

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไปโอติเซล

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง



นางสาวพิมพ์สุดา ภารสงัด

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND WASTEWATER TREATMENT FROM
BIODIESEL WASTEWATER USING PHOTOCATALYST



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2017
Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

พิมพ์สุดา ภารสงัด : การผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND WASTEWATER TREATMENT FROM BIODIESEL WASTEWATER USING PHOTOCATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.มะลิ หนุ่นสม, หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลก่อนและหลังการปรับสภาพขั้นต้น พบว่าการปรับสภาพขั้นต้นทำให้น้ำเสียมีคุณภาพดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำเสียไบโอดีเซลก่อนปรับสภาพ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อวัฏภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยแคลไซต์ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมเชิงพาณิชย์ (T_{p25}) ภายใต้อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงจากวัฏภาคอนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส จากนั้นจะเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 750 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีรูพรุนขนาดกลาง มีค่าช่องว่างพลังงาน 3.06 – 3.18 อิเล็กตรอนโวลต์และมีค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ 6.1 – 6.8 และส่วนที่สามเป็นการศึกษาภาวะที่เหมาะสมกับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน พบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน คือการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ความเป็นกรด – เบสของสารละลาย 6 และค่าความเข้มแสง 4.76 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2560

5772084623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIODIESEL WASTEWATER / HYDROGEN PRODUCTION / TITANIUM DIOXIDE / PHOTOCATALYST

PIMSUDA PANSANGAT: SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND WASTEWATER TREATMENT FROM BIODIESEL WASTEWATER USING PHOTOCATALYST. ADVISOR: PROF. DR.MALI HUNSOM, pp.

The research was experimented on simultaneously hydrogen production and wastewater treatment from biodiesel wastewater using photocatalyst. It was separated into three parts. The first part was about the analysis of biodiesel wastewater properties before and after the pretreatment step. It was found that the quality of biodiesel wastewater was improved after the pretreatment step. Then, the research was carried out to study the effect of calcination temperature on phase transformation of TiO_2 and its characteristics. T_{P25} was calcined in air at the temperature between $400 - 900^\circ\text{C}$. The transformation of anatase to rutile phases was begun when the temperature was higher than 600°C and consequently the rutile phase was fully observed at the temperature equal to or higher than 750°C . According to the thermal preparation, all of prepared-catalysts were characteristically as microporous structures having the band gap energy of $3.06 - 3.18\text{ eV}$ and point of zero charge of $6.1 - 6.8$. The last part was to observe the optimum condition. All of the performances were taken into the consideration and then finalized that the condition of 4 g/L of T_{400} in the dilute solution of 3.3 which had pH 6 and exposing to light density of 4.76 mW/cm^2 was the suitable optimum condition for this research.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์และความเมตตาจาก ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับการประสิทธิ์ประสาทวิชา ความรู้ การชี้แนะแนวทาง การให้คำปรึกษาและคำแนะนำทั้งในด้านการเรียน การทำวิทยานิพนธ์ และการใช้ชีวิต ข้าพเจ้าจึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พลุกษาทร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ เจียรากร ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ คณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน สำหรับการประสิทธิ์ประสาทวิชา ความรู้ การให้คำแนะนำ ความเมตตาและโอกาส อีกทั้งช่วยเปิดโลกทัศน์ทางการศึกษา การเรียนรู้ และการใช้ชีวิตให้กว้างขวางมากขึ้น ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชาและห้องปฏิบัติการ ทุกท่าน สำหรับมิตรภาพ คำแนะนำ ความเอื้อเฟื้อเผื่อแผ่ ตลอดจนโอกาสให้ข้าพเจ้าได้เรียนรู้การทำงานในองค์กร และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคน สำหรับมิตรภาพ คำแนะนำและความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

ขอขอบคุณ บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำเสีย ไบโอดีเซล และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) สำหรับ คำแนะนำและการอำนวยความสะดวก

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุน "ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต" ทำให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย สำหรับเงินอุดหนุนในการศึกษาเล่าเรียนและการดำเนินชีวิต

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัว สำหรับความรัก กำลังใจ ความเข้าใจ และความเชื่อมั่นในตัวข้าพเจ้า และขอขอบคุณทุกท่านที่มีได้กล่าวนาม ณ ที่นี้ที่มีส่วนช่วยให้การเรียนและการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้สำเร็จลุล่วง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	5
2.2 น้ำเสียไบโอดีเซล.....	6
2.3 การบำบัดน้ำเสียไบโอดีเซล.....	7
2.3.1 การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี	10
2.3.2 การบำบัดทางเคมีไฟฟ้า	11
2.3.3 การบำบัดทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า.....	12
2.3.4 การออกซิเดชันขั้นสูง	12
2.3.5 การบำบัดทางชีวภาพ.....	14
2.4 กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	15

2.4.1 การออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของน้ำและสารอินทรีย์ในน้ำ.....	15
2.4.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	19
2.4.3 โทเทเนียมไดออกไซด์.....	23
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	30
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	34
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	34
3.1.1 การวิเคราะห์ซีไอดี.....	34
3.1.2 การวิเคราะห์บีไอดี.....	34
3.1.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ.....	34
3.1.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ	35
3.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่.....	35
3.1.6 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล.....	35
3.1.7 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์.....	35
3.1.8 อื่นๆ	35
3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	36
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.4 เครื่องมือวิเคราะห์	37
3.5 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	38
3.5.1 การปรับสภาพน้ำเสียไปไอดีเซลขั้นต้น.....	38
3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	39
3.5.3 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 สมบัติของน้ำเสียไปไอดีเซลและน้ำเสียไปไอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้น	40

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อวัฏภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์	42
4.2.1 โครงสร้างของผลึกและขนาดอนุภาค	42
4.2.2 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	47
4.2.3 ค่าช่องว่างแถบพลังงาน.....	51
4.2.4 ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์	53
4.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อม กัน	54
4.3.1 ผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย	55
4.3.2 ผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	58
4.3.3 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา	63
4.3.4 ผลของความเข้มแสง	64
4.3.5 ผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลาย	66
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	72
5.1 สรุปผลการทดลอง	72
5.2 ข้อเสนอแนะ	72
รายการอ้างอิง	74
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก	81
ภาคผนวก ข	91
ภาคผนวก ค	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	97

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม.....	7
ตารางที่ 2.2 ข้อดี – ข้อเสียของกระบวนการบำบัดน้ำเสียไปโอติเซล.....	8
ตารางที่ 2.3 ผลงานอิสระมาตรฐานการเกิดและค่าศักยภาพออกซิเดชัน.....	17
ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการประยุกต์.....	20
ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียไปโอติเซลก่อนและหลังการปรับสภาพขั้นต้น.....	41
ตารางที่ 4.2 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการวิจัย.....	53
ตารางที่ 4.3 สมบัติของน้ำเสียหลังผ่านการบำบัดจากภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับค่า มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม.....	71
ตารางที่ ก.1 การเลือกเจือจางน้ำตัวอย่างให้เหมาะสมกับการหาค่าบีโอดี.....	85
ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างการคำนวณค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 – 355 นาโนเมตร.....	93

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส	6
ภาพที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพของน้ำเสียไบโอดีเซล	7
ภาพที่ 2.3 การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการทางเคมี	11
ภาพที่ 2.4 การติดตั้งระบบระดับห้องปฏิบัติการของการบำบัดทางเคมีไฟฟ้า.....	12
ภาพที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาไอโซเนชันในน้ำ.....	13
ภาพที่ 2.6 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	15
ภาพที่ 2.7 ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของน้ำและสารอินทรีย์ต่างๆเทียบกับค่าพลังงานแถบคอนดักชัน และแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมเชิงพาณิชย์ (P25)	17
ภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	18
ภาพที่ 2.9 ค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดต่างๆ ที่ค่าความเป็นกรด – เบส 7 (ก) กลุ่มที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ (ข) กลุ่มสารประกอบออกไซด์.....	19
ภาพที่ 2.10 (ก) ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 วัฏภาค ประกอบด้วย (ข) วัฏภาคอนาเทส (ค) วัฏภาครูไทล์ และ (ง) วัฏภาคบรูคไคต์	25
ภาพที่ 2.11 (ก) การบิดตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตไปตามระนาบที่ต่างกัน รูป A เป็นการหดแบบ เตตระโกนอล (Tetragonal distortion, compression) รูป B เป็นการยืดแบบเต ตระโกนอล (Tetragonal distortion, elongation) รูป C เป็นการบิดแบบรอมบิก (Rhombic distortion) และรูป D เป็นการบิดแบบไตรโกนอล (Trigonal distortion) และ (ข) การใช้ขอบและมุมร่วมกันในลักษณะต่างๆ.....	26
ภาพที่ 2.12 ช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 วัฏภาค.....	26
ภาพที่ 2.13 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม ..	31
ภาพที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากผลเสริมกันของวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์	

รวมถึงการเติมอิเล็กตรอนเข้าสู่แถบพลังงานคอนดักชันโดยไฮดรอกซีเมทิลเรดิคัล	33
ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อม กัน.....	36
ภาพที่ 3.2 กระบวนการปรับสภาพน้ำเสียขั้นต้น.....	38
ภาพที่ 4.1 (ก) น้ำเสียไปโอติเซลก่อนการบำบัด (ข) น้ำเสียไปโอติเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้น ...	40
ภาพที่ 4.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ไฮโดรไลซิส.....	42
ภาพที่ 4.3 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (T _{P25}) ไทเทเนียมได ออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่นำมาเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส (T ₄₀₀ – T ₉₀₀) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และไทเทเนียมไดออกไซด์เชิง พาณิชย์วัฏภาครูไทล์ (T _{Rutile}).....	44
ภาพที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมได ออกไซด์.....	45
ภาพที่ 4.5 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ.....	48
ภาพที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิง แสงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ.....	49
ภาพที่ 4.7 การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆของไทเทเนียมไดออกไซด์และความสัมพันธ์ ระหว่างพลังงานโฟตอนกับ $(\alpha h\nu)^2$ (รูปแทรก).....	52
ภาพที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์..	54
ภาพที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสียไปโอติเซลต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของ สารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา T _{P25} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส.....	55
ภาพที่ 4.10 การเคลื่อนที่ของประจุระหว่างอนุภาคของวัฏภาคคอนนาเทสกับรูไทล์.....	58
ภาพที่ 4.11 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วน การเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส.....	60

ภาพที่ 4.12 การเปรียบเทียบระบบระหว่าง (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง ร่วมกับแสงยูวี ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ชนิด T₄₀₀ อย่างเดียว ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และ (ค) แสงยูวีเพียงอย่างเดียว ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง ต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ 62

ภาพที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส 63

ภาพที่ 4.14 ผลของความเข้มแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส..... 65

ภาพที่ 4.15 ผลของความเป็นกรด – เบสของสารละลายต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของค่า ซีไอดี (ข) ร้อยละการลดลงของค่าบีไอดี (ค) ร้อยละการลดลงของค่าน้ำมัน/ไขมัน (ง) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส..... 66

ภาพที่ 4.16 ค่าความเป็นกรด – เบส สุดท้ายของน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 2.3 4.1 6.0 และ 8.0 ที่แต่ละเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 70

ภาพที่ ข.1 ค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ 93

ภาพที่ ข.2 ความเป็นกรด – เบสที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ 95

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์เพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในภาคอุตสาหกรรมและการขนส่ง จากรายงานการวิเคราะห์ผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมในปี 2559 (Environmental Impact Assessment: EIA) โดยองค์กรให้ข้อมูลด้านพลังงานของสหรัฐอเมริกา (U.S. Energy Information Administration) คาดการณ์ว่าการใช้พลังงานทั่วโลกในช่วงปี 2555 – 2583 จะเพิ่มขึ้นร้อยละ 48 เมื่อพิจารณาการใช้พลังงานในภาคอุตสาหกรรมและการขนส่ง พบว่าในปี 2555 มีการใช้พลังงานร้อยละ 54 และ 25 ตามลำดับ และภายในปี 2583 การใช้พลังงานยังคงเพิ่มขึ้นร้อยละ 1.2 และ 1.4 ต่อปี ตามลำดับ ในขณะที่ความต้องการใช้พลังงานทั่วโลกเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง แหล่งพลังงานหลัก เช่น น้ำมันปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติและถ่านหิน กลับลดลงอย่างมา ส่งผลให้พลังงานทางเลือก เช่น น้ำมันไบโอดีเซลเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเหลวเพียงชนิดเดียวในปัจจุบันที่สามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมใช้กระบวนการแอลคาไลน์-ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Alkali-transesterification process) โดยการใช้ไขมันพืชที่ใช้แล้วหรือน้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นร่วมกับเมทานอล โดยทั่วไปกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการดังกล่าวแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน คือ (1) การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) (2) การแยกน้ำมันไบโอดีเซลออกจากเมทานอลที่เหลือและกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น (The separation of ester phase from methanol/glycerol phase) (3) การล้างน้ำมันไบโอดีเซล (Wet washing process) (4) การแยกน้ำมันไบโอดีเซลออกจากน้ำล้าง (The separation of biodiesel from wastewater) และ (5) การกำจัดน้ำออกจากน้ำมันไบโอดีเซล (Drying process) เมื่อพิจารณาขั้นตอนการล้างน้ำมันไบโอดีเซล พบว่าในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลปริมาตร 100 ลิตร จะก่อให้เกิดน้ำเสียไบโอดีเซลปริมาตร 20 – 120 ลิตร โดยในน้ำเสียไบโอดีเซลดังกล่าวจะมีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ น้ำ กลีเซอรอล ($C_3H_8O_3$) สบู เมทานอล (CH_3OH) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและน้ำมันไบโอดีเซลบางส่วน จากองค์ประกอบดังกล่าวทำให้คุณภาพน้ำของน้ำเสียไบโอดีเซลมีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำ

ทั้งโรงงานอุตสาหกรรม ดังนั้น น้ำเสียไปโอดีเซลจึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ในการบำบัดน้ำเสียนั้นสามารถดำเนินการได้หลายกระบวนการ เช่น การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี (Physico-chemical treatments) การบำบัดด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical treatment) การบำบัดทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า (Coupled chemical and electrochemical treatment) การออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation technologies) และการบำบัดทางชีวภาพ (Biological treatment) เป็นต้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาส่วนประกอบของน้ำเสียไปโอดีเซล พบว่ากลีเซอรอลและเมทานอลที่เหลืออยู่ในน้ำซึ่งมีองค์ประกอบของไฮโดรเจนอะตอมอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งสามารถสลายตัวเป็นแก๊สไฮโดรเจน (H_2) เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในระหว่างการบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง ด้วยเหตุดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ และศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไปโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
2. เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์วิภาคต่างๆ ด้วยวิธีการแคลไซต์ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ และตรวจสอบสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3. วิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลก่อนการบำบัด ได้แก่ ปริมาณของออกซิเจนที่ต้องใช้สำหรับปฏิกิริยาเคมีกับสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ (Chemical oxygen demand หรือ ซีโอดี) ปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ต้องใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ (Biological oxygen demand หรือ บีโอดี) และน้ำมัน/ไขมัน (Oil & grease)
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ คือ โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction หรือ XRD) พื้นที่ผิว (BET surface area) ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) และปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส (Gas adsorption technique) และค่าช่องว่างพลังงาน (Band gap energy หรือ E_g) ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy)
6. ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงวิภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แก้วไฟเร็กซ์ ขนาด 200 มิลลิลิตร แหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ต คือ หลอดเมอร์คิวรีความดันสูงขนาด 120 วัตต์ (120 W UV High pressure mercury lamp, RUV 533, Holland) โดยแหล่งกำเนิดแสงวางอยู่ด้านบนกึ่งกลางกล่องป้องกันรังสี UV ขนาด 0.68 x 0.68 x 0.78 เมตร
7. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเข้มแสง ความเป็นกรด-เบสของน้ำเสียไบโอดีเซล และเวลา
8. วิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) ตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) และความสามารถในการบำบัดน้ำเสียโดยพิจารณาจากร้อยละและการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน
9. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ภาวะที่เหมาะสมของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันในระดับห้องปฏิบัติการ และสามารถใช้เป็นแนวทางในการขยายขนาดระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซลต่อไป



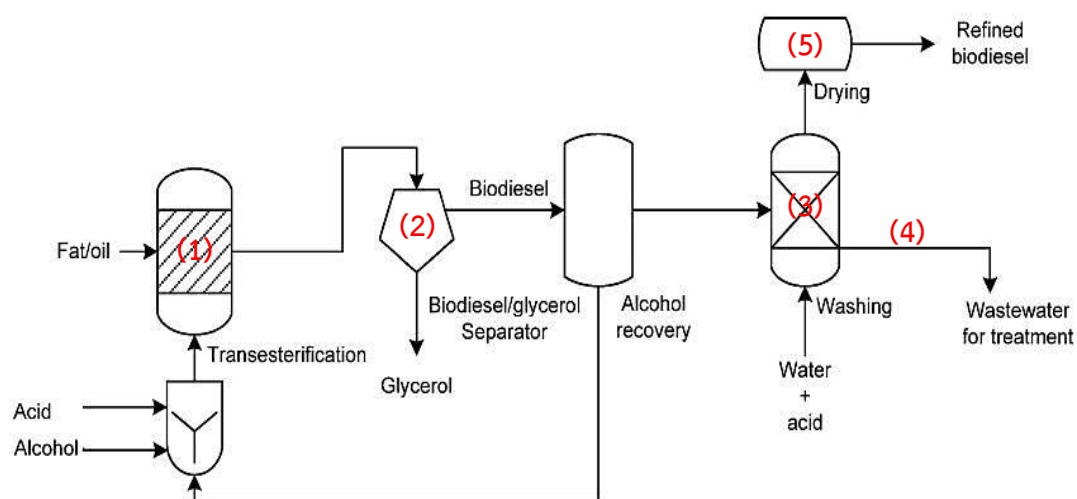
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้จาก 4 กระบวนการหลัก คือ การใช้โดยตรง และการผสมกับน้ำมันดิบ ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) การแตกสลายด้วยความร้อนหรือกระบวนการไพโรไลซิส (Thermal cracking หรือ pyrolysis) และกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification process) [1] กระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีค่าความหนืดต่ำ [1, 2] โดยกระบวนการดังกล่าวจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Alkali catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst) และเอนไซม์ (Enzymes) [1] เมื่อพิจารณาจากปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้และเวลาที่ใช้ พบว่ากระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Alkali-transesterification) สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นน้ำมันไบโอดีเซลได้มากและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย [3] สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสนั้น ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน คือ (1) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสร่วมด้วย เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันไบโอดีเซล (Methyl ester) กับกลีเซอรอล (2) การแยกน้ำมันไบโอดีเซลออกจากเมทานอลที่เหลือและกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น น้ำมันไบโอดีเซลจะถูกแยกออกจากกลีเซอรอลด้วยการเติมกรดลงไป ทำให้แยกออกเป็น 2 ชั้น แยกชั้นบนของไบโอดีเซลออกจากชั้นล่างของกลีเซอรอลผสมน้ำ ในขณะที่เมทานอลจะถูกแยกออกด้วยการระเหยในลำดับถัดมา จากนั้นเมทานอลที่ได้กลับจะถูกนำไปป้อนเข้าสู่ขั้นตอนที่ (1) อีกครั้ง (3) การล้างน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันไบโอดีเซลที่ถูกแยกออกจากขั้นตอนที่ (2) ยังคงมีสารปนเปื้อน เช่น กรดไขมันอิสระ สบู่ และกลีเซอรอลบางส่วน จึงถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยการล้างด้วยน้ำอุ่นหรือสารละลายกรด (4) การแยกน้ำมันไบโอดีเซลออกจากน้ำล้าง จากขั้นตอนที่ (3) เมื่อตั้งทิ้งไว้สารจะแยกออกเป็น 2 ชั้น แยกชั้นล่างของชั้นน้ำออก และ (5) การกำจัดน้ำออกจากน้ำมันไบโอดีเซล จากขั้นตอนที่ (4) เพื่อเป็นการเพิ่ม

ความบริสุทธิ์ให้กับน้ำมันไบโอดีเซลมากขึ้น น้ำที่ปะปนอยู่จะถูกแยกออกด้วยการกลั่นสุญญากาศ ดังแสดงในภาพที่ 2.1 [1]



ภาพที่ 2.1 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน
ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [4]

2.2 น้ำเสียไบโอดีเซล

การล้างน้ำมันไบโอดีเซลมีผลต่อคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ กล่าวคือทำให้ปริมาณสารปนเปื้อนลดลงและความบริสุทธิ์ของน้ำมันสูงขึ้น [5] ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีคุณภาพตามมาตรฐานสากล แต่ในขณะเดียวกันกระบวนการดังกล่าวก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมากเช่นกัน โดยในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลปริมาตร 100 ลิตร จะก่อให้เกิดน้ำเสียไบโอดีเซลปริมาตร 20 – 120 ลิตร [3] จากรายงานการวิจัยในปี 2552 พบว่าประเทศไทยมีอัตราการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมากกว่า 350,000 ลิตร/วัน ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่เกิดขึ้นมากกว่า 70,000 ลิตร/วัน [4] น้ำเสียไบโอดีเซลเป็นของเหลวสีเหลือง (ภาพที่ 2.2) มีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำมันไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ที่หลงเหลืออยู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน สบู่และสารปนเปื้อนอินทรีย์ เช่น กรดไขมัน (Free fatty acid) เมทานอลและกลีเซอรอล [6] เป็นต้น โดยองค์ประกอบทางเคมีดังกล่าวทำให้ดัชนีคุณภาพน้ำของน้ำเสียไบโอดีเซลต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้น้ำเสียไบโอดีเซลต้องผ่านกระบวนการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ



ภาพที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพของน้ำเสียไบโอดีเซล

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม [7]

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	น้ำเสียไบโอดีเซล ก่อนการบำบัด
ค่าความเป็นกรด-เบส (pH value)	5.5 – 9.0	4.07 – 4.12
ค่าบีโอดี (Biochemical oxygen demand) (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 60	620 – 1,193
ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand) (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 400	118,220–146,878
น้ำมัน/ไขมัน (Oil & grease) (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 15	464 - 710
ค่าทีดีเอส (Total dissolved solids) (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 3,000	7,392 – 13,568
ค่าเอสเอส (Suspended solids) (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 150	528 - 628

2.3 การบำบัดน้ำเสียไบโอดีเซล

กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายกระบวนการ เช่น การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี การบำบัดทางเคมีไฟฟ้า การบำบัดทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า การออกซิเดชันขั้นสูงและการบำบัดทางชีวภาพ เป็นต้น [6] โดยข้อดี – ข้อเสียของแต่ละกระบวนการ แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อดี – ข้อเสียของกระบวนการบำบัดน้ำเสียไปโอดีเซล [6]

	ข้อดี	ข้อเสีย
การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี		
การดูดซับ	<ul style="list-style-type: none"> - ระบบไม่ซับซ้อน - ไม่มีกากตะกอนเกิดขึ้น - กระบวนการบำบัดไม่ส่งผลต่อค่าความเป็นกรด – เบสของน้ำหลังการบำบัด - มีเสถียรภาพและลงทุนน้อย 	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้การบำบัดหลายขั้นตอนเพื่อให้ได้คุณภาพน้ำตามต้องการ - ต้องนำตัวดูดซับที่ใช้แล้วมาใช้ซ้ำในกระบวนการ
กระบวนการสร้างตะกอนและรวมตะกอน	<ul style="list-style-type: none"> - ระบบไม่ซับซ้อน - ใช้เวลาน้อย - สารก่อตะกอนราคาถูก - ลงทุนน้อย - ประสิทธิภาพในการลดน้ำมัน/ไขมันสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้การบำบัดหลายขั้นตอน - ใช้พื้นที่ในการบำบัดมาก - ประสิทธิภาพในการลดซีโอดีต่ำ - กากตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นของเสียอันตราย ทำให้ต้องลงทุนสร้างระบบทิ้งกากตะกอนที่มีความปลอดภัยสูง
การบำบัดทางเคมีไฟฟ้า		
การตกตะกอนด้วยไฟฟ้า	<ul style="list-style-type: none"> - กากตะกอนเกิดขึ้นน้อย - ประสิทธิภาพในการลดน้ำมัน/ไขมันสูง - การดำเนินการและการซ่อมบำรุงง่าย ไม่ซับซ้อน - ไม่ต้องใช้สารเคมี 	<ul style="list-style-type: none"> - เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าบ่อย - ประสิทธิภาพในการลดซีโอดีไม่สูงมาก - น้ำเสียต้องผ่านการบำบัดเบื้องต้นด้วยการปรับค่าความเป็นกรด – เบส - ค่าไฟฟ้าและการลงทุนสูง

ตารางที่ 2.2 ข้อดี – ข้อเสียของกระบวนการบำบัดน้ำเสียไปโอดีเซล (ต่อ)

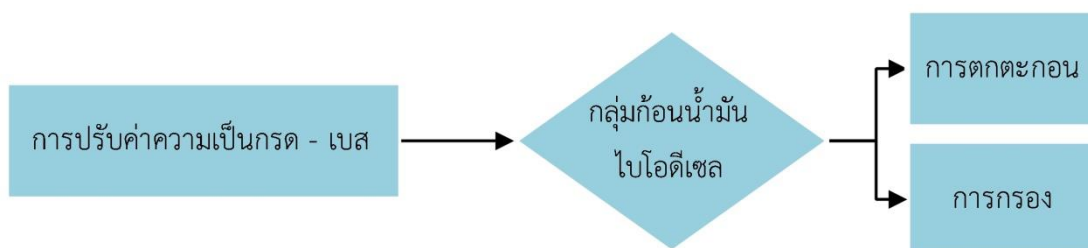
	ข้อดี	ข้อเสีย
การออกซิเดชันขั้นสูง		
การโอโซนเนชั่น	<ul style="list-style-type: none"> - ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง - สามารถลดซีโอดี สีและสารลดแรงตึงผิวได้ - ไม่มีกากตะกอนเกิดขึ้น - เพิ่มความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนละลายน้ำได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่เหมาะสำหรับน้ำเสียที่มีปริมาณของแข็ง ซีโอดี และบีโอดีสูง - ต้องกำจัดโอโซนที่เหลืออยู่ก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม - ค่าไฟฟ้าและการลงทุนสูง
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง วิวิธพันธุ์	<ul style="list-style-type: none"> - สารปนเปื้อนสามารถสลายตัวได้ด้วยความดันปกติ - ใช้น้ำเสียที่มีความเข้มข้นกว้างได้ดี - มีความเป็นไปได้ที่จะใช้แสงอาทิตย์ในการกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพในการลดซีโอดี ทีโอซี และเมทานอลต่ำ - ต้องเจือจางน้ำเสียก่อนการบำบัด - เกิดกากตะกอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ - ต้องใช้การบำบัดทางกายภาพและทางเคมีร่วมด้วย - ต้องใช้หน่วยแยกตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ
กระบวนการโฟโตเฟนตอน	<ul style="list-style-type: none"> - ทำลายสารอินทรีย์ได้ - สามารถลดค่าซีโอดี บีโอดี กลิ่นและสีได้ - ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวเป็นน้ำและแก๊สออกซิเจนได้ - ไม่ต้องการพลังงานภายนอก 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพในการลดซีโอดี ทีโอซี และเมทานอลต่ำ - ต้องเจือจางน้ำเสียก่อนการบำบัด - สารละลายต้องมีค่าความเป็นกรด – เบสต่ำ

ตารางที่ 2.2 ข้อดี – ข้อเสียของกระบวนการบำบัดน้ำเสียไปโอติเซล (ต่อ)

	ข้อดี	ข้อเสีย
	เพื่อกระตุ้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	- ต้องใช้เกลือเหล็กทำให้เกิดตะกอนของเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
การบำบัดทางชีวภาพ	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่ต้องการการควบคุมมาก - ยากเว้นอุณหภูมิจาก - ลดสารปนเปื้อนต่างๆได้ดี - ภาวะดำเนินการไม่รุนแรง - ลงทุนน้อย 	<ul style="list-style-type: none"> - ต้องใช้การบำบัดทางกายภาพและทางเคมีร่วมด้วย - จำเป็นต้องใส่สารอาหารเพิ่มเติมให้กับจุลินทรีย์

2.3.1 การบำบัดทางกายภาพและทางเคมี

การบำบัดทางกายภาพและทางเคมีโดยทั่วไปจะใช้เป็นกระบวนการก่อนการบำบัดจริงสามารถทำได้ด้วยกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งจาก 3 กระบวนการหลัก ดังนี้ (1) กระบวนการทางเคมี กล่าวคือ การปรับค่าความเป็นกรด-เบส (Acidification) เพื่อให้เมทิลเอสเทอร์ที่เหลือในน้ำเสียไปโอติเซลจับตัวกันเป็นก้อน (Flocculation) และเกิดการแยกตัวออกจากชั้นน้ำ จากนั้นใช้กระบวนการทางกายภาพ เช่น การตกตะกอน (Sedimentation) หรือการกรอง (Filtration) เพื่อแยกชั้นเมทิลเอสเทอร์ออกจากชั้นน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 2.3 (2) กระบวนการดูดซับ (Adsorption) โดยใช้หลักการของการเกิดอันตรกิริยาทางกายภาพระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ซึ่งประสิทธิภาพของการดูดซับขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาทางกายภาพของตัวดูดซับกับสารปนเปื้อนในน้ำล้างไปโอติเซล และ (3) กระบวนการสร้างตะกอนและรวมตะกอน (Coagulation/flocculation) โดยการเติมสารก่อตะกอน (Coagulant) ประเภทเกลืออนินทรีย์ เช่น สารส้ม ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) หรือเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3)

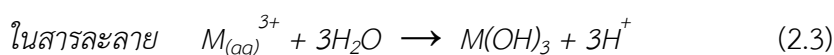
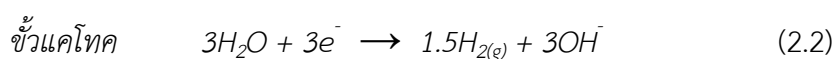
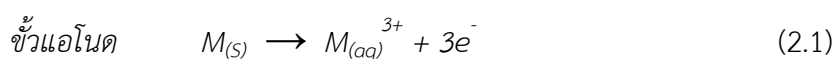


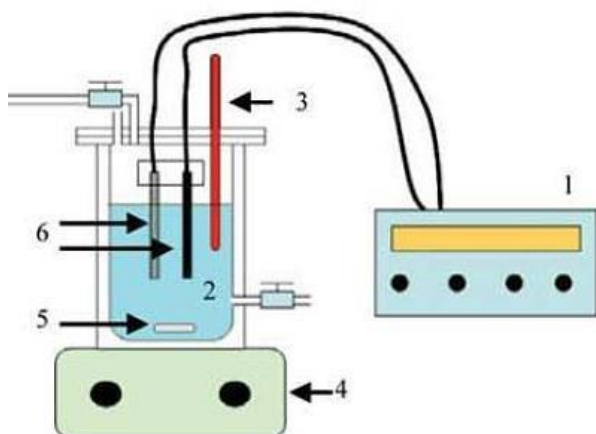
ภาพที่ 2.3 การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการทางเคมี [6]

กระบวนการสร้างตะกอนและรวมตะกอนจะเกิดต่อเนื่องกัน กล่าวคือ เมื่อใส่สารก่อตะกอนจะทำให้อนุภาคคอลลอยด์ที่อยู่ในน้ำเสียสภาพ (Destabilization) จากนั้นทำการรวมผลึกตะกอนที่เกิดขึ้นด้วยการกวน เพื่อให้ผลึกตะกอนที่เกิดขึ้นสัมผัสกันมากขึ้นและรวมตัวเป็นตะกอนแล้วตกตะกอนหรือลอยตัว

2.3.2 การบำบัดทางเคมีไฟฟ้า

การบำบัดทางเคมีไฟฟ้าเหมาะสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้และกระบวนการบำบัดไม่ยุ่งยาก ใช้เวลาในการบำบัดน้อย ลดการใช้สารเคมี และมีตะกอนหลังการบำบัดเกิดขึ้นน้อย การบำบัดทางเคมีไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (Electrocoagulation) โดยการให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าแอโนดแก่น้ำเสีย ทำให้เกิดไอออนของโลหะและไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) บริเวณขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ ซึ่งไอออนของโลหะเกิดปฏิกิริยากับน้ำเสียเกิดเป็นตะกอนของโลหะไฮดรอกไซด์ ($\text{M}(\text{OH})_3$) ลอยอยู่บนผิวน้ำของสารละลาย จึงสามารถแยกออกได้ด้วยวิธีการตกตะกอน กระบวนการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ (2.1) – (2.3) [3, 6] และการติดตั้งระบบในการทดลองระดับห้องปฏิบัติการแสดงในภาพที่ 2.4





หมายเลข 1 คือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง

หมายเลข 2 คือ สารละลาย

หมายเลข 3 คือ เทอร์โมมิเตอร์

หมายเลข 4 คือ แท่นคนสาร

หมายเลข 5 คือ แม่เหล็กคนสาร

หมายเลข 6 คือ ขั้วไฟฟ้า

ภาพที่ 2.4 การติดตั้งระบบระดับห้องปฏิบัติการของการบำบัดทางเคมีไฟฟ้า [3]

2.3.3 การบำบัดทางเคมีร่วมกับเคมีไฟฟ้า

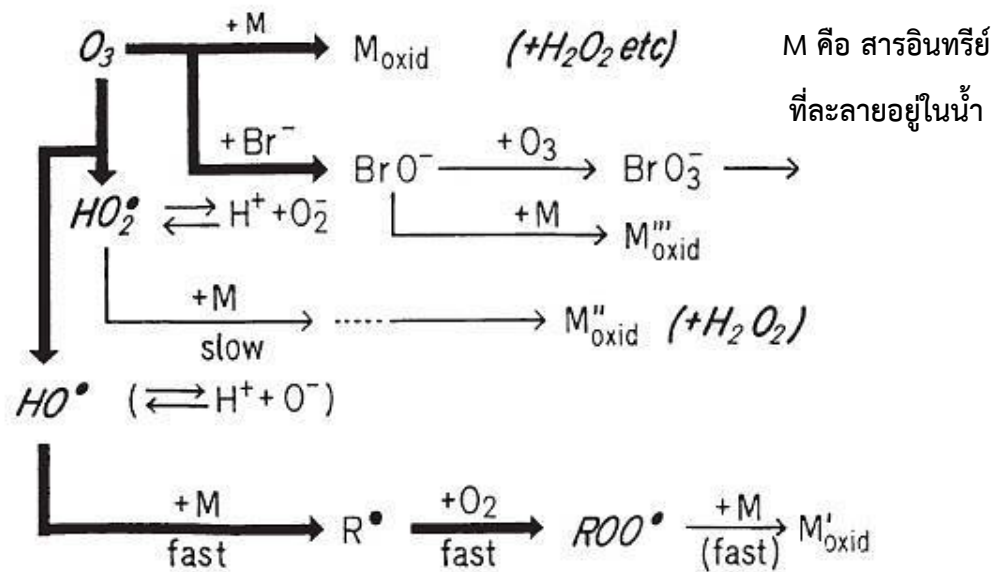
กระบวนการนี้เป็นการใช้กระบวนการตกตะกอนด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าร่วมกับกระบวนการทางเคมี สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ ประกอบด้วย

- กระบวนการบำบัดแบบ 1 ขั้นตอน เป็นการบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าในสารละลายที่มีตัวออกซิไดซ์ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และพอลิอะลูมิเนียมคลอไรด์ เป็นต้น
- กระบวนการบำบัดแบบ 2 ขั้นตอน เป็นการปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยสารละลายกรดเพื่อให้เมทิลเอสเทอร์ที่เหลือในสารละลายเกิดการรวมตัวและแยกออก จากนั้นบำบัดต่อด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

2.3.4 การออกซิเดชันขั้นสูง

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการผลิตตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง เช่น ไฮดรอกซิลแรดิคัล (HO^\bullet) เพื่อใช้ในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำ ประกอบด้วย 3 วิธีหลัก คือ

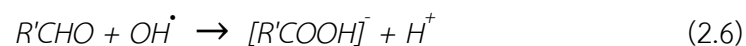
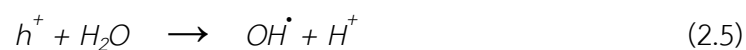
- วิธีการโอโซนชัน (Ozonation) เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอโซน (O_3) ในน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล จากนั้นไฮดรอกซิลแรดิคัลและโอโซนบางส่วนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ในน้ำ (ภาพที่ 2.5)



ภาพที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาโอโซนชั้นในน้ำ [8]

- การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous photocatalysis) สามารถใช้ได้ดีกับการบำบัดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์ความเข้มข้นต่ำ กล่าวคือ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้รับพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการผลิไฮดรอกซิลแรดิคัลขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังแสดงในสมการที่ (2.4) และ (2.5) จากนั้นไฮดรอกซิลแรดิคัลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์ในน้ำ ดังแสดงในสมการที่ (2.6)

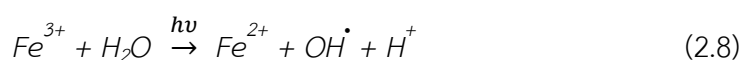
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



เมื่อ $\text{R}'\text{CHO}$ เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำ

- กระบวนการโฟโตเฟนตอน (Photo-fenton process) สามารถสลายสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ในน้ำได้หลายชนิด จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นเกิดปฏิกิริยารีดักชันของเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ด้วยแสง

อัลตราไวโอเลต (UV) กลายเป็นเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ไฮดรอกซิลแรดิคัลและโปรตอน โดยไฮดรอกซิลแรดิคัลที่เกิดขึ้นจะทำหน้าที่สลายสารอินทรีย์ในน้ำต่อไป กระบวนการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ (2.7) – (2.9) [6]



เมื่อ RH เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำ

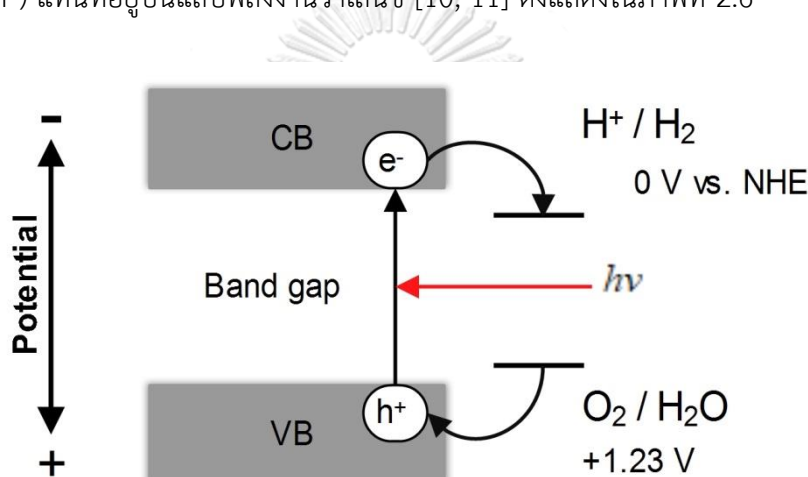
2.3.5 การบำบัดทางชีวภาพ

เนื่องจากส่วนประกอบของน้ำเสียไปโอติเซลประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพในปริมาณสูง เป็นผลให้จุลินทรีย์ขนาดเล็ก (Microorganism) ที่ใช้ในระบบบำบัดไม่สามารถย่อยสลายได้ ถึงแม้ว่าเมทานอลจะเป็นแหล่งอาหารสำหรับจุลินทรีย์ขนาดเล็ก แต่หากมีในปริมาณมากเกินไปจะทำให้จุลินทรีย์ขนาดเล็ก เช่น เมทาโนเจน (Methanogens) ไม่สามารถเจริญเติบโตได้ ดังนั้นการบำบัดทางชีวภาพจำเป็นต้องดำเนินการภายใต้ภาวะที่เหมาะสมเท่านั้น [6]

จากสมบัติเบื้องต้นของน้ำเสียไปโอติเซลที่ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาว เช่น เมทิลเอสเทอร์และสบู่ ทำให้ไม่สามารถใช้การบำบัดทางชีวภาพได้ การบำบัดน้ำเสียด้วยการออกซิเดชันขั้นสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวิธีฟันทันธุ์จึงถือเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้กันในปัจจุบันมีราคาถูก มีความเสถียรและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีการดังกล่าวไม่ก่อให้เกิดกากตะกอนที่เป็นของเสียอันตราย สามารถบำบัดน้ำได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศปกติ และสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตแอมโมเนียและการผลิตเมทานอล เป็นต้น [9] การบำบัดน้ำเสียด้วยการออกซิเดชันขั้นสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวิธีฟันทันธุ์อาศัยการใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการดังกล่าว คือ กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic oxidation)

2.4 กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

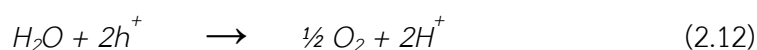
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นสารประเภทสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ประกอบด้วยแถบพลังงานคอนดักชัน (Conduction band หรือ CB) และแถบพลังงานวาเลนซ์ (Valence band หรือ VB) แยกออกจากกันด้วยแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) โดยแถบพลังงานวาเลนซ์มีค่าพลังงานต่ำกว่าแถบคอนดักชัน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงที่มีค่าพลังงาน ($h\nu$) มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนจะเปลี่ยนระดับพลังงานจากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปสู่แถบพลังงานคอนดักชัน เป็นผลให้เกิดประจุบวกหรือโฮล (h^+) แทนที่อยู่บนแถบพลังงานวาเลนซ์ [10, 11] ดังแสดงในภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [10]

2.4.1 การออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของน้ำและสารอินทรีย์ในน้ำ

ปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำ (Water splitting) ตามสมการที่ (2.10) [12] จะเกิดขึ้นได้เมื่อระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบพลังงานคอนดักชันมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่าศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation potential: E_{ox}^0) ของ H^+/H_2 (0 V vs NHE, pH = 7) ดังแสดงในสมการที่ (2.11) และระดับชั้นพลังงานสูงสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ออกซิเดชันของ O_2/H_2O (1.23 V vs NHE, pH = 7) ดังแสดงในสมการที่ (2.12) [10-12]

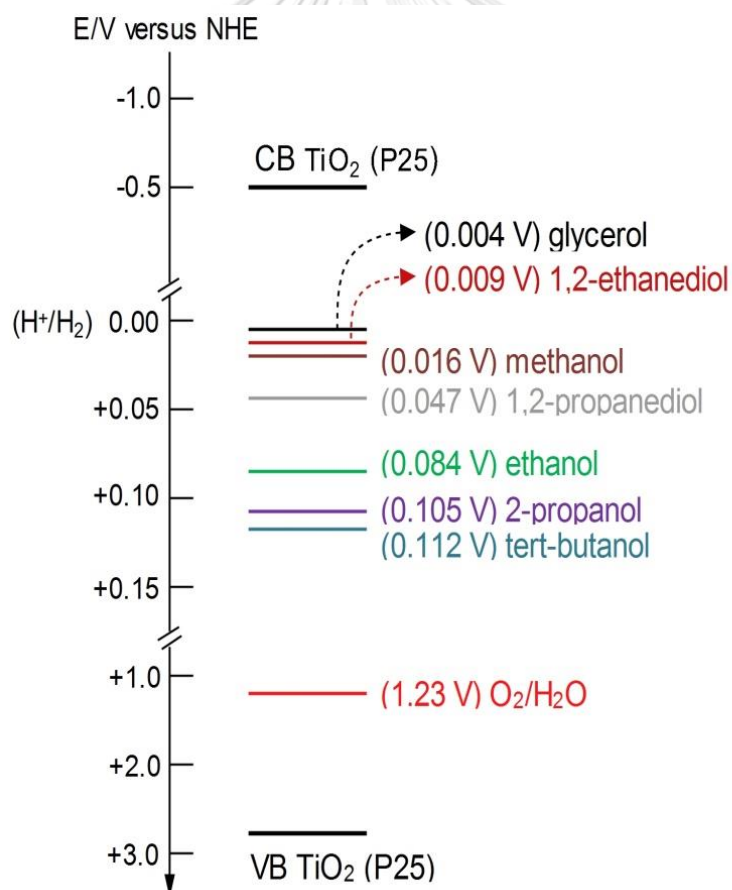


ดังนั้น การสลายตัวของน้ำจะเกิดขึ้นได้เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าช่องว่างพลังงานมากกว่า 1.23 อิเล็กตรอนโวลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารกึ่งตัวนำแบบออกไซด์ที่เสถียรโดยทั่วไป คือไอออนโลหะ (Metal cations) ที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d แบบ d^0 หรือ d^{10} แถบพลังงานวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำแบบออกไซด์ดังกล่าวจะมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของออกซิเจนอะตอมในออร์บิทัล 2p (O 2p) ทำให้ค่าช่องว่างพลังงานมีค่าประมาณ 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสูงกว่าค่าศักย์ออกซิเดชันของน้ำ จากสาเหตุดังกล่าวข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารกึ่งตัวนำแบบออกไซด์โดยทั่วไปจึงตอบสนองเฉพาะแสงยูวีหรือแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 415 นาโนเมตร เท่านั้น [10] อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาจากผลทางเทอร์โมไดนามิกส์ จากสมการที่ (2.10) พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดน้ำมีค่ามากกว่าศูนย์ ทำให้ปฏิกิริยาในสมการที่ (2.10) เกิดเองไม่ได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ ประกอบกับผลทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (สมการที่ (2.12)) มีค่าสูงถึง 1.23 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (NHE) ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ยากเมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ ที่มีค่าศักย์ออกซิเดชันต่ำกว่า 1.23 โวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 [13]

จากค่าพลังงานอิสระมาตรฐานการเกิดของสารอินทรีย์ในตารางที่ 2.3 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าศูนย์ ทำให้สารอินทรีย์ดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่าน้ำที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ อีกทั้งค่าศักย์ออกซิเดชันของสารอินทรีย์ต่างๆยังต่ำกว่าค่าศักย์ออกซิเดชันของน้ำเป็นอย่างมาก (ภาพที่ 2.7) ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันง่ายกว่า ส่งผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น [13, 14] กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของน้ำและสารอินทรีย์ในน้ำสามารถเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งการออกซิเดชันของสารอินทรีย์ในน้ำสามารถปรับปรุงดัชนีคุณภาพน้ำ (ตารางที่ 2.1) และสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในเวลาเดียวกัน จากภาพที่ 2.7 ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของน้ำและสารอินทรีย์เทียบกับค่าพลังงานแถบคอนดักชันและแถบพลังงานวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 พบว่าน้ำและสารอินทรีย์ดังกล่าวมีค่าพลังงานมากกว่าแถบพลังงานคอนดักชันและน้อยกว่าแถบพลังงานวาเลนซ์ จึงกล่าวได้ว่าน้ำและสารอินทรีย์ดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้

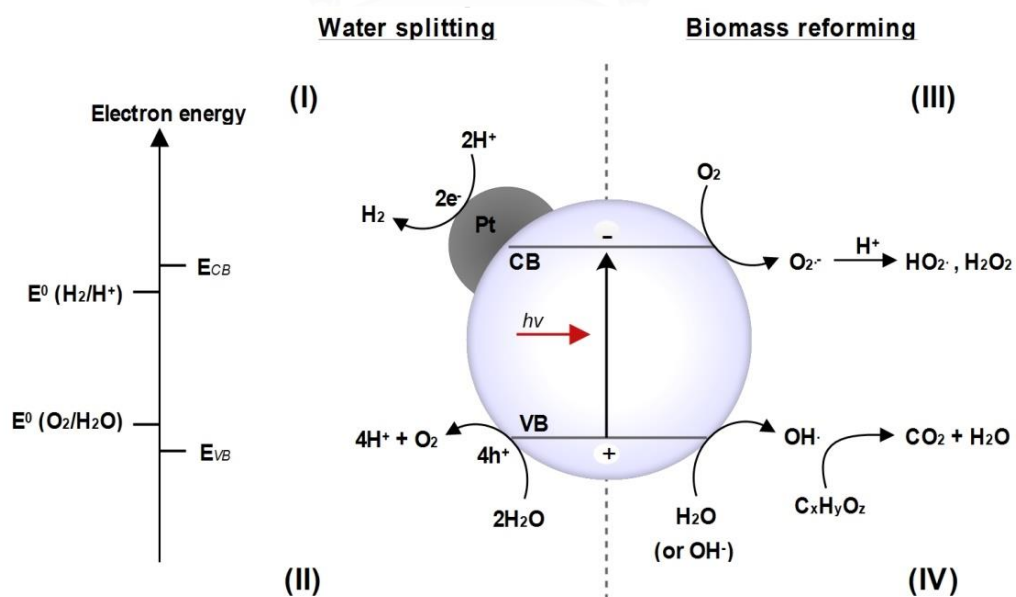
ตารางที่ 2.3 พลังงานอิสระมาตรฐานการเกิดและค่าศักย์ออกซิเดชัน [13]

	ปฏิกิริยาเคมี	ΔG_{298K}^0 (kJ/mol)	E_{ox}^0 (V) vs. NHE
เมทานอล	$CH_4O + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	-9.3	0.016
เอทานอล	$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	-97.4	0.084
2-โพรพานอล	$C_3H_8O + 5H_2O \rightarrow 3CO_2 + 18H^+ + 18e^-$	-182.6	0.105
บิวทานอล	$C_4H_{10}O + 7H_2O \rightarrow 4CO_2 + 24H^+ + 24e^-$	-259.7	0.112
1,2-อีเทนไดออล	$C_2H_6O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	-8.6	0.009
1,2-โพรเพนไดออล	$C_3H_8O_2 + 4H_2O \rightarrow 3CO_2 + 16H^+ + 16e^-$	-72.3	0.047
กลีเซอรอล	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^-$	-5.1	0.004



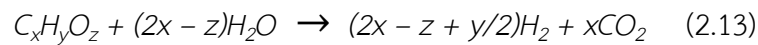
ภาพที่ 2.7 ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของน้ำและสารอินทรีย์ต่างๆเทียบกับค่าพลังงานแถบคอนดักชันและแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมเชิงพาณิชย์ (P25) [13]

ภาพที่ 2.8 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในระบบที่มีการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำร่วมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน พบว่าในภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerated condition) เมื่อโฮล (h^+) บนแถบพลังงานวาเลนซ์มีพลังงานเพียงพอ ($E_{VB} > E^0(O_2/H_2O)$) จะออกซิไดซ์โมเลกุลของน้ำกลายเป็นแก๊สออกซิเจน (O_2) และโปรตอน (II) และเมื่ออิเล็กตรอนบนแถบพลังงานคอนดักชันมีพลังงานเพียงพอ ($E_{CB} < E^0(H_2/H^+)$) จะรีดิวซ์โปรตอนที่เกิดขึ้นกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน (H_2) (I) ในขณะที่ปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ (Biomass reforming) มักจะเกิดขึ้นภายใต้ภาวะที่มีออกซิเจน โฮลบนแถบพลังงานวาเลนซ์จะออกซิไดซ์โมเลกุลของน้ำกลายเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (OH^\cdot) จนสุดท้ายกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) (IV) และอิเล็กตรอนบนแถบพลังงานคอนดักชันจะรีดิวซ์แก๊สออกซิเจนที่ดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorbed oxygen) กลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O_2^\cdot) (III) จากกระบวนการที่ (I) - (IV) ทำให้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการสลายตัวของสารอินทรีย์สามารถเกิดขึ้นพร้อมกันได้ภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจน การสลายตัวของสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นในระบบส่งผลให้เกิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น กล่าวคืออัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าการสลายตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว และเนื่องจากการสลายตัวของสารอินทรีย์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ทำให้ช่วยลดผลการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล อีกทั้งยังช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของน้ำ ($H_2 - O_2$ back reaction) ได้อีกด้วย [14]



ภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [14]

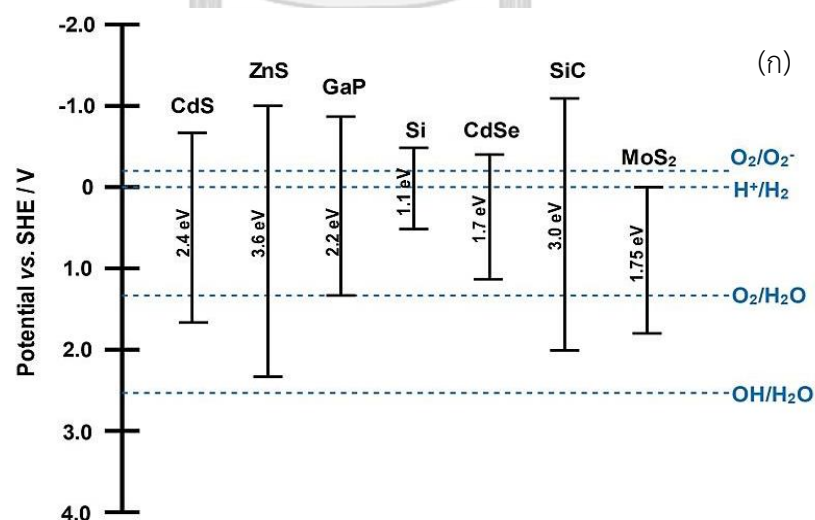
จากงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำและ/ร่วมกับสารอินทรีย์ สีย้อม (Azodyes) แอลกอฮอล์ กรดอินทรีย์ กลีเซอรอลหรือคาร์โบไฮเดรต ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt/TiO₂ ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ สามารถระบุสมการและปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ดังแสดงในสมการที่ (2.13) [12, 14]



จากสมการที่ (2.13) นอกจากจะทราบถึงปริมาณสารสัมพันธ์ที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารอินทรีย์ในน้ำในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ยังทำให้ทราบว่า การสลายตัวดังกล่าวยังผลดีต่อการบำบัดน้ำเสียอีกด้วย

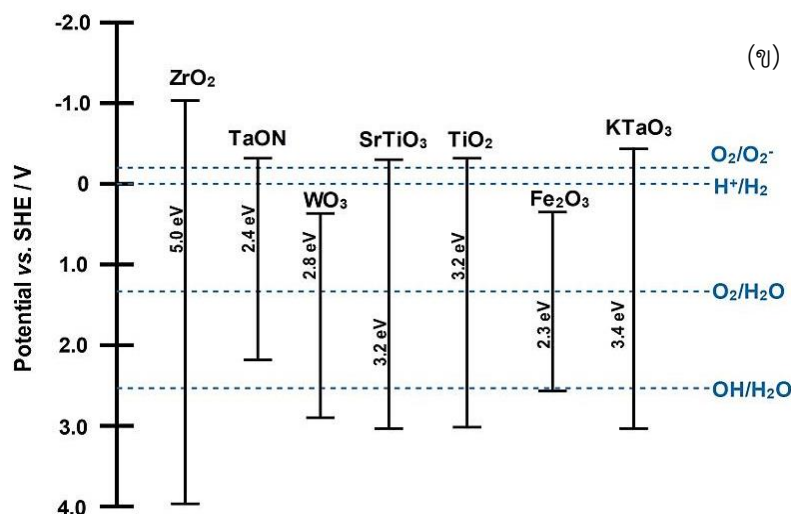
2.4.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการวิจัยทั้งทางด้านพลังงาน เช่น การผลิตแก๊สไฮโดรเจน และด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การสลายตัวของสารอินทรีย์ สีย้อมหรือสารพิษในแหล่งน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าวเป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์หรือกลุ่มที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 2.9 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแต่ละชนิดสามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมได้อย่างกว้างขวาง ดังแสดงในตารางที่ 2.4



ภาพที่ 2.9 ค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดต่างๆ ที่ค่าความเป็นกรด - เบส 7

(ก) กลุ่มที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ (ข) กลุ่มสารประกอบออกไซด์ [15]



ภาพที่ 2.9 ค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดต่างๆ ที่ค่าความเป็นกรด - เบส 7

(ก) กลุ่มที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ (ข) กลุ่มสารประกอบออกไซด์ [15] (ต่อ)

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการประยุกต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	การนำไปใช้ประโยชน์	เอกสารอ้างอิง
TiO ₂ - anatase	การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู	[16]
TiO ₂ - anatase	การสลายตัวของคลอโรเบนซีนโดยใช้แสงยูวี	[17]
anatase/rutile	การสลายตัวของซิลเวอร์ไนเตรตโดยใช้แสงยูวี	[17]
Degussa - P25	การสลายตัวของเอทานอลและ 2-โพรพานอลโดยใช้แสงยูวี	[17]
Degussa - P25	การสลายตัวของปรอทคลอไรด์โดยใช้แสงอาทิตย์	[17]
Degussa - P25	การสลายตัวของโครเมียม (VI) เป็นโครเมียม (III) โดยใช้แสงยูวี	[17]
Degussa - P25	การสลายตัวของเบนซีนโดยใช้แสงยูวี	[17]
TiO ₂ /SeO ₂	การสลายตัวของสารละลายสีย้อมชนิดซันเซตเยลโลว์โดยใช้แสงอาทิตย์	[16]
WO ₃ /TiO ₂	การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูและ 2,4-ไดคลอโรฟีนอล โดยใช้แสงยูวีและแสงขาว	[16]
NiO/TiO ₂	การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู	[16]
InVO ₄ /TiO ₂	การสลายตัวของฟีนอล	[16]

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการประยุกต์ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	การนำไปใช้ประโยชน์	เอกสารอ้างอิง
Pt/Black TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงอาทิตย์ที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร	[18]
Degussa – P25 และ NiO _x /TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีสารละลายกลีเซอรอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[19]
CuO _x /TiO ₂ และ CuO ₂ /TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเอทานอลและสารละลายกลีเซอรอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[9]
Cu/TiO ₂ Pt/TiO ₂ และ N-doped TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีสารละลายกลีเซอรอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[20]
Pd/TiO ₂ Pt/TiO ₂ และ Au/TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีสารกลุ่มแอลกอฮอล์เป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร	[13]
Degussa – P25 และ Pt/TiO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารละลายกลีเซอรอลและเมทานอลโดยใช้แสงยูวี	[21]
CdS	การสลายตัวของฟีนอลและอนุพันธ์ของฟีนอลโดยใช้แสงขาว	[17]
RhO _x /CdS	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงขาว	[12]
Ni/CdS	การสลายตัวของโรดามีนบี (Rhodamine B) โดยใช้แสงยูวี	[12]
Graphene-CdS	ด้านไบโอเซนเซอร์และเทคโนโลยีชีวภาพ	[16]
CdS ร่วมกับ Pt/PbS	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีซัลไฟด์ไอออนเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[18]
CdS-Ti-MCM48 ร่วมกับ RuO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงขาว	[18]
CdS-CdSe ร่วมกับ Pt	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร	[18]

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการประยุกต์ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	การนำไปใช้ประโยชน์	เอกสารอ้างอิง
NaOH/WO ₃	การสลายตัวของ 2-โพรพานอลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แสงขาว	[16]
Graphene-WO ₃	ด้านไบโอเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะกับแอสซิติลดีไฮด์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	[16]
H ₂ O.WO ₃	ใช้ในกระบวนการไอโซเนชันโดยใช้แสงขาว	[16]
ฟิล์ม WO ₃	การสลายตัวของเมทิลลีนบูล	[16]
W-MCM48	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[12]
Polytungstates [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻ ⇌ [W ₁₀ O ₃₆] ⁶⁻	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเอทานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาและมีอนุภาคคอลลอยด์แพลทินัมในสารละลายโดยใช้แสงยูวี	[12]
ZnO Graphene-ZnO	การสลายตัวของเมทิลลีนบูล	[16]
ZnO/SiO ₂ และ Sb/ZnO		
ZnO nanorods	ด้านไบโอเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะกับฟอร์มัลดีไฮด์	[16]
Co/ZnO	นำไปใช้ตรวจจับการรั่วไหลของแก๊สมีเทนได้ที่มีความจำเพาะสูงสุด 600 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	[16]
ZnO nanomaterials	ด้านไบโอเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะกับแอสซิโตน	[16]
Bi-Au-ZnO	การสลายตัวของสีย้อมแอซิดเรดโดยใช้แสงอาทิตย์	[16]
ZnO	การสลายตัวของกรดซาลิซิลิกโดยใช้แสงยูวี	[17]
ZnO	การสลายตัวของโพแทสเซียมไฮยาโนลโดยใช้แสงยูวี	[17]
SrTiO ₃ BaTiO ₃ และ CaTiO ₃	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมี 2-โพรพานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[12]
Pt/SrTiO ₃	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอล เอทานอล และ 2-โพรพานอลเป็นสารเอื้อให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[12]

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการประยุกต์ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	การนำไปใช้ประโยชน์	เอกสารอ้างอิง
Pt/CaTiO ₃ และ Pt/BaTi ₄ O ₉	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเอทานอลเป็นสารเอื้อให้ เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[12]
VO ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเอทานอลเป็นสารเอื้อให้ เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[12]
TaON Y ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂ และ LaTaON ₂	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีสารละลายแอลกอฮอล์เป็นสารเอื้อให้ เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงขาว	[18]
CuGa ₂ In ₃ S ₈ ร่วมกับ Rh	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีซัลไฟด์ไอออนเป็นสารเอื้อให้ เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร	[18]
Sr-NaTaO ₃	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยมีเมทานอลเป็นสารเอื้อให้ เกิดปฏิกิริยาโดยใช้แสงยูวี	[18]
Mg ²⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺ และ Ba ²⁺ -doped quantum dot	การสลายตัวของเตตระไฮดรอลิโนไฮดรอกไซด์	[16]
CNTs/TiO ₂ ไฟเบอร์แบบกลวง	การสลายตัวของเมทิลลีนบูล	[16]
Ni(0)-doped TiO ₂ /C nanofibers	การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากแอมโมเนียโบรอนและการสลายตัวของเมทิลลีนบูล	[16]
TiO ₂ coated carbon	การสลายตัวของสี่อัมเมทิลออเรนจ์	[16]

2.4.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการวิจัยหลายแขนง เช่น การกำจัดสารพิษในสิ่งแวดล้อม การผลิตแก๊สไฮโดรเจน การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และรวมถึงเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีราคาถูก มีเสถียรภาพสูง ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [11]

○ รูปผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

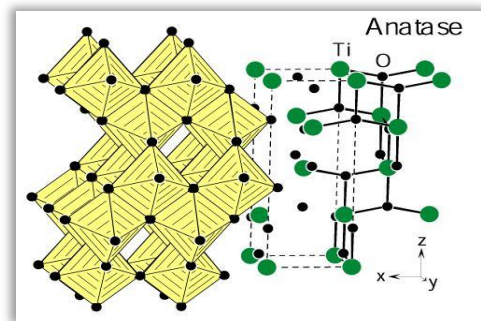
ไทเทเนียมไดออกไซด์ในธรรมชาติประกอบด้วย 3 วัฏภาคหลัก คือ อนาเทส รูไทล์และ บรูคไคต์ ทั้ง 3 วัฏภาคมีการจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) กล่าวคือ มีอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม ล้อมรอบอะตอมไทเทเนียม 1 อะตอม (TiO_6) (ภาพที่ 2.10) แตกต่างกันที่การบิดตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตไปตามระนาบที่ต่างกัน และการใช้ขอบ (Edge) และมุม (Corner) ร่วมกันในลักษณะที่ต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.11 เช่น

- วัฏภาคอนาเทส การจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตเป็นแบบซิกแซกตามระนาบ (221) และใช้ขอบร่วมกัน 4 ขอบ
- วัฏภาครูไทล์ การจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตเป็นแบบเส้นตรงขนานกับระนาบ (001) และใช้ขอบร่วมกัน 2 ขอบ
- วัฏภาคบรูคไคต์ ทุกยูนิตใช้ขอบและมุมร่วมกัน [11]

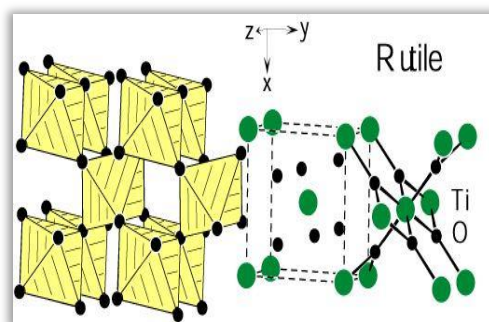
จากการศึกษาวิจัยพบว่าวัฏภาครูไทล์เป็นผลึกที่มีความเสถียรที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับวัฏภาคอนาเทสและบรูคไคต์ โดยวัฏภาครูไทล์สามารถเตรียมได้จากการให้ความร้อนวัฏภาคอนาเทสและบรูคไคต์ที่อุณหภูมิสูง การเปลี่ยนวัฏภาคนี้เกิดขึ้นเนื่องจากอนุภาคระดับนาโนเมตรของวัฏภาคอนาเทสรวมกลุ่มกันและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น จนกระทั่งส่งผลต่อความเป็นอนาเทสที่ลดลง ในขณะที่ความเป็นรูไทล์มากขึ้น รายงานการวิจัยของ Li และคณะ [22] พบว่าเมื่ออุณหภูมิเป็น 550 องศาเซลเซียส จะปรากฏพีคที่ $2\theta = 27.6^\circ$ 36.1° 41.2° และ 54.3° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (111) และ (211) ตามลำดับ ของวัฏภาครูไทล์ และเมื่ออุณหภูมิเป็น 750 องศาเซลเซียส พีคที่บ่งบอกถึงความเป็นอนาเทส ($2\theta = 25.5^\circ$ 37.9° 48.2° 53.8° และ 55.0° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (101) (004) (200) (105) และ (201)) ไม่ปรากฏ ทำให้สามารถกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ทำให้วัฏภาคอนาเทสกลายเป็นวัฏภาครูไทล์ได้อย่างสมบูรณ์



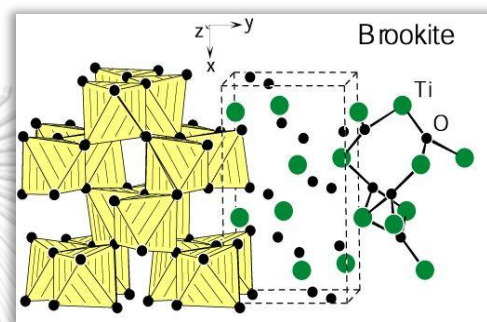
(ก)



(ข)



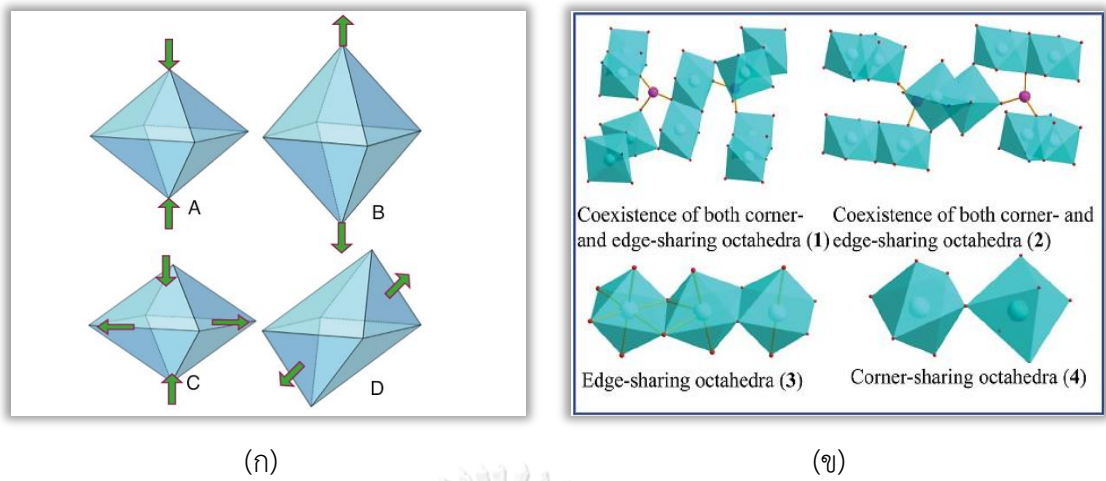
(ค)



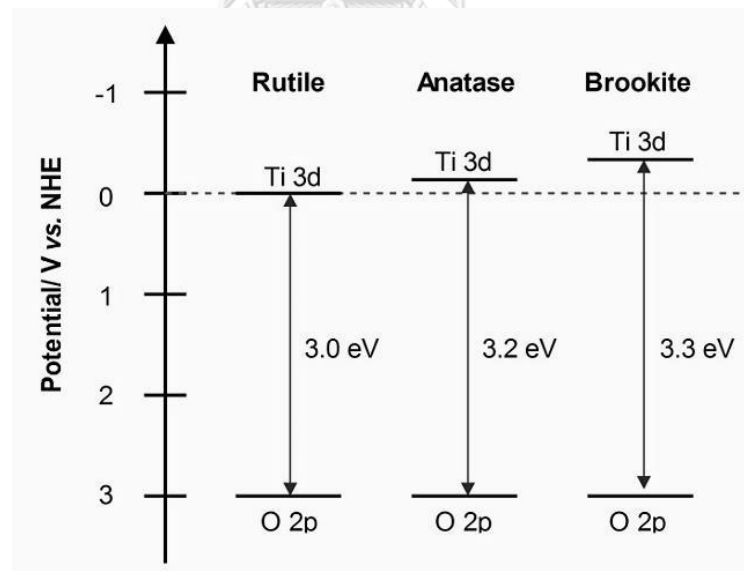
(ง)

ภาพที่ 2.10 (ก) ลักษณะทางกาย [23] และโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 วัฏภาค ประกอบด้วย (ข) วัฏภาคอนาเทส (ค) วัฏภาครูไทล์ และ (ง) วัฏภาคบรูคไคต์ [24]

จากผลของการจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตที่แตกต่างกันในแต่ละชนิดผลึก ส่งผลให้ความหนาแน่นและค่าช่องว่างพลังงานแตกต่างกันไป จากภาพที่ 2.12 พบว่าวัฏภาคอนาเทสมีค่าช่องว่างพลังงานเป็น 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ คิดเป็นความยาวคลื่นเท่ากับ 384 นาโนเมตร วัฏภาครูไทล์มีค่าช่องว่างพลังงานเป็น 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ คิดเป็นความยาวคลื่นเท่ากับ 410 นาโนเมตร ทำให้วัฏภาคอนาเทสต้องการพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานมากกว่า อย่างไรก็ตามวัฏภาคอนาเทสมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า ทำให้มีพื้นที่ดูดซับและมีบริเวณเร่ง เช่น ช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ที่มากกว่า ซึ่งมีประสิทธิภาพในการแยกอิเล็กตรอนกับโฮลออกจากกัน (Charge separation) ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าวัฏภาครูไทล์ แม้ว่าความเป็นผลึกของวัฏภาครูไทล์จะดีกว่าก็ตาม ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสมีประสิทธิภาพในการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ [11]



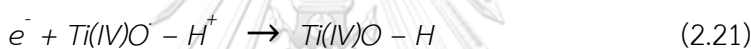
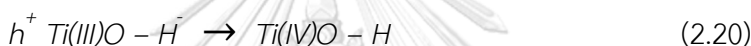
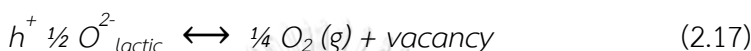
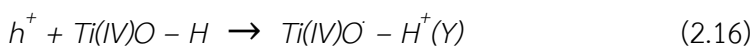
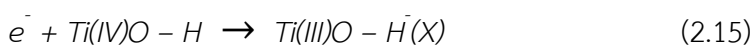
ภาพที่ 2.11 (ก) การบิดตัวของออกตะฮีดรอลยูนิตไปตามระนาบที่ต่างกัน รูป A เป็นการหดแบบเตตระโกนอล (Tetragonal distortion, compression) รูป B เป็นการยืดแบบเตตระโกนอล (Tetragonal distortion, elongation) รูป C เป็นการบิดแบบรอมบิก (Rhombic distortion) และรูป D เป็นการบิดแบบไตรโกนอล (Trigonal distortion) [25] และ (ข) การใช้ขอบและมุมร่วมกันในลักษณะต่างๆ [26]



ภาพที่ 2.12 ช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 3 ภูมิภาค [12]

○ ไทเทเนียมไดออกไซด์กับกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกิดขึ้นเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับ ช่องว่างพลังงาน แสดงปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.14) – (2.22) [27]

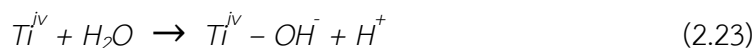


ปฏิกิริยาที่ (2.14) คือ กระบวนการดูดกลืนแสง ปฏิกิริยาที่ (2.15) – (2.19) คือ ปฏิกิริยารีดออกซ์ของกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ปฏิกิริยาที่ (2.20) – (2.22) เป็นช่องทางของการกลับมารวมกลุ่มกันของอิเล็กตรอนและโฮล ปฏิกิริยาที่ (2.16) และ (2.17) เป็นปฏิกิริยาการแข่งขันของโฮลเพื่อก่อให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (OH[•]) และช่องว่างของออกซิเจนตามลำดับ และปฏิกิริยาผันกลับได้ของปฏิกิริยาที่ (2.17) ก่อให้เกิด O²⁻(g) ซึ่งเป็นสารตัวกลาง (Intermediate species) บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ตามบริเวณบกพร่อง (Defect sites) ที่อยู่ภายใน (Bulk) หรือบนพื้นผิว (Surface) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [27] หรืออาจเกิดการรวมตัวกันภายหลังและปล่อยพลังงานในรูปของความร้อนหรือโฟตอนออกมา [11] สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (Degussa: P25) มีการศึกษายืนยันแล้วว่า โฮลมักจะปรากฏอยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์และเกิดการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่บริเวณจุดจับบนพื้นผิว (Surface trapping sites) มากกว่าจะเกิดภายในโครงสร้างแลคติก (Lactic trapping sites) [28]

นอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังกล่าวข้างต้นที่จะมีผลต่อกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแล้ว ลักษณะโดยรวม (Bulk properties) และลักษณะทางพื้นผิว (Surface properties) ยังถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการ

- ลักษณะโดยรวม เช่น ความเป็นผลึก (Crystallinity) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกสูงจะมีบริเวณบกพร่องน้อย ทำให้การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (Charges recombination) ลดลง [11] นอกจากนี้ความเป็นผลึกสูงยังทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้มากขึ้น (Charge mobility) ซึ่งบริเวณบกพร่องสามารถเกิดขึ้นได้มากหรือน้อยเป็นผลมาจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การให้ความร้อนสูงแก่ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมเชิงพาณิชย์ (ประมาณ 700 – 900 องศาเซลเซียส) ทำให้มีความเป็นผลึกสูงขึ้น เป็นต้น
- ลักษณะทางพื้นผิว กล่าวคือแม้ว่าอิเล็กตรอนและโฮลจะมีค่าพลังงานมากกว่าค่าพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิด (Gibbs free energy หรือ ΔG^0_{298K}) ของน้ำหรือสารอินทรีย์ในน้ำ แต่หากตัวเร่งปฏิกิริยามีบริเวณเร่ง (Active site) บนพื้นที่ผิวน้อย ความเป็นไปได้ที่อิเล็กตรอนและโฮลจะกลับมารวมกลุ่มกันมีมากขึ้น [10]

จากรายงานการวิจัยของ Suttiponparnit และคณะ [29] ที่ทำการศึกษาผลของพื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมต่อค่าความเป็นกรด - เบสของสารละลายพบว่าเมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำปราศจากไอออนมากขึ้นจะทำให้สารละลายมีค่าความเป็นกรด - เบส ลดลง เนื่องจากมีปริมาณโปรตอนในสารละลายมากขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (2.23) อีกทั้งที่ค่าความเป็นกรด - เบส หนึ่งๆ ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อนุภาคมีโอกาสชนกันเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการรวมตัวที่มากขึ้น



ในขณะที่ทำการศึกษาผลของชนิดของวัฏภาคต่อค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์พบว่า ชนิดของวัฏภาคไม่มีผลต่อค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์แต่อย่างใด ความแตกต่างที่เกิดขึ้นในแต่ละรายงานการวิจัยเกิดขึ้นเนื่องจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

○ การประยุกต์ไทเทเนียมไดออกไซด์

นอกจากการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแล้ว ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น เป็นส่วนผสมของครีมกันแดด อุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ กระจก เบื้อง สีทาบ้าน และการผลิตกระจกอัจฉริยะ (Self-cleaning glass) [30]

- อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีเสถียรภาพทางเคมีสูงที่จะไม่ทำให้ครีมกันแดดเปลี่ยนสีเมื่อสัมผัสกับแสงยูวี ในช่วงความยาวคลื่น 280 – 400 นาโนเมตร ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นส่วนผสมของครีมกันแดดที่ใช้กันทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกเคลือบด้วยซิลิกาหรืออะลูมินา เพื่อป้องกันการสัมผัสโดยตรงกับน้ำ ซึ่งจะทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ที่เป็นสาเหตุหลักของการเกิดมะเร็งผิวหนัง
- อุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ กระจก เบื้อง และสีทาบ้าน ไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกนำไปเคลือบพื้นผิวของปูนซีเมนต์และกระจก เบื้อง เพื่อช่วยกำจัดกลิ่นและป้องกันการเกิดตะกอนที่พื้นผิว (Anti-fouling) เนื่องจากเมื่ออนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับน้ำ จะเกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัลที่สามารถเปลี่ยนโมเลกุลของสารอินทรีย์ให้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ
- การผลิตกระจกอัจฉริยะ ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสถูกนำมาใช้เป็นส่วนเคลือบกระจก เนื่องจากสามารถดูดกลืนแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นในช่วงใกล้กับแสงขาวได้มากที่สุด เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ซึ่งถือเป็นส่วนที่ชอบน้ำ เมื่อกระจกโดนฝนจะทำให้สามารถชะล้างสิ่งสกปรกออกพร้อมกับน้ำฝนที่ไหลผ่านกระจก

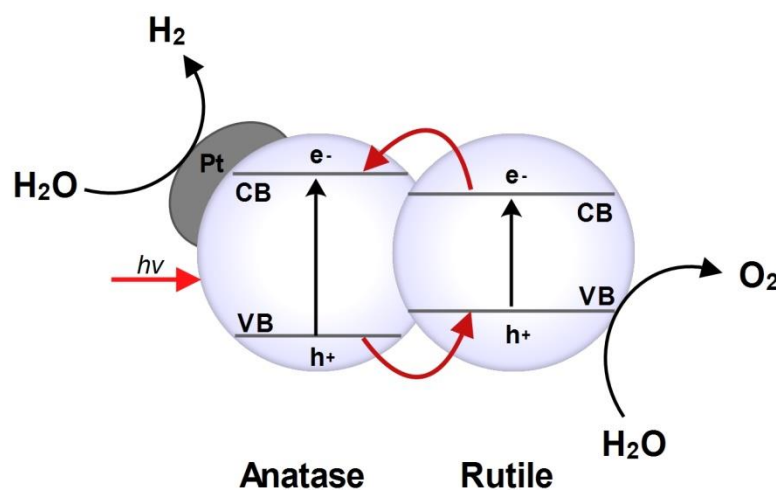
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ [31] ศึกษาการดูดซับกลีเซอรอลจากน้ำล้างไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ตัวดูดซับ 3 ชนิด คือ ถ่านกัมมันต์ ดินขาวและซีโอไลต์ พบว่าถ่านกัมมันต์ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด จากนั้นทำการปรับปรุงพื้นผิวของตัวดูดซับด้วย 2 วิธีการ คือ การให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (1,000 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย และการออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกเข้มข้น พบว่าการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับมีสมบัติไม่ชอบน้ำ เนื่องจากเกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันชนิดออกซิเจน (Oxygenated functional group) เช่น คาร์บอกซิลิก ไฮดรอกซิล คาร์บอนิลและกรดแล็กโทนิค ทำให้สามารถดูดซับกลีเซอรอลมากขึ้น การออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกเข้มข้นทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับมีสมบัติชอบน้ำ เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับมากขึ้น ทำให้สามารถดูดซับกลีเซอรอลได้น้อยลง กล่าวได้ว่าพื้นผิวตัวดูดซับแบบไม่ชอบน้ำสามารถดูดซับ กลีเซอรอลได้ดีกว่าพื้นผิวตัวดูดซับแบบชอบน้ำ

Ramirez และคณะ [32] ศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนทอนร่วมกับระบบเอสปีอาร์แบบใช้ออกซิเจน พบว่าสามารถลดค่าซีโอดีได้ถึงร้อยละ 90 ค่าคาร์บอนอินทรีย์รวมลดลงร้อยละ 72 และเวลาที่ใช้ในการบำบัดลดลงเป็นครึ่งหนึ่งของระบบบำบัดเอสปีอาร์ เนื่องจากกระบวนการโฟโต-เฟนทอนทำให้เกิดการสลายตัวของเมทานอลในน้ำเป็นผลให้จุลินทรีย์ขนาดเล็กในกระบวนการเอสปีอาร์สามารถเจริญเติบโตได้ ประสิทธิภาพจึงสูงขึ้น และเวลาที่ใช้ในกระบวนการเอสปีอาร์ลดลง

Wang และคณะ [33] ศึกษาผลของความแตกต่างทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำ โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ที่เตรียมได้กับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมทั้ง 3 ชนิด คือ P25 ST-21 และ ST-31 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม P25 ให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด เนื่องจากเกิดผลเสริมกันของวัฏภาค อนาเทสและวัฏภาครูไทล์ (Synergetic effect) กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อได้รับพลังงานเพียงพอ อิเล็กตรอนจะเปลี่ยนระดับพลังงานจากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปสู่แถบพลังงานคอนดักชัน โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดรูไทล์มีช่องว่างพลังงานแคบกว่า ทำให้เกิดอิเล็กตรอนบนแถบพลังงาน คอนดักชันเคลื่อนผ่านไปสู่แถบพลังงานเดียวกันของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส ในขณะที่โฮลบนแถบพลังงานวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสจะเคลื่อน

ผ่านไปสู่แถบพลังงานเดียวกันของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ จึงลดผลการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคเดี่ยว การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ แสดงดังภาพที่ 2.13

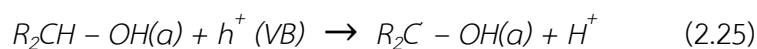


ภาพที่ 2.13 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม

[33]

Patsoura และคณะ [21] ศึกษาการสลายตัวของสารปนเปื้อนอินทรีย์ในสารละลายสังเคราะห์ที่มีเมทานอล เอทานอล และกรดแอสซิติคเป็นองค์ประกอบร่วมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Pt/TiO₂ ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวี พบว่าสารปนเปื้อนอินทรีย์ในน้ำช่วยให้อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารปนเปื้อนอินทรีย์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโฮลได้ เป็นผลให้ลดอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล (Charge recombination) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารปนเปื้อนอินทรีย์ เช่น เมทานอลและเอทานอล ทำให้ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้นในเวลาเท่าเดิม แต่เนื่องจากเมทานอลมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าเอทานอล เป็นผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้รวดเร็วกว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น พบว่าอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของสารปนเปื้อนอินทรีย์ในน้ำน้อยลงมากและมีแก๊สออกซิเจนที่ได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันของน้ำบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้เกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

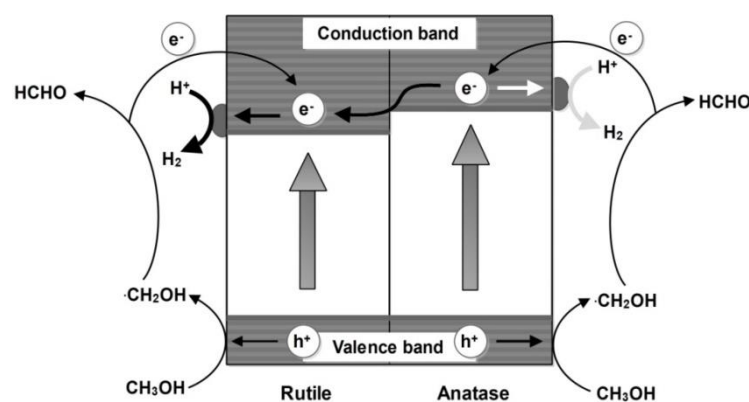
Chen และคณะ [34] ศึกษาผลของวัสดุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และชนิดของสารละลาย แอลกอฮอล์ต่อประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่างร้อยละ 1.5 โดย น้ำหนักของทองที่ใช้ปรับปรุงพื้นผิวตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคต่างๆ จำนวน 5 ชนิด ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาคผสม P25 ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคอนาเทสจาก การเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาคอนาเทสจาก การเตรียมด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยน้ำ (Hydrothermal) ไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาค บรูคไคต์ และไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาครูไทล์จากการเตรียมด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยน้ำ สารละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ จำนวน 5 ชนิด ได้แก่ น้ำปราศจากไอออน สารละลายเมทานอล สารละลายเอทานอล สารละลายเอทิลีนไกลคอล และสารละลายกลีเซอรอล พบว่า ร้อยละ 1.5 โดย น้ำหนักของทองที่ใช้ปรับปรุงพื้นผิวตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาคผสม P25 สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้สูงสุดในทุกชนิดของสารละลาย เนื่องจากเกิดผลเสริมกันของวัสดุภาค อนาเทสและวัสดุภาครูไทล์ และความสามารถในการจับอิเล็กตรอนของอนุภาคทองคำนาโน เป็นผลให้ ลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ในขณะที่สารละลายกลีเซอรอลให้ประสิทธิภาพในการผลิต แก๊สไฮโดรเจนสูงสุด เนื่องจากโครงสร้างของกลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า สารละลายแอลกอฮอล์ชนิดอื่น ทำให้กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเกิดผ่าน แอลฟา-ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\alpha - OH^{\cdot}$) เกิดขึ้นได้ดี เป็นผลให้จำนวนโปรตอนในสารละลายและอัตรา การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แสดงปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (2.24) – (2.25)



Liu และคณะ [19] ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำและกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นิเกิลออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาคผสม P25 พบว่า การเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยวิธีการแทรกซึม (Impregnation method) และเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เชิงพาณิชย์วัสดุภาคผสม P25 ที่เผาด้วยอุณหภูมิเดียวกัน 3 เท่า จึงสามารถสรุปได้ว่านิเกิลออกไซด์ สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากเกิดรอยต่อพีเอ็น ($p - n$ junction) ระหว่าง 2 ตัวเร่งปฏิกิริยา นิเกิลออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น

สารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ทำให้ช่วยลดผลการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล เมื่อศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพบว่าแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมาจาก 2 กระบวนการ คือ การสลายตัวของน้ำและการสลายตัวของกลีเซอรอล แต่อย่างไรก็ตามเมื่อศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำ พบว่าปริมาณแก๊สที่ผลิตได้มีน้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลร่วมในสารละลาย จึงสามารถสรุปได้ว่าการใส่สารดักจับโฮล (Hole scavenger) ช่วยให้ประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น

Kho และคณะ [35] ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารละลายเมทานอลที่มีอนุภาคคอลลอยด์ของโลหะแพลทินัมโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสมเตรียมจากกระบวนการการเผาแบบเฟลมสเปรย์ (Flame spray pyrolysis) จากนั้นเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้สารเจือปนที่ไม่ต้องการสลายตัวก่อนนำไปใช้งาน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ประกอบด้วยร้อยละโดยโมลของวัฏภาคอนาเทสเป็น 4 – 95 พบว่าร้อยละโดยโมลของวัฏภาค อนาเทสระหว่าง 13 – 79 แสดงผลเสริมกันของวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์ และที่ร้อยละโดยโมลของวัฏภาคอนาเทสเป็น 39 ให้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้มากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัฏภาคอนาเทสหรือวัฏภาครูไทล์เป็นชนิดหลัก 2 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าเมทานอลสามารถเกิดเป็นไฮดรอกซีเมทิลเรดิคัล (Hydroxymethyl radical: $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) ได้เนื่องจากถูกออกซิไดซ์โดยไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) ไฮดรอกซีเมทิลเรดิคัลสามารถให้อิเล็กตรอนเพิ่มเข้าสู่แถบพลังงานคอนดักชันได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.14 ทำให้ปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเกิดได้มากขึ้น นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน



ภาพที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากผลเสริมกันของวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์รวมถึงการเติมอิเล็กตรอนเข้าสู่แถบพลังงานคอนดักชันโดยไฮดรอกซีเมทิลเรดิคัล [35]

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 การวิเคราะห์ซีโอดี

1. โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade, UNIVAR)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
3. เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade, QRëC)
4. ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4 , AR grade, POCH)
5. เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ ($[Fe(o-phen)_3]SO_4$, AR grade, Merck)
6. แอมโมเนียม (II) ซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), AR grade, UNIVAR)

3.1.2 การวิเคราะห์บีโอดี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$, AR grade, CARLO)
2. โซเดียมไอโอดัด (NaI , AR grade, UNILAB)
3. โซเดียมเอไซด์ (NaN_3 , AR grade, LABCHEM)
4. แมงกานีส (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($MnSO_4 \cdot H_2O$, AR grade, UNIVAR)
5. โซเดียมไธโอซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, ศึกษารัณฑ์พาณิชย์)
6. แป้งมัน (Tapioca starch)
7. โทลูอิน (99.8% $C_6H_5CH_3$, Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)
8. แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, AR grade, UNILAB)
9. ไอร์ออน (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, AR grade, QRëC)
10. แมกนีเซียมซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, AR grade, QRëC)

3.1.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

1. เฮกเซน (C_6H_{14} , AR grade, QRëC)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)

3.1.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ

1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade, QRèC)
2. โพรพานอล (C_3H_8O , AR grade, QRèC)
3. โทลูอีน (99.8% $C_6H_5CH_3$, AR grade, Fisher Chemical)
4. ผงฟีนอลฟทาลีน ($C_{20}H_{14}O_4$, AR grade, LOBAL Chemie)
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (95% C_2H_5OH , AR grade, QRèC)

3.1.5 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่

1. ไอโซโพรพานอล (C_3H_8O , AR grade, QRèC)
2. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (35.4% HCl, AR grade, RANKEM)
3. โบรโมฟีนอลฟลู อินดิเคเตอร์ ($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$, AR grade, LOBAL Chemie)

3.1.6 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

1. อะซิโตนไนไตรล์ (C_2H_3N , AR grade, MACRON)
2. กลีเซอรอล (99.5% $C_3H_8O_3$, AR grade, QRèC)
3. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% H_2SO_4 , Certified ACS Plus grade, Fisher Chemical)

3.1.7 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์

1. กรดไนตริก (65% HNO_3 , AR grade, QRèC)
2. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade, QRèC)
3. โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3 , AR grade, UNIVAR)
4. สารละลายบัฟเฟอร์สำหรับสอบเทียบค่าความเป็นกรด-เบส ที่ความเป็นกรด-เบส 4 7 และ 10

3.1.8 อื่นๆ

1. แบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$, AR grade, Sigma-aldrich)
2. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (P25 TiO_2 , AR grade, Sigma-aldrich)
3. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดรูไทล์ (Rutile TiO_2 , AR grade, Sigma-aldrich)
4. แก๊สอาร์กอน (99.999% Ar, Praxair Thailand)

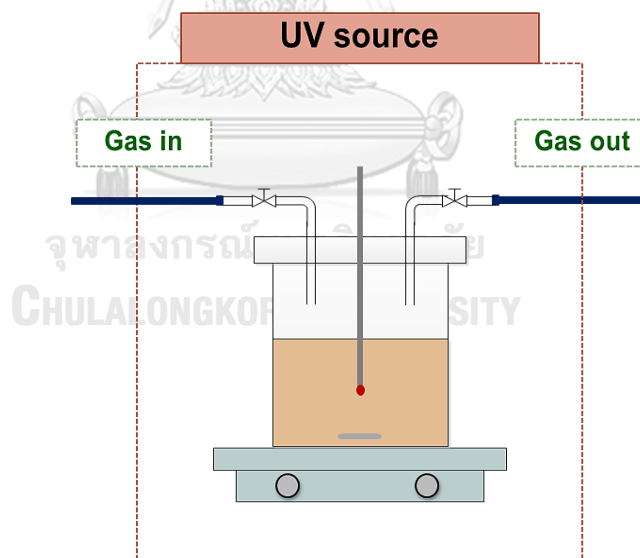
5. แก๊สผสมมาตรฐาน (Standard gas) ประกอบด้วย แก๊สฮีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สเอทิลีน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างละร้อยละ 1 โดยปริมาตรในแก๊สอาร์กอน (Linde Thailand)

3.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. กระดาษกรองเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร (Whatman, Thailand)
2. ถุงเก็บแก๊ส (Tedlar[®] Bags Push Lock Valve, SUPELCO)

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงทรงกระบอกกลางทำจากแก้วไพเรกซ์ ปริมาตรรวม 200 มิลลิลิตร
2. หลอดเมอร์คิวรีความดันสูงขนาด 120 วัตต์ ความยาวคลื่น 100 – 600 นาโนเมตร (120 W UV High pressure mercury lamp) รุ่น RUV 533 BC ประเทศฮอลแลนด์
3. ตู้ป้องกันรังสียูวี (UV-protected box) ขนาด 0.68 m x 0.68 m x 0.78 m ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

4. เครื่องชั่งความละเอียด 2 ตำแหน่ง (GF-2000, A&D Company Limited) และเครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (ME204, Mettler Toledo)
5. เครื่องให้ความร้อนและกวนสารละลาย (Ceramag Midi, IKA[®] Works USA)

6. เครื่องวัดความเข้มแสง (SP-82UV, Lutron)
7. โถดูดความชื้น
8. เทอร์โมมิเตอร์
9. ถ้วยเผา
10. ถ้วยระเหย
11. กรวยแยก
12. เครื่องกรองบุคเนอร์
13. เครื่องดูดสุญญากาศพร้อมขวดดูดสุญญากาศ
14. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter, RISEPRO)
15. หลอดย่อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร
16. ขวดบีโอดีขนาด 300 มิลลิลิตร พร้อมจุกแก้ว
17. ตู้บลมร้อน (FP115, BINDER Thailand)
18. เครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลม (SSeriker II, Vision scientific)
19. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Alserteknik, Protherm Furnaces)
20. ตู้เย็นบ่มบีโอดี (FOC 255J, VELP scientific)
21. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra-sonic water bath, CREST)
22. เครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบดิจิทัล (DFC26, AALBORG)
23. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์

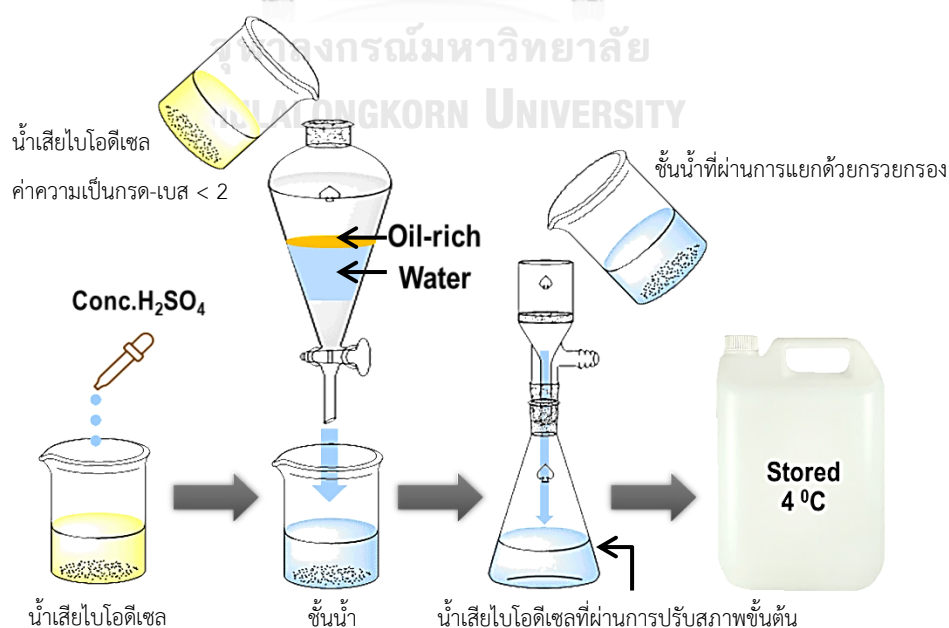
1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, D8 ADVANCE, Bruker)
2. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and pore size analyzer, Autosorb-1, Quantachrome)
3. เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล (Diffuse reflectance ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-2550, Shimadzu)

4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวตรวจวัดชนิดเทอร์มัลคอนดักทีวิตี (Gas chromatograph with thermal conductivity detector, GC-2014, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท Packed column ชนิด molecular sieve 5A (packed column: molecular sieve 5A, Restek)
5. เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatograph with RID-10A refractive index detector, LC-10ADVP, Shimadzu) คอลัมน์ประเภท แลกเปลี่ยนไอออน ชนิด Aminex HPX-87H (Ion-exclusion: aminex HPX-87H, BIO-RAD)

3.5 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การปรับสภาพน้ำเสียไบโอดีเซลขั้นต้น

1. นำน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมาปรับค่าความเป็นกรด-เบส ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จนกระทั่งมีค่าความเป็นกรด-เบสน้อยกว่า 2 (ภาพที่ 3.2)
2. เขย่าในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้จนกระทั่งชั้นน้ำและชั้นน้ำมันแยกออกจากกัน
3. แยกชั้นน้ำหรือน้ำเสียที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้นใส่แกลลอนพลาสติกและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส [7] เพื่อรอการใช้งาน
4. วิเคราะห์สมบัติน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้นตามภาคผนวก ก



ภาพที่ 3.2 กระบวนการปรับสภาพน้ำเสียขั้นต้น

3.5.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1. ชั่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์คุณภาพผสม (P25) ประมาณ 0.2 กรัม ลงในถ้วยเผา จากนั้นนำไปแคลไซต์ในเตาเผาอุณหภูมิสูงภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 500 550 600 650 700 750 800 850 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. บรรจุตัวอย่างที่ได้ลงในขวดสีชาและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน
3. วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน การวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงาน และการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ (ภาคผนวก ข)

3.5.3 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ 0.4 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงและใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร
2. นำน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพปริมาตร 100 มิลลิลิตร บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสง
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ที่ประกอบสำเร็จแล้ววางบนเครื่องให้ความร้อนและกวนสารละลายภายในตู้ป้องกันรังสียูวีโดยใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนสารละลาย 500 รอบ/นาที
4. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้แก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 570 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มต้นการทดลองด้วยการให้แสงยูวีจากหลอดเมอร์คิวรีความดันสูง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. เมื่อสิ้นสุดการทดลอง เก็บแก๊สที่เกิดขึ้นด้วยถุงเก็บแก๊สโดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สตัวพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหลเช่นเดียวกับข้อ 4) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ชนิดและปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีตามภาคผนวก ค
6. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 และวิเคราะห์ปริมาณซีไอดี บีไอดีและน้ำมันและไขมันตามภาคผนวก ก

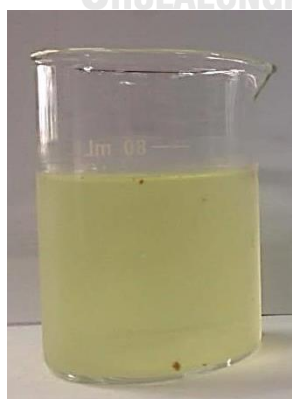
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลก่อนและหลังการปรับสภาพขั้นต้น การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อวิฤภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ และการศึกษาสัมประสิทธิ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้

4.1 สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลและน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้น

น้ำเสียไบโอดีเซลที่ใช้ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่น ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ก) ดัชนีคุณภาพน้ำเสียดังกล่าวแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่ามีความเป็นกรดอ่อน ประกอบด้วยสบู่อ้อยละ 50.68 – 51.75 กรดไขมันอิสระร้อยละ 1.09 – 1.23 และกลีเซอรอล 0.11 – 0.12 โมลต่อลิตร เมื่อพิจารณาค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน ทีดีเอสและเอสเอส เทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม พบว่าค่าซีไอดีสูงกว่าค่ามาตรฐาน 296 – 367 เท่า ค่าบีไอดีสูงกว่าค่ามาตรฐาน 10 – 20 เท่า น้ำมันและไขมันสูงกว่าค่ามาตรฐาน 31 – 47 เท่า ค่าทีดีเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 2.5 – 4.5 เท่า และค่าเอสเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 3.5 – 4.2 เท่า



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.1 (ก) น้ำเสียไบโอดีเซลก่อนการบำบัด (ข) น้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้น

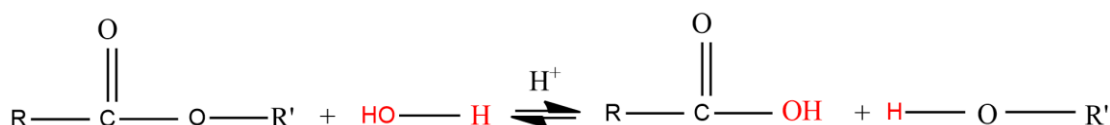
ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียไปโอติเซลก่อนและหลังการปรับสภาพขั้นต้น

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน [7]	น้ำเสียไปโอติเซลก่อนการปรับสภาพขั้นต้น	น้ำเสียไปโอติเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้น
ค่าความเป็นกรด-เบส	5.5 – 9.0	4.07 – 4.12	1.12 – 1.22
ค่าบีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	620 – 1,193	210 – 460
ค่าซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	118,220 – 146,878	60,815 – 96,600
น้ำมัน/ไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	464 - 710	336 – 1,338
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		50.68 – 51.75	31.05 – 33.33
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		1.09 – 1.23	7.63 – 7.82
กลีเซอรอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		0.85 – 0.86	0.98 – 1.11
ค่าทีดีเอส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	7,392 – 13,568	11,496 – 12,584
ค่าเอสเอส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	528 - 628	128 – 312

หมายเหตุ: ทีดีเอส (Total dissolved solid) คือ ของแข็งละลายน้ำ และเอสเอส (Suspended solid) คือ ของแข็งแขวนลอยในน้ำ

เมื่อนำน้ำเสียไปโอติเซลไปผ่านการปรับสภาพขั้นต้นโดยการปรับความเป็นกรด-เบสให้น้อยกว่า 2 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น [7] พบว่าของเหลวแยกออกเป็น 2 ชั้น คือ ชั้นบนซึ่งเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่น ประกอบด้วยกรดไขมันที่เกิดจากกระบวนการผลิตไปโอติเซล และชั้นล่างเป็นชั้นน้ำมีสีขุ่น เมื่อวิเคราะห์ดัชนีคุณภาพน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าประกอบด้วยสบู่ร้อยละ 31.05 – 33.33 กรดไขมันอิสระร้อยละ 7.63 – 7.82 และกลีเซอรอล 0.13 – 0.15 โมลต่อลิตร เมื่อพิจารณาค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน ทีดีเอสและเอสเอส เทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม พบว่าค่าซีโอดียังสูงกว่าค่ามาตรฐานประมาณ 152 – 242 เท่า ค่าบีโอดีสูงกว่าค่ามาตรฐาน 3.5 – 7.7 เท่า น้ำมันและไขมันสูงกว่าค่ามาตรฐาน 22 – 89 เท่า ค่าทีดีเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 3.8 – 4.2 เท่า และค่าเอสเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 0.8 – 2.2 เท่า จากข้อมูลดังกล่าวจะเห็นว่าน้ำเสียไปโอติเซลหลังจากการปรับสภาพขั้นต้นมีคุณภาพดีขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำเสียไปโอติเซลก่อนการปรับสภาพ ยกเว้นปริมาณกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการปรับสภาพน้ำด้วยกรดเป็นการเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารละลาย ทำให้สารอินทรีย์ที่มีหมู่เอสเทอร์ (R-COOR') เช่น ไปโอติเซลหรือ

เมทิลเอสเทอร์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เปลี่ยนหมู่เอสเทอร์เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก (R-COOH) เช่น กรดไขมันอิสระ และแอลกอฮอล์ (R-OH) เช่น กลีเซอรอล เป็นหมู่ฟังก์ชัน ทำให้น้ำเสียไปโอดีเซลหลังการปรับสภาพขั้นต้นมีปริมาณกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ไฮโดรไลซิส

จากตารางที่ 4.1 แม้ว่าการปรับสภาพน้ำเสียขั้นต้นสามารถทำให้น้ำมีคุณภาพดีขึ้น แต่ยังมีดัชนีคุณภาพน้ำไม่ผ่านมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม จึงต้องผ่านการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อวัฏภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์

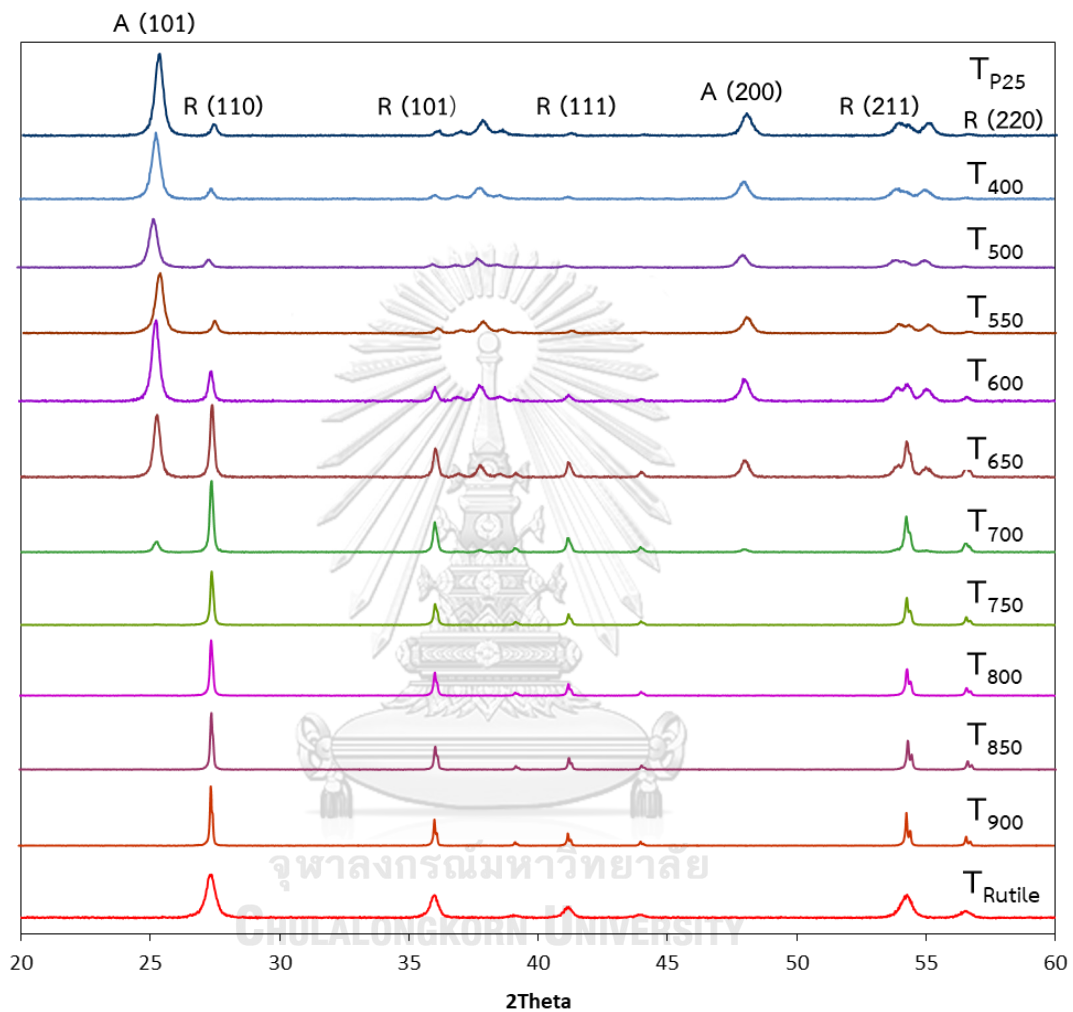
เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อวัฏภาคและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ ผู้วิจัยได้วิเคราะห์โครงสร้างของผลึกและขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ค่าช่องว่างแถบพลังงาน และการวิเคราะห์ความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งมีผลการวิเคราะห์ดังนี้

4.2.1 โครงสร้างของผลึกและขนาดอนุภาค

ภาพที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (T_{P25}) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมที่นำมาแคลไซด์ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (T₄₀₀ – T₉₀₀) และไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ (T_{Rutile}) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.44° 36.08° 41.00° 54.32° และ 56.63° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (110) (101) (111) (211) และ (220) ตามลำดับ ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (T_{P25}) แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.33° และ 48.07° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101) และ (200) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส (JCPDS card no. 21-1272)

และแสดงพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.44° 36.08° 41.00° 54.32° และ 56.63° ซึ่งบ่งบอกลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ (JCPDS card no. 21-1276) เมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมไปเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 (T₄₀₀) 500 (T₅₀₀) 550 (T₅₅₀) 600 (T₆₀₀) 650 (T₆₅₀) 700 (T₇₀₀) 750 (T₇₅₀) 800 (T₈₀₀) 850 (T₈₅₀) และ 900 (T₉₀₀) องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 – 550 องศาเซลเซียส จะปรากฏพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.33° และ 48.07° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101) และ (200) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส จึงกล่าวได้ว่าวัฏภาคอนาเทสยังคงเป็นวัฏภาคหลักในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ในช่วงอุณหภูมิ 600 – 650 องศาเซลเซียส จะปรากฏพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.44° 36.08° 41.00° และ 56.63° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (110) (101) (111) และ (220) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์มีความเข้มมากขึ้น ในขณะที่พิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.33° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสมีความเข้มลดลง และพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 48.07° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (200) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทส ยังคงมีความเข้มไม่เปลี่ยนแปลง จึงกล่าวได้ว่าในช่วงอุณหภูมิ 600 – 650 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากอนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์ ส่วนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ความเข้มของพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.33° และ 48.07° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101) และ (200) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสมีความเข้มลดลงเป็นอย่างมาก ในขณะที่ความเข้มของพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.44° 36.08° 41.00° 54.32° และ 56.63° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (110) (101) (111) (211) และ (220) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์มีความเข้มเพิ่มมากขึ้น จึงกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส วัฏภาคอนาเทสเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์เกือบสมบูรณ์ และเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่า 750 องศาเซลเซียส ปรากฏเฉพาะพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.44° 36.08° 41.00° 54.32° และ 56.63° ซึ่งแสดงถึงระนาบ (110) (101) (111) (211) และ (220) ของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ จึงกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป วัฏภาคอนาเทสเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์อย่างสมบูรณ์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือวัฏภาคอนาเทสไปเป็นวัฏภาครูไทล์ด้วยการให้ความร้อน (Anatase – rutile transformation) เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึก (Nucleation and growth) โดยนิวเคลียสดังกล่าวจะเริ่มเกิดขึ้นจากส่วนในของผลึกและขยายขนาดขึ้น จนกระทั่งทำให้ขนาดของอนุภาคอนาเทสถึงจุดวิกฤต เมื่อนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาค อนาเทสจะเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์ [36] โดยทั่วไปการ

เปลี่ยนแปลงวัฏภาคจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 – 700 องศาเซลเซียส แต่ในบางกรณีจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีสารหรืออนุภาคอื่นบดบังบริเวณบกพร่อง (Defect site) ในผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์นั่นเอง [11]



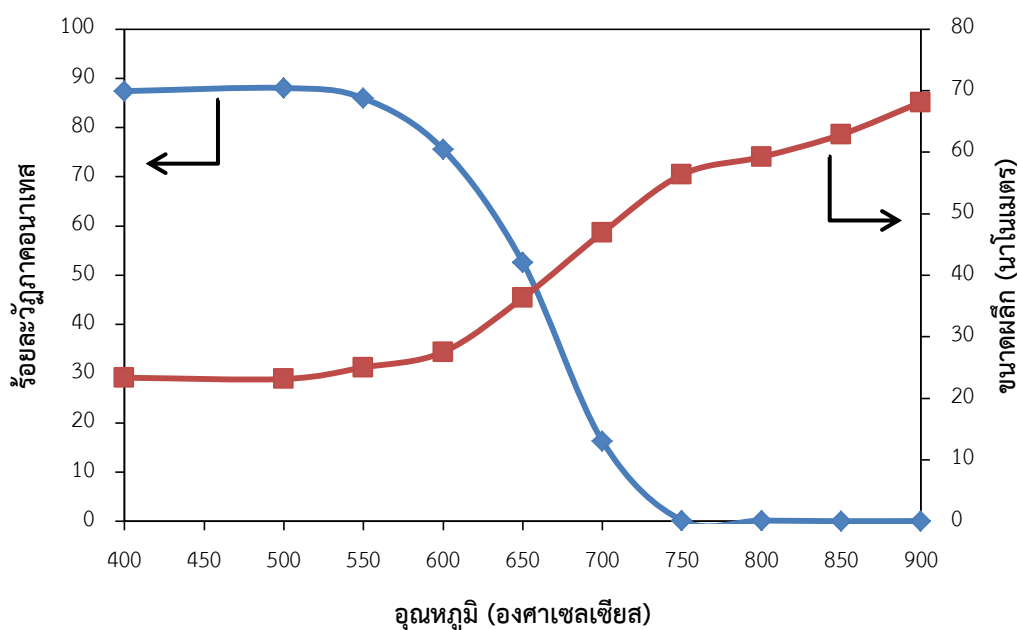
ภาพที่ 4.3 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (T_{P25}) ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ที่นำมาเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส ($T_{400} - T_{900}$) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาครูไทล์ (T_{Rutile})

จากข้อมูลการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้จากสมการที่ (4.1) และ (4.2) [36, 37]

$$R(T) = [1/(1 + 0.8(I_A/I_R))] * 100 \quad (4.1)$$

$$A(T) = 100 - R(T) \quad (4.2)$$

เมื่อ $R(T)$ คือร้อยละของวิภูภาครูไทล์ที่อุณหภูมิต่างๆ $A(T)$ คือร้อยละของวิภูภาคอนาเทสที่อุณหภูมิต่างๆ I_A คือพื้นที่ใต้พีกของระนาบ (101) ของวิภูภาคอนาเทส และ I_R คือพื้นที่ใต้พีกของระนาบ (110) ของวิภูภาครูไทล์



ภาพที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงวิภูภาคและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.4 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงวิภูภาคและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 – 550 องศาเซลเซียส ร้อยละวิภูภาคอนาเทสเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 550 – 600 องศาเซลเซียส จะเริ่มสังเกตเห็นการลดลงของร้อยละวิภูภาคอนาเทสมากขึ้น จนในช่วงอุณหภูมิ 600 – 700 องศาเซลเซียส ร้อยละวิภูภาคอนาเทสจะลดลงอย่างรวดเร็ว จึงอาจกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงวิภูภาคจากอนาเทสเป็นรูไทล์เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมากที่สุด และในช่วงอุณหภูมิ 750 – 900 องศาเซลเซียส จะปรากฏวิภูภาคอนาเทสอยู่ระหว่างร้อยละ 0.20 – 0.09 เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละความเป็นอนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาครูไทล์ (0.00) จึงกล่าวได้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาคผสมสามารถเปลี่ยนเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาคเดี่ยวได้ด้วยการเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือ

เท่ากับ 750 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ [38] ที่พบว่าวัสดุภาควงศาเปลี่ยนเป็นวัสดุภาควงศาไทล์อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ เมื่อนำข้อมูลการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ มาคำนวณขนาดผลึกโดยใช้สมการของ Debye – Scherrer ดังแสดงในสมการที่ 4.3 [39]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

เมื่อ L คือ ขนาดของอนุภาค k คือ แฟกเตอร์รูปทรง เป็นค่าคงที่ไร้หน่วยมีค่าเป็น 0.90 และ β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีก และ θ คือ ค่ามุมที่เกิดพีกสูงสุด สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาควงศาใช้ค่ามุม θ จากระนาบ (101) และไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาควงศาไทล์ใช้ค่ามุม θ จากระนาบ (110)

พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาควงศาผสม (T_{P25}) และวัสดุภาควงศาไทล์มีขนาดผลึกเท่ากับ 22.4 และ 19.7 นาโนเมตร ตามลำดับ จากภาพที่ 4.4 เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาควงศาผสมพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 – 550 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย (23.4 – 25.0 นาโนเมตร) ส่วนช่วงอุณหภูมิ 600 – 750 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็ว (27.5 – 57.4 นาโนเมตร) และในช่วงอุณหภูมิ 800 – 900 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (59.2 – 68.1 นาโนเมตร) จะเห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงวัสดุภาควงศาจากวัสดุภาควงศาเป็นวัสดุภาควงศาไทล์ ขนาดผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจากผลการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึก นอกจากนั้นผลึกจะรวมกันทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น [38] ในขณะที่วัสดุภาควงศาใดวัสดุภาควงศาหนึ่งเป็นวัสดุภาควงศาหลัก การเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกจะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย เช่น ที่อุณหภูมิ 400 – 550 และ 800 – 900 องศาเซลเซียส นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีวัสดุภาควงศาไทล์เป็นวัสดุภาควงศาหลัก ($T_{700} - T_{900}$) กับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาควงศาไทล์ (T_{Rutile}) พบว่า $T_{700} - T_{900}$ มีขนาดใหญ่กว่า T_{Rutile} เนื่องจากวิธีที่ใช้ในการเตรียมที่แตกต่างกัน กล่าวคือไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัสดุภาควงศาไทล์ได้มาจากการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์จากเหมืองไททานิตที่มีความบริสุทธิ์ของวัสดุภาควงศาไทล์มากกว่าร้อยละ 70 มาผ่านกระบวนการสกัดด้วยคลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น [40] ซึ่งแตกต่างจากการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์วัสดุภาควงศาไทล์ในงานวิจัยนี้ที่ใช้กระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ

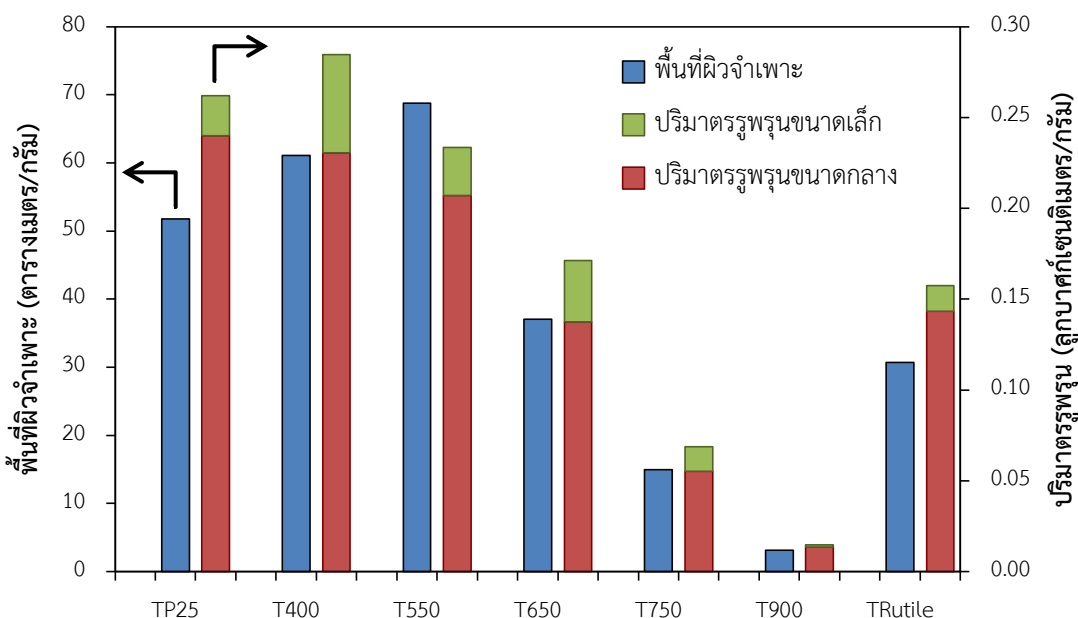
สูง เนื่องจากโดยทั่วไปการให้ความร้อนสูงเป็นกระบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนวัฏภาคอนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์

การแคลไซต์ไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม(T_{P25}) ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์อัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสและวัฏภาครูไทล์ที่แตกต่างกัน เพื่อให้เห็นถึงผลของความแตกต่างของอัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอนาเทสกับวัฏภาครูไทล์ และขนาดผลึกต่อการวิจัยมากขึ้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} T_{550} T_{650} T_{750} และ T_{900} จะถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบกับ T_{P25} และ T_{Rutile} ต่อไป

4.2.2 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

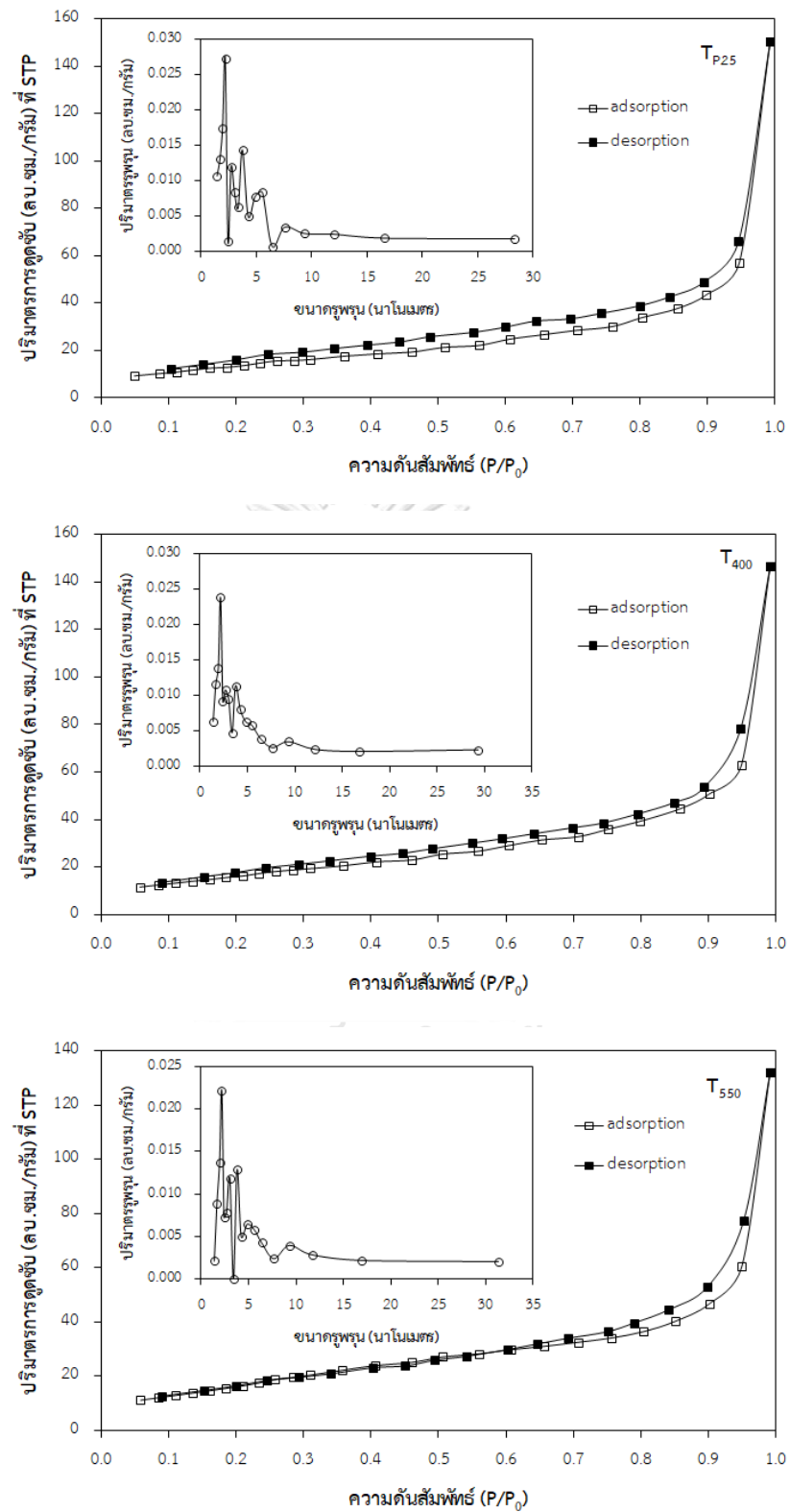
ภาพที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{P25} T_{400} T_{550} T_{650} T_{750} T_{900} และ T_{Rutile} พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม (T_{P25}) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 51.80 ตารางเมตร/กรัม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) และปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore volume) 0.022 และ 0.240 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ตามลำดับ (ภาพที่ 4.5) เมื่อนำไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมไปแคลไซต์ภายใต้ความดันบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิ 400 - 550 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวช่วยกำจัดสารปนเปื้อนออกจากพื้นผิวและรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 550 – 900 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้เกิดการหลอมรวมกันของอนุภาค (Particle sintering) กล่าวคืออนุภาคของวัฏภาคอนาเทสที่อยู่ใกล้กันจะหลอมรวมเข้าหากันทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยการจำลองแบบทางพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular dynamics simulation) ของ Buesser และคณะ [41] ที่พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตรจะเกิดการหลอมรวมเป็นกลุ่มอนุภาคเดียวกันสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1,500 – 2,000 เคลวิน (1,227 – 1,727 องศาเซลเซียส) และจากการศึกษาที่อุณหภูมิ 1,800 เคลวิน (1,527 องศาเซลเซียส) พบว่าเมื่อการหลอมรวมเริ่มเกิดขึ้น พื้นที่ผิวจะลดลงประมาณร้อยละ 6 – 7 ภายในเวลา 0.001 – 0.01 วินาที ต่อพื้นที่ผิวหนึ่งตารางนาโนเมตร จากนั้น 0.01 – 1 วินาที ต่อพื้นที่ผิวหนึ่งตารางนาโนเมตรที่ต่อมาพื้นที่ผิวจะลดลงอีกประมาณร้อยละ 1 – 2 และท้ายที่สุดในช่วง 1 – 100 วินาที ต่อพื้นที่ผิวหนึ่งตารางนาโนเมตรที่ต่อมาพื้นที่ผิวจะค่อยๆ ลดลงในอัตราร้อยละ 10 จนกระทั่งอนุภาคหลอมรวมเป็นอนุภาคเดียวมีลักษณะคล้ายทรงกลม และที่

อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันของรูพรุน (Pore sintering) อีกทั้งรูพรุนอาจเกิดการยุบตัว (Pore collapse) ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนลดลง [38]

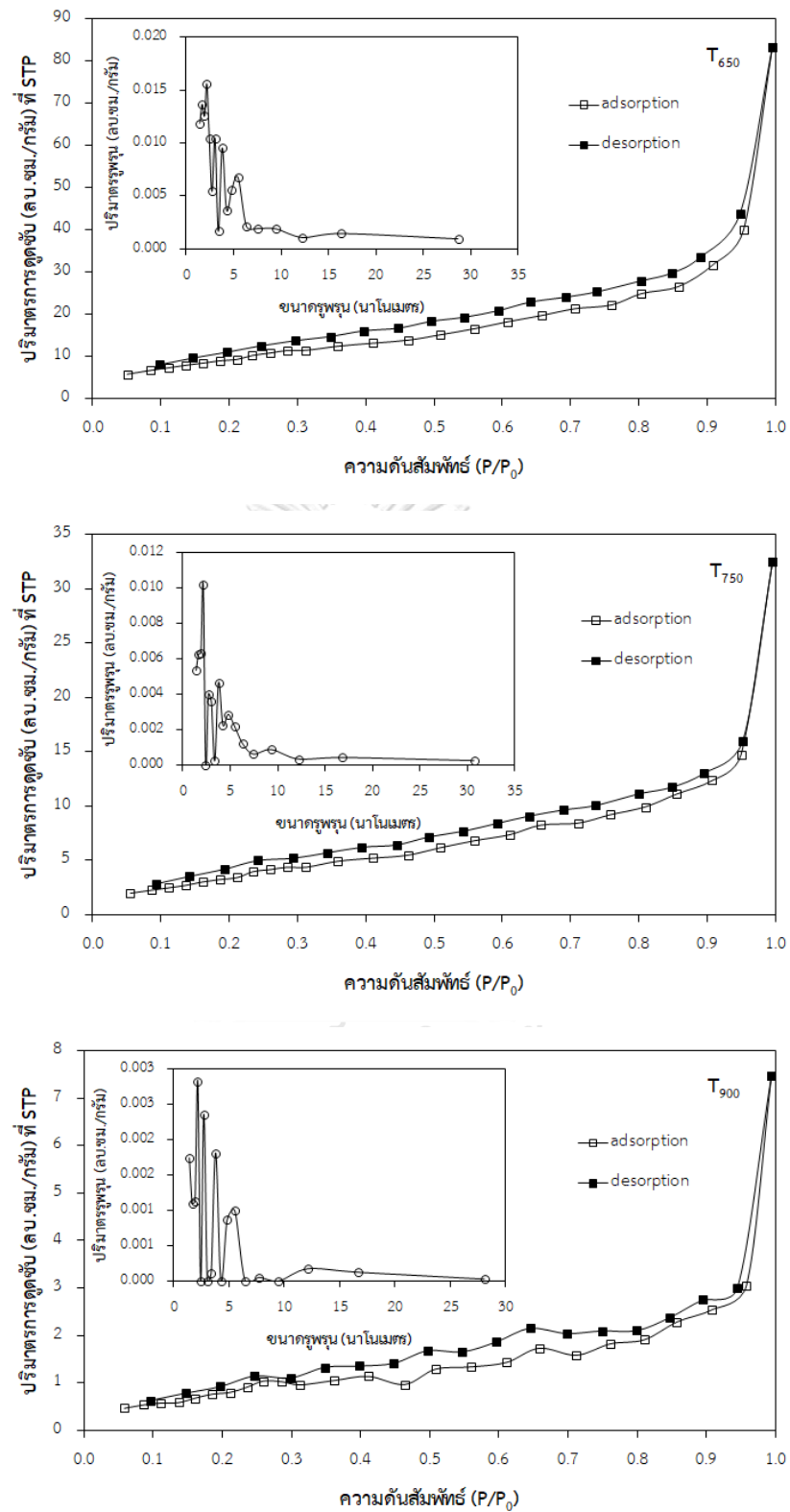


ภาพที่ 4.5 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ

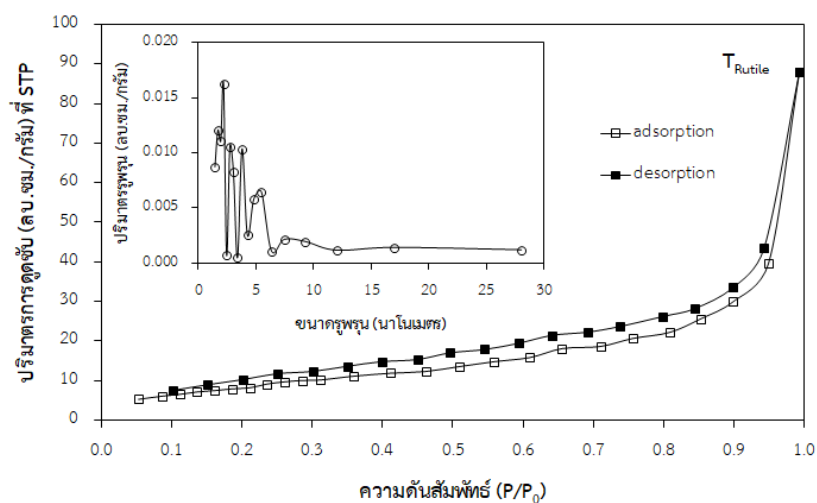
นอกจากนี้ข้อมูลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส ยังสามารถนำมาศึกษารูปร่างไอโซเทิร์มและการแยกตัวของรูพรุนได้ (ภาพที่ 4.6) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้แสดงรูปร่างไอโซเทิร์มแบบที่ 4 ตามการจัดประเภทของ IUPAC (International Union of Pure Applied Chemist) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดวงฮีสเทอรีซิสแบบ H4 (H4-shaped hysteresis loops) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore: 2 – 50 นาโนเมตร) และมีการแยกตัวของรูพรุนในช่วงแคบเช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมและวัฏภาครูไทล์ จึงกล่าวได้ว่าการแคลไซต์ไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลต่อชนิดและการแยกตัวของรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม



ภาพที่ 4.6 ไอโซเทอรัมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ



ภาพที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ (ต่อ)



ภาพที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการแจกตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ (ต่อ)

4.2.3 ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

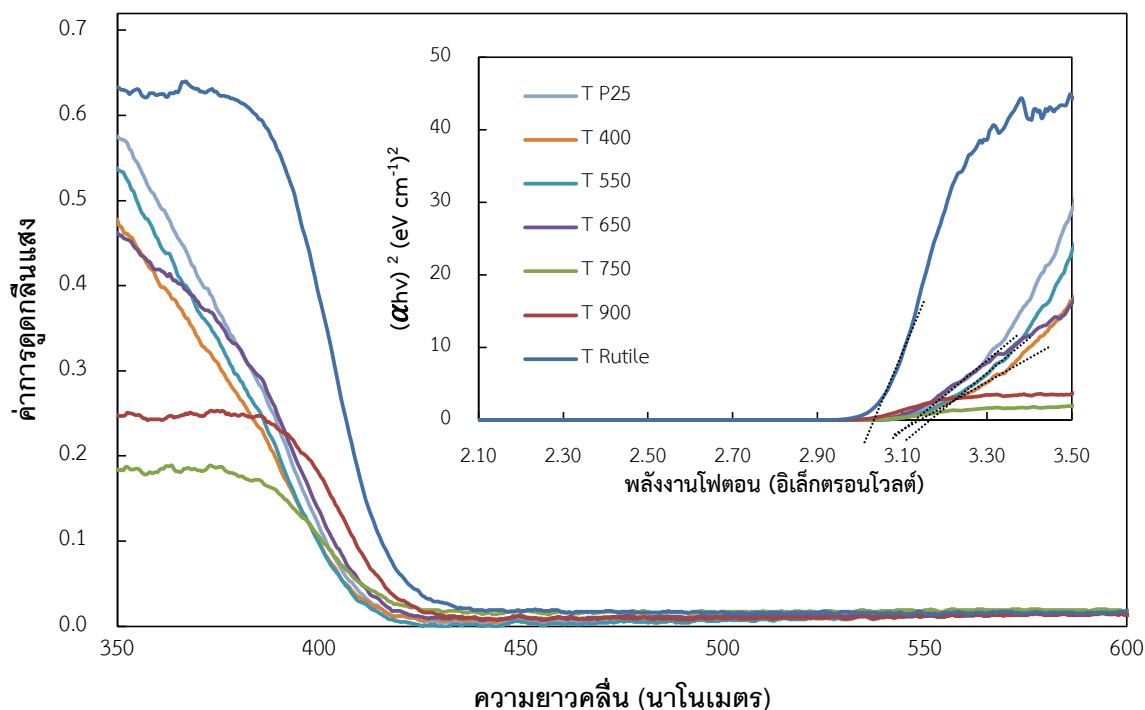
ภาพที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิภาคผสม (T_{P25}) วิภาคครูไทล์ (T_R) และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} T_{550} T_{650} T_{750} และ T_{900} ด้วยเทคนิคการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิลที่ความยาวคลื่น 350 – 600 นาโนเมตร พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกชนิดดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นน้อยกว่า 430 นาโนเมตร หรือความยาวคลื่นในช่วงแสงยูวีเท่านั้น

อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด T_{750} T_{900} และ T_{Rutile} เลื่อนไปทางความยาวคลื่นยาวขึ้นเล็กน้อย (Red shift) เนื่องจากความเป็นรูโวล์ของผลึกซึ่งเป็นวิภาคหลักของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด T_{750} T_{900} และ T_{Rutile} นอกจากนี้ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล สามารถนำมาคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของ Tauc plot และฟังก์ชัน Kubelka – Munk ดังแสดงในสมการที่ (4.4) – (4.6) ตามลำดับ [42]

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

$$(h\nu F(R\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

เมื่อ $h\nu = 1239.7/\lambda \quad (4.6)$



ภาพที่ 4.7 การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆของไทเทเนียมไดออกไซด์และความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอนกับ $(\alpha h\nu)^2$ (รูปแทรก)

เมื่อ $h\nu$ คือพลังงานโฟตอน α คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืน A คือค่าคงที่ (proportional constant) และ E_g คือค่าช่องว่างพลังงาน สำหรับ n จะแตกต่างกันออกไปตามลักษณะการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละวัสดุ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า n เท่ากับ $\frac{1}{2}$ คือ Direct allowed transition และ $F(R\infty)$ เทียบเท่ากับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

จากภาพแทรกของภาพที่ 4.7 เมื่อลากเส้นสัมผัสของเส้นกราฟมาตัดกับแกน X จะได้ค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วิภูภาคผสมและวิภูภาครูไทล์มีค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็น 3.26 และ 3.06 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นๆ ที่รายงานค่าช่องว่างแถบพลังงานของวิภูภาคอนาเทสและวิภูภาครูไทล์เป็น 3.2 และ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ [12, 43] และจากรายงานการวิจัยของ Wang และคณะ [44] พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิภูภาคผสมมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ T₅₅₀ T₆₅₀ T₇₅₀ และ T₉₀₀ มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 3.18 3.15 3.18 3.09 และ 3.06 อิเล็กตรอนโวลต์ จึงกล่าวได้ว่า

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} T_{550} และ T_{650} ซึ่งมีวัฏภาคอนาเทสเป็นหลักมีค่าช่องว่างแถบพลังงานน้อยกว่าใกล้เคียงกับ T_{P25} ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{750} และ T_{900} ที่ซึ่งมีวัฏภาครูไทล์เป็นหลักมีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ T_{Rutile} จึงกล่าวได้ว่าวัฏภาคหลักในองค์ประกอบมีผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งถือเป็นสมบัติภายในของวัฏภาคนั้นๆ และอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซด์เพิ่มมากขึ้นทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคจากวัฏภาคอนาเทสเป็นวัฏภาครูไทล์ [44]

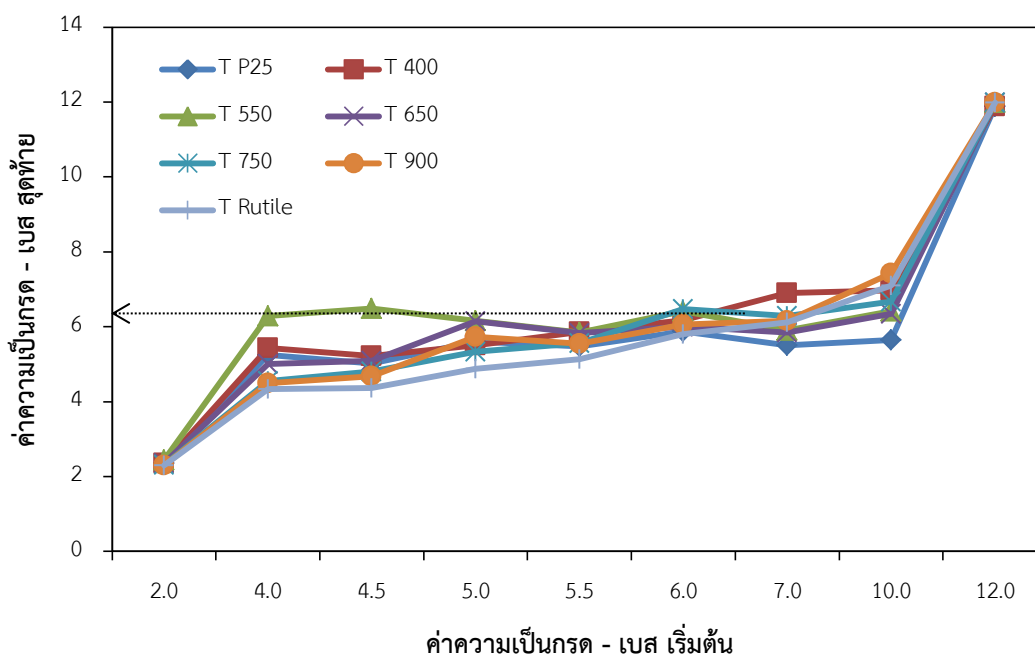
ตารางที่ 4.2 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการวิจัย

ชนิดของไทเทเนียมไดออกไซด์	ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)	ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์
T_{P25}	3.26	5.6
T_{400}	3.18	6.8
T_{550}	3.15	6.2
T_{650}	3.18	6.0
T_{750}	3.09	6.3
T_{900}	3.06	6.1
T_{Rutile}	3.06	6.0

4.2.4 ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์

ภาพที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าความเป็นกรด - เบสเริ่มต้นและสุดท้ายของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ เมื่อลากเส้นขนานแกน X บริเวณที่เส้นกราฟคงที่หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดไปตัดกับแกน Y จะได้ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ [45] พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมและวัฏภาครูไทล์มีค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ 5.6 และ 6.0 ตามลำดับ ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} T_{550} T_{650} T_{750} และ T_{900} มีค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์อยู่ในช่วง 6.1 - 6.8 (ตารางที่ 4.2) จากรายงานการวิจัยของ Gavriloaiei และคณะ [46] พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสมีค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์อยู่ในช่วง 5.8 - 7.2 และวัฏภาครูไทล์เป็น 6.7 ในขณะที่รายงานการวิจัยของ Kosmulski และคณะ [47] พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสและรูไทล์มีค่าความเป็น

กรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ประมาณ 6 และ 5.5 ตามลำดับ อีกทั้งจากรายงานการวิจัยของ Hiemstra และคณะ [48] ใช้โมเดลที่ชื่อว่า Multi site complexation (MUSIC) ในการศึกษาผลของโครงสร้างพื้นผิว (Surface structure) ต่อค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมวัฏภาคอนาเทสและรูไทล์ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งสองวัฏภาคควรมีค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์เท่ากัน คือ 6 จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้น พบว่าค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่มีค่าที่แน่นอน แตกต่างกันตามโครงสร้าง พื้นผิว ขนาดของอนุภาค อุณหภูมิ [47] หรือแม้แต่วิธีที่ใช้ในการทดลอง [46]



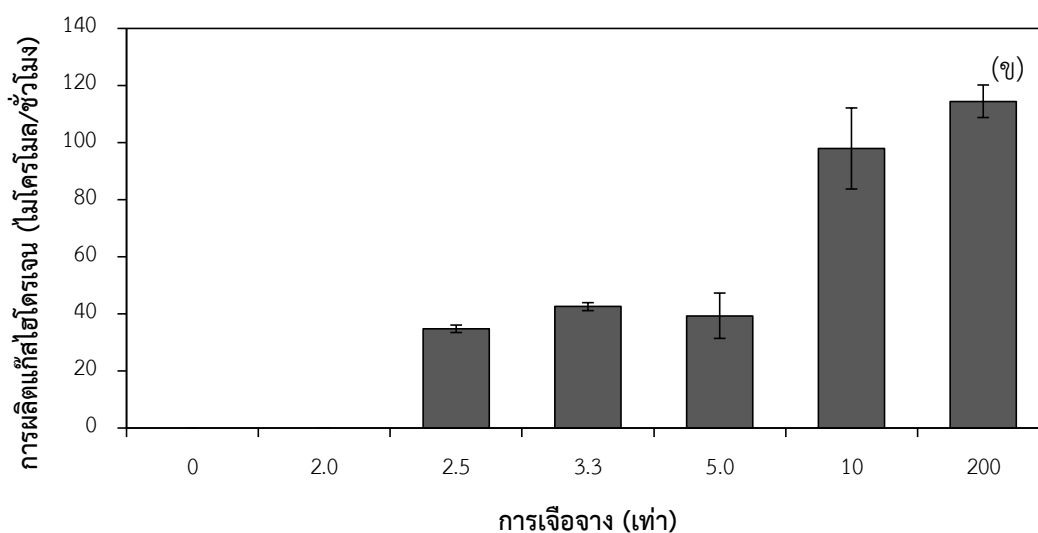
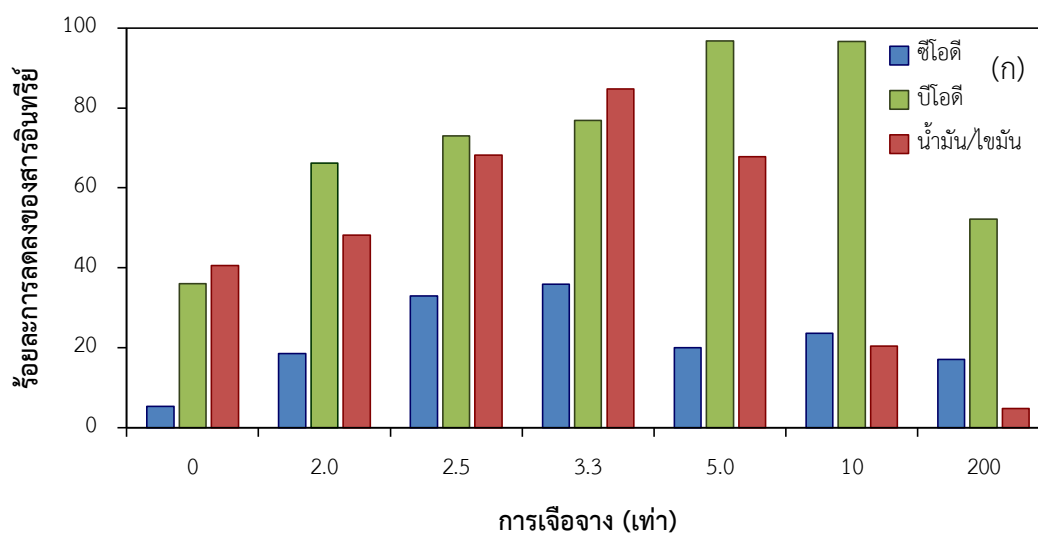
ภาพที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์

4.3 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน

ตัวแปรที่ศึกษาในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน มีดังนี้ ผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย ผลของวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ผลของความเข้มแสง และผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลายร่วมกับเวลา

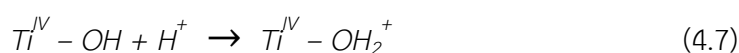
4.3.1 ผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย

ภาพที่ 4.9 แสดงผลของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียไบโอดีเซลที่อัตราส่วนการเจือจางต่างๆ คือ 2.0 2.5 3.3 5.0 10 และ 200 เท่า โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (T_{P25}) ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ความเข้มข้น 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง [19] และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



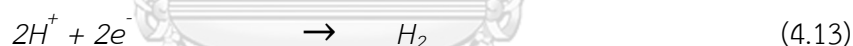
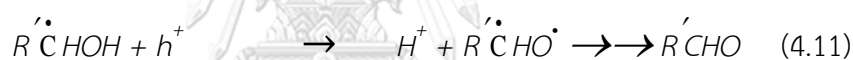
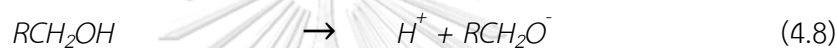
ภาพที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสียไบโอดีเซลต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{P25} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ความเข้มข้น 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

พบว่า การลดลงของค่าซีไอดี บีไอดี และน้ำมัน/ไขมัน มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนการเจือจางเพิ่มขึ้นถึงอัตราส่วนการเจือจางเป็น 3.3 เท่า จากนั้นร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์จะลดลง (ภาพที่ 4.9 (ก)) ในขณะที่ระบบสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่ออัตราส่วนการเจือจางมากกว่าหรือเท่ากับ 2.5 เท่า ที่อัตราส่วนการเจือจาง 2.5 – 5.0 เท่า อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 34.8 – 42.6 ไมโครโมล/ชั่วโมง และอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนการเจือจางสูงขึ้น (ภาพที่ 4.9 (ข)) การที่ระบบมีประสิทธิภาพต่ำในการลดค่าซีไอดี บีไอดี และน้ำมัน/ไขมันและไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เมื่อน้ำเสียที่ใช้มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์สูง (การเจือจางน้อยกว่า 2.5 เท่า) เนื่องจากผลของความเกะกะ (Steric effect) จากสารอินทรีย์ในน้ำเสียที่มีอยู่มาก ทำให้การดูดซับของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยาก อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถรวมกลุ่มกันก่อนที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และอาจเนื่องมาจากสารอินทรีย์ในน้ำไปบดบังแสงที่ตกกระทบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงได้น้อยส่งผลให้มีการผลิตอิเล็กตรอนและโฮลในปริมาณต่ำ ที่อัตราส่วนการเจือจางระหว่าง 2.5 – 5 เท่า สามารถเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียและการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกัน โดยร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์และการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในช่วงดังกล่าวจะใกล้เคียงกัน เนื่องจากผลของความเกะกะลดลง ในขณะที่อัตราส่วนการเจือจางระหว่าง 10 – 200 เท่า การสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียลดลงแต่การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น อาจเนื่องมาจากผลของค่าความเป็นกรด – เบสของสารละลายที่แตกต่างกัน กล่าวคือเมื่อพิจารณาความเป็นกรด – เบส ของสารละลายที่อัตราส่วนการเจือจาง 0 2.0 2.5 3.3 5.0 10 และ 200 เป็น 2.38 2.47 2.48 2.54 2.60 2.73 และ 3.20 ตามลำดับ เปรียบเทียบกับค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของ T_{P25} ซึ่งมีค่าเป็น 5.8 ทำให้ประจุบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ในน้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด – เบสดังกล่าวเป็นบวก แสดงดังสมการที่ (4.7) [12]



ดังนั้นที่อัตราส่วนการเจือจาง 10 และ 200 ซึ่งมีค่าความเป็นกรด – เบส ใกล้เคียงกับค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของ T_{P25} มากกว่า จะมีประจุบวกบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า ทำให้โปรตอน (H^+) ที่เกิดจากการออกซิเดชันของสารอินทรีย์ในน้ำเสียสามารถดูดซับบนพื้นผิวและ

เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้มากกว่า [12] เป็นผลให้ที่อัตราส่วนการเจือจางดังกล่าว สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มาก อย่างไรก็ตามปริมาณสารอินทรีย์ในระบบที่น้อยลง (การเจือจางมาก) ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวกันได้รวดเร็วขึ้น เนื่องจากปริมาณสารอินทรีย์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโฮลน้อยลง แม้ว่าปฏิกิริยาในระบบจะดำเนินไปถึงสมการที่ (4.13) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อัตราส่วนการเจือจางมากกว่าหรือเท่ากับ 2.5 เท่า แสดงดังสมการที่ (4.8) – (4.13) [49] อีกทั้งผลจากค่าความเป็นกรด – เบสของน้ำเสียที่มีอัตราส่วนการเจือจางมากมีค่าเข้าใกล้ค่าความเป็นกรด – เบสที่ประจุเป็นศูนย์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกันมากขึ้น ที่อัตราส่วนการเจือจางมากจึงสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น แต่การรวมกลุ่มดังกล่าวทำให้พื้นที่ผิวที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เป็นผลให้ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ในน้ำเสียน้อยลง



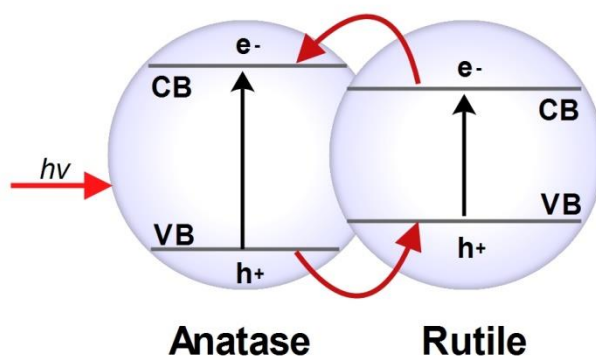
เมื่อ RCH_2OH เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีไม่พบการเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้กล่าวได้ว่าการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียไปโอดีเซลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ดังที่ควรเกิดขึ้นตามสมการที่ (2.13) หรืออาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียในระบบที่ศึกษาหยุดเพียงสมการที่ (4.8) – (4.13) เท่านั้น

เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสียไปโอดีเซลต่อร้อยละการลดลงของค่าซีโอดีบีโอดี และน้ำมัน/ไขมันร่วมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน พบว่าอัตราส่วนการเจือจางน้ำเสียที่ควรนำไปศึกษาต่อคือ 3.3 เท่า เพราะร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ในน้ำและสัดส่วนของปริมาณน้ำและน้ำเสียที่ใช้เหมาะสม

4.3.2 ผลของวิฤภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.11 แสดงผลของวิฤภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา T_{P25} T_{400} T_{550} T_{650} T_{750} T_{900} และ T_{Rutile} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาคอนาเทสผสมรูไทล์ (T_{P25} T_{400} T_{550} และ T_{650}) มีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาครูไทล์เพียงอย่างเดียว (T_{750} T_{900} และ T_{Rutile}) เนื่องจากผลของการอยู่ร่วมกันของสองวิฤภาค (Co-presence) ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น (Charge mobility) กล่าวคืออิเล็กตรอนในชั้นแถบพลังงานคอนดักชันของวิฤภาครูไทล์สามารถเคลื่อนที่ไปสู่ชั้นแถบพลังงานเดียวกันของวิฤภาคอนาเทส ในขณะที่โฮลในชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ของวิฤภาคอนาเทสสามารถเคลื่อนที่ไปสู่ชั้นแถบพลังงานเดียวกันของวิฤภาครูไทล์ [33, 50] จึงสามารถลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ดังแสดงในภาพที่ 4.10 นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาครูไทล์มีสมบัติของช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap energy) ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลกลับมารวมตัวกันได้ง่ายขึ้น [34] กัมมันตภาพจึงลดต่ำลง



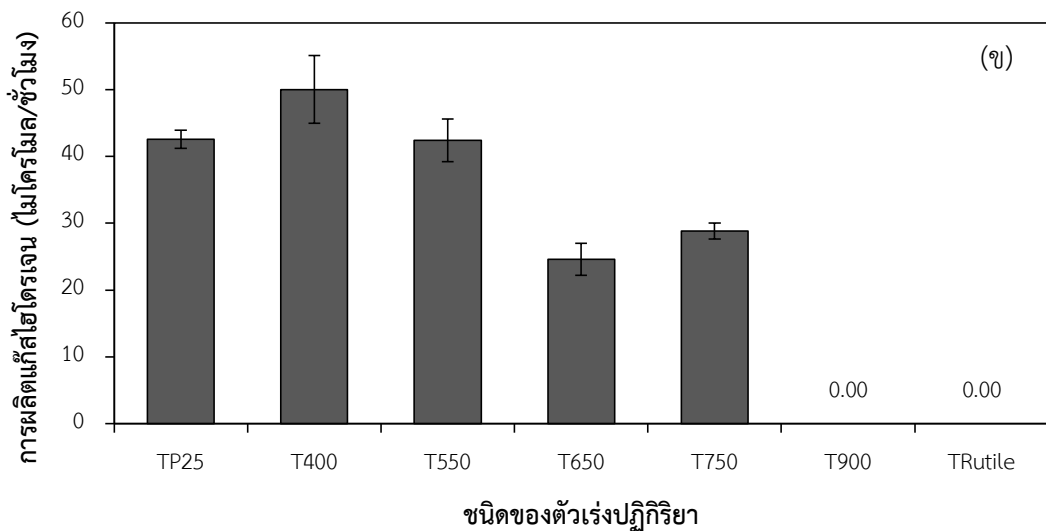
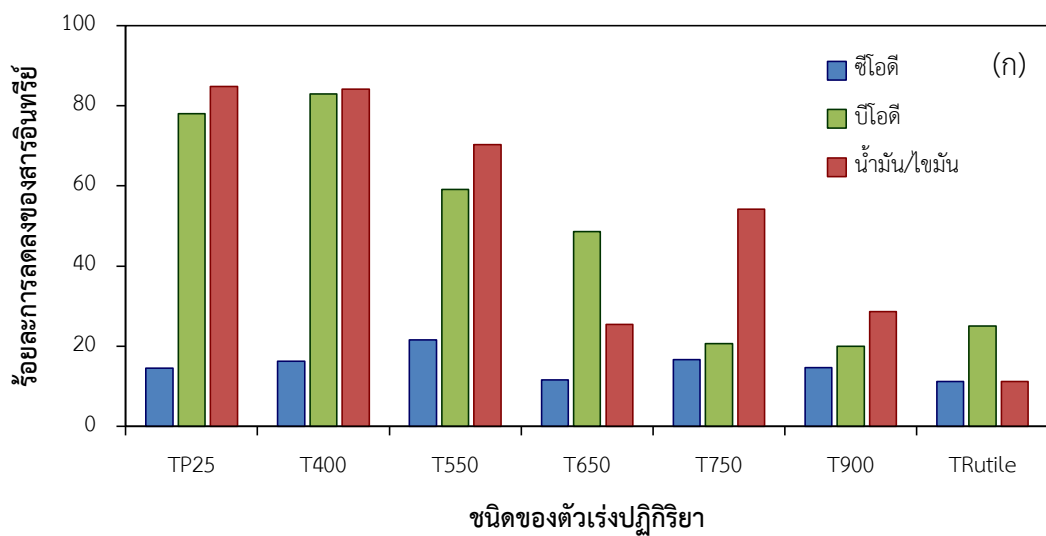
ภาพที่ 4.10 การเคลื่อนที่ของประจุระหว่างอนุภาคของวิฤภาคอนาเทสกับรูไทล์ [33]

เมื่อพิจารณากัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์วิฤภาครูไทล์ คือ T_{750} T_{900} และ T_{Rutile} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้กัมมันตภาพที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะอยู่ในวิฤภาคเดียวกันและมีความกว้างแถบพลังงานใกล้เคียงกัน (ตารางที่

4.2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา T_{Rutile} ให้กัมมันตภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} แม้ว่าจะมี พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่มากกว่า กล่าวคือร้อยละการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันของ T_{Rutile} เป็น 11.2 25.0 และ 11.2 ตามลำดับ และไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ ในขณะที่ร้อยละการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันของ T_{750} เป็น 16.7 20.6 และ 54.2 ตามลำดับ และสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 28.8 ไมโครโมล/ชั่วโมง เนื่องจาก T_{Rutile} มีความเป็นผลึกน้อยกว่า T_{750} และ T_{900} ทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเกิดได้ไม่ดี โอกาสที่อิเล็กตรอนและโฮลจะรวมตัวกันเกิดได้มากกว่า เนื่องจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลไม่เพียงแต่เกิดได้เฉพาะที่พื้นผิว แต่ยังเกิดขึ้นภายในเนื้อมวลของอนุภาคได้อีกด้วย [11] หากอิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวกันภายในเนื้อมวล ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์และปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอนจะเกิดขึ้นได้น้อยลง นอกจากนี้ค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของ T_{Rutile} น้อยกว่า T_{750} ทำให้ประจุบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นบวกน้อยลง แรงต้านไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsive force) จะมีค่าน้อยกว่าแรงดึงดูดแวนเดอร์วาล์ (Van Der Waal force) ทำให้อนุภาคของ T_{Rutile} มีแนวโน้มที่จะรวมกลุ่มกันมากกว่า กัมมันตภาพของปฏิกิริยาจึงลดลงสำหรับกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} และ T_{900} พบว่า T_{750} มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์มากกว่า อีกทั้งขนาดอนุภาคเล็กกว่าทำให้ระยะที่อิเล็กตรอนใช้เดินทางไปพื้นผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยาสั้นกว่า [51] ทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{750} สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900} และเมื่อพิจารณาจากกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{900} และ T_{Rutile} พบว่าไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ เนื่องจากค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลมีโอกาสที่จะกลับมารวมตัวกันมาก [11] ปฏิกิริยารีดักชันในสมการที่ (4.13) จึงลดลง

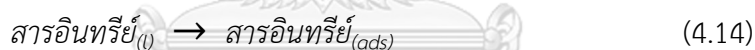
เมื่อพิจารณาจากกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสผสมรูไทล์ คือ T_{P25} T_{400} T_{550} และ T_{650} พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{P25} และ T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและลดสารอินทรีย์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{550} แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่า เนื่องจาก T_{P25} และ T_{400} มีปริมาตรรูพรุนรวมสูงกว่า ทำให้แสงตกกระทบบนพื้นผิวสามารถผ่านเข้าไปภายในรูพรุนได้มากกว่า เป็นผลให้อิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ส่งผลให้กัมมันตภาพสูงกว่า แสดงว่าการมีรูพรุนขนาดกลางและขนาดเล็กในปริมาณมากเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้กระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเกิดได้ดี [33, 51] ในขณะที่ T_{P25} แม้ว่าจะมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับ T_{400} แต่มีค่าความเป็นกรด - เบส ที่

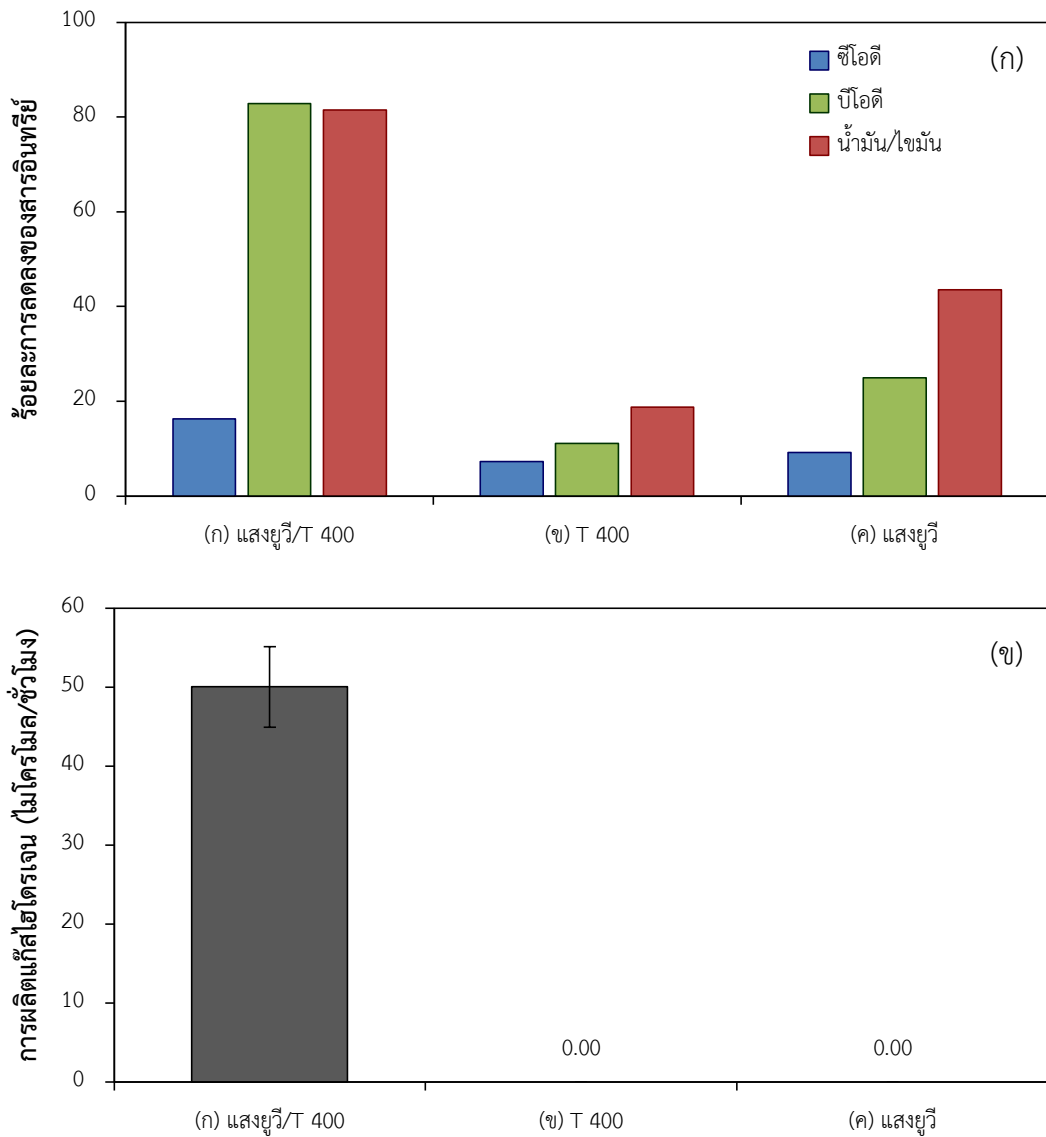
ประจุเป็นศูนย์น้อยกว่า T_{P25} ทำให้ประจุบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นบวกมากขึ้น แรงต้านไฟฟ้าสถิตจะมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ ทำให้การกระจายตัวของ T_{P25} ในน้ำเสียต่ำกว่าการกระจายตัวของ T_{400} [29] ส่งผลให้การดูดซับของสารอินทรีย์เกิดขึ้นไม่ทั่วถึง ประกอบกับปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา T_{P25} ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ทำให้กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียต่ำกว่า T_{400}



ภาพที่ 4.11 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4.12 แสดงผลการศึกษากัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการทดลองโดยใช้ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง ร่วมกับแสงยูวีความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ อย่างเดียว ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และ (ค) แสงยูวีเพียงอย่างเดียว ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง พบว่าระบบ (ก) มีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการบำบัดน้ำเสียได้สูงสุด ในขณะที่ระบบ (ข) และ (ค) มีกัมมันตภาพในการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียเพียงอย่างเดียว เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบนั้นแตกต่างกัน กล่าวคือ ระบบ (ก) เกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (4.8) – (4.13) ระบบ (ข) มีเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว การลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน เกิดจากการดูดซับของสารอินทรีย์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ (4.14) [52] และระบบ (ค) มีเฉพาะแสงยูวีเพียงอย่างเดียว การลดลงของสารอินทรีย์เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (Photolysis) ซึ่งเป็นการที่สารอินทรีย์สามารถดูดกลืนพลังงานโฟตอนแล้วแตกออกเป็นสารตัวกลางหรือโมเลกุลขนาดเล็กได้ [52]

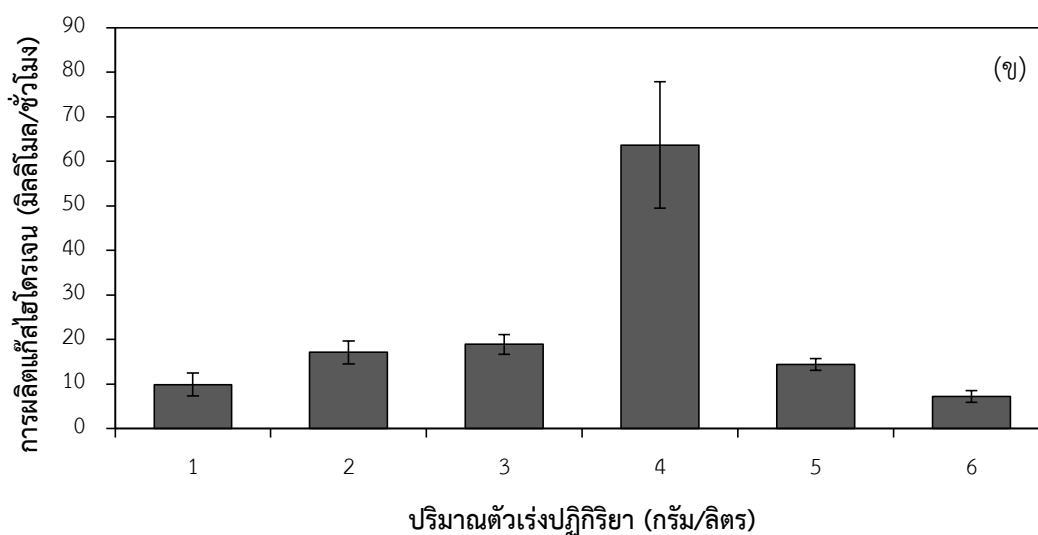
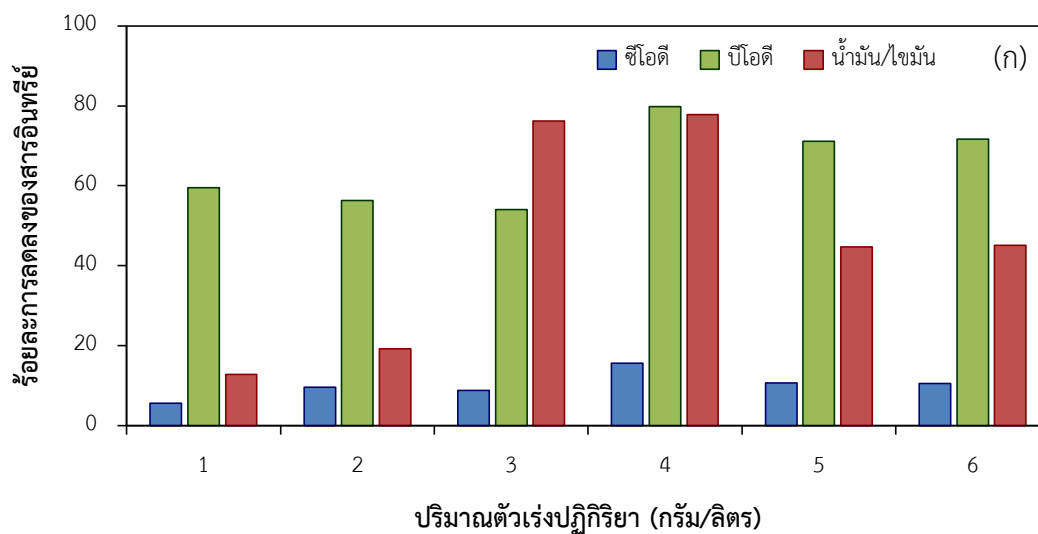




ภาพที่ 4.12 การเปรียบเทียบระบบระหว่าง (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง ร่วมกับแสงยูวีความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ อย่างเดียว ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และ (ค) แสงยูวีเพียงอย่างเดียว ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง ต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

4.3.3 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.13 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



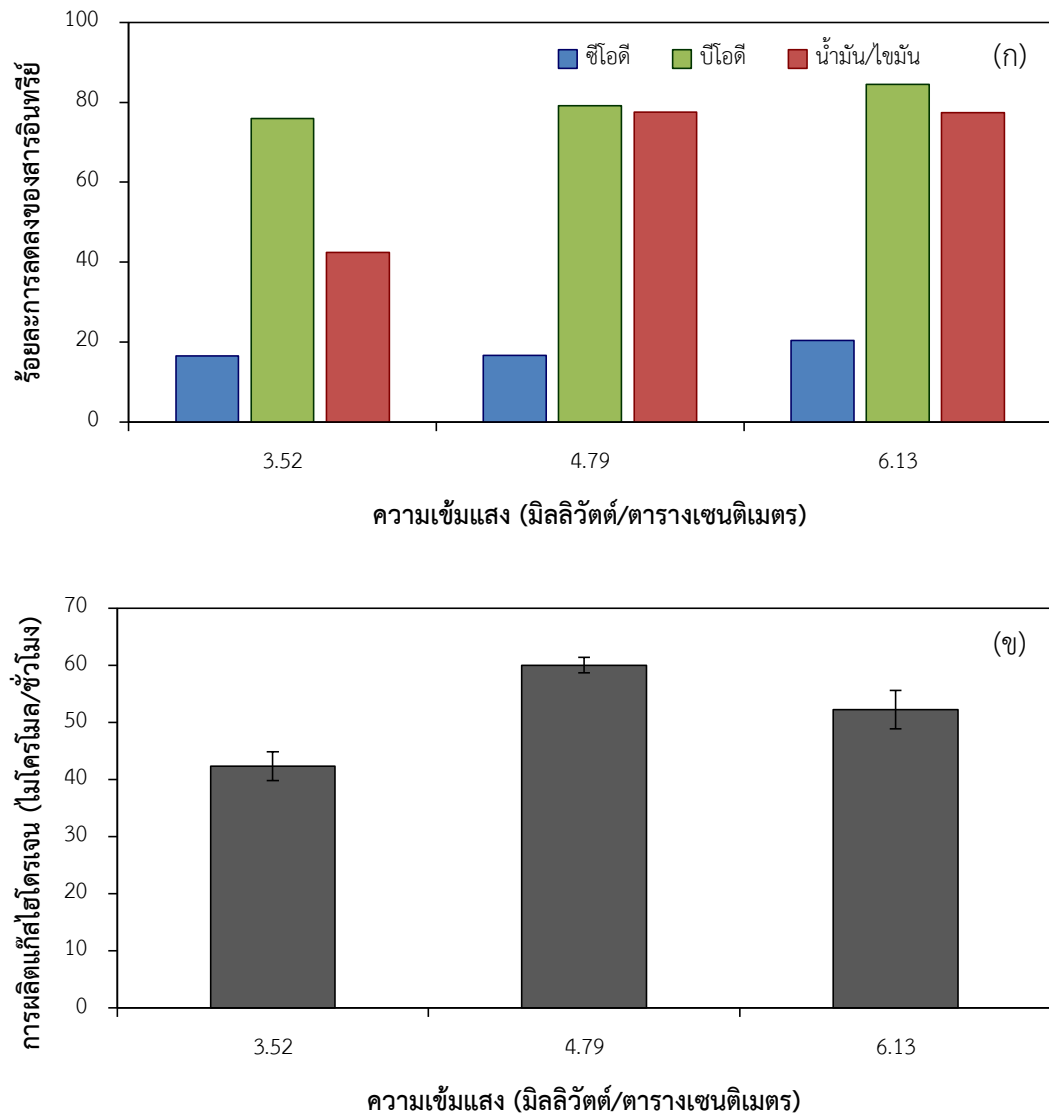
ภาพที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

พบว่ากัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 กรัม/ลิตร เป็น 4 กรัม/ลิตร เนื่องจากปริมาณที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเสมือนการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาให้แก่ระบบ สารอินทรีย์ในน้ำเสียมีโอกาสถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮลมีมากขึ้น โดยร้อยละการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมันที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม/ลิตร เป็น 15.6 79.8 และ 77.8 ตามลำดับ และอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเป็น 63.7 ไมโครโมล/ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นถึง 6 กรัม/ลิตร พบว่ากัมมันตภาพลดลง เนื่องจากปริมาณที่มากเกินไปของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อให้เกิดการบดบังแสงด้วยตัวเอง (Self-shading effect) กล่าวคืออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายจะดูดกลืนแสง (Light absorption) และเกิดการกระเจิงของแสง (Light scattering) มากขึ้น เป็นผลให้ความเข้มแสงลดลง เมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายมากเกินไป [53, 54] หรือเรียกอีกอย่างว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่เป็นตัวกรองแสง (Light filtration) [55] ดังนั้นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ 4 กรัม/ลิตร

4.3.4 ผลของความเข้มแสง

ภาพที่ 4.14 แสดงผลของความเข้มแสงต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

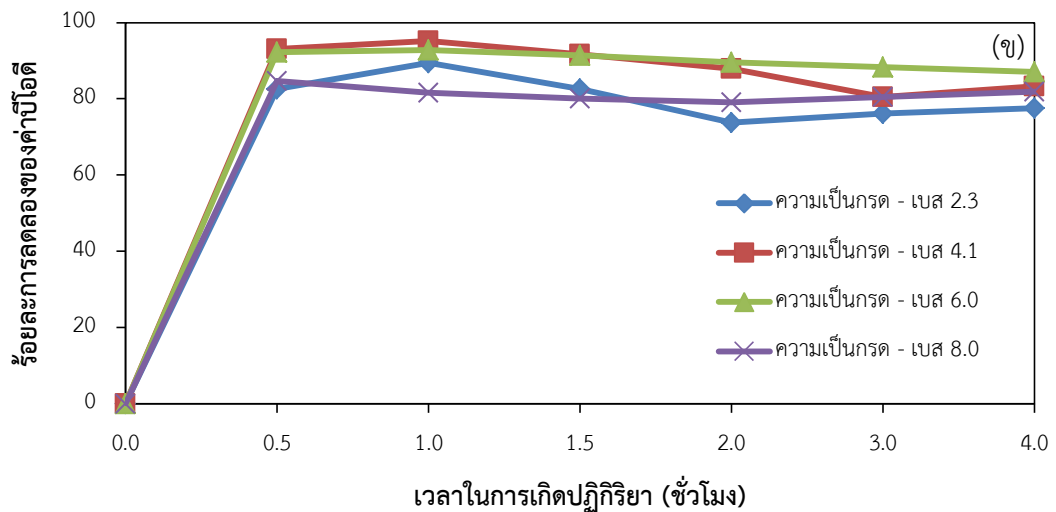
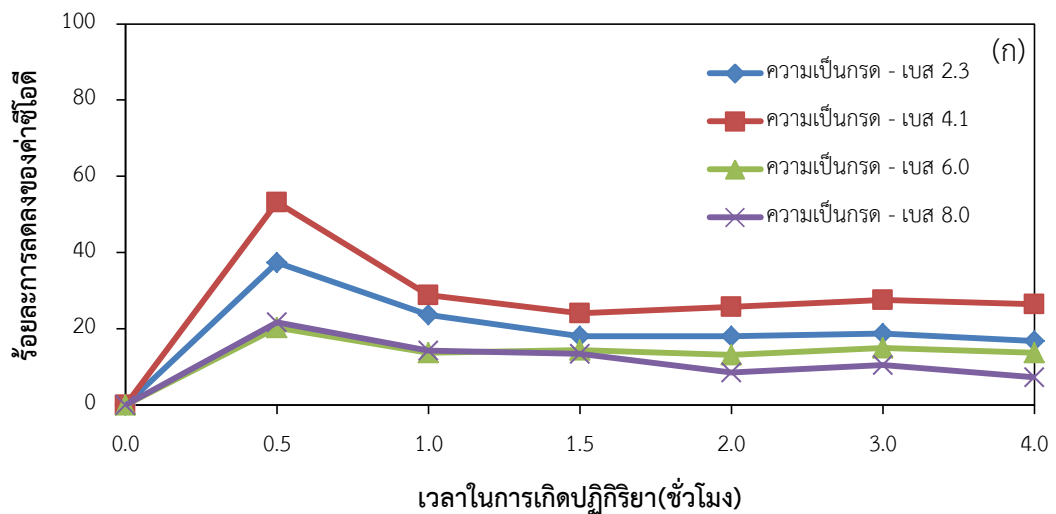
พบว่าเมื่อความเข้มแสงเพิ่มขึ้นจาก 3.52 เป็น 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากมีปริมาณแสงตกกระทบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลจึงเกิดขึ้นได้ดี ส่งผลให้การรวมกลุ่มกันของประจุทั้งสองน้อยลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มแสงเป็น 6.13 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก อาจเป็นผลมาจากการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจาก T₄₀₀ ถึงจุดอิ่มตัวที่จะสามารถดูดซับค่าความเข้มแสงที่เพิ่มขึ้นได้ [56, 57] ดังนั้นค่าความเข้มแสงที่เหมาะสมคือ 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ให้อัตราการลดลงของซีโอดี บีโอดี และน้ำมัน/ไขมัน เป็น 16.8 79.1 และ 77.6 ตามลำดับ และอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเป็น 60.0 ไมโครโมล/ชั่วโมง



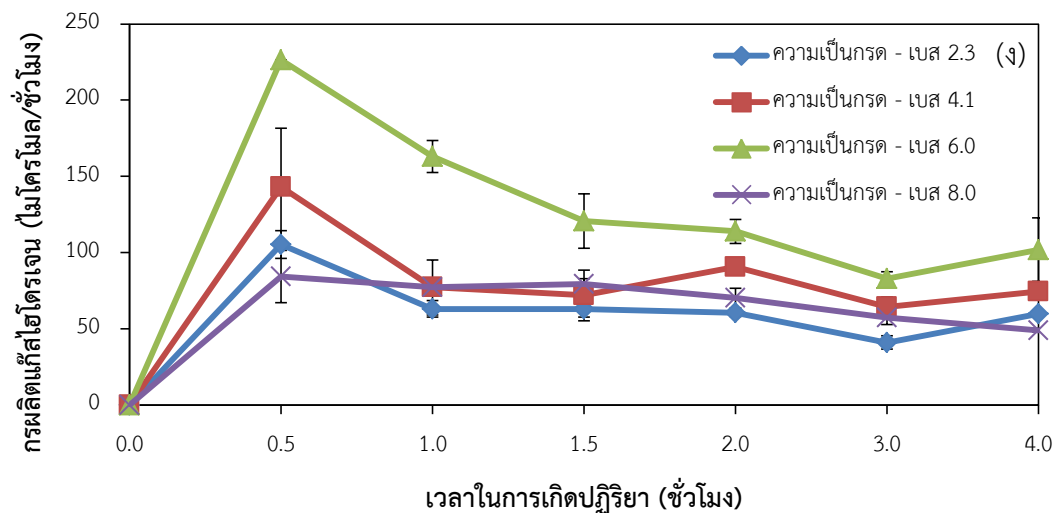
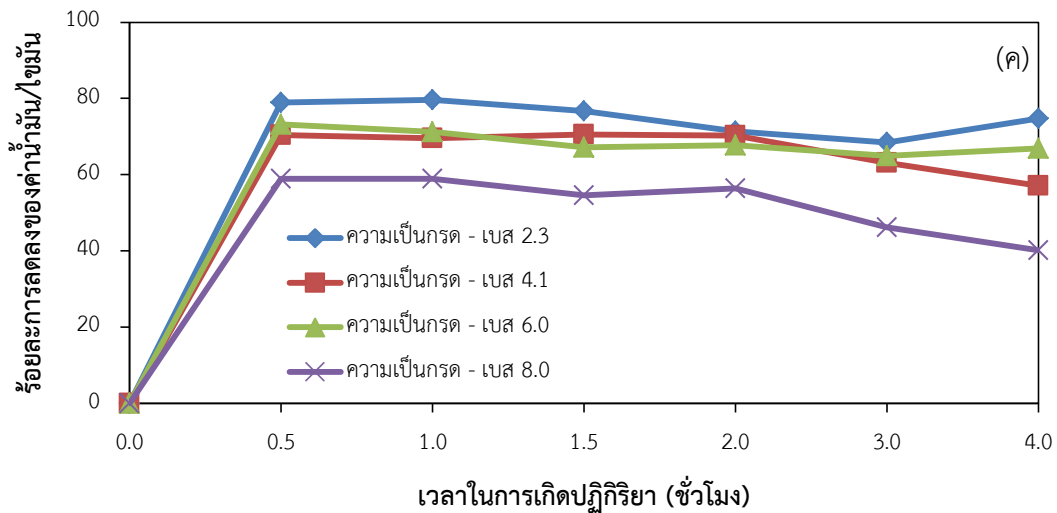
ภาพที่ 4.14 ผลของความเข้มแสงต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ และ (ข) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด T_{400} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

4.3.5 ผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลาย

ภาพที่ 4.15 แสดงผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลายต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ร่วมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.15 ผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลายต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของค่า ซีโอดี (ข) ร้อยละการลดลงของค่าบีโอดี (ค) ร้อยละการลดลงของค่าน้ำมัน/ไขมัน (ง) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.15 ผลของความเป็นกรด - เบสของสารละลายต่อ (ก) ร้อยละการลดลงของค่า ซีไอดี (ข) ร้อยละการลดลงของค่าบีไอดี (ค) ร้อยละการลดลงของค่าน้ำมัน/ไขมัน (ง) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร ที่อัตราส่วนการเจือจาง 3.3 เท่า ความเข้มข้น 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส (ต่อ)

พบว่าที่ทุกค่าความเป็นกรด - เบส ในช่วง 0.5 - 1.5 ชั่วโมง ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดี และอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนลดลงมากที่สุด เมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้นการลดลงดังกล่าวค่อนข้างคงที่ ในขณะที่ร้อยละการลดลงของค่าบีไอดีและน้ำมัน/ไขมันค่อนข้างคงที่ในทุกช่วงเวลา การที่ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดีลดลงมากในช่วงเวลาต้นๆของการทำปฏิกิริยา เนื่องจากผลของความเกาะกของโมเลกุลในน้ำเสียส่งผลน้อย เพราะเป็นช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์

ในน้ำ เมื่อปฏิกิริยาดังกล่าวดำเนินการไปมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของโมเลกุล และ/หรือไอออนชนิดใหม่ที่เกิดขึ้นมากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อผลของความเคเคของโมเลกุล และ/หรือไอออนในสารละลาย อันจะนำไปสู่ผลต่อความสามารถในการดูดซับของโมเลกุลหรือไอออนในสารละลายบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือจากตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำเสียไปโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพขั้นต้นมีองค์ประกอบเป็นสบู่และกรดไขมันอิสระซึ่งเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโซยาวที่มีผลต่อความเคเค ทำให้เมื่อเวลามากกว่า 2 ชั่วโมงร้อยละการลดลงของค่าซีไอดีค่อนข้างคงที่ (ภาพที่ 4.15 (ก)) ซึ่งสอดคล้องกับอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (ภาพที่ 4.15 (ง)) เมื่อปริมาณสารอินทรีย์ลดลงในช่วงแรกทำให้สารตกจับไฮดรอลิก อัตรการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจึงลดลงมากในช่วงแรกและคงที่เมื่อเวลามากขึ้น เนื่องจากผลของความเคเค[14] ในขณะที่ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดีและน้ำมัน/ไขมันมีการเปลี่ยนแปลงน้อยในทุกช่วงเวลา เนื่องจากระบบมีค่าซีไอดีและน้ำมัน/ไขมันค่อนข้างต่ำ ผลของความเคเคจึงไม่ค่อยชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับค่าซีไอดี

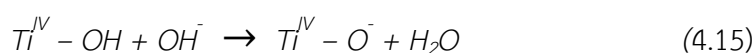
เมื่อพิจารณาจากผลของความเป็นกรด - เบสต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยรวม พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - เบสเพิ่มขึ้นจาก 2.3 เป็น 4.1 ทำให้ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดี (ภาพที่ 4.15 (ก)) และซีไอดี (ภาพที่ 4.15 (ข)) และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ภาพที่ 4.15 (ง)) มากขึ้น แต่ร้อยละการลดลงของน้ำมัน/ไขมันลดลง (ภาพที่ 4.15 (ค)) จากนั้นเมื่อค่าความเป็นกรด - เบสเพิ่มขึ้นจาก 4.1 เป็น 6.0 ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดีลดลงและซีไอดีและน้ำมัน/ไขมันเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แต่อัตรการผลิตแก๊สไฮโดรเจนยังคงเพิ่มมากขึ้น และเมื่อค่าความเป็นกรด - เบสเพิ่มขึ้นจาก 6.0 เป็น 8.0 ร้อยละการลดลงของสารอินทรีย์ทุกชนิดลดต่ำที่สุดและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลงอีกครั้ง

จากพฤติกรรมการดังกล่าวทำให้สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อค่าความเป็นกรด - เบสต่ำกว่า 6.0 ร้อยละการลดลงของค่าซีไอดี ซีไอดี และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำเสียมีความเป็นกรดลดลง เนื่องจากค่าความเป็นกรด - เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} มีค่าเป็น 6.8 (ตารางที่ 4.2) ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าความเป็นกรด - เบสของน้ำเสีย ทำให้ประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นประจุบวก (สมการที่ (4.7)) แม้น้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด - เบส 2.3 จะทำให้ประจุบนผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นบวกมากกว่าน้ำเสียที่ค่าความเป็นกรด - เบส 4.1 จึงมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคน้อยกว่า เนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์มีค่าน้อยกว่าแรงผลึกทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งควรมีคัมมันตภาพสูงกว่าสารละลายที่ค่าความเป็นกรด - เบส 4.1 แต่น้ำเสียที่มี

ความเป็นกรด – ดังกล่าวกลับให้กัมมันตภาพที่ต่ำกว่าสารละลายที่มีความเป็นกรด – เบส 4.1 แสดงว่าการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดผลของการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล เพราะอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนจากอนุภาคหนึ่งไปสู่อีกอนุภาคหนึ่งได้ (Interparticle charge transport) [58] ทำให้น้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 2.3 มีกัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารอินทรีย์น้อยกว่าน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 4

เมื่อพิจารณาที่ค่าความเป็นกรด – เบส 6.0 พบว่าร้อยละการลดลงของค่าซีโอดีและบีโอดีจะลดลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก (ค่าบีโอดี) แต่ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ยังคงเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบสต่ำกว่า 6.0 สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อค่าความเป็นกรด – เบสของน้ำเสียมีค่าใกล้เคียงกับค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์มากขึ้น อนุภาคจะรวมกลุ่มกันมากขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากอนุภาคหนึ่งไปสู่อีกอนุภาคหนึ่งได้ดีกว่าน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 4.1 ทำให้น้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 6.0 มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่า แต่ในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรด – เบส 6.0 จะมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์ลดลง ประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจึงลดลง

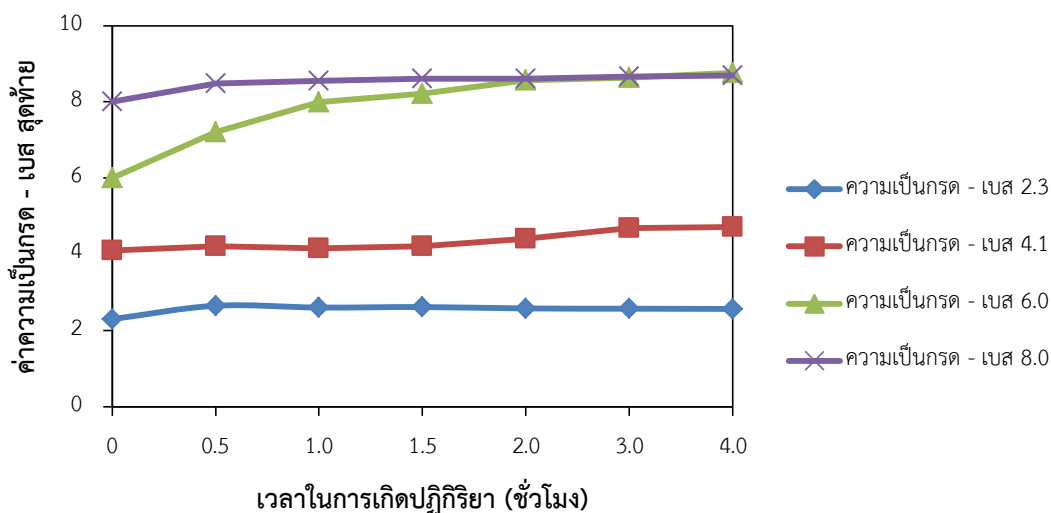
เมื่อพิจารณาน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบสสูงกว่า 6.0 พบว่าร้อยละการลดลงของค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมัน/ไขมันและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะลดลงเมื่อเทียบกับสารละลายที่มีความเป็นกรด – เบสต่ำกว่า 6.0 เนื่องจากค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} มีค่าเป็น 6.8 (ตารางที่ 4.2) ซึ่งมิต้านน้อยกว่าค่าความเป็นกรด – เบสของสารละลาย ทำให้อัตราการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นประจุลบ ดังแสดงในสมการที่ (4.15)



โมเลกุลของสารอินทรีย์จึงไปดูดซับบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้น้อยลง เนื่องจากแรงแวน-เดอร์วาลส์มีค่าน้อยกว่าแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต ทำให้กัมมันตภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียลดลง

ภาพที่ 4.16 แสดงค่าความเป็นกรด – เบส สุดท้ายของน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด – เบส เริ่มต้น 2.3 4.1 6.0 และ 8.0 ที่เวลาต่างๆในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น น้ำเสียที่มีความเป็นกรด – เบสเริ่มต้น 2.3 4.1 และ 8.0 มีการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด – เบสระหว่างการเกิดปฏิกิริยาน้อย ในขณะที่น้ำเสียที่มีความเป็นกรด – เบสเท่ากับ 6.0 มีความเป็นเบสเพิ่มมากขึ้นเมื่อ

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชั่วโมงและเริ่มคงที่ที่เวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคผสม T_{400} .ในระหว่างช่วงการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ทำให้อิเล็กทรอนิกส์สามารถเคลื่อนที่จากอนุภาคหนึ่งไปสู่อีกอนุภาคหนึ่ง [58] เป็นผลให้ปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอนในสารละลายเกิดได้ดีขึ้น ค่าความเป็นกรด - เบสของน้ำเสียจึงเป็นเบสมากขึ้น



ภาพที่ 4.16 ค่าความเป็นกรด - เบส สุดท้ายของน้ำเสียที่มีค่าความเป็นกรด - เบส 2.3 4.1 6.0 และ 8.0 ที่แต่ละเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดจากภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม โดยภาวะที่เหมาะสมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซล คือ การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400} ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และความเข้มข้นแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร พบว่าค่าความเป็นกรด - เบสของน้ำเสียที่ค่อนข้างเป็นกลาง ค่าบีโอดีอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ปริมาณสบู่และกรดไขมันอิสระต่ำกว่าน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นประมาณ 30 - 35 และ 209 - 367 เท่า ตามลำดับ และไม่พบปริมาณกลีเซอรอลในน้ำเสีย เพราะอาจเปลี่ยนเป็นสารอินทรีย์ชนิดอื่นจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามค่าซีโอดียังคงสูงกว่าค่ามาตรฐาน 62 - 63 เท่า น้ำมัน/ไขมันสูงกว่าค่ามาตรฐาน 14 - 16 เท่า ค่าทีดีเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 2.6 - 3.0 เท่า และเอสเอสสูงกว่าค่ามาตรฐาน 0.9 - 1.3 เท่า ทำให้น้ำเสียหลังจากผ่านการบำบัดยังไม่สามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ ทำให้ต้องเพิ่มขั้นตอนการบำบัดน้ำ จากงานวิจัยของ Veljkovic และคณะ [6] พบว่ามี 2 กระบวนการที่อาจจะทำให้การบำบัดน้ำเสียไบโอ

ดีเซลมีประสิทธิภาพมากขึ้น คือ กระบวนการโอโซนชันและโฟโตเพนตอน อย่างไรก็ตามจะทำให้ต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากต้องมีการกำจัดโอโซนและกำจัดตะกอนเหล็กที่เป็นพิษ ตามลำดับ ออกจากน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ

ตารางที่ 4.3 สมบัติของน้ำเสียหลังผ่านการบำบัดจากภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน [7]	น้ำเสียไปโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพ	น้ำเสียไปโอดีเซลที่ผ่านการบำบัด
		ขั้นต้น	
ค่าความเป็นกรด-เบส	5.5 – 9.0	1.12 – 1.22	8.75 – 8.78
ค่าบีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	210 – 460	9.0 – 13.6
ค่าซีโอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	60,815 – 96,600	24,738 – 24,911
น้ำมัน/ไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	336 – 1,338	205 - 243
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		31.05 – 33.33	0.091 – 1.065
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		7.63 – 7.82	0.021 – 0.037
กลีเซอรอล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		0.98 – 1.11	ไม่พบ
ค่าทีดีเอส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3,000	11,496 – 12,584	7,710 – 9,100
ค่าเอสเอส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	128 – 312	140 - 190

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกันจากน้ำเสียไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียไบโอดีเซลก่อนและหลังการปรับสภาพขั้นต้น ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนและสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ และการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน สามารถสรุปได้ว่า

- การปรับสภาพขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นสามารถช่วยเพิ่มคุณภาพของน้ำเสียไบโอดีเซลได้ แต่น้ำเสียดังกล่าวก็ยังมีสมบัติไม่ผ่านมาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม
- การเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์วัฏภาคผสมภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 – 900 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสเปลี่ยนเป็นวัฏภาครูไทล์ได้โดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 750 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาคอนาเทสผสมรูไทล์ (T₄₀₀ T₅₅₀ และ T₆₅₀) และไทเทเนียมไดออกไซด์วัฏภาครูไทล์ (T₇₅₀ และ T₉₀₀) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง มีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.18 – 3.06 และมีค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์อยู่ในช่วง 6.1 – 6.8
- ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียโดยพร้อมกัน คือ การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ปริมาณ 4 กรัม/ลิตร อัตราส่วนการเจือจางน้ำเสีย 3.3 เท่า และความเข้มแสง 4.79 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการศึกษาชนิดของสารตัวกลางที่เกิดขึ้นในระบบและสารอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น เพื่อให้สามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในระบบได้อย่างสมบูรณ์
- ควรใช้กระจกหน้าแปลนรับแสงของเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสงเป็นควอตซ์ เพื่อให้พลังงานของแสงที่ทะลุผ่านกระจกกับพลังงานแสงจากแหล่งกำเนิดไม่แตกต่างกันมาก

○ ควรมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียไบโอดีเซลได้มากขึ้น โดยใช้โลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม แพลเลเดียมหรือโลหะทรานซิชัน เช่น นิกเกิล คอปเปอร์ เป็นต้น เพื่อเป็นตัวรับอิเล็กตรอนและลดการรวมตัวระหว่างอิเล็กตรอนและไฮล



รายการอ้างอิง

1. Daud, N.M., et al., *Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review*. Process Safety and Environmental Protection, 2015. **94**: p. 487-508.
2. Abbaszaadeh, A., et al., *Current biodiesel production technologies: A comparative review*. Energy Conversion and Management, 2012. **63**: p. 138-148.
3. Srisangsan, A., M. Ongwandee, and O. Chavalparit, *Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process*. EnvironmentAsia, 2009. **2**: p. 15-19.
4. Jaruwat, P., S. Kongjao, and M. Hunsom, *Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(3): p. 531-537.
5. Ngamlerdpokin, K., et al., *Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: a comparative study*. J Environ Manage, 2011. **92**(10): p. 2454-60.
6. Veljković, V.B., O.S. Stamenković, and M.B. Tasić, *The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**: p. 40-60.
7. Pitakpoolsil, W. and M. Hunsom, *Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013. **44**(6): p. 963-971.
8. Hoigne, J., *The chemistry of ozone in water*, in *Process Technologies for Water Treatment*. 1988, Plenum Press. p. 121-141.
9. Gombac, V., et al., *CuO_x-TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions*. Journal of Physical Chemistry, 2010. **114**: p. 3916-3925.
10. Kudo, A., *Photocatalysis and solar hydrogen production*. Pure and Applied Chemistry, 2007. **79**(11).

11. Ma, Y., et al., *Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations*. Chem Rev, 2014. **114**(19): p. 9987-10043.
12. Shimura, K. and H. Yoshida, *Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(7): p. 2467.
13. Al-Azri, Z.H.N., et al., *The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M=Pt, Pd, Au) in different alcohol-water mixtures*. Journal of Catalysis, 2015. **329**: p. 355-367.
14. Kondarides, D.I., et al., *Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions*. Catalysis Letters, 2007. **122**(1-2): p. 26-32.
15. Shaham-Waldmann, N. and Y. Paz, *Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **42**: p. 72-80.
16. Sudha, D. and P. Sivakumar, *Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015. **97**: p. 112-133.
17. Bhatkhande, D.S., V.G. Pangarkar, and A.A. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications - a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001. **77**: p. 102-116.
18. Fresno, F., et al., *Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**: p. 2863-2884.
19. Liu, R., et al., *Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **144**: p. 41-45.
20. Slamet, et al., *Photocatalytic hydrogen production from glycerol-water over metal loaded and non-metal doped titanium oxide*. International Journal of Technology, 2015. **4**: p. 520-532.

21. Patsoura, A., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen*. *Catalysis Today*, 2007. **124**(3-4): p. 94-102.
22. Zhang, J., et al., *UV raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**: p. 927-935.
23. *Physical property of titanium dioxide*. [cited 2016 Sep 20]; Available from: <http://publicinterestalliance.org/wp-content/uploads/2013/07/TiO2-powder.jpg>.
24. *Titanium dioxide lattice structure*. [cited 2016 Sep 20]; Available from: http://www.hardmaterials.de/assets/images/fig_34.gif.
25. *Titanium dioxide distortion structure*. [cited 2016 Sep 20]; Available from: <http://www.chemtube3d.com/images/michaelimages/distorted%20polyhedra%20.png>.
26. *Sharing corner and edge of titanium dioxide lattice structure*. [cited 2016 Sep 20]; Available from: https://www.researchgate.net/profile/Tianhua_Zhou2/publication/273473191/figure/fig4/AS:294695377883155@1447272261615/fig-6-Polyhedral-models-of-corner-and-edge-sharing-octahedral-cobalt-in-1-4-All.png.
27. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**: p. 2891-2959.
28. Hurum, D.C. and K.A. Gray, *Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: Surface versus lattice mechanisms*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**: p. 977-980.
29. Suttiponparnit, K., et al., *Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties*. *Nanoscale Research Letters*, 2011. **6**: p. 27-34.
30. *TiO₂ photocatalysis: Uses of titanium dioxide*, in *Learn Chemistry*. 2017, Royal Society of Chemistry.
31. Liu, S., et al., *Adsorption of glycerol from biodiesel washwaters*. *Environ Technol*, 2009. **30**(5): p. 505-10.

32. Ramirez, X.M., et al., *Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton-aerobic sequential batch reactor (SBR) system*. *Water Sci Technol*, 2012. **66**(4): p. 824-30.
33. Wang, Q., et al., *Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO_2 with different crystal structures*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. **40**: p. 418-423.
34. Chen, W.-T., et al., *Effect of TiO_2 polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production in alcohol-water mixtures*. *Journal of Catalysis*, 2015. **329**: p. 499-513.
35. Kho, Y.K., et al., *Photocatalytic H_2 evolution over TiO_2 nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**: p. 2821-2829.
36. Nolan, N.T., M.K. Seery, and S.C. Pillai, *Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO_2 Photocatalysts*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(36): p. 16151-16157.
37. Spurr, A.R. and H. Myers, *Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer*. *Analytical Chemistry*, 1957. **29**: p. 760-762.
38. Xu, Q., et al., *Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO_2 by optimizing anatase-rutile phase structure*. *Journal of Catalysis*, 2011. **278**(2): p. 329-335.
39. Kamwilaisak, K. and P. Thiamsinsangwon, *Preparation of nanostructured crystalline titanium dioxide (TiO_2) by sol-gel technique*, in *KKU Engineering Journal*. 2013. p. 147-153.
40. foundation, W., *TiO_2 photocatalysis: Uses of titanium dioxide*, in *Learn Chemistry*. 2017: Royal Society of Chemistry.
41. Buesser, B., A.J. Grohn, and S.E. Pratsinis, *Sintering Rate and Mechanism of TiO_2 Nanoparticles by Molecular Dynamics*. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, 2011. **115**(22): p. 11030-11035.
42. Tauc, J., R. Grigorovict, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphouse germanium*. *Phisica status solidi*, 1966. **15**: p. 627-637.

43. Macwan, D.P., et al., *Thermal plasma synthesis of nanotitania and its characterization*. Journal of Saudi Chemical Society, 2014. **18**(3): p. 234-244.
44. Wang, G., et al., *Enhanced Photocatalytic Activity of Powders (P25) via Calcination Treatment*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**: p. 1-9.
45. Babic, B.M., et al., *Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth*. Carbon, 1999. **37**: p. 477-481.
46. Gavrioloaiei, T. and D.-i. Gavrioloaiei, *Determination of surface charge for metal oxides*, in *Annals of the Alexandru Ioan Cuza University*. 2008. p. 11-18.
47. Kosmulski, M., *The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase*. Advances in Colloid and Interface Science, 2002. **99**: p. 255-264.
48. Hiemstra, T., P. Venema, and V.W.H. Riemsdijk, *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal(Hydr) oxides: The bond valence principle*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **184**: p. 680-692.
49. Melo, M.d.O. and L.A. Silva, *Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011. **22**: p. 1399-1406.
50. Scanlon, D.O., et al., *Band alignment of rutile and anatase TiO₂*. Nat Mater, 2013. **12**(9): p. 798-801.
51. Mi, Y., et al., *Solvent directed fabrication of Bi₂WO₆ nanostructures with different morphologies: Synthesis and their shape-dependent photocatalytic properties*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(9): p. 2623-2630.
52. Escobedo Salas, S., B. Serrano Rosales, and H. de Lasa, *Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **140-141**: p. 523-536.
53. Wang, X., K. Shih, and X.Y. Li, *Photocatalytic hydrogen generation from water under visible light using core/shell nano-catalysts*. Water Sci Technol, 2010. **61**(9): p. 2303-8.
54. Kisch, H. and D. Bahnemann, *Best Practice in Photocatalysis: Comparing Rates or Apparent Quantum Yields?* J Phys Chem Lett, 2015. **6**(10): p. 1907-10.

55. Gomathisankar, P., et al., *Enhanced hydrogen production from aqueous methanol solution using TiO₂/Cu as photocatalysts*. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2014. **8**(2): p. 197-202.
56. Brown, K.A., et al., *Characterization of photochemical processes for H₂ production by CdS nanorod-[FeFe] hydrogenase complexes*. *J Am Chem Soc*, 2012. **134**(12): p. 5627-36.
57. Uyar, B., et al., *Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(18): p. 4670-4677.
58. Lakshminarasimhan, N., W. Kim, and W. Choi, *Effect of agglomerated state on the photocatalytic hydrogen production with in situ agglomeration of colloidal TiO₂ nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**: p. 20451-20457.
59. Wang, S.-G., et al., *Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **142**(3): p. 239-247.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์คุณภาพน้ำเสียไปโอดีเซลเบื้องต้น

ก.1 การวิเคราะห์ซีไออดี ด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 นอร์มัล
2. สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต
3. สารละลายเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์
4. สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล

การเตรียมสารเคมี

1. การเตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.1 นอร์มัล
นำโพแทสเซียมไดโครเมตไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักมา 4.913 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 167 มิลลิลิตร และเติมปรอทซัลเฟต 33.3 กรัม ทิ้งให้ละลายและปล่อยให้เย็นจึงเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร
2. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต โดยละลายซิลเวอร์ซัลเฟต 22 กรัม ลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ปริมาตร 2.5 ลิตร ทิ้งไว้ 1 – 2 วัน ซิลเวอร์ซัลเฟตจึงจะละลาย
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) 0.05 นอร์มัล โดยละลายไฮดรอกไซด์ (II) แอมโมเนียมซัลเฟต ประมาณ 19.6 กรัม ในน้ำกลั่นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ทำให้เย็นแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลายและฝาด้วยกรดซัลฟิวริกเจือจางร้อยละ 20 เพื่อป้องกันการปนเปื้อน
2. เติมตัวอย่างน้ำที่ผ่านการเจือจาง 5 มิลลิลิตร ในหลอดย่อยสลายขนาด 20 x 150 มิลลิเมตร จากนั้นเติมสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต 3 มิลลิลิตร และค่อยๆเติมสารละลายกรด

ซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 95 ที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต 7 มิลลิลิตร ทำให้มีปริมาตรรวม 15 มิลลิลิตร ปิดฝาให้แน่นแล้วเขย่าหลอดย่อยสลายให้สารละลายผสมกันดี

3. นำหลอดย่อยสลายใส่ในตู้อบที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
4. เทสารละลายจากหลอดย่อยสลายลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ใช้น้ำปราศจากไอออนชนิดล้างสารละลายในหลอดย่อยสลายให้หมด หยดเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด แล้วเขย่าสารละลายให้ผสมกัน จากนั้นไทเทรตด้วย FAS 0.05 นอร์มัล จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดง
5. ทำการทดลองแบบครั้งด้วยทุกครั้ง โดยน้ำปราศจากไอออนปริมาตรเท่ากับตัวอย่างน้ำ

การคำนวณ

$$\text{ซีโอดี (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.1})$$

- เมื่อ
- | | | |
|---|---|---|
| A | = | ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตแบบครั้ง (มิลลิลิตร) |
| B | = | ปริมาตรของ FAS ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่างน้ำ (มิลลิลิตร) |
| N | = | ความเข้มข้นของ FAS (นอร์มัล) |

ก.2 การวิเคราะห์ซีโอดี

สารเคมี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์
2. โซเดียมไอโอดेट
3. โซเดียมเอไซด์เข้มข้น 3.8 โมล/ลิตร
4. สารละลายแมงกานีสซัลเฟตเข้มข้น 2.5 โมล/ลิตร
5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมเรโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
6. แป้งมัน
7. โทลูอิน
8. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร

9. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 0.0015 โมล/ลิตร

10. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเข้มข้น 0.19 โมล/ลิตร

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายแอลคาไลน์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เตรียมตามวิธีเอไซด์ (Azide)
ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัม โซเดียมไฮโปไคลต์ 135 กรัม เจือจางให้ได้ 950 มิลลิลิตร และทำให้เย็น จากนั้นค่อยๆเติมสารละลายโซเดียมเอไซด์ 10 กรัม ที่ละลายในน้ำ 40 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ เจือจางให้ได้ 1 ลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาที่มีฝาหรือจุกยาง
2. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต
ละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตโมโนไฮเดรต 364 กรัม ในน้ำกลั่นกรองและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 ลิตร
3. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
ละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต 24.82 กรัม ในน้ำกลั่นที่ต้มและทำให้เย็นแล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัม ปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
4. น้ำแป้งอินดิเคเตอร์
ละลายแป้งมัน 5 – 6 กรัม ในน้ำ 1 ลิตร ต้มให้เดือด 2 – 3 นาที ทิ้งค้างคืนไว้ เทส่วนใสมาดเติมโทลูอีน 2 – 3 หยด
5. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์
ละลายแคลเซียมคลอไรด์ 27.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
6. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์
ละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร
7. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต
ละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 22.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมน้ำสำหรับใช้เจือจาง โดยนำน้ำปราศจากไอออนมาแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส และฟ่นอากาศก่อนทำการเจือจางอย่างน้อย 1 ชั่วโมง และเติมสารเคมีดังนี้

สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ สารละลายเพอร์ริกคลอไรด์ สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต
อย่างละ 1 มิลลิลิตร ต่อน้ำ 1 ลิตร

2. การเจือจางน้ำโดยตรง ทำได้โดยเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางลงในกระบอกตวงขนาด 1 ลิตร ด้วยวิธีการกักน้ำลงประมาณ 500 มิลลิลิตร ปิดฝาน้ำตัวอย่างปริมาตรตามตาราง ก.1 โดยจุ่มปลายปิเปตลงใต้ผิวน้ำ แล้วเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางให้เหลตามข้างกระบอกตวงจนถึง 1 ลิตร ใช้แท่งแก้วกวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วบรรจุลงในขวดบีโอดีให้เหลกลงตามคอขวดจนเต็มและไม่มีฟองอากาศ เมื่อปิดจุกต้องมีน้ำหล่อค้ำอยู่
3. แต่ละอัตราส่วนการเจือจางน้ำทำ 2 ขวดบีโอดี โดยขวดที่ 1 วิเคราะห์หาค่าดีไอเท้นท์ (DO_0) ขวดที่ 2 บ่มที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน แล้ววิเคราะห์หาค่าดีไอ 5 (DO_5)
4. เติมสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 2 มิลลิลิตร และสารละลายแอลคาไลน์ ไฮโดรเจนไฮดรอกไซด์ 2 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตวัดปริมาตรและจุ่มลงใต้ผิวน้ำตัวอย่าง ปิดจุกอย่างระมัดระวัง ไม่ให้เกิดฟองอากาศ เขย่าโดยคว่ำขึ้น - ลง แรงๆ หลายครั้งให้ผสมเข้ากัน ปล่อยให้เกิดการตกตะกอนของฟล็อกและเขย่าใหม่ซ้ำอีก
5. เมื่อตกตะกอนได้ส่วนใหญ่มากกว่า 100 มิลลิลิตร เปิดจุกและค่อยๆ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร ให้เหลรินตามคอขวดบีโอดี
6. ปิดจุกและทำการเขย่าคว่ำขึ้น - ลง จนเห็นไอโอดีนกระจายทั่ว (I_2 มีสีเหลืองแกมน้ำตาล) และตะกอนละลายหมด
7. ปิเปตใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตรจำนวน 203 มิลลิลิตร ไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล เมื่อสารละลายได้สีเหลืองฟางข้าวจึงเติมน้ำแ่งเป็นอินดิเคเตอร์ 1 - 2 มิลลิลิตร และไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินจางหายไป

การคำนวณ

$$DO_{(ppm)} = (\text{มล. ของ } 0.025 \text{ นอร์มัล สารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต} \times 0.2/200) \times 1000 \quad (\text{ก.2})$$

$$BOD = \frac{DO_0 - DO_5}{P} \quad (\text{ก.3})$$

เมื่อ P = สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำ

ตารางที่ ก.1 การเลือกเจือจางน้ำตัวอย่างให้เหมาะสมกับการหาค่าบีโอดี

เมื่อใช้การเจือจางน้ำโดยตรง	
ปริมาตรน้ำตัวอย่าง	ช่วงค่าบีโอดี
0.01	30,000 – 105,000
0.02	12,000 – 42,000
0.10	6,000 – 21,000
0.2	3,000 – 10,500
0.5	1,200 – 4,200
1.0	600 – 2,100
2.0	300 – 1,050
5.0	120 – 420
10.0	60 – 210
20.0	30 – 105
50.0	12 – 42
100	6 – 21
300	0 - 7

ก.3 การวิเคราะห์น้ำมันและไขมันในน้ำ

สารเคมี

1. กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98
2. เฮกเซน

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างที่ทราบปริมาณแน่นอน (500 มิลลิลิตร) ใส่ในบีกเกอร์ที่ล้างด้วยเฮกเซน แล้วเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 จนมีค่าความเป็นกรด – เบสต่ำกว่าหรือเท่ากับ 2
2. เทน้ำตัวอย่างลงในกรวยแยก ล้างภาชนะที่ใส่น้ำตัวอย่างด้วยเฮกเซน 30 มิลลิลิตร แล้วเทใส่กรวยแยกปิดฝาและเขย่าอย่างแรง 2 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้สารผสมแยกชั้นโดยชั้นเฮกเซนจะอยู่ด้านบนและตัวอย่างน้ำจะอยู่ด้านล่าง

3. ถ่ายชั้นตัวอย่างน้ำไว้ในบีกเกอร์ที่สะอาดเพื่อนำมาสกัดซ้ำอีกครั้งหนึ่ง ถ่ายชั้นเฮกเซนซึ่งมีน้ำมันและไขมันละลายอยู่หลังการสกัดไว้ในขวดรูปชมพู่หรือขวดก้นกลมซึ่งทำให้แห้งและมีน้ำหนักคงที่
4. นำตัวอย่างน้ำที่เก็บไว้จากข้อ 3) มาสกัดอีกครั้งด้วยเฮกเซน 15 – 20 มิลลิลิตร สกัดด้วยวิธีเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำซ้ำหลายครั้งจนกระทั่งน้ำมันและไขมันถูกสกัดออกจากตัวอย่างน้ำทั้งหมด
5. นำขวดรูปชมพู่ที่มีเฮกเซนน้ำมันและไขมันที่ได้จากการสกัดมาระเหยเฮกเซนออกด้วยเครื่องอ้งน้ำจนปราศจากความชื้น ทิ้งไว้ในโถดูดความชื้นประมาณ 30 นาที แล้วชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(B - A) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.4})$$

เมื่อ A = น้ำหนักของขวดรูปชมพู่ (กรัม)

B = น้ำหนักของขวดรูปชมพู่และน้ำมันไขมัน (กรัม)

ก.4 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งละลายน้ำ

วัสดุ

1. กระจกทรงเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำน้ำตัวอย่างมากรองผ่านกระจกทรงเบอร์ 5
2. นำตัวอย่างน้ำที่ได้จากการกรองใส่ถ้วยระเหยนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส ปล่อยให้เย็นในโถดูดความชื้นและชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งละลายน้ำ (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(B - A)}{C} \times 10^6 \quad (\text{ก.5})$$

เมื่อ A = น้ำหนักถ้วยระเหยอย่างเดียว (กรัม)

B = น้ำหนักถ้วยระเหยและของแข็ง (กรัม)

C = ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

ก.5 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งแขวนลอยในน้ำ

วัสดุ

1. กระจกทรงเบอร์ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร

วิธีการวิเคราะห์

1. นำกระจกทรงไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก
2. วางกระจกทรงลงในกรวยบุคเนอร์ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องสุญญากาศ
3. ตวงน้ำตัวอย่างประมาณ 50 – 100 มิลลิลิตร เทลงในกรวยบุคเนอร์และเปิดเครื่องดูดสุญญากาศดูดจนน้ำแห้งล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร เปิดเครื่องทิ้งไว้ 3 นาที
4. นำกระจกทรงไปอบแห้งที่ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้นแล้วชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งแขวนลอยในน้ำ (มิลลิกรัม/ลิตร)} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{ปริมาณน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \quad (\text{ก.6})$$

เมื่อ A = น้ำหนักของกระจกทรงและสารแขวนลอย (มิลลิกรัม)

B = น้ำหนักของกระจกทรง (มิลลิกรัม)

ก.6 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระ

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
2. สารละลายผสมโพพรานอลกับโทลูอินอัตราส่วน 1 ต่อ 1
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
ละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5.611 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร
2. สารละลายผสมโพพรานอลกับโกลูอินอัตราส่วน 1 ต่อ 1
ผสมโพพรานอล 500 มิลลิลิตร และโกลูอิน 500 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร 1 ลิตร
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน
ชั่งฟีนอล์ฟทาลีน 1 กรัม ละลายในเอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้นร้อยละ 95 ปริมาตร 60 มิลลิลิตร
เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำปริมาณ 2.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ บันทึกน้ำหนัก
2. เติมสารผสมโพพรานอลกับโกลูอินปริมาณ 125 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเขย่าให้สารละลายเข้ากัน
3. เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนปริมาณ 2 มิลลิลิตร
4. ไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนและอยู่คงตัว 30 วินาที บันทึกปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

การคำนวณ

$$AV = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \quad (\text{ก.7})$$

เมื่อ	AV	=	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมไขมัน)
	N	=	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มัล)
	V	=	ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)
	m	=	น้ำหนักของไปโอดีเซล (กรัม)

$$\%FFA = \frac{AV}{2.19} \quad (\text{ก.8})$$

เมื่อ	FFA	=	ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
	AV	=	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมไขมัน)

ก.7 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่

สารเคมี

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 นอร์มัล
2. สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เข้มข้นร้อยละ 70
3. โบรโมฟินอลบลูอินดิเคเตอร์

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 นอร์มัล เตรียมโดยปิเปตสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 35.4 ปริมาตร 0.09 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำปริมาณ 10 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
2. หยดโบรโมฟินอลบลูอินดิเคเตอร์ประมาณ 15 – 20 หยด ใส่ลงในข้อ 2.1 จนกระทั่งได้สารละลายสีฟ้าอ่อน
3. นำสารละลายไปไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริกจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณสบู่} = \frac{\text{ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)}}{\text{ปริมาณของน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}} \times 30.44 \quad (\text{ก.9})$$

ก.8 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอรอลในตัวอย่างน้ำเสียไปโอติเซล คือ เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ตัวตรวจวัด : RID-10A

คอลัมน์ : Aminex HPX-87H

เฟสเคลื่อนที่ : ร้อยละ 70:30 โดยปริมาตรของแอซิโตรไนไตรล์ผสมกับน้ำปราศจากไอออน

เกรด HPLC และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.005 โมล/ลิตร

อัตราการไหล : 0.4 มิลลิลิตร/นาที

อุณหภูมิของคอลัมน์ : 60 องศาเซลเซียส



ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

การเตรียมตัวอย่าง

1. บดตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 1 กรัม และอัดลงบนที่รองรับสารตัวอย่าง (Stub) ในระหว่างการอัดระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
2. วางที่รองรับสารตัวอย่างลงบนแท่นรองตัวอย่างของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (D8 ADVANCE, Bruker)

ภาวะในการวิเคราะห์

โปรแกรมที่ใช้ : Diffrac Plus V1

ช่วงการสแกนที่มุม 2θ : 5 – 80 องศา

การเปลี่ยนแปลงองศาของมุม 2θ (Step size) : 0.019744 องศา

เวลาในการเปลี่ยนองศา (Step time) : 15.5 วินาที

ข.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

การเตรียมตัวอย่าง

1. ชั่งและบันทึกน้ำหนักหลอดบรรจุสารตัวอย่าง
2. ชั่งและบันทึกน้ำหนักตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 – 0.2 กรัม บรรจุลงในหลอดบรรจุสารตัวอย่างและปิดฝาให้สนิท
3. นำตัวอย่างไปไล่แก๊สภายในรูพรุน (Degassing sample) โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 - 8 ชั่วโมง
4. เมื่อเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ 3 ชั่งและบันทึกน้ำหนักหลอดบรรจุสารพร้อมสารตัวอย่าง
5. เติมนิโตรเจนเหลวลงในหลอดบรรจุสารตัวอย่างประมาณ $\frac{1}{2}$ ของหลอดบรรจุ แล้วตั้งค่าภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Autosorb-1, Quantachrome) ดังนี้

อุณหภูมิสำหรับไนโตรเจนเหลว : 77.35 เคลวิน

P/P₀ Tolerance : 3

Equilibrium time : 2 นาที

จำนวนจุดในการดูดซับ (Adsorption point) : 11 – 22 จุด

จำนวนจุดในการคายซับ (Desorption point) : 11 – 22 จุด

ข.3 การวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

วิธีการวิเคราะห์

1. อัดแบเรียมซัลเฟต (BaSO₄) ลงบนที่รองรับสารตัวอย่างจำนวน 2 ฐาน ในระหว่างการอัดระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
2. บดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้และอัดลงบนผิวหน้าของที่รองรับสารตัวอย่างจากข้อ 1) จำนวน 1 ฐาน เกลี่ยผิวหน้าให้เรียบและระวังไม่ให้เกิดรอยแตกบริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่าง
3. บรรจุที่รองรับสารตัวอย่างจากข้อที่ 1 และ 2 ลงในเครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล โดยให้ที่รองรับจากข้อที่ 1 เป็นตัวอ้างอิงและที่รองรับจากข้อที่ 2 เป็นตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์
4. วัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าการกระเจิงแสง (Reflectance) ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 – 600 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงกระจายชนิดยูวี-วิสิเบิล (UV-2550, Shimadzu)
5. คำนวณตามสมการที่ (4.4) –(4.6) แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(h\nu\alpha)^2$ จากนั้นลากเส้นสัมผัสความชันมาตัดกับแกน x จะได้ค่าช่องว่างพลังงาน

การคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \text{ค่าการกระเจิงแสง} &= \text{ร้อยละการกระเจิงแสง}/100 \\ F(R\infty) = \alpha &= \frac{(1 - (\text{ค่าการกระเจิงแสง})^2)}{(2 \times \text{ค่าการกระเจิงแสง})} \end{aligned}$$

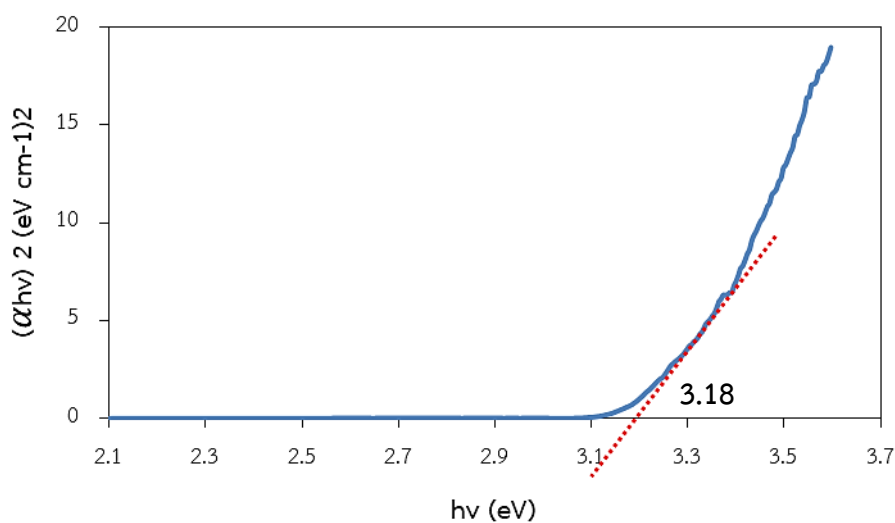
$$n = 1/2$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างการคำนวณค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀ ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 – 355 นาโนเมตร

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	$h\nu$	ค่าการ ดูดกลืนแสง	ร้อยละการ กระเจิงแสง	ค่าการ กระเจิงแสง	F(R _∞)	$(h\nu\alpha)^2$
350.0	3.542	0.4570	35.8340	0.3583	1.2162	18.5555
350.5	3.537	0.4500	36.0660	0.3607	1.2060	18.1955
351.0	3.532	0.4490	36.1420	0.3614	1.2027	18.0447
351.5	3.527	0.4440	36.3310	0.3633	1.1946	17.7506
352.0	3.522	0.4410	36.3010	0.3630	1.1959	17.7384
352.5	3.517	0.4410	36.6610	0.3666	1.1805	17.2376
353.0	3.512	0.4380	36.7430	0.3674	1.1771	17.0884
353.5	3.507	0.4370	36.7390	0.3674	1.1773	17.0450
354.0	3.502	0.4330	37.1960	0.3720	1.1583	16.4525
354.5	3.497	0.4280	37.2100	0.3721	1.1577	16.3898
355.0	3.492	0.4240	37.7820	0.3778	1.1345	15.6951

โดยจะสามารถเขียนความสัมพันธ์และลากเส้นตัดแกน x ได้ดังภาพที่ ข.1



ภาพที่ ข.1 ค่าช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T₄₀₀

ข.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์

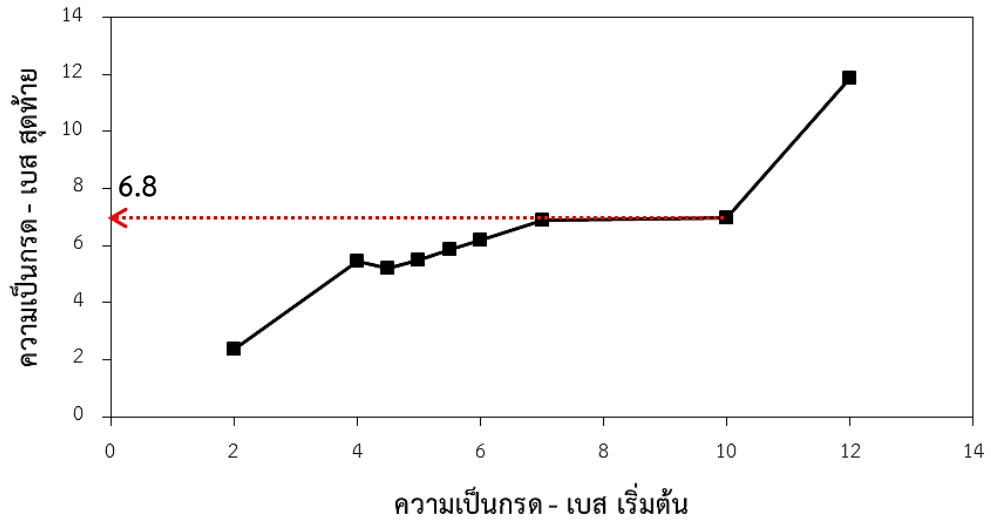
สารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร
2. สารละลายกรดไนตริก 0.1 โมล/ลิตร
3. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร

วิธีการวิเคราะห์ [59]

1. ปรับค่าความเป็นกรด – เบสของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร ด้วยสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมล/ลิตร และ/หรือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมล/ลิตร วัดค่าความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นและบันทึกผล
2. ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 0.4 กรัม ลงในขวดลูกชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด – เบสที่ต้องการจากข้อ 1 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และปิดฝาด้วยจุกยาง
3. นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารละลายแบบวงกลมด้วยความเร็วรอบ 120 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เมื่อครบกำหนดเวลานำสารละลายจากข้อ 3 มากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการกรองแบบกระดาษกรองพับจีบ วัดค่าความเป็นกรด – เบสสุดท้ายและบันทึกผล
5. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นกรด – เบสเริ่มต้นและสุดท้าย ลากเส้นขนานแกน X บริเวณที่เส้นกราฟคงที่หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดไปตัดกับแกน Y จะได้ค่าความเป็นกรด – เบส ที่ประจุเป็นศูนย์

ตัวอย่างในการเขียนกราฟความสัมพันธ์



ภาพที่ ข.2 ความเป็นกรด - เบสที่ประจุเป็นศูนย์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ชนิด T_{400}



ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้

การคำนวณปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ใช้การเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (ร้อยละ 1 โดยปริมาตร) กับแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ สามารถคำนวณได้ดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณ

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน = 95475.0

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ = 2.2

ความหนาแน่นของแก๊สไฮโดรเจน = 8.988 มิลลิกรัม/ลิตร

มวลโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน = 2

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ = 0.200 ลิตร

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง

จะได้

ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ปริมาตร/ปริมาตร) = $2.2/95475.0 = 2.30 \times 10^{-5}$

ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (กรัม/ปริมาตร) = $(2.30 \times 10^{-5}) \times 8.988 = 2.07 \times 10^{-4}$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิกรัม/ลิตร) = $(2.07 \times 10^{-4}) \times (1000000/100)$
= 2.07

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิกรัม) = $2.07 \times 0.200 = 0.414$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (มิลลิโมล) = $0.414/2 = 0.207$

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ไมโครโมล) = 207

อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (ไมโครโมล/ชั่วโมง) = $207/4 = \underline{51.75}$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพิมพ์สุดา ภารสงัด เกิดวันพฤหัสบดีที่ 28 พฤศจิกายน พ.ศ. 2534 ที่จังหวัด นครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัย อำเภอ หาดใหญ่ จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยมอันดับ 1 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมี เทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557 สำเร็จการศึกษาในเดือน ธันวาคม 2560

