บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยนี้มีข้อมูลพื้นฐานสำคัญที่ช่วยในการดำเนินการวิจัยได้แก่ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง กระบวนการเคลือบฟิล์มแบบจุ่มเคลือบ และข้อมูลพื้นฐานในการตรวจสอบประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย รวมถึงจะได้กล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่อไป

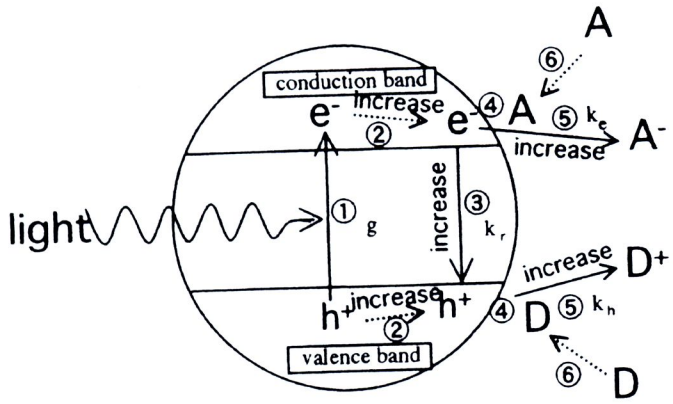
2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process) แบ่งออกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวแคตาลิสต์ [1] ดังนี้

1) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ (Catalyst) ที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อยสลาย เช่น การย่อยสลาย 2, 4 Dinitroluene โดยใช้ UV/H_2O_2

2) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ ที่มีสถานะแตกต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการทำการย่อยสลาย ส่วนใหญ่แล้วเป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวแคตาลิสต์ ที่เป็นสารกึ่งตัวนำ โดยอาศัยการกระตุ้นจากแสง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดปริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำจะไปเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วยิ่งขึ้น ซึ่ง

ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เป็นแบบสถานะต่าง จะเกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ สามารถสรุปได้ 5 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.1 คือ (1) สารกึ่งตัวนำเกิดการดูดกลืนแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากันค่าช่องว่างแถบพลังงานทำให้เกิดการสร้าง อิเล็กตรอน-โฮล ขึ้นมาโดยที่อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่แถบนำ และโฮลอยู่ในแถบวาเลนส์ (2) อิเล็กตรอน-โฮล จะเคลื่อนที่ไปยังผิวของสารกึ่งตัวนำ (3) อิเล็กตรอน-โฮล กลับมารวมกันใหม่อีกครั้ง (recombination) ในระหว่างกระบวนการทำปฏิกิริยา (4) อิเล็กตรอน-โฮล ที่ผิวดูดจับกับโมเลกุลที่เข้ามาทำปฏิกิริยาออกซิเดชั่น (Donor) -ปฏิกิริยารีดักชั่น (Acceptor) (5) เปลี่ยนผลิตภัณฑ์ที่ผิวเพื่อเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา [1]



รูปที่ 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ [1]

สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นวิธิการหนึ่งที่ใช้ในการบำบัดสารพิษที่เจือบนอยู่ในน้ำและในอากาศซึ่งหลักการของกระบวนการประกอบได้ด้วย 2 ส่วนหลักๆคือ (1) กระบวนการยึดเกาะที่ผิวหรือกระบวนการดูดจับที่ผิว (adsorption) (2) กระบวนการกระตุ้นด้วยแสง

2.1.1 กระบวนการยึดเกาะที่ผิวหรือกระบวนการดูดจับที่ผิว

เป็นสมบัติของสารบางชนิดที่สามารถดึงดูดโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือแก๊สให้เข้ามาเกาะติดอยู่ที่ผิวของตัวแคตาลิสต์ซึ่งการเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพหรือด้วยแรงทางเคมีหรืออาจจะเป็นทั้งสองอย่างร่วมกัน สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นการดูดจับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก กระบวนการดูดจับที่ผิวจะไม่รวมกระบวนการตกตะกอนที่ผิวหรือกระบวนการโพลิเมอร์ไรเซชั่น ซึ่งหากไม่ระบุให้ชัดเจนว่ากลไกที่ทำให้ความเข้มข้นของสารลดลงไปเกิดจากการ ดูดจับที่ผิว กระบวนการตกตะกอน กระบวนการโพลิเมอร์ไรเซชั่น หรือจากกระบวนการอื่นๆแล้วอาจเรียกกระบวนการนี้ว่า “Sorption Process” กระบวนการดูดจับที่ผิวอาจแบ่งให้ชัดเจนได้ 2 ลักษณะคือ กระบวนการดูดจับทางกายภาพเป็นผลมาจากแรงแวนเดอร์วาลล์ (Van DerWaals’s Force) และแรงทางไฟฟ้า (Electric Force) และการดูดจับทางเคมีซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดระหว่างสารที่ถูกดูดจับกับสารดูดจับก่อให้เกิดสารประกอบทางเคมีขึ้น การดูดจับที่ผิวทางเคมีกับทางกายภาพแตกต่างกันเนื่องจากกระบวนการดูดจับทางเคมีเป็นการดูดจับที่ผิวแบบชั้นเดียว (Mono layered) และไม่สามารถผันกลับได้ เช่น กระบวนการดูดจับที่ผิวระหว่างหมู่โลหะทรานซิชันกับหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ที่ผิวของตัวดูดจับซึ่งพันธะเคมีหรือแรงทางเคมีที่เกิดขึ้น เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือเกิดจากการให้อิเล็กตรอนกันหรือเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันจึงมีผลทำให้แรงยึดเหนียวระหว่างไอออนของสารกับหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดจับ ส่วนการดูดติดผิวของสารกายภาพสามารถที่จะผันกลับได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ

ความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างสารดูดกับสารดูดจับ ถ้าหากแรงดึงดูดนี้อ่อนลงจะทำให้ไม่เกิดการดูดจับหรือการคายสารออก (Desorption) [2-3] ซึ่งตัวแคตาลิสที่นำมาใช้ในกระบวนการนี้คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

สำหรับกลไกการดูดจับที่ผิวแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน [4] คือ (1) การแพร่ออกภายนอก (External Diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าถึงสารดูดจับที่ผิว ซึ่งพื้นที่ผิวของสารดูดจับจะมีของเหลวห่อหุ้มโดยโมเลกุลของสารละลายจะถูกดูดจับอยู่ที่ผิวของสารดูดจับ (2) การแพร่ภายใน (Internal Diffusion) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวเข้าถึงช่องว่างของสารดูดจับ (3) ปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายดูดติดผิวของสารดูดจับ ในการระบวนการดูดจับของตัวแคตาลิสต์มีปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดจับที่ผิวมีดังนี้

(1) ความปั่นป่วน (turbulence) อัตราเร็วในการดูดจับจะขึ้นอยู่กับการแพร่ผ่านผิวฟิล์มและการแพร่ผ่านรูพรุนซึ่งแต่ละความปั่นป่วนของระบบ ถ้าสารละลายมีความปั่นป่วนต่ำเป็นผลให้การล้อมรอบสารดูดจับซึ่งสารละลายมีความหนามาก ส่งผลให้เป็นอุปสรรคของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาสารดุดจับทำให้การแพร่ผ่านฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดจับที่ผิว

(2) ขนาดและพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวแคตาลิสต์ อัตราการดูดจับที่ผิวเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดและมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวสัมผัสของของตัวแคตาลิสต์

(3) ความสามารถในการละลายน้ำของสารดูดจับ เมื่อเกิดการดูดจับที่ผิว โมเลกุลจะถูกดึงออกจากน้ำและเกาะบนผิวของของแข็ง สารที่ละลายน้ำได้หรือแตกตัวเป็นไอออนได้จะมีแรงยึดเหนียวกับน้ำสูงจึงเป็นสารที่ยากต่อการดูดจับ ดังนั้นสารที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อยจะถูกดูดจับได้ดี

(4) ขนาดโมเลกุลของสารที่ถูกดูดจับ ขนาดโมเลกุลมีความสำคัญมาดต่อการถูกดูดจับที่ผิว ซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในช่องว่างของสารดูดจับ

(5) ค่าความเป็นกรด-ด่าง ค่าความเป็น กรด-ด่าง ของสารของสารละลายเป็นปัจจัยที่สำคัญของการดูดจับที่ผิว เนื่องจากความเป็น กรด-ด่าง จะมีอิทธิพลต่อการแตกตัวเป็นไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ ดังนั้นจึงมีผลกระทบต่อการดูดจับที่ผิวของตัวแคตาลิสต์

(6) อุณหภูมิ ในกรณีการดูดจับที่ผิวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน พบว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงความสามารถในการดูดจับที่ผิวสูงขึ้นแต่อัตราเร็วในการดูดจับที่ผิวลดลงแต่ในทางตรงกันข้ามถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการดูดจับที่ผิวจะลดลงแต่อัตราเร็วในการดูดจับจะสูงขึ้น

2.1.2 การฉายแสง (Irradiation process) [3]

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำมากระตุ้นจะทำให้เกิดการสร้าง อิเล็กตรอน (e^-) และ โฮล (h^+) ดังสมการที่ (2.1A-2.1C)

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \qquad (2.1\ A)$$

ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชั่น โดยอิเล็กตรอนทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์

$$e^- + A \rightarrow A^- \qquad (2.1\ B)$$

และโฮล (h^+) ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือไอออนต่างๆ

$$h^+ + D \rightarrow D^+ \qquad (2.1\ C)$$

เมื่อ A และ D คือ ตัวรับอิเล็กตรอน (เช่น O_2, H_2O_2) และตัวให้อิเล็กตรอน (เช่น H_2O, OH^-) การนำเทคโนโลยีเกี่ยวกับ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาใช้ในการบำบัดแหล่งน้ำในธรรมชาติ เช่น สระน้ำ แม่น้ำ ลำธารและทะเลสาบ ส่วนใหญ่จะมีระบบบำบัดตัวเองอยู่แล้วตามธรรมชาติ โดยการที่แสงอาทิตย์ไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์เล็กลงกลายไปเป็นคาร์บอนไดซ์ออกไซด์ (CO_2) และผลิตภัณฑ์อื่น ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยานั้นจะอาศัยสารที่ทำให้เกิดสภาพไว (Sensitizer) ทางธรรมชาติหลายตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิรยา นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการทดลองเพื่อยืนยันว่าสารกึ่งตัวนำสามารถเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการทำให้น้ำบริสุทธิ์โดยใช้แสงอาทิตย์ในช่วงอัลตราไวโอเลตย่านใกล้ (Near-UV) กับ ซิงออกไซด์ (ZnO) ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ พบว่าสามารถลดปริมาณโมเลกุลของสารอินทรีย์หลายชนิดลงได้ ต่อมาได้มีการศึกษาวิจัยถึงสารประกอบกึ่งตัวนำอื่นๆเช่น ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ซิงซัลไฟด์ (ZnS) แคดเมียมซัลไฟล์ (CdS) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และไทเทียมไดซ์ออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพ

2.1.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO_2 [3, 5]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO_2 ซึ่งจะทำงานได้ภายใต้การกระตุ้นของแสงในช่วง UV กล่าวคือ ช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำ TiO_2 มีค่าอยู่ในช่วงนั้นซึ่งสามารถคำนวณหาได้จาก

$$E_g = \frac{1240(eV \cdot nm)}{\lambda(nm)} \qquad (2.2)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของแสง และแถบพลังงานของTiO_2 ในเฟสอนาเทสและรูไทล์มีค่าเท่ากัน 3.26 และ 3.05 ตามลำดับ

เมื่อแสงในช่วง UV ตกกระทบผลึกของ TiO_2 ซึ่งเป็นช่วงแสงที่มีพลังงานเหมาะสมที่จะไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนไปอยู่ยังแถบนำและเกิดโฮลในแถบวาเลนส์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น-รีดักชั่นขึ้นที่ผิวรอต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำกับสิ่งแวดล้อมดังรูปที่ 2.2 ในกรณีทั่วไปสำหรับบรรยากาศปกติ เมื่อมีแสงเข้าตกกระทบผลึกปฏิกิริยาที่ผิวรอยต่อระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 กับสภาพแวดล้อมจะเป็นไปตาม 2 เงื่อนไขดังนี้ จาก

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \qquad (2.3)$$

1. Oxidation of water by holes

$$\left(H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-\right) + h^+ \rightarrow H^+ + OH^\bullet \qquad (2.4)$$

2. Transient formation of hydro-peroxide radicals

$$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad (2.5\ A)$$

$$O^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \qquad (2.5\ B)$$

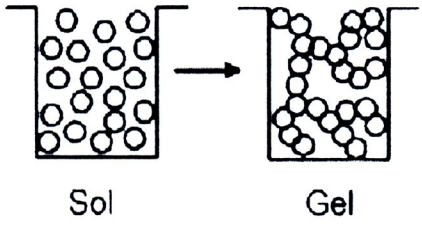
$$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.5\ C)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^\bullet \qquad (2.5\ D)$$

โดยทั้งสองกระบวนการจะสร้างหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคอล (Hydrxyl Radical, $OH^\bullet$) และซุปเปอร์ออกไซด์ (Superoxide, $O_2^{\bullet -}$) ซึ่งสารผลิตทั้งสองอย่างที่ได้จะไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมต่อไป

2.2 กระบวนการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคโซล-เจล และกระบวนการเคลือบแบบจุ่มเคลือบ [6-8]

กระบวนการโซล-เจลเป็นหนึ่งในกระบวนการที่ใช้เตรียมสารเคลือบเพื่อเตรียมชั้นฟิล์ม ซึ่งกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่อาศัยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า "โซล" ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดของอนุภาคประมาณ 0.1-1 μm ไปเป็นของแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่า "เจล"



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนสถานะจากคอลลอยด์ที่เป็นอนุภาคของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว (โซล) กลายเป็นคอลลอยด์ที่เป็นของแข็ง (เจล)

ปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยาคือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นเป็นน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการด้านล่าง มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ ค่าความเป็นกรดเป็นด่างของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้จะทำให้ โซล-เจล ที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

Hydrolysis:	$M\text{-}O\text{-}R+H_2O \rightarrow M\text{-}OH+R\text{-}OH$	(2.6 A)
Water condensation:	$M\text{-}OH+HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M+H_2O$	(2.6 B)
Alcohol condensation:	$M\text{-}O\text{-}R+HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M+R\text{-}OH$	(2.6 C)

เมื่อ M แทนโลหะได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอลซิล (Alkoxyl Group)

ในการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคแบบ โซล-เจล นั้นสารตั้งต้นที่ใช้ส่วนใหญ่มักจะเป็นโลหะหรือกึ่งโลหะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์ (Ligand) ต่างๆ เทคนิค โซล-เจล นี้สามารถใช้สารประกอบตั้งต้นได้หลากหลาย ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งแสดงถึงหมู่ลิแกนด์ที่นิยมใช้กันมาก เช่น โลหะอัลคอลไซด์ (Metal Alkoxides) สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดีและเป็นสารอินทรีย์ที่มักจะมีพันธะกับอะตอมของโลหะเช่น ซิลิกอนเตตระทอกไซด์ (Silicon Tetrathoxide) หรือเรียกว่าเตตระอีทอกซีเลน (tetraethoxysilane: TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) โดยหมูอัลคอกซิล (OH^-) จะจับเข้ากับอะตอมของโลหะดังสมการ

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - Si(OR)_3 + ROH \qquad (2.7)$$

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดได้สมบูรณ์ หรืออาจเพียงบางส่วนนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำและตัวแคตาลิสต์ที่ใช้ โดยหากเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสที่สมบูรณ์แล้วอาจเขียนได้ดังสมการ

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4ROH \qquad (2.8)$$

เมื่อ R คือหมู่ลิแกนด์โดยที่หมู่ลิแกนด์ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 หมู่ลิแกนด์ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจล

Alkyl		**Alkoxy**	
Methyl	$\bullet CH_3$	Methoxy	$\bullet OCH_3$
Ethyl	$\bullet CH_2CH_3$	Ethoxy	$\bullet OCH_2CH_3$
n-propyl	$\bullet CH_2CH_2CH_3$	n-propoxy	$\bullet OCH_2CH_2CH_3$
n-butyl	$\bullet (CH_2)_3CH_3$	n-butoxy	$\bullet O(CH_2)_3CH_3$
Sec-butyl	$H_3C(\bullet C)HCH_2CH_3$	Sec-butoxy	$H_3C(\bullet O)CHCH_2CH_3$
iso-butyl	$\bullet CH_2CH(CH_3)_2$	iso-butoxy	$\bullet OCH_2CH(CH_3)_2$
teet-butyl	$\bullet C(CH_3)_3$	teet-butoxy	$\bullet OC(CH_3)_3$
Other			
Acetalacetonate		$H_3COC(\bullet O)CH(O\bullet)COCH_3$	
Acetate		$\bullet OOCCH_3$	

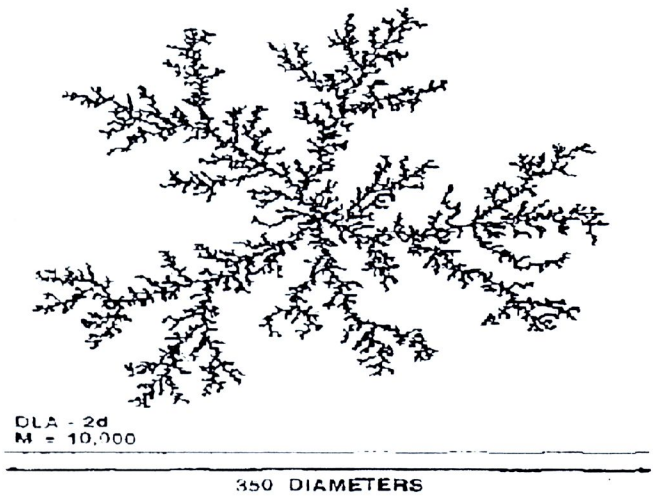
ทั้งนี้โมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสบางส่วนจะทำให้จำนวนโมเลกุลจำนวน 2 โมเลกุลมาเชื่อมต่อกันได้ด้วยปฏิกิริยาควบแน่นเป็นน้ำและแอลกอฮอล์ได้เป็น

$$(OR)_3Si - OH + HO - Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si_O - Si(OR)_3 + H_2O \qquad (2.9)$$

$$(OR)_3Si - OH + HO - Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si - O - Si(OR)_3 + ROH \qquad (2.10)$$

โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดอย่างต่อเนื่องทำให้ได้โมเลกุลที่ประกอบด้วยซิลิกอนที่ใหญ่ขึ้นเรื่อยๆโดยเรียกกระบวนการนี้ว่า "การเกิดโพลิเมอร์ (Polymerization)" โดยที่โพลิเมอร์จะเกิดจากการที่โมโนเมอร์จำนวนมากที่เกิดการสร้างพันธะอย่างน้อย 2 พันธะ ซึ่งจำนวนพันธะที่โมโนเมอร์สามารถรวมตัวได้เรียกว่า ฟังก์ชันนัลลิตี้ (f) ถ้า f=2 หรือเรียกว่าเป็นไบฟังก์ชันนัลโมโนเมอร์ โดยจะสร้างพันธะกับสองหน่วยข้างเคียงได้โมเลกุลที่มีโครงสร้าง 2 มิติ แต่ถ้าโมโนเมอร์มีพันธะที่แอคทีฟ 3 พันธะจะสร้างโมเลกุลที่มีโครงสร้างเครือข่าย 3 มิติ การเกิดโพลิเมอร์ของซิลิกอนอัลคอกไซด์สามารถ

นำไปสู่การเกิดเป็นกิ่งแขนง (Branching) ต่อเนื่องกันเป็นโพลิเมอร์ ถ้าเกิดการไฮโดรไลซิสอย่างสมบูรณ์ของโมโนเมอร์ $[Si(OH)_4]$ ซึ่งเป็นเตตระฟังก์ชันนัลดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สายกิ่งของโพลิเมอร์เมื่อเกิดการไฮโดรไลซิส

อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะ เช่น ปริมาณน้ำลดลง จะทำให้เกิดการควบแน่นน้อยลงส่งผลให้เกิดกิ่งแขนงลดลง ถ้าโมโนเมอร์สามารถเกิดพันธะได้มากกว่า 2 พันธะจะสามารถรวมตัวได้โมเลกุลใหญ่ที่มีขนาดไม่จำกัดและมีขนาดใหญ่มากคือสามารถเห็นด้วยตาเปล่าแพร่กระจายไปทั่วทั้งสารละลาย ซึ่งจะเรียกว่าการเกิด เจล

2.2.1 การเกิดเจล

โดยทั่วไปเจลจะขึ้นอยู่กับการรวมตัวระหว่างโครงสร้างของเข็งและของเหลว ถ้าของเหลวประกอบด้วยน้ำเป็นส่วนใหญ่จะเรียนกว่า เอควาเจล (Aquagel) หรือไฮโดรเจล (Hydrogel) แต่ถ้าของเหลวประกอบด้วยแอลกอฮอล์เป็นส่วนใหญ่จะเรียกเจลนั้นว่า อัลโคเจล (Alcogel) การเกิดเจลในกระบวนการ โซล-เจล โดยเจลอาจเกิดจากการระเหยอย่างรวดเร็วของตัวทำละลายซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มหรือไฟเบอร์ โดยโครงร่างแหของเจลจะเคลื่อนย้ายต่อไปยังตำแหน่งต่างๆจนเกิดการควบแน่นต่อไปเรื่อยๆเกิดเป็นโครงข่ายเชื่อมโยงเกิดเป็นเจล หลังจากการเกิดเจลแล้วจะเกิดการบ่มสาร (Aging) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติหลังจากการเกิดเจล ซึ่งการบ่มสารอาจรวมไปถึงกระบวนการควบแน่นและการละลายตัวและการตกตะกอนใหม่ของโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ การหดตัวของเจล (Shrinkage) อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 2 1 พ.ย. 2555
เลขทะเบียน 191022
เลขเรียกหนังสือ

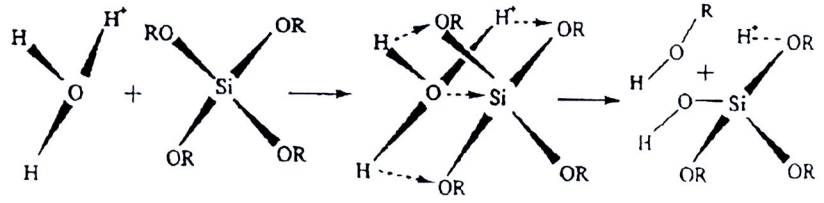
สังเคราะห์หรือการระเหยของของเหลว ในระหว่างการอบแห้ง (Drying) ทำโดยการระเหยภายใต้สภาวะปกติจะทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างเจล ซึ่งเจลที่เกิดจากการอบแห้งที่สภาวะปกติเรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) แต่ถ้านำ เจลไปอบแห้งในเครื่องอบไอน้ำความร้อนสูงภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) ซึ่งไม่มีชั้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและไอน้ำ ดังนั้นจึงไม่มีแรงดันคาปิลารี (Capillary Pressure) ทำให้เกิดการหดตัวเพียงเล็กน้อยของเจล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการอบแห้งเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel)

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการบวนการโซล-เจล

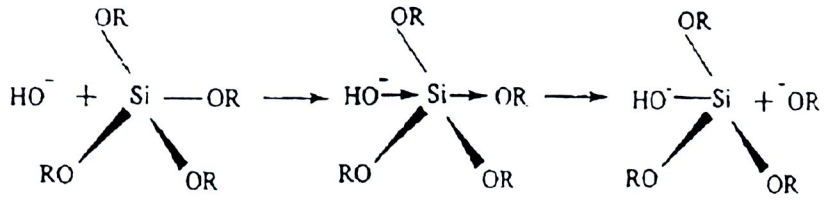
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมสารละลายในกระบวนการ โซล-เจล แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

1 สภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในสภาวะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเร็วกว่าปฏิกิริยาควบแน่น ซึ่งกระบวนการทั้งสองอย่างนำไปสู่การขยายตัวของโพลิเมอร์สายโซ่ตรงและสายโว่กิ่งดังรูปที่ 2.4 และเกิดพันธะข้ามระหว่างสายโซ่ และกรดนี้จะเป็นตัวช่วยทำให้อนุภาคของโลหะอัลคอกไซด์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งกรดที่เลือกมาทำปฏิกิริยานั้นมีหลายชนิดเช่นกัน เช่น กรดไฮโดรคลอริกหรือกรดไนตริก เป็นต้น

2 สภาวะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาการควบแน่นจะทำให้เกิดกลุ่มของโพลีเมอร์ที่เป็นสายกิ่งโซ่ดังรูป 2.5 และเจลจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเชื่อมต่อระหว่างสายพอลิเมอร์



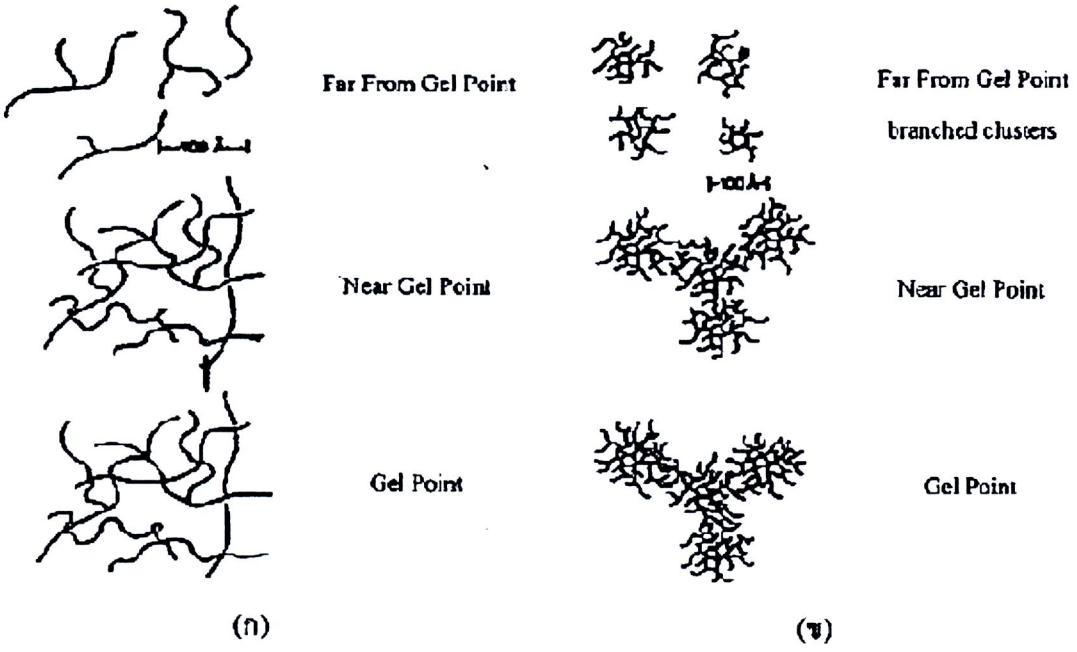
(ก)



(ข)

รูปที่ 2.4 (ก) กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) และ (ข) เป็นกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$)

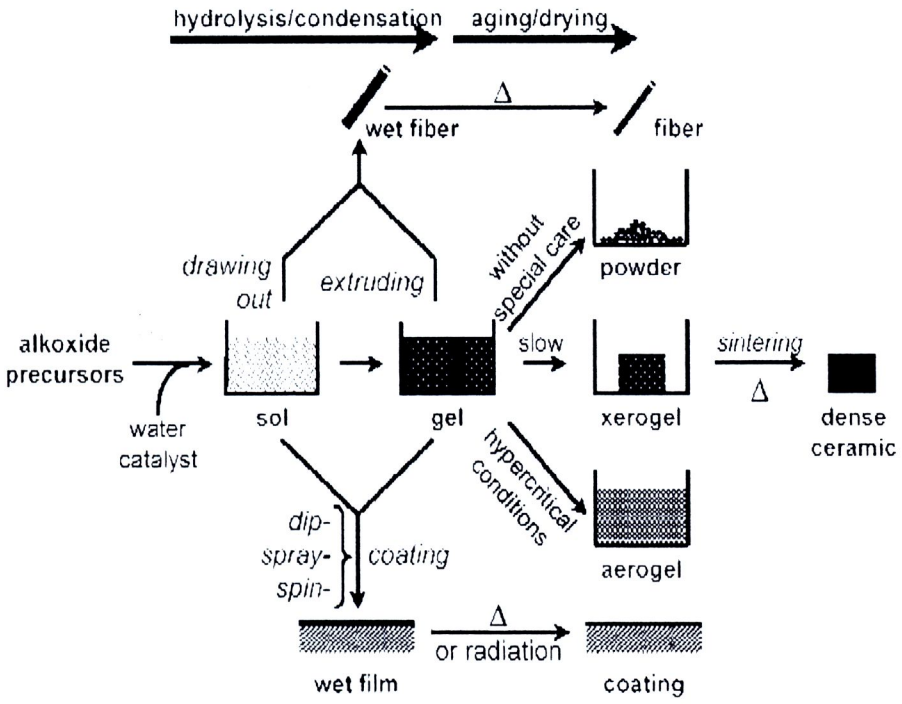
ทั้งนี้กรดและเบสจะส่งผลต่อการเกิดเจลและการเชื่อมต่อกันของกลุ่มโพลิเมอร์ที่แตกต่างกันดัง รูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การโตของโพลิเมอร์และการเกิดเจล (ก) สภาวะที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) สภาวะที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.3 การเตรียมโซล-เจล

ขั้นตอนแรกของการเตรียม โซล-เจล คือผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำหรือแอลกอฮอล์ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะหรือกึ่งโลหะบางชนิดที่ไวต่อปฏิกิริยาเช่น TEOS TMOS หรือเป็นพวก อัลคอกไซด์เช่น อะลูมิเนต (Aluminates) ไททาเนต (Titanate) เป็นต้น แล้วเกิดปฏิกิริยาควบแน่นรวมตัวกันเป็นโครงข่ายอยู่ในสภาวะที่เรียกว่าเจล ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะโซล หรือ เจล เมื่อเข้าสู่สภาวะทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณในรูปแบบต่างๆเช่น เส้นใย (Fiber) แอโรเจล (Aerogel) ซีโรเจล (Xerogel) ผง (Powder) หรือฟิล์มเคลือบ (Coating Films) บนวัสดุรองรับ ซึ่งสรุปกระบวนการได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กระบวนเตรียมการโซล-เจล

2.2.4 การเคลือบแบบจุ่มเคลือบ [7]

วิธีการเคลือบผิวมีอยู่ 2 แบบที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป คือการจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch Dip Coating) และการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง

- **การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch Dip Coating)**

ในการจุ่มเคลือบแบบนั้นสามารถแบ่งขั้นตอนในขณะเคลือบได้ 5 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) ถึง (จ)ดังนี้

ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงาน (Immersion)

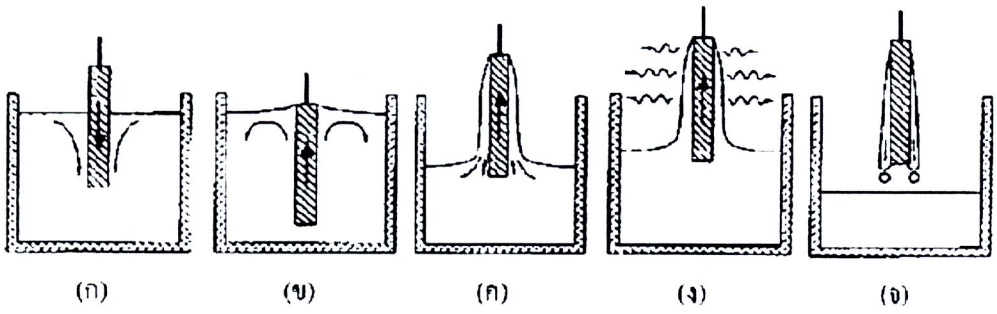
ข) ขั้นตอนการเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (Start Up)

ค) ขั้นตอนที่สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (Deposition and Drainage)

ง) ขั้นตอนที่สารละลายระเหย (Evaporation)

จ) ขั้นตอนที่สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (drainage)

สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่ายเช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนการระเหยมักจะเกิดขึ้นพร้อมๆกับขั้นตอน (ข) (ค) และ (ง)

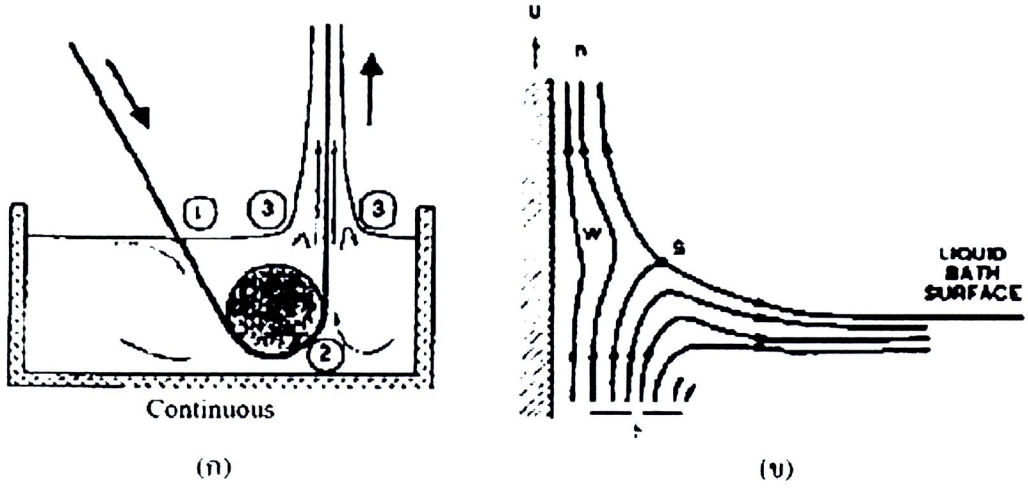


รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบกะ (ก) Immersion (ข) Start up (ค) Deposition and Drainage (ง) Evaporation (จ) Drainage

- **การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (Continuous Dip coating) [7]**

การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องแตกต่างจากกับการจุ่มเคลือบแบบกะตรงที่จะไม่มีการแยกขั้นตอนที่ (ข) และ (จ)ของการจุ่มเคลือบแบบกะออกจากกัน แต่จะแยกขั้นตอนการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายออกจากขั้นตอนอื่น

โดยชิ้นงานจะถูกดึงผ่านสารละลาย และทำให้เกิดชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณระหว่างฟิล์มของสารละลายที่เกาะชิ้นงานกับผิวหน้าของสารละลายในอ่างเคลือบ (บริเวณที่ 3 ในรูปที่ 2.7 (ก)) ชั้นขอบเขตนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนคือ ชั้นขอบเขตด้านในและชั้นขอบเขตด้านนอก



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (ก) การจุ่มเคลือบอย่างต่อเนื่อง (ข) ขั้นขอบเขตของบริเวณที่ 3 ของรูป (ก)

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

ชั้นขอบเขตด้านในจะเกาะติดอยู่กับชิ้นงานและเคลื่อนที่ขึ้นไปบนชิ้นงาน ส่วนขอบเขตชั้นนอกจะเคลื่อนที่กลับลงมา ความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานนั้นจะมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งของจุดที่แบ่งระหว่างชั้นขอบเขตด้านนอกและชั้นขอบเขตด้านในโดยที่บริเวณเหล่านี้จะมีแรงกระทำเกิดขึ้นอยู่ 5 แรงคือ

1) แรงดึงที่เกิดจากความหนืดที่ดึงของเหลวขึ้นเมื่อชิ้นงานเคลื่อนที่ขึ้นด้านบน

2) แรงโน้มถ่วง

3) แรงลัพธ์ที่เกิดจากผลรวมของแรงตึงผิวในบริเวณที่เป็นรอยต่อของฟิล์มที่เกาะบนชิ้นงานกับสารละลายในอ่างเคลือบซึ่งมีผิวหน้าเว้าเข้า (Concavely Curve Meniscus)

4) แรงเฉือยของชั้นขอบเขตของของเหลวในบริเวณที่ของเหลวเกาะกับชิ้นงาน

5) แรงที่เกิดจากความดันไม่สม่ำเสมอ (สำหรับฟิล์มที่มีความหนาต่ำกว่า 1 μm) วิธีการเคลือบด้วยโซล-เจลนั้นการระเหยมักจะขึ้นอยู่กับการแข็งตัวของฟิล์มที่เคลือบ

โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหยนั้น คืออัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของก๊าซ ที่ชั้นขอบเขตบางๆ ที่อยู่ติดกับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของก๊าซ เพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้การแพร่เพิ่มขึ้นได้อย่างมาก

2.3 วัสดุรองเคลือบ (Substrates)

ในกระบวนการเคลือบฟิล์มนั้น วัสดุรองเคลือบจะเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติของฟิล์มและประสิทธิภาพของการนำใช้งานด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์ม TiO_2 ลงบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด AISI-304 (Stainless steel AISI-304) เนื่องจากสภาพแวดล้อมที่ต้องสัมผัสกับความชื้นและน้ำเสียตลอดเวลา อีกทั้งการยึดเกาะระหว่างชั้นฟิล์มกับวัสดุรองเคลือบที่ดี เหล็กกล้าไร้สนิมจึงเป็นหนึ่งในวัสดุที่เหมาะสมแก่การใช้งาน

2.4 น้ำเสียจากชุมชน (Domestic Wastewater)

2.4.1 น้ำเสียชุมชน

น้ำเสีย หมายถึง น้ำที่มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ มากมาย จนกระทั่งกลายเป็นน้ำที่ไม่เป็นที่ต้องการและน่ารังเกียจของคนทั่วไป ไม่เหมาะสมสำหรับใช้ประโยชน์อีกต่อไป หรือถ้าปล่อยลงสู่ลำน้ำธรรมชาติก็จะทำให้คุณภาพน้ำของธรรมชาติเสียหายได้

น้ำเสียชุมชน (Domestic Wastewater) หมายถึง น้ำเสียที่เกิดจากกิจกรรมประจำวันของประชาชนที่อาศัยอยู่ในชุมชน และกิจกรรมที่เป็นอาชีพ ได้แก่ น้ำเสียที่เกิดจากการประกอบอาหาร

และชำระล้างสิ่งสกปรกทั้งหลายภายในครัวเรือน และอาคารประเภทต่างๆ เป็นต้น ปริมาณน้ำเสียที่ปล่อยทิ้งจากบ้านเรือน อาคาร จะมีค่าประมาณร้อยละ 80 ของปริมาณน้ำใช้

2.4.2 ลักษณะน้ำเสีย

เกิดจากบ้านพักอาศัยประกอบไปด้วยน้ำเสียจากกิจกรรมต่าง ๆ ในชีวิตประจำวัน ซึ่งมีองค์ประกอบต่าง ๆ ดังนี้ (กรมควบคุมมลพิษ, 2535)

1) สารอินทรีย์ ได้แก่ คาร์โบไฮเดรต โปรตีน ไขมัน เช่น เศษข้าว ก๋วยเตี๋ยว น้ำแกง เศษใบตอง พืชผัก ชิ้นเนื้อ เป็นต้น ซึ่งสามารถถูกย่อยสลายได้ โดยจุลินทรีย์ที่ใช้ออกซิเจน ทำให้ระดับออกซิเจนละลายน้ำ (Dissolved Oxygen; DO) ลดลงเกิดสภาพเน่าเหม็นได้ ปริมาณของสารอินทรีย์ในน้ำนิยมวัดด้วยค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand; BOD) เมื่อค่าบีโอดีในน้ำสูงแสดงว่ามีสารอินทรีย์ปะปนอยู่มากและสภาพเน่าเหม็นจะเกิดขึ้นได้ง่าย

2) สารอนินทรีย์ ได้แก่ แร่ธาตุต่าง ๆ ที่อาจไม่ทำให้เกิดน้ำเน่าเหม็น แต่อาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ได้แก่ คลอไรด์, ซัลเฟอร์ เป็นต้น

3) โลหะหนักและสารพิษ อาจอยู่ในรูปของสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์และสามารถสะสมอยู่ในวงจรอาหาร เกิดเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต เช่น ปรอท โครเมียม ทองแดง ปกติจะอยู่ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม และสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดศัตรูพืชที่ปนมากับน้ำทิ้งจากการเกษตร สำหรับในเขตชุมชนอาจมีสารมลพิษนี้มาจากอุตสาหกรรมในครัวเรือนบางประเภท เช่น ร้านชุบโลหะ อู่ซ่อมรถ และน้ำเสียจากโรงพยาบาล เป็นต้น

4) น้ำมันและสารลอยน้ำต่าง ๆ เป็นอุปสรรคต่อการสังเคราะห์แสง และกีดขวางการกระจายของออกซิเจนจากอากาศลงสู่น้ำ นอกจากนั้นยังทำให้เกิดสภาพไม่น่าดู

5) ของแข็ง เมื่อจมตัวสู่ก้นลำน้ำ ทำให้เกิดสภาพไร้ออกซิเจนที่ท้องน้ำ ทำให้แหล่งน้ำตื้นเขิน มีความขุ่นสูง มีผลกระทบต่อการดำรงชีพของสัตว์น้ำ

6) สารก่อให้เกิดฟอง/สารซักฟอก ได้แก่ ผงซักฟอก สบู่ ฟองจะกีดกันการกระจายของออกซิเจนในอากาศสู่น้ำ และอาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ

7) จุลินทรีย์ น้ำเสียจากโรงฟอกหนัง โรงฆ่าสัตว์ หรือโรงงานอาหารกระป๋อง จะมีจุลินทรีย์เป็นจำนวนมากจุลินทรีย์เหล่านี้ใช้ออกซิเจนในการดำรงชีวิต สามารถลดระดับของออกซิเจนละลายน้ำ ทำให้เกิดสภาพเน่าเหม็น นอกจากนี้จุลินทรีย์บางชนิดอาจเป็นเชื้อโรคที่เป็นอันตรายต่อประชาชน เช่น จุลินทรีย์ในน้ำเสียจากโรงพยาบาล

8) ธาตุอาหาร ได้แก่ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส เมื่อมีปริมาณสูงจะทำให้เกิดการเจริญเติบโตและเพิ่มปริมาณอย่างรวดเร็วของสาหร่าย (Algae Bloom) ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญทำให้

ระดับออกซิเจนในน้ำลดลงต่ำมากในช่วงกลางคืน อีกทั้งยังทำให้เกิดวัชพืชน้ำ ซึ่งเป็นปัญหาแก่การสัญจรทางน้ำ

9) กลิ่น เกิดจากก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายของสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน หรือกลิ่นอื่น ๆ จากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น โรงงานทำปลาป่น โรงฆ่าสัตว์ เป็นต้น

2.4.3 ตัวแปรคุณลักษณะน้ำเสีย

1) **พีเอช** (pH) เป็นค่าที่บอกถึงความเป็นกรดเป็นด่างของน้ำเสีย โดยทั่วไปสิ่งมีชีวิตในน้ำหรือจุลินทรีย์ในถังบำบัดจะดำรงชีพได้ดีในสภาะ เป็นกลาง คือ pH ประมาณ 6-8

2) **บีโอดี** (Biochemical Oxygen Demand: BOD) เป็นค่าที่บอกถึงปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ถ้าค่าบีโอดีสูงแสดงว่าความต้องการออกซิเจนสูง นั่นคือมีความสกปรกหรือสารอินทรีย์ในน้ำมาก

3) **ปริมาณของแข็ง** (Solids: TS) หมายถึงปริมาณสารต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ทั้งในลักษณะที่ไม่ละลายน้ำและที่ละลายน้ำ(Dissolved Solids: TDS) ของแข็งบางชนิดมีน้ำหนักเบาและแขวนลอยอยู่ในน้ำ (Suspended Solids: TSS) บางชนิดหนักและจมตัวลงเบื้องล่าง (Settleable Solids) ของแข็งที่ไม่ละลายน้ำนี้อาจสร้างปัญหาในการอุดตันเครื่องเติมอากาศ และถ้าปล่อยทิ้งในปริมาณมากจะทำให้เกิดความสกปรกและตื้นเขินในลำน้ำธรรมชาติ ตลอดจนบดบังแสงแดดที่ส่องลงสู่ท้องน้ำ

4) **ไนโตรเจน** (Nitrogen: TKN) เป็นธาตุจำเป็นในการสร้างเซลล์ ของสิ่งมีชีวิต ไนโตรเจนจะเปลี่ยนสภาพเป็นแอมโมเนีย ถ้าหากในน้ำมีออกซิเจนพอเพียงก็จะถูกย่อยสลายไปเป็นไนไทรต์และไนเตรท ดังนั้นการปล่อยน้ำเสียที่มีสารประกอบไนโตรเจนสูงจึงทำให้ออกซิเจนที่มีอยู่ ในลำน้ำลดน้อยลง

5) **ไขมันและน้ำมัน** (Fat, Oil, and Grease: FOG) ส่วนใหญ่ ได้แก่ น้ำมันและไขมันจากพืชและสัตว์ที่ใช้ในการทำอาหาร สบู่จากการอาบน้ำ ฟองสารซักฟอกจากการชำระล้าง สารเหล่านี้มีน้ำหนักเบาและลอยน้ำ ทำให้เกิดสภาพไม่น่าดูและขวางกั้นการซึมของอกอซิเจนจากอากาศสู่แหล่งน้ำ นอกจากนี้ยังมีค่าบีโอดีสูงเพราะเป็นสารอินทรีย์

6) **ซีโอดี** (Chemical Oxygen Demand:COD) คือค่าปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการย่อยสารอินทรีย์ด้วยวิธีการทางเคมี มักใช้เทียบหาค่าบีโอดีโดยคร่าวๆ ปกติ COD: BOD ของน้ำเสียชุมชนประมาณ 2-4 เท่า

(กรมควบคุมมลพิษ, 2535)

2.4.4 แหล่งน้ำเสียจากชุมชน

แหล่งน้ำเสียจากชุมชน ซึ่งเมื่อพิจารณาลักษณะของน้ำเสียจากอาคารประเภทต่างๆ แสดงดัง ตาราง ที่ 2.2 และ มาตรฐานน้ำทิ้งโดยกรมควบคุมมลพิษ 2535 แสดงดังภาคผนวก ก.

ตารางที่ 2.2 ลักษณะของน้ำเสียจากอาคารประเภทต่างๆ

ลักษณะของน้ำเสียจากอาคารประเภทต่างๆ													
ลักษณะ	หอพัก		ภัตตาคาร		โรงพยาบาล	ตลาดสด	อาหารสำนักงาน		สถานบริการอาบ อบ นวด*	ห้างสรรพสินค้า	โรงภาพยนตร์	โรงแรม	อาคารชุด (คอนโด มิเนียม)
	จากส้วม	จากส่วนอื่นๆ	จากส้วมบำบัดแล้ว+ครัวและอื่นๆ	จากครัว+อื่นๆ			จากส้วม	จากครัวอื่นๆ					
pH	8.55	7.78	6.54	6.74	6.84	6.67	8.1	7.4	6.6	7.51	7.53	7.05	7.2
COD(mg/l)	1,290	135	1,785	3,164	350	2,528	392	96	117	253	110	311	221
BOD(mg/l)	723	75	919	1,759	238	1,172	181	41	55	81	60	190	151
TKN(mg/l)	329	19.2	55.1	63.2	15.2	76.5	44.1	9.7	14.1	66.8	72.7	23	33.7
PO_4 (mg/l)	6.8	3.9	3.2	2.6	3.29	5.1	2	0.4	14.7	10.1	2.7	1.8	2
SS (mg/l)	666	29	401	913	87.06	662	158	26	17.1	61	45	84	63
FOG(mg/l)	377	411	1,136	1,570	631	897	455	527	452.86	577	219	563	473

* บำบัดมาแล้วบางส่วน

ที่มา (กรมควบคุมมลพิษ, 2535)

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

2.5 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

ฟิล์ม TiO_2 เป็นฟิล์มเคลือบที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic activity) ซึ่งมีความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง [9-10] และฟิล์ม TiO_2 ที่มีเฟสอนาเทส (Anatase phase) จะมีสมบัติความ Photocatalytic activity ที่ดี [11-13] ซึ่งในการศึกษาฟิล์ม TiO_2 แบ่งการศึกษาได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการเตรียมฟิล์ม TiO_2 และส่วนการวิเคราะห์ฟิล์ม TiO_2

2.5.1 การเตรียมฟิล์ม TiO_2 โดยเทคนิค Sol-gel

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นเป็น ไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ [14], ไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพานอลและใช้ 2-โพรพานอลเป็นตัวทำละลาย [15], เตตระบิวทิวออโทไททาเนท-เอทานอล-น้ำ-ไดเอทาโนลาไมน์ [16] และไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์-ไอโซโพรพานอล-ไฮโดรคลอริก [17] สามารถสร้าง Sol-Gel และเคลือบลงเป็นวัสดุที่หลังจากเคลือบแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 300-500°C แสดงเฟสอนาเทส และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะแสดงเฟสรูไทล์ชัดเจนมากขึ้น ซึ่งการอบฟิล์มที่เป็นผลึกในเฟสตามที่ต้องการเหมาะต่อการนำไปเคลือบและสร้างฟิล์มลงบนวัสดุรองเคลือบที่มีจุดหลอมเหลวสูง ความหนาของฟิล์ม จะมีความสำคัญต่อโครงสร้างผลึก และสมบัติความเป็น Photocatalytic activity ซึ่งยังต้องมีการศึกษาต่อไป จากรายงานที่ผ่านมามีการศึกษาที่ความหนาต่างๆ เพื่อกำหนดความหนาให้เหมาะกับการใช้เครื่องมือในการศึกษาฟิล์ม TiO_2 อย่างไรก็ตามจากรายงานที่ผ่านมา พบว่าความหนาที่นำมาศึกษาอยู่ในช่วงความหนาประมาณ 65-950 nm [11]

2.5.2 การวิเคราะห์ฟิล์ม TiO_2

โดยทั่วไปภายหลังจากการเคลือบฟิล์มจำเป็นต้องมีการวิเคราะห์และตรวจสอบสมบัติของฟิล์มว่าเป็นไปตามต้องการหรือไม่ ในกรณีของฟิล์ม TiO_2 สำหรับวิธีการตรวจสอบสมบัติ photocatalytic activity ของฟิล์มที่เป็นมาตรฐานยังไม่มีการกำหนดไว้ชัดเจนแต่ก็มีวิธีการที่ยอมรับกันทั่วไปเท่าที่ค้นหาได้จากรายงานวิจัยต่างๆหลายวิธี ที่สำคัญๆ และใช้กันค่อนข้างมาก คือ การวัด photocatalytic activity ของฟิล์ม จากการป้ายสารบางอย่างบนพื้นผิว แล้วดูการสลายตัวของสารเหล่านั้นภายใต้การฉายแสง UV ด้วยการวัดการเปลี่ยนสี หรือการดูดกลืนแสงสารที่ป้ายไปบนฟิล์ม [18-20]

นอกจากสมบัติ วัด photocatalytic activity ของฟิล์มแล้วยังต้องวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีอื่นๆของฟิล์มอีกด้วย เพื่อให้ทราบว่าฟิล์มที่ได้มีสมบัติที่เหมาะกับการประยุกต์ใช้

งาน รวมทั้งเพื่อประโยชน์ในการทดลองเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์ม และการปรับปรุงประสิทธิภาพของฟิล์ม ให้สอดคล้องกับการใช้งานต่อไป สมบัติของฟิล์มดังกล่าวอาจจะเป็นเรื่องทั่วไปที่ต้องทราบในการประยุกต์ใช้งานฟิล์มบางเช่น ความหนา ความแข็ง ความคงทนของฟิล์ม เป็นต้น และยังมีสมบัติของฟิล์มที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการใช้งาน เช่น โครงสร้างทางจุลภาคและ surface roughness ของฟิล์ม โครงสร้างทางผลึกของชั้นฟิล์มรวมทั้งส่วนผสมของ crystal phase ต่างๆ ภายในฟิล์ม สมบัติแสงของวัสดุฟิล์ม (n,k) ค่า optical band gap ของฟิล์ม องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม และ การนำไฟฟ้าของฟิล์ม เป็นต้น

เห็นได้ว่าเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มมีหลากหลาย เท่าที่พบในรายงานเทคนิคที่ใช้เป็นหลักได้แก่ Scanning electron microscopy (SEM) [18 , 21, 22, 23-26], X-ray diffraction (XRD) [18-20, 24-25,29-30] , UV-Vis Spectrophotometry [29, 31] เป็นต้น

ดังนั้นการวัดและวิเคราะห์ฟิล์ม TiO_2 สำหรับใช้เคลือบเพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสียอาจแบ่งออกได้คร่าวๆ ได้แก่ การวัด Photocatalytic activity โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ความหนาของฟิล์ม เป็นต้น

การวัด photocatalytic activity ของฟิล์มเพื่อให้ทราบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีสมบัติที่ดีมากน้อยเพียงใด หลักการคือทำการเคลือบหรือป้ายสารอินทรีย์ที่สมบัติทางเคมี โดยสารเคลือบเหล่านี้สามารถถูกทำลายหรือย่อยสลายได้ด้วยปฏิกิริยา oxidation ของ photocatalytic activity บนฟิล์ม self-cleaning ตัวอย่างเช่น rhodamine B, stearic acid, methylene blue, methyl orange, trichloroethylene และ salad oil เป็นต้น อัตราเร็วของการถูกทำลายจะวัดได้จากสมบัติทางเคมีหรือทางแสงที่เปลี่ยนไป ด้วยเครื่องมือต่างๆ การวัดความเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงในช่วง UV หรือ IR เครื่องมือหลักที่ใช้ในการวัด photocatalytic activity ได้แก่ เครื่องวัด FTIR และ เครื่อง spectrophotometer

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของผลึก เพื่อตรวจหาสภาพของฟิล์มที่เหมาะสมหรือมีประสิทธิภาพดี จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มซึ่งขึ้นกับเทคนิคการเตรียมฟิล์มและการเติบโตของฟิล์มมีผลอย่างมากกับ photocatalytic activity ของฟิล์ม เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มหลักๆ ได้แก่ SEM, TEM, SE และ AFM

การวิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกของฟิล์ม เป็นเรื่องสำคัญที่สุดอีกอย่างหนึ่งในการวิเคราะห์ฟิล์ม Self-cleaning โดยเฉพาะฟิล์ม TiO_2 ที่กำลังจะศึกษา เนื่องจากฟิล์ม TiO_2 มีโครงสร้างทางผลึกได้หลายแบบ ที่พบในฟิล์มมีแบบ rutile และ anatase นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างผลึกทั้งสองแบบตอบสนองต่อขบวนการ photocatalytic activity ที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปฟิล์ม anatase จะ

มี photocatalytic activity ที่สูงกว่าฟิล์ม rutile การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางต้องอาศัยเทคนิค XRD และ TEM เพื่อศึกษา diffraction pattern

การวัดความหนาของฟิล์มบางประมาณ 1 micron ซึ่งส่วนใหญ่จะเตรียมด้วยวิธี sol-gel หรือ dipping ทำได้ง่ายโดยใช้เครื่องวัดความหนาแบบ stylus profile meter อย่างไรก็ตามฟิล์ม self-cleaning ที่ประยุกต์ใช้บนแก้วด้วยวิธี อื่นๆ เช่น sputtering มักจะเป็นฟิล์มที่บางมาก ความหนาประมาณ 150 nm หรือ น้อยกว่า จำเป็นต้องใช้เทคนิคที่ยุ่งยากมากขึ้น เช่น SEM ของ fracture surface และ TEM นอกจากนี้เทคนิค SE และ Spectrophotometer ก็สามารถพัฒนาขึ้นมาใช้วัดความหนาของฟิล์มได้อย่างรวดเร็วและไม่ทำลายชิ้นงานได้

การวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มมีความสำคัญกับการใช้งานของฟิล์ม การส่องผ่านของแสง (Transmission) การสะท้อนแสง (Reflection) และการดูดกลืนแสงของฟิล์มสามารถวัดได้ด้วยเครื่อง UV-Vis-Near IR spectrometer รวมทั้งใช้เทคนิคนี้วิเคราะห์ความหนา ค่าคงที่ทางแสง และ Energy Gapได้อีกด้วยซึ่งจะมีความสำคัญเป็นอย่างมากใน optical coating application เพื่อประยุกต์ใช้งานด้านฟิล์มบางทางแสง

การทดสอบความคงทนของฟิล์มทำได้หลายวิธีขึ้นการการประยุกต์ใช้งานของฟิล์มนั้น การทดสอบพื้นฐาน เช่น การติดแน่น การทนความร้อน การทนความชื้น หรือการจำลองการใช้งานจริง สามารถทำได้ตามมาตรฐานของการทดสอบฟิล์มที่ขึ้นการใช้งานของฟิล์ม มาตรฐานเหล่านี้ถูกกำหนดและประกาศไว้ชัดเจนแล้วเป็นส่วนใหญ่ เช่น มาตรฐานของฟิล์มกระจกอาคาร เป็นต้น
การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีอื่นๆ หมายถึงการวิเคราะห์ฟิล์มที่ไม่ได้กล่าวถึงข้างต้น ซึ่งอาจจะมีผลต่อการศึกษาและวิจัยฟิล์ม เช่น film composition, optical band gap, work function, conductivity, sheet resistance, Raman shift เป็นต้น

2.5.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย

สำหรับการตรวจสอบน้ำเสียที่ได้จากการบำบัดด้วย TiO_2 และเทคนิคการตรวจสอบและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียตรวจสอบได้ตามรายงานวิจัยดังนี้ [32-35] นอกจากนี้การบำบัดน้ำเสียยังต้องการบำบัดตาม Standard Methods of Water and Wastewater ได้แก่ pH, COD, BOD, สภาพความเป็นด่าง, สี ของแข็งแขวนลอย, ทีเคเอ็น และฟอสฟอรัส เป็นต้น

สุดารัตน์ จิรภัทรสกุล [4] ได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลจากไทเทเนียมบิวออกไซด์ ไดเอทาโนลามีน และน้ำในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน เพื่อกำจัดโครเมียม (VI) ออกจากน้ำเสียด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิสโดยเคลือบบนแผ่นแก้วเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเติม และไม่เติมไดเอทาโนลามีน พบว่าเมื่อเติมไดเอทาโน

ลามีน จะได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบแข็งแรงมีความสามารถในการยึดติดกับผิวของตัวกลางได้อย่างดี และเมื่อนำฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ไปกำจัดโครเมียมพบว่าฟิล์มที่ได้จากการเตรียมด้วยไทเทเนียมบิวทอกไซด์:เอทานอล:ไดเอทาโนลามีน:น้ำ ในอัตราส่วนโมลาร์ 1:20:1:0.5 สามารถกำจัดโครเมียมได้ดีที่สุด

ฉลาด บรรเทา และชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกมล [36] น้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษมีสีซึ่งเกิดจากลิกนินเป็นองค์ประกอบซึ่งยากต่อการบำบัด โครงการนี้เป็นการศึกษาการบำบัดสีจากน้ำเสียโรงงานผลิตเยื่อกระดาษโดยไทเทเนียมไดออกไซด์โดยปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาระยะเวลา ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการบำบัด และประสิทธิภาพในการนำไปใช้บำบัดน้ำเสียจริง การทดลองทำโดยใช้แบบจำลองแบบเติมเต็มครั้งเดียว (Batch) และใช้น้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งปริมาณลิกนิน 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการหาระยะเวลาโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าระยะเวลาลิกนินถูกบำบัดหมดใน 8 ชั่วโมง การศึกษาหาปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสม พบว่า ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมคือ 4.0 กรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการกำจัด สามารถการกำจัดลิกนินได้ทั้งหมดและจากการทดลองในการบำบัดสีจากลิกนินในน้ำเสียจริงซึ่งมีปริมาณลิกนิน 27.4 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าเมื่อใช้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 4.0 กรัมต่อลิตร และระยะเวลา 8 ชั่วโมง ประสิทธิภาพการกำจัด ลิกนิน สามารถกำจัดได้ ร้อยละ 69.8

Houas, et al. [37] ได้ศึกษาการกำจัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงซึ่งอาศัยไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาความเข้มของเมทิลีนบลูในการศึกษาครั้งนี้ใช้ถังปฏิกรณ์ Pyrex reactor ซึ่งมีรูปร่างแบบทรงกระบอกขนาด 90 มิลลิลิตร พื้นที่หน้าตัด 11 ตารางเซนติเมตร การวิเคราะห์ทำโดยวัดค่าความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลูจากเครื่อง UV-vis Spectrometer จากการศึกษาสามารถพบว่าสารละลายเมทิลีนบลูสามารถถูกกำจัดได้ ผลจากการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สามารถหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา 6.25×10^{3} โมลต่อลิตร และเมื่อควบคุมค่าความเป็น pH 3-9 ความสามารถในการลดสีของ เมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น โดยการกระตุ้นด้วยแสงภายใต้กระบวนการเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสง เปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารของวงเบนซีนอยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แอมโมเนียและ ไนเตรต ต่อมา

Zhang ,et al. [38] ได้ศึกษาการทดสอบการกำจัดสารเมทิลีนบลู โดยใช้แสงอาทิตย์การเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสง เพื่อความสัมพันธ์ค่าความเป็น pH ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู และความเข้มแสงอาทิตย์ โดยศึกษาค่าสารอินทรีย์รวมพบว่า ค่าความเป็น pH ที่เหมาะสมมีค่าประมาณ 4 และผลของความเข้มแสงในแต่ละค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน

Huang, et al. [39] ศึกษาการปรับปรุง TiO_2 โดยใช้ Pt เป็นตัวเคลือบบน Natural zeolites โดยการใช้เทคนิค Sol-gel และการใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการศึกษาถึงสมบัติของกระบวนการเร่งปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสง โดยใช้เครื่อง UV-vis Absorption Spectrum FTIR Spectrum SEM Spectroscopy เพื่อดูความสามารถในการลดสีเมทิลออเร็นจ ภายใต้การฉายรังสีด้วยแสงยูวี จากการทดลองจะเห็นว่าเมื่อเราเติม Pt ลงไปจำนวนร้อยละ 1.5 สามารถลดสีของเมทิลออเรนจ์ได้ถึงร้อยละ 81.9

Kuo ,et al. [34] การประยุกต์ใช้ฟิล์ม TiO_2 บนใบพัดแบบมีแกนหมุนรอบขนาดของถังปฏิกรณ์ปริมาตร 8 ลิตร ศึกษาลดสีย้อมผ้าประเภทต่างๆ เช่น เมทธิลีนบลู (MB) (λ_{max}, 660 นาโนเมตร) สี RR195 (λ_{max}, 540 นาโนเมตร) และ RY145 (λ_{max}, 420 นาโนเมตร) ภายใต้การฉายรังสีจากแสงอาทิตย์ จากการทดลองการย่อยสลายสีของสีย้อมโดยใช้ระบบพลังงานแสงอาทิตย์โดยไม่มีฟิล์ม Photocatalytic TiO_2 ร้อยละการกำจัดสีสำหรับ MB, RR195 และ RY145 พบว่า 23.3, -9.3 และ -20.7 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาการฉายรังสี Intermediates แสงอาทิตย์ แต่เป็นฟิล์ม TiO_2 ความสามารถในการย่อยสลายสีของ MB, RR195 และ RY145 ได้ถึงร้อยละ 93.6, 85.3 และ 71.1ตามลำดับ