

การดูดซับ Cr^{6+} ด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกโดยดั่งปฏิกรณ์แบบกะถูกตรึงด้วยไททานเนียมไดออกไซด์

Adsorption Aqueous Cr^{6+} by Immobilized TiO_2 Photocatalytic Batch Reactor

เสรีย์ ตูประกาย

Seree Tuprakay

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยรามคำแหง กรุงเทพมหานคร 10420

E-mail: seree4008@ram1.ru.ac.th

รศ.ดร.วินัย เลียงเจริญสิทธิ์

Winai Liengcharernsit

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร 10900

สิรวลภ์ เรืองช่วย

Sirawan Ruangchuay

ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนดุสิต กรุงเทพมหานคร 10300

บทคัดย่อ

โครเมียมวาเลนซ์หก (Cr^{6+}) เป็นสารที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในวงการอุตสาหกรรม น้ำเสียที่มีสารเหลือทิ้ง Cr^{6+} เป็นพิษ และส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต สำหรับการกำจัด การควบคุม และบำบัด ทำได้โดยการลดค่าอิเล็กตรอนจากวาเลนซ์หกให้เป็นวาเลนซ์สาม (Cr^{3+}) โดยใช้สารเคมีจำพวกรีดิวซ์ (Reducing agent) สำหรับการดูดซับด้วยกระบวนการทางโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic) โดยดั่งปฏิกรณ์แบบกะที่ตรึงด้วยไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวิธีการบำบัดทางเลือกหนึ่ง โดย TiO_2 ที่ถูกตรึงไว้สามารถดูดซับ Cr^{6+} ไว้เมื่อ TiO_2 ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จากแหล่งกำเนิดแสง คือ หลอด UV 125 วัตต์ ส่วน TiO_2 ถูกยึดด้วยโพลีเอสเตอร์เรซิน (Polyester-resin) บนพื้นที่ผิวขนาด 70.88 ตารางเซนติเมตร สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ทำการทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกภายใต้ตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ ค่าความเป็นกรดค่า ค่าความเข้มแสง และค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} จากการศึกษพบว่า อัตราการดูดซับมีค่าลดลงจนคงที่เมื่อเวลาการใช้งานของ TiO_2 ผ่านไป 14 ชม. ที่ความเข้มแสง 171 W/m^2 และ ที่ความเข้มแสง 36 W/m^2 อัตราการดูดซับลดลงจนคงที่เมื่อเวลาการใช้งานของ TiO_2 ผ่านไป 4 ชม. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 3 โมลาลิตี (M) สามารถใช้ฟื้นฟูสภาพของ TiO_2 เพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำได้และมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นด้วย

ABSTRACT

Hexavalent chromium (Cr^{6+}) is extensively used in industry for a selection of purposes. It is an extremely toxic pollutant. The effects of Cr^{6+} are dangerous on living species. It could be controlled by removal or reduction to the trivalent chromium (Cr^{3+}). The photocatalytic

adsorption of aqueous Cr^{6+} with immobilized titanium dioxide (TiO_2) batch reactor is being considered as an alternative process. Immobilized TiO_2 batch reactor is able to adsorb of Cr^{6+} in the presence of ultraviolet (UV) light. The light source used was 125 watt ultraviolet (UV) lamp. TiO_2 were fixed at the bottom with a polymer-resin. An immobilized TiO_2 plate with surface area is 70.88 cm^2 . In this research, photocatalytic reaction under a variety of conditions (e.g., pH, light intensity, and initial concentration) was studied. With an increase in contact time, dichromate anion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) adsorption efficiency decreases until saturated adsorption is completed in 14 hrs at 171 W/m^2 . At 36 W/m^2 , the adsorption reaction was almost constant after 4 hrs. The sodium hydroxide (NaOH) was the best regenerator solutions. The immobilized TiO_2 was activated and reuse for adsorption of Cr^{6+} solutions.

1. บทนำ

สารประกอบไดโครเมต (Dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) นำมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เป็นผลให้น้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมมี Cr^{6+} ในรูปของ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ปนเปื้อนออกมาด้วย ซึ่งเป็นสารมีพิษ ก่อมะเร็ง กัดกร่อนต่อผิวหนัง ไม่สามารถย่อยสลายเองได้ในสิ่งแวดล้อม มีพิษต่อสิ่งมีชีวิตในห่วงโซ่อาหาร การกำจัด Cr^{6+} ออกจากน้ำเสียมีหลากหลายวิธี เช่น การตกตะกอนด้วยไฟฟ้าเคมี [1] การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การกรองผ่านเยื่อแผ่น รีเวอร์สออสโมซิส (reverse osmosis) การดูดซับ (adsorption) ด้วยเส้นใยปาล์ม หรือวัสดุธรรมชาติอื่น ๆ ที่ให้ความสามารถในการดูดซับสูง เช่น ถ่านกัมมันต์ [2, 3] กระบวนการกำจัด Cr^{6+} ออกจากน้ำเสียต้องใช้พลังงาน และสารเคมีในปริมาณมาก [4] ส่วน

กระบวนการโฟโตแคตตาไลซิสสามารถดูดซับ Cr^{6+} เมื่อฉายแสง UV บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แสงมีพลังงานโฟตอน ($h\nu$) มากกว่า หรือเท่ากับแถบพลังงาน ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล ($e^- - h^+$) ทำปฏิกิริยาในการลดพิษของ Cr^{6+} ได้ และดูดซับ Cr^{6+} ไว้ที่ผิวของ TiO_2 อย่างเหนียวแน่นเมื่อเกิด h^+ งานวิจัยนี้ทำการทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกภายใต้ตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 3 ความเข้มแสงที่ 36 และ 171 W/m^2 และความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr^{6+} ที่ 5 25 และ 50 ppm. มุ่งเน้นการศึกษาถึงการดูดซับของ Cr^{6+} บนผิวของ TiO_2 ที่ตรึงบนฉาบปฏิกรณ์แบบกะ

2. วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

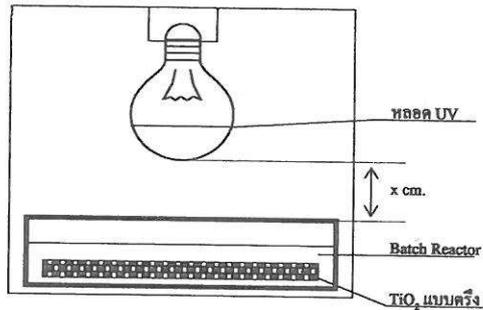
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานทดลองคือ TiO_2 (UNILAB) เตรียมสารละลาย Cr^{6+} จากการสารโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, UNILAB) ในน้ำกลั่น ใช้กรดซัลฟูริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ (H_2SO_4 and $NaOH$) เพื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำเสียสังเคราะห์ 1.5-Diphenylcarbazide (BDH) ใช้ทำปฏิกิริยากับ Cr^{6+} ในสภาวะเป็นกรด เพื่อให้เกิดสีม่วงแดงสำหรับการวิเคราะห์ Cr^{6+}

2.2 การวิเคราะห์

การวิเคราะห์ ค่า Cr^{6+} ใช้วิธีเทียบสี (Colorimetric method) [5, 6] วัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectronic Genesys 5, Milton Roy, New York) ในสภาวะความเป็นกรด สำหรับค่าโครเมียมทั้งหมด (Total Cr) ในน้ำเสียสังเคราะห์ วัดด้วยอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรมิเตอร์ (AAS, Perkin Elmer, Model Analyse100) ค่าความเข้มข้นของ Cr^{3+} ได้จากการคำนวณโดยค่าความแตกต่างของความเข้มข้นระหว่าง โครเมียมทั้งหมดกับความเข้มข้นของ Cr^{6+} ในน้ำเสียสังเคราะห์ [7]

2.3 อุปกรณ์การทดลอง

ภาพที่แสดงในรูปที่ 1 ประกอบด้วย หลอด UV (Philips HPR 125 watt UV lamp) ติดตั้งเหนือถังปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) ที่ตรึงด้วย TiO_2 (TiO_2 immobilized) ซึ่งถูกยึดด้วยโพลีเอสเตอร์เรซิน (Polyester-resin) หลอดไฟให้กำเนิดแสงขนาด 300-400 nm ความเข้มแสงที่ 171 W/m^2 และ 36 W/m^2 การทดลองทั้งหมดทำการทดลองในสภาพอุณหภูมิห้องทดลอง



รูปที่ 1 ระบบการทดลองแบบกะ

2.4 การทดลอง

ก่อนการทดลองทำการเปิดหลอดไฟเพื่อให้แสงลงที่เป็นเวลาอย่างน้อย 30 นาที ด้วยน้ำกลั่น และดำเนินการทดลองภายใต้ความมืด 20 นาที การทดลองถูกออกแบบเพื่อที่จะศึกษาการดูดซับ Cr^{6+} ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ (1) ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 5, 25 และ 50 ppm, (2) อายุการใช้งานของ TiO_2 (3) ความเข้มแสง UV ที่ 171 W/m^2 และ 36 W/m^2 สารละลาย Cr^{6+} ที่ใช้ในการทดลอง 40 มิลลิลิตร ค่า pH เท่ากับ 3 ทำการเปลี่ยนตัวอย่างน้ำเสียทุก ๆ 2 ชั่วโมง และนำไปวิเคราะห์ตามหัวข้อ 2.2 ทำการทดลองซ้ำเป็นเวลาทั้งหมดประมาณ 45 ชั่วโมง เพื่อประเมินประสิทธิภาพในการดูดซับ ส่วนการฟื้นฟูสภาพของ TiO_2 ใช้ $NaOH$ 3 M [8] ทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของ TiO_2 ที่ใช้แล้ว เป็นเวลา 1 ชม. ในสภาพความเข้มแสง 171 W/m^2

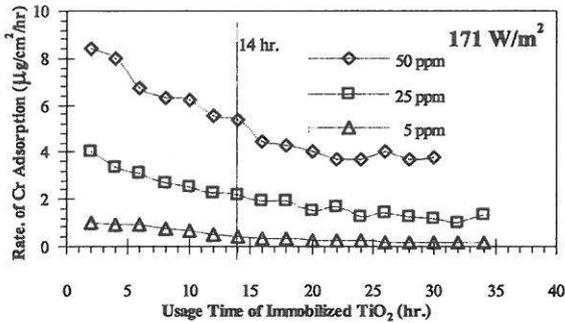
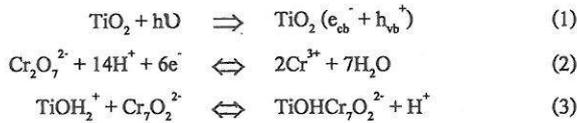
ค่าอัตราการดูดซับโครเมียม (Rate of Cr Adsorption) บน TiO_2 คำนวณได้จากค่าความแตกต่างของโครเมียมทั้งหมดที่ตรวจวัดได้ที่เวลาเริ่มต้นกับ ณ ที่เวลาถัดมาต่อพื้นที่และต่อเวลาทำการทดลองคือ 2 ชั่วโมง

3. ผลการวิจัย

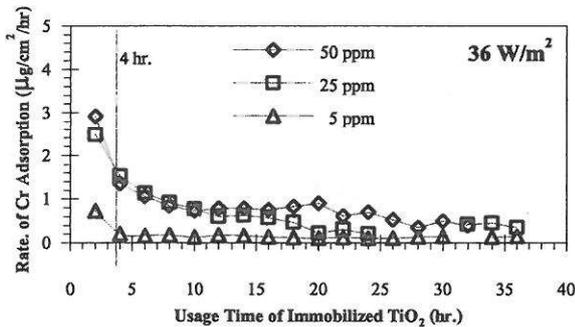
3.1 ผลของความเข้มแสง

จากรูปที่ 2 เทียบกับ รูปที่ 3 พบว่า ที่ความเข้มแสง 171 W/m^2 ความเข้มข้นเริ่มต้นเดียวกัน อัตราการดูดซับของโครเมียมในหน่วย $\mu g/cm^2/hr$ มีค่ามากกว่าอัตราการดูดซับของโครเมียมที่ความเข้มแสงที่ 36 W/m^2 เนื่องจากแสง UV มีพลังงานโฟตอนไปกระตุ้น TiO_2 ทำให้เกิด คู่อิเล็กตรอน-โฮล ($e^- - h^+$) ดังสมการ (1) และเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันดังสมการที่ (2) [8] บวกกับน้ำเสียสังเคราะห์มีค่า pH เท่ากับ 3 ซึ่งเป็นกรด สามารถเหนี่ยวนำผิวของ TiO_2 ให้มีประจุเป็นบวก (point of zero charge ของ TiO_2 เท่ากับ 6.2) ทำให้ดูดซับ สารประกอบ $Cr_2O_7^{2-}$ ซึ่งเป็นประจุลบไว้ที่ผิวของ TiO_2 คาดว่าเป็นพันธะทางไฟฟ้า (Electrostatically bonded) ที่พื้นผิวของ TiO_2 ดังนั้นความเข้มแสงที่มากกว่าย่อมให้ค่า e^- ที่มากกว่า ความเข้มแสงน้อย ทำผิวของ TiO_2 มีสภาพบวกมากขึ้นจึงดูดซับ $Cr_2O_7^{2-}$

ไว้มากเมื่อความเข้มแสง UV มากขึ้น พฤติกรรมดังกล่าวอาจอธิบายได้ด้วยสมการที่ (3) [9-11]



รูปที่ 2 อัตราการดูดซับ Cr บน TiO₂ โดยแปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 5 25 และ 50 mg/l ค่า pH 3 ณ อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3 อัตราการดูดซับ Cr บน TiO₂ โดยแปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 5 25 และ 50 mg/l ค่า pH 3 ณ อุณหภูมิห้อง

3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น

จากรูปที่ 2 และ 3 พบว่าที่ความเข้มแสงเริ่มต้นของ Cr⁶⁺ มากขึ้น อัตราการดูดซับของ โครเมียมมากขึ้นตาม ทั้งสองความเข้มแสงคือ 171 และ 36 W/m²

3.3 ผลของอายุการใช้งานของ TiO₂

อัตราการดูดซับมีค่าลดลงจนคงที่เมื่อเวลาการใช้งานของ TiO₂ ผ่าน 14 ชม. ที่ความเข้มแสง 171 W/m² ดังแสดงในรูปที่ 2 ส่วนที่ความเข้มแสง 36 W/m² อัตราการดูดซับลดลงเมื่อเวลาการใช้งานของ TiO₂ ผ่านไป 4 ชม. ดังแสดงในรูปที่ 3

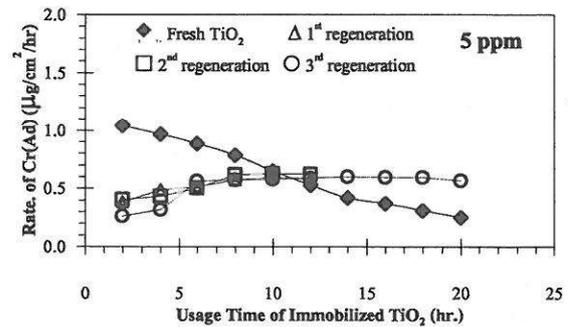
3.4 ผลของการฟื้นฟูสภาพของ TiO₂

TiO₂ ที่ใช้แล้วนำมาฟื้นฟูสภาพ และนำกลับมาใช้ในการดูดซับ Cr⁶⁺ อีก 3 ครั้ง แสดงในรูปที่ 4 5 และ 6 พบว่า TiO₂ มีอัตราการดูดซับที่ดึกว่าของใหม่ ที่ทุกความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr⁶⁺ คือ 5 25 และ 50 ppm. เนื่องจาก NaOH 3 M เข้าชะละลายโพสิเอสเตอร์เรซินบางส่วนที่เคลือบ TiO₂ ออกอาจเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับเพิ่มขึ้น การฟื้นฟูที่ใช้ NaOH ไปตามสมการ (4) [8] ดังต่อไปนี้

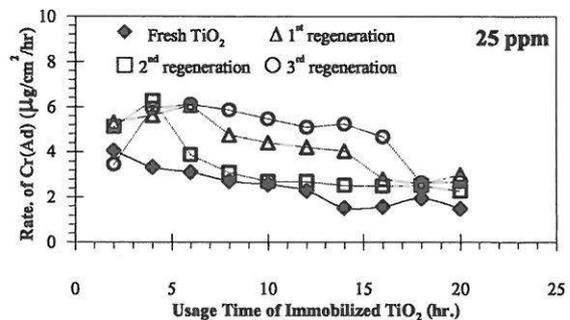


4. สรุปการวิจัย

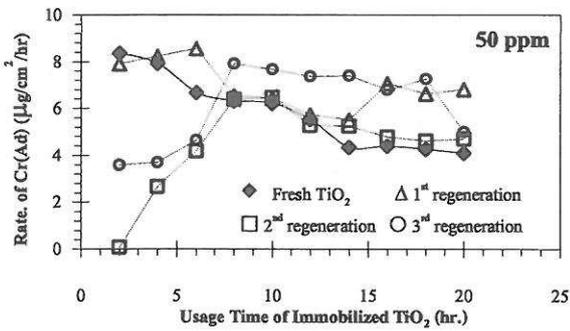
อัตราการดูดซับ โครเมียมบนผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ตรึงบนถึงปฏิกรณ์แบบกะที่ความเข้มแสง 171 W/m² มากกว่าที่ 36 W/m² และอัตราการดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cr⁶⁺ 50 > 25 > 5 ppm. ส่วน TiO₂ ที่ใช้แล้วนำมาฟื้นฟูใหม่ด้วยค่า NaOH (3 M) มีอัตราการดูดซับที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น



รูปที่ 4 ผลของการนำเอา TiO₂ มาฟื้นฟูสภาพ และ ใช้ซ้ำที่ความเข้มข้น Cr⁶⁺ เริ่มต้นที่ 5 ppm ความเข้มแสง 171 W/m² ค่า pH 3



รูปที่ 5 ผลของการนำเอา TiO₂ มาฟื้นฟูสภาพ และ ใช้ซ้ำที่ความเข้มข้น Cr⁶⁺ เริ่มต้นที่ 25 ppm ความเข้มแสง 171 W/m² ค่า pH 3



รูปที่ 6 ผลของการนำเอา TiO₂ มาฟื้นฟูสภาพ และใช้ซ้ำที่ความเข้มข้น Cr⁶⁺ เริ่มต้นที่ 50 ppm ความเข้มแสง 171 W/m² ค่า pH 3

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุน “อุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท-เอก” จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และได้รับทุนส่งเสริมการวิจัยเพิ่มเติมจาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง ทีมผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณวุฒินันท์ ศิริพงษ์สำหรับข้อมูลความเข้มแสง บริษัท Siam Chemical Industry สำหรับ polyester resin (POLYLITE FG-387) และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ฉัตรนัย จิระเดชะ รศ.ดร.ชาติ เขียมไชยศรี ศศ.ดร.วิไล เขียมไชยศรี และดร.มณฑล ฐานุดตมวงค์ สำหรับคำปรึกษา คำแนะแนวต่าง ๆ

เอกสารอ้างอิง

[1] เพิ่มพงษ์ ทุมวิเศษ, 2541. การกำจัดโครเมียมในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยวิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าเคมี. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต(สาขาภิบาลสิ่งแวดล้อม) มหาวิทยาลัยมหิดล.
 [2] จิราพร ชาญวิวัฒน์, 2542. การกำจัดโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โดย การดูดซับด้วยเส้นใยปาล์ม. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต (สาขาภิบาลสิ่งแวดล้อม) มหาวิทยาลัยมหิดล.

[3] ภาณุวัตร จิตพุทธิ, 2540. การกำจัดโลหะโครเมียม (VI) ด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี.
 [4] Khalil, L.B., Mourad, W.E. and Rophael, M.W., 1998. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr⁶⁺ over some semiconductors under UV/visible light illumination. Applied Catalysis B: Environmental, 17: 267-273.
 [5] APHA, AWWA and WEF., 1995. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Publication Office. American Public Health Association. Washington. 3-59.
 [6] Adams, V. D., 1990. Water and Wastewater Examination Manual, Lewis Publishers INC. Michigan. 64-66.
 [7] Schrank, S.G., Jose, H.J. and Moreira, R.F.P.M., 2002. Simultaneous photocatalytic Cr⁶⁺ reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. J. of Photochem. and Photobio. A: Chem., 147: 71-76.
 [8] Halmann, M.M., 1996. Photodegradation of water pollutants, CRC Press. Boca Raton. 54-55.
 [9] Ku, Y. and Jung, I.L., 2001. Photocatalytic Reduction of Cr⁶⁺ in Aqueous Solutions by UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide. Water Research, 35: 135-142.
 [10] Uyguner, C.S. and Bekbolet, M., 2004. Evaluation of humic acid chromium⁶⁺ and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions. Appl. Cat. B: Environ. 46: 267-275.
 [11] Fu, H., Lu, G. and Li, S., 1998. Adsorption and photo-induced reduction of Cr⁶⁺ ion in Cr⁶⁺-4CP(4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst. J. of Photochem. and Photobio. A: Chem. 114: 81-88.