การวิเคราะห์คุณลักษณะและประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของเถ้าลอยที่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไททาเนียมไดออกไซด์

บุณยาพร สงฆนาม[1], อำพล วงศ์ษา[2], วันชัย สะตะ[3], กิติโรจน์ หวันตาหลา[4*]
boonyarporn.s@gmail.com[1], ampowo@kku.ac.th[2], vancsa@kku.ac.th[3], kitirote@kku.ac.th[4*]

[1,4*] ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

[2] ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

[3,4*] ศูนย์การจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

[4] ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอัตราย (ศสอ.) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Received	:	4-Nov-2019
Revised	:	4-Dec-2019
Accepted	:	9-Jan-2020

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (TiO_2-P25) สัดส่วน 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนักในเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินแม่เมาะ (x%TiO_2/FA) ด้วยวิธีการผสมเชิงกล เพื่อนำไปผลิตเป็นจีโอพอลิเมอร์ ตัวอย่างผสมถูกวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption และ UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS) และศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 (RR120) ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่ง TiO_2-P25 เพิ่มขึ้น ความสูงของอนาเทสและรูไทน์เฟสสูงขึ้น และพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าช่องว่างพลังงานของตัวอย่างผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เพิ่มขึ้นเช่นกันจาก 2.46 ไปเป็น 3.05 eV สำหรับการศึกษาการย่อยสลายของสีย้อมได้ทำการศึกษาการย่อยสลายสีย้อม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 ppm ค่า pH เท่ากับ 6 ผลพบว่าการย่อยสลายของสีย้อมที่เวลา 120 นาทีของตัวอย่างผสม 0% 5% 10% และ 15% มีค่าเท่ากับ 28.78% 51.23% 72.65% และ 82.74% ตามลำดับ แต่ตัวเร่ง TiO_2-P25 สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ 99.76% ผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าเมื่อนำตัวอย่างผสมเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินแม่เมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (TiO_2-P25) เป็นวัสดุตั้งต้นไปผลิตเป็นจีโอพอลิเมอร์จะมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมได้

คำสำคัญ: เถ้าลอย ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ไททาเนียมไดออกไซด์ การย่อยสลายสีย้อม

Characterizations and Its Efficiency on Dye Removal of Fly ash Mixed with Titanium Dioxide Photocatalyst

Boonyarporn Songkanam[1], Ampol Wongsa[2], Vanchai Sata[3], Kitirote Wantala[4*]
boonyarporn.s@gmail.com[1], ampowo@kku.ac.th[2], vancsa@kku.ac.th[3], kitirote@kku.ac.th[4*]

[1,4*] Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

[2] Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

[3,4*] Research Center for Environmental and Hazardous Substance Management (EHSM), Khon Kaen University

[4] Center of Excellence on Hazardous Substance Management (HSM), Chulalongkorn University

Received	:	4-Nov-2019
Revised	:	4-Dec-2019
Accepted	:	9-Jan-2020

Abstract

The aim of this work was to mix titanium dioxide (TiO_2-P25) photocatalyst in contents 0%, 5%, 10% and 15% by weight with coal fly ash from Mae-Moh coal power plant (x%TiO_2/FA) mixed by mechanical method for depolluting geo-polymer production. The mixed samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption, and UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS) and studied the Reactive red 120 (RR120) dye degradation efficiency under UV irradiation. The results were found that the crystallinity of anatase and rutile phases increased with increasing TiO_2-P25 contents. The specific surface area and pore size increased as well. In addition, the energy band-gap of mixed samples increased from 2.46 to 3.05 eV with increasing photocatalyst contents. Dye degradation studies were tested at initial RR120 concentration 20 ppm and pH 6. The results were found that at 120 min of reaction time, the percent removal of 0%, 5%, 10% and 15% samples were 28.78%, 51.23%, 72.65% and 82.74%, respectively. However, TiO_2-P25 photocatalyst can degrade dye about 99.76%. This research can confirm that the mixed samples between coal fly ash from Mae-Moh coal power plant and TiO_2 can be used as raw material to produce depolluting geo-polymer for dye degradation.

Keywords: fly ash, photocatalysis, titanium dioxide, dye degradation

1. บทนำ

ในปัจจุบันสีย้อมถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมสิ่งทอเพื่อทำให้เสื้อผ้านั้นมีความสวยงาม แต่พบว่าในอุตสาหกรรมสิ่งทอนั้นมีปริมาณการใช้น้ำเป็นจำนวนมาก จากประกาศของกรมควบคุมมลพิษกำหนดค่ามาตรฐานจากน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกย้อมน้ำที่ใช้มีค่า BOD ไม่เกิน 60 มิลลิกรัมต่อลิตร [1] หากปล่อยน้ำที่ค่าเกินมาตรฐานลงสู่แหล่งน้ำจะส่งผลเสียต่อระบบนิเวศ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องมีการบำบัดน้ำเสียเหล่านี้ก่อนปล่อยออกสู่ระบบนิเวศ การบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากสีย้อมนั้นสามารถทำได้หลากหลายวิธีด้วยเทคโนโลยีทางกายภาพและทางเคมี เช่น การตกตะกอน [2] การแลกเปลี่ยนประจุ [3] การดูดซับด้วยผงถ่าน [4] การบำบัดทางชีววิทยา [5] เทคโนโลยีเยื่อแผ่น [6] และนาโนฟิลเตรชัน [7] นอกจากนี้ยังนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากมีคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรและราคาถูก Gupta และคณะ ได้ศึกษาการย่อยสลายของสีย้อมเอโซ (Azo dye) โดยใช้ TiO_2 ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต พบว่าสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ 38% ภายในเวลา 100 นาที [8] แต่ผลการศึกษาข้างต้นเห็นได้ว่าการใช้ TiO_2 เพียงอย่างเดียวนั้นเกิดการย่อยสลายได้เพียงเล็กน้อยและยังมีข้อจำกัดในแยกตัวเร่งปฏิกิริยาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลงในตัวรองรับเพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสีย Shavisi และคณะ ทำการศึกษาการย่อยสลายของแอมโมเนียของน้ำเสียที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยการเติม TiO_2 ลงในเม็ดดินเหนียวเผามวลเบาและทำปฏิกิริยาภายใต้แสงอาทิตย์ พบว่าสามารถกำจัดแอมโมเนียได้ถึง 89% [9] Zhao และคณะ ศึกษาการย่อยสลายของสีเมทิลีนบลูโดยใช้แกรฟีนที่มีการเติมของ TiO_2 ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน โดยทำการศึกษาสัดส่วนของแกรฟีนต่อ TiO_2 ที่ 1:2 1:3 1:4 และทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต พบว่าสัดส่วนแกรฟีนต่อ TiO_2 ที่ 1:3 สามารถย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ 88% ภายในเวลาน้อยกว่า 100 นาที [10] และ Zhang และคณะ ศึกษาการย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนการเติมของ TiO_2 ที่ 0-10% โดยน้ำหนัก พบว่าการเติม TiO_2 ลงในถ่านกัมมันต์ที่ 10% สามารถย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้ถึง 88.4% [11]

งานวิจัยข้างต้นพบว่าเมื่อมีการเติม TiO_2 บนตัวรองรับทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่นำวัสดุเหลือทิ้งมาใช้เป็นตัวรองรับ เช่น เถ้าลอย [12] ซีโอไลต์ [13] แกลบ [14] เป็นต้น ข้อมูลของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทยพบว่า เถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหินลิกไนต์ มีปริมาณถึง 6,000 ตันต่อวัน [15] โดยส่วนใหญ่แล้วเถ้าลอยนั้นถูกนำไปใช้ประโยชน์ในทางด้านวิศวกรรมเพื่อใช้แทนที่ในก่อสร้างโดยใช้คอนกรีตแล้วนั้นยังพบว่าเถ้าลอยสามารถนำมาใช้เป็นตัวรองรับเพื่อใช้ในการบำบัดมลพิษ งานวิจัยของ Ökte และคณะ ที่ศึกษาการกำจัดเมทิลออเรนจ์โดยมีการสังเคราะห์ ZnO แบบ in situ บนเถ้าลอย พบว่าสามารถย่อยสลายสีเมทิลออเรนจ์ได้ถึง 70% [16] Visa และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของเถ้าลอยและ TiO_2 โดยใช้วิธีการ mild hydrothermal เพื่อใช้ในการกำจัดสารละลายที่ประกอบไปด้วยโลหะหนัก (Cu^{2+}) และสีย้อมเมทิลออเรนจ์ พบว่าการกำจัดของ Cu^{2+} และเมทิลออเรนจ์มีค่าสูงสุดที่ 85% และ 25% ที่เวลา 350 นาที ตามลำดับ [17] Shi และคณะ ได้ศึกษาการย่อยสลายของฟีนอลด้วยวิธีการย่อยสลายด้วยแสงโดยใช้ TiO_2/FA ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel adsorption พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ TiO_2/FA ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต สามารถย่อยสลายฟีนอลได้ 96% [18] Saud และคณะ ได้ศึกษาการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้เส้นใยนาโน FA/TiO_2 ในการกำจัดของสีเมทิลีนบลู สามารถสลายสีย้อมได้ทั้งหมดที่เวลา 120 นาทีเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เส้นใย TiO_2 เพียงอย่างเดียวที่สามารถสลายสีย้อมได้เพียง 70% [19] ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซับสีย้อมบนเถ้าลอยและความสามารถในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 การศึกษาข้างต้นจะเห็นได้ว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงร่วมกับเถ้าลอยโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ สามารถช่วยในการบำบัดน้ำเสีย แต่เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยุ่งยาก สังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานาน ยังพบว่าปริมาณของ TiO_2 ที่เติมลงในตัวรองรับที่แตกต่างกันนั้นมีผลต่อการบำบัด นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ได้นำ TiO_2 มาประยุกต์ใช้กับซีเมนต์ จีโอพอลิเมอร์ เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและพบว่ายังสามารถย่อยสลายมลพิษได้ ยกตัวอย่าง Ganji และคณะ ได้ทำการศึกษาการกำจัดสีย้อมโดยใช้ซีเมนต์ที่มีการเติม TiO_2 ในปริมาณ 1% 5% และ 10% โดย

น้ำหนัก ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ TiO_2 เพิ่มขึ้น [20] และ Strini และคณะ ได้ทำการศึกษาการย่อยสลายไนตริกออกไซด์ด้วยจีโอพอลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยและดินขาวเผาโดยมีการเติม TiO_2 ในปริมาณ 3% โดยน้ำหนัก ผลการศึกษาพบว่าจีโอพอลิเมอร์เถ้าลอยนั้นมีอัตราการย่อยสลายมากกว่าจีโอพอลิเมอร์ดินขาวเผา [21] ยิ่งไปกว่านั้น Yang และคณะ ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้จีโอพอลิเมอร์ที่มีปริมาณ TiO_2 10% โดยน้ำหนัก ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ผลการศึกษาพบว่าจีโอพอลิเมอร์ที่มีการเติม TiO_2 สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ภายในเวลา 50 นาที [22] ผลข้างต้นแสดงให้เห็นได้ว่าการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในจีโอพอลิเมอร์ที่ผลิตจากเถ้าลอยมีความสามารถในการย่อยสลายมลพิษได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อเตรียมวัสดุตั้งต้นในการผลิตจีโอพอลิเมอร์ โดยศึกษาการย่อยสลายสีย้อมโดยใช้เถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 ที่ 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการผสมเชิงกล โดยใช้เครื่องบดแบบลูกบอลและใช้สารละลายสีย้อม RR120 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 ppm ค่า pH เท่ากับ 6 ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาได้นำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีโดยเครื่อง X-Ray diffractometer, N_2 adsorption-desorption, UV–vis diffuse reflectance spectroscopy และวิเคราะห์ความเข้มข้นของสีย้อมหลังทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ด้วยเครื่อง UV–vis spectrophotometer ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องบดแบบลูกบอลเป็นวิธีง่ายและสะดวก ในอนาคตจะสามารถนำไปสังเคราะห์จีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอยซึ่งมีคุณสมบัติในการย่อยสลายมลพิษได้อีกด้วย

2. วิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

เถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย, Degussa P-25 (anatase 80%, rutile 20%) (Aeroxide* TiO_2-P25, Evonik, Japan), สีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 (RR120) (Sigma life science, India), HCl 37% (RCI Labscan limited,india), NaOH (Loba chemie pvt.ltd, India), น้ำปราศจากไอออน

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผสมเถ้าลอยและ TiO_2-P25 ที่สัดส่วน 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนัก ทำการผสมโดยใช้เครื่องบดแบบลูกบอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD, D8 Advance, Bruker BioSpin AG) ที่แรงดันไฟฟ้า 45 kV และกระแสไฟฟ้า 40 mA โดยใช้ช่วง 2θ= 10°-70° ที่ความยาวคลื่น λ = 0.1514 นาโนเมตร วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วย N_2 adsorption-desorption (ASAP2460, Micromeritics, USA) โดยพื้นที่ผิวคำนวณจากวิธีของ Bruauer Emmett and Teller (BET) และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนคำนวณจาก Barrett-Joyner-Halenda (BJH) วิเคราะห์หาช่องว่างพลังงาน (E_g) ด้วยความสัมพันธ์ Tauc's plot โดยใช้เทคนิค UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRs, UV-3101PC, Shimadzu, Japan) ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยใช้ Ba_2SO_4 เป็นข้อมูลอ้างอิง

2.3 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดของสี RR120

การศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดของสารละลายสีย้อม RR120 ที่สารละลายมีความเข้มข้น 20 ppm โดยปรับค่าความเป็นกรดด่างด้วย 0.1 M HCl และ 0.1 M NaOH จนค่าความเป็นกรดด่างของสารละลายสีมีค่า pH เท่ากับ 6 และใช้ปริมาณของ TiO_2-P25 ที่ 0.1 กรัม เท่ากันทุกชุดการทดลอง (TiO_2-P25 0.1 กรัม 5%TiO_2/FA 2 กรัม 10% TiO_2/FA 1 กรัม และ 15% TiO_2/FA 0.67 กรัม) และเถ้าลอยที่ไม่ได้ผสม TiO_2-P25 ปริมาณ 2 กรัม ในสารละลายสีย้อม 500 มิลลิลิตร จากนั้นกวนผสมกันด้วยความเร็ว 350 รอบต่อนาทีในที่มืดเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้เกิดสภาวะสมดุลของการดูดซับและทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต (TL 18W, Philips) จำนวน 3 หลอด เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 10 20 30 45 60 90 และ 120 นาที ในปริมาตร 5 มิลลิลิตรและกรองด้วยตัวกรองไนลอน 0.45 ไมโครเมตร วิเคราะห์หาความเข้มข้นของ RR120 ด้วยUV–vis spectrophotometer (SPECORD 200, Analytik Jena, Germany) โดยใช้ความยาวคลื่น

300–700 นาโนเมตร โดยการคำนวณการย่อยสลายของสีย้อมคำนวณได้จากสมการ

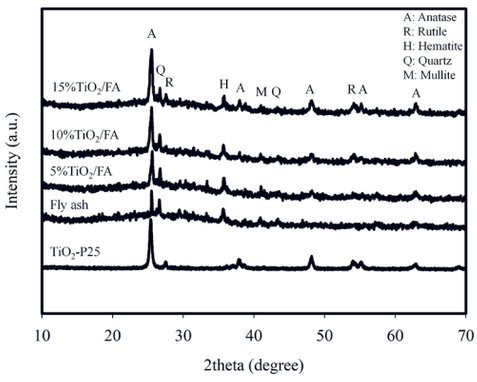
$$\%\ Removal = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100 \qquad (1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสี RR120 (mg/L),
C_t คือ ความเข้มข้นของสีที่เวลาใดๆ (mg/L)

3. ผลการทดลองและการอภิปรายผล

3.1 ผลวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

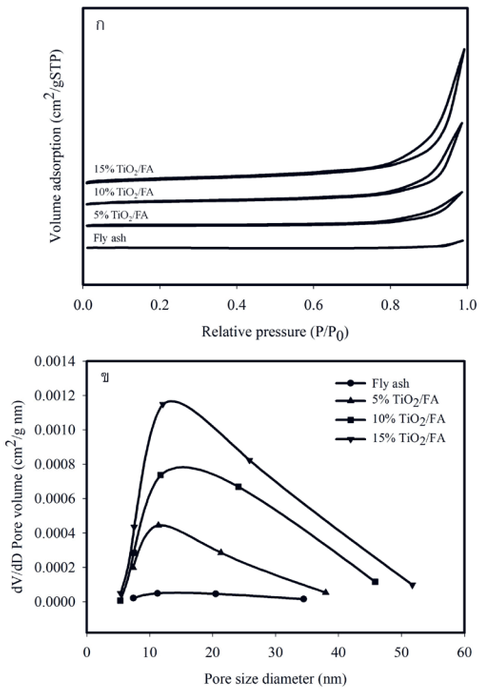
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่อง XRD ของตัวเร่ง TiO_2-P25 และเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 ที่ 0% 5% 10% และ15% โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์พบว่าโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่ของเถ้าลอยนั้นประกอบไปด้วย Quartz (SiO_2) (2θ = 21.76, 43.3°), Hematite (Fe_2O_3) (2θ = 35.64°), Mullite (alumino silicate) (2θ = 40.84°) ตามลำดับ [23] และโครงสร้างผลึกของ TiO_2 พบอนาเทสเฟสที่ตำแหน่ง 2θ = 25.4, 37.9, 48.2, 55.1, 62.87°และรูไทน์เฟสที่ตำแหน่ง 2θ =27.4, 54.1° ตามลำดับ [24]



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของ P25 และตัวอย่างผสม

ผลการวิเคราะห์เถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 ที่ 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนัก พบว่า อนาเทสและรูไทน์เฟสมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของ TiO_2-P25 ที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zuo และคณะที่พบว่าเมื่อมีการเติมของ TiO_2 ในไดอะตอมไมต์ อนาเทสเฟสในไดอะตอมไมต์จะสูงขึ้น [25] นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นได้ว่าถึงแม้มีการเพิ่มสัดส่วนของ TiO_2-P25 ที่มีอยู่ในเถ้าลอยจะทำให้มีอนาเทสและรูไทน์เฟสสูงขึ้นแต่โครงสร้างผลึกของเถ้าลอยนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลง บ่งชี้ได้ว่าการผสมของเถ้าลอยและ TiO_2-P25 โดยใช้วิธีบดแบบลูกบอลนั้นไม่มีการทำลายโครงสร้างผลึกเดิมของเถ้าลอยและการผสมของเถ้าลอยและ TiO_2-P25 ทำให้เกิดการกระจายตัวของ TiO_2-P25 อย่างสม่ำเสมอ

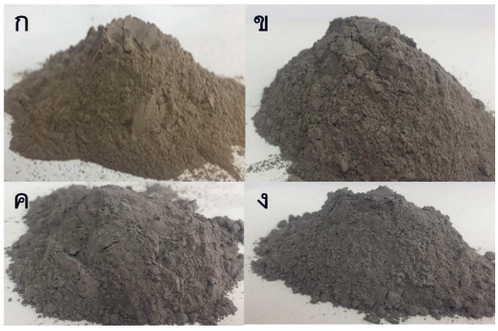
การวิเคราะห์พื้นผิวและปริมาณรูพรุนด้วยสมการ BET ของเถ้าลอยที่มีสัดส่วน 0% 5% 10% และ 15% ของ TiO_2-P25 ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 2ก ผลการวิเคราะห์พบว่าเถ้าลอยจัดเป็นไอโซเทอมการดูดซับ IUPAC ประเภทที่ 2 ซึ่งเป็นประเภทที่ไม่มีรูพรุน [16] และเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 จัดเป็นไอโซเทอมการดูดซับ IUPAC ประเภทที่ 4 hysteresis loop อยู่ในความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ในช่วง 0.8-1.0 นั้นมีการดูดซับเพิ่มขึ้นซึ่งการเพิ่มขึ้นของความดันสัมพัทธ์ในช่วงนี้นั้นแสดงให้เห็นว่ารูพรุนที่อยู่ในวัสดุนั้นส่วนใหญ่เป็นรูพรุนประเภทเมโซพอรัส (mesoporous) [26]



รูปที่ 2 ก) N_2 Adsorption-Desorption Isotherm
ข) การกระจายตัวของรูพรุน

โดยพื้นที่ผิวของเถ้าลอยที่มีปริมาณของ TiO_2-P25 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนักมีค่า 0.5 2.0 6.0 และ 8.0 m^2/g ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณของ TiO_2-P25 เพิ่มขึ้นทำให้การกระจายตัวของขนาดรู

พรุนและปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้น ดังแสดงใน รูปที่ 2 ข และตารางที่ 1 ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของ TiO_2-P25 ที่สูงกว่าเถ้าลอย

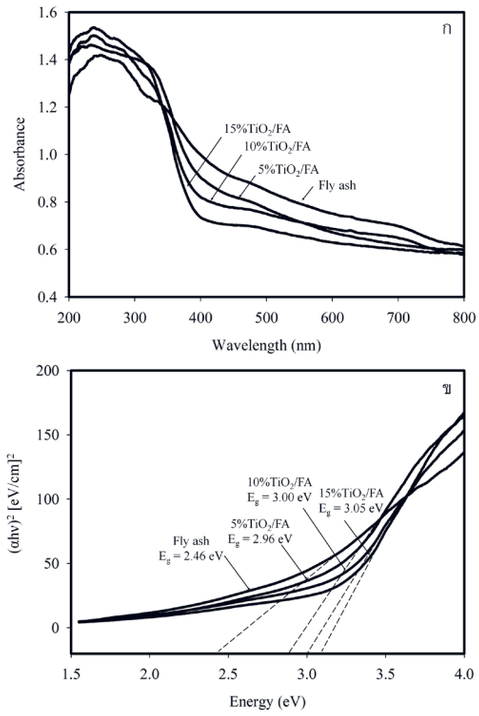


รูปที่ 3 ตัวอย่างของ ก) Fly ash ข) 5%TiO_2/FA ค) 10%TiO_2/FA และ ง) 15%TiO_2/FA

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของเถ้าลอย TiO_2-P25 และตัวอย่างผสม

Sample	Surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm^3/g)
TiO_2-P25	49.0	-	-
Fly ash	0.5	10.90	0.0013
5%TiO_2/FA	2.0	15.02	0.0087
10%TiO_2/FA	6.0	13.15	0.0191
15%TiO_2/FA	8.0	13.09	0.0260

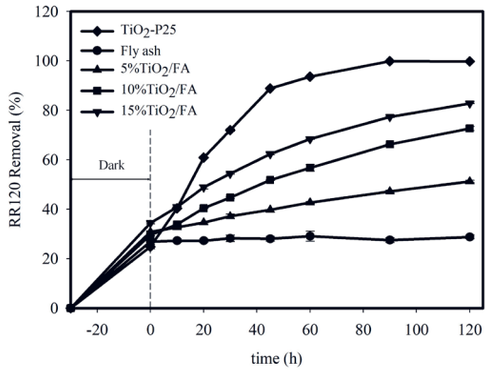
ดังนั้นสามารถอธิบายได้ว่าการกระจายอย่างสม่ำเสมอของ TiO_2-P25 ในเถ้าลอยทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อปฏิกิริยาในการย่อยสลายของสีย้อม



รูปที่ 4 ก) UV-vis absorption spectra ข) ค่าช่องว่างพลังงาน ของตัวอย่างผสม

ผล UV-vis diffuse reflectance spectra ของเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 0% 5% 10% และ15% โดยน้ำหนัก ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร แสดงในรูปที่ 4ก พบว่าการดูดกลืนแสงของเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 อยู่ในช่วงของรังสีอัลตราไวโอเลต ซึ่งช่องว่างของพลังงานประเมินโดยความสัมพันธ์ของ Tauc's plot ซึ่งช่องว่างของพลังงานสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ [27] แสดงในรูปที่ 4ข พบว่าช่องว่างพลังงานมีค่า 2.46 2.96 3.00 และ 3.05 eV ตามลำดับ สังเกตเห็นได้ว่าช่องว่างของพลังงานของเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 สูงขึ้นจะมีค่าเข้าใกล้ค่าช่องว่างพลังงานของอนาเทสเฟสซึ่งมีค่า 3.20 eV บ่งชี้ได้ว่าการมีอยู่ของ TiO_2-P25 ทำให้ค่าช่องว่างพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้น

3.2 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสี RR120 ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต



รูปที่ 5 การย่อยสลายของสี RR120 และเวลาที่ทำปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายสีย้อม RR120 ที่ pH เท่ากับ 6 ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต โดย TiO_2-P25 และเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 0% 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 5 ผลการทดลองการดูดซับในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที จะเห็นได้ว่าเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 สามารถดูดซับสารละลายสีย้อมได้มากกว่าเถ้าลอย ซึ่งสอดคล้องกับผลของ N_2 adsorption-desorption ที่พบว่าเมื่อมีปริมาณของ TiO_2-P25 เพิ่มขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นผลดีต่อการทำปฏิกิริยา อ้างถึงผลของ Djellabi และคณะ ที่พบว่าความสามารถในการดูดซับของวัสดุเป็นส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง [28] และพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม RR120 ของเถ้าลอยนั้นคงที่หลังจากกระบวนการดูดซับในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที โดยมีค่าการดูดซับที่ 26.93% และหลังจากการทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต ที่เวลา 120 นาทีพบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมมีค่า 28.78% สังเกตว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเถ้าลอยนั้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงในขณะที่เถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 5% 10% และ 15% มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และเมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 120 นาที ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมมีค่า 51.23% 72.65% และ 82.74% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ทำการย่อยสลายสีย้อม RR120 โดยใช้ TiO_2-P25 เปรียบเทียบกับเถ้าลอยที่ผสม TiO_2-P25 ในทุกสัดส่วน พบว่าผลการดูดซับสีย้อมในช่วง 30 นาที ในที่มืดตัวเร่ง TiO_2-P25 มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมต่ำที่สุด เนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่เล็กและปริมาตรของรูพรุนมีค่าน้อยมากจนไม่สามารถคำนวณหาค่าได้ แต่หลังทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 นาที TiO_2-P25 สามารถกำจัดสีย้อมได้ 99.76% ซึ่งมีค่ามากกว่าการกำจัดของ 15%TiO_2/FA ประมาณ 17% เป็นผลจากการย่อยสลายสีย้อมที่ใช้เถ้าลอยที่มีปริมาณ TiO_2-P25 15% โดยน้ำหนัก ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า TiO_2-P25 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่รายงานว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากเกินไปส่งผลเสียต่อการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากจนเกินไปจะทำให้การเจาะผ่านของแสงทำได้ยากยิ่งขึ้น [29] นอกจากนี้ยังพบว่าอาจเกิดการรวมตัวกัน [30-31] ของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมต่ำลง

ผลการทดลองการย่อยสลายของสีย้อม RR120 ด้วยเถ้าลอยที่ไม่มีการเจือของ TiO_2-P25 และมีการเจือ TiO_2-P25 ในสัดส่วน 5% 10% และ 15% โดยน้ำหนัก สามารถยืนยันได้ว่าการเจือ TiO_2-P25 ในเถ้าลอยมีความสามารถในการย่อยสลายมลพิษได้ ซึ่งจะมีความสามารถในการกำจัดมลพิษเมื่อนำไปสังเคราะห์เป็นจีโอพอลิเมอร์

4. สรุป

งานวิจัยนี้สามารถผสม TiO_2-P25 ลงในเถ้าลอย ผลการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณของ TiO_2-P25 มากขึ้น ทำให้ความสูงของอนาเทสและรูไทน์เฟสเพิ่มขึ้นบ่งชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีการกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ และในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนของเถ้าลอยพบว่ามีแนวโน้มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังพบว่าค่าช่องว่างพลังงานของเถ้าลอยที่มีสัดส่วนของ TiO_2-P25 เพิ่มขึ้น เคลื่อนเข้าใกล้ค่าช่องว่างพลังงานของอนาเทสเฟส ผลการศึกษาปฏิกิริยาเชิงแสงที่ทดสอบการกำจัดสีย้อม RR120 พบว่าการย่อยสลายของสีย้อมโดยใช้เถ้าลอยที่มีสัดส่วน 15%TiO_2/FA สามารถกำจัดสีย้อมได้ 82.74% ผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่างผสมมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมได้ ดังนั้นงานวิจัยต่อไปจะทำการศึกษาการสังเคราะห์จีโอพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการกำจัดมลพิษ โดยจะดำเนินการ

ศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่มของจีโอพอลิเมอร์ที่มีผลต่อความสามารถกำจัดสีย้อม

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นและศูนย์จัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Department pollution control. [Internet]. 2019[cite 2019 sep 26]; Available from: http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html

[2] Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. Recent advancement of coagulation-flocculation and Its application in wastewater treatment. Ind Eng Chem Res. 2016;55(16):4363–89.

[3] Modrogan C, Miron AR, Orbulet OD, Costache C, Apostol G. Ion exchange processes on weak acid resins for wastewater containing cooper ions treatment. Environ Eng Manag J. 2018;14(2):449–54.

[4] Lu L, Huang Z, Rau GH, Ren ZJ. Microbial electrolytic carbon capture for carbon negative and energy positive wastewater treatment. Environ Sci Technol. 2015;49(13):8193–201.

[5] Abdel-Kader AM. Studying the efficiency of grey water treatment by using rotating biological contactors system. J King Saud Univ - Eng Sci. 2013;25(2):89–95.

[6] Das R, Ali ME, Hamid SBA, Ramakrishna S, Chowdhury ZZ. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. Desalination. 2014;336(1):97–109.

[7] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. Adv Funct Mater. 2013; 23(29):3693–700.

[8] Gupta VK, Jain R, Mittal A, Saleh TA, Nayak A, Agarwal S, et al. Photocatalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO_2/UV in aqueous suspensions. Mater Sci Eng C. 2012;32(1):12–7.

[9] Shavisi Y, Sharifnia S, Hosseini SN, Khadivi MA. Application of TiO_2/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. J Ind Eng Chem. 2014;20(1):278–83.

[10] Zhao D, Sheng G, Chen C, Wang X. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO_2 dye destructure. Appl Catal B Environ. 2012;111–112:303–8.

[11] Zhang Z, Xu Y, Ma X, Li F, Liu D, Chen Z, et al. Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO_2 supported activated carbon (supported-TiO_2/AC/MW).J Hazard Mater. 2012;209–210: 271–7.

[12] Duta A, Visa M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash-TiO_2 composite. J Photochem Photobiol A Chem. 2015;306:21–30.

[13] Al-Harbi LM, Kosa SA, Abd El Maksod IH, Hegazy EZ. The photocatalytic activity of TiO_2-zeolite composite for degradation of dye using synthetic UV and Jeddah sunlight. J Nanomater. 2015;1-7.

[14] Fatimah I, Said A, Hasanah UA. Preparation of TiO_2-SiO_2 using rice husk ash as silica source and the kinetics study as photocatalyst in methyl violet decolorization. Bull Chem React Eng Catal. 2015;10(1):43–9.

[15] Electricity generating authority of Thailand [Internet]. 2019[cite 2019 sep 26]; Available from :http://maemoh.egat.com/index.php?

option=com_content&view=article&id=89:sarat1&catid=89&Itemid=435.

[16] Ökte AN, Karamanis D, Tuncel D. Dual functionality of TiO_2-flyash nanocomposites: Water vapor adsorption and photocatalysis. Catal Today. 2014;230:205–13.

[17] Visa M, Isac L, Duta A. New fly ash TiO_2 composite for the sustainable treatment of wastewater with complex pollutants load. Appl Surf Sci. 2015;339(1):62–8.

[18] Shi Z, Yao S, Sui C. Application of fly ash supported titanium dioxide for phenol photodegradation in aqueous solution. Catal Sci Technol. 2011;1(5):817–22.

[19] Saud PS, Pant B, Park M, Chae SH, Park SJ, Ei-Newehy M, et al. Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO_2 nanofibers for effective removal of organic pollutants. Ceram Int. 2015;41(1):1771–7.

[20] Ganji N, Allahverdi A, Naeimpoor F, Mahinroosta M. Photocatalytic effect of nano-TiO_2 loaded cement on dye decolorization and Escherichia coli inactivation under UV irradiation. Res Chem Intermed. 2016;42(6):5395–412.

[21] Strini A, Roviello G, Ricciotti L, Ferone C, Messina F, Schiavi L, et al. TiO_2-based photocatalytic geopolymers for nitric oxide degradation. Materials (Basel). 2016;9(7):1–13.

[22] Versus T, Calcination TA. Geopolymer-TiO_2 Nanocomposites for Photocsatalysis: Synthesis by One-Step Adding Treatment Versus Two-Step Acidification Calcination. Mineral 2019;9:658-64.

[23] Banerjee S, Sharma GC, Chattopadhyaya MC, Sharma YC. Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH). J Environ Chem Eng. 2014;2 (3):1870–80.

[24] M Ramazani, M Farahmandjou TF. Effect of Nitric acid on Particle Morphology of the Nano-TiO_2. Int J Nanosci Nanotechnol. 2015;11(2):115–22.

[25] Zuo R, Du G, Zhang W, Liu L, Liu Y, Mei L, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO_2 impregnated diatomite. Adv Mater Sci Eng. 2014;1-7.

[26] Suwannaruang T, Kidkhunthod P, Chanlek N, Soontaranon S, Wantala K. High anatase purity of nitrogen-doped TiO_2 nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater. Appl Surf Sci. 2019;478(October 2018):1–14.

[27] Pant B, Ojha GP, Kim HY, Park M, Park SJ. Fly-ash-incorporated electrospun zinc oxide nanofibers: Potential material for environmental remediation. Environ Pollut. 2019;245:163–72.

[28] Djellabi R, Ghorab MF, Cerrato G, Morandi S, Gatto S, Oldani V, et al. Photoactive TiO_2-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water. J Photochem Photobiol A Chem. 2015;295:57–63.

[29] Bel Hadjltaief H, Ben Zina M, Galvez ME, Da Costa P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO_2 catalysts. J Photochem Photobiol A Chem. 2016;315:25–33.

[30] Li ZD, Wang HL, Wei XN, Liu XY, Yang YF, Jiang WF. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe_3O_4@TiO_2 core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. J Alloys Compd. 2016;659:240–7.

[31] Wang HL, Qi HP, Wei XN, Liu XY, Jiang WF. Photocatalytic activity of TiO_2 supported SiO_2-Al_2O_3 aerogels prepared from industrial fly ash. Cuihua Xuebao/ Chinese J Catal. 2016;37(11):2025–33.