

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและสมมติฐานที่สำคัญ

#### 2.1 ถ่านกัมมันต์ ( Activated Carbon, AC. )

ถ่านกัมมันต์เป็นสารของถ่าน (carboneaceous) ที่มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็ก (microcrystalline) ไม่อยู่ในรูปของแกรไฟต์ และมีกระบวนการที่ทำให้เกิดรูพรุนภายในโครงสร้าง ถ่านกัมมันต์มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก (300-2500 ตารางเมตรต่อกรัม) มีสมบัติที่จะดูดแก๊สหรือไอของสารจากแก๊สผสม และดูดซับตัวถูกละลายที่กระจายอยู่ในของเหลวออกจากสารละลาย ถ่านกัมมันต์ในทางการค้าแยกออกเป็นชนิดที่ดูดซับสารในวิภาคของแก๊สและวิภาคของของเหลว พวกที่ดูดซับสารในวิภาคที่เป็นแก๊ส จะมีลักษณะเป็นเม็ด ส่วนพวกที่ดูดซับสารในวิภาคที่เป็นของเหลวส่วนมาก จะมีลักษณะเป็นผง ถ่านกัมมันต์ใช้ในการแยกเอาสิ่งเจือปนออกจากแก๊สหรือของเหลวได้

##### 2.1.1 วัตถุดิบที่จะนำมาเตรียมถ่านกัมมันต์

วัตถุดิบที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ควรมีลักษณะดังนี้

- เป็นของแข็งหรือเป็นของที่มีราคาถูก
- มีปริมาณคาร์บอนสูง
- มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
- มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่นไม่ละลายตัวเมื่อเก็บ ฯลฯ
- สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูงได้

วัตถุดิบที่ใช้เป็นวัตถุดิบโดยตรง มักเป็นพวกอินทรีย์วัตถุ (หมายถึงสารที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ) เป็นส่วนใหญ่ สามารถแบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ ได้ดังนี้ (เกศรา นุตาลัย และคณะ, 2531)

- พวกเซลลูโลสที่มาจากพืช เช่น แกลบ, กะลามะพร้าว, ชี้เลื่อย, ขานอ้อย หรือขังข้าวโพด
- พวกถ่านหินเช่น ลิกไนต์, พีท (peat)
- ส่วนต่าง ๆ ของสัตว์ เช่น เลือด, กระดูก

สำหรับวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุคืบในรูปถ่าน มักเป็นถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ อินทรีย์วัตถุหรือที่เรียกว่า ถ่านสังเคราะห์ (artificial char) หรืออาจเป็นถ่านที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (natural char) เช่น ถ่านหิน ก็ได้

ถ่านสังเคราะห์ยังแบ่งตามอินทรีย์วัตถุที่ใช้เป็น 2 ประเภท (Bert, 1938) คือ

- ถ่านสังเคราะห์เนื้อแข็ง (hard artificial char) เช่น ถ่านน้ำตาล, ถ่านไม้ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่ความดันสูง
- ถ่านสังเคราะห์เนื้ออ่อน (soft artificial char) เช่น ถ่านไม้, ถ่านชานอ้อย, ถ่านแกลบ, ถ่านหินน้ำมัน, ถ่านน้ำตาล

ตัวอย่างสมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุคืบในการผลิตถ่านกัมมันต์แสดงในตารางที่ 2.1 (Bansel, 1998) จะเห็นว่ามักเลือกใช้วัสดุที่มีค่าเก่าต่ำ หนึ่งสมบัติของถ่านกัมมันต์ขึ้นกับ ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุคืบ เอกสารดังกล่าวให้ข้อสังเกตไว้ว่า วัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำและสารระเหยสูงเช่น ไม้, ลิกนิน ฯลฯ มักได้ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาตรของรูพรุน (pore volume) สูง และความหนาแน่นต่ำ ซึ่งใช้ดูดซับในสารละลายได้ดี แต่ดูดซับแก๊สได้ไม่ดี ส่วนวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงและมีสารระเหยต่ำ เช่น กะลามะพร้าว ฯลฯ จะทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore volume) สูง สามารถใช้ดูดซับได้ทั้งในสารละลายและแก๊สอย่างไรก็ตาม สมบัติของถ่านกัมมันต์ยังขึ้นกับปัจจัยอื่น ๆ อีกเช่น วิธีการผลิต, ภาวะที่ใช้เตรียมเป็นต้น ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะระบุให้แน่นอนว่าวัสดุชนิดใด จะใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมกับงานแบบใด

### 2.1.2 วิธีผลิตถ่านกัมมันต์

การผลิตถ่านกัมมันต์คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้ผิวมีความว่องไวมากขึ้น Mukherjee (1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นให้เป็น 3 ลักษณะคือ

- เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
- เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
- เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุหรืออินทรีย์วัตถุต่าง ๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ (active centers)

**ตารางที่ 2.1 สมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์**

วัสดุ	ค่าคาร์บอน	ค่าสารระเหย	ความหนาแน่น	ค่าเถ้า	การใช้ประโยชน์
ไม้เนื้ออ่อน	40-45	55-60	0.40-0.50	0.3-1.1	การดูดซับในสารละลาย
ไม้เนื้อแข็ง	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	การดูดซับในสารละลาย
ลิกนิน	35-40	58-60	0.30-0.40	-	การดูดซับในสารละลาย
เปลือกถูกันท์	40-45	55-60	1.40	0.5-0.6	การดูดซับไอ
ลิกไนต์	55-70	25-40	1.00-1.35	5.0-6.0	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้ออ่อน	65-80	20-30	1.25-1.50	2.0-12	การดูดซับในสารละลายและไอ
ปิโตรเลียมโค้ก	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้อแข็ง	70-75	10-15	1.45	5-15	การดูดซับไอ
ถ่านหินเนื้อแข็ง	85-95	5-10	1.50-1.80	2-15	การดูดซับไอ

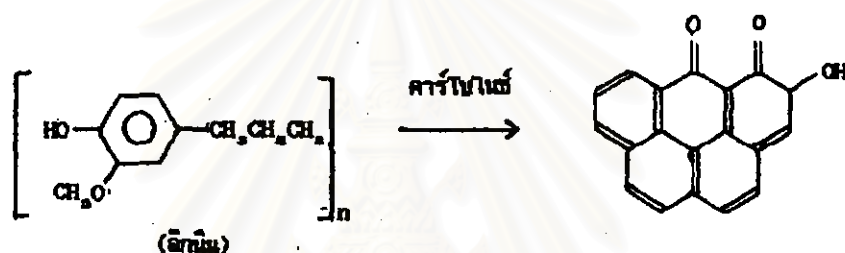
ที่มา : Bansel et al (1988)

ในปัจจุบันกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์มีหลายวิธีขึ้นอยู่กับว่าใช้สารอะไรเป็นวัตถุดิบมีความต้องการลักษณะและสมบัติของถ่านกัมมันต์เป็นแบบใด แต่โดยทั่วไปกระบวนการผลิตประกอบด้วยขั้นตอน 2 ขั้นตอน คือ การคาร์บอนไนซ์ และการกระตุ้น

2.1.2.1 การคาร์บอนไนซ์ (carbonization) เป็นกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) โดยใช้ความร้อนไล่ความชื้น และสารต่าง ๆ ออกจากวัตถุดิบ ผลิตภัณฑ์ ที่ได้จะอยู่ในรูปของ ของแข็งที่เรียกว่าถ่านชาร์(char) ส่วนที่หลุด ออกมาคือ แก๊สและน้ำมันทาร์ (tar) กระบวนการนี้เป็น การเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้ สูงขึ้น ในกระบวนการไพโรไลซิสต้องการความร้อนซึ่งอาจได้ในแบบทางตรง หรือทางอ้อม แบบทางตรงอาจได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์

วัตถุดิบซึ่งมักเป็นวัสดุทางการเกษตร คือเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งที่เป็นโซ่ยาวและที่เป็นวง เช่น ลิกนิน เซลลูโลส ฯลฯ เมื่อนำมาคาร์บอนไนซ์ จะเกิดการสร้างวงอะโรมาติก (aromatization) ซึ่งเป็นวงหกเหลี่ยมที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ (resonance) ได้ทั่วโครงสร้าง เรียก

ว่าวงเบนซีนหรือวงอะโรมาติก วงเบนซินแต่ละวงจะเชื่อมติดกันจนมีลักษณะเป็นแผ่น ใน โครงสร้างด้านจะมีแผ่นของวงเบนซินนี้อยู่หลายแผ่น เรียงตัวกันเป็นชั้น ๆ อย่างไม่เป็นระเบียบ การเรียงตัวกันเป็นชั้น ๆ นี้ จะเกิดแรงแล็กเกอร์หว่างชั้นจากโพสิทีฟและเนกาทีฟที่อยู่นบนและล่าง ของแต่ละชั้น แผ่นจะสร้างเสถียรภาพด้วยการใช้โพสิทีฟและเนกาทีฟสร้างพันธะ โดยการดึงอะตอม แปรกปลดอมอื่นเข้าสู่โครงสร้าง เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน หรือ ฟอสฟอรัส ฯลฯ แต่การดึงอะตอม ออกซิเจนจากบรรยากาศจะง่ายที่สุด ดังนั้นจึงมักพบออกซิเจนในโครงสร้างด้านเสมอ ตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นการเกิดวงเบนซินจากลิกนิน ซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่ยาวมาก และมักพบในส่วนต่าง ๆ ของวัสดุทางการเกษตรที่มีความแข็งและเหนียว



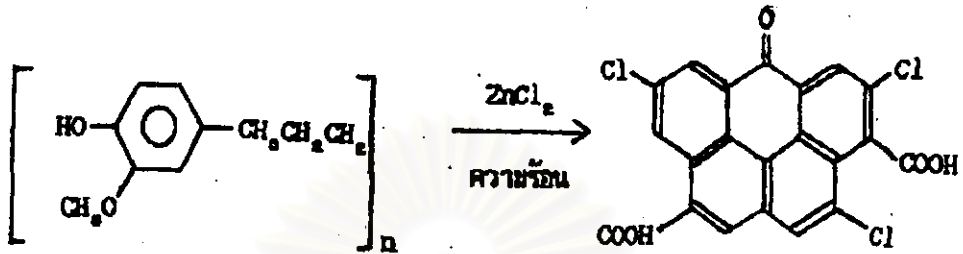
รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไนต์

2.1.2.2 การกระตุ้น (activation) คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก การเพิ่มพื้นที่ผิวและการทำให้ผิวมีความขรุขระมากขึ้น การกระตุ้นถ่านกัมมันต์สามารถทำได้ 2 วิธีคือ

1) วิธีกระตุ้นทางเคมี เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับ ผิวคาร์บอนมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ได้แก่ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) นอกจาก นั้นยังสามารถใช้แคลเซียมคลอไรด์ ( $CaCl_2$ ) กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือใช้ อุณหภูมิไม่สูงมาก (ประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสียคือมีสารเคมีตกค้างในถ่าน กัมมันต์ทำให้เสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีออก และจะต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้

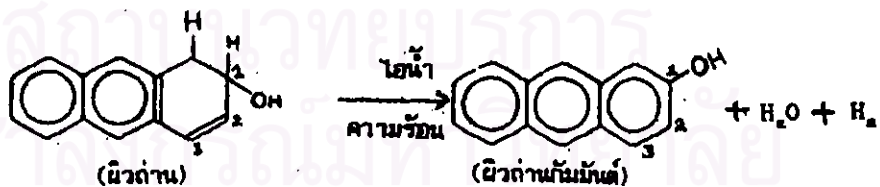
ในการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วย  $ZnCl_2$  จะป้องกันไม่ให้ถ่านที่เพิ่งเตรียมได้เกิดปฏิกิริยากับ ออกซิเจน โดยการห่อหุ้มโครงสร้างของวัสดุดิบด้วย  $ZnCl_2$  ตั้งแต่ก่อนนำไปคาร์บอนไนต์ ผลก็คือไม่ เกิดน้ำมันที่ที่เกิดจากปฏิกิริยาการคาร์บอนไนต์ และเกิดหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดและมีความ

สามารถในการดูดซับสูงเช่น Cl, COOH ฯลฯ (Calura et al., 1991) ดังรูปที่ 2.2 ทำให้ถ่านมีความไวในการดูดซับสูงขึ้น เรียกว่าถ่านกัมมันต์ (activated carbon)



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีเมื่อใช้ ZnCl<sub>2</sub>

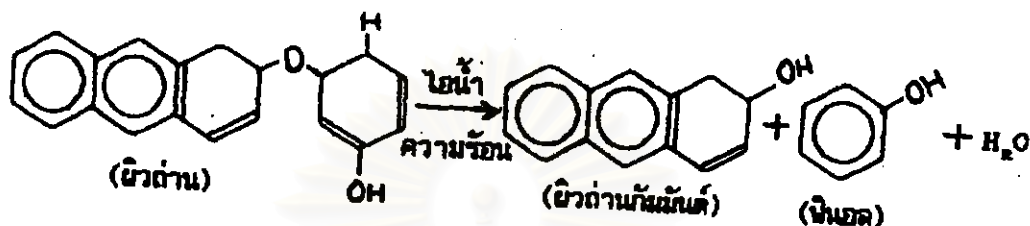
2) **วิธีการกระตุ้นทางฟิสิกส์** เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ โดยมี การจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้าง ซึ่งเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น นิยมใช้แก๊สออกซิไดซ์ต่าง ๆ เช่น ไอน้ำร้อนยวดยิ่ง แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน ร่วมกับการใช้ความร้อน ปฏิกริยากระตุ้นนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมากถึง 1200 องศาเซลเซียส และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้คือไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าวิธีการกระตุ้นด้วยสารเคมีคือให้อุณหภูมิในช่วง 700 - 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีจากการกระตุ้นทางฟิสิกส์

รูปที่ 2.3 เป็นภาพจำลองการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยการกระตุ้นด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สออกไซด์ ยังหมายถึงการล้างโมเลกุลแปลกปลอมต่าง ๆ เช่น ทาร์ (tar) ฯลฯ ออกจากบริเวณที่ใช้ในการดูดซับซึ่งเกิดในช่วงคาร์บอนที่ 2.4 เป็นภาพจำลองการกำจัดโมเลกุลฟีนอล ออกจากโครงสร้างของถ่าน ฟีนอลเป็นสารชนิดหนึ่งในน้ำมันทาร์



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สออกไซด์ โดยการทำจัดโมเลกุลแปลกปลอม

ที่มา: Mukherjee (1947)

### 2.1.3 การกระตุ้นด้วย ZnCl<sub>2</sub>

ZnCl<sub>2</sub> เป็นสารดูดน้ำ (dehydrating agent) ที่นิยมนำมาใช้เป็นสารกระตุ้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว, ความหนาแน่น 2.91, มีน้ำหนักโมเลกุล 136.28 มักอยู่ในรูปไฮเดรต ส่วนสมบัติอื่นได้แสดงในตารางที่ 2.2

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

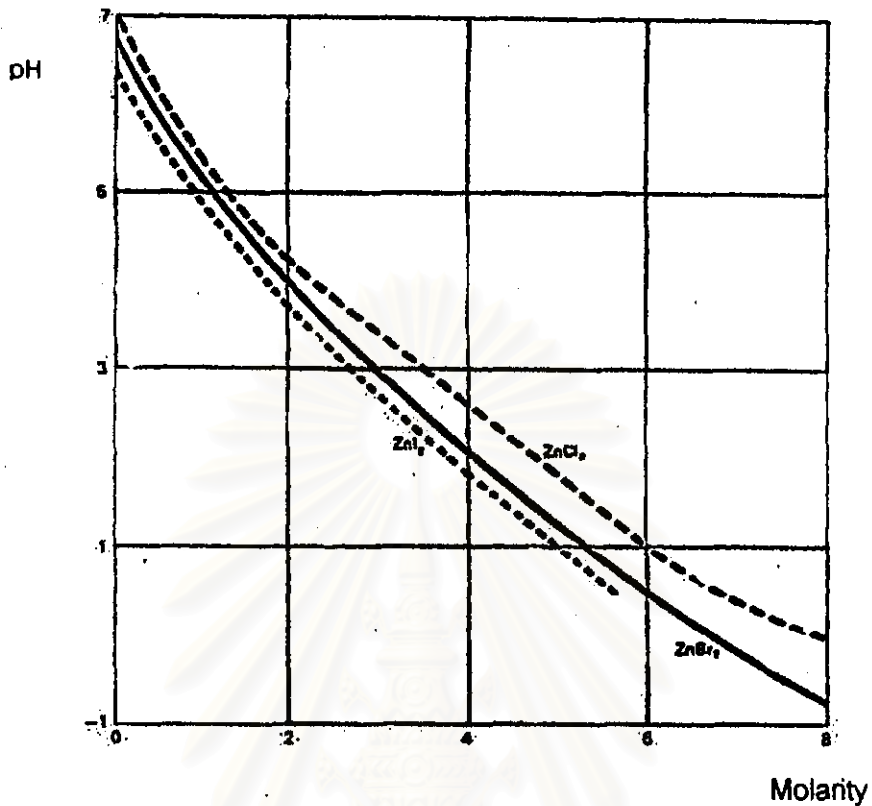


**ตารางที่ 2.2 สมบัติของ  $ZnCl_2$**

สมบัติ	ค่าประมาณ
น้ำหนักโมเลกุล	136.28
จำนวนโมเลกุลของน้ำที่เกิดไฮเดรต	4,3,2,5,1,5,1,0
สี	ขาว
ความหนาแน่น	2.91
จุดหลอมเหลว, องศาเซลเซียส	275
จุดเดือด, องศาเซลเซียส	756
ความร้อนในการหลอมเหลว, แคลอรีต่อกรัมโมล	5,540
ความร้อนในการระเหย, แคลอรีต่อกรัมโมล	28,700
ความจุความร้อน (Cp) 25 องศาเซลเซียส, แคลอรีต่อกรัมโมลต่อองศาเซลเซียส	18.30
ความสามารถในการละลาย 25 องศาเซลเซียส, กรัมต่อ 100 มิลลิลิตรน้ำ	432
ความสามารถในการละลาย 100 องศาเซลเซียส, กรัมต่อ 100 มิลลิลิตรน้ำ	614

ที่มา: Farnsworth (1968)

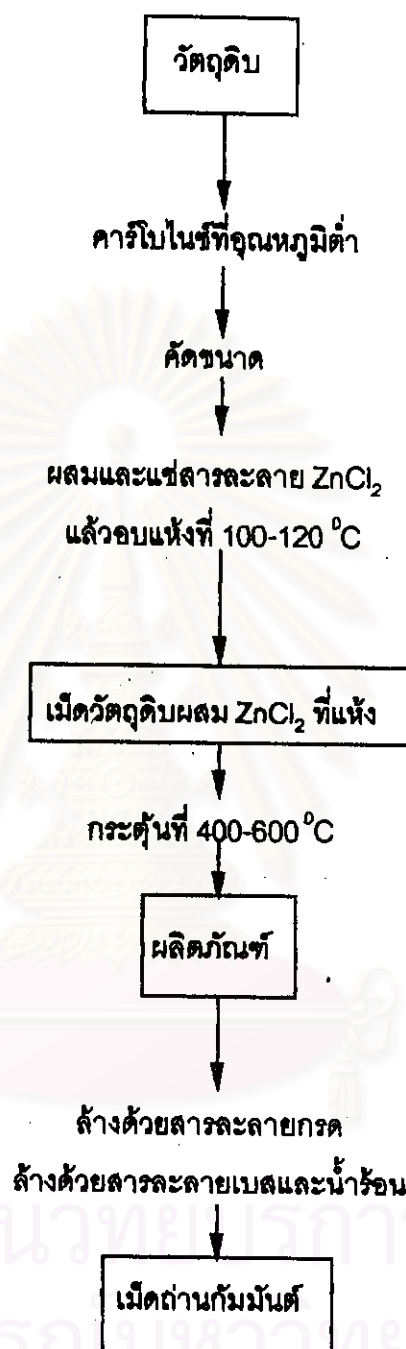
$ZnCl_2$  ละลายน้ำได้ดีเมื่อมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ถึง 0.5 โมลาร์ ถ้าเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน  $[ZnCl_3]^-$  หรือ  $[ZnCl_4]^{2-}$  สารละลายเข้มข้นของ  $ZnCl_2$  มีความเป็นกรดสูง (pH ที่ 2.5) สามารถละลายแป้ง, เซลลูโลส และสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ เชื่อกันว่าวัตถุบิที่นำมาผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีใช้  $ZnCl_2$  ควรจะมีเซลลูโลสมากเช่น ขาน้อย ซึ่งจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูง โดยทั่วไปขั้นตอนการกระตุ้นด้วย  $ZnCl_2$  แสดงดังรูปที่ 2.6



**รูปที่ 2.5** ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย  $ZnCl_2$  กับค่าความเป็นกรดเบส (pH)

แม้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่ก็ได้นำ  $ZnCl_2$  มาใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ พบว่าเคยใช้  $ZnCl_2$  คาร์บอนไนท์ร่วมกับไม้, เซลลูโลส หรือพีต โดยใช้อัตราส่วนของวัตถุดิบ :  $ZnCl_2$  = 1:8 เติมน้ำเท่าที่จำเป็น นำไปอบแห้งและคาร์บอนไนท์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส (Hassler, 1967) ประเทศแถบยุโรปได้ใช้วัตถุดิบ : สารละลาย  $ZnCl_2$  เข้มข้น = 1:0.5 ถึง 4 (วัตถุดิบที่ใช้คือ ผงพีตหรือผงซีลีออย) ในบางครั้งมีการเติมกรดไฮโดรคลอริกหรือกรรฟอสฟอริกด้วย จากนั้นจึงนำไปอบแห้งและคาร์บอนไนท์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส ล้าง  $ZnCl_2$  ออกจากถ่านที่ได้ด้วยสารละลายกรดและน้ำ





รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการผลิตถ่านกัณฑ์มันต์ด้วย  $ZnCl_2$

Burrage (1933) ได้ให้ความเห็นว่า การผลิตถ่านกัณฑ์มันต์จากวัสดุที่มาจากพืช (vegetable matter) ด้วยสารดูดน้ำ (dehydrating agent) เป็นผลมาจากความสามารถในการละลายลิกนินหรือเซลลูโลสของสารกระตุ้นที่ใช้ ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบจึงควรมีปริมาณ

ลิกนินสูง ซึ่งต่อมา Mukherjee (1947) ได้ทดลองผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว ซึ่งมีปริมาณลิกนินร้อยละ 32.4 และ เปลือกถั่วลิสง(groundnut hull) ซึ่งมีปริมาณลิกนินร้อยละ 20.7 พบว่าที่ภาวะเดียวกัน ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกะลามะพร้าว มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกถั่วลิสง นอกจากนี้ยังพบว่า  $ZnCl_2$  สามารถละลายกำมะถันออกมา จากวัสดุดิบในรูปของ  $ZnS$  ด้วย (Caluria et al., 1991)

โดยทั่วไปตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ได้คือ ปริมาณ  $ZnCl_2$  ที่ใช้, อุณหภูมิ และเวลาในการกระตุ้น

#### 2.1.4 ลักษณะและชนิดของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์หมายถึงสารดูดซับชนิดหนึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งและสีดำ อาจอยู่ในรูปผงหรือเม็ดก็ได้ ใช้ประโยชน์ในการทำจืดกลั่น, สี หรือแก๊ส โดยทั่วไปมีลักษณะดังต่อไปนี้

- มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก
- มีพื้นที่ผิวมาก
- มีความจุในการดูดซับสูง
- มีความว่องไวในการดูดซับ
- มีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ( Microporous structure )

ชนิดของถ่านกัมมันต์ซึ่งแบ่งตามเกณฑ์ต่าง ๆ คือ ( เกศรา นุดาลัย, 2531 )

##### 2.1.4.1 แบ่งตามชนิดของตัวกระตุ้น

- **เคมี** ( chemical activated carbon ) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมี ทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่
- **ฟิสิกส์** ( physical activated carbon ) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

##### 2.1.4.2 แบ่งตามชนิดของรูพรุนบนผิว

- **ขนาดเล็ก** ( micropores ) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนไม่เกิน 1.5 นาโนเมตร มักใช้ในการดูดซับแก๊สหรือไอระเหย
- **ขนาดกลาง** ( transitional or mesopores ) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนประมาณ 1.5 ถึง 100 นาโนเมตร มักใช้ในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ( catalytic reaction )
- **ขนาดใหญ่** ( macropores ) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร มักใช้ในการฟอกสีและการผลิตยา

#### 2.1.4.3 แบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

- ความหนาแน่นต่ำ ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้เพื่อดูดซับในสารละลายเช่น การฟอกสีของน้ำตาลดิบให้เป็นสีขาวยิ่ง หรือการทำน้ำให้บริสุทธิ์ ฯลฯ

- ความหนาแน่นสูง ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ดูดแก๊สพิษหรือไอระเหย

#### 2.1.4.4 แบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

- แก๊ส ( gas adsorbents ) คือถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับแก๊สพิษและไอสารอินทรีย์ มักใช้ถ่านจากการคาร์บอนไนซ์และมีความแข็ง ( hard artificial char ) เป็นวัตถุดิบในการผลิต

- สี ( colour adsorbents ) คือถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกสี มักใช้ถ่านจากการคาร์บอนไนซ์และไม่แข็ง ( soft artificial char ) เป็นวัตถุดิบในการผลิต

#### 2.1.5 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

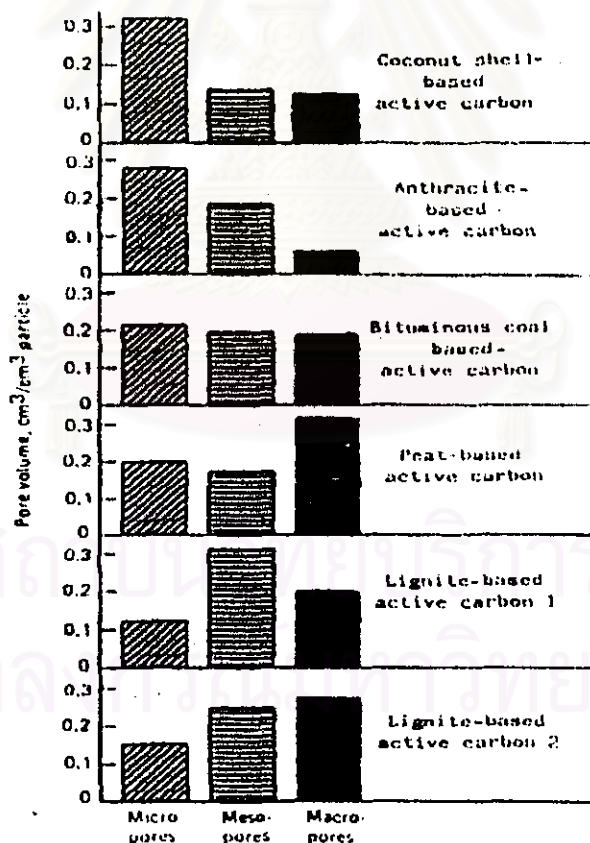
เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์จะพบว่ามีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์ อย่างไรก็ตามเป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด (รูปที่ 2.7) คือ ขนาดเล็ก (micropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า 2 นาโนเมตร, ขนาดกลาง (mesopores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ถึง 50 นาโนเมตร และรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เชื่อว่าปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาด หรือที่เรียกกันว่าการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) จะขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบที่ใช้และวิธีการกระตุ้น (รูปที่ 2.8)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบขนาดและการวางตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ

ที่มา: โบประกอบสินค้าของ Tohorayon Co.,Ltd



รูปที่ 2.8 เปรียบเทียบการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์

จากวัตถุดิบและวิธีผลิตต่างๆ

ที่มา: Bansal et al. (1988)

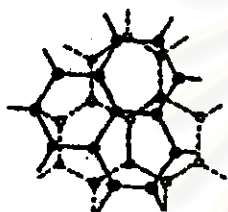
รูพรุนส่วนใหญ่จะเกิดในช่วงการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซีไดร์ ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ ออกจากช่องว่างช่องว่างที่ใช้เป็นวัตถุติดเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียงและเคลื่อนย้ายอะตอมหรือกลุ่มอะตอม เพื่อทำให้เกิดช่องว่างที่มีอำนาจในการดูดซับ รูพรุนที่มีขนาดใหญ่ จะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านของสารถูกดูดซับเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็ก จึงไม่มีผลต่อความจุในการดูดซับ แต่จะมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ สำหรับรูพรุนขนาดกลางนั้นสามารถดูดซับโมเลกุลของเหลวได้บ้าง และมีความสำคัญมากขึ้นเมื่อดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูง ๆ โดยทั่วไป ถ่านกัมมันต์เกรดการค้า จะมีรูพรุนขนาดกลางประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กมีหน้าที่ในการดูดซับ จึงมีผลต่อความจุในการดูดซับ โดยเฉพาะการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนขนาดเล็กประมาณร้อยละ 90 ถึง 95 ของพื้นที่ผิวทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่า ความจุในการดูดซับยังขึ้นกับลักษณะและธรรมชาติของผิวด้วยกล่าวคือ ถ้าผิวของถ่านเป็นเพียงระนาบพื้นฐาน ( basal planes ) ซึ่งไม่มีหมู่ฟังก์ชันนัลอื่น ๆ การดูดซับจะเกิดจากแรงวานเดอร์วาล หรืออาจเกิดจากไทอเล็คตรอน แรงยึดเหนี่ยวทั้งสองเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน แม้ว่าจะดูดซับได้ แต่ก็มีโอกาสที่จะหลุดออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นผิวบริเวณที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล การดูดซับจะเกิดจากแรงที่แข็งแรง โอกาสที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะหลุดออกจึงมีน้อยกว่า หมู่ฟังก์ชันนัลบนผิวของถ่านกัมมันต์มี 2 ชนิด คือ พวกออกไซด์ของกรด ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และพวกออกไซด์ของเบส ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

### 2.1.6 โครงสร้างทางเคมีของผิวด้านกัมมันต์

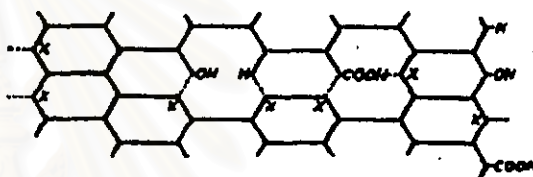
ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่ากาคาร์ไบเซชัน ในระหว่างการเผาผลาญ อะตอมต่าง ๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน, ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกไปในรูปแก๊ส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือจะจัดเรียงเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนเฮลิซิม ( aromatic ring ) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่าง ๆ ที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงเป็นผลสืบเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกกราไฟต์ กล่าวคืออะตอมคาร์บอน จะวางตัวเป็นชั้นๆ (รูปที่ 2.9) แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นคือ แรง

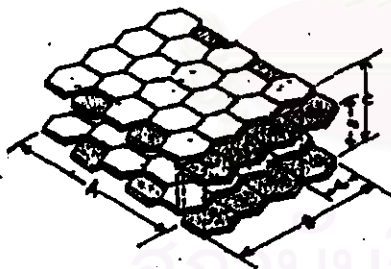
วานเดอวาล ซึ่งเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงนัก แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิกมาอิเล็กตรอนสร้างพันธะเดี่ยวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็นไพอิเล็กตรอน ที่ใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัว คือพันธะคู่ (double bond) แต่โดยทั่วไปถ้าผ่านหรือผ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียง (resonance) เพื่อลดความหนาแน่นของประจุ (รูปที่ 2.10) เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น



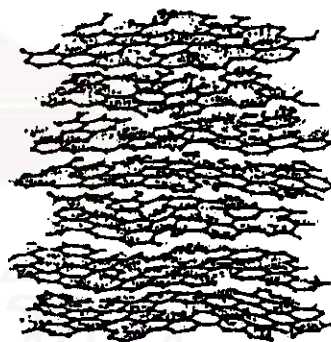
ที่มา: Suzuki (1990)



ที่มา: Berl (1938); X=จุดไม่อิ่มตัว



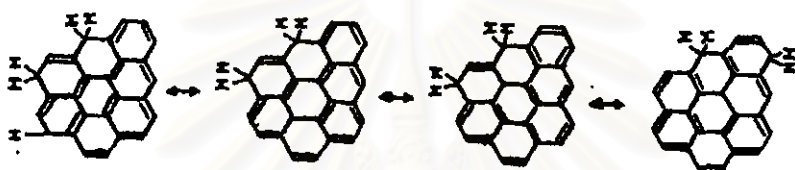
ที่มา: Tereshko (1969)



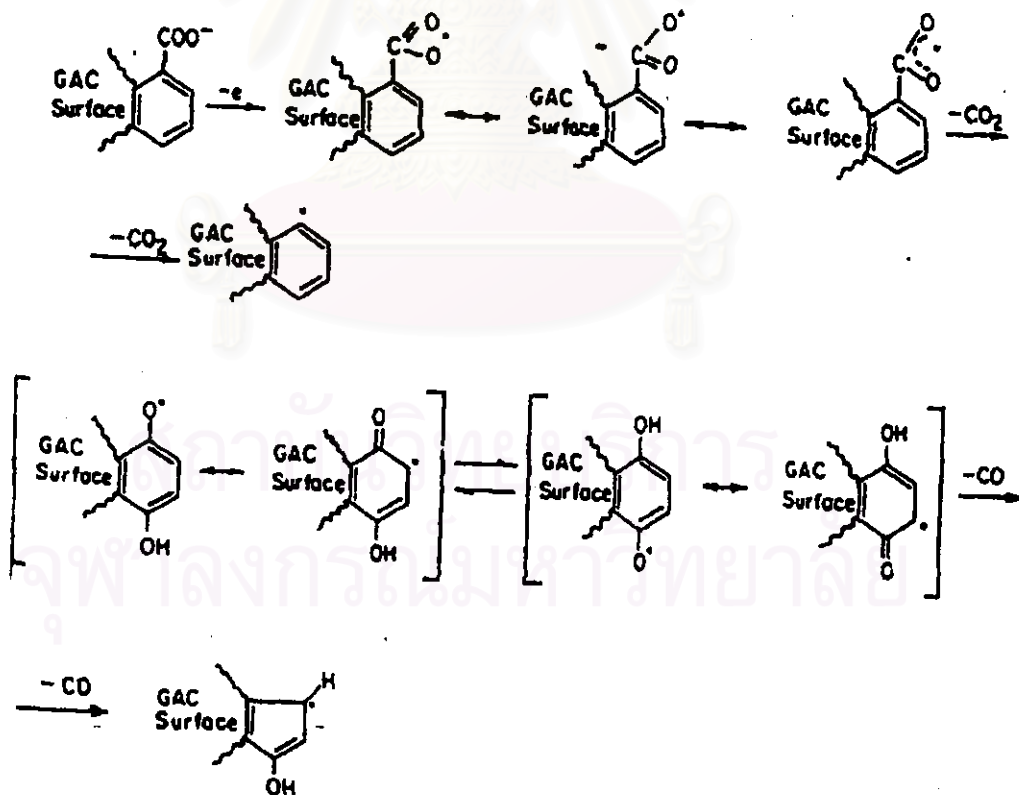
ที่มา: Mattson et al. (1971)

รูปที่ 2.9 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์

Riley(1947) ได้ศึกษาโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องอิเล็กทรี และได้เสนอโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ไว้ 2 แบบคือ แบบที่มีลักษณะคล้ายผลึกกราฟิต แต่การวางตัวระหว่างชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่างชั้นจึงมาก ทำให้แรงกระทำน้อยกว่าของผลึกกราฟิต สำหรับอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือการเชื่อมโยงระหว่างอะตอมที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้นเมื่อมีอะตอมออกซิเจน เช่นเดียวกับการสร้างเสถียรภาพของถ่านซึ่งไพอโรเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.11 ประกอบกับอะตอมออกซิเจนมีแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสูง จึงช่วยลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 2.10 การเคลื่อนที่ของไพอโรเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์



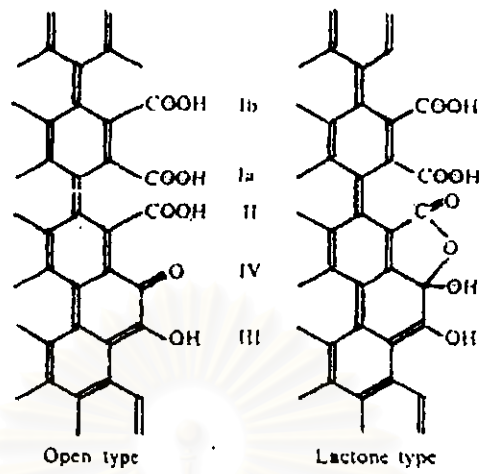
รูปที่ 2.11 การเคลื่อนที่ของไพอโรเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์ที่มีอะตอมออกซิเจน



ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 ตัว (unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต (Octate law) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่นเช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่างๆ ที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะทางเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ในขอบของวงแหวนเหลี่ยม ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และกลายภาพเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งจะไม่หลุดออกแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส รวมทั้งสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกจากโมเลกุลแอมโมเนีย, ดึงอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจนทั้งที่อยู่ในภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ (Bansal et al., 1988) เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันัลต่างๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือ ผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่าผิวออกไซด์นั้นมี 2 ชนิดคือ ชนิดที่เป็นกรดและชนิดที่เป็นเบส

**ชนิดที่เป็นกรด** มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันัลที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรดได้แก่ carbonyls, phenols, lactones, aldehydes, ketones, quinones, hydroquinone, anhydride เป็นต้น (รูปที่ 2.12) คือสามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสได้ (รูปที่ 2.13) โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างเสถียรแม้จะอยู่ในสูญญากาศ โดยทั่วไปโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อย จะสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มาก จะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน

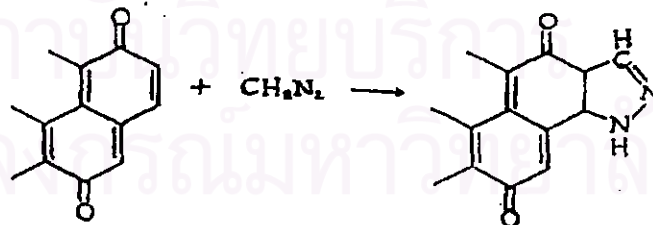
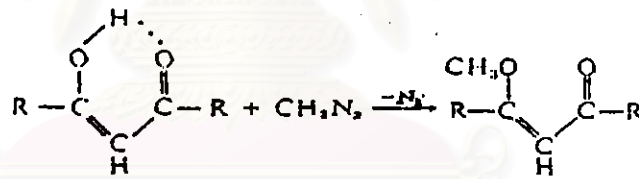
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Surface oxides on carbon surface. I : Carboxyl group, a : Removed by 200°C, b : Removed above 325°C, II : Carboxyl group which exists as lactol group, III : Phenolic hydroxyl group, IV : Carbonyl group.

**รูปที่ 2.12** ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์

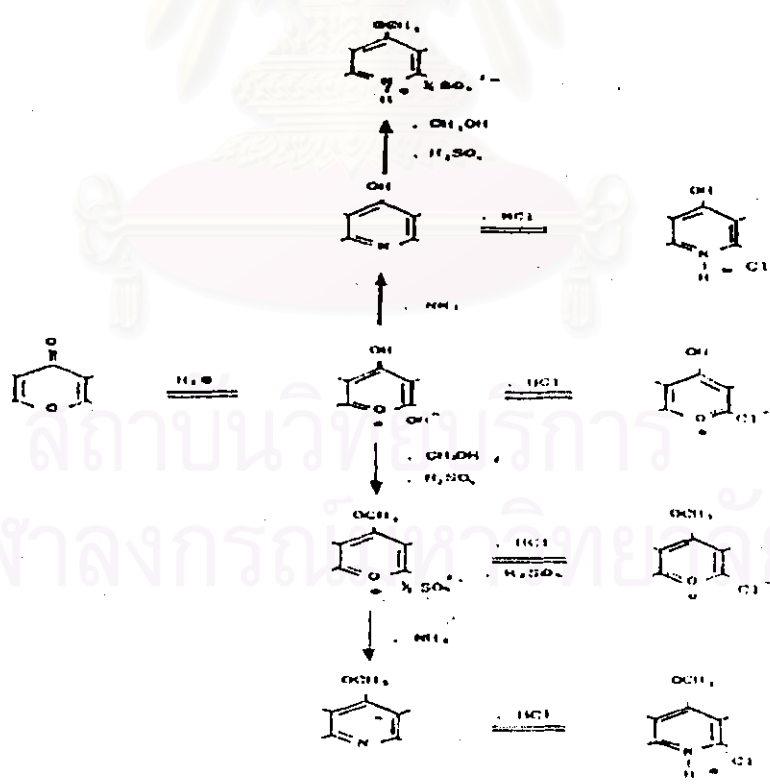
ที่มา: Suzuki (1990)



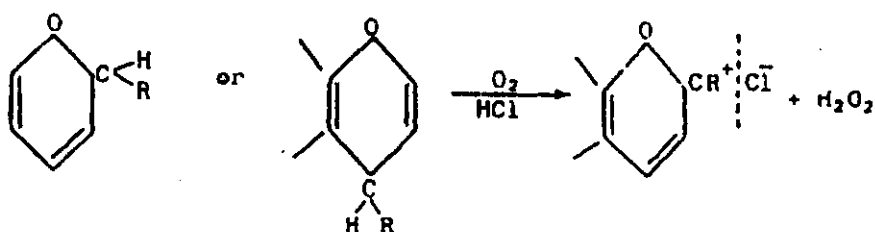
**รูปที่ 2.13** ตัวอย่างปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด

ที่มา : Mattson (1971)

**ชนิดที่เป็นเบส** มักเป็นด่างกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวของด่างกัมมันต์สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ได้แก่ hydroxide, carbonate เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับของด่างกัมมันต์ประเภทนี้แสดงในรูปที่ 2.14 จะสังเกตเห็นว่าเมื่อด่างกัมมันต์ประเภทนี้เกิดปฏิกิริยาดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย มีผู้อธิบาย โดยใช้ทฤษฎีต่างๆ เช่น ทฤษฎีโครมีน (Chromene groups) , ทฤษฎีออกไซด์ ฯลฯ แต่ปัจจุบันก็ยังไม่เป็นที่ยอมรับ เชื่อกันว่าโมเลกุลของกรดจะถูกดูดซับด้วยแรงทางฟิสิกส์ โปรตอนและไฮดรอกไซด์จะถูกยึดด้วยแรงดูดซับจากผิวของด่างกัมมันต์ แต่โปรตอนจะถูกแรงกระทำมากกว่า จึงอยู่ใกล้ผิวของด่างกัมมันต์ แล้วจึงเกิดการดูดซับไฮดรอกไซด์เป็นขั้นที่สอง เมื่อนำด่างที่เตรียมจากน้ำตาลมากระตุ้นพบว่า เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงร้อยละ 10 ของปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ในด่าง จึงคาดว่าอะตอมที่อยู่บนด่างจะมี 2 แบบ คือแบบที่สลายตัวกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และ แบบที่สลายตัวกลายเป็นสารอื่นที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยด่างกัมมันต์ที่มีผิวเป็นเบส



**รูปที่ 2.14 (ต่อ)** ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นเบส  
ที่มา: Bansal (1988)

## 2.2 การดูดซับ (Adsorption)

โดยทั่วไปการดูด (sorption) มีอยู่ 2 ชนิด คือการดูดซับ (adsorption) และ การดูดซึม (absorption)

1. การดูดซับ (adsorption) เกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (interface) โดยมีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

2. การดูดซึม (absorption) เกิดขึ้นทั่วทั้งวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยา (interacting phase) ระบบการดูดซับที่ประกอบด้วยวัฏภาคเดียวเรียกว่า homogeneous system และถ้าประกอบด้วยหลายวัฏภาคเรียกว่า heterogeneous system ซึ่งขอบเขตระหว่างวัฏภาคเรียกว่าผิวสัมผัส (interface) โดยที่ระบบ heterogeneous นี้อาจอยู่ในภาวะสมดุลหรือไม่สมดุลก็ได้

เมื่อองค์ประกอบของวัฏภาคมีค่าคงตัวกับเวลา เรียกว่า ระบบอยู่ในสมดุล และถ้าองค์ประกอบของวัฏภาคหรือค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic parameter) เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา เรียกว่า ระบบไม่อยู่ในสมดุล

ในระบบ heterogeneous ซึ่งประกอบด้วย โมเลกุล อะตอม และไอออน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคจะเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสก่อน และเมื่อโมเลกุลที่เคลื่อนที่แบบคดบังกระทบพื้นผิว โมเลกุลอาจสะท้อนกลับออกจากพื้นผิวเป็นมุมเท่ากับมุมที่ตกกระทบ หรืออาจอยู่ที่พื้นผิวช่วงเวลาหนึ่ง และกลับออกมาในทิศทางที่ไม่ขึ้นกับทิศทางที่เข้ามาซึ่งจะเป็นกรณีส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้น โดยเวลาช่วงที่อยู่บนพื้นผิวขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพื้นผิวและโมเลกุล อุณหภูมิของพื้นผิวและพลังงานจลน์ของโมเลกุล

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่พื้นผิว สามารถพบได้ที่ผิวสัมผัสระหว่าง ของแข็ง-แก๊ส, ของเหลว-แก๊ส, ของเหลว-ของแข็ง, ของเหลว-ของเหลว และของแข็ง-ของแข็ง ปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสนี้จะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนของโมเลกุลจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่ง

### 2.2.1 หลักการดูดซับ (concept of adsorption)

**การดูดซับ (adsorption)** เป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของสารไปเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งหรือของเหลว สารที่ไปเกาะเรียกว่า สารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) และของแข็งหรือของเหลวที่พื้นผิวถูกสารนั้นเกาะเรียกว่า สารดูดซับ(adsorbent)

การดูดซับด้วยของแข็งอย่างเช่นคาร์บอน จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของแข็ง (surface area of solid) การดูดซับจะเกิดขึ้นทั้งทางกายภาพ (physisorption) และทางเคมี (chemisorption) เมื่อโมเลกุลในวัฏภาคแก๊ส (gas phase) หรือวัฏภาคของเหลว (liquid phase) ยึดติดกับผิวของของแข็ง เนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งซึ่งเป็นสารดูดซับมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของของเหลวนั้น

**การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption = physisorption)** ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของพลังงาน หรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrical attractive force) อย่างอ่อน ๆ ซึ่งเรียกว่าแรง Van der Waals เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับถูกทำให้เกาะติดแน่นอยู่กับโมเลกุลของสารดูดซับ โดยวิธีทางกายภาพ ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นหลาย ๆ ชั้น (multilayer) ซ้อนทับกัน โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อนโดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร การดูดซับทางกายภาพนี้ทำให้เกิดชั้นที่หนา (thick) และผันกลับไม่ได้ (irreversible) การผันกลับของการดูดซับทางกายภาพ ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับ ถ้าแรงดึงดูดนี้มีค่าน้อย สามารถเกิดการ desorption ได้

**การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption = chemisorption)** จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับ เกิดเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่ผิวสัมผัสของสารดูดซับทำให้ค่าความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงใกล้เคียงกับค่าของพลังงานพันธะเคมี จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และเกี่ยวข้องกับการพลังงานกระตุ้น (activation energy) และใช้พลังงานความร้อนในการผันกลับของปฏิกิริยาด้วย

การดูดซับทางกายภาพจะต่างจากการดูดซับทางเคมีตามข้อกำหนดเหล่านี้ คือ

1. การดูดซับทางกายภาพไม่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนหรือใช้อิเลคตรอนร่วมกัน

2. การดูดซับทางกายภาพจะไม่จำกัดเกี่ยวกับบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปเกาะยังพื้นผิวส่วนใดก็ได้ แต่การดูดซับทางเคมีจะเลือกเฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้น

3. ค่าความร้อนของการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าต่ำ มีค่าเท่ากับความร้อนของการกลายเป็นของเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับทางเคมี ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น แต่ค่าความร้อนของการดูดซับก็ไม่ใช่ว่าที่สำคัญในการพิจารณา

4. การดูดซับทางกายภาพจะเกี่ยวข้องกับ การเกิดของชั้นหลายโมเลกุล (multimolecular layers) ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นตามบุรณเมื่อมีการเกิดชั้นที่ 1 แล้วซึ่งบางครั้ง การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวชั้นบนของการดูดซับทางเคมีก็ได้

5. การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นอย่างทันที (เป็นการแพร่เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับ ซึ่งต้องใช้เวลาพอสมควร ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นอย่างทันทีเช่นกันแต่ต้องอาศัยพลังงานกระตุ้น (activation energy) ด้วย

เนื่องจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic reaction) ความร้อนที่เกิดขึ้นนี้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าใกล้เคียงกับความร้อนแฝงของการกลั่นตัวเป็นของเหลว และถ้าเป็นการดูดซับทางเคมี ความร้อนที่เกิดขึ้นจะมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับการดูดซับทางกายภาพ โดยจะมีค่าน้อยกว่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีไม่มากนัก พบว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นและที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมนั้นเป็นการดูดซับทางกายภาพ

#### ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

1. สารดูดซับ : ชนิด, ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี เช่น พื้นที่ผิวสัมผัส (surface area), ขนาดรูพรุน (pore size), องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition)

2. สารที่ถูกดูดซับ : ชนิด, ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี เช่น ขนาดของโมเลกุล (molecular size), ความมีขั้วของโมเลกุล (molecular polarity), องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition)

3. ความดัน หรือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ

4. ภาวะของการดูดซับ เช่น pH, อุณหภูมิ

5. เวลาที่อยู่ในระบบ (residence time of the system)

นั่นคือ ที่ภาวะสมดุล ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (q) จะเป็นฟังก์ชันกับความดัน อุณหภูมิ ชนิดของสารดูดซับ และสารที่ถูกดูดซับ

$$q = f(P, T, \text{Adsorbent}, \text{Adsorbate}) \quad (2.1)$$



แต่ในการดูดซับ สารดูดซับ และสารที่ถูกดูดซับจะเป็นจุดเดียวกัน จึงได้เป็น

$$q = f(P, T)_{\text{Adsorbent, Adsorbate}} \quad (2.2)$$

ถ้ามีการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ (Isothermal adsorption) ปริมาณการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงตามความดันเท่านั้น

$$q = f(P)_{T, \text{Adsorbent, Adsorbate}} \quad (2.3)$$

สมการที่ 2.3 เรียกว่า adsorption isotherm

### ประเภท adsorption isotherm

Isotherm ของการดูดซับทางกายภาพ สามารถแบ่งออกได้เป็น 6 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.15

1. Reversible Type I isotherm (หรือเรียกว่า Langmuir isotherm) จะเป็นโค้งเข้า (concave) แกน  $P/P_0$  เกิดบน microporous solid ที่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย เช่น activated carbon, molecular sieve ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยัง micropore ได้

2. Reversible Type II isotherm คือรูปแบบปกติของ isotherm ที่เกิดในสารดูดซับที่เป็น nonporous หรือ microporous โดยจะเกิด Monolayer อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็น multilayer ในลำดับต่อมา

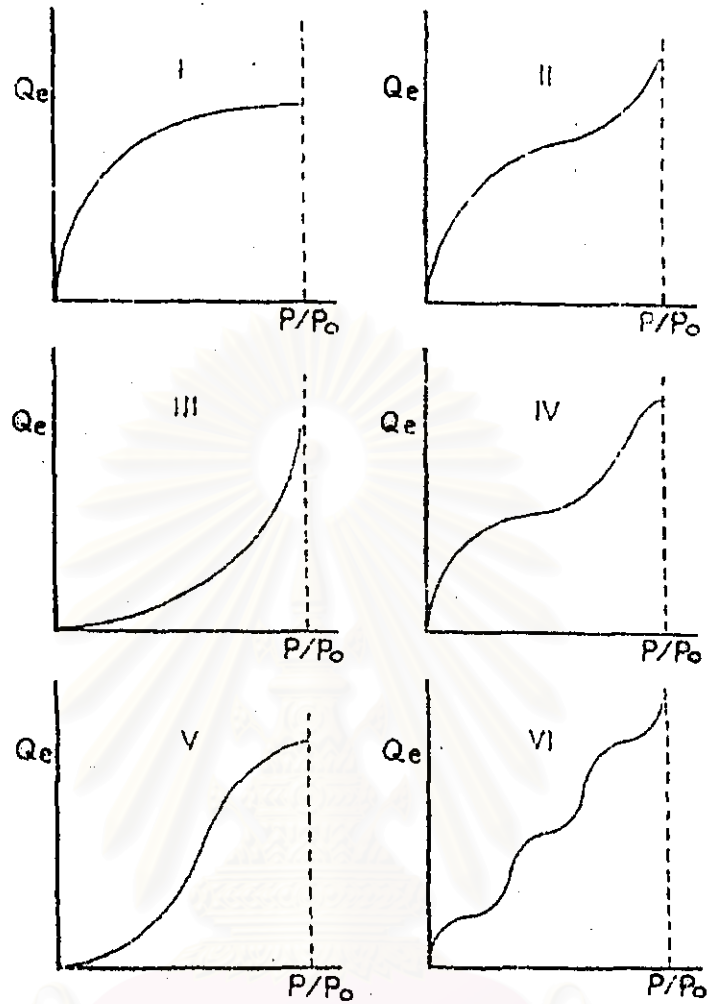
3. Reversible Type III isotherm เส้นกราฟจะโค้งออก (convex) จากแกน  $P/P_0$  จำนวนสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัด ซึ่งเป็นรูปแบบพิเศษ เช่น การดูดซับของไอน้ำด้วย pure nonporous carbons

4. Type IV isotherm การดูดซับที่เกี่ยวข้องกับ capillary condensation บน mesopores (รูพรุนที่มีขนาดอยู่ระหว่าง micropore กับ macropore) การดูดซับ จะยุติลงเมื่อ  $P/P_0$  มีค่าสูง ๆ

5. Type V isotherm เป็นรูปแบบพิเศษ มีความคล้ายกับ Type III เมื่อแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อย ซึ่งจะพบได้ในสารดูดซับที่มีความพรุน

6. Type VI isotherm แสดงถึงการเกิดดูดซับแบบ multilayer เป็นชั้น ๆ ชั้นบนพื้นผิวของ nonporous โดยความสูงของแต่ละชั้นจะเป็นความสามารถของ monolayer ในชั้นนั้น ๆ ตัวอย่างของ isotherm แบบนี้ได้แก่ การดูดซับของ Argon หรือ Krypton บนถ่าน carbon black ที่อุณหภูมิต่ำ (ไนโตรเจนเป็นของเหลว)





รูปที่ 2.15 แสดงชนิดของ Isotherms

ในการบอกพฤติกรรมการดูดซับใด ๆ ของสารในภาวะไม่หยุดนิ่ง (dynamic adsorptive behavior) ของสารจากวัฏภาคของเหลวไปเป็นวัฏภาคของแข็ง จำเป็น ต้องอธิบายถึงสถานะสมดุลระหว่างวัฏภาคทั้ง 2 ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับได้ ซึ่งได้มีผู้อธิบายไว้หลายแบบดังนี้

#### 1. Henry's law

isotherm ของการดูดซับที่ง่ายที่สุด ซึ่งปริมาณสารที่ถูกดูดซับแปรโดยตรงกับแก๊สที่สมดุล (equilibrium gas) ซึ่งเป็นตาม Henry's law

$$q = KC \quad (2.4)$$

K = isotherm constant

C = ค่าความเข้มข้นที่สมดุล

q = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับที่สมดุล

## 2. Freundlich Isotherm

ความสัมพันธ์แบบ Freundlich สามารถอธิบายสมมูลที่เกิดขึ้นในการดูดซับ ได้ดังนี้

1. เมื่อเกิดการดูดซับไปแล้ว โมเลกุลที่ถูกดูดซับไปจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง
2. ไม่มี การดูดซับทางเคมี

$$q = KC^{1/n} \quad (2.5)$$

$K, n$  = ค่าคงที่เอมพิริคัล (empirical constants) ซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของตัวสารที่ถูกดูดซับ สารดูดซับและอุณหภูมิ

จากสมการของ Freundlich จะเห็นได้ว่า ปริมาณสารที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัด เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นหรือค่าความดัน จึงไม่สามารถใช้สมการนี้ได้เมื่อความเข้มข้นมีค่าสูง

เมื่อความเข้มข้นต่ำ ๆ สมการนี้จะไม่เป็น linear isotherm พบว่าสามารถใช้สมการของ Freundlich อธิบายการดูดซับที่เกิดจากแรง Van der Waals ได้

## 3. Langmuir isotherm

รูปแบบของ Langmuir ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้อธิบาย chemical adsorption ที่เกิดขึ้นในบางจุด โดยมีข้อสมมติดังนี้

1. แก๊สที่ถูกดูดซับประพฤติตัวแบบแก๊สอุดมคติเมื่ออยู่ในวัฏภาคแก๊ส
  2. แก๊สที่ถูกดูดซับจะถูกจำกัดให้เกิดเป็น monomolecule layer
  3. พื้นผิวเป็น homogeneous กล่าวคือ พื้นผิวทั้งหมดมีสมบัติเหมือนกัน
  4. ไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ
  5. โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับจะเกิดขึ้นเฉพาะที่ ไม่ได้เคลื่อนที่ไปทั่วทั้งพื้นผิว
- สมการของ Langmuir คือ

$$q = \frac{Q_0 b C}{1 + b C} \quad (2.6)$$

$Q_0$  = ค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

$b$  = ค่าคงที่สมมูลที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

สมการนี้จะแสดงผลของ asymptotic ที่ถูกต้องสำหรับการดูดซับแบบ Monolayer กล่าวคือ เมื่อ  $C \rightarrow \infty$  จะทำให้  $q \rightarrow Q_0$  แต่เมื่อความเข้มข้นต่ำ ๆ จะเป็นไปตาม Henry's law

ค่าคงที่สมมูลที่ขึ้นกับอุณหภูมิ จะเป็นไปตามสมการของ Vant Hoff ดังนี้

$$b = b_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (2.7)$$

$$b_0 = \frac{N_{av} A t_0}{(2M_A RT)^{1/2}} \quad (2.8)$$

- $\Delta H$  = ความร้อนของการดูดซับ  
 $b_0$  = ธรรมชาติของ frequency factor  
 $A$  = พื้นที่ของการดูดซับ  
 $t_0$  = ค่าคงที่อยู่ระหว่าง  $10^{-12}$  ถึง  $10^{-13}$  วินาที  
 $N_{av}$  = เลขอาโวกาโด

เนื่องจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ( $\Delta H < 0$ ) ค่าของ  $b$  จึงมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

#### 4. BET Isotherm

ในปี 1938 Brunauer, Emmett และ Teller ได้ทำการปรับปรุงสมการของ Langmuir เพื่อให้อธิบายการดูดซับแบบ Multilayer สมการนี้เรียกว่า BET equation ข้อสมมติเบื้องต้นของสมการนี้คือ โมเลกุลที่ถูกดูดซับในชั้นแรกจะเป็นพื้นผิวในการเกาะของสารที่ถูกดูดซับในชั้นที่สองและชั้นต่อไป ดังนั้นโมเลกุลในชั้นที่สองจะเกาะอยู่บนสารที่ถูกดูดซับไม่ใช่พื้นผิวของสารดูดซับ จึงเหมือนอยู่ในภาวะอิมตัวของของเหลว แตกต่างจากในชั้นแรกที่ไม่เลกุลสัมผัสกับพื้นผิวของสารดูดซับโดยตรง

สมการของ BET ที่ภาวะสมดุลคือ

$$\frac{q}{Q} = \frac{bP/P_s}{(1-P/P_s)(1-P/P_s + bP/P_s)} \quad (2.9)$$

$P_s$  = ความดันไออิ่มตัวของของเหลวอิมตัวที่ถูกดูดซับ ที่อุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ  
 สมการนี้ให้อธิบายการดูดซับทางกายภาพที่มีค่า reduce pressure อยู่ในช่วง  $0.35 < P/P_s < 0.5$

#### 2.2.2 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (kinetic adsorption)

ลักษณะของการดูดซับ หรือการส่งถ่ายมวลสารที่อยู่ภายในสารละลายไปยังพื้นผิวของของแข็งมีหลายขั้นตอน คือ

1. การถ่ายโอนมวลสารของสารที่ถูกดูดซับจากบริเวณหนึ่งเข้าสู่บริเวณรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของสารดูดซับ (External Diffusion)

2. การถ่ายโอนมวลสารของสารที่ถูกดูดซับจากรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของสารดูดซับเข้าสู่พื้นผิวภายในรูพรุน (pore) ของสารดูดซับ (Internal Diffusion)

3. การดูดซับคือการทำโมเลกุลที่อยู่ภายในรูพรุนถูกดูดซับจากสารละลายไปยังวัฏภาคของแข็ง ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับ 2 ขั้นตอนที่ผ่านมา ดังนั้นจึงสมมติว่าภาวะสมดุลเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคทั้งสองนี้

#### External Diffusion

ขั้นตอนนี้เป็นการส่งมวลสารของสารที่ถูกดูดซับจากสารละลายไปยังบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับ หรือที่ทางเข้ารูพรุนของสารดูดซับ มวลสารที่ถ่ายโอนเป็นไปตามสมการนี้

$$\frac{dq}{dt} = k_f S (c - c^*) \quad (2.10)$$

$q$  = ปริมาณของสารดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ

$t$  = ระยะเวลา

$k_f$  = mass transfer coefficient (external)

$S$  = พื้นผิวของสารดูดซับ

$c$  = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย

$c^*$  = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวน้ำของของแข็ง

#### Internal Diffusion

คือ การถ่ายโอนมวลสารจากมวลสารที่ถูกส่งถ่ายเข้ามาอยู่บริเวณพื้นผิวรอบ ๆ ของสารดูดซับ เข้าสู่ภายในรูพรุนซึ่งมีพื้นผิวเป็นจำนวนมากสำหรับการดูดซับ

$$\frac{dq}{dt} = K_D a_v (q^* - q) \quad (2.11)$$

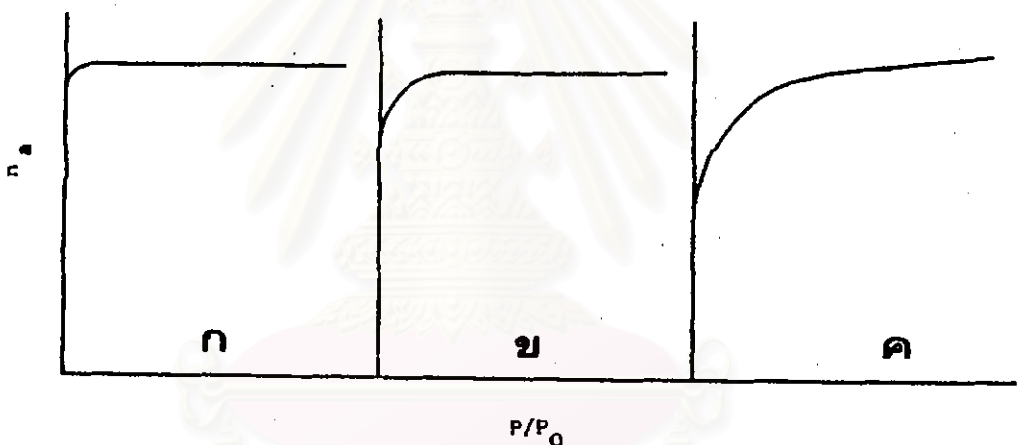
$q^*$  = ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สมดุลกับ  $c$

$a_v$  = พื้นผิวของสารดูดซับที่เกิดการส่งถ่ายมวลสารของสารที่ถูกดูดซับ

$K_D$  = mass transfer coefficient (internal)

### 2.2.3 การดูดซับและไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์

การดูดซับของถ่านกัมมันต์พบว่า มีลักษณะของเส้นไอโซเทอมแตกต่างกันตามชนิดของรูพรุนดังแสดงในรูปที่ 2.16 (ก) ถ่านกัมมันต์มีแต่รูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดไม่แตกต่างกันมาก เส้นความสัมพันธ์จะขนานกับแกนแนวราบ; (ข) ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดแตกต่างกันมากกว่าแบบแรก เส้นความสัมพันธ์จะขนานกับแกนแนวราบ แต่ก่อนที่จะเข้าสู่ช่วงแนวราบ เส้นความสัมพันธ์จะมีความโค้งมนมากกว่าและความเข้มข้นที่สมดุลของสารดูดซับสูงกว่า; (ค) ถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดแตกต่างกันมาก และมีรูพรุนขนาดกลางด้วย มักพบในถ่านกัมมันต์เกรดการค้า



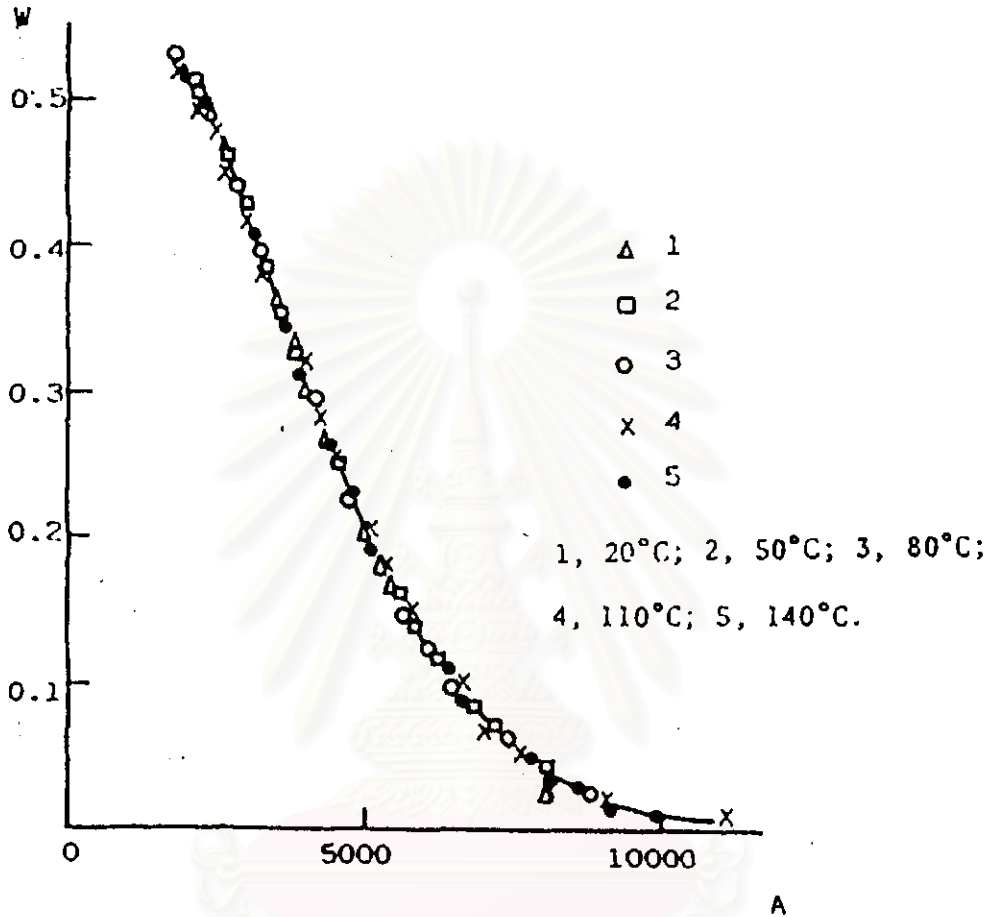
Different types of adsorption isotherms ( $N_2$  at 77 K) on microporous carbons. (Reprinted with permission from Ref. 20.)

#### รูปที่ 2.16 เส้นไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์แบบต่าง ๆ

ที่มา: Rodriguez-Reinoso(1965)

Pierce (1949) ได้อธิบายว่าเส้นไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ช่วงที่เป็นแนวราบ เกิดจากการที่สารถูกดูดซับไว้ในภาพที่เป็นของเหลว ทฤษฎีที่ใช้อธิบายการดูดซับรูพรุนขนาดเล็กคือ ทฤษฎีโพลานยี-ดูบินิน (Polanyi-Dubinin theory) ซึ่งอธิบายไว้ว่า สนามของแรงที่ใช้ในการดูดซับจะมีทิศทางออกจากผิวของถ่านกัมมันต์ สนามของแรงนี้ขึ้นกับค่าศักย์ภาพของการดูดซับ (Adsorption potential,  $\Sigma$ ) ทุก ๆ จุดบนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีค่าศักย์ภาพเท่ากัน แทนด้วยค่า

หมายความว่า  $\Sigma$  จะมีค่าสูงสุดที่ผิว ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับศูนย์ และมีค่าต่ำสุดเมื่อปริมาตรสูงที่สุด (อยู่ลึกที่สุด) ความสัมพันธ์ของ  $\Sigma$  กับ  $V$  เป็นลักษณะเฉพาะของสารดูดซับแต่ละตัว ซึ่งได้พิสูจน์แล้วว่าไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (รูปที่ 2.17)



รูปที่ 2.17 กราฟการดูดซับของไอเบนซีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ที่มา : Rodriguez-Reinoso (1965)

การวัดการดูดซับนิยมนวัดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตของการดูดซับซึ่งศักยภาพของการดูดซับมีผลให้การดูดซับที่ความดันสมดุลของแก๊สเปลี่ยนไป อยู่ในภาวะเหมือนของเหลวในกรณีสามารถนิยามค่า  $\Sigma$  ได้ดังนี้

$$\Sigma = RT \ln (P_0/P) \quad (2.12)$$

หมายความว่า ศักยภาพของการดูดซับมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานอิสระของการดูดซับนั่นเอง ภายหลังได้เพิ่มสมมติฐานข้อที่สอง โดยอธิบายการดูดซับในรูปพหุคูณเล็กด้วยอัตราส่วนของผลต่างของงานโดยโมล (Molar work) ของการดูดซับ โดยใช้สัญลักษณ์  $\Sigma$  เช่นเดียวกับค่าศักยภาพ

ของการดูดซับและได้สร้างสมการของการดูดซับ เพื่อหาปริมาณของรูพรุนขนาดเล็กที่ความดันค่าจนถึงปานกลาง (ค่า  $P_0/P$  น้อยกว่า 0.1 หรือ 0.2) คือ

$$\theta = V/V_0 = \exp \{ -(K/B^2) [RT \ln (P_0/P)^2] \} \tag{2.13}$$

หรือ

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 [P_0/P] \tag{2.14}$$

โดย  $B$  = สัมประสิทธิ์แอฟฟินีตี้

$$= \Sigma / \Sigma_0$$

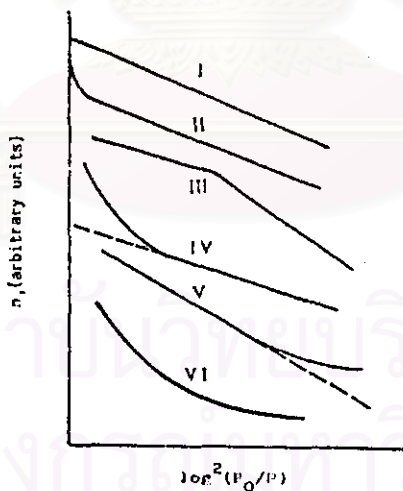
$\Sigma_0$  = ผลต่างของงานโดยโมลของการดูดซับ ณ ภาวะมาตรฐาน

$\theta$  = องศาแห่งการซึ่งศักยภาพของการดูดซับ

$$D = \text{ค่าคงที่} = 2.303K(RT/B^2)$$

$V_0$  = ปริมาณของรูพรุนขนาดเล็กทั้งหมด

จากสมการที่ 2.14 จะเห็นเป็นสมการเส้นตรงที่แกนราบคือ  $\log^2 [P_0/P]$  แกนตั้งจากคือ  $\log V$  ความชันคือ  $-D$  และจุดตัดบนแกนตั้งจากคือ  $\log V_0$  (รูปที่ 2.18) เส้นกราฟนี้เรียกว่า กราฟดีอาร์ (มาจากคำเต็มว่า Dubinin-Radushkevich, DR-plot) ซึ่งจัดเป็นเส้นไอโซเทอมประเภทหนึ่ง กราฟดังกล่าวสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้



Schematic representation of a DR plot and some common types of deviation. (Reprinted with permission from Ref. 33.)

รูปที่ 2.18 กราฟดีอาร์

ที่มา : Rodriguez-Reinoso (1965)



- กลุ่มที่ 1** พบในด้านหรือในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาไม่มาก คือเส้นกราฟที่ III
- กลุ่มที่ 2** พบในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาดี และ รูปทูนมีขนาดแตกต่างกันคือ เส้นกราฟที่ IV, V, VI
- กลุ่มที่ 3** พบในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาปานกลางจนถึงดี รูปทูนจึงมีทั้งขนาดเล็กและปานกลาง การดูดซับจึงเกิดแบบหลายชั้น คือเส้นกราฟที่ II

สำหรับเส้นกราฟที่ 1 นั้น ได้มาจากสมการที่ 13 จะสังเกตเห็นว่า เส้นความล้มพันธ์ของกราฟดีอาร์มีลักษณะแตกต่างกัน นอกจากนั้นยังเบี่ยงเบนจากเส้นตรงมาก โดยเฉพาะในกลุ่มที่ 1 และ 2 ดังนั้นการใช้วิธีนี้จึงมีความไม่แน่นอนสูง ขึ้นกับการเลือกจุด  $P/P_0$  มาใช้ในการคำนวณ อย่างไรก็ตามถ้ามีความจำเป็นที่จะใช้สมการนี้เพื่อการวิเคราะห์ควรเลือก  $P/P_0$  น้อยกว่า 0.1

### 2.3 หลักการวิเคราะห์สมบัติของด้านกัมมันต์

2.3.1 **การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ** เป็นค่าที่นิยมใช้เพื่อแสดงคุณภาพของด้านกัมมันต์มากกว่าการหาปริมาณของรูปทูนขนาดเล็ก ซึ่งขึ้นกับกลไกของการดูดซับ แต่การหาพื้นที่ผิวก็มีข้อจำกัด คือโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับต้องเรียงตัวแบบชั้นเดียวในลักษณะที่ปกคลุมผิวของสารดูดซับ หรือด้านกัมมันต์พอดี (รูปที่ 2.19) สมการพื้นที่ที่ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิว (S) คือ

$$S = (n_m A_m N_A) 10^{-18} \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (2.15)$$

$n_m$  = จำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับชั้นเดียว (โมลต่อกรัม)

$A_m$  = พื้นผิวของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ (ตารางนาโนเมตรต่อโมเลกุล)

$N_A$  = เลขอาโวกาโด (Avogadro's number)

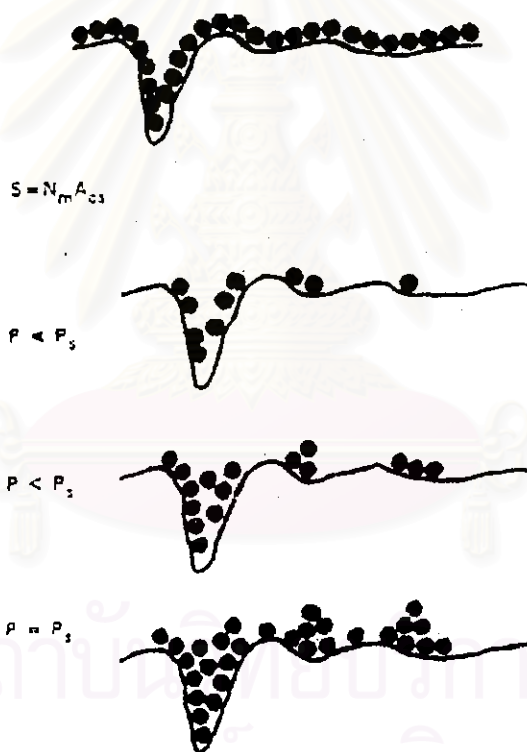
การหาค่า  $n_m$  สามารถใช้สมการต่าง ๆ เช่น สมการแลงเมียร์ (Langmuir equation) ซึ่งสมมุติว่าความร่อนรองการดูดซับคงที่, สมการดีอาร์เค (Dubinin-Radushkevich-Kaganer, DRK) ซึ่งใช้ได้กับด้านกัมมันต์ที่มีค่าพื้นที่ผิวไม่สูง และสมการบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ซึ่งเป็นสมการที่นิยมใช้มากที่สุด

สมการบีอีทีเป็นสมการเส้นตรงดังแสดงในสมการที่ 2.16 จะเห็นว่าเมื่อสร้างกราฟระหว่างแกนราบคือ  $P/P_0$  แกนตั้งจากคือ  $P/W(P_0-P)$  หรือ  $1/[W(P_0/P)-1]$  (รูปที่ 2.20) จะได้

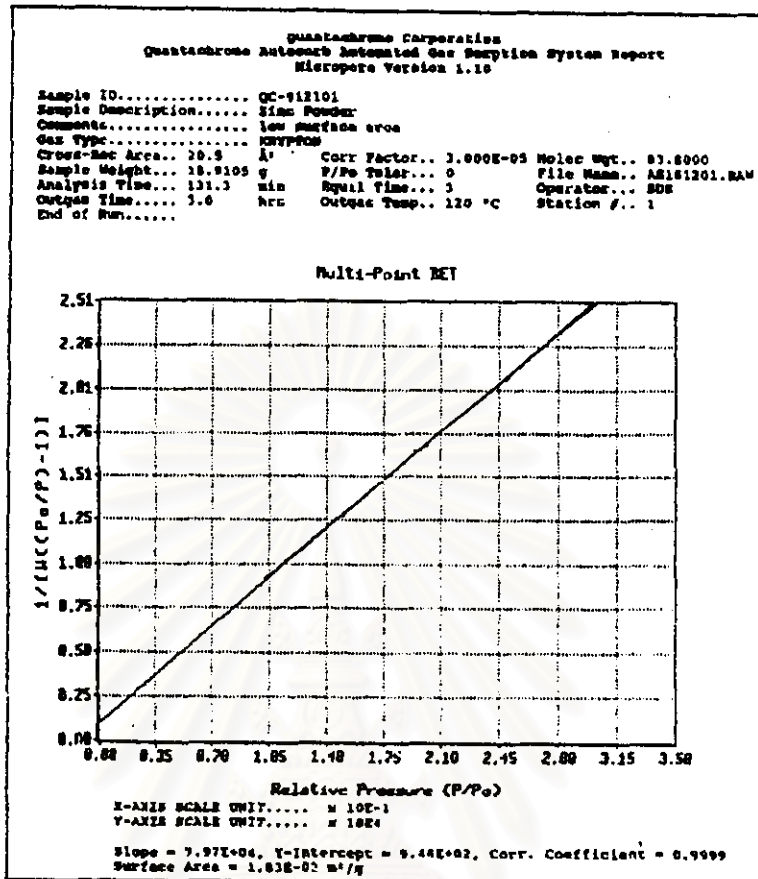
$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.16)$$

กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $(C-1)W_m C$  และจุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ  $1/W_m C$  ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวได้

- โดย  $W$  = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับทั้งหมด  
 $W_m$  = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับชั้นเดียวและปกคลุมผิวทั้งหมดของสารดูดซับ  
 $P/P_0$  = ความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุลของการดูดซับ  
 $C$  = ค่าคงที่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ  
 $= \exp[(q_1 - q_L)/RT]$   
 $q_1$  = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบชั้นเดียว  
 $q_L$  = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้น



รูปที่ 2.19 หลักการหาพื้นที่ผิว



รูปที่ 2.20 ลักษณะกราฟตามสมการบีอีที

ปัญหาในการหาพื้นที่ผิวคือ การพิจารณาจำแนกว่าการดูดซับใดเกิดในรูพรุนขนาดเล็ก การดูดซับใดเกิดในรูพรุนขนาดกลาง ทั้งนี้เพราะโดยทั่วไปจะพบว่าถ่านกัมมันต์เกิดการดูดซับทั้งรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง วิธีที่ใช้คือ ทีพลอต (t-plot) ของ Halsey และ deBoer ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือ ความหนาเฉลี่ยของโมเลกุลที่ถูกดูดซับแบบหลายชั้น ซึ่งเกิดในรูพรุนขนาดกลาง (Statistical thickness, t) กับแกนตั้งฉากคือปริมาณของสารถูกดูดซับดังรูปที่ 2.21 เส้นที่ 1 พบในพวกที่ไม่มีรูพรุน, เส้นที่ 2 พบในพวกรูพรุนขนาดกลาง, เส้นที่ 3 เป็นพวกรูพรุนขนาดเล็ก และเส้นที่ 4 เป็นพวกที่มีทั้งรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง สมการที่ใช้คำนวณหาค่า t มี 2 สมการ คือสมการของ Halsey และ deBoer ดังสมการที่ 2.17 และ 2.18 ซึ่งค่าที่ได้จะใกล้เคียงกัน

$$\text{Halsey : } t^{\circ}(\text{Å}) = 3.54[5/[2.303\log(P_o/P)]]^{1/3} \quad (2.17)$$

$$\text{DeBoer : } t^{\circ}(\text{Å}) = [13.99/\log(P_o/P)+0.034]^{1/2} \quad (2.18)$$

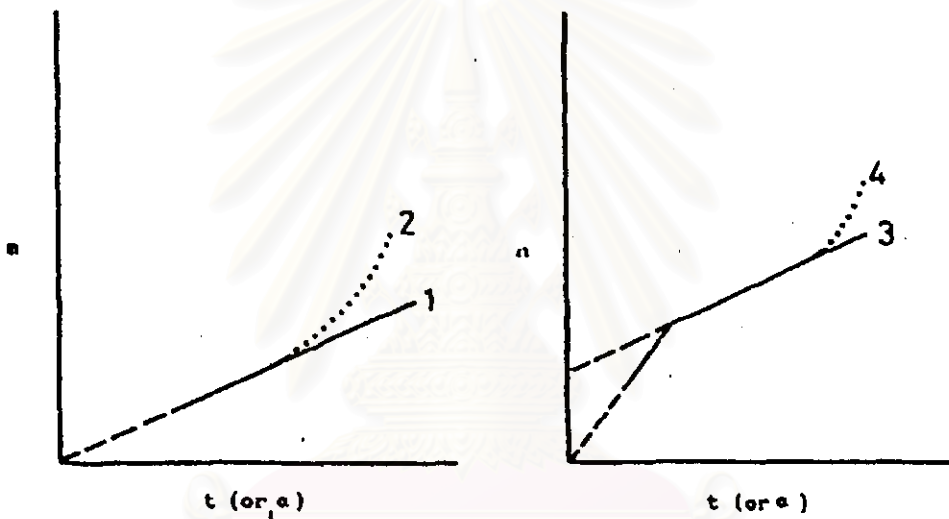
เมื่อสร้างกราฟและหาความชันของเส้นตรงได้แล้ว สามารถคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดกลาง ( $S_i$ ) และพื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดเล็ก ( $S_{MP}$ ) ได้ดังนี้

$$S_i = (\text{ความชัน})15.47$$

$$S_{MP} = S_{BET} - S_i$$

โดย 15.47 = ค่าคงที่ของการเปลี่ยนปริมาตรของแก๊สเป็นปริมาตรของของเหลว

$$S_{BET} = \text{ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด}$$



รูปที่ 2.21 กราฟที่

ที่มา : Rodriguez-Reinoso (1965)

การเลือกจุด  $P/P_0$  มีความสำคัญมาก พบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กควรเลือกค่า  $P/P_0$  ต่ำๆ โดยทั่วไปมักใช้  $P/P_0$  น้อยกว่า 0.1 สำหรับถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางควรเลือกค่า  $P/P_0$  ระหว่าง 0.1 ถึง 0.3 ทั้งนี้ค่าที่เลือกมาเพื่อใช้ในการคำนวณ ต้องมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่มีจุดตัดบนแกนตั้งฉากมากกว่าศูนย์ (รายละเอียดการวิเคราะห์ดูในภาคผนวก ง)

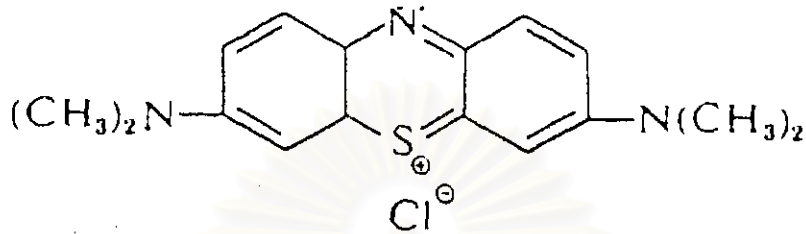
2.3.2 การหาปริมาณแก้วของถ่านกัมมันต์ หมายถึงการหาปริมาณสารอินทรีย์ที่ทนความร้อนได้สูง และปนเปื้อนอยู่ในถ่านกัมมันต์ ถ้าจะทำให้ความสามารถในการดูดซับของถ่าน

ลดลง เนื่องจากมีเถ้าอุดตันอยู่ในรูปพูน ถ่านกัมมันต์ที่มีค่าเถ้าสูงจะมีราคาต่ำลง เพราะน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ซื้อขายกันนั้นมีไอน้ำหนักจริง แต่มีน้ำหนักของเถ้าผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไป ถ่านกัมมันต์ที่มีค่าเถ้าได้ไม่เกินร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ถ้ามีปริมาณเถ้าสูงควรนำไปล้างเอาเถ้าออกด้วยน้ำหรือสารละลายกรด ซึ่งจะช่วยให้สามารถดูดซับได้ดีขึ้น (บุญชัย ตระกูลมหชัย และคณะ, 2534) (รายละเอียดการวิเคราะห์หุในภาคผนวก ข)

2.3.3 การหาความหนาแน่นเชิงปริมาตร หมายถึง การหาน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อหน่วยปริมาตร ปริมาตรในที่นี้หมายถึง ปริมาตรของช่องว่างระหว่างอนุภาคและปริมาตรของรูปพูนของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นค่านี้จึงขึ้นกับขนาดและความพูนของถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรระหว่าง 0.3 ถึง 0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในการวิเคราะห์ที่กำหนดให้ขนาดของอนุภาคคงที่ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรต่ำ จะมีปริมาณรูปพูนขนาดเล็กจำนวนมาก (คือเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดี) นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรยังขึ้นกับความชื้นของอนุภาคด้วย กล่าวคืออนุภาคที่มีความชื้นเพิ่มขึ้น จะมีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรลดลง (รายละเอียดการวิเคราะห์หุในภาคผนวก ค)

2.3.4 การหาความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู เป็นการทดสอบสมบัติการดูดซับออกจากน้ำของถ่านกัมมันต์ โดยใช้สารละลายสีน้ำเงินที่เกิดจากสารเมทิลีนบลู (Methylene blue) ซึ่งเป็นสื่อนินทรีย์ประเภทเบสและมีประจุเป็นบวก (รูปที่ 2.22) เชื่อว่ารูปพูนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 อังสตรอม (Hassler, 1974) จะเป็นบริเวณที่ใช้ในการดูดซับโมเลกุลของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด จากจลนพลศาสตร์ของการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 2.23) จะเห็นว่าเมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ 0.025 กรัม ดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 25 มิลลิกรัม จำนวน 100 มิลลิลิตร จำนวนของเมทิลีนบลูในสารละลายจะลดลงเรื่อยๆ จนเวลาประมาณ 175 นาที การดูดซับจึงจะอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นการวิเคราะห์ค่าเมทิลีนบลู จึงต้องควบคุมเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ให้แน่นอนเพื่อให้การวิเคราะห์ได้ค่าที่น่าเชื่อถือ ทั้งนี้เพราะความสามารถในการดูดซับขึ้นกับปริมาณของสารถูกดูดซับที่ภาวะสมดุลเมื่อมีการเปรียบเทียบค่าเมทิลีนบลูจากวิธีตามมาตรฐานการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน ค่าที่ได้อาจเปรียบเทียบกันไม่ได้ก็ได้ เนื่องจากกำหนดภาวะการวิเคราะห์แตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้การทดสอบตามมาตรฐานการวิเคราะห์ของประเทศญี่ปุ่น (Japanese Industrial Standard, JIS) เพราะนอกจากจะเป็นประเทศที่มีการผลิตถ่านกัมมันต์เพื่อทำน้ำให้บริสุทธิ์เป็นจำนวนมากแล้ว ยังส่งถ่านกัมมันต์เข้ามาขายในประเทศไทยสูงที่สุด

ด้วย (รายละเอียดการวิเคราะห์ดูในภาคผนวก ๑) โดยทั่วไปด่างกับมันต์เกรดการค้า มีค่าเมทิลีนบลู 200 ถึง 350 มิลลิกรัมต่อกรัม



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของเมทิลีนบลู

ที่มา : Graham (1955)

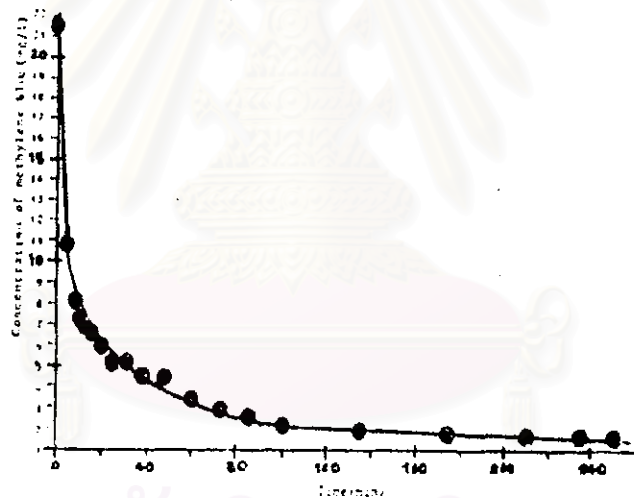


Figure 2.23. The adsorption process of methylene blue on activated carbon at 25 °C

รูปที่ 2.23 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับเมทิลีนบลู

ที่มา: Potgieter (1990)

2.3.5 การหาความสามารถในการดูดซับไอโอดีน เป็นการทดสอบสมบัติการดูดซับสารพิษออกจากรู้น้ำของถ่านกัมมันต์ โดยใช้ไอโอดีนเป็นสารที่ถูกดูดซับ เนื่องจากเป็นสารพิษที่มีความสามารถในการกักความร้อนสูงโดยเฉพาะเมื่ออยู่ในสภาพที่เป็นแก๊ส เชื่อว่ารูพรุนที่ใช้ในการดูดซับไอโอดีนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 อังสตรอม (Hassler, 1974) สำหรับการวิเคราะห์ในการวิจัยนี้ได้เลือกใช้ ASTM (American Associate Testing Method) แทนที่จะใช้วิธี

ของ JIS เพราะ ASTM ได้กำหนดให้ความเข้มข้นของไอโอดีนที่ภาวะสมดุลเท่ากับ 0.02 นอร์มัล ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยการปรับน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีควรใช้น้ำหนักในการวิเคราะห์ต่ำ ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำให้ความเข้มข้นของไอโอดีนที่ภาวะสมดุลเท่ากับ 0.02 นอร์มัลได้พอดี จึงต้องทำการวิเคราะห์โดยใช้น้ำหนัก 3 ค่า เพื่อให้มีความเข้มข้นของไอโอดีนที่ภาวะสมดุลมากกว่า, ใกล้เคียง และน้อยกว่า 0.02 นอร์มัล แล้วใช้วิธีเฉลี่ยแบบลอกการิทึม ทำให้ค่าที่ได้มีความถูกต้องยิ่งขึ้น ส่วนวิธีวิเคราะห์ตาม IS นั้นเชื่อถือได้น้อย เพราะไม่มีการล้างแก้วที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์ออกไปก่อน รวมทั้งกำหนดน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้วิเคราะห์คงที่ ดังนั้นหากความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์แตกต่างกันมาก ความเข้มข้นของไอโอดีนที่สมดุลจะแตกต่างกัน มีผลให้ความสามารถในการดูดซับที่ภาวะสมดุลแตกต่างกันด้วย ในมาตรฐานการวิเคราะห์ของ AWWA (American Water Works Association) เคยใช้ตารางเพื่อแก้ความผิดพลาดที่เกิดจากความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลายไอโอดีนแตกต่างกัน แต่ในปัจจุบันก็ใช้วิธีเดียวกับมาตรฐานการวิเคราะห์ของ ASTM (รายละเอียดการวิเคราะห์ดูในภาคผนวก จ) โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีค่าไอโอดีนมากกว่า 800 มิลลิกรัมต่อกรัม

สำหรับสมบัติของถ่านกัมมันต์เกรดการค้า แสดงในภาคผนวกที่ ข

## 2.4 ยางและผลิตภัณฑ์จากยาง

ยางและผลิตภัณฑ์จากยางเป็นสารกลุ่มหนึ่งของพอลิเมอร์ที่เรียกว่าอีลาสโตเมอร์ (elastomer) เป็นพวกที่สามารถยืดออกได้เป็นอย่างดีเมื่อได้รับความเค้น และสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมเมื่อหลุดพ้นจากความเค้น

2.4.1 ยาง (rubber) เป็นวัสดุที่นำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์จากยาง แยกได้เป็นยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์

2.4.1.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber หรือ NR) เป็นสิ่งที่ได้จากต้นยางพารามีชื่อว่า *Hevea Brasiliensis* เมื่อกรีตต้นยางจะได้น้ำยางลาเทกซ์ (latex) ที่มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.98 มีค่าความเป็นกรดเบสประมาณ 6.8 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติที่สำคัญคือ



ตัวยางหรือไฮโดรคาร์บอน ร้อยละ 35

ของแข็งที่ไม่ใช่ยาง (โปรตีน, ไขมัน ร้อยละ 5

คาร์บอนไฮเดรต และเกลืออินทรีย์ ฯลฯ)

น้ำ ร้อยละ 60

น้ำยางที่กรีตได้สามารถเก็บรักษาไว้ในรูปของเหลวแขวนลอย โดยการเติมสารละลาย แอมโมเนียประมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก น้ำยางนี้จะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่อไป ได้ผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง แบ่งเป็น 2 ลักษณะใหญ่ ๆ คือน้ำยางข้นและยางแห้ง

1. **น้ำยางข้น (latex)** น้ำยางข้นมีวิธีการผลิตได้หลายแบบ แต่โดยทั่วไปผลิตโดยใช้เครื่องปั่นแยก (centrifuge) ที่หมุนด้วยความเร็วประมาณ 7000 - 8000 รอบต่อนาที ได้น้ำยางข้นที่มีเนื้อของแข็งประมาณ ร้อยละ 61.5 (เป็นเนื้อยางแห้งประมาณร้อยละ 60) อีกส่วนหนึ่งที่ได้จากการปั่นเป็นของเหลวเจือจางเรียกว่า หางน้ำยาง (skim) เป็นส่วนที่มีเนื้อยางปนอยู่น้อยมากแต่ก็นำเอาของเหลวส่วนนี้ไปแยกเอาเนื้อยางและสารที่เป็นของแข็งออกมา จะได้ยางที่เรียกว่า ยางskim น้ำยางข้นใช้เป็นวัตถุดิบในการทำผลิตภัณฑ์ จากยาง เช่นถุงมือยาง กาวยาง ถุงยางอนามัย ยางพองน้ำ เบาะนั่ง ที่นอน ตุ๊กตายาง เป็นต้น

2. **ยางแห้ง (dry rubber)** มีลักษณะเป็นของแข็ง แยกได้เป็นหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ดังนี้

ก. **ยางแผ่นรมควัน** ผลิตได้โดยการแยกเอาเนื้อยางออกมาน้ำยางสด โดยวิธีการการเติมกรด เช่น กรดฟอร์มิก ( $\text{HCOOH}$ ) หรือกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ลงไปในน้ำยาง ทำให้น้ำยางแยกตัวเป็นแผ่น ยางที่ได้ไปรีดเอาน้ำออก แล้วทำให้แห้งในห้องที่ปิดมิดชิด จุดควันรม ใช้เวลาประมาณ 4-7 วัน

ข. **ยางแผ่นผึ่งแห้ง** ทำจากน้ำยางสด มีวิธีการเช่นเดียวกับกับยางแผ่นรมควัน แต่ทำให้แห้งโดยการผึ่งลมหรือให้ความร้อนโดยไม่มิดควันและใช้สารฟอกสีพวกโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (sodium metabisulphite) สีของยางพวกนี้จึงใสสะอาด ยางชนิดนี้อาจไปใช้ทำพื้นรองเท้า

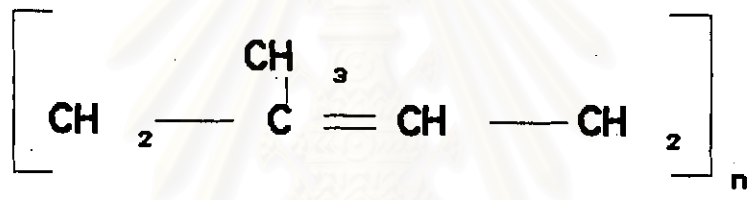
ค. **ยางเครพขาว** ทำจากน้ำยางสด โดยใช้ยากัดสีให้ขาวมากที่สุดการแยกตัวออกจากน้ำ ใช้กรดฟอร์มิก รีดให้บาง ๆ สารฟอกสีใช้พวก ไฮลิด เมอแคปแทน (xylyl mercaptan)

ง. **ยางแท่ง** ทำจากยางที่แยกตัวจากน้ำด้วยกรด มาใส่ในภาชนะที่มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมเข้าเครื่องอัด เพื่อรีดน้ำและให้เนื้อยางจับตัวเป็นก้อน แล้วนำภาชนะที่มียางนี้เข้าสู่ตู้อบไล่ความชื้น ยางที่ได้จะมีลักษณะเป็นก้อน ๆ รูปสี่เหลี่ยม มีการแบ่งเป็นชั้นหรือเกรดต่าง ๆ ตามคุณภาพของยางที่ได้

2.4.1.2 ยางสังเคราะห์ เป็นยางที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ มีการใช้วัตถุดิบที่แตกต่างกันไป สามารถได้ผลิตภัณฑ์ ที่มีสมบัติที่แตกต่างกันไปมากมาย และเป็นสมบัติที่อาจจะไม่มีในยางธรรมชาติ เช่น ทนทานต่ออุณหภูมิที่สูง ทนทานต่อน้ำมัน ฯลฯ ในโครงสร้างของยางสังเคราะห์อาจมีเฉพาะธาตุคาร์บอน และไฮโดรเจน เช่น ยางสไตรีน บิวตะไดอีน (SBR) ยางบิวทิล (Butyl Rubber) หรืออาจมีธาตุอื่น อยู่ภายในโครงสร้างอีกเช่น คลอรีน ซิลิกอน ไนโตรเจน

**2.4.2 โครงสร้างของยาง**

2.4.2.1 ยางธรรมชาติ โครงสร้างของยางธรรมชาติประกอบด้วยหน่วยเล็ก ๆ ที่มีชื่อว่า ไอโซพรีน (isoprene) มาเชื่อมอยู่ด้วยกัน ซึ่งเรียกว่า พอลิไอโซพรีน มีสูตรโครงสร้าง คือ

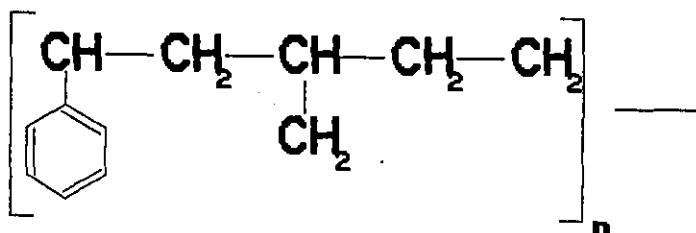


**รูปที่ 2.24** สูตรโครงสร้างของพอลิไอโซพรีน

ยางธรรมชาติประกอบด้วย โมเลกุลที่มีมวลโมเลกุลตั้งแต่ 50,000 - 3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุล เหล่านี้มีมวลโมเลกุลมากกว่า 1,300,000

2.4.2.2 ยางสังเคราะห์ ดังได้กล่าวมาแล้วว่ายางสังเคราะห์มีมากมาย หลายชนิดและการนำมาใช้งานก็ขึ้นอยู่กับว่าต้องการสมบัติอย่างไร ยางที่ใช้มากที่สุดในปัจจุบันคือ ยางที่นำมาทำเป็นยางรถยนต์ คือยางสไตรีนบิวตะไดอีน (SBR) ยางชนิดนี้จะผสม กับยางธรรมชาติในการนำไปผลิตเป็นยางรถยนต์

ยางสไตรีนบิวตะไดอีน เตรียมได้จาก นำเอาเบนซีน และเอทิลีน มาทำปฏิกิริยาให้ได้สไตรีน แล้วนำสไตรีนมาทำปฏิกิริยากับ บิวตะไดอีนให้ได้ สไตรีนบิวตะไดอีนในรูปของพอลิเมอร์ สูตรของสไตรีนบิวตะไดอีนคือ



รูปที่ 2.25 สูตรโครงสร้างของสไตรีนบิวตะไดอิน

SBR มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมยางสังเคราะห์ ถูกนำมาใช้งานถึง 80% ของปริมาณยางสังเคราะห์ทั้งหมด สมบัติที่เป็นจุดเด่นของ SBR คือ

- ราคาถูก
- เหมาะที่จะนำมาทำยางล้อรถยนต์ เพราะมีความต้านทานต่อการขีดข่วน
- SBR ที่สังเคราะห์ได้มีความสม่ำเสมอในคุณภาพมากกว่ายางธรรมชาติ

### 2.4.3 กระบวนการวัลคาไนเซชันของยาง

กระบวนการวัลคาไนเซชัน เป็นการทำให้ยางคงรูป มีความยืดหยุ่น อันเนื่องมาจากโครงสร้างของยางเกิดการเชื่อมขวาง หรือยึดกันด้วย พันธะเคมี (chemical bond) ระหว่างโมเลกุลกันขึ้น โดยการผสมผงกำมะถันเล็กน้อยกับยาง และนำไปให้ความร้อน ปัจจุบันพบว่ากระบวนการวัลคาไนเซชันสามารถเกิดขึ้นโดยไม่จำเป็นต้องใช้กำมะถัน อาจใช้พวกเปอร์ออกไซด์ ออกไซด์ของโลหะ หรือสารประกอบอินทรีย์เป็นต้น ยางที่ได้หลังจากวัลคาไนซ์แล้ว จะมีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์หลาย ๆ ชนิด (organic solvent) มีความต้านทานต่อการบวมหรือพอง (swell) ในสารตัวทำละลายเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ด้านความแข็งแรง เช่น ความทนแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการขีดข่วน (abrasion resistance) และการสึกกร่อน (wear resistance) ความแข็ง (hardness) เพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน โดยใช้เพียงกำมะถัน และความร้อนเท่านั้นเกิดได้ช้ามาก จึงต้องใช้เวลาหลายชั่วโมง และจะต้องใช้กำมะถันจำนวนมาก เกินความจำเป็น ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าปัญหาต่าง ๆ เหล่านี้โดยการเติมสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ (accelerator) ลงไปด้วยซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เช่น ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamates) แซนเทต (xanthates) ไทอาโซล (thiazoles) ไทยูราม (thiurams) เป็นต้น นอกจากนี้เติมสารช่วยเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการเติมสารอื่นอีก เป็นตัวกระตุ้น (activator) เพื่อช่วยให้สารเร่งมีประสิทธิภาพ

ดีรีน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นออกไซด์ของโลหะ ที่ใช้ทั่วไปคือ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ร่วมกับกรดสเตียริก (stearic acid)

ยางที่ประกอบด้วยสารสำหรับกระบวนการวัลคาไนเซชันเท่านั้น จะมี tensile strength 3000 psi และมี elongation 800 X มีความยืดหยุ่นสูงมาก การเติม reinforcing fillers เช่น carbon black จะช่วยปรับปรุงสมบัติทางกลของยางได้ เช่น tensile strength สูงขึ้นเป็น 4500 psi ค่า shore A Hardness อยู่ระหว่าง 20 ถึง 100 ขึ้นกับ ปริมาณ filler ที่ใช้

#### 2.4.4 ถุงมือยาง ( rubber glove )

ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่ทำจากน้ำยางชั้นจากยางธรรมชาติคือ ถุงมือยาง ประเทศไทย มีการผลิตถุงมือยางไปขายในต่างประเทศ สามารถหารายได้เข้าประเทศได้เป็นจำนวนมาก ถุงมือยางที่ผลิตขึ้นมาใช้ในปัจจุบัน ถูกนำไปใช้ในแบบต่าง ๆ เช่น ใช้เป็นถุงมือทางการแพทย์ แยกเป็นถุงมือสำหรับตรวจโรค (examination glove) และถุงมือสำหรับผ่าตัด (surgical glove) ถุงมือที่ใช้ในงานทันตกรรม (dental glove) ถุงมือประเภทนี้มีสมบัติที่ต้องการมากที่สุดคือ ไม่มีริ้ว และมีโปรตีนที่ละลายน้ำต่ำ นอกจากนี้ยังมีถุงมือที่ใช้ในด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งต้องเป็นถุงมือที่มีอนุภาคที่ติดอยู่บนถุงมือต่ำมาก และบางครั้งอาจต้องมีสมบัติทางด้านการนำไฟฟ้า

การผลิตถุงมือจากยางธรรมชาติประกอบด้วยการนำน้ำยางมาผสมกับสารเคมี เช่นสูตรตัวอย่างดังนี้

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (นน.แห้ง)
60% น้ำยางธรรมชาติ	100.0
TiO <sub>2</sub> dispersion	2.0-4.0
Sulfer dispersion	0.5-1.0
ZDEC dispersion	0.5-1.0
ZnO dispersion	0.5-1.5
Wingstay-L dispersion	0.5-1.0
Wax Emulsion dispersion	0.25-0.5
Webnix	0.05-0.10
Potassium Laurate	0.5-1.5
Potassium Hydroxide	1.0-2.0 (รักษาภาพ pH ให้คงที่)
น้ำที่ผ่านกระบวนการ demineralization	ตามความเหมาะสม

สารที่ผสมกันแล้วปรับสภาพให้มีความเข้มข้นของของแข็งประมาณร้อยละ 30 บ่มทิ้งไว้ประมาณ 3-5 วัน แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่องในเครื่องจักร

ถุงมือที่ผลิตได้นี้มีจำนวนหนึ่งซึ่งไม่สามารถนำไปใช้งานได้ เพราะไม่ได้มาตรฐานตามที่กำหนด ถูกทิ้งเป็นของเสียมีประมาณร้อยละ 3-5 ถ้าหากนำถุงมือนี้ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์อื่น เช่น ทำถ่านกัมมันต์ก็จะเป็นการนำเอาของที่เสียไม่สามารถใช้งานได้ ไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ต่อไปได้

#### 2.4.5 ยางรถยนต์

ยางรถยนต์จะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ คือ ส่วนของยาง ส่วนของเส้นใยในล่อน ส่วนของเส้นลวด อย่างไรก็ตามในยางรถยนต์จะมีส่วนของยางอยู่ประมาณ 85%

ส่วนของยางนั้นเตรียมมาจากยางและสารเคมีต่าง ๆ อาทิเช่น สไตรคอกยางรถบรรทุก หน้า

pHr ส่วนโดย นน . ของยางแห้ง

ยางที่ทีอาร์ 20	80
ยางบิวทาไดอิน	20
เซมาดำ HAF	45
น้ำมันอะโรมาติก	5
ซิงค์ออกไซด์	5
กรดสเตียริก	2
6PPD	2
ซีฟิ่งแชนติโอโซแนนท์	1
กำมะถัน	1.5
TBBS	1.5

สารเคมีต่าง ๆ จะถูกนำมาผสมกันในเครื่องบดยาง เมื่อสารเข้ากันดีแล้วก็นำไปรีดเป็นแผ่น แล้วนำเอาแผ่นยางนี้ไปปะเคลือบกับโครงสร้าง ให้เป็นรูปของที่จะนำไปใส่ในโมลด์ นำไปอบให้ยางเกิดกระบวนการวัลคาไนเซชันได้เป็นเส้นยาง นำไปใช้งานต่อไป

ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วจะหมดสภาพที่จะใช้งานต่อไป เนื่องมาจากการสึกของยางและใช้งาน หรือ เนื่องจากระยะเวลาที่ใช้งาน โดยปกติเมื่อใช้งานไปประมาณ 4 ปี ยางจะเสื่อมสภาพทำให้

สมบัติที่ต้องการเปลี่ยนไป จะต้องเปลี่ยนขงใหม่ ในสหรัฐอเมริกาจะมีขงที่ใช้แล้ว  
ประมาณ 250 ล้านเส้นต่อปี แต่นำเอาขงที่เสียนี้ไปเปลี่ยนภาพ ใช้ประโยชน์ได้ประมาณ 25  
ล้านเส้น จึงมีขงที่เสียแล้วเป็นจำนวนมาก เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และอาจมีการคิดไฟได้  
การหาวิธีการนำขงที่เสียเหล่านี้ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานได้ต่อไป เช่น การทำถ่านถั่มมันต์ก็  
จะช่วยลดมลภาวะได้



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย