

การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION
FROM BIODIESEL WASTEWATER USING COUPLED SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสีย ของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่ง ตัวนำแบบคู่ควบ
โดย	น.ส.ณภัทร ชื่นอังกูร
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ณัฐพล ภูตระกูลโชติ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริลักษณ์ เจียรากร)

ณภัทร ชื่นอังกูร : การผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ. (SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION FROM BIODIESEL WASTEWATER USING COUPLED SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.เก็จวลี พฤกษาทร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.มะลิ ฟู่นสม

งานวิจัยนี้ศึกษากัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ ตัวแปรที่ศึกษา คือ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ (Bi_2O_3 , Nb_2O_5 และ WO_3) และความเข้มข้นของ H_2O_2 (0.1 - 0.7 โมลต่อลิตร) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด (948 ไมโครโมลต่อชั่วโมง) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 5 โดยโมล สามารถลดค่าซีโอดีในน้ำเสียได้มากที่สุด (ร้อยละ 29.1) เมื่อใช้น้ำเสียที่ผ่านการเจือจาง 3.3 เท่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิห้อง) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และพบว่าการใช้ H_2O_2 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบทำให้สามารถผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ได้มากขึ้น โดยการใช้ H_2O_2 เข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 6,316 ไมโครโมลต่อชั่วโมง ลดซีโอดีได้ร้อยละ 28.7 ลดน้ำมันและไขมันได้ร้อยละ 20.0 และสีของน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการมีความเข้มเพียง 15 หน่วยแพลทินัม-โคบอลต์

สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6071929423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Titanium dioxide, Hydrogen production, Organic pollutant degradation, Biodiesel wastewater, Photocatalysts

Napat Chuenangkul : SIMULTANEOUS HYDROGEN PRODUCTION AND ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION FROM BIODIESEL WASTEWATER USING COUPLED SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS. Advisor: Assoc. Prof. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph.D. Co-advisor: Prof. MALI HUNSOM, Ph.D.

This research was carried out to produce hydrogen (H_2) simultaneously with the organic pollutant degradation from biodiesel wastewater using the coupled semiconductor photocatalysts. The investigated parameters were types and quantities of coupled semiconductors (Bi_2O_3 , Nb_2O_5 and WO_3) and concentrations of H_2O_2 (0.1 - 0.7 M). The obtained results demonstrated that the Bi_2O_3/TiO_2 photocatalyst at the Bi_2O_3 content of 5% mole showed the highest H_2 production rate (948 $\mu\text{mol/h}$), while the WO_3/TiO_2 photocatalyst at the WO_3 content of 5% mole exhibited the highest COD removal (29.1%) using 3.3-fold dilution biodiesel wastewater, photocatalyst loading of 4 g/L and UV-Visible irradiation of 5.93 mW/cm^2 at temperature of 30 $^\circ\text{C}$ for 4 h. In addition, the addition of H_2O_2 can enhance the photocatalytic activity of the coupled semiconductor photocatalysts for simultaneous H_2 production and organic pollutant degradation. Addition of H_2O_2 at the concentration of 0.3 M in the presence of the Bi_2O_3/TiO_2 photocatalyst at the Bi_2O_3 content of 5% mole can enhance the H_2 production up to 6,316 $\mu\text{mol/h}$ and can remove COD of 28.7%, oil and grease of 20.0%. The color of processed wastewater was around 15 Pt-Co unit.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไม่อาจสำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยดี หากปราศจากความกรุณา เมตตา และความช่วยเหลือจากรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร และศาสตราจารย์ ดร.มะลิ ทุ่งสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อมูล แนวทาง คำแนะนำ คำปรึกษา และทักษะกระบวนการคิดที่เป็นประโยชน์อย่างมากแก่ผู้วิจัย ตลอดจนช่วยปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์มากที่สุดด้วยความทุ่มเทของท่านอาจารย์ทั้งสอง ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ ที่นี้

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ณัฏฐพล ภูตระกูลโชติ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริลักษณ์ เจียรากร ที่กรุณาตอบรับการรับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ โดยกรรมการสอบทุกท่านได้ช่วยกันวัดผล ตรวจสอบ และตั้งข้อสังเกตที่ทำให้ผู้วิจัยได้ตระหนักไตร่ตรองในงานวิจัยมากยิ่งขึ้น ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และแนวทางที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณท่านคณาจารย์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่าน อันผู้วิจัยไม่ได้กล่าวเอ่ยนาม ที่ได้ให้ความรู้ทางด้านวิชาการที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยไม่มากนักน้อยด้วยความเมตตาและความเอาใจใส่ และขอขอบพระคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ เครื่องมือวิเคราะห์ และการดำเนินงานทางเอกสารในระหว่างการศึกษา รวมถึงรุ่นพี่ เพื่อน และรุ่นน้อง นิสิตระดับปริญญาโท-เอกทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือ ตลอดจนกำลังใจที่มอบให้แก่ผู้วิจัย

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้จัดสรรและเอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำงานวิจัย และขอขอบพระคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการให้บริการเป็นอย่างดี ทำให้การทำงานวิจัยสำเร็จไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ศูนย์วิจัยระดับปริญญาโท ที่ได้อุดหนุนทุนการศึกษาในการทำงานวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณครอบครัวที่มอบความรัก การสนับสนุน ความห่วงใย และเป็นกำลังใจสำคัญให้ผู้วิจัยตลอดการทำงานวิจัยนี้จนประสบความสำเร็จเป็นเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ณภัทร ชื่นอังกูร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ความสำคัญของพลังงาน.....	6
2.2 พลังงานไฮโดรเจน.....	6
2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน.....	7
2.3.1 การผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิล.....	7
2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process).....	7
2.3.1.2 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process).....	9
2.3.2 การผลิตไฮโดรเจนจากพลังงานหมุนเวียน.....	9
2.3.2.1 กระบวนการทางชีวมวล (Biomass process).....	9

2.3.2.2	กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ (Water splitting).....	9
2.4	การบำบัดน้ำเสีย [10].....	13
2.4.1	การบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ	13
2.4.2	การบำบัดน้ำเสียทางเคมี	14
2.4.3	การบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ.....	16
2.5	ไบโอดีเซล (Biodiesel).....	17
2.5.1	น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [13].....	23
2.6	กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation process) [19].....	25
2.6.1	การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozonation)	26
2.6.2	กระบวนการโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton process).....	26
2.6.3	กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis process)	27
2.7	ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Photocatalyst)	29
2.7.1	โครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ [21].....	29
2.7.2	กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	32
2.7.3	ข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์	33
2.7.4	การประยุกต์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์	34
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1	วัตถุประสงค์.....	40
3.2	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	40
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	41
3.4	เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	42
3.5	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.5.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคูกุบ.....	42

3.5.2 การบำบัดน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้น	43
3.5.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	43
3.5.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	45
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	47
4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล	47
4.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ	50
4.2.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	50
4.2.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ	57
4.3 ผลของปริมาณสารกึ่งตัวนำ.....	62
4.3.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	62
4.3.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา และสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง WO_3/TiO_2	67
4.3.3 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2	72
4.4 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)	74
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	79
5.1 สรุปผลการทดลอง	79
5.2 ข้อเสนอแนะ	80
บรรณานุกรม.....	81
ภาคผนวก.....	88
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	89
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย	91
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน.....	104



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 กระบวนการการบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ	13
ตารางที่ 2.2 กระบวนการการบำบัดน้ำเสียทางเคมี	14
ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล	49
ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง กึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล	53
ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบ คู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล	64
ตารางที่ 4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบ คู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล	68
ตารางภาคผนวกที่ ข.1 การเตรียมอนุกรมของสารละลายมาตรฐานที่ 0 - 500 หน่วยสี	103

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 การเปลี่ยนเฮกเซนเป็นไซโคลเฮกเซนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง	7
ภาพที่ 2.2 แบบจำลองกระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้า	10
ภาพที่ 2.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยความร้อนจากพลังงานแสงอาทิตย์	11
ภาพที่ 2.4 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง.....	12
ภาพที่ 2.5 การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	18
ภาพที่ 2.6 กระบวนการล้างไฮโดรเจนแบบเปียก	23
ภาพที่ 2.7 กระบวนการล้างไฮโดรเจนแบบแห้ง.....	24
ภาพที่ 2.8 กระบวนการสกัดด้วยเมมเบรน.....	25
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่วัฏภาคต่างๆ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไซด์ และ (ง) ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี	30
ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	32
ภาพที่ 2.11 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ	34
ภาพที่ 2.12 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ.....	35
ภาพที่ 2.13 การควบคุมสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น	36
ภาพที่ 3.1 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์แก้วเชิงแสงในตู้ป้องกันแสงยูวี	45
ภาพที่ 3.2 สเปกตรัมของหลอดปรอทความดันไอสูงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่ตามองเห็นได้.....	46
ภาพที่ 4.1 น้ำเสียจากกระบวนการล้างไฮโดรเจน (ก) น้ำเสียที่ไม่ผ่านการบำบัด และ (ข) น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น	48
ภาพที่ 4.2 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล	51
ภาพที่ 4.3 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล.....	55

ภาพที่ 4.4 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล..... 56

ภาพที่ 4.5 ผลทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 57

ภาพที่ 4.6 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ..... 61

ภาพที่ 4.7 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 63

ภาพที่ 4.8 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 65

ภาพที่ 4.9 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 66

ภาพที่ 4.10 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 67

ภาพที่ 4.11 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 70

ภาพที่ 4.12 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล..... 71

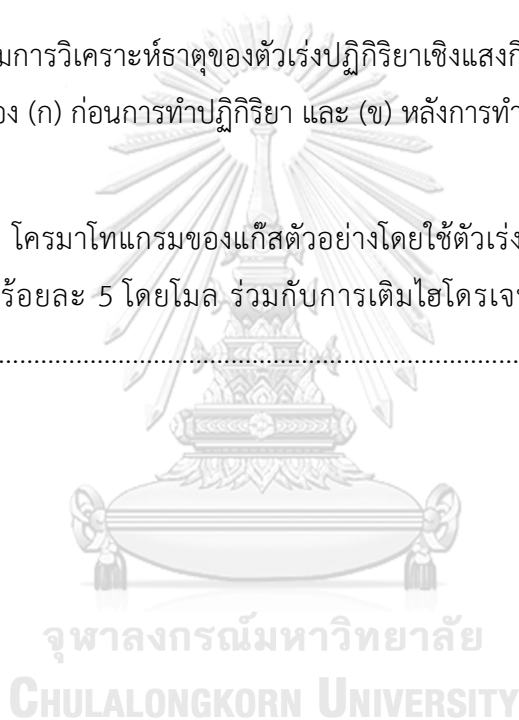
ภาพที่ 4.13 ผลทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 และ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมลใน (ก) การผลิตไฮโดรเจน และ (ข) การสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 73

ภาพที่ 4.14 ผลทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 0.7 โมลต่อลิตรใน (ก) การผลิตไฮโดรเจน และ (ข) การสลายสารมลพิษและสีของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 75

ภาพที่ 4.15 สีนํ้าตัวอย่างหลังจากทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาถึงตัวนำแบบคู่ควบ ร้อยละ 5 โดยโมล $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้นของ H_2O_2 เท่ากับ (ก) 0.1 (ข) 0.3 (ค) 0.5 และ (ง) 0.7 โมลต่อลิตร 77

ภาพที่ 4.16 สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงถึงตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมลของ (ก) ก่อนการทำปฏิกิริยา และ (ข) หลังการทำปฏิกิริยา 77

ภาพภาคผนวกที่ ค.1 โคอร์มาโทแกรมของแก๊สตัวอย่างโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงถึงตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร 104



บทที่ 1

บทนำ

1.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ

ในปีที่ผ่านมาทั่วโลกให้ความสนใจเกี่ยวกับปัญหาการขาดแคลนพลังงาน (Energy shortages) และมลพิษทางสิ่งแวดล้อม (Environmental pollution) เป็นอย่างมาก จะเห็นได้จากหลายงานวิจัยทั่วโลกต่างมุ่งเน้นงานวิจัยที่จะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ หนึ่งในนั้นคืองานวิจัยเกี่ยวกับการใช้พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen energy) เพื่อเป็นพลังงานทางเลือกที่จะนำมาทดแทนการใช้พลังงานจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นพลังงานที่กำลังจะขาดแคลนในอนาคต เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด (Green energy) ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม ประโยชน์ของแก๊สไฮโดรเจนมีมากมาย [1] เช่น

- สามารถนำไปเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานไฟฟ้า เพื่อใช้ในการขับเคลื่อนรถยนต์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นต้น
- มีประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน (Energy conversion efficiency) สูง
- ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและการปล่อยแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gases, GHG)
- สามารถจัดเก็บได้ทั้งในรูปแบบของแก๊สและของเหลว

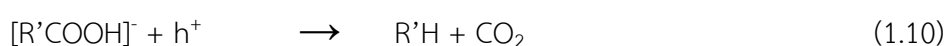
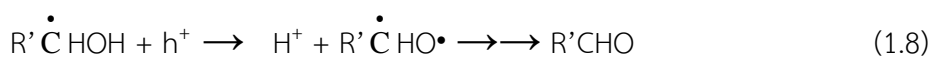
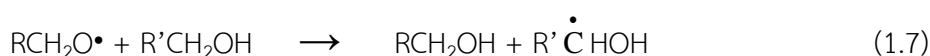
อย่างไรก็ดีการแก้ปัญหาการขาดแคลนพลังงานเพียงอย่างเดียวยังไม่พอ แต่ต้องคำนึงถึงมลพิษทางสิ่งแวดล้อมด้วย ซึ่งในปัจจุบันมีอุตสาหกรรมเกิดขึ้นมากมายเพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ และเพื่อเพิ่มการเติบโตทางเศรษฐกิจ (Economic growth) แต่สิ่งที่ได้มานอกจากผลิตภัณฑ์คือน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม (Industrial wastewater) ไม่ว่าจะมาจากอุตสาหกรรมสีย้อม ยาฆ่าแมลง หรือปิโตรเคมี ซึ่งหนึ่งในอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดน้ำเสียเนื่องจากกระบวนการผลิตได้แก่ อุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล โดยกระบวนการสุดท้ายในการผลิตไบโอดีเซลจะมีกระบวนการล้างน้ำมันไบโอดีเซล 2-5 ครั้ง ซึ่งจากกระบวนการนี้ทำให้เกิดการผลิตน้ำเสียประมาณ 20-120 ลิตร ต่อการล้างน้ำมันไบโอดีเซล 100 ลิตร [2]

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนพร้อมกับการบำบัดน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) เรียกกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนี้ว่ากระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (Photocatalytic process) ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{HO}\cdot$) ที่มีความสามารถสูงในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงสามารถสลาย

สารอินทรีย์ในน้ำเสียได้ [3] และได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย งานวิจัยนี้เลือกใช้สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากมีเสถียรภาพสูง ราคาถูก ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอน (Photon energy, $h\nu$) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) จะถูกกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) และโฮล (Hole, h^+) ที่แถบเวเลนซ์ (Valence band; VB) (สมการที่ (1.1)) โดยโฮลที่ว่างจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) กับน้ำ (H₂O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO•) (สมการที่ (1.2) และ (1.3)) ตามลำดับ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำไฟฟ้าจะทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) กับออกซิเจน (O₂) ได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (O₂^{-•}) (สมการที่ (1.4)) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ทั้งนี้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และโฮลมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ส่งผลให้น้ำเสียมีความสกปรกลดลง



ส่วนแก๊สไฮโดรเจนจะถูกผลิตจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนบนแถบการนำไฟฟ้าและ H⁺ จากการแตกตัวของสารอินทรีย์ (เช่น RCH₂OH) ดังสมการที่ (1.5) - (1.11) โดยสมการที่ (1.11) แสดงการเกิดแก๊สไฮโดรเจน [4]



อย่างไรก็ตามสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งถือเป็นช่วงที่กว้าง ทำให้สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet light) ได้ แต่ดูดกลืนแสงในช่วงของแสงที่ตามองเห็น (Visible light) ได้เพียงร้อยละ 4 เท่านั้น [5] อีกทั้งยังเกิดอัตราการรวมตัวใหม่ (Recombination) ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลสูง งานวิจัยจึงทำการค้นคว้า

(Coupling) สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น เช่น บิสมัทไตรออกไซด์ (Bi_2O_3) ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3) และไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb_2O_5) เป็นต้น เรียกว่า Heterojunction photocatalysts ซึ่งเป็นหนึ่งในการปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีการที่ง่ายและต้นทุนต่ำเนื่องจากสามารถใช้สารเคมีเชิงพาณิชย์ได้ (Commercial grade)

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยการคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นและศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่เตรียมได้สำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาชนิดและกัมมันตภาพของสารกึ่งตัวนำที่นำมาคู่ควบกับสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ บิสมัทไตรออกไซด์ (Bi_2O_3) ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3) และไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb_2O_5) เพื่อนำมาผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซล และศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ที่ใส่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยการเพิ่มการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และช่วยลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาเอกสารและค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 1.4.2 จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
- 1.4.3 วิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลก่อนนำมาทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-เบสในน้ำเสีย (pH) ปริมาณสบู่และกรดไขมันอิสระ (Soap and free fatty acid) ปริมาณ ออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำ (Chemical oxygen demand, COD) ปริมาณออกซิเจนที่

จุลินทรีย์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ (Biological oxygen demand, BOD) ปริมาณน้ำมันและไขมัน (Oil and grease) และปริมาณของแข็งละลายน้ำและของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (Total dissolved solids and total suspended solids, TDS and TSS)

1.4.4 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ

- ตัวแปรต้น คือ ชนิดของสารกึ่งตัวนำ (Bi_2O_3 , WO_3 และ Nb_2O_5)
- ตัวแปรตาม คือ สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ดังนี้
 - วิเคราะห์วัฏภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)
 - วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS)
 - วิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงยูวี และแสงที่ตามองเห็นได้ (Diffused reflectance ultraviolet-visible spectroscopy, DRS)

1.4.5 ทดสอบกัมมันตภาพ (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่เตรียมได้ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ 30 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิห้อง) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [4] โดยวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) สำหรับตัวอย่างที่เป็นแก๊ส โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD)

- ตัวแปรต้น คือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ
- ตัวแปรตาม คือ การลดค่าซีไอดี และการผลิตไฮโดรเจน

1.4.6 ศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

- ตัวแปรต้น คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
- ตัวแปรตาม คือ การลดค่าซีไอดี น้ำมัน และไขมัน สี และการผลิตไฮโดรเจน

1.4.7 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซล



บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความสำคัญของพลังงาน

ในปัจจุบันความต้องการการใช้พลังงานของโลกมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการแข่งขันทางเศรษฐกิจ โดยสิ่งหนึ่งที่เป็นกำลังสำคัญและเป็นแรงขับเคลื่อนในการพัฒนาเศรษฐกิจ ได้แก่ พลังงาน (Energy) พลังงานเป็นปัจจัยที่ทำให้โลกมีการพัฒนาขับเคลื่อนไปข้างหน้า และเป็นสิ่งจำเป็นพื้นฐานต่อเศรษฐกิจ สังคม และการเมือง ทุกวันนี้พลังงานถือว่าเป็นสินค้าที่มีการซื้อขายกันทั่วโลก แหล่งพลังงานที่สำคัญ ได้แก่ น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น [6] ทำให้การซื้อขายพลังงานระหว่างประเทศมีความสำคัญและมีการขยายตัวมากขึ้นเรื่อย ๆ แต่ผลกระทบที่ตามมาจากการเติบโตทางเศรษฐกิจที่มากขึ้นนี้ คือ ปัญหาการขาดแคลนพลังงาน และการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuels) ดังนั้นในการแก้ปัญหาจึงมีการเลือกใช้พลังงานทางเลือกอื่น ๆ เพื่อทดแทนการใช้พลังงานจากฟอสซิล หนึ่งในนั้นคือพลังงานไฮโดรเจน

2.2 พลังงานไฮโดรเจน

พลังงานไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นอีกหนึ่งพลังงานเชื้อเพลิงที่มีการคาดการณ์ว่าจะสำคัญอย่างมากในอนาคต เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพการเผาไหม้สูง สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดในบรรดาธาตุทั้งหมด นอกจากนี้ยังเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในสารประกอบอื่น ๆ เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon; HC) ซึ่งถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความสำคัญในทางเศรษฐกิจของประเทศ โดยสมบัติทั่วไปของไฮโดรเจนคือ ไม่มีสีและกลิ่น ติดไฟง่าย เป็นพลังงานสะอาด ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ ผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น

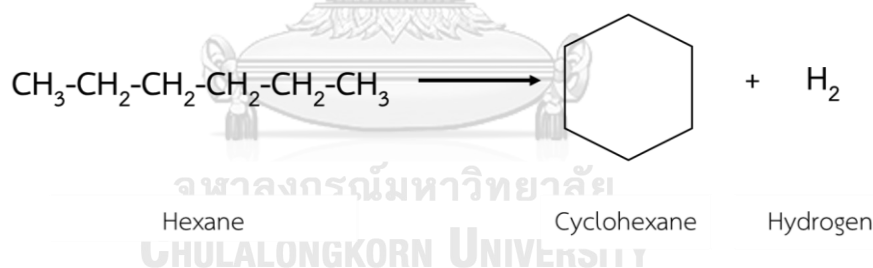
2.3 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

ปัจจุบันในการผลิตไฮโดรเจนเมื่อพิจารณาจากวัตถุดิบเป็นหลัก สามารถแบ่งออกเป็น 2 แหล่ง คือ จากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน หรือน้ำมันปิโตรเลียม เป็นต้น และจากพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) เช่น ชีวมวล แสงแดด ลม หรือน้ำ เป็นต้น [7]

2.3.1 การผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิล

2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process)

กระบวนการรีฟอร์มมิง คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบโซ่ตรงให้เป็นโซ่กิ่งโดยใช้ความร้อนสูงและตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้จะได้แก๊สไฮโดรเจนออกมาเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กระบวนการหลักตามแหล่งพลังงานที่ใช้ป้อนเข้าไปในระบบ ได้แก่



ภาพที่ 2.1 การเปลี่ยนเฮกเซนเป็นไซโคลเฮกเซนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง

- กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming process)

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ใช้ในการศึกษาและวิจัยการผลิตแก๊สไฮโดรเจน วัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการคือไอน้ำ (Steam) หลักการของกระบวนการนี้คือการป้อนไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊ส เช่น มีเทน แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น โดยกระบวนการนี้จะทำให้เกิดแก๊ส 2 ชนิด ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) หรือเรียกรวมกันว่า Synthesis gas โดยไฮโดรเจนจะ

ถูกดึงออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและไอน้ำ ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็น CO_2 ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่เสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้มากในเชิงพาณิชย์ กระบวนการนี้นิยมใช้มีเทนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากมีประสิทธิภาพการแปลง (Conversion efficiency) เป็นแก๊สไฮโดรเจนสูงถึงร้อยละ 74 – 85 [8]

- **กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation process)**

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจน เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ ไม่จำเป็นต้องทำการป้อนพลังงานเข้าไป ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ปริมาณออกซิเจนที่ระบบได้รับจะต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้กลายเป็นน้ำทำให้สูญเสียไฮโดรเจน นอกจากนี้ข้อจำกัดอีกข้อหนึ่งคือค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากต้องมีระบบแยกออกซิเจนออกจากอากาศก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ จะส่งผลให้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง กระบวนการนี้นิยมผลิตแก๊สไฮโดรเจนจาก Heavier feedstock เช่น น้ำมันเตา และถ่านหิน แต่เนื่องจากอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของ Heavier feedstock ต่ำกว่ามีเทน ทำให้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการนี้น้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ [8]

- **กระบวนการร่วมระหว่างการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วน (Autothermal reforming process)**

กระบวนการร่วมระหว่างการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการนำจุดเด่นของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน โดยหลักการของกระบวนการนี้คือป้อนไอน้ำและออกซิเจนเข้าไปในระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ อีกทั้งยังลดต้นทุนการผลิตได้ร้อยละ 15 – 25 เมื่อเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และร้อยละ 50 เมื่อเทียบกับกระบวนการแกซิฟิเคชันในการแปรรูปถ่านหิน

2.3.1.2 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีด้วยความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 800 องศาเซลเซียส ในภาวะที่ไม่มีอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ ถ่านหิน น้ำมันที่มีองค์ประกอบคล้ายกับน้ำมันดิบ และแก๊สที่มีองค์ประกอบคล้ายกับแก๊สธรรมชาติ ข้อดีของกระบวนการนี้คือต้นทุนการผลิตถูกกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน ร้อยละ 25 – 30 อีกทั้งยังสามารถเปลี่ยนชีวมวลและของแข็งที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนและไฮโดรเจนให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวได้ ซึ่งง่ายต่อการจัดเก็บและขนส่ง

2.3.2 การผลิตไฮโดรเจนจากพลังงานหมุนเวียน

2.3.2.1 กระบวนการทางชีวมวล (Biomass process)

ชีวมวล หรือ มวลชีวภาพ คือ แหล่งพลังงานหมุนเวียนที่อยู่ในรูปแบบสารอินทรีย์ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานธรรมชาติที่สามารถนำมาแปลงเป็นพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร จากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมเกษตร เช่น แกลบจากเปลือกขานอ้อย หรือ ขยะจากอุตสาหกรรมและชุมชน เป็นต้น ชีวมวลประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก ได้แก่ 1. ความชื้น (Moisture) 2. ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ระเหยได้ (Volatiles matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) และ 3. ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ (Incombustible substance) หรือเถ้า (Ash) กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลมี 2 แบบ คือ กระบวนการทางเคมีความร้อน (Thermochemical process) และกระบวนการทางชีววิทยา (Biological process)

2.3.2.2 กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ (Water splitting)

น้ำคือหนึ่งในวัตถุดิบหรือสารตั้งต้นที่อุดมสมบูรณ์และเป็นทรัพยากรตามธรรมชาติที่ไม่มีวันหมดและมีใช้อย่างไม่จำกัด พลังงานไฮโดรเจนที่เกิดจากกระบวนการแยกโมเลกุลน้ำเป็นพลังงานที่สะอาด เนื่องจากไม่มีผลิตภัณฑ์อื่นที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเจือปน การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจาก

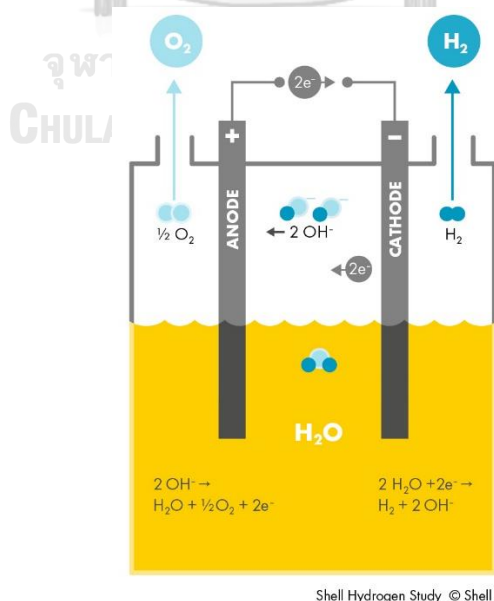
กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ มี 3 แบบ ได้แก่ การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) การแยกสลายด้วยความร้อน (Thermolysis) และการแยกสลายด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง (Photoelectrolysis)

- การแยกสลายด้วยไฟฟ้า

กระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเป็นวิธีที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายโดยใช้ไฟฟ้าในการแยกโมเลกุลน้ำออกเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังแสดงในสมการที่ (2.1)

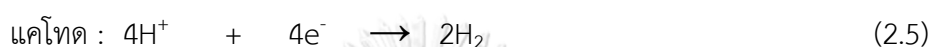
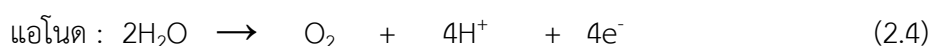
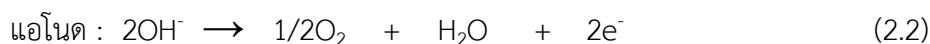


อุปกรณ์ที่ใช้แยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเรียกว่า อิเล็กโทรไลเซอร์ (Electrolyzer หรือ electrolysis cell) ซึ่งในอิเล็กโทรไลเซอร์หนึ่งเซลล์ประกอบไปด้วยสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ขั้วแคโทด (Cathode) และขั้วแอโนด (Anode) หลักการคือผ่านกระแสไฟฟ้าในน้ำที่มีสารอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด และออกซิเจนที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ปัจจุบันเทคโนโลยีของอิเล็กโทรไลเซอร์มีหลายแบบ ได้แก่ แบบแอลคาไลน์ (Alkaline electrolysis cell) แบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide electrolysis cell; SOEC) และแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane electrolysis cell ; PEMEC)



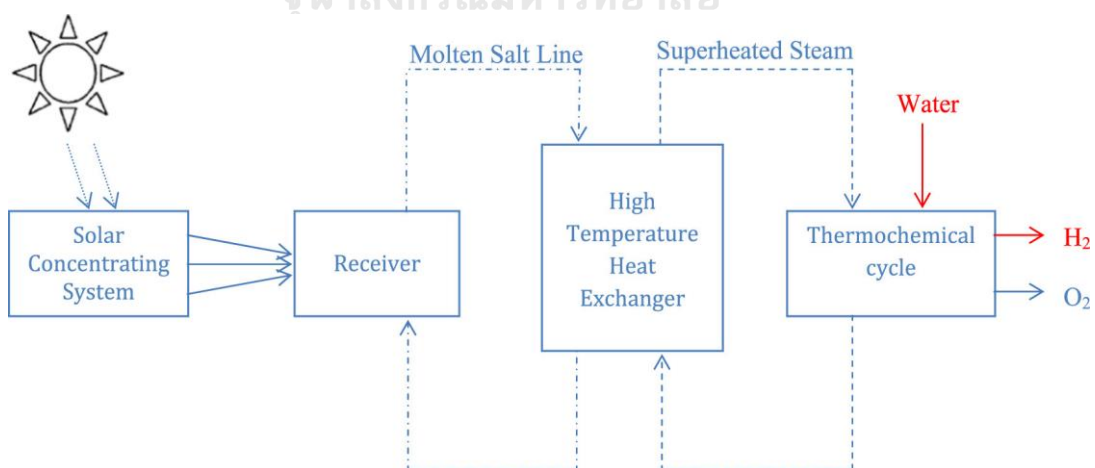
ภาพที่ 2.2 แบบจำลองกระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้า [9]

การแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าแบบแอลคาไลน์ และแบบออกไซด์แข็งจะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ดังแสดงในสมการที่ (2.2) – (2.3) ส่วนแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ดังแสดงในสมการที่ (2.4) – (2.5) ตามลำดับ



• การแยกสลายด้วยความร้อน

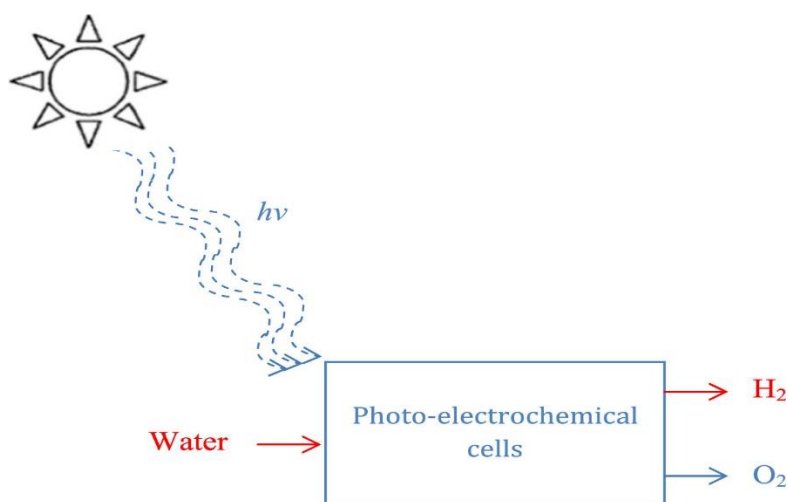
กระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้มากถึง 2,500 องศาเซลเซียสกับน้ำจนกระทั่งโมเลกุลน้ำเกิดการแยกสลายเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน แหล่งให้พลังงานความร้อนของกระบวนการนี้ส่วนใหญ่มาจากแสงอาทิตย์หรือพลังงานนิวเคลียร์ ขนาดใหญ่สามารถรับพลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์จำนวนมากโดยการใช้จานสะท้อนแบบพาราโบล่า (Parabolic reflector) ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยความร้อนจากพลังงานแสงอาทิตย์ [7]

- การแยกสลายด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง

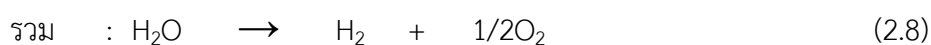
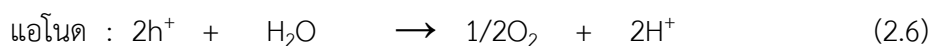
กระบวนการแยกสลายโมเลกุลน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีเชิงแสงเป็นอีกวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตไฮโดรเจน โดยหลักการคือเซลล์เคมีไฟฟ้าเชิงแสง (Photo-electrochemical cells) ที่อยู่ในน้ำ เมื่อได้รับพลังงานแสงอาทิตย์ จะเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายของน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน ดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 กระบวนการแยกสลายน้ำด้วยเคมีไฟฟ้าเชิงแสง [7]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กระบวนการนี้จะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconducting materials) ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกันทำให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นได้ต่างกัน โดยถ้าหากสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานโฟตอนมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานจะเกิดสนามแม่เหล็กเนื่องจากการเกิดการแยกกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยสมการที่ (2.6) - (2.8) แสดงการเกิดไฮโดรเจน



2.4 การบำบัดน้ำเสีย [10]

การบำบัดน้ำเสีย หมายถึง การดำเนินการเปลี่ยนสภาพของเสียในน้ำเสียให้อยู่ในสภาพที่เหมาะสมพอที่จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อทำการปล่อยสู่แหล่งน้ำภายนอก ซึ่งวิธีการบำบัดน้ำเสียสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทหลัก ได้แก่ การบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ (Physical wastewater treatments) การบำบัดน้ำเสียทางเคมี (Chemical wastewater treatment) และการบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ (Biological wastewater treatment)

2.4.1 การบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ

การบำบัดน้ำเสียทางกายภาพมักติดตั้งอยู่ส่วนหน้าของโรงบำบัด นับว่าเป็นหน่วยบำบัดน้ำเสียขั้นแรกเพื่อทำหน้าที่เตรียมน้ำเสียให้เหมาะสมในการบำบัดขั้นต่อไปที่ จนกว่าน้ำที่ผ่านการบำบัดจะมีคุณภาพพอที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำภายนอก โดยหลักการคือจะเน้นแยก กำจัดหรือลดขนาดวัสดุขนาดใหญ่ กำจัดของแข็งอนินทรีย์ที่มีน้ำหนักมาก เช่น กรวด ทราย น้ำมันและไขมันที่มากเกินไป กระบวนการการบำบัดทางกายภาพมีหลายกระบวนการ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 กระบวนการการบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ [10]

กระบวนการ	หน้าที่และหลักการ
การดักด้วยตะแกรง (Screening)	ดักวัสดุขนาดใหญ่กว่าขนาดรูของตะแกรง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของอุตสาหกรรมนั้นๆ
การอัดบด	บดของแข็งให้มีขนาดเล็กลง โดยวัสดุจะถูกหั่นเป็นชิ้นเล็ก ๆ ด้วยใบมีด
การดักตะกอนหนัก (Grit removal)	ดักตะกอนหนักจำพวก กรวด ทราย ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่น้อยกว่า 0.2 เมตร
การกำจัดไขมัน น้ำมัน และไข (Fat Oil and Grease)	กำจัดน้ำมันและไขมัน โดยอาศัยหลักการแยกด้วยแรงโน้มถ่วง (Gravity separation)

ตารางที่ 2.1 กระบวนการการบำบัดน้ำเสียทางกายภาพ [10] (ต่อ)

กระบวนการ	หน้าที่และหลักการ
การลอยตัวด้วยอากาศ (Air floatation)	กำจัดอนุภาคแขวนลอยขนาดเล็กที่เบาทำให้ตกตะกอนยาก โดยใช้ฟองอากาศเป็นตัวพาทำให้อนุภาคลอยสู่ผิวแล้วทำการกวาดออกหรือตักออก
การตกตะกอน (Sedimentation)	แยกเอาของแข็งที่สามารถจมตัวได้เนื่องจากมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำออกจากน้ำเสียโดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก

2.4.2 การบำบัดน้ำเสียทางเคมี

การบำบัดน้ำเสียทางเคมีเป็นการใช้สารเคมีหรือการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อบำบัดน้ำเสีย โดยจุดประสงค์ส่วนใหญ่ของการบำบัดทางเคมีคือการบำบัดมลสารบางชนิด เช่น การรวมตะกอนหรือของแข็งแขวนลอยขนาดเล็กในน้ำเสียให้มีขนาดโตพอที่จะตกตะกอนได้ง่าย สารที่ทำให้เกิดสี ความขุ่น การทำลายเชื้อโรคในน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ และเพื่อปรับสภาพน้ำเสียให้มีความเหมาะสมที่จะนำไปบำบัดด้วยกระบวนการอื่นต่อไป กระบวนการบำบัดทางเคมีมีหลายกระบวนการ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 กระบวนการการบำบัดน้ำเสียทางเคมี [10]

กระบวนการ	หน้าที่และหลักการ
การปรับค่าความเป็นกรด-เบส และการทำให้เป็นกลาง	ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ให้อยู่ในสภาพที่เป็นกลางหรืออยู่ในช่วง 6.5 - 8.5 ก่อนนำเข้าหน่วยบำบัดทางชีวภาพ เพื่อไม่ให้ความเป็นกรด-เบส รบกวนการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์

ตารางที่ 2.2 กระบวนการบำบัดน้ำเสียทางเคมี [10] (ต่อ)

กระบวนการ	หน้าที่และหลักการ
การสร้างตะกอนรวมทางเคมี (Chemical coagulation and flocculation)	เติมสารเคมีที่ทำหน้าที่รวมตะกอน (coagulant) ลงไปเพื่อไปทำลายเสถียรภาพของสารแขวนลอยและคอลลอยด์ที่มีขนาดเล็กให้สามารถรวมตัวกันให้มีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถจับตัวกันตกตะกอน
การดูดซับ (Adsorption)	ดูดซับสารอินทรีย์ต่าง ๆ ในน้ำเสีย โดยตัวดูดซับที่นิยมใช้มากที่สุดคือถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)
การฆ่าเชื้อโรค (Disinfection)	ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรค โดยวิธีการที่นิยมใช้มากที่สุดคือการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน (Chlorination) โดยอาศัยคลอรีนหรือสารประกอบของคลอรีนเป็นตัวออกซิไดซ์เซลล์ของเชื้อโรคซึ่งประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ได้
การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidation)	เติมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งสามารถสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียให้กลายเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ใช้บำบัดน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์มากก่อนส่งเข้าบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพ

2.4.3 การบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ

การบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ เป็นการบำบัดน้ำเสียขั้นที่ 2 (Secondary treatment) อาศัยจุลินทรีย์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่จุลินทรีย์ย่อยสลายได้ (Biodegradable organic compound) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ประเภทของระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพจำแนกได้ 2 ประเภท ได้แก่ การบำบัดน้ำเสียแบบใช้ออกซิเจน (Aerobic wastewater treatment) และการบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic wastewater treatment)

ประเภทที่ 1 : การบำบัดน้ำเสียแบบใช้ออกซิเจน

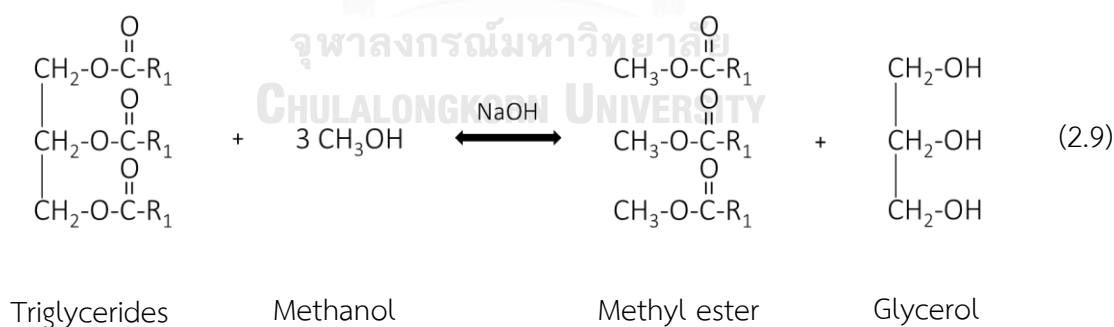
การบำบัดน้ำเสียแบบใช้ออกซิเจนเป็นการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียโดยใช้จุลินทรีย์ที่ต้องอาศัยออกซิเจนละลายน้ำ (Dissolved oxygen) ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งการใช้วิธีนี้ต้องมีการควบคุมการเติมอากาศให้เหมาะสมกับลักษณะน้ำเสียที่เข้าสู่ระบบ

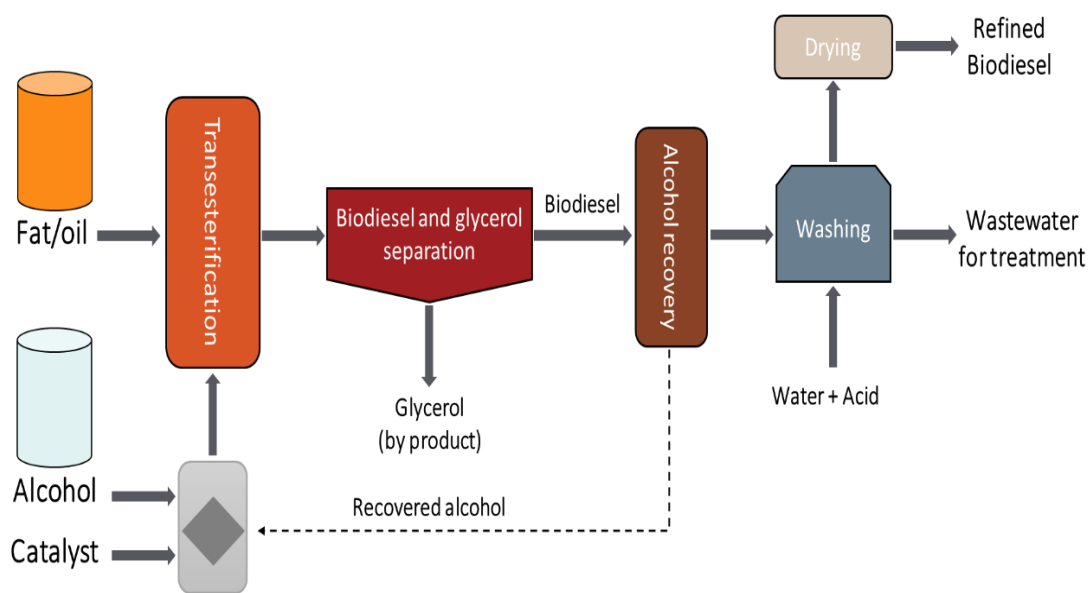
ประเภทที่ 2 : การบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจน

การบำบัดน้ำเสียแบบไม่ใช้ออกซิเจนเป็นการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียให้อยู่ในรูปของมวลจุลินทรีย์ และแก๊สชีวภาพ (Biogas) ข้อดีของวิธีการนี้คือไม่ต้องเสียค่าพลังงานในการเติมอากาศ สารอินทรีย์ประมาณร้อยละ 90 เปลี่ยนเป็นแก๊สชีวภาพ เหลือเป็นมวลแบคทีเรียเพียงร้อยละ 10

2.5 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซล คือ เชื้อเพลิงชีวมวลที่อยู่ในสถานะของเหลวที่ผลิตจากน้ำมันพืช เช่น ปาล์ม สบู่ดำ มะพร้าว ทานตะวัน ถั่วเหลือง และสาหร่ายขนาดเล็ก ไขมันสัตว์ เช่น ไขมันวัว หรือน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน โดยนำไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทิลแอลกอฮอล์ (Methanol; CH₃OH) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol; C₂H₅OH) โดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันให้เป็นสายโซ่ตรง ทำให้ได้เมทิลเอสเตอร์ (Methyl ester) หรือเอทิลเอสเตอร์ (Ethyl ester) ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เรียกว่า “ไบโอดีเซล” หรือ “B100” เป็นผลิตภัณฑ์หลัก [11] และได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นกลีเซอรอล (Glycerol) ดังแสดงในสมการที่ (2.9) โดยชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการผลิตคือ ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้เร็ว มีอัตราการเกิดน้ำมันสูง มีราคาถูกกว่า และมีความสามารถในการกักความร้อนเครื่องมือการผลิตที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [12] กระบวนการการผลิตไบโอดีเซลด้วยทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงในภาพที่ 2.5





ภาพที่ 2.5 การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน [13]

ปัจจุบันมีการผลิตไบโอดีเซลมากขึ้นตามความต้องการที่มากขึ้น โดยไบโอดีเซลบริสุทธิ์ หรือที่เรียกว่า B100 จะถูกอนุญาตให้ใช้สำหรับเครื่องยนต์ทางการเกษตรเท่านั้น สำหรับการใช้งานในรถยนต์ทั่วไปจะเป็นไบโอดีเซลแบบผสม โดยผสม B100 กับน้ำมันดีเซล ซึ่งในปัจจุบันมีสูตรผสมมากมายขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในการใช้งานของเครื่องยนต์ เช่น B2 (B100 ร้อยละ 2, ดีเซลร้อยละ 98) B5 (B100 ร้อยละ 5, ดีเซลร้อยละ 95) B20 (B100 ร้อยละ 20, ดีเซลร้อยละ 80) B40 (B100 ร้อยละ 40, ดีเซลร้อยละ 60) เป็นต้น ตารางที่ 2.3 แสดงถึงกำลังการผลิตไบโอดีเซลของประเทศในเอเชียซึ่งจากข้อมูลพบว่าประเทศไทยมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มมากเป็นอันดับที่ 2 รองจากประเทศอินโดนีเซีย และจะเห็นว่าในแต่ละประเทศมีการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่ต่างกัน ดังนั้นเพื่อเป็นการควบคุมคุณภาพของไบโอดีเซลตามมาตรฐานสากล จึงมีการกำหนดวิธีทดสอบองค์ประกอบและสมบัติของไบโอดีเซล (B100) วิธีที่นิยมใช้ได้แก่ American Society for Testing and Materials (ASTM) และ European Biodiesel Standard (EN) [14] โดยข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลของกรมธุรกิจพลังงาน พ.ศ. 2548 ได้กำหนดตามมาตรฐาน ASTM D6751 เป็นมาตรฐานที่ยอมรับของประเทศสหรัฐอเมริกา และ EN 14214 เป็นมาตรฐานที่ยอมรับของยุโรป ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 การผลิตไบโอดีเซลของประเทศในทวีปเอเชีย [13]

ประเทศ	วัตถุดิบหลัก	กำลังการผลิต (ล้านลิตรต่อปี)	ปีที่ผลิต
มาเลเซีย	น้ำมันปาล์ม	0.147	2011
อินโดนีเซีย	น้ำมันปาล์ม	2.200	2012
ไทย	น้ำมันปาล์ม	2.080	2011
ฟิลิปปินส์	น้ำมันมะพร้าว	0.138	2012
อินเดีย	สบู่ดำ (Jatropha)	0.140 - 0.300	2011
จีน	Waste cooking oil	0.568	2012

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดและคุณภาพตามมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) สากล [12-15]

ข้อกำหนด	EN 14214		ASTM D6751	
	ค่ามาตรฐาน	Test method	ค่ามาตรฐาน	Test method
จุดวาบไฟ (closed cup) (องศาเซลเซียส)	101 (ต่ำสุด)	EN ISO 3679	130 (ต่ำสุด)	ASTM D93
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-	-	100 ถึง 615	ASTM D7398
จุดขุ่น (องศาเซลเซียส)	-	-	-3 ถึง -12	ASTM D2500
จุดไหลเท (องศาเซลเซียส)	-	-	-15 ถึง -16	ASTM D97

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดและคุณภาพตามมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) สากล [12-15] (ต่อ)

ข้อกำหนด	EN 14214		ASTM D6751	
	ค่ามาตรฐาน	Test method	ค่ามาตรฐาน	Test method
เลขซีเทน	51 (ต่ำสุด)	EN ISO 5165	47 (ต่ำสุด)	ASTM D613
ความหล่อลื่น (HFRR)	-	-	520 (สูงสุด)	ASTM D6079
ความหนาแน่น ที่ 15 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	860-900	EN ISO 3675/ 12185	880	ASTM D1298
ความหนืดจลน์ ที่ 40 องศาเซลเซียส (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)	3.5 ถึง 5.0	EN ISO 3104	1.9 ถึง 6.0	ASTM D445
ค่าไอโอดีน (กรัมของไอโอดีนต่อ 100 กรัม)	120 (สูงสุด)	EN 14111	-	-
ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมของ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)	0.5 (สูงสุด)	EN 14104	0.5 (สูงสุด)	ASTM D664
เสถียรภาพการเกิด ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ชั่วโมง)	3.0 (ต่ำสุด)	EN 14112	-	-

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดและคุณภาพตามมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) สากล [12-15] (ต่อ)

ข้อกำหนด	EN 14214		ASTM D6751	
	ค่ามาตรฐาน	Test method	ค่ามาตรฐาน	Test method
การกัดกร่อนทองแดง (ประเภท)	Class 1	EN ISO 2160	No. 3 (สูงสุด)	ASTM D130
ปริมาณไฮโดรเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	-	12	ASTM PS121
ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	-	11	ASTM PS121
ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	-	77	ASTM PS121
กากคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.30 (สูงสุด)	EN ISO 10370	0.05 (สูงสุด)	ASTM D4530
ปริมาณฟอสฟอรัส (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.001 (สูงสุด)	EN 14107	0.001 (สูงสุด)	ASTM D4951
ปริมาณกำมะถัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.001 (สูงสุด)	EN 20846	0.0015 (สูงสุด)	ASTM D5453
เถ้ากำมะถัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.02 (สูงสุด)	EN ISO 3987	0.02 (สูงสุด)	ASTM D874
กลีเซอรินทั้งหมด (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.25 (สูงสุด)	EN 14105	0.24 (สูงสุด)	ASTM D6548

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดและคุณภาพตามมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) สากล [12-15] (ต่อ)

ข้อกำหนด	EN 14214		ASTM D6751	
	ค่ามาตรฐาน	Test method	ค่ามาตรฐาน	Test method
กลีเซอรินอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.02 (สูงสุด)	EN 1405/14016	0.02 (สูงสุด)	ASTM D6584
มอนอกลิเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.80 (สูงสุด)	EN 14105	-	-
ไดกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.20 (สูงสุด)	EN 14105	-	-
ไตรกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.20 (สูงสุด)	EN 14106	-	-
น้ำและตะกอน (ร้อยละโดยปริมาตร)	0.05 (สูงสุด)	EN 12937	0.05 (สูงสุด)	ASTM D2709
สิ่งเจือปนทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	24.0	EN 12662	24.0	ASTM D5452
อุณหภูมิในการกลั่น (องศาเซลเซียส)	-	-	360 (สูงสุด)	ASTM D1160

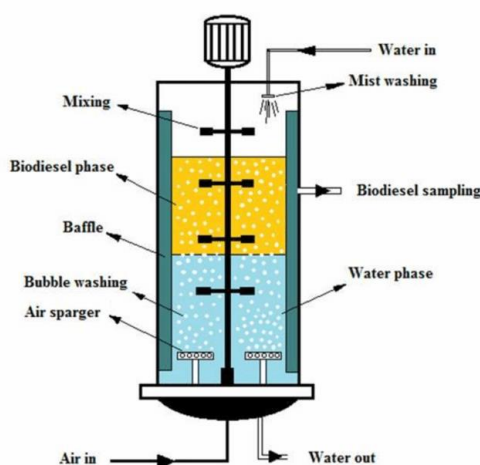
EN: European Biodiesel Standard; ASTM: American Society for Testing and Materials

2.5.1 น้ำเสียจากระบวนการผลิตไบโอดีเซล [13]

จากภาพที่ 2.5 ที่แสดงการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน หนึ่งในขั้นตอนการผลิตที่ทำให้เกิดน้ำเสียคือขั้นตอนการล้างน้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel washing process) โดยขั้นตอนการล้างมีความสำคัญในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่เจือปนในน้ำมันออก เช่น สบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา กลีเซอรอลอิสระ แอลกอฮอล์ตกค้าง น้ำ และกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acids; FFAs) เพื่อให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลมีคุณภาพและความบริสุทธิ์มากขึ้น การล้างไบโอดีเซลจะทำเพิ่มประมาณ 2-5 ครั้ง ซึ่งทำให้เกิดการผลิตน้ำเสียประมาณ 20-120 ลิตร ต่อการล้างน้ำมันไบโอดีเซล 100 ลิตร [2] ในปัจจุบันกระบวนการล้างมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ กระบวนการล้างแบบเปียก (Wet washing process) กระบวนการล้างแบบแห้ง (Dry washing process) และการสกัดด้วยเมมเบรน (Membrane extraction)

- กระบวนการล้างแบบเปียก

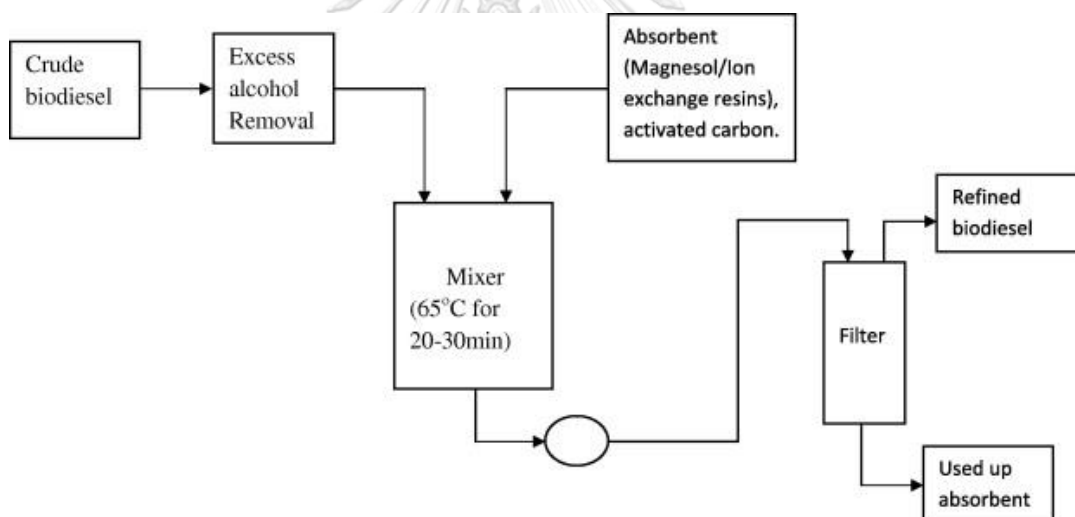
กระบวนการล้างแบบเปียกจะใช้น้ำกลั่นอุ่นหรือน้ำที่มีความกระด้างน้อยในการกำจัด กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ เกลือโซเดียม และสบู่ โดยจะพ่นละอองน้ำไปบนไบโอดีเซลที่ปนเปื้อน จากนั้นสิ่งปนเปื้อนที่ต้องการจะกำจัดจะตกตะกอนออกมาที่น้ำล้าง ดังแสดงในภาพที่ 2.6 โดยจะมีการล้างซ้ำจนกว่าน้ำล้างที่ออกมาจะไม่มีสีปรากฏ ซึ่งการละลายของกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ในน้ำช่วยให้ง่ายต่อการกำจัด แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียคือใช้เวลาในการแยกและตกตะกอนนาน เกิดการสูญเสียไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในระหว่างการล้าง



ภาพที่ 2.6 กระบวนการล้างไบโอดีเซลแบบเปียก [16]

- กระบวนการล้างแบบแห้ง

กระบวนการล้างแบบแห้งดำเนินการโดยใช้ตัวดูดซับแทนการใช้น้ำในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในภาวะที่มีอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20-30 นาที เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) หรือผงแมกนีเซียมซิลิเกต เซลลูโลส ดินดูดความชื้น (Activated clay) หรือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2.7 ซึ่งตัวดูดซับเหล่านี้ประกอบไปด้วย ส่วนที่เป็นกรดและเบสซึ่งเหมาะกับการดูดซับแอลกอฮอล์ กลีเซอริน กลีเซอไรด์ โลหะ และสบู่ ข้อดีของการล้างแบบนี้คือไม่มีน้ำเสียเกิดขึ้นเนื่องจากไม่ใช้น้ำในการล้าง ง่ายต่อการบรรจุ ใช้เวลาน้อย ประหยัดพื้นที่ และทำให้คุณภาพน้ำมันดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในน้ำมันไบโอดีเซลมีส่วนผสมของน้ำอยู่มากกว่า 1000 พีพีเอ็ม ซึ่งการใช้กระบวนการล้างแบบแห้งข้อเสียคือทำให้ยากต่อการกำจัด ใช้เวลา มากขึ้น และต้นทุนสูง

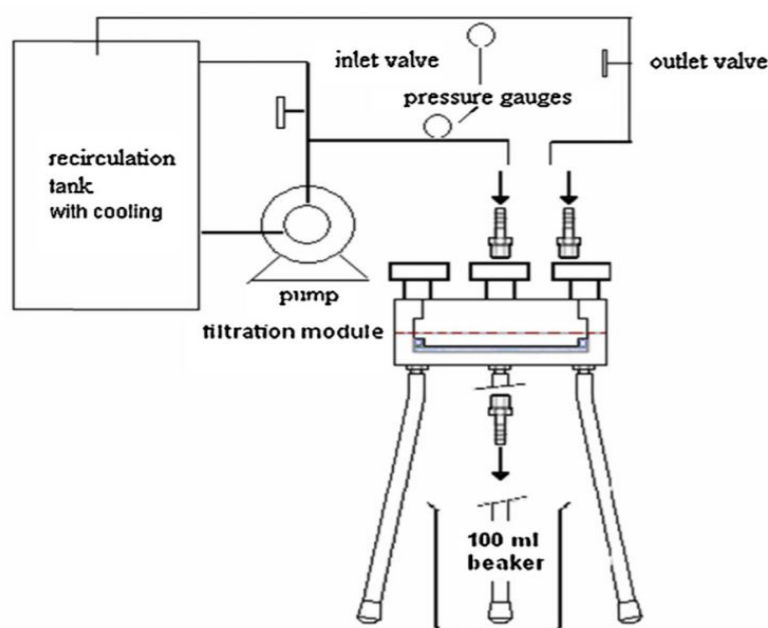


ภาพที่ 2.7 กระบวนการล้างไบโอดีเซลแบบแห้ง [17]

- การสกัดด้วยเมมเบรน (Membrane extraction)

จุดประสงค์ของการพัฒนาวิธีการสกัดด้วยเมมเบรนคือต้องการลดปริมาณน้ำที่ใช้ในการล้างไบโอดีเซล การสกัดด้วยเมมเบรนมีประโยชน์ในการลดปริมาณน้ำที่ใช้ หลีกเลี่ยงการเกิดอิมัลชันได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้การสูญเสียไบโอดีเซลในระหว่างกระบวนการล้างลดลง ซึ่งวิธีนี้จะช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการลดปริมาณของน้ำมันในน้ำล้าง โดย Low และคณะ [18] ได้ศึกษาการใช้งานของเมมเบรน 2 ชนิด ได้แก่ Flat microfiltration mixed cellulose acetate

(MCA) polymeric membrane และ Flat ultrafiltration polytetrafluoroethylene (PTFE) polymeric membrane โดยได้ทดลองติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงในภาพที่ 2.8 จากการศึกษาชนิดเมมเบรนพบว่าชนิด PTFE polymeric membrane สามารถกรองไปโอติเซลได้มากกว่าชนิด MCA polymeric membrane แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของการสกัดด้วยเมมเบรนคือมีราคาแพง และมีอัตราการไหลผ่านเมมเบรนที่ช้าเนื่องจากในไปโอติเซลมีสารปนเปื้อนอยู่มาก



ภาพที่ 2.8 กระบวนการสกัดด้วยเมมเบรน [13]

2.6 กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation process) [19]

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการสลายสารอินทรีย์ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีการผลิตตัวออกซิไดซ์ที่มีความสามารถในการสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{HO}\cdot$) ซึ่งเป็นเรดิคัลที่ว่องไวและสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้เป็นโมเลกุลเล็กๆ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงสามารถแบ่งได้เป็นกระบวนการต่าง ๆ ดังนี้

2.6.1 การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozonation)

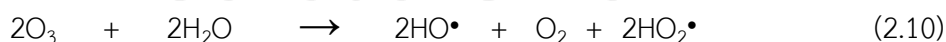
โอโซน (Ozone; O₃) เกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลออกซิเจนซึ่งมีอยู่ทั่วไปในอากาศจากออกซิเจน 2 อะตอม (O₂) ให้เป็น 3 อะตอม (O₃) โดยใช้พลังงานไฟฟ้าหรือรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากแสงแดดในการเปลี่ยนโมเลกุล โดยโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Standard cell potential; E⁰) สูงถึง 2.07 อิเล็กตรอนโวลต์ โอโซนสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ส่วนมากได้ดี แต่ข้อเสียคือโอโซนมีความเสถียรต่ำ สามารถสลายตัวเป็นออกซิเจนได้เร็วมากในบรรยากาศ ปฏิกิริยาระหว่างโอโซนและสารอินทรีย์มี 2 แบบ ได้แก่

แบบที่ 1 : การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรง (Direct oxidation)

การทำปฏิกิริยาโดยตรงจะเกิดกับสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่โอโซนสามารถออกซิไดซ์ได้ ตัวอย่างเช่น โอโซนสามารถทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophile) โดยหันด้านบวกของโมเลกุลเข้าหาสารอินทรีย์พวกแอโรแมติกในบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ซึ่งความว่องไวของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ในวงเบนซีน (Benzene ring) ว่าเป็นหมู่ให้หรือดึงอิเล็กตรอน

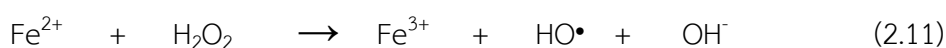
แบบที่ 2 : การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยเกิดผ่านเรดิคัล (Radical-Mediated Oxidation)

การสลายตัวของโอโซนในน้ำจะทำให้เกิดเรดิคัลหลายชนิด เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO•) ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (O₂•) โอโซนไนด์เรดิคัล (Ozonide radical; O₃•) และไฮโดรเปอร์ออกซิลเรดิคัล (HO₂•) โดยชนิดที่ว่องไวที่สุดคือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (2.10) [20] ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ได้แบบไม่เลือกชนิด



2.6.2 กระบวนการโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton process)

กระบวนการนี้สามารถย่อยสลายได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยในกระบวนการนี้ไฮดรอน(II)(Fe²⁺) จะถูกออกซิไดซ์เป็นไฮดรอน(III)(Fe³⁺) ด้วยไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายกรด แสดงดังสมการที่ (2.11)



โดย Fe^{3+} ในสมการที่ (2.11) สามารถถูกรีดิวซ์กลับเป็น Fe^{2+} ทำให้เกิดการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งช่วยในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ดังแสดงในสมการที่ (2.12) และ (2.13)

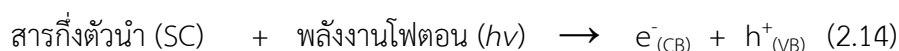


กระบวนการโฟโตเพนตันจะถูกใช้เมื่อต้องการลดค่าซีโอดีในน้ำเสีย แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ เหมาะกับการทำในระบบใหญ่หลังจากการบำบัดขั้นต้นทางเคมีกายภาพของน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซล

2.6.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงถือว่าเป็นกระบวนการที่กำลังเป็นที่นิยมและเป็นทางเลือกใหม่ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและสามารถกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียให้มีความเข้มข้นลดลง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำ โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอน จะถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งตัวนำ ซึ่งส่วนบนของสารกึ่งตัวนำเรียกว่าแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) และส่วนล่างเรียกว่าแถบเวเลนซ์ (Valence band; VB) ซึ่งทั้งสองจะถูกคั่นด้วยแถบช่องว่างพลังงานที่อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่ โดยกระบวนการมีรายละเอียดดังนี้ [21]

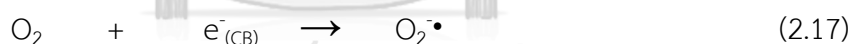
- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำได้รับพลังงานโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ ($e^-_{(VB)}$) ถูกกระตุ้นไปอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้า เกิดหลุมอิเล็กตรอนหรือโฮลที่แถบเวเลนซ์ ($h^+_{(VB)}$) ดังแสดงในสมการที่ (2.14)



- 2) อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งต่ำสุดของแถบการนำไฟฟ้า ส่วนโฮลจะเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งสูงสุดของแถบเวเลนซ์
- 3) เกิดอัตราการรวมตัวใหม่ (Recombination) ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลสามารถเกิดการรวมตัวกันอีกครั้งได้ แต่ถ้าอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นถูก

กักไว้ที่ผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความบกพร่องของผิว (Surface defect) ซึ่งสามารถช่วยยับยั้งหรือลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

- 4) การเคลื่อนที่ของประจุ (Charge transport) อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลในสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดเล็กจะสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวได้ ซึ่งการเคลื่อนที่ของประจุในสารกึ่งตัวนำระดับนาโนจะแตกต่างกับสารกึ่งตัวนำที่มีขนาดใหญ่
- 5) การดูดซับน้ำบนผิวอนุภาค โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีสมบัติในการชอบน้ำ (Hydrophilic property) หรือสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic property) ภายใต้การฉายแสง ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่แสดงถึงประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง โดยถ้าผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะในการชอบน้ำ ปฏิกิริยาระหว่างโฮลและน้ำจะเกิดขึ้นง่าย และทำให้เกิดการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล
- 6) การเกิดเรดิคัล โดยโฮลที่ว่างในแถบเวเลนซ์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (2.15) และ (2.16) ตามลำดับ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำไฟฟ้าจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (2.17)



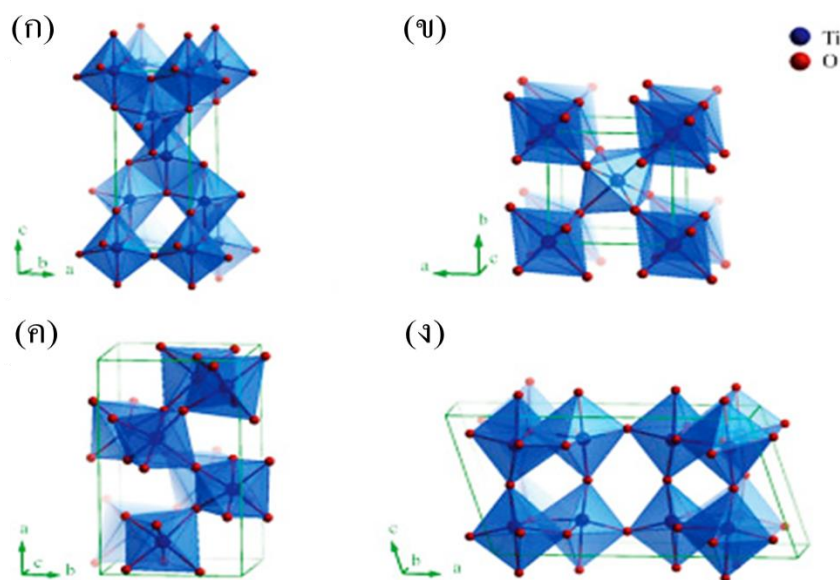
โดยส่วนใหญ่แล้วในการทำกระบวนการปฏิกิริยาเชิงแสงจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็ง และสารตั้งต้นอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว เนื่องจากง่ายต่อการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย โดยเรียกกระบวนการนี้ว่า Heterogeneous photocatalysis process [22]

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Photocatalyst)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ มีช่องว่างของออกซิเจน ลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.0 - 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแต่ละโครงสร้างมีแถบช่องว่างพลังงานที่ไม่เท่ากัน ปัจจุบันไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูง มีเสถียรภาพทางเคมี เป็นสารดูดซับสารอินทรีย์ที่ดี มีราคาที่ย่อมเยา ไม่เป็นพิษ ปลอดภัยต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม [23]

2.7.1 โครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ [21]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีโครงสร้างจุลภาค 4 แบบ ได้แก่ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) บรูคไคต์ (Brookite) และไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (TiO_2+B) ซึ่งแต่ละแบบจะมีโครงสร้างผลึกที่ต่างกัน โดยโครงสร้างแบบอะนาเทสและรูไทล์จะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal structure) บรูคไคต์จะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic structure) และโครงสร้างแบบไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีจะมีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic structure) ดังแสดงในภาพที่ 2.9 โดยทุกโครงสร้างประกอบขึ้นจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า (Octahedral; TiO_6^{2-}) อะตอมไทเทเนียม (Ti) หนึ่งอะตอมจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน (O) หกอะตอม ซึ่งโครงสร้างแต่ละแบบขึ้นอยู่กับระเบียบของการจัดเรียงรูปทรงแปดหน้าบริเวณขอบ มุม และหน้า



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่วิภูภาคต่างๆ
(ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไคต์ และ (ง) ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี [24]

สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง เช่น ความหนาแน่นและแถบช่องว่างพลังงานของอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคต์ ซึ่งสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [21]

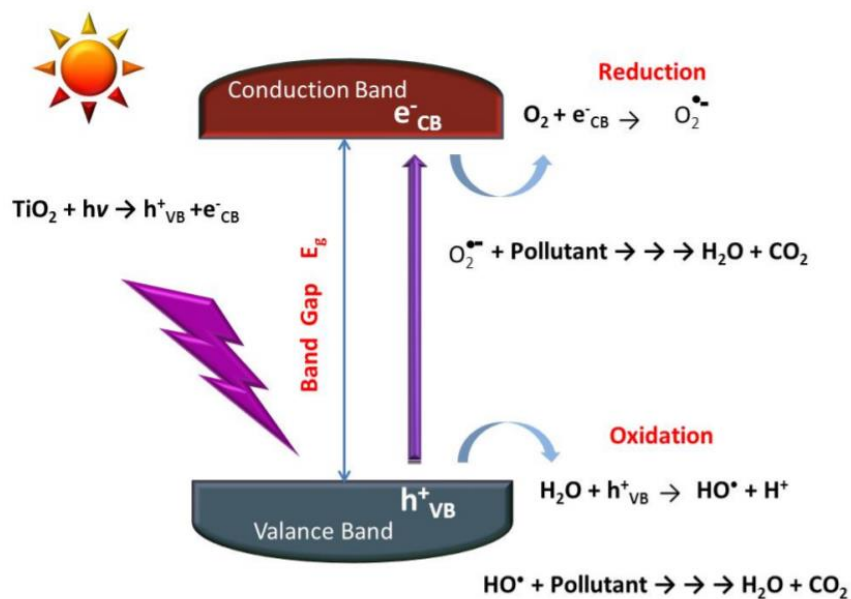
สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคต์
สีผง	ขาว	ขาว	ขาว
น้ำหนักโมเลกุล	79.87	79.87	79.87
ระบบผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล	ออร์โธโรมบิก
แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)	a = 3.7842 b = 3.7842 c = 9.5146	a = 4.5932 b = 4.5932 c = 2.9592	a = 9.1742 b = 5.4492 c = 5.1382

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทต์ และบรูคไคต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ [21] (ต่อ)

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทต์	บรูคไคต์
ปริมาตรหน่วยเซลล์ (ลูกบาศก์อังสตรอม)	136.3	62.4	257
แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02	3.14
ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	3.90	4.25	4.13
ดัชนีหักเห (25 องศาเซลเซียส, ความยาวคลื่น เท่ากับ 58.93 นาโนเมตร)	2.49	2.61	2.59
ความแข็ง (Mohs' scale)	5.5-6.0	6.0-6.5	5.5-6.0
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2500	2500	2500
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1830	1830	1830
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	48	110	78

2.7.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน จะถูกกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า และช่องว่างอิเล็กตรอนหรือโฮลที่แถบเวเลนซ์ ดังแสดงในสมการที่ (2.14) โดยโฮลที่ว่างจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำและไฮดรอกไซด์ไอออน ได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (2.15) – (2.17) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ทั้งนี้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และโฮลมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ส่งผลให้ปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำเสียนลดลง ภาพที่ 2.10 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [25]

2.7.3 ข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์แม้จะมีข้อดีในการทำงานมากมายแต่ก็มีข้อจำกัดเช่นกัน ดังนี้

- มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.0-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งถือเป็นช่วงที่กว้างทำให้สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ แต่ดูดกลืนแสงในช่วงของแสงที่ตามองเห็นได้เพียงร้อยละ 4 เท่านั้น [5]
- เกิดอัตราการรวมตัวใหม่ (Recombination) ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลสูง เนื่องจากความไม่เสถียรของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการคายพลังงานเพื่อตกกลับลงมายังแถบเวเลนซ์เหมือนเดิม

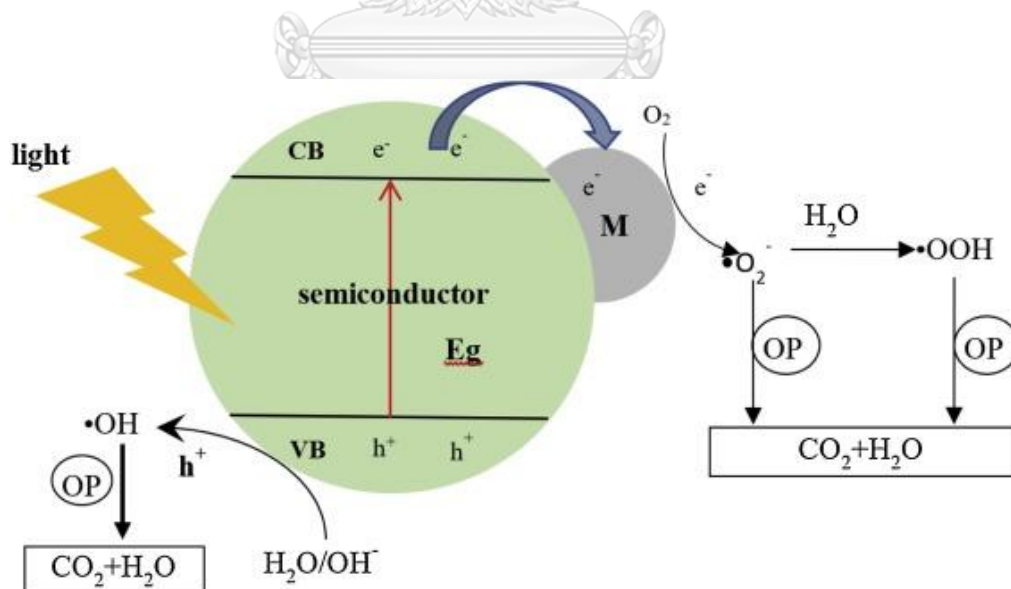
จึงมีงานวิจัยออกมามากมายเพื่อหาทางลดข้อจำกัดและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์นี้ เช่น การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ (Metal doping) การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอโลหะ (Non-metal doping) หรือการคู่ควบ (Coupling) สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ซึ่งวิธีทั้งหมดที่กล่าวมาเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

2.7.4 การประยุกต์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์

เพื่อหาทางลดข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้กล่าวไปข้างต้น จึงมีการประยุกต์และพัฒนาตัวเร่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงมากมาย เช่น

- การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ

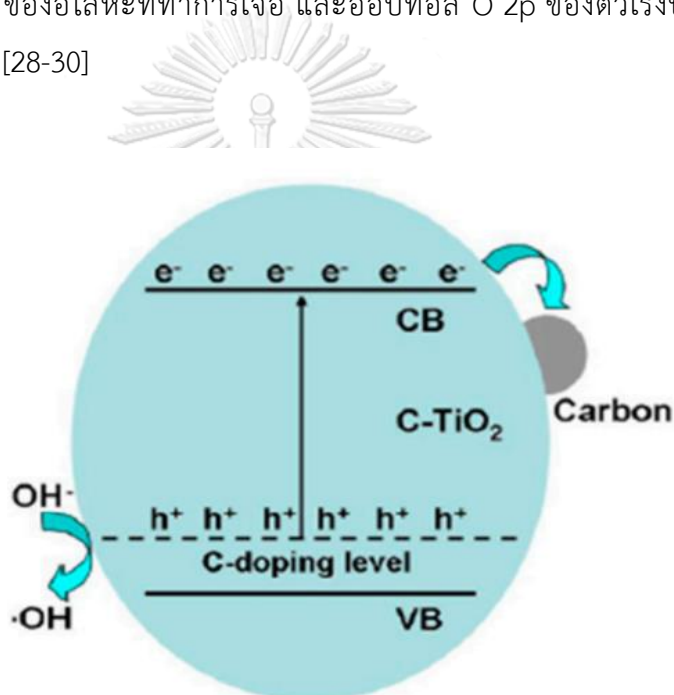
การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ โดยลดอัตราการเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล และเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ เนื่องจากธาตุที่เป็นโลหะสามารถสร้างชั้นระดับพลังงานย่อยหรือระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ซึ่งพลังงานแฟร์มีของโลหะมีความเป็นบวกมากกว่าแถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เมื่ออิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นไปบนแถบการนำไฟฟ้าจะเกิดการเคลื่อนย้ายมายังโลหะ ดังแสดงในภาพที่ 2.11 จากนั้นจะเกิดการปรับระดับพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ และโลหะให้เท่ากัน เกิดกำแพงชอททกี้ (Schottky barrier) ที่ช่วยป้องกันการย้อนกลับไปรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่ถูกย้ายมายังโลหะและโฮลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ [20, 25, 26]



ภาพที่ 2.11 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ [27]

- การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ

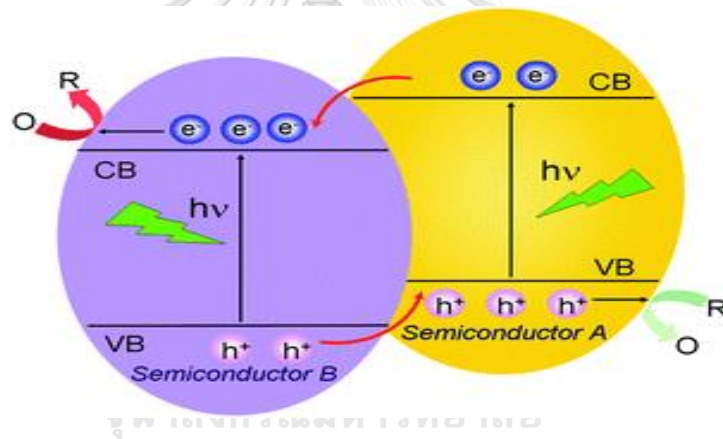
การเจือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะที่มีค่าพลังงานไอออไนเซชัน (Ionization energy) และอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) สูง เช่น ไนโตรเจน (N) คาร์บอน (C) โบรอน (B) ซัลเฟอร์ (S) ฟลูออรีน (F) และคลอรีน (Cl) เป็นต้น สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ และช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยการเจือด้วยโลหะส่งผลให้แถบเวเลนซ์มีการเลื่อนขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานแคบลง ดังแสดงในภาพที่ 2.12 เนื่องจากการผสมกันระหว่างออร์บิทัล p ของโลหะที่ทำการเจือ และออร์บิทัล O 2p ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ [28-30]



ภาพที่ 2.12 การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ [31]

- การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น

การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำอื่นสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีขึ้น เนื่องจากความแตกต่างของแถบช่องว่างพลังงานระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสอง โดยสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำไฟฟ้าเป็นลบมากกว่าจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) ส่วนสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่าจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) หรือสารกึ่งตัวนำที่มีแถบเวเลนซ์เป็นบวกมากกว่าจะทำการย้ายโฮลไปที่สารกึ่งตัวนำอีกตัวที่มีแถบเวเลนซ์เป็นลบมากกว่า ดังแสดงในภาพที่ 2.13 จึงเป็นผลให้ช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล อีกทั้งถ้าสารกึ่งตัวนำมีแถบช่องว่างพลังงานแคบ (Narrow band gap) จะส่งผลให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นได้ [5, 32]



ภาพที่ 2.13 การคู่ควบสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น [5]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Reddy และคณะ [33] ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{anatase-TiO}_2$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเตรียมแบบ Wet impregnation และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{anatase-TiO}_2$ ปริมาณ 5 มิลลิกรัมในสารละลายกลีเซอรอล ร้อยละ 5 โดยปริมาตร ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ภายใต้พลังงานจากแสงตามธรรมชาติ พบว่าเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{anatase-TiO}_2$ ร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก สามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 26.02 มิลลิโมลต่อชั่วโมง-กรัม เมื่อเทียบกับการใช้ anatase- TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพียงอย่างเดียว ซึ่งผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เพียง 4.20 มิลลิโมลต่อชั่วโมง-กรัม

Rey และคณะ [34] ได้ศึกษาการลดปริมาณอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total Organic Carbon, TOC) จากตัวอย่างของโรงบำบัดน้ำเสียในชุมชนเมือง Badajoz ประเทศสเปน ซึ่งมีสารปนเปื้อนหลัก ได้แก่ Caffeine (CAF), Metoprolol tartrate (MTP) และ Ibuprofen sodium salt (IBP) ด้วยกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกโอโซนเนชัน (Photocatalytic ozonation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-P25}$ ที่มีอัตราส่วนปริมาณ อนุภาค : รูโพล์ เท่ากับ 80 : 20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-P25}$ ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก สามารถลดปริมาณอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total Organic Carbon, TOC) ได้ถึงร้อยละ 64 ภายในเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-P25}$ ปริมาณ 0.25 กรัมในน้ำเสียที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ต่อปริมาณน้ำตัวอย่าง 0.5 ลิตร ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ ซึ่งดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ในการลดปริมาณอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมดเพียงอย่างเดียว

Yan และคณะ [35] ทดสอบการเกิดกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกออกซิเดชัน (Photocatalytic Oxidation) ของ α -phenylethanol และการผลิตไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มเมทานอล (Hydrogen evolution from methanol reforming) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{rutile-TiO}_2$ พบว่าเกิด Photocatalytic Oxidation และ Hydrogen Evolution จาก Methanol Reforming ดีกว่าการใช้ rutile- TiO_2 หรือสารกึ่งตัวนำ Nb_2O_5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพียงอย่างเดียว และจากผล Photoluminescence spectra จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence spectrometer (PL) พบว่าค่า Intensity ของ PL spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{rutile-TiO}_2$ ลดลงเมื่อเทียบกับ rutile- TiO_2 หรือสารกึ่งตัวนำ Nb_2O_5

บ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{rutile-TiO}_2$ สามารถลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ และส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเกิด Photocatalytic oxidation และ Hydrogen evolution

Han และคณะ [36] ศึกษาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical Water Splitting) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ core/shell heterojunction nanorod (NR) เป็น Photoanode จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Photocurrent density) เท่ากับ 5.30 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมากกว่า TiO_2 -NR ที่มีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 1.79 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ 1.23 V vs. RHE ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 1 โมลต่อลิตร และจากผล UV-vis absorption spectra เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ กับ TiO_2 -NR พบว่า $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 -NR

Ameen และคณะ [37] ศึกษาการสลายสีย้อม Bromophenol (Bph-dye) โดยใช้ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการใช้ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สามารถเพิ่มอัตราการสลายโมเลกุลของ Bph-dye ได้มากถึงร้อยละ 72 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น เนื่องจากเกิดซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\text{O}_2\cdot^-$) และไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{HO}\cdot$) ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ซึ่ง Oxyradical เหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ Bph-dye ให้กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) และเมื่อศึกษาผลของ UV-vis spectra พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 465 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงแสงที่ตามองเห็น

Pansa-Ngat และคณะ [4] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการกำจัดมลพิษในน้ำเสียจากไบโอดีเซลด้วยการกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic oxidation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่โครงสร้างผลึกต่างกัน ภายใต้ภาวะอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) จากผลการทดลองพบว่าการผลิตไฮโดรเจนไปพร้อมกับการกำจัดมลพิษในน้ำเสียไม่สามารถทำได้ในน้ำเสียไบโอดีเซลที่ยังไม่ได้เจือจาง แต่จะทำได้ดีในการใช้น้ำเสียมาเจือจาง 3.3 เท่า และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แบบวิภาคผสมระหว่างวิภาคอะนาเทสและวิภาครูไทต์ ให้ผลที่ดีกว่า TiO_2 แบบวิภาคเดี่ยว เนื่องจากเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า

จากวัฏภาครูไทด์ไปยังวัฏภาคอะนาเทสได้ ส่งผลให้เกิดการลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

พชรสกล [26] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยพร้อมกันด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือโลหะ โดยใช้น้ำเสียเจือจาก 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองในส่วนการศึกษาชนิดของโลหะที่เจือลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าชนิดของโลหะส่งผลต่อการผลิตไฮโดรเจน แต่ไม่ส่งผลต่อการลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมันอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt_1/T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุด รองลงมาคือ Pd_1/T_{400} Au_1/T_{400} และ Ni_1/T_{400} ตามลำดับ เนื่องจากผลของความต่างของ Work function ระหว่างโลหะเจือและตัวเร่งปฏิกิริยา T_{400} ส่วนการศึกษาปริมาณโลหะเจือ Pd ที่เจือลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 – 4 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก Pd/T_{400} มีกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงสุด โดยสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงถึง 135 มิลลิโมลต่อชั่วโมง และลดค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน ร้อยละ 31.9 81.5 และ 58.2 ตามลำดับ

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาชนิดและปริมาณของสารกึ่งตัวนำแบบคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสม สำหรับการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของไบโอดีเซล และศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงาน วัสดุดิบ สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย มีดังนี้

3.1 วัสดุดิบ

น้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากขั้นตอนการล้างไบโอดีเซล ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผู้ผลิตไบโอดีเซลรายหนึ่งภายในประเทศ

3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- | | |
|--|---------------|
| 1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂ -P25, 99.5%) | Sigma Aldrich |
| 2. บิสมัทไตรออกไซด์ (Bi ₂ O ₃ , 99.9%) | Sigma Aldrich |
| 3. ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb ₂ O ₅ , 99.99%) | Sigma Aldrich |
| 4. ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO ₃ , ≥ 99%) | Sigma Aldrich |
| 5. กรดมาเลอิก (C ₄ H ₄ O ₄ , Extra pure) | QRec |
| 6. เอทานอล (C ₂ H ₆ O, 99.9%, AR grade) | QRec |
| 7. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H ₂ SO ₄ , 98%, AR grade) | QRec |
| 8. แก๊สอาร์กอน (Ar, 99.999%) | Linde |
| 9. แก๊สผสมมาตรฐาน (CH ₄ 1%, H ₂ 1%, CO ₂ 1%, C ₂ H ₆ 1% and C ₂ H ₄ 1% in Ar balance) | Linde |
| 10. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 30 โดยมวลต่อปริมาตร | Merck |

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204	Mettler Toledo
2. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle Furnace) รุ่น PLF160/9B	PROTHERM
3. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) รุ่น NXPC-2010(P)	KODO
4. ปีกเกอร์ ขนาด 50 และ 250 มิลลิลิตร	Pyrex
5. กระจกบอทวง ขนาด 50 มิลลิลิตร	Witeg
6. กรวยแยกมีจุกปิด ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
7. คิวเวทท์ ควอตซ์ (Quartz Cuvette) ขนาด 3.5 มิลลิลิตร	Starna Scientific
8. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH meter) รุ่น IQ150-77	IQ Scientific
9. เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก รุ่น MGS-1001	LMS
10. ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (Tedlar bag) ความจุ 0.6 ลิตร	Supelco
11. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร	Witeg
12. กระดาษกรอง เบอร์ 5	Whatman
13. เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็กพร้อมแผ่นให้ความร้อน	Schott
14. หัวปรับแรงดัน (Pressure regulator) รุ่น 25-GX-10	Harris
15. เซนเซอร์วัดอัตราการไหลและปริมาณการไหล (Digital mass flow controller)	Aalborg
16. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Command module/Flow meter monitor)	Aalborg
17. เครื่องทำน้ำเย็น (Chiller) รุ่น HS-28A	Hailea
18. เครื่องสูบลมไฟฟ้า (Electric air pump) รุ่น 66688	Suoka
19. หลอดปรอทความดันไอสูง (High pressure mercury lamp) รุ่น RUV 533 BC	
20. เครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกหน้าต่างควอตซ์	
21. ขวดแกลลอนพลาสติก HDPE พร้อมจุกและฝาปิด	
22. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)	
23. ตู้ป้องกันแสงยูวี (UV-protected box)	
24. โถดูดความชื้น (Desiccator)	
25. ถ้วยเผาสาร (Crucible)	
26. โกร่งบดสารเซรามิกและแท่งแก้ว	

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ
(Gas chromatograph) รุ่น GC-2014 Shimadzu
2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
(X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance Bruker
3. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้
(UV visible near infrared spectrometer) รุ่น Lambda 950 Perkin Elmer
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ
ด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์
(Scanning electron microscope and energy dispersive
X-ray Spectrometer) รุ่น JSM-IT-500HR และ JED-2300 JEOL
5. เครื่องวัดการดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้
(UV visible spectrophotometer) รุ่น V530 Jasco

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ

1. ชั่งน้ำหนัก TiO_2 ตามต้องการ และชั่งน้ำหนัก Bi_2O_3 โดยคิดเป็นร้อยละ 1 โดยโมลของ TiO_2 บดให้เข้ากันด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นนำไปใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร และทำการเติมเอทานอล 30 มิลลิลิตร ละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. ชั่งน้ำหนักกรดมาเลอิกโดยคิดเป็นร้อยละ 1 โดยโมลของ Bi_2O_3 ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายในเอทานอล 20 มิลลิลิตร เนื่องจากกรดมาเลอิกจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมผสาน TiO_2 กับสารกึ่งตัวนำเข้าด้วยกัน [38]
3. เทสารละลายกรดมาเลอิกในข้อ 2. ลงในบีกเกอร์ที่เตรียมได้ในข้อ 1. ใช้แท่งแก้วคนสารให้เข้ากัน
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการโซนิเคท (Sonication) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง
5. ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงไปบีกเกอร์ แล้วนำไปปั่นกวนต่อที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

6. ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการดูดน้ำบริเวณชั้นบนออก และล้างด้วยเอทานอลอีก 2 ครั้ง เพื่อกำจัดครดมาเลอิกส่วนเกินออก
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบให้แห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
8. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ใส่ถ้วยเผาสาร นำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ TiO_2 ที่มี Bi_2O_3 ร้อยละ 1 โดยโมล (1% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)
9. นำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ได้ เก็บในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน
10. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 3 5 และ 8 โดยโมล $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล ด้วยวิธีข้างต้น
11. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่เตรียมได้ตามภาคผนวก ก

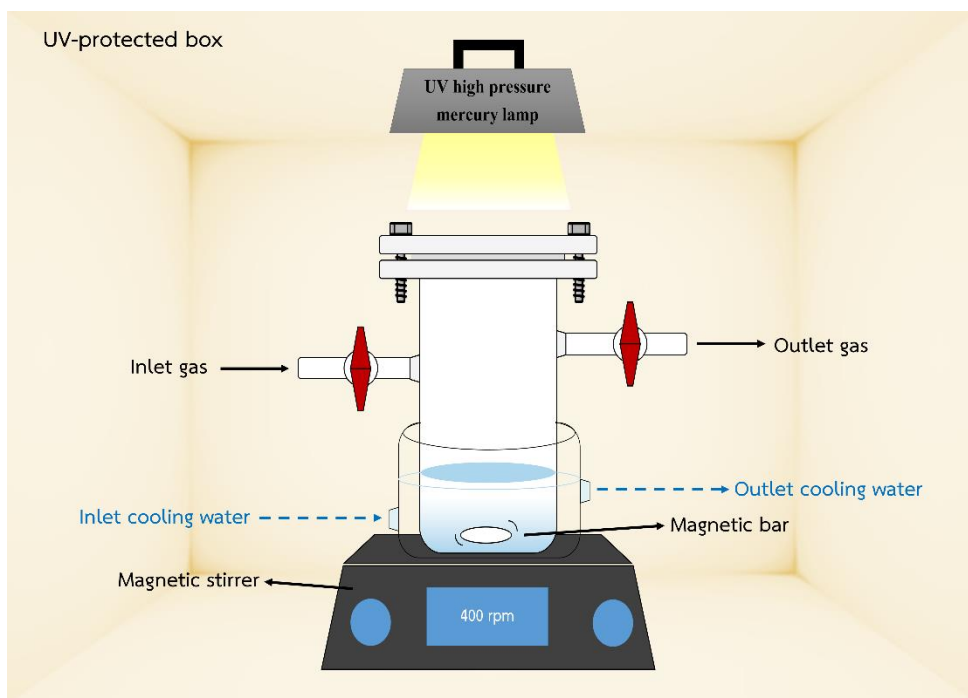
3.5.2 การบำบัดน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลขั้นต้น

1. เทน้ำเสียไบโอดีเซลจากโรงงานใส่บีกเกอร์ ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของน้ำเสียให้ได้ประมาณ 2 ด้วยการค่อย ๆ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นอย่างช้า ๆ
2. เทน้ำเสียที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสแล้วใส่กรวยกรอง ทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น โดยชั้นบนจะเป็นชั้นของน้ำมัน ส่วนชั้นล่างจะเป็นชั้นของน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นแล้ว
3. ทำการไซกรวยกรองอย่างช้า ๆ เพื่อเก็บน้ำเสียชั้นล่าง
4. บรรจุน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นในขวดเกลลอนพลาสติก HDPE พร้อมกับปิดจุกและฝาให้แน่น นำไปเก็บในตู้เย็นที่ควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 4 องศาเซลเซียส เพื่อลดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของน้ำในระหว่างรอการใช้งาน [39]
5. วิเคราะห์สมบัติของน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นตามภาคผนวก ข

3.5.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1. เตรียมตัวอย่างเจือจาง 3.3 เท่า [4] โดยปิเปตน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นในข้อ 3.5.2 มา 30 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเทใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว

2. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้ในข้อ 3.5.1 ปริมาณ 0.4 กรัมใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีน้ำตัวอย่าง และใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร ทำการประกอบเครื่องปฏิกรณ์แก้วเข้ากับหน้าต่างควอตซ์ให้แน่นพอดี ดังแสดงในภาพที่ 3.1
3. นำเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่ทำการประกอบเสร็จแต่ไม่ต้องปิดวาล์วทั้งสองข้าง ไปปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตู้ป้องกันแสงยูวี พร้อมกับทำการไล่อากาศด้วยแก๊สอาร์กอน [4] โดยใช้เครื่องควบคุมอัตราการไหลที่ต่อเข้ากับเซนเซอร์วัดอัตราและปริมาณการไหลของแก๊สอาร์กอน
4. ทำการปิดวาล์วเครื่องปฏิกรณ์แก้วทั้งสองข้าง และหยุดการไล่อากาศด้วยแก๊สอาร์กอน เปิดเครื่องทำน้ำเย็นที่ควบคุมให้น้ำมีอุณหภูมิอยู่ที่ประมาณ 30 - 32 องศาเซลเซียส ให้ไหลผ่านด้านนอกเครื่องปฏิกรณ์แก้ว
5. เปิดแสงยูวีที่มีแหล่งกำเนิดจากหลอดปรอทความดันไอสูง (แสดงสเปกตรัมในภาพที่ 3.2) ทำปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
6. เมื่อดำเนินการจนครบเวลา ปิดแสงยูวี ต่ออุ้งเก็บตัวอย่างแก๊สเข้ากับทางแก๊สขาออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว ทำการเปิดวาล์ว และเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นตัวนำพา ทำการเก็บแก๊สด้วยอุ้งเก็บตัวอย่างแก๊สให้เต็มอุ้ง
7. นำแก๊สที่เก็บได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ภายใต้ภาวะตามภาคผนวก ค
8. ทำการกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 5 จากนั้นนำน้ำตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไปทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีตามภาคผนวก ข
9. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1 - 8 โดยเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงตัวอื่นๆ ที่เตรียมได้ในข้อ 3.5.1

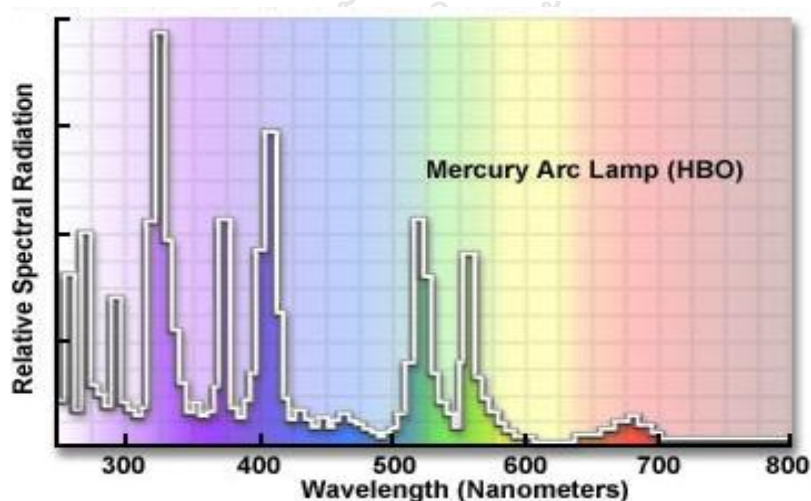


ภาพที่ 3.1 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์แก้วเชิงแสงในตู้ป้องกันแสงยูวี

3.5.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1. เตรียมน้ำตัวอย่างเจือจาง 3.3 เท่า [4] โดยเปิดน้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นมา 30 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปรับปริมาตร แล้วทำการปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จากนั้นเทใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว
2. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ร้อยละ 5 โดยโมล ปริมาณ 0.4 กรัมใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีน้ำตัวอย่าง
3. ทำการปิเปตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร้อยละ 30 ใส่ในปริมาตร 1.02 มิลลิลิตร หรือ 0.1 โมลต่อลิตร ในปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร
4. ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร และประกอบเครื่องปฏิกรณ์แก้วเข้ากับหน้าต่างควอตซ์ให้แน่นพอดี ดังแสดงในภาพที่ 3.1
5. นำเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่ทำการประกอบเสร็จแต่ไม่ต้องปิดวาล์วทั้งสองข้าง ไปปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตู้ป้องกันแสงยูวี พร้อมทั้งทำการไล่อากาศด้วยแก๊สอาร์กอน โดยใช้เครื่องควบคุมอัตราการไหลที่ต่อเข้ากับเซนเซอร์วัดอัตราและปริมาณการไหลของแก๊สอาร์กอน

6. ทำการปิดวาล์วเครื่องปฏิกรณ์แก้วทั้งสองข้าง และหยุดการไหลอากาศด้วยแก๊สอาร์กอน เปิดเครื่องทำน้ำเย็นที่ควบคุมให้น้ำมีอุณหภูมิอยู่ที่ 30-32 องศาเซลเซียส ให้ไหลผ่านด้านนอกเครื่องปฏิกรณ์แก้ว
7. เปิดแสงยูวีที่มีแหล่งกำเนิดจากหลอดปรอทความดันไอสูง (แสดงสเปกตรัมในภาพที่ 3.2) ทำปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
8. เมื่อดำเนินการจนครบเวลา 4 ชั่วโมง จึงทำการปิดแสงยูวี ต่อถูกเก็บตัวอย่างแก๊สเข้ากับทางแก๊สขาออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว ทำการเปิดวาล์ว และเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก้วโดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นตัวนำพา ทำการเก็บแก๊สด้วยถุงเก็บตัวอย่างแก๊สให้ได้มุล่ง
9. นำแก๊สที่เก็บได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ภายใต้ภาวะตามภาคผนวก ค
10. ทำการกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงออกจากน้ำตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 5 และนำน้ำตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไปทำการวิเคราะห์หาค่าซีไอดี น้ำมัน และซี ตามภาคผนวก ข
11. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1 – 10 โดยเปลี่ยนปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใส่เป็นปริมาตร 3.06 มิลลิลิตร หรือ 0.3 โมลต่อลิตร ในปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร 5.12 มิลลิลิตร หรือ 0.5 โมลต่อลิตร ในปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร และ 7.15 มิลลิลิตร หรือ 0.7 โมลต่อลิตร ในปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ



ภาพที่ 3.2 สเปกตรัมของหลอดปรอทความดันไอสูงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่ตามองเห็นได้ [40]

บทที่ 4

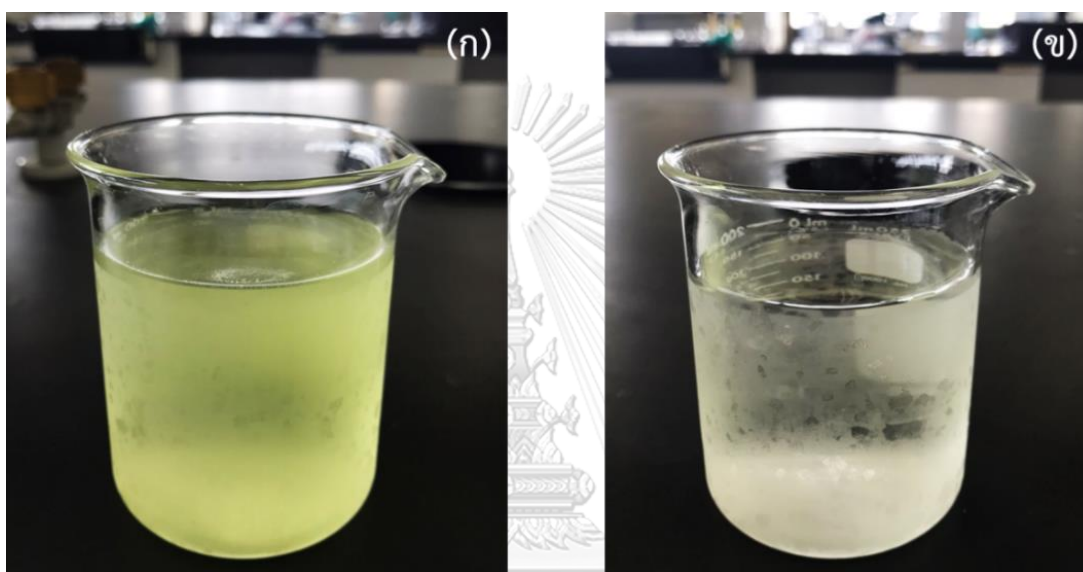
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ ตัวแปรที่ศึกษาคือผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำ ได้แก่ Bi_2O_3 , Nb_2O_5 และ WO_3 ที่นำมาคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ปริมาณของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำที่นำมาคู่ควบที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล และผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0.1 - 0.7 โมลต่อลิตร ในการผลิตไฮโดรเจน การลดค่าซีโอดี และน้ำมันและไขมัน ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล

ตัวอย่างน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานการผลิตไบโอดีเซลแห่งหนึ่งภายในประเทศมีสีเหลืองขุ่นข้น ดังแสดงในภาพที่ 4.1(ก) เมื่อเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของน้ำเสียจากโรงงานการผลิตไบโอดีเซลกับค่ามาตรฐานควบคุมคุณภาพน้ำทิ้ง โดยกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าไม่สามารถทิ้งน้ำเสียจากโรงงานผลิตลงสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยตรง เนื่องจากน้ำเสียมีค่าซีโอดี บีโอดี น้ำมันและไขมัน ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดเกินกว่าค่าที่มาตรฐานกำหนด ดังนั้นจึงทำการบำบัดน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลในขั้นต้นด้วยการเติมกรดซัลฟิวริกให้ได้ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2.06 [41] ส่งผลให้น้ำเสียเกิดการแยกออกเป็นสองชั้น โดยชั้นบนมีลักษณะสีเหลืองขุ่นซึ่งเป็นชั้นของน้ำมัน ซึ่งคาดว่าประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl esters; FAMES) และกรดไขมันอิสระ (Free fatty acids; FFAs) [42] ในขณะที่ชั้นล่างมีลักษณะใสและมีความขุ่นลดลงซึ่งเป็นชั้นของน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 4.1(ข) พบว่าในชั้นของน้ำมีค่าปริมาณสบู่ลดลงจากร้อยละ 77.35 ± 1.16 โดยน้ำหนัก เหลือเพียงร้อยละ 58.76 ± 1.48 โดยน้ำหนัก แต่ค่ากรดไขมันอิสระกลับมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.58 ± 0.02 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 14.51 ± 0.08 โดยน้ำหนัก รวมถึงค่าของแข็งละลายน้ำทั้งหมดมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเพิ่มขึ้นจาก $18,880 \pm 407$ มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น $50,525 \pm 4,182$ มิลลิกรัมต่อลิตร เนื่องจากโปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน (Proton donor) ไปแทนที่อะตอมของโซเดียม (Na) หรือโพแทสเซียม (K) ในโมเลกุลของสบู่ซึ่งเป็นส่วนประกอบหนึ่งในน้ำเสียจากกระบวนการล้าง [42] ส่งผลให้ปริมาณกรด

ไขมันอิสระและของแข็งละลายน้ำทั้งหมดสูงขึ้น [43] และเมื่อพิจารณาค่าซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดมีค่าลดลงเหลือ $86,430 \pm 1,875$ มิลลิกรัมต่อลิตร, 228 ± 76 มิลลิกรัมต่อลิตร, 744 ± 48 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 75 ± 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดชั้นต้นยังมีคุณภาพต่ำกว่ามาตรฐานจึงต้องทำการบำบัดต่อ



ภาพที่ 4.1 น้ำเสียจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล (ก) น้ำเสียที่ไม่ผ่านการบำบัด และ (ข) น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำเสียจากการผลิตไปโอติเซล

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง ^a	น้ำเสียจากโรงงานการผลิตไปโอติเซล	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดขั้นต้น	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดขั้นต้น	น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและ H ₂ O ₂ ^b
ความเป็นกรด-เบส	5.5-9.0	5.75 ± 0.06	2.06 ± 0.02	3.10	3.10 ± 0.05
สบู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	77.35 ± 1.16	58.76 ± 1.48	19.59 ± 0.50	17.58 ± 0.38
กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	0.58 ± 0.02	14.51 ± 0.08	-	7.79 ± 0.03
ซีไอดี : COD (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 400	127,358 ± 2,110	86,430 ± 1,875	27,008 ± 1,016	19,274 ± 2,502
บีไอดี : BOD (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 60	557 ± 10	228 ± 76	65 ± 22	20 ± 13
น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 15	1,429 ± 179	744 ± 48	313 ± 95	250 ± 70
ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด : TDS (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 3000	18,880 ± 407	50,525 ± 4,182	15,311 ± 1,400	12,083 ± 15
ของแข็งแขวนลอยทั้งหมด : TSS (มิลลิกรัมต่อลิตร)	≤ 150	225 ± 5	75 ± 5	23 ± 9	13 ± 3

^aค่ามาตรฐานควบคุมคุณภาพน้ำทิ้ง โดยกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

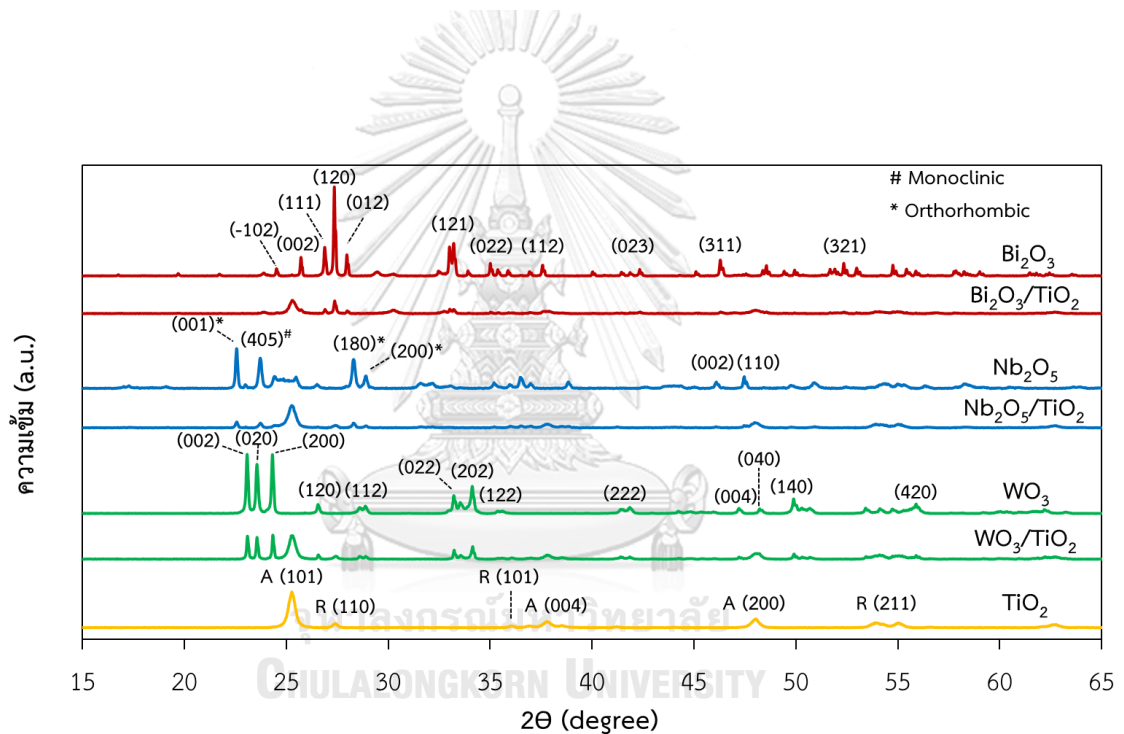
^bน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทั้งตัวนำแบบคู่ควบร้อยละ 5 โดยโมล Bi₂O₃/TiO₂ ร่วมกับอินตรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.3 โมลต่อลิตร ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ

4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาและสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ภาพที่ 4.2 แสดงการวิเคราะห์วัฏภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แสดงวัฏภาคผสมระหว่างวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทต์ โดยแสดงยอดกราฟ (Peak) ของวัฏภาคอะนาเทสขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 25.3° , 37.8° , 48.0° , 53.9° , 55.0° , 62.8° , 68.9° , 70.3° , 75.2° และ 82.7° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (211) (204) (116) (220) (215) และ (224) ตามลำดับ (ICDD-PDF no. 21-1272) และแสดงยอดกราฟของวัฏภาครูไทต์ที่ 2θ เท่ากับ 27.41° , 36.06° และ 41.21° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (110) (101) และ (111) ตามลำดับ (ICDD-PDF no. 21-1276) [44, 45] ในส่วน XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Bi_2O_3 พบว่าปรากฏยอดกราฟที่ 2θ เท่ากับ 24.51° , 25.71° , 26.88° , 27.35° , 27.96° , 33.21° , 35.01° , 37.58° , 40.03° , 46.28° , 48.56° , 52.35° , 54.75° และ 62.44° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (-102) (002) (111) (120) (012) (200) (-212) (121) (200) (041) (-311) (-321) (-241) และ (-402) ตามลำดับ (JCPDS card no: 71-2274) [46, 47] โดยปกติ Bi_2O_3 มีทั้งหมด 4 วัฏภาคหลัก ได้แก่ แอลฟา (α) บีตา (β) แกมมา (γ) และเดลตา (δ) โดยมีระบบผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic), เตตระโกนอล (Tetragonal), ลูกบาศก์แบบบอดีเซ็นเตอร์ (Body-centered cubic; BCC) และ ลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (Face-centered cubic; FCC) ตามลำดับ [48] ซึ่งจากผล XRD pattern ของ Bi_2O_3 แสดงยอดกราฟที่สอดคล้องกับวัฏภาคแอลฟา ซึ่งเป็นวัฏภาคที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับ XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีการปรากฏยอดกราฟทั้งของ TiO_2 และ Bi_2O_3 อย่างชัดเจน แสดงว่า Bi_2O_3 มีการกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของ TiO_2 ได้ดี ในส่วนของ XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Nb_2O_5 พบว่ามีสองวัฏภาคคือแบบออร์ทอโรรมบิก (Orthorhombic) และแบบมอนอคลินิก โดยแสดงยอดกราฟของวัฏภาคออร์ทอโรรมบิก ขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 22.55° , 25.47° , 28.30° , 28.91° , 36.49° , 46.09° , 47.47° , 50.92° และ 58.35° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (001) (041) (180) (200) (181) (002) (110) (182) และ (400) ตามลำดับ (JCPDS file no. 71-0336) และสำหรับยอดกราฟของวัฏภาคมอนอคลินิก ขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 23.72° , 24.41° และ 38.82° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (-405) (303) และ (-713)

ตามลำดับ (JCPDS file no. 37-1468) [49-51] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มีการปรากฏยอดกราฟทั้งของ TiO_2 และ Nb_2O_5 แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ เป็นไปตามที่ต้องการ และเช่นเดียวกับ XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ปรากฏยอดกราฟของทั้ง TiO_2 และ WO_3 โดยยอดกราฟของ WO_3 ปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 23.07° 23.56° 24.31° 26.54° 28.87° 33.21° 34.12° 35.37° 41.84° 44.23° 47.21° 49.88° และ 55.90° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (002) (020) (200) (120) (-112) (022) (202) (-122) (222) (004) (040) (140) และ (420) ตามลำดับ (JCPDS file no. 43-1035) โดยมีเพียงระบบผลึกแบบวิฆนาคมอนอคลิก [52]



ภาพที่ 4.2 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล

ปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและรูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบสามารถคำนวณได้จากสมการของ Spurr และ Myers ในสมการที่ (4.1) [53] และสมการที่ (4.2)

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

$$X_R = 100 - X_A \quad (4.2)$$

เมื่อ	X_A	คือ	ปริมาณวัฏภาคอะนาเทสของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	X_R	คือ	ปริมาณวัฏภาครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ)
	I_R	คือ	พื้นที่ไดอะแกรมของวัฏภาครูไทล์ในระนาบผลึก (110)
	I_A	คือ	พื้นที่ไดอะแกรมของวัฏภาคอะนาเทสในระนาบผลึก (101)

ส่วนขนาดผลึก (Crystallite size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 สามารถคำนวณได้จากสมการของ Debye–Scherrer ในสมการที่ (4.3) [53]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

เมื่อ	D	คือ	ขนาดผลึก (นาโนเมตร; nm)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ($\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$)
	β	คือ	ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของยอดกราฟ (FWHM)
	θ	คือ	มุมของแบรค (Bragg's angle)

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีปริมาณของวงศาอะนาเทสเท่ากับร้อยละ 90.75 ปริมาณของวงศาครุไทล์เท่ากับร้อยละ 9.25 และขนาดผลึกเท่ากับ 21.90 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 มีปริมาณของวงศาอะนาเทสเท่ากับร้อยละ 87.08 (วงศาครุไทล์ร้อยละ 12.92) 92.90 (วงศาครุไทล์ร้อยละ 7.10) และ 90.66 (วงศาครุไทล์ร้อยละ 9.34) ตามลำดับ และขนาดผลึกเท่ากับ 22.80 19.96 และ 22.27 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนค่าเฉลี่ยของขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำทุกตัวมีขนาดผลึกใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารกึ่งตัวนำที่ใช้คู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	ปริมาณวงศาอะนาเทส (ร้อยละ) [†]	ปริมาณวงศาครุไทล์ (ร้อยละ) [†]	ขนาดผลึกของ TiO_2 (นาโนเมตร) [‡]	ปริมาณสารกึ่งตัวนำ (ร้อยละโดยโมล) [‡]	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์) [‡]
TiO_2	90.75	9.25	21.90	-	3.35
Bi_2O_3	-	-	-	-	2.81
Nb_2O_5	-	-	-	-	3.25
WO_3	-	-	-	-	2.64
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	87.08	12.92	22.80	5.03 ± 0.28	3.21
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	92.90	7.10	19.96	4.79 ± 0.37	3.24
WO_3/TiO_2	90.66	9.34	22.27	5.23 ± 0.55	3.24

[†] คำนวณจากสมการของ Spurr และ Myers

[‡] คำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer

[‡] จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

[‡] จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน

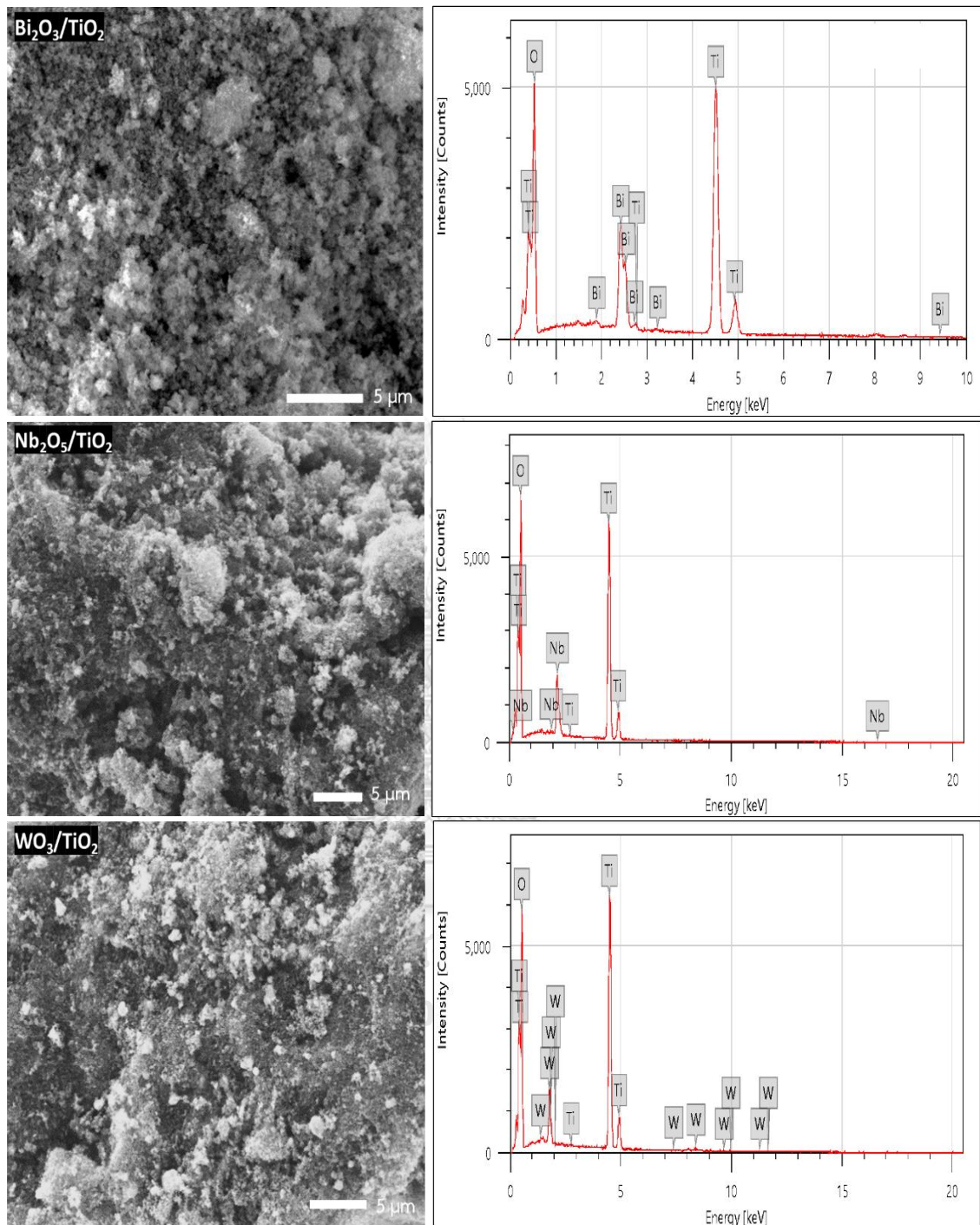
ภาพที่ 4.3 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) ด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ พบว่าภาพจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นได้ชัดว่ามีสารกึ่งตัวนำกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และจากผลของอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 มีปริมาณสารกึ่งตัวนำอยู่ร้อยละ 5.03 ± 0.28 4.79 ± 0.37 และ 5.23 ± 0.55 โดยโมล ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) ซึ่งอยู่ในช่วงที่ต้องการคือประมาณร้อยละ 5 โดยโมล และจากสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุจะเห็นว่าไม่มีธาตุที่ต้องการเท่านั้นไม่มีธาตุอื่นเจือปน

ภาพที่ 4.4 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง (Absorbances) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 Nb_2O_5 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300 – 400 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี แต่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตรได้เพียงเล็กน้อย เมื่อทำการคู่ควบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 กับสารกึ่งตัวนำพบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบเกิดการเลื่อนไปทางขวา หรือทางช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น (Red-shift) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ทำให้สามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งช่วงของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำที่เติมลงไปส่งผลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถคำนวณได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (ภาพที่ 4.4 (ข)) โดยใช้สมการของ Tauc คือสมการที่ (4.4)

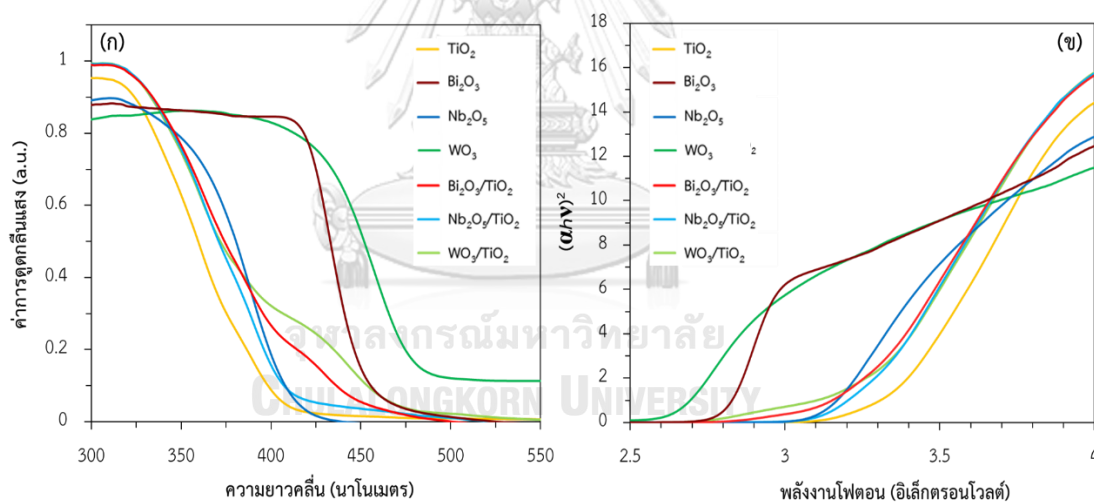
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.4)$$

เมื่อ	α	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorption coefficient)
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)
	ν	คือ	ค่าความถี่ของโฟตอน (Photon frequency)
	A	คือ	ค่าคงที่
	E_g	คือ	แถบช่องว่างพลังงาน
	n	คือ	ค่าคงที่สำหรับสารกึ่งตัวนำแบบ Direct band gap ($n = 1/2$)



ภาพที่ 4.3 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควมที่ร้อยละ 5 โดยโมล

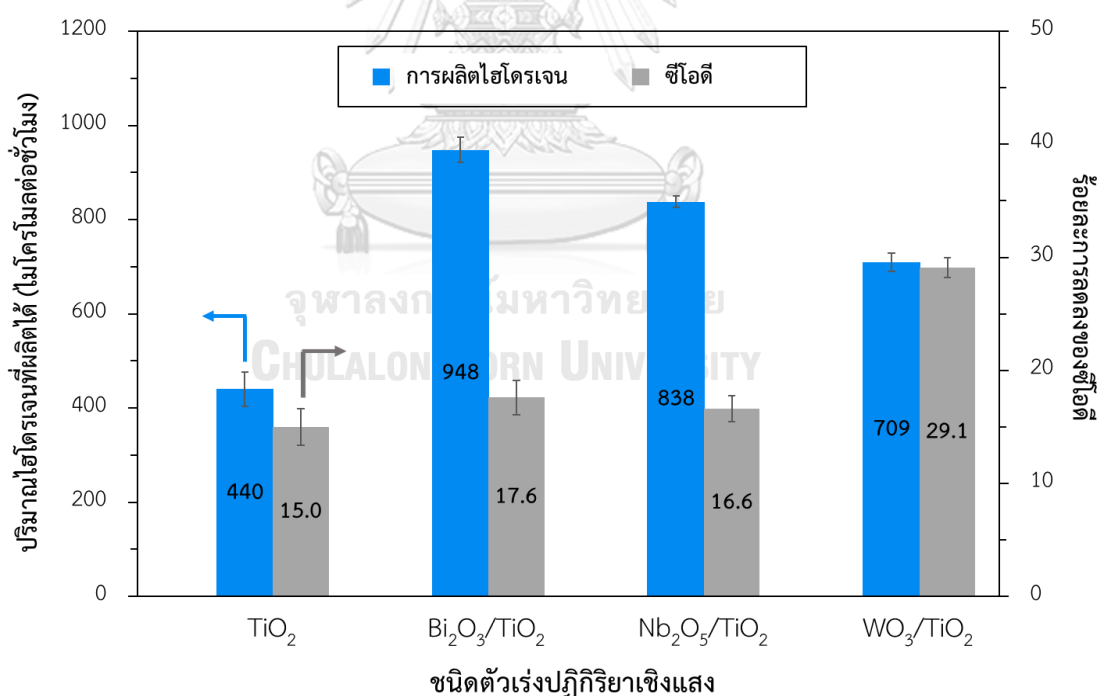
ผลจากการคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทุกตัวดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีค่าเท่ากับ 3.35 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งถือว่าเป็นแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง จึงส่งผลให้เกิดการดูดกลืนแสงได้เพียงในช่วงของแสงยูวี ส่วนแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 มีค่าเท่ากับ 3.21 3.24 และ 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เพราะเกิดการบกพร่องของระดับพลังงาน (Defect energy levels) ภายในแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden band) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และสารกึ่งตัวนำที่คู่ควบ เนื่องจากการผสมกันระหว่างสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานต่างกัน โดยสารกึ่งตัวนำที่นำไปคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีแถบช่องว่างพลังงานที่น้อยกว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแถบพลังงาน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบมีแถบช่องว่างพลังงานลดลง ทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น [54, 55]



ภาพที่ 4.4 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง
 (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2
 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล

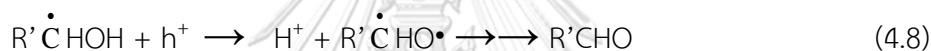
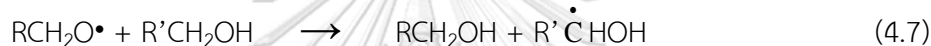
4.2.2 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ

ภาพที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล โดยในการทดสอบมีการเจือจางน้ำเสียไบโอดีเซลตัวอย่าง 3.3 เท่า ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ทำที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [4] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้ 440 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และสามารถลดค่าซีไอทีได้ร้อยละ 15.0 ซึ่งเมื่อเทียบกับความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ที่ผลิตได้ 948 838 และ 709 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และความสามารถในการลดค่าซีไอทีได้ร้อยละ 17.6 16.6 และ 29.1 ตามลำดับ

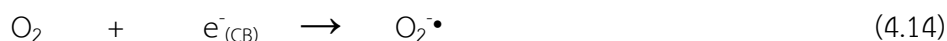


ภาพที่ 4.5 ผลทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบที่ร้อยละ 5 โดยโมล ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลทดสอบความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดี พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ความสามารถเพิ่มกัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียไบโอดีเซลได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เนื่องจากสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในการคู่ควบส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ลดลง (ตารางที่ 4.2) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ความสามารถดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมทั้งช่วงของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น โดยไฮโดรเจนจะถูกผลิตจากปฏิกิริยารีดักชันระหว่าง H^+ ที่เกิดจากการแตกตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียไบโอดีเซล (เช่น RCH_2OH) และอิเล็กตรอนบนแถบการนำไฟฟ้า ดังสมการที่ (4.5) - (4.11) [4]



ส่วนความสามารถในการลดค่าซีโอดีจะเกิดจากรีดิกคอลลิสระ (Free radical) ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนกับโฮลที่ว่างในแถบเวเลนซ์ หรือปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำไฟฟ้ากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (4.12) - (4.14) ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัล ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และโฮลทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย ส่งผลให้ซีโอดีในน้ำเสียนี้อาจลดลง

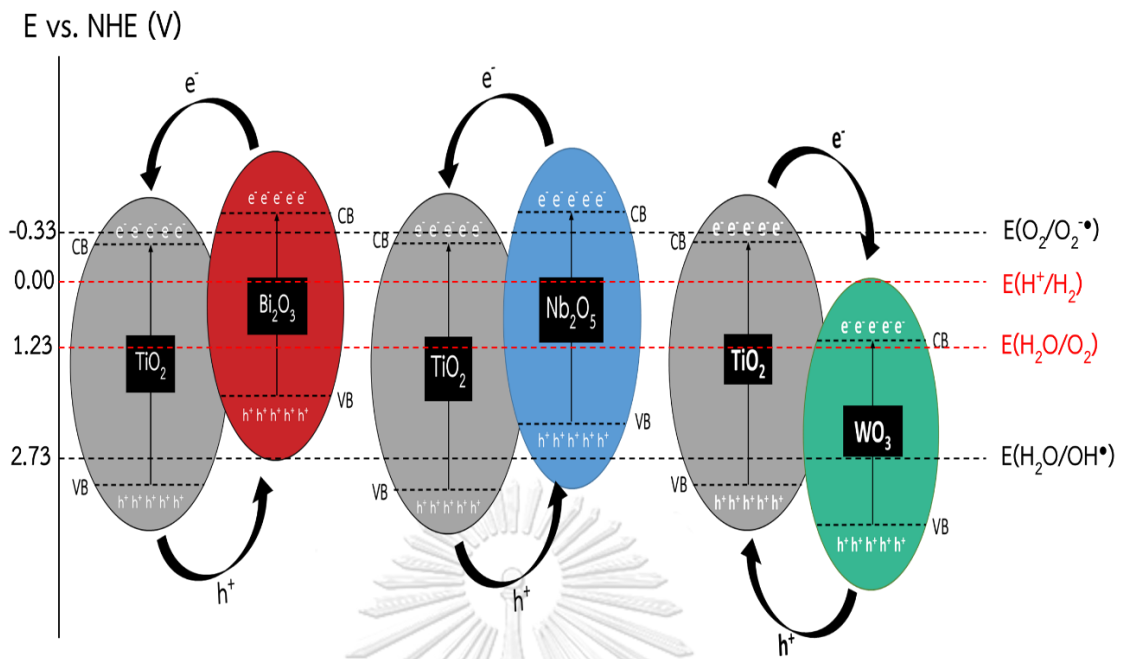


เมื่อพิจารณาถึงชนิดสารกึ่งตัวนำที่ไปคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ในการผลิตไฮโดรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีการผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด อันดับถัดมา คือ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ตามลำดับ ซึ่งตรงกันข้ามกับผลของความสามารถในการลดค่าซีโอทีในน้ำเสีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 มีความสามารถในการลดค่าซีโอทีได้มากที่สุด ซึ่งมากกว่า $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่มีความสามารถในการลดค่าซีโอทีเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือใกล้เคียงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แสดงว่าสารกึ่งตัวนำชนิด Bi_2O_3 และ Nb_2O_5 ไม่ส่งผลในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และจากผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าว ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ก็ไม่สามารถอธิบายผลของชนิดสารกึ่งตัวนำต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอทีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แต่เมื่อพิจารณาศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction potential) ของแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำพบว่าสารกึ่งตัวนำที่มีแถบการนำไฟฟ้าเป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟารีดักชัน (Reduction potential; $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V vs. NHE}$, $E(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0.33 \text{ V vs. NHE}$ ที่ $\text{pH} = 0$) จะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ H^+ และ O_2 กับอิเล็กตรอนบนแถบการนำไฟฟ้า ส่วนแถบเวเลนซ์จะต้องเป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation potential; $E(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1.23 \text{ V vs. NHE}$, $E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\bullet}) = 2.73 \text{ V vs. NHE}$ ที่ $\text{pH} = 0$) จึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังแสดงในสมการที่ (4.15) – (4.18) [56, 57]



จากภาพที่ 4.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ที่เป็นลบมากกว่าแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 [58] ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 เกิดการถ่ายโอนมายังแถบการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ที่มีค่าเป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟารีดักชันของสมการที่ (4.15) [59] ทำให้สารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีการผลิตไฮโดรเจนได้สูงขึ้น ส่วนโฮลที่เกิดขึ้นบนแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ก็จะถูกถ่ายโอนมายังแถบเวเลนซ์ของ Bi_2O_3 แต่แถบเวเลนซ์ของ Bi_2O_3 มีค่าเป็นลบมากกว่า

ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน ของสมการที่ (4.18) ทำให้ไม่เกิดการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลลส่งผลให้ความสามารถในการลดค่าซีโอดีไม่สูงขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Nb_2O_5/TiO_2 มีแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ Nb_2O_5 ที่เป็นลบมากกว่าแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 [35] เช่นเดียวกับ Bi_2O_3/TiO_2 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Nb_2O_5/TiO_2 ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Bi_2O_3/TiO_2 เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ Nb_2O_5 มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ที่มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.81 อิเล็กตรอนโวลต์ (ตารางที่ 4.2) ส่งผลให้สารกึ่งตัวนำ Nb_2O_5 เกิดการดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร หรือช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 4.4 (ก) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่มีแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ WO_3 เป็นบวกมากกว่าแถบการนำไฟฟ้าและแถบเวเลนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เกิดการถ่ายโอนมายังแถบการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ WO_3 ซึ่งสารกึ่งตัวนำ WO_3 มีแถบการนำไฟฟ้าที่เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสมการที่ (4.15) เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 น้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 และ Nb_2O_5/TiO_2 ตามลำดับ แต่แถบเวเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำ WO_3 มีค่าเป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของสมการที่ 4.18 [55, 60] พบว่าทำให้เกิดการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลลส่งผลให้ความสามารถในการลดค่าซีโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง WO_3/TiO_2 มีค่าสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 และ Nb_2O_5/TiO_2 ตามลำดับ และสารกึ่งตัวนำ WO_3 มีสมบัติในการชอบน้ำภายใต้การฉายแสง [61] ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างโฮลและน้ำง่ายขึ้น จึงส่งผลเชิงบวกต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลล



ภาพที่ 4.6 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ

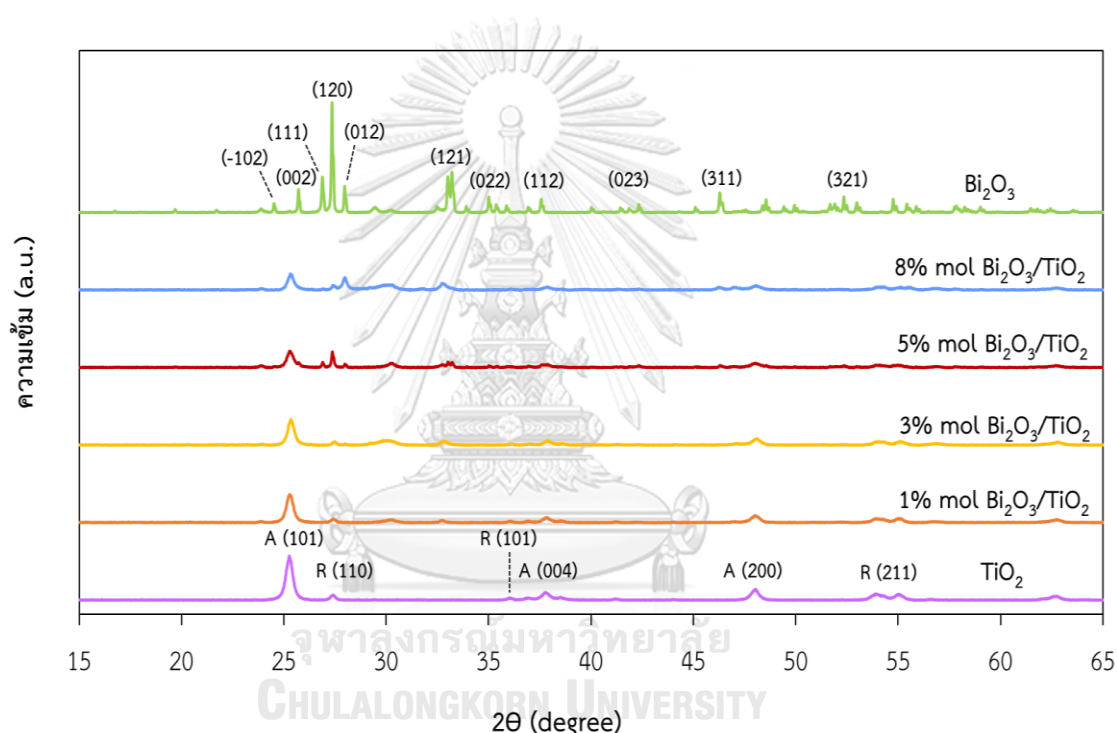
4.3 ผลของปริมาณสารกึ่งตัวนำ

จากการศึกษาผลของการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนมากที่สุดรองลงมาคือ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ตามลำดับ ซึ่งตรงข้ามกับที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 มีความสามารถในการลดค่าซีโอดีมากที่สุดรองลงมาคือ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ตามลำดับ ดังนั้นในการศึกษาผลของปริมาณสารกึ่งตัวนำจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน และการลดค่าซีโอดีมากที่สุดคือ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ตามลำดับ มาศึกษาต่อในส่วนถัดไป

4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาและสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

ภาพที่ 4.7 แสดงการวิเคราะห์วัฏภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมลตามลำดับ ด้วยเทคนิค XRD พบว่า XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แสดงวัฏภาคผสมระหว่างวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทต์ ซึ่งแสดงยอดกราฟของวัฏภาคอะนาเทสขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 25.3° 37.8° 48.0° 53.9° 55.0° 62.8° 68.9° 70.3° 75.2° และ 82.7° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (101) (004) (200) (105) (211) (204) (116) (220) (215) และ (224) ตามลำดับ (ICDD-PDF no. 21-1272) และสำหรับยอดกราฟของวัฏภาครูไทต์ขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 27.41° 36.06° และ 41.21° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (110) (101) และ (111) ตามลำดับ (ICDD-PDF no. 21-1276) [44, 45] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Bi_2O_3 มีการสอดคล้องกับวัฏภาคแอลฟา และมีระบบผลึกแบบมอนอคลินิก ซึ่งแสดงยอดกราฟขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 24.51° 25.71° 26.88° 27.35° 27.96° 33.21° 35.01° 37.58° 40.03° 46.28° 48.56° 52.35° 54.75° และ 62.44° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (-102) (002) (111) (120) (012) (200) (-212) (121) (200) (041) (-311) (-321) (-241) และ (-402) ตามลำดับ (JCPDS card no: 71-2274) [46, 47] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 1 และ 3 โดยโมลยังปรากฏยอดกราฟของสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ได้ไม่ชัดเจน แต่ที่ร้อยละ 5 โดยโมล XRD pattern มีการปรากฏยอดกราฟของ TiO_2 และ Bi_2O_3 โดยพบยอดกราฟของสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ในมีระนาบผลึก (111) (120) และ (012) ที่ 2θ เท่ากับ 26.88°

27.35° และ 27.96° ตามลำดับ และลักษณะของยอดกราฟที่เห็นจาก XRD pattern มีลักษณะที่แหลม (Sharp peak) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกสูงทำให้บดบังยอดกราฟวัฏภาครูไทล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ ที่ 2θ เท่ากับ 27.41° อีกทั้งไม่เกิดการเลื่อนยอดกราฟของตำแหน่ง 2θ แสดงว่าสารกึ่งตัวนำ Bi₂O₃ ไม่ได้เข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ เพียงแต่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวเท่านั้น [26] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi₂O₃ เป็นร้อยละ 8 โดยโมล พบว่ามีการปรากฏยอดกราฟของสารกึ่งตัวนำ Bi₂O₃ ในระนาบผลึก (012) ที่ 2θ เท่ากับ 27.96° เท่านั้น



ภาพที่ 4.7 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ Bi₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi₂O₃/TiO₂ ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

จากการคำนวณหาปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ด้วยสมการของ Spurr และ Myers และการคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของ Debye-Scherrer ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi₂O₃/TiO₂ ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมล พบว่าการเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi₂O₃ ที่ไปคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ โดยมีปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสอยู่ในช่วงร้อยละ 87.08 – 90.37

ดังแสดงในตารางที่ 4.3 แต่ส่งผลให้มีขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มากขึ้น เป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีพื้นที่ผิวลดลงเป็นผลมาจากปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ที่มากขึ้น [62]

ตารางที่ 4.3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	Bi_2O_3 (ร้อยละ โดยโมล)	ปริมาณ วัฏภาค อะนาเทส (ร้อยละ) ^ก	ปริมาณ วัฏภาค รูไทล์ (ร้อยละ) ^ก	ขนาดผลึก ของ TiO_2 (นาโนเมตร) ^ข	ปริมาณ สารกึ่งตัวนำ (ร้อยละโดย โมล) ^ค	แถบช่องว่าง พลังงาน (อิเล็กตรอน โวลต์) ^ง
TiO_2	-	90.75	9.25	21.90	-	3.35
Bi_2O_3	-	-	-	-	-	2.81
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	1	89.77	10.23	21.67	1.01 ± 0.08	3.26
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	3	90.37	9.63	22.28	2.85 ± 1.37	3.22
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	5	87.08	12.92	22.80	5.03 ± 0.28	3.21
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	8	88.31	11.69	23.36	8.34 ± 0.41	3.17

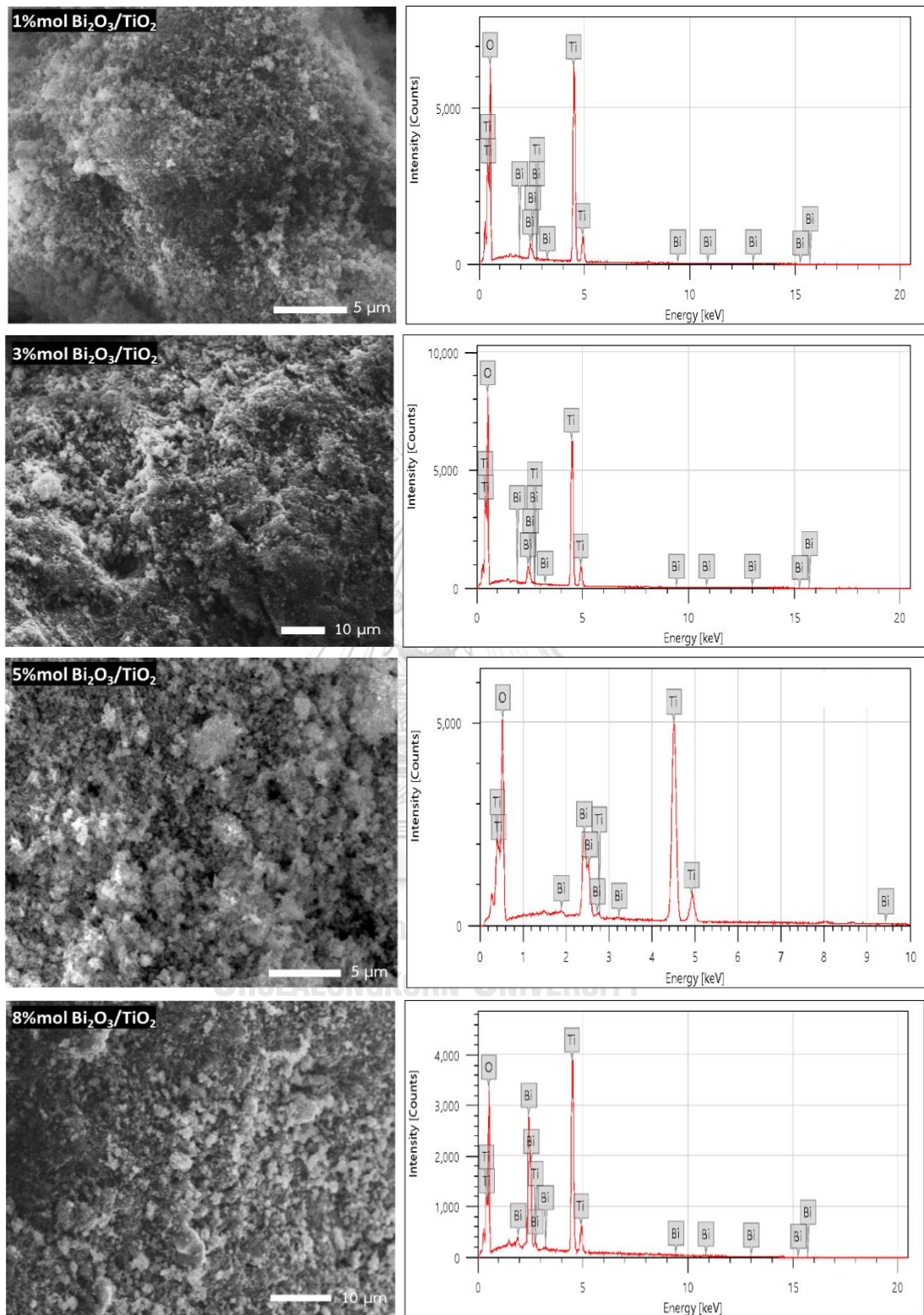
^ก คำนวณจากสมการของ Spurr และ Myers

^ข คำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer

^ค จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

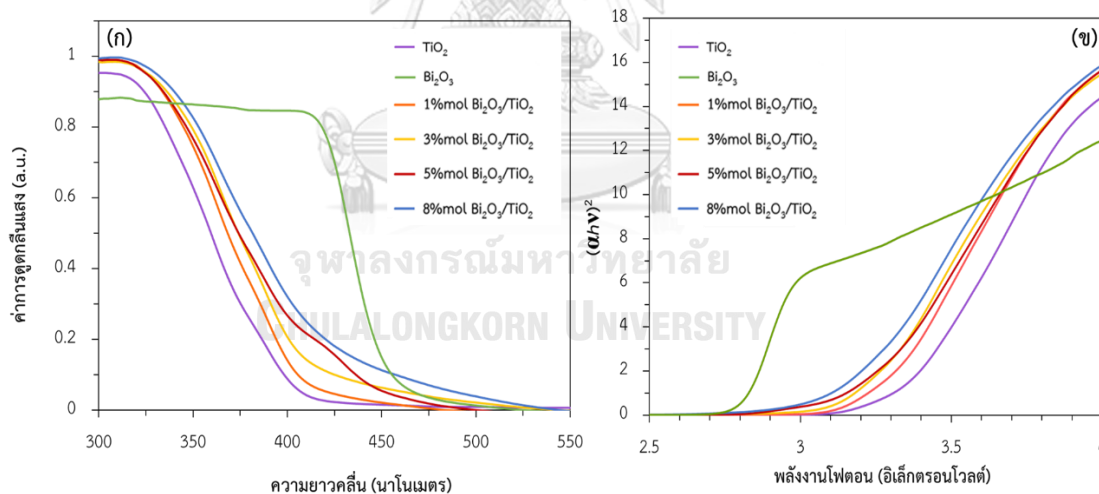
^ง จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน

จากภาพที่ 4.8 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมล ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าภาพจาก SEM จะแสดงสารกึ่งตัวนำกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และจากผลของ EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล ที่เตรียมได้ มีปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ใกล้เคียงกับช่วงที่ต้องการคือร้อยละ 1.01 ± 0.08 2.85 ± 1.37 5.03 ± 0.28 และ 8.34 ± 0.41 โดยโมล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และจากสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุจะเห็นว่ามีเพียงธาตุที่ต้องการเท่านั้นไม่มีธาตุอื่นเจือปน



ภาพที่ 4.8 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควม $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

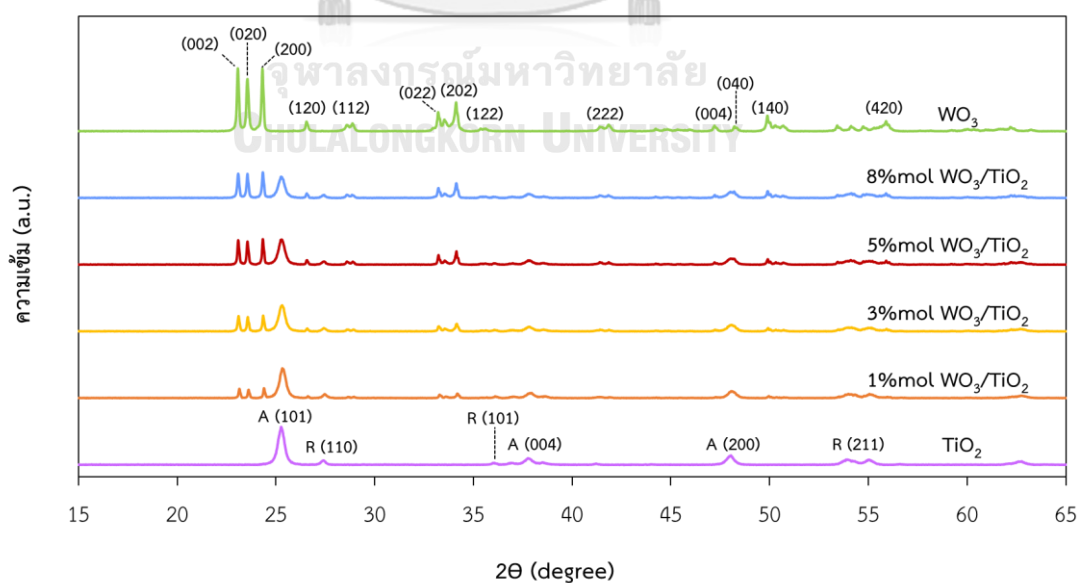
ภาพที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีการดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ทุกร้อยละโดยโมล สามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งช่วงของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 450 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.9 (ก.)) ซึ่งครอบคลุมทั้งช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้ และเมื่อคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานของ Bi_2O_3 (ภาพที่ 4.9 (ข.)) พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.81 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งถือว่าเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบ (Narrow band gap semiconductor) [63] เป็นผลให้สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อยิ่งเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ สามารถดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และมีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.9 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง
(ข) กราฟความสัมพันธ์ T_{auc} ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 Bi_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
กึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

4.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา และสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง WO₃/TiO₂

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ WO₃ และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO₃/TiO₂ ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล ตามลำดับ ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.10 พบว่า XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ แสดงลักษณะเฉพาะของผลึกanatase และ rutile ส่วนยอดกราฟของสารกึ่งตัวนำ WO₃ แสดงระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งแสดงยอดกราฟขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 23.07° 23.56° 24.31° 26.54° 28.87° 33.21° 34.12° 35.37° 41.84° 44.23° 47.21° 49.88° และ 55.90° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (002) (020) (200) (120) (-112) (022) (202) (-122) (222) (004) (040) (140) และ (420) ตามลำดับ (JCPDS file no. 43-1035) [52] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO₃/TiO₂ ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล แสดงยอดกราฟที่สอดคล้องกับของสารกึ่งตัวนำ WO₃ อย่างชัดเจน โดยเฉพาะตำแหน่งที่ 2θ เท่ากับ 23.07° 23.56° และ 24.31° โดยสอดคล้องกับระนาบผลึก (002) (020) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งเป็นยอดกราฟหลักของสารกึ่งตัวนำ WO₃ ลักษณะของยอดกราฟที่ปรากฏใน XRD pattern มีลักษณะที่แหลม แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกสูง อีกทั้งไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของยอดกราฟแสดงว่าสารกึ่งตัวนำ WO₃ ไม่ได้เข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ เพียงแต่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวเท่านั้น [26] และเมื่อเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ WO₃ ส่งผลให้ความสูงของยอดกราฟสารกึ่งตัวนำ WO₃ เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.10 แสดง XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ WO₃ และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO₃/TiO₂ ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

ตารางที่ 4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	WO_3 (ร้อยละ โดยโมล)	ปริมาณ วัฏภาคอะนาเทส (ร้อยละ) ^ก	ปริมาณ วัฏภาครูไทล์ (ร้อยละ) ^ก	ขนาดผลึกของ TiO_2 (นาโนเมตร) ^ข	ปริมาณสารกึ่งตัวนำ (ร้อยละโดยโมล) ^ค	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์) ^ง
TiO_2	-	90.75	9.25	21.90	-	3.35
WO_3	-	-	-	-	-	2.64
WO_3/TiO_2	1	90.06	9.94	22.30	1.34 ± 0.08	3.26
WO_3/TiO_2	3	90.93	9.07	22.01	2.91 ± 0.37	3.24
WO_3/TiO_2	5	90.66	9.34	22.27	4.79 ± 0.37	3.24
WO_3/TiO_2	8	90.72	9.28	22.09	7.52 ± 0.40	3.18

^ก คำนวณจากสมการของ Spurr และ Myers

^ข คำนวณจากสมการของ Debye-Scherrer

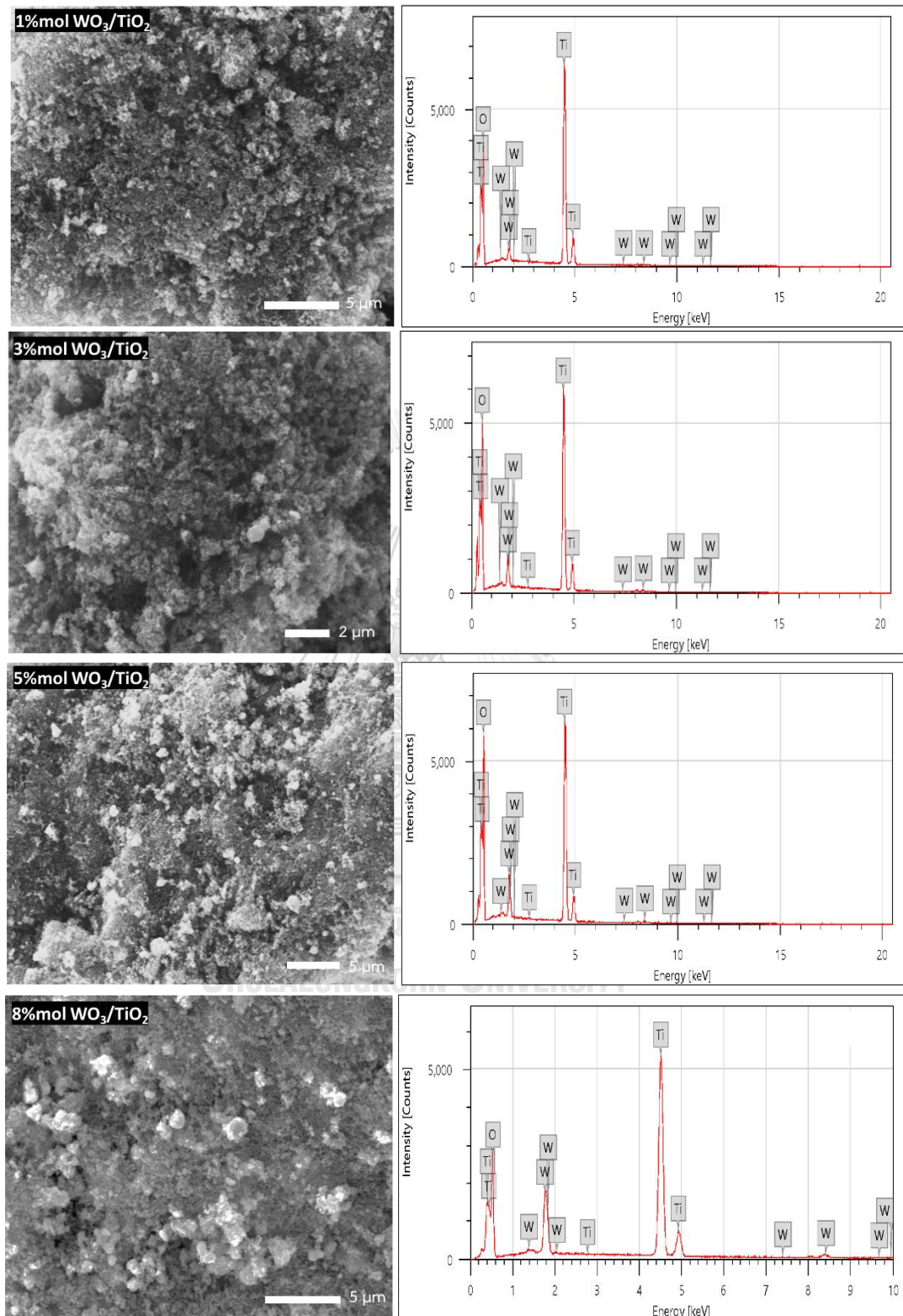
^ค จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

^ง จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน

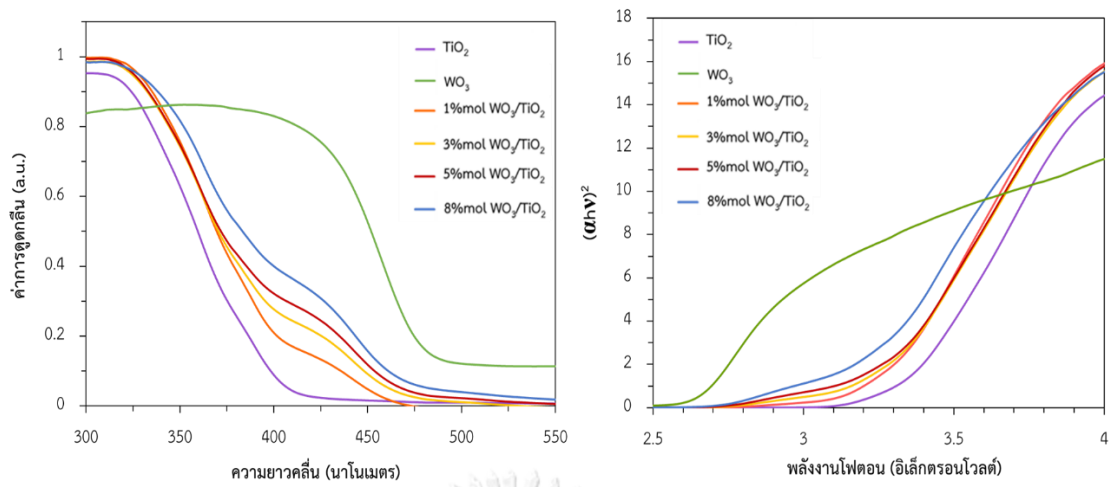
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าจากการคำนวณหาปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมล พบว่าการเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ WO_3 ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสและวัฏภาครูไทล์เมื่อเทียบกับผลปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกัน โดยมีปริมาณของวัฏภาคอะนาเทสอยู่ในช่วงร้อยละ 90.06 – 90.93 เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 พบว่ามีขนาดผลึกมากขึ้นเมื่อเทียบกับของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ลดลงเนื่องจากการมีสารกึ่งตัวนำ WO_3 เกาะที่พื้นผิว และการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารกึ่งตัวนำ WO_3 ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 โดยขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 อยู่ในช่วง 22.01 – 22.30 นาโนเมตร

ภาพที่ 4.11 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมล ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าภาพจาก SEM สารกึ่งตัวนำกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 และจากผลของ EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล ที่เตรียมได้ มีปริมาณสารกึ่งตัวนำ WO_3 ใกล้เคียงกับช่วงที่ต้องการคือร้อยละ 1.34 ± 0.08 2.91 ± 0.37 4.79 ± 0.37 และ 7.52 ± 0.40 โดยโมล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 และจาก สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุจะเห็นว่าไม่มีธาตุที่ต้องการเท่านั้นไม่มีธาตุอื่นเจือปน

ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 3 5 และ 8 โดยโมล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีการดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี แต่ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่ตามองเห็นได้ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ทุกร้อยละโดยโมล พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบเกิดการเลื่อนไปทางช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ทำให้สามารถดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมทั้งช่วงของแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ WO_3 สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 470 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.12 (ก.)) และเมื่อคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานของ WO_3 (ภาพที่ 4.12 (ข.)) พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.64 อิเล็กตรอนโวลต์ (ตารางที่ 4.4) ซึ่งถือว่าเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบ [55] เป็นผลให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อยิ่งเพิ่มปริมาณสารกึ่งตัวนำ WO_3 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และมีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.11 SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควม WO_3/TiO_2
ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล



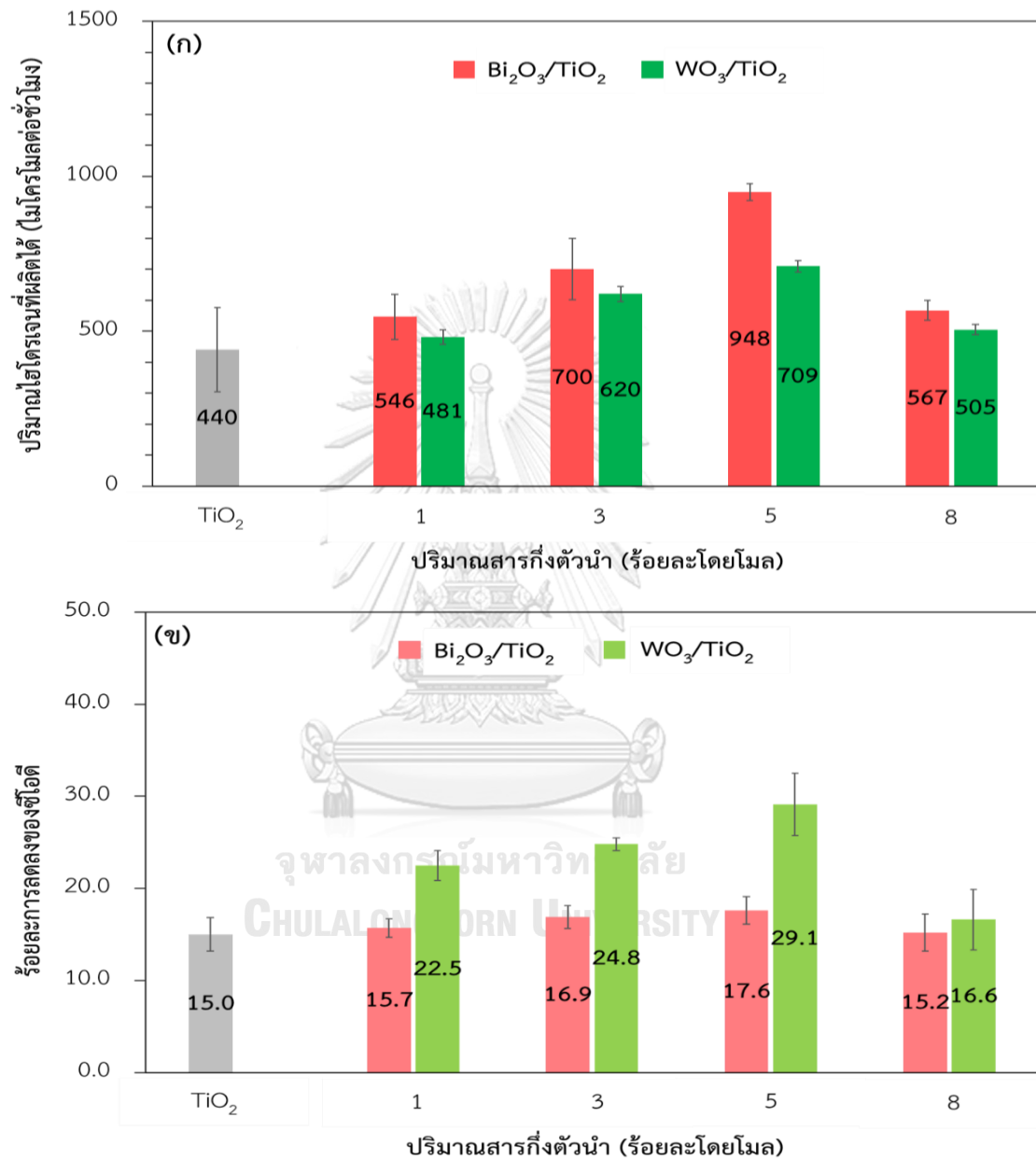
ภาพที่ 4.12 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง
 (ข) กราฟความสัมพันธ์ $Tauc$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 WO_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
 กึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล

4.3.3 กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2

ภาพที่ 4.13 แสดงผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการล้างไปโอดีเซล โดยในการทดสอบมีการเจือจางน้ำเสียไปโอดีเซลตัวอย่าง 3.3 เท่า ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ทำที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [4] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้ 440 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และมีร้อยละการลดค่าซีโอดีเท่ากับ 15.0 ซึ่งเมื่อพิจารณาความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 (ภาพที่ 4.13 (ก)) อยู่ในช่วงประมาณ 546 – 948 ไมโครโมลต่อชั่วโมง และ 481 – 709 ไมโครโมลต่อชั่วโมง ตามลำดับ ส่วนความสามารถในการลดค่าซีโอดี (ภาพที่ 4.13 (ข)) อยู่ในช่วงร้อยละ 15.2 – 17.6 และ 16.6 – 29.1 ตามลำดับ พบว่าเมื่อทำการคู่ควบสารกึ่งตัวนำที่ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยโมล ทำให้ได้ปริมาณการผลิตไฮโดรเจนและความสามารถในการลดค่าซีโอดีมากขึ้นตามลำดับ เนื่องจากศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่อธิบายไว้ในข้อ 4.2.2 แต่ที่ร้อยละ 8 โดยโมล มีแนวโน้มการผลิตไฮโดรเจนและความสามารถในการลดค่าซีโอดีลดลง อาจเป็นเพราะปริมาณสารกึ่งตัวนำที่มากเกินไปเกิดการบดบังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้ไม่เพียงพอต่อการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ซึ่งส่งผลกระทบต่อถ่ายโอนอิเล็กตรอนและไฮไลต์ระหว่างสารกึ่งตัวนำกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลดลง [59, 60, 64]

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนและการลดค่าซีโอดีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 พบว่าที่ร้อยละ 5 โดยโมล ของทั้งสองตัวสามารถผลิตไฮโดรเจนและลดค่าซีโอดีได้มากที่สุดเหมือนกัน แต่ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด ในขณะที่ WO_3/TiO_2 มีร้อยละการลดลงของค่าซีโอดีมากที่สุด ทำให้สิ่งที่จะต้องพิจารณาเพิ่มเติมคือต้นทุนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งตัวนำแบบคู่ควบ โดยราคาสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 และ WO_3 มีราคา 36 บาทต่อ 1 กรัม และ 43 บาทต่อ 1 กรัม (สำรวจในปี พ.ศ. 2561) ตามลำดับ

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ จึงถูกนำมาศึกษาต่อในส่วนถัดไป เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 มีราคาสูงกว่า



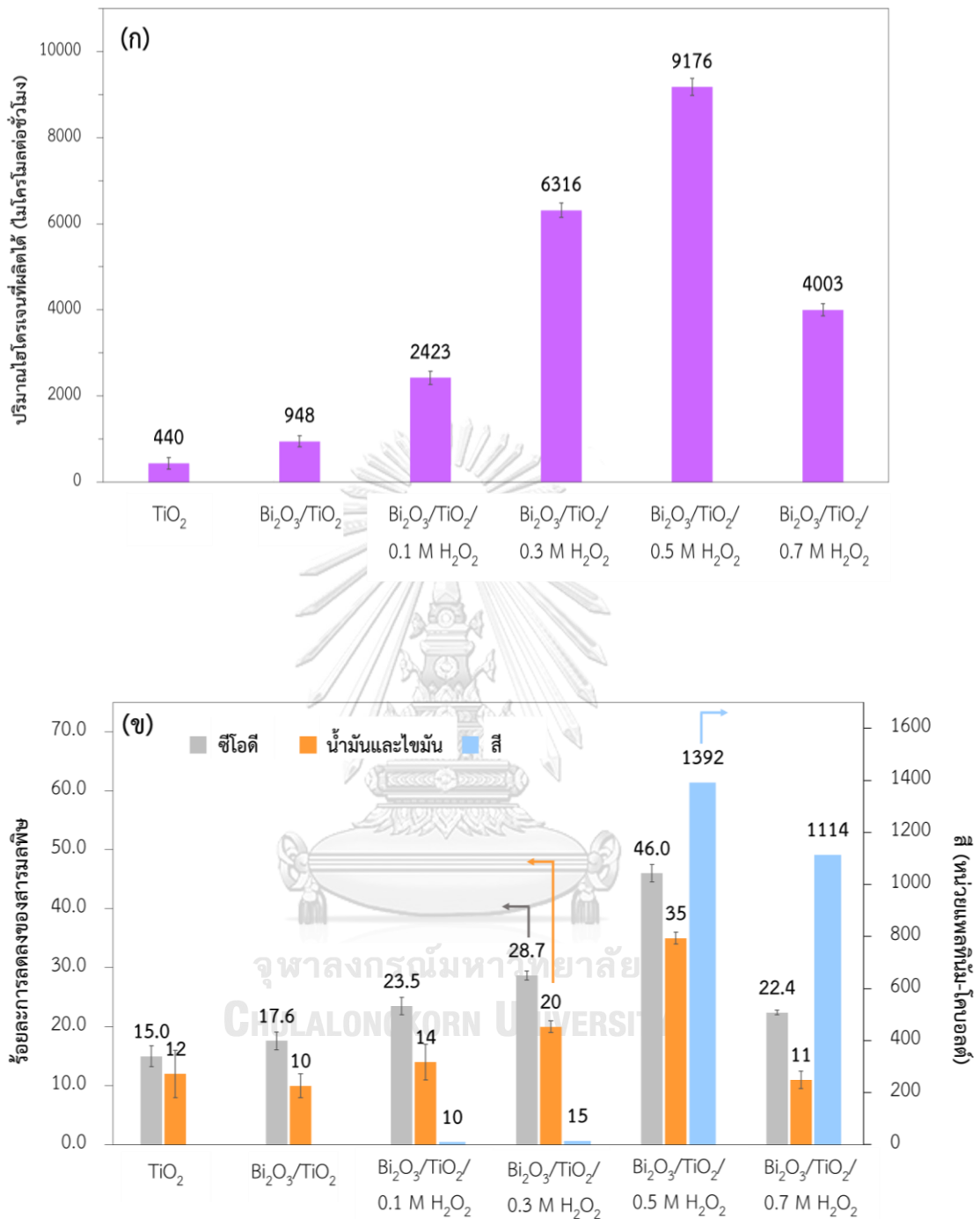
ภาพที่ 4.13 ผลทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 1 – 8 โดยโมลใน (ก) การผลิตไฮโดรเจน และ (ข) การสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.4 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ในช่วง 0.1 - 0.7 โมลต่อลิตรร่วมกับการใช้แสงยูวี ในการผลิตไฮโดรเจนและสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ Bi_2O_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ภาพที่ 4.14 แสดงปริมาณการผลิตไฮโดรเจน การสลายสารมลพิษและสีของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ น้ำเสียไบโอดีเซลที่ผ่านการเจือจาง 3.3 เท่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่ความเข้มข้นของ H_2O_2 เท่ากับ 0.1 0.3 0.5 และ 0.7 โมลต่อลิตร มีปริมาณการผลิตไฮโดรเจนเท่ากับ 2,423 6,316 9,176 และ 4,003 ไมโครโมลต่อลิตร ตามลำดับ มีการลดค่าซีไอดี อยู่ในช่วงร้อยละ 22.4 - 26.0 และการลดน้ำมันและไขมันอยู่ในช่วงร้อยละ 11 - 35 โดยจากผลของการเพิ่มขึ้นของการผลิตไฮโดรเจน การลดลงของค่าซีไอดี และน้ำมันและไขมัน ในช่วงความเข้มข้น 0.1 - 0.5 โมลต่อลิตร เป็นผลจาก H_2O_2 เมื่อถูกคลื่นแสงยูวี จะเกิดการแตกตัวให้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ (4.19) [65] หรือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่าง H_2O_2 กับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำไฟฟ้าได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและไฮดรอกไซด์ไอออน ดังแสดงในสมการที่ (4.20) [20] ทั้งนี้ไฮดรอกซิลเรดิคัลมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ที่สามารถสลายสารมลพิษในน้ำเสีย ส่งผลให้น้ำเสียมีความสกปรกลดลง และการแตกตัวของสารอินทรีย์ในน้ำเสียที่มากขึ้นเนื่องจากถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอกซิลเรดิคัลทำให้เกิด H^+ ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอนบนแถบการนำไฟฟ้า ส่งผลให้มีการผลิตไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (4.5) - (4.11)

CHULALONGKORN UNIVERSITY



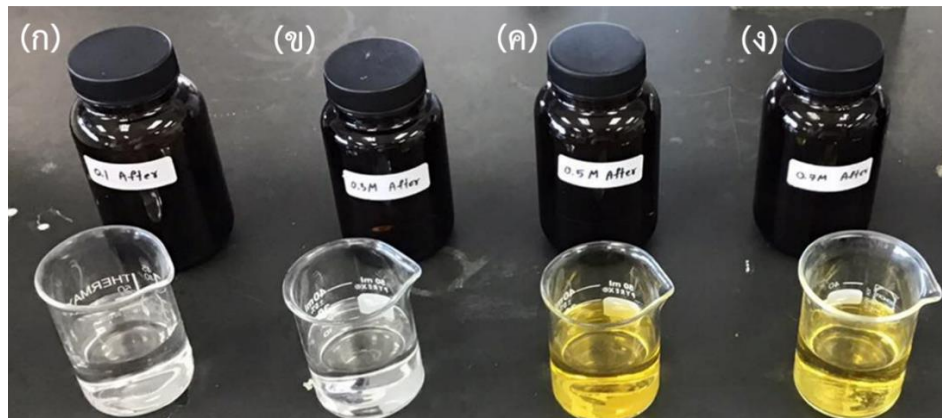


ภาพที่ 4.14 ผลทดสอบกับมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 0.7 โมลต่อลิตรใน (ก) การผลิตไฮโดรเจน และ (ข) การสลายสารมลพิษและสีของน้ำเสียจากการผลิตไบโอดีเซล ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

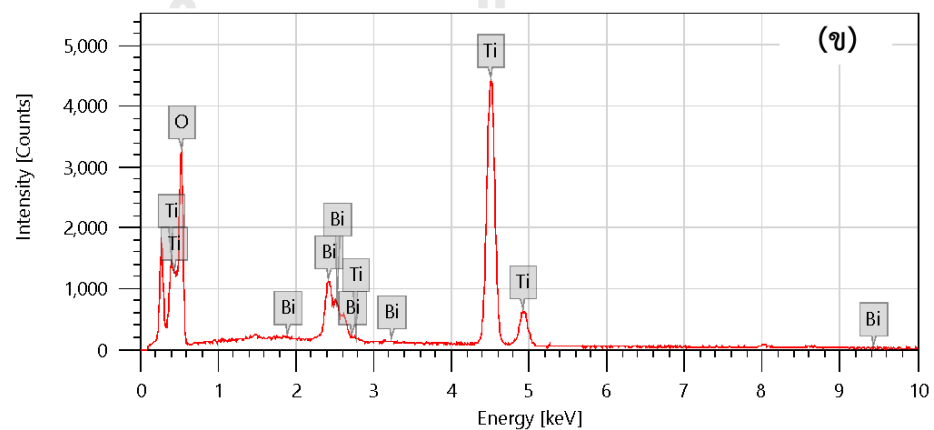
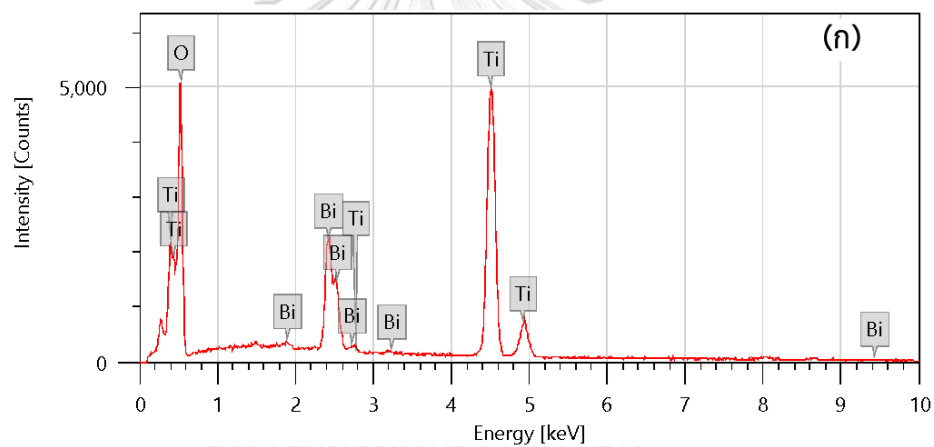
แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 ในการทำปฏิกิริยาที่ 0.7 โมลต่อลิตร พบว่าประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนและการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียลดลง เนื่องจากการเติม H_2O_2 ที่มากเกินไปทำให้ H_2O_2 ส่วนเกินเกิดการแย่งทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัลเกิดเป็น $\text{HO}_2\cdot$ ที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าไฮดรอกซิลเรดิคัล (สมการที่ (4.21)) อีกทั้งยังสามารถเกิดการสลายตัวของ $\text{HO}\cdot$ (สมการที่ (4.22)) และการรวมตัวใหม่ของ $\text{HO}\cdot$ (สมการที่ (4.23)) ได้อีกด้วย หรือไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของ H_2O_2 ก็สามารถแย่งทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัลได้เช่นกัน (สมการที่ (4.24)) ทำให้สูญเสียไฮดรอกซิลเรดิคัลในการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย [65-67]



แต่เมื่อพิจารณาสีของน้ำเสียหลังผ่านการบำบัดด้วย H_2O_2 ดังแสดงในภาพที่ 4.15 พบว่าที่ความเข้มข้น 0.5 และ 0.7 โมลต่อลิตร สีของน้ำหลังจากการทำปฏิกิริยามีสีเหลืองเกิดขึ้น โดยคาดว่าสีเหลืองที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากปริมาณ H_2O_2 ที่มากเกินไปจนส่งผลให้สารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 เกิดการหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เพราะจากการสังเกตสีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา พบว่าสีของตัวเร่งก่อนทำปฏิกิริยามีสีเหลืองอ่อนซึ่งเป็นสีของสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ที่นำไปคู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 แต่หลังจากทำปฏิกิริยาสีของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสีขาวคล้ายสีของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 เพียงอย่างเดียวซึ่งสามารถยืนยันได้จากภาพที่ 4.16 แสดงสเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ทั้งก่อนการทำปฏิกิริยาและหลังการทำปฏิกิริยาพบว่าหลังการทำปฏิกิริยาความสูงของยอดกราฟ Bi และ O ลดลง (ภาพที่ 4.16 (ข)) เมื่อเทียบกับความสูงของยอดกราฟก่อนการทำปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.16 (ก)) และจากผลของการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล หลังการทำปฏิกิริยามีปริมาณสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 ลดลงจากร้อยละ 5.03 ± 0.28 โดยโมล (ตารางที่ 4.4) เหลือเพียงร้อยละ 2.78 ± 0.10 โดยโมล



ภาพที่ 4.15 สีน้ำตัวอย่างหลังจากทำปฏิกิริยาดำเนินการด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ ร้อยละ 5 โดยโมล $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้นของ H_2O_2 เท่ากับ (ก) 0.1 (ข) 0.3 (ค) 0.5 และ (ง) 0.7 โมลต่อลิตร



ภาพที่ 4.16 สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมลของ (ก) ก่อนการทำปฏิกิริยา และ (ข) หลังการทำปฏิกิริยา

เมื่อนำน้ำตัวอย่างไปวัดสีในหน่วยแพลทินัม-โคบอลต์ที่ความยาวคลื่น 465 นาโนเมตร พบว่าสีของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วย H_2O_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 0.3 0.5 และ 0.7 โมลต่อลิตร เท่ากับ 10 15 1,392 และ 1,114 หน่วยแพลทินัม-โคบอลต์ โดยมาตรฐานคุณภาพน้ำประปาของการประปาส่วนภูมิภาค ตามคำแนะนำขององค์การอนามัยโลก (WHO) ในปี ค.ศ. 2011 กำหนดว่าสีปรากฏต้องมีค่าไม่เกิน 15 หน่วยแพลทินัม-โคบอลต์ [68] ส่งผลให้น้ำที่ผ่านการทำปฏิกิริยาด้วยความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ 0.5 และ 0.7 โมลต่อลิตร มีค่าสีของน้ำที่ผ่านการบำบัดสูงเกินค่ามาตรฐาน ดังนั้นความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่เหมาะสมคือ 0.3 โมลต่อลิตร โดยให้ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน เท่ากับ 6,316 ไมโครโมลต่อชั่วโมง ร้อยละการลดซีไอดี เท่ากับ 28.7 ร้อยละการลดน้ำมันและไขมัน เท่ากับ 20.0 และสี เท่ากับ 15 หน่วยแพลทินัม-โคบอลต์

สมบัติน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบร้อยละ 5 โดยโมล Bi_2O_3/TiO_2 ร่วมกับการเติม H_2O_2 0.3 โมลต่อลิตร ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจางก่อนทำปฏิกิริยา 3.3 เท่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ที่ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำเสียดังกล่าวมีค่าความเป็นกรด-เบส 3.10 ± 0.05 สปุร้อยละ 17.58 ± 0.38 โดยน้ำหนัก กรดไขมันอิสระร้อยละ 7.79 ± 0.03 โดยน้ำหนัก ซีไอดี $19,274 \pm 2,502$ มิลลิกรัมต่อลิตร บีไอดี 20 ± 13 มิลลิกรัมต่อลิตร น้ำมันและไขมัน 250 ± 70 มิลลิกรัมต่อลิตร ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด $12,083 \pm 15$ มิลลิกรัมต่อลิตร และของแข็งแขวนลอยทั้งหมด 13 ± 3 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดขั้นต้นก่อนการเริ่มทำปฏิกิริยา (เจือจาง 3.3 เท่า) พบว่าค่าที่มีการกำหนดมาตรฐานควบคุมคุณภาพน้ำทิ้ง ได้แก่ ซีไอดี บีไอดี น้ำมันและไขมัน ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดมีค่าลดลง แต่อย่างไรก็ตามมีเพียงค่าบีไอดีเท่านั้นที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานควบคุมคุณภาพ ส่วนค่าอื่น ๆ ยังมีคุณภาพต่ำกว่ามาตรฐาน ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า การเพิ่มขึ้นตอนการบำบัด เช่น การบำบัดซ้ำ หรือการบำบัดด้วยกระบวนการอื่น เช่น การออกซิไดซ์สารมลพิษด้วยโอโซน หรือกระบวนการโฟโตเฟนตัน ต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาแก๊สมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ภายใต้ภาวะน้ำเสียเจือจาง 3.3 เท่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 4 กรัมต่อลิตร ความเข้มแสง 5.93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีข้อสรุปดังนี้

1. การบำบัดน้ำเสียขั้นต้นด้วยการเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นทำให้ค่าซีโอดี ซีโอดี น้ำมันและไขมัน และของแข็งแขวนลอยทั้งหมดในน้ำเสียนี้อาจลดลง แต่น้ำเสียที่ผ่านการบำบัดขั้นต้นยังมีคุณภาพต่ำกว่าค่ามาตรฐานควบคุมคุณภาพน้ำทิ้ง โดยกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม
2. การคู่ควบสารกึ่งตัวนำ Bi_2O_3 Nb_2O_5 และ WO_3 กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้น และมีแถบช่องว่างพลังงานลดลง ซึ่งส่งผลเชิงบวกต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนมากที่สุด รองลงมาคือ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2 ตามลำดับ ในส่วนของความสามารถในการลดค่าซีโอดีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบพบว่า WO_3/TiO_2 มีประสิทธิภาพมากที่สุด แต่ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพไม่ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 มากนัก
3. ปริมาณสารกึ่งตัวนำที่คู่ควบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบในช่วงร้อยละ 1 – 8 โดยโมล ส่งผลต่อแก๊สมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนมากที่สุดเท่ากับ 948 ไมโครโมลต่อชั่วโมง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ WO_3/TiO_2 ที่ร้อยละ 5 โดยโมล มีประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีมากที่สุดเท่ากับร้อยละ 29.1

4. ความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่เหมาะสมคือ 0.3 โมลต่อลิตร โดยให้กัมมันตภาพในการผลิตไฮโดรเจนเท่ากับ 6,316 ไมโครโมลต่อชั่วโมง ร้อยละการลดซีโอดีเท่ากับ 28.7 ร้อยละการลดน้ำมันและไขมันเท่ากับ 20.0 และสีเท่ากับ 15 หน่วยแพลทินัม-โคบอลต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาการผลิตไฮโดรเจนพร้อมกับการสลายสารอินทรีย์จากน้ำเสียของการผลิตไบโอดีเซลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดอื่น เช่น

- ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO_2 ด้วยวิธีการเจือด้วยโลหะ เนื่องจากเป็นอีกหนึ่งวิธีที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ และช่วยลดอัตราการเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล [31]
- ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำชนิดอื่นนอกจาก Bi_2O_3 , Nb_2O_5 และ WO_3 เช่น สารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบกว่า เป็นต้น
- เพิ่มการคู่ควบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำจาก 2 ชนิด เป็น 3 ชนิด ในการช่วยลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล
- ศึกษาวิธีการบำบัดน้ำด้วยวิธีอื่นควบคู่ไปกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เช่น การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน หรือกระบวนการโฟโตเฟนตัน เป็นต้น

บรรณานุกรม

- [1] K. Ghasemzadeh, E. Jalilnejad, S.M. Sadati Tilebon, Chapter 12 - Hydrogen Production Technologies From Ethanol, in: A. Basile, A. Iulianelli, F. Dalena, T.N. Veziroğlu (Eds.) Ethanol, Elsevier, (2019) 307-340.
- [2] S. Anchalee, C. Orathai, Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process, 2009.
- [3] Q. Xu, G. Siracusa, S. Di Gregorio, Q. Yuan, COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs), Process Safety and Environmental Protection, 120 (2018) 278-285.
- [4] P. Pansa-Ngat, T. Jedsukontorn, M. Hunsom, Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 78 (2017) 386-394.
- [5] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 5234-5244.
- [6] H. Bahar, Renewables 2017: Analysis and Forecasts to 2022 (Market Report Series), International Energy Agency, (2017).
- [7] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67 (2017) 597-611.
- [8] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, Y. Chao, M.B. Chang, Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects, Applied Catalysis B: Environmental, 85 (2008) 1-9.
- [9] H. Europe, Electrolysers, Hydrogen Europe Industry Secretariat, Belgium, (2017).
- [10] พ. ศรีนาค, การควบคุมมลพิษทางน้ำ, พิมพ์ครั้งที่ 3, มินเซอรัวิส ซัพพลาย, 2556.
- [11] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, ไบโอดีเซล, กระทรวงพลังงาน, 2557. สืบค้นจาก https://www.dede.go.th/ewt_news.php?nid=466&filename=Biodiesel
- [12] B.R. Moser, Biodiesel production, properties, and feedstocks, In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant, 45 (2009) 229-266.

- [13] N.M. Daud, S.R. Sheikh Abdullah, H. Abu Hasan, Z. Yaakob, Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 94 (2015) 487-508.
- [14] T.M.I. Mahlia, Z.A.H.S. Syazmi, M. Mofijur, A.E.P. Abas, M.R. Bilad, H.C. Ong, A.S. Silitonga, Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118 (2020) 109526.
- [15] D. Singh, D. Sharma, S.L. Soni, S. Sharma, D. Kumari, Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review, *Fuel*, 253 (2019) 60-71.
- [16] A. Abbaszadeh Mayvan, B. Ghobadian, An Experimental Investigation of the Effective Parameters on Wet Washing of Biodiesel purification, *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 9 (2014) 1525-1537.
- [17] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R.A. Aziz, N.M.N. Sulaiman, Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Applied Energy*, 88 (2011) 4239-4251.
- [18] S. Low, G. Gan, K. Cheong, Separation of Methyl Ester from Water in a Wet Neutralization Process, *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2 (2011).
- [19] V.B. Veljković, O.S. Stamenković, M.B. Tasić, The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 40-60.
- [20] A. Machulek, S. de Oliveira, M. Osugi, V. Ferreira, F. Quina, R. Dantas, S. Oliveira, G. Casagrande, F. Anaissi, V. Silva, R. Cavalcante, F. Gozzi, D. Ramos, A. Rosa, A.P. Santos, D. Castro, J. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, (2013) 141-166.
- [21] ล. สีคง, โทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตแคตะลิสต์, พิมพ์ครั้งที่ 1, ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2560.
- [22] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [23] H. Liu, W. Guo, Y. Li, S. He, C. He, Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO_2/WO_3 -coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 59-67.
- [24] X. Zong, C. Li, 7 - Photocatalytic water splitting on metal oxide-based

- semiconductor photocatalysts, in: J.C. Védrine (Ed.) Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis, Elsevier, (2018) 355-399.
- [25] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25 (2015) 1-29.
- [26] พ. ประยูรพันธุ์รัตน์, และ ม. หุ่นสม, การผลิตไฮโดรเจนและการขจัดสารมลพิษจากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยพร้อมกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง TiO₂ ที่เจือด้วยโลหะ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2561.
- [27] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12 (2019) 100255.
- [28] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141 (2013) 559-587.
- [29] F. Huang, A. Yan, H. Zhao, Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst, (2016).
- [30] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639.
- [31] S. Islam, S. Nagpure, D.-Y. Kim, S. Rankin, Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, *Inorganics*, 5 (2017).
- [32] C. Yu, L. Wei, J. Chen, Y. Xie, W. Zhou, Q. Fan, Enhancing the Photocatalytic Performance of Commercial TiO₂ Crystals by Coupling with Trace Narrow-Band-Gap Ag₂CO₃, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 5759-5766.
- [33] N. Lakshmana Reddy, S. Emin, M. Valant, M.V. Shankar, Nanostructured Bi₂O₃@TiO₂ photocatalyst for enhanced hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 6627-6636.
- [34] A. Rey, P. García-Muñoz, M.D. Hernández-Alonso, E. Mena, S. García-Rodríguez, F.J. Beltrán, WO₃-TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155 (2014)

- 274-284.
- [35] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153 (2014) 280-288.
- [36] C. Han, L. Yan, W. Zhao, Z. Liu, TiO₂/CeO₂ core/shell heterojunction nanoarrays for highly efficient photoelectrochemical water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 12276-12283.
- [37] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, H.-K. Seo, H.-S. Shin, Solution-processed CeO₂/TiO₂ nanocomposite as potent visible light photocatalyst for the degradation of bromophenol dye, *Chemical Engineering Journal*, 247 (2014) 193-198.
- [38] P.Y. Ayekoe, D. Robert, D.L. Goné, Facile synthesis of TiO₂/Bi₂O₃ heterojunctions for the photocatalytic degradation of water contaminants, *Res Rev J Chem*, 6 (2017) 77-83.
- [39] พ. หมายมั่นสมสุข, บทที่ 2 การเก็บและรักษาสภาพตัวอย่างน้ำ (Sampling and Preservation), การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น, สำนักวิจัยและพัฒนาสิ่งแวดล้อมโรงงานกรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2553.
สืบค้นจาก <http://www2.diw.go.th/research/file.asp>
- [40] A. Mortimer, W.D. Michael, *Fluorescence Microscopy: Light Sources*, Molecular Expressions website, The Florida State University, 2018. Available from <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorosources.html>
- [41] K. Ngamlerdpokin, S. Kumjadpai, P. Chatanon, U. Tungmanee, S. Chuenchuanchom, P. Jaruwat, P. Lertsathitphongs, M. Hunsom, Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 2454-2460.
- [42] J.A. Palomino Romero, F.S.S. Cardoso Junior, R.T. Figueiredo, D.P. Silva, E.B. Cavalcanti, Treatment of Biodiesel Wastewater by Combined Electroflotation and Electrooxidation Processes, *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 2073-2079.
- [43] P. Jaruwat, S. Kongjao, M. Hunsom, Management of biodiesel wastewater by the

- combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 531-537.
- [44] X. Yao, R. Zhao, L. Chen, J. Du, C. Tao, F. Yang, L. Dong, Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over CeO₂ supported on TiO₂: Comparison of anatase, brookite, and rutile, *Applied Catalysis B: Environmental*, 208 (2017) 82-93.
- [45] X. Yao, K. Kang, J. Cao, L. Chen, W. Luo, W. Zhao, J. Rong, Y. Chen, Enhancing the denitration performance and anti-K poisoning ability of CeO₂-TiO₂/P25 catalyst by H₂SO₄ pretreatment: Structure-activity relationship and mechanism study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 269 (2020) 118808.
- [46] S. Sood, A. Umar, S. Kumar Mehta, S. Kumar Kansal, α -Bi₂O₃ nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol, *Ceramics International*, 41 (2015) 3355-3364.
- [47] S. Sood, S.K. Mehta, A.S.K. Sinha, S.K. Kansal, Bi₂O₃/TiO₂ heterostructures: Synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic, ofloxacin, *Chemical Engineering Journal*, 290 (2016) 45-52.
- [48] H. Cheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, B. Xu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 15468-15475.
- [49] X. Jiao, Q. Hao, X. Xia, Z. Wu, W. Lei, Metal organic framework derived Nb₂O₅@C nanoparticles grown on reduced graphene oxide for high-energy lithium ion capacitors, *Chemical Communications*, 55 (2019) 2692-2695.
- [50] J.H. Kang, Y. Myung, J.W. Choi, D.M. Jang, C.W. Lee, J. Park, E.H. Cha, Nb₂O₅ nanowire photoanode sensitized by a composition-tuned CdS_xSe_{1-x} shell, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 8413-8419.
- [51] S.G. Ghugal, S.S. Umare, R. Sasikala, Mineralization of anionic dyes over visible light responsive Cd(x)Zn(y)S-Nb₂O₅ heterostructured photocatalysts, *RSC Advances*, 6 (2016) 64047-64055.
- [52] J. Guo, Y. Li, S. Zhu, Z. Chen, Q. Liu, D. Zhang, W.-J. Moon, D.-M. Song, Synthesis of WO₃@Graphene composite for enhanced photocatalytic oxygen evolution

- from water, RSC Advances, 2 (2012) 1356-1363.
- [53] A. Khataee, H. Aleboyeh, A. Salary, Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles, Journal of Experimental Nanoscience - J EXP NANOSCI, 4 (2009) 121-137.
- [54] C.B. Mane, R.V. Khobare, R.P. Patil, R.P. Pawar, Photocatalytic Degradation of Methyl Red using CeO₂, TiO₂ and CeO₂-TiO₂ Nanocomposite, (2018).
- [55] W.S.A. El-Yazeed, A.I. Ahmed, Photocatalytic activity of mesoporous WO₃/TiO₂ nanocomposites for the photodegradation of methylene blue, Inorganic Chemistry Communications, 105 (2019) 102-111.
- [56] H. Du, Y.-N. Liu, C.-C. Shen, A.-W. Xu, Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production, Chinese Journal of Catalysis, 38 (2017) 1295-1306.
- [57] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) 8751-8760.
- [58] P. Limpachanangkul, T. Jedsukontorn, G. Zhang, L. Liu, M. Hunsom, B. Chalermssinsuwan, Comparative photocatalytic behavior of photocatalysts (TiO₂, SiC, Bi₂O₃, ZnO) for transformation of glycerol to value added compounds, Korean Journal of Chemical Engineering, 36 (2019) 1527-1535.
- [59] Y. Huang, Y. Wei, J. Wang, D. Luo, L. Fan, J. Wu, Controllable fabrication of Bi₂O₃/TiO₂ heterojunction with excellent visible-light responsive photocatalytic performance, Applied Surface Science, 423 (2017) 119-130.
- [60] B. Ma, J. Kim, T. Wang, J. Li, K. Lin, W. Liu, S. Woo, Improvement of photocatalytic oxidation activity on a WO₃/TiO₂ heterojunction composite photocatalyst with broad spectral response, RSC Advances, 5 (2015) 79815-79819.
- [61] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced Hydrophilic Conversion of TiO₂/WO₃ Layered Thin Films, Chemistry of Materials - CHEM MATER, 14 (2002) 4714-4720.
- [62] C. Bueno-Ferrer, S. Parres-Esclapez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium

- oxides, *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 647-653.
- [63] H.-Y. Jiang, P. Li, G. Liu, J. Ye, J. Lin, Synthesis and photocatalytic properties of metastable β -Bi₂O₃ stabilized by surface-coordination effects, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 5119-5125.
- [64] S. Bera, D.-I. Won, S.B. Rawal, H.J. Kang, W.I. Lee, Design of visible-light photocatalysts by coupling of inorganic semiconductors, *Catalysis Today*, 335 (2019) 3-19.
- [65] X. Xin, S. Sun, A. Zhou, M. Wang, Y. Song, Q. Zhao, R. Jia, Sulfadimethoxine photodegradation in UV-C/H₂O₂ system: Reaction kinetics, degradation pathways, and toxicity, *Journal of Water Process Engineering*, 36 (2020) 101293.
- [66] ก. นักบุญ, การสลายฮาโลแอกซีโตไนโตรลีนในน้ำด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2557.
- [67] Y. Zhang, Y. Xiao, J. Zhang, V.W.C. Chang, T.-T. Lim, Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and UV/H₂O₂: Kinetics investigation, pathways and energetic analysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1133-1139.
- [68] มาตรฐานคุณภาพน้ำประปาของการประปาส่วนภูมิภาคตามคำแนะนำขององค์การอนามัยโลก (WHO) ปี 2011, การประปาส่วนภูมิภาค, 2554.
สืบค้นจาก: <https://en.pwa.co.th/download/pwastandard50-1.pdf>
- [69] ก. ทิพย์ศักดิ์, และ พ. ชัยรัตน์อุทัย, ปฏิบัติการเคมีสิ่งแวดล้อม 1, พิมพ์ครั้งที่ 1, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541.
- [70] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, การหาค่า FFA โดยวิธีไทเตรท, กระทรวงพลังงาน.
สืบค้นจาก http://www2.dede.go.th/bett/Activities/KM/FFA_Analysis.pdf
- [71] พ. หมายมั่นสมสุข, บทที่ 6 สี กลิ่นและรส (Color, Odor and Flavor) การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น, สำนักวิจัยและพัฒนาสิ่งแวดล้อมโรงงาน กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2553.
สืบค้นจาก <http://www2.diw.go.th/research/file.asp>



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ก.1 การวิเคราะห์วัฏภาคและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

เครื่องมือวิเคราะห์	: เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
รายละเอียดเครื่องมือ	: รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker
ปริมาณตัวอย่างที่ใช้	: 1.0 กรัม (แบบผง)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

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

ก.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

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

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

กำลังขยาย	: 5,000 เท่า
Landing voltage	: 15 กิโลโวลต์

ก.3 การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

- เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้
(UV Visible Near Infrared Spectrometer)
- รายละเอียดเครื่องมือ : รุ่น Lambda 950 ยี่ห้อ Perkin Elmer
- ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ : 1.0 กรัม (แบบผง)

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

- ช่วงความยาวคลื่น : 300 – 900 นาโนเมตร
- Interval : 0.1 นาโนเมตร



ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์สมบัติของน้ำเสีย

ข.1 การวิเคราะห์หาซีโอดีด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิด (Chemical oxygen demand; COD) [69]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$, AR grade)	Ajax
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4 , 98%, AR grade)	QRec
3. เมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$, AR grade)	QRec
4. ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4 , AR grade)	Poch
5. เฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, AR grade)	Ajax
6. เฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ (Indicator solution)	Merck

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. หลอดย้อยสลายที่มีฝาเกลียว ขนาด 16x100 มิลลิลิตร	Pyrex
2. บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร	Pyrex
3. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร	Pyrex
4. ปิเปตแก้วแบบซีด ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร	Witeg
5. บิวเรตแก้ว ขนาด 10 มิลลิลิตร	Brand
6. ตู้อบไฟฟ้า รุ่น ED115	WTB binder
7. ตะแกรงวางหลอดทดลองสแตนเลส ขนาด 5x10 ช่อง	

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยอบ $K_2Cr_2O_7$ ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิที่ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการชั่งน้ำหนัก $K_2Cr_2O_7$ ปริมาณ 2.4565 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 83.5 มิลลิลิตร และเติม $HgSO_4$ 16.65 กรัม ทิ้งไว้ให้ละลาย จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

2. สารละลายกรดซัลฟิวริกที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย Ag_2SO_4 ปริมาณ 4.4 กรัม ใน conc. H_2SO_4 ปริมาณ 500 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 1 – 2 วัน เพื่อให้ Ag_2SO_4 ละลายหมด
3. สารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) เข้มข้น 0.05 นอร์มัล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 9.8 กรัม ในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตรเติม conc. H_2SO_4 10 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลายและฝาเกลียวด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 20 โดยปริมาตร ก่อนนำไปใช้ทุกครั้ง เพื่อป้องกันการปนเปื้อนสารอินทรีย์
2. ปิเปตน้ำตัวอย่าง 2.5 มิลลิลิตร ใส่หลอดย่อยสลาย เติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 1.5 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เติมซิลเวอร์ซัลเฟต 3.5 มิลลิลิตร ปิดฝาให้แน่นพอดีแล้วทำการกลับหลอดขึ้นลงเพื่อผสมกัน
3. นำหลอดย่อยสลายวางลงในตะแกรงและนำเข้าตู้อบไฟฟ้าที่ตั้งอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบ ทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง
4. เทสารที่อยู่ในหลอดย่อยสลายลงในขวดรูปชมพู่ โดยใช้ น้ำกลั่นฉีดกลั้วสารในหลอดย่อยสลายให้หมด จากนั้นหยดเฟอร์โรอินอินดิเคเตอร์ 1-2 หยด
5. นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต 0.05 นอร์มัล จนกระทั่งได้สีน้ำตาลแดง ทำการบันทึกค่าปริมาตรที่ใช้ไทเทรต
6. ทำแบลนค์ (Blank) ด้วยทุกครั้ง ด้วยวิธีเดียวกับในข้อ 2 - 5 โดยใช้ น้ำกลั่นแทนน้ำตัวอย่าง

การคำนวณ

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

- โดย a คือ ปริมาตร FAS ที่ใช้ในการไทเทรตแบลนค์ (มิลลิลิตร)
 b คือ ปริมาตร FAS ที่ใช้ในการไทเทรตน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
 N คือ ความเข้มข้นของ FAS (นอร์มัล)

ข.2 การวิเคราะห์หาบีโอดี (Biochemical oxygen demand; BOD) [69]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|--|------------|
| 1. แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2 , AR grade) | Ajax |
| 2. เฟอริกคลอไรด์ ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR grade) | QRec |
| 3. แมกนีเซียมซัลเฟต ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR grade) | QRec |
| 4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH , AR grade) | Carlo Erba |
| 5. โซเดียมไอโอดด์ (NaI , AR grade) | Ajax |
| 6. โซเดียมเอไซด์ (NaN_3 , AR grade) | Ajax |
| 7. แมงกานีสซัลเฟต ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR grade) | Ajax |
| 8. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4 , 98%, AR grade) | QRec |
| 9. โซเดียมไธโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR grade) | QRec |
| 10. แป้งมัน | |

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

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

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย CaCl_2 ปริมาณ 6.875 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร
2. สารละลายเฟอริกคลอไรด์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.0625 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร

3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ปริมาณ 5.625 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร
4. สารละลายอัลคาไลน์ ไฮโดรเจนไซเดียมเอไซด์ ตามวิธีเอไซด์ (Azide) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย NaOH ปริมาณ 250 กรัม และ NaI ปริมาณ 67.5 กรัม ด้วยน้ำกลั่น เจือจางให้ได้ปริมาตร 475 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลาย NaN_3 ปริมาณ 10 กรัม ที่ละลายในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร ทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
5. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย $MnSO_4 \cdot H_2O$ ปริมาณ 182 กรัม ในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
6. สารละลายมาตรฐานไฮโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มัล ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
เตรียมโดยละลาย $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ปริมาณ 12.41 กรัม ในน้ำกลั่นต้มที่ทำให้เย็นแล้ว เติม NaOH ปริมาณ 0.5 กรัม จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร (เมื่อนำมาใช้งานให้เจือจางเป็น 0.025 นอร์มัล)
7. น้ำแป้ง (Starch Indicator)
เตรียมโดยละลายแป้งมันปริมาณ 0.6 กรัม ในน้ำกลั่นต้มปริมาตร 100 มิลลิลิตร ทิ้งให้ตกตะกอนข้ามคืน เก็บส่วนที่เป็นน้ำมาหยดด้วยโพลูอิน 2 – 3 หยด

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. เตรียมน้ำที่ใช้สำหรับการเจือจางน้ำตัวอย่าง โดยตวงน้ำกลั่นใส่ในถังน้ำที่สะอาด จากนั้นใส่สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต อย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อน้ำกลั่น 1 ลิตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารอาหารเลี้ยงเชื้อ และทำการเติมออกซิเจนให้กับน้ำโดยใช้ปั๊มอากาศ เป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมง
2. ในการหาค่าบีโอดีของแต่ละน้ำตัวอย่าง จะทำการเตรียมขวดบีโอดี 2 ชุด โดยชุดที่ 1 สำหรับทำการวัดค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำ (Dissolved oxygen; DO) เมื่อเตรียมน้ำตัวอย่างเสร็จทันที (DO_0) และชุดที่ 2 สำหรับทำการวัดค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำเมื่อบ่มเป็นเวลา 5 วัน (DO_5)

3. ปิเปิดน้ำตัวอย่างในปริมาตรที่เหมาะสมลงในขวดบีโอดีที่เตรียมไว้ทั้ง 2 ชุด จากนั้นทำการเติมน้ำที่ใช้สำหรับเจือจางที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1 ค่อย ๆ เทให้น้ำไหลไปตามข้างขวดบีโอดีจนถึงครึ่งคอขวด โดยต้องไม่มีฟองอากาศค้างอยู่ในขวด และทำการปิดจุกแก้ว
4. นำขวดบีโอดีชุดที่ 2 เข้าตู้บ่มควบคุมอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน
5. ในการวิเคราะห์หาค่าออกซิเจนที่ละลายน้ำ เริ่มจากปิเปิดสารละลายแมงกานีสซัลเฟต 2 มิลลิลิตร และตามด้วยสารละลายอัลคาไลน์ ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ 2 มิลลิลิตร โดยจุ่มปิเปิดและปล่อยสารลงใต้ผิวน้ำตัวอย่าง ปิดจุกแก้วโดยต้องไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้น
6. เขย่าขวดบีโอดีคว่ำขึ้นและลงเพื่อให้ผสมเข้าด้วยกัน จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการตกตะกอนสีน้ำตาลจนได้ส่วนใสมากกว่า 100 มิลลิลิตร
7. เติมนครดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร โดยให้ไหลไปตามข้างขวดบีโอดี ทำการปิดจุกแก้วและเขย่าขวดคว่ำขึ้นและลงจนตะกอนสีน้ำตาลหายไป ส่วนน้ำตัวอย่างในขวดบีโอดีจะกลายเป็นสีเหลืองแกมน้ำตาลซึ่งเป็นสีของไอโอดีน
8. ตวงน้ำตัวอย่างออก 97 มิลลิลิตร โดยใช้กระบอกตวง นำน้ำตัวอย่างที่เหลืออยู่ในขวดบีโอดีอีก 203 มิลลิลิตร มาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล จนได้สารละลายสีเหลืองฟางข้าว จึงทำการเติมน้ำแบ่ง 20 หยด ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ และทำการไทเทรตต่อจนสารละลายไม่มีสี
9. ทำซ้ำข้อ 3 - 8 ซ้ำชุดละ 2 ครั้ง

การคำนวณ

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

$$BOD = \frac{DO_0 - DO_5}{b}$$

- โดย a คือ ปริมาตรของสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 นอร์มัล ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)
 b คือ สัดส่วนที่ทำการเจือจางน้ำตัวอย่าง

ข.3 การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำมันและไขมัน (Oil and grease) ด้วยวิธีการสกัดด้วยกรวย [69]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|--|------------|
| 1. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl 37%, AR grade) | Carlo Erba |
| 2. เฮกเซน (C ₆ H ₁₄ , AR grade) | QRec |
| 3. อะซีโตน (C ₃ H ₆ O, AR grade) | QRec |

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

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

ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่าที่สะอาดและแห้งด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง บันทึกน้ำหนักขวดรูปชมพู่เปล่า
2. นำน้ำตัวอย่าง 15 มิลลิลิตร ใส่ในปีกเกอร์แล้วปรับความเป็นกรด-เบสน้ำตัวอย่างให้เท่ากับ 2 หรือต่ำกว่าด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
3. เทน้ำตัวอย่างลงในกรวยแยก ใส่เฮกเซน 30 มิลลิลิตรในกรวยแยกที่มีน้ำตัวอย่างอยู่ ปิดจุกกรวยแยกและเขย่าอย่างแรงเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้นระหว่างเฮกเซนซึ่งจะอยู่ชั้นบน และน้ำซึ่งจะอยู่ชั้นล่าง
4. โขกรวยแยกนำชั้นน้ำเก็บใส่ในปีกเกอร์ที่สะอาดเพื่อนำมาสกัดซ้ำอีกครั้ง ส่วนชั้นเฮกเซนซึ่งมีน้ำมันและไขมันละลายอยู่ให้เก็บไว้ในขวดรูปชมพู่เปล่าที่ทำการบันทึกน้ำหนักแล้ว
5. นำชั้นน้ำที่เก็บไว้จากข้อ 4 มาสกัดซ้ำอีกครั้งด้วยเฮกเซน 15 – 20 มิลลิลิตร โดยสกัดด้วยวิธีที่กล่าวมาข้างต้น
6. นำขวดรูปชมพู่ที่มีเฮกเซนซึ่งมีน้ำมันและไขมันที่ได้จากการสกัด มาอบด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน เพื่อระเหยเฮกเซนออก

7. เมื่อระเหยเฮกเซนหมดแล้ว นำมาทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องในโถดูดความชื้น ชั่งน้ำหนัก ทำการบันทึกน้ำหนักขวดรูปชมพูที่มีน้ำมันและไขมัน

การคำนวณ

$$\text{น้ำมันและไขมัน (มิลลิกรัมต่อลิตร)} = \frac{(b - a) \times 10^6}{\text{ปริมาตรน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)}}$$

- โดย a คือ น้ำหนักขวดรูปชมพูเปล่า (กรัม)
b คือ น้ำหนักขวดรูปชมพูที่มีน้ำมันและไขมัน (กรัม)

ข.4 การวิเคราะห์หาค่าของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (Total suspended solid; TSS) [69]

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

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

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. อบกระดาษกรองใยแก้วเพื่อไล่ความชื้นก่อนนำไปใช้ด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้กระดาษกรองเย็นตัวในโถดูดความชื้น และนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกเป็นค่าน้ำหนักของกระดาษกรอง
2. วางกระดาษกรองลงในกรวยกรองบุชเนอร์ที่ต่อเข้ากับขวดกรองสาร และเครื่องดูดสุญญากาศแล้ว จากนั้นทำการเปิดเครื่องดูดสุญญากาศ

3. ค่อยๆเทน้ำตัวอย่าง 30 มิลลิลิตร ลงในกรวยกรองบุชเนอร์ ปล่อยให้กระดาษกรองถูกดูดจนแห้ง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร แล้วเปิดทิ้งไว้ให้ดูดต่ออีก 3 นาที
4. ส่วนน้ำที่ไหลผ่านกระดาษกรองลงไปในช่วงกรองสารที่อยู่ด้านล่างจะนำไปทำการวิเคราะห์หาของแข็งละลายน้ำซึ่งจะอธิบายวิธีการวิเคราะห์ในข้อ ข.5
5. นำกระดาษกรองไปอบให้แห้งด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้กระดาษกรองเย็นในโถดูดความชื้น และนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกเป็นค่าน้ำหนักของกระดาษกรองและของแข็งแขวนลอยทั้งหมด

การคำนวณ

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

- โดย a คือ น้ำหนักของกระดาษกรอง (กรัม)
 b คือ น้ำหนักของกระดาษกรองและของแข็งแขวนลอยทั้งหมด (กรัม)

ข.5 การวิเคราะห์หาค่าของแข็งละลายน้ำ (Total dissolved solid; TDS) [69]

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|--|----------------|
| 1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204 | Mettler Toledo |
| 2. ตู้อบไฟฟ้า (Oven) รุ่น ED115 | WTB binder |
| 3. ถ้วยระเหยสาร (Evaporating dish) ขนาด 50 มิลลิลิตร | |
| 4. โถดูดความชื้น (Desiccator) | |

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. อบถ้วยระเหยสารให้แห้งก่อนนำไปใช้ด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้ถ้วยระเหยสารเย็นตัวในโถดูดความชื้น และนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกเป็นค่าน้ำหนักเปล่าของถ้วยระเหยสาร
2. นำน้ำตัวอย่างที่ได้จากการทำการวิเคราะห์หาค่าของแข็งแขวนลอยทั้งหมดในข้อ ข.4 ที่รู้ปริมาตรที่แน่นอน เทใส่ในถ้วยระเหยสาร

- นำไปบอบให้แห้งด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 103 – 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน ทิ้งให้ถ้วยระเหยสารเย็นในโถดูดความชื้น และนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกเป็นค่าน้ำหนักของถ้วยระเหยสารและของแข็งละลายน้ำ

การคำนวณ

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

- โดย a คือ น้ำหนักเปล่าของถ้วยระเหยสาร (กรัม)
b คือ น้ำหนักของถ้วยระเหยสารและของแข็งละลายน้ำ (กรัม)

ข.6 การหาค่าสบู่ (Soap) [26]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|---|-------------|
| 1. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl 37%, AR grade) | Carlo Erba |
| 2. ไอโซโพรพานอล (C ₃ H ₈ O, AR grade) | QRec |
| 3. โบรโมฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ (Indicator solution) | Labo Chemie |

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|--------------------------------------|-------|
| 1. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร | Pyrex |
| 2. ปิเปตแก้วแบบซีด ขนาด 10 มิลลิลิตร | Witeg |
| 3. บิวเรตแก้ว ขนาด 50 มิลลิลิตร | Witeg |
| 4. กระจกตวง ขนาด 100 มิลลิลิตร | Witeg |

การเตรียมสารเคมี

- สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มัล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
เตรียมโดยปิเปต conc. HCl ร้อยละ 37 ปริมาตร 0.09 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ปิเปตน้ำตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ และตามด้วยไอโซโพรพานอล 100 มิลลิลิตร ผสมเข้าด้วยกัน
2. หยดโบรมีนฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ 15 - 20 หยด หรือจนได้สารละลายสีฟ้าอ่อน
3. นำสารละลายมาไทเทรตด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.01 นอร์มัล จนได้สารละลายสีเหลืองอ่อน
4. บันทึกค่าปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไทเทรต

การคำนวณ

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

โดย a คือ ปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

ข.7 การหาค่ากรดไขมันอิสระ (Free fatty acid; FFA) [70]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|---|-------------|
| 1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, AR grade) | QRec |
| 2. ไอโซโพรพานอล (C ₃ H ₈ O, AR grade) | QRec |
| 3. โทลูอีน (C ₇ H ₈ , AR grade) | Fisher Sci |
| 4. ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (Indicator solution) | Labo Chemie |

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

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

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มัล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เตรียมโดยละลาย KOH ปริมาณ 0.5611 กรัม ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ชั่งน้ำหนักน้ำตัวอย่าง 2.5 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ในขวดรูปชมพู่ บันทึกค่าน้ำหนักจริงของสารตัวอย่างที่ชั่งได้
2. เติมสารละลายผสมระหว่างไอโซโพรพานอลและโทลูอินในอัตราส่วน 1:1 ปริมาณ 125 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่เตรียมในข้อ 1
3. บีบเติมฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ 2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ที่เตรียมในข้อ 2
4. นำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล จนได้สารละลายสีชมพูอ่อน บันทึกค่าปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

การคำนวณ

$$AV = \frac{56.1 \times N \times V}{m}$$

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

CHULALONGKORN UNIVERSITY

โดย	AV	คือ ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน)
	N	คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล
	V	คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
	m	คือ น้ำหนักน้ำตัวอย่างจริงที่ชั่งได้ (กรัม)

ข.8 การวัดสีของน้ำในหน่วยแพลทินัม-โคบอลต์ (Platinum-cobalt unit) [71]

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|--|----------------|
| 1. โพแทสเซียมคลอโรแพลทิเนต (K_2PtCl_6 , AR grade) | Acros organics |
| 2. โคบอลต์คลอไรด์ ($CoCl_2 \cdot H_2O$, AR grade) | Kanto chemical |
| 3. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl 37%, AR grade) | Carlo Erba |

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|---|-------------------|
| 1. เครื่องวัดการดูดกลืนแสงยูวีและแสงที่ตามองเห็นได้
(UV Visible Spectrophotometer) รุ่น V530 | Jasco |
| 2. คิวเวทท์ ควอตซ์ ขนาด 3.5 มิลลิลิตร จำนวน 1 คู่ | Starna Scientific |
| 3. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 50 และ 500 มิลลิลิตร | Witeg |
| 4. ปิเปตแก้วแบบขีด ขนาด 1 2 5 และ 10 มิลลิลิตร | HBG |

การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานคลอโรแพลทิเนต 500 หน่วยสี (Color Unit)
เตรียมโดยละลาย K_2PtCl_6 0.623 กรัม และ $CoCl_2 \cdot H_2O$ 0.5 กรัม ในน้ำกลั่นที่มี conc. HCl ละลายอยู่ 50 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร
2. การเตรียมอนุกรมของสารละลายมาตรฐานคลอโรแพลทิเนตที่หน่วยสีต่างๆ สามารถทำได้
ดังตารางภาคผนวกที่ ข.1

ตารางภาคผนวกที่ ข.1 การเตรียมอนุกรมของสารละลายมาตรฐานที่ 0 - 500 หน่วยสี

หน่วยสี (Color Unit)	ปริมาณสารละลายมาตรฐานคลอโรแพลทินेट 500 หน่วยสี ที่นำมาปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร (มิลลิลิตร)
500	50.0
400	40.0
200	20.0
100	10.0
50	5.0
40	4.0
20	2.0
10	1.0
5	0.5
0	0.0

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) โดยวัดค่าดูดกลืนแสงของอนุกรมสารละลายมาตรฐานที่เตรียมได้ในตารางภาคผนวกที่ 1 ที่ความยาวคลื่น 465 นาโนเมตร
2. นำน้ำตัวอย่างที่เจือจางด้วยน้ำกลั่นอย่างเหมาะสมใส่ในคิวเวทท์มาวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 465 นาโนเมตร โดยใช้น้ำกลั่นใส่คิวเวทท์อีกอันเพื่อใช้เป็นแบลนด์
3. นำค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ที่ได้มาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาค่าหน่วยสีของตัวอย่างน้ำ

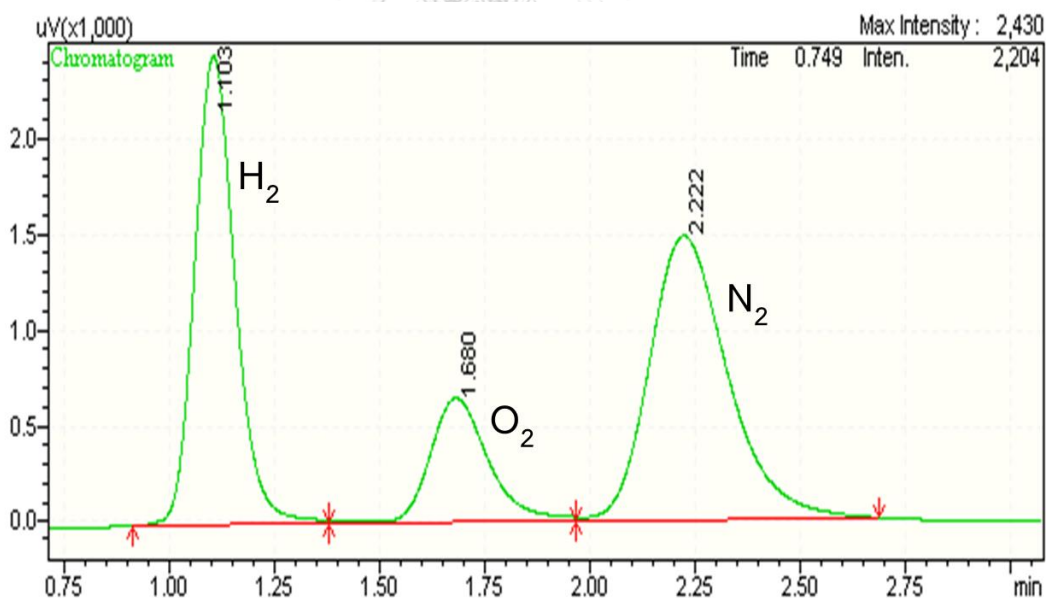
ภาคผนวก ค
การวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

เครื่องมือวิเคราะห์ : เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

ชนิดตัวตรวจวัด : Thermal Conductivity Detector (TCD)

คอลัมน์ : Molecular Sieve 5A Packed column

ภาพภาคผนวกที่ ค.1 แสดงปริมาณแก๊สตัวอย่างที่เกิดขึ้นในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ซึ่งแก๊สที่ได้ประกอบไปด้วยไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยสามารถคำนวณปริมาณไฮโดรเจนได้จากพื้นที่ใต้ยอดกราฟไฮโดรเจน โดยเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้ยอดกราฟของแก๊สผสมมาตรฐาน (CH_4 1%, H_2 1%, CO_2 1%, C_2H_6 1% and C_2H_4 1% in Ar balance) ร้อยละ 1 โดยปริมาตร



ภาพภาคผนวกที่ ค.1 โครมาโทแกรมของแก๊สตัวอย่างโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกึ่งตัวนำแบบคู่ควบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่ร้อยละ 5 โดยโมล ร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

แก๊สตัวพา (Carrier gas) : Argon gas ที่ 30 มิลลิลิตรต่อนาที

อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด : 100 องศาเซลเซียส

โปรแกรมอุณหภูมิ : 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

กระแสเครื่องตรวจวัด : 50 มิลลิแอมแปร์

การคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจน

เมื่อ มวลโมเลกุลของไฮโดรเจน = 2.02 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่นของไฮโดรเจน = 0.0899 กรัมต่อลิตร

ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แก้ว = 0.4 ลิตร

เวลาในการทำปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง

พื้นที่ใต้ยอดกราฟของไฮโดรเจนจากแก๊สผสมมาตรฐาน (S_{std}) = 79,764.9

พื้นที่ใต้ยอดกราฟของไฮโดรเจนจากแก๊สตัวอย่าง (S_{sample}) = 16,667.4

โดย	S_{std}	79,764.9	คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ	=	1	โดยปริมาตร/ปริมาตร
ทำให้	S_{sample}	16,667.4	คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ	=	16,667.4/79,764.9	
				=	0.2090	โดยปริมาตร/ปริมาตร
			คิดเป็นไฮโดรเจนร้อยละ	=	0.2090 × 0.0899	
				=	0.0188	โดยน้ำหนัก/ปริมาตร

ถ้าคิดเป็นส่วนในล้านส่วนหรือมิลลิกรัมต่อลิตร

100 ส่วน = 0.0188

1,000,000 ส่วน = 188 มิลลิกรัม/ปริมาตร

เมื่อหารด้วยมวลโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะได้

= 188/2.02

= 93.1 มิลลิโมล/ลิตร

= 93,100 ไมโครโมล/ลิตร

เมื่อคูณด้วยปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะได้

= 93,100 × 0.4

ดังนั้น ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้	=	37,240 ไมโครโมล
และมีอัตราการผลิตไฮโดรเจน	=	37,240/4
	=	9,310 ไมโครโมลต่อชั่วโมง



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ณภัทร ชื่นอังกูร
วัน เดือน ปี เกิด	5 กุมภาพันธ์ 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสารวิทยา ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	41/103 หมู่3 หมู่บ้านแมกไม้-ออเงิน ถนนเพิ่มสิน-ออเงิน แขวงคลองถนน เขตสายไหม กรุงเทพมหานคร 10220
ผลงานตีพิมพ์	เข้าร่วมการนำเสนอผลงานทางวิชาการในงาน "การประชุมวิชาการ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 45 (วทท45)" ณ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง จังหวัดเชียงราย ประเทศไทย