

รายงานการวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อฆ่าเชื้อโรค

Development of Silver Catalyst for Disinfection

โดย

สุนทร ชวเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทกำหนดเรื่องประจำปี 2539

จาก

RA761

๕461

2540

สำนักงานคณะกรรมการสภาวิจัยแห่งชาติ

กันยายน 2540



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รายงานการวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อฆ่าเชื้อโรค

Development of Silver Catalyst for Disinfection

โดย

สุเมธ ชวเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทกำหนดเรื่องประจำปี 2539

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จาก

สำนักงานคณะกรรมการสภาวิจัยแห่งชาติ

กันยายน 2540

มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศน์
จังหวัดราชบุรี



ศูนย์วิทยบริการ
มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศน์

	RA761
	RA65
Call No.	2540
Acc.No.	138
21 MAR 1999	

รายงานการวิจัย

เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อฆ่าเชื้อโรค

Development of Silver Catalyst for Disinfection

ทุนอุดหนุนการวิจัย

จาก

สำนักงานคณะกรรมการสภาวิจัยแห่งชาติ

อนุมัติโดย

หัวหน้าโครงการ

(ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ)

(ดร. สุเมธ ชวเดช)

ผู้อำนวยการวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

1 กันยายน 2540

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1 กันยายน 2540

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอกล่าวขอบคุณอย่างสูงต่อสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้เงินสนับสนุนงานวิจัย งบประมาณแผ่นดินประเภทกำหนดเรื่องปี 2539 ขอกล่าวขอบคุณ Professor Erdogan Gulari แห่งภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยมิชิแกน ในการจัดหาโมโนลิทและให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้อย่างมาก ขอกล่าวขอบคุณ รศ. ดร. ส่งศรี กุลปรีชา และ รศ. ดร. ศิริรัตน์ เร่งพิพัฒน์ แห่งภาควิชาจุลชีววิทยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์เชื้อ *E. coli* ที่ใช้ในการทดลองนี้ ท้ายที่สุดขอกล่าวขอบคุณ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ ผู้อำนวยการวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้การสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ด้วยดีตลอดมา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อฆ่าเชื้อโรค
ชื่อหัวหน้าโครงการ ดร. สุเมธ ชวเดช

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินสำหรับฆ่าเชื้อโรคในน้ำ โดยทำการเตรียมอนุภาคโลหะเงินบนผิววัสดุ 2 ชนิด ได้แก่ โมโนลิธ ซึ่งมีลักษณะคล้ายรังผึ้งทำจากเซรามิกเคลือบด้วยอลูมินา และเม็ดอลูมินา ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มม โดยในการเตรียมอนุภาคโลหะเงินใช้ 2 วิธี คือ การรีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ และการรีดิวซ์ด้วยความร้อน เมื่อทำการทดลองผ่านน้ำตัวอย่างพบการหลุดของโลหะเงินจากพื้นผิวโมโนลิธ แต่ไม่พบการหลุดของโลหะเงินจากเม็ดอลูมินา ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเงินเพิ่มขึ้น และเวลาสัมผัสยาวนานขึ้น ดังนั้นในการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินนี้ ควรเลือกใช้เม็ดอลูมินาเป็นวัสดุให้โลหะเงินยึดเกาะ และการเตรียมอนุภาคโลหะเงิน ควรเตรียมด้วยวิธีรีดิวซ์ด้วยความร้อนที่ 800 °ซ ปริมาณโลหะเงิน 3-5 % และเวลาสัมผัสประมาณ 10 วินาที สำหรับปริมาณเชื้อโรค 10^7 / 100 มล



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title Development of Silver Catalyst for Disinfection
Name of Project Leader Dr. Sumaeth Chavadej

Abstract

The purpose of this research project was to develop silver catalyst for disinfection in water. Two types of supporting materials for silver deposition were monolith and alumina pellets to be tested in these studies. The monolith used has a square channel structure with alumina washcoat. The alumina pellets used has a diameter of 5 mm. Two preparation methods of silver catalyst were the aldehyde reduction and the thermal reduction. It was found that a significant amount of the silver on the monolith's surface lost out to the passing water while there was no loss of silver from the alumina pellets. Percentage of *E. coli* killing increased significantly with both increases of the silver loading and the contact time. For the application of silver catalyst for disinfection, it is suggested to select alumina pellets as a supporting surface for silver catalyst which is prepared by the thermal reduction at 800 °C. The silver loading of 3-5% and the contact time of 10 second are recommended for disinfecting water containing *E. coli* of $10^7/100$ ml.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายนามคณะวิจัย

หัวหน้าโครงการ	ดร. สุเมธ ชวเดช
ที่ปรึกษาโครงการ	Prof. Erdogan Gulari
งานทดลองและวิเคราะห์	ไพศาล เกตุภักดิ์ดีกุล มาลี สันติคุณาภรณ์
ออกแบบเครื่องมือทดลอง	ไพศาล เกตุภักดิ์ดีกุล
เขียนรายงาน	สุเมธ ชวเดช ไพศาล เกตุภักดิ์ดีกุล
จัดทำรายงาน	พัสดรา สมบูรณ์ธเนศ พัสดรา สมบูรณ์ธเนศ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อภาษาไทย	II
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
รายนามคณะวิจัย	IV
สารบัญเรื่อง	V
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทรรศน์.....	2
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและกลไกการดูดซับออกซิเจนของโลหะเงิน.....	2
2.2 โมโนลิท.....	4
2.3 จุลชีพก่อโรคและจุลชีพพั้งซี่.....	4
2.4 วิธีทดสอบจุลชีพ.....	4
3. วิธีการทดลอง.....	5
3.1 วัสดุให้โลหะเงินเกาะ.....	5
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน.....	5
3.3 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน.....	5
3.4 จุลชีพศึกษาและการเตรียมจุลชีพศึกษา.....	6
3.5 น้ำบัฟเฟอร์ปลอดเชื้อ.....	6
3.6 ภาชนะเก็บตัวอย่าง.....	6
3.7 วิธีการกรองด้วยเยื่อกรอง.....	6
3.8 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	7
3.9 การทดสอบความเป็นพิษของไอออนเงิน.....	8
4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	9
4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวโมโนลิท.....	9
4.1.1 การทดสอบคุณลักษณะของโมโนลิท.....	9
4.1.2 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
4.1.3 ประสิทธิภาพการฆ่า <i>E.coli</i> โดยโลหะเงินบนผิวโมโนลิท.....	14

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของคอร์ไดไลท์.....	9
4.2 ปริมาณโลหะเงินและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง.....	11
4.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการฆ่า <i>E.coli</i> และปริมาณโลหะเงินในน้ำขาออก.....	16
4.4 สมบัติทางกายภาพของเม็ดอลูมินา.....	23
4.5 ประสิทธิภาพการฆ่า <i>E.coli</i> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินา.....	25



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
3.1 ระบบทดลองที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินในการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i>	7
4.1 ลักษณะช่องเปิดของโมโนลิทที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 35 เท่า.....	10
4.2 ปริมาณลูมินาที่หนาแน่นมากบริเวณมุมของช่องเปิดที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 150 เท่า.....	10
4.3 พื้นผิวของลูมินาที่เคลือบบนโมโนลิทที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า.....	11
4.4 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา C ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า.....	12
4.5 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา G ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า.....	13
4.6 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา C ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 20,000 เท่า.....	13
4.7 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา H ซึ่งเตรียมโดยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทและรีดิวซ์ที่ 800°C..... เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	15
4.8 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา C ซึ่งเตรียมโดยสารละลายเชิงซ้อนซิลเวอร์เอมีนและรีดิวซ์ที่ 800°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	15
4.9 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B ที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันต่อประสิทธิภาพการฆ่า <i>E. coli</i>	17
4.10 ปริมาณเงินที่พบในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการฆ่าเชื้อโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B	17
4.11 ผลของโลหะเงินบนโมโนลิทที่มีต่อประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อตัวเร่งปฏิกิริยา B, C และ D ซึ่งถูกรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์.....	17
4.12 ปริมาณโลหะเงินที่พบในน้ำตัวอย่างขาออกสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา B, C และ D..... ซึ่งถูกรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์.....	18
4.13 ผลของไอออนเงินที่มีต่อการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i>	19
4.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยเทคนิคที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา B และ H.....	19
4.15 ปริมาณโลหะเงินที่พบในน้ำตัวอย่างขาออกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา B และ H.....	20
4.16 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา H ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2,000 เท่า.....	20
4.17 ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยา E, F และ G ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน.....	21
4.18 ปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างขาออกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	21

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 ลักษณะผิวของเมล็ดอูมิที่มีปริมาณโลหะเงินเกาะที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้..... กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน.....	24
4.20 ประสิทธิภาพการฆ่า <i>E.coli</i> โดยโลหะเงินบนผิวเมล็ดอูมิที่มีปริมาณโลหะเงิน..... และเวลาสัมผัสต่างๆ.....	26



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

เป็นที่รู้กันว่าน้ำที่ปนเปื้อนจุลินทรีย์นั้น ก่อให้เกิดโรคร้ายต่างๆ เช่น อหิวาตกโรค, บิด, ท้องร่วง เป็นต้น ดังได้กล่าวในงานวิจัยงานหนึ่งว่า คนที่ดื่มน้ำจากบ่อน้ำบาดาลแห่งหนึ่งที่ Broad Street ในกรุงลอนดอน มีโอกาสในการติดเชื้ออหิวาตกโรคได้มากกว่าผู้ที่ดื่มน้ำจากบ่อน้ำบาดาลแห่งอื่นที่อยู่ในเขตใกล้เคียง (Masters, 1991) จากการวิจัยนี้พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างของเสียที่มนุษย์ขับถ่ายออกมาปนเปื้อนในน้ำดื่ม

ระบบผลิตน้ำดื่มในบ้านเรือนปัจจุบันเป็นระบบง่ายๆ โดยใช้เพียงตัวกรอง จึงไม่สามารถแก้ปัญหาการปนเปื้อนของจุลินทรีย์อย่างได้ผลเมื่อเกิดมีรอยแตกหรือรั่วของวัสดุกรอง นอกจากนี้ยังต้องการความคืบหน้าในการใช้งาน อย่างไรก็ตามบางเทคโนโลยีสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้ เช่นการใช้แสงอุลตราไวโอเล็ตในการฆ่าเชื้อโรคในน้ำดื่ม แต่ระบบดังกล่าวเป็นระบบที่มีค่าใช้จ่ายในการดูแลรักษาสูง จึงเหมาะสมที่จะพัฒนาเพื่อใช้ในการผลิตน้ำดื่มเพื่อการค้า มากกว่าจะนำมาประยุกต์ใช้ในบ้านเรือน ในปัจจุบันจึงมีความสนใจที่จะหาวิธีในการทำน้ำดื่มให้สะอาดโดยใช้ต้นทุนต่ำและดูแลรักษาได้ง่าย ด้วยเหตุนี้เองงานวิจัยนี้จึงถูกเสนอ เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการทำน้ำดื่มให้สะอาดและปลอดภัย โดยใช้โลหะเงินเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างออกซิเจนที่ละลายในน้ำกับแบคทีเรีย ซึ่งมีผลในการทำลายแบคทีเรียในน้ำอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูง ระบบฆ่าเชื้อโรคในน้ำแบบใหม่นี้มีข้อดีหลายประการเมื่อเปรียบเทียบกับระบบกรองที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน คือเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ ง่ายในการผลิตเพื่อจำหน่าย ง่ายต่อการใช้งาน และสามารถใช้งานได้ทุกสภาวะ เนื่องจากน้ำสามารถไหลผ่านโดยไม่ต้องใช้ความดัน แต่อย่างไรก็ตามการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อใช้ฆ่าเชื้อโรคเป็นแนวคิดใหม่ จึงมีความจำเป็นที่ต้องมีการวิจัยเพื่อให้ได้ข้อมูลไปใช้ในการออกแบบอุปกรณ์สำหรับฆ่าเชื้อโรคนี้ต่อไป

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินที่ดีที่สุด บนพื้นผิววัสดุที่เหมาะสม ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อโรคโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน และหาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมของระบบฆ่าเชื้อโรคโดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินและกลไกการดูดซับออกซิเจนของโลหะเงิน

โลหะเงินเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัวในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยขนาดของอนุภาคมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในลักษณะตรงข้ามกับโลหะชนิดอื่น กล่าวคือเมื่อขนาดของอนุภาคเงินเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยเฉพาะเมื่อขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 100 อังสตรอม

Lee และคณะ (1989) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินที่เกาะบนผิวของวัสดุชนิดหนึ่ง พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคเงินเพิ่มขึ้นจาก 150 เป็น 400 อังสตรอม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 3 เท่า ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 100 อังสตรอม จะไม่แสดงคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะเงินที่มีขนาดเล็กจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นเงินออกไซด์ที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา จึงสามารถสรุปได้ว่าโลหะเงินที่มีขนาดเล็กมากจะไม่เสถียร และสามารถเคลื่อนที่บนผิวของตัวยึดเกาะได้อีกด้วย และในปีเดียวกัน Lee และเพื่อนร่วมงานอีกกลุ่มสรุปว่า activity ของโลหะเงินสามารถต่างกันได้ถึง 50 เท่า ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวที่ใช้ เมื่อ Cheng และ Clearfield (1985) ใช้ Zirconium phosphate เป็นพื้นผิวให้โลหะเงินเกาะ พบว่า activity ของโลหะเงินจะลดลงเมื่อพื้นที่ผิวมากขึ้น

โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอทริลีนออกซิเดชัน มีปริมาณโลหะเงิน 10-15 % โดยน้ำหนักเคลือบอยู่บน α -alumina ซึ่งการที่มีโลหะเงินในปริมาณมาก เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา แต่ก็อาจทำให้การกระจายตัวของโลหะเงินไม่ดี ดังนั้นถ้าสามารถทำให้โลหะกระจายตัวได้ดีก็จะทำให้ปริมาณโลหะเงินที่ใช้ลดลง (Bulushev และคณะ, 1995) จากการศึกษาที่ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเงินมีบทบาทสำคัญในกลไกดูดซับโมเลกุลออกซิเจนในปฏิกิริยาเอทริลีนออกซิเดชัน จึงได้มีการศึกษาเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ เช่น Calorimetric Method, Infrared Spectroscopy, Isotrophic Exchange, Electron Diffraction และการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของอัตราการดูดซับออกซิเจน (Satterfield, 1991)

ในปี คศ 1974 ได้มีการเสนอกลไกการดูดซับออกซิเจนซึ่งเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางโดย Kilty และ Sochtler ดังนี้



จะเห็นว่าโลหะเงิน 1 อนุภาคจะดูดซับออกซิเจน 1 โมเลกุล และเปลี่ยนเป็นไอออนิกออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์รวมทั้งแบคทีเรียได้ด้วย

ในปี 1971 Freddy และคณะ ทำการปรับปรุงโลหะเงินเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโอเลฟิน ออกซิเดชันเป็นโอเลฟินออกไซด์ เช่นการเปลี่ยนโพรพิลีนเป็นโพรพิลีนออกไซด์, เอทิลีนเป็นเอทิลีน ออกไซด์ โดยการทำให้ตัวซัพพอร์ทชุ่มด้วยสารละลายของโลหะเงิน และทำให้แห้งอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูง Herzog และคณะ (1995) ศึกษาปฏิกิริยาเอทิลีนออกซิเดชัน โดยใช้โลหะเงินบน α -aluminum oxide เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา มีโลหะอัลคาไลน์และทังสเตนเป็นตัวช่วยเร่ง (Promoter) ในปีเดียวกัน Nagase และคณะ (1995) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเงิน 5-25% โดยน้ำหนัก และซีเซียมเล็กน้อยบนพื้นผิว ของซิลิกาและอลูมินา เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนเป็นเอทิลีนออกไซด์ในสภาวะที่เป็นไอ จะมีค่าการเลือกเกิด (Product Selectivity) และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate) มากขึ้น อายุการใช้งานก็เพิ่มสูงขึ้นด้วย ในปี 1996 Rizkalla ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเงินสำหรับปฏิกิริยา ออกซิเดชันของเอทิลีน โดยทำให้ตัวซัพพอร์ทชุ่มด้วยเกลือโลหะเงินของกรดนีโอ แล้วนำไปให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 200-300 °C ขั้นตอนดังกล่าวจะทำให้เข้าในสภาวะที่ปริมาณออกซิเจนน้อยกว่าในอากาศ และในรอบ สุกท้าย ตัวซัพพอร์ทจะถูกทำให้ชุ่มด้วยโลหะอัลคาไลน์ (โลหะอัลคาไลน์ที่นิยมใช้คือ ซีเซียม)

Ukisu และคณะ (1996) ติดตามกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ lean NO_x ด้วยอัลทราไวท์ โดย ใช้ IR Spectroscopy โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนอลูมินาในของผสมของไนโตรเจนออกไซด์, ออกซิเจน และเอทานอลที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปทำให้ร้อนภายใต้สุญญากาศจนถึง 300 °C พบ Absorption bands ที่ 2262 และ 2232 cm^{-1} ในปีถัดมา Aoyama และคณะ (1997) ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนอลูมินัมออกไซด์ในกระบวนการกำจัด NO_x จาก lean exhaust gas ระหว่างปฏิกิริยา ออกซิเดชันและรีดักชัน พบว่าในปฏิกิริยารีดักชันของ NO_x ด้วยเอทานอลและโพรพิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นตัวออกซิไดซ์จะมีความว่องไวสูงกว่าเมื่อเป็นตัวรีดิวซ์ และจากการวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM พบว่าขนาดอนุภาคโลหะเงินบนอลูมินัมออกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีขนาดใหญ่กว่าในปฏิกิริยารีดักชัน ถึงแม้การแพร่กระจายของอนุภาคโลหะเงินจะลดลง แต่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จากผล ดังกล่าวนี้อาจสรุปได้ว่า Ag-alumina site ที่เกิดในสภาวะการออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิสูง มีความว่องไวใน การเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ NO_x

ในปี 1996 Watanabe และคณะ ทำการทดลองกำจัดกลิ่นของ Acetaldehyde และ Trimethylamine โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินและมังกานีสออกไซด์เป็นตัวที่ดีที่สุดเมื่อเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเดี่ยว และเมื่อทำการศึกษาต่อพบว่าการเติมโลหะเงินลงในมังกานีสออกไซด์ เป็นการเพิ่ม ความว่องไวและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปี 1992 Ishii และคณะ ศึกษาการใช้โลหะเงินเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในการบำบัดน้ำเสียที่มีโมเลกุลออกซิเจน (ที่ใช้ในการแยกสลายสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ อย่างน้อย 1 ชนิด) 1-1.5 เท่าของปริมาณที่ใช้ในทฤษฎีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 370 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ประกอบด้วย 3 ส่วน (รวมเป็น 100 % โดยน้ำหนัก) คือ โทเทเนียมไดออกไซด์, ออกไซด์ของธาตุในกลุ่ม แลนทาไนด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะอย่างน้อย 1 ชนิด (ประมาณ 0.25 -25 % โดยน้ำหนัก) ในกลุ่มของธาตุทองแดง ทองคำขาว ทอง เงิน เหล็ก แมกนีเซียม โคบอลต์ เฮอร์เบียม นิกเกิล ทังสเตน พัลลาเดียม โรห์เดียม และรูเทเนียม โดยธาตุหรือสารประกอบในกลุ่มที่ 2 และ 3 เป็นตัวเพิ่มความเสถียร และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเพิ่มอายุการใช้งาน

2.2 โมโนลิท (Monolith)

โครงสร้างของโมโนลิทเป็นเซรามิก มีลักษณะคล้ายรวงผึ้ง มีช่องเปิดขนาดเท่าๆกันและขนานกัน โดยลักษณะของช่องเปิดอาจเป็นสามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม หกเหลี่ยม วงกลม หรืออื่นๆตามความเหมาะสม ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวจึงเป็นข้อดีเมื่อใช้อัตราการไหลของน้ำตัวอย่างสูง เพราะทำให้ความต้านทานการไหลต่ำ โมโนลิทถูกนำมาใช้เป็นพื้นผิวในการกระจายโลหะเงิน โดยเคลือบวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเช่น อลูมินา (Heck และ Farrauto, 1995) โดยกระบวนการที่เรียกว่า Alumina Washcoat

งานวิจัยนี้ใช้โมโนลิทสังเคราะห์ Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) โมโนลิทสังเคราะห์แต่ละตัวแตกต่างกันตามผู้ผลิต แต่โดยทั่วไปมีคุณสมบัติคือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อน (Thermal Expansion Coefficient) ต่ำ (ประมาณ $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) และจุดหลอมตัวสูงกว่า 1300°C ทำให้โมโนลิทขยายตัวได้น้อยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างกะทันหัน อย่างไรก็ตามอลูมินาที่เคลือบบนพื้นผิวสามารถขยายตัวได้มากกว่า จึงอาจหลุดจากพื้นผิว ดังนั้นการให้ความร้อนกับโมโนลิท จึงควรให้อย่างช้าๆ (Heck และ Farrauto, 1995)

2.3 จุลชีพก่อโรคและจุลชีพบ่งชี้

เมื่อมองในแง่ของการใช้น้ำเพื่อการอุปโภคและบริโภคแล้ว สิ่งสำคัญที่ควรระลึกถึงคือจุลชีพก่อโรค (Pathogens) ที่อยู่ในแหล่งน้ำนั้น แต่การวิเคราะห์น้ำดื่มเพื่อจะหาจุลชีพก่อโรคทุกชนิด เป็นการเสียเวลา จึงทำการวิเคราะห์จุลชีพบางกลุ่มที่เป็นจุลชีพบ่งชี้ (Indicator Organism) เท่านั้น (Peavy และคณะ, 1985) โดยทั่วไปจุลชีพก่อโรคในน้ำสามารถแพร่ขยายโดยการขับถ่ายของเสียของมนุษย์ (Fecal Contamination) จึงมักใช้ *Escherichia coli* (*E. coli*) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่พบในลำไส้ของมนุษย์เป็นจุลชีพในการบ่งชี้ (Peavy และคณะ, 1985) นอกจากนี้ *E. coli* ยังเป็นแบคทีเรียที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวางอีกด้วย

2.4 วิธีการทดสอบจุลชีพ

การทดสอบจุลชีพสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้กันมากคือ Plate Count Method, Membrane Filtration Technique และ MPN Technique ซึ่งจากการเปรียบเทียบข้อมูลทางสถิติ พบว่าผลที่ได้จากวิธี Membrane Filtration Technique ซึ่งเป็นการหาปริมาณแบคทีเรียโดยใช้เยื่อกรอง มีความแม่นยำสูงกว่า MPN Technique (APHA, 1992) จึงมีการนำเทคนิคดังกล่าวมาใช้ในการติดตามตรวจสอบคุณภาพของน้ำ โดยกรองน้ำตัวอย่างผ่านเยื่อกรองที่มีรูขนาด 0.45 ไมครอน แบคทีเรียจะค้างบนเยื่อกรอง แล้วจึงนำไปเพาะบนอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีสภาพเหมาะสมต่อการเจริญของแบคทีเรียชนิดที่กำลังทดสอบเท่านั้น (Selective Media)

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 วัสดุให้โลหะเงินเกาะ

ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดใช้วัสดุให้โลหะเงินเกาะ 2 ชนิดคือ โมโนลิท และเม็ดคอลลูมินา โดยลักษณะของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้จะกล่าวถึงในบทที่ 4

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน 2 วิธี คือการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Technique) และการทำให้เปียก (Incipient Wetness Technique)

1. วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยการจุ่มโมโนลิทหรือเม็ดคอลลูมินาลงในสารละลายเชิงซ้อนของเงิน-แอมโมเนีย (Silver-amine Complex Solution) ซึ่งเกิดจากการผสมระหว่างแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) กับ ซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) ในน้ำกลั่น หลังจากนั้นนำไปจุ่มในสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ (37% Formaldehyde) เพื่อให้เกิดการแพร่เข้าไปในโมโนลิทหรือเม็ดคอลลูมินาที่ใช้ และเปลี่ยนไอออนของเงินเชิงซ้อนบนผิววัสดุไปเป็นโลหะเงิน นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีปริมาณโลหะเงินต่างกัน ทำได้โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย หรือโดยการเพิ่มเวลาในการจุ่มโมโนลิทหรือเม็ดคอลลูมินาให้นานขึ้น

2. วิธีการทำให้เปียก โดยจุ่มโมโนลิทหรือเม็ดคอลลูมินาลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทในน้ำเป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปอบแห้งที่ 110°C 1 ชั่วโมง ทำซ้ำหลายๆครั้ง จนมีปริมาณโลหะเงินบนผิววัสดุตามต้องการ จากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงโดยเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างช้าๆจนถึง 800°C และคงไว้ที่อุณหภูมินี้ตามระยะเวลาที่กำหนด

3.3 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน

ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวของโมโนลิทและเม็ดคอลลูมินา วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง BET และใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่ 77 K ซึ่งก่อนทำการทดสอบ นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

วิเคราะห์หาปริมาณโลหะเงินในสารละลายหลังเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ Atomic Adsorption Spectrometer เพื่อนำมาหักลบกับปริมาณเงินในสารละลายเริ่มต้นซึ่งทราบความเข้มข้น จะสามารถ

คำนวณปริมาณโลหะเงินในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของอลูมินาที่เคลือบบนผิวโมโนลิท ซึ่งโมโนลิทแต่ละชิ้น มีอลูมินาเคลือบอยู่ประมาณ 20 % (โดยน้ำหนัก) นอกจากนี้ยังต้องเปรียบเทียบการกระจายตัวของโลหะเงินและขนาดของอนุภาคบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM, Scanning Electron Microscopy รุ่น JEOL 5200)

3.4 จุลชีพศึกษาและการเตรียมจุลชีพศึกษา

E. coli ที่นำมาศึกษาเป็นสายพันธุ์ที่ถูกแยกมาจากดิน โดยภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยนำมาบ่มที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เพื่อให้เชื้อเจริญเต็มที่ จากนั้นจึงใช้น้ำบัฟเฟอร์ปลอดเชื้อชะจากอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง นำสารแขวนลอยของเชื้อที่ได้มาทำการปั่นแยกโดยใช้เครื่องเซนตริฟิวจ์ เทส่วนใสทิ้ง แล้วจึงเจือน้ำบัฟเฟอร์ลงไปอีกครั้ง จะได้เชื้อที่พร้อมนำมาทำการทดลอง ซึ่งก่อนใช้ต้องนำไปเขย่าเพื่อให้เกิดการกระจายตัวเป็นอย่างดีเสียก่อน

3.5 น้ำบัฟเฟอร์ปลอดเชื้อ

เตรียมสารละลายฟอสเฟต โดยละลายโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) 34.0 กรัม ในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้ได้ 7.2 ด้วย 1 N NaOH แล้วเติมน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร เติมสารละลายคิงกลาว 1.25 มิลลิลิตร และสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ (ละลาย $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 81.1 กรัม ในน้ำ 1 ลิตร) 5.0 มิลลิลิตร ลงในน้ำกลั่น 1 ลิตร นำไปฆ่าเชื้อโดยใช้หม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 121 °C เป็นเวลา 20 นาที

3.6 ภาชนะเก็บตัวอย่าง

ทำการฆ่าเชื้อขวดเก็บตัวอย่าง โดยใช้หม้อนึ่งอัดความดันที่อุณหภูมิ 121 °C เป็นเวลา 20 นาที เติม 10 % โซเดียมไฮโอซัลเฟต 0.1 มิลลิลิตร และ 15 % EDTA 0.3 มิลลิลิตร สำหรับน้ำตัวอย่างทุก 100 มิลลิลิตร

3.7 วิธีการกรองด้วยเยื่อกรอง

เตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง M-FC (เป็น Selective Media ของ *E. coli*) โดยละลายผงอาหารในน้ำ แล้วนำไปให้ความร้อน เพื่อให้เกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ ทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิประมาณ 50 °C จึงเทลงจานเพาะเชื้อที่มีขนาด 50 x 12 มิลลิเมตร ที่ได้ทำการฆ่าเชื้อไว้แล้ว รอจนอุ่นแข็งตัวก่อนนำมาใช้

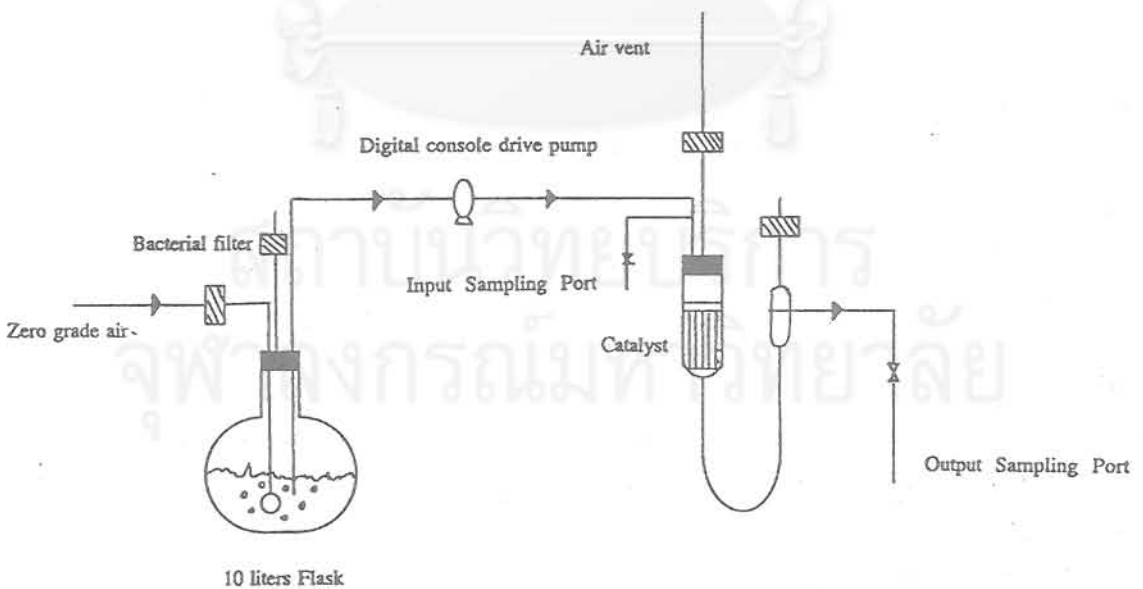
ใช้ปากคีบปลอดเชื้อเชื่อมกรวยลงบนฐานกรวยที่ฆ่าเชื้อแล้วตามด้วยกรวยกรอง เทน้ำตัวอย่างผ่านกรวยกรองลงในขวดกั้นแบนที่รองรับด้านล่าง จากนั้นใช้น้ำบัฟเฟอร์ปลอดเชื้อชะกรวยกรอง คีบแผ่นกรองไปวางบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็งที่เตรียมไว้ นำไปบ่มที่ 44.5 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โคลนีสีน้ำเงินที่เกิดบน M-FC คือโคลนของ *E. coli*

3.8 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพของระบบที่ใช้ศึกษา จากรูปจะเห็นสายซิลิโคนที่ต่อจากขวดกั้นแบน (ภายในบรรจุน้ำกลั่น 6 ลิตร) เข้าสู่ส่วนบนของคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 ซม. ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา การไหลของน้ำเป็นลักษณะไหลจากบนลงล่าง ส่วนบริเวณทางออกของคอลัมน์มีสายซิลิโคนต่อไปสู่ขวดรักษาระดับ อุปกรณ์ทั้งหมดของระบบจะถูกนำไปผ่านการฆ่าเชื้อ โดยใช้หม้อนึ่งอัดความดันที่อุณหภูมิ 121 °C เป็นเวลา 20 นาที ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงให้อากาศที่ผ่านการกรองด้วยแผ่นกรอง จนน้ำกลั่นในขวดกั้นแบนมีออกซิเจนในระดับอิ่มตัว

นำ *E. coli* ที่เตรียมไว้ดังหัวข้อ 3.4 ลงในน้ำกลั่น 6 ลิตร เพื่อให้ได้ปริมาณเชื้อ 10^6 - 10^7 / 100 มล แล้วทำการกวนผสมด้วยอากาศที่ผ่านการกรอง เพื่อให้ *E. coli* กระจายอย่างทั่วถึง นำตัวอย่างน้ำในขวดกั้นแบนไปวัดค่าความเป็นกรดค่า ค่าออกซิเจนละลาย และอุณหภูมิ

เครื่องสูบลมที่ใช้ในการกรองเป็นชนิดรีดสายยาง (Peristaltic Pump) ที่สามารถให้อัตราการไหลต่ำ และสามารถปรับอัตราการไหลได้อย่างแม่นยำ ในการทดลองเริ่มต้นที่ 200 มล / นาที ทำการเก็บน้ำตัวอย่างที่เข้าและออกจากคอลัมน์ โดยเก็บที่เวลา 3 นาทีหลังจากน้ำไหลเข้าคอลัมน์ นำน้ำตัวอย่างไปเก็บที่อุณหภูมิ



รูปที่ 3.1 ระบบทดลองที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินในการฆ่าเชื้อ *E. coli*

ต่ำเพื่อลดการเพิ่มจำนวนของแบคทีเรีย จากนั้นทดลองที่อัตราไหล 300 และ 400 มล/นาที โดยในแต่ละการทดลองที่อัตราไหลต่างๆ ควรใช้เวลาไม่เกิน 20 นาที นำน้ำตัวอย่างมาหาปริมาณแบคทีเรียโดยการกรองผ่านเยื่อกรอง นำไปบ่มที่อุณหภูมิ 44.5 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และคำนวณหาปริมาณแบคทีเรียโดยคิดจากจำนวนโคโลนีเฉลี่ยที่นับได้ ส่วนปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างหาออกวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Atomic Adsorption Spectrometer

3.9 การทดสอบความเป็นพิษของไอออนเงิน

เพื่อศึกษาผลของไอออนเงินต่อการฆ่าเชื้อ *E. coli* จึงทำการเตรียมไอออนของโลหะเงินด้วยวิธีเดียวกับ การเตรียมสารละลายมาตรฐานเงินไอออนที่ใช้ในการหาปริมาณ แล้วจึงนำไปเจือจางในน้ำกลั่นฆ่าเชื้อ ให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ เติม *E. coli* ลงในระบบ ให้ได้ความเข้มข้นเริ่มต้นของแบคทีเรียประมาณ $10^6/100$ มล เก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆ แล้วนำไปทดสอบโดยการกรองผ่านเยื่อกรอง เพื่อหาจำนวนแบคทีเรียที่คงเหลือ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

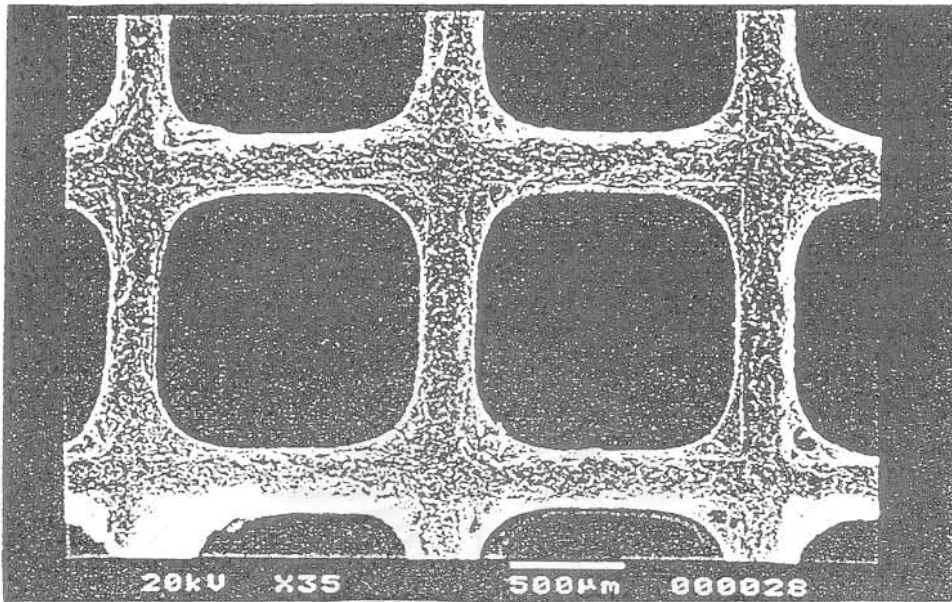
4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวโมโนลิท

4.1.1 การทดสอบคุณลักษณะของโมโนลิท

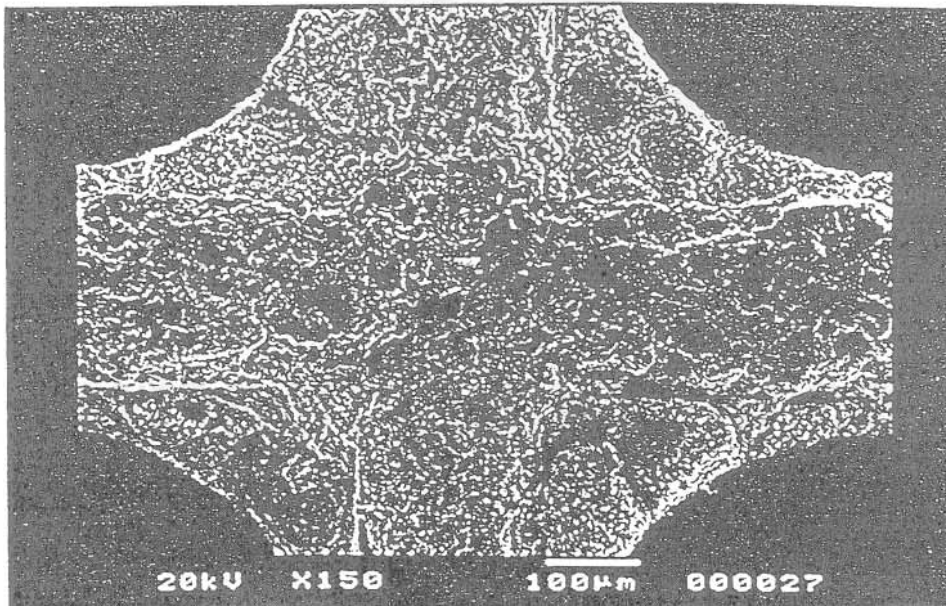
โมโนลิทที่นำมาใช้ในการศึกษานี้คือ คอรัไดอิลไลท์ (Cordierite) ซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมโนลิทนี้มีพื้นที่จำเพาะต่ำ รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะช่องเปิดของโมโนลิทที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) จากรูปพบว่ามีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสและปริมาณอนุภาคนาแน่นมากบริเวณมุมทั้ง 4 (รูปที่ 4.2) รูปที่ 4.3 แสดงพื้นผิวของอนุภาที่เคลือบบนโมโนลิท โดยการจุ่มโมโนลิทลงในสารละลายกึ่งเหลวของอนุภา นำไปอบแห้งและให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ขั้นตอนเหล่านี้ทำซ้ำหลายครั้ง จึงอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้อนุภาที่เคลือบหลุดจากพื้นผิวเมื่อน้ำไหลผ่านโมโนลิท หรืออาจเกิดจากแรงยึดของอนุภาต่อโมโนลิทไม่แข็งแรงพอ จึงทำให้ตัวเคลือบหลุดออกจากพื้นผิวได้ง่าย ซึ่งมีผลต่อการทดลองดังจะได้กล่าวถึงต่อไป

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของคอรัไดอิลไลท์

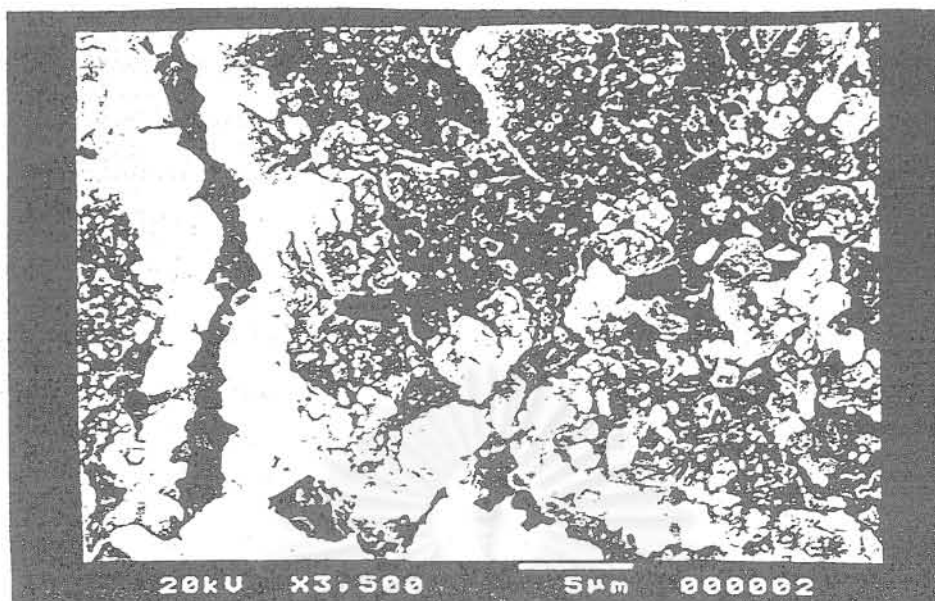
Property	Description
ลักษณะ	ทรงกระบอก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 ซม ยาว 4 ซม)
รูปร่างของช่องเปิด	สี่เหลี่ยมจัตุรัส (1 มม x1 มม)
ความหนาแน่นของเซลล์	64 เซลล์ / ซม ²
ปริมาณอนุภาที่เคลือบ	20 เปอร์เซ็นต์
ความหนาของอนุภาที่เคลือบ	35 ไมครอน
พื้นที่ผิว	28.87 ม ² / กรัมโมโนลิท
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน	96.28 อังสตรอม



รูปที่ 4.1 ลักษณะช่องเปิดของโพลีเมทริกที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 35 เท่า



รูปที่ 4.2 ปริมาณอดุมินาที่หนาแน่นมากบริเวณมุมของช่องเปิดที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 150 เท่า



รูปที่ 4.3 พื้นผิวอนุภาคนาที่เคลือบบนโมโนลิทที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า

4.1.2 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณโลหะเงินและวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งการเตรียมสามารถทำได้โดยการรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์หรือด้วยการใช้อุณหภูมิสูง โดยอัลดีไฮด์ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น

ตารางที่ 4.2 ปริมาณโลหะเงินและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

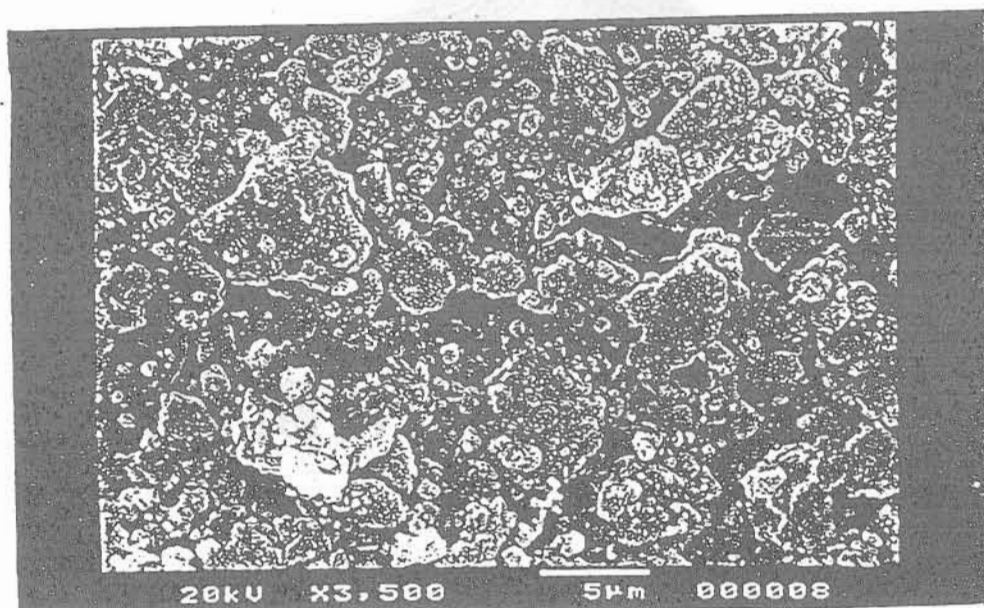
ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายที่ใช้	ปริมาณโลหะเงิน* (%โลหะ/อลูมินา)	วิธีรีดักชัน	สถานะที่ใช้ในการรีดักชัน
A	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	22.4	ฟอร์มัลดีไฮด์	อุณหภูมิห้อง/30 นาที
B	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	21.5	ฟอร์มัลดีไฮด์	100°ซ/30 นาที
C	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	14.4	ฟอร์มัลดีไฮด์	100°ซ/30 นาที
D	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2.9	ฟอร์มัลดีไฮด์	100°ซ/30 นาที
E	AgNO_3	35.7	ความร้อน	800°ซ/24 ชั่วโมง
F	AgNO_3	24.0	ความร้อน	800°ซ/12 ชั่วโมง
G	AgNO_3	9.9	ความร้อน	800°ซ/24 ชั่วโมง
H	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	20.9	ความร้อน	800°ซ/24 ชั่วโมง

* ปริมาณโลหะเงินที่ถูกคำนวณเทียบกับอลูมินาซึ่งเคลือบบนโมโนลิท (20 % อลูมินาบนโมโนลิท)

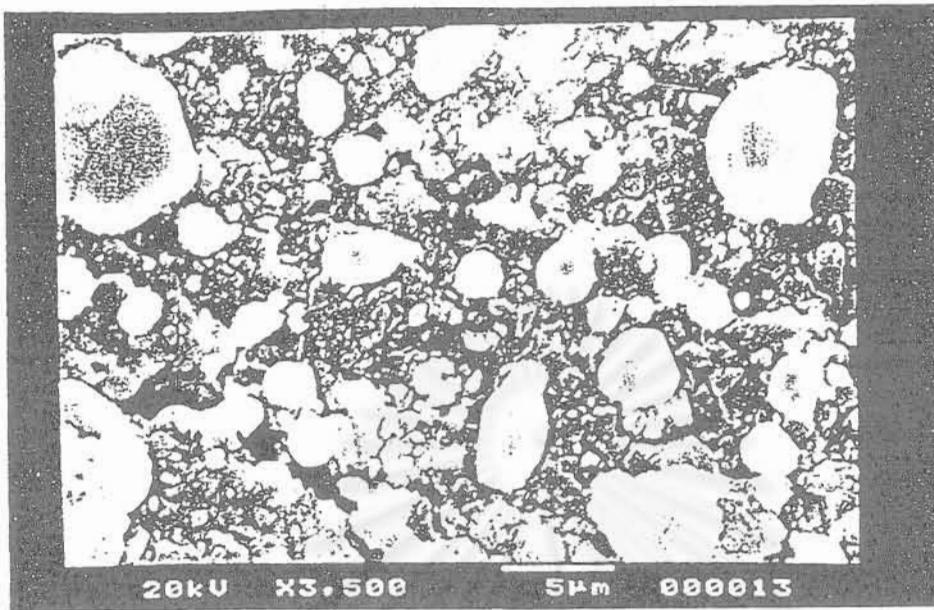
กรดคาร์บอกซิลิกโดยตัวออกซิไดซ์อ่อนๆ เช่น Ag^+ หรือ Cu^{2+} อย่างไรก็ตามการออกซิไดซ์โดย Ag^+ ต้องทำในตัวอย่างที่มีสภาพเป็นด่าง เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของเงินออกไซด์ที่ไม่ละลาย Pine (1987) พบว่าการเติมแอมโมเนียเป็นการป้องกันดังกล่าวได้

นอกจากนี้ยังมีการนำทอลเลนรีเอเจนต์ (Tollen's Reagent) ซึ่งเป็นสารที่รู้จักกันดีในเคมีอินทรีย์มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา สารดังกล่าวเป็นของผสมของซิลเวอร์ไนเตรทในสารละลายแอมโมเนีย แล้วเกิดเป็นไดอะมิโนซิลเวอร์(II)ไอออน ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) หรือที่เรียกว่าซิลเวอร์เอมีนคอมเพล็กซ์ไอออน ในสารละลายเบสของซิลเวอร์เอมีนคอมเพล็กซ์ที่ใช้ มีกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้น โคบอลต์มีนาซึ่งมีประจุเป็นลบจะจับ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ซึ่งมีประจุบวกไว้บนผิว และเมื่อนำโมโนลิทไปจุ่มในสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ จะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะเงิน นั่นคือเลขออกซิเดชันของซิลเวอร์เปลี่ยนจาก +1 ไปเป็น 0 (Solomons, 1990) ขนาดของผลึกจะเล็กกว่าเมื่อเทียบกับการเตรียมโดยวิธีให้ความร้อน

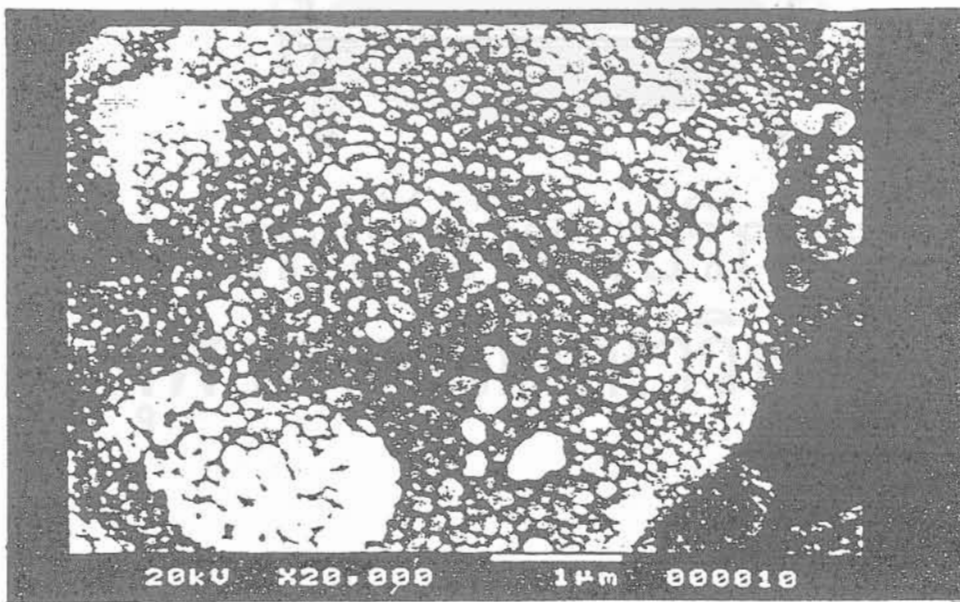
รูป 4.4 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยา C (14.4 % โลหะเงิน) ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ และรูปที่ 4.5 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยา G (9.9 % โลหะเงิน) ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา G จะให้ผลึกเงินที่มีขนาดใหญ่กว่า และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา C โดยเพิ่มกำลังขยายของ SEM พบการหลอมซ้อนของอนุภาคเงิน ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.4 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา C ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า



รูปที่ 4.5 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา G ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 3,500 เท่า



รูปที่ 4.6 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา C ที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 20,000 เท่า

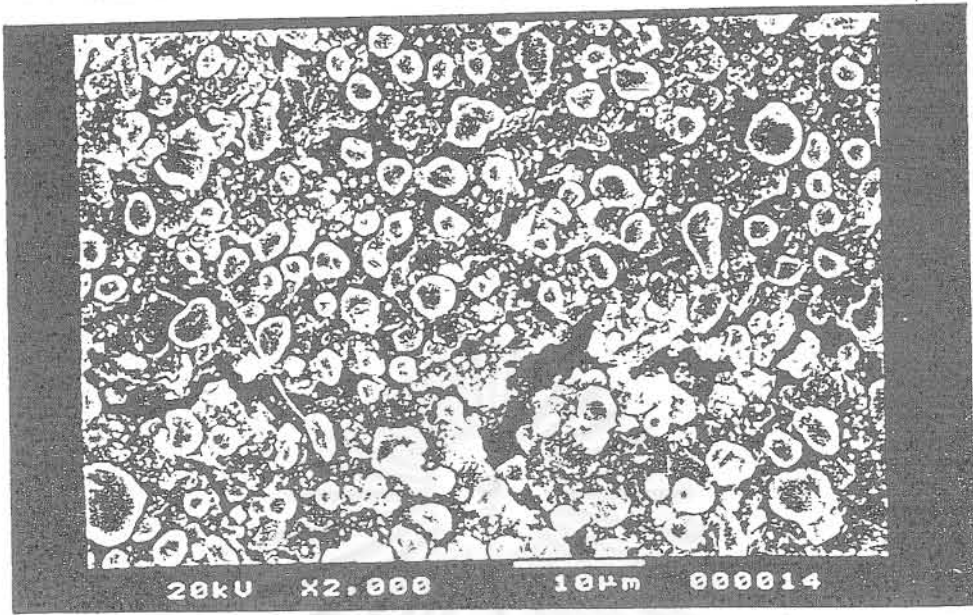
เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายที่ต่างกัน แต่ทำการรีดิวซ์ด้วยความร้อน เช่นเดียวกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้สารละลายเชิงซ้อนซิลเวอร์เอมีน (ตัวเร่งปฏิกิริยา H) จะให้ขนาดผลึกเงินที่เล็กกว่าการเตรียมโดยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท (ตัวเร่งปฏิกิริยา G) แต่ปริมาณโลหะเงินบนพื้นผิวสูงกว่า (รูปที่ 4.7 และ 4.8) อนึ่งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีรีดิวซ์ด้วยความร้อนมีลักษณะเรียบ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงถึง 800°C ทำให้รูพรุนเกิดการพังทลาย อนุภาคโลหะเงินมีขนาดเพิ่มขึ้นจากการหลอมเข้าหากัน นอกจากนี้การเคลื่อนที่ของโลหะเงินยังทำให้เกิดการเพิ่มขนาดของอนุภาคด้วย

4.1.3 ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* โดยโลหะเงินบนผิวโมโนลิท

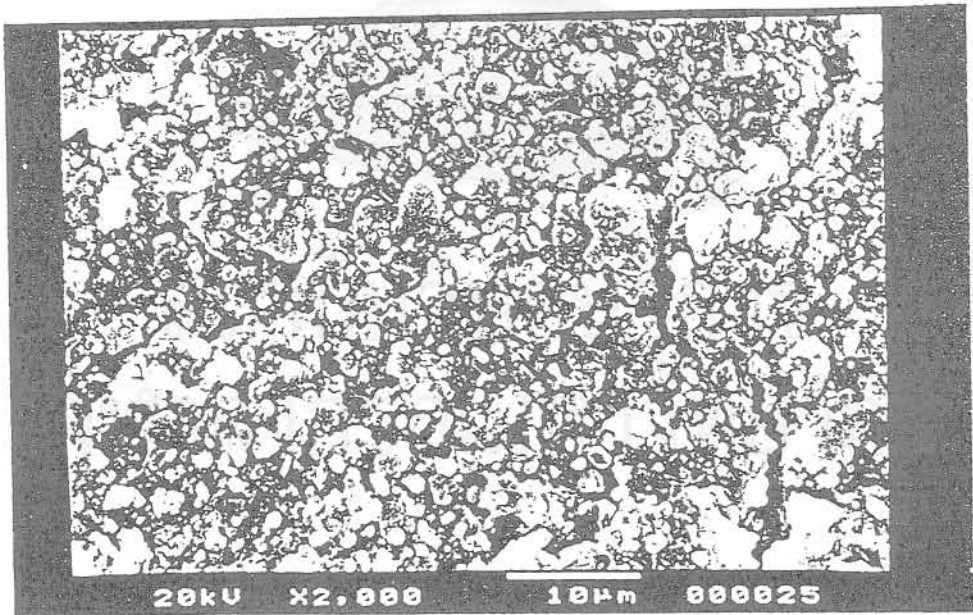
ตารางที่ 4.3 แสดงผลที่ได้จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวโมโนลิท ในการฆ่า *E. coli* และปริมาณโลหะเงินที่หลุดออกมาอยู่ในน้ำตัวอย่างขาออก จะเห็นว่าโมโนลิทที่ไม่มีโลหะเงินไม่สามารถฆ่าแบคทีเรียได้ โดยพบการเพิ่มหรือลดจำนวนของแบคทีเรียอย่างไม่มีนัยสำคัญ

ตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B เตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิห้อง และที่ 100°C ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 แสดงดังรูปที่ 4.9 และปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างขาออก แสดงดังรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B ซึ่งมีปริมาณโลหะเงินใกล้เคียงกันคือ 22.4 % และ 21.5 % ตามลำดับนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่รีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่ 100°C (ตัวเร่งปฏิกิริยา B) จะมีประสิทธิภาพในการทำลายแบคทีเรียได้สูงกว่า และเกาะบนผิวได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา A จึงทำให้พบปริมาณโลหะเงินหลุดมาในน้ำตัวอย่างต่ำกว่า ส่วนผลของปริมาณโลหะเงินต่อการฆ่าแบคทีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ที่ 100°C แสดงดังรูปที่ 4.11 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา B มีปริมาณโลหะเงิน 21.5 %, ตัวเร่งปฏิกิริยา C มีปริมาณโลหะเงิน 14.4 % และตัวเร่งปฏิกิริยา D มีปริมาณโลหะเงิน 2.9 % จากรูปพบว่าเมื่อปริมาณโลหะเงินบนโมโนลิทลดลง ความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียลดลงอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามการใช้โลหะเงินในปริมาณที่สูงเกินไป ก็จะทำให้ปริมาณโลหะดังกล่าวในน้ำตัวอย่างขาออกมีปริมาณสูงเช่นกัน (รูปที่ 4.12) เนื่องจากการใช้อัตราการไหลต่ำเพื่อให้สามารถฆ่าแบคทีเรียได้ในปริมาณมาก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกักครอนโดยเฉพาะเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีโลหะเงินในปริมาณสูง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา D สามารถพบการเพิ่มจำนวนของ *E. coli* และพบโลหะเงินในน้ำตัวอย่างที่ออกจากระบบเพียง 0.10 ppm ซึ่งเป็นการยืนยันว่าประสิทธิภาพในการกำจัดแบคทีเรียเกิดจากผลของการออกซิเดชัน ไม่ใช่จากผลของเงินไอออน

เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา E (35% โลหะเงิน) และ G (9.9% โลหะเงิน) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อนที่ 800°C 24 ชั่วโมง แต่ปริมาณโลหะเงินของตัวเร่งปฏิกิริยา E มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา G ประมาณ 3.6 เท่า พบว่าประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคใกล้เคียงกัน ซึ่งต่างจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นเมื่อมองในแง่เศรษฐศาสตร์แล้วปริมาณเงินบนโมโนลิทที่มากเกินไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน เป็นเพียงการทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นเท่านั้น



รูปที่ 4.7 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา H ซึ่งเตรียมโดยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทและรีดิวซ์ที่ 800 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

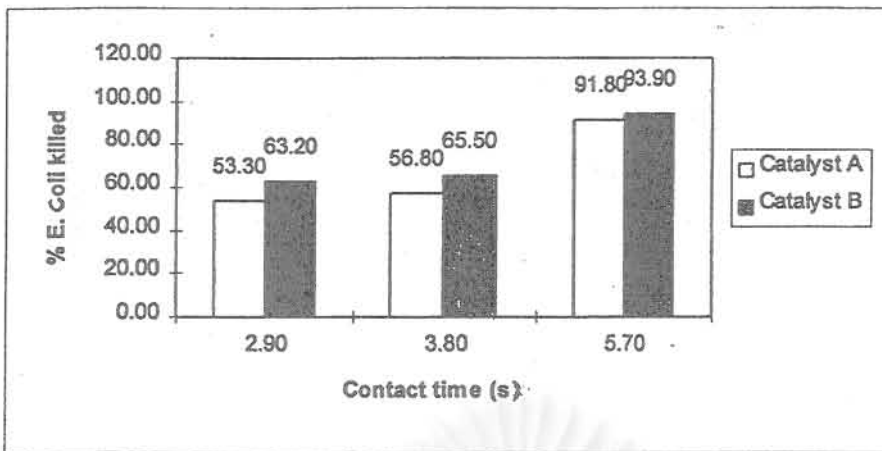


รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา C ซึ่งเตรียมโดยสารละลายเชิงซ้อนซิลเวอร์เอมีนและรีดิวซ์ที่ 800 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

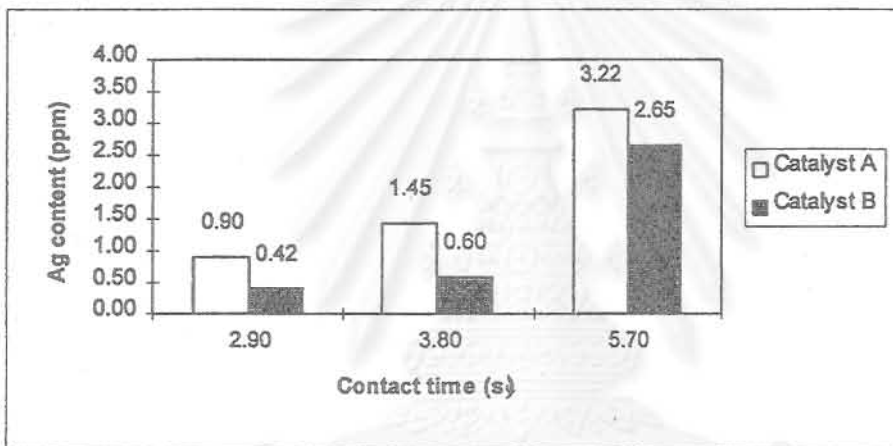
ตารางที่ 4.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการฆ่า *E. coli* และปริมาณโลหะเงินในน้ำขาออก
(จำนวน *E. coli* ในน้ำขาเข้าประมาณ $10^6/100$ มล)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาที่สัมผัส (วินาที) ¹	% <i>E. coli</i> ที่ถูกฆ่า ²	ปริมาณโลหะเงินในน้ำขาออก (ppm) ³
ตัวเปรียบเทียบ	2.9	-3.3 ⁴	-
	3.8	4.5	-
	5.7	0.0	-
A	2.9	53.5	0.90
	3.8	56.8	1.45
	5.7	91.8	3.22
B	2.9	63.2	0.42
	3.8	65.5	0.60
	5.7	93.9	2.65
C	2.9	5.5	0.16
	3.8	34.2	0.40
	5.7	60.0	1.16
D	2.9	-5.3 ⁴	0.10
	3.8	29.4	0.21
	5.7	56.3	0.88
E	2.9	88.0	2.77
	3.8	94.0	3.81
	5.7	99.6	4.75
F	2.9	83.0	4.08
	3.8	94.5	5.26
	5.7	100.0	7.14
G	2.9	74.2	1.98
	3.8	91.1	2.39
	5.7	98.5	2.82
H	2.9	82.2	1.99
	3.8	90.9	3.42
	5.7	97.6	3.63

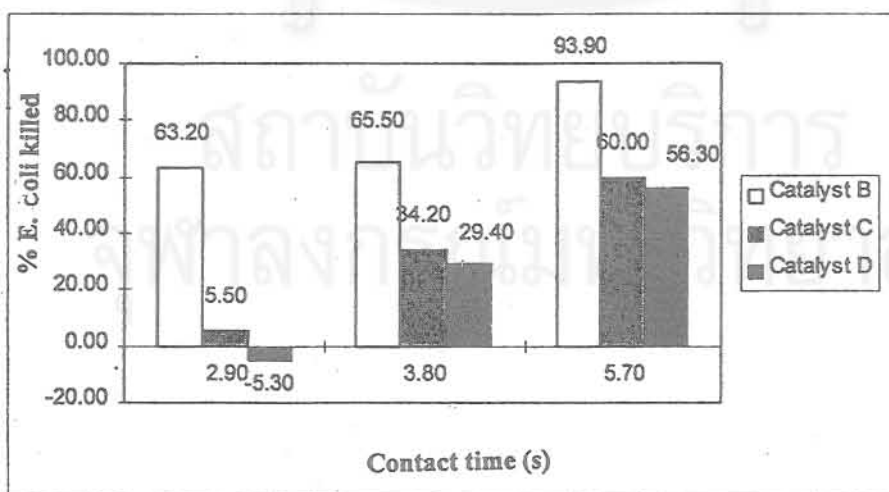
- 1 คำนวณจากค่าช่องว่างของโมนอลิท / อัตราการไหลที่ใช้ (ค่าเฉลี่ยของช่องว่างมีค่า 19 มล)
- 2 % *E. coli* ที่ถูกฆ่า คำนวณได้จาก
[(จำนวนเริ่มต้นของ *E. coli* - จำนวนที่เหลือของ *E. coli*) / จำนวนเริ่มต้นของ *E. coli*]
- 3 ปริมาณเงินในน้ำตัวอย่างที่ออกจากระบบตรวจโดยใช้เครื่อง Atomic Adsorption Spectroscopy
- 4 เครื่องหมาย - แสดงให้เห็นว่าเกิดการเพิ่มจำนวนของ *E. coli*



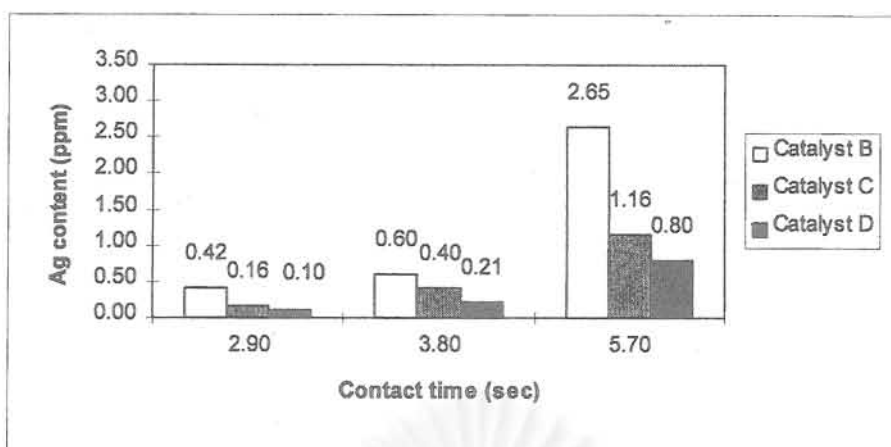
รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B ที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันต่อประสิทธิภาพการฆ่า *E. Coli*



รูปที่ 4.10 ปริมาณเงินที่พบในน้ำตัวอย่างที่ผ่านการฆ่าเชื้อโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A และ B



รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณโลหะเงินบนโมโนลิตที่มีต่อประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา B, C และ D ซึ่งถูกรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์



รูปที่ 4.12 ปริมาณโลหะเงินที่พบในน้ำตัวอย่างขาออกสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา B, C และ D ซึ่งถูกรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์

4.1.4 ประสิทธิภาพในการทำลายแบคทีเรียของเงินไอออนที่ละลาย

ได้ดำเนินการศึกษาเพื่อทดสอบความเป็นพิษของเงินไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำ ต่อประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคดังรูปที่ 4.13 โดยพิจารณาผลของความเข้มข้นของเงินไอออนในน้ำ และเวลาที่น้ำสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา และที่แต่ละความเข้มข้นให้น้ำตัวอย่างที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านเยื่อกรอง เพื่อหาปริมาณแบคทีเรียที่คงเหลือ จลนพลศาสตร์ของการฆ่าเชื้อโรคเป็นไปตามกฎของชีกส์ (Chick's Law) ดังนี้

$$dN/dt = -kN \quad (1)$$

เมื่อ N = จำนวนของจุลชีพที่เวลา t

t = เวลาสัมผัส

k = ค่าคงที่ (เวลา⁻¹)

ถ้า N_0 คือจำนวนของจุลชีพที่เวลา $t=0$ การอินทิเกรตสมการที่ (1) จะได้

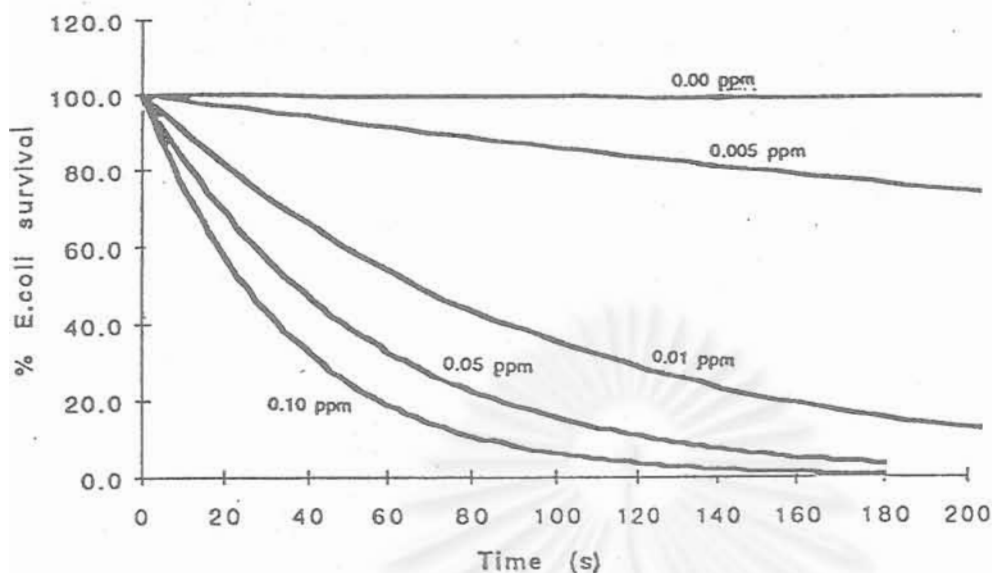
$$N/N_0 = e^{-kt} \quad (2)$$

จาก (2) เมื่อปริมาณเงินในน้ำมีค่า 0.10 ppm และใช้ข้อมูลจากการทดลอง จะได้ว่า

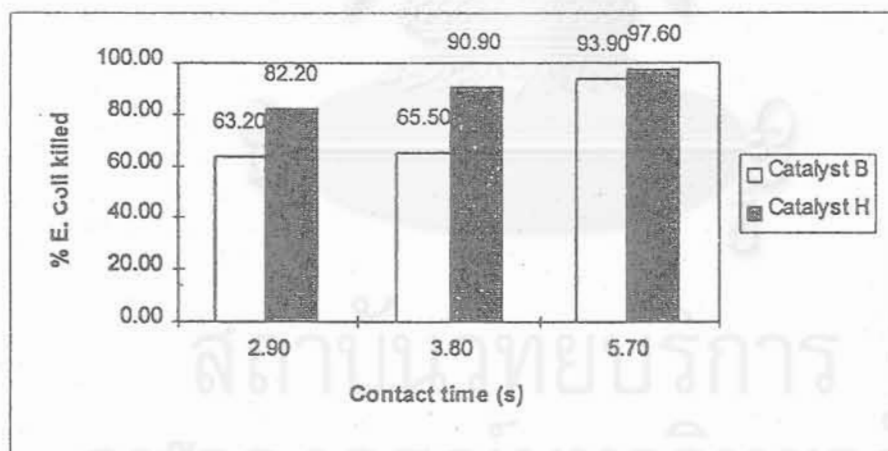
$$N/100 = e^{-0.0278t}$$

ถ้าการฆ่าเชื้อโรคในน้ำเป็นผลมาจากเงินไอออนที่ละลายในน้ำ ควรพบ *E. coli* ถูกทำลาย 0.8% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา D ซึ่งปริมาณโลหะเงินเท่ากับ 0.10 ppm ที่เวลาสัมผัส 2.9 วินาที (ตามสมการจลนพลศาสตร์) แต่จากการทดลองกลับพบการเพิ่มจำนวนของ *E. coli* จึงสรุปว่าเงินในน้ำส่วนใหญ่อยู่ในรูปของอนุภาคโลหะขนาดเล็กมากกว่าในรูปของไอออนที่มีผลต่อการฆ่าเชื้อ

รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยเทคนิคต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา H ที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน จะให้ผลลิกโลหะเงินที่มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา B ที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ และยังมีควมว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าด้วย ซึ่งเป็นเพราะลักษณะและคุณสมบัติเฉพาะของอนุภาคเงินของตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง



รูปที่ 4.13 ผลของไอออนเงินที่มีต่อการฆ่าเชื้อ *E. Coli*

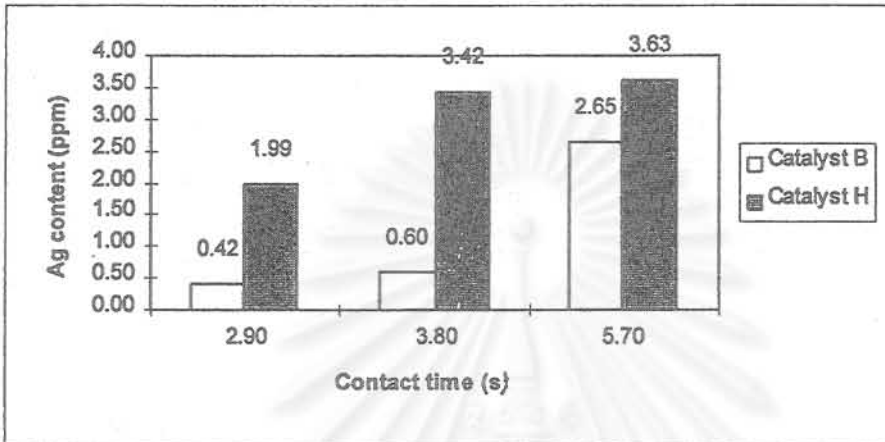


รูปที่ 4.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยเทคนิคที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา B และ H

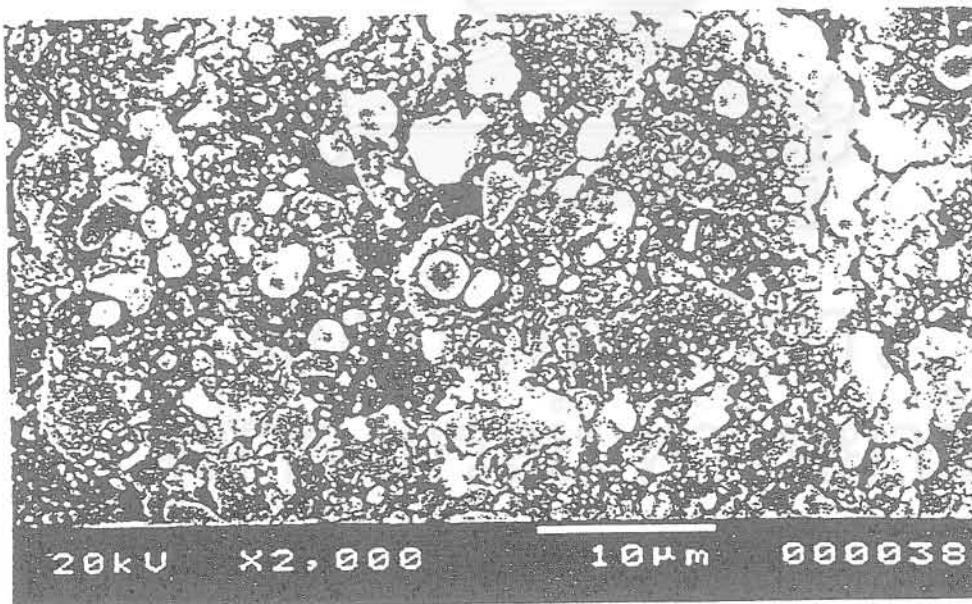
นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์โดยความร้อนลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลาสัมผัสลดลง แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์โดยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ ประสิทธิภาพดังกล่าวกลับลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ปริมาณเงินที่พบในน้ำตัวอย่างขาออกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา B และตัวเร่งปฏิกิริยา H แสดงดังรูปที่ 4.15 ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน จะมีความสามารถในการกำจัด

แบบที่เรียได้ดีกว่า แต่ก็พบปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างขาออกสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา B ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งเหตุผลที่เป็นไปได้จะมีการกล่าวถึงต่อไป สำหรับการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา H ภายหลังจากการใช้ แสดงดังรูปที่ 4.16 พบการหลุดออกของโลหะเงินจากพื้นผิวของโมโนลิท ซึ่งสอดคล้องกับการพบในน้ำตัวอย่างขาออก

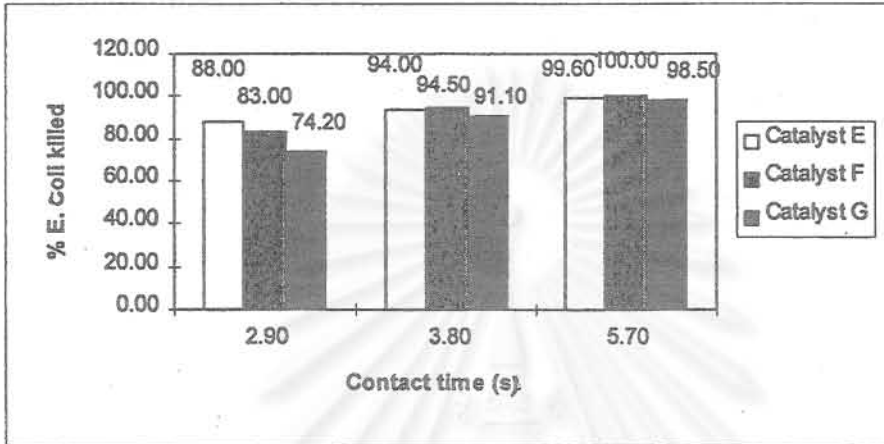


รูปที่ 4.15 ปริมาณโลหะเงินที่พบในน้ำตัวอย่างขาออกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา B และ H



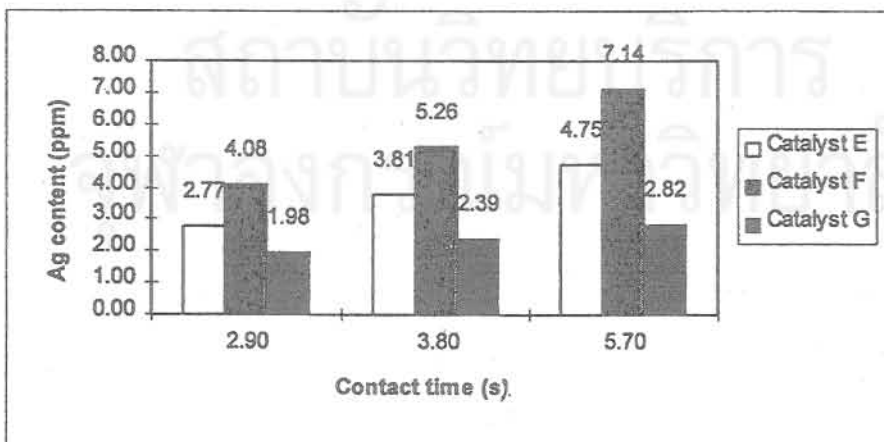
รูปที่ 4.16 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา H ที่ผ่านการใช้แล้ว โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน กำลังขยาย 2,000 เท่า

รูปที่ 4.17 แสดงประสิทธิภาพในการฆ่า *E. Coli* ของตัวเร่งปฏิกิริยา E และ F ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน จากกราฟพบว่าเมื่อใช้เวลาดำสัผัสช่วงสั้น ความสามารถในการฆ่าเชื้อโรคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเงินบนโมโนลิทเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาดำสัผัสพบว่าปริมาณเงินบนโมโนลิทไม่มีผลต่อความสามารถในการฆ่าเชื้อ



รูปที่ 4.17 ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยา E, F และ G ซึ่งเตรียมโดยการรีดิวซ์ด้วยความร้อน

รูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาดำสัผัสจะทำให้โลหะเงินหลุดจากตัวยึดเกาะมากขึ้น อาจแก้ไขได้โดยเพิ่มเวลาในการให้ความร้อนขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้โลหะเงินหลุดน้อยลง จึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ต้องเตรียมโดยใช้อุณหภูมิสูง และใช้เวลาในการให้ความร้อนสูงขึ้น



รูปที่ 4.18 ปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างขาออกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.1.5 การหลุดของโลหะเงินจากพื้นผิวโมโนลิท

เมื่อพิจารณาน้ำตัวอย่างที่ผ่านการฆ่าเชื้อด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา E, F และ G แล้ว พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา F ปริมาณโลหะเงินในน้ำตัวอย่างขาออกจะสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นอีก 2 ตัว แต่ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อ *E. coli* ใกล้เคียงกัน จึงกล่าวได้ว่าความสามารถในการทำลายแบคทีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ได้เกิดจากไอออนเงิน เพราะถ้าเป็นเช่นนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา F จะต้องมีความสามารถในการฆ่า *E. coli* ได้มากกว่าตัวอื่นอย่างเห็นได้ชัด แต่จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อไม่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการใช้ปริมาณเงินบนโมโนลิทมากเกินไป จะเป็นการเพิ่มปริมาณเงินในน้ำขาออกเท่านั้น

การที่โลหะเงินหลุดจากพื้นผิวของโมโนลิทในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน เกิดจากสาเหตุสำคัญหลายประการ ซึ่งปัจจัยที่สำคัญที่สุดคือวัสดุที่ใช้เป็นตัวให้โลหะเงินเกาะ คือ α -อลูมินา เป็นตัวยึดเกาะตัวหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินในทางการค้า เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาเอทริสออกซิเดชัน ส่วนตัวยึดเกาะอื่นอาจทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลงจนอาจเป็นศูนย์ในบางตัว นอกจากนี้การเกาะติดของเงินบนพื้นผิว อาจไม่แข็งแรงพอที่จะทนต่อกระแสการไหลของของเหลว การมีสารปนเปื้อนที่เป็นพิษในน้ำตัวอย่าง ซึ่งส่งผลถึงผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนบางชนิดในบัฟเฟอร์ ที่ใช้ (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , OH^- , PO_4^{3-} และ Cl^-)

Lee, Verykios, และ Pitchai (1989) พบว่าสามารถควบคุมความแตกต่างของขนาดผลึกเงินบนตัวยึดเกาะได้ โดยใช้ปริมาณเงินที่ต่างกัน เมื่อขนาดผลึกเพิ่มขึ้น selectivities ของตัวเร่งปฏิกิริยา ก็จะเพิ่มขึ้นจนคงที่ที่ขนาดผลึกมากกว่าหรือเท่ากับ 500 อังสตรอม แต่บางเทคนิคจะไม่นำมาใช้ เช่น การหลอมรวมกัน เพราะทำให้อุณหภูมิเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลถึงความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวยึดเกาะก่อนนำมาใช้ จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี (Harriott, 1969 and Bulushev et al, 1995) เช่น ในแง่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของพื้นผิว ความแข็งแรงของแรงยึดระหว่างโลหะเงินกับตัวยึดเกาะ ซึ่งเหล่านี้ล้วนทำให้เกิดความแตกต่างในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวที่เตรียม จึงเห็นได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นงานทางด้านศิลป์มากกว่าศาสตร์ (Lee et al., 1989)

4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินา

ในการทดลองส่วนที่สองนี้ สืบเนื่องจากผลการทดลองในส่วนแรกคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนผิวโมโนลิท ซึ่งพบการหลุดออกของโลหะเงินเมื่อมีน้ำไหลผ่าน อันเป็นอุปสรรคต่อการนำไปประยุกต์ใช้ ดังนั้นจึงมีการเปลี่ยนวัสดุที่ให้โลหะเงินเกาะจากโมโนลิทมาเป็นเม็ดอลูมินาแทน เพื่อแก้ปัญหาการหลุดออกของโลหะเงิน

4.2.1. คุณสมบัติเม็ดคอลลูมินา

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติทางกายภาพของเม็ดคอลลูมินาที่ใช้ในการทดลอง โดยเม็ดคอลลูมินาที่ใช้ผลิตจากการเผาจนหลอมละลาย จึงอยู่ในรูป $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีขนาดเฉลี่ย 5 มม พื้นที่ผิว 5.5 m^2/g ซึ่งนับว่าเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวดำมาก ทั้งนี้เนื่องจากบนผิวเม็ดคอลลูมินามีรูขนาดไม่เล็กมาก จากการตรวจสอบพบว่ารัศมีของรูเท่ากับ 2.028 อังสตรอม

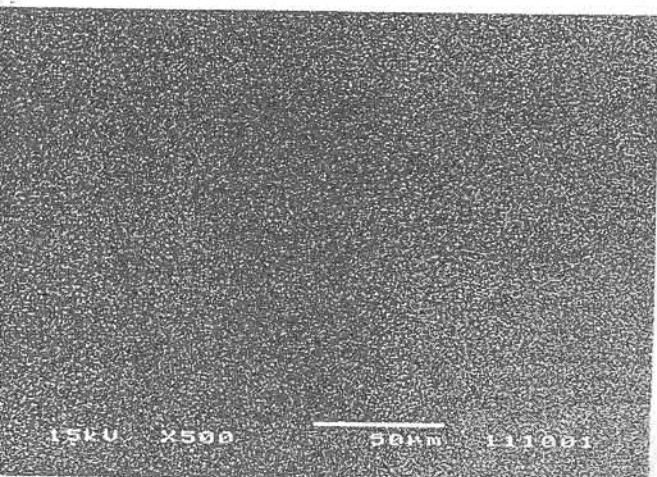
ตารางที่ 4.4 สมบัติทางกายภาพของเม็ดคอลลูมินา

Physical Properties	Description
Crystal Form	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Averaged Diameter	5 mm
Specific Surface Area	$5.5 \text{ m}^2/\text{g}$
Averaged Pore Radius	2.028 Angstrom

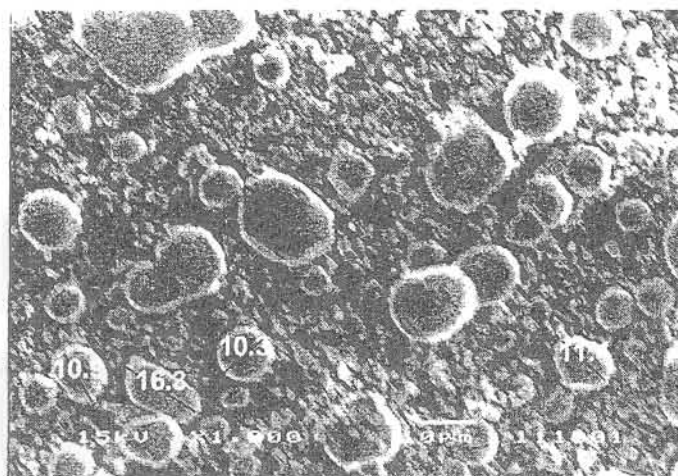
4.2.2 การเกาะติดของโลหะเงินบนผิวเม็ดคอลลูมินา

ในการทดลองนี้ได้เตรียมโลหะเงินที่เคลือบบนผิวเม็ดคอลลูมินา โดยการรีดักชันด้วยความร้อน ทั้งนี้เนื่องจากโลหะเงินที่ได้ มีประสิทธิภาพสูงกว่าการเตรียมโดยการรีดักชันด้วยสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ ดังได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งในการเตรียมดังกล่าวทำได้โดยการจุ่มเม็ดคอลลูมินาลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท และนำไปเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 800°C ซิลเวอร์ไนเตรทจะถูกเปลี่ยนเป็นโลหะเงิน และเกาะติดแน่นอยู่บนผิวคอลลูมินา ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้เผานี้ใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของโลหะเงิน คือ 960°C

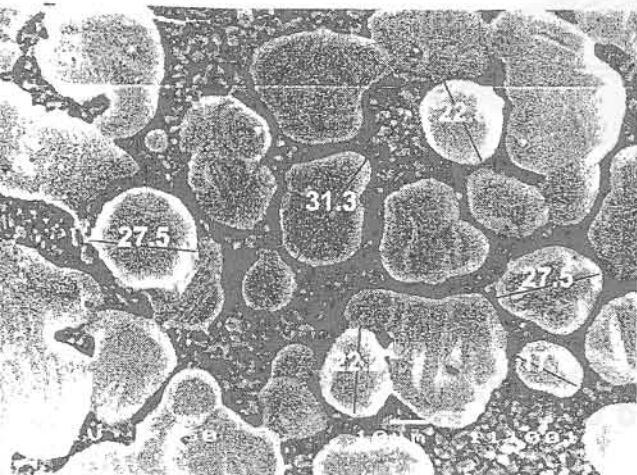
รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของเม็ดคอลลูมินาที่มีอนุภาคโลหะเงิน 1%, 3%, 5% และไม่มีอนุภาคโลหะเงินโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) พบว่าพื้นผิวของเม็ดคอลลูมินาค่อนข้างเรียบ มีอนุภาคขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอนหลอมติดอยู่และมองไม่เห็นรูที่พื้นผิว (micropore) ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการผลิตเม็ดคอลลูมินา ทำโดยการปั่นเป็นก้อนแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิหลอมเหลว เมื่อสังเกตอนุภาคโลหะเงินบนผิวของเม็ดคอลลูมินา พบว่ามีลักษณะค่อนข้างกลมและมน ทั้งนี้เกิดจากการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของโลหะเงิน (คือ 960°C) พบอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10-30 ไมครอน แต่ก็อาจพบอนุภาคขนาดใหญ่กว่านี้ ซึ่งเกิดจากการหลอมรวมตัวของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียง ขนาดของอนุภาคโลหะเงินจะใหญ่ขึ้น เมื่อใช้ปริมาณโลหะเงินสูงขึ้นในการเตรียม ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคโลหะเงินมาอยู่ใกล้กันมากขึ้น จึงมีโอกาที่จะหลอมรวมกัน ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 4.19 และเมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคโลหะเงินบนผิวเม็ดคอลลูมินา พบว่ามีขนาดใหญ่กว่าบนผิวโมนอลิธ



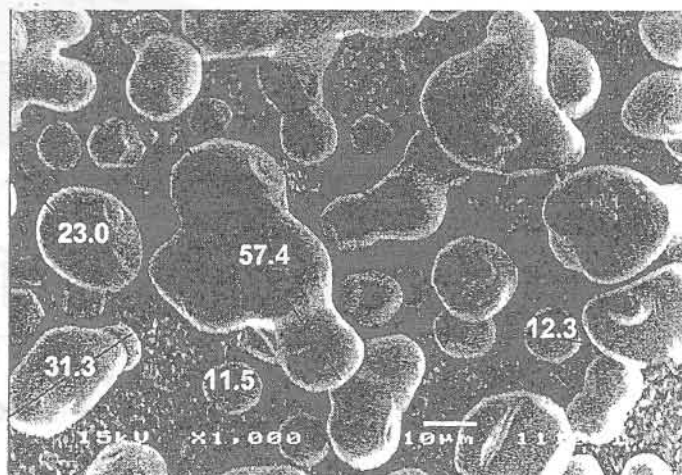
(1) ผิวเมล็ดดุมินาที่ไม่มีอนุภาคโลหะเงิน



(2) ผิวเมล็ดดุมินาที่มีอนุภาคโลหะเงิน 1 %



(3) ผิวเมล็ดดุมินาที่มีอนุภาคโลหะเงิน 3 %



(4) ผิวเมล็ดดุมินาที่มีอนุภาคโลหะเงิน 5 %

รูปที่ 4.19 ลักษณะผิวของเมล็ดดุมินาที่มีปริมาณโลหะเงินเกาะที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM)

UNIVERSITY OF AUSTRALIA
LIBRARY
ST. LEONARD'S HOUSE
MELBOURNE



	RA761 2465
Call No.	2540.....
Acc.No. 138.
30 MAR 1999	

ศูนย์บริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก่อนทำการทดลองหาประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน ได้ทำการทดลองเพื่อดูความสามารถในการเกาะของโลหะเงินบนพื้นผิวอลูมินาเมื่อมีการไหลผ่านของน้ำ โดยผลการตรวจวัดปริมาณโลหะเงินในน้ำก่อนและหลังไหลผ่านเม็ดอลูมินา (ซึ่งมีโลหะเงินบนพื้นผิว 1 %) ที่อัตราการไหล 200 มล / นาที และเวลาสัมผัส 6 และ 9 วินาที พบว่าไม่มีโลหะเงินในน้ำภายหลังไหลผ่านระบบ จึงสรุปได้ว่าเม็ดอลูมินามีความเหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุให้โลหะเงินเกาะ จึงสามารถแก้ไขปัญหาการหลุดของโลหะเงินจากผิววัสดุได้

4.2.3 ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินา

ตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.20 แสดงประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินาที่ปริมาณโลหะเงินและเวลาสัมผัสต่างๆ ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* ขึ้นกับปริมาณโลหะเงินและเวลาสัมผัสอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือเมื่อปริมาณโลหะเงินและเวลาสัมผัสสูงขึ้น จะสามารถฆ่า *E. coli* ได้เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าปริมาณโลหะเงินที่ใช้ไม่ควรต่ำกว่า 3 % และเวลาสัมผัสไม่ต่ำกว่า 6 วินาที

ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินา*

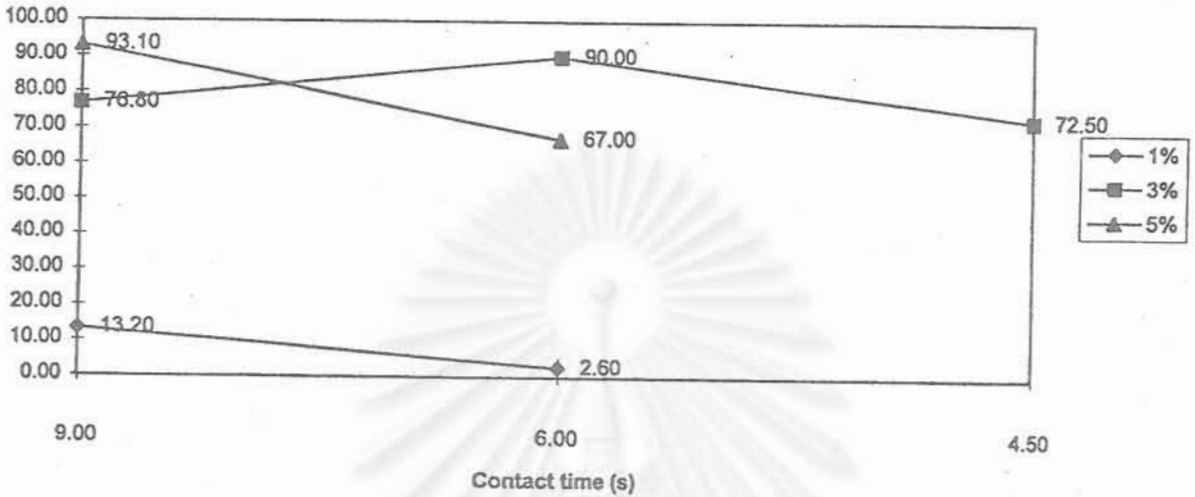
Silver Loading (%)	Contact Time (s)	Average number of <i>E. coli</i> (N/100ml)		% Killed
		Inlet	Outlet	
1	9	3.55×10^7	3.08×10^7	13.2
	6	3.92×10^7	3.82×10^7	2.60
	4.5	3.06×10^7	3.42×10^7	-
3	9	2.03×10^7	4.72×10^6	76.8
	6	2.12×10^7	2.11×10^7	90.0
	4.5	1.11×10^7	3.06×10^6	72.5
5	9	4.35×10^7	3.00×10^6	93.1
	6	4.85×10^7	1.60×10^7	67.0
	4.5	3.30×10^6	4.83×10^7	-

* การทดลองนี้ทำที่อุณหภูมิ 28-29 °ซ, ค่าออกซิเจนละลาย 5.5-5.6 มก/ล, ค่าความเป็นกรดด่าง 7.1 - 7.2

4.3 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวโมโนลิทและเม็ดอลูมินา

จากผลการทดลองทั้ง 2 ส่วนดังได้กล่าวมาแล้ว จะเห็นว่าการหลุดของโลหะเงินจากผิวโมโนลิท ทั้งนี้เนื่องจากผิวของโมโนลิทถูกเคลือบด้วยอลูมินา ซึ่งเกิดการหลุดจากพื้นผิวเมื่อน้ำไหลผ่าน ทำให้โลหะเงินหลุดออกมาด้วย จึงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการฆ่าเชื้อโรคในน้ำได้ สำหรับเม็ดอลูมินาพบว่ามี

ความเหมาะสมในการเป็นผิวให้โลหะเงินเกาะ เนื่องจากไม่ก่อปัญหาการหลุดของโลหะเงินเมื่อมีน้ำไหลผ่าน ดังนั้นจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการฆ่าเชื้อโรคได้



รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพการฆ่า *E. Coli* โดยโลหะเงินบนผิวเม็ดออกซิมาที่ปริมาณโลหะเงินและเวลาสัมผัสต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในส่วนของ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินด้วยวิธีต่างๆ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. วิธีเตรียมแบบแลกเปลี่ยนไอออนและรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ มีแรงยึดระหว่างโลหะเงินบนผิวโมโนลิทสูงกว่า แต่มีประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมโดยสารละลายซิลเวอร์ในเตรท และรีดิวซ์โดยใช้ความร้อน

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินโดยการรีดิวซ์ในสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ พบว่าการยึดเกาะของโลหะเงินดีขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงขึ้น

3. อนุภาคโลหะเงินที่เตรียมจากสารละลายเชิงซ้อนซิลเวอร์เอมีน มีขนาดเล็กกว่าและมีประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคโลหะเงินที่เตรียมจากสารละลายซิลเวอร์ในเตรท

4. ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนผิวเม็ดอลูมินา พบว่าอนุภาคโลหะเงินเกาะบนผิวเม็ดอลูมินาอย่างถาวร และไม่หลุดออกเมื่อมีการไหลผ่านของน้ำ

ในส่วนของ การทดลองประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* สรุปได้ดังนี้

1. ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณโลหะเงินเพิ่มขึ้น

2. ประสิทธิภาพการฆ่า *E. coli* เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาสัมผัสยาวนานขึ้น หรืออัตราการไหลต่ำลง

3. เมื่อมีน้ำไหลผ่าน พบการหลุดออกของโลหะเงินจากพื้นผิวโมโนลิท แต่ไม่พบเมื่อใช้เม็ดอลูมินา ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าเม็ดอลูมินามีความเหมาะสมในการใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อฆ่าเชื้อโรค

4. ปริมาณโลหะเงินที่เหมาะสมไม่ควรต่ำกว่า 3 % โดยใช้วิธีการรีดักชันด้วยความร้อน

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองดังกล่าวมาแล้ว อาจสรุปได้ว่ามีความเป็นไปได้ทางวิชาการที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเพื่อใช้ฆ่าเชื้อโรคระดับครัวเรือน ทั้งนี้เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการฆ่า *E. coli* สูงในเวลาอันสั้น คือประมาณ 10 วินาที อย่างไรก็ตาม จำเป็นที่จะต้องมีการศึกษาถึงปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งาน ซึ่งได้แก่

- ปริมาณออกซิเจนละลายที่มีผลต่อประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อโรค

- ผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อโรค

-ความกระด้างของน้ำต่อประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อโรค

-วิธีการกระตุ้น (Regeneration) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินภายหลังเสื่อมสภาพ

-การศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการฆ่าเชื้อโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน

-ควรทดลองใช้วัสดุอื่นที่ราคาถูกลงกว่า เป็นตัวให้โลหะเงินเกาะติด แทนเม็ดอลูมินา เช่นเม็ดเซรามิก
ทราย เป็นต้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- APHA, AWWA, and WPCF (1992), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18 th Edition, American Public Health Association, Washington.
- Aoyama, N., Yoshida, K., Abe, A., and Miyadera, T. (1997), "Characterization of Highly Active Silver Catalyst for NO_x Reduction in Lean-Burning Engine Exhaust", *Catalysis Letters*, 43 : 249-253.
- Bulushev, D.A., Paukshtis, E.A., Nogin, Y.N., and Bal'zhinimaev, B.S. (1995), "Transient Response and Infrared Studies of Ethylene Oxide Reactions on Silver Catalysts and Supports", *Appl. Catal. A : General*, 123 : 301-322.
- Cheng, S., and Clearfield, A. (1985), "Oxidation of Ethylene Catalyzed by Silver Supported on Zirconium Phosphate : Particle Size and Support Effects" *J. Catal.*, 94 : 455-467.
- Freddy (1971), U.S. Patent 3,563,914.
- Heck, R.M. and Farrauto, R.J. (1995), "Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, New York.
- Herzog, Boeck, D., Mross, Plueckhan, Boehning, and Gallei (1995), U.S. Patent 5,407,888.
- Ishii, Mitsui, and Inoue (1992), U.S. Patent 5,145,587.
- Lee, J.K., Verykios, X.E., and Pitchai, R. (1989), "Support and Crystallite Size Effects in Ethylene Oxidation Catalysis", *Appl. Catal.*, 50 : 171-188.
- Masters, G.M. (1991), "Introduction to Environmental Engineering and Science", McGraw-Hill, New York.
- Nagase, Tanabe, Imai (1995), U.S. Patent 5,395,812.
- Peavy, H.S., Rowe, D.R., and Tchobanoglous, G. (1985), "Environmental Engineering", McGraw-Hill, New York.
- Pine, S.H. (1987), "Organic Chemistry", 5th Edition, McGraw-Hill, New York.
- Rizkalla (1996), U.S. Patent 5,525,740.
- Satterfield, C.N. (1991), "Heterogenous Catalysis in Industrial Practise", 2 nd Edition, McGraw-Hill, New York.
- Solomons (1990), "Fundamental of Organic Chemistry", 4 th Edition, John Wiley & Sons.
- Ukisu, Y., Miyadera, T., Abe, A., and Yoshida, K. (1996), "Infrared Study of Catalytic Reduction of Lean NO_x with Alcohols over Alumina-supported Silver Catalyst", *Catalysis Letters*, 39: 265-267.
- Watanabe, N., Yamashita, H., Miyadera, H, and Tominaga, S. (1996), "Removal of Unpleasant Odor Gases Using Ag-Mn Catalyst", *Appl. Catal. B : Environmental*, 8 : 405-415.