

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะนำเสนอการศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อศักยภาพในการปล่อยไอของไนโตรเจนในแก๊สไอเสียได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไนโตรเจนไดออกไซด์ ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ และอุณหภูมิที่ใช้อบแผ่น โพลีคาร์บอเนตที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ อีกทั้งยังทำการศึกษาค่าจลนพลศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลซิสโดยใช้สมการแลงเมียร์-ฮิลเชลวูดในการอธิบายการย่อยสลายออกไซด์ของไนโตรเจน เพื่อใช้ในการบำบัดมลพิษทางอากาศที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลต่อไปในอนาคต

4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) โดยวิธีการเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟ

การเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟ (Passive sampling) เป็นอีกหนึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ มีหลักการตรวจวัดโดยวิธีการดูดกลืนแสง โดยไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) จะกลายเป็นไนไตรท์ไอออน (NO_2^-) เมื่อละลายน้ำแล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายซอลท์มันน์จะให้สารย้อมสีอาโซ (Azo Dye) สีม่วงแดง การตรวจวัดความเข้มข้นของสีนี้ในสารละลายโดยใช้เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรีที่ความยาวคลื่น 540 nm แล้วจึงนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ความเข้มข้นไนไตรท์ไอออน (NO_2^-) และคำนวณหาความเข้มข้นไนโตรเจนไดออกไซด์ในบรรยากาศได้โดยสมการที่ 4.1 และ 4.2 (แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก)

$$[\text{NO}_2] \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{NO}_2^- \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) V(\text{ml}) L(\text{m})}{D \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) A(\text{m}^2) t(\text{s})} \quad (4.1)$$

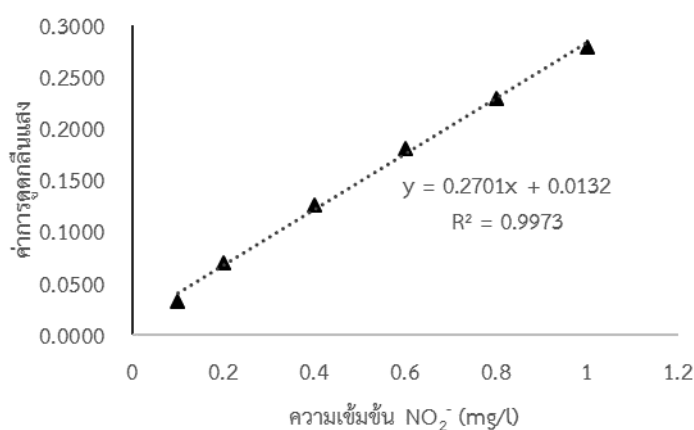
$$[\text{NO}_2](\text{ppm}) = \frac{[\text{NO}_2] \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) * 24.45}{\text{MW}} \quad (4.2)$$

4.1.1 กราฟอ้างอิงของไนโตรเจนไดออกไซด์

การสร้างกราฟอ้างอิงที่ถูกเตรียมจากสารละลายมาตรฐานโซเดียมไนไตรท์ (NaNO_2 stock solution) ที่ความเข้มข้นต่างกัน 6 ความเข้มข้น ได้แก่ 0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 mg/L แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm โดยใช้เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ได้ค่าการดูดกลืนแสงดังตาราง 4.1 และกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ความเข้มข้นไนไตรท์ (NO_2^-) ดังภาพ 4.1 พบว่า ได้สมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Y) และค่าความเข้มข้นไนไตรท์ คือ $y = 0.2701 + 0.0132x$ ($r^2 = 0.9973$)

ตารางที่ 4.1 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโซเดียมไนไตรท์

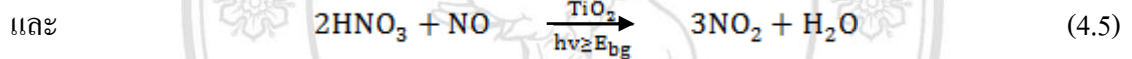
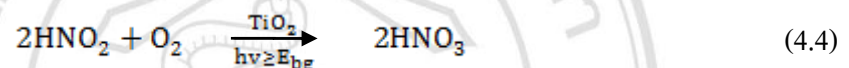
ความเข้มข้น NO_2^- (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง
0.1	0.0330
0.2	0.0695
0.4	0.1258
0.6	0.1800
0.8	0.2290
1.0	0.2790



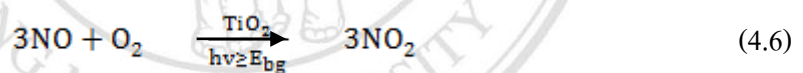
ภาพที่ 4.1 กราฟอ้างอิงในการวิเคราะห์ความเข้มข้นไนไตรท์ (NO_2^-)

4.2 ผลการทดสอบพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในแก๊สไอเสียด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส

กระบวนการโฟโตแคทาลิซิสเป็นกระบวนการดูดซับโฟตอน(hv) ที่มีพลังงานมากกว่าแถบพลังงาน (Bandgap) ของสารกึ่งตัวนำทำให้เกิดอิเล็กตรอน-โฮล (e⁻-h⁺) ซึ่งประจุที่เกิดขึ้นนี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันเพื่อใช้ในการกำจัดมลพิษต่อไป ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการเกิดโฟโตแคทาลิซิสของ NO_x บน TiO₂ จะเห็นว่าการลด NO_x ด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสนั้นส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปของ NO ไปเป็น NO₂, HNO₂ และ HNO₃ โดยมี HNO₂ และ HNO₃ เป็นสารมัธยันตร์ แสดงได้ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 4.3 -4.6 [Queen's International Photocatalyst Standards, 2007]



ปฏิกิริยารวมจะเป็นดังนี้



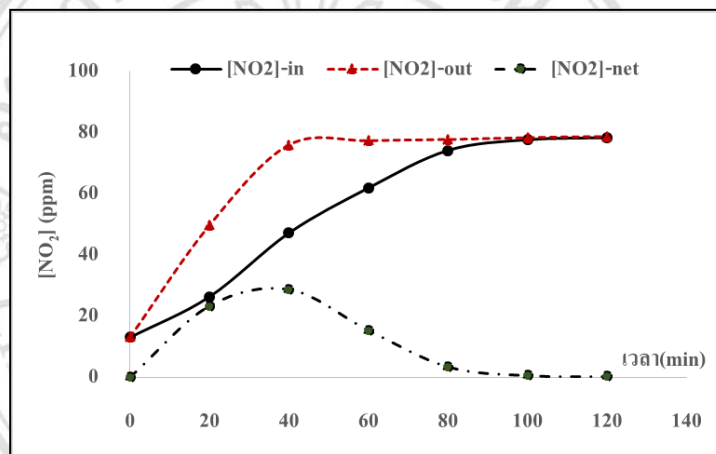
ดังนั้นจากกลไกของกระบวนการเกิดโฟโตแคทาลิซิสของ NO_x บน TiO₂ จะเห็นว่า NO_x อยู่ในรูปของ NO และ NO₂ และจากสมการ 4.6 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของการลดลงของ NO ต่อการเพิ่มขึ้นของ NO₂ เป็น 1:1 ดังนั้น ในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสของ NO_x ด้วย TiO₂ ได้โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น (NO) หรือผลิตภัณฑ์ (NO₂) กับเวลาและเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ NO₂ และ HNO₃ โดยการหาศักยภาพในการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้จากสมการ 4.7 (แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก)

$$\% \text{ Degradation of NO} = \left(\frac{C_{\text{out}} - C_{\text{in}}}{C_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad (4.7)$$

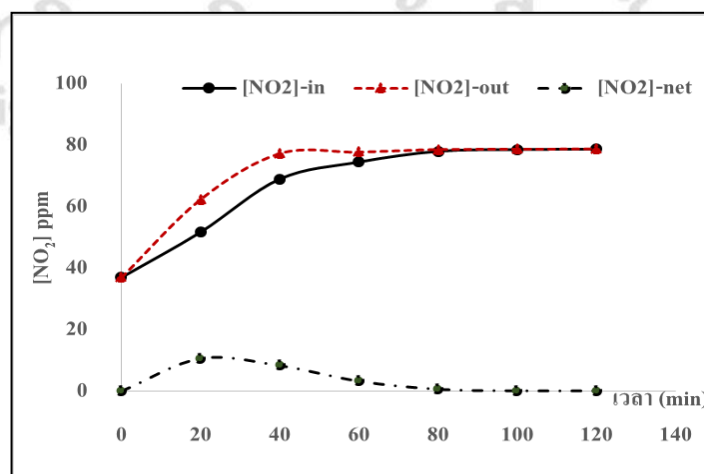
4.2.1 การศึกษาผลความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์เริ่มต้นที่มีผลต่อศักยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน

ในการทดสอบจะใช้แก๊สไอเสียจากเครื่องยนต์ดีเซล โดยทำการปรับโวลต์ของเครื่องยนต์อยู่ 3 ค่า มีค่าความเข้มข้น NO₂ เริ่มต้นอยู่ที่ 13 37 และ 75 ppm ตามลำดับ

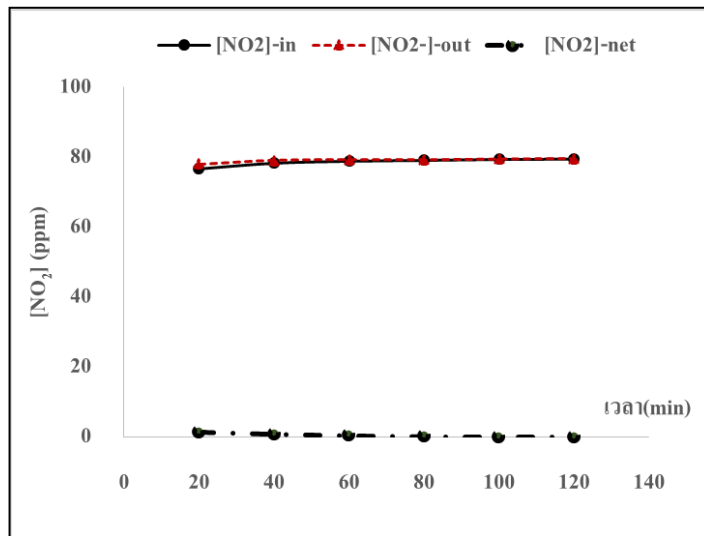
จำนวนการเคลือบ TiO_2 20 รอบ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 34°C ทำการเก็บแก๊สไอเสียทั้งขาเข้าและขาออกชุดทดสอบด้วยชุดเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟทุกๆ 20 นาที เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ NO_2 โดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm นอกจากนี้ยังทดสอบเพื่อดูแนวโน้มผลการใช้งานซ้ำของแผ่นโพลีคาร์บอเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ต่อผลของศักยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน จากผลการทดลองพบว่า ในช่วง 20 นาทีแรกปริมาณความเข้มข้นของ NO_2 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนเริ่มคงที่ต่อจากนั้น ดังภาพ 4.2 – 4.4 โดยศักยภาพการลดปริมาณ NO_x แสดงดังภาพ 4.5 และ 4.6



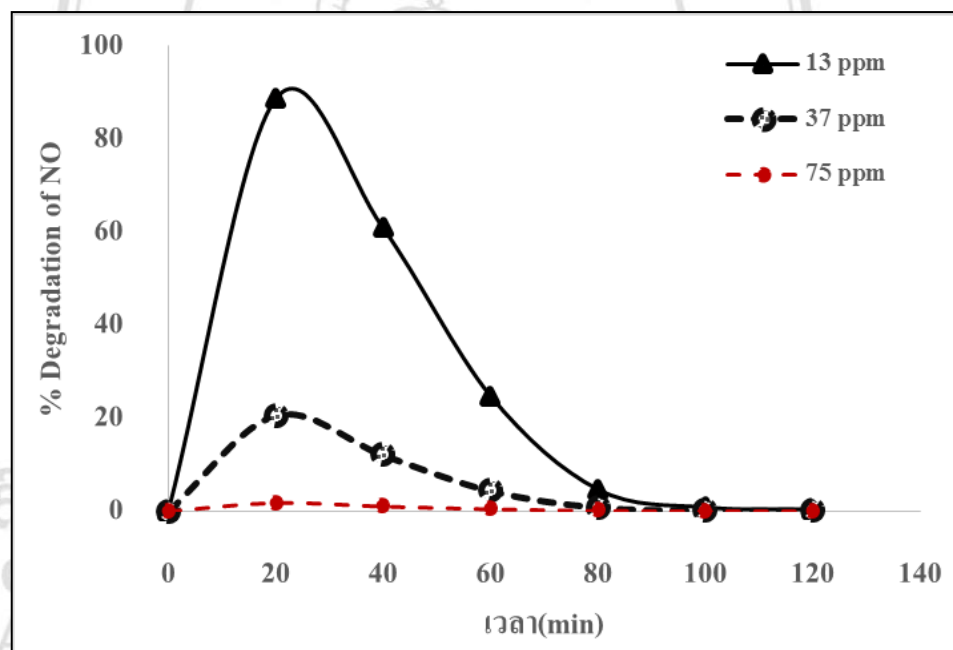
ภาพที่ 4.2 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ณ ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นที่ 13 ppm



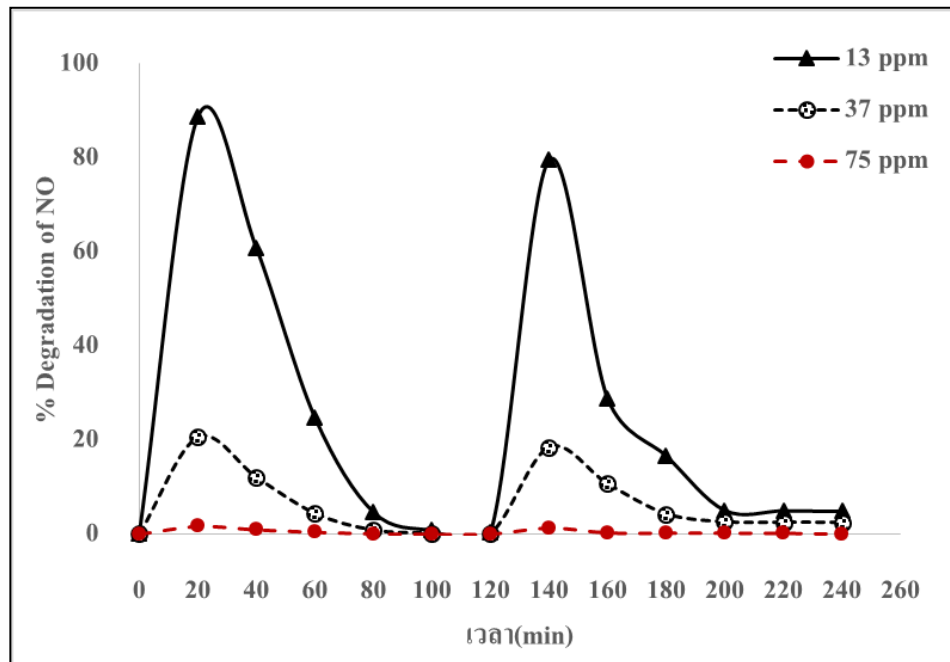
ภาพที่ 4.3 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ณ ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นอยู่ที่ 37 ppm



ภาพที่ 4.4 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ณ ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นอยู่ที่ 75 ppm



ภาพที่ 4.5 ผลของศักยภาพการลดปริมาณ NO กับเวลาที่ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นต่างๆ

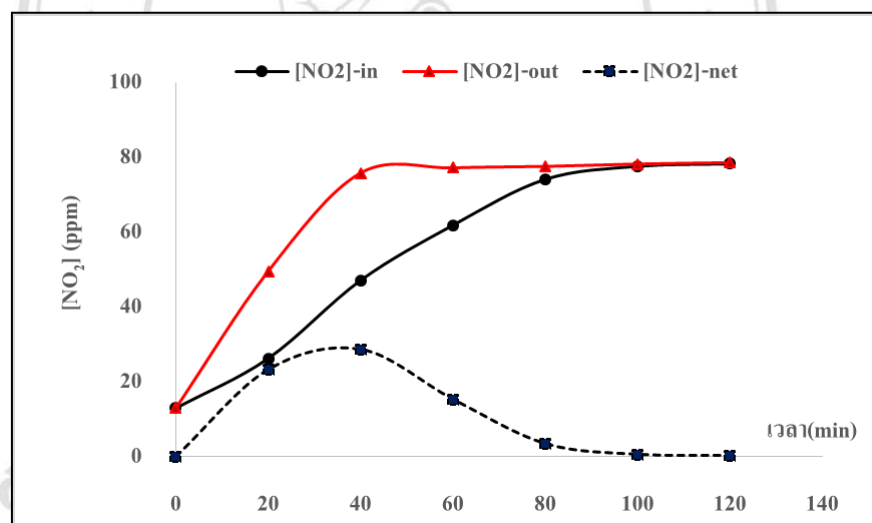


ภาพที่ 4.6 ผลของศึกษาการลดปริมาณ NO_x กับเวลาในแต่ละความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้น เมื่อมีการใช้แผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ซ้ำ

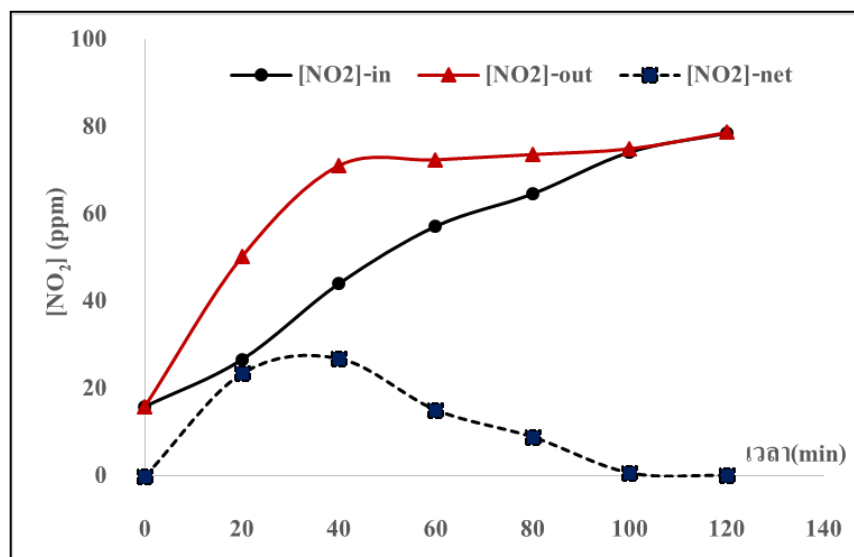
จากภาพที่ 4.5 พบว่า ศึกษาการลดปริมาณ NO_x ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ NO_2 เริ่มต้นที่ 13 37 และ 75 ppm ให้ศึกษาสูงสุดประมาณร้อยละ 89 21 และ 2 ตามลำดับ และผลศึกษาแนวโน้มการใช้งานซ้ำของแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ต่อ ศึกษาการลดปริมาณ NO_x จากภาพที่ 4.6 พบว่า เมื่อนำแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ชุดเดิมมาใช้ทดสอบซ้ำต่ออีก 2 ชั่วโมง ในช่วง 20 นาทีแรก ค่าศึกษาการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจนมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับการทดสอบครั้งแรก แต่หากเมื่อใช้งานไปในระยะหนึ่งอาจเกิดการสะสมของสิ่งสกปรกหรือมลสารอื่นๆที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดกระบวนการบนพื้นผิวออกไซด์มากขึ้น ทำให้กระบวนการโฟโตแคทาไลซิสมีประสิทธิภาพลดลงได้ซึ่งเราสามารถคืนสภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์โดยการล้างด้วยน้ำแล้วทิ้งให้แห้ง ก็สามารถนำมากลับมาใช้ใหม่ได้อีกครั้ง [Dalton, 2002]

4.2.2) การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้อบแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ต่อสัณยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน

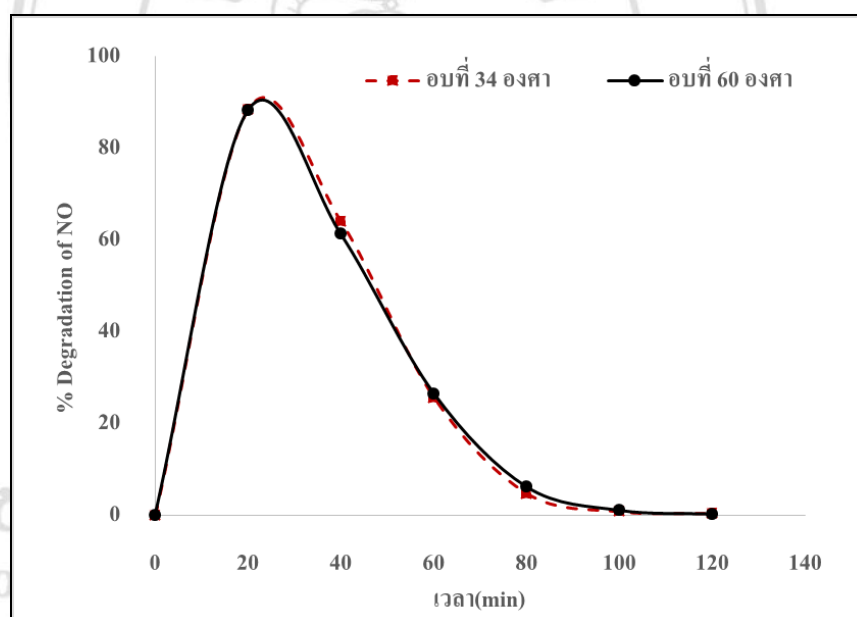
การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้อบแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ต่อสัณยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้อบชิ้นงานที่ 34°C และ 60°C ใช้ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นอยู่ที่ 13 ppm (จากผลการทดสอบข้างต้นแล้วทำให้สัณยภาพดีที่สุด) และเคลือบ TiO_2 จำนวน 20 รอบ ทำการเก็บแก๊สไอเสียทั้งขาเข้าและขาออกชุดทดสอบด้วยชุดเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟทุกๆ 20 นาที เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ NO_2 โดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรีโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm พบว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้อบแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่เคลือบด้วย TiO_2 ที่ 34°C และ 60°C มีผลต่อปริมาณความเข้มข้นของ NO_2 แสดงดังภาพ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ และทำการเปรียบเทียบสัณยภาพการลดปริมาณ NO_x ต่ออุณหภูมิที่ใช้อบชิ้นงาน แสดงดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ณ การอบชิ้นงานที่ 34°C



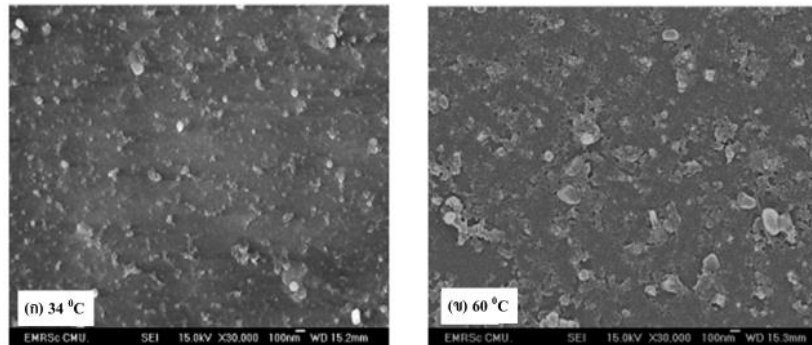
ภาพที่ 4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO₂ ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ณ การอบชิ้นงานที่ 60 °C



ภาพที่ 4.9 ผลของการอบชิ้นงานที่มีผลต่อศักยภาพการลดออกไซด์ของไนโตรเจน

จากภาพที่ 4.9 พบว่า ศักยภาพการลดออกไซด์ของไนโตรเจนที่การอบแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่อุณหภูมิ 60 °C มีค่าสูงกว่าเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับการอบที่อุณหภูมิ 34 °C อยู่ที่ร้อยละ 89 โดยเนื่องจากการอบชิ้นงานส่งผลต่อความหนาแน่นและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการอบจะทำให้ TiO₂ ที่เคลือบบนแผ่นโพลีคาร์บอนเนตยึดติดกันมากขึ้นเพิ่มทำให้พื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นไปด้วย นอกจากนี้มีการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค FESEM ที่กำลังขยายของเครื่อง 30,000 เท่า เพื่อดูการเรียงตัวและ

ลักษณะพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ จะเห็นได้ว่า ลักษณะไททาเนียมไดออกไซด์ทั้ง 2 อุณหภูมิที่ได้มีการกระจายตัวได้ดีแต่การอบที่อุณหภูมิ 60 °C อนุภาคจะเรียงชิดกันมากกว่าที่ 34 °C ดังภาพที่ 4.10

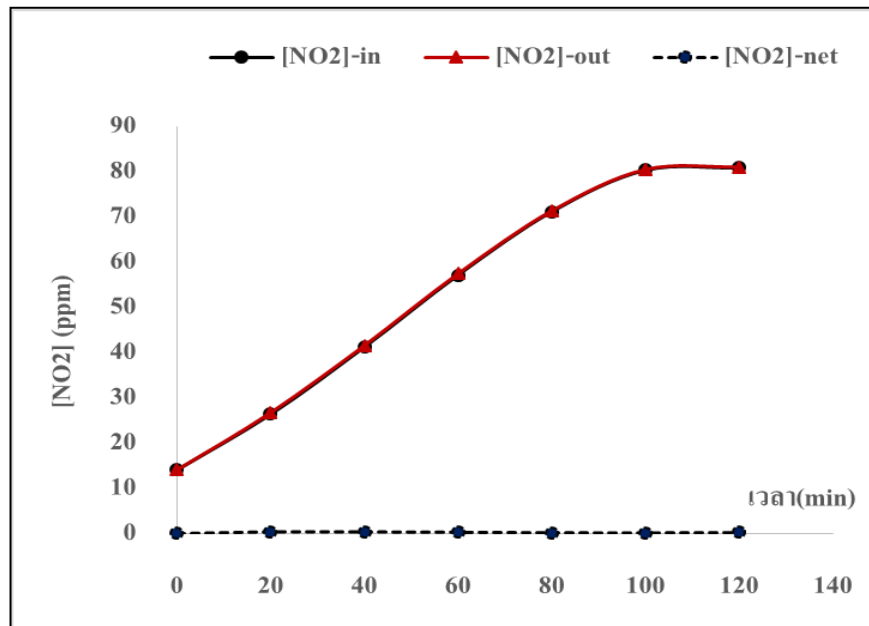


ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย FESEM ของ TiO_2 ที่เคลือบบนแผ่นโพลีคาร์บอนเนต

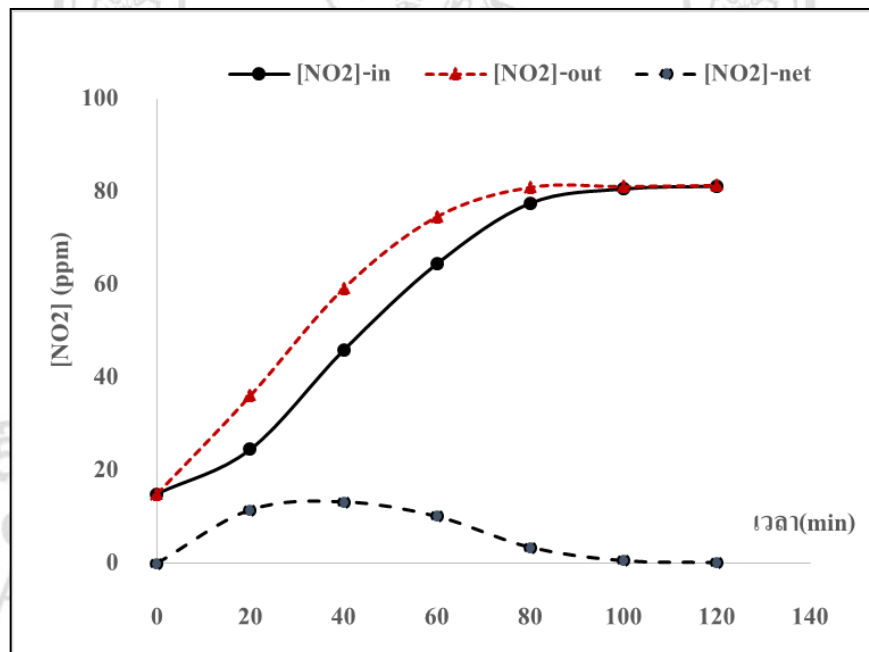
(ก) อบที่อุณหภูมิ 34 °C (ข) อบที่อุณหภูมิ 60 °C

4.2.3) การศึกษาปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อศักยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน

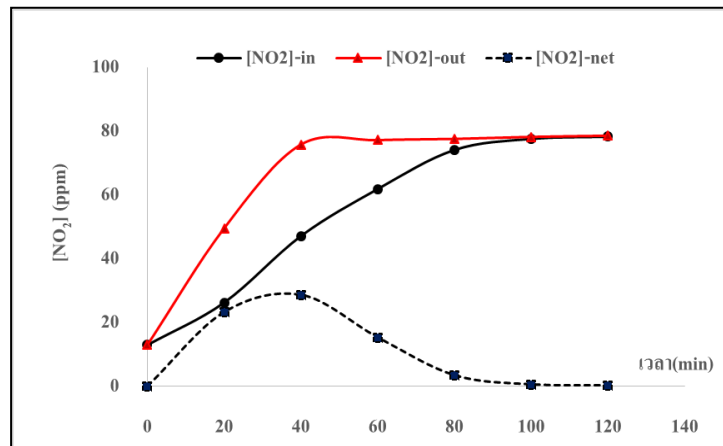
การศึกษาปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์โดยทดสอบจากการเปลี่ยนแปลงจำนวนรอบในการเคลือบ TiO_2 บนแผ่นโพลีคาร์บอนเนตที่จำนวน 20 รอบ 10 รอบ และ 5 รอบ โดยใช้ความเข้มข้นของ NO_2 เริ่มต้นอยู่ที่ 13 ppm และอบที่ 34 °C (จากผลการทดสอบข้างต้นแล้วว่าให้ศักยภาพดีที่สุด) และทำการเก็บแก๊สไอเสียทั้งขาเข้าและขาออกชุดทดสอบด้วยชุดเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟทุกๆ 20 นาที เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์มีผลต่อความเข้มข้นและศักยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งได้แสดงดังภาพที่ 4.11 -4.14



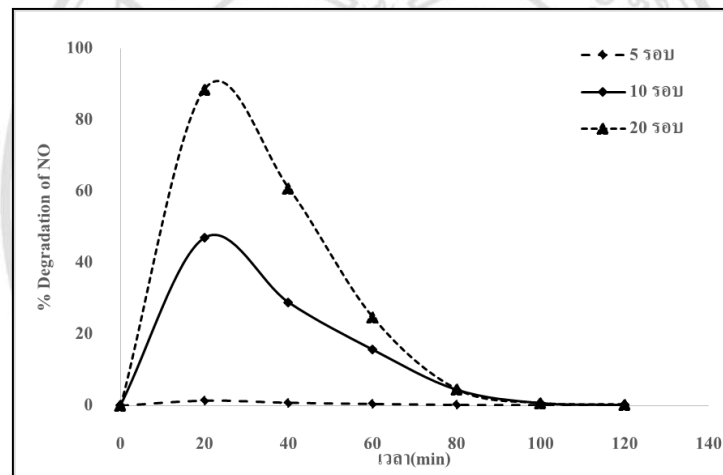
ภาพที่ 4.11 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
เมื่อ เคลือบด้วย TiO_2 จำนวน 5 รอบ



ภาพที่ 4.12 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
เมื่อเคลือบด้วย TiO_2 จำนวน 10 รอบ



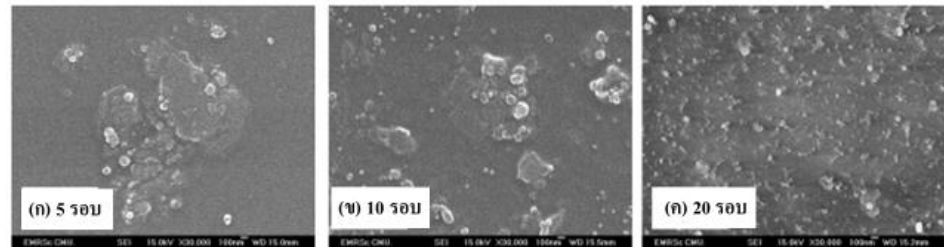
ภาพที่ 4.13 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO_2 ต่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเคลือบด้วย TiO_2 จำนวน 20 รอบ



ภาพที่ 4.14 ศักยภาพการลดปริมาณออกไซด์ของไนโตรเจนต่อเวลา เมื่อมีการ

เปลี่ยนแปลงจำนวนรอบในการเคลือบ TiO_2 จากภาพที่ 4.11 พบว่า เมื่อเคลือบด้วย TiO_2 จำนวน 5 รอบ ปริมาณความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของ NO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นน้อยมากจึงส่งผลให้ศักยภาพในการลด NO_x ก่อนข้างต่ำซึ่งแตกต่างจากผลที่ได้จากการเคลือบ TiO_2 จำนวน 10 และ 20 รอบ ตามภาพที่ 4.12 และ 4.13 พบว่า ในช่วง 20 นาทีแรกปริมาณความเข้มข้นของ NO_2 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนเริ่มคงที่ต่อจากนั้นจนมีระดับความเข้มข้นใกล้เคียงกับความเข้มข้นเริ่มต้น ในส่วนของศักยภาพในการลด NO_x นั้นพื้นผิวของแผ่นโพลีคาร์บอเนตที่มีการเคลือบ TiO_2 จำนวน 20 รอบ ให้ค่าศักยภาพสูงกว่าเมื่อเคลือบ TiO_2 จำนวน 10 รอบ และ 5 รอบ ซึ่งให้ศักยภาพสูงสุดประมาณร้อยละ 89 47 และ 1 ตามลำดับ เนื่องมาจากการเพิ่มจำนวนรอบในการเคลือบ TiO_2 เป็นการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นและ

ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เมื่อทำการการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค FESEM ที่กำลังขยายของเครื่อง 30,000 เท่า ได้ผลดังภาพ 4.15



ภาพที่ 4.15 ภาพถ่าย FESEM ของ TiO_2 ที่เคลือบบนแผ่นโพลีคาร์บอเนต

(ก) 5 รอบ (ข) 10 รอบ (ค) 20 รอบ

จากภาพที่ 4.15 จะเห็นได้ว่า ในการเคลือบ TiO_2 จำนวน 20 รอบ มีพื้นที่ผิวและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมกระจายอยู่มากกว่าการเคลือบที่ 10 รอบ และ 5 รอบ ตามลำดับ

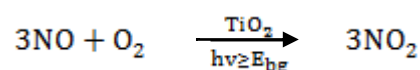
4.3 ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเพื่อลดออกไซด์ของไนโตรเจนด้วยสมการแลงเมียร์-ฮิลเชลวูด

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสเพื่อลดออกไซด์ของไนโตรเจน โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงยูวี (Mercury lamp ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 4 หลอด) โดยทำการปรับโวลต์ของเครื่องยนต์อยู่ 3 ค่า มีค่า NO_2 เริ่มต้นอยู่ที่ 67 22 และ 4 ppm ตามลำดับ ทำการเก็บแก๊สไอเสียทิ้งเข้าและขาออกชุดทดสอบด้วยชุดเก็บตัวอย่างแบบแพสซีฟทุกๆ 20 นาที เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ NO_2 โดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตริโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm สามารถอธิบายจากสมการของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (First-order reaction) ซึ่งแสดงดังสมการ 4.8 และ 4.9

$$r = -\frac{dC}{dt} = k'C \quad (4.8)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k't = k_{app}t \quad (4.9)$$

จากปฏิกิริยาตามสมการ 4.6 ข้างต้น คือ



จากกลไกดังกล่าวจะเห็นได้ว่า จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของการลดลงของ NO ต่อการเพิ่มขึ้นของ NO₂ เป็น 1:1 ดังนั้น ในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาไลซิสของ NO_x ด้วย TiO₂ ได้โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น (NO) หรือผลิตภัณฑ์ (NO₂) กับเวลา และสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราได้ ซึ่งจากผลการทดลองสามารถพิจารณาได้ว่าค่าความเข้มข้นของไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปได้ ([NO₂]_{net}) เท่ากับค่าความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ที่ถูกใช้ไป ([NO]) ซึ่งเราสามารถเขียนความสัมพันธ์การเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 4.10 และ 4.11

$$r_{\text{NO}} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{NO}] \quad (4.10)$$

$$\ln \frac{[\text{NO}]_0}{[\text{NO}]} = k't = k_{\text{app}}t \quad (4.11)$$

จากสมการ 4.11 สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\text{NO}]_0/[\text{NO}]$ กับระยะเวลาที่ใช้ในการฉายแสง และมีการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของ NO แตกต่างกันได้ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($k' = k_{\text{app}}$) และสามารถนำมาคำนวณหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น (r_0) ได้จากสมการที่ 4.12 และแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2

$$r_0 = k_{\text{app}}[\text{NO}]_0 \quad (4.12)$$

ตารางที่ 4.2 ค่าจลนพลศาสตร์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน

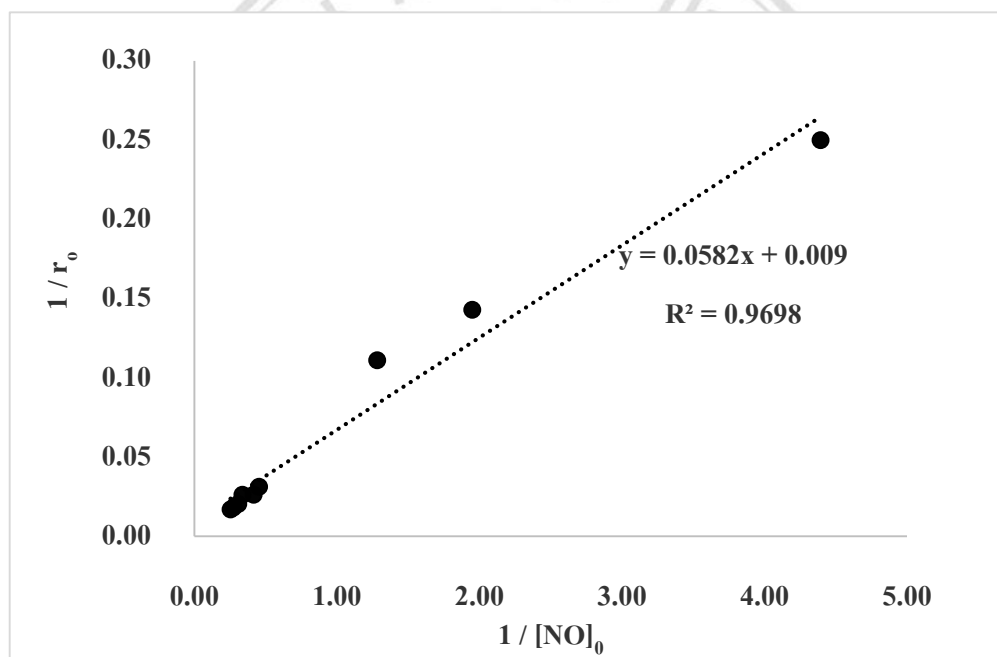
ความเข้มข้นเริ่มต้น [NO] ₀ (ppm)	k _{app} -1 (min ⁻¹)	อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ เวลาเริ่มต้น(r ₀) (ppm/min)	1/[NO] ₀	1/r ₀
49	0.0665	3.259	0.0204	0.3069
55	0.0662	3.641	0.0182	0.2746
59	0.0671	3.959	0.0169	0.2526
32	0.0689	2.205	0.0313	0.4536
38	0.0635	2.413	0.0263	0.4144
38	0.0783	2.975	0.0263	0.3361
9	0.0866	0.779	0.1111	1.2830
7	0.0733	0.513	0.1429	1.9489
4	0.0569	0.228	0.2500	4.3937

จากสมการ Langmuir-Hinshelwood model ดังสมการ 4.13 สามารถจัดรูปสมการใหม่เป็นดังสมการ ความสัมพันธ์ ระหว่าง $\frac{1}{r_0}$ และ $\frac{1}{C_0}$ จะได้ดังสมการ 4.14

$$r_0 = \frac{k_r K [\text{NO}_0]}{1 + K [\text{NO}_0]} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K [\text{NO}_0]} \quad (4.14)$$

ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{r_0}$ และ $\frac{1}{[\text{NO}]_0}$ จะได้เส้นกราฟเส้นตรง เมื่อให้แกน $y = \frac{1}{r_0}$ และแกน $x = \frac{1}{[\text{NO}]_0}$ จะได้ว่าจุดตัดแกน y คือ $\frac{1}{k_r}$ และความชันของเส้นกราฟคือ $\frac{1}{k_r K}$ ดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{r_0}$ กับ $\frac{1}{[\text{NO}]_0}$ เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้น

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{r_0}$ กับ $\frac{1}{[\text{NO}]_0}$ เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้น พบว่า ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.0582x + 0.009$ มีความชันของกราฟคือ $\frac{1}{k_r K}$ สามารถหาค่าคงที่ของการดูดซับ (K) และจุดตัดแกน y คือ $\frac{1}{k_r}$ ซึ่งเป็นค่าคงที่ของการสลายตัวด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (k_r) จะมีค่าเท่ากับ 0.155 ppm/min และ 111.11 ppm⁻¹ ตามลำดับ ทำให้ได้ความสัมพันธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่างๆ ตาม Langmuir Hinshelwood model ได้ดังสมการ 4.15 และมีการเปรียบเทียบค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ ดังตารางที่ 4.3

$$r_{\text{NO}_x} = -r_{\text{NO}} = \frac{k_r K_{\text{NO}} [\text{NO}]_0}{1 + K_{\text{NO}} [\text{NO}]_0} \quad (4.15)$$

เมื่อแทนค่า $k_r = 111.11$ และ $K = 0.155$ ลงในสมการ แล้วจะได้ความสัมพันธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่างๆ ตาม Langmuir Hinshelwood model คือ

$$r_{NO_x} = \frac{(111.11)(0.155)[NO]_0}{1 + (0.155)[NO]_0}$$

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ

รายการอ้างอิง	วิธีการศึกษา	ค่าจลนพลศาสตร์
งานวิจัยนี้	- Nano-TiO₂ เคลือบบนแผ่นโพลีคาร์บอนเนต - หลอดกำเนิดแสงยูวี - บำบัดแก๊สกลุ่มออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)	$k_r = 111.11 \text{ ppm}^{-1}$ $K = 0.155 \text{ ppm/min}$
Korologos et al. (2012)	- TiO₂ เคลือบบนกระจก - หลอดกำเนิดแสงยูวี - บำบัดเบนซีน (Benzene)	$k_r = 0.684 \text{ ppm}^{-1}$ $K = 1.35 \text{ ppm/min}$
Wang et al. (2005)	- TiO₂ เคลือบบนกระจก - หลอดกำเนิดแสงยูวี - บำบัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์(NO)	$k_r = 0.0076 \text{ ppm}^{-1}$ $K = 1.137 \text{ ppm/min}$
Nhat et al (2014)	- TiO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธี hydrothermal - บำบัดแก๊สกลุ่มออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)	$k_r = 115.99 \text{ ppm}^{-1}$ $K = 2.148 \text{ ppm/min}$

จากผลการทดลองพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในแก๊สไอเสียด้วยกระบวนการโฟโตแคทาไลซิสทั้งหมดที่ผ่านมาจะสังเกตได้ว่า ศักยภาพการลด NO_x เพิ่มขึ้นมากในช่วงแรกเนื่องมาจากว่าในช่วง 20 นาทีแรกปริมาณความเข้มข้นของ NO₂ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และหลังจากนั้นค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของ NO₂ ค่อยๆลดลงจนมีระดับความเข้มข้นใกล้เคียงกับความเข้มข้นเริ่มต้น อาจเป็นสาเหตุมาจากในช่วงแรก TiO₂ ถูกกระตุ้นด้วยแสงให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (Valence band) ของโมเลกุลไปยังแถบตัวนำ (Conduction band) ทำให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน – โฮลเกิดขึ้นจำนวนมาก เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH[•]) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O₂^{•-}) ทำให้ตัวไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ในมลพิษ

ซึ่งเป็นแก๊สที่มีความเสถียรต่ำกว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) จึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและเร็วกว่า โดยไนโตรเจนออกไซด์ (NO) จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอกซิลเรดิคัล แล้วได้ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เกิดขึ้นจำนวนมาก และในเวลาต่อมาปริมาณ NO_2 ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นช้ากว่ากว่าในช่วง 20 นาทีแรกมาก อาจเนื่องมาจากภายในระบบเกิดสารสามขั้นในรูปของไนเตรท (NO_3) อยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 จึงส่งผลให้ไปยับยั้งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารมลพิษ (NO_x) ทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลงตามไปด้วย

จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในแก๊สไอเสียด้วยกระบวนการโฟโตแคทาไลซิสที่การเคลือบ TiO_2 บนแผ่นโพลีคาร์บอเนตที่จำนวน 20 รอบนั้นให้ศักยภาพสูงสุดประมาณ 89% โดยการลดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จะถูกพิจารณาจากความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของไนโตรเจนไดออกไซด์หลังเกิดปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการที่ไนโตรเจนออกไซด์ถูกนำมาใช้เกิดปฏิกิริยา แล้วเปลี่ยนเป็นกรดไนตริกและไนโตรเจนไดออกไซด์ซึ่งเมื่อพิจารณาตามกฎทรงมวลแล้วออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จะลดลงตามไปด้วย ทำให้กระบวนการนี้เป็นกระบวนการหนึ่งที่จะช่วยลดแก๊สเรือนกระจกได้อีกด้วย นอกจากนี้เมื่อพิจารณาด้านต้นทุนการเคลือบ TiO_2 บนแผ่นโพลีคาร์บอเนตพบว่า อยู่ที่ 42.40 บาทต่อแผ่น ซึ่งจะพบว่า 90% ของราคาดัชนีต้นทุนทั้งหมดมาจากกระบวนการเคลือบ TiO_2 ดังนั้น ถ้าทำการปรับลดค่าใช้จ่ายในส่วนนี้ลงก็สามารถนำไปพัฒนาเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ต่อไปได้ (แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved