

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

น้ำชะมูลฝอย

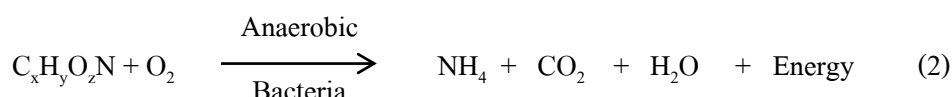
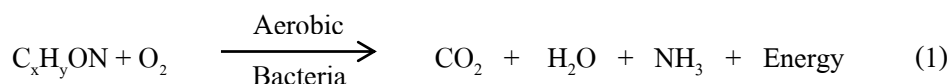
น้ำชะมูลฝอย หมายถึง ของเหลวที่เกิดขึ้นจากพื้นที่หลุมฝังกลบ โดยทั่วไปเป็นผลมาจากการไหลซึมของน้ำฝน น้ำไหลบ่า น้ำที่รั่วซึมจากหลุมฝังกลบ หรืออาจจะเกิดจากน้ำที่มีอยู่ในมูลฝอย และเป็นน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายของมูลฝอยโดยจุลินทรีย์แล้วไหลซึมผ่านชั้นมูลฝอยและของเหลวจากภายนอกที่ไหลผ่านเข้ามาในชั้นของขยะมูลฝอย เช่น ฝน น้ำใต้ดิน แล้วได้ละลายหรือชะเอาสารต่างๆ จากขยะมูลฝอยไป น้ำชะมูลฝอยประกอบด้วย สารละลาย และสารแขวนลอยที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการย่อยสลายขยะมูลฝอย ซึ่งจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไปในแต่ละแห่งขึ้นอยู่กับลักษณะของมูลฝอย องค์ประกอบของมูลฝอย ลักษณะของปฏิกิริยาการย่อยสลายที่เกิดขึ้น ความชื้นของมูลฝอย การบดอัด อัตราการซึมผ่าน และอุณหภูมิ (สงกรานต์, 2546; จักริน, 2549)

ที่มาของน้ำชะมูลฝอย

มูลฝอยที่ถูกฝังอยู่ในดิน จะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพ เคมี และชีวภาพในตอนแรกมูลฝอยจะถูกเครื่องจักรกลสับ หั่น และบดอัด ทำให้บางชิ้นส่วนของมูลฝอยมีขนาดเล็กลง จากนั้นก็จะถูกบดอัดให้แน่นเข้า จุลินทรีย์ที่มีอยู่ก็จะช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์อย่างช้าๆ ซึ่งอาจเป็นเวลาหลายปี ทำให้ปริมาณมูลฝอยลดลงไปจากเดิมประมาณ 30 % เมื่อการย่อยสลายเป็นไปอย่างเต็มที่แล้ว ส่วนที่เป็นที่มีอยู่เป็นองค์ประกอบของมูลฝอย (ความชื้น) หรืออาจรวมกับภายนอก เช่น ฝน จะละลายเอาสิ่งสกปรกต่างๆ ที่มีอยู่ในมูลฝอยนั้นแล้วไหลลงสู่ด้านล่าง ซึ่งอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนของแหล่งน้ำใต้ดิน หากมิได้มีการป้องกันการไว้ก่อน

ปฏิกิริยาการย่อยสลายที่เกิดขึ้นในมูลฝอยที่ถูกฝังดินแล้วหลังจาก 96 ชั่วโมง จะเริ่มมีอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความลึก 3 ฟุต วัดอุณหภูมิขณะได้ 130 F° และอุณหภูมิจะคงที่เป็นเวลานาน 60 วัน หลังจากนั้นประมาณ 10-12 เดือน อุณหภูมิจะค่อยๆ ลดลง ถ้ามูลฝอยที่นำมาถมเป็นขยะเปียกและปริมาณมากจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาสลายตัวได้อย่างรวดเร็วและมีอุณหภูมิสูงขึ้น แต่ถ้าขยะเป็นขยะแห้งมากหรือมีขยะเปียกจำพวกเน่าเปื่อยเพียง 15 % หรือน้อยกว่า จะทำให้การย่อยสลายเป็นไปได้ช้าและการย่อยสลายจะสิ้นสุดลงประมาณ 12 เดือน แต่ก็มีขยะแห้งบางชนิด เช่น กระดาษ เปลือกส้ม ใบไม้และอื่นๆ ที่ไม่ถูกย่อยสลายหลังจากที่ถูกฝังดินนานถึง 10 ปี ในกองขยะจะเกิดปฏิกิริยาทางกายภาพ (Physical Reaction) ปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical Reaction) และปฏิกิริยาทางชีวภาพ (Biological Reaction) ปฏิกิริยาเหล่านี้จะเกิดขึ้นอยู่ตลอดเวลาทำให้เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ ได้แก่

1) การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biological Decomposition) ของอินทรีย์สารที่ย่อยสลายได้ (Degradable Organic Matter) โดยจุลินทรีย์ ทั้งวิธีที่ต้องการอากาศและวิธีที่ไม่ต้องการอากาศในระยะแรกๆ ที่มีออกซิเจนปนอยู่ จะเกิดการย่อยสลายแบบ Aerobic จนกระทั่งออกซิเจนถูกใช้จนหมดไป จะเกิดการย่อยสลายแบบ Anaerobic แสดงดังสมการที่ 1 และ 2



- 2) การทำปฏิกิริยาเคมี (Chemical Oxidation) ของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์
- 3) เกิดการละลายของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ได้จากการย่อยสลายกลายเป็นน้ำชะมูลฝอย
- 4) เกิดการเคลื่อนที่ของสารละลายโดยกระบวนการ Osmosis และ Gradient

อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่างๆ ดังกล่าวข้างต้นจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและมีความชื้นมากขึ้น จากการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยจุลินทรีย์ดังกล่าว แก๊สออกซิเจนจะถูกใช้จนหมดไปและเป็นที่เหลือให้ขยะที่อยู่ในชั้นที่ลึกลงไปอยู่ในสภาพที่ไร้ออกซิเจน

องค์ประกอบของน้ำชะมูลฝอย

น้ำชะมูลฝอยประกอบด้วยเกลืออนินทรีย์ (Inorganic Salt) ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายทางชีววิทยา เช่น ซัลไฟด์ แอมโมเนีย เพอร์รอสฟอรัส และสารอินทรีย์ที่อยู่ในขยะมูลฝอย สำหรับสารอินทรีย์ที่ง่ายต่อการย่อยสลายทางชีววิทยา ได้แก่ กรดไขมันที่ระเหยได้ และสารประกอบฮิวมิก (Humic Substance) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่ นอกจากนี้ยังพบโลหะหลายชนิด เช่น แคลเซียม เหล็ก โพแทสเซียม โซเดียม แมงกานีส และสังกะสีโดยทั่วไปคุณสมบัติของน้ำชะมูลฝอยจะมีความแตกต่างกันออกไปในแต่ละที่ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขยะมูลฝอย และลักษณะของปฏิกิริยาการย่อยสลายที่เกิดขึ้น การบดอัดมูลฝอย ความชื้นของมูลฝอย อัตราการซึมผ่านของน้ำ และอุณหภูมิ รวมทั้งอายุของหลุมฝังกลบก็มีผลต่อองค์ประกอบของน้ำชะมูลฝอยด้วยเช่นกัน (Chain and Dewalle, 1976)

สำหรับข้อมูลคุณลักษณะของน้ำชะมูลฝอยของยุโรปและสหรัฐอเมริกา โดยเปรียบเทียบข้อมูลของหลุมฝังกลบใหม่และหลุมฝังกลบ มีรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 2.1

ลักษณะสมบัติของน้ำชะมูลฝอย

น้ำชะมูลฝอยส่วนใหญ่จะเป็นน้ำที่ซึมผ่านชั้นมูลฝอยบดอัดและกลบแล้ว รวมถึงน้ำที่เกิดจากการย่อยสลายของมูลฝอยที่มีค่าความสกปรกสูง ซึ่งลักษณะสมบัติโดยทั่วไปพบว่า มีสารที่ก่อให้เกิดความเป็นพิษ 4 ประเภท ได้แก่

1. พวกอื้ออนที่พบบ่อย ได้แก่ แคลเซียม ซัลเฟต โซเดียมและแอมโมเนีย เป็นต้น
2. พวกอินทรีย์สาร ได้แก่ บีโอดี และซีโอดี เป็นต้น
3. พวกอนินทรีย์สารที่มีปริมาณน้อย ได้แก่ เหล็ก แมงกานีส นิเกิลและตะกั่ว เป็นต้น
4. พวกแบคทีเรีย ได้แก่ แบคทีเรียก่อโรค เช่น โคลิฟอร์ม เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ลักษณะน้ำชะมูลฝอยจากหลุมฝังกลบใหม่และเก่าในยุโรปและสหรัฐอเมริกา

พารามิเตอร์	หลุมฝังกลบใหม่ (น้อยกว่า 2 ปี)		หลุมฝังกลบเก่า (mg/L)
	ช่วงที่พบ (mg/L)	ค่าเฉลี่ย (mg/L)	
BOD ₅	2,000-30,000	10,000	100-200
TOC	1,500-20,000	6,000	80-160
COD	3,000-60,000	18,000	100-500
Total Suspended Solids	200-2,000	500	100-400
Organic Nitrogen	10-800	200	80-120
Ammonia Nitrogen	10-800	200	20-40
Nitrate	5-40	25	5-10
Total Phosphorus	5-100	30	5-10
Ortho Phosphorus	4-80	20	4-8
Alkalinity as CaCO ₃	1,000-10,000	3,000	200-1,000
pH	4.5-7.5	6	6.6-7.5
Total Hardness as CaCO ₃	300-10,000	3,500	200-500
Calcium	200-3,000	1,000	100-400
Magnesium	50-1,500	250	50-200
Chloride	200-3,000	500	100-400
Sulfate	50-1,000	300	20-50
Total Iron	50-1,200	60	20-200

ที่มา: Andreottola and Cannas (1992)

การบำบัดน้ำชะมูลฝอย

เนื่องจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในน้ำชะมูลฝอยมีค่าสูง จึงจำเป็น ต้องบำบัดก่อนปล่อยออกสู่ธรรมชาติ มลสารที่จะต้องบำบัดขึ้นอยู่กับข้อกำหนดของแต่ละประเทศ โดยทั่วไปมีแนวโน้มที่จะต้องบำบัดมลสารเหล่านี้ คือ สารอินทรีย์ สี แอมโมเนีย Halogenated Hydrocarbon โลหะหนัก และสารพิษ (Qasim and Walter, 1994) นอกจากนี้ลักษณะสมบัติของน้ำชะมูล

ฝอยประกอบด้วยสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนและสารพิษปนเปื้อนสูงดังที่กล่าวไว้ข้างต้น โดยเฉพาะน้ำชะมูลฝอยจากสถานที่ฝังกลบมูลฝอยที่มีอายุการใช้งานนานหลายปี ดังนั้น ในการบำบัดน้ำชะมูลฝอยเพื่อให้คุณภาพน้ำที่มีคุณภาพอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ซึ่งอาจต้องใช้วิธีการบำบัดร่วมกันหลายวิธี (รัตนวลี, 2549)

การเลือกวิธีการบำบัดน้ำชะมูลฝอยให้เหมาะสมขึ้นกับลักษณะสมบัติของน้ำชะมูลฝอย และอายุของสถานที่ฝังกลบมูลฝอย ซึ่งใช้เป็นข้อกำหนดพื้นฐานในการเลือกวิธีการบำบัดที่เหมาะสมในการกำจัดสารปนเปื้อนต่างๆ และโดยทั่วไปแล้ววิธีการบำบัดน้ำชะมูลฝอยที่นิยมใช้ ได้แก่ วิธีทางชีวภาพ เคมี กายภาพและการใช้ร่วมกันหลายวิธี

การบำบัดน้ำชะมูลฝอยมีหลายวิธี สรุปได้ดังนี้

- 1) การบำบัดทางชีววิทยาโดยใช้ออกซิเจน
- 2) การบำบัดทางชีววิทยาโดยไม่ใช้ออกซิเจน
- 3) การบำบัดทางกายภาพและเคมี
- 4) การหมุนเวียนคืนลงไปในหลุมฝังกลบ (Recycling Leachate through Landfill)
- 5) การบำบัดโดยปล่อยบนพื้นดิน (Land Treatment)
- 6) การบำบัดร่วมกับน้ำเสียชุมชน

เนื่องจากลักษณะน้ำชะมูลฝอยเปลี่ยนแปลงตามอายุการฝังกลบ ระบบบำบัดน้ำชะมูลฝอยเพียงขั้นตอนเดียวอาจไม่ได้ผลดี จึงควรประกอบด้วยหลายขั้นตอนตามลักษณะน้ำชะมูลฝอยแต่ละระยะ โดยเริ่มจากการใช้การหมุนเวียนคืนลงไปในหลุมฝังกลบเพื่อเร่งการสลายตัวทางชีวของมูลฝอย เนื่องจากช่วงแรกของการฝังกลบจะมีความเข้มข้นของค่า BOD_5 ต่ำ ขั้นตอนต่อไปจะเน้นการกำจัดสารอินทรีย์ และการเกิดไนตริฟิเคชันเพื่อบำบัดแอมโมเนียโดยใช้กระบวนการทางชีววิทยาและขั้นสุดท้ายจำเป็นต้องใช้วิธีการทางกายภาพเคมี (Christensen *et al.*, 1992)

สีของน้ำชะมูลฝอย

สีของน้ำในธรรมชาติส่วนใหญ่เกิดจากพืชหรือใบไม้ที่เน่าเปื่อยและมักจะมีสีชา หรืออาจจะเป็นสีที่เกิดจากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งการที่น้ำมีสีผิดปกติ ทำให้เป็นที่น่ารังเกียจ สีของน้ำอาจแบ่งออกได้เป็นสองชนิด (มันสิน, 2538) คือ

- 1) สีแท้หรือสีจริง (True Color) หมายถึง สีที่ละลายจนกลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ สีแท้เกิดจากสารอินทรีย์ซึ่งย่อยสลายยาก ประเภทกรดฮิวมิก และฟัลวิก (Humic and Fulvic Acid) ซึ่งเป็น ผลมาจากการย่อยสลายพืชต่างๆ กรดอินทรีย์ดังกล่าวเป็นสารที่มีความคงตัวสูงมากจนไม่สลายตัว อีกต่อไปแล้ว ดังนั้น การกำจัดสีแท้ออกจากน้ำจึงไม่อาจกระทำได้ง่าย

2) สีปรากฏ (Appearance Color) หมายถึง สีของน้ำที่สามารถกำจัดออกได้โดยวิธีทางกายภาพ เช่นตกตะกอน หรือ กรอง เมื่อกำจัดสีปรากฏออกไปแล้ว จะทำให้เห็นสีแท้จริงของน้ำ

Artiola and Fuller (1982) พบว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่มากกว่า 60% ของปริมาณสารประกอบคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (ทีโอซี) ในน้ำชะมูลฝอยจากหลุมฝังกลบเป็นสารประกอบ ฮิวมิก (Humic Substances) มีสีน้ำตาลเข้ม โดยที่ปริมาณของกรดฮิวมิกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตาม อายุของน้ำชะมูลฝอย ซึ่งตรงกันข้ามกับกรดฟัลวิก (Fulvic Acid) ที่จะมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ เมื่อ อายุของน้ำชะมูลฝอยสูงขึ้น เนื่องจากกรดฟัลวิกจะเปลี่ยนสภาพไปเป็นกรดฮิวมิก

องค์ประกอบของสารประกอบฮิวมิก

สารประกอบฮิวมิก (Humic Substance) เป็นกลุ่มสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเมื่อเทียบกับสารอื่น มีสีน้ำตาลจนถึงดำ เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของฮิวมัส อินทรีย์วัตถุซึ่งมีผลต่อคุณภาพทางกายภาพและเคมีของดินและเป็นสารเริ่มต้นสำหรับเชื้อเพลิงฟอสซิลบางชนิด โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ขั้นที่สอง (Secondary Synthesis Reactions) ซึ่งมีสารที่ละลายอยู่เป็นส่วนประกอบ คือ กรดฮิวมิก (Humic Acid) กรดฟัลวิก (Fulvic Acid) และฮิวมิน (Humin)

- 1) กรดฮิวมิก เป็นส่วนหนึ่งของสารประกอบฮิวมิกที่ไม่ละลายน้ำในสภาวะเป็นกรด ($\text{pH} < 2$) แต่จะละลายได้ดีที่พีเอชสูงๆ พบเป็นส่วนใหญ่ในสารประกอบฮิวมิก มีสีน้ำตาลเข้ม จนถึงเทาดำ
- 2) กรดฟัลวิก เป็นส่วนหนึ่งของสารประกอบฮิวมิกที่ละลายน้ำได้ในทุกสภาวะของ pH จะพบเมื่อแยกกรดฮิวมิกออกแล้วด้วยกระบวนการตกตะกอนของกรด (Acidification) กรดฟัลวิกมีสีเหลืองอ่อนถึงเหลือง-น้ำตาล
- 3) ฮิวมิน เป็นส่วนหนึ่งของสารประกอบฮิวมิกที่ไม่ละลายน้ำในทุกสภาวะของ pH และฮิวมินจะมีสีดำ (Stevenson, 1982)

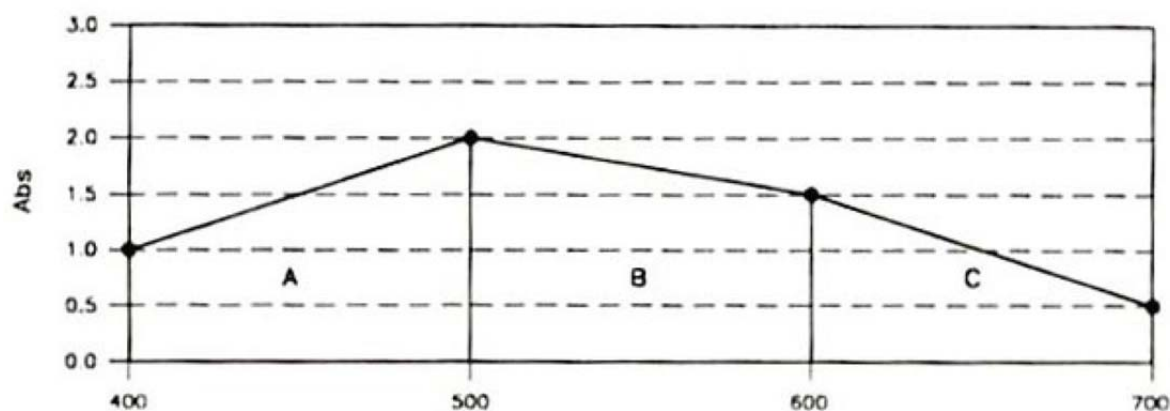
Humic substances (pigmented polymers)				
Fulvic acid		Humic acid		Humin
Light yellow	Yellow brown	Dark brown	Grey-black	Black
————— increase in intensity of colour —————→ ————— increase in degree of polymerization —————→ 2 000 ————— increase in molecular weight —————→300 000 ? 45% ————— increase in carbon content —————→62% 48% ————— decrease in oxygen content —————→30% 1 400 ————— decrease in exchange acidity —————→500 ————— decrease in degree of solubility —————→				
Chemical properties of humic substances. (Stevenson 1982)				

รูปที่ 2.1 คุณสมบัติทางเคมีของสารประกอบฮิวมิก

ที่มา: <http://www.humintech.com>

การวัดสี

การวัดสีด้วยวิธีแบบเอสยู (S.U = Space Unit) เป็นการวัดการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorbance) ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามนุษย์มองเห็นได้ (400-700 นาโนเมตร) โดยใช้วิธีวัดช่วงละ 100 นาโนเมตร แล้วนำค่าที่ได้มา เขียนกราฟให้ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงเป็นแกนตั้งและความยาวคลื่นแสงในหน่วยนาโนเมตรเป็น แกนนอน จากนั้นคำนวณพื้นที่ใต้กราฟพื้นที่ที่ได้เท่ากับหน่วยเอสยู ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 วัดสีด้วยวิธีแบบเอสยู (S.U = Space Unit)

จากตัวอย่างภาพประกอบ 5 เมื่อนำมาคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ

$$A = (1+2) \times 100 / 2 = 150$$

$$B = (2+1.5) \times 100 / 2 = 175$$

$$C = (1.5+0.5) \times 100 / 2 = 100$$

รวมพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด = $A+B+C = 425$ หน่วยเอสยู

ดังนั้นสีในตัวอย่างมีค่าความเข้มสีเท่ากับ 425 หน่วยเอสยู (ขนิษฐา, 2547)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งพบว่ามีอยู่ 3 แบบตามลักษณะของโครงสร้างของผลึก คือ Anatase, Rutile และ Brookite สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด Anatase และ Rutile จะอยู่ในรูปผง โดยทั้ง 2 ชนิดนี้จะมีสมบัติใกล้เคียงกันมาก เช่น ความมันวาว ความแข็งและความหนาแน่น พบว่าที่อุณหภูมิ 915 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด Anatase สามารถเปลี่ยนเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Rutile ได้ คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของ TiO_2

คุณสมบัติทางกายภาพ	คุณสมบัติทางเคมี
1. มีลักษณะเป็นของแข็ง	1. จุดเดือด 2500-3000 °C
2. สีขาว	2. จุดหลอมเหลว 1840 °C
3. ไม่มีกลิ่น	3. ความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 3.9
4. น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 79.90	4. ไม่ละลายน้ำ
5. ความแข็ง 5.5-6	5. pH 7-8 ที่อุณหภูมิ 20 °C

ที่มา: Amethyst Galleries, Inc. (1996)

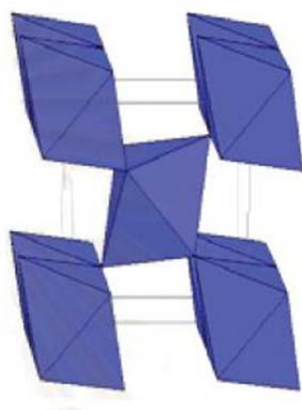
ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 นิยมใช้เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติดังนี้

1. มีเสถียรภาพต่อสารเคมี ไม่ละลาย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในปริมาณสูง
2. มีประสิทธิภาพสูง ราคาถูกและไม่มีอันตราย
3. มีช่องว่างพลังงาน (E_g) ไม่สูง ($E_g=3.2$ อิเล็กตรอนโวลต์)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่ในธรรมชาติมีรูปแบบของผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่

1. รูไทล์ (Rutile) สามารถโน้มน้ำให้มีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิสูงๆ ชนิดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ส่วนมากจะเป็นแบบรูไทล์เกือบทุกโรงงาน เช่น โรงงานสี โรงงานทำเครื่องสำอาง โรงงานทำอาหาร และบางครั้งพบในหินอัคนี
2. อนาเทส (Anatase) สามารถโน้มน้ำให้มีเสถียรภาพมากได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่ารูไทล์ ผลึกชนิดนี้นิยมใช้ในกระบวนการใช้แสงขั้นสูง
3. บรูคไคต์ (Brookite) เป็นผลึกที่พบในแร่เท่านั้น และโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทสถูกนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย โดยทั้งสองมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ผลึกทั้งสองแบบถือว่าเป็นแบบธรรมดาที่พบได้ทั่วไป เพราะสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย โดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลึกแบบอนาเทสจะมีถูกกระตุ้นด้วยแสงดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลึกแบบรูไทล์ เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาดูดติดและหลุดออกของออกซิเจนในรูปแบบของ O_2^- และ O^- ได้ดีกว่า และมีอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ต่ำกว่า (Sclafani and Herrmann, 1996) สำหรับโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.3 และเมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ระหว่างผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทสจะแสดงดังตารางที่ 2.3



$$E_g = 3.0 \text{ eV}$$

$$\rho = 4.250 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta G = -212.6 \text{ kcal/mole}$$

รูไทล์



$$E_g = 3.2 \text{ eV}$$

$$\rho = 3.894 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta G = -211.4 \text{ kcal/mole}$$

อนาเทส

รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไทเทเนียมไดออกไซด์

ที่มา : Sornsa-ard (2007)

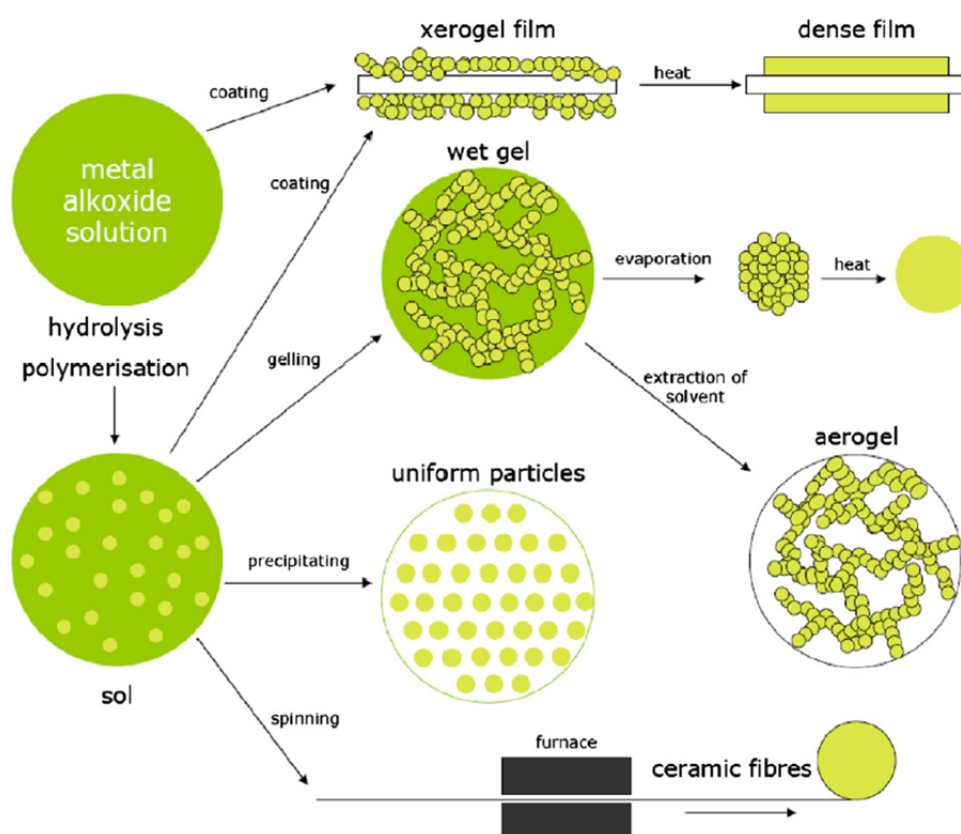
ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของ TiO_2 ระหว่างผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทส

คุณสมบัติ	รูไทล์	อนาเทส
รูปแบบของผลึก	Tetragonal	Tetragonal
ช่องว่างพลังงาน, (eV)	3.03	3.20
ความกระด้าง, (Mohs)	1.0-7.0	5.5-6.0
ความหนาแน่น, (g/cm^3)	4.25	3.89
พลังงานอิสระ, ΔG°_f (Kcal/mole)	-212.6	-211.4
Lattice Constant, a ($\text{\AA}$)	4.59	3.78
Lattice Constant, c ($\text{\AA}$)	2.96	9.51
จุดหลอมเหลว, $^\circ\text{C}$	1,858	เปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 915°C

ที่มา : ญาณิศา, 2550

ทฤษฎีโซล-เจล (sol-gel)

กระบวนการโซล-เจล เป็นวิธีการที่ใช้เตรียมสารละลายในการสร้างวัสดุจำพวกเซรามิกและแก้ว หลักการพื้นฐานของกระบวนการ คือ สารที่นำมาใช้ในการเตรียมการเคลือบจะเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะหรือสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคเล็กๆ ในของเหลว และจะเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (sol) เป็นสถานะกึ่งของแข็งที่เรียกว่า เจล (gel) โดยการดึงน้ำออกหรือการเพิ่มอุณหภูมิ หลังจากนั้นนำไปผ่านความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการซึ่งมีอนุภาคขนาดเล็กมาก (ประมาณ 1- 1,000 นาโนเมตร) ดังขั้นตอนที่แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนของเทคนิคโซล-เจล และผลิตภัณฑ์ต่างๆ

ที่มา : Cannavale, *et al.* (2010)

การเคลือบผิวด้วยวิธีโซล-เจล

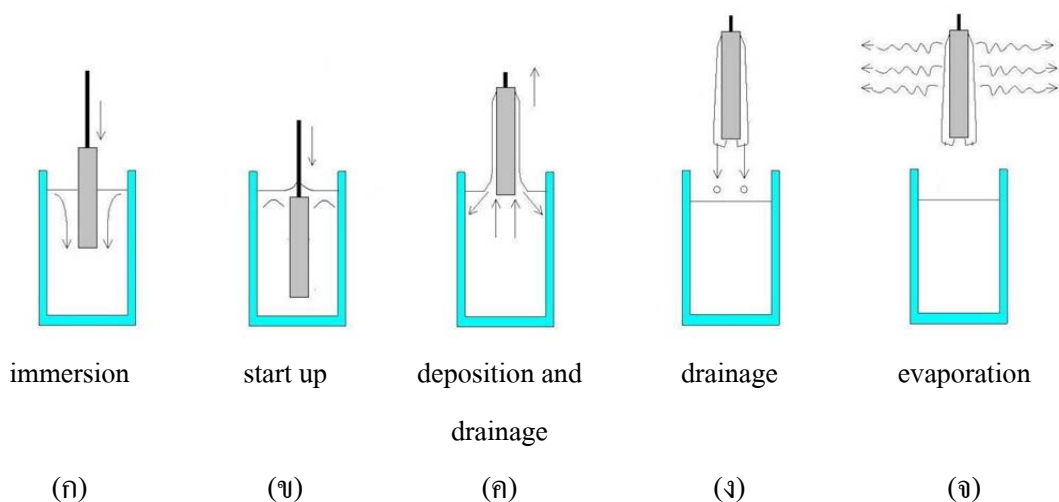
วิธีการเคลือบผิวมี 2 แบบที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป คือการจุ่มเคลือบแบบกะ (batch dip coating) และการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (continuous dip coating)

การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch dip coating)

ในการจุ่มเคลือบแบบกะนั้น สามารถแบ่งขั้นตอนในขณะเคลือบได้ 5 ขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 3 (ก) ถึง (จ) ดังนี้

- (ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงาน (immersion)
- (ข) ขั้นตอนการเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (start up)
- (ค) ขั้นตอนการที่สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (deposition and drainage)
- (ง) ขั้นตอนการที่สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (drainage)
- (จ) ขั้นตอนการที่สารละลายระเหย (evaporation)

สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนการระเหยมักจะเกิดขึ้นพร้อมๆ กับขั้นตอน ข ถึง ง



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบกะ

ที่มา : ดัดแปลงจาก Selim (2004)

วิธีการเคลือบด้วยโซล-เจลนั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับการแข็งตัวของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหย นั่นคือ อัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของแก๊สที่ชั้นขอบเขตบางๆ ที่อยู่ติดกับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของแก๊สเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้การแพร่เพิ่มขึ้นได้อย่างมาก

ตารางที่ 2.4 ข้อดีและข้อเสียของการเคลือบด้วยเทคนิคโซล-เจล

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ได้โครงสร้างเอกพันธ์ (homogeneity)	1. สารเคมีมีราคาสูง
2. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง	2. เกิดการหดตัวมากในกระบวนการผลิต
3. ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ	3. เกิดช่องว่างขนาดเล็กในโครงสร้าง
3.1 ประหยัดพลังงาน	4. สารละลายอินทรีย์บางชนิดเป็นอันตราย
3.2 ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง	5. ใช้เวลานาน
4. ได้ของแข็งอสัณฐานชนิดใหม่	
5. ได้ของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกชนิดใหม่	
6. ได้เจลที่มีคุณสมบัติเฉพาะ	

การประยุกต์ใช้เทคนิคโซล-เจลร่วมกับสารเจือปนอื่นๆ

การเติมสารเจือปนอื่นๆเป็นวิธีการหนึ่งในการเพิ่มการตอบสนองทางสเปกตรัมของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับแสง ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการเจือสารที่ทำจากโลหะต่างๆ เช่น แพลทินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd), ทอง (Au), เงิน (Ag), และอื่นๆ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือปนโลหะอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน, กำมะถัน และคาร์บอน เป็นต้น (Colon *et al.*, 2004; Crisan *et al.*, 2008) ซึ่งวิธีการดังกล่าวเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้กลไกในการเกิดอิเล็กตรอนโดยการฉายรังสีอัลตราไวโอเลตบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดได้ดีขึ้น รวมทั้งทำให้เกิดเสถียรภาพของการเกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (Hole) และทำให้ลดอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล Crisan *et al.* (2008) ได้ศึกษาการเติมสารเจือปนไอออนโลหะ 21 ชนิด บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีอนุภาคในระดับนาโนเมตร พบว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเจือปนไอออนโลหะที่เติมลงไป (dopant)

หลักการเบื้องต้นของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

การที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ทำให้ปฏิกิริยานั้นๆ เกิดได้เร็วขึ้น กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นกระบวนการที่มีการใช้แสงร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมี 2 ส่วน ได้แก่

1. กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิว (adsorption process)
2. กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก (photocatalytic process)

กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิว (adsorption process)

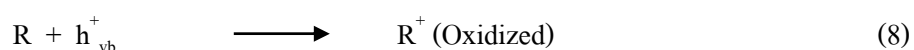
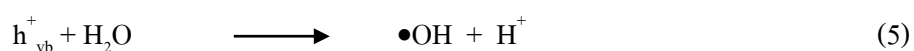
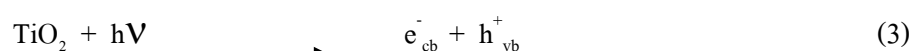
กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิวจะเกิดขึ้นขึ้นอยู่กับความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในรูปของเหลวหรือแก๊สมาเกาะจับและติดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นที่สภาวะ 2 สภาวะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว แก๊สกับ ของเหลว แก๊สกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) สำหรับการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวกับขนาดของอนุภาค ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาด 6.6 และ 14.8 นาโนเมตร ส่งผลให้ปริมาณของรูพรุนและความหนาแน่นของพื้นผิว OH^- ลดลงและรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทดสอบกับ As (III) และ As (V) มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงสัมพันธ์กับ S_{BET} ของอนุภาค นอกจากนี้เมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 30.1 นาโนเมตร จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง (Xu and Meng., 2009) นอกจากนี้ในการทดสอบกระบวนการดูดติดผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5.6 และ 7.6 นาโนเมตรสามารถทำให้เกิดพื้นที่ผิวสัมผัสได้ถึง 80 ตารางเมตรต่อน้ำหนักในหน่วยกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (Zaki *et al.*, 2010) อย่างไรก็ตามแม้ว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มอัตราการดูดติดผิวของสารที่ต้องการกำจัดโดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน แต่ในรูพรุนของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสงไม่สามารถส่องถึงก็จะไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันซึ่งการเพิ่มพื้นที่ผิวดังกล่าวจะเป็นเพียงปัจจัยช่วยสนับสนุน (Yamazaki *et al.*, 2007)

กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก (photocatalytic process)

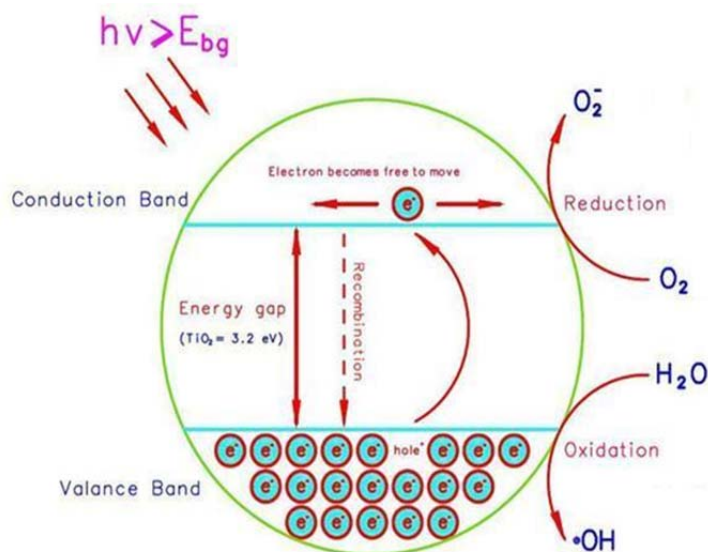
กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) เป็นกระบวนการที่มีบทบาทในการกำจัดสารปนเปื้อนต่างๆ ในสิ่งแวดล้อม เช่น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ สี กลิ่น และจุลินทรีย์ เป็นต้น โดยกระบวนการดังกล่าวจะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการฉายแสงอัลตราไวโอเลตระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารปนเปื้อน กระบวนการโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง (Photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Band Gap, E_g) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์ h^+_{vb} ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในแถบการนำไฟฟ้าแทนด้วยสัญลักษณ์ e^-_{cb} ซึ่ง h^+_{vb} และ e^-_{cb} สามารถที่จะกลับมาอยู่ในสภาวะเดิมได้อีก เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในแก๊ส เรียกว่า รีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในแก๊สไปสู่โฮลในแถบวาเลนซ์ เรียกว่า ออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong Oxidant)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนี้ เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีแถบพลังงานที่นาสนใจอยู่สองแถบ คือ แถบวาเลนซ์ (Valence Band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction Band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกแยกจากกันโดยมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band Gap) ซึ่งมีความกว้าง E_g กันอยู่

กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ด้วยสมการ 3 ถึง 9 (Al-Ekabi *et al.*, 1991; Belapurkar *et al.*, 2010) และแสดงในรูปที่ 2.6



เมื่อ	$h\nu$	=	อนุภาคของแสง (Photon)
	h_{vb}^+	=	โฮลที่แถบวาเลนซ์
	e_{cb}^-	=	อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า
	$\bullet\text{OH}$	=	ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radicals)
	O_2^-	=	ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Superoxide Ion Radicals)
	R	=	โมเลกุลของสารอินทรีย์ (Organic Molecule)



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

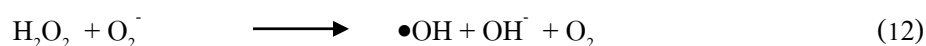
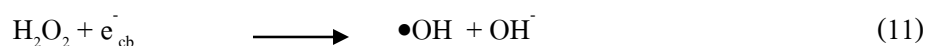
ที่มา : คัดแปลงจาก Oppenländer T.(2002)

กลไกในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า (e^-_{cb}) ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลออกซิเจน (O_2) ที่ดูดซับผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้โมเลกุลออกซิเจนเปลี่ยนไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (O_2^-) ส่วนโฮลที่แถบวาเลนซ์ (h^+_{vb}) สามารถรับอิเล็กตรอน (Oxidized) จากโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในแก๊สได้โดยตรง หรือไฮดรอกซิลแอนไอออน (Hydroxyl ions : OH^-) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet OH$) และยังทำให้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ที่ดูดซับผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ด้วยเช่นกัน ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่แรง (Strong Oxidizing Agent) มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูง (Highly Reactive) และทำหน้าที่สลายโมเลกุลสารอินทรีย์ในแก๊สที่ดูดซับผิวหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล สามารถที่ทำการปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ดังสมการที่ 10 (Chen *et al.*, 1999)



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำการปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยจะทำการปฏิกิริยากับ e^-_{cb} ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังสมการที่ 11 และ 12 (Chiou *et al.*, 2008)



ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้แก่ ค่าพีเอช ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนตั้งต้น (Initial substrate concentration) อุณหภูมิ ปริมาณและความดันย่อยของออกซิเจน (Volume and Partial Pressure of Oxygen) ความเข้มของแสง (Light Intensity) และความชื้น (Humidity)

1. **ค่าพีเอช** ประสิทธิภาพในการโฟโตคะตะไลติกขึ้นอยู่กับค่าพีเอช ในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดกลืนของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย เพราะประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ (Poulios and Aetopoulou, 1999) โดยประจุที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำและจะเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูง (สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าพีเอชที่ทำให้ประจุเป็นกลาง (Isoelectric Point, 6-6.3) จากการศึกษาของ Tang et al. (1997) สรุปว่าโฮล (h^+_{vb}) จะมีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) เมื่อค่าพีเอชน้อยกว่า 3 ในขณะที่ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet OH$) มีความสำคัญในการทำปฏิกิริยาที่ค่าพีเอชมากกว่า 3 นอกจากนี้ค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไปยังทำให้ค่าช่องว่างพลังงาน Eg ของสารกึ่งตัวนำประเภทเมทัลออกไซด์ (Metal oxide) เปลี่ยนแปลงได้ (0.059 mV/pH Unit) (Staffort et al., 1996)

2. **ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนเบื้องต้น** ข้อมูลวิจัยจำนวนมากได้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นมีผลต่ออัตราการย่อยสลาย ถ้าหากโครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนต่ำ เช่น คลอโรฟอร์ม (chloroform) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัด แต่ถ้าหากโครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนมากขึ้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดมากขึ้นด้วย (Ince and Gonenc, 1997) แต่ในทางตรงกันข้ามจากการศึกษาของ Gupta (1994) ได้ทดสอบสารพีซีอี (Perchloroethylene, PCE) ผลที่ได้คือประสิทธิภาพในการกำจัดจะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของพีซีอีตั้งต้นสูงขึ้น

3. **อุณหภูมิ** จากทฤษฎีทางจลนศาสตร์ (Kinetic theory) อุณหภูมิ นับเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (Iangphasuk, 1997) ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius) เขียนได้ดังสมการที่ 13

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

เมื่อ k = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (นาที)⁻¹
(Reaction rate constant, min⁻¹)
 A = แฟกเตอร์ของความถี่ (นาที)⁻¹

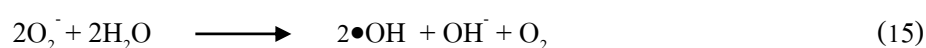
		(Frequency factor or pre-exponential, min^{-1})
E_a	=	พลังงานกระตุ้น (จูล/โมล) (Activation energy, J.mole^{-1})
R_g	=	ค่าคงที่ของแก๊ส = 8.3143 จูล/โมล เคลวิน (Gas Constant = 8.314 $\text{J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน) (Absolute temperature, K)

ซึ่งสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จากความชันของกราฟลอการิทึม (Logarithm) ที่เขียนกราฟระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) กับค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ $1/T$ (K) จากสมการที่ 14 (Iangphasuk, 1997)

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (14)$$

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิสเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} กับสารปนเปื้อนในสารละลายมีค่ามากกว่าอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} (Recombination) และอาจเนื่องมาจากความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และอาจเนื่องมาจากการลดลงของพลังงานกระตุ้นในการทำปฏิกิริยา (Serpone and Pelizzetti, 1989)

5. ปริมาณและความดันย่อยของออกซิเจน อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ยึดจับ e^-_{cb} ที่แถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์อออน (สมการที่ 4) และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอออน (H^+) ต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สมการที่ 10) และด้วยเหตุนี้ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวยืดเวลาการกลับมารวมตัวกันใหม่ (Recombination) ของ e^-_{cb} และ h^+_{vb} โดยออกซิเจนยังทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 15 (Kim et al., 2002)



เมื่อพิจารณาผลกระทบของความดันย่อยต่อโครงสร้าง และกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีสพัตเตอริง (sputtering) จากการทดลองได้ศึกษาพฤติกรรมการย่อยสลายของสารละลายเมทิลออเรนจ์ (methyl orange) โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันย่อยของออกซิเจนจะส่งผลโดยตรงต่อค่าคงที่ของปฏิกิริยา

อันดับหนึ่งคือทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสูงขึ้น (Liu et al., 2004)

6. ความเข้มของแสง เนื่องจากความเข้มของแสงขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง (ความเข้มแสงคือพลังงานต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาจนภาคแสง 1 โฟตอน (photon) ที่มีความถี่ ν มีพลังงาน $E = h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม) ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบนหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น E ดังนั้น

จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบน = พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบน/พลังงานของแสง 1 โฟตอน

$$= E_T / h\nu$$

จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบบนต่อ 1 วินาที = ความเข้มของแสง / $h\nu$

ไอน์สไตน์(Einstein) ได้ตั้งสมมุติฐานว่า 1 โฟตอนจะทำให้เกิด 1 โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) (ทบทวนมหาวิทยาลัย, 2533) ดังนั้น จำนวนโฟโตอิเล็กตรอน $\propto$ จำนวนโฟตอน $\propto$ ความเข้มของแสง เพื่อที่จะกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ให้เกิด e^-_{cb} และ h^+_{vb} ต้องมีพลังงานอย่างน้อย 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ผลของความเข้มของแสงที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามระดับของความเข้มแสงได้ 3 ระดับคือ

1. ที่ระดับความเข้มแสงต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง
2. ที่ระดับความเข้มแสงปานกลางอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสง
3. ที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มแสง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่ เมื่อถึงจุดจำกัดของการเคลื่อนย้ายมวล (Mass transfer limit) อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพควอนตัมของการสลายตัว (Quantum efficiency of degradation = สัดส่วนของการสลายตัวต่อจำนวนโฟตอนที่ใช้) จะมีค่าคงที่ที่ระดับความเข้มแสงต่ำและจะแปรผกผันกับรากที่สองของความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงปานกลางและจะแปรผกผันกับความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงสูง (Ollis et al., 1991)

Kawakuchi (1994) ได้สรุปเกี่ยวกับสมการ Langmuir-Hinshelwood kinetic rate ไว้ว่าที่ระดับความเข้มแสงสูง การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) จากปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (First order) ไปสู่รากที่สอง (square root order) เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและที่ระดับความเข้มแสงต่ำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เปลี่ยนจากปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ไปสู่ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero order) เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

9. การทบทวนวรรณกรรม/ สารสนเทศ ที่เกี่ยวข้อง

Kurniawan, Lo และ Chan (2006) ศึกษาการกำจัดซีโอดีและแอมโมเนียในน้ำชะมูลฝอย โดยใช้โอโซนร่วมกับถ่านกัมมันต์ โดยน้ำชะมูลฝอยจะถูกป้อนเข้าถังดูดซับที่บรรจุถ่านกัมมันต์แบบไหลขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจะถูกออกซิไดซ์ด้วยโอโซนบริเวณผิวหน้าด้านบนของชั้นถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นและ pH อย่างเหมาะสม พบว่า สามารถกำจัดซีโอดีได้ 86% และแอมโมเนียได้ 92% หากใช้การออกซิไดซ์ด้วยโอโซนเพียงอย่างเดียวสามารถกำจัดซีโอดี 35% และแอมโมเนียได้ 50% ซึ่งมีความเข้มข้นของซีโอดีและแอมโมเนียเริ่มต้น เท่ากับ 8,000 และ 2,620 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของซีโอดีและ แอมโมเนียในน้ำที่ออกจากระบบ ยังเกินค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง ดังนั้นจึงควรมีการบำบัดน้ำชะมูลฝอย ขึ้นต้นก่อนการบำบัดด้วยโอโซนร่วมกับถ่านกัมมันต์

Lee, N. et al. (1994) ทำการศึกษาการเปลี่ยนรูปของมลสารในชั้นมูลฝอย โดยได้ดำเนินการ ทดลองเป็นเวลา 800 วัน แบบจำลองที่ใช้มีจำนวน 4 ถัง เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 เมตร บรรจุมูลฝอย สูง 2 เมตร, 4 เมตร, 6 เมตร และ 8 เมตร ตามลำดับ ทำการฝังกลบแบบกึ่งออกซิเจนโดยให้อากาศผ่านเข้าทาง ท่อ ระบายน้ำชะมูลฝอย สำหรับมูลฝอยที่นำมาฝังกลบนั้นเลียนแบบมูลฝอยที่ฝังกลบจริงในพื้นที่ฝัง กลบที่ญี่ปุ่น คือ ใช้ขี้เถ้าที่มาจากเผามูลฝอย มูลฝอยที่ผ่านการบดและปฏิกิริยาที่เกิดจากการหมักมูลฝอย ที่มาจากชุมชน นำมาผสมในอัตราส่วน 65:15:20 ของน้ำหนักแห้ง นำมาบรรจุให้มีความหนาแน่น ประมาณ 1 ตัน/ลูกบาศก์เมตร จากการศึกษาพบว่า เมื่อชั้นมูลฝอยมีความหนาเพิ่มขึ้นจะมีอัตราการเกิด น้ำชะมูลฝอยน้อยลง ความเข้มข้นของทีโอซีและไนโตรเจนทั้งหมดในน้ำชะมูลฝอยช่วงเริ่มต้นจะมีค่า สูงมาก หลังจากนั้นความเข้มข้นจะลดลงจนเกือบคงที่ ทั้งนี้มีแนวโน้มว่าค่าความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้นตาม ความหนาของ ชั้นมูลฝอยแต่จะไม่เป็นสัดส่วนกัน แต่อัตราการเกิดทีโอซีและไนโตรเจนทั้งหมดจะ ลดลง เมื่อความหนาเพิ่มขึ้นจนถึงระดับหนึ่ง คือ ประมาณ 6 เมตร หลังจากนั้นความหนาจะไม่มีผลต่อ อัตราดังกล่าว ไนโตรเจนที่ถูกชะออกมากับน้ำชะมูลฝอยจะอยู่ในรูปของไนเตรตซึ่งเป็นผลมาจากการ เกิดขบวนการไนตริฟิเคชัน ที่ส่วนล่างของถังอุณหภูมิและพีเอชในชั้นมูลฝอยนอกจากจะมีผลต่อการ ย่อยสลายสารอินทรีย์ของจุลินทรีย์แล้วยังมีผลต่อการละลายของสารอินทรีย์และไนโตรเจนอีกด้วย

ปิ่นรัตน์ (2552) ได้ทำการศึกษาการบำบัดชะขยะด้วยปฏิกิริยาเฟนตัน พบว่าสภาวะที่ เหมาะสมในการบำบัดชะขยะด้วยกระบวนการดังกล่าว คือ ที่ความเข้มข้นของเฟอร์รัสไอออนและไฮโดรเจน เพอร์ออกไซด์เท่ากับ 0.75 และ 150 mM ในสภาวะกรดที่พีเอชเท่ากับ 2.8-3.2 โดยที่สภาวะดังกล่าว ปฏิกิริยาเฟนตันสามารถบำบัดค่า BOD₅ และ COD ในน้ำชะขยะได้เท่ากับ 65.4, 81.4 และ 95.9% เมื่อ ใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับปฏิกิริยาเฟนตันสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดเป็น 72.7, 84.4 และ 97.3 % โดยสามารถลดสารอินทรีย์กลุ่มกรดฟูลวิกและกรดฮิวมิกได้ 98.5 % และมีตะกอนเกิดขึ้น 155 mg/L และ จากการประเมินความพึงพอใจต่อกลิ่น และสีในชะขยะหลังการบำบัดด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับแสง อัลตราไวโอเล็ต พบว่า เพิ่มจากระดับความพึงพอใจน้อยก่อนบำบัดเป็นพึงพอใจมากหลังบำบัด

กฤษณะ และอัฐฐพล (2554) ศึกษาสิ่งเจือปนในน้ำทิ้งเนื่องจากการข้อมผ้าในโรงงานฟอก ย้อมส่วนใหญ่จะเป็นสีย้อมและสารเคมีซึ่งเป็นส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในและจะถูกปล่อยลงแหล่งน้ำทิ้ง

แต่เนื่องจากทำให้เกิดความรู้สึกน่ารังเกียจต่อคนทั่วไปดังนั้นน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมก่อนปล่อยออกจากโรงงานต้องผ่านระบบบำบัดเสียเพื่อทำการกำจัดสารต่างๆรวมทั้งสีที่ตกค้างก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ

โครงการนี้เป็นการศึกษาการกำจัดสีย้อมในเสียสีที่ใช้ คือ สีครามซึ่งเป็นสีย้อมที่พบได้ทั่วไปโดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ น้ำเสียสังเคราะห์ 3 รูปแบบ คือ ผงครามผสมในกลั่น ผงครามผสมในเกลือเข้มข้น 1,000 mg/L และผงครามผสมในเกลือเข้มข้น 2,000 mg/L ทำการทดลองในสภาพแวดล้อม 3 ลักษณะ คือ ใช้แหล่งกำเนิดแสง, ไม่ใช้แหล่งกำเนิดแสงและในที่มืด

ในการศึกษานี้พบว่า แหล่งกำเนิดแสงและไทเทเนียมไดออกไซด์มีส่วนช่วยในการกำจัดสีโดยเมื่อใช้ทั้งแหล่งกำเนิดแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้น 2,000 mg/L พร้อมกันมีประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดเท่ากับ 42.01% ส่วนกรณีทำการทดลองในที่มืดไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เสียสังเคราะห์ที่ไม่มีความเข้มข้นพร้อมกันให้ประสิทธิภาพน้อยที่สุดเท่ากับ 3.85%

รายงานผลการศึกษาของ พิรพัชร และแสงอรุณ (2552) ซึ่งศึกษาการสลายตัวของสีแอซิดสีเหลืองเบอร์ 16 ในสารละลายเสียสังเคราะห์โดยใช้ 3 กระบวนการ คือ โฟโตคะตะไลติกโซโนคะตะไลติก และโซโนโฟโตคะตะไลติก ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 240 นาที พบว่า ในกรณีของโซโนคะตะไลติกความเข้มข้นของสีย้อมลดลง 57% ความเข้มข้นของซีโอดีลดลง 11% ในกรณีของโฟโตคะตะไลติกความเข้มข้นของสีย้อมลดลง 92% ความเข้มข้นของซีโอดีลดลง 44% ในกรณีของโซโนโฟโตคะตะไลติกความเข้มข้นของสีย้อมลดลง 96% ความเข้มข้นของซีโอดีลดลง 60% ดังนั้น คลื่นอัลตราโซนิกช่วยเสริมกระบวนการโฟโตคะตะไลติกให้สามารถกำจัดซีโอดีได้ดีขึ้น ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสลาย สีย้อมไม่มีผลในกระบวนการโซโนคะตะไลติก แต่มีผลในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกและโซโนโฟโตคะตะไลติก ซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด คือ 500 mg/L ผลของการเติมโซเดียมคลอไรด์ พบว่า การเติมโซเดียมคลอไรด์ ทำให้อัตราการสลายตัวของสีย้อมทั้ง 3 กระบวนการลดลงอาจเนื่องจากโซเดียมคลอไรด์ทำให้การดูดซับของไอออนที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง

การศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษมีสีซึ่งเกิดจากลิกนินเป็นองค์ประกอบโดย ฉลาด และฐติทธิ์ (2549) พบว่า น้ำเสียดังกล่าวมีคุณสมบัติยากต่อการบำบัดโครงการนี้เป็นการศึกษาการบำบัดสีจาก น้ำเสียโรงงานผลิตเยื่อกระดาษโดยไทเทเนียมไดออกไซด์โดยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาระยะเวลาปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการบำบัด และประสิทธิภาพในการนำไปใช้บำบัดน้ำเสียจริง การทดลองทำโดยใช้แบบจำลองแบบกะ (Batch) และใช้น้ำเสียสังเคราะห์ ซึ่งปริมาณลิกนิน 10 mg/L ในการหาระยะเวลาโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าระยะเวลาลิกนินถูกบำบัดหมดใน 8 ชั่วโมง การศึกษาหาปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสม พบว่า ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมคือ 4.0 g/L ประสิทธิภาพการกำจัด สามารถการกำจัดลิกนินได้ 100% และจากการทดลองในการบำบัดสีจากลิกนินในน้ำเสียจริงซึ่งมีปริมาณลิกนิน 27.4 mg/L พบว่า เมื่อใช้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 4.0 g/L และระยะเวลา 8 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการกำจัดลิกนิน สามารถกำจัดได้ 69.8%

ธรรมศักดิ์ (2555) ได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ TiO_2 ที่มีการเติมสารมลทิน (Fe-TiO_2) ชนิดฟิล์มบางโดยใช้เทคนิคการเตรียม โซล-เจลเคลือบลงบนพื้นผิวของกระจก และ เหล็กสแตนเลส โดยทำการเคลือบผิวที่มีจำนวนแตกต่างกันของชั้นเคลือบจาก 2 - 5 ชั้น สำหรับฟิล์มบางที่เตรียมจะมีอัตราส่วนน้ำหนักต่อปริมาตรของ $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ จาก 0.3%, 0.5% และ 0.7% ตามลำดับ โดยมีการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง จากการศึกษา พบว่า โครงสร้างผลึกของ TiO_2 และ Fe-TiO_2 เป็นผลึกอนาเทส สำหรับช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , 0.3% Fe-TiO_2 , 0.5% Fe-TiO_2 และ 0.7% Fe-TiO_2 มีค่าเท่ากับ 3.27, 3.28, 3.22, 2.82 eV ตามลำดับ และขนาดอนุภาคของ TiO_2 มีค่าอยู่ในช่วงของ 15-100 และ 20-250 nm ตามลำดับ ในส่วนของการศึกษาจลนศาสตร์ของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่เคลือบบนแผ่นสแตนเลส ภายใต้แหล่งกำเนิดแสง UV-LED สามารถอธิบายได้ด้วยสมการในรูปแบบของ Langmuir Hinshelwood โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจำเพาะของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , 0.3% Fe-TiO_2 , 0.5% Fe-TiO_2 และ 0.7% Fe-TiO_2 มีค่าเท่ากับ 2.00×10^{-3} , 4.00×10^{-3} , 5.00×10^{-3} และ $7.00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{mW}^{-1}$ ตามลำดับ ผลการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติมสารมลทิน Fe^{3+} ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยโทลูอิน