สามารถอธิบายข้อสันนิษฐานจากการเติม SiO_2 โดยสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. เนื่องจาก SiO_2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีพื้นที่ผิวรองรับ โมเลกุลสารมลพิษได้จำนวนมาก รวมทั้งมีสมบัติการดูดซับที่ดี เมื่อเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ดังนั้นสามารถดึงดูดโมเลกุลสารพิษเข้ามาใกล้ TiO_2 ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้เร็วขึ้น แต่ SiO_2 จะไม่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบได้ในงานวิจัยของ Anderson and Band (1995) ใน การศึกษาการเติม SiO_2 ลงบน TiO_2 ด้วยวิธีการโซล-เจล ในสัดส่วน $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ เท่ากับ 30:70 และ งานวิจัยของ Tobaldi et al (2010) ในการศึกษาการเติม SiO_2 เพื่อผสมกับ TiO_2 ในสัดส่วน $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ เป็นต้น

2. SiO_2 สามารถชะลอการโตขึ้นของผลึก TiO_2 แต่จะทำให้ผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อเติมใน สัดส่วนที่มากเกินไป อีกทั้งยังชะลอการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ TiO_2 จากอนาเทสไปยังรูไทล์ที่ อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งพบได้ในงานวิจัยของ Aziz and Sopyan (2009) ในการศึกษาการสังเคราะห์ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ทั้งแบบผงละเอียดและแบบฟิล์มบาง และงานวิจัยของ Tobaldi et al (2010) ใน การศึกษาการ เติม SiO_2 เพื่อผสมกับ TiO_2 พบว่าสัดส่วน $\text{Ti}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$ มีประสิทธิภาพสูงกว่า $\text{Ti}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_2$ และ $\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$ ตามลำดับ และมากกว่า TiO_2 ชนิด P25

3. SiO_2 สามารถลดการ recombination ของ e^- เนื่องจาก SiO_2 ช่วยสร้าง OH^- เพื่อ ดึงดูดสารออกซิไดซ์และ โมเลกุลสารมลพิษ ให้เข้ามาในบริเวณใกล้กับ TiO_2 ทำให้ง่ายต่อการ เกิดปฏิกิริยา ซึ่งอธิบายไว้ในงานวิจัยของ Anderson and Band (1995) งานวิจัยของ Kim, Bae and Kim (2003) จากการศึกษาการเคลือบ TiO_2 ลงบนอนุภาคของ SiO_2 ด้วยวิธีการแช่ (Impregnation) และงานวิจัยของ Tobaldi et al (2010) เป็นต้น

4. SiO_2 อาจทำให้พลังงาน Band gap ของเกิดการเปลี่ยนแปลงให้สามารถ เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ในช่วงพลังงานที่กว้างขึ้น ซึ่งพบได้ในงานวิจัยของ Kim, Bae and Kim (2003) จากการศึกษาการเคลือบ TiO_2 ลงบนอนุภาคของ SiO_2 ด้วยวิธีการแช่ (Impregnation) โดยมีข้อสันนิษฐานที่ว่า การเคลือบ TiO_2 อย่างเป็นระเบียบ ลงบนผิวของ SiO_2 ที่มีลักษณะทรงกลม อาจทำให้พลังงาน Band gap ของ TiO_2 ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก กว้างขึ้น โดย เข้าใกล้พลังงานทั้งฝั่ง Infrared และฝั่ง visible ซึ่งจะทำให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเกิดได้ง่ายขึ้น และงานวิจัยของ Mahyar, Behnajady and Modirshahla (2010) จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยาผสม $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ให้มีระดับอนุภาคเป็นนาโน ด้วยวิธีการโซล-เจล

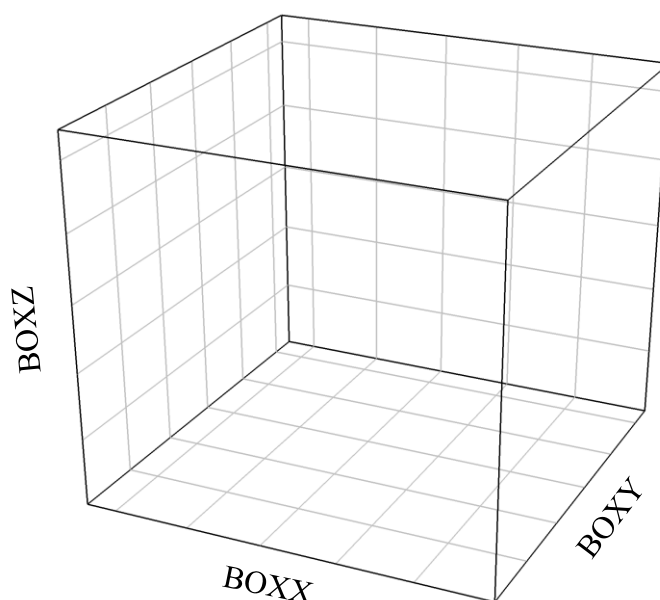
4.5 ผลการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

ในปัจจุบันการจำลองเหตุการณ์ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อคาดเดาสถานการณ์ที่อาจเกิดขึ้นจริง โดยใช้หลักการแบบสุ่ม มีการศึกษาอย่างแพร่หลายในทางวิทยาศาสตร์เช่น การจำลองกระบวนการดูดซับสารภายในโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล (Calleja, Coto and Morales-Cas, 2006; Herrera, Junpirom, Do and Tangsathitkulchai, 2009) หรือในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกเองก็ตาม มีนักวิจัยหลายท่านศึกษาการจำลองการดูดกลืนพลังงานแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ภายในถังปฏิกรณ์ (Changrani and Raupp, 1999; Moreira et al, 2010)

สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล โดยเขียนโปรแกรมด้วย FORTRAN ซึ่งกำหนดขอบเขตในการศึกษาดังนี้

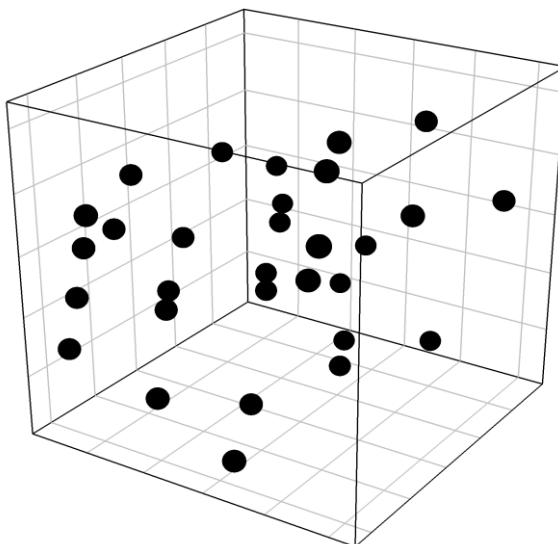
1. กำหนดให้ระบบมีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยมด้านเท่า

การกำหนดขอบเขตของระบบทำการคำนวณจากปริมาตรรวมของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและโมเลกุลของสารมลพิษภายในระบบทั้งหมด คูณด้วยจำนวนเท่าที่ต้องการจะศึกษาคือ 10-100 เท่า เพื่อหาปริมาตรของระบบที่เหมาะสม โดยระบบของการจำลองมีลักษณะดังรูปที่ 4.33



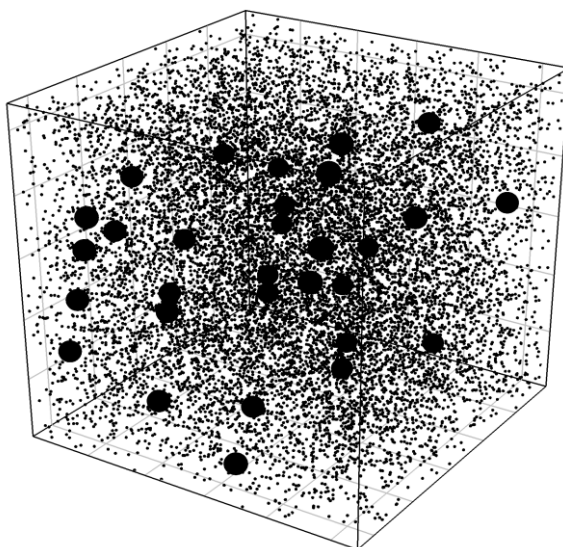
รูปที่ 4.33 ขอบเขตระบบของการจำลองด้วยโปรแกรม

2. กำหนดให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวภายในระบบแบบสุ่ม โดยไม่มีการซ้อนทับกัน แต่สัมผัสกันได้และไม่มีการเคลื่อนที่ของอนุภาค ดังรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.34 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาภายในระบบ

3. กำหนดให้โมเลกุลของมลพิษภายในระบบมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวภายในระบบแบบสุ่ม โดยไม่มีการซ้อนทับกันของโมเลกุลและไม่ซ้อนทับกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา แต่สัมผัสกันได้ ดังรูปที่ 4.35



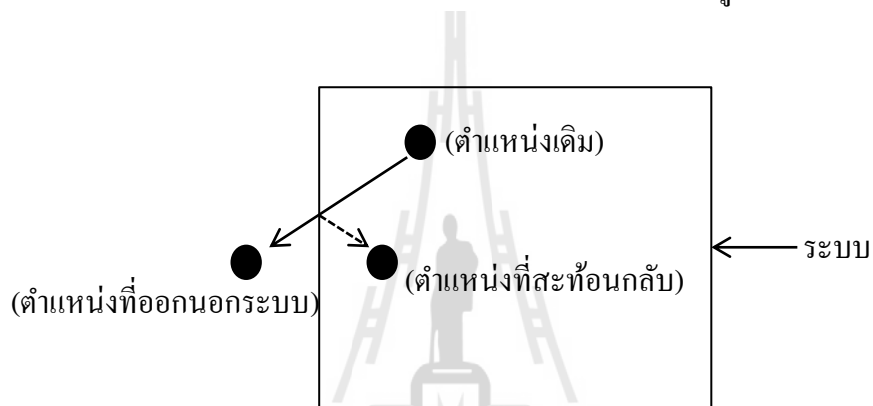
รูปที่ 4.35 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาภายในระบบ ณ เวลาเริ่มต้น

4. กำหนดให้การเคลื่อนที่ 1 ครั้งในการจำลองด้วยโปรแกรมเท่ากับเวลา 1 นาที เมื่อเทียบกับการทดลอง เนื่องจากเป็นการจำลองอย่างง่ายและเพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจ

5. กำหนดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของมลพิษในแต่ละครั้ง เป็นแบบสุ่ม

6. กำหนดให้การเคลื่อนที่ในแต่ละครั้งต้องไม่มีการซ้อนทับกันของโมเลกุลของมลพิษเกิดขึ้น หากมีการซ้อนทับกันเกิดขึ้น ให้โมเลกุลนั้นกลับมายังตำแหน่งเดิมแล้วเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งใหม่ที่ไม่เกิดการซ้อนทับ

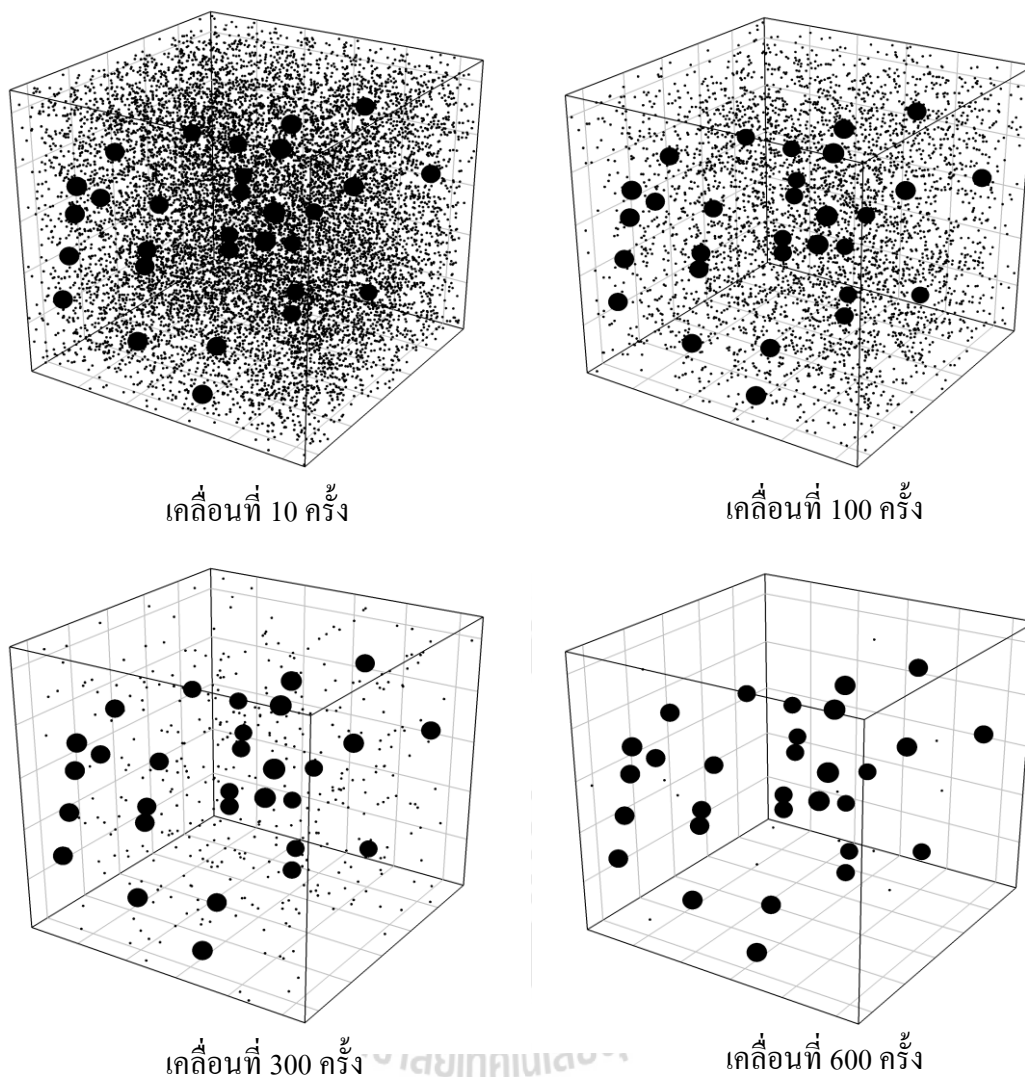
7. กำหนดให้โมเลกุลของมลพิษ ไม่สามารถเคลื่อนที่ออกจากขอบเขตของระบบได้ หากมีการเคลื่อนที่ออกจากระบบ จะกำหนดให้ตำแหน่งนั้นสะท้อนกลับ ดังรูปที่ 4.36



รูปที่ 4.36 การสะท้อนกลับของ โมเลกุลที่เคลื่อนที่ออกนอกระบบ

8. กำหนดให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดขึ้นเมื่อ โมเลกุลของมลพิษเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสมมติให้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการกระตุ้นจากพลังงานแสงริบหรี่อยู่แล้ว และพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีมลพิษเข้ามาสัมผัส

9. กำหนดให้โมเลกุลของมลพิษที่สัมผัสกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเกิดปฏิกิริยาแล้ว หายออกจากระบบทันที ดังนั้นในการเคลื่อนที่แต่ละครั้งปริมาณ โมเลกุลของมลพิษภายในระบบจะลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งหมดไป ณ เวลาใดเวลาหนึ่ง โดยแสดงการหายไปของมลพิษดังรูปที่ 4.37



รูปที่ 4.37 ระบบเมื่อโมเลกุลของมลพิษมีการเคลื่อนที่ และสลายไปจากการเกิดปฏิกิริยา

จากการกำหนดขอบเขตทั้งหมดที่ใช้ในการเขียนโปรแกรมเพื่อจำลองการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้ผลการศึกษาดังต่อไปนี้

4.5.1 ปริมาตรของระบบสำหรับการจำลองด้วยโปรแกรม

การจำลองด้วยโปรแกรมจำเป็นต้องหาปริมาตรของระบบ เพื่อให้มีความสัมพันธ์กับตัวแปรอื่น ๆ อย่างเหมาะสม และสามารถอธิบายเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้ ในงานวิจัยนี้คำนวณปริมาตรของระบบจากปริมาตรรวมของโมเลกุลและอนุภาคทั้งหมดในระบบ โดยกำหนดตัวแปรอื่น ๆ ให้มีค่าคงที่ คือจำนวนการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในระบบเป็น 300 ครั้ง และ

กำหนดระยะทางในการเคลื่อนที่ของ 1 โมเลกุลเท่ากับ 1/2 ของความกว้างในแต่ละระนาบต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง โดยกำหนดปริมาตรของระบบดังแสดงในตารางที่ 4.14 ซึ่งข้อมูลจากตารางอ้างอิงจากผลการทดลองการสลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูเท่ากับ 7.8 mg/L (1.32×10^{19} molecules) และใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด P25 ปริมาณ 1 g/L (2.89×10^{16} particles) (Klondon, Junpirom and Mongkolkachit, 2012) เมื่อคิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำคือไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 อนุภาค ต่อ เมทิลีนบลู 457 โมเลกุล

ตารางที่ 4.18 ตัวอย่างการคำนวณปริมาตรของระบบของการจำลองด้วยโปรแกรม

TiO ₂ (particles)	MB (molecules)	V _s	Volume factor	V _T	Box length	Void fraction
30	13710	2.46E+08	10	2.46E+09	1351	0.900
			20	4.93E+09	1702	0.950
			30	7.39E+09	1948	0.967
			40	9.85E+09	2144	0.975
			50	1.23E+10	2309	0.980
			60	1.48E+10	2454	0.983
			70	1.72E+10	2583	0.986
			80	1.97E+10	2701	0.988
			90	2.22E+10	2809	0.989
			100	2.46E+10	2910	0.990

เมื่อ กำหนดให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาค 25 nm และเมทิลีนบลูมีขนาดโมเลกุล 5 Å

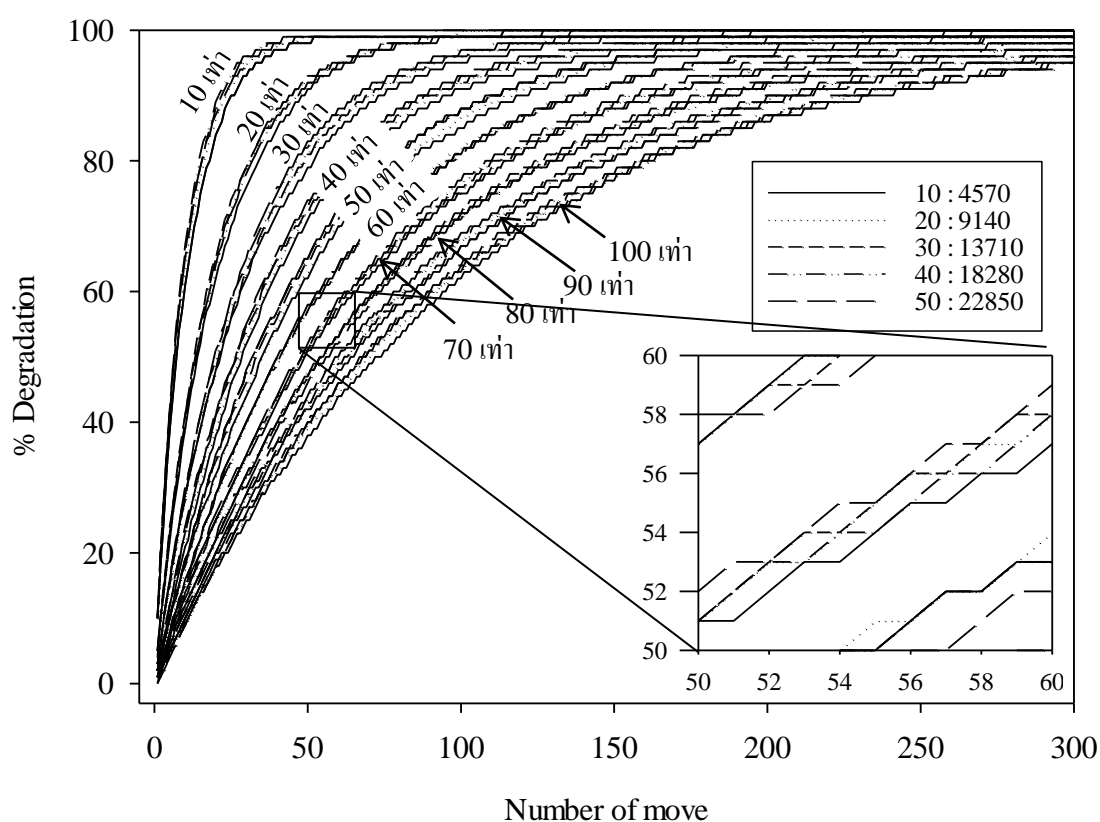
V_s = ปริมาตรรวมของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ และโมเลกุลของเมทิลีนบลูทั้งหมด

V_T = ปริมาตรของระบบจริงที่ทำการศึกษา = $V_s \times$ Volume factor

Void fraction = $(V_T - V_s) / V_T$

ในการหาปริมาตรของระบบที่เหมาะสม ทำการศึกษาโดยใช้อัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลู คือ 10:4570 20:9140 30:13710 40:18280 และ 50:22850 รวมถึงศึกษาค่า Volume factor เพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมกับผลจากการทดลอง ผลการจำลองแสดงในรูปที่ 4.38 พบว่าที่จำนวนเท่าของปริมาตรเดียวกัน ของทุกอัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์

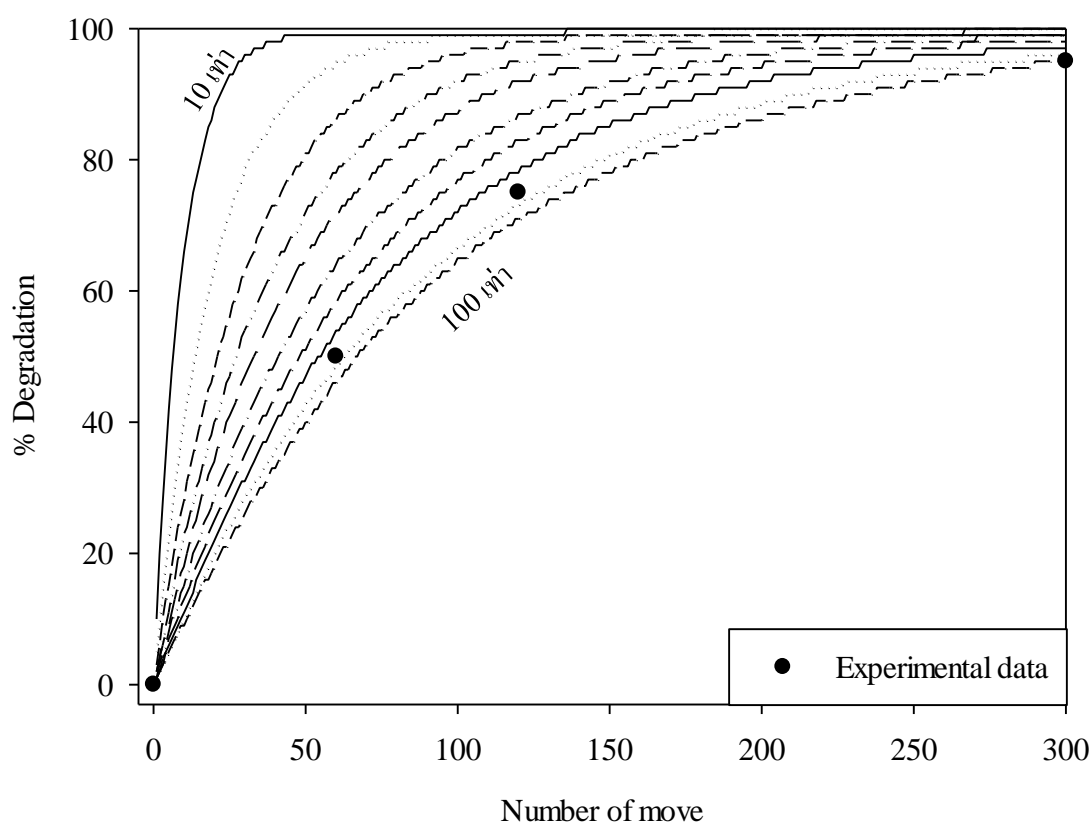
ต่อเมทิลีนบลู ให้ค่าประสิทธิภาพจากการจำลองด้วยโปรแกรมใกล้เคียงกัน และประสิทธิภาพจะลดลงเมื่อจำนวนเท่าของระบบเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากจำนวนเท่ามากทำให้ระบบมีปริมาตรใหญ่ขึ้น โอกาสที่โมเลกุลของมลพิษที่จะไปสัมผัสกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะลดลงเช่นเดียวกัน จากผลของประสิทธิภาพดังกล่าวสามารถใช้อัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลูค่าใดก็ได้ในการจำลองระบบของโปรแกรม ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกอัตราส่วน 30 : 13710 เนื่องจากเป็นค่ากลางของการศึกษาในส่วนนี้



รูปที่ 4.38 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จากการจำลองด้วยโปรแกรม ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลู ที่จำนวนเท่าต่างๆ

นำผลที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับผลจากการจำลองด้วยโปรแกรม ในรูปที่ 4.39 พบว่าค่าจากการทดลองอยู่ระหว่างระบบที่มีปริมาตรเป็น 80 และ 90 เท่าของปริมาตรอนุภาคและโมเลกุลรวมภายในระบบ ดังนั้นปริมาตรของระบบที่เป็น 80 เท่าจะเหมาะสมกว่า 90 เท่า เนื่องจากผลจากการจำลองด้วยโปรแกรมนี้กำหนดให้โมเลกุลของมลพิษเคลื่อนที่ได้เป็น 1/2

ของความกว้างในแต่ละระนาบต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง ถือว่าเป็นระยะเวลาการจัดที่ค่อนข้างไกลเมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่จริง เพราะในสภาวะจริงจะมีหลายปรากฏการณ์ที่ทำให้โมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ไกล เช่นการชนกันของโมเลกุล เป็นต้น เป็นเหตุทำให้ปริมาตรของระบบที่เป็น 80 เท่าเหมาะสมกว่า 90 เท่า ซึ่งในส่วนถัดไปจะใช้ระบบที่มีปริมาตรเป็น 80 เท่าในการศึกษาระยะเวลาทางที่ 1 โมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้ต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง

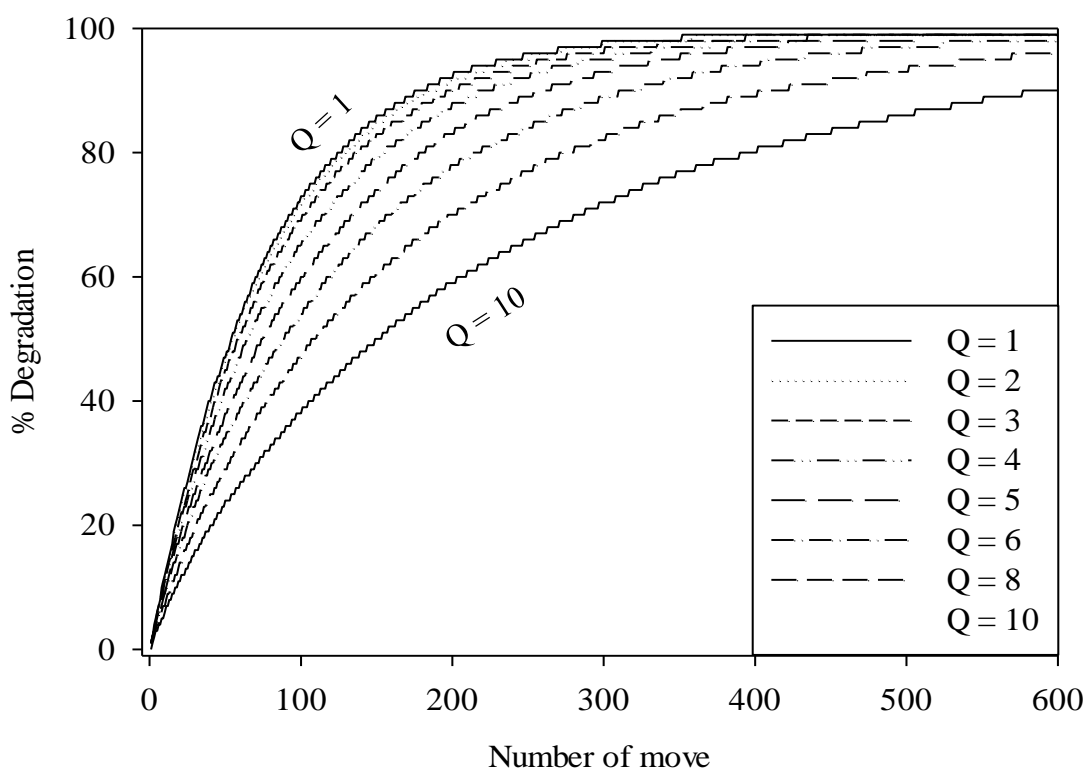


รูปที่ 4.39 เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลจากการจำลองด้วยโปรแกรมของอัตราส่วนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อเมทิลีนบลู 30 : 13710 โดยมีปริมาตรของระบบเป็น 10-100 เท่า

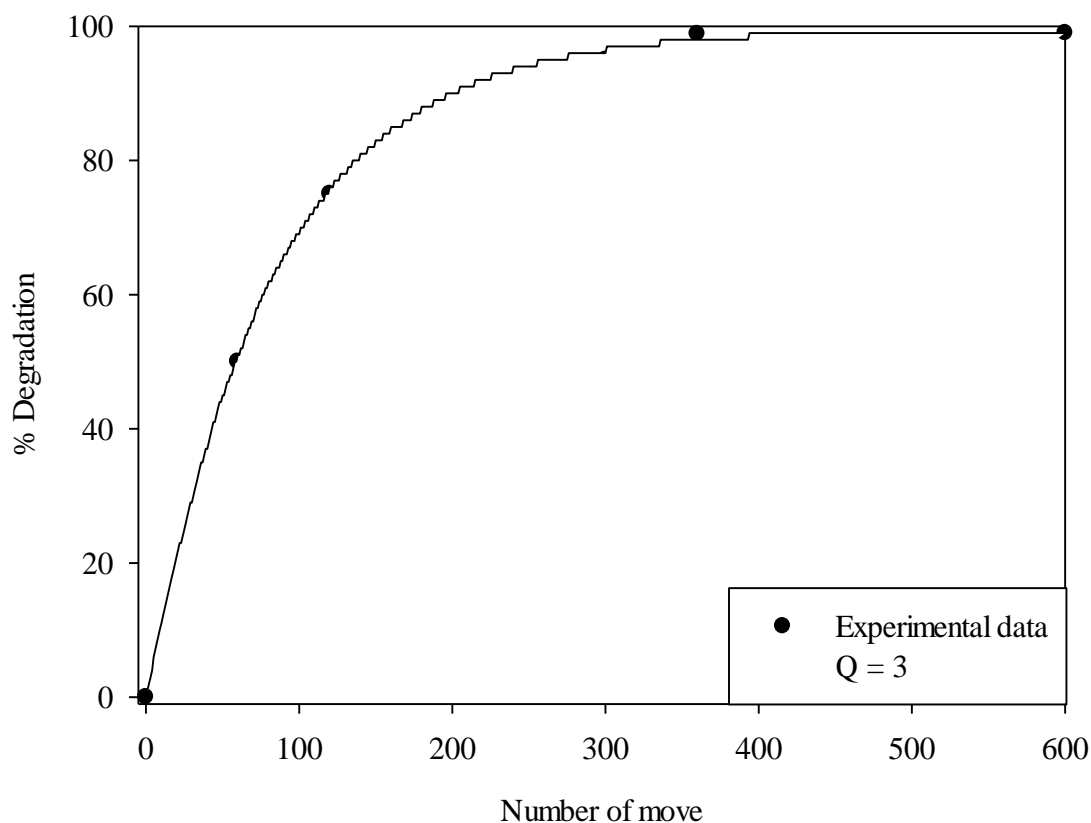
4.5.2 ระยะเวลาในการเคลื่อนที่ของ 1 โมเลกุลต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง

นอกจากปริมาตรของระบบที่จำเป็นต้องศึกษาเพื่อให้เหมาะสมสำหรับการจำลองด้วยโปรแกรมแล้ว ยังจำเป็นต้องศึกษาระยะเวลาทางการเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุลของมลพิษต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้ง เพื่อให้เหมาะสมกับขนาดของระบบด้วย

ระยะทางในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในแต่ละครั้งจะมีค่าเท่ากับความกว้างในแต่ละระนาบหารด้วยค่าคงที่ค่าหนึ่งที่เป็นจำนวนเต็ม (Box length/Q) โดยที่ความกว้างในแต่ละระนาบจะถูกคำนวณจากปริมาตรของระบบที่ใช้ในการจำลองซึ่งจะเป็นค่าคงที่ ดังนั้นตัวแปรที่จะทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ระยะทางที่แตกต่างกันคือ Q เมื่อค่า Q มีค่าน้อยโมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้ไกลและเมื่อค่า Q มากโมเลกุลก็จะเคลื่อนที่ได้ใกล้ ในส่วนนี้จึงทำการศึกษาการจำลองการสลายมลพิษที่ค่า Q ต่าง ๆ ของระบบที่มีปริมาตรเป็น 80 เท่าของปริมาตรโมเลกุลและอนุภาคทั้งหมด ได้ผลดังรูปที่ 4.40 พบว่าเมื่อค่า Q เพิ่มมากขึ้นประสิทธิภาพที่ได้จากการจำลองด้วยโปรแกรมจะลดลงด้วยเช่นกัน เนื่องจากเมื่อค่า Q มากทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลลดลง เป็นผลทำให้โอกาสในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของมลพิษที่อยู่ไกลจากอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะเคลื่อนไปสัมผัสกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ช้าลง และเมื่อนำผลการทดลองเปรียบเทียบกับจากการจำลองด้วยโปรแกรม พบว่ามีความใกล้เคียงกับผลของ $Q = 3$ โดยมีค่า $SSE = 3.72$ และ $R^2 = 0.9989$ แสดงในรูปที่ 4.41



รูปที่ 4.40 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกจากการจำลองด้วยโปรแกรม สำหรับค่า Q ต่าง ๆ



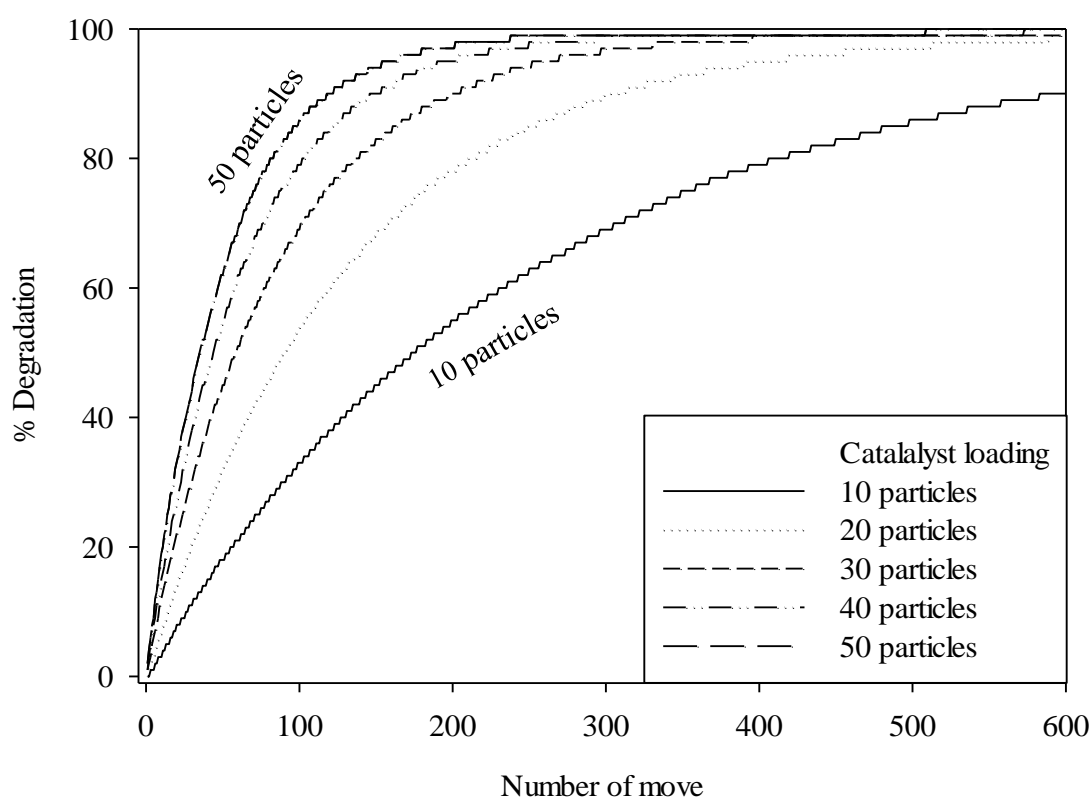
รูปที่ 4.41 เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการจำลองด้วยโปรแกรม

สามารถสรุปได้ว่าผลจากการทดลองมีความสัมพันธ์กับระบบในการจำลองด้วยโปรแกรมที่มีปริมาตรเป็น 80 เท่าของปริมาตรของไทเทเนียมไดออกไซด์ 30 อนุภาคและเมทิลีนบลู 13710 โมเลกุล โดยมีระยะทางในการเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุลต่อการเคลื่อนที่ 1 ครั้งเท่ากับความกว้างของแต่ละระนาบหารด้วย $Q=3$

4.5.3 จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (Catalyst loading)

หลังจากศึกษาปริมาตรของระบบที่เหมาะสม และระยะทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต่อการเคลื่อนที่แล้ว การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะกำหนดให้ค่าต่าง ๆ เหล่านั้นเป็นค่าคงที่มีเพียงจำนวนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้นที่มีการเปลี่ยนแปลงโดยที่ปริมาตรของระบบจะไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.42 พบว่าเมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบน้อยทำให้ประสิทธิภาพในการสลายมลพิษต่ำ เนื่องจากโอกาสที่มลพิษจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในทำนองเดียวกันเมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบมาก ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายมลพิษสูงเช่นเดียวกัน เนื่องจากมีโอกาสสูงที่มลพิษจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งประสิทธิภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนกระทั่งไม่สามารถเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นตามจำนวนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาถึงปริมาณหนึ่ง พบว่าประสิทธิภาพมีแนวโน้มที่คงที่และลดลง ตามลำดับ เนื่องจากเกิดการบดบังกันเองของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกบดบังไม่ถูกกระตุ้นจากพลังงานแสง จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ อีกทั้งยังมีโอกาสชนกันของอนุภาคเพิ่มขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกหักและเสื่อมสภาพง่ายขึ้นด้วย



รูปที่ 4.42 ประสิทธิภาพการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก จากการจำลองด้วยโปรแกรม สำหรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากผลการศึกษาการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบ การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ และเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียน ทำการทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันธูป รวมทั้งผลการจำลองการสลายมลพิษของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยวิธีการมอนติคาร์โล สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบ

เมื่อเผาแกลบที่อุณหภูมิ 400°C จะได้เถ้าแกลบที่มีสีดำ ซึ่งเป็นสีจากโมเลกุลของธาตุคาร์บอนที่เผาไหม้ยังไม่หมด และเมื่อเผาแกลบที่อุณหภูมิ 600 800 และ 1000°C จะได้เถ้าแกลบที่มีสีขาว เป็นสีของซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 800°C มีโครงสร้างผลึกเป็นอสัณฐาน และเผาที่อุณหภูมิ 1000°C มีโครงสร้างผลึกเป็นควอตซ์ จากการใช้กรดแอสเทอริกก่อนนำไปเผา ทำให้ได้ซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีค่าความบริสุทธิ์สูงถึง 98.6% สำหรับกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟิวริก และ 97.8% สำหรับกรดไนตริก อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 280.84 301.76 และ 206.31 m²/g ตามลำดับ ซึ่งทั้งหมดมีร้อยละผลได้อยู่ในช่วง 15.4-18.4% ของปริมาณแกลบที่ใช้ โดยที่ค่าความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์จะมีค่าไม่แตกต่างกันมากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดและเผาในช่วงอุณหภูมิ 600-1000°C สำหรับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น อีกทั้งจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน

5.1.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจล

ไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 400-600°C มีอนุภาคเฉลี่ยโดยประมาณ 10 μm มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100% และมีโครงสร้างผลึกเป็นอนาเทสและรูไทล์ โดยสัดส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น ในทางกลับกันค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น จากการทดสอบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ที่

อุณหภูมิ 500°C มีประสิทธิภาพสูงสุดคือ 95.2% ในเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นอนาเทส 19.8% และรูไทล์ 80.2%

5.1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับ ซิลิกอนไดออกไซด์

จากการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกอนไดออกไซด์ในสัดส่วนต่าง ๆ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น เมื่อสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีปริมาณลดลงเมื่อสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเหลือเพียงโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์และโครงสร้างแบบออสถันฐานของซิลิกอนไดออกไซด์ ในทำนองเดียวกันพื้นที่ผิวจำเพาะจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น จากผลการทดสอบสมบัติการดูดซับด้วยเมทิลีนบลู ไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นไปตามทฤษฎีของแลงเมียร์ โดยความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อซิลิกอนไดออกไซด์ สัดส่วน 1 : 1 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดคือ 95.5% ณ เวลา 3 ชั่วโมงและมีแนวโน้มจะสูงขึ้นตามเวลา รวมถึงมีความสัมพันธ์กับสมการของแลงเมียร์-อินเซลวูด โดยมีค่าคงที่ $K_{LH} = 0.261 \text{ L/mg}$ และค่า $k_r = 0.135 \text{ mg/L-min}$

5.1.4 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของชิ้นงาน

เครื่องปั้นดินเผาต้านแก๊สที่เคลือบด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

สัดส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับผงดินละเอียดที่เหมาะสมต่อการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มคือตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัมต่อผงดินละเอียด 3 กรัม หรือสูตรที่ 2 จากการศึกษาผลของปริมาณสารในสูตรเคลือบพบว่า ถ้าหากมีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมากเกินไปจะทำให้สารเคลือบไม่ยึดเกาะผิว แต่หากมีผงดินละเอียดมากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้น้อย การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันทันรูปไม่มีผลทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง เพียงแต่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำกว่าจะสามารถคำนวณประสิทธิภาพได้สูงกว่า และสำหรับอัตราการไหลวนภายในระบบที่เหมาะสมต่องานวิจัยนี้คือ 100 ml/min หากเข้าไปจะทำให้ระบบเกิดการผสมได้ไม่ดี หากเร็วไปจะทำให้ระยะเวลาการสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยากับมลพิษเร็วเกินไป เมื่อทำการทดสอบการใช้ซ้ำของชิ้นงานที่จุ่มเคลือบด้วยสูตรที่ 2 ทั้งหมด 10 ครั้ง มีประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ใกล้เคียงกันทั้งหมด แสดงว่าชิ้นงานนี้สามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้งหรือมีระยะเวลาการใช้งานเป็นเวลานาน รวมถึงชิ้นงาน

ที่ใช้สูตรเคลือบเดียวกันแต่ต่างชั้นกัน เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพจะให้ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะมีค่า SD ของประสิทธิภาพอยู่ในช่วง 0.04-1.03

5.1.5 อิทธิพลของวิธีการเคลือบต่อประสิทธิภาพของชิ้นงานในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบผิวด้วยสูตรเคลือบที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม) ด้วยวิธีจุ่มเคลือบและวิธีพ่นเคลือบให้ประสิทธิภาพในการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกันคือ 6.7 และ 7.4 % ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านต้านเกวียนที่มีประสิทธิภาพประมาณ 3.1% ในเวลา 5 ชั่วโมง โดยชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบด้วยสูตรเคลือบนี้ จะทำให้สารเคลือบสามารถยึดเกาะผิวได้ดีกว่าวิธีพ่นเคลือบ แนวทางแก้ไขการช่วยยึดติดของวิธีพ่นเคลือบ ทำได้โดยการเติมสีทาบ้านผสมลงไปในการเคลือบ สำหรับชิ้นงานที่เคลือบด้วยวิธีของชาวบ้านต้านเกวียน ต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและความคงทนให้แก่ชิ้นงาน อีกทั้งพบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรเคลือบที่ 2 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อ ซิลิกอนไดออกไซด์ 3 กรัม) ของวิธีการจุ่มเคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบด้วยสูตรที่เคลือบที่ 8 (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม 4 กรัม ต่อผงดินละเอียด 3 กรัม ต่อ สีทาบ้าน 20 กรัม) ของวิธีการพ่นเคลือบ สามารถทนต่อสภาพแวดล้อมจริงได้ เมื่อนำไปวางไว้ในสภาพแวดล้อมจริงเป็นเวลา 1 สัปดาห์ แล้วนำกลับมาทดสอบประสิทธิภาพในห้องปฏิบัติการ

5.1.6 ตัวแปรที่มีผลต่อการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วย

วิธีการมอนติคาร์โล

ปริมาตรของระบบที่ใช้ในการจำลองด้วยโปรแกรมคำนวณจากปริมาตรรวมของอนุภาคและโมเลกุลทั้งหมดภายในระบบและคูณด้วยจำนวนเท่าซึ่งเรียกว่า Volume factor พบว่าเมื่อจำนวนเท่าเพิ่มขึ้นทำให้ระบบใหญ่ขึ้น โอกาสที่โมเลกุลของมลพิษจะสัมผัสกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เป็นผลให้ประสิทธิภาพจากการจำลองการสลายมลพิษในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในโปรแกรมโดยอาศัยหลักการมอนติคาร์โล ลดลงด้วยเช่นกัน และจากขอบเขตในการศึกษากำหนดให้โมเลกุลของมลพิษภายในระบบต้องมีการเคลื่อนที่โดยให้มีระยะทางในการเคลื่อนที่ 1 ครั้งของแต่ละโมเลกุลเท่ากับความกว้างของแต่ละระนาบหารด้วยค่าคงที่ที่เป็นจำนวนเต็ม Q ดังนั้นเมื่อ Q เพิ่มขึ้นจะทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุลลดลง เปรียบได้กับโมเลกุลเคลื่อนที่ได้ช้าลง เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพจากการจำลองด้วยโปรแกรมลดลงด้วยเช่นกัน เมื่อกำหนดปริมาตรของระบบ และระยะทางในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลให้คงที่ แล้วปรับเปลี่ยน-ลดจำนวนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพลดลงเมื่อมีจำนวนอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย และประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาวิธีการเคลือบผิวเพิ่มเติม เพื่อให้ชิ้นงานมีความคงทนและประสิทธิภาพในการกำจัดมลพิษทางอากาศได้สูงขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง

2. ควรศึกษาการออกแบบเครื่องมือและอุปกรณ์ชุดทดสอบให้มีความเหมาะสมต่อระบบที่ทำการศึกษาวิจัย เพื่อให้มีความแม่นยำสูง และลดข้อผิดพลาดต่าง ๆ ลง อาทิเช่นความผิดพลาดเนื่องจากการรั่วของระบบ เป็นต้น

3. ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยโปรแกรมมอนติคาร์โลเบื้องต้น ซึ่งมีแนวโน้มที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง ดังนั้นสามารถนำโปรแกรมของงานวิจัยนี้ไปพัฒนาเพื่อให้สามารถทำนายกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในสภาวะที่ต้องการจะศึกษาได้

4. ควรมีการศึกษาการสลายมลพิษในอากาศชนิดอื่น ๆ เพิ่มเติม เพื่อให้ทราบว่าชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเกวียนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถสลายมลพิษชนิดอื่น ๆ ได้

5. นำเสนอการสร้างโมเดลใหม่เพื่อให้มีความสอดคล้องกับผลการทดลอง สมเหตุสมผล และสามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์โฟโตคะตะไลติกได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งอาจอ้างอิงจากโมเดลแบบเก่าหรือเสนอแนะแนวทางใหม่ ยกตัวอย่างโมเดลใหม่สำหรับงานวิจัยนี้เช่น

จากเดิมสมการจลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสามารถอธิบายได้โดยสมการ Langmuir-Hinshelwood ซึ่งเป็นการประยุกต์ระหว่างสมการของการเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1 รวมกับสมการการดูดซับของ Langmuir model ดังนั้นโมเดลใหม่นี้นำเสนอสมการจลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการประยุกต์สมการของการเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1 รวมกับสมการการดูดซับอื่น ๆ ได้แก่สมการ Freundlich model (สมการที่ 5.1 และ 5.2) และสมการ BET model (สมการที่ 5.3 และ 5.4) เพื่อเพิ่มแนวทางสำหรับการอธิบายกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยแสดงดังต่อไปนี้

สมการ Freundlich model ในสภาวะแก๊ส

$$\frac{X}{m} = KP^{1/n} \quad (5.1)$$

สมการ Freundlich model ในสภาวะของเหลว

$$\frac{X}{m} = KC^{1/n} \quad (5.2)$$

- เมื่อ X = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ ณ จุดสมดุล (mg/g or mol/g)
 m = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับสูงสุดต่อปริมาณตัวดูดซับ (mg/g or mol/g)
 P = ความดันของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (atm)
 C = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย ณ จุดสมดุล (mg/L)
 K, n = ค่าคงที่ของสมการ Freundlich model

สมการ BET model (Ebadi, Mohammadzadeh and Khudiev, 2009)

$$\frac{q}{q_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (5.3)$$

จัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{x}{q(1-x)} = \frac{1}{q_m c} + \left(\frac{c-1}{q_m c} \right) x \quad (5.4)$$

- เมื่อ q = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับภายในตัวดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ
 q_m = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับสูงสุดในตัวดูดซับแบบชั้นเดียวต่อปริมาณตัวดูดซับ
 c = ค่าคงที่ของสมการ BET model

ในสถานะแก๊ส

- $x = P/P_0$
 P = ความดันของตัวถูกดูดซับ ณ จุดสมดุล (atm)
 P_0 = ความดันอิ่มตัวของตัวถูกดูดซับ (atm)

ในสถานะของเหลว

- $x = C/C_0$
 C = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย ณ จุดสมดุล (mg/L)
 C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (mg/L)

ดังนั้นเมื่อนำสมการ Freundlich model ไปประยุกต์ใช้กับสมการการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เทียม สามารถแสดงดังสมการที่ 5.5 และการประยุกต์ใช้สมการ BET model กับสมการการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เทียม แสดงดังสมการที่ 5.6 ตามลำดับ

ในสภาวะของเหลว

$$r = -\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = kC_{\text{ads}} = k_F KC^{1/n} \quad (5.5)$$

$$r = -\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = kC_{\text{ads}} = \frac{k_B c(C/C_0)}{[1 - (C/C_0)][1 - (C/C_0) + c(C/C_0)]} \quad (5.6)$$

เมื่อ k_F = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับ Freundlich model = k
 k_B = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับ BET model = $(k)(q_m)$



รายการอ้างอิง

กรมควบคุมมลพิษ, กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, Available Online:

<http://www.pcd.go.th/airquality/regional/defaultthai.cfm> และ

<http://aqmthai.com>

คาร์บอนมอนอกไซด์, Available Online: <http://th.wikipedia.org/wiki/คาร์บอนมอนอกไซด์>

เครื่องปั้นดินเผาต้านแก๊วียน, Available Online: <http://www.dankwian.com>

จุฬามาศู ลีประเสริฐ ณิชกมล นิธิมัย, การเตรียม TiO₂ โดยเทคนิค Sol-Gel เพื่อใช้กำจัด VOCs จากอากาศเสีย (TiO₂ Preparation by Sol-Gel Technique for VOCs removal from waste Air), ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

ชุตินา สุขอนันต์ และคณะ, การกำจัดสปอร์ของ Bacillus subtilis ในน้ำด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ตัวกลางและความเร็วในการกวนต่างกัน, **KKU Research Journal**, Vol. 16(2), February 2011.

บทความเรื่องเบนซีน สาขาเคมี สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) 924 ถนนสุขุมวิท คลองเตย, กรุงเทพฯ 10110.

แผนที่ตัวเมืองจังหวัดนครราชสีมา, Available Online: maps.google.com

ว่าที่เรือดรี ดร.เสรีย์ คู่ประกาย, พื้นฐานของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส. Available Online:

<http://www.eng.ru.ac.th/envi/aj/EVE410/photocatalytic.pdf>

ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ เรื่องสารกึ่งตัวนำ

สรินทร ลิ้มปนาท, **XRD**, Available Online:

<http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/APRIL/RADIO4-1.HTM>

สุเมธ ภูมิภริติ, ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) โฟโตแคตาลิสต์ ที่เคลือบด้วยอะพาไทต์ (apatite), สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 22 ฉบับที่ 1 มกราคม-มีนาคม 2550.

- An, D., Guo, Y., Zhu, Y. and Wang, Zi. (2010). A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 162, pp. 509-514.
- Anderson, C. and Band, A.J. (1995). An improved photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by sol-gel synthesis, **Journal Physical Chemistry**, Vol. 99, pp. 9882-9885.
- Akpan, U.G. and Hameed, B.H. (2010). The advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 photocatalysts, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 375, pp. 1-11.
- Aziz, R.A. and Sopyan, I. (2009). Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powder and thin film photocatalysts by sol-gel method, **Indian Journal of Chemistry**, Vol. 48A, pp. 951-957.
- Barnes Reports. (2013). 2013 U.S. Titanium dioxide pigments, composite materials used by the Paint & Coating Mfg. Industry-Materials & Manufacturing Report, **Freedonia**, Available online: <http://www.marketresearch.com/Barnes-Reports-v2737/Titanium-dioxide-pigments-composite-materials-7529476/>
- Calleja, G., Coto, B. and Morales-Cas, A.M. (2006). Adsorption energy distribution in activated carbon from grand canonical Monte Carlo calculation, **Applied Surface Science**, Vol. 252, pp. 4345-4352.
- Changrani, R. and Raupp, G.B. (1999). Monte Carlo simulation of the radiation field in a reticulated foam photocatalytic reactor, **AIChE Journal**, Vol. 45, No. 5, pp. 1085-1094.
- Chan, Y.C., Chen, J.N. and Lu, M.C. (2001). Intermediate inhibition in the heterogeneous UV catalyst using a TiO_2 suspension system, **Chemosphere**, Vol. 45, pp. 29-35.

Chen, J. and Poon, C.-S. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to Applications, **Building and Environment**, Vol. 44, pp. 1899-1906.

Chen, M. and Liu, Y. (2010). NO_x removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 174, pp. 375–379.

Crystal Structure, Available online:

http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

Dalton, J.S., Janes, P.A., Jones, N.G., Nicholson, J.A., Hallam, K.R. and Allen, G.C. (2002). Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, **Environmental Pollution**, Vol. 120, pp. 415–422.

Demeestere, K., Dewulf, J., Witte, B.D., Belldens, A. and Langenhove, H.V. (2008). Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂, **Building and Environment**, Vol. 43, pp. 406-414.

Dinaro, J.L., Howard, J.B., Green, W.H., Tester, J.W. and Bozzelli, J.W. (2000). Elementary reaction mechanism for benzene oxidation in supercritical water, **Journal of Physical Chemistry A**, Vol. 104, pp. 10576-10586.

Ebadi, A, Mohammadzadeh, J.S. and Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?, **Adsorption**, Vol. 15, pp. 65-73.

Emerson, F.H. and Clair, W.W. (1972). Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions, **American Mineralogist**, Vol. 57, pp. 10-23.

- Eshaghi, Ak., Mozaffarinia, R., Pakshir, M. and Eshaghi, Am. (2011). Photocatalytic properties of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films, **Ceramics international**, Vol. 37, pp. 327-331.
- Fanda, S., Meltem, A., Sadiye, S., Sema, E., Murat, E. and Hikmet, S. (2007). Hydrothermal synthesis, Characterization and photocatalytic activity of nanosized TiO₂ based catalysts for Rhodamine B degradation, **Turkish Journal of chemistry**, Vol. 31, pp.211-221.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, Vol. 238, pp. 37-38.
- Fujishima, A., Honda, K., and Kikuchi, S. (1969). Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **Japanese Journal**, Vol. 72, pp. 108-113.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, **Surface Science Reports**, Vol. 63, pp. 515-582.
- Gao, B., Yap, P.S., Lim, T.M. and Lim, T.T. (2011). Adsorption photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 117, pp. 1098-1107.

Gas Chromatography, Available online:

http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography.

- Guettai, N. and Amit Amar, H. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, **Desalination**, Vol. 185, pp. 439-448.

Herrera, L.F., Junpirom, J., Do, D.D. and Tangsathikulchai, C. (2009). Computer synthesis of char and its characterization, **Carbon**, Vol. 47, pp. 839-849.

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD., Available online:

<http://www.iskweb.co.jp/eng/products/paint.html>

Kanai, N., Nuida, T., Ueta, K., Hashimoto, K., Watanabe, T. and Ohsaki, H. (2004). Photocatalytic efficiency of TiO₂/SnO₂ thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering, **Vacuum**, Vol. 74, pp. 723-727.

Kim, H., Lee, S., Han, Y. and Park, J. (2006). Preparation of dip-coated TiO₂ photocatalyst on ceramic foam pellets, **Journal of Materials Science**. Vol. 41, pp. 6150-6153.

Kim, K.D., Bae, H.J. and Kim, H.T. (2003). Synthesis and characterization of titania-coated silica fine particles by semi-batch process, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 224, pp. 119-126.

Kim, K.D. and Kim, H.T. (2005). Comparison of growth mechanism of TiO₂-coated SiO₂ particles prepared by sol-gel process and water-in-oil type microemulsion method, **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 255, pp. 131-137.

Klondon, R., Junpirom, S. and Mongkolkachit, C. (2012). Degradation of methylene blue in suspended-TiO₂ solution by photocatalysis, **Pure and Applied Chemistry International Conference**, Chiang Mai, Thailand, pp. 535-542.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I. solids, **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 38, pp. 2221–2295.

Langmuir–Hinshelwood mechanism, Vol. 68, pp. 171, 1996.

Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, **Chemical Reviews**, Vol. 95, No.3, pp. 735-768.

Liou, T.H. (2004). Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 364, pp. 313–323.

Liu, Y., Guo, Y., Zhu, Y., An, D., Gao, W., Wang, Zh., Ma, Y. and Wang, Zi. (2011). A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 186, pp. 1314-1319.

Machida, M., Norimoto, K. and Watanabe, T. (1999). The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst, **Journal of Material Science**, Vol. 34, pp. 2569-2574.

Mahyar, A., Behnajady, M.A. and Modirshahla, N. (2010). Characterization and photocatalytic activity of SiO₂-TiO₂ mixed oxide nanoparticles prepared by sol-gel method, **Indian Journal of Chemistry**, Vol 49A, pp. 1593-1600.

Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J. and Jacoby, W.A. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism, **Applied and Environmental Microbiology**, Vol. 65, No.9, pp. 4094–4098.

Monte Carlo method, Available online:

http://en.wikipedia.org/wiki/Monte_Carlo_method

Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A. and Lasa, H. (2010). Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor using Monte Carlo simulations and Macroscopic Balance, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 49, pp. 10524-10534.

Neppolian, B., Wang, Q., Jung, H. and Choi, H. (2008). Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 15, pp. 649-658.

Powder metallurgy process, Available Online:

http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/Sintering

QUA Accelerated weathering tester, Available Online:

<http://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv>

Raillard, C., Hequet, V., Le Cloirec, P. and Legrand, J. (2004). Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-Containing paper: effect of water vapor, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Vol. 16, pp. 425-431.

Ramida Rattanakam and Attera Worayingyong, The effect of sol gel method on the structure of Cerium/ TiO₂ (anatase) catalyst, **Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University**, Bangkok, Thailand.

Serpone, N. and Pelizzetti, E. (1989). **Photocatalysis Fundamentals and Application**, John Willey and sons, ISBN 0-471-62603-1

Sheng, Q., Yuan, S., Zhang, J. and Chen, F. (2006). Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly, **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 95, pp. 177-184.

Sintering, Chiang Mai University, Available Online:

https://www.google.co.th/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&cad=rja&ved=0CFEQFjAE&url=http%3A%2F%2Farchive.lib.cmu.ac.th%2Ffull%2FT%2F2552%2Fichem0952as_ch2.pdf&ei=7IHWUtGMMMGXrgezvIGg

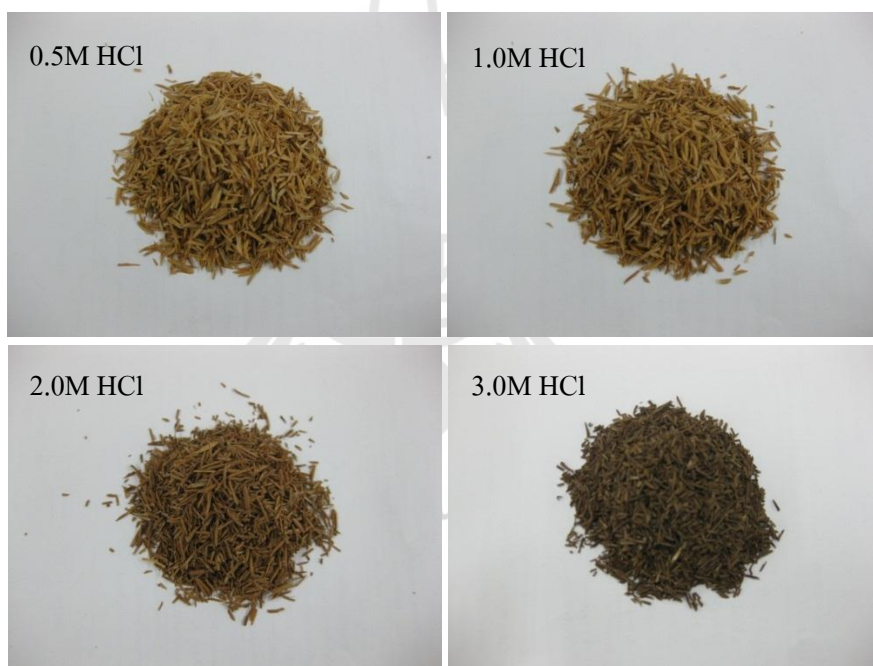
Cg&usg=AFQjCNGgg2o9bmYmjNGjT8UniGssDikW5Q&sig2=c9GnkJrRAi
NQ5HxYJ1BLBw&bvm=bv.59378465,d.bmk

- Tobaldi, D.M., Tucci, A., Camera-Roda, G., Baldi, G. and Esposito, L. (2008). Photocatalytic activity for exposed building materials, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, pp. 2645–2652.
- Tobaldi, D.M., Tucci, A., Skapin, A.S. and Esposito, L. (2010). Effects of SiO₂ addition on TiO₂ crystal structure and photocatalytic activity, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 30, pp. 2481–2490.
- Venturini, L. and Bacchi, M. (2009). Research, Design and development of photocatalytic asphalt pavement, **Environment impact of the roads**.
- Yalcin, N. and Sevinc, V.(2001). Studies on silica obtained from rice husk, **Ceramics International**, Vol. 27, pp. 219-224.
- Yang, H., Zhang, K., Shi, R., Li, X., Dong, X. and Yu, Y. (2006). Sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 413, pp. 302–306.
- Yang, H., Zhu, S. and Pan, N. (2004). Study the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 92, pp. 3201-3210.
- Yao, J. and Wang, C. (2010). Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation, **International Journal of Photoenergy**.





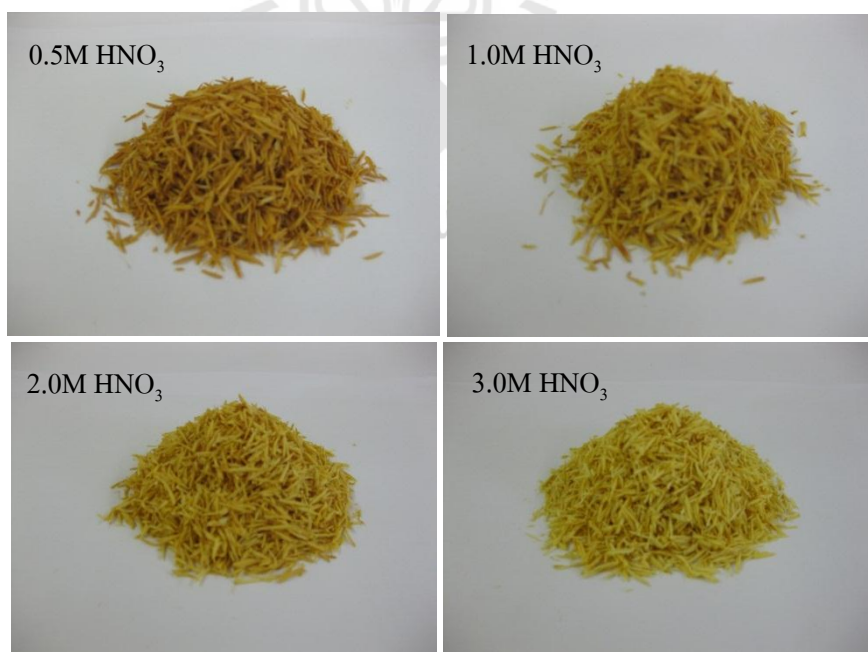
รูปที่ 1ก แกลบข้าว ก่อนนำไปแช่กรด



รูปที่ 2ก แกลบข้าว หลังนำไปแช่กรดไฮโดรคลอริก



รูปที่ 3ก แกลบข้าว หลังนำไปแช่กรดซัลฟิวริก



รูปที่ 4ก แกลบข้าว หลังนำไปแช่กรดไนตริก

ภาคผนวก ข

ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบด้วยวิธีต่าง ๆ





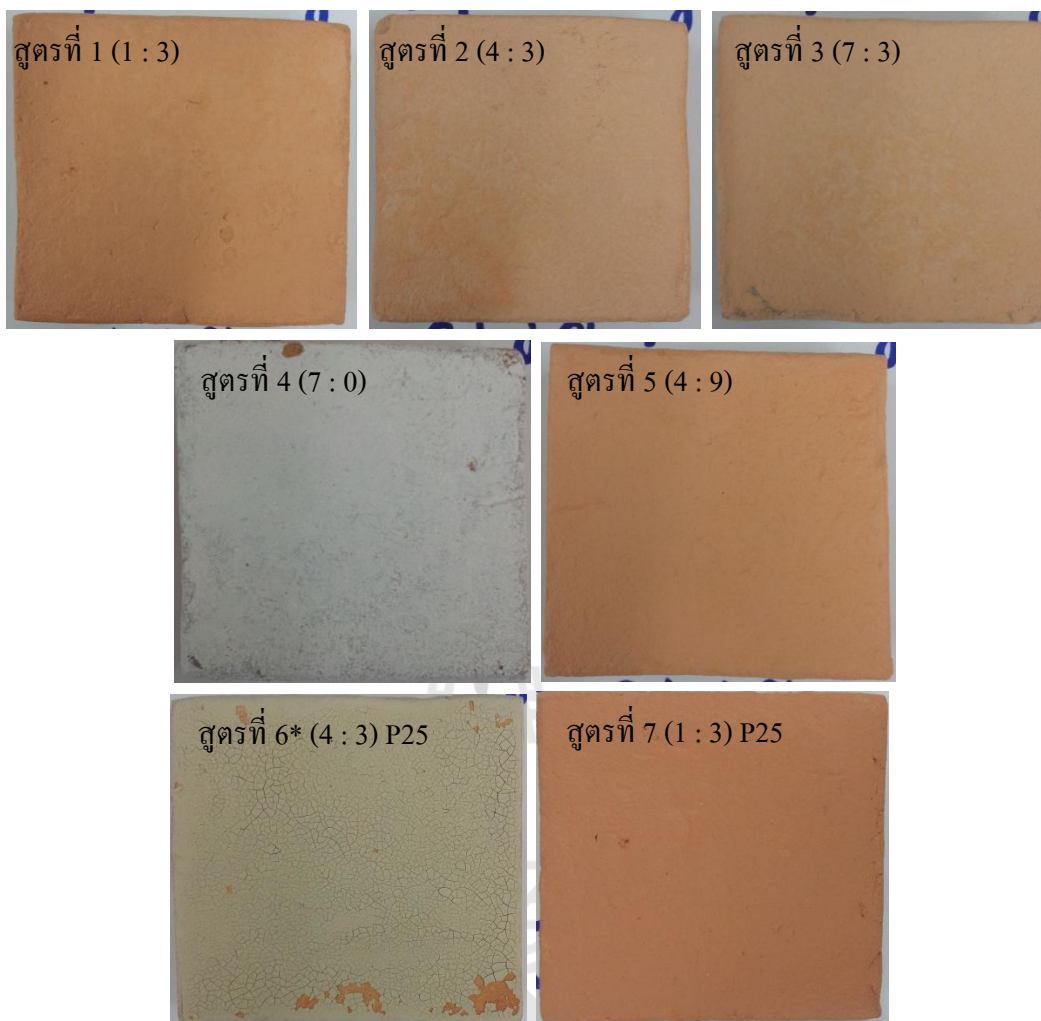
รูปที่ 1 ข ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวขึ้นก่อนเคลือบ



รูปที่ 2 ข ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวขึ้นที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ เสร็จใหม่ ๆ

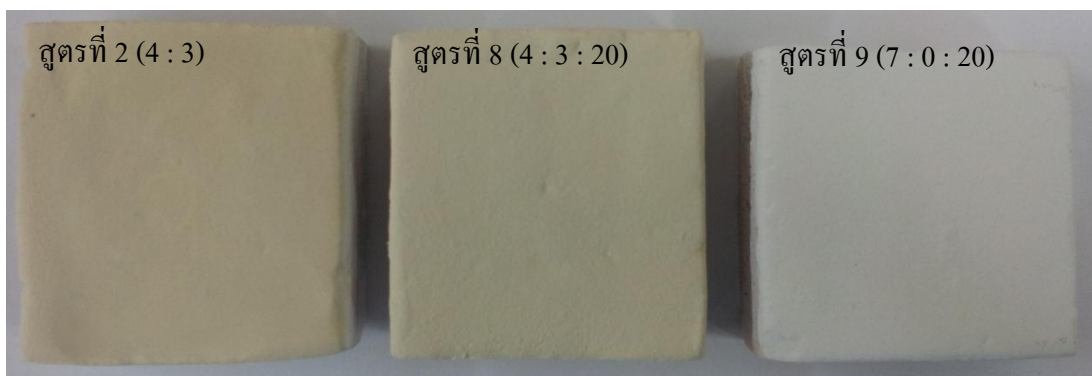


รูปที่ 3 ข ชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาต้านเคียวขึ้นที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ
หลังผ่านการอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C ก่อนนำไปเผา Calcination

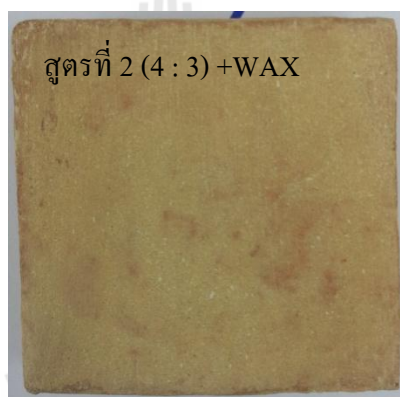


*หมายเหตุ สูตรที่ 6 ไม่ผ่านการเผาเนื่องจากผิวเคลือบแตกกราวหลังจากขั้นตอนการอบ

รูปที่ 4 ข ชั้นงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ
หลังเผา Calcination ที่อุณหภูมิ 800°C



รูปที่ 5 ขั้วงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ



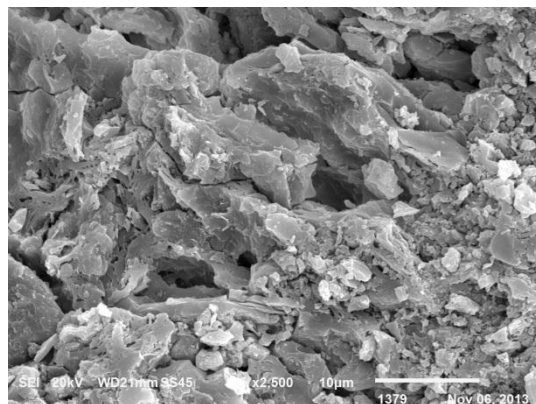
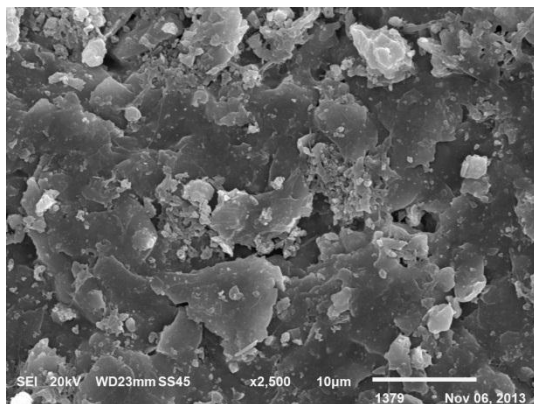
รูปที่ 6 ขั้วงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านด่านเกวียน



รูปที่ 7 เปรียบเทียบขั้วงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียนที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการต่าง ๆ โดยใช้สูตรเคลือบเดียวกันคือสูตรที่ 2

Top view

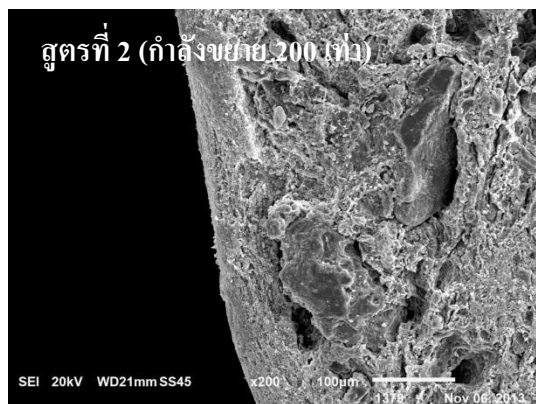
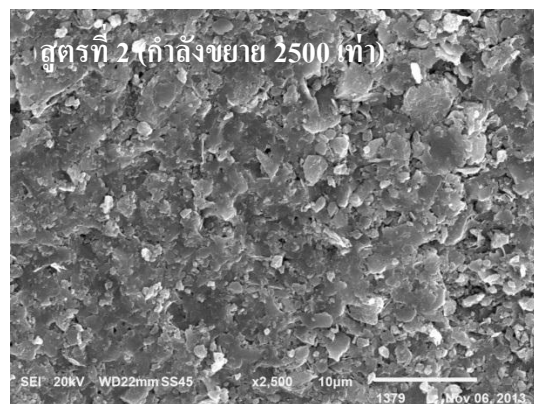
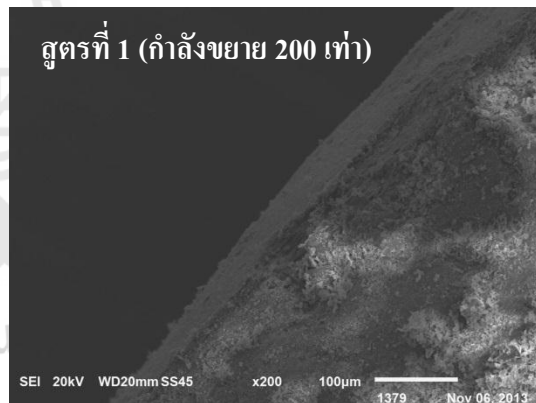
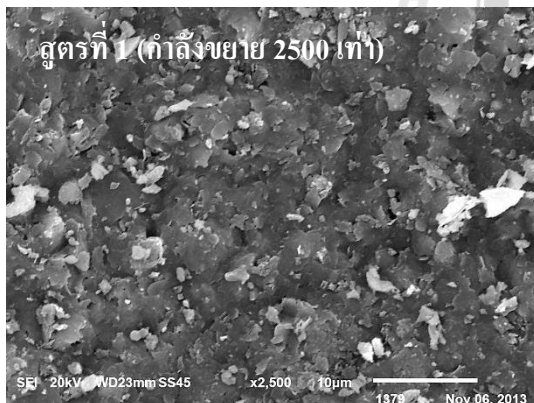
Side view



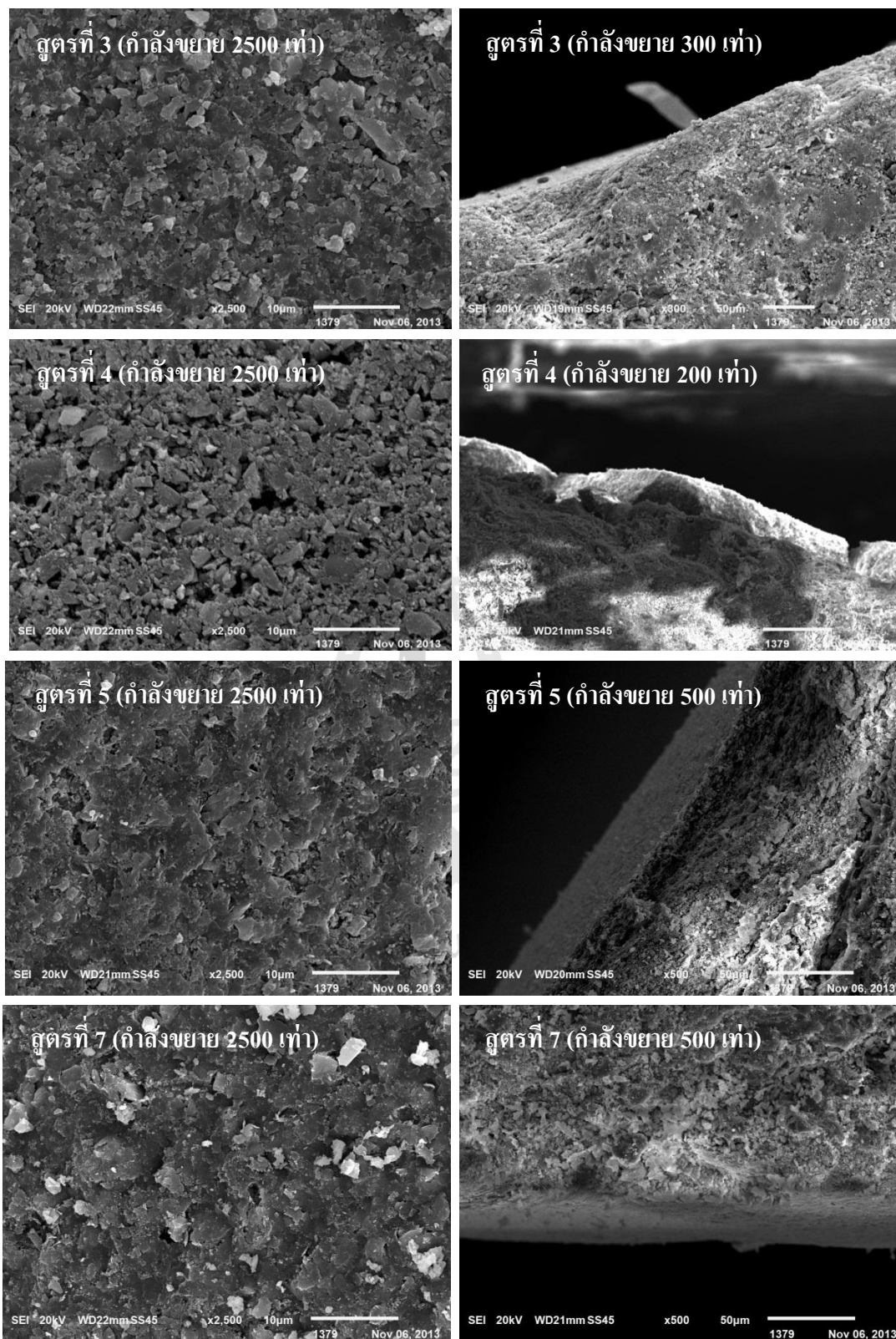
รูปที่ 8x ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบ
(กำลังขยาย 2500 เท่า)

Top view

Side view



รูปที่ 9x ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านกระบวนการเคลือบ
หลังเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ



รูปที่ 9x ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน
หลังเคลือบด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (ต่อ)

ตารางที่ 1ข สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

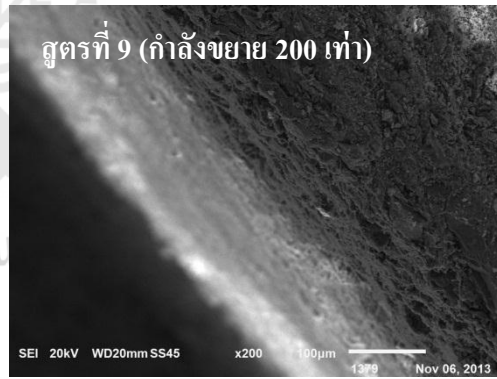
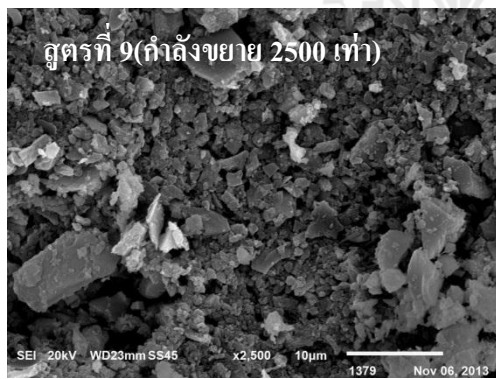
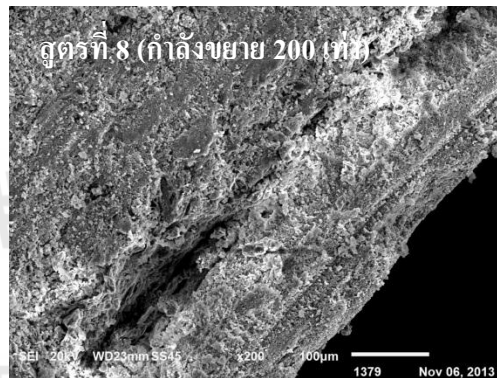
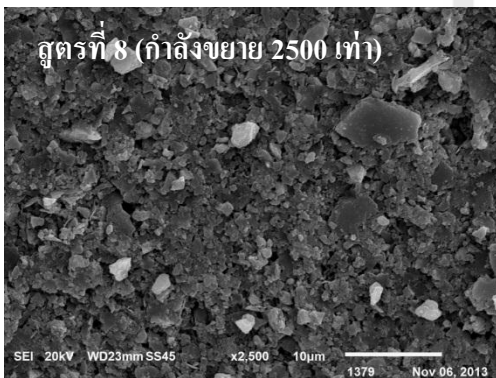
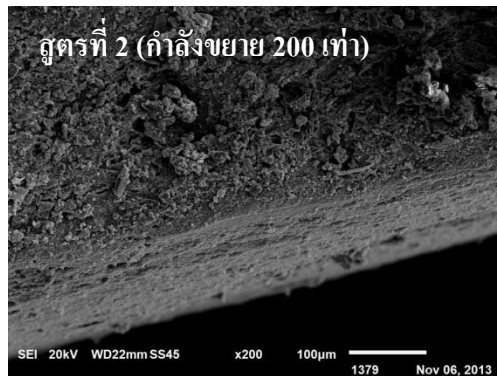
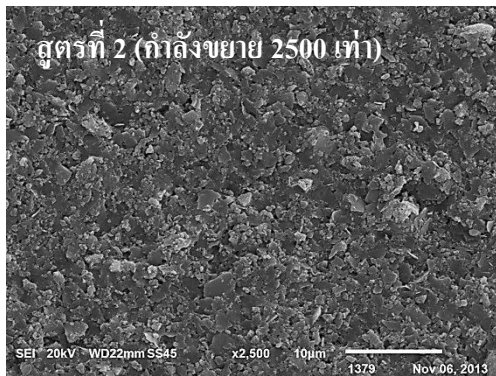
สูตรที่	ส่วนผสม		หนา (μm)
	ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)	
1	1	3	~20-40
2	4	3	~70-100
3	7	3	~70-100
4	7	0	~50-70
5	4	9	~20-40
	ไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)	
6*	4	3	-
7	1	3	~20-30

*หมายเหตุ สูตรที่ 6 ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ เนื่องจากผิวเคลือบแตกร้าวหลังจากขั้นตอนการอบ



Top view

Side view

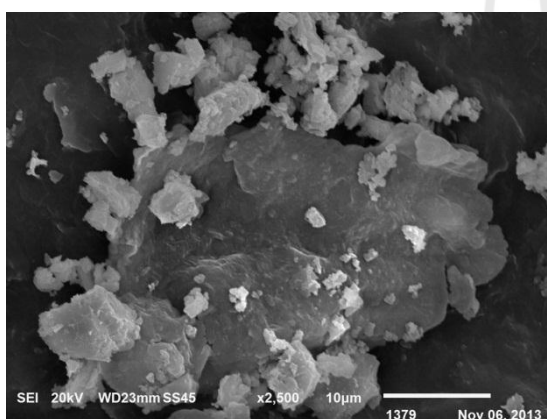


รูปที่ 10x ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาผ่านเกวียน
หลังเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ

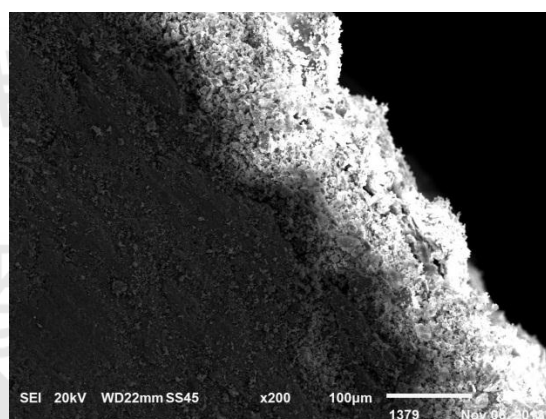
ตารางที่ 2x สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีพ่นเคลือบ

สูตรที่	ส่วนผสม			หนา (μm)
	ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)	สีทาบ้าน (กรัม)	
2	4	3	-	~120-150
8	4	3	20	~200
9	7	0	20	~120-130

Top view



Side view



รูปที่ 11x ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเครื่องปั้นดินเผาด่านเกวียน
หลังเคลือบด้วยวิธีการของชาวบ้านด่านเกวียน

ตารางที่ 3x สรุปความหนาของผิวเคลือบของสูตรต่าง ๆ ด้วยวิธีของชาวบ้านด่านเกวียน

สูตรที่	ส่วนผสม		หนา (μm)
	ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (กรัม)	ผงดินละเอียด (กรัม)	
2	4	3	~100-120



ภาคผนวก ค

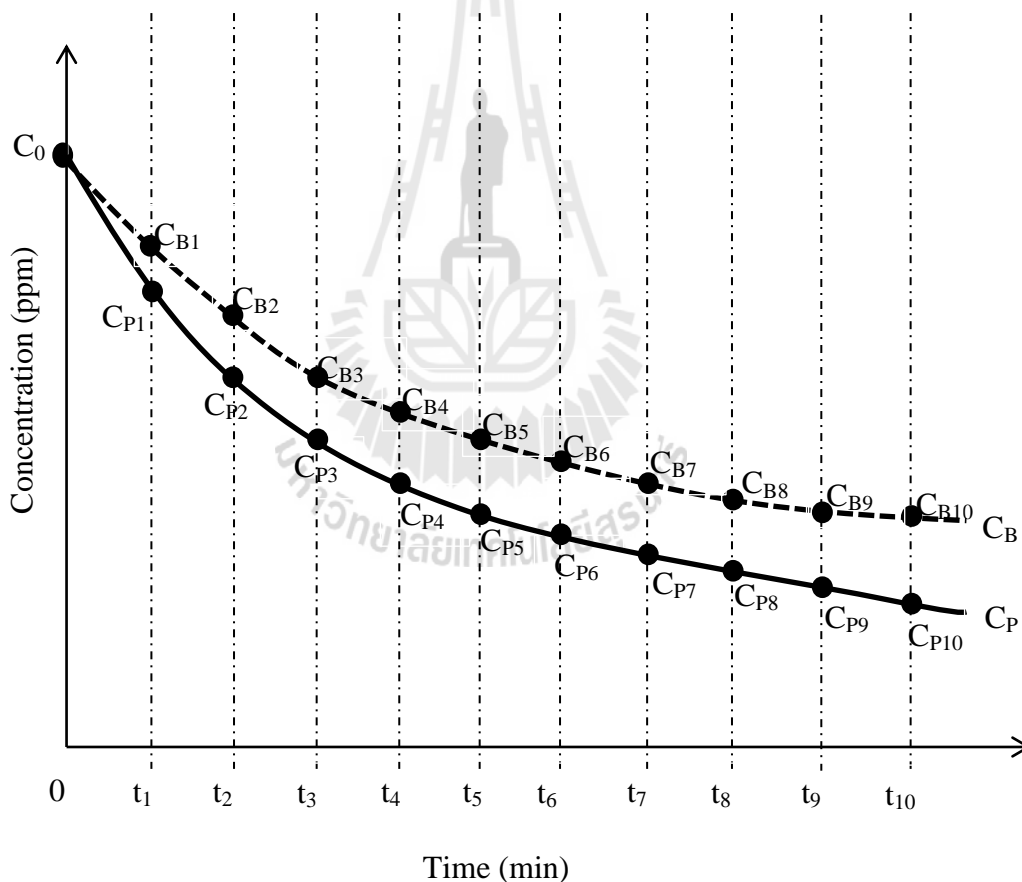
การคำนวณตัวแปรต่างๆ

1. การคำนวณประสิทธิภาพการสลายเมทิลีนบลูในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

$$\% \text{Decolorization} = \frac{C_{\text{MB},0} - C_{\text{MB},t}}{C_{\text{MB},0}} \times 100 \quad (1\text{ค})$$

เมื่อ $C_{\text{MB},0}$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู
 $C_{\text{MB},t}$ = ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ณ เวลา t ใด ๆ

2. การคำนวณประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก



รูปที่ 1ค ตัวอย่างการคำนวณประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากควันรูป

ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ช่วงเวลา 0 ถึง t_1 เป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\Delta C_{P1,true}}{C_{P0,true}} \times 100 \quad (2ก)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \Delta C_{P1,true} &= \Delta C_{P1} - \Delta C_{B1} \\ C_{P0,true} &= C_{P0} - \Delta C_{B1} \\ \Delta C_{P1} &= C_{P0} - C_{P1} \\ \Delta C_{B1} &= C_{P0} - C_{B1} \\ C_{P0} = C_{B0} &= C_0 \end{aligned}$$

ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ช่วงเวลา t_1 ถึง t_2 เป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\Delta C_{P2,true}}{C_{P1,true}} \times 100 \quad (3ก)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \Delta C_{P2,true} &= \Delta C_{P2} - \Delta C_{B2} \\ C_{P1,true} &= C_{P1} - \Delta C_{B2} \\ \Delta C_{P2} &= C_{P1} - C_{P2} \\ \Delta C_{B2} &= C_{P1} - C_{B2} \end{aligned}$$

สามารถสรุปได้ว่า ประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ช่วงเวลา t_{i-1} ถึง t_i เป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\Delta C_{Pi,true}}{C_{Pi-1,true}} \times 100 \quad (4ก)$$

โดยที่ $i = 1, 2, 3, \dots, n$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \Delta C_{Pi,true} &= \Delta C_{Pi} - \Delta C_{Bi} \\ C_{Pi-1,true} &= C_{Pi-1} - \Delta C_{Bi} \\ \Delta C_{Pi} &= C_{Pi-1} - C_{Pi} \\ \Delta C_{Bi} &= C_{Pi-1} - C_{Bi} \end{aligned}$$

ดังนั้นประสิทธิภาพการสลายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ เวลา t_m ใดๆ เป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพ ณ เวลา } t_m \text{ ใดๆ} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta C_{P_i, \text{true}}}{C_{P_{i-1}, \text{true}}} \times 100 \right) \quad (5ค)$$

โดยที่ $m = 1, 2, 3, \dots, n$

3. การคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, SD)

การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานใช้หลักการเดียวกันกับการคำนวณส่วนเบี่ยงเบนเฉลี่ย แต่หลีกเลี่ยงการคำนวณหาค่าสัมบูรณ์โดยการใช้การยกกำลังสองของผลต่างแทน

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เป็นรากที่สองของค่าเฉลี่ยกำลังสองของความแตกต่างของข้อมูล แต่ละตัวกับตัวกลางเลขคณิตของข้อมูลชุดนั้น บางครั้งใช้สัญลักษณ์แทนด้วย S และความแปรปรวน (variance) คือกำลังสองของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S^2)

$$SD = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (6ค)$$

เมื่อ SD, S คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่าง
 X คือค่าของข้อมูลแต่ละตัวหรือจุดกึ่งกลางชั้นแต่ละตัว
 \bar{X} คือค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่าง
 N คือจำนวนข้อมูลทั้งหมดของกลุ่มตัวอย่าง

ตัวอย่างการคำนวณ

จากข้อมูล 9, 3, 8, 8, 9, 8, 9, 18

วิธีทำ

$$\text{ตัวกลางเลขคณิตของข้อมูล} = \frac{72}{8} = 9$$

$$\begin{aligned}
 SD &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}} \\
 &= \sqrt{\frac{(9-9)^2 + (3-9)^2 + (8-9)^2 + (8-9)^2 + (9-9)^2 + (8-9)^2 + (9-9)^2 + (18-9)^2}{8}} \\
 &= \sqrt{\frac{120}{8}} = \sqrt{15} = 3.87
 \end{aligned}$$

หรือ

$$\begin{aligned}
 SD &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N X_i^2}{N} - (\bar{X})^2} \\
 &= \sqrt{\frac{(9)^2 + (3)^2 + (8)^2 + (8)^2 + (9)^2 + (8)^2 + (9)^2 + (18)^2}{8} - (9)^2} \\
 &= \sqrt{\frac{768}{8} - 81} = \sqrt{15} = 3.87
 \end{aligned}$$

$$\text{ความแปรปรวน} = (SD)^2 = 15$$

4. การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination, R^2)

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}} \quad (7ก)$$

$$R^2 = r^2 = \left(\frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}} \right)^2 \quad (8ก)$$

เมื่อ r คือ Correlation Coefficient
 x, y คือค่าของข้อมูลแต่ละตัว
 n คือจำนวนข้อมูลของ x และ y

5. การคำนวณค่า Sum Square of Error (SSE)

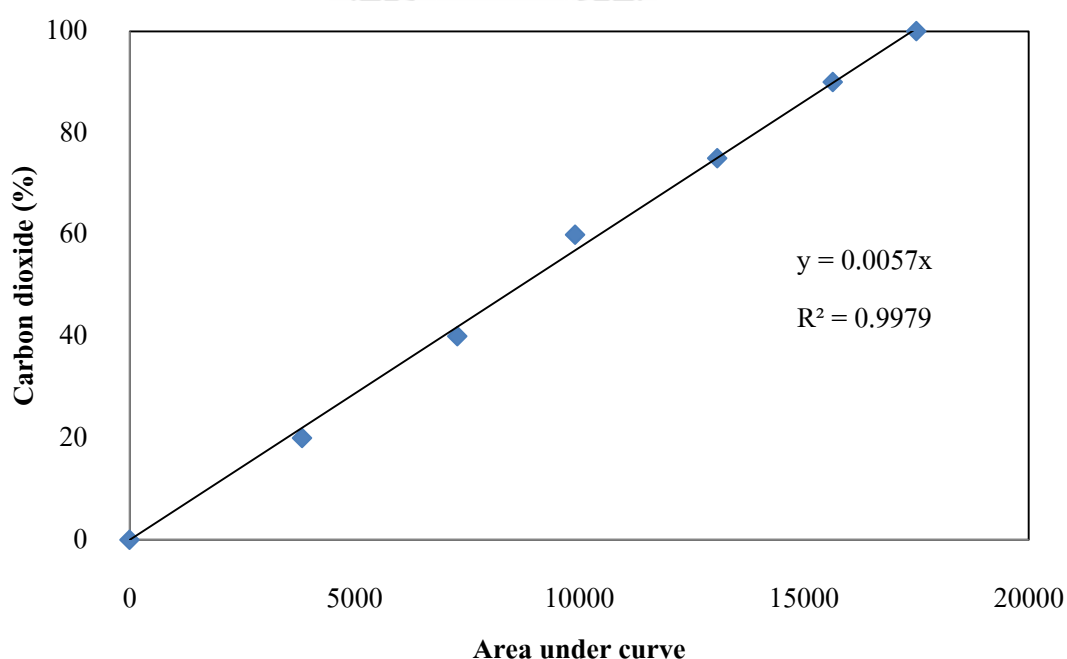
$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \quad (9ค)$$

- เมื่อ X คือค่าของข้อมูลแต่ละตัว
 \bar{X} คือค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่าง
 N คือจำนวนข้อมูลทั้งหมดของกลุ่มตัวอย่าง

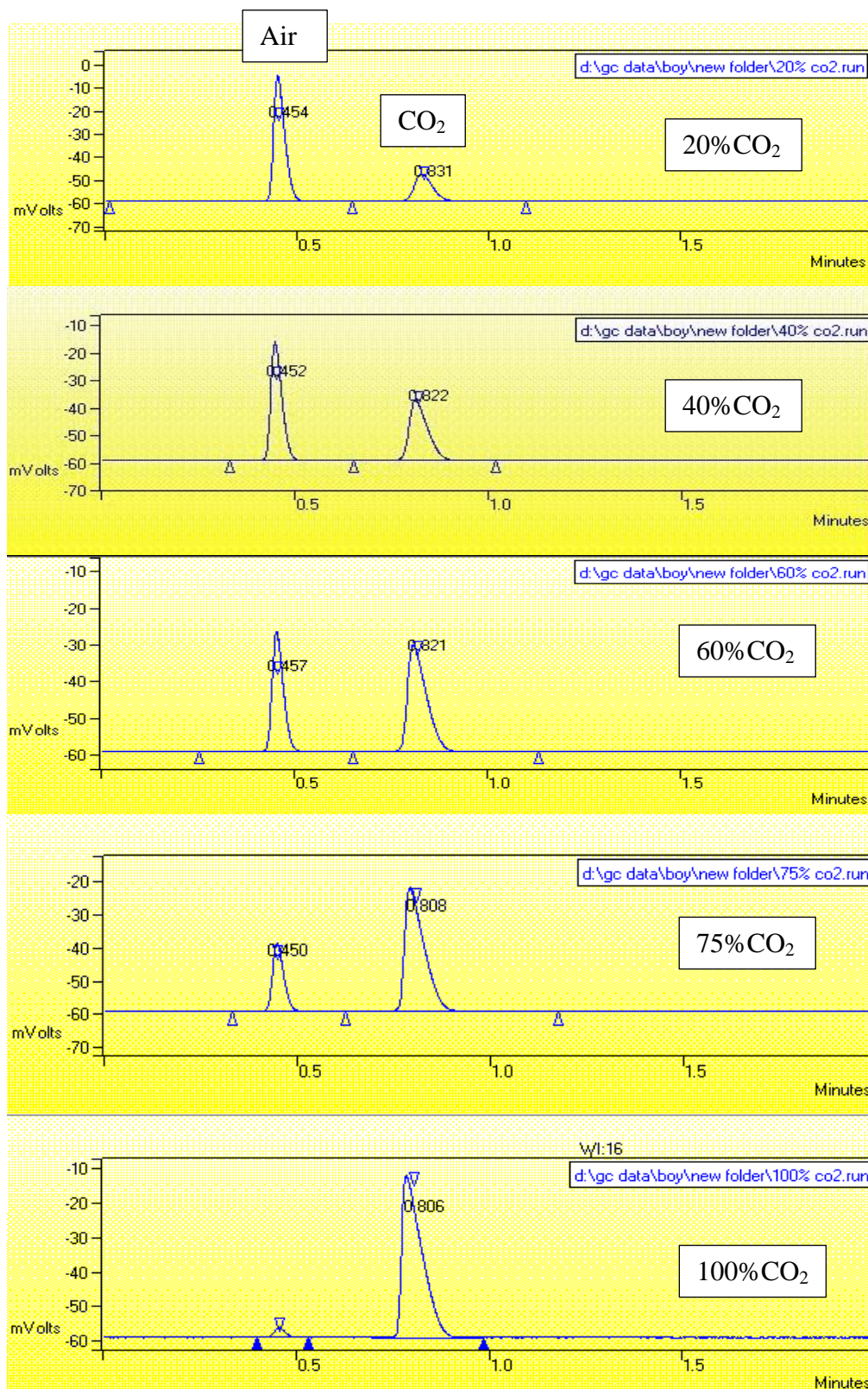
6. การคำนวณปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี

6.1 การสร้าง Calibration curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

Calibration curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในรูปที่ 2ค ถูกสร้างขึ้นจากการวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทราบค่าแน่นอนแล้วนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ (ในรูปที่ 3ค) มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%) เพื่อเป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบ ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ผลการทดลองแล้วได้ค่าพื้นที่ใต้กราฟ สามารถนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับหาปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของผลการทดลองได้



รูปที่ 2ค Calibration Curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

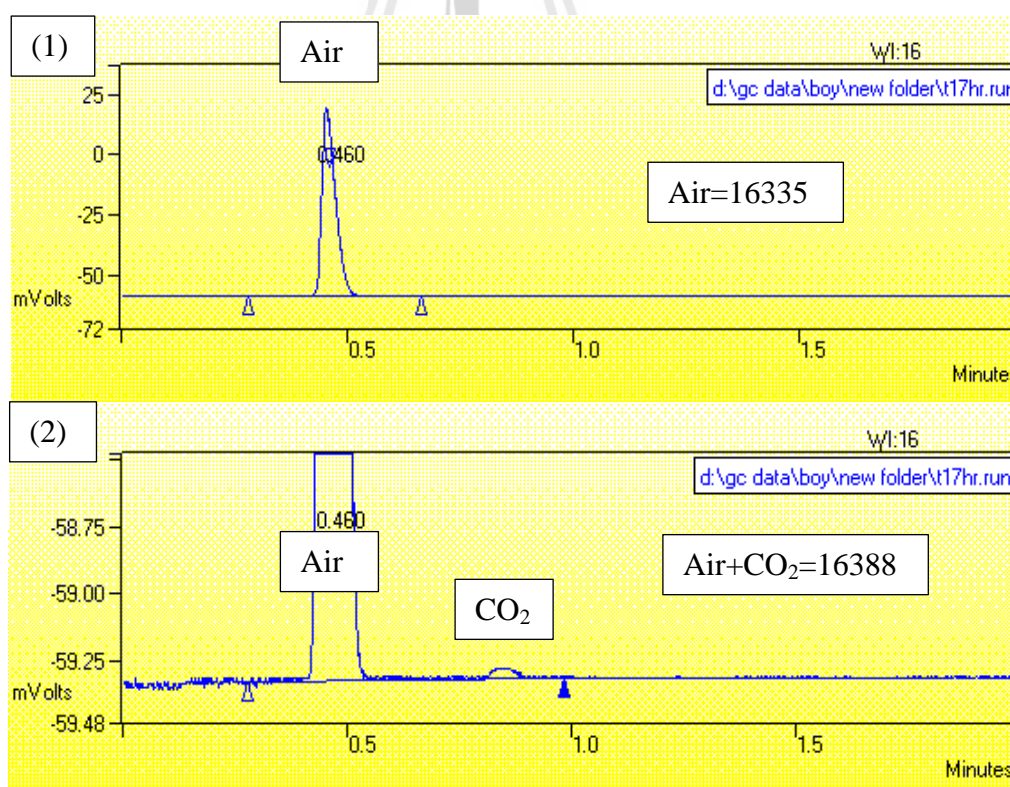


รูปที่ 3ค ผลการวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทราบค่าแน่นอน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี

6.2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากผลการทดลอง

ยกตัวอย่างผลวิเคราะห์ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการสลายไอเบนซีน ณ เวลา 17 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4ค

โดยรูปที่ 4ค (1) จะสามารถมองเห็นพีคของอากาศเพียงอย่างเดียว เนื่องจากมีอากาศปริมาณที่มากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถวัดค่าพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 16335 เพื่อให้สังเกตเห็นพีคของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จึงต้องขยายภาพ ในรูปที่ 4ค (2) จะเห็นว่าพีคของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีอยู่น้อยมาก เครื่องมือไม่สามารถคำนวณพื้นที่ใต้กราฟได้แบบอัตโนมัติ จึงต้องสั่งการจากผู้ทดลองโดยสามารถคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของอากาศรวมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เท่ากับ 16388 ดังนั้นหากต้องการทราบค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากการนำค่าพื้นที่ผิวใต้กราฟของอากาศรวมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลบด้วยพื้นที่ผิวใต้กราฟของอากาศ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $16388 - 16335 = 53$ จากนั้นนำค่า 53 ไปเทียบกับ Calibration curve เพื่อหาปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งเท่ากับ 0.3% แสดงว่า ณ เวลา 17 ชั่วโมงมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระบบ 0.3%



รูปที่ 4ค ผลการทดลองการสลายไอเบนซีน ณ เวลา 17 ชั่วโมง

ภาคผนวก ง

บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่



รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

R. Klondon, S.Junpirom and C. Mongkolkachit, “Degradation of methylene blue in suspended-TiO₂ solution by photocatalysis”, Oral presentation in Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012). 11th-13th January 2012, Chiang Mai, Thailand.

R. Klondon, P. Aungkavattana, C. Mongkolkachit, T. Sookkummerd and S. Junpirom “TiO₂ coated-ceramic tiles for photocatalytic process”, Poster presentation in The Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TICHE2010). 21st-22nd September 2010, Bangkok, Thailand.

Supunnee Junpirom, Chotiawat Intaraprapong, Pawee Jungjanya, Pongsakorn Mekkhuntot, Thitipob Sirisoontornpanid, **Rachanon Klondon** and Thitaree Tungwanichnikul “The effect of TiO₂/SiO₂ photocatalyst on methylene blue degradation”, Poster presentation in The 9th World Congress of Chemical Engineering incorporating 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (WCCE9 & APCCHE 2013) 18th-23rd August 2013, Coex, Seoul, Korea.

DEGRADATION OF METHYLENE BLUE IN SUSPENDED-TiO₂ SOLUTION BY PHOTOCATALYSIS

Rachanon Klondon¹, Supunnee Junpirom^{1*}, Charusporn Mongkolkachit²

¹ School of Chemical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

² National Metal and Materials Technology Center, 114 Thailand Science Park Paholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

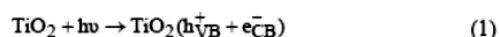
* Author for correspondence; E-Mail: supunnee@sut.ac.th, Tel. +66 44 224245, Fax. +66 44 224609

Abstract: The photocatalytic degradation of methylene blue in suspended-TiO₂ solution was investigated in this work. The process variables were types of TiO₂ and TiO₂ loading. Two types of TiO₂ were selected to use in this study, namely type I for P25-degussa and type II for the other commercial grade. These TiO₂ powders were characterized by XRD, SEM and specific surface area. Photocatalytic activity was analyzed using a UV-visible spectrophotometer. The results of XRD pattern display type I-TiO₂ consists of anatase and rutile phase structure while type II- TiO₂ is a pure anatase phase structure. An optimum condition of 1g of type I-TiO₂ loading per a liter of solution gave 98.58% degradation of 7.8 mg/L of methylene blue can be achieved in 6 hours. The mechanism of methylene blue degradation by photocatalysis is described by the Langmuir-Hinshelwood model. The study of reusable TiO₂ shows a similar photocatalytic activity as a fresh TiO₂. This work is further investigated for decolorization of wastewater dyes from silk production.

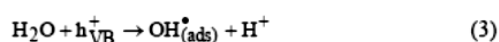
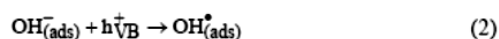
1. Introduction

Nowadays, the problem of pollutants in the air and aqueous have been steadily increasing, which had been huge harm to human health [1] and environment [2]. Due to this strong impact, many researchers have been trying to study and develop a new process for pollutants removal to remedy the situation. The photocatalytic process is one way for removal of pollutants. This process has shown to be a high potential method for removing the organic or inorganic pollutants from air or aqueous system [2-5]. This process can effectively degrade the pollutants in presence of semiconductor material as a catalyst and light irradiation [6-8].

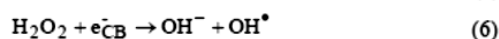
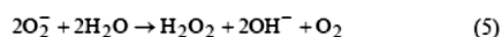
TiO₂ is a semiconductor material which an interesting to be a photocatalyst for degradation of several environmental contaminants both organic and inorganic under UV light irradiation [9]. This TiO₂ has demonstrated to give the highest photocatalytic activity more than the other catalysts material (other oxide, sulphides, etc.) under comparable conditions for degradation of the same compound, which TiO₂ has a band gap of 3.2eV [4]. The photon energy (hν) from the light source will active photocatalyst to generate an electron-hole pair on the photocatalyst surface as shown in equation (1) [7].



These holes (hν_{VB}⁺) in the valence band can react with H₂O or hydroxide ions (OH⁻) adsorbed on the surface to produce hydroxyl radical (OH[•]) as explained in equations (2) - (3). The electron (e_{CB}⁻) in the conduction band can reduce with O₂ to produce superoxide ions (O₂⁻) as in equation (4).



Then, superoxide ions can react with H₂O to produce hydrogen peroxide (H₂O₂), OH⁻ and O₂ as shown in equation (5). After that, H₂O₂ can produce OH[•] as in equation (6). The OH[•] is extremely reactive to degrade organic or inorganic molecules. The photocatalytic reaction cannot occur without the presence of O₂ or a suitable electron acceptor due to the electron-hole recombination processes [7].



Recently, some researchers studied the photocatalytic degradation of methyl orange [6, 10-11] and methylene blue [6] in aqueous TiO₂ suspensions under UV irradiation in order to evaluate the photocatalytic activity of prepared TiO₂ powders and commercial grade. However, these techniques are needed to investigate the optimum conditions to apply in practical operations.

The aim of this work is mainly focused on the degradation of pollutants in aqueous. It is the study of the degradation of methylene blue in suspended-TiO₂ solution by a photocatalytic oxidation process. The process variables were the type of TiO₂, catalyst loading, initial concentration of solution, light sources and recycled TiO₂. In addition, the optimum conditions

were applied to the decolorization of wastewater dyes from silk production.

2. Materials and Methods

2.1 Materials and characterizations

The methylene blue solution was prepared by dissolving methylene blue ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) reagent grade with ultrapure water (resistivity of $18.2 \text{ MOhm cm}^{-1}$). The molecular structure of methylene blue is displayed in Figure 1.

Titanium dioxide powders were used 2 types, type I is a P25-degussa while type II is another commercial grade. The TiO_2 powders were characterized the physical properties by XRD (X-ray diffraction) (D5005 Bruker), SEM (JSM 6400 Scanning Microscope) and the specific surface area by using ASAP 2010 (Micromeritics).

2.2 Experimental procedure

The photocatalytic degradation of methylene blue was investigated by using 2 types of TiO_2 , the variation of the catalyst loading 0.5 to 2.0 g of TiO_2 per liter of methylene blue solution and the initial concentration of methylene blue from 1.6 to 9.8 mg/L, under 30°C and $\text{pH} = 6.4-6.7$. The suspension- TiO_2 solution was stirred in a batch reactor to photocatalytic activity under the dark condition, normal condition and UV condition as shown in Figure 2. This rig was set up by using a glass reactor put on the magnetic stirrer (IKA C-MAG HS 7 IKAMAG, Germany) with magnetic bar and UV lamp (TOKIVA G16T5) was located at the top of the reactor, which was placed in a black box to prevent any external light source. The reaction time was varied in the period of 0.5-22 hours. After the reaction time was stopped, the sample was then centrifuged to separate the degraded solution and TiO_2 . The degraded solution was analyzed the remaining methylene blue using a UV-visible spectrophotometer (HP/Agilent 8453, Germany), with an absorbance at a wavelength $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$. The extent of methylene blue photocatalytic degradation is evaluated as:

$$\% \text{Degradation} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

where C_0 is the initial methylene blue concentration and C_f is the concentration after a certain UV irradiation time.

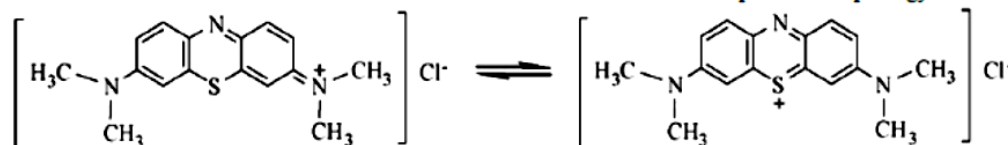


Figure 1. Structural formula of methylene blue.

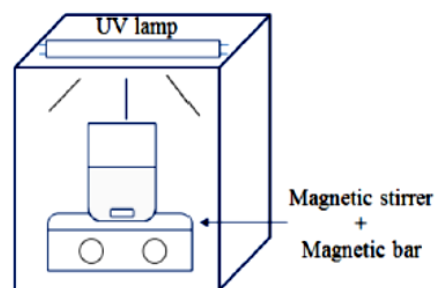


Figure 2. The experimental setup for methylene blue degradation by photocatalysis.

3. Results and Discussion

3.1 Physical property of photocatalysts.

The powders of TiO_2 were firstly characterized for physical properties i.e. XRD, SEM, specific surface area. The XRD patterns are shown in Figure 3, the standard of XRD pattern of TiO_2 's phases are also incorporated in these figures. It is seen that type I is the composite of anatase and rutile phase (Figure 3 (A)) and type II is purely anatase phase (Figure 3 (B)). Furthermore, the XRD information can also be used to calculate the percentage of TiO_2 's phase by equation (8) [12].

$$\% \text{ of anatase phase} = \frac{100}{1 + (I_R / 0.79I_A)} \quad (8)$$

where I_A and I_R are the strongest intensities of anatase phase and rutile phase respectively.

The average crystallite size of the anatase phase was calculated from the Scherrer equation [5].

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

where t is the grain size, K is a constant (0.9), λ is the wavelength of X-ray (Cu $K\alpha$), β is the half-peak width (FWHM), and θ is the diffraction angle in degree.

The calculated data of crystal composition and grain size are listed in Table 1. The results clearly show again that the phase of type I being a composition while the type II being only anatase. In this table, the grain size shows a significant different between the two types of TiO_2 , type I is smaller than the type II approximately four times. This result is supported by the SEM images as exhibit in Figure 4, that the grain of type I is finer than type II. The grains are almost shown in spherical morphology.

Specific surface area of TiO₂ powders was characterized by N₂ adsorption at 77K and using the BET equation to calculate the specific surface area as

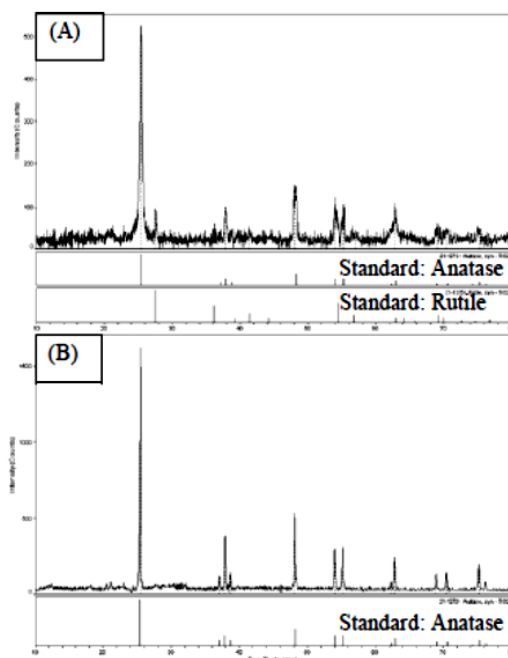


Figure 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powders (A) TiO₂ type I and (B) TiO₂ type II.

Table 1: The percentage of crystal and grain size of the anatase phase of TiO₂ powders

Type of TiO ₂	%anatase	%rutile	Anatase Grain size (nm)
Type I	85	15	38
Type II	100	0	155

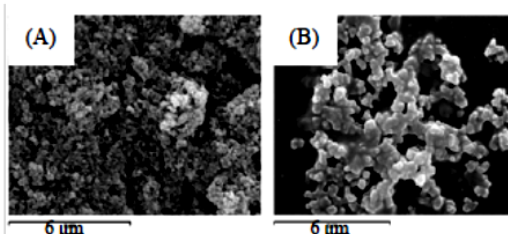


Figure 4. SEM micrographs of TiO₂ powders (A) TiO₂ type I and (B) TiO₂ type II.

listed in Table 2. It is seen that the surface area of type I is higher than that in type II. This behavior is a result from the smaller grain size of type I.

Table 2: The specific surface area of TiO₂ powders

Type of TiO ₂	BET surface area (m ² /g)
Type I	51.18±0.4
Type II	10.69±0.5

The photocatalytic activity of Type I & Type II

In order to select the type of TiO₂ for testing in all experimental series, the preliminary study of photocatalytic activity of each TiO₂ was performed. This testing result is found as in Figure 5, type I-TiO₂ can degrade the initial concentration of methylene blue of 7.8 mg/L to be a colorless solution with a performance of 98.58% within 6 hours, while type II-TiO₂ can achieve 96.53% which is a bit smaller than that by type I. This behavior is resulted from the smaller grain and higher surface area of type I TiO₂. These properties allow type I TiO₂ can adsorb and degrade the methylene blue more than that on type II. It is supported by literature [2], they found that the P25-degussa or type I TiO₂ was identified to be the best catalyst for heterogeneous photocatalysis.

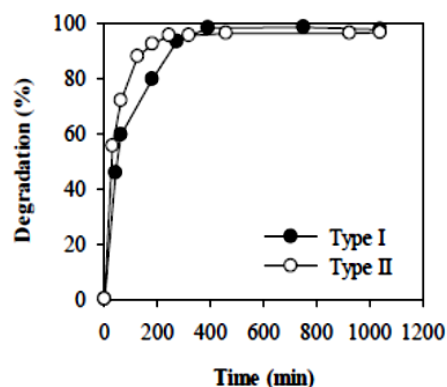


Figure 5. Photocatalytic degradation of methylene blue in UV condition using different type of TiO₂.

3.2 Adsorption capacity of photocatalyst under dark condition

In general, many reports suggest that the mechanism of photocatalysis is a combination of two main phenomena [2,5]. The tested molecules firstly adsorb on the surface of TiO₂, then the photocatalysis consecutively occurs. The experimental series of this section is to investigate the behavior of adsorption only. The Langmuir equation is normally used to describe the system of adsorption on catalyst surface. The expression for Langmuir equation is shown as in equation (10),

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (10)$$

It is rearranged to be a linear form as,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

where q_e is the quantity of adsorbed pollutant per amount of catalyst at equilibrium (mg/g), q_m is the maximum adsorption capacity of adsorbate per amount of adsorbent (mg/g), C_e is the concentration of solution in the bulk phase at equilibrium (mg/L) and b is the adsorption constant (L/mg).

The adsorption isotherm at 30°C was performed under dark condition. Figure 6 shows the resulting adsorption isotherm and also the fitting data obtained from Langmuir equation. It is clearly seen that the adsorption equilibrium of methylene blue on TiO₂ is well described by Langmuir model. From this result implies that the molecule of methylene blue formed a mono-layer adsorbed phase on the surface of TiO₂, this is in accord with the assumption of Langmuir model. The fitted parameters of model are listed in Table 3. The maximum capacity of adsorption equals 2.28 mg of methylene blue per a gram of TiO₂.

Table 3: Langmuir parameters of methylene blue adsorption on TiO₂ type I (1g of TiO₂: 1L of MB solution)

Langmuir parameters	Value
q_m (mg/g)	2.28
b (L/mg)	6.18
R^2	0.9988

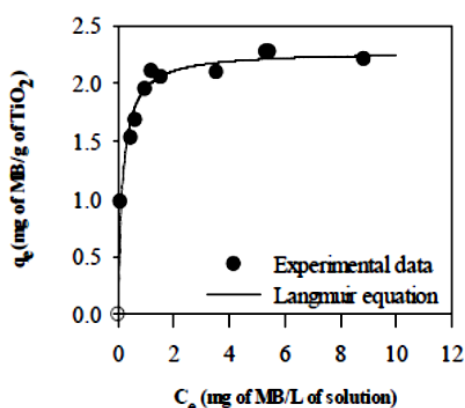


Figure 6. Adsorption isotherm of methylene blue on TiO₂ type I (1g of TiO₂: 1L of MB solution).

From the isotherm data, the information on percent decolorization with respect to the initial concentration can be extracted, as seen in Figure 7. It is found that the percent of decolorization decreases as an increasing in an initial concentration. This is due to the amount of TiO₂ is fixed as a constant for all runs. Thus, the concentration of adsorbed on catalyst surface is limited at a specific value. But the higher concentration the higher amount of methylene blue molecule, so the remaining bulk concentration is higher resulting a lower decolorization.

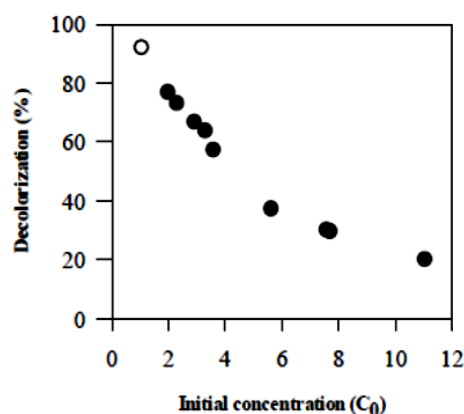


Figure 7. The decolorization of methylene blue at equilibrium versus initial concentration of methylene blue solution (C_0) for TiO₂ type I (1g of TiO₂: 1L of MB solution).

3.3 Photocatalytic activity for methylene blue degradation

3.3.1 Effect of catalyst loading

Effect of the catalyst loading was performed with a variation of 0.5 to 2.0 g/L under UV condition. The results are shown in Figure 8, it seems that all results are quite similar behaviour. The percent degradation sharply increased within the time till 6 hrs, then slightly increased and slightly increased to reach an equilibrium at a final of 17 hrs. The results can be clearly seen in a picture of the rate of degradation for different loading as displayed in a Figure 9. It is found that the loading of 1.0 g/L give a fastest of degradation rate. The trend for the rate of degradation shows an increasing for an increasing in the catalyst loading from 0.5 to 1.0 g/L. The higher loading of 1.5 and 2.0 g/L give a decreasing in the rate of degradation. Thus, the optimum of catalyst loading is selected at a value of 1.0 g/L.

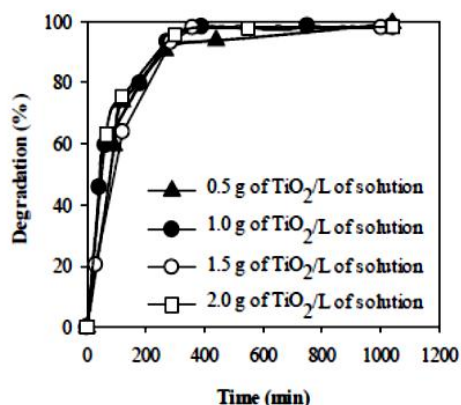


Figure 8. Photocatalytic degradation of methylene blue in UV condition for different ratio of TiO_2 amount per volume of MB solution.

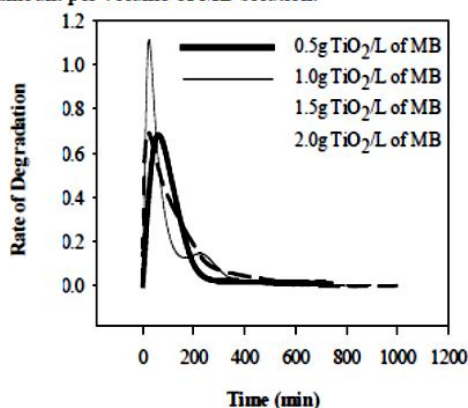


Figure 9. The rate of degradation with different catalyst loading.

3.3.2 Effect of initial concentration of methylene blue

As pollutant concentration is an important parameter to be studied, the effect of initial concentration of methylene blue on the reaction rate of photodegradation was investigated by variation the methylene blue concentrations from 1.6 mg/L to 9.6 mg/L with a fixed condition of catalysts loading of 1.0 g/L TiO_2 under UV light. The results of degradation are shown in Figure 10.

The influence of the initial concentration of the solute on the degradation rate of the organic compounds can be described by a pseudo first order kinetics in terms of Langmuir-Hinshelwood equation [13]. Firstly, the original equation of photocatalytic reaction can be written by the 2nd order as equation (12), because the reaction is composed of two main reactants.

$$r = k_1 C_A C_B \quad (12)$$

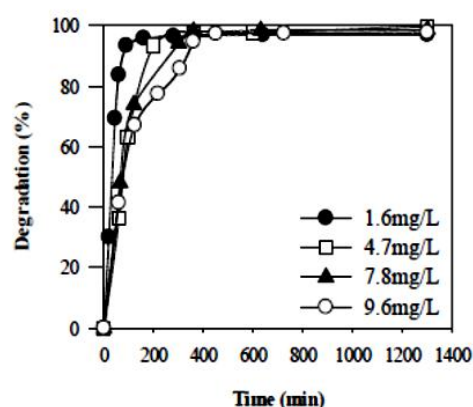


Figure 10. The degradation with respect to time at different initial condition.

where r is the rate of reaction (mg/L-min), k_1 is the rate constant (L/mg-min), C_A and C_B are the concentration of reactants A and B (mg/L).

But the concentration of B is kept to constant since B is defined as a catalyst. Thus, the rate constant, k , can be defined as a new term of,

$$k = k_1 C_B \quad (13)$$

where k is the rate constant (min^{-1})

Finally, the equation (12) of a pseudo 2nd order can be reduced to a pseudo 1st order, as shown in equation (14),

$$r = kC \quad (14)$$

where C is the concentration of pollutant at the surface of catalyst at any time (t).

Therefore, The concentration of C can be obtained from the C_{ads} in Langmuir equation as shown in equation (15).

$$\frac{C_{\text{ads}}}{C_{\text{max}}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (15)$$

where C_{ads} is the concentration of pollutant at the surface of photocatalyst (mg/L), C_{max} is the maximum concentration of pollutant at the surface of photocatalyst (mg/L), K_L is the adsorption constant (L/mg) and C is the concentration of pollutant in bulk phase at any time.

The combination equations (14) and (15) by substituting C_{ads} in equation (15) to C in equation (14). The final equation called Langmuir-Hinshelwood equation is shown as following,

$$r = -\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = kC_{\text{ads}} = \frac{k_1 K_L C}{1 + K_L C} \quad (16)$$

where k_r is the rate constant = kC_{\max} (mg/L-min)

In order to determine the rate of photocatalysis reaction, it is acceptable to consider just an initial part of reaction by neglecting the change resulted from all intermediate effects [2]. Thus, the photocatalytic degradation rate can be expressed as a function of the initial concentration according to:

$$r_0 = \left(-\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k_r K_L C_0}{1 + K_L C_0} \quad (17)$$

where r_0 is the initial rate of photocatalytic degradation of methylene blue and C_0 is the initial concentration.

The initial rate with different of the initial concentration of methylene blue are listed in Table 4. It is observed that the initial rate increases with an increasing in initial concentration in the range from 1.6 to 7.8 mg/L, beyond which it reaches a constant at higher initial concentration. An equation (17) can be simplified to be a linear form of the reciprocal initial rate as a function of the reciprocal initial concentration as illustrated in equation (18). Regarding to this equation, the kinetic parameters k_r and K_L can be determined by a linear regression. The obtained parameters are listed in Table 5 and the fitting data are shown in Figure 11. These results give a conclusion that the Langmuir-Hinshelwood can explain well the kinetics of methylene blue degradation by photocatalysis using TiO_2 .

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_L} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (18)$$

Table 4: The initial reaction rate of methylene blue degradation with the variation of initial concentration

C_0 (mg/L)	r_0 (mg/L-min)
1.6	0.031
4.7	0.045
7.8	0.058
9.6	0.058

Table 5: Langmuir-Hinshelwood parameters at the initial stage of the reaction

L-H parameters	Value
k_r (mg/L-min)	0.079
K_L (L/mg)	0.872
R^2	0.9574

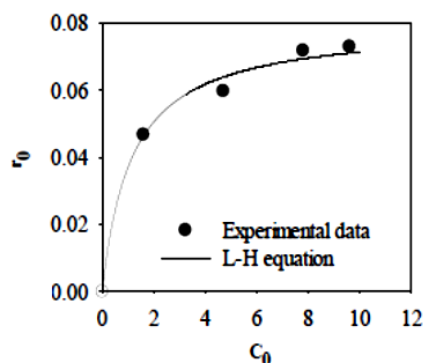


Figure 11. Plot of r_0 vs. C_0 for methylene blue degradation and fitting data obtained from Langmuir-Hinshelwood equation.

3.3.3 Effect of light source

The light is one of the crucial component in a process of photocatalysis. The light should have the photon energy higher than the energy band gap of the photocatalyst. In accordance with this work, TiO_2 is selected as a photocatalyst which has an energy band gap of 3.2 eV. It is well known that the suitable light to activate TiO_2 is ultraviolet (UV). In general, the UV can be generated directly from the UV lamp, and also as a trace component in visible light. Therefore, the objective of this part is to investigate the effect of light source on the photocatalytic activity. The light sources are from a UV lamp (called UV condition), from a room condition with the fluorescence (called normal condition), and under the dark with a box cover (called dark condition). The results of light source with a variation in initial concentration of methylene blue at a fixed catalyst loading of 1.0 g/L are displayed in Figure 12 (A) – 12 (D). In overview, the UV condition gave the highest efficiency in % degradation, in which the maximum of 98% for all initial concentrations. The intermediate one is the normal condition, which its maximum efficiency is 95% for a lowest initial concentration and decreases from 65% to 49% for higher initial concentrations. The dark condition gave the lowest efficiency, which is 92% for a lowest initial concentration and decreases from 57% to 35% for higher concentrations. These obtained results provide a clear conclusion that light intensity is affected by photocatalytic activity, as higher light intensity gives a higher percent of degradation. Therefore, the task of system design should put a major priority on the proper light intensity. There is one more point to discuss in this part, which corresponded to the lowest initial concentration. It is seen that all conditions gave similar % degradation. This behavior can be described as the very low amount of methylene blue, that's why the % degradations of normal and dark conditions are close to the UV condition. When the initial concentration is higher, the amount of methylene blue is higher, resulting in a step down in decreasing activity for normal and dark conditions.

3.3.4 Effect of reusable

In general, the catalyst is stable and can be reused till its structure is damaged. The aim of this part is to investigate the photocatalytic activity of recycled TiO_2 . After the tested batch is completed at a specific time, the separated TiO_2 was washed with water and then heated at 100°C to remove remaining water. The recycled TiO_2 was used to degrade the fresh methylene blue solution at a fixed condition of initial concentration of 7.8 mg/L , catalyst loading of 1 g/L

with a time of 6 hours under UV condition, for all tested runs. Photocatalytic activity using the recycled TiO_2 was measured for 3 cycles as seen in Figure 13. It is found that the %degradations are quite close to the fresh TiO_2 as the % degradation of the fresh catalyst equals 98.58% and decrease to be 96.61% , 89.37% and 86.71% for a subsequent runs of recycle 3 cycles, respectively.

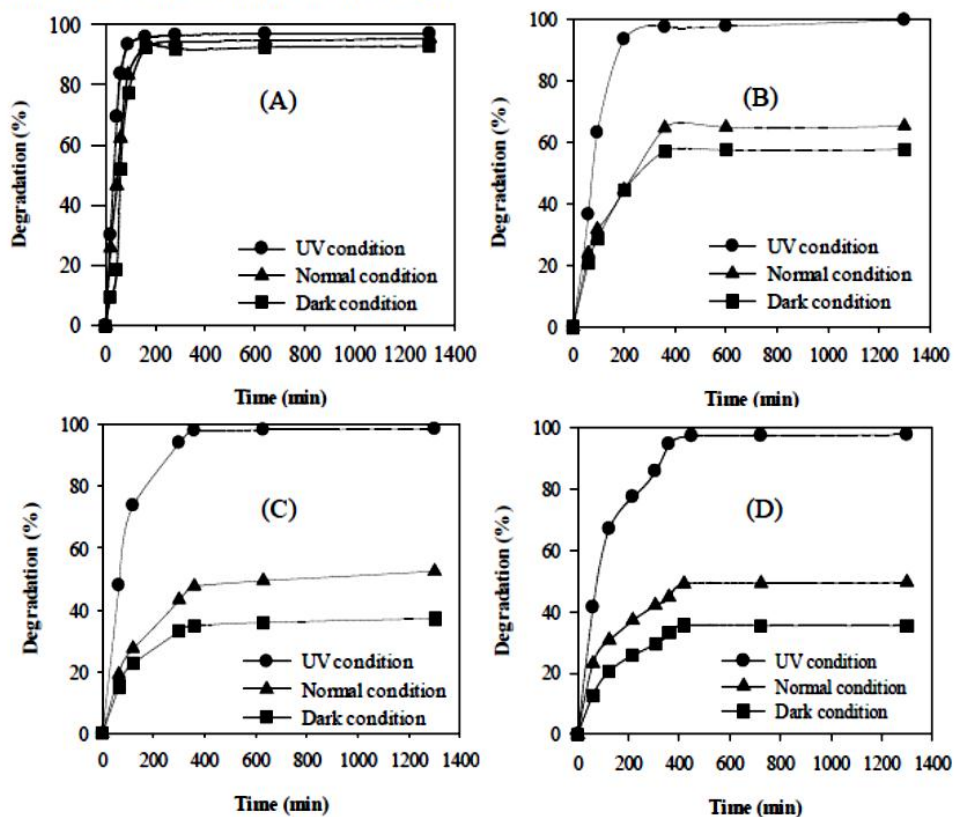


Figure 12. The photodegradation of methylene blue, (A) 1.6 mg/L , (B) 4.7 mg/L , (C) 7.8 mg/L and (D) 9.6 mg/L .

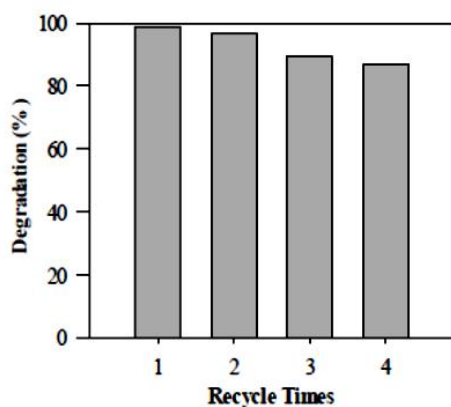


Figure 13. Recyclability of TiO_2 of photocatalytic activities.

3.4 Photocatalytic activity for decolorization of wastewater dyes from silk production.

The feasibility on decolorization of wastewater dye from silk production by photocatalysis using TiO_2 as a photocatalyst was also studied in this work. The results of percent decolorization with respect to reaction time is exhibited in Figure 14. It is interesting that the maximum percent decolorization is 99.7% within a time of 15 minutes. However, this obtained result is a preliminary test, the study has to be further investigated in systematic approach of experimental series.

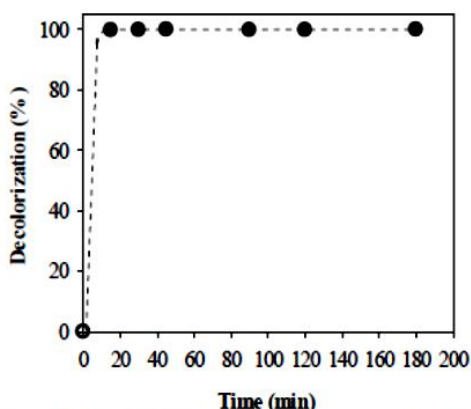


Figure 14. The decolorization of wastewater dyes from silk production.

4. Conclusions

The results presented in this paper show that the degradation of methylene blue in suspended-TiO₂ solution by photocatalysis can be achieved the highest performance by using the commercial P25-degussa TiO₂ called type I under ultra violet light. The pre-photocatalytic process obtained from the testes under dark condition is described by the adsorption isotherm model of Langmuir. The optimum of catalyst loading for photocatalysis under UV is found to be 1 g/L which give 98.58% degradation of 7.8 mg/L within a time period of 6 hours. Kinetics of photocatalysis for methylene blue degradation in suspended-TiO₂ solution is explained by the equation of Langmuir-Hinshelwood. The recycled of TiO₂ shows a similar efficiency as a fresh catalyst. In addition, the feasibility of study on the decolorization of wastewater dye from silk production by photocatalysis using TiO₂ as a photocatalyst is achieved. However, the systematic study has to be further investigated for this part.

Acknowledgements

Support of Young Scientist and Technologist Program (YSTP) from the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Thailand and a scholarship from Suranaree university of Technology are gratefully acknowledged.

References

- [1] M. Chen and Y. Liu, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 375-379.
- [2] N. Guettai and H.A. Amar, *Desalination* 185 (2005) 439-448.
- [3] R.J. Tayade, T.S. Natarajan and H.C. Bajaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10262-10267.
- [4] J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam and G.C. Allen, *Environ. Pollut.* 120 (2002) 415-422.
- [5] C. Raillard, V. Hequet, P.L. Cloirec and J. Legrand, *J. Photoch. Photobio. A* 163 (2004) 425-431.

- [6] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B- Environ* 39 (2007) 75-90.
- [7] P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum and W.A. Jacoby, *Appl. Environ. Microb.* 65 (1999) 4094-4098.
- [8] L. Zou, Y. Luo, M. Hooer and E. Hu, *Chem. Eng. Process.* 45 (2006) 959-964.
- [9] L. Mao, Q. Li, H. Dang and Z. Zang, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 201-208.
- [10] H. Yang, K. Zhang, R. Shi, X. Li, X. Dong and Y. Yu, *J. Alloy. Compd.* 413 (2006) 302-306.
- [11] J. Yao and C. Wang, *Int. J. Photoenergy* (2010).
- [12] A. Eshaghi, R. Mozaffarinia, M. Pakshir and A. Eshaghi, *Ceram. Int.* 37 (2011) 327-331.
- [13] Y.C. Chan, J.N. Chen and M.C. Lu, *Chemosphere* 45 (2001) 29-35.

ภาคผนวก จ

การจำลองกระบวนการโฟโตคะตะไลติกด้วยโปรแกรม FORTRAN

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

```

PROGRAM PHOTOCATALYTIC RK

  IMPLICIT NONE

!=====
!  INTEGER
!=====

  INTEGER I, J, N, M, K, L, P, IMOVE
  INTEGER TIMES, Q
  INTEGER IcheckT, IcheckP, IcheckTX, IcheckTP, IcheckPP, IcheckTPP
  INTEGER NUMBEROFPOLLINITIAL, NUMBEROFPOLL, NUMBEROFTIO2, NUMBEROFMOVE

!=====
!  REAL VARIABLES
!=====

  REAL*8 PI, AVOGADRONUMBER, TRI      !Constant
  REAL*8 RDTI, RDMB                   !Radius

  REAL*8 VS, VT, VTI, VMB             !Volume
  REAL*8 BOXX, BOXY, BOXZ             !BOXLENTH of system

  REAL*8 XTIO(500), YTIO(500), ZTIO(500)  !Initial position of TiO2, TI=TiO2
  REAL*8 X0(25000), Y0(25000), Z0(25000)  !Initial position of pollutants
  REAL*8 X(1000,25000), Y(1000,25000), Z(1000,25000) !position after move

  REAL*8 RX,RY,RZ                     !used to check overlap between Poll and Poll initial
  REAL*8 RTX,RTY,RTZ                  !used to check overlap between TiO2 and TiO2 initial
  REAL*8 RTXX,RTYY,RTZZ               !used to check overlap between TiO2 and Poll initial
  REAL*8 RTPX,RTPY,RTPZ              !used to check overlap between TiO2 and Poll MOVE
  REAL*8 RPPX,RPPY,RPPZ              !used to check overlap between Poll and Poll MOVE

  Real*8 Distance, DistanceT, DistanceTX, D, DistanceM
  Real*8 DistanceTP, DistancePP

  REAL*8 RAND                          !Random number value is 0-1
  REAL*8 ranxt, ranyt, ranzt           !random for TiO2
  REAL*8 ranx, rany, ranz             !random for initial pollutants
  REAL*8 ranpx, ranpy, ranpz         !random for pollutants move

  REAL*8 rxmove, rymove, rzmove       !random number for distance of move

  REAL*8 DEGRADATION

!+++++
!  CONSTANT
!+++++

  RDTI =125.0D0      ! Radius of TiO2 in Angstrom
  RDMB =2.5D0        ! Radius of MB in Angstrom

  PI=4.0D0*ATAN(1.0D0)
  AVOGADRONUMBER=6.023D23
  TRI=1.0D0/3.0D0

```

```

!=====
!Open file to collect the data
!=====
open(1,file='SBOX.txt')
open(2,file='MOVE.txt')
open(3,file='TIO2.txt')
open(4,file='check condition.txt')
open(5,file='Result.txt')

!=====
!Input the conditions of the system
!=====

write(*,*) 'INPUT the number of TiO2 in particles'
read(*,*) NUMBEROFTIO2
Write(*,*) 'The number of TiO2 is', NUMBEROFTIO2, 'Particles'

Write(*,*) 'INPUT the initial number of POLLUTANTS in molecules'
Read(*,*) NUMBEROFPOLLINITIAL
Write(*,*) 'The initial number of POLLUTANTS=',NUMBEROFPOLLINITIAL,'molecules'

!=====
!Generate initial rigid Volume BOX (VS)
!=====

VTI=(4.0D0/3.0D0)*PI*(RDTI**3.0D0) ! 1 particle of TiO2
VMB=(4.0D0/3.0D0)*PI*(RDMB**3.0D0) ! 1 molecule of MB

VS=NUMBEROFTIO2*(VTI)+NUMBEROFPOLLINITIAL*(VMB)

Write(*,*) 'The rigid volume of BOX (Vs)=',VS,'Cubic angstrom'

!=====
!Calculate the Volume of system by multiply by TIMES
!=====

write(*,*) 'INPUT The number of TIMES of rigid volume of BOX (TIMES x VS)'
Read(*,*) TIMES
Write(*,*) 'The number of TIMES of rigid volume of BOX (TIMES x VS) is', TIMES

!=====
VT=VS*TIMES
!=====

Write (*,*) 'VT=',VT,'Cubic angstrom'

!=====
!Calculate BOXLENTH
!=====
BOXX=VT**(TRI)
BOXY=VT**(TRI)
BOXZ=VT**(TRI)

Write (*,*) 'BOXX=',BOXX, 'Angstrom'
Write (*,*) 'BOXY=',BOXY, 'Angstrom'
Write (*,*) 'BOXZ=',BOXZ, 'Angstrom'

!=====

```

```

!=====
!The Number of MOVE
!=====

Write(*,*) 'The NUMBER of MOVE is',NUMBEROFMOVE
write(*,*) 'ENTER THE NUMBER OF MOVE'
Read(*,*) NUMBEROFMOVE

!=====
!The distance of move BOXLENTH/Q
!=====

Write(*,*) 'INPUT The divided number (Q) for the distance of MOVE (BOXLENTH/Q)'
Write(*,*) 'Please enter number of Q='
Read(*,*) Q
Write(*,*) 'The NUMBER of Q =',Q

!=====
!Start the program !!!
!=====

Write(*,*) 'Are you Ready?'
read(*,*)
Write(*,*) 'LET's GO !!!'

!=====
!=====
!TiO2 creation
!=====

IcheckT=0

DO N=1,NUMBEROFTIO2
11 CALL RANDOM_SEED()
CALL RANDOM_NUMBER(ranxt)
CALL RANDOM_NUMBER(ranyt)
CALL RANDOM_NUMBER(ranzt)

XTI0(N)=(ranxt)*(BOXX) ! Position of TiO2 particle in X direction
IF(XTI0(N).gt.(BOXX-125.0D0))then
XTI0(N)=(BOXX-125.0D0)-((ranxt)*(BOXX)-(BOXX-125.0D0))
ELSE IF (XTI0(N).lt.125.0D0) then
XTI0(N)=(125-(ranxt)*(BOXX))+125.0D0
End if

YTI0(N)=(ranyt)*(BOXY) ! Position of TiO2 particle in Y direction
IF(YTI0(N).gt.(BOXY-125.0D0))then
YTI0(N)=(BOXY-125.0D0)-((ranyt)*(BOXY)-(BOXY-125.0D0))
ELSE IF (YTI0(N).lt.125) then
YTI0(N)=(125.0D0-(ranyt)*(BOXY))+125.0D0
End if

ZTI0(N)=(ranzt)*(BOXZ) ! Position of TiO2 particle in Z direction
IF(ZTI0(N).gt.(BOXZ-125.0D0))then
ZTI0(N)=(BOXZ-125.0D0)-((ranzt)*(BOXZ)-(BOXZ-125.0D0))
ELSE IF (ZTI0(N).lt.125.0D0) then
ZTI0(N)=(125.0D0-(ranzt)*(BOXZ))+125.0D0
End if

```

```

!+++++ Check overlap of initial position of TiO2 ++++++!
  IF (N.gt.1) THEN

    Do M=2, N
      RTX=abs(XTI0(N)-XTI0(M-1))
      RTY=abs(YTI0(N)-YTI0(M-1))
      RTZ=abs(ZTI0(N)-ZTI0(M-1))

      DistanceT= sqrt(RTX*RTX+RTY*RTY+RTZ*RTZ)

      If (DistanceT.lt.250.0D0) THEN      !125+125 Angstrom

        IcheckT=IcheckT+1

          !====loop check number of overlap=====!
          IF(MOD(IcheckT,100).EQ.0) then
            write (*,*) IcheckT,N, 'Check TiO2'
          END IF
          !=====!

        goto 11

      End if
    END DO
  END IF
!+++++!

WRITE(3,*) XTI0(N),YTI0(N),ZTI0(N) ! Save in File TiO2

END DO

!=====
!Input pollutants in to the system
!=====

IcheckTX=0
IcheckP=0

NUMBEROF POLL=NUMBEROF POLLINITIAL

DO I=1, NUMBEROF POLL
10  CALL RANDOM_NUMBER(ranx)
    CALL RANDOM_NUMBER(rany)
    CALL RANDOM_NUMBER(ranz)

    X0(I)=ranx*BOXX      ! Position of Pollutant in X direction
    IF(X0(I).gt.(BOXX-2.5D0))then
      X0(I)=(BOXX-2.5D0)-((ranx)*(BOXX)-(BOXX-2.5D0))
    ELSE IF (X0(I).lt.2.5) then
      X0(I)=(2.5D0-(ranx)*(BOXX))+2.5D0
    End if

    Y0(I)=rany*BOXY      ! Position of Pollutant in Y direction
    IF(Y0(I).gt.(BOXY-2.5D0))then
      Y0(I)=(BOXY-2.5D0)-((rany)*(BOXY)-(BOXY-2.5D0))
    ELSE IF (Y0(I).lt.2.5D0) then
      Y0(I)=(2.5D0-(rany)*(BOXY))+2.5D0
    End if

```



```

Z0(I)=ranz*BOXZ          ! Position of Pollutant in Z direction
IF(Z0(I).gt.(BOXZ-2.5D0))then
  Z0(I)=(BOXZ-2.5D0)-((ranz)*(BOXZ)-(BOXZ-2.5D0))
ELSE IF (X0(I).lt.2.5D0) then
  Z0(I)=(2.5D0-(ranz)*(BOXZ))+2.5D0
End if

!+++++ Check overlap of initial position between TiO2 and Pollutants +++++!

DO K=1, NUMEROFTIO2
  RTXX=abs(X0(I)-XTI0(K))
  RTYY=abs(Y0(I)-YTI0(K))
  RTZZ=abs(Z0(I)-ZTI0(K))

  DistanceTX= sqrt(RTXX*RTXX+RTYY*RTYY+RTZZ*RTZZ)

  If (DistanceTX.lt.127.5D0) THEN          !125+2.5 Angstrom

    IcheckTX=IcheckTX+1

    !==== loop check number of overlap =====!
    IF(MOD(IcheckTX,1000).EQ.0) then
      write (*,*) IcheckTX, I, 'Check Poll vs TiO2 initial'
    END IF
    !=====!

    goto 10

  End if
END DO

!+++++ Check overlap of initial position of pollutants +++++!

IF (I.gt.1) THEN
  Do M=2, I

    RX=abs(X0(I)-X0(M-1))
    RY=abs(Y0(I)-Y0(M-1))
    RZ=abs(Z0(I)-Z0(M-1))

    Distance= sqrt(RX*RX+RY*RY+RZ*RZ)

    If (Distance.lt.5.0D0) THEN          !2.5+2.5 Angstrom
      IcheckP=IcheckP+1

      !==== loop check number of overlap =====!
      IF(MOD(IcheckP,1000).EQ.0) then
        write (*,*) IcheckTP, I, 'Check Poll vs Poll initial'
      END IF
      !=====!

      goto 10

    End if
  END DO
END IF

!+++++!

WRITE(1,*) X0(I),Y0(I),Z0(I) !File SBOX
END DO

```

```

WRITE(4,*) '=====
WRITE(4,*) 'IcheckT  IcheckTX  IcheckP'
WRITE(4,*) '=====
WRITE(4,*) IcheckT, IcheckTX, IcheckP          ! Save in file check condition
WRITE(4,*) '=====

!=====
!Photocatalytic activity Start NOW!!!
!=====
!The molecule of pollutants MOVE
!=====

IcheckTP=0
IcheckPP=0
IcheckTPP=0

Do IMOVE=1, NUMBEROFMOVE
  REMOVEPOLL=0

  DO L=1, NUMBEROFPOLL

    !+++++ Loop for delete the degraded molecule ++++++!
    IF(X0(L).eq.-100000) THEN

      X(IMOVE,L)=-100000
      Y(IMOVE,L)=-100000
      Z(IMOVE,L)=-100000

    END IF

    !+++++
    IF (X0(L).gt.-100000)THEN

      CALL RANDOM_NUMBER(ranpx)
      CALL RANDOM_NUMBER(ranpy)
      CALL RANDOM_NUMBER(ranpz)

      rxmove=(ranpx-0.5D0)*BOXX/Q
      rymove=(ranpy-0.5D0)*BOXY/Q
      rzmove=(ranpz-0.5D0)*BOXZ/Q

      DistanceM=sqrt(rxmove*rxmove+rymove*rymove+rzmove*rzmove)

      X(IMOVE,L)=X0(L)+ rxmove
      Y(IMOVE,L)=Y0(L)+ rymove
      Z(IMOVE,L)=Z0(L)+ rzmove

      !====Adjust to New position of pollutants====!

      IF (X(IMOVE,L).gt.(BOXX-2.5D0)) THEN ! X axis
        X(IMOVE,L)=(BOXX-2.5D0)-(X0(L)+ rxmove-(BOXX-2.5D0))
      ELSE IF (X(IMOVE,L).lt.2.5D0) THEN
        X(IMOVE,L)=(2.5D0-(X0(L)+ rxmove))+2.5D0
      END IF

      IF (Y(IMOVE,L).gt.(BOXY-2.5D0)) THEN ! Y axis
        Y(IMOVE,L)=(BOXY-2.5D0)-(Y0(L)+ rymove-(BOXY-2.5D0))
      ELSE IF (Y(IMOVE,L).lt.2.5D0) THEN
        Y(IMOVE,L)=(2.5D0-(Y0(L)+ rymove))+2.5D0
      END IF

```

```

IF (Z(IMOVE,L).gt.(BOXZ-2.5D0)) THEN ! Z axis
  Z(IMOVE,L)=(BOXZ-2.5D0)-(Z0(L)+ rzmve-(BOXZ-2.5D0))
ELSE IF (Z(IMOVE,L).lt.2.5D0) THEN
  Z(IMOVE,L)=(2.5D0-(Z0(L)+ rzmve))+2.5D0
END IF

!==== loop check number of pollutant move=====
IF (MOD(L,100).EQ.0) then
  Write(*,*) IMOVE, L , 'IMOVE , L'
End if
!=====

!==== Check position of move and Photocatalytic degradation
!====
!+++++ Check overlap of between pollutant and pollutants ++++++
IF (L.gt.1) THEN

  Do I=2, L
    RPPX=abs(X(IMOVE,L)-X(IMOVE,I-1))
    RPPY=abs(Y(IMOVE,L)-Y(IMOVE,I-1))
    RPPZ=abs(Z(IMOVE,L)-Z(IMOVE,I-1))

    DistancePP= sqrt(RPPX*RPPX+RPPY*RPPY+RPPZ*RPPZ)

    IF (DistancePP.lt.5.0D0) THEN !2.5+2.5 Angstrom
      IcheckPP=IcheckPP+1

      !==== loop check number of overlap =====
      IF (MOD(IcheckPP,1000).EQ.0) THEN
        Write (*,*) DistancePP, IcheckPP, I, L, 'HEY'
      END IF
      !=====
      goto 100
    END IF
  END DO
END IF

!+++++ Check overlap between TiO2 and Pollutants ++++++

DO K=1, NUMBEROFTIO2
  RTPX=abs(X(IMOVE,L)-XTIO(K))
  RTPY=abs(Y(IMOVE,L)-YTI0(K))
  RTPZ=abs(Z(IMOVE,L)-ZTI0(K))

  DistanceTP= sqrt(RTPX*RTPX+RTPY*RTPY+RTPZ*RTPZ)

  !==== loop for Photocatalytic activity =====
  If (DistanceTP.lt.127.5D0) THEN
    IcheckTP=IcheckTP+1

    X(IMOVE,L)=-100000
    Y(IMOVE,L)=-100000
    Z(IMOVE,L)=-100000

    End if
  !=====

```

```

!Calculate % Degradation

      DEGRADATION=(IcheckTP)*100/NUMBEROFPELLINITIAL

      End do

      END if ! End of loop IF for check x=-100000

END DO! End of loop number of pollutants

      WRITE(5,*) IMOVE, DEGRADATION ! Save in File Result

      Do P=1, NUMBEROFPELL
          X0(P)=X(IMOVE,P)
          Y0(P)=Y(IMOVE,P)
          Z0(P)=Z(IMOVE,P)
      End do

      END DO ! End of loop of move
===== !

Do IMOVE=1, NUMBEROFMOVE
  IF (MOD(IMOVE,10).eq.0) THEN

    write (2,*) 'MOVE', IMOVE

    DO I=1,NUMBEROFPELLINITIAL

      WRITE(2,*) X(IMOVE,I),Y(IMOVE,I),Z(IMOVE,I) ! Save in File MOVE

    END DO
  END IF
End do

WRITE(4,*) '===== '
WRITE(4,*) 'NUMBER OF TIO2 , NUMBER OF POLLINITIAL , TIMES'
WRITE(4,*) NUMBEROFTIO2,NUMBEROFPELLINITIAL,TIMES !Save in File check condition
WRITE(4,*) '===== '

=====
! End of program photocatalytic RK
=====

      STOP
      END

===== !

```

ภาคผนวก จ

ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับงานวิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1. รายละเอียดของสีน้ำพลาสติก หรือ สีทาบ้าน

ลักษณะสี; สีขาว

ยี่ห้อ; บิวตี้ (Beauty)

บริษัทที่ผลิต; U.R. Chemical CO., LTD (THAILAND) ที่อยู่ 81 หมู่ 11 ซอยธนะสิทธิ์ 4 ถนนเทพารักษ์ บางพลี สมุทรปราการ

สีน้ำพลาสติก บิวตี้; เป็นสีน้ำอะคริลิก ที่เหมาะกับงานก่ออิฐฉาบปูนภายในอาคาร งานซีเมนต์หรือสิ่งก่อสร้างต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี

การเตรียมพื้นผิววัสดุ; พื้นผิววัสดุควรสะอาดปราศจากไขมัน คราบสนิม ฝุ่นผงเก่าควรขัดออกให้หมดก่อน ผิววัสดุที่เรียบมากควรขัดผิวด้วยกระดาษทรายก่อนจะลงสี

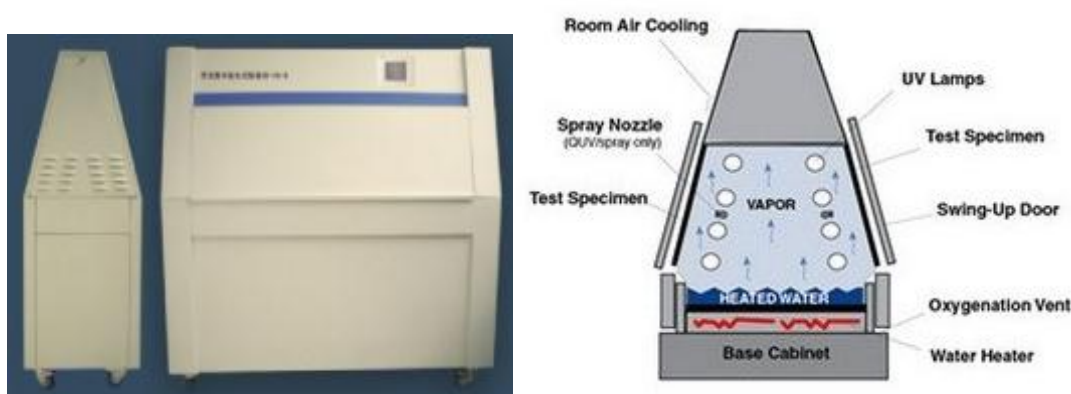
การใช้สีน้ำพลาสติก บิวตี้; สามารถใช้ได้กับแปรงทาสีลูกกลิ้ง เครื่องพ่น เพื่อให้การใช้สีสะดวกขึ้นควรเติมน้ำสะอาดปริมาณ 25% เพื่อให้สีเจือจางลง และคนให้เข้ากันดี ก่อนนำไปใช้งาน

การปกคลุมพื้นที่; ประมาณ 300 ตร.ฟุต ต่อ 1 ยู.เอส.แกลลอน บนพื้นผิววัสดุเรียบ และประมาณ 100-150 ตร.ฟุต ต่อ 1 ยู.เอส.แกลลอน บนพื้นผิวขรุขระ

การแห้งตัว; สัมผัสได้ภายใน 20-30 นาที ควรรอให้สีชั้นแรกแห้งประมาณ 2-4 ชั่วโมงก่อนจะลงชั้นต่อไป

2. การทดสอบชิ้นงานด้วยสภาพอากาศแบบเร่ง

การนำชิ้นงานไปทดสอบกับสภาวะแวดล้อมจริงจำเป็นต้องใช้เวลานาน ดังนั้นเพื่อลดระยะเวลาในการทดสอบสามารถนำชิ้นงานไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบชิ้นงานด้วยสภาพอากาศแบบเร่ง (Accelerated weathering tester or weathering test chamber) ดังแสดงในรูปที่ 1๓ เครื่องทดสอบนี้สามารถจำลองสภาวะจากแสงแดด ฝน และความชื้น โดยสามารถลดระยะเวลาการทดสอบจากระยะเวลาเป็นเดือนหรือปี เหลือเพียงไม่กี่วันหรือสัปดาห์ เหมาะสำหรับการทดสอบชิ้นงานเพื่อศึกษาผลกระทบของสีที่เปลี่ยนไป การไม่คงทน การแตกหัก การพอง และการสูญเสียความเงา หลังจากชิ้นงานอยู่ในสภาพอากาศต่าง ๆ เป็นต้น (QUA Accelerated weathering tester, Online)



รูปที่ 1 ฉ เครื่องทดสอบชิ้นงานด้วยสภาพอากาศแบบเร่ง

3. การเผาผนึก (Sintering)

การเผาผนึกเป็นกระบวนการที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง มีบทบาทสำคัญอย่างมากต่องานด้านเซรามิก เนื่องจากเซรามิกส่วนใหญ่ชิ้นได้มาจากการเผาด้วยอุณหภูมิที่สูงในระดับหนึ่ง เพื่อให้มีโครงสร้างจุลภาคและสมบัติที่ตรงตามต้องการ (Sintering, Online; Powder metallurgy process, Online)

พฤติกรรมของการเผาผนึกนั้นขึ้นอยู่กับหลายรูปแบบ ได้แก่

1. การเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง (Solid state sintering) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับเฟสที่เป็นของแข็งและรูพรุนเท่านั้น

2. การเผาผนึกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) แต่เน้นเฉพาะบริเวณส่วนประกอบที่เป็นของแข็ง เนื่องจากวัสดุส่วนใหญ่ชิ้นเป็นของแข็ง (มีของเหลวอยู่ไม่เกินร้อยละ 20)

3. การเผาผนึกแบบแก้วหนืด (Viscous glass sintering) ซึ่งเป็นกลไกที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการแน่นตัว หรือเรียกว่าการไหลหนืด (Viscous flow) เช่นในการเคลือบผิว (Glazing หรือ Enameling) โดยจะเกี่ยวข้องกับของเหลว (แก้วที่หลอม) และรูพรุน

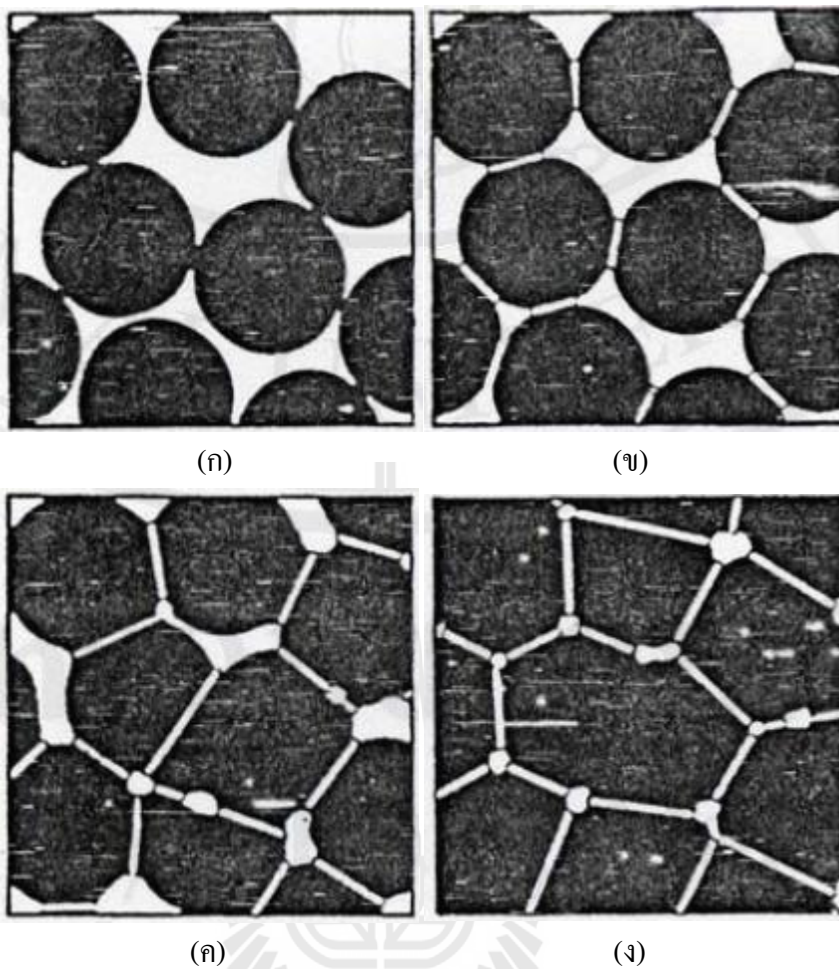
4. การเผาผนึกแบบผสมวัสดุผสมหนืด (Viscous composite sintering) หรือไวไตรฟิเคชัน (Vitrification) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับระบบที่มีปริมาณของเหลวอยู่มากกว่าในกรณีของการเผาผนึกแบบมีเฟสของเหลว และเป็นบริเวณของการเผาผนึกที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์พอร์ซเลน

ในงานวิจัยนี้เป็นการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง

การเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยโครงสร้างที่เป็นของแข็งจะเกิดการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่

เกิดขึ้นในระดับอะตอม (Atomic diffusion) การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่า การเผาผนึกหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงในตอนเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมติดกันแล้วเกิดการเติมโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันไปเรื่อย ๆ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงดังต่อไปนี้ (Sintering, Online)

1. การเผาผนึกช่วงต้น (Initial sintering) เกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคที่เป็นผงภายในชิ้นงานและเริ่มการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (Neck) ขึ้นมา บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคที่เป็นผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่เนื่องมาจากการที่อนุภาคที่เป็นผงมีการแผ่คตัวกันมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2ฉ (ข)
2. การเผาผนึกช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและช่องเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้มีการเติบโตของเกรนบางเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนเปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการเผาผนึกช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2ฉ (ค)
3. การเผาผนึกช่วงสุดท้าย (Final state sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้เกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการเผาผนึกช่วงสุดท้ายนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2ฉ (ง)



รูปที่ 2๓ การพัฒนาของ โครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง

- (ก) อนุภาคที่เป็นผงยึดกันอยู่แบบหลวม ๆ
- (ข) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น
- (ค) การเผาผนึกช่วงกลาง
- (ง) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย

ประวัติผู้เขียน

นายรชานนท์ กลอนดอน เกิดเมื่อวันที่ 26 เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2531 ณ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนปรางค์กู่ประชานิรมิต อำเภอปรางค์กู่ จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2548 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจาก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2552 ในระหว่างศึกษาระดับปริญญาตรี ชั้นปีที่ 3 ได้เข้าร่วมโครงปัญญาวิทย์ผลิตนักเทคโนโลยี ที่จัดขึ้นโดยกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ มีตำแหน่งเป็นผู้ช่วยนักวิจัย สังกัดศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ เป็นเวลา 45 วัน จากนั้นได้รับทุนการศึกษาและทำวิจัยต่อเนื่องในระดับชั้นปีที่ 4 ในหัวข้อ “กระเบื้องเซรามิกสำหรับทำให้อากาศบริสุทธิ์” ทำให้เกิดแรงจูงใจที่จะศึกษาต่อในระดับที่สูงขึ้น เพื่อพัฒนาความรู้และความสามารถของตนเองให้มากยิ่งขึ้น จึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2553 ในระหว่างที่ศึกษาต่อระดับปริญญาโท ได้รับทุนการศึกษาเพื่อเป็นนักเรียนแลกเปลี่ยนในโครงการ Ernst Mach Grant for study in Austrian university of applied sciences (Fachhochschule) ประเทศออสเตรีย เป็นเวลา 5 เดือน ซึ่งเป็นการเปิดโลกทัศน์ และประสบการณ์การใช้ชีวิตในต่างแดนของผู้วิจัยได้เป็นอย่างดี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี