จลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์

นางสาวจิรานุช ศิริเปรมฤดี วท.บ. (วิศวกรรมอาหาร)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมอาหาร
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2550

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ผศ.ดร.ชัยรัตน์ ตั้งดวงดี)

.... กรรมการ
(ผศ.ดร.มณฑิรา นพรัตน์)

.... กรรมการ
(ดร.วรินธร สงคศิริ)

.... กรรมการ
(ดร.พิมพา ลิ้มทองกุล)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	จลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์
หน่วยกิต	12
ผู้เขียน	นางสาวจิรานุช ศิริเปรมฤดี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มณฑิรา นพรัตน์
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมอาหาร
ภาควิชา	วิศวกรรมอาหาร
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2550

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของโฟโตคะตะไลซิสออกซิเดชันของไซยาไนด์ ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้ใช้แผ่นกระจกที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ ขนาดพื้นที่ผิว 16.5 ตารางเซนติเมตร ต่อสารละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร วางลงในถังปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอก ใช้หลอดอัลตราไวโอเลตขนาด 10 วัตต์เป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยวางไว้ภายนอกถังปฏิกรณ์ ที่ระยะห่าง 10 ซนติเมตร จากการศึกษาอัตราการเกิดโฟโตออกซิเดชันของไซยาไนด์ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ ที่ 10, 20, 40, 100 200 และ 400 ppm และปริมาณแป้งที่ 0, 0.2, 0.4 และ 0.8 เปอร์เซนต์น้ำหนักโดยปริมาตร พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปสามชั่วโมงสามารถกำจัดไซยาไนด์ไปได้มากกว่าร้อยละ 80 ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นและค่าความเป็นกรดด่างมีผลต่ออัตราการสลายของไซยาไนด์ โดยเปอร์เซนต์การสลายของไซยาไนด์มีค่าต่ำเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์สูง นอกจากนี้ที่ค่าความเป็นกรดด่างต่ำเปอร์เซนต์การสลายของไซยาไนด์มีค่าต่ำลงเช่นกัน อัตราการสลายตัวของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Langmuir-Hinshelwood

คำสำคัญ : การออกซิไดซ์ไซยาไนด์/ จลนพลศาสตร์ / ไททาเนียมไดออกไซด์ / แป้งมันสำปะหลัง

Thesis Title	Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Cyanide by using Titanium Dioxide in Cassava Starch Production Process
Thesis Credits	12
Candidate	Miss Jiranoot Siripremrudee
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Montira Nopharatana
Program	Master of Engineering
Field of Study	Food Engineering
Department	Food Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2550

Abstract

This research aimed to investigate the kinetics of photocatalytic oxidation of cyanide in the cassava starch production process. A glass plate with a surface area of 16.5 cm^2 per 50 ml aqueous solution of potassium cyanide was coated with TiO_2 and placed at the center of a reactor. The light source was 10 Watt UV lamp, located at the external of the cylindrical glass reactor at a distance of 10 cm from the reactor. During illumination cyanide photo-oxidation rate was determined at different initial cyanide concentrations of 10, 20, 40, 100, 200 and 400 ppm and starch concentrations of 0, 0.2, 0.4 and 0.8 percent weight by volume. The results revealed that more than 80% of cyanide was removed after 3 hours of illumination at pH 7 and 9. The initial cyanide concentration and pH affected the cyanide degradation rate. The percentage of cyanide decomposition was lower when the initial cyanide concentration was higher. Moreover, the percentage of residual cyanide increased at a lower pH value. The Langmuir-Hinshelwood kinetics model could successfully describe the influence of the initial cyanide concentration on the rate of photocatalysis oxidation.

Keywords: Cassava Starch / Cyanide oxidation/ Kinetics/ TiO_2

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถเสร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความร่วมมือและได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลต่างๆ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ชัยรัตน์ ตั้งดวงดี ประธานกรรมการวิทยานิพนธ์ คณะกรรมการทุกท่าน ผศ.ดร. มณฑิรา นพรัตน์, ดร.วรินธร สงคศิริ, ดร.พิมพา ลิ้มทองกุล ที่กรุณาดูแลให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และชี้แนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัยด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่งมาโดยตลอด ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ห้องปฏิบัติการ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือต่างๆ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินการวิจัย เพื่อนๆ น้องๆ ภาควิชาวิศวกรรมอาหารทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจที่ดี ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ สำนักพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่ง, คุณชไบพร จันอิน และทุกท่านที่ไม่ได้เอ่ยนามมา ณ ที่นี้ด้วย ในการช่วยเหลือการดำเนินงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สกว. ในการให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัยครั้งนี้ และท้ายที่สุดนี้งานวิจัยสามารถสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยความร่วมมือและการสนับสนุนของหน่วยงานและบุคคลที่เกี่ยวข้องดังกล่าวข้างต้น ทางคณะผู้วิจัยจึงถือโอกาสขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
รายการตาราง	ช
รายการรูปประกอบ	ซ
บทที่	
1. บทนำ	**1**
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	**5**
2.1 มันสำปะหลัง	5
2.2 การผลิตแป้งมันสำปะหลัง	6
2.3 ไซยาไนด์ในมันสำปะหลัง	14
2.4 สมดุลมวลสารและไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง	15
2.5 การกำจัด cyanogenic glucoside ในมันสำปะหลัง	19
2.6 ไททาเนียมไดออกไซด์	25
2.7 ทฤษฎีของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	29
3. วิธีการทดลองและแผนการดำเนินการวิจัย	**34**
3.1 วัตถุดิบ	34
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้	34
3.3 สารเคมีที่ใช้	34
3.4 วิธีการทดลอง	35

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง **39**

4.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ที่มีผลการกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส 39

4.2 การศึกษาผลของความเริ่มต้นของไซยาไนด์ที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส 55

5. สรุปและข้อเสนอแนะ **60**

5.1 สรุปผลการทดลอง 60

5.2 ข้อเสนอแนะ 60

เอกสารอ้างอิง **61**

ภาคผนวก

ก หลักการวิเคราะห์ 66

ข ผลการทดลอง 70

ประวัติผู้วิจัย **83**

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ขนาดช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ	25
2.2	เปรียบเทียบลักษณะสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ระหว่างรูไทล์และอนาเทส	28
4.1	ค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปของการฉายแสง (k_{app})	49
4.2	ค่าคงที่ของการดูดซับ k_r และ k_s	52
4.3	ค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปของการฉายแสง (k_{app})	59
ข.1	ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ทั้งสามกรณี ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm พีเอช 9	71
ข.2	ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ทั้งสามกรณี ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm พีเอช 7	74
ข.3	ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.2% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	77
ข.4	ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.4% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	78
ข.5	ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.8% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	79
ข.6	เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm	80
ข.7	เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm	81

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
2.1	Reimann balance	7
2.2	กองหัวมันก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิต	7
2.3	ถังปล่อยหัวมัน (root hopper)	8
2.4	สายพานลำเลียงหัวมัน	8
2.5	เครื่องร่อนดินทราย (root siever)	8
2.6	เครื่องล้างหัวมัน (root washer)	9
2.7	เครื่องสับหัวมัน (root chopper)	9
2.8	เครื่องโม่หัวมัน (rasper)	10
2.9	เครื่องดีแคนเตอร์ (decanter)	11
2.10	เครื่องสกัดแป้ง (extractor)	11
2.11	เครื่องแยกแป้ง (separator)	12
2.12	เครื่องสลัดแห้ง (dewatering)	13
2.13	ปล่องอบแห้ง (flash dryer)	13
2.14	โครงสร้างของ ลินามาริน (linamarin) และโลทอสตราลิน (lotaustralin)	14
2.15	ไซยาโนเจเนซิส (cyanogenesis) จากลินามาริน	15
2.16	สมดุลมวลสารในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ย±ค่า SD ของปริมาณหัวมันที่ใช้ในกระบวนการผลิต ในหน่วยตันต่อวัน	17
2.17	สมดุลไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ย±ค่า SD ของปริมาณไซยาไนด์ ในหน่วยกิโลกรัมไฮโดรเจนไซยาไนด์ต่อวัน	18
2.18	โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์	27
2.19	โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	31
2.20	กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์	32
3.1	กระจกสไลด์ที่เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์	36
3.2	ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	37

4.1	ปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่เทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO_2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสง (UV/TiO_2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm ที่พีเอช 7	39
4.2	ปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่เทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO_2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสง (UV/TiO_2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm ที่พีเอช 9	40
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของไซยาไนด์ต่อเวลา ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสงที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ต่างๆ ที่ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7	42
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไซยาไนด์กับเวลาในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7	43
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่าง C/Co กับเวลาใดๆ ในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7	44
4.6	เปรียบเทียบความเข้มข้นไซยาไนด์ที่ลดลงกับเวลาที่พีเอช 7 และพีเอช 9 (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm	46
4.7	ความเข้มข้นของไซยาไนด์อิสระที่พีเอชต่าง ๆ	47
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ ของ (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9	48
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/kapp กับ Co	52
4.10	เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9	53
4.11	เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9	54

4.12	ความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลงเทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียนไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงด้วย (UV/TiO2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 40 ppm พีเอช 7 ที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ (ก) 0% (ข) 0.2% (ค) 0.4% (ง) 0.8% น้ำหนักโดยน้ำหนัก	55
4.13	ความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลงเทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงด้วย (UV/TiO2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm พีเอช 7 ที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ (ก) 0% (ข) 0.2% (ค) 0.4% (ง) 0.8% น้ำหนักโดยน้ำหนัก	56
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่าง C/Co กับเวลาใดๆ ในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ, พีเอช 7 และที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 40 ppm (ข) 200 ppm	57
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลา ที่ความเข้มข้นของแป้งต่างๆ ของความเข้มข้นเริ่มไซยาไนด์ที่ (ก) 40 ppm และ (ข) 200 ppm	58

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

มันสำปะหลังจัดว่าเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญและนิยมปลูกทั่วไปในประเทศแถบร้อน ซึ่งในประเทศไทยพบว่าพื้นที่การเพาะปลูกส่วนใหญ่จะอยู่ในแถบภาคตะวันออกเฉียงเหนือและภาคตะวันออก โดยเฉพาะจังหวัดนครราชสีมาเป็นจังหวัดที่มีผลผลิตมันสำปะหลังสูงสุด มันสำปะหลังที่ปลูกได้ในประเทศไทยส่วนใหญ่จะเป็นการผลิตเพื่อการส่งออกกว่าร้อยละ 80 และเหลือใช้บริโภคภายในประเทศเล็กน้อยเท่านั้น โดยร้อยละ 40 ของผลผลิตหัวสำปะหลังที่ได้ทั้งหมดจะถูกแปรรูปเป็นแป้งมันสำปะหลัง (สมาคมแป้งมันสำปะหลังไทย, 2005)

ในมันสำปะหลังนั้นจะมีไซยาไนด์ที่เป็นสารพิษ ซึ่งจะอยู่ในรูปของ ไกลโคไซด์ (glycoside) 2 ชนิด คือ ลินามาริน (linamarin) และโลทอสตราลิน (lotaustralin) ในสัดส่วน ประมาณ 20:1 โดยไกลโคไซด์ทั้งสองชนิดนั้นสามารถถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์ลินามาเรส (linamarase) ที่มีอยู่ในหัวมันสำปะหลัง เมื่อเนื้อเยื่อถูกทำลายหรือบดขยี้ ได้เป็นไซยาโนไฮดริน (cyanohydrin) ที่สามารถสลายตัวให้ไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) หรือเรียกว่า Free cyanide (CN^-) ที่มีความเป็นพิษต่อคนและสัตว์ หากได้รับไซยาไนด์ในปริมาณ 40-60 มิลลิกรัมสามารถทำให้คนหรือสัตว์ตายได้ โดยปริมาณไซยาไนด์ที่มีอยู่ในหัวมันสำปะหลังนั้นขึ้นอยู่กับพันธุ์ เวลาในการเก็บเกี่ยว และสภาพแวดล้อมในการเพาะปลูก

มันสำปะหลังสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ ตามปริมาณไซยาไนด์ที่มีอยู่ในหัวมัน ดังนี้ ประเภทที่มีรสหวาน (sweet type) หรือไร้พิษ (low toxic) เป็นมันสำปะหลังที่มีปริมาณไซยาไนด์ต่ำกว่า 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด ประเภทที่สองคือประเภทที่มีพิษปานกลาง (medium toxic) เป็นมันสำปะหลังที่มีปริมาณไซยาไนด์อยู่ในช่วง 50-100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด ประเภทสุดท้ายคือประเภทที่มีรสขม (bitter type) หรือมีพิษ (high toxic) เป็นมันสำปะหลังที่มีปริมาณไซยาไนด์มากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด มันสำปะหลังประเภทนี้ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น มันสำปะหลังอัดเม็ด แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้น

กระบวนการผลิตแป้งมันปะสำหลังเริ่มจากล้างหัวมันก่อนที่จะส่งไปสับให้เป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นส่งหัวมันเข้าเครื่องโม่ (rasper) และน้ำแป้งจากเครื่องโม่จะถูกปั๊มไปยังหน่วยสกัดหยาบและสกัดละเอียด (extractor) ก่อนที่จะส่งไปยังหน่วยแยกแป้ง (separator) และสลัดแป้ง (dewatering centrifuge) ซึ่งจะได้แป้งหมาด (starch cake) ก่อนที่จะส่งไปอบแห้ง (flash dryer) แล้วบรรจุ (Sriroth, 1999) โดยปริมาณไซยาไนด์ในหัวมันที่เข้ากระบวนการผลิตอยู่ในช่วง 28-43 kg HCN/วัน ที่กำลังการผลิต 100

ตันแป้งต่อวัน ซึ่งปริมาณไซยาไนด์ในหัวมันสำปะหลังสามารถถูกกำจัดบางส่วนระหว่างกระบวนการผลิต เช่น ในกระบวนการล้าง การสกัด การแยกแป้ง และการอบแห้ง โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังจะมีปริมาณไซยาไนด์ไม่เกิน 2 mg HCN/กิโลกรัมแป้ง (2 ppm) (Piyachomkawn et al., 2005)

เนื่องจากในโรงงานแป้งมันสำปะหลังนั้นได้มีการนำน้ำวนกลับมาใช้ใหม่ เพื่อเป็นการลดปริมาณการใช้น้ำ ลดปริมาณน้ำทิ้งและลดการสูญเสียแป้งที่หลุดไปกับน้ำทิ้งให้น้อยลง โดยวนน้ำจากหน่วยสลัดแห้งไปยังหน่วยหน่วยแยกแป้ง ในขณะที่น้ำจากหน่วยแยกแป้งถูกวนกลับไปยังหน่วยล้างหัวมัน และสุดท้าย น้ำจากหน่วยสกัดหยาบจะวนกลับไปยังหน่วยโม่แป้ง โดยปริมาณไซยาไนด์ในน้ำที่วนกลับมาใช้ใหม่นั้นอยู่ในช่วง 3.69-34 kg HCN / วัน (Piyachomkawn et al., 2005) และนี่เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการสะสมของปริมาณไซยานไดในกระบวนการผลิต ซึ่งจะมีผลทำให้เหลือปริมาณไซยาไนด์ในผลิตภัณฑ์แป้งมันสำปะหลังอยู่ถึง 0.2-2 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ทั้งนี้ปริมาณไซยาไนด์ที่ตกค้างอยู่ในระดับที่ปลอดภัยตามที่กำหนดโดย FAO/WHO Codex Alimentarius คือไม่เกิน 10 mg HCN/kg โดยน้ำหนักแห้ง ซึ่งในประเทศ ญี่ปุ่น เกาหลีกำหนดมาตราฐานแป้งมันสำปะหลังที่มีปริมาณไซยาไนด์เพียงแค่ 0.1 ppm (Tungmunkonvorakul, 2001) แต่อย่างไรก็ตามในการผลิตแป้งมันสำปะหลังเพื่อการส่งออกนั้นยังคงยึดหลักเกณฑ์การกำหนดปริมาณไซยาไนด์ในแป้งมันสำปะหลังตามคุณสมบัติของแป้งมันสำปะหลังที่นำไปใช้ในทางเภสัชกรรม นั่นคือจะต้องมีปริมาณไซยาไนด์เหลืออยู่ในแป้งมันสำปะหลังไม่เกิน 0.1 ppm ซึ่งเป็นผลให้ผลิตภัณฑ์แป้งมันสำปะหลังส่งออกของไทยประสบปัญหาปริมาณไซยาไนด์เหลืออยู่ในแป้งมันสำปะหลังเกินกำหนด ซึ่งทำให้สูญเสียโอกาสในการส่งออกไปยังประเทศญี่ปุ่น เกาหลี เป็นต้น (Piyachomkwan et al.,2005)

ในอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังนั้น โดยปกติไซยาไนด์ถูกกำจัดในระหว่างกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยการเติมสารออกซิไดซ์ ซึ่งสารที่ใช้กันมาก ได้แก่ ออกซิเจน (oxygen), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulphurdioxide) และโอโซน (ozone) สำหรับการใช้ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากปฏิกิริยา คือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(NH_4)_2CO_3$) ซึ่งเป็นผงสีขาวและมีกลิ่นแอมโมเนีย และยากต่อการแยกผงแอมโมเนียมคาร์บอเนตออกจากผงแป้ง ดังนั้นจึงไม่เหมาะที่จะใช้ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง สำหรับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นพบว่าค่าใช้จ่ายของสารเคมีค่อนข้างสูงและปฏิกิริยาเกิดได้ค่อนข้างช้า ส่วนโอโซนนั้นเป็นวิธีที่น่าสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากโอโซนนั้นเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงกว่าออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ รวมทั้งปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วและสมบรูณ์ แต่มีข้อด้อยคือประสิทธิภาพของโอโซนจะลดลงเมื่อ pH มากกว่า 11 และมีค่าใช้จ่ายในการผลิตโอโซนค่อนข้างสูงมาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเสนอแนวความคิดที่จะใช้ กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ไททาเนียม

ไดออกไซด์ในการลดปริมาณไซยาไนด์ เนื่องจากกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และเกิดไฮดรอกซิล เรดิคัล (hydroxyl radical, OH•) ที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าโอโซน โดยไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความเสถียรสูงและสามารถทำงานที่สภาวะปกติได้ แต่ไททาเนียมไดออกไซด์โดยปกติมีลักษณะเป็นผงสีขาวและมีอนุภาคขนาดเล็ก จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง เพราะยากต่อการแยกผงไททาเนียมไดออกไซด์ออกจากแป้งรวมทั้งต้องเสียค่าจ่ายใช้ในการแยกอีกด้วย ดังนั้นได้ประยุกต์โดยการตรึงไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นกระจก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการลดปริมาณไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวคะตะไลซ์ และศึกษาจลนพลศาสตร์ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาผลของความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น และปริมาณแป้งในสารละลายต่อการสลายของไซยาไนด์

2. ศึกษาจลนพลศาตร์การออกซิเดชันของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ออกแบบและสร้างถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลซิส เพื่อบำบัดไซยาไนด์แบบกะ

2. สารละลายที่ใช้ในการทดลองมีความเข้มข้นไฮโดรเจนไซยาไนด์เท่ากับ 10, 20, 30, 100, 200 และ 400 ppm

3. ปริมาณแป้งในสารละลายที่ใช้ในการทดลอง คือ 0, 0.2, 0.4 และ 0.8 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

4. พัฒนาสมการจลพลศาสตร์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อเข้าใจถึงจลนพลศาสตร์ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

2. นำความรู้ที่ได้มาเป็นแนวทางในการพัฒนาและประยุกต์ใช้ในการลดปริมาณไซยาไนด์ในอุตสาหกรรมการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

บทที่ 2 ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 มันสำปะหลัง

มันสำปะหลังจัดเป็นพืชหัวชนิดหนึ่ง มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Manihot esculenta* (L.) Crantz ชื่อเรียกทั่วไปในภาษาอังกฤษว่า Cassava หรือ Tapioca ประเทศแถบทวีปอเมริกาใต้ใช้ภาษาสเปนเรียกว่า Yuca ภาษาโปรตุเกสในประเทศบราซิล เรียกว่า Mandioca แถบประเทศในทวีปแอฟริกาที่พูดภาษาฝรั่งเศส เรียกว่า Manioc (Cassava and starch Technology Research Unit, 2001) ต้นมันสำปะหลังมีแหล่งกำเนิดแถบที่ลุ่มเขตร้อน (Lowland tropics) เป็นไม้พุ่มยืนต้น สูงประมาณ 1-5 เมตร ลำต้นมีสีแตกต่างกันไปตั้งแต่สีเขียวหม่นถึงน้ำตาลแก่ขึ้นกับชนิดของพันธุ์ แผ่นใบเว้าเป็นแฉกมี ๓-๙ แฉก สีของใบเป็นสีเขียวเข้ม ดอกเป็นแบบ Panicle มีทั้งดอกตัวผู้และดอกตัวเมียอยู่ในช่อเดียวกัน แต่อยู่แยกคนละดอก แป้งมันสำปะหลังสามารถสกัดได้จากหัวมัน โดยทั่วไปหัวมันยาวประมาณ 15-100 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 3-15 เซนติเมตร (Balagopalan et al., 1988)

มันสำปะหลังถือได้ว่าเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญอย่างยิ่งของประเทศไทยเนื่องจากเป็นเป็นพืชที่ทนแล้งได้ดี สะดวกในการดูแลรักษา ไม่มีแมลงและโรคพืชรบกวน และสามารถขยายพันธุ์ได้ง่าย ให้ผลผลิตสูง ต้นทุนการเพาะปลูกต่ำจึงเป็นที่นิยมของเกษตรกรทั่วไป มันสำปะหลังเป็นพืชที่ปลูกได้ตลอดทั้งปีและสามารถปลูกได้ทั่วไป ยกเว้นในบริเวณที่ดินมีความชื้นสูง ฝนตกหนัก หรือดินเค็ม ดังนั้นจึงพบเห็นมันสำปะหลังปลูกกระจายไปทั่วทุกภาค แต่ภาคที่มีการปลูกมันสำปะหลังมากที่สุด คือภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ประเทศไทยสามารถผลิตหัวมันสดได้ 25-28 ล้านตันต่อปี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าประเทศไทยเป็นผู้ผลิตมันสำปะหลังรายใหญ่ (สมาคมแป้งมันสำปะหลังไทย, 2007)

ส่วนรากของมันสำปะหลังจะถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งมีลักษณะเป็นรากฝอยที่มีการสะสมอาหารไว้ที่รากในรูปของแป้ง ซึ่งความสามารถในการสร้าง และสะสมแป้งที่รากจะแตกต่างกันออกไปตามสายพันธุ์ อายุการเก็บเกี่ยวและปริมาณน้ำฝนที่ได้รับ โดยทั่วไปหัวมันสำปะหลังจะมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแป้ง ทำให้มันสำปะหลังเป็นแหล่งของคาร์โบไฮเดรตที่ให้พลังงานกับสัตว์ได้ดี โดยเฉลี่ยแล้วส่วนประกอบในรากมันสำปะหลัง (Balagopalan et al., 1988)

น้ำ	60-70%
แป้ง	20-30%
โปรตีน	1%
เยื่อใย	2%
ไขมันและน้ำมัน	1%
เถ้า	0.9-2.4%
กรดไฮโดรไซยานิก	0.02%

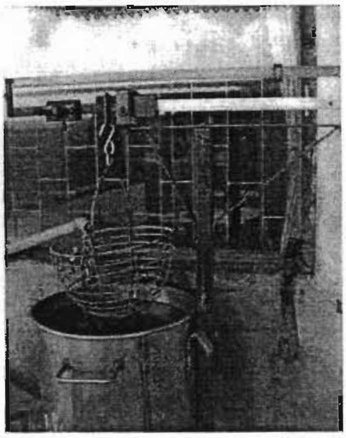
2.2 การผลิตแป้งมันสำปะหลัง

หลักการสำคัญในการผลิตแป้งมันสำปะหลัง คือการสกัดเอาแป้งออกจากเซลล์ของรากมันสำปะหลัง โดยใช้น้ำเป็นตัวสกัด เพราะโปรตีน เกลือแร่ สิ่งแปลกปลอมอื่นๆ สามารถละลายน้ำได้ดี จากนั้นใช้เครื่องกล เช่นการเหวี่ยงแยก (Centrifuge) ในอัตรารอบสูงๆ เนื่องจากโปรตีนและสิ่งแปลกปลอมต่างๆนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกับแป้งมาก (Sriroth, 2000)

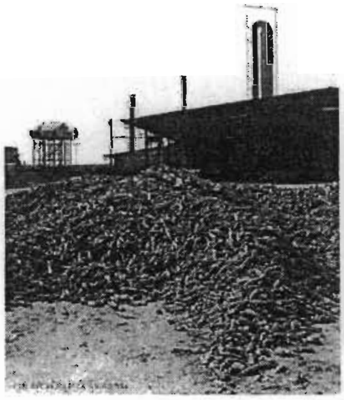
ขั้นตอนในการผลิตแป้งมันสำปะหลังมีดังนี้

ก) การเตรียมวัตถุดิบ

หลังจากรากหัวมันสำปะหลังส่งมายังโรงงาน ทางโรงงานจะทำการสุ่มตัวอย่างเพื่อนำมาตรวจวัดความหนาแน่น โดยใช้เครื่อวัดแบบ Reimann scale ดังรูปที่ 2.1 โดยอาศัยหลักของการลอยตัว (Bouyancy) ของวัตถุในของเหลว เพื่อหาปริมาณแป้งในหัวมันเพื่อตีราคาในการซื้อขาย จากนั้นนำหัวมันมาเทรวมกันไว้บนลานวัตถุดิบ เพื่อรอเข้าสู่กระบวนการผลิตต่อไป โดยทั่วไปหัวมันมักจะถูกส่งเข้าสู่กระบวนการผลิตภายใน 24 ชั่วโมง เพื่อป้องกันไม่ให้ปริมาณแป้งในหัวมันต่ำลง ดังรูปที่ 2.2 (Sriroth, 1999)

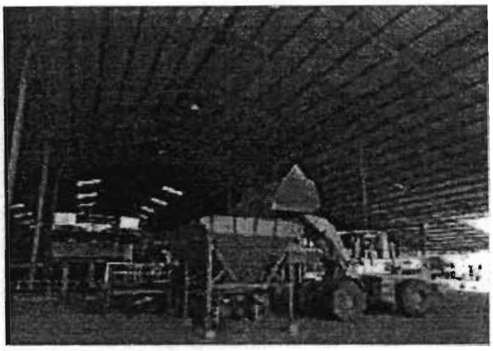


รูปที่ 2.1 Reimann balance (Nattakan and Songkarn, 2006)

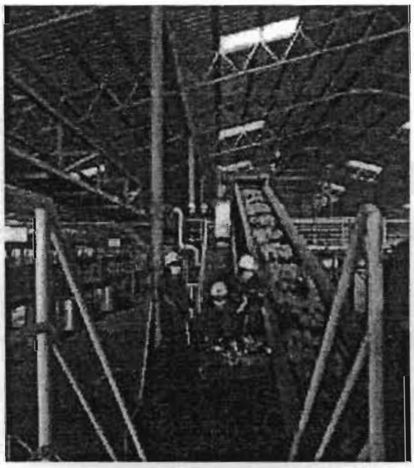


รูปที่ 2.2 กองหัวมันก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิต (สมาคมแป้งมันสำปะหลังไทย, 2007)

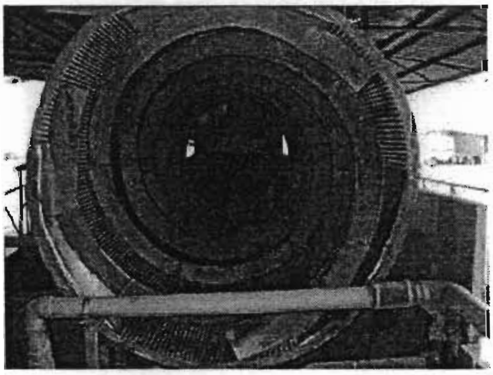
จากนั้นจะมีรถตักหัวมันลงสู่ถังปล่อยหัวมัน (root hopper) สายพานจะลำเลียงหัวมันไปยังเครื่องร่อนดินทรายและถังร่อนเปลือก (root siever) รูปทรงกระบอกแนวนอนที่หมุนหรือสั่นอยู่ตลอดเวลา ดังรูปที่ 2.5 ระหว่างทางจะมีพนักงานคอยคัดและตัดรากทิ้ง จากนั้นส่งหัวมันมาทำความสะอาดโดยผ่านเครื่องล้างหัวมัน (root washer) ดังรูปที่ 2.6 ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกผ่าครึ่งตามแนวนอน ภายในขั้นเป็นช่องๆ มีใบพัดหมุนกวนหัวมัน และตักหัวมันจากอีกช่องหนึ่งไปยังอีกช่องถัดไปเรื่อยๆ เพื่อล้างเอาเศษดินทรายที่ยังติดอยู่กับหัวมันออกไปกับน้ำ น้ำที่ใช้ในการล้างหัวมันส่วนใหญ่จะเป็นน้ำหมุนเวียนจากกระบวนการผลิต ได้แก่ น้ำหมุนเวียนจากเครื่องแยกแป้ง เป็นต้น และมีการใช้น้ำดีในการล้างหัวมันด้วย ซึ่งโดยส่วนมากมักจะใช้ล้างก่อนที่หัวมันจะออกจากเครื่องล้างหัวมัน



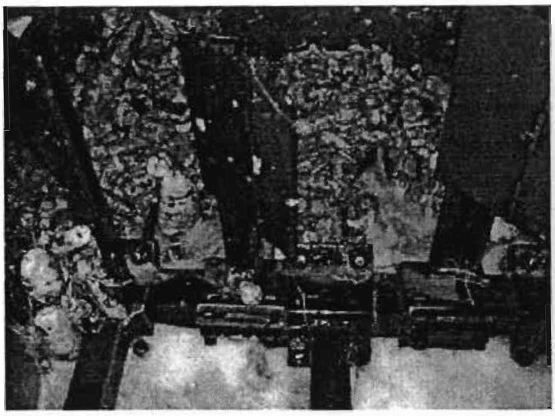
รูปที่ 2.3 ถังปล่อยหัวมัน (root hopper) (สมาคมแป้งมันสำปะหลังไทย, 2007)



รูปที่ 2.4 สายพานลำเลียงหัวมัน (สมาคมแป้งมันสำปะหลังไทย, 2007)



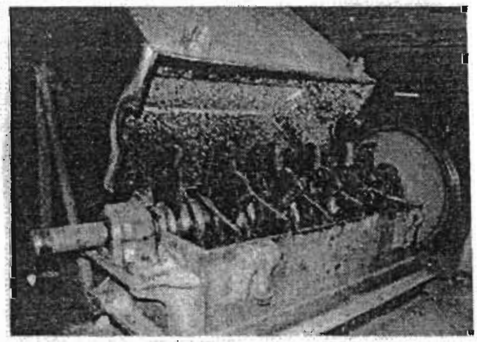
รูปที่ 2.5 เครื่องร่อนดินทราย (root siever) (Nattakan and Songkarn, 2006)



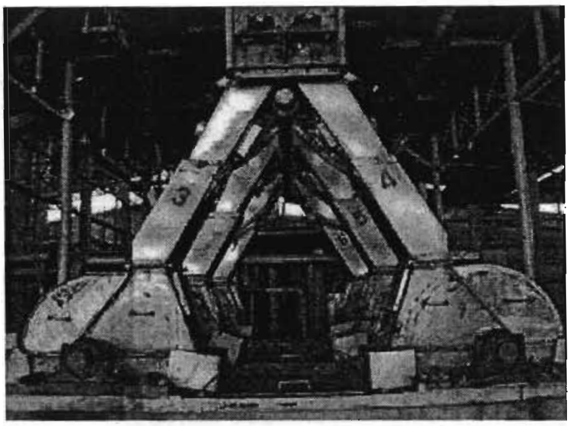
รูปที่ 2.6 เครื่องล้างหัวมัน (root washer) (Nattakan and Songkarn, 2006)

ข) การโม่หัวมันสำปะหลัง

หัวมันที่ผ่านการทำความทำสะอาดแล้วจะถูกลำเลียงไปยังเครื่องสับหัวมัน (root chopper) ดังรูปที่ 2.7 โดยระบบสายพานลำเลียง ภายในเครื่องสับหัวมันประกอบด้วยใบมีด (cutting blade) ขนาดใหญ่จะทำสับหัวมันให้เป็นชิ้นเล็กก่อนๆ แล้วส่งผ่านไปยังท่อที่มีลักษณะเป็นรูปขากางเกง ดังรูปที่ 2.8 สู่เครื่องโม่ (rasper) ซึ่งอยู่ด้านล่างมีลักษณะเป็นลูกกลิ้งที่มีใบมีดขนาดเล็กจำนวนมาก ในระหว่างการโม่มีการเติมน้ำเพื่อให้สามารถโม่หัวมันได้ง่ายขึ้น โดยมากเป็นน้ำที่หมุนเวียนเพื่อเป็นการประหยัดน้ำและลดการสูญเสียแป้งไปกับน้ำทิ้ง จากขั้นตอนนี้จะได้ของเหลวข้นที่มีสีค่อนข้างเหลือง ที่มีส่วนผสมของแป้ง น้ำ กากมัน และสิ่งเจือปนต่างๆ



รูปที่ 2.7 เครื่องสับหัวมัน (root chopper) (Sriroth, 1999)

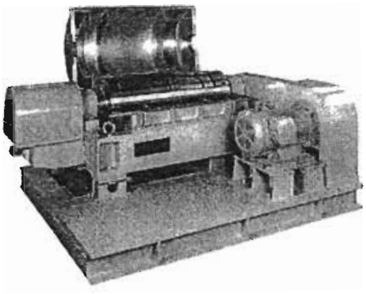


รูปที่ 2.8 เครื่องโม่หัวมัน (rasper) (Nattakan and Songkarn, 2006)

ค) การสกัดแป้ง

ของเหลวข้นจากเครื่องโม่จะถูกปั๊มเข้าสู่เครื่องดีแคนเตอร์ (decanter) ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นเครื่องแยกน้ำทิ้งที่มีโปรตีนและไขมันออกจากเนื้อแป้ง โดยอาศัยหลักของแรงหนีศูนย์กลาง (centrifuge force) โดยมีความเร็วรอบของการหมุนต่ำ มีแกนหมุนในแนวนอน มีลักษณะเป็นรูปกรวยหรือทรงกระบอกที่แกนกลางมีเกลียวติดอยู่โดยรอบ โดยเกลียวนี้มีไว้เพื่อส่งผ่านแป้ง กากมัน และน้ำออกมาเป็นน้ำแป้งที่มีความเข้มข้นสูงแล้วเข้าหน่วยสกัดต่อไป ส่วนมากดีแคนเตอร์มักจะอยู่เป็นหน่วยแรกถัดจากเครื่องโม่ แต่อย่างไรก็ตามในบางโรงงานอาจจะไม่ได้ใช้เครื่องนี้ สามารถส่งผ่านน้ำแป้งที่ได้จากเครื่องโม่เข้าหน่วยสกัดแป้งเลย เครื่องสกัดแป้ง (extractor) รูปที่ 2.10 เป็นการแยกน้ำแป้งออกจากเส้นใยและกาก เรียกกันในโรงงานงานว่า "เทอร์โบ" (turbo) มีลักษณะเป็นตะกร้ากรองที่อาศัยแรงหนีศูนย์กลาง โดยการเหวี่ยงความเร็วรอบต่ำๆ ประมาณ 600-800 รอบ/นาที น้ำแป้งจะถูกปั๊มเข้าทางด้านบนของเครื่อง และมีการฉีดน้ำสะอาดและกำมะถันเข้าอย่างสม่ำเสมอ แรงเหวี่ยงจะทำให้แป้งที่มีขนาดเล็กกว่ากากและเส้นใยผ่านแผ่นกรองไปรวมกันด้านล่าง ส่วนกากและเส้นใยที่มีขนาดใหญ่กว่าจะติดอยู่บนแผ่นกรองและถูกใบมีดเฉือนออกไปทางด้านบนของเครื่อง จากนั้นกากและเส้นใยจะถูกส่งต่อไปยังเครื่องอัดกาก เครื่องสกัดแป้งมักมีอยู่เป็นชุด เรียงเป็นสองแถว ระหว่างแถวมีรางสำหรับกากที่ออกจากเครื่องสกัด ในโรงงานหนึ่งมีเครื่องสกัดแป้งประมาณ 4-6 ชุด แต่ละชุดมี 6-12 เครื่อง โดยเครื่องสกัดแป้งจะรับน้ำแป้งเข้าพร้อมกัน ส่วนปกติเครื่องสกัดแป้งสามารถแบ่งตามหน้าที่การกรองออกเป็น 2 ชุด คือ ชุดสกัดหยาบ (coarse extractor) ที่มีตะกร้ากรองเป็นสเตนเลส (stainless screen) มีขนาดรูกรอง 35-40 เมช (mesh) และชุดสกัดละเอียด (fine extractor) ซึ่งมีผ้ากรองทรงกรวยวางไว้ด้านบนตะกร้า โดยผ้ากรองที่ใช้มีขนาดรูสองแบบคือ 100-120 เมช และ 140-200 เมช การเติมกำมะถันในช่วงสกัดแป้งจะช่วยกำจัดการเกิดเมือกที่จะไปอุดตันแผ่นกรอง และป้องกันไม่ให้เกิดการสะสมของ

เชื้อจุลินทรีย์บนแผ่นกรอง ถ้าเติมในปริมาณที่มากกว่า 2000 มิลลิกรัม/ลิตร จะช่วยฟอกสีของแป้งมันให้ขาวได้ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของแป้ง โดยน้ำแป้งจะผ่านเข้าชุดสกัดหยาบก่อน เพื่อแยกกากหยาบออกก่อนแล้วค่อยเข้าชุดสกัดละเอียดเพื่อแยกกากอ่อน



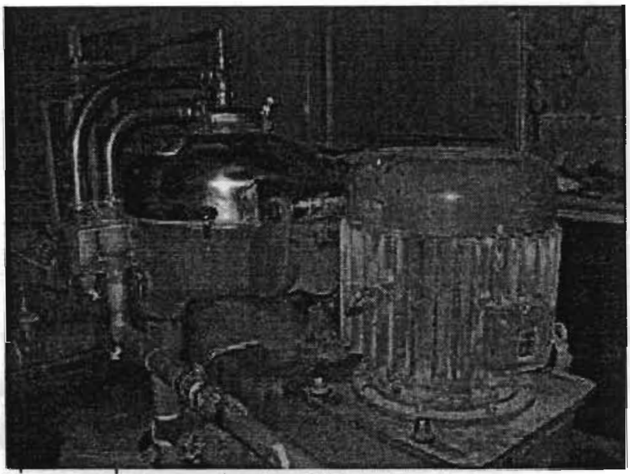
รูปที่ 2.9 เคื่องดีแคนเตอร์ (decanter) (Sriroth, 1999)

รูปที่ 2.10 เครื่องสกัดแป้ง (extractor) (Bangna Steel Work LTD, 2000)

ส่วนกากหยาบและกากอ่อนที่ได้จะถูกแยกเหวี่ยงออกทางด้านบนของตะกร้ากรองแล้วเข้าสู่เครื่องอัดกาก (screw press) ที่มีรูปร่างเป็นเกลียวเพื่อรีดน้ำออกจากกาก น้ำที่ออกมานี้อาจจะมีแป้งเหลืออยู่ ซึ่งบางโรงงานจะนำกลับไปที่เครื่องสกัดกากอีกครั้ง บางโรงงานอาจจะทิ้งไปเลย ส่วนกากที่ได้สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบของมันอัดเม็ด เป็นต้น

น้ำแป้งที่แยกออกมาจากเครื่องสกัดละเอียดจะถูกส่งมายังเครื่องแยกแป้ง (separator) (รูปที่ 2.11) เพื่อทำให้บริสุทธิ์และเข้มข้นขึ้น เครื่องแยกแป้งเป็นเครื่องที่แยกแป้งในรูปสารละลายคอลลอยด์

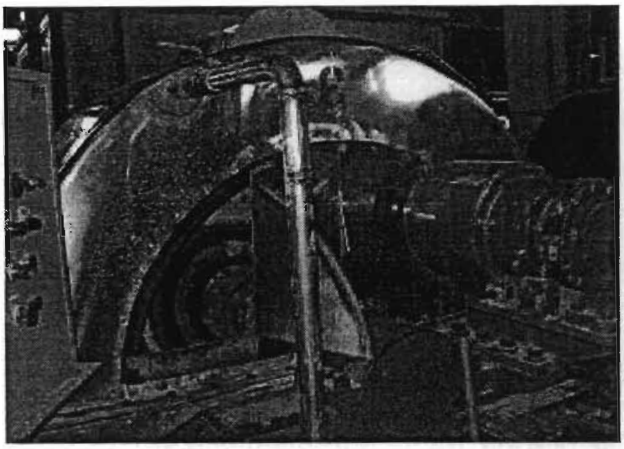
ออกจากน้ำแป้งโดยอาศัยหลักการเหวี่ยง เพื่อทำให้น้ำแป้งที่ได้มีความเข้มข้นสูงขึ้น โรงงานทั่วไปใช้เครื่องแยกแบบ 2 เฟส โดยการทำงานของเครื่องอาศัยหลักของแรงหนีศูนย์กลาง โดยใช้ความเร็วรอบของมอเตอร์ประมาณ 3000 รอบ/นาที เมื่อหมุนทำให้เกิดการแยกชั้นของส่วนที่เป็นน้ำแป้งเข้มข้น (heavy phase) กับ ส่วนของน้ำและสิ่งเจือปนในน้ำแป้ง (light phase) โดยทั่วไปนิยมใช้เครื่องแยกแป้ง 2 ชุดเพื่อให้ได้น้ำแป้งที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น โดยควบคุมให้น้ำแป้งที่ออกจากเครื่องแยกแป้งชุดสุดท้ายมีความเข้มข้นประมาณ 18-20 องศาบูเม่ (°Be') เพื่อเข้าระบบสลัดแห้ง (dewatering process) ต่อไป



รูปที่ 2.11 เครื่องแยกแป้ง (separator) (Nattakan and Songkarn, 2006)

ในขั้นตอนการแยกแป้งนั้น บางโรงงานใช้ไฮโดรไซโคน (hydrocyclone) แทนเครื่องแยกแป้ง โดยการทำงานของเครื่องไฮโดรไซโคนจะอาศัยหลักการของแรงหนีศูนย์กลาง น้ำแป้งจะถูกป้อนเข้าส่วนบนด้านข้างแล้วจะหมุนภายในทรงกรวย ทำให้เกิดแรงปั่นเหวี่ยงแป้งตกลงสู่ส่วนล่างออกมา ส่วนที่เป็นน้ำจะแยกออกที่ส่วนบน

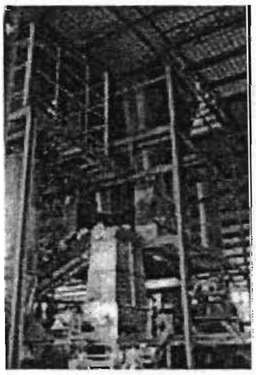
น้ำแป้งที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากเครื่องแยกแป้ง จะไหลมารวมกันที่ถังพักก่อนปั๊มเข้าเครื่องสลัดแห้ง (dewatering) (รูปที่ 2.12) น้ำที่ผสมอยู่ในน้ำแป้งนั้นจะถูกกำจัดออกไปโดยน้ำจะซึมผ่านผ้ากรองที่บุไว้รอบตะกร้าที่หมุนด้วยความเร็ว 1000 รอบ/นาที ออกไปด้านล่าง ส่วนเนื้อแป้งจะเกาะอยู่บนผิวผ้ากรองภายในตะกร้า แป้งที่ได้เรียกว่า แป้งหมาด (starch cake) จะมีความชื้นประมาณ 35-40% จากนั้นจะส่งไปอบแห้งต่อไป



รูปที่ 2.12 เครื่องสลัดแห้ง (dewatering) (Nattakan and Songkarn, 2006)

ง) การอบแห้ง

แป้งที่ออกจากเครื่องสลัดแห้งจะถูกลำเลียงด้วยเกลียวป้อนเข้าสู่ปล่องอบแห้งที่มีลมร้อนอุณหภูมิประมาณ 180-200 องศาเซลเซียสจากเตาเผา ปล่องอบแห้งของโรงงานจะมีลักษณะเป็นตัวยูคว่ำ ความสูงของปล่องประมาณ 30-35 เมตรจากพื้น แป้งหมาดจะถูกเป่าขึ้นไปยังปล่องอบแห้ง (flash dryer) และตกลงมาด้วยแรงดึงดูดเข้าสู่ไซโคลนร้อน (drying cyclone) ความชื้นจะถูกระเหยออกไปบางส่วนในไซโคลนร้อน และตรงด้านล่างของไซโคลนร้อนจะมีการตรวจสอบความชื้นที่เหลืออยู่ของแป้ง ถ้าชื้นมากอาจปรับอัตราเร็วของแป้งที่เข้าปล่องอบแห้ง โดยลดปริมาณแป้งเข้าหรือลดอัตราเร็วของลมร้อนที่เป่าพาแป้งเข้าสู่ปล่อง เพื่อให้แป้งมีความชื้นน้อยลงตามที่ต้องการ หลังจากผ่านไซโคลนร้อนแล้ว แป้งจะถูกดูดเข้าไซโคลนเย็น (cooling cyclone) แล้วผ่านเข้าสู่เครื่องร่อนแป้ง เพื่อแยกแป้งหยาบและแป้งละเอียดออกจากกันก่อนทำการบรรจุแป้งที่ได้ลงถุงต่อไป แป้งบรรจุถุงที่ได้จะเก็บไว้ได้ไม่เกิน 1 ปี



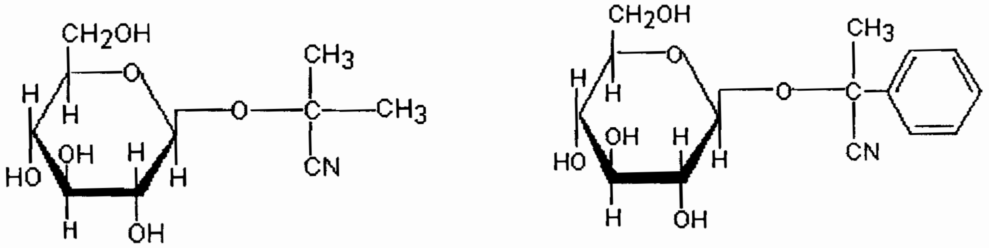
รูปที่ 2.13 ปล่องอบแห้ง (flash dryer) (Bangna Steel Work LTD, 2000)

จ) การบรรจุและการเก็บรักษา

แป้งที่ได้จากกระบวนการผลิตจะมีความชื้นต่ำประมาณ 9-11% และมีความหนาแน่นต่ำซึ่งก่อให้เกิดการฟุ้งกระจายระหว่างการบรรจุลงกระสอบ การเก็บรักษาแป้งหลังจากการบรรจุแล้วสามารถทำได้โดยการวางเรียงกระสอบแป้งบนที่รองรับ (pallet) แล้วซ้อนถุงแป้งเป็นชั้นๆ พยายามหลีกเลี่ยงการซ้อนทับกันถึง 4 หรือ 5 เมตร

2.3 ไซยาไนด์ในมันสำปะหลัง

พืชมากกว่า 2,500 ชนิดรวมถึงพืชผลทางการเกษตรมีไซยาไนด์เป็นองค์ประกอบ (cyanogenic) เช่น มันสำปะหลัง ข้าวฟ่าง ต้นไผ่ ข้าวโพด อัลมอนด์และฝ้าย เป็นต้น โดยไซยาไนด์ในมันสำปะหลังจะถูกสร้างขึ้นจากกรดอะมิโน 2 ตัว คือ แวลีน (valine) และ ไอโซลิวซีน (isoleucine) ซึ่งการสังเคราะห์จากกรดอะมิโนแวลีนจะได้ไกลโคไซด์ (glycoside) ของอะซีโตนไซยาโนไฮดริน (acetone cyanohydrin) และการสังเคราะห์จากกรดอะมิโนไอโซลิวซีนจะได้ไกลโคไซด์ (glycoside) ของเมทิลเอทิลคีโตนไซยาโนไฮดริน (methylethyl ketone cyanohydrin) เรียกว่า ลินามาริน (linamarin หรือ 2-hydroxy isobutyronitrile-β-D-glycoside) และ โลทอสตราลิน (lotaustralin หรือ 2-hydroxy-2-methylbutyronitrile-b-β-D-glycoside) ตามลำดับ (Sriroth, 1999)

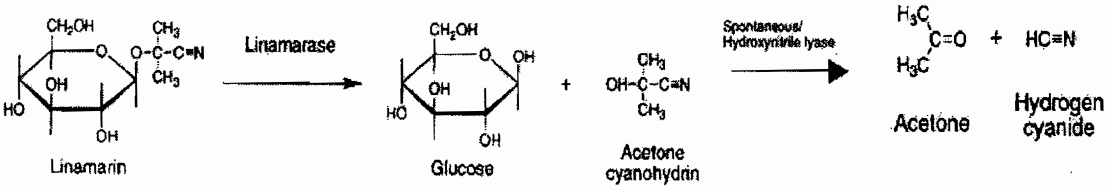


ลินามาริน (linamarin) โลทอสตราลิน (lotaustralin)

รูปที่ 2.14 โครงสร้างของ ลินามารินและโลทอสตราลิน (Simeonova et al., 2004)

ในปกติมันสำปะหลังจะมี ลินามารินอยู่ 93% และโลทอสตราลินอยู่ 7% ซึ่งไกลโคไซด์ทั้งสองชนิดนี้สามารถพบได้ในเนื้อเยื่อของพืช เมื่อเนื้อเยื่อของมันสำปะหลังถูกทำลาย โดยการกัดแทะของแมลงหรือสัตว์ ถูกทำลาย หรือถูกบดขยี้ จะเป็นการเร่งให้เอนไซม์ลินามาเรส (linamarase) ที่มีอยู่ในผนังเซลล์ เข้าไปไฮโดรไลซ์ (hydrolysis) Cyanogenic glycoside ที่อยู่ใน vacuoles ได้กลูโคส (glucose) และอะซีโตนไซยาโนไฮดริน (acetone cyanohydrin) ดังรูปที่ 2.15 จากนั้นอะซีโตนไซยาโนไฮดรินซึ่งไม่เสถียรและจะถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์ไฮดรอกซีไนไตรท์ไลเอส (hydroxynitrite lyase, HNL)

ได้อัลดีไฮด์หรือคีโตน และกรดไฮโดรไซยานิก (HCN) ซึ่งกรดไฮโดรไซยานิกเองที่เป็นพิษต่อแมลงหรือสัตว์ที่กัดกินได้ ปรากฏการณ์ที่พืชสามารถปล่อยกรดไฮโดรไซยานิกออกมานี้ เรียกว่า ไซยาโนเจเนซิส (cyanogenesis) ซึ่งเป็นการป้องกันตนเองของพืชจากการถูกทำลายโดยสัตว์และแมลง (Sriroth, 1999; Siritunga,2002)



รูปที่ 2.15 ไซยาโนเจเนซิส (cyanogenesis) จากลินามาริน (FSANZ, 2004)

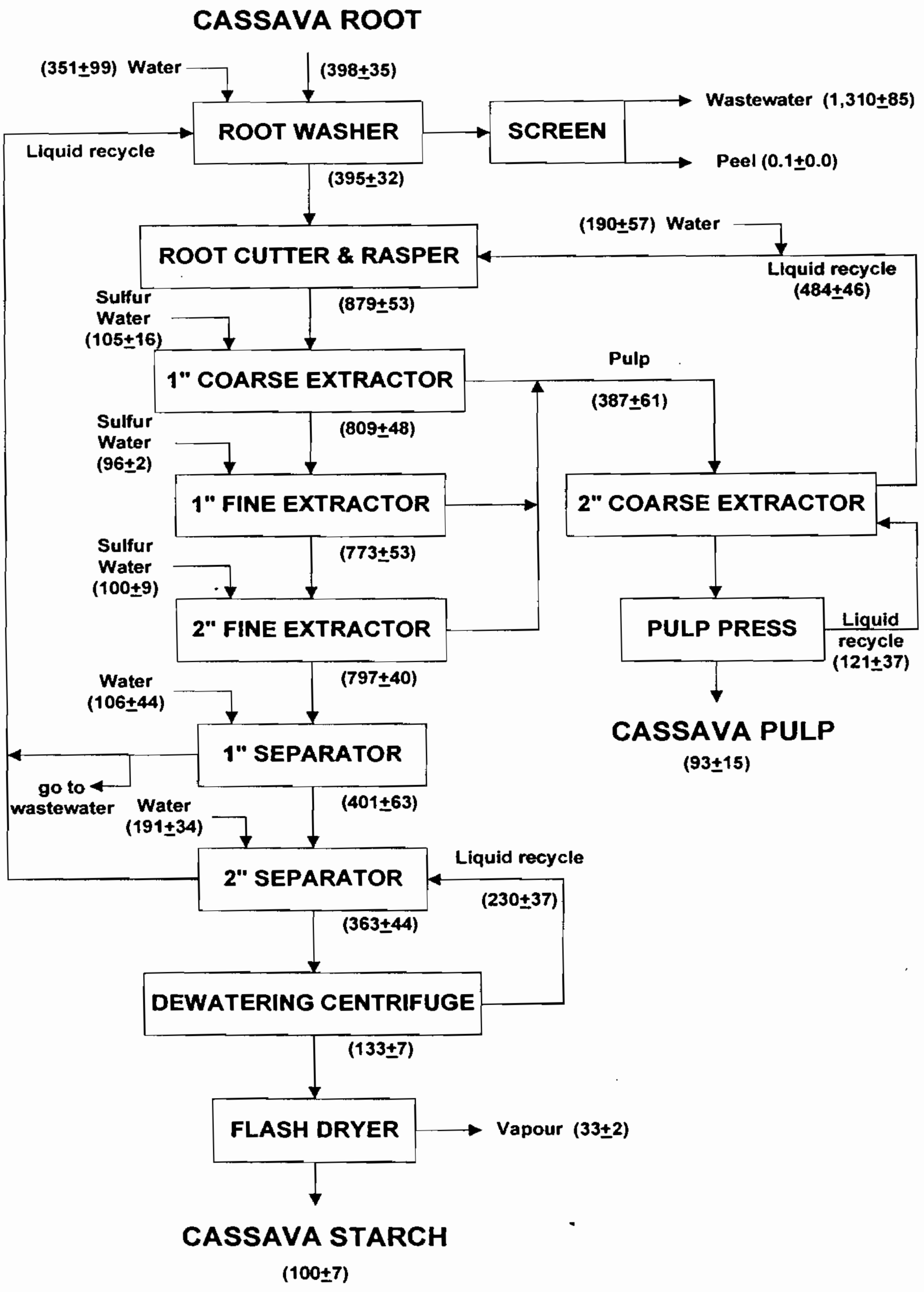
โดยทั่วไปในหัวมันสำปะหลังมีปริมาณไซยาไนด์อยู่ประมาณ 15-4,00 มิลลิกรัม HCN/กิโลกรัมหัวมันสด ดังนั้นสามารถจำแนกชนิดของหัวมันสำปะหลังตามความเป็นพิษของไซยาไนด์ได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มแรก เป็นกลุ่มที่ไม่มีพิษ (Innocuous) คือหัวมันที่มีปริมาณไซยาไนด์อยู่น้อยกว่า 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด กลุ่มที่สอง เป็นกลุ่มที่มีพิษปานกลาง (Moderately poisonous) คือหัวมันที่มีปริมาณไซยาไนด์อยู่ตั้งแต่ 50-100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด ส่วนกลุ่มสุดท้าย เป็นกลุ่มที่มีพิษอันตราย (Dangerous poisonous) คือหัวมันที่มีปริมาณไซยาไนด์มากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมหัวมันสด

2.4 สมดุลมวลสารและไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

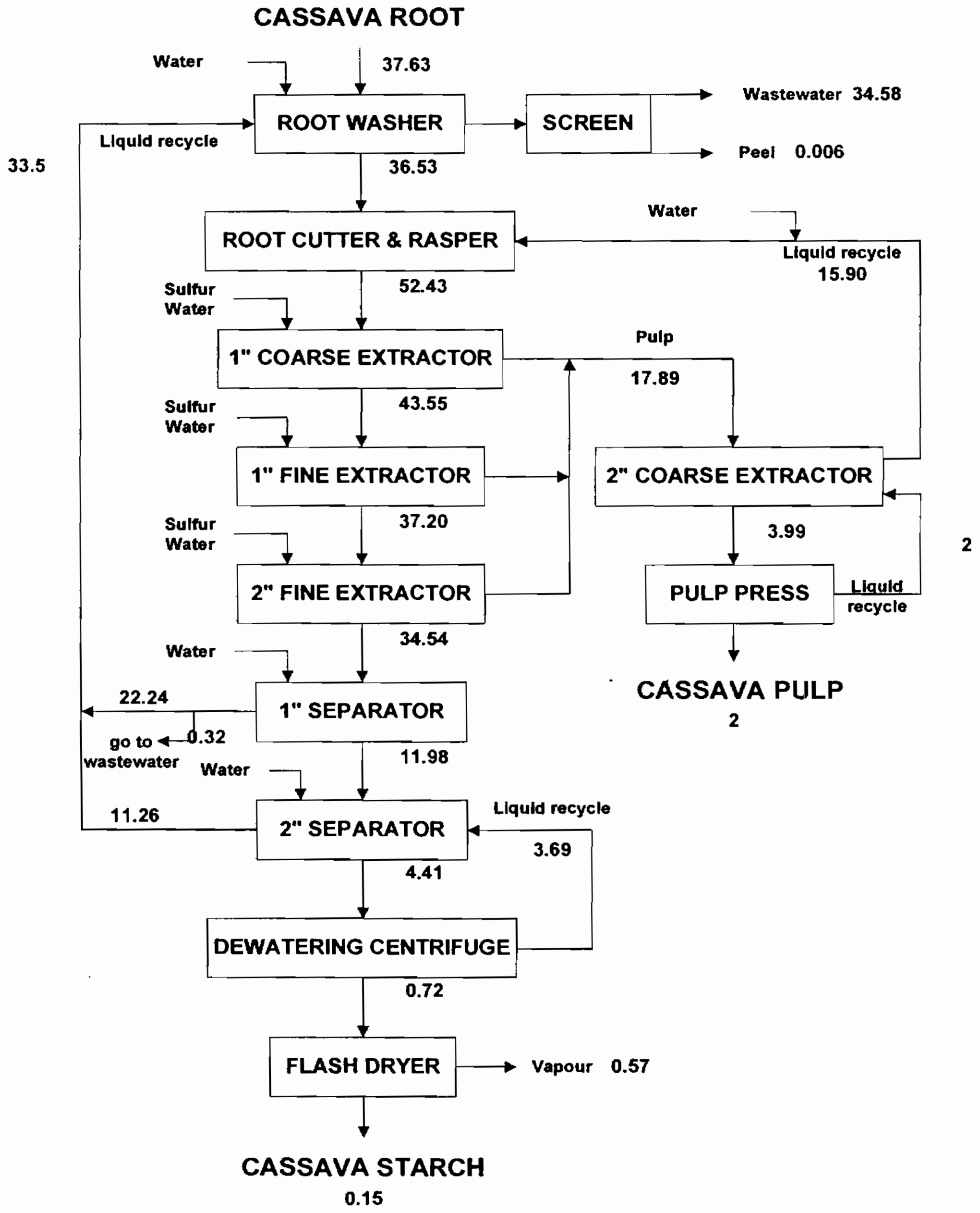
แป้งมันสำปะหลังเป็นสินค้าที่สำคัญอย่างหนึ่งรองลงมาจาก ข้าวโพด ข้าวสาลี และมันเทศ และได้มีการพัฒนาเพื่อขยายขนาดโรงงานที่ใช้ในการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยการนำเอาเครื่องจักรเข้ามาในกระบวนการผลิตและใช้เวลาในการผลิตน้อยลง ซึ่งหัวมันนั้นได้ผ่านกระบวนการต่างๆ ซึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงของ cyanogenic compound ขึ้นได้ รูปที่ 2.16 แสดงปริมาณไซยาไนด์ในแต่ละขั้นตอนการผลิตในโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลังขนาดกลาง โดยทางโรงงานใช้หัวมันสดประมาณ 400 ตันต่อวัน ในการผลิตแป้งมันสำปะหลังประมาณ 100 ตันต่อวัน โดยสัดส่วนระหว่าง หัวมันสดที่ใช้กับแป้งมันสำปะหลังที่ได้เป็น 4 ต่อ 1 (Piyachomkwan et al., 2005) ในหัวมันสดมีปริมาณไซยาไนด์โดยเฉลี่ย 283 มิลลิกรัมไซยาไนด์ต่อกิโลกรัมหัวมันสด หรือคิดเป็น 37.63 กิโลกรัมไฮโดรเจนไซยาไนด์ต่อวัน และปริมาณไซยาไนด์ได้ถูกกำจัดไปในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการผลิต ปริมาณไซยาไนด์จะลดลงจาก 37.63 จนเหลือประมาณ 0.15 กิโลกรัมไซยาไนด์ต่อวัน (รูปที่

2.17) สุดท้ายจะได้แป้งมันสำปะหลังที่มีปริมาณไซยาไนด์ไม่เกิน 2 มิลิกรัมไซยาไนด์ต่อกิโลกรัมแป้งมันสำปะหลัง

ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังนั้นจะมีการนำน้ำหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่เพื่อเป็นการลดปริมาณน้ำทิ้งและประหยัดค่าใช้จ่าย โดยน้ำที่มักนำกลับมาใช้ใหม่ คือ นำน้ำจากหน่วยสลัดแห้ง (dewatering) มาใช้ยังหน่วยแยกแป้ง (separator), นำน้ำจากหน่วยแยกแป้ง (separator) มาใช้ยังหน่วยล้างหัวมัน (washer) และนำน้ำจากหน่วยสกัดหยาบ (coarse extractor) มาใช้ยังหน่วยโม่แป้ง (rasper) จากรูปที่ 2.17 จะเห็นว่าปริมาณไซยาไนด์ในน้ำที่นำกลับมาใช้ใหม่นั้น อยู่ในช่วง 3.69-33.5 กิโลกรัมไซยาไนด์ต่อวัน โดยปริมาณไซยาไนด์ที่มีในน้ำนั้นเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการสะสมของไซยาโนเจนในกระบวนการผลิตโดยเฉพาะน้ำจากหน่วยแยกแป้งไปยังหน่วยล้างหัวมัน และน้ำจากหน่วยสกัดหยาบไปยังหน่วยโม่หัวมัน



รูปที่ 2.16 สมดุลมวลสารในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ย±ค่า SD ของปริมาณหัวมันที่ใช้ในกระบวนการผลิต ในหน่วยตันต่อวัน (Piyachomkwanet al., 2005)



รูปที่ 2.17 สมดุลไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ค่าที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ย±ค่า SD ของปริมาณไซยาไนด์ ในหน่วยกิโลกรัมไฮโดรเจนไซยาไนด์ต่อวัน (Piyachomkwanet al., 2005)

2.5 การกำจัด cyanogenic glucosides ในมันสำปะหลัง

ลินามารินและโลทอสตราลิน จะต้องถูกกำจัดออกไประหว่างกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดไซยาไนด์และใช้ในกระบวนการผลิต คือ

- การปอกเปลือก (peeling) ซึ่งพบว่าช่วยลดปริมาณ cyanogenic glucoside ลงไปอย่างน้อย 50% (Siritunga, 2002)

- การแช่หรือล้าง (soaking) จะช่วยสกัดให้ไซยาไนด์ละลายไปในน้ำ โดยวิธีนี้จะกำจัดไซยาไนด์อิสระไปได้ 20% เมื่อแช่ในน้ำเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีการหมุนเวียนเปลี่ยนน้ำไปด้วย นอกจากนี้พบว่าเมื่อนำหัวมันสำปะหลังที่ปอกเปลือกแล้วแล้วแช่น้ำเป็นเวลา 4-5 ชั่วโมงแล้วนำไปตากแดด พบว่าปริมาณไซยาไนด์ลดลงถึง 98.6% (Siritunga, 2002)

- การให้ความร้อน (Boiling/Cooking) ให้ผลคล้ายกับการแช่ โดยการให้ความร้อนแก่หัวมันสำปะหลังนั้นจะช่วยลดปริมาณไซยาไนด์ได้อย่างรวดเร็ว ประมาณ 90% ของไซยาไนด์อิสระจะถูกกำจัดไปภายใน 15 นาทีเมื่อนำไปต้มในน้ำร้อน ขณะที่ 55% ของ cyanogenic glycoside จะสลายไปเมื่อผ่านไปแล้ว 25 นาที (Cooke and Maduagwu, 1985).

สำหรับวิธีที่นิยมใช้ในการลดปริมาณไซยาไนด์ในอุตสาหกรรมผลิตแป้งมันสำปะหลัง ได้แก่ การออกซิเดชันโดยการเติมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ เพื่อรับอิเลคตรอนจากไซยาไนด์และได้ไซยาเนทซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่าไซยาไนด์ ตัวอย่างสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้ เช่น ออกซิเจน (Oxygen: O_2), โอโซน (Ozone: O_3), ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide: H_2O_2) (จุฑารัตน์, 2004)

การบำบัดไซยาไนด์โดยการเติมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์

1. Oxygen/Atmospheric Oxidation Reaction

ในการทำลายพิษของไซยาไนด์ในธรรมชาติ ซึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนซึ่งอาจอยู่ในรูปของก๊าซหรือของเหลวก็ได้ และปฏิกิริยาจะเกิดได้ดี ถ้ามีการกวนสารละลายปนกากแร่(Slurry) และสามารถเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทำลายพิษไซยาไนด์ได้ โดยถ่านกัมมันต์และแบคทีเรียแบบใช้ออกซิเจน เป็นวิธีที่ค่อนข้างใช้ได้ผลดีกับไทโอไซยาเนทและ WAD cyanide

$$2HCN + O_2 = 2HOCN \quad (2.1)$$

$$2HOCN + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 \quad (2.2)$$

$$2NH_3 + 2CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 + CO_2 \quad (2.3)$$

วิธีนี้มีข้อด้อยคือ ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแอมโมเนียมคาร์บอเนต $(NH_4)_2CO_3$ ซึ่งเป็นผงสีขาว มีกลิ่นคล้ายแอมโมเนีย ทำให้มีลักษณะกลืนไปกับผงแป้ง และยากต่อการแยกออกมา

2. Ozonation

โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าออกซิเจน โดยจะทำหน้าที่เปลี่ยนไซยาไนด์เป็นไซยาเนท รูปแบบการเกิดปฏิกิริยามี 2 แบบ คือ

$$CN^- + O_{3(aq)} \rightarrow OCN^- + O_{2(aq)} \quad (2.4)$$

ออกซิเจนที่เกิดขึ้นสามารถออกซิไดซ์ไซยาไนด์ต่อไปได้ เป็นปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง

$$3CN^- + O_{3(aq)} \rightarrow 3OCN^- \quad (2.5)$$

และกรณีที่มีโอโซนมากเกินพอ ไซยาเนทจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอเนตและก๊าซไนโตรเจน

$$2OCN^- + 3O_{3(aq)} + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + N_2 + 3O_2 \quad (2.6)$$

การทำปฏิกิริยา Ozonation ต่อไป เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไซยาเนท ซึ่งทำให้เกิดไนไตรท์และไนเตรท และยิ่งไปกว่านั้นโอโซนสามารถทำปฏิกิริยากับไทโอไซยาเนทและWAD cyanide ได้ดี แต่ไม่สามารถทำลาย SAD cyanide ได้ สำหรับข้อด้อยของการใช้โอโซน คือ ประสิทธิภาพของ Ozonation จะลดลงถ้า pH สูงกว่า 11 ซึ่งเป็นระดับของ pH ที่ป้องกันการเกิดก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์ และอีกประการหนึ่ง คือ ค่าใช้จ่ายในการผลิตโอโซนค่อนข้างสูงมาก โดย

3. Degussa Process (Hydrogen peroxide)

Degussa Process เป็นกระบวนการบำบัดไซยาไนด์ที่ใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์(Hydrogen peroxide: H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์ เหมาะกับของเสียกรณีที่เป็นสารละลายมากกว่ากรณีที่เป็นน้ำทิ้งปนกากแร่ (Slurry) เนื่องจากน้ำทิ้งปนกากแร่จะต้องใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์มากกว่ากรณีที่เป็นสารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าออกซิเจนแต่เบากว่าโอโซน อาจอยู่ในรูปของสารละลาย 50% H_2O_2 ในทางทฤษฎีใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์1.31 กรัมต่อไซยาไนด์ 1 กรัม แต่ในทางปฏิบัติใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ 2.0-8.0 กรัมต่อไซยาไนด์ 1 กรัมที่ pH ประมาณ 9.0-9.5 โดยมีสารละลายคอปเปอร์ วานาเดียม ทังสเตน หรือเงิน 5-50 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการบำบัดไซยาไนด์อิสระและ WAD cyanide ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะบางตัว เช่น สังกะสี ทองแดงและแคดเมียม แต่การตกตะกอนเหล็ก

ไซยาไนด์ต้องทำที่ pH ต่ำกว่านี้ นอกจากนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิ เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์มากเกินพอ ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ได้ไซยาเนท และถ้าไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์มากเกินพอ ไซยาเนทจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปกลายเป็นไนไตร์ท ไนเตรท และคาร์บอเนต

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \qquad (2.7)$$

$$OCN^- + 3H_2O_2 \rightarrow NO_2^- + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2H^+ \qquad (2.8)$$

$$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O \qquad (2.9)$$

ในสภาวะที่เป็นกรด ไซยาเนทจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนีย Degussa Process สามารถทำลาย WAD cyanide ได้ดี แต่ไม่สามารถใช้กับไทโอไซยาเนท หรือ SAD Cyanide และวิธีนี้มีข้อด้อยคือ ปฏิกิริยาเกิดได้ช้ามาก ประมาณ 1 ชั่วโมง ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิต

4. Photolysis

แสงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยเป็นแหล่งพลังงานกระตุ้นการถ่ายเทอิเล็กตรอน การเกิดปฏิกิริยา Photolysisมี 3 แบบ คือ

4.1. Direct photolysis

Direct photolysis เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยไม่ต้องมี Photosensitizers (ตัวที่ไวต่อแสง) ซึ่งสามารถใช้ได้ดีกับ WAD และ SAD Cyanide โดยเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อน Hexacyanoferrate (III) ion $[Fe(CN)_6^{3-}]$ แต่ทำให้เกิดไซยาไนด์อิสระ

$$Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \longrightarrow [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + CN^- \qquad (2.10)$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_{3(S)} + 5CN^- + 3H^+ \qquad (2.11)$$

$Fe(OH)_3$ จะทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์อิสระและ Ferrihexacyanide กลายเป็นตะกอน Prussian Blue

$$3Fe(CN)_6^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_{3(S)} \qquad (2.12)$$

ส่วน Hexacyanoferrate (II) ion $[Fe(CN)_6^{4-}]$ เมื่อได้รับแสงอัลตราไวโอเลตจะเปลี่ยนไปเป็น Hexacyanoferrate (III) ion $[Fe(CN)_6^{3-}]$

$$Fe(CN)_6^{4-} \xrightarrow{h\upsilon} Fe(CN)_6^{3-} + e^- \qquad (2.13)$$

4.2 Homogeneous Photolysis and Photocatalysis

Homogeneous Photolysis เป็นวิธีที่ใช้สารละลายเป็นตัวรับแสง สามารถใช้ร่วมกับการทำปฏิกิริยา Chemical Oxidation เป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ทำให้ลดปริมาณการใช้สารเคมีและสามารถทำลาย SAD Cyanide ได้ด้วย เช่นการใช้ Homogeneous Photolysis กับ Ozone โอโซนสามารถทำลายได้ทั้งไซยาไนด์อิสระ WAD และ SAD Cyanide จากความเข้มข้น 1-100,000 ppm จนความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1 ppm การเพิ่มความเข้มแสง ความเข้มข้นของโอโซนและอุณหภูมิของสารละลายจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ให้ผลดีกว่าการใช้วิธี Ozonation เพียงอย่างเดียว เนื่อง Hydroxyl Radical ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไม่มีอิเล็กตรอน ทำให้สามารถรับอิเล็กตรอนจากไทโอไซยาเนท WAD และ SAD Cyanide ได้ง่าย

$$H2O + O3(aq) \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^{\bullet} + O_{2(aq)} \tag{2.14}$$

$$CN^{-} + 2OH^{\bullet} \rightarrow OCN^{-} + H2O \tag{2.15}$$

จากนั้นไซยาเนทก็จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

$$OCN^{-} + 3H_2O \rightarrow NH_4^{+} + HCO_3^{-} + OH^{-} \tag{2.16}$$

หรืออาจทำปฏิกิริยา Photolytic Ozonation จนได้คาร์บอเนตอิออนและก๊าซไนโตรเจน ไนไตรท์หรือไนเตรท โดย Somboonchai (2006) ได้ศึกษาจลพลศาสตร์ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์ด้วยโอโซนในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยทำที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ที่ 10, 20, 30, 40 ppm และอัตราการป้อนโอโซน 7.4, 15.0, 22.6, 30.0 g $O_3\,h^{-1}$ พบว่าความเข้มข้นไซยาไนด์ลดลงอย่างรวดเร็วในเวลาทำปฏิกิริยา 30 วินาทีแรก หลังจากนั้นแล้วจะค่อยๆ ลดลง จลพลศาสตร์ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์เป็น first order สัมพันธ์กับความเข้มข้นไซยาไนด์ และเป็น zero order สัมพันธ์กับโอโซน ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากสมการ first order และ zero order ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์ด้วยโอโซน คือ 2.76 และ 2.74x10^{-9} min^{-1} ตามลำดับ และ Wutthi (2007) ได้ศึกษาจลพลศาสตร์ของการออกซิเดชันของไซยาไนด์ด้วยโอโซนในน้ำวนกลับของกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยในการทดลองใช้ถังอะครีลิกทรงกระบอกที่ติดหัวจ่ายก๊าซไว้ด้านล่าง ทำที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 30 ppm และอัตราการป้อนโอโซน 10, 15, 20 g $O_3\,h^{-1}$ เพื่อศึกษาค่าคงที่ของการละลาย (k_La) และจุสมดุลของความเข้มข้นโอโซน พบว่าที่ค่าคงที่ของการละลาย (k_La) คือ 3.14 - 3.18 min^{-1} ที่ค่าความเป็นกรดด่าง 4 และอยู่ในช่วง 2.19 - 3.02 min^{-1} ที่ค่าความเป็นกรดด่าง 5, อยู่ในช่วง 2.37 – 2.62 min^{-1} ที่ค่าความเป็นกรดด่าง 6 อยู่ในช่วง 2.02 – 2.08 min^{-1} ที่ค่าความเป็นกรดด่าง 7 จากการทดลองพบว่าการลดลงของไซยาไนด์จะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 1 นาที

แรก หลังจากนั้นจะค่อยๆ ลดลง นอกจากนี้ที่ค่าความเป็นกรดด่างที่เป็นกรดหรือปริมาณแป้งเพิ่มมากขึ้น ความเข้มข้นไซยาไนด์จะลดลงได้น้อย

นอกจากนี้ยังมี Photolytic Peroxidation Reaction ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงควบคู่กับไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ โดยให้ Hydroxyl Radical ดังปฏิกิริยา

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^{\bullet} \quad (2.17)$$

สามารถทำลายไซยาไนด์อิสระ ไทโอไซยาเนท WAD และ SAD cyanide เกือบ 100 % ปฏิกิริยาการเกิด hydroxyl radical เกิดได้อย่างรวดเร็วมากจนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังไม่ทำปฏิกิริยากับไซยาเนทและเช่นเดียวกัน ถ้าเพิ่มความเข้มแสง ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และอุณหภูมิของสารละลายก็จะเป็นการกระตุ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาสิ้นสุดที่ไซยาเนทอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อไซยาไนด์ เป็น 1 : 1 ถ้าเกิดไนเตรทขึ้นอัตราส่วนจะเป็น 5 : 1 การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นวิธีที่ค่อนข้างน่าสนใจเนื่องจากค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำและง่ายต่อการเก็บรักษา แต่ต้องใช้สารเคมีมากเกินพอเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ทำให้ต้องทำการบำบัดสารเคมีที่มากเกินพอและยากแก่การแยกสารละลายเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

4.3 Heterogeneous Photolysis

Heterogeneous Photolysis เป็นวิธีที่ใช้ของแข็งเป็นตัวรับแสง (Solid photosensitizer) โดยแสงจะกระตุ้นอิเล็คตรอนใน valence band ข้ามช่องว่างไปยัง conduction band ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semi-conductor) ทำให้เกิดโฮลใน valence band และเกิดอิเล็คตรอนใน conduction band

$$\text{semi-conductor} \xrightarrow{h\upsilon} e^- + h^+ \quad (2.18)$$

โฮลและอิเล็คตรอนดังกล่าวจะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับที่สารกึ่งตัวนำและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

Heterogeneous Photolysis ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ

ส่วนแรก การสร้าง hydroxyl radical โดยปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ของน้ำหรือไฮดรอกไซด์ใน valence band

$$H_2O + h^+ \xrightarrow{h\upsilon} OH^{\bullet} + H^+ \quad (2.19)$$

$$OH^- + h^+ \xrightarrow{h\upsilon} OH^{\bullet} \quad (2.20)$$

ส่วนที่สอง การสร้าง hydroxyl radical โดยปฏิกิริยาระหว่างสารละลายออกซิเจนกับอิเล็คตรอนในสภาวะถูกกระตุ้นใน conduction band เป็น Superoxide ion (O_2^-)

$$O_{2(aq)} + e^- \xrightarrow{h\upsilon} O_2^- \quad (2.21)$$

$$O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^\bullet + O_{2(aq)} \quad (2.22)$$

ส่วนที่สาม การสร้าง Cynyl radical

$$CN^- + h^+ \xrightarrow{h\upsilon} CN^\bullet \quad (2.23)$$

จากนั้น hydroxyl radical ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ cynyl radical ได้ไซยาเนท

$$CN^\bullet + OH^\bullet \xrightarrow{h\upsilon} OCN^- + H^+ \quad (2.24)$$

แล้วไซยาเนทก็ทำปฏิกิริยากับ hydroxyl radical ต่อไป สารกึ่งตัวนำนิยมใช้ออกไซด์ของโลหะมากกว่า เนื่องจากมีเสถียรภาพสูงกว่าสารกึ่งตัวนำประเภทอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TiO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูง ช่องว่างอิเล็คตรอนมีความเสถียรและ band gap ใหญ่ (จุฑารัตน์, 2547) โดย Chiang et al. (2002) ทำการศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลติกออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นคะตะไลซ์ ไซยาไนด์และไซยาเนตที่ใช้ในการวิเคราะห์นั้นใช้โซเดียมไซยาไนด์ (NaCN) และโซเดียมไซยาเนต (NaOCN) และใช้ฟลูออไรด์ไอออนเข้าแทนที่ไฮดรอกซิลบนผิวของไททาเนียมไดคอกไซด์เพื่อศึกษากลไล และจลนพลศาสตร์ พบว่าไซยาไนด์จะถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ และเกิดโฟโตออกซิเดชันไปเป็นไซยาเนตและจลนพลศาสตร์นั้นเป็นไปตามไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด และการให้อากาศเข้าไป 500 ml/min นั้นจะช่วยทำให้อัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์นั้นเกิดได้ดีขึ้น และ Augugliaro et al. (1996) ทำการศึกษาอัตราการเกิดโฟโตออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์แบบผงชนิดอนาเทส โดยใช้ความเข้มข้นไซยาไนด์ (0.192-4.04 mM) ค่าความเป็นกรดด่าง (9.9, 11.6, 12.8, และ 13.9) ความเข้มข้นของตัวคะตะไลซ์ (0.1-3 g/L) กำลังหลอดไฟ (500, 750 และ 1000 W) โดยปัจจัยเหล่านั้นมีผลต่ออัตราการสลายของไซยาไนด์ โดยที่ความเข้มข้นไซยาไนด์มาก นั้นปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของไซยาไนด์นั้นจะเป็น zero-order เมื่อความเข้มข้นของไซยาไนด์ลดลงปฏิกิริยาจะปีน pseudo-frist-order

2.6 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

2.6.1 คุณสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์

สารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส มีหลายตัวด้วยกันที่อยู่ในรูปออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะ ดังเช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ทังสเตนออกไซด์ (WO_3), แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS), ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งแต่ละตัวนั้นต่างมีช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) และความยาวคลื่นของช่องว่างพลังงาน (band gap wavelength) ดังแสดงไว้ในตาราง

ตารางที่ 2.1 ขนาดช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ที่มา : Robertson, 1996.

สารกึ่งตัวนำ	แถบวาเลนซ์ (eV)	แถบคอนดักชั่น (eV)	ช่องว่าพลังงาน (eV)	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
TiO_2 (Rutile)	+3.1	+0.1	+3.0	380
TiO_2 (Anatase)	+2.9	-0.3	+3.4	380
SnO_2	+4.1	+0.3	+3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	+3.2	390
ZnS	+1.4	-2.3	+3.7	336
WO_3	+3.0	+0.2	+2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	+2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	+1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	+1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	+2.3	540

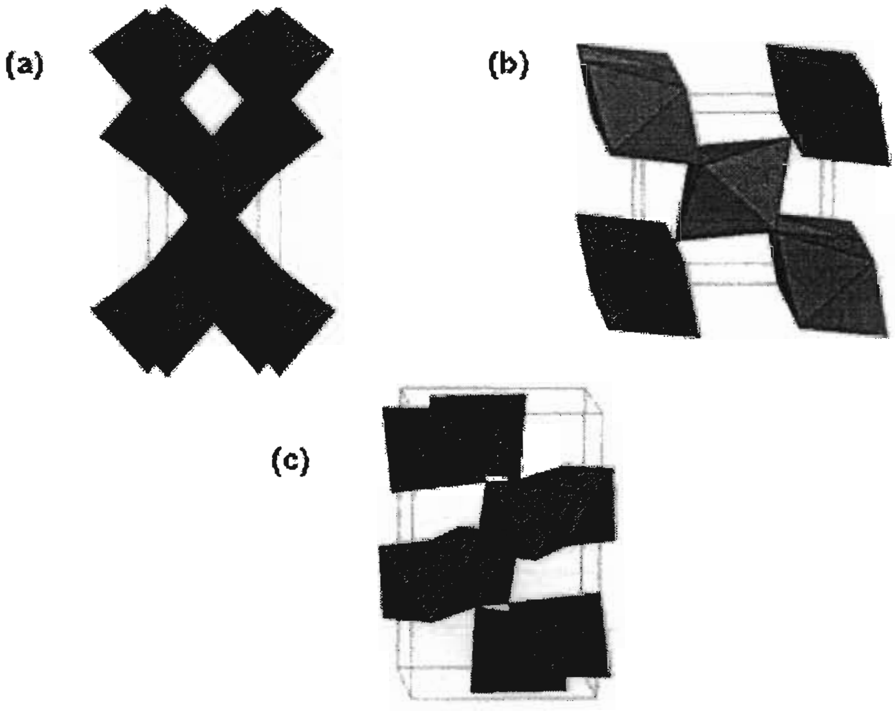
ไททาเนียมไดออกไซด์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่นิยมใช้มาก สำหรับการทำโฟโตคะตะไลซิส เพราะค่าช่องว่างพลังงาน (energy band gap) มีค่าประมาณ 3.0 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นของรังสีอุลตร้าไวโอเล็ต (~380 nm) และมีคุณสมบัติพิเศษทางด้านการดูดซับของแสงและการแลกเปลี่ยนอิเล็คตรอนได้ดี สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกันกับไททาเนียมไดออกไซด์ดังเช่น ซิงค์ (II) ออกไซด์(ZnO), แคดเมียม (II) ซัลไฟด์ (CdS), ซิงค์ (II) ซัลไฟด์ (ZnS) แต่ไม่นิยมนำมาใช้เนื่องจากมีความเป็นพิษ เช่น ซิงค์ (II) ออกไซด์ พบว่าเกิดการกัดกร่อนจากปฏิกิริยา

การให้แสง ส่วนแคดเมียม (II) ซัลไฟด์นั้นมีพิษเมื่อการการกัดกร่อนจากปฏิกิริยาการให้แสงเนื่องจากไอออนของ Cd^{2+} และประสิทธิภาพของ CdS จะลดลงเมื่อมีการนำกลับมาใช้ใหม่ ไททาเนียมไดออกไซด์นั้นมีความเสถียรมากกว่า และละลายน้ำได้น้อยกว่า CdS และ ZnO ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ไททาเนียมไดออกไซด์นั้นจะไม่เสียคุณสมบัติไปมากเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ เนื่องจากมีการกัดกร่อนน้อยมาก นอกจากนี้ยังมีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ อีกทั้งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม (Reutergårgh,1997)

ไทาเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนียที่พบตามธรรมชาตินั้นมีโครงสร้างผลึก 3 ชนิดใหญ่ๆ ได้แก่

1. รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ เททระโกนอล (Tetragonal) สามารถโน้มนาวให้มีเสถียรภาพมากที่สุดได้ที่อุณหภูมิสูงๆ และนิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น โรงงานสี, โรงงานทำเครื่องสำอางค์, โรงงานทำอาหาร และบางครั้งพบในหินอัคนี
2. อนาเทส (Anatase) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ เททระโกนอล (Tetragonal) สามารถโน้มนาวให้มีเสถียรภาพมากที่สุดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่ารูไทล์ ผลึกชนิดนี้นิยมใช้ในกระบวนการฉายแสงขั้นสูง
3. บรูคไคท์ (Brookite) เป็นผลึกที่พบในแร่เท่านั้น และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธรอมบิค (orthorhombic)

โครงสร้างผลึกอนาเทส, รูไทล์, และบรูคไคท์ สามารถแสดงได้ในรูปของ TiO_2^8 ที่เป็นปิระมิดฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือ โดยโครงสร้างของผลึกทั้งสามชนิดนั้นมีความแตกต่างกันด้านการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกัน และจากรูปแบบการเรียงตัวของออกตะฮีดรอล โครงสร้างผลึกของอนาเทสนั้นเกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกตะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกของรูไทล์นั้นเกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล ส่วนโครงสร้างผลึกของบรูคไคท์นั้นเกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล (Fujishima,1999)



รูปที่ 2.18 โครงสร้างผลึกของไททาเนีย: (a) อนาเทส, (b) รูไทล์, และ (c) บรูคไคท์
(ที่มา : http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์นั้นมีอยู่หลายชนิดแต่อนาเทสและรูไทล์นั้นเป็นโครงสร้างผลึกแบบธรรมดาที่พบเป็นส่วนใหญ่ เพราะสามารถเกิดได้ง่าย เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์ระหว่างชนิด รูไทล์ (Rutile) และ อนาเทส (Anatase) ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ระหว่างรูไทล์และอนาเทส

ที่มา : Fujishima,1999.

properties	Rutile	Anatase
Crystalline form	tetragonal system	tetragonal system
Band gap energy (eV)	3.03	3.20
Gibbs free energy, ΔG_f^o (kcal/mole)	-212.6	-211.4
Lattice constant a (A^O)	4.58	3.78
Lattice constant c (A^O)	2.95	9.49
Density (g/cm^3)	4.2	3.9
Reftactive index	2.71	2.52
Hardness (Mohs)	6.0-7.0	5.5-6.0
Permittity	114	31
Melting poit	1858 ^oC	change to rutile at high temperature ~800C

โดย Dąbrowski et al. (2002) ศึกษาผลของความเข้มข้นไซยาไนด์, ชนิดของแก๊ส (อากาศ, ออกซิเจน) และชนิดของไททาเนียมไดออกไซด์ (อนาเทส, รูไทล์, เคลือบบน glass microsphere) ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันของไซยาไนด์อิสระ พบว่า ปฏิกิริยาการฉายแสง UV-O_2 การมีไททาเนียมไดออกไซด์เป็นคะตะไลซ์นั้น ทำให้อัตราการสลายของไซยาไนด์เพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า และการเพิ่มอุณหภูมิจาก 20 เป็น 35 °C นั้นไม่มีผลต่ออัตราการออกซิเดชันของไซยาไนด์ และไททาเนียมไดออกไซด์แบบอนาเทส และอนาเทสที่เคลือบบน glass microsphere นั้นมีประสิทธิภาพในการสลายไซยาไนด์อิสระมากกว่าแบบรูไทล์ ที่อัตราการปล่อยแก๊ส 20 dm^3/h นั้น พบว่าอากาศและออกซิเจนนั้นให้ผลในการสลายไซยาไนด์ไม่ต่างกันมากนัก

โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600-800 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอนาเทสเป็นรูไทล์ เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (photocatalytic), ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม), หรือเซรามิคส์ที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (Membrane) โดยนอกจากอุณหภูมิแล้ว ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้แก่ ความดัน, ปริมาณของผลึก, ความไม่สมบูรณ์ของผลึก, และขนาดของผลึก

ในการประยุกต์ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (photocatalytic) โครงสร้างผลึกทั้งอนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมโดยปกตินั้น โครงสร้างผลึกอนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ แต่อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ (เช่น อนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) นั้นให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทสเพียงอย่างเดียว โดยทั้งนี้ทั้งนั้นมีตัวแปรหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว, การกระจายตัวของรูพรุน, ขนาดของอนุภาคผลึก, และที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ (Fujishima,1999)

2.7 ทฤษฎีของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)

ในปัจจุบันเทคนิคโฟโตคะตะไลซิส (photocatalysis technique) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการบำบัดหรือกำจัดสารมลพิษที่เป็นสารอินทรีย์หรือโลหะหนักบางชนิดที่อยู่ในน้ำเสีย ซึ่งได้มีการวิจัยความเป็นไปได้ ที่จะนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายในการลงทุนไม่สูงมากนัก

หลักการเบื้องต้นของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือ การที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยแสง (photo) ไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ทำให้ปฏิกิริยานั้นๆ เกิดได้เร็วขึ้น โดนกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสสามารถจำแนกตามสถานะของสารที่เข้าร่วมทำปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. Homogeneous Photocatalysis คือ ลักษณะที่สารต้องการบำบัดกับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของเหลวกับของเหลว เป็นต้น
2. Heterogeneous Photocatalysis คือลักษระที่สารต้องการบำบัดกับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะที่แตกต่างกัน เช่น ของเหลวกับของแข็ง เป็นต้น

โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน ได้แก่

- กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิว (Adsorption process)
- กระบวนการฉายแสง (Illumination process)

ในขั้นตอนแรกเป็นกระบวนการดูดซับของตัวคะตะลิส ซึ่งเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เป็นไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งตัวมันมีคุณสมบัติพิเศษ คือ จะไม่แสดงประจุใดๆ ขณะยังไม่ได้รับการเหนี่ยวนำ แต่

เมื่อใดถูกเหนี่ยวนำโดยสภาวะรอบๆ จะทำให้แสดงประจุชนิดเดียวกันกับสภาวะรอบๆ ซึ่งจะแตกต่างคอลลอยด์ตามธรรมชาติที่จะมีประจุเป็นลบ ยกตัวอย่างเช่น เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ใส่ลงไปในน้ำที่มีค่า pH ต่ำๆ ซึ่งที่ pH ต่ำนั้นในน้ำจะมีประจุบวกอยู่มาก ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกเหนี่ยวนำให้เป็นประจุบวก แต่ถ้าหากใส่ลงไปในน้ำที่มี pH สูง ซึ่งในน้ำมีประจุลบมาก ไททาเนียมไดออกไซด์ก็จะถูกเหนี่ยวนำให้เป็นลบ ด้วยคุณสมบัติเช่นนี้จึงทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ใช้ในการกำจัดหรือบำบัดมลภาวะในน้ำเสียในการกำจัดโลหะหนักหรือสารอินทรีย์ที่เจือปนอยู่นน้ำเสีย โดยจะถูกดูดซับอยู่บนผิวของโฟโตคะตะลิส

ในการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการย่อยสลายสารเคมี มลพิษโดยใช้แสงที่มีความยาวคลื่นใกล้ๆ แสงอัลตราไวโอเลต และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ โดยส่วนใหญ่การดูดติดจะเป็นไปตามจลนพลศาสตร์ของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood kinetic) โดยที่แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood เป็นแบบจำลองที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในการศึกษาการดูดติดผิวของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ซึ่งมีสมการดังนี้ (Chang et al., 2000; Chan et al., 2001)

$$q = \frac{q_{\max} b S_w}{1 + b S_w} \tag{2.25}$$

โดยที่ q คือความเข้มข้นของโมเลกุลตัวถูกดูดติดบนผิวคะตะลิสใน sorbed phase

Sw คือความเข้มข้นของโฒเลกุลตัวถูกดูดติดบนผิวคะตะลิสใน liquid phase

q_{max} คือความจุสูงสุดของการดูดติดผิว (mg/g)

b คือสัมประสิทธิ์การดูดติดผิวของ Langmuir-Hinshelwood (l/mg)

และสามารถอธิบายในเทอมของอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = k'\theta = \frac{k'KC}{1 + KC} \tag{2.26}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k'} + \frac{1}{k'K} \bullet \frac{1}{C} \tag{2.27}$$

โดยที่ r คืออัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยา (mol/l-min)

t คือเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)

C คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดติด (mol/l)

θ คือสัดส่วนพื้นที่ผิวของตัวดูดติดที่มีตัวถูกดูดติดยึดเกาะอยู่แบบชั้นเดียว

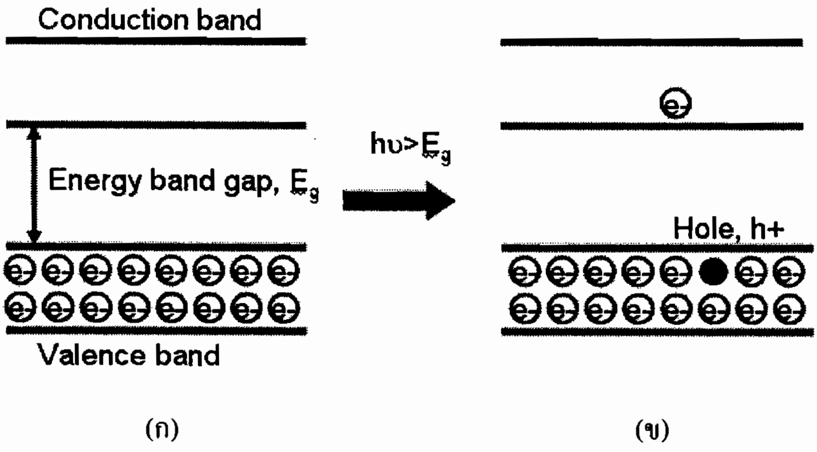
k' คือค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (mol/l-min)

K คือค่าคงที่ของการดูดติดผิวที่สภาวะสมดุล

C คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดติด (mol/l)

ขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step) ของจลนพลศาสตร์แลงเมียร์-ฮินเชลวูด คือปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลไฮดรอกซิลกับสารเคมีมลพิษที่ถูกดูดซับของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ต้องเป็นไปตามการดูดซับแบบแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม

ในขั้นตอนที่สองเป็นกระบวนการฉายแสงอัลตราไวโอเลต โดยสารกึ่งตัวนำมีลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแถบ (band structure) ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) ที่มีอิเล็คตรอนบรรจุอยู่เต็ม และแถบการนำ (conduction band, CB) ที่ไม่มีอิเล็คตรอนอยู่เลย โดยแถบทั้งสองนั้นต่างกันด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap, E_g) ดังรูป 2.19 (ก) โดยค่า E_g จะเป็นค่าเฉพาะของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด



รูปที่ 2.19 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 390 นาโนเมตร ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) นั้น จะไปกระตุ้นอิเล็คตรอนที่แถบเวเลนซ์ หลุดออกไปยังแถบการนำ และเกิดโฮล (hole) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็คตรอน และมีประจุบวกที่แถบเวเลนซ์ ดังรูป 2.19 (ข) สามารถแสดงสมการได้ดังนี้

$$TiO_2 \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{cb}(TiO_2) + h^+_{vb}(TiO_2) \qquad (2.28)$$

โดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) จะได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical) ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงมาก สามารถไปทำให้โมลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และผลิตภัณฑ์อนินทรีย์อื่นๆ ในที่สุด ดังแสดงในสมการ 2.29-2.30

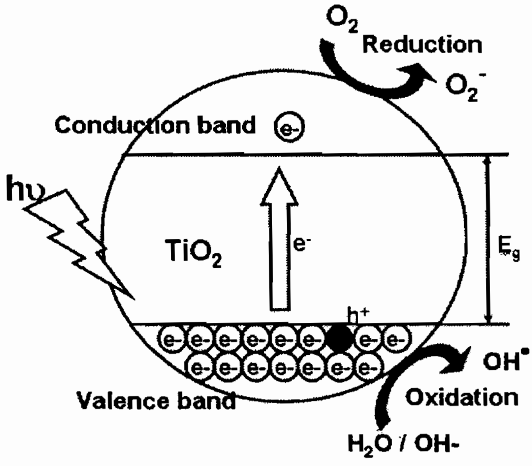
$$TiO_2(h^+_{vb}) + H_2O \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} + H^+ \qquad (2.29)$$

$$TiO_2(h^+_{vb}) + OH^- \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} \qquad (2.30)$$

ในขณะที่อิเล็คตรอนจะเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ทำให้เกิดซูปเปอร์ไดออกไซด์แอนไอออน ดังสมการที่ 2.31

$$TiO_2(e^-_{cb}) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + O_2^- \qquad (2.31)$$

ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อจนเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์

โดยโฮลและอิเล็คตรอนนั้นสามารถที่จะกลับมารวมตัวกันใหม่ได้อีก เรียกว่า รีคอมบิเนชั่น (recombination) ซึ่งมีผลกระทบอย่างมากต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส โดยปกติแล้วความสัมพันธ์ของอัตราการรวมตัวกันใหม่ กับปริมาณอิเล็คตรอนและโฮลจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง กล่าวคือถ้าปฏิกิริยารีดักชั่นสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็วซึ่งหมายถึงปริมาณอิเล็คตรอนที่แถบการนำของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์มีมาก จะมีผลทำให้การรวมตัวกันของโฮลและอิเล็คตรอนมีอัตราลดลง นั่นคือประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากโฮลสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น ในทางกลับกันถ้าโฮลที่ว่างของแถบเวเลนซ์ถูกบรรจุให้เต็มอย่างรวดเร็วด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยารีดักชันเพิ่มขึ้นด้วย ผลลัพธ์โดยรวมแล้วคือว่า เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะเป็นการส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Linsebigier et al., 1995)

บทที่ 3 วิธีการทดลองและแผนการดำเนินการวิจัย

3.1 วัตถุดิบ

แป้งมันสำปะหลังจากโรงงานชัยภูมิพืชผล (จังหวัดนครราชสีมา, ประเทศไทย)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้

1. Spectrophotometer model UV 2101 PC (Shimadzu, Japan)
2. เครื่องวัดความเข้มแสง (UV meter)
3. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง Mettle Toledo รุ่น AG204, Germany
4. หลอด UV ขนาด 10 W
5. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven) รุ่น model ULM 500 (Memmert, Germany)
6. เครื่องเขย่า (Vortex mixer) รุ่น model G-560E (Scientific Industries,USA)
7. อ่างน้ำร้อน (Water bath) รุ่น model SB22 (Heto, Denmark)
8. เครื่องวัดความเป็นกรดด่าง (pH-meter) model CG 841 (Schott, West Germany)
9. เตาเผา รุ่น models WE630A (Modutemp. Australia)
10. เครื่อง Ultrasonic cleaner
11. เครื่อง dipping (MTEC)

3.3 สารเคมีที่ใช้

1. Phosphoric acid, AR Grade (Carlo Erba, Italy)
2. Trisodiumphosphate, AR Grade (Carlo Erba, Italy)
3. 99.99 % Alcohol (Mersk, Germany)
4. Sodium hydroxide, AR Grade (Carlo Erba, Italy)
5. Bispyrazolone, AR Grade (Fluka, Switzerland)
6. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one, AR Grade (Fluka, Switzerland)
7. Pyridine, AR Grade (Carlo Erba, Italy)
8. Chloramine-T, AR Grade (Lebchem, Australia)
9. Linamarase from cassava (3.2.1.21) (BDH, England)
10. Potassium cyanide (Mersk, Germany)
11. Acetylacetone (Mersk, Germany)
12. Nitric acid (Mersk, Germany)

13. Isopropanol (Mersk, Germany)
14. titanium (IV) isopropoxide (Carlo Erba, Italy)
15. Methanol (Mersk, Germany)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมสารละลายไซยาไนด์

นำโพแทสเซียมไซยาไนด์มาละลายในน้ำเพื่อให้ได้สารละลายไซยาไนด์ที่ความเข้มข้น 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm หลังจากนั้นนำสารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์มาเติมแป้ง โดยเติมปริมาณแป้งที่ 0.2, 0.4 และ 0.8 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร แล้วปรับให้มีค่าความเป็นกรดด่าง 7 ด้วยกรดฟอสฟอริก

3.4.2 การเตรียมแผ่นกระจกเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยใช้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ในรูปอนาเทส โดยวิธีการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ มีดังนี้

การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลายไททาเนียมไดออกไซด์

1. อะซิติลอะซีโตนในไอโซโพรพานอล

เตรียมโดยใช้ สารละลายอะซิติลอะซีโตน (acetylacetone,$C_5H_8O_2$) ปริมาตร 0.925 ml กับสารละลายไอโซโพรพานอล (isopropanol) มีปริมาตรรวมทั้งหมด 15 ml

2. กรดไนตริก 0.01 M ในไอโซโพรพานอล

เตรียมโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้นปริมาตร 34.6 μl เติมลงไปในสารละลายไอโซโพรพานอลจนมีปริมาตรสุดท้ายเป็น 50 ml

การเตรียมสารละลายไททาเนียมไดออกไซด์

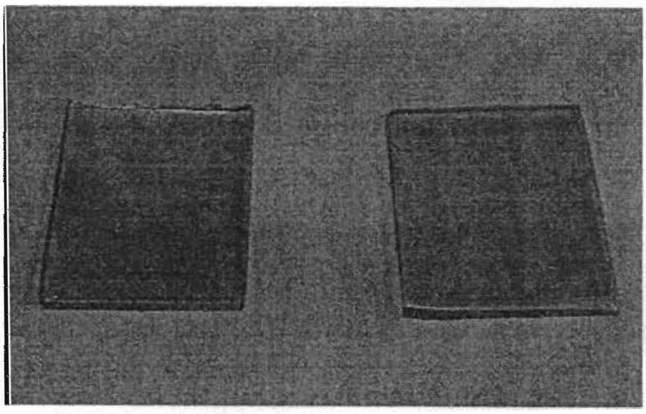
1. เติม titanium (IV) isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) ปริมาตร 4.5 ml กับไอโซโพรพานอลปริมาตร 15 ml จากนั้นกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที
2. เติมสารละลายอะซิติลอะซีโตนในไอโซโพรพานอล ปริมาตร 0.925 ml แล้วกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที
3. จากนั้น เติม 0.01 M HNO_3 ในไอโซโพรพานอล ปริมาตร 15 ml แล้วกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที
4. เติม กรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 1 ml แล้วกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การเตรียมแผ่นกระจกสไลด์

1. ตัดกระจกสไลด์ขนาด 2.7×3.5 cm
2. ทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน
3. โซนิเคท (sonicate) ด้วยอะซีโตน เป็นเวลา 15 นาที
4. โซนิเคทด้วย เมทธานอล เป็นเวลา 15 นาที
5. โซนิเคทด้วยน้ำดีไอออไนซ์ เป็นเวลา 15 นาที สามครั้ง
6. จากนั้นเอาไปเป่าก๊าซไนโตรเจนให้แห้ง

การเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นกระจก

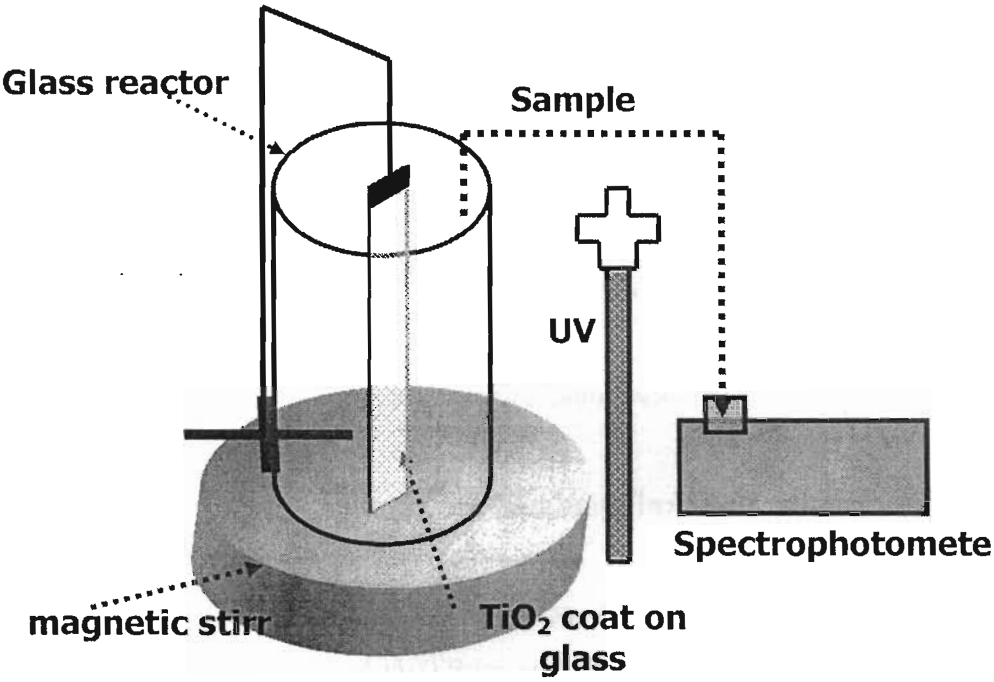
1. จุ่มแผ่นกระจกสไลด์ลงในสารละลายไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยความเร็ว 0.704 มิลลิเมตรต่อวินาที
2. แช่แผ่นกระจกสไลด์ในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที
3. เอาแผ่นกระจกสไลด์ขึ้นด้วยความเร็ว 0.704 มิลลิเมตรต่อวินาที
4. จากนั้นทำตามข้อ 1-3 ซ้ำอีก 2 ครั้ง
5. เอากระจกที่เคลือบเสร็จไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 3.1 กระจกสไลด์ที่เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์

3.4.3 การออกแบบถังปฏิกรณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แก้วเป็นวัสดุในการประดิษฐ์ถังปฏิกรณ์ โดยถังปฏิกรณ์ประกอบไปด้วยถังแก้วทรงกระบอกสูง 30 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9 เซนติเมตร ภายในถังแก้วบรรจุแผ่นกระจกที่เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 2.6x3 เซนติเมตรต่อสารละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ซึ่งเป็นกลไกสำคัญในการบำบัดไซยาไนด์ และมีการกวนเพื่อให้สารละลายไซยาไนด์เป็นเนื้อเดียวกันตลอดการทดลอง ใช้หลอดอัลตราไวโอเลตขนาด 10 W เป็นแหล่งกำเนิดแสงวางไว้ภายนอกถังแก้ว



รูปที่ 3.2 ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.4.4 การศึกษาการผลของความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ที่มีต่อการสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

การศึกษาการผลของความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ที่มีต่อการสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสทำการทดลองแบบกะ โดยใช้ถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลซิส ขนาด 50 มิลลิลิตร โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 10, 20, 30, 40, 100, 200 และ 400 ppm ทำการเก็บตัวอย่าง 3 แบบ ได้แก่

กรณีที่หนึ่งตัวอย่างควบคุม ทำการทดลองโดยไม่ได้ใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์และไม่ฉายแสงยูวี

กรณีที่สอง คือการทำการทดลองโดยใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์แต่ไม่ฉายแสงยูวี

กรณีที่สาม คือการทำการทดลองโดยใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์และฉายแสงยูวี

ทำการเก็บตัวอย่างทุก 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 และ 180 นาที วัดปริมาณไซยาไนด์ที่เหลือด้วยวิธี enzymatic method (O'Brien, et al., 1991) โดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง

3.4.4 การศึกษาการผลของปริมาณแป้งที่มีต่อการสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

การศึกษาการผลของปริมาณแป้งที่มีต่อการสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสทำการทดลองแบบกะ โดยใช้ถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลซิส ขนาด 50 มิลลิลิตร โดยใช้สารละลายที่มีปริมาณแป้งที่ 0, 0.2, 0.4, และ 0.8 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 40 และ 200 ppm ทำการเก็บตัวอย่างทั้งหมด 3 แบบ ได้แก่

กรณีที่หนึ่งตัวอย่างควบคุม ทำการทดลองโดยไม่ได้ใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์และไม่ฉายแสงยูวี

กรณีที่สอง คือการทำการทดลองโดยใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์แต่ไม่ฉายแสงยูวี

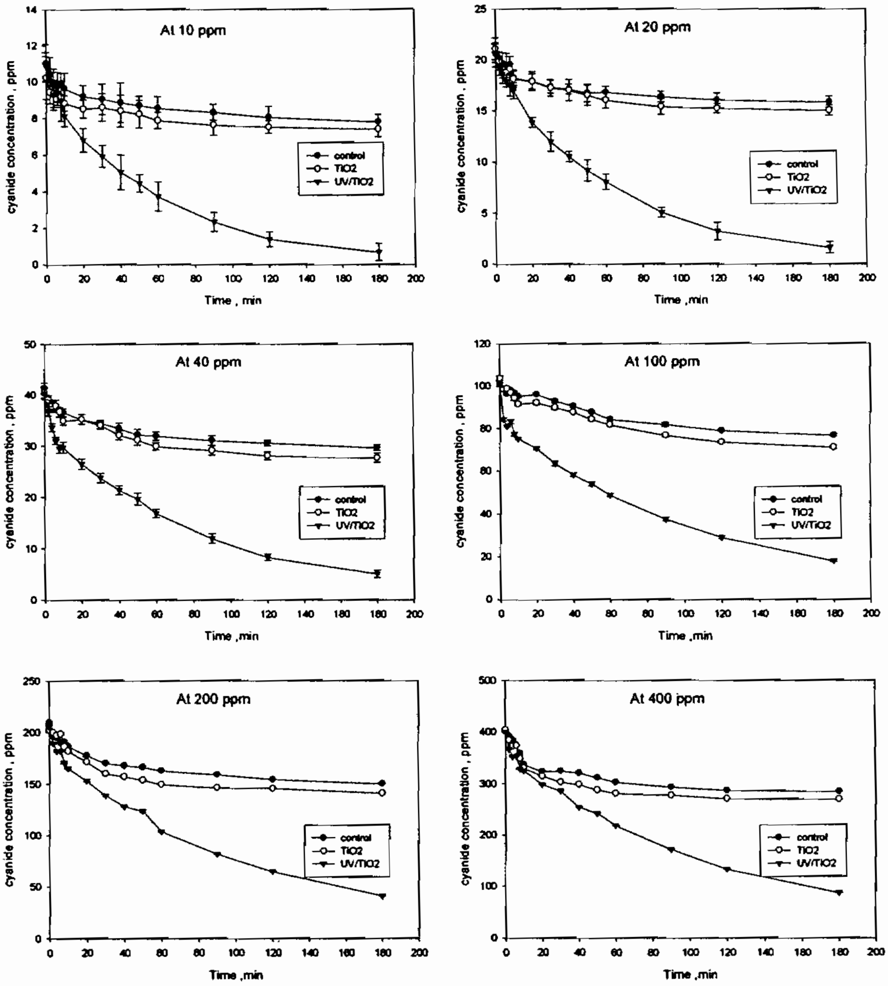
กรณีที่สาม คือการทำการทดลองโดยใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์และฉายแสงยูวี

ทำการเก็บตัวอย่างทุก 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 และ 180 นาที วัดปริมาณไซยาไนด์ที่เหลือด้วยวิธี enzymatic method (O'Brien, et al., 1991) โดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง

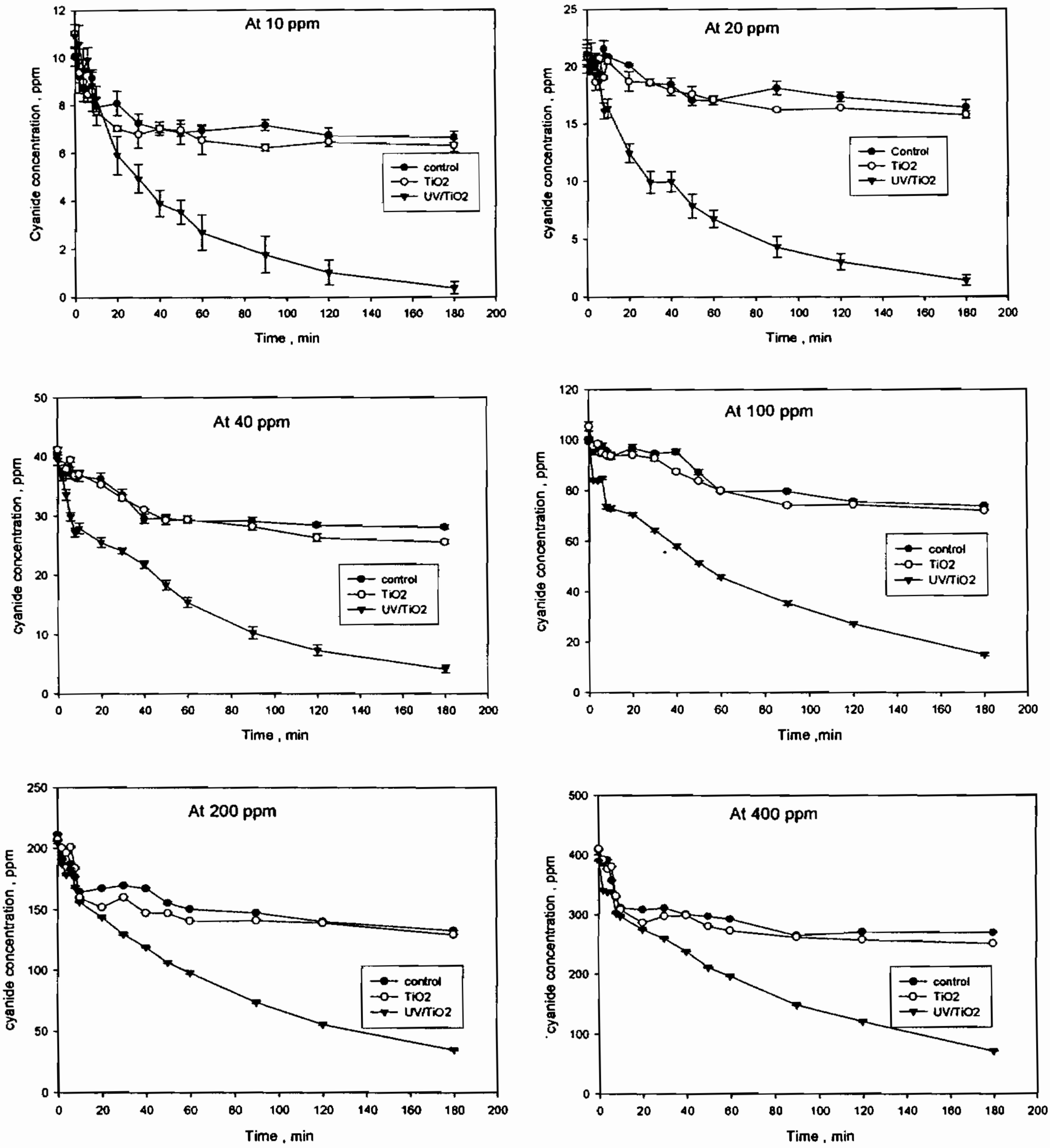
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาผลของความเริ่มต้นของไซยาไนด์ที่มีผลต่อการกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

จากการทดลองศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ที่ความเข้มข้น 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm ที่มีต่อการสลายไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ที่พีเอช 7 และพีเอช 9 ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่เทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO_2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสง (UV/TiO_2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm ที่พีเอช 7



รูปที่ 4.2 ปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่เทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO_2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสง (UV/TiO_2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm ที่พีเอช 9

จากการทำการทดลองทั้งหมด 3 กรณี โดยกรณีที่หนึ่ง คือทำการทดลองโดยไม่ได้ใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสง กรณีที่สอง คือทำการทดลองโดยใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง และกรณีสุดท้าย คือทำการทดลองโดยใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ และฉายแสง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นปริมาณไซยาไนด์มีค่าลดลงทั้ง 3 กรณี โดยในกรณีแรกพบว่า ปริมาณไซยาไนด์นั้นมีค่าลดลง แต่ลดลงน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่สอง ส่วนกรณีสุดท้ายนั้นพบว่าปริมาณไซยาไนด์นั้นมีการลดลงมากกว่ากรณีอื่นๆ ในสารละลายนั้นจะมีไซยาไนด์อิสระซึ่งอยู่ในรูปของไซยาไนด์ไอออน (cyanide ion : CN^-) และไฮโดรเจนไซยาไนด์ (hydrogen cyanide : HCN) ดังนั้นเหตุผลที่ปริมาณไซยาไนด์ในกรณีแรกมีค่าลดลงอาจเนื่องมาจากการระเหยของไฮโดรเจนไซยาไนด์ในสารละลาย ดังสมการที่ 4.1-4.2 (จุฑารัตน์, 2004)

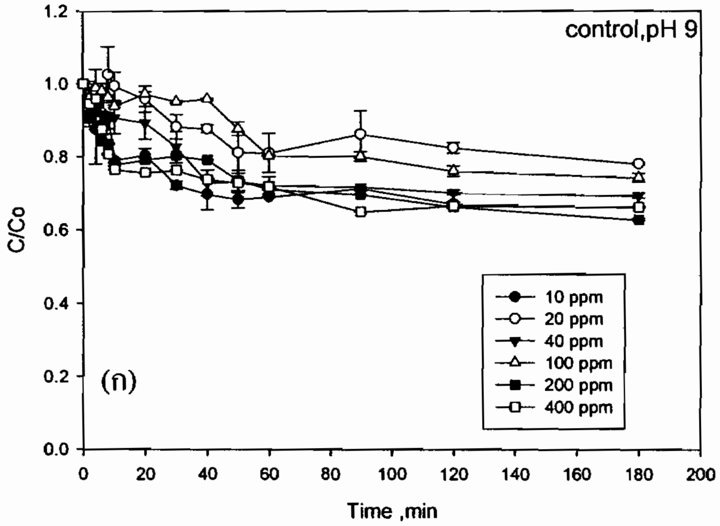
$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN_{(aq)} \tag{4.1}$$

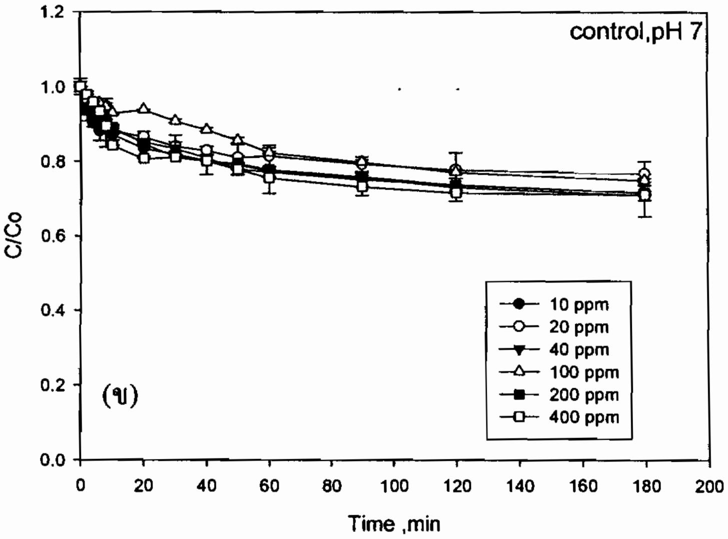
$$HCN_{(aq)} \longrightarrow HCN_{(g)} \tag{4.2}$$

โดยไฮโดรเจนไซยาไนด์ที่ระเหยไปสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการให้ก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งสามารถดักจับไซยาไนด์ได้ประมาณ 70-90 เปอร์เซนต์ (จุฑารัตน์, 2004)

$$\mathrm{HCN}_{(g)} + \mathrm{NaOH} \longrightarrow NaCN + H_2O \tag{4.3}$$

ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไปอาจเกิดเนื่องจากการระเหยของไฮโดรเจนไซยาไนด์

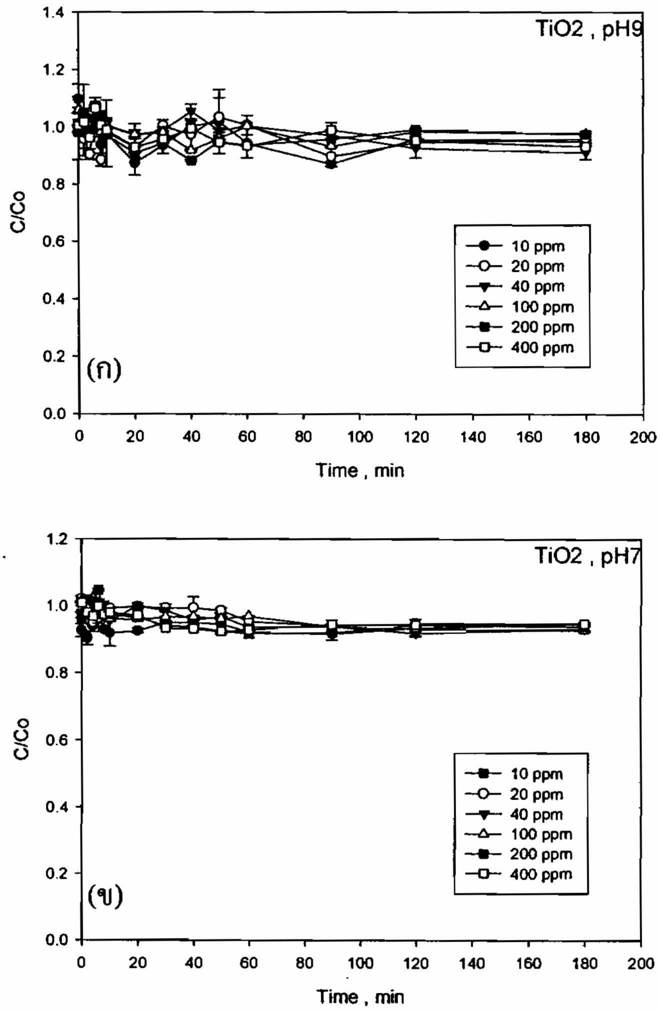




รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของไซยาไนด์ต่อเวลา ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสงที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ต่างๆที่ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7

แม้ว่าไฮโดรเจนไซยาไนด์สามารถละลายน้ำได้ แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสามารถในการละลายน้อยลง (จุฑารัตน์, 2004) โดยการระเหยไฮโดรเจนไซยาไนด์นั้น ค่อยๆ เกิดขึ้น อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์และค่าความเป็นกรดด่างอาจไม่มีผลต่อการระเหยของไฮโดรเจนไซยาไนด์ เนื่องจากการระเหยของไซยาไนด์นั้นขึ้นกับอุณหภูมิ

ในกรณีที่สอง ปริมาณความเข้มข้นไซยาไนด์ที่ลดลงเมื่อใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ฉายแสงยูวี แสดงดังรูปที่ 4.4

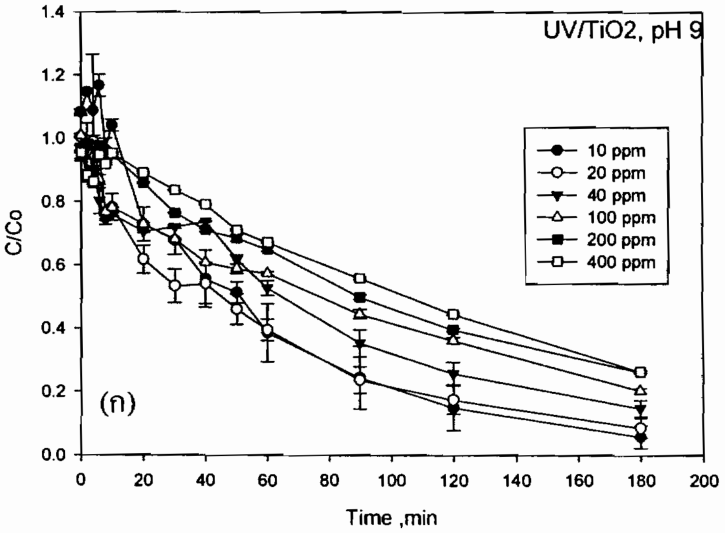


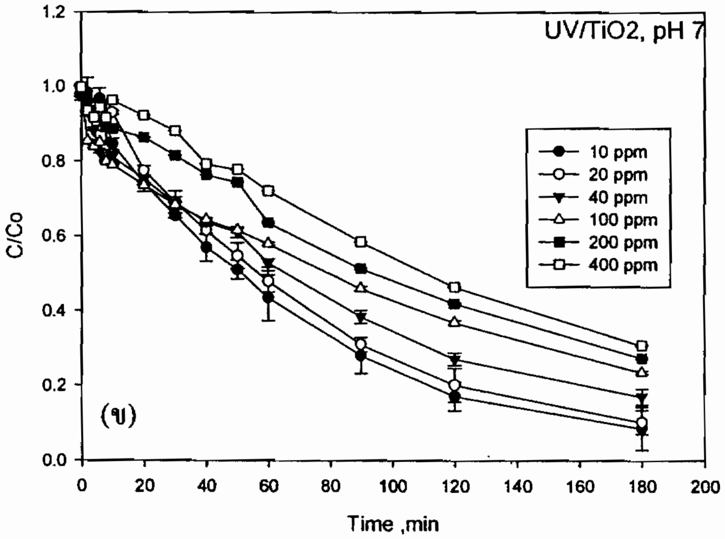
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไซยาไนด์กับเวลาในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7

โดยปกติ กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจะประกอบด้วยสองขั้นตอน คือ การเกาะหรือดูดติดผิว (Adsorption process) และการฉายแสง (Irradiation process) ในส่วนของขั้นตอนแรกจะปล่อยให้ไซยาไนด์มีการเกาะหรือดูดติดกับตัวคะตะลิสต์ก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุล และเมื่อมีการฉายแสงจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้เกิดการออกซิเดชันของไซยาไนด์ จากรูปที่ 4.4 พบว่าความเข้มข้นไซยาไนด์มีค่าลดลงไปจากกรณีแรกเล็กน้อย ดังนั้นความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลงอาจเนื่องมาจากการดูดซับของไซยาไนด์ไอออนบนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยพวงรัตน์ และคณะ (2546) ได้ศึกษาการกำจัดโครเมียม

ออกจากน้ำเสียโดยใช้ผงไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยศึกษาผลของการดูดติดผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าปริมาณโครเมียมนั้นถูกดูดซับต่อปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์อย่างรวดเร็วในช่วง 5 นาทีแรกและหลังจากนั้นปริมาณการดูดซับของโครเมียมต่อปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าคงที่

ส่วนในกรณีที่สามซึ่งทำการทดลองโดยใส่แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายไซยาไนด์และฉายแสงยูวี พบว่าความเข้มข้นไซยาไนด์มีค่าลดลงมากกว่าทั้งสองกรณีมาก แสดงในรูปที่ 4.5





รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/Co กับเวลาใดๆ ในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ (ก) พีเอช 9 (ข) พีเอช 7

โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไซยาไนด์ด้วยไททาเนียมไดออกไซด์สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ (Ramamurthy and Schanze, 2003; Chiang et al., 2002)

$$TiO_2 \xrightarrow{h\upsilon} h^+_{vb} + e^-_{cb} \quad (4.4)$$

สมการ 4.5 แสดงเกิดการรีคอมบิเนชั่น (Recombination) ของโฮลและอิเล็กตรอน;

$$\mathrm{h}^+_{\mathrm{vb}} + \mathrm{e}^-_{\mathrm{cb}} \longrightarrow \mathrm{heat} \quad (4.5)$$

เมื่อ h^+_{vb} และ e^-_{cb} ไม่ได้เกิดรีคอมบิเนชั่น โฮล (h^+_{vb}) สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับออกซิเจน และอิเล็กตรอน (e^-_{cb}) สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับน้ำ ดังแสดงในสมการ 4.6 -4.7 (Ramamurthy and Schanze, 2003)

$$O_2 + e^-_{cb} \longrightarrow O_2^{\bullet -} \quad (4.6)$$

$$OH_{ads}(orH_2O) + h^+_{vb} \longrightarrow OH^{\bullet}(H^+) \quad (4.7)$$

ปฏิกิริยาในการกำจัดไซยาไนด์แสดงดังสมการ 4.8-4.9 (จุฑารัตน์, 2004)

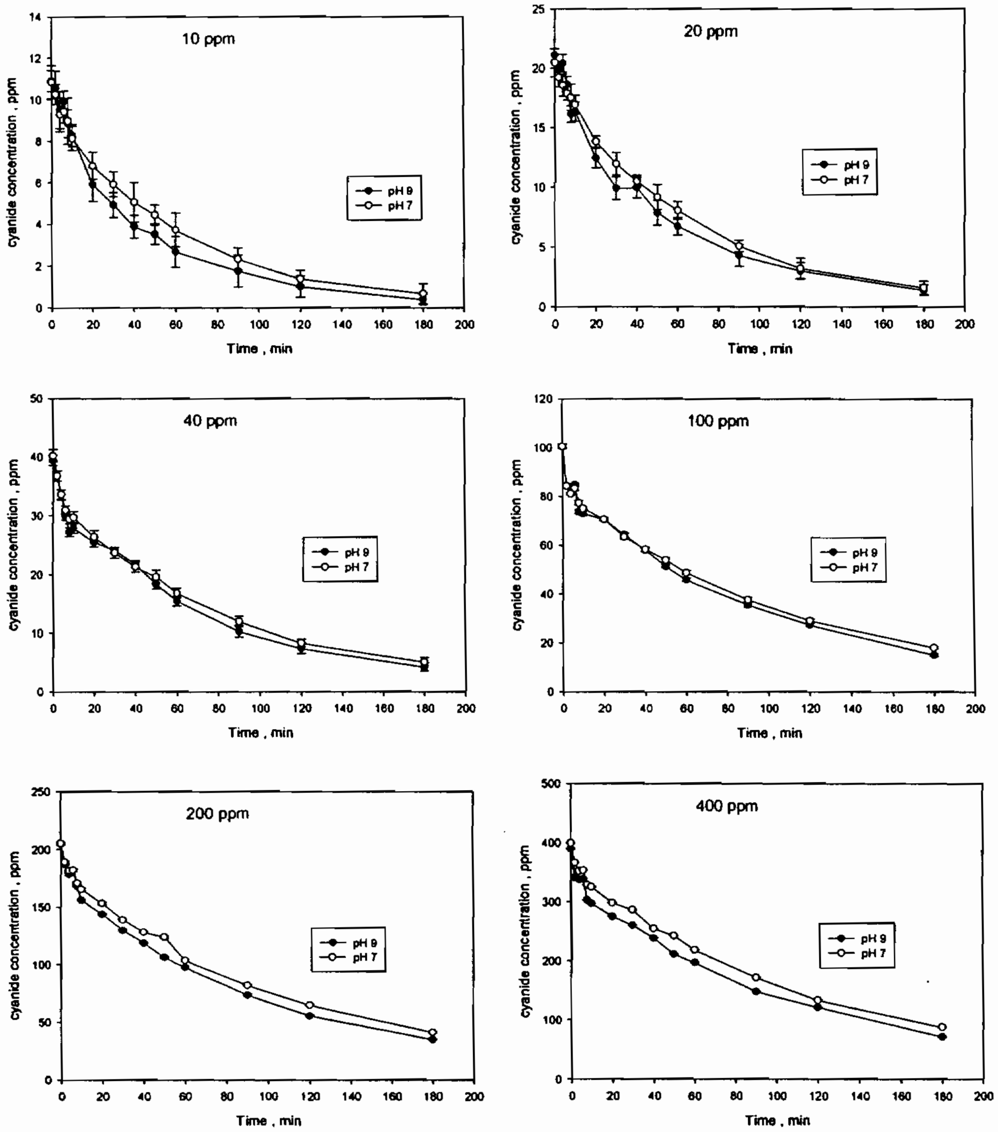
$$CN^- + h^+ \xrightarrow{h\upsilon/OH^{\bullet}} CN^{\bullet} \quad (4.8)$$

$$CN^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow OCN^- + H^+ \quad (4.9)$$

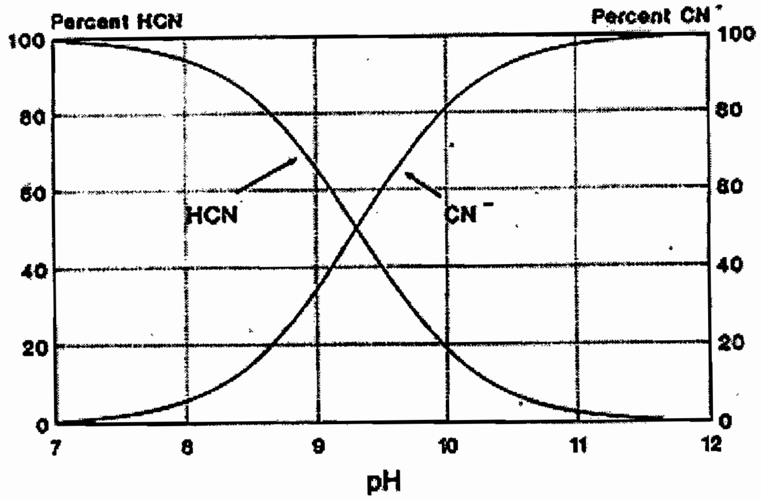
จากปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับแสง สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันทั้งสองชนิดไปพร้อมกัน โดยปฏิกิริยากระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ในทางกลับกันโฮลที่เหลืออยู่หลังจากอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้วสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ $OH^{\bullet}$ ซึ่งเป็นสารตัวออกซิไดซ์ที่แรง หลังจากนั้น $OH^{\bullet}$ จะทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ได้ไซยาเนท ซึ่งทำให้มีความเป็นพิษลดลง ดังนั้นสามารถกำจัดไซยาไนด์ได้มากกว่าทั้งสองกรณี

จากรูปที่ 4.5 พบว่า เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่มีค่าลดลง โดยเมื่อค่าความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์มาก ปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่ในสารละลายจะมากกว่าที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นน้อย รูปที่ 4.6 เมื่อเปรียบเทียบการกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่พีเอช 7 และพีเอช 9 พบว่าในสภาวะที่พีเอชของสารละลายเป็นด่าง (พีเอช 9) การกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าในสภาวะที่ค่าพีเอชของสารละลายเป็นกรด (พีเอช 7) โดยจากรูปที่ 4.7

พบว่าที่พีเอช 9.3-9.5 ไซยาไนด์ไอออน และไฮโดรเจนไซยาไนด์ จะอยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าอยู่ในสภาวะพีเอชเป็นกรด ไซยาไนด์อิสระจะอยู่ในรูปของไฮโดรเจนไซยาไนด์มากกว่าไซยาไนด์ไอออน และไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาและดูดซับไซยาไนด์ในรูปของไซยาไนด์ไอออน ดังนั้นไททาเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาและดูดซับไซยาไนด์ได้น้อยที่สภาวะความเป็นกรด ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการออกซิเดชันของไซยาไนด์ที่สภาวะด่างเกิดขึ้นได้ดีกว่าที่สภาวะกรด และสอดคล้องกับผลการทดลองของ Wuithi (2007) ที่ทำการทดลองศึกษาหาผลของพีเอชที่มีต่อการสลายของไซยาไนด์ โดยใช้โอโซนเป็นสารออกซิไดซ์ พบว่าที่สภาวะพีเอชเป็นด่างการสลายของไซยาไนด์จะเกิดได้ดีกว่าที่สภาวะเป็นกรด



รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบความเข้มข้นไซยาไนด์ที่ลดลงกับเวลาที่พีเอช 7 และพีเอช 9 (ก) 10 (ข) 20 (ค) 40 (ง) 100 (จ) 200 และ (ฉ) 400 ppm



รูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของไซยาไนด์อิสระที่พีเอชต่าง ๆ (Botz, 2001)

จากรูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_o กับเวลาที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นต่างๆ ในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสง ที่พีเอช 9 และ พีเอช 7 จะเห็นว่าค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์มีผลต่ออัตราการสลายของไซยาไนด์ ที่เวลาในการฉายแสงเดียวกัน ปริมาณการสลายของไซยาไนด์มีค่าน้อยเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์มีค่ามาก ดังนั้นค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ถึงเป็นสิ่งที่ต้องมาพิจารณาสำหรับการกำจัดไซยาไนด์ในสารละลาย การสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทุกๆ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์สามารถนำมาหาความสัมพันธ์ตามสมการต่อไปนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \qquad (4.10)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ 4.10 โดย $C = C_o$ ที่ $t = 0$ จะได้

$$-\ln(\frac{C}{C_o}) = k_{app}t \qquad (4.11)$$

โดย C คือความเข้มข้นไซยาไนด์ที่เวลา t (ppm)

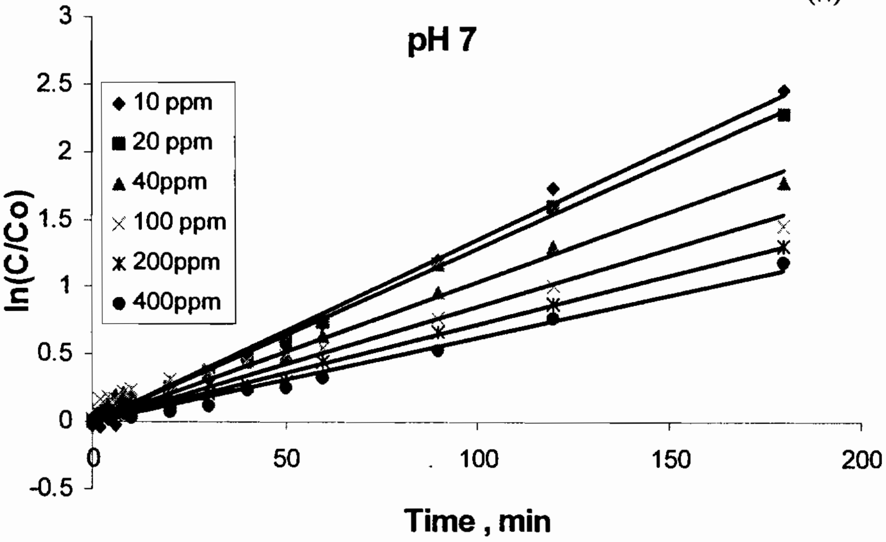
C_o คือ ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่เวลาเริ่มต้น (ppm)

t คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)

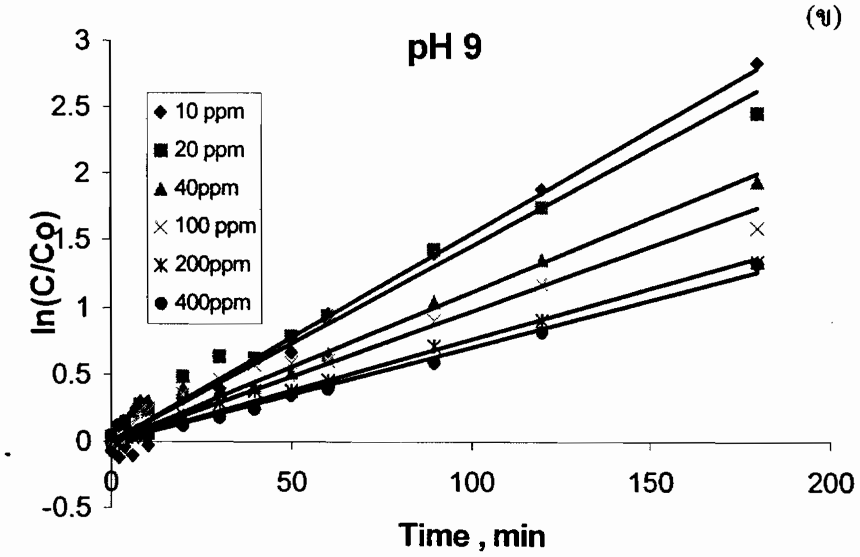
k_{app} คือค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (1/min)

สามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลาได้ดังรูปที่ 4.8 และหาค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) ได้ดังตารางที่ 4.1

(ก)



(ข)



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ ของ (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปของการฉายแสง (k_{app})

Cyanide concentration	k_{app} (1/min)			
	pH 9	R^2	pH 7	R^2
10	0.0155	0.9861	0.0134	0.9900
20	0.0146	0.9775	0.0128	0.9980
40	0.0111	0.9638	0.0104	0.9757
100	0.0097	0.9392	0.0086	0.9200
200	0.0076	0.9922	0.0072	0.9927
400	0.007	0.9752	0.0063	0.9830

อัตราเร็วของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไซยาไนด์ในการทดลองนี้ สามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยา pseudo first order จากตารางที่ 4.1 พบว่า ค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) นั้นมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์มีค่าเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่พารามิเตอร์อื่นๆ มีค่าคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Heredia et al. (2001) ที่ศึกษาการสลายตัวของ p-hydroxybenzoic acid ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ p-hydroxybenzoic acid มีผลต่ออัตราการสลายของ p-hydroxybenzoic acid และค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่ามากขึ้น ส่วนความสัมพันธ์ของค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) กับพีเอชนั้นพบว่า ที่ความเริ่มต้นของไซยาไนด์เดียวกัน ค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) ที่พีเอชสูงกว่าจะมีค่ามากกว่าที่พีเอชต่ำเนื่องจากเหตุผลดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นมีผลต่อค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Langmui-Hinshelwood ซึ่งนิยมใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

โดยสมมติฐานของสมการ Langmui-Hinshelwood ได้แก่ (Li et al., 2008)

1. ขั้นกำหนดปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเป็นปฏิกิริยาระหว่าง $OH^{\bullet}$ radicalกับไซยาไนด์ไอออนที่ดูดซับบนผิวของตัวคะตะลิสซ์ โดยมีการดูดซับสองส่วนด้วยกัน คือ ไซยาไนด์ และ H_2O

2. $OH^{\bullet}$ radical เกิดจาก h^{+} ดูดซับกับโมเลกุล H_2O และ OH^{-} ได้ $OH^{\bullet}$ radical ซึ่งปริมาณการเกิด $OH^{\bullet}$ radical ขึ้นกับสัดส่วนของออกซิเจนที่ถูกดูดถูกดูดติด เนื่องจากเกิดรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้มากกว่าอัตราการเกิด $OH^{\bullet}$ และให้โมเลกุลน้ำในระบบมีมากเกินพอ
3. ปริมาณ $OH^{\bullet}$ radical และ h^{+} นั้นคงที่ตลอดการทดลอง

จากสมมติฐานดังกล่าวอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองของการออกซิเดชันที่ผิวของไซยาไนด์สามารถเขียนในเทอมของ Langmuir-Hinshelwood model ดังสมการ 4.12 (Hernandez-Alonso et al., 2002)

$$r = \frac{-dC}{dt} = k''\theta_{OH}\theta_{cyanide} \tag{4.12}$$

โดยที่ C คือความเข้มข้นไซยาไนด์, t คือเวลา, k'' คือค่าคงที่อันดับสอง, θ_{OH} และ $\theta_{cyanide}$ คือสัดส่วนของการถูกดูดซับของไฮดรอกซิลและไซยาไนด์ตามลำดับ และสัดส่วนของการถูกดูดซับของไซยาไนด์และไฮดรอกซิลสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\theta_{OH} = \frac{K_{O2}P_{O2}}{1+K_{O2}P_{O2}} \tag{4.13}$$

$$\theta_{cyanide} = \frac{K_sC}{1+K_sC+\sum_i K_iI_i} \tag{4.14}$$

ให้ K_s และ K_i เป็นค่าคงที่ของการดูดซับของไซยาไนด์และค่าคงที่ของการดูดซับของผลผลิตอื่นๆ ของไซยาไนด์ ตามลำดับ และ "I" คือ ผลผลิตอื่นๆ ของการสลายไซยาไนด์ ในสมการที่ 4.14 นั้นมีพารามิเตอร์ที่เราไม่ทราบค่ารวมอยู่ด้วย ดังนั้นสามารถดัดแปลงสมการโดยตั้งสมมติฐาน

$$K_sC+\sum_i K_iI_i = K_sC_0 \tag{4.15}$$

โดยที่ C_0 คือค่าความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ppm) แทนค่าสมการ 4.15 ลงในสมการ 4.14 และเขียนสมการที่ 4.12 ใหม่ได้ดังสมการ 4.16

$$r = k''\theta_{OH}\theta_{cyanide} = k'' \cdot \frac{K_{O2}P_{O2}}{1+K_{O2}P_{O2}} \cdot \frac{K_sC}{1+K_sC_O} \qquad (4.16)$$

จากสมมติฐานให้ปริมาณ $OH^{\bullet}$ คงที่ตลอดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ทำให้เทอมของ $k''\theta_{OH}$ มีค่าคงที่ ดังนั้นสามารถแทนค่า $k''\theta_{OH}$ ด้วย k_r ดังนั้น

$$k''\theta_{OH} = k'' \cdot \frac{K_{O2}P_{O2}}{1+K_{O2}P_{O2}} = \text{constant} = k_r \qquad (4.17)$$

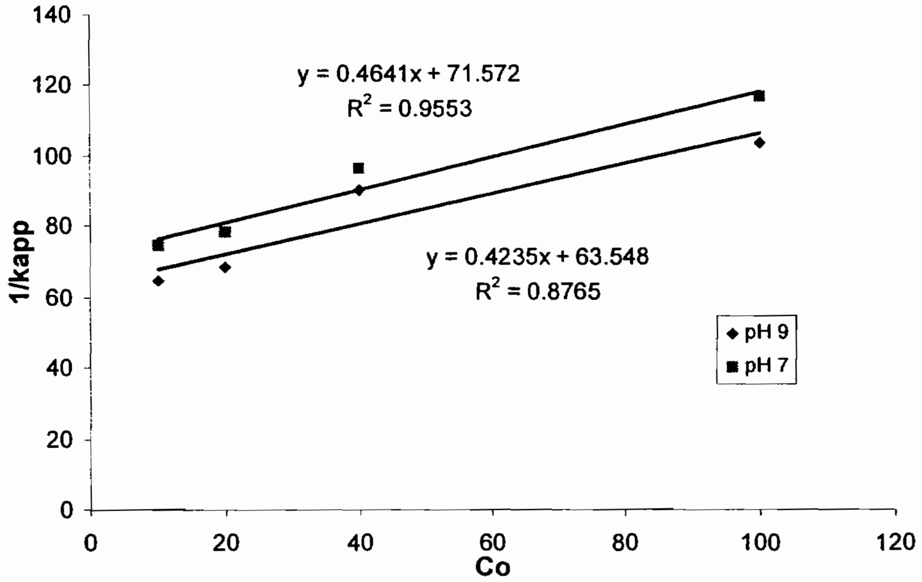
สมการที่ 4.10 และสมการที่ 4.16 สามารถเขียนสมการใหม่ได้ดังสมการ 4.18

$$r = k_r \frac{K_sC}{1+K_sC_O} = k_{app}C \qquad (4.18)$$

ในการอธิบายการสลายของสารไซยาไนด์ในกระบวนการ Heterogeneous photocatalytic โดยหาจากความสัมพันธ์ ระหว่างค่า k_{app} และความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ สามารถเขียนสมการที่ 4.18 ใหม่ได้ดังนี้ (Li et al., 2008)

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_rK_s} + \frac{C_O}{k_r} \qquad (4.19)$$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/k_{app}$ และ C_o ในช่วงความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 10, 20, 40 และ 100 ppm แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/kapp กับ Co

จากรูปที่ 4.9 พบว่าค่าความชันของกราฟจะเป็นเส้นตรง ซึ่งสอดคล้องกับ Augugliaro et al. (1996) และ Herrmann (1999) ซึ่งพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ต่ำ ค่าคงที่ของการดูดซับของไซยาไนด์มีค่าน้อยกว่า 1 มากๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็น first order และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นสูงๆ ค่าคงที่ของการดูดซับของไซยาไนด์มีค่ามากกว่า 1 มากๆ จะเป็น zero-order จากกราฟรูปที่ 4.9 สามารถหาค่า k_r และ k_s ได้จากความชันของกราฟ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าที่พีเอชต่างกัน ค่า k_r และ k_s ไม่ต่างกันมาก ดังนั้นใช้ค่าเฉลี่ยของทั้ง 2 พีเอช เพื่อใช้ในการเขียนสมการ Langmiur-Hinshelwood

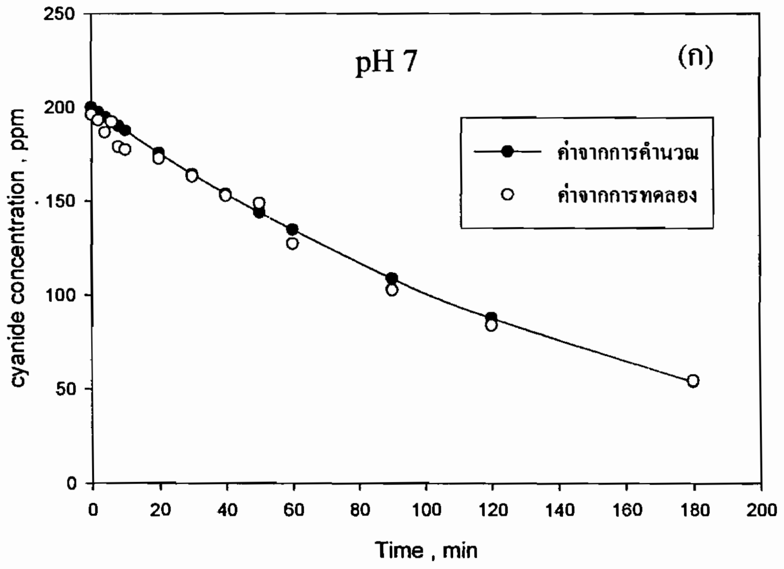
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ของการดูดซับ k_r และ k_s

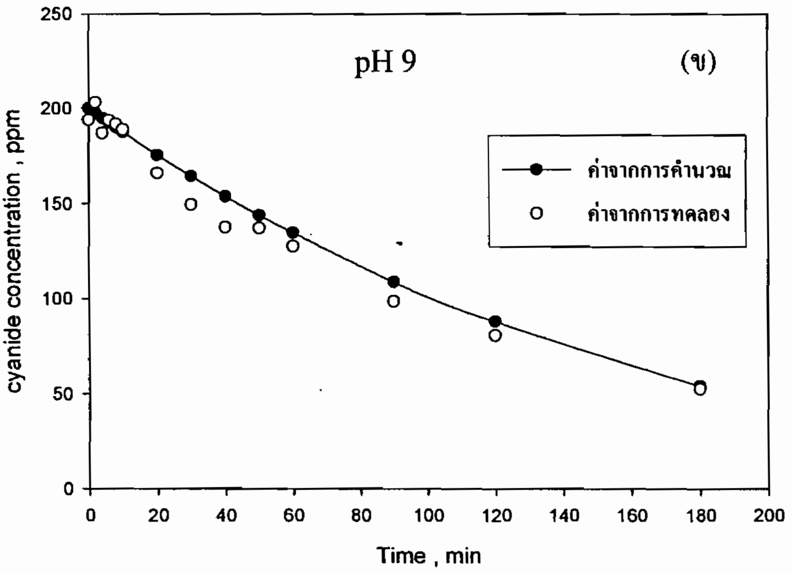
	pH 7	pH9	Average
k_r (ppm/min)	2.154708	2.361275	2.26
k_s (1/ppm)	0.006484	0.006664	0.0066

ดังนั้นในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนี้ สมการที่ใช้ในอธิบายการออกซิเดชันของไซยาไนด์โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือ Langmui-Hinshelwood ได้ค่า k_r และ k_s เท่ากับ 2.26 ppm/min และ 0.0066 min^{-1} ตามลำดับ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซยาไนด์ สามารถหาได้จากสมการ

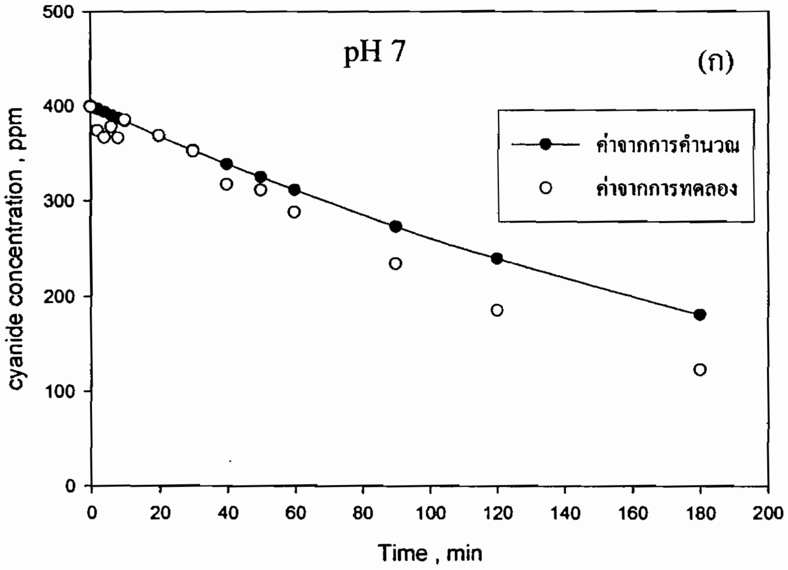
$$r = \frac{0.015C}{1+0.0066C_O} \tag{4.20}$$

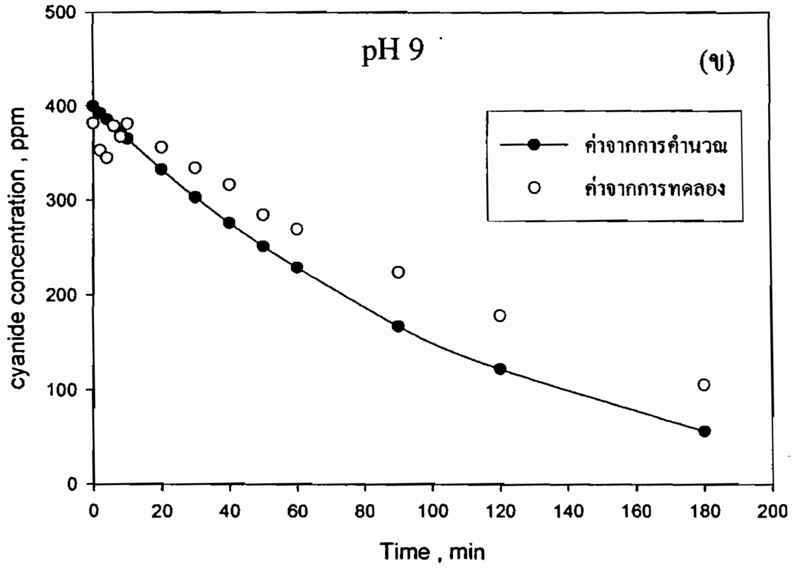
เมื่อลองนำสมการที่ 4.20 มาทำนายแล้วเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 และ 400 ppm จากการทดสอบทางสถิติ T-test พบว่าค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 0.05 ดังรูปที่ 4.10-4.11





รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9

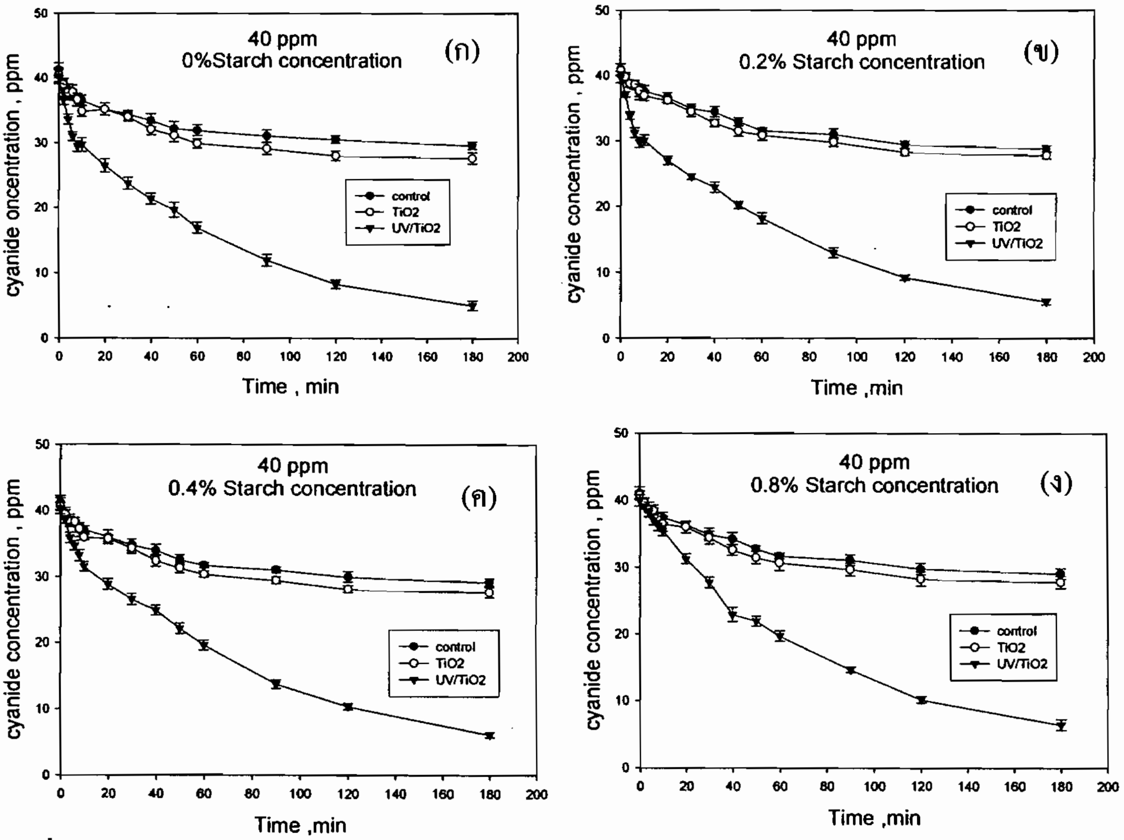




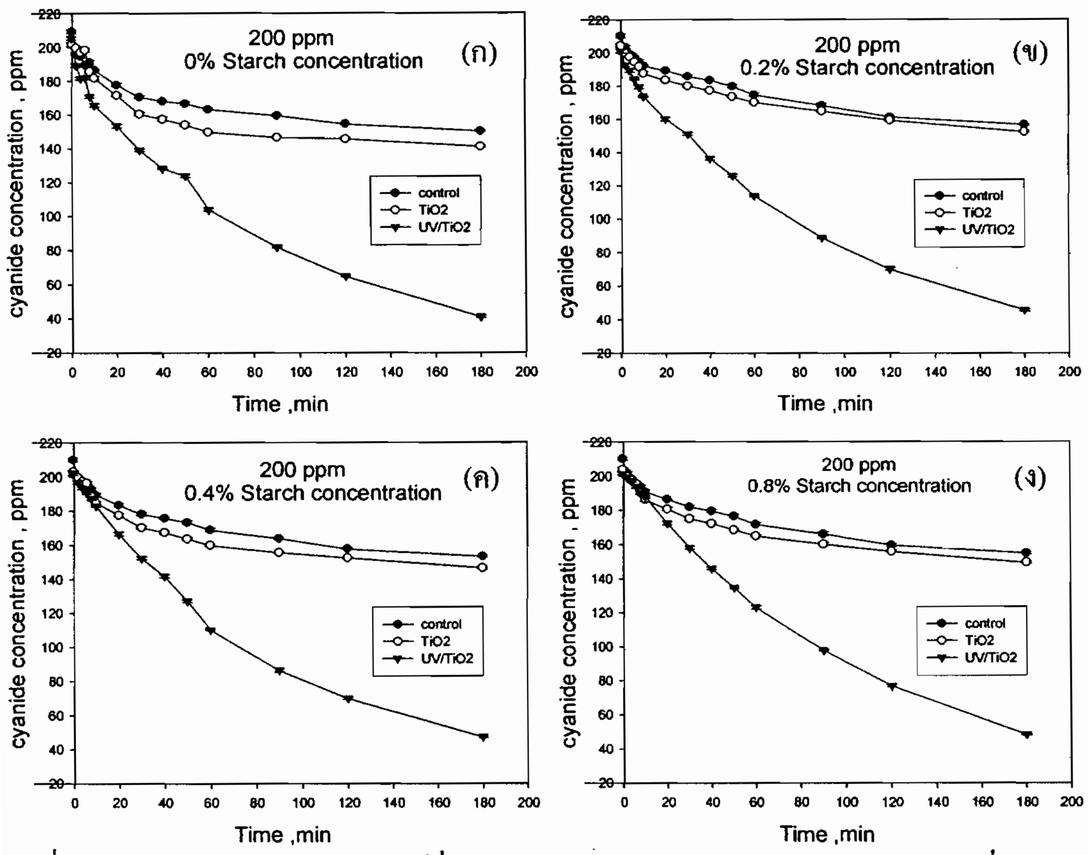
รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายและค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm (ก) พีเอช 7 (ข) พีเอช 9

4.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของแป้งที่มีต่อการกำจัดไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นแป้งที่ปริมาณ 0, 0.2, 0.4 และ 0.8 %น้ำหนักโดยน้ำหนัก ที่มีต่อการสลายตัวของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ที่พีเอช 7 ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.12 และรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 ความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลงเทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงด้วย (UV/TiO2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 40 ppm พีเอช 7 ที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ (ก) 0% (ข) 0.2% (ค) 0.4% (ง) 0.8% น้ำหนักโดยน้ำหนัก

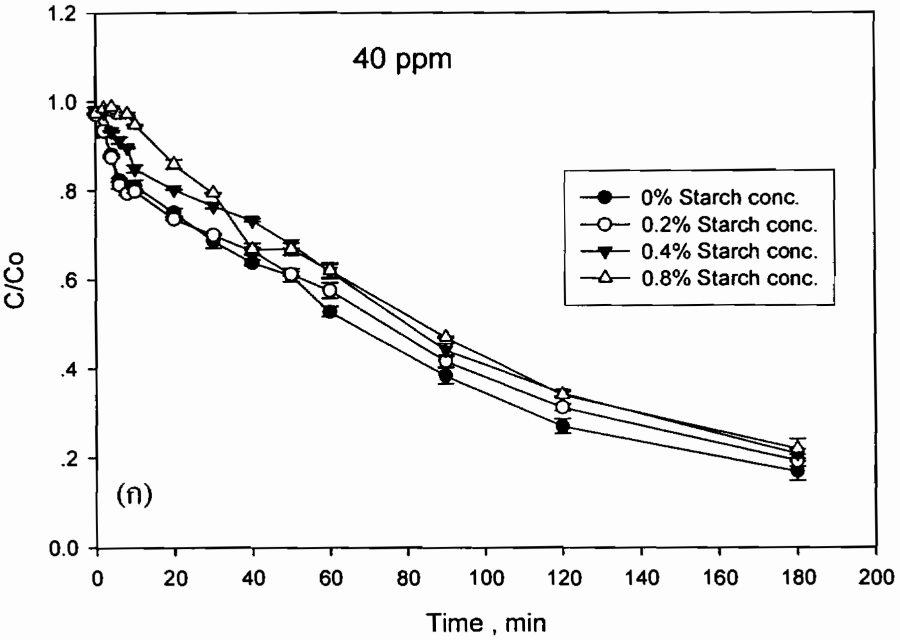


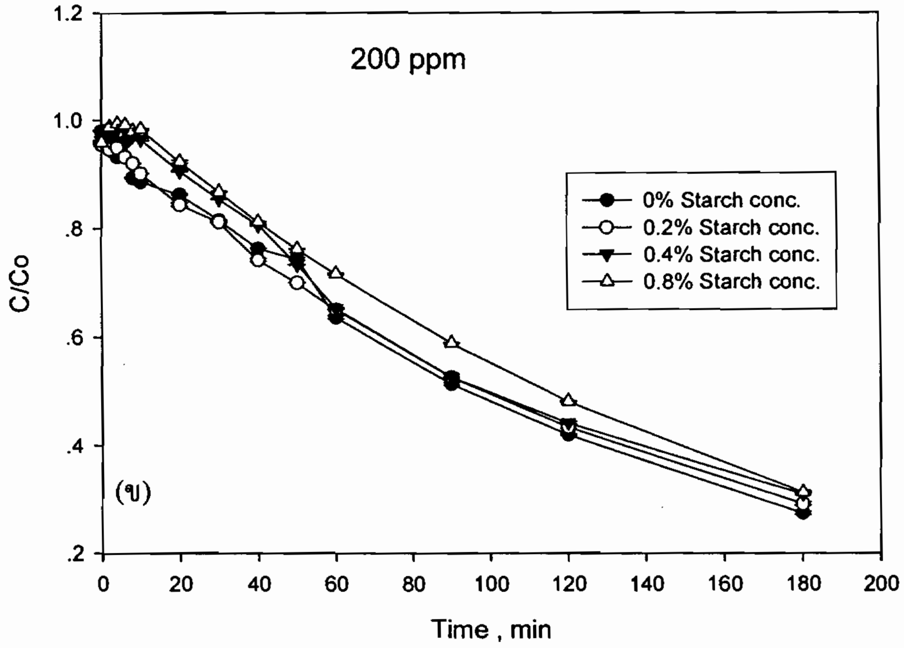
รูปที่ 4.13 ความเข้มข้นของไซยาไนด์ที่ลดลงเทียบกับระยะเวลาในการทดลอง ในกรณีที่ไม่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ (Control) เปรียบเทียบกับกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO2) และกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงด้วย (UV/TiO2) ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm พีเอช 7 ที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ (ก) 0% (ข) 0.2% (ค) 0.4% (ง) 0.8% น้ำหนักโดยน้ำหนัก

จากการทำการทดลองทั้งหมด 3 กรณี โดยกรณีที่หนึ่ง คือทำการทดลองโดยไม่ได้ใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และไม่ได้ฉายแสง (Control), กรณีที่สอง คือทำการทดลองโดยใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์แต่ไม่ได้ฉายแสง (TiO2) และกรณีสุดท้าย คือทำการทดลองโดยใช้แผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ และฉายแสง (UV/TiO2) พบว่าปริมาณไซยาไนด์มีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไปโดยปริมาณไซยาไนด์ลดลงทั้ง 3 กรณี แต่ในกรณีแรกปริมาณไซยาไนด์ที่ลดลงเนื่องจากการออกซิเดชันของออกซิเจน ส่วนในกรณีที่สองนั้นลดลงไปจากกรณีเพียงเล็กน้อยเนื่องจากเกิดการดูดซับของไซยาไนด์บนไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วนในกรณีที่สาม เกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ความเข้มข้นไซยาไนด์ลดลงมากกว่าทั้งสองกรณี

ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นไซยาไนด์ที่ลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไปด้วยกระบวนการโฟ

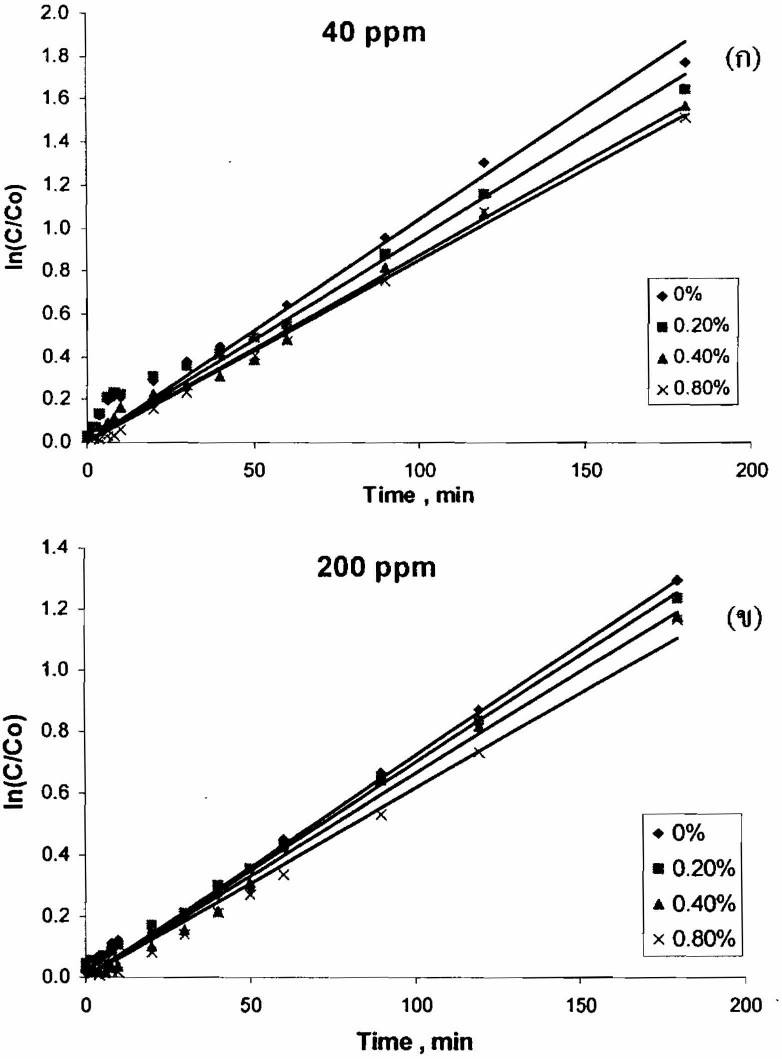
โตคะตะไลซิสที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.14





รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/Co กับเวลาใดๆ ในกรณีที่มีแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์และฉายแสงที่ความเข้มข้นแป้งต่างๆ, ที่พีเอช 7 และที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น (ก) 40 ppm (ข) 200 ppm

จากรูปที่ 4.14 พบว่าที่ความเข้มข้นแป้งมาก ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่เหลืออยู่มากกว่าที่ความเข้มข้นแป้งน้อย ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเดียวกัน และสามารถนำมาหาความสัมพันธ์ได้ตามสมการที่ 4.11 และนำมาสร้างกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลาได้ดังรูปที่ 4.15 และหาค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปจากการฉายแสง (k_{app}) ได้ดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C}{C_o})$ กับเวลา ที่ความเข้มข้นของแป้งต่างๆ ของความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ที่ (ก) 40 ppm และ (ข) 200 ppm

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปของการฉายแสง (k_{app})

	k_{app} (1/min)			
	40 ppm	R^2	200 ppm	R^2
0	0.0104	0.9757	0.0072	0.9927
0.2	0.0095	0.9631	0.0070	0.9944
0.4	0.0087	0.9926	0.0066	0.9923
0.8	0.0085	0.9948	0.0061	0.9886

จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าคงที่ของการเปลี่ยนรูปของการฉายแสง (k_{app}) มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นแป้งมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทั้งที่พีเอช 40 ppm และ 200 ppm นั่นหมายความว่าการสลายของไซยาไนด์ด้วยกระบวนการ โฟโตคะตะไลซิสมีค่าลดลงเมื่อเมื่อความเข้มข้นแป้งมีค่าเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากปริมาณของแป้งที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการบังแสงยูวีที่ส่งมายังแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากความเข้มแสงมีผลต่อการกระตุ้นของอิเลคตรอน ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการสลายไซยาไนด์ลดลง พบว่าผลที่ได้นั้นสอดคล้องกับผลที่ได้ของ Wuithi (2007) ที่ศึกษาการสลายตัวของไซยาไนด์ด้วยโอโซนที่ความเข้มข้นแป้งต่าง พบว่าที่ความเข้มข้นแป้งมากปริมาณการสลายของไซยาไนด์มีค่าน้อยกว่าที่ความเข้มข้นแป้งน้อย

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ศึกษาการกำจัดไซยาไนด์ในน้ำวนกลับในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ที่ 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm และผลของปริมาณแป้ง ที่ 0, 0.2, 0.4 และ 0.8 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์มีผลต่ออัตราการสลายของไซยาไนด์ โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์มาก อัตราการสลายของไซยาไนด์จะน้อยกว่าที่ความเริ่มต้นไซยาไนด์ต่ำ และค่าพีเอชมีผลต่อการสลายของไซยาไนด์ด้วยเช่นเดียวกัน โดยที่ระดับพีเอชสูง การสลายของไซยาไนด์ เกิดขึ้นได้มากกว่าที่ระดับพีเอชต่ำกว่า นอกจากนี้การศึกษาผลของปริมาณแป้งที่มีผลต่อการสลายของไซยาไนด์ พบว่าที่ปริมาณแป้งน้อย การสลายตัวของไซยาไนด์เกิดได้มากกว่าที่ปริมาณแป้งในสารละลายสูง โดยอัตราการสลายของไซยาไนด์สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ pseudo first order

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาเพิ่มเติมถึงความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ของการใช้ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ให้เหมาะสมเพื่อใช้กำจัดไซยาไนด์ รวมทั้งศึกษาถึงประสิทธิภาพในการนำไททาเนียมไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่เพื่อก่อให้เกิดความคุ้มค่ามากที่สุด

5.2.2 ประเด็นที่น่าทำวิจัยต่อไปคือ การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดไซยาไนด์ในระบบต่อเนื่อง

5.2.3 ควรศึกษาเพิ่มเติมถึงปัจจัยอื่นๆ ที่สำคัญ เช่น ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์, พื้นที่ผิวของแผ่นไททาเนียมไดออกไซด์, ความเข้มแสง, ความยาวคลื่นที่ใช้ เป็นต้น เพื่ออธิบายผลของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้มากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

Balagopalan, C., Padmaja, G., Nanda, S.K. and Moorthy, S.N., 1988, **Cassava in Food, Feed and Industry**, CRC Press Publishers, Florida, pp. 1-29.

Bangna Steel Works LTD., Part., 2000, **Starch Production** [Online], Available: http://www.bangnasteel/SProd.htm [2006, August 8].

Botz, M.M., 2001, "Over View of Cyanide Treatment Methods", **Mining Journal Ltd., London, UK**, pp. 28-30.

Bradbury H., 2005, "Simple Wetting Method to Reduce Cyanogens Content of Cassava Flour", **Journal of Food Composition and Analysis**, pp. 1-6.

Cassava and Starch Technology Research Unit, 2001, **The Fact of Thai Tapioca Starch: A New Choice for the New Millennium** [Online], Available: http://www.cassava.org [2006, August 11].

Chang, H.T., Wu, N.M. and Zhu, F., 2000, "A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminations in a thin film TiO_2 catalyst", **Water Research**, Vol. 34, No. 2, pp. 407-416.

Chiang, K., Amal, R. and Tran, T., 2003, "Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol.193, pp. 285-297.

Chan, Y.C., Chen, J.N. and Lu, M.C., 2001, "Intermidiate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO_2 suspension system", **Chemosphere**, Vol. 45, pp. 29-35.

Cooke, R.D. and Maduagwu, E.N., 1985, "The effect of simple processing on the cyanide content of cassava chips", **Journal of Food Technology**, Vol.13, pp. 299–306.

Essers, A.,Van Der Grift, R.M., Voragen, G.J., 1996, "Cyanogens Removal from Cassava Roots During Sun-Drying", **Food Chemistry**, Vol. 55, No. 4, pp. 319-325

Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., 1999, **TiO_2 Photocatalisis Fundamental and Application**, Tokyo, p. 158.

Frank, S.N. and Bard, A.J., 1977, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders", **Journal of physical chemistry**, Vol. 81, No. 15.

Frank, S.N. and Bard, A.J., 1977, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO_2", **Journal of the American Chemical Society**, Vol. **99**, pp. 303–304.

Henry, R., 1996, **Chemical Water Treatment Principle and Practice**. VCH Plublisher Inc.

Heredia J.B.D., Torregrosa, J., Dominguez, J.R. and Peres, J.A., 2001, "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by TiO2/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic", **Journal of Hazardous Materials**, B83, pp. 255-264.

Hernandez-Alonso, M.D., Coronado, J.M., Maira, A.J., Soria, J., Loddo, V. and Augugliaro, V.,. 2002, "Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions", **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 39, pp. 257-267.

Herrmann, J.M., 1999, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", **Catalysis Today**, Vol. 53, pp. 115-129.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J., 2001, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 31, pp. 145-157.

Kajitvichyanukul, P. and Vatcharenwong, A., 2003, "Effect of pH on Dark Adsorption and Photocatalysis of Chromium (VI) and Thallium (I) in Aqueous Titanium Dioxide Suspension", **2003 International Conference in Advances in Petrochemical and Polymers in the New Millennium**, July 23-25, Le Royal Meridien, Bangkok, Thailand

Kaneko, M. and Okura, I., 2002, **Photocatalysis: science and technology**, Springer, Japan, pp. 29-47.

Kasetsart Agro-Industrial Product Improvement Institute, 1999, **Quality Control of cassava starch processing**, Kasetsart University, pp 30-32.

Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004, "TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 49, pp. 1-14.

Li, Y., Sun S., Ma M., Ouyang Y. and Yan W., 2008, "Kinetic study and model ofthe photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO_2-coated activated carbon catalyst: Effect of initial RhB content, light intensity and TiO_2 content in the catalyst", **Chemical Engineering Journal.**

Linsebigier, A.L., Lu, G. and Yates Jr., J.T., 1995, "Photocatalysis on TiO2 surface: Principle, Mechanisms, and Selected results", **Chemical Review**, Vol. 95, pp. 735-758.

O'Brien, G.M., Tatlor, A.J. and Poulter, N.H., 1991, "Improved Enzymatic Assay for Cyanogens in fresh and Processed Cassava", **Journal of Science Food Agriculture**, Vol. 56, No. 3, pp. 227-289.

Piyachomkwan, K., Wanlapatit, S., Chotineeranat, S. and Sriroth, K., 2005, "Transformation and Balance of Cyanogenic Compounds in the Cassava Starch Manufacturing Process", **Starch/Starke**, Vol. 57, pp. 71-78.

Ramamurthy, V. and Schanze, Kirk S. (Editors), "**Semiconductor photochemistry and photophysics**", New York: Marcel Dekker, 2003, 361 p.

Reutergårgh, L.B., and Iangphasuk, M., 1997, "Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO_2 and CdS Photocatalysis", **Chemosphere**, Vol. 35, pp. 585-596.

Robertson, P.K.J., 1996, "Semiconductor Photocatalysis: An environmentally Acceptable Alternative Production Technique and Effect treatment Process", **Journal of cleaner Product**, Vol.4, pp. 203-292.

Simeonova, F.P., 2004, "Hydrogen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects", **Concise International Chemical Assessment Document**, World Health Organization, Vol. 61, pp. 1-65.

Siritunga, D.S., 2002, "Generation of Acyanogenic Cassava (*Manihot Esculenta* Crants): Transgenic Approaches", **Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy**, pp. 1-201.

Sriroth, K., 1999, **Starch Technology**, Kasetsart University, Bangkok, pp. 66-86.

Sriroth, K., Piyachomkwan, K., Wanlapatit, S. and Oates, C.G., 2000, "Cassava Starch Technology: The Thai Experience", **Starch/Starke,** Vol. 52, pp. 439-449.

Tang, W.Z. and An, H.,1995, "Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Acid Blue 40 by TiO_2/UV in Aqueous Solution", **Chemosphere,** Vol. 31, No. 9, pp. 4171-4183.

Thai Tapioca Development Institute, 2007, **About Tapioca** [Online], Available: http://www.tapiocathai.org [2007, September 29].

The Thai Tapioca Starch Association, 2004, **28^{th} Anniversary The Thai Tapioca Starch Association,** The Thai Tapioca Starch Association, Bangkok, pp. 37-44.

The Thai Tapioca Starch Association, 2004, **30th Anniversary The Thai Tapioca Starch Association,** The Thai Tapioca Starch Association, Bangkok, pp. 48.

จุฑารัตน์ อาชวรัตน์ถาววร, 2546, **ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับไซยาไนด์**, กรุงเทพฯ: สำนักพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 48 หน้า.

พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล และอภิชน วัชเรนทร์วงศ์, 2546, "การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับโครเมียม (VI) บนผิวของไททาเนียมไดออกไซด์", **การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ครั้งที่ 2**, 22-24 มกราคม, มหาวิทยาลัยขอนแก่น, จ.ขอนแก่น, หน้า 119-128.

ภาคผนวก ก

หลักการวิเคราะห์

ก.1 การวิเคราะห์ปริมาณไซยาไนด์วิธี Enzymatic Method (O'Brien, et al., 1991)

ก.1.1 การเตรียมสารเคมี เอนไซม์ในการวิเคราะห์ปริมาณไซยาไนด์

1. สารละลายสกัด (extraction medium)

เตรียมโดยใช้ กรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 0.1 M แล้วปรับปริมาตรด้วยเอทานอลโดยให้มีความเข้มข้นของเอทานอล 25% (ปริมาตร/ปริมาตร)

2. กรดฟอสฟอริก 0.1 M.

เตรียมโดยดูดกรดฟอสฟอริก ปริมาตร 6.8 ml แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดปรับปริมาตรให้ได้ปริมาตร 1000 ml

3. ไตรโซเดียมฟอสเฟต 0.1 M

เตรียมโดยชั่งไตรโซเดียมฟอสเฟตปริมาณ 38.0122 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 250 ml โดยใช้น้ำกลั่น จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร ด้วยขวดปรับปริมาตร

4. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 6.0 และ 7.0

เตรียมโดยใช้กรดฟอสฟอริก 0.1 M ผสมกับไตรโซเดียมฟอสเฟต 0.1 M ในสัดส่วน 1:1 แล้วปรับความเป็นกรดด่างโดยกรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ได้ 6.0 และ 7.0

5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.2 M

เตรียมโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 8 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 250 ml. โดยใช้น้ำกลั่น จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

6. สารละลายคลอรามีนที (Chloramine T)

เตรียมโดย ชั่งคลอรามีนทีปริมาณ 0.5 กรัม ละลายในบีกเกอร์ขนาด 50 ml โดยน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

7. สารละลายไพริดีน/ไพราโซโลน (Pyridine/Pyrazolone)

เตรียมโดย ชั่งบีสไพราโซโลน (Bizpyrazolone) ปริมาณ 0.2 กรัม และเมทิล-ฟีนิล-ไพราโซโลน (3-methyl-1-phynyl-5-pyrazolone) ปริมาณ 1.0 กรัม แล้วปรับปริมาตรด้วยไพริดีน(pyridine) เป็น 200 ml. ต้องเตรียมสารละลายนี้ใหม่ทุกครั้งที่วิเคราะห์

8. เอนไซม์ลินามาเรส (linamarase)

เตรียมโดยผสมเอนไซม์ลินามาเรสให้ได้ความเข้มข้น 5 unit/ml.โดยใช้สารละลาย 0.1 M. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์, พีเอช 6.0

ก.1.2 วิธีวิเคราะห์ปริมาณไซยาไนด์

ปริมาณไซยาโนไกลโคไซด์, ไซยาโนไฮดริน และไฮโดรเจนไซยาไนด์ นั้นสามารถวัดได้ โดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตราฐานโพแทสเซียมไซยาไนด์ที่ทราบความเข้มข้นต่างๆ ที่วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 620 นาโนเมตร ดังนั้นจึงต้องทำกราฟมาตราฐานของโพแทสเซียมไซยาไนด์ก่อน

การเตรียมกราฟมาตราฐานของโพแทสเซียมไซยาไนด์

1. เตรียมโพแทสเซียมไซยาไนด์ความเข้มข้น 0-250 $\mu g\ ml^{-1}$ โดยแต่ละความเข้มข้นดูดมา 0.1 ml ลงในหลอดทดลอง
2. เติมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 ปริมาตร 0.4 ml แล้วเขย่าให้เข้ากัน
3. เติมสารละลายเอนไซม์ลินามาเรส ปริมาตร 0.1 ml แล้วเขย่าให้เข้ากัยโดยใช้เครื่องเขย่า (vortex mixer)
4. บ่มหลอดตัวอย่างที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 15 นาที ในอ่างน้ำร้อน (water bath)
5. หลังจากบ่มสร็จแล้ว หยุดปฏิกิริยา โดยเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.2 M ปริมาตร 0.6 ml แล้วเขย่าให้เข้ากัน
6. เติมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 6.0 ปริมาตร 2.8 ml เขย่าให้เข้ากันแล้วเติมสารละลายคลอรามีนที ปริมาตร 0.2 ml เขย่าให้เข้ากัน จากนั้นบ่มหลอดตัวอย่างในน้ำเย็น เป็นเวลา 5 นาที
7. หลังจากครบ 5 นาทีแล้ว เติมสารละลายไพริดีน/ไพราโซโลน ปริมาตร 0.8 ml เขย่าให้เข้ากัน
8. บ่มหลอดตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 90 นาที
9. นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร
10. สร้างกราฟมาตราฐานระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมไซยาไนด์และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร และสร้างสมการเส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดของกราฟ อ่านค่าความชัน

การวิเคราะห์ปริมาณไซยาไนด์ทั้งหมดในตัวอย่าง

1. นำสารละลายแป้งมันสำปะหลัง ปริมาณ 30 g กับสารละลายสกัด ปริมาตร 100 ml มาปั่นให้เข้ากัน แล้วกรองแยกเอาส่วนใสด้วยแผ่นกรอง แยกส่วนใสที่สกัดได้ปริมาตร 0.1 mlมาใส่ในหลอดทดลอง
2. เติมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 แล้วเขย่าให้เข้ากัน
3. เติมเอนไซม์ลินามาเรสลงไป ปริมาตร 0.1 ml เขย่าให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่า หลังจากนั้นบ่มหลอดตัวอย่างที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 15 นาที

4. หลังจากบ่มเสร็จ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.2 M ปริมาตร 0.6 ml แล้วเขย่าเพื่อหยุดปฏิกิริยา เติมเติมฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 6.0 ปริมาตร 2.8 ml และเติมคลอรามีนที ปริมาตร 0.2 ml เขย่าให้เข้ากัน แล้วแช่น้ำเย็นนาน 5 นาที
5. เมื่อผ่านไป 5 นาทีแล้ว เติมไพริดีน/ไพราโซโลน ปริมตร 0.8 ml เขย่าให้เข้ากัน
6. บ่มหลอดตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 90 นาที
7. นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร
8. นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณไซยาไนด์

ก.1.3 การคำนวณหาปริมาณไซยาไนด์ในตัวอย่าง

ปริมาณไซยาไนด์ทั้งหมดในตัวอย่างสามารถคำนวณหาได้จากสูตร

$$\mu g/g\ CN^-\ \text{in wet sample} = \frac{Abs.@620nm. \times Extractingsolution.(ml)}{slope \times weight(g)}$$

$$\mu g/g\ CN^-\ \text{in dry sample} = \frac{100 \times \mu_{g/gCNinwetsample}}{(100 - \%moisture)}$$

ก.2 การวิเคราะห์ปริมาณแป้งหรือของแข็งในสารละลายโดยวิธี Weighting method

ก.2.1 เครื่องมือ

- moisture can
- เตาอบ (oven)
- เครื่องชั่ง

ก.2..2 วิธีวิเคราะห์

1. ล้างทำความสะอาดและอบ moisture can ให้แห้ง
2. ชั่งน้ำหนักของ moisture can เปล่า แล้วบันทึกไว้น้ำหนักไว้
3. จากนั้น ชั่งน้ำหนักของถ้วยแห้งที่ใส่ตัวอย่างลงไป บันทึกน้ำหนักไว้
4. นำถ้วยนั้นไปอบที่อุณหภูมิ 55-60 $^{\circ}$C เป็นเวลา ชั่วโมงหรือตลอดทั้งคืน
5. นำมาวิเคราะห์น้ำหนักที่หายไปและคำนวณออกมาเป็นความเข้มข้นโดยน้ำหนัก

ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

ข.1 ผลการทดลองเพื่อศึกษาอัตราการสลายของไซยาไนด์ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นและความเข้มข้นแป้งต่างๆ

ตารางที่ ข.1 ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ทั้งสามกรณี ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm พีเอช 9

Time	10 ppm			20 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	10.06 ± 0.40	11.02 ± 0.08	10.90 ± 0.51	21.06 ± 0.89	20.89 ± 1.44	21.10 ± 0.52
2	9.22 ± 0.71	9.38 ± 0.42	10.57 ± 0.81	20.78 ± 1.30	19.87 ± 0.57	19.89 ± 0.59
4	8.78 ± 0.61	9.01 ± 0.51	9.49 ± 0.89	20.64 ± 0.35	18.64 ± 0.71	20.42 ± 0.75
6	8.50 ± 0.18	8.47 ± 0.35	9.92 ± 0.51	19.35 ± 0.13	20.73 ± 0.28	18.67 ± 0.65
8	9.16 ± 0.35	8.59 ± 0.82	8.84 ± 0.66	21.56 ± 0.71	19.06 ± 0.15	16.13 ± 0.69
10	7.95 ± 0.37	7.74 ± 0.57	8.28 ± 0.53	20.91 ± 0.08	20.50 ± 0.27	16.36 ± 0.82
20	8.09 ± 0.51	7.04 ± 0.11	5.91 ± 0.81	20.16 ± 0.10	18.71 ± 0.85	12.45 ± 0.82
30	7.26 ± 0.40	6.79 ± 0.58	4.93 ± 0.59	18.56 ± 0.08	18.63 ± 0.30	9.91 ± 0.95
40	7.01 ± 0.16	7.03 ± 0.28	3.90 ± 0.54	18.46 ± 0.55	17.95 ± 0.47	9.97 ± 0.88
50	6.88 ± 0.51	6.97 ± 0.25	3.54 ± 0.49	17.06 ± 0.47	17.62 ± 0.66	7.86 ± 1.03
60	6.94 ± 0.25	6.54 ± 0.59	2.69 ± 0.74	17.05 ± 0.40	17.14 ± 0.18	6.74 ± 0.74
90	7.17 ± 0.23	6.23 ± 0.14	1.77 ± 0.76	18.13 ± 0.59	16.24 ± 0.16	4.31 ± 0.91
120	6.75 ± 0.31	6.47 ± 0.20	1.02 ± 0.52	17.35 ± 0.42	16.39 ± 0.06	3.02 ± 0.69
180	6.66 ± 0.24	6.32 ± 0.27	0.39 ± 0.25	16.45 ± 0.62	15.78 ± 0.31	1.41 ± 0.45

(ต่อ)

Time	40 ppm			100 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	40.60 ± 0.91	41.20 ± 0.42	39.43 ± 0.89	99.55 ± 0.92	105.37 ± 1.82	100.45 ± 0.52
2	38.06 ± 0.37	38.63 ± 0.26	36.76 ± 0.81	95.56 ± 1.38	97.64 ± 1.58	84.10 ± 0.65
4	37.33 ± 1.03	37.91 ± 0.74	33.56 ± 0.91	98.40 ± 0.98	98.53 ± 0.90	83.90 ± 0.74
6	37.26 ± 1.03	39.48 ± 0.41	29.87 ± 0.69	97.55 ± 1.20	95.06 ± 1.47	84.80 ± 0.44
8	36.49 ± 0.12	36.82 ± 0.44	27.21 ± 0.74	95.85 ± 0.21	94.18 ± 0.33	73.65 ± 0.96
10	36.78 ± 0.96	37.06 ± 0.41	27.91 ± 0.89	93.44 ± 1.19	93.80 ± 1.28	73.00 ± 1.02
20	36.22 ± 1.02	35.27 ± 0.35	25.54 ± 0.83	96.80 ± 1.44	94.17 ± 0.08	70.61 ± 0.66
30	33.52 ± 1.00	33.05 ± 0.52	24.17 ± 0.52	94.65 ± 0.59	92.79 ± 1.10	64.43 ± 0.69
40	29.54 ± 0.79	31.10 ± 0.08	21.80 ± 0.64	95.41 ± 1.14	87.51 ± 0.72	58.05 ± 0.75
50	29.71 ± 0.58	29.30 ± 0.76	18.35 ± 0.81	87.25 ± 1.07	83.77 ± 0.20	51.39 ± 0.68
60	29.30 ± 0.32	29.41 ± 0.65	15.45 ± 0.86	79.85 ± 0.49	80.04 ± 0.48	45.85 ± 0.72
90	29.13 ± 0.68	28.25 ± 0.64	10.28 ± 1.02	79.72 ± 0.54	74.29 ± 0.56	35.55 ± 0.89
120	28.50 ± 0.37	26.37 ± 0.64	7.34 ± 0.91	75.73 ± 0.74	74.51 ± 0.14	27.35 ± 0.48
180	28.16 ± 0.35	25.65 ± 0.37	4.16 ± 0.68	73.94 ± 0.48	72.19 ± 0.19	15.02 ± 0.55

(ต่อ)

Time	200 ppm			400 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	211.40 ± 0.66	207.36 ± 0.30	204.80 ± 0.98	408.12 ± 0.34	410.30 ± 0.44	389.57 ± 0.79
2	191.15 ± 0.81	200.36 ± 0.13	187.01 ± 0.68	386.06 ± 0.20	392.10 ± 0.31	340.61 ± 0.86
4	198.35 ± 0.33	196.41 ± 0.17	178.35 ± 0.89	391.20 ± 0.13	376.24 ± 0.48	337.63 ± 0.40
6	187.36 ± 0.58	201.17 ± 0.63	182.40 ± 0.72	357.01 ± 0.52	380.19 ± 0.28	338.27 ± 1.02
8	176.54 ± 0.17	183.84 ± 0.76	168.20 ± 0.81	329.42 ± 0.33	331.52 ± 0.25	302.66 ± 0.81
10	164.37 ± 0.31	159.75 ± 0.49	156.13 ± 0.61	312.05 ± 0.44	308.79 ± 0.13	297.41 ± 0.83
20	167.32 ± 0.48	151.92 ± 0.21	143.80 ± 0.83	308.69 ± 0.24	286.74 ± 0.16	275.10 ± 0.89
30	169.64 ± 0.49	160.04 ± 0.10	129.75 ± 0.86	311.37 ± 0.13	297.91 ± 0.44	260.37 ± 0.66
40	167.30 ± 0.30	147.30 ± 0.33	118.92 ± 0.61	301.00 ± 0.27	299.04 ± 0.72	238.42 ± 0.55
50	155.30 ± 0.96	147.14 ± 0.37	106.41 ± 0.98	297.45 ± 0.16	281.00 ± 0.33	211.38 ± 0.86
60	150.28 ± 0.10	140.62 ± 0.25	97.79 ± 1.03	293.11 ± 0.34	273.47 ± 0.21	197.05 ± 1.02
90	147.31 ± 0.33	141.03 ± 0.44	73.53 ± 0.96	265.20 ± 0.21	262.33 ± 0.14	148.31 ± 1.16
120	140.12 ± 0.21	138.87 ± 0.76	55.48 ± 0.74	271.50 ± 0.11	258.24 ± 0.13	121.12 ± 1.03
180	132.79 ± 0.20	129.43 ± 0.16	34.82 ± 0.58	270.13 ± 0.18	251.80 ± 0.17	71.38 ± 0.95

ตารางที่ ข.2 ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ทั้งสามกรณี ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไซยาไนด์ต่างๆ 10, 20, 40, 100, 200 และ 400 ppm พีเอช 7

Time	10 ppm			20 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	11.04 ± 1.05	10.23 ± 1.19	10.84 ± 0.79	20.63 ± 0.92	21.07 ± 1.10	20.48 ± 1.19
2	10.45 ± 0.92	9.43 ± 0.62	10.26 ± 0.49	20.17 ± 0.62	19.87 ± 0.93	19.23 ± 0.79
4	9.96 ± 0.76	9.36 ± 0.75	9.28 ± 0.82	19.64 ± 1.05	18.64 ± 0.44	18.57 ± 0.92
6	9.73 ± 0.81	9.39 ± 0.66	9.41 ± 0.52	19.45 ± 1.19	18.73 ± 0.81	17.89 ± 0.58
8	9.89 ± 0.59	9.18 ± 0.58	8.97 ± 1.12	19.53 ± 0.79	19.06 ± 0.49	17.56 ± 1.12
10	9.63 ± 0.86	8.83 ± 0.41	8.13 ± 0.58	18.21 ± 0.75	18.09 ± 0.79	16.94 ± 0.79
20	9.21 ± 0.61	8.52 ± 0.49	6.82 ± 0.65	17.89 ± 0.92	17.86 ± 0.75	13.85 ± 0.48
30	9.06 ± 0.83	8.61 ± 0.75	5.93 ± 0.61	17.34 ± 0.62	17.23 ± 0.82	11.97 ± 0.95
40	8.87 ± 1.09	8.41 ± 0.86	5.07 ± 0.95	17.11 ± 0.49	17.02 ± 1.05	10.52 ± 0.49
50	8.71 ± 0.51	8.24 ± 0.75	4.45 ± 0.48	16.74 ± 0.86	16.51 ± 0.98	9.17 ± 1.05
60	8.56 ± 0.65	7.89 ± 0.44	3.74 ± 0.81	16.82 ± 0.57	16.04 ± 0.81	8.06 ± 0.75
90	8.34 ± 0.44	7.65 ± 0.57	2.35 ± 0.52	16.37 ± 0.52	15.41 ± 0.76	5.08 ± 0.48
120	8.07 ± 0.59	7.53 ± 0.34	1.39 ± 0.41	16.05 ± 0.65	15.23 ± 0.45	3.24 ± 0.86
180	7.82 ± 0.40	7.41 ± 0.41	0.68 ± 0.48	15.85 ± 0.55	15.02 ± 0.51	1.62 ± 0.57

(ต่อ)

Time	40 ppm			100 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	41.31 ± 1.05	40.48 ± 1.10	40.22 ± 1.07	102.37 ± 1.05	103.65 ± 1.05	100.45 ± 0.93
2	39.42 ± 0.44	39.02 ± 0.95	36.78 ± 0.92	98.76 ± 0.44	98.56 ± 0.44	84.23 ± 0.79
4	38.13 ± 0.92	37.76 ± 1.22	33.61 ± 0.79	96.49 ± 0.92	98.74 ± 0.92	80.92 ± 0.44
6	37.54 ± 0.65	37.85 ± 1.07	30.97 ± 0.69	97.93 ± 0.65	96.86 ± 0.92	83.19 ± 0.95
8	36.52 ± 0.92	36.69 ± 0.96	29.43 ± 0.82	96.81 ± 0.92	94.32 ± 1.15	77.27 ± 0.92
10	36.58 ± 0.75	34.87 ± 0.81	29.69 ± 1.07	95.13 ± 0.75	91.45 ± 0.79	75.12 ± 0.44
20	35.22 ± 0.95	35.21 ± 0.95	26.46 ± 1.02	96.05 ± 0.48	92.12 ± 0.92	70.60 ± 0.49
30	34.51 ± 0.49	34.02 ± 0.68	23.73 ± 0.92	92.97 ± 0.95	89.87 ± 0.86	63.54 ± 1.12
40	33.46 ± 1.05	32.09 ± 0.88	21.35 ± 0.88	90.63 ± 0.75	87.71 ± 0.41	58.35 ± 0.92
50	32.19 ± 1.09	31.12 ± 1.00	19.64 ± 1.15	87.75 ± 0.48	84.36 ± 0.58	54.03 ± 0.96
60	31.91 ± 0.86	29.88 ± 0.72	16.85 ± 0.82	84.34 ± 0.86	81.78 ± 0.75	48.87 ± 0.82
90	31.06 ± 0.95	29.11 ± 0.92	11.94 ± 0.92	81.86 ± 0.98	76.82 ± 0.79	37.65 ± 0.92
120	30.53 ± 0.59	28.03 ± 0.76	8.27 ± 0.66	79.02 ± 0.49	73.67 ± 0.57	29.08 ± 0.66
180	29.61 ± 0.58	27.64 ± 0.88	5.04 ± 0.72	76.84 ± 0.62	71.24 ± 0.66	18.03 ± 0.49

(ต่อ)

Time	200 ppm			400 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	209.60 ± 1.09	201.78 ± 1.12	205.39 ± 0.92	400.67 ± 1.12	403.87 ± 0.96	399.76 ± 0.92
2	196.23 ± 0.86	199.84 ± 0.79	189.32 ± 0.95	392.14 ± 0.92	384.12 ± 0.82	366.42 ± 0.49
4	194.85 ± 0.95	197.21 ± 0.49	181.68 ± 0.86	384.42 ± 0.96	372.31 ± 0.92	352.16 ± 1.05
6	189.74 ± 0.49	198.54 ± 1.12	182.14 ± 1.12	374.39 ± 0.82	373.47 ± 1.10	353.27 ± 0.82
8	191.17 ± 1.05	185.93 ± 0.92	170.85 ± 0.88	358.72 ± 0.92	349.32 ± 0.92	328.45 ± 1.12
10	186.69 ± 0.49	181.86 ± 0.96	165.48 ± 0.92	337.68 ± 1.15	330.86 ± 1.05	325.32 ± 0.98
20	177.75 ± 1.05	171.64 ± 0.82	153.42 ± 1.12	323.74 ± 0.92	314.64 ± 0.92	298.43 ± 0.79
30	170.46 ± 0.88	160.37 ± 0.92	139.00 ± 0.79	325.07 ± 1.05	303.21 ± 0.88	286.20 ± 0.92
40	168.03 ± 0.65	157.48 ± 1.22	128.26 ± 0.49	321.12 ± 0.92	298.89 ± 0.92	254.52 ± 0.48
50	166.61 ± 0.92	154.04 ± 0.92	123.94 ± 1.12	311.87 ± 0.88	287.94 ± 0.59	242.60 ± 0.44
60	163.17 ± 0.75	149.72 ± 0.65	103.79 ± 0.92	303.11 ± 0.65	281.35 ± 0.76	218.53 ± 0.62
90	159.48 ± 0.48	146.63 ± 0.44	81.87 ± 0.62	293.72 ± 0.45	277.73 ± 0.66	171.81 ± 0.45
120	154.53 ± 0.61	145.74 ± 0.81	64.86 ± 0.49	287.35 ± 0.86	271.24 ± 0.49	133.24 ± 0.66
180	150.36 ± 0.62	141.13 ± 0.57	41.12 ± 0.62	284.86 ± 0.59	269.87 ± 0.57	87.67 ± 0.61

ตารางที่ ข.3 ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.2% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

Time	40 ppm			200 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	40.96 ± 0.86	40.84 ± 0.92	39.76 ± 0.86	210.50 ± 1.09	204.57 ± 0.83	201.10 ± 1.09
2	39.74 ± 0.41	39.83 ± 0.62	37.13 ± 0.41	203.69 ± 0.86	200.10 ± 0.75	192.76 ± 0.86
4	38.73 ± 0.58	38.84 ± 0.49	33.90 ± 0.58	199.60 ± 0.95	197.81 ± 0.61	189.43 ± 0.95
6	38.40 ± 0.52	38.67 ± 0.62	31.23 ± 0.75	197.55 ± 0.49	194.86 ± 0.62	184.14 ± 0.49
8	37.51 ± 1.19	37.76 ± 0.93	29.78 ± 0.79	194.86 ± 1.05	191.89 ± 0.82	179.40 ± 1.05
10	37.68 ± 0.81	36.97 ± 0.79	30.11 ± 0.79	192.53 ± 0.49	187.81 ± 0.95	173.61 ± 0.49
20	36.72 ± 0.75	36.24 ± 0.44	27.03 ± 0.65	189.54 ± 0.51	183.78 ± 0.83	160.01 ± 1.05
30	35.02 ± 0.66	34.54 ± 0.81	24.56 ± 0.44	186.05 ± 0.75	180.21 ± 0.65	151.00 ± 0.88
40	34.50 ± 0.79	32.76 ± 0.57	22.94 ± 0.81	183.67 ± 0.48	177.39 ± 0.44	136.26 ± 0.88
50	32.95 ± 0.65	31.54 ± 0.81	20.20 ± 0.57	179.96 ± 0.86	173.59 ± 0.81	125.94 ± 0.75
60	31.61 ± 0.44	30.91 ± 0.81	18.20 ± 0.81	174.73 ± 0.98	170.17 ± 0.57	113.75 ± 0.65
90	31.10 ± 0.81	29.86 ± 0.66	12.96 ± 0.75	168.40 ± 1.05	164.83 ± 0.81	88.59 ± 0.45
120	29.52 ± 0.57	28.34 ± 0.52	9.25 ± 0.41	161.33 ± 0.65	159.31 ± 0.75	70.10 ± 0.86
180	28.89 ± 0.49	27.83 ± 0.51	5.59 ± 0.48	156.58 ± 0.44	152.28 ± 0.49	45.56 ± 0.59

ตารางที่ ข.4 ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.4% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

Time	40 ppm			200 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	41.13 ± 1.09	40.66 ± 1.19	40.32 ± 0.81	210.05 ± 1.12	203.18 ± 0.86	202.16 ± 1.09
2	39.58 ± 0.86	39.42 ± 0.62	38.61 ± 0.57	199.96 ± 0.79	199.97 ± 0.41	196.91 ± 0.86
4	38.43 ± 0.95	38.30 ± 0.75	35.86 ± 0.81	197.23 ± 0.49	197.51 ± 0.58	193.71 ± 0.95
6	37.97 ± 0.49	38.26 ± 0.66	34.67 ± 0.75	193.65 ± 1.12	196.70 ± 0.75	190.47 ± 0.49
8	37.01 ± 1.05	37.22 ± 0.58	33.19 ± 0.86	193.01 ± 0.92	188.91 ± 0.79	187.43 ± 1.05
10	37.13 ± 0.49	35.92 ± 0.41	31.54 ± 0.72	189.61 ± 0.96	184.83 ± 0.79	182.92 ± 0.49
20	35.97 ± 1.05	35.73 ± 0.49	28.87 ± 0.82	183.64 ± 0.82	177.71 ± 0.75	166.48 ± 1.05
30	34.76 ± 0.88	34.28 ± 0.75	26.61 ± 0.86	178.26 ± 0.92	170.29 ± 0.81	152.30 ± 0.88
40	33.98 ± 0.88	32.43 ± 0.86	24.93 ± 0.75	175.85 ± 0.72	167.44 ± 1.07	141.76 ± 0.88
50	32.57 ± 0.75	31.33 ± 0.75	22.16 ± 0.82	173.28 ± 0.92	163.82 ± 0.75	127.03 ± 0.75
60	31.76 ± 0.41	30.40 ± 0.44	19.64 ± 0.75	168.95 ± 1.05	159.95 ± 0.79	110.28 ± 0.41
90	31.08 ± 0.44	29.49 ± 0.52	13.72 ± 0.65	163.94 ± 0.49	155.73 ± 0.44	86.31 ± 0.92
120	30.02 ± 0.81	28.19 ± 0.52	10.36 ± 0.49	157.93 ± 0.66	152.52 ± 0.49	69.84 ± 0.65
180	29.25 ± 0.57	27.74 ± 0.76	6.11 ± 0.44	153.47 ± 0.52	146.71 ± 0.68	47.42 ± 0.51

ตารางที่ ข.5 ความเข้มข้นไซยาไนด์ที่วัดได้ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้นที่ 40 และ 200 ppm ที่ความเข้มข้นแป้ง 0.8% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

Time	40 ppm			200 ppm		
	control	TiO2	UV/TiO2	control	TiO2	UV/TiO2
0	41.04 ± 0.92	40.75 ± 0.59	39.94 ± 0.86	210.28 ± 0.83	203.87 ± 0.93	201.53 ± 0.81
2	39.66 ± 0.62	39.62 ± 0.58	39.04 ± 0.41	201.83 ± 0.75	200.04 ± 0.75	199.33 ± 0.66
4	38.58 ± 0.49	38.57 ± 1.12	38.12 ± 0.58	198.41 ± 0.61	197.66 ± 0.48	197.08 ± 0.52
6	38.19 ± 0.62	38.46 ± 0.79	37.03 ± 0.75	195.60 ± 0.62	195.78 ± 0.86	193.85 ± 0.91
8	37.26 ± 0.93	37.49 ± 0.49	36.22 ± 0.79	193.93 ± 0.82	190.40 ± 0.98	190.01 ± 0.81
10	37.41 ± 0.79	36.44 ± 1.12	35.45 ± 0.79	191.07 ± 0.95	186.32 ± 1.05	187.86 ± 0.58
20	36.35 ± 0.44	35.98 ± 0.92	31.24 ± 0.75	186.59 ± 0.49	180.75 ± 0.95	172.39 ± 0.93
30	34.89 ± 0.95	34.41 ± 0.96	27.73 ± 0.81	182.15 ± 0.68	175.25 ± 1.00	158.12 ± 0.79
40	34.24 ± 0.92	32.59 ± 0.82	22.89 ± 1.07	179.76 ± 0.92	172.41 ± 0.58	146.03 ± 0.69
50	32.76 ± 0.44	31.44 ± 0.92	21.91 ± 0.75	176.62 ± 0.95	168.70 ± 0.48	134.68 ± 0.65
60	31.68 ± 0.44	30.65 ± 1.15	19.68 ± 0.79	171.84 ± 0.86	165.06 ± 0.58	123.07 ± 0.92
90	31.09 ± 0.79	29.67 ± 0.92	14.63 ± 0.44	166.17 ± 1.12	160.28 ± 0.96	97.81 ± 0.52
120	29.77 ± 0.86	28.26 ± 1.05	10.17 ± 0.49	159.63 ± 0.88	155.91 ± 0.49	76.86 ± 0.64
180	29.07 ± 0.79	27.78 ± 0.92	6.41 ± 0.82	155.02 ± 0.64	149.49 ± 0.64	48.45 ± 0.55

ข.2 ผลของปริมาณไซยาไนด์ที่ลดลงโดยคำนวณจากการสมการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองจริง

โดยปริมาณไซยาไนด์ที่ลดลงสามรถคำนวณได้จากสมการ

$$r = \frac{0.015C}{1 + 0.0066C_O}$$

ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm

$$r = \frac{0.015C}{2.3149}$$

ตารางที่ ข.6 เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm

Time	C (ppm)		อัตราลด (ppm/min)		Experiment (ppm)		sum square	
	7	9	7	9	7	9	7	9
0	200.00	200.00	1.28	1.28	195.98	193.76	16.14	38.99
2	197.43	197.43	1.27	1.27	192.96	203.09	20.05	31.94
4	194.90	194.90	1.25	1.25	186.48	186.89	70.91	64.17
6	192.40	192.40	1.23	1.23	191.99	193.64	0.17	1.53
8	189.94	189.94	1.22	1.22	178.74	191.68	125.30	3.06
10	187.50	187.50	1.20	1.20	177.28	188.76	104.48	1.58
20	175.48	175.48	1.13	1.13	172.62	165.91	8.13	91.50
30	164.22	164.22	1.05	1.05	163.09	149.43	1.29	218.69
40	153.69	153.69	0.99	0.99	152.66	137.38	1.06	265.99
50	143.84	143.84	0.92	0.92	148.78	137.04	24.44	46.20
60	134.61	134.61	0.86	0.86	127.22	127.48	54.68	50.83
90	108.71	108.71	0.70	0.70	102.67	98.47	36.52	104.89
120	87.80	87.80	0.56	0.56	83.94	80.62	14.86	51.59
180	54.02	54.02	0.35	0.35	54.70	52.44	0.46	2.48
						sum	485.47	982.45
						ค่า error เทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น	2.43	4.91

ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm

$$r = \frac{0.015C}{3.6297}$$

ตารางที่ ข.7 เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm

Time	C (ppm)		อัตราลด (ppm/min)		Experiment (ppm)		sum square	
	7	9	7	9	7	9	7	9
0	400.00	400.00	1.64	3.58	399.09	381.82	0.83	330.55
2	396.73	392.83	1.62	3.52	373.76	352.91	527.33	1594.08
4	393.48	385.80	1.61	3.46	366.43	344.87	731.73	1675.34
6	390.26	378.89	1.60	3.39	377.44	379.00	164.59	0.01
8	387.07	372.10	1.58	3.33	366.25	367.51	433.71	21.10
10	383.91	365.43	1.57	3.27	385.36	381.23	2.11	249.61
20	368.21	332.70	1.51	2.98	368.73	356.47	0.27	564.99
30	353.15	302.91	1.44	2.71	352.17	334.48	0.95	997.11
40	338.70	275.78	1.39	2.47	317.04	316.84	469.31	1685.99
50	324.85	251.08	1.33	2.25	311.16	284.26	187.59	1100.89
60	311.57	228.59	1.27	2.05	288.38	268.91	537.41	1625.73
90	273.34	167.17	1.12	1.50	233.98	223.70	1549.29	3195.30
120	239.80	122.25	0.98	1.09	185.47	178.45	2951.53	3157.82
180	180.96	56.55	0.74	0.51	123.11	105.70	3346.84	2414.98
						sum	10910.49	18622.51
						ค่า error เทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น	27.28	46.56

ข.3 ผลการทดสอบทางสถิติ (T-test) เพื่อเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการคำนวณและค่าที่ได้จากการทดลองจริง

ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 200 ppm

```
Two-sample T for C3 vs C4

                        SE
     N   Mean  StDev  Mean
C3  14  156.0   45.6    12
C4  14  152.1   44.3    12


Difference = mu (C3) - mu (C4)
Estimate for difference:  3.95936
95% CI for difference:  (-31.00039, 38.91911)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0.23  P-Value = 0.817  DF = 25
```

ที่ความเข้มข้นไซยาไนด์เริ่มต้น 400 ppm

```
Two-sample T for C5 vs C6

                        SE
     N   Mean  StDev  Mean
C5  14  338.7   66.9    18
C6  14  317.7   83.1    22


Difference = mu (C5) - mu (C6)
Estimate for difference:  20.9755
95% CI for difference:  (-37.8419, 79.7929)
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0.74  P-Value = 0.469  DF = 24
```

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาวจิรานุช ศิริเปรมฤดี
วัน เดือน ปีเกิด	21 มกราคม 2527
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	ประโยคมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนสามเสนวิทยาลัย พ.ศ. 2545
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมอาหาร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ พ.ศ. 2548
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมอาหาร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2550
ทุนการศึกษา หรือทุนวิจัย	ทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปีการศึกษา 2550

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ข้อตกลงว่าด้วยการโอนสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา

วันที่....30.......เดือน....พฤษภาคม......... พ.ศ....2551.......

ข้าพเจ้า (~~นาย/นาง~~/นางสาว) จิรานุช ศิริเปรมฤดี รหัสประจำตัว 49402102 เป็นนักศึกษาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ระดับ ❍ ประกาศนียบัตรบัณฑิต ✓ ปริญญาโท ❍ ปริญญาเอก

หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมอาหาร คณะ วิศวกรรมศาสตร์

อยู่บ้านเลขที่ 13/178 หมู่ — ตรอก/ซอย สุขุมวิท 8/1 ถนน กาญจนาภิเษก

ตำบล/แขวง บางไผ่ อำเภอ/เขต บางแค จังหวัด กรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ 10160

เป็น "ผู้โอน"ขอโอนสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาให้ไว้กับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โดยมี (ชื่อคณบดี) รศ.ดร.บุญเจริญ ศิริเนาวกุล ตำแหน่ง คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ เป็นตัวแทน "ผู้รับโอน" สิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาและมีข้อตกลงดังนี้

จลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์

ข้าพเจ้าได้จัดทำวิทยานิพนธ์เรื่อง จลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชันของไซยาไนด์ในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลังโดยใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งอยู่ในความควบคุมของ ผศ.ดร.มณฑิรา นพรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษา และ/หรือ - อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 และถือว่าเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

1. ข้าพเจ้าตกลงโอนลิขสิทธิ์จากผลงานทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการสร้างสรรค์ของข้าพเจ้าในวิทยานิพนธ์ให้กับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ตลอดอายุแห่งการคุ้มครองลิขสิทธิ์ตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 ตั้งแต่วันที่ได้รับอนุมัติโครงร่างวิทยานิพนธ์จากมหาวิทยาลัย

2. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปใช้ในการเผยแพร่ในสื่อใดๆ ก็ตาม ข้าพเจ้าจะต้องระบุว่าวิทยานิพนธ์เป็นผลงานของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีทุกครั้งที่มีการเผยแพร่

3. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปเผยแพร่ หรือให้ผู้อื่นทำซ้ำหรือดัดแปลงหรือเผยแพร่ต่อสาธารณชนหรือกระทำการอื่นใด ตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 โดยมีค่าตอบแทนในเชิงธุรกิจ ข้าพเจ้าจะกระทำได้เมื่อได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีก่อน

4. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำข้อมูลจากวิทยานิพนธ์ไปประดิษฐ์หรือพัฒนาต่อยอดเป็นสิ่งประดิษฐ์หรืองานทรัพย์สินทางปัญญาประเภทอื่น ภายในระยะเวลาสิบ (10) ปีนับจากวันลงนามในข้อตกลงฉบับนี้ ข้าพเจ้าจะกระทำได้เมื่อได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีมีสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญานั้น พร้อมกับได้รับชำระค่าตอบแทนการอนุญาตให้ใช้สิทธิดังกล่าว รวมถึงการจัดสรรผลประโยชน์อันพึงเกิดขึ้นจากส่วนใดส่วนหนึ่งหรือ

ทั้งหมดของวิทยานิพนธ์ในอนาคต โดยให้เป็นไปตามระเบียบสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ว่าด้วย การบริหารผลประโยชน์อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญา พ.ศ. 2538

5. ในกรณีที่มีผลประโยชน์เกิดขึ้นจากวิทยานิพนธ์หรืองานทรัพย์สินทางปัญญาอื่นที่ข้าพเจ้าทำขึ้นโดยมีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีเป็นเจ้าของ ข้าพเจ้าจะมีสิทธิได้รับการจัดสรรผลประโยชน์อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญาดังกล่าวตามอัตราที่กำหนดไว้ในระเบียบสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ว่าด้วยการบริหารผลประโยชน์อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญา พ.ศ. 2538

ลงชื่อ.....จิรานุช ศิริเปรมฤดี.....ผู้โอนสิทธิ

(นางสาวจิรานุช ศิริเปรมฤดี)

(นักศึกษา)

ลงชื่อ..ผู้รับโอนสิทธิ

(รศ. ดร.บุญเจริญ ศิริเนาวกุล)

(คณบดี)

ลงชื่อ..พยาน

(รศ.สุวิช ศิริวัฒนโยธิน)

ลงชื่อ.....มณฑิรา นพรัตน์.....พยาน

(ผศ.ดร.มณฑิรา นพรัตน์)