

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันมีสารปราบศัตรูพืชหลายชนิดในประเทศไทยที่เกษตรกรมีความนิยมใช้ค่อนข้างมาก และมีแนวโน้มในการใช้สารดังกล่าวในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นในทุกๆปี ดังแสดงในตารางที่ 1 เนื่องจากสารปราบศัตรูพืชช่วยเพิ่มผลผลิตทางการเกษตร ช่วยประหยัดเวลา เพิ่มความสะดวกสบายในการกำจัดวัชพืชและลดอัตราการจ้างแรงงาน แต่อย่างไรก็ตามในการทำการเกษตรโดยใช้สารเคมีประเภทสารปราบศัตรูพืชเพื่อช่วยในการเพิ่มผลผลิตโดยเฉพาะในพื้นที่สูง เป็นสาเหตุทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืชในผลผลิตทางการเกษตร และหากมีการปนเปื้อนลงสู่สิ่งแวดล้อมไม่ว่าจะเป็นในดิน และแหล่งน้ำเพื่อการเกษตรอาจเป็นสาเหตุให้เกิดการเคลื่อนตัวของสารพิษตกค้างสู่ระบบนิเวศน์ดินและน้ำ รวมทั้งประชากรที่อยู่อาศัยในพื้นที่ราบได้ ในส่วนของข้อมูลปริมาณและมูลค่าการนำเข้าสารกำจัดศัตรูพืชในประเทศไทยในปี 2545-2552 แสดงดังตารางที่ 2.1

#### 1. สารเคมีกำจัดศัตรูพืช

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมมีการใช้สารเคมีกำจัดแมลงอย่างแพร่หลาย เกิดผลกระทบ จากการใช้สารเคมีกำจัดแมลงมีมากอาจตกค้างในพืชที่เป็นอาหารและเป็นอันตรายต่อผู้ใช้ซึ่งไม่เข้าใจถึงพิษและวิธีใช้ดีพอ การศึกษาชนิดและวิธีการใช้สารเคมีกำจัดแมลงให้เข้าใจจึงเป็นสิ่งสำคัญ

ตารางที่ 2.1 ปริมาณและมูลค่าการนำเข้าสารกำจัดศัตรูพืช

ตารางปริมาณและมูลค่าการนำเข้าสารกำจัดศัตรูพืช ปี 2545-2552										
ปริมาณ : ต้นของสารออกฤทธิ์										
มูลค่า : ล้านบาท										
ปี	สารกำจัดแมลง (Insecticide)		สารป้องกันและกำจัดโรค พืช (Fungicide)		สารกำจัดวัชพืช (Herbicide)		อื่นๆ		รวม	
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
2545	9,046	2,931	5,681	1,444	22,670	4,349	2,237	392	39,634	9,116
2546	9,790	3,136	6,732	1,678	31,879	6,101	1,930	426	50,331	11,341
2547	16,731	2,835	10,108	1,719	55,649	6,080	4,417	502	86,905	11,135
2548	18,529	3,322	9,052	1,716	48,841	5,806	3,744	516	80,166	11,360
2549	20,487	3,856	9,383	1,722	62,129	6,821	3,764	499	95,763	12,899
2550	21,590	3,746	10,626	1,833	79,239	8,914	4,869	533	116,323	15,026
2551	25,332	4,577	11,255	2,537	68,825	11,487	4,497	580	109,908	19,182
2552	19,709	3,972	8,485	2,968	85,821	9,338	4,137	537	118,152	16,816

หมายเหตุ : 1. อื่นๆ ได้แก่ สารชีวอินทรีย์กำจัดแมลง สารกำจัดไร สารกำจัดหนู สารควบคุมการเจริญเติบโตของพืช สารกำจัดหอยและหอยทาก สารรมควันพืช สารกำจัดไส้เดือนฝอย และอื่นๆ

ที่มา : ฝ่ายวัตถุมีพิษ สำนักควบคุมพืชและวัสดุการเกษตร กรมวิชาการเกษตร

### 1.1 ชนิดของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช

สารเคมีกำจัดศัตรูพืชในทางการเกษตร ที่มีการจำหน่ายทางการค้า มีกว่า 1,000 ชนิด ซึ่งแบ่ง ออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามชนิดของสิ่งมีชีวิตที่ใช้ในการควบคุมและกำจัด คือ สารเคมีกำจัดแมลง สารป้องกันกำจัดวัชพืช สารป้องกันกำจัดเชื้อรา สารกำจัดหนูและสัตว์แทะ สารเคมีกำจัดหอยและปู เป็นต้น

1.1.1 สารเคมีกำจัดแมลง สารเคมีกำจัดแมลงเป็นสารเคมีการเกษตรที่มีจำนวนชนิดมากที่สุด สารเคมีกำจัดแมลงแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามชนิดของสารเคมีได้ 4 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2.2

### ตารางที่ 2.2 กลุ่มสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดแมลง

กลุ่มสารเคมี	ตัวอย่างสารเคมี	รายละเอียด
1. กลุ่มออร์กาโนคลอไรน์	ดีดีที, ดีลดริน, ออลดริน, ท็อกซาฟีน, คลอเดน, ลินเดน, เอนดริน	สารเคมีในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่เป็นสารเคมีที่มีพิษไม่เลือกและค่อนข้างสลายตัวช้าพบตกค้างในห่วงโซ่อาหารและสิ่งแวดล้อมได้นานปัจจุบันประเทศส่วนใหญ่ไม่อนุญาตให้ใช้สารเคมีกลุ่มนี้หรือไม่ก็มีการควบคุมการใช้ไม่อนุญาตให้ใช้อย่างเสรี เพราะผลกระทบต่อด้านสุขภาพและสิ่งแวดล้อม
2. กลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต	มาลาไรออน, เฟนนิโตรไรออน, ฟิริมิฟอสเมธิล, และไดคัลลอส	มีพิษรุนแรงมากกว่ากลุ่มอื่น เป็นพิษทั้งกับแมลงและสัตว์อื่นๆ ทุกชนิด แต่สารในกลุ่มนี้จะย่อยสลายได้เร็วกว่ากลุ่มแรก
3. กลุ่มคาร์บาเมต	คาร์บาริว, คาร์โบฟูแรน, โพรพ็อกเซอร์, เบนไดโอคาร์บ	สารเคมีในกลุ่มคาร์บาเมตจะมีความเป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมน้อยกว่าพวกออร์กาโนฟอสเฟต
4. กลุ่มสารสังเคราะห์ไพรีทอย	เดลตาเมธริน, เพอร์เมธริน, เรสเมธริน, และไบโอเรสเมธริน	สารเคมีในกลุ่มนี้มีความเป็นพิษต่อแมลงสูง

ที่มา : สรุปรายงานการเฝ้าระวังโรค (2546)

1.1.2 สารป้องกันกำจัดวัชพืช สารเคมีกำจัดวัชพืชแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ พวกที่มีพิษทำลายไม่เลือกกับพวกที่มีพิษเฉพาะกลุ่มวัชพืช สารกำจัดวัชพืชที่มีพิษทำลายไม่เลือก คือ พาราควอท (paraquat) ส่วนที่มีพิษทำลายเฉพาะ คือ พวกแอทราซีน (atrazine), 2,4-D, 2,4,5-T เป็นต้น

1.1.3 สารกำจัดเชื้อรา บางชนิดมีพิษน้อยแต่บางชนิดมีพิษมาก สำหรับข้อมูลสารกำจัดเชื้อราในการเกษตรที่เป็นกลุ่มสำคัญแสดงดังตารางที่ 2.3

### ตารางที่ 2.3 กลุ่มสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดเชื้อรา

กลุ่มสารเคมี	รายละเอียด
1. กลุ่ม Dimethy dithiocarbamates	มีฤทธิ์ยับยั้งเอนไซม์ Acetaldehyde dehydrogenase เกิด antabuse effect ในคนที่ดื่มสุราร่วมด้วย
2. กลุ่ม Ethylenebisdithiocarbamates	กลุ่มนี้จะถูก metabolize เป็น Ethylene thiourea ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในสัตว์
3. กลุ่ม Methyl mercury	ดูดซึมได้ดีทางผิวหนังและมีพิษต่อระบบประสาท
4. กลุ่ม Hexachlorobenzene	ยับยั้งเอนไซม์ Uroporphyrinogen decarboxylase มีพิษต่อดับ ผิวหนัง ข้อกระดูกอักเสบ
5. กลุ่ม Pentachlorophenol	สัมผัสมากๆ ทำให้ไข้สูง เหงื่อออกมาก หัวใจเต้นเร็ว

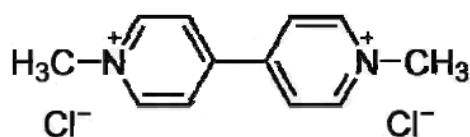
ที่มา : สรุปรายงานการเฝ้าระวังโรค (2546)

1.1.4 สารกำจัดหนูและสัตว์แทะ (Rodenticides) สารกำจัดหนูและสัตว์แทะที่นิยมใช้กันส่วนใหญ่เป็นสารกลุ่มที่มีฤทธิ์ต้านการแข็งตัวของเลือด ตัวอย่าง เช่น Warfarin หยุดยั้งการสร้างวิตามินเค ทำให้เลือดออกตามผิวหนังและส่วนต่างๆ ของร่างกาย เม็ดเลือดขาวต่ำ ลมพิษ ผอมร่วง

## 2. พาราควอท

พาราควอทเป็นสารกำจัดวัชพืชกลุ่ม Dipyridyl ใช้กำจัดวัชพืชได้อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว พาราควอทมีพิษต่อมนุษย์อย่างร้ายแรง ถ้ากินเข้าไปแม้เพียงปริมาณเล็กน้อย ก็อาจทำให้เสียชีวิตได้จากระบบอวัยวะภายในล้มเหลว เนื่องจากหาซื้อได้ง่ายจึงมีผู้นำพาราควอทมาใช้เป็นยาพิษฆ่าตัวตาย ทำให้มีผู้เสียชีวิตจากสารเคมีชนิดนี้จำนวนมาก (ดาริกา วอทอง, 2009)

สารพาราควอทถ้านำไปใช้อย่างไม่ระวัง ผิวหนังและตาที่สัมผัสจะระคายเคือง เซลล์เนื้อเยื่อของผิวหนังจะตายเป็นแผลพุพอง ตาบวมแดงอักเสบ ทำให้ประสิทธิภาพในการมองเห็นลดลง การฉีดยาจึงควรระมัดระวัง ทาตอนลมสงบและอยู่เหนือลม ใส่เสื้อผ้าปกปิดให้มิดชิด เสร็จแล้วรีบอาบน้ำทันที การกลืนกินจะเป็นพิษต่อบริเวณลำคอ หายใจไม่สะดวก เพราะปอดทำงาน ไม่ได้ตามปกติ อาจถึงขั้นล้มเหลวได้ และยังมีผลต่อการทำงานของตับอีกด้วย โดยทำให้เกิดสภาวะเป็นกรดมากกว่าปกติ เนื่องจากความเป็นพิษสูง จึงมีมาตรการควบคุมทางกฎหมาย เพื่อช่วยลดอันตรายอันอาจจะเกิดขึ้นได้ (ภัทริยา, 2554)



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของพาราควอท

ที่มา : M.S.F.Santos *et al.*, (2011)

## ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของพาราควอท

คุณสมบัติของพาราควอท	รายละเอียด
ชื่อสามัญ (ISO)	Paraquat
ชื่อทางเคมี (IUPAC and CA)	1,1'-dimethy-4,4'bipyridinium
สูตรโมเลกุล	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$
มวลโมเลกุล	Paraquat ion 186.25 g Paraquat dichloride 257.2 g Paraquatdimethylsulfate 408.4 g
ลักษณะทางกายภาพ	ลักษณะเป็นแป้งผลึก สีขาว ไม่มีกลิ่น hygroscopic solid
ความหนาแน่นของก๊าซ	8.88
จุดเดือด	Paraquat dichloride สลายตัวที่ 340 °C
จุดหลอมเหลว	Paraquat dichloride สลายตัวที่ 340 °C
ความดันไอ	ต่ำมาก ( $10^{-8} - 10^{-3}$ Pa ที่ 20 °C)
Biological Concentration Factor (BCF)	0.3
ครึ่งชีวิต	16 เดือน – 13 ปี
Conversion factors	1 ppm = 10.7 mg m <sup>-3</sup> 1 mg m <sup>-3</sup> = 0.094 ppm

ที่มา : กัญญลักษณ์ (2552) และ Amondham (2005)

### 2.1 ค่ามาตรฐานในสถานที่ทำงาน

- ACGIH TLV (2012) – Paraquat, as the cation TWA = 0.5 mg/m<sup>3</sup>
- Respirable fraction as paraquat TWA = 0.1 mg/m<sup>3</sup>
- NIOSH REL: TWA = 0.1 mg/m<sup>3</sup>, IDLH = 1 mg/m<sup>3</sup>
- OSHA PEL: TWA = 0.5 mg/m<sup>3</sup>

ประกาศกระทรวงมหาดไทย เรื่องความปลอดภัยในการทำงานเกี่ยวกับภาวะแวดล้อม (สารเคมี) พ.ศ. 2520 ความเข้มข้นเฉลี่ยตลอดระยะเวลาทำงานปกติไม่เกิน = 0.5 mg/m<sup>3</sup>

2.2 ค่ามาตรฐานในร่างกาย แม้ว่าพาราควอทสามารถตรวจพบได้ทั้งในเลือดและในปัสสาวะ แต่ข้อมูลการศึกษาระดับความเข้มข้นพาราควอทในร่างกายเพื่อประเมินความเสี่ยงการสัมผัสจากการทำงานนั้นก็ยังมีไม่มากนัก องค์กร ACGIH ยังไม่ได้กำหนดค่ามาตรฐานในร่างกายคนทำงานไว้ ระดับพาราควอทในเลือดมักตรวจไม่พบในผู้ที่สัมผัสในระดับที่ไม่เป็นอันตราย ส่วนในปัสสาวะหากพบในระดับไม่เกิน 0.01 mg/l ถือว่าปลอดภัย

2.3 แหล่งที่พบ เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ได้รับความนิยมมาก ทั้งใช้กำจัดวัชพืชในแปลงเกษตร หรือใช้กำจัดวัชพืชเพื่อเตรียมดินก่อนเพาะปลูก พาราควอทมีขายอยู่ในตลาดในชื่อทางการค้าที่หลากหลาย เช่น กรัมมีอกโซน (Gramoxone) พาราควอทได้รับความนิยมเนื่องจากสามารถกำจัดวัชพืชสีเขียวแทบทุกชนิดให้ตายได้ออกฤทธิ์ในการกำจัดวัชพืชเร็วมาก และจะหมดความเป็นพิษทันทีเมื่อสัมผัสกับดินจึงจัดเป็นสารกำจัดวัชพืชที่มีประสิทธิภาพดีมากชนิดหนึ่ง มีการกำหนดให้ค่ามาตรฐานการปนเปื้อนในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 0.01 mg/l และสำหรับแหล่งน้ำโดยทั่วไปหากพบในปริมาณไม่เกิน 1 mg/l ถือว่าปลอดภัย

2.4 กลไกการก่อโรค ช่องทางการสัมผัสพาราควอทที่สำคัญคือ การกิน พาราควอทสามารถดูดซึมผ่านเยื่อบุทางเดินอาหารได้ดีและเร็วมากแต่หากมีอาหารอยู่ในกระเพาะอาหารการดูดซึมจะลดลง การสัมผัสผ่านผิวหนัง การดูดซึมเข้าทางการหายใจนั้นทำได้ไม่ดีนัก การหายใจจึงไม่ใช่ช่องทางสำคัญของการดูดซึมพาราควอท กลไกการก่อพิษสามารถทำให้เกิดการระคายเคืองเฉพาะที่และกัดกร่อน (Corrosive) ได้ เมื่อมีความเข้มข้นสูง พิษต่อระบบร่างกายเกิดจากการทำปฏิกิริยากับโคเอนไซม์ที่อยู่ในร่างกาย ทำให้เกิดอนุมูลอิสระหลายชนิด เช่น Superoxide anion มาทำลายเซลล์และเนื้อเยื่อส่วนต่างๆ ด้วยกระบวนการทำลายชั้นไขมันที่เยื่อหุ้มเซลล์ (Lipid peroxidation) ผลที่เกิดมีความรุนแรง มีผลต่ออวัยวะร่างกายหลายส่วน โดยเฉพาะเซลล์ถุงลมในปอด สามารถดูดซึมพาราควอทได้ดี ทำให้เกิดเซลล์ตาย เกิดการอักเสบของเนื้อเยื่อเกี่ยวพันใหม่ และเป็นผังพืดที่ปอดขึ้น อันนำไปสู่การเสียชีวิตในที่สุด ดังนั้นช่องทางที่ต้องระวังมากที่สุดคือทางการกิน

#### ตารางที่ 2.5 อวัยวะที่อาจเป็นอันตรายหากได้รับสารพิษ

อวัยวะที่เป็นอันตราย	รายละเอียด
ปอด	อวัยวะส่วนแรกของคนที่จะถูกทำลายทั้งแบบเฉียบพลันและเรื้อรัง เมื่อคนได้รับพิษเข้าไปภายในปอดจะสร้างเยื่อหรือพังพืดขึ้นมา
ผิวหนัง	มีโอกาสเกิดอันตรายต่อผิวหนังน้อย เพราะผิวหนังปกติจะเป็นตัวกีดขวางการดูดซึมของพาราควอทเข้าสู่ร่างกาย สารพาราควอทเข้มข้นมีผลให้เกิดการระคายเคืองผิวหนัง เกิดตุ่มพอง
ตา	อาจจะทำให้เกิดอาการเคืองตาชั่วคราว แต่ไม่มีการทำลายเนื้อเยื่ออย่างถาวร

#### ที่มา : ัญญาลักษณ์ (2552)

### 2.5 การดูแลรักษา

#### 2.5.1 การปฐมพยาบาล

เมื่อพบผู้ที่สัมผัสพาราควอทกรณีกินเข้าไป ให้รีบนำส่งพบแพทย์โดยเร็วที่สุด ถ้ามีขวดสารเคมีตกอยู่ข้างผู้ป่วยให้นำมาด้วยการให้กินอาหารเข้าไป เช่น นม ก่อนมาพบแพทย์ อาจช่วยลดการดูดซึมของพาราควอทเข้าสู่ทางเดินอาหารได้ แต่ควรทำก็ต่อเมื่ออยู่ในพื้นที่ที่ต้องใช้เวลาเดินทางนานมากกว่าจะ

ถึงมือแพทย์เท่านั้น กรณีสัมผัสทางผิวหนังหรือดวงตา ให้ถอดเสื้อผ้าที่เปื้อนสารเคมีออก ล้างผิวหนังหรือดวงตาส่วนที่สัมผัสด้วยน้ำสะอาดนานอย่างน้อย 15 นาที จากนั้นรีบส่งพบแพทย์

### 2.5.2 การรักษา

เมื่อมาถึงโรงพยาบาลให้ดูแลทางเดินหายใจ ช่วยหายใจถ้าไม่หายใจ วัตถุประสงค์ให้สารน้ำอย่างเพียงพอเนื่องจากพาราควอทมีพิษต่อไต อาจทำให้ไตวายถ้าให้สารน้ำไม่เพียงพอ วัตถุประสงค์ออกซิเจน ถ้าไม่มีภาวะออกซิเจนต่ำอย่างรุนแรงไม่ต้องให้ออกซิเจนเสริม เพราะการให้ออกซิเจนมากเกินไปจะไปกระตุ้นให้เกิดผังฟืดที่ปอดได้มากขึ้น ตรวจร่างกายดูรอยไหม้ในปากและลำคอว่ามีหรือไม่มี ใส่สายล้างกระเพาะดูน้ำในกระเพาะออกให้มากที่สุด

### 2.6 การป้องกันและเฝ้าระวัง

การป้องกันพิษจากพาราควอทที่ดีที่สุดคือระมัดระวังไม่ให้ใครกินสารนี้เข้าไป เนื่องจากผู้ป่วยที่เสียชีวิตเกือบทั้งหมดเกิดจากการกินสารนี้เข้าไป ไม่ว่าจะโดยตั้งใจหรือไม่ตั้งใจก็ตาม การเก็บสารเคมีนี้ต้องไว้ในตู้เก็บที่มีมิดชิด ปิดล็อก และทำการติดฉลากภาษาชนให้ชัดเจนเพื่อป้องกันการหยิบกินด้วยความเข้าใจผิด ภาษาชนที่ใส่สารเคมีนี้แล้วห้ามนำไปใช้ใส่อาหารหรือน้ำดื่มโดยเด็ดขาด ล้างมือหลังจากการทำงานปนสารปราบวัชพืชและก่อนกินอาหารทุกครั้ง การป้องกันอื่นๆ ที่ควรทำคือใช้ผ้าปิดจมูก ใส่ถุงมือ ใส่เสื้อแขนยาว และชุดปกปิดร่างกายที่เหมาะสม อาบน้ำชำระร่างกายหลังจากทำงานฉีดพ่นสารนี้ทุกครั้ง

### 2.7 ความเป็นพิษของพาราควอท

พาราควอทจัดเป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชที่มีพิษรุนแรงมากที่สุดซึ่งไม่มียาหรือสารใดที่สามารถแก้พิษของพาราควอทได้ ดังนั้นหากผู้ใดดื่มกินพาราควอทเข้าไปจะโดยอุบัติเหตุหรือตั้งใจก็ตาม จะเสียชีวิตเป็นส่วนใหญ่จะช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับปริมาณที่ดื่มกินเข้าไป พิษของสารพาราควอทมีความรุนแรงต่อสัตว์เมื่อเข้าทางปาก (acute oral) โดยมีค่า  $LD_{50}$  ต่ำมาก กล่าวคือ สารในรูป paraquat dichloride salt technical กับหนูตัวผู้ มีค่า  $LD_{50}$  112-150 mg/kg มีค่า  $LC_{50}$  ต่อปลา rainbow trout 32 mg/kg ในเวลา 96 hr และไม่เป็นพิษต่อผึ้ง แต่สารพาราควอทเพียง 17 mg/kg ก็สามารถฆ่าชีวิตมนุษย์ได้ โดยจะทำลายตับ หัวใจ ไต ปอด ระบบประสาท ต่อมหมวกไต ม้าม กล้ามเนื้อและทุกระบบในร่างกายให้ล้มเหลว ซึ่งสารพาราควอทนี้เป็นสารหนึ่งในไม่กี่ชนิดที่จัดว่าเป็นสารที่มีพิษอยู่ในระดับปานกลางของกลุ่มความเป็นพิษเฉียบพลัน (acute toxicity) ต่อมมนุษย์ ซึ่งในประเทศไต้หวันนิยมใช้สารพาราควอทกันอย่างกว้างขวาง จึงมีการพัฒนาแนวทางเพื่อป้องกันการปนเปื้อนสารนี้ลงในแหล่งน้ำดื่มและแหล่งน้ำตามธรรมชาติ โดยทางการไต้หวันได้กำหนดมาตรฐานน้ำ ดื่มให้มีปริมาณสารพาราควอทได้ไม่เกิน 0.01 mg/L (ทศพล, 2545; กัญญลักษณ์, 2552; แรงราม, 2549 และ Tsai and Hsein, 2003)

### 2.8 พฤติกรรมของสารพาราควอทในสิ่งแวดล้อม

พฤติกรรมของสารพาราควอทในสิ่งแวดล้อมสารพาราควอทมีความสามารถเคลื่อนย้ายในดินได้อย่างจำกัดเพราะถูกอนุภาคดินและอินทรีย์วัตถุจับยึดไว้ เนื่องจากตัวสารมีสมบัติเป็นประจุบวก จึงสามารถดูดยึดกับดินซึ่งมีประจุลบอย่างแข็งแรง โดยเฉพาะดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุ (ทศพล พรพรหม, 2545) โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (sorption coefficient;  $K_{oc}$ ) เท่ากับ  $10^6$  ซึ่งการติดแน่นอยู่บนดินนี้เป็นขีดจำกัดความเป็นประโยชน์ของสารพาราควอทต่อการทำลายวัชพืชโดยที่สารพาราควอทนี้มีการสลายตัวทางชีวภาพ (biodegrade) ได้ช้ามาก และมีครึ่งชีวิต (half-life) ในดิน 1,000 วันหรือมากกว่านั้นขึ้นกับชนิดดิน โดยสารนี้จะไม่ออกฤทธิ์ในดินและไม่เกิดการชะล้างลงสู่ด้านล่าง จึงไม่เกิดการปนเปื้อนในแหล่งน้ำใต้ดิน การดูดยึดของสารพาราควอทในดินไม่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิและความชื้นดินไม่แสดงความเป็นพิษและไม่มีการเคลื่อนย้ายในพืช (Vougue *et.al.*, 1994) จะเห็นได้ว่าการปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืชลงสู่สิ่งแวดล้อม

เกิดขึ้นอยู่อย่างทั่วไป ซึ่งสารปราบศัตรูพืชสามารถสะสมในแหล่งน้ำ ดินและสามารถถ่ายทอดไปตามห่วงโซ่อาหารทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศน์และต่อผู้บริโภค ซึ่งสารดังกล่าวอาจมีการสะสมในเนื้อเยื่อเป็นปริมาณสูง รวมทั้งยังส่งผลกระทบต่อคุณภาพของแหล่งน้ำ ก่อให้เกิดทั้งปัญหามลพิษทางน้ำและปัญหาสุขภาพอนามัยขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวจึงควรมีการบำบัดและลดการปนเปื้อนสารเหล่านี้เสียก่อนที่จะปล่อยทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมซึ่งทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการบำบัดและลดการปนเปื้อนของสารปราบศัตรูพืช คือ กระบวนการโฟโตคะตะไลติก

### 3. ถ่านกัมมันต์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำวัตถุดิบทางธรรมชาติหรืออินทรีย์วัตถุซึ่งมี คาร์บอนแลไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก มาผ่านกรรมวิธีก่อกัมมันต์จนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำ โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุนพื้นที่ผิวสูง สมบัติในการดูดซับสารต่างๆได้ดี มีการนำถ่านกัมมันต์ไปประยุกต์ใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเคมี และระบบบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น

ถ่านกัมมันต์ ถูกผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษโดยกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation) ทำให้พื้นที่ผิวภายใน (internal surface area) เพิ่มขึ้นเนื่องจากโครงสร้างมีความเป็นรูพรุนมาก และหากศึกษาด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (x-ray diffraction) หรือศึกษาโครงสร้างจากการสะท้อนและการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบวัตถุ โครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะมีความแตกต่างจากถ่านชนิดอื่นๆ เช่น ถ่านลิกไนท์ ถ่านโค้ก ถ่านไม้ หรือแกรไฟต์ เป็นต้น

โดยทั่วไปแล้วผิวหน้าของถ่านกัมมันต์นั้นไม่มีขั้ว แต่เนื่องจากมีสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้นที่ผิวหน้าและการจัดเรียงของอะตอมอยู่ในลักษณะเฮกซะโกนัล (hexagonal) จึงทำให้ดูดซับสารได้มากกว่าการวัดพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์อาจจะทำได้โดยการวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน (iodine number) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอโอดีน ได้แก่ ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (size and surface area) ลักษณะของสารดูดซับ (nature of adsorbents) อุณหภูมิ (temperature) และเวลาในการสัมผัส (contact time)

3.1 ชนิดของถ่านกัมมันต์ สามารถแบ่งโดยอาศัยหลักต่างๆ ขึ้นอยู่กับความสะดวกของผู้ใช้งาน ตัวอย่างการแบ่งชนิดของถ่านกัมมันต์แบ่งออกเป็น 5 ชนิด ได้แก่

#### 3.1.1 การแบ่งตามชนิดของสารกระตุ้น

- ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยวิธีทางเคมี (chemical activated carbon) ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากวิธีนี้มักจะมีรูพรุนขนาดใหญ่

- ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพ (physical activated carbon) ถ่านกัมมันต์ได้จากวิธีนี้มักจะมีรูพรุนขนาดเล็ก นิยมใช้ดูดซับแก๊สและไอระเหย

#### 3.1.2 การแบ่งตามขนาดอนุภาค

- ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (granular activated carbon) มีลักษณะเป็นเม็ด ซึ่งได้จากการอัดผ่านเครื่องอัดเป็นเส้นกลมๆแล้วตัดออกเป็นท่อนเท่าๆกันหรืออาจทำเป็นเกล็ดที่ได้จากการย่อยอนุภาค ขนาดใหญ่ ถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มักใช้ในการดูดซับแก๊สและไอระเหย

- ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (powdered activated carbon) มีลักษณะเป็นผงซึ่งได้จากการบด ถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มักเกี่ยวกับการดูดซับในสภาวะของเหลว

3.1.3 การแบ่งตามขนาดรูพรุนบนผิวของถ่านกัมมันต์ (แบ่งตามเกณฑ์ของ International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดเล็ก (micropore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า 2 นาโนเมตร มีความสำคัญที่สุดในการดูดซับ นิยมใช้ประโยชน์เกี่ยวกับการดูดซับ แก๊สและไอระเหย

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดกลาง (mesopore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนระหว่าง 2 – 50 นาโนเมตร มักนำไปใช้ดูดซับสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ เช่น การฟอกสี

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ไม่มีความสำคัญในการดูดซับสารต่างๆ เป็นเพียงทางส่งผ่านอนุภาคที่ถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กและมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ

3.1.4 การแบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

- ถ่านกัมมันต์ความหนาแน่นต่ำ ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้เพื่อดูดซับในสารละลาย เช่น การฟอกสีของน้ำตาลดิบให้เป็นสีขาวบริสุทธิ์ หรือการทำน้ำให้บริสุทธิ์ เป็นต้น

- ถ่านกัมมันต์ความหนาแน่นสูง ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ดูดซับสารพิษหรือไอระเหย

3.1.5 การแบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

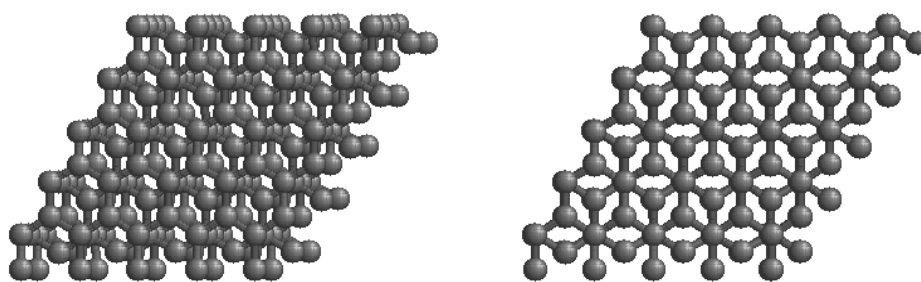
- สำหรับดูดซับแก๊ส (gas adsorbents) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับสารพิษ กลิ่น และไอของสารอินทรีย์ส่วนมากเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเผาถ่านประเภท hard artificial char ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากเมล็ดผลไม้ หรือถ่านไม้ที่เผาที่ความดันสูง

- สำหรับดูดซับสี (color adsorbents) เป็นถ่านที่ได้จากการเผาถ่านประเภท soft artificial char ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากถ่านไม้ ถ่านขานอ้อย ถ่านจากกลบ ถ่านตากหินน้ำมัน และถ่านจากกากน้ำตาล

- สำหรับดูดซับโลหะ (metal adsorbents) เป็นถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวแยกพวกโลหะชนิดต่างๆ เช่น ถ่านที่ใช้ในการแยก ทอง เงิน แพลทินัม เป็นต้น

3.2 ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์นั้นมีโครงสร้างเช่นเดียวกับแกรไฟต์ แต่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า โครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะขึ้นอยู่กับสภาวะในการผลิต ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อนได้มีการพยายามแบ่งประเภทของถ่านกัมมันต์ตามโครงสร้างของผลึก ตัวอย่างเช่น แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ โครงสร้างที่เป็นแกรไฟต์ง่ายที่อุณหภูมิสูง (easily undergoing graphitization) และโครงสร้างที่มีลักษณะแกรไฟต์เพียงเล็กน้อยที่สภาวะเดียวกัน (undergoing graphitization to small degree)



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ที่เป็นแกรไฟต์ง่ายและโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแกรไฟต์เล็กน้อย

ที่มา : E. Moctezuma *et al.*, (1999)

### 3.3 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ในการกระตุ้นจะทำให้ถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์เซชันมีความพรุนมากขึ้น เนื่องจากมี การสูญเสียสารประกอบระหว่างช่องของผลึกคาร์บอน รูพรุนทำให้เกิดพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น ช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพการดูดซับ การกระตุ้นที่เหมาะสมคือการทำให้มีความพรุนมากขึ้นไม่ใช่ขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ ขึ้น เมื่อพิจารณาผิวของถ่านกัมมันต์จะพบว่าลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่ แตกต่างกันไป รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์อย่างไม่เป็นระเบียบ และมีความลึกที่ไม่ สม่าเสมอ ลักษณะของรูปร่างของรูนั้นไม่สามารถบอกได้แน่นอน บางรูมีลักษณะเปิดข้างหนึ่งปิดข้างหนึ่ง บางครั้งเป็นรูปตัววี

การจำแนกชนิดของรูพรุนตามขนาดรัศมีของรูพรุนออกเป็น

- แมคโครพอร์ (macropores) รัศมีของรูพรุนมากกว่าหรือเท่ากับ 1,000-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.2-0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวไม่เกิน 0.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งน้อยมาก เมื่อเทียบกับรูพรุนประเภทอื่น ดังนั้น แมคโครพอร์จึงไม่ค่อยมีความสำคัญในการดูดซับ เป็นเพียงทางส่งผ่าน อนุภาคเข้าไปในรูที่เล็กกว่า

- มีโซพอร์ (mesopores) หรือทรานซิชั่นนัลพอร์ (transitional pores) ขนาดรัศมีอยู่ระหว่าง 15-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.1-0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิว 20-100 ตาราง เซนติเมตรต่อกรัม ตัวอย่างสารดูดซับที่มีขนาดของรูเป็นมีโซพอร์ ได้แก่ ซิลิกาเจล (silica gel) อะลูมินาเจล (alumina gels) อะมิโนซิลิเกตคตะลิสต์ (aminosilicate catalyst)

- ไมโครพอร์ (micropore) ขนาดรัศมีรูน้อยกว่า 12-15 อังสตรอม ปริมาตร 0.2-0.6 ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวจำเพาะมาก โดยมีค่าหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม บางครั้งถึง 1,500 ตารางเมตร ต่อกรัม ไมโครพอร์มีความสำคัญที่สุดในการดูดซับเนื่องจากพื้นที่การดูดซับและพลังงานดูดซับ (adsorption energy) มากที่สุดทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้นมากที่ความดันต่างๆรูพรุนขนาดเล็กมี ความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิว จำเพาะ ซึ่งเชื่อว่าปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาดหรือที่เรียกกันว่า การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ และวิธีการกระตุ้น ตัวอย่างของตัวดูดซับที่มีขนาดของรูเป็น ไมโครพอร์ คือ ซีโอไลต์ (zeolite)

### 3.4 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

จากการกระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชัน อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนจะถูกกำจัดออกในรูปของแก๊สอะตอมคาร์บอนที่เหมือนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้น ประกอบไปด้วยวงอะโรมาติก (aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรงซึ่ง

จะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์ และสารที่ได้จากการเผาผลาญช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และ สารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรงและสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลสืบเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วยความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระซึ่งอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียร คือวาเลนซ์ไม่อิ่มตัว (unsaturated valencies) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักจะเกิดกับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ขอบของวงหกเหลี่ยมถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (chemisorption) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่ายังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งจะไม่หลุดออกมาแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส

### 3.5 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมมีการใช้ถ่านกัมมันต์อย่างแพร่หลาย หน้าที่ของถ่านกัมมันต์ในแต่ละอุตสาหกรรมจะแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น

#### 3.5.1 ถ่านกัมมันต์ประเภทที่ใช้กับการดูดซับแก๊สหรือไอ

- ใช้ในอุตสาหกรรมทำหน้าที่กักป้องกันแก๊สพิษ ทั้งที่ใช้ในการทหาร และที่ใช้กันทั่วไป ทั้งนี้เพราะถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สพิษและไอของสารอินทรีย์ได้

- ใช้แยกเบนซีน (benzene) ออกจากแก๊สอุตสาหกรรม

- ใช้แยกไอระเหยของตัวทำละลายที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ โดยถ่านกัมมันต์จะดูดซับไอระเหยเหล่านั้นที่อุณหภูมิห้องและคายออกที่ความดันของไอต่ำ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การหมัก อุตสาหกรรมพลาสติก ผลิตภัณฑ์ยาง เป็นต้น

#### 3.5.2 ประเภทที่ใช้กับของเหลว (ฟอกสีและทำให้ของเหลวบริสุทธิ์) ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรม

หลายประเภท เช่น

- ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันและไขมันสำหรับบริโภค นอกจากใช้ในการฟอกสีแล้ว ยังใช้ในการแยกเอสบู และเปอร์ออกไซด์ออกจากน้ำมันและไขมันด้วย

- ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เช่น ไวน์ วิสกี้ มักใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อดูดซับกลิ่นที่ไม่ต้องการ เช่น เอสเทอร์ ทำให้ได้เครื่องดื่มที่มีรสชาติที่ดีขึ้น

- ใช้ทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์ เป็นการกำจัดสี รส และกลิ่น นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

## 4. การดูดซับ

การเพิ่มความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของตัวดูดซับ (adsorbent) ในทางกลับกันเป็นการลดลงของความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) บนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ สารซึ่งมีพลังงานอิสระที่ผิวต่ำ (low surface free energy) จะถูกดูดซับได้ดี ในขณะที่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงกว่า (higher surface free energy) จะไม่ถูกดูดซับ การดูดซับเป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงดูดโมเลกุล หรือคอลลอยด์ ซึ่งอาจจะอยู่ในของเหลวหรือแก๊สให้มาเกาะติดบนผิวผิวได้ว่าเป็นการเคลื่อนย้ายสารระหว่างสถานะต่างๆทั้ง 3 สถานะซึ่งมีได้ทั้งแบบของเหลว-ของเหลว, แก๊ส-ของเหลว และของเหลว-ของแข็ง

#### 4.1 กลไกการดูดซับ

4.1.1 การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับ (adsorbent) กับสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) แรงยึดเหนี่ยวเป็นแบบแวนเดอร์วาลส์ จึงมีการยึดเหนี่ยวที่ไม่แข็งแรงและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ สามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่กรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการดูดซับจะช้าลง เพราะถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ภายในรูพรุน การดูดซับอาจเกิดขึ้นได้มากกว่าหนึ่งชั้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ การลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลงและทำให้ตัวดูดซับเคลื่อนที่ออกจากตัวดูดซับปรากฏการณ์นี้เรียกว่า desorption เป็นวิธีการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

4.1.2 การดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง แตกต่างจากการดูดซับทางกายภาพโดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวสารที่ถูกดูดซับเกิดเป็นสารประกอบระหว่างตัวดูดซับกับตัวดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับทำให้ปริมาณของตัวดูดซับลดลงจะให้ความร้อนออกมาสูงมาก เพราะการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่ขึ้นกับความดันมากนัก และดูดซับตัวถูกดูดซับไว้ได้ในปริมาณน้อยต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ เนื่องจากการดูดซับโดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมีบนพื้นผิวนั้นเกิดได้บนพื้นที่ผิวบางแห่งเท่านั้น แต่การดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวทั้งหมดและการดูดซับแบบนี้จะไม่สามารถเกิด desorption ได้เพราะองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ ปรากฏการณ์นี้ขึ้นอยู่กับสารที่ถูกดูดซับและสถานะแวดล้อมที่เหมาะสม พบว่าสารบางชนิดที่อุณหภูมิปกติไม่เกิดการดูดซับทางเคมี แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิก็สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้

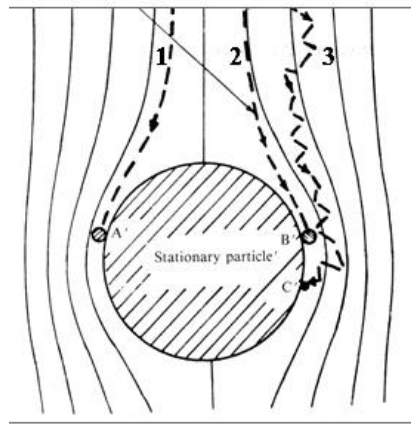
#### 4.2 ขั้นตอนการดูดซับ สามารถแบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 ขั้นตอนการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของสารละลาย หรือสารแขวนลอยเข้าไปหาถ่านกัมมันต์ โดยการเคลื่อนที่จะมีลักษณะคล้ายกับการกรองน้ำซึ่งเป็นการเคลื่อนย้ายของสารแขวนลอยในน้ำเข้ามาติดที่ถ่านกัมมันต์ ซึ่งสารแขวนลอยจะเคลื่อนที่เข้าหาสารกรองได้ 2 วิธี โดยวิธีแรกเป็นการเคลื่อนที่ตามธรรมชาติของสารที่มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอน เป็นการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian diffusion) ส่วนวิธีที่สองเป็นการเคลื่อนที่ตามเส้นทางการไหลของน้ำ สารแขวนลอยที่มีขนาดใหญ่กว่า 1 ไมครอนจะวิ่งเบียดเข้าหาสารกรอง (interception) ในขณะที่ผ่านช่องว่างขนาดเล็ก นอกจากนี้สารแขวนลอยขนาดใหญ่ยังอาจตกตะกอนในทิศทางที่เคลื่อนที่เข้าหาถ่านกัมมันต์ได้

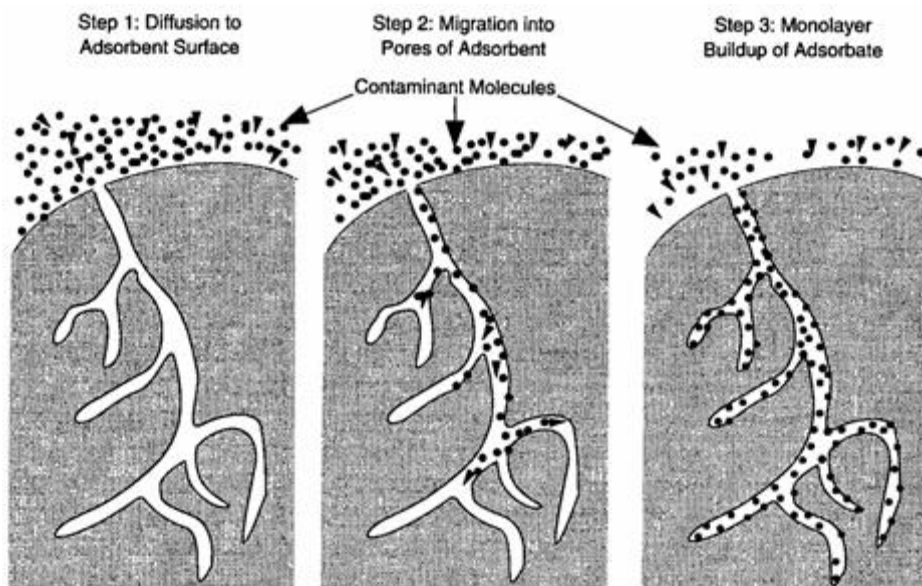
ขั้นตอนที่ 2 ขั้นตอน Film diffusion เมื่อโมเลกุลของสารแขวนลอยเข้ามาถึงถ่านกัมมันต์ ซึ่งโดยปกติแล้วถ่านกัมมันต์จะมีฟิล์มของน้ำห่อหุ้มอยู่โดยรอบคล้ายเยื่อบางๆ โมเลกุลต้องทำการแทรกตัวผ่านฟิล์มของน้ำให้ได้จึงจะเข้าไปในถ่านกัมมันต์ได้

ขั้นตอนที่ 3 ขั้นตอน Pre diffusion เนื่องจากสาเหตุที่ถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวส่วนใหญ่อยู่ในโพรงหรือช่องว่างภายใน ดังภาพที่ 6 โมเลกุลของสารแขวนลอยจะต้องแทรกตัวเข้าไปในช่องว่างของถ่านกัมมันต์ให้ได้ จึงจะมีการดูดซับเกิดขึ้น

ขั้นตอนที่ 4 ขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารแขวนลอยจะต้องเกาะติดบนผิวของถ่านกัมมันต์ได้โดยไม่หลุดออกไป จึงจะถือว่าเกิดการดูดซับที่ผิวอย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 2.3 กลไกการเคลื่อนย้ายสารแขวนลอยในน้ำเข้าหาถ่านกัมมันต์  
ที่มา : J.H. Sun *et al.*, (2007)



ภาพที่ 2.4 แสดงถึงโพรงหรือช่องว่างภายในถ่านกัมมันต์  
ที่มา : K. Mogyorosi *et al.*, (2003)

## 5. ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์

### 5.1 ความปั่นป่วน

ความปั่นป่วนที่เกิดขึ้นจากการกวนสารละลาย หรือการไหลผ่านคอลัมน์จะมีผลต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีขนาดและคุณลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน ทำให้การดูดซับของถ่านกัมมันต์ต้องการความปั่นป่วนในระดับที่ต่างกันออกไป

### 5.2 ขนาดและพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์

ขนาดของถ่านกัมมันต์เป็นสัดส่วนผกผันกับอัตราการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นถ่านกัมมันต์แบบผงจึงมีอัตราเร็วในการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด ส่วนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการดูดซับไอโอดีน (capacity of iodine adsorption) ในกรณีที่พื้นที่ผิวของ

ถ่านกัมมันต์ส่วนมากเป็นช่องว่างหรือโพรงภายในขนาดภายนอกของจะไม่ค่อยมีผลต่อการกำหนดพื้นที่ผิวทั้งแบบผงและแบบเกล็ดจึงมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยน้ำหนักไม่แตกต่างกันจึงทำให้ถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกันแต่ถ่านกัมมันต์แบบผงจะมีอัตราการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด

### 5.3 ความสามารถในการละลายน้ำของสารที่ถูกดูดซับบนผิวของถ่านกัมมันต์

เมื่อเกิดการดูดซับโมเลกุลของสารจะถูกดึงออกจากน้ำและไปเกาะติดบนของผิวถ่านกัมมันต์ ดังนั้นสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนจะละลายน้ำได้ย่อมมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำอย่างเหนียวแน่นทำให้สารนี้เกิดการดูดซับบนผิวของถ่านกัมมันต์ได้ยาก

### 5.4 ขนาดของสารที่ถูกดูดซับบนผิวของถ่านกัมมันต์

ขนาดของสารที่ถูกดูดซับบนผิวถ่านกัมมันต์มีความสำคัญอย่างมากต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากการดูดซับส่วนใหญ่เกิดขึ้นภายในโพรงของถ่านกัมมันต์ การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อสารที่ถูกดูดซับมีขนาดเล็กกว่าโพรงของถ่านกัมมันต์เพียงเล็กน้อยเนื่องจากเกิดแรงดึงดูดระหว่างสารและถ่านกัมมันต์มากที่สุด จึงทำให้สารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กถูกดูดเข้าสู่รูพรุนของถ่านกัมมันต์ก่อนสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่

### 5.5 ค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ของสารละลาย

เนื่องจากถ่านกัมมันต์ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ในการดูดซับสารออกจากสารละลาย ดังนั้นค่าความเป็นกรดต่างจะมีผลต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากการแตกตัวของไอออนของตัวถูกละลาย ถ้าสารละลายเป็นกรดจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ลดลง เนื่องจากไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) จะเกาะติดที่ผิวของถ่านกัมมันต์ได้ดีทำให้ถ่านมีรูพรุนลดน้อยลง

### 5.6 อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อการดูดซับอย่างมากถ้าอยู่ในสถานะของเหลวเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจะทำให้อัตราการดูดซับสูงขึ้น แต่ความสามารถในการดูดซับลดลง

## 6. การประเมินและเลือกใช้ถ่านกัมมันต์

การใช้ถ่านกัมมันต์ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดจำเป็นต้องมีการคัดเลือกถ่านกัมมันต์และรูปแบบการดำเนินการที่เหมาะสม โดยทำการทดลองวิเคราะห์คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์และคุณสมบัติของน้ำเสียทั้งทางด้านฟิสิกส์, เคมี, คุณภาพของน้ำทิ้งที่ต้องการ, วิธีการบำบัด ตลอดจนความสะดวกในการควบคุมระบบเป็นปัจจัยสำคัญในการเลือกชนิดและรูปแบบในการใช้งาน สำหรับลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวกำหนดการใช้งาน แสดงดังตารางที่ 2.6

**ตารางที่ 2.6** ลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวกำหนดการใช้งาน

ลักษณะ	รายละเอียด
พื้นที่ผิว (surface area)	เป็นตัวกำหนดความสามารถในการดูดซับ ถ่านที่มีพื้นที่ผิวมากจะมีความสามารถในการดูดซับมาก
ความหนาแน่นปรากฏ (apparent density)	เป็นตัวกำหนดความสามารถในการปรับคืนสภาพของถ่านกัมมันต์
ความหนาแน่นก้อน (bulk density)	เป็นตัวกำหนดปริมาณของถ่านในแต่ละงาน
ขนาดใช้งาน, เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยและสัมประสิทธิ์ความเสมอกัน	ใช้ในการกำหนดสภาวะทางชลศาสตร์ (hydraulic condition) ของคอลัมน์หรือดูดซับ (adsorption column)
ปริมาตรรูพรุน (pore volume)	เป็นตัวกำหนดการดูดติดโมเลกุลของน้ำเสีย
การหาขนาดผ่านชั้นตะแกรงของถ่าน (sieve analysis)	ใช้เป็นตัวตรวจสอบขนาดของถ่านที่นำมาใช้งาน
ตัวเลขการกัดกร่อน (abrasion number)	แสดงถึงกากของถ่านกัมมันต์ว่ามีมากน้อยเพียงใด
ความชื้น (moisture)	แสดงปริมาณน้ำในถ่านที่ได้จากการผลิต และถ่านที่จะนำไปใช้งานต่อไป
ไอโอดีนัมเบอร์ (iodine number)	เป็นตัวกำหนดความสามารถของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
โมลาสันัมเบอร์ (molasses number)	เป็นตัวกำหนดความสามารถของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง
ขนาดของรูพรุน (pore size)	เป็นตัวกำหนดความสามารถของถ่านกัมมันต์ในการดูดติดโมเลกุลจำเพาะบางชนิด

ที่มา : ดัดแปลงมาจาก Matos *et al.*, (2001)

## 7. ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) เป็นความสัมพันธ์ของปริมาณสารที่ถูกดูดซับพื้นผิวกับความดันของก๊าซหรือความเข้มข้นของสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิใดๆ ไอโซเทอมการดูดซับสามารถจำแนกได้เป็น

### 7.1 ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

ในปี ค.ศ.1916 เออร์วิง แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ได้เสนอไอโซเทอมแบบง่ายสุดโดยมีสมมติฐานคือ

- ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)
- โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
- ในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใน

ตำแหน่งใกล้เคียงกัน จากการศึกษาไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงความสัมพันธ์ของ การดูดซับสารละลายได้ดังสมการ (2.1-2.4)

$$q_e = Q^{\circ} b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.1)$$

เมื่อ  $q_e$  = ปริมาณของสารถูกดูดซับบนสารดูดซับหนักหนึ่งกรัม  
 $C_e$  = ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล  
 $Q^{\circ}$  = ปริมาณของสารถูกดูดซับอิ่มตัวแบบชั้นเดียว  
 $b$  = ค่าคงที่แลงเมียร์ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

$$\text{หรือ} \quad C_e / q_e = 1 / b Q^{\circ} + C_e / Q^{\circ} \quad (2.2)$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $C_e / q_e$  กับ  $C_e$  จะได้กราฟเส้นตรง มีจุดตัดแกน  $C_e / q_e$  เป็น  $1 / b Q^{\circ}$  และมีความชันเท่ากับ  $1 / Q^{\circ}$

#### 7.2 ไอโซเทอมแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm)

ในปี ค.ศ. 1880-1941 นักฟิสิกส์-เคมี ชาวเยอรมัน Herbert Max Finlay Freundlich ได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ปริมาณของสารถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายดังสมการที่ (10)

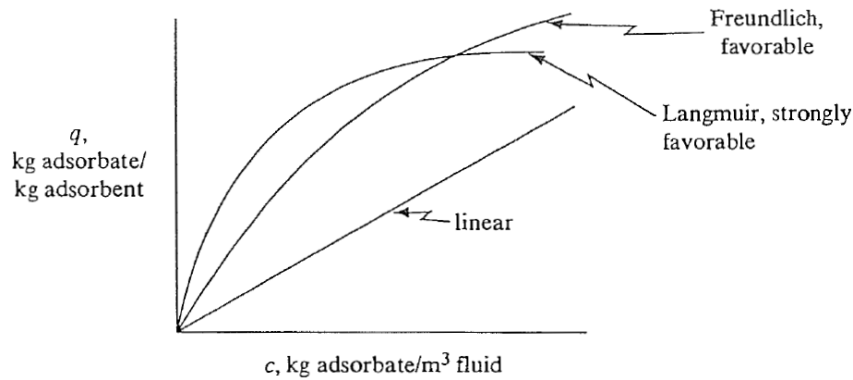
$$q_e = X/m = k_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $C_e$  = ความเข้มข้นของสารละลายที่เหลือหลังการดูดซับที่สมดุล  
 $X/m$  = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ  
 $k_f$  และ  $n$  = ค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

จากสมการฟรุนดิช เมื่อใส่ลอการิทึม (logarithm) จะได้สมการ

$$\log q_e = \log X/m = \log k_f + (1/n) \log C_e \quad (2.4)$$

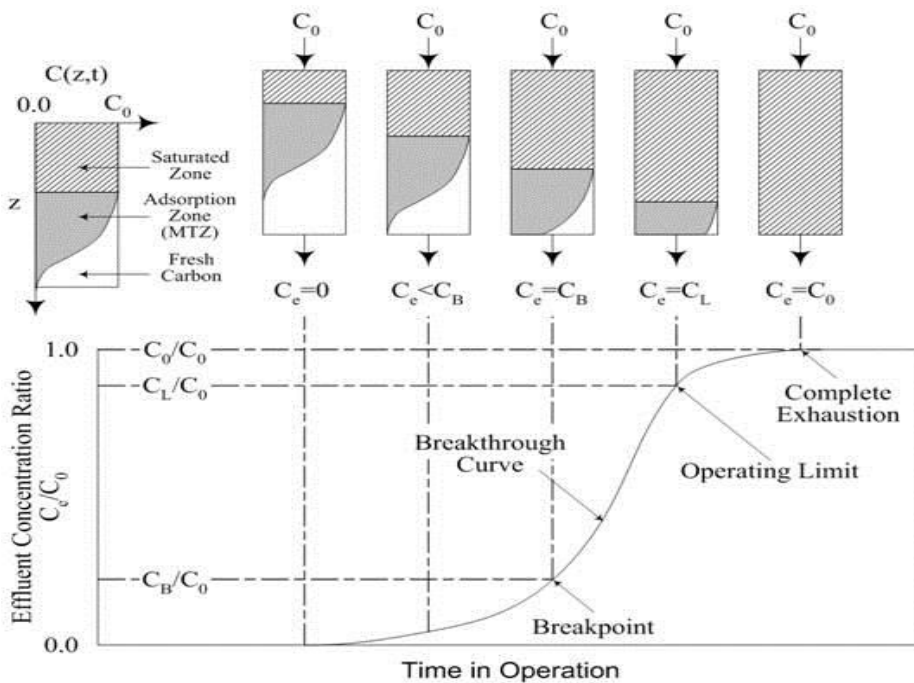
เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\log X/m$  กับ  $\log C_e$  ที่อุณหภูมิคงที่จะได้กราฟเส้นตรงจุดตัดแกนสามารถนำมาหาค่า  $k_f$  ได้ และความชันของกราฟเป็น  $1/n$  บางกรณีทีพล็อตกราฟระหว่าง  $\log X/m$  กับ  $\log C_e$  แล้วไม่ได้เส้นตรงแสดงว่าเกิดการเบี่ยงเบน ไปจากสมการของฟรุนดิช เช่น การดูดซับสารละลายที่ไม่ได้วัดจากน้ำหนักจริงของสารดูดซับ แต่ค่าจากสารถูกดูดซับในตัวทำละลายปริมาณมากทำให้สารถูกดูดซับที่เหลือที่ความเข้มข้นสูงจึงมีปริมาณลดลง



ภาพที่ 2.5 ไอโซเทอมของการดูดซับที่พบโดยทั่วไป  
ที่มา : Hameed et al., (2004)

8. การดูดซับแบบต่อเนื่องภายในหอดูดซับ

พฤติกรรมของการดูดซับภายในหอดูดซับเกิดขึ้นเมื่อน้ำไหลผ่านชั้นตัวกลางซึ่งเป็นตัวดูดซับ ตัวดูดซับด้านบนจะหมดประสิทธิภาพก่อนเมื่อเทียบกับตัวดูดซับด้านล่าง และชั้นของตัวดูดซับจะหมดประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามเวลาการใช้งานคอลัมน์ ดังนั้นความเข้มข้นของสิ่งสกปรกในน้ำซึ่งผ่านการดูดซับแล้วก็จะเพิ่มขึ้นตามเวลาเช่นเดียวกัน ความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับได้มีค่าประมาณ 5 - 10 เปอร์เซ็นต์ของน้ำเสียเข้าระบบ จุดนี้เรียกว่า จุด breakthrough ดังรูปที่ แสดงให้เห็นว่าเวลาเริ่มต้นการดูดซับจนถึงจุดbreakthrough เรียกว่า เวลาการใช้งาน (service time) เมื่อตัวดูดซับไม่สามารถดูดซับได้อีก เรียกว่า จุดที่ตัวดูดซับหมดประสิทธิภาพ (exhaust point) ณ จุดนี้ ความเข้มข้นของน้ำเสียออกจากระบบ ( $C_e$ ) เท่ากับความเข้มข้นของน้ำเสียเข้าระบบ ( $C_0$ )



ภาพที่ 2.6 การเคลื่อนตัวของ adsorption zone  
ที่มา : Clark and Lykins (1989)

สำหรับชั้นสารดูดซับที่อยู่กับที่ตามทิศทางการไหลของน้ำเสียเวลาการใช้งาน ( service time ) ของตัวดูดซับขึ้นอยู่กับ

- 8.1 ความลึกชั้นตัวดูดซับ เวลาการใช้งานของตัวดูดซับจะมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความลึกของชั้นตัวดูดซับ และจะลดลงเมื่อความลึกของชั้นตัวดูดซับลดลง
- 8.2 พื้นที่ผิวจำเพาะตัวดูดซับ (specific surface area) ตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก เวลาการใช้งานของตัวดูดซับจะมากกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย
- 8.3 อัตราการบำบัด ส่งผลต่อเวลาการใช้งานของตัวดูดซับ เนื่องจากที่อัตราการบำบัดสูง เวลาการใช้งานย่อมน้อยกว่าที่อัตราการบำบัดต่ำ
- 8.4 ความเข้มข้นของน้ำเสียที่เข้าสู่กระบวนการดูดซับ ส่งผลต่อเวลาการใช้งาน เมื่อความเข้มข้น ของน้ำเสียที่เข้าสู่กระบวนการดูดซับสูงทำให้เวลาการใช้งานมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของน้ำเสียที่เข้าสู่กระบวนการดูดซับต่ำ

### 9. การหาสัมประสิทธิ์ทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในสมการการดูดซับแบบต่อเนื่องของ

#### Bohart-Adams

จากความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการเดินระบบก่อนถึงจุดเบรคท루 (Service Time) กับ ความลึกของคอลัมน์หรือที่นิยมเรียกกันว่า Bed Depth-Service Time Curve สามารถนำไปใช้ประโยชน์ ในการทำนายความสามารถในการดูดติด และอัตราการดูดติดของถ่านกัมมันต์ในคอลัมน์ที่สภาวะอัตราการไหลหนึ่งได้โดยใช้โมเดลที่มีชื่อว่า Bohart-Adams Model ซึ่งคิดขึ้นโดย Bohart และ Adams สมการ การดูดซับแบบต่อเนื่องของ Bohart-Adams เป็นสมการที่ใช้ในการออกแบบการดูดซับสำหรับบำบัดน้ำ เสียในระดับ full-scale ซึ่งแสดงได้ดังนี้ (Eckenfelder, 1989)

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} D - \frac{v}{KN_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (2.5)$$

โดยที่

t	=	เวลาการใช้งาน (h)
v	=	อัตราเร็วของน้ำ (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> • h)
D	=	ความลึกของชั้นถ่าน (m)
D <sub>0</sub>	=	ความลึกวิกฤตของชั้นถ่าน (m)
K	=	ค่าอัตราการดูดติด (m <sup>3</sup> /kg • h)
N <sub>0</sub>	=	ค่าความสามารถในการดูดติด (BDST adsorption capacity) (kg/m <sup>3</sup> )
C <sub>0</sub>	=	ความเข้มข้นของน้ำเข้า (kg/m <sup>3</sup> )
C <sub>b</sub>	=	ความเข้มข้นของน้ำออกที่จุดเบรคท루 (kg/m <sup>3</sup> )

ซึ่งความยาวของ Mass Transfer Zone หรือความลึกวิกฤตของชั้นถ่าน (Critical Bed Depth) มีค่าดังนี้เมื่อ t = 0

$$D_0 = \frac{v}{KN_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (2.6)$$

ในกรณีนี้  $D_0$  เรียกว่าความลึกวิกฤต (critical bed depth) คือความสูงของชั้นสารดูดซับที่จะทำให้ค่า  $C_0$  ลดเหลือ  $C_B$  และจากสมการที่ 13 สามารถหาค่าได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง  $t$  กับ  $D$  จะได้

เส้นตรงที่มีค่าความชัน (a) เท่ากับ  $\frac{N_0}{C_0 v}$  ค่า  $K$  หาได้จาก

$$\text{Intercept} = \frac{-1}{KC_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (2.7)$$

### 10. ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งพบว่ามีอยู่ 3 แบบตามลักษณะของโครงสร้างของผลึกคือ Anatase, Rutile และ Brookite สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด Anatase และ Rutile จะอยู่ในรูปผง โดยทั้ง 2 ชนิดนี้จะมีสมบัติใกล้เคียงกันมาก เช่น ความมันวาว ความแข็งและความหนาแน่น พบว่าที่อุณหภูมิ 915 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิด Anatase สามารถเปลี่ยนเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Rutile ได้ คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์

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

ที่มา: Amethyst Galleries, Inc. (1996)

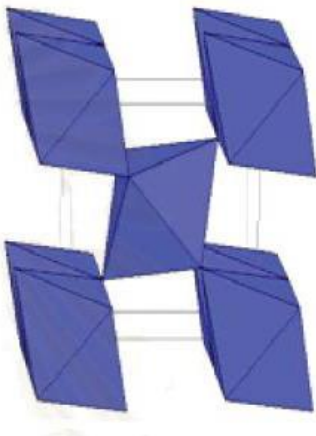
ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติดังนี้

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

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่ในธรรมชาติมีรูปแบบของผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่

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

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทสถูกนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย โดยทั้งสองมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ผลึกทั้งสองแบบถือว่าเป็นแบบธรรมดาที่พบได้ทั่วไป เพราะสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย โดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลึกแบบอนาเทสจะมีถูกกระตุ้นด้วยแสงดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลึกแบบรูไทล์ เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาดูดติดและหลุดออกของออกซิเจนในรูปแบบของ  $O_2^-$  และ  $O^-$  ได้ดีกว่า และมีอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลที่ต่ำกว่า (Sclafani and Herrmann, 1996) สำหรับโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.7 และเมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ระหว่างผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทสจะแสดงดังตารางที่ 2.8

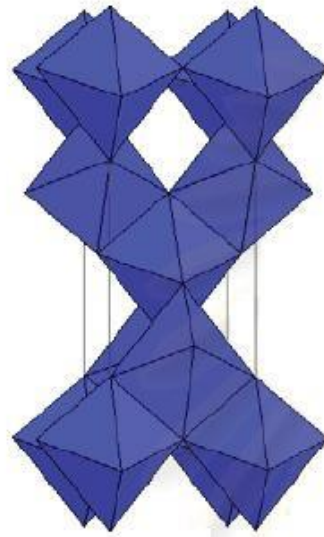


$$E_g = 3.0 \text{ eV}$$

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

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

รูไทล์



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

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

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

อนาเทส

รูปที่ 2.7 การเคลื่อนตัวของ adsorption zone  
ที่มา : Sornsa-ard (2007)

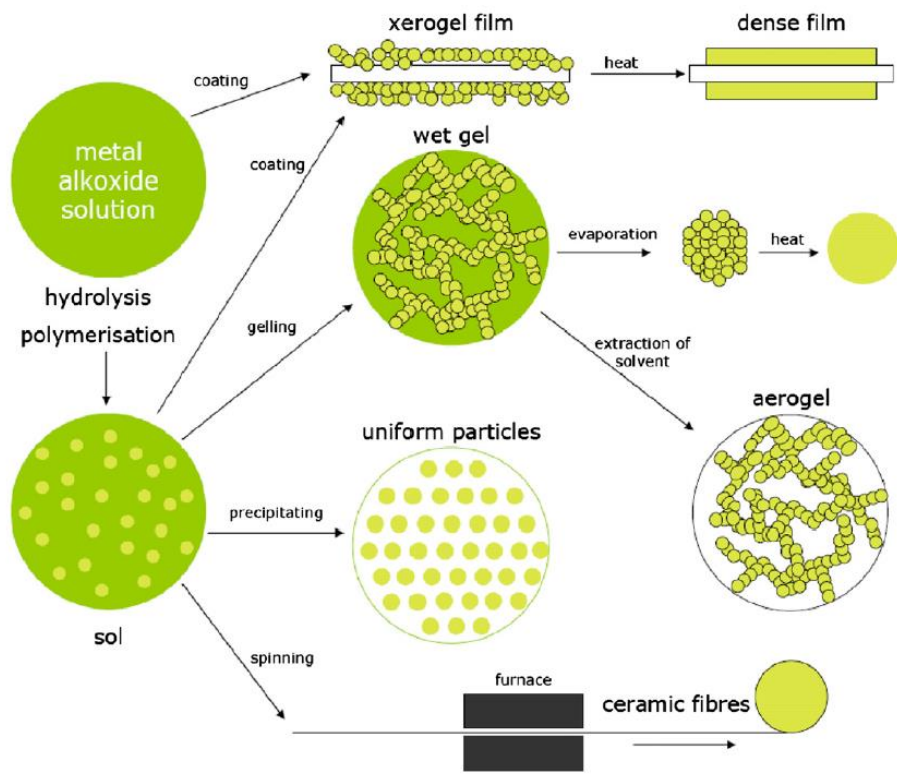
ตารางที่ 2.8 การเปรียบเทียบลักษณะสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ระหว่างผลึกชนิดรูไทล์และอนาเทส

Properties	Rutile	Anatase
Crystalline form	Tetragonal system	Tetragonal system
Band gap energy (eV)	3.03	3.20
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.250	3.894
Refractive index	2.71	2.52
Hardness (Mohs)	6.0-7.0	5.0-6.0
Permittivity	114	31
Gibbs free energy, $\Delta G_f^\circ$ (kcal/mol)	-212.6	-211.4
Lattice constant, a (Å)	4.593	3.784
Lattice constant, c (Å)	2.959	9.519
Melting point (°C)	1,858	Change to rutile at high temperature $\sim 915^\circ\text{C}$

ที่มา : ญาณิศา, 2550

### 11. ทฤษฎีโซล-เจล (sol-gel)

กระบวนการโซล-เจล เป็นวิธีการที่ใช้เตรียมสารละลายในการสร้างวัสดุจำพวกเซรามิกและแก้ว หลักการพื้นฐานของกระบวนการ คือ สารที่นำมาใช้ในการเตรียมการเคลือบจะเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะหรือสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคเล็กๆ ในของเหลว และจะเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (sol) เป็นสถานะกึ่งของแข็งที่เรียกว่า เจล (gel) โดยการดึงน้ำออกหรือการเพิ่มอุณหภูมิ หลังจากนั้นนำไปผ่านความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการซึ่งมีอนุภาคขนาดเล็กมาก (ประมาณ 1-1,000 นาโนเมตร) ดังขั้นตอนที่แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนของเทคนิคโซล-เจล และผลิตภัณฑ์ต่างๆ  
ที่มา : Cannavale. *et al.* (2010)

12. การเคลือบผิวด้วยวิธีโซล-เจล

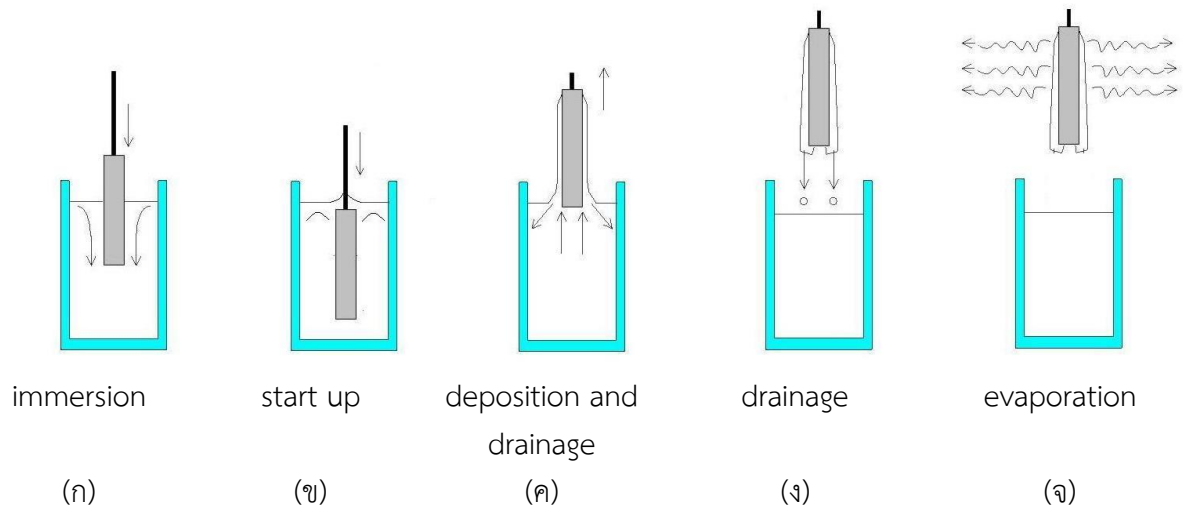
วิธีการเคลือบผิวมี 2 แบบที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป คือการจุ่มเคลือบแบบกะ (batch dip coating) และการจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (continuous dip coating)

การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch dip coating)

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

- (ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงาน (immersion)
- (ข) ขั้นตอนการเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (start up)
- (ค) ขั้นตอนที่สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (deposition and drainage)
- (ง) ขั้นตอนที่สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (drainage)
- (จ) ขั้นตอนที่สารละลายระเหย (evaporation)

สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนการระเหยมักจะเกิดขึ้นพร้อมๆกับขั้นตอน ข ถึง ง



ภาพที่ 2.9 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบกะ  
ที่มา : ดัดแปลงจาก Selim (2004)

วิธีการเคลือบด้วยโซล-เจลนั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับกำลังของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหย นั่นคือ อัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับ การเคลื่อนที่ของก๊าซที่ชั้นขอบเขตต่างๆ ที่อยู่ติดกับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการ เคลื่อนที่ของก๊าซเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้การแพร่เพิ่มขึ้นได้อย่างมาก

ตารางที่ 2.9 ข้อดีและข้อเสียของการเคลือบด้วยเทคนิคโซล-เจล

ข้อดี	ข้อเสีย
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ได้โครงสร้างเอกพันธ์ (homogeneity)</li> <li>2. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง</li> <li>3. ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ                         <ol style="list-style-type: none"> <li>3.1 ประหยัดพลังงาน</li> <li>3.2 ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง</li> </ol> </li> <li>4. ได้ของแข็งอสัณฐานชนิดใหม่</li> <li>5. ได้ของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกชนิดใหม่</li> <li>6. ได้เจลที่มีคุณสมบัติเฉพาะ</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. สารเคมีมีราคาสูง</li> <li>2. เกิดการหดตัวมากในกระบวนการผลิต</li> <li>3. เกิดช่องว่างขนาดเล็กในโครงสร้าง</li> <li>4. สารละลายอินทรีย์บางชนิดเป็นอันตราย</li> <li>5. ใช้เวลานาน</li> </ol>

ที่มา : ธรรมศักดิ์ (2555)

### 13. การประยุกต์ใช้เทคนิคโซล-เจลร่วมกับสารเจือปนอื่นๆ

การเติมสารเจือปนอื่นๆเป็นวิธีการหนึ่งในการเพิ่มการตอบสนองทางสเปกตรัมของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำกับแสง ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการเจือสารที่ทำจากโลหะต่างๆ เช่น แพลทินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd), ทอง (Au), เงิน (Ag), และอื่น ๆ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมสารเจือปนโลหะอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน, กำมะถัน และคาร์บอน เป็นต้น (Colon et al., 2004; Crisan et al., 2008) ซึ่งวิธีการดังกล่าว

เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ กลไกในการเกิดอิเล็กตรอนโดยการฉายรังสีอัลตราไวโอเลตบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดได้ดีขึ้น รวมทั้งทำให้เกิดเสถียรภาพของการเกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ (Hole) และทำให้ลดอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล Crisan et al. (2008) ได้ศึกษาการเติมสารเจือปนไอออนโลหะ 21 ชนิด บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีอนุภาคในระดับนาโนเมตร พบว่า การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเจือปนไอออนโลหะที่เติมลงไป (dopant)

#### 14. หลักการเบื้องต้นของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

การที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ทำให้ปฏิกิริยานั้นๆ เกิดได้เร็วขึ้น กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นกระบวนการที่มีการใช้แสงร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมี 2 ส่วน ได้แก่

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

##### 14.1. กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิว (adsorption process)

กระบวนการเกาะหรือดูดติดผิวจะเกิดได้นั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของสารบางชนิดในการดักจับโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในรูปของเหลวหรือก๊าซมาเกาะจับและติดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นที่สภาวะ 2 สภาวะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับ ของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) โดยสำหรับงานวิจัยนี้จะศึกษากระบวนการดูดติดผิวในสภาวะก๊าซกับของแข็งสำหรับ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวกับขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาด 6.6 และ 14.8 นาโนเมตร ส่งผลให้ปริมาตรของรูพรุนและความหนาแน่นของพื้นผิว OH - ลดลงและรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทดสอบกับ AS (III) และ As (V) มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงสัมพันธ์กับ  $S_{BET}$  ของอนุภาค นอกจากนี้เมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 30.1 นาโนเมตร จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง (Xu and Meng., 2009) นอกจากนี้ในการทดสอบกระบวนการดูดติดผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5.6 และ 7.6 นาโนเมตรสามารถทำให้เกิดพื้นที่ผิวสัมผัสได้ถึง 80 ตารางเมตรต่อน้ำหนักในหน่วยกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (Zaki et al., 2010) อย่างไรก็ตามแม้ว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มอัตราการดูดติดผิวของสารที่ต้องการกำจัดโดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน แต่ในรูพรุนของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสงไม่สามารถส่องถึงก็จะไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันซึ่งการเพิ่มพื้นที่ผิวดังกล่าวจะเป็นเพียงปัจจัยช่วยสนับสนุน (Yamazaki et al., 2007)

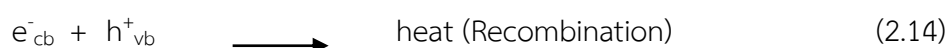
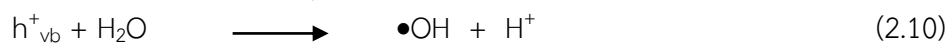
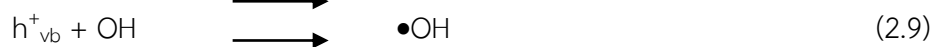
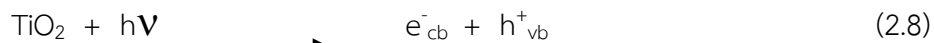
##### 14.2. กระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก (photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) เป็นกระบวนการที่มีบทบาทในการกำจัดสารปนเปื้อนต่างๆ ในสิ่งแวดล้อม เช่น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ สี กลิ่น และจุลินทรีย์ เป็นต้น โดยกระบวนการดังกล่าวจะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการฉายแสงอัลตราไวโอเลตระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารปนเปื้อน กระบวนการโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง (Photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Band Gap, Eg) ตกกระทบผิวหน้า

อนุภาคสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่าโฮล (Hole) แทนด้วยสัญลักษณ์  $h^+_{vb}$  ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในแถบการนำไฟฟ้าแทนด้วยสัญลักษณ์  $e^-_{cb}$  ซึ่ง  $h^+_{vb}$  และ  $e^-_{cb}$  สามารถที่จะกลับมาอยู่ในสภาวะเดิมได้อีก เรียกว่ารีคอมบิเนชัน (Recombination) ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก และที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในก๊าซ เรียกว่า รีดักชัน (Reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในก๊าซไปสู่โฮลในแถบวาเลนซ์ เรียกว่า ออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (Strong Oxidant)

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

กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ด้วยสมการ 1 ถึง 7 (Al-Ekabi *et al.*, 1991; Belapurkar *et al.*, 2010) และแสดงในรูปที่ 2.10



เมื่อ

$h\nu$  = อนุภาคของแสง (Photon)

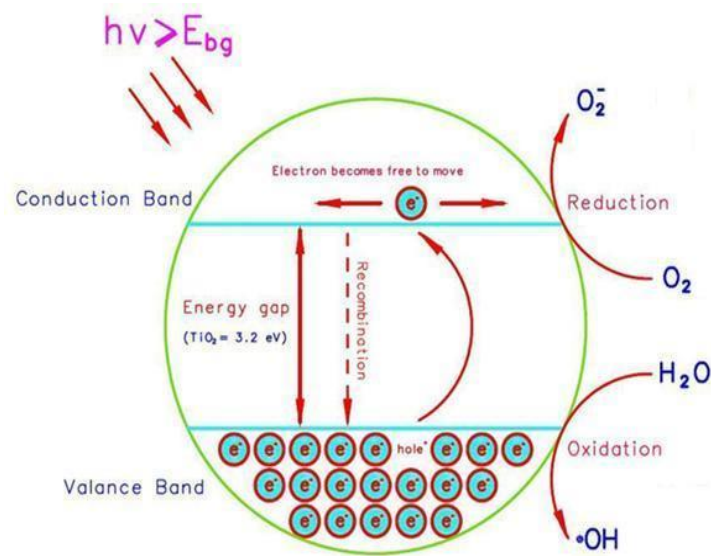
$h^+_{vb}$  = โฮลที่แถบวาเลนซ์

$e^-_{cb}$  = อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า

$\bullet\text{OH}$  = ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radicals)

$\text{O}_2^-$  = ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Superoxide Ion Radicals)

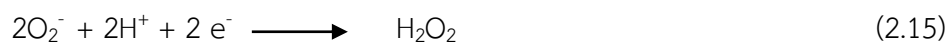
R = โมเลกุลของสารอินทรีย์ (Organic Molecule)



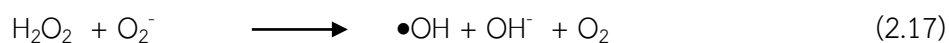
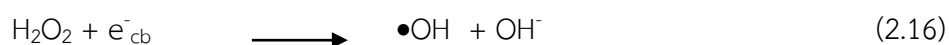
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก  
ที่มา : ดัดแปลงจาก Oppenländer T.(2002)

#### 14.3. กลไกในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า ( $e^-_{cb}$ ) ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลออกซิเจน ( $O_2$ ) ที่ดูดติดผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้โมเลกุลออกซิเจนเปลี่ยนไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์อ็อกไซด์ ( $O_2^-$ ) ส่วนโฮลที่แถบวาเลนซ์ ( $h^+_{vb}$ ) สามารถรับอิเล็กตรอน (Oxidized) จากโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในก๊าซได้โดยตรงหรือไฮดรอกซิลไอออน (Hydroxyl ions :  $OH^-$ ) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\bullet OH$ ) และยังทำให้โมเลกุลของน้ำ ( $H_2O$ ) ที่ดูดติดผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ด้วยเช่นกัน ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่แรง (Strong Oxidizing Agent) มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูง (Highly Reactive) และทำหน้าที่สลายโมเลกุลสารอินทรีย์ในก๊าซที่ดูดติดผิวหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ดังสมการที่ 2.15 (Chen *et al.*, 1999)



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยจะทำปฏิกิริยากับ  $e^-_{cb}$  ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังสมการที่ 2.16 และ 2.17 (Chiou *et al.*, 2008)



## 15. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

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

15.1 ค่าพีเอช ประสิทธิภาพในการโฟโตคะตะไลติกขึ้นอยู่กับค่าพีเอช ในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย เพราะประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ (Poullos and Aetopoulou, 1999) โดยประจุที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำและจะเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูง (สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าพีเอชที่ทำให้ประจุเป็นกลาง (Isoelectric Point, 6-6.3) โหล์ ( $h^+_{vb}$ ) จะมีอิทธิพลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) เมื่อค่าพีเอชน้อยกว่า 3 ในขณะที่ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\bullet OH$ ) มีความสำคัญในการทำปฏิกิริยาที่ค่าพีเอชมากกว่า 3 นอกจากนี้ค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไปยังทำให้ค่าช่องว่างพลังงาน  $E_g$  ของสารกึ่งตัวนำประเภทเมทัลออกไซด์ (Metal oxide) เปลี่ยนแปลงได้ (0.059 mV/pH Unit) (Staffort et al., 1996)

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

15.3 อุณหภูมิ จากทฤษฎีทางจลนศาสตร์ (Kinetic theory) อุณหภูมินับเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างมาก ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (langphasuk, 1997) ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius) เขียนได้ดังสมการที่ 2.18

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2.18)$$

เมื่อ	k	= ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (นาที) <sup>-1</sup> (Reaction rate constant, min <sup>-1</sup> )
	A	= แฟคเตอร์ของความถี่ (นาที) <sup>-1</sup> (Frequency factor or pre-exponential, min <sup>-1</sup> )
	Ea	= พลังงานกระตุ้น (จูล/โมล) (Activation energy, J.mole <sup>-1</sup> )
	Rg	= ค่าคงที่ของก๊าซ = 8.3143 จูล/โมล เคลวิน (Gas Constant = 8.314 J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	T	= อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน) (Absolute temperature, K)

ซึ่งสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ได้จากความชันของกราฟลอการิทึม (Logarithm) ที่เขียนกราฟระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $k$ ) กับค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์  $1/T$  (K) จากสมการที่ 2.19 (langphasuk, 1997)

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.19)$$

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

15.4. ปริมาณและความดันย่อยของออกซิเจน อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ยึดจับ  $e^-_{cb}$  ที่แถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (สมการที่ 4) และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) ต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สมการที่ 8) และด้วยเหตุนี้ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวยึดเวลาการกลับมารวมตัวกันใหม่ (Recombination) ของ  $e^-_{cb}$  และ  $h^+_{vb}$  โดยออกซิเจนยังทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 2.20 (Kim et al., 2002)



เมื่อพิจารณาผลกระทบของความดันย่อยต่อโครงสร้าง และกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีสปัตเตอริง (sputtering) จากการทดลองได้ศึกษาพฤติกรรมการย่อยสลายของสารละลายเมทิลออเรนจ์ (methyl orange) โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันย่อยของออกซิเจนจะส่งผลโดยตรงต่อค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งคือทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกสูงขึ้น (Liu et al., 2004)

15.5. ความเข้มของแสง เนื่องจากความเข้มของแสงขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง (ความเข้มแสงคือ พลังงานต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาจนภาคแสง 1 โฟตอน (photon) ที่มีความถี่  $\nu$  มีพลังงาน  $E = h\nu$  คิดเป็น 1 ควอนตัม) ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น  $E$  ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบ} &= \text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบ} / \text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน} \\ &= E_T / h\nu \end{aligned}$$

$$\text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบต่อ 1 วินาที} = \text{ความเข้มของแสง} / h\nu$$

ไอน์สไตน์(Einstein) ได้ตั้งสมมติฐานว่า 1 โฟตอนจะทำให้เกิด 1 โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) (ทบทวนมหาวิทยาลัย, 2533) ดังนั้น

จำนวนโฟโตอิเล็กตรอน  $\propto$  จำนวนโฟตอน  $\propto$  ความเข้มของแสง

เพื่อที่จะกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ให้เกิด  $e^-_{cb}$  และ  $h^+_{vb}$  ต้องมีพลังงานอย่างน้อย 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ผลของความเข้มของแสงที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามระดับของความเข้มแสงได้ 3 ระดับคือ

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

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

### 19. การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.10 แสดงระบบบำบัดที่ถูกนำมาใช้ในการกำจัดพาราควอท

ระบบบำบัด	สภาวะการทดลอง	วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์	ผลและอภิปรายผล	อ้างอิง
UV light over TiO <sub>2</sub> -coated polypropylene film	[PQ] <sub>0</sub> =50 mg/l T=26°C 15 ml O <sub>2</sub> /min 8.8×10 <sup>-5</sup> gTiO <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup> for polythene and 3.1×10 <sup>-5</sup> gTiO <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup> for polypropylene	UV-spectrophotometer	ย่อยสลายได้หมดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HCl และ NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> เล็กน้อย ในเวลา 6 ชั่วโมง	K. Tennakone <i>et al.</i> , (1996)
UV light over commercial TiO <sub>2</sub>	[PQ] <sub>0</sub> =10,20 and 40 mg/l UV (365 nm) 50 ml O <sub>2</sub> /min 200 mg TiO <sub>2</sub> /L pH=4,6.6,7 and 9	HPLC	พาราควอทถูกย่อยสลายอย่างช้าๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 mg/l pH=6 เวลาที่ใช้ในการย่อยสลายเท่ากับ 3 ชั่วโมง	E. Moctezuma <i>et al.</i> , (1999)
UV light over TiO <sub>2</sub>	[PQ] <sub>0</sub> =1000 mg/l 0.5Lair/min TiO <sub>2</sub> film( three-time coating attained from the hydrothermal method). UV-light intensity:36W/m <sup>2</sup>	Potassiumferric-oxalate actinometrical method	พาราควอททั้งหมดถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง	M. Kang <i>et al.</i> , (2002)
UV light and/or air-sparging over TiO <sub>2</sub>	[PQ] <sub>0</sub> =100 mg/l 1 Lair/min 0.1gTiO <sub>2</sub> /L UV-light intensity:4,8,12,24 and 36 W/m <sup>2</sup>	UV-spectrophotometer	อัตราการย่อยสลายเท่ากับ 0.54 mg/L การย่อยสลายจะเพิ่มขึ้น50% เมื่อเพิ่ม air-sparging	J.C. Lee <i>et al.</i> , (2003)

ตารางที่ 2.10 แสดงระบบบำบัดที่ถูกนำมาใช้ในการกำจัดพาราควอท (ต่อ)

ระบบบำบัด	สภาวะการทดลอง	วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์	ผลและอภิปรายผล	อ้างอิง
UV light over commercial TiO <sub>2</sub>	[PQ] <sub>0</sub> =20 mg/l 0.04 and 0.4 gTiO <sub>2</sub> /L UV-light intensity:140 W/m <sup>2</sup>	UV-spectrophotometer	การย่อยสลายเกิดขึ้นเกือบสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที ปริมาณตัวเร่ง 0.4 g/L	M.J. Cantavenera <i>et al.</i> , (2007)
O <sub>3</sub>	[PQ] <sub>0</sub> =231-2057 mg/l 38.6LO <sub>3</sub> /h pH=4.2-8.0	HPLC	พาราควอทย่อยสลายเมื่อเวลาผ่านไป120นาที pH=8	E. Kanchanatip <i>et al.</i> , (2011)
Heterogeneous Fenton (AC-Fe as catalyst)	[PQ] <sub>0</sub> =20 mg/l 1 g catalyst/L T=70°C [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =12.5 mM	HPLC	การย่อยสลายเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เนื่องจากความเข้มข้นของ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ไม่เพียงพอ	P.C. Kearney <i>et al.</i> , (1985)