

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ในบทนี้ได้รวบรวมหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย โดยจะประกอบไปด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ โพลีคาร์บอนเนต กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส จลนพลศาสตร์ของโฟโตแคทาลิซิส การเก็บตัวอย่างแบบแฟลชไฟและการประเมินศักยภาพในการลดออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง ไม่เป็นพิษ ราคาไม่แพง ไม่ละลายน้ำและมีเสถียรภาพสูง ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับความนิยมในการนำมาใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส เนื่องจากมีแถบช่องพลังงานประมาณ 3.2 eV ซึ่งพอเหมาะทั้งกับแสงยูวีเอและยูวีบี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายภายใต้แสง

2.1.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

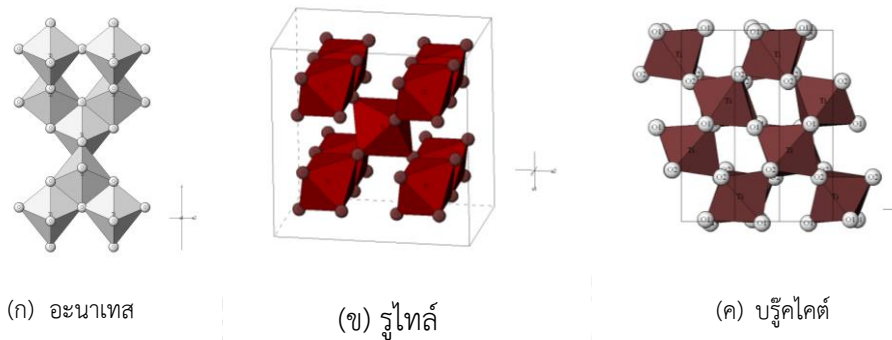
ไททาเนียมไดออกไซด์ มีสูตรโมเลกุลเป็น TiO_2 มวลโมเลกุล 79.866 มีผลึกหลากหลายรูปแบบทั้งผลึกแบบแอนาแทส (Anatase, A) รูไทล์ (Rutile, R) และบรูคไคต์ (Brookite) แสดงดังภาพที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ มีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมสีทาบ้าน กระบวนการทำความสะอาดพื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้กันคือ Degussa P25 มีสีขาวสว่าง ทึบ และมีความคงทนต่อสารเคมีซึ่งเป็นจุดเด่นของ TiO_2 สำหรับงานโฟโตแคทาลิซิส ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานภาพรูปแบบอื่นและเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากมีค่า

ดรชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดฟิล์มบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไททาเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้การที่ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ นอกจากไททาเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงแล้วยังสามารถนำมาใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบไม่ใช้แสงได้อีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Supporter) ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ เป็นต้น [ธรรมบุญ, 2550]

จากที่กล่าวไปแล้วว่าไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้าง 3 แบบ คือ รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) อะนาทาส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล และบรูคไคต์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) โดยอะนาทาสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.22 eV ซึ่งมากกว่ารูไทล์ อะนาทาสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วกว่าและเร็วกว่าการอะนาทาส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์เกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆและมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในสภาพเฟสอะนาทาสมีความเป็นผลึกสูงและพื้นที่ผิวมากที่สุดเมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อการเป็นโฟโตแคทาไลซิสของไททาเนียมออกไซด์ กล่าวคือ อัตราส่วนพื้นที่ผิวสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและและหลุมประจุบวกจะให้ผลปฏิกิริยาคืบมากขึ้นเมื่อใช้วัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเป็นคู่กัน เช่น ในระบบของ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ สมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 การนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับบำบัดสารพิษ มีความเป็นไปได้เนื่องจากปัจจัยหลายประการ [Akan et al, 2009] ได้แก่

- ก. ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสสามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง
- ข. ปราศจากข้อเสียของปฏิกิริยาในแง่ของการเกิดสารตัวกลาง เนื่องจากสารอินทรีย์จะถูกเปลี่ยนเป็นสารอนินทรีย์ที่ไม่มีพิษ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ
- ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาไม่แพงและสามารถยึดจับกับพื้นผิวต่างๆเช่น แก้ว เส้นใย ทราบอนินทรีย์วัตถุ ถ่านกัมมันต์ วัสดุวิศวกรรมและยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

- ง. โสไลต์ที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเป็นตัวรีดิวซ์ที่เพียงพอที่ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์จากโมเลกุลออกซิเจน



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ TiO_2 (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูคไคต์
ที่มา : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2556

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไททานเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตร [Wikipedia, 2556]

คุณสมบัติ	ค่า	หน่วย
มวลโมเลกุล	79.9	g/mol
ขนาดอนุภาค	30	nm
พื้นที่ผิว	50	m^2/g
จุดเดือด	2,500 – 3,000	$^{\circ}\text{C}$
จุดหลอมเหลว	1,840	$^{\circ}\text{C}$
ความถ่วงจำเพาะ	3.9	-
ช่องว่างแถบพลังงาน	3.2	eV

2.2 โพลีคาร์บอนเนต (PC) [เอสซีจี เอ็กซ์พีเรียนซ์, 2557] และ [Thai Fangda Engineering, 2557]

โพลีคาร์บอนเนต คือพลาสติกวิศวกรรม หรือเทอร์โมพลาสติกที่มีคุณสมบัติเด่นๆ หลายอย่างรวมกัน ได้แก่ ความแข็งแรงทนทาน น้ำหนักเบา โปร่งแสง ป้องกันความร้อน และดัดโค้งได้ตามภาพร่างที่ต้องการ โพลีคาร์บอนเนตสามารถนำไปใช้งานได้มากมาย โดยนิยมนำมาทำเป็นหลังคาและกันสาดตามอาคารบ้านเรือน เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุหลังคาและกันสาดชนิดต่างๆ แสดงดังตาราง 2.2

2.2.1 คุณสมบัติที่สำคัญ

- 1) วัสดุแผ่นมีความโปร่งแสง ผิวของแผ่นโพลีคาร์บอเนต เคลือบด้วยสารป้องกันรังสียูวี จึงสามารถสะท้อนรังสีความร้อนได้เกือบ 100% เหมาะกับงานที่ต้องการแสงสว่าง ช่วยเป็นฉนวนกันความร้อนจากภายนอก ทนทานต่อความร้อนได้ดี การนำความร้อนต่ำ
- 2) ป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลต
- 3) แข็งแรง ทนทานต่อการแตกหัก (มีความแข็งแรงมากกว่ากระจกถึง 250 เท่า แข็งแรงกว่าแผ่นอะคริลิกถึง 20 เท่า)
- 4) ทนต่อสภาพอากาศอุณหภูมิทั่วไป ไม่บิดคดงอเปลี่ยนแปลง โดยตัวแผ่นจะสามารถทนต่ออุณหภูมิอยู่ได้ตั้งแต่ -20°C ถึง 120°C
- 5) มีการคงภาพ ยืดหยุ่น สามารถดัดโค้งได้ ออกแบบงานได้ตามภาพร่างที่ต้องการ
- 6) มีคุณสมบัติเป็นฉนวนกันไฟดูดได้ดี และไม่ติดไฟง่าย
- 7) มีอายุการใช้งานของวัสดุได้นานหลายปี
- 8) สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้
- 9) คำนวณประหยัดต้นทุน

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบวัสดุหลังคาและกันสาดชนิดต่างๆ

ชนิดวัสดุ	จุดเด่น	จุดด้อย	ราคา (บาท/ม ²)
หลังคาเหล็กคอนกรีต (Metal Sheet)	มีน้ำหนักเบา สามารถดัดโค้งได้ มีอายุการใช้งาน 8 ปี	มีความร้อนเกิดขึ้นมากในเวลากลางวัน	ไม่เกิน 300 – 500
หลังคาไวนิล (PVC)	กันความร้อนได้ดี มีน้ำหนักเบา ทนต่อสภาพอากาศและมีอายุการใช้งาน 20 ปี	ทึบแสง ราคาค่อนข้างสูง	ประมาณ 2000
แผ่นโพลีคาร์บอเนต (Polycarbonate)	โปร่งแสง น้ำหนักเบา ดัดงอได้ ราคาถูกทนความร้อน	มักเป็นแผ่นเรียบและอายุการใช้งานไม่เกิน 5 ปี	ประมาณ 250
แผ่นหลังคาดีไลท์ (D-Lite)	กันแสงยูวีได้เกือบ 100%	อายุการใช้งานไม่เกิน 5 ปี	ประมาณ 600

2.3 กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (Photocatalysis Process) [คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย

รามคำแหง, 2556] และ [พิเชษฐ์, 2556]

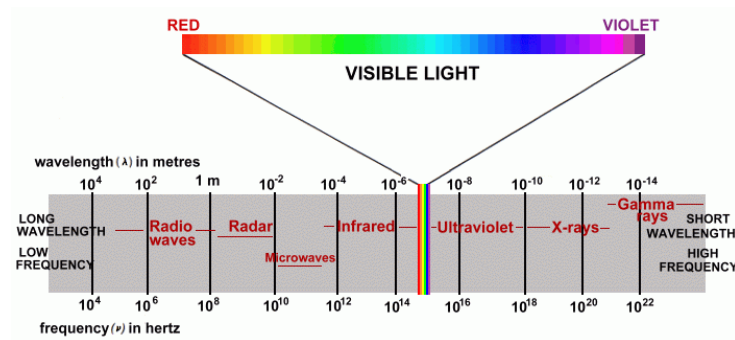
กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (Photocatalysis Process) เป็นปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) โดยใช้ตัวแคตตาลิสต์ ซึ่งหมายถึง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยการให้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา พลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีค่าสูง พลังงานกระตุ้นนี้จะลดลงในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถเพิ่มอัตราของการปฏิกิริยา โดยลดพลังงานกระตุ้นอีกทั้งตัวมันเองยังคงตอบสนองต่อแสง ดังนั้นองค์ประกอบพื้นฐานที่สำคัญของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสจึงประกอบด้วย พลังงานแสง และตัวเร่งปฏิกิริยา(รวมทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อใช้ในการเป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์)

กระบวนการโฟโตแคทาลิซิสเป็นกระบวนการดูดซับโฟตอน ($h\nu$) ที่มีพลังงานมากกว่าแถบพลังงาน (Band Gap) ของสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนอิสระ แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างของพลังงานที่จะทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence band) ของโมเลกุลไปยังแถบตัวนำ (Conduction Band) เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบตัวนำและอิเล็กตรอนอิสระจะมีโฮล (Hole, h^+) เกิดขึ้น เมื่ออิเล็กตรอนจากโฮลบวกและอิเล็กตรอนลบจะกลับมารวมตัวกันได้ และปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมา เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่าปฏิกิริยาการใช้แสง (Photoreactions) โดยปฏิกิริยานี้ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอนถ้าปฏิกิริยานำไปสู่อะตอมหรือโมเลกุลที่ทำให้ปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “ปฏิกิริยาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยแสง” (Photocatalytic Reaction)

ในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ที่มากพอจะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

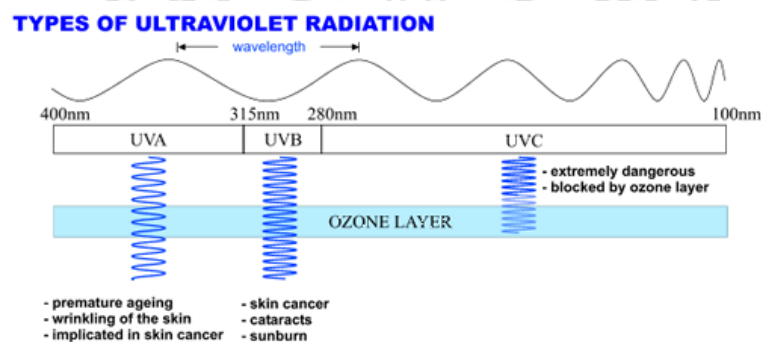
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

เมื่อ	E	คือ	พลังงานควอนตัม (Quantum Energy) ,J
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) เท่ากับ 6.625×10^{-34} J.s
	ν	คือ	ค่าความถี่ของคลื่นแสง, Hz หรือ s^{-1}
	λ	คือ	ค่าความยาวคลื่น ,nm
	C	คือ	ค่าความเร็วแสง เท่ากับ 3×10^8 m/s



ภาพที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

ที่มา : ฟิสิกส์ราชมงคล, 2557



ภาพที่ 2.3 องค์ประกอบหลักของรังสียูวี

ที่มา : วิชาการ.คอม, 2557

ภาพที่ 2.2 แสดงสเปกตรัมของรังสีอาทิตย์ซึ่งมีขอบเขตในช่วงความยาวคลื่น 100 nm - 1000 nm และแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงาน โดยพลังงานของแสงเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง ภาพที่ 2.3 แสดงสเปกตรัมของรังสียูวีที่ใช้ในกระบวนการโฟโตแคทาไลซิส ยูวีนี้จะอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 100 – 400 nm รังสียูวีนี้จะถูกแบ่งเป็นองค์ประกอบหลักๆ 3 องค์ประกอบ คือ

- ก. คลื่นยาว (Long Wave UV) อยู่ในช่วง 400 nm - 320 nm
- ข. คลื่นกลาง (Middle Wave UV) อยู่ในช่วง 320 nm - 280 nm
- ค. คลื่นสั้น (Short Wave UV) อยู่ในช่วง 280 nm - 200 nm

ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 nm มีความสำคัญน้อยมากเพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกลดทอนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆที่แสงเดินทาง

ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวในรังสีอาทิตย์ที่ส่งลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 nm ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดกลืนโดยโอโซนบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 nm จะเป็นรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลก ซึ่งมีค่าไม่สูงมาก

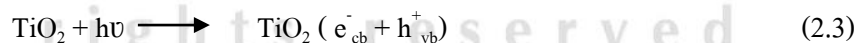
กระบวนการโฟโตแคทาลิซิสที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เนื่องจาก TiO_2 มีแถบพลังงาน 3.2 eV ดังนั้นในการให้พลังงานกับระบบจึงต้องให้พลังงานมากกว่าแถบพลังงานปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสจึงจะเกิดขึ้นได้ช่วงช่วงของแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 nm จะให้ค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงานของ TiO_2 และเนื่องจากแสงยูวีที่ส่งลงมายังพื้นโลกมีปริมาณน้อยบางครั้งจึงมีการใช้หลอดไฟที่ให้แสงยูวีเพื่อนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส

พลังงานโฟตอน (Photon Energy, E) สามารถคำนวณได้ด้วยสมการที่ (2.2) เพราะฉะนั้นความยาวคลื่นของโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับแถบพลังงานของ TiO_2 คือ

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{3.2 \text{ eV}} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}} \quad (2.2)$$

$$= 0.388 \times 10^{-6} \text{ หรือ } 0.388 \text{ } \mu\text{m} \text{ หรือ } 388 \text{ nm}$$

ดังนั้น พื้นฐานของกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสประกอบด้วย การปล่อยอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (vB) ไปยังแถบนำไฟฟ้า (cB) ของสารกึ่งตัวนำ (TiO_2) และสร้างโฮล (h^+) ในแถบวาเลนซ์ เพราะว่ารังสีอัลตราไวโอเลตมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน (Band gap > 3.2 eV) กระบวนการนี้จึงสามารถถูกใช้ในการทำลายมลพิษในสารได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับปรากฏการณ์ของกระบวนการที่เกิดขึ้นจากการที่มีการส่งแสงลงบนสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดค่าอิเล็กตรอน-โฮล (e^-h^+) ดังสมการปฏิกิริยาเคมี 2.3 โดยประจุที่เกิดขึ้นนี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในสาร



2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [เสรีย์, 2548]

สารที่ใช้เป็นเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิซินิยมใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เนื่องจากในโลหะทรานซิชันอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานกระตุ้นให้อยู่ในระดับสถานะกระตุ้น (Excited State) จะกลับเข้าสู่สถานะพื้น (Ground State) ได้ง่ายและรวดเร็วกว่าในสารกึ่งตัวนำ เพราะว่าโลหะทรานซิชันไม่มีแถบพลังงานระหว่าง

ระดับชั้นพลังงานดังนั้นจึงนิยมใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสซึ่งสามารถแบ่งแยกออกได้ 2 ประเภท ตามสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

ก. โฟโตแคทาไลซิสแบบโฮโมจีเนียส (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2,4-Dinitrotoluene โดยใช้ UV/H₂O₂

ข. โฟโตแคทาไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂

สารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้ในงานบำบัดมลพิษโดยกระบวนการโฟโตแคทาไลซิสมีหลายชนิด เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂), สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น ดังตารางที่ 2.3 ซึ่งแสดงถึงช่วงคลื่นของพลังงานแสงที่ต้องการได้รับการกระตุ้นของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ

ตารางที่ 2.3 ช่วงคลื่นของพลังงานแสงที่ต้องการได้รับการกระตุ้นของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ [เสรีย์, 2548]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	แถบพลังงาน (eV)	ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงาน (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₂	3.4	365
TiO ₂	3.2	390
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นได้ว่า สารกึ่งตัวนำมีหลายชนิดและหนึ่งในจำนวนของสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิส คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีข้อดีคือประสิทธิภาพสูง มีความโปร่งแสงจึงทำให้แสงส่องผ่านได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวหน้าที่สูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกาะติดที่ผิวเฉลี่ยต่อปฏิกิริยาเคมีและชีวภาพ มีความคงตัว ไม่เปลี่ยนสภาพ ไม่เกิดการกัดกร่อน สะดวกในการผลิตและใช้งาน ราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำหลายๆ ชนิดที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิส พบว่าการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์มีแถบพลังงานประมาณ 3.2 eV ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ โดยส่วนใหญ่ และพลังงานแสงที่ใช้งานได้ดี จะอยู่ในช่วงของแสงยูวี ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$) ซึ่งมีอยู่ในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลก

2.4 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อกระบวนการโฟโตแคทาไลซิส [กาญจนา, 2554]

2.4.1 ความเข้มข้นของแสง (Light Intensity)

ความเข้มของแสงยูวีมีผลเชิงบวกต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิส การเพิ่มปริมาณความเข้มแสงจะเป็นการเพิ่มจำนวนโฟตอนให้มากขึ้นซึ่งจะทำอัตราการเกิดปฏิกิริยามีโอกาสเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งจากการศึกษาหลายงานวิจัยที่ผ่านมาระบุว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสงที่ความเข้มแสงต่ำๆ ลักษณะความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มแสงจะเป็นเส้นตรงหมายความว่า เมื่อเพิ่มความเข้มแสงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มแสงกลางๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนของรากที่สองของความเข้มแสง ส่วนที่ความเข้มแสงมากๆ อัตราการเพิ่มปฏิกิริยาจะลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสจะเกี่ยวข้องกับการเกิดอิเล็กตรอนกับโฮล และการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลที่เข้มแสงต่ำๆ การเกิดอิเล็กตรอนกับโฮลจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มแสง แต่ที่ความเข้มแสงสูงๆ แถบพลังงานก็จะมีแนวโน้มลดลงจึงส่งผลให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลเกิดขึ้นได้ง่ายและรวดเร็ว

2.4.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Dosage)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีคุณสมบัติเป็นโลหะตัวนำหรือสารกึ่งตัวนำที่สามารถตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดแสงเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษชนิดนั้นๆ ได้โดยจะต้องมีพื้นที่มากเพียงพอ เนื่องจากต้องทำหน้าที่เป็นสารดูดซับมลพิษไว้บนพื้นผิวของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาซึ่งเป็นหนึ่งในขั้นตอนสำคัญก่อนการเกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษในขั้นตอนต่อไป ดังนั้นในการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์ไม่เพียงจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่ยังทำหน้าที่เป็นสารดูดซับซึ่งทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเกิดขึ้นที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นในการเพิ่มปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ก็จะทำให้พื้นที่ผิวของการดูดซับเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้แล้วปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมควรจะสอดคล้องกันระหว่างพื้นที่ผิวของการดูดซับไททาเนียมไดออกไซด์กับการส่องผ่านของแสง

2.4.3 ความเข้มข้นสารมลพิษเริ่มต้น (Initial Pollution Concentration)

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารมลพิษหากมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยส่วนใหญ่จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสลดลง เนื่องจากในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้น จะก่อให้เกิดสารสารมัธยันต์ (Intermediate) เพิ่มขึ้นซึ่งจะไปยับยั้งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารมลพิษทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง นอกจากนี้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดซับสารได้ ก็เป็นข้อจำกัดที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งที่ทำให้เกิดการย่อยสลายได้น้อยลงด้วย

2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส (Mechanisms of Photocatalysis Reaction)

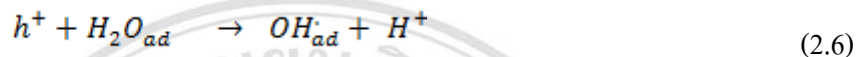
[Hugo et al., 2005] และ [โกลด์ลิกซ์, 2554]

ในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งในโลหะทรานซิชันและสารกึ่งตัวนำจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence Band) และแถบนำไฟฟ้า (Conduction Band) โดยที่ในโลหะทรานซิชัน แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าจะติดกัน ส่วนในสารกึ่งตัวนำ แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้า จะถูกคั่นไว้ด้วยแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำ (เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์) เมื่อได้รับพลังงานโดยการฉายแสงด้วยพลังงานแสงที่มากกว่าแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้าทำให้เกิดเป็นโฮล (Hole) ขึ้นที่แถบวาเลนซ์ลักษณะเช่นนี้จึงเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+ pairs) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอนในสารละลาย (เกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน) และกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.4 - 2.8

การกระตุ้นด้วยแสงที่ผิวไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล



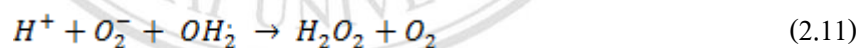
เกิดการเคลื่อนที่ของโฮลจากสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับ (RX_{ad}) น้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ไปยังโฮล เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH^\cdot$) ขึ้น



โมเลกุลของออกซิเจนทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนดังสมการ 2.9



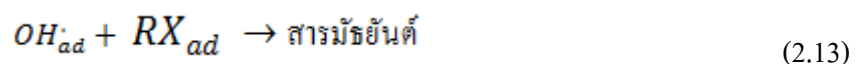
ซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O_2^-) ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาต่อได้ดังสมการ (2.10 -2.11)



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนด้วยแสง (photoconversion) ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำให้ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัลเพิ่มมากขึ้น ดังสมการ 2.12



แล้วไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับ (RX_{ad}) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 2.13

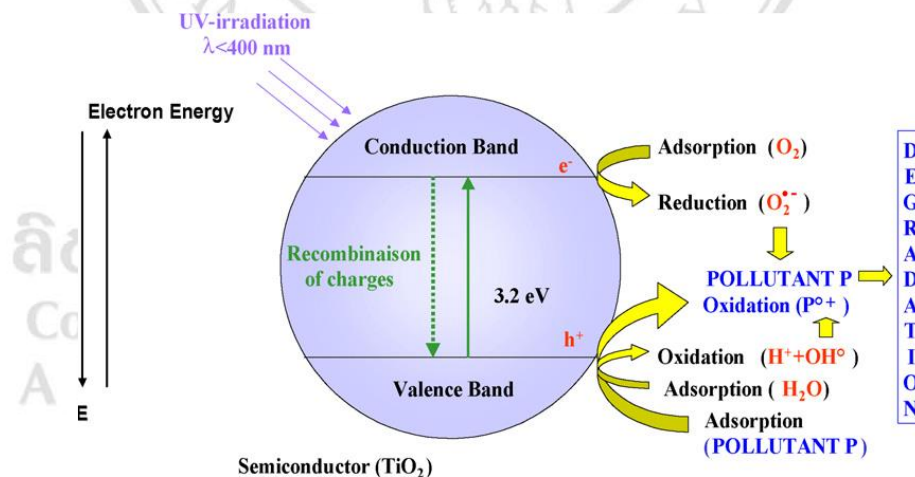


ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสของสารปนเปื้อนอินทรีย์จึงอาจเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทาง คือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลเรดิคัล (ตามสมการ 2.13) และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยากับโฮล(ตามสมการ 2.5) และจากกลไกดังกล่าวจะเห็นได้ว่ากระบวนการโฟโตแคทาไลซิสจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การดูดซับผิว (Adsorption) และการฉายแสง (Irradiation process)

- 1.) การดูดซับผิว คือการที่โมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งเรียกว่าตัวถูกดูดซับที่อยู่ในสภาพของเหลวหรือก๊าซจะถูกดึงให้มาเกาะจับหรือติดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นการเคลื่อนย้ายจากของเหลวหรือก๊าซมายังพื้นที่ผิวของของแข็งเรียกว่าตัวดูดซับ ในกระบวนการโฟโตแคทาไลซิสการดูดซับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก
- 2.) การฉายแสง คือกระบวนการที่อนุภาคของสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานจากแสงซึ่งต้องมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์หรือช่องว่างของอิเล็กตรอนเรียกว่าโฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์ h^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์แทนด้วยสัญลักษณ์ e^- ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์จะเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong Oxidant) และอิเล็กตรอนในแถบตัวนำจะเป็นตัวรีดิวซ์หรือตัวให้อิเล็กตรอนที่ดีแสดงดังภาพที่

2.4



ภาพที่ 2.4 กระบวนการโฟโตแคทาไลซิสเมื่อมีการฉายแสงลงบนอนุภาคตัวกลาง

ที่มา : Herrmann, 2010

- 2.5.1 ออกไซด์ของไนโตรเจน (Nitrogen Oxides หรือ NO_x) [กลุ่มพัฒนาการส่งเสริมสุขภาพ ศอ.4, 2557]

ออกไซด์ของไนโตรเจน (Nitrogen Oxides หรือ NO_x) เป็นก๊าซที่มีความไวต่อปฏิกิริยา โดยก๊าซในกลุ่มนี้ประกอบด้วย Nitrogen และ oxygen ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ส่วนใหญ่ของ NO_x เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ยกเว้น Nitrogen dioxide ที่รวมกับอนุภาคต่างๆในอากาศทำให้สามารถเห็นเป็นชั้นสีน้ำตาลแดง โดย NO_x ที่แพร่กระจายในอากาศส่วนใหญ่มักเกิดเมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง โดยแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของรถยนต์ ของโรงไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆรวมถึงการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอาคารบ้านเรือนต่างๆ นอกจากนี้ NO_x ก็สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติด้วย ความสำคัญของ NO_x มีดังนี้

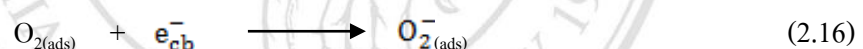
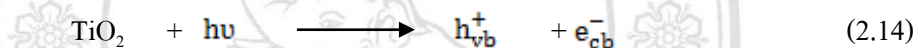
1. เป็นก๊าซตัวหนึ่งที่สามารถทำปฏิกิริยาจนเกิดก๊าซโอโซนในระดับพื้นดิน ซึ่งโอโซนเป็นสารที่ทำให้เกิดปัญหาของระบบทางเดินหายใจที่สำคัญตัวหนึ่ง
2. สามารถที่จะไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคของไนเตรต (Nitrate Particles) , หรือละอองฝอยที่อยู่ในอากาศที่เป็นกรด (acid aerosols) รวมถึงก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ซึ่งสารที่กล่าวมาทั้งหมด ทำให้เกิดปัญหาต่อระบบทางเดินหายใจ และทำให้เกิดฝนกรด
3. มีส่วนทำให้เกิดสารไนเตรตซึ่งเป็นสารอาหารของพืช ทำให้พืชน้ำจืดมากเกินไปจนทำให้คุณภาพน้ำแย่ลง
4. มีส่วนทำให้อนุภาคในอากาศมีการเปลี่ยนแปลงไปทำให้ทัศนวิสัยในการมองเห็นลดลง โดยเฉพาะในสวนสาธารณะ
5. สามารถไปทำปฏิกิริยาทางเคมีจนทำให้เกิดสารเคมีที่เป็นอันตราย
6. เป็นหนึ่งในก๊าซเรือนกระจกที่เป็นเหตุทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (global warming).
7. NO_x และสารประกอบอื่นที่เกิดจาก NO_x เป็นมลพิษที่สามารถที่ถูกพัดพาไปเป็นระยะทางที่ไกลจากแหล่งกำเนิดมลพิษ นั่นคือปัญหาที่เกิดจาก NO_x ไม่ได้จำกัดบริเวณเฉพาะที่แหล่งกำเนิด NO_x เท่านั้น การควบคุม NO_x ที่ได้ผลจึงต้องทำในภาพของการควบคุมพื้นที่โดยรอบ (Regional Perspective) แทนที่จะควบคุมเฉพาะจุดที่เป็นแหล่งกำเนิด

ในปัจจุบันไม่มีวิธีที่ดีที่สุดในการกำจัด NO_x หลังจากออกจากห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ เนื่องจาก NO_x เสถียรมากจึงนิยมใช้วิธีควบคุมการเผาไหม้ให้เกิด NO_x น้อยที่สุด [กัมปนาท, 2555] ใช้เทคโนโลยีเอสซีอาร์เป็นเทคโนโลยีที่นำแคทาลิสต์ในกลุ่มของแพลตินัม และซีโอไลต์ มาทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์ ได้แก่ แอมโมเนีย ยูเรีย และ

ไฮโดรคาร์บอน เพื่อช่วยลดปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ พบว่าเทคโนโลยีเอสซีอาร์ มีประสิทธิภาพสูงในการลดปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ (>90%) ในก๊าซไอเสียที่ได้จากการเผาไหม้ นอกจากนี้ยังมีเทคโนโลยีโฟโตแคทาไลซิสซึ่งเป็นเทคโนโลยีหนึ่งที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในการบำบัดสารพิษทั้งในน้ำและในอากาศได้ถูกนำมาพิจารณาในการลดมลพิษของ NO_x ในอากาศ โดยใช้ TiO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำในการทำปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสของ NO_x บน TiO_2 สามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.14 – 2.19

2.5.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสของ NO_x บน TiO_2 [Dalton et al., 2002]

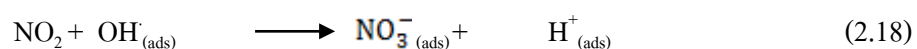
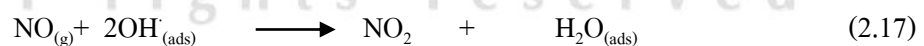
TiO_2 ถูกกระตุ้นด้วยแสงให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ของโมเลกุลไปยังแถบตัวนำทำให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน – โฮล เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}^\bullet$) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) ซึ่งสามารถอธิบายได้ตามสมการ 2.14- 2.16



- 1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Oxidation using hydroxyl radical: $\text{OH}^\bullet$)

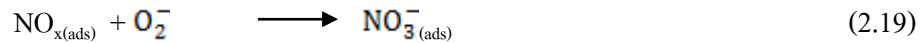
ไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอกซิลเรดิคัลแล้วได้ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และไนเตรท (NO_3^-)

ตามลำดับ ดังสมการ 2.17 – 2.18

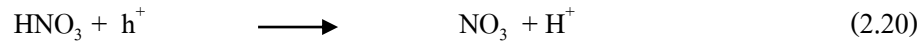


- 2) ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ซูเปอร์ออกไซด์ (Oxidation using active oxygen: O_2^-)

ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ถูกออกซิไดซ์ด้วยซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) แล้วได้ไนเตรท (NO_3^-) ที่ผิวสารกระตุ้น ดังสมการ 2.19



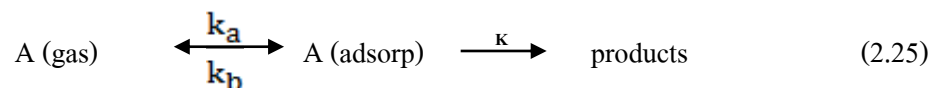
มีงานวิจัย [Yoshihisa et al., 2009] พบว่า ในกรณีที่ผิวสารกระตุ้นในรูปของ HNO_3 สามารถเกิดการออกซิไดซ์กลับไปเป็น NO_2 ได้ซึ่งแสดงได้ดังสมการ 2.20 - 2.24



ดังนั้นจากกลไกของกระบวนการเกิดโฟโตแคทาลิซิสของ NO_x บน TiO_2 จะเห็นว่า NO_x ที่เป็น NO และ NO_2 เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ NO_2 และ HNO_3

2.6 จลนพลศาสตร์ของโฟโตแคทาลิซิส (Kinetics of Photocatalysis) [Andrew et al., 2006]

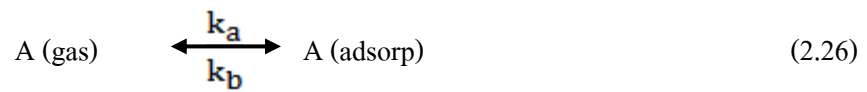
ในการพิจารณาจลนพลศาสตร์โฟโตแคทาลิซิสแบบต่างสถานะจะอาศัยแบบจำลองของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด กระบวนการที่เกิดขึ้นสามารถพิจารณาได้เป็น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการดูดติด (Adsorption) และกระบวนการสลายตัว (Degradation) โดยเริ่มแรกโมเลกุลของสารอินทรีย์จะถูกดูดติดบนผิวของอนุภาคสารกึ่งตัวนำซึ่งทำหน้าที่เป็นสารดูดติดก่อนแล้วจากนั้นการสลายตัวจะเกิดขึ้นเมื่อมีการฉายแสงยูวีกระตุ้นอิเล็กตรอนภายในสารกึ่งตัวนำจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลเรดิคัลกับสารอินทรีย์ ดังนั้นทั้งสองกระบวนการนี้จึงมีบทบาทสำคัญในการพิจารณาถึงปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส สามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.25



2.6.1 กระบวนการดูดติด (Adsorption)

กระบวนการดูดติดของก๊าซบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่สามารถอธิบายได้โดยแลงเมียร์-ไอโซเทอม (Langmuir Isotherm) ซึ่งแบบจำลองแลงเมียร์ตั้งสมมติฐานว่า

ทุกตำแหน่งที่ติดกันบนผิวของสารดูดติดมีความเป็นอิสระพร้อมที่จะรับสารถูกดูดติดจากก๊าซมลพิษ ดังนั้นปฏิกิริยาการดูดติดสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.26



เมื่อ $A \text{ (gas)}$ = สารที่ถูกดูดติด

$A \text{ (adsorp)}$ = การดูดติดของก๊าซพิษบนผิวของอนุภาคสารกึ่งตัว

ที่สภาวะสมดุลทางจลนพลศาสตร์จะได้ว่า $\frac{k_a}{k_b} = K_{ads}$

เมื่อ k_a = ค่าคงที่อัตราการดูดติด

k_b = ค่าคงที่อัตราการคายสารออก

k_{ads} = ค่าคงที่การดูดติด

อัตราการดูดติดโมเลกุลของสารอินทรีย์บนอนุภาคของสารกึ่งตัวนำนี้สามารถอธิบายโดยแลงเมียร์ไอโซเทอม ซึ่งเป็นไปตามสมการ 2.27

$$\theta = \frac{K_{ads}C}{1+K_{ads}C} \quad (2.27)$$

โดยที่

θ = อัตราส่วนของปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดติดต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

K_{ads} = ค่าคงที่ของการดูดติด (ppm^{-1})

C = ความเข้มข้นของแก๊สมลพิษ (ppm)

2.6.2 กระบวนการสลายตัว (Degradation)

หลังจากการดูดติดสารอินทรีย์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วการสลายตัวของสารอินทรีย์จะเกิดขึ้นเมื่อมีการฉายแสงยูวีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.28



ในกรณีที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาสลายตัวของสารอินทรีย์เป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (First order reaction) ภาพแบบความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงของสารตามเวลาสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.29

$$r = -dC/dt = k_{1st}C \quad (2.29)$$

เมื่อ	r	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ppm/min)
	k_{1st}	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (ppm/min)
	C	=	ความเข้มข้นของแก๊สมลพิษที่เวลาใดๆ (ppm)

อัตราการเกิดโฟโตแคตาไลซิสสำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ต่างๆหาได้จากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายไปต่อเวลา ดังสมการที่ 2.29 และสามารถจัดภาพใหม่ได้ดังสมการที่ 2.30 โดยเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(C_0/C)$ กับเวลา ค่า k_{1st} สามารถหาได้จากความชันของเส้นกราฟ

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{1st}t \quad (2.30)$$

เมื่อ	C_0	=	ความเข้มข้นของแก๊สมลพิษ (ppm)
	k_{1st}	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (ppm/min)
	t	=	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)

แต่เนื่องจากอัตราของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสประกอบด้วยกระบวนการซึ่งขึ้นอยู่กับสารอินทรีย์ที่ถูกดูดติดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood model) ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้

$$r = \theta k_r = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (2.31)$$

เมื่อ	r	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ppm/min)
	k_r	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ppm/min)
	K_{ads}	=	ค่าคงที่การดูดติด (ppm^{-1})

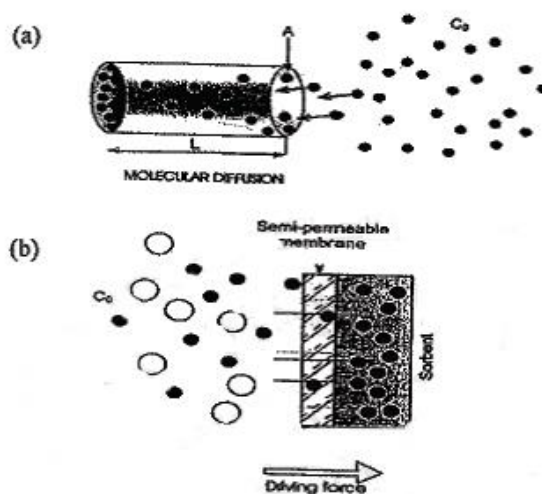
ซึ่งในการหาค่าคงที่ในสมการ 2.31 สามารถทำได้โดยการจัดภาพสมการใหม่เป็นดังสมการ 2.32 ซึ่งเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/r$ และ $1/C_0$ จะได้กราฟเส้นตรง โดยที่จุดตัดแกน y คือ $1/k_r$ และความชันของเส้นกราฟคือ $1/(k_r K)$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (2.32)$$

2.7 การเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟ (Passive Sampling) [ภัสพร, 2551] และ [วนิดา, 2551]

การเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟ (passive sampling) อาศัยหลักการเคลื่อนที่ของโมเลกุลอย่างอิสระจากที่ที่มีความเข้มข้นสูงไปยังที่ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ซึ่งในช่วงหลายปีที่ผ่านมาการใช้วิธีการเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟมากขึ้น เพราะใช้งานง่าย น้ำหนักเบา ราคาถูก ทำงานได้โดยไม่ต้องอาศัยพลังงาน มีประสิทธิภาพสูง สามารถนำไปใช้กับวัตถุที่ต้องการ อีกทั้งสามารถนำอุปกรณ์บางส่วนกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ในบางประเทศ ได้แก่ อเมริกา อังกฤษ สวิตเซอร์แลนด์ ฝรั่งเศส อิตาลี บราซิล และจีน ต่างก็ใช้วิธีการเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟเพื่อตรวจหาระดับไนโตรเจนไดออกไซด์ในอากาศ

ทฤษฎีที่ใช้ในการออกแบบและการทำงานของเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟมี 2 ทฤษฎี คือ ทฤษฎีการซึมผ่าน (permeation) และทฤษฎีการแพร่ (diffusion) แบบพื้นฐานทั่วไปในการจำแนกอุปกรณ์เก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟทั้งหมดทั้ง 2 ชนิด แสดงในภาพที่ 2.5 โดยทฤษฎีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง คือ ทฤษฎีการแพร่ของโมเลกุลของสารมลพิษ



ภาพที่ 2.5 อุปกรณ์เก็บตัวอย่างอากาศแบบแพสซีฟ

(a) หลอดเก็บตัวอย่างชนิดการแพร่

(b) เครื่องเก็บตัวอย่างชนิดการซึมผ่านเข้าไป

ที่มา : สมพร, 2548

เมื่อ $C_0 =$ ความเข้มข้นของอากาศภายนอกซึ่งเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในหลอดเก็บตัวอย่าง

$A =$ พื้นที่หน้าตัดของหลอดเก็บตัวอย่าง

$L =$ ความยาวของหลอดเก็บตัวอย่าง

2.7.1 ทฤษฎีการแพร่

หลักการของการเก็บตัวอย่างตัวอย่างอากาศแบบแพสซีฟ เป็นการรับเข้าของแก๊สมลพิษที่ถูกควบคุมด้วยพื้นที่หน้าตัด ความยาวของเส้นทางการแพร่ โดยอัตราการเก็บตัวอย่าง (sampling rate) สามารถอธิบายได้จากกฎการแพร่ข้อที่หนึ่งของฟิคส์ (Fick's first law of diffusion) ดังสมการ 2.33

$$F = D(\Delta C / \Delta X) \quad (2.33)$$

เมื่อ $F =$ ค่าฟิคส์ ($\text{mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$D =$ สัมประสิทธิ์การแพร่ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$\Delta C =$ ผลต่างระหว่างความเข้มข้นของสารมลพิษในอากาศกับความเข้มข้นของสารมลพิษที่กระดาศกรอง ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

$\Delta X =$ ผลต่างระหว่างระยะทางการแพร่ของสารมลพิษกับจุดเริ่มต้นการแพร่ของสารมลพิษ (m)

ปริมาณของก๊าซที่เดินทางโดยกฎของฟิคส์จากอากาศโดยรอบไปที่ก้นหลอดหาได้จากสมการ

$$Q = F(A)t \quad (2.34)$$

เมื่อ $Q =$ ปริมาณของก๊าซ (mg)

$t =$ เวลาที่ทำการเก็บตัวอย่างสารมลพิษ (s)

$A =$ พื้นที่ของกระดาศกรอง (m^2)

แทนค่า F จากสมการ 2.33 ลงใน 2.34 จะได้ดังสมการ 2.35

$$Q = D \frac{dc}{dx} (A)t = D \left(\frac{C_1 - C_0}{L} \right) (\pi r^2) t \quad (2.35)$$

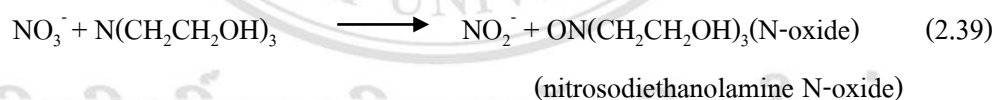
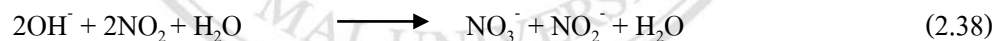
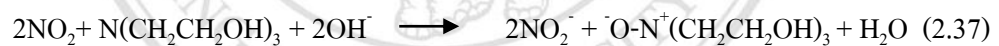
เมื่อ C_1 = ความเข้มข้นของสารมลพิษในบรรยากาศ (mg/m^3)

C_0 = ความเข้มข้นของสารมลพิษที่ผิวหน้าของกระดวยกรอง (mg/m^3)

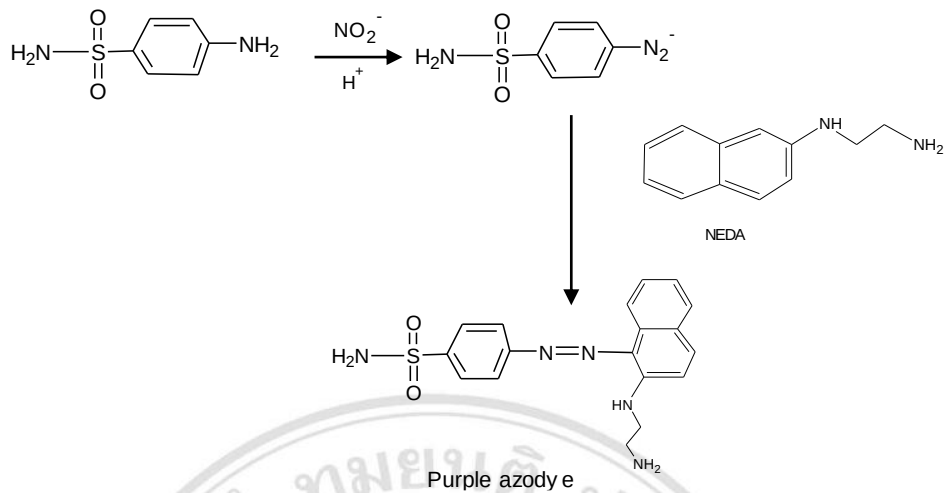
L = ความยาวของหลอดเก็บตัวอย่าง (m)

2.7.2 การวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์จากหลอดเก็บตัวอย่าง

การเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟตั้งอยู่บนพื้นฐานของหลักการแพร่ของอากาศ ในการเก็บตัวอย่าง NO_2 ในอากาศจะใช้สารละลายไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine : TEA) หยดลงบนกระดวยกรองขนาด GF/A เป็นตัวดูดซับ NO_2 สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการรวมตัวของ NO_2 และ TEA จะได้ nitrosodiethanolamine N-oxide ตามสมการ 2.36 – 2.39



ไนไตรท์ (NO_2^-) สามารถนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตริกที่ความยาวคลื่น 540 nm สารละลายไนไตรท์ทำปฏิกิริยากับซัลฟานิลาไมด์ (Sulphanilamide) เกิดเป็นสารประกอบไดอะโซเนียม (Diazonium) ซึ่งจะจับตัวกับ N-(1Naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride (NEDA) ได้สารสีม่วงอมชมพู ปฏิกิริยาแสดงดังภาพ 2.6



ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสร้างสีของ NO_2^-

ที่มา : Air Quality, 2015

จากสมการ 2.35 สามารถคำนวณหาปริมาณไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) โดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของ NO_2 ในอากาศโดยรอบมีค่าเท่ากับ $1.54 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ และถ้าตัวกลางที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างสารมลพิษมีประสิทธิภาพ ดังนั้น $C_0 = 0$ ดังสมการ 2.40

$$C_{\text{NO}_2} = \left(\frac{Q * L}{1.54 \times 10^{-5} (\pi r^2) t} \right) \quad (2.40)$$

เมื่อ Q = ปริมาณของ NO_2^- (mg)

C = ปริมาณของ NO_2 (mg/m^3)

2.8 การประเมินศักยภาพในการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)

การหาศักยภาพในการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้จากสมการ 2.41

$$\% \text{ Degradation of NO} = \left(\frac{C_{\text{out}} - C_{\text{in}}}{C_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad (2.41)$$

เมื่อ $\% \text{ Degradation of NO}$ = ศักยภาพในการลด NO

C_{in} = ความเข้มข้นของ NO_2 ขาเข้า (ppm)

C_{out} = ความเข้มข้นของ NO_2 ขาออก (ppm)

ดังนั้น ในการหาศักยภาพในการลดออกไซด์ของไนโตรเจน(NO_x) จะพิจารณาการลดลงของ NO ซึ่งดูจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ NO_2 นั้นเอง



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved