

## บทที่ 2

# ทฤษฎี

การดูดซับเป็นการใช้ประโยชน์บนพื้นที่ผิวของแข็ง ที่เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยโมเลกุลของแก๊สจะยึดเกาะอยู่บนพื้นผิวดูดซับ ซึ่งปรากฏการณ์การดังกล่าวสามารถ จำแนกตามแรงที่ยึดเกาะกันของโมเลกุลกับพื้นผิวของตัวดูดซับ คือการยึดเกาะกันด้วยแรงทางกายภาพ ได้แก่ แรงระหว่างมวล หรือแรงระหว่างโมเลกุล แรงดึงดูดระหว่างขั้ว การดูดซับด้วยแรงทางกายภาพ เรียกว่า การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) หรือยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมีซึ่งเป็นการใช้อิเล็กตรอน ร่วมกันระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ เรียกว่าการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ซึ่งการดูดซับชนิดนี้จำเป็นต้องใช้พลังงานมากเหมือนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งขึ้นกับลักษณะสมบัติของแก๊สที่ถูกดูดซับและ ลักษณะสมบัติของพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ เนื่องจากการดูดซับ เป็นปรากฏการณ์ประเภทคายความร้อน ปริมาณการดูดซับจึงลดลง เมื่ออุณหภูมิของระบบการดูดซับลดลง

### 2.1 ตัวดูดซับในอุตสาหกรรม

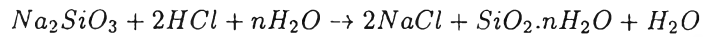
เนื่องจากการดูดซับเป็นการใช้ประโยชน์บนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ การเลือกตัวดูดซับจำ ควรพิจารณาถึงลักษณะสมบัติของตัวดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยจะกล่าวโดยสังเขป ดังนี้

#### 2.1.1 อลูมินา

อลูมินา (Alumina) ผลิตจากสารประกอบอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Al(OH)_3$ ) ซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยการเผาไหม้โมเลกุลของน้ำออกจากสารประกอบ ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ เพื่อให้เกิดผลึกอลูมินา ( $Al(OH)_3$ ) ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 250 ตารางเซนติเมตร หรืออาจเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้นๆ เพื่อให้ ได้อลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 300-350 ตารางเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 อังสตรอม นอกจากนี้ พื้นที่ผิวของอลูมินามีลักษณะเป็นขั้วสูง จึงเหมาะสมสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้ว เช่นไอน้ำ เป็นต้น [1]

### 2.1.2 ซิลิกาเจล

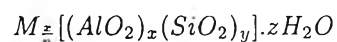
ซิลิกาเจล (Silica Gel) เป็นสารประกอบที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีระหว่าง สารประกอบไฮเดรียมซิลิเกต และกรดเกลือ (HCl)



ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือผลึกซิลิกาที่รวมกับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่ออบให้แห้งจะได้ผลึกของซิลิกาเจล ลักษณะสมบัติของซิลิกาเจลขึ้นกับ ความเข้มข้นของซิลิกา อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างใน กระบวนการผลิต ดังนั้น ซิลิกาเจลจึงแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ ซิลิกาเจลชนิดธรรมดา ซึ่งมีพื้นที่ผิว ประมาณ 750 - 850 ตารางเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนเฉลี่ย 22-26 อังสตรอม และซิลิกาเจลความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีพื้นที่ผิว 300-350 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 100-150 อังสตรอม เนื่อง จากพื้นที่ผิวที่ลักษณะมีความเป็นขั้วเช่นเดียวกับอลูมินา จึงสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี [2]

### 2.1.3 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นผลึกของสารประกอบ อลูมิโนซิลิเกต ของธาตุหมู่ที่ I หรือหมู่ที่ II เช่น โซเดียม โปแตสเซียม แคลเซียม เป็นต้น ซึ่งโมเลกุลของซีโอไลต์มีสูตรโมเลกุลดังนี้



โดยที่ x และ y เป็นจำนวนเต็ม และอัตราส่วน y/x มากกว่าหรือเท่ากับหนึ่ง ส่วน n เป็นจำนวนประจุบวกของธาตุ M และ z เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ในผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถไล่ออกด้วยการให้ความร้อน

โครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ ประกอบด้วยผลึกทรงสี่หน้าของ  $SiO_4$  และ  $AlO_4$  ซึ่งแต่ละหน่วย จัดเรียงตัวต่อกันโดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงของอะตอมออกซิเจน และ ต่อกันเป็นโครงสร้างที่เป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และโครงสร้างดังกล่าว จะประกอบกันสามมิติของโครงสร้าง ผลึกซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ y:x ที่อยู่ในผลึก ซึ่งสัดส่วนดังกล่าว มีค่าตั้งแต่ 1 ขึ้นไป ลักษณะการจัดเรียงตัวของ  $AlO_4$   $SiO_4$  และชนิดของโลหะประจุบวกที่ดุลประจุ ณ ตำแหน่ง อะตอมอลูมิเนียม ทำให้ซีโอไลต์ยังคงแบ่งออกเป็นชนิดต่างเช่น

ซีโอไลต์ชนิด A ประกอบด้วยผลึกของอลูมิโนซิลิเกต ที่มีอัตราส่วน y/x เท่ากับ 1 รูพรุนของผลึกประกอบด้วย  $SiO_2$  และ  $AlO_2$  จำนวน 8 อะตอมจัดเรียงกันเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบวกของอลูมิเนียม

ซีโอไลต์ ชนิด X และ Y ที่มีอัตราส่วน Si/Al มากกว่า 1 รูพรุนของผลึกประกอบด้วย  $SiO_2$  และ  $AlO_2$  จำนวน 12 อะตอมจัดเรียงกันเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบวกของอลูมิเนียมเช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิด A [1]

### 2.1.4 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) เป็นถ่านชนิดพิเศษชนิดหนึ่ง ที่ การดูดซับได้มากโดยการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับให้มากขึ้น ถ่านกัมมันต์ผลิตจากวัตถุดิบได้หลายชนิด ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ถ่านโค้ก ถ่านหิน หรือวัตถุดิบจากทางการเกษตร เช่น กะลามะพร้าว ชานอ้อย กระดาษสัตว์ เป็นต้น มีโครงสร้างเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงอยู่ในช่วง 300-2500 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวมีลักษณะไม่มีขั้ว โดยมากใช้ในการดูดซับไอของสารประกอบอินทรีย์ออกจากแก๊สหรือ อากาศ หรือใช้ในการดูดซับสารที่เจือปนในน้ำ

กะลามะพร้าวเป็นวัตถุดิบชนิดหนึ่งที่ยิมนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งแต่เดิมมักใช้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งถ่านกะลา จะให้พลังงานความร้อนสูง แต่ในการใช้ถ่านกะลามะพร้าวเป็นเชื้อเพลิงนั้นไม่เหมาะสมแม้จะให้ความร้อนสูง ถ่านกะลามะพร้าวมีลักษณะสมบัติเหมาะสมที่จะนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนสูง โครงสร้างมีความแข็งแรง ไม่แตกหักง่าย เหมาะสมสำหรับการนำไปผลิตเป็นตัวดูดซับ [5]

### การผลิตถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลายชนิด ซึ่งอาจเป็นวัสดุเหลือใช้จากทางการเกษตร ได้ถ่านที่มีสัดส่วนคาร์บอนมากขึ้น โดยการผลิตถ่านกัมมันต์ในปัจจุบันสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับความ ต้องการใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีลักษณะสมบัติอย่างไร และใช้วัตถุดิบชนิดใด โดยทั่วไปการผลิตถ่านกัมมันต์สามารถ แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน

การเผาให้เป็นถ่าน(Carbonization) เป็นการไล่สารประกอบที่ระเหยง่าย และองค์ประกอบอื่นๆที่ไม่ใช่คาร์บอนออกจากวัตถุดิบ โดยการให้ความ ร้อนแก่วัตถุดิบในสภาวะอับออกซิเจนหรือ อากาศ ซึ่งเป็นการสลายตัวสารประกอบอินทรีย์และหลุดออกมาใน ลักษณะของแก๊ส มักใช้อุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส [6,7] ทำให้ถ่านที่ได้มี อัตราส่วนของคาร์บอนสูงขึ้น แต่ถ่านยังมีพื้นที่ผิวเพียงเล็กน้อยซึ่งไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในกระบวนการดูดซับ

การเพิ่มพื้นที่ผิว(Activation) เป็นขั้นตอนที่ทำให้ถ่านมีพื้นที่ผิวมากขึ้นด้วยปฏิกิริยาเคมี สารเคมีที่นิยมใช้คือ สารละลายซิงค์คลอไรด์ สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ สารละลายกรดฟอสฟอริก หรือแก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไอน้ำ คาร์บอนได ออกไซด์ หรืออาจมีการใช้สารเคมีหลายชนิดในขั้นตอนการเพิ่มพื้นที่ผิว

### รูพรุนของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ เป็นถ่านที่ได้ผ่านกระบวนการเพื่อทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับในปริมาณมาก หรือมีความสามารถในการดูดซับสูง ทำให้สามารถดูดซับได้ในปริมาณมากซึ่งเหมาะที่จะใช้ในอุตสาหกรรม ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับที่มีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่แตก ต่างกัน รูพรุน ของถ่านกัมมันต์จึงถูกแบ่งตามขนาดของรูพรุน คือ กลุ่มรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 20 อังสตรอม กลุ่มรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 20-500 อังสตรอม กลุ่มรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 500 อังสตรอม

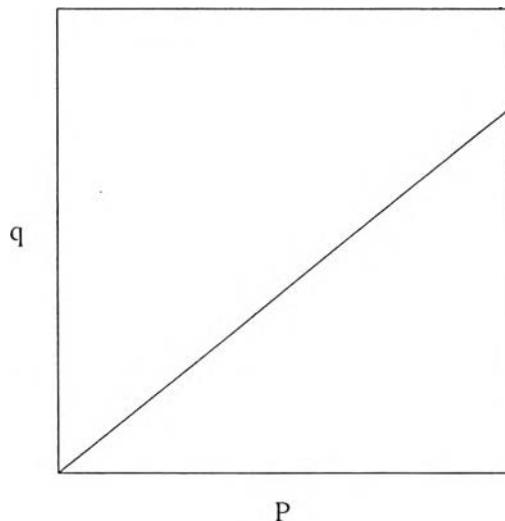
## 2.2 สมดุลการดูดซับ

เมื่อให้ตัวถูกดูดซับสัมผัสกับตัวดูดซับในระยะเวลาที่นานมากเพียงพอจะเกิด สมดุลการ ดูดซับ ซึ่งในขณะนั้น ปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้จะสมดุลกับปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ ในวัฏภาค ของไหล ซึ่งสมดุลการดูดซับขึ้นกับ อุณหภูมิ ความเข้มข้น หรือความดันย่อยของสารถูกดูดซับนั้น

### 2.2.1 สมดุลเชิงเส้น

เมื่อสารถูกดูดซับมีปริมาณน้อยๆ โมเลกุลของสารถูกดูดซับย่อมส่งผลกระทบต่อโมเลกุล ที่ถูกดูดซับได้ยาก ลักษณะดังกล่าวมักเกิดขึ้นเมื่อสารถูกดูดซับมีความเข้มข้นต่ำๆ หรือ ณ อุณหภูมิสูงๆ ภาย ได้สภาวะดังกล่าวพบว่าปริมาณการดูดซับเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นหรือความดันย่อยของสารถูกดูดซับดังแสดง ในสมการ 2.1

$$q = K_H P \quad (2.1)$$



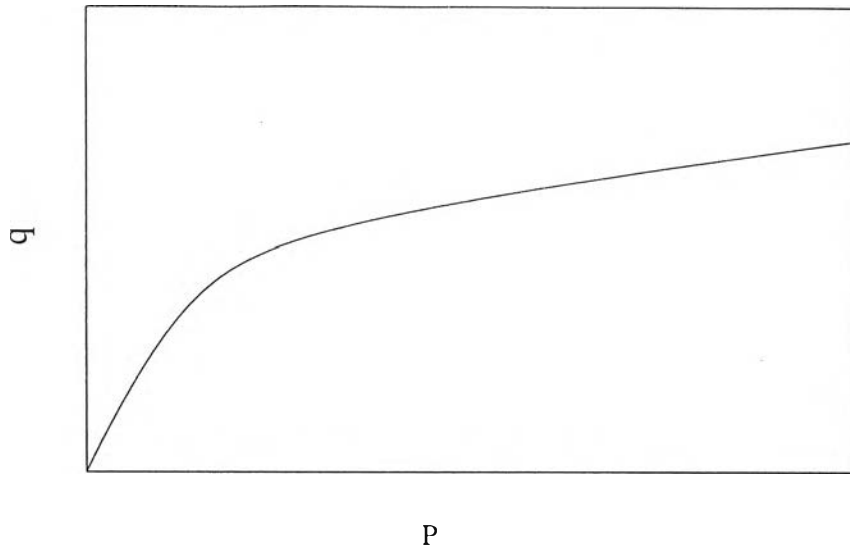
รูปที่ 2.1: ไอโซเทิร์มเชิงเส้น

โดยที่  $K_H$  คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าว สอดคล้องตามกฎของเฮนรี (Henry's Law) บางครั้งจึงเรียกเป็น ค่าคงที่ของเฮนรี

### 2.2.2 สมดุลที่ไม่เป็นเส้นตรง

สมดุลแบบแลงเมียร์

เป็นสมดุลการดูดซับที่มีสมมติฐานว่า การดูดซับเสมือนการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นที่ผิว ของอย่างสม่ำเสมอ โดยโมเลกุลของสารถูกดูดซับจะเกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว และโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้แล้วไม่มีผลกระทบต่อ การดูดซับโมเลกุลอื่น ไอโซเทิร์มมีลักษณะเป็นเส้นโค้งลู่เข้าหา ค่าคงที่ค่าหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นของตัวดูดซับเพิ่มมากขึ้นดังรูป 2.2 โดยปริมาณการดูดซับ



รูปที่ 2.2: สมดุลแบบแลงเมียร์

กับความดันย่อยมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $q_s$  เป็นปริมาณการดูดซับสูงสุด และ  $K_L$  เป็นค่าคงที่ของแลงเมียร์ แก๊สสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับจะเข้าใกล้ปริมาณการดูดซับสูงสุดแต่ความดันของระบบการดูดซับต้องต่ำกว่า ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่ถูกดูดซับ ณ อุณหภูมิที่เลือกไว้ก่อน

สมดุลแบบฟรอยดลิช

สมดุลการดูดซับมีลักษณะคล้ายกับสมดุลการดูดซับแบบแลงเมียร์ ใช้สำหรับการดูดซับแก๊ส สมการสมดุลการดูดซับแก๊สที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ กับความดันย่อยของแก๊ส ซึ่งอยู่ในรูปของฟังก์ชันโพลีโนเมียลที่สอดคล้องกับผลการทดลองสามารถเขียนได้ดังนี้

$$q = K_F P^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

โดยที่  $K_F$  คือค่าคงที่ของฟรอยดลิช และ  $n$  คือค่าคงที่ ซึ่งมากกว่าหนึ่ง เมื่อความดันของแก๊สเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มสูงขึ้นไม่มีขีดจำกัด ดูดซับแบบหลายชั้น แต่ความดันต้องน้อยกว่าความดันอิ่มตัว ณ อุณหภูมิที่เลือกไว้

### 2.2.3 การวัดสมดุลการดูดซับ

การวัดสมดุลการดูดซับแบ่งเป็นวิธีหลัก 2 วิธี คือ วิธีวัดทางตรง และวิธีวัดทางอ้อม ซึ่งแต่ละวิธีเป็นการวัด ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ดูดซับไว้ ซึ่งสมดุลกับปริมาณสารที่ถูกดูดซับนั้นที่อยู่ ในวัฏภาคแก๊ส สำหรับวิธีวัดทาง ตรงนั้นได้แก่ การวัดน้ำหนักของสารถูกดูดซับบนตัวดูดซับโดยตรง ซึ่งเรียกว่า วิธีชั่งน้ำหนัก (gravimetric method) โดยต้องใช้เครื่องชั่งความละเอียดสูง นอกจากนี้ ยังมีอาจวัดปริมาณสารถูกดูดซับ ที่เหลืออยู่ในวัฏภาคแก๊ส และคำนวณปริมาณสารที่ถูกดูดซับโดย

คำนวณจากผลต่างของสารที่ถูกดูดซับที่ป้อนเข้าสู่ ระบบ และปริมาณที่เหลืออยู่ในระบบหลังจากการดูดซับเข้าสู่สมดุล โดยพิจารณาจาก ความดัน ปริมาตรและ อุณหภูมิของระบบ เรียกวิธีนี้ว่า วิธีเชิงปริมาตร (volumetric method) ซึ่งวิธีเชิงน้ำหนัก และวิธีเชิง ปริมาตร มีข้อจำกัดคือ สามารถใช้ได้กับการดูดซับที่มีองค์ประกอบเดียว สำหรับวิธีทางอ้อม ได้แก่ วิธีโครมาโตกราฟี ซึ่งเป็นวิธีเชิงไดนามิก มีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ ในแบบแรก สารที่ถูกดูดซับความเข้มข้นต่ำ จะถูกป้อนเข้าสู่หอดูดซับที่มีแก๊สพาหะในช่วงเวลาสั้นๆ จะได้โครมาโตแกรม ซึ่งสามารถนำมาวิเคราะห์หา เวลาเฉลี่ยของสารที่ถูกดูดซับในหอดูดซับแบบถ่วงน้ำหนัก สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ซึ่งสอดคล้อง กับสมดุลเชิงเส้น ในแบบที่ 2 เป็นการป้อนสารที่ถูกดูดซับแบบต่อเนื่อง ผสมกับแก๊สพาหะ และป้อนเข้าสู่หอดูดซับ ปริมาณการดูดซับสามารถคำนวณได้จาก ปริมาณสารทั้งหมดที่ป้อนเข้าสู่หอดูดซับ กับปริมาณสารทั้งหมดที่ ไหลออกจากหอดูดซับ และปริมาณสารดูดซับทั้งหมดที่สะสมอยู่ในหอดูดซับ สำหรับวิธีโครมาโตกราฟี นี้ สามารถใช้กับระบบตัวดูดซับแบบหลายองค์ประกอบ

## 2.3 กลไกการดูดซับ

การดูดซับ เป็นกระบวนการที่ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่จากวัฏภาคของไหลเข้าสู่ภายในของ ตัวดูดซับ ซึ่งมีรูพรุนจำนวนมาก เพื่อให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ในการดูดซับมาก ภายในตัวดูดซับจึงต้องมีรูพรุนขนาดเล็กมาก ดังนั้นอัตราการดูดซับจึงขึ้นกับอัตราการแพร่ของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ไปยังพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งอาจเป็นพื้นผิวภายนอกหรือพื้นผิวภายในตัวดูดซับ กลไกการดูดซับอาจแบ่งเป็นขั้นตอนดังนี้ [8]

1. การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มรอบตัวดูดซับ เป็นขั้นตอนที่ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่จากวัฏภาคของไหลเข้าสู่พื้นผิวภายนอกของตัวดูดซับ
2. การแพร่ผ่านรูพรุนของตัวดูดซับ เป็นขั้นตอนที่ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่จากพื้นผิวภายนอกของตัวดูดซับผ่านรูพรุนของตัวดูดซับ

ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุด เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับ อย่างไรก็ตาม โมเลกุลของสารบางชนิดที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนเข้าไปภายในรูได้ ดังนั้นอัตราการดูดซับจึงขึ้นกับอัตราการแพร่ของโมเลกุลสารดูดซับเข้าไปบนพื้นผิวตัวดูดซับภายนอก