

การดูดซับและการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดีนหรือฟีนอลโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยน้ำวิกฤต



นางสาว วิชิตา ชูเลิศ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

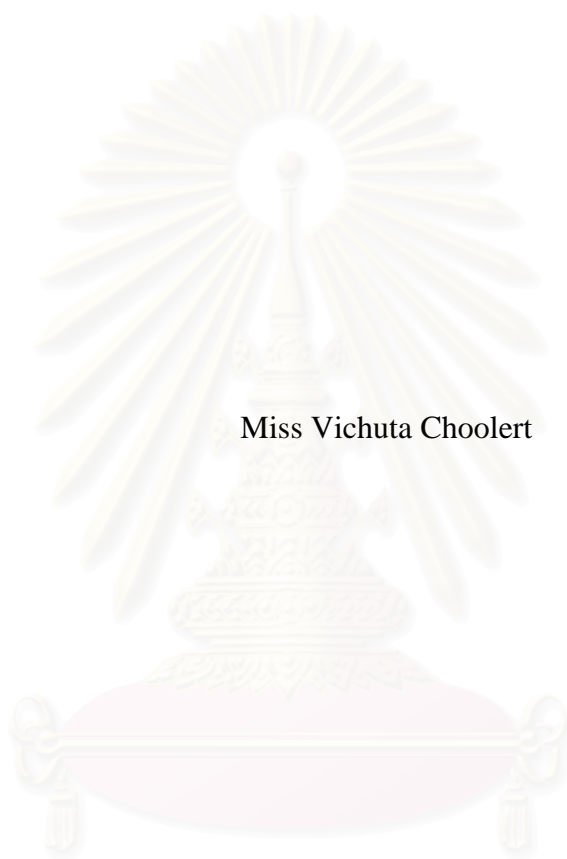
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ADSORPTION AND REGENERATION OF PYRIDINE OR PHENOL SATURATED ACTIVATED
CARBONS USING SUPERCRITICAL WATER OXIDATION



Miss Vichuta Choolert

สถาบันวิทยบริการ

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

วิชา ชูเลิศ: การดูดซับและการคืนสภาพด่างมันต์ที่อิ่มตัวด้วยไพริดีนหรือฟีนอลโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยน้ำวิกฤต (ADSORPTION AND REGENERATION OF PYRIDINE OR PHENOL SATURATED ACTIVATED CARBONS USING SUPERCRITICAL WATER OXIDATION) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธวัชชัย ชรินพิเชษฐกุล, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. วิวัฒน์ คัมพะพานิชกุล, 94 หน้า

ในปัจจุบันน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยสารประกอบอินทรีย์เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ การดูดซับด้วยด่างมันต์สามารถที่ใช้ดูดซับสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเสีย อย่างไรก็ตามก่อนที่ด่างมันต์จะหมดสภาพในการดูดซับอาจจำเป็นต้องหาด่างมันต์มาทดแทนหรือนำกลับมาใช้ใหม่ เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation) เป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤตของน้ำเพื่อที่จะทำให้สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นพิษและอยู่ในน้ำเสียสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้ ได้มีการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบกะ (Batch reactor) เพื่อที่จะใช้ในการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์จำพวก ไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) และด่างมันต์ที่อิ่มตัวไปด้วยสารละลายไพริดีนหรือฟีนอล อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤตที่ใช้ คือ 400, 450, 525 องศาเซลเซียสและความดัน 25 เมกะปาสกาล (MPa) โดยเดิมหรือไม่เดิมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา การศึกษาคุณสมบัติของด่างมันต์ทางการค้าทั้งสอง คือ CAL และ COCO จะประกอบไปด้วยการศึกษาหาพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน โดยใช้วิธี BET พบว่า CAL มีพื้นที่ผิวและรูพรุนระดับเมโซมากกว่า COCO เล็กน้อยและมีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเป็นแบบที่ 1 โดยรูพรุนส่วนใหญ่จะเป็นรูพรุนระดับไมโคร การดูดซับไพริดีนนั้น COCO มีการดูดซับที่ดีกว่า CAL ส่วนการดูดซับฟีนอลนั้นพบว่ามีการดูดซับเกือบเท่ากัน ในการคืนสภาพด่างมันต์ครั้งแรกและครั้งที่สองของ CAL และ COCO ที่ใช้ในการดูดซับไพริดีนพบว่า ประสิทธิภาพในการนำด่างมันต์กลับมาใช้ใหม่เมื่อเปรียบเทียบกับครั้งแรกเริ่มคือ 122/81% และ 69/68% ตามลำดับ ส่วนของฟีนอล คือ 98/93% และ 79/96% ตามลำดับ หลังจากการคืนสภาพแล้วพบว่ารูพรุนของด่างมันต์มีขนาดกว้างมากขึ้น พื้นที่ผิวลดลง ยกเว้นของ COCO ที่ดูดซับไพริดีนพบว่าเมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 แล้วมีพื้นที่ผิวมากขึ้น อนึ่ง ผลลัพธ์สุดท้ายที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของสารทั้งสองชนิดโดยส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ส่วนไพริดีนพบว่ามีแก๊สไนโตรเจนเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายด้วย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนิติ.....วิชา ชูเลิศ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*J. Chirapittal*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*Dr. Onnaphong*.....

##4770595321 MAJOR ENGINEERING
 KEY WORD: ACTIVATED CARBON/ SUPERCRITICAL WATER OXIDATION/
 REGENERATION/ ADSORPTION

VICHUTA CHOOLERT: ADSORPTION AND REGENERATION OF PYRIDINE
 OR PHENOL SATURATED ACTIVATED CARBONS USING SUPERCRITICAL
 WATER OXIDATION THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI
 CHARINPANITKUL, D.Eng., THESIS CO-ADVISOR : PROF. WIWUT
 TANTHAPANICHAKOON, Ph.D.,pp. 94

Contamination of water by organic compounds is an important environmental problem. Activated carbons are widely used to adsorb and remove these aqueous contaminants. However, right before saturation the activated carbons must be replaced or regenerated for reuse. Supercritical water oxidation (SCWO) makes use of high temperature and pressure to decompose organic compounds and toxic wastes effectively. In this research a batch reactor system was designed and used to decompose pyridine or phenol and regenerate activated carbons saturated with either of them. Decomposition of pyridine or phenol was carried out with supercritical water at 400, 450, 525 °C and 25 MPa in the presence and absence of hydrogen peroxide. The specific surface area of two commercial activated carbons CAL and COCO was measured by BET method. It was found that CAL have BET surface area and mesoporous volume slightly more than COCO and both activated carbons displayed the characteristics of type I isotherm associated with the micropores. COCO had higher adsorption capacity for pyridine than CAL but both activated carbons adsorbed almost the same phenol. The SCWO regeneration efficiency compared with the origin regeneration for first and second cycles of pyridine adsorption on CAL and COCO were 122/81 % and 69/68%, respectively. As for phenol adsorption the regeneration efficiency were 98/93 % and 79/96%, respectively. After regeneration it was found that both activated carbons have wider micropore diameter than that of the origin micropore, and their surface area decreased except for the first regeneration of COCO adsorbed pyridine in which it has increase surface area and the main product for decomposed of phenol or pyridine were carbon dioxide and water. In addition pyridine also had nitrogen gas as by product.

Department Chemical Engineering

Field of study Chemical Engineering

Academic year 2007

Student's signature.....Vichuta Choolert

Advisor's signature.....J. Chongmitthel

Co-advisor's signature.....M. Tanthapanichakoon

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากหลายๆท่าน ผู้ทำวิจัยขอกราบ
ขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ
ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้ความ
ช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาแนะนำและชี้แนะความรู้ความเข้าใจต่างๆ ตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษา
วิจัย ตลอดจนตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.จिरกานต์ เมืองนาโพธิ์ ประธานกรรมการ ผศ.ดร.อาทิตย์วรรณ
โชติพิฤกษ์ และ ดร.พิศิษฐ์ อริยเดชมณีช กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับความช่วยเหลือตั้งแต่
การตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ ให้คำปรึกษาแนะนำ ตลอดจนแก้ไขเพิ่มเติมส่วนที่บกพร่อง
ของงานวิจัยนี้

ขอกราบพระคุณที่มคณาจารย์และนักวิจัย ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยี
อนาคต ที่ได้ให้โอกาสได้ทำงานวิจัย รวมทั้งช่วยเหลือจัดหาอุปกรณ์พื้นที่ และเงินทุนสำหรับการ
ทำวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำในการทำงาน รวมทั้งคำแนะนำต่างๆซึ่งจะเป็นประโยชน์แก่ข้าพเจ้า
ต่อไปในอนาคต

ขอขอบคุณ บริษัท คาร์โบกาญจน์ สำหรับความช่วยเหลือในการอนุเคราะห์ผ่านกัมมันต์
ทางการค้าที่ทำจากเปลือกกะลามะพร้าว (COCO) ที่ใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนาคต ที่ได้
คอยให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำต่างๆ ตลอดเวลาที่ทำงานวิจัย

ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และบุคคลในครอบครัว ให้ความ
สนับสนุน และช่วยเหลือต่างๆ ที่มีความเข้าใจให้กำลังใจ จนทำให้ผู้วิจัยทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไป
ด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
สัญลักษณ์.....	ณ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการทำวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. ทบทวนวรรณกรรม.....	4
2.1 ความสมดุลของการดูดซับของสารละลายฟินอลหรือไพรีดีน.....	4
2.2 การสลายสารประกอบอินทรีย์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชัน ด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	6
2.3 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชัน ด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)	9
3. ความรู้พื้นฐาน.....	12
3.1 ถ่านกัมมันต์.....	12
3.2 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์.....	12
3.3 การหาค่าคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์.....	14
3.4 ทฤษฎีในการดูดซับ.....	16
3.5 ไอโซเทอมของการดูดซับ.....	18
3.6 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ (Regeneration).....	19
3.7 การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	21

บทที่	หน้า
4. เคมีภัณฑ์ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการทดลอง.....	23
4.1 เคมีภัณฑ์และอุปกรณ์	23
4.1.1 วัสดุคืบ.....	23
4.1.2 สารเคมี.....	23
4.1.3 ไลอะแกรมของอุปกรณ์.....	23
4.2 วิธีดำเนินการทดลอง.....	24
4.2.1 การหาพีเอสเริ่มต้นของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด.....	24
4.2.2 การหาฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดโดยใช้วิธี โบม ไตเตชัน (Boehm Titration).....	25
4.2.3 ออกแบบปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสลายตัวของไพรีดีนหรือ ฟินอลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	25
4.2.4 การสลายตัวของไพรีดีนหรือฟินอลใช้โดยวิธี การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	26
4.2.5 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดีนหรือฟินอล โดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	26
5. ผลการทดลอง วิเคราะห์ผล และอภิปรายผล.....	28
5.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด ก่อนการดูดซับ.....	28
5.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ.....	28
5.1.2 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กและ ขนาดกลาง	30
5.1.3 สมบัติทางเคมีบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	33
5.1.4 หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์.....	37
5.2 สภาวะที่เหมาะสมต่อการดูดซับฟินอลหรือไพรีดีน ของถ่านกัมมันต์	39
5.2.1 สมดุลเวลาของการดูดซับ (Equilibrium time).....	39
5.2.2 เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับ	41

บทที่	หน้า
5.3 สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการสลายตัวของไพรีดีน หรือฟีนอลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	45
5.3.1 ผลกระทบจากน้ำอุณหภูมิเหนือวิกฤต.....	47
5.3.2 ผลกระทบจากสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	48
5.3.3 เวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	51
5.4 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยไพรีดีน หรือฟีนอลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation).....	52
5.4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะหลังการคืนสภาพ.....	52
5.4.2 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กหลังการคืนสภาพ.....	61
5.4.3 หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์หลังการคืนสภาพ.....	66
5.4.4 ประสิทธิภาพหลังการคืนสภาพถ่านกัมมันต์	74
5.5 สมดุลมวลของคาร์บอนก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา	77
5.5.1 ไพรีดีน	77
5.5.2 ฟีนอล	79
6. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	81
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	81
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายงานอ้างอิง.....	83
ภาคผนวก.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	94

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 การสลายตัว (Decomposition) ของสารด้วยน้ำระหว่างอุณหภูมิต่ำกว่า จุดวิกฤตของน้ำ (Subcritical water) และอุณหภูมิเหนือจุดวิกฤตของน้ำ (Supercritical water).....	20
3.2 สมบัติทางกายภาพของน้ำ.....	21
5.1 สมบัติต่างๆของถ่านกัมมันต์ CAL OR และ COCO OR ที่ได้จากการ ดูดซับแก๊ส ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน.....	29
5.2 หมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรดของถ่านกัมมันต์ CAL OR และ COCO OR โดยใช้เทคนิคโบห์มไทเทรชัน (Boehm Titration).....	33
5.3 การสลายตัวของไพรีดีนที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 7 %w/v ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที....	51
5.4 การสลายตัวของฟีนอลที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 2.2 %w/v ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที...	51
5.5 เปรียบเทียบสมบัติการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ CAL ที่อิมตัวด้วย ไพรีดีน โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะ วิกฤตที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60นาที...	52
5.6 เปรียบเทียบสมบัติการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ COCO ที่อิมตัวด้วย ไพรีดีน โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	55
5.7 เปรียบเทียบสมบัติการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ CAL ที่อิมตัวด้วย ฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	57

ตารางที่	หน้า
5.8	
เปรียบเทียบสมบัติการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ COCO ที่อิ่มตัว	
ด้วยฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือ	
ภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล	
โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	
เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	
	59
5.9	
สรุปผลของการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด	
หลังจากผ่านการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สอง.....	
	72
5.10	
สรุปผลของการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ.....	
	76
5.11	
สมดุลมวลของคาร์บอน (Carbon balance) ของการสลายตัว	
ของไพรีดีนที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส	
เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที ใช้หรือไม่ใช้ความเข้มข้น	
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความดันที่ใช้ 25 เมกะปาสคาล ภายใต้สภาวะ	
การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต.....	
	77
5.12	
สมดุลมวลของคาร์บอน (Carbon balance) ของการสลายตัวของ	
ฟีนอลที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้	
ทำปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที โดยใช้ความเข้มข้นไฮโดรเจน	
เปอร์ออกไซด์ 8, 10, 15 และ 18 %w/v ความดัน 25 เมกะปาสคาล	
ภายใต้สภาวะ การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต	
	79

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
3.1	โครงสร้างผลึก.....	12
3.2	โครงสร้างเทอร์โบแคติกของคาร์บอน.....	13
3.3	รูพรุนขนาดต่างๆของถ่านกัมมันต์.....	13
3.4	ลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนที่เป็นรูพรุนแบบปิด (Closed pore, C), รูพรุนแบบบอด(Blind, B), รูพรุนแบบทะลุผ่าน (Through, T), รูพรุนแบบ เชื่อมต่อ (Interconnected, I), รูพรุนแบบขรุขระ (Roughness, R).....	14
3.5	ประจุบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เมื่อเทียบกับพีเอชพีแซดซี (pH_{PZC}).....	15
3.6	การดูดซับแบบกายภาพ.....	17
3.7	การดูดซับแบบเคมี.....	17
3.8	ไอโซเทอมของการดูดซับ.....	19
3.9	เฟสไดอะแกรมของน้ำ.....	21
4.1	ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทดลองการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนหรือฟินอล รวมถึงการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยสารอินทรีย์ทั้งสอง.....	24
5.1	ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้า ที่นำเข้าจากต่างประเทศ (CAL OR) และถ่านกัมมันต์ทางการค้าใน ประเทศที่ทำจากกะลามะพร้าว (COCO OR).....	28
5.2	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า.....	31
5.3	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซของถ่านกัมมันต์ทางการค้า	32
5.4	ค่าพีเอชพีแซดซีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR	35
5.5	ค่าพีเอชพีแซดซีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR	36
5.6	หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด.....	37
5.7	สมมูลเวลาของการดูดซับของไพรีดีน.....	39
5.8	สมมูลเวลาของการดูดซับของฟินอล.....	40
5.9	เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทาง การค้า CAL OR และ COCO OR ในการดูดซับไพรีดีน.....	41
5.10	เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทาง การค้า CAL OR และ COCO OR ในการดูดซับฟินอล.....	42

รูปที่	หน้า
5.11 ขนาด โครงสร้างและรูปร่างของ โมเลกุลของฟีนอลและไพรีดีน.....	43
5.12 การสลายตัวของไพรีดีนที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล (MPa) เป็นเวลา 60 นาที...	45
5.13 การสลายตัวของฟีนอลที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล (MPa) เป็นเวลา 60 นาที.....	46
5.14 สีของไพรีดีนที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต โดยไม่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	47
5.15 สีของฟีนอลที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที	48
5.16 สีของไพรีดีนเมื่อใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ (H ₂ O ₂) ที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ ออกซิเดชัน โดยใช้อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต (SCWO) ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	49
5.17 สีของฟีนอลเมื่อใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ (H ₂ O ₂) ที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ ออกซิเดชัน โดยใช้อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต (SCWO) ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	50
5.18 ไอโซเทอมของการดูดซับ และการคายซับของถ่านกัมมันต์ทาง การค้ำที่อิมตัวด้วยสารละลายไพรีดีนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ยังไม่ผ่าน การดูดซับ (CAL OR), ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1) และ ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2) ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	54

5.19	ไอโซเทอมของการดูดซับ และการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยไพริดีนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ COCO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (COCO OR), ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1) และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2) ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	57
5.20	ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยฟินอลกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยถ่านกัมมันต์ CAL ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (CAL OR), ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1) และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	58
5.21	ไอโซเทอมของการดูดซับ และการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยฟินอลกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ COCO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (COCO OR), ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1) และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	60
5.22	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL หลังจากการดูดซับไพริดีน.....	62
5.23	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโคร ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO หลังจากการดูดซับไพริดีน.....	63
5.24	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL หลังจากการดูดซับฟินอล.....	64
5.25	การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโคร ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO หลังจากการดูดซับฟินอล.....	65

รูปที่	หน้า
5.26 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยไพรีดีน CAL OR, CAL RE1, CAL RE2	67
5.27 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยไพรีดีน COCO OR, COCO RE1 และ COCO RE2.....	68
5.28 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยฟีนอล CAL OR, CAL RE1, CAL RE2	70
5.29 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยฟีนอล COCO OR, COCO RE1 และ COCO RE2.....	71



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัญลักษณ์

°C	=	องศาเซลเซียส
g	=	กรัม
ml	=	มิลลิลิตร
min	=	นาที
ppm	=	ส่วนในล้านส่วน
cm ⁻¹	=	เลขคลื่น
P/P ⁰	=	ความดันสัมพัทธ์
Ce	=	สมดุลของความเข้มข้น [mg/l]
Q	=	ปริมาณของตัวที่ถูกดูดซับ [g/g AC]
V _a	=	ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับ [cm ³ /g]
r _p	=	รัศมีของรูพรุน [nm]
dV _p /dr _p	=	การกระจายตัวของรูพรุน [cm ³ /g]
d _p	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน [nm]
dV _p /dd _p	=	การกระจายตัวของรูพรุน [cm ³ /g]
%w/v	=	เปอร์เซ็นต์มวลต่อปริมาตร
wt%	=	เปอร์เซ็นต์มวลต่อมวล
CAL OR	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแรกเริ่มที่ทำจากถ่านหิน (Calgon, สหรัฐอเมริกา)
COCO OR	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแรกเริ่มที่ทำจากเปลือกกะลามะพร้าว (Carbokam, ประเทศไทย)
CAL RE1	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 ที่ทำจาก ถ่านหิน (Calgon, สหรัฐอเมริกา)
COCO RE1	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 ที่ทำจาก เปลือกกะลามะพร้าว (Carbokam, ประเทศไทย)
CAL RE2	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 ที่ทำจาก ถ่านหิน (Calgon, สหรัฐอเมริกา)
COCO RE2	=	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 ที่ทำจาก เปลือกกะลามะพร้าว (Carbokam, ประเทศไทย)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันตั้งแต่ระดับครัวเรือนไปจนถึงโรงงานอุตสาหกรรมได้มีการปล่อยน้ำเสียออกมาเป็นจำนวนมาก น้ำเสียเหล่านี้ได้ทำให้เกิดมลพิษต่อคนและสิ่งแวดล้อม การบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือ การทรีทเมนต์เบื้องต้น (Primary treatment) เป็นขั้นตอนที่มีการกำจัดวัตถุหรือสิ่งปนเปื้อนที่มีขนาดใหญ่ก่อน โดยอาจจะกรองผ่านตะแกรง จากนั้นจึงจะปล่อยน้ำเสียผ่านสู่ขั้นตอนที่ 2 (Secondary treatment) เป็นขั้นตอนที่จะนำจุลินทรีย์มาช่วยในการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ขั้นตอนที่ 3 (Tertiary treatment) เป็นขั้นตอนในการลดปริมาณของสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียโดยจะใช้วิธีทางเคมีช่วยในการกำจัดฟอสเฟตและไนเตรตก่อนจะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ในขั้นตอนนี้อาจจะนำเอาถ่านกัมมันต์มาดูดซับสิ่งที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียที่เหลือ เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวและรูพรุนที่สูงซึ่งสมบัติของถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปคือ การดูดซับสี กลิ่น และบำบัดน้ำเสีย

ในประเทศไทยถ่านกัมมันต์ที่นำมาใช้ มีอยู่ 2 แหล่ง คือ แหล่งแรกสามารถผลิตได้เองในประเทศซึ่งส่วนใหญ่ทำมาจากวัตถุดิบที่หาได้ง่ายในประเทศ เช่น กะลาปาล์ม กะลามะพร้าว แกลบ และขี้เลื่อย และแหล่งที่สองเป็นถ่านกัมมันต์ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศซึ่งมีราคาแพง เมื่อถ่านกัมมันต์ผ่านกระบวนการการดูดซับน้ำเสีย หลังจากการใช้งานถ่านกัมมันต์เหล่านี้จะกลายเป็นของเสียหรือเป็นสารที่มีอันตรายซึ่งจำเป็นต้องกำจัดทิ้ง หรือนำไปผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) ในส่วนของกระบวนการกำจัดถ่านกัมมันต์ทั้งนั้นจะต้องทำอย่างเหมาะสม ซึ่งถ้ากำจัดถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วไม่ถูกวิธี สารพิษเหล่านั้นจะก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา อีกทั้งถ่านกัมมันต์ยังย่อยสลายได้ยาก, ใช้เวลานาน และมีราคาแพง ซึ่งถ้ากำจัดถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วทิ้งไปจะทำให้เป็นการสิ้นเปลืองอย่างมาก

ดังนั้น แนวทางในการทำงานวิจัยในด้านการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่จึงเป็นประเด็นวิจัยที่น่าสนใจ และได้มีผู้ทำการศึกษาค้นคว้ามาบ้างแล้ว ทั้งนี้วิธีการคืนสภาพมีหลายวิธีด้วยกันแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีหลักๆ วิธีแรกคือ การคืนสภาพด้วยความร้อน (Thermal regeneration) ใช้กันอย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรมแต่ยังมีข้อเสียตรงที่จะมีการสูญเสียถ่านกัมมันต์ในปริมาณมาก อีกทั้งยังใช้พลังงานสูงและราคาแพง วิธีที่สองคือ การคืนสภาพด้วยสารเคมี (Chemical regeneration) ซึ่งจำเป็นต้องใช้สารเคมีที่มีราคาค่อนข้างสูงและประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างต่ำ วิธีที่สามคือ การคืนสภาพโดยใช้เทคนิคทางชีวภาพ (Bioregeneration) ซึ่งมีข้อเสียตรงที่ใช้เวลาก่อนข้างนานและประสิทธิภาพต่ำ

กระบวนการออกซิเดชันของน้ำเหนือวิกฤต (Supercritical water oxidation) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียและสามารถคืนสภาพถ่านกัมมันต์ได้ โดยเทคนิคนี้อาศัยสมบัติทางกายภาพของน้ำในสถานะพิเศษมาใช้ในกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษและมีประสิทธิภาพการทำงานที่สูงซึ่งสามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่เป็นพิษให้เป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้เวลาน้อยกว่าวิธีอื่นๆ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการอื่นๆ พบว่าวิธีนี้ใช้พลังงานและเวลาน้อยกว่า ประสิทธิภาพสูง อีกทั้งสูญเสียถ่านกัมมันต์ในระหว่างการคืนสภาพในปริมาณน้อย และค่าความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้น สารที่เลือกนำมาทำการดูดซับนั้นคือ ไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายและเป็นตัวกลางที่ใช้ในการผลิต สีข้อมผ้า สีทาบ้าน ไซท์ยา ท้ายาง และยังพบได้อีกมากมายในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) สามารถปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้ และเนื่องจากสารอินทรีย์ทั้งสองตัวเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม สลายตัวได้ยาก และมีกลิ่นเหม็น ดังนั้นการกำจัดไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) ออกจากน้ำเสียจึงเป็นเรื่องที่สำคัญ และเป็นประเด็นสำหรับการศึกษาในโครงการวิจัยนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการสลายตัว (Decomposition) ของไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)
- 1.2.2 ศึกษาสมบัติของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) และลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ หลังจากผ่านการคืนสภาพ (Regeneration)
- 1.2.3 ศึกษาถึงประสิทธิภาพของการคืนสภาพ (Regeneration) โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ออกแบบ ประกอบ และจัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานทดลอง
- 1.3.2 Characterization ถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ซึ่งประกอบไปด้วยพื้นที่ผิว (Surface area), ปริมาตรรูพรุน (Pore volume), การกระจายตัวของรูพรุน (Pore size distribution) ในถ่านกัมมันต์ที่ศึกษา
- 1.3.3 ศึกษาการสลายตัวของไพริดีน (Pyridine), ฟีนอล (Phenol) และผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันของน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

- ศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสลายตัวของไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) ซึ่งใช้ความดันคงที่ที่ 250 บาร์ และเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้คือ 525, 450, 400 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 60 นาที
 - ศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์
- 1.3.4 ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองเป็นถ่านกัมมันต์ทางการค้าชนิดนำเข้าจากต่างประเทศที่ทำจากถ่านไม้ (CAL, Calgon, U.S.A.) และถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้เองในประเทศที่ทำจากเปลือกกะลามะพร้าว (COCO, Carbokarn, Thailand) ซึ่งถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดมีขนาด 0.60 - 2.36 มิลลิเมตร
- ศึกษาหาความสมดุลของการดูดซับ (Adsorption equilibrium) ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) เป็นตัวถูกดูดซับ และศึกษาการคายซับ (Desorption) ด้วยน้ำ
 - ศึกษาการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อ้อมด้วยไพริดีน (Pyridine) หรือ ฟีนอล (Phenol) โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)
 - ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อการสลายตัวของถ่านกัมมันต์โดยใช้เงื่อนไขที่เหมาะสมข้างต้น
 - ศึกษารอบของการดูดซับและการคืนสภาพ (Adsorption – Regeneration cycle) ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดประมาณ 2 - 3 รอบ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเข้าใจถึงกระบวนการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation) และยังสามารถออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานจริง
- 1.4.2 สามารถทราบถึงเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้ในการสลายตัวของสารละลายไพริดีน(Pyridine) หรือฟีนอล (Phenol) ในน้ำเสียโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

2.1 ความสมดุลของการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ของสารละลายฟีนอลหรือไพรีดีน

C. Moreno - Castilla และคณะ (1994) ได้ทำการศึกษาถึงการนำถ่านกัมมันต์บิพูมินัสมาดูดซับสารละลายได้แก่ สารละลายฟีนอล (Phenol), p-cresol, m-chlorophenol, m-aminophenol และ p-nitrophenol ที่อุณหภูมิ 298 องศาเซลวิน (อุณหภูมิห้อง) ค่าความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของถ่านกัมมันต์, ค่าความสามารถในการละลายของสารประกอบพวกฟีนอล, และความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของหมู่แทนที่ ค่าความสัมพันธ์ของความใกล้ชิด (affinity) ระหว่างสารประกอบฟีนอลกับผิวของถ่านกัมมันต์มีความเกี่ยวข้องกับการให้และการรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างผิวของถ่านกัมมันต์ที่เป็นเบสและวงอะโรมาติกของฟีนอล นอกจากนี้ค่าความสามารถของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ยังขึ้นกับพีเอช (pH) ของสารละลายด้วย จากผลการทดลองพบว่าค่าความสามารถของการดูดซับจะลดลงเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น โดยขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวภายนอกและภายในของถ่านกัมมันต์ ซึ่งสามารถหาได้จากค่าการเคลื่อนที่ของอนุภาคคอลลอยด์ที่แขวนอยู่ในของเหลวเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้าในของเหลวนั้น (Electrophoresis) และการวัดค่าพีเอชของสารที่มีสถานะกึ่งของแข็งและกึ่งของเหลว (Slurry) ตามลำดับ

D.M. Nevskaiia, A. Santianes, V. Munoz และ A. Guerrero-Ruiz (1999) ศึกษาถึงการนำถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่มีรูพรุนขนาดเล็ก 3 ชนิดมาบำบัดด้วย กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไฮโดรฟลูออริก (H_2F_2) และ กรดไนตริก (HNO_3) ได้ทำการศึกษาผลจากการบำบัดโดยพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะ, ความเป็นรูพรุน, หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์และพฤติกรรมในการดูดซับฟีนอล โดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลวิน, เทคนิคการใช้โปรแกรมอุณหภูมิในการคายซับ (Temperature-programmed desorption, TCD) และไอโซเทอมในการดูดซับฟีนอล จากผลการทดลองพบว่า สารพวกที่มีคาร์บอนและซิลิกาเป็นสิ่งเจือปนสามารถที่จะดูดตันทุกช่วงขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ แต่สิ่งเจือปนจำพวกสารอนินทรีย์พวกนี้ไม่มีผลกระทบในการดูดซับฟีนอล อนึ่งเมื่อคาร์บอนถูกออกซิไดซ์โดยการบำบัดด้วยกรดไนตริกจะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวออกไซด์บนรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ของถ่านกัมมันต์ จากการทดลองโดยใช้เทคนิค TPD จะพบปริมาณเล็กน้อย

ของหมู่คาร์บอกซิลิกบนผิวของถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการบำบัด หลังจากที่ได้รับอนุภาคออกซิไดซ์ เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิค TPD พบว่ามีหมู่คาร์บอกซิลิกเพิ่มมากขึ้นบนผิวของถ่านกัมมันต์และยังเกิดหมู่ จำพวกแอนไฮไดรด์ (Anhydride), เปอร์ออกซิดิก (Peroxidic) และหมู่ ฟีนอลิก (Phenolic) ปริมาณการ ดูดซับฟีนอลของถ่านที่ผ่านการออกซิไดซ์จะน้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านที่ยังไม่ผ่านการบำบัด เนื่องจากมีพื้นผิวที่เป็นออกซิเจนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงมีการเปลี่ยนเส้นไอโซเทอมจากรูปตัวแอล ไปเป็น ขึ้นบันไดและใช้เวลาเข้าสู่สมดุลเร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการบำบัด

J. Min-Woo, A. Kyu-Hong และคณะ (2001) ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดซับฟีนอล (Phenol) และคลอโรฟีนอล (Chlorophenol) กับถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบเกรด 4 ชนิด โดยออกแบบ การทดลองเป็นแบบกะ (Batch experiment) และหาสมบัติทางกายภาพของถ่านกัมมันต์ซึ่งประกอบไปด้วยพื้นที่ผิว, เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน โดยเฉลี่ย, ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) และ ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของถ่านกัมมันต์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ การดูดซับแก๊สไนโตรเจน, การหาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR, การหาลักษณะของพื้นผิวโดยใช้เทคนิค SEM และได้นำข้อมูลจาก เส้นไอโซเทอมของการดูดซับมาใช้กับสมการเฟรนด์ลิค (Freundlich) จากความสัมพันธ์ระหว่าง ลักษณะในการดูดซับและตัวแปรต่างๆของสมการเฟรนด์ลิคสามารถบอกได้ถึงพฤติกรรมในการดูดซับฟีนอลและคลอโรฟีนอลบนถ่านกัมมันต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงการสลายตัวระหว่าง π -อิเล็กตรอนของ ถ่านกัมมันต์และโมเลกุลของฟีนอล

Mohan และคณะ (2004) ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาสมรรถนะของถ่านกัมมันต์ที่ทำจากวัสดุที่มี ต้นทุนต่ำเช่นวัสดุที่เหลือทิ้งจากทางเกษตรกรรมเพื่อนำมาใช้ในการดูดซับไพรีดีนออกจากน้ำเสีย โดย ทำการศึกษาหาความสมดุลของการดูดซับของสารละลายไพรีดีน และจลนพลศาสตร์ของถ่านกัมมันต์ที่ ทำจากวัสดุที่มีต้นทุนต่ำ เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าของอุณหภูมิ, ขนาดของอนุภาค, ค่าพีเอช และปริมาณตัว ถูกดูดซับที่แตกต่างกัน จากนั้นได้นำเอาข้อมูลการดูดซับของถ่านมาเทียบกับโมเดลของแลงเมียร์ (Langmuir) และเฟรนด์ลิค (Freundlich) จากการทดลองพบว่าเส้นไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) ตามโมเดลของแลงเมียร์จะมีค่าที่เหมาะสมมากกว่าโมเดลของเฟรนด์ลิค และยัง พบว่าอัตราการดูดซับสารละลายไพรีดีนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ 10 และ 25 องศาเซลเซียสอัตราการดูดซับสารละลายไพรีดีนถูกกำหนดโดยกลไกการแพร่เข้าไปในอนุภาค (Particle diffusion mechanism) แต่ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะถูกกำหนดโดยการแพร่ในชั้นฟิล์ม (Film diffusion) ส่วนผลของความเข้มข้นพบว่าที่ความเข้มข้น 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการดูด

ซึ่งกำหนดโดยการแพร่ภายในอนุภาค ส่วนที่ความเข้มข้นที่น้อยกว่า 50 มิลลิกรัมต่อลิตรนั้นจะถูกกำหนดโดยการแพร่ในชั้นฟิล์ม

2.2 การสลายสารประกอบอินทรีย์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

Aki และ Abraham (1999) ได้รายงานถึงการใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic supercritical water oxidation, CSCWO) ซึ่งสามารถนำมาใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ $Pt/\gamma-Al_2O_3$ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เพิ่มสูงขึ้นและเกิดการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) และไนเตรต ไอออน (NO_3^-) และจะไม่เกิดสารจำพวกแอมโมเนีย (NH_3), ไนตริกออกไซด์ (NO) หรือ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)

Y. Matsumara, T. Urase, K. Yamamoto และ T. Nunoura (1999) ศึกษาถึงการสลายตัวของสารละลายฟินอลที่มีความเข้มข้น 2 % โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่ความดัน 25 เมกะปาสคาล อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 623 - 723 องศาเซลวิน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 6.5 - 26 วินาที และได้เติมออกซิเจนลงไปตามจำนวนที่คำนวณจากสมการที่ใช้ทำปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้หาอันดับในการสลายตัวของสารละลายฟินอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังจากการทำปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าในการทดลองจะพบน้ำมันดิบเกิดขึ้น แต่ในการสลายตัวของสารละลายฟินอลยังคงเป็นไปตามสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา และยังพบอีกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นของฟินอลสูงจะแตกต่างจากสารละลายฟินอลที่มีความเข้มข้นต่ำในเรื่องของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และการเกิดขึ้นของน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตามการสลายตัวของสารละลายฟินอลเริ่มต้นไม่ว่าจะมีความเข้มข้นสูงหรือต่ำ จะมีผลิตภัณฑ์สุดท้ายเหมือนกัน แต่อาจจะต่างกันตรงที่ปฏิกิริยาการเกิดอนุมูล (Radical reaction)

Nathan R. Hore and Douglas K. Russell (1998) ได้ศึกษาการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนโดยใช้ความร้อนและไอโซเมอร์ของไดอะซีนสามตัว (Isomer Diazine) โดยใช้เทคนิค IR laser pyrolysis ผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการทำปฏิกิริยาที่ได้จะวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-IR, NMR, การตรวจวัดอนุมูล (Radical) โดยใช้เทคนิค EPR spectroscopy และเครื่อง GC-MS พบว่า การทำปฏิกิริยา

ของไพริดีนในตอนเริ่มต้น จะสร้างตัวอยู่ในรูปอนุมูลของไพริดีล (Pyridyl radical) อนึ่งในการทดลองกับสารโบโมไพริดีน (Bromopyridine) พบว่ามีการเปิดของสายโซ่ที่เป็นอนุมูลเพิ่มขึ้นจากการเปิดออกของวงแหวนอะโรมาติกของสาร 2-pyridyl และ 3-pyridyl ซึ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน

T. Funa Zukuri และ M. Takahashi (1999) ศึกษาถึงการสลายตัวของสาร 2-Aminoethanol ในสถานะต่ำกว่า (Subcritical water) และเหนือกว่าภาวะวิกฤตของน้ำ (Supercritical water) โดยใช้หรือไม่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หลังจากการทำปฏิกิริยาเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะน้ำเหนือวิกฤตพบว่าปริมาณสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นคาร์บอนทั้งหมด (Total Organic Carbon, TOC) ปริมาณของแอมโมเนีย และคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของสถานะต่ำกว่าวิกฤตของน้ำ นอกจากนี้พบว่าปริมาณของแอมโมเนียที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์โดยเกิดขึ้นเกือบเท่ากันในกรณีที่ไม่มีสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา การเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีอิทธิพลต่อค่าสารประกอบอินทรีย์ทั้งหมดของคาร์บอน (Total Organic Carbon, TOC) และปริมาณที่เปลี่ยนไปของสาร 2-Aminoethanol

K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa และ N. Saito (1999) ทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการสลายตัวของพอลิคลอโรไบฟีนิล (Polychlorinated biphenyls, PCBs) ในช่วงอุณหภูมิ 473 – 723 องศาเซลเซียส และความหนาแน่นของน้ำในสถานะเหนือวิกฤตที่ใช้ คือ 0.36 กรัมต่อมิลลิลิตร โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะในการศึกษาถึงอุณหภูมิและความเข้มข้นของตัวออกซิเจนที่ใช้ จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะสูงกว่าการใช้ออกซิเจนในการเข้าทำปฏิกิริยา ประสิทธิภาพที่สูงที่สุดในการสลายตัวของ PCBs โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คือ 99.999% และความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลาย ตรี-คลอโรไบฟีนิล (3-Chlorobiphenyl) ที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยา คือ 0.3 พีพีบี ขณะที่ถ้าใช้ออกซิเจน ความเข้มข้นของสารละลาย ตรี-คลอโรไบฟีนิล (3-Chlorobiphenyl) ที่เหลืออยู่หลังจากทำปฏิกิริยา คือ 14.3% ภายใต้สภาวะเดียวกัน

Jude A. Onwudili และ Paul T. William (2005) ศึกษาถึงการสลายสารประกอบไพรีน (pyrene) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีส่วนประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีหลายวงติดกัน (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ศึกษาถึงกลไกและพฤติกรรมของการเผาไหม้ของ

สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิเดนต์ การกระจายตัวของคาร์บอนในสถานะแก๊สและในสารอินทรีย์จะมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ความดันและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไพรีนสลายตัวได้น้อยแต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 250 - 280 องศาเซลเซียสจะเกิดการแตกสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking) และการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) จะทำให้เกิดน้ำมันดิบ (Tar) ขึ้นและเกิดการสลายตัวของ ไพรีนไปเป็นฟิแนนทรีน (Phenanthrene) และ เนฟทาลีน (Naphthalene) การละลายจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะอุณหภูมิเหนือภาวะวิกฤต การออกซิเดชันของน้ำมันดิบและสารประกอบอินทรีย์จะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้นพบว่าจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เพิ่มมากขึ้นด้วย นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ 300 และ 380 องศาเซลเซียสจะพบสารประกอบออกไซด์ได้แก่ สารจำพวกแอลดีไฮด์ (Aldehydes), คีโตน (Ketones), ฟีนอล (Phenols), แซนโทน (Xanthenes) และ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการคำนวณสมดุลมวลของคาร์บอนในแต่ละการทดลองด้วย

Jude A. Onwudili และ Paul T. William (2006) ได้ศึกษาถึงสารประกอบอินทรีย์ที่มีส่วนประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีหลายวงติดกัน (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดมะเร็ง ทำการทดลองโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำและความร้อน (Hydrothermal Oxidation) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษเหล่านี้ได้ อัตราการออกซิเดชันเกิดขึ้นในสารละลายภายใต้เงื่อนไขที่ต่ำกว่าหรือใกล้เคียงจุดวิกฤตของน้ำ ในงานวิจัยชิ้นนี้สารประกอบอินทรีย์ที่มีส่วนประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีหลายวงติดกันจะถูกออกซิไดซ์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำและความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor) สาร PAH ที่ใช้ในการทดลองคือ ฟิแนนทรีน (Phenanthrene) และ เนฟทาลีน (Naphthalene) นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาถึงเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการสลายตัวของ PAH ตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ ความดัน ซึ่งจะอยู่ในช่วงต่ำกว่าจุดวิกฤตและเหนือจุดวิกฤตของน้ำ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิต่ำ PAH จะแตกสลายตัวด้วยความร้อน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเลชัน (Hydroxylation) ของสารประกอบอินทรีย์ซึ่งจะนำไปสู่การเปิดออกของวงแหวนอะโรมาติกและเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ จากการศึกษพบว่าที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตของน้ำจะสามารถทำลาย PAH ได้สูงถึง 99.99%

2.3 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

Salvador และ Jimenez (1996) ได้ทำการศึกษาวិธีการที่นำเอาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยใช้เทคนิคการคายซับด้วยความร้อน (Thermal desorption) โดยใช้น้ำที่อยู่ในสถานะต่ำกว่าจุดวิกฤต (Subcritical water) คืออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ 120 บาร์ ในงานวิจัยนี้ได้นำเอาถ่านกัมมันต์ 3 ชนิดที่อ้อมตัวด้วยสารละลายจำพวกฟีนอล ได้แก่ ฟีนอล และโพร์ไนโตรฟีนอล (4-Nitrophenol), สารจำพวกสีย้อมผ้า ได้แก่ ซีริอุส เรด (Sirius red C.I. 29080) และ ออเรนจ์ ทู (Orange 2 C.I. 15510) และยาฆ่าแมลง ได้แก่ คาร์โบฟูราน (Carbofuran) และ อะทราซีน (Atrazine) เมื่อทำการทดลองเพื่อหาค่าความสามารถในการดูดซับ หลังจากผ่านการคืนสภาพมาแล้ว 7 ครั้ง ส่วนที่เป็นของเหลวที่ได้หลังจากการคืนสภาพจะใช้ เทคนิค TOD เข้ามาช่วยศึกษาค้นหากลไกและตัวแปรในการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ จากนั้นผลที่ได้จากการทดลองจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับกรณีของการคืนสภาพด้วยวิธีอื่นๆ เช่น การคืนสภาพด้วยความร้อน (Thermal regeneration) หรือการคืนสภาพด้วยภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ (Supercritical carbon dioxide)

Salvador และ Jimenez (1999) ยังได้ทำการวิจัยเพิ่มเติม และรายงานว่า หากเปลี่ยนเงื่อนไขให้เป็นสถานะที่ไม่มีอากาศ แล้วนำเอาถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ผ่านการใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่โดยใช้หลักการของการคายซับด้วยความร้อน (Thermal desorption) ด้วยน้ำที่อยู่ในสถานะ 320 องศาเซลเซียส และ 150 บาร์ จะทำให้ได้อัตราการคืนสภาพและปริมาณของถ่านกัมมันต์ที่เหลือจากรอบที่ใช้ในการดูดซับและการคืนสภาพ (Adsorption - Regeneration cycle) ที่มีประสิทธิภาพสูงมาก งานวิจัยนี้จะศึกษาถึงตัวถูกดูดซับที่มีขนาดของโมเลกุลต่างกัน นั่นคือ ฟีนอล และสารจำพวกเอโซ ดาย (Azo dye) ซึ่งสารที่ใช้ คือ ไคเรค เรด 79 (Direct red 79) พบว่าถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ชนิดหลังจากผ่านการคืนสภาพแล้วจะมีคุณสมบัติในการดูดซับดีขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น เนื่องจากการคืนสภาพทำให้รูของถ่านกัมมันต์ที่เคยอุดตันอยู่เปิดออก และยังพบว่าถ่านกัมมันต์ที่อ้อมตัวด้วยฟีนอลจะมีการคืนสภาพได้ยากเพราะเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของถ่านกับฟีนอลซึ่งเป็นการดูดซับด้วยแรงทางเคมี ในงานวิจัยนี้การนำเอาถ่านกัมมันต์เริ่มต้นไปผ่านสถานะของน้ำที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และ 150 บาร์ และใช้เทคนิคเส้นไอโซเทอมกับการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption – isotherm), เทคนิคการหารูพรุนโดยใช้ปรอท (Mercury porosimetry), เทคนิคการหาลักษณะของพื้นผิวด้วย SEM (Scanning electron microscopy) และไทเทรตด้วยกรดและเบส จากเทคนิคเหล่านี้สามารถหาสมบัติต่างๆ

ของถ่านกัมมันต์ จากนั้นนำเอาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดมาเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการบำบัด พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นจะมีการเพิ่มเล็กน้อยของค่าความหนาแน่นที่แท้จริง (True density), ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) และ ค่าความเป็นกรด (Acidity)

Rivera-Utrilla และคณะ (2003) ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ชนิดที่อิมตัวด้วย ออโท-คลอโรฟีนอล (ortho - chlorophenol) ในกระบวนการคืนสภาพจะใช้สภาวะของน้ำที่ 623 องศาเซลเซียส และความดัน 150 บาร์ ในที่ที่ไม่มีอากาศ ประสิทธิภาพของวิธีการนี้สามารถหาได้จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณของ ortho -chlorophenol ที่เหลือจากระบบของการดูดซับและการคืนสภาพ (Adsorption - regeneration cycle) พบว่าการฟื้นฟูสภาพมีประสิทธิภาพสูงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการคืนสภาพโดยใช้สารเคมี (Chemical regeneration) และความร้อน (Thermal regeneration) ในงานวิจัยได้ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetics), ค่าความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) และลักษณะทางพื้นผิวของถ่านกัมมันต์หลังจากผ่านการคืนสภาพ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพมาแล้วนั้นมีค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น เนื่องจากการคืนสภาพทำให้รูที่อุดตันนั้นเปิดออก

Sittipraneed (2003) ได้ศึกษาการนำน้ำเหนือวิกฤตมาใช้เพิ่มรูพรุนของถ่านหินแอนทราไซท์และถ่านกัมมันต์ 3 ประเภท คือ ถ่านกัมมันต์ทางการค้า ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ และถ่านกัมมันต์จากถ่านแอนทราไซท์ ในการทดลองได้นำน้ำกลั่นและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารในการเพิ่มรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ตัวแปรหลักที่ทำการศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การปรับแต่งสมบัติของถ่านล่วงหน้าด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารประกอบทั้งสอง จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่ใช้ และการปรับสมบัติของถ่านก่อนทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ในกรณีที่ใช้ น้ำกลั่นนั้น พื้นที่ผิวและปริมาตรของไมโครพอร์ของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรไมโครพอร์จะมีค่าลดลง นอกจากนี้รูพรุนของถ่านกัมมันต์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองสรุปได้ว่า วิธีนี้ไม่สามารถนำมาใช้เพิ่มรูพรุนให้กับถ่านกัมมันต์ได้ดี ในการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับในเฟสของเหลวและนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตนั้น ฟีนอลและสี่ฮ่อมอินทรีย์ เรด 31 ได้ถูกเลือกเป็นสารดูดซับตัวอย่าง ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผงแอนทราไซท์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำโดยตรง ถูกทดสอบเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า ผลการทดลองการ

ดูดซับในเฟสของเหลวชี้ให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นั้นมีความสามารถในการดูดซับฟีนอลดั่งเปรียบได้กับถ่านกัมมันต์ทางการค้า แต่มีความสามารถในการดูดซับสีซ้อมอินทรีย์ต่ำกว่าอย่างชัดเจน นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ครั้งที่ 1 และ 2 ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อ้อมด้วยฟีนอล คือ 55 - 98 และ 65 - 99 % ส่วนในกรณีที่ดูดซับสีซ้อมอินทรีย์ เรด 31 ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่คือ 78 - 100 และ 338 - 93% ตามลำดับ อนึ่ง การสูญเสียเนื้อถ่านจะน้อยกว่า 4% ในการนำกลับมาใช้ใหม่แต่ละครั้ง เนื่องจากการสูญเสียเนื้อถ่านที่ต่ำ และประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ที่สูง ดังนั้นในเบื้องต้นจึงสรุปได้ว่า การฟื้นฟูสภาพด้วยน้ำเหนือวิกฤตนั้นเหมาะสมที่จะนำมาใช้บำบัดถ่านกัมมันต์ที่ใช้ดูดซับแล้ว



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

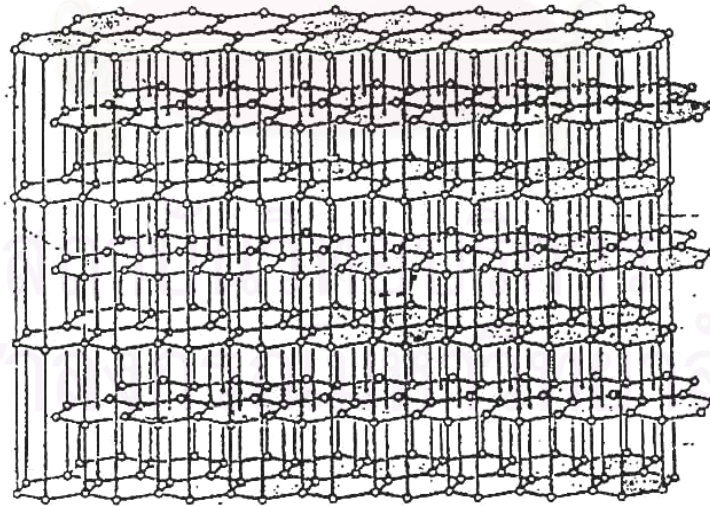
ความรู้พื้นฐาน

3.1 ถ่านกัมมันต์

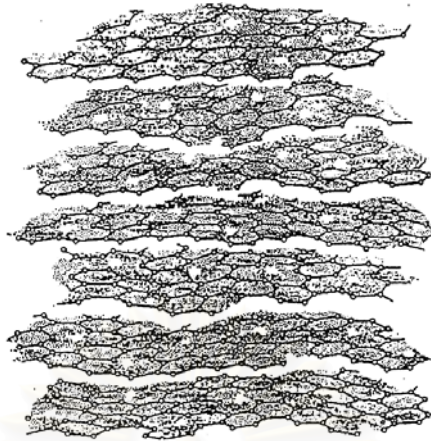
หมายถึง สารดูดซับชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นของแข็งและสีดำ อาจมีลักษณะเป็นผงหรือเป็นเม็ดก็ได้ สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการกำจัดสี ดูดซับกลิ่น ลักษณะโดยทั่วไปของถ่านกัมมันต์ คือมีความสามารถในการดูดซับสูง มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูง

3.2 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

รูป 3.1 - 3.2 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของแกรไฟต์และโครงสร้างของเทอร์โบแดคติกของคาร์บอน (Turbo-dactic carbon) ตามลำดับ ซึ่งถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นแบบเทอร์โบแดคติกของคาร์บอน จะมีไมโครคริสตัลไลน์ (Microcrystallines) ที่มีความหนา 2 - 3 ชั้นและความกว้างน้อยกว่า 10 นาโนเมตร เนื่องจากมีโครงสร้างที่มีความไม่สมบูรณ์ จึงทำให้มีไมโครคริสตัลไลน์สูงมาก ดังนั้นที่ขอบของถ่านกัมมันต์จึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับตัวสารตัวอื่นๆ ได้ดี

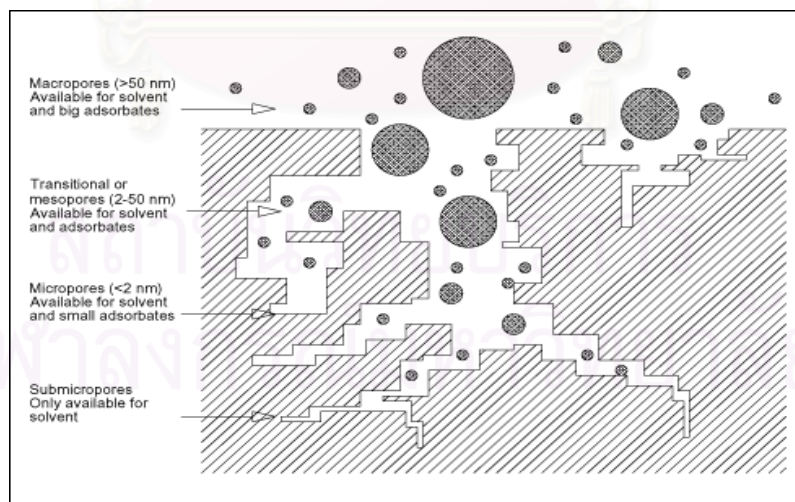


รูปที่ 3.1 โครงสร้างผลึก

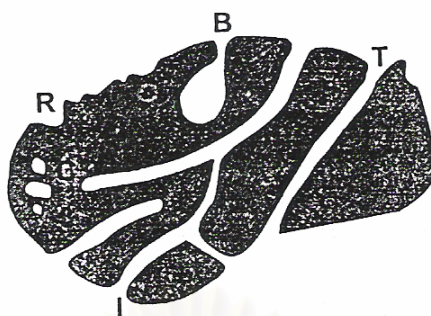


รูปที่ 3.2 โครงสร้างเทอร์โบแคติกของคาร์บอน

ถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกัน ลักษณะของรูพรุนจะมีลักษณะคล้ายหลอดแก้วขนาดเล็ก (Capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์ รูพรุนระดับไมโคร (Micropore) จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร, รูพรุนระดับมีโซ (Mesopore) จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร และรูพรุนระดับแมโคร (Macropore) จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร



รูปที่ 3.3 รูพรุนขนาดต่างๆของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 3.4 ลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนที่เป็นรูพรุนแบบปิด (Closed pore, C), รูพรุนแบบบอด (Blind, B), รูพรุนแบบทะลุผ่าน (Through, T), รูพรุนแบบเชื่อมต่อ (Interconnected, I), รูพรุนแบบขรุขระ (Roughness, R)

3.3 การหาคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์

สมบัติของถ่านกัมมันต์สามารถแสดงได้ ดังต่อไปนี้

พื้นที่ผิว:

พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) คือ พื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีทีซึ่งหาได้จากการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนเหลวบนถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน

ความเป็นรูพรุน:

การกระจายตัวของรูพรุนหาได้จากเส้นการคายซับของไอโซเทอมตามวิธีของดัลลิมอร์-ฮีล (Dollimore-Heal) และความเป็นรูพรุนระดับไมโครสามารถหาได้จากวิธีที-พล็อต (T-plot) ปริมาตรรูพรุนระดับมีโซและไมโครจะใช้ประเมินค่าความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์

ค่าความสามารถในการดูดซับ:

โดยทั่วไปแล้วสมบัติในการดูดซับของถ่านกัมมันต์สามารถหาได้จากไอโซเทอมของการดูดซับในเฟสของเหลว การทดสอบโดยทั่วไปมักใช้สารละลายไอโอดีนและเมทิลีน บลู (Methylene blue) เป็นตัวถูกดูดซับ ปริมาณการดูดซับไอโอดีนเป็นความสามารถที่บ่งบอกถึงการนำเอารสและกลิ่นออกจากร้าน้ำเสีย ส่วนปริมาณการดูดซับเมทิลีน บลู เป็นการบ่งบอกถึงค่าความสามารถในการดูดสีในน้ำเสีย

สมบัติทางกายภาพ-ทางเคมี (Physico-chemical properties) โดยทั่วไปของถ่านกัมมันต์หาได้จาก

- ค่าการระเหย (Volatile matter)

หมายถึง อัตราส่วนร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยกลายเป็นก๊าซ (ไม่คิดรวมค่าความชื้น) สามารถหาได้โดยการประมาณจากน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่หายไปจากการให้ความร้อนกับถ่านกัมมันต์ภายใต้เงื่อนไขที่ควบคุม

- ค่าความเป็นเถ้า (Ash content)

โดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยออกไซด์ (Oxides), ซัลเฟต (Sulfates) และคาร์บอเนต (Carbonates) ของเหล็ก อลูมิเนียม (Iron aluminum), แคลเซียม (Calcium) และโซเดียม (Sodium) อนึ่งปริมาณและองค์ประกอบของเถ้าจะมีอิทธิพลต่อความสามารถในการดูดซับและสมบัติของถ่านกัมมันต์

- ค่าความชื้น (Moisture content)

คือ ปริมาณน้ำที่อยู่ในถ่านกัมมันต์หนึ่งหน่วย ซึ่งนิยมใช้เป็นน้ำหนักรวมของถ่านกัมมันต์และความชื้น

- ความหนาแน่นรวม (Bulk density)

คือ น้ำหนักต่อหน่วยปริมาตรของถ่านกัมมันต์รวมทั้งรูพรุนและช่องว่างภายนอกระหว่างอนุภาคคุณสมบัติทางเคมี

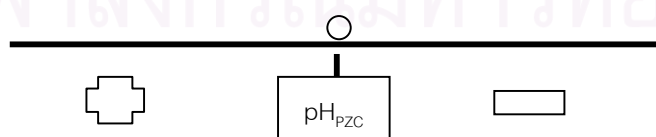
- ค่าพีเอชพีแซดซีบนถ่านกัมมันต์ (pH_{PZC} , point of zero charge)

เป็นวิธีวัดค่าพีเอชของถ่านกัมมันต์ ซึ่งหาได้จากการพล็อตกราฟระหว่างพีเอชเริ่มต้น (Initial pH) และ พีเอชสมดุล (Equilibrium pH) โดยค่าพีเอชพีแซดซี (pH_{PZC}) คือ ค่าพีเอชที่ประจุบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ในสารละลายมีค่าเป็นศูนย์

- ในกรณีที่ พีเอช < พีเอชพีแซดซี (pH_{PZC})



- ในกรณีที่ พีเอช > พีเอชพีแซดซี (pH_{PZC})



รูปที่ 3.5 ประจุบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เมื่อเทียบกับพีเอชพีแซดซี (pH_{PZC})

รูปที่ 3.5 เป็นวิธีการหาประจุบนพื้นผิวบนถ่านกัมมันต์ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างค่าพีเอชของสารละลายกับค่าพีเอชพีแซดซีกับถ่านกัมมันต์ ถ้าค่าพีเอชของสารละลายมีค่ามากกว่าค่าพีเอชพีแซดซีแสดงว่า พื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะมีประจุเป็นลบ แต่ถ้าค่าพีเอชของสารละลายมีค่าน้อยกว่าค่าพีเอชพีแซดซีแสดงว่าพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะมีประจุเป็นบวก ประจุลบคือ การแตกตัวของสารประกอบพื้นผิวออกไซด์ของถ่านกัมมันต์ที่มีลักษณะเป็นกรด เช่น คาร์บอกซิล (Carboxyl) และสารประกอบจำพวกฟีนอลิก (Phenolic) ประจุบวก คือ การแตกตัวของสารประกอบพื้นผิวออกไซด์ของถ่านกัมมันต์ที่มีลักษณะเป็นเบส เช่น สารประกอบจำพวกไพโรน (Pyrones) หรือโครมิน (Chromenes)

- โบม ไตเตรชัน (Boehm Titration)

เป็นวิธีการหาหมู่ฟังก์ชันบนถ่านกัมมันต์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 0.1 นอร์มอล, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล, สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na_2HCO_3) 0.1 นอร์มอล และสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 นอร์มอล ในกรณีของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรด จะทำการไตเตรตกลับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล ส่วนในกรณีของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบส จะทำการไตเตรตกลับด้วยสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 นอร์มอล ปริมาณของสารละลายที่ใช้ไตเตรตจะบ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันได้

โซเดียมไฮดรอกไซด์ บอกถึง หมู่คาร์บอกซิลิก (COOH), หมู่ฟีนอลิก (Phenolic) และ หมู่แลคโตนิก (Lactonic)

โซเดียมคาร์บอเนต บอกถึง หมู่คาร์บอกซิลิก (COOH), หมู่แลคโตนิก (Lactonic)

โซเดียมไบคาร์บอเนต บอกถึง หมู่คาร์บอกซิลิก (COOH)

3.4 ทฤษฎีการดูดซับ

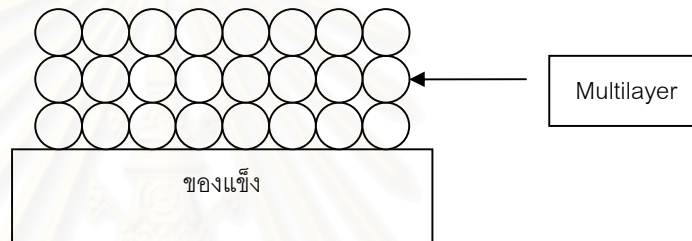
การดูดซับ (Adsorption) คือ การดึงโมเลกุลซึ่งอยู่ในรูปของเหลวหรือก๊าซให้มาเกาะจับและติดที่ผิวของถ่านกัมมันต์ โมเลกุลที่ถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนที่เป็นของแข็งที่มีผิวให้โมเลกุลเกาะจับ เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) กระบวนการดูดซับแบ่งเป็น 2 ลักษณะ ดังนี้

1. การดูดซับแบบกายภาพ (Physical adsorption)
2. การดูดซับแบบเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับแบบกายภาพ (Physical adsorption)

เป็นการดูดซับโดยโมเลกุลก๊าซหรือของเหลวกับของแข็งโดยดูดติดกันที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง แรงที่ใช้ในการดูดซับเป็นแรงที่กระทำระหว่างของเหลวและผิวของของแข็งคือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ในกรณีนี้ปริมาณการดูดซับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิของการดูดซับสูงขึ้น

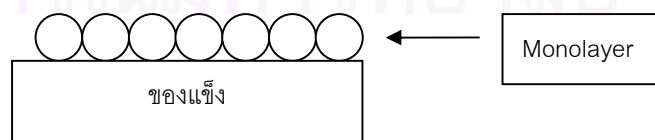
การดูดซับแบบกายภาพเป็นกระบวนการผันกลับได้ คือ ถ้าลดความดันก็จะเกิดการคายซับ (Desorption) การคายซับเป็นกระบวนการที่ตรงข้ามกับการดูดซับ การคายซับคือ การที่โมเลกุลของก๊าซหลุดออกจากไปจากพื้นผิวของของแข็ง อนึ่งในการดูดซับแบบกายภาพนี้โมเลกุลของก๊าซจะดูดซับบนผิวของของแข็งในลักษณะที่ซ้อนทับกันเป็นหลายๆชั้น (Multilayer)



รูปที่ 3.6 การดูดซับแบบกายภาพ

การดูดซับแบบเคมี (Chemical adsorption)

เป็นลักษณะการดูดซับแบบเกิดพันธะเคมี เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือให้อิเล็กตรอนหรือเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ซึ่งส่งผลทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวมากกว่าแรงดึงดูดทางกายภาพ ในการดูดซับเคมี โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จะยึดติดกับพื้นผิวของของแข็ง (Adsorbent) แบบใช้พันธะเคมีที่แข็งแรง (Strong chemical bond) ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำๆ จะไม่เกิดการคายซับ ถ้าจะทำให้เกิดการคายซับ จำต้องใช้อุณหภูมิสูงๆและลดความดันลงมากๆ อนึ่งยังพบอีกว่าก๊าซที่หลุดออกไปจากพื้นผิวของของแข็งอาจจะเป็นคนละชนิดกับก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวของของแข็งก็ได้ ในการดูดซับแบบเคมีโมเลกุลของก๊าซจะดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer)



รูปที่ 3.7 การดูดซับแบบเคมี

3.5 ไอโซเทอมของการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นข้อมูลสำคัญที่เกี่ยวข้องกับรูพรุนของของแข็ง การจำแนกชนิดของไอโซเทอม ตามลักษณะ IUPAC จะได้ผลดังรูปที่ 3.8

- ไอโซเทอมชนิดที่ 1 มีลักษณะเว้าเข้าตามแกนความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ กราฟจะมีลักษณะชันขึ้นเรื่อยๆ และเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น กราฟจะมีลักษณะแบนราบ ปริมาณตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของของแข็งจะเพิ่มค่าเข้าใกล้ค่าจำกัด ค่าจำกัดดังกล่าวคือ ค่าความดันสัมพัทธ์มีค่าเข้าใกล้หนึ่ง ค่าความดันสัมพัทธ์ในช่วงแรกก่อนที่กราฟจะเริ่มคงที่จะเป็นตัวบอกขนาดของรูพรุน ส่วนลักษณะของกราฟที่แบนราบจะบอกถึงบริเวณพื้นผิวภายนอกที่มีน้อยมาก ค่าการดูดซับก๊าซขึ้นกับปริมาตรรูพรุนระดับไมโครที่มีอยู่

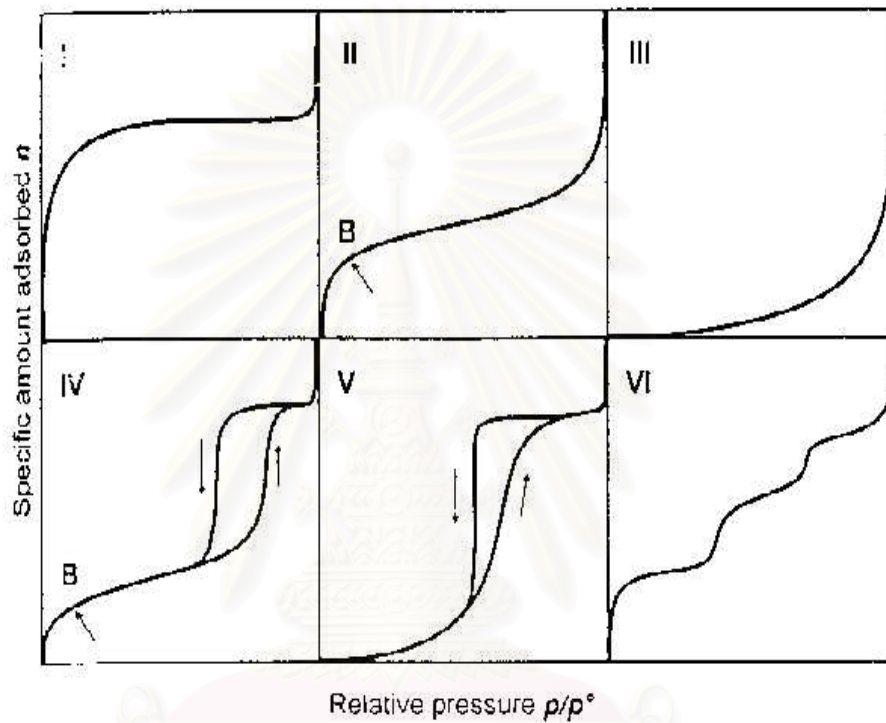
- ไอโซเทอมชนิดที่ 2 จะเว้าเข้าสู่ตามแกนความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) จากนั้นต่อด้วยกราฟเส้นตรงและสุดท้ายเส้นกราฟจะเว้าออกจากแกนความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) กราฟนี้แสดงให้เห็นถึงการก่อขึ้นของตัวถูกดูดซับ ซึ่งความหนาจะเพิ่มขึ้นพร้อมกับการเพิ่มความดันสัมพัทธ์ จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) เข้าใกล้หนึ่ง ถ้าบริเวณส่วนท้องของกราฟ (จุดบี, B) มีลักษณะเห็นชัดเจน หมายถึง การดูดซับก๊าซในชั้นแรกปกคลุมเต็มพื้นผิวอย่างสมบูรณ์แล้วและเริ่มที่จะมีการดูดซับชั้นต่อไป

- ไอโซเทอมชนิดที่ 3 มีลักษณะโค้งออกจากแกนความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) และไม่มีจุดบี(B) กราฟนี้บอกให้ทราบว่าเห็นถึงแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับเป็นแรงชนิดอ่อน

- ไอโซเทอมชนิดที่ 4 ในช่วงแรกจะคล้ายกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น กราฟชนิดนี้จะมีฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) เกิดขึ้น เส้นล่างจะหมายถึงช่วงการดูดซับและเส้นบนคือช่วงการคายซับ ฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) จะเป็นกลไกที่อธิบายถึงการเติมเต็มและการนำก๊าซออกไปจากรูพรุนระดับเมโซโดยใช้หลักการการควบแน่นในท่อรูเข็ม (Capillary condensation)

- ไอโซเทอมชนิดที่ 5 ในช่วงแรกกราฟจะเว้าออกตามแกนความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) เหมือนลักษณะไอโซเทอมที่ 3 กราฟชนิดนี้จะมีฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) เกิดขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ ฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) จะเป็นกลไกที่อธิบายถึงการเติมเต็มและการนำก๊าซออกไปจากรูพรุนระดับเมโซโดยใช้หลักการการควบแน่นในท่อรูเข็ม (Capillary condensation)

- ไอโซเทอมชนิดที่ 6 ซึ่งเรียกว่าไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped Isotherm) จะใช้อธิบายถึงการดูดซับแบบเป็นชั้นๆ บนพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบสูง เช่น แกรไฟต์ อนึ่งความชันของกราฟแบบขั้นบันไดจะขึ้นกับระบบและอุณหภูมิ



รูปที่ 3.8 ไอโซเทอมของการดูดซับ

3.6 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ (Regeneration)

เป็นกระบวนการที่ใช้เพื่อคืนหรือฟื้นความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว การคืนสภาพถ่านกัมมันต์แบบทั่วไปมีอยู่หลายวิธี เช่น การใช้ความร้อน, สารเคมี, ตัวทำละลาย, หรือชีวภาพ สามารถแบ่งได้อย่างกว้าง ๆ 3 แบบ คือ

1. การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยความร้อน (Thermal regeneration)
2. การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยสารเคมี (Chemical regeneration)
3. การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางชีวภาพ (Bioregeneration)

การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยความร้อน (Thermal regeneration) ในระหว่างการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยความร้อน จะพบว่าการสูญเสียถ่านกัมมันต์ไปประมาณ 10 - 50% อนึ่งวิธีนี้ต้องใช้ความร้อน อุณหภูมิสูง เครื่องปฏิกรณ์จึงจำเป็นต้องทนอุณหภูมิสูง ดังนั้นราคาของเครื่องปฏิกรณ์จึงต้องสูงด้วย การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการนี้เป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมาก และอาจจะก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงของเครื่องปฏิกรณ์จากสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วย ซัลเฟอร์ และคลอไรด์ จากงานวิจัยพบว่าอาจมีปัญหาค่าความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จะมีค่าลดลง เนื่องจากรูพรุนเกิดการอุดตันจากการไพโรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ที่ยังเหลืออยู่

การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยสารเคมี (Chemical regeneration) คือ การนำถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวแล้วมาทำการบำบัดด้วยสารเคมี ข้อเสียของวิธีการนี้ก็คือ ราคาของรีเอเจนต์ (Reagent) มีราคาแพง และการใช้สารเคมีในปริมาณมากอาจจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อผู้ปฏิบัติการและสิ่งแวดล้อมได้ นอกจากนี้พบว่าการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีนี้ยังทำได้ไม่สมบูรณ์

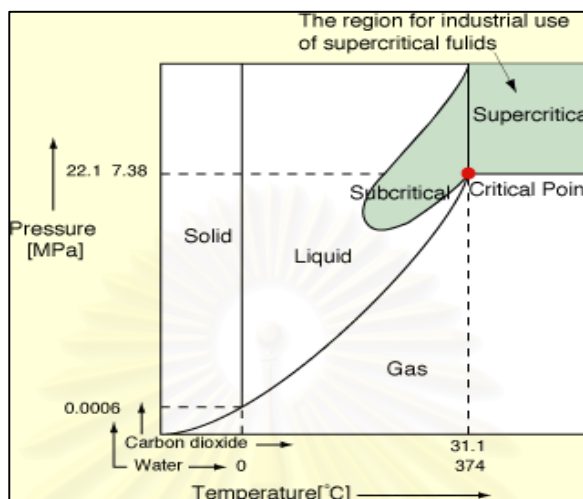
การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางชีวภาพ (Bioregeneration) ข้อเสียคือวิธีนี้สามารถคืนสภาพถ่านกัมมันต์ได้ในปริมาณน้อย ใช้เวลาค่อนข้างนานและใช้ได้กับสารที่สลายตัวได้ง่ายทางชีวภาพเท่านั้น

ยังมีอีกวิธีที่สามารถนำมาคืนสภาพถ่านกัมมันต์คือ การนำสภาวะน้ำที่ต่ำกว่าจุดวิกฤตมาใช้ (Subcritical water oxidation) วิธีนี้พบว่าสูญเสียถ่านกัมมันต์น้อยกว่า และค่าความสามารถในการดูดซับหลังคืนสภาพอาจมีค่ามากขึ้นก่อนการคืนสภาพ ราคาถูก แต่มีข้อเสียตรงที่ยังไม่สามารถคืนสภาพถ่านกัมมันต์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยเฉพาะสารประกอบอินทรีย์ที่มีการดูดซับด้วยแรงทางเคมีซึ่งจะไม่สามารถหลุดออกจากผิวของถ่านกัมมันต์ได้หมด

ตารางที่ 3.1 การสลายตัว (Decomposition) ของสารด้วยน้ำระหว่างอุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตของน้ำ (Subcritical water) และอุณหภูมิเหนือจุดวิกฤตของน้ำ (Supercritical water)

	อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตของน้ำ	อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤตของน้ำ
ปฏิกิริยา	ปฏิกิริยาไอออนิก	ปฏิกิริยาเรดิคัล
การละลายด้วยน้ำ	ตัวถูกละลายเป็นสารอนินทรีย์	ตัวถูกละลายเป็นสารอินทรีย์
สารอนินทรีย์	ละลายได้ดี	ละลายได้ไม่ดี
สารอินทรีย์	ละลายได้ไม่ดี	ละลายได้ดี

3.7 การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical water oxidation)



รูปที่ 3.9 เฟสไดอะแกรมของน้ำ

ตามรูปที่ 3.9 จุดวิกฤตของน้ำอยู่ที่ความดัน 22.1 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 374 องศาเซลเซียส ในสภาวะปกติน้ำจะประกอบไปด้วย 3 สถานะ คือ ของแข็ง, ของเหลวและก๊าซ เมื่อเลยจุดเหนือวิกฤตของน้ำจะพบว่าน้ำนั้นจะไม่ใช่ทั้งของเหลวและก๊าซแต่จะพบว่ามีลักษณะร่วมกันเป็นของไหล ความหนาแน่นค่อนข้างสูง โดยจะรวมกันเป็นสารเนื้อเดียวเหนือสภาวะตรงนี้ทำให้น้ำจะมีคุณสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกายภาพของน้ำ

เงื่อนไข	ไอ	น้ำเหนือภาวะวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น (g/ml)	0.0006 - 0.002	0.2 - 0.5	0.6 - 1.6
ความหนืด (10^5 kg/m.s)	1 - 30	1 - 3	20 - 300
สัมประสิทธิ์การแพร่ (10^{-8} m ² /s)	100 - 400	1 - 40	0.02 - 0.2

จากตารางที่ 3.2 พบว่า ความหนาแน่นของน้ำในสภาวะเหนือภาวะวิกฤตจะมีค่าอยู่ระหว่างค่าความหนาแน่นของน้ำในสภาวะของเหลวและสภาวะที่เป็นไอ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิอย่างรวดเร็วจะทำให้ค่าความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามไปด้วย

ส่วนความหนืดจะมีค่าลดลงและความสามารถในการแพร่มีค่าเพิ่มมากขึ้นจากน้ำของเหลว จะเห็นได้ว่าความหนืดและความสามารถในการแพร่จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับสถานะก๊าซมากกว่า

สมบัติอีกอย่างหนึ่งที่สำคัญคือ ค่าคงที่การนำไฟฟ้า (Dielectric constant, ϵ) จะมีค่าลดลงจากสภาวะน้ำปกติ ทำให้น้ำที่เป็นสารละลายที่มีขั้วที่สภาวะปกติกลายเป็นสารละลายที่ไม่มีขั้ว จึงสามารถละลายสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วเหมือนกันได้เป็นอย่างดี จากตรงนี้ทำให้สภาพการละลายของก๊าซและสารประกอบอินทรีย์มีค่าสูง ดังนั้นจึงทำให้น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตนี้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังพบว่าเมื่อมีการเติมออกซิเจนลงในสารอินทรีย์ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วมาก โดยมีเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาประมาณ 30-60 วินาที และได้ประสิทธิภาพสูงถึง 99.99% อนึ่งน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต เมื่ออยู่ในสภาวะไอโซเทอร์มอล (Isothermal) จะมีค่าความสามารถในการถูกอัด (Compressibility) ค่อนข้างดีมาก คือเมื่อเปลี่ยนความดันเพียงนิดเดียวก็จะทำให้ปริมาตรเปลี่ยนแปลงไปค่อนข้างมาก ผลึกภัณฑ์ที่ได้หลังจากเกิดปฏิกิริยา อย่างเช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, น้ำ, ก๊าซไนโตรเจน, กลือของสารประกอบอินทรีย์จะไม่เป็นอันตราย อนึ่งสมบัติพิเศษของน้ำที่ภาวะนี้ทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 400-700 องศาเซลเซียส จึงช่วยป้องกันการเกิดน็อกซ์ (NO_x) หรือสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน เพราะน็อกซ์จะเกิดขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงๆและเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

การคืนถ่านกัมมันต์โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือวิกฤต (Supercritical water oxidation) การที่น้ำในสภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติที่เปลี่ยนไปจากเดิม อย่างเช่น ความหนาแน่น, ค่าการนำไฟฟ้า, ความหนืด, การแพร่ ทำให้น้ำสามารถละลายกับสารอินทรีย์รวมกันเป็นเนื้อเดียวได้เป็นอย่างดีเมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับถ่านกัมมันต์ จะทำให้สารอินทรีย์ที่ถ่านกัมมันต์ดูดซับไว้ถูกสกัดออกมากับน้ำในสภาวะเหนือวิกฤต อนึ่งสมบัติการแพร่ที่ดีทำให้สามารถเข้าถึงรูพรุนขนาดเล็กได้ ดังนั้นสิ่งที่ถ่านกัมมันต์ดูดซับไว้จึงหลุดออกมา เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการอื่น พบว่ามีการสูญเสียถ่านกัมมันต์ในปริมาณน้อย ไม่สิ้นเปลืองพลังงาน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ประสิทธิภาพสูง และค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมด้วย

บทที่ 4

เคมีภัณฑ์ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการทดลอง

4.1 เคมีภัณฑ์และอุปกรณ์

ในการศึกษาวิจัยนี้มีความจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์พื้นฐาน และสารเคมีต่างๆซึ่งสามารถสรุปได้ตามรายการ ดังต่อไปนี้

4.1.1 วัสดุดิบ

1. ถ่านกัมมันต์ทางการค้าผลิตภายในประเทศทำจากกะลามะพร้าวจากบริษัทคาร์โบกาญจน์ (COCO, Carbokarn) อัดเม็ดขนาด 0.60 - 2.36 มิลลิเมตร
2. ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่นำเข้าจากต่างประเทศ สหรัฐอเมริกาทำจากถ่านหิน (CAL, Calgon) อัดเม็ดขนาด 0.60 - 2.36 มิลลิเมตร

4.1.2 สารเคมี

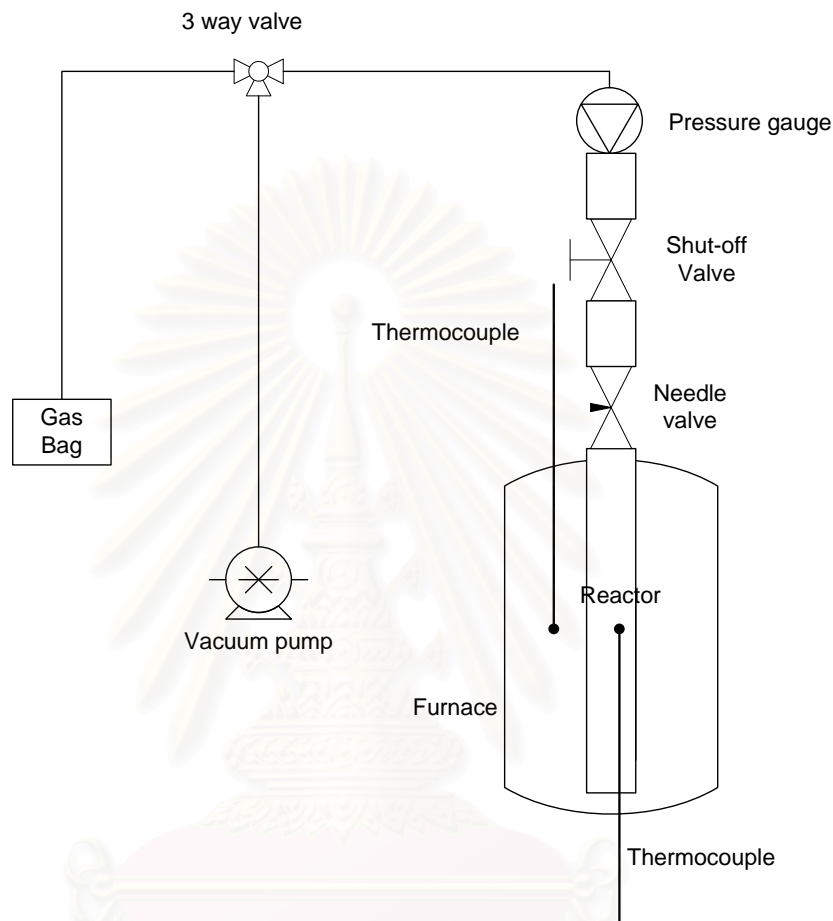
1. ไพริดีน (Pyridine) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Lab-Scan Analytical Sciences
2. ฟีนอล (Phenol) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% จากบริษัท Polskie Odczynniki Chemiczne S.A.
3. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ปริมาตร โดยน้ำหนัก จากบริษัท Merck ประเทศเยอรมันนี
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

4.1.3 อุปกรณ์

รูปที่ 4.1 แสดงอุปกรณ์ของชุดทดลอง อุปกรณ์ทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้

1. อ่างน้ำเขย่าพร้อมควบคุมอุณหภูมิ (Water bath shaker) รุ่น WB14 บริษัท Memmert, ประเทศเยอรมัน
2. เครื่องวิเคราะห์แก๊ส (Gas Chromatography) GC-8A Shimadzu
3. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวจำเพาะ (BET) พร้อมตัวให้ความร้อนเพื่อทำความสะอาดพื้นผิว (Preheat) Belsorp ของประเทศญี่ปุ่น รุ่น Belsorp-mini
4. ถังเก็บแก๊ส รุ่น EEK ของบริษัทพาราไซแอนติฟิก
5. ท่อสแตนเลส 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.5 นิ้ว ยาว 15 เซนติเมตร
6. เตาเผา Suanluang Engineer, SL heater รุ่น 931/147
7. ปุ่มดูดอากาศ โมเดล VP-35L DAIKAWA
8. เครื่องวิเคราะห์หมู์ฟังก์ชัน (Fourier transform infrared spectrometer) รุ่น FT/IR-230 ของบริษัท JASCO Coporation, โตเกียว ประเทศญี่ปุ่น

9. เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของของเหลว(High Performance Liquid Chromatography, HPLC) รุ่น Agilent 1100 Series ของบริษัท Agilent ประเทศเยอรมัน



รูปที่ 4.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทดลองการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนหรือฟีนอล รวมถึงการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยสารอินทรีย์ทั้งสอง

4.2 วิธีดำเนินการทดลอง

4.2.1 การหาพีเอช เริ่มต้นของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด

1. เตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.1 นอร์มอล, สารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล
2. ใส่สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.1 นอร์มอล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ทั้งหมด 11 ใบ
3. ปรับพีเอชให้มีค่าตั้งแต่ 2 - 14 โดยใช้ สารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 โมลาร์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล

4. วัดพีเอสเริ่มต้นโดยใช้เครื่องวัดพีเอส ($\text{pH}_{\text{initial}}$)
5. นำถ่านกัมมันต์ที่มีน้ำหนัก 0.25 กรัมใส่ลงสารละลายทั้ง 11 ขวดแล้วไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าโดยควบคุม อุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 วัน จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรอง
6. นำสารละลายที่กรองแล้วมาวัดพีเอสสุดท้าย (pH_{equ})

4.2.2 การหาหุ้ฟังกัซันของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดโดยใช้วิธีโบทม์ ไตเตชัน (Boehm Titration)

1. ชั่งถ่านกัมมันต์ 0.25 กรัม
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 0.1 นอร์มอล, สารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 นอร์มอล, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล และสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na_2HCO_3) 0.1 นอร์มอล
3. นำสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 0.1 นอร์มอล, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มอล และสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (Na_2HCO_3) 0.1 นอร์มอลที่เตรียมได้ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 25 มิลลิลิตรที่มีถ่านกัมมันต์เขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารโดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 วัน จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรองแล้วนำสารละลายที่กรองได้มาไตเตรตกลับกับสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) 0.1 นอร์มอล

4.2.3 การออกแบบเครื่องมือที่ใช้ในการสลายตัวของสารละลายไพรีดีน และฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

รูปที่ 4.1 เป็นชุดอุปกรณ์ที่ออกแบบเพื่อใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor) ต่อปฏิกรณ์ที่ใช้ทำจากท่อสแตนเลส 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.5 นิ้ว ยาว 15 เซนติเมตร จากนั้นสอดท่อสแตนเลสขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.25 นิ้วที่มีปลายท่อด้านหนึ่งตันเข้าไปภายในท่อสแตนเลสขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.5 นิ้วเพื่อใช้สอดเทอร์โมคัปเปิลเข้าไปวัดอุณหภูมิภายในท่อปฏิกรณ์ได้ ส่วนด้านบนของท่อปฏิกรณ์จะต่อเข้ากับวาล์วแบบเข็ม (Needle valve) ที่สามารถทนความร้อนและความดันสูง ขณะที่ทำการทดลองแก๊สบางส่วนอาจจะหลุดรั่วผ่านออกมาจากวาล์วแบบเข็มได้ ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สหลุดออกจากระบบเครื่องปฏิกรณ์ จึงได้ทำการติดวาล์วเปิดปิด (Shut-off valve) อีกตัวหนึ่งจากชุดอุปกรณ์มีการติดเกจวัดความดันก่อนและหลังจากการทำปฏิกิริยา แต่เครื่องปฏิกรณ์ชิ้นนี้ไม่สามารถที่จะวัดความดันที่เกิดขึ้นในระหว่างทำการทดลองได้โดยตรง ดังนั้นจะทำการคำนวณหาความดันได้จากอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาและปริมาณน้ำที่เติมลงไป ในท่อปฏิกรณ์ในขณะทำปฏิกิริยา ปริมาณน้ำที่เติมลงไป ในท่อปฏิกรณ์นั้นสามารถคำนวณได้โดยใช้ข้อมูลตารางสมบัติของไอน้ำ (Steam water) และได้ออกแบบให้มีการ

ติดตั้งบีมคู่อากาศเพื่อที่จะใช้คู่อากาศออกจากท่อปฏิกรณ์ก่อนทำปฏิกิริยาและใช้ถุงเก็บแก๊สที่ได้ หลังจากการทำปฏิกิริยามาวิเคราะห์กับเครื่องวิเคราะห์แก๊ส

4.2.4 การสลายตัวของสารละลาย ไพริดีน และ ฟีนอล โดยใช้เทคนิคเทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำ

1. นำสารละลายไพริดีนหรือสารละลายฟีนอล ใส่ลงในท่อปฏิกรณ์สแตนเลส ทำการคำนวณปริมาณน้ำและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต้องใช้จากสมดุลมวล (Mass Balance) แล้วทำการเปิดปริมาณน้ำและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใส่ท่อสแตนเลส

2. ใส่เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ลงในท่อสแตนเลส ตำแหน่งในการวางเทอร์โมคัปเปิลนั้นให้อยู่ตรงกลางท่อจากนั้นนำไปวางสอดในเตาเผาโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆและเมื่ออุณหภูมิที่ตั้งทิ้งไว้อีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเปิดฝาเตาออกออกแล้วปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องโดยการเป่าด้วยพัดลม

3. หลังจากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกันคือ

- ส่วนที่เป็นของเหลว นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ของเหลว (HPLC) เพื่อศึกษาหาปริมาณสารตั้งต้นที่สลายตัวไปและผลิตภัณฑ์ที่ได้

- ส่วนที่เป็นก๊าซ นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ของแก๊ส (GC) เพื่อศึกษาหาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัว

4. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1 ถึง 3 โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา

4.2.5 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยสารละลายไพริดีนและฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

1. นำถ่านกัมมันต์ 2 ชนิดคือถ่านกัมมันต์ที่ทำจากวัตถุดิบภายในประเทศและถ่านกัมมันต์ที่นำเข้าจากต่างประเทศ ไปศึกษาสมบัติของถ่านกัมมันต์และทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เทคนิคบีอีที (BET) เพื่อเป็นข้อมูลตั้งต้นของถ่านกัมมันต์ก่อนทำการศึกษาการคืนสภาพ ในที่นี้จะเรียกถ่านกัมมันต์ชิ้นตอนนี้ว่า ถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (Original activated carbon)

2. นำถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (Original activated carbon) ทั้ง 2 ชนิดไปดูดซับสารละลายไพริดีนหรือฟีนอล โดยตั้งทิ้งไว้ในเครื่องเขย่าสารที่มีอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 160 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 วัน จากนั้นนำมากรอง นำถ่านที่ผ่านการกรองไปอบแห้ง ส่วนสารละลายที่ได้นำไปวัดหาความเข้มข้นที่เหลือด้วยเครื่องวิเคราะห์ UV-Vis Spectrophotometer เพื่อศึกษาหาความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) และ ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

3. นำถ่านกัมมันต์จากข้อ 2 ไปทำการทดลองเพื่อหาข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการคืนสภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต

3.1 นำถ่านกัมมันต์ที่อ้อมตัวด้วยไฟรีดินหรือฟินอลไปใส่ในท่อปฏิกรณ์สแตนเลส ทำการคำนวณหาปริมาณน้ำและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต้องใช้จากสมดุลมวล (Mass Balance) แล้วทำการปิเปตปริมาณน้ำและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใส่ท่อสแตนเลส

3.2 สอดเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ลงในท่อสแตนเลสตำแหน่งในการวางเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) นั้นให้อยู่บริเวณตรงกลางท่อ จากนั้นนำไปสอดไว้ในเตาเผาโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ต้องการ เมื่ออุณหภูมิคงที่ ตั้งทิ้งไว้อีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเปิดเตาออกแล้วปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องโดยใช้พัดลมเป่าช่วย

3.3 หลังจากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนด้วยกันคือ

- ส่วนที่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพแล้ว (Regenerated activated carbon) แยกนำไปศึกษาหาคุณสมบัติพื้นฐาน เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะคือ BET แล้วนำไปเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (Original activated carbon)

- ส่วนที่เป็นของเหลวนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ของเหลว (HPLC) เพื่อศึกษาหาปริมาณสารต่างๆที่ได้และเหลือจากการสลายตัว

- ส่วนที่เป็นก๊าซนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ของแก๊ส (GC) เพื่อศึกษาหาปริมาณก๊าซต่างๆที่ได้และเหลือจากการสลายตัว

3.4 หลังจากนำถ่านกัมมันต์ผ่านการคืนสภาพแล้ว (Regenerated activated carbon) จะนำกลับไปดูดซับสารละลายไฟรีดินและฟินอล 2-3 รอบ (Adsorption- regeneration cycle) โดยทำตามขั้นตอนเดิมจากข้อ 3.1 - 3.3 เพื่อเป็นการศึกษาถึงประสิทธิภาพของการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตในแต่ละรอบ ซึ่งจะประเมินโดยการเปรียบเทียบกับ ถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (Original activated carbon)

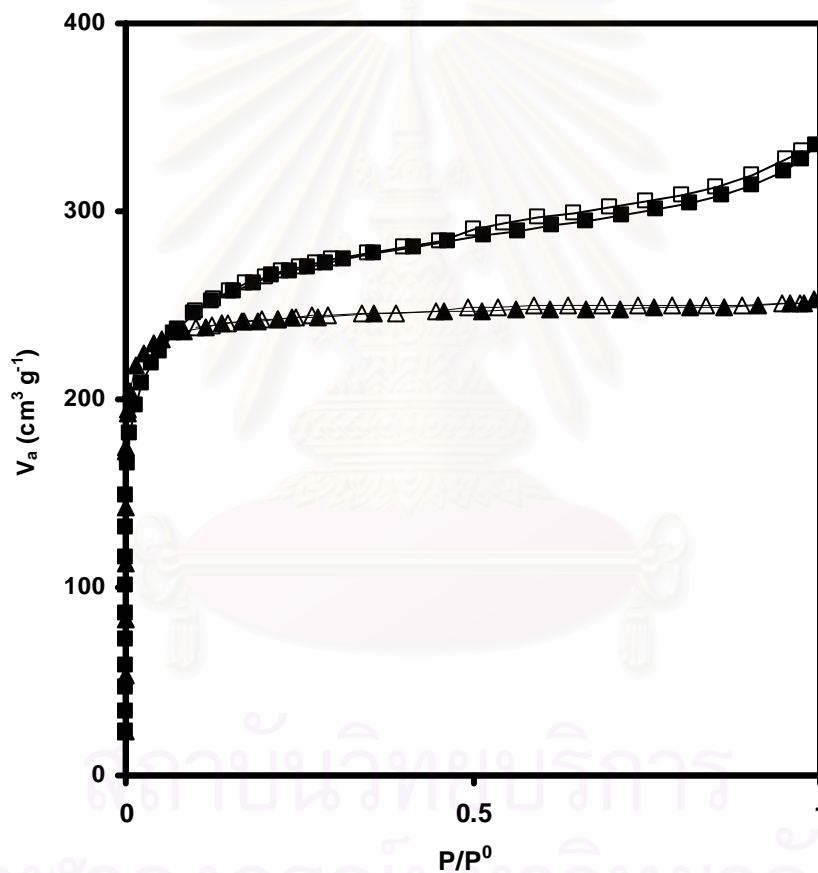
3.5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.1 ถึง 3.4 โดยใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยาคืนสภาพ

บทที่ 5

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

5.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด ก่อนการดูดซับ

5.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ



รูปที่ 5.1 ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่นำเข้ามาจากต่างประเทศ (CAL OR) และถ่านกัมมันต์ทางการค้าในประเทศที่ทำจากกะลามะพร้าว (COCO OR)

สัญลักษณ์: การดูดซับ ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

การคายซับ □ CAL OR และ △ COCO OR

ตารางที่ 5.1 สมบัติต่างๆของถ่านกัมมันต์ CAL OR และ COCO OR ที่ได้จากการดูดซับแก๊ส ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน

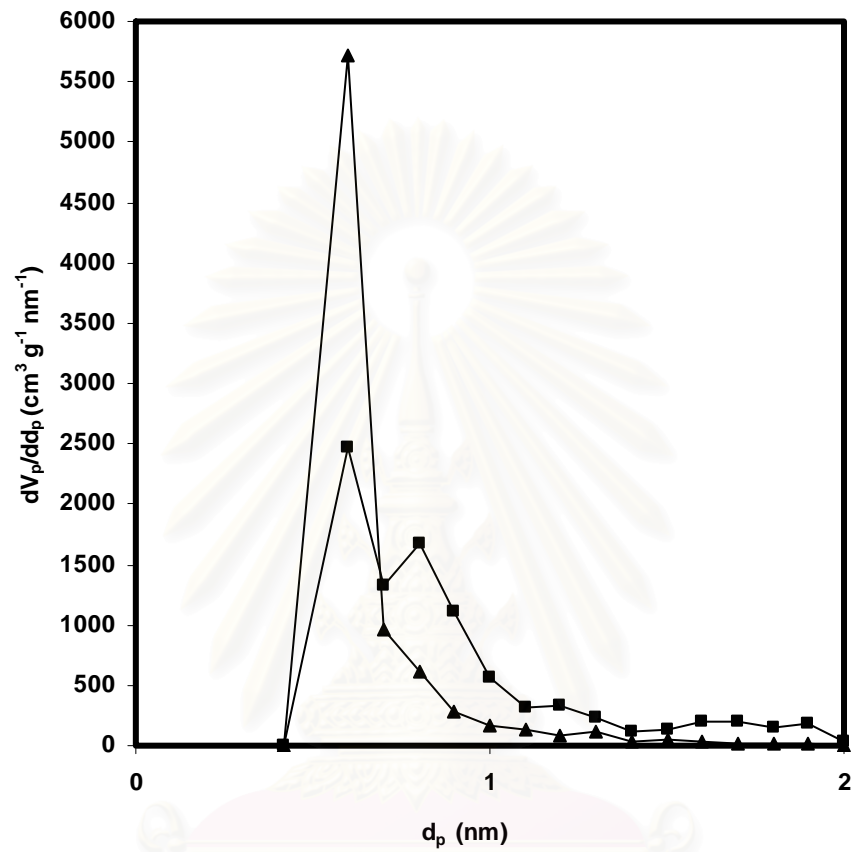
ตัวอย่าง	CAL OR	COCO OR
บีอีที พล็อต (BET-Plot)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area/ $m^2 g^{-1}$)	
	998.1	950.0
	ค่า C (ช่วงความดันสัมพัทธ์, P/P^0)	
	286.9 (0.039-0.075)	5638.6 (0.002-0.080)
ที พล็อต (T-plot)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (Total specific surface area/ $m^2 g^{-1}$)	
	1061.2	1187.2
	พื้นที่ผิวภายนอก (External specific surface area/ $m^2 g^{-1}$)	
	99.3	187.3
	พื้นที่ผิวของรูพรุนระดับไมโคร (Micropore specific surface area/ $m^2 g^{-1}$)	
	961.9	999.9
	ปริมาตรรูพรุนระดับไมโคร (Micropore volume/ $cm^3 g^{-1}$)	
	0.3763	0.2978
	ความกว้างเฉลี่ยของรูพรุน (Pore width/ nm)	
0.7777	0.5920	
เอ็มพี พล็อต (MP-Plot)	การกระจายตัวของรูพรุน (Micropore width range/ nm)	
	0.45 ถึง 2	0.4 ถึง 1.4

จากรูปที่ 5.1 ตามระบบ International Union of Pure และ Applied Chemistry (IUPAC) พบว่าเส้นไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิดเป็นแบบที่ 1 ซึ่งรูพรุนนี้มีลักษณะเป็นแบบรูพรุนระดับไมโคร (Micropore) นอกจากนี้ที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) เท่ากับ 0.990 พบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR มีการดูดซับปริมาณแก๊สไนโตรเจนมากกว่า COCO OR เนื่องจาก CAL OR มีปริมาตรของรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) เท่ากับ 0.5164 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมซึ่งมีค่ามากกว่าของ COCO OR ที่มีค่าเท่ากับ 0.3911 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด มีฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) เกิดขึ้นเล็กน้อย แสดงว่ามีรูพรุนระดับเมโซอยู่ด้วย แต่ฮิสทีรีซิส ลูป (Hysteresis loop) ของ CAL OR เห็นชัดมากกว่า ดังนั้นรูพรุนระดับเมโซของ CAL OR จึงมีปริมาณมากกว่าของ COCO OR

ตารางที่ 5.1 บอกถึงสมบัติต่างๆของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR และ COCO OR ที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน เนื่องจากถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด เป็น ไอโซเทอมแบบที่ 1 ตาม IUPAC เทคนิคของบีอีที พล็อต (BET-Plot) ใช้หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ของถ่านกัมมันต์ ช่วงเส้นตรงที่นำมาหาพื้นที่ผิวจำเพาะเลือกช่วงที่มีค่าซี (C) เป็นบวก คือช่วง 0.038 - 0.075 สำหรับ CAL OR และ 0.002 - 0.080 สำหรับ COCO OR ซึ่งอยู่ในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำ (Low relative pressure) ดังนั้นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ CAL OR คือ 998.1 ตารางเมตรต่อกรัม และของ COCO OR คือ 950.0 ตารางเมตรต่อกรัม ทฤษฎีของที พล็อต (T-plot) ใช้หาพื้นที่ผิวของรูพรุนระดับไมโคร พบว่าพื้นที่ผิวโดยรวมทั้งหมด (Total specific surface area) ของ COCO OR ที่ได้มีค่ามากกว่าวิธีของบีอีที พล็อต เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมดของ COCO OR ประเมินค่าได้ค่อนข้างยากเพราะว่า COCO OR มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กมากทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมดของที พล็อตมีค่าสูงเกินกว่าความเป็นจริง ถ่านกัมมันต์ CAL OR และ COCO OR มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนโดยเฉลี่ย (Average pore diameter) คือ 2.0697 และ 1.6469 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนความกว้างของรูพรุนระดับไมโคร (Pore width) ของ COCO OR และ CAL OR มีค่าเท่ากับ 0.5920 และ 0.7777 นาโนเมตรตามลำดับ ดังนั้นความกว้างรูพรุนระดับไมโครของ COCO OR มีขนาดแคบกว่าของ CAL OR

5.1.2 การกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครและระดับเมโซ

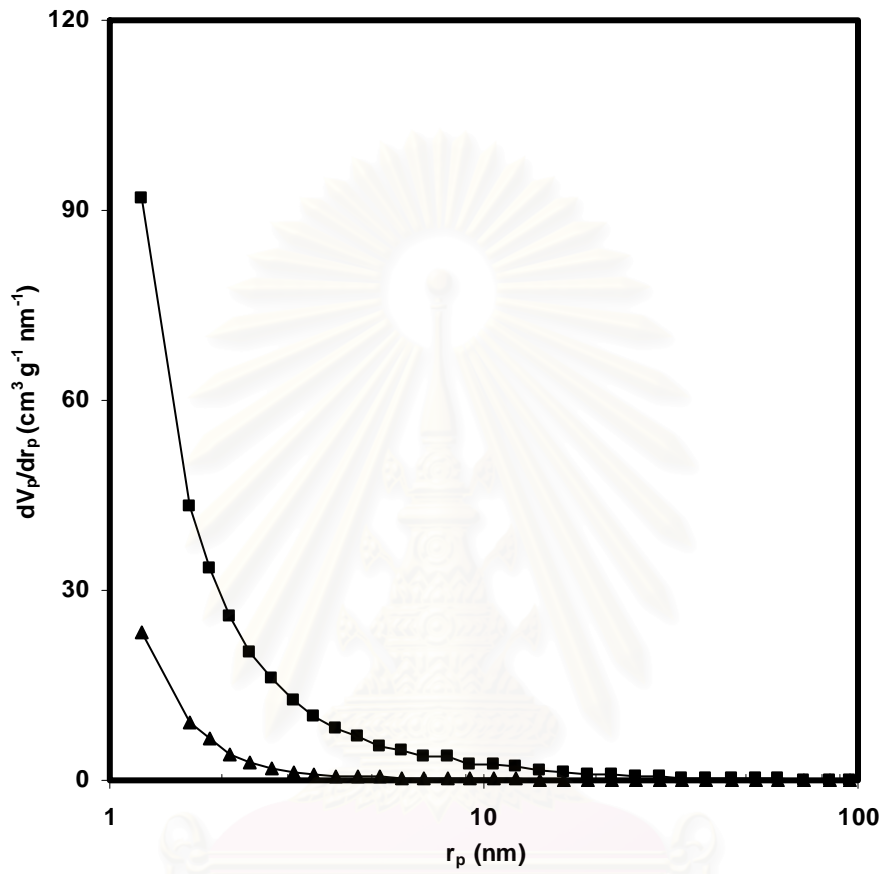
รูปที่ 5.2 เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโคร (Micropore distribution curve) ของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด โดยใช้เทคนิค เอ็มพี พล็อต (MP-Plot) จากกราฟพบว่า การกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของ COCO OR และ CAL OR มีปริมาณการกระจายตัวของรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากที่สุดอยู่ที่ 0.6 นาโนเมตร แต่ของ CAL OR จะมีการกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.6 และ 0.8 นาโนเมตร ดังนั้น COCO OR มีปริมาณรูพรุนระดับไมโครมากกว่าของ CAL OR อนึ่งรูปที่ 5.3 เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับเมโซ (Mesopore distribution curve) ของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิดโดยใช้เทคนิค บีเจเอส พล็อต (BJH-Plot) จากกราฟพบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าของ CAL OR มีปริมาณรูพรุนระดับเมโซ (ช่วงรัศมีรูพรุนระหว่าง 1 - 25 นาโนเมตร) มากกว่า COCO OR



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5.2 การกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า

สัญลักษณ์: ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

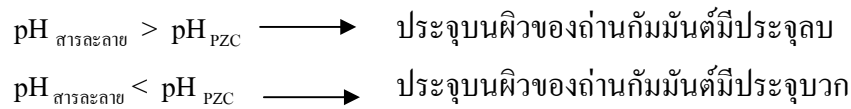


รูปที่ 5.3 การกระจายตัวของรูปอนุภาคระดับเมโซของถ่านกัมมันต์ทางการค้า

สัญลักษณ์ : ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

5.1.3 สมบัติทางเคมีบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

จากรูปที่ 5.4 และ 5.5 สามารถหาค่าพีเอช พีแซดซี (pH_{PZC}) ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR และ COCO OR ได้เท่ากับ 6.5 และ 8 ตามลำดับ จากทฤษฎี



เนื่องจากไพรีดินมีค่าพีเอช 8.5 มีฤทธิ์เป็นเบส พบว่าพีเอชของไพรีดินมีค่ามากกว่าพีเอช พีแซดซี (pH_{PZC}) ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด ดังนั้นในการดูดซับไพรีดินพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดจะมีประจุเป็นลบ ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่มีลักษณะเป็นกรด เช่น คาร์บอกซิล (Carboxyl) และ ฟีนอลิก (Phenolic) เมื่อเปรียบเทียบระหว่างถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด พบว่า CAL OR มีประจุลบบนพื้นผิวหรือมีหมู่ที่มีความเป็นกรดมากกว่าของ COCO OR

ส่วนฟีนอลมีค่าพีเอช 6 คือฤทธิ์เป็นกรดอ่อน จากทฤษฎีพบว่าพีเอชของฟีนอลมีค่าน้อยกว่าพีเอช พีแซดซี (pH_{PZC}) ดังนั้นในการดูดซับสารละลายฟีนอลประจุบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด จะมีประจุเป็นบวกซึ่งเกิดจากการแตกตัวของออกซิเจนที่มีลักษณะเป็นเบส เช่น ไพโรน (Pyrones) หรือโครมีน (Chromenes) เมื่อเปรียบเทียบระหว่างถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด พบว่า COCO OR มีประจุบวกบนพื้นผิวมากกว่าหรือมีหมู่ที่มีความเป็นเบสมากกว่าของ CAL OR จากผลการทดลองในการหาประจุบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด พบว่า ถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR มีพื้นผิวที่เป็นกรด ส่วนถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR มีพื้นผิวที่เป็นเบส

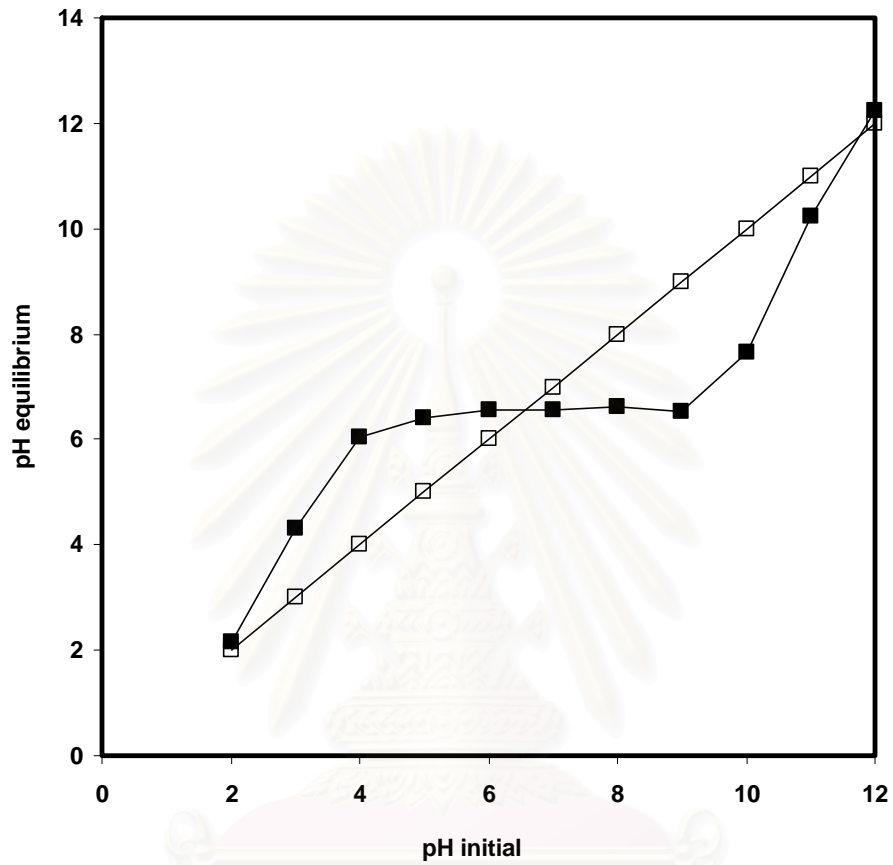
ตารางที่ 5.2 หมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรดของถ่านกัมมันต์ CAL OR และ COCO OR โดยใช้เทคนิคโบห์มไทเทรชัน (Boehm Titration)

ชนิด	หมู่ฟังก์ชัน (mEqu/g)			รวม
	ฟีนอล (Phenol)	แลกโตน (Lactone)	คาร์บอกซิล (COOH)	
CAL OR	0.026	1.164	0.196	1.386
COCO OR	0.196	0.197	-	0.393

ตารางที่ 5.2 แสดงผลการหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด โดยใช้เทคนิคโบรม์ไดเตรชัน พบว่า CAL OR มีหมู่ที่มีความเป็นกรด ได้แก่ ฟีนอล, แล็กโทน และคาร์บอกซิลซึ่งโดยรวมแล้วมีค่าเท่ากับ 1.386 ไมโครอีควิวเลนต์ต่อกรัม (mEqu/g) ส่วนของ COCO OR มีหมู่ที่มีความเป็นกรด ได้แก่ ฟีนอล และแล็กโทนแต่ไม่พบหมู่คาร์บอกซิลโดยมีค่ารวมทั้งหมดเท่ากับ 0.393 ไมโครอีควิวเลนต์ต่อกรัม จากผลการทดลองพบว่า CAL OR มีพื้นผิวที่มีความเป็นกรดมากกว่าของ COCO OR ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับค่าของพีเอช พีแซดซี (pH_{PZC})



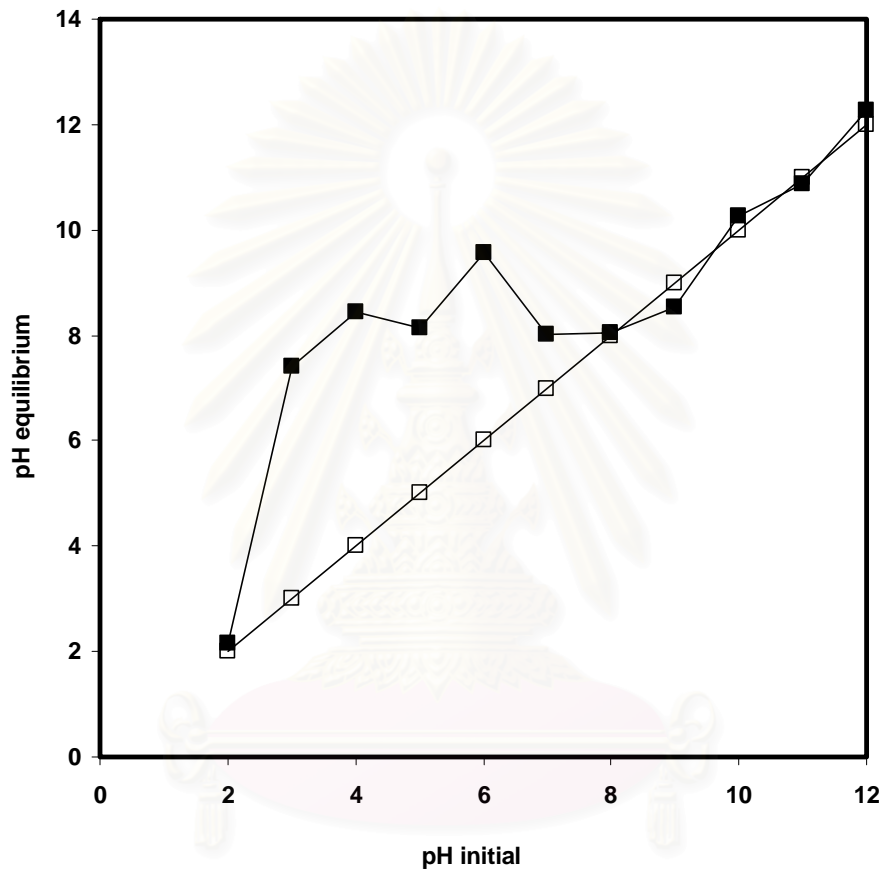
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5.4 ค่าพีเอชพีแซดซีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR

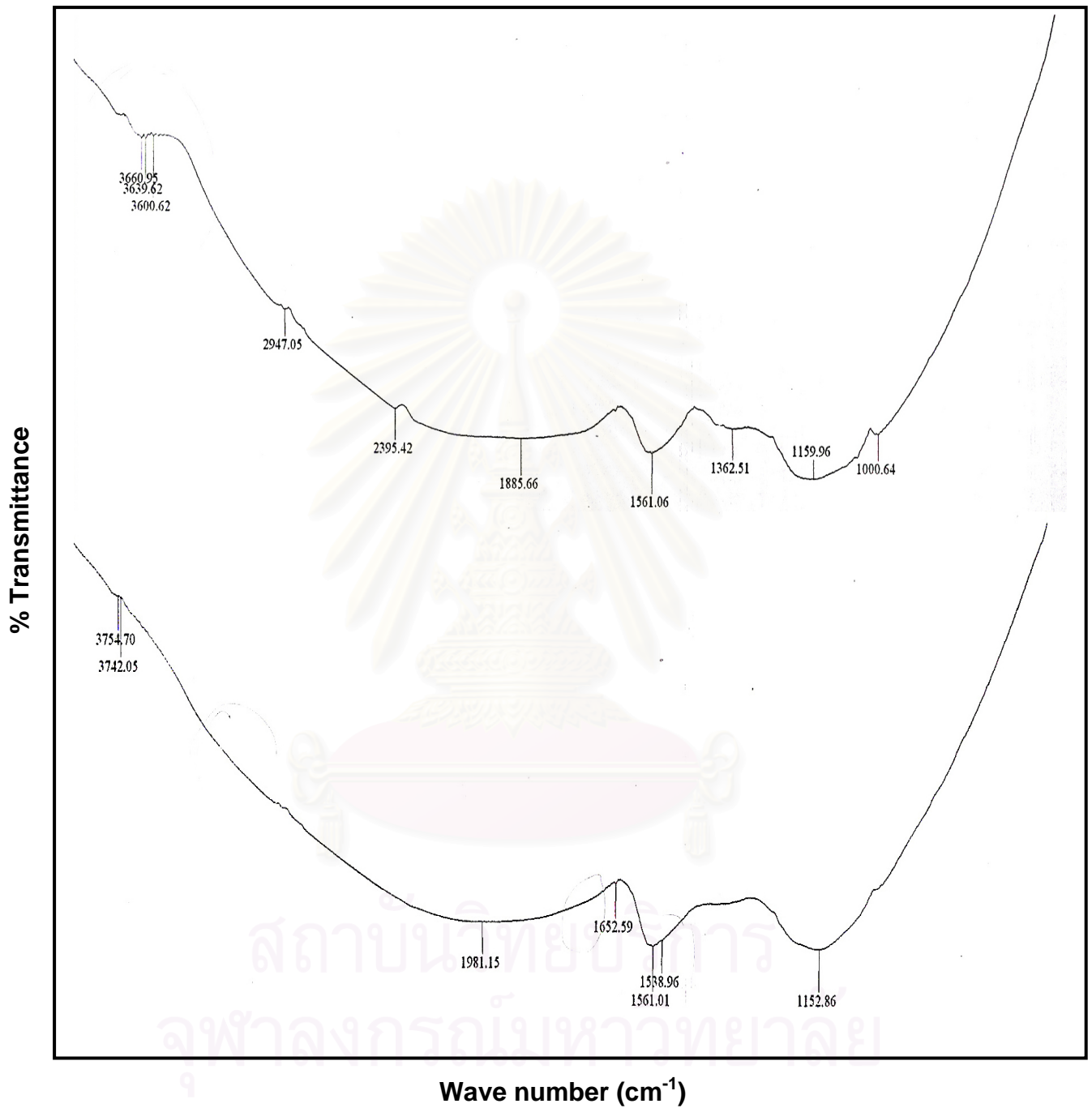
สัญลักษณ์: □ พีเอช เริ่มต้น (pH initial) และ ■ พีเอช สมดุล (pH equilibrium)



รูปที่ 5.5 ค่าพีเอชพีแซดซีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR

สัญลักษณ์: □ พีเอช เริ่มต้น (pH initial) และ ■ พีเอช สมดุล (pH equilibrium)

5.1.4 หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 5.6 หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด
 รูปบน CAL OR และรูปล่าง COCO OR

รูปที่ 5.6 เป็นการหาหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิดโดยใช้เทคนิค FTIR ซึ่งเลขคลื่นต่างๆ บอกหมู่ฟังก์ชันดังนี้

ถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR

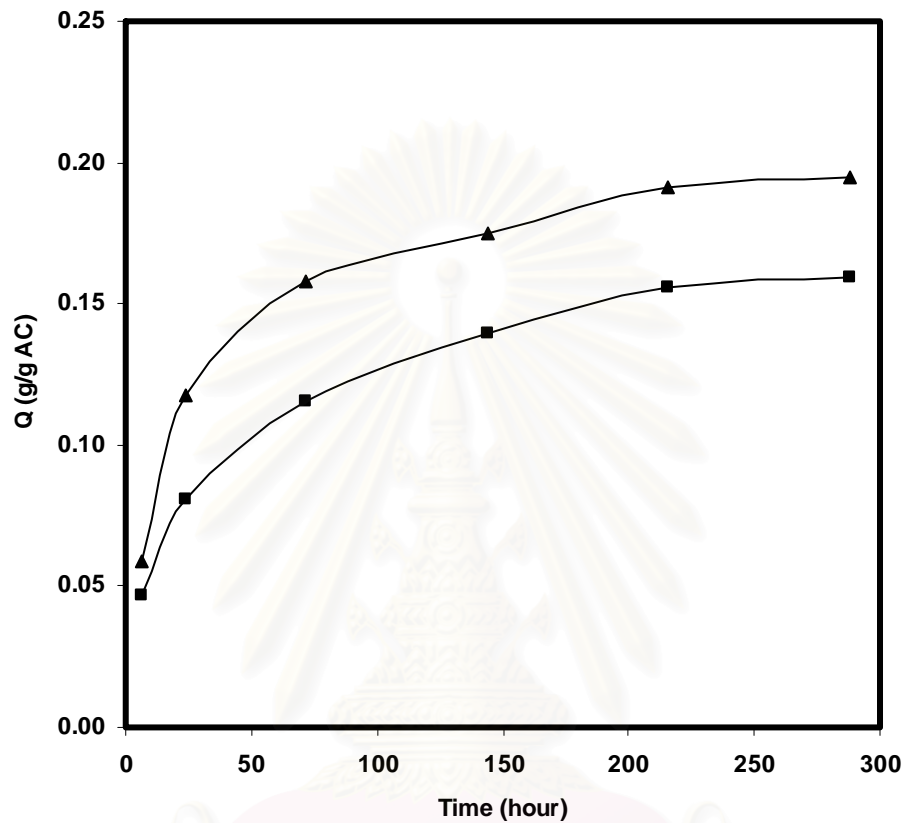
- เลขคลื่น 1200 cm^{-1} คือ การยืด (stretching) ของ C-O-C และ C-O การงอ (bending) ในหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของสารแอลกอฮอล์, ฟีนอล และคาร์บอกซิลิก
- เลขคลื่น 1576 cm^{-1} คือ โมเลกุลาร์ของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring molecular), การคอนจูเกต (Conjugate) ของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิลิก
- เลขคลื่น 3400 cm^{-1} คือ การยืดออกของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และ การสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล รวมถึงพันธะไฮโดรเจน
- เลขคลื่น 3700 cm^{-1} คือ หมู่ไฮดรอกซิลที่เคลื่อนที่อย่างอิสระ (Free OH group)

ถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR

- เลขคลื่น 1200 cm^{-1} คือ การยืด (stretching) ของ C-O-C และ C-O การงอ (bending) ในหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของสารแอลกอฮอล์, ฟีนอลและคาร์บอกซิลิก
- เลขคลื่น 1576 cm^{-1} คือ โมเลกุลาร์ของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring molecular), การคอนจูเกตของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิลิก
- เลขคลื่น 1650 cm^{-1} คือ การยืดออกของหมู่โอเลฟิน C=C (olefin C=C stretching band)
- เลขคลื่น 3700 cm^{-1} คือ หมู่ไฮดรอกซิลที่เคลื่อนที่อย่างอิสระ (Free OH group)

5.2 สภาพที่เหมาะสมต่อการดูดซับฟีนอลหรือไพรีดีนของถ่านกัมมันต์

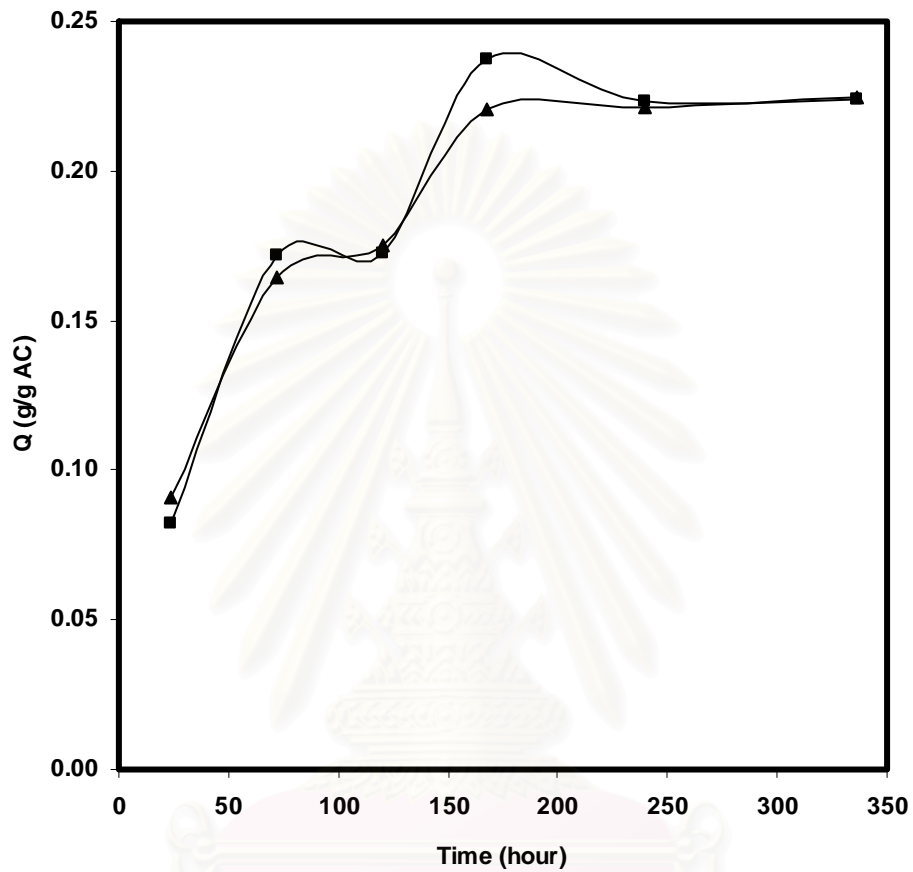
5.2.1 สมดุลเวลาของการดูดซับ (Equilibrium time)



รูปที่ 5.7 สมดุลเวลาของการดูดซับของไพรีดีน

สัญลักษณ์: ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

จากรูปที่ 5.7 สมดุลเวลาของการดูดซับ (Equilibrium time) ที่เหมาะสมในการดูดซับไพรีดีนที่มีความเข้มข้น 500 พีพีเอ็มโดยใช้ถ่านกัมมันต์ 0.25 กรัมคือเวลา 10 วัน หรือ 240 ชั่วโมง

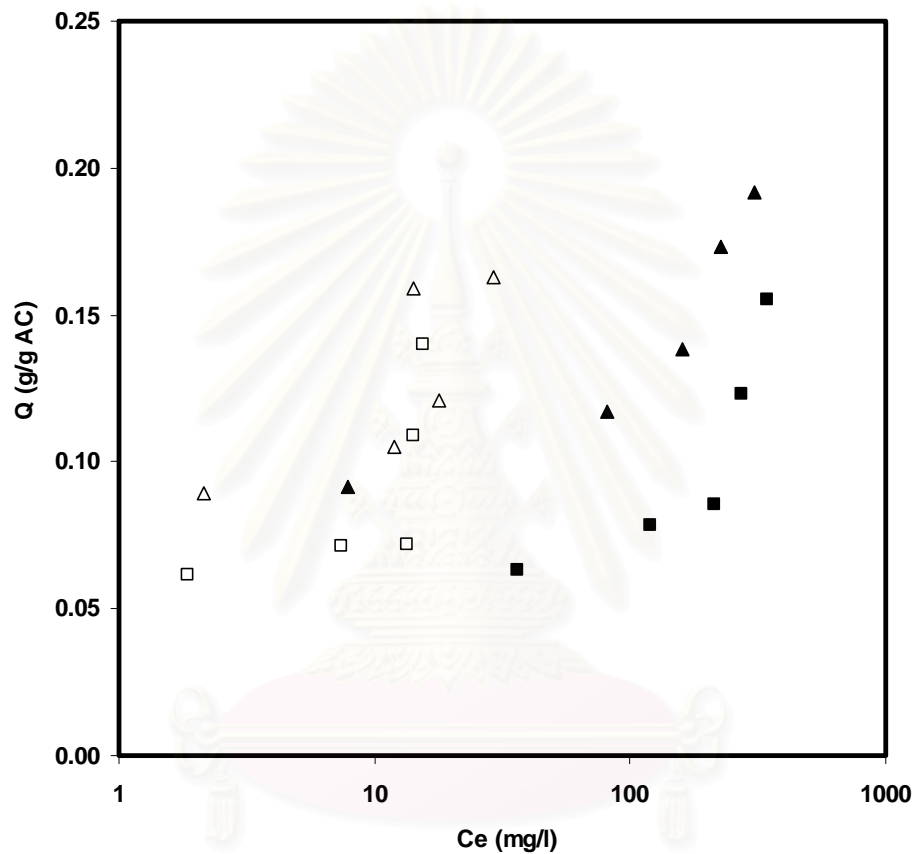


รูปที่ 5.8 สมดุลเวลาของการดูดซับของฟีนอล

สัญลักษณ์: ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

จากรูปที่ 5.8 สมดุลเวลาของการดูดซับ (Equilibrium time) ที่เหมาะสมในการดูดซับฟีนอลที่มีความเข้มข้น 2000 พีพีเอ็ม โดยใช้ถ่านกัมมันต์ 1 กรัม คือเวลา 10 วัน หรือ 240 ชั่วโมง เช่นกัน

5.2.2 เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับ

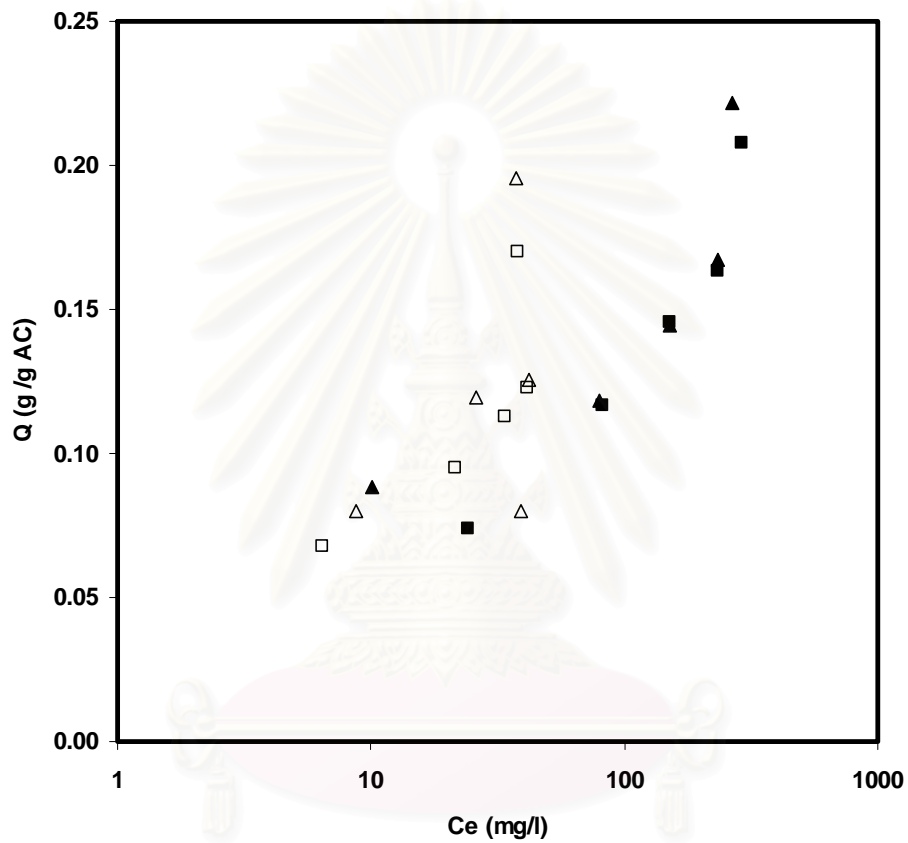


รูปที่ 5.9 เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR และ

COCO OR ในการดูดซับไพรีดีน

สัญลักษณ์: การดูดซับ ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

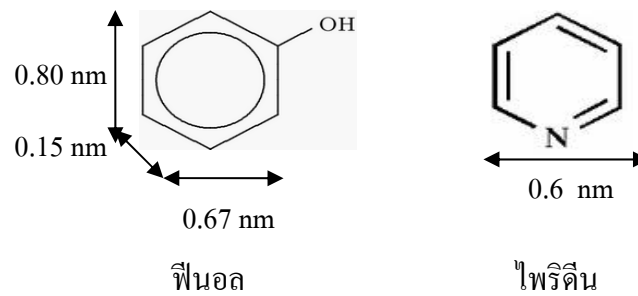
การคายซับ □ CAL OR และ △ COCO OR



รูปที่ 5.10 เส้นไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR และ COCO OR ในการดูดซับฟีนอล

สัญลักษณ์: การดูดซับ ■ CAL OR และ ▲ COCO OR

การคายซับ □ CAL OR และ △ COCO OR



รูปที่ 5.11 รูปร่างและขนาดของโมเลกุลของฟีนอลและไพริดีน

จากรูปที่ 5.9 ความเข้มข้นของไพริดีนที่ใช้ 100 - 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับ 0.25 กรัม พบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR มีการดูดซับสารละลายไพริดีนมากกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR จากสมบัติพื้นฐานของถ่านกัมมันต์พบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิดมีลักษณะไอโซเทอมแบบที่ 1 ซึ่งรูพรุนมีลักษณะเป็นแบบรูพรุนระดับไมโคร (Micropore) ส่วนโมเลกุลของไพริดีนตามรูปที่ 5.11 มีขนาด 0.6 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นไพริดีนจึงสามารถเข้าไปในรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ได้ อนึ่งถ่านกัมมันต์ COCO OR มีความกว้างเฉลี่ยของรูพรุน (pore width) 0.5920 นาโนเมตร ซึ่งมีความกว้างน้อยกว่า CAL OR ที่มีความกว้างเฉลี่ยของรูพรุน 0.7777 นาโนเมตร จากเอ็ม พี พล็อต (MP-plot) ช่วงการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่า COCO OR มีจำนวนรูพรุนขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางแคบมากกว่า จึงทำให้ COCO OR ดูดซับไพริดีนได้มากกว่า CAL OR อนึ่งเมื่อเปรียบเทียบการคายซับในน้ำของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่ามีการคายซับน้อยมาก แต่ถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR คายซับได้มากกว่า CAL OR เนื่องจากสามารถดูดซับไพริดีนได้มากกว่าและการดูดซับระหว่างไพริดีนกับ COCO OR เป็นการดูดซับด้วยแรงทางกายภาพเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้น ถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดไม่สามารถคายซับไพริดีนได้หมดและยังคงหลงเหลืออยู่ในถ่านกัมมันต์

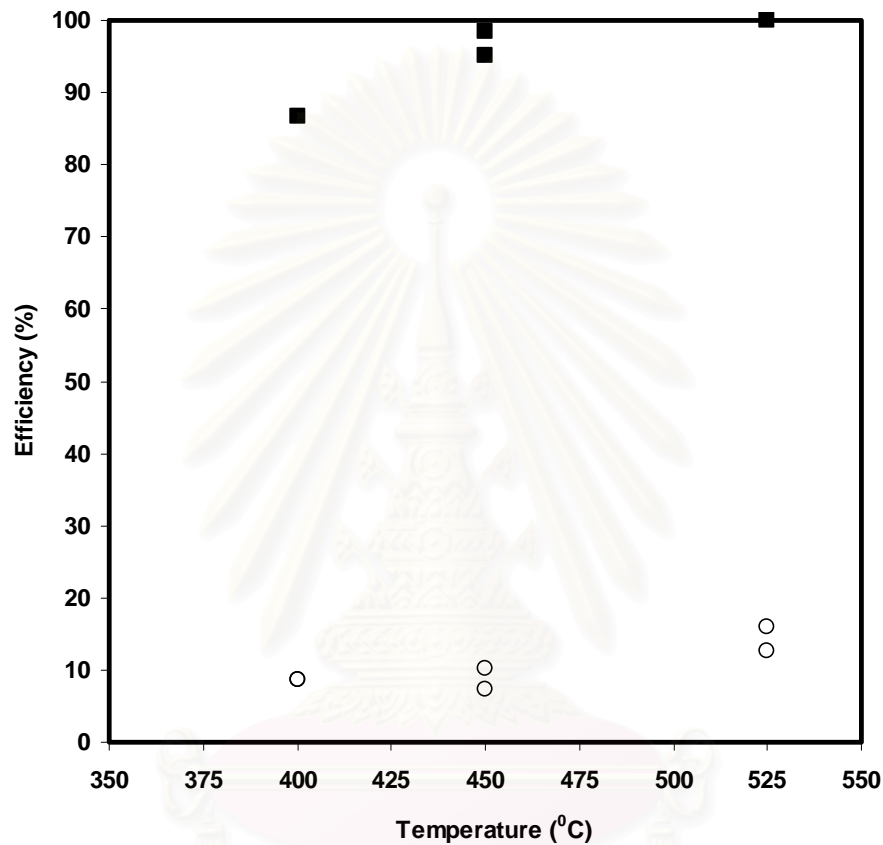
จากรูปที่ 5.10 ซึ่งใช้ความเข้มข้นของฟีนอลที่ใช้ 100 - 500 มิลลิกรัมต่อลิตรและน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.25 กรัม พบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้ง 2 ชนิด มีการดูดซับฟีนอลได้เกือบเท่ากัน จากสมบัติพื้นฐานของถ่านกัมมันต์ พบว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าทั้งสองชนิดมีไอโซเทอมแบบที่ 1 ซึ่งรูพรุนมีลักษณะเป็นแบบรูพรุนระดับไมโคร ตามรูปที่ 5.11ขนาดโมเลกุลของฟีนอลมีขนาด 0.8 นาโนเมตร ซึ่งโมเลกุลของฟีนอลมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าที่จะเข้าไปดูดซับในรูพรุนของ COCO OR ที่มีปริมาณและความกว้างเฉลี่ยของรูพรุนมากที่สุดอยู่ที่ 0.6 นาโนเมตร ดังนั้นเมื่อพิจารณาในเรื่องของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL OR จึงดูดซับฟีนอลได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR เมื่อพิจารณาในเรื่องพื้นที่ผิวและสมบัติทางเคมีบนผิวของถ่านกัมมันต์

พบว่า พื้นที่ผิวของ CAL OR มีมากกว่า COCO OR เล็กน้อย เมื่อพื้นที่ผิวมากการดูดซับฟีนอลจึงมากขึ้นด้วย ในแง่ของคุณสมบัติทางเคมีบนผิวของถ่านกัมมันต์ CAL OR มีพื้นที่ผิวที่มีความเป็นกรด และ COCO OR มีพื้นที่ผิวที่มีความเป็นเบส ดังนั้นการดูดซับฟีนอลที่มีความเป็นกรดอ่อนสามารถดูดซับได้ดีบนพื้นที่ผิวที่มีความเป็นเบสของถ่านกัมมันต์ COCO OR ได้ดีกว่า CAL OR การดูดซับฟีนอลบนถ่านกัมมันต์มีการดูดซับแบบเป็นการให้และรับอิเล็กตรอน (Electron donor-acceptor) โดยที่ หมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสบนผิวของถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนและวงแหวนอะโรมาติกของฟีนอลทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน อนึ่งเมื่อเปรียบเทียบการคายซับในน้ำของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าการคายซับที่น้อยมากแสดงว่าถ่านกัมมันต์ไม่สามารถคายซับฟีนอลได้หมดและยังคงหลงเหลืออยู่ในถ่านกัมมันต์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.3 สภาพที่เหมาะสมที่ใช้ในการสลายตัวของไพรีดีนหรือฟีนอลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

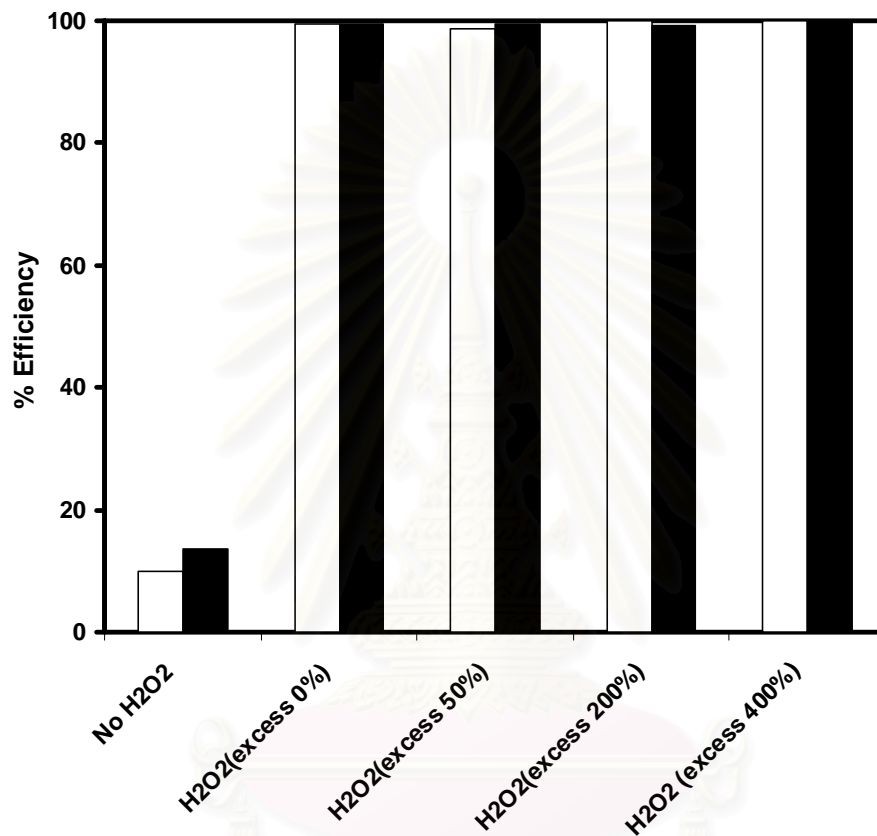


รูปที่ 5.12 การสลายตัวของไพรีดีนที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส

ความดัน 25 เมกะปาสกาล (MPa) เป็นเวลา 60 นาที

สัญลักษณ์: ■ เต็มสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ

○ ไม่เต็มสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 5.13 การสลายตัวของฟีนอลที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล (MPa) เป็นเวลา 60 นาที

สัญลักษณ์ : ■ 400 องศาเซลเซียส
□ 450 องศาเซลเซียส

5.3.1 ผลกระทบจากน้ำอุณหภูมิเหนือวิกฤต

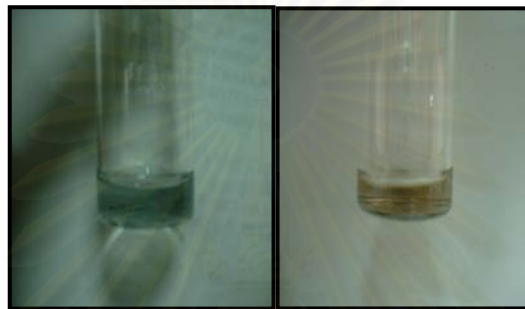
รูปที่ 5.12 แสดงผลการสลายตัวของไพรีดีนที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 7%w/v โดยใช้เทคนิคสถานะน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water) ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิที่ใช้คือ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าในกรณีที่โมเดมิสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การสลายตัวของไพรีดีนจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เพราะที่อุณหภูมิสูงขึ้น น้ำที่อยู่ในสถานะเหนือจุดวิกฤตสามารถละลายเข้ากับไพรีดีนได้ดีขึ้น และบางส่วนของไพรีดีนจะถูกออกซิไดซ์ไป ดังรูปที่ 5.14 จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียสในสถานะที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สีของไพรีดีนจะมีสีเหลืองอ่อน และเปลี่ยนไปเป็นสีชมพูที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส หนึ่งในปี 1994 Katritzky และ Barcock (A. sudhir N.V.K., A. martin, Chemical Engineering Science 54, 1999) ได้รายงานไว้ว่าในสถานะน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water, SCW) โดยไม่ใช้ออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยา ไพรีดีนจะไม่เกิดการสลายตัว แต่จากรูปที่ 5.12 พบว่าประสิทธิภาพในการสลายตัวของไพรีดีนมีไม่เกิน 15% ในทุกช่วงอุณหภูมิ สาเหตุอาจเกิดจากเมื่อทำการดูดอากาศออกจากท่อปฏิกิริยา อาจยังมีออกซิเจนหลงเหลืออยู่ในระบบ หรืออาจมีก๊าซออกซิเจนละลายอยู่ในน้ำดีไอออไนซ์ (de-ionized water) จึงทำให้น้ำเหนือภาวะวิกฤตที่ไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถแตกสลายไพรีดีนได้เล็กน้อย ซึ่งต่างจากที่ Katritzky และ Barcock ได้รายงานไว้



รูปที่ 5.14 สีของไพรีดีนที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยากับน้ำภายใต้สถานะเหนือภาวะวิกฤตโดยไม่เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ตามลำดับจากซ้ายไปขวา

รูปที่ 5.13 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวฟินอลที่ความเข้มข้น 2.22 % w/v โดยใช้เทคนิคสถานะน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water) ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่

ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิที่ใช้คือ 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการสลายตัวของฟินอลจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 9.96% เป็น 13.70 % ตามลำดับ ดังเช่นในกรณีของไพรีดีน สาเหตุอาจเกิดการมีออกซิเจนหลงเหลืออยู่ภายในระบบหลังจากที่ได้ทำการดูดอากาศออกจากท่อปฏิกิริมาแล้ว หรือมีก๊าซออกซิเจนอาจจะละลายอยู่ในน้ำดีไอออไนซ์ (de-ionized water) จากรูปที่ 5.15 จะเห็นได้ว่าสีของสารละลายเปลี่ยนไปเมื่อเปรียบเทียบกับสีของฟินอลเริ่มต้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 และ 450 องศาเซลเซียส สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากไร้สีไปเป็นสีฟ้าและสีเหลืองเข้ม ตามลำดับ



รูปที่ 5.15 สีของฟินอลที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยากับน้ำในภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที ตามลำดับ จากซ้ายไปขวา

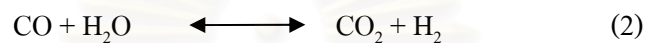
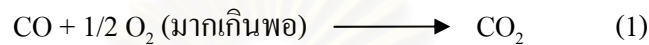
5.3.2 ผลกระทบจากสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

สมการการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของไพรีดีนโดยเติมปริมาณสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิน stoichiometric 10 % ในการทำปฏิกิริยา แสดงได้ดังนี้



จากรูปที่ 5.12 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การสลายตัวของไพรีดีนโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา พบว่ามีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเกือบ 100% ในรูปที่ 5.16 สีของสารไพรีดีนที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เปลี่ยนจากใสไม่มีสีไปเป็นสีเหลืองอ่อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นไปเป็น 450 และ 525 องศาเซลเซียส พบว่าสีเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนไปเป็นใสไม่มีสี และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซไนโตรเจน (N_2) เหตุผลคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนอยู่ในสภาวะอุณหภูมิเหนือวิกฤต ความหนาแน่นและการแพร่ของน้ำจะอยู่ในสภาวะกึ่งของแข็งและกึ่งของเหลวและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถ

แตกตัวได้ง่ายกลายเป็นไฮดรอกซิล เรดิคัล (OH radicals) ดังนั้นการออกซิเดชันของไพรีนจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในสถานะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ ดังนั้นไพรีนจึงสามารถแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลเล็กๆได้ จากผลการทดลองพบก๊าซภายหลังการทำปฏิกิริยาคือ ก๊าซไฮโดรเจน (H_2), ก๊าซมีเทน (CH_4), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซไนโตรเจน (N_2) หนึ่งอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะพบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น และก๊าซออกซิเจน (O_2) ที่เกิดขึ้นภายหลังการทำปฏิกิริยาเกิดจากการแตกตัวของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

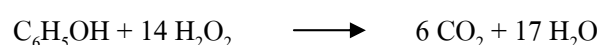


จากสมการข้างต้น สามารถอธิบายได้ว่า ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาเกิดได้จากปฏิกิริยาอวเทอร์ แก๊ส ชิฟ (water-gas shift) ตามสมการที่ 2 และก๊าซมีเทนเกิดได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันตามปฏิกิริยาที่ 3

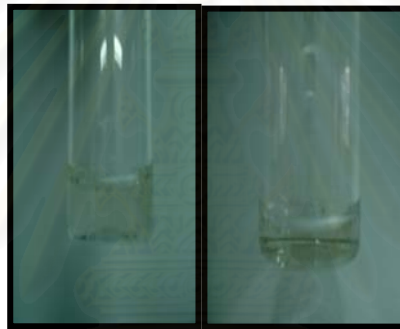


รูปที่ 5.16 สีของไพรีนที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะออกซิเดชัน ในกรณีที่เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยใช้อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต (SCWO) ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ตามลำดับ จากซ้ายไปขวา

ในทำนองเดียวกันข้างต้นสมการการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของฟีนอลโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยา แสดงได้ดังนี้



รูปที่ 5.13 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของฟินอลระหว่างอุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยาพบว่า การสลายตัวของฟินอลจะมากขึ้นเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ อนึ่งถ้าทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ให้มากขึ้นพอเป็น 8, 10, 15 และ 18 %wt ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ระหว่างกลางที่ได้จากการสลายตัวของฟินอล ผลิตภัณฑ์เหลวที่เก็บได้หลังการทำปฏิกิริยามีลักษณะใสและฟินอลจะสลายตัวได้หมดที่ 400 องศาเซลเซียส ภายหลังจากการทำปฏิกิริยา พบว่าผลิตภัณฑ์ระหว่างกลาง (Intermediate products) ซึ่งมีสถานะเป็นของเหลวคือ ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) และ แคตทีซอร์ (Catechol) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซออกซิเจน (O_2) ส่วนเกิน อนึ่งที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะพบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) น้อยมาก



รูปที่ 5.17 สีของฟินอล ที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะออกซิเดชันในกรณีที่เคยมีสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยใช้อุณหภูมิเหนือน้ำวิกฤต (SCWO) ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที จากซ้ายไปขวา ตามลำดับ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.3.3 เวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ตารางที่ 5.3 การสลายตัวของไพรีดีนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 7 %w/v อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาลโดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที

เวลา (นาที)	การสลายตัวไพรีดีน (%)
15	99.60
30	99.80
45	99.92
60	99.97

ตารางที่ 5.4 การสลายตัวของฟีนอลที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.2 %w/v อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล โดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที

เวลา (นาที)	การสลายตัวฟีนอล (%)
15	99.87
30	99.88
45	99.89
60	99.98

ตารางที่ 5.3 เปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการสลายตัวไพรีดีน พบว่าเมื่อเวลานานขึ้น การสลายตัวของไพรีดีนจะเกิดได้ดีขึ้น ก๊าซที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาก็คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซออกซิเจน (O₂) และก๊าซไนโตรเจน (N₂) เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้นสีที่สังเกตได้จะเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนไปเป็นใสขึ้น

ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการสลายตัวฟีนอล พบว่าเมื่อเวลานานขึ้นการสลายตัวของฟีนอลจะเกิดได้มากขึ้น ก๊าซที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาก็คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซออกซิเจน (O_2) เมื่อใช้เวลานานในการเกิดปฏิกิริยาดำๆ สีของสารละลายจะมีสีเหลืองอ่อน แต่เมื่อใช้เวลานานขึ้น สีจะเปลี่ยนไปเป็นใสไม่มีสี

5.4 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดินหรือฟีนอลโดยใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (Supercritical water oxidation)

ตารางที่ 5.5 เปรียบเทียบสมบัติที่ได้จากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ CAL ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดินโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาลโดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

CAL	เริ่มต้น	RE 1	RE 2
พื้นที่ผิวจำเพาะ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	998.1	933.5	959.2
ปริมาตรรูพรุนระดับไมโคร [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.376	0.375	0.401
ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.516	0.511	0.543
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนโดยเฉลี่ย [nm]	2.070	2.188	2.263
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนระดับไมโครโดยเฉลี่ย [nm]	0.778	0.812	0.839
น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ (%)	100%	87.2%	90.2% *
ค่าความสามารถในการดูดซับ (g/g)	0.154	0.188	0.125
ประสิทธิภาพในการคืนสภาพ (%)	100%	122%	81%

*เปรียบเทียบกับคาร์บอนกัมมันต์ครั้งที่ 1 (RE 1)

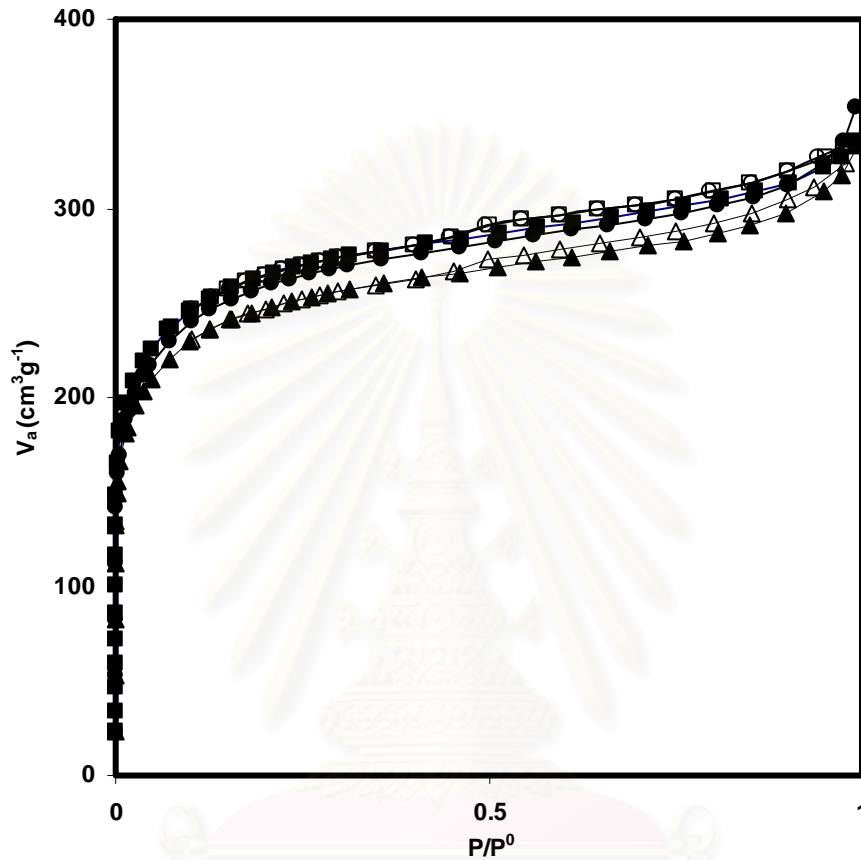
5.4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะหลังการคืนสภาพ

ในตารางที่ 5.5 ถ่านกัมมันต์ทางการค้าของ CAL ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดินเมื่อผ่านการคืนสภาพโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตในครั้งแรก พบว่าพื้นที่ผิวลดลงจาก 998.1 ไปเป็น 933.5 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อผ่านการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตในครั้งที่สองมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 959.2 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากหลังจากผ่านการคืนสภาพแล้วอาจมีสาร

ตัวกลางเกิดไปจุดตันตรงปากรูพรุนของถ่านกัมมันต์หลังจากการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำให้พื้นผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการคืนสภาพมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ส่วนถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิ่มตัวด้วยไพรีดิน ในรูปที่ 5.18 เป็นรูปของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL เริ่มต้น และผ่านการคืนสภาพ 2 ครั้ง พบว่า หลังจากการคืนสภาพ ถ่านกัมมันต์ยังคงมีลักษณะเป็น เส้นไอโซเทอมแบบที่ 1 (เมื่อแบ่งตามเส้นไอโซเทอมตามระบบ IUPAC) ยังคงมีรูพรุนโดยส่วนใหญ่เป็นรูพรุนระดับไมโคร พบ hysteresis loop กว้างมากขึ้น รูพรุนขนาดระดับเมโซเพิ่มมากขึ้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



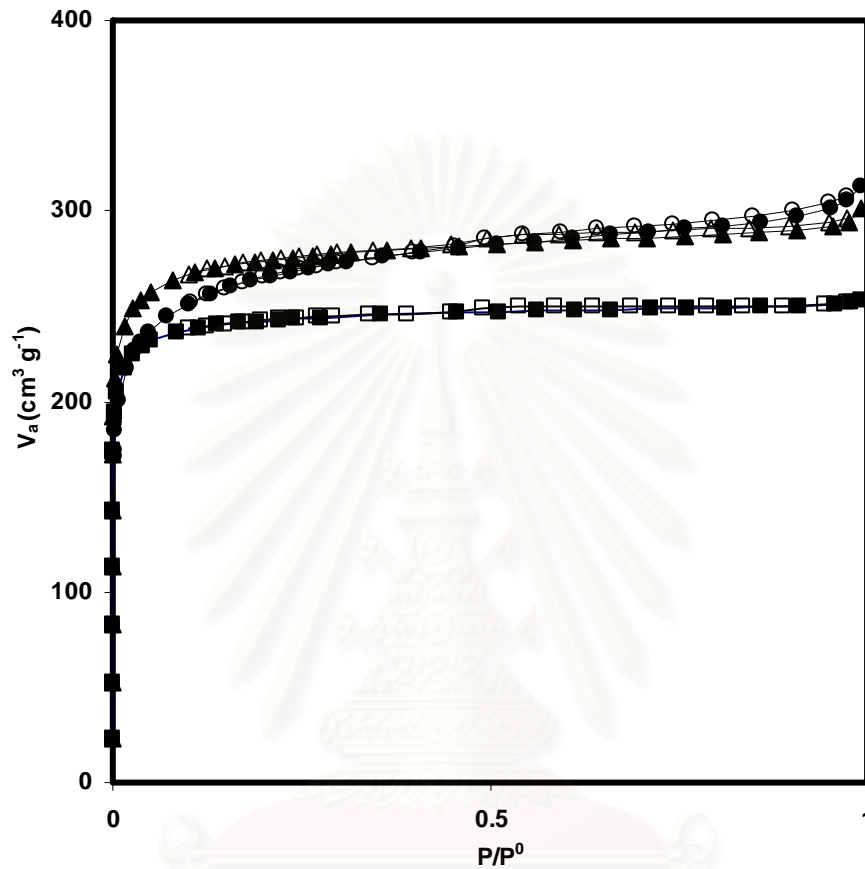
รูปที่ 5.18 ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมพัลส์ด้วยไฟรีดิวซ์กับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (CAL OR), ■ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, □ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1) ▲ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, △ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2) ● เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, ○ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยการคืนสภาพใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

ตารางที่ 5.6 สมบัติที่ได้จากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ COCO ที่อิ่มตัวด้วยสารละลายไพรีดีนโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

COCO	เริ่มต้น	RE 1	RE 2
พื้นที่ผิวจำเพาะ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	950.0	1082.4	1006.0
ปริมาตรรูพรุนระดับไมโคร [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.298	0.424	0.405
ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.391	0.464	0.483
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน โดยเฉลี่ย [nm]	1.65	1.72	1.92
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนระดับไมโคร โดยเฉลี่ย [nm]	0.592	0.659	0.726
น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ (%)	100.0%	95.0%	96.1% *
ค่าความสามารถในการดูดซับ (g/g)	0.207	0.142	0.140
ประสิทธิภาพในการคืนสภาพ (%)	100%	69%	68%

*เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ครั้งที่ 1 (RE 1)

ตามตารางที่ 5.6 พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้น หลังจากการคืนสภาพครั้งแรกมีพื้นที่ผิวจำเพาะคือ 1082.4 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่สองมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1006.0 ตารางเมตรต่อกรัม การคืนสภาพโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตต้องใช้ความดันสูงมาก ดังนั้นการที่พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นอาจเกิดจากรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ที่เคยอุดตันอยู่ได้เปิดออกและยังพบว่าอาจเกิดรอยร้าวตรงผิวของถ่านกัมมันต์ (Microfissures) ทำให้ถ่านกัมมันต์ COCO มีรูพรุนเพิ่มขึ้น ดังนั้นถ่านกัมมันต์ COCO จึงมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้นดิน ในรูปที่ 5.19 เป็นรูปของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO เริ่มต้น และผ่านการคืนสภาพ 2 ครั้ง พบว่า หลังจากการคืนสภาพ ถ่านกัมมันต์ยังคงมีลักษณะเป็น เส้นไอโซเทอมแบบที่ 1 (เมื่อแบ่งตามเส้นไอโซเทอมตามระบบ IUPAC) ยังคงมีรูพรุนโดยส่วนใหญ่เป็นรูพรุนระดับไมโคร พบ hysteresis loop กว้างมากขึ้น รูพรุนขนาดระดับเมโซเพิ่มมากขึ้น



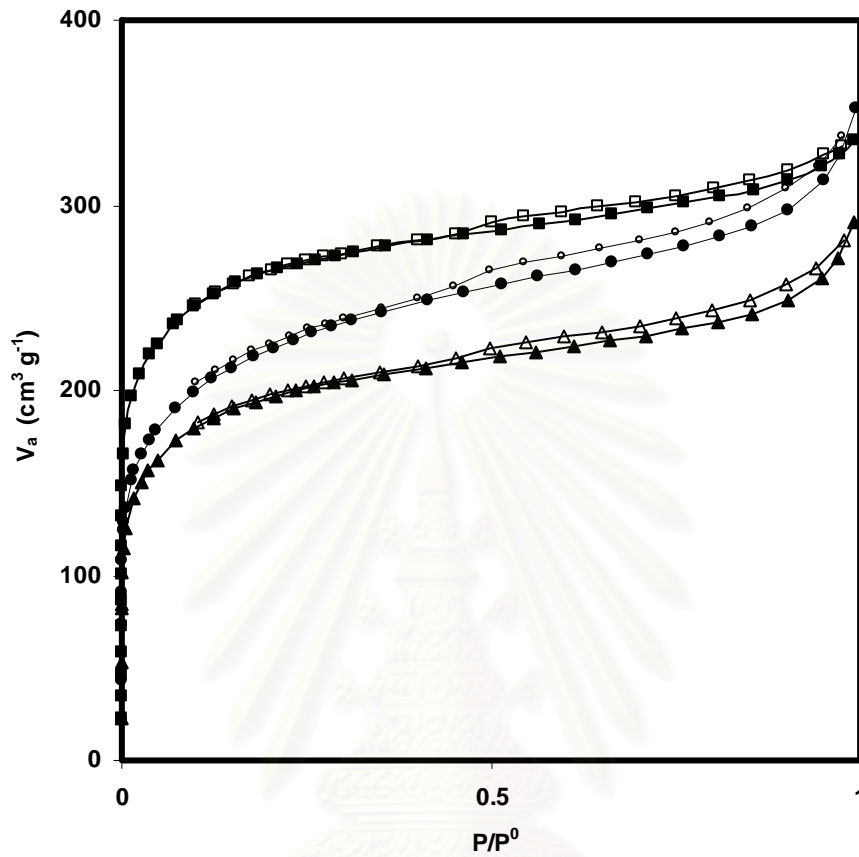
รูปที่ 5.19 ไอโซเทอมของการดูดซับ และการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมด้วยไพรีนกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ COCO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (COCO OR) ■ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, □ เส้นไอโซเทอมของการคายซับผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1) ▲ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, △เส้นไอโซเทอมของการคายซับ และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2) ●เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, ○เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยการคืนสภาพใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

ตารางที่ 5.7 เปรียบเทียบสมบัติที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ CAL ที่อ้อมตัวด้วยฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาลโดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

CAL	เริ่มต้น	RE 1	RE 2
พื้นที่ผิวจำเพาะ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	998.1	725.2	801.7
ปริมาตรรูพรุนระดับไมโคร [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.376	0.282	0.583
ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.516	0.448	0.324
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนโดยเฉลี่ย [nm]	2.070	2.473	2.683
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนระดับไมโครโดยเฉลี่ย [nm]	0.778	0.831	0.884
น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ (%)	100%	86.7%	96.5%*
ค่าความสามารถในการดูดซับ (g/g)	0.176	0.172	0.163
ประสิทธิภาพในการคืนสภาพ (%)	100%	98%	93%

*เปรียบเทียบกับคาร์บอนกัมมันต์ครั้งที่ 1 (RE 1)

ในตารางที่ 5.7 ถ่านกัมมันต์ทางการค้าของ CAL ที่อ้อมตัวด้วยฟีนอลเมื่อผ่านการคืนสภาพโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตในครั้งแรก พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 998.1 ไปเป็น 725.2 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อผ่านการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตในครั้งที่สองมีพื้นที่ผิวจำเพาะเหลือ 801.7 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากหลังจากผ่านการคืนสภาพครั้งแรกอาจมีสารตัวกลางเกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาเกิดไปอุดตันตรงปากรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ดังนั้นจึงทำให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการคืนสภาพครั้งแรกมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ส่วนถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ในรูปที่ 5.20 เป็นรูปของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL เริ่มต้น และผ่านการคืนสภาพ 2 ครั้ง พบว่า หลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ยังคงมีลักษณะเป็น เส้นไอโซเทอมแบบที่ 1 (เมื่อแบ่งตามเส้นไอโซเทอมตามระบบ IUPAC) ยังคงมีรูพรุนโดยส่วนใหญ่เป็นรูพรุนระดับไมโคร พบ hysteresis loop กว้างมากขึ้น รูพรุนขนาดระดับเมโซเพิ่มมากขึ้น



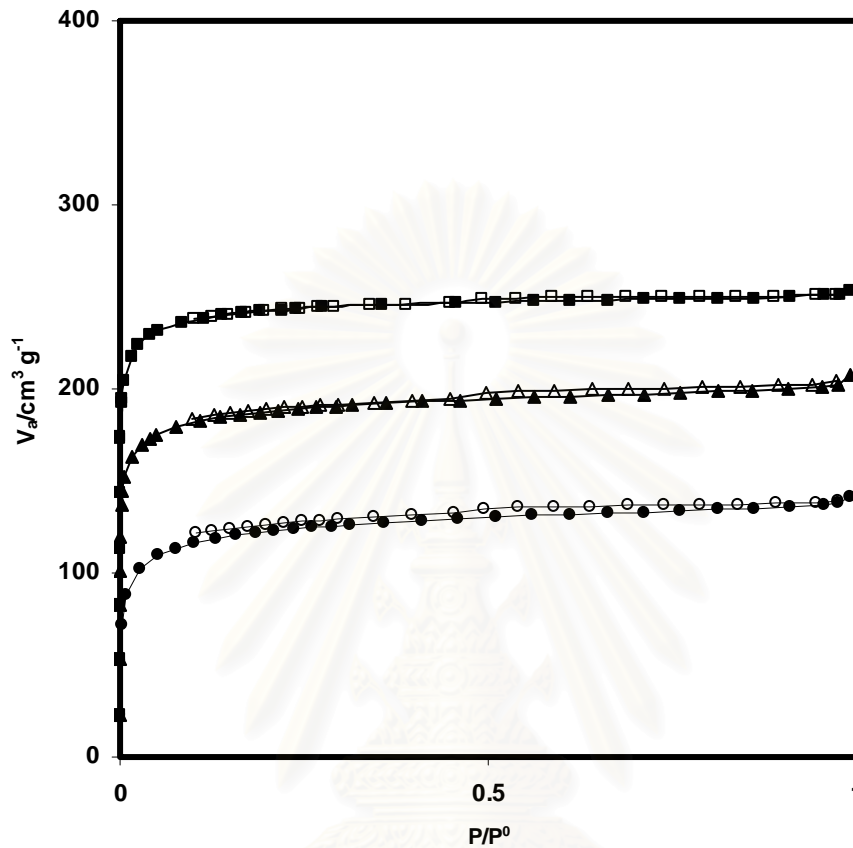
รูปที่ 5.20 ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยฟีนอลกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยถ่านกัมมันต์ CAL ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (CAL OR) ■ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, □ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1) ▲ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, △ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2) ● เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, ○ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล โดยการคืนสภาพใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

ตารางที่ 5.8 เปรียบเทียบสมบัติที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ COCO ที่อิมตัวด้วยฟีนอล โดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

COCO	เริ่มต้น	RE 1	RE 2
พื้นที่ผิวจำเพาะ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	950.0	742.3	469.4
ปริมาตรรูพรุนระดับไมโคร [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.298	0.290	0.187
ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.391	0.321	0.217
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน โดยเฉลี่ย [nm]	1.647	1.730	1.852
เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนระดับไมโคร โดยเฉลี่ย [nm]	0.592	0.688	0.770
น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ (%)	100%	81.4%	90.2%
ค่าความสามารถในการดูดซับ (g/g)	0.184	0.146	0.177
ประสิทธิภาพในการคืนสภาพ (%)	100%	79%	96%

*เปรียบเทียบกับการคืนสภาพครั้งที่ 1 (RE 1)

ในตารางที่ 5.8 พบว่ามีพื้นที่ผิวลดลงอย่างมาก จากการคืนสภาพครั้งแรก ซึ่งเดิมเคยมีพื้นที่ผิว 950.0 ไปเป็น 742.3 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่สองมีพื้นที่ผิวเป็น 469.4 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากถ่านกัมมันต์ COCO มีพื้นที่ผิวเป็นเบสเมื่อดูดซับด้วยฟีนอลที่มีความเป็นกรดอ่อน อำนาจที่ใช้ในการดูดซับเป็นแรงทางเคมี การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO จะยากกว่าของ CAL ที่มีอำนาจในการดูดซับโดยส่วนใหญ่ใช้แรงทางกายภาพเนื่องจากผิวของถ่านกัมมันต์ CAL มีฤทธิ์เป็นกรด และลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ COCO โดยส่วนใหญ่เป็นรูพรุนระดับไมโครซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางแคบมากกว่า เมื่อผ่านการคืนสภาพโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตทั้งสองครั้งจึงทำให้ผลิตภัณฑ์ตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาเกิดการอุดตันบนรูพรุนของถ่านกัมมันต์ COCO คิน ในรูปที่ 5.21 เป็นรูปของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO เริ่มต้น และผ่านการคืนสภาพ 2 ครั้ง พบว่า หลังจากการคืนสภาพ ถ่านกัมมันต์ยังคงมีลักษณะเป็นเส้นไอโซเทอมแบบที่ 1 (เมื่อแบ่งตามเส้นไอโซเทอมตามระบบ IUPAC) ยังคงมีรูพรุนโดยส่วนใหญ่เป็นรูพรุนระดับไมโคร พบ hysteresis loop กว้างมากขึ้น รูพรุนขนาดระดับเมโซเพิ่มมากขึ้น



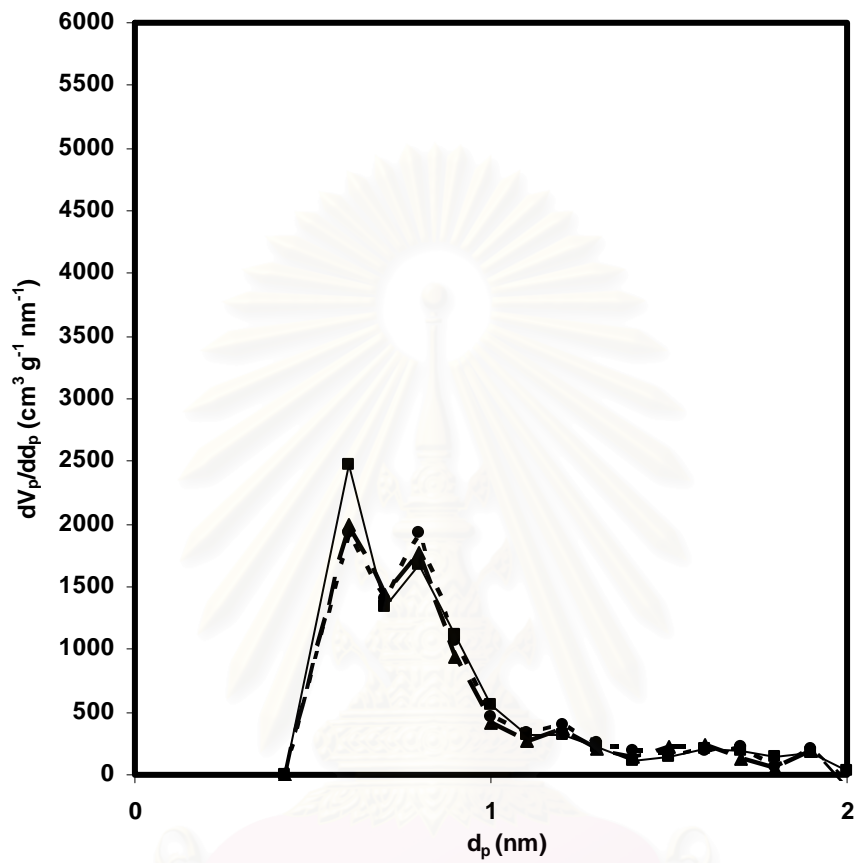
รูปที่ 5.21 ไอโซเทอมของการดูดซับ และการคายซับของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมพัลด้วยฟีนอลกับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์ COCO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ (COCO OR) ■ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, □ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1) ▲ เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, △ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ และผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2) ● เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ, ○ เส้นไอโซเทอมของการคายซับ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล โดยการคืนสภาพใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที

5.4.2 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเล็กหลังการคืนสภาพ

รูปที่ 5.22 แสดงกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ CAL ที่ อิ่มตัวด้วยไพรดีน และรูปที่ 5.24 เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ CAL ที่อิ่มตัวด้วยฟินอล จากกราฟทั้ง 2 พบว่าปริมาตรรูพรุนระดับไมโครมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้าเริ่มต้น (CAL OR) ซึ่งปริมาตรของรูพรุนในช่วงเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 0.6 นาโนเมตรมีค่าลดลงมาก และจะเห็นได้อย่างชัดเจนในถ่านกัมมันต์ CAL ที่อิ่มตัวด้วยฟินอล เนื่องจากรูพรุนบางส่วนอาจเกิดการอุดตันจากผลิตภัณฑ์กึ่งกลาง ภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยา หนึ่งในระหว่างการคืนสภาพโดยใช้อุณหภูมิและความดันในช่วง เนื้อภาวะวิกฤตอาจทำให้เกิดการขยายขนาดของรูพรุนระดับไมโครให้มีความกว้างมากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนในช่วงเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 0.8 นาโนเมตรขึ้นไปจะมี ปริมาตรของรูพรุนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (CAL OR)

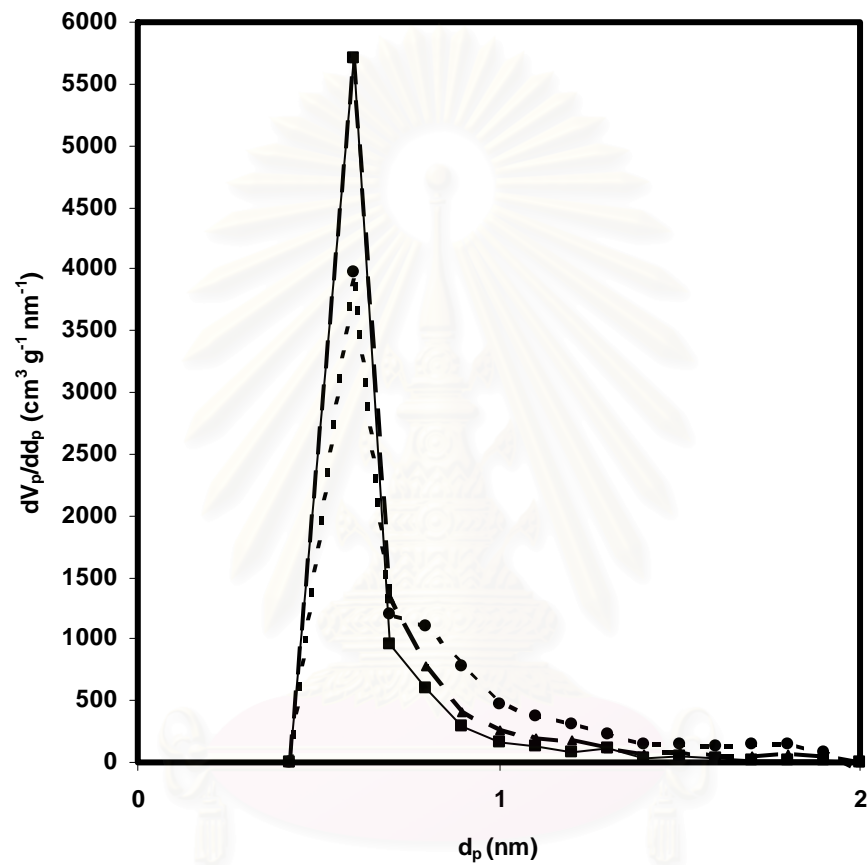
รูปที่ 5.23 เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์ COCO ที่ อิ่มตัวด้วยไพรดีน และรูปที่ 5.25 เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโคร ของถ่านกัมมันต์ COCO ที่อิ่มตัวด้วยฟินอล จากกราฟทั้ง 2 ชนิด พบว่าปริมาตรรูพรุนระดับไมโครมี แนวโน้มลดลงอย่างมากในช่วงเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 0.6 นาโนเมตรและเห็นได้ อย่างชัดเจนในถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยสารละลายฟินอลเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (COCO OR) อาจเกิดจากผลิตภัณฑ์กึ่งกลางที่เกิดขึ้นในระหว่างการคืนสภาพยังคงติดค้างอยู่ใน รูพรุนของถ่านกัมมันต์ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ดูดซับด้วยไพรดีนเมื่อผ่านการคืนสภาพ พบว่า ปริมาตรของรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขนาดเล็กที่มากกว่า 0.6 นาโนเมตรมี เพิ่มขึ้นเนื่องจากรูพรุนระดับไมโครของถ่านกัมมันต์เริ่มต้นอาจถูกทำลายไปบางส่วนใน ระหว่างการคืนสภาพจึงเปลี่ยนไปเป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



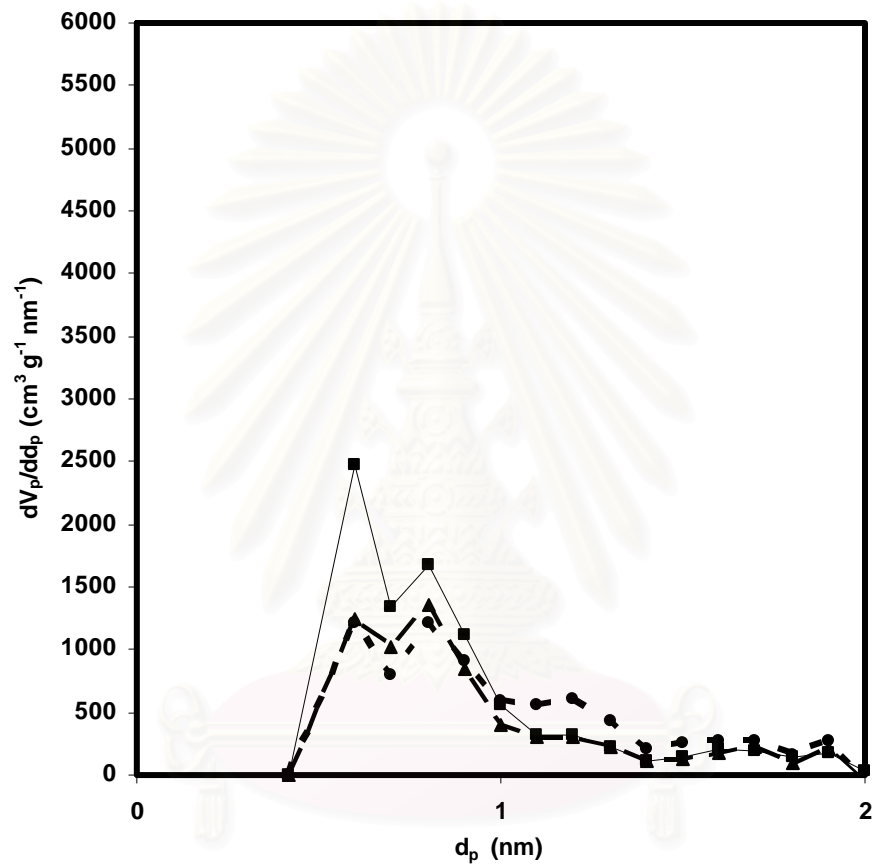
รูปที่ 5.22 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL หลังจากการดูดซับสารละลายไพรีดีน

สัญลักษณ์: ■ CAL OR, ▲ CAL RE1 และ ● CAL RE2



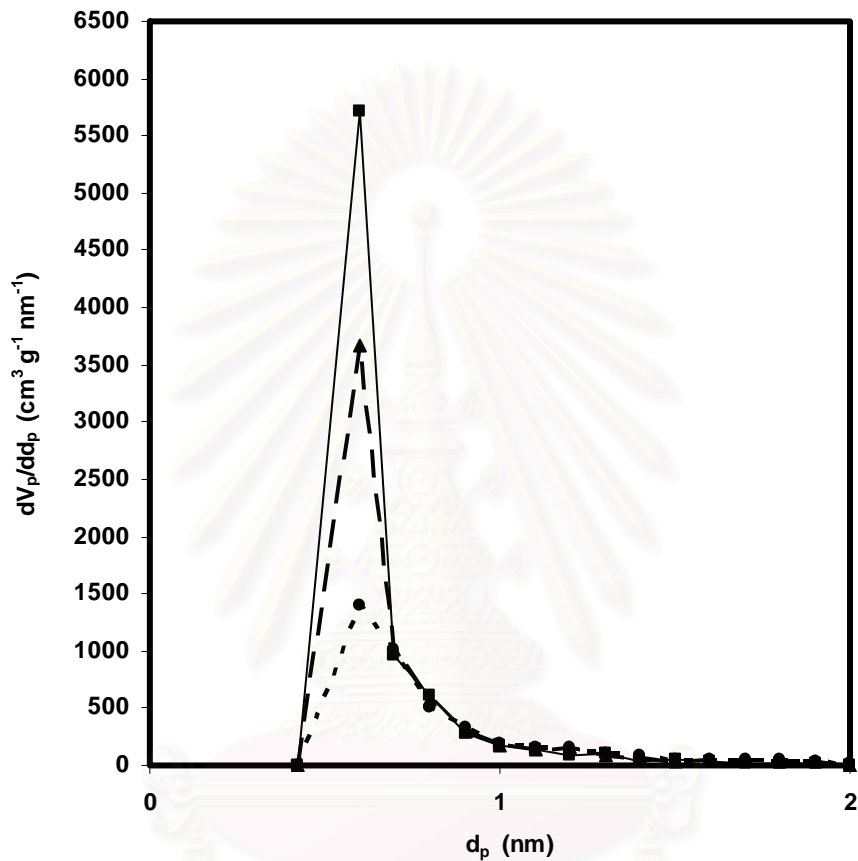
รูปที่ 5.23 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO หลังจากการดูดซับไฟรีดิน

สัญลักษณ์: ■ COCO OR, ▲ COCO RE1 และ ● COCO RE2



รูปที่ 5.24 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL หลังจากการดูดซับฟีนอล

สัญลักษณ์: ■ CAL OR, ▲ CAL RE1 และ ● CAL RE2



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5.25 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดไมโครของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO หลังจากการดูดซับฟินอล

สัญลักษณ์: ■ COCO OR, ▲ COCO RE1 และ ● COCO RE2

5.4.3 หมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์หลังการคืนสภาพ

ในกรณีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิมพัลด้วยไพริดีน รูปที่ 5.26 เป็นรูป FT-IR ของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ประกอบไปด้วย CAL OR, CAL RE1, CAL RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ หลังจากนำถ่านกัมมันต์ทางการค้าไปคืนสภาพด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (SCWO) โดยมีเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที เมื่อนำไปผ่านการคืนสภาพ ครั้งที่ 1 แล้วพบว่า มีหมู่คาร์บอนิลเกิดขึ้นที่เลขคลื่น 1733 cm^{-1} และเกิดการหายไปของหมู่ไฮดรอกซิลที่เคลื่อนที่อย่างอิสระที่เลขคลื่น 3600 cm^{-1} เมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 พบว่าหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่น 3600 cm^{-1} หายไปและมีหมู่ที่ 1400 และ 1700 cm^{-1} เกิดขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (CAL OR) อนึ่งเลขคลื่นต่างๆสามารถบอกหมู่ฟังก์ชันได้ดังนี้คือ

เลขคลื่น 1200 cm^{-1} คือ การยืด (stretching) ของ C-O-C และ C-O การงอ (bending) ใน

หมู่ไฮดรอกซิลของสารแอลกอฮอล์, ฟีนอล และคาร์บอกซิลิก

เลขคลื่น 1576 cm^{-1} คือ โมเลกุลาร์ของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring molecular),

การคอนจูเกตของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิลेट

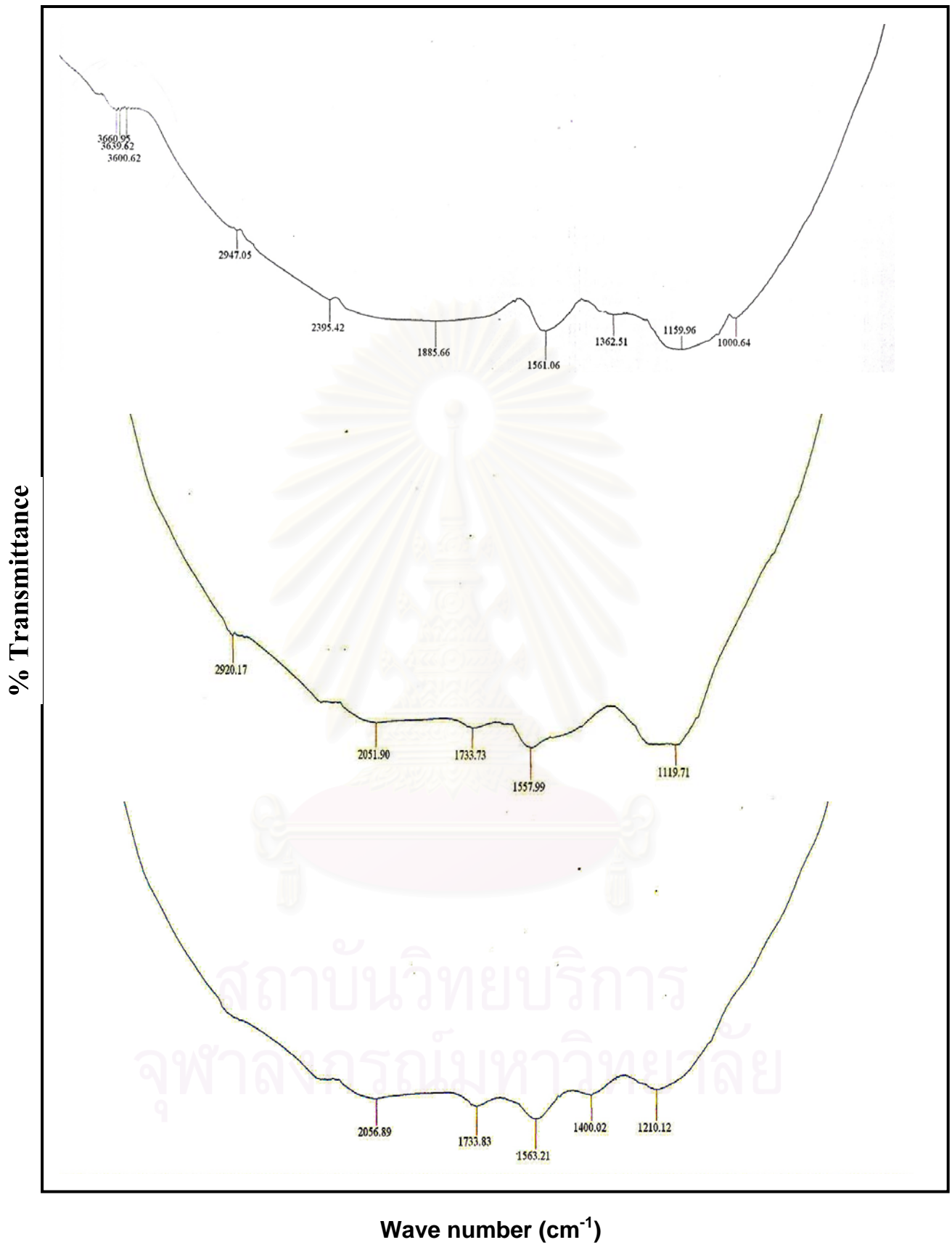
เลขคลื่น 1650 cm^{-1} คือ การยืดออกของหมู่โอเลฟิน (olefin C=C stretching band)

เลขคลื่น 3400 cm^{-1} คือ การยืดออกของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และการสั่นของหมู่ไฮดรอก

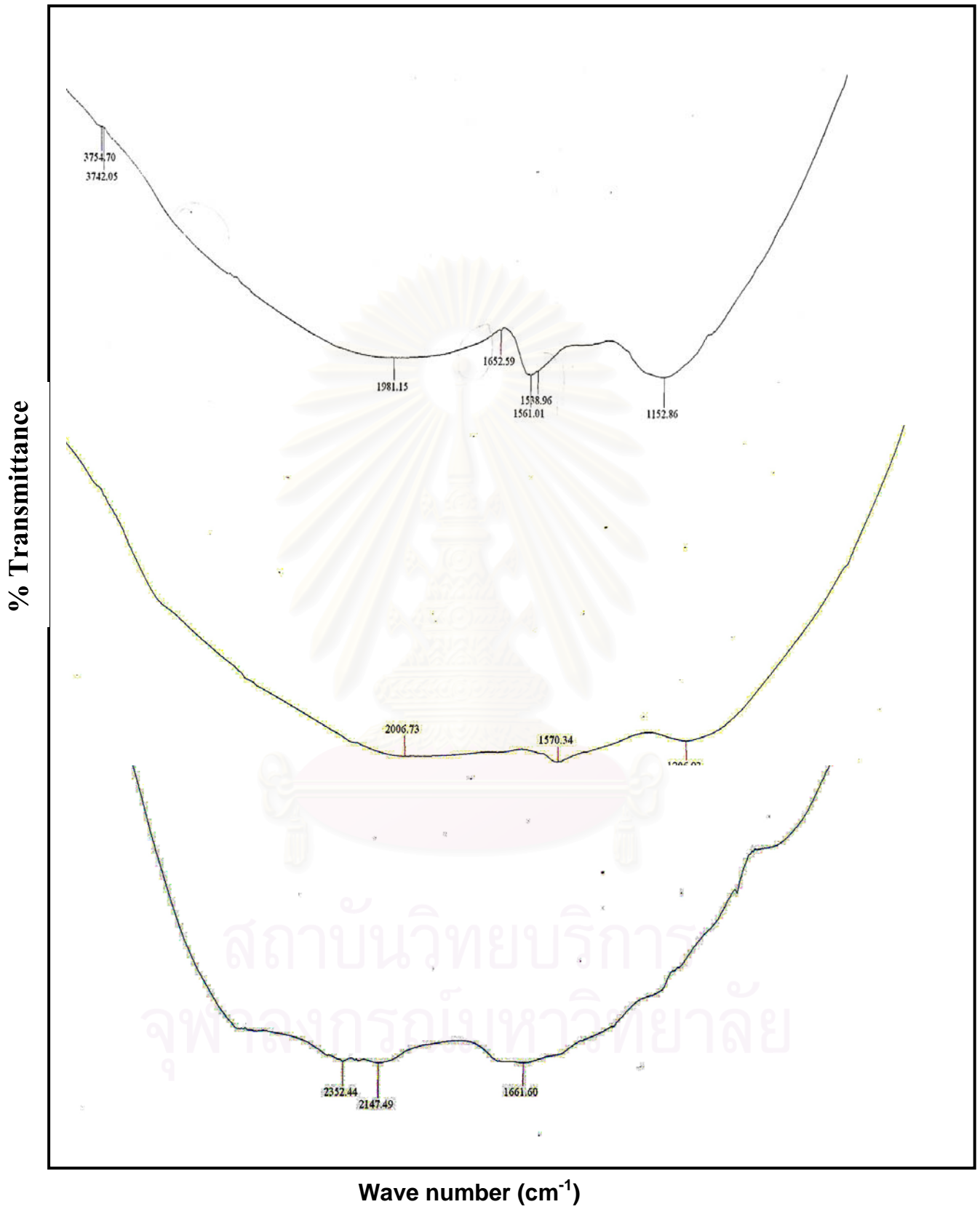
ซิลรวมถึงพันธะไฮโดรเจน

เลขคลื่น 3700 cm^{-1} คือ หมู่ไฮดรอกซิลที่เคลื่อนที่อย่างอิสระ (free OH group)

ในกรณีของสำหรับถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมพัลด้วยไพริดีน รูปที่ 5.27 คือรูป FT-IR ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR, COCO RE1, COCO RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ หลังจากนำถ่านกัมมันต์ไปคืนสภาพด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (SCWO) โดยมีเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสกาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที เมื่อนำไปผ่านการคืนสภาพครั้งแรกมีการหายไปของกลุ่มฟังก์ชันที่เลขคลื่นที่ 3700 , 1652 และ 1538 cm^{-1} การคืนสภาพครั้งที่สองมีเลขคลื่นที่ 2300 และ 1600 cm^{-1} เกิดขึ้น ส่วนเลขคลื่นที่ 3700 cm^{-1} หายไป เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (COCO OR) เลขคลื่นต่างๆบอกหมู่ฟังก์ชัน ได้ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น ได้ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น



รูปที่ 5.26 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมมูด้วยไพรีดีน CAL OR, CAL RE1, CAL RE2
จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ

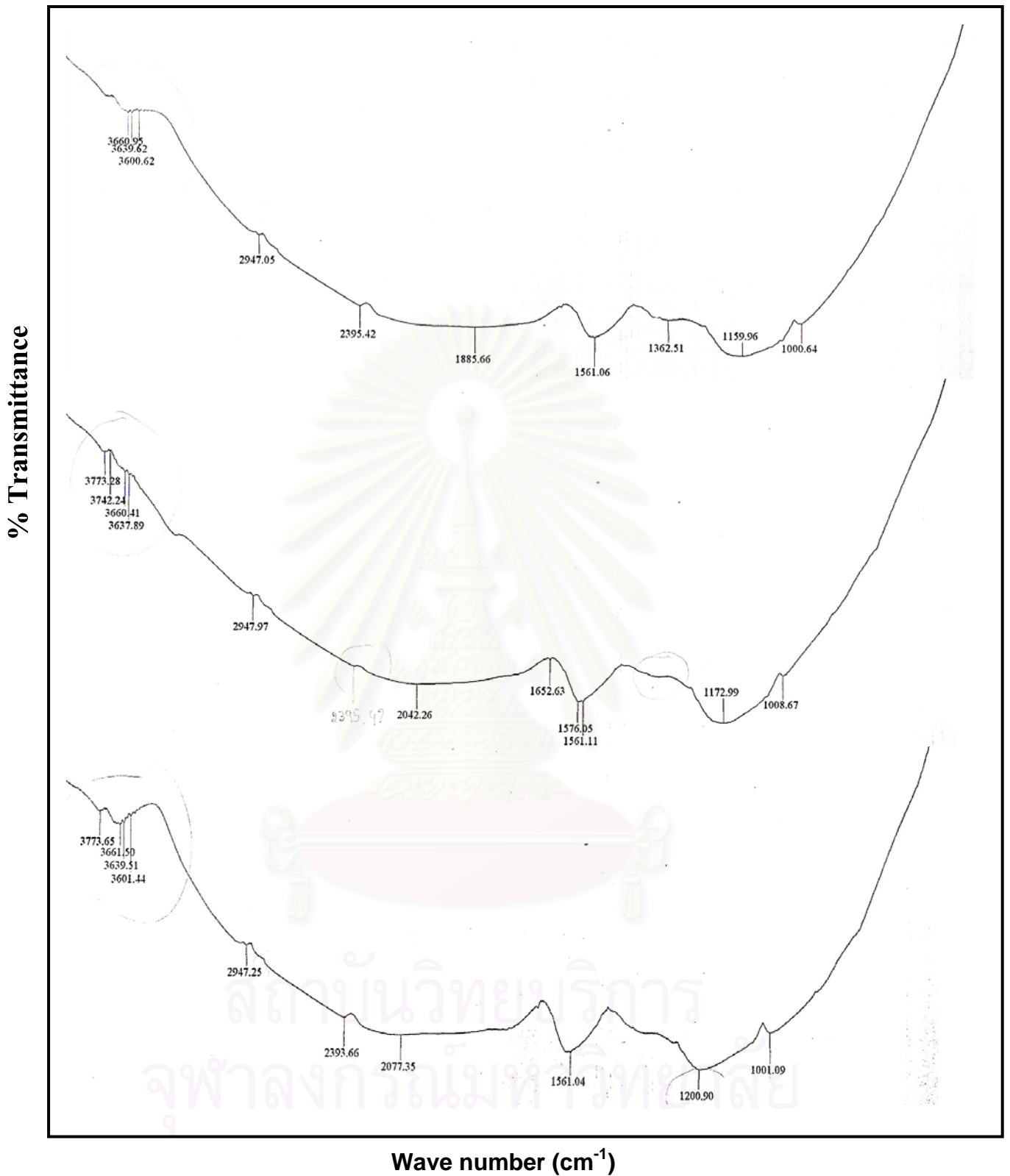


รูปที่ 5.27 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมมูด้วยไพรีดีน COCO OR, COCO RE1 และ COCO RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ

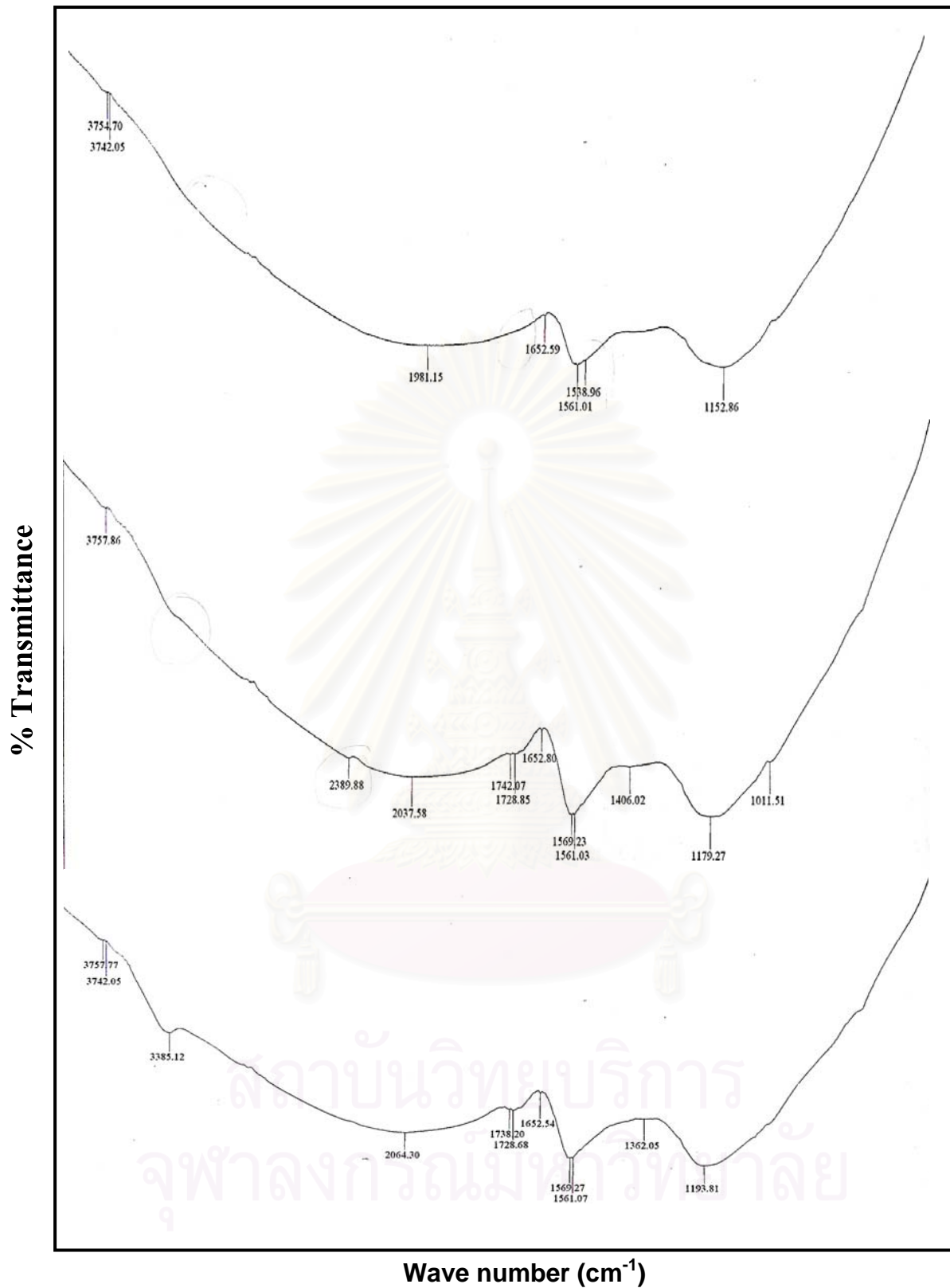
ในกรณีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิมตัวด้วยฟินอล รูปที่ 5.28 เป็นรูป FT-IR ของถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ประกอบไปด้วย CAL OR, CAL RE1, CAL RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ หลังจากนำถ่านกัมมันต์ทางการค้าไปคืนสภาพด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (SCWO) โดยมีเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที เมื่อนำไปผ่านการคืนสภาพ ครั้งที่ 1 พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันเกิดขึ้นที่เลขคลื่นที่ 3700 และ 1652 cm^{-1} เกิดขึ้น เมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 พบว่าที่เลขคลื่น 3700 และ 3600 cm^{-1} มีหมู่ฟังก์ชันชัดเจนมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (CAL OR) นอกจากนี้พบว่ามีความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันน้อยมากเมื่อผ่านการคืนสภาพถ่านไปแล้วสองครั้ง

ในกรณีของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมตัวด้วยฟินอล จากรูปที่ 5.29 คือรูป FT-IR ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO OR, COCO RE1, COCO RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ หลังจากนำถ่านกัมมันต์ไปคืนสภาพด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (SCWO) โดยมีเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที พบว่าหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ที่อิมตัวด้วยฟินอลแล้วนำไปผ่านการคืนสภาพครั้งแรกมีการเกิดขึ้นที่เลขคลื่นที่ 1700 cm^{-1} และหายไปเลขคลื่นที่ 2300 เมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งที่สองพบว่าการเกิดขึ้นเลขคลื่นที่ 3385 และ 1700 cm^{-1} และหายไปเลขคลื่น 2300 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น (COCO OR)

การปรากฏของหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่นที่ 1717 และ 3385 cm^{-1} ปรากฏขึ้นหลังจากผ่านการคืนสภาพ 2 ครั้ง หมายความว่า สมบัติเบื้องต้นถ่านกัมมันต์ที่ทำมาจากเปลือกกะลามะพร้าว (COCO OR) มีพื้นผิวทางเคมีที่มีลักษณะเป็นเบส เมื่อผ่านการดูดซับด้วยฟินอลที่มีความเป็นกรดอ่อน แล้วนำไปคืนสภาพ ด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต (SCWO) กรดจากฟินอลไปสะเทิน (neutralize) ส่งผลให้ผิวของ COCO มีความเป็นเบสลดลง หรือมีความเป็นกรดมากขึ้น จากกราฟจึงพบหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 1717 และ 3385 cm^{-1} ดังนั้น จึงทำให้สมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO มีลักษณะทางเคมีเปลี่ยนไป จากตรงนี้จึงทำให้ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับฟินอลน้อยลงเมื่อเทียบกับ COCO OR และยิ่งน้อยลงมากขึ้นเมื่อนำไปคืนสภาพอีกเป็นครั้งที่ 2



รูปที่ 5.28 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมมัลชันด้วยฟินอล CAL OR, CAL RE1, CAL RE2
จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ



รูปที่ 5.29 FT-IR ของถ่านกัมมันต์ที่อิมมูบิลด้วยฟินอล COCO OR, COCO RE1 และ COCO RE2 จากเส้นกราฟบนลงล่างตามลำดับ

ตารางที่ 5.9 สรุปผลของการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดหลังจากผ่านการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สอง

ชนิดถ่าน	เงื่อนไข	การยืดของ C-O-C และ การงอ C-O (1200 cm ⁻¹)	การคอนจูเกตของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิเลต (1576 cm ⁻¹)	การยืดออกของหมู่โอเลฟิน (olefin C=C) (1650 cm ⁻¹)	การยืดของหมู่ C=O ในหมู่คาร์บอกซิล (1717 cm ⁻¹)	การยืดออกของหมู่ OH และการสั่นของหมู่ OH รวมถึงพันธะ H (3400 cm ⁻¹)	หมู่ OH ที่เคลื่อนที่อย่างอิสระ (free OH group) (3700 cm ⁻¹)
CAL อิมตัวด้วย ไฟรีดิน	แรกเริ่ม (CAL OR)	N	Y	N	N	N	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1)	N	Y	N	Y	N	N
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2)	Y	Y	N	Y	N	N
COCO อิมตัวด้วย ไฟรีดิน	แรกเริ่ม (COCO OR)	N	Y	Y	N	N	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1)	Y	Y	N	N	N	N
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2)	N	N	Y	N	N	N

ชนิดถ่าน	เงื่อนไข	การยืดของ C-O-C และ การงอ C-O (1200 cm ⁻¹)	การคอนจูเกตของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอซีเลต (1576 cm ⁻¹)	การยืดออกของหมู่โอเลฟิน (olefin C=C) (1650 cm ⁻¹)	การยืดของหมู่ C=O ในหมู่คาร์บอกซิล (1717 cm ⁻¹)	การยืดออกของหมู่ OH และการสั่นของหมู่ OH รวมถึงพันธะ H (3400 cm ⁻¹)	หมู่ OH ที่เคลื่อนที่อย่างอิสระ (free OH group) (3700 cm ⁻¹)
CAL อิมิตัวด้วย ฟีนอล	แรกเริ่ม (CAL OR)	N	Y	N	N	N	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (CAL RE1)	N	Y	Y	N	N	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (CAL RE2)	Y	Y	N	N	N	Y
COCO อิมิตัวด้วย ฟีนอล	แรกเริ่ม (COCO OR)	N	Y	Y	N	N	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 1 (COCO RE1)	N	Y	Y	Y	Y	Y
	ผ่านการคืนสภาพครั้งที่ 2 (COCO RE2)	Y	Y	Y	Y	Y	Y

หมายเหตุ Y= มี, N = ไม่มี

5.4.4 ประสิทธิภาพหลังการคืนสภาพถ่านกัมมันต์

ประสิทธิภาพในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทำได้จาก

$$\text{ประสิทธิภาพในการคืนสภาพเทียบกับครั้งแรก} = \frac{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับครั้งที่ } n}{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับเริ่มต้น}} * 100 \%$$

$$\text{ประสิทธิภาพในการคืนสภาพเทียบกับครั้งก่อน} = \frac{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับครั้งที่ } n}{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับครั้งที่ } (n-1)} * 100 \%$$

จากการทดลองหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิมตัวด้วยไพรีดิน ประสิทธิภาพในการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สองมีค่า 122% และ 81% เมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้น และ 122% และ 67% เมื่อเทียบกับค่าก่อนหน้าตามลำดับ ค่าความสามารถในการดูดซับของไพรีดินหลังการคืนสภาพครั้งแรกมีค่าสูงขึ้น เพราะปริมาณรูพรุนมีมากขึ้น และเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมีขนาดกว้างมากขึ้น ดังนั้นการดูดซับไพรีดินภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์ CAL จึงมีการดูดซับที่ซ้อนทับกันหลายๆชั้นภายในรูพรุนระดับมิโซและทำให้มีการดูดซับไพรีดินได้เพิ่มมากขึ้น อนึ่งระหว่างการคืนสภาพอาจมีการปรับปรุงโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ทำให้ถ่านกัมมันต์มีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยดูดซับได้แรงขึ้น ซึ่งส่งผลให้การคืนสภาพในครั้งที่ 2 มีประสิทธิภาพลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ส่วนผลการทดลองหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมตัวด้วยไพรีดิน พบว่าประสิทธิภาพในการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สองมีค่า 69% และ 68% เมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้นและ 69% และ 99% เมื่อเทียบกับค่าก่อนหน้าตามลำดับ สาเหตุที่พื้นที่ผิวจำเพาะของการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มมากขึ้น และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนขนาดเล็กโดยเฉลี่ยเพิ่มมากขึ้น แต่การดูดซับสารละลายไพรีดินลดลง คาดว่าเนื่องจาก ถ่าน COCO มีหมู่ฟังก์ชันจำนวนหนึ่งดูดซับไพรีดินอย่างถาวรทำให้ไม่สามารถคายซับได้ในการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งถัดไป จึงทำให้ค่าความสามารถในการดูดซับไพรีดินลดลง หลังจากการคืนสภาพครั้งแรกแล้วมีค่าคงที่หลังจากการคืนสภาพครั้งที่ 2 อนึ่งและรูพรุนขนาดเล็กของถ่านกัมมันต์ COCO ที่ใช้ในการดูดซับไพรีดินอาจหายไปบางส่วนในระหว่างการคืนสภาพครั้งแรก จึงทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับไพรีดินลดลง

จากผลการทดลองหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิมตัวด้วยฟินอล พบว่าประสิทธิภาพในการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สองมีค่า 98% และ 93% เมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้นและ 98% และ 95% เมื่อเทียบกับค่าก่อนหน้าตามลำดับ ถ่านกัมมันต์ CAL มีพื้นผิวที่มีความเป็นกรด และฟินอลซึ่งก็มีความเป็นกรดเหมือนกัน ดังนั้นในการดูดซับโดยส่วนใหญ่ใช้จะใช้แรงดึงดูดทางกายภาพ เมื่อผ่านการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สอง พบว่าปริมาณรูพรุนระดับไมโครมี

ค่าลดลง เนื่องจากบางส่วนอาจถูกอุดหนุนด้วยสารตัวกลางที่เกิดขึ้นหลังจากการคืนสภาพ ทำให้การดูดซับฟีนอลมีค่าลดลง แต่ยังพบอีกว่ามีการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชัน ไปจากเดิมและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน โดยเฉลี่ยมีค่าเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ดังนั้นในการดูดซับฟีนอลอาจมีการดูดซับที่ซึ่กันหลายชั้นภายในรูพรุนจึงทำให้มีการดูดซับฟีนอลเพิ่มขึ้น ซึ่งในส่วนนี้จะไปทดแทนในส่วนที่เกิดการอุดหนุนในรูพรุนระดับไมโคร ดังนั้นจึงพบว่าในการคืนสภาพโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือวิกฤตมีประสิทธิภาพในคืนสภาพถ่านกัมมันต์ได้เกือบเท่าถ่านกัมมันต์เริ่มต้น

ส่วนผลการทดลองหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมด้วยฟีนอล ประสิทธิภาพในการคืนสภาพครั้งแรกและครั้งที่สองมีค่า 79% และ 96% เมื่อเทียบกับค่าเริ่มต้นและ 79% และ 121% เมื่อเทียบกับค่าก่อนหน้าตามลำดับ เนื่องจากถ่านกัมมันต์ COCO มีพื้นผิวที่มีความเป็นเบส และฟีนอลมีความเป็นกรดอ่อน ดังนั้นในการดูดซับโดยส่วนใหญ่จะใช้แรงทางเคมี การดูดซับฟีนอลจะลดลงในการคืนสภาพครั้งแรกแต่ครั้งที่สองจะเพิ่มมากขึ้นเกือบเท่าถ่านกัมมันต์เริ่มต้น เนื่องจากถ่านกัมมันต์เริ่มต้นมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมากจนไม่สามารถดูดซับโมเลกุลของฟีนอลได้เพราะโมเลกุลฟีนอลมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ COCO แต่เมื่อผ่านการคืนสภาพมาแล้วสองครั้งพบว่ารูพรุนขนาดเล็กจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้น และหมู่ฟังก์ชันบนผิวถ่านกัมมันต์มีการเปลี่ยนแปลงไปจากถ่านกัมมันต์เริ่มต้นจึงทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพแล้วของ COCO มีความสามารถในการดูดซับสารละลายฟีนอลเกือบเท่าถ่านกัมมันต์ COCO เริ่มต้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.10 สรุปผลของการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ

ประเภทสาร ที่ถูกดูดซับ	ประเภท ถ่านกัมมันต์	หลังการคืน สภาพครั้งที่	ประสิทธิภาพ การคืนสภาพ (เทียบกับแรกเริ่ม, %)	ประสิทธิภาพ การคืนสภาพ (เทียบกับครั้งก่อน, %)	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (cm ³ /g)	เส้นผ่านศูนย์กลาง รูพรุนโดยเฉลี่ย (nm)
ไพลีน	CAL	0	100	100	998	0.516	2.070
		1	122	122	934	0.511	2.188
		2	81	67	959	0.543	2.263
	COCO	0	100	100	950	0.391	1.650
		1	69	69	1082	0.464	1.720
		2	68	99	1006	0.483	1.920
ฟินอล	CAL	0	100	100	998	0.516	2.070
		1	98	98	752	0.448	2.473
		2	93	95	802	0.324	2.683
	COCO	0	100	100	950	0.391	1.647
		1	79	79	742	0.321	1.730
		2	96	121	469	0.217	1.852

5.5 คุณสมบัตของคาร์บอนก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา

5.5.1 ไพริดีน

ตารางที่ 5.11 สมดุลมวลของคาร์บอน (Carbon balance) ของการสลายตัวของไพริดีนที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที ใช้หรือไม่ใช้ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความดันที่ใช้ 25 เมกะปาสกาล ภายใต้สภาวะการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	H ₂ O ₂ (w/v%)	C ในก๊าซ CO ₂ (wt%)	C ในก๊าซ CO (wt%)	C ในสารละลาย ไพริดีนที่เหลือ (wt%)	รวม C (wt%)	ประสิทธิภาพ (%)
400	60	-	0.0	0.0	86.6	86.6	8.7
400	60	-	0.0	0.0	79.9	79.9	8.7
450	60	-	0.0	0.0	90.6	90.6	7.4
450	60	-	0.0	0.0	79.2	79.2	10.2
525	60	-	0.0	0.0	81.9	81.9	12.7
525	60	-	0.0	0.0	78.9	78.9	15.9
400	60	16	75.2	0.6	11.1	86.9	86.8
450	60	16	79.0	0.7	4.0	83.7	95.2
450	60	16	85.7	0.8	2.0	88.5	98.4
525	60	16	87.7	0.0	0.2	87.9	99.9
525	15	16	84.7	0.0	0.6	85.3	99.6
525	30	16	85.6	0.0	0.2	85.8	99.8
525	45	16	90.5	0.0	0.0	90.5	99.9

หมายเหตุ เปอร์เซ็นต์คาร์บอนที่คำนวณได้ หลังการทำปฏิกิริยามีไม่ครบ 100 % เนื่องจากระบบเป็นระบบแบบกะ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาก๊าซที่เก็บได้จะต่อเข้ากับถุงเก็บก๊าซก่อน แล้วถึงนำก๊าซไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ (GC) คาดว่า ก๊าซที่ได้บางส่วนอาจยังคงติดค้างอยู่ในท่อ, ภายในถุงเก็บแก๊ส, ละลายอยู่ในน้ำ, อาจสูญหายไปบ้างในระหว่างขั้นตอนการเก็บก๊าซด้วยการแทนที่น้ำและบางส่วนสลายกลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่น

จากตารางที่ 5.11 พบว่า

- จากการทดลองที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส โดยไม่ใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาทีพบว่า ประสิทธิภาพในการสลายตัวของไพรีดีนที่ 525 องศาเซลเซียสมากกว่าที่ 400 และ 450 องศาเซลเซียสอย่างมาก อีกทั้งปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่เกิดขึ้นมีน้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้

- จากการทดลองที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 525 องศาเซลเซียส โดยใส่ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เท่ากับ 16 %w/v เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาทีพบว่าประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนเกือบ 100% ที่ทุกอุณหภูมิ สำหรับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่เกิดขึ้น พบว่าปริมาณไม่แตกต่างกัน

- จากการทดลองที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ 16 % w/v โดยใช้เวลาต่างกัน 15, 30, 45, 60 นาที พบว่าประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารละลายไพรีดีนเกือบ 100% สำหรับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เกิดขึ้น พบว่าแตกต่างกันเล็กน้อย โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลานานขึ้น ไม่พบความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

5.5.1 ฟีนอล

ตารางที่ 5.12 คุลมวลของคาร์บอน (Carbon balance) จากการสลายตัวของฟีนอลที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 15, 30, 45 และ 60 นาที โดยใช้ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 8, 10, 15 และ 18 %w/v ความดัน 25 เมกะปาสกาล ภายใต้สภาวะ การออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤต

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	H ₂ O ₂ (w/v%)	C ในก๊าซ CO ₂ (wt%)	C ในก๊าซ CO (wt%)	C ในสารละลาย ฟีนอลที่เหลือ (wt%)	รวม C (wt%)	ประสิทธิภาพ (%)
400	60	-	0	0	88.2	88.2	9.9
450	60	-	0	0	80.9	80.9	13.7
400	60	8	77.4	1.2	0.6	79.2	99.5
450	60	8	74.4	1.2	0.0	75.5	99.9
400	60	10	75.9	0.9	0.0	76.9	100.0
450	60	10	76.0	1.2	0.6	77.8	99.5
400	60	13	76.1	0.8	0.3	77.2	99.9
450	60	15	77.8	1.3	1.4	80.4	99.9
400	60	18	73.9	0.0	2.1	76.0	99.9
450	60	18	72.6	0.0	0.0	72.6	100.0
400	15	18	75.1	2.3	0.0	77.4	99.8
400	30	18	76.0	2.1	0.3	78.4	99.8
400	45	18	74.7	1.8	0.2	76.7	99.8

หมายเหตุ เปอร์เซ็นต์คาร์บอนที่คำนวณได้หลังจากการทำปฏิกิริยามี ไม่ครบ 100 % เนื่องจาก ระบบเป็นระบบแบบกะ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาก๊าซที่เก็บได้จะต่อเข้ากับถุงเก็บก๊าซก่อน แล้วถึง นำก๊าซไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ (GC) คาดว่า ก๊าซที่ได้บางส่วนอาจจะยังคงติดค้างอยู่ใน ท่อ, ภายในถุงเก็บแก๊ส, ละลายอยู่ในน้ำ, อาจจะสูญหายไปบ้างในระหว่างขั้นตอนการเก็บก๊าซด้วย การแทนที่น้ำและบางส่วนสลายกลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่น

จากตารางที่ 5.12

- จากการทดลองที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาทีพบว่า ประสิทธิภาพในการสลายตัวของฟีนอลที่ 450 มากกว่า 400 องศาเซลเซียส เพียง เล็กน้อยและประสิทธิภาพในการสลายตัวของฟีนอลยังต่ำมาก อีกทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่เกิดขึ้นก็มีน้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้

- จากการทดลองที่อุณหภูมิเดียวกัน เวลา 60 นาทีโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ต่างกัน 8, 10, 15, 18 % w/v พบว่าประสิทธิภาพในการสลายตัวของฟีนอลเกือบ 100% ในทุกที่ความเข้มข้น ส่วนความเข้มข้นของ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เกิดขึ้นแทบจะไม่ต่างกัน การเกิดสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอนในการทำปฏิกิริยาจะเกิดได้ระหว่างการไฟโรไลซิสก๊าซและไอออนของไฮดรอกซิล (Hydroxyl ions) จากน้ำหรือสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่วนความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เกิดขึ้นน้อยมากและแทบจะไม่แตกต่างกันที่ทุกความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ยกเว้นที่ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 18 % w/v ซึ่งไม่เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

- จากการทดลองที่อุณหภูมิต่างกัน โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้นเดียวกัน เวลา 60 นาที พบว่าประสิทธิภาพในการสลายตัวของฟีนอลเกือบ 100% ที่ทุกปฏิกิริยา สำหรับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่เกิดขึ้น พบว่าไม่แตกต่างกันที่ทุกอุณหภูมิ

- จากการทดลองที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้น 18 % w/v โดยใช้เวลาต่างกัน 15, 30, 45, 60 นาที พบว่า ประสิทธิภาพในการสลายตัวของฟีนอลเกือบ 100% สำหรับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เกิดขึ้น พบว่าไม่แตกต่างกันที่เวลาต่างกัน แต่ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มลดลง เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยชิ้นนี้ ได้ศึกษาถึงการแตกสลายสารมลพิษในน้ำและการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่ดูดซับสารมลพิษโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตโดยเดิมหรือไม่เดิมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารมลพิษที่เลือกใช้ศึกษา คือ ฟีนอลหรือไพริดิน เงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาถึงการแตกสลายของไพริดินคือ อุณหภูมิและเวลา ส่วนเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาถึงการแตกสลายของฟีนอล คือ อุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นได้ศึกษาการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยไพริดินหรือฟีนอลโดยใช้เทคนิคการออกซิเดชันด้วยน้ำเหนือภาวะวิกฤตโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าร่วมในปฏิกิริยา ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่เลือกใช้มี 2 ชนิดซึ่งผลิตขึ้นภายในประเทศจากกะลามะพร้าว (COCO) และนำเข้าจากต่างประเทศที่ทำจากถ่านหิน (CAL) จากการทดลองได้ศึกษาหาประสิทธิภาพในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ 2 รอบ ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. สำหรับการแตกสลายของไพริดิน ในสถานะที่ไม่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การสลายตัวของไพริดินจะมากขึ้นแต่การสลายตัวของไพริดินไม่เกิน 15 % อนึ่งการสลายตัวของไพริดินจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์เมื่ออยู่ในสถานะที่มีสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา อีกทั้งเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การสลายตัวของไพริดินจะเพิ่มมากขึ้น เงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้ในการสลายตัวของไพริดิน คือ อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการสลายตัวของไพริดิน คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไนโตรเจน

2. สำหรับการแตกสลายของฟีนอลความเข้มข้นต่ำ ในสถานะที่ไม่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การสลายตัวของฟีนอลจะมากขึ้นแต่จะมีค่าไม่เกิน 10 % อนึ่งการสลายตัวของฟีนอลจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์เมื่ออยู่ในสถานะที่มีสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปฏิกิริยา อีกทั้งเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นการสลายตัวของฟีนอลจะเพิ่มขึ้น เงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้ในการสลายตัวของฟีนอลคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการสลายตัวของฟีนอล คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

3. ในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิ่มตัวด้วยไพริดิน พบว่าหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งแรก มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น ทั้งที่พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ลดลง และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์

เริ่มต้น ส่วนในการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ครั้งที่สอง มีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง ทั้งที่พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ในครั้งแรก

4. ในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมตัวด้วยไพรีดิน พบว่าหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งแรก มีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง ทั้งที่พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ส่วนในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งที่สอง มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยที่พื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อย และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ในครั้งแรก

5. ในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า CAL ที่อิมตัวด้วยฟินอล พบว่าหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งแรก มีประสิทธิภาพในการดูดซับเกือบเท่าเดิม พื้นที่ผิวลดลง และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ส่วนในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งที่สอง มีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงเล็กน้อย โดยที่พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ในครั้งแรก

6. ในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ทางการค้า COCO ที่อิมตัวด้วยฟินอล พบว่าหลังจากการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งแรก มีประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง โดยที่พื้นที่ผิวลดลง และ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เริ่มต้น ส่วนในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ครั้งที่สอง มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยที่พื้นที่ผิวลดลง และ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ในครั้งแรก

6.2 ข้อเสนอแนะ

ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อในเรื่องการบำบัดน้ำเสียที่มีส่วนผสมของสารมลพิษอื่นๆตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริง เนื่องจากในความเป็นจริงน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรมจะประกอบไปด้วยสารประกอบหลายชนิดที่ปะปนอยู่ในแหล่งน้ำเสีย

อนึ่งเทคนิคการออกซิเดชันโดยใช้ภาวะน้ำเหนือวิกฤตในงานวิจัยนี้ มีข้อจำกัดในประเด็นที่ไม่สามารถวัดความดันที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาได้โดยตรง ความดันที่เกิดขึ้นจะคำนวณจากปริมาณน้ำและปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ อีกทั้งในขณะที่ทำการทดลองต้องใช้ความดันสูงมาก ดังนั้นจึงต้องระมัดระวังในเรื่องการคำนวณให้มีความถูกต้องแม่นยำ ถ้าคำนวณผิดพลาดอาจทำให้เครื่องปฏิกรณ์เสียหายหรือเกิดอันตรายแก่ผู้ศึกษา

รายงานอ้างอิง

- A. Kruse and E. Dinjus.2007. "Hot compressed water as reaction medium and reactant Properties and synthesis reactions". *Journal of Supercritical Fluids* **39**: 362-280.
- A. Kruse and E. Dinjus.2007. "Hot compressed water as reaction medium and reactant 2.Degradation reaction". *Journal of Supercritical Fluids*.
- A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano and J.J. Rodriguez. 2006. "Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst". *Applied Catalysis B:Environmental* **67**: 206-216.
- C. J. Martino and P. E. Savage. 1997. "Supercritical water oxidation kinetics, products, and pathways for CH₃ and CHO- substituted phenol". *Ind. Eng. Chem. Res* **36(5)**: 1391- 1400.
- D. Mohan, Kunwar P. Singh, Sarita Sinha and Deblina Gosh. 2004. "Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials ". *Carbon* **42**: 2409 – 2421.
- D. Soo Lee and S. Do Park.1996. "Decomposition of nitrobenzene in supercritical water". *Journal of Hazardous Materials* **51**: 67-76.
- E.D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck, V. Plesu and V.Lavric. 2005. "Delocalized oranic pollutant destruction through a self-sustaning supercritical water oxidation process". *Energy Conversion and Management* **46**: 1345-1364.
- E. F. Gloyna and L. Li.1993. "Original contribution supercritical water oxidation: an engineering update". *Waste managements* **Vol.13**: 379-394.
- E. Sabio,E. Gonzalez, J.F. Gonzalez, C.M. Gonazalez-Garcia, A. Ramiro, J. Ganan 2004. "Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol". *Carbon* **42**: 2285 - 2293.
- F. Jin, A..Kishita, T. Moriya, and H. enomoto. 2001. "Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water ". *Journal of Supercritical fluids* **19**: 251 - 262.
- F. Salvador and C. sanchez Jimenez. 1999. "Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristic of three coomercial activated carbons".*Carbon* **37**: 577 - 583.

- F.Jin., J. Cao, H. Enomoto and T. Moriya. 2006. "Identification of oxidation products and oxidation pathways of high molecular weight dicarboxylic acids under hydrothermal condition". *Journal of Supercritical Fluids* **39**: 80-88.
- H. Touba and G. Ali Mansoori. 1998. "Structure and property prediction of sub- and supercritical water". *Fluid Phase Equilibri* **150-151** : 459-468.
- I. m. Svishchev and A. Plugatyr. 2006. "Supercritical water oxidation of o-dichlorobenzene : degradation studies and simulation insights". *Journal of Supercritical Fluids* **37**: 94-101.
- J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-Garcia, I Bautista-Toledo, C. Sanchez-Jimenez, F. Salvador and M.D. Merchan. 2002. "Regeneration of ortho-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature". *Water research* **37**: 1905-1911
- J. A. Onwudili and Paul T. Williams. 2006. "Reaction mechanisms for the decomposition of phenanthrene and naphthalene under hydrothermal conditions". *Journal of Supercritical fluids*, 1-10.
- J.A. Onwudili and Paul T. Williams. 2006. "Flameless incineration of pyrene under sub-critical and supercritical water conditions". *Fuel* **85**: 75-83.
- J. Yu and Phillip E. Savage. 2000. "Kinetic of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO₂". *Environ Sci. Technol* **34**: 3191-3198.
- J.T. Henrikson and Phillip E. Savage. 2003 "Water- density effects on phenol oxidation in supercritical water". *AIChE Journal* Vol. **49**: No. 3
- J. W. Tester. P. A. Marrone, M. Dipippo, K. Sako, M. T. Reagan, T. Arias and W. A. Peters Soo Lee and S. Do Park. 1998. "Chemical reaction and phase equilibria of model halocarbons and salts in sub and supercritical water (200-300 bar, 100-600 °C)". *Journal of Supercritical Fluids* **13**: 225-240.
- K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa and N.Saito. 1999. "Supercritical water of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide". *Chemical Engineering Science* **54**:3079-3084
- M.-C. bellissent-Funel. 2001. "Structure of supercritical water". *Journal of Molecular Liquids* **90**: 313-322.

- S. N.V.K. Aki and Martin A. Abraham. 1999 “Catalytic supercritical water oxidation of pyridine: kinetics and mass transfer”. *Chemical Engineering science* **54**: 3533 - 3542.
- S. N.V.K. Aki and Martin A. Abraham. 1999. “Catalytic supercritical water oxidation of pyridine: Comparison of catalysts”. *Ind. Eng. Chem. Res* **38**: 358 - 367.
- S. Gopalan and Philip E. Savage. 1994. “Reaction mechanism for phenol oxidation in Supercritical water”. *J. Phys. Chem* **98**: 12646-12652.
- T. Funazukuri and M. Takahashi. 1999. “Decomposition of 2-aminoethanol in sub- and supercritical water with/without hydrogenperoxide”. *Fuel* **78**: 1117 - 1119.
- U. Armbruster, A. Martin and A. Krepel. 2001 . “Partial oxidation of propane in sub- and supercritical water”. *Journal of Supercritical Fluids* **21**: 233-243.
- Y. Matsumura, X. Xu. And M.J. Antal, JR. 1997. “Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water”. *Carbon* **35**: 819 - 824.
- Y. Matsumura, T. Urase, K. Yamamoto and T. Nunoura. 2002. “Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol ”. *Journal of Supercritical fluids* **22**: 149-156
- Y. Matsumura, T. Nunoura, T. Urase and K. Yamamoto. 2000. “Supercritical water oxidation of high concentration of phenol”. *Journal of hazardous materials* **B73**: 245-254



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ใช้ในการทดลองภายใต้สภาวะน้ำอุณหภูมิเหนือวิกฤต

ตารางความหนาแน่น-อุณหภูมิ ความดัน ภายใต้สภาวะน้ำอุณหภูมิเหนือวิกฤตแสดงใน appendix B. ปริมาณน้ำที่เติมลงไปในการปฏิกรณ์แบบกะ (Batch) สามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของน้ำ ตามสมการข้างล่าง

$$M = \frac{\rho_{T,P} \times V_{reactor}}{1000}$$

M = จำนวนของน้ำที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ (ml)

$\rho_{T,P}$ = ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) และความดัน (Bar)
จากภาคผนวก ข (kg/m^3)

$V_{reactor}$ = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (ml)

ตัวอย่างการคำนวณ : ในสภาวะการทดลอง ที่อุณหภูมิ 400°C และความดัน 250 bar. ความหนาแน่นของน้ำที่สภาวะนี้ตามภาคผนวก ข คือ $168.56 \text{ kg}/\text{m}^3$ ดังนั้น ปริมาตร น้ำที่เติมลงไปในการปฏิกรณ์ที่มีปริมาตร 22 ml คือ 3.708 ml

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

คุณสมบัติของน้ำบริสุทธิ์เมื่ออุณหภูมิคงที่ 400.00 องศาเซลเซียส

(NIST for pure water properties calculation programe: www.nist.gov)

Temp. °C	Pressure (bar)	Density (kg/m ³)	Volume (m ³ /kg)	Internal Energy (kJ/mol)	Enthalpy (kJ/mol)	Entropy (J/mol*K)	Cv (J/mol*K)	Cp (J/mol*K)	Viscosity (uPa*s)	Therm. Cond. (W/m*K)	Phase
400.00	200.00	100.50	0.0099503	47.161	50.746	100.03	48.709	114.71	26.034	0.10547	vapor
400.00	203.00	103.29	0.0096815	47.002	50.542	99.649	49.191	118.39	26.138	0.10769	vapor
400.00	204.50	104.72	0.0095492	46.921	50.439	99.456	49.435	120.31	26.193	0.10885	vapor
400.00	206.00	106.18	0.0094183	46.838	50.334	99.262	49.681	122.30	26.249	0.11003	vapor
400.00	207.50	107.66	0.0092888	46.755	50.227	99.066	49.929	124.35	26.307	0.11125	vapor
400.00	209.00	109.16	0.0091605	46.670	50.120	98.869	50.178	126.47	26.367	0.11251	vapor
400.00	210.50	110.70	0.0090335	46.585	50.011	98.671	50.430	128.66	26.429	0.11380	vapor
400.00	212.00	112.26	0.0089077	46.498	49.900	98.471	50.683	130.93	26.492	0.11513	vapor
400.00	213.50	113.85	0.0087831	46.410	49.788	98.269	50.939	133.28	26.558	0.11650	vapor
400.00	215.00	115.48	0.0086596	46.321	49.675	98.066	51.196	135.72	26.626	0.11790	vapor
400.00	216.50	117.13	0.0085372	46.230	49.560	97.861	51.455	138.24	26.696	0.11935	vapor
400.00	218.00	118.82	0.0084158	46.138	49.444	97.654	51.716	140.86	26.768	0.12085	vapor
400.00	219.50	120.55	0.0082955	46.045	49.326	97.445	51.980	143.57	26.843	0.12239	vapor
400.00	221.00	122.31	0.0081761	45.951	49.206	97.234	52.245	146.39	26.920	0.12398	vapor
400.00	221.00	122.31	0.0081761	45.951	49.206	97.234	52.245	146.39	26.920	0.12398	supercritical
400.00	221.00	122.31	0.0081761	45.951	49.206	97.234	52.245	146.39	26.920	0.12398	supercritical
400.00	222.50	124.11	0.0080576	45.854	49.084	97.021	52.512	149.33	27.000	0.12562	supercritical
400.00	224.00	125.94	0.0079400	45.757	48.961	96.805	52.781	152.38	27.083	0.12731	supercritical
400.00	225.50	127.82	0.0078233	45.658	48.836	96.588	53.052	155.55	27.169	0.12906	supercritical
400.00	227.00	129.74	0.0077074	45.557	48.709	96.368	53.326	158.86	27.258	0.13086	supercritical
400.00	228.50	131.71	0.0075923	45.454	48.580	96.145	53.601	162.31	27.351	0.13272	supercritical
400.00	230.00	133.73	0.0074780	45.350	48.448	95.920	53.878	165.92	27.446	0.13465	supercritical
400.00	231.50	135.79	0.0073643	45.244	48.315	95.692	54.157	169.68	27.546	0.13665	supercritical
400.00	233.00	137.91	0.0072513	45.136	48.180	95.462	54.438	173.61	27.649	0.13871	supercritical
400.00	234.50	140.08	0.0071389	45.026	48.042	95.228	54.722	177.73	27.756	0.14085	supercritical

400.00	236.00	142.31	0.0070271	44.914	47.901	94.991	55.007	182.04	27.868	0.14306	supercritical
400.00	237.50	144.59	0.0069159	44.800	47.759	94.751	55.294	186.56	27.984	0.14535	supercritical
400.00	239.00	146.95	0.0068052	44.683	47.613	94.507	55.583	191.31	28.105	0.14773	supercritical
400.00	240.50	149.37	0.0066949	44.564	47.465	94.260	55.874	196.30	28.231	0.15020	supercritical
400.00	242.00	151.86	0.0065850	44.443	47.314	94.009	56.166	201.54	28.362	0.15276	supercritical
400.00	243.50	154.43	0.0064756	44.319	47.160	93.754	56.460	207.07	28.500	0.15542	supercritical
400.00	245.00	157.07	0.0063665	44.193	47.003	93.495	56.756	212.89	28.643	0.15819	supercritical
400.00	246.50	159.80	0.0062577	44.064	46.843	93.232	57.053	219.04	28.794	0.16107	supercritical
400.00	248.00	162.63	0.0061491	43.932	46.679	92.963	57.352	225.53	28.951	0.16406	supercritical
400.00	249.50	165.54	0.0060408	43.796	46.511	92.690	57.652	232.40	29.116	0.16717	supercritical
400.00	251.00	168.56	0.0059326	43.658	46.340	92.412	57.952	239.67	29.289	0.17042	supercritical
400.00	252.50	171.69	0.0058246	43.516	46.165	92.129	58.253	247.37	29.471	0.17380	supercritical
400.00	254.00	174.93	0.0057167	43.371	45.986	91.839	58.555	255.55	29.662	0.17733	supercritical
400.00	255.50	178.29	0.0056088	43.221	45.803	91.544	58.856	264.22	29.863	0.18101	supercritical
400.00	257.00	181.79	0.0055010	43.068	45.615	91.243	59.157	273.43	30.076	0.18484	supercritical
400.00	258.50	185.42	0.0053931	42.911	45.423	90.935	59.456	283.21	30.300	0.18885	supercritical
400.00	260.00	189.21	0.0052852	42.750	45.225	90.620	59.753	293.61	30.537	0.19303	supercritical
400.00	261.50	193.16	0.0051772	42.584	45.023	90.298	60.048	304.65	30.787	0.19740	supercritical
400.00	263.00	197.27	0.0050691	42.413	44.815	89.969	60.338	316.37	31.053	0.20196	supercritical
400.00	264.50	201.58	0.0049609	42.237	44.601	89.631	60.623	328.80	31.335	0.20671	supercritical
400.00	266.00	206.07	0.0048526	42.056	44.382	89.286	60.902	341.95	31.634	0.21167	supercritical
400.00	267.50	210.78	0.0047443	41.870	44.157	88.932	61.172	355.81	31.952	0.21683	supercritical
400.00	269.00	215.71	0.0046359	41.679	43.925	88.570	61.432	370.38	32.290	0.22220	supercritical
400.00	270.50	220.87	0.0045276	41.482	43.688	88.199	61.679	385.58	32.650	0.22776	supercritical
400.00	272.00	226.27	0.0044195	41.279	43.445	87.820	61.912	401.32	33.033	0.23352	supercritical
400.00	273.50	231.93	0.0043116	41.071	43.196	87.432	62.127	417.45	33.440	0.23944	supercritical
400.00	275.00	237.85	0.0042044	40.858	42.941	87.036	62.324	433.74	33.874	0.24552	supercritical
400.00	276.50	244.03	0.0040979	40.640	42.681	86.634	62.500	449.89	34.334	0.25170	supercritical
400.00	278.00	250.47	0.0039925	40.417	42.417	86.225	62.655	465.55	34.822	0.25796	supercritical
400.00	279.50	257.16	0.0038886	40.191	42.149	85.811	62.788	480.32	35.336	0.26424	supercritical
400.00	281.00	264.09	0.0037866	39.962	41.879	85.394	62.899	493.87	35.878	0.27050	supercritical
400.00	282.50	271.22	0.0036870	39.731	41.607	84.976	62.990	505.92	36.445	0.27671	supercritical
400.00	284.00	278.54	0.0035901	39.499	41.336	84.559	63.061	516.35	37.036	0.28285	supercritical
400.00	285.50	286.02	0.0034963	39.268	41.066	84.143	63.108	525.14	37.649	0.28892	supercritical
400.00	287.00	293.62	0.0034057	39.038	40.798	83.732	63.129	532.23	38.282	0.29490	supercritical

400.00	288.50	301.32	0.0033187	38.809	40.534	83.326	63.117	537.31	38.933	0.30076	supercritical
400.00	290.00	309.07	0.0032355	38.584	40.275	82.927	63.062	539.75	39.596	0.30640	supercritical
400.00	291.50	316.81	0.0031565	38.364	40.022	82.539	62.959	538.61	40.269	0.31169	supercritical
400.00	293.00	324.48	0.0030819	38.150	39.777	82.162	62.803	533.09	40.944	0.31648	supercritical
400.00	294.50	332.00	0.0030121	37.944	39.542	81.801	62.597	523.04	41.613	0.32066	supercritical
400.00	296.00	339.30	0.0029473	37.747	39.319	81.457	62.349	509.45	42.271	0.32428	supercritical
400.00	297.50	346.33	0.0028874	37.560	39.108	81.132	62.070	493.69	42.912	0.32745	supercritical
400.00	299.00	353.08	0.0028322	37.384	38.909	80.826	61.774	477.08	43.534	0.33028	supercritical
400.00	300.50	359.55	0.0027813	37.217	38.723	80.537	61.469	460.57	44.135	0.33289	supercritical
400.00	302.00	365.73	0.0027343	37.059	38.547	80.266	61.164	444.68	44.715	0.33536	supercritical
400.00	303.50	371.65	0.0026907	36.911	38.382	80.009	60.863	429.62	45.274	0.33773	supercritical
400.00	305.00	377.31	0.0026503	36.770	38.226	79.767	60.570	415.41	45.814	0.34001	supercritical
400.00	306.50	382.73	0.0026128	36.636	38.079	79.538	60.285	401.98	46.335	0.34222	supercritical
400.00	308.00	387.93	0.0025778	36.509	37.940	79.321	60.009	389.24	46.837	0.34435	supercritical
400.00	309.50	392.91	0.0025451	36.389	37.808	79.115	59.742	377.11	47.322	0.34640	supercritical
400.00	311.00	397.68	0.0025146	36.275	37.683	78.920	59.484	365.54	47.790	0.34837	supercritical
400.00	312.50	402.25	0.0024860	36.166	37.565	78.734	59.234	354.49	48.241	0.35027	supercritical
400.00	314.00	406.64	0.0024592	36.062	37.453	78.557	58.993	343.95	48.676	0.35210	supercritical
400.00	315.50	410.84	0.0024340	35.963	37.346	78.389	58.759	333.91	49.095	0.35387	supercritical
400.00	317.00	414.87	0.0024104	35.868	37.245	78.229	58.534	324.37	49.500	0.35557	supercritical
400.00	318.50	418.74	0.0023881	35.778	37.149	78.076	58.317	315.33	49.889	0.35722	supercritical
400.00	320.00	422.45	0.0023671	35.692	37.057	77.930	58.108	306.78	50.265	0.35882	supercritical
400.00	321.50	426.01	0.0023473	35.610	36.969	77.791	57.906	298.70	50.628	0.36037	supercritical
400.00	323.00	429.44	0.0023286	35.531	36.886	77.657	57.712	291.09	50.979	0.36189	supercritical
400.00	324.50	432.74	0.0023109	35.455	36.806	77.529	57.525	283.93	51.318	0.36337	supercritical
400.00	326.00	435.91	0.0022940	35.382	36.729	77.406	57.346	277.19	51.645	0.36482	supercritical
400.00	327.50	438.97	0.0022780	35.312	36.656	77.288	57.174	270.85	51.962	0.36623	supercritical
400.00	329.00	441.92	0.0022628	35.245	36.586	77.175	57.009	264.89	52.269	0.36762	supercritical
400.00	330.50	444.78	0.0022483	35.180	36.518	77.066	56.850	259.29	52.567	0.36898	supercritical
400.00	332.00	447.53	0.0022345	35.117	36.454	76.960	56.698	254.01	52.856	0.37032	supercritical
400.00	333.50	450.20	0.0022212	35.057	36.391	76.858	56.552	249.04	53.137	0.37163	supercritical
400.00	335.00	452.78	0.0022086	34.998	36.331	76.760	56.412	244.36	53.409	0.37293	supercritical
400.00	336.50	455.29	0.0021964	34.941	36.273	76.665	56.277	239.94	53.675	0.37419	supercritical
400.00	338.00	457.72	0.0021847	34.886	36.217	76.573	56.148	235.77	53.934	0.37544	supercritical
400.00	339.50	460.08	0.0021735	34.833	36.162	76.483	56.024	231.83	54.185	0.37667	supercritical

400.00	341.00	462.38	0.0021627	34.781	36.110	76.396	55.904	228.09	54.431	0.37788	supercritical
400.00	342.50	464.61	0.0021523	34.731	36.059	76.312	55.789	224.55	54.671	0.37907	supercritical
400.00	344.00	466.79	0.0021423	34.682	36.009	76.230	55.679	221.19	54.905	0.38024	supercritical
400.00	345.50	468.91	0.0021326	34.634	35.961	76.150	55.572	217.99	55.134	0.38139	supercritical
400.00	347.00	470.98	0.0021232	34.587	35.915	76.072	55.469	214.95	55.358	0.38252	supercritical
400.00	348.50	473.00	0.0021142	34.542	35.869	75.996	55.370	212.06	55.578	0.38364	supercritical
400.00	350.00	474.97	0.0021054	34.498	35.825	75.922	55.275	209.30	55.792	0.38474	supercritical
400.00	351.50	476.89	0.0020969	34.454	35.782	75.850	55.182	206.66	56.003	0.38583	supercritical
400.00	353.00	478.77	0.0020887	34.412	35.741	75.780	55.093	204.13	56.209	0.38690	supercritical
400.00	354.50	480.62	0.0020807	34.371	35.700	75.711	55.007	201.72	56.411	0.38795	supercritical
400.00	356.00	482.42	0.0020729	34.331	35.660	75.643	54.924	199.40	56.610	0.38899	supercritical
400.00	357.50	484.18	0.0020653	34.291	35.621	75.578	54.843	197.18	56.805	0.39002	supercritical
400.00	359.00	485.91	0.0020580	34.252	35.583	75.513	54.765	195.05	56.996	0.39102	supercritical
400.00	360.50	487.61	0.0020508	34.214	35.546	75.450	54.690	192.99	57.185	0.39202	supercritical
400.00	362.00	489.27	0.0020439	34.177	35.510	75.388	54.617	191.02	57.369	0.39300	supercritical
400.00	363.50	490.90	0.0020371	34.141	35.475	75.327	54.546	189.12	57.551	0.39397	supercritical
400.00	365.00	492.50	0.0020305	34.105	35.440	75.267	54.477	187.28	57.730	0.39493	supercritical
400.00	366.50	494.07	0.0020240	34.070	35.406	75.209	54.410	185.51	57.906	0.39587	supercritical
400.00	368.00	495.61	0.0020177	34.035	35.373	75.152	54.345	183.80	58.080	0.39680	supercritical
400.00	369.50	497.13	0.0020116	34.002	35.341	75.095	54.282	182.15	58.251	0.39772	supercritical
400.00	371.00	498.62	0.0020056	33.968	35.309	75.040	54.221	180.55	58.419	0.39862	supercritical
400.00	372.50	500.08	0.0019997	33.936	35.277	74.985	54.161	179.01	58.585	0.39952	supercritical
400.00	374.00	501.52	0.0019939	33.903	35.247	74.932	54.103	177.51	58.748	0.40040	supercritical
400.00	375.50	502.94	0.0019883	33.872	35.217	74.879	54.047	176.06	58.909	0.40127	supercritical
400.00	377.00	504.33	0.0019828	33.841	35.187	74.828	53.992	174.65	59.068	0.40213	supercritical
400.00	378.50	505.71	0.0019774	33.810	35.158	74.777	53.938	173.28	59.225	0.40299	supercritical
400.00	380.00	507.06	0.0019722	33.780	35.130	74.726	53.886	171.95	59.379	0.40383	supercritical
400.00	381.50	508.39	0.0019670	33.750	35.102	74.677	53.835	170.67	59.532	0.40466	supercritical
400.00	383.00	509.70	0.0019619	33.721	35.075	74.629	53.786	169.41	59.683	0.40548	supercritical
400.00	384.50	510.99	0.0019570	33.692	35.048	74.581	53.737	168.19	59.832	0.40629	supercritical
400.00	386.00	512.26	0.0019521	33.664	35.021	74.534	53.690	167.01	59.978	0.40709	supercritical
400.00	387.50	513.52	0.0019473	33.636	34.995	74.487	53.644	165.85	60.124	0.40788	supercritical
400.00	389.00	514.76	0.0019427	33.608	34.970	74.441	53.599	164.73	60.267	0.40867	supercritical
400.00	390.50	515.98	0.0019381	33.581	34.945	74.396	53.555	163.63	60.409	0.40944	supercritical
400.00	392.00	517.18	0.0019336	33.554	34.920	74.352	53.513	162.57	60.549	0.41021	supercritical

400.00	393.50	518.37	0.0019291	33.528	34.895	74.308	53.471	161.52	60.687	0.41097	supercritical
400.00	395.00	519.54	0.0019248	33.502	34.872	74.264	53.430	160.51	60.824	0.41172	supercritical
400.00	396.50	520.70	0.0019205	33.476	34.848	74.221	53.390	159.52	60.959	0.41246	supercritical
400.00	398.00	521.84	0.0019163	33.451	34.825	74.179	53.350	158.55	61.093	0.41319	supercritical
400.00	399.50	522.97	0.0019122	33.426	34.802	74.138	53.312	157.61	61.226	0.41392	supercritical
400.00	401.00	524.08	0.0019081	33.401	34.779	74.096	53.274	156.68	61.357	0.41464	supercritical
400.00	402.50	525.18	0.0019041	33.376	34.757	74.056	53.238	155.78	61.486	0.41535	supercritical
400.00	404.00	526.27	0.0019002	33.352	34.735	74.016	53.202	154.90	61.615	0.41605	supercritical
400.00	405.50	527.34	0.0018963	33.328	34.714	73.976	53.167	154.04	61.742	0.41675	supercritical
400.00	407.00	528.40	0.0018925	33.305	34.692	73.937	53.132	153.20	61.867	0.41744	supercritical
400.00	408.50	529.45	0.0018888	33.281	34.671	73.898	53.098	152.37	61.992	0.41813	supercritical
400.00	410.00	530.49	0.0018851	33.258	34.651	73.860	53.065	151.57	62.115	0.41881	supercritical
400.00	411.50	531.51	0.0018814	33.236	34.630	73.822	53.032	150.78	62.237	0.41948	supercritical
400.00	413.00	532.52	0.0018779	33.213	34.610	73.785	53.001	150.01	62.358	0.42014	supercritical
400.00	414.50	533.53	0.0018743	33.191	34.590	73.748	52.969	149.25	62.478	0.42080	supercritical
400.00	416.00	534.52	0.0018709	33.169	34.571	73.711	52.939	148.51	62.597	0.42146	supercritical
400.00	417.50	535.50	0.0018674	33.147	34.552	73.675	52.908	147.78	62.714	0.42210	supercritical
400.00	419.00	536.47	0.0018641	33.125	34.533	73.639	52.879	147.07	62.831	0.42275	supercritical
400.00	420.50	537.42	0.0018607	33.104	34.514	73.604	52.850	146.37	62.946	0.42338	supercritical
400.00	422.00	538.37	0.0018574	33.083	34.495	73.569	52.821	145.69	63.061	0.42401	supercritical
400.00	423.50	539.31	0.0018542	33.062	34.477	73.534	52.793	145.02	63.174	0.42464	supercritical
400.00	425.00	540.24	0.0018510	33.042	34.459	73.500	52.766	144.36	63.286	0.42526	supercritical
400.00	426.50	541.16	0.0018479	33.021	34.441	73.466	52.739	143.72	63.398	0.42587	supercritical
400.00	428.00	542.07	0.0018448	33.001	34.423	73.432	52.712	143.09	63.509	0.42648	supercritical
400.00	429.50	542.98	0.0018417	32.981	34.406	73.399	52.686	142.47	63.618	0.42709	supercritical
400.00	431.00	543.87	0.0018387	32.961	34.389	73.366	52.661	141.86	63.727	0.42769	supercritical
400.00	432.50	544.75	0.0018357	32.941	34.372	73.333	52.635	141.26	63.835	0.42829	supercritical
400.00	434.00	545.63	0.0018327	32.922	34.355	73.301	52.611	140.67	63.942	0.42888	supercritical
400.00	435.50	546.50	0.0018298	32.903	34.338	73.269	52.586	140.09	64.048	0.42946	supercritical
400.00	437.00	547.36	0.0018270	32.883	34.322	73.237	52.562	139.53	64.153	0.43005	supercritical
400.00	438.50	548.21	0.0018241	32.865	34.306	73.206	52.539	138.97	64.258	0.43062	supercritical
400.00	440.00	549.06	0.0018213	32.846	34.289	73.174	52.516	138.42	64.362	0.43120	supercritical
400.00	441.50	549.89	0.0018185	32.827	34.274	73.144	52.493	137.89	64.465	0.43177	supercritical
400.00	443.00	550.72	0.0018158	32.809	34.258	73.113	52.470	137.36	64.567	0.43233	supercritical
400.00	444.50	551.54	0.0018131	32.791	34.242	73.083	52.448	136.84	64.668	0.43289	supercritical

400.00	446.00	552.36	0.0018104	32.772	34.227	73.053	52.426	136.33	64.769	0.43345	supercritical
400.00	447.50	553.16	0.0018078	32.755	34.212	73.023	52.405	135.83	64.869	0.43400	supercritical
400.00	449.00	553.96	0.0018052	32.737	34.197	72.993	52.384	135.34	64.968	0.43455	supercritical
400.00	450.50	554.76	0.0018026	32.719	34.182	72.964	52.363	134.85	65.067	0.43509	supercritical
400.00	452.00	555.54	0.0018000	32.702	34.167	72.935	52.342	134.37	65.164	0.43564	supercritical
400.00	453.50	556.32	0.0017975	32.684	34.153	72.906	52.322	133.90	65.262	0.43617	supercritical
400.00	455.00	557.10	0.0017950	32.667	34.139	72.878	52.302	133.44	65.358	0.43671	supercritical
400.00	456.50	557.87	0.0017925	32.650	34.124	72.849	52.283	132.99	65.454	0.43724	supercritical
400.00	458.00	558.63	0.0017901	32.633	34.110	72.821	52.263	132.54	65.549	0.43777	supercritical
400.00	459.50	559.38	0.0017877	32.616	34.096	72.793	52.244	132.10	65.644	0.43829	supercritical
400.00	461.00	560.13	0.0017853	32.600	34.083	72.766	52.225	131.66	65.738	0.43881	supercritical
400.00	462.50	560.87	0.0017829	32.583	34.069	72.738	52.207	131.23	65.831	0.43933	supercritical
400.00	464.00	561.61	0.0017806	32.567	34.055	72.711	52.188	130.81	65.924	0.43984	supercritical
400.00	465.50	562.34	0.0017783	32.551	34.042	72.684	52.170	130.40	66.016	0.44035	supercritical
400.00	467.00	563.07	0.0017760	32.535	34.029	72.657	52.153	129.99	66.107	0.44086	supercritical
400.00	468.50	563.79	0.0017737	32.519	34.016	72.631	52.135	129.59	66.198	0.44136	supercritical
400.00	470.00	564.51	0.0017715	32.503	34.003	72.604	52.118	129.19	66.289	0.44186	supercritical
400.00	471.50	565.22	0.0017692	32.487	33.990	72.578	52.101	128.80	66.378	0.44236	supercritical
400.00	473.00	565.92	0.0017670	32.471	33.977	72.552	52.084	128.42	66.468	0.44286	supercritical
400.00	474.50	566.62	0.0017649	32.456	33.964	72.526	52.067	128.04	66.556	0.44335	supercritical
400.00	476.00	567.31	0.0017627	32.440	33.952	72.501	52.051	127.66	66.645	0.44384	supercritical
400.00	477.50	568.00	0.0017606	32.425	33.940	72.475	52.035	127.29	66.732	0.44433	supercritical
400.00	479.00	568.69	0.0017584	32.410	33.927	72.450	52.019	126.93	66.819	0.44481	supercritical
400.00	480.50	569.37	0.0017563	32.395	33.915	72.425	52.003	126.57	66.906	0.44529	supercritical
400.00	482.00	570.04	0.0017543	32.380	33.903	72.400	51.987	126.22	66.992	0.44577	supercritical
400.00	483.50	570.71	0.0017522	32.365	33.891	72.375	51.972	125.87	67.078	0.44625	supercritical
400.00	485.00	571.38	0.0017502	32.350	33.879	72.351	51.957	125.52	67.163	0.44672	supercritical
400.00	486.50	572.04	0.0017481	32.336	33.868	72.326	51.941	125.18	67.248	0.44719	supercritical
400.00	488.00	572.69	0.0017461	32.321	33.856	72.302	51.927	124.85	67.332	0.44766	supercritical
400.00	489.50	573.34	0.0017442	32.307	33.845	72.278	51.912	124.52	67.416	0.44812	supercritical
400.00	491.00	573.99	0.0017422	32.292	33.833	72.254	51.898	124.19	67.499	0.44859	supercritical
400.00	492.50	574.63	0.0017402	32.278	33.822	72.230	51.883	123.87	67.582	0.44905	supercritical
400.00	494.00	575.27	0.0017383	32.264	33.811	72.207	51.869	123.55	67.664	0.44951	supercritical
400.00	495.50	575.91	0.0017364	32.250	33.800	72.183	51.855	123.24	67.746	0.44996	supercritical
400.00	497.00	576.54	0.0017345	32.236	33.789	72.160	51.841	122.93	67.828	0.45042	supercritical

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว วิชิตา ชูเลิศ เกิดเมื่อวันที่ 11 พฤษภาคม พ.ศ. 2524 จบการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเซนต์ปอลคอนแวนต์ จังหวัดชลบุรี จากนั้นได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาบัณฑิต ที่ภาควิชาวิทยาศาสตร์ สาขาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เมื่อเดือนมิถุนายน พ.ศ.2543 และสำเร็จการศึกษาเมื่อปี 2547 และได้ทำการศึกษาต่อในระดับปริญญาโทที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2547 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2550



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย