

การบำบัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO₂ Color Removal from Synthetic Wastewater by Photocatalytic Process with Ag-TiO₂ Catalyst

ธรรมศักดิ์ โรจน์วิรุฬห์^{1*} สัญญา สิริวิทยาปกรณ์² อรวรรณ โรจน์วิรุฬห์³ และกชกร สุรนาวรัตน์⁴
Thammasak Rojviroon^{1*} Sanya Sirivithayapakorn² Orawan Rojviroon³ Kotchakorn Suranowarath⁴
thammasak@rmutt.ac.th^{1*}, fengsys@ku.ac.th², orawan_r@rmutt.ac.th³, fengkos@ku.ac.th⁴

^{1*} ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

^{1*} Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

^{2,4} ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

^{2,4} Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

³ ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

³ Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

Received: September 7, 2017
Revised: December 14, 2017
Accepted: January 16, 2018

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ โดยการเติมสารเจือปน Ag ในปริมาณที่ต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ 0.1%, 0.5% และ 1.0% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร รวมทั้งนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่เตรียมขึ้นมาศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสี IC และ RB5 ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกร่วมกับแหล่งกำเนิดแสงจากหลอด UVA ที่มีความเข้มแสง 1,000 μW/cm² โดยผลจากการเติมสารเจือปน Ag ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเหมาะสมและมีศักยภาพมากขึ้น ซึ่งประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสี IC และ RB5 ในน้ำเสียสังเคราะห์ เท่ากับ 92.00% และ 69.00% ตามลำดับ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0% Ag-TiO₂ และใช้ระยะเวลาการกำจัด 90 นาที ในส่วนของการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์สามารถใช้สมการ Langmuir Hinshelwood ในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

คำสำคัญ: สารเจือปน โฟโตออกซิเดชัน โซล-เจล อุตสาหกรรมสิ่งทอ

Abstract

This research aims to improve the potential of TiO₂ photocatalyst by doping with 3 different amounts of Ag, i.e. 0.1%, 0.5% and 1.0% weight to volume. The color removal efficiency of all prepared photocatalysts were evaluated with IC and RB5 in synthetic wastewater by photocatalytic process under UVA light sources of 1,000 μW/cm². As a result of the Ag doped into the TiO₂ photocatalyst, the doped photocatalyst was more suitable and potent for photocatalytic process. The optimum removal efficiency of IC and RB5 in synthetic wastewater was 92.00% and 69.00%, respectively for 1.0%Ag-TiO₂ photocatalyst at 90 minutes. For the kinetics analysis of photocatalytic process, the mechanism of color removal in photocatalytic reaction could be described by the Langmuir Hinshelwood model.

Keywords: dopant, photooxidation, sol-gel, textile industry

1. บทนำ

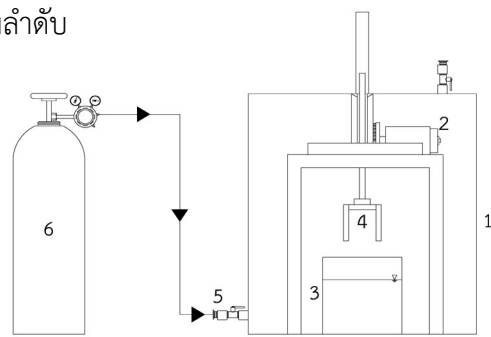
อุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมหนึ่ง ที่ส่งผลให้เกิดปัญหาด้านมลพิษทางน้ำ เนื่องจากเป็น อุตสาหกรรมที่ต้องมีการใช้น้ำเป็นปริมาณมากใน กระบวนการผลิต [1] ซึ่งขั้นตอนในกระบวนการผลิต ของอุตสาหกรรมสิ่งทอ ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมวัตถุดิบ และการย้อมสี ล้วนแล้วแต่ต้องใช้น้ำ รวมทั้งวัตถุดิบ ในการผลิต เช่น สีย้อมผ้า สารเคมี สิ่งสกปรก โลหะหนัก และสิ่งเจือปนต่างๆ ในเส้นใย เป็นต้น [2, 3] ทำให้ น้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตดังกล่าวเมื่อถูกปล่อย ลงสู่สิ่งแวดล้อมทางธรรมชาติ จะส่งผลกระทบต่อตรง ต่อการดำรงชีพของสิ่งมีชีวิต ระบบนิเวศและสิ่งแวดล้อม ทางน้ำ ทั้งนี้การบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม พอกย้อมส่วนใหญ่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอน ที่มีความคงตัวสูงและย่อยสลายได้ยาก ดังนั้นจึงเป็น ข้อจำกัดของกระบวนการบำบัดที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน แม้ว่าจะสามารถกำจัดองค์ประกอบที่เป็นมลพิษต่อ สิ่งแวดล้อมทางน้ำได้ แต่ไม่สามารถกำจัดสีในน้ำทิ้ง ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการบำบัดสี ในน้ำทิ้งโดยศึกษาเกี่ยวกับน้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งเตรียมจาก สีย้อม 2 ชนิด ได้แก่ Indigo carmine (IC) และ Reactive black 5 (RB5) โดยใช้กระบวนการ โฟโตคะตะลิติก (Photocatalytic Process) ซึ่งเป็น กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา แสง (Photocatalyst) และแสงอัลตราไวโอเลต ทั้งนี้ วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยนี้ ได้แก่ การพัฒนา ศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยการเติมสารมลทินเงิน (Ag-TiO_2) ซึ่งมีการเติมสารมลทินในปริมาณต่างกันด้วยวิธีโซล-เจล รวมทั้งการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบหา ประสิทธิภาพและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ในการ บำบัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ของกระบวนการโฟโต คะตะลิติก

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในกระบวนการ โฟโตคะตะลิติกโดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบาง 4 ชนิด ได้แก่ TiO_2 , 0.1% Ag-TiO_2 , 0.5% Ag-TiO_2 และ 1.0% Ag-TiO_2 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล สามารถเตรียมได้โดยผสมไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, TTIP) กับสารละลายไอโซโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) อัตราส่วน 1:15 โดยปริมาตร ทำการปรับ pH ให้มีค่า 2-3 เติมสารเจือปนโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) ในอัตราส่วน 0.1%, 0.5% และ 1.0% โดย น้ำหนักต่อปริมาตร แล้วทำการกวนผสมในสภาวะปิด ที่ไม่มีออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไป เก็บที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายโซล-เจลที่สามารถนำไปเคลือบผิวบน ตัวกลางได้ การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางโดยใช้ สารละลายโซล-เจลที่เตรียมขึ้นบนผิวของ Petri dish ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 มม. ลึก 15 มม. ซึ่ง ผลิตจากแก้วบอโรซิลิเกต สามารถทำได้โดยอุปกรณ์ จุ่มเคลือบผิว (Dip coating equipment) ดังรูปที่ 1 ด้วยอัตราเร็วในการชุบเคลือบ เท่ากับ 9 มิลลิเมตร ต่อนาที และทำการเคลือบผิวเป็นจำนวน 5 ชั้น ในการ จุ่มเคลือบผิวแต่ละชั้นเริ่มต้นตั้งแต่ชั้นที่ 1-5 เท่ากับ 100, 200, 250, 350 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. ตัวอุปกรณ์เคลือบผิว | 4. Petri dish |
| 2. มอเตอร์ไฟฟ้า | 5. วาล์วแก๊ส |
| 3. สารละลายโซล-เจล | 6. ถังแก๊ส N_2 |

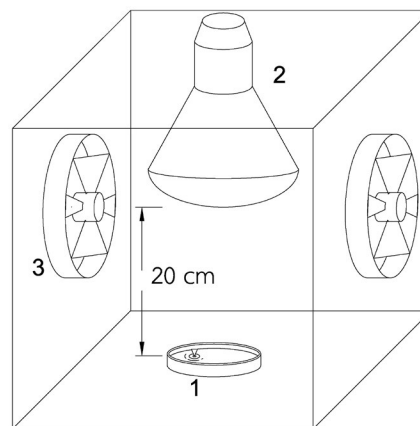
รูปที่ 1 อุปกรณ์เคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2 วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัว เร่งปฏิกิริยา

พารามิเตอร์ที่ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางชนิดต่างๆ ซึ่งในส่วนของลักษณะพื้นผิววิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ Atomic Force Microscopy (AFM) รุ่น Asylum Research MFP-3DBIO สำหรับขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ยพื้นที่ผิวปรากฏ สามารถวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Gwyddion V.2.22 และสำหรับขนาดช่องว่างพลังงานสามารถวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ UV-Vis spectrometer รุ่น Lambda 650 Perkin Elmer

2.3 การหาประสิทธิภาพการกำจัดสีใน น้ำเสียสังเคราะห์

เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้สีย้อม IC ให้มีความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 0.8, 1, 1.2, 1.4 และ 1.6 μM และสำหรับสีย้อม RB5 เตรียมให้มีความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 2, 4, 6, 8 และ 10 μM เพื่อหาประสิทธิภาพการกำจัดสีด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก ในถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะลิติก (รูปที่ 2) โดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์สีที่เตรียมขึ้นเติมลงใน Petri dish ปริมาตร 50 mL และทำการทดลองในสภาวะที่ให้แสงอัลตราไวโอเลตชนิดเอ (UVA) ที่ความเข้มแสง 1,000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ แล้วทำการเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของสีที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60 และ 90 นาที โดยใช้เทคนิคการวัดการดูดกลืนคลื่นแสงด้วยอุปกรณ์ UV Spectrophotometer รุ่น Biochrom Libra S12 และทำการทดลองในสภาวะควบคุมที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางแต่ไม่มีการให้แสงเพื่อใช้เปรียบเทียบกับผลการทดลองในชุดทดลอง



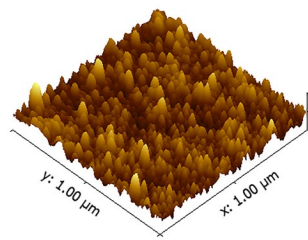
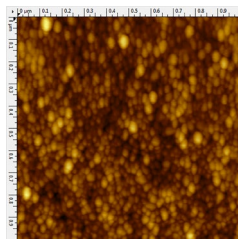
1. Petri dish เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา
2. แหล่งกำเนิดแสง
3. พัดลมระบายความร้อน

รูปที่ 2 ถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะลิติก

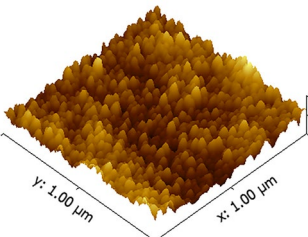
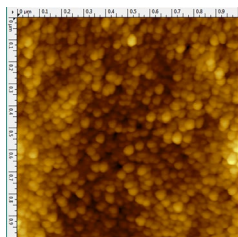
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

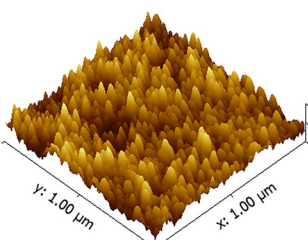
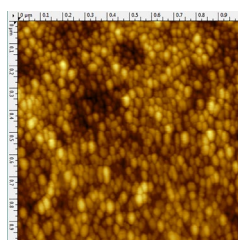
ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นทั้ง 4 ชนิด ด้วยอุปกรณ์ AFM แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งแสดงภาพถ่าย 2 และ 3 มิติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวดังกล่าว ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเคลือบอยู่บนพื้นผิวดังกล่าวแบบทั่วถึงและสม่ำเสมอ เมื่อสังเกตรูปร่างอนุภาคและการกระจายตัวโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่า อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดมีขนาดใกล้เคียงกัน และมีการกระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณพื้นผิวหน้าของตัวกลางที่ยึดเกาะ สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นทั้งหมดด้วยโปรแกรม Gwyddion ทำให้สามารถวิเคราะห์ขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS) และพื้นที่ผิวปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียมขึ้นได้ ดังแสดงในตารางที่ 1



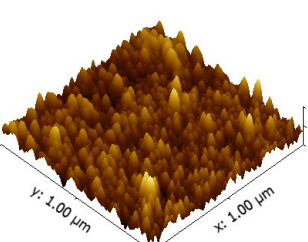
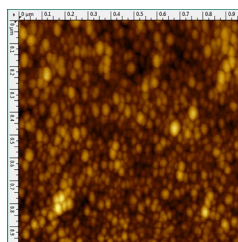
ก. TiO_2



ข. 0.1% Ag-TiO_2



ค. 0.5% Ag-TiO_2



ง. 1.0% Ag-TiO_2

รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพ
ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 ขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS)
พื้นที่ผิวปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดช่องว่าง
พลังงาน

พารามิเตอร์	TiO_2	0.1% Ag-TiO_2	0.5% Ag-TiO_2	1.0% Ag-TiO_2
ขนาด อนุภาค (nm)	35-70	30-60	40-60	50-60
RMS (nm)	1.76	1.93	1.91	1.46
พื้นที่ผิว ปรากฏ (μm^2)	1.024	1.003	1.004	1.004
ช่องว่าง พลังงาน (eV)	3.24	3.07	2.96	2.54

ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นถึงผลวิเคราะห์ลักษณะ
พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมดที่เตรียม
ขึ้น ประกอบด้วยขนาดอนุภาค ค่าความขรุขระเฉลี่ย
และพื้นที่ผิวปรากฏ ซึ่งผลวิเคราะห์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า
สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่มีอนุภาค
ขนาดนาโน มีการคงตัวในด้านขนาดอนุภาคดี และ
เมื่อพิจารณาความขรุขระเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา
พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0% Ag-TiO_2 มีความขรุขระ
เฉลี่ยน้อยที่สุด และเมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวปรากฏโดย
รวมภายหลังจากการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่เตรียมขึ้น พบว่า พื้นที่ผิวปรากฏโดยรวมมีค่า
เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเล็กน้อย สำหรับผลวิเคราะห์
ขนาดช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางทั้งหมด
ที่เตรียมขึ้น พบว่า ขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง
ปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดซึ่งสอดคล้อง

กับงานวิจัยของ Demirici และคณะ ที่ศึกษาการเติมสารเจือปน Ag ในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานมีขนาดเล็กลงโดยเมื่อปริมาณการเติมสารเจือปน Ag สูงขึ้นขนาดช่องว่างพลังงานก็มีแนวโน้มที่จะแคบลง [4] ส่งผลดีต่อการนำไปใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกทำให้แนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากตัวเร่งสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มีขนาดกว้างมากขึ้น และระดับพลังงานน้อยลง [5, 6] ทั้งนี้ผลจากการเติมสารเจือปน โดย Ag ที่เติมลงไป ในรูปของสารประกอบ AgNO_3 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมสารเจือปนดังกล่าวตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขึ้นส่งผลให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot\text{OH}$) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\cdot\text{O}_2^-$) ซึ่งมีความสามารถในการเป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรงเกิดได้ดียิ่งขึ้น [7-9]

3.2 ประสิทธิภาพการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์

ประสิทธิภาพการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2 และ 3 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลของการวิเคราะห์ประสิทธิภาพดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากระบวนการโฟโตคะตะลิติกสามารถกำจัดสีที่มีความเข้มข้นต่ำซึ่งมีความเข้มข้นของสีน้อยกว่าได้ดีกว่า เมื่อพิจารณาในแง่ของประเภทของสี พบว่ากระบวนการดังกล่าวสามารถกำจัดสี IC ได้ดีกว่า RB5 นอกจากนี้ในส่วนของการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 4 ชนิด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเจือปน Ag ใน TiO_2 ในปริมาณที่มากกว่าจะส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกเกิดขึ้นได้ดีกว่า ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าสูงกว่า โดยมีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงสุด เท่ากับ 92.00% สำหรับสี IC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ

0.8 μM และ 69.00% สำหรับสี RB5 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 2.0 μM ตามลำดับ

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพการกำจัดสี IC ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่ C_0 แตกต่างกัน

C_0 (μM)	ประสิทธิภาพการกำจัดเมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา (%)			
	TiO_2	0.1% Ag- TiO_2	0.5% Ag- TiO_2	1.0% Ag- TiO_2
0.8	90.00	91.25	91.88	92.00
1.0	87.00	89.00	89.00	90.00
1.2	63.33	65.00	65.83	65.83
1.4	52.14	54.29	55.71	55.71
1.6	45.02	45.64	46.89	47.51

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัดสี RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกที่ C_0 แตกต่างกัน

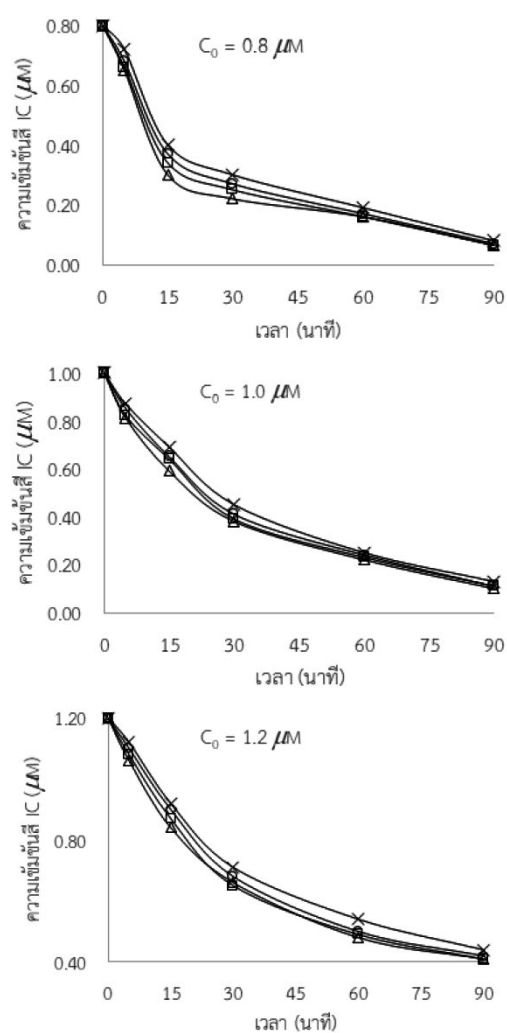
C_0 (μM)	ประสิทธิภาพการกำจัดเมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา (%)			
	TiO_2	0.1% Ag- TiO_2	0.5% Ag- TiO_2	1.0% Ag- TiO_2
2.0	65.50	66.00	67.00	69.00
4.0	34.00	34.75	32.00	32.00
6.0	19.00	20.50	20.83	21.00
8.0	18.38	18.63	19.38	19.88
10.0	12.20	12.60	12.70	12.90

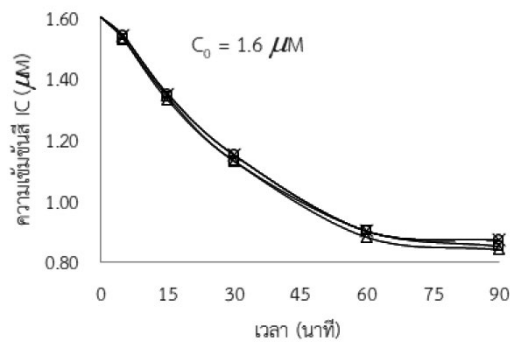
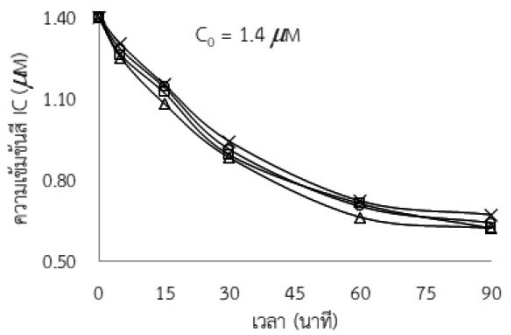
ทั้งนี้เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของกระบวนการที่สามารถกำจัดสีที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดีกว่า เนื่องจากผลของความเข้มข้นของสีเริ่มต้นส่งผลกระทบโดยตรงต่อการสัมผัสกับแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ หากสี

ในน้ำเสียสังเคราะห์ความเข้มข้นสูงจะทำให้เกิดการบดบังแสงทำให้ความเข้มแสงที่ถูกส่งไปยังผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงรวมทั้งลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติก [10, 11] ในส่วนของผลของประเภทของสีที่เลือกใช้ จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสี IC มีค่ามากกว่า RB5 เนื่องจากขนาดโมเลกุลของสี IC มีขนาดเล็กกว่า RB5 และลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ IC มีความซับซ้อนน้อยกว่า จึงทำให้สี IC ถูกกำจัดโดยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกได้ดีกว่า [12, 13] นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาผลการเติมสารเจือปน Ag พบว่า การเติมสารเจือปน Ag ใน TiO_2 ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลโดยตรงต่อขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีมากขึ้น [4, 5]

สำหรับผลการติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสี IC และ RB5 ในน้ำเสียสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4 และ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสีทั้ง 2 ชนิดมีการลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาผ่านไป เนื่องจากผลจากกระบวนการโฟโตคะตะลิติกทำให้ $\cdot\text{OH}$ และ $\cdot\text{O}_2^-$ ซึ่งสามารถออกซิไดซ์สีที่ปนเปื้อนในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ทำให้ความเข้มข้นของสีในน้ำมีค่าลดลง [14-16] และเมื่อพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว พบว่าสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีอย่างชัดเจนในช่วงแรก โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดจะอยู่ในช่วงเวลา 15 นาทีแรก ซึ่งสาเหตุเนื่องมาจากการเกิดปัจจัยจำกัดของการเคลื่อนย้ายมวล (Mass Transfer Limit) ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกโดยต้องอาศัยกลไกการดูดติดผิวที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดย $\cdot\text{OH}$ ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นหากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่จำกัดจะทำให้เกิดจุดจำกัดของการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate Limit) ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกได้ [17, 18]

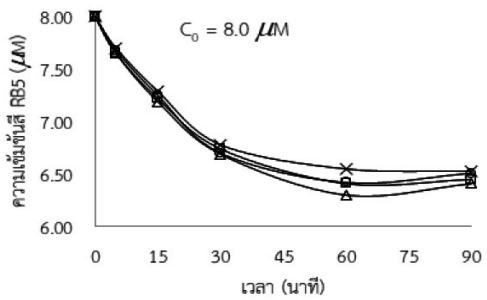
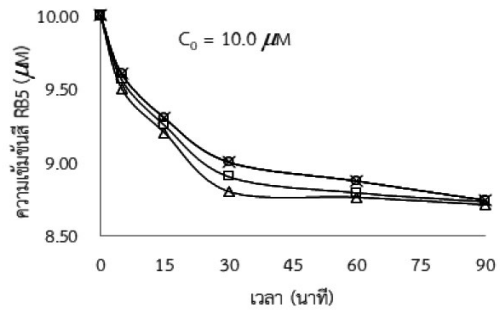
นอกจากนี้ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเจือปน Ag ในปริมาณที่สูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เนื่องจากการเติมสารเจือปน Ag ช่วยให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น รวมทั้งสามารถลดการเกิดรีคอมบินชันทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น [19] สำหรับความเหมาะสมของปริมาณสารเจือปนที่ใช้ พบว่า ที่เวลา 90 นาที ประสิทธิภาพในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์โดยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีค่าต่ำที่สุด แต่ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag- TiO_2 ทุกชนิดที่เตรียมขึ้น พบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดสีมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือปน Ag ใน TiO_2 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในกรณีที่ค่าความเข้มข้นของสีเริ่มต้นต่ำ





X TiO₂ O 0.1%Ag-TiO₂ □ 0.5%Ag-TiO₂
 Δ 1.0%Ag-TiO₂

รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสี IC



X TiO₂ O 0.1%Ag-TiO₂ □ 0.5%Ag-TiO₂
 Δ 1.0%Ag-TiO₂

รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสี RB5

3.3 จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะลิติก

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกสามารถอธิบายโดยสมการ Langmuir Hinshelwood (LH-model) [20-22] ดังสมการที่ 1 โดยสมการดังกล่าวที่สามารถอธิบายกลไกปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกซึ่งประกอบไปด้วยกลไกสำคัญ 2 กลไก ได้แก่ ปฏิกิริยาการดูดติดผิว และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งนี้สมการที่ 1 สามารถจัดรูปแบบใหม่เป็นรูปแบบของสมการเชิงเส้นได้ ดังสมการที่ 2

$$r = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

โดยที่

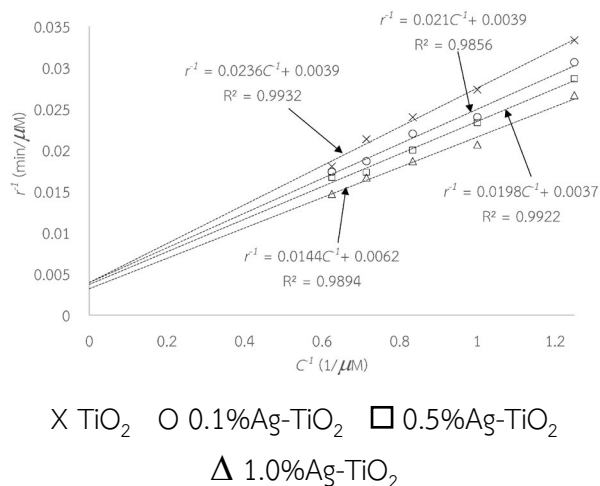
r = อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\mu\text{M}/\text{min}$)

C = ความเข้มข้นของสี (μM)

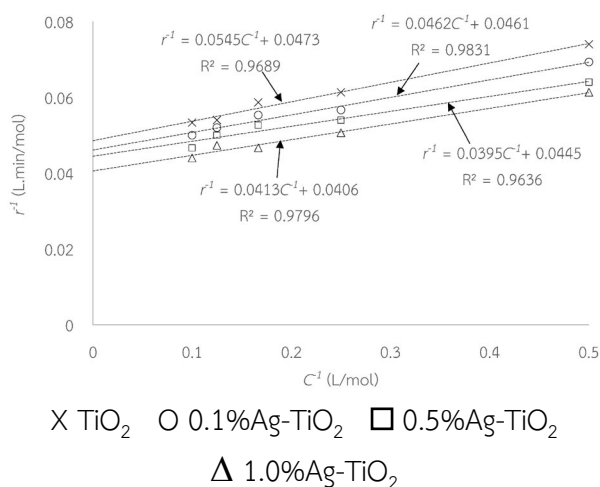
k = ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา ($\mu\text{M}/\text{min}$)

K = ค่าคงที่การปฏิกิริยาดูดติดผิว ($1/\mu\text{M}$)

ทั้งนี้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ในการกำจัดสี IC และ RB5 ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการกับ C^{-1} ซึ่งพิจารณาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง r^{-1} กับ C^{-1} ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสี IC



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง r^{-1} กับ C^{-1} ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสี RB5

จากรูปที่ 6 และ 7 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง r^{-1} กับ C^{-1} ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์สามารถหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาคูดัดผิวของกระบวนการโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทั้ง 4 ชนิดในการกำจัดสี IC และ RB5 ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4 และ 5

ตารางที่ 4 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาคูดัดผิวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสี IC

ตัวเร่งปฏิกิริยา	k	K
	($\mu\text{M}/\text{min}$)	($1/\mu\text{M}$)
TiO_2	161.290	0.431
0.1%Ag- TiO_2	270.270	0.187
0.5%Ag- TiO_2	256.410	0.186
1.0%Ag- TiO_2	256.410	0.165

ตารางที่ 5 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาคูดัดผิวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการกำจัดสี RB5

ตัวเร่งปฏิกิริยา	k	K
	($\mu\text{M}/\text{min}$)	($1/\mu\text{M}$)
TiO_2	21.142	1.145
0.1%Ag- TiO_2	21.692	1.167
0.5%Ag- TiO_2	22.472	0.963
1.0%Ag- TiO_2	24.631	0.745

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ต่างๆ ในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์โดยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกได้แก่ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาคูดัดผิว และสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Ag- TiO_2 มีความสามารถในการกำจัดสีได้ดีที่สุด แม้ว่าเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพโดยรวมในการกำจัดสีในน้ำเสียสังเคราะห์ที่เวลา 90 นาทีซึ่งมีค่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาในแง่ของจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ

ดังกล่าว พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Ag-TiO₂ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมเกิดสูงสุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมสารเจือปน Ag ในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะลิติกได้เป็นอย่างดี

4. สรุป

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเติมสารเจือปน Ag บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ชนิดฟิล์มบางสามารถเพิ่มศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ได้เป็นอย่างดีโดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถบำบัดสี IC และ RB5 ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียสังเคราะห์ได้โดยมีประสิทธิภาพสูงสุด เท่ากับ 92.00% และ 69.00% ตามลำดับ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลงได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ซึ่งสนับสนุนทุนวิจัย ประจำปี 2558-2559

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Bilińska L, Gmurek M, Ledakowicz S. Textile Wastewater Treatment by AOPs for Brine Reuse, Process Safety and Environmental Protection. 2017. 109:420-428.
- [2] Paździor K, Wróblewski J, Klepacz-Smółka A, Gmurek M, Bilińska L, Kos L, et al. Influence of Ozonation and Biodegradation on Toxicity of Industrial Textile Wastewater. Journal of Environmental Management. 2017. 195:166-173.
- [3] Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit A.B. A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. Journal of Environmental Management. 2016. 182:351-366.
- [4] Demirci S, Dikici T, Yurddaskal M, Gultekin S, Toparli M, Celik E. Synthesis and Characterization of Ag Doped TiO₂ Heterojunction Films and Their Photocatalytic Performances. Applied Surface Science.. 2016. 390:591-601.
- [5] Kong J, Song C, Zhang W, Xiong Y, Wan M, Wang Y. Enhanced Visible-light-active Photocatalytic Performances on Ag Nanoparticles Sensitized TiO₂ Nano-tube Arrays. Superlattices and Microstructures. 2017.
- [6] Liu S, Zhu D, Zhu J, Yang Q, Wu H. Preparation of Ag@AgCl-doped TiO₂/sepiolite and Its Photocatalytic Mechanism under Visible Light. Journal of Environmental Sciences. 2017.
- [7] Ghazalian E, Ghasemi N, Amani-Ghadim AR. Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance of Ag₃PO₄ through Doping by Different Trivalent Lanthanide Cations. Materials Research Bulletin. 2017. 88:23-32.

- [8] Nair AK, JagadeeshBabu PE. Ag-TiO₂ Nanosheet Embedded Photocatalytic Membrane for Solar Water Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. 5;4:4128-4133.
- [9] Vaithiyathan R. Photocatalytic Decolourization of Reactive Dyes Using Silver Incorporated Titania Catalyst. *Materials Today: Proceedings*. 2016. 3;10:4226-4231.
- [10] Aazam ES. Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue Dye under Visible Light by Ni Doped Ag₂S Nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. 20;6: 4033-4038.
- [11] Laohaprapanon S, Matahum J, Tayo L, You SJ. Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV Slurry Membrane Reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. 49:136-141.
- [12] Rojviroon T, Rojviroon O, Sirivithayapakorn S. Photocatalytic Decolourisation of Dyes Using TiO₂ Thin Film Photocatalysts. *Surface Engineering*. 2016. 32;8: 562-569.
- [13] Fathinia M, Khataee AR, Zarei M, Aber S. Comparative Photocatalytic Degradation of Two Dyes on Immobilized TiO₂ Nanoparticles: Effect of Dye Molecular Structure and Response Surface Approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. 333;1:73-84.
- [14] Abdel Messih MF, Ahmed MA, Soltan A, Anis SS. Facile Approach for Homogeneous Dispersion of Metallic Silver Nanoparticles on The Surface of Mesoporous Titania for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Indigo Carmine Dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. 335:40-51.
- [15] Mousavi SM, Mahjoub AR, Abazari R. Facile Green Fabrication of Nanostructural Ni-doped ZnO Hollow Sphere as an Advanced Photocatalytic Material for Dye Degradation. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. 242:512-519.
- [16] Khan SB, Hou M, Shuang S, Zhang Z. Morphological Influence of TiO₂ Nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Applied Surface Science*. 2017. 400:184-193.

- [17] Li K, An X, Park KH, Khraisheh M, Tang J. A Critical Review of CO₂ Photoconversion: Catalysts and Reactors. *Catalysis Today*. 2014. 224:3-12.
- [18] Mehrotra K, Yablonsky GS, Ray AK. Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003. 42;11:2273-2281.
- [19] Rahut S, Panda R, Basu JK. Solvothermal Synthesis of a Layered Titanate Nanosheets and Its Photocatalytic Activity: Effect of Ag Doping. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. 341:12-19.
- [20] Saikia L, Bhuyan D, Saikia M, Malakar B, Dutta DK, Sengupta P. "Photocatalytic Performance of ZnO Nanomaterials for Self Sensitized Degradation of Malachite Green Dye under Solar Light. *Applied Catalysis A: General*. 2015. 490:42-49.
- [21] Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir–Hinshelwood Kinetics – A Theoretical Study. *Catalysis Communications*. 2008. 9;1:82-84.
- [22] Khuzwayo Z, Chirwa EMN. Modelling and Simulation of Photocatalytic Oxidation Mechanism of Chlorohalogenated Substituted Phenols in Batch Systems: Langmuir–Hinshelwood Approach. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. 300:459-466.