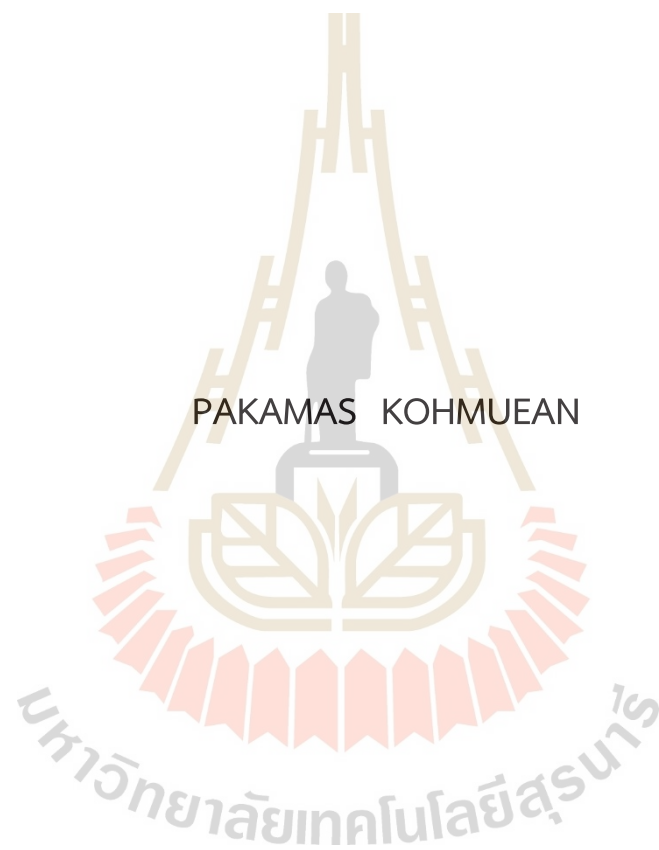


การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง
และการแยกแก๊สชีวภาพจำลองด้วยวิธีการดูดซับ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2565

STUDY OF PRODUCTION OF BIOGAS FROM CASSAVA PULP AND
SIMULATED BIOGAS SEPARATION BY ADSORPTION METHOD

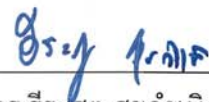


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2022

การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง และการแยกแก๊สชีวภาพ จำลองด้วยวิธีการดูดซับ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษานำฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ



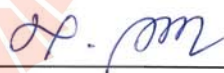
(รศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบलग)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(อ. ดร.สุพรรณิ จันทรภิรมณ์)

กรรมการ



(ผศ. ดร.เล็ก วันทนา)

กรรมการ



(ผศ. ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติชูชาญกุล)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผกามาส เกาะเหมือน : การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง และการแยกแก๊สชีวภาพจำลองด้วยวิธีการดูดซับ (STUDY OF PRODUCTION OF BIOGAS FROM CASSAVA PULP AND SIMULATED BIOGAS SEPARATION BY ADSORPTION METHOD)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ, 111 หน้า.

คำสำคัญ: แก๊สชีวภาพ/กากมันสำปะหลัง/การดูดซับ/แก๊วพรุน

มันสำปะหลังเป็นพืชทางการเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย และถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายส่งผลให้เกิดกากของเสียจากกากมันสำปะหลังมากเกินความต้องการ และส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งกากมันสำปะหลังเป็นสารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบที่สำคัญเป็นแป้งจึงเกิดความสนใจในการนำกากมันสำปะหลังมาใช้ในการผลิตแก๊สชีวภาพ โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการหมักแก๊สชีวภาพโดยศึกษาปัจจัยของอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:2 1:1 และ 3:2 โดยน้ำหนักของแข็ง และค่า pH เริ่มต้นในการหมักแก๊สชีวภาพที่ ค่าควบคุม 7 และ 8 ที่อุณหภูมิห้อง ทำการหมักในสภาวะไร้อากาศด้วยระบบแบบกะในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab-scale) และทำการศึกษาในถังหมักขนาดใหญ่ ทำการตรวจวัดปริมาณแก๊สชีวภาพ และองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น อีกทั้งการผลิตแก๊สชีวภาพมีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อพัฒนาปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นจึงศึกษาการแยกแก๊สด้วยวิธีการดูดซับโดยใช้แก๊วพรุน และแก๊วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลเป็นวัสดุทางเลือกในการดูดซับ ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองด้วยเครื่อง high pressure volumetric analyzer (HPVAII) ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ที่ความดันตั้งแต่ 0.1-50 บาร์ อีกทั้งได้ศึกษาการแยกแก๊สชีวภาพด้วยแก๊วพรุนโดยใช้ระบบการดูดซับในเบดนิ่ง และอาศัยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) มาศึกษากลไก และพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนในวัสดุแก๊วพรุน

จากการศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพพบว่าอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์มีผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพเมื่อปริมาณกากมันสำปะหลังเพิ่มสูงขึ้นก่อให้เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้สูงขึ้นในการศึกษาระดับห้องปฏิบัติการ พบว่าที่อัตราส่วน 3:2 สามารถผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้สูงสุดที่ 3.9 ลิตร ในขณะที่การศึกษาในถังหมักขนาดใหญ่อัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการหมักเชื้อจุลินทรีย์กับกากมันสำปะหลังในงานวิจัยนี้ คือที่อัตราส่วน 1:1 โดยที่ไม่ต้องทำการปรับค่า pH เริ่มต้นในการหมักแก๊สชีวภาพ สามารถผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้สูงถึง 44 ลิตร ในระยะเวลา 30 วัน และสามารถผลิตแก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน 65.4% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 24.5% โดยปริมาตร ในระยะเวลา 7 วัน

ในส่วนของการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนในแก๊วพรุนจากการทดลองพบว่าแก๊วพรุน และแก๊วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่ามีเทน เนื่องจากโครงสร้าง และแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลแก๊สทั้งสองชนิดที่แตกต่างกัน แก๊วพรุนจึงเป็นวัสดุดูดซับที่มีความเหมาะสมต่อการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวแก๊วพรุนด้วยโลหะนิกเกิลพบว่านิกเกิลที่มีความ

เข้มข้น 1-3% ช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลในแก้วพรุนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ แต่ในแก้วพรุนที่มีรูพรุนขนาดเล็กมีการบดบังที่รูพรุนขนาดเล็กเมื่อปรับปรุงพื้นผิวที่นิกเกิลความเข้มข้นสูงทำให้เกิดการดูดซับได้ลดลง สำหรับการดูดซับมีเทนพบว่าปริมาณการดูดซับมีเทนสูงขึ้นเมื่อแก้วพรุนมีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงกว่า และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยโลหะนิกเกิลพบว่านิกเกิลไม่ส่งผลต่อการดูดซับมีเทนปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกันเมื่อเป็นแก้วพรุนชนิดเดียวกัน การศึกษานี้เป็นการดูดซับทางกายภาพโดยส่วนใหญ่ และเกิดการดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นเล็กน้อยในแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลในช่วงเริ่มต้นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนที่ได้จากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์โดยใช้แผ่นซิลิคอนเตตระออกไซด์เป็นแบบจำลองของแผ่นแก้วพรุนพบว่ารูพรุนขนาดเล็กสามารถดูดซับได้ดีกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สทั้งสองชนิดกับแผ่นแก้วพรุน และพบว่าเมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลเมื่อความเข้มข้นสูงส่งผลให้ปริมาณการดูดซับสูงขึ้นเนื่องจากค่าพลังงานของนิกเกิลที่สูงกว่าพื้นผิวแก้วพรุน เมื่อศึกษาการจัดวางนิกเกิลบนพื้นผิวพบว่าในรูพรุนขนาดเล็กนิกเกิลมีการจัดเรียงอยู่ที่บริเวณขอบของแผ่นแก้วพรุน และรูพรุนขนาดใหญ่จะมีการจัดเรียงแบบกระจายจากการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนด้วยแก้วพรุนจากแบบจำลองสามารถอธิบายกลไก และพฤติกรรมของการดูดซับจากการทดลองได้เป็นอย่างดี



PAKAMAS KOHMUEAN : STUDY OF PRODUCTION OF BIOGAS FROM CASSAVA
PULP AND BIOGAS SEPARATION BY ADSORPTION METHOD

THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. ATICHAT WONGKOBLAP, Ph.D., 111 PP.

Keywords: BIOGAS/CASSAVA PLUP/ADSORPTION/POROUS GLASS

In Thailand, cassava is an important agricultural crop. Cassava residue generates excessive waste because of its widespread use in industry and has an effect on the environment. There is interesting in using cassava residue for the production of biogas because it is an organic substance with a necessary component like starch. This studies was investigated the ratio of cassava pulp to microorganisms of 1:2, 1:1, and 3:2 as well as the initial pH of fermentation biogas at control values, 7 and 8 at ambient temperature in order to determine the optimal conditions for biogas fermentation. The fermentation conducts in a batch system at a laboratory scale and large fermenters, under anaerobic conditions. The amount of biogas produced and composition of gas were analyzed. In addition, biogas production composes of methane and carbon dioxide ; therefore, gas separation by adsorption using porous glass and porous glass impregnated with nickel were studied in order to improve the quality of the biogas produced. In adsorption, carbon dioxide and methane adsorption were studied using high pressure volumetric analyzer (HPVAll) apparatus at 0 and 25 °C and pressures ranging from 0.1 to 50 bar. Additionally, a fixed bed adsorption system was used to study the biogas separation by porous glass. The Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) computer simulation was used to study the mechanism and behavior of carbon dioxide and methane adsorption in porous glass.

From the study of biogas fermentation, it was found that the ratio of cassava pulp to microorganisms had an effect on biogas production when the amount of cassava pulp was increased, resulting in higher biogas production. In laboratory studies, it was found that at a 3:2 ratio, the maximum biogas production was 3.9 liters, while in the study in large fermenters, the ratio was suitable for microorganisms fermenting cassava pulp at a ratio of 1:1 without initial pH adjustment in biogas fermentation. It can produce up to 44 liters of biogas in 30 days, and it can produce biogas with a composition of 65.4% methane and 24.5% CO₂ by volume in 7 days.

The study of methane and carbon dioxide adsorption in porous glass and porous glass with nickel show that the adsorption of carbon dioxide better than

methane, due to the molecular structure and binding strength of molecules. Therefore, porous glass is a suitable adsorbent material for carbon dioxide gas separation to enhance the quality of biogas. When adding nickel metal to the porous glass in large pores of porous glass, it was discovered that nickel at a concentration of 1-3% improved the quantity of carbon dioxide absorption better than non-nickel on porous glass. However, when treat the surface at high concentrations of nickel results in decreasing in adsorption in the micropore of porous glass, which may be due to the result of the pore blocking effect. For methane adsorption, the amount of methane adsorption was greater when the porous glass had a larger surface area and a smaller pore volume. It was found that nickel, had no effect on the methane adsorption. This study involved mainly physical adsorption. A small amount of chemical adsorption occurred in the nickel on porous glass during the initial carbon dioxide adsorption.

The computer modeling of carbon dioxide and methane absorption in SiO_4 tetrahedron as porous glass revealed that small pores were more absorbent than large pores due to the attraction between the two gas molecules and the porous glass surface. It was found that when higher nickel surfaces concentration, the adsorption content is higher due to the higher nickel energy value than the porous glass surface. When study the surface placement of nickel, it was found that in microscopic pores, nickel was arranged at the edge of the porous glass surface and large pore sizes are distributed diffusely. From carbon dioxide and methane adsorption studies, which combined with porous glass from the model could explain the mechanism and adsorption behavior from the experiment as well.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งทางด้านการวิชาการ และด้านการดำเนินงานวิจัย ผู้วิจัยขอขอบพระคุณจากบุคคลทุกท่าน ดังต่อไปนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์วงกอบลาภ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำ ปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย และการดำเนินชีวิตตลอดจนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยอื่นๆ มาโดยตลอด อีกทั้งช่วยตรวจทาน และแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีระสุต สุขกำเนิด อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร ที่ได้ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัย และให้ความช่วยเหลือตลอดการศึกษาทั้งด้านงานวิชาการ และการดำเนินชีวิต รวมถึงคำแนะนำในการแก้ไขปรับปรุงวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางทั้งทางวิชาการ และการดำเนินชีวิตตลอดจนสำเร็จการศึกษา

คุณศรันย์ ดอกไม้กุล เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี ที่อำนวยความสะดวกในการจัดหาเครื่องมืออุปกรณ์ และให้คำแนะนำตลอดการดำเนินงานวิจัย

คุณอัมพร ลาดหนองขุ่น ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ประสานงาน และให้คำปรึกษาทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

ขอขอบคุณบริษัท อินกริดิออน สวิตเทนเนอร์ แอนด์ สตาร์ช (ประเทศไทย) และโรงแป้งมันสำปะหลัง บริษัท เยนเนรัล สตาร์ช ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุดิบสำหรับการศึกษาค้นคว้างานวิจัยนี้

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่สนับสนุนทางด้านทุนการศึกษา และเปิดโอกาสในการเข้าศึกษาและดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว ที่ให้โอกาสทางการศึกษา และคอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนค่าใช้จ่ายตลอดการศึกษาจนสำเร็จลงได้ด้วยดี รวมทั้งขอบคุณเพื่อนพี่น้องบัณฑิตศึกษาทุกท่านที่คอยสนับสนุน และให้คำปรึกษามาโดยตลอด จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ผกามาส เกาะเหมือน

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่	

1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 ทัศนัวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กากมันสำปะหลัง	4
2.1.1 องค์ประกอบของกากมันสำปะหลัง.....	4
2.2 แก๊สชีวภาพ (biogas)	5
2.2.1 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในระบบไม่ใช้ออกาศ.....	6
2.2.2 อัตราการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์	9
2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพ	10
2.2.3.1 อุณหภูมิ (temperature)	10
2.2.3.2 ค่าความเป็นกรดต่าง pH (pH value)	11
2.2.3.3 ระบบเวลาเก็บกัก (retention time)	11
2.2.3.4 อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N ratio)	11
2.2.3.5 สารยับยั้งและสารพิษ (Inhibiting and toxic materials).....	12
2.2.3.6 กาก (sludge).....	12
2.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง.....	12
2.3 การปรับปรุงแก๊สชีวภาพ	15

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.3.1	การดักจับน้ำในท่อส่งแก๊สชีวภาพ.....	15
2.3.2	การปรับลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂).....	15
2.3.3	การปรับลดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H ₂ S)	15
2.4	กระบวนการดูดซับ (adsorption).....	16
2.4.1	ประเภทของการดูดซับ.....	17
2.4.1.1	การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption).....	17
2.4.1.2	การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption).....	17
2.4.2	แรงดึงดูดสำหรับการดูดซับทางกายภาพ.....	18
2.4.2.1	แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waals force).....	18
2.4.2.2	แรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic หรือ coulombic force).....	18
2.4.3	ตัวดูดซับ (adsorbent).....	18
2.4.3.1	แบ่งตามความเป็นระเบียบของลักษณะโครงสร้าง.....	19
2.4.3.2	แบ่งตามช่วงการกระจายขนาดของรูพรุนภายใน	19
2.4.3.3	แบ่งตามความเป็นขั้วของพื้นผิว (surface polarity).....	19
2.4.3.4	แบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีของตัวดูดซับ.....	19
2.4.4	ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (adsorption isotherms).....	19
2.5	แก้วพรุน (porous glass)	22
2.5.1	โครงสร้างแก้วพรุน.....	23
2.5.2	ซิลิกาหรือซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO ₂).....	23
2.5.2.1	โครงสร้างของซิลิกา.....	23
2.6	การประยุกต์กระบวนการแยกแก๊สด้วยระบบการดูดซับในเบตนิ่ง	24
2.6.1	กราฟเบรคทูร (breakthrough curve).....	24
2.7	แบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grang Canonical Monte Carlo)...	27
2.7.1	การคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุล.....	28
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับในแก้วพรุน	30
3	วิธีการดำเนินการศึกษาวิจัย.....	32
3.1	แผนการดำเนินงาน	32
3.2	สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.2.1	การศึกษากาการหมักแก๊สชีวภาพ	32

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.2	การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนด้วยวัสดุ แก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล.....	33
3.3	การหมักแก๊สชีวภาพแบบกะ	34
3.3.1	การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการหมักแก๊สชีวภาพจาก กากมันสำปะหลัง.....	34
3.3.2	การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพในถังหมักขนาดใหญ่.....	36
3.4	การวิเคราะห์กากมันสำปะหลังและกากตะกอนจุลินทรีย์.....	37
3.5	การเตรียมแก้วพรุนที่ใช้ในงานวิจัย	37
3.5.1	การสังเคราะห์แก้วพรุน.....	37
3.5.2	การปรับปรุงพื้นผิวแก้วพรุนด้วยนิกเกิล.....	39
3.6	การวิเคราะห์คุณสมบัติของแก้วพรุนที่สังเคราะห์ได้	40
3.6.1	การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค x-ray powder diffraction.....	40
3.6.2	การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	41
3.6.3	การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (surface area) และคุณสมบัติของรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน	41
3.6.4	การทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนของแก้วพรุน ด้วยวิธีการวัดเชิงปริมาตร (volume method)	42
3.6.5	การทดสอบการแยกแก๊สด้วยระบบดูดซับในเบตนิ่ง	42
3.7	การศึกษาแบบจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน	43
3.7.1	สภาวะที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ.....	44
3.7.2	คุณสมบัติและแบบจำลองของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ	44
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล	47
4.1	การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์	48
4.2	การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังใน ระดับห้องปฏิบัติการ	49
4.2.1	การศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์.....	49
4.2.2	การศึกษาผลของค่าความเป็นกรดต่างเริ่มต้นในระบบการผลิต..... แก๊สชีวภาพ.....	49
4.3	การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในถังหมักขนาดใหญ่.....	52

สารบัญ (ต่อ)

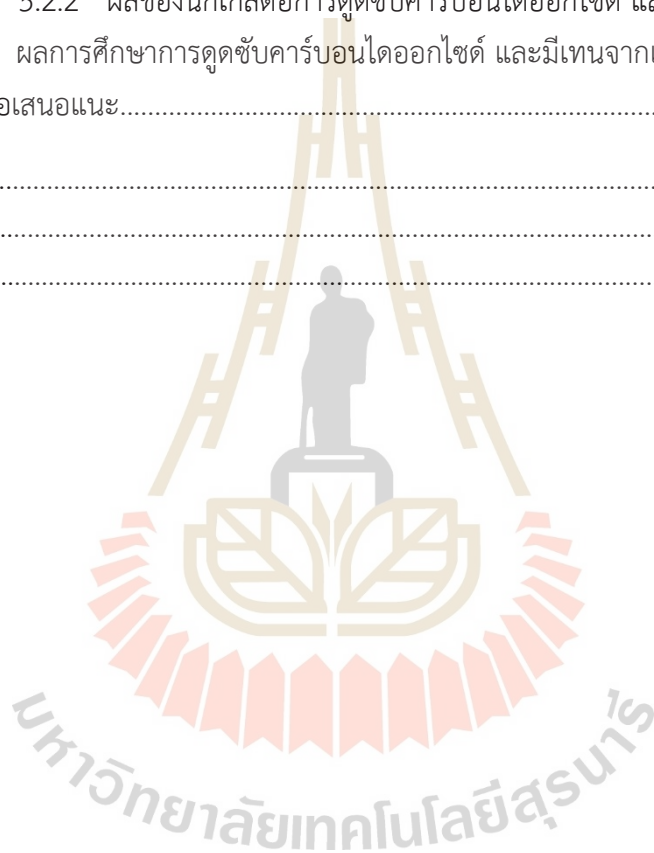
หน้า

4.3.1	การศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์.....	52
4.3.2	การศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์.....	56
4.4	การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุแก้วพูน	59
4.4.1	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุแก้วพูนโดยเทคนิค XRD	59
4.4.2	วิเคราะห์รูปร่างผลึกของวัสดุแก้วพูนโดยเทคนิค SEM	60
4.4.3	วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพูน ขนาดของรูพูน และการกระจายตัวของรูพูนของวัสดุแก้วพูนด้วยการดูดซับไนโตรเจน.....	62
4.5	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพูนจากการทดลอง	66
4.5.1	การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูน	66
4.5.2	การดูดซับแก๊สมีเทนบนแก้วพูน	72
4.6	การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพูนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์.....	75
4.6.1	การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์.....	75
4.6.2	การศึกษาเปรียบเทียบผลของนิกเกิลที่ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขนาดของรูพูนต่างกัน	79
4.6.3	การศึกษาการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์.....	83
4.6.4	การศึกษาเปรียบเทียบผลของนิกเกิลที่ดูดซับมีเทนที่ขนาดของรูพูนต่างกัน.....	86
4.6.5	การกระจายขนาดรูพูนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ GCMC.....	90
4.6.5.1	การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลองกับการทดลอง.....	90
4.6.5.2	การศึกษาการกระจายขนาดรูพูนของแก้วพูนจากแบบจำลอง..... GCMC.....	95
4.7	การประยุกต์การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซับบนแก้วพูนจากแก๊สชีวภาพจำลองด้วยระบบเบดนิ่ง.....	97
5	สรุปผลและข้อเสนอแนะ	101
5.1	ผลการศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง.....	101

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.2 ผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพรุนจาก	
การทดลอง.....	101
5.2.1 ผลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน.....	101
5.2.2 ผลของนิกลีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน.....	102
5.3 ผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากแบบจำลอง.....	102
5.4 ข้อเสนอแนะ.....	102
รายการอ้างอิง.....	104
ภาคผนวก ก.....	109
ประวัติผู้เขียน.....	111



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากมันสำปะหลัง	5
2.2 องค์ประกอบแก๊สชีวภาพ.....	5
2.3 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแก๊สชีวภาพ.....	6
2.4 คุณสมบัติของแก๊สมีเทน	6
2.5 การศึกษางานวิจัยการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง	14
2.6 เปรียบเทียบเทคโนโลยีในการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ	16
3.1 สถานะการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในระดับห้องปฏิบัติการ.....	35
3.2 สถานะการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในถังหมักขนาดใหญ่	37
3.3 ตัวแปรที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของกากมันสำปะหลัง และเชื้อจุลินทรีย์	37
3.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับ Lennard Jones interaction และElectrostatic interaction ของโมเลกุล CO ₂ CH ₄ SiO ₄ และ Ni.....	46
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์.....	48
4.2 ผลการวิเคราะห์ EDX ของแก้วพอร์น PG3 PG4 และแก้วพอร์นที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล	62
4.3 สมบัติของแก้วพอร์นที่ได้จากการวิเคราะห์การดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน.....	63
4.4 ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแก้วพอร์นชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส.....	69
4.5 ปริมาณการดูดซับมีเทนของแก้วพอร์นชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส.....	73
4.6 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์นที่ขนาดรูพอร์นต่างกันจาก แบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	78
4.7 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์นปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% ที่ขนาดรูพอร์น ต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	81
4.8 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์นปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% แบบกำหนด ตำแหน่งที่ขนาดรูพอร์น 1 และ 2 นาโนเมตรจากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	83
4.9 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์นปรับปรุงด้วยนิกเกิล 5% แบบกำหนด ตำแหน่งที่ขนาดรูพอร์น 1 และ 2 นาโนเมตรจากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	83
4.10 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพอร์นที่ขนาดรูพอร์นต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	85

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.11 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพูนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% ที่ขนาดรูพูนต่างกัน จากแบบจำลอง GCMC ที่ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	87
4.12 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพูนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% แบบกำหนดตำแหน่งที่ ขนาดรูพูน 1 และ 2 นาโนเมตรจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	89
4.13 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพูนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 5% แบบกำหนดตำแหน่งที่ ขนาดรูพูน 1 และ 2 นาโนเมตรจากแบบจำลอง GCMC ที่ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	90
4.14 ค่าคงที่เฮนรีสำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน จากแบบจำลอง GCMC.....	95
4.15 ค่าพารามิเตอร์ และค่าการความจุสำหรับเบรคทฤษฎีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ในเบตนิงของแก้วพูน.....	100



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไม่ใช้อากาศ	9
2.2 อัตราการเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย.....	10
2.3 ผลอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดแก๊สชีวภาพ	11
2.4 ส่วนประกอบของการดูดซับ.....	16
2.5 การดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption)	17
2.6 การดูดซับชั้นเดียว (monolayer adsorption).....	18
2.7 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับจำแนกตาม IUPAC	21
2.8 ประเภทของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) โดย IUPAC	21
2.9 การเปรียบเทียบโครงสร้างแบบสองมิติของ SiO ₂	23
2.10 ลักษณะโครงสร้างของซิลิคอนเตตระออกไซด์.....	24
2.11 การกระจายความเข้มข้นของสารถูกดูดซับภายในเบตนิ่งที่เวลาต่าง ๆ.....	25
2.12 กราฟเบรกก์การดูดซับในเบตนิ่งกำหนดให้เวลาเบรกก์ (t _b) และเวลาเข้าสู่สมดุล (t _e).....	26
2.13 Intermolecular potential model for Lennard-Jones potential.....	29
3.1 แบบจำลองระบบหมักแบบกะในระดับห้องปฏิบัติการ และการวัดโดยการแทนที่ด้วยน้ำ.....	36
3.2 แบบจำลองระบบหมักแบบกะในถังหมักขนาดใหญ่	36
3.3 การเตรียมวัสดุแก้วพรุน.....	38
3.4 การปรับปรุงพื้นที่ผิวแก้วพรุนด้วยนิกเกิล.....	40
3.5 เครื่อง HPVAll และแผนผังภายในเครื่อง.....	42
3.6 อุปกรณ์การทดสอบการแยกแก๊สในเบตนิ่ง	43
3.7 โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์.....	44
3.8 โมเลกุลของมีเทน.....	45
3.9 ลักษณะโครงสร้างของผลึกซิลิคอนเตตระออกไซด์	45
4.1 ปริมาณแก๊สชีวภาพสะสมที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:2 1:1 และ 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ pH ควบคุม pH 7 และ pH 8	50
4.2 ปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ (1) 1:2 (2) 1:1 และ (3) 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ (a) pH ควบคุม (b) pH7 และ (C) pH 8 ในระบบการหมักระดับห้องปฏิบัติการ 500 มิลลิลิตร.....	51

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

4.3 ค่า pH ก่อนและหลังการหมักแก๊สชีวภาพในระบบการหมักระดับห้องปฏิบัติการ.....	52
4.4 ปริมาตรแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ (A) 1:2 (B) 1:1 และ (C) 3:2 ที่ pH 8 และ (D) pH control (E) pH 7 ที่อัตราส่วน 1:1.....	53
4.5 อัตราและปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อ เชื้อจุลินทรีย์ที่ (A) 1:2 (B) 1:1 และ (C) 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ 8 อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) ในระบบถังหมักขนาด 20 ลิตร.....	55
4.6 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น (a) มีเทน CH ₄ (b) คาร์บอนไดออกไซด์ CO ₂ และ (c) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H ₂ S โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของ กากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์.....	55
4.7 อัตราและปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อ เชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:1 และค่าความเป็น pH เริ่มต้นที่ (D) ค่าควบคุม (6.74) (E) 7 และ (B) 8 อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) ในระบบถังหมักขนาด 20 ลิตร.....	57
4.8 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น (a) มีเทน CH ₄ (b) คาร์บอนไดออกไซด์ CO ₂ (c) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H ₂ S ที่อัตราส่วนของกากมันสำปะหลัง ต่อเชื้อจุลินทรีย์ 1:1 ศึกษาผลของค่า pH เริ่มต้น.....	58
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแก้วพูน และวัสดุแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย นิกเกิลที่ความเข้มข้น 1% 5% และ 10% โดยน้ำหนักแก้วพูน.....	60
4.10 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 10,000 เท่าของวัสดุแก้วพูน ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลที่ความเข้มข้นต่างกัน.....	61
4.11 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของแก้วพูนชนิด PG3NiX.....	64
4.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของแก้วพูนชนิด PG4NiX.....	64
4.13 การกระจายขนาดของรูพูนของวัสดุแก้วพูน PG3NiX และ PG4NiX ที่วิเคราะห์ จากเครื่อง ASAP 2020 plus โดยวิธี the density function model (DFT).....	65
4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูน PG3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	70
4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูน PG3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	70
4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูน PG4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	71
4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูน PG4 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	71

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก๊วพรุน PG3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	73
4.19 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก๊วพรุน PG3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	74
4.20 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก๊วพรุน PG4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	74
4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก๊วพรุน PG4 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	75
4.22 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก๊วพรุนที่รูพรุนขนาดตั้งแต่ 0.7-8 นาโนเมตร.....	77
4.23 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก๊วพรุนที่รูพรุนขนาด 1-8 นาโนเมตร ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	80
4.24 ไอโซเทิร์มเปรียบเทียบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก๊วพรุนที่ปรับปรุง พื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% ที่มีการจัดวางแบบสุ่ม และกำหนดตำแหน่ง.....	82
4.25 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองแก๊วพรุนที่ระยะห่างระหว่างแผ่นแก๊วพรุน ตั้งแต่ 0.7-8 นาโนเมตร.....	84
4.26 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทน จากแบบจำลองแก๊วพรุนที่ระยะห่างระหว่างแผ่นแก๊วพรุน ขนาด 1-8 นาโนเมตร ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	86
4.27 ไอโซเทิร์มเปรียบเทียบการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองแก๊วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% ที่มีการจัดวางแบบสุ่ม และแบบกำหนดตำแหน่ง.....	89
4.28 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลอง GCMC และการทดลองบนวัสดุแก๊วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	92
4.29 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากแบบจำลอง GCMC และการทดลองบนวัสดุ แก๊วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และPG4Ni3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	93
4.30 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 0-100 Pa จากแบบจำลอง GCMC.....	94
4.31 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนที่ความดัน 0-100 Pa จากแบบจำลอง GCMC.....	94
4.32 การกระจายขนาดรูพรุนของแก๊วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และPG4Ni3 จากข้อมูลการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	96
4.33 การกระจายขนาดรูพรุนของแก๊วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และPG4Ni3 จากข้อมูลการดูดซับ มีเทนที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส.....	97
4.34 เบรกทรูสำหรับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในคอลัมน์เบดนิ่งโดยอัตราส่วนระหว่าง	

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

คาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนเป็น 40:60 โดยทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์.....	99
4.35 เปรกทรูการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ 40% ด้วยแก้วพรุนที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล ตั้งแต่ 0-10% โดยน้ำหนักอัตราแก๊สไหลรวม 160 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์.....	100



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

มันสำปะหลังเป็นพืชทางการเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย จากข้อมูลปีคิตศักราชที่ 2010-2018 ประเทศไทยมีปริมาณการผลิตและส่งออกเป็นอันดับสามของโลก (FAO, 2019) รองจากไนจีเรีย และสาธารณรัฐประชาธิปไตยคองโกตามลำดับ ไม่เพียงแต่ส่งออกเท่านั้นมันสำปะหลังถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอย่างหลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง อุตสาหกรรมสารให้ความหวาน การผลิตกรดแลคติก และเอทานอล เป็นต้น ซึ่งพบว่าจากกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดน้ำเสียและกากของเสีย ซึ่งประกอบด้วยเปลือกมันสำปะหลังและกากมันสำปะหลังปริมาณมาก เช่นในอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังปริมาณกากของเสียซึ่งเกิดขึ้น 0.95-2.86 ตัน สำหรับการผลิตแป้งมันสำปะหลัง 1 ตัน (Boontian et al., 2016) กากของเสียถูกนำไปเป็นอาหารสัตว์ และปุ๋ยชีวภาพแต่ยังมีปริมาณมากเกินความต้องการ จึงก่อให้เกิดปัญหาการปนเปื้อนน้ำเสีย กลิ่น และของเสียตกค้าง (Zhang et al, 2016 และ Peres et al, 2018) ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและชุมชนรอบข้างอุตสาหกรรม

เนื่องจากกากมันสำปะหลังเป็นสารอินทรีย์ ที่มีองค์ประกอบที่สำคัญเป็นแป้งซึ่งมีปริมาณเฉลี่ยร้อยละ 50-70 ของน้ำหนักแห้ง (Moshi et al, 2015 และ Panichnumsin et al, 2006) จึงเกิดความสนใจในการนำกากมันสำปะหลังมาใช้ในการผลิตแก๊สชีวภาพ เพื่อเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถนำไปเป็นเชื้อเพลิงหุงต้ม ผลิตไฟฟ้า หรือ พลังงานความร้อนได้ (Chanaroke et al, 2012) โดยผ่านเทคโนโลยีการย่อยสลายแบบไร้อากาศ (anaerobic digestion) เพื่อลดปัญหามลพิษที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต และผลิตพลังงานเชื้อเพลิงที่สะอาด

การย่อยสลายในสภาวะไร้อากาศ เป็นกระบวนการทางชีวเคมีที่ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่ hydrolysis acidogenesis acetogenesis และ methanogenesis (Zhang et al, 2016) โดยอาศัยเชื้อจุลินทรีย์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ซับซ้อนในสภาวะไร้อากาศทำให้เกิดแก๊สชีวภาพ โดยพบว่าปริมาณและคุณภาพของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นมีปัจจัยที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรดด่าง อัตราส่วนของคาร์บอนต่อไนโตรเจน และปริมาณสารอินทรีย์ เป็นต้น (Deepanraj et al, 2015) ซึ่งส่งผลต่อจุลินทรีย์ในการเติบโตและสร้างแก๊สชีวภาพ

แก๊สชีวภาพที่เกิดโดยส่วนมากมีองค์ประกอบหลักเป็น แก๊สมีเทน (ร้อยละ 55-70) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ร้อยละ 35-40) ซึ่งแก๊สมีเทนเป็นแก๊สที่มีพลังงานความร้อนสูง (Paolini et al, 2019) จึงสามารถนำไปเป็นแก๊สเชื้อเพลิงได้ แต่การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผสมอยู่ในแก๊สชีวภาพส่งผลให้ปริมาณความร้อนลดลง รวมถึงเกิดการกัดกร่อนภายในท่อส่งแก๊ส (Morishige, 2011) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้ประโยชน์แก๊สชีวภาพในปัจจุบันการแยกหรือการกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออก-

ไซด์และแก๊สมีเทนจากแก๊สชีวภาพสามารถทำได้หลายเทคนิค เช่น การดูดซึม การดูดซับ กากดักจับ ด้วยน้ำ และเยื่อเลือกผ่าน เป็นต้น (Paolini et al., 2019) งานวิจัยนี้ได้สนใจเทคนิคการดูดซับ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ต้องการพลังงานต่ำ เครื่องมืออุปกรณ์ และการควบคุมการทำงานทำได้ง่าย ต้นทุนในการลงทุนต่ำ และมีความปลอดภัยต่อการใช้งาน (Liu et al., 2016 และ Shen et al., 2018) การเพิ่มประสิทธิภาพสำหรับเทคนิคการดูดซับที่สำคัญคือ การเลือก และพัฒนาวัสดุดูดซับซึ่งวัสดุดูดซับที่มีความหลากหลาย เช่น ซีโอไลต์ ถ่านกัมมันต์ วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ และซิลิกา เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้ได้สนใจศึกษาวัสดุแก้วพรุนเป็นวัสดุดูดซับเนื่องจากแก้วพรุนมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่แคบ สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของรูพรุนได้ อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุธรรมชาติ เช่น ถ้ำกลบ เป็นต้น หรือการสังเคราะห์โดยโซเดียมซิลิเกตที่มีราคาต้นทุนต่ำ (Witoon และ Chareonpanich, 2012) ซึ่งเป็นวัสดุทางเลือกที่น่าสนใจ และสามารถช่วยลดค่าใช้จ่ายในการดูดซับ และกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้

วัสดุแก้วพรุน (porous glass) เป็นวัสดุที่น่าสนใจมากมีความสำคัญต่อการใช้ประโยชน์เนื่องจากมีความต้านทานต่อความร้อน มีความแข็งแรงเชิงกล และมีเสถียรภาพต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Nimjaroen et al., 2009) เมื่อนำมาใช้งานจึงทนต่อสภาวะการใช้งาน ส่งผลให้แก้วพรุนถูกนำไปใช้ในการกระบวนการแยกแก๊สหรือถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม โดยศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ และค่า pH และศึกษาแนวทางการแยกแก๊สชีวภาพด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนด้วยวัสดุแก้วพรุน รวมถึงการนำแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์มาใช้อธิบายกลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนภายในแก้วรูพรุน เพื่อเป็นข้อมูลในการออกแบบ พัฒนากระบวนการผลิต และการแยกแก๊สชีวภาพในภาคอุตสาหกรรมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง โดยการศึกษาถึงปัจจัยต่อไปนี้

1.2.1.1 ผลของอัตราส่วนของปริมาณกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ต่อการหมักแก๊สชีวภาพ

1.2.1.2 ผลของค่า pH เริ่มต้นต่อการหมักแก๊สชีวภาพ

1.2.2 เพื่อหาผลได้ (yield) ของแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้

1.2.3 เพื่อศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในถังหมักขนาดใหญ่จากสภาวะที่เหมาะสม

1.2.4 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนด้วยวัสดุแก้วพรุน และแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายนิกเกิล

1.2.5 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนภายในวัสดุแก้วพรุนด้วยการจำลองแบบแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo; GCMC)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 วัตถุประสงค์ตั้งต้นในการหมัก คือ กากมันสำปะหลังจากบริษัท อินกริดิออน สวีทเทนเนอร์ แอนด์ สตาร์ช (ประเทศไทย) และตะกอนจุลินทรีย์จากบริษัท เยนเนรัล สตาร์ช

1.3.2 ศึกษาศักยภาพในการผลิตก๊าซชีวภาพที่สภาวะการหมักแบบไร้อากาศ ในระบบการหมักแบบขั้นตอนเดียว (batch system) ทำการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ (lab-scale) และในถังหมักขนาดใหญ่

1.3.3 วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุแก้วรูปพรุน ด้วยเครื่อง XRD-D8 SEM JEOL-7800F และ Micromeritics ASAP 2020 plus

1.3.4 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนวัสดุแก้วรูปพรุนด้วยเครื่อง HPVAII ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส

1.3.5 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนวัสดุแก้วรูปพรุนด้วยแบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล (GCMC) ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

1.3.6 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยวัสดุแก้วรูปพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิลปริมาณ 1% 3% และ 5% ด้วยวิธีแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล (GCMC)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 ทราบสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง

1.4.2 เป็นแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงตัวดูดซับสำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สชีวภาพ



บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กากมันสำปะหลัง

กากแป้งมันสำปะหลังเป็นวัสดุเหลือจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตแป้งมันสำปะหลังและโรงงานผลิตฟรุตโตสและสารให้ความหวานโดยปกติกากแป้งมันสำปะหลังที่ออกจากโรงงานจะมีลักษณะเปียก ความชื้นสูงประมาณ 75-80% การผลิตแป้งมันสำปะหลัง 1 ตัน จะก่อให้เกิดกากมันสำปะหลังโดยประมาณ 0.95-2.86 ตัน และมีการใช้กากมันสำปะหลังเปียกขึ้นนี้เป็นอาหารสัตว์ อาทิ อาหารโค กระบือ และปลา แต่กากมันสำปะหลังที่ตากแห้งและใช้วัสดุเจือปนผสมกับมันเส้นบดหรือมันอัดเม็ด ทำให้มันเส้นบดและมันอัดเม็ดมีคุณภาพต่ำ อย่างไรก็ตามกากมันสำปะหลังก็ยังคงมีคุณค่าทางอาหารเหลืออยู่โดยเฉพาะในส่วนที่เป็นคาร์โบไฮเดรตที่ย่อยง่าย (nitrogen free extract, NFE) ประมาณ 65-70% สามารถนำมาใช้ในเชิงอาหารสัตว์ได้โดยตรง (ศูนย์ค้นคว้าและพัฒนาวิชาการอาหารสัตว์ สถาบันสุวรรณวาทกสิกิจ ฯ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2550)

2.1.1 องค์ประกอบของกากมันสำปะหลัง

โดยลักษณะทั่วไปของกากมันสำปะหลังจะเป็นสีขาวครีมและมีความชื้นสูง องค์ประกอบหลักของกากมันสำปะหลัง ได้แก่ แป้งมีปริมาณร้อยละ 40-70 โดยน้ำหนัก รองลงมาคือ เส้นใยหรือลิกโนเซลลูโลสร้อยละ 10-35 โปรตีนร้อยละ 1.5-6 และไขมันร้อยละ 0.1-4 โดยน้ำหนักแห้ง แสดงดังตารางที่ 2.1 นอกจากนี้ยังประกอบด้วยแร่ธาตุในปริมาณที่ต่ำประกอบด้วย Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , และ Zn^{2+} เป็นต้น (กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม, 2559)

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากมันสำปะหลัง

องค์ประกอบ	ปริมาณโดยน้ำหนักแห้ง (%)					
	กระทรวง อุตสาหกรรม (2540)	Agu (2543)	กล้านรงค์ และคณะ (2548)	Zhang และคณะ (2559)	Benjarat และคณะ (2560)	Thalisa และ Pa-nga (2562)
ความชื้น	-	71.70	-	-	7.95	9.80
คาร์โบไฮเดรต	56	58.02	62.46	39.91	51.01	63.36
เส้นใย	35.9	13.53	-	24.94	3.9	19.14
เซลลูโลส	-	14.35	10.98	25.83	14.75	-
โปรตีน	5.3	2.30	1.57	4.98	-	3.46
ไขมัน	0.1	1.00	0.15	3.52	-	0.99
เถ้า	2.7	1.50	2.09	-	4.50	3.24
อื่น ๆ	-	9.3	-	-	-	-

2.2 แก๊สชีวภาพ (biogas)

แก๊สชีวภาพเป็นแก๊สที่เกิดจากการที่มูลสัตว์หรืออินทรีย์วัตถุต่าง ๆ ที่ถูกย่อยสลายโดยเชื้อจุลินทรีย์ในสภาพที่ไม่มีอากาศหรือปราศจากออกซิเจน ทำให้เกิดแก๊สชนิดต่างขึ้น โดยหลักจะประกอบไปด้วย แก๊สมีเทน (methane, CH₄) 50-70% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO₂) 30-40% และมีแก๊สอื่น ๆ เล็กน้อย เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แต่อย่างไรก็ตามส่วนประกอบของแก๊สชีวภาพนั้น โดยส่วนมากจะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบที่นำมาเป็นวัตถุดิบที่จะใช้ในกระบวนการหมักที่ทำให้เกิดแก๊สชีวภาพ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วองค์ประกอบแก๊สชีวภาพมีดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบแก๊สชีวภาพ

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์(Vol%)
มีเทน (CH ₄)	55-70
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	35-40
ไฮโดรเจน (H ₂)	<1
ไนโตรเจน (N ₂)	<2
ออกซิเจน (O ₂)	<2
ไอน้ำ (H ₂ O)	2(20°C)-7(40°C)
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H ₂ S)	20-20000 ppm (2%)
แอมโมเนีย (NH ₃)	<0.05

(Vögeli et al., 2014)

แก๊สชีวภาพมีน้ำหนักเบากว่าอากาศ 20% ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น จุดติดไฟ เมื่อติดเปลวไฟสีฟ้า เหมือนแก๊สแอลพีจี (LPG) ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแก๊สชีวภาพแสดงได้ดังตาราง 2.3 โดยแก๊สชีวภาพที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้นั้นจะต้องมีแก๊สมีเทนเป็นองค์ประกอบไม่น้อยกว่าร้อยละ 50 คุณสมบัติของแก๊สมีเทนแสดงได้ดังตาราง 2.4

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของแก๊สชีวภาพ

Composition	55-70% methane, 30-45% carbon dioxide , Trace of other gas
Energy content	6.0-6.5 kWh/m ³
Fuel equivalent	0.60-0.65 Loil/m ³ biogas
Explosion limits	6-12% biogas in air
Ignition temperature	650-750°C
Critical pressure	75-89 bar
Critical temperature	-82.5 °C
Normal density	1.2 kg/m ³
Smell	Bad eggs (the smell of desulfurized biogas is hardly noticeable)
Molar Mass	16.043 kg/kmol

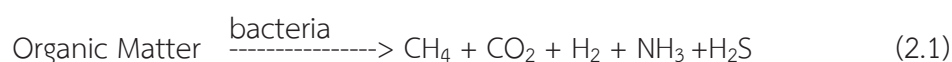
ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของแก๊สมีเทน

	Temperature	Pressure (bar)	Density (kg/l)
Critical point	-82.59 °C (190.56K)	45.98	0.162
Boiling point at 1.013 bar	-161.52 °C (111.63K)	-	0.4226
Triple point	-182.47 °C (90.68K)	0.117	-

(Dieter and Angelika., 2008)

2.2.1 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในระบบไม่ใช้อากาศ

กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไร้ออกซิเจนเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์หลาย ๆ ชนิดในสภาวะไร้ออกซิเจน สารอินทรีย์จะถูกย่อยโดยจุลินทรีย์ที่มีความสามารถใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งผลผลิตสุดท้ายของกระบวนการย่อยสลายจะได้แก๊สชีวภาพประกอบด้วย มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซอื่น ๆ แสดงดังสมการ (2.1)



กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไร้ออกซิเจนมีปฏิกิริยาชีวเคมีเกิดขึ้นหลายอย่าง ซึ่งขั้นตอนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไร้ออกซิเจน สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 กระบวนการไฮโดรไลซิส (hydrolysis)

อินทรีย์สารจากพืชและสัตว์มักจะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งมีโมเลกุลใหญ่ เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต ลิกนิน ไลปิด และ เซลลูโลส เป็นต้น ขั้นตอนนี้จุลินทรีย์จะย่อยสารที่มีขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงเป็นสารโมเลกุลเดี่ยวที่ละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน น้ำตาล กลูโคส กรดไขมัน และกลีเซอรอล เป็นต้น โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ซึ่งจุลินทรีย์จะปล่อยเอนไซม์ออกมาเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเอนไซม์ที่จุลินทรีย์ปล่อยออกมา ได้แก่ เซลลูเลส (cellulases) อะไมเลส (amylases) โปรตีเอส (proteases) ไลเปส (lipases) และเฮมิเซลลูเลส (hemicelluloses) โดยการทำงานของเอนไซม์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด เช่น ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ ความเข้มข้นของเอนไซม์ อุณหภูมิ พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเอนไซม์กับสารอินทรีย์ เป็นต้น สารผลิตภัณฑ์ (products) ที่ได้จากการย่อยสลายในปฏิกิริยานี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ตั้งต้น อย่างไรก็ตาม การย่อยสลายในขั้นตอนนี้ต้องใช้เวลาและมีข้อจำกัดในการย่อยสลายสารบางชนิด เช่น ลิกนิน (lignin) และแว็กซ์ (waxes) เป็นต้น ในขั้นตอนนี้ยังไม่มีมีการกำจัดสารอินทรีย์

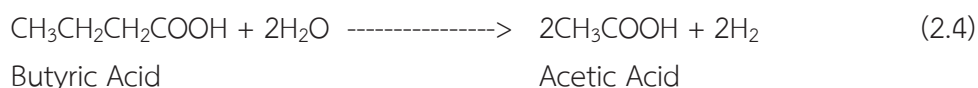
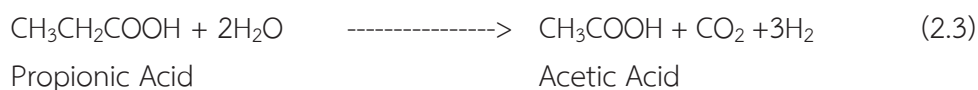
ขั้นตอนที่ 2 กระบวนการอะซิโดเจเนซิสหรือการเกิดกรด (acidogenesis/acid Production)

สารอินทรีย์ที่เปลี่ยนเป็นโมเลกุลเดี่ยวละลายน้ำจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดอินทรีย์ระเหยชนิดต่าง ๆ เช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก กรดโพรพิโอนิก กรดไอโซบิวทีริก และแอลกอฮอล์ เป็นต้น อีกทั้งยังผลิตแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย โดยอาศัย fermentative acidogenic bacteria ซึ่งกรดไขมันที่ได้นี้เป็นกรดอ่อน มีคาร์บอกซิลเป็นหมู่ฟังก์ชัน เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+ ion) ซึ่งส่งผลให้ระบบมีค่า pH ลดลง

ขั้นตอนที่ 3 กระบวนการอะซิโดเจเนซิส (acitogenesis)

แบคทีเรียผลิตกรดอะซิติกทำหน้าที่ย่อยสลายสารอินทรีย์จำพวกกรดไขมันระเหย โมเลกุลใหญ่ และแอลกอฮอล์ให้อยู่ในรูปของกรดอะซิติก แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทนในขั้นตอนต่อไป การเจริญของแบคทีเรียในกลุ่มนี้มีข้อจำกัดคือ การสะสมของแก๊สไฮโดรเจนในระบบสูงขึ้น จะส่งผลยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียในกลุ่มนี้ แต่ถ้าในระบบนั้น ๆ มีแบคทีเรียกลุ่มสร้างมีเทนอยู่ด้วยแก๊สไฮโดรเจนจะถูกใช้รีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สมีเทน ส่งผลให้ระบบสามารถดำเนินการต่อไปได้ ตัวอย่างปฏิกิริยาการย่อยสลายกรดโพรพิโอนิก กรดบิวทีริก และเอทานอล ในการผลิตกรดอะซิติกแสดงในสมการ (2.2)–(2.4)

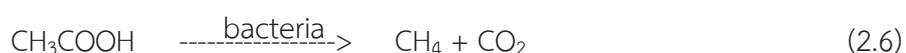




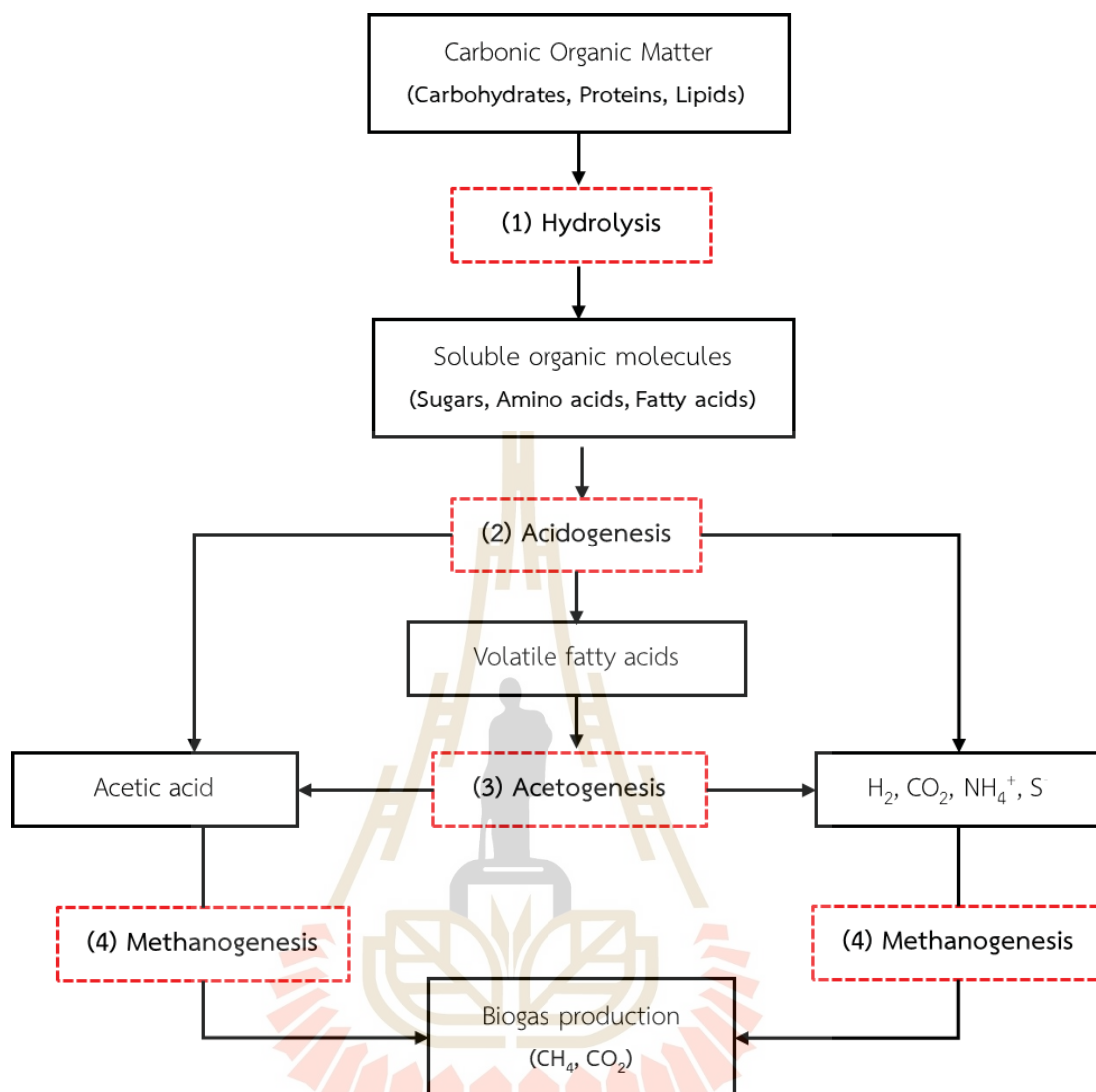
ในขณะเดียวกันแบคทีเรีย กลุ่ม desulfovibrio ที่สามารถรีดิวซ์ซัลเฟตจะมีการเจริญเติบโตในสภาวะที่ไม่มีซัลเฟตซึ่งทำหน้าที่คล้ายกับ acitogenic bacteria ที่สามารถเปลี่ยนเอทานอลหรือกรดแลคติก เป็นกรดอะซิติกในสภาวะไร้ออกซิเจน และเมื่อมีซัลเฟตแบคทีเรียกลุ่มนี้จะรีดิวซ์ซัลเฟตไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และระดับไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเริ่มมีผลในการสร้างแก๊สมีเทนแทนที่ระดับความเข้มข้น 23 มิลลิกรัมต่อลิตร กระบวนการอะซิโตเจเนซิสเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่ต้องหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดการสะสมของกรดไขมันระเหย (กรดโพรไพโอนิกและกรดบิวทิริก) และแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณสูง ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุทำให้ค่า pH ลดลงจนยับยั้งกระบวนการในขั้นตอนต่อไป

ขั้นตอนที่ 4 กระบวนการเมทาโนเจเนซิส (methanogenesis)

เป็นการเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และอะซิเตต ไปเป็นแก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยอาศัย methanogenic bacteria แบคทีเรียกลุ่มนี้ผลิตแก๊สมีเทนภายใต้สภาวะไร้อากาศ เจริญได้ดีทั้งที่มีอุณหภูมิปานกลาง (35-40 องศาเซลเซียส) และช่วงอุณหภูมิสูง (55-60 องศาเซลเซียส) ค่า pH ที่เหมาะสมในการเจริญเติบโต และการผลิตมีเทนอยู่ในช่วงระหว่าง 6.5-7.2 (ซูเกียร์ตีวัฒนา, 2561) แบ่งการเกิดแก๊สมีเทนสามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ แบบที่หนึ่ง เกิดจากการรีดิวซ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ให้กลายเป็นแก๊สมีเทน โดยแบคทีเรียประเภท obligate hydrogenotrophic methanogens หรือ hydrogen-utilizing methanogens แสดงดังสมการที่ (2.5) และแบบที่สอง เกิดจากการเปลี่ยนกรดอินทรีย์ไปเป็นแก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาอะซิโตคลาสติก (acetoclastic reaction) แสดงในสมการ (2.6)



กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไร้ออกซิเจนเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์หลาย ๆ ชนิดในสภาวะไร้ออกซิเจนสรุปแสดงเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 2.1



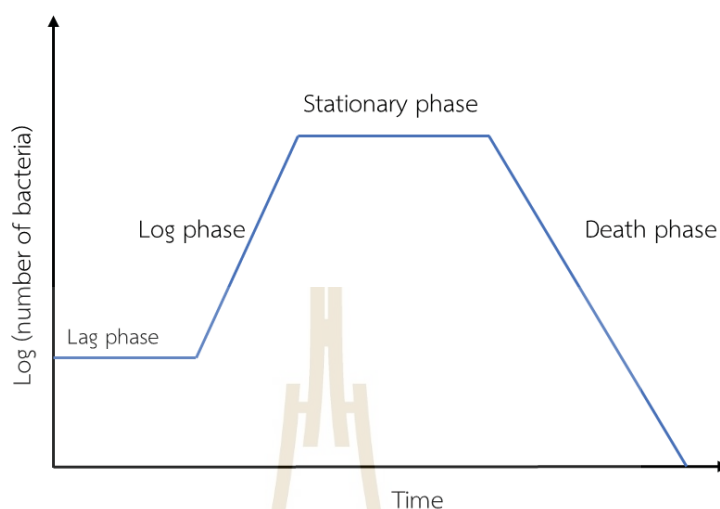
รูปที่ 2.1 กระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาพไม่ใช้ออกซิเจน (Najafi et al., 2019)

2.2.2 อัตราการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์

เมื่อเซลล์แบคทีเรียจำนวนหนึ่งถูกนำไปใส่ไว้ในถังปิดที่มีแหล่งอาหารเกินพอภายใต้สภาวะที่เหมาะสม อัตราการเจริญเติบโตของแบคทีเรียเหล่านี้จะเป็นไปตามพฤติกรรม ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งเส้นกราฟในรูปสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ช่วง ดังนี้

- 1) ช่วงปรับ (lag phase) เป็นช่วงที่แบคทีเรียปรับตัวเข้ากับสภาวะแวดล้อมใหม่ ยังไม่มีการเจริญเติบโต
- 2) ช่วงเอกซ์โปเนนเชียล (exponential phase) เป็นช่วงที่มีอัตราการเจริญเติบโตคงที่ที่อัตราสูงสุด ขยายจำนวนได้มากที่สุด
- 3) ช่วงนิ่ง (stationary phase) เป็นช่วงที่มีอัตราการเจริญเติบโตเป็นศูนย์

4) ช่วงสูญเสีย (negative growth phase) เป็นช่วงที่มีอัตราการสูญเสียแบคทีเรียจากการตาย จำนวนลดลง



รูปที่ 2.2 อัตราการเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย (Nazemi., 2017)

2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สชีวภาพ

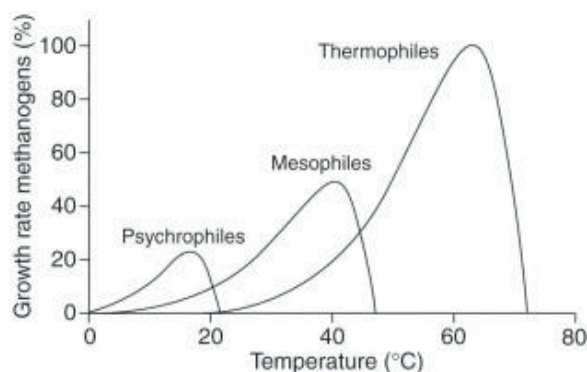
การหมักแก๊สชีวภาพแบบไร้อากาศประกอบด้วยจุลชีพ 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มแบคทีเรียที่ไม่สร้างมีเทนและกลุ่มแบคทีเรียที่สร้างมีเทน จุลชีพทั้ง 2 กลุ่มนี้ทำงานอย่างต่อเนื่องกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องรักษาสภาวะแวดล้อมในถังปฏิกรณ์ให้มีความเหมาะสมที่จะทำให้จุลชีพเหล่านี้อยู่ด้วยกันได้เป็นอย่างดี ซึ่งนอกจากต้องรักษาให้อยู่ในสภาพไร้อากาศแล้วยังต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้ ได้แก่

2.2.3.1 อุณหภูมิ (temperature)

แบคทีเรียสร้างมีเทนจะไม่ทำงานในอุณหภูมิที่ต่ำมาก ๆ หรือสูงมาก ๆ อุณหภูมิสูงสุดที่เมทาโนเจนซิสทำงานอยู่ได้คือ 35 องศาเซลเซียส และถ้าอุณหภูมิต่ำลงถึงระดับ 10 องศาเซลเซียส กระบวนการผลิตแก๊สจะหยุดโดยสิ้นเชิง ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สชีวภาพ คือ 25-30 องศาเซลเซียส การทำฉนวนที่เหมาะสม สำหรับถังหมักจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในช่วงฤดูหนาว เมื่ออุณหภูมิโดยรอบถังหมักมีค่า 30 องศาเซลเซียส หรือ น้อยกว่า อุณหภูมิเฉลี่ยภายในถังหมักจะสูงกว่าอุณหภูมิภายนอกถังหมักประมาณ 4 องศาเซลเซียส คือ 34 องศาเซลเซียส

ช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเจริญเติบโตของแบคทีเรียแบบไร้อากาศสามารถ แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ดังแสดงในรูป 2.3

- 1) psychrophilic อุณหภูมิอยู่ช่วง 5–15 องศาเซลเซียส
- 2) mesophilic อุณหภูมิอยู่ช่วง 35–37 องศาเซลเซียส
- 3) thermophilic อุณหภูมิอยู่ช่วง 50–55 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.3 ผลอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดแก๊สชีวภาพ (Lettinga et al, 2001)

2.2.3.2 ค่าความเป็นกรดด่าง (pH value)

การเกิดแก๊สชีวภาพได้ดีที่สุดเมื่อค่า pH ของวัสดุหมักในถังหมักนั้นมีค่าอยู่ระหว่าง 6–7 ค่า pH ในถังหมักแก๊สชีวภาพเกี่ยวข้องกับระยะเวลาในการหมัก ระยะเริ่มต้นของการหมักปริมาณของกรดอินทรีย์จะถูกสร้างขึ้นโดยแบคทีเรียที่สร้างกรด ค่า pH ภายในถังหมักสามารถลดลงถึงระดับที่ต่ำกว่า 5 ซึ่งจะชะลอหรือหยุดการย่อยหรือการหมักได้ แบคทีเรียเมทาโนเจนซิสจะไวต่อค่า pH และไม่สามารถมีชีวิตอยู่ได้ถ้าค่า pH ของวัสดุหมักมีค่าต่ำกว่า 6.5 นอกจากนั้นเมื่อกระบวนการย่อยดำเนินไป ความเข้มข้นของแอมโมเนียจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการย่อยไนโตรเจนของจุลินทรีย์ ซึ่งจะเพิ่ม ค่า pH ให้สูงกว่า 8 แต่เมื่อการสร้างมีเทนมีระดับที่คงที่มากขึ้น ค่า pH จะอยู่ระหว่าง 7–8

2.2.3.3 ระบบเวลาเก็บกัก (retention time)

ระยะเวลาทั้งหมดที่สารอินทรีย์อยู่ในระบบมีความสำคัญกับการผลิตแก๊สชีวภาพกล่าวคือหากกำหนดให้ระยะเวลาเก็บกัก กรณีนี้อาจต้องสร้างบ่อหมักขนาดใหญ่เพื่อให้ปฏิกิริยาเป็นไปอย่างช้า ๆ เป็นผลให้เวลาที่ใช้ในการกักเก็บมาก ซึ่งต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายที่สูง ดังนั้นระยะเวลาที่เหมาะสมในการหมักจึงเป็นสิ่งที่ดีที่สุด โดยระยะเวลารับกับสภาพแวดล้อมของระบบชนิดสารอินทรีย์ และชนิดแบคทีเรียที่ใช้เป็นสำคัญ

2.2.3.4 อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N ratio)

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคาร์บอนและไนโตรเจนที่มีอยู่ในวัสดุอินทรีย์จะแสดงอยู่ในรูปของสัดส่วนระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจนที่มีอยู่ในวัสดุอินทรีย์ จะแสดงอยู่ในรูปของสัดส่วนระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจน ที่เรียกกันว่า C/N ratio อัตราส่วน C/N ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 20-30 จะเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการหมักแบบไร้อากาศ (Khayum et al., 2018) ถ้าอัตราส่วน C/N สูงมาก ๆ แบคทีเรียเมทาโนเจนซิสจะใช้ไนโตรเจนจากวัสดุอินทรีย์อย่างรวดเร็ว เพื่อสร้างโปรตีนที่ตัวมันต้องการ และจะไม่ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มีอยู่ในวัสดุ จะทำให้อัตราการผลิตแก๊สชีวภาพต่ำ ในทางกลับกัน ถ้าอัตราส่วน C/N ต่ำมาก ๆ ไนโตรเจนจะถูกปลดปล่อยออกมาและอยู่ในรูปของแอมโมเนีย (NH_4) แอมโมเนียจะเพิ่มค่า pH สูงภายในระบบการหมักจะเริ่มเป็นพิษต่อแบคทีเรียเมทาโนเจนซิสทำให้อัตราการผลิตแก๊สชีวภาพต่ำ

2.2.3.5 สารยับยั้งและสารพิษ (inhibiting and toxic materials)

ประจุแร่ โลหะหนัก สารซักฟอก เป็นสารพิษที่ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังหรือบ่อหมักปริมาณประจุแร่หรือแร่ธาตุเพียงเล็กน้อย เช่น โซเดียม โปแตสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม แอมโมเนียม ซัลเฟอร์ จะกระตุ้นการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ แต่ถ้ามีความเข้มข้นสูงจะเริ่มเป็นสารพิษต่อจุลินทรีย์ แต่ถ้าความเข้มข้นสูงถึง 1,500 มิลลิกรัมต่อลิตร จะเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ เช่นเดียวกัน โลหะหนัก โครเมียม สังกะสี ตะกั่ว ฯลฯ ในปริมาณน้อย ๆ เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย แต่ถ้าเข้มข้นเกินไปจะเป็นพิษ รวมทั้งสารซักฟอก (detergents) สบู่ สารปฏิชีวนะ สารละลายอินทรีย์ จะยับยั้งกิจกรรมของแบคทีเรียในการผลิตแก๊สมีเทน จึงไม่ควรเติมหรือให้สารเหล่านี้เข้าไปในบ่อหมัก

2.2.3.6 กาก (sludge)

หลังจากวัสดุหมักถูกย่อยโดยแบคทีเรียเมทาโนเจนซิสในสภาพไร้อากาศภายในบ่อหมักก็จะเกิด แก๊สชีวภาพที่จุดติดไฟสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ กากที่เหลือทิ้งของแข็งและของเหลวยังเป็นผลพลอยได้ที่มีประโยชน์อีกอย่างหนึ่งที่ได้จากบ่อหมักเป็นปุ๋ยหมักชีวภาพ และน้ำหมักชีวภาพที่สามารถนำไปปรับปรุงบำรุงดินได้เป็นอย่างดี กากที่เหลือจากบ่อหมักนี้อยู่ในหลายรูปแบบ กากที่เป็นของแข็งน้ำหนักเบาจะลอยเป็นฝ้าอยู่ด้านบนกากเหล่านี้มักจะเป็นส่วนประกอบของกากไย กากที่เป็นของเหลวและน้ำจะอยู่ที่ระดับกลางของบ่อหมัก ส่วนที่ชั้นเหนียวจะอยู่ด้านล่างซึ่งเป็นกากที่แท้จริงจะมีของแข็งบางส่วนที่มีน้ำหนักอยู่ที่ก้นบ่อหมักจะเป็นทรายและดิน กากอาจจะมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน มีการแยกชั้นไม่มาก หากวัตถุดิบที่ป้อนเข้าไปมีสัดส่วนที่พอเหมาะระหว่างน้ำและมูล และมีการผสมคลุกเคล้าวัตถุดิบกันก่อนที่จะป้อนเข้าถังหรือบ่อหมักกากที่เหลือออกมาก็จะเป็นเนื้อเดียวกัน

2.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง

สำหรับงานวิจัยนี้ได้สนใจศึกษาการผลิตแก๊สมีเทนจากกากมันสำปะหลังจากกระบวนการผลิต เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวแปร และหาสภาวะเหมาะสมต่อการผลิตแก๊สชีวภาพ

Ofoefule et al. (2009) ได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากเปลือกมันสำปะหลังทำการหมักผสมรวมกับ มูลวัว มูลสัตว์ปีก และมูลสุกร โดยใช้ระบบกากหมักแบบกะ (batch) ขนาด 50 ลิตร พบว่าการหมักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังเพียงอย่างเดียวให้ปริมาณแก๊สสะสมที่ต่ำและใช้เวลานานถึง 59 วัน เพื่อได้แก๊สชีวภาพที่ติดไฟ เมื่อทำการผสมด้วยมูลวัว และมูลสัตว์ปีก จะเกิดแก๊สไวไฟหลังจากหมักเป็นเวลา 9 วัน ในขณะที่ผสมกับมูลสุกรเกิดแก๊สไวไฟที่ 11 วัน โดยการหมักเปลือกมันสำปะหลังผสมกับมูลสุกรให้ปริมาณแก๊สชีวภาพสะสมสูงสุดที่ 169.63 ลิตร

Luo et al. (2010) ทำการหมักน้ำเสียจากกระบวนการผลิตเอทานอลที่มีมันสำปะหลังเป็นสารตั้งต้น (cassava stillage) เพื่อการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ (37 60 70 องศาเซลเซียส) และค่า pH เริ่มต้น (4-10) ต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในการทดลองแบบกะขนาด 250 มิลลิลิตร จากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มค่า pH เริ่มต้นจาก 4 เป็น 10 ค่าเริ่มต้นของค่า pH 6 ถือว่าเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เกิดแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุดซึ่งมากกว่าที่ 70 องศาเซลเซียสถึง 198% ซึ่งเกิดแก๊สไฮโดรเจนเกิดถึง 67.8 มิลลิลิตรต่อกรัมของแข็งระเหยได้

Promphiphak และ Wongwuttanasatian (2011) ทำการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังหลังกระบวนการผลิตแป้งมัน ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ สภาพความเป็นกรดต่าง และทดสอบเชื้อจุลินทรีย์จากแหล่งที่มาต่างกันสำหรับการผลิตแก๊สชีวภาพ จากการศึกษาพบว่า เชื้อจุลินทรีย์จากโรงแป้งมันสำปะหลังเกิดแก๊สชีวภาพมากที่สุด ผลของอุณหภูมิทำการทดลองที่ 25-50 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองเพิ่มครั้งละ 5 องศาเซลเซียส ควบคุม pH เริ่มต้นที่ 7 พบว่า อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เกิดแก๊สชีวภาพสูงสุด และผลของ pH ทำการทดลองที่ 5-10 ควบคุม อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่ค่า pH เท่ากับ 8 ให้อัตราการเกิดแก๊สชีวภาพสูงสุด มีองค์ประกอบของ แก๊สชีวภาพคือ แก๊สมีเทน 53.8% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 24.6%

Promphiphak และ Wongwuttanasatian (2012) ศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพโดยกากมันเปือกเหลือทิ้งจากโรงแป้งมันสำปะหลัง ทำการศึกษาโดยใช้การย่อยแบบไร้อากาศแบบ 2 ขั้นตอน ซึ่งประกอบทั้งหมักกรดและถังหมักแก๊สชีวภาพ ซึ่งทำการหมักที่ 35 องศาเซลเซียส ค่า pH เริ่มต้นที่ 8 และอัตราการระบายทุกสารอินทรีย์ 0.417 gCOD/L-day จากการศึกษาให้การผลิตแก๊สชีวภาพถึง 140 ลิตรต่อวัน มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน 54% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25% แก๊ส ไนโตรเจน 12% และแก๊สอื่น ๆ อีกเล็กน้อย ซึ่งสามารถผลิตเป็นพลังงานได้ถึง 48.52 วัตต์ต่อวัน

Zhang et al. (2016) ได้ทำการหมักกากมันสำปะหลังกับกากตะกอนน้ำเสีย โดยศึกษาระบบการหมักแบบกะและแบบกึ่งต่อเนื่อง ผลของกากตะกอนน้ำเสียที่ต่างกันสำหรับเป็นเชื้อหมักและผลของอุณหภูมิที่อุณหภูมิปานกลาง (35 องศาเซลเซียส) และ อุณหภูมิสูง (55 องศาเซลเซียส) การหมักแบบกะเกิดแก๊สชีวภาพโดยทำการศึกษาที่ 1.25 ลิตร โดยพบว่าที่อุณหภูมิสูงเกิดแก๊สชีวภาพมากกว่าที่อุณหภูมิปานกลาง (35 องศาเซลเซียส) เป็น 0.688 และ 0.638 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมของแข็งระเหยได้ ซึ่งมีองค์ประกอบของมีเทน 67% และ 61% ตามลำดับ ให้ผลเช่นเดียวกับการหมักแบบกึ่งต่อเนื่องโดยเกิดแก๊สมีเทน 0.304-0.334 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมของแข็งระเหยได้ และ 0.314-0.336 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมของแข็งระเหยได้ สำหรับที่อุณหภูมิปานกลางและสูง ตามลำดับ

Budiyono et al. (2018) ได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากน้ำเสียในกระบวนการผลิตแป้งมันสำปะหลัง โดยทำการศึกษาผลของปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ ผลของการเติมสาร Na_2CO_3 และศึกษาผลของการหมักแบบหนึ่งและสองขั้นตอน โดยการเติมมันสำปะหลังสดทุก ๆ 3 วัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณเชื้อจุลินทรีย์พบว่าสามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้สูงขึ้น สำหรับผลของการเติมสารละลาย Na_2CO_3 สามารถช่วยให้เกิดปริมาณแก๊สชีวภาพสูงกว่าการหมักแบบไม่เติมสารละลาย บัฟเฟอร์โดยเกิด 2117 มิลลิลิตร สำหรับการเติมสารละลาย Na_2CO_3 และเกิดแก๊สชีวภาพเพียง 620 มิลลิลิตร สำหรับการหมักแบบไม่เติมสารละลาย Na_2CO_3 สำหรับผลของการหมักแบบสองขั้นตอน ช่วยเพิ่มให้เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้มากขึ้น

ตารางที่ 2.5 การศึกษาวิจัยการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังสามารถสรุปได้ดังตารางต่อไปนี้

Substrate	Method	Condition		Biogas yield (m ³ /kgVS)	Highest methane content	References
		Temperature (°C)	Initial pH			
cassava peel and animal waste	batch reactor (50L)	mesophilic	ND	2.29±0.97 L	ND	Ofoefule et al. (2009)
cassava waste cake	two-stage digestion (500L)	35	8	140 L/day	54%	Promphiphak (2012)
cassava pulp	batch reactor (120ml)	25-50	5-10	28 ml/day	53.8%	Promphiphak (2011)
cassava tube and cassava peels	batch reactor (2L)	35	ND	0.66	74%	Jekayinfa et al. (2013)
cassava pulp and sewage sludge	batch reactor (1L) and semi-continuous	35	ND	0.333	61%	Zhang et al. (2016)
	anaerobic digestion (1L)	55	ND	0.395	67%	
cassava waste water	two-stage digestion	mesophilic	7	9329 ml	ND	Budiyono et al. (2018)
cassava decanter cake	batch reactor	mesophilic	7	0.1757	ND	Yingchon et al. (2018)
cassava wastewater	batch reactor (100ml)	ambient temperature	6.6-7.4	ND	81.41%	Peres et al. (2019)

2.3 การปรับปรุงแก๊สชีวภาพ

พลังงานจากแก๊สชีวภาพสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ผลิตพลังงานความร้อน ผลิตกระแสไฟฟ้า และใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง เป็นต้น เนื่องจากแก๊สมีเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สชีวภาพมีค่าความร้อนสูงถึง 35.8 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร แต่แก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนร้อยละ 60-70 จะมีค่าความร้อน 21.5 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร (Yue et al., 2018) การเพิ่มความบริสุทธิ์ของแก๊สชีวภาพ หรือการปรับปรุงคุณภาพของแก๊สชีวภาพ มี 3 แบบใหญ่ ๆ คือ

2.3.1 การดักจับน้ำในท่อส่งแก๊สชีวภาพ

แก๊สชีวภาพที่ผลิตได้โดยปกติมักจะมีน้ำปนอยู่สูงถึงจุดอิ่มตัว เมื่อแก๊สชีวภาพไหลผ่านท่อส่งแก๊สที่ฝังอยู่ในดินที่มีอุณหภูมิต่ำจะทำให้ความชื้น (ไอน้ำ) ในแก๊สชีวภาพกลั่นตัวเป็นหยดน้ำ และสะสมจนเกิดเป็นอุปสรรคในการส่งแก๊สไปตามท่อได้ ดังนั้นต้องมีการติดตั้งชุดดักน้ำก่อนนำแก๊สชีวภาพไปใช้งาน

2.3.2 การปรับลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อค่าความร้อนของแก๊สชีวภาพลดลงแล้ว ยังส่งผลต่อเสถียรภาพการเผาไหม้ของแก๊สมีเทนที่ความเข้มข้นไม่คงที่ อีกทั้งยังมีผลทำให้เกิดการกัดกร่อนภายในท่อส่งแก๊สอีกด้วย (Morishige, 2011) การปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพเพื่อนำไปใช้ประโยชน์สามารถทำได้โดยการแยกและดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพ ซึ่งปัจจุบันเทคโนโลยีการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ได้แก่

- การดูดซึมทางกายภาพ (physical absorption)
- การดูดซึมทางเคมี (chemical absorption)
- การดูดซับ (adsorption)
- การแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน (membrane separation)

2.3.3 การปรับลดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S)

การปรับลดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ที่ปนเปื้อนในแก๊สชีวภาพนั้นมีคุณสมบัติเป็นแก๊สพิษและเมื่อสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะเปลี่ยนสภาพเป็นกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ซึ่งเป็นสาเหตุของฝนกรดหรือไอรกรดที่สามารถกัดกร่อนโลหะและวัสดุอุปกรณ์ได้ ดังนั้นการลดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ช่วยยืดอายุการใช้งานของอุปกรณ์ และเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อมโดยทั่วไปด้วย เทคโนโลยีในการกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีดังนี้

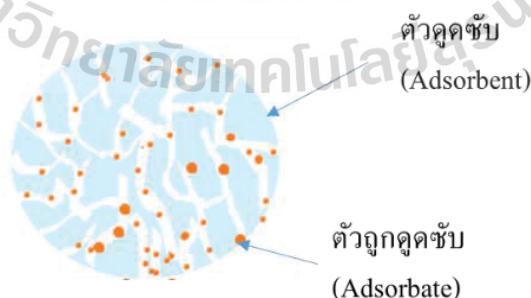
- การดูดซึมทางเคมี
- การดูดซับ
- การกำจัดด้วยจุลินทรีย์ (biological)

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบเทคโนโลยีในการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ

ลักษณะของระบบ	water scrubbing	amine absorption	PSA	membrane
ลักษณะการดูดซึม	ดูดซึมทางกายภาพ	ดูดซึมทางเคมี	ดูดติดผิว	แยกด้วยเมมเบรน
ระบบทำความสะอาด	จำเป็น	จำเป็น	จำเป็น	จำเป็น
ความดัน (barg)	4-7	ไม่มีความดัน	4-7	16-40
ความเข้มข้นของมีเทนที่ทำได้	>97%	>99%	>96%	90-94%
พลังงานที่ใช้ในระบบ (kWh/Nm ³)	<0.25	<0.15	0.25	ไม่มีข้อมูล
อุณหภูมิในระบบ	ต่ำ	ปกติ	ปกติ	ปกติ
การคืนสภาพของสารเคมี	ได้	ได้	ได้	-
พลังงานที่ใช้ในการคืสภาพสารดูดซับ	พอสมควร	สูงมาก	พอสมควร	ไม่มี

2.4 กระบวนการดูดซับ (adsorption)

กระบวนการดูดซับสารเป็นหนึ่งในกระบวนการแยกสารที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม เป็นกระบวนการที่ใช้แยกสารที่ต้องการออกจากสารผสมในวัฏภาคของไหล (แก๊ส ไอ และของเหลว) โดยอาศัยการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารที่ต้องการแยกซึ่งเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) โดยอาศัยกลไกการแพร่ไปสะสมอยู่บนพื้นผิวของของแข็ง เรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของการดูดซับ

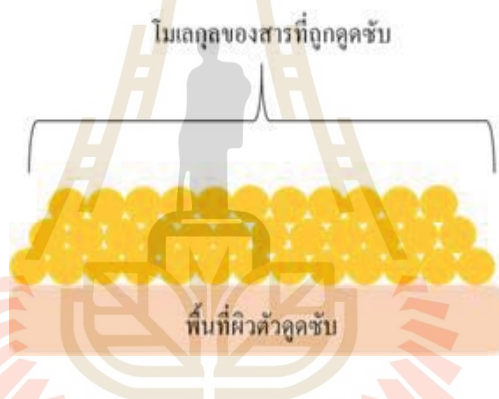
การดูดซับเกิดขึ้นได้จากแรงกระทำ (interaction force) ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของสารดูดซับ โดย

กระบวนการดูดซับแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

2.4.1 ประเภทของการดูดซับ

2.4.1.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption)

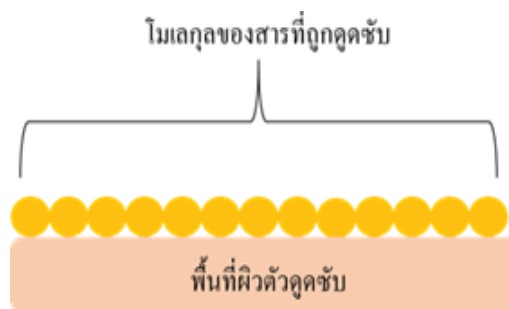
การดูดซับทางกายภาพที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (vander waals force) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย (electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีการคายความร้อนค่อนข้างต่ำ ทำให้เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งทำให้การฟื้นฟูสภาพของสารดูดซับทำได้ง่ายเช่นกัน สารที่ถูกดูดซับนั้นสามารถดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ได้ โดยในชั้นแรกนั้นสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และชั้นที่สองจะถูกดูดซับบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นแรก โดยจำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ



รูปที่ 2.5 การดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption)

2.4.1.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาต่อกัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม ซึ่งเป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรงจึงทำให้มีความร้อนในการดูดซับสูง ทำให้การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากพื้นผิวทำได้ยาก และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น



รูปที่ 2.6 การดูดซับชั้นเดียว (monolayer adsorption)

2.4.2 แรงดึงดูดสำหรับการดูดซับทางกายภาพ

เนื่องจากการใช้งานของสารดูดซับทางอุตสาหกรรมจะใช้หลักการดูดซับทางกายภาพเป็นส่วนใหญ่ จึงได้พิจารณารายละเอียดเกี่ยวกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล หรืออะตอมของสารที่ถูกดูดซับและของสารดูดซับ แรงดึงดูดที่ทำให้เกิดลักษณะการดูดซับทางกายภาพแบ่งออกเป็น 2 แรง คือ

2.4.2.1 แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waals force) หรือ แรงระหว่างโมเลกุล (intermolecular force)

ซึ่งประกอบไปด้วยแรงดึงดูด (dispersive หรือ attractive force) และแรงผลักระยะใกล้ (short-range repulsive force) แรงดึงดูดโดยแรงแวนเดอร์วาลส์เกิดได้จากการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (electron cloud) ซึ่งเคลื่อนที่อยู่รอบ ๆ นิวเคลียสของอะตอมที่อยู่อย่างอิสระ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอย่างไม่เป็นระเบียบในอะตอมหรือโมเลกุลนั้น ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณภายในอะตอม หรือโมเลกุลไม่เท่ากัน มีผลทำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นและสามารถถูกดูดซับด้วยสารดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำจึงเป็นการเกาะจับกันด้วยแรงอ่อน ๆ ดังนั้นการคายการดูดซับจะกระทำได้ง่ายซึ่งถือเป็นข้อดีเพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของสารดูดซับได้ง่าย

2.4.2.2 แรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic หรือ coulombic force)

ซึ่งเป็นแรงดึงดูดเสริมที่เกิดขึ้นในกรณีที่สารดูดซับของแข็ง หรือสารถูกดูดซับเกิดสภาพมีขั้ว (polarity) หรือมีประจุ (charge) ซึ่งอาจเกิดจากโครงสร้างของสารดูดซับที่ประกอบด้วยไอออน (ionic solid) หรือกลุ่มที่แสดงควมมีขั้ว (polar functional groups) บนพื้นผิวของแข็งก็จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าสถิต (electrostatic field) แผ่ออกจากพื้นผิวของสารที่ถูกดูดซับได้ ส่งผลให้แรงดูดซับระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารที่ถูกดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น

2.4.3 ตัวดูดซับ (adsorbent)

เนื่องจากการดูดซับเป็นการสะสมของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ เพื่อให้สามารถดูดซับสารที่ถูกดูดซับได้ในปริมาณมาก ดังนั้นตัวดูดซับจำเป็นต้องมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง กล่าวคือต้องเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง และประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก นอกจากจะขึ้นกับ

โครงสร้างของรูพรุนแล้ว ยังขึ้นกับเคมีพื้นผิวของตัวดูดซับอีกด้วย ซึ่งรวมถึงสมบัติความเป็นขั้ว และ หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏบนพื้นผิว (surface functionality) ตัวดูดซับที่ใช้ประโยชน์ในงานด้านต่าง ๆ สามารถแบ่งตามคุณลักษณะได้ดังนี้ (ตังสฤตกุลชัย, 2011)

2.4.3.1 แบ่งตามความเป็นระเบียบของลักษณะโครงสร้าง (structural nature)

ได้แก่

ตัวดูดซับอสัณฐาน (amorphous adsorbents)

ตัวดูดซับโครงสร้างผลึก (crystalline adsorbents)

2.4.3.2 แบ่งตามช่วงการกระจายขนาดของรูพรุนภายใน

(pore size distribution)

ได้แก่

ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร

ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) มีขนาด 2–50 นาโนเมตร

ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโน

เมตร

2.4.3.3 แบ่งตามความเป็นขั้วของพื้นผิว (surface polarity)

ได้แก่

ตัวดูดซับที่แสดงความเป็นขั้ว

ตัวดูดซับที่ไม่มีขั้ว

2.4.3.4 แบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีของตัวดูดซับ (chemical composition)

ได้แก่

ตัวดูดซับที่มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียมซิลิเกต ได้แก่ ซีโอไลต์ แร่ดิน

ตัวดูดซับที่มีองค์ประกอบของแกรไฟต์ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ คาร์บอนโมเล-

กุลาสีฟ

ตัวดูดซับที่มีองค์ประกอบของพอลิเมอร์ ได้แก่ เรซิน

2.4.4 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (adsorption isotherms)

ไอโซเทิร์มการดูดซับหรือไอโซเทิร์ม เป็นข้อมูลความสัมพันธ์ในสถานะสมดุลที่ ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ และความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ ในวัฏภาคของไหล การศึกษาในงานวิจัยนี้ระบบของการดูดซับแก๊สเกิดขึ้นที่อุณหภูมิในระบบคงที่ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับค่าความดัน แต่ในระบบของวัฏภาคของไหลจะขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสาร

จากรายงานของ Yildirim Ilis Mobedi และ Ulku (2011) ได้แสดงลักษณะไอโซเทิร์มที่แตกต่างกันแต่ละชนิดจากวัสดุดูดซับ และสารดูดซับที่แตกต่างกัน ได้พิจารณาถึงผลกระทบที่เป็นไปได้ของรูปร่างไอโซเทิร์มการดูดซับต่อขั้นตอนการดูดซับ รูปร่างของไอโซเทิร์มสามารถเป็นแนวทางในการเลือกความเหมาะสมของวัสดุดูดซับ โดยลักษณะของไอโซเทิร์มการดูดซับในระบบแก๊ส และมีลักษณะการดูดซับทางกายภาพ ตามมาตรฐานกำหนดไว้โดย International Union of Pure

and Applied Chemistry, IUPAC สามารถแบ่งออกได้เป็น 6 แบบ (ตั้งสถิติกุลชัย, 2011 และ Yildirim, Ilis, Mobedi และ Ulku, 2011) ดังรูปที่ 2.7 โดยมีรายละเอียดดังนี้

แบบที่ 1 (type I isotherm) วัสดุดูดซับมีขนาดรูพรุนใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ โดยมีกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเรียกว่า การเติมรูพรุน (pore filling) ทำให้การดูดซับในช่วงความดันต่ำจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และจะเกิดการเพิ่มขึ้นช้าลงจนเข้าสู่สภาวะคงที่เมื่อความดันมีค่าสูงขึ้นจึงเกิดลักษณะการดูดซับเป็นแบบขั้นเดียว ตัวอย่างเช่น ถ่านกัมมันต์

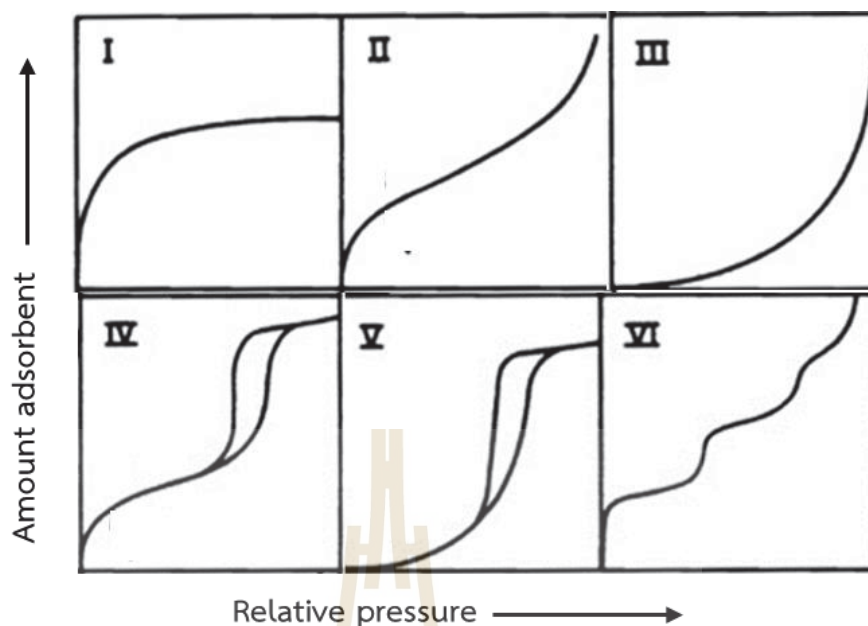
แบบที่ 2 (type II isotherm) ไอโซเทิร์มแบบนี้พบได้ในวัสดุดูดซับที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลาง และ รูพรุนขนาดใหญ่ เช่น คาร์บอนโมเลกุลาสีฟ และซีโอไลต์ เป็นต้น มีการกระจายขนาดของรูพรุนซึ่งรองรับการดูดซับแบบหลายชั้น โดยจะเกิดการดูดซับแบบขั้นเดียวก่อนต่อจากนั้นโมเลกุลของสารถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามความดัน จนความดันเข้าใกล้ความดันอิ่มตัวของสารถูกดูดซับ สารถูกดูดซับในสถานะแก๊สเกิดการควบแน่นทำให้สถานะชั้นดูดซับอยู่ในสภาพของเหลว

แบบที่ 3 (type III isotherm) ไอโซเทิร์มประเภทที่ 3 ไม่แสดงพฤติกรรมส่วนโค้ง ในช่วงความดันต่ำมีปริมาณการดูดซับบนวัสดุดูดซับได้น้อย ซึ่งบ่งบอกถึงแรงดึงดูดระหว่างวัสดุดูดซับกับโมเลกุลสารถูกดูดซับค่อนข้างอ่อนแอพบในสารที่ไม่มีรูพรุนหรือรูพรุนขนาดใหญ่

แบบที่ 4 (type IV isotherm) มีลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับคล้ายกับรูปแบบที่ 2 แต่มีการเกิดวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับการเกิดปรากฏการณ์ควบแน่นในหลอดรูเล็ก (capillary condensation) ในวัสดุดูดซับพบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่น แก้วพรุน

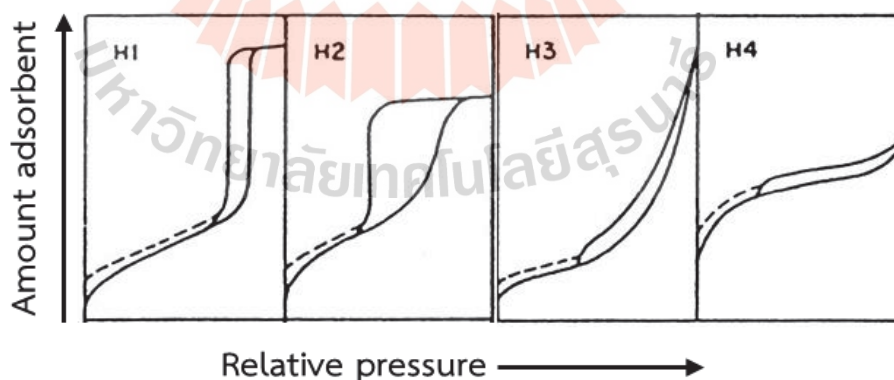
แบบที่ 5 (type V isotherm) มีลักษณะไอโซเทิร์มคล้ายกับรูปแบบที่ 3 แต่มีการเกิดวงฮิสเทอรีซิส พบในวัสดุดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางหรือเล็กประกอบอยู่ โดยแรงดึงดูดระหว่างวัสดุดูดซับกับสารถูกดูดซับมีค่าน้อยสุด เช่น ซิลิกาเจลที่ดูดซับเบนซีน

แบบที่ 6 (type VI isotherm) ไอโซเทิร์มมีลักษณะเป็นแบบขั้น (stepped isotherm) แสดงลักษณะการดูดซับแบบขั้น หรือขั้นบันได เกิดขึ้นเนื่องจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุล ตัวอย่างเช่น คาร์บอนแบล็ก



รูปที่ 2.7 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับจำแนกตาม IUPAC
(ตั้งสถิติกุลชัย, 2011 และ Yildirim et al., 2011)

ในการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่าแก้วพรุนเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (2-50 นาโนเมตร) ซึ่งลักษณะของไอโซเทิร์มส่วนใหญ่มีการเกิดวงฮิสเทอรีซิสที่แสดงถึงการเกิดการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้นในวัสดุดูดซับ โดยรูปแบบของวงฮิสเทอรีซิส สามารถแบ่งออกได้ 5 แบบตาม IUPAC (Thommes, 2010) ดังรูปที่ 2.8 และสามารถอภิปรายรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.8 ประเภทของวงฮิสเทอรีซิส โดย IUPAC (Thommes, 2010)

วงฮิสเทอรีซิสแบบ H1 เกิดกับวัสดุดูดซับที่มีขนาดรูพรุนใกล้เคียงกันมีการกระจายขนาดรูพรุนน้อย รูปทรงเหมือนกัน เช่น รูพรุนทรงกระบอกหรือการรวมกันของรูพรุนรูปทรงกลม ในขณะที่แบบ H2 เป็นวัสดุดูดซับที่มีโครงข่ายรูพรุนที่ซับซ้อนมากขึ้นซึ่งเป็นผลจากรูปร่างรูพรุน

ลักษณะแบบ H3 และ H4 มีการดูดซับที่ไม่จำกัดเกิดขึ้นที่ P/P0 สูง พฤติกรรมนี้เกิดได้กับรูพรุนที่เกิดการรวมกันของอนุภาคที่ทำให้เกิด slit-shaped pores กล่าวคือเกิดการรวมกันของรูพรุนรูปร่างแผ่นหรือที่มีมุม โดยแบบ H3 มีขนาด และรูปร่างของรูพรุนแตกต่างกัน แต่ H4 ขนาด และรูปร่างของรูพรุนแบบเดียวกัน

2.5 แก้วพรุน (porous glass)

แก้วพรุน คือ แก้วที่มีรูพรุนภายในโครงสร้าง เป็นหนึ่งในวัสดุอนินทรีย์ที่มีความสำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์ทางเคมี ยา และชีวภาพ เนื่องจากแก้วพรุนมีคุณสมบัติที่สำคัญ ได้แก่ มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (thermal stability) ความต้านทานเชิงกล (mechanical resistance) เสถียรภาพทางเคมีสูง (chemical stability) และความต้านทานต่อแบคทีเรีย (bacteria resistance) ซึ่งเป็นผลมาจากการจับกันของโครงข่ายซิลิกาที่มีคุณสมบัติแข็ง (rigid) และกดอัดไม่ได้ (incompressible) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของแก้วพรุนกับตัวดูดซับชนิดอื่น (Nimjaroen et al., 2009) พบว่าแก้วพรุนมีคุณสมบัติเฉพาะตัวสองประการคือ แก้วพรุนสามารถสร้างรูพรุนได้หลากหลายรูปร่าง เช่น ลูกปัด (beads) แท่ง (rods) และเม็ดกลม (granulate) เป็นต้น ประการที่สองคือ แก้วพรุนมีการกระจายตัวของรูพรุนแคบ ซึ่งสามารถควบคุมการกระจายตัวของรูพรุนให้มีขนาดอยู่ที่ 0.3 จนถึง 1000 นาโนเมตร

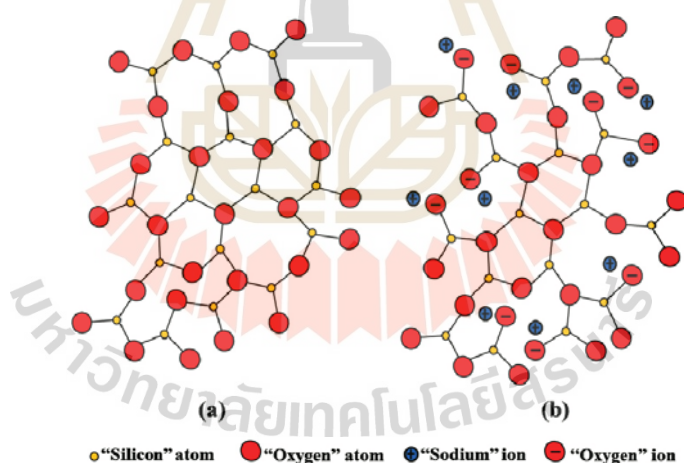
แก้วพรุนโดยส่วนมากจะถูกเตรียมโดย 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการแยกเฟส (phase separation) โดยใช้ระบบโซเดียมโบโรซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel) และกระบวนการตกผลึก (crystallized process) โดยกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสำหรับการควบคุมโครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวของซิลิกาพรุน (Witoon และ Chareonpanich, 2012) ซึ่งประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และ กลไกการควบแน่น เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ได้อนุภาคของแข็งขนาดเล็กที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เรียกว่า โซล (sol) อนุภาคโซลเหล่านี้จะเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่ายผ่านกลไกการควบแน่น (condensation polymerization) เกิดเป็นเจล (gel) ซึ่งมีวัฏภาคที่สมบัตริหว่างของแข็งกับของเหลว (จุลพันธ์ et al., 2011) นำเจลที่ได้ไปอบและเผาผนึก (calcined) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน โดยปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอุณหภูมิ (Witoon และ Chareonpanich, 2012) ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาวะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็นโซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

ในงานวิจัยที่ผ่านมา นักวิจัยได้ค้นพบแก้วพรุนซึ่งมีส่วนประกอบหลักของซิลิกา (silica) 96% โดยทำการแยกสารแปลกปลอมด้วยกรดหรือที่มีส่วนประกอบของกรด สำหรับหมู่โลหะจะถูกแยกด้วยกระบวนการแยกเฟสของโลหะแก้วบอโรซิลิเกต และด้วยคุณสมบัติโครงสร้างรูพรุนขนาดไมโครที่มีการเชื่อมโยงกัน 3 มิติ (three-dimension interconnect) ซึ่งในชื่อทางธุรกิจอาจจะเรียกว่า แก้วไวคอล (porous VYCOR-Glass, PVG) หรือ แก้วพรุนที่ถูกควบคุมรูพรุน (controlled pore glass, CPG) ลักษณะของโครงสร้างรูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเป็นช่อง (channel) ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น มีพื้นที่ผิวจำเพาะตั้งแต่ 10-300 m^2/g ในการผลิตแก้วพรุนนั้นมีตัวแปรสำหรับการผลิตที่เป็นไปได้ ที่

สามารถควบคุมการกระจายตัวของรูพรุนให้มีขนาดที่อยู่ระหว่าง 0.4-1000 นาโนเมตร และเป็นการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงลักษณะที่แคบ

2.5.1 โครงสร้างแก้วพรุน

แก้วเป็นของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่รวมกันโดยไม่มีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ หรือที่เรียกว่า วัสดุอสัณฐาน (amorphous) แก้วเตรียมได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ที่อุณหภูมิสูงจนวัสดุดิบหลอมเป็นน้ำแก้วอยู่ในสถานะเป็นของเหลว จากนั้นถูกขึ้นรูปและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจนองค์ประกอบของโครงสร้างแก้วไม่มีเวลาเพียงพอสำหรับเรียงตัวให้เป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ โดยของแข็งที่ได้จากการขึ้นรูปจากแก้วหลอมจึงมีลักษณะเป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก และมีสมบัติกึ่งเสถียร (metastable) มีพลังงานสะสมในโครงสร้างน้อยกว่าของเหลวแต่สูงกว่าของแข็งที่มีผลึก แก้วมีสภาพความแข็งเชิงกล (mechanical rigidity) เหมือนของแข็ง แต่มีการเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลแบบสุ่มเหมือนของเหลว ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นโครงสร้างของซิลิคอนไดออกไซด์ที่เป็นผลึกของซิลิกา (SiO_2) อย่างเป็นระเบียบและต่อเนื่อง (continuous-ordered arrangement) หรือมีการจัดเรียงตัวแบบช่วงยาว (long range order) ในรูป 2.9 (a) ในขณะที่โครงสร้างแก้วจากการหลอม SiO_2 ที่อะตอมของ Si และ O มีการจัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม (random-disordered arrangement) หรือจัดเรียงตัวแบบช่วงสั้น (short range order) ในรูป 2.9 (b) ซึ่งเป็นความแตกต่างที่ชัดเจนระหว่างโครงสร้างของแข็งที่มีความเป็นผลึกและโครงสร้างแก้ว



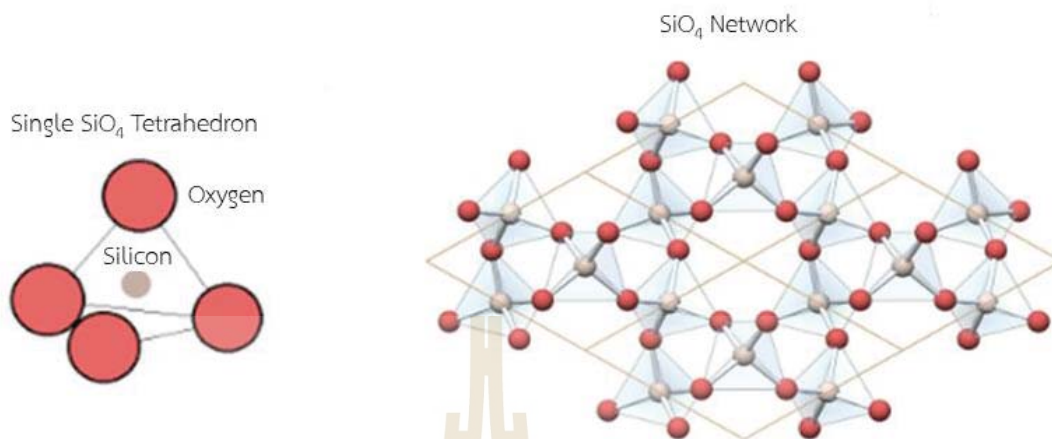
รูปที่ 2.9 การเปรียบเทียบโครงสร้างแบบสองมิติของ SiO_2
(a) ผลึก (crystal structure) (b) แก้ว (glass structure)

2.5.2 ซิลิกาหรือซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2)

2.5.2.1 โครงสร้างของซิลิกา

ซิลิกาหรือซิลิคอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวระหว่างซิลิคอนและออกซิเจน หน่วยย่อยพื้นฐานทางโครงสร้างของซิลิกาและเกลือซิลิเกตส่วนใหญ่เป็นการจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ของออกซิเจนสี่อะตอมล้อมรอบซิลิคอนซึ่งเป็นอะตอมกลาง

โดยโครงสร้างของซิลิกาจะมีลักษณะเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติแบบไม่รู้จบ (infinite three dimensional network) แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะโครงสร้างของซิลิคอนเตตระออกไซด์

2.6 การประยุกต์กระบวนการแยกแก็สด้วยระบบการดูดซับในเบตนิ่ง

ในอุตสาหกรรมสำหรับกระบวนการแยกสาร หรือการทำบริสุทธิ์โดยส่วนใหญ่ใช้ระบบการดูดซับในเบตนิ่งเข้ามาใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบการดูดซับแก๊ส เนื่องจากต้นทุนในการสร้างไม่สูง มีการทำงานของระบบไม่ซับซ้อนอีกทั้งไม่เกิดการทำลายอนุภาคดูดซับ การทำงานของระบบดูดซับแบบเบตนิ่งเริ่มโดยการบรรจุอนุภาคดูดซับเข้าสู่คอลัมน์ และป้อนของไหล ซึ่งมีองค์ประกอบของสารดูดซับที่ต้องการแยกโดยมีการไหลสัมผัสกับอนุภาคดูดซับหรือเบตของแข็งอย่างต่อเนื่อง จนเบตเกิดสภาพอิ่มตัวตลอดทั่วทั้งคอลัมน์ หากต้องการนำอนุภาคดูดซับกลับมาใช้งานใหม่ สามารถทำให้อนุภาคดูดซับเกิดการคืนสภาพ (regeneration) โดยทั่วไปจะทำการคืนสภาพโดยใช้ความร้อนไหลผ่านอนุภาคดูดซับหรือใช้ความดันในระบบเพื่อไล่สารถูกดูดซับออกจากคอลัมน์

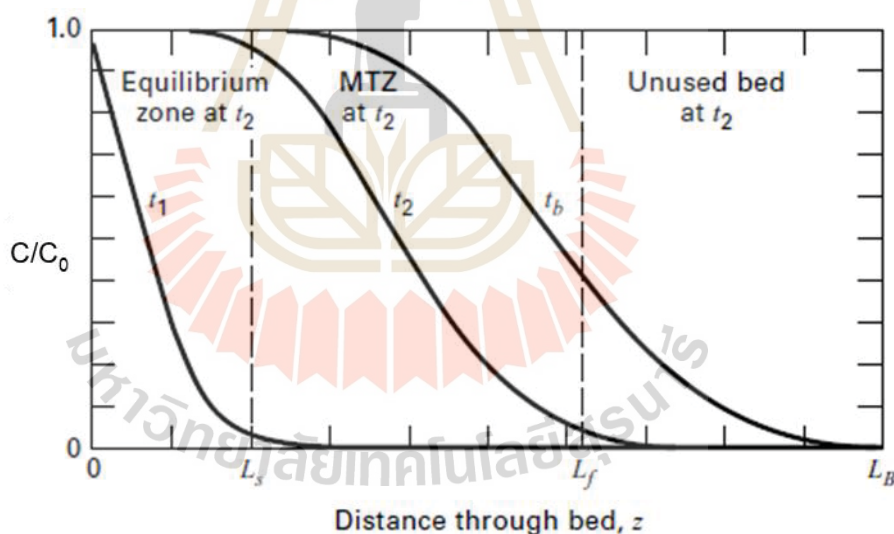
จากลักษณะการทำงานของเบตนิ่งแสดงให้เห็นว่า กราฟเบรคทูร (breakthrough curve) มีความสำคัญต่อการศึกษาระบบการดูดซับในระบบเบตนิ่ง เนื่องจาก ความเข้มข้นของการถูกดูดซับในเบตนิ่งจะขึ้นกับตำแหน่งและเวลาที่สารถูกดูดซับอยู่ในคอลัมน์โดยจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

2.6.1 กราฟเบรคทูร (breakthrough curve)

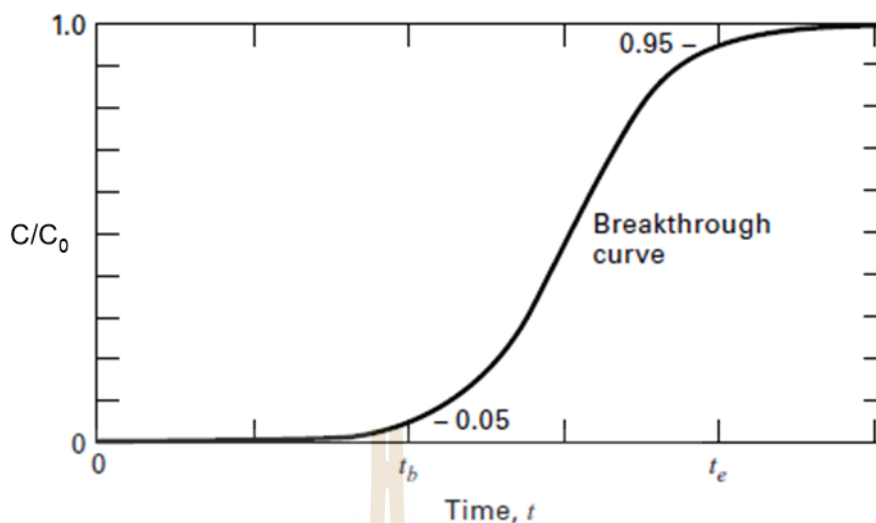
การศึกษาลักษณะของระบบดูดซับแบบเบตนิ่ง พิจารณาจากการไหลของของไหล ผ่านชั้นดูดซับของแข็งภายใต้สภาวะอุดมคติดังนี้ (Seader, Henley และ Roper, 2016)

1. ไม่มีแรงต้านทานต่อการถ่ายโอนมวลทั้งภายนอก และภายในอนุภาคดูดซับ
2. การไหลเป็นแบบปลั๊ก (plug flow) ส่งผลให้อนุภาคของไหลอยู่ภายในเบตที่เวลาเท่ากันไม่มีการผสมของอนุภาคของไหลตามแนวแกน
3. ไอโซเทิร์มการดูดซับเริ่มต้นที่จุดกำเนิด โดยเวลาเริ่มต้นต้องไม่มีสารตกค้างภายในอนุภาคการดูดซับ
4. ระบบดูดซับที่อุณหภูมิคงที่

กราฟแสดงการกระจายความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับตลอดความยาวภายในเบตนิ่งที่เวลาต่างๆ แสดงดังรูป 2.11 จากรูปที่เวลา t_1 อนุภาคการดูดซับยังไม่ถึงสภาวะอิ่มตัวโดยการดูดซับยังคงดำเนินอยู่แต่เมื่อที่เวลา t_2 อนุภาคโดยส่วนใหญ่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวที่ระยะ L_s ไม่สามารถดูดซับสารเพิ่มได้อีกในขณะที่ L_f ถึง L_B จะยังไม่ถูกใช้งาน (unused) สำหรับช่วงระยะระหว่าง L_s ถึง L_f ที่เวลา t_2 เรียกว่า โซนถ่ายโอนมวล (mass-transfer zone, MTZ) ที่มีการดูดซับสารเกิดขึ้นจนถึง t_b โดยนิยามเรียกเวลา t_b ว่าเวลาเบรกทู (breakthrough time) และรูปที่ 2.12 กราฟเบรกทู แสดงการติดตามความเข้มข้นของสารที่ตำแหน่งออกจากคอลัมน์ โดยพล็อต C/C_0 กับเวลา เมื่อ C คือความเข้มข้นสารที่ถูกดูดซับในสายออก และ C_0 คือ ค่าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสายเข้าเริ่มต้น ซึ่งกราฟเบรกทูมีลักษณะเป็นรูปตัวเอส ระบบการดูดซับเมื่อถึงเวลาเบรกทู t_b จะต้องทำการคืนสภาพอนุภาคดูดซับหรือทิ้งสารดูดซับเพื่อนำอนุภาคดูดซับกลับมาใช้อีกครั้ง หรือเริ่มการดูดซับใหม่ เนื่องจากการยากที่จะระบุช่วงเริ่มต้นและสิ้นสุดของโซนถ่ายโอนมวล จึงกำหนดโดย $C/C_0 = 0.05$ เป็นเวลา t_b ควรหยุดขั้นตอนการดูดซับหากขั้นตอนการดูดซับดำเนินมากกว่า t_b ระดับความเข้มข้นของสารจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และอนุภาคของสารจะเริ่มเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว และเข้าสู่สภาวะสมดุล เรียกว่า เวลาเข้าสู่สมดุล (equilibrium time, t_e) โดยกำหนดให้ความเข้มข้นใกล้เคียงกับ C_0 ที่ความเข้มข้น $C/C_0 = 0.95$



รูปที่ 2.11 การกระจายความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับภายในเบตนิ่งที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 2.12 กราฟเบรคทรูการดูดซับในเบตนิ่งกำหนดให้เวลาเบรคทรู (t_b) และเวลาเข้าสู่สมดุล (t_e)

กราฟของช่วงการถ่านไอออนมวล รูปร่างลักษณะ และความกว้างของช่วงนี้ขึ้นอยู่กับไอโซเทิร์มการดูดซับ อัตราการไหล อัตราการถ่ายไอออนมวลไปยังอนุภาค และการแพร่กระจายในรูพรุน เวลาที่ใช้ในการดูดซับที่เวลาใด ๆ (t) หรือเวลาเบรคทรูสามารถคำนวณได้จากพื้นที่เหนือกราฟดังสมการ (2.7) โดยกำหนดให้ขอบเขตตั้งแต่ $t=0$ ถึง $t=t$ (Mesfer, Danish, Khan, et al., 2020)

$$t_s = \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.7)$$

เมื่อ t_s คือ พื้นที่เหนือกราฟเบรคทรูที่เวลาใด ๆ

C คือ ความเข้มข้นสารถูกดูดซับที่ขาเข้า

C_0 คือ ความเข้มข้นสารถูกดูดซับที่ขาออก

ความสามารถในการดูดซับแบบไดนามิกของอนุภาคดูดซับ (q) ที่เวลาใด ๆ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.8)

$$q = \frac{F t_s C_0}{m} \quad (2.8)$$

เมื่อ q คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาใด ๆ

F คือ อัตราการไหลรวมของสารขาเข้าทั้งหมด

t_s คือ พื้นที่เหนือกราฟเบรคทรูที่เวลาใด ๆ

C_0 คือ ความเข้มข้นสารถูกดูดซับที่ขาออก

m คือ ปริมาณของอนุภาคดูดซับที่ใช้ในการดูดซับทั้งหมด

2.7 แบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล (Grang Canonical Monte carlo, GCMC)

แบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล เป็นวิธีที่นิยมในการจำลองการดูดซับแก๊สบนพื้นผิวของของแข็ง ซึ่งอาศัยหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (statistical thermodynamics) และความน่าจะเป็น จากการสุ่มเหตุการณ์ต่าง ๆ ทำการคำนวณเพื่อตรวจสอบว่าสามารถเกิดขึ้นได้ การจำลองการดูดซับเริ่มจากการกำหนดค่า ปริมาตร (volume, V) อุณหภูมิ (temperature, T) และพลังงานศักย์ทางเคมี (chemical potential, μ) ของระบบ จากนั้นจะทำการคำนวณพลังงานของระบบจนถึงสมดุลของระบบทั้งในเฟสแก๊ส (bulk phase) และเฟสดูดซับ (adsorbed phase) ซึ่งในการจำลองจะเกิดการเคลื่อนที่หรือเปลี่ยนแปลงจำนวนโมเลกุลแบบสุ่ม (random moves) ระบบจะทำการคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าคำนวณพลังงานของระบบเปลี่ยนแปลงไปมีค่าพลังงานต่ำกว่าระบบเดิมระบบก็จะเปลี่ยนไปตามรูปแบบ (configuration) ใหม่ จะเกิดการจำลองซ้ำ ๆ จนกระทั่งพลังงานของระบบไม่มีเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยสุด แสดงว่าเข้าสู่สมดุล (equilibrium) ตามสภาวะที่กำหนดให้ การเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลประกอบไปด้วย 3 เหตุการณ์ คือ การใส่โมเลกุลเข้าไปในระบบ (insertion) การดึงโมเลกุลออกจากระบบ (deletion) และการย้ายตำแหน่งของโมเลกุล (displacement move) ซึ่งเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้โดยสมการ (2.8)-(2.10)

โดยในหนึ่งครั้งของการจำลองการดูดซับโดยใช้วิธีมอนติคาร์โลจะมีการกำหนดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลด้วยการเลือกจากหนึ่งในสามของเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดด้วยอัตราส่วนความน่าจะเป็นที่เท่ากัน โดยในแต่ละกรณีนั้นจะเป็น เพิ่มจำนวน ลดจำนวน หรือการย้ายตำแหน่งของโมเลกุลที่ถูกสุ่มขึ้นมา ซึ่งจำนวนครั้งในการสุ่มอาจมากถึง 1×10^7 ครั้ง จากนั้นจะสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับเฉลี่ย และพลังงานระบบเฉลี่ย

ความเป็นไปได้จากการใส่โมเลกุลเข้าไป การดึงโมเลกุลออกจากระบบ และการย้ายตำแหน่งของโมเลกุลในระบบสามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{insertion} \quad P = \min \left\{ \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left[\frac{\mu - U(N+1) + U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.9)$$

$$\text{deletion} \quad P = \min \left\{ \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[\frac{-\mu + U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.10)$$

$$\text{displacement move} \quad P = \min \left\{ \exp \left[-\frac{U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.11)$$

เมื่อ P คือ ความน่าจะเป็น

V คือ ปริมาตรของ simulation box

N คือ จำนวนของโมเลกุล

μ คือ พลังงานศักย์ทางเคมี

และ Λ คือ Thermal de Broglie wavelength ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ (2.12)

Thermal de Broglie wavelength

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{(2\pi \cdot MW \cdot k_B \cdot T)}} \quad (2.12)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงที่ Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) ($6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-1}$)

2.7.1 การคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุล

เมื่อจำลองการดูดซับในระบบแก๊สกับของแข็งจะต้องมีการคำนวณแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลซึ่งประกอบด้วยส่วนของแข็งกับแก๊ส และแก๊สกับแก๊สที่กระทำต่อกัน

การคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับแก๊สนั้นจะพิจารณาจากศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสอง โดยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนั้นจะใช้สมการของ Lennard-Jones 12-6 ซึ่งสามารถคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุลแบบไม่มีขั้วหรือมีสภาพความเป็นขั้วต่ำ ดังสมการ (2.13)

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.13)$$

เมื่อ $U_{ij}(r)$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยตัวเอง

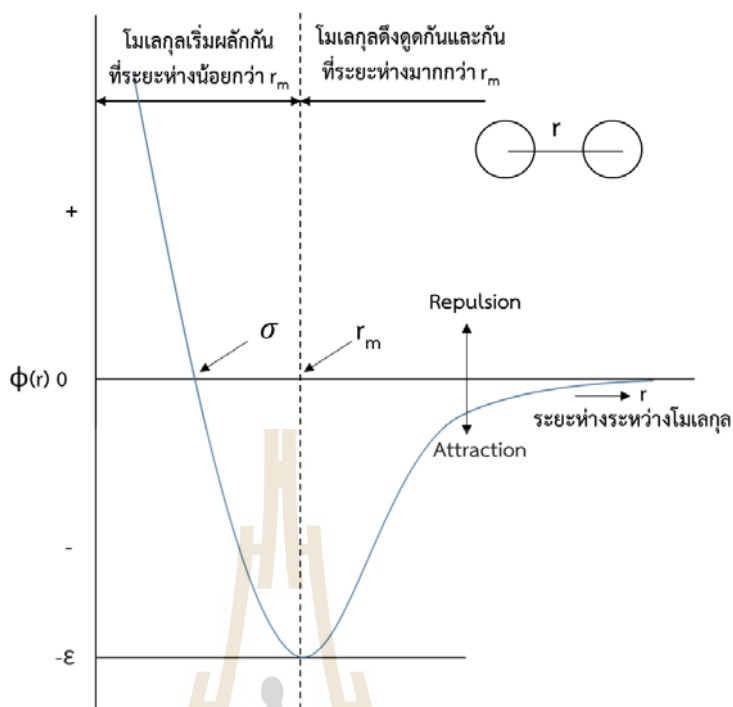
ε_{ij} คือ พลังงานที่ต่ำที่สุดที่สองโมเลกุลจะอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียรภาพ
(energy well depth)

σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองที่ชนกัน (collision diameter)

r คือ ระยะห่างของโมเลกุลทั้งสอง

สำหรับการคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุลที่แตกต่างกันของแก๊สกับแก๊ส หรือของแก๊สกับของแข็ง ใช้สมการ Lennard-Jones 12-6 เช่นเดียวกับการคำนวณแรงระหว่างแก๊สกับแก๊ส แต่ค่าตัวแปรในสมการสามารถหาได้โดยใช้กฎของ Lorentz -Berthelot (LB) ซึ่งสามารถหาได้ดังสมการ (2.15)

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}} \quad \text{และ} \quad \sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \quad (2.14)$$



รูปที่ 2.13 intermolecular potential model for Lennard-Jones potential
(ตั้งสติกุลชัย, 2011)

จากรูปที่ 2.13 จะพบว่าที่ค่า r มาก ๆ แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อย แต่เมื่อระยะห่างระหว่างโมเลกุลมีค่าลดลงจนถึงระยะวิกฤต (r_m) แรงดึงดูดจะมีค่าสูงสุดซึ่งคือค่า ϵ ในสมการที่ (2.13) เมื่อโมเลกุลเข้าใกล้กันมากขึ้น โดยมีระยะห่างน้อยกว่า r_m แรงผลักจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในรูปจะพบว่าค่า σ เป็นระยะห่างที่พลังงานเนื่องจากแรงดึงดูดจะเท่ากับพลังงานที่เกิดจากแรงผลักพอดี ($U = 0$) ดังนั้นที่ระยะห่าง r น้อยกว่าค่า σ จะเกิดแรงผลักเพียงอย่างเดียว

สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแบบมีขั้วนั้น จะใช้การคำนวณแบบมีประจุจากกฎของคูลอมป์ (Coulomb's law) ดังสมการ (2.15)

$$\phi_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad (2.15)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่า *permittivity of free space* ตาม *Coulomb's law*
 q^i, q^j คือ ค่าประจุของอะตอมต่อโมเลกุล i และ j ตามลำดับ
 r^{ij} คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุล

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับในแก้วพรุน

Park et al., (2008) ได้ศึกษาการดูดซับซิลเฟอรที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันดีเซล ด้วยวัสดุซิลิกาเมโซพอร์ (mesoporous silica) SBA-15 และ KIT-16 ที่มีรูปร่างของรูพรุนต่างกัน และทำการเติมโลหะนิกเกิลที่ปริมาณ 10% 20% 30% และ 40% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการจุ่มซับ ซึ่งพบว่า การเติมหมู่โลหะนิกเกิลช่วยให้เกิดการดูดซับซิลเฟอรได้ดีขึ้นโดยพบว่าที่ 30% โดยน้ำหนัก ของทั้งสองวัสดุ ให้ปริมาณการดูดซับซิลเฟอรสูงที่สุด และสามารถผลิตน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณซิลเฟอรน้อยกว่า 0.1 ppm ซึ่งเป็นปริมาณที่ยอมรับในอุตสาหกรรม

Witoon และ Chareonpanich (2012) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของขนาดรูพรุนและหมู่ฟังก์ชัน (ซิลานอล, silanol) ของซิลิกาพรุนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการควบคุมขนาดรูพรุนและปริมาณหมู่ฟังก์ชันของซิลิกาพรุนด้วยการปรับค่า pH และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ขั้นตอนการเตรียมซิลิกาพรุนด้วยวิธีโซล-เจล จากการสังเคราะห์พบว่า ค่า pH ส่งผลต่อขนาดรูพรุนและหมู่ฟังก์ชัน ในขณะที่อุณหภูมิของการแคลไซน์ไม่ส่งผลต่อคุณลักษณะของซิลิกาพรุน โดยพบว่าขนาดของรูพรุนไม่ส่งผลต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่ารูพรุนขนาดใหญ่ช่วยเพิ่มการแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ที่ซิลิกาพรุน และพบว่าหมู่ฟังก์ชันบนซิลิกาพรุนมีผลต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อปริมาณหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น

Lin et al., (2016) ได้ทำการศึกษาผลของการเติมโลหะ (K^+ Ba^{2+} Ni^{2+} และ Ca^{2+}) ในรูปของโลหะออกไซด์ บนพื้นผิวของคาร์บอนโมเลกุล篩 (carbon molecular sieve, CMS) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สผสมของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะพบว่าการเติมโลหะบนพื้นผิวช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่การดูดซับในแก๊สมีเทนนั้นไม่พบความแตกต่างมาก จึงส่งผลต่อค่าทางเลือกดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งพบว่าค่าทางเลือกดูดซับแก๊สอยู่ในช่วง 1.9-2.52 โดยสามารถเรียงประสิทธิภาพการแยกแก๊สจากผลของการเติมโลหะได้ดังนี้ $K^+ > Ba^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยโลหะออกไซด์เหมาะสำหรับการนำมาเป็นวัสดุในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

Sriling et al., (2016) ศึกษาแบบจำลองวิธีแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล สำหรับการดูดซับแก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนพื้นผิวให้มีปริมาณ 0-6% จากการศึกษาพบเมื่อปริมาณนิกเกิลสูงขึ้นการดูดซับมีเทนมีปริมาณสูงขึ้นเนื่องจากแรงกระทำต่อกันระหว่างของไหลและโลหะนิกเกิลสูง ซึ่งยังให้ผลที่ต่างจากผลของการทดลองดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ที่เมื่อนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ไอโซเทิร์มการดูดซับลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อนำผลจากการทดลองดูดซับไนโตรเจน และแบบจำลองคอมพิวเตอร์มาศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุน และปรับปรุงค่าพารามิเตอร์ช่วยให้ผลการดูดซับแก๊สมีเทนจากแบบจำลองสอดคล้องกับผลการทดลองมากขึ้น

Boonfung et al., (2018) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันและความขรุขระบนพื้นผิวของแก้วพรุนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้วิธีมอนติคาร์โล (MC) โดยจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิ 283 เคลวิน จนถึงความดัน 4500 kPa โดยแบบจำลองโมเลกุลถูกสร้างให้มีผนังสองด้านขนานกันและมีระยะห่างเท่ากับขนาดของรูพรุน ซึ่งผนังจะถูกเรียงด้วยโมเลกุลของซิลิคอนเตตระ

ออกไซด์ (SiO_4) แบบเตตระฮีดรอล จากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มความดันหมู่ฟังก์ชันไม่มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ในขณะที่ความขรุขระบนพื้นผิวช่วยให้เกิดการดูดซับที่ความดันต่ำกว่า



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการศึกษาวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในสภาวะไร้อากาศอีกทั้งศึกษาการแยกแก๊สชีวภาพจากการดูดซับด้วยแก้วพรุน ทำการทดสอบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยใช้เครื่อง HPVAII และมีการจำลองการดูดซับที่เกิดขึ้นโดยแบบจำลองมอนติคาร์โล สถานที่ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย ได้แก่ อาคารศูนย์เครื่องมือ 1 อาคารศูนย์เครื่องมือ 5 อาคารเครื่องมือ 11 และอาคารเครื่องมือ 10 ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งสามารถแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

3.1 แผนการดำเนินงาน

- 3.1.1 การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของกากมันสำปะหลัง
- 3.1.2 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ และค่าความเป็น pH เริ่มต้นสำหรับการหมักแก๊สชีวภาพ
- 3.1.3 ศึกษาองค์ประกอบแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นจากการหมักแก๊สชีวภาพที่สภาวะที่เหมาะสม
- 3.1.4 เตรียมแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการเติมโลหะนิกเกิลลงบนพื้นผิว และวิเคราะห์คุณลักษณะของแก้วพรุน
- 3.1.5 ศึกษาการดูดซับแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพรุนที่เตรียมขึ้น
- 3.1.6 ศึกษาการจำลองระดับโมเลกุลของการดูดซับแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์บนวัสดุแก้วพรุนที่มีโลหะนิกเกิลบนพื้นผิว โดยแบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล
- 3.1.7 วิเคราะห์และสรุปผล

3.2 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 การศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพ

3.2.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

- 1) ขวดสำหรับถังปฏิกิริยาขนาด 500 มิลลิลิตร
- 2) กระจกบอทดวง ขนาด 100 50 และ 10 มิลลิลิตร
- 3) สายยางซิลิโคน
- 4) เครื่องวัด pH
- 5) อุปกรณ์อื่น ๆ เช่น จุกยาง หลอดแก้ว และ สายยาง เป็นต้น
- 6) อ่างควบคุมอุณหภูมิ

- 7) ตู้อบร้อน (oven)
- 8) เครื่องชั่งสี่ตำแหน่ง
- 9) โถดูดความชื้น
- 10) กาวซิลิโคน (silicone glue)
- 11) ขวดสำหรับชุดเก็บแก๊สชีวภาพ 1,500 มิลลิลิตร
- 12) ถังสำหรับถังปฏิกิริยาขนาด 20 ลิตร
- 13) ถังเก็บแก๊สชีวภาพขนาด 5 ลิตร
- 14) ถังเก็บแก๊สชีวภาพขนาด 7 ลิตร
- 15) วาล์วแก๊สทองเหลืองขนาด ¼ นิ้ว
- 16) เตาเผา (furnace)
- 17) ตะแกรงร่อนขนาด 2 มิลลิเมตร
- 18) ปีกเกอร์ขนาด 500 และ 1,000 มิลลิลิตร

3.2.1.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) กรดไฮโดรคลอริก 37%v/v (hydrochloric acid, HCl)
- 2) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH)
- 3) น้ำ DI (Deionized water)

3.2.1.3 วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) กากตะกอนจุลินทรีย์ (หัวเชื้อ) จากระบบบำบัดน้ำเสียแบบไร้อากาศของโรงงานแป่งมันสำปะหลัง บริษัท เยนเนรัล สตาร์ช จำกัด
- 2) กากมันสำปะหลัง ได้จากโรงงานผลิตสารให้ความหวาน บริษัทอินกริดิ-ออน สวิตเทนเนอร์ แอนด์ สตาร์ช (ประเทศไทย)

3.2.1.4 เครื่องมือวัดและวิเคราะห์

- 1) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ (Geotech, Biogas 5000)
- 2) เครื่องวิเคราะห์ปริมาณ C N O และ S (LECO CHN628 628S truspaco)

3.2.2 การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ด้วยวัสดุแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล

3.2.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

- 1) เครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal autoclave reactor) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2) เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (hotplate and magnetic stirrer)
- 3) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic stirrer bar)
- 4) เครื่องวัด pH
- 5) ตู้อบร้อน

- 6) เตาเผา
- 7) โถดูดความชื้น
- 8) กระจาดกรอง
- 9) ชุดกรองบุชเนอร์ (buchner funnel filtration)
- 10) อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า (shaking water bath)
- 11) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 12) ชุดตะแกรงร่อน (sieve)
- 13) โกรงบดสาร (mortar and pestle)

3.2.1.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) กรดไฮโดรคลอริก 37 %v/v (hydrochloric acid, HCl)
- 2) โซเดียมซิลิเกต (sodium silicate, Na_2SiO_3)
- 3) นิกเกิลไนเตรท เฮกซะไฮเดรต (nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 4) แก๊สไนโตรเจน (nitrogen, N_2)
- 5) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO_2)
- 6) แก๊สมีเทน (methane, CH_4)
- 7) ไนโตรเจนเหลว (liquid nitrogen)
- 8) น้ำ DI (Deionized water)

3.2.2.3 เครื่องมือวัดและวิเคราะห์

- 1) วิเคราะห์โครงสร้างผลึก x-ray powder diffraction, XRD (Bruker, D8 advance)
- 2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด scanning electron microscope, SEM (JEOL-7800F)
- 3) เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และคุณลักษณะของรูพรุน (micromeritics, ASAP 2020 plus)
- 4) เครื่องทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน (micromeritics, HPVAIL)
- 5) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพ (geotech, biogas 5000)

3.3 การหมักก๊าซชีวภาพแบบกะ

3.3.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง

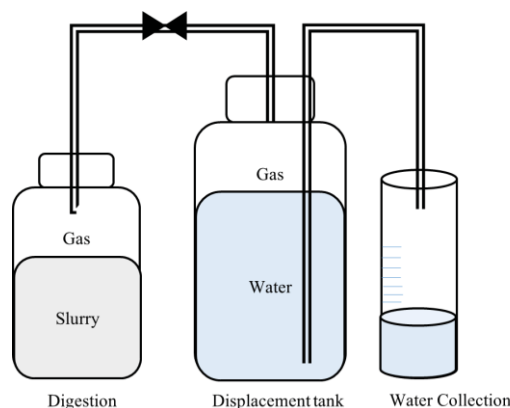
ทำการทดลองหมักแก๊สชีวภาพในสภาวะไร้อากาศแบบกะ (batch reactor) โดยการศึกษาผลของค่า pH เริ่มต้น อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ และอุณหภูมิต่อการหมักแก๊สชีวภาพ โดยการทดลองซ้ำสามครั้ง การออกแบบการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในระดับห้องปฏิบัติการ

ชุดการทดลองที่	อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์	ค่า pH เริ่มต้น	อุณหภูมิ
1	1:2	not adjust	mesophilic
2	1:1	not adjust	mesophilic
3	3:2	not adjust	mesophilic
4	1:2	7	mesophilic
5	1:1	7	mesophilic
6	3:2	7	mesophilic
7	1:2	8	mesophilic
8	1:1	8	mesophilic
9	3:2	8	mesophilic

ชุดการทดลองหมักแก๊สชีวภาพแบ่งออกเป็นสองส่วน คือชุดหมักของผสมประกอบด้วยขวดขนาด 500 มิลลิลิตร เจาะช่องเพื่อใส่ท่อ นำแก๊สเข้าสู่ชุดเก็บแก๊สและวัดปริมาณแก๊ส ส่วนที่สองคือชุดเก็บแก๊สชีวภาพประกอบด้วยขวดพลาสติกขนาด 1500 มิลลิลิตร ที่บรรจุน้ำเหลือช่องว่างที่ขวด 2-3 เซนติเมตร ขวดปิดด้วยฝาที่เจาะสองช่องสำหรับใส่สายยางซิลิโคน 2 เส้น เส้นหนึ่งเป็นท่อ นำแก๊สชีวภาพที่เกิดจากชุดหมักนำแก๊สเข้าสู่ชุดเก็บแก๊ส และจะเกิดการดันน้ำออกมาทางท่ออีกเส้นหนึ่งลงไปในปีเกอร์ ปริมาณน้ำที่ออกมาที่ปีเกอร์เป็นการวัดปริมาณแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน เป็นการวัดปริมาณแก๊สชีวภาพโดยการแทนที่น้ำ (fluid displacement method) ดังรูปที่ 3.1 ซึ่งดำเนินการหมักโดยตามขั้นตอนดังนี้

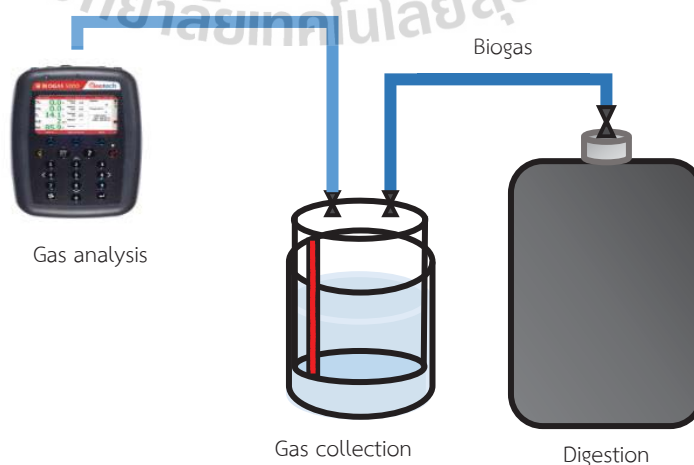
- 1) ตวงเชื้อจุลินทรีย์ที่ได้จากโรงแป่งมันสำปะหลังปริมาตร 300 มิลลิลิตร ลงในขวด 500 มิลลิลิตร
- 2) เติมกากมันสำปะหลังที่ผ่านการร่อนด้วยตะแกรกร่อนขนาด 2 มิลลิเมตร ตามอัตราส่วนที่ต้องการศึกษาหมักภายในชุดหมัก
- 3) วัดค่า pH เริ่มต้น และปรับค่า pH โดยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 1 M และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 1 M ให้อยู่ในสภาวะที่ pH 7.0-8.0
- 4) ทำการหมักแบบไร้อากาศที่อุณหภูมิห้อง
- 5) วัดปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นในแต่ละวัน และทำการศึกษาลักษณะการทดลองละ 3 ครั้ง



รูปที่ 3.1 แบบจำลองระบบหมักแบบกะในระดับห้องปฏิบัติการ และการวัดโดยการแทนที่ด้วยน้ำ

3.3.2 การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพในถังหมักขนาดใหญ่

จากการศึกษาผลของค่าความเป็นกรดและด่างและอัตราส่วนของปริมาณของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ โดยเลือกสภาวะที่เหมาะสมที่สุด นำมาศึกษามาผลิตแก๊สชีวภาพในถังหมักที่ใหญ่ขึ้นขนาด 20 ชุดการทดลองประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นถังสำหรับหมักแก๊สชีวภาพขนาด 20 ลิตร โดยกำหนดให้ระบบทำการหมักที่ 12 ลิตร เท่ากันทุกๆการทดลอง ต่อมาลวแก๊สทองเหลืองเพื่อส่งแก๊สเข้าสู่ ส่วนที่สองเป็นถังเก็บแก๊สขนาด 5 ลิตร โดยมีถังขนาด 7 ลิตรที่ทำการใส่น้ำรองตัวถังขนาด 5 ลิตร เมื่อแก๊สที่เกิดขึ้นจะถูกส่งเข้าสู่ถังเก็บแก๊สโดยถังขนาด 5 ลิตรจะลอยสูงขึ้นจากระดับน้ำในถังขนาด 7 ลิตร บันที่ระดับความสูงของถังเก็บแก๊สที่ห่างจากระดับน้ำและคำนวณเป็นปริมาตรแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น เป็นการวัดปริมาตรแก๊สชีวภาพโดยการแทนที่น้ำ (fluid displacement method) และปริมาณองค์ประกอบแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง Geotech, Biogas 5000 ที่ช่วงเวลาเดียวกัน เป็นระยะเวลา 30 วัน ดัง รูปที่ 3.2 ซึ่งดำเนินการหมักโดยตามขั้นตอนดังข้อ 3.3.1



รูปที่ 3.2 แบบจำลองระบบหมักแบบกะในถังหมักขนาดใหญ่

ตารางที่ 3.2 สภาวะการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในถังหมักขนาดใหญ่

ชุดการทดลองที่	อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์	น้ำหนักโดยของแข็งทั้งหมด(กรัม)		ค่า pH เริ่มต้น
		กากมันสำปะหลัง	เชื้อจุลินทรีย์ ^a	
A	1:2	135	270	8
B	1:1	270	270	8
C	3:2	405	270	8
D	1:1	270	270	Not adjust
E	1:1	270	270	7

^aเชื้อจุลินทรีย์ 270 กรัมของแข็งทั้งหมด = 9 ลิตร

3.4 การวิเคราะห์กากมันสำปะหลังและกากตะกอนจุลินทรีย์

ในการศึกษาครั้งนี้ได้มีการวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองก่อนการหมักเพื่อศึกษาคุณสมบัติเบื้องต้น ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์

ตัวแปร	วิธีวิเคราะห์	หน่วย
ปริมาณของแข็งทั้งหมด (total solid, TS)	gravimetric method	เปอร์เซ็นต์
ปริมาณของแข็งระเหยได้ทั้งหมด (total volatile solid, VS)	gravimetric method	เปอร์เซ็นต์
ความชื้น (moisture)	gravimetric method	เปอร์เซ็นต์
ปริมาณไนโตรเจน	CNS-2000 elemental analyzer	mg/kg
ปริมาณคาร์บอน	CNS-2000 elemental analyzer	mg/kg

3.5 การเตรียมแก้วพูนที่ใช้ในงานวิจัย

3.5.1 การสังเคราะห์แก้วพูน

แก้วพูนหรือซิลิกาพูนสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีโซล-เจล โดยทั่วไปกระบวนการสังเคราะห์ประกอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ (Witoon และ Chareonpanich, 2012)

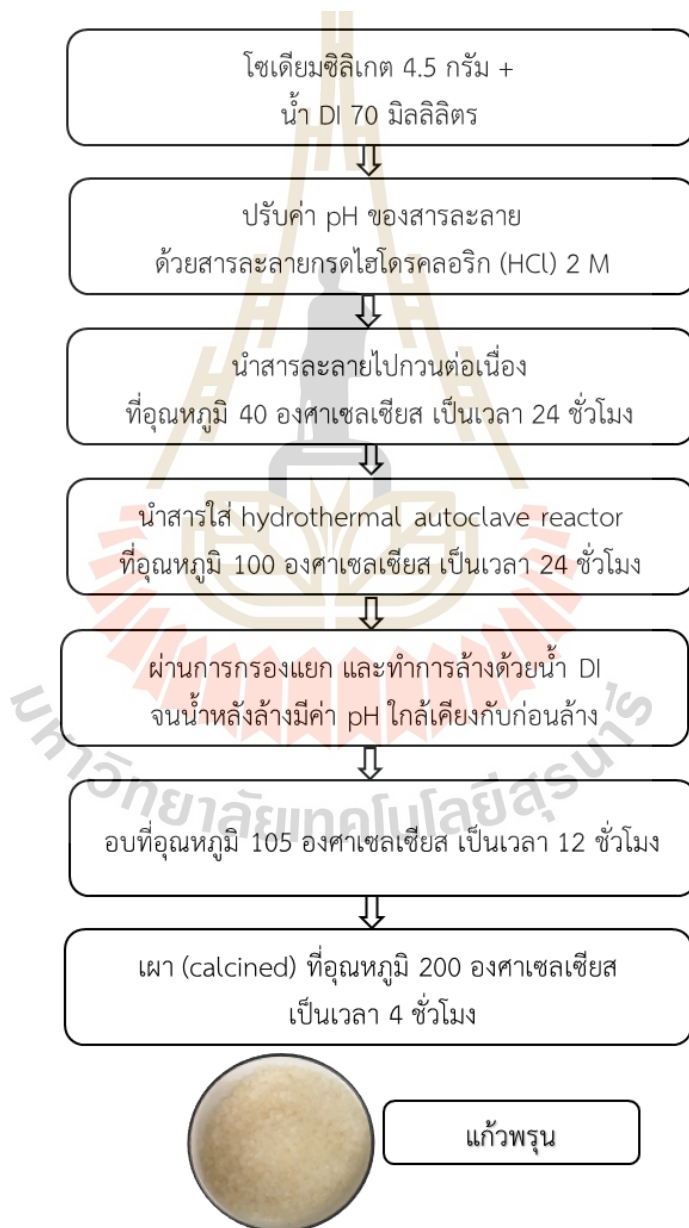
- 1) ทำการชั่งโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) 4.5 กรัม และตวงน้ำ DI ปริมาตร 70 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดชมพูที่มีฝาปิดขนาด 125 มิลลิลิตร ทำการกวนผสม
- 2) ทำการปรับค่า pH ของสารละลายด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2 M
- 3) นำสารละลายไปกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4) เมื่อครบ 24 ชั่วโมงนำสารละลายที่ผสมแล้วเข้าสู่ hydrothermal autoclave reactor ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5) นำสารที่ได้จากข้อที่ 4) มาผ่านการกรองแยกโดยชุดกรองบูชเนอร์ buchner funnel filtration และทำการล้างด้วยน้ำกลั่น ตรวจวัดค่า pH น้ำที่ผ่านการล้างจนน้ำหลังล้างมีค่า pH ใกล้เคียงกับก่อนล้าง

6) อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7) ทำการเผา (calcined) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำมาเก็บไว้ในโถสุญญากาศ



รูปที่ 3.3 การเตรียมวัสดุแ้วพรุน

3.5.2 การปรับปรุงพื้นผิวแก้วพูนด้วยนิกเกิล (Sriling et al., 2016)

การปรับปรุงพื้นผิวแก้วพูนถูกเตรียมด้วยวิธีการจุ่มชุบ จะใช้นิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) โดยใช้ปริมาณของนิกเกิลที่ 1% 3% 5% และ 10% โดยน้ำหนักของแก้วพูน

1) ทำการชั่งนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนัก 0.0990, 0.4955, 0.2970 และ 0.9900 กรัม สำหรับใช้ในตัวอย่างที่มีนิกเกิล 1% 3% 5% และ 10% โดยน้ำหนักของแก้วพูน ตามลำดับ

2) นำนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรทที่ทำการชั่งแล้ว ละลายในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ในขวดชมพูที่มีฝาปิดขนาด 125 มิลลิลิตร โดยกำหนดให้แก้วพูน 1 กรัมต่อสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท 5 มิลลิลิตร

3) นำแก้วพูนที่สังเคราะห์เรียบร้อยแล้วจากข้อ 3.5.1 เติมลงในขวดชมพู

4) นำไปแช่และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในเครื่องเขย่าแนวราบ (shaking water bath)

5) เมื่อครบ 24 ชั่วโมง นำแก้วพูนออกมาใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวในโถดูดความชื้น จากนั้นจะได้แก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลที่ไม่ผ่านขั้นตอนการแคลไซน์

6) ทำการการเผาแคลไซน์ (calcined) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำมาเก็บไว้ในโถดูดความชื้น





รูปที่ 3.4 การปรับปรุงพื้นที่ผิวแก้วพรุนด้วยนิกเจล

3.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติของแก้วพรุนที่สังเคราะห์ได้

3.6.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค x-ray powder diffraction (XRD)

ทำการศึกษาจำแนกลักษณะวัสดุเพื่อให้ได้ข้อมูลโครงสร้างผลึกและระบุชนิดของสารประกอบสำหรับวัสดุที่เป็นผลึก และบอกความไม่เป็นผลึกของวัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยไม่ทำลายโครงสร้างของชิ้นตัวอย่าง ด้วยเครื่องรุ่น D8 advance จากบริษัท Bruker นำตัวอย่างที่บดละเอียดเกลี่ยลงใน zero diffraction plate จากนั้นนำเข้าเครื่อง XRD-D8 โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มาจากแหล่งกำเนิดทองแดงและตัวรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น $\text{Cu-K}\alpha$ (0.154 นาโนเมตร) ที่แรงดัน 40 kV และกระแสไฟฟ้า 40 mA โดยตรวจวัดการเลี้ยวเบนแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างที่ทำมุมระหว่างตัวอย่าง และ detector ตั้งแต่ 10-80 องศา (two theta - theta) โดยการขยับ detector โดยการขยับทีละ 0.02 องศา และแต่ละครั้งจะค้างไว้เป็นเวลา 0.5 วินาที วิเคราะห์ข้อมูลโดยพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง counts และ 2 theta (coupled two theta / theta)

เทคนิคนี้สามารถบอกถึงชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในวัสดุตัวอย่าง และสามารถนำไปใช้ศึกษา รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารประกอบนั้น ๆ ได้

3.6.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL-7800F ที่มีกำลังขยาย 10000 เท่า โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิด อิเล็กตรอนจะถูกบังคับด้วยชุดของแรงแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) และบังคับให้ชนกับ พื้นผิวของตัวอย่างแบบกราดด้วย scan coil โดยรูปแบบของลำอิเล็กตรอนจะกราดในลักษณะ raster scan (ซ้ายไปขวา-บนล่าง) เมื่อลำอิเล็กตรอนพุ่งชนอะตอมของธาตุในชิ้นงานตัวอย่างก่อให้เกิดอันตร กิริยา และให้สัญญาณออกมาหลากหลายชนิด โดยหากต้องการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของ ตัวอย่างจะเลือกใช้อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (detector) ตรวจจับสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งเป็นสัญญาณของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวชิ้นงานหลังจากเกิดการ ชน สัญญาณอิเล็กตรอนจะถูกแปลงออกมาเป็นภาพในลักษณะสามมิติ และแสดงบนหน้าจอในรูปของ gray scale อีกทั้งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS, EDX สามารถตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบ และการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวของตัวอย่างในเชิงกึ่งปริมาณ สามารถทำได้ในระยะเวลาอันรวดเร็ว และสามารถตรวจจับสัญญาณที่มาจากอะตอมครั้งละหลายธาตุ พร้อมกัน โดยมีหลักการคือเมื่ออนุภาคของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจะถูกปล่อยออกมาชนกับ อนุภาคอิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมในชิ้นงาน และทำให้อิเล็กตรอนเกิดการหลุดออกจากอะตอมของ ชิ้นงานเป็นอิเล็กตรอนอิสระ และเกิดช่องว่างขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะมา แทนที่เพื่อรักษาเสถียรภาพของอะตอม เมื่ออยู่ในชั้นพลังงานที่ต่ำกว่านั้นอิเล็กตรอนจึงต้องปล่อยหรือ คายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์เฉพาะ (characteristic x-ray) ซึ่งสามารถบอกได้ว่าวัตถุ ตัวอย่างนี้มีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง

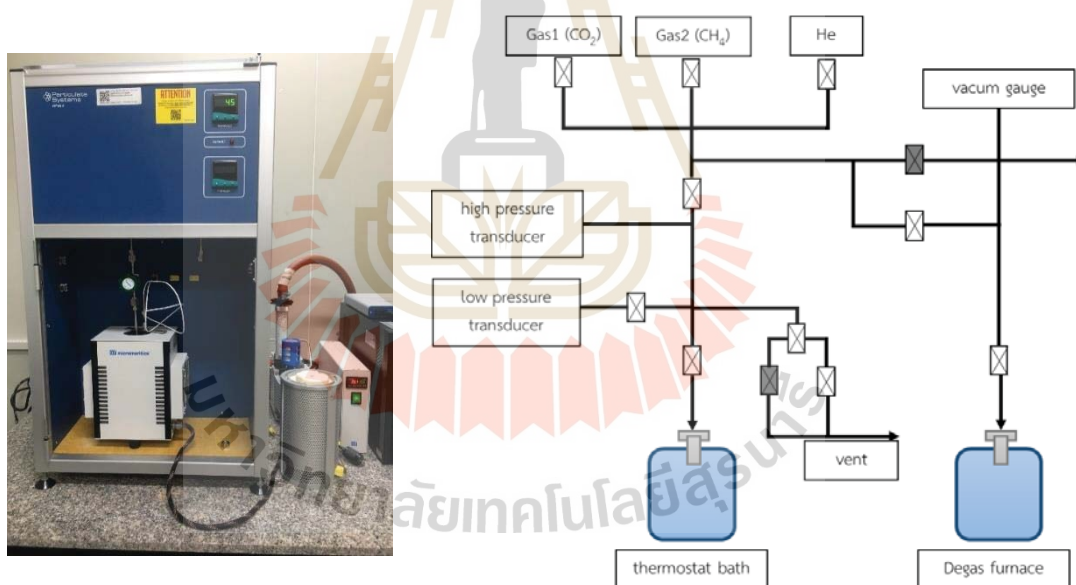
3.6.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (surface area) และคุณสมบัติของรูพรุนด้วยเทคนิค การดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน

การดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption isotherms) ที่ อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส โดยอาศัยเครื่อง ASAP2020 plus สร้างโดยบริษัท Micromeritics ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยก่อนการวิเคราะห์จะต้องทำการไล่สารที่ปนเปื้อนในสารตัวอย่าง เช่น น้ำ หรือความชื้น เป็นต้น โดยขั้นตอนนี้เรียกว่า การไล่แก๊ส (degasification step) โดยไล่แก๊สที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยใช้สารตัวอย่าง 0.1500–0.2000 กรัม ต่อ 1 ครั้งการทดสอบ การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (surface area) สามารถหาได้โดย คำนวณจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) คำนวณหาปริมาตรรูพรุนรวมและรูพรุน ขนาดเล็กจากไอโซเทิร์มการดูดซับ สมการของอาดูบินิน-แอสทาคอฟ (Dubinin–Astakhov, DA) และ วิเคราะห์การกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลางสามารถหาได้โดยหักปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กออกจาก

ปริมาณรูพรุนรวม และดูการกระจายขนาดของรูพรุนรวมคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density function theory, DFT) ซึ่งเป็นข้อมูลจากเครื่อง ASAP 2020 plus

3.6.4 การทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนของแก้วพรุนด้วยวิธีการวัดเชิงปริมาตร (volume method)

ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนของแก้วพรุนสามารถหาได้จากเครื่อง high pressure volumetric analyzer (HPVAII) จากบริษัท Micromeritics ประเทศสหรัฐอเมริกา นำตัวอย่างปริมาณ 0.5000 - 1.0000 กรัม ใส่ในภาชนะโลหะบรรจุตัวอย่าง ทำการไล่แก๊สหรือสิ่งแปลกปลอมออกจากวัสดุก่อนทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน โดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้เตาไฟฟ้า (furnace) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (ความดัน <0.03 บาร์) เมื่อครบเวลาลดอุณหภูมิรอนอุณหภูมิน้อยกว่า 50 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียสที่ควบคุมโดยอ่างควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งทำการศึกษาที่ความดันตั้งแต่ 0.1 ถึง 50 บาร์ โดยกำหนดให้ความดันคงที่ในระบบเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 0.003 บาร์ เป็นเวลา 3 นาที ต่อหนึ่งความดันที่ทดสอบถึงจะยอมรับ และคำนวณปริมาณแก๊สที่เกิดการดูดซับเข้ามาภายในวัสดุแก้วพรุน



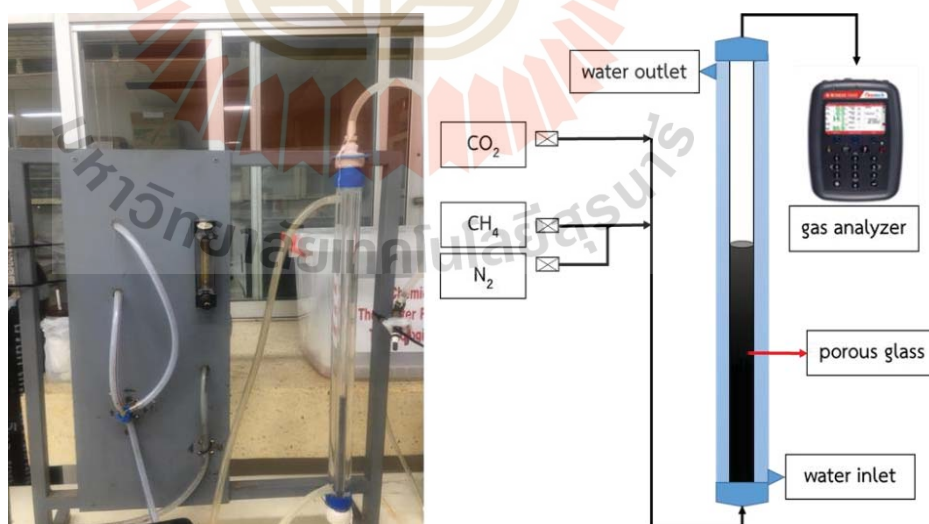
รูปที่ 3.5 เครื่อง HPVAII และแผนผังภายในเครื่อง

3.6.5 การทดสอบการแยกแก๊สด้วยระบบดูดซับในเบตนิ่ง

การทดลองการศึกษาในระบบดูดซับในเบตนิ่ง (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร สูง 60 เซนติเมตร) ทำการศึกษาโดยใช้วัสดุแก้วพรุน PG3 ที่มีใช้ปริมาณของนิกเกิลที่ 1%, 5% และ 10% โดยน้ำหนัก โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เพื่อทดสอบการดูดซับแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบของมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 60 : 40 โดยปริมาณซึ่งอ้างอิงจากองค์ประกอบหลักของแก๊สชีวภาพ ขั้นตอนการทดสอบการดูดซับในเบตนิ่งดังนี้

- 1) เตรียมตัวอย่างแก้วพรุนที่ได้จากการเตรียมในข้อ 3.5.2 อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 2) ติดตั้งคอลัมน์สำหรับการดูดซับ และท่อแก๊สต่างๆ ดังรูป 3.6 เปิดแก๊สไนโตรเจนที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เพื่อไล่แก๊สที่ตกค้างภายในคอลัมน์
- 3) ปรับอัตราการไหลของแก๊สมิเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้อัตราการไหลรวม 160 มิลลิลิตรต่อนาที โดยองค์ประกอบของแก๊สมิเทนมีค่า 1.5 เท่าของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยปริมาตร โดยทำการตรวจวัดองค์ประกอบแก๊สจากแก๊สขาออกจากคอลัมน์ด้วยเครื่องวัดปริมาตรแก๊สชีวภาพ (Geotech, Biogas 5000)
- 4) ชั่งตัวอย่างแก้วพรุน 10 กรัมต่อการทดลองบรรจุตัวอย่างลงในคอลัมน์ ทำการเคาะที่คอลัมน์บริเวณที่แก้วพรุนอยู่ประมาณ 5 ครั้ง เพื่อให้อนุภาคของแก้วพรุนมีการเรียงตัวที่เสถียรในคอลัมน์
- 5) ต่อสายยางสำหรับน้ำจากอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยกำหนดอุณหภูมิการทดลองที่ 30 องศาเซลเซียส รอจนอุณหภูมิคงที่
- 6) ต่อสายแก๊สรวมเข้าสู่ระบบทางด้านล่างของคอลัมน์พร้อมจับเวลา และวัดค่าองค์ประกอบของแก๊สที่ขาออกทุก ๆ 5 วินาที เป็นเวลา 5 นาที และ 30 วินาทีเป็นเวลา 3 นาที จนปริมาณแก๊สที่ออกจากคอลัมน์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
- 7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 จำนวนอีก 1 รอบ



รูปที่ 3.6 อุปกรณ์การทดสอบการแยกแก๊สในเบตนิ่ง

3.7 การศึกษาแบบจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน

ในการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล ด้วยโปรแกรม visual fortran โดยมีการกำหนดตัวแปรเริ่มต้น คือ อุณหภูมิ ความดันหรือค่าศักย์ทางเคมี และปริมาตรของระบบ ทำการทดลองจนถึงสมดุลของระบบ จะได้แต่ละจุดในไอโซเทิร์มและสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ ส่วนของตัวแปรที่จำเป็นต่อการคำนวณแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1 สถานะที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ และส่วนที่ 2 คุณสมบัติและแบบจำลองของสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับ โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.7.1 สถานะที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ

1) อุณหภูมิ (T) กำหนดอุณหภูมิของระบบสำหรับดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนที่ 0 และ 25 องศาเซลเซียส

2) ความดัน (P) หรือ ค่าศักย์ทางเคมี (μ) กำหนดความดันของระบบที่คงที่ค่าหนึ่ง เพื่อหนึ่งจุดของไอโซเทิร์ม ซึ่งความดันนี้จะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานศักย์เคมีด้วยสมการ Johnson equation of state

3) ปริมาตร (V) ปริมาตรของการจำลองถูกกำหนดขึ้นโดยกล่องจำลอง (simulation box) ซึ่งจะถูกคำนวณขึ้นมาจากขนาดของรูพรุนและพื้นที่ในการดูดซับของตัวดูดซับ

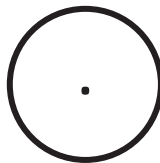
3.7.2 คุณสมบัติและแบบจำลองของสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับ

1) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นโมเลกุลที่จับกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่จุดศูนย์กลางของโมเลกุลเส้นตรงนี้เป็นอะตอมของคาร์บอนที่เข้าร่วมโดยพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจนสองคู่คือ $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ มีมุมระหว่างกันเป็น 180° โดยกำหนดให้แบบจำลองเป็นแบบ 3-centered Lennard Jones แสดงดังรูปที่ 3.7 และค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.4



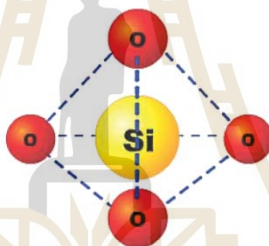
รูปที่ 3.7 โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์

2) แก๊สมีเทน (CH_4) กำหนดให้โมเลกุลของแก๊สมีเทนเป็นทรงกลม ไม่มีขั้ว โดยคิดรูปร่างของโมเลกุลเป็นแบบ 1-centered Lennard-Jones (Heuchel et al, 1999) แสดงดังรูปที่ 3.8 และค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.8 โมเลกุลของมีเทน

3) ตัวดูดซับแก้วพรุน แบบจำลองของวัสดุแก้วพรุนกำหนดให้ผนังสองด้านขนานกันและมีระยะห่างกำหนดให้เท่ากับความกว้างของรูพรุน โดยที่ผนังจะจัดเรียงตัวกันตามโครงสร้างของผลึกซิลิโคนเตตระออกไซด์ (SiO_4) ซึ่งประกอบด้วยซิลิโคนเป็นศูนย์กลางของโมเลกุลและถูกล้อมด้วยอะตอมของออกซิเจนทั้ง 4 มุมของทรงสี่หน้าแสดงดังรูปที่ 3.9 และมีระยะห่างระหว่างมุม O-Si-O เป็น 147° (Teerachawanwong et al, 2019) ค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.4



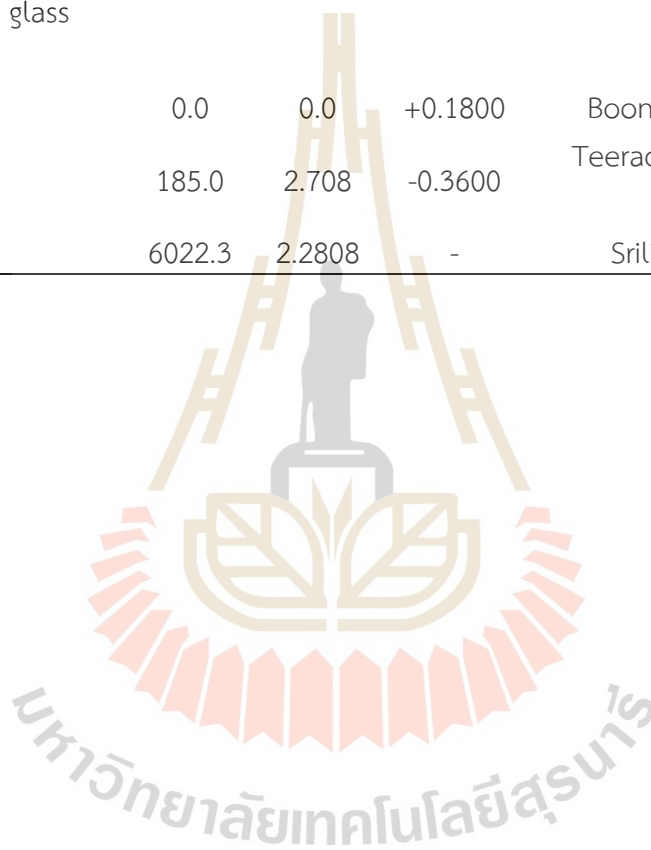
รูปที่ 3.9 ลักษณะโครงสร้างของผลึกซิลิโคนเตตระออกไซด์

4) นิกเกิล (Ni) แบบจำลองของโมเลกุลนิกเกิลกำหนดให้รูปร่างเป็นแบบ 1-centered Lennard-Jones) ค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.4 จากการศึกษาของ Sriiling, Wongkolap และ Tangsatitkuchai ได้กำหนดให้โลหะนิกเกิลอยู่ห่างจากพื้นผิวของคาร์บอน 0.22808 นาโนเมตรในการศึกษาแบบจำลองนี้จึงกำหนดให้นิกเกิลอยู่ห่างจากผิวของแก้วพรุน 0.228 นาโนเมตรที่ด้านในของผิวดูดซับ และมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ 1-centered Lennard-Jones

การคำนวณแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลในการจำลองการดูดซับสามารถคำนวณได้โดยสมการ Lennard-Jones 12-6 และแรงระหว่างประจุจากกฎของคูลอมบ์ (Coulomb's law) ดังสมการที่ 2.13 และ 2.14 ตามลำดับโดยค่าพารามิเตอร์ของโมเลกุล CO_2 , CH_4 , SiO_4 และ Ni สำหรับการคำนวณแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับ Lennard Jones interaction และ Electrostatic interaction ของโมเลกุล CO₂ CH₄ SiO₄ และ Ni

Molecule	ϵ/k [K]	σ [Å]	q [e]	References
Carbondioxide (CO ₂)				
C	28.129	2.757	+0.6512	Peng et al. (2010)
O	80.507	3.033	-0.3256	
Metane (CH ₄)	148.2	3.812	-	Heuchel et al. (1999) Peng et al. (2010)
Porous silica glass (SiO ₄)				
Si	0.0	0.0	+0.1800	Boonfung et al. (2018) Teerachawanwong et al. (2019)
O	185.0	2.708	-0.3600	
Nickel (Ni)	6022.3	2.2808	-	Sriling et al. (2015)



บทที่ 4

ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะอภิปรายผลการศึกษาทั้งสองประเด็นหลักคือ ประเด็นที่หนึ่งการศึกษากการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ และค่าความเป็นกรดต่างเริ่มต้นต่อการผลิตแก๊สชีวภาพ ระบบการหมักแบบกะในสภาพไร้อากาศที่ขนาด 0.5 และ 20 ลิตรที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) ทำการวัดปริมาณแก๊สด้วยวิธีการแทนที่น้ำ (water displacement method) เป็นระยะเวลา 30 วัน และตรวจวัดองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สชีวภาพ (biogas 5000) ประเด็นที่สองศึกษากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน โดยศึกษาผลของการเติมโลหะนิกเกิล อุณหภูมิ และขนาดรูพรุนของวัสดุแก้วพรุน (porous glass) ต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในวัสดุแก้วพรุน โดยผ่านการวิเคราะห์จากผลการทดลองการดูดซับที่ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง high-pressure volumetric analyzer (HPVAIL) รวมถึงการศึกษากการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่วิเคราะห์จากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ที่คำนวณด้วยวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) โดยออกแบบให้พื้นผิวดูดซับของวัสดุแก้วพรุนเป็นแบบช่องที่มีแผ่นซิลิโคนเตตระออกไซด์ขนานกัน และมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะนิกเกิลบนพื้นผิวของแผ่นแก้วพรุนที่ 1% 3% และ 5% โดยทำการศึกษากการดูดซับที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับการทดลอง เพื่อศึกษากกลไกการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน อีกทั้งผลไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ดังกล่าวจะถูกนำมาทำนากการกระจายขนาดรูพรุน (pore size distribution) ของวัสดุแก้วพรุนที่ใช้ในการทดลองด้วยโปรแกรม microsoft excel และทำการตรวจสอบความสอดคล้องกันระหว่างผลการทดลองกับแบบจำลองด้วยการคำนวณไอโซเทิร์มที่ถูกปรับให้เข้ากัน (optimization isotherms) และส่วนท้ายของบทนี้จะนำการศึกษากการแยกแก๊สด้วยวิธีการดูดซับในระบบเบตนึ่งโดยศึกษาปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบแก๊สผสมโดยให้องค์ประกอบของแก๊สมีเทนความเข้มข้น 60% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 40% โดยปริมาตร เพื่อให้สอดคล้องกับองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพโดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เพื่อการพัฒนา และประยุกต์ใช้การดูดซับในกระบวนการแยกแก๊สชีวภาพด้วยวัสดุแก้วพรุน

4.1 การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์

วัตถุประสงค์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ โดยมีรายละเอียดการวิเคราะห์คุณสมบัติแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์

องค์ประกอบ	หน่วย	กากมันสำปะหลัง	เชื้อจุลินทรีย์
ของแข็งทั้งหมด (total solids, TS)	%	74.50	3.14
ความชื้น (moisture content)	%	25.50	96.86
ของแข็งระเหยได้ (volatile solid, VS)	%	45.34	0.93
อัตราส่วน C/N	%	28.60	-
ค่าพีเอช (pH)	-	-	7.49

หมายเหตุ : ทำการวิเคราะห์จำนวน 3 ซ้ำ

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ พบว่ากากมันสำปะหลังมีปริมาณของแข็งทั้งหมด (TS) ร้อยละ 74.50 จากน้ำหนักสด ซึ่งมีค่าสูงกว่าเชื้อจุลินทรีย์ที่มีของแข็งทั้งหมดเพียงร้อยละ 3.14 โดยผลของอัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ในการศึกษาในงานวิจัยนี้ใช้น้ำหนักโดยปริมาณของแข็งทั้งหมดโดยกำหนดให้ทุกการทดลองใช้ปริมาณของแข็งของเชื้อจุลินทรีย์เท่ากัน เพื่อศึกษาเปรียบเทียบปริมาณกากมันสำปะหลังในการหมักแก๊สชีวภาพ

สำหรับปริมาณของแข็งระเหยได้ (VS) พบว่ากากมันสำปะหลังมีปริมาณ VS ร้อยละ 45.34 โดยปริมาณของแข็งระเหยได้สูงมีความเป็นไปได้ที่จะมีความสามารถสูงในการผลิตแก๊สชีวภาพ ซึ่งมีความสอดคล้องกับปริมาณของแข็งที่ใส่เข้าในระบบการหมักเมื่อปริมาณกากมันสำปะหลังเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ปริมาณของแข็งที่ระเหยได้ภายในระบบเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N) ของกากมันสำปะหลังมีค่า 28.60 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตแก๊สชีวภาพซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 20-30 (Khayum et al, 2018) โดยเมื่อกากมันสำปะหลังรวมกับเชื้อจุลินทรีย์ส่งผลให้ค่าอัตราส่วน C/N ลดลง ถ้าค่า C/N สูงจะส่งผลให้เกิดการใช้ไนโตรเจนโดยแบคทีเรียกลุ่มสร้างมีเทนอย่างรวดเร็วทำให้เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้น้อย ในทางตรงข้ามเมื่อค่าอัตราส่วน C/N ต่ำลงจะเกิดการสะสมของแอมโมเนียภายในระบบ และส่งผลให้ค่า pH ของระบบสูง (Abimbola and Olumide, 2015) ถ้าสูงเกินไปก่อให้เกิดอันตรายต่อระบบการหมักแก๊สชีวภาพ โดยค่า pH เชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้นการหมักอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อการหมักแก๊สชีวภาพ เมื่อมีการเติมกากมันสำปะหลังภายในระบบสูงขึ้นพบว่าค่า pH ของระบบจะลดลง ดังนั้นการควบคุม pH ภายในระบบการหมักถือว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังดังกล่าวการศึกษาในปฏิกิริยารวมกันข้างต้นจึงมีการศึกษาผลของค่า pH เริ่มของการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังดังแสดงในหัวข้อถัดไป

4.2 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในระดับห้องปฏิบัติการ

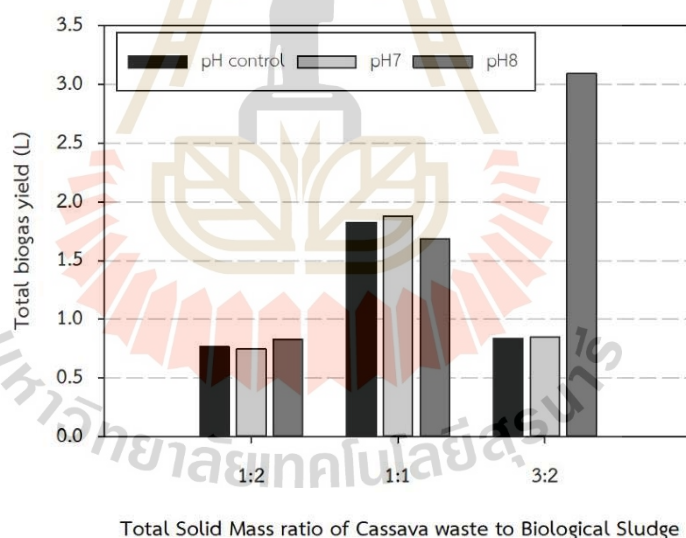
4.2.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ คือ 1:2 1:1 และ 3:2 โดยทำการหมักในระดับห้องปฏิบัติการขนาด 500 มิลลิลิตร และหมักที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลา 30 วัน พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารอาหาร (กากมันสำปะหลัง) ต่อเชื้อจุลินทรีย์แวนโน้มส่วนใหญ่มีการผลิตแก๊สชีวภาพเพิ่มสูงขึ้นดังรูปที่ 4.1 เนื่องจากมีสารอินทรีย์ที่เป็นสารอาหารของเชื้อจุลินทรีย์ในปริมาณที่สูงขึ้นจึงสามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้สูงขึ้น จากรูปที่ 4.2 คอลัมน์ a-c พบว่าการผลิตแก๊สชีวภาพจะเกิดสูงสุดในวันที่ 1 จากนั้นมีแวนโน้มลดลงในวันที่ 2-5 มีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในวันที่ 6-10 และเกิดการลดลงอีกครั้งจนจบการทดลองเนื่องจากการทดลองเป็นการหมักแบบกะมีการเติมสารอาหารเพียง 1 ครั้ง ทำให้เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพสูงในวันแรก และลดลงอย่างต่อเนื่องจนสิ้นสุดการหมักซึ่งมีลักษณะเป็นไปตามการเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ (Nazemi, 2017) จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ 3:2 ที่ pH 8 ซึ่งมีปริมาณกากมันสำปะหลังสูงสุดสามารถผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้สูงสุดถึง 3.09 ลิตร รองลงมาคือ 1:1 และ 1:2 ซึ่งเกิดแก๊สชีวภาพปริมาตร 1.68 และ 0.83 ลิตรตามลำดับ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาในวัตถุดิบตั้งต้นอื่นๆ (Chuang et al, 2011) แต่จะพบว่าที่อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ 3:2 ที่ pH ควบคุม (pH 6.63) และ pH 7 แก๊สชีวภาพเกิดเพียง 1-3 วันแรกเท่านั้น ต่างจากที่ค่า pH เริ่มต้นที่ 8 ซึ่งเป็นผลจากการย่อยสลายในช่วงแรกของการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้อากาศเป็นการย่อยสลายโดยแบคทีเรียกลุ่มผลิตกรดเมื่อปริมาณกากมันสำปะหลังเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกิดย่อยสลายสารอินทรีย์สูงในช่วงแรก และผลิตกรดเพิ่มขึ้นค่าความเป็นกรดในระบบเพิ่มขึ้น และ pH ลดลง (Wang et al, 2012) อย่างรวดเร็วในช่วงแรกจนเกิดการยับยั้งการสร้างแก๊สชีวภาพของจุลินทรีย์ (Budiyono et al, 2018) ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วน 3:2 หลังจากสิ้นสุดการหมักมีค่า pH ควบคุม และ pH 7 มีค่า pH ต่ำกว่าที่อัตราส่วน 1:2 และ 1:1 ดังรูปที่ 4.3 จากการศึกษาพบว่าปริมาณอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์มีผลต่อค่า pH และส่งผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพภายในระบบจึงได้ทำการศึกษาผลของ pH เริ่มต้นในระบบการหมักแก๊สชีวภาพแสดงในหัวข้อ 4.2.1

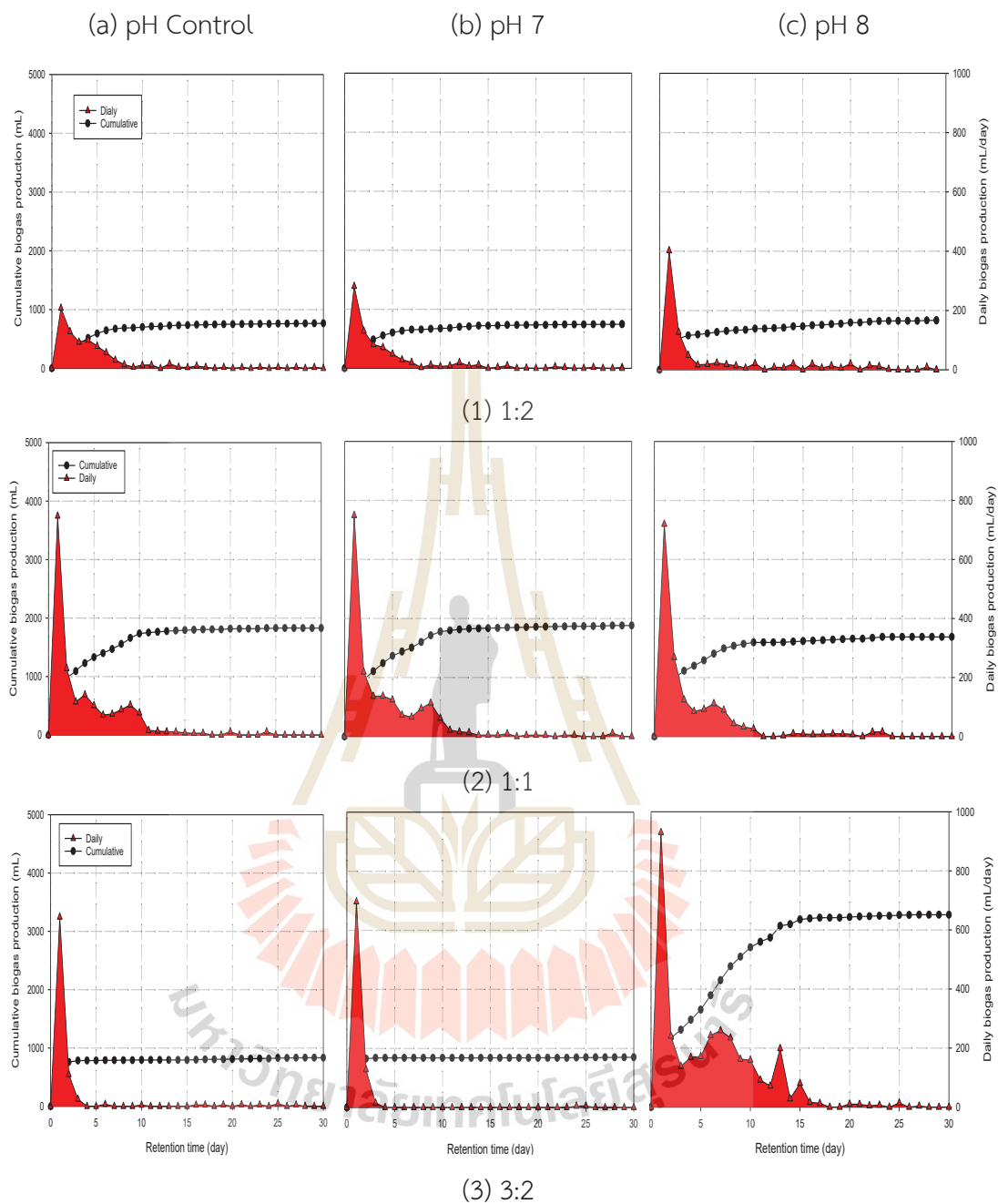
4.2.2 การศึกษาผลของค่าความเป็นกรดต่างเริ่มต้นในระบบการผลิตแก๊สชีวภาพ

จากการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เริ่มต้นของระบบหมักต่อการเกิดแก๊สชีวภาพ โดยศึกษาที่ค่า pH ที่ 6.71-7.07 (ไม่ได้ทำการปรับค่า pH) 7 และ 8 ตามลำดับ ในระดับห้องปฏิบัติการขนาด 500 มิลลิลิตรทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลา 30 วัน จากรูปที่ 4.2 พบว่าที่อัตราส่วน 1:2 และ 1:1 เมื่อควบคุมค่า pH เริ่มต้นในการหมักแก๊สชีวภาพ พบว่าปริมาณการผลิตแก๊สชีวภาพใกล้เคียงกันโดยพบว่าที่อัตราส่วน 1:2 เกิดแก๊สชีวภาพมากที่สุดที่ pH 8 เกิดแก๊สชีวภาพสะสม 0.83 ลิตร และที่อัตราส่วน 1:1 เกิดมากที่สุดที่ pH 7 ซึ่งเกิดแก๊สชีวภาพสะสม 1.88 ลิตร โดยพบว่าค่า pH เริ่มต้นของการหมักมีผลต่ออัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ที่ 3:2 ซึ่งพบว่า pH 8 ให้ผลผลิตแก๊สชีวภาพสะสมสูงสุดที่ปริมาณ

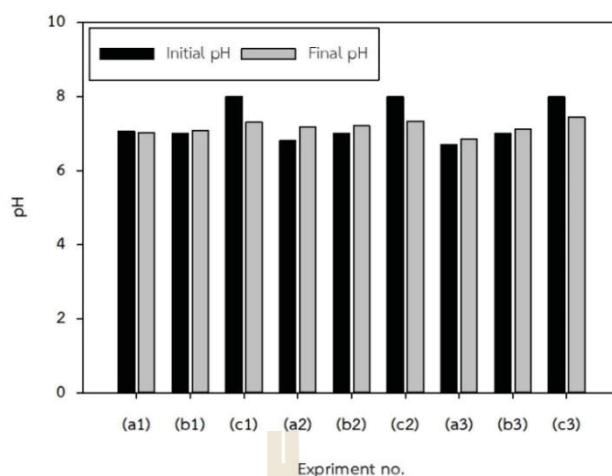
3.09 ลิตร รองลงมาคือ pH 7 และ pH ควบคุม (pH 6.79) ซึ่งเกิดแก๊สชีวภาพปริมาตร 0.84 และ 0.83 ลิตรตามลำดับ โดยอัตราการเกิดแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นต่อวันแสดงดังรูปที่ 4.2 แถว 1-3 ในวันที่ 1 มีปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพค่อนข้างใกล้เคียงกัน และหลังจากนั้นพบว่าคอลัมน์ c แถว 1-3 ที่อัตราส่วน 3:2 ค่า pH เริ่มต้น 8 มีการผลิตแก๊สชีวภาพเกิดขึ้นจนถึงวันที่ 15 แต่ที่ pH 7 และ pH ควบคุม (pH 6.79) การผลิตแก๊สชีวภาพเกิดการผลิตแก๊สชีวภาพเพียงวันที่ 1 และลดลงจนสิ้นสุดการหมัก เนื่องจากการย่อยสลายกากมันสำปะหลังในช่วงแรกจะเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยอาศัยแบคทีเรียกลุ่มผลิตกรดส่งผลให้ค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ของระบบลดลง (Budiyo et al, 2018) ก่อให้เกิดการยับยั้งการทำงานของแบคทีเรียโดยเฉพาะอย่างยิ่งแบคทีเรียกลุ่มสร้างมีเทน (methanogenic bacteria) ที่ไวต่อค่า pH และสามารถเจริญได้ดีในช่วงค่า pH 6.5 - 8.0 (ชูเกียรติวัฒนา, 2561) จึงส่งผลให้การปรับ pH เริ่มต้นที่ 8 สามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้สูงขึ้นเมื่อประมาณกากมันสำปะหลังภายในระบบเพิ่มขึ้น และเกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้ลดลงในระบบที่ไม่ได้ปรับค่า pH และ pH 7 ในอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ 3:2 แต่จะพบว่าที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:2 ค่า pH เริ่มต้นไม่ส่งผลต่อการผลิตแก๊สชีวภาพ เนื่องจากปริมาณกากมันสำปะหลังและการย่อยสลายของแบคทีเรียผลิตกรดไม่สูงจนเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า pH ภายในระบบเท่าที่อัตราส่วน 3:2 แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.1 ปริมาณแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:2 1:1 และ 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ pH ควบคุม pH 7 และ pH 8



รูปที่ 4.2 ปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ (1) 1:2 (2) 1:1 และ (3) 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ (a) pH ควบคุม (b) pH 7 และ (c) pH 8 ในระบบการหมักระดับห้องปฏิบัติการ 500 มิลลิลิตร



รูปที่ 4.3 ค่า pH ก่อนและหลังการหมักแก๊สชีวภาพเมื่อค่า pH เริ่มต้น (a) pH ควบคุม (b) pH 7 และ (c) pH 8 อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ (1) 1:2 (2) 1:1 และ (3) 3:2

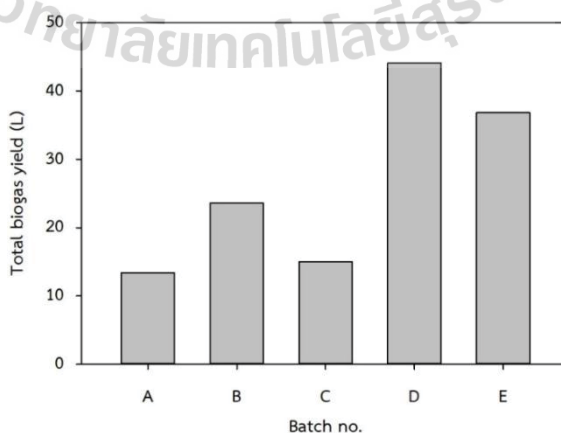
4.3 การศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในถังหมักขนาดใหญ่

4.3.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์

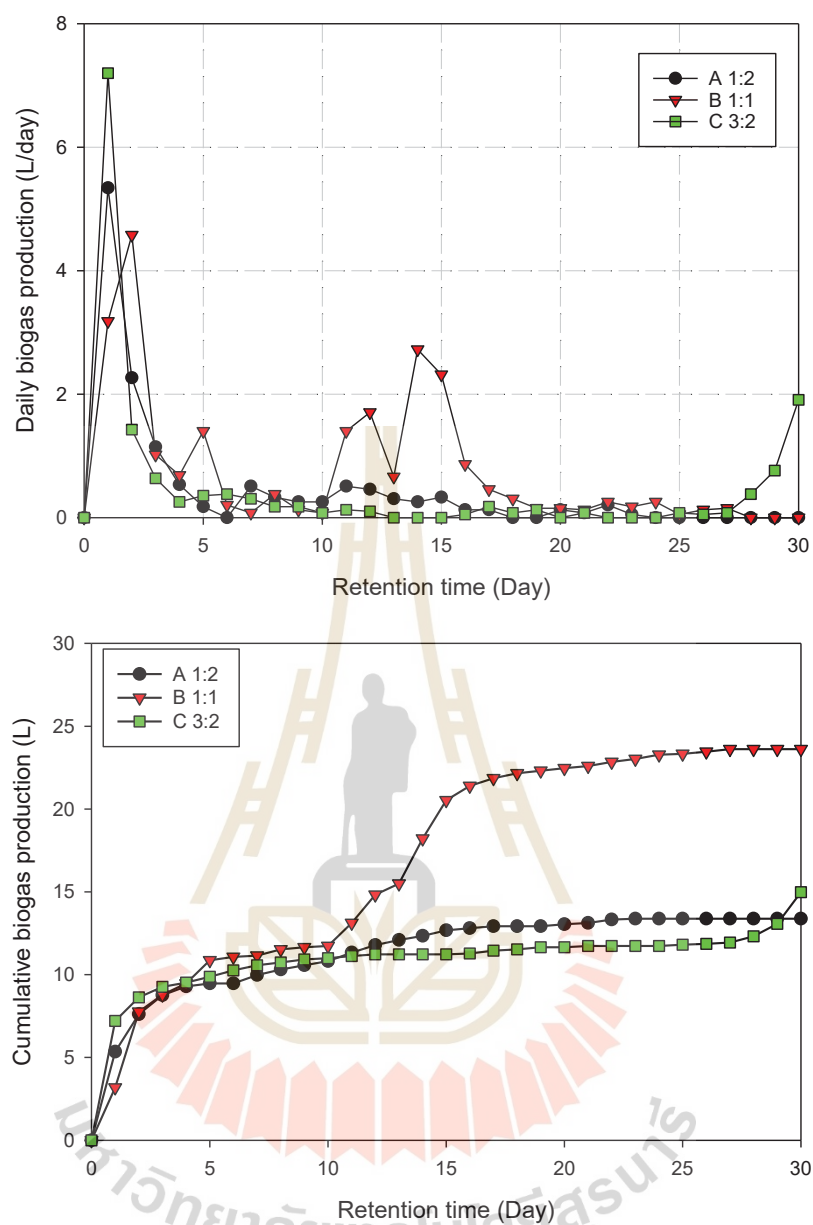
จากการศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังและเชื้อจุลินทรีย์ คือ 1:2 1:1 และ 3:2 กำหนดให้ค่า pH เริ่มต้นของการหมักที่ 8 ทุกการทดลองโดยทำการหมักในถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร และหมักที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลา 30 วัน จากรูปที่ 4.4 เมื่อปริมาณกากมันสำปะหลังเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้ปริมาณเพิ่มสูงขึ้นในการทดลองที่ 1:2 และ 1:1 ตามลำดับ พบว่าการผลิตแก๊สชีวภาพเกิดขึ้นสูงในวันที่ 1 และ 2 ในทั้งสามอัตราส่วน และค่อย ๆ ลดปริมาณการผลิตแก๊สชีวภาพลงเรื่อย ๆ จากการศึกษารายงานว่าในช่วงแรกของการย่อยสลายประชากรของเชื้อจุลินทรีย์มีปริมาณสูงจึงมีอัตราในการย่อยสลายอย่างรวดเร็ว โดยในช่วงแรกจะเป็นการย่อยสลายโดยแบคทีเรียผลิตกรดที่ทำหน้าที่ย่อยคาร์โบไฮเดรต (แป้ง) ให้อยู่ในรูปของกรดอะซิติก (Syaichurrozi, Suhirman and Hidayat, 2018) ส่งผลให้ที่อัตราส่วน 3:2 ที่มีปริมาณกากมันสำปะหลังสูงจึงเกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และเกิดการผลิตแก๊สชีวภาพได้สูงสุดในวันแรก และลดลงอย่างรวดเร็วในวันที่ 2 ซึ่งเกิดจากความเป็นพิษในระบบ จากการย่อยสลายของแบคทีเรียผลิตกรดส่งผลให้ปริมาณกรดมากเกินไปจนเกิดความเป็นพิษขึ้นในระบบการหมักที่อัตราส่วน 3:2 และพบว่าในวันที่ 1-9 เมื่อมีปริมาณกากมันสูงส่งผลให้มีการย่อยสลายสารอินทรีย์ในช่วงแรกสูงอีกทั้งมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 50-55% โดยปริมาตร ดังรูปที่ 4.6 สามารถอธิบายได้ว่าในช่วงแรกของการย่อยสลายเป็นการย่อยโดยแบคทีเรียผลิตกรด ซึ่งก่อให้เกิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย อีกทั้งยังมีปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ เกิดขึ้นมากกว่า 9,999 ppm ซึ่งเกิดขึ้นจากแบคทีเรียกลุ่มผลิตกรดอะซิติกหรือตัวซัลเฟตจากกรดอะซิติกในสภาวะไร้ออกซิเจนไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ส่งผลให้เกิดการสะสมของปริมาณ

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่สูง และเป็นสาเหตุให้เกิดการลดลงอย่างรวดเร็วของค่า pH ในระบบ และเกิดการยับยั้งการผลิตแก๊สอื่น ๆ ภายในระบบต่อไป โดยพบว่าที่อัตราส่วน 3:2 เริ่มมีการปรับตัวของเชื้อจุลินทรีย์ในวันที่ 25 มีการผลิตแก๊สชีวภาพเพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากสภาพแวดล้อมการหมักในถังหมักขนาดใหญ่ ความทั่วถึงของสารอาหารและเชื้อจุลินทรีย์ ที่อัตราส่วน 3:2 ระยะเวลาในการย่อยสลายจะต้องใช้เวลาเพิ่มมากขึ้นจากอัตราส่วน 1:2 และ 1:1 เพื่อให้เชื้อจุลินทรีย์ปรับตัวหรือในช่วงนิ่ง (stationary phase) เพิ่มมากขึ้น ปริมาตรแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นทั้งหมดในระยะเวลา 30 วัน แสดงดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าที่อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:1 (A) สามารถผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้สูงสุดที่ 24 ลิตร ตามด้วยที่ 3:2 (C) และ 1:2 (B) มีปริมาตรแก๊สชีวภาพสะสมที่ 15 และ 13 ลิตร ตามลำดับ

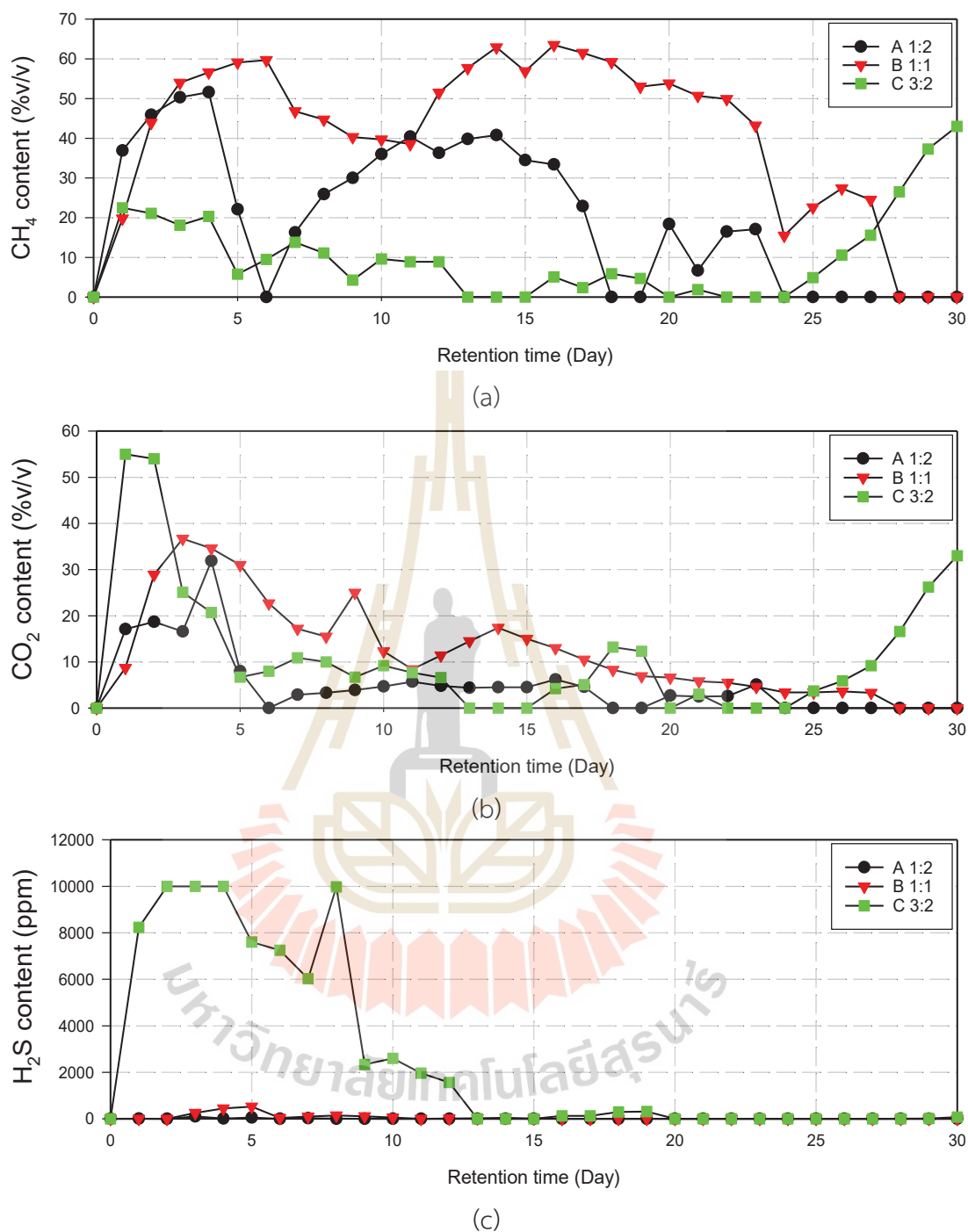
จากรูปที่ 4.6 พิจารณาองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นภายในระบบการหมักแก๊สชีวภาพพบว่าที่อัตราส่วนกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:2 (A) มีปริมาณมีเทนสูงสุดร้อยละ 51.6 โดยปริมาตร ในระยะเวลาเพียงแค่ 4 วัน เนื่องจากปริมาณกากมันสำปะหลังน้อยส่งผลให้เกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็วของสารอาหาร จากการศึกษาในงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าเมื่อปริมาณกากมันสำปะหลังน้อยส่งผลให้น้ำภายในระบบการหมักเพิ่มสูงขึ้น โดยน้ำสามารถช่วยให้ขั้นตอนการไฮโดรไลซิสภายในระบบเร็วขึ้น (Lattieff and Ali, 2016) และมีการเกิดแก๊สชีวภาพลดลงจนสารอาหารจากกากมันสำปะหลังหมดภายในถังหมักเนื่องจากระบบการหมักเป็นแบบกะ และที่อัตราส่วน 3:2 (C) สามารถผลิตแก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของมีเทนสูงสุดที่ได้ร้อยละ 43 โดยปริมาตร แต่เกิดขึ้นในวันที่ 30 ของการหมักแก๊สชีวภาพ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดการยับยั้งการผลิตแก๊สมีเทนเกิดขึ้นดังเหตุผลที่กล่าวในข้างต้น จากการศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 (A) มีการผลิตมีเทนได้ร้อยละ 59.7 โดยปริมาตรในระยะเวลา 6 วัน และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 22.7 โดยปริมาตร และที่อัตราส่วน 1:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายกากมันสำปะหลังกับเชื้อจุลินทรีย์ สามารถผลิตแก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของมีเทนได้สูงสุดถึงร้อยละ 63.5 โดยปริมาตร เกิดขึ้นในวันที่ 6 ของการหมักแก๊สชีวภาพ



รูปที่ 4.4 ปริมาตรแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ (A) 1:2 (B) 1:1 และ (C) 3:2 ที่ pH 8 และ (D) pH control (E) pH 7 ที่อัตราส่วน 1:1



รูปที่ 4.5 อัตราการและปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ (A) 1:2 (B) 1:1 และ (C) 3:2 และค่า pH เริ่มต้นที่ 8 ในถังหมักขนาด 20 ลิตร อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส)

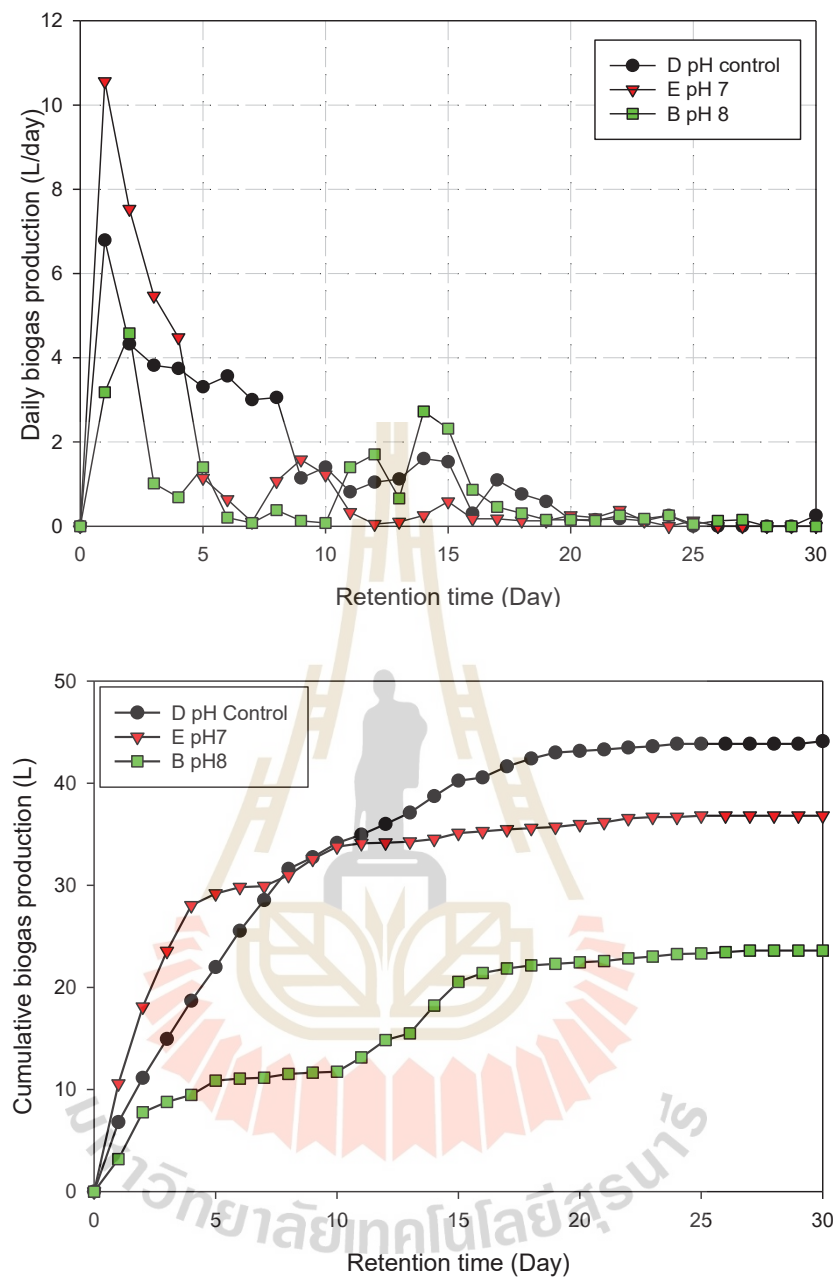


รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น (a) มีเทน CH₄ (b) คาร์บอนไดออกไซด์ CO₂ และ (c) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H₂S ที่ศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ในระบบถังหมักขนาด 20 ลิตร ค่า pH เริ่มต้นที่ 8 และอุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส)

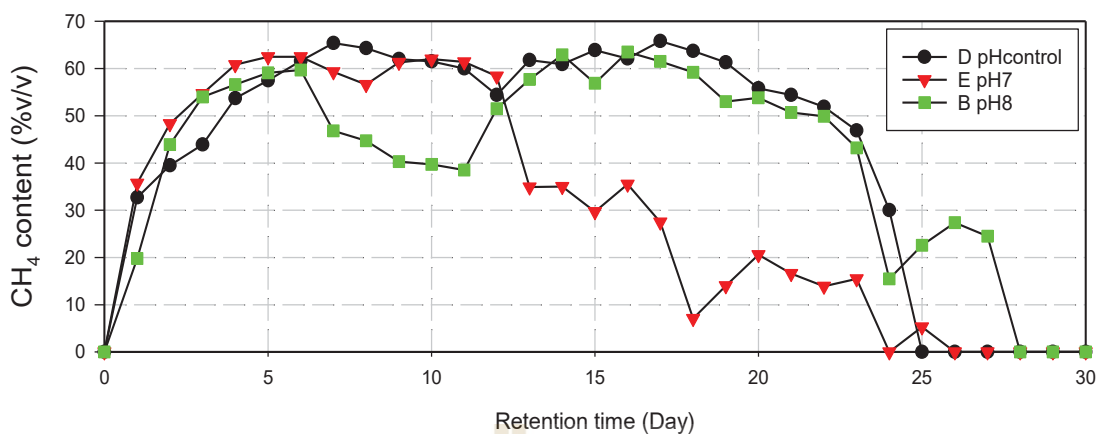
4.3.2 การศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง

ผลการศึกษาผลของค่า pH เริ่มต้นที่ pH ควบคุมหรือไม่ได้ปรับ pH 6.74 (D) pH 7 (E) และ pH 8 (C) ในระบบการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังกับเชื้อจุลินทรีย์ที่อัตราส่วน 1:1 ในถังปฏิกรณ์ขนาด 20 ลิตร ทำการหมักที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลา 30 วัน จากรูปที่ 4.7 พบว่าในการย่อยสลายวันแรกที่ค่า pH 7 (E) เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพสูงสุด แต่จากรูปที่ 4.8 พบว่าที่ถังหมัก E แก๊สที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ค่อนข้างสูงในช่วงแรก และการเกิดแก๊สลดลงต่อเนื่องจนถึงวันที่ 6 และเริ่มมีการผลิตแก๊สชีวภาพเพิ่มอีกครั้งในวันที่ 8-10 แสดงให้เห็นถึงช่วงปรับ (lag phase) และช่วงเอกซ์โปเนนเชียล (exponential phase) ของอัตราการเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย (Nazemi, 2017) ในขณะที่ pH ควบคุม (6.74) ไม่ได้ทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดการผลิตแก๊สชีวภาพในวันแรกน้อยกว่าที่ pH 7 และเริ่มลดลงในวันที่ 2 แต่ยังมีการผลิตแก๊สชีวภาพอย่างสม่ำเสมอในปริมาณใกล้เคียงกันในช่วงวันที่ 2-8 และช่วงวันที่ 9-19 ลดลงในวันที่ 20 โดยที่ถังหมัก E (pH 6.74) ผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้สูงถึง 44 ลิตรตามด้วย pH 7 คือ 37 ลิตร และ pH 8 คือ 24 ลิตรตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 4.4 การปรับค่าโดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นด่าง (alkalinity) ของระบบเพิ่มสูงขึ้น และมีโซเดียมซึ่งเป็นแร่ธาตุที่จะก่อให้เกิดการกระตุ้นการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ จึงเป็นผลให้ที่ค่า pH 7 และ pH 8 ที่ทำการปรับค่าด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยปริมาณสูงเกิดไปต่อการหมักแก๊สชีวภาพก่อให้เกิดสารพิษต่อเชื้อจุลินทรีย์ภายในระบบ (ชูเกียรติวัฒนา, 2561) การผลิตแก๊สชีวภาพจึงลดลงในกรณีที่ค่า pH เริ่มต้น 7 และ 8 พบว่าค่า pH 6.74 มีความเหมาะสมสำหรับการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังกับเชื้อจุลินทรีย์ที่อัตราส่วน 1:1

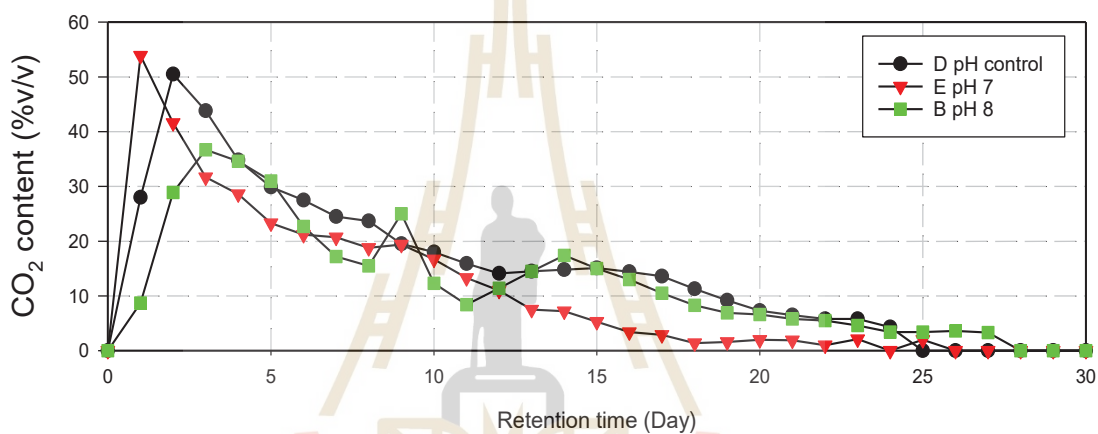
จากรูปที่ 4.8 พบว่าที่ค่า pH 6.74 สามารถผลิตแก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของมีเทนร้อยละ 65.4 ในระยะเวลา 7 วัน ในขณะที่ pH 7 และ pH 8 มีองค์ประกอบของมีเทนร้อยละ 59.3 และ 46.8 ตามลำดับ และที่ค่า pH 6.74 อัตราส่วน 1:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง โดยพบว่าผลที่ได้ในถังปฏิกรณ์ขนาดใหญ่มีแนวโน้มสอดคล้องกับการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ แต่การหมักในถังปฏิกรณ์ขนาดใหญ่เมื่อมีการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับค่า pH เริ่มต้นของระบบการหมักจะสามารถผลิตแก๊สชีวภาพได้น้อยกว่าในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งเกิดจากการหมักแก๊สชีวภาพในถังปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ความทั่วถึงของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และกากมันสำปะหลังกับเชื้อจุลินทรีย์จะยากกว่าในถังปฏิกรณ์ขนาดเล็กจึงทำให้การย่อยสลายภายในระบบการหมักเกิดขึ้นได้ช้ากว่าในถังหมักระดับห้องปฏิบัติการในการศึกษาข้างต้น แต่การศึกษาในระบบถังปฏิกรณ์ขนาดใหญ่สามารถอธิบายองค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นตามระยะเวลาได้ดีมากขึ้นเพื่อพัฒนา และขยายถึงปฏิกรณ์สำหรับหมักแก๊สชีวภาพในระบบใหญ่ขึ้นไป



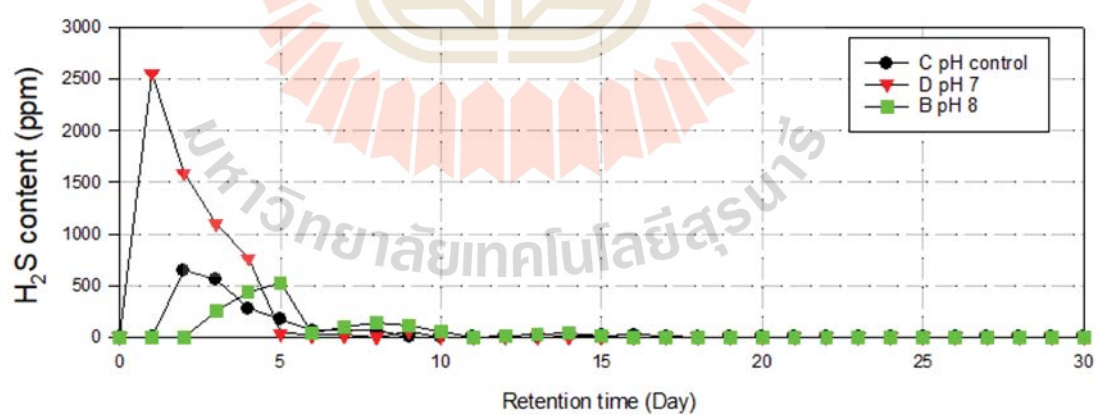
รูปที่ 4.7 ปริมาณการเกิดแก๊สชีวภาพที่ผลิตได้จากอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ที่ 1:1 และค่าความเป็น pH เริ่มต้นที่ (D) ค่าควบคุม (6.74) (E) 7 และ (B) 8 ในระบบถังหมักขนาด 20 ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส)



(a)



(b)



(c)

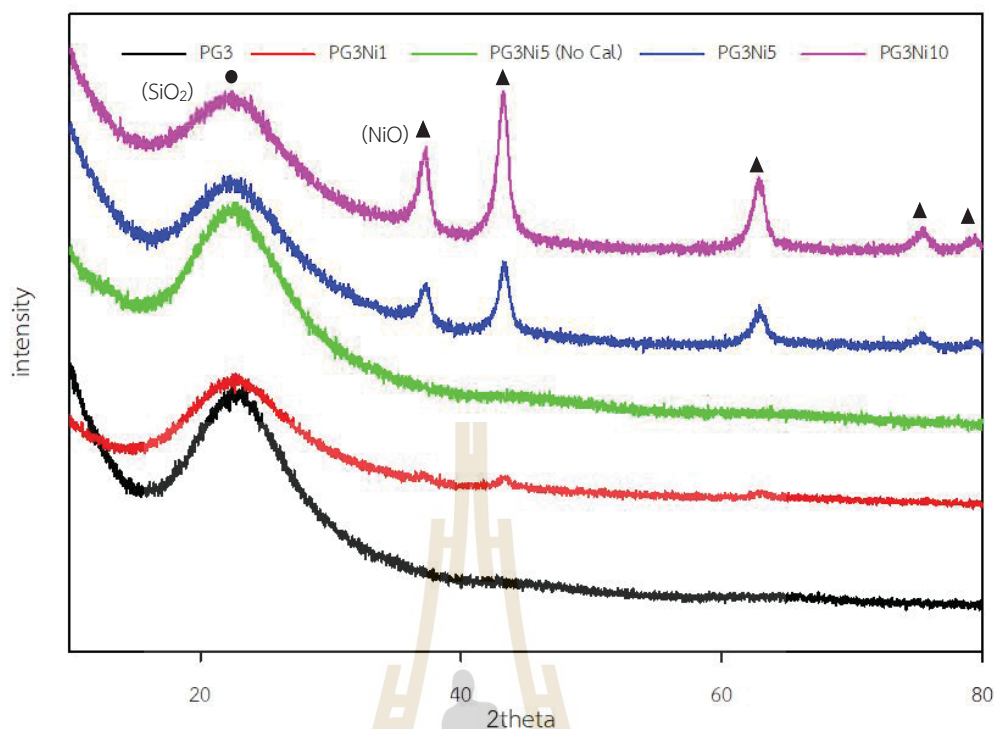
รูปที่ 4.8 องค์ประกอบของแก๊สชีวภาพร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สชีวภาพที่เกิดขึ้น (a) มีเทน CH_4 (b) คาร์บอนไดออกไซด์ CO_2 (c) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ H_2S ที่อัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ 1:1 ศึกษาผลของค่า pH เริ่มต้น ในระบบถังหมักขนาด 20 ลิตร และอุณหภูมิห้อง (29-31 องศาเซลเซียส)

4.4 การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุแก้วพรุน

ในงานวิจัยนี้ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาการดูดซับแก๊สมีคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ด้วยวัสดุแก้วพรุนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล และปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลด้วยวิธีชุบจุ่ม โดยวัสดุดูดซับแก้วพรุนที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะกำหนดให้มีชื่อต่างกันไปตามค่า pH ที่สังเคราะห์ต่างกัน เช่น PG3 ซึ่งมาจากแก้วพรุน (Porous glass) ที่สังเคราะห์ที่ pH3 และเมื่อมีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล จะใช้ชื่อว่า PG3NiX ซึ่ง X จะแทนความเข้มข้นของนิกเกิลที่เตรียมขึ้นโดยน้ำหนักของแก้วพรุน ตัวอย่างเช่น PG3Ni3 แสดงว่า Porous glass pH3 ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% โดยน้ำหนักของแก้วพรุน

4.4.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุแก้วพรุนโดยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD)

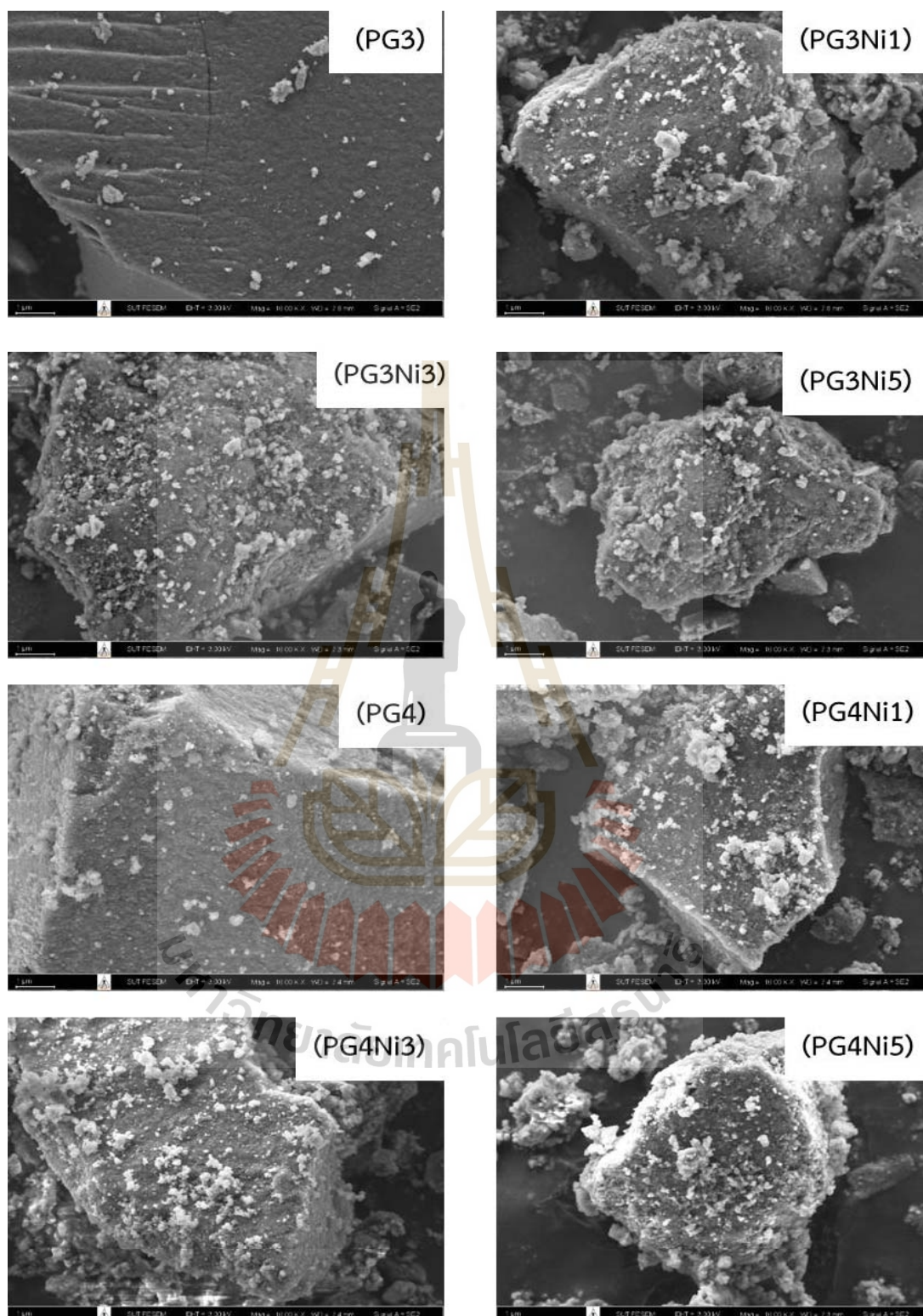
การศึกษานี้มีการสังเคราะห์วัสดุแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลที่มีปริมาณต่างกัน และมีการเตรียมตัวดูดซับในขั้นตอนที่ต่างกัน เมื่อนำวัสดุดูดซับมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ค่ามุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ตั้งแต่ 10-80 องศา จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.9 โดยพบรูปแบบการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 21-28 องศา ซึ่งสอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุแก้วพรุนที่ใช้เป็นตัวรองรับนิกเกิล โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xiaoqiang, Yudong, Liheng, et al.(2019) และพบว่าวัสดุแก้วพรุนมีลักษณะของโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) แสดงถึงการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างพื้นฐานโดยทั่วไปของแก้ว อีกทั้งยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มุม 37.2 43.3 62.8 75.4 และ 79.5 องศา ในวัสดุแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล 1% 5% และ 10% โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อความเข้มข้นนิกเกิลที่ปรับปรุงพื้นผิวของแก้วพรุนเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณสูงขึ้นตามความเข้มข้นนิกเกิลที่ถูกใส่ไปเพิ่มขึ้น แต่จะพบว่าในวัสดุแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล 5% โดยน้ำหนัก ที่ไม่ได้ผ่านขั้นตอนการแคลไซน์จะไม่พบสัญญาณของนิกเกิลออกไซด์หรือนิกเกิล แสดงว่าจากขั้นตอนการแคลไซน์แก้วพรุนที่ปรับพื้นผิวด้วยนิกเกิล ส่งผลให้เกิดการแยกตัวของไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) สลายตัวได้เป็นนิกเกิลออกไซด์ และพบว่าสัญญาณที่เกิดขึ้นชัดเจนเช่นเดียวกับรายงานก่อนหน้านี้ (A.Ghaemi, 2022) อีกทั้งจากการศึกษาเบื้องต้นยังมีรายงานว่า การปรับปรุงพื้นผิวด้วยโลหะในรูปออกไซด์สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น (Nascimento et al., 2017 และ Liu et al., 2016) เนื่องจากอะตอมอิสระของออกไซด์ที่มีขั้วจึงเกิดดึงดูดคาร์บอนไดออกไซด์ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเตรียมวัสดุแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล และผ่านกระบวนการแคลไซน์ในการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนบนแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแก้วพูน และวัสดุแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย นิกเกิลที่ความเข้มข้น 1% 5% และ 10% โดยน้ำหนักแก้วพูน

4.4.2 วิเคราะห์รูปร่างผลึกของวัสดุแก้วพูนโดยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

การศึกษาวิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยเทคนิค SEM ของวัสดุแก้วพูนที่ปรับปรุง และไม่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลนั้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.10 เป็นภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า โดยจากภาพสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างแก้วพูนเป็นแบบอสัณฐานมีพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระทั้งแก้วพูน PG3 และ PG4 พบว่าเมื่อเติมนิกเกิลบนพื้นผิวของวัสดุแก้วพูนจะมีอนุภาคของนิกเกิลกระจายอยู่ทั่วบนพื้นผิวของวัสดุแก้วพูน และมีปริมาณเยอะขึ้นเมื่อปรับปรุงที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการบดบังพื้นที่ของรูพูนโดยเฉพาะรูพูนขนาดเล็กเกิดขึ้น และการวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวของแก้วพูนแสดงดังตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างแก้วพูนที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิลเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวเพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน จากการตรวจวัดปริมาณองค์ประกอบพบว่าอัตราส่วนที่ได้รับใกล้เคียงกับที่คาดการณ์ไว้จากขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวอย่างโดยพบว่าแก้วพูน PG4 ที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% และ 5% ที่ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวสูงกว่าแก้วพูน PG3 ซึ่งเป็นผลจากแก้วพูน PG4 มีขนาดรูพูนที่กว้างกว่า PG3 จึงส่งผลให้นิกเกิลไปจับที่พื้นผิวของแก้วพูน PG4 ได้มากกว่า อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วยวิธี EDX เป็นเพียงการสุ่มตรวจวัดจากพื้นผิวเฉพาะจุดที่พื้นผิวขนาดเล็กบนพื้นผิวของแก้วพูนเพื่อยืนยันปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวแก้วพูนที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิล



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 10,000 เท่าของวัสดุ แก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิคเคลือบความเข้มข้นต่างกัน

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ EDX ของแก้วพรุน PG3 PG4 และแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล

องค์ประกอบ	PG3	PG3Ni3	PG3Ni5	PG3Ni10	PG4	PG4Ni3	PG4Ni5
%โดยน้ำหนัก							
Si	40.99	38.65	45.98	44.45	39.70	41.35	38.70
O	59.01	58.01	48.99	44.00	60.30	53.80	54.73
Ni	-	3.34	5.03	11.55	-	4.85	6.57

4.4.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุแก้วพรุนด้วยการดูดซับไนโตรเจน

การศึกษาคูณสมบัติของวัสดุแก้วพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เครื่อง micromeritic ASAP 2020 plus ทำการวัดค่าไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนวัสดุแก้วพรุนชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ และวิเคราะห์การกระจายขนาดของรูพรุนของแก้วพรุน ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะแสดงไว้ในหัวข้อต่อไป

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับ โดยวิเคราะห์จากปริมาณการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนจากเครื่อง micromeritic ASAP 2020 plus บนวัสดุแก้วพรุน ผลการทดสอบไอโซเทิร์มการดูดซับแสดงดังรูปที่ 4.11 และ 4.12 สามารถแบ่งออกได้เป็นสองส่วน ส่วนของวัสดุแก้วพรุนที่สังเคราะห์ที่ pH3 (PG3) และ pH4 (PG4) ตามลำดับ โดยพบว่าวัสดุแก้วพรุน PG3 และ PG4 มีลักษณะของไอโซเทิร์มเป็นรูปแบบที่ 4 ทั้งสองชนิดสามารถบอกได้ว่าขนาดของรูพรุนโดยส่วนมากประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก และขนาดกลางอยู่เป็นส่วนใหญ่ และพบว่ามีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) เกิดขึ้นทั้งสองชนิด โดยแก้วพรุน PG3 เป็นแบบ H2 และแก้วพรุน PG4 มีรูปแบบของวงฮีสเทอรีซิสเป็นแบบ H1 ตามการแบ่งของ IUPAC classification (Thommes, 2010) บ่งบอกได้ว่า PG3 มีขนาดของรูพรุนที่แตกต่างกันมากกว่า PG4 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของ PG3 คือ $789.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ PG4 คือ $563.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการจุ่มชุบโลหะนิกเกิลจะพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแก้วพรุนลดลงตามความเข้มข้นของนิกเกิลที่เพิ่มสูงขึ้นพบในตัวอย่างดูดซับทั้งสองชนิด กล่าวได้ว่าเมื่อทำการจุ่มชุบนิกเกิลบนพื้นผิวของวัสดุแก้วพรุนแล้วนิกเกิลบางส่วนไปดบังปิดกั้นอยู่ที่บริเวณปากทางเข้าของรูพรุน ทำให้ยากต่อการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเข้าไปภายในรูพรุนขนาดเล็กจึงส่งผลให้ปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้น้อยลง พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก และปริมาตรรวมของรูพรุนมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลเพิ่มขึ้นซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับการศึกษาของ Bukhari et al., (2019) และ Ghaemi, Mashhaddimoslem and Izadpanah (2020) จากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่ได้มาสามารถมาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก และรูพรุนกลาง จาก Dubinin-Astakhov โดยผลการทดลองได้สรุปไว้ดังตารางที่ 4.3 พบว่าแก้วพรุน PG4 มีปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง และปริมาตรรูพรุนรวมเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อ

เทียบกับแก้วพรุน PG3 โดยแสดงให้เห็นว่าแก้วพรุนที่มีการสังเคราะห์ด้วย pH ต่างกันส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดรูพรุนมากกว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล ดังแสดงในรูปที่ 4.13

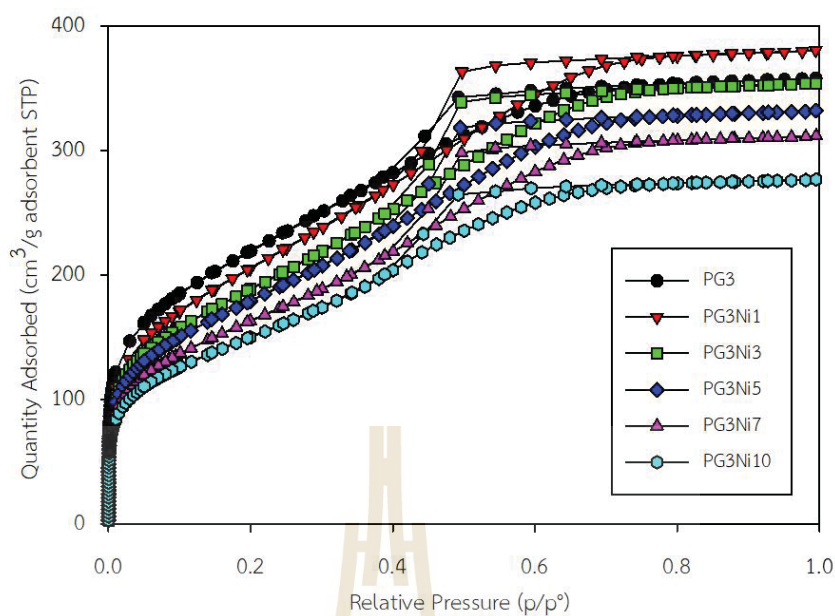
ตารางที่ 4.3 สมบัติของแก้วพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์การดูดซับและคายซับไนโตรเจน

Sample	BET surface area (m ² /g)	micropore volume (cm ³ /g) ^a	mesopore volume (cm ³ /g)	total pore volume (cm ³ /g) ^b	average pore size (nm) ^c
PG3	789.41	0.3338	0.2185	0.5523	2.7986
PG3Ni1	751.65	0.3051	0.2816	0.5867	3.1224
PG3Ni3	689.07	0.3003	0.2459	0.5462	3.1710
PG3Ni5	652.46	0.2784	0.2335	0.5119	3.1384
PG3Ni7	593.34	0.2589	0.2218	0.4807	3.2411
PG3Ni10	545.29	0.2347	0.1922	0.4269	3.1322
PG4	563.75	0.2513	0.7625	1.0138	7.1936
PG4Ni1	552.79	0.2356	0.7368	0.9724	7.0364
PG4Ni3	535.83	0.2215	0.7153	0.9364	6.9908
PG4Ni5	475.91	0.1961	0.6664	0.8625	7.2498

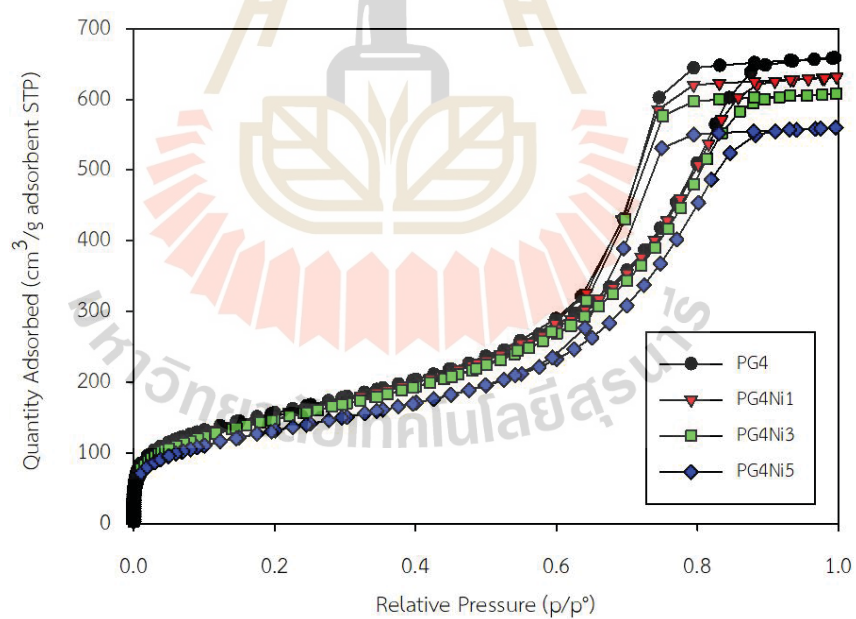
^aคำนวณโดยใช้ Dubinin-Astakhov

^bคำนวณโดยใช้ค่าการดูดซับที่ $P/P_0 = 0.95$

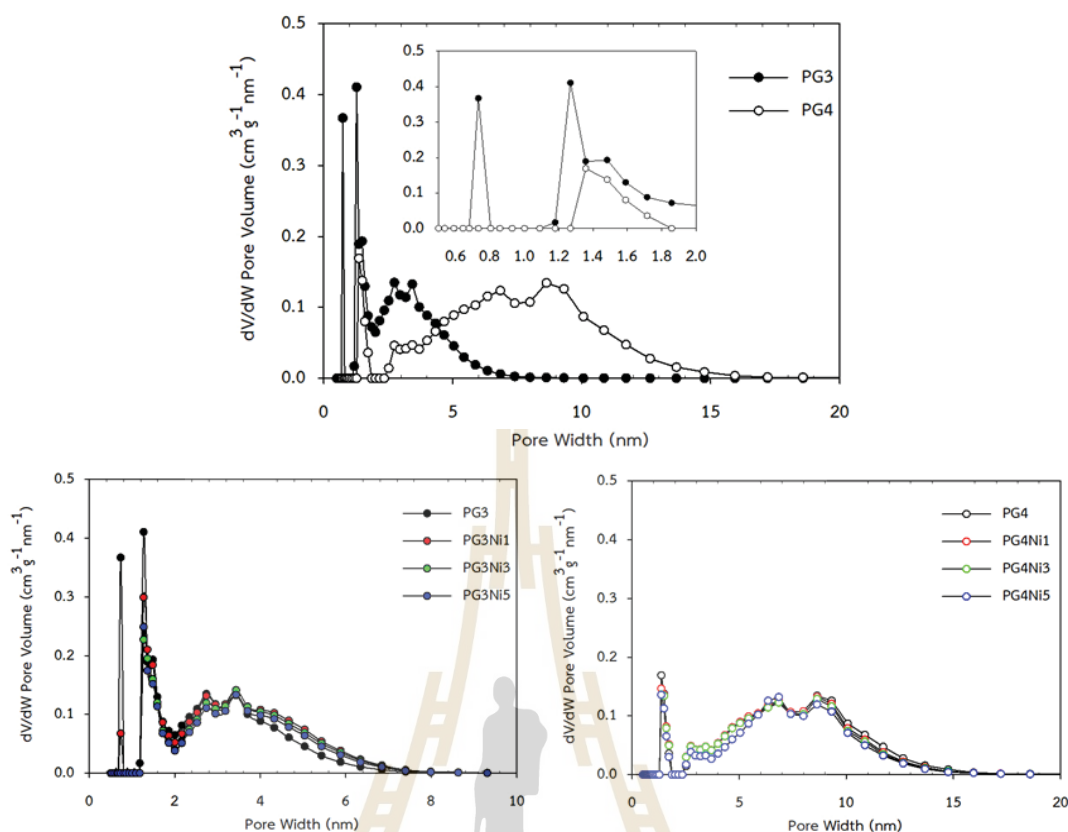
^cคำนวณโดย BET (4V/A)



รูปที่ 4.11 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของแก้วพรุนชนิด PG3NiX



รูปที่ 4.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของแก้วพรุนชนิด PG4NiX



รูปที่ 4.13 การกระจายขนาดของรูพรุนของวัสดุแก้วพรุน PG3NiX และ PG4NiX ที่วิเคราะห์จากเครื่อง ASAP 2020 plus โดยวิธี the density function model (DFT)

จากรูปที่ 4.13 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของแก้วพรุนทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ต่างกัน แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของโครงสร้างภายในของแก้วพรุนที่สังเคราะห์ด้วยค่า pH ต่างกัน โดยพบว่าแก้วพรุน PG3 มีปริมาณการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) สูงกว่า PG4 จึงส่งผลให้ PG3 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และมีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กสูงกว่า PG4 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 เมื่อคำนวณพบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ PG3 คือ 2.79 และ PG4 คือ 7.19 นาโนเมตร ตามลำดับ มีลักษณะเป็นไปตามรายงานของ Wittoon and Chareonpanich (2012) และ Boonfung et al., (2020) สามารถอธิบายได้ว่าค่า pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์แก้วพรุน ส่งผลต่อการกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุน เนื่องจากการสังเคราะห์แก้วพรุนด้วยวิธีโซล-เจล จะเกิดการหดตัวหรือควบแน่นของอนุภาคขึ้นกับอัตราที่ตัวทำละลายสามารถกำจัดเฟสของเหลวในขั้นตอนการสังเคราะห์ถือเป็นการกำหนดการกระจายขนาดของรูพรุนในการเกิดเจล เมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นส่งผลให้โครงสร้างของซิลิกาโอลิโกเมอร์เกิดการจับตัวร้อยเกลียวกันมากขึ้นเป็นผลจากอัตราการควบแน่นที่เพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันซิลินอลบนผิวซิลิกา จึงทำให้เกิดการหยุดการหดตัวของเจลเมื่อสารละลายมีค่า pH เพิ่มขึ้น และผลจากความแข็งแรงของโครงสร้างซิลิกาโอลิโกเมอร์ที่มีการจับกันอย่างรวดเร็วส่งผลให้แก้วพรุน PG4 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของรูพรุนกว้างกว่าแก้วพรุน PG3

จากรูป 4.12 แก้วพรุน PG3 โดยส่วนใหญ่มีการกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 0.7 และ 1.3 นาโนเมตร ในขณะที่แก้วพรุน PG4 มีการกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.4 และ 8 นาโนเมตร พบว่า PG4 มีปริมาณการกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลาง (2-50 นาโนเมตร) สูงกว่า แก้วพรุน PG3 อีกทั้งสามารถดูดซับไนโตรเจนได้ปริมาณมากกว่า PG3 ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงให้เห็นว่าการกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาณรวมของรูพรุนส่งผลต่อปริมาณการดูดซับไนโตรเจน เมื่อปรับปรุงพื้นผิวแก้วพรุนด้วยนิกเกิลพบว่าการกระจายขนาดของรูพรุนไม่แตกต่างกัน เมื่อแก้วพรุนที่รองรับนิกเกิลเป็นชนิดเดียวกัน ปริมาณการดูดซับที่แต่ละขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งในรูพรุนขนาดเล็ก อีกทั้งจากงานวิจัยของ González et al., (2016) พบว่าวัสดุนาโนซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อชุบจุ่มด้วยหมู่ฟังก์ชันเอมีน และพอลิเมอร์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ในขณะที่รูพรุนขนาดเล็กจะเกิดการปิดบังปากรูพรุน งานวิจัยนี้จึงสนใจใช้ แก้วพรุนทั้งสองชนิดที่มีขนาดรูพรุนต่างมาปรับปรุงพื้นผิวด้วยโลหะนิกเกิลเพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนต่อไป

4.5 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพรุนจากการทดลอง

การศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชัน (นิกเกิล) ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในวัสดุแก้วพรุนที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล โดยปริมาณของนิกเกิลที่ทำการศึกษาได้แก่ 0% 1% 3% และ 5% โดยน้ำหนักของแก้วพรุน ทำการศึกษาการดูดซับที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง high-pressure volumetric analyzer (HPVAII) ที่ความดันตั้งแต่ 0.1 ถึง 50 บาร์ แต่เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือในห้องปฏิบัติการบางการทดลองจึงไม่สามารถศึกษาความดันถึง 50 บาร์ได้

4.5.1 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพรุน

ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ในแก้วพรุนทั้งสองชนิดทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลได้แสดงผลในรูปที่ 4.14-4.17 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับกับความดัน เมื่อเพิ่มความดันปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าแก้วพรุนแต่ละชนิด (PG3 และ PG4) ที่ปรับปรุงพื้นผิว และไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลมีลักษณะไอโซเทิร์มที่คล้ายกันเมื่อเป็นแก้วพรุนชนิดเดียวกัน แต่เมื่อพิจารณาจากวัสดุแก้วพรุนที่ต่างชนิดกันคือแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.14 และ 4.16 มีลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่แตกต่างกันโดย PG3 มีลักษณะไอโซเทิร์มเป็นแบบที่ 1 และ PG4 มีลักษณะแบบที่ 2 ตามการแบ่งของ IUPAC จากการทดลองพิจารณาเฉพาะในส่วนของการดูดซับเท่านั้นจึงจะไม่พบการเกิดวีสเทอริซิส ซึ่งมีลักษณะการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทิร์มดูดซับไนโตรเจน แสดงให้เห็นว่าในช่วงที่ความดันต่ำ จะเกิดการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กได้ดีเป็นกลไกการเติมรูพรุน (pore

filling) ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ และเกิดการเรียงตัวของอนุภาคแบบชั้นเดียวก่อนซึ่งส่งผลให้ที่ค่าความดันต่ำ PG3 (ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.79 นาโนเมตร) ที่มีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมากกว่า PG4 สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงกว่า PG4 (ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 7.19 นาโนเมตร) แสดงให้เห็นว่าที่ความดันต่ำรูพรุนขนาดเล็กส่งผลต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ จนกระทั่งความดัน 20 บาร์ หรือความดันเริ่มเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว (34 บาร์) พบว่า PG4 มีการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับอย่างรวดเร็ว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับในวัสดุแก้วพรุน PG4 คาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊สจะเกิดการควบแน่นภายในรูพรุนขนาดเล็ก (capillary condensation) ทำให้ชั้นดูดซับอยู่ในสภาพของเหลวส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับที่สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นลักษณะการดูดซับของวัสดุที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลาง และขนาดใหญ่ อีกทั้งยังเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นเกิดขึ้นในวัสดุแก้วพรุน PG4 สอดคล้องกับการดูดซับไนโตรเจน แต่ไม่พบการเกิดวงฮิสเทอรีซิสเนื่องจากการทดลองนี้พิจารณาในส่วนของการดูดซับเพียงอย่างเดียวดังกล่าวในข้างต้น ในส่วนของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในแก้วพรุนที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันมีลักษณะไอโซเทิร์มเป็นแบบที่ 1 เช่นเดียวกันทั้งสองชนิด แสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.17 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสความดันที่ทำการทดลองยังไม่ถึงความดันอิ่มตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ (64 บาร์) การดูดซับที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะเป็นแบบการเติมรูพรุน และอิ่มตัวภายในรูพรุนจึงไม่พบการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และเริ่มมีการเกิดช่วง transition ของไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันมากกว่า 40 บาร์ จากตารางที่ 4.4 เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ PG3 และ PG4 ที่มีขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนต่างกันพบว่าแก้วพรุน PG4 สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงกว่า PG3 เมื่ออยู่ในสภาวะอิ่มตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ โดย PG4 มีปริมาณการดูดซับที่ $292.96 \text{ cm}^3/\text{g}$ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 34 บาร์ เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุนจึงส่งผลให้ที่แก้วพรุน PG4 ที่มีปริมาตรรูพรุนรวมสูงกว่าสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่า PG3 แต่ที่ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์ พบว่าแก้วพรุน PG3 สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ $138.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งสูงกว่า PG4 มีปริมาณการดูดซับ $130.99 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งเป็นการดูดซับในสภาวะที่ยังไม่ถึงสภาวะอิ่มตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้การดูดซับยังไม่เต็มรูพรุน และการดูดซับเริ่มที่รูพรุนขนาดเล็กก่อนเป็นผลให้ PG3 ที่มีพื้นที่ผิว และรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าจึงเกิดการดูดซับได้มากกว่า แสดงให้เห็นว่าขนาดของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และอุณหภูมิส่งผลต่อปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่ไม่ได้ปรับพื้นผิวด้วยนิกเกิล พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง แสดงให้เห็นว่าเป็นดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นในวัสดุแก้วพรุนโดยโมเลกุลของแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล และคาร์บอนไดออกไซด์มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล

ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) และแรงไฟฟ้าสถิต (coulombic force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดเสริมส่งผลให้ดูดซับได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (Witoon and Chareoponich, 2012)

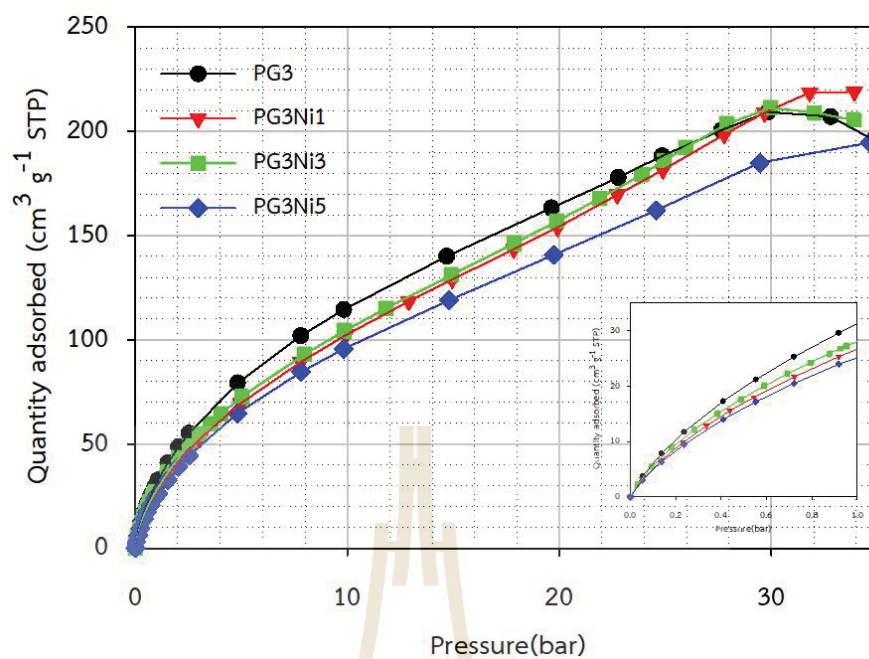
ผลของนิกิลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถสรุปปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิลได้ดังตารางที่ 4.4 เมื่อพิจารณาที่แก้วพรุน PG3 พบว่าที่ความดัน 1 บาร์ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ $PG3 > PG3Ni1 > PG3Ni3 > PG3Ni5$ และที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส $PG3 > PG3Ni3 > PG3Ni1 > PG3Ni5$ ในขณะที่ความดันสูง 34 บาร์ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สามารถเรียงความจุจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $PG3Ni1 > PG3Ni3 > PG3 > PG3Ni5$ ตามลำดับ โดยพบว่าแก้วพรุน PG3 ที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า PG4 ที่ความดันต่ำนิกิลไม่ส่งผลต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากเกิดการอุดตันทางเข้าของรูพรุนขนาดเล็ก แต่เมื่อเพิ่มความดันพบว่าที่ความเข้มข้นของนิกิล 1% และ 3% โดยน้ำหนักแก้วพรุน สามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงขึ้นมีลักษณะเช่นเดียวกับ PG4 เมื่อใช้วัสดุแก้วพรุน PG4 ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยสูงกว่าเป็นวัสดุรองรับนิกิล พบว่า PG4 ที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส สามารถเรียงปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากปริมาณมากไปหาน้อยได้ดังนี้ $PG4 > PG4Ni1 > PG4Ni5 > PG4Ni3$ ในขณะที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ปริมาณนิกิล 5% ช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เล็กน้อยแสดงดังรูปที่ 4.17 แต่ปริมาณการดูดซับไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญกล่าวได้ว่าที่ความดันต่ำการดูดซับส่วนใหญ่เกิดขึ้นในรูพรุนขนาดเล็ก ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับที่ความดันต่ำขึ้นกับปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ จากการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพ (หัวข้อ 4.4.3) แสดงให้เห็นว่าเกิดการอุดตันรูพรุนขนาดเล็กเมื่อปริมาณนิกิลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ที่ความดันต่ำแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงจึงสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงที่ความดัน 1 บาร์ และจากการศึกษารายงานของ Guo, Hou, Gao และ Zheng (2007) รายงานว่าคาร์บอนไดออกไซด์มีแรงดึงดูดที่กระทำกับซิลิกาซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก้วพรุนสูงกว่านิกิลเป็นผลให้ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิลหรือมีนิกิลปกคลุมอยู่บนพื้นผิวเกิดขึ้นได้ยากที่ความดันต่ำ แต่เมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้นที่ความดัน 34 บาร์ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สามารถเรียงความจุจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $PG4Ni3 > PG4Ni1 > PG4 > PG4Ni5$ พบว่าแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่ปริมาณนิกิลน้อยกว่า 5% โดยน้ำหนักแก้วพรุนสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงขึ้น โดยที่ PG4Ni3 มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ $492.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ เพิ่มขึ้นสูงถึง 1.7 เท่าของ PG4 อีกทั้งยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวมีลักษณะการดูดซับเป็นแบบกายภาพเพียงอย่างเดียว แต่ในกรณีแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนอิสระของโลหะนิกิลออกไซด์ก่อให้เกิดการดูดซับทาง

เคมีเล็กน้อยในช่วงความดันต่ำ และเกิดการดูดซับทางกายภาพร่วมกันเกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 0 เป็น 25 องศาเซลเซียส ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 1 บาร์ แก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิลปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงน้อยกว่าในกรณีของแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นที่ผิว โดย PG3 และ PG4 ลดลง 43% และ 56% ในขณะที่ PG3Ni3 และ PG4Ni3 ลดลง 38% และ 44% ตามลำดับ มีลักษณะเช่นเดียวกับการศึกษาของ Ghaemi et al., (2020) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลที่ขุบข่ม และผ่านขั้นตอนการเคลือบส่งผลให้นิกเกิลเปลี่ยนรูปแบบจากนิกเกิลในเตรตเป็นนิกเกิลออกไซด์ และเกิดคุณสมบัติการดูดซับบางประการ เช่น โลหะที่ไม่อิมมัว จึงเกิดแรงดึงดูดกับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จึงสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

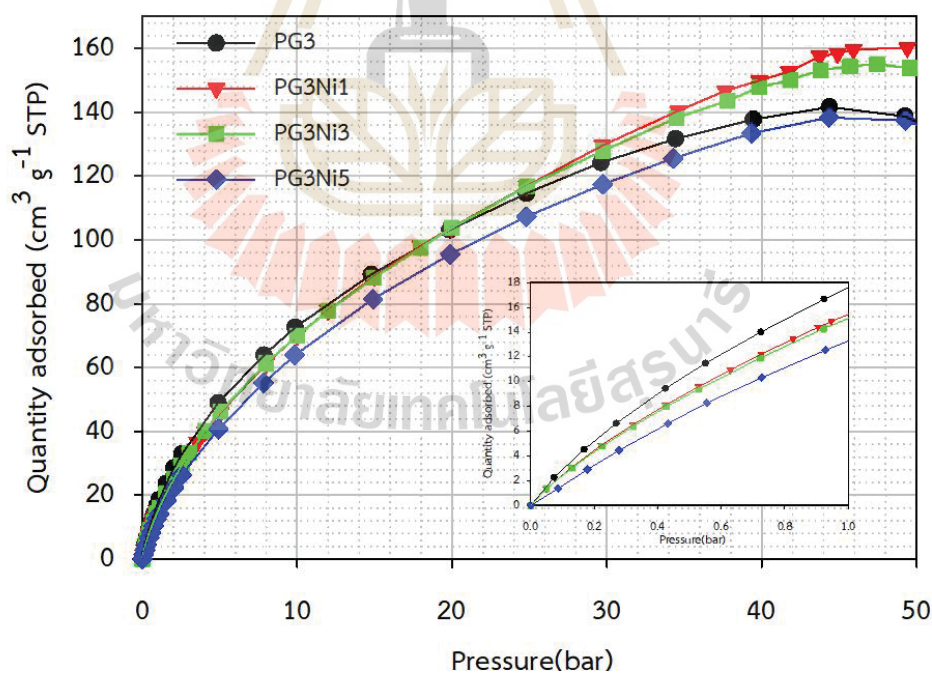
แก้วพรุน PG3 ปรับพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล 1% ให้ประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด ในขณะที่แก้วพรุน PG4 สามารถปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิลได้ถึง 3% เนื่องจาก PG4 มีขนาดรูพรุนที่กว้างกว่า PG3 เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลสูงขึ้นพื้นที่ผิวยังไม่เกิดการบดบังรูพรุนขนาดเล็กมาก แต่แก้วพรุน PG3 ที่มีปริมาณขนาดของรูพรุนเล็กมากกว่าส่งผลให้นิกเกิลที่เติมบดบังพื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้น และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถดูดซับเข้าไปในรูพรุนของแก้วพรุนได้ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลที่สูงเกินไปก็ไม่สามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ในขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณนิกเกิลที่น้อยเกินไปก็ไม่ส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงบนพื้นที่ผิวของแก้วพรุน และปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ (González et al., 2016) อีกทั้งขนาดรูพรุนของตัวรองรับนิกเกิลก็ส่งผลต่อการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยโลหะนิกเกิล และการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.4 ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแก้วพรุนชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส

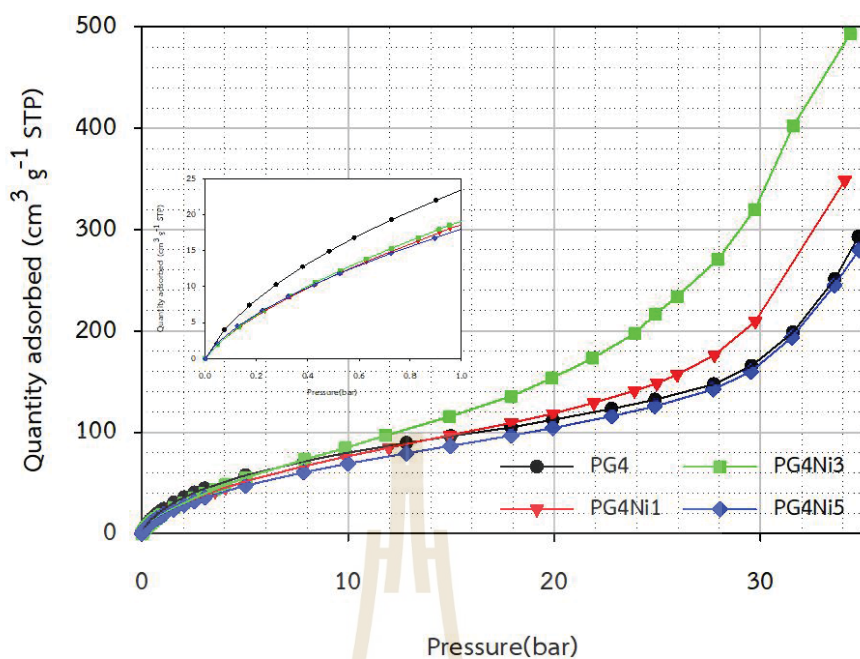
ตัวอย่าง	ปริมาณการดูดซับ (cm ³ /g)					
	0 องศาเซลเซียส			25 องศาเซลเซียส		
	1 บาร์	20 บาร์	34 บาร์	1 บาร์	20 บาร์	50 บาร์
PG3	32.64	163.25	195.93	18.58	103.20	138.75
PG3Ni1	27.81	153.89	218.94	14.89	103.93	160.23
PG3Ni3	25.97	145.82	217.06	15.96	103.79	153.88
PG3Ni5	26.21	140.66	194.60	14.15	95.58	137.44
PG4	24.41	112.24	292.96	10.53	78.96	130.99
PG4Ni1	18.11	118.41	348.70	10.71	80.02	133.48
PG4Ni3	18.53	153.24	492.90	10.44	79.25	146.82
PG4Ni5	18.70	104.81	274.94	10.87	72.37	124.83



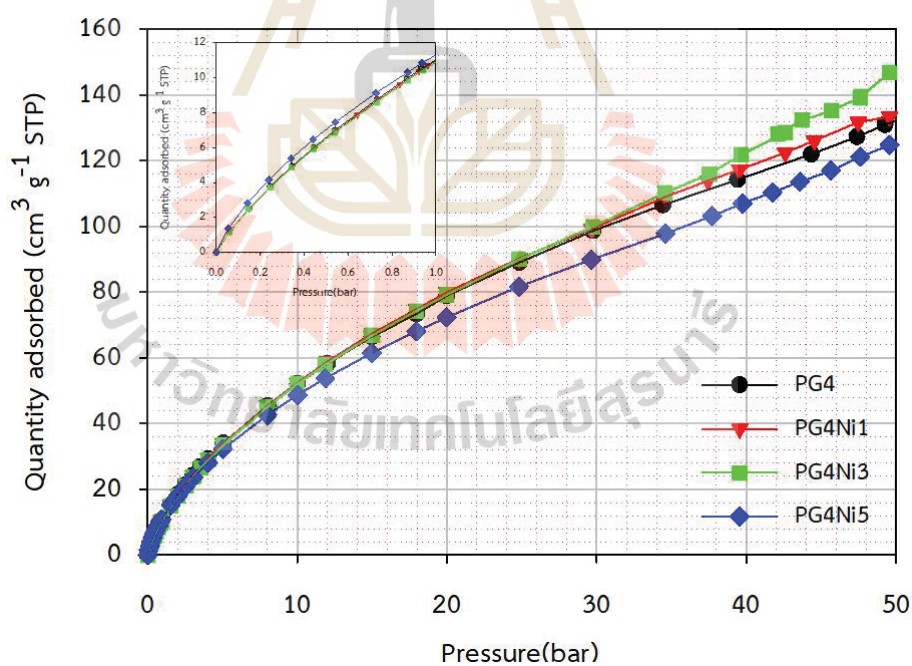
รูปที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์น PG3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพอร์น PG3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊วพรุณ PG4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส



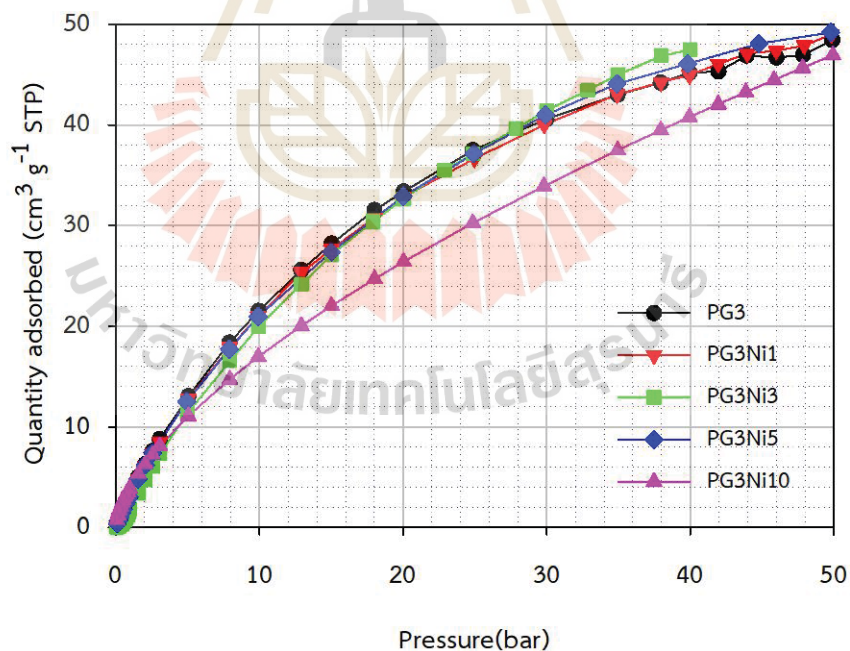
รูปที่ 4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊วพรุณ PG4 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

4.5.2 การดูดซับแก๊สมีเทนบนแก้วพรุน

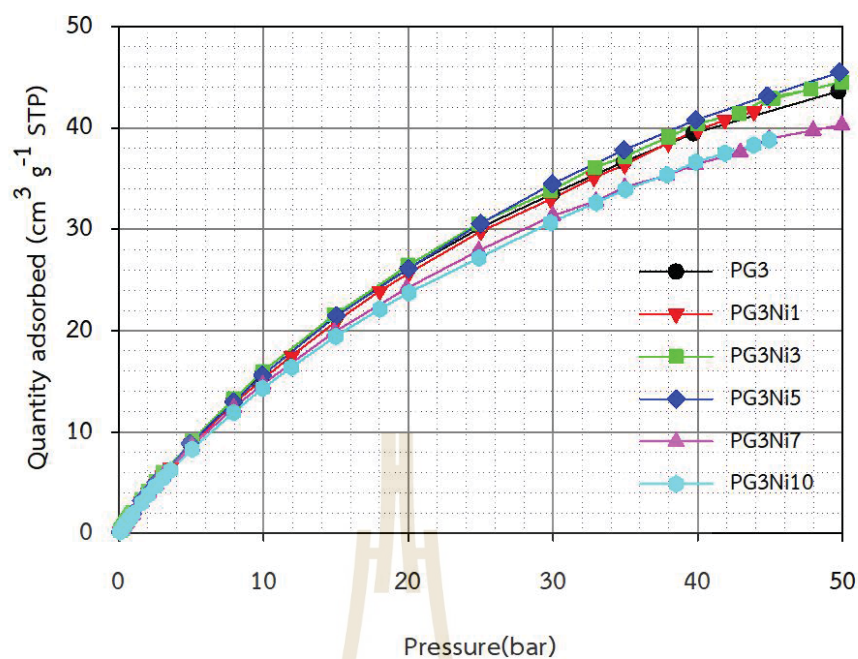
ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ในแก้วพรุนทั้งสองชนิดทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลได้แสดงผลดังรูปที่ 4.18-4.21 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สมีเทนที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักแก้วพรุนกับความดัน เนื่องจากการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียสเป็นการดูดซับที่มีเทนอยู่เหนืออุณหภูมิวิกฤตส่งผลให้มีเทนมีพฤติกรรมเป็นของไหลเหนือจุดวิกฤต (Supercritical fluid) ซึ่งมีเทนมีอุณหภูมิวิกฤตอยู่ที่ -82.55 องศาเซลเซียส ส่งผลให้การทดลองทุกการทดลองมีลักษณะการดูดซับไอโซเทิร์มเป็นรูปแบบที่ 1 ตามการแบ่งของ IUPAC แสดงพฤติกรรมการดูดซับที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นลักษณะการเติมรูพรุนโมเลกุลมีเทนเกิดการเรียงบนผนังแก้วพรุนอย่างต่อเนื่องไม่เกิดการควบแน่นภายในรูพรุนสำหรับการดูดซับมีเทน เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สมีเทน พบว่าปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนสามารถดูดซับได้น้อยกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากสภาวะการดูดซับและโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างกันที่กล่าวในข้างต้น จากผลการทดลองตารางที่ 4.5 พบว่าการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพรุน PG3 คือ $45.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ PG4 คือ $38.83 \text{ cm}^3/\text{g}$ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โดยแก้วพรุนที่มีขนาดรูพรุนต่างกันพบว่า PG3 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงกว่าสามารถดูดซับแก๊สมีเทนได้มากกว่าแก้วพรุน PG4 ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า เนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กปริมาณมากช่วยส่งเสริมการเกิดแรงดึงดูด ระหว่างโมเลกุลของมีเทนกับพื้นผิวแก้วพรุนด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นการดูดซับทางกายภาพส่งผลให้เกิดการกักเก็บมีเทนได้สูง ไม่เกิดการดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นเนื่องจากลักษณะการไม่มีขั้วของโมเลกุลมีเทน (Soodsuansi, Kulpratipunja, Ratanatawanate and Rangsunvigi, 2018) เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพรุนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับมีเทนลดลงอันเป็นผลของความร้อนของการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ ส่งผลให้เกิดการดูดซับมีเทนบนพื้นผิวแก้วพรุนลดลง เช่นเดียวกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่กล่าวในการศึกษาข้างต้น ผลของนิกเกิลต่อการดูดซับแก๊สมีเทนจากการเพิ่มความเข้มข้นนิกเกิลบนพื้นผิวแก้วพรุน โดยพบว่าที่ปริมาณความเข้มข้นของนิกเกิลที่น้อยกว่า 5% ในแก้วพรุน PG3 มีปริมาณการดูดซับมีเทนได้สูงขึ้นเล็กน้อยแต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนิกเกิลมากกว่า 5% ปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนลดลงอย่างชัดเจน ดังตัวอย่าง PG3Ni7 และ PG3Ni10 ในขณะที่แก้วพรุน PG4 ที่มีขนาดรูพรุนกว้างกว่า PG3 เมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลพบว่านิกเกิลไม่ส่งผลต่อการดูดซับแก๊สมีเทน สามารถอธิบายได้ว่านิกเกิลไม่ส่งผลต่อการดูดซับมีเทนอย่างมีนัยสำคัญพบว่าลักษณะทางกายภาพของวัสดุดูดซับ เช่นขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนส่งผลต่อการดูดซับมีเทนมากกว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลจึงส่งผลให้แก้วพรุน PG3 สามารถดูดซับมีเทนได้สูงกว่า PG4 ทั้งก่อนปรับปรุงพื้นผิว และหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล อีกทั้งมีเทนเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วแรงดึงดูดต่อโลหะนิกเกิลจึงเกิดได้ยาก (Liu, Ding, Lei et al., 2019)

ตารางที่ 4.5 ปริมาณการดูดซับมีเทนของแก้วพูนชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส

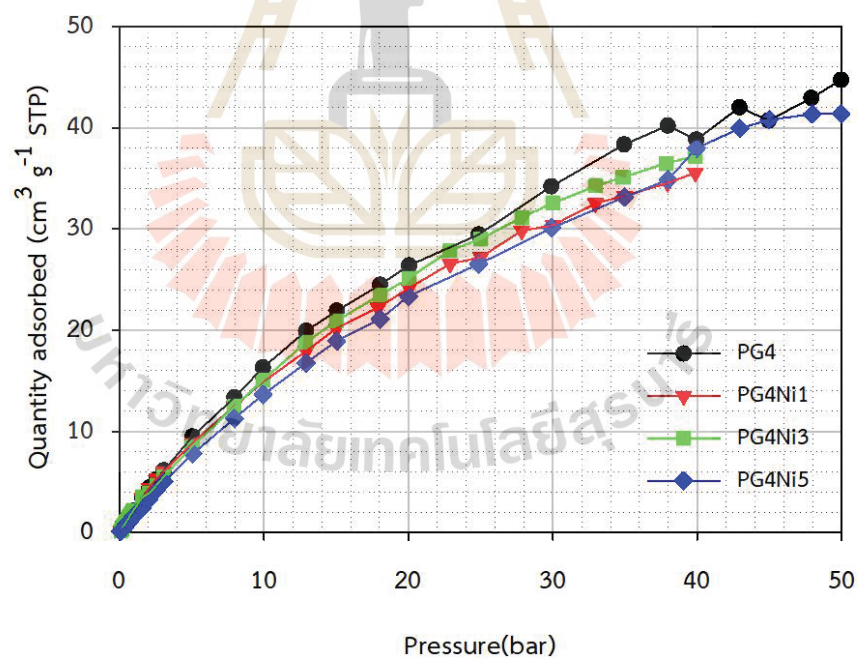
ตัวอย่าง	ปริมาณการดูดซับ (cm^3/g)					
	0 องศาเซลเซียส			25 องศาเซลเซียส		
	1 บาร์	20 บาร์	40 บาร์	1 บาร์	20 บาร์	35 บาร์
PG3	3.22	33.40	45.21	2.03	26.14	36.67
PG3Ni1	3.15	32.86	44.95	2.02	25.68	36.37
PG3Ni3	1.87	32.65	47.47	2.04	26.45	37.20
PG3Ni5	3.06	32.91	46.10	1.98	26.14	37.82
PG3Ni7	-	-	-	1.92	24.18	34.17
PG3Ni10	3.90	26.42	40.79	1.93	23.75	33.94
PG4	2.15	26.39	38.83	1.44	20.15	31.02
PG4Ni1	1.61	23.38	37.97	1.44	19.15	29.99
PG4Ni3	2.19	25.16	37.19	1.46	18.96	29.57
PG4Ni5	2.18	24.16	35.55	1.33	18.07	26.89



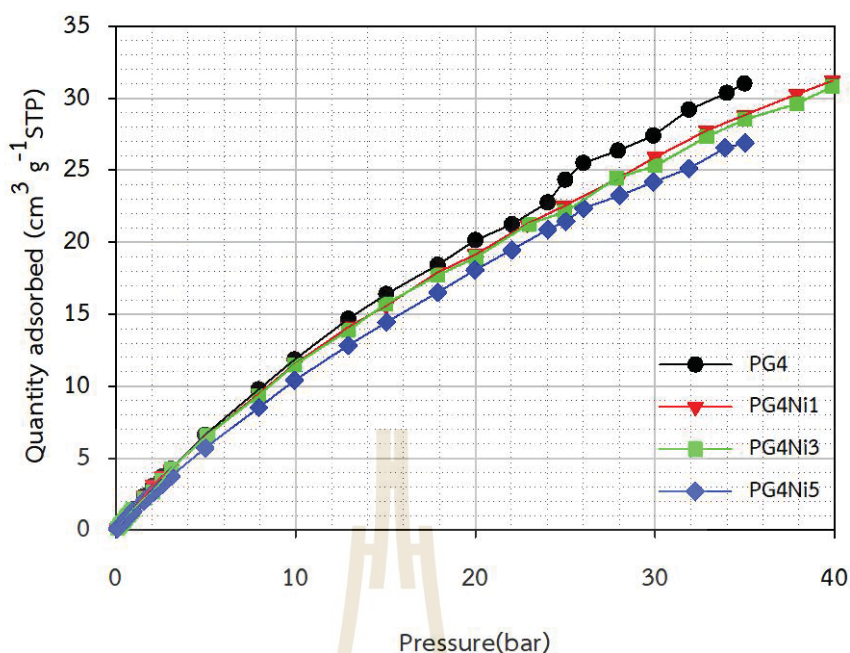
รูปที่ 4.18 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก้วพูน PG3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.19 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก้วพรุน PG3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.20 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก้วพรุน PG4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก้วพรุน PG4 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

4.6 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพรุนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

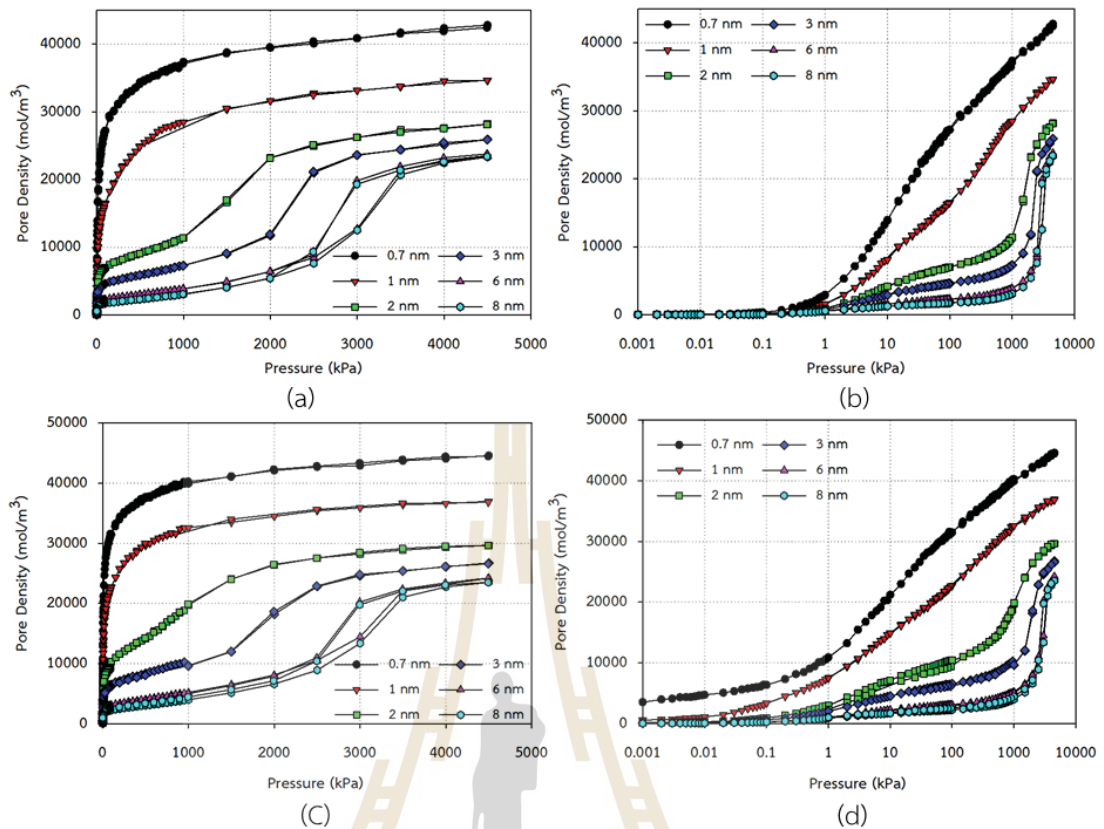
การศึกษาโดยใช้แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์แกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) เพื่อจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนบนแก้วพรุน ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% ซึ่งเป็นแบบจำลองแบบแผ่นขนานของแก้วพรุน ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แบบจำลองโครงสร้างของซิลิโคนเตตระออกไซด์อธิบายโครงสร้างของแก้วพรุน (Boonfung et al., 2020) โดยศึกษาผลของขนาดรูพรุน ปริมาณนิกเกิล และเพื่อเปรียบเทียบการดูดซับจากแบบจำลองกับการทดลอง (หัวข้อ 4.5) และประยุกต์เพื่อหาการกระจายขนาดของรูพรุนในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

4.6.1 การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนวัสดุแก้วพรุนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

จากรูปที่ 4.22 ศึกษาผลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 0.001- 4500 kPa โดยทำการศึกษาที่ขนาดรูพรุน 0.7 นาโนเมตร ถึง 8 นาโนเมตร ซึ่งมีตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็ก (0.7-1 นาโนเมตร) และรูพรุนขนาดกลาง (2-8 นาโนเมตร) เนื่องจากการศึกษาคุณลักษณะของแก้วพรุนในหัวข้อ 4.4.3 พบว่าแก้วพรุนเป็นวัสดุดูดซับที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.7 ถึง 15 นาโนเมตร ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก และขนาดกลางเป็นส่วนใหญ่ภายในวัสดุแก้วพรุน เมื่อพิจารณาจากผลขนาดรูพรุนของแก้วพรุนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าเมื่อขนาดของรูพรุนกว้างขึ้นปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง Kurniawan, Bhatia และ

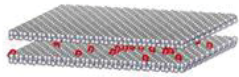
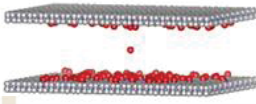
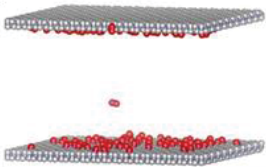
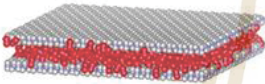
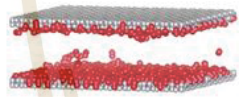
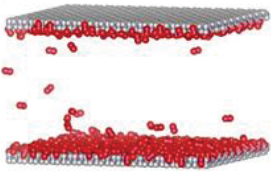
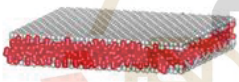
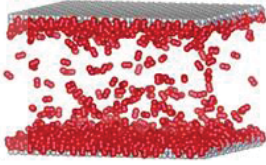
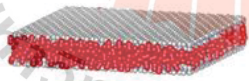
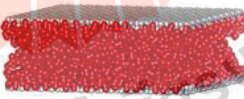
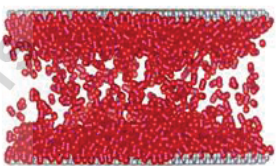
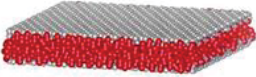
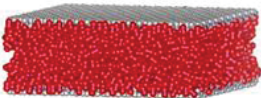
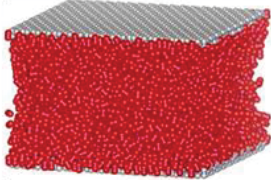
Rudolph (2005) กล่าวว่ารูพรุนขนาดเล็กมีแรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับกับผนังของรูพรุนสูง เนื่องจากผนังของรูพรุนอยู่ใกล้กันระยะห่างระหว่างโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์กับผนังแก้วพรุน จึงน้อยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจึงสูง โดยพบว่ารูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) มีลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นแบบที่ 1 ตาม IUPAC มีลักษณะการดูดซับเป็นแบบการเติมรูพรุน และเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) ต่อเนื่องจนเต็มรูพรุน เนื่องจากขนาดของรูพรุน และขนาดโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาแบบจำลองคอมพิวเตอร์มีขนาดใกล้เคียงกัน การดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กจึงเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งในรูพรุนขนาดเล็กจะเป็นการดูดซับแบบการเติมรูพรุนของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ โดยช่วงแรกของการดูดซับเมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันเริ่มต้นจนกระทั่งที่ความดัน 1000 kPa ปริมาณการดูดซับเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงน้อยลง เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุน และใกล้เข้าสู่สภาวะอิ่มตัวดังลักษณะไอโซเทิร์มที่เกิดขึ้น แต่เมื่อขนาดของรูพรุนกว้างตั้งแต่ 2 นาโนเมตรเป็นต้นไป พบว่าลักษณะของไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นแบบที่ 2 และ 4 ตาม IUPAC แสดงให้เห็นว่าเริ่มเกิดการควบแน่นในหลอดรูพรุนเล็กของคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาดกลางเป็นการดูดซับสารในสภาพของเหลวส่งผลให้ความหนาแน่นของรูพรุนในแก้วพรุนสูงขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากความดัน 1000 kPa อีกทั้งยังพบวงฮิสเทอรีซิสเกิดขึ้นเมื่อขนาดรูพรุนมากกว่า 3 นาโนเมตร จากภาพจำลองพฤติกรรมดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนโดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าเกิดปรากฏการณ์รอยเว้าบนผิวหน้าโมเลกุลตัวถูกดูดซับ (meniscus) ที่รูพรุนขนาด 3 และ 8 นาโนเมตร ที่ความดัน 2500 kPa ซึ่งเป็นผลมาจากแรงตึงผิวของสารถูกดูดซับในสภาพของเหลว และเกิดการควบแน่นในหลอดรูเล็ก (capillary condensation) จนเกิดการดูดซับอิ่มตัวเมื่อความดันที่ 3500 kPa เมื่อพิจารณาแบบจำลองการดูดซับที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตรพบว่ามีลักษณะการดูดซับเป็นแบบการเติมรูพรุนจนเกิดการดูดซับเต็มรูพรุนซึ่งเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงความดันต่ำมีการดูดซับจนเต็มรูพรุนตั้งแต่ที่ความดัน 100 kPa สอดคล้องกับลักษณะไอโซเทิร์มที่เกิดขึ้น ในขณะที่รูพรุนขนาด 3 และ 8 นาโนเมตรยังเกิดช่องว่างภายในรูพรุนโดยลักษณะการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ผลการทดลองซึ่งรูพรุนขนาดเล็กแสดงพฤติกรรมเหมือนแก้วพรุน PG3 และรูพรุนขนาดใหญ่สอดคล้องกับแก้วพรุน PG4

จากรูปที่ 4.22 สำหรับผลของนิกิลบนพื้นผิวแก้วพรุนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่ามีลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับคล้ายคลึงกับแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิล โดยผลของปริมาณนิกิลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขนาดรูพรุนต่างกันจะอธิบายในหัวข้อถัดไป



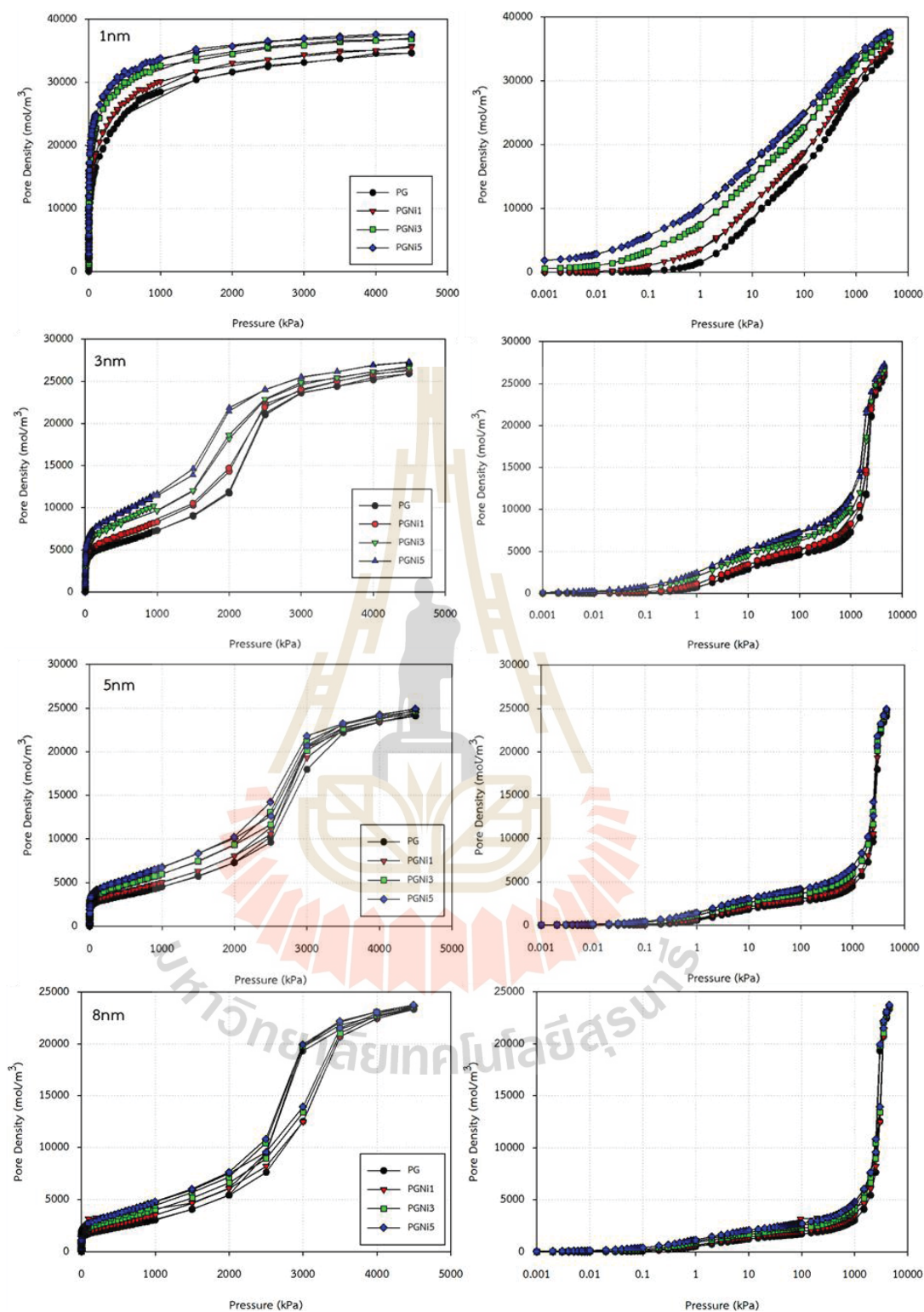
รูปที่ 4.22 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก้วพอร์นที่รูพอร์ขนาดตั้งแต่ 0.7-8 นาโนเมตรในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม เมื่อ (a-b) ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และ (c-d) ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.6 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนที่ขนาดรูพรุนต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ความดัน	รูพรุนขนาด		
	1nm	3nm	6nm
1kPa			
100kPa			
1000kPa			
2500kPa			
3500kPa			

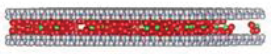
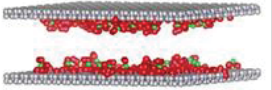
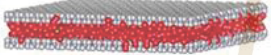
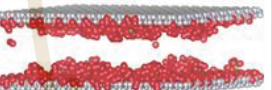
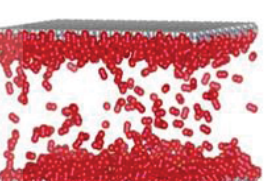
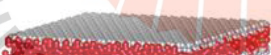
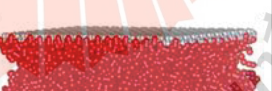
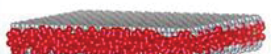
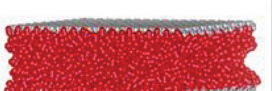
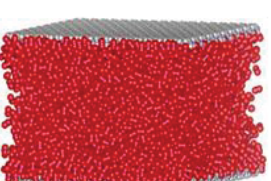
4.6.2 การศึกษาเปรียบเทียบผลของนิกเกิลที่ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขนาดของรูพรุนต่างกัน

การศึกษาผลของปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวของแบบจำลองแก้วพรุน โดยทำการศึกษาที่นิกเกิลปริมาณ 0% 1% 3% และ 5% บนพื้นผิวแก้วพรุน ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.23 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแผ่นซิลิคอนเตตระออกไซด์ที่มีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 1-8 นาโนเมตร ซึ่งแสดงตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กถึงรูพรุนขนาดกลางทำการปรับปรุงพื้นผิวแผ่นแก้วพรุนด้วยนิกเกิลแบบสุ่มที่บริเวณพื้นผิวด้านในของแผ่นขนานแก้วพรุน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เกิดความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของนิกเกิลมีค่าพลังงานศักย์ที่สูงกว่าโมเลกุลของซิลิคอนเตตระออกไซด์หรือแผ่นแก้วพรุน ถึง 32 เท่า จึงก่อให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนิกเกิลกับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มสูงขึ้นจากพื้นผิวแก้วพรุนเพียงอย่างเดียว ส่งผลให้ที่ความดันต่ำการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเริ่มใกล้เคียงกันเมื่อความดันเริ่มเข้าสู่ความดันอิ่มตัว ที่รูพรุนขนาดเดียวกันเมื่อความดันเพิ่มขึ้น การดูดซับจะเกิดจากแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลของพื้นผิว และคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าโมเลกุลนิกเกิลเนื่องจากโมเลกุลของนิกเกิลได้เกิดการจับกับคาร์บอนไดออกไซด์อย่างรวดเร็วในช่วงความดันต่ำ ส่งผลให้ที่ความดันสูง ๆ ปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกันเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลต่างกัน และยังพบว่าการดูดซับที่รูพรุนขนาดเล็กเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลส่งผลให้เกิดการเพิ่มปริมาณการดูดซับมากกว่าที่รูพรุนขนาดใหญ่ จากตารางที่ 4.7 ที่ความดัน 1 kPa แสดงให้เห็นพฤติกรรมดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำมีโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการจับที่โมเลกุลนิกเกิลเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับพื้นผิวที่แสดงดังตารางที่ 4.6 ส่งผลให้ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวสูงกว่าแบบที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และเกิดการดูดซับจนกระทั่งเต็มรูพรุนที่ความดัน 3500 kPa ในรูพรุนทุกขนาด จากผลการศึกษาจากแบบจำลองนี้ยังไม่สอดคล้องกับผลจากการทดลองที่แก้วพรุนที่มีรูพรุนขนาดเล็กพบว่าเมื่อนิกเกิลเข้มข้นเพิ่มขึ้นที่แก้วพรุน PG3 จะเกิดการบดบังรูพรุนของนิกเกิลตั้งแต่ความเข้มข้นนิกเกิล 1% เป็นผลให้เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้น้อยลง แต่ดูดซับได้ดีขึ้นเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลในแก้วพรุนมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น หรือในแก้วพรุน PG4 อีกทั้งวัสดุแก้วพรุนเป็นวัสดุมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน มีความขรุขระบนพื้นผิวส่งผลให้วัสดุแก้วพรุนที่ใช้ในการทดลองดูดซับมีรูพรุนหลากหลายขนาดเป็นผลให้การดูดซับจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์แตกต่างจากการทดลอง เนื่องจากไอโซเทิร์มเป็นการดูดซับที่รูพรุนขนาดเดียว อีกทั้งจากรายงานของ Boonfung et al., (2020) กล่าวว่าหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่ขอบหรือปากทางเข้าของรูพรุนขนาดเล็กในขณะที่หมู่ฟังก์ชันเกิดการกระจายที่พื้นผิวเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ อีกทั้งจากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลพบว่าการบดบังทางเข้าของรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นนิกเกิลเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงได้ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 1 และ 2 นาโนเมตร โดยกำหนดให้นิกเกิลอยู่ที่บริเวณขอบของแก้วพรุนดังแสดงในรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.8-4.9



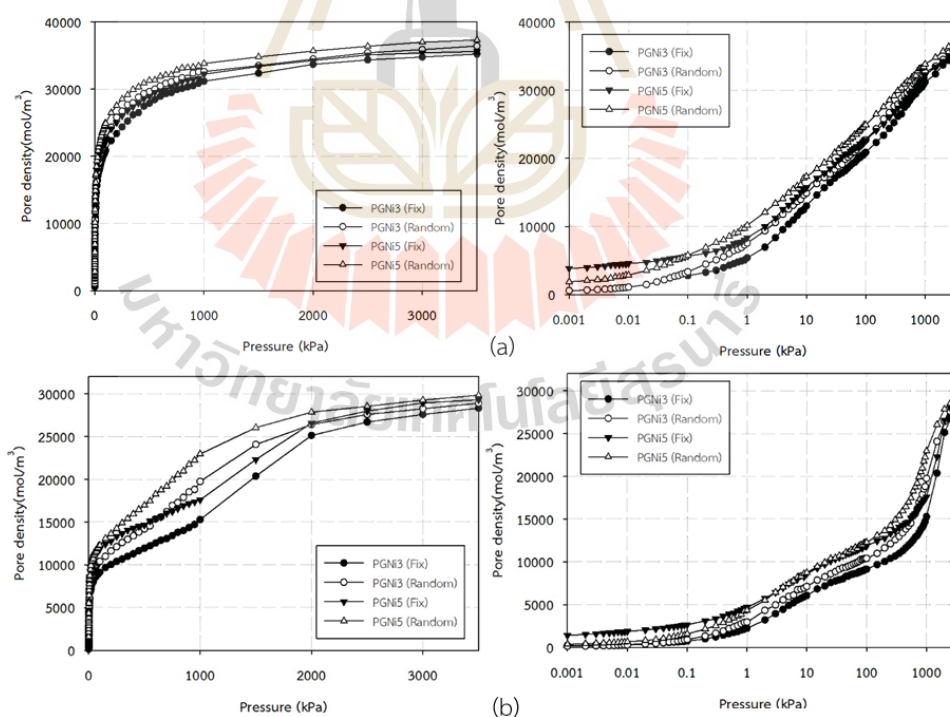
รูปที่ 4.23 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก้วพรุนที่รูพรุนขนาด 1-8 นาโนเมตร ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกลี 0% 1% 3% และ 5% ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.7 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% ที่ขนาดรูพูนต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ความดัน	รูพูนขนาด		
	1nm	3nm	6nm
1kPa			
100kPa			
1000kPa			
2500kPa			
3500kPa			

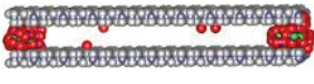
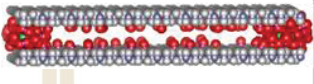
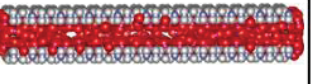
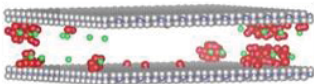
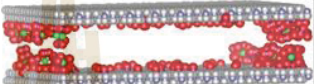
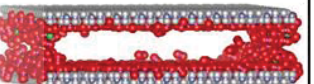
จากรูปที่ 4.24 เป็นการศึกษาเปรียบเทียบผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% โดยทำการศึกษาการจัดวางโลหะนิกเกิลแบบสุ่ม และแบบกำหนดขอบเขตที่ขอบทางเข้าของแผ่นแก้วพูนด้านในที่มีขนาดรูพูน 1 และ 2 นาโนเมตร จากรูป

4.24 (a) ที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร นิกเกิลเข้มข้น 3% และ 5% พบว่าที่ความดันต่ำปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อวางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตสูงกว่าการวางนิกเกิลแบบสุ่ม และเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 0.1 kPa เกิดการบดบังการดูดซับของรูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับลดลง โดยพบว่าที่นิกเกิล 5% เกิดการบดบังรูพรุนมากกว่าที่นิกเกิล 3% ที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาที่รูพรุนขนาด 2 นาโนเมตรรูปที่ 4.24 (b) พบว่าที่ปริมาณของนิกเกิล 5% เมื่อจัดวางแบบกำหนดขอบเขตสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงกว่าการจัดวางแบบสุ่ม ตั้งแต่ความเริ่มต้นจนกระทั่งความดันมากกว่า 1 kPa การดูดซับลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้นในกรณีการจัดวางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตเช่นเดียวกับที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร แต่เกิดขึ้นที่ความดันสูงกว่า แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นเกิดการบดบังที่บริเวณทางเข้าของรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าในรูพรุนขนาดใหญ่ซึ่งให้ลักษณะการดูดซับที่สอดคล้องกับผลการทดลองการดูดซับในแก้วพรุน PG3 และเมื่อศึกษาจากแบบจำลองโมเลกุลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.8–4.9 พบว่าที่ความดันต่ำโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการจับกับโมเลกุลของนิกเกิลที่อยู่ในบริเวณขอบของแผ่นแก้วพรุนมากกว่าบริเวณที่ไม่มีนิกเกิล และเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นปริมาณการดูดซับลดลงเมื่อเทียบกับการวางนิกเกิลแบบสุ่มดังตารางที่ 4.7 เนื่องจากเกิดการบดบังที่ปากทางเข้าของรูพรุนจึงส่งผลให้เกิดการดูดซับได้ยากกว่าการวางนิกเกิลแบบสุ่ม

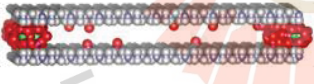
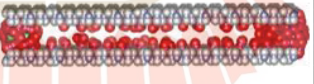
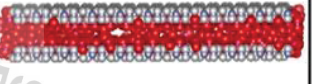
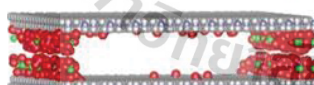
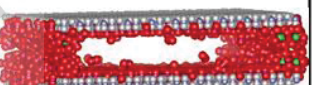


รูปที่ 4.24 ไอโซเทิร์มเปรียบเทียบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% ที่มีการจัดวางแบบสุ่ม และกำหนดตำแหน่งที่รูพรุนขนาด (a) 1 นาโนเมตร และ (b) 2 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.8 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% แบบ กำหนดตำแหน่งที่ขนาดรูพรุน 1 และ 2 นาโนเมตร จากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ขนาด รูพรุน	ความดัน		
	0.1kPa	1kPa	100kPa
1nm			
2nm			

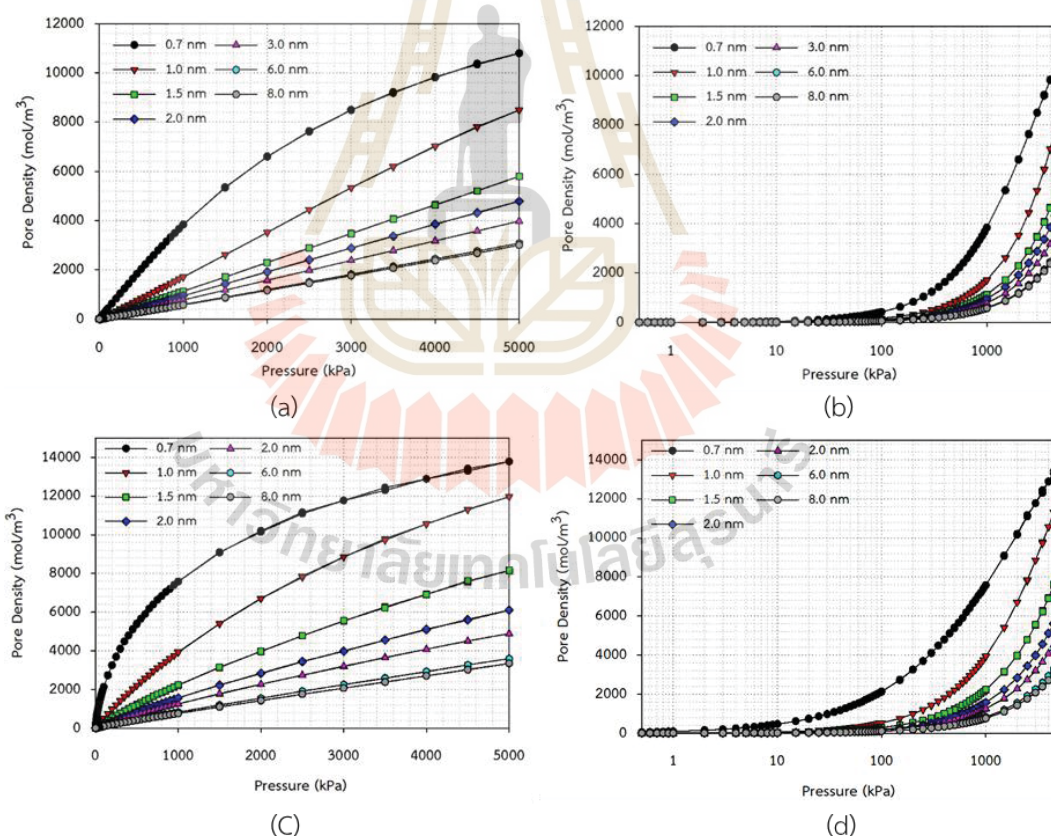
ตารางที่ 4.9 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 5% แบบ กำหนดตำแหน่งที่ขนาดรูพรุน 1 และ 2 นาโนเมตร จากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ขนาด รูพรุน	ความดัน		
	0.1kPa	1kPa	100kPa
1nm			
2nm			

4.6.3 การศึกษาการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

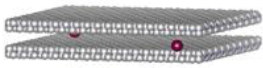
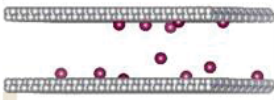
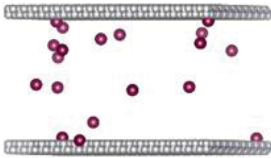
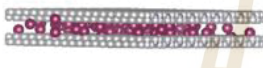
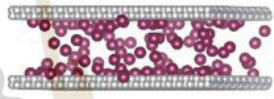
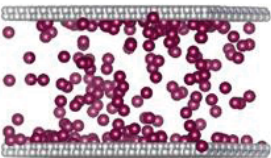
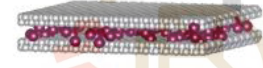
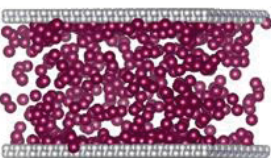
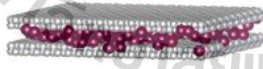
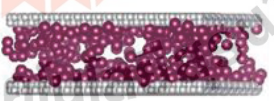
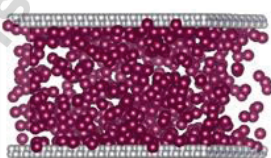
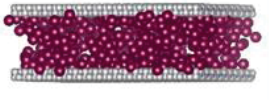
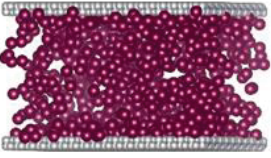
การศึกษาการดูดซับมีเทนบนแก้วพรุนที่ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วย นิกเกิลจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.25 ศึกษาผลของขนาดรูพรุนของแก้วพรุนต่อการ ดูดซับมีเทน โดยทำการศึกษาที่ขนาดรูพรุน 0.7-8 นาโนเมตร ความดันตั้งแต่ 0.001 – 5000 kPa ที่ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นปริมาณการดูดซับมีเทนเพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่า ลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแก้วพรุนเป็นรูปแบบที่ 1 ตาม IUPAC ลักษณะการเหมือนกันทุก ขนาดรูพรุนซึ่งแตกต่างจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากโมเลกุลของมีเทนที่ใช้ในการศึกษา แบบจำลองมีลักษณะเป็นโมเลกุลเดี่ยวที่ไม่มีขั้ว และที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส มีเทนมีสถานะเป็น

ของไหลวิกฤต (Kurniawan, Bhatia and Rudolph, 2005) ดังนั้นการดูดซับมีเทนในแก้วพอร์ที่ 0 องศาเซลเซียส จึงไม่เกิดการควบแน่นในการดูดซับ การดูดซับมีเทนมีลักษณะเป็นการเติมโมเลกุลเข้ารูพอร์จนเต็ม แสดงดังตารางที่ 4.10 พบว่าที่ความดัน 5000 kPa รูพอร์ขนาดตั้งแต่ 1–6 นาโนเมตร ยังเกิดช่องว่างภายในรูพอร์ต่างจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดการดูดซับได้เต็มรูพอร์ส่งผลให้ค่าการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่ามีเทน ซึ่งให้ผลลักษณะเดียวกับผลจากการทดลองเมื่อพิจารณาผลของขนาดรูพอร์ต่อการดูดซับพบว่า รูพอร์ขนาด 0.7 นาโนเมตร รูพอร์มีปริมาณการดูดซับมีเทนสูงสุด และปริมาณการดูดซับลดลงเมื่อขนาดรูพอร์กว้างขึ้น เนื่องจากในรูพอร์ขนาดเล็ก จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีเทนกับผนังมากกว่ารูพอร์ขนาดใหญ่ (Kurniawia et al., 2005 และ Teerachawanwong et al., 2019) เช่นเดียวกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในที่กล่าวไปข้างต้น โดยพบว่าเมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% ให้ลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับคล้ายคลึงกับแบบที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล แต่มีค่าการดูดซับมีเทนสูงกว่า โดยผลของความเข้มข้นของนิกเกิลที่ปรับปรุงพื้นผิวของแก้วพอร์ต่อการดูดซับมีเทนแสดงดังหัวข้อต่อไป



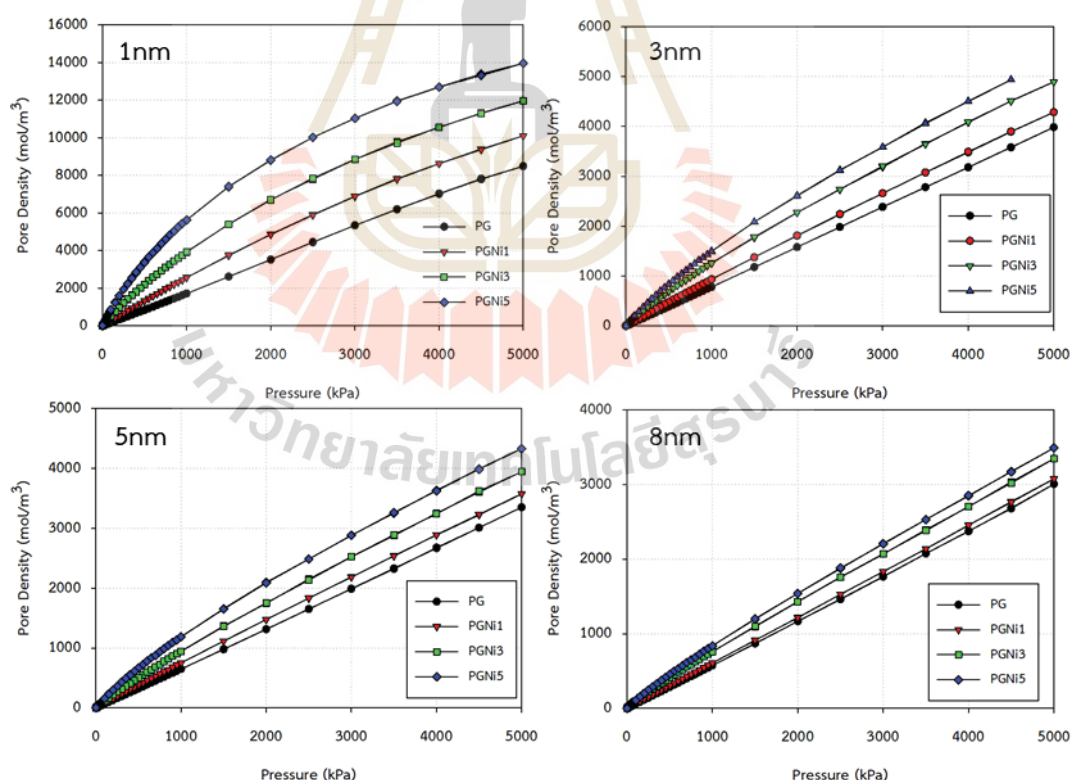
รูปที่ 4.25 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองแก้วพอร์ที่ระยะห่างระหว่างแผ่นแก้วพอร์ ตั้งแต่ 0.7-8 นาโนเมตร ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม เมื่อ (a-b) ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และ (c-d) ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.10 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพอร์ที่ขนาดรูพรุนต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ความดัน	รูพรุนขนาด		
	1nm	3nm	6nm
100kPa			
1000kPa			
2500kPa			
3500kPa			
5000kPa			

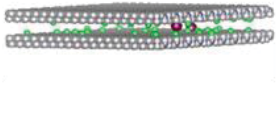
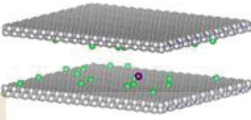
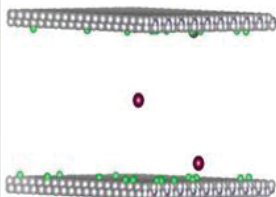
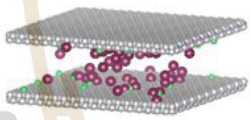
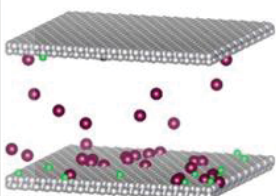
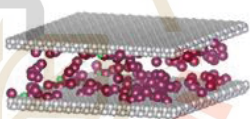
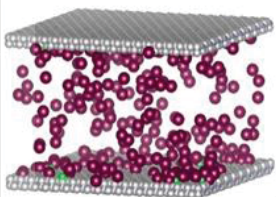
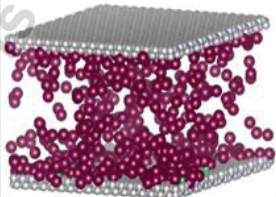
4.6.4 การศึกษาเปรียบเทียบผลของนิกเกิลที่ดูดซับมีเทนที่ขนาดของรูพรุนต่างกัน

การศึกษาผลของความเข้มข้นของนิกเกิลบนพื้นผิวแบบจำลองแก้วพรุนโดยทำการศึกษาที่ปริมาณนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% บนพื้นผิวแก้วพรุน ที่ 0 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.26 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนบนแก้วพรุนที่มีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 1-8 นาโนเมตร ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลแบบสุ่มบนพื้นผิวด้านในของแผ่นแก้วพรุน พบว่าเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณการดูดซับมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งเป็นผลจากค่าพลังงานศักย์เคมีของนิกเกิลที่ค่อนข้างสูงส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างนิกเกิลกับมีเทนสูงขึ้น เมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ค่าการดูดซับมีเทนเพิ่มสูงขึ้น (Sriling et al., 2016) อีกทั้งพบว่าเมื่อรูพรุนขนาดกว้างขึ้นการดูดซับมีเทนลดลง ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับผลการทดลอง จากผลการศึกษาจากแบบจำลองโดยกำหนดให้นิกเกิลจัดวางแบบสุ่มบนพื้นผิวแก้วพรุน ยังไม่สอดคล้องกับผลการศึกษาจากการทดลอง เพื่อพัฒนาแบบจำลองให้เกิดความสอดคล้องกับผลการทดลอง และลักษณะทางกายภาพของแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล จึงศึกษาโดยใช้แบบจำลองแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิล โดยกำหนดให้นิกเกิลอยู่ที่บริเวณขอบหรือปากทางเข้าของพื้นผิวรูพรุน เช่นเดียวกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.27 และตารางที่ 4.12-4.13

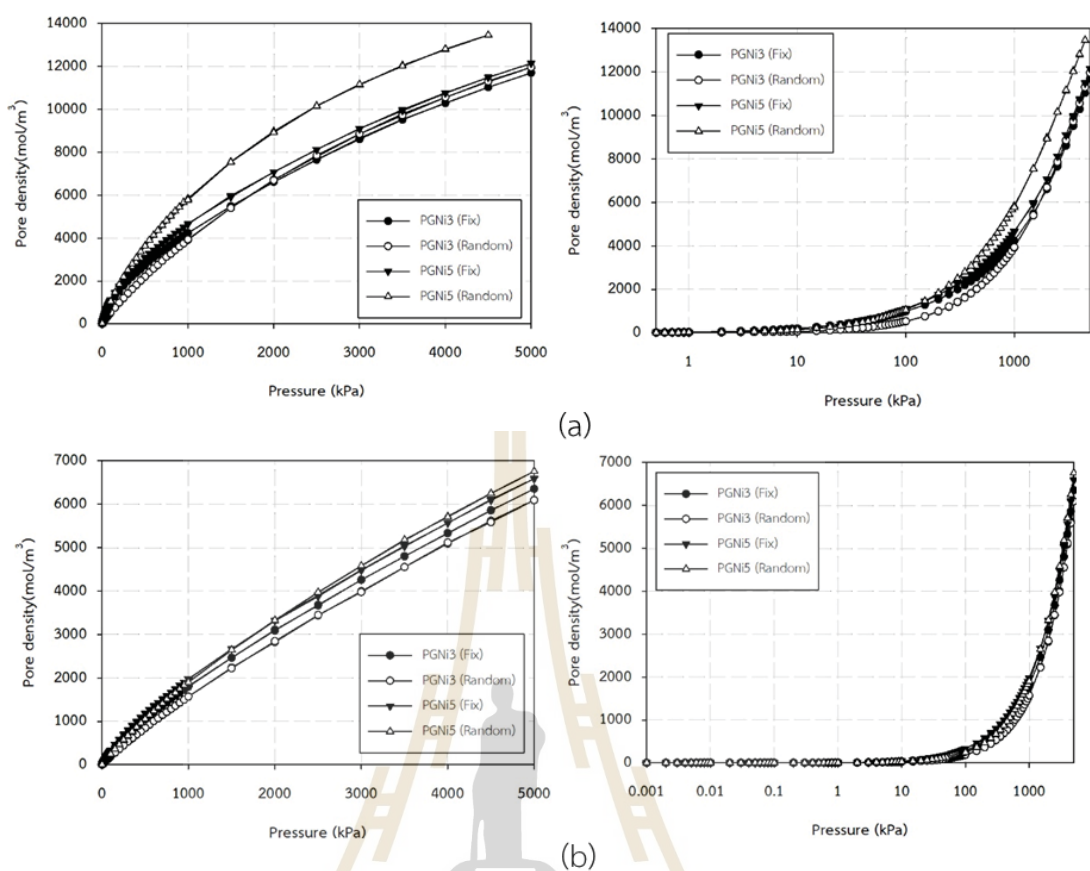


รูปที่ 4.26 ไอโซเทิร์มดูดซับมีเทนจากแบบจำลองแก้วพรุนที่ระยะห่างระหว่างแผ่นแก้วพรุนขนาด 1-8 นาโนเมตร ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.11 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพรุนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% ที่ขนาดรูพรุนต่างกันจากแบบจำลอง GCMC ที่ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

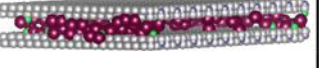
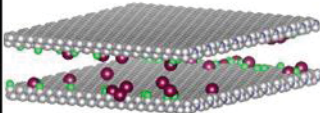
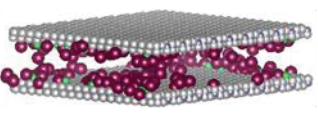
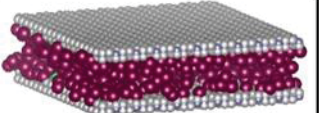
ความดัน	รูพรุนขนาด		
	1nm	3nm	6nm
10kPa			
100kPa			
1000kPa			
2500kPa			
5000kPa			

จากรูปที่ 4.27 เป็นการศึกษาเปรียบเทียบผลการดูดซับมีเทนบนแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% โดยจัดวางโลหะนิกเกิลแบบสุ่ม และแบบกำหนดขอบเขตที่ขอบทางเข้าของแผ่นแก้วพรุนด้านในที่มีขนาดรูพรุน 1 และ 2 นาโนเมตร พบว่าที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร เมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 3% และ 5% บนพื้นผิวแก้วพรุนที่จัดวางแบบสุ่ม และกำหนดขอบเขตที่บริเวณขอบของรูพรุนพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยที่ความดันต่ำปริมาณการดูดซับมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อนิกเกิลอยู่ที่บริเวณขอบของรูพรุน และพบว่าเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นปริมาณการดูดซับมีเทนในแก้วพรุนที่วางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตน้อยกว่าการวางนิกเกิลแบบสุ่มโดย เมื่อพิจารณาที่รูพรุนขนาด 1 นาโนเมตร เมื่อวางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตที่ความเข้มข้นนิกเกิล 5% เกิดการปิดกั้นมากกว่าที่นิกเกิล 3% โดยเกิดการปิดกั้นการดูดซับตั้งแต่ความดันน้อยกว่า 1000 kPa ในขณะที่ความเข้มข้นนิกเกิล 3% เริ่มเกิดการปิดกั้นการดูดซับที่ความดันมากกว่า 2000 kPa ดังรูปที่ 4.27 (a) เมื่อพิจารณาผลของการวางนิกเกิลบนแผ่นซิลิคอนที่รูพรุนขนาด 2 นาโนเมตร พบว่าที่นิกเกิล 3% ไม่เกิดการบดบังการดูดซับมีเทนเมื่อวางโลหะนิกเกิลที่ขอบของรูพรุนโดยแบบกำหนดขอบเขตมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าแบบสุ่ม ในขณะที่ความเข้มข้น 5% พบว่ายังเกิดการบดบังการดูดซับที่ความดันสูงตั้งแต่ 2000 kPa ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับมีเทนในแก้วพรุนที่จัดวางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตน้อยกว่าการจัดวางแบบสุ่ม แสดงให้เห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้นในรูพรุนขนาดเล็กจะเกิดการบดบังรูพรุนของนิกเกิลที่บริเวณขอบหรือปากทางเข้าของรูพรุนมากกว่าในรูพรุนขนาดใหญ่ และในรูพรุนขนาดเล็กมีการจัดวางนิกเกิลอยู่ที่ขอบหรือปากทางเข้าของรูพรุนในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่มีการจัดวางของนิกเกิลแบบสุ่มเกิดขึ้น จากแบบจำลองการดูดซับมีเทนแสดงดังตารางที่ 4.12-4.13 ที่ความดัน 100 kPa เกิดการจับของโมเลกุลมีเทนกับโลหะนิกเกิลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่บริเวณขอบของรูพรุน และมีจำนวนโมเลกุลของมีเทนสูงกว่าการวางนิกเกิลแบบสุ่มจากตารางที่ 4.10 ส่งผลให้ไอโซเทิร์มการดูดซับที่วางนิกเกิลแบบกำหนดขอบเขตสูงกว่าแบบสุ่มในช่วงความดันเริ่มต้น อีกทั้งมีจำนวนโมเลกุลเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของนิกเกิลสูงขึ้นเช่นเดียวกัน เป็นผลให้ที่นิกเกิลเข้มข้น 5% เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจึงเกิดการดูดซับได้ลดลงเนื่องจากเกิดการบดบังที่ปากทางเข้ารูพรุนจากการดูดซับที่ความดันต่ำ ทำให้เกิดการดูดซับได้ยากขึ้น โมเลกุลเข้าไปในรูพรุนได้ยากกว่าการวางนิกเกิลแบบสุ่มจึงทำให้สามารถดูดซับแก๊สได้น้อยกว่าที่ความดันสูง

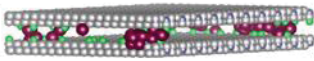
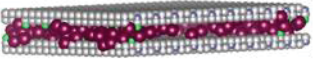
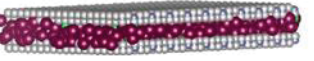
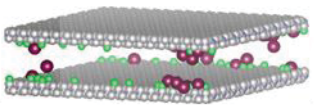
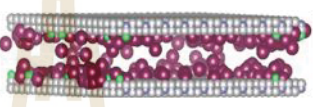
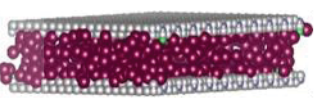


รูปที่ 4.27 ไอโซเทิร์มเปรียบเทียบการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองแกว่พรุนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย นิกเกิล 3% และ 5% ที่มีการจัดวางแบบสุ่ม และแบบกำหนดตำแหน่งที่รูพรุนขนาด (a) 1 นาโนเมตร และ (b) 2 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.12 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแกว่พรุนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 3% แบบกำหนด ตำแหน่งที่ขนาดรูพรุน 1 และ 2 นาโนเมตร จากแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ขนาด รูพรุน	ความดัน		
	100kPa	1000kPa	5000kPa
1nm			
2nm			

ตารางที่ 4.13 ภาพจำลองการดูดซับแก๊สมีเทนในแก้วพรุนปรับปรุงด้วยนิกเกิล 5% แบบกำหนดตำแหน่งที่ขนาดรูพรุน 1 และ 2 นาโนเมตรจากแบบจำลอง GCMC ที่ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

รูพรุน ขนาด	ความดัน		
	100kPa	1000kPa	5000kPa
1nm			
2nm			

4.6.5 การกระจายขนาดรูพรุนจากแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ GCMC

การศึกษาการดูดซับจากแบบจำลอง นอกจากการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับจากไอโซเทิร์มการดูดซับแล้วยังสามารถอธิบายคุณลักษณะของรูพรุน ด้วยการกระจายขนาดรูพรุนภายในวัสดุดูดซับ เพื่อนำมาเป็นแนวทางในการเลือกให้วัสดุดูดซับที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งาน โดยวัสดุแก้วพรุนที่ใช้ในการศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นวัสดุดูดซับที่มีโครงสร้าง และขนาดของรูพรุนที่หลากหลาย การศึกษาแบบจำลองในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้แบบจำลองแก้วพรุนแบบขนานที่มีการจำกัดขนาด ซึ่งเป็นการจำลองแบบง่ายแต่สามารถอธิบายการดูดซับได้ดี โดยจะเน้นที่รูพรุนขนาดกลางที่ 0.7–12 นาโนเมตร เนื่องจากแก้วพรุนเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง และได้ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมนิกเกิลที่พื้นผิวของแผ่นซิลิคอนเตตระออกไซด์ที่ 3% แบบสุ่มกระจายทั่วทั้งพื้นผิว ทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ 0 องศาเซลเซียส การกระจายรูพรุนที่ได้จากแบบจำลองเป็นการนำข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับจากการทดลอง และแบบจำลอง GCMC ที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ โดยอาศัยการเปรียบเทียบกันเพื่อให้ได้ไอโซเทิร์มใหม่ที่มีค่าไอโซเทิร์มการดูดซับที่ใกล้เคียงกับการทดลอง จากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันการปรับค่าที่เหมาะสม (optimization solver) ในโปรแกรม microsoft excel เพื่อให้ได้ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากแบบจำลอง GCMC อีกทั้งยังสามารถทำนายปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูพรุนแต่ละขนาด หรือการกระจายของรูพรุนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้

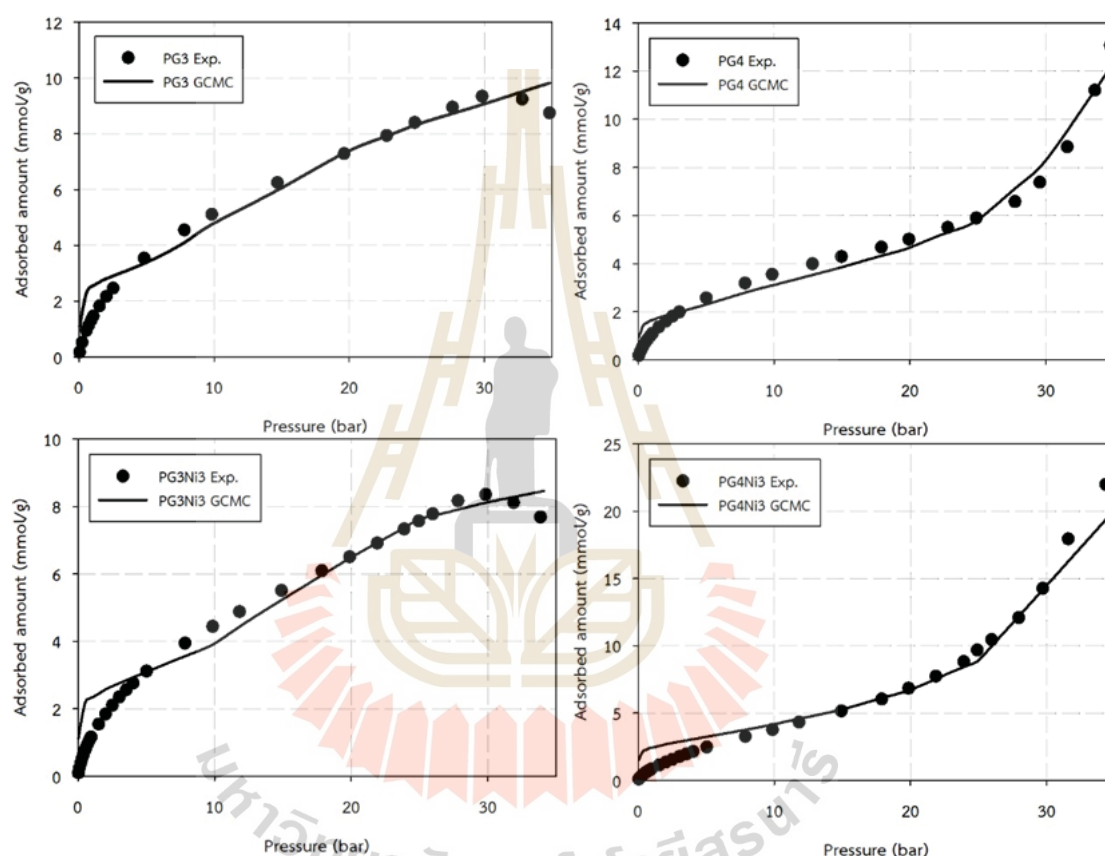
4.6.5.1 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลองกับการทดลอง

การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ 0 องศาเซลเซียส จากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ GCMC (เส้นตรง) กับ ผลการทดลอง (วงกลม) แสดงดังรูปที่ 4.28 และ 4.29 ตามลำดับ โดยพบว่าการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนสามารถเข้ากับผลการทดลองได้ดีกว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากสถานะที่ทำการศึกษาโดยมีเทนมี

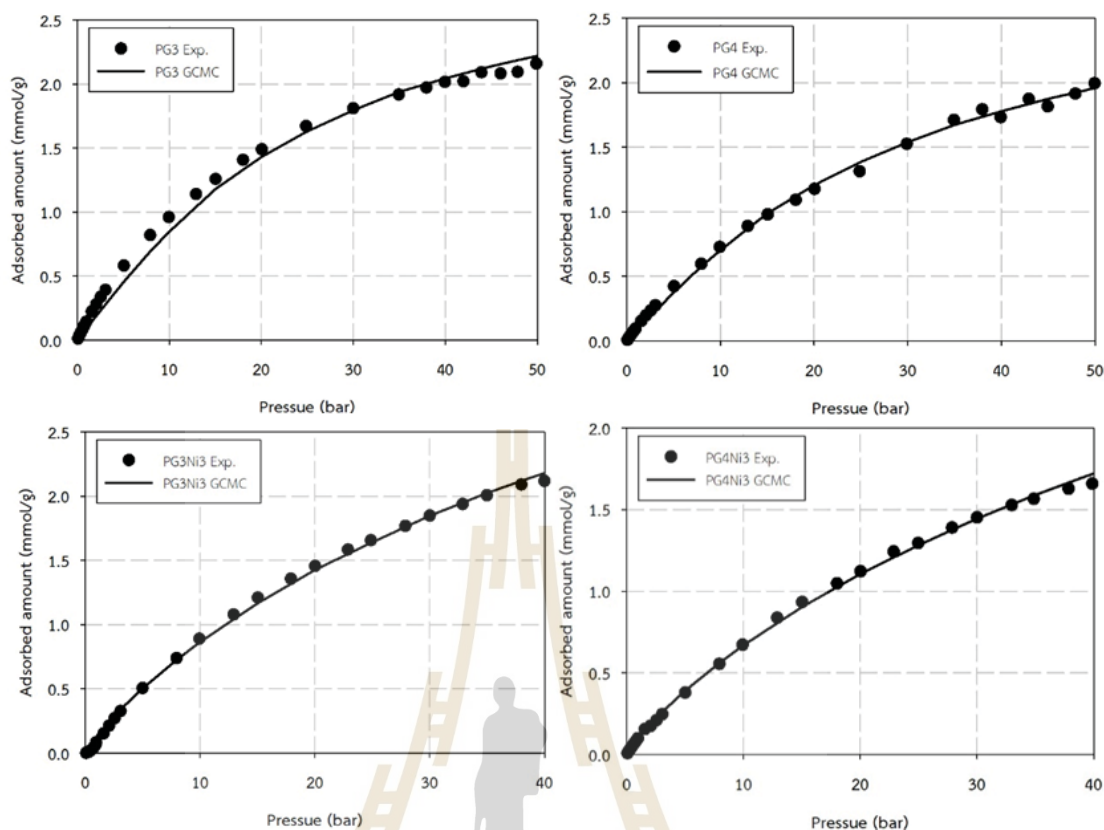
ลักษณะการดูดซับเป็นแบบเติมรูพรุนการดูดซับอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤตเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว และการดูดซับมีเทนเกิดขึ้นที่รูพรุนขนาดเล็กเท่านั้นการกระจายขนาดของรูพรุนสำหรับการดูดซับ มีเทนจึงน้อยกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้งแบบจำลองจากคอมพิวเตอร์สามารถเข้ากับผลการทดลอง ที่แก๊วพรุน PG4 ได้ดีกว่าแก๊วพรุน PG3 ทั้งในกรณีที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล และไม่ได้ปรับปรุง พื้นผิว เนื่องจากผลจากแบบจำลองที่ศึกษาในงานวิจัยนี้โดยเน้นที่รูพรุนขนาดกลางส่งผลให้แก๊วพรุน PG4 ที่มีรูพรุนขนาดกลางมากกว่าจึงสามารถเข้ากับผลการทดลองได้ดีกว่า อีกทั้งจากการศึกษาจาก ปรีทัศน์วรรณกรรมพบว่าแก๊วพรุนที่ได้จากการสังเคราะห์มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเดิมอยู่แล้วโดยแก๊ว พรุน PG3 มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันมากกว่า PG4 เป็นผลให้ค่าการดูดซับของแก๊วพรุน PG3 จาก แบบจำลองต่างจากการทดลองมากกว่าแก๊วพรุน PG4 จากรูปที่ 4.28 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในช่วงที่ความดันต่ำผลจากแบบจำลองจะสูงกว่าการทดลอง ซึ่งเป็นผลจากพื้นผิวของ แก๊วพรุน เป็นโมเลกุลมีขั้วส่งผลให้เกิดแรงที่กระทำต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นโมเลกุลมีขั้วเช่นเดียวกันสูง ทำ ให้ค่าการดูดซับจากแบบจำลองที่ความดันต่ำสูงกว่าการทดลอง นอกจากนี้การดูดซับที่ความดันต่ำ เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นที่รูพรุนขนาดเล็กผลจากแรงที่กระทำของผนังรูพรุน และโมเลกุลของของไหล จะสูงกว่าที่รูพรุนขนาดใหญ่ จากการศึกษาของ Luangkiattikhun, Wongkolap and Do (2006) พบว่าที่ความดันต่ำมีไอโซเทิร์มการดูดซับจาก GCMC สูงกว่าการทดลองเนื่องจากการคำนวณแรงที่ กระทำต่อกันของของแข็ง (พื้นผิว) และของไหลไม่ได้พิจารณาถึงค่าตัวแปรอันตรกิริยาคู่ของของแข็ง และของไหลจากกฎ Lorentz-Berthelot ($k_{sf} = 0$) เช่นเดียวกับการศึกษาในงานวิจัยนี้ และพบว่าเมื่อ Luangkiattikhun et al., (2006) ทำการศึกษาตัวแปรนี้ จาก $\epsilon_{sf} = (\epsilon_{ss}\epsilon_{ff})^{1/2}$ เป็น $\epsilon_{sf} = (1 - k_{sf})(\epsilon_{ss}\epsilon_{ff})^{1/2}$ โดย k_{sf} หรือค่าคงที่เฮนรีจากแบบจำลอง GCMC พบว่าการปรับค่าตัวแปรช่วยลดแรงที่กระทำต่อกันระหว่างพื้นผิวของแข็งกับของไหลของแบบจำลอง GCMC ในช่วงความดันต่ำ หรือการดูดซับชั้นแรกได้ และส่งผลให้ผลจากแบบจำลอง GCMC เข้าใกล้ค่าจากการทดลองในช่วง ความดันต่ำมากขึ้น ในขณะที่ความดันสูงจะเป็นการดูดซับภายในรูพรุนเป็นแรงที่กระทำต่อกัน ระหว่างโมเลกุลของของไหลมากกว่าผนังรูพรุน ไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลองสามารถเข้ากับ การทดลองได้ดี และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลแบบสุ่มสามารถอธิบายการดูดซับได้ดีในการดูดซับ ที่แก๊วพรุนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (PG4) ได้ดีกว่าในแก๊วพรุนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (PG3) ในรูพรุนขนาด เล็กนิกเกิลจะเกิดการกระจายอยู่ที่บริเวณปากทางเข้ารูพรุนหรือขอบของรูพรุนมากกว่าแบบสุ่มดัง การศึกษาก่อนหน้านี้ จึงเป็นผลให้การดูดซับที่ความดันต่ำไอโซเทิร์มจากแบบจำลองจึงแตกต่างจาก การทดลอง

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลการดูดซับมีเทนจากรูปที่ 4.29 สามารถเข้ากันได้ ดีกับผลการทดลองโดยแก๊วพรุน PG3 มีผลการดูดซับจากแบบจำลองต่ำกว่าการทดลองในช่วงที่ ความดันต่ำ ซึ่งเกิดจากแบบจำลองที่ทำการศึกษานั้นที่รูพรุนขนาดกลางมากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก โดย แก๊วพรุน PG3 มีปริมาณของรูพรุนขนาดเล็กสูงกว่า PG4 ส่งผลให้การดูดซับจากแบบจำลองที่รูพรุน ขนาดเล็กเกิดขึ้นน้อย และมีปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการทดลอง อีกทั้งในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าใน แก๊วพรุนพื้นฐานมีการเกิดหมู่ฟังก์ชันซิลินอลบนพื้นผิวแก๊วพรุน และมีพื้นผิวเป็นแบบอสัณฐานหรือมี ความขรุขระที่บริเวณพื้นผิว ซึ่งส่งผลให้เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองที่ ต่างออกไปจากผลการทดลองในการดูดซับช่วงที่ความดันต่ำ ๆ อีกทั้งโมเลกุลของโลหะนิกเกิลที่ใช้ใน

การศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นโมเดลของนิกเกิลแบบเดี่ยวและไม่มีประจุ ซึ่งจากการศึกษาโครงสร้างผลึกของนิกเกิลแล้วพบว่านิกเกิลอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งโครงสร้างมีอะตอมของออกซิเจนประกอบด้วยจึงจะต้องพัฒนาโดยใช้แบบจำลองของนิกเกิลออกไซด์เพื่ออธิบายผลของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มเติมต่อไป แต่จากการศึกษาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลสามารถอธิบายกลไก และพฤติกรรมการดูดซับได้ดีทั้งแก๊วพอรุน PG3Ni3 และ PG4Ni3



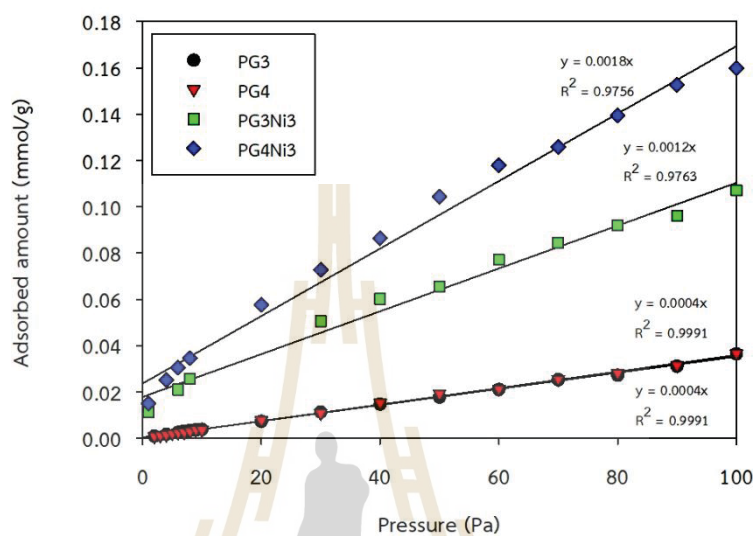
รูปที่ 4.28 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลอง GCMC และการทดลองบนแก๊วพอรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส



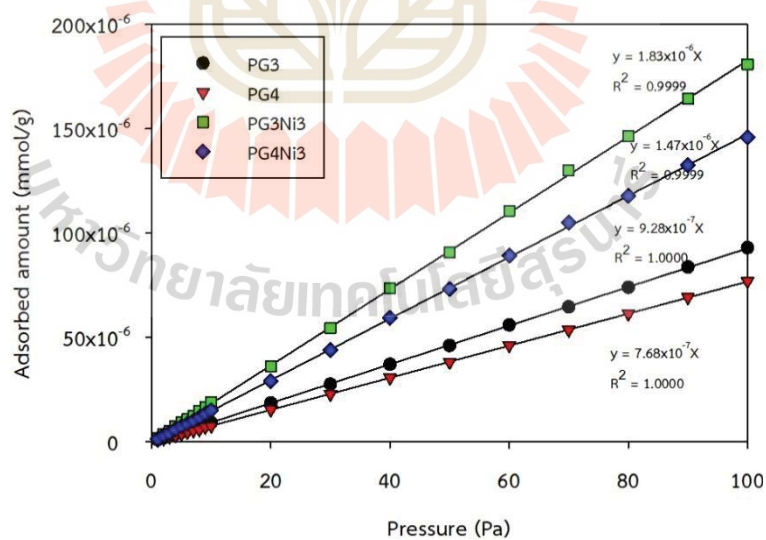
รูปที่ 4.29 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากแบบจำลอง GCMC และการทดลองบน แก้วพูน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพูน จากแบบจำลอง GCMC ที่เกิดจากการเปรียบเทียบการดูดซับจากการทดลองด้วยวิธีการ Optimization เมื่อพิจารณาถึงสัมพรรคภาพ (affinity) ของวัสดุแก้วพูนที่มีต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลอง GCMC ซึ่งถูกพิจารณาด้วยค่าคงที่เฮนรีในช่วงความดัน 0-1 kPa ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.30 และ 4.31 ตามลำดับ พบว่าค่าคงที่เฮนรีสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนวัสดุแก้วพูนสูงกว่ามีเทน กล่าวได้ว่าความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูน และแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลนั้นดีกว่าแก๊สมีเทน เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโมเลกุลมีขั้ว ในขณะที่มีเทนเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว แรงที่กระทำของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์กับขั้วทางไฟฟ้าจึงสูงกว่า ซึ่งส่งผลให้ค่าสัมพรรคภาพในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูนสูงกว่ามีเทน (X. Du et al., 2020) ดังนั้นเมื่อแก๊สทั้งสองชนิดอยู่ภายในระบบเดียวกัน วัสดุแก้วพูนสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในปริมาณมากกว่า ในขณะที่แก๊สมีเทนปริมาณมากยังคงอยู่ในสถานะของแก๊สภายในระบบ สิ่งนี้นำไปสู่การแยกแก๊สมีเทน จากแก๊สผสมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน อีกทั้งแก้วพูนเมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลมีค่าคงที่เฮนรีเพิ่มสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าสัมพรรคภาพต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการศึกษากการดูดซับจากแบบจำลอง GCMC แสดงให้เห็นว่าแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

ดีกว่ามีเทน และเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน เพื่อปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพได้ โดยค่าที่ได้จากการคำนวณจากไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนบนวัสดุแก้วพรุน แสดงดังตารางที่ 4.14



รูปที่ 4.30 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 0-100 Pa จากแบบจำลอง GCMC



รูปที่ 4.31 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนที่ความดัน 0-100 Pa จากแบบจำลอง GCMC

ตารางที่ 4.14 ค่าคงที่เฮนรีสำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน จากแบบจำลอง GCMC

sample	Temperature (°C)	Henry constant, Kp ^a	
		CO ₂	CH ₄
PG3	0	4.0×10 ⁻⁴	9.28×10 ⁻⁷
PG4		4.0×10 ⁻⁴	7.68×10 ⁻⁷
PG3Ni3		12.0×10 ⁻⁴	18.3×10 ⁻⁷
PG4Ni3		18.0×10 ⁻⁴	14.7×10 ⁻⁷

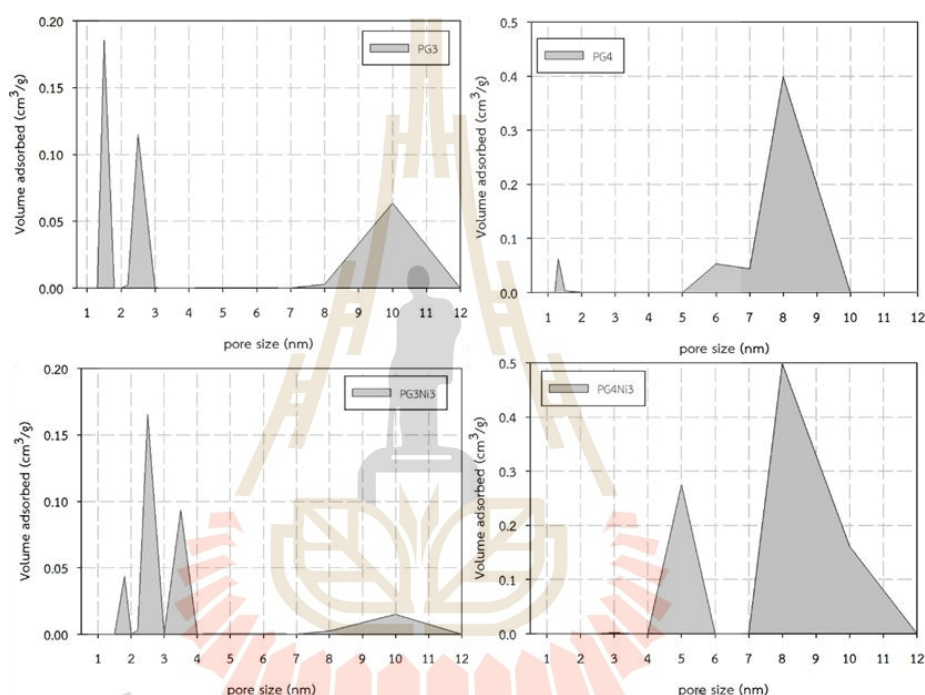
^ammol/g/Pa

4.6.5.2 การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนของแก้วพรุนจากแบบจำลอง GCMC

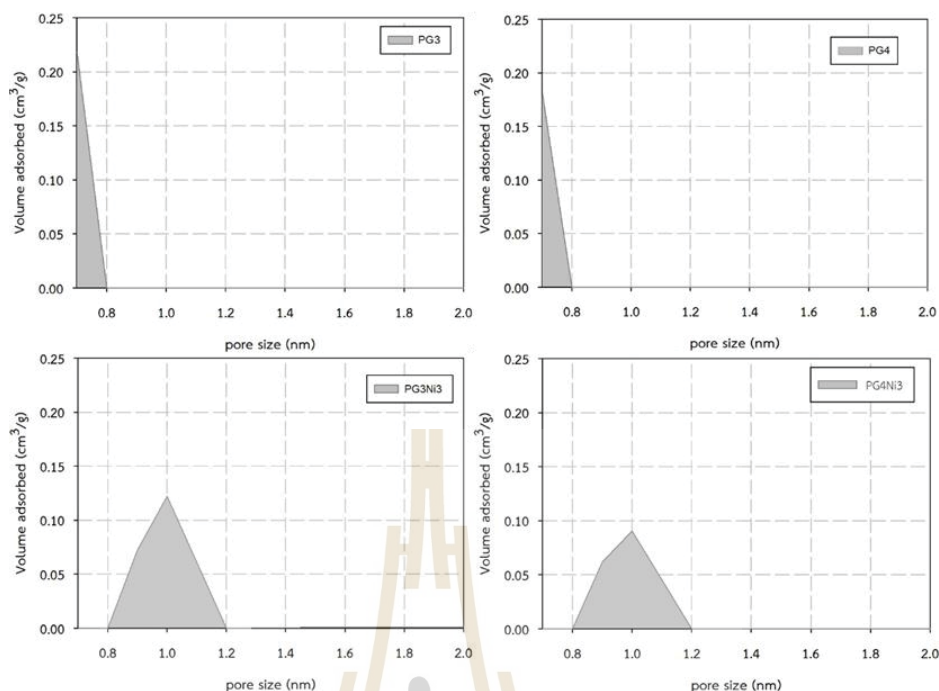
การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) ทำการศึกษาแบบจำลองที่รูพรุนขนาดตั้งแต่ 0.7-12 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.32-4.33 เปรียบเทียบกับแก้วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 เป็นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โดยพบว่า การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ การดูดซับมีการกระจายของขนาดรูพรุนสูงกว่ามีเทน แสดงให้เห็นว่าวัสดุแก้วพรุนมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่ามีเทน อันเป็นผลมาจากโครงสร้างของคาร์บอนไดออกไซด์มีขั้วส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และแผ่นแก้วพรุนสูงสอดคล้องกับไอโซเทิร์มจากการทดลอง และแบบจำลองอีกทั้งยังเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในรูพรุนหลายๆขนาดทั้งรูพรุนขนาดเล็ก และรูพรุนขนาดกลางของแก้วพรุน จากรูปที่ 4.32 การกระจายขนาดของรูพรุนจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 0 องศาเซลเซียส พบว่าแก้วพรุน PG3 และ PG3Ni3 มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่ขนาดของรูพรุน 1.5 และ 2.5 นาโนเมตร ตามลำดับ พบว่ามีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าที่แก้วพรุน PG4 และ PG4Ni3 โดยมีการดูดซับอยู่ในช่วง 8 นาโนเมตร โดยพบว่าแก้วพรุน PG3 มีการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงที่ขนาดรูพรุนเล็กกว่าแก้วพรุน PG4 สอดคล้องกับการทดลองการดูดซับไนโตรเจน และช่วงขนาดของรูพรุนที่เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกับการทดลองการดูดซับไนโตรเจน เมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล PG3Ni3 พบว่าปริมาณการดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็กที่ 1.5 นาโนเมตร ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงทั้งแก้วพรุน PG3Ni3 และ PG4Ni3 เมื่อเทียบกับแก้วพรุน PG3 และ PG4 แสดงให้เห็นถึงการอุดตันรูพรุนของนิกเกิลที่รูพรุนขนาดเล็ก อีกทั้งเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เกิดการดูดซับเพิ่มมากขึ้นในรูพรุนขนาดกลาง ช่วงรูพรุนขนาด 2-4 นาโนเมตร สำหรับแก้วพรุน PG3Ni3 มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่รูพรุน 2.5 นาโนเมตร และนิกเกิลบนพื้นผิวของแก้วพรุน PG3Ni3 ทำให้เกิดการดูดซับลดลงที่รูพรุนขนาดใหญ่จากช่วง 8-12 นาโนเมตร อาจเกิดจากปริมาณนิกเกิลที่ไปเกาะบนพื้นผิวรูพรุนขนาดกว้างทำให้ขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยแก้วพรุน PG4Ni3 เมื่อเติมนิกเกิล

เกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาด 5 และ 8 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นจากแก้วพรุน PG4 และเกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาดกว้างขึ้น โดยแก้วพรุน PG4 และ PG4Ni3 มีการดูดซับอยู่ในช่วง 8–9 นาโนเมตร

โดยการดูดซับมีเทนมีการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่เฉพาะที่รูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ในแก้วพรุน PG3 และ PG4 เมื่อปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลในแก้วพรุน PG3Ni3 และ PG3Ni4 การดูดซับมีเทนอยู่ในรูพรุนขนาด 0.8-1.1 นาโนเมตร มีการดูดซับอยู่ในช่วงของรูพรุนที่ขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีการดูดซับสูงที่สุดที่ขนาด 1 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.32 แสดงให้เห็นว่าเกิดการบดบังของรูพรุนขนาดเล็กเมื่อทำการดูดซับด้วยมีเทนจึงเกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.32 การกระจายขนาดรูพรุนของแก้วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 จากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

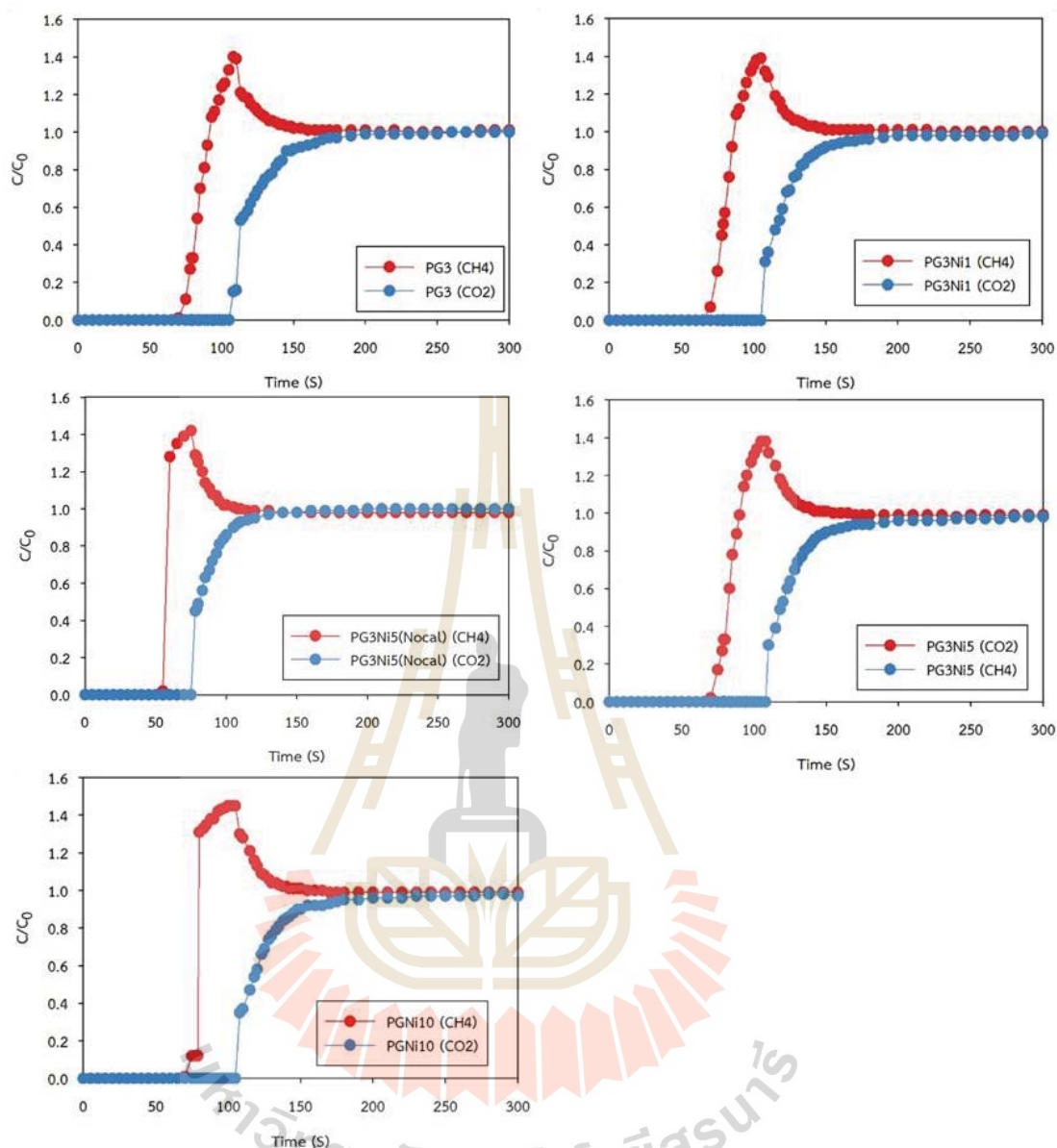


รูปที่ 4.33 การกระจายขนาดรูพรุนของแก้วพรุน PG3 PG4 PG3Ni3 และ PG4Ni3 จากข้อมูลการดูดซับมีเทน ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

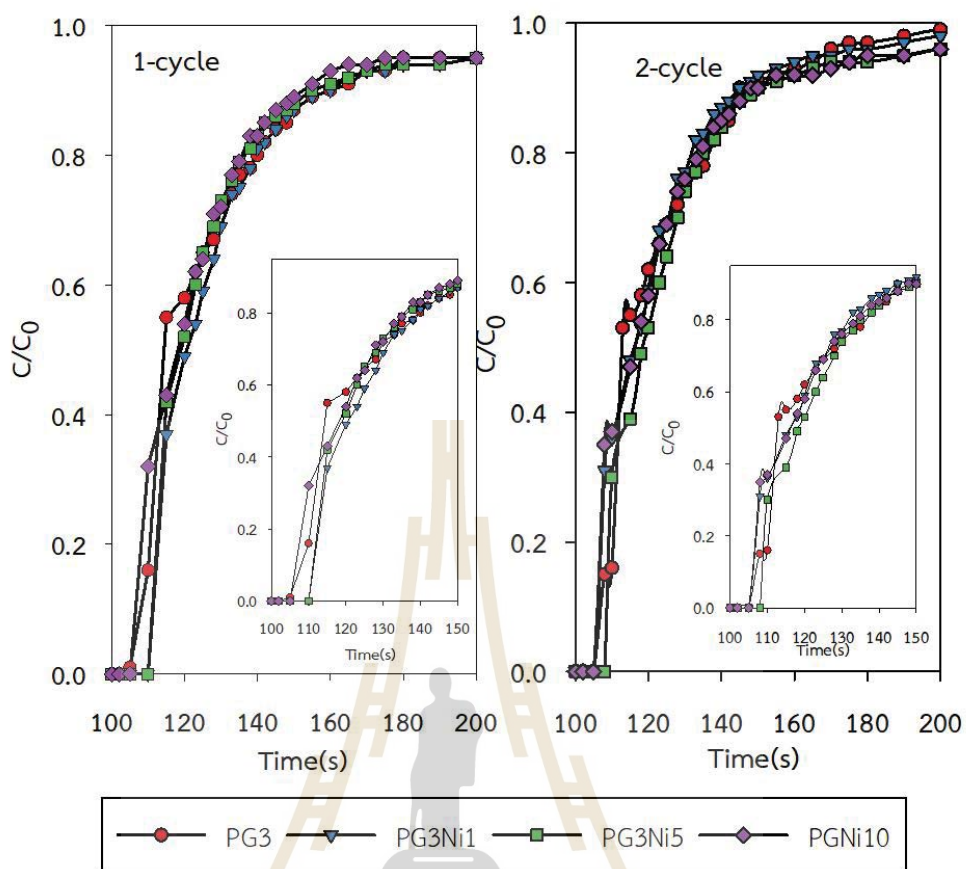
4.7 การประยุกต์การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซับบนแก้วพรุนจากแก๊สชีวภาพจำลองด้วยระบบเบตนิ่ง

แก๊สชีวภาพที่มีปริมาณแก๊สมีเทนสูงสามารถเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานเชื้อเพลิง และเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะได้ จากการศึกษาในปรีทัศน์วรรณกรรมที่ผ่านมา และการศึกษาการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลังในเบื้องต้นในหัวข้อ 4.3 พบว่าปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพมีค่าสูงอยู่ในช่วง 40%-50% โดยปริมาตร โดยพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าความร้อนต่ำส่งผลให้แก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าความร้อนลดลง ดังนั้นการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการใช้เทคโนโลยีการแยกที่มีประสิทธิภาพเพื่อไปเอามีเทน และแก๊สเชื้อเพลิงจึงเป็นเรื่องสำคัญ โดยการศึกษานี้ได้ใช้การแยกแก๊สชีวภาพโดยเทคโนโลยีการดูดซับในเบตนิ่ง จากรูปที่ 4.34 แสดงรูปร่างของเบรททรูสำหรับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในคอลัมน์เบตนิ่งโดยอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนเป็นร้อยละ 40:60 โดยปริมาตร โดยทำการดูดซับที่ 30 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์ โดยใช้แก้วพรุน 10 กรัม และอัตราการไหลรวมของทั้งสองแก๊สที่ 160 มิลลิลิตรต่อนาที โดยพบว่ามีเทนออกจากคอลัมน์ได้รวดเร็วกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้องค์ประกอบในแก๊สผสมของมีเทนสูงกว่า 1 ในช่วง 50-70 วินาที ดังนั้นวัสดุแก้วพรุนสามารถดูดซับมีเทนได้น้อยกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ผลการศึกษาที่สอดคล้องกับการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลอง GCMC วัสดุแก้วพรุนมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

คาร์บอนไดออกไซด์มากกว่ามีเทน แสดงให้เห็นว่าวัสดุแก้วพูนมีความเหมาะสมสำหรับการเป็นวัสดุสำหรับแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อพัฒนาคุณภาพแก๊สชีวภาพและให้ผลเป็นไปตามการดูดซับด้วยวิธีการวัดเชิงปริมาตรที่สภาวะสมดุลด้วยเครื่อง HPVAII ในการศึกษาเบื้องต้น จากรูปที่ 4.35 กราฟเบรกทรูการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลตั้งแต่ 0%-10% พบว่าไม่พบปริมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขาออกของคอลัมน์จนถึง 105 วินาที โดยช่วงนี้จะเป็นช่วงถ่ายโอนมวล (MTZ) ของของไหลเข้าสู่ภายในรูพูนวัสดุแก้วพูน หลังจากนั้นเกิดจะพบว่าความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขาออกคอลัมน์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงให้เห็นว่าแก้วพูนไม่สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้กราฟเบรกทรูเกิดการเปลี่ยนแปลงความชันอย่างชัดเจน โดยเรียกเวลานี้ว่า เวลาเบรกทรู (breakthrough time) สำหรับแก้วพูนที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิล และผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ ในขณะที่แก้วพูนที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิลและไม่ได้ผ่านการแคลไซน์ คาร์บอนไดออกไซด์จะออกจากคอลัมน์ตั้งแต่ 70 วินาที การเปลี่ยนโลหะนิกเกิลให้อยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้นานกว่า และเมื่อระบบเกิดการดูดซับมากกว่าเวลาเบรกทรูจนระดับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขาออกจากคอลัมน์ใกล้เคียงกับขาเข้า หรือ C/C_0 เข้าใกล้ 1 โดยจากกราฟเบรกทรูการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถหาเวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุล (equilibrium curve) ของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยกำหนดให้ $C/C_0 = 0.95$ แสดงให้เห็นว่าวัสดุแก้วพูนทั้งหมดของเบตนิ่งเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวโดยการศึกษาพบว่าเกิดสภาวะอิ่มตัวที่เวลา 300 วินาทีในทุกตัวอย่างการดูดซับ แสดงถึงการดูดซับต้องยุติหรือนำแก้วพูนไปทำการฟื้นฟูเพื่อทำการดูดซับในครั้งต่อไป และสามารถคำนวณหาเวลาเฉลี่ยของคาร์บอนไดออกไซด์นับตั้งแต่ป้อนสารเข้าคอลัมน์จนเกิดการดูดซับภายในแก้วพูนจนเข้าสู่สภาวะสมดุลโดยจากเวลาที่เกิดสภาวะสมดุล ของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ $C/C_0 = 0.95$ บนแก้วพูน PG3 PG3Ni1 PG3Ni5 และ PG3Ni10 ที่การศึกษาครั้งที่ 1 คือ 125.76 128.69 127.03 และ 123.77 วินาที ตามลำดับ สามารถคำนวณปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 13.66 13.78 13.60 และ 13.27 cm^3/g ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.13 จากปริมาณการดูดซับจะพบว่าวัสดุแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลเป็นหนึ่งในวัสดุดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมมีเทน โดยพบว่าแก้วพูน PG3Ni1 มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงที่สุดที่ 0.6 mmol/g หรือ 13.78 cm^3/g ที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส แต่ปริมาณการดูดซับของแก้วพูนแต่ละชนิดพบว่าให้ค่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ต่างกันมาก โดยมีแนวโน้มคล้ายกับการดูดซับในสภาวะสมดุล และเมื่อทำการทดสอบครั้งที่ 2 พบว่าแก้วพูนให้ปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกันไม่พบการเสื่อมสภาพของแก้วพูนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลในการดูดซับครั้งที่ 2



รูปที่ 4.34 เปรกทรูสำหรับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในคอลัมน์เบดนิ่ง โดยอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนเป็น 40:60 โดยทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์



รูปที่ 4.35 เบรกทรูการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ 40% โดยปริมาตร บนวัสดุแก้วพรุนที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลตั้งแต่ 0-10% โดยน้ำหนัก อัตราแก๊สไหลรวม 160 มิลลิลิตร ต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์

ตารางที่ 4.15 ค่าพารามิเตอร์ และค่าการความจุสำหรับเบรกทรูการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเบตนิ่งของแก้วพรุน

Sample	Cycle 1		Cycle 2	
	Stoichiometric time, t_s	Total capacity (cm^3/g)	Stoichiometric time, t_s	Total capacity (cm^3/g)
PG3	125.76	13.66	122.01	12.94
PG3Ni1	128.69	13.78	120.86	12.63
PG3Ni5 (no cal)	99.22	10.48	92.35	9.6
PG3Ni5	127.03	13.60	125.32	13.39
PG3Ni10	123.77	13.27	122.51	13.07

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 ผลการศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์ และค่า pH เริ่มต้นต่อการหมักแก๊สชีวภาพ โดยทำการศึกษาขนาดในถังหมักขนาด 0.5 และ 20 ลิตร ที่การศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการ 0.5 ลิตร พบว่าที่อัตราส่วน 3:2 และ pH เริ่มต้น 8 ให้ปริมาณการผลิตแก๊สชีวภาพสูงสุด ในขณะที่ถังหมักใบใหญ่ 20 ลิตร พบว่าอัตราส่วนของกากมันสำปะหลังต่อเชื้อจุลินทรีย์มีผลต่อการหมักแก๊สชีวภาพโดยที่อัตราส่วนที่เหมาะสมคือ 1:1 ของน้ำหนักของแข็ง pH เริ่มต้น 6.74 คือไม่ได้มีการปรับค่า pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เหมาะสำหรับการหมักแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง และมีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน 65.4% โดยปริมาตร ในระยะเวลา 7 วัน สามารถผลิตแก๊สชีวภาพสะสมได้ปริมาตร 44 ลิตร ในระยะเวลากักเก็บทั้งหมด 30 วัน เมื่ออัตราส่วนของกากมันสำปะหลังลดลง 1:2 มีการผลิตแก๊สชีวภาพลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณกากมันสำปะหลังที่อัตราส่วน 3:2 เกิดความเป็นพิษในระบบมีการลดลงของค่า pH จากการย่อยสลายกากมันสำปะหลังจากแบคทีเรียผลิตกรดทำให้อัตราการผลิตแก๊สชีวภาพลดลง

5.2 ผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแก้วพรุนจากการ

ทดลอง

การศึกษาดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนในห้องปฏิบัติการด้วยเครื่อง HPVAII ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส ด้วยวัสดุแก้วพรุน PG3 และ PG4 ที่มีคุณสมบัติรูพรุนแตกต่างกัน และแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล เพื่อศึกษาพฤติกรรม และปริมาณการดูดซับโดยสามารถสรุปผลการศึกษาดังนี้

5.2.1 ผลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ในการศึกษาผลของขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนรวมต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยแก้วพรุน PG3 และ PG4 พบว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำรูพรุนขนาดเล็กส่งผลช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้น ดังนั้น PG3 จึงเกิดการดูดซับได้สูงกว่า PG4 ในขณะที่ความดันสูงมากกว่าแก้วพรุน PG4 มีค่าความจุคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงกว่า PG3 เนื่องจากมีปริมาตรรูพรุนรวมสูงกว่า ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 34 บาร์ แต่ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์ การศึกษายังไม่ถึงสภาวะอิ่มตัวของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าการดูดซับของแก้วพรุน PG3 สูงกว่า PG4 เมื่อดูดซับแก๊สมีเทนพบว่าแก้วพรุน PG3 พื้นผิว และ

ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าสามารถดูดซับมีเทนได้ดีกว่าแก้วพรุน PG4 การดูดซับทั้งคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ปริมาณการดูดซับลดลงในแก้วพรุนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

5.2.2 ผลของนิกิลต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

การศึกษาผลของนิกิลบนแก้วพรุนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าแก้วพรุนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิล 1% และ 3% ช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแก้วพรุนที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกิล เมื่อความดันมากกว่า 20 บาร์ ในขณะที่ความดันต่ำ 1 บาร์ นิกิลสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ลดลงจากการบดบังรูพรุนขนาดเล็กของแก้วพรุน ในการดูดซับมีเทนพบว่านิกิลไม่ส่งผลต่อการดูดซับมีเทน ให้ผลการดูดซับใกล้เคียงกันเมื่อปริมาณนิกิลมากกว่า 5% เกิดการลดลงของการดูดซับมีเทนอย่างชัดเจนในแก้วพรุน PG3 วัสดุแก้วพรุนที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกิลจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไซด์จากแก๊สชีวภาพ

5.3 ผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลอง

การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนแบบจำลองแก้วพรุนมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับลดลงเมื่อความกว้างของรูพรุนเพิ่มขึ้น การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถดูดซับได้ดีกว่าแก๊สมีเทน เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างกัน วัสดุแก้วพรุนจึงเหมาะสำหรับการเป็นวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการแยกแก๊สชีวภาพ ในการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมนิกิล พบว่าเมื่อปริมาณนิกิลเพิ่มขึ้น ช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนให้เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณนิกิล การจัดวางนิกิลบนพื้นซิลิคอนพบว่ารูพรุนขนาดเล็กโลหะนิกิลมีการเรียงตัวอยู่ที่บริเวณขอบหรือปากของรูพรุน ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่มีการจัดวางนิกิลแบบสุ่มกระจายทั่วพื้นผิวแผ่นซิลิคอน เมื่อศึกษาเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองพบว่าแบบจำลองสามารถเข้ากับการดูดซับในแก้วพรุน PG4 (รูพรุนขนาดใหญ่) ได้ดีกว่าในแก้วพรุน PG3 (รูพรุนขนาดเล็ก)

5.4 ข้อเสนอแนะ

1. การหมักแก๊สชีวภาพในการศึกษาในถังหมักขนาดใหญ่ ควรมีการติดตั้งระบบไบอวามเพื่อเพิ่มความทั่วถึงของสารที่ปรับค่า pH และการเข้าถึงของกากมันสำปะหลังกับเชื้อจุลินทรีย์
2. เพิ่มศึกษาการหมักแก๊สชีวภาพในระบบการหมักแบบ 2 ขั้นตอน การย่อยด้วยกรด และการย่อยโดยแบคทีเรียผลิตมีเทน
3. พัฒนาแบบจำลองของโลหะนิกิลให้สอดคล้องกับเพื่อให้สอดคล้องกับการทดลองเพิ่มมากขึ้น เพื่อความแม่นยำต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

4. ศึกษาโดยเพิ่มช่วงของขนาดของรูปทรงขนาดเล็ก และการงานนิกเกิลที่บริเวณขอบให้มากขึ้น
เนื่องจากแก้วพูนที่ศึกษามีการกระจายของขนาดรูปทรงแยู่ในช่วงที่กว้าง



รายการอ้างอิง

- Achinas, S., J. Krooneman, and G.J.W. Euverink. (2019). Enhanced Biogas Production from the Anaerobic Batch Treatment of Banana Peels. **Engineering**. 5(5): 970-978.
- Adams, J.B. (2001). Bonding Energy Models. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier: Oxford. 763-767.
- Ajibade, T., et al., Evaluation of Biogas Production from the Digestion and Co-Digestion of Animal Waste, Food Waste and Fruit Waste. **International Journal of Energy and Environmental Research; European Centre for Research Training and Development UK (www.eajournals.org)**, 2015. 3: p. 12-24.
- Boontian, N., Aung Pyae, H., Yingchon, U., and Chalada, J. (2017). Biogas Production from Cassava Pulp: Review of Current Condition and Future Perspective. **การประชุมวิชาการเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ครั้งที่ 27 สวสท.58**.
- Budiyono, et al. (2018). Study of Biogas Production from Cassava Industrial Waste by Anaerobic Process. **MATEC Web Conf**. 156.
- Bunterngsook, B., et al. (2017). Optimization of a minimal synergistic enzyme system for hydrolysis of raw cassava pulp. **RSC Advances**. 7(76): 48444-48453.
- Chanaroke, P., Kiattikomol, R., Arjhan, W. (2012). Pressure swing Adsorption for Biogas upgrading. **The Thai Society of Agricultural Engineering** .18(1): 15-23.
- Chen, Y., et al. (2018). An Ultramicroporous Nickel-Based Metal–Organic Framework for Adsorption Separation of CO₂ over N₂ or CH₄. **Energy & Fuels**. 32(8): 8676-8682.
- Chuang, Y.-S., et al. (2011). Biohydrogen and biomethane from water hyacinth (Eichhornia crassipes) fermentation: Effects of substrate concentration and incubation temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**. 36(21): 14195-14203.
- Deepanraj, B., V. Sivasubramanian, and S. Jayaraj. (2015) Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 121:100-104.
- Food and Agriculture Organization of the United Nation. (2019). “ Production of cassava : top 10 producers” . [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC/visualize> . (20 ธันวาคม 2019)

- González-Barriuso, M., et al., CO₂ capture at low temperature by nanoporous silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Transactions**, 2016. 47: p. 181-186.
- Hasanuzzaman, M., Rafferty, A., Sajjia, M. and Olabi, A.G. (2016). Production and Treatment of Porous Glass Materials for Advanced Usage. **Material Science and materials Engineering**.
- Heuchel, M., et al. (1999). Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. **Langmuir**. 15(25): 8695-8705.
- Hosseini, S., et al., Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2015. 52: p. 109-117.
- Jekayinfa, S.O. and Scholz, V. (2013). Laboratory Scale Preparation of Biogas from Cassava Tubers, Cassava Peels, and Palm Kernel Oil Residues. **Energy Sources**. 35: 2022-2032.
- Khayum, N., S. Anbarasu, and S. Murugan. (2018). Biogas potential from spent tea waste: A laboratory scale investigation of co-digestion with cow manure. **Energy**. 165: 760-768.
- Kurniawan, Y., S.K. Bhatia, and V. Rudolph, Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO₂ at supercritical conditions in carbons. **AIChE Journal**, 2006. 52(3): p. 957-967.
- Lattieff, F.A., A study of biogas production from date palm fruit wastes. **Journal of Cleaner Production**, 2016. 139: p. 1191-1195.
- Lettinga, G., S. Rebac, and G. Zeeman. (2011). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**. 19(9): 363-370.
- Liu, D., et al. (2016). Adsorption Separation of CO₂/CH₄ Gas Mixture on Carbon Molecular Sieves Modified by Potassium Carbonate. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 61(7): 2197-2201.
- Luangkiattikhun P, Wongkoblap A, Do DD. Effects of Graphene Layer Size on the Adsorption of Fluids on Graphitized Thermal Carbon Black. A Computer Simulation Study. **Adsorption Science & Technology**, 2006. 24(3): p. 193-204.
- Mesfer, M.K.A., et al., Continuous Fixed Bed CO₂ Adsorption: Breakthrough, Column Efficiency, Mass Transfer Zone. **Processes**, 2020. 8(10).
- Morishige, K. (2011). Adsorption and Separation of CO₂/CH₄ on Amorphous Silica Molecular Sieve. **The Journal of Physical Chemistry C**. 115(19): 9713-9718.

- Moshi, A.P., Temu, S.G., Nges, I.A., Malmo, G., and Hosea, K.M.M. (2015). Combined production of bioethanol and biogas from peels of wild cassava *Manihot glaziovii*. **Chemical Engineering Journal**. 279: 297-306.
- Nazemi, E., J. Dubowski, and E. Frost, Nazemi, E. (2017). "photonic monitoring of biological activities of bacteria immobilized on biofunctionalized surfaces of quantum semiconductors", **PhD in Electrical Engineering**. Université de Sherbrooke.
- Nimjaroen, C., S. Morimoto, and C. Tangsathitkulchai. (2009). Preparation and properties of porous glass using fly ash as a raw material. **Journal of Non-Crystalline Solids** .355(34): 1737-1741
- Ofoefule, A. and E. Uzodinma. (2009). Biogas production from blends of cassava (*Manihot utilissima*) peels with some animal wastes. **International Journal of Physical Sciences**. 4(7): 398-402.
- Panichnumsin, P., Nopharatana, A., Ahring, B., and Chaiprasert, P. (2006). Anaerobic Co-Digestion of Cassava Pulp and Pig Manure: Effects of Waste Ratio and Inoculum-Substrate Ratio. **The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)"**.
- Paolini, V., et al., . (2019). CO₂/CH₄ separation by hot potassium carbonate absorption for biogas upgrading. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 83:186-194.
- Park, J.G., et al. (2008). Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. **Applied Catalysis B: Environmental**. 81(3): 244-250.
- Peng, X., Zhou, J., Wang, W. and Cao, D. (2010). Computer simulation for storage of methane and capture of carbon dioxide in carbon nanoscrolls by expansion of interlayer spacing. **Carbon**. 48: 3760-3768
- Peres, S., et al. (2019). Anaerobic Digestion Process for the Production of Biogas from Cassava and Sewage Treatment Plant Sludge in Brazil. **BioEnergy Research**. 12(1): 150-157.
- Promphiphak, P. และ Wongwuttanasatian, T. (2011). การหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สชีวภาพจากกากมันสำปะหลัง. **การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทย**. 25
- Promphiphak, P. และ Wongwuttanasatian, T. (2012). Biogas production from cassava waste cake in a two-stage anaerobic digestion system. **Advanced Materials Research**. 512-515: 351-355.

- Shen, Y., et al. (2018). The removal and capture of CO₂ from biogas by vacuum pressure swing process using silica gel. **Journal of CO₂ Utilization**. 27: 259-271.
- Soodsuansi C., Kulprathipunja S., Ratanatawanate C., Rangsunvigit P., 2018, Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Activated Carbon and ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) , **Chemical Engineering Transactions**, 70, 1633-1638.
- Sriling, P.,Wongkoblap, A. and Tangsathitkulchai, C.(2016). Computer simulation study for methane and hydrogen adsorption on activated carbon based catalyst. **Adsorption**. 22(4): 707-715.
- Syaichurrozi, I., S. Suhirman, and T. Hidayat, Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of *Salvinia molesta* and rice straw for biogas production and kinetics. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 2018. 16: p. 594-603.
- Vögeli, Y., Riu Lohri, C., Gallardo, A., Diener, S, and Zurbrugg, C. (2014). **Anaerobic digestion of biowaste in developing countries : practical information and case studies**. Switzerland: Eawag – Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology.
- Wang, X., Zhang, S., Wang, J., Yu, X., and Lu, X. (2012). Exploring optimal feed to microbes ratio for anaerobic acidogenic fermentation of cassava residue from brewery. **BioRes**. 7(1), 1111-1122.
- Witoon, T. and Chareonpanich, M. (2012). Effect of pore size and surface chemistry of porous silica on CO₂ adsorption. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**. 34(4): 403-407.
- Yingchon, U., Boontian, N., Piasai, C. and Pyae, H.A. (2017). Optimization of cassava decanter cake biogas production. **Engineering Journal of Research and Development**. 29.
- Yue, G., et al. (2018). Study of Selected Factors Influencing Carbon Dioxide Separation from Simulated Biogas by Hydrate Formation. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 63(10): 3941-3955.
- Yuwa-Amornpitak, T., Yeunyaw P. (2019). Comparative Study of Ethanol Production from Cassava Pulp by a Mixed Culture of *Amylomyces Rouxii* with *Zygosaccharomyces Pseudorouxii* and *Zymomonas Mobilis*. **Biomed Pharmacol Journal**. 12(1): 199-210.
- Zhang, J., Xu, J.Y., Wang, D.Q., and Ren, N.Q. (2016). Anaerobic Digestion of Cassava Pulp with Sewage Sludge Inocula. **BioResources**.11(1) : 451-465.
- กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม. (2559). **คู่มือการเพิ่มประสิทธิภาพและการใช้พลังงานสำหรับอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลัง**. กระทรวงอุตสาหกรรม, กรุงเทพมหานคร

จุลพันธ์, อ., วิฑูรย์, ธ., เจริญพานิช, ม. (2554). การผลิตวัสดุดูดซับชนิดซิลิกาเมโซพอร์จากกากของเสียจากธรรมชาติ. *วิศวกรรมสาร* มก. 24 (75): 103-120.

ชูเกียรติวัฒนา, ก. (2561). **จุลินทรีย์ชีววิทยาสำหรับนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม**. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตั้งสถิตย์กุลชัย, ช. (2554). **กระบวนการดูดซับสาร**. นครราชสีมา : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. (โครงการตำราเรียนเฉลิมพระเกียรติ ๘๔ พรรณษา พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว) .

ประชุมวิชาการเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ครั้งที่ 27 สวสท.58.

ศูนย์ค้นคว้าและพัฒนาวิชาการอาหารสัตว์ สถาบันสุวรรณวาลกสิกิจ ฯ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. (2550). “การใช้กากมันสำปะหลังแห้งเป็นอาหารสัตว์”. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา http://www3.rdi.ku.ac.th/exhibition/50/animal/11_2_animal/11_2animal.html. (20 พฤษภาคม 2563)



ภาคผนวก ก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

Pakamas Kohmuean, Natthapon Boonrod, and Atichat Wongkoblap (2020). **Biogas production from cassava waste: effect of concentration**. 26th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2019), 30-31 October 2019, 778(1): p. 012115.

Pakamas Kohmuean, Worapoj Inthomya, Atichat Wongkoblap, and Chaiyot Tangsathitkulchai (2021). **Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO₂, CH₄ and Their Mixture Capture in Porous Carbons**. Molecules 26, no. 9: 2413.



ประวัติผู้เขียน

ดิฉันนางสาวผกามาส เกาะเหมือน เกิดเมื่อวันที่ 5 ตุลาคม พ.ศ.2538 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น และตอนปลายจากโรงเรียนดาราสมุทร ศรีราชา จังหวัดชลบุรี ในปีการศึกษา พ.ศ.2557 ได้เข้าศึกษาปริญญาตรีในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2560 ด้วยเกียรตินิยมอันดับสอง ซึ่งได้ทำโครงการวิศวกรรมเคมีเกี่ยวกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วโดยใช้ดินดานเกวียนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และในระหว่างการศึกษาได้มีการสหกิจศึกษาที่บริษัท อุตสาหกรรมอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2561 โดยทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการผลิตแก๊สชีวภาพ และการพัฒนาวัสดุดูดซับสำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน อีกทั้งตลอดในระยะเวลาที่ทำการศึกษาอยู่นั้นได้รับโอกาสในการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติในงาน 26th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2019) ประเทศมาเลเซีย อีกทั้งมีการใช้เครื่องมือที่หลากหลายสำหรับงานวิจัย และยังได้รับผิดชอบในการเป็นผู้ช่วยสอนปฏิบัติการส่งผลให้เกิดการเพิ่มพูนความรู้ และประสบการณ์นำมาใช้ในการพัฒนาและศึกษางานวิจัยต่อไป

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี