การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ

น.ส.นัจกร จันทร์ดำ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION IN BIODIESEL WASTEWATER USING NON-METALS DOPED TiO_2 PHOTOCATALYST

Miss Natjakorn Jandam

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
FACULTY OF SCIENCE
Chulalongkorn University
Academic Year 2020
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ
โดย	น.ส.นัจกร จันทร์ดำ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

.... กรรมการ

(ดร.ณัฏฐพล ภู่ตระกูลโชติ)

.... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริลักษณ์ เจียรากร)

นัจกร จันทร์ดำ : การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ. (SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION IN BIODIESEL WASTEWATER USING NON-METALS DOPED TiO_2 PHOTOCATALYST) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.เก็จวลี พฤกษาทร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.มะลิ หุ่นสม

งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ ตัวแปรที่ศึกษา คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย ชนิดอโลหะ ได้แก่ คาร์บอน (C) ซิลิคอน (Si) และฟอสฟอรัส (P) ที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณฟอสฟอรัสร้อยละ 1 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก และความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ซ้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400}ให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} และ Si_1/T_{400} เท่ากับ 6.43 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละ 26.0 ตามลำดับ ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} มีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบและมีตำแหน่งแถบเวเลนซ์และแถบนำในโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการผลิตโปรตอน (H^+) และตัวออกซิไดซ์ ($HO^\bullet$ และ $O_2^{\bullet-}$) ซึ่งส่งผลต่อการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดี ปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ที่ให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีสูงที่สุดได้แก่ P_7/T_{400} โดยสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 8.34 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และลดค่าซีโอดีได้เท่ากับร้อยละ 50.6 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_7/T_{400} ยังคงให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แม้ผ่านการนำกลับมาใช้ซ้ำ 4 ครั้ง

สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต ....
ปีการศึกษา	2563	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม ....

6171986223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORD: Titanium dioxide, Hydrogen production, Organic pollutant degradation, Non-metals doped titanium dioxide

Natjakorn Jandam : SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION IN BIODIESEL WASTEWATER USING NON-METALS DOPED TiO_2 PHOTOCATALYST. Advisor: Assoc. Prof. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D. Co-advisor: Prof. MALI HUNSOM, Ph.D.

This research aimed to the study simultaneous H_2 production and organic pollutant degradation in biodiesel wastewater using non-metals doped TiO_2 photocatalyst. The investigated parameters were initial concentrations of biodiesel wastewater, types of non-metal element including carbon (C) silicon (Si) and phosphorous (P), quantities of phosphorous of 1 3 5 7 and 9 wt% and reusability of photocatalyst. The obtained results demonstrated that the P_1/T_{400} photocatalyst exhibited higher photocatalytic activity for H_2 production (6.43 mmol/g photocatalyst) and COD removal (26.0%) than C_1/T_{400} and Si_1/T_{400} photocatalyst under initial concentration of undiluted biodiesel wastewater, photocatalyst loading of 4 g/L with light intensity of 5.93 mW/cm^2 and radiation time of 4 h. This is because the P_1/T_{400} photocatalyst exhibited the narrow band gap and appropriate valence and conduction band position to produce proton (H^+) and oxidizing agents ($HO^{\bullet}$ and $O_2^{\bullet-}$), which affect the hydrogen production and COD reduction. The highest hydrogen production and COD removal were obtained via the P_7/T_{400} photocatalyst which can produce 8.34 mmol/g photocatalyst of H_2 production and 50.6% of COD removal and its the photocatalytic activity was still higher than T_{400} photocatalyst, even through the 4th reusability.

Field of Study: Chemical Technology	Student's Signature ....
Academic Year: 2020	Advisor's Signature ....
	Co-advisor's Signature ....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดี เนื่องด้วยได้รับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร และศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำชี้แนะ คำปรึกษา ข้อคิดเห็น ข้อมูล และแนวทางอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย ตลอดจนตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ณัฏฐพล ภู่ตระกูลโชติ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริลักษณ์ เจียรากร ที่กรุณาตอบรับการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำ และข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการทำวิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ทางด้านวิชาการ ความเมตตาและความเอาใจใส่แก่ข้าพเจ้าตลอดมา และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมีเทคนิคที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ เครื่องมือวิเคราะห์ รวมถึงการดำเนินงานด้านเอกสารต่าง ๆ ในระหว่างการศึกษา รวมถึงเพื่อนๆ พี่ๆ น้อง ๆ นิสิตปริญญาโท-เอกทุกคน ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ความช่วยเหลือ มิตรภาพ ตลอดจนกำลังใจแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่จัดสรรและเอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการให้บริการด้านการวิเคราะห์เป็นอย่างดี ทำให้การทำวิจัยของข้าพเจ้าสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ทุนผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโท สำหรับการอุดหนุนทุนการศึกษาการทำวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณครอบครัวที่มอบความรัก ความเข้าใจ คำแนะนำ และกำลังใจที่สำคัญแก่ข้าพเจ้า ตลอดจนคอยสนับสนุนข้าพเจ้าตลอดการทำวิจัยนี้จนประสบความสำเร็จเป็นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

นัจกร จันทร์ดำ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .... ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... ง
กิตติกรรมประกาศ .... จ
สารบัญ .... ฉ
สารบัญตาราง .... ญ
สารบัญภาพ .... ฎ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ 1
1.2 วัตถุประสงค์ 3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 3
1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย 3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5
2.1 ความสำคัญของพลังงาน 5
2.2 พลังงานทดแทน 5
2.2.1 พลังงานแสงอาทิตย์ 5
2.2.2 พลังงานน้ำ 6
2.2.3 พลังงานลม 6
2.2.4 พลังงานชีวมวล และเชื้อเพลิงชีวภาพ 6
2.2.5 พลังงานไฮโดรเจน 6
2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน 7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3.1 การผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิล 7

2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) 7

2.3.1.2 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process) 9

2.3.2 การผลิตไฮโดรเจนจากทรัพยากรหมุนเวียน 9

2.3.2.1 กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ 9

2.4 ไบโอดีเซล 13

2.4.1 วัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล 14

2.4.2 สมบัติของไบโอดีเซลและการควบคุมคุณภาพ 16

2.4.3 น้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล 21

2.5 การบำบัดน้ำเสีย 22

2.6 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง 22

2.6.1 กระบวนการโอโซเนชัน 22

2.6.2 กระบวนการโฟโต-เฟนตัน 23

2.6.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 24

2.7 ไทเทเนียมไดออกไซด์ 26

2.7.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ 26

2.7.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ 28

2.7.3 ข้อจำกัดของไทเทเนียมไดออกไซด์ 29

2.7.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ 29

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 31

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย 35

3.1 วัตถุดิบ 35

3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย 35

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 35

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน 35

3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติน้ำเสีย 35

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 36

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย 37

3.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย 38

3.5.1 การบำบัดน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้น 38

3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบเจืออโลหะ 39

3.5.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 39

3.5.4 การศึกษาความสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ X_7/T_{400} 41

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล 43

4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล 43

4.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล 45

4.3 ผลของชนิดอโลหะที่เจือ 47

4.3.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง X_1/T_{400} 47

4.3.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย 59

4.4 ผลของปริมาณฟอสฟอรัส 63

4.4.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส 64

4.4.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย 72

4.5 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ 74

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 76

5.1 สรุปผลการทดลอง 76

5.2 ข้อเสนอแนะ 77

บรรณานุกรม 78

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก..84

ภาคผนวก ก การวิเคราะห์สมบัติน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล..85

ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง...96

ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน..101

ภาคผนวก ง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 103

ประวัติผู้เขียน..104

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบร้อยละของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ 15

ตารางที่ 2.2 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล 17

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานไบโอดีเซล 18

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม 21

ตารางที่ 2.5 สมบัติของไทเทเนียมออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์ 27

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล 44

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ 49

ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส 65

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 แบบจำลองกระบวนแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า ... 10

ภาพที่ 2.2 แบบจำลองกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบพอลิเมอร์ของแข็งชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ... 11

ภาพที่ 2.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยความร้อนผ่านตัวเก็บรังสีอาทิตย์ ... 12

ภาพที่ 2.4 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง ... 12

ภาพที่ 2.5 การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน ... 14

ภาพที่ 2.6 แบบจำลองแถบพลังงาน ... 24

ภาพที่ 2.7 แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำแต่ละประเภท ... 25

ภาพที่ 2.8 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่วัฏภาคต่าง ๆ ... 27

ภาพที่ 2.9 แบบจำลองกลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ... 28

ภาพที่ 2.10 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ ... 30

ภาพที่ 2.11 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ ... 30

ภาพที่ 2.12 การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ... 31

ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แก้วเชิงแสง ... 41

ภาพที่ 3.2 สเปกตรัมของหลอดปรอทความดันสูงในช่วงแสงอัลตราไวโอเลตและแสงที่ตามองเห็นได้ ... 42

ภาพที่ 4.1 น้ำเสียจากการล้างไบโอดีเซล (ก) น้ำเสียที่ยังไม่ผ่านการบำบัดและ (ข) น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริก ... 44

ภาพที่ 4.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายตัวสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นและผ่านการเจือจางและที่ไม่ผ่านการเจือจาง ... 46

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาพที่ 4.3 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ 47

ภาพที่ 4.4 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ 50

ภาพที่ 4.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะ 51

ภาพที่ 4.6 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) ความสัมพันธ์ Tauc ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ 53

ภาพที่ 4.7 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} 55

ภาพที่ 4.8 ผลของชนิดอโลหะต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะ 57

ภาพที่ 4.9 XPS ในช่วงกว้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะ 58

ภาพที่ 4.10 (ก) ตำแหน่งแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ และ (ข) แบบจำลองตำแหน่งแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 59

ภาพที่ 4.11 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 60

ภาพที่ 4.12 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส P_x/T_{400} 64

ภาพที่ 4.13 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส 66

ภาพที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส 68

ภาพที่ 4.15 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ Tauc ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส 70

ภาพที่ 4.16 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส 71

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 4.17 ผลของปริมาณฟอสฟอรัสต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส 72

ภาพที่ 4.18 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และ P_x/T_{400} ที่ร้อยละ 1 - 9 โดยน้ำหนัก ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 73

ภาพที่ 4.19 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ P_7/T_{400} เมื่อผ่านการนำกลับมาใช้ซ้ำ 74

ภาพภาคผนวกที่ ค.1 โครมาโทแกรมของแก๊สตัวอย่างที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส (P/T_{400}) ที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก 101

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1
บทนำ

1.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ

จากการขยายตัวอย่างต่อเนื่องของเศรษฐกิจทำให้การบริโภคทรัพยากรธรรมชาติเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ทรัพยากรธรรมชาติเหล่านั้นค่อยๆหมดไป ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นพลังงานทางเลือกขึ้นมาเพื่อลดการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงและลดต้นทุนในการนำเชื้อเพลิงมาใช้เป็นพลังงาน พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen energy) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือก เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาด (Green energy) ที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้และให้ความร้อน หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม และยังมีข้อดีอื่น ๆ อีกมากมาย [1] ได้แก่

- ผลผลิตจากการเผาไหม้ของไฮโดรเจนมีแค่น้ำเพียงอย่างเดียว ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและไม่มีการปล่อยแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gases, GHG)
- สามารถจัดเก็บได้ง่าย (Storable)
- ให้ค่าพลังงานสูง (High energy yielding)

นอกจากปัญหาทางด้านการขาดแคลนพลังงานแล้ว ในปัจจุบันมลภาวะทางน้ำเป็นปัญหาเร่งด่วนทางนิเวศวิทยาที่เกิดขึ้นทั่วโลก การเติบโตของอุตสาหกรรมและขนาดของกลุ่มประชากรที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากขึ้นตามไปด้วย หนึ่งในอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดน้ำเสียเนื่องจากกระบวนการผลิต ได้แก่ อุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลจะก่อให้เกิดน้ำเสียประมาณ 20-120 ลิตรต่อการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร [2]

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) เรียกกระบวนการนี้ว่า photocatalytic process ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผลิตเรดิคอลที่มีความไวสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยไม่ต้องใช้วิธีการที่ซับซ้อน [3] ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ได้รับความนิยม ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากมีราคาถูก ไม่เป็นพิษ มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง และยังให้ประสิทธิภาพในการเกิดออกซิเดชันได้สูงอีกด้วย กลไกปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากการดูดกลืนโฟตอน (Photon energy, *hv*) ที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) อิเล็กตรอน (Electron, e^-) จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำ (Conduction band) และเกิดโฮลบนแถบวาเลนซ์ (Valence band)

ดังสมการที่ (1.1) โฮลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($HO^\bullet$) ดังสมการที่ (1.2) และ (1.3) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบนำจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน (O_2) ได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ($O_2^{-\bullet}$) ดังสมการที่ (1.4) ทั้งนี้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคอล และโฮลมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ ทำให้น้ำเสียมีความสกปรกลดลง

$$TiO_2 + hv \longrightarrow e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \quad (1.1)$$

$$H_2O + h^+_{(VB)} \longrightarrow HO^\bullet + H^+ \quad (1.2)$$

$$OH^- + h^+_{(VB)} \longrightarrow HO^\bullet \quad (1.3)$$

$$O_2 + e^-_{(CB)} \longrightarrow O_2^{-\bullet} \quad (1.4)$$

นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดควบคู่ไปกับการบำบัดน้ำเสียจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนบนแถบนำและ H^+ จากการแตกตัวของสารอินทรีย์ (เช่น RCH_2OH) ดังสมการ (1.5)-(1.10) [1]

$$RCH_2OH \longrightarrow H^+ + RCH_2O^- \quad (1.5)$$

$$RCH_2O^- + h^+ \longrightarrow RCH_2O^\bullet \quad (1.6)$$

$$RCH_2O^\bullet + R'CH_2OH \longrightarrow RCH_2OH + R'C^\bullet HOH \quad (1.7)$$

$$R'C^\bullet HOH + h^+ \longrightarrow H^+ + R'C^\bullet HO^\bullet \longrightarrow\longrightarrow R'CHO \quad (1.8)$$

$$R'CHO + HO^\bullet \longrightarrow [R'COOH]^- + H^+ \quad (1.9)$$

$$[R'COOH]^- + h^+_{(CB)} \longrightarrow R'H + CO_2 \quad (1.10)$$

อย่างไรก็ตามไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นอัลตร้าไวโอเลต (Ultraviolet range) ได้ดี แต่สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) ได้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากมีแถบช่องพลังงาน (Band gap energy) ที่กว้างประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole recombination) สูง งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเจือ (Doping) ด้วยอโลหะ ได้แก่ คาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) และ ฟอสฟอรัส (P) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น [4] และเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มากขึ้น ส่งผลให้สามารถลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะสำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล
2. เพื่อศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะสำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาชนิดและกัมมันตภาพของอโลหะที่นำมาเจือกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ คาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) และ ฟอสฟอรัส (P) เพื่อนำมาผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล วิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ และศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
3. วิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลก่อนนำมาทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ ค่าพีเอชของน้ำเสีย (pH) ปริมาณสบู่และกรดไขมันอิสระ (Soap and free fatty acid) ปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ (Chemical oxygen demand, COD) ปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ (Biological oxygen demand, BOD) ปริมาณน้ำมันและไขมัน (Oil and grease) ปริมาณของแข็งละลาย (Total dissolved solids, TDS) และของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (Total suspended solids, TSS)
4. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเติมอโลหะคาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) และฟอสฟอรัส (P) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบใช้อัลตร้าโซนิคร่วมกับการเจือ (Ultrasonic-assisted impregnation)
5. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ ศึกษาวัฏภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) วิเคราะห์ลักษณะ

ทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS) วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (UV visible near infrared spectrometer, UV-Vis) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller, BET) วิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน (Photoluminescence spectrometer, PL) วิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ (PZC) วิเคราะห์สถานะความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) และวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph, GC)

6. ทดสอบกัมมันตภาพ (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะที่เตรียมได้ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ภายใต้ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
    - ตัวแปรต้น คือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือด้วยอโลหะ
    - ตัวแปรตาม คือ ค่าซีโอดี และปริมาณแก๊สไฮโดรเจน
7. ศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะสำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความสำคัญของพลังงาน

ในช่วงเวลาแห่งความไม่แน่นอนของตลาดโลกในปัจจุบัน ความต้องการการใช้พลังงานของโลกมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นและในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น เพื่อเป็นแรงขับเคลื่อนในการสนับสนุนความก้าวหน้าทางเศรษฐกิจและสังคม นอกจากนี้ยังสร้างคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้นโดยเฉพาะในประเทศกำลังพัฒนา [5] ทุกวันนี้พลังงานถือว่าเป็นสินค้าที่มีการค้าขายกันทั่วโลก แหล่งพลังงานที่สำคัญได้แก่ ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น [6] ทำให้การซื้อขายพลังงานระหว่างประเทศมีความสำคัญและขยายตัวเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงาน เนื่องจากพลังงานบนโลกมีเท่าเดิม แต่ปริมาณความต้องการการใช้พลังงานมีเพิ่มมากขึ้น จนตอบสนองต่อความต้องการไม่เพียงพอ ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่ที่โลกบริโภคมาจากไฮโดรคาร์บอนโดยมีน้ำมันดิบเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่สำคัญ แม้จะมีความก้าวหน้าอย่างมากในการปรับปรุงประสิทธิภาพการใช้พลังงาน แต่ความต้องการพลังงานทั่วโลกก็คาดว่าจะเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 25 จากปี 2014 ถึง 2040 ปัญหาที่ตามมาคือการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuels) ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นพลังงานทางเลือกขึ้นมาทดแทนเพื่อลดการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงและยังลดต้นทุนในการนำเชื้อเพลิงมาใช้เป็นพลังงาน

2.2 พลังงานทดแทน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

พลังงานทดแทนเป็นพลังงานสะอาด (Clean energy) ที่มาจากแหล่งทรัพยากรทางธรรมชาติที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด ซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้ทดแทนพลังงานฟอสซิล ซึ่งใช้แล้วหมดไปและยังมีแนวโน้มที่จะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่ามาก เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม และพลังงานไฮโดรเจน เป็นต้น [7]

2.2.1 พลังงานแสงอาทิตย์

พลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานธรรมชาติที่สะอาดและใช้แล้วไม่หมดไป ได้จากการจับพลังงานโฟตอนจากดวงอาทิตย์และแปลงเป็นพลังงานความร้อน พลังงานไฟฟ้า โดยใช้อุปกรณ์เครื่องมือ และเทคโนโลยีที่ทันสมัยก้าวหน้า เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) ในการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าเพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ [7]

2.2.2 พลังงานน้ำ

พลังงานน้ำเป็นพลังงานหมุนเวียนอย่างไม่มีวันหมด เกิดจากแสงอาทิตย์ให้ความร้อนกับน้ำจนเกิดเป็นไอน้ำลอยตัวสูงขึ้นและเมื่อเย็นตัวลงจะตกกลับลงมาตามแรงโน้มถ่วงโลก ปัจจุบันพลังงานน้ำนำมาพัฒนาใช้ในการผลิตไฟฟ้า โดยใช้พลังงานจลน์หรือพลังงานศักย์ของน้ำจากการไหลไปขับเคลื่อนกังหันน้ำและเครื่องกำเนิดไฟฟ้า นอกจากนี้ยังถูกนำมาใช้ในกรมชลประทานอีกด้วย [8]

2.2.3 พลังงานลม

พลังงานลมเกิดจากพลังงานจากดวงอาทิตย์ตกกระทบโลกทำให้อากาศร้อนและลอยตัวสูงขึ้น อากาศจากบริเวณอื่นซึ่งเย็นและหนาแน่นมากกว่าจึงเข้ามาแทนที่ ในปัจจุบันมนุษย์จึงได้ให้ความสำคัญและนำพลังงานจากลมมาใช้ประโยชน์มากขึ้นเนื่องจากพลังงานลมมีอยู่โดยทั่วไปไม่ต้องซื้อหาเป็นพลังงานที่สะอาดไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสภาพแวดล้อมและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างไม่รู้จักหมดสิ้น [9] เช่น การใช้กังหันลมติดตั้งร่วมกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและระบบควบคุมการทำงานเพื่อเปลี่ยนพลังงานลมเป็นพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น

2.2.4 พลังงานชีวมวล และเชื้อเพลิงชีวภาพ

เชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการแปรรูปชีวมวล (Biomass) มาเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยชีวมวลที่จะสามารถนำมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพได้นั้นต้องมีส่วนประกอบของชีวมวลประมาณร้อยละ 80 โดยมวล ซึ่งเชื้อเพลิงชีวภาพส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของของเหลวเพื่อความสะดวกในการขนส่งมีทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ เอทานอล ไบโอดีเซล เมทานอล และไบโอบิวทานอล [10] ปัจจุบันมีการให้ความสำคัญกับการใช้เชื้อเพลิงชีวภาพทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหินและปิโตรเลียม) เป็นเชื้อเพลิงที่สิ้นเปลือง แต่เชื้อเพลิงชีวภาพจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนที่สามารถฟื้นฟูหรือสร้างขึ้นใหม่ได้ ช่วยลดการนำเข้าน้ำมัน เพิ่มการจ้างงาน และมูลค่าเพิ่มในภาคเกษตรกรรม นอกจากนี้การเผาเชื้อเพลิงชีวภาพยังไม่ก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์และก่อให้เกิดแก๊สพิษน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นด้วย [11]

2.2.5 พลังงานไฮโดรเจน

พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) ถือเป็นพลังงานทางเลือกสำหรับอนาคต เพราะไฮโดรเจนสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบตามธรรมชาติหลากหลายประเภท และเมื่อเกิดการเผาไหม้ ก็จะมีเพียงน้ำและออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงประเภทอื่น ๆ ที่

ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ซึ่งส่งผลกระทบโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (Global warming) นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังให้ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่สูงกว่าพลังงานชนิดอื่น ๆ ไม่ก่อให้เกิดกลุ่มควัน ฝุ่นละออง สามารถประยุกต์กับงานที่ใช้พลังงานดั้งเดิมได้ มีความสะอาดสูง ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม รวมทั้งยังสามารถนำไปผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ได้ด้วย ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำ (H_2O) ที่มีมากที่สุดบนโลก นอกจากนี้ยังเป็นธาตุที่รวมอยู่ในโมเลกุลของสารประกอบอื่น ๆ เช่น สารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน (HC) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียมที่มีความสำคัญสำหรับการพัฒนาทางเศรษฐกิจของประเทศ [12]

2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

พลังงานไฮโดรเจนเกิดจากการแยกโมเลกุลของน้ำออกเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยเชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจนในปัจจุบันมาจาก 3 แหล่งหลัก ได้แก่ แหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ถ่านหินและน้ำมันปิโตรเลียม แหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น ชีวมวล พลังงานน้ำ และพลังงานลม และแหล่งพลังงานนิวเคลียร์ [13]

2.3.1 การผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิล

2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process)

กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนสภาพสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบโซ่ตรงให้เป็นโซ่กิ่ง โดยอาศัยความร้อนหรือสารเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ได้ไฮโดรเจนเป็นผลพลอยได้ กระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถจำแนกได้เป็น 3 กระบวนการ ตามแหล่งพลังงานหลักที่ป้อนเข้าไปในกระบวนการ ได้แก่

- **กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Stream reforming process)**

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง ค่าใช้จ่ายต่ำ จึงเป็นที่นิยมใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติที่ได้จากโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมดิบ [14] โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำ (Steam) เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊ส เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น ซึ่งกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับไอน้ำที่อุณหภูมิ 750-800 องศาเซลเซียส ดังสมการที่ (2.1) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สสังเคราะห์ และจะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ

ที่เรียกว่าปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water gas shift reaction, WGS) ดังสมการที่ (2.2) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน [15]

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (m/2 + n)H_2 \quad (2.1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2.2)$$

- **กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming)**

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกระบวการที่ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่จะต่างกันตรงที่ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ ช่วยลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกในบรรยากาศ อีกทั้งยังควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ข้อเสียคือ สัดส่วนของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้มีค่าต่ำกว่ากระบวนการแรก และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่าเนื่องจากมีคาร์บอนจากคาร์บอนไดออกไซด์ไปเกาะอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

- **กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation process)**

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเผาไหม้ระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับแก๊สออกซิเจน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ อีกทั้งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นในระบบ ส่งผลให้ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้กลายเป็นน้ำ ทำให้สูญเสียผลผลิตไฮโดรเจน [14] กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ การออกซิเดชันบางส่วนด้วยความร้อน (Thermal partial oxidation, TPOX) และการออกซิเดชันบางส่วนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic partial oxidation, CPOX) ซึ่งรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาทั่วไปทั้งสองวิธีดังสมการที่ (2.3)-(2.4) ตามลำดับ

$$C_nH_m + [(2n+m)/4]O_2 \rightarrow (m/2)H_2O + nCO \quad (2.3)$$

$$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow (m/2)H_2 + nCO \quad (2.4)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ข้อดีของการออกซิเดชันบางส่วนคือ การเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยาหรือกระบวนการเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในการเปลี่ยนแปลงปริมาณสาร แต่ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงเป็นแก๊สไฮโดรเจนต่ำ

- **กระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)**

กระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการร่วมกันระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์กับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน ซึ่งเป็นกระบวนการที่นำข้อดีของระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน โดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเข้าไปเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่นิยมและเริ่มมีการใช้งานจริงในปัจจุบัน [13]

2.3.1.2 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน เป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าทางความร้อนสูงขึ้น ได้แก่ ถ่าน (Charcoal) น้ำมัน (Bio-oil) และแก๊สไม่กลั่นตัว (Non-condensable gas) ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถเปลี่ยนชีวมวล และของเหลือทิ้งที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบในสถานะของแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงที่มีสถานะของเหลวได้ ทำให้สามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าเชื้อเพลิงในสถานะอื่นๆ [16]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3.2 การผลิตไฮโดรเจนจากทรัพยากรหมุนเวียน

2.3.2.1 กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ

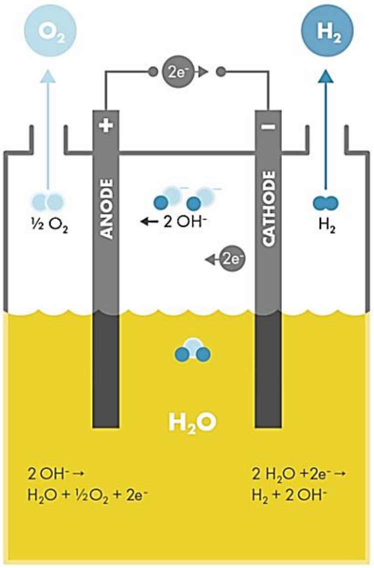
กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ (Water splitting) เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่ได้มีการพัฒนามานานแล้ว เนื่องจากเป็นกระบวนการที่สะอาด ปฏิกิริยานี้สามารถใช้ผลิตไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานที่ยั่งยืน (Sustainable energy) เนื่องจากใช้น้ำเป็นสารตั้งต้น นอกจากนี้พลังงานไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากปฏิกิริยานี้จะไม่มีผลิตภัณฑ์อื่นที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเจือปน กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำนี้สามารถจำแนกได้ 3 ประเภท ได้แก่ การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrolysis) การแยกสลายน้ำด้วยความร้อน (Thermal decomposition of water, Thermolysis) และการแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง (Photoelectrolysis)

- **การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า**

การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นกระบวนการแยกพันธะระหว่างธาตุหรือโมเลกุลของสารโดยการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังสารดังกล่าว ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังแสดงในสมการที่ (2.5)

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2 \qquad (2.5)$$

โดยอาศัยหลักการส่งผ่านกระแสไฟฟ้าในน้ำด้วย 2 อิเล็กโทรด คือ แอโนด (Anode) และแคโทด (Cathode) โดยโมเลกุลของน้ำจะถูกแยกออกเป็นไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดและออกซิเจนที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ปัจจุบันกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าที่ใช้กันในระดับอุตสาหกรรมมี 2 ประเภทคือ กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบแอลคาไลน์ (Alkaline electrolyzers) และอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer electrolyte (SPE)



ภาพที่ 2.1 แบบจำลองกระบวนแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า[17]

การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบแอลคาไลน์สามารถจำแนกได้ 2 ประเภทคือ แบบขั้วเดียวและแบบขั้วคู่ โดยแบบขั้วคู่สามารถเลือกให้ผลิตไฮโดรเจนโดยไม่ผสมกับออกซิเจนได้ หรือเป็นแก๊สผสมก็ได้ โดยขึ้นอยู่การออกแบบ ส่วนแบบขั้วเดียวนั้นจะไม่มีการใช้อิเล็กโทรดร่วมกันเหมือนในกรณีของขั้วคู่ ดังนั้นอัตราการผลิตไฮโดรเจนจึงสูงกว่า ระบบแอลคาไลน์จะมีปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดเป็นดังสมการที่ (2.6)–(2.7)

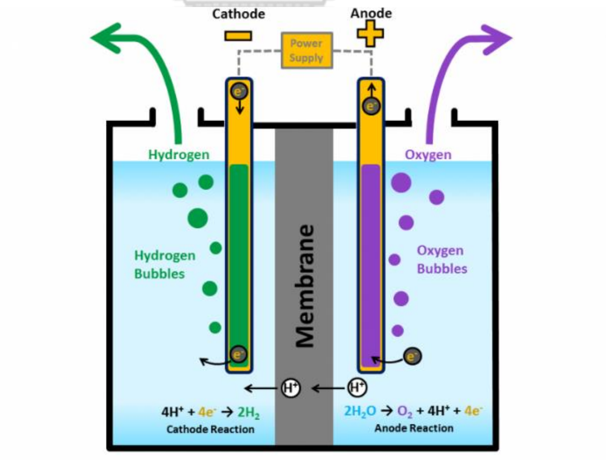
ขั้วแคโทด $2H_2O + 2e^-$ $\rightarrow$ $H_2 + 2OH^-$ (2.6)

ขั้วแอโนด $2OH^-$ $\rightarrow$ $1/2O_2 + 2H_2O + 2e^-$ (2.7)

การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็งเป็นกระบวนการย้อนกลับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอิเล็กโทรดที่ใช้จะเป็นเยื่อของแข็งที่นำอิออน (Solid ion conducting membrane) ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงที่นิยมใช้ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบพอลิเมอร์ของแข็งจะเป็นชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane, PEM) ซึ่งมีแนวโน้มที่จะถูกใช้ในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้พลังงานไฟฟ้าที่ได้จากแหล่งพลังงานทดแทนและนำมาใช้แทนอิเล็กโทรไลเซอร์แบบแอลคาไลน์ เนื่องจากประสิทธิภาพการแปลงผันพลังงานและอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่สูงกว่า รวมทั้งขนาดโดยรวมที่เล็กกว่า แต่ก็มีข้อจำกัดในเรื่องราคาที่สูงกว่าอิเล็กโทรไลเซอร์แบบแอลคาไลน์และอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มีฤทธิ์กัดกร่อนทำให้ต้องใช้ส่วนประกอบที่มีต้นทุนที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดของแบบพอลิเมอร์ของแข็งจะแตกต่างจากแบบแอลคาไลน์ [18] ดังนี้

ขั้วแคโทด $4H^+ + 4e^-$ $\rightarrow$ $2H_2$ (2.8)

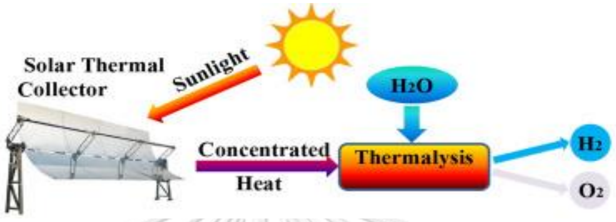
ขั้วแอโนด $2H_2O$ $\rightarrow$ $O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (2.9)



ภาพที่ 2.2 แบบจำลองกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าแบบพอลิเมอร์ของแข็งชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน[19]

- **การแยกสลายน้ำด้วยความร้อน**

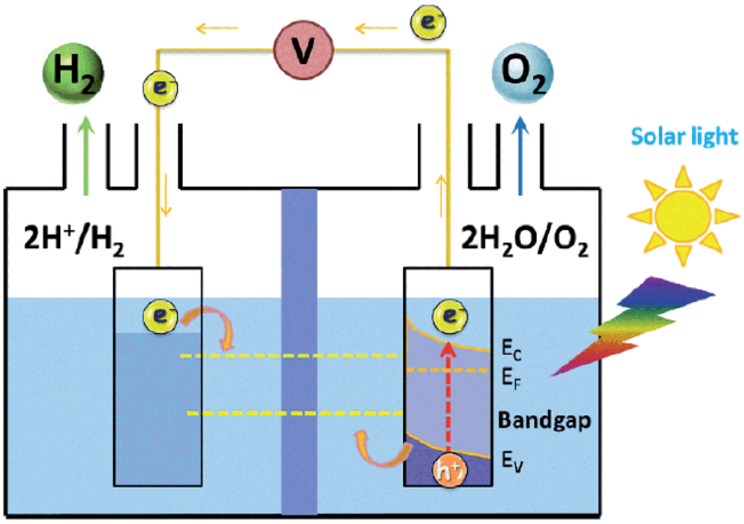
การแยกสลายน้ำด้วยความร้อนเป็นกระบวนการสลายตัวของน้ำด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากถึง 2,000 องศาเซลเซียส เพื่อนำความร้อนไปสลายพันธะของโมเลกุลน้ำเกิดการสลายตัวกลายเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน ดังแสดงในภาพที่ 2.3 ข้อจำกัดของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนในการใช้งานจริงเชิงอุตสาหกรรมหรือเชิงพาณิชย์ คือ ความคงทนของอุปกรณ์หรือวัสดุในกระบวนการที่ต้องทำงานที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 2.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยความร้อนผ่านตัวเก็บรังสีอาทิตย์[20]

- **การแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง**

กระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสงเป็นอีกวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตไฮโดรเจน โดยใช้หลักการเซลล์เคมีไฟฟ้าเชิงแสง (Photo-electrochemical cells) ที่อยู่ในน้ำเมื่อได้รับพลังงานแสงอาทิตย์จะเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายของน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน ดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง[21]

อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฮโดรเจน (Solar-to-hydrogen conversion) ของเซลล์นี้ยังค่อนข้างต่ำ จึงต้องมีการพัฒนาและออกแบบขั้วไฟฟ้าให้สามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้เต็มประสิทธิภาพ โดยใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นตัวดูดกลืนแสงอาทิตย์ เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานโฟตอนที่มีค่าพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานจะเกิดสนามแม่เหล็กเนื่องจากเกิดการแยกกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจนได้ดังสมการที่ (2.10) – (2.12) เพื่อลดอัตราการเกิดการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยใช้สารอินทรีย์ เช่น เมทานอล เอทานอล เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และสารประกอบเอมีน เป็นต้น และสารอนินทรีย์ เช่น กระดาษ เป็นต้น เป็นสารให้อิเล็กตรอน ดังนั้นแทนที่จะใส่สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ลงในน้ำ การเลือกใช้น้ำเสียมาทำปฏิกิริยาจึงเป็นทางเลือกที่ดีเนื่องจากในน้ำเสียมีสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เจือปนอยู่แล้วและยังถือเป็นการบำบัดน้ำเสียอีกด้วย ซึ่งหนึ่งในอุตสาหกรรมที่มีปริมาณน้ำเสียจากกระบวนการผลิตจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล เป็นต้น

แอโนด : $2h^+ + H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$ (2.10)

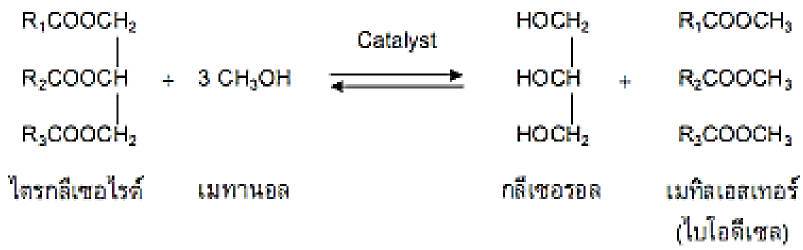
แคโทด : $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$ (2.11)

รวม : $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ (2.12)

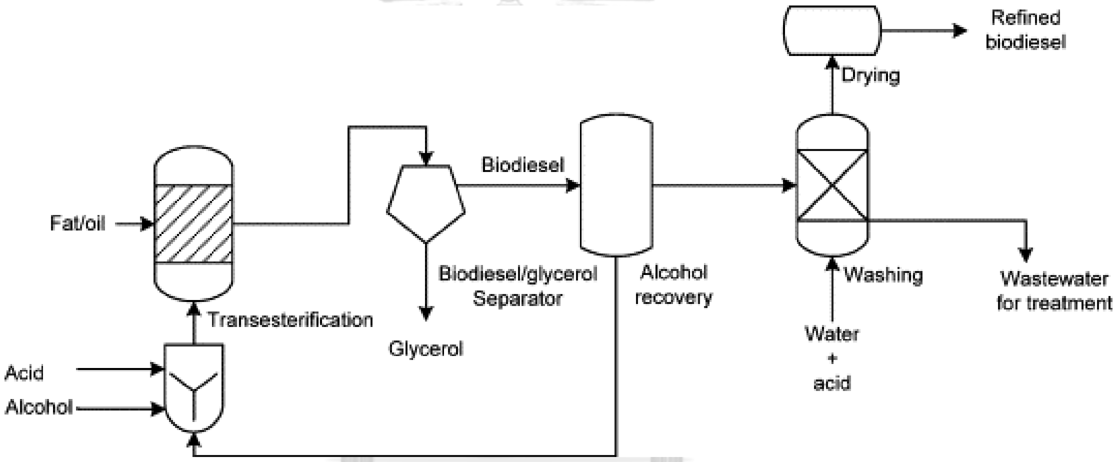
2.4 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นทางเลือกใหม่ของพลังงานที่ใช้ต้นทุนต่ำกว่าเชื้อเพลิงชีวภาพประเภทอื่น เนื่องจากเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้มาจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีกับแอลกอฮอล์ โดยวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันสบู่ดำ และน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว เป็นต้น การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้จาก 4 กระบวนการหลัก คือ การใช้โดยตรงและการผสมกับน้ำมันดิบ ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) การแตกสลายด้วยความร้อนหรือกระบวนการไพโรไลซิส (Thermal cracking หรือ pyrolysis) และกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification process) [22] ซึ่งกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ กระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน โดยนำไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทิลแอลกอฮอล์ (Methanol, CH_3OH) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol, C_2H_5OH) โดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันให้เป็นสายโซ่ตรง ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) หรือเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เรียกว่า “ไบโอดีเซล”หรือ “B100” เป็นผลิตภัณฑ์หลัก [23] และได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้

เป็นกลีเซอรอล (Glycerol) ดังแสดงในสมการที่ (2.13) โดยชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการผลิต คือ ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันได้เร็ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ราคาถูกกว่า และมีความสามารถในการกัดกร่อนเครื่องมือการผลิตที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด



(2.13)



ภาพที่ 2.5 การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน[22]

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4.1 วัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล

แหล่งวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลจากสัตว์ ได้แก่ น้ำมันหมู ส่วนของน้ำมันที่มาจากพืชนั้น นอกจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ก็สามารถสกัดมาจากพืชน้ำมันได้ทุกชนิด หากต้องพิจารณาเลือกพืชชนิดใดมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้น จะต้องคำนึงถึงปริมาณและองค์ประกอบของน้ำมันในพืชชนิดนั้น และความเหมาะสมของปริมาณการปลูกพืชน้ำมันในพื้นที่ด้วย ทั้งนี้ผลการวิจัยของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.) พบว่าวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ได้แก่น้ำมันพืชที่ใช้แล้วและน้ำมันพืชสกัดใหม่อีก 8 ชนิด ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดทานตะวัน และน้ำมันสบู่ดำ โดยพืชที่มีศักยภาพมากที่สุด คือ ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมันมีสมบัติในการต้านความหนืด ลดการเกิดสนิม เหมาะสำหรับการทำผลิตภัณฑ์สารหล่อลื่น เช่น จาระบี หรือน้ำมันหล่อลื่นชนิดอื่น ๆ ที่นำมาใช้กับเครื่องจักรกลในโรงงานอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังสามารถนำมาสกัดวิตามินเอ วิตามินอี หรือสารแคโรทีนอยด์ เพื่อผลิตเป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ผลิตภัณฑ์บำรุงผิว สีผสมอาหาร รวมถึงอุตสาหกรรมยา เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายหรือแคปซูลอาหารเสริม เป็นต้น

สำหรับพืชน้ำมันที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลในต่างประเทศ ส่วนใหญ่จะมีการพิจารณาเลือกใช้พืชน้ำมันที่ปริมาณการเพาะปลูกมาก เช่น ในยุโรป ใช้น้ำมันเมล็ดเรพ (Rape seed oil) ในสหรัฐอเมริกา ใช้น้ำมันถั่วเหลือง (Soy bean) เป็นต้น แต่เนื่องจากวัตถุดิบเหล่านี้มีราคาที่ค่อนข้างผันผวน อีกทั้งยังขึ้นอยู่กับราคาตลาดอาหารโลก ต่อมาจึงมีการใช้น้ำมันจากพืชที่รับประทานไม่ได้ (Non-edible vegetable oils) เช่น น้ำมันสบู่ดำ (Jatropha curcas) ที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันคล้ายคลึงกับกรดไขมันที่อยู่ในน้ำมันพืชที่รับประทานได้มาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล [24] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบร้อยละของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ [25]

กรดไขมัน	น้ำมันสบู่ดำ	น้ำมันเมล็ดปาล์ม	น้ำมันดอกทานตะวัน	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันปาล์ม
กรดโอเลอิก (Oleic 18:1)	44.7	15.4	21.1	23.4	39.2
กรดลิโนเลนิก (Linolenic 18:2)	32.8	2.4	66.2	53.2	10.1
กรดปาล์มิติก (Palmitic 16:0)	14.2	8.4	-	11.0	44.0
กรดปาล์มิโตเลอิก (Palmitoleic 16:1)	0.7	-	-	-	-
กรดลิโนเลอิก (Linolenic 18:3)	0.2	-	-	7.8	0.4
กรดอะราชิดิก (Arachidic 20:0)	0.2	0.1	0.3	-	-
กรดมาจาริก (Margaric 17:0)	0.1	-	-	-	-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบร้อยละของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ [25] (ต่อ)

กรดไขมัน	น้ำมันสบู่ดำ	น้ำมันเมล็ดปาล์ม	น้ำมันดอกทานตะวัน	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันปาล์ม
กรดไมริสติก (Myristic 14:0)	0.1	16.3	-	0.1	1.1
กรดแคโพรอิก (Caproic 6:0)	-	0.2	-	-	-
กรดแคไพรลิก (Caprylic 8:0)	-	3.3	-	-	-
กรดลอริก (Lauric 12:0)	-	47.8	-	-	0.2
กรดแคพริก (Capric 10:0)	-	3.5	-	-	-
กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated)	21.6	82.1	11.3	15.1	49.9
กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated)	45.4	15.4	21.1	23.4	39.2
กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated)	33.0	2.4	66.2	61.0	10.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.4.2 สมบัติของไบโอดีเซลและการควบคุมคุณภาพ

ไบโอดีเซลที่ได้จากการผลิตผ่านกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชันจะมีสมบัติคล้ายคลึงกับสมบัติของน้ำมันดีเซลดังแสดงในตารางที่ 2.2 จะเห็นว่าไบโอดีเซลสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง โดยไบโอดีเซลที่กล่าวกันโดยทั่วไปหมายถึงไบโอดีเซลบริสุทธิ์ไม่มีการผสม จะใช้สัญลักษณ์ B100 แต่ถ้าเป็นไบโอดีเซลผสมจะใช้สัญลักษณ์ BXX หมายถึงน้ำมันเชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยไบโอดีเซลร้อยละ XX และดีเซลร้อยละ 100-XX เช่น B20 หมายถึงน้ำมันเชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยไบโอดีเซลร้อยละ 20 และดีเซลร้อยละ 80 เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [26]

สมบัติ	ไบโอดีเซล	ดีเซล
ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	76.2	86.8
ปริมาณไฮโดรเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	12.6	13.2
ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	11.2	0.0
ความหนาแน่นสัมพันธ์	0.88	0.85
ดัชนีซีเทน	45-55	40-45
อุณหภูมิการกลั่น (T_{90}, องศาเซลเซียส)	330-360	300-330
ความหนืดเชิงจลน์ ที่ 40 องศาเซลเซียส (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)	4-5	2-3
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	130	60
ปริมาณซัลเฟอร์ (ส่วนในล้านส่วน)	น้อยกว่า 15	15

นอกจากคุณภาพของไบโอดีเซลจะขึ้นกับกระบวนการผลิตแล้วยังขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ที่ใช้ เนื่องจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์แต่ละชนิดจะประกอบด้วยกรดไขมันประเภทต่าง ๆ ในปริมาณสัดส่วนที่แตกต่างกัน โดยปริมาณและชนิดที่ต่างกันจะมีอิทธิพลต่อสมบัติของไบโอดีเซล ดังนั้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีการควบคุมสมบัติต่าง ๆ ของไบโอดีเซลให้เป็นไปตามข้อกำหนดต่าง ๆ ที่ตั้งไว้ เช่น ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548 ของกรมธุรกิจพลังงานซึ่งกำหนดตามมาตรฐาน EN14214 ของสหภาพยุโรป ส่วนสหรัฐอเมริกาใช้ข้อกำหนดตามมาตรฐาน ASTM D6751 ซึ่งจะพิจารณาถึงการนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ไม่ก่อให้เกิดความเสียหายในการใช้งาน ปลอดภัย และไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม วิธีทดสอบส่วนใหญ่ได้แก่ American Society for Testing and Materials (ASTM) หรือ The European Standard (EN) ดังแสดงในตารางที่ 2.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานไบโอดีเซล [26]

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S. (ASTM D6751-08)		E.U. (EN14214)		U.S. (ASTM D7467-08)	
	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ
น้ำและตะกอน (ร้อยละโดยปริมาตร, สูงสุด)	0.05	D 2709	0.05	EN 12937	0.05	D 2709
สารปนเปื้อนรวม (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, สูงสุด)			24	EN 12662		
ความหนืดเชิงจลน์ ที่ 40 องศาเซลเซียส (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)	1.9-6.0	D 445	3.5-5.0	EN 3104 /3105	1.9-4.1	D445
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส, ต่ำสุด)	93	D 93	101	EN 3679	52	D 93
อุณหภูมิการกลั่น (T_{90}, องศาเซลเซียส)	36	D 1160			343	D 86
เมทานอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.20	EN 14110	0.20	EN 14110		
ค่าซีเทน (ต่ำสุด)	47	D 613	51	EN 5165	40	D 613
จุดขุ่น (องศาเซลเซียส)	Report	D 2500	Country Specific		Report	D 2500
เถ้าซัลเฟต (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.02	D 874	0.02	EN 3987		
เถ้ารวม (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)					0.01	D 482

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานไบโอดีเซล [26] (ต่อ)

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S. (ASTM D6751-08)		E.U. (EN14214)		U.S. (ASTM D7467-08)	
	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ
โลหะ I Na + K (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, สูงสุด)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538		
โลหะ II Ca + Mg (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, สูงสุด)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538		
ซัลเฟอร์รวม (ส่วนในล้านส่วน, สูงสุด)	15	D 5453	10	EN 20846	15	D 5453
ฟอสฟอรัส (ส่วนในล้านส่วน, สูงสุด)	10	D 4951	4	EN 14107		
ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม, สูงสุด)	0.50	D 664	0..50	EN 14104	0.3	D 664
กากคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.05	D4530	0.3	EN 10370	0.35	D 524
กลีเซอรีนอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.02	D6584	0.02	EN 14105/ 14106		
กลีเซอรีนรวม (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)	0.24	D 6584	0.25	EN 14105		
มอนอกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.80	EN 14105		
ไดกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.20	EN 14105		

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานไบโอดีเซล [26] (ต่อ)

สมบัติ	ไบโอดีเซล B100				B6-B20	
	U.S. (ASTM D6751-08)		E.U. (EN14214)		U.S. (ASTM D7467-08)	
	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ	ข้อจำกัด	วิธีการ
ไตรกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			0.20	EN 14105		
การกลั่นแผ่นทองแดง (3 ชั่วโมง ที่ 50 องศาเซลเซียส, สูงสุด)	No. 3	D 130	No. 1	EN 2160	No. 3	D 130
เสถียรภาพการเกิดออกซิเดชัน (ชั่วโมง ที่ 110 องศาเซลเซียส, สูงสุด)	3.0	EN 14112	6.0	EN 12112	6	EN 14112
ลิโนเลนิก เมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			12.0	EN 14103		
Polyunsaturated acid methyl ester (ร้อยละโดยน้ำหนัก, สูงสุด)			1.0	prEN 15799		
ปริมาณเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, ต่ำสุด)			96.5	EN 14103	6-20 vol%	D 7371
ค่าไอโอดีน (กรัมไอโอไดด์ต่อ 100 กรัม, สูงสุด)			120	EN 12111		
ความหนาแน่น (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)			860-900	EN 3675		
ดัชนีการหล่อลื่น ที่ 60 องศาเซลเซียส, WSD, microns (สูงสุด)					520	D 6079
Cold Soak Filterability (วินาที, สูงสุด)	360	D 7501				

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.4.3 น้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

ในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลจะถูกล้างด้วยน้ำประมาณ 2-5 ครั้ง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อน เพื่อคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ดีตามมาตรฐานสากลและความบริสุทธิ์ของน้ำมันที่สูงขึ้น ทำให้ในแต่ละครั้งในการผลิตไบโอดีเซลก่อให้น้ำเสียในปริมาณมาก โดยในการผลิตไบโอดีเซลทุก ๆ 100 มิลลิลิตร อาจก่อให้เกิดน้ำเสีย 120 มิลลิลิตร [27] น้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลประกอบไปด้วยไขมัน กรดไขมัน สบู่ กลีเซอรอลอิสระ แอลกอฮอล์ตกค้าง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา เป็นต้น ทำให้น้ำเสียมีคุณภาพต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม [28]

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน
ความเป็นกรด-เบส	5.5-9.0
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ไม่เกิน 40
สี (เอดีเอ็มไอ)	300
ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 3,000
ของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 50
บีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 20
ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 120
ซัลไฟด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
ไซยาไนด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.2
น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5
ฟอร์มัลดีไฮด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
สารประกอบฟีนอล (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
คลอรีนอิสระ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
สารฆ่าศัตรูพืชและสัตว์	ต้องไม่พบ
ทีเคเอ็น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 100
สังกะสี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5
โครเมียมเฮกซะวาเลนท์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.25
โครเมียมไตรวาเลนท์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.75
สารหนู (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.25

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม [28] (ต่อ)

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน
ทองแดง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 2
ปรอท (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.005
แคดเมียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.03
แบเรียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
ตะกั่ว (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 0.2
นิกเกิล (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 1
แมงกานีส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ไม่เกิน 5

2.5 การบำบัดน้ำเสีย

การบำบัดน้ำเสีย (Wastewater treatment) จากอุตสาหกรรมสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี การบำบัดทางเคมีไฟฟ้า การบำบัดทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า การออกซิเดชันขั้นสูงและการบำบัดทางชีวภาพ เป็นต้น [29]

2.6 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation process) เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตตัวออกซิไดซ์ที่มีความสามารถในการสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคอล ($HO^{\bullet}$) ซึ่งเป็นเรดิคอลที่มีความว่องไวและสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ให้เป็นโมเลกุลเล็กได้ ๆ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ซึ่งกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงสามารถจำแนกได้เป็น 3 กระบวนการหลัก ดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.6.1 กระบวนการโอโซเนชัน

โอโซน (Ozone, O_3) เป็นรูปหนึ่งของออกซิเจนที่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออกซิเจน 2 อะตอม (O_2) เป็น 3 อะตอม (O_3) โดยใช้พลังงานไฟฟ้าหรือรังสีอัลตราไวโอเลตในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ซึ่งโอโซนมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี (มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน, (E^0) สูงถึง 2.07 อิเล็กตรอนโวลต์) สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ โดยโมเลกุลของโอโซนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ได้โดยตรง หรือเกิดผ่าน $HO^{\bullet}$ จากการสลายตัวของโอโซนดังแสดงในสมการที่ (2.14)

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HO_2^{\bullet} + O_2 + 2HO^{\bullet} \qquad (2.14)$$

การเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโอโซเนชันสามารถทำได้โดยใช้แสงยูวี โอโซนจะเกิดปฏิกิริยาโฟโตไลซิสดังสมการที่ (2.15)-(2.16)

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^{\bullet} \quad (2.15)$$

$$H_2O + O^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (2.16)$$

และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัวเชิงแสงกลายเป็น $HO^{\bullet}$ ไปสลายสารอินทรีย์ต่อไป

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (2.17)$$

ข้อดีของปฏิกิริยานี้คือโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความไวต่อปฏิกิริยาสูง ไม่เหลือสิ่งตกค้างที่จะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม แต่ข้อเสียของปฏิกิริยานี้ก็คือโอโซนมีความเสถียรต่ำ สามารถสลายตัวเป็นออกซิเจนได้ในบรรยากาศ [29]

2.6.2 กระบวนการโฟโต-เฟนตัน

กระบวนการโฟโต-เฟนตัน(Photo-Fenton process)เป็นกระบวนการที่สามารถย่อยสลายได้ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในน้ำหลายชนิด โดยไอร์ออน (II) (Fe^{2+}) จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้เป็นไอร์ออน (III) (Fe^{3+}) ซึ่งจะเกิดได้ดีในช่วงความเป็นกรดดังสมการที่ (2.18)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (2.18)$$

โดย Fe^{3+} สามารถถูกรีดิวซ์กลับไปเป็น Fe^{2+} ทำให้เกิดการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลซึ่งจะช่วยในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียดังสมการที่ (2.19)-(2.20)

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+} \quad (2.19)$$

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \quad (2.20)$$

เมื่อ RH เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ในน้ำ

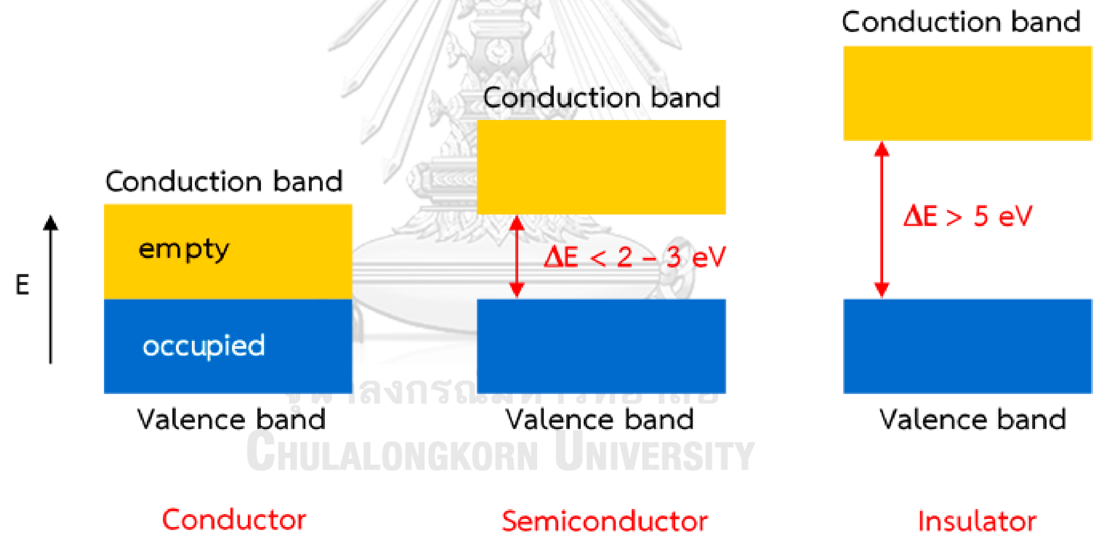
ปฏิกิริยานี้มีข้อดีคือสามารถใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ได้แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือระบบของกระบวนการนี้ต้องทำในภาวะกรด และการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลังกระบวนการค่อนข้างยาก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.6.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

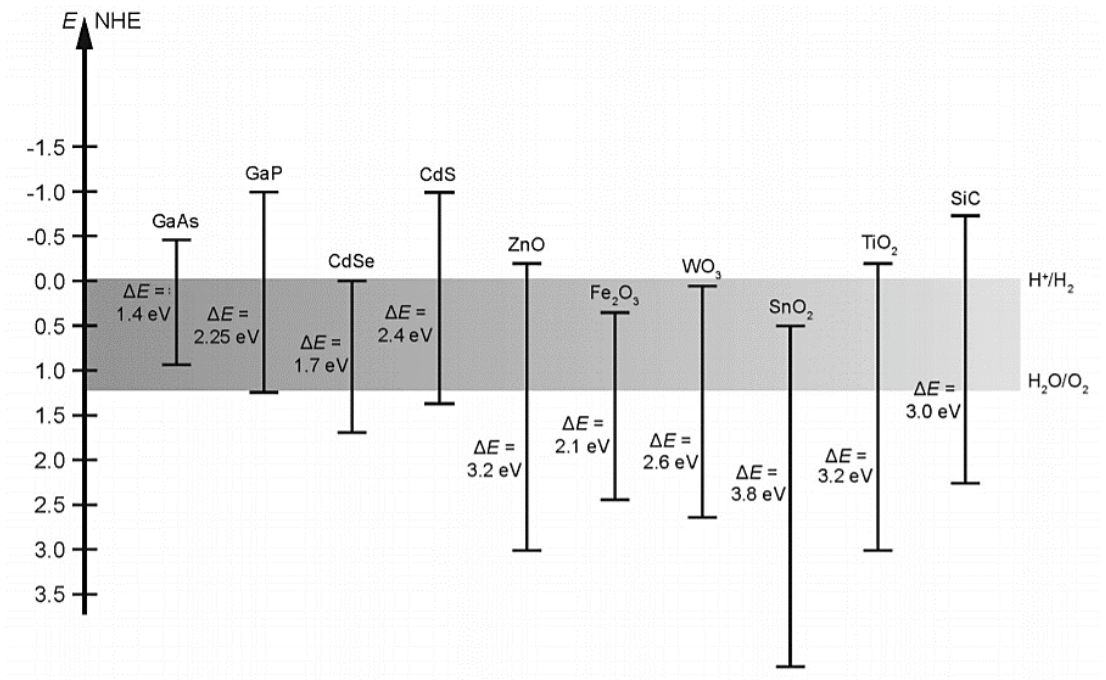
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียให้มีปริมาณที่ลดน้อยลงได้อย่างมีประสิทธิภาพ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้ต้นทุนไม่สูง ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) ที่ใช้ในกระบวนการนี้คือ สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) คือ วัสดุที่มีความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่างสารนำไฟฟ้า (Conductor) กับฉนวน (Insulator) ประกอบไปด้วยแถบเวเลนซ์ (Valence band, VB) ซึ่งเป็นแถบที่มีพลังงานต่ำและอิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ และแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) ที่เป็นแถบพลังงานสูงและอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ดังแสดงในภาพที่ 2.6 โดยสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกันตามสมบัติของธาตุนั้น ๆ ดังแสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.6 แบบจำลองแถบพลังงาน[30]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 2.7 แถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำแต่ละประเภท[31]

ในภาวะปกติสารกึ่งตัวนำจะไม่นำไฟฟ้าแต่จะสามารถนำไฟฟ้าได้ก็ต่อเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสง ไฟฟ้า หรือความร้อนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) อิเล็กตรอนที่อยู่บนแถบเวเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า ทำให้เกิดประจุบวกหรือโฮล (h^+) แทนที่อยู่บนแถบเวเลนซ์ ดังสมการที่ (2.21)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \quad (2.21)$$

CHULALONGKORN UNIVERSITY

โฮลที่เกิดขึ้นบนแถบเวเลนซ์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำ (H_2O) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($HO^•$) ดังแสดงในสมการที่ (2.22)-(2.23) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคอลดังแสดงในสมการที่ (2.24)

$$h^+_{(VB)} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad (2.22)$$

$$h^+_{(VB)} + OH^- \rightarrow HO^\bullet \quad (2.23)$$

$$e^-_{(CB)} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.24)$$

นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำบางชนิดสามารถผลิตไฮโดรเจนไปพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากมีแถบนำไฟฟ้าต่ำกว่าศักย์การเกิดปฏิกิริยา

รีดักชัน ($E(H^+/H_2)$= 0 V ที่ pH = 0) ก็จะสามารถผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีดักชัน และมีแถบเวเลนซ์สูงกว่าศักย์การเกิดออกซิเดชัน ($E(O_2/H_2O)$ = 1.23 V ที่ pH = 0) ก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำได้ดังสมการที่ (2.25) - (2.26)

$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2 \qquad E_{CB} < E(H^+/H_2) \qquad (2.25)$$

$$2h^+ + H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ \qquad E_{VB} > E(O_2/H_2O) \qquad (2.26)$$

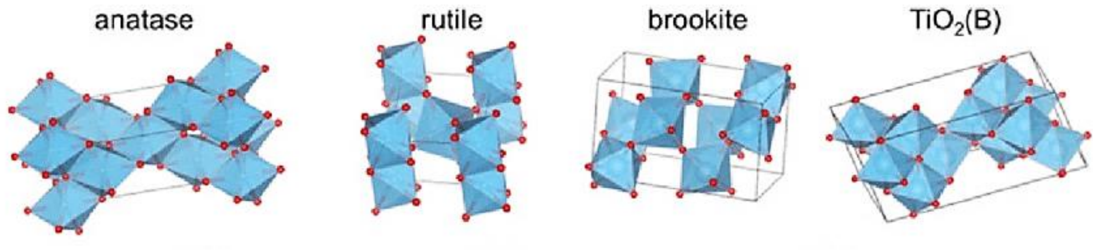
ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงคือสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิไม่สูง และสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย เนื่องจากกระบวนการนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ และยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย โดยเรียกกระบวนการนี้ว่า Heterogeneous photocatalysis process [32]

2.7 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) dioxide, TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2.9-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลักษณะโครงสร้างผลึก ซึ่งแต่ละโครงสร้างผลึกก็จะมีแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกัน สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเลตได้ดีและสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีอีกด้วย ปัจจุบันไทเทเนียมไดออกไซด์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวที่ได้รับความนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากโครงสร้างมีความเสถียร ทนทานต่อการกัดกร่อน ราคาถูก ไม่เป็นพิษ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงสูง [33]

2.7.1 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) บรูคไคท์ (Brookite) และไทเทเนียบี (TiO_2(B)) โครงสร้างแต่ละแบบขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวระหว่างอะตอมของไทเทเนียม (Ti) กับอะตอมออกซิเจน (O) โดยโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนโครงสร้างผลึกแบบบรูคไคท์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) และโครงสร้างผลึกแบบไทเทเนียมมีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 โดยทุกโครงสร้างประกอบขึ้นด้วยหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า (Octahedral, TiO_6^{2-}) และโครงสร้างแต่ละแบบขึ้นอยู่กับการบิดตัวของการจัดเรียงตัวรูปทรงแปดหน้าบริเวณหน้า ขอบ และมุม



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่วัฏภาคต่าง ๆ[34]

- วัฏภาคอะนาเทส มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล การจัดเรียงตัวของอะตอมโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละทรงแปดหน้ามาต่อกัน มีการบิดเรียงตัวของอะตอมที่ใหญ่ เป็นวัฏภาคที่นิยมนำมาใช้งาน เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างรวดเร็ว มีความหนาแน่นต่ำ และสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นวัฏภาครูไทล์ได้เมื่อให้ความร้อนเกิน 650 องศาเซลเซียส
- วัฏภาครูไทล์ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล การจัดเรียงตัวของอะตอมโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละทรงแปดหน้ามาต่อกัน มีการบิดเรียงตัวที่เล็กกว่าวัฏภาคอะนาเทส โครงสร้างแบบวัฏภาครูไทล์เป็นโครงสร้างที่พบได้มากที่สุดในธรรมชาติ มีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูง
- วัฏภาคบรูคไคท์ มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิก การจัดเรียงตัวของอะตอมโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละทรงแปดหน้ามาต่อกัน เป็นโครงสร้างที่ไม่นิยมนำมาใช้วิจัยและพบได้น้อยในธรรมชาติและสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นวัฏภาครูไทล์ได้หากให้ความร้อนมากกว่า 750 องศาเซลเซียส สมบัติของไทเทเนียมออกไซด์ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.5 สมบัติของไทเทเนียมออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์ [35]

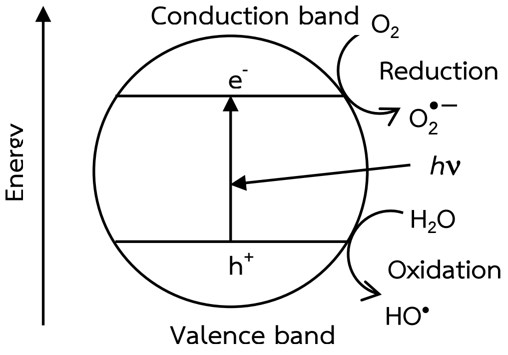
สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคท์
โครงสร้างผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล	ออร์โธรอมบิก
Lattice constant (อังสตรอม)	a = 3.784 c = 9.515	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
น้ำหนักโมเลกุล	79.87	79.87	79.87
สีผง	ขาว	ขาว	ขาว
ปริมาตรหน่วยเซลล์ (ลูกบาศก์อังสตรอม)	136.3	62.4	257

ตารางที่ 2.5 สมบัติของไทเทเนียมออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์ [35] (ต่อ)

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคท์
ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	3.895	4.2743	4.123
แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02	3.14
Space group	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
ความยาวพันธะ Ti-O (อังสตรอม)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.87-2.04

2.7.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังภาพที่ 2.9 เริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นที่ให้พลังงานในรูปพลังงานโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบนำ ทำให้เกิดช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนหรือโฮลบนแถบเวเลนซ์ดังสมการที่ (2.21) โฮลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($HO^{\bullet}$) ดังแสดงในสมการที่ (2.22) - (2.23) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนได้เป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ดังแสดงในสมการที่ (2.24) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อจนได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ทั้งไฮดรอกซิลเรดิคอล ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล และโฮลมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี สามารถสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ ส่งผลให้ปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำเสียลดน้อยลง



ภาพที่ 2.9 แบบจำลองกลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์[36]

2.7.3 ข้อจำกัดของไทเทเนียมไดออกไซด์

แม้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีข้อดีหลายข้อดังที่ได้กล่าวกันข้างต้น แต่ก็มีข้อจำกัดหลายอย่างเช่นกัน ดังนี้

- มีแถบช่องว่างพลังงาน 2.9-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ขึ้นอยู่กับรูปแบบโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานดังกล่าวถือว่าเป็นแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเลตได้ดี แต่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น
- มีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลสูง เนื่องจากอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้ามีความไม่เสถียร ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการคายพลังงานและตกกลับมายังแถบเวเลนซ์เหมือนเดิม

เพื่อเป็นการลดข้อจำกัดและพัฒนาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้มากขึ้นและลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลให้น้อยลง จึงได้มีการศึกษาวิจัยหาทางลดข้อจำกัดดังกล่าว เช่น การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ (Metal doping) การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ (Non-metal doping) หรือการคู่ควบ (Coupling) สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น เป็นต้น

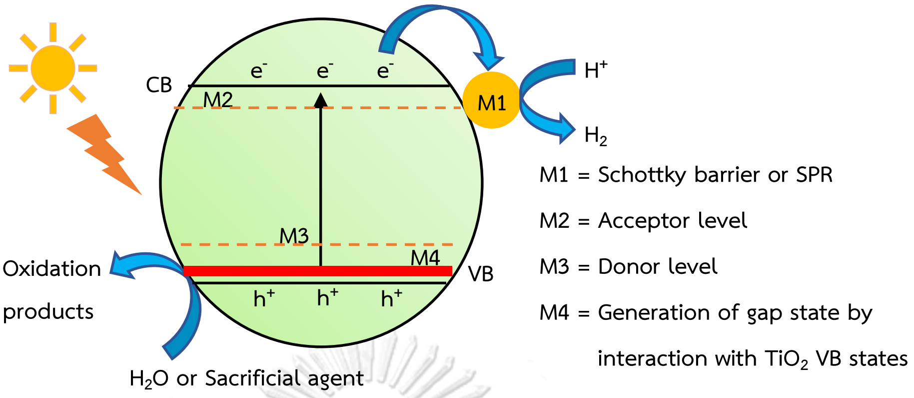
2.7.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

เพื่อลดข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงมากมาย เช่น

- **การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ (Metal doping)**

การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะเป็นอีกวิธีหนึ่งที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้และลดอัตราการเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล เนื่องจากโลหะสามารถสร้างชั้นระดับพลังงานย่อยหรือชั้นระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) ซึ่งพลังงานเฟอร์มิของโลหะมีความเป็นบวกมากกว่าแถบการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่ออิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นไปบนแถบการนำจะเกิดการเคลื่อนย้ายมายังโลหะที่เจือบนไทเทเนียมไดออกไซด์ จากนั้นจะเกิดการปรับระดับพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์และโลหะให้เท่ากัน

มีการเกิดกำแพงชอทท์กี้ (Schottky barrier) ที่จะช่วยป้องกันการย้อนกลับไปรวมกลุ่มกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล [37-39]

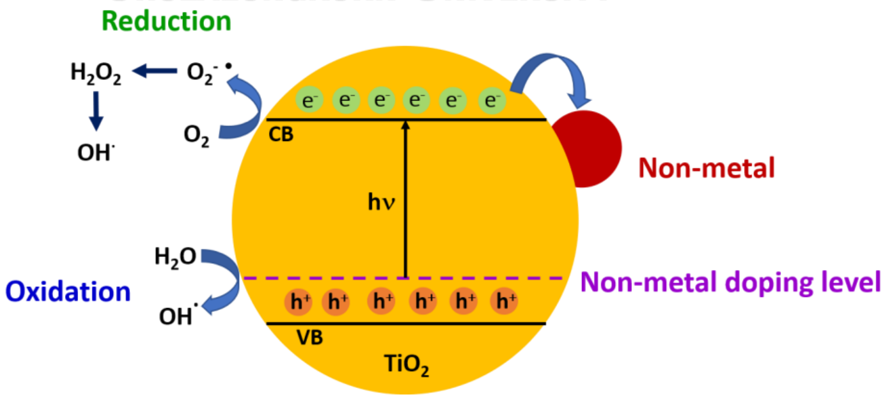


ภาพที่ 2.10 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ[40]

- **การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ (Non-metal doping)**

การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะหรือแอนไอออนที่มีค่าพลังงานไอออไนเซชัน (Ionization energy) และอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Electronegativity energy) สูง เช่น ไนโตรเจน (N) ซัลเฟอร์ (S) คาร์บอน (C) และฟอสฟอรัส (P) เป็นต้น สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น และช่วยลดอัตราการเกิดการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยการเจือด้วยอโลหะจะส่งผลให้แถบเวเลนซ์เลื่อนขึ้นทำให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแคบลง ดังแสดงในภาพที่ 2.11 เนื่องจากการผสมกันระหว่างออบิทัล p ของอโลหะกับออบิทัล O 2p ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [41-43]

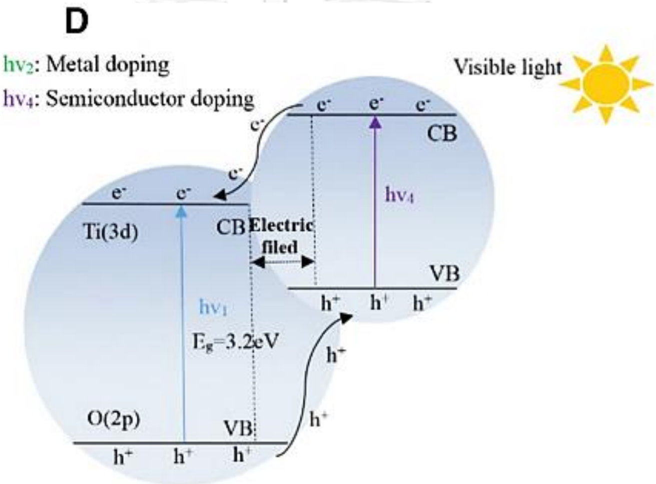
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 2.11 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ[4]

- **การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ**

การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด โดยสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำไฟฟ้ามีความเป็นลบมากกว่าจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) ส่วนสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำไฟฟ้ามีความเป็นบวกมากกว่าจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) หรือสารกึ่งตัวนำที่มีแถบเวเลนซ์มีความเป็นบวกมากกว่าโฮลจะเกิดการย้ายไปยังสารกึ่งตัวนำที่มีแถบเวเลนซ์เป็นลบมากกว่าดังแสดงในภาพที่ 2.12 จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ เนื่องจากสารกึ่งตัวนำมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบลง นอกจากนี้ยังสามารถลดการรวมกลุ่มใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้อีกด้วย [38]



ภาพที่ 2.12 การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ[16]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pansa-Ngat และคณะ [1] ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการกำจัดมลพิษในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน พบว่าสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการกำจัดมลพิษในน้ำเสียได้ ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ให้กัมมันตภาพดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคเดี่ยว เนื่องจากอิเล็กตรอนบนแถบนำของวัฏภาครูไทล์สามารถถ่ายโอนไปยังแถบนำของวัฏภาคอะนาเทสได้ ทำให้ลดอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล และการเผาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ

400 องศาเซลเซียส ให้ผลการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการกำจัดมลพิษในน้ำเสียได้ดีที่สุด เนื่องจากมีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวมาก

Yalçın และคณะ [44] ศึกษาผลของการเจืออโลหะแต่ละชนิดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้า โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ และการสลายสารอินทรีย์ โดยใช้วิธีการฝังตัวแบบแห้งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและใช้กลูโคสเป็นสารตั้งต้นของคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือคาร์บอนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก เผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน ให้กัมมันตภาพในการสลายสารอินทรีย์ 4-NP ภายใต้แสงอาทิตย์ (Solar light) ได้สูงถึงร้อยละ 84.25 ด้วยค่าคงที่อัตราการสลายสาร 4-NP เท่ากับ 15.696 ± 0.001 (10^{-3}ต่อนาที) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยอโลหะ (TiO_2 Degussa P25) ซึ่งสลายสาร 4-NP ได้เพียงร้อยละ 69.83 ด้วยค่าคงที่อัตราการสลายสาร 4-NP เท่ากับ 9.211 ± 0.009 (10^{-3}ต่อนาที) เนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ไม่ได้เจือด้วยอโลหะ

Klaysri และคณะ [45] ศึกษาผลของบรรยากาศที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยซิลิคอนด้านเคมีฟิสิกส์และกัมมันตภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้ช่วงแสงอัลตร้าไวโอเลตและช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยวิธีการแยกสลายด้วยความร้อน (Solvothermal) และโซล-เจล (Sol-gel) ใช้เตตระเอท-ทอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane) เป็นสารตั้งต้นของซิลิคอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือซิลิคอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยความร้อนและโซล-เจล เผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (N_2) เมื่อทดสอบกัมมันตภาพภายใต้แสงที่มองเห็นได้ ให้ผลกัมมันตภาพเชิงแสงสูงที่สุด เนื่องจากมีความเสถียรของวัฏภาคอะนาเทสสูง ตำแหน่งของ Ti^{3+} บนพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และแถบช่องว่างพลังงานมีการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น (Red-shift) ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นที่มองเห็นได้เพิ่มมากขึ้น

Ganesh [46] ศึกษาผลของการเจือฟอสฟอรัสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อแถบช่องว่างพลังงาน โครงสร้าง พื้นที่ผิว และทดสอบกัมมันตภาพเชิงแสงในการสลาย methylene blue (MB) จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยวิธีโซล-เจลที่ใช้อิมัลชัน (Emulsion-based sol-gel) โดยใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารตั้งต้นของฟอสฟอรัส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัสร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ขนาดอนุภาคระดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

นาโน เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายเมทิลีนบลู 0.02 มิลลิโมลาร์ ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 5.5 สูงถึงร้อยละ 70 ภายใต้แสงอาทิตย์ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว

Kaur และคณะ [47] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ภายใต้แสงอาทิตย์และสามารถสลายสิ่งแปลกปลอมที่อยู่ในน้ำได้มีประสิทธิภาพ โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอน โดยเตรียมแบบเคลือบฝังพื้นผิว เมื่อทดสอบกัมมันตภาพในการสลายคาร์เบนดาซิม (Carbendazim) ภายใต้แสงอัลตร้าไวโอเลตและแสงที่มองเห็นได้ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือซิลิคอนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 1 กรัมต่อสารละลาย 1 ลิตร ภายใต้แสงอาทิตย์สามารถสลายคาร์เบนดาซิมได้สูงถึงร้อยละ 98 ซึ่งมากกว่าฟอสฟอรัสที่ความเข้มข้นอื่น ๆ เนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานลดลง ทำให้สามารถดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น ส่งผลให้อัตราการสลายคาร์เบนดาซิมเพิ่มขึ้น

Feng และคณะ [48] ศึกษาการพัฒนาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้และรวบรวมข้อดีของการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยอโลหะ โดยใช้เตตระบิวทิลไททาเนต (Tetrabutyl titanate) และโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ (Sodium hypophosphite) เป็นสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์และฟอสฟอรัสตามลำดับ เตรียมด้วยวิธีบำบัดด้วยความร้อนขั้นตอนเดียว (One-step heat treatment) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัสร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก สามารถสลายสารไซโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin, CIP) ได้ร้อยละ 95 ด้วยอัตราการสลายไซโปรฟลอกซาซิน 0.065 ต่อนาที เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว อัตราการสลายไซโปรฟลอกซาซิน 0.004 ต่อนาที เนื่องจากผลของการทำงานร่วมของฟอสฟอรัสบนไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายตัวของสีย้อมหรือสารอินทรีย์ได้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้เพิ่มมากขึ้น และจากสเปกตรัมการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน (Photoluminescence spectra) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน (Photoluminescence spectrometer, PL) พบว่าค่าความเข้มของสเปกตรัมการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัสร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัสร้อยละ 9

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

โดยน้ำหนัก สามารถลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ ส่งผลให้มีประสิทธิภาพกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงขึ้น

พชรสกล [39] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ โดยใช้น้ำที่เจือจาง 3.3 เท่า ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 3.10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาชนิดของโลหะเจือ (Au Pt Pd และ Ni) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่า Pt_1/T_{400} ให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด รองลงมาเป็น Pd_1/T_{400} Au_1/T_{400} และ Ni_1/T_{400} ตามลำดับ เนื่องจากผลของความต่างของฟังก์ชันงาน (Work function) ระหว่างโลหะเจือและตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} แต่ไม่ส่งผลต่อการลดลงของค่า ซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันอย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนของผลการศึกษาปริมาณโลหะเจือ Pd ร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก ที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} พบว่า Pd_3/T_{400} ให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด โดยสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง และลดค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมันได้ร้อยละ 31.9 81.5 และ 58.2 ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาชนิดและปริมาณของอโลหะที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสม สำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล และศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา วัตถุดิบ สารเคมี เครื่องมือ อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย แสดงได้ดังนี้

3.1 วัตถุดิบ

น้ำเสียจากการกระบวนการล้างไบโอดีเซลในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตไบโอดีเซลแห่งหนึ่งในประเทศไทย

3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1.	ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2-P25, 99.5%)	Sigma Aldrich
2.	กลูโคส (D(+)-glucose anhydrous, $C_6H_{12}O_6$, 99.5%)	Ajax
3.	เตตระเอททอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane, TEOS, 99.0%)	Sigma Aldrich
4.	กรดฟอสฟอริกเข้มข้น (Conc. phosphoric acid, H_3PO_4, 85.0%)	QRec
5.	เอทานอล (Ethanol, EtOH, 99.9%)	ACI Labscan
6.	น้ำกลั่น (Distilled water)	

3.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน

1.	แก๊สอาร์กอน (Ar, 99.999%)	Linde
2.	แก๊สผสมมาตรฐาน (ประกอบด้วย CH_4, H_2, CO_2, C_2H_6, C_2H_4 อย่างละร้อยละ 1 ในอาร์กอน)	Linde

3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติน้ำเสีย

1.	โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade)	Ajax
2.	เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade)	QRec

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.	กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. H_2SO_4, AR grade)	QRec
4.	ซิลเวอร์ซัลเฟต ($AgSO_4$, AR grade)	Poch
5.	เฟอร์โรอีนอินเคเตอร์ (Ferroin indicator, 0.025 M)	Ajax
6.	แอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4FeSO_4{\cdot}6H_2O$, AR grade)	Ajax
7.	แมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4{\cdot}H_2O$, AR grade)	KemAus
8.	โซเดียมไอโอไดด์ (NaI, AR grade)	Ajax
9.	โซเดียมเอไซด์ (NaN_3, AR grade)	Ajax
10.	แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, AR grade)	Ajax
11.	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade)	Carlo Erba
12.	โซเดียมไธโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$, AR grade)	QRec
13.	ไอออน (III) คลอไรด์ ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$, AR grade)	QRec
14.	แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$, AR grade)	QRec
15.	เฮกเซน (C_6H_{14}, AR grade)	QRec
16.	ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (C_3H_8O, AR grade)	QRec
17.	กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Conc. HCl, AR grade)	Carlo Erba
18.	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade)	QRec
19.	โทลูอีน (C_7H_8, AR grade)	ACI Labscan
20.	โบรโมฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ (Bromothymol blue)	Labo Chemie
21.	ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (Phelophthalein)	Labo Chemie
22.	น้ำแป้ง (Starch indicator)	

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1.	บีกเกอร์ ขนาด 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร	Pyrex
2.	กระบอกตวง ขนาด 10, 50 และ 100 มิลลิลิตร	Witeg
3.	กรวยแยกมีจุกปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
4.	กระดาษกรอง เบอร์ 5	Whatman
5.	ขวดปรับปริมาตร ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร	Witeg
6.	ขวดลดความดัน ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

7. กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel)
8. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
9. ถ้วยเผาสาร (Crucible)
10. โกร่งบดสารเซรามิกและแท่งแก้ว
11. ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (Tedlar bag) ความจุ 0.6 ลิตร Supelco
12. ขวดแกลลอนพลาสติก HDPE พร้อมจุกและฝาปิด
13. เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก รุ่น MGS-1001 LMS
14. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204 Mettler Toledo
15. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle Furnace) รุ่น PLF160/9B PROTHERM
16. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) รุ่น NXPC-2010(P) KODO
17. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH meter) Eutech Instuments
    รุ่น Eutech pH 700
18. หัวปรับแรงดัน (Pressure regulator) รุ่น 25-GX-10 Harris
19. เซนเซอร์วัดอัตราการไหลและปริมาณการไหล Aalborg
    (Digital mass flow controller)
20. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน Aalborg
    (Command module/Flow meter monitor)
21. เครื่องทำน้ำเย็น (Chiller) รุ่น HS-28A Hailea
22. เครื่องสูบ-ปล่อยลมไฟฟ้า (Electric air pump) รุ่น 66688 Suoka
23. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven) รุ่น BE-200 Memmert
24. ปั๊มน้ำสุญญากาศ (water jet aspirator pump)
25. หลอดปรอทความดันไอสูง (High pressure mercury lamp)
    รุ่น RUV 533 BC
26. เครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกหน้าต่างควอตซ์
27. ตู้ป้องกันแสงยูวี (UV-protected box)
28. โถดูดความชื้น (Desiccator)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu
   (Gas chromatograph) รุ่น GC-2014

2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ Bruker
   (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance
3. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ Perkin Elmer
   (UV visible near infrared spectrometer) รุ่น Lambda 950
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ JEOL
   ด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์
   (Scanning electron microscope and energy dispersive
   X-ray Spectrometer) รุ่น JSM-IT-500HR
5. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน Quantachrome
   (Brunauer Emmett teller) รุ่น Autosorb 1
6. เครื่องวิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน Perkin Elmer
   (Photoluminescence spectrophotometer)
7. เครื่องวิเคราะห์สถานะความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ Kratos
   (X-ray photoelectron spectroscopy) รุ่น Axis Supra

3.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การบำบัดน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้น

1. เทน้ำเสียไบโอดีเซลจากโรงงานใส่บีกเกอร์ ตั้งทิ้งไว้เพื่อปรับอุณหภูมิของน้ำให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง
2. ปรับค่าพีเอชของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลดังกล่าว ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นให้มีค่าประมาณ 2
3. นำน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลที่ทำการปรับค่าพีเอชแล้วมาใส่กรวยกรอง เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของชั้นน้ำมันและชั้นน้ำเสีย โดยชั้นบนเป็นชั้นน้ำมัน ชั้นล่างเป็นชั้นน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล
4. ไขกรวยกรองอย่างช้า ๆ เพื่อเก็บน้ำเสียชั้นล่าง
5. บรรจุน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลดังกล่าวในขวดแกลลอนพลาสติก HDPE แล้วนำไปเก็บในตู้เย็นควบคุมอุณหภูมิที่ 4 องศาเซลเซียส เพื่อลดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลระหว่างรอการใช้งาน
6. วิเคราะห์หาสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นตามภาคผนวก ก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบเจืออโลหะ

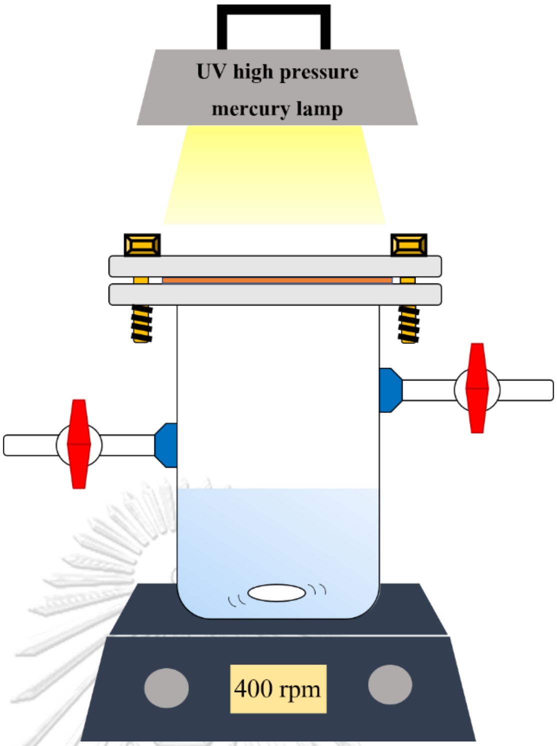
1. ชั่งน้ำหนักไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2-P25) ใส่ถ้วยเผาสาร ถ้วยละ 0.5 กรัม จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในเตาเผาอุณหภูมิสูง
2. ชั่ง TiO_2-P25 ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (T_{400}) มา 2.97 กรัม นำมาปั่นกวนในสารละลายน้ำกลั่นต่อเอทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ปริมาตร 40 มิลลิลิตร
3. ปิเปตกรดฟอสฟอริกเข้มข้น คิดเป็นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 0.0657 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น ปริมาณ 10 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนผสมกันเป็นเวลา 15 นาที
4. จากนั้นนำสารละลายกรดฟอสฟอริกในข้อที่ 3. เทผสมลงไปในบีกเกอร์สารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์ช้า ๆ นำไปปั่นกวนที่ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำสารผสมที่ได้ใส่ลงในเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 30 นาที
6. จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวไปอบให้แห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาบดให้ละเอียดในโกร่งบดสาร แล้วนำใส่ถ้วยเผาสาร จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยฟอสฟอรัส ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (P_1/T_{400})
8. นำ P_1/T_{400} ที่ได้ เก็บในโถดูดความชื้นรอการใช้งาน
9. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยใช้ กลูโคสและเตตระเอททอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น และที่ร้อยละ 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้นตามวิธีข้างต้น
10. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงตามภาคผนวก ข

3.5.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ในข้อ 3.5.2 ปริมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว เติมน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการเจือจาง 3.3 เท่า 100 มิลลิลิตร และใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร จากนั้นทำการประกอบตัวเครื่องปฏิกรณ์แก้วกับหน้าต่างควอตซ์ให้แน่นพอดี ดังแสดงในภาพที่ 3.1

2. นำเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่ประกอบเสร็จแล้วโดยที่ไม่ปิดวาล์วทั้งสองข้าง ไปปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่อัตราการไหล 500 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตู้ป้องกันแสงยูวี
3. ปิดวาล์วเครื่องปฏิกรณ์แก้วทั้งสองข้าง หยุดการไหลของแก๊สอาร์กอน และเปิดเครื่องทำน้ำเย็นโดยควบคุมให้น้ำมีอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ไหลผ่านด้านนอกเครื่องปฏิกรณ์แก้ว
4. เปิดอุปกรณ์จำลองแสงยูวีที่มีแหล่งกำเนิดจากหลอดปรอทความดันไอสูง (สเปกตรัมแสดงดังภาพที่ 3.2) ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. เมื่อปฏิกิริยาดำเนินครบ 4 ชั่วโมง ปิดอุปกรณ์จำลองแสงยูวี จากนั้นนำถุงเก็บแก๊สตัวอย่างต่อเข้ากับวาล์วขาออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว เปิดวาล์ว และทำการเก็บแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สตัวพา ให้เต็มถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง
6. นำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโทรมาโทกราฟ ภายใต้ภาวะตามภาคผนวก ค
7. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำเสียตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 5 จากนั้นนำน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไปวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียตามภาคผนวก ก
8. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-7 โดยเปลี่ยนน้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านการเจือจาง
9. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-7 โดยเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงตัวอื่น ๆ ที่เตรียมได้ในข้อ 3.5.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



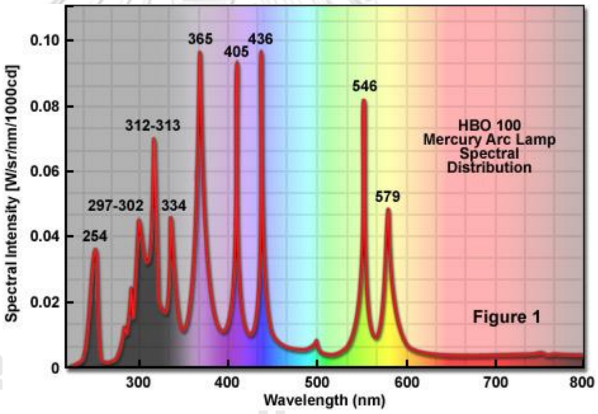
ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แก้วเชิงแสง

3.5.4 การศึกษาความสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ X_7/T_{400}

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_7/T_{400} ปริมาณ 0.4 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว เติมน้ำเสียไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านการเจือจาง 100 มิลลิลิตร ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร และประกอบเครื่องปฏิกรณ์แก้วเข้ากับหน้าต่างควอตซ์ให้แน่นพอดี ดังแสดงในภาพที่ 3.5
2. เปิดวาล์วทั้งสองข้างของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว แล้วนำไปปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตู้ป้องกันแสงยูวี และเปิดให้แก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 500 มิลลิลิตรต่อนาที ไหลผ่านเพื่อไล่อากาศ
3. ปิดวาล์วเครื่องปฏิกรณ์แก้วทั้งสองข้าง หยุดการไหลของแก๊สอาร์กอน และเปิดเครื่องทำน้ำเย็นโดยควบคุมให้น้ำมีอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ไหลผ่านด้านนอกเครื่องปฏิกรณ์แก้ว
4. เปิดอุปกรณ์จำลองแสงยูวีที่มีแหล่งกำเนิดจากหลอดปรอทความดันไอสูง (สเปกตรัมแสดงดังภาพที่ 3.2) ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5. เมื่อปฏิกิริยาดำเนินครบ 4 ชั่วโมง ปิดอุปกรณ์จำลองแสงยูวี จากนั้นนำถุงเก็บแก๊สตัวอย่างต่อเข้ากับวาล์วขาออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว เปิดวาล์ว และทำการเก็บแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สตัวพา ให้เต็มถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง
6. นำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโทรมาโทกราฟ ภายใต้ภาวะตามภาคผนวก ค
7. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำเสียตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 5 จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) จนกระทั่งมีค่าพีเอชใกล้เคียงกับค่าพีเอชของน้ำปราศจากไอออน นำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไปอบไล่น้ำที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วค่อยนำมาทำการทดลองซ้ำในข้อ 1-7
8. นำน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไปวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียตามภาคผนวก ก



Chulalongkorn University

ภาพที่ 3.2 สเปกตรัมของหลอดปรอทความดันสูงในช่วงแสงอัลตราไวโอเลตและแสงที่ตามองเห็นได้

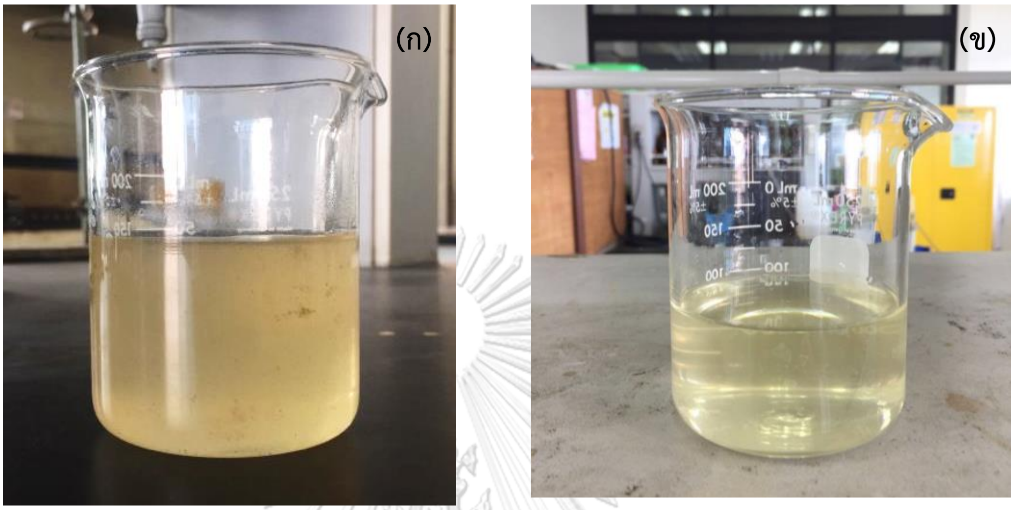
บทที่ 4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ ตัวแปรที่ศึกษา คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย ชนิดอโลหะ ได้แก่ คาร์บอน (C) ซิลิคอน (Si) และฟอสฟอรัส (P) ที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณฟอสฟอรัสร้อยละ 1 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก และความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกลับมาใช้ซ้ำ ได้ผลการทดลองดังนี้

4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

น้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเป็นสีเหลืองขุ่น ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ก) เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย พบว่ามีค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดสูงเกินค่าที่มาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทยกำหนด ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ทำให้ไม่สามารถปล่อยน้ำเสียดังกล่าวลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ จึงจำเป็นต้องมีการบำบัดน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้นด้วยการเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นให้ได้ค่าพีเอชเท่ากับ 2.03 ทำให้น้ำเสียมีลักษณะที่ใสมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ข) พบว่าน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดข้างต้นมาแล้วมีค่าซีโอดีลดลงจาก 15,083 ± 1,060 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 7,322 ± 736 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าบีโอดีลดลงจาก 76 ± 2 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 23 ± 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จะเห็นว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณของค่าซีโอดีกับบีโอดี พบว่าปริมาณค่าซีโอดีมีค่าสูงกว่าค่าบีโอดีเนื่องจากซีโอดีเป็นการบอกถึงปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสียทั้งหมดทั้งที่จุลินทรีย์ย่อยสลายได้และย่อยสลายไม่ได้ ในขณะที่บีโอดีบอกถึงปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ต้องการใช้ในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้น้ำมันและไขมันลดลงจาก 358 ± 25 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 163 ± 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าของแข็งแขวนลอยทั้งหมดลดลงจาก 308 ± 18 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 100 ± 13 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ค่ากรดไขมันอิสระมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.50 ± 0.03 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 2.58 ± 0.08 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการบำบัดน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้นด้วยกรด ส่งผลให้โปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกเข้าไปแทนที่อะตอมของโซเดียมในโมเลกุลของสบู่กลายเป็นกรดไขมันอิสระ ทำให้ค่ากรดไขมันอิสระมีค่าเพิ่มมากขึ้น [49] และของแข็งละลายน้ำ

ทั้งหมดก็มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1,592 ± 15 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 1,805 ± 8 มิลลิกรัมต่อลิตร อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาโปรโตเนชันของสบู่ได้เป็นแอลคาไลน์ไอออน (Na^+, K^+) มาทำปฏิกิริยารวมกับซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) ที่ได้จากกรดที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย



ภาพที่ 4.1 น้ำเสียจากการล้างไบโอดีเซล (ก) น้ำเสียที่ยังไม่ผ่านการบำบัดและ (ข) น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริก

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง	น้ำเสียจากโรงงานผลิตไบโอดีเซล	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรด	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ
ค่าพีเอช (pH)	5.5-9.0	4.61 ± 0.01	2.03 ± 0.02	2.21 ± 0.01
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	2,010 ± 11.0	1,829 ± 10.0	1,721 ± 4.25
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	1.5 ± 0.03	2.58 ± 0.08	1.13 ± 0.07
ซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	15,083 ± 1,060	7,322 ± 736	3,790 ± 494

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

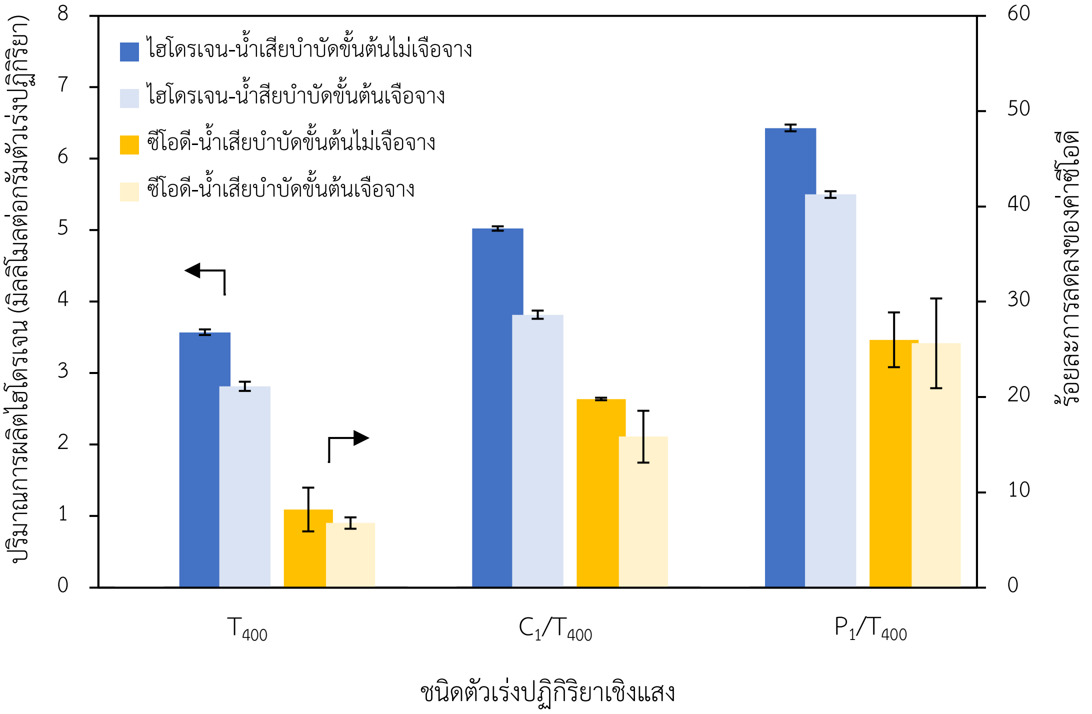
ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล (ต่อ)

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง	น้ำเสียจากโรงงานผลิตไบโอดีเซล	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรด	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ
บีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	76 ± 2	23 ± 1	12 ± 2
น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	358 ± 25	163 ± 10	110 ± 37
ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3000	1,592 ± 15	1,805 ± 8	2,396 ± 4
ของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	308 ± 18	100 ± 13	55 ± 18

4.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

ดังที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ว่าสารอินทรีย์ในน้ำเสียทำหน้าที่เป็นสารให้อิเล็กตรอน ช่วยลดการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล [39] จึงต้องมีการศึกษาความเข้มข้นของน้ำเสียเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของน้ำเสียที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากถ้ามีปริมาณสารอินทรีย์หรือสารมลพิษน้อยเกินไปก็จะไม่มีประสิทธิภาพในการลดการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ในขณะเดียวกันถ้าปริมาณสารอินทรีย์หรือสารมลพิษมากเกินไปอาจบดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง นอกจากนี้สารอินทรีย์หรือสารมลพิษที่มากเกินไปจะทำให้ขัดขวางการส่องผ่านของแสงมาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ [50] ภาพที่ 4.2 แสดงกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C/T_{400} Si/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (X_1/T_{400}) ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่แตกต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือจางน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นจะให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนของ T_{400} C_1/T_{400} และ P_1/T_{400} เท่ากับ 2.82 3.82 และ 5.50 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ และลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 6.8 15.8 และ 25.6 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของ T_{400} C_1/T_{400} และ P_1/T_{400} ของน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นโดยไม่ผ่านการเจือจางจะผลิตได้ 3.57 5.02 และ 6.43 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ และลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 8.2 19.8 และ 26.0 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นโดยไม่ผ่านการเจือจางให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีสูงกว่าการใช้น้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นและผ่านการเจือจาง เนื่องจากมีโมเลกุลของสารอินทรีย์ในน้ำเสียที่เพียงพอที่สามารถจับกับโฮลที่เกิดขึ้นบนแถบเวเลนซ์ได้จึงลดอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

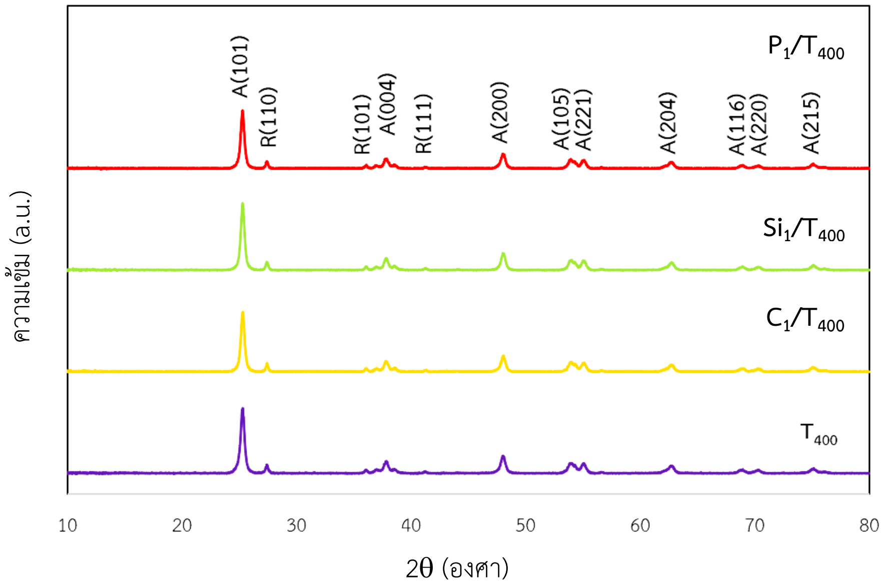


ภาพที่ 4.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายตัวสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นและผ่านการเจือจางและที่ไม่ผ่านการเจือจาง

4.3 ผลของชนิดอโลหะที่เจือ

4.3.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง X_1/T_{400}

ภาพที่ 4.3 แสดงการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (T_{400}) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอโลหะต่าง ๆ ได้แก่ C/T_{400} Si/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงวัฏภาคผสมระหว่างวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ โดยวัฏภาคอะนาเทสแสดงพีกที่ 2θ เท่ากับ 25.30° 37.91° 48.00° 54.00° 55.04° 62.67° 68.87° 70.31° และ 75.07° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (221) (204) (116) (220) และ (215) ตามลำดับ (JCPDS card no. 21-1272) และวัฏภาครูไทล์แสดงพีกที่ 2θ เท่ากับ 27.37° 36.08° และ 41.64° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (110) (101) และ (111) ตามลำดับ (JCPDS card no. 21-1276) [51] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} แสดงพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} โดยแทบจะไม่มีการเลื่อนของตำแหน่งพีกเลย แสดงว่าอโลหะที่เจือลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีปริมาณน้อยเกินไปจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD [52]



ภาพที่ 4.3 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ

ปริมาณวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะสามารถคำนวณได้จากสมการของ Spurr และ Myers ดังสมการที่ 4.1 [53] และ 4.2

$$X_A = \frac{100}{1+(I_R/0.8I_A)} \tag{4.1}$$

$$X_R = 100 - X_A \tag{4.2}$$

เมื่อ	X_A	คือ	ปริมาณวัฏภาคอะนาเทสของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	X_R	คือ	ปริมาณวัฏภาครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	I_A	คือ	พื้นที่ใต้พีกของวัฏภาคอะนาเทสในระนาบผลึก (101)
	I_R	คือ	พื้นที่ใต้พีกของวัฏภาครูไทล์ในระนาบผลึก (110)

ส่วนขนาดผลึก (Crystallite size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye-Scherrer ดังสมการที่ 4.3 [53]

$$D_p = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{4.3}$$

เมื่อ	D_p	คือ	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (Cu K_α = 0.15405 nm)
	β	คือ	ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของยอดกราฟ (FWHM)
	θ	คือ	มุมของแบรก (Bragg's angle)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีปริมาณวัฏภาคอะนาเทสเท่ากับร้อยละ 90.12 ปริมาณวัฏภาครูไทล์เท่ากับ 9.88 และมีขนาดผลึกเท่ากับ 22.19 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีปริมาณวัฏภาคอะนาเทสเท่ากับร้อยละ 91.10 90.85 และ 91.92 ตามลำดับ ปริมาณวัฏภาครูไทล์เท่ากับ 8.90 9.15 และ 8.08 ตามลำดับ และมีขนาดผลึกเท่ากับ 21.98 22.06 21.75 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	ปริมาณวัฏภาคอะนาเทส (ร้อยละ)[ก]	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (นาโนเมตร)[ข]	ปริมาณอโลหะ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)[ค]	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)[ง]	จุดไร้ประจุ (PZC)	พื้นที่ผิวจำเพาะ BET (ตารางเซนติเมตรต่อกรัม)
T_{400}	90.12	22.19	-	3.32	6.77	83.19
C_1/T_{400}	91.10	21.98	0.61 ± 0.07	3.21	5.83	78.41
Si_1/T_{400}	90.85	22.06	0.98 ± 0.03	3.26	4.65	55.48
P_1/T_{400}	91.92	21.75	0.98 ± 0.01	3.22	2.97	79.38

[ก] คำนวณจากสมการของ Spurr และ Myers

[ข] คำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer

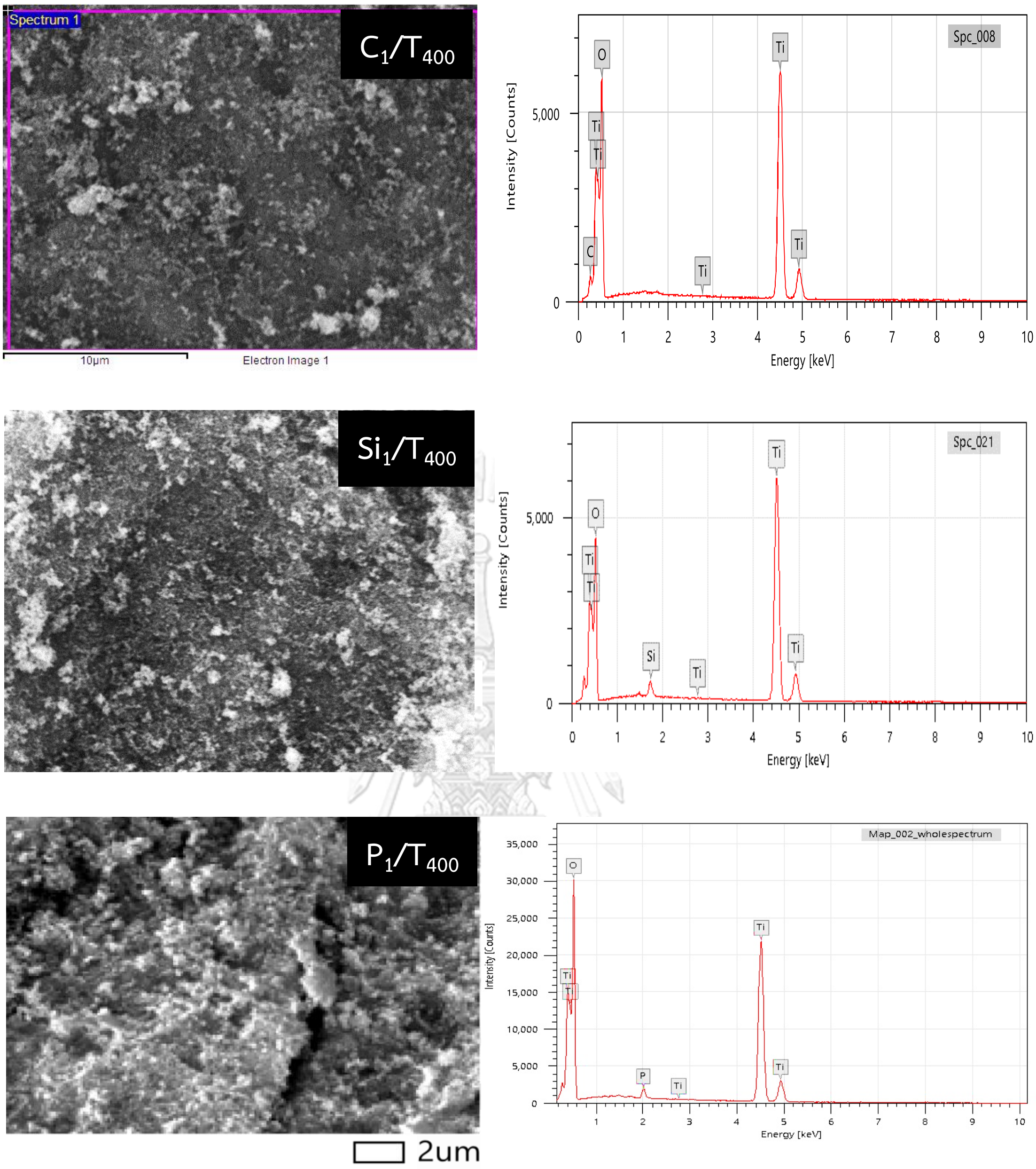
[ค] ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS

[ง] ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน

จากการคำนวณปริมาณวัฏภาคอะนาเทส และขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีปริมาณวัฏภาคอะนาเทส และขนาดผลึกใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงว่าอโลหะที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} นอกจากนี้ยังไม่แสดงพีกของอโลหะไม่ว่าจะเป็นคาร์บอน ซิลิคอน หรือฟอสฟอรัส เนื่องจากอโลหะที่เจือลงไปมีปริมาณน้อย (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ซึ่งปริมาณดังกล่าวอาจจะไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD

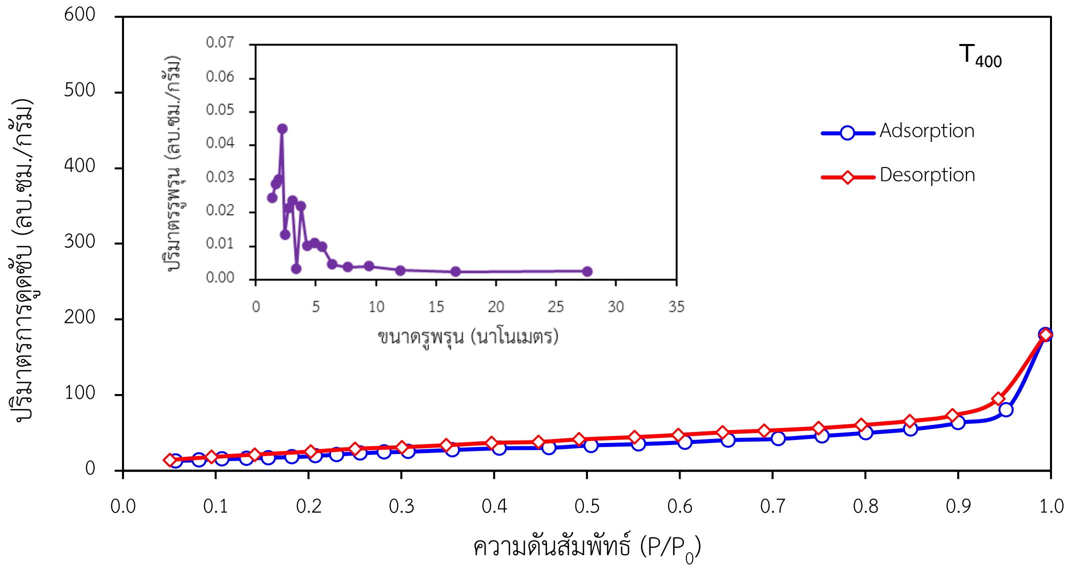
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

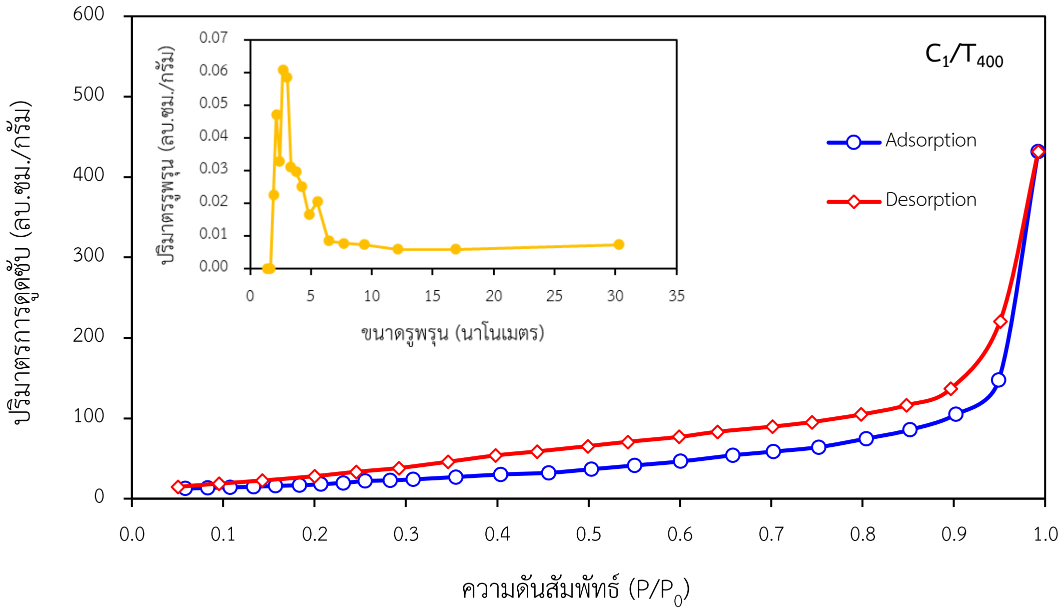
ภาพที่ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) จากภาพแสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของอโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และจากการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีปริมาณอโลหะอยู่ร้อยละ 0.61 ± 0.07 0.98 ± 0.03 และ 0.98 ± 0.01 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งเป็นปริมาณอโลหะที่อยู่ในช่วงที่ต้องการประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก



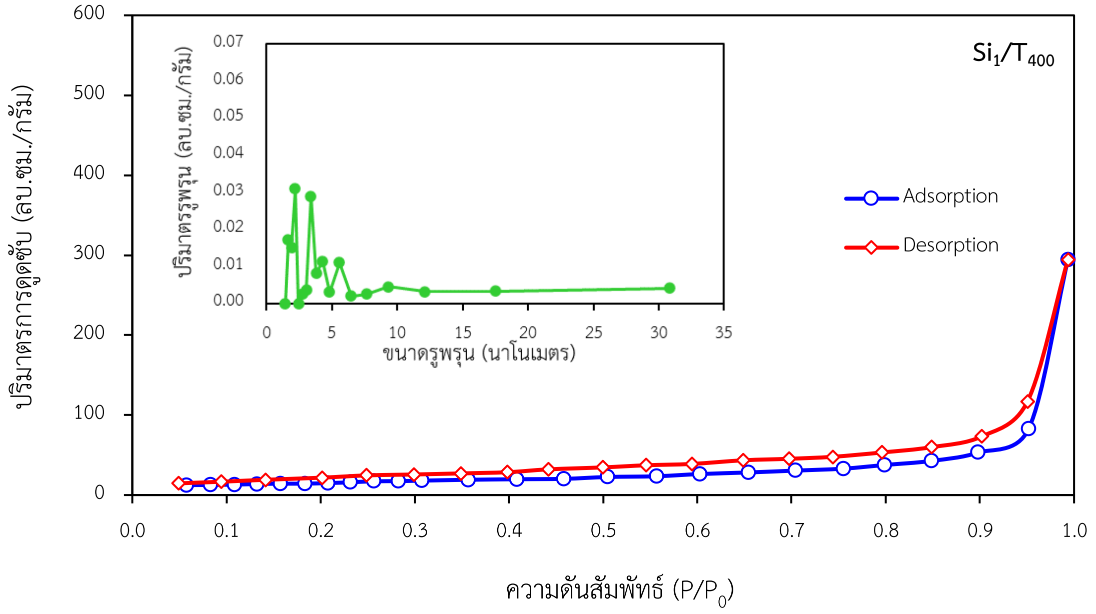
ภาพที่ 4.4 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ

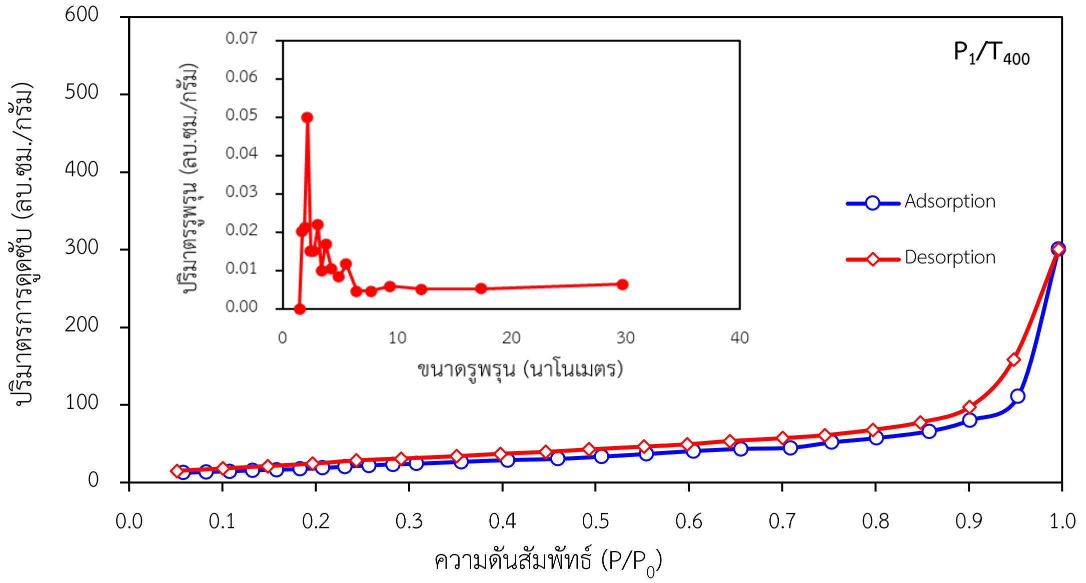
ภาพที่ 4.5 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มรูปแบบที่ 4 ตามหลักการจัดประเภทของ IUPAC (International Union of Pure Applied Chemist) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดวงฮีสเทอรีซิสแบบ H4 (H4-shaped hysteresis loops) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) [54-56] และมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2 – 6 นาโนเมตร





ภาพที่ 4.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะ



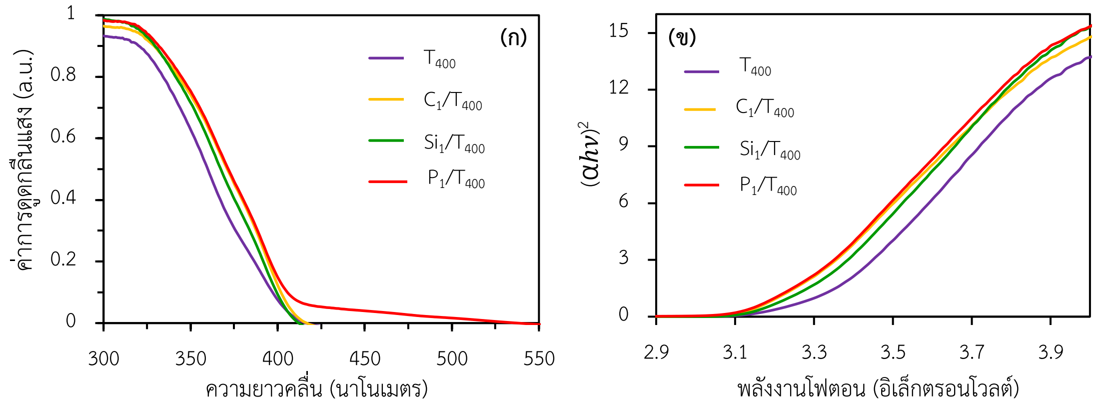


ภาพที่ 4.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือโลหะ (ต่อ)

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เนื่องจากการสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เพราะมีโลหะเข้าไปปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} และ P_1/T_{400} ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} เนื่องจาก Si มีขนาดอะตอม

1.11 อังสตรอม ซึ่งใหญ่กว่าขนาดอะตอมของ C และ P ที่มีขนาดอะตอม 0.67 อังสตรอม และ 0.80 อังสตรอม ตามลำดับ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด

ภาพที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 300 - 400 นาโนเมตร แต่ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 นาโนเมตรได้ ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงที่มองเห็นได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง แต่เมื่อมีการเจืออโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะเกิดการเลื่อนไปทางขวา หรือเลื่อนไปทางช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้น (Red-shift) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นแสงยูวีและแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าอโลหะที่เจือลงไปส่งผลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 4.6 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) ความสัมพันธ์ Tauc ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ

เมื่อพิจารณาถึงชนิดของอโลหะที่เจือ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 415 นาโนเมตร ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} และ Si_1/T_{400} ที่แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 415 นาโนเมตร เนื่องจากผลของโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ที่เกิดจากการแทนที่โครงสร้างผลึกของอะตอม O โดยการเจือด้วยอโลหะ C Si และ P [57] ซึ่งการเจือด้วยอโลหะทำให้เกิดการสร้างระดับชั้น

พลังงานกลางเหนือแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (O in 2p) ส่งผลให้การถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานกลางไปยังแถบนำชักนำให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้น [58] เมื่อเปรียบเทียบกับแถบเวเลนซ์ ระดับชั้นพลังงานกลางจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีลดลง [4] ในกรณีนี้อโลหะ C Si และ P มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีเท่ากับ 2.5 1.8 และ 2.1 ตามลำดับ ดังนั้นระยะห่างระหว่างระดับชั้นพลังงานกลางกับแถบเวเลนซ์สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ Si > P > C ซึ่งการที่มีระยะห่างระหว่างระดับชั้นพลังงานกลางกับแถบเวเลนซ์มากหรือน้อยเกินไปอาจจะไปลดประสิทธิภาพในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไประดับชั้นพลังงานกลางหรือจากระดับชั้นพลังงานกลางไปยังแถบนำ จากการวิเคราะห์จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} แสดงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นของแสงที่มองเห็นได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมีระยะห่างระหว่างระดับชั้นพลังงานกลางกับแถบเวเลนซ์ที่เหมาะสม

ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวสามารถคำนวณได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนดังแสดงในภาพที่ 4.6 (ข) โดยใช้สมการของ Tauc (สมการที่ 4.4) [59]

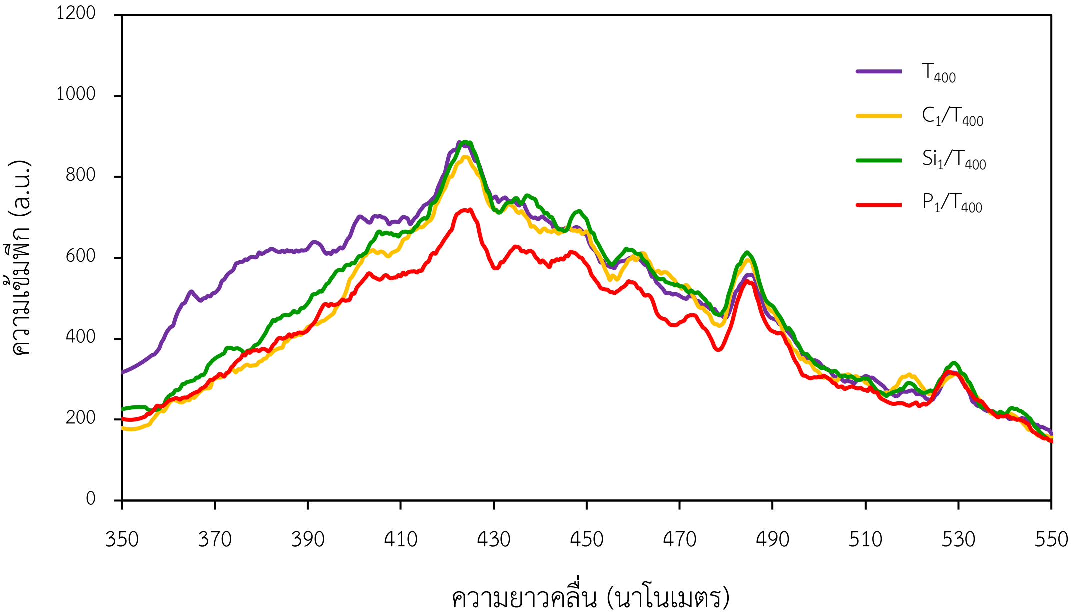
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \tag{4.4}$$

เมื่อ	α	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorption coefficient)
	h	คือ	ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck’s constant)
	ν	คือ	ค่าความถี่ของโฟตอน (Photon frequency)
	A	คือ	ค่าคงที่ (Proportional constant)
	E_g	คือ	แถบช่องว่างพลังงาน
	n	คือ	ค่าคงที่สำหรับสารกึ่งตัวนำแบบ Direct band gap (n = $^1/_2$)

จากการคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.32 อิเล็กตรอนโวลต์ ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ทั่วไป ซึ่งถือว่ามีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง ส่งผลให้สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีเพียงเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ C Si และ P มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.21 3.26 และ 3.22 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถลดค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ได้ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น

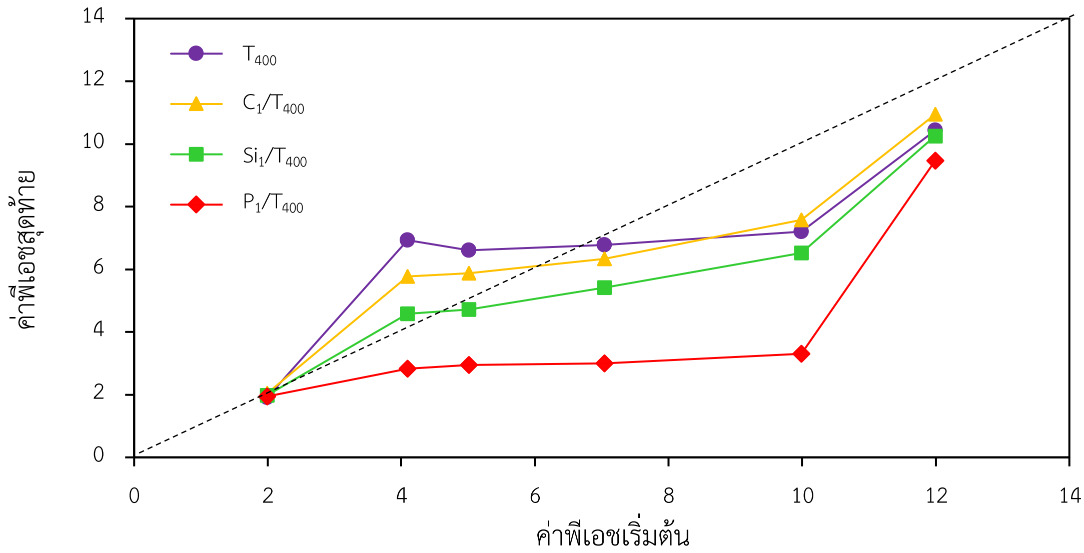
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จากผลของการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ด้วยอโลหะ C Si และ P ต่ออัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence (PL) ดังแสดงในภาพที่ 4.7 เป็นกราฟ PL แสดงความสามารถในการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยการตรวจวัดค่าพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมาในระหว่างการเคลื่อนที่จากแถบนำลงมายังแถบเวเลนซ์ในช่วงความยาวคลื่น 350 – 550 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีความเข้มพีกสูงใกล้เคียงกับพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงถึงการมีอัตราการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่รวดเร็ว โดยมีตำแหน่งพีกหลักที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร ที่แสดงถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบนำลงมายังแถบเวเลนซ์ และพีกที่ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงกว่า 450 นาโนเมตร แสดงถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บกพร่อง (Defect structure, Ti^{3+}) [60] จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะชนิดต่าง ๆ ได้แก่ C Si และ P ไม่ได้ช่วยยืดระยะเวลาในการแยกกันของอิเล็กตรอนกับโฮลได้นานขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากตอนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PL ได้ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาพของแข็ง ไม่ได้อยู่ในสภาพที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายเหมือนตอนทำปฏิกิริยาเชิงแสง ทำให้ไม่เกิดการช่วยยืดระยะการแยกกันของอิเล็กตรอนกับโฮล เพราะกระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นตอนทำปฏิกิริยาเชิงแสงผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน



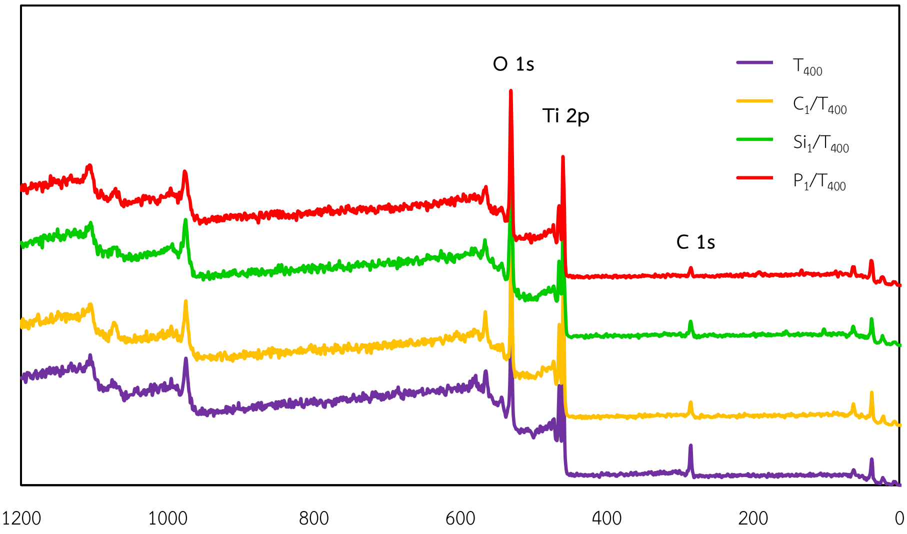
ภาพที่ 4.7 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400}

จุดไร้ประจุ (Point of zero charge, PZC) คือ ค่าพีเอชที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิวมีสภาพเป็นศูนย์ กล่าวคือ เป็นจุดที่ประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวมีค่าเท่ากัน ภาพที่ 4.8 แสดงผลของชนิดอโลหะต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} ซึ่งจุดไร้ประจุสามารถหาได้จากการลากเส้นขนานแกน X ในบริเวณที่เส้นกราฟคงที่หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดไปตัดกับแกน Y ถ้าค่าพีเอชน้อยกว่าจุดไร้ประจุ (pH < PZC) จะเกิดโพลาไรซ์ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นประจุบวก และถ้าค่าพีเอชมากกว่าจุดไร้ประจุ (pH > PZC) จะเกิดโพลาไรซ์ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นประจุลบ [61] จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีจุดไร้ประจุเท่ากับ 6.77 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีจุดไร้ประจุอยู่ในช่วง 2.97 – 5.83 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งปริมาณโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกับค่าพีเอชของตัวกลางในน้ำเสีย [50] จากผลการทดลองจุดไร้ประจุที่ได้สอดคล้องกับค่าพีเอชของตัวกลางในน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น ซึ่งใช้ในการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ค่าพีเอชเท่ากับ 2.03 ซึ่งจะเห็นว่าค่าพีเอชของตัวกลางในน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองมีค่าน้อยกว่าจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัว ส่งผลให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเสียซึ่งมีประจุเป็นลบจะถูกดูดซับได้ดีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกชนิดซึ่งมีพื้นผิวเป็นประจุบวก เนื่องด้วยผลของแรงดึงดูดของประจุไฟฟ้า (Electrostatic interaction) [62] ในทางปฏิบัติเมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่าใกล้เคียงกับจุดไร้ประจุจะก่อให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเนื่องจากการลดลงของแรงผลักดันทางประจุไฟฟ้า (Electrostatic repulsion) ระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายในสารละลายส่งผลให้ประสิทธิภาพของกัมมันตภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลดลง เนื่องจากการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและผลกระทบจากเงาบัง (Shading effect) [62] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} แสดงจุดไร้ประจุน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} C_1/T_{400} และ Si_1/T_{400} ดังตารางที่ 4.2 เนื่องจากการเจือด้วยอโลหะฟอสฟอรัสทำให้เกิดตำแหน่งที่มีประจุบวกจำนวนมาก ส่งผลให้จุดไร้ประจุลดลงมาก



ภาพที่ 4.8 ผลของชนิดอโลหะต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ

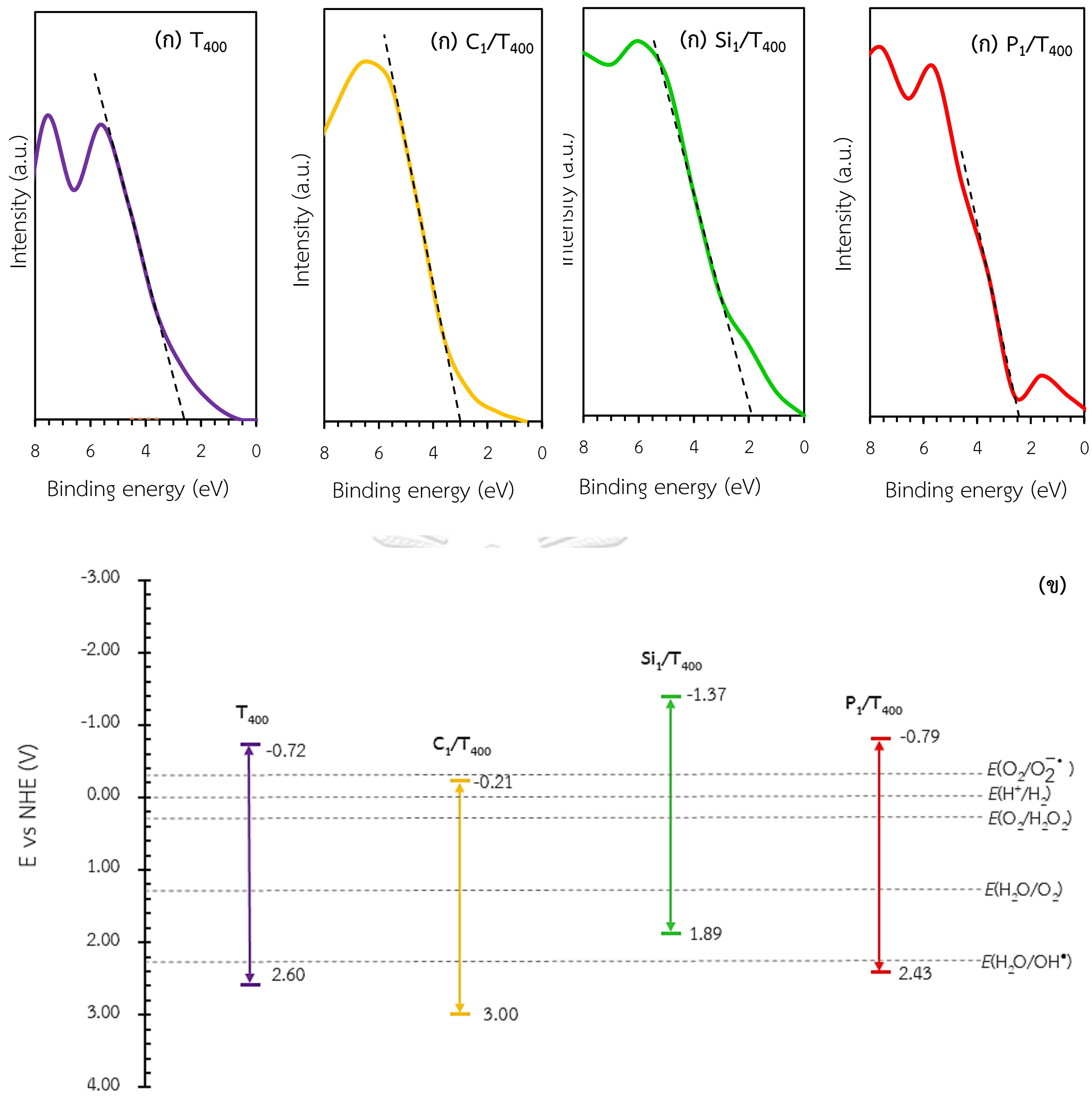
ภาพที่ 4.9 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงพีก Ti 2p O 1s และ C 1s ของธาตุ O Ti และ C (จากเทปคาร์บอน) ตามลำดับ โดยไทเทเนียมไดออกไซด์จะแสดงพีก 2 ตำแหน่ง ได้แก่ Ti $2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 458.6 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Ti $2p_{1/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 464.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ T_{400} มีโครงสร้างผลึกอยู่ในรูป Ti^{4+} [44] แต่ไม่มีการแสดงพีกของอโลหะให้เห็น เนื่องจากอโลหะที่เจือลงไปมีปริมาณที่น้อย ทำให้เครื่อง XPS ตรวจจับไม่ได้



ภาพที่ 4.9 XPS ในช่วงกว้างของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะ

จากภาพที่ 4.10(ก) แสดงตำแหน่งแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} แสดงตำแหน่งจุดสูงสุดของขอบแถบเวเลนซ์ที่พลังงานประมาณ 2.60 3.00 1.89 และ 2.43 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} มีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.32 3.21 3.26 และ 3.22 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าจุดต่ำสุดของขอบแถบนำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้อาจจะเกิดขึ้นที่ -0.72 -0.21 -1.37 และ -0.79 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 (ข)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



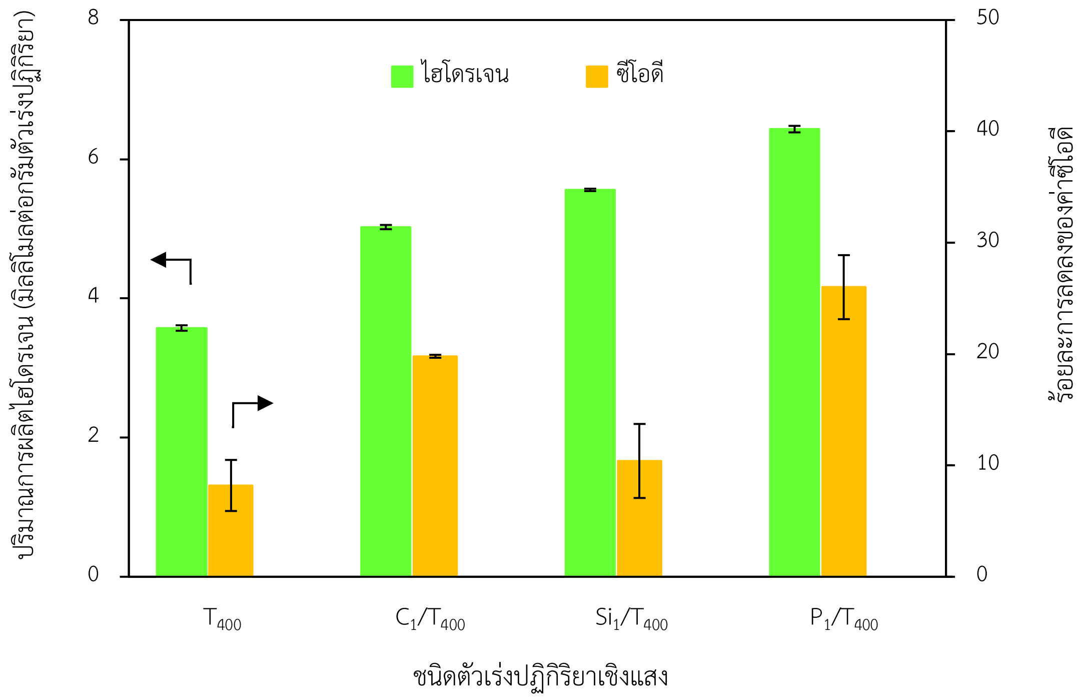
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 4.10 (ก) ตำแหน่งแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจืออโลหะที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ และ (ข) แบบจำลองตำแหน่งแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

4.3.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C/T_{400} Si/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [1] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้ 3.57 มิลลิโมลต่อกรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 8.2 ซึ่งเมื่อเทียบกับความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} ที่ผลิตไฮโดรเจนได้ 5.02 5.56 และ 6.43 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 19.8 10.4 26.0 ตามลำดับ (ภาพที่ 4.11)



ภาพที่ 4.11 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดสอบกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดี พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลได้มากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เพียงอย่างเดียว เนื่องจากอโลหะที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} สามารถลดแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ได้ (ตารางที่ 4.2) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีและช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น ซึ่งไฮโดรเจนที่ผลิตได้มาจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน

ดังสมการ (4.5) – (4.11) [1, 31] โดยสารอินทรีย์ในน้ำเสียจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Hole scavenger) จึงสามารถลดอัตราการรวมกลุ่มของอิเล็กตรอนและโฮลได้ [63]

$$RCH_2OH \rightarrow H^+ + RCH_2O^- \quad (4.5)$$

$$RCH_2O^- + h^+ \rightarrow RCH_2O^\bullet \quad (4.6)$$

$$RCH_2O^\bullet + R'CH_2OH \rightarrow RCH_2OH + R'C^\bullet HOH \quad (4.7)$$

$$R'C^\bullet HOH + h^+ \rightarrow H^+ + R'C^\bullet HO^\bullet \rightarrow\rightarrow R'CHO \quad (4.8)$$

$$R'CHO + OH^\bullet \rightarrow [R'COOH]^- + H^+ \quad (4.9)$$

$$[R'COOH]^- + h^+ \rightarrow R'H + CO_2 \quad (4.10)$$

$$2H^+ + 2e^-_{(CB)} \rightarrow H_2 \quad (4.11)$$

เมื่อ RCH_2OH เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

ส่วนความสามารถในการลดค่าซีโอดีเกิดจากเรดิคอลอิสระ (Free radical) ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนกับโฮลที่แถบเวเลนซ์ได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล หรือเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำกับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ดังแสดงในสมการที่ (4.12) - (4.14) ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคอล ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลและโฮล ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย ส่งผลให้ค่าซีโอดีของน้ำเสียลดลง

$$H_2O + h^+_{(VB)} \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (4.12)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$OH^- + h^+_{(VB)} \rightarrow OH^\bullet \quad (4.13)$$

$$O_2 + e^-_{(CB)} \rightarrow O_2^{-\bullet} \quad (4.14)$$

เมื่อพิจารณาถึงชนิดของอโลหะแต่ละชนิดที่นำมาเจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตไฮโดรเจน สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $P_1/T_{400} > Si_1/T_{400} > C_1/T_{400}$ ส่วนความสามารถในการลดค่าซีโอดี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา P_1/T_{400} และ C_1/T_{400} มีร้อยละการลดลงของซีโอดีที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} มีร้อยละการลดลงของซีโอดีที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือใกล้เคียงกับร้อยละการลดลงของซีโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} ไม่ส่งผลต่อการเพิ่ม

ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย และจากผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในด้านปริมาณวัฏภาคอะนาเทส ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ แถบช่องว่างพลังงาน พื้นที่ผิวจำเพาะ BET และจุดไร้ประจุ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ไม่ได้มีบทบาทสำคัญทั้งต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แต่เมื่อพิจารณาถึงศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction potential) ของแถบนำและแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีแถบเวเลนซ์เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation potential) จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลที่เกิดขึ้นบนแถบเวเลนซ์สามารถออกซิไดซ์น้ำได้เป็นแก๊สออกซิเจน ไฮดรอกซิลเรดิคอลและโปรตอนที่ศักย์ไฟฟ้า E^o = +2.27 V/NHE, pH 7 และ E^o = +1.23 V/NHE, pH 7 ดังสมการที่ (4.15) – (4.16) ตามลำดับ ในขณะเดียวกันแถบนำจะต้องเป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction potential) จะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ O_2 ที่ละลายอยู่ในน้ำกับอิเล็กตรอนบนแถบนำ ได้เป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ศักย์ไฟฟ้า E^o = -0.28 V/NHE, pH 7 และ E^o = +0.28 V/NHE, pH 7 ดังสมการที่ (4.17) – (4.18) ตามลำดับ [31, 38, 64, 65] นอกจากนี้อิเล็กตรอนบนแถบนำสามารถเกิดปฏิกิริยากับโปรตอนที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนดังสมการที่ (4.19)

$$H_2O + h^+_{(VB)} \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad (E^o = +2.27\ V/NHE,\ pH\ 7) \quad (4.15)$$

$$H_2O + h^+_{(VB)} \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ \quad (E^o = +1.23\ V/NHE,\ pH\ 7) \quad (4.16)$$

$$O_2 + e^-_{(CB)} \rightarrow O_2^{-\bullet} \quad (E^o = -0.28\ V/NHE,\ pH\ 7) \quad (4.17)$$

$$O_2 + 2e^-_{(CB)} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (E^o = +0.28\ V/NHE,\ pH\ 7) \quad (4.18)$$

$$2H^+ + 2e^-_{(CB)} \rightarrow H_2 \quad (E^o = 0.00\ V/NHE,\ pH\ 7) \quad (4.19)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จากการวิเคราะห์ XPS ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำดังแสดงในภาพที่ 4.10 (ข) แบบจำลองตำแหน่งแถบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} Si_1/T_{400} และ P_1/T_{400} จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และ P_1/T_{400} แสดงตำแหน่งของแถบเวเลนซ์ที่เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของสมการที่ (4.15) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลได้ และแสดงตำแหน่งของแถบนำที่เป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสมการที่ (4.18) ทำให้สามารถผลิตซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลได้ ซึ่งทั้งไฮดรอกซิลเรดิคอลและซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย ส่งผลให้ความสามารถในการลดค่า

ซีโอดีเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และ P_1/T_{400} จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} มีประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบกว่าและมีจุดไร้ประจุที่ใกล้เคียงกับค่าพีเอชของตัวกลางในน้ำเสียมากกว่า ส่งผลให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้กันจนสามารถเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลไปยังอนุภาคที่อยู่ติดกัน ส่งผลให้มีกัมมันตภาพเชิงแสงที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามมีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} ที่สามารถผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลได้เพียงอย่างเดียว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} สามารถผลิตซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลได้เพียงอย่างเดียวเช่นกัน เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ไฮดรอกซิลเรดิคอลและซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล พบว่าไฮดรอกซิลเรดิคอลเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400}

สำหรับความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวจะสอดคล้องกับตำแหน่งจุดต่ำสุดของขอบแถบนำ จากภาพที่ 4.10 (ข) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงตำแหน่งจุดต่ำสุดของขอบแถบนำที่เป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสมการที่ (4.19) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวมีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} เนื่องจาก P_1/T_{400} มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.22 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Si_1/T_{400} ที่มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.26 อิเล็กตรอนโวลต์ (ตารางที่ 4.2) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} ด้วยเช่นกัน ถึงแม้ว่าจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบกว่า อาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง C_1/T_{400} มีตำแหน่งจุดต่ำสุดของขอบแถบนำเป็นลบน้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} เมื่อเทียบจากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสมการที่ (4.19) ทำให้ C_1/T_{400} ผลิตไฮโดรเจนได้น้อยกว่า ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ให้ประสิทธิภาพของกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลที่ดีที่สุด เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบและมีตำแหน่งแถบเวเลนซ์และแถบนำในโครงสร้างที่เหมาะสม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

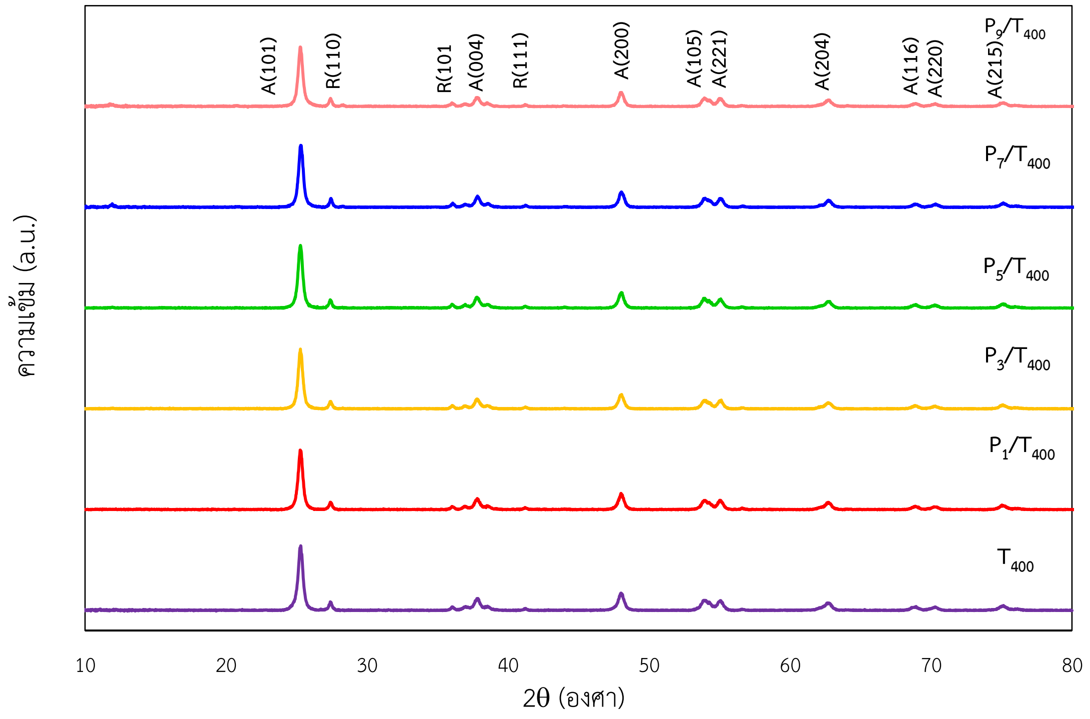
4.4 ผลของปริมาณฟอสฟอรัส

จากการศึกษาผลของชนิดอโลหะที่เจือต่อการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ไทเทเนียมไดออกไซด์เจือโลหะ C/T_{400} Si/T_{400} และ P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีสูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือก P/T_{400} มาศึกษาต่อในส่วนผลของปริมาณอโลหะเจือฟอสฟอรัสต่อการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบใช้อัลตร้าโซนิคร่วมกับการเจือ

4.4.1 สัณฐานวิทยาและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส

ภาพที่ 4.10 แสดงการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (T_{400}) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือฟอสฟอรัส P_x/T_{400} (เมื่อ x คือร้อยละ 1 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} P_3/T_{400} P_5/T_{400} P_7/T_{400} และ P_9/T_{400} แสดงพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ที่ตำแหน่ง 2θ เช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และไม่มีการเลื่อนตำแหน่งของพีก แสดงว่าการเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 4.12 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส P_x/T_{400}

จากการคำนวณปริมาณวัฏภาคอะนาเทสด้วยสมการ Spurr และ Myers และการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 – 9 โดยน้ำหนัก ด้วยสมการของ Debye-Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าการเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} โดยมีปริมาณวัฏภาคอะนาเทสอยู่ในช่วงร้อยละ 90.12 – 91.92 และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 21.75 – 22.84 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	ปริมาณวัฏภาคอะนาเทส (ร้อยละ)[ก]	ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (นาโนเมตร)[ข]	ปริมาณฟอสฟอรัส (ร้อยละโดยน้ำหนัก)[ค]	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)[ง]	จุดไร้ประจุ (PZC)	พื้นที่ผิวจำเพาะ BET (ตารางเซนติเมตรต่อกรัม)
T_{400}	90.12	22.19	-	3.32	6.77	83.19
P_1/T_{400}	91.92	21.75	0.98 ± 0.01	3.22	2.97	79.38
P_3/T_{400}	91.09	22.03	3.32 ± 0.02	3.21	2.39	57.83
P_5/T_{400}	91.18	22.45	4.91 ± 0.02	3.21	2.23	46.79
P_7/T_{400}	91.56	22.84	6.88 ± 0.02	3.21	2.19	48.02
P_9/T_{400}	91.39	22.66	9.31 ± 0.03	3.21	2.15	44.57

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

[ก] คำนวณจากสมการของ Spurr และ Myers

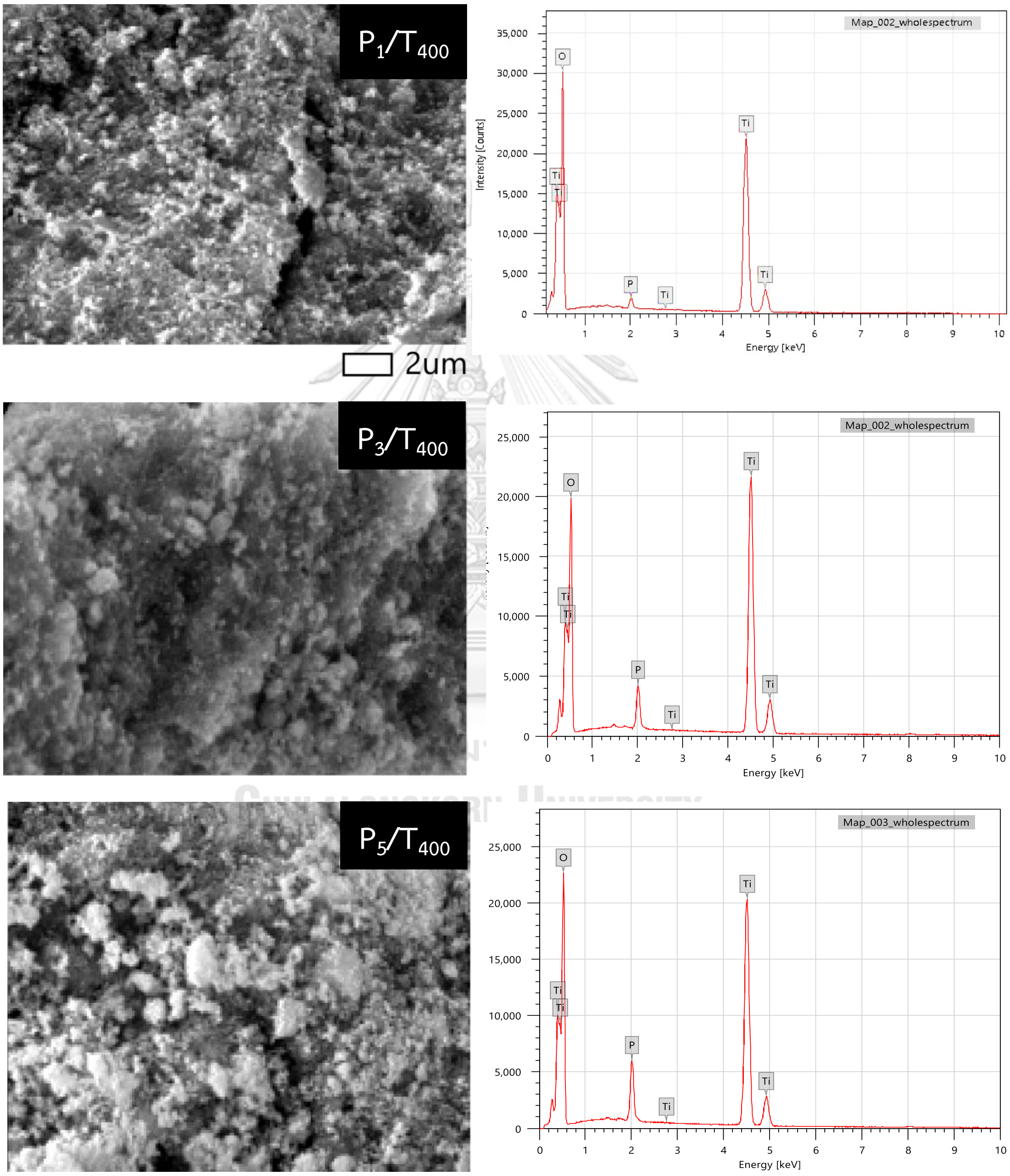
[ข] คำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer

[ค] ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS

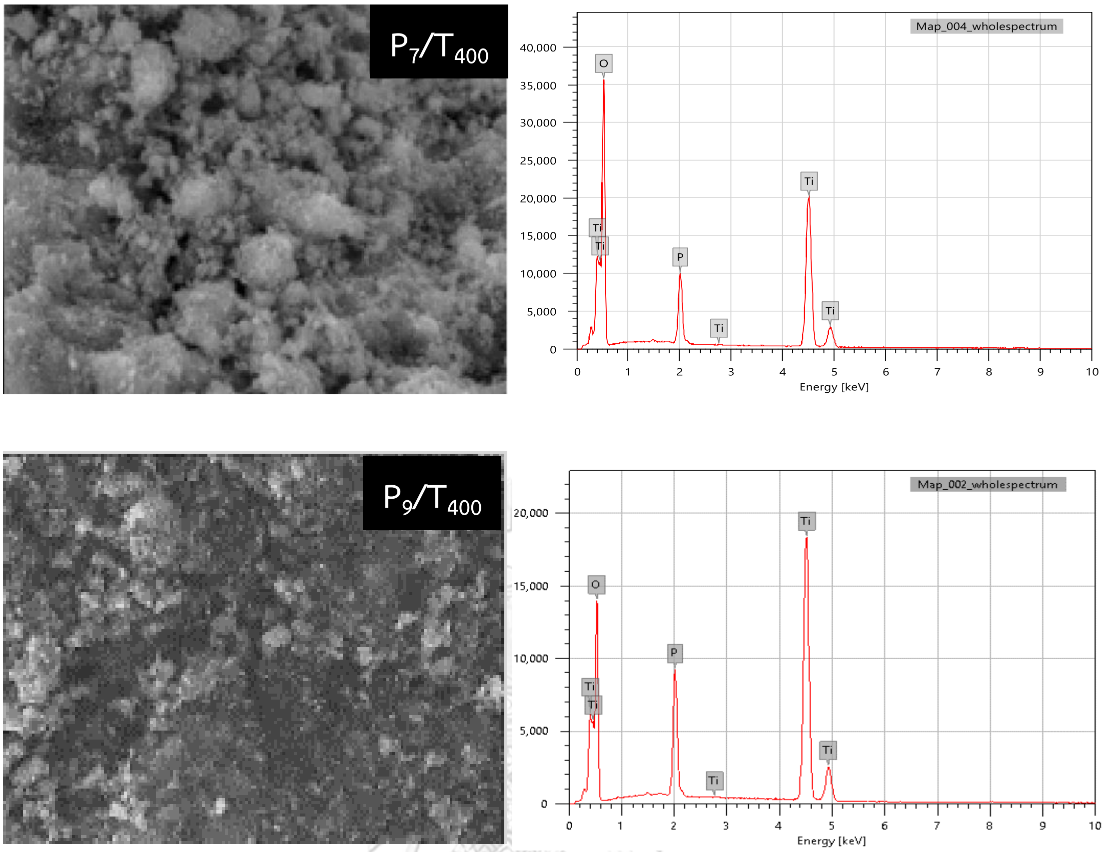
[ง] ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน

ปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ถูกยืนยันด้วยเทคนิควิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่ามีการกระจายตัวของอโลหะฟอสฟอรัสอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เมื่อปริมาณของอโลหะฟอสฟอรัสเพิ่มมากขึ้น จะสังเกตเห็นได้ชัดว่ามีพีกของอโลหะฟอสฟอรัสที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน และ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 – 9 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมได้ทุกตัวมีปริมาณฟอสฟอรัสใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการคือร้อยละ 0.98 ± 0.01 3.32 ± 0.02 4.91 ± 0.02 6.88 ± 0.02 และ 9.31 ± 0.03 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้จากสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุจะเห็นว่ามีเพียงพีกของธาตุที่ต้องการเท่านั้นไม่มีธาตุอื่นเจือปน



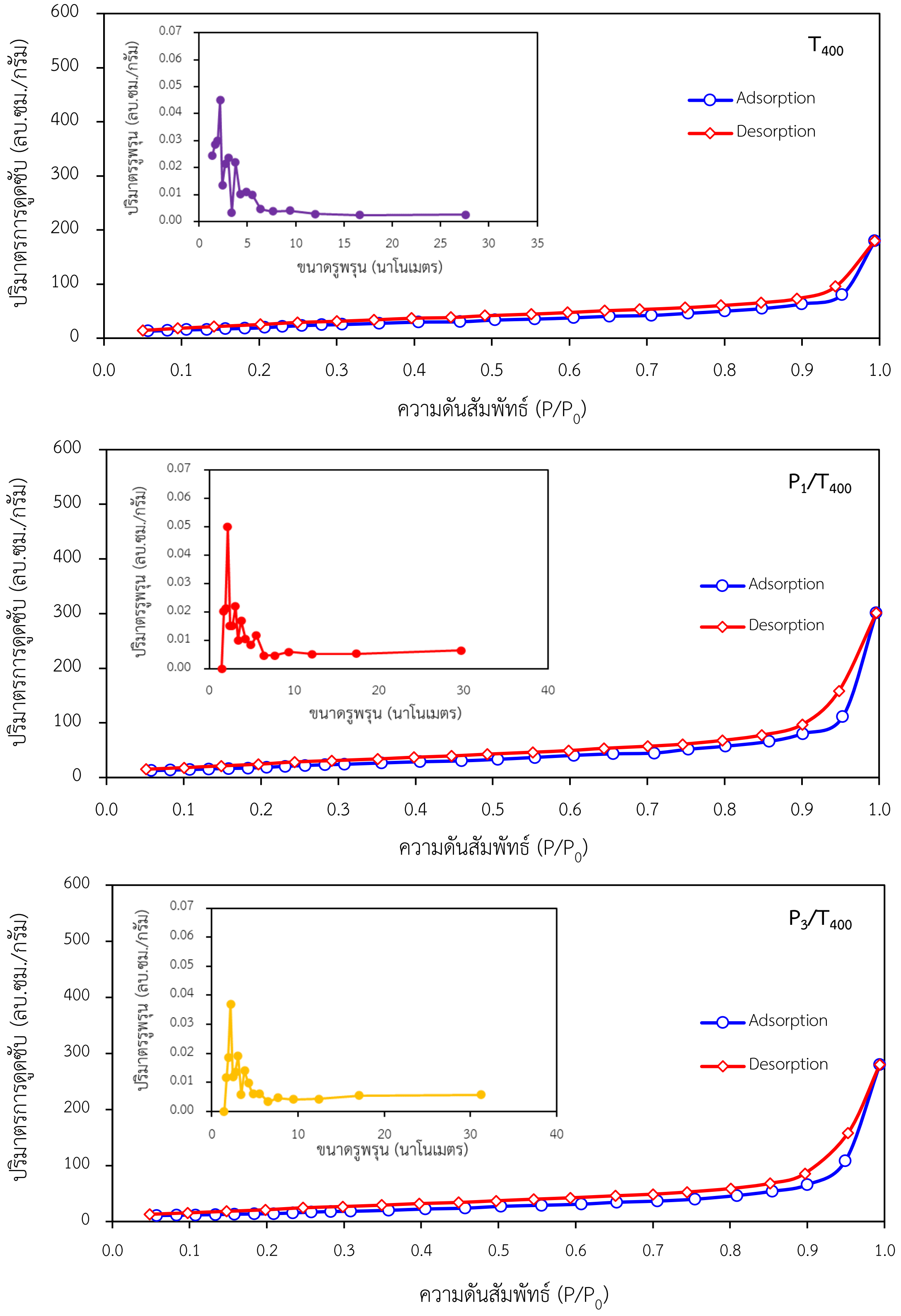
ภาพที่ 4.13 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส



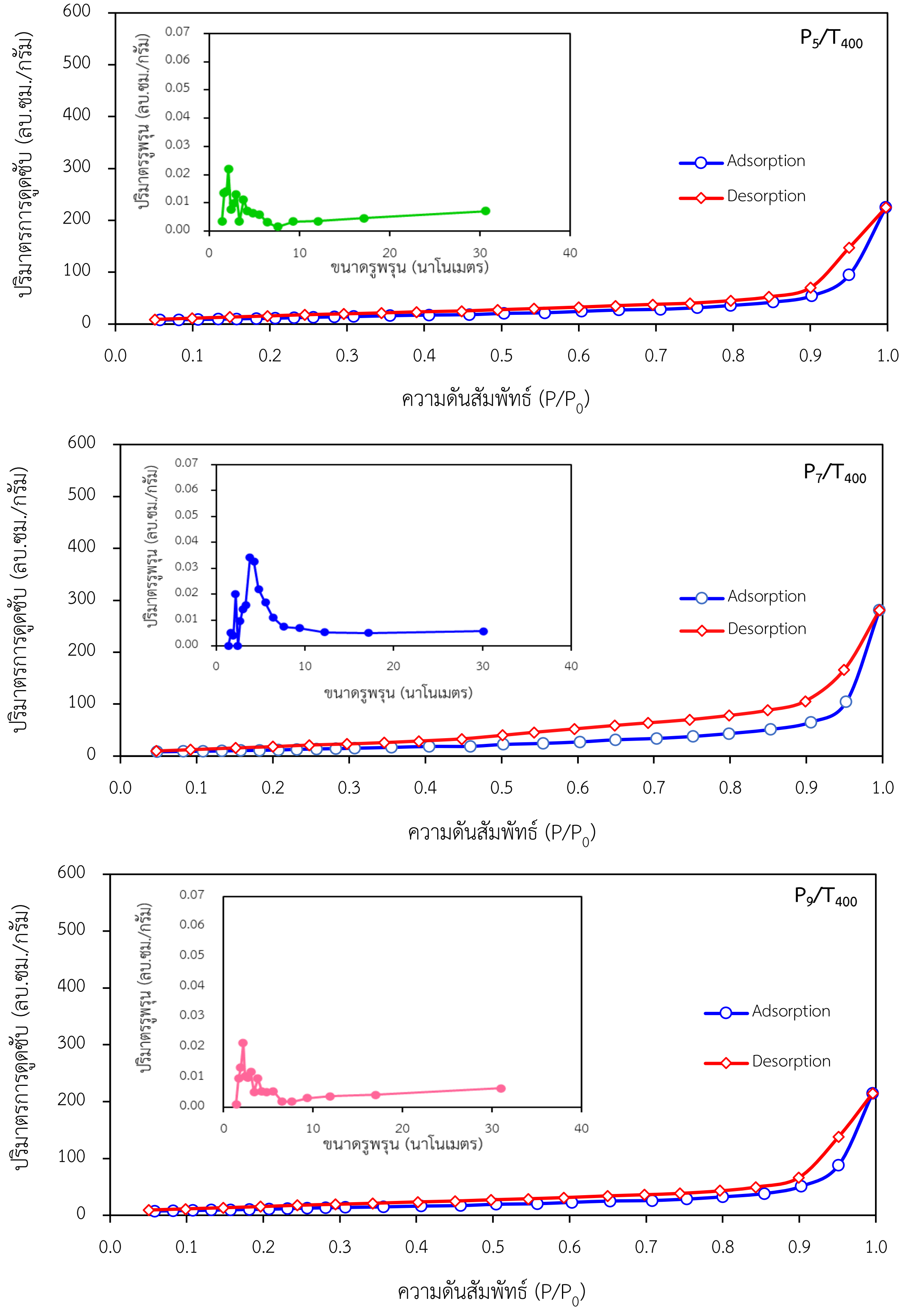
ภาพที่ 4.13 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส (ต่อ)

ภาพที่ 4.14 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจน และการกระจายตัวขนาดรูพรุน (ภาพแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยา P/T_{400} ที่ร้อยละ 1 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับในรูปแบบที่ 4 ตามหลักการจัดประเภทของ IUPAC (International Union of Pure Applied Chemist) แสดงถึงการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีรูพรุนขนาดกลาง [54-56] และมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่แคบอยู่ในช่วงประมาณ 2 – 6 นาโนเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



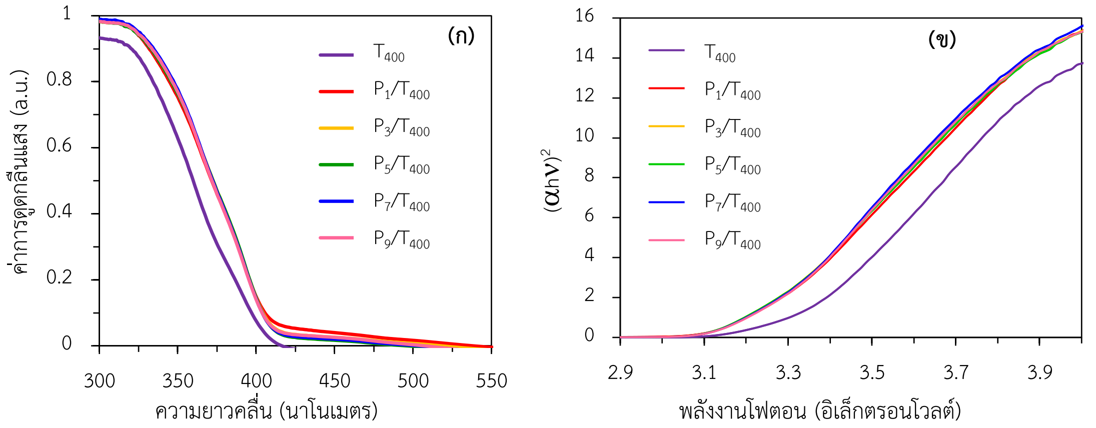
ภาพที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส



ภาพที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (รูปแทรก) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส (ต่อ)

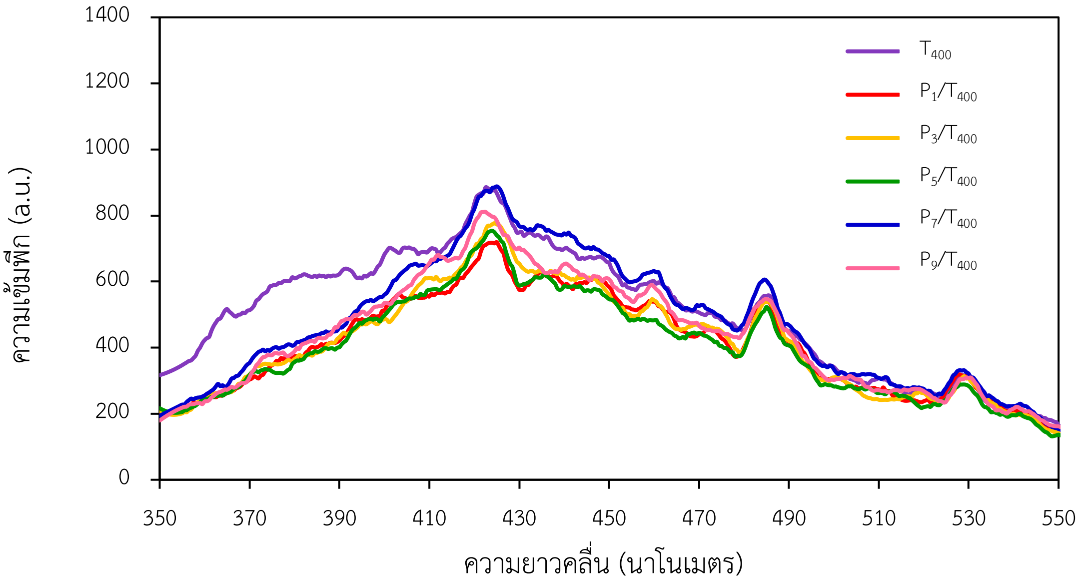
ส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าวแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัสที่ร้อยละ 1 – 9 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เนื่องจากมีฟอสฟอรัสเข้าไปปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะจะยิ่งมีค่าลดลงเมื่อปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือเพิ่มมากขึ้น

ภาพที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี แต่ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่มองเห็นได้ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400} ทุกร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400} เกิดการเลื่อนไปทางช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นแสงยูวีและแสงที่มองเห็นได้มากขึ้น และเมื่อคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.32 อิเล็ตรอนโวลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} P_3/T_{400} P_5/T_{400} P_7/T_{400} และ P_9/T_{400} มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.22 3.21 3.21 3.21 และ 3.21 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P/T_{400} ที่ทุกร้อยละโดยน้ำหนักแคบกว่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เป็นผลให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น แต่ปริมาณอโลหะเจือฟอสฟอรัสบนไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.15 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ Tauc ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส

ภาพที่ 4.16 แสดงกราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยา P_x/T_{400} ทุกร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา P_x/T_{400} ทุกร้อยละโดยน้ำหนัก มีความเข้มพีกสูงใกล้เคียงกับพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสไม่ได้ช่วยยืดระยะการแยกกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้นานขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากการลดการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นตอนทำปฏิกิริยาเชิงแสงในสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน จึงไม่สามารถเห็นได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PL ที่วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาพของแข็งไม่ใช่สภาพที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายเหมือนตอนทำปฏิกิริยาเชิงแสง

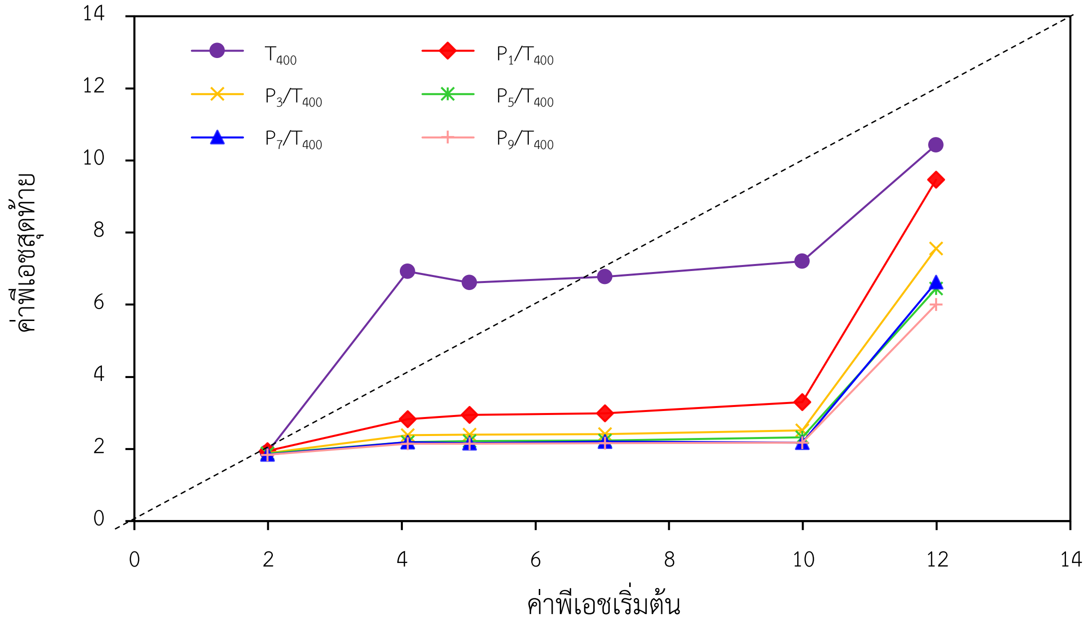


ภาพที่ 4.16 กราฟ Photoluminescence ของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส

Chulalongkorn University

ภาพที่ 4.17 แสดงผลของปริมาณฟอสฟอรัสต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือ P_1/T_{400} P_3/T_{400} P_5/T_{400} P_7/T_{400} และ P_9/T_{400} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีจุดไร้ประจุเท่ากับ 6.77 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} P_3/T_{400} P_5/T_{400} P_7/T_{400} และ P_9/T_{400} มีจุดไร้ประจุอยู่ในช่วง 2.15 – 2.97 ดังแสดงในตารางที่ 4.3

โดยผลการทดลองจะเห็นว่าค่าพีเอชของตัวกลางในน้ำเสียที่ใช้ในการทดลอง (pH 2.03) มีค่าน้อยกว่าจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกของตัว ส่งผลให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเสียที่มีประจุเป็นลบจะถูกดูดซับได้ดีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกชนิดที่มีพื้นผิวเป็นประจุบวก อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} เพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้เกิดตำแหน่งที่มีประจุบวกบนพื้นผิวของ T_{400} จำนวนมาก ทำให้จุดไร้ประจุลดลงอย่างมาก (ตารางที่ 4.3)

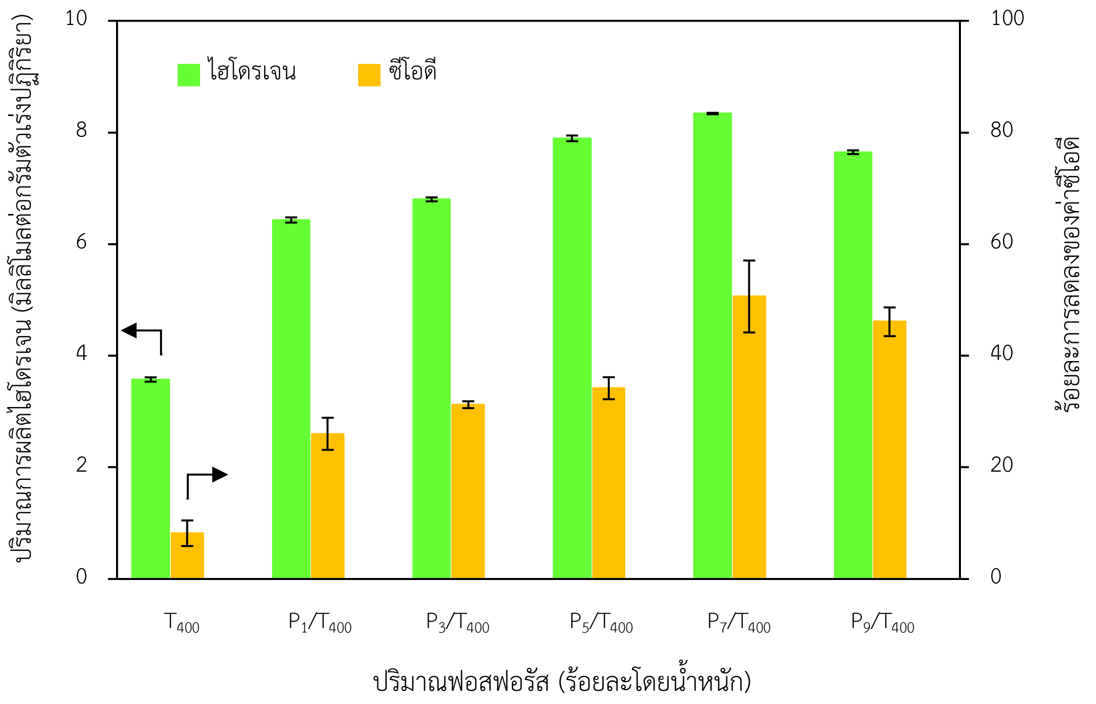


ภาพที่ 4.17 ผลของปริมาณฟอสฟอรัสต่อจุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเจือฟอสฟอรัส

4.4.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

ภาพที่ 4.18 แสดงกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400} ที่ร้อยละ 1 3 5 7 และ 9 โดยน้ำหนัก สำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [1] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้ 3.57 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 8.2 ซึ่งเมื่อเทียบกับความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/T_{400} P_3/T_{400} P_5/T_{400} P_7/T_{400} และ P_9/T_{400} ที่ผลิตไฮโดรเจนได้ 6.43 6.80 7.89 8.34 และ 7.65 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ และสามารถลดค่าซีโอดีได้ร้อยละ 26.0 31.2 34.2 50.6 และ 46.1 ตามลำดับ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส P_x/T_{400} สามารถผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และพบว่าเมื่อเติมฟอสฟอรัสที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 – 7 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 6.43 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น 8.34 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละการลดลงของค่าซีโอดีเพิ่มสูงขึ้นจาก 26.0 เป็น 50.6 ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสเสมือนกับการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้เพิ่มสูงขึ้น ทั้งที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET และ จุดไร้ประจุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400}

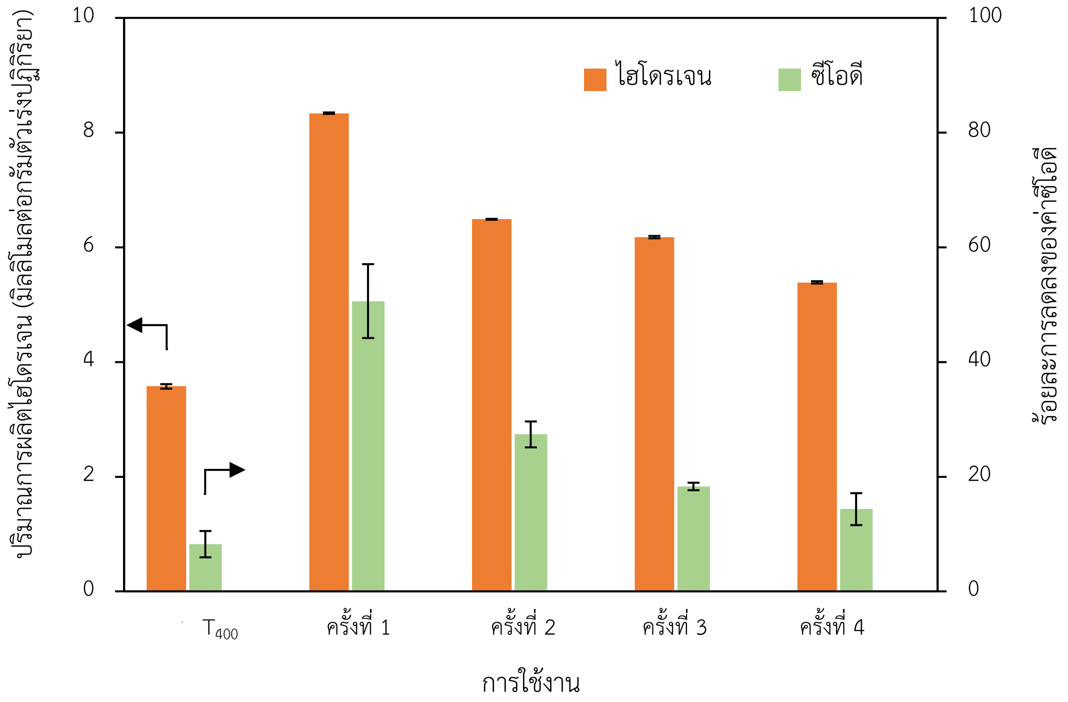
ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ในกรณีของจุดไร้ประจุ ถ้าค่าพีเอชของสารละลายมีค่าใกล้เคียงกับจุดไร้ประจุมากจะทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในสารละลาย [62] ซึ่งการเกาะกลุ่มรวมกันของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอย่างเหมาะสมจะส่งเสริมให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลไปยังอนุภาคที่อยู่ติดกัน [66] ส่งผลให้เกิดการยืดอายุการรวมกลุ่มของคู่อิเล็กตรอนและโฮลให้เกิดได้ช้าลง อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มากเกินไป (มากกว่าร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก) จะไปลดทั้งประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดลงของค่าซีโอดีให้น้อยลง อาจเนื่องมาจากผลของประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในเทอมของจุดไร้ประจุและพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_x/T_{400} ซึ่งการที่มีปริมาณฟอสฟอรัสมากเกินไปจะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ส่งผลให้มีพื้นที่รับแสงลดลงตามไปด้วย นอกจากนี้ยังแสดงจุดไร้ประจุต่ำใกล้เคียงกับค่าพีเอชของน้ำเสีย ให้เกิดการจับตัวรวมกันเป็นก้อนรวม (Aggregation) ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่อยู่ใกล้กัน ทำให้เกิดการบดบังตำแหน่งรับแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} ซึ่งส่งผลให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีลดลง



ภาพที่ 4.18 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง T_{400} และ P_x/T_{400} ที่ร้อยละ 1 - 9 โดยน้ำหนัก ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.5 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ

การศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ P_7/T_{400} หลังจากการใช้ครั้งแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรองแยกออกมาจากน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งมีค่าพีเอชใกล้เคียงกับค่าพีเอชของน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำไปอบไล่น้ำที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภาพที่ 4.19 แสดงกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดี พบว่าการผลิตไฮโดรเจนลดลงจาก 8.34 เป็น 5.39 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละการลดลงของซีโอดีลดลงจากร้อยละ 50.6 เป็น 14.3 ตามลำดับ จากการใช้ครั้งแรกจนถึงครั้งที่ 4 เนื่องจากปริมาณฟอสฟอรัสลดลง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_7/T_{400} หลังการใช้ครั้งที่ 4 ยังคงให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} บริสุทธิ์



ภาพที่ 4.19 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ P_7/T_{400} เมื่อผ่านการนำกลับมาใช้ซ้ำ

สมบัติน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ P_7/T_{400} ภายใต้ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่ไม่ผ่านการเจือจางปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำเสียดังกล่าวมีค่าพีเอชเท่ากับ 2.21 ± 0.01 สบู่ร้อยละ 1,721 ± 4.25

โดยน้ำหนัก กรดไขมันอิสระร้อยละ 1.13 ± 0.07 โดยน้ำหนัก ซีโอดี 3,790 ± 494 มิลลิกรัมต่อลิตร บีโอดี 12 ± 2 มิลลิกรัมต่อลิตร น้ำมันและไขมัน 110 ± 37 มิลลิกรัมต่อลิตร ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด 2,396 ± 4 มิลลิกรัมต่อลิตร และของแข็งแขวนลอยทั้งหมด 55 ± 18 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดก่อนนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าค่าที่มีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง ได้แก่ ค่าพีเอช ซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดมีค่าลดลง แต่อย่างไรก็ตามมีเพียงค่าบีโอดี ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดเท่านั้นที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง ส่วนค่าอื่นๆยังมีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเพิ่มขั้นตอนการบำบัด เช่น การบำบัดซ้ำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออโลหะ C/T_{400} Si/T_{400} และ P/T_{400} ภายใต้ภาวะน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถสรุปผลได้ดังนี้

- ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

การใช้น้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นโดยไม่ผ่านการเจือจางในการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีสูงกว่าการใช้น้ำเสียตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นและผ่านการเจือจาง

- ผลของอโลหะ C Si และ P กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2

การเจืออโลหะ C Si และ P ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ลดลง ทำให้มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่ไม่ได้มีการเจืออโลหะ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_1/TiO_2 ให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด รองลงมาคือ Si_1/TiO_2 และ C_1/TiO_2 ตามลำดับ ส่วนประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีของน้ำเสียตัวเร่งปฏิกิริยา P_1/TiO_2 ให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีสูงที่สุด รองลงมาคือ C_1/TiO_2 และ Si_1/TiO_2 ตามลำดับ

- ผลของปริมาณฟอสฟอรัส (P)

การเจือฟอสฟอรัสในช่วงร้อยละ 1 – 7 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ส่งผลต่อการผลิตไฮโดรเจนอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_7/TiO_2 ให้ประสิทธิภาพใน

การผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุดถึง 8.34 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และมีประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีสูงที่สุดร้อยละ 50.6

- ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ P_7/T_{400}

ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง P_7/T_{400} มีค่าลดลงอย่างชัดเจนโดยสามารถสังเกตได้จากกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีที่มีค่าลดต่ำลงหลังจากผ่านการใช้ซ้ำ 4 ครั้ง แต่ยังคงให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} บริสุทธิ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียด้วยวิธีการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงประเภทอื่น ๆ เช่น

- สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (Commercial TiO_2)
- เพิ่มชนิดอโลหะเจือจาก 1 ชนิด เป็น 2 ชนิด (Co-doping) ในการพัฒนาประสิทธิภาพในการดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ และการลดแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บรรณานุกรม

[1] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Simultaneous H_2 production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO_2 photocatalysts, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 78 (2017) 386-394.

[2] M.O. Anchalee Srirangsana, Orathai Chavalparit, Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process, EnvironmentAsia, 2 (2009) 15-19.

[3] Y.N. Tan, C.L. Wong, A.R. Mohamed, An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO_2 in the Degradation of Organic Pollutants, ISRN Materials Science, 2011 (2011) 1-18.

[4] S.Z. Islam, S. Nagpure, D.Y. Kim, S.E. Rankin, Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, Inorganics, 5 (2017).

[5] Imperial Oil Limited, The importance of energy, 2020.

[6] B. Hanta, Essay on Energy: Importance and Sources, n.d.

[7] Just Energy, Just Energy, Just Energy Group Inc. .

[8] พลังงานน้ำ พลังงานที่สำคัญและนำมาใช้ได้อย่างไม่มีที่สิ้นสุด, 2017.

[9] บริษัท เอ็นเนอร์ยี่ วิชั่น จำกัด, พลังงานลม, 2019.

[10] เชื้อเพลิงชีวภาพ (BIOFUEL), iEnergyGuru, iEnergyGuru, 2015.

[11] ก. ลิ้มสุวรรณ, เชื้อเพลิงชีวภาพ: พลังงานแห่งทางเลือก, pp. 3-7.

[12] Hydrogen Energy พลังงานแห่งอนาคต?, 2020.

[13] ร. ทองด่านเหนือ, ธ. พิบูรณ์ชัย, ม. ขุนชำนาญ, ณ. เต้าชัยภูมิ, ส. เดียวสุธิชาติ, การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน, ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยขอนแก่น, pp. ข้อมูลเกี่ยวกับวิชา Thermodynamic II.

[14] U.W. Hartley, Hydrogen-Production and Application, The journal of industrial technology, 9 (2013) 116-125.

[15] D.O. Christensen, P.L. Silveston, E. Croiset, R.R. Hudgins, Production of Hydrogen from the Noncatalytic Partial Oxidation of Ethanol, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004) 2636-2642.

[16] ก. วีรณรงค์กร, อ. อาภรณ์วิชานพ, ไพโรไลซิส (Pyrolysis), Techno & InnoMag, สมาคม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2015, pp. 61-64.

[17] H. Europe, Electrolysers, Hydrogen Europe SecretariatBelgium, 2017.

[18] ก. สำนักวิจัยและค้นคว้าพลังงาน, การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis).

[19] Hydrogen Production: Electrolysis, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office.

[20] D. Xu, L. Dong, J. Ren, Chapter 2 - Introduction of Hydrogen Routines, in: A. Scipioni, A. Manzardo, J. Ren (Eds.) Hydrogen Economy, Academic Press 2017, pp. 35-54.

[21] M.D. Bhatt, J.S. Lee, Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells, Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 10632-10659.

[22] N.M. Daud, S.R. Sheikh Abdullah, H. Abu Hasan, Z. Yaakob, Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review, Process Safety and Environmental Protection, 94 (2015) 487-508.

[23] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, ไบโอดีเซล, กระทรวงพลังงาน, 2557.

[24] ร.ด.ว. จุฬาลักษณานุกูล, เชื้อเพลิงชีวภาพด้วยตัวเร่งชีวภาพ, 2015.

[25] E. Akbar, Z. Yaakob, S.K. Kamarudin, M. Ismail, J. Salimon, Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock Feedstock, European Journal of Scientific Research, 29 (2009) 396-403.

[26] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 143-169.

[27] S. Anchalee, C. Orathai, Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process, EnvironmentAsia, 2 (2009).

[28] กรมควบคุมมลพิษ, มาตรฐานคุณภาพน้ำ, 2016.

[29] V.B. Veljković, O.S. Stamenković, M.B. Tasić, The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32 (2014) 40-60.

[30] N. Chawake, Semiconductors, Metallurgie Wissen, 2014.

[31] M. Melo, L. Silva, Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives, Journal of the Brazilian Chemical Society, 22 (2011) 1399-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1406.

[32] A. Patsoura, D. Kondarides, X. Verykios, Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO_2 suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes, Applied Catalysis B: Environmental, 64 (2006) 171-179.

[33] H. Liu, W. Guo, Y. Li, S. He, C. He, Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO_2/WO_3-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 59-67.

[34] M. Tian, C. Liu, J. Ge, D. Geohegan, G. Duscher, G. Eres, Recent progress in characterization of the core–shell structure of black titania, Journal of Materials Research, 34 (2019) 1-16.

[35] ล. สีคง, ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตแคตะลิสต์, ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2560.

[36] ว. แสงฉาย, สมบัติโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กเคลือบบนใยแก้ว, วารสารวิชาการ คณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง, 2559, pp. 87-99.

[37] A.M. Jr., S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, R.P. Cavalcante, F. Gozzi, D.D. Ramos, A.P.P.d. Rosa, A.P.F. Santos, D.C.d. Castro, J.s.A. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, 2013.

[38] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25 (2015) 1-29.

[39] พ. ประยูรพันธุ์รัตน์, การผลิตไฮโดรเจนและการขจัดสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2561.

[40] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2: A review of recent advances, Applied Catalysis B: Environmental, 244 (2019) 1021-1064.

[41] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, Applied

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Catalysis B: Environmental, 140-141 (2013) 559-587.

[42] F. Huang, A. Yan, H. Zhao, Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO_2 Photocatalyst, 2016.

[43] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO_2 nanoparticles, Chinese Science Bulletin, 56 (2011) 1639.

[44] Y. Yalçın, M. Kılıç, Z. Cinar, The Role of Non-Metal Doping in TiO_2 Photocatalysis, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 13 (2010) 281-296.

[45] R. Klaysri, S. Wichaidit, T. Tubchareon, S. Nokjan, S. Piticharoenphun, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, Impact of calcination atmospheres on the physiochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 and Si-doped TiO_2, Ceramics International, 41 (2015) 11409-11417.

[46] I. Ganesh, Effects of phosphorus-doping on energy band-gap, structural, surface, and photocatalytic characteristics of emulsion-based sol-gel derived TiO_2 nano-powder, Applied Surface Science, 414 (2017) 277-291.

[47] T. Kaur, A. Sraw, R.K. Wanchoo, A.P. Toor, Visible –Light Induced Photocatalytic Degradation of Fungicide with Fe and Si Doped TiO_2 Nanoparticles, Materials Today: Proceedings, 3 (2016) 354-361.

[48] X. Feng, P. Wang, J. Hou, J. Qian, Y. Ao, C. Wang, Significantly enhanced visible light photocatalytic efficiency of phosphorus doped TiO_2 with surface oxygen vacancies for ciprofloxacin degradation: Synergistic effect and intermediates analysis, J Hazard Mater, 351 (2018) 196-205.

[49] M.H. Wipawan Pitakpoolsil Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics, Journal of Environmental Management, 133 (2014) 284-292.

[50] I. Elsaliby, A. McDonagh, L. Erdei, H.K. Shon, Water Reclamation by Heterogeneous Photocatalysis over Titanium Dioxide, 2016, pp. 679-704.

[51] W. Li, R. Liang, A. Hu, Z. Huang, Y.N. Zhou, Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO_2photocatalysts, RSC Advances, 4 (2014) 36959-36966.

[52] C.-Y. Kuo, H.-K. Jheng, S.-E. Syu, Effect of non-metal doping on the

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A, Environmental Technology, 42 (2019) 1-24.

[53] A.R. Khataee, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles, Journal of Experimental Nanoscience, 4 (2009) 121-137.

[54] F.-F. Wang, S. Shao, C.-L. Liu, C.-L. Xu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 264 (2015) 336-343.

[55] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87 (2015) 1051-1069.

[56] P.E. Imoisili, T.-C. Jen, B. Safaei, Microwave-assisted sol–gel synthesis of TiO_2-mixed metal oxide nanocatalyst for degradation of organic pollutant, Nanotechnology Reviews, 10 (2021) 126-136.

[57] C. Di Valentin, G. Pacchioni, Trends in non-metal doping of anatase TiO_2: B, C, N and F, Catalysis Today, 206 (2013) 12-18.

[58] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO_2 nanotubes arrays, Electrochemistry Communications, 60 (2015) 212-215.

[59] M.L. Grilli, M. Yilmaz, S. Aydogan, B.B. Cirak, Room temperature deposition of XRD-amorphous TiO_2 thin films: Investigation of device performance as a function of temperature, Ceramics International, 44 (2018) 11582-11590.

[60] A. Saha, A. Moya, A. Kahnt, D. Iglesias, S. Marchesan, R. Wannemacher, M. Prato, J.J. Vilatela, D.M. Guldi, Interfacial charge transfer in functionalized multi-walled carbon nanotube@TiO_2 nanofibres, Nanoscale, 9 (2017) 7911-7921.

[61] I.-a.C. Hasan Daupor, Ajaman Adair Study on physical properties of propolis stingless bee particles and application as scrub in facial gel, Science Technology and Agriculture, Yala Rajabhat University, 2018.

[62] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

overview and trends, Catalysis Today, 147 (2009) 1-59.

[63] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions, Catalysis Letters, 122 (2008) 26-32.

[64] H. Du, Y.-N. Liu, C.-C. Shen, A.-W. Xu, Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production, Chinese Journal of Catalysis, 38 (2017) 1295-1306.

[65] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 401-425.

[66] N. Lakshminarasimhan, W. Kim, W. Choi, Effect of the Agglomerated State on the Photocatalytic Hydrogen Production with in Situ Agglomeration of Colloidal TiO_2 Nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 20451-20457.

[67] ก. ทิพยศักย์, พ. ชัยรัตน์อุทัย, ปฏิบัติการเคมีสิ่งแวดล้อม 1, พิมพ์ครั้งที่ 1, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541.

[68] ก. นาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, การหาค่า FFA โดยวิธีไทเตรท, กระทรวงพลังงาน.

[69] S.-G. Wang, X.-F. Sun, X.-W. Liu, W.-X. Gong, B.-Y. Gao, N. Bao, Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms, Chemical Engineering Journal, 142 (2008) 239-247.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ก.1 การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด

(Chemical oxygen demand; Closed reflux method) [67]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade)	Ajax
2.	เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade)	QRec
3.	กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. H_2SO_4, AR grade)	QRec
4.	ซิลเวอร์ซัลเฟต ($AgSO_4$, AR grade)	Poch
5.	เฟอร์โรอีนอินเคเตอร์ (Ferroin indicator, 0.025 M)	Ajax
6.	แอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4FeSO_4 \cdot 6H_2O$, AR grade)	Ajax

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	หลอดย่อยสลายที่มีฝาเกลี่ยว ขนาด 16 x 100 มิลลิลิตร	Pyrex
2.	บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร	Pyrex
3.	ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
4.	ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร	Witeg
5.	บิวเรตแก้ว ขนาด 10 มิลลิลิตร	Brand
6.	ตู้อบไฟฟ้า รุ่น ED115	WTB blinder
7.	ตะแกรงวางหลอดทดลองสแตนเลส ขนาด 5 x 10 ช่อง	

<u>การเตรียมสารเคมี</u>

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตเข้มข้น 0.1 นอร์มอล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
   - อบ $K_2Cr_2O_7$ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
   - ชั่ง $K_2Cr_2O_7$ ที่อบแล้วมา 2.4565 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร
   - เติม Conc. H_2SO_4 83.5 มิลลิลิตร และเติม $HgSO_4$ 16.65 กรัม
   - ทิ้งให้เย็นแล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2. สารละลายกรดซัลฟิวริกที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย $AgSO_4$ ปริมาณ 4.4 กรัม ใน Conc. H_2SO_4 ปริมาณ 500 มิลลิลิตร

   - ทิ้งไว้ 1 – 2 วัน เพื่อให้ $AgSO_4$ ละลายหมด

3. สารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) เข้มข้น 0.05 นอร์มัล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 9.8 กรัม ในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร

   - เติม Conc. H_2SO_4 ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็น แล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

<u>ขั้นตอนการวิเคราะห์</u>

1. ล้างหลอดย่อยสลายและฝาเกลียวด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 20 โดยปริมาตร ก่อนนำไปใช้ทุกครั้ง เพื่อป้องกันการปนเปื้อนสารอินทรีย์
2. ปิเปตน้ำตัวอย่าง 2.5 มิลลิลิตร ใส่หลอดย่อยสลาย จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 1.5 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต 3.5 มิลลิลิตร ปิดฝาให้แน่นพอดีและเขย่าให้ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำหลอดย่อยสลายใส่ลงในตะแกรง แล้วนำเข้าตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบ ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
4. เทสารที่อยู่ในหลอดย่อยสลายลงในขวดรูปชมพู่ แล้วใช้น้ำกลั่นฉีดกลั้วสารในหลอดย่อยสลายให้หมด จากนั้นหยดเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ 1 – 2 หยด
5. นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล จนกระทั่งได้สีน้ำตาลแดง แล้วบันทึกปริมาตร FAS ที่ใช้ในการไทเทรต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>การคำนวณ</u>

$$\text{COD (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(a - b) \times 8000}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}}$$

โดย a คือ ปริมาตร FAS ที่ใช้ในการไทเทรตแบลงค์ (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตร FAS ที่ใช้ในการไทเทรตน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

N คือ ความเข้มข้นของ FAS (นอร์มัล)

ก.2 การวิเคราะห์หาค่าบีโอดี (Biochemical oxygen demand; BOD) [67]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	แมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4{\cdot}H_2O$, AR grade)	KemAus
2.	โซเดียมไอโอไดด์ (NaI, AR grade)	Ajax
3.	โซเดียมเอไซด์ (NaN_3, AR grade)	Ajax
4.	แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, AR grade)	Ajax
5.	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade)	Carlo Erba
6.	โซเดียมไธโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$, AR grade)	QRec
7.	ไอออน (III) คลอไรด์ ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$, AR grade)	QRec
8.	แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$, AR grade)	QRec
9.	กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. H_2SO_4, AR grade)	QRec
10.	น้ำแป้ง (Starch indicator)	

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	ขวดบีโอดีพร้อมจุก ขนาด 300 มิลลิลิตร	Wheaton
2.	ตู้บ่มเชื้อ (Refrigerated Incubator) รุ่น FOC 225I	VELP Scientifica
3.	ปั๊มอากาศ รุ่น KOKO-108	KOKO
4.	กระบอกตวง ขนาด 100 มิลลิลิตร	Witeg
5.	บิวเรตแก้ว ขนาด 25 มิลลิลิตร	Witeg
6.	ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 2 มิลลิลิตร	HBG

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>การเตรียมสารเคมี</u>

1. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
   - ละลาย $CaCl_2$ ปริมาณ 6.875 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร
2. สารละลายไอออน (III) คลอไรด์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
   - ละลาย $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ ปริมาณ 0.0625 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร

3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

   - ละลาย $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ปริมาณ 5.625 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร

4. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย $MnSO_4 \cdot H_2O$ ปริมาณ 182 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไธโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ปริมาณ 12.41 กรัม ในน้ำกลั่นต้มที่ทิ้งให้เย็นแล้ว จากนั้นเติม NaOH ปริมาณ 0.5 กรัม แล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร (เจือจางเป็น 0.025 นอร์มัล เมื่อจะนำมาใช้งาน)

6. สารละลายอัลคาไลน์ ไอโอไดด์โซเดียมเอไซด์ ตามวิธีเอไซด์ (Azide) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย NaOH ปริมาณ 250 กรัม และ NaI ปริมาณ 67.5 กรัม ด้วยน้ำกลั่น เจือจางให้ได้ปริมาตร 475 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลาย NaN_3 ปริมาณ 10 กรัม ที่ละลายในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

7. น้ำแป้ง (Starch indicator)

   - ละลายแป้งมัน 0.6 กรัม ในน้ำกลั่นต้มเดือดปริมาตร 100 มิลลิลิตร
   - ทิ้งให้ตกตะกอนข้ามคืน แล้วเก็บส่วนน้ำมาหยดโทลูอีน 2 – 3 หยด

<u>ขั้นตอนการวิเคราะห์</u>

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1. เตรียมน้ำที่ใช้ในการเจือจางน้ำตัวอย่าง โดยใส่อาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งประกอบ แมงกานีสซัลเฟต แคลเซียมคลอไรด์ และไอออน (III) คลอไรด์ อย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อน้ำ 1 ลิตร และเติมออกซิเจนให้กับน้ำโดยใช้ปั๊มอากาศ เป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมง
2. แบ่งขวดบีโอดีเป็น 2 ชุด ชุดที่ 1 เป็นชุดที่หาค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำเมื่อเตรียมน้ำตัวอย่างเสร็จทันที (DO_0) ส่วนชุดที่ 2 เป็นชุดที่หาค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำเมื่อบ่มน้ำตัวอย่างเป็นเวลา 5 วัน (DO_5)
3. ปิเปตน้ำตัวอย่างที่เหมาะสมลงในขวดบีโอดีมั้ง 2 ชุด แล้วตามด้วยน้ำเจือที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1 ให้เต็มขวดแล้วปิดจุกให้เรียบร้อย โดยไม่ให้เกิดฟองอากาศภายในขวด
4. นำขวดบีโอดีชุดที่ 2 เข้าบ่มในตู้บ่มควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน

5. วิเคราะห์หาค่าบีโอดีชุดที่ 1 โดยการปิเปตแมงกานีสซัลเฟต 2 มิลลิลิตร ตามด้วยสารละลายแอลคาไลน์ ไอโอไดด์โซเดียมเอไซด์ 2 มิลลิลิตร โดยจุ่มปิเปตและปล่อยสารลงใต้ผิวน้ำตัวอย่าง ปิดจุกแก้วโดยไม่ให้มีฟองอากาศ
6. เขย่าขวดคว่ำขึ้น - ลง เพื่อผสมให้เข้ากันแล้วทิ้งไว้ให้ตกตะกอนจนได้ส่วนใสมากกว่า 100 มิลลิลิตร
7. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 2 มิลลิลิตร โดยให้ไหลตามคอขวด ปิดจุกแล้วเขย่าคว่ำขึ้น – ลง จนตะกอนสีน้ำตาลละลายหมด
8. เทน้ำตัวอย่างออก 97 มิลลิลิตร ส่วนน้ำที่เหลือนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไธโอซัลเฟตเข้มข้น 0.025 นอร์มัล จนได้สารละลายสีเหลืองฟางข้าว แล้วหยดน้ำแป้งซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ลงไป 20 หยด แล้วไทเทรตต่อจนได้สารละลายไม่มีสี
9. เมื่อครบ 5 วัน นำ DO_5 มาทำตามขั้นตอนข้อที่ 5 – 8

<u>การคำนวณ</u>

$$\text{DO (ppm)} = \frac{a \times 0.2 \times 1000}{200}$$

$$\text{BOD} = \frac{DO_0 - DO_5}{P}$$

เมื่อ a คือ ปริมาตรของสารละลาย $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ เข้มข้น 0.025 นอร์มัล ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

B คือ สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำตัวอย่าง

ก.3 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำมันและไขมัน (Oil and Grease) ด้วยวิธีสกัดด้วยกรวย [67]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1. เฮกเซน (C_6H_{14}, AR grade) QRec
2. แอซีโทน (C_3H_6O, AR grade) QRec
3. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Conc. HCl, AR grade) Carlo Erba

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 125 มิลลิลิตร	Pyrex
2. บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร	Pyrex
3. กรวยแยกมีจุกปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
4. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204	Mettler Toledo
5. ตู้อบไฟฟ้า รุ่น ED115	WTB binder
6. โถดูดความชื้น (Desicator)	

<u>ขั้นตอนการวิเคราะห์</u>

1. ชั่งขวดรูปชมพู่เปล่า และบันทึกน้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่าไว้
2. บรรจุน้ำตัวอย่างลงในบีกเกอร์ แล้วปรับค่าพีเอชให้ได้ค่าประมาณ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
3. เทน้ำตัวอย่างดังกล่าวลงกรวยแยก แล้วสกัดแยกด้วยเฮกเซน อัตราส่วนเฮกเซนต่อน้ำตัวอย่างเท่ากับ 2 ต่อ 1
4. ปิดจุกและเขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น โดยเฮกเซนจะอยู่ชั้นบน ส่วนน้ำจะอยู่ชั้นล่าง
5. ไขกรวยแยกชั้นน้ำใส่บีกเกอร์เพื่อนำมาสกัดซ้ำอีกครั้ง ตามวิธีดังกล่าวข้างต้น
6. เก็บชั้นเฮกเซนที่มีน้ำมันและไขมันละลายอยู่ใส่ขวดรูปชมพู่เปล่าที่ได้ทำการชั่งน้ำหนักไว้แล้ว
7. นำขวดรูปชมพู่ที่มีเฮกเซนที่ได้จากการสกัด มาอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิที่ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยเฮกเซนออก
8. เมื่อเฮกเซนระเหยออกหมดแล้ว ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องในโถดูดความชื้น แล้วนำมาชั่งน้ำหนักพร้อมกับบันทึกค่าน้ำหนักเก็บไว้ เพื่อนำมาหาค่าน้ำมันและไขมัน

<u>การคำนวณ</u>

$$\text{Oil and Grease (mg/L)} = \frac{(b - a) \times 10^{6}}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}}$$

โดย a = น้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่า (กรัม)

B = น้ำหนักขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำมันและไขมัน (กรัม)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ก.4 การหาค่ากรดไขมันอิสระ (Free fatty acid; FFA) [68]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	โพแทสเซียมไฮโดรไซด์ (KOH, AR grade)	QRec
2.	ไอโซโพรพานอล (C_3H_8O, AR grade)	QRec
3.	โทลูอีน (C_7H_8, AR grade)	ACI Labscan
4.	ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (Phenolphthalein)	Labo Chemie

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204	Mettler Toledo
2.	ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
3.	ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 2 มิลลิลิตร	HBG

<u>การเตรียมสารเคมี</u>

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
   - ละลาย KOH ปริมาณ 0.5611 กรัม ละลายในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

<u>ขั้นตอนการวิเคราะห์</u>

1. ชั่งน้ำตัวอย่าง 2.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ และบันทึกค่าน้ำหนักที่ชั่งได้
2. เติมสารละลายผสมระหว่างไอโซโพรพานอลและโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ปริมาณ 125 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่เตรียมไว้ในข้อ 1
3. ปิเปตฟีนอล์ฟทาลีนลงไป 2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ในข้อที่ 2
4. นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล จนได้สารละลายสีชมพูอ่อน บันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

<u>การคำนวณ</u>

$$AV = \frac{5.61 \times N \times V}{m}$$

$$\text{ค่ากรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)} = \frac{AV}{2.19}$$

โดย AV คือ ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮโดรไซด์ต่อกรัมน้ำมัน)

N คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล

V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

m คือ น้ำหนักน้ำตัวอย่างจริงที่ชั่งได้ (กรัม)

ก.5 การวิเคราะห์ค่าของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (Total suspended solid; TSS) [67]

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

1.	เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204	Mettler Toledo
2.	ตู้อบไฟฟ้า รุ่น ED115	WTB binder
3.	เครื่องดูดสุญญากาศ (Suction pump) รุ่น WJ-20	Sibata
4.	ขวดกรองสาร (Filter flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร	Pyrex
5.	กระดาษกรองใยแก้ว GF/C เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร	Whatman
6.	กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขนาด 40 มิลลิเมตร	
7.	โถดูดความชื้น	
8.	ยางรองกรวยกรอง	

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. อบกระดาษกรองใยแก้วเพื่อไล่ความชื้นก่อนนำไปใช้ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ทิ้งกระดาษกรองใยแก้วให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกค่าน้ำหนักไว้
3. วางกระดาษากรองในกรวยกรองบุชเนอร์ที่ต่อเข้ากับขวดกรองสาร และเครื่องดูดสุญญากาศ จากนั้นทำการเปิดเครื่องดูดสุญญากาศ เพื่อทำการดูด
4. ค่อยๆเทน้ำตัวอย่าง 30 มิลลิลิตร ลงในกรวยกรองบุชเนอร์ ปล่อยให้กระดาษกรองถูกดูดจนแห้ง แล้วกลั้วด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร แล้วปล่อยให้ดูดต่ออีก 3 นาที
5. นำกระดาษกรองไปอบให้แห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6. ทิ้งกระดาษกรองใยแก้วให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกค่าน้ำหนักของกระดาษกรองและของแข็งแขวนลอยทั้งหมด

<u>การคำนวณ</u>

$$\text{TSS (mg/L)} = \frac{(b - a) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}}$$

โดย a คือ น้ำหนักของกระดาษกรอง (กรัม)

B คือ น้ำหนักของกระดาษกรองและของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (กรัม)

ก. 6 การหาค่าสบู่ (Soap) [39]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Conc. HCl 37%, AR grade)	Carlo Erba
2.	ไอโซโพรพานอล (C_3H_8O, AR grade)	QRec
3.	โบรโมฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ (Bromophenol blue)	Labo Chemie

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1.	ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 10 มิลลิลิตร	Witeg
2.	บิวเรตแก้ว ขนาด 50 มิลลิลิตร	Witeg
3.	ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
4.	กระบอกตวง ขนาด 100 มิลลิลิตร	Witeg

<u>การเตรียมสารเคมี</u>

1. สารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มัล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
   - ปิเปต Conc. HCl ร้อยละ 37 ปริมาตร 0.09 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>**ขั้นตอนการวิเคราะห์**</u>

1. ปิเปตน้ำตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่
2. เติมไอโซโพรพานอลปริมาณ 100 มิลลิลิตร และหยดโบรโมฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ลงไป 15 – 20 หยด หรือจนได้สารละลายสีฟ้าอ่อน
3. นำสารละลายดังกล่าวไปไทเทรตด้วยสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มัล จนได้สารละลายสีเหลืองอ่อน
4. บันทึกปริมาตรสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มัลที่ใช้ในการไทเทรต

<u>**การคำนวณ**</u>

$$\text{ปริมาณสบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)} = \frac{a}{\text{ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \times 100$$

โดย a คือ ปริมารตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

ก.7 การวิเคราะห์ค่าของแข็งที่ละลายน้ำ (Total dissolved solid; TDS) [67]

<u>**เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์**</u>

1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204
2. ตู้อบไฟฟ้า รุ่น ED115
3. โถดูดความชื้น (Desiccator)
4. ถ้วยระเหยสาร (Evaporating dish) ขนาด 50 มิลลิลิตร

<u>**ขั้นตอนการวิเคราะห์**</u>

1. อบถ้วยระเหยสารให้แห้งก่อนนำไปใช้งาน โดยนำไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วนำไปชั่งน้ำหนักของถ้วยระเหยสารเปล่า
2. นำน้ำตัวอย่างที่ได้จากการกรองสารแขวนลอยทั้งหมดออกจากการหาค่าของแข็งแขวนลอยทั้งหมดในข้อ ข.5 ใส่ในถ้วยระเหยสาร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3. นำไปอบแห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งถ้วยระเหยสารให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกค่าน้ำหนักของถ้วยระเหยสารและของแข็งที่ละลายน้ำ

<u>การคำนวณ</u>

$$\text{TDS (mg/L)} = \frac{(b - a) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}}$$

โดย a คือ น้ำหนักถ้วยระเหยสารเปล่า (กรัม)

b คือ น้ำหนักถ้วยระเหยสารและของแข็งละลายน้ำ (กรัม)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ข.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึก

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	1 กรัม (แบบผง)

<u>*ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์*</u>

ช่วงมุมการวิเคราะห์ (2θ)	:	5 – 90 องศา
ระดับการเปลี่ยนแปลงมุมองศา (Step size)	:	0.019744 องศา
เวลาในการเปลี่ยนระดับ (Step time)	:	15.5 วินาที
ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (Cu Kα)	:	1.5406 อังสตรอม
ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า	:	40 กิโลโวลต์
ค่ากระแสไฟฟ้า	:	40 มิลลิแอมแปร์
อุณหภูมิ	:	อุณหภูมิห้อง

ข.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เครื่องมือวิเคราะห์	:	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น JSM-IT-500HR และ JED-2300 ยี่ห้อ JEOL
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	0.5 กรัม (แบบผง)

<u>*ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์*</u>

กำลังขยาย	:	7,000 เท่า
Landing voltage	:	15 กิโลโวลต์

ข.3 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ (UV Visible Near Infrared Spectrometer)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น Lambda ยี่ห้อ Perkin Elmer
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	1 กรัม (แบบผง)

<u>ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

ช่วงความยาวคลื่น	:	300 – 900 นาโนเมตร
Interval	:	0.1 นาโนเมตร

ข.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller, BET)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น Autosorb 1 ยี่ห้อ Quantachrome
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	0.05 – 0.06 กรัม

<u>ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

อุณหภูมิแก๊สไนโตรเจน	:	77.35 เคลวิน
อุณหภูมิในการ Out gas	:	300 องศาเซลเซียส
P/P0 tolerance	:	2
Equilibrium time	:	3 นาที
จำนวนจุดในการวิเคราะห์	:	51 จุด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ข.5 การวิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องวิเคราะห์การรวมกลุ่มของอิเล็กตรอน (Photoluminescence spectrometer)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น LS-55 ยี่ห้อ Perkin Elmer
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	0.2 – 0.3 กรัม

<u>ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

กระตุ้นที่ความยาวคลื่น	:	310 นาโนเมตร
ช่วงการปล่อยแสง	:	350 – 700 นาโนเมตร
อุณหภูมิ	:	อุณหภูมิห้อง

วิธีการวิเคราะห์

1. นำผงตัวอย่างประมาณ 0.2 – 0.3 กรัม อัดขึ้นรูปเป็นเม็ด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และหนา 1 มิลลิเมตร
2. นำเม็ดตัวอย่างที่อัดเรียบร้อยแล้ววางบนที่รองรับ (Stub)
3. นำที่รองรับสารตัวอย่างประกอบเข้ากับตัวเครื่องวิเคราะห์ Photoluminescence spectrometer
4. กำหนดภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ และทำการวิเคราะห์

ข.6 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ [69]

<u>สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1. โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3, AR grade)	CARLO ERBA Reagent
2. กรดไนตริก (HNO_3, AR grade)	Qrec
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade)	Qrec

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

1. บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร	Pyrex
2. ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 0.1 มิลลิลิตร	Witeg
3. กระบอกตวง ขนาด 100 มิลลิลิตร	Witeg
4. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204	Mettler Toledo
5. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 100 500 และ 1,000 มิลลิลิตร	Witeg
6. เครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลม	Gerhardt
7. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH meter) รุ่น Eutech pH 700	Eutech Instuments

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

   - ละลาย KNO_3 15.165 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 1500 มิลลิลิตร

2. สารละลายกรดไนตริก 0.1 โมล/ลิตร

   - ปิเปต HNO_3 0.697 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

3. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร

   - ละลาย KOH 0.5611 กรัม ละลายในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

<u>การเตรียมสารเคมี</u>

1. ปรับค่าพีเอชของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมลต่อลิตร ด้วยสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมลต่อลิตร และ/หรือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร วัดค่าพีเอช และบันทึกผล
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในข้อ 3.5.2 ปริมาณ 0.4 กรัม ลงในขวดลูกชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายที่มีค่าพีเอชตามที่ต้องการจากข้อ 1 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และปิดฝาด้วยจุกยาง
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลมด้วยความเร็วรอบ 120 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เมื่อครบกำหนดเวลา นำสารละลายจากข้อ 3 มากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นทำการวัดค่าพีเอชสุดท้ายและบันทึกผล
5. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชเริ่มต้นและสุดท้าย ลากเส้นขนานแกน X บริเวณที่เส้นกราฟคงที่หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดไปตัดกับแกน Y จะได้ค่าพีเอชที่ประจุเป็นศูนย์

ข.7 การวิเคราะห์สถานะความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องวิเคราะห์สถานะความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)
รายละเอียดเครื่องมือ	:	รุ่น Axis Supra ยี่ห้อ Kratos
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	:	1 กรัม (แบบผง)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

<u>ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

แหล่งกำเนิดรังสี : Al Kα

ช่วงสแกน : -5 – 1200 อิเล็กตรอนโวลต์

การเปรียบเทียบพีก : C 1s (285.6 อิเล็กตรอนโวลต์)

Emission current : 15.00 mA

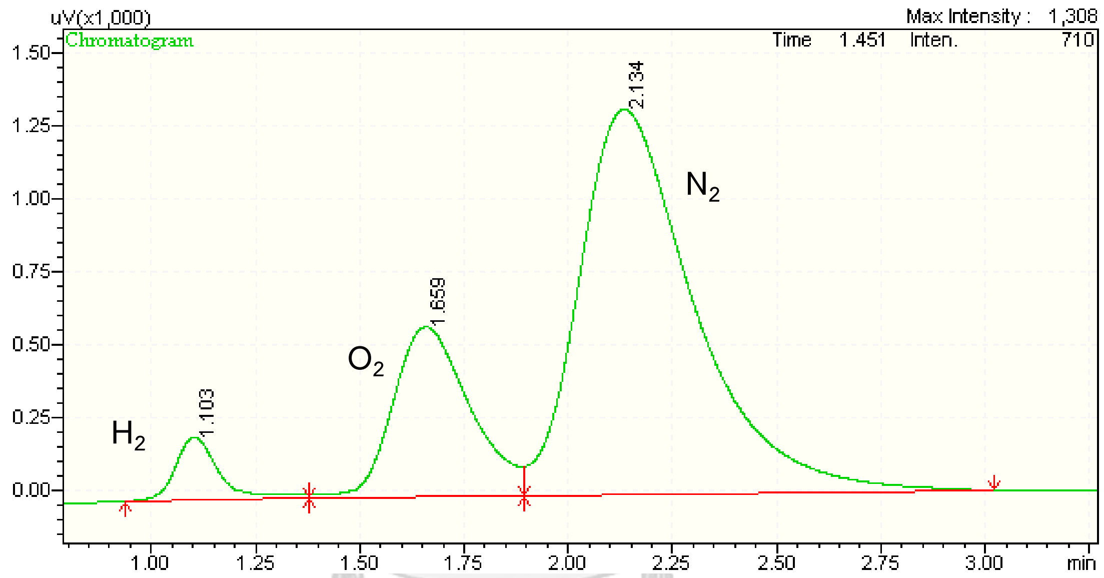
Resolution : 160

Acquisition Conditions : X-ray Power : 225.00 W

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ค
การวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

ภาพภาคผนวกที่ ค. 1 แสดงปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ในแก๊สตัวอย่างที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส (P/T_{400}) ที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก โดยคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟแก๊สไฮโดรเจน เปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟแก๊สไฮโดรเจนของแก๊สผสมมาตรฐานร้อยละ 1 โดยปริมาตร



ภาพภาคผนวกที่ ค.1 โครมาโทแกรมของแก๊สตัวอย่างที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือฟอสฟอรัส (P/T_{400}) ที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก

CHULALONGKORN UNIVERSITY

เครื่องมือวิเคราะห์	:	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)
ชนิดตัวตรวจวัด	:	Thermal Conductivity Detector (TCD)
คอลัม	:	Molecular Sieve 5A Packed column

<u>ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์</u>

แก๊สตัวพา (Carrier gas)	:	แก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ 30 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด	:	100 องศาเซลเซียส
โปรแกรมอุณหภูมิ	:	50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
กระแสเครื่องตรวจวัด	:	50 มิลลิแอมแปร์

การคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

เมื่อ	มวลโมเลกุลของไฮโดรเจน	=	2.02 กรัมต่อโมล
	ความหนาแน่นของไฮโดรเจน	=	0.0899 กรัมต่อลิตร
	ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แก้ว	=	399.54 มิลลิลิตร หรือ 0.3995 ลิตร
	พื้นที่ใต้กราฟของไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (S_{std})	=	88810.6
	พื้นที่ใต้กราฟของไฮโดรเจนจากแก๊สตัวอย่าง (S_{sample})	=	1666.0

โดย S_{std} 88810.6 คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ = 1 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

ทำให้ S_{sample} 1666.0 คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ = 1666.0 / 88810.6

= 0.0188 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ = 0.0188 x 0.0899

= 0.0017 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

ถ้าคิดเป็นส่วนในล้านส่วนหรือมิลลิกรัมต่อลิตร

100 ส่วน = 0.0017

1,000,000 ส่วน = 16.86 มิลลิกรัม/ลิตร

เมื่อหารด้วยมวลโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะได้ = 16.86 / 2.02

= 8.35 มิลลิโมล/ลิตร

เมื่อคูณด้วยปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะได้ = 8.35 x 0.3995

ดังนั้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ = 3.3362 มิลลิโมล

= 3.3362 / 0.4 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

= 8.34 มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ง
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา P_7/T_{400}

มวลโมเลกุลของฟอสฟอรัส (P) = 30.9738 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นอโลหะ H_3PO_4 = 97.995 กรัมต่อโมล

ตัวเร่งปฏิกิริยา P_7/T_{400} ปริมาณ 3 กรัม จะมี P = 0.21 กรัม และ T_{400} = 2.79 กรัม

อโลหะ P ใน H_3PO_4 มีมวลโมเลกุล 30.9738 กรัม จาก 97.995 กรัม

ต้องการ P 0.21 กรัม จาก H_3PO_4 $= \frac{97.995 \times 0.21}{30.9738}$

$= 0.6644$ กรัม

สารตั้งต้นอโลหะ P บริสุทธิ์ร้อยละ 85 จะได้ $= \frac{0.6644}{0.85}$

$= 0.7816$ กรัม

แปลง กรัม เป็น ปริมาตร โดยใช้สูตร $D = \frac{m}{V}$

โดย D คือ ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

M คือ มวล (กรัม)

V คือ ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

ซึ่งความหนาแน่นของ H_3PO_4 เท่ากับ 1.7 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จะได้ว่าต้องใช้ H_3PO_4 ; $V = \frac{m}{D} = \frac{0.7816}{1.7}$

$= 0.4598$ ลูกบาศก์เซนติเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวนัจกร จันทร์ดำ
วัน เดือน ปี เกิด	13 กุมภาพันธ์ 2538
สถานที่เกิด	สงขลา
วุฒิการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนพัทลุง ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
ที่อยู่ปัจจุบัน	722 ถนนราเมศวร์ ตำบลคูหาสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดพัทลุง 93000
ผลงานตีพิมพ์	EFFECT OF NON-METALS DOPED TiO2 PHOTOCATALYST ON HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION FOR BIODIESEL WASTEWATER The 26th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 11th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology (PPC & PETROMAT Symposium 2020). Online by Zoom Application, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. July 23rd, 2020.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY