

การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้  
ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิล

PHOTOELECTROCATALYSIS DEGRADATION OF ORGANIC  
COMPOUNDS USING FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> FILM ELECTRODE  
UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

ธวัชชัย จูฑามาศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส  
โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิล

ธวัชชัย จูทามาต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิลิเบิล
ชื่อ- นามสกุล	นายรัชชัย จุฑามาศ
สาขาวิชา	เคมีนวัตกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ฉัตรชัย พลเชียว, D. Eng.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชัชวาลิ กะลัมพะเทติ, Ph.D.
ปีการศึกษา	2557

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือ การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำ โดยแบ่งการทดลองเป็นสองส่วนตามชนิดการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษที่แตกต่างกัน ในส่วนแรกใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำสำหรับการกำจัดด้วยปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรออกซิเดชัน ที่ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำผสม FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ภายใต้สภาวะเร่งจากศักย์ไฟฟ้าและแสงวิลิเบิล โดยการศึกษาสภาวะผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด ออกซาลิก สภาพความเป็นกรด-เบส ขนาดของขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดกรดออกซาลิกใช้เครื่อง UV-VIS spectrophotometer สำหรับติดตามปริมาณของกรด ออกซาลิกที่ถูกกำจัดที่เวลาต่างๆ เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนทั้งหมด (TOC) นำมาใช้ในการยืนยันการกำจัดกรดออกซาลิกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทร-คะตะไลซิสคือสามารถกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1 mM ค่า pH เท่ากับ 8 ใช้ขั้วไฟฟ้าขนาดที่ใหญ่กว่า โดยสามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ถึงร้อยละ 70 ในช่วงเวลา 3 ชั่วโมง ในส่วนที่สองใช้สารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง โดยการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดเช่น ค่าความเป็นกรด-เบส ค่าศักย์ไฟฟ้า และจำนวนแหล่งกำเนิดแสงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดให้ที่ดีที่สุด เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) ถูกนำมาใช้สำหรับการศึกษากลไกในการกำจัด CHP ว่าได้เปลี่ยนเป็นสารใดในระหว่างกระบวนการกำจัด จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด

สาร CHP โดยสารสามารถกำจัด CHP ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ให้หมด 100% ในเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่ง CHP จะถูกเปลี่ยนไปเป็น อะซิโตนินอน(AP) และ ไดเมทิลฟีนิลคาร์บีนอล(DMPC) และ จะถูกกำจัดให้หมด 100% ในช่วงเวลา 3 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาค่าปริมาณ ออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์(COD) จากกระบวนการกำจัดด้วยเพื่อยืนยันว่า กระบวนการกำจัดสามารถเปลี่ยน CHP ไปเป็น  $CO_2$  ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าในกระบวนการกำจัด CHP สามารถลดค่า COD จาก  $240 \text{ mgO}_2/\text{L}$  เป็น  $40 \text{ mgO}_2/\text{L}$  ในเวลา 6 ชั่วโมง ที่สำคัญคือในงานวิจัย นี้ได้ใช้แผ่นเซลล์สุริยะเพื่อเป็นหน่วยให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบ ซึ่งเป็นการทำให้จัดระบบได้ง่ายขึ้นและ ลดต้นทุนของกระบวนการในการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง และได้ผลการกำจัด CHP ถึง 100 % ใน เวลา 2 ชั่วโมง และสามารถลด ผลิตภัณฑ์ AP และ DMPC ได้ถึง 30 % ในเวลา 6 ชั่วโมง

จากผลวิจัยสามารถสรุปได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ได้พัฒนาขึ้นโดยใช้ ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  นี้ประสบความสำเร็จในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย และ ประหยัดงบประมาณ เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสีย ต่อไป

คำสำคัญ: โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส, การกำจัดกรดออกซาลิก, อนุมูลไฮดรอกซิลออกไซด์, สภาวะเร่งด้วยแสงวิลิเบิล

<b>Thesis Title</b>	Photoelectrocatalysis Degradation of Organic Compounds Using FTO/WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> Film Electrode under Visible Light Irradiation
<b>Name-Surname</b>	Mr. Thawatchai Juthamat
<b>Program</b>	Innovative Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Chatchai Ponchio, D. Eng.
<b>Thesis Co-advisor</b>	Assistant Professor Chatvalee Kalumbhaheti, Ph.D.
<b>Academic Year</b>	2014

## ABSTRACT

This research was aimed to develop the photoelectrocatalysis technique (PEC) for degrading organic compounds generally found in water. The development was separated into two parts in accord with different toxicity types of organic compound degradation. In the first part, oxalic acid was used as low toxicity organic compound sample degraded by photoelectro-oxidation reaction at a FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> semiconductor electrode under bias potential and visible light irradiation. The effects of initial concentration of oxalic acid, pH value, electrode size and bias potential and so on were studied for the highest efficiency of oxalic acid degradation. UV-VIS spectrophotometer was used to monitor oxalic acid content with time function. Total organic carbon (TOC) instrument was used to confirm the conversion of oxalic acid to carbon dioxide production. The results showed that with the optimum condition for the degradation of oxalic acid led to the degradation of oxalic acid with the initial concentration of 1mM, the pH value of 8, with the larger electrode size and the degradation of oxalic acid could reach to 70% in 3 hrs. In the second part, cumenehydroperoxide (CHP) was used as high toxicity organic compound sample and the following conditions were studied: pH value, applied potential and number of light source to enhance the CHP degradation efficiency. Here the high Performance Liquid Chromatography (HPLC) instrument was used to study the path way of CHP degradation as well as the product generation process. The result showed that FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode presented high efficiency for 100 ppm of CHP with 100% degradation and converted to acetophenone(AP) and dimethylphenylcarbinol (DMPC) as lower toxicity in 1 hr. The AP and DMPC were also 100% degraded with time function of 3 and 5 hrs., respectively. Moreover, Chemical oxygen demand (COD) parameter was monitored to confirm the

CHP conversion to  $\text{CO}_2$  efficiency. The COD value was also reduced from 240 to 40  $\text{mgO}_2/\text{L}$  in 6hrs. Most importantly, the use of solar cell as potential unit in this study enhanced the practical system manament and cost saving in further application with the result of high efficiency of 100% CHP degradation in 2 hrs and the reduction of 30% of AP, DMPC in 6 hrs.

From the results, it can be concluded that the developed PEC technique with  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  electrode is a successful means for organic compound degradation. It is simple, economical and suitable for further application in waste water treatment process.

**Keywords:** Photoelectrocatalysis; Oxalic acid degradation, Cumenehydroperoxide,  
Visible light irradiation



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ดร.ฉัตรชัย พลเจริญ ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. ชัชวาลิ กะลัมพะเหติ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.สิงห์โต สกกุลเขมฤทัย ประธาน กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.สมพร มุลมั่งมี กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษา ตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัยขอ กราบขอพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนวิจัย ทุนพัฒนานักวิจัย เพื่ออุตสาหกรรม (พวอ) และสถาบันวิจัย ปตท. ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ ห้องปฏิบัติการโฟโตอิเล็กโตร-คะตะไลซิส และให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ ต่างๆ รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่าง รวมทั้งอำนวยความสะดวกในการทำการทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วง ไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจเสมอมา ขอขอบคุณอาจารย์ทุกๆท่าน ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำการวิจัย จนกระทั่งมีวันนี้ และขอขอบคุณเพื่อนๆกลุ่มโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสทุกคนที่ช่วยเป็นกำลังใจจนประสบความสำเร็จ ตามที่ได้หวังไว้



ธวัชชัย จุฑามาศ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(5)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
สารบัญตาราง.....	(11)
สารบัญภาพ.....	(12)
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	17
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	19
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	19
1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์.....	19
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	22
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
2.1 สารปนเปื้อนที่ทำให้เกิดน้ำเสีย.....	23
2.2 ข้อมูลสารเคมี อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม.....	24
2.3 การบำบัดน้ำเสีย.....	25
2.4 หลักการของโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับกำจัดสารอินทรีย์.....	28
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	34
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	34
3.2 การทดลอง.....	38
3.2.1 เตรียมสารละลายสารกึ่งตัวนำเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้า.....	38



## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.2.2 เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ .....	38
3.2.3 การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	40
3.2.3.1 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำ.....	40
3.2.3.2 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง.....	45
บทที่4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	50
4.1 ผลการศึกษาและเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	50
4.1.1 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและสารละลายอินทรีย์ขั้วไฟฟ้าทำงาน.....	50
4.1.2 การศึกษาปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการออกซิเดชันของกรดออกซาลิก.....	51
4.2 การกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษน้อยด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	52
4.2.1 การศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	53
4.2.2 การศึกษากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิก.....	55
4.2.3 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก.....	57
4.2.4 การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก.....	58
4.2.5 การศึกษาผลของค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก.....	60
4.2.6 การศึกษานาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก.....	62
4.2.7 การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดออกซาลิกที่ใช้ในการกำจัดด้วยเทคนิค PEC.....	64
4.2.8 การศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะในการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC.....	65
4.3 การกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษมากด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	67

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1 ศึกษาการเกิดโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์.....	67
4.3.2 การศึกษาการกำจัดควิมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....	69
4.3.3 การศึกษาการจัด CHP ด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานที่ต่างชนิดกัน.....	79
4.3.4 การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดควิมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์.....	81
4.3.5 การศึกษาการจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยการประยุกต์การให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ.....	83
บทที่ 5 สรุปผลการวิจารณ์และข้อเสนอแนะ.....	89
บรรณานุกรม.....	91
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก ผลงานโปสเตอร์.....	96
ประวัติผู้เขียน.....	99

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1	แสดงผลของค่าพีเอชกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC.....	60
ตารางที่ 4.2	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการทดลองกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก.....	62
ตารางที่ 4.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของขั้วไฟฟ้า FTO/WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> ที่ตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนกระจก FTO ที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิกกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก.....	63
ตารางที่ 4.4	แสดงผลของความเข้มข้นเริ่มต้นกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก.....	64
ตารางที่ 4.5	ตารางแสดงพื้นที่ที่ได้พีคของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ขั้วไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า.....	76
ตารางที่ 4.6	ตารางแสดงความเข้มข้นของสารในการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8 , ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ขั้วไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า.....	77
ตารางที่ 4.7	ตารางแสดงพื้นที่ที่ได้พีคของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ E= 5.5 V pH 8 , 3 ขั้วไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์.....	85
ตารางที่ 4.8	ตารางแสดงความเข้มข้นของสารในการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ E= 5.5 V pH 8 , 3 ขั้วไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์.....	85

## สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1	แสดงการเกิดปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์ เช่น กรดออกซาลิกและฟีนอล บนผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	20
รูปที่ 1.2	แสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อศึกษาการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	21
รูปที่ 1.3	แสดงการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสร่วมกับเซลล์สุริยะสำหรับการกำจัดน้ำเสีย.....	21
รูปที่ 2.1	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ.....	28
รูปที่ 2.2	แสดงปริมาณของแสงช่วงความยาวคลื่นต่างๆในแสงอาทิตย์.....	29
รูปที่ 2.3	ตัวอย่างค่า Band gap energy ( $E_g$ ) ของสารกึ่งตัวนำ.....	30
รูปที่ 2.4	แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่บริเวณผิวสารกึ่งตัวนำ.....	31
รูปที่ 2.5	หลักการของโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับกำจัดสารอินทรีย์.....	31
รูปที่ 2.6	แสดงการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแทนเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า Potentiostat.....	32
รูปที่ 3.1	วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/ $WO_3$ / $BiVO_4$ ด้วยเทคนิค spin coating.....	39
รูปที่ 3.2	แสดงการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	40
รูปที่ 3.3	แสดงการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	44
รูปที่ 3.4	แสดงศึกษาการเกิดโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene Hydroperoxide; CHP).....	45
รูปที่ 3.5	การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	46
รูปที่ 3.6	การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดของขั้วไฟฟ้า.....	47
รูปที่ 3.7	การกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M $Na_2SO_4$ โดยทำการปรับ pH 8 และ 12 ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	48

## สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 3.8 การกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 8 โดยประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....49
- รูปที่ 4.1 แสดง Cyclic voltammograms เพื่อเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> (A) water pH 7 (0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (B) oxalic acid (1mM) pH 7 ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 – 1.0 V vs Ag/AgCl , scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิล.....50
- รูปที่ 4.2 แสดง Cyclic voltammograms ที่ได้จากการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในสารละลาย 1mM Oxalic acid pH 7 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 – 1.0 V vs Ag/AgCl , scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง.....51
- รูปที่ 4.3 แสดง Amperograms เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ที่ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในสารละลาย 1 mM Oxalic acid ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V vs Ag/AgCl ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง.....52
- รูปที่ 4.4 (A) แสดง Absorption spectra ของกรดออกซาลิก (B) แสดงความสัมพันธ์การลดลงของกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 8 กับเวลาที่ใช้ในการกำจัดด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....53
- รูปที่ 4.5 (A) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่อยู่ในสารละลายกับเวลาที่ผ่านไป ในการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ด้วยเครื่อง TOC (B) แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัด 1 mM Oxalic acid (OA) in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 8 ด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/ WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ด้วยเครื่อง TOC.....55
- รูปที่ 4.6 แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ภายใต้สภาวะ (PEC), (EC) และ (PC).....56
- รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 และใช้แสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 100W ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....57

## สารบัญญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.8	แสดงแผนภูมิแท่งค่าพีเอชกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V และใช้แสงวิสิเบิล 100 W ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	59
รูปที่ 4.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงในช่วงที่ตามองเห็นกับค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V, pH 8 ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	61
รูปที่ 4.10	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันกับค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V, pH 8 ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....	63
รูปที่ 4.11	เป็นกราฟที่แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC โดยใช้แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันเทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัดแต่ละช่วงเวลา.....	65
รูปที่ 4.12	Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> ในสารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 – 1.5 V vs Ag/AgCl , scan rate 100mV/sภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสงโดยใช้แสงจากหลอดทั้งสแตนด์ (แสงในช่วงวิสิเบิล).....	68
รูปที่ 4.13	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายCHP ที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	70
รูปที่ 4.14	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายDMPCที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 30 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	70
รูปที่ 4.15	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายAPที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 30 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	71
รูปที่ 4.16	แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลายผสม CHP , DMPCและAPที่ความเข้มข้น 5 ppm ในสารละลาย 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	72

## สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.17 แสดงค่าการดูดกลืนแสง ของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8 ,ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....73
- รูปที่ 4.18 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ CHP ด้วยเทคนิค HPLC.....74
- รูปที่ 4.19 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ DMPC ด้วยเทคนิค HPLC.....75
- รูปที่ 4.20 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ AP ด้วยเทคนิค HPLC.....75
- รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความเข้มข้นของสาร CHP ที่ลดลงในการกำจัดสาร CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8 ,ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า.....78
- รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ค่า COD ณ เวลาในการกำจัดต่างๆโดยการกำจัด CHP ด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า.....79
- รูปที่ 4.23 แสดงการเปรียบเทียบการกำจัด CHP ด้วยขั้วไฟฟ้า  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  กับขั้วไฟฟ้า FTO อย่างเดียว ที่ความเข้มข้น CHP 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร , pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสในช่วงเวลา 180 นาที.....80
- รูปที่ 4.24 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8 ,ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส.....82

## สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.25 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 12 , ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....82
- รูปที่ 4.26 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์การให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ E=5.5 V pH 8 , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส.....84
- รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์ค่า COD ณ เวลาในการกำจัดต่างๆโดยการกำจัด CHP ด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ.....86
- รูปที่ 4.28 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน (A) ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (B) ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ.....87



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โรงงานอุตสาหกรรมทั่วไปใช้น้ำในปริมาณมากน้อยแตกต่างกัน น้ำที่ใช้ทำความสะอาด เครื่องมือและพื้นที่ในโรงงาน และน้ำทิ้งจากโรงงาน จะเป็นน้ำเสียไหลลงสู่แม่น้ำลำคลอง บางโรงงานอาจมีวัสดุเหลือจากผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมบางประเภทปนไปกับน้ำทิ้ง ทั้งหมดนี้เป็นเหตุ ให้น้ำในแม่น้ำลำคลองเน่า สังกัดเหม็น มีสารพิษปะปนอยู่กลายเป็นมลภาวะที่เป็นพิษต่อ สิ่งแวดล้อมบริเวณนั้น น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ น้ำทิ้งจากระบบการผลิต ระบบการหล่อ เย็น อาคารที่อยู่อาศัยและที่ทำการร้านค้าและโรงอาหารสารที่ปะปนมาอาจจะเป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ กรด-ด่าง โลหะหนัก สารเคมีต่าง ๆ สารกัมมันตภาพรังสี สารพิษ ดินทรายและสิ่ง ปลูกุลอื่น ๆ ซึ่งเมื่อทิ้งลงในแม่น้ำลำคลอง จะทำให้เพิ่มปริมาณสารเหล่านั้นหรือเกิดการเป็นพิษกับ สิ่งมีชีวิตในน้ำ เกิดการเน่าเหม็น เกิดสี กลิ่น และความไม่น่าดู

ในน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิต จากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น โรงงาน ปลาแปน โรงงานผลิตภัณฑ์นม โรงโม่แป้ง โรงงานทำอาหารกระป๋อง จะมีการปนเปื้อนของ สารอินทรีย์ทั้งที่ไม่มีพิษและมีพิษ ซึ่งได้แก่ สารอินทรีย์พวก กรดออกซาลิก โปรตีน คาร์โบไฮเดรต ยูเรีย ยามาแมลง สารเคมีที่ใช้ตามโรงงานต่าง ๆ ผงซักฟอกและสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่เป็นภัยต่อคน สัตว์ และพืช เป็นต้น สารอินทรีย์เหล่านี้มีทั้งพวกที่สามารถสลายได้ด้วยการกระทำของจุลินทรีย์ และที่ไม่ สามารถย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ พวกที่ย่อยสลายได้การย่อยสลายต้องอาศัยแบคทีเรียในน้ำที่ใช้ ออกซิเจนซึ่งละลายในน้ำ เมื่อออกซิเจนในแหล่งน้ำหมดไปจะทำให้แบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน เจริญเติบโต และเพิ่มจำนวนอย่างรวดเร็ว จนทำให้เกิดน้ำเน่า มีกลิ่นเหม็น สารอินทรีย์พวกนี้ได้จาก โรงงานน้ำตาล โรงงานกระดาษ น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทปิโตรเลียมจะมีสารประกอบ อินทรีย์ที่มีวงแหวน อโรมาติก เช่น ฟีนอล ถูกปล่อยออกมาสู่แหล่งน้ำจะมีความเป็นพิษสูงต่อ สิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำและสิ่งแวดล้อมด้วยซึ่งสารอินทรีย์ดังกล่าวจะถูกบำบัดโดยใช้ Activated sludge เป็นวิธีบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีการทางชีววิทยา โดยใช้แบคทีเรียพวกที่ใช้ออกซิเจน (Aerobic Bacteria) เป็นตัวหลักในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ระบบแอกทิเวเตดสลัดจ์เป็นระบบบำบัดน้ำเสียที่ นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย สามารถบำบัดได้ทั้งน้ำเสียชุมชนและน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม แต่ การเดินระบบประเภทนี้จะมีความยุ่งยากซับซ้อน เนื่องจากจำเป็นต้องมีการควบคุมสภาวะแวดล้อม

และลักษณะทางกายภาพต่าง ๆ ให้เหมาะสมแก่การทำงานและการเพิ่มจำนวนของจุลินทรีย์ เพื่อให้ระบบมีประสิทธิภาพในการบำบัดสูงสุด แต่อย่างไรก็ตามเชื้อเหล่านี้ไม่สามารถทนต่อสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงได้ ถ้าเชื้อตายระบบบำบัดน้ำเสียในโรงงานก็ไม่สามารถทำงานได้ จึงได้ทำการแก้ปัญหาดังกล่าวโดยใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสารพิษจากสารอินทรีย์ดังกล่าวออกจากน้ำเสียก่อนที่จะเข้าสู่บำบัดรวม อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวจะมีค่าใช้จ่ายสูง และต้องเปลี่ยนถ่านกัมมันต์บ่อยๆและถ่านดังกล่าวหลังจากดูดซับสารพิษเหล่านั้นต้องกลายเป็นของเสียอันตราย และต้องมีค่าใช้จ่ายในการกำจัดเพิ่มเติมอีก ดังนั้นการเลือกเทคโนโลยีการบำบัดใหม่ ที่มีของเสียเหลือจากการบำบัดน้อยที่สุด น่าจะเป็นแนวทางเลือกที่ดีในการแก้ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมให้กับโรงงาน ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสมาเพื่อใช้กำจัดสารประกอบอินทรีย์ โดยการตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนขั้วไฟฟ้าที่นำไฟฟ้าได้ แล้วกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วยการให้แสงและศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับการสนใจอย่างมากในด้านการประยุกต์ใช้กับงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม โดยมีจุดเด่นของเทคนิคคือ มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สูง ประหยัดเพราะใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์แทนการใช้ไฟฟ้าตามอาคารซึ่งเป็นการพัฒนาการใช้พลังงานทดแทนเพื่อช่วยลดค่าใช้จ่ายของบริษัทในส่วนของกระบวนการกำจัดสารปนเปื้อนได้เป็นอย่างดี และที่สำคัญในกระบวนการกำจัดจะเสร็จสิ้นในกระบวนการเดียวโดยไม่ต้องมีขั้นตอนการกำจัดสารที่เหลือจากกระบวนการ ซึ่งหัวใจสำคัญของการพัฒนาเทคนิคดังกล่าวนี้คือการพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดกลืนแสงและออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในสารละลายให้ได้มากที่สุด จากการศึกษาได้มีการพัฒนาในส่วนดังกล่าวกันอย่างแพร่หลาย เช่น การใช้  $\text{TiO}_2$  หรือ  $\text{ZnO}$  ในการกำจัดสารประกอบฟีนอล[1-3] แต่เนื่องจากสารกึ่งตัวนำดังกล่าวจะดูดกลืนได้เฉพาะในช่วง แสงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งมีปริมาณน้อยในแสงอาทิตย์ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดไม่มากนัก จึงต้องมีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้มีคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล(visible light) ที่มีปริมาณมากที่สุด ในแสงอาทิตย์ ซึ่งสามารถทำได้ โดยการเติมสารที่มีสมบัติช่วยในการดูดกลืนแสงวิสิเบิล เช่น การเติมสีย้อม(dye),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carbon nanotube ลงใน  $\text{TiO}_2$  [4-6] ดังนั้นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการดูดกลืนแสงวิสิเบิลจึงได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อลดจุดด้อยดังกล่าวโดยเฉพาะอย่างยิ่ง  $\text{BiVO}_4$  ซึ่งมีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล และมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ได้เป็นอย่างดี [7-9] โดยเฉพาะงานวิจัยนี้ได้พัฒนาสมบัติของสารกึ่งตัวนำ  $\text{BiVO}_4$  ร่วมกับสารกึ่งตัวนำอื่นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในปฏิกิริยาต่างๆ [10-13] ซึ่งล่าสุดได้พัฒนาสารกึ่งตัวนำดังกล่าวสำหรับกำจัดสารปนเปื้อนจากสีย้อมได้สำเร็จ [10] ดังนั้นผู้วิจัยมีความมั่นใจเป็นอย่างยิ่งว่าองค์ความรู้ที่มีจะสามารถนำมาพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเพื่อ

การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ โดยเลือกกรดออกซาลิกเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำ และสารประกอบฟีนอลเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่เป็นพิษสูง เพื่อใช้เป็นกรณีศึกษา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1.2.1 พัฒนาขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้กำจัดสารประกอบอินทรีย์ (กรดออกซาลิก, ฟีนอล) ด้วยเทคนิคโพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

1.2.2 พัฒนาชุดต้นแบบเพื่อใช้บำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรม เพื่อช่วยฟื้นฟูสภาพแหล่งน้ำให้กลับมาใช้ประโยชน์ได้ โดยใช้หลักการเปลี่ยนพลังงานที่มีอยู่ในธรรมชาติมาใช้ประโยชน์ให้เต็มที่

## 1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาการตรึงสารกึ่งตัวนำให้เป็นฟิล์มบางลงบนกระจกที่สามารถนำไฟฟ้าได้เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำในการกำจัดสารอินทรีย์

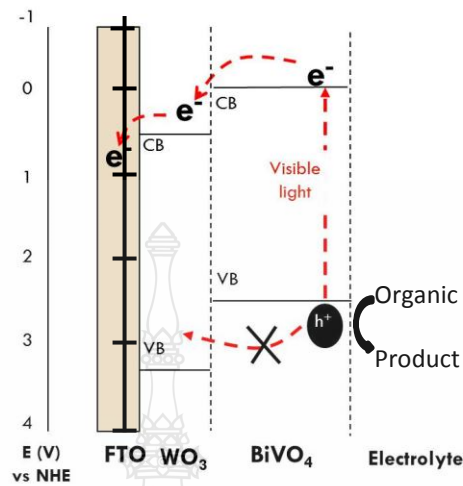
1.3.2 ศึกษาปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ภายใต้สถานะที่มีแสงเป็นตัวเร่ง ศึกษาสถานะต่างๆที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิค UV/Vis spectrophotometry และ High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

1.3.3 ออกแบบเซลล์โพโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสเพื่อประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม และศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะประยุกต์ใช้เซลล์แสงอาทิตย์มาเป็นตัวให้ศักย์ไฟฟ้าแทนเครื่องให้ศักย์ไฟฟ้า

## 1.4 กรอบแนวความคิดของวิทยานิพนธ์

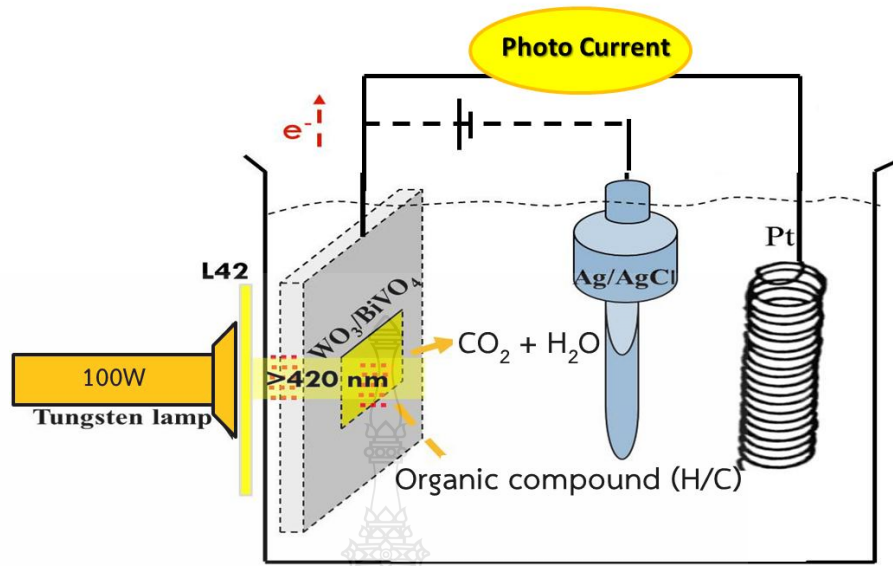
โดยอาศัยสมบัติพิเศษของสารกึ่งตัวนำที่เมื่อได้รับพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมจะเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) จากแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) ไปสู่แถบการนำ (conduction band, CB) ในขณะเดียวกันที่แถบวาเลนซ์ก็จะเกิดช่องว่าง (hole,  $h^+$ ) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์ ฉะนั้นสารที่อยู่บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำดังกล่าว จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเป็นพิเศษ และที่สำคัญคือเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมเข้าไป จะทำให้เกิดการส่งผ่านประจุ

(อิเล็กตรอนและช่องว่าง) ได้ดีมากขึ้นเราเรียกเทคนิคนี้ว่า “โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส” ดังแสดงในรูปที่ 1.1 แสดงกระบวนการส่งผ่านประจุที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า



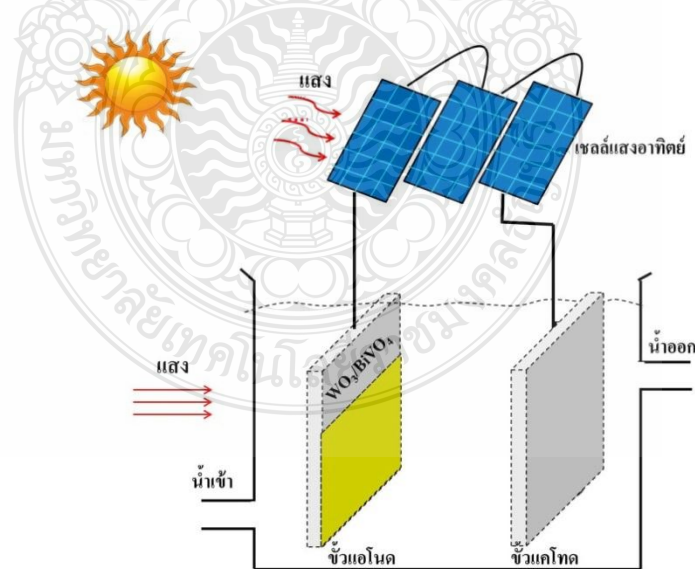
รูปที่ 1.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์ เช่น กรดออกซาลิกและฟีนอล บนผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาสารกึ่งตัวนำที่สามารถตอบสนองกับแสงวิสิเบิลซึ่งมีปริมาณมากที่สุด ในแสงอาทิตย์ เช่น  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{WO}_3$  ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพราะมีประสิทธิภาพในช่วงแสงวิสิเบิล (visible light) และได้มีการประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำกับการออกซิไดซ์สารตัวอย่างกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งจากผลงานวิจัยที่ผ่านมา ได้ศึกษาการตรึงฟิล์มผสมระหว่าง  $\text{BiVO}_4$  กับ  $\text{WO}_3$  ลงบนแผ่นกระจกที่ใสแสงผ่านได้และสามารถนำไฟฟ้าได้ เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์น้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจน จากงานวิจัยดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการทำให้เกิดช่องว่าง (hole,  $h^+$ ) สามารถออกซิไดซ์น้ำให้เป็นก๊าซออกซิเจนได้เป็นอย่างดี และยังสามารถใช้ขั้วไฟฟ้างานนี้เพื่อกำจัดสีย้อมในน้ำได้อีกด้วย ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำมาประยุกต์ใช้ออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ (กรดออกซาลิก, ฟีนอล) ได้เป็นอย่างดีเช่นกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายหลักคือการประยุกต์ใช้ฟิล์ม  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  เพื่อกำจัดสารประกอบกรดออกซาลิกและฟีนอล ที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมน้ำมันปิโตรเลียม โดยจะศึกษาวิธีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิไดซ์ โดยการศึกษาและพัฒนาปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดเช่น ศักย์ไฟฟ้า ปริมาณแสง จำนวนและขนาดขั้วไฟฟ้า รวมถึงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น เพื่อให้เกิดสถานะที่เหมาะสม และมีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์โดยออกแบบเซลล์สำหรับศึกษาดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อศึกษาการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาในส่วนของ การประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะเพื่อทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแทนการใช้เครื่องมือกำเนิดศักย์ไฟฟ้า เป็นการประหยัดพลังงานและพัฒนาพลังงานที่ยั่งยืนอีกทางหนึ่ง ดังแสดงใน รูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสร่วมกับเซลล์สุริยะ

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ระบบต้นแบบสำหรับการบำบัดน้ำเสียที่สามารถประยุกต์ หรือขยายขนาดสเกลเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้จริงกับการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบอินทรีย์ทั้งที่มีพิษต่ำและมีพิษสูงเป็นองค์ประกอบ

1.5.2 ได้องค์ความรู้ทางด้านโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่สามารถใช้กำจัดสารประกอบอินทรีย์เพื่อถ่ายทอดให้แก่ผู้ที่สนใจได้

1.5.3 ได้ผลงานวิชาการ และสิทธิบัตรการงานวิจัยดังกล่าว



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 สารปนเปื้อนอินทรีย์ที่ทำให้เกิดน้ำเสีย

น้ำเสียส่วนใหญ่ที่ถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำแหล่งตามธรรมชาตินั้น จะมีสารปนเปื้อนในน้ำเสียที่เป็นสารเคมีทั้งที่มีความเป็นพิษ และไม่มีความเป็นพิษถูกปล่อยออกมาด้วย ส่วนใหญ่จะมาจากโรงงานอุตสาหกรรมเช่น โรงงานอาหารกระป๋อง โรงงานน้ำตาล โรงงานกระดาษ โรงงานทอผ้า โรงงานผลิตพลาสติก โรงงานปิโตรเคมี เป็นต้น สารปนเปื้อนในน้ำเสียนั้นสามารถแบ่งตามลักษณะองค์ประกอบได้เป็น 3 ชนิดด้วยกัน คือ

1. สารอินทรีย์ คือสารประกอบของคาร์บอนซึ่งส่วนใหญ่มาจากสิ่งมีชีวิตสามารถแบ่งย่อยตามสมบัติความมีพิษได้ 2 ประเภทคือ

1.1 สารอินทรีย์ที่ไม่มีความเป็นพิษได้แก่ คาร์โบไฮเดรต โปรตีน ไขมัน เป็นต้นซึ่งสามารถถูกย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ที่ใช้ออกซิเจนซึ่งมีผลต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรงคือทำให้ระดับออกซิเจนละลายในน้ำหรือค่าดีไอ (DO, dissolved oxygen) ลดลงทำให้เกิดสภาพเน่าเหม็นได้ปริมาณสารอินทรีย์ในน้ำนิยมนวัดด้วยค่าบีโอดี (BOD, Biochemical oxygen demand) เมื่อค่าบีโอดีในน้ำสูงแสดงว่าสารอินทรีย์ปะปนอยู่มากและสภาพเน่าเหม็นก็จะเกิดขึ้นได้ง่าย

1.2 สารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษนั้นก็แบ่งออกเป็นทั้งมีความเป็นพิษน้อย ตัวอย่างเช่นกรดออกซาลิก เป็นต้น และมีความเป็นพิษมาก ตัวอย่างเช่น สารประกอบฟีนอล ลีซอม ยาฆ่าแมลง สารกำจัดวัชพืช เป็นต้น สารอินทรีย์เหล่านี้ถ้าถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำก็จะทำให้สิ่งมีชีวิตที่อยู่ในแหล่งน้ำนั้น เช่น กุ้ง หอย ปู ปลา และพืชน้ำต่างๆไม่สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้เนื่องจากความเป็นพิษของสารอินทรีย์ และจะส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำนั้นด้วย ทำให้แหล่งน้ำนั้นไม่สามารถนำไปใช้อุปโภค บริโภค และใช้ในการเกษตรได้อีกด้วย

2. สารอนินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่ไม่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น แคลเซียม โซเดียม โพแทสเซียมแมกนีเซียม เป็นต้น หากมีปริมาณมากเกินไปก็ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำได้อาจไม่ทำให้เกิดน้ำเน่าเหม็นแต่อาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตทำให้เกิดสภาพน้ำปนเปื้อนน้ำทิ้ง

จากโรงงานอุตสาหกรรมผงซักฟอกจะทำให้สาหร่ายและวัชพืชเจริญเติบโตได้อย่างรวดเร็วซึ่งก็จะส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำได้เช่นกัน เช่น ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ เป็นต้น

3. จุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรค เช่น น้ำเสียที่มาจากโรงพยาบาล อาจจะมีจุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรคนี้ออกมา เช่น จุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรคอุจจาระร่วง ไวรัสตับอักเสบ [14]

## 2.2 ข้อมูลสารเคมี อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

2.2.1 กรดออกซาลิก (อังกฤษ: Oxalic Acid) เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งมีสูตร โมเลกุล  $H_2C_2O_4$  มีมวลโมเลกุล 90.03 g/mol (anhydrous) ความหนาแน่น 1.90 g/cm<sup>3</sup> (dehydrate) จุดหลอมเหลว 101-102 °C (dehydrate) กรดออกซาลิก ใช้ในอุตสาหกรรมทำความสะอาดโลหะ และฟอกสี เป็นสารอะโนไดซิง (Anodizing) ใช้หล่อโลหะผสมทองแดงใช้ในการย้อมสี ทำสี หรือตกแต่งสิ่งทอ น้ำยาลบหมึก ใช้เป็นสารประกอบในการฟอกหนัง และใช้เป็นสารฟอกขาวในอุตสาหกรรมสิ่งทอ

### อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

เป็นอันตรายเมื่อได้รับการกลืนกินเข้าไปอาจทำให้เกิดอันตรายต่ออวัยวะเป้าหมาย (ไต, ประสาท, สมอ) ทำให้เกิดอันตรายเกี่ยวกับทางเดินหายใจและเมื่อสัมผัสผิวหนังจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดการระคายเคือง แผลไหม้อย่างรุนแรงและเป็นอันตรายต่อดวงตา และถ้าถูกปล่องลงสู่แหล่งน้ำในปริมาณที่มากจะเป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำและสิ่งแวดล้อมที่อยู่ในแหล่งน้ำ [15]

2.2.2 สารประกอบฟีนอล เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติก มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_6H_5OH$  ณ อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (25°C) เป็นของแข็ง ลักษณะเป็นผลึกไม่มีสี มีความเป็นกรด มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวน ที่เป็นอนุพันธ์ของวงแหวนเบนซีน มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) อย่างน้อยหนึ่งหมู่ต่ออยู่ สารประกอบฟีนอลพื้นฐาน คือ สารฟีนอล (phenol) ในโมเลกุลประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน 1 วง และหมู่ไฮดรอกซิล 1 หมู่จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำคัญในอุตสาหกรรมเป็นส่วนใหญ่ เช่น อุตสาหกรรมพอลิเมอร์ อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและปิโตรเลียม อุตสาหกรรมเวชภัณฑ์ เป็นต้น ในปัจจุบันมีความต้องการใช้สารประกอบฟีนอลมากขึ้น เนื่องจากความต้องการผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ใช้สารประกอบฟีนอลเป็นสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งในกระบวนการผลิตฟีนอลจะใช้สารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumin hydroxyl peroxide, CHP) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอลและอะซีโตน ดังนั้นในกระบวนการผลิตฟีนอลจะมีสารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เหลือจาก



กระบวนการผลิตออกมาที่เป็นสารมลพิษอันตรายซึ่งจะปนเปื้อนอยู่ในของเสียจากโรงงานผลิตฟีนอล [16]

**2.2.3 คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP)** มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_9H_{12}O_2$  น้ำหนักโมเลกุล 152.2 AMU ความหนาแน่น 1.038  $g/cm^3$  จุดเดือด 101 °C จุดวาบไฟ 57 °C ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสีถึงสีเหลืองอ่อน มีกลิ่นเฉพาะตัว ติดไฟได้ใช้ในกระบวนการผลิตของอะซิโตนและฟีนอล ใช้เป็นสารบ่มสำหรับพอลิเอสเทอร์เรซินและพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ยังไม่มีการกำหนดค่ามาตรฐานในการสัมผัสแต่มีคำแนะนำว่าไม่ควรสัมผัสเกิน 2  $mg/m^3$  (0.3 ppm) ตามคุณสมบัติการก่ออาการระคายเคืองทำงานเป็นอันตรายเมื่อถูกผิวหนังและเมื่อกลืนกิน เป็นพิษเมื่อสูดดม ทำให้เกิดแผลไหม้ เป็นอันตรายและก่อให้เกิดผลเสียอย่างร้ายแรงต่อสุขภาพจากการได้รับสารเป็นเวลานานโดยการสูดดมและกลืนกิน เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำและอาจก่อให้เกิดผลเสียระยะยาวต่อสภาวะแวดล้อมในน้ำ [17]

## 2.3 การบำบัดน้ำเสีย

เป็นการกำจัดหรือทำลายสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียให้หมดไป หรือเหลือน้อยที่สุดให้ได้มาตรฐานที่กำหนดและไม่ทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม น้ำเสียจากแหล่งต่างกันจะมีคุณสมบัติไม่เหมือนกันดังนั้นกระบวนการบำบัดน้ำจึงมีหลายวิธี โดยระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไปมี 4 วิธีคือ

### 2.3.1 กระบวนการทางเคมี (chemical process)

เป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียโดยการแยกสารต่างๆ หรือสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียที่บำบัด เช่น โลหะหนัก สารพิษ สภาพความเป็นกรด ค่างสูงๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ด้วยการเติมสารเคมีต่าง ๆ ลงไปเพื่อให้เข้าไปทำปฏิกิริยาซึ่งจะมีประโยชน์ในการแยกสาร แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ เมื่อเติมสารเคมีลงในน้ำเสียแล้ว ทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและวิธีนี้จะมีค่าใช้จ่ายสำหรับสารเคมีค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการทางเคมีจะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อน้ำเสียไม่สามารถบำบัดได้ด้วยกระบวนการทางกายภาพหรือชีวภาพ

#### การทำให้เกิดตะกอน (precipitation)

อาศัยหลักการเติมสารเคมีลงไปทำปฏิกิริยาทำให้เกิดกลุ่มตะกอนตกลงมา โดยทั่วไปสารแขวนลอยจะมีประจุลบ ดังนั้นสารเคมีที่เติมลงไปจึงเป็นประจุบวกเพื่อทำให้เป็นกลาง การแยกด้วยวิธีนี้มีค่าใช้จ่ายสูงแต่ก็มีประสิทธิภาพสูงเช่นกัน ดังนั้นวิธีนี้จะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อไม่สามารถแยกได้โดยกระบวนการทางชีวภาพหรือกายภาพ โดยส่วนมากสารเคมีที่ทำให้เกิดตะกอนจะละลายน้ำ เช่น เกลือของสารประกอบต่างๆ เช่น เกลืออะลูมิเนียมซัลเฟต หรือสารส้ม ( $Al_2(SO_4)_3$ ) เกลือเหล็ก

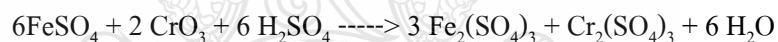
(FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>) และเกลือของแคลเซียม (Ca(OH)<sub>2</sub>) ส่วนเกลือที่นำมาช่วยในการเกิดตะกอนได้ดียิ่งขึ้นนี้เป็นสารประกอบของกลุ่ม Activated ของ Silica และ Polyelectrolytes โดยกระบวนการทางเคมีมีหลายวิธี

#### **การเกิดออกซิเดชันทางเคมี (chemical oxidation)**

อาศัยหลักการเสียอิเล็กตรอนของอะตอม ให้แก่สารเคมีที่เติมลงไป ในน้ำเสียโดยสารเคมีนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ส่วนมากวิธีนี้จะนิยมใช้เปลี่ยนโมเลกุลของโลหะที่เป็นพิษ เช่น การเปลี่ยน Fe<sup>2+</sup> ซึ่งมีพิษมากไปเป็นสาร Fe<sup>3+</sup> ซึ่งมีพิษน้อย ด้วยคลอรีน ดังแสดงในสมการต่อไปนี้  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$

#### **การเกิดรีดักชันทางเคมี (chemical reduction)**

เป็นปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน วิธีการนี้เป็นการเปลี่ยนสภาพของสารพิษไปเป็นสารที่มีอันตรายน้อยลงอะตอมหรือไอออนของสารพิษจะรับอิเล็กตรอนจากสารเคมีที่เติมลงไปซึ่งมีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) เช่น การเปลี่ยน Cr<sup>6+</sup> ซึ่งมีพิษมากไปเป็น Cr<sup>3+</sup> ด้วยเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO<sub>4</sub>) ในสภาพที่เป็นกรด ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



#### **การสะเทิน (neutralization)**

เป็นการเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำเสียให้มีฤทธิ์เป็นกลาง (pH = 7) ถ้าต้องการปรับค่าน้ำเสียที่มีฤทธิ์เป็นกรด (pH < 7) ในน้ำเสียให้สูงขึ้นต้องเติมสารที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนกรณีถ้าต้องการปรับน้ำเสียมีฤทธิ์เป็นด่าง (pH > 7) ให้มีค่า pH ต่ำลงจะต้องเติมกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไนตริก กรดเกลือและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

### **2.3.2 กระบวนการทางชีววิทยา (Biological Process)**

กระบวนการทางชีววิทยา (biological process) เป็นการอาศัยหลักการใช้จุลินทรีย์ต่าง ๆ มาทำการย่อยสลายเปลี่ยนอินทรีย์สารไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนีย เป็นการบำบัดน้ำเสียที่ดีที่สุดในแง่ของการลดปริมาณสารอินทรีย์ในแหล่งน้ำ แต่หลักการนี้เลือกสภาวะแวดล้อมให้เหมาะกับการทำงานของจุลินทรีย์ โดยสัมพันธ์กับปริมาณของจุลินทรีย์ และเวลาที่ใช้ใน

การย่อยสลาย แบคทีเรียที่เลือกใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์แยกออกได้เป็น 2 ประเภท คือ แบคทีเรียที่ต้องใช้ออกซิเจน(aerobic bacteria)และแบคทีเรียไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic bacteria)

### 2.3.3 กระบวนการทางกายภาพ (physical process)

กระบวนการทางกายภาพ (physical process) เป็นการบำบัดน้ำเสียอย่างง่ายซึ่งจะแยกของแข็งที่ไม่ละลายน้ำออก วิธีนี้จะแยกตะกอนได้ประมาณ 50-65% ส่วนเรื่องการแยกความสกปรกในรูปของสารอินทรีย์ (BOD<sub>5</sub>) ประมาณ 20-30% เท่านั้น วิธีการต่างๆในกระบวนการนี้มีหลายวิธี เช่น การดักด้วยตะแกรง (screening) เป็นการแยกเศษขยะต่าง ๆ ที่มากับน้ำเสีย เช่น เศษไม้ ถูพลาสติก กระดาษ ตะแกรงมีหลายขนาด การดักด้วยตะแกรงจึงเป็นการแยกขั้นต้นแรกในการบำบัดน้ำเสีย การตัดย่อย (combination) คือ การใช้เครื่องตัดทำลายเศษขยะขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็ก การกวาด (skimming) เป็นการกำจัดน้ำมันและไขมันโดยทำการดักหรือกวาดออกจากน้ำเสีย การทำให้ลอย (floating) จะใช้กับตะกอนที่มีความถ่วงจำเพาะน้อยกว่าน้ำ การตกตะกอน (sedimentation) เป็นการแยกตะกอนออกจากน้ำเสียโดยอาศัยหลักการเรื่องแรงโน้มถ่วง ซึ่งจะใช้กับตะกอนที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่าน้ำ

### 2.3.4 กระบวนการทางกายภาพ-เคมี (physical-chemical process)

เป็นกระบวนการที่ต้องมีอุปกรณ์ช่วยมากกว่ากระบวนการที่กล่าวมา ซึ่งกระบวนการนี้จะใช้ในขั้นตอนสุดท้ายในการบำบัดน้ำเสีย ที่ผ่านกระบวนการในขั้นตอนอื่นแล้ว เช่น กระบวนการดังต่อไปนี้

#### การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (activated carbon adsorption)

วิธีการนี้ใช้ผงถ่านกัมมันต์หรือคาร์บอนเป็นตัวดูดซับสารเจือปนที่ละลายอยู่ในน้ำ ทั้ง โดยอาศัยหลักการดูดซับสารอินทรีย์เข้าไปอยู่ในตัวถ่านกัมมันต์ โดยที่บริเวณผิวของถ่านกัมมันต์นั้นจะถูกกระตุ้นและแปรสภาพให้พื้นที่บริเวณมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมากและจะดูดซับสารอินทรีย์ต่างๆเข้าไปเก็บไว้ในรูพรุนดังกล่าว

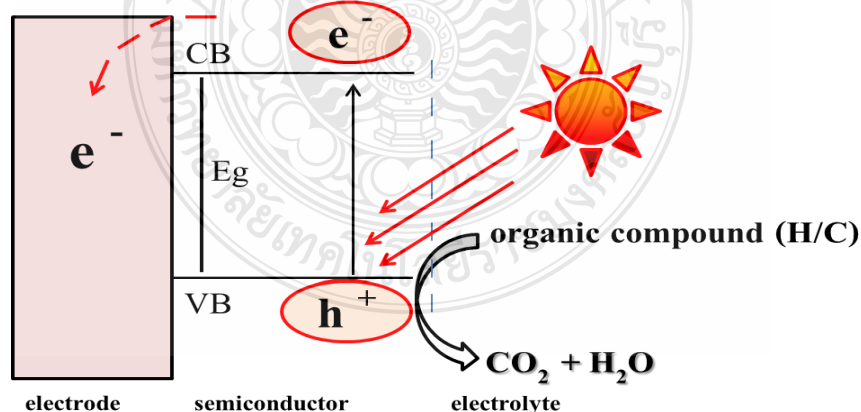
#### การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange)

วิธีการนี้อาศัยหลักการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างสารปนเปื้อนในน้ำเสียนับกับตัวกลางที่บรรจุซึ่งมีทั้งประจุบวกและประจุลบ โดยจะมีการลำเลียงน้ำภายใน [18]

การกำจัดสารอินทรีย์ในงานวิจัยนี้จึงมีความสำคัญเนื่องจากสารอินทรีย์ที่ถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำนั้นทั้งความเป็นพิษน้อยและความเป็นพิษมากซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมในแหล่งน้ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะกำจัดสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการทางเคมี โดยการเกิดออกซิเดชันทางเคมี เนื่องจากเทคนิคที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้วกำจัดสารอินทรีย์ดังกล่าวให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นพิษน้อยลง และสุดท้ายนั้นเป้าหมายในการกำจัดก็คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

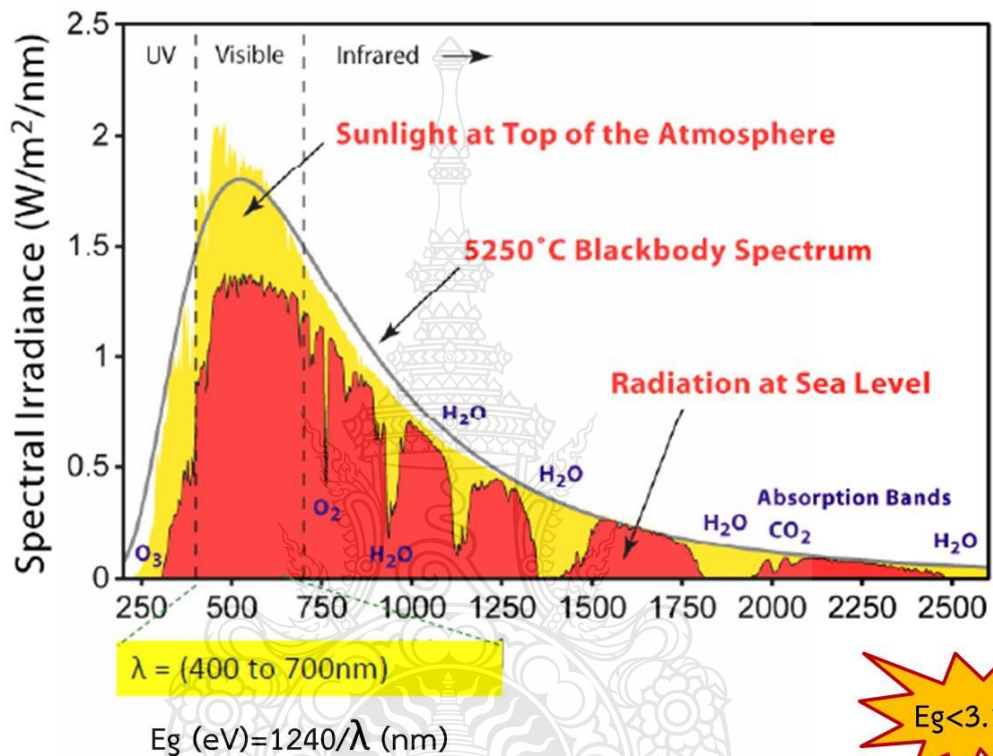
## 2.4 หลักการของโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับกำจัดสารอินทรีย์

จากรูปที่ 2.1 สารกึ่งตัวนำจะแบ่งชั้นพลังงานเป็น 2 ชั้น คือชั้นแถบวาเลนซ์ (Valance band, VB) และชั้นแถบการนำ(Conduction band, CB) และเรียกระยะห่างของ 2 ชั้นว่า band gap energy ( $E_g$ ) โดยสารกึ่งตัวนำจะนำไฟฟ้าได้เมื่อได้รับพลังงานแสงกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นที่มีพลังงานมากพอจากภายนอก เช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานจากแสงหลอดไฟ เป็นต้น ที่ VB จะมีอิเล็กตรอน (Electron,  $e^-$ ) อยู่เป็นจำนวนมากเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงอิเล็กตรอนที่ VB จะเคลื่อนที่ไปยังชั้น CB ทำให้เกิดช่องว่าง (hole,  $h^+$ ) หรือประจุบวกขึ้นที่ VB ทำให้มีประสิทธิภาพในการออกซิไดส์สารประกอบอินทรีย์(Organic compound (H/C) ให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์( $CO_2$ ) และน้ำ ( $H_2O$ ) ที่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ



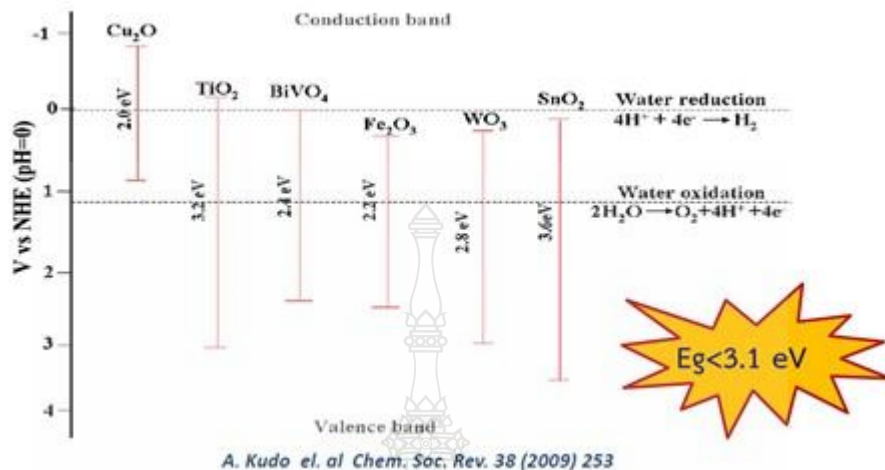
รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารกึ่งตัวนำ

จากการพิจารณาแสงจากธรรมชาติในรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าแสงในช่วงที่ตามองเห็น (visible) จะมีปริมาณมากที่สุด ดังนั้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดกลืนแสงในธรรมชาติ สารกึ่งตัวนำควรจะต้องมีสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (visible light) เช่นเดียวกัน ซึ่งเมื่อพิจารณาจากความสัมพันธ์ของ  $E_g$  กับความยาวคลื่นแสง (Wavelength,  $\lambda$ ) ในช่วงที่ตามองเห็นแล้ว สารกึ่งตัวนำควรมีค่า  $E_g$  น้อยกว่า 3.1eV



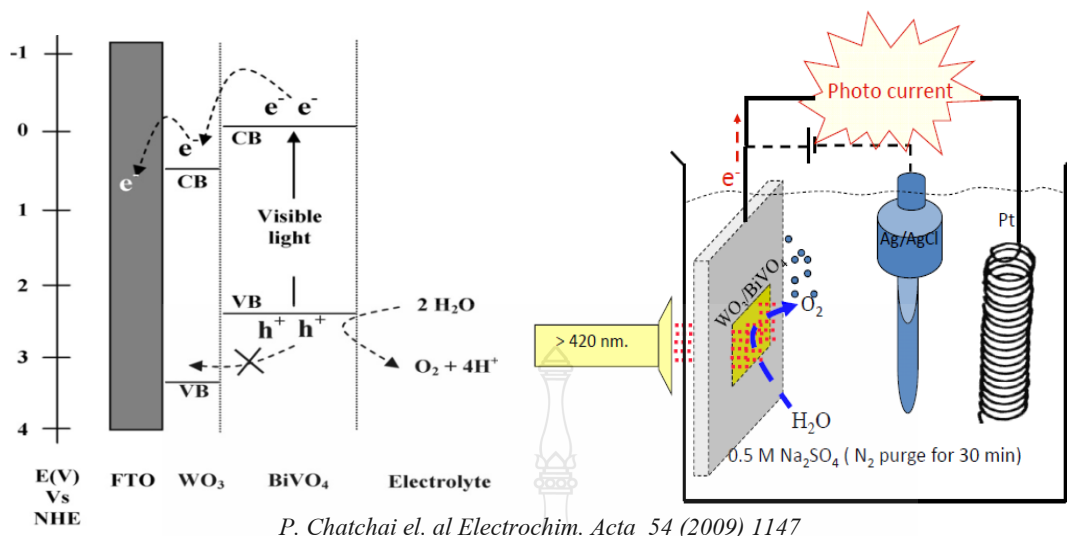
รูปที่ 2.2 แสดงปริมาณของแสงช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ในแสงอาทิตย์

สารกึ่งตัวนำมีอยู่หลายชนิดจากการพิจารณาค่า  $E_g$  ในรูปที่ 2.3 พบว่า  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{WO}_3$  เป็นสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมที่จะใช้ดูดกลืนแสงช่วง visible เนื่องจากสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดนี้มีค่า  $E_g$  ที่ค่อนข้างแคบ คือ  $\text{BiVO}_4$  มีค่า  $E_g = 2.4 \text{ eV}$  และ  $\text{WO}_3$  มีค่า  $E_g = 2.8 \text{ eV}$  ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงช่วง visible ได้ดี และจากการพิจารณาพบว่าสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดมีค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วงวาเลนซ์แบนด์ (VB) ค่อนข้างไปทางบวกสูงเหมาะกับการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นอย่างดี



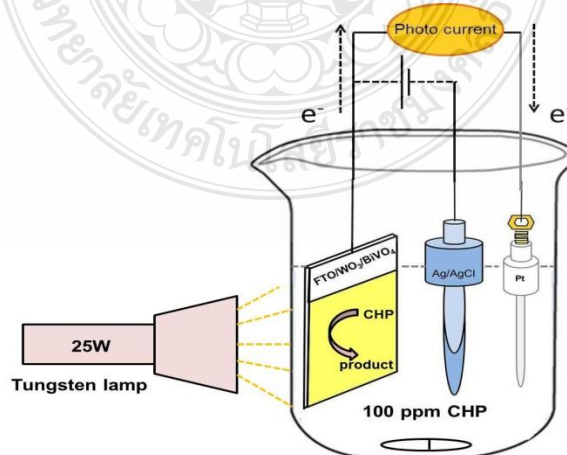
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างค่า Band gap energy (E<sub>g</sub>) ของสารกึ่งตัวนำ

จากการศึกษาของกลุ่มงานวิจัยของ Dr. Chatchai ponchio และคณะ [11] พบว่าเมื่อมีการตรึงสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมระหว่าง BiVO<sub>4</sub> และ WO<sub>3</sub> เข้าด้วยกันลงบนขั้วไฟฟ้าแล้วจะทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสงวิสิเบิลและศักย์ไฟฟ้าเป็นตัวเร่งโดยมีการตรึงสารกึ่งตัวนำ WO<sub>3</sub> ไว้ด้านในบนขั้วไฟฟ้า และตรึงสารกึ่งตัวนำ BiVO<sub>4</sub> ไว้ด้านนอกเพื่อเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนจะช่วยทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำให้กลายเป็นออกซิเจนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ดังในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่บริเวณผิวสารกึ่งตัวนำ

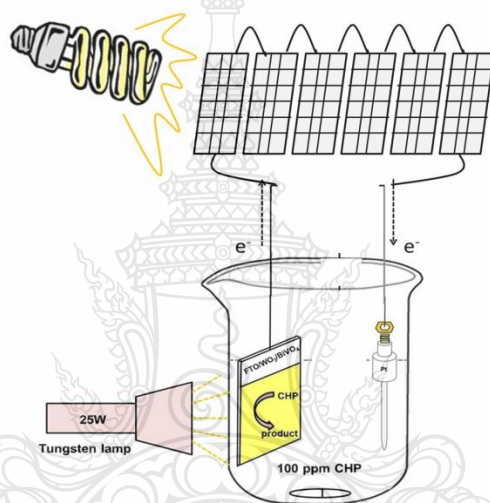
จากรูปที่ 2.5 สารกึ่งตัวนำจะถูกตรึงลงบนขั้วไฟฟ้าโดยตรงสารกึ่งตัวนำ  $\text{WO}_3$  ไว้ด้านใน และตรงสารกึ่งตัวนำ  $\text{BiVO}_4$  ไว้ด้านนอก เมื่อสารกึ่งตัวนำที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าได้รับพลังงานแสงกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นที่มากพอ อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้น VB จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ขึ้นไปยังชั้น CB และในขณะเดียวกันที่บริเวณ VB จะเกิดช่องว่างหรือ  $h^+$  เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก และอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปชั้น CB จะถูกเหนี่ยวนำเข้าขั้วไฟฟ้าโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า และช่องว่างที่อยู่ชั้น VB จะออกซิไดซ์สารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เรียกหลักการที่มีการเร่งร่วมกันทั้งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้านี้ว่า “โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส” (Photoelectrocatalysis; PEC)



รูปที่ 2.5 หลักการของโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับกำจัดสารอินทรีย์



ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายหลักคือการประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองกับแสงในช่วงที่ตามองเห็นในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ต้องการคือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส และอีกเป้าหมายหนึ่งของงานวิจัยนี้คือ มีการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะเป็นตัวตัวกำเนิดศักย์ไฟฟ้าและให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบแทนการใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า potentiostat เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการกำจัดสารอินทรีย์และเป็นการใช้พลังงานแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติให้เกิดประโยชน์มากที่สุดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากที่สุดดังรูปที่แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแทนเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า Potentiostat

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันงานวิจัยทางด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสเข้ามามีบทบาททั้งทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก จากการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในเบื้องต้นจะมีการใช้สารกึ่งตัวนำจำพวก  $\text{TiO}_2$  กันอย่างแพร่หลาย [19,20] เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ ที่มีแสงอัลตราไวโอเลต ( UV light ) และยังมี ความคงทนต่อสิ่งแวดล้อม แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสภาวะแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์ จะมีปริมาณแสงอัลตราไวโอเลต (UV) น้อยมากเมื่อเทียบกับแสงวิสิเบิล (Visible light ) ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยสารกึ่งตัวนำเฉพาะ  $\text{TiO}_2$  จึงมีขีดจำกัด ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มสมบัติการดูดกลืนแสงวิสิเบิลให้กับสารกึ่งตัวนำดังกล่าวโดยการเติมสารอื่นที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงวิสิเบิล หรือการเลือกใช้



สารกึ่งตัวนำที่มีช่วงแถบพลังงานแคบๆ เช่น  $\text{WO}_3$  [21],  $\text{BiVO}_4$  [22] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารกึ่งตัวนำแค่นั้นจะยังมีข้อด้อยในเรื่องการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปัญหาการรวมกันของอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และช่องว่าง ( $h^+$ ) ที่เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ “Recombination effect” นั้นเอง ฉะนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งได้มีตัวอย่างการนำสารกึ่งตัวนำผสมเพื่อใช้ในการแยกน้ำโดยการนำเอา  $\text{WO}_3$  และ  $\text{BiVO}_4$  มาผสมกัน ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นก๊าซออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำแค่นั้น [11] นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มพื้นที่ผิวสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกาะติดของสารที่ขั้วไฟฟ้าด้วยการตรึงอนุภาคนาโนเมตรของโลหะ เช่น ทองคำ [23] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามถ้ามองในด้านต้นทุนโลหะทองคำจะมีราคาแพงไม่เหมาะจะนำมาใช้กับภาคอุตสาหกรรม จากหลักการดังกล่าวได้มีการศึกษาประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำผสมนี้กับการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นสีข้อม ซึ่งประสบผลสำเร็จในการทำลายสีข้อมประเภทเมทิลีนบลูได้เป็นอย่างดีนอกจากนี้ยังได้เพิ่มประสิทธิภาพการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังแคโทด โดยการตรึง  $\text{Cu}_2\text{O}$  ที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด เพื่อให้ให้อิเล็กตรอนเกิดการรีดิวซ์สารที่อยู่ในสารละลายได้ดีมากขึ้น [10] อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานการวิจัยที่นำขั้วไฟฟ้า  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  มาใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์พื้นฐาน เช่น กรดออกซาลิก และสารอินทรีย์อันตรายประเภทสารประกอบฟีนอล เช่น คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ส่งผลกระทบต่อทำให้เกิดน้ำเสีย แหล่งน้ำเป็นพิษ และทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำเป็นอย่างมาก

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวความคิดที่จะใช้ขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำผสม  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำโดยใช้กรดออกซาลิกซึ่งตัวแทนของสารอินทรีย์พื้นฐานที่มีความเป็นพิษต่ำ และใช้กำจัดสารประกอบฟีนอล คือ คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษมากนอกจากนี้ยังได้มีการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะให้กับระบบแทนการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า โดยศึกษากลไกในการกำจัดสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะเร่งแบบต่างๆ ทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า และใช้แสงวิลิเบิลเป็นตัวเร่งเพื่อทำให้สารกึ่งตัวนำเกิดปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

##### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. กรดออกซาลิก (Oxalic acid; OA)	Analytical reagent	Univar
2. คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumenehydroperoxide; CHP)	ตัวอย่างจากศูนย์วิจัย ปตท. จำกัด(มหาชน)	
3. ไดเมทิลฟีนิลคาร์บินอล (Dimethylphenylcarbinol;DMPC)	ตัวอย่างจากศูนย์วิจัย ปตท. จำกัด(มหาชน)	
4. อะซีโตฟีโนน (Acetophenone; AP)	ตัวอย่างจากศูนย์วิจัย ปตท. จำกัด(มหาชน)	
5. กรดทังสติก (Tungstic acid; $H_2WO_4$ )	Analytical reagent	sigma-aldrich
6. บิสมัท(III)ไนเตรท (Bismuth III nitrate; $Bi(NO_3)_3$ )	Analytical reagent	Univar
7. วานาเดียมออกไซด์อะซีลอะซีโตน (Vanadium(IV)oxide acetylacetonate; $C_{10}H_{14}O_5V$ )	Analytical reagent	Merck

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
8. กรดอะซิติก (Acetic acid; CH <sub>3</sub> COOH )	Analytical reagent	RCI Labscan
9. อะซีติล อะซี โทน (Acetyl acetone; CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )	Analytical reagent	Panreac
10. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( Ammonium hydroxide; NH <sub>4</sub> OH )	Analytical reagent	Panreac
11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( Sodium hydroxide; NaOH )	Analytical reagent	Univar
12. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulphate; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Analytical reagent	Univar
13. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Analytical reagent	Univar
14. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลท (potassium hydrogenphthalate (KHP; C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OOHCOOK))	Analytical reagent	Univar
15. สารเคมีชุดวิเคราะห์ COD (COD reagent)	COD reagent	HACH
16. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas)	Purity 99.99%	Praxair

### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. กระจกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (Fluorine doped tin oxide)	-	Sigma-aldrich
2. สายไฟ (Copper wire)	-	-
3. อีพ็อกซีเรซิน (Epoxy resin)	DURO 20	Pettex
4. เครื่องสปินโคทติง (Spin coating)	-	-
5. ตู้อบ (Oven)	-	Wisd
6. เตาเผา (Furnace)	Models 30-750	Memmert
7. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV/Vis spectrophotometer)	UV-2401PC	SHIMADZU
8. เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography ;HPLC)	HP 1100 series	Agilent
9. เครื่องหาปริมาณรวมของคาร์บอนอินทรีย์ (Total organic carbon ;TOC)	Model 1010 wet oxidation TOC analyzer	-

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
10. เครื่องวิเคราะห์ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand; COD)	DR 2000	HACH
11. เครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (potentiostat)	Polarization unit PS 07	-
12. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)	-	-
13. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)	-	-
14. หลอดทังสเตน (Tungsten lamp)	Light Capsule	Panasonic
15. เซลล์สุริยะ (Solar cell)	-	-
16. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)	FG2-I	Mettler toledo
17. ตู้สำหรับทำการทดลอง (Experimental box)	-	-

## 3.2 การทดลอง

### 3.2.1 เตรียมสารละลายสารกึ่งตัวนำเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้า

#### 3.2.1.1 เตรียมสารละลาย 0.1M $WO_3$

ละลาย  $H_2WO_4$  1.2492 กรัมด้วยสารละลายแอมโมเนีย (30% v/v ;  $NH_4OH$ )  $50\text{ cm}^3$  แล้วนำไปทำการ Reflux ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชม. แล้วปรับปริมาตรเป็น  $50\text{ cm}^3$  ด้วย

#### 3.2.1.2 เตรียมสารละลาย 0.1 M $BiVO_4$

เตรียมสารละลาย 0.1M  $Bi(NO_3)_3$

ละลาย  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  1.2127 กรัม ใน  $CH_3COOH$  ปริมาตร  $25\text{ cm}^3$  คนให้เข้ากันประมาณ 30 นาที หรือจนกว่า  $Bi(NO_3)_3$  จะละลายเข้ากันดีกับ  $CH_3COOH$  จะได้สารละลายใส

เตรียมสารละลาย 0.1M  $C_{10}H_{14}O_5V$

ละลาย  $C_{10}H_{14}O_5V$  0.6622 กรัมใน acetyl acetone ปริมาตร  $25\text{ cm}^3$  คนให้เข้ากันประมาณ 30 นาที จะได้สารละลายสีเขียวเข้มและมีตะกอนสีขาวอยู่ด้านล่าง

ผสมสารละลาย 0.1M  $Bi(NO_3)_3$  และ 0.1M  $C_{10}H_{14}O_5V$  เข้าด้วยกัน จะได้สารละลาย 0.1 M  $BiVO_4$  ตามที่ต้องการ

### 3.2.2 เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/ $WO_3$ / $BiVO_4$

การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/ $WO_3$ / $BiVO_4$  ด้วยเทคนิค spin coating ได้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าจากกระจกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (Fluorine doped tin oxide, FTO) จากงานวิจัยที่ผ่านมา [11] ได้เตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานจากกระจกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยเทคนิค Spin coating โดยได้ใช้กระจกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ที่มีขนาดด้านกว้าง 2 เซนติเมตร และด้านยาว 4 เซนติเมตร และมีขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานดังต่อไปนี้

3.2.2.1 ทำความสะอาดกระจก FTO (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) โดยการนำไปทำความสะอาดด้วยเครื่องสั่นความถี่สูงในสารละลาย 1.0 M NaOH เป็นเวลา 30 นาที แล้วล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น

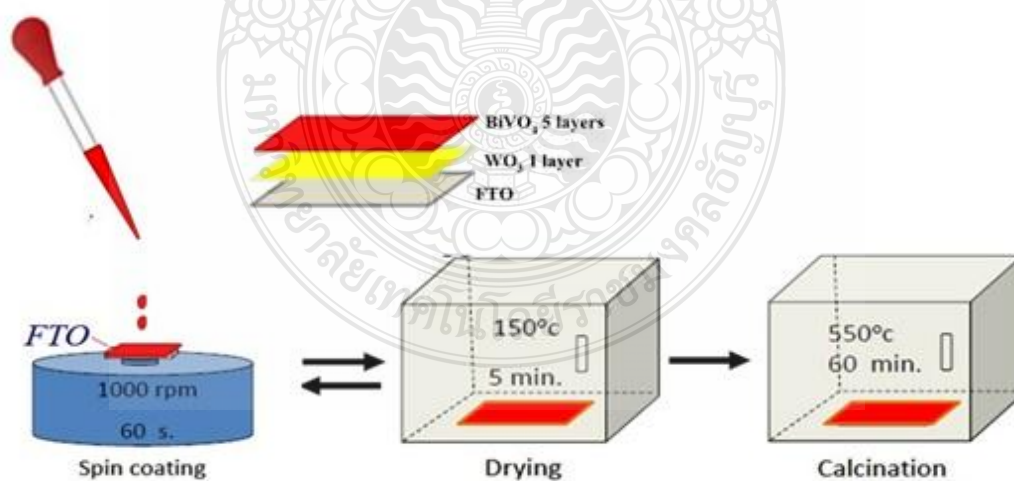
และทำความสะอาดด้วยเครื่องสั่นความถี่สูงอีกรอบด้วยน้ำกลั่น 30 นาที เพื่อให้กระจกมีความสะอาด และนำมาผึ่งให้แห้ง

3.2.2.2 นำกระจกที่ทำความสะอาดไปติดบนเครื่อง spin coating หยดสารละลาย  $0.1M$   $WO_3$  ลงไปบนขั้วไฟฟ้าเป็นชั้นแรกโดยให้ทั่วบริเวณผิวหน้ากระจกดังรูปที่ 3.1 ใช้ความเร็วรอบของเครื่องหมุน 1000 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการหมุน 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 5 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็น

3.2.2.3 นำขั้วไฟฟ้าที่เย็นแล้วในข้อ 3.2.2.2 กลับมาติดบนเครื่อง spin coating แล้วหยดสารละลาย  $0.1M$   $BiVO_4$  ลงบนขั้วไฟฟ้าเป็นชั้นที่ 2 ต่อจากชั้น  $WO_3$  ใช้ความเร็วรอบของเครื่องหมุน 1000 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการหมุน 1 นาที แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 5 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็นทำซ้ำจนได้ชั้นของ  $BiVO_4$  ทั้งหมด 5 ชั้น

3.2.2.4 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชม. เพื่อให้สารกึ่งตัวนำเปลี่ยนเฟสเป็นผลึกแบบ monoclinic ตามที่ต้องการ

3.2.2.5 ต่อขั้วไฟฟ้ากับสายไฟเข้าด้วยกันและปิดทับบริเวณรอยต่อด้วย Epoxy resin เพื่อป้องกันน้ำโดนบริเวณที่ต่อ แล้วนำไปใช้งาน



*P. Chatchai et. al Electrochim. Acta 54 (2009) 1147*

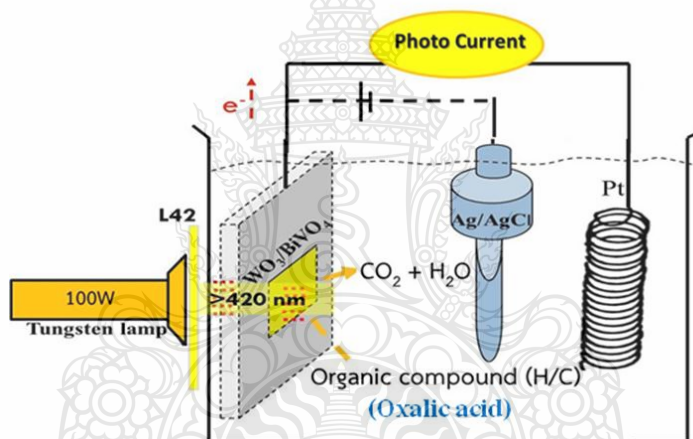
รูปที่ 3.1 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/ $WO_3$ / $BiVO_4$  ด้วยเทคนิค Spin coating

### 3.2.3 การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

การทดลองแบ่งเป็นสองส่วน โดยแบ่งประเภทตามชนิดความเป็นพิษของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวแทนในการกำจัดด้วยกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ดังนี้คือ

#### 3.2.3.1 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำ

ในงานวิจัยนี้ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำ เนื่องจากในกระบวนการกำจัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นง่ายและไม่ซับซ้อน สามารถติดตามประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าในการกำจัดสารอินทรีย์ชนิดนี้ได้ วิธีการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกได้ทำการเตรียมกรดออกซาลิกในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  และทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้อยู่ในช่วงที่เป็นกลางถึงเบสอ่อนและนำไปทำการศึกษาการกำจัด ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากรูปที่ 3.2 ขั้วไฟฟ้า FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 จะถูกจุ่มลงในสารละลายกรดออกซาลิก มีการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า Potentiostat และมีการให้แสงสว่างจากแหล่งกำเนิดแสงที่อยู่ในช่วงแสงวิสิเบิล โดยทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นปัจจัยในการกำจัดสารอินทรีย์ดังกล่าว ดังนี้



### **การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน**

ในการศึกษานี้จะศึกษาถึงประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้าทำงานFTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>ที่เตรียมขึ้น ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.2 ใช้สารละลายกรดออกซาลิก 1mM pH 7 เพื่อศึกษาถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดออกซาลิกที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าโดยให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ช่วง -0.5V ถึง 1V ให้แสง 100W จาก Tungsten lamp

### **การศึกษาปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการออกซิเดชันของกรดออกซาลิก**

สมบัติในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสได้นั้นจะต้องเกิดการออกซิเดชันได้ดีในสถานะที่มีแสงเป็นตัวเร่ง ในการศึกษานี้จะศึกษาถึงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำงานในการออกซิไดส์กรดออกซาลิกในสถานะที่ต่างกัน โดยใช้สถานะที่มีแสงและไม่มีแสง ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.2 ใช้สารละลายกรดออกซาลิก 1mM pH 7 ให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ช่วง -0.5V ถึง 1V และศึกษาด้วยเทคนิค Amperometry โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V

### **การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกนั้นได้ทำการตรวจสอบการสลายตัวของกรดออกซาลิกโดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometer สำหรับวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดออกซาลิก ณ เวลาต่างๆ ที่ใช้สำหรับการกำจัดกรดออกซาลิกและ ใช้เครื่อง Total Organic Carbon (TOC) สำหรับตรวจติดตามปริมาณสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่จากระบวนการกำจัด เพื่อเป็นการยืนยันประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ ว่าได้เปลี่ยนจากสารอินทรีย์ (สารประกอบไฮโดรคาร์บอน) ไปเป็นสารอนินทรีย์(ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์; CO<sub>2</sub>) ได้เท่าไร

### **การศึกษากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการศึกษากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิกที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า FTO/ WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> นั้น ได้ทำการศึกษากลไกที่เกิดขึ้นทั้งหมด 3 กลไกตามสถานะเร่งในการกำจัดสารอินทรีย์ คือ Photoelectrocatalysis (PEC), Electrocatalysis (EC) และ Photocatalysis (PC) สำหรับ

หลักการของกลไก PEC นั้นในการทดลองจะมีการให้สถานะเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า หลักการของกลไก EC นั้นมีการให้สถานะเร่งศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว และหลักการของกลไก PC นั้นมีการเร่งสถานะแสงเพียงอย่างเดียวโดยใช้กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ศักย์ไฟฟ้า 1.5V และใช้แสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 100W

#### **การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการทดลองจะมีการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ต่างกัน ตั้งแต่ 0.5 V , 1.0V, 1.5V, 2.0V โดยควบคุมให้สถานะเร่งด้วยแสงคงที่ โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.2 ใช้กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 และใช้แสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 100W แต่ละสถานะการทดลองเมื่อทำการทดลองครบทุกๆ 1 ชม. จะทำการเก็บสารตัวอย่างออกไปวิเคราะห์ปริมาณการลดลงของกรดออกซาลิกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยจะทำการทดลองทั้งหมด 3 ชม.

#### **การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการทดลองได้ปรับค่าพีเอชของสารละลายกรดออกซาลิกให้อยู่ในช่วง 6-12 โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.2 ใช้กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5V และใช้แสงวิสิเบิลที่ความเข้มแสง 100W แต่ละสถานะการทดลองเมื่อทำการทดลองครบทุกๆ 1 ชม. จะทำการเก็บสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณการลดลงของกรดออกซาลิกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยจะทำการทดลองทั้งหมด 3 ชม.

### **การศึกษาผลของค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการทดลองนี้ได้เลือกใช้ความเข้มแสง 3 ช่วง โดยควบคุมความเข้มแสงด้วยกำลังวัตต์ของหลอดไฟ คือ 25W, 60W และ 100W ซึ่งใช้หลอดทั้งสแตนเป็นตัวกำเนิดแสงที่ให้แก่สารละลายตัวอย่างและขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> แสงสังเคราะห์ที่จำลองขึ้นนี้เป็นแสงวิลิเบิล เพื่อให้คล้ายหรือใกล้เคียงกับแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติมากที่สุดใช้กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5V แต่ละสภาวะการทดลองเมื่อทำการทดลองครบทุกๆ 1 ชม. จะทำการเก็บสารตัวอย่างออกไปวิเคราะห์ปริมาณการลดลงของกรดออกซาลิกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยจะทำการทดลองทั้งหมด 3 ชม.

### **การศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก**

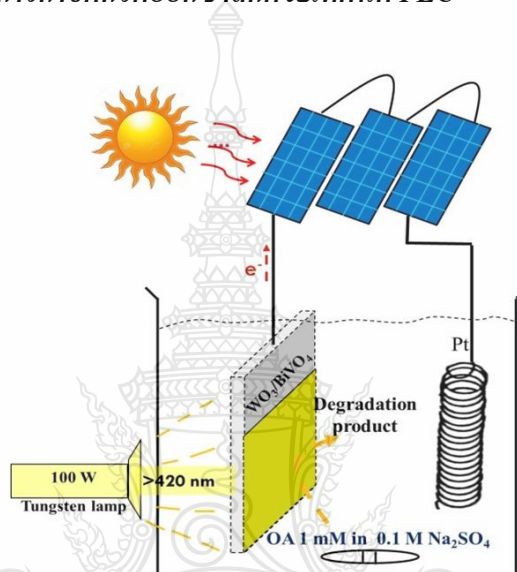
การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเพื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด และในการทดลองก็ได้ทำการศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ขนาดต่างๆทั้งหมด 3 ขนาดของขั้วไฟฟ้าด้วยกัน คือขนาด 1, 4, และ 6 ตารางเซนติเมตร ซึ่งแต่ละขนาดของขั้วไฟฟ้าก็จะใช้สภาวะเดียวกันในการกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5V และความเข้มแสง 100W แต่ละสภาวะการทดลองเมื่อทำการทดลองครบทุกๆ 1 ชม. จะทำการเก็บสารตัวอย่างออกไปวิเคราะห์ปริมาณการลดลงของกรดออกซาลิกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยจะทำการทดลองทั้งหมด 3 ชม.

### **การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก**

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดออกซาลิก เพื่อดูการกำจัดและการลดลงของกรดออกซาลิกที่ได้ผลดีที่สุด ซึ่งได้ศึกษาทั้งหมด 5 ความเข้มข้น คือ 0.1mM, 0.5mM, 1mM, 5mM และ 10 mM ในสารละลาย 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5V และความเข้มแสง 100W แต่ละสภาวะการทดลองเมื่อทำการทดลองครบทุกๆ 1 ชม. จะทำการเก็บสารตัวอย่างออกไป

วิเคราะห์ปริมาณการลดลงของกรดออกซาลิกด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยจะทำการทดลองทั้งหมด 3 ชม.

**การศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากับ  
ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะในการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC**



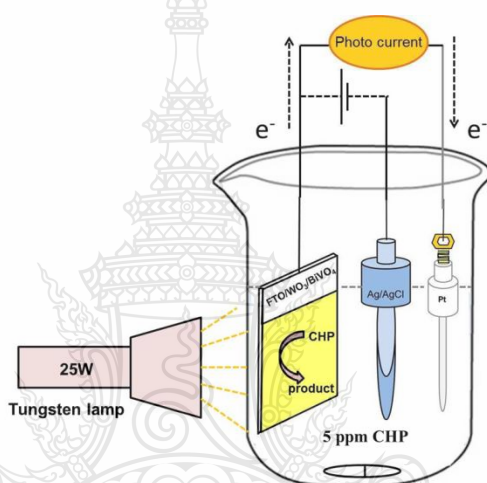
**รูปที่ 3.3** แสดงการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ซึ่งในหัวข้องานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะเพื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแทน Potentiostat โดยในการทดลองจะมีการให้แสงกับเซลล์สุริยะเพื่อทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดกรดออกซาลิกโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันจึงได้ควบคุมสถานะที่ใช้ในการทดลองเดียวกันคือ ความเข้มข้นของกรดออกซาลิก 1mM ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 8 ความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ 100W ขนาดของขั้วไฟฟ้า  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  2x3 cm ( $6 \text{ cm}^2$ ) และจากการทดลองนี้ก็ได้ทำการวัดค่าการลดลงของกรดออกซาลิก โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงเช่นเดียวกับการทดลองที่สถานะต่างๆแล้วคำนวณค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงให้เป็นเปอร์เซ็นต์การกำจัดเทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัด

### 3.2.3.2 ศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษที่แตกต่างกัน โดยในส่วนนี้จะทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงมาก โดยใช้สารคুমินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง

การศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงโดยใช้สารคুমินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

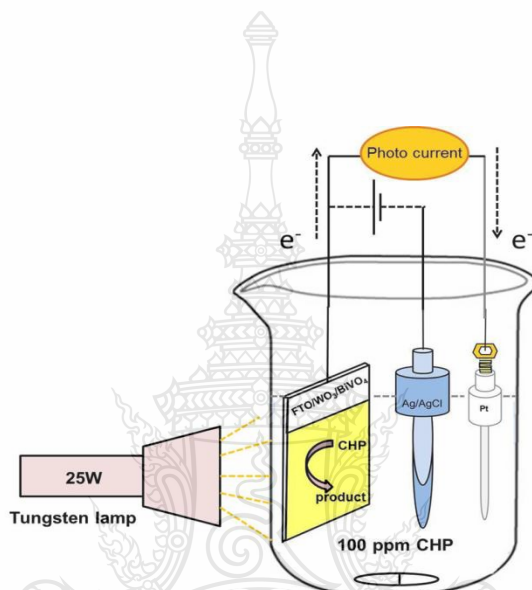


รูปที่ 3.4 แสดงศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงโดยใช้สารคুমินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene Hydroperoxide; CHP)

ในการศึกษานี้จะศึกษาถึงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในการออกซิไดซ์ CHP ในสถานะที่ต่างกัน ด้วยเทคนิค Cyclic voltametry โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.8 ใช้สารละลาย CHP 5ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ช่วง 0V ถึง 1.5V vs Ag/AgCl scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสง โดยใช้แสงจากหลอดทั้งสแตน (แสงในช่วงวิสิเบิล)

### การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

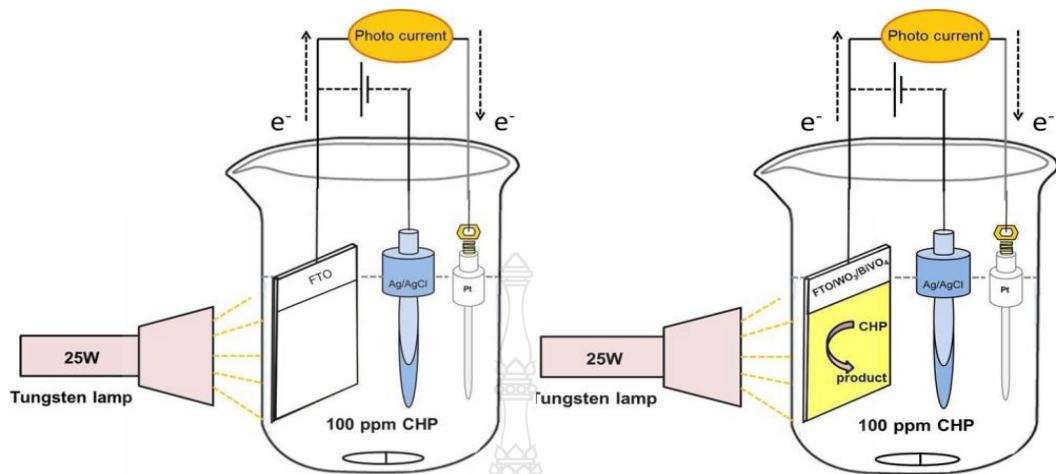
ในการศึกษาการกำจัด CHP นั้นได้ทำการตรวจสอบการลดลงของ CHP เบื้องต้น โดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometer และได้ศึกษาการแบบละเอียดด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) นอกจากนี้ได้วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดด้วยการวิเคราะห์ค่าซีโอดี เพื่อเป็นการยืนยันผลการกำจัดให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.5 การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในการศึกษาการกำจัดได้จัดการทดลองดังรูปที่ 3.9 ความเข้มข้นของคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 8 ให้ศักย์ไฟฟ้า 2.0V และแสงที่มีความเข้มแสง 25W ทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ 60 นาที ไปวิเคราะห์การกำจัดเบื้องต้นด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer และวิเคราะห์ปริมาณการกำจัดด้วยเครื่อง HPLC และวิเคราะห์ปริมาณการใช้  $\text{O}_2$  ด้วยเทคนิควิเคราะห์ COD

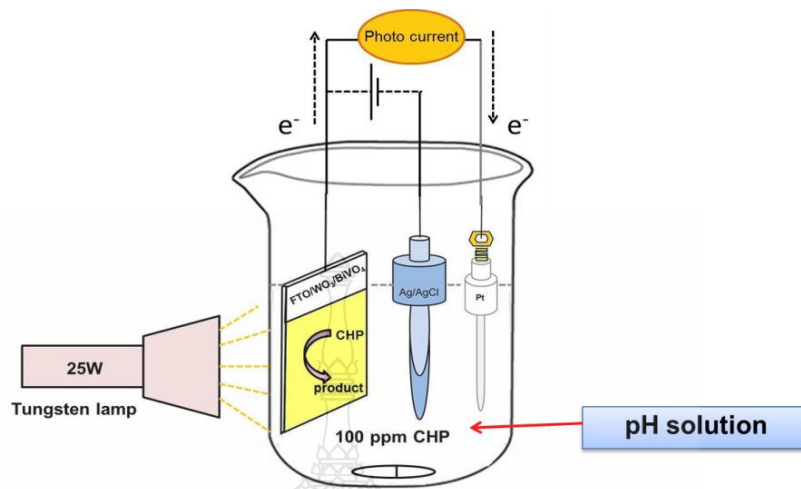
การศึกษาการกำจัด CHP ด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานที่ต่างชนิดกัน



รูปที่ 3.6 การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดของขั้วไฟฟ้า

ในการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 8 ให้ศักย์ไฟฟ้า 2.0V และแสงที่ความเข้มแสง 75W โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน โดยจะใช้ขั้วไฟฟ้า FTO ที่ไม่มีการเคลือบด้วยสารกึ่งตัวนำ และขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยสารกึ่งตัวนำโดยจัดการทดลองดังรูปที่ 3.10 ทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ 60 นาที ไปวิเคราะห์การกำจัดเบื้องต้นด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer เพื่อติดตามการกำจัด CHP

การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์



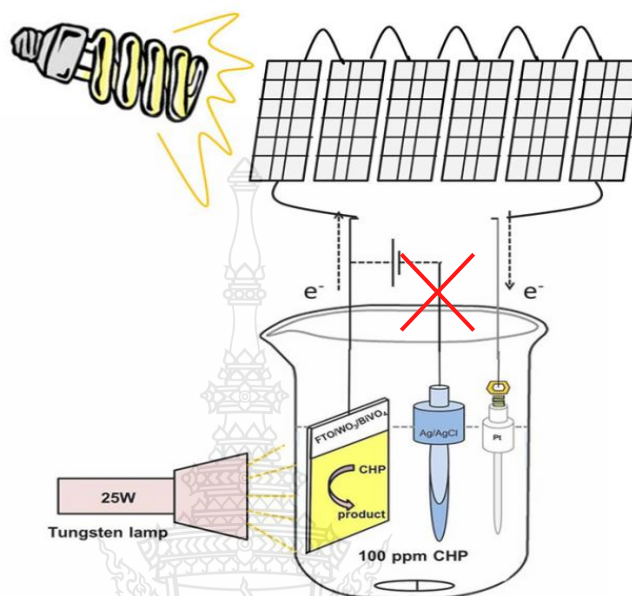
รูปที่ 3.7 การกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  โดยทำการปรับ pH 8 และ 12 ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์

ในการกำจัด CHP เพื่อศึกษาค่าความเป็นกรดเบสนั้น ได้มีการจัดวิธีการทดลองดังรูปที่ 3.11 โดยจะทำการปรับค่า pH ของ CHP ให้มีค่า pH ที่แตกต่างกัน เนื่องจาก CHP นั้นมีค่า pH 8 แต่จากข้อมูล น้ำเสียที่ CHP ถูกปล่อยออกมาจากกระบวนการผลิตฟีนอลนั้นมีค่าความเป็นเบสสูงดังนั้นจึงทำการปรับ pH ของ CHP อีกค่า ให้มีค่า pH 12 และทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ 60 นาที ไปวิเคราะห์การกำจัดเบื้องต้นด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer เพื่อติดตามการกำจัด CHP



## การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยการประยุกต์การให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์

สุริยะ



รูปที่ 3.8 การกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 8 โดยประยุกต์ให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์

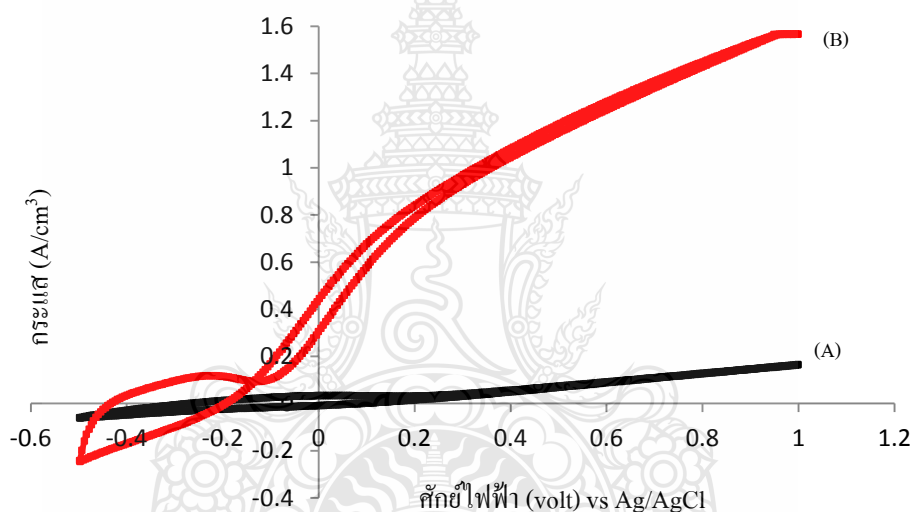
ในการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยการประยุกต์การให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะนั้น ได้มีการใช้เซลล์สุริยะในการเป็นแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้า โดยจะทำการต่อขั้วบวกเข้ากับขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วลบเข้ากับขั้วไฟฟ้าช่วยทำงาน โดยทำการจัดการทดลองดังรูปที่ 3.12 ในการทดลองนี้ จะไม่มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เนื่องจากต้องการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าเฉพาะขั้วไฟฟ้าที่ทำงานเท่านั้น แสงที่ในแก่ระบบมีความเข้มแสง 75 W ซึ่งแสงนั้นจะต้องส่องสว่างไปยังขั้วไฟฟ้าทำงานและเซลล์สุริยะด้วย ทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ 60 นาที ไปวิเคราะห์การกำจัดเบื้องต้นด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer และวิเคราะห์ปริมาณการกำจัดด้วยเครื่อง HPLC และวิเคราะห์ปริมาณการใช้  $\text{O}_2$  ด้วย เทคนิควิเคราะห์ COD

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ผลการศึกษาและเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

##### 4.1.1 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและสารละลายอินทรีย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน



##### รูปที่ 4.1 แสดง Cyclic voltammograms เพื่อเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> (A) water pH 7 (0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (B) oxalic acid (1mM) pH 7 ช่วง

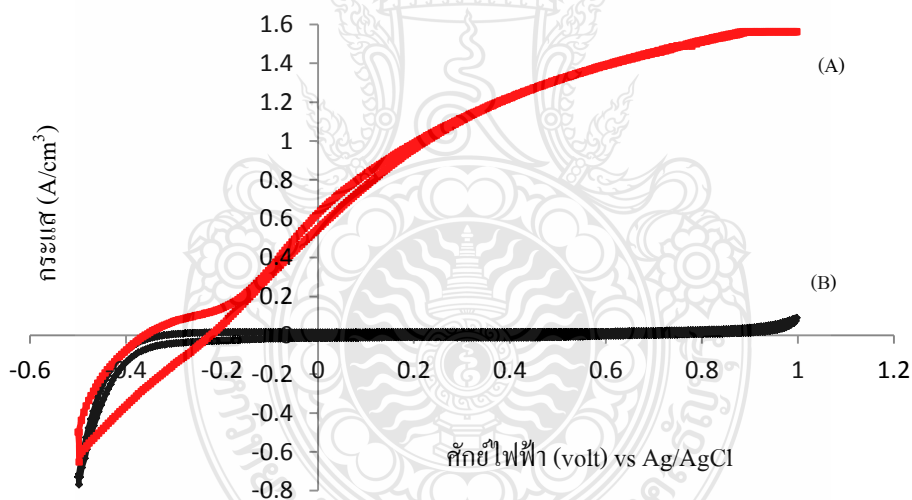
ศักย์ไฟฟ้า -0.5 – 1.0 V vs Ag/AgCl , scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิล

จาก Cyclic voltammograms ในรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายกรดออกซาลิกได้มากกว่าน้ำ (ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) โดยจะสังเกตจากเส้นกราฟว่าภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงวิสิเบิลกรดออกซาลิกและน้ำจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า -0.1V และ 0.3 V ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีคุณสมบัติที่ดีในการส่งผ่านอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าในการออกซิไดซ์สารละลายอินทรีย์ และค่ากระแสออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจะแปรผันตรงกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำให้มั่นใจได้ว่าสารอินทรีย์ที่อยู่ในสารละลายนั้นได้

ถูกกำจัดไปด้วยขี้ไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำดังกล่าว จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นขี้ไฟฟ้าทำงานในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่อไป

#### 4.1.2 การศึกษาปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการออกซิเดชันของกรดออกซาลิก

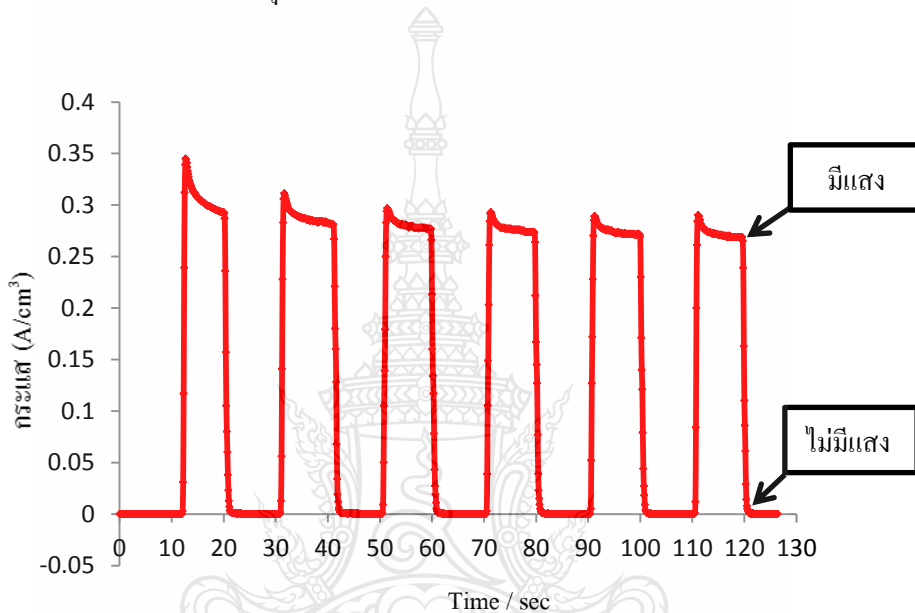
จากรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า ขี้ไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของละลายกรดออกซาลิกภายใต้สภาวะที่มีแสงวิสิเบิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากกราฟจะเห็นว่าในสภาวะที่มีแสง (เส้นบน สีแดง (A)) เมื่อมีการให้ศักย์ที่สูงขึ้นตั้งแต่ -0.1V เป็นต้นไป จะเห็นกราฟชันขึ้นแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้น ในขณะที่ภายใต้สภาวะไม่มีแสง (เส้นล่างสีดำ (B)) ไม่เกิดกระแสในช่วงศักย์ไฟฟ้าดังกล่าว ซึ่งบ่งบอกถึงขี้ไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีสมบัติเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารอินทรีย์



รูปที่ 4.2 แสดง Cyclic voltammograms ที่ได้จากการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ขี้ไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในสารละลาย 1mM Oxalic acid pH 7 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 – 1.0 V vs Ag/AgCl , scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะ (A) ที่มีแสงและ (B) ไม่มีแสง

จากสมบัติที่ดีด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของขี้ไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> จึงเหมาะสมที่จะใช้ในการกำจัดสารละลายอินทรีย์ โดยมีความน่าจะเป็นสูงในการออกซิไดซ์สารละลายอินทรีย์ให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งสามารถแยกออกจากระบบอัตโนมัติโดยไม่ต้องมีกระบวนการกำจัดหลายขั้นตอน

จากรูปที่ 4.3 แสดงแอมเพอโรแกรมของขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ ในสารละลาย 1 mM Oxalic acid ภายใต้การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 V จะเห็นว่าเมื่อให้แสงสว่างสลับกับมืด จะเห็นค่ากระแสที่เพิ่มขึ้นในสถานะที่มีแสงและกระแสจะลดลงในสถานะที่มืด ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าแสงสว่างเป็นตัวที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายกรดออกซาลิกเช่นกัน เมื่อแสงสว่างเพิ่มขึ้นอิเล็กตรอนก็จะถูกกระตุ้นได้มากขึ้นจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น จึงทำให้ค่ากระแสมากขึ้นตามไปด้วย เรียกคุณสมบัติดังกล่าวนี้ว่า โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส



รูปที่ 4.3 แสดง Amperograms เพื่อศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส ที่ขั้วไฟฟ้า

FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในสารละลาย 1 mM Oxalic acid ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V vs Ag/AgCl ภายใต้สถานะที่มีแสงและไม่มีแสง

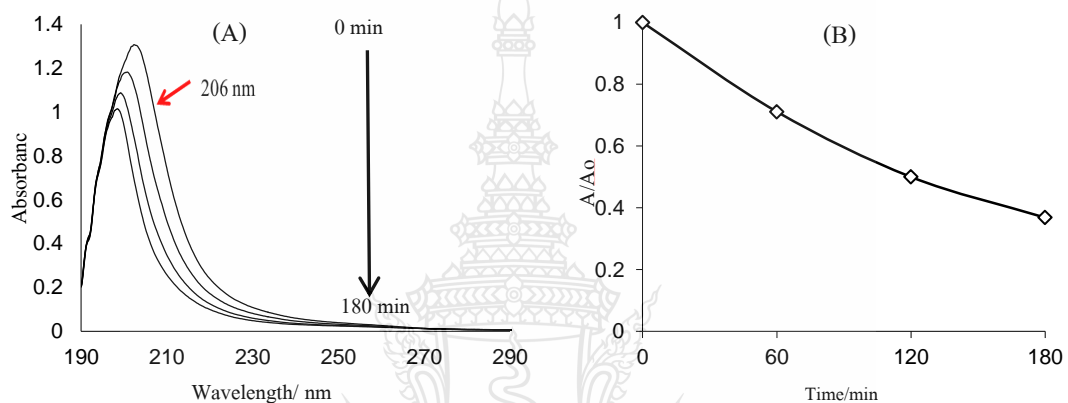
#### 4.2 การกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษน้อยด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำทั่วไป และแหล่งน้ำเสียที่ถูกปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้กรดออกซาลิก เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำ ซึ่งกรดออกซาลิกนี้จะเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษน้อย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อสารอินทรีย์เหล่านี้อยู่ในแหล่งน้ำก็จะทำให้เกิดมลภาวะน้ำเสียตามมาอันเนื่องมาจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ดังกล่าวทำให้ปริมาณออกซิเจนที่ละลายได้ในน้ำมีปริมาณลดลง ทำให้สิ่งมีชีวิตที่อยู่ในแหล่งน้ำนั้นได้รับผลกระทบ และไม่สามารถดำรงชีวิตอยู่ในแหล่งน้ำนั้นต่อไปได้ โดยได้

ทำการศึกษาดังต่อไปนี้ซึ่งมีผลการกำจัดสารอินทรีย์ เช่น ค่าความเป็นกรดเบส ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ ความเข้มของแสง ค่าศักย์ไฟฟ้าภายนอก และขนาดของขั้วไฟฟ้า เป็นต้น

#### 4.2.1 การศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกนั้นได้ทำการตรวจสอบการลดลงของกรดออกซาลิกโดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometer และ Total Organic Carbon (TOC)



**รูปที่ 4.4** (A) แสดง Absorption spectra ของกรดออกซาลิก (B) แสดงความสัมพันธ์การลดลงของกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 กับเวลาที่ใช้ในการกำจัดด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากรูปที่ 4.4 (A) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกในช่วงเวลาตั้งแต่การเริ่มต้นกำจัดและเมื่อเวลาผ่านไปค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกจะลดลง ซึ่งก็แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของกรดออกซาลิกได้หายไปและถูกกำจัดไปด้วยเทคนิคดังกล่าว โดยจะทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 206 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่เป็นเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดนี้ และรูปที่ 4.4(B) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดออกซาลิกที่ลดลงจากความเข้มข้นเริ่มต้นกับเวลาที่ผ่านมา เมื่อใช้เวลาในการกำจัดเพิ่มมากขึ้นความเข้มข้นของกรดออกซาลิกก็จะลดลงเรื่อยๆ โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ 206 นาโนเมตรมาทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดออกซาลิกโดยติดตามการลดลงกรดออกซาลิกจากความสัมพันธ์การลดลงของความเข้มข้นสัมพันธ์ดังสูตรต่อไปนี้

$$\text{การลดลงของความเข้มข้นสัมพัทธ์} = A/A_0$$

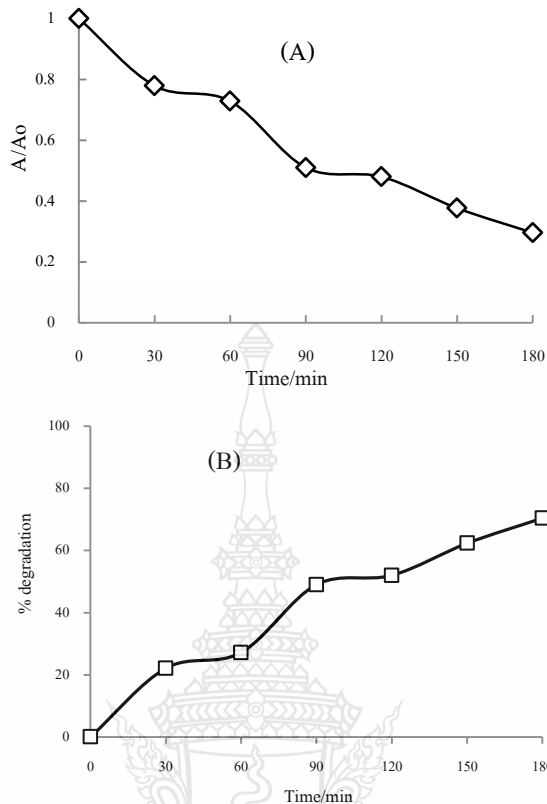
A = ค่าการดูดกลืนแสงเมื่อเวลาผ่านไป ณ ช่วงเวลานั้นๆ

A<sub>0</sub> = ค่าการดูดกลืนแสงเมื่อเวลาเริ่มต้น

รูปที่ 4.5 (A) นั้นแสดงกราฟของการลดลงของจำนวนคาร์บอนทั้งหมดที่อยู่ในสารละลายกรดออกซาลิกซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total Organic Carbon, TOC) ซึ่งปริมาณคาร์บอนที่มีอยู่ในสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ประกอบด้วย อนินทรีย์คาร์บอน (Inorganic Carbon) ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไบคาร์บอเนต และคาร์บอเนตในน้ำ และอินทรีย์คาร์บอน (Organic Carbon) จากการวิจัยนี้เลือกใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ หลักการวิเคราะห์ค่า TOC คือ การออกซิไดซ์คาร์บอนในสารอินทรีย์ให้เปลี่ยนสภาพไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และทำการหาปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นและคำนวณย้อนกลับมาเป็นสารอินทรีย์หรือคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่เหลืออยู่ในสารละลายซึ่งจากสมการการสลายตัวของกรดออกซาลิก (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งมีกลไกที่ไม่ซับซ้อน ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



จากสมการจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของกรดออกซาลิกนั้นมีเพียงแค่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเท่านั้น ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าปริมาณคาร์บอนที่อยู่ในสารละลายกรดออกซาลิกได้ถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [24]

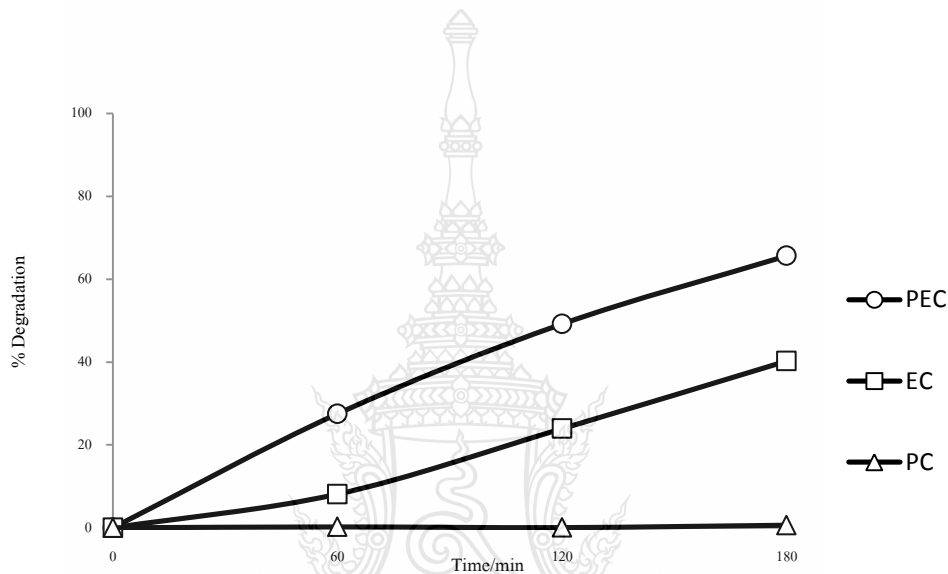


รูปที่ 4.5 (A) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่อยู่ในสารละลายกับเวลาที่ผ่านไป ในการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ด้วยเครื่อง TOC (B) แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัด 1 mM Oxalic acid (OA) in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 8 ด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  ด้วยเครื่อง TOC

#### 4.2.2 การศึกษากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิก

ในการศึกษากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิกที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า FTO/  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  นั้น ได้ทำการศึกษากลไกที่เกิดขึ้นทั้งหมด 3 กลไกคือ Photoelectrocatalysis (PEC), Electrocatalysis (EC) และ Photocatalysis (PC) จากรูปที่ 4.6 จะแสดงให้เห็นถึงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยกลไกทั้งสามซึ่งจะพบว่า Photoelectrocatalysis (PEC) สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับอีก 2 กลไก กล่าวคือ เทคนิค PEC นั้นเป็นเทคนิคที่มีการเร่งในการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่บริเวณสารกึ่งตัวนำให้แยกออกจากชั้น Valence band; VB ขึ้นไปยังชั้น Conduction band ; CB และมีการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนที่ชั้น CB ด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่อง Potentiostat ซึ่งจะเร่งให้อิเล็กตรอนเข้าสู่ระบบและเป็นการลดการกลับมารวมกับช่องว่าง ( $h^+$ ) ที่ชั้น VB (recombination effect) ได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิกเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะ

แตกต่างกับอีก 2 กลไกคือ Electrocatalysis (EC) จะมีการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าด้วย ศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวจึงทำให้ได้ประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิกน้อยกว่า เทคนิค PEC และเทคนิค Photocatalysis (PC) เป็นเทคนิคที่มีเพียงการให้แสงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจาก VB ไปยังชั้น CB แต่ไม่ได้มีการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าจึงทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นนั้นสามารถกลับมายังชั้น VB ได้จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิกน้อยที่สุด ดังรูปที่ 4.6



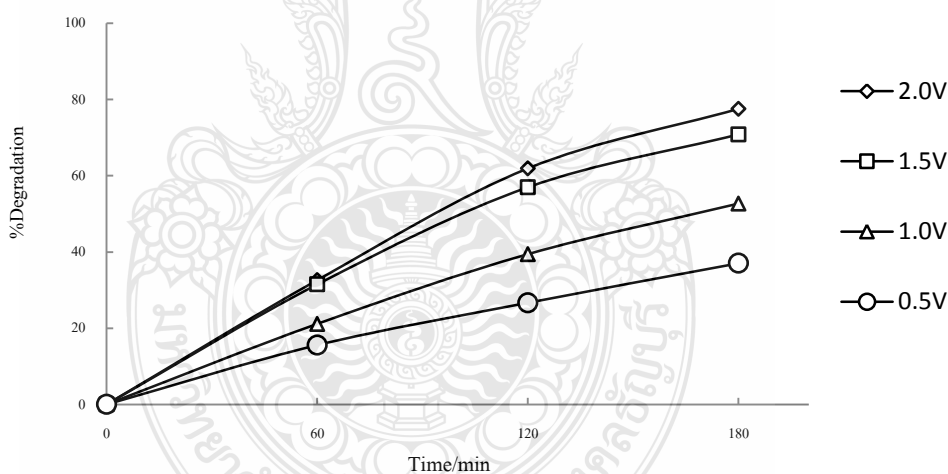
**รูปที่ 4.6** แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 8 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  ภายใต้สภาวะ (PEC), (EC) และ (PC) PEC; Photoelectrocatalysis เป็นสภาวะที่มีการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงในช่วงคาบมองเห็น โดยการใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V vs. Ag/AgCl และเร่งสภาวะด้วยแสงวิสิเบิล 100W EC; Electrocatalysis เป็นสภาวะที่มีการเร่งเฉพาะศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเร่งสภาวะที่ 1.5 V vs. Ag/AgCl, PC; Photocatalysis เป็นสภาวะที่มีการเร่งด้วยแสงเพียงอย่างเดียว โดยใช้แสงวิสิเบิล 100W

จากรูปที่ 4.6 สามารถสรุปได้ว่ากลไกในการกำจัดกรดออกซาลิกที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  นั้นเป็นแบบ Photoelectrocatalysis (PEC) ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิกมากที่สุด ดังนั้นเทคนิค Photoelectrocatalysis จึงเหมาะที่จะใช้ศึกษาถึงสภาวะต่างๆที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิกต่อไป



### 4.2.3 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก

ในการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส นั้น ศักย์ไฟฟ้ามีความสำคัญเป็นอย่างมากเนื่องจากสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าศักย์ออกซิเดชันต่างกัน ดังนั้นถ้าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่ามากกว่าศักย์ออกซิเดชันของสารก็จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อย่างเต็มที่และจะช่วยให้การแยกและเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเพิ่มมากขึ้น ถ้าในการกำจัดสารอินทรีย์ใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำก็จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์นั้นด้อยประสิทธิภาพ แต่ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ออกซิเดชันของสารอินทรีย์มากก็จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดนั้นสูง อย่างไรก็ตามถ้าศักย์ไฟฟ้ามากเกินไปนั้นก็ส่งผลกระทบต่อขั้วไฟฟ้าได้เช่นกัน เช่น ขั้วไฟฟ้าอาจถูกทำลาย หรือทำให้อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้านั้นสั้นลงกว่าปกติ และยังเป็นภาระสิ้นเปลืองพลังงานอีกด้วย ดังนั้นการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่ระบบในการกำจัดก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์สูงและยังเป็นการช่วยลดพลังงานอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , pH 8 และใช้แสงวิธีเปิดที่ความเข้มแสง 100W ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นจาก 0.5V – 2.0V ประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิกก็จะมากขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อพิจารณาในช่วงเวลา 60 นาทีแรก ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.5V และ 2.0V จะมีประสิทธิภาพการกำจัดที่ใกล้เคียงกันและเมื่อในช่วงเวลาที่ 180 นาที

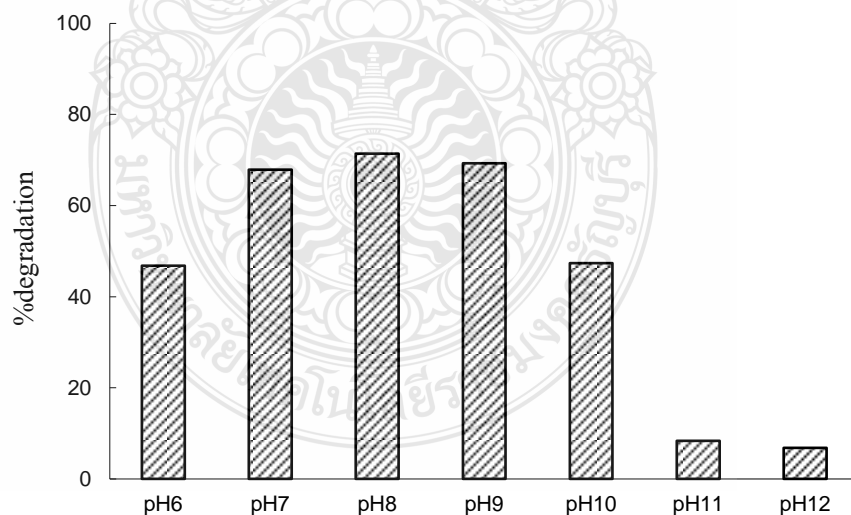
จะพบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 2.0V จะให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดที่สูงถึง 77% และศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5V สามารถกำจัดได้ 70% ซึ่งก็ไม่ได้แตกต่างกันมากถือว่าประสิทธิภาพการกำจัดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาถึงอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าในระยะยาว ศักย์ไฟฟ้าที่ 2.0V อาจจะทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานที่สั้นลงเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าอาจจะไปทำลายสารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนกระจกที่ทำเป็นขั้วไฟฟ้า และเมื่อใช้งานเป็นเวลานานไปสารกึ่งตัวนำนั้นก็หลุดออกจากขั้วไฟฟ้าได้ อายุการใช้งานก็จะไม่ถึง 3 เดือน แต่ถ้าเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5V ก็จะเป็นการรักษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าให้มีอายุการใช้งานที่มากขึ้นและจากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V สามารถใช้งานได้นานมากกว่า 3 เดือน โดยที่ไม่ถูกทำลายหรือเสียหายไป แต่ก็อาจจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดด้อยลงเพียงเล็กน้อย และการเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนักก็จะเป็นการช่วยลดพลังงานในการเหนี่ยวนำในกระบวนการกำจัดกรดออกซาลิกนี้อีกด้วย ดังนั้นในการทดลองเพื่อศึกษาสภาวะต่อไปก็จะเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V ในการหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิกต่อไปเพื่อเป็นการรักษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าและการลดพลังงานในการกำจัดด้วย

#### 4.2.4 การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดกรดออกซาลิก

ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายอินทรีย์ถือว่ามีความจำเป็นอย่างมากในการกำจัดด้วยเทคนิค PEC เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนั้นจะมีขีดจำกัดทนต่อสภาวะค่าความเป็นกรด-เบสที่ต่างกัน เนื่องจากสารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าจะมีค่าการละลายในสภาวะที่กรด-เบสที่ต่างกัน และวิธีการเคลือบบนขั้วไฟฟ้าก็มีส่วนในการทนต่อสภาวะกรด-เบสเช่นกัน และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็จะทำงานได้ดีในสภาวะกรด-เบสที่ต่างกัน แต่เนื่องจากสารละลายอินทรีย์ที่เตรียมขึ้นในการทดลองนี้เป็นสารอินทรีย์ที่จำลองมาจากการถูกปล่อยน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรม และแหล่งน้ำตามธรรมชาติที่ปนเปื้อนสารอินทรีย์ดังนั้นน้ำเสียส่วนใหญ่ที่ถูกปล่อยมาจากโรงงานอุตสาหกรรมนั้นจะมีค่าค่อนข้างที่จะเป็นกรดอ่อนถึงเบสอ่อนๆประมาณ 5.5 - 9.0 (น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการปรับค่า พีเอช ให้อยู่ในช่วง พีเอช 6-12 เพื่อให้เหมือนกับสภาวะน้ำตามแหล่งน้ำธรรมชาติ และน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

โดยปกติที่ความเข้มข้นต่างๆของกรดออกซาลิกจะมีค่าความเป็นกรด-ด่างที่ต่ำมาก ที่ความเข้มข้น 1 mM จะมีค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 3.5 ซึ่งถ้าในการทดลองไม่ทำการปรับ pH ใน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลองก็จะพบว่าระหว่างการทดลองจะทำให้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้น ถูกทำลาย ก็แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนั้นไม่เหมาะที่จะทำการทดลองในสภาวะที่เป็นกรด เนื่องจากจะมีผลสารกึ่งตัวนำที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าให้หลุดออกไปด้วย และสภาวะจำลองก็จะไม่เหมือนกับน้ำเสียที่ถูกปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม และน้ำตามแหล่งน้ำธรรมชาติที่มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนอยู่ทั่วไป รูปที่ 4.8 จะแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5V และความเข้มข้นของกรดออกซาลิก 1mM และใช้แสงที่มีความเข้มแสง 100W จากรูปจะเห็นว่าที่ค่าพีเอชในช่วง กลางถึงเบสอ่อนๆจะสามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ดีโดยที่ค่าพีเอช 8 สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้สูงถึง 71% และลำดับต่อมาคือพีเอช 9 สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ 69% และลำดับที่ 3 คือพีเอช 7 สามารถกำจัดได้ 67% ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งเราจะพบว่าทั้งสามค่าพีเอชนั้น เปอร์เซ็นต์การกำจัดไม่แตกต่างกันมากซึ่งก็เป็นกรดที่จะทำให้ในการกำจัดสารอินทรีย์นั้นไม่จำเป็นจะจงเลือกค่าพีเอช สามารถปรับค่าพีเอชในช่วงกว้างๆในช่วงค่า pH 7-9 และเทคนิคนี้ก็เหมาะที่จะกำจัดตามแหล่งน้ำตามธรรมชาติที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์ที่มีค่า พีเอชที่เป็นเบสอ่อนๆได้ดีอีกด้วย ซึ่งในการวัดการกำจัดนี้ได้ใช้เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer และทำการวัดที่ความยาวคลื่น 206 nm ทำการเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance; Abs.) ที่ลดลงในช่วงเวลาต่างๆในเวลาทั้งหมด 3 ชั่วโมง จะพบว่าค่า Abs.จะลดลงเรื่อยๆ



รูปที่ 4.8 แสดงแผนภูมิแท่งค่าพีเอชกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V และใช้แสงวัตต์ 100 W ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

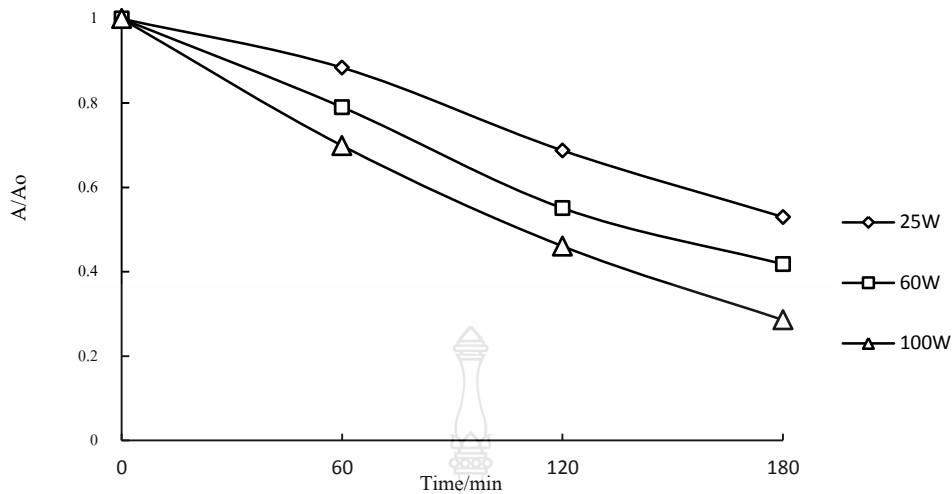
ตารางที่ 4.1 แสดงผลของค่าพีเอชกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC

ค่าพีเอช	เปอร์เซ็นต์การกำจัด
pH6	46.8%
pH7	67.8%
pH8	71.4%
pH9	69.2%
pH10	47.3%
pH11	8.3%
pH12	6.8%

#### 4.2.5 การศึกษาผลของค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงความเข้มแสงที่มีผลต่อการกำจัดกรดออกซาลิก ความเข้มแสงที่ให้เข้าไปแก่ขั้วไฟฟ้าจะต้องมีความเข้มแสงหรือมีพลังงานมากพอที่จะทำให้ อิเล็กตรอนในชั้น VB เคลื่อนที่ไปยังชั้น CB และในการทดลองนี้ได้เลือกใช้ความเข้มแสง 3 ช่วง ความเข้มแสงคือ 25W, 60W และ 100W ซึ่งใช้หลอดทั้งสแตนแบบไส้ เป็นตัวกำเนิดแสงที่ให้แก่ สารละลายตัวอย่างและขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> แสงสังเคราะห์ที่จำลองขึ้นนี้เป็นแสงที่อยู่ในช่วง ที่ตามองเห็น(วิสิเบิล) เพื่อให้คล้ายหรือใกล้เคียงกับแสงที่มีอยู่ในธรรมชาติมากที่สุด ดังแสดงในรูปแบบที่

4.9



**รูปที่ 4.9** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงในช่วงที่ตามองเห็นกับค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V pH 8 ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

จากรูปที่ 4.9 จะแสดงค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกโดยจะทำการวัดค่าการลดลงของกรดออกซาลิกที่ความยาวคลื่น 206 นาโนเมตร ในช่วงเวลาการกำจัดที่แตกต่างกันและจากกราฟจะเห็นว่าที่ความเข้มแสง 100 W จะมีค่าการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกมากที่สุดเมื่อเทียบกับอีก 2 ความเข้มแสง ซึ่งก็เป็นไปตามทฤษฎี เมื่อมีพลังงานแสงมากพอหรือความเข้มแสงมากขึ้นก็จะทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้เกิดการออกซิเดชันของสารมากขึ้นตามไปด้วย จึงทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.9

จากผลการทดลองจะพบว่าที่ความเข้มแสงมากขึ้นเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดกรดออกซาลิกก็จะมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งที่ความเข้มแสง 25W สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ 47% ที่ความเข้มแสง 60W สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ 58% และที่ความเข้มแสง 100W สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้มากถึง 64% ดังแสดงในตารางที่ 4.2 นั่นก็แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มแสงเพิ่มมากขึ้นก็ยิ่งทำให้การกำจัดได้ดีมากขึ้นตามไปด้วย พลังงานที่ให้แก่วัสดุเพิ่มมากขึ้นอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่ไปยังชั้น CB ได้ดียิ่งขึ้น จึงทำให้ผลการทดลองนี้ ที่ 100W สามารถกำจัดได้มากที่สุด

ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงที่ใช้ในการทดลองกับเปอร์เซ็นต์การกำจัด  
กรดออกซาลิก

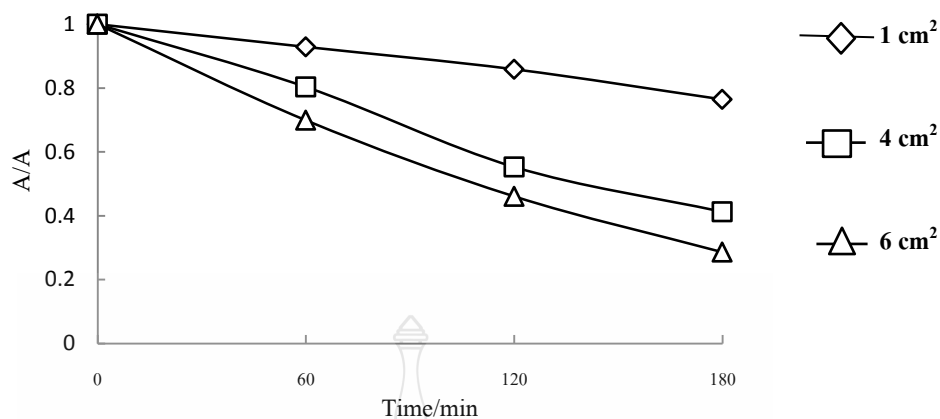
ค่าความเข้มแสง	เปอร์เซ็นต์การกำจัด
25W	47.00%
60W	58.19%
100W	64.44%

แต่ในการทดลองจะสังเกตพบว่า ที่ความเข้มแสง 100 W เมื่อเวลาในการกำจัดด้วยเทคนิค PEC เริ่มผ่านไป 30 นาทีสารละลายอินทรีย์จะเริ่มมีอุณหภูมิสูงขึ้น จากอุณหภูมิเริ่มต้น 32 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นเป็น 60 องศาเซลเซียส และทำให้สารละลายมีการระเหยน้ำออกไปเนื่องจากเกิดความร้อนเกิดขึ้นในระหว่างการทดลอง จึงต้องทำการเติมน้ำเพื่อปรับปริมาตรให้ได้ 50 mL ทุกๆ 30 นาที ซึ่งต่างจากความเข้มแสงอีก 2 ความเข้มแสง คือ 25W และ 60W อุณหภูมิในการทดลองไม่สูงมากและไม่มีการระเหยของน้ำออกไปเมื่อเสร็จสิ้นการทดลองอุณหภูมิของสารละลายก็ยังคงใกล้เคียงกับอุณหภูมิเริ่มต้น

#### 4.2.6 การศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิก

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองเพื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด ซึ่งตามหลักการแล้วขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดพื้นที่มากขึ้นการตรึงสารกึ่งตัวนำลงไปในขั้วไฟฟ้านี้ก็จะมากขึ้น พื้นที่การสัมผัสกับสารก็มากขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้เพิ่มขึ้น การกำจัดก็ยิ่งมากตามไปด้วย และในการทดลองนี้ก็ได้ทำการศึกษาขนาดของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ขนาดต่างๆทั้งหมด 3 ขนาดของขั้วไฟฟ้าด้วยกัน คือขนาด 1, 4, และ 6 ตารางเซนติเมตร ซึ่งแต่ละขนาดของขั้วไฟฟ้าก็จะใช้สภาวะเดียวกันในการกำจัดกรดออกซาลิก

จากรูปที่ 4.10 จะแสดงค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกโดยจะทำการวัดค่าการลดทอนของกรดออกซาลิกที่ความยาวคลื่น 206 นาโนเมตร ในช่วงเวลาการกำจัดที่แตกต่างกันและจากกราฟจะเห็นว่าที่ขนาดของขั้วไฟฟ้า 6 ตารางเซนติเมตร จะมีค่าการลดทอนของค่าการดูดกลืนแสงของกรดออกซาลิกมากที่สุดเมื่อเทียบกับขนาด 4 และ 1 ตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันกับค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1mM ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใช้ศักย์ไฟฟ้า 1.5V, pH 8 ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง สามารถกำจัดกรดออกซาลิกไปได้แตกต่างกันตามขนาดของขั้วไฟฟ้า 1, 4 และ 6 ตารางเซนติเมตร ได้เปอร์เซ็นต์การกำจัดเป็น 23.5%, 58.77% และ 71.42% ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าขนาดของขั้วไฟฟ้ามีผลโดยตรงกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก

ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ที่ตรึงสารกึ่งตัวนำลงบนกระจก FTO ที่ใช้ในการกำจัดกรดออกซาลิกกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก

ขนาดของขั้วไฟฟ้า	เปอร์เซ็นต์การกำจัด
1x1 cm	23.56%
2x2 cm	58.77%
2x3 cm	71.42%

ในการทดลองนี้ขนาดของขั้วไฟฟ้าที่สามารถมีพื้นที่ได้มากที่สุดคือ 6 ตารางเซนติเมตร แต่อย่างไรก็ตามขนาดขั้วไฟฟ้าที่ใหญ่ขึ้นก็ควรพิจารณาถึงขั้นตอนการเตรียมขั้วและการจัดระบบและตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าขณะทำการกำจัดออกซาลิก

#### 4.2.7 การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดออกซาลิกที่ใช้ในการกำจัดด้วยเทคนิค

##### PEC

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของความเข้มข้นเริ่มต้นกับเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิก

ความเข้มข้นกรดออกซาลิก เริ่มต้น	ระยะเวลาในการกำจัด	% การกำจัด
0.1mM	2 ชั่วโมง	82%
0.5mM	3 ชั่วโมง	65%
1mM	3 ชั่วโมง	60 %
5mM	3 ชั่วโมง	45 %
10mM	3 ชั่วโมง	50 %

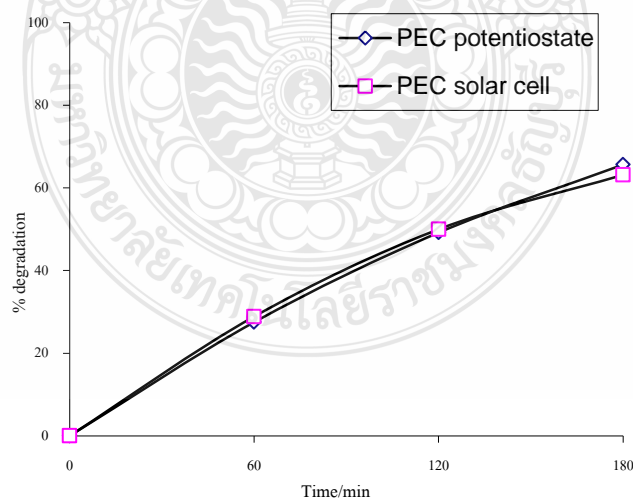
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดออกซาลิก เพื่อดูการกำจัดและการลดลงของกรดออกซาลิกที่ได้ผลดีที่สุด ซึ่งได้ศึกษาทั้งหมด 5 ความเข้มข้น คือ 0.1mM, 0.5mM, 1mM, 5mM และ 10 mM ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแต่ละความเข้มข้นนี้ได้ปรับค่า pH =8 ทุกความเข้มข้นแล้วเพื่อป้องกันการทำลายขั้วไฟฟ้า เพราะขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นไม่สามารถทำการทดลองได้ในสถานะที่เป็นกรด และในการทดลองดังกล่าวได้ทำการกำจัดกรดออกซาลิกในเวลา 3 ชั่วโมง จะมีเพียงที่ความเข้มข้น 0.1 mM ที่ทำการกำจัดเพียง 2 ชั่วโมง เนื่องจากความเข้มข้นน้อยและกำจัดได้มากก็เลยทำแค่ 2 ชั่วโมง ตามหลักการแล้วยิ่งความเข้มข้นน้อยเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดหรือการทำลายสารตัวอย่างก็จะยิ่งทำได้ง่ายและเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวอย่างเพิ่มมากขึ้นเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดก็จะน้อยลง

จากผลการทดลองนี้จะพบว่า ที่ 0.1 mM, 0.5mM และ 1 mM สามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้มากที่สุดตามลำดับ เนื่องจากความเข้มข้นต่ำทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสูง และในการเลือกความเข้มข้นที่จะทำการทดลองต่อไปก็ควรเลือกที่ 1 mM เพราะว่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดมีค่ามากถึงแม้จะไม่มากเท่าที่ 0.5 mM และ 0.1mM แต่ก็คำนึงถึงค่าความเข้มข้นมากที่สุดที่จะกำจัดได้เพื่อเปรียบเทียบกับค่า COD ที่อยู่ในน้ำที่จะได้ทำการทดลองต่อไป ถ้าเลือกที่ 0.1 mM และ 0.5 mM อาจจะกำจัดดีแต่ค่า COD อาจจะไม่ถึงกับค่ามาตรฐานที่ตั้งไว้



#### 4.2.8 การศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า กับศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะในการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC

ในการศึกษาการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC นั้น ปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์นั้นคือศักย์ไฟฟ้าและแสงสว่าง ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการวิจัย ปกติแล้วศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองส่วนใหญ่จะมาจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า Potentiostat ซึ่งในหัวข้องานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้เซลล์สุริยะเพื่อให้เกิดศักย์ไฟฟ้าแทน potentiostat โดยในการทดลองจะมีการให้แสงกับเซลล์สุริยะเพื่อทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง แต่อย่างไรก็ตาม ความเข้มแสงที่กระทบกับตัวรับแสงที่เซลล์สุริยะนั้นก็จะมีผลโดยตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้ ดังนั้นในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดกรดออกซาลิกโดยการ ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันจึงได้ควบคุมสภาวะที่ใช้ในการทดลองเดียวกันคือ ความเข้มข้นของกรดออกซาลิก 1mM ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ความเข้มแสงที่ให้แก่ระบบ 100W ขนาดของขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 2x3 cm และจากการทดลองนี้ก็ได้ทำการวัดค่าการลดลงของกรดออกซาลิกโดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงเช่นเดียวกับการทดลองที่สภาวะต่างๆแล้วคำนวณค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงให้เป็นเปอร์เซ็นต์การกำจัดเทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัดดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค PEC โดยใช้ แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันเทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัดแต่ละช่วงเวลา

จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่า ในช่วงเวลาที่ 60 นาที , 120 นาที และ 180 นาทีนั้น ประสิทธิภาพในการกำจัดกรดออกซาลิก ระหว่างการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า Potentiostat และการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะนั้นที่ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากเซลล์สุริยะนั้นถือว่ามีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงและเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากนำไปใช้งานได้จริงและเป็นการลดพลังงานจากการใช้ไฟฟ้าในอาคารได้ และยังเป็น การประยุกต์ใช้แสงที่มีอยู่ในธรรมชาติให้เกิดประโยชน์มากยิ่งขึ้นและในการทดลองในอนาคตต่อไป อาจจะมีการกำจัดสารอินทรีย์ในที่กลางแจ้งโดยการให้แสงสว่างจากดวงอาทิตย์และศักย์ไฟฟ้าจาก เซลล์สุริยะในเวลาเดียวกัน

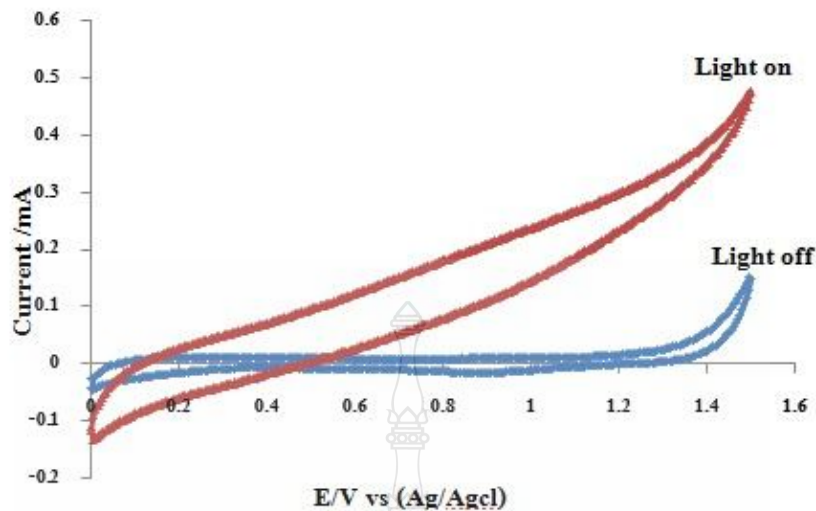


### 4.3 การกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษมากด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษที่แตกต่างกัน โดยใน ส่วนนี้จะทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงมาก โดยใช้สารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง ในงานวิจัยส่วนนี้มุ่งเน้นที่จะ ทำการกำจัดสารอินทรีย์ที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมจริง คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตฟีนอล (Phenol) และอะซิโตน (Acetone) โดยกระบวนการ ออกซิไดซ์สารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ [25-27] เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการผลิตจะมีสารคูมินไฮโดร เปอร์ออกไซด์ที่เหลือจากกระบวนการผลิตถูกปล่อยออกมากับน้ำทิ้งทำให้มีความเป็นพิษสูงต่อ สิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำและสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษชนิดนี้ก่อนที่จะมี การปล่อยลงสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากซึ่งจะต้องกำจัดให้มีความเข้มข้นที่ ต่ำกว่า 50 ppm จึงจะสามารถปล่อยลงสู่ระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานได้เนื่องจากถ้าในน้ำเสียมมีความ เข้มข้นสาร คูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์มากเกินไป 50 ppm จะทำให้อุณหภูมิในระบบบำบัดน้ำเสียตาย เนื่องจากไม่สามารถทนต่อความเป็นพิษได้ โดยได้ทำการศึกษาดังนี้ถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลการกำจัด สารอินทรีย์ เช่น ค่าความเป็นกรด-เบสชนิดของขั้วไฟฟ้า เป็นต้น

#### 4.3.1 ศึกษาการเกิดโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ สารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

จากสมบัติที่ดีด้านโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสของขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> จึง เหมาะสมที่จะใช้ในการกำจัดสารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยมีความน่าจะเป็นสูงในการ ออกซิไดซ์สารละลายคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่นที่มีความเป็นพิษน้อยลง และสุดท้ายของการกำจัดจนกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งสามารถแยกออกจากระบบ อัตโนมัติโดยไม่ต้องมีกระบวนการกำจัดหลายขั้นตอน



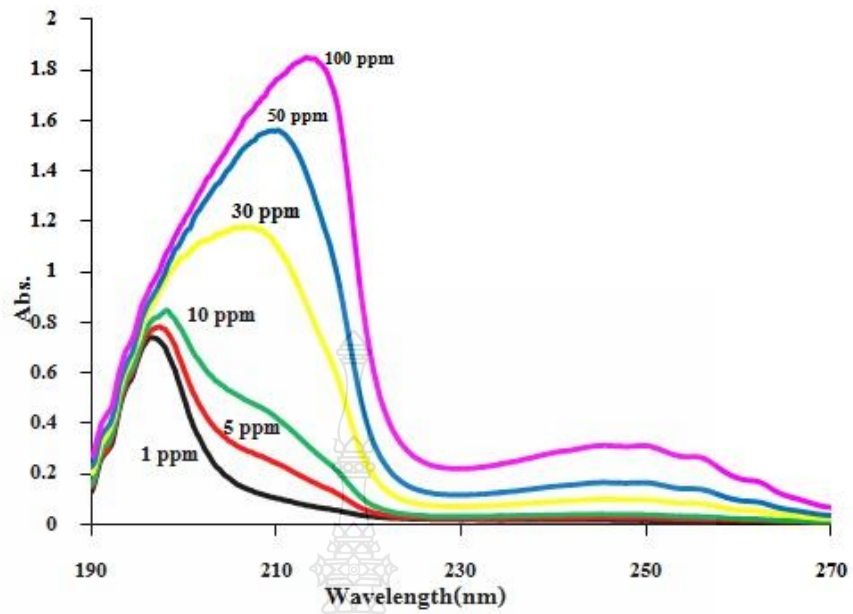
รูปที่ 4.12 แสดง Cyclic voltammograms ของขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ในสารละลายยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 – 1.5 V vs Ag/AgCl, scan rate 100mV/s ภายใต้สภาวะที่มีแสงและไม่มีแสงโดยใช้แสงจากหลอดทั้งสแตนด์ (แสงในช่วงวิสิเบิล)

จากการศึกษาถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน โดยมีแสงเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาและไม่มีแสงเป็นตัวเร่งสามารถแสดงผลการศึกษาได้ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีสมบัติที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของละลายยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีแสงวิสิเบิลและการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากกราฟจะเห็นว่าในสภาวะที่มีแสง เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นตั้งแต่ 0.2 V เป็นต้นไป จะเห็นกราฟชันขึ้นแสดงให้เห็นถึงการเกิดค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นมากขึ้นเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากขึ้น ในขณะที่ภายใต้สภาวะไม่มีแสงจะไม่เกิดค่ากระแสในช่วงศักย์ไฟฟ้างกล่าวซึ่งในสภาวะที่ไม่มีแสงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้นั้นจะต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 1.3 V จึงจะเห็นความชันของกราฟเกิดขึ้น นั่นก็แสดงว่าการที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสภาวะที่ไม่มีแสงได้นั้นจะต้องใช้พลังงานมากกว่าในสภาวะที่มีแสงเป็นตัวเร่งซึ่งบ่งบอกถึงขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีสมบัติเป็นโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารยูรีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

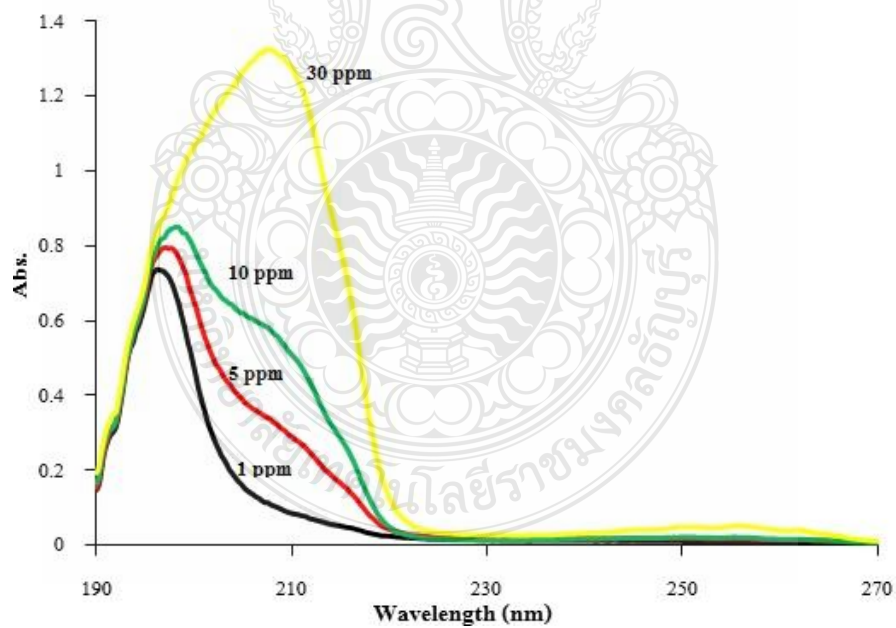
#### 4.3.2 การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

ในกระบวนการกำจัดสารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์(CHP)นั้น ได้ทำการศึกษาว่าคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อผ่านกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ด้วยขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ได้ถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่มีความเป็นพิษน้อยลงหรือไม่ตัวอย่างเช่นDimethyl phenyl carbinal(DMPC) และ Acetophenone (AP) [27-29] หรือได้กลายเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายในกระบวนการกำจัดคือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ในการศึกษาการกำจัด CHP นั้นได้ทำการตรวจสอบการลดลงของ CHP เบื้องต้น โดยการใช้เครื่องUV-vis spectrophotometer และได้ศึกษาและติดตามการสลายตัวแบบละเอียดด้วยเครื่องเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) นอกจากนี้ได้วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดด้วยการวิเคราะห์ ค่าซีไอดี เพื่อเป็นการยืนยันผลการกำจัดให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

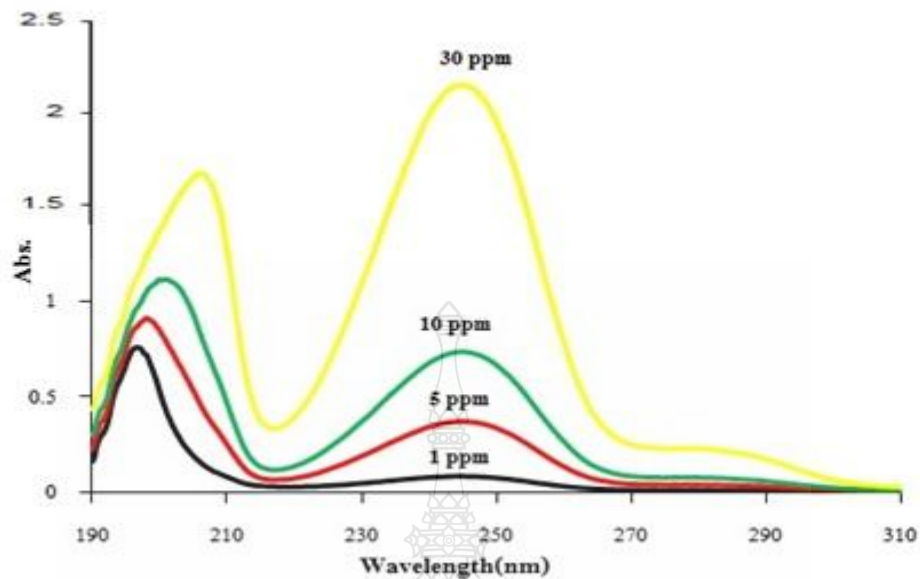
จากการศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ CHP, DMPC และ AP ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer จากรูปที่ 4.13 เป็นการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย CHP ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1ppm – 100 ppm จากค่าการดูดกลืนแสงของสารจะพบว่าเมื่อสาร CHP มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นก็จะสามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้นตามไปด้วย เช่นเดียวกับสารละลาย DMPC และ AP ซึ่งได้เตรียมความเข้มข้นของสารตั้งแต่ 1 ppm - 30 ppm ก็จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มมากขึ้นค่าการดูดกลืนแสงก็จะมากขึ้นเช่นกันดังรูปที่ 4.14 และรูปที่ 4.15 ตามลำดับแสดงให้เห็นว่าสามารถใช้เทคนิค UV-vis spectrophotometry ติดตามปริมาณของสารทั้งสามชนิดได้



รูปที่ 4.13 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย CHP ที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



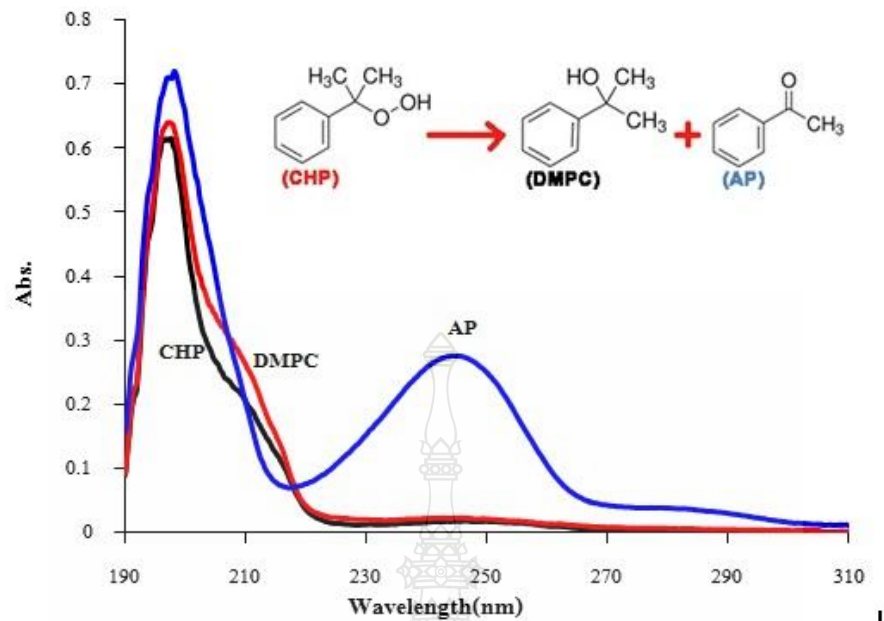
รูปที่ 4.14 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย DMPC ที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 30 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



รูปที่ 4.15 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย AP ที่ความเข้มข้นในช่วง 1 – 30 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของสารมาตรฐานทั้ง 3 ชนิดนี้ พบว่าสารทั้ง 3 ชนิดมีช่วงความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกันมากจนไม่สามารถแยกออกจากกันได้อย่างชัดเจน พบว่าในช่วงความเข้มข้นเดียวกัน CHP จะมีค่าการดูดกลืนแสงที่ซ้อนทับกันกับ DMPC และ AP ดังรูปที่ 4.16 การดูดกลืนแสงของ CHP และ DMPC สารทั้งสองชนิดนี้มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ค่าความยาวคลื่นที่ 206 นาโนเมตร สำหรับ AP ก็มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ค่าความยาวคลื่นคือ 206 นาโนเมตร และ 245 นาโนเมตร ตามลำดับ

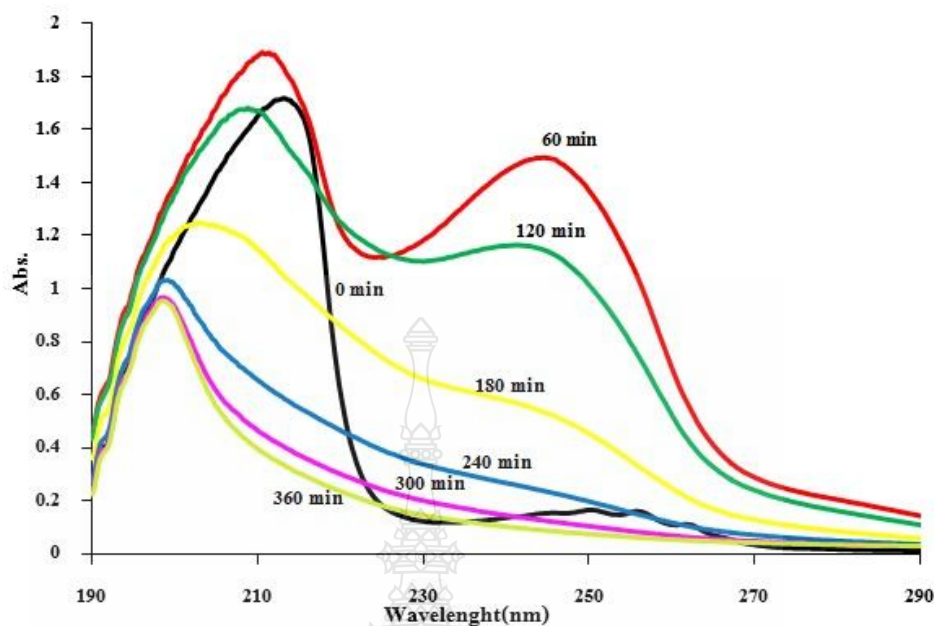




รูปที่ 4.16 แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลายผสม CHP , DMPC และ AP ที่ความเข้มข้น 5 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ในกระบวนการกำจัด CHP นั้น CHP จะถูกเปลี่ยนไปเป็นDMPC และAP จากการทำการวิเคราะห์การกำจัดด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer ในเบื้องต้นจะไม่สามารถทำให้ทราบได้ว่าปริมาณของCHP นั้นลดลงไปเท่าไรและเกิดสารผลิตภัณฑ์มากขึ้นเพียงใด แต่จะสังเกตได้จากถ้า CHP ถูกกำจัดไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ก็จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่พบที่ค่าความยาวคลื่น 206 นาโนเมตรนั้น มีค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มมากขึ้นและพบค่าการดูดกลืนแสงที่ 245 นาโนเมตรซึ่งจะยืนยันการสลายตัว CHPไปเป็น AP แต่อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการกำจัดสุดท้ายแล้วผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ก็ต้องถูกกำจัดให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์(Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) มากที่สุด ซึ่งก็จะพบว่าการดูดกลืนแสงที่ 206 นาโนเมตร และ245 นาโนเมตรลดลงดังรูปที่ 4.17



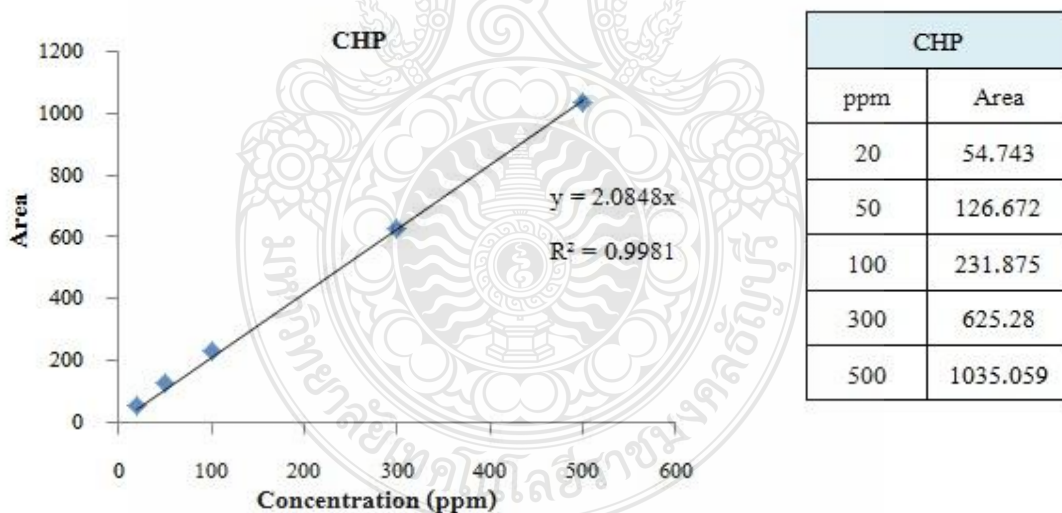


รูปที่ 4.17 แสดงค่าการดูดกลืนแสง ของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

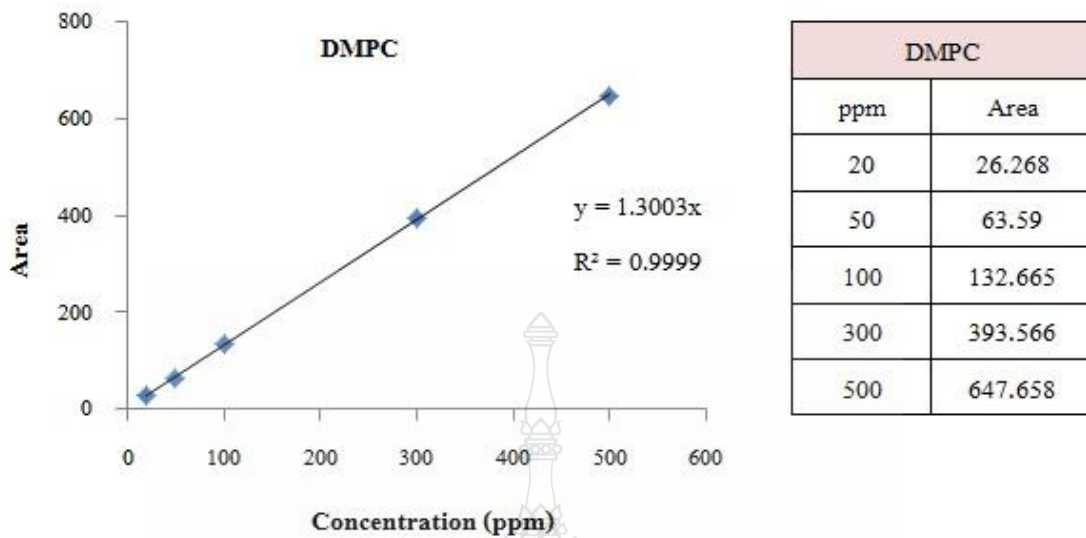
จากรูปที่ 4.17 จะแสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที CHP จะถูกเปลี่ยนไปเป็น DMPC และ AP ซึ่งจะพบยอดฟีกของการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 206 นาโนเมตรนั้นสูงขึ้นและจะพบฟีกที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตรเพิ่มมากขึ้นด้วย นั่นก็แสดงให้เห็นว่า CHP ถูกเปลี่ยนไปเปลี่ยนสารผลิตภัณฑ์ตัวอื่นแล้ว และเมื่อได้ใช้เวลาในการกำจัดเพิ่มมากขึ้นจนถึงเวลา 180 นาที จะพบว่ายอดฟีกที่ 206 นาโนเมตร และ 245 นาโนเมตรลดลง นั่นก็แสดงให้เห็นว่า DMPC และ AP ถูกกำจัดไปในกระบวนการนี้ด้วย และเมื่อได้ใช้เวลาในการกำจัดสารด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสไปจนถึงเวลา 300 นาที จะพบว่าฟีกที่ 245 นาโนเมตร ที่แสดงถึง AP นั้นหายไปนั่นก็แสดงว่าในกระบวนการกำจัดนี้ AP ได้ถูกกำจัดหมดไปในเวลา 300 นาที แต่จะยังคงเหลือฟีกอยู่จึงไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นฟีกของ DMPC หรือไม่ อยู่จึงได้ทำการกำจัดต่อจนถึงเวลา 360 นาที จะพบว่ายอดฟีกนั้นไม่ลดลงแล้ว จึงได้ทำการหยุดการทดลองเพียงแค่ว่า 360 นาที จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในเบื้องต้นนี้สามารถยืนยันได้ว่า CHP ถูกกำจัดไปเป็นสารผลิตภัณฑ์อีก 2 ชนิด

อย่างแน่นอน และในกระบวนการกำจัด CHP นี้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการกำจัดก็ถูกกำจัด  
 ต่อเนื่องไปพร้อมๆกัน ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสอย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ผล  
 เบื้องต้นด้วยเครื่องยูวี วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยังไม่สามารถยืนยันถึงปริมาณสารที่ถูกกำจัดได้  
 อย่างแน่นอน ดังนั้นจึงจะต้องใช้เทคนิคทางเครื่องมือ HPLC ที่มีประสิทธิภาพการแยกและวิเคราะห์ที่  
 ดีกว่าในขั้นตอนต่อไป

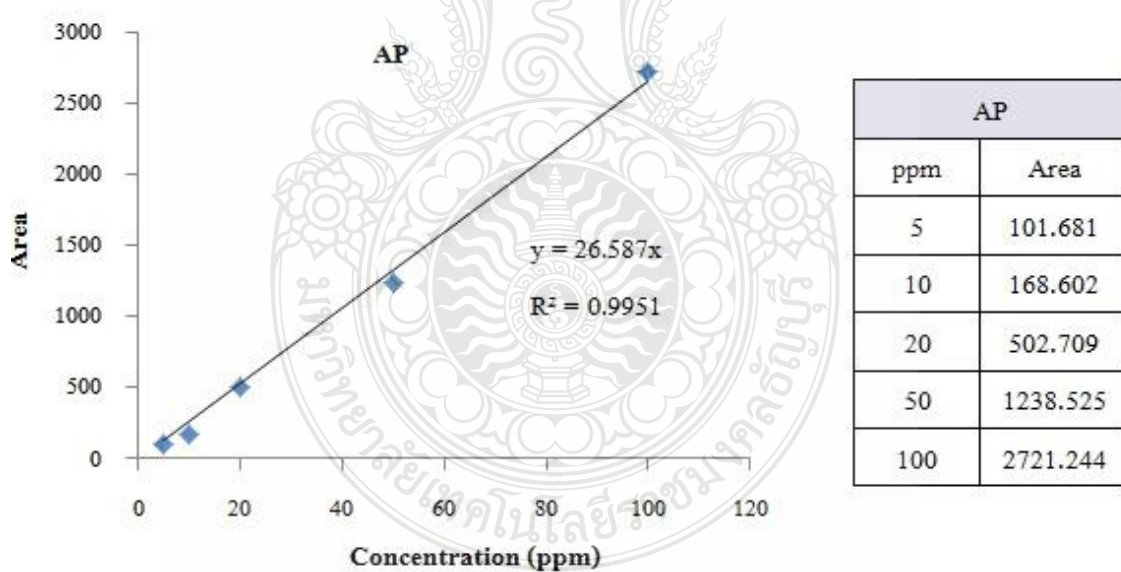
การวิเคราะห์การกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค HPLC นั้นจะสามารถทำ  
 ให้ทราบถึงปริมาณสารที่ถูกกำจัดไปในกระบวนการกำจัดนี้และก็สามารถทราบถึงปริมาณสารที่  
 เพิ่มขึ้นในกระบวนการกำจัดนี้ด้วย จากรูปที่ 4.18, 4.19 และ 4.20 เป็นผลการวิเคราะห์เพื่อหา  
 ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงของพื้นที่ใต้พีคจากสัญญาณเครื่อง HPLC และค่าความเข้มข้นของสาร  
 มาตรฐาน CHP, DMPC และ AP ตามลำดับ เพื่อที่จะใช้ในการยืนยันปริมาณของสาร CHP ที่ถูกกำจัด  
 และสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ DMPC และ AP ในกระบวนการกำจัดด้วยเทคนิค  
 โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส



รูปที่ 4.18 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ CHP ด้วยเทคนิค  
 HPLC



รูปที่ 4.19 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ DMPC ด้วยเทคนิค HPLC



รูปที่ 4.20 กราฟแสดง Standard calibration curve ในการวิเคราะห์หารปริมาณของ AP ด้วยเทคนิค HPLC

จากผลการกำจัด CHP ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสและติดตามผลด้วยการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทาง HPLC นั้นจะสามารถขึ้นชั้นถึงปริมาณของ CHP ที่ถูกกำจัดไป และ

DMPC, AP ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการกำจัดได้ และสามารถทำให้ทราบถึงปริมาณของ DMPC และ AP ที่ถูกกำจัดในกระบวนการกำจัดไปพร้อมกันกับการกำจัด CHP ด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงพื้นที่ใต้พีคของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า

Condition Times	Area		
	DMPC	AP	CHP
Initial	7.344	52.991	154.013
	7.390	54.306	155.754
60 min	17.253	775.548	17.777
	16.026	746.980	19.900
120 min	4.514	322.046	3.487
	4.483	297.368	ND
180min	ND	87.580	3.072
	ND	81.121	3.075
240 min	ND	19.715	ND
	ND	19.673	ND
300 min	ND	4.025	ND
	ND	3.945	ND
360 min	ND	ND	ND
	ND	ND	ND

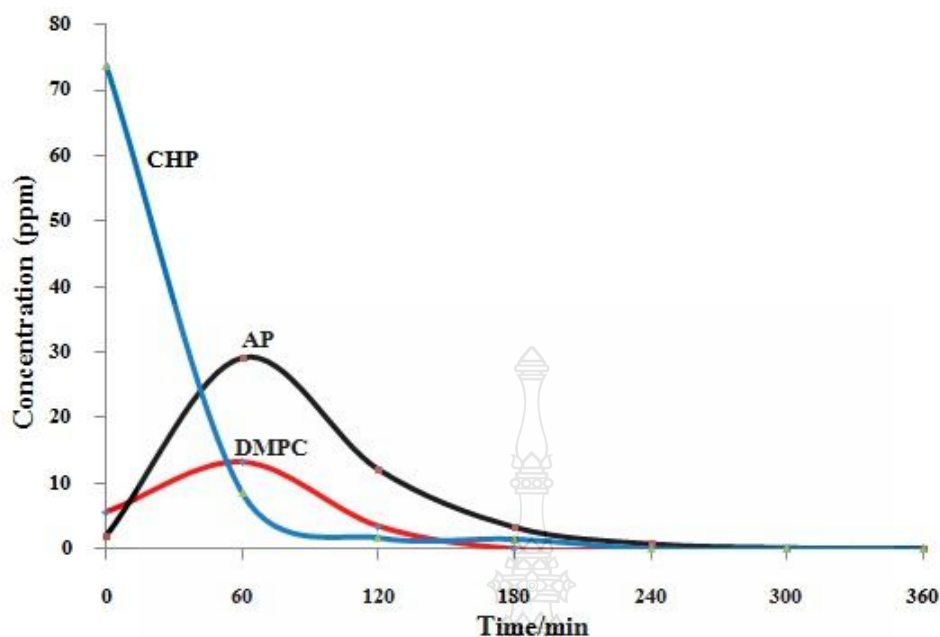
(ND=Non Detection) Detection Limit CHP = 20 ppm

ขอบคุณผลการวิเคราะห์จากเครื่อง HPLC โดย ศูนย์วิจัย ปตท.

ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงความเข้มข้น (หน่วย ppm) ของสารในการกำจัด CHP ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า

Condition Times	Concentration		
	DMPC	AP	CHP
Initial	5.648	1.993	73.874
	5.683	2.043	74.709
60 min	13.268	29.170	8.527
	12.325	28.096	9.545
120 min	3.472	12.113	1.673
	3.448	11.185	ND
180min	ND	3.294	1.474
	ND	3.051	1.475
240 min	ND	0.742	ND
	ND	0.740	ND
300 min	ND	0.151	ND
	ND	0.148	ND
360 min	ND	ND	ND
	ND	ND	ND

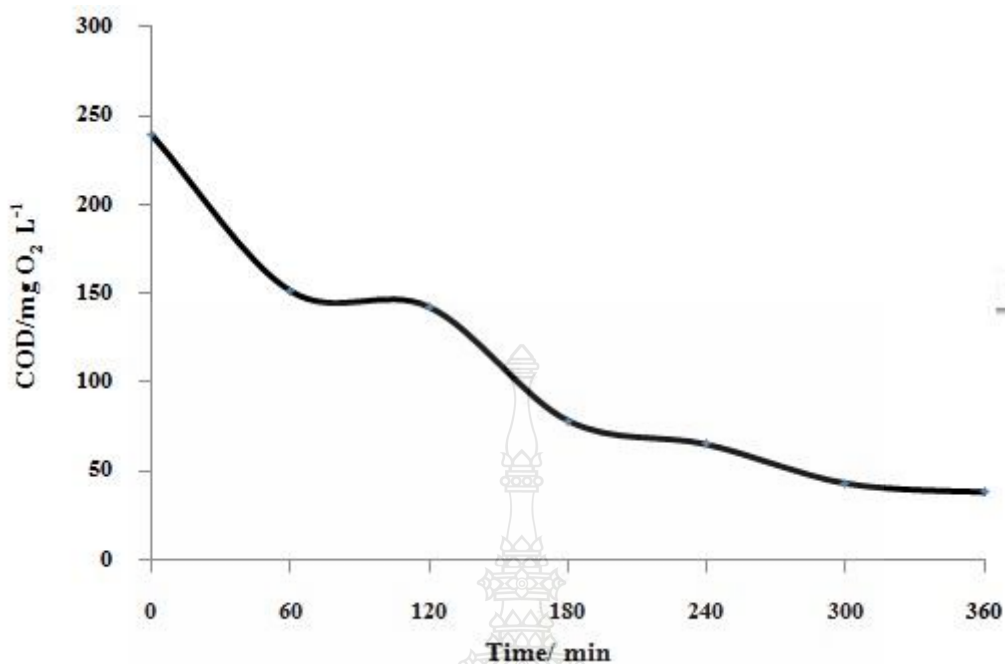
ขอบคุณผลการวิเคราะห์จากเครื่อง HPLC โดย ศูนย์วิจัย ปตท.



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความเข้มข้นของสาร CHP ที่ลดลงในการกำจัดสาร CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของ CHP ที่ถูกกำจัดด้วยด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส ด้วยการใช้เครื่องมือ HPLC ดังรูปที่ 4.21 จะพบว่าเมื่อใช้เวลาในการกำจัด 60 นาทีแรก CHP จะถูกกำจัดและเปลี่ยนไปเป็น DMPC และ AP เกิดขึ้น และหลังจากนั้น CHP, DMPC และ AP ก็ถูกกำจัดลงอย่างต่อเนื่อง จนถึงเวลาที่ 180 นาทีจะพบว่าปริมาณของ DMPC จะไม่สามารถวัดได้เนื่องจากมีปริมาณน้อยเกินไป และหลังจากนั้นเมื่อใช้เวลาในการกำจัด 240 นาที จะไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณของ CHP ได้ นั่นก็แสดงว่า CHP อาจจะถูกกำจัดไปจนมีปริมาณที่น้อยมากๆ ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ และเมื่อทำการกำจัดสารอินทรีย์นานถึง 360 นาที และทำการวิเคราะห์ปริมาณของสารจะพบว่าไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของสารทั้ง 3 ชนิดได้ เนื่องจากถูกกำจัดไปในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสจนทำให้มีปริมาณที่น้อยจนไม่สามารถวิเคราะห์ได้ จากการทดลองดังกล่าวโดยการใช้ชั่วโมงทำงาน  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสสามารถกำจัด CHP ได้อย่างมีประสิทธิภาพ





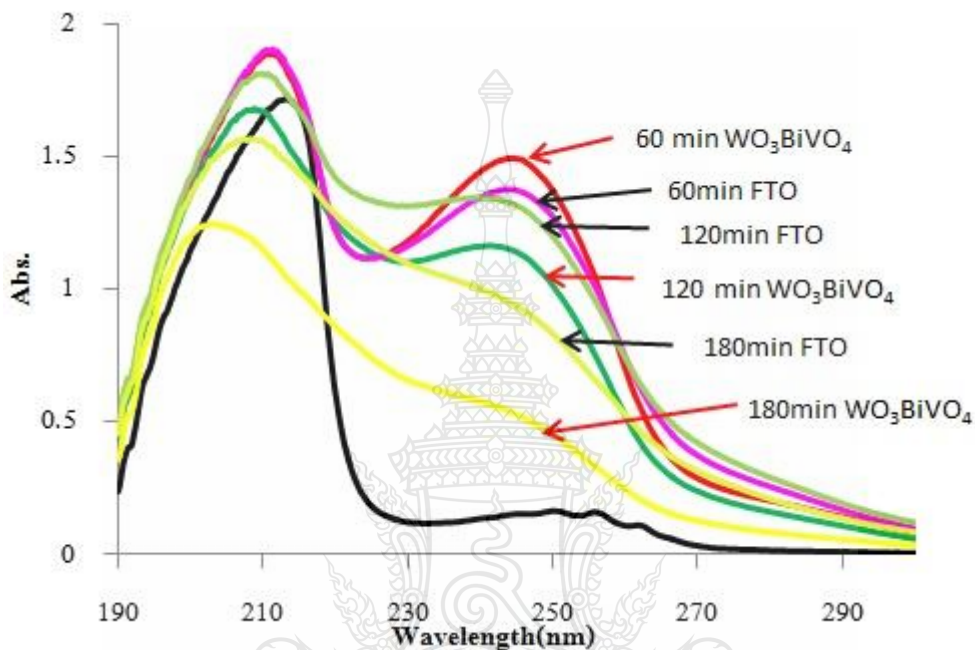
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ค่า COD ณ เวลาในการกำจัดต่างๆโดยการกำจัด CHP ด้วยการให้ ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า

เพื่อเป็นการยืนยันผลการกำจัดสารอินทรีย์ทั้งหมดที่อยู่ในสารละลายจากกระบวนการกำจัดดังกล่าว จึงได้ติดตามค่า COD (Chemical oxygen demand) ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งจะเห็นได้ว่าในช่วงเวลาต่างๆจากกระบวนการกำจัด พบว่าเทคนิคดังกล่าวนี้มีประสิทธิภาพในการลดค่า COD จาก 240  $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$  จนกระทั่งได้มาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรมของกรมควบคุมมลพิษ (ค่า COD < 120  $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ ) ในชั่วโมงที่ 3 และลดลงเหลือ 40 ในชั่วโมงที่ 6 ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถกำจัดสารละลาย CHP เพื่อบำบัดน้ำเสียก่อนทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้เป็นอย่างดี

#### 4.3.3 การศึกษาการกำจัด CHP ด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานที่ต่างชนิดกัน

ในการกำจัด CHP นั้นขั้วไฟฟ้าที่นำมาใช้งานเป็นกระจกใสที่ถูกเคลือบด้วย Fluorine doped Tin Oxide (FTO) บนผิวของกระจกเพื่อให้สามารถนำไฟฟ้าได้ ในงานวิจัยนี้ได้นำขั้วไฟฟ้าพื้นฐานดังกล่าวมาเคลือบด้วย  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  ด้านนอก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพที่ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่ดียิ่งขึ้น ในการทดลองได้ทำการเปรียบเทียบการกำจัด CHP ระหว่าง

ขั้วไฟฟ้าทำงาน 2 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO และขั้วไฟฟ้าทำงาน FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> เพื่อเปรียบเทียบถึงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำงานในการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงชนิดนี้ ดังกล่าว จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าทำงานที่ถูกเคลือบด้วย WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีประสิทธิภาพการกำจัด CHP ที่สูงกว่า ขั้วไฟฟ้า FTO ทุกช่วงเวลาที่ศึกษา ดังแสดงผลการเปรียบเทียบในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 แสดงการเปรียบเทียบการกำจัด CHP ด้วยขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> กับขั้วไฟฟ้า FTO อย่างเดียว ที่ความเข้มข้น CHP 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ขั้วไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในช่วงเวลา 180 นาที

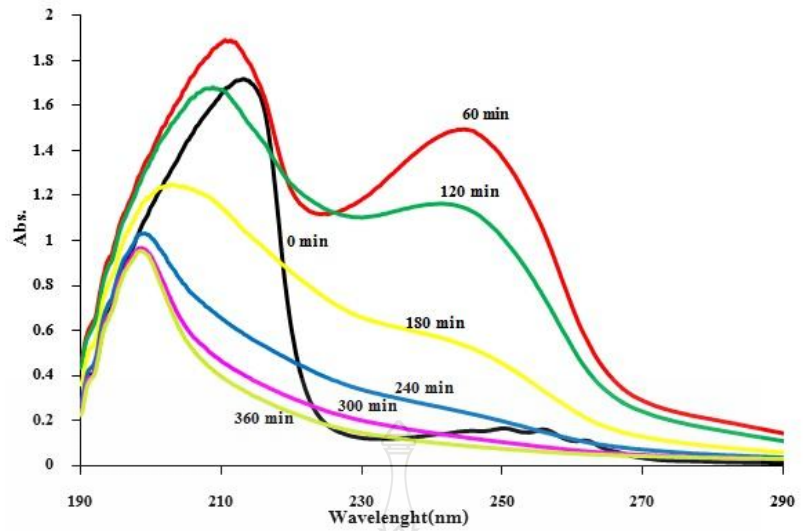
จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่ถูกเคลือบด้วย WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ CHP ได้ดีกว่า ขั้วไฟฟ้า FTO อย่างเดียว ทุกช่วงเวลา ตั้งแต่เริ่ม 60 นาที และ 180 นาที ซึ่งเป็นการยืนยันผลการกำจัด CHP ว่ามาจากผลของ WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ที่เคลือบบนผิวของ FTO เป็นหลัก



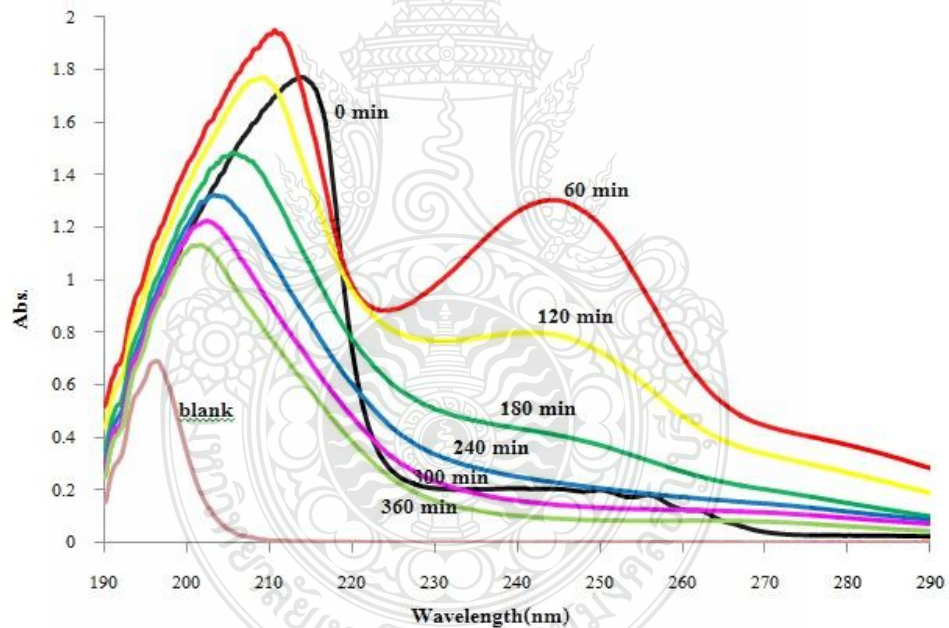
#### 4.3.4 การศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

น้ำเสียที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานผลิตฟีนอลจะมีความเป็นความเป็นเบสค่อนข้างสูงเนื่องจากฟีนอลและ CHP มีความเป็นเบส ในการทดลองนี้จึงได้ปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อจำลองถึงสภาวะน้ำเสียที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานผลิตฟีนอล แต่อย่างไรก็ตามน้ำเสียที่จะสามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำทั่วไปได้นั้นจะต้องมีค่า พีเอช ประมาณ 5.5 – 9.0 จึงจะสามารถปล่อยทิ้งได้ ดังนั้นในการทดลองจึงได้จำลองสภาวะน้ำเสียที่ปล่อยออกมาจากโรงงานที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 12 แต่สภาวะนี้เมื่อทำการกำจัดสารให้ได้ค่ามาตรฐานแล้วจะต้องมีการปรับค่า พีเอชให้อยู่ในช่วงที่กำหนดก่อนถึงจะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้ และอีกสภาวะคือปรับค่า พีเอช ให้อยู่ในเกณฑ์ที่มาตรฐานกำหนดคือ พีเอช 8 แล้วจึงทำการกำจัดสารอินทรีย์ดังกล่าว หลังจากการกำจัดแล้วก็สามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้เลย

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.24 เป็นการปรับสภาวะการทดลองให้มีค่า พีเอช8 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้เวลาในการกำจัด 360 นาที DMPC และ AP ถูกกำจัดได้มากกว่าสภาวะการทดลองที่ พีเอช 12 ดังรูปที่ 4.25 เนื่องจากหมู่ OH<sup>-</sup> ที่อยู่ในสภาวะที่มีความเป็นเบสสูงกว่าจะแย่งเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดร (hole, h<sup>+</sup>) ที่ขั้วไฟฟ้าทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลง แต่ในสภาวะที่มีความเป็นเบสอ่อนๆ สารอินทรีย์จะมีประสิทธิภาพในการเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรได้มากกว่าจึงทำให้สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้มากกว่า



รูปที่ 4.24 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 8, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ โฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

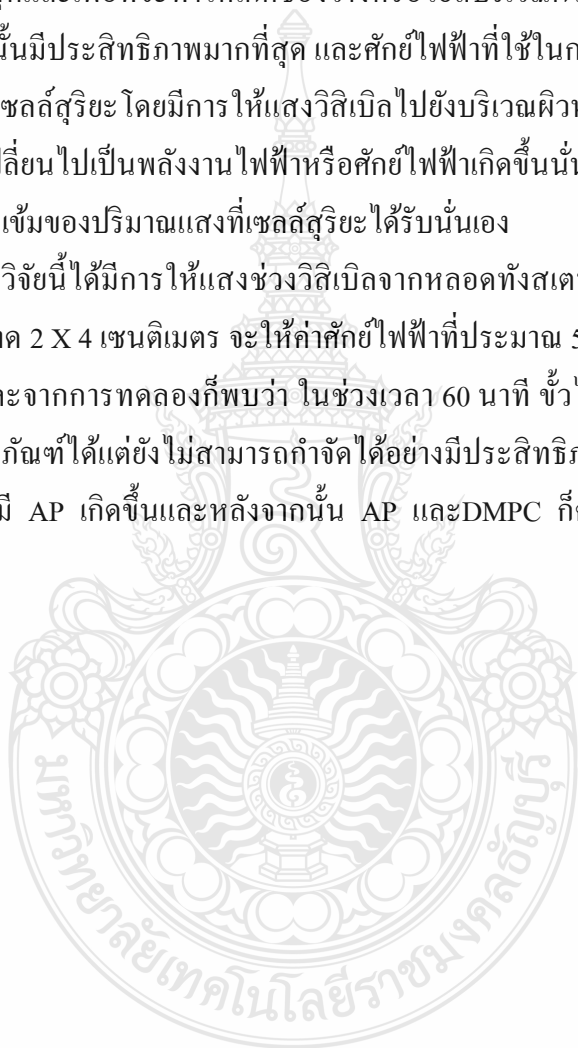


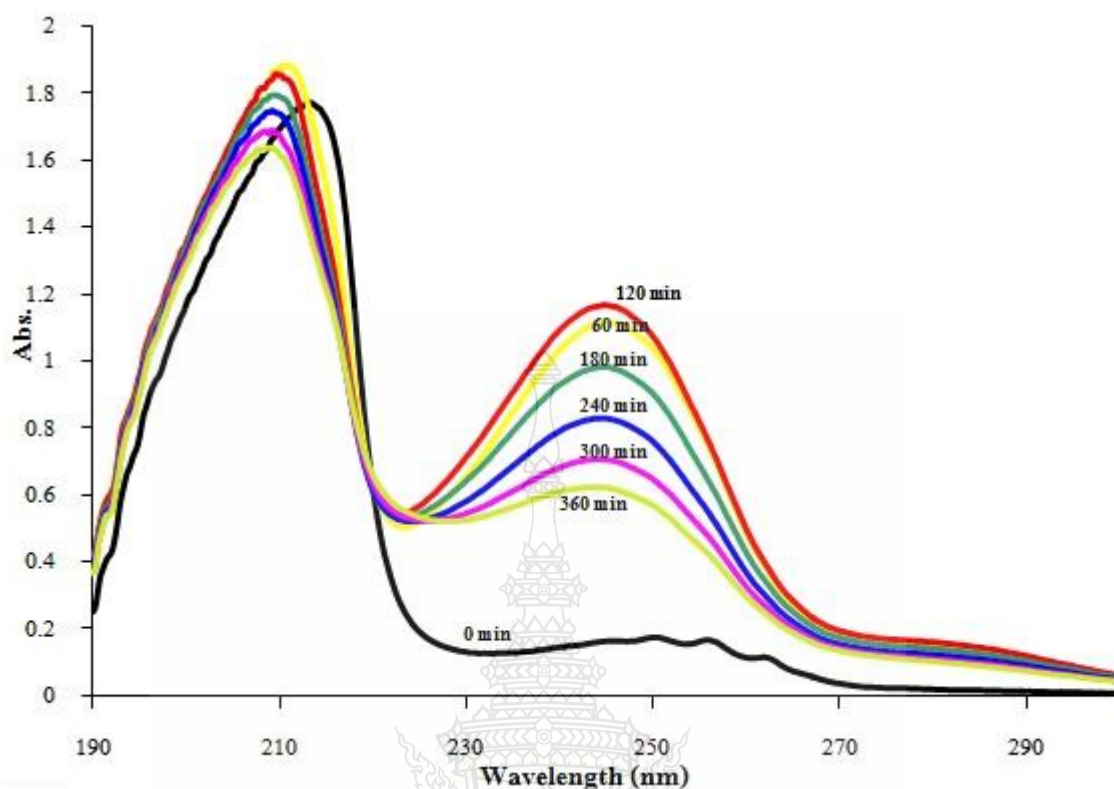
รูปที่ 4.25 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, pH 12, ศักย์ไฟฟ้า 2.0 V, 3 ชั่วโมงไฟฟ้าทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิส

#### 4.3.5 การศึกษาการกำจัดคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยการประยุกต์การใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ

ในงานวิจัยนี้เป้าหมายที่สำคัญในการกำจัด CHP นั้นคือ การกำจัดสารในสถานะภายใต้แสงจากธรรมชาติหรือแสงวิสิเบิลเพื่อเป็นการใช้แสงจากธรรมชาติให้เกิดประโยชน์มากที่สุดและในหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสนี้จะต้องมีการใช้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อเป็นการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าให้ได้มากที่สุดและเพื่อที่จะทำให้เกิดช่องว่างหรือโฮลบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าซึ่งจะทำให้การกำจัดสารอินทรีย์นั้นมีประสิทธิภาพมากที่สุด และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนนี้ก็จะถูกประยุกต์ใช้จากเซลล์สุริยะ โดยมีการให้แสงวิสิเบิลไปยังบริเวณผิวหน้าของเซลล์สุริยะจากนั้นพลังงานแสงก็จะถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นนั่นเอง ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นก็ขึ้นอยู่กับความเข้มของปริมาณแสงที่เซลล์สุริยะได้รับนั่นเอง

ในงานวิจัยนี้ได้มีการให้แสงช่วงวิสิเบิลจากหลอดทั้งสแตนด์ที่ความเข้มแสง 75 วัตต์ และใช้เซลล์สุริยะขนาด 2 X 4 เซนติเมตร จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 5.5 V โดยไม่ได้เทียบกับตัวเทียบค่าศักย์ไฟฟ้า และจากการทดลองก็พบว่า ในช่วงเวลา 60 นาที ขั้วไฟฟ้าทำงานสามารถกำจัด CHP ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้แต่ยังไม่สามารถกำจัดได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด สังเกตได้จากในช่วงเวลา 120 นาที ยังมี AP เกิดขึ้นและหลังจากนั้น AP และ DMPC ก็ค่อยจะถูกทำลายอย่างอย่างต่อเนื่องดังรูปที่ 4.26





รูปที่ 4.26 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์การให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ  $E = 5.5 \text{ V}$ , pH 8, 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์ ด้วยหลักการโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิส

จากผลการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์นั้นปัจจัยหลักมาจาก 2 เรื่องคือ 1. แสง ความเข้มแสงที่ใช้ในการกำจัดจะต้องมากพอเพื่อใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำ 2. ศักย์ไฟฟ้าที่จะใช้เหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าทำงาน เมื่อใช้ข้อมูลเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า 2.0V ก็จะพบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์สุริยะนั้นน่าจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่า 2.0 V เนื่องจากได้ใช้ความเข้มแสงเท่ากันแต่ต่างกันตรงที่ศักย์ไฟฟ้านั้นเองดังนั้นจึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์นั้นน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้านั้นในการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดนั้นจะต้องมีการเพิ่มจำนวนเซลล์สุริยะให้มากขึ้น

และจากการกำจัด CHP โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะภายใต้สภาวะแสงวิสิเบิลและทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ก็พบว่า CHP ถูกกำจัดหมดภายในเวลา 240 นาที แต่ปริมาณของ DMPC และ AP ยังถูกกำจัดไม่หมด ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.7 ตารางแสดงพื้นที่ใต้พีคของการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ E= 5.5 V pH 8 , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์

Condition Times	Area		
	DMPC	AP	CHP
Initial	7.344	52.991	154.013
	7.390	54.306	155.754
120 min	39.236	675.617	10.819
	38.459	652.360	10.854
240 min	35.694	428.358	ND
	35.944	408.928	ND
360 min	30.347	243.295	ND
	30.462	242.274	ND

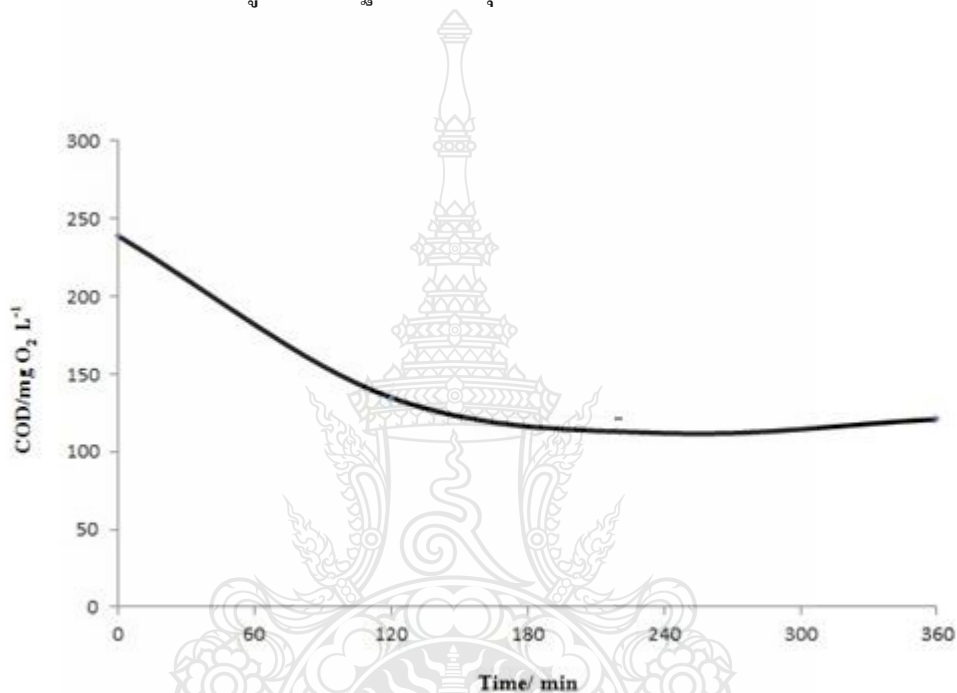
ขอบคุณผลการวิเคราะห์จากเครื่อง HPLC โดย ศูนย์วิจัย ปตท.

ตารางที่ 4.8 ตารางแสดงความเข้มข้นของสารในการกำจัด CHP ความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลาย 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ปริมาตร 100 มิลลิลิตร, โดยมีการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ E = 5.5 V pH 8 , 3 ชั่วโมงทำงาน, ใช้ความเข้มแสง 75 วัตต์

Condition Times	Concentration		
	DMPC	AP	CHP
Initial	5.648	1.993	73.874
	5.683	2.043	74.709
120 min	30.175	25.412	5.189
	29.577	24.537	5.206
240 min	27.451	16.112	ND
	27.643	15.381	ND
360 min	23.338	9.151	ND
	23.427	9.112	ND

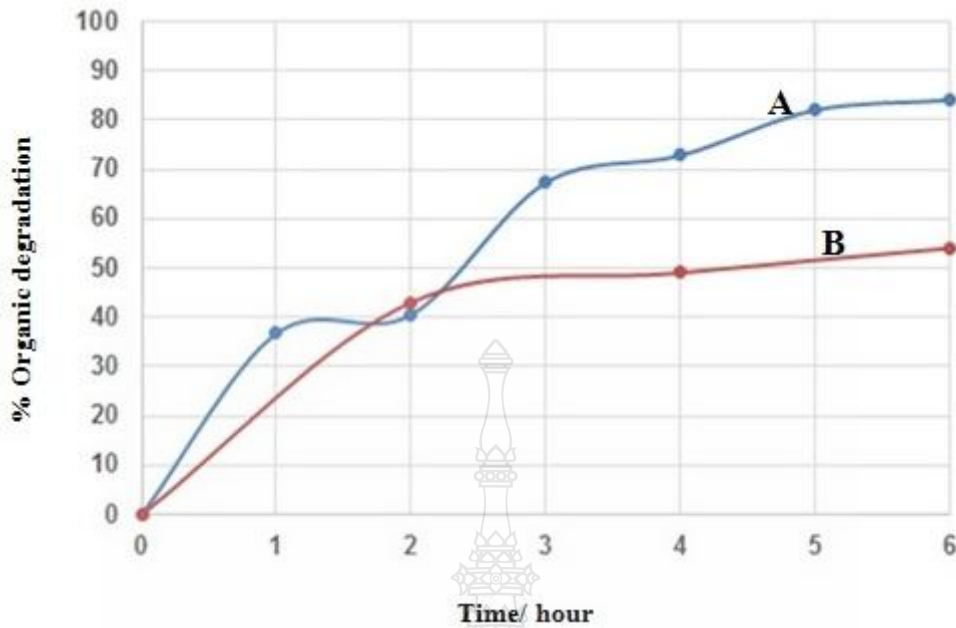
ขอบคุณผลการวิเคราะห์จากเครื่อง HPLC โดย ศูนย์วิจัย ปตท.

จากผลการทดลองจะพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 360 นาที DMPC และ AP ยังถูกกำจัดได้ไม่หมดเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับระบบในการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนเข้าขั้วไฟฟ้าไม่เพียงพอจึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า แต่จากการทดลองนี้ก็สามารถใช้เป็นวิธีที่ช่วยในการกำจัด CHP ที่มาจากโรงงานผลิตฟีนอลมีค่าความเข้มข้น CHP ที่ต่ำกว่า 50 ppm ก็สามารถปล่อยลงสู่บ่อบำบัดต่อไปได้และสอดคล้องกับผลการติดตามค่า COD ดังรูปที่ 4.27 ที่สามารถลดค่า COD ให้อยู่ในมาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม เมื่อใช้เวลากำจัดไปมากกว่า 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์ค่า COD ณ เวลาในการกำจัดต่างๆ โดยการใช้ CHP ด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ





รูปที่ 4.28 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การกำจัดสารอินทรีย์ (CHP) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน (A) ศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (B) ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะ

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสารละลาย CHP โดยดูจาก % การกำจัดสารอินทรีย์ที่สอดคล้องกับการลดลงของ ค่า COD ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่าระบบที่ออกแบบให้ใช้ร่วมกับเซลล์สุริยะ (B) ให้ผลการกำจัดใกล้เคียงกันกับระดับห้องปฏิบัติการ (A) ในช่วง 2 ชั่วโมงแรก แต่จะน้อยกว่าในช่วงที่ 3-6 โดยพบว่าระบบที่ศึกษาในห้องปฏิบัติการสามารถกำจัดสารอินทรีย์ทั้งหมด ได้ถึง 84% ในเวลา 6 ชั่วโมงโดยสามารถกำจัด CHP, AP และ DMPC ได้ถึง 100% ในเวลา 5 ชั่วโมง ส่วนระบบที่ออกแบบให้ใช้ร่วมกับแผ่นเซลล์สุริยะได้ประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ทั้งหมดเท่ากับ 54% ที่เวลา 6 ชั่วโมง และสามารถกำจัด CHP ได้หมด 100% ส่วน AP และ DMPC ยังเหลือไม่เกิน 30% ซึ่งอาจจะเป็นของการใช้เซลล์สุริยะมีปัจจัยเรื่องความแรงของแสงในแต่ละช่วงเวลาไม่เท่ากัน ซึ่งอาจแก้ไขโดยการเพิ่มสภาวะเร่งแสงจากหลอดไฟกับระบบที่แสงธรรมชาติไม่เหมาะสม แสดงให้เห็นว่าระบบที่ออกแบบและได้ศึกษามาสามารถนำไปประยุกต์และขยายขนาดสเกลเพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าประสิทธิภาพอาจจะยังไม่เท่ากับที่ได้ออกแบบในห้องปฏิบัติการดังนั้นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้จริงกับระบบที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

อย่างไรก็ตามการประยุกต์ใช้ศักย์ไฟฟ้าจากเซลล์สุริยะนี้มีข้อเด่นอยู่หลายประการ เช่น

1. เป็นการประหยัดพลังงานจากการใช้ไฟฟ้าจากตัวอาคาร เพราะศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้มาจากแสงวิสิเบิลที่ให้กับระบบในการกำจัด เพราะฉะนั้นแสงที่ให้กับขั้วไฟฟ้านั้นก็จะส่องสว่างไปยังเซลล์สุริยะด้วยทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้น
2. สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถใช้งานได้จริง
3. ประหยัดต้นทุนและค่าใช้จ่ายในการกำจัด เพราะใช้เครื่องมือและอุปกรณ์น้อย





## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้รับการพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในแหล่งน้ำ โดยในครั้งแรกใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษต่ำกำจัดด้วยปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำผสม FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> ภายใต้สภาวะเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าและแสงวิสิเบิล ใช้เครื่อง UV-VIS spectrophotometer สำหรับติดตามปริมาณของกรดออกซาลิกที่ถูกกำจัดที่เวลาต่างๆ เครื่อง TOC นำมาใช้ในการยืนยันการกำจัดกรดออกซาลิกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัดกรดออกซาลิกด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลซิสคือสามารถกำจัดกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1 mM ในสารละลาย Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8 ใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นโดยสามารถกำจัดกรดออกซาลิกได้ถึงร้อยละ 70 ในช่วงเวลา 3 ชั่วโมง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการกำจัดนั้นกลายเป็น CO<sub>2</sub> ยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วย TOC ในส่วนที่ 2 ใช้สารคูมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) เป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูง เครื่อง HPLC ถูกนำมาใช้สำหรับการศึกษากลไกในการกำจัด CHP ว่าได้เปลี่ยนเป็นสารใดในระหว่างกระบวนการกำจัด จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสาร CHP โดยสามารถกำจัด CHP ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ให้หมด 100% ในเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่ง CHP จะถูกเปลี่ยนไปเป็นอะซิโตน (AP) และ ไดเมทิลฟีนิลคาร์บินอล (DMPC) และจะถูกกำจัดให้หมด 100% ในช่วงเวลา 3 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาค่า COD จากกระบวนการกำจัดด้วยเพื่อยืนยันว่ากระบวนการกำจัดสามารถเปลี่ยน CHP ไปเป็น CO<sub>2</sub> ซึ่งจากการทดลองพบว่าในกระบวนการกำจัด CHP สามารถลดค่า COD จาก 240 mgO<sub>2</sub>/L เป็น 40 mgO<sub>2</sub>/L ในเวลา 6 ชั่วโมง ที่สำคัญคือในงานวิจัยนี้ได้ใช้แผ่นเซลล์สุริยะเพื่อเป็นหน่วยให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบ ซึ่งเป็นการทำให้จัดระบบได้ง่ายขึ้นและลดต้นทุนของกระบวนการในการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง และได้ผลการกำจัด CHP ถึง 100 % ในเวลา 2 ชั่วโมง และสามารถลด ผลิตภัณฑ์ AP และ DMPC ได้ถึง 30 % ในเวลา 6 ชั่วโมง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผลวิจัยสามารถสรุปได้ว่าเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสที่ได้พัฒนาขึ้นโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็น FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> นี้ประสบความสำเร็จในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย และ ประหยัดงบประมาณ เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการบำบัดน้ำเสียต่อไป



## บรรณานุกรม

- [1] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J. M. Guilemany, E. Brillas. "Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray", *Applied Catalysis B: Environmental* 132–133, (2013), 142–150
- [2] Erick R. Bandala, Camilo A. Arancibia-Bulnes, Sayra L. Orozco, Claudio A. Estrada. "Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation", *Solar Energy* 77, (2004), 503–512
- [3] X. Wang, H. Zhao, X. Quan, Y. Zhao, S. Chen. "Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for *p*-nitrophenol degradation", *Journal of Hazardous Materials* 166, (2009), 547–552
- [4] R. Daghira, P. Droguia, D. Robertb. "Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238, (2012), 41–52
- [5] C. He, Y. Xiong, J. Chen, C. Zha, X. Zhu. "Photoelectrochemical performance of Ag–TiO<sub>2</sub>/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, (2003), 71–79
- [6] T. Ana, Y. Xiong, G. Li, X. Zhu, G. Sheng, J. Fu. "Improving ultraviolet light transmission in a packed-bed photoelectrocatalytic reactor for removal of oxalic acid from wastewater", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, (2006), 158–165
- [7] J. Gong, C. Yang, W. Pu, J. Zhang. "Liquid phase deposition of tungsten doped TiO<sub>2</sub> films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecyl-benzenesulfonate", *Chemical Engineering Journal* 167, (2011), 190–197
- [8] X.F. Cheng, W.H. Leng, D.P. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao. "Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO<sub>3</sub> photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light", *Chemosphere* 68, (2007), 1976–1984

## บรรณานุกรม(ต่อ)

- [9] J. Cao, B. Luo, H. Lin, S. Chen. “Photocatalytic activity of novel AgBr/WO<sub>3</sub> composite photocatalyst under visible light irradiation for methyl orange degradation”, *Journal of Hazardous Materials* 190, (2011), 700–706
- [10] P. Chatchaia, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka. “Photoelectrocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> toward the dye degradation”, *Electrochimica Acta* 94, (2013), 314–319
- [11] P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka. “Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite under visible light irradiation”, *Electrochimica Acta* 54, (2009), 1147–1152
- [12] X. Zhang, Y. Zhang, X. Quan, S. Chen. “Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light”, *Journal of Hazardous Materials* 167, (2009), 911–914
- [13] J. Jiang, M. Wang, R. Li, L. Ma, L. Guo. “Fabricating CdS/BiVO<sub>4</sub> and BiVO<sub>4</sub>/CdS heterostructured film photoelectrodes for photoelectrochemical applications”, *international journal of hydrogen energy* 38, (2013), 13069-13076
- [14] G. S. Saylor, R. Fox, J.W. Blackburn (eds). “Environmental Biotechnology for Waste Treatment”, New York: Plenum Press, 1990.
- [15] หน่วยข้อมูลสารสนเทศอุตสาหกรรมและความปลอดภัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (กรกฎาคม 2546), “ฐานความรู้เรื่องความปลอดภัยด้านสารเคมี”, สืบค้นจาก <http://www.chemtrack.org>
- [16] สำนักนโยบายปิโตรเลียมและปิโตรเคมี สำนักนโยบายและแผนพลังงาน(กันยายน 2553), “ผลิตภัณฑ์และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี”, สืบค้นจาก <http://www.eppo.go.th/petro/PT-Petrochemical>
- [17] หน่วยข้อมูลสารสนเทศอุตสาหกรรมและความปลอดภัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (มกราคม 2547), “ฐานความรู้เรื่องความปลอดภัยด้านสารเคมี, สืบค้นจาก <http://www.chemtrack.org/MSDSSG/Trf/msdst/msdst80-15-9>

## บรรณานุกรม(ต่อ)

- [18] มหาวิทยาลัยมหิดล, “มลพิษทางน้ำ การบำบัดน้ำเสีย”, วิศวกรรมและสิ่งแวดล้อม, สืบค้นจาก  
[http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter3/chapter3\\_water13](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter3/chapter3_water13)
- [19] C. Kim, J. T. Kim, K. S. Kim, S. Jeong, H. Y. Kim, Y. S. Han, “Immobilization of TiO<sub>2</sub> on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant”, *Electrochim. Acta.* 54, (2009), 5715-5720.
- [20] L. Yu, Z. Wang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, W. Deng, “Photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays”, *Appl. Catal. B-Environ.* 113, (2012), 318-325.
- [21] M. Hepel, S. Hazelton, “Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO<sub>3</sub> electrodes”, *Electrochim. Acta.* 50, (2005), 5278-5291.
- [22] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, “CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation”, *J. Hazard. Mater.* 173, (2010), 194-199.
- [23] P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, “Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation”, *Electrochim Acta.* 55, (2010), 592-596.
- [24] C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti, “Electrochemical incineration of oxalic acid Role of electrode material”, *Electrochimica Acta* 49, (2004), 4027-4034.
- [25] G.D. Yadav, N. S. Asthana, “Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay”, *Applied Catalysis A: General* 244, (2003), 341-357
- [26] J.-J. Peng, S.-H. Wu, H.-Y. Hou, C.-P. Lin, C.-M. Shu, “Thermal hazards evaluation of cumene hydroperoxide mixed with its derivatives”, *J Therm Anal Calorim* 96, (2009), 783-787.
- [27] H.-Yi Hou, C.-min Shu, T-Lin Tsai, “Reactions of cumene hydroperoxide mixed with sodium hydroxide”, *Journal of Hazardous Materials* 152, (2008), 1214-1219.

## บรรณานุกรม(ต่อ)

- [28] Y.-Shing Duh, C.-Shan Kao, H.-Huan Hwang, W.-L. Lee, “Thermal decomposition kinetics of cumene hydroperoxide”, Trans IChemE, Vol 76, Part B. November 1998.
- [29] Q.-Cai Zhu, B.-Xain Shen, H. Linh. R. Gu, “Cumene hydroperoxide hydrogenation over Pd/C catalysis” Journal of Hazardous Materials 175, (2010), 646-650.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ผลงานโปสเตอร์









# Photoelectrocatalytic Degradation of Oxalic Acid using FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Film Electrode under Visible Light Irradiation

Thanyachai Juthamat, Chatchai Chantana\*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Buriram Rajabhat University of Technology Thanyaburi,  
Klong 6, Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

\*E-mail: chatchai.chantana@rajabhatburiram.ac.th



### Abstract

This research has been developed the photoelectrocatalytic technique (PEC) in order to degrade organic compound that containing in water. Oxalic acid (OA) was used as organic compound sample and degraded by photoelectro-oxidation reaction at FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> semiconductor electrode under bias potential and visible light irradiation. The effect of initial concentration of oxalic acid, pH, electrode size and so on all were studied for the highest efficiency of oxalic acid degradation. UV-VIS spectrophotometer was used to monitor amount of oxalic acid with time reaction. The results showed that with optimum condition for the degradation of oxalic acid should be used initial concentration of 1000 μM, pH is 8 with the electrode size of 1 cm<sup>2</sup>, oxalic acid could be degraded up to 70% in 3 hours. This technique is simple and economical suitable to apply to organic compound degradation in waste water treatment.

### Introduction

Photoelectrocatalytic (PEC) with visible light response has extensively been studied for environmental and environmental applications. WO<sub>3</sub> and BiVO<sub>4</sub> are concerned with narrow band gap of visible light and suitable energy level for oxidation reaction[1,2]. They are widely used in application of water decomposition [3] and organic compound degradation[4-6]. However, single semiconductor present low photocatalytic activity due to the recombination effect of electrons and holes. The composite semiconductor with different energy level are introduced such as Ag<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> [3,4] in order to solve this problem. Therefore, the composite WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> was selected to study the degradation of organic compound using photoelectrocatalytic technique under visible light irradiation. Oxalic acid was used as a organic compound sample to study the mechanism and optimization for degradation process. The fabrication of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode, the photoelectrocatalytic properties and effect of initial concentration, pH, electrode size and so on all were studied in this research.

### Results and Discussion

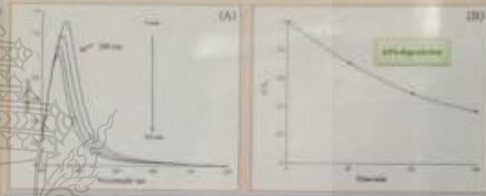
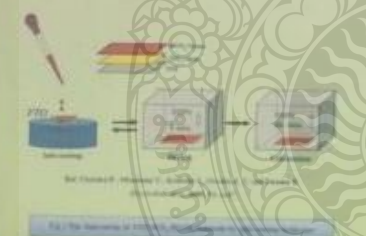


Fig. 1. (A) UV-VIS absorption spectra of BiVO<sub>4</sub> and WO<sub>3</sub>. (B) PEC degradation rate of oxalic acid at different initial concentrations.

### Experimental

#### Part I The fabrication of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode



#### Part II Photoelectrocatalytic study for oxalic acid degradation



Fig. 2. Photoelectrocatalytic study for oxalic acid degradation by PEC under visible light irradiation.



Fig. 2. Effect of electrode size on the degradation rate of oxalic acid at different initial concentrations.

### Conclusions

The photoelectrocatalytic technique (PEC) was used to study the degradation of oxalic acid under visible light irradiation. The results showed that with optimum condition for the degradation of oxalic acid should be used initial concentration of 1000 μM, pH is 8 with the electrode size of 1 cm<sup>2</sup>, oxalic acid could be degraded up to 70% in 3 hours. This technique is simple and economical suitable to apply to organic compound degradation in waste water treatment.

### References

- [1] X.F. Cheng, W.H. Long, D.P. Liu, J.G. Zhang, C.N. Cao, *Chemphys Lett*, **48** (2007) 1976-1980.
- [2] P. Chantana, Y. Nishikubo, S. J. Kishikawa, A. Y. Nishikubo, Y. Nishikubo, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 1147-1152.
- [3] C. Cao, B. Liu, H. Liu, S. Chen, *Journal of Hazardous Materials*, **180** (2011) 760-766.
- [4] P. Chantana, A. Y. Nishikubo, Y. Nishikubo, *Electrochimica Acta*, **54** (2011) 114-118.
- [5] S. Zhang, Y. Zhang, X. Qian, S. Chen, *Journal of Hazardous Materials*, **187** (2010) 811-816.
- [6] J. Jiang, M. Wang, B. Li, S. Ma, L. Dai, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 1309-1317.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายรัชชัย จุฑามาศ
วัน เดือน ปีเกิด	24 กรกฎาคม 2532
ที่อยู่	113 หมู่ 1 ตำบลปางคู อำเภอนอนสรง จังหวัดหนองบัวลำภู 39140
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	089-078-4649
อีเมล	por_blank@hotmail.com

